

(NAIG) 高橋正人, (原研) 永目諭一郎  
(都立大, 理) 末木啓介, 中原弘道

## 〔緒言〕

軽イオン原子核反応において、その反応機構について直接過程と複合核形成過程がよく研究されている。しかしながら、励起関数にはこの二つの過程では説明できない部分があり、最近この二つの過程の中間の前平衡過程が研究されている。このような前平衡過程の研究は、高励起核の性質を調べる上で重要な役割を果たすと思われるが、その機構に対する研究の歴史は浅く、また主に研究されているのはα粒子やPやnなどの核子によって誘起される反応についてである。本研究では<sup>3</sup>Heイオンによって誘起される反応をとりあげた。<sup>3</sup>He反応では、特に入射粒子の結合エネルギーが小さいこともあり反応機構に興味を持たれる。今回は前平衡状態での粒子放出が行なわれていると考えられる<sup>0,1)</sup>(<sup>3</sup>He, n)反応に注目し、その反応機構を次の二点から考察した。

① M. Blann<sup>2)</sup>の提唱した前平衡過程<sup>2)</sup>での粒子放出を表わす式から導いた、 $\sigma_{(3He, n)}/\sigma_{total} \approx (E^*/Bx) \cdot C \cdot (\sigma_{(3He, n)}/\sigma_{total})$  (<sup>3</sup>He, n)反応の反応断面積,  $\sigma_{total}$ ; 全反応断面積,  $E^*$ ; 複合体の励起エネルギー,  $Bx$ ; 生成核の核子結合エネルギー,  $C$ ; 原子番号と質量数により決まる定数)に従い両対数グラフにプロットして、ターゲット核を変えた場合について励起関数に基づいて比較を行なう。

② (<sup>3</sup>He, n) 反応における残留核の角度分布を測定し、前平衡過程での粒子放出機構等について検討する。

## 〔実験〕

励起関数については、ターゲットとしてBiはAl箔上に130~250 μg/cm<sup>2</sup>厚に真空蒸着を行ない、Coは電着法により3~10 mg/cm<sup>2</sup>厚のセルフサポート箔を製作した。Ag及びTaは市販の、それぞれ2 mg/cm<sup>2</sup>及び12 mg/cm<sup>2</sup>の箔を用いた。これらの10~12枚程度をスタックとして組み、理研サイクロトロンで40 MeV及び27 MeVで、高エネルギー側は東大核研SFサイクロトロンで65 MeVの<sup>3</sup>He照射を行なった。照射条件は以下の通りである。Co; 40 MeV, 27 MeV (~1.2 μA, 30 min), 65 MeV (0.3 μA, 5 h)。Ag; 40 MeV (1.0 μA, 30 min), Ta; 40 MeV (3.0 μA, 5 h), 65 MeV (0.3 μA, 5 h)。Bi; 40 MeV (0.3 μA, 2 h), 65 MeV (0.3 μA, 5 h)。照射後、Co, Ag, Taはγ線を、Biはα線及びα線の測定を行なった。角度分布の測定はCoについて行ない、前回報告した方法<sup>3)</sup>により、理研サイクロトロンにて入射エネルギー30 MeVで3時間照射した。

## 〔結果及び考察〕

<sup>59</sup>Co(<sup>3</sup>He, n)<sup>61</sup>Cu, <sup>109</sup>Ag(<sup>3</sup>He, n)<sup>111</sup>In, <sup>181</sup>Ta(<sup>3</sup>He, n)<sup>183</sup>Re, <sup>209</sup>Bi(<sup>3</sup>He, n)<sup>211</sup>Atの反応により得られた励起関数と光学モデルから求まる<sup>3</sup>He反応の全反応断面積の理論計算とから、 $(\sigma_{(3He, n)}/\sigma_{total}) \approx (E^*/Bx)^{n_0-1}$ 。この式に従ってプロットしたものがFig. 1である。最小二乗法で傾きを求めた初期励起子数 $n_0$ を計算すると<sup>59</sup>Co; 3.70, <sup>109</sup>Ag; 4.07, <sup>181</sup>Ta; 2.68,

たかはしまさと ながめゆいちろう すえきけいすけ ながはるひろみち

$^{209}\text{Bi}$ ; 2.86 となった。このように  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{209}\text{Bi}$  の比較的ターゲット核の質量が大きい領域で初期励起子数が小さくなった。このことからターゲット核の質量が大きい領域では、他の軽い質量領域と反応機構が異なっていることが考えられる。次に前平衡状態からの粒子放出が行なわれていると考えられる  $^{59}\text{Co}(^3\text{He}, n)^{61}\text{Cu}$  の反応において、 $^3\text{He}$  入射エネルギー 30 MeV でその残留核の角度分布を測定したものを Fig. 2 に示した。図中の実線は複合核形成の後、 $(^3\text{He}, n)$  反応における中性子エネルギーが 28.5 MeV から 40.2 MeV の間で均等に分布すると仮定し、粒子放出が重心系で等方的に行なわれたものとして計算したものである。実験点は複合核形成過程の場合と比較して残留核が励起状態 ( $^{61}\text{Cu}$  の separation energy) と基底状態に在る間 (ex と gr) の成分 (高エネルギー-粒子放出成分) が大きい。このことは  $^{61}\text{Cu}$  の形成において高エネルギー-中性子の放出が行なわれていることを示している。これらの実験結果から種々のモデルについて前平衡過程での粒子放出の機構に対し現在検討中である。

[文献]

- 1) 中村他、第 24 回放射化学討論会 (34 前) 1980.
- 2) M. Blann, Ann. Rev. Nucl. Sci. 25 (1975) 123
- 3) 高橋他、第 25 回放射化学討論会 (筑波) 1981.

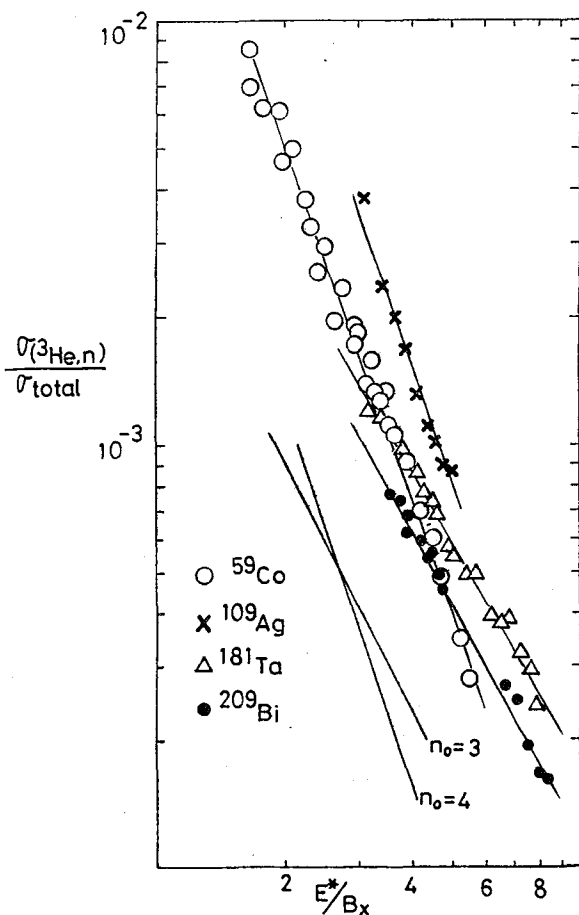


Fig. 1

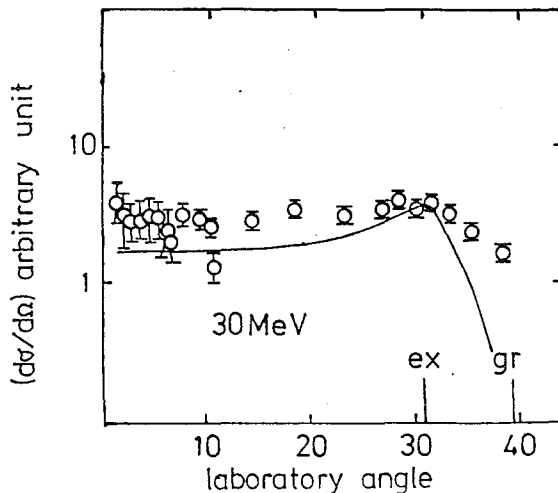


Fig. 2

【はじめに】

近年、重イオン原子核反応における複合核の形成と脱励起の研究が行なわれている。特に軽粒子放出におけるエネルギースペクトルや角度分布の測定および $\gamma$ 線多重度の研究などが盛んになっている。これらの研究において完全融合では説明できない現象が示唆されてきている。

本研究では、重イオン原子核反応生成物の複合核近傍における励起関数を求め、高励起高スピン状態からの脱励起過程について検討することを試みた。今までに、 $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$  重イオン反応系について入射エネルギー115 MeV  $^{14}\text{N}$  における各生成物の微分飛程の研究<sup>1)</sup>や85~120 MeV  $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$  についての励起関数を求める研究を行ってきた<sup>2)</sup>。今回は更にクーロン障壁の約40 MeV から90 MeV までにわたる入射エネルギーで実験を行ない、より詳細な励起関数を得たのでその結果を報告する。

【実験】

$^{62}\text{Ni}$  ターゲットは電着により0.7~2.0 mg/cm<sup>2</sup> セルフサポートフォイルを作製した。キャッチャーフォイルには高純度Alフォイル(5~6 mg/cm<sup>2</sup>, 純度99.997%)を用いた。ターゲットとAlキャッチャーフォイルを一組にして数組をスタックにして照射した。照射は理化学研究所のサイクロトロンにて加速エネルギー125 MeV  $^{14}\text{N}^{5+}$  と95 MeV  $^{14}\text{N}^{4+}$  ビームで2時間照射( $I \approx 300$  nA)で行なった。スタックにおけるそれぞれのターゲットの入射エネルギーはNorthcliffeとSchillingの飛程とエネルギーの関係<sup>3)</sup>を用いて算出した。入射エネルギーについては加速エネルギーで $\pm 0.5$  MeVの誤差があり、40 MeVで $\pm 2$  MeVの誤差が生じると予測される。生成核種の測定は非破壊にてGe(Li)半導体検出器とMCAによる $\gamma$ 線測定によった。

【結果と考察】

図-1に実験で観測された核種の生成断面積をエネルギーに対して示した。観測された生成断面積は生成可能な $\beta^+$ 崩壊による親核種からの流れ込みを含んだ生成断面積である。図には $\gamma$ 線測定による統計誤差のみを示した。実際にはビーム強度の誤差、ターゲットの厚さに対する誤差などを考慮すると5~10%程の誤差になる。実線は実験点を単に結んだものである。図-1には、粒子放出を統計模型による蒸発過程(ALICE)で計算した結果も示した。点線はWeisskopf modelによって計算した結果であり、破線と一点鎖線はpartial waveについて複合核過程で計算したもので、準位密度パラメーターをそれぞれA/8とA/15にしたものである。

実験値と計算値とを比較すると励起関数の立ち上がりおよびピーク位置が15 MeVくらい違っている。計算値の方が低いエネルギー側に表われる結果となった。エネルギーをずらして比較した時に全体によく一致した。また、準位密度パラメーターはA/8よりA/15にし

すえきけいすけ なかはらひろみち ながゆいちろう たかはしまさと こうのいさお

た方がより実験値に近い曲線を示した。

本理論計算では、放出粒子のもちだす角運動量について考慮していない事などから、更に角運動量を考慮した計算について今後検討していく予定である。

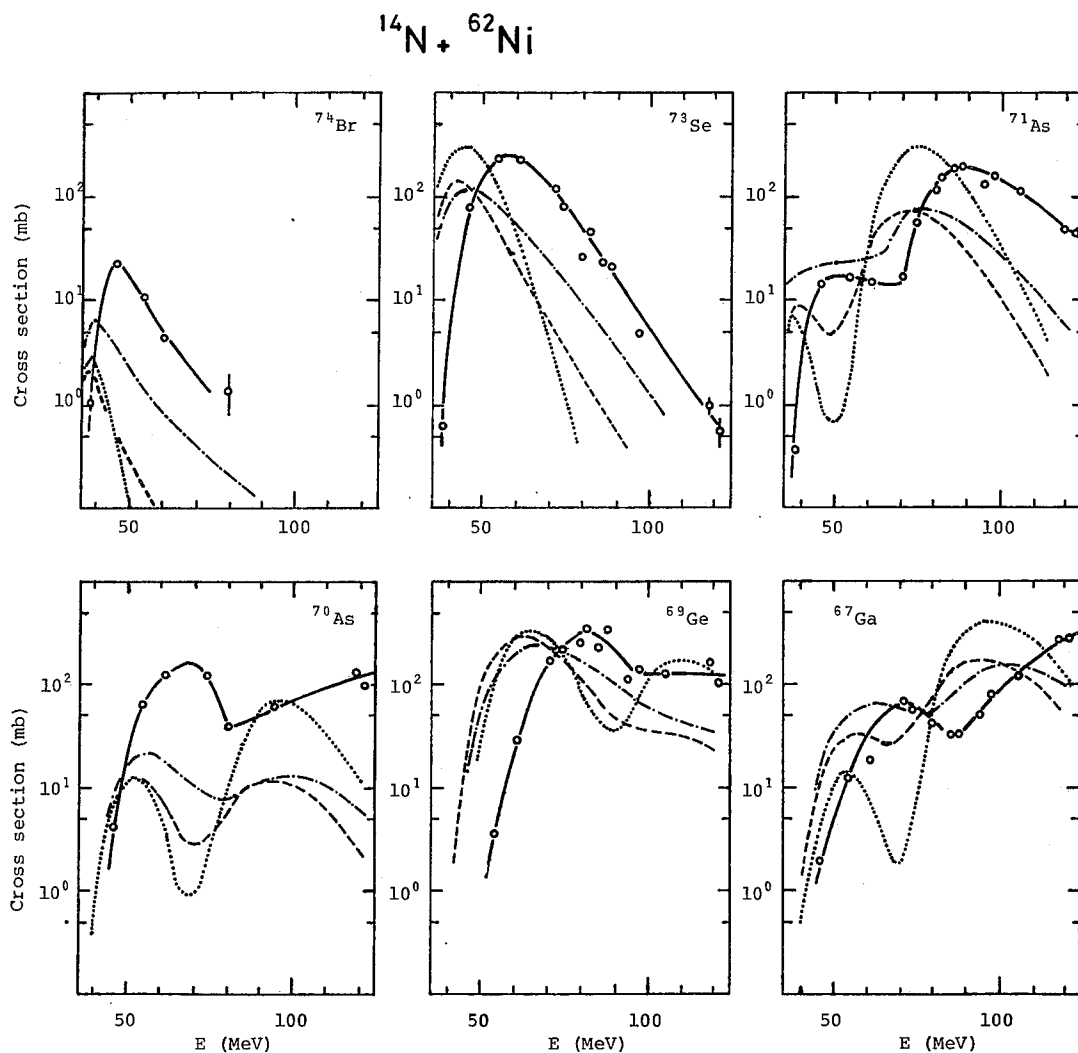


Fig.1 Absolute cross sections for evaporation residue from the  $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$  reaction at  $^{14}\text{N}$  incident energy E in the laboratory system.

#### References

- 1) 永目, 他, 第24回放射化学討論会要旨集 (1980)
- 2) 末木, 他, 第25回放射化学討論会要旨集 (1981)
- 3) L.C.Northcliffe and R.F.Schilling; Nucl. data Tables, A7 (1970) 233

(都立大・理) ○永目諭一郎\*, 末木啓介, 高橋正人, 中原弘道  
(理研) 河野功

〔緒言〕. 比較的軽い重イオン核反応系(複合系の質量数 $A \lesssim 100$ , 入射エネルギー $E \sim$  数 MeV/核子)における深部非弾性過程は, 重い系と比べて次のような特徴をもっている。第1に, 2つの原子核間に働くクーロン斥力に対して, 核力の作用が大きく, 融合反応が大部分を占めている。ゆえに主として, 高い角運動量が寄与する領域において深部非弾性過程の現象があらわれ, 反応断面積の占める割合は, 重い系と比較して非常に小さい。また, 古典的クーロン軌道の概念が軽い重イオン反応ほど明確には規定できず, 反応時間の見積りが困難である。しかも, 高い角運動量状態での反応のために, 比較的短い反応時間しか示さないことが予想される。したがって, 実験的困難と共により, 反応機構の検討もいままで不十分である。前回までに,  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$  反応を用いて, 比較的軽い重イオン核反応における深部非弾性過程, 及び, 軽い核( $A < 100$ )における核分裂の可能性についてターゲット同位体依存性と, 入射エネルギー依存性から議論してきた<sup>1)</sup>。今回は, これら深部非弾性衝突生成物に関して輸送理論の適用を試み, ポテンシャルエネルギー面及び拡散係数にもとづく電荷分布の傾向から反応機構の検討を行なった。また特に, 対称分裂生成物に関しては, 液滴模型にもとづく核分裂の可能性, 及び, 輸送現象による質量移行に伴う生成過程の二つの面から検討を行なった。また,  $^{14}\text{N} + ^{58}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Ni}$ <sup>2)</sup>, 及び,  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$  反応を見出された対称分裂生成物のターゲット同位体依存性を,  $^{20}\text{Ne} + ^{92}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$  反応を用いて, 更に詳しく検討した。

〔実験〕. 入射エネルギー依存性は,  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$  反応にて,  $E_{\text{lab}} = 93, 120, 146$  MeV で行なった。また, ターゲット同位体依存性は,  $146$  MeV  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ , 及び,  $146$  MeV  $^{20}\text{Ne} + ^{92}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$  反応で行なった。照射は理研サイクロトロンにて  $^{20}\text{Ne}^{6+}$  ビームで, ビーム電流  $\sim 10$  nA にて行なった。ターゲットには, 濃縮  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$  セルフサポートフォイル( $\sim 450 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), 及び, 濃縮  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$  ( $\sim 900 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) セルフサポートフォイルを使用した。測定には, ガス比計数管  $\Delta E$  (PRガス, 20 torr) と, シリコンの表面障壁型検出器 ( $300 \mu\text{m}$ ) から成る,  $\Delta E$ -E カウンターテレスコープを用いて行ない, 測定角は, 実験室系で  $15^\circ$  から  $35^\circ$  まで行なった。全反応断面積, 及び, 融合反応断面積は各々, 弾性散乱及び, 蒸発残留核の測定から求めた。また, 各測定角におけるデータ規格化は, 固定したモニター検出器を用い, 反応断面積は, 弾性散乱をラザフォード散乱と仮定して, ラザフォード断面積より求めた。

〔結果と考察〕.  $\Delta E$ -E 測定法により, 原子番号 $Z$ ごとに識別された各反応生成物のエネルギースペクトル, 及び角度分布が得られた。 $Z \geq 13$  では, 単一の釣鐘型のエネルギースペクトルを示し, 平均運動エネルギーもほぼクーロン斥力に近く, また角度分布も  $1/\sin\theta$  に従っていることから, これらの粒子放出過程が, かなり長い反応時間, あるいは平衡状態からのものと推定される。一方, 入射粒子の近傍, あるいは  $Z \leq 10$  の生成物では, 準弾

ながめゆいちろう, すんきけいすけ, たかはしまこと, なかはらひろみち,  
このいさお

\*. 現在, 原研.

性散乱ピークが見られ、角度分布も前方ピークを示しており、比較的短い反応時間で生成していることがわかる。図1に146 MeV  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$  反応における電荷分布を示す。 $Z \leq 10$ では、両反応系を違いはみられないが、重い粒子、特に、対称分裂生成物 ( $Z=17$ ) の近くで、ターゲット同位体依存性が顕著に現われている。これは、もし核分裂が起きているとすれば、両者における核分裂障壁 ( $B_f$ )、及び、中性子結合エネルギー ( $B_n$ ) の差から定性的には説明できる。一方、質量移行が輸送現象に従うと仮定して拡散係数をもとに計算すると、図2のような電荷分布を示し明確な違いはみられなかった。また、ALICEの計算結果においては、表1に示すように、核分裂断面積のターゲット同位体依存性、及び、入射エネルギー依存性をよく再現しており、核分裂の可能性を示唆している。図3に  $\theta_{\text{lab}} = 25^\circ$  における、 $^{20}\text{Ne} + ^{92}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$  反応で得られた電荷分布を示す。この図から明らかのように、 $Z=16$  を境に、入射粒子からの質量移行生成物と核分裂生成物とが、電荷分布においてはっきりと区別され、質量移行生成物においては、同位体依存性はみられず、核分裂生成物では、約2倍近くの差が観測された。ALICEによる計算でも、 $^{20}\text{Ne} + ^{92}\text{Mo}$  及び  $^{20}\text{Ne} + ^{100}\text{Mo}$  系をそれぞれ、17.3 mb, 7.7 mb となり、実験値の  $22 \pm 5$  mb 及び、

$12 \pm 4$  mb をよく再現している。このことから、軽い系にみられた同位体依存性は、 $B_f$  及び  $B_n$  の違いを反映しているものと思われる。また、 $Z \leq 10$  における生成物の高い断面積は、入射粒子の Break-up、あるいは、荷電平衡過程 etc. の寄与を含んでいると思われる。

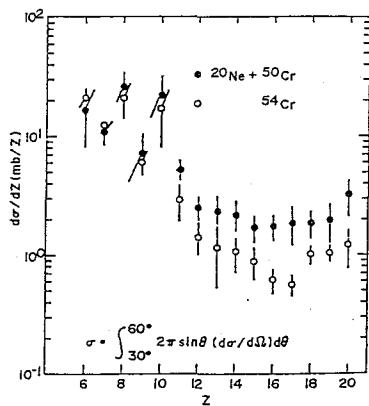


Fig.1

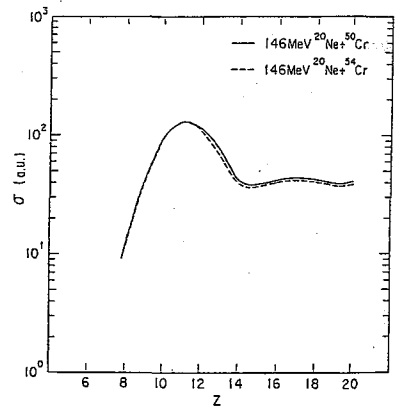


Fig.2

Table 1.

Reaction	$E_{\text{lab}}$ (MeV)	$\sigma_f$ (exp.) 1) (mb)	$\sigma_f$ (cal.) 2) (mb)
$^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$	146	$13.3 \pm 4.5$	15.2
	120	$3.9 \pm 1.6$	2.02
	93	$< 1.1$	0.12
$^{20}\text{Ne} + ^{54}\text{Cr}$	146	$3.4 \pm 1.0$	10.0

1).  $\sigma_f = \sigma(Z=17)$ .

2).  $a_f/a_v = 1.03$ ,  $B_f = 0.6 B_f(\text{LDM})$ .

1). 永目他. 第25回放射化学討論会(1981).

2). M.Yanokura et al.  
J.Phys.Soc.Japan, 50, 369(1981).

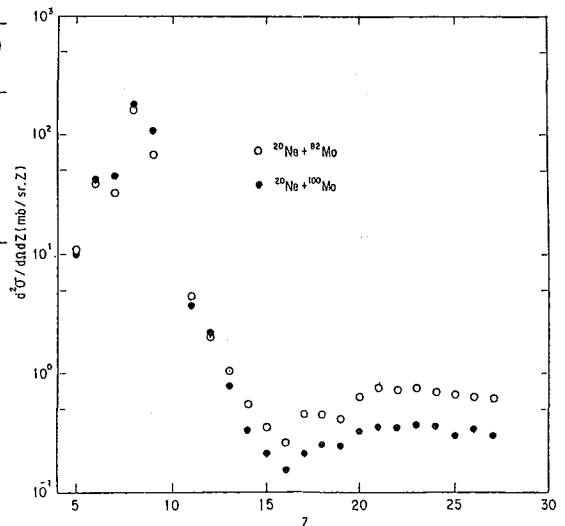


Fig.3

(京大原子エネルギー研) 藤原一郎, 今面信嗣, 堀田幸吉,  
古谷俊直

アクチニドに属するような重い原子核では、核分裂の障壁が低くなり、核反応の結果生成した核はその励起エネルギーに応じて、粒子放出と核分裂との競争をくりかえす。その結果粒子の放出個数が大きい残留核ほど断面積が小さくなる。この粒子放出と核分裂の割合を知ることは核反応の機構として興味あるだけでなく、超ウラン元素領域で重い核を製造する上でも重要である。 $^{232}\text{Th}$  附近の核では  $\Gamma_f$  と  $\Gamma_n$  が未だ同程度の大きさであるため、粒子放出と核分裂の競争の様子を粒子放出個数の大きい所までしらべるのに適している。一般に核分裂しやすさはその核の  $Z^2/A$  に依存し、励起エネルギー 25 MeV 以下では励起エネルギーにほとんど依存しないことがわかっているが、より高いエネルギーではどうなるかは未だ明かでない。この問題をしらべるために  $^{232}\text{Th}$  の  $\alpha$  粒子による破砕反応の残留核の生成を  $d$  粒子エネルギー 30 ~ 115 MeV の範囲で放射化学的手法によって測定した。その中  $(d, xn)$  と  $(d, \alpha' xn)$  反応については既に本討論会において報告した<sup>1)</sup>。今回は  $(d, pxn)$  反応について詳しい測定を行ったのでその結果について報告する。

[実験] 金属 Th 箔 (15. mg/cm<sup>2</sup> 厚) 及び  $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Th 含有率 70.0% を 5.4 mg/cm<sup>2</sup> 厚 Al 箔上に 10. mg/cm<sup>2</sup> 厚に沈降させたもの) を反跳による放出を捕獲するため 5.4 mg Al 箔で包んでターゲットとした。照射は大塚大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用いて 120, 80 及び 60 MeV で  $d$  粒子を照射し Al エネルギー吸収板をスタックとしてさらにエネルギーを細かく調節した。化学分離: 照射後  $\text{ThF}_4$  ターゲットは天然ウラン 50  $\mu\text{g}$  を担体として加えた。硝酸を含む王水に溶解し、ペンタニオンで一旦水酸化物を沈澱させ、小ならび濃塩酸に溶解し、陰イオン交換樹脂カラム (Dowex 1 $\times$ 8, 10 mm  $\phi$   $\times$  60 mm 濃塩酸で前処理) を通し、20 ml の濃塩酸で洗った。Th は全く吸着されずに通過する。次に Pa を 3 M HCl 20 ml で溶離した。この溶出液に  $\text{Zr}^{4+}$  担体を加えて、ペンタニオンで  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  を沈澱させ Pa をこれに共沈させた。 $\gamma$  線測定: 測定に用いたそれぞれの核種の核データを Table 1 にまとめて示す。

Table I. Nuclear data used in the analysis of experimental data.

Nuclide	Half life	$\gamma$ -ray energy (abundance in %)
$^{228}\text{Pa}$	22 h	912 keV (16.02)
$^{229}\text{Pa}$	1.4 d	89.96 (20.0)
$^{230}\text{Pa}$	17.4 d	952.0 (27.6)
$^{232}\text{Pa}$	1.31 d	894.0 (19.8)
$^{233}\text{Pa}$	27.0 d	311.9 (35.8)
$^{234}\text{Pa}$	6.7 h	131.3 (20.0)

Data from Nuclear Data Sheets  
(Academic Press)

ふじわら いちろう, いまにし のぶつぐ, ほつた こうきち, ふるや としなお

$^{232}\text{Pa}$  と  $^{233}\text{Pa}$  の断面積は金属箔のターゲットを照射後適当に冷却して、 $\gamma$ -線を Ge(Li) で非破壊で直接測定して求めた。 $^{228}\text{Pa}$ ,  $^{229}\text{Pa}$ ,  $^{230}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Pa}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ , 及び  $^{234}\text{Pa}$  の  $\gamma$ -線を化学分離して得た Pa の試料について測定し、化学収率は  $^{232}\text{Pa}$  の断面積からの値と  $\gamma$ -線測定からの値との比較によって求め、この化学収率を用いて他の Pa のアイソトープの生成断面積をもとめた。この場合  $^{232}\text{Pa}$  は可能な生成物では  $\beta$  崩壊及び  $\alpha$  崩壊での流れ込みが遮蔽されているので割合が良い。 $^{228}\text{Pa}$ ,  $^{229}\text{Pa}$  及び  $^{233}\text{Pa}$  は一部親接である  $^{228}\text{U}$ ,  $^{229}\text{U}$  及び  $^{233}\text{Th}$  からの崩壊によつて照射後から化学分離の時点までには流れ込み、これはそれぞれ親接の生成断面積を用いて補正した。Fig. 1 に  $^{232}\text{Th}(\alpha, pn)$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p2n)$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p3n)$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p5n)$ ,  $^{230}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p6n)$  及び  $^{229}\text{Pa}$  及び  $^{232}\text{Th}(\alpha, p7n)$  反応の断面積を照射エネルギーの関数として示す。これらの  $(\alpha, pxn)$  反応の励起関数はすべてそのエネルギーしきい値から急激に増大するが  $\lambda$  が 3 以下のものではそれぞれ極大に達した後ゆるやかに減小している。ところが  $\lambda$  が 5 以上のものは単調に増大している。しかし中性子放出個数にかかわらず 100 MeV をこえるほどの反応でもエネルギーに対してあまり変化しなくなっている。一般に  $E/A = 10$  MeV 以上のエネルギー領域では励起関数放出粒子スペクトル、残留核への運動量の移行から見て pre-equilibrium と deep knock-out の過程が支配的であると考えられるので hybrid model による励起関数の計算と AM. Blann の ALICE code を用いて試みた。その結果も Fig. 1 の中に線で示した。計算は実験結果とあまり良く再現している、とくにエネルギーの高い領域でそれが基しい、 $\Gamma_n/\Gamma_p$  の議論をするためには ALICE による計算をさらに改良しておく必要があるようである。

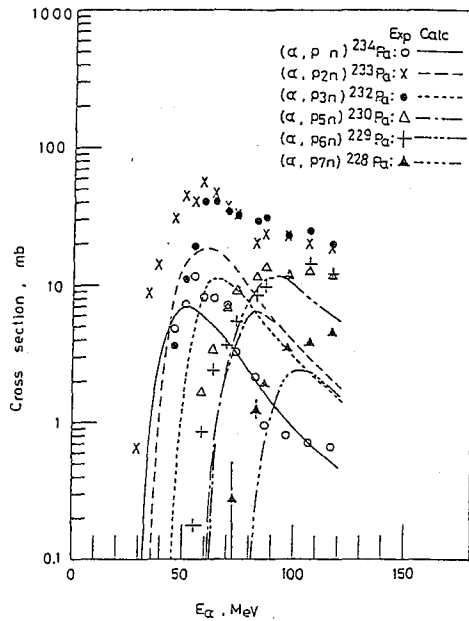


Fig. 1. Excitation functions of  $^{232}\text{Th}(\alpha, pn)$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p2n)$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p3n)$ ,  $^{232}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p5n)$ ,  $^{230}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(\alpha, p6n)$ ,  $^{229}\text{Pa}$  and  $^{232}\text{Th}(\alpha, p7n)$ ,  $^{228}\text{Pa}$ .

- 1) 西, 輝系, 今西, 森山 放射化学討論会要旨集 (1980) 1A04
- 2) M. Blann, Ann. Rev. Nucl. Sci. 18 (1975) 123, M. Blann, Report 00-3494-29 (1976)



## ダイニュートロン検出の試み

(神戸女子大・原研<sup>§</sup>・阪大理\*・阪大教養\*\*)

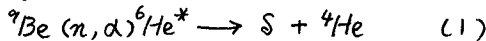
音在清輝・岡根俊明<sup>§</sup>・斎藤直\*・畑健太郎<sup>§</sup>・荒川隆一\*\*  
馬場宏\*

ポリニュートロン $xn$ を探索することは中性子-中性子相互作用について直接的な知識を得る方法である。これまで主として放射化学的手法によって $xn$ の検出が試みられて来た。1950年代には $^2n$ (ダイニュートロン)または $^4n$ が核分裂または荷電粒子誘起核反応によって生成する可能性が実験的に調べられたが、いずれの場合も否定的な結論が報告されている。時に、それらを検出したという報告もあったが、追試によって否定されている。最近では、Détraz<sup>1)</sup>は24 GeVの陽子とタングステン・ターゲットとの反応生成物の中に $^6n$ と $^8n$ とが存在する可能性があるとして報じたが、同じ時期に行なわれたTurkevichら<sup>2)</sup>の類似の実験では否定的であった。Détrazは生成したトリトンによる $(\alpha, p)$ 反応生成物を検出し、これを $(^x n, ^y n)$ 反応生成物と見なした可能性が強い。また、Raouf<sup>3)</sup>は $^{235}\text{U}$ の核分裂において $^8-16n$ の検出を試みたが、生成率の上限値として $\sim 10^{12}/\text{fission}$ を得るにとどまった。

もし、ポリニュートロンが存在し得るとすれば、それを生成させるには、中性子を同時に必要な数だけ放出する必要があるが、これまでの実験ではこの点が不確かであった。演者らは、2個の中性子を同時に放出する特殊な反応を提案し、その実験結果を報告する。

### 原 理 (以下では $^2n$ を $S$ で表わす)

(a)  $S$ の生成 1948年にFeather<sup>4)</sup>は $^6\text{He}$ の励起状態は $S$ を生成する最も有利な状態であるかも知れないと示唆したが、その当時その準位は知られていなかった。現在ではその準位はFig. 1のように知られている。 $^6\text{He}$ の第一励起状態 $^6\text{He}^*$ はそのエネルギー値から分かるように、中性子を1個だけ放出することは不可能である。また、 $\gamma$ 線を放出して基底状態に遷移することも、粒子放出と競合してその確率は小さい。結局、 $^6\text{He}^*$ は2個の中性子を同時に放出して $^4\text{He}$ を後に残す。このとき $S$ を生成する可能性がある。本研究では、 $\text{Be}$ を原子炉中性子で照射して $^6\text{He}^*$ を生成させた。即ち、 $S$ 生成反応として(1)を採用した。



(b)  $S$ の検出 Schifferら<sup>5)</sup>が用いた

$$^{27}\text{Al}(S, p)^{28}\text{Mg} \quad (2)$$

反応を本研究でも用いる。その一つの理由は主要な妨害反応である $(n, p)(n^*, \gamma) + (n^*, \gamma)(n, p)$ 反応、即ち

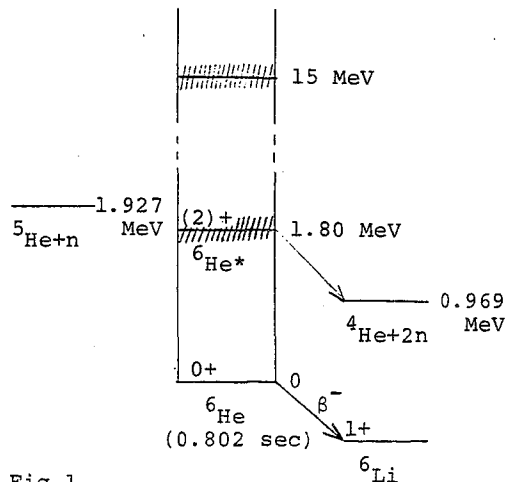
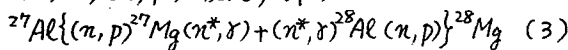
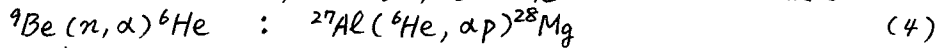


Fig. 1

おとぎい きよてる・せきね としあき・さいとう ただし・はた けんたろう・あらかわ りゆういち・ばば ひろし

反応の中間体である $^{28}\text{Al}$ と $^{27}\text{Mg}$ の寿命が短いため妨害が少ないことである。ここで $\beta$ は熱中性子を意味している。

(c) 試料 結合状態にある $S$ は, Feather<sup>4)</sup>が推定したように,  $\beta$ 崩壊において秒のオーダーの寿命をもつと考えられる。そこで, 実験では $S$ 生成用ターゲット $\text{Be}$ と $S$ 検出用ターゲット $\text{Al}$ とを離して中性子照射した。また,  $S$ の寿命が非常に短い場合も想定して,  $\text{Be}$ と $\text{Al}$ の合金を照射した。しかし, この場合, 基底状態の $^6\text{He}$ による次の反応



が妨害となる可能性がある。

(d) 放射能測定  $S$ によって誘起されると期待される $^{28}\text{Mg}$ 放射能は極めて微弱であると予想されるので, 化学分離によって可能な限り精製し, 低バックグラウンドの $\text{Ge(Li)}$ 検出器で測定しなければならない。

実験と結果 用いたターゲットをTable 1にまとめて示す。実験1は $\text{Be}$ の空実験, 実験2-4は $\text{Al}$ の空実験を行っている。実験5, 6は合金試料の実験で, 実験7-9は $\text{Al}$ と $\text{Be}$ の円板を交互に積重ねた試料による実験である。 $m_{\text{Be}}$ はそのときの $\text{Be}$ の枚数である。試料はいずれも半径0.97 cmの円筒状で長さは2.4~5.7 cmであった。これを中性子束モニターと共に $\text{Al}$ 製キャプセルに封入し, 原研のJRR-4原子炉の気送管に設置された $\text{Cd}$ パイプ内に送って約15分照射した。 $\text{Cd}$ パイプは熱中性子を吸収し, (3)の反応を抑制する。

Table 1には中性子束及び $^{28}\text{Mg}$ の生成率(飽和生成量) $R$ を示す。 $R_c$ は(3)の妨害反応の寄与を $\text{Al}$ 空実験の結果から見積り,  $R$ から引き去った量である。Heter 1-3の実験では有意な $^{28}\text{Mg}$ の生成を見なかったが, Homog 1, 2の実験では有意な $^{28}\text{Mg}$ 生成量を得た。この $^{28}\text{Mg}$ は $S$ によるとは結論できず, むしろ(4)の反応によって生成した可能性が高い。結果についての詳しい検討は討論会で報告する。

Table 1

Experiment	Sample	$m_{\text{Be}}$	Weight (g)		$\phi (10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1})$		$R (\text{sec}^{-1})$	$R_c (\text{sec}^{-1})$
			Be	Al	$\phi_f$	$\phi_{th}$		
1 Be blank	Be metal		15.48	0	8.09	3.88	<0.14	<0.14
2 Al blank-1	Al metal	0	18.16		5.44	2.31	0.59±0.27	0.09±0.29
3 Al blank-2	Al metal	0	22.12		8.72	4.02	1.47±0.55	-0.23±0.66
4 Al blank-3	Al metal	0	32.81		7.82	3.51	1.86±0.19	-0.11±0.45
5 Homog-1	Be-Al alloy	6.96	24.25		5.42	2.27	5.82±1.46	5.17±1.47
6 Homog-2	Be-Al alloy	13.32	22.69		5.12	2.31	7.29±1.02	6.70±1.03
7 Heter-1	Al-Be-Al pile	1	6.15	15.24	4.81	1.90	0.53±0.13	0.22±0.15
8 Heter-2	Al-Be-Al pile	28	15.47	23.38	8.09	3.93	2.03±0.59	0.40±0.68
9 Heter-3	Al-Be-Al pile	102	10.61	19.43	8.80	3.76	1.60±0.33	0.19±0.45

- 1) C. Détraz, *Phys. Lett.* **66B**, 333 (1977). 2) A. Turkevich et al., *ibid* **72B**, 163 (1977).  
 3) V. K. Rao et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1 (1981). 4) N. Feather, *Nature* **162**, 213 (1948). 5) J. P. Schiffer and R. Vandembosch, *Phys. Lett.* **5**, 292 (1963).

(京大原研) 藤原一郎, 今西信嗣, 堀田幸吉, 古谷俊直

核分裂で生成した核分裂生成物のアイソマー比を求め、これから分裂片初期角運動量を求めることにより、ツッヨン時の情報を得ることが出来る。今までこの種の研究は主として重核分裂片に限られており<sup>1)</sup>、軽核分裂片についてはほとんどない。<sup>99</sup>Nbのデータでは、高スピン状態はほとんど生成されず<sup>2)</sup>、重核分裂片についてのデータとは相反する結果が得られている。そこで今回は<sup>90</sup>Rb [ $T_{1/2} = 2.625 \text{ min}$ ,  $J^\pi = 0^-$ ], ( $T_{1/2} = 4.30 \text{ min}$ ,  $J^\pi = 3$ ) (以後それぞれ<sup>90</sup>Rb<sup>l</sup>, <sup>90</sup>Rb<sup>h</sup>と呼ぶ) についてアイソマー比を測定した。

実験方法: 実験は京大原子炉のオン・ライン同位体分離器を用い、熱中性子誘起<sup>235</sup>U核分裂について行なった。炉内に設置した分裂槽(熱中性子束 $\sim 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ; <sup>235</sup>Uターゲット)で発生する<sup>90</sup>Rbをエアロゾル状のせて、直径1mm、長さ11.5mのステンレス管内を飛ばせ、同位体分離器の表面電離型イオン源に導く。イオン源でRbをイオン化し、電磁石で<sup>90</sup>Rbを分離し、可動テープコレクターに打込む。この<sup>90</sup>Rbからのβ線を4πジオメトリー・アラスタック・シンチレータ(次下4πβカウンターとほぼ)で測定し、放射崩壊解析した後、親核<sup>90</sup>Krからの流れのみを補正して、アイソマー比を求めた。

4πβカウンターの諸元: カウンターは大きさ80×80×3mm<sup>3</sup>の2枚のアラスタック・シンチレータ(NE102A)が6mmの間隔をへだててたがいかにあう平行平板型で、これら2枚のシンチレータの間に放射線源を置く。シンチレータ内で発生したシンチレーションは1つのライト・ガイドに集められ、光電子増倍管(RCA8575A)にいたる。このカウンターの幾何学的効率94%である。またシンチレータの厚さは、信号パルスと雑音との弁別を良くすることおよびβ線あるいはγ線のバックグラウンドを減らすことの2つの条件から3mmと決めた。シンチレータの表面は20μ厚のAl箔で覆ってある。得られた出力パルス中は<10ns、雑音/信号パルス高比は $\sim 1/10$ 、シンチレータ2面の計数効率の非対称は1%以下である。

4πβカウンターの計数効率: <sup>90</sup>Rb<sup>l</sup>, <sup>90</sup>Rb<sup>h</sup>とも $Q_\beta = 6.32 \text{ MeV}$ と高く、またβ成分のうち83%以上は最大β線エネルギーが2MeVを越える。そこでこれと同様のβ線スペクトルを有し、かつ919keVγ線( $I_\gamma = 0.56 \pm 0.03$ )測定からその絶対崩壊率が容易に求まる<sup>94</sup>Y ( $T_{1/2} = 18.7 \text{ min}$ )を用いてカウンターの計数効率を求めた。まず<sup>94</sup>Yを同位体分離器で分離し、可動テープコレクターに打込んで<sup>94</sup>Rb ( $T_{1/2} = 2.72 \text{ s}$ )から(<sup>94</sup>Rb - <sup>94</sup>Sr ( $T_{1/2} = 75 \text{ s}$ ) - <sup>94</sup>Y)生成し、140cm<sup>3</sup>GeLi検出器で919keVγ線を、4πβカウンターでβ線を測定し、4πβカウンターの計数効率を求めたところ  $\epsilon_p = (96 \pm 5)\%$  と得られた。この測定の際の計数率は $2.5 \times 10^4/\text{s}$ 、パツ

ふじわら いちろう, いまにし のぶつぐ, ほった こうきち, ふるや としなち

77γラウンドは、17/sであった。得られた計数効率はい何学的効率に一致し、平均したとおりであった。

$^{90}\text{Rb}$ アイソマーの測定:  $^{90}\text{Rb}$ を同位体分離器で分離し、30秒間テ-フコレ19に捕集した後、4πβカウンティングを用いたマルチステ-ラ・モード(0.8秒間隔)で30分間測定し、得られたテ-フを  $T_{1/2} = 2.625 \text{ min}$ ,  $4.30 \text{ min}$  および定数の3成分で解析し捕集直後のみかへのアイソマー比を求めた。この測定は、分裂槽の圧力を1.5, 1.2, 0.93 atm とかえて行った。

親核 $^{90}\text{Kr}$ からの流れ=みの補正: 熱中性子誘起 $^{235}\text{U}$ 核分裂によってAmielとFeldstein<sup>3)</sup>がまとめた荷電分布によると $^{90}\text{Kr}$ の部分累積収率は大きく、しかもその半減期は $T_{1/2} = 32.3 \text{ s}$ と短い。したがって、 $^{90}\text{Kr}$ が核分裂で生成した後、イオン源に付くまでには崩壊すれば、 $^{90}\text{Rb}$ の流れ=む。  $^{90}\text{Rb}$ のアイソマー比を求めるにはこの流れ=みを補正する必要がある。

AmielとFeldstein<sup>3)</sup>によると $^{91}\text{Rb}$ は親核 $^{91}\text{Kr}$ からの流れ=みが多く、 $^{93}\text{Rb}$ は少ない。そのため、 $^{91}\text{Rb}$ と $^{93}\text{Rb}$ のみかへの収率比( $Y_{91}/Y_{93}$ )は、核分裂で生成した後、イオン源に付くまでの所要時間 $\tau$ に強く依存する。したがって、 $Y_{91}/Y_{93}$ 比を測定すれば、 $\tau$ が求まる。この $\tau$ は分裂槽の圧力 $P_f$ の関数でもある。すなわち、このようにして、 $P_f = 1.5, 1.2, 0.93 \text{ atm}$  とかえて求めた $\tau$ の値がある。一方、それぞれの圧力 $P_f$ のところで求めたみかへのアイソマー比をもすなわち図に示す。これからわかるように圧力を上げると $\tau$ に近づく。  $^{90}\text{Kr}$ の部分累積収率、 $^{90}\text{Kr}$ から $^{90}\text{Rb}$ アイソマーへの分岐比、 $^{90}\text{Rb}$ アイソマー間の遷移比によらずに、 $^{90}\text{Rb}$ の真のアイソマー比を求めることができる。今回の実験では、おおまかな直線外挿比として、 $\sigma_h/\sigma_l = 3.7$ を得た。今後さらに、 $P_f$ を上げて、 $\tau$ を短かくして、より精度の高いアイソマー比を求める予定である。

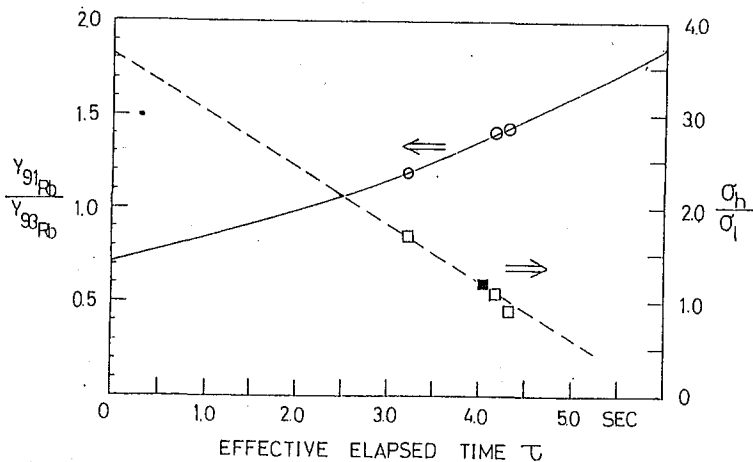


Fig. 1.  
Measurement of elapsed times  $\tau$  from yield ratios of  $Y_{91}/Y_{93}$ . Isomer ratios are plotted vs.  $\tau$ . Solid line shows the yield ratio as a function of  $\tau$ . Circles denote elapsed time; rectangles isomer ratios. Isomer ratio is extrapolated by a dashed line.

- 1) N. Imanishi, I. Fujiwara and T. Nishi: Nucl. Phys. A263, 141 (1976)  
I. Fujiwara, N. Imanishi and T. Nishi: J. Phys. Soc. Japan, 51, 1713 (1982)
- 2) M. Weis and H. O. Denschlag: J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 437 (1981)
- 3) S. Amiel and H. Feldstein: Phys. Rev. C11, 845 (1975)

$^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$  反応 (I)

反応生成物の同位体分布

(原研, 阪大理, 京大原研) 〇市川進一, 馬場宏, 馬場澄子, 藤原一郎

畑健太郎, 今西信嗣, 関根俊明, 篠原伸夫, 鈴木敏夫, 田村務

{序論} 重イオン核反応においては, 核融合反応, 深い非弾性散乱, 核子移行反応, 核分裂反応など種々な反応が起り反応系の全体像は非常に複雑である。演者らは, ( $^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$ ) 反応系を選んで, その反応機構の量的な理解を得るための実験を進めている。

前報<sup>1)</sup>では, 入射エネルギー 112 MeV での蒸発残留核や核分裂生成物の質量分布等について報告した。今回は反応機構をよりくわしく調べるため, 入射エネルギーを 80 MeV から 112 MeV の間で変化させて実験を行った。融合反応の蒸発残留核と深い非弾性散乱および核子移行反応などにより生成したと考えられる  $R_n \sim Pt$  までの核種を定量した。ここでは定量された元素についての同位体分布を入射エネルギーの関数として求め, 反応機構について考察する。

(実験)

原研タンデム加速器で得られる  $^{16}\text{O}$  を入射粒子とし, 金箔 (厚さ  $4.7 \text{ mg/cm}^2$  から  $5.6 \sim 2 \text{ mg/cm}^2$ ) をターゲットとして照射を行った。 $^{16}\text{O}$  の入射エネルギーは 80 MeV から 112 MeV まで種々に変化させ, 粒子カレントは数百 nA, 照射時間は測定する核種により, 短い物で 10 分長い物で 2 時間で行った。金ターゲットは前後をアルミニウム箔で囲み照射後, 箔毎に核種の定量を行った。核種の定量は, 1) 非破壊の  $\gamma$  線スペクトロメトリー, 2) 目的元素別の化学分離後の測定, および 3) ガス状生成物の熱放出による分離後の測定を別々に実施して行った。非破壊の  $\gamma$  線スペクトロメトリーは数ヶ月にわたり継続して反復実施し, 各ビーグ毎に生成崩壊を追跡し, エネルギー値と半減期とから核種を同定した。同定済みの  $\gamma$  線データを核種毎に並べ, データ相互に矛盾が認められない場合に限り核種の収量を決定した。化学分離は, Au, Pt, Hg を対象とし溶媒抽出, 沈殿分離をくりかえすことにより分離し各フラクション毎に  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行った。化学収率は既知量のキャリアーを加え求めた。一方  $R_n$  同位体について

は, 図-1 に示すように, 照射試料を加熱することにより発生したガス状成分を, 液体窒素で冷却したチャールトランプに捕集し,  $\gamma$  線スペクトロメトリーにより定量した。測定は数週間におたりその生成崩壊を追跡し,  $R_n$  以外の Volatile 元素の有無を確認した。定量は直接  $\gamma$  線を測定できる核種については観測した  $\gamma$  線を用い, それ以外の核種については,  $R_n$  の崩壊生成物である  $Po$  および  $At$  の量を求め, 生成崩壊の関係式より決定した。

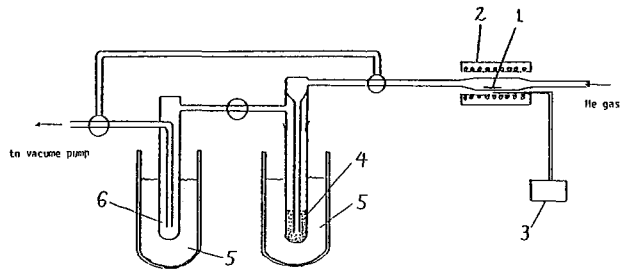


Fig.1 The set-up for separation of volatile elements from gold target and aluminium catcher.

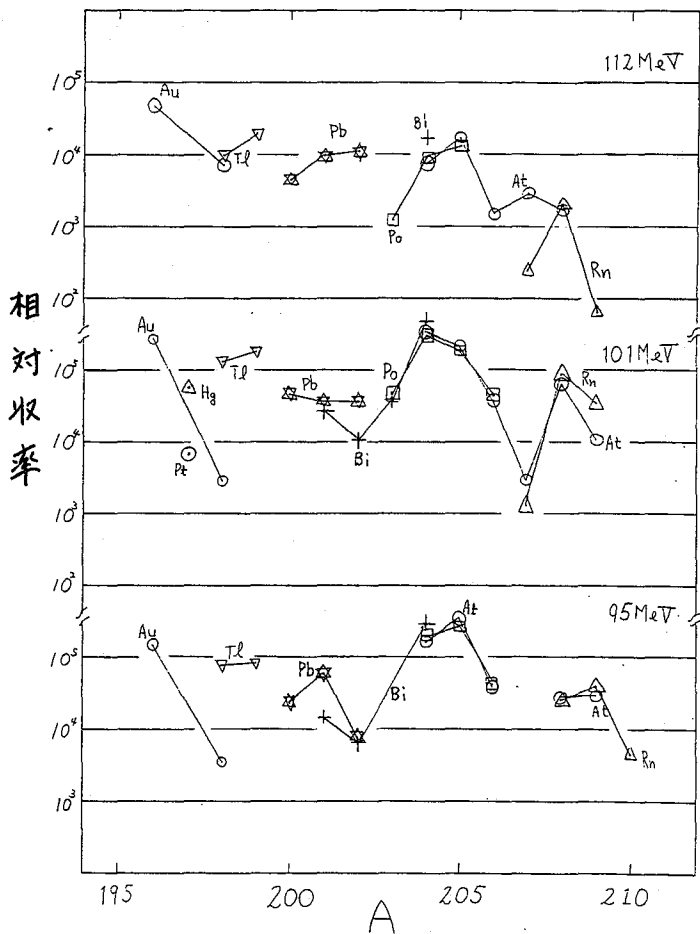
- 1) sample 2) resistance furnace 3) C.A. thermocouple
- 4) charcoal trap 5) liq.  $N_2$  6) trap.

〔結果〕核分裂反応以外の複合核からの蒸発残留核や深い非弾性散乱と思われる反応生成物および核子移行反応と考えられる核種として約30核種を同定・定量した。

ターゲットおよび複合核周辺の生成核についての同位体分布を3種類の入射エネルギーの場合を例にとって第2図に示した。これらはいずれも相対的なCumulative yieldであり、 $R_n$ の場合を除くとtotal chain yieldに近い値になっている。

第2図から明らかなように、 $R_n$ 同位体群は質量数207以上のAt同位体とは質量数207以下の核種とは異なる統計現象に属していることを示しており、しかもその最大生成量の位置がエネルギー増加と共に小さい質量の側に移行することが観測される。このことならびにALICEによる計算結果は、この質量域では $(^{16}O, \alpha Py_n)$ 型の完全融合に続く核子蒸発過程が主として起っていることを示唆している。前回の報告では質量分布曲線、反跳飛程の結果などから部分的に矛盾はあるものの、この完全融合→蒸発過程のプロセスが

203以上の質量域で一様に起っているとしたが、同位体分布を詳細に検討した今回の結果では203-207の質量域での主たるプロセスは207以上の質量域での現象ならびに203以下の質量域での深い非弾性散乱のいずれもも区別されるべきものであることが明らかである。この反応は次の報告で詳細に検討する。一方ターゲット周辺の質量域では(i)単一核子移行反応である $^{198}Au$ と $^{196}Au$ では前者の方が極端に生成量が小さいこと(ii) $^{198}Au$ と複雑な核子の交換を要する $^{192}Tl$ の方が生成量が大きいこと(iii)ターゲットと入射粒子との間のP核の交換反応である $^{197}Hg$ と $^{197}Pt$ では後者の生成量が小さいこと等の興味ある結果が認められるが、これらについても考察する。



第2図 同位体分布曲線

文献

- 1) 馬場他 第25回放射化学討論会, 1A05 (1981) 筑波

いらかあしんいち, はばひろし, はばすみこ, ふじわらいちろう, はたけんたろう  
 いまにしのぶつぐ, せまわとしあき, しのはらのぶみ, すずまとしあ, たむらつとむ

(原研・阪大理<sup>\*</sup>・京大原研<sup>\*\*</sup>) 馬場宏<sup>\*</sup>, 馬場澄子<sup>\*</sup>, 藤原一郎<sup>\*\*</sup>, 畑健太郎<sup>\*\*</sup>  
市川進一<sup>\*</sup>, 今西信嗣<sup>\*</sup>, 奥根俊明<sup>\*</sup>, 篠原伸夫<sup>\*</sup>, 鈴木敏夫<sup>\*</sup>, 田村務<sup>\*</sup>

[序論]  $\text{Au} + ^{16}\text{O}$  反応系について 反応生成物に移行する *linear momentum* を観測し, 複合核過程を仮定した計算値と比較した結果を去年の討論会で報告した。その際, 複合核に近い反応生成物の運動量が *full momentum transfer* を仮定して計算した値と必ずしも一致しないことがわかった。入射粒子の運動量の一部が *fusion process* 以前の初期段階で失われる, いわゆる *partial momentum transfer* の可能性が考えられた。この点をさらに詳細に検討するため, 今回は  $^{16}\text{O}$  の入射エネルギーを変えながら重い反応生成物の飛程を測定し, 飛程の入射エネルギー依存性について計算値と比較することにより核反応機構, とくに *fusion process* について考察することにした。

[実験] 照射条件および残留核の同定・定量の方法については前の講演で報告された通りである。この実験ではできるだけ薄い Au ターゲット ( $\sim 2 \text{ mg/cm}^2$ ) を使い,  $^{16}\text{O}$  の Au 中におけるエネルギー損失を少なくし, 反応断面積のビーム方向における変化を最少にするように努めた。残留核の Au 中における平均飛程は Al キャッチャー・フィルムへの分布率を Au ターゲットの厚さに掛けることにより求めた。

[結果] Fig. 1 に複合核近辺の反応生成物のうち, At の同位体についての実験結果を示す。たて軸は Au 中における反応生成物の平均飛程 ( $\text{mg/cm}^2$ ), 横軸は  $^{16}\text{O}$  の重心系における運動エネルギーである。図中, 実測値は黒丸でプロットしてある。また ( $^{16}\text{O}, \alpha \text{ xn}$ ) 反応に対する Q 値を Q で, ( $^{16}\text{O}, \alpha \text{ xn}$ ) 反応の Q 値を  $Q\alpha$  で表示してある。 $V_C(0)$  は,  $\gamma_0 = 1.45 \text{ fm}$  とした時の  $^{16}\text{O} + ^{197}\text{Au}$  系のクーロン障壁の高さを表わす。次に図中の実線は, *complete fusion* に続いて等方的に  $\alpha$  粒子と中性子が蒸発するとした時の平均飛程の計算値であるが, 実測値は  $^{209}\text{At}$  を除き計算値より明らかに小さい。この平均飛程の計算では, 重心系の運動量が圧倒的に大きく, たとえば, Q 値より上の  $E_{\text{cm}}$  では, *complete fusion* に続いて陽子と中性子の蒸発過程を仮定しても, 図中の実線と殆ど一致する結果を与えるし, 全運動量移行の代わりに部分的な移行を考えても, 結果に大きな差異は認められない。さらに,  $^{206}\text{At}$ ,  $^{205}\text{At}$  についてはクーロン障壁より低い  $E_{\text{cm}}$  でも反応の生成が認められる。このことと, 小さい質量数の At 同位体は Q 値より低い  $E_{\text{cm}}$  で反応が起っていることをも勘案して, 入射  $^{16}\text{O}$  粒子が, ターゲット核との相互作用の初期の段階で  $^{12}\text{C} + \alpha$  に分離し,  $^{12}\text{C}$  だけがターゲットに吸収され  $\alpha$  粒子は殆んど核的な作用を受けずに飛び去るという *incomplete fusion* 反応を想定した。重イオン核反応において高いエネルギーの  $\alpha$  粒子の放出はよく知られており, Wilczinska 等<sup>1)</sup> も  $^{160}\text{Gd} + ^{12}\text{C}$  ( $7.5 \sim 16.7 \text{ MeV/A}$ ) 反応系について前方に高いエネルギーの  $\alpha$  粒子の放出を観測している。*incomplete fusion* に対する平均飛程の計算値を Fig. 1 に実線で示す。またこの時のクーロン障壁を  $V_C(C)$  で表示してある。 $^{209}\text{At}$  を除いて実測値と計算値の一致はおおむね良好である。この結果は, 前の報告とも大体一致すると云えるが, ただ, 前の報

はばびろし・ばばすみこ・小じわらいちろう・はたけんたろう・いちかわしんいち・いまにしのぶつぐ・せきねとしあき・しのはらのぶお・すずきとしお・たむらつとむ

告にしたがえば、 $^{208}\text{At}$  の平均飛程が  $^{209}\text{At}$  と異なり実線ではなく虚線の方に近いという点  
 が問題である。講演では、*incomplete fusion* のみならず、Awes等<sup>2)</sup>の "moving  
 thermal model" をも考慮しつつ、詳細な検討を加える予定である。

次にターゲット周辺の生成核である Au, Tl, Pb 等の同位体については、その平均飛程は  
 Fig.1 の場合と全く異なるエネルギー依存性を示しており、注目に値する。これについ  
 ても考察を行う。

[文献]

1) K. Siwek-Wilczynska et al, *Nuclear Physics*, A330, 150 (1979)

2) T.C. Awes et al, *Physical Review C*, 25, 2361 (1982)

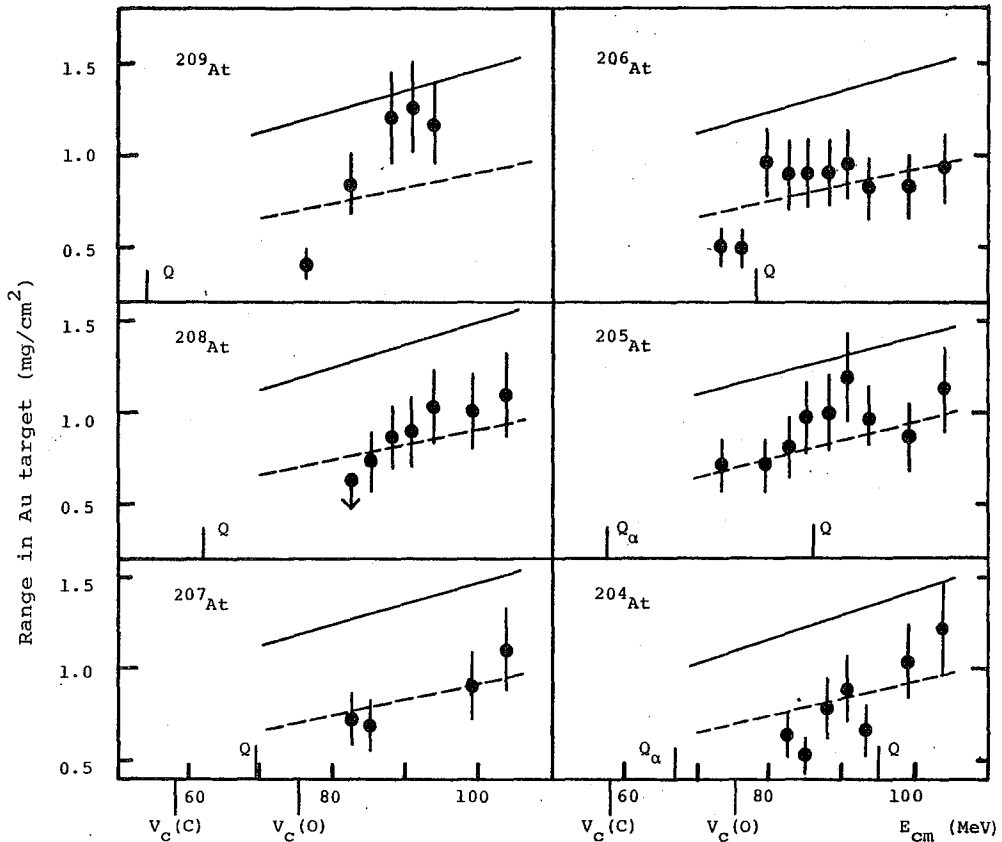


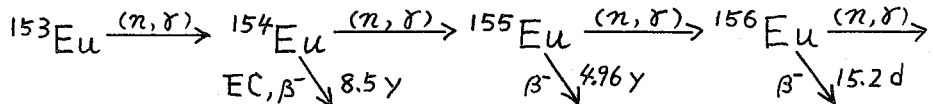
Fig.1 Dependence of range for residual nucleus  
 on relative kinetic energy of O-16



(原 研) の関根俊明・市川進一・馬場澄子

演者らは多重中性子捕獲をいくつかのターゲット核種について調べて来たが、今回は $^{153}\text{Eu}$  をとりあげた。

$^{153}\text{Eu}$  を中性子照射すると、次のような一連の反応が生起する。



これまで、 $^{153}\text{Eu}(n, \gamma)^{154}\text{Eu}$  反応については多くの報告があるが、 $^{154}\text{Eu}(n, \gamma)^{155}\text{Eu}$  と  $^{155}\text{Eu}(n, \gamma)^{156}\text{Eu}$  反応については報告も少なく、報告値の間のくい違いも大きい。本研究では、これらの断面積を求めるために用いられたこれまでの方法とは異なり、中性子照射した $^{153}\text{Eu}$  試料中の $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{155}\text{Eu}$ 、 $^{156}\text{Eu}$  生成量を $\gamma$ 線スペクトル測定によって求め、それと中性子束の値から実効断面積を得た。更に、異なる中性子スペクトルでの実効断面積から、 $2200 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$  中性子断面積と共鳴積分とを決定した。

### 実 験

- (a) ターゲット  $^{153}\text{Eu}$  試料を質量分離器を用いて作製した。天然の同位体組成の $\text{Eu}_2\text{O}_3$  試料から質量分離された $^{153}\text{Eu}$  イオンを薄い高純度アルミニウム箔に打込んで( $^{153}\text{Eu} \sim 10 \mu\text{g}$ ) ターゲットに用いた。中性子束モニターとして $\text{Co} \cdot \text{Al}$ 合金線・ $\text{Ag} \cdot \text{Al}$ 合金線・一定量の $\text{Ta}$ を不純物として含む $\text{Ni}$ 線を同時に照射した。
- (b) 照 射 原研のJRR-2原子炉の照射孔の中で熱外中性子の割合の大きいVT-1照射孔と熱外中性子の割合の小さいVT-4照射孔とで11日間照射した。
- (c) 放射能測定 数日冷却してから $\gamma$ 線スペクトル測定を開始した。 $^{154}\text{Eu}$  と  $^{156}\text{Eu}$  は比較的高エネルギーの高い $\gamma$ 線を放出するので同軸型 $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器を用いて測定し、 $^{155}\text{Eu}$  は低エネルギー用光子検出器(LEPS)によって測定した。また、中性子束モニター中に誘起された放射能は同軸型 $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器によって測定した。
- (d) 生成放射能  $\gamma$ 線スペクトルのピーク面積に、ピーク計数効率・1崩壊当りの $\gamma$ 線放出率・減衰等の補正を行い、照射終了時の生成放射能を算出した。
- (e) 中性子束 モニター中の生成放射能から先に発表した方法により $n v_0$ と $r\sqrt{T/T_0}$ とを求めた。ここで $n$ は中性子密度、 $v_0 = 2200 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ で、 $r\sqrt{T/T_0}$ は熱外中性子の割合を意味する因子である。

### 結果と考察

生成放射能と中性子束の値から次のようにして実効断面積が求められる。

今、 $^{153}\text{Eu}$  ターゲットの最初の原子数を $N_0$ と表すと、時間 $t$ 照射後の $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{155}\text{Eu}$ 、 $^{156}\text{Eu}$  原子数 $N_2$ 、 $N_3$ 、 $N_4$  はそれぞれ次式で与えられる。

せきね としあき・いちかわ しんいち・ばば すみこ

$$N_2 = N_1^0 R_{12} \frac{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$N_3 = N_1^0 R_{12} R_{23} \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} \right]$$

$$N_4 = N_1^0 R_{12} R_{23} R_{34} \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t} - e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} \right]$$

ここで、 $R_{ij} = n v_0 \hat{\sigma}_{ij}$  で  $\hat{\sigma}_{ij}$  は  $i$  番目の原子核から  $j$  番目の原子核への反応の共鳴積分である。また、 $\lambda_i$  を崩壊定数としたとき、 $\lambda_i = \lambda_i + R_{ij}$  である。データ  $N_1^0, N_i, \lambda_i, t$  から未知量  $R_{ij}$  を決定するには、 $R_{ij}$  に適当と思われる値を仮定して  $\lambda_i$  を算出し、その  $\lambda_i$  の値から上記方程式によって、より真の値に近い  $R_{ij}$  を計算する。この過程を  $R_{ij}$  の値が一定になるまで繰り返し、この  $R_{ij}$  の値から  $\hat{\sigma}_{ij}$  を決定した。なお、ここでは  $\hat{\sigma}_{45} = 0$  と仮定した。

Fig. 1 に  $\hat{\sigma}_{23}$  と  $\hat{\sigma}_{34}$  の値を  $r\sqrt{T/T_0}$  の値に対してプロットした。この図から  $^{155}\text{Eu}(n, \gamma)$   $^{156}\text{Eu}$  反応は熱中性子に敏感であることが分る。更に、次の式

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 + (2/\sqrt{\pi}) I_0' r\sqrt{T/T_0}$$

によって  $\sigma_0$  と  $I_0'$  とを決定した。ここで  $\sigma_0$  は  $2200 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$  の中性子の断面積、 $I_0'$  は  $1/4$  成分を引き去った共鳴積分である。これらの値は Table 1 に示した。  $^{154}\text{Eu}(n, \gamma)$   $^{155}\text{Eu}$  反応については、これまでのデータより大巾に精度が向上したと言えよう。  $^{155}\text{Eu}(n, \gamma)$   $^{156}\text{Eu}$  反応についての本研究の結果は Mowatt<sup>4)</sup> のそれとほぼ一致した。また、本研究により両反応について共鳴積分が明らかになった。

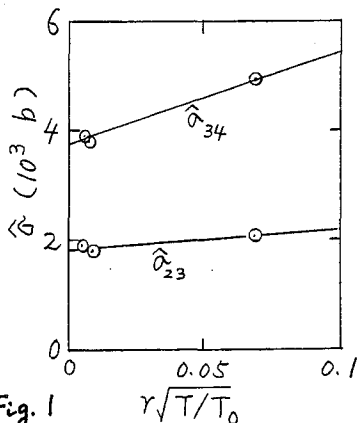


Fig. 1

Table 1		
Reaction	Cross section (b)	Reference
$^{154}\text{Eu}(n, \gamma)$ $^{155}\text{Eu}$	$\hat{\sigma} = 880$	Hayden et al. (1949) <sup>2)</sup>
	$\hat{\sigma} = 1500 \pm 400$	Adam (1970) <sup>3)</sup>
	$\sigma_0 = 1840 \pm 90$	Present work
	$I_0' = 2100 \pm 2100$	Present work
$^{155}\text{Eu}(n, \gamma)$ $^{156}\text{Eu}$	$\hat{\sigma} = 7900$	Hayden et al. (1949) <sup>2)</sup>
	$\hat{\sigma} = 4040 \pm 125$	Mowatt (1970) <sup>4)</sup>
	$\sigma_0 = 3760 \pm 170$	Present work
	$I_0' = 15300 \pm 2700$	Present work

1) 松岡・関根, JAERI-M 9552 (1981). 2) R. J. Hayden et al., Phys. Rev. 75, 1500 (1949). 3) E. Adam, ZFK-201 (1970). 4) R. S. Mowatt, Can. J. Phys. 48, 1933 (1970).

(東大・核研) 柴田誠一

(カーネギー・メロン大) P.J. Karol

高エネルギー陽子と $^{92}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$ 、 $^{100}\text{Mo}$ 及び $^{89}\text{Y}$ との核破砕反応により生成する放射性核種の生成断面積を、化学分離を行ない(Zr, Y, Br, Se, As, Geなどについて)、できるだけ短寿命(半減期2~3分)の核種まで精度よく測定し、その核反応機構について知見を得るための実験において、 $^{87}\text{Zr}$ のγ線の分岐比が文献値<sup>1)</sup>と比較して約30%低い結果が得られた。一連の実験はロスアラモス国立研究所の線型加速器を用いて、陽子エネルギー500 MeV及び800 MeVで行なわれた。

〔実験〕 照射後の化学分離をできるだけ迅速に行なうために、金属状の濃縮同位体 $^{92}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$ 、 $^{100}\text{Mo}$ をあらかじめ水に可溶性化学形に変換した。—金属パウダーを、硝酸に数滴の過酸化水素水を加えた溶液に溶解し、蒸発乾固する。この残渣をアンモニア水に溶解し、赤外線ランプ下でゆくり蒸発乾固すると、水に可溶性のモリブデン酸アンモニウムが得られる。この化合物を数10 mg アルミニウムフォイルに包み込んで陽子照射用のターゲットとした。 $^{89}\text{Y}$ ターゲットとしては硝酸イットリウムを用いた。

陽子照射の時間は3分で、ビームカレントは1~5 μAであった。

照射後、ターゲットはニューマチック輸送系を使って化学実験室へ送り返し、化学分離を行なった。ターゲットを水に溶解し、各元素ごとの分離のためフラクションに分けた後、Zr用フラクションにはNb、Zr、Yのキャリアーを加え、更に硝酸と過酸化水素水1滴を加えて4~5N硝酸溶液とし、0.5M TTA-キシレン溶液を加えて、有機相にZrを抽出し<sup>2)</sup>、キシレンを加えてTTA濃度を1/10以下にし、濃塩酸を加えてZrを逆抽出した。この無機相から、アンモニア水を加えてZrを水酸化物として沈殿させ、口過してγ線測定用の試料とした。照射終了時からγ線測定開始迄に要した時間は10~20分であった。γ線測定はGe(Li)検出器で行ない、そのスペクトルはRAYGUNプログラム<sup>3)</sup>を用いて解析し、また照射終了時の放射能はCLSQ壊変曲線解析プログラム<sup>4)</sup>により求めた。

〔結果・考察〕 照射終了時の放射能から相対的生成断面積を計算した。(生成断面積の規格化は別に作製したペレットとアルミニウムのモニター反応用フォイルを同時に照射することにより行なった。) 一例として、図1に800 MeV陽子と $^{100}\text{Mo}$ ターゲットの場合の結果を示す。Zr核種の壊変に関する核データは文献<sup>1)</sup>からの値を用いた。図1より、 $^{87}\text{Zr}$ ( $N/Z = 1.175$ 、 $N$ : 中性子数、 $Z$ : 陽子数)の生成断面積はスムーズな電荷分布曲線から推定される値よりも明らかに低いことがわかる。これは500 MeV及び800 MeV陽子と $^{92}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$ 、 $^{100}\text{Mo}$ 及び $^{89}\text{Y}$ ターゲットの全ての組合せの照射結果から得られた $^{87}\text{Zr}$ の生成断面積について共通した傾向であった。それ故、 $^{87}\text{Zr}$ のγ線分岐比について再検討を行なった。一般に、親核種の壊変による娘核種の成長、壊変は次の式により関連づけられる。

$$D_x^0 = D_d \frac{\lambda_d - \lambda_x}{\lambda_d} \frac{\exp(\lambda_x t_s)}{\exp(-\lambda_x t) - \exp(-\lambda_d t)} \quad (1)$$

しばたせいり、P.J. キャロル

ここで、 $D_x^0$ は照射終了時の親核種の壊変率、 $D_d$ は親核種から娘核種を化学分離した後、時間 $t$ における娘核種の壊変率、 $\lambda_x$ 及び $\lambda_d$ はそれぞれ親、娘核種の壊変定数、 $t_0$ は照射終了時から、親核種から娘核種の化学分離時までの時間である。この式に、Ge(Li)検出器による $\gamma$ 線測定の際の関係  $A = r \cdot \epsilon \cdot D$  を代入して $\gamma$ 線の分岐比を求めることができる。(  $r$ :  $\gamma$ 線分岐比、 $\epsilon$ : 計数効率、 $A$ : 計数率 )

この計算において、 $^{87}\text{Zr}$ は全て $^{87m}\text{Y}$ に壊変するものと仮定したが、最近、Prestwood<sup>5)</sup>は $^{87}\text{Zr}$ の $^{87m}\text{Y}$ への壊変は $98 \pm 0.6$  (%)と報告している。この計算の結果得られた分岐比を、表1に示す。 $^{87}\text{Zr}$ の壊変による1228 keV及び1210 keV  $\gamma$ 線の分岐比はともに文献値(1228 keV: 4%、1210 keV: 1.29%)<sup>1)</sup>よりも $\sim 30\%$ 低い値が得られた。新しく得られた $\gamma$ 線分岐比2.8% (1228 keV)を用いて $^{87}\text{Zr}$ の生成断面積を計算した結果をプロットした一例( $E_p$ : 800 MeV、 $^{100}\text{Mo}$ ターゲット)を図2に示す。得られた値ほどのターゲットの場合も電荷分布曲線から推定される値と良く一致した。

また、500 MeV及び800 MeV陽子と $^{89}\text{Y}$ ターゲットの場合の結果は、400 MeV陽子と $^{89}\text{Y}$ の相互作用により生成した $^{87}\text{Zr}$ を $\beta$ 線測定した結果<sup>6)</sup>とも矛盾せず。これにより、今回得られた $^{87}\text{Zr}$ の $\gamma$ 線分岐比の正当性が支持された。

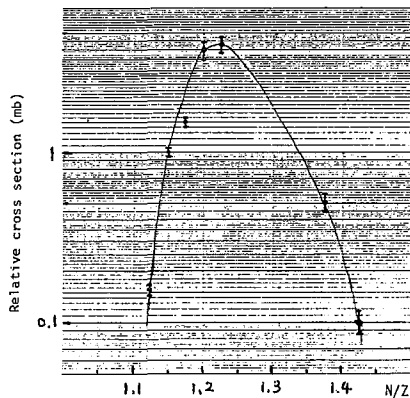


Fig. 1. Formation cross sections for Zr nuclides. ( $E_p$ : 800 MeV; Target:  $^{100}\text{Mo}$ )  
Branch abundance of 4% was used for  $^{87}\text{Zr}$ .

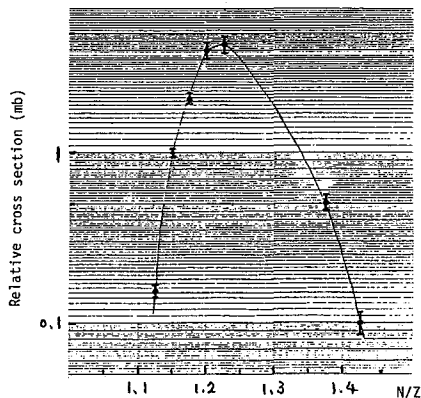


Fig. 2. Formation cross sections for Zr nuclides. ( $E_p$ : 800 MeV; Target:  $^{100}\text{Mo}$ )  
Branch abundance of 2.8% was used for  $^{87}\text{Zr}$ .

Table 1.  $\gamma$ -ray abundance for  $^{87}\text{Zr}$

Target	$E_p$ (MeV)	1228 keV	1210 keV
$^{89}\text{Y}$	800	$0.0270 \pm 0.0014$	$0.00876 \pm 0.00094$
$^{92}\text{Mo}$	800	$0.0285 \pm 0.0007$	$0.00964 \pm 0.00042$
$^{96}\text{Mo}$	800	$0.0280 \pm 0.0010$	$0.00886 \pm 0.00048$
$^{100}\text{Mo}$	800	$0.0243 \pm 0.0018$	$0.00855 \pm 0.00077$
$^{89}\text{Y}$	500	$0.0295 \pm 0.0016$	$0.00939 \pm 0.00092$
$^{92}\text{Mo}$	500	$0.0278 \pm 0.0017$	$0.01021 \pm 0.00316$
$^{96}\text{Mo}$	500	$0.0288 \pm 0.0012$	$0.00992 \pm 0.00123$
$^{100}\text{Mo}$	500	$0.0270 \pm 0.0015$	$0.00964 \pm 0.00227$
Weighted Mean		$0.0280 \pm 0.0004$	$0.00922 \pm 0.00026$

#### References

- 1) Table of Isotopes, 7th ed., edited by C.M. Lederer and V.S. Shirley (1978).
- 2) F.L. Moore, Anal. Chem. 28, 997(1956).
- 3) RAYGUN program, unpublished, based on R. Gunnink and J.B. Niday, UCRL-51061 (1971).
- 4) J.B. Cumming, NAS-NS 3107 (1963).
- 5) R.J. Prestwood, LA-8717-PR, 91(1981).
- 6) L.B. Church and A.A. Caretto, Jr., Phys. Rev. 178, 1732(1969).

(東大・核研) 柴田誠一

(カーネギー・メロン大) P.J. Karol

ロスアラモス国立研究所の線型加速器からの 500 MeV 及び 800 MeV 陽子と  $^{92}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$ 、 $^{100}\text{Mo}$  及び  $^{89}\text{Y}$  との核破碎反応に関する一連の実験において、照射後化学分離した Zr フラクション中に、これ迄同定されていなかった新しい 112.5 KeV の γ 線が検出された。この γ 線は、どのターゲットからの Zr フラクション中にも常に見出された。

実験の手順の詳細は前の講演<sup>1)</sup>と同様である。

【結果・考察】 Zr フラクションの γ 線測定では Zr 核種とその壊変により生成した娘の γ 核種からの γ 線が見られた。それ故、112.5 KeV γ 線は Zr あるいは γ 核種からの壊変により放出されることが予想された。この γ 線の測定においては、112.5 KeV γ 線の放射能の成長はどの Zr フラクションについても見出されず、常に単純壊変であった。そこで、その半減期を CLSQ 壊変曲線解析プログラム<sup>2)</sup>により求めた。結果を表 1 に示す。

112.5 KeV γ 線の半減期として 26 分が得られた。

核図表<sup>3)</sup>には 26 分の半減期を持つ Zr あるいは γ 核種は存在しない。1971 年に Doron と Blann<sup>4)</sup> は  $28.5 \pm 2.0$  分の半減期で壊変する 112.5 KeV γ 線について報告している。彼らは重イオン反応により、β 壊変安定線から離れた核種を生成し、同定できなかったいくつかの γ 線を見つけた。112.5 KeV γ 線もそのうちの一つであった。彼らは、cross bombardment による結果と、compound nucleus evaporation の計算との対比にもとづいてこの γ 線は  $^{84}\text{Y}$  あるいは  $^{84}\text{Zr}$  の壊変により放出されると結論したが、γ 線測定において、その娘核種の成長を検出できず、 $^{84}\text{Y}$  と  $^{84}\text{Zr}$  のどちらからのものかを決定づけるには至らなかった。

我々の実験では、Zr ばかりでなく Y の化学分離も全々の試料について行なった。112.5 KeV γ 線は Y フラクション中には全く検出されなかった。そこで、我々はこれ迄報告されている  $^{84}\text{Zr}$  の半減期 16 分<sup>5)</sup> 及び 5 分<sup>6)</sup> (どちらの文献も  $^{84}\text{Zr}$  の γ 線については報告していない) とは大きく異なっているにも拘わらず、この γ 線は  $^{84}\text{Zr}$  の壊変により放出されると推定した。そして、 $^{84}\text{Zr}$  は  $^{84}\text{Y}$  へ壊変すると予想して、Zr フラクション中の  $^{84}\text{Y}$  の 1040 KeV γ 線の測定結果をプロットした(図 1)。 $^{84}\text{Y}$  は 1040 KeV よりも分岐比の高い 793 KeV、974 KeV の γ 線も放出するが、 $^{84}\text{Zr}$  の壊変によりそれらとほとんど同じエネルギーの γ 線が放出されるので解析に用いたが、また、別に計算で照射直後に 1 dpn の  $^{84}\text{Zr}$  が存在した場合、それが 26 分の半減期で  $^{84}\text{Y}$  に壊変するとして、 $^{84}\text{Y}$  の成長-壊変曲線を求め、図 1 にプロットしたデータと比較したところ、計算で求めた曲線は測定データを再現できるように思われた。そこで、112.5 KeV と 1040 KeV γ 線の測定データを前の講演<sup>1)</sup>の(1)式に代入して 112.5 KeV γ 線の分岐比を算出した。その結果を表 2 に示す、こ

しばたせいいち、P.J. キャロル

Table 1. Half-life of the 112.5 keV γ-ray

Target	Ep(MeV)	Half-life(min)
$^{92}\text{Mo}$	800	$26.1 \pm 1.6$
$^{92}\text{Mo}$	800	$24.2 \pm 0.9$
$^{96}\text{Mo}$	800	$29.3 \pm 2.3$
$^{92}\text{Mo}$	800	$27.8 \pm 1.2$
$^{100}\text{Mo}$	800	$23.4 \pm 2.1$
$^{92}\text{Mo}$	800	$25.8 \pm 1.0$
$^{92}\text{Mo}$	500	$26.4 \pm 2.6$
Weighted Mean		$25.7 \pm 0.5$

の得られた分岐比を用いて図1と同一試料中の112.5 keV  $\gamma$ 線の照射終了時の計数率から壊変率を求め、この壊変率を使って1040 keV  $\gamma$ 線の成長-壊変曲線を再び計算し、その結果を図1中に点線で示した。プロットした点とこの点線は実験誤差の範囲内で良く一致した。

更に、500 MeV及び800 MeV陽子照射により各ターゲット中に生成した $^{84}\text{Zr}$ の生成断面積を、得られた分岐比を使って計算した。その結果の一例を図2に示す。 $^{84}\text{Zr}$  ( $N/Z = 1.1$ ,  $N$ : 中性子数,  $Z$ : 陽子数)の生成断面積は、いずれのターゲットからの試料についても、スムーズな電荷分布曲線から予想される値と一致した。

もし $^{84}\text{Zr}$ が $^{84}\text{Y}$  (半減期46秒)へ壊変するとすれば、 $^{84}\text{Y}$ は $^{84}\text{Zr}$ へは壊変せずまた793 keV  $\gamma$ 線のみを放出するので、娘核種からの1040 keV  $\gamma$ 線の成長は観測され得ない。これは上記の実験結果とは明らかに矛盾する。それ故、112.5 keV  $\gamma$ 線は半減期26分で、 $^{84}\text{Zr}$ が $^{84}\text{Y}$ に壊変する際に放出されるということは、これと得られた結果とも矛盾しない。重イオン反応の実験<sup>4)</sup>において $^{84}\text{Y}$ の成長が検出されなかったのは、 $\text{Zr}$ の化学分離が行われなかったため、反応により高い収率で直接生成する $^{84}\text{Y}$ により妨害されたためと思われる。

Table 2. Branch abundance of the 112.5 keV  $\gamma$ -ray

Target	Ep(MeV)	Abundance
$^{92}\text{Mo}$	800	$0.978 \pm 0.081$
$^{92}\text{Mo}$	800	$1.060 \pm 0.091$
$^{92}\text{Mo}$	800	$0.966 \pm 0.071$
$^{96}\text{Mo}$	800	$0.917 \pm 0.209$
$^{100}\text{Mo}$	800	$0.828 \pm 0.231$
Weighted Mean		$0.984 \pm 0.044$

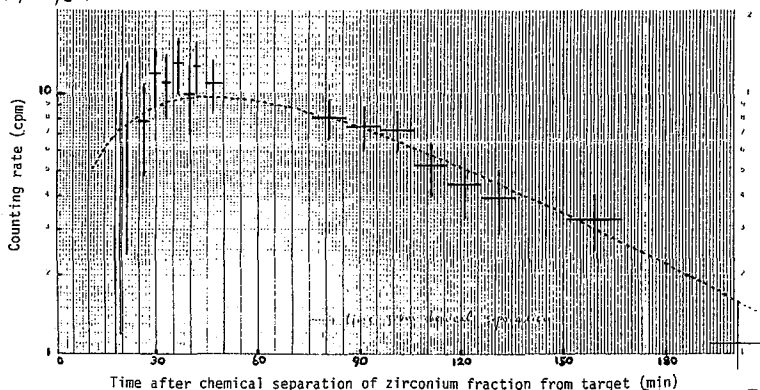


Fig. 1. Counting rate of 1040 keV  $\gamma$ -ray emitted from  $^{84}\text{Y}$  in zirconium fraction as a function of time. (Ep : 800 MeV; Target :  $^{92}\text{Mo}$ )  
Dotted curve corresponds to the predicted counting rate of 1040 keV  $\gamma$ -ray produced from the decay of  $^{84}\text{Zr}$  in the same sample.

References

- 1) S. Shibata and P.J. Karol, 第26回放射化学討論会 | R, 10 (1982)
- 2) J.B. Cumming, NAS-NS 3107 (1963).
- 3) Chart of the Nuclides, 12th ed., revised by F.W. Walker, G.J. Kirouac and F.M. Rourke (1977) and Table of Isotopes, 7th ed., edited by C.M. Lederer and V.S. Shirley (1978).
- 4) T.A. Doron and M. Blann, Nucl. Phys. A161, 12(1971).
- 5) N.G. Zajtseva, V.V. Kuznetsov, M.Ya. Kuznetsova, Ma Ho Ik, G. Musiol, H. Shu-jun, C. Mo-lung and V.G. Chumin, Yadernaya Fiz. 1, 385(1965); transl. J. Nucl. Phys. USSR 1, 273(1965).
- 6) Y.W. Yu and A.A. Caretto, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3223(1971).
- 7) R. Iafigliola and J.K.P. Lee, Phys. Rev. C13, 2075(1976).

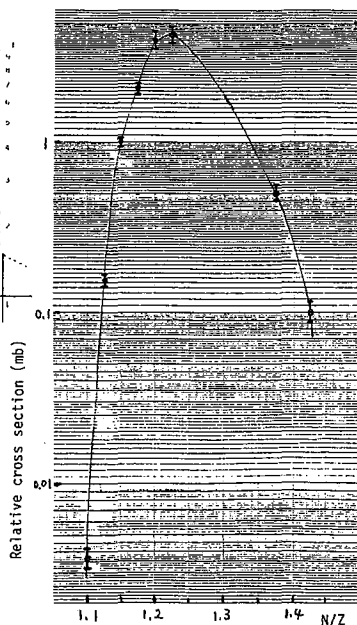


Fig. 2. Formation cross sections for Zr nuclides including  $^{84}\text{Zr}$ . (Ep : 800 MeV; Target :  $^{100}\text{Mo}$ )

(阪大理) 福島昭三, ○三藤安佐枝

§1. はじめに 質量数奇数のIn同位体ホモログは、全て $P_{1/2}$ と $g_{1/2}$ の核異性体を持ち、その間のM4- $\gamma$ 転移が $\beta$ 壊変と競争するという著るしい特徴がある。そこで、これら奇核In核異性体対の壊変特性の系統的比較は意味深い。ところで、 $^{119}\text{In}$ ,  $^{121}\text{In}$ などの壊変に関する既存データ<sup>1)</sup>は、 $^{117}\text{In}$ を対照とする相対的推定値が多く、 $^{117}\text{In}$ は基準核の位置を占め、その壊変特性には確実な実験的根拠が望まれる。現実には、 $^{117}\text{In}$ の $\beta$ 線測定は、古くC.L. McGinnis<sup>2)</sup>の例のみで、しかも、その試料の純度は疑わしく(g)の $T_{1/2}$ (43.1min)が66minとなっている。そこで、本研究は、あらためて $^{117}\text{In}$ の異性体対の壊変特性の測定を行い、壊変図を確立しようとするものである。

まず、試料中の不純物核種の含量を極力小さくする努力をし、共存核異性体をも除去する方法を創出して測定信頼性を高めた。前報<sup>3)</sup>では(m)も含まなり(g)試料を調製して、従来は(m)の妨害で測定誤差の大きかった(g)の $T_{1/2}$ につき、(43.1 $\pm$ 0.2min)と精度の高い値を報告した。(m)も含めぬ(g)試料を調製し得ることは(g)の放射線測定の妨害排除のみならず、各放射線の帰属決定に強力な根拠を与えることになる。

### §2. 実験方法と結果

a) 純粋 $^{117}\text{In}$ 試料の調製 前報<sup>3)</sup>とほぼ同じ方法によった。すなわち、98.85% $^{116}\text{Cd}$ を含むCdOターゲットを、阪大理サイクロトロンで12MeV dビームで約3時間照射し、ターゲット中の放射性In核種を一且取り除いた後、あらためてCd中に $\beta$ 壊変生成物として生ずるInを捕集すると、 $^{116}\text{Cd}(d,p)^{117}\text{Cd} \xrightarrow{\beta^-} ^{117}\text{In}$ 過程で生成した $^{117}\text{In}$ が得られる。また、同じターゲットを京大原子炉で1時間照射し $^{116}\text{Cd}(n,\gamma)^{117}\text{Cd} \xrightarrow{\beta^-} ^{117}\text{In}$ 反応で生成する $^{117}\text{In}$ を捕集する。Ca/Inの分離、InのSn, Cdからの精製には、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ を捕集剤とする $\text{NH}_4\text{OH}$ によるIn(OH)<sub>3</sub>の沈殿、アニオン交換樹脂クロマトグラフィー、およびOxine- $\text{CHCl}_3$ 抽出を組合せることにより、ごく微量の $^{115m}\text{In}$ も含む以外、他の核種を検出できない $^{117}\text{In}$ 核異性体混合物試料を無担体で得ることができた。

(g)を(m)より分離するため、混合物にや、過剰のEDTAを加えてIn<sup>III</sup>を全部EDTA錯体とした後、過剰のEDTAは、ごくわずかに過剰のSc<sup>III</sup>をscavengerとして除去し、放置する。内部転換電子放出に伴う原子の励起により、錯体より離脱したIn<sup>III</sup>イオンをOxine- $\text{CHCl}_3$ で抽出すると、 $\text{CHCl}_3$ 層には(m)I $\rightarrow$ (g)で生成した(g)のみを含む無担体In試料が得られる。

b)  $\gamma$ 線の帰属の決定 a)の方法で得た(m+g)混合物試料と、(g)単離試料の69ccGe(Li)検出器による $\gamma$ 線スペクトルを解析し、そこに出現する $\gamma$ 線ピーク強度の半減期を調べることにより、 $^{117}\text{In}$ の(m)と(g)、いずれの壊変にともなうものであるかが決定できた。すなわち(m+g)試料では $T_{1/2}=116\text{min}$ を示すが、(g)試料では消失するものは(m)に帰属する。(m+g)では116min、(g)では43minの $T_{1/2}$ を示すものは(g)もしくは両方に帰属する。上記以外の挙動を示すものは $^{117}\text{In}$ には関係ないものと判断される。

示くしま・しようぞう、みとう・あさえ

結論として(m)状態の壊変にともなう $\gamma$ 線として、158.6, 315.3, 861.6 keVのものが、(g)の壊変にともなうものとして158.6, 397.6, 552.9, 577.3, (711.5) keVのものが確認された。577.3のものは今迄未報告のもの、711.5のものは、sum peakだけか、cross-overによるものを含むか、なお検討を要する。なお、文献記載<sup>1)</sup>の846.1のものは116minより長半減期である。

c)  $^{117}\text{In}$ 壊変に伴う $^{117m}\text{Sn}$ のyield決定 (m+g)試料および(g)試料について、553 keV  $\gamma$ 線強度の絶対測定をした後、数日後、金沢大学低レベル放射能実験施設のLBC-Ge(Li)検出器により生成した $^{117m}\text{Sn}$  ( $T_{1/2}=13.6$  day)の158.6 keV強度を絶対測定して、 $^{117}\text{In} \xrightarrow{\beta^-} ^{117m}\text{Sn}$  pathの% abundanceを決定した。なおLBC-Ge(Li)の定着位置における158.6 keV Efficiencyの校正は、 $^{115}\text{In}(\alpha, n)^{117m}\text{Sn}$ 反応により $^{117m}\text{Sn}$ 標準試料を調製して行った。

d)  $\beta$ 線スペクトルの測定 (m+g)試料および(g)試料からの $\beta$ 線の実測結果は前述文献<sup>2)</sup>しかなく本研究での中心的役割を果たす。特に(g)状態からの $\beta$ 線は、最大エネルギーの遙かに大きい(m)からの $\beta$ 線に妨害され、信頼性の高い測定値は未だ報告がない。 $\beta$ 線検出器として、APTEC社製pure Ge検出器(PHYGE)を用い、また、 $\gamma$ 線検出器として $1\frac{3}{4} \times 2^\circ$  NaI(Tl)を用いて、 $\gamma$ 線 coincidence gateを設定した。Fig. 1に(g)試料を用いて得られた $\beta$ 線の singles および  $\gamma$ -gated spectraを示す。

e) 測定値の総合と壊変図 以上略記した各種の測定値は、目下解析および総合の作業が進行中である。特に、 $\beta$ 線スペクトルの精密解析にはPHYGE検出器の response functionを用いて、pulse height 分布から energy の分布を推定する必要がある。これを用いて正確な $\beta$ 線最大エネルギーの決定と各-branch の% abundanceを決定し、最終的には完全な壊変図の構築を目指している。

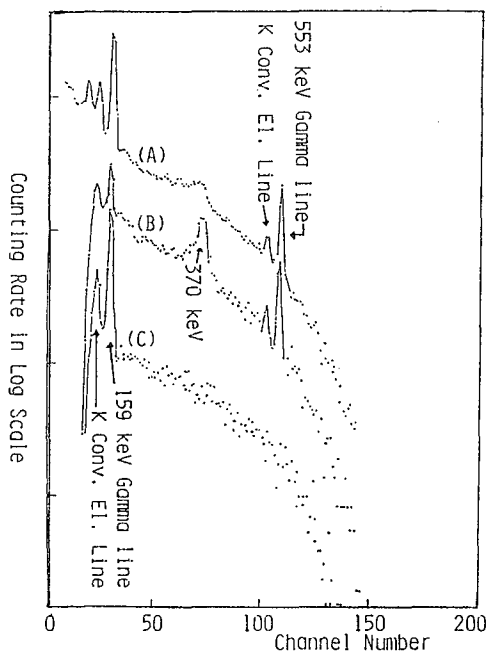


Fig. 1. Electron Pulse Spectra with PHYGE

- (A) Singles spectrum
- (B) 159 keV Gamma Gated Coinc. Spectrum
- (C) 553 keV Gamma Gated Coinc. Spectrum

#### Reference

- 1) Nuclear Data Sheets 25, 315 (1978)
- 2) C. L. McGinnis, Phys. Rev. 97, 93 (1955)
- 3) 福島、三蔵, 才24回放射化学討論会, 1A14 (1980)



《序》昨年の本会では、光核反応による希ガス近傍核種の生成率をみる実験の一環として、<sup>133</sup>Cs, <sup>139</sup>La の 100 MeV 及び 200 MeV 制動放射線の照射結果を生成核の元素別分布、同重体収率分布の形でそれぞれ整理し、そのエネルギー差としてみられる核破砕反応の寄与、性質を調べ同時に粒子反応の結果と比較した。今回は標記の各ターゲット、<sup>nat</sup>Rb (<sup>85</sup>Rb 72.17%, <sup>87</sup>Rb 27.83%), <sup>nat</sup>Sr (<sup>84</sup>Sr 0.56%, <sup>86</sup>Sr 9.84%, <sup>87</sup>Sr 7.0%, <sup>88</sup>Sr 82.6%), <sup>89</sup>Y について、Kr 近傍核種の収率測定を行った。この結果を同様に整理し、Xe 近傍核種の結果と比較する。

《実験》照射は塩化物または酸化物を石英管に減圧熔封してターゲットとし、東北大核理研 LINAC の 100 MeV (ΔE ≃ ±10 MeV, ピーク電流 I<sub>p</sub> ≃ 40 mA, パルス巾 Δτ = 2.5 μs, くり返し R = 300 pps), 200 MeV (ΔE ≃ ±20 MeV, I<sub>p</sub> ≃ 20 mA, Δτ = 3 μs, R = 300 pps) の電子ビームを用いて行った。照射後、ターゲットに応じて As までの担体を加えて化学分離し、また Kr はターゲットを溶融または加熱して冷活性炭に捕捉させ、いずれも γ-spectrometry によって定量した。

《結果と考察》<sup>nat</sup>Rb, Sr, <sup>89</sup>Y ターゲットのそれぞれについて、簡便法 (<sup>197</sup>Au (r,n) <sup>196</sup>Au 反応

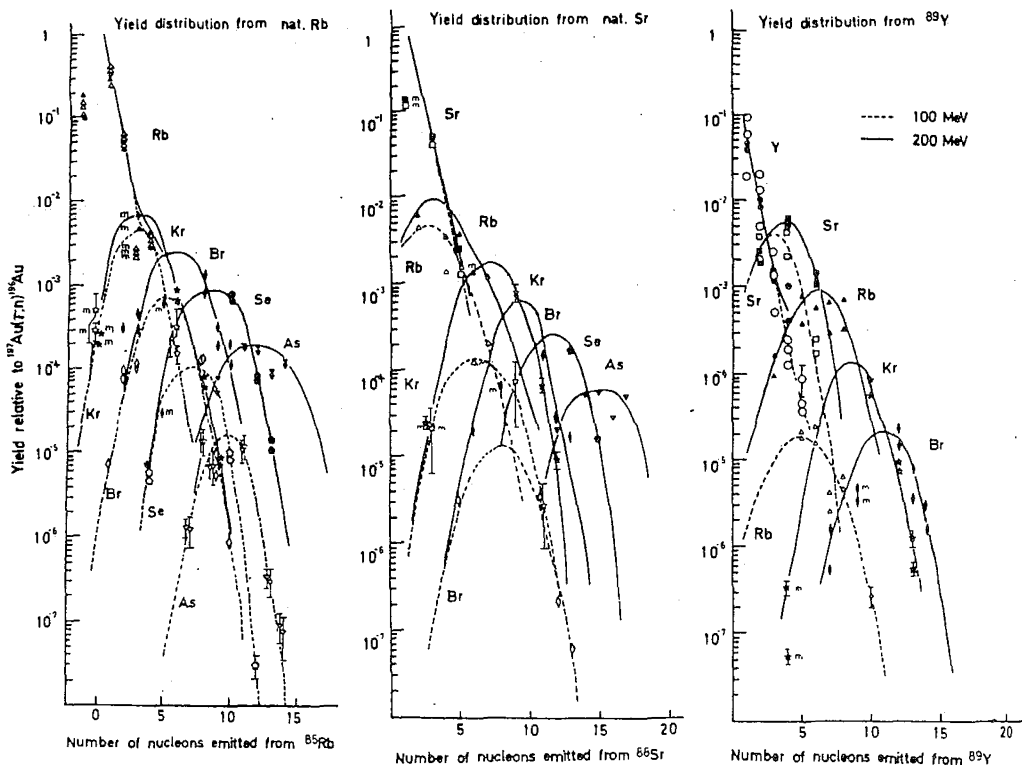


Fig.1

Fig.2

Fig.3

どうにわまさお にしおまさよし おかたぎくお さかもとこう

との相対値)による生成核種の元素別収率分布をFig.1~3に示す。黒印は200 MeV (実線)、白ぬき印は100 MeV (破線)のデータである。全体の特徴は前回の $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{139}\text{La}$ ターゲットの場合とほぼ同じである。すなわち、 $(\gamma, xn)$  反応の収率は、100, 200 MeVとも $x$ の増加に対してほぼ直線(指数関数的)的に減少する。 $(\gamma, xpy_n)$ ,  $x \geq 1$  反応では、 $(x+y)$  に対して100, 200 MeVともほぼ対称的に分布する。 $x$  and/or  $y$ の増加に対して100 MeVでの収率は200 MeVに比して格段に小さくなる。また $^{nat}\text{Rb, Sr}$ の方が $^{89}\text{Y}$ に比べて多核子放出の収率が高い( $^{89}\text{Y}$ と同じく奇-奇核の $^{139}\text{La}$ の場合にも同様の傾向がみられている)。分布の中(FWHM)は、 $^{89}\text{Y}$ の場合、100, 200 MeVとも(100 MeV-Rbは不明瞭)3.6~3.9 amu,  $^{nat}\text{Sr}$ の場合、データ点が少なく曲線の引き方に依存するが、100, 200 MeVとも約4 amu前後、 $^{nat}\text{Rb}$ の場合、100 MeVでは3.2~3.7 amu, 200 MeVではKr(3.6)~As(5.1)と $Z$ が減少するにつれやゝ広がる傾向がみえる。 $^{139}\text{La}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ の場合、両エネルギー共5~6 amu, 5.3~5.4 amuでKr領域よりは全般的に広がった。

次に、元素別分布の図(Fig.1~3)を元に $(\gamma, xpy_n)$ ,  $x \geq 1$  反応について同重体収率分布(電荷分散)曲線を作成した(Fig.4~6)。まず、Fig.5,6は、100 MeVのデータが不十分で200 MeVとの比較は困難だが、Fig.4の場合には、ピーク位置は $N/Z$ 値では100 MeVの方がより高い値となる。また曲線の中(FWHM)は、200 MeV(0.147)の方が100 MeV(0.085)より広い。これは $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{139}\text{La}$ ターゲットの場合と全く同じ傾向で、定性的には、100 MeV反応は200 MeV反応と比べて直接過程の寄与が小さく、主に蒸発過程が優勢であることを示している。またFig.4~6(200 MeV)で、曲線の中(FWHM)はそれぞれ異なるが、ピーク位置( $N/Z_p$ )は3つともほぼ同じ値(~1.22)となっている。 $^{133}\text{Cs}$ と $^{139}\text{La}$ ターゲットの200 MeVでも同じ値(1.31)であった。本研究の場合それぞれ近接核でターゲットの $N/Z$ 値に大きな差がないが、ターゲット $N/Z$ 値の多少の差は、wash outされ $\beta$ 安定谷を介して、少し陽子過剰側にピークを成すと云う核破砕反応の一般的性質と一致している。

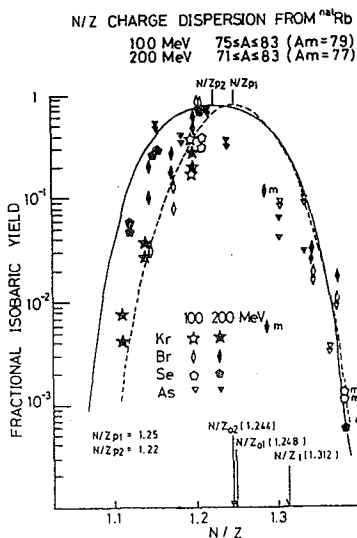


Fig. 4

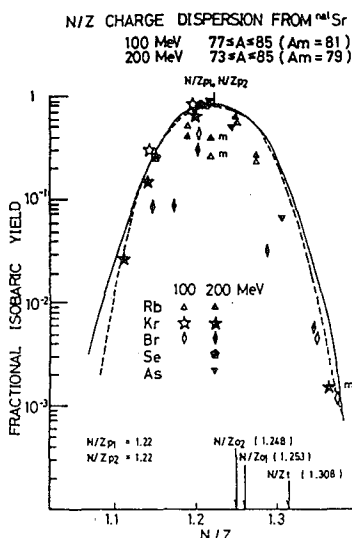


Fig. 5

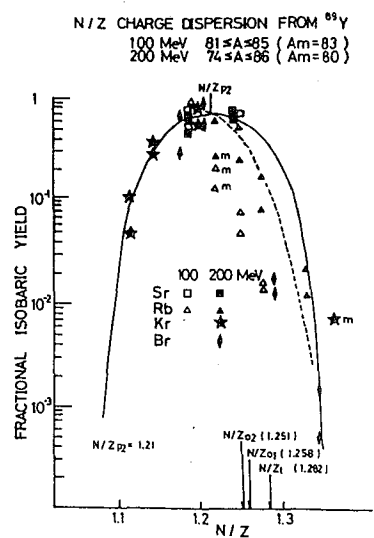


Fig. 6

(神戸女大・阪大理・阪大工) 音在清輝, 〇篠原厚, 斎藤直, 裏克己, 藤岡弘

Mesonic Atoms のカスケード時において, しばしは起こる核励起現象は, 通常の原子においても, 電子遷移と同程度のエネルギーを持つ核準位が存在し得る中重核で可能な場合がある。これを電子遷移による核励起 (NEET) といい, X線放射やオージェ電子放出につづく, 原子の第三の脱励起過程である。この現象は, すでに<sup>187</sup>Osと<sup>237</sup>Npにおいて観測されているが, それぞれE2及びE1遷移で, いずれも電氣的相互作用によるNEETであった。そこで本研究では, 磁氣的相互作用 (M1) によるNEETを起こす可能性のある核種として<sup>197</sup>Auを選び, その検出を試みた。

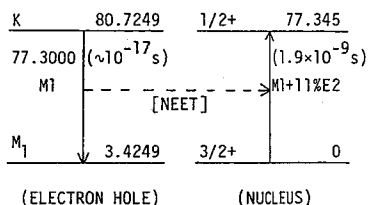


図1に示すように, <sup>197</sup>AuのKM<sub>1</sub>電子遷移と77 keV核遷移は, エネルギーがほぼ等しく, 共にM1の遷移の多重度を持っているためNEETが起こり得る。このNEETの検出には, K殻空孔生成後 (寿命:  $\sim 10^{-17}$  s), 励起された77 keV核準位の崩壊時に放出される半減期1.9 nsの内部転換電子 (c.e.) を観測すればよい。しかし, このような短寿命の放射能測定は通常の放射化法では困難なため, 図2に示すような特殊な「ナノ秒ストロボ電子分光装置」を開発, 製作し, 実験を行なった。

測定原理 (図2参考) まず偏向器Iで, よく集束した電子ビームを25 MHzでスリット上で直線偏向することにより, 1 ns幅, 20 ns周期のパルスを発生させ, ターゲットに照射する。次にターゲットからの電子をレンズで集め, 偏向器IIで再び25 MHzで振り, スリットを通過した電子をアナライザー・マグネットで分析し, 63 keV電子 (主にL-c.e.) のみを取り出す。最後にSi (Au) 検出器で検出された63 keV電子の計数がμ-COMに送られる。この時, 偏向器IとIIの偏向の位相をずらすと, 照射時より位相差に対応する時間だけ遅れて放出された電子のみを取り出すことが出来る。本システムでは, この原理を使い, μ-COMにより順次位相差を変化させ, 各位相差での計数を蓄積することにより, 63 keV電子の時間スベクトル (0.1 ns 間隔, 0~500 ns)

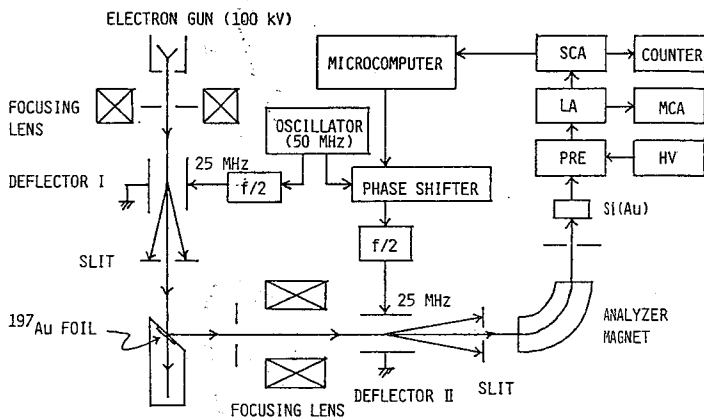


図2. ナノ秒ストロボ電子分光装置の原理図

おとさいきよてる・しのはらあつし・さいとうただし・うらかつみ・ふじおかひろむ

を測定することが出来る。このスペクトル中で、1.9 nsの半減期を持つDecay Curveが観測されればNEETの検出となる。

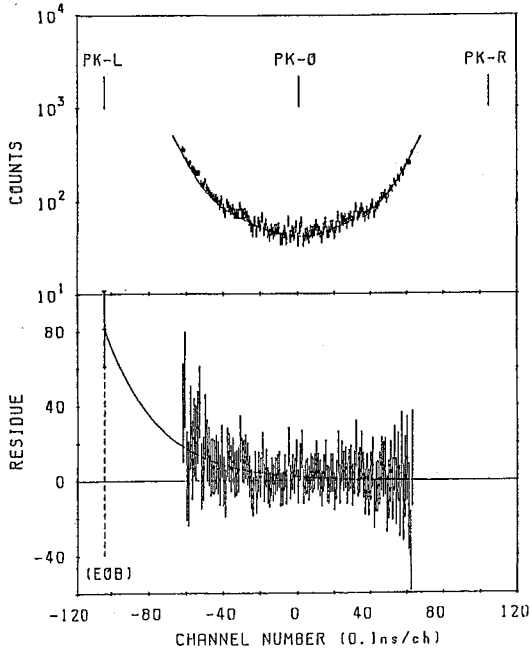
実験及び結果

100 keV, 66  $\mu$ A(平均)の電子ビームで、NEET実験(Auターゲット, 10  $\mu$ m厚)とブランク実験(Ptターゲット, 10  $\mu$ m厚)を、次の手順でくり返し行なった。  
 i) 全領域(0-500 ns)短時間測定：非弾性散乱ピーク(PK-L, PK-R)よりEOB位置と位相中心(PK-0)を決定。 ii) ピーク間領域長時間測定：Decay Curveの測定(平均600回スキャン, 40 ms/ch.)。 iii) 再度 i)：位相安定性のチェック。次に, ii)で得られたデータを多数積算したものについて, BGD成分はPK-0に対し対称と仮定して, Decay成分を抽出, 解析した。図3に, NEET実験(18データ)とブランク実験(14データ)の測定結果(図上段)とDecay解析の結果(図下段)を示す。現在までのデータでは, ブランク実験の結果から, Decay成分はなく, BGD成分はPK-0に対し対称であることが確認された。これに対しNEET実験では, 明らかに非対称成分が現われ, これを1.9 nsのDecay Curveとすると,  $EOB = 81.8 \pm 20.7$  counts ( $\chi^2 = 0.80$ )を得た。

EOB値からのNEET確率Pの導出は, 系全体での検出効率や位相の不安定さに起因する誤差などの評価が困難であるため, かなりのあいまいさを伴うが, 予備的な値として,  $P = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-3}$  (誤差は統計誤差のみ)が得られた。これは簡単な理論的概算値より2桁程度大きいものである。現在, より確実なNEETの検出及びNEET確率の決定のために, 引き続きデータ集取を行ない, さらに詳細な解析を行なっている。また,  $KM_{45}$ 電子遷移によるE2成分の寄与も含めた理論的解析も検討中である。

[A] RESULTS OF ANALYSIS - Au:100keV

DECAY:  $EOB = 8.181E+01 \pm 2.065E+01$  LIFE = 1.950E+01  
 BGD : POLYNOMIAL(8-ORDERS) CHI-SQUARES = .8005



[B] RESULTS OF ANALYSIS - Pt:100keV

DECAY:  $EOB = -1.049E+01 \pm 1.780E+01$  LIFE = 1.950E+01  
 BGD : POLYNOMIAL(8-ORDERS) CHI-SQUARES = .8204

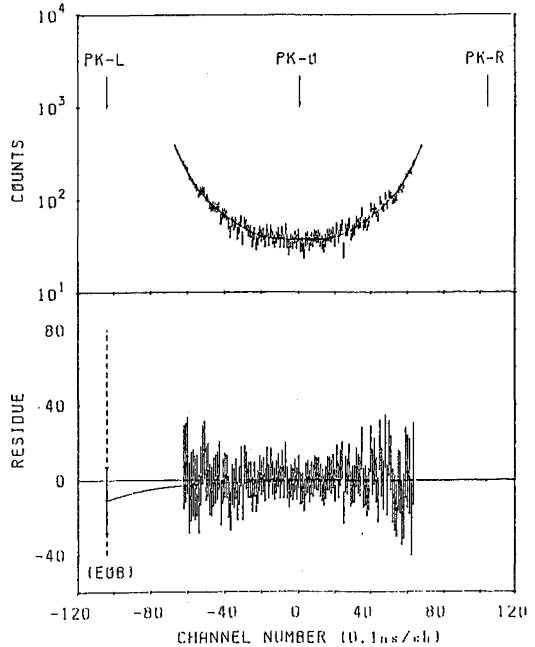


図3. 解析結果, [A] NEET実験, [B] ブランク実験.

## $^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$ 反応による $^{29}\text{Al}$ の調製 およびトレーサー利用

(理研) 〇薬袋佳孝 野崎正 安部静子

【目的】 アルミニウムは岩石・土壤を構成する主要な元素の一つであり、地殻に普通に分布する。しかし、水圏・生物圏での存在度は ppm~ppb レベルであり、その生物地球化学的挙動・生命活動にはたす役割りは不明である。アルミニウムについても、生体等に適用可能なトレーサーを用いた研究が必須と思われる。

表1にアルミニウムの主な同位体を示す。(n,  $\gamma$ ) 反応で容易に生成する Al-28 は極めて短寿命で、無担体 RI が得難いため、その利用には限界がある。Al-26 は極長寿命で高放射能の RI の調製は実験的に困難である。従って、 $^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$  反応により生成する Al-29 に着目し、この核反応の励起関数、Thick target yield、および生

表1. アルミニウムの主な同位体

A	Abundance or half life	Type of decay	$\gamma$ -energy (keV) & intensities (%) of production	Principal means of production
26	$7.4 \times 10^5$ y	$\beta^+$ , EC	511 (170) 1130 (4) 1809 (100)	$^{26}\text{Mg}(p, n)^{26}\text{Al}$ $^{25}\text{Mg}(d, n)^{26}\text{Al}$ $^{28}\text{Si}(d, \alpha)^{26}\text{Al}$
27	100 %			
28	2.24 m	$\beta^-$	1779 (100)	$^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ $^{28}\text{Mg}$ daughter
29	6.6 m	$\beta^-$	1273 (94) 2426 (6)	$^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$ $^{27}\text{Al}(t, p)^{29}\text{Al}$

成した Al-29 の迅速化学分離法について検討した。Al-29 は Al-28 に比べて寿命が長く、原理的には無担体 RI を調製しうる特徴をもつ。調製した RI を用いて、植物のアルミニウムのとりこみについて、予備的研究を開始した。

【実験】  $\alpha$  照射には理研サイクロトロンを用いた。Target は市販のマグネシウムリボン、インゴット(純度 99.9%、Al 含量各 17ppm, 83ppm)を切断、圧延して作製した。

(i) 励起関数の測定 28MeV, 40MeV, 100mA で 10 分間照射し、Stacked foil 法により、 $^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$  反応および他の副反応の励起関数を測定した。比較のため、 $^{27}\text{Al} + \alpha \rightarrow ^{29}\text{Al}, ^{28}\text{Al}, ^{27}\text{Mg}$  等の励起関数も同様に測定した。

(ii) Thick target yield の測定 28MeV, 40MeV, 100mA で 1 分間照射し、Thick target yield を測定、励起関数からの計算値と比較した。

(iii) Al-29 の迅速化学分離 28~40MeV, 1~2mA で 10 分間照射し、水酸化物沈殿法、溶媒抽出-アセチルアセトン錯体昇華法による放射化学分離を試み、結果を比較した。操作手順は図1に示した。

(iv) 植物へのアルミニウムのとりこみ スギナ、ササ、ホテイアオイなどの茎もしくは根を、5~10分間、 $^{29}\text{Al}$  微塩酸性溶液につけ、試料植物上部の放射能の検出をおこなった。

【結果と考察】  $^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$  反応の励起関数、Thick target yield を図2に示す。ターゲット中のアルミニウムから生成する RI の寫入は無視できる。励起関数は、

みないよしたか・のざきただし・あんべしぞこ

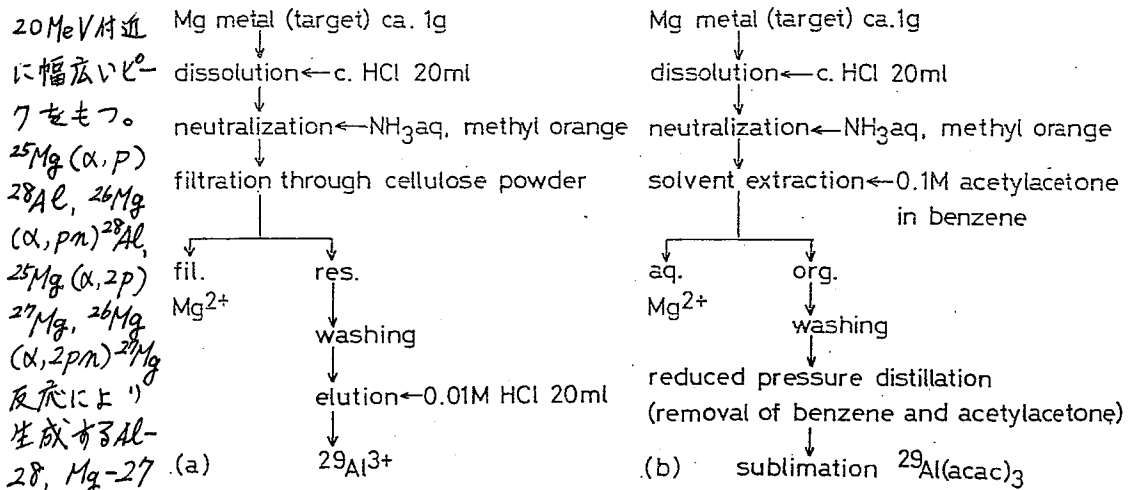


図1. 化学分離操作 (a. 水酸化物沈澱法, b. 溶媒抽出-昇華法)

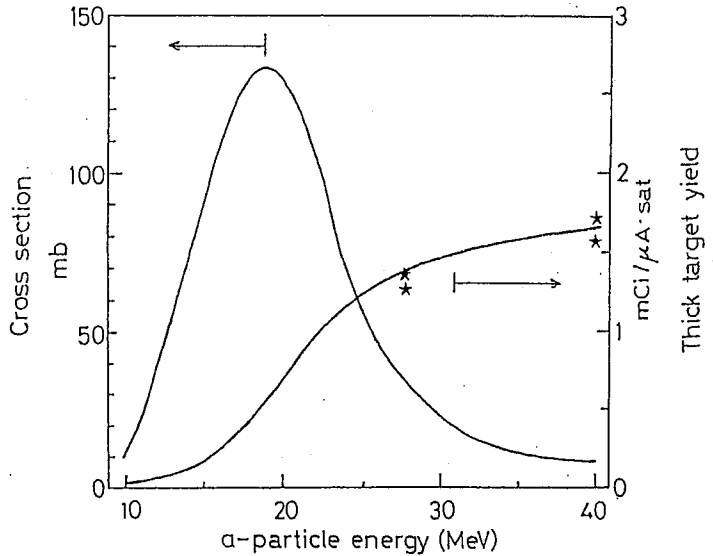


図2.  $^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$  反応の励起関数, Thick target yield

(京大原研) 藤原一郎, 今西信嗣, 堀田幸吉, 〇古谷俊直

β安定線から遠く離れた核種の研究は、単に核構造の情報を得るにとどまらず、原子炉の安全性と関連して、核分裂生成物の崩壊熱ならびに遷移中性子放出率の基礎データを得るうえで重要である。特に最近では、オンライン同位体分離器 (Isotope Separator On Line, ISOL) を用いた研究が数多く行なわれるようになってきた。しかし、対象とされる核種は、アルカリ金属、アルカリ土類、希ガス等の既存のイオン源を適用しうるものに限られている。そこで、対象核種を拡げる目的で、ハロゲン負イオンを生成する表面イオン化型負イオン源の開発を試みた。

表面イオン化効率の理論式: ハロゲン原子の電子親和力は、およそ 2.8 eV (At) から 3.6 eV (Cl) と大きく、従って仕事関数の低い物質表面との衝突を繰り返すと、一部負イオンになると考えられる。平衡状態においてそのイオン化効率は、Saha-Langmuir 式で与えられる。<sup>1)</sup>

$$\beta = \left[ 1 + \frac{g_0}{g_-} \exp\left(\frac{\phi - E_a}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

但し、β: イオン化効率,  $g_0, g_-$ : それぞれハロゲン原子、負イオンの統計的重さ、 $\phi$ : 表面材料の仕事関数、 $E_a$ : ハロゲン原子の電子親和力、 $k_B$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度

容易に判るように、表面材料の仕事関数が低いほどイオン化効率は高い。

LaB<sub>6</sub>の性質: 上で述べたように、表面イオン化型負イオン源の材料としては、まず仕事関数の低いことが要求されるのだが、その他に電気伝導性を持ち、動作温度においても化学的及び物理的に安定であることが必要である。現在までの所、LaB<sub>6</sub>がこれらの条件を満たす最適の材料と思われる。以下に、LaB<sub>6</sub>の性質を簡単に示す。<sup>2)</sup>

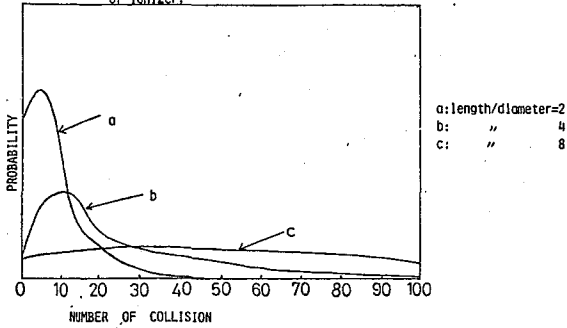
- 1) 仕事関数は、およそ 2.7 eV と低く、ハロゲン原子の負イオン化表面材として適している。
  - 2) 融点が高く (2230°C)、しかも高温でも化学的に不活性である。
  - 3) 蒸発速度が遅く、しかも化学量論比に近い化学組成で LaB<sub>6</sub> は蒸発する。
  - 4) LaB<sub>6</sub> 表面で形成される酸化物の蒸気圧が高いので、表面状態は常に清浄に保たれる。
  - 5) LaB<sub>6</sub> の比抵抗は、1500°C 付近でも 110 μΩ-cm で、電氣的に良導体である。(25°C においては、15 μΩ-cm である。)
  - 6) 以上のような優れた性質を利用して、最近では特に LSI や VLSI の電子ビーム加工用の電子銃として実用化されつつあり、物性データがよくそろっている。
- このように LaB<sub>6</sub> は優れた性質を持っているので、表面イオン化型負イオン源の表面材

ふじゆら いちろう, いまにし のぶつぐ, ほった こうきち, ふるや としなお

料として用いることにする。

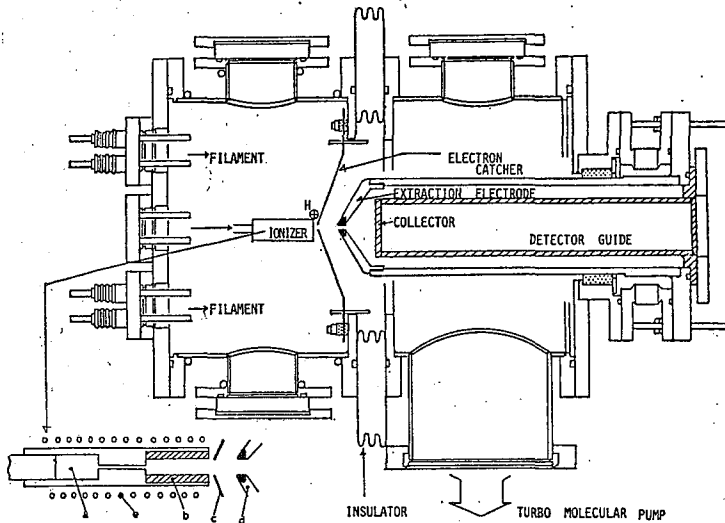
イオン源の設計:  $LaB_6$  は成形加工が容易なので、まず Saha-Langmuir 式を容易に適用しうるために、基本的な円筒形のイオン源モデルを考えた。このモデルに対して、ハロゲン粒子は他の粒子と衝突散乱をせず、熱運動によって  $LaB_6$  表面と弾性散乱をするという簡単な仮定のもとにモンテカルロ計算を行なった所、衝突回数頻度のグラフは第1

Fig.1 Histogram of number of collisions between halogen atoms and surface of ionizer.



図のようになった。この計算結果より、長さ/直径=4のイオン源が、ハロゲン粒子とイオン源表面との衝突回数が充分多く、しかもばらつきの少ないもので、最適だと思われる。また実用上、 $LaB_6$  が清浄な表面を保ち、酸素や炭化水素等の妨害を避けたい仕事関数を保つには、 $1400\sim 1600^\circ C$ の温度で $10^{-4}\sim 10^{-5} Pa$ の真空にする必要がある。以上のことを考慮して設計した負イオン源の概略図を第2

Fig. 2. LAYOUT OF NEGATIVE ION SOURCE (LABRIS)



図に示す。円筒状の  $LaB_6$  コンバータ(b)は、タンタル製容器に収められ、細長い)ズルを介して放射線源室(a)につながっている。この容器を傍熱型フィラメント(e)で加熱し、 $LaB_6$  表面で負イオン化されたハロゲンイオンは、引出し電極(d)( $\leq 30kV$ )で引き出され検出される。 $LaB_6$  から大電流の電子も放出されるが、これは電子捕獲電極(c)( $\leq 1kV$ )と磁場(0.1T)により取り除かれる。全系はターボ分子ポンプにより、 $10^{-5} Pa$ より高

い真空に保たれている。

この型のイオン源は世界中で CERN 等 1~2 研究所で開発中であるが、やや不安定で今だ実用の段階に達していない。今後、実験を進めていって効率の良い負イオン源の開発を目指す予定である。

1) J. Pelletier, C. Pomot, and J. Cocagne: J. Appl. Phys. 50, 4517 (1979)  
 2) 大島忠平, 青野正和: 真空 第24巻 第5号, 287 (1981)



(東北大理, 東北核理研, 東北サイクロ) の大森 魏, 伊澤郡蔵  
八木益男, 榎本和義, 藤岡 亨, 世良耕一郎

### 1. 緒言

$^{163}\text{Ho}$  の内部放射線放射スペクトル測定により電子ニュートリノの質量を決定するための無担体  $^{163}\text{Ho}$  線源の調製を試みた。本研究の問題点は、1) 多量に存在する  $^{164}\text{Dy}$  から無担体の  $^{163}\text{Ho}$  を分離する、2)  $^{163}\text{Ho}$  は  $\gamma$  線を放出せず、X線も Dy MX線によってのみ検出されることから、化学分離挙動を追跡することが困難である、3) ジスプロシウム金属を銅ブロックに溶着させるための銀ろう (BAg-8) が、ターゲットに随伴してくることから、銀ろう成分 (銀および銅) およびそれから生成する RI を、ランタノイドから予め分離する、4) 20 MeV 陽子を  $100\mu\text{A} \times 24\text{h}$  (または 48h) 照射することにより、ターゲット中に含まれている予期できない ppb 以下の極微量元素からも多くの RI が生成する、5) 最終的に作製される  $^{163}\text{Ho}$  線源には、Dy MX線以外の放射線が検出されてはならないということにある。

以上の点を考慮して、ランタノイドを水酸化物として分離した後、陽イオン交換法により  $^{163}\text{Ho}$  と  $^{164}\text{Dy}$  を分離し、電着法により  $^{163}\text{Ho}$  線源を作製することにした。

### 2. 陽イオン交換法による分離条件の検討

$^{163}\text{Ho}$  の溶離位置を予め求めるために、サイクロトロンにより陽子照射を行った天然組成の Dy 金属を用いて、分離条件を検討した。アンモニア水を加えて水酸化ジスプロシウム沈殿法により銀、銅を除いた後、陽イオン交換樹脂柱にランタノイドを吸着させ、溶離剤として 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸 (AHIB) を用いて、 $^{163}\text{Ho}$  と Dy を分離した。

図 1 に示されているように、0.48 M AHIB (pH 3.12) により、最初 Zr, Hf 等が溶離された後、ランタノイドが錯体の生成定数の大きい順に溶離される。 $^{169}\text{Er}$  については、GM カウンターを用いて  $\beta$  線を測定して溶離曲線を求めた。Dy は担体濃度が高いためにその溶離曲線はガウス分布を示さないが、立上りの位置は Er から十分分離しており、 $^{163}\text{Ho}$  は Dy から分離されて溶離していると考えられる。また  $^{88}\text{Y}$  も Dy と同時に溶離されているが、 $^{163}\text{Ho}$  のフラクションに混入することはないと思われ、 $^{163}\text{Ho}$  の陽イオン交換分離法は確立した。

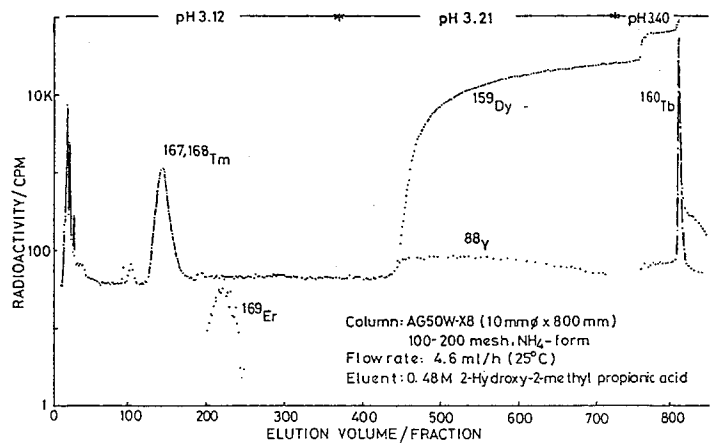


FIG. 1. ELUTION CURVE (NATURAL Dy TARGET)

おおもりたかし・いざぬぐんぞう・やぎますお・ますもとかずよし・ふじおかまなぶ・せらこういちろう

3.  $^{163}\text{Ho}$ の線源調製

a)  $^{164}\text{Dy}$  ターゲットの調製 —  $^{164}\text{Dy}$  (98.43%) は、酸化物として入手したので、これを  $\text{DyF}_3$  に変えた後、 $\text{Ca}$  を用いて金属に還元し、成形した。

b) 照射 — 冷却用銅ブロックに銀ろう付した  $^{164}\text{Dy}$  ターゲットを、東北大学 AVF サイクロトロンにより内部照射した。20 MeV 陽子を 100  $\mu\text{A}$ 、24 h 照射して、 $^{164}\text{Dy}(p,2n)^{163}\text{Ho}$  反応により  $^{163}\text{Ho}$  を製造した。

c) 化学分離操作 — 図2に示す化学分離操作に従って、 $^{163}\text{Ho}$  の分離および  $^{164}\text{Dy}$  の回収を行った。ターゲットを濃硝酸および王水に溶かした後、アンモニア水を加えて、銀および銅をアンミン錯体として溶液に残し、ランタノイドを水酸化物として沈殿分離した。水酸化物を塩酸に溶解し、0.1 N 塩酸溶液として陽イオン交換樹脂柱 (AG 50W-X8, 100~200 メッシュ,  $\text{NH}_4$ -形) に通した。 $^{163}\text{Ho}$  の分離位置を確認するために、予備検討で分離・精製した  $^{167,168}\text{Tm}$  をトレーサーとして加えた。0.48 M AHIB (pH 3.15) を溶離剤として、流速 4.6 ml/h, 25°C でランタノイドを分離した。 $^{163}\text{Ho}$  の各フラクションについては、放射能は検出されなかったが、濃縮すると  $^{51}\text{Cr}$  (80 nCi),  $^{205}\text{Bi}$  (3 nCi),  $^{206}\text{Bi}$  (0.7 nCi) および  $^{88}\text{Y}$  (~0.01 nCi) が検出された。 $^{88}\text{Y}$  は、親の  $^{88}\text{Zr}$  が最初に溶離された際、カラムの途中で生成したものと考えられる。時間的制約のために、 $^{88}\text{Y}$  を  $^{163}\text{Ho}$  からさらに分離することは困難であったので、 $^{51}\text{Cr}$  および  $^{205,206}\text{Bi}$  のみの除染を考えた。アルカリ性で  $^{51}\text{Cr}$  を  $\text{Cr(VI)}$  に酸化後、水酸化鉄共沈法により  $^{51}\text{Cr}$  を分離した。さらに陰イオン交換法により  $^{205,206}\text{Bi}$  および鉄担体を除いて、 $^{163}\text{Ho}$  電着用試料を調製した。

d)  $^{163}\text{Ho}$  線源の調製 —  $^{163}\text{Ho}$  試料に予め処理した 0.1 M 乳酸アンモニウム溶液 (pH 4.0) 200  $\mu\text{l}$  を加え、その 150  $\mu\text{l}$  を電着用セルに移して、12 V 10 mA で 90 分電解した。 $^{163}\text{Ho}$  の電着収率は、 $^{88}\text{Y}$  の収率より推定しながら、4 本の線源を作製した。 $^{163}\text{Ho}$  線源の  $\gamma$  線スペクトルの一例を図3に示す。これらの線源を用いて、 $\text{Dy M X}$  線スペクトルの測定を行うと共に、PIXE により  $^{163}\text{Ho}$  の定量も試みた。

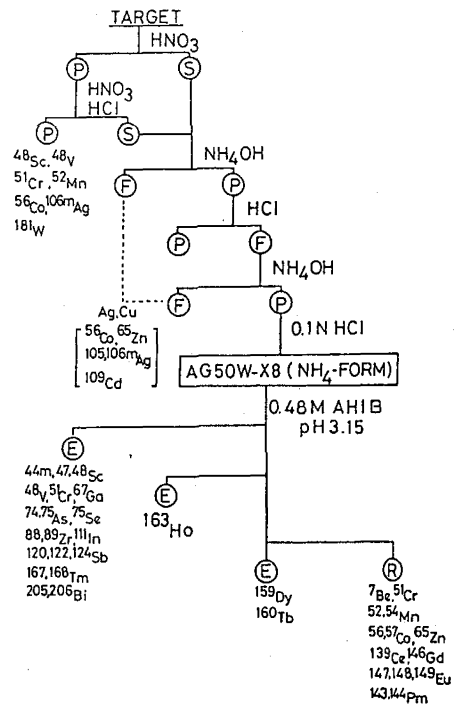


FIG. 2. SEPARATION PROCEDURES

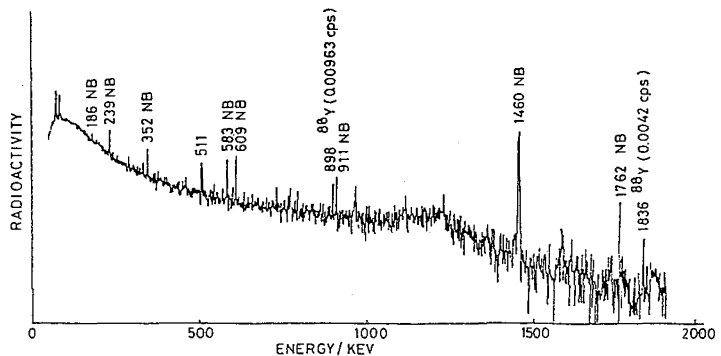


FIG. 3. GAMMA-RAY SPECTRUM OF  $^{163}\text{Ho}$  SOURCE (NO. 1)  
NB: NATURAL BACKGROUND

(東大核研) の今村峯雄 藤田雄三

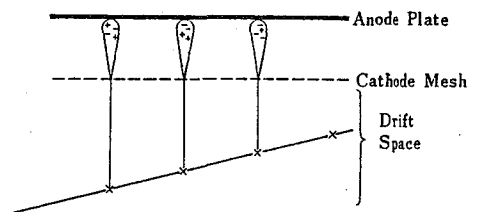
タンデム型イオン加速器を用いる微弱放射能測定法 (= 加速器質量分析法) では、加速したイオンは最終的に重イオン検出器で計数する。粒子識別のため、イオンの range やエネルギー損失 ( $\Delta E/\Delta x$ ) の差を利用した Absorber + E 検出器、 $\Delta E/\Delta x - E$  型 (略して  $\Delta E - E$  と書く) 検出器の測定系を用いることが多い。東大タンデムでは現在 Absorber + SSD の系で  $^{10}\text{Be}$  の測定を行っているが、将来他の核種の測定に拡張するために  $\Delta E - E$  型ガス検出器、Absorber +  $\Delta E - E$  型検出器も並用する予定である。

重イオンを  $\Delta E/\Delta x$  によって識別するにはエネルギーとして少なくとも  $0.4 \sim 0.5 \text{ MeV}$  / 核子必要であるが、東大タンデム加速器は他と比較して加速電圧が低く ( $3.5 \sim 4 \text{ MV}$ )、得られるイオンのエネルギーが低い。このため測定したい核種を  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{30}\text{Si}$  といった原子番号の大きいものに適用したり、軽い核でも Absorber +  $\Delta E - E$  の系で測定を行おうとすると、 $\Delta E - E$  がぎりぎり有効なエネルギー領域での測定を余儀なくされる。したがって検出器窓はできるだけ薄く (故に計数ガスの圧力は低く)、 $\Delta E$  もできるだけ小さい条件で測定することが望ましい。

一般には  $\Delta E - E$  型検出器は透過型 SSD + SSD, ガス counter (例えば Ionization Chamber) + SSD<sup>1)</sup>, 陽極分割型 Ionization Chamber<sup>2)</sup> が用いられる。最初のもは東大タンデムのようなエネルギーが低く、ビーム径のかなり大きな場合 ( $\sim 2 \times 15 \text{ mm}$ ) 適さない。Gas 検出器は放射線損傷が強く、エネルギー分解能もよい (Ionization Chamber)。しかし Ionization Chamber は  $\Delta E$  の小さい測定では Noise 対策が厄介である。

我々は横型 PPAC<sup>3)</sup> (平行入射型 PPAC; PPAC = Parallel-Plate Avalanche Counter) を  $\Delta E - E$  検出器として使用することを計画し、試作した (Fig. 1, 2)。この検出器の利点は ① ガス増巾を行っているので S/N 比がよい ② エネルギー分解能がよい。ことである。

Fig. 2 でイオンは左側の窓 (アルミ蒸着ポリプロピレン,  $2 \text{ mm}$ ,  $15 \text{ mm}$   $\phi$ ) から平行ビームとして入射し、中央のドリフト空間でガスをイオン化する。ドリフト空間には電子をドリフトさせるための一様な電場が印加されていて、電子は陰極メッシュに向かってドリフトする。陰極メッシュに到達した電子は、PPAC の役割をしている、陽極と陰極メッシュの間の高電圧によって、電子雪崩を起し増巾される。この様子は模式的に Fig. 1 に示される。個々の電子による二次雪崩の大きさの分散は、



Track of Charged Particle

Fig. 1. Principles of the Parallel- Injection Type PPAC.

いまむらみねお・ふじにゆうぞう

wire counterに比べて小さいので、これらの穴にみ込みとして得られる信号パルスの分散も、通常のwire型のproportional counterに比べ小さいと期待される。事実テスト用検出器<sup>3)</sup>ではかなりよいエネルギー特性を得ている。

陽極は3分割してあり、各々の区間でのエネルギー損失を記録できるようにしてある。また検出器の後部にはSSDを取付けて、ガスcounter+SSDの測定もできるよう設計してある。

Fig.3は計数ガスの制御系である。マニュアル制御又は自動制御が行える方式となっている(自動制御系=センサー-コントロールバルブは現時点で未完成)。計数ガスはインプタン(又はPRガス)を用いる。本報告では $^{241}\text{Am}$ の $\alpha$ 線を用いた検出器の性能テストを中心にガスの種類、ガス圧、電極間電圧を変化させた場合のパルス特性等について報告する予定である。

(References)

- 1) J. Barrette et al., NIM 126 (1975)181. (for example)
- 2) D. Shapira et al., NIM 129(1975) 123 ; H.W. Fulbright and J.R. Erskine, NIM 162(1979)355. (for examples)
- 3) 藤田,今村, INS-TL-142(1981).

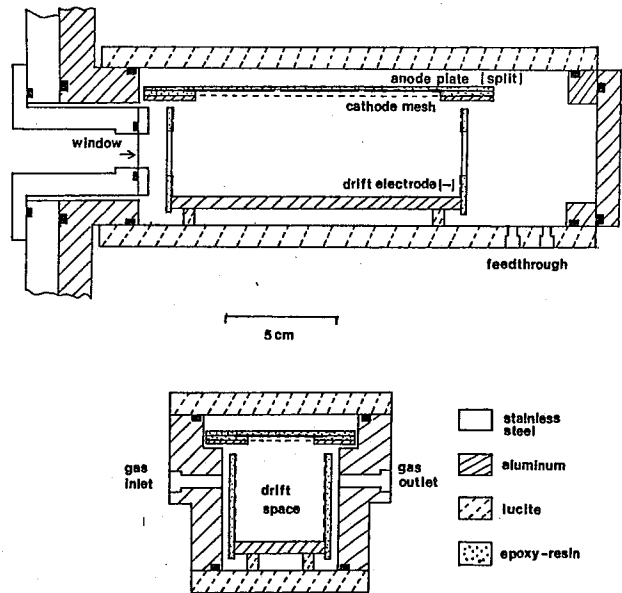


Fig.2. Cross Sections of the Counter Body.

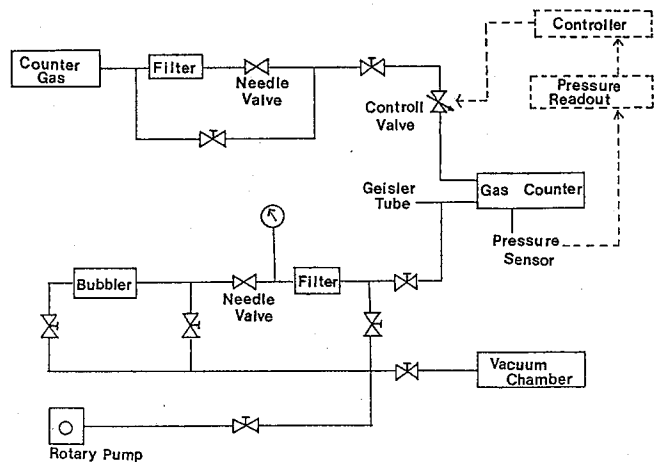


Fig.3. Counter-gas Regulation System.

—  $^{10}\text{Be}$  の測定 —

(東大核研<sup>1</sup>, 日大文理<sup>2</sup>, 東大理<sup>3</sup>, 九大理<sup>4</sup>, 東大原セ<sup>5</sup>) 今村孝雄<sup>1</sup>, 永井尚生<sup>2</sup>, 橋本淑天<sup>3</sup>, 吉田邦夫<sup>3</sup>, 小林紘一<sup>4</sup>, 山根功<sup>5</sup>, 山下博<sup>3</sup>, 井上照夫<sup>1</sup>, 田中重男<sup>1</sup>, 本田雅健<sup>2</sup>

はじめに 微量の放射性核種を測定することを目的とした高エネルギー質量分析法は、従来の低レベル放射線検出器による測定法に代わる高感度の検出法として、近年注目を集めている。東大原子力研究総合センター(RCNST)のタンデム型イオン加速装置を用いた高エネルギー質量分析法について、計画の詳細と準備実験等、前回の放射化学討論会で報告した。今回、測定系の整備がほぼ終り、 $^{10}\text{Be}$ 試料の測定を開始したので、報告したい。

測定系 本研究におけるRCNSTタンデムでの測定系をFig.1に示す。この測定系の最大の特徴は、可動式のビーム・モニター・ファラデーカップにある。 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比測定のためのschemeをFig.2に示したが、 $^{10}\text{Be}^{3+}$ の測定の際、同時に加速される $^9\text{Be}^{17}\text{O}^-$  ( $^9\text{Be}^{16}\text{OH}^-$ に由来)を同時モニターし、加速器のパラメーターを変更することなしに、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比を精度よく測定することを目的としている。モニター位置での $^9\text{Be}$ のビーム幅は $\sim 2\text{mm}$ (全幅)でガウス分布に近く、幅 $2\text{mm}$ のファラデーカップでほぼ完全にビームを捕捉できる。現在、加速電圧の安定化は、GV安定化方式をとっているが、モニターのスリット電流( $\sim \mu\text{A}$ )を電流アンプにより増幅し、スリット・フィードバック方式による安定化を行う予定である。

また、検出器系は「カスアスソーバー+重イオン検出器(SSD)」で構成されている。カスアスソーバーは、 $\text{N}_2$ ガスを用い、当初、アルミニウム蒸着ポリプロピレン窓で真空と遮断した。SSDは、シリコン表面障壁型半導体検出器(EG&G ORTEC, USA;  $300\text{mm}^2$ ,  $60\mu\text{m}$ )を用いた。

また、検出器系は「カスアスソーバー+重イオン検出器(SSD)」で構成されている。カスアスソーバーは、 $\text{N}_2$ ガスを用い、当初、アルミニウム蒸着ポリプロピレン窓で真空と遮断した。SSDは、シリコン表面障壁型半導体検出器(EG&G ORTEC, USA;  $300\text{mm}^2$ ,  $60\mu\text{m}$ )を用いた。

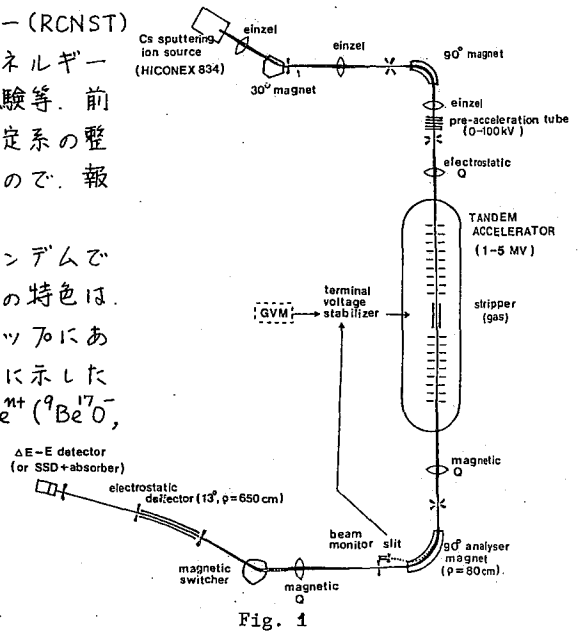
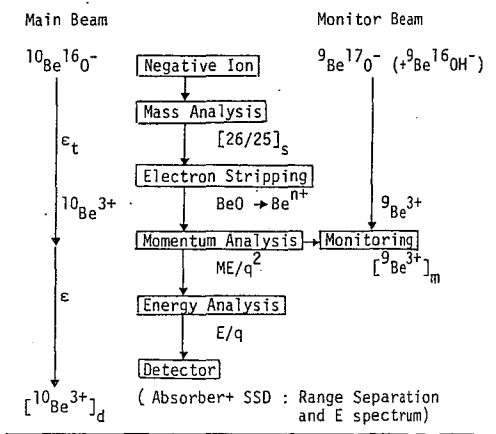


Fig. 1



$$(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})_s = [^{10}\text{Be}^{3+}]_d \cdot (1/\epsilon_t) \cdot (1/\epsilon) / [^9\text{Be}^{16}\text{O}]_s$$

$$\text{where } \epsilon_t \approx [^9\text{Be}^{3+}]_m / ([^9\text{Be}^{17}\text{O}] + [^9\text{BeOH}^-])$$

Fig. 2

いまむらめねお、むばいひさお、ほしもとよしお、よしづくお、二ばやしこういち、やまねこう、やましたひろし、いのうえてるお、たむかしお、ほんだまさけ

$^{10}\text{Be}$ の測定  $\text{BeO}$ 試料は約2%の $^{17}\text{O}$ でラベルし、銀粉(200mesh)と混合し、試料ホルダー中央部1.5mm中にプレスし、マウントした。HICONEX 834スパッタ型イオンソースを用い、back focus法により、 $\text{BeO}$ を発生させた。 $^9\text{Be}^{16}\text{O}^-$ として50~100mAが得られた。

測定系については、まず $\text{B}_2\text{O}_3$ 試料を用い、 $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^-$ を加速して調整を行った。 $^{10}\text{Be}$ 試料では、 $^{10}\text{Be}^{16}\text{O}^-$ を $^9\text{Be}^{17}\text{O}^-$ (+ $^9\text{Be}^{16}\text{OH}^-$ )と共に加速し、分子イオンを中央電極のカストリッパーで分解し、多価の原子イオンとする。 $^{10}\text{Be}^{3+}$ を90°分析電磁石で選択し、静電フレクターで不純物イオンを除いた。

加速管内の残留ガスと加速イオンとの電荷交換反応によって生ずるエネルギー連続は不純物イオンのうち、目的イオンと同じ運動量( $\sqrt{ME/qz}$ )をもつものは、分析電磁石を通過する。観測では不純物イオンは $10^4$ 程度存在するので、これを静電フレクターにより除去する。エネルギー分解能は、ビーム透過率の一番よい条件で、 $E/\Delta E = 30$ 、また透過率は悪いが、最もよいfocus条件で $>200$ であった。

$^{10}\text{Be}^{3+}$ は前述の検出器系で測定し、アスローバーのかす圧を変化させ、最適測定条件を選んだ。混在する $^{10}\text{B}^{3+}$ は、アスローバーにより完全に除くことができた(Fig3)。

$^{10}\text{Be}^{3+}$ の測定と同時に、モニター・ファラデーカップにより $^9\text{Be}^{3+}$ の測定を行った。 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比はFig2の式で得られる。ここで $\epsilon$ は、ビームモニターから検出器までのビーム透過率で、 $\epsilon = 0.55 \sim 0.85$ であった。

ガス・アスローバーにポリフロロビレン窓を用いると、Hの弾性散乱によるp、およ

び、 $^{10}\text{B}(^1\text{H}, \alpha)^7\text{Be}$ による $\alpha$ 、 $^7\text{Be}$ が検出されるため、以後、窓にはコバルト合金膜, Harvar Foil (Hamilton, USA; 2.2 $\mu\text{m}$ )を用いたところ、これらの影響は認められなくなった。

$^{10}\text{Be}$ を、標準試料、陽石試料、フールアウト(雨水)試料、フランク試料について測定した結果、再現性 $\sim 7.8\%$ 、検出限界 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} < 1.9 \times 10^{-13}$ であった。(Fig4)。

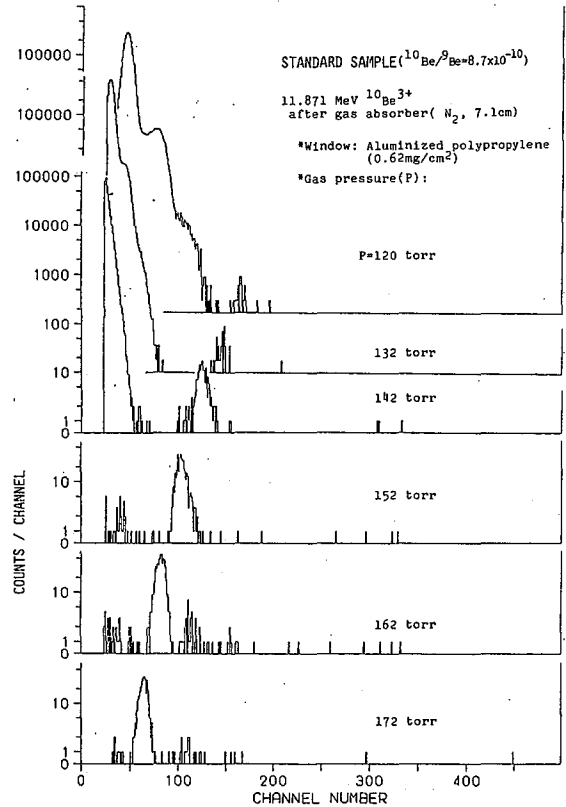


Fig. 3

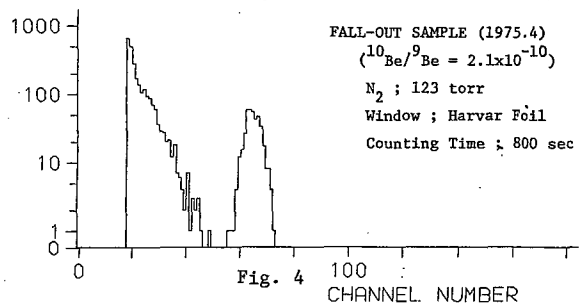


Fig. 4

ラザフォード前方散乱の水素分析への応用

(理研) 永井尚生, 荒谷美智, 野崎 正, 矢野倉 実, 河野 功  
 (小松電子金属) 久保井 収, 八剣吉文

1. はじめに

固体および薄層中の水素の分析は、材料研究において極めて重要である。近年、太陽エネルギーを電気に換えるための光電変換素子としてアモルファスシリコンが用いられるようになった。その光電変換効率、製造過程でとり込まれる水素量に関連していることが指摘され、信頼すべき分析法が望まれている。われわれは、理研重イオン線形加速器からの重イオンを用いて、前方に反跳放出される軽イオンを観測するラザフォード前方散乱をこの問題に適用し、有望な結果を得た。

2. 実験

試料は、小松電子金属でモノシランのグロー放電により作製した。数百nmのアモルファスシリコン膜が高純度シリコン基板上に積層する。作製条件を表1に示す。試料の大きさは9mm×19mmである。装置を図1に示す。円形容器は、理研多目的散乱槽で、内径1mである。入射粒子はアルゴンイオンでエネルギーは22MeVまたは34MeVであった。ビームの大きさは2mm×2mmで、電流は数十mAで照射した。検出は、シリコン検出器3mm中のスリットを通して行った。入射角( $\theta_1$ )と検出角( $\theta_2$ )は30°と33°の組合せが最も多く、このときの試料と検出器のなす角( $\theta_2 - \theta_1$ )は3°である。

3. 結果と考察

結果を図3~図6に示す。図3はラザフォード前方散乱(以後RFSと記す)スペクトルの水素ピーク部分を真数表示したものである。横軸はチャンネル数で反跳水素イオンのエネルギーに対応している。420~96nmのアモルファスシリコン膜からのRFSスペク

$\theta_1$ : Incident angle  
 $\theta_2$ : Detector angle

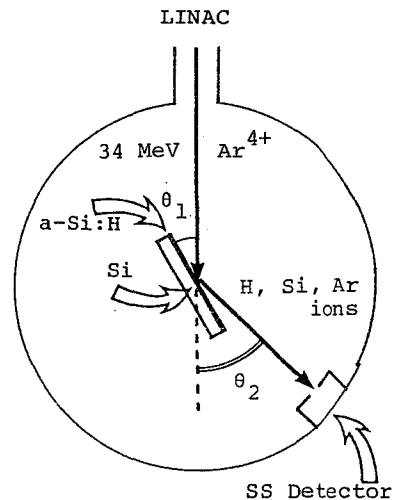


図1. 実験装置

表1. アモルファスシリコン膜の作製条件

試料 No.	膜厚 nm	H <sub>2</sub> ml·m <sup>-1</sup>	SiH <sub>4</sub> ml·m <sup>-1</sup>	電力 w	時間 m	図
1	420	42	8	30	40	2, 3
2	331	42	8	30	30	2, 3
3	198	42	8	30	20	2, 3
4	96	42	8	30	10	2, 3, 5(B)
5	93	48	2	30	61	5(A)
6	193	45	5	30	65	5(A), 6
7	197	-	2	30	70	5(A)
8	261	-	5	30	60	5(A)
9	308	40	10	20	60	4
10	200	-	8	30	20	3

つかいひさお, あらたにみち, のぎきFだし, やのくらみのる, ニウのいさお  
 くばいおさむ, やつるぎよしふみ

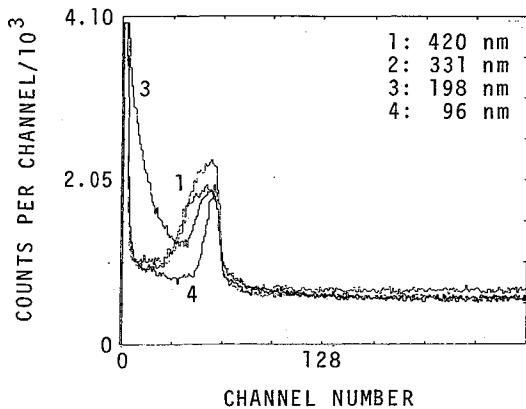


図2. ラザフォード前方散乱スペクトルの水素ピークの  $\alpha$ -Si:H 膜厚依存性。入射粒子: 22 MeV  $\text{Ar}^{3+}$ , 入射角:  $30^\circ$ , 検出角:  $33^\circ$ , 試料面と検出器のなす角:  $3^\circ (= 33^\circ - 30^\circ)$ 。

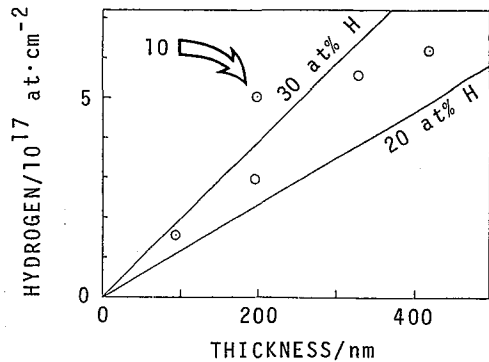


図3.  $\alpha$ -Si:H 膜中の水素量 (単位面積あたり水素原子数)。20 at% H と 30 at% H の間の 4 点が図2の 4 試料に対応している。30 at% H を越えた点をあたる試料は 4 試料と作製条件が異なる。

トルビ高エネルギー側が一致している。これは表面(第一層)からの反跳イオンに対応している。スペクトルの形は、それぞれの膜中心の水素の深さ方向の分布に対応しており、定量と depth profiling が同時に行えるのが RFS の利点である。図3は、図2のピークから  $dE/dx$  を考慮して算出した水素量である。図4に RFS の角度依存性を示す。検出エネルギー側の B.G. が、 $\theta_2 - \theta_1$  を大きくすると急激に上昇し、ピークが観測しにくくなる。

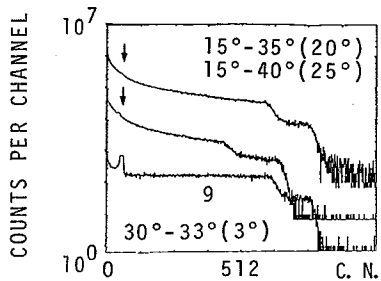


図4. 角度依存性

この点検討を要する。図5(A)に、表1の作製条件と、RFS の関連を、(A) と (B) の比較でスペクトルのエネルギー依存性を示す。図6に、水素定量のための標準試料の一例としてポリイミド系樹脂 (PIQ) の RFS スペクトルを示す。矢印の位置で規格化されており、熱による変化がないので、使える可能性は認められた。今後の方針として、同位体を有効に用いる実験を計画中であり、測定の見通し条件設定も検討中である。

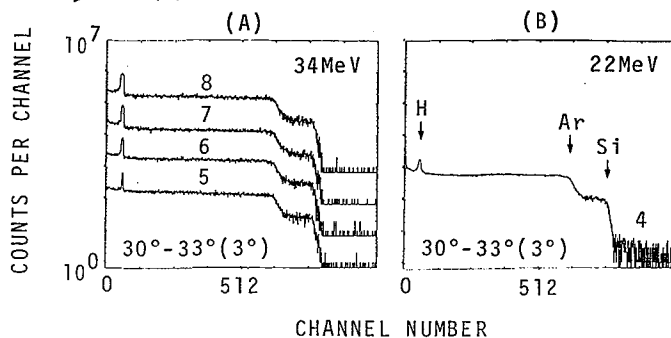


図5. 作製条件(A)と入射粒子エネルギー依存性(B)。

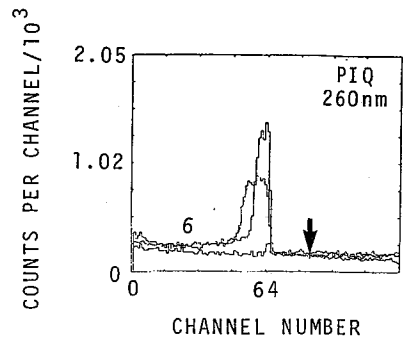


図6. 標準試料の一例



*in vivo* 分析による植物中微量元素の測定  
(東北大理, 東北大サイクロ) ○伊澤郡藏, 大森 巍,  
村野宜史, 吉原賢二, 石井慶造, 世良耕一郎

## 1. 序論

加速器から得られるフロン等<sup>1)</sup>の加速粒子を試料に照射し発生する特性X線を測定して定量分析を行なうのがPIXE (Particle Induced X-ray Emission)法である。今までPIXE法では主としてターゲットを真空中でフロンの照射を行なったために、真空中に挿入可能なターゲットについて分析を行ってきた。このため生物学的試料では少なくとも乾燥状態とする必要があり、生きたまま (*in vivo*) で試料をターゲットとすることは困難であった。

本研究では、非破壊でのような形状の試料でも短時間に多元素同時分析できるPIXE法の特徴を利用して、生きたままの植物中の微量元素の移動の測定を行なった。このため加速管窓よりフロンビームを空气中に引出してとうもろこしを照射した。とうもろこしの根部を浸した栽培液にとうもろこしに含有されない元素のSe, Yを添加し、葉部へこれらの元素の移行・濃縮状況の測定をした。

## 2. *in vitro* 測定による植物中微量元素の移動

植物中の微量元素の分布と根部より吸収した微量元素の移行の状態を検討するために、対象としてとうもろこし (*Zea mays*) を各種の条件下で栽培後、根、莖、葉部を採取し従来の方法で銀内部標準元素を含む自己支持型 "thin" ターゲットを作成した。照射は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの40 MV AVFサイクロトロン<sup>2)</sup>の4 MeV フロンを用い、真空チャンバー内で行なった。X線の測定はSi(Li)検出器を用いデータの処理は電算機により行なった。

とうもろこしの種子より蒸留水で栽培した葉部 (DL), と数種の必須元素を含むロングアシトン液で栽培したとうもろこしの根部 (TER), 莖部 (TET), 葉部 (TEL) の各含有元素の分析を行ない表1に示した。栽培液の違い (DLとTEL) や、各部位の違い (TER, TET, とTEL) による含有元素濃度には大きな差はなく、15 cm程度に生育したとうもろこしでは含有元素は主に種子に由来するものと考えられた。またSeは根部 (TER), 莖部 (TET) にわずかに分布がみられたが葉部 (TEL) にはほとんど分布しない。栽培液で栽培したとうもろこしの根部を約100 ppm Seを含む栽培液に浸し、2時間後 (SE2), 5時間後 (SE5), において葉部を採取して、微量元素分析を行い表1に併せて示した。すでに2時間後にはSeは葉部まで到達し濃縮されていることが、5時間後に

表1. *in vitro* 測定によるとうもろこし中のSeの移行

	TER	TET	TEL	DL	SE2	SE5
Mn	13	11	33	14	40	45
Fe	—	92	210	183	129	226
Cu	31	31	22	22	8	19
Zn	61	52	76	60	63	56
Se	29	13	2	—	585	947
Br	12	36	14	11	12	11
Rb	7	9	6	5	5	4

いざぬぐんぞう, おおもりたかし, むらのよしふみ, よしはらけんじ, いしいけいぞう, せらこういちろう.

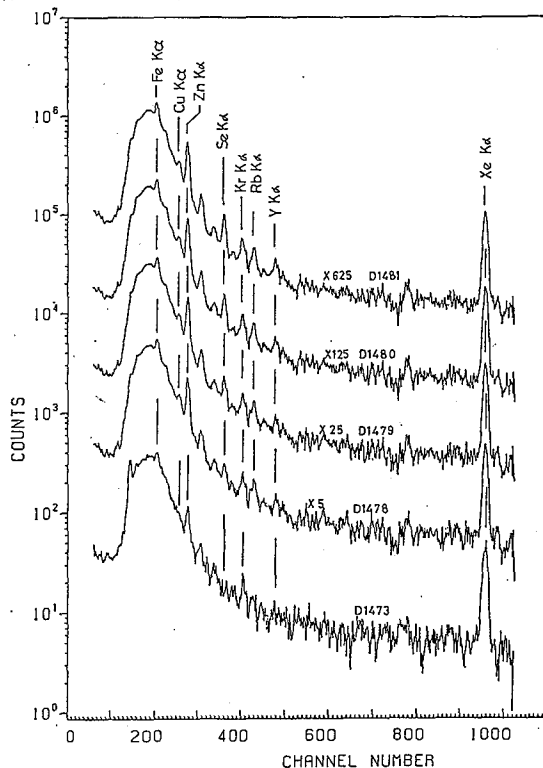
はさらに濃縮が進んでいることが認められた。本実験でSeを添加したのは、この元素が一般植物中にほとんど存在せずPIXE法で比較的感度良く分析できるからである。

### 3. *in vivo* 測定による植物中微量元素の移行

7.0 MeVのフロンを加速管のTi窓(25  $\mu\text{m}$ )より空气中に引出し、空气中の減速を考慮してフロンエネルギー4.0 MeVの位置で照射した。ターゲットはビームに対して45度傾けて置き、ビームに対して90度方向に鉛でシールドしたSi(Li)検出器をターゲットから10cmの距離に置きX線の測定を行なった。ターゲットは15cm程度に育生したとうもろこしの根部を栽培液に浸し、数枚の葉部をまとめてAlコリメーターを用い10mm $\phi$ のビームで照射した。ビーム電流値は1~10nAであった。

図1のスペクトルは栽培液だけの場合(D1473)、栽培液に100ppmのSe, Yを加えて2.5時間まで(D1478)、3.0時間まで(D1479)、3.5時間まで(D1480)、4.0時間まで(D1481)経過した場合を示した。

図からも明らかのように栽培液のみの場合(D1473)にはSe, Yのピークは認められず、Se, Yを添加した場合(D1478~D1481)にはSe, Yのピークが認められ、とうもろこしの葉に添加元素が吸収され移行していることが認められた。含有濃度が最も大きなZnを標準とすると、Se/Znの値は2.5~4.0時間の間に0.22から0.38に増加し、時間と共に添加元素の葉部への移行・濃縮が進行することが認められた。またY/Znの値は2.5時間では



ほぼ飽和に達し0.095 $\pm$ 0.009となり、Se/Znよりも低くなった。同一濃度でも添加元素により吸収量、吸収速度に違いの生じることが認められた。

本実験ではビーム電流1~10nAで照射したが、照射翌日に照射部位が枯死したほどまだ検討の余地はあるが、とうもろこし根部へ添加した元素が吸収され葉部へ濃縮されていることが認められ、生きたまま(*in vivo*)で微量元素の生体内移行が測定できる可能性を示した。

本実験の遂行にあたり本学農学研究所石栗義雄博士にご助言頂いたことに謝意を表します。

図1. *in vivo* 測定によるとうもろこし中のSe, Yの移行

(東北大・核理研)の榎本和義・八木益男

緒言

演者らは、 $^4\text{He}$  を照射粒子とする荷電粒子放射化分析により、生体や鉄鋼試料中のリンが高感度に定量できることを示してきた。今回、さらにリン・塩素・カリウムおよびカルシウムの同時定量を目的として、定量に利用する核反応および妨害核反応について Thick Target Yield を測定することにより、それらの感度と妨害について検討し、血清中の上記元素の定量に応用したのでここに報告する。

実験

照射は東北大学AVFサイクロトロンで行なった。Thick Target Yield測定用ターゲットは  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  および  $\text{CaCO}_3$  を用い、入射粒子の飛程に対し十分な厚みをもつ直径10mmのディスク状に加圧成型した。回転式照射装置に10個の試料を固定し、それぞれの表面を種々の厚みのアルミニウム箔でおおひ、個々の試料が異なる入射エネルギーで照射されるようにして Thick Target Yield を求めた。試料1個あたりの平均電流は50nAで、30分間照射した。 $^4\text{He}$  加速エネルギーは22MeVおよび35MeVで行ない8~32MeVにわたる20点のYieldを求めた。また、分析試料としては国立公害研究所配布のNIES SRM No.4 人血清および市配の管理血清を選んだ。比較標準試料にはポリアクリルアミドゲル中に定量目的元素を一定量含む合成標準試料を調製し用いた。これらの試料は全て凍結乾燥し、Yield測定用ターゲットと同様に成型し、 $^4\text{He}$  加速エネルギー22MeV(試料入射エネルギー17MeV)で12個の試料を同時照射した。γ線スペクトルの測定はOrtec Ge(Li)半導体検出器(効率15%、分解能2.1keV)をCanberra 8100型波高分析器に接続して行なった。

結果および考察

リン・塩素・カリウムおよびカルシウムの定量には、それぞれ  $^{31}\text{P}(\alpha, n)^{34m}\text{Cl}$ 、 $^{35}\text{Cl}(\alpha, n)^{39}\text{K}$ 、 $^{41}\text{K}(\alpha, n)^{44}\text{Sc}$  および  $^{40}\text{Ca}(\alpha, p)^{43}\text{Sc}$  反応を利用するが、 $^{34m}\text{Cl}$  は  $^{32}\text{S}(\alpha, pn)^{34m}\text{Cl}$  および  $^{35}\text{Cl}(\alpha, \alpha n)^{34m}\text{Cl}$  反応から、 $^{39}\text{K}$  は  $^{39}\text{K}(\alpha, \alpha n)^{39}\text{K}$  反応から、 $^{44}\text{Sc}$  は  $^{40}\text{Ca}(\alpha, pn)^{44}\text{Sc}$  反応から、そして  $^{43}\text{Sc}$  は  $^{41}\text{K}(\alpha, 2n)^{43}\text{Sc}$  反応からも生成して妨害となる。それゆえ分析にあたってはこれら妨害反応が無視でき、かつ最高の感度がえられるように照射エネルギーを設定しなければならない。このためには、Thick Target Yield の測定が不可欠となる。本実験で得られた相対収率は、あらかじめ絶対値を求めておいたリンおよび塩素の  $^{34m}\text{Cl}$  生成反応収率を基準にとり、元素単体の収率として (mCi/ $\mu\text{A}\cdot\text{hr}$ ) 単位に換算し、結果をそれぞれ図1から4に示した。リンの定量では硫黄は17MeV以上、塩素は20MeV以上で急激に妨害の程度が増加することがわかった。塩素の定量でのカリウムの妨害は20MeV以下ではほとんど無視できるが、カリウムおよびカルシウムの定量では相互に妨害しあうことがわかった。しかし、その程度は20MeVでそれぞれ1%以下であった。一方、カリウムの定量には  $^{44}\text{Sc}$  も利用で

ますむとかずよし・やぎますお

きることがわかった。 $^{44}\text{Sc}$  は半減期が長く、271keV の線の検出効率がいため、短寿命核種に起因するバックグラウンド放射能が減衰してから、検出器表面で測定することにより感度の向上を図ることができる。

以上の結果から、分析にあたっては、照射エネルギーを17MeVに設定すれば上記妨害反応は無視でき、各元素の検出感度の低下も避けることができることが確かめられた。

分析の際に比較標準として用いたポリアクリルアミドゲル合成標準は、血清のような高タンパク試料と組成が非常に近く、ルーチン分析では単に生成放射能の比のみから定量することが可能であった。

$^4\text{He}$  照射では $\beta$ 線や陽子の場合のように破壊核種からの消滅放射線が著しく強いということがなく、照射後直ちに $\beta$ 線測定が可能であった。また、中性子放射化のように微量に共存するナトリウムのために測定が妨げられることもなかった。照射後30分以内で $^{38}\text{K}$ 、1時間で $^{34}\text{Cl}$ 、数時間で $^{43}\text{Sc}$ 、 $^{44}\text{Sc}$ を測定すれば最良のSN比が得られることがわかった。本実験条件下でのリンおよびカルシウムの検出限界はそれぞれ数 $\mu\text{g}$ で最も感度良かった。分析例としてリンの定量結果を表1に示した。NIES SRM No.4の分析値は公費研でICPにより得られた値108 $\mu\text{g}/\text{ml}$ と非常に良く一致した。また、2回の分析値は良い再現性を示し、本法は迅速かつ簡便に実施できることが確かめられた。

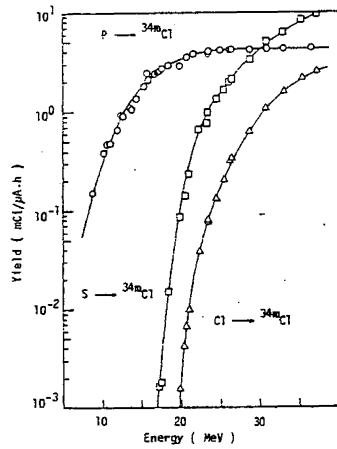


図1.  $^{34m}\text{Cl}$  生成反応収率

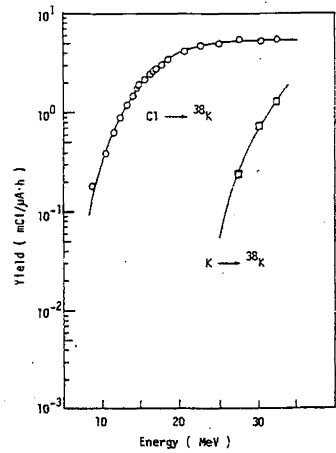


図2.  $^{38}\text{K}$  生成反応収率

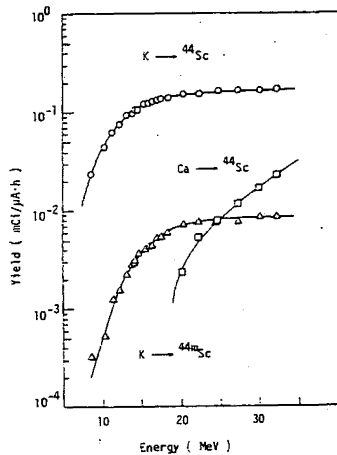


図3.  $^{44}\text{Sc}$  から  $^{44}\text{Sc}$  生成反応収率

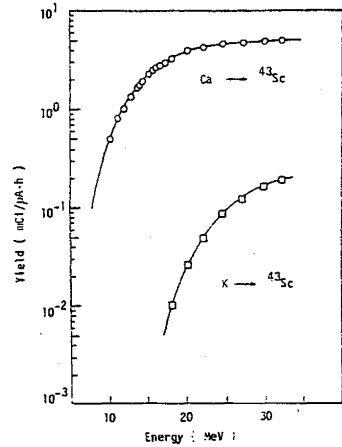


図4.  $^{43}\text{Sc}$  生成反応収率

表1. Phosphorus in serum.

Sample	Found ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	
NIES SRM	107.2	106.9
Validate	96.2	95.4
Omega I	130.3	135.2
Omega II	197.5	206.3

(金沢大・医療技術短期大学部) 天野良平

〔はじめに〕 “通常”のけい光X線分析法において、試料と外部励起放射線源の幾何学的配置は、その分析法の性能を決定する重要な因子である。もしX線励起線源が分析試料の内部にあるならば、この因子は最大となる。低エネルギー放射線を放出する放射性同位体(RI)は、このような内部励起線源として適している可能性がある。RIより放出される低エネルギー放射線は、同一試料中の隣接の安定原子を効果的に励起する。発生した特性X線およびRIの壊変により放出される光子(γ線、特性X線)は、同時に検出される。測定光子のスペクトロメトリーを行うことにより安定原子の分析を行う。この方法をここではRI Implant Induced X-ray Emission Spectrometry(略してRIXE Spectrometry)と呼ぶ。このRIXE分析法は感度の点では“通常”のけい光X線分析に比べてかなり低いかもしれないが、試料と線源が混在するという特徴から特殊な分析(たとえば反応過程などの動的分析, *in vivo*分析)には有望である。以上の観点よりRIXE法に注目した。まず、今回*in vivo*核医学でよく使用される $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{201}\text{Tl}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{57}\text{Co}$  および  $^{125}\text{I}$ の核種を内部励起線源として選び、分析試料にCu, Sr, I, Ba, Pb, Uを使用し、各RIの励起線源の励起能力について実験的に検討を行った。

〔実験〕 線源および試料 使用した7種のRI( $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ,  $^{201}\text{Tl}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{125}\text{I}$ )は、いずれも*in vivo*用放射性医薬品として購入したもので、10mCi/ml以上の放射能濃度のものを10倍以上に蒸留水で希釈し調製した。各RI調製溶液の放射能濃度は5μCi/ml~15μCi/mlとした。各分析試料は、試薬特級の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , KI,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ蒸留水で溶解し、Cu, Sr, I, Ba, Pb, Uの濃度で100mg/mlの水溶液を調製した。 測定試料(インプラント試料) 各RIにつき20本の試験管を準備し、うち19本に上記RI調製溶液を100μlづつ分取した。この19本中1本には、蒸留水100μlを加えた。残り18本には、6種の分析試料溶液を100μl, 50μl, 10μlとそれぞれ加えた。さらに残りの1本にはU試料溶液を100μl分取した。これら20本の容量はそれぞれ200μl一定とした。 放射線測定および解析 光子測定は高純度Ge検出器(16mm active diameter; 10mm active depth; 0.127Be window)と4096チャンネル多重波高分析器により行った。分解能は5.9keVで182eV, 122keVで493eVであった。ピーク面積の計算はコンピュータプログラムにより行った。測定試料は、検出器の中心より1cmの位置に固定し10<sup>3</sup>秒あるいは2×10<sup>3</sup>秒測定した。

〔結果と考察〕 RIXEスペクトル 各添加分析試料10mgの場合の $^{99m}\text{Tc}$ のRIXEスペクトルを1例として図1に示した。図より $^{99m}\text{Tc}$ 線源では、Sr, I, Ba, Pb, Uの各特性X線が観測された。他の6種のRI線源についても観測された。この各元素の特性X線の強度は、RIの種類により異なっていた。 RI線源の励起能力 スペクトル上のピーク面積より、励起能力を次のように評価した。式  $\epsilon' = Nc / (Na \cdot Nd)$  より $\epsilon'$ を求めた。ここで

あまの りょうへい

NeはX線ピークの計数値, Naは試料中の目的安定原子の数, Ndは計数時間内のR工の壊変数を表わす。 $\eta$ はいわば1壊変1原子当りに測定される光子の効率である。 $^{99m}\text{Tc}$ の $\eta$ を表1に示した。 $\eta$ を計数効率( $\epsilon$ )で除することにより $\eta' = \eta/\epsilon$ で励起効率 $\eta'$ が求められる。そこで100 keV以下の計数効率 $\epsilon$ をできるだけ正確に求め、 $\eta$ を計算した。 $^{99m}\text{Tc}$ の励起効率 $\eta'$ を表1に示した。しかしながら、計数効率 $\epsilon$ は試料外の寄与(幾何学的配置と試料自身の寄与(自己吸収、散乱))があり複雑であり、その誤差はかなり大きいと思われるので、 $\eta$ 自身の誤差も大きいであろう。各R工線源による励起能力の違いを論ずるには $\eta'$ で十分である。励起能力を各R工線源で比較すると、原子番号50番より下の元素には $^{125}\text{I}$ 、50番~78番ぐらゐの元素には $^{201}\text{Tl}$ 、70番~85番ぐらゐの元素には $^{67}\text{Ga}$ 、85番元素以上には他の4核種か他と比較して適していることがわかった。さらに細部にわたっては、線源自身の放出放射線と深い関係があることが実験的にわかった。

Table 1. The  $\eta'$  for  $^{99m}\text{Tc}$  source.

Sample	Characteristic X-rays Energy (keV)	$\eta'$ ( $10^{-25} \text{ Bq}^{-1}$ )		
		Sample mass		
		10mg	5mg	1mg
$^{99m}\text{Tc}+\text{Cu}$	8.0 (Ka1+Ka2)	NC	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{Sr}$	14.2 (Ka1+Ka2)	$4.60 \times 10^1$	$6.71 \times 10^1$	$1.02 \times 10^2$
	15.8 (K $\beta$ 1)	$1.05 \times 10^1$	$1.58 \times 10^1$	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{I}$	28.6 (Ka1+Ka2)	$2.90 \times 10^1$	$3.45 \times 10^1$	NC
	32.3 (K $\beta$ 1)	6.31	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{Ba}$	31.8 (Ka2)	$3.83 \times 10^1$	NC	NC
	32.2 (Ka1)	$3.66 \times 10^1$	$4.33 \times 10^1$	NC
	36.4 (K $\beta$ 1)	7.87	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{Pb}$	72.8 (Ka2)	$6.27 \times 10^1$	$6.65 \times 10^1$	$9.35 \times 10^1$
	75.0 (Ka1)	$1.02 \times 10^2$	$1.05 \times 10^2$	$1.38 \times 10^2$
	84.4 (K $\beta$ 3)	$3.23 \times 10^1$	$3.75 \times 10^1$	NC
	84.9 (K $\beta$ 1)	$3.23 \times 10^1$	$4.06 \times 10^1$	NC
	87.3 (K $\beta$ 2')	$1.08 \times 10^1$	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{U}$	94.6 (Ka2)	$7.27 \times 10^1$	$8.48 \times 10^1$	NC
	98.4 (Ka1)	$1.13 \times 10^2$	$1.25 \times 10^2$	$1.38 \times 10^2$
	110.4 (K $\beta$ 3)	$2.87 \times 10^1$	NC	NC
	111.3 (K $\beta$ 1)	$3.17 \times 10^1$	$2.47 \times 10^1$	NC
	114.5 (K $\beta$ 2')	$1.35 \times 10^1$	NC	NC

NC: ピーク面積の統計誤差が10%を超えたので、これらのピークについて計算をしなかった。

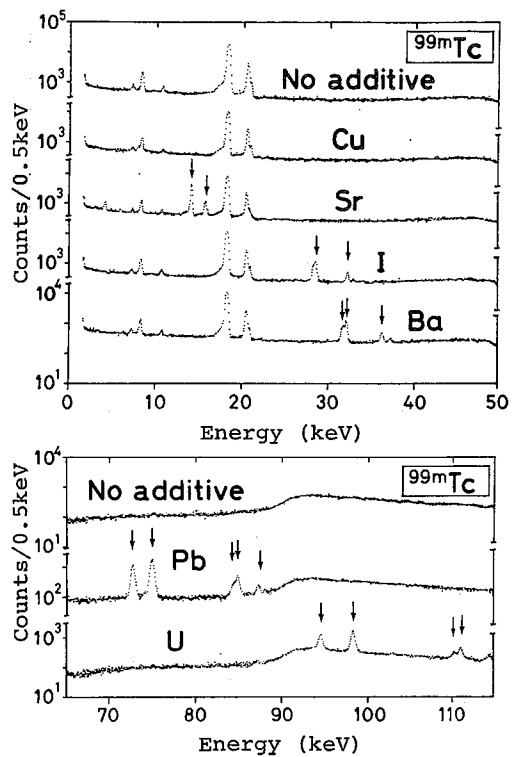


Fig. 1. The RIXE spectra for  $^{99m}\text{Tc}$ .

Table 2. The excitation efficiencies,  $\eta$ , for  $^{99m}\text{Tc}$  source.

Sample	Characteristic X-rays Energy (keV)	$\eta$ ( $10^{-23} \text{ Bq}^{-1}$ )		
		Sample mass		
		10mg	5mg	1mg
$^{99m}\text{Tc}+\text{Cu}$	8.0 (Ka1+Ka2)	NC	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{Sr}$	14.2 (Ka1+Ka2)	$4.60 \times 10^1$	$5.05 \times 10^1$	$5.37 \times 10^1$
	15.8 (K $\beta$ 1)	9.81	$1.10 \times 10^1$	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{I}$	28.6 (Ka1+Ka2)	$1.07 \times 10^1$	$1.15 \times 10^1$	NC
	32.3 (K $\beta$ 1)	2.13	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{Ba}$	31.8 (Ka2)	$1.43 \times 10^1$	NC	NC
	32.2 (Ka1)	$1.37 \times 10^1$	$1.51 \times 10^1$	NC
	36.4 (K $\beta$ 1)	2.94	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{Pb}$	72.8 (Ka2)	$1.74 \times 10^1$	$1.82 \times 10^1$	$2.53 \times 10^1$
	75.0 (Ka1)	$2.91 \times 10^1$	$2.95 \times 10^1$	$3.83 \times 10^1$
	84.4 (K $\beta$ 3)	$1.07 \times 10^1$	$1.21 \times 10^1$	NC
	84.9 (K $\beta$ 1)	$1.08 \times 10^1$	$1.31 \times 10^1$	NC
	87.3 (K $\beta$ 2')	3.66	NC	NC
$^{99m}\text{Tc}+\text{U}$	94.6 (Ka2)	$2.41 \times 10^1$	$2.78 \times 10^1$	NC
	98.4 (Ka1)	$3.90 \times 10^1$	$4.27 \times 10^1$	$4.68 \times 10^1$
	110.4 (K $\beta$ 3)	$1.13 \times 10^1$	NC	NC
	111.3 (K $\beta$ 1)	$1.26 \times 10^1$	9.72	NC
	114.5 (K $\beta$ 2')	5.51	NC	NC

核破砕反応で生成する<sup>7</sup>Beの空气中粒径分布

(高工研) ○近藤 健次郎, 穂積 憲一

§ 緒言: 加速器運転中は加速器トンネル, ターゲット周辺等の空気が一次あるいは二次高エネルギー粒子に曝らされ放射化される。核反応によって空气中に生成した放射性核種は、一般に高い運動エネルギーを持ち周囲の気体分子とのボットトム反応を経て、最終的には放射性エアロゾルあるいはガス状として空气中に存在する。放射性エアロゾルが持つ諸特性の中で、特に放射性エアロゾルの粒径分布に関する知見は、核反応で生成した放射性核種の反応(生長)過程を解明する上で非常に重要である。また加速器運転停止直後の放射線作業で放射性エアロゾルによる作業者の内部被曝を評価する上で、その粒径分布に関する知見は不可欠である。これまで加速器運転に伴って生成する放射性エアロゾルに関する基礎的研究は殆んど行なわれていない。本発表では高エネルギー物理学研究所12 GeV PS-EPS(ターゲット室)周辺空气中に核破砕反応で生成する<sup>7</sup>Beについて、そのエアロゾル粒径分布、空气中放射能濃度および非放射性エアロゾルの濃度の運転モードによる変化と<sup>7</sup>Be-粒径分布の関係等を中心に述べる

§ 実験: a) <sup>7</sup>Be-エアロゾル粒径分布測定: EPS室ターゲット後方約3.5m, ビーム中心から上方45cmの所に空気採取口(ポリエチ管, 50mmφ)を設け、採取空気はポンプ(6.4m<sup>3</sup>/min.)により測定ステーションを通り、採取口と離れたEPS内へ戻される。

<sup>7</sup>Be-エアロゾル粒径分布は上記空気の一部を平行平板型の拡散箱を用い、流量と拡散箱を通過して来る<sup>7</sup>Be放射能フラクション(A/A<sub>0</sub>)の関係から求めた。実際には対数正規分布を仮定しFucks法により求めた。測定ステーションにおける各測定装置の配置図を図1に示した。 b) 非放射性エアロゾル濃度測定: 静電式エアロゾル粒径分析器(昭和学工業 ETEL 3030)を用いてビームON, OFF時の非放射性エアロゾル濃度および粒径分布を測定した。

c) 空气中放射能濃度測定: 各放射性核種の空气中濃度の測定は、短半減期である<sup>11</sup>C, <sup>13</sup>N, <sup>15</sup>Oについては空気を直接電離箱に採取し振動容量型電位計で行い、<sup>3</sup>Hについては冷却凝集法によって捕集した水を減圧蒸留した後、その一部を液体シンチレーションカウンターで測定した。一方<sup>54</sup>Mn, <sup>24</sup>Na, <sup>23</sup>Mg等放射性エアロゾルとして存在する核種についてはハイボリュームエアサンプラー

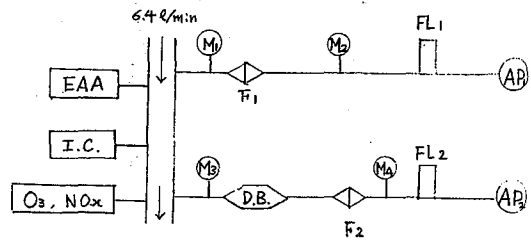


Fig.1 Schematic diagram of measurements. AP: air pump. FL1: flowmeter, FL2: membrane filter (pore size: 0.45μm, 47mmφ), D.B.: diffusion battery (20channels, L.57cm, H.20cm, Distance between the parallel walls: 0.5mm) Mi: manometer, EAA: electrical aerosol analyser, I.C.: ionization chamber, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>: O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>-meter.

こんどう けんじろう, ほづみ けんいち,

で吸引し、口紙に付着した放射能を Ge(Li) 検出器で測定し、その濃度を求めた。

§ 結果および考察:  ${}^7\text{Be}$  の粒径分布を決定する際には、あらかじめ分散エアロゾル粒径分布に対する DeMarcus の式を用いて個々の平均粒径について流量、温度、幾何標準偏差 ( $\log \sigma$ ) と  $A/A_0$  (D.B. を通過する  ${}^7\text{Be}$  のフラクション) の関係を求め、実験的に得られる  $A/A_0$  vs.  $Q$  (流量) の実測値と比較することによってその粒径分布を求めた。

測定結果を Fig. 2 に示した。この実測曲線から加速器運転時 EP2 室内で生成する  ${}^7\text{Be}$ -エアロゾルの平均粒径が  $0.16 \times 10^{-5} \text{ cm}$  で、幾何標準偏差 ( $\log \sigma$ ) が 0.3 に近い粒径分布を示すことが判明した。空気 (N, O) の核破砕反応で生成する  ${}^7\text{Be}$  が最終的に約  $160 \text{ \AA}$  の平均半径を持つエアロゾルに至る過程については、 ${}^7\text{Be}$  が持つ物理学的諸特性及び空気中に存在する非放射性エアロゾル濃度等の関連から興味ある課題である。

EAA (electrical aerosol analyzer) による EP2 内の非放射性エアロゾルの測定結果から beam off 時は粒径は  $\sim 0.01 \mu\text{m}$  にピークを持つ分布をしており、そのエアロゾルの個数は  $3.6 \times 10^8 \text{ } \tau/\text{cm}^3$  であった。一方 beam on 時は beam intensity およびサンプル空気の吸引速度に依存するが、 $0.01 \mu\text{m}$  以下にエアロゾル粒径分布のピークがあり、その個数は  $10^5 \sim 10^7 \text{ } \tau/\text{cm}^3$  であった。 ${}^7\text{Be}$  は生成初期段階ではホットアトムとして周囲の空気分子と反応し、さらに最終的にはこれら非放射性エアロゾルと反応し上記のような粒径分布を持つエアロゾルに生長するものと考えられる。しかしこのような反応段階を経て上記のようなエアロゾル分布を与えるかは、より厳密な実験条件を設定し検討することが必要である。またエアロゾル測定の際、同時にオゾン、およびチヨ酸化物濃度の測定を行った。その濃度はビーム強度、室内温度、湿度等で変化しオゾンは  $0.005 \sim 0.027 \text{ ppm}$ 、チヨ酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) は  $\sim 0.015 \text{ ppm}$  であった。これら放射線分解生成物濃度と放射性エアロゾル粒径分布の関係は

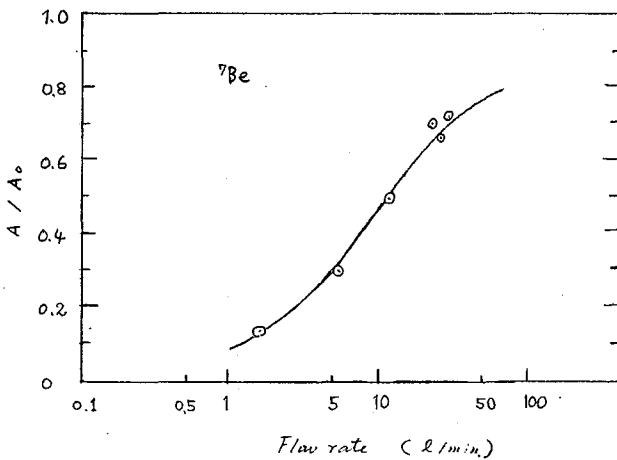


Fig. 2 Measured penetration fraction of  ${}^7\text{Be}$ -radioactivity as a function of flow rate.

の関係はいまのところ不明である。一方 EP2 内空気中には  ${}^7\text{Be}$  以外にも数多くの放射性核種が検出された。主な核種の濃度は  ${}^{11}\text{C}: 1.5 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ,  ${}^{13}\text{N}: 0.43 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ,  ${}^{15}\text{O}: 0.59 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ,  ${}^3\text{H}: 1.6 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$  であった。これらは大部分がガス状として存在するか、但濃度ではあるが  ${}^{52}\text{Mn}$ ,  ${}^{44}\text{Sc}$ ,  ${}^{28}\text{Mg}$ ,  ${}^{24}\text{Na}$ ,  ${}^{42}\text{K}$  等はその殆んどがエアロゾルとして存在することが判明した。



(東北大金研, テネシー大<sup>1</sup>, ORNL<sup>2</sup>)原 光雄, D.E. Hobart<sup>1</sup>, J.R. Peterson<sup>1,2</sup>目的

Cm(IV)の水溶液を得る唯一の方法はCsF飽和水溶液にCmF<sub>4</sub>を溶解することであるが、放射線効果を考慮して長半減期の同位体<sup>248</sup>Cmを用いてもCm(IV)は水によって徐々に還元される。従って、Cm(IV)をより安定化させるには溶液中の水含有量を減らし(あるいは無水にし)、フッ化物イオン濃度を高めることが望ましい。CmF<sub>4</sub>を容易に溶解でき、Cm(IV)を安定に保つことのできる溶媒を見出し、未知のCm(V)またはCm(VI)の実現を目指す研究の一環として、本研究ではMF<sub>4</sub>(M=U, Np, Am)の溶媒として濃フッ化水素酸および無水フッ化水素にCsFを飽和させたものを選び、定電位電解法によりM(IV)を酸化することを試みた。実験では超プルトニウム元素の入手可能量を考慮して、グローブボックス内で1ml以下の濃フッ化物溶液に吸光光度法、定電位電解法およびサイクリック・ボルタメトリを適用することとした。

実験

濃フッ化水素酸(48%)と無水フッ化水素をそれぞれCsFで飽和させたものを溶媒としMF<sub>3</sub>(M=Ce, Tb), MF<sub>4</sub>(M=Ce, Tb, U, Np, Am), 酸化物(CeO<sub>2</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, UO<sub>2</sub>), UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>F, NpO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>を試料とした。試料溶液0.2-1mlをプラスチック製吸収セル(1cm)に取りこのセルに指示電極(Pt, Ni, またはRVC\*), 対極(Pt), ゼラチン塩橋(SCEに連結)またはCu/CuF<sub>2</sub>電極, および攪拌用ポリエチレン棒を挿入した。ゼラチン塩橋, Cu/CuF<sub>2</sub>電極, および定電位電解時の対極室には一端にテフロン口紙と貼り付けたテフロン管を使用した。CsFを飽和させた濃フッ化水素酸溶液中でU(IV), Np(IV), Np(VI), Am(IV)の吸収スペクトルを測定した。CsFを飽和させた無水フッ化水素溶液中では前記のほかU(V)とU(VI)の吸収スペクトルを測定した。CsFを飽和させた無水フッ化水素溶液中でのU(V), U(VI), Np(VI)のラマン散乱測定も行った。

結果および考察CsFを飽和させた濃フッ化水素酸溶液(電位はvs SCE)

この溶媒にMF<sub>4</sub>はかなり溶解するが、MF<sub>3</sub>とNpO<sub>2</sub>Fは不溶、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>とNpO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の微量が溶解した。U(IV)とNp(IV)はこの溶媒中で安定であるが、Am(IV)は漸次Am(III)へ還元され、AmF<sub>3</sub>が沈殿した。

PtまたはRVC電極を用い、U(IV)溶液で得られたサイクリック・ボルタモグラムにはU(IV)→U(V)→U(VI)に対応する二段の酸化波が観測された。M(IV)→M(V)→M(VI)(M=Am, Np)に対応する酸化波, M(VI)→M(V)→M(IV)(M=U, Np)に対応する還元波は顕著ではなかった。

定電位電解法によってU(IV)を酸化するにはPt電極で+0.2V以上の電位, NiとRVC電

極で +0.8 V 以上の電位を必要とし、電解溶液中には U(VI) が検出された。Pt 電極を用い Np(IV) を酸化するには +1.4 V 以上の電位を必要とし、Np(VI) が生成した。Np(VI) は 0 V での電解で速かに Np(IV) へ還元された。不溶性の  $NpO_2F$  を含む溶液で +1.4 V 以上または 0 V で電解を行うと、それぞれ Np(VI) または Np(IV) の溶液が得られた。

この溶媒での限界電位 (Pt 電極で +1.6 V, RVC 電極で +1.7 V) で Am(IV) 溶液の電解を行ったところ、Am(IV) の濃度は明らかに減少したが、溶液中には Am(IV) 以外に Am(III) のみが検出された。

CsF を飽和させた無水フッ化水素溶液 (電位は vs Cu/CuF<sub>2</sub>, 指示電極は Pt)

この溶媒には MF<sub>4</sub>, 酸化物, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> が可溶であり, MF<sub>3</sub> は不溶であった。NpO<sub>2</sub>F は可溶であるが溶液中には主として Np(IV) が検出された。U(IV), Np(IV), Am(IV) はこの溶媒中で安定であった。しかし, CsF を十分に飽和させなかった溶液の中では, UF<sub>4</sub> を溶解した溶液で U(IV) → U(V), UO<sub>2</sub> を溶解した溶液で U(IV) → U(V) → U(VI) の酸化反応が進行した。

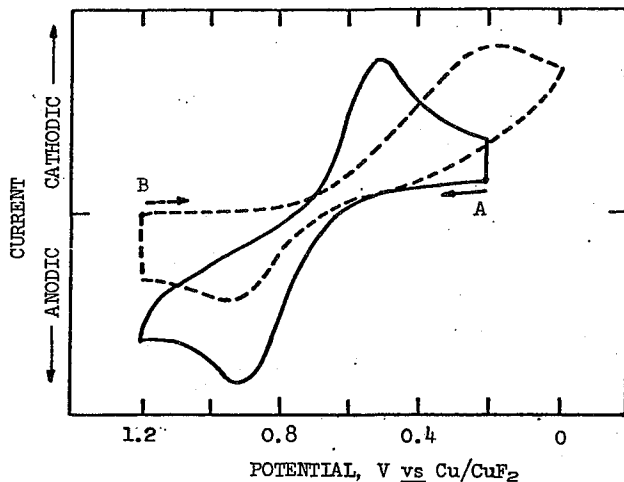
U(IV) 溶液で得られたサイクリック・ボルタモグラムには U(IV) → U(V) の酸化波, U(V) → U(IV) の還元波が観測され, U(V) / U(IV) 対がこの溶媒中ではほぼ可逆的であることが示された。しかし, CsF が十分に飽和されない場合には可逆性は著しく低下した。

U(IV) ⇌ U(V) の電解酸化または還元はボルタモグラムから予想される電位で進行した。U(V) を U(VI) へ酸化するには +2.1 V 以上の電位を必要とし, U(VI) は +0.7 V 以下で還元されたが, U(IV) のみが生成した。

Np(IV) → Np(VI) の酸化は +2.3 V 以上の電位で, また Np(VI) → Np(IV) の還元は +2.0 V 以下の電位で漸次に進行した。いずれの場合にも Np(V) は検出されなかった。

この溶媒での限界電位 +2.4 V での Am(IV) 溶液の電解によっても Am(IV) の濃度変化は認められないが, +2.0 V 以下の電位では Am(III) への還元が起った。

ラマン散乱測定により U(V) は UF<sub>6</sub><sup>-</sup> 型, U(VI) と Np(VI) は MO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 型として存在していることが示唆されたが, 後者の結果は実験中に水が溶液に吸収されたためと思われる。



Cyclic voltammograms of U(V)/U(IV) redox couple at a Pt electrode.

Scan rate: 50 mV/sec.

A: U(IV) in the anhydrous HF, saturated with CsF.

B: U(V) in the anhydrous HF, less-saturated with CsF.

\* RVC: reticulated vitreous carbon (a registered trademark of Fluorocarbon, Anaheim, CA)

(東北大金研) 鈴木進 佐藤明子 三頭聡明 ○塩川任伸

フランスのBouissièresらは1961年にリチウムアマルガムによるランタノイドおよびアクチノイド元素の還元速度の測定からAcに価が存在するとしたが、彼らの結論は現在に至るまで一般に受け入れられていない。その後、アクチノイド元素の低酸化状態(II価)はCf, Es, Fm, MdおよびNoに見い出され、アクチノイド元素とランタノイド元素との重要な相違点の一つとして認識されるに至っている。

著者らは第24回の本討論会においてAcのラジオポーログラフィといくつかのランタノイド元素の電流ポーログラフィとから、Acとランタノイド元素の還元過程および低酸化状態について論じた。本研究では実験方法を改良し、前回に引き続きラジオポーログラフィによってAc, Am, CmおよびCfについて検討した。

#### 〔実験〕

ラジオポーログラフィは放射性トレーサを含む試料溶液を用い水銀滴下電極によって金属状態に還元されアマルガムとして水銀滴にとり込まれたトレーサの量を測定する方法である。本実験においては試料溶液からの水銀滴の回収方法が大きな問題点となる。通常この回収には四塩化炭素相が隔離相として利用されている。即ち、電解セル内に試料溶液と比重の大きな四塩化炭素との二相を形成させ、滴下した水銀滴が試料溶液と四塩化炭素との界面を通過することによって試料溶液から水銀滴が分離される。本研究では電解セルを工夫して試料溶液が四塩化炭素と直接接触しない構造とした。本電解セルは試料溶液にク라운エーテルのような四塩化炭素に可溶性物質が含まれている場合でも問題なく使用可能であり、従来のセルのように様々な実験上の制約もない。更に、本セルでは有機溶媒でのラジオポーログラフィが可能である。

試料溶液は対象の元素を含む塩酸溶液を蒸発乾涸させ、pHが約1.8の0.1M LiCl溶液10mlに溶解させた後、LiOHとHCl溶液で所定のpHに調整した。一定の電解電位で10分間ずつ水銀滴を集積し、これを秤量した後、アマルガム化されていた元素を0.5M HNO<sub>3</sub> 1mlで逆抽出して、α線又はβ線スペクトロメトリにより定量した。なお、用いた核種は<sup>225</sup>Ac、<sup>241</sup>Am、<sup>242</sup>Am、<sup>243</sup>Am、<sup>244</sup>Cm、<sup>250</sup>Cf、<sup>252</sup>Cfである。

使用した極式ポーログラフは自作したもので、その性能はNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Dy<sup>3+</sup>等で検討した。また自作した強制滴下器により、水銀の滴下間隔を制御した。なお参照電極は銀・塩化銀電極であり、アノードは1.5mmφの白金線で表面積は約3cm<sup>2</sup>である。

#### 〔結果〕

最初にpHが約2.2と2.8におけるラジオポーログラムを調べ、AcとAmについての結果をFig.1に示した。Acではこの2種のpHで、極大を有したプラト部が認め難いポーログラムが得られた。AmではpH=2.2では2つの波が認められるのに対して、pH=2.8では1つの波のみが認められ、共に明瞭なプラト部が観測される。CmではAmと全く同様、pH=2.2

すずきすすむ・さとうあきこ・みつがしらとしあき・しおかわよしのぶ

では2つの波が、pH=2.8では1つの波のみが認められ、共に明瞭なプラト部が観測される。他方、CfではpH=2.2と2.8で共に明瞭なプラト部を持つ1つの波のみが観測される。

これらの波の性質を知るため、水銀柱の高さの変化に対する各波高を検討し、Fig.2に示した。図に示したAcとAmのみならずCmとCfの波高は  $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$  ( $m$ は水銀の流速、 $t$ は水銀の滴下間隔)に比例する。更にpH=2.2において観測されるAmとCmの2つの波のうち、最初の波を除いて、すべて図の原点を通る。このことは、pH=2.2におけるAmとCmの第1の波を除いた波は拡散律速であることを示している。更にこれらの波は各々金属状態への還元波と考えることができる。

調べた4元素に対する金属状態への還元波の半波電位  $E_{1/2}$  はpH=2.2と2.8ではほとんど変化ないが、拡散定数はpHの低下と共に減少することが認められた。金属状態への還元波に対する  $\log A / (A_d - A)$  vs.  $E$  のプロットによれば、その傾きはAcについて25~30 mV、Cfについては21~24 mVであり、可逆波に対する2電子還元の時30 mVと3電子還元の時20 mVに近い値を示す。他方、AmとCmに対するプロットでは明瞭な直線関係は得られない。これら金属状態への還元波の性質について、今後更に検討する予定である。

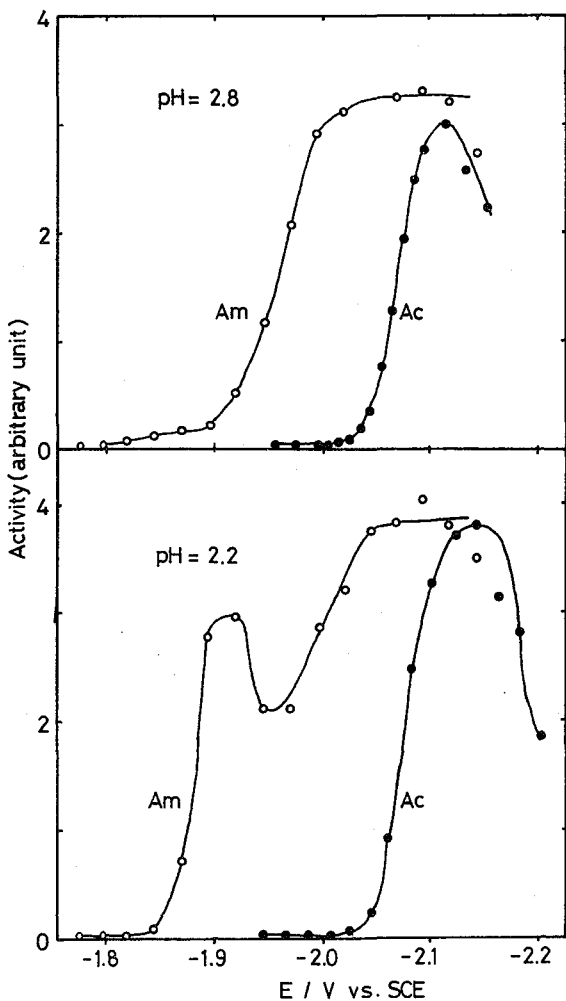


Fig.1 Radiopolarograms of Ac and Am

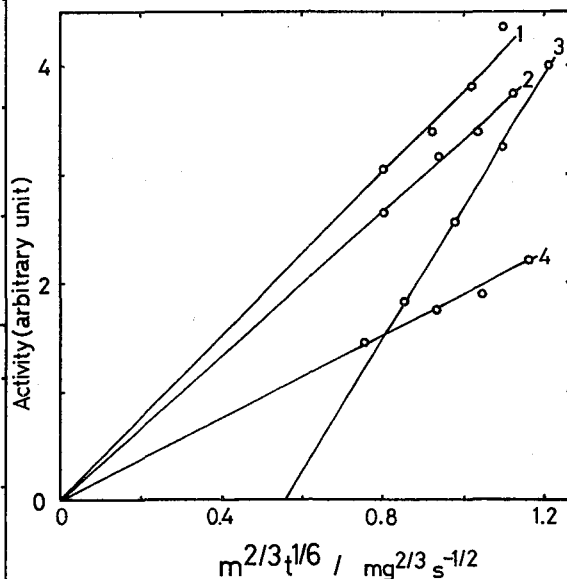


Fig. 2 Dependence of wave height on Hg column height

- 1: Am, pH=2.2,  $E = -2.075$  V
- 2: Am, pH=2.8,  $E = -2.075$  V
- 3: Am, pH=2.2,  $E = -1.905$  V
- 4: Ac, pH=2.8,  $E = -2.115$  V

(東北大金研) ○川筋伊佐務 佐藤明子 鈴木進

第23回討論会で発表したように<sup>1)</sup> Np(III)を Bis(2-ethylhexyl) hydrogenphosphate, HDEHP, オクタン溶液で抽出し、この有機相の吸収スペクトルを測定することに成功した。その後発表した論文<sup>2)</sup>では、Np(III)の過塩素酸溶液と、Np(III)-HDEHP錯体のオクタン溶液の吸収スペクトルを詳しく検討し、さらに今までに発表されている高濃度LiCl, およびLiBr溶液中におけるNp(III)の吸収スペクトルに関する論文<sup>3)</sup>を参照して、Np(III)-HDEHP錯体のオクタン溶液の348nmにある強いピーク(モル吸光係数1500)は、5f→6d遷移によるものと予想できると報告した。

今までの経過からHDEHPを抽出剤とする溶媒抽出法で、Np(III)は水溶液相および有機相において、溶媒抽出に要する時間内で十分安定であることが判明したので、今回は上述の実験に用いたものと同じような装置を使用し、過塩素酸溶液中におけるNp(III)の溶存状態を検討した。

(実験)

図1に示すように、逆Y字型のピレックス容器の一方に約2MのHDEHP-オクタン溶液3ml入れ、他の一方にはNpの過塩素酸溶液3mlを導入した。この水溶液は約10mgの<sup>237</sup>Np (~1.4 × 10<sup>-2</sup> M/L)を含み、HClO<sub>4</sub>とLiClO<sub>4</sub>でイオン強度を3と一定に保ちながらHClO<sub>4</sub>濃度を約0.3-0.6M変化させた。Npの還元は、新しく調製した白金黒コイルの触媒下で、あらかじめ脱酸素したH<sub>2</sub>ガスで3-4時間バブリングして行なった。Npを完全に3価に還元した後、有機相を水相の方へ導入し、H<sub>2</sub>ガスをバブリングしながら約10分間振とうした。両相分離後、各相より2mlづつ分取し、γ線スペクトロメトリーでNpの濃度を決定した。さらにこのうち水相より1ml分取し、平衡後の酸性度をNaOHによる滴定で求めた。

本実験で用いたHClO<sub>4</sub>およびオクタンは特級試薬である。LiClO<sub>4</sub>はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とHClO<sub>4</sub>から作り、2度再結晶したものを用了。HDEHPは銅塩で2度再結晶し<sup>4)</sup>そのままストックした。そして必要に応じてオクタンに溶解し、銅を酸で逆抽出してHDEHP-オクタン溶液を調製した。HDEHPの濃度は銅塩での重量測定と、オクタン溶液中でのNaOHによる滴定を行なって決定したが、それらの結果は実験誤差範囲内でよく一致した。<sup>237</sup>Npは英国The Radiochemical Centreより購入し、TTAによる抽出法<sup>5)</sup>で精製し、最終的に10M HNO<sub>3</sub>溶液でストックした。その濃度はα線計数およびEDTA滴定で決定したが、それらの結果は実験誤差範囲内でよく一致した。

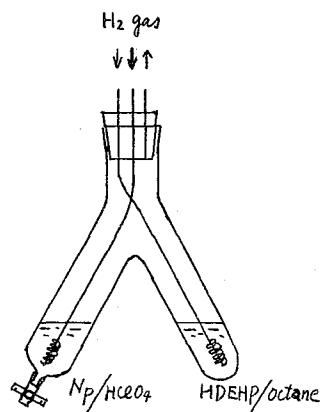


図1. 装置

かわすじいさむ・さとうあきこ・すずきすすむ

(結果)

$Np(III)$  の分配比に対する水溶液中の  $HClO_4$  濃度依存性は図 2 に示してある。ここで有機相は 1.92 M HDEHP-オクタン溶液である。実線は実験点を最小自乗法でフィッティングしたものであり、その勾配は -2.9 となった。したがって予想された通り、 $Np(III)$  は 0.3-0.6 M  $HClO_4$  中では  $Np^{3+}$  として支配的に存在していると考えられる。

今後、異なった濃度の HDEHP による抽出を行ない、分配比の HDEHP 濃度依存性を求めること、さらに同条件下で他の 3 価アクチノイド元素の分配比との比較を行なう方針である。予備的な実験において、同条件下で  $Am^{3+}$  との比較では同等か、やや  $Np^{3+}$  の方が小さい分配比を有していることが判明している。

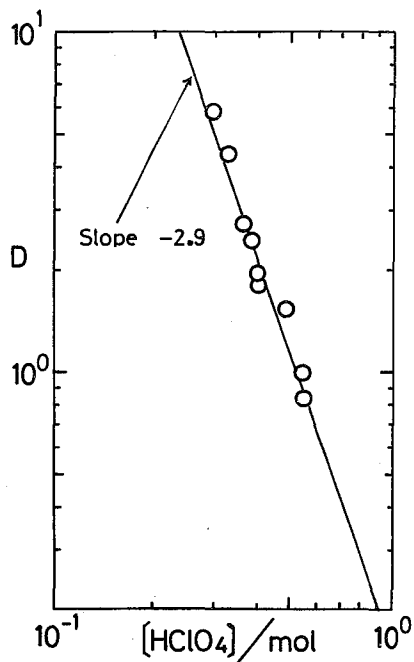


図 2.  $Np(III)$  の分配比の過塩素酸濃度依存性

(文献)

- 1). 川筋, 佐藤, 鈴木, 第23回放射化学討論会予稿集 2A03 (1979).
- 2). I. Kawasaki et al. Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 3366 (1981).
- 3). M. Shiloh and Y. Marcus, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2725 (1966).
- 4). W. J. McDowell et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2127 (1976).
- 5). F. L. Moore, Anal. Chem., 29, 941 (1957).

ラジオガスクロマトグラフィーによる単体アスタチンの化学形と  
 沸点の研究  
 (神戸女大) 音在清輝 (阪大理) 高橋成人

**緒言** ハロゲン族の中で最も重い元素アスタチンは Conson ら<sup>2)</sup>により発見されて以来長い歴史を持っており、そのふるまいについては多くの論文で報告されているにもかかわらずゼロ価のアスタチンの化学形についてはいまだに明確ではない。一般には他のハロゲンと同様に二原子分子、 $At_2$ 、であろうと思われるが確かめられてはいない。又アスタチンの沸点についても測定されておらず、他のハロゲンからの外挿値しか知られていない<sup>2)</sup>。アスタチンの化学形に関しては質量分析を用いた  $At_2$  の検出が試みられたが、イオン源中での解離や  $At + At^+ \rightarrow At_2^+$  反応のためにその化学形を確認することができなかった。又沸点の直接測定もアスタチンが放射性元素で半減期が短く、壊変による熱が生じるために困難である。さらに直接測定に用いるだけの量を調製するのも困難であるし、壊変によってポロニウムが生じ沸点上昇も起る。

そこで我々はゼロ価のアスタチンをキャリアを含む  $^{131}I_2$  と混合しラジオガスクロマトグラフィーで分析し単体アスタチンの化学形を決定するとともに保持容量に関する半経験理論を用いて<sup>2)</sup>間接的に沸点を求めた。

**実験** 実験に使用した  $^{209}At$  は OULNS サイクロトロンで  $15\mu m$  の Al 上に蒸着した  $25\mu m$  のビスマスターゲットを  $26 MeV$  の  $^3He$  で衝撃することにより製造した。 $^{131}I$  は RCC 社より購入した。測定試料として次の三種類を調製した。1) ビスマスターゲットを  $1 N HNO_3$  に溶解しアスタチンを二硫化炭素に抽出した後、比放射能が  $0.5\mu Ci/\mu l$  になるまで濃縮した。2) キャリアフリーの  $^{131}I^-$  を  $H_2O_2-H_2SO_4$  系で酸化した後  $^{131}I_2$  を二硫化炭素に抽出した。この溶液を  $0.3\mu Ci/\mu l$  まで濃縮した。3) キャリア  $I_2$  を約  $1 \times 10^{-9} mol$  の試料  $50\mu l$  に加えた後試料 1 を  $50\mu l$  混合した。

1 と 2 の試料については  $\alpha$  線プラス  $\beta$  線の測定を 3 の試料については  $\alpha$  線のみ測定と  $\alpha$  線プラス  $\beta$  線の測定を行った。

**結果と考察** Fig. 1 にカラム温度  $393 K$  で得られたこれらの試料についてのラジオクロマトグラムを示す。図の横軸は

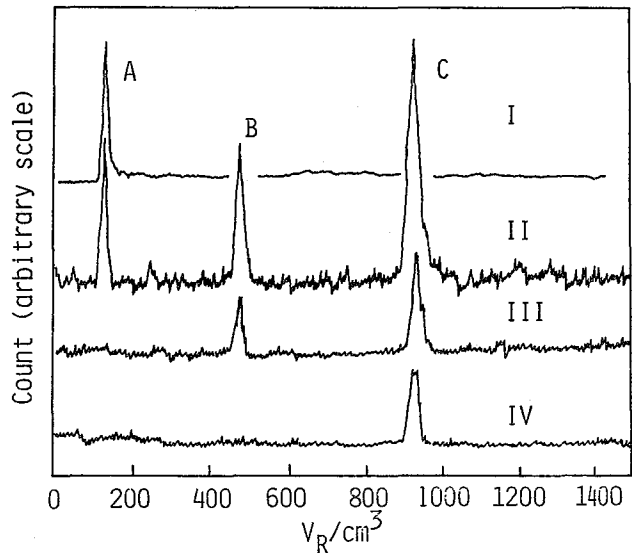


Fig. 1. Radiochromatograms of the samples

おとざいきよてる たかほしなると

絶対保持容量を表わしている。図においてクロマトグラムIとIVはα線プラスβ線の検出によってそれぞれ試料2と1についての測定で得られ、IIとIIIは試料3についてそれぞれα線プラスβ線とα線のみを検出によって得られた。

図中のピークの保持容量からそれぞれの半経験式を用いてその沸点を求めた。この値を表1に示す。

図に示されたA, B, Cのピークは以下に述べる理由からそれぞれI<sub>2</sub>, AtI 及び At<sub>2</sub>に由来すると考えられる。

- 1) ピークAは<sup>131</sup>I<sub>2</sub>以外の分子の存在が考えられない試料について得られた唯一のピークであることよりI<sub>2</sub>と同一できる。このことはTable 1 に示すようにこのピークの沸点がI<sub>2</sub>のそれとよく一致していることからもうなずける。
- 2) ピークCはAt(0)以外の化学種の存在が考えられない試料について得られた唯一のピークであることからAt(0)と考えられる。もし他の不純物とか化合物だとかすると複数のピークが観測される可能性がある。
- 3) ピークBはAt(0)とI<sub>2</sub>を混合した時はじめて観測されたことと、IIIのクロマトグラムに示されるようにα線が検出されたことからアスタチンとヨウ素の化合物にちがいない。さらにアスタチンとヨウ素の反応でAtIが生成することが知られており、BはAtIと考えられる。
- 4) ハロゲン間化合物の沸点はTable 2 に示すようにその構成元素の平均沸点にほぼ等しい。この規則が本研究で得られたピークA, B, Cの沸点についても成立している。このことからピークBはAtI, ピークCはAt<sub>2</sub>と同一される。もしピークCが不純物によるものとするならばこの規則はまじめにしか成立しないだろう。

クロマトグラムIIは混合試料3をα線プラスβ線で観測すればA, B, Cの三本のピークが異常なく観測されることを示している。

尚本研究で得られたAt<sub>2</sub>の沸点は他のハロゲンからの外挿値(585 K)よりかなり低い値であった。これはキャリアフリーによる異状性ではなかった。

Table 1. Boiling points of peaks A, B, and C computed by semi-empirical formula

Peak	Retention volume (cm <sup>3</sup> )	Boiling point (K)
A	120 ± 2	457 ± 2
B	485 ± 2	486 ± 2
C	929 ± 2	504 ± 3

Table 2. Relation between the boiling points of interhalogen compounds and the constituent elements

	F <sub>2</sub>	ClF	Cl <sub>2</sub>	BrCl	Br <sub>2</sub>	IBr	I <sub>2</sub>	AtI	At <sub>2</sub>
observed (K)	85	173	236	278	332	389	457	486	503
mean (K)		160		284		395		480	

#### References

- 1) D. R. Corson, K. MacKenzie and E. Segre, Phys. Rev., 58, 672 (1940).
- 2) K. Otozai and I. Tohyama, Z. Anal. Chem., 279, 195 (1976).



(東北大・理) ○鈴木信男、半沢和文、井村久則

## 1. 緒言

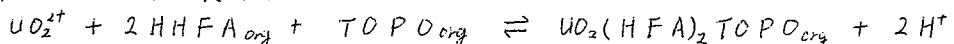
近年、機器的分析法の進歩は目覚ましく、微量分析の分野においても数多くの成果が得られているが、これらのほとんどは検量線や比較標準を必要とする方法であり、分析値の精度と正確さについてはおのずと限界がある。ところで、より正確で高精度の分析法の必要性については言うまでもなく、特にウランは地球化学的に興味を持たれたまたエネルギー問題に係る重要な元素であることから、その有効利用や管理のためできるだけ正確で信頼性の高い分析法が求められている。不足当量同位体希釈分析法は、目的元素の定量的な回収を必要とせず、またいかなる検量線も用いることなく放射能測定のみによって精度よく正確に定量できるという特徴を持っており、既に鉄<sup>1)</sup>、スズ<sup>2)</sup>、カルシウム<sup>3)</sup>など数多くの元素に適用されその信頼性が確かめられている。一方、ウランへの適用についても既に演者らによって検討され、不足当量分離の系としてはウラン(VI)に対して大きな抽出定数を有する 2-テノイルトリフルオロアセトン (HTTA) とトリオクチルホスフィンオキシド (TPO) あるいはトリブチルリン酸 (TBP) との協同効果抽出系が有効であることが示されている。<sup>4)</sup> 今回はさらにそこで得られた知見を基に、ウランの不足当量抽出の方法としてより優れていると期待されるヘキサフルオロアセチルアセトン (HHFA) と TPO の組み合わせによる協同効果抽出系をとりあげ、より信頼性の高い迅速な分析法を開発することを目的とする。

## 2. 実験

ウラン(VI)の保存溶液は 99.97%酸化ウラン ( $U_3O_8$ ) を硝酸に溶解して調製した。ウラン-237を含むウラン溶液については、上記の酸化ウランを東北大学電子ライナックからの 30-60 MeV 制動放射により照射し、TBP-硝酸系の抽出によって核分裂生成物を分離除去した。この溶液のウラン担体量は本研究で開発された不足当量法を用いて決定した。HHFA と TPO は同仁化学研究所より購入して用いた。〈不足当量抽出の操作〉  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  M のウラン溶液 (U-237 を含む) 10 ml と不足当量 (約  $10^{-5}$  M) の TPO と過剰量 ( $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  M) の HHFA を含むマイクロヘキサソル溶液 10 ml を、pH 4-6 で 10 分間振とうする。有機相 3 ml を試験管にとり、NaI (TL) 井戸型シンチレーションカウンターにて放射能を測定する。〈リン鉱石の分析操作〉 試料約 1 g をテフロンボンド (ユニシール) に取り、U-237 スパイク溶液一定量と濃硝酸を加えて 150℃ で 3 時間加熱分解する。冷後 6 M 硝酸溶液として、25% TBP-トルエンで抽出、担洗浄を行なった後水に逆抽出する。pH を整えて不足当量抽出を行なう。

## 3. 結果と討論

抽出反応は次のように表わすことができる。



すずきのぶお、はんざわかずふみ、いむらひさのり

ここで org は有機相を表わす。過剰に使用する H H F A 濃度の影響を調べるため、 $[UO_2^{2+}]$  を  $3.0 \times 10^{-5} M$ 、 $[T O P O]_{tot}$  を  $1.0 \times 10^{-5} M$ 、pH 5.3 - 5.8 として種々の濃度の H H F A を共存させて不足当量抽出を行なった。H H F A 初濃度が  $4 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-2} M$  の範囲で一定量のウランが抽出され、その抽出量から不足当量の T O P O が定量的に反応していることが示された。一方、過剰の H H F A 単独では、この条件からウランが全く抽出されないことも確かめた。振とう時間については、2 分以上で抽出量は一定となった。pH の影響については図 1 からわかるように、pH 3.9 - 5.5 の広い範囲で一定量のウランが精度よく抽出されている。H T T A - T B P 系の最適 pH である pH 5 - 7 に比べて、より酸性側から抽出されており、また抽出反応もきわめて速く、期待されたように H H F A - T O P O 系の方が優れていると言える。

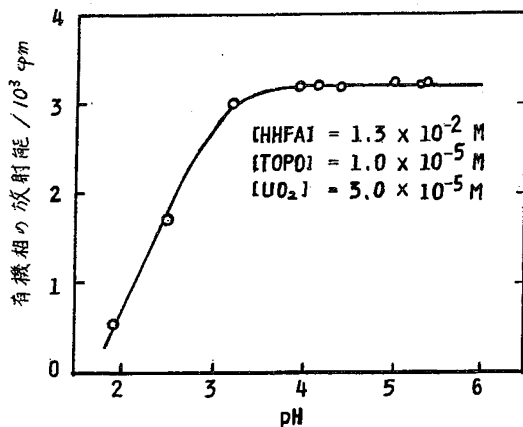


図 1. 不足当量抽出における pH の影響

<不足当量抽出の再現性> 不足当量抽出では異なる担体量を含む溶液から精度よく一定量を抽出することが重要である。図 2 は、加えたウラン担体量に対して抽出後の有機相の放射能をプロットしたものである。担体量が約 30  $\mu g$  以上で一定量のウランが分離されており、その相対標準偏差は 0.93 % と高い再現性を示している。一方、図 2 の 2 つの直線の交点はウラン(VI)と T O P O の反応比が 1:1 であることを示している。応用の一例として本法によってフロリダ産リン鉱石(BPL 12)中のウランの定量を行なった。(表 1) 定量値の平均 110 ppm は、先に報告した非破壊光量子放射化分析による結果  $111 \pm 4 ppm$  を支持するものである。

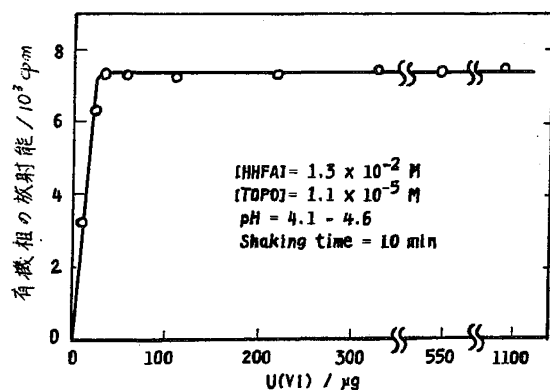


図 2. 不足当量抽出の再現性

表 1. フロリダ産リン鉱石の分析

試料	スパイク量 $\mu g$	スパイクからの放射能 cpm	試料中の放射能 cpm	ウラン量 $\mu g$	濃度 ppm
1.0550	152	4445	2519	116	110
			2522	116	110
			2526	115	109

平均値: 110 ppm

## 文献

- 1) N. Suzuki, et al., J. Radioanal. Chem., **57**, 37 (1980).
- 2) H. Imura, et al., Talanta, **28**, 73 (1981).
- 3) M. Yuzawa, et al., J. Radioanal. Chem., **62**, 115 (1981).
- 4) N. Suzuki, et al., Anal. Chim. Acta, **129**, 221 (1981).
- 5) 鈴木、半沢、榎本, 核理研研究報告, **14**, 73 (1981)

すずきの おお. はんざわが すふみ. いむらいさのり

臭素酸カリウムによる酸化還元不足当量法を用いた放射分析  
 金属スズ中の微量アンチモンの定量  
 (静大 理) ○宮崎 誠・吉岡 潤江・長谷川 豊彦・神原 富尚

[1 緒言] 当研究室ではこれまで放射化分析及び同位体希釈分析に不足当量法を適用してアンチモンの定量を試みたが、今回は池田ら<sup>1)</sup>及びGrashenkoら<sup>2)</sup>による試みられた不足当量法を用いる放射分析法(以後Subst-RAと略す)を臭素酸カリウムによるアンチモンの酸化還元不足当量法(Radox Subst-RA)に適用した。本法は迅速かつ簡便な点ですぐれている。本法によるアンチモンの定量に関して以下の事項について検討を行った。

- (1) 未知試料と酸化剤との量比の分析値におよぼす影響
- (2) 未知試料と標準試料との量比の分析値におよぼす影響
- (3) 妨害物質の分析値におよぼす影響と除去手段

上記の結果を基に金属スズ中の微量アンチモンの定量を試みようとするものである。

## [2 実験]

2.1 試薬 ;  $^{125}\text{Sb}$ (Ⅳ)キャリアー溶液 :  $^{125}\text{Sb}$  (Processed Unit, carrier free, 塩化物) を濃塩酸溶液中で30分間煮沸還元し6N塩酸溶液として用いた。 $^{125}\text{Sb}$ (Ⅳ)キャリアー溶液 : 高純度の $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (99.999%) を6N塩酸溶液に溶解して用いた。この濃度は $\text{KBrO}_3$  滴定により決定した。合成試料(X) :  $^{125}\text{Sb}$ (Ⅳ) をスパイクした $\text{Sb}$ (Ⅳ) 30~40  $\mu\text{g}/\text{ml}$  in 6N HCl 溶液のもの、さらに妨害イオン検討のため、これに $\text{As}$ (Ⅲ) 及び $\text{Sn}$ (Ⅱ) を添加した3種類合成試料を調製した。標準試料( $Y_i$ ) : 種々の量の $\text{Sb}$ (Ⅳ) のキャリアー溶液に合成試料と同量の $^{125}\text{Sb}$ (Ⅳ) をスパイクして用いた。酸化剤及び分離試薬 : 酸化剤としては $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{N}$   $\text{KBrO}_3$  溶液を目的に応じて用いた。 $\text{Sb}$ (Ⅳ) と $\text{Sb}$ (Ⅲ) の分離剤には0.05M BPHA in  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{Sn}$  共存の場合は0.1M) 溶液を用いた。

2.2 計数 ;  $\text{NaI}$ (TX) 井戸型シンチレーションカウンターにより計数を行った。

2.3 実験操作 ; 調製した合成試料( $X_i$ ) 及び標準試料( $Y_i$ ) のそれぞれを括検付褐色試験管に入れ、酸濃度及び容積を等しくした後、不足一定量の $\text{KBrO}_3$  を添加する。酸化還元反応を完了させた後、希塩酸を加え0.8~1.0N塩酸溶液にL. 0.05M BPHA in  $\text{CHCl}_3$  溶液より未反応の $\text{Sb}$ (Ⅳ) を有機相に抽出分離し、不足当量酸化された水相の $\text{Sb}$ (Ⅲ) ( $m_x, m_{y_i}$ ) の放射能 ( $A_x, A_{y_i}$ ) を測定する。

2.4 分析法 ; 上記の $A_x, A_{y_i}$  から未知量(X) を次の二つの分析法から求めた。(i) 直接法 [ $A/x = A_x/m_x$  ... (1), (1)式のみから求める方法] (ii) 比較法 [ $A/y_i = A_{y_i}/m_{y_i}$  ... (2)  $m_x = m_{y_i}$  と仮定し(1)式と(2)式より

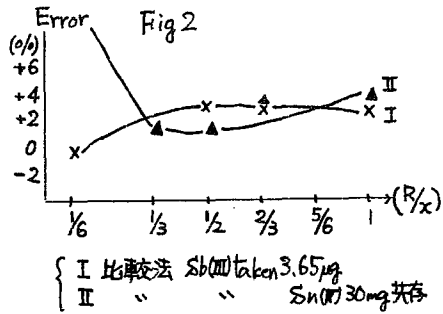
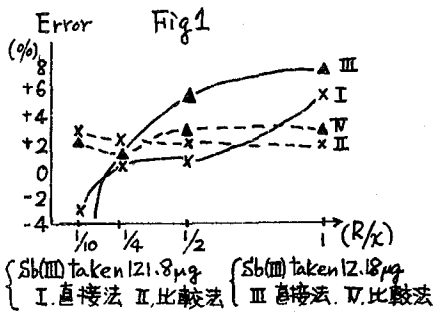
$$x = A_{y_i} y_i / A_x \dots (3) \text{ (3)式より求める方法}]$$

## [3 結果]

3.1 未知試料(X)と酸化剤(R)との量比の分析値におよぼす影響 ; 3, 10, 100  $\mu\text{g}$  未満の未知試料(X)に対して1/10の量比の酸化剤(R)を用いた時の分析値に対する影響を調べた結果をFig 1, 2に示す。100, 10  $\mu\text{g}$  未満の $\text{Sb}$ (Ⅳ)の定量に関しては、直接法、比較法ともに1/4~1/2の量比の酸化剤を用いければ誤差5%以内の良好な定量値が得られた。3  $\mu\text{g}$  未満の $\text{Sb}$ (Ⅳ)の定量では、直接法は誤差20%を超え、酸化還元不足当量法を用いた $\text{Sb}$ (Ⅳ)の定量には不適であるが、比較法は $\text{Sn}$  30mg 共存下でも1/4~1/2量比の酸化剤を用いければ4%以内の誤差で定量可能であった。

## 3.2 未知試料(X)と標準試料( $Y_i$ )との量比の分析値におよぼす影響

合成試料(X)に対して1~5倍量の種々の標準試料を用いて比較法により求めた分析値をTable 1に示す。このTable 1とTable 2よりRedox subst-RAの比較法で3~4  $\mu\text{g}$  の $\text{Sb}$ (Ⅳ)の定量を行う場合、未知量に対して、約2倍量までの標準試料を用いければ2%の誤差範囲内で精度よく定量可能であった。



### 3.3 妨害物質の分析値におよぼす影響と除去

Sb(III)の酸化還元反応を妨害するAs(III) (As/Sb=1.6)の共存下で比較法より分析した結果をTable 2に示す。K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を用いた場合はSb(III)に対し10倍量のAs(III)共存下でも定量可能であったのに対してKBrO<sub>3</sub>を用いた場合は、Table 2に示すような誤差を生じ、除去が必要であった。除去手段としてSb(III)As(III)混合溶液(6NHCl)を濃縮蒸発を数度繰り返すことによりAs(III)の除去を行った。その結果をTable 3に示す。濃縮蒸発という簡単な操作でAs(III)を除去でき、As(III)の妨害をおおし受けずに4~5%の誤差で定量可能であった。

[4 まとめ]

臭素酸カリウムによるRadon Subst-RAの比較法は上記の結果で得た条件を用いることにより微量のSb定量において迅速、簡便かつ精度のよい定量を可能にする。現在、当研究室では上記の結果を基に、本法を金属スズ中の微量アチモンの定量に応用を試みているが、これも良好な定量が期待できる。

文献)

- 1) N. IKEDA, K. NOGUCHI. J. Radioanal Chem 53, 107 (1979)
- 2) S.M. GRASHENKO et al. Radiokhim Metody opredeleniya Moscow 75. (1965).

Table 1

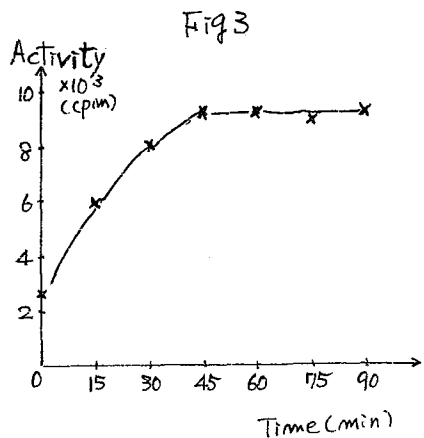
Y <sub>i</sub> (μg)	Y <sub>i</sub> /x	Sb(III) found (μg)	Error (%)
3.65	1	3.69	+1.1
4.56	1.25	3.72	+1.9
5.48	1.5	3.70	+1.4
6.70	1.8	3.95	+8.2
9.74	2.7	4.14	+13.4
15.83	4.3	4.45	+27.4
18.88	5.2	4.79	+33.7

Sb(III) taken 3.65 μg (0.06 μeq)  
[HCl]<sub>0.1N</sub> R/x = 1/2

Table 2

Y <sub>i</sub>	Y <sub>i</sub> /x	(A) Sb found (μg)	(B) Sb found (μg)
3.65	1.2	19.61	3.11
4.26	1.4	19.56	3.10
4.87	1.6	19.72	3.13
5.48	1.8	19.56	3.11
6.09	2.0		3.11
		19.62 ± 0.07	3.11 ± 0.01
		Error (%) 100	2.0

Sb(III) taken 3.05 μg  
(A): As(III) 3.00 μg 共存 (B): no As(III)



(日電公社茨城研究所) ○米沢洋樹 工藤 洸

はじめに

α線スペクトロメトリーによるウランの定量法では、 $^{232}\text{U}$ をトレーサとして加え、これによって収率補正を行うのが、一般的である。この場合、 $^{232}\text{U}$ の代りとして、 $^{230}\text{U}$ 、 $^{237}\text{U}$ もしばしば用いられる。しかし、これらのウラントレーサは、簡単には入手し難く、アイソトープ協会を通して輸入するか、加速器を使って自ら作製する以外にない。一方、市販のウラン試薬には、劣化ウランを用い調製されたものが多く、容易に、かつ安価に入手できる所から、これが使えれば便利である。劣化ウランの $^{234}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ の放射能の比は、天然ウランに比べ少く、従って、劣化ウランを上記トレーサの代りとして使用することはできない。しかし、これを利用することによるウランの同位体希釈分析は可能と考えられた。ここでは、「ウラン分析法」に示された、ウランの電着法、分離法に、若干の検討を加えるとともに、劣化ウランを用いるウランの同位体希釈分析の可能性について検討し、土壤中のウランの定量を試みた。

原理

分析試料に既知量の劣化ウランを加え、ウランを分離、電着後、 $^{234}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ の放射能の比を測定する。分析試料中のウラン、劣化ウラン、および、分離後のウランの $^{234}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ の放射能の比を、それぞれ、 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、重量を、 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$  とすると、分析試料中のウラン重量、 $M_1$ は、(1)式で計算できる。

$$M_1 = M_2 \frac{S_2 - S_3}{S_3 - S_1} \quad \dots (1)$$

(1)式には、分離後のウラン重量、 $M_3$ は含まれず、化学収率の補正が不要であり、α線スペクトルの測定のみで、定量できる。

実験

①ウラン試薬：市販の酢酸ウラニル(2種類：U-A, U-B)を0.2Nの過塩素酸に溶解し、 $1\mu\text{g}/1\mu\text{l}$ の溶液とした。②ウランの電着：円筒形のテフロン容器で、白金円板(20mmφ)を陽極とし、ステンレス円板(電着面：20mmφ)を陰極として、300mAの一定電流で電着を行なった。③α線の測定：表面障壁型Si検出器(検出面積：450mm<sup>2</sup>、FWHM：26KeV)と1000ch-PHAを用いた。なお、検出効率率は、日本アイソトープ協会製の天然ウラン標準線源(放射面積：3.14cm<sup>2</sup>)で求めた。

ウランの電着条件

0.2N-ギ酸アンモニウム-過塩素酸混合液を電着液とした場合の、最適電着条件を検討した。その結果、 $\text{pH} = 1.9 \sim 3.0$ 、電着時間 = 3時間、電着液量 = 20ml、ウラン = 100μg、の条件では、98%以上のウランが電着した。なお、 $\text{pH} = 2.0$ 以下、(

よねがわひろき・くどうきよし

過塩素酸濃度 = 0.2 N (以上) では、電着前後での pH 変化は見られなかった。さらに、共存イオンの影響を調べるため、0.2 N-ギ酸アンモニウム、0.2 N-過塩素酸混合液に、硫酸、硝酸、塩酸、またはリン酸を加え、アンモニアで pH を 2.0 に調整し、ウランを電着した。硫酸、硝酸、塩素イオンは、0.1 N でもウランの電着に妨害とならないが、リン酸イオンは、0.001 N でも妨害となることがわかった。

ウランの同位体希釈分析

天然ウラン (U-A,  $S_A = 0.993$ ) の既知量を採取し、これに、劣化ウラン (U-B,  $S_B = 0.296$ ) を加え電着し、 $\alpha$ 線スペクトロメーターで、電着物の  $S_3$  を求め、(1)式を用いて U-A を定量した (表 1)。U-A の採取量と定量値は、測定誤差内で一致し、劣化ウランを用いるウランの同位体希釈分析が可能であることがわかった。

表 1. ウランの定量値

U採取量 ( $\mu\text{g}$ ) U-A	U添加量 ( $\mu\text{g}$ ) U-B	$S_3$	定量値 ( $\mu\text{g}$ )
50	100	0.529	50 ± 3
50	50	0.643	50 ± 2
100	50	0.754	96 ± 8

土壌中のウランの定量

実際の試料中のウランを定量する場合には、ウランの化学分離法の検討が必要である。しかし、ここで提案した同位体希釈分析法では、原理から明らかのように、分離の収率は余り問題でなく、ウランが純粋に電着分離されていればよい。そこで、ウランの分離法としては、「ウラン分析法」で推奨されている、TBP抽出をそのまゝ用いることとし、これにより、土壌中のウランの定量を試みた。研究所内で採取した土壌 5g を硝酸で浸出し、TBP-キシレン溶液で抽出、8 N-塩酸で洗浄後、炭酸アンモニウム-アンモニア混合液でウランを逆抽出した。抽出液を蒸発乾固後、ステンレス板に電着し、 $\alpha$ 線の測定試料とした。天然ウラン 50  $\mu\text{g}$  を添加した場合について定量した。結果は、表 2 の通りであるが、土壌中のウラン重量として、 $2.0 \pm 0.3 \mu\text{g}$ 、ウラン添加試料で、 $54 \pm 3 \mu\text{g}$  の値を得た。なお、ウラン添加試料中には、2.0  $\mu\text{g}$  のウランが含まれていることを考えると、添加量と定量値は、良く一致しているといえる。

表 2. 土壌中のウランの定量値

天然ウラン 添加量 ( $\mu\text{g}$ )	定量値 ( $\mu\text{g}$ )
50	54 ± 3
0	2.0 ± 0.3

1) ウラン分析法, 昭和 53 年 3 月, 放射能測定法基準化委員会

活性炭による放射性 In(III), Sn(IV), Sb(V), Te(IV) の分離

(理研) 安部 静子

活性炭は、種々の金属イオンに対し高い吸着能を示し、また、活性炭自体には含有金属元素の量がきわめて少ないために、放射化分析などの前濃縮に利用されている。ところが、我々は、微量元素の固体表面への吸着の研究中に、<sup>127</sup>Sb(V) に無担体の <sup>119</sup>Sb(V) は、吸着されないことを見いだした。放射化学においては、周期律表でとなり合う元素を分離する必要がある。そこで <sup>115</sup>In(III), <sup>113</sup>Sn(IV), <sup>119</sup>Sb(V), <sup>119m</sup>Te(IV) の活性炭への吸着挙動を調べた。各イオンはそれぞれ異なる吸着挙動を示し、活性炭により In-Sn, Sn-Sb, Sb-Te の分離ができることがわかった。さらに活性炭を用いて、<sup>113</sup>Sn から <sup>115m</sup>In のミルキング、α-粒子照射したスズターゲットから分離した <sup>119</sup>Sb の精製、<sup>119m</sup>Te から <sup>119</sup>Sb のミルキングについても実験を行ったので、これらの結果を報告する。

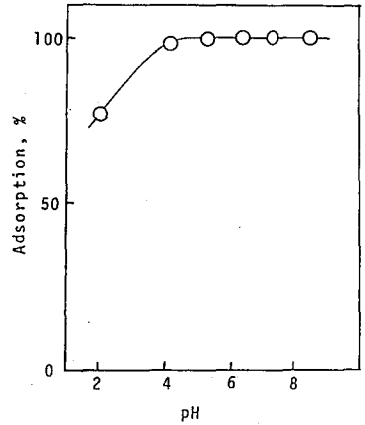


図1. 無担体 <sup>115</sup>In(III) の活性炭 "白さぎ" への吸着

実験

バッチ法: ガラス器壁への吸着を少なくするために、pH 1~2 の <sup>115</sup>In(III), <sup>113</sup>Sn(IV), <sup>119m</sup>Te(IV) - 0.25 mol dm<sup>-3</sup> LiCl 溶液に 100mg の活性炭を加え、目的の pH に、希水酸化リチウム溶液で調節した。室温で一

時間向しんとうした

後、遠沈により活性炭を分離した。無担体 <sup>119</sup>Sb(V) は、ガラス器壁やガラス濾紙に吸着しないことから、目的の pH に調節した <sup>119</sup>Sb(V) - 0.25 mol dm<sup>-3</sup> 塩化リチウム溶液に 100mg の活性炭を加えた。室温で一時間向しんとう後、ガラス濾紙で活性炭を除去した。

カラム法: 実際の分析においては、カラムを用いる方が便利であるので、内径 13mm のカラムに 200mg の活性炭をつめたものを用いた。

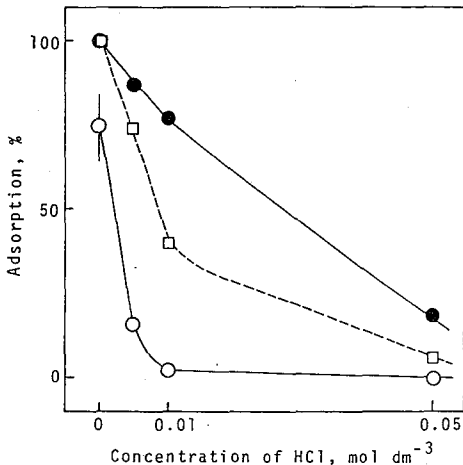


図2. 希塩酸から <sup>115</sup>In(III) の吸着  
 ●-活性炭白さぎ □-No.2186(Merck)  
 ○- グラファイト

あんべ しずこ

結果

<sup>115</sup>In(III) 無担体 <sup>115</sup>In(III) は、pH 5-8 で完全に活性炭に吸着した。(図1) pH 6.1 の 0.37~

3.7 mmol dm<sup>-3</sup> In(III) 溶液においても, In(III) はほぼ完全に活性炭に吸着された。活性炭に吸着した <sup>111</sup>In(III) の溶離条件を求めするため, 希塩酸溶液での吸着実験を行った。図2に示すように三種類の吸着剤を用いた。希塩酸でカラムに吸着している <sup>111</sup>In の溶離を行った結果, 0.05 mol dm<sup>-3</sup> HCl 10 ml で60, 85% の <sup>111</sup>In が活性炭“白さぎ”, “No 2186 (Merck)”カラムより溶離された。10 ml の 0.01 mol dm<sup>-3</sup> HCl でグラファイトカラムを

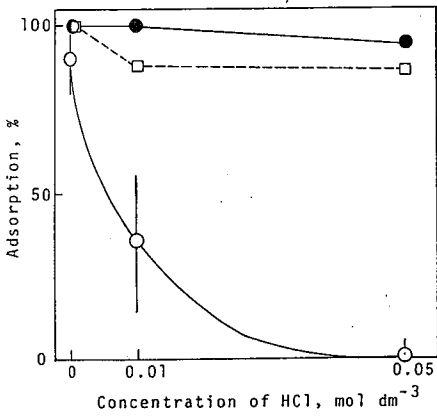


図4. 希塩酸から <sup>113</sup>Sn(IV) の吸着  
● 白さぎ, □ No 2186 (Merck)  
○ グラファイト

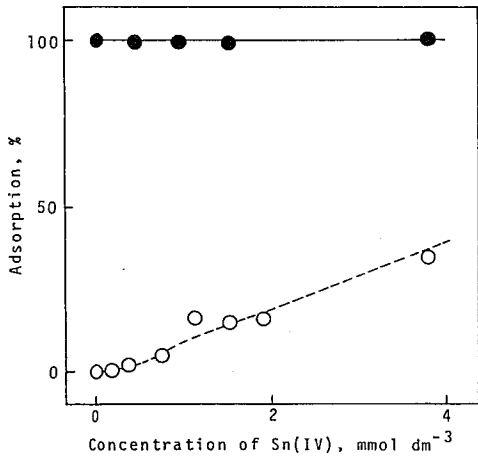


図5. Sn 濃度による吸着率の変化  
● <sup>113</sup>Sn(IV)  
○ <sup>119</sup>Sb(V)

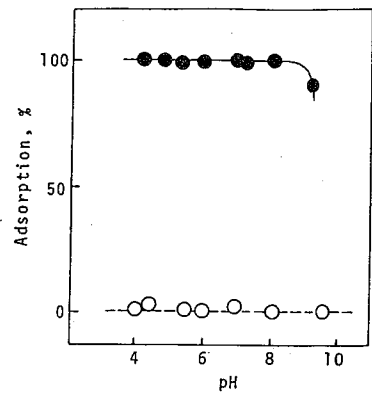


図3. ● <sup>113</sup>Sn(IV), ○ <sup>119</sup>Sb(V) の活性炭 白さぎ への吸着

溶離した場合, 90% の <sup>111</sup>In(III) が溶出した。 <sup>113</sup>Sn(IV) <sup>113</sup>Sn(IV) (6x 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>) は pH 4-8 の溶液からほぼ100% 活性炭に吸着された。(図3) また, 希塩酸から <sup>113</sup>Sn(IV) の“白さぎ”, “No 2186 (Merck)”, グラファイトへの吸着を図4に示す。図2と4より In(III) と Sn(IV) の分離が可能なることが明らかである。図5に Sn(IV) 濃度と吸着率の関係を示した。

<sup>119</sup>Sb(V) 無担体 <sup>119</sup>Sb(V) は pH 領域において活性炭に吸着されない。(図3) 共存する Sn 濃度が高くなると <sup>119</sup>Sb は Sn と共に活性炭に吸着された。(図5)

<sup>119m</sup>Te(IV) 無担体 <sup>119m</sup>Te(IV) の活性炭への吸着は, 顕著な pH 依存性を示した。“白さぎ”では pH 6~7 で最大の70%, “No 2186 (Merck)”では pH 7~8 で最大で95%の吸着率を示した。Te(IV) の吸着は, Te(IV) の濃度が大きくなるに従い減少した。

以上の結果より, In(III)-Sn(IV), Sn(IV)-Sb(V) Sb(V)-Te(IV) の分離に活性炭を利用できることが明らかにされた。

1) T. Okada, S. Ambe, F. Ambe, H. Sekizawa, J. Phys. Chem., in press.



(城西大・薬) 丸山芳明 ○長岡安子

## (目的)

最近では、多くの元素が極低濃度溶液中において、容器へ吸着したり、コロイド的挙動を示すことがよく知られている。この実験では、塩化ナトリウム溶液中における無担体の<sup>125m</sup>Teの溶存状態をろ紙への吸着や遠心分離法によって調べた。

## (実験)

1) <sup>125m</sup>Te(IV)試料溶液の調製 痾者らが先に報告した方法\*により、<sup>125</sup>Sb-<sup>125m</sup>Teジェネレーターを調製し、<sup>125m</sup>Teを1N HClで溶離した。この溶液に conc. HClを加え濃縮してTeを完全にIV価とし、再び蒸留水で1Nに希釈したものを試料溶液とした。

2) ろ紙への吸着 溶液のpHを調整してからの経過時間と吸着量の関係を調べた。

<sup>125m</sup>Te試料溶液1mlを0.5N NaOHで中和し、蒸留水を加えて、10mlの0.9% NaCl溶液とした。この溶液のpHを7に調整し、一定時間放置して、東洋ろ紙No.5cを用いてろ過した。ろ液の放射能を測定して、ろ紙への吸着量を計算した。実験結果をFig. 1に示す。Fig. 1から明らかなように、吸着量は10分以上ではほぼ平衡に達した。そこで以後の実験では、恒温槽中での放置時間は1時間とした。次に溶液のNaCl濃度を変えた場合について検討した。その結果をFig. 2に示す。またpHと<sup>125m</sup>Teのろ紙への吸着量との関係を調べた。溶液のpHはNaOHとHClにより調整し、NaCl濃度は0.9%とした。結果をFig. 4に示す。

3) 遠心分離 遠心分離の時間と分離される<sup>125m</sup>Teの量との関係を調べた。試料はろ紙への吸着の場合と同じ方法で調製したpH7の0.9% NaCl溶液10mlである。この溶液を25°Cの恒温槽中に1時間放置した後、5000rpmで一定時間遠心分離し、溶液を3mlピペットでとり、その放射能を測定した。また、ガラス容器への<sup>125m</sup>Teの吸着量をみるために、ほぼ同じpHの溶液を遠心時間と同じ時間だけさらに放置したものについても溶液をとり、放射能を測定した。遠心分離された<sup>125m</sup>Teはこの両者の差より計算し、その結果をFig. 3に示す。Fig. 3から明らかなように、30分以上ではほぼ平衡に達した。そこで以後の実験では、遠心時間は30分とした。次に同じ方法により、pHと遠心分離される<sup>125m</sup>Teの量との関係を調べた。

## (結果)

Fig. 2から明らかなように、<sup>125m</sup>Teのろ紙への吸着量はNaClの濃度が0.2~20%の範囲では変わらなかった。また、Fig. 4より、pHが5~9の範囲で<sup>125m</sup>Teはろ紙によく吸着され、特にpHが約6の点で最高で、その値は84%であった。酸性、アルカリ性が強い溶液からは数パーセントしか吸着されなかった。一方、ガラス製の遠心管への<sup>125m</sup>Teの吸着は、酸性、アルカリ性が強い溶液の場合にはほとんど無いが、中性付近で大きくなり、その値は約11%であった。遠心分離された<sup>125m</sup>Teの量はpH4~5の範囲で特に多く、そ

まるやまよしあき・ながおかやすこ

の値は90%であった。ろ紙への吸着の場合と比べてほぼ同じ傾向だが、pHが少し酸性側にずれていた。以上のことから、無担体 $^{125m}\text{Te}$ はNaCl溶液中でコロイド的挙動を示すものと思われる。

\* Y.Maruyama, Y.Nagaoka, Radiochem. Radioanal. Letters, 44(4)249(1980).

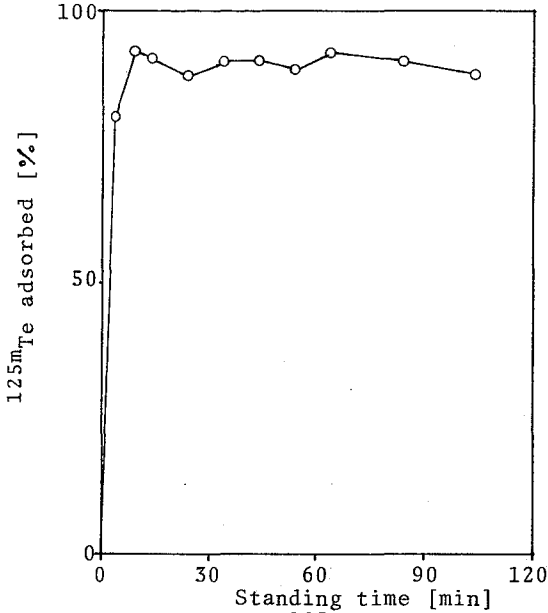


Fig.1 Adsorption of  $^{125m}\text{Te}$ (IV) on filter paper as a function of standing time.

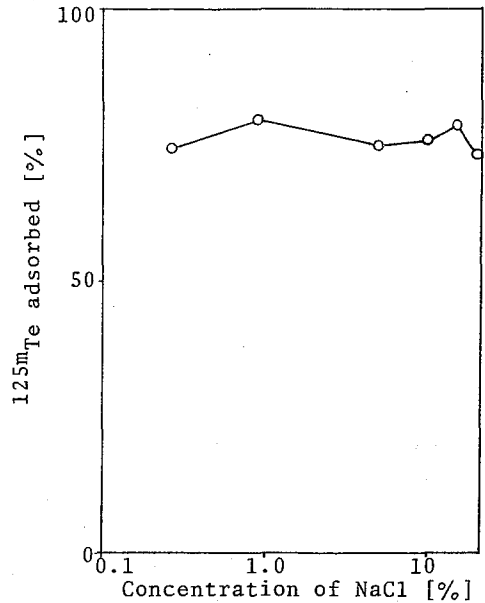


Fig.2 Adsorption of  $^{125m}\text{Te}$ (IV) on filter paper as a function of NaCl concentration.

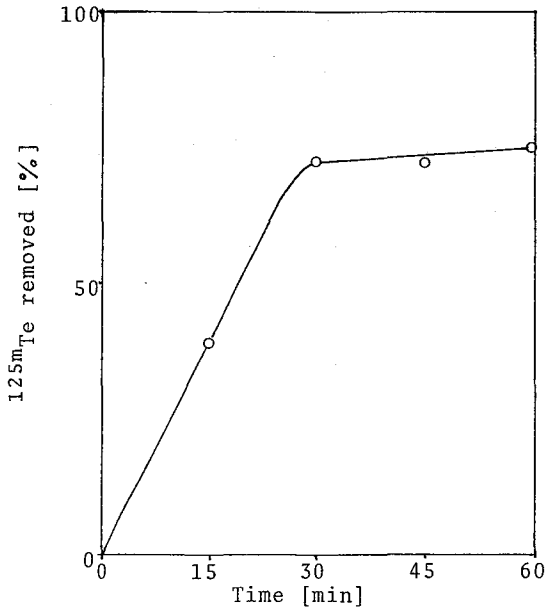


Fig.3 Percentage of  $^{125m}\text{Te}$ (IV) removed from the solution by centrifuging at 5000rpm as a function of time.

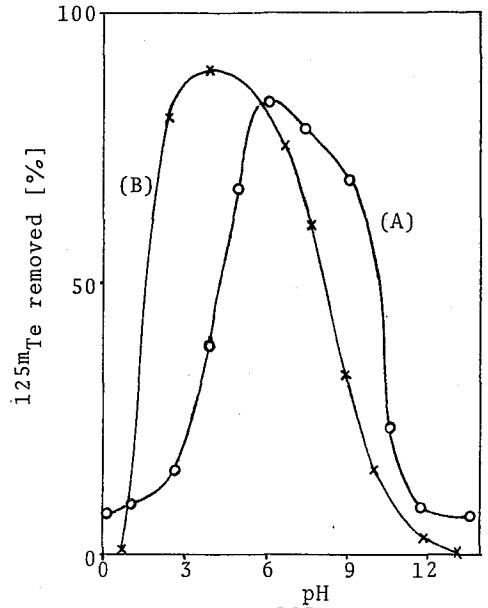


Fig.4 Percentage of  $^{125m}\text{Te}$ (IV) removed from the solution by filtration(A) or centrifugation(B) as a function of pH.

# 濃塩素イオン溶液中の放射性核種の非イオン性MR樹脂への吸着

## $^{195}\text{Au}$ , $^{198}\text{Au}$ のXAD-7への吸着

(放医研) ○今井靖子 渡利一夫 大石洵一 伊沢正実

### 緒言

塩酸又は塩化リチウム溶液中で、塩素錯陰イオンの形で存在している $^{59}\text{Fe}$ が、非イオン性MR樹脂 Amberlite XAD-2, XAD-7にきわめて吸着されやすく、10M付近では、 $10^4 \sim 10^5$ の分配係数が得られることを先に報告した<sup>1)</sup>

$^{59}\text{Fe}$ と同じく塩素錯陰イオンを形成する $^{60}\text{Co}$ や $^{65}\text{Zn}$ には、このような現象は認められない。

著者らは、このような $^{59}\text{Fe}$ の特異な吸着挙動は、K. A. Krausらの見出した<sup>2)</sup>「ある種の金属元素の塩素錯陰イオンが陽イオン交換樹脂にも吸着される現象」に類似していることを指摘した。また、海水中の $^{59}\text{Fe}$ の選択的捕集への利用についても検討を加えた<sup>3)</sup>

本実験では、その塩素錯イオンの化学的挙動がFe(III)と類似しているAu(III)について、引き続き検討を加え、非イオン性MR樹脂の放射化学的利用のための基礎的検討を行った。

### 実験

各種濃度の塩酸溶液、塩化リチウム溶液にトレーサーとして $^{195}\text{Au}$ 、又は $^{198}\text{Au}$ を加えて試料溶液とした。吸着実験はバッチ法で行った。すなわち、各試料溶液10mlを樹脂0.1gと振り混ぜる。一定時間経過後、水溶液相の放射能を測定し吸着の程度をしらべた。必要に応じて樹脂相の放射能も測定した。

用いた非イオン性MR樹脂は、Amberlite XAD-2, XAD-7で、比較のためにMR型の陽イオン交換樹脂 Amberlite 200C (H形) 陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-904 (Cl形) も用いた。

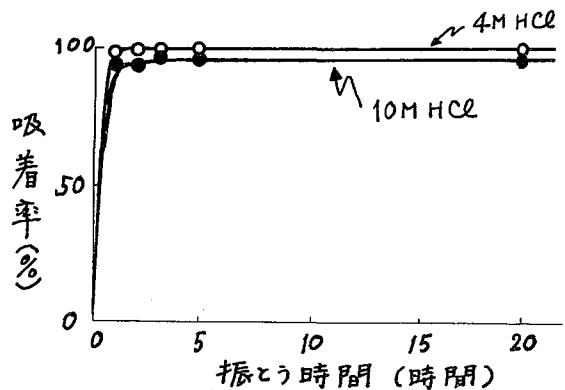
### 結果 および 考察

$^{198}\text{Au}$ のXAD-7への吸着におよぼす振とう時間の影響を図-1にしめす。

1~3時間の振とうで平衡に達する。

図-2は塩酸溶液中の $^{198}\text{Au}$ のXAD-2, XAD-7への吸着について、陰イオン交換樹脂 IRA-904, 陽イオン交換樹脂 200Cへの吸着と比較したものである。IRA-904に対しては、塩酸の広い濃度範囲から $10^4 \sim 10^5$ という高い分配係数をしめす。XAD-2, XAD-7に対する分配係数は2~4Mで各々 $10^2$ ,  $10^4$ であり、塩酸濃度の増加に従い徐々に減少する。一方、陽イオン交換樹脂 200Cでは、濃度と共に吸着は増大する。

図-1  $^{198}\text{Au}$ のXAD-7への吸着



塩化リチウム溶液中の $^{198}\text{Au}$ は塩酸と同様広い濃度範囲にわたって、XAD-2, XAD-7に吸着する。(図-3) その分配係数は塩化リチウム濃度の増加と共に増大し、陽イオン交換樹脂への吸着傾向とよく似ている。

$^{198}\text{Au}$ は塩酸、塩化リチウムどちらの溶液からも、XAD-2に比べ、XAD-7への吸着率が高く、 $^{59}\text{Fe}$ の場合と同様の結果である。

シリカゲル、活性炭についても、予備的な検討を行った結果、シリカゲルへの吸着は小さいのに対し、活性炭への吸着はきわめて高く、塩酸、塩化リチウムとも、広い濃度範囲で $10^5$ 以上の分配係数が得られた。

このような $^{198}\text{Au}$ のXAD-2, XAD-7への吸着現象はK. A. Krausらの結果に類似している。また、吉田らは、 $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ 等のチオシアン酸、シアン酸、ヨウ素等との錯陰イオンの活性炭への特異な吸着について報告している<sup>4)</sup>が、この種の錯陰イオンの吸着機構は、まだ明らかにされていない。

XADのような非イオン性MR樹脂を、金属イオンの吸着剤として用いる場合は、それぞれの元素に特性的な有機リガンドを共存させることが、ふつうとされているが、<sup>5)</sup>本実験で報告したような、金属の錯陰イオンの特異な吸着現象を放射化学分析に応用することにより、放射性核種の分離の選択性を高めることが期待できる。

図-2 塩酸溶液中の $^{198}\text{Au}$ の吸着

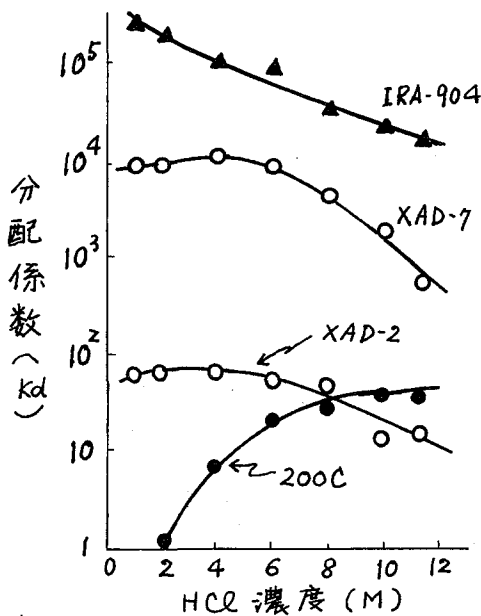
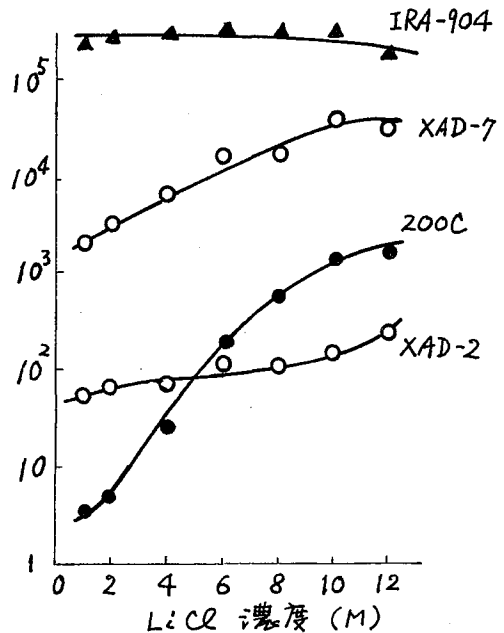


図-3 塩化リチウム溶液中の $^{198}\text{Au}$ の吸着



文献'

- 1) 渡利, 今井, 大石, 伊沢: Radioisotopes, 30, 617 (1981)
- 2) K. A. Kraus, D. C. Michelson, F. Nelson: J. Am. Chem. Soc., 81, 3204 (1959)
- 3) 渡利, 今井, 大石, 伊沢: 日本放射線影影学会第25回大会 (1982. 10月)
- 4) 吉田, 龜川, 有田: 日本化学雑誌 1231 (1977)
- 5) 今井: Radioisotopes 30, 2171 (1981)

(放医研) ○河村 正一, 竹下 洋, 黒滝 克己,  
柴田 貞夫, 古瀬 雅子

水溶液中に存在する数種の放射性核種を捕集分離する時, いったん捕集して溶出分離する方法が行われている。この方法は長所はあるが, 場合によっては溶出の際, 目的以外の物質が吸着体を溶出したりするなどの欠点がある。演着物は *Artemisiae folium* (艾葉) が非常に燃之やすいので乾式灰化が容易であることに着目して吸着体として使用できるかどうか調査している。このため艾葉に *Dicyclohexyl-18-crown-6*, HDEHPなどを付加させ吸着体で検討しているが, 今回は主としてカラムの吸着体として使用できるかどうか, 誘導放射性核種, 核分裂生成物に属する  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $\text{Sr}$ などに対する吸着特性を調べた。

### 実 験

Artemisiae folium (艾葉) の精製 艾葉 20g に, アセトンと 3M HCl の等容量混合物を 500 ml の割合に加えて室温で 1 時間放置し, 濾過, 水洗, アセトンで洗い, 風乾した。

HDEHP または Dicyclohexyl-18-crown-6 (以下クラウンエーテルと略称) 付加艾葉の調製

HDEHP またはクラウンエーテルを, トルエンに溶解し均一になるように配慮しながら風乾して調製した。

見かけの分布係数の測定法 放射性核種を含む溶液 20 ml に, HDEHP またはクラウンエーテル付加・艾葉 0.1g を加えて一定時間振り混ぜて, 溶液 10 ml の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し, 通常の方法で計算し見かけの分布係数を得た。

### 結 果

HDEHP, クラウンエーテル付加艾葉の調製の検討

HDEHP およびクラウンエーテルをトルエンに溶解した溶液に艾葉を加えて前記の調製法に従って, これらの試薬が艾葉に付加できるかどうか調べた。風乾によってトルエンを除去して付加させたが, 肉眼でみる限り, これらの試薬はうまく付加できた。クラウンエーテル付加艾葉では, 付加しない艾葉とあまり変わらなかった。しかし, HDEHP付加艾葉は, 表面が濡れたような状態であり付加しない艾葉とは全く異なる性状を示した。

バッチ法による見かけの分布係数

クラウンエーテルは付加艾葉を, ピクリン酸ナトリウムを含む緩衝液で振とうしたところ, 1 時間の振とうで吸着平衡に達することが分かった。HDEHP付加艾葉では振とう時間を変えると若干, 分布係数が異なるようであったが 1 時間振とうしたときの見かけの分布係数を調べた。その結果を表 1 に示した。

カラム法の可能性の検討

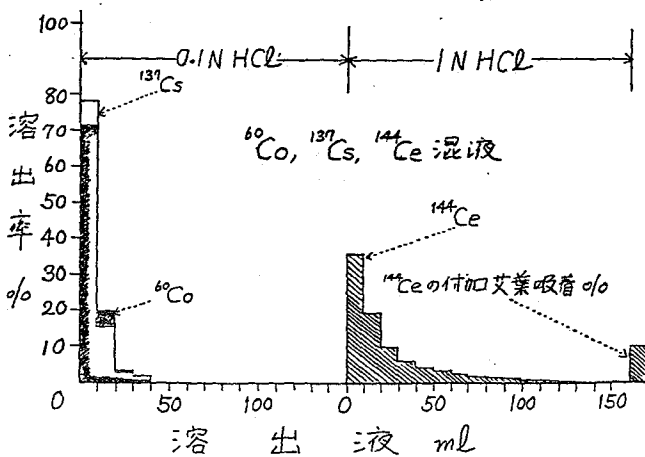
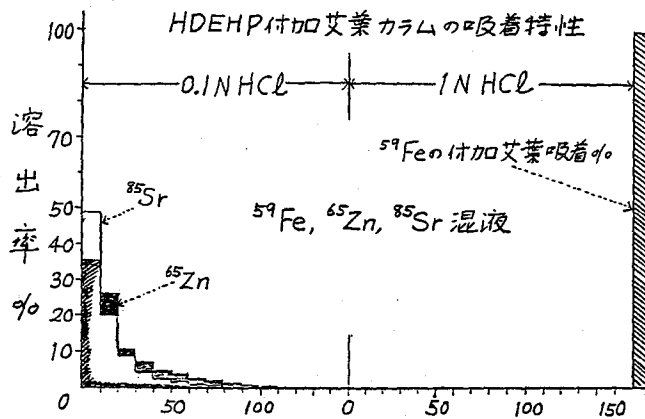
HDEHP付加艾葉を内径 1cm のカラムに 10cm の長さにつめたものを 2 本作り, ( $^{59}\text{Fe}$

かわむら しょういち・たけした ひろし・くろたき かつみ・  
しばた さだを・ふるせ まさこ

、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{85}\text{Sr}$ ）混液および（ $^{60}\text{Co}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ ）混液を、それぞれ吸着させ、はじめに0.1 N HCl、150 ml、次いで1 N HCl、150 mlを1分間3.5 mlの速さで加え溶出液の放射能をGe(Li)検出器・マルチチャンネル液高分析器で調べた。その結果は図に示すとおり、かなりシャープに分離でき、艾葉が放射性核種の吸着体として使用できることが分かった。つぎに、クラウンエーテル付加艾葉を同じサイズのカラムにつめて $^{85}\text{Sr}$ を吸着させ、ピクリン酸を加えた溶液150 mlを流しても、その99.8%が付加艾葉に吸着することが分かり、カラム法の吸着体としての使用可能性があることを示した。HDEHP付加艾葉は、HDEHPはそれ自身、粘性の液体であるので付加した艾葉は適當の湿気を含みカラム法の吸着体として有利であるように思われる。

表1 HDEHP・付加艾葉の見かけの分布係数

	0.1 N HCl	1 N HCl
$^{59}\text{Fe}$	$4 \times 10^2$	$2 \times 10$
$^{60}\text{Co}$	3	2
$^{65}\text{Zn}$	10	~0
$^{144}\text{Ce}$	$2 \times 10^2$	3
$^{137}\text{Cs}$	~0	~0
$^{85}\text{Sr}$	5	5



合成無機イオン交換体に関する研究(オ43報) クリアトメラン  
 型含水酸化マンガンイオン交換体におけるアルカリ及びアルカリ土類  
 金属イオンのイオン交換性

東京工大・理 O辻 正道, 阿部光雄

### 1. 緒言

荷電粒子の照射あるいは高エネルギーγ線を用いて( $\gamma, p$ )または( $\gamma, n$ )反応により引続いて起こる放射線変で生成したRIを分離・精製する方法として溶媒抽出法イオン交換樹脂法が広く用いられており、少数の例を除いて塩化物として得られる。しかし、各種無機吸着剤における金属イオンの吸着挙動を基礎的に検討するには、できるだけ有機性不純物が混入しないことおよび硝酸塩で得られることが望ましい。

近年開発された合成無機イオン交換体の中には高選択性のものが報告され、中性子放射化学試料からバックグラウンドの原因となる $^{24}\text{Na}$ の除去や医療用 $^{89}\text{Sr}$ の精製が行なわれている。

古くから酸化マンガンは、塩溶液中の微量金属イオンの共沈剤あるいはスカベンジャーとして分析化学的に利用されてきた。また、土壌やマンガンジュールの一成分でもあり鉱物化学的見地からも、種々の合成物について各種金属イオンに対する吸着特性の検討が行なわれている<sup>1)</sup>。しかしながら上記目的のためには望ましい選択性が得られず、懸濁状のため繰り返し使用できないなどの難点がある。

著者らは、無機イオン交換体の合成を試みた結果、上記の条件を満たすと考えられる高選択性の含水酸化マンガン(IV)イオン交換体(HMDO)を見出した<sup>2)</sup>。これは通常のグラム操作に適した物理的強度を有し、再生により繰り返し使用できる特徴をもっている。

本研究ではすでに報告した $\text{K}^+$ および $\text{Rb}^+$ に対する高選択性に着目し、多量のマトリックスが存在する条件で微量のこれら金属イオンの分離に関する基礎的データを得ることを目的として検討した。

### 2. 実験

含水酸化マンガン(IV)の調製 既報<sup>2)</sup>の方法に従って合成した。即ち、1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性 0.5M  $\text{KMnO}_4$  500 mlを1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性 1M  $\text{MnSO}_4$  500 mlに、60°Cで徐々に添加し母液中で一晩熟成した。得られた沈殿は遠心分離器を用いて6M  $\text{HNO}_3$ で出来るだけ $\text{K}^+$ および $\text{SO}_4^{2-}$ を除き、水洗後約70°Cで3日乾燥した。所定の粒度に篩分け後、13M  $\text{HNO}_3$ で溶出液中の $\text{K}^+$ 濃度が $10^{-4}\text{M}$ 以下となるまで $\text{K}^+$ を除き、水洗、風乾して $\text{H}^+$ 形試料として用いた。得られた試料はFe-K $\alpha$ 線を用いて粉末X線回折により同定した。

pH滴定曲線および交換容量の酸濃度依存性 試料0.250gにイオン強度0.1とし、pHを変化させた硝酸塩溶液25.0mlを加え、30°CでときどきふりませたのちpH、 $\text{H}^+$ および金属イオン濃度を測定した。交換容量は初濃度との差より算出した。

イオン交換の選択性 アルカリおよびアルカリ土類金属イオンの初濃度を $10^{-4}\text{M}$ とし、 $\text{HNO}_3$ 濃度を変化させた硝酸塩溶液25.0mlを試料0.250gに添加し、時々ふりませながら30°Cに保った。溶液相中の金属イオン濃度を原子吸光法または蛍光法で測定し、吸着率より次式を用いて分布係数( $K_d$ )を求めた。

つじまこみろ あべみつを

$$K_d = \frac{\text{吸着率}\%}{100 - \text{吸着率}\%} \times \frac{\text{溶液相の体積}}{\text{固相の質量}} \quad (\text{ml/g})$$

### 3. 結果と考察

H<sup>+</sup>形試料のd値は西オーストラリア産フリプトメラン鉱のそれ<sup>3)</sup>とよく一致し、既報の結果を支持した。K<sup>+</sup>形に変化させると各回折線のピーク高さが減少し、半値中が増大したが、H<sup>+</sup>形に再生するともとの強度に回復した。

Na<sup>+</sup>に対する滴定曲線は pH 6.8 で急激に飛躍し見かけ上二塩基性酸を示した。交換容量のpH依存性はこの滴定曲線とよく対応し、このpH値まで単調に増大し、pH 6.8 から pH 12 までほぼ一定の交換容量 1.7 meq/g を示した。

K<sub>d</sub> 値の HNO<sub>3</sub> 濃度依存性をアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンについて測定した (Fig. 1, 2)。log K<sub>d</sub> と log [H<sup>+</sup>] の関係は、アルカリ金属イオンではほぼ -1、アルカリ土類金属イオンではほぼ -2 の傾きをもつ直線関係を示し、イオン交換反応に従っていることが明らかである。ただし、K<sup>+</sup> と Rb<sup>+</sup> では 4M HNO<sub>3</sub> 溶液中で 99% 以上吸着され、K<sub>d</sub> は > 10<sup>4</sup> であることがわかった。選択性は、アルカリ金属イオンで Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> << K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>、アルカリ土類金属イオンで Mg<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup> であった。

各イオンに対する直線を 0.1 M まで補外して K<sub>d</sub> を求め、有効結晶イオン半径<sup>4)</sup> (EIR) に対してプロットした (Fig. 3)。EIR が 1.5 Å 付近に選択性の極大があることがわかる。また原子番号が異なる金属イオンに対する分離係数は K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup> 対で 10<sup>4</sup> 以上、Rb<sup>+</sup>-Sr<sup>2+</sup> および Cs<sup>+</sup>-Ba<sup>2+</sup> 対に対し 10<sup>3</sup> 以上であった。そこでこれらイオン対についてモル比を変えて相互分離の条件をカラー法で検討した。

文献 1) J. M. Murray; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 505 (1975). 2) 辻, 阿部: 日化才

45 春季年会, 東京 (1982). 3) G. M. Faubing, et al: *Amer. Mineral.*, **45**, 945 (1960). 4) R. D. Shannon, et al: *Acta Crystallogr.*, **B25**, 925 (1969)

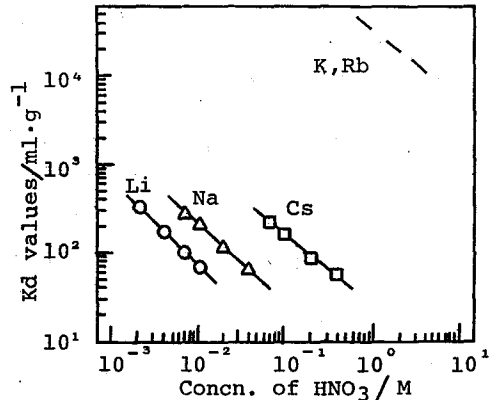


Fig. 1 K<sub>d</sub> values of alkali metal ions on HMDO

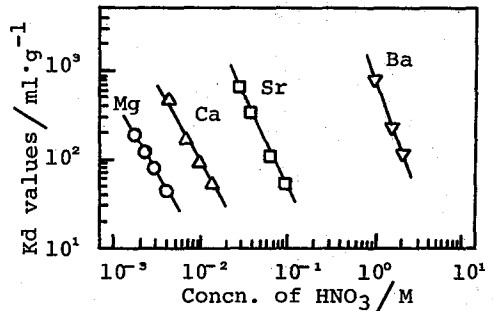


Fig. 2 K<sub>d</sub> values of alkaline earth metal ions on HMDO

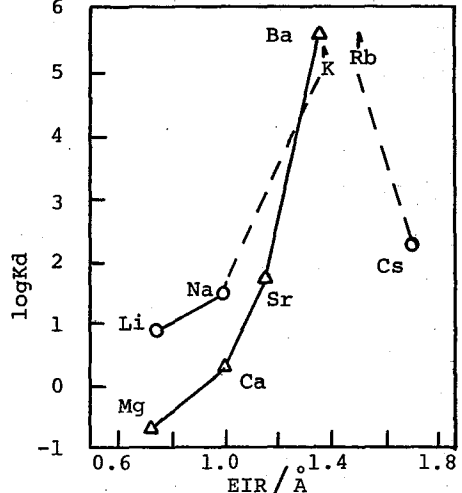


Fig. 3 Relationship between log K<sub>d</sub> and EIR



# トリチウムのレーザー同位体分離

## — トリチウム化合物の選択的赤外多光子分離 —

(東大理・理研) 〇 卷出義純・加藤修司・武内一夫・里岡栄・富永健

〔緒言〕 レーザーを用いる同位体分離法は、極めて高い分離係数が得られるのみならず、小型の装置により、効率的に迅速に分離できることから、放射性同位体の同位体分離に最適と思われるが、これまでウラン以外には試みられなかった。一方、原子力の利用に伴って生成するトリチウムの分離・除去や、核融合燃料のトリチウム（および重水素）の分離・精製は、今後、不可欠の重要な課題である。ゆえゆえは先に、炭酸ガスレーザーによるトリフルオロメタン-T ( $\text{CTF}_3$ ) の赤外多光子分離を試み、レーザーによるトリチウムの同位体分離の実験に初めて成功した。<sup>1)</sup> その後、さらにレーザー照射条件の詳細な検討を行なうことにより、分離速度、分離係数、操作圧力次第に向上し、非常に高い操作圧と分離係数が得られることを示した。<sup>2-5)</sup> また、反応のしきい値の小さな新たな化合物の探索を行なった結果、ペンタフルオロエタン-T ( $\text{C}_2\text{TF}_5$ ) が、同じく炭酸ガスレーザーにより、効率良く同位体選択的に分離することを見出した。<sup>9)</sup> 本報では、これまでトリチウム化合物の、同位体選択的な多光子分離速度と反応機構について報告する。

〔実験〕  $\text{CHF}_3$  (b.p.  $-82^\circ\text{C}$ ) あるいは  $\text{C}_2\text{HF}_5$  (b.p.  $-49^\circ\text{C}$ ) を、 $\text{NaOH}$  および  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  を加えたトリチウム水に導入して攪拌すると、水素同位体交換反応により、 $\text{CTF}_3$  および  $\text{C}_2\text{TF}_5$  が得られる。この  $\text{CTF}_3/\text{CHF}_3$  あるいは  $\text{C}_2\text{TF}_5/\text{C}_2\text{HF}_5$  の各混合試料を、KCl窓付きのピクセルガラス製照射容器に一定圧導入し、TEA  $\text{CO}_2$  レーザーからの 100 ns、0.3~0.7 J のパルス光を  $\text{BaF}_2$  レンズで集光して照射した。照射生成物は、ガスクロマトグラフにより分離し、熱伝導度検出器で H 化合物の、内部流量型比色計数管で T 化合物の定量を行なった。同様の分離操作を行なった未照射試料と比較することにより、n パルス照射後の H 化合物および T 化合物の乾化率 ( $X_T, X_H$ ) を求め、分離比速度  $d_T = -\ln(1-X_T)/n$  および  $d_H = -\ln(1-X_H)/n$  を求めた。両速度の比として分離係数 (同位体選択性  $S_{T/H} = d_T/d_H$ ) が得られる。

〔結果と考察〕  $\text{CTF}_3/\text{CHF}_3$  混合物の室温における  $d_T, d_H, S_{T/H}$  のレーザー照射依存性を図 1 に示す。 $\text{CTF}_3$  は  $\nu_2$  ( $\text{C-F str.}$ ) に対応して  $1070\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広いピークを持つ多光子分離スペクトルを示した。 $\text{CHF}_3$  は、 $1141\text{ cm}^{-1}$  に強い  $\nu_2$  吸収があるため、 $d_H$  は波数とともに単調増加した。これは照射条件を規格化するため強く集光して照射した結果であるが、長焦点レンズを用いた照射ジオメトリーの最適化により  $S_{T/H}$  は著しく向上した。また PIL

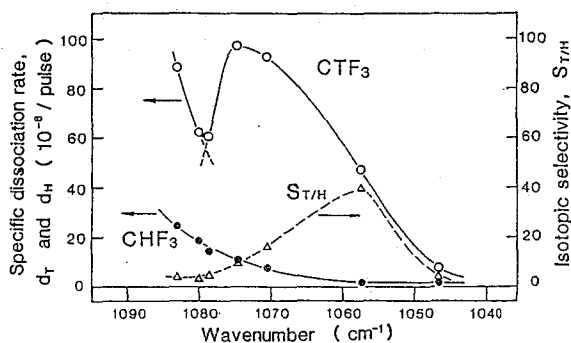


図 1.  $\text{CTF}_3$  と  $\text{CHF}_3$  の多光子分離比速度 ( $d_T, d_H$ ) ならびに同位体選択性 ( $S_{T/H}$ ) のレーザー照射依存性。 (室温、圧力 5 Torr、レンズ距離 7.5 cm、PIL 径  $\phi = 0.5$ )

〇 まきごよしひる、かとうしゅうじ、たけうちかずあ、さとおひさかえ、とみなむたけし。

ジンをバッファーとして加えると、ボトルネック状態にある共鳴分子  $C_2F_3$  の回転緩和が起り、 $C_2F_3$  の解離速度  $d_T$  の増加と、選択性  $S_{T/H}$  の向上が同時に達成された。さらには  $CHF_3$  の解離速度  $d_H$  を抑えるために、照射試料をドライアイス温度に冷却し、伝熱側の熱伝導を照射することにより、極めて高い操作圧 ( $P_{CHF_3} > 100 \text{ Torr}$ ) と選択性 ( $S_{T/H} \approx 10000$ ) が達成された。

$C_2TF_5/C_2HF_5$  混合物の、室温で短焦点レンズを用いた場合の  $d_T, d_H$  および  $S_{T/H}$  のレーザー束数依存性を図2に示す。 $C_2TF_5$  は  $940 \text{ cm}^{-1}$  付近で  $d_T$  の極大値を示し、 $C_2F_3$  よりかなり低いしきい値で解離することも明らかになった。照射ミキサーの最適化をみると、 $CO_2$  レーザーの束数対準のもっとも優れた  $10P(20)$ 、 $944.2 \text{ cm}^{-1}$  でも、分離係数 ( $S_{T/H}$ ) は500以上となり、さらには試料を冷却すると1000以上に上がった。H/D/T 三成分系についても検討を行なっている。

$CTF_3/CHF_3$  は赤外多光子吸収によりフッ化水素分子と  $:CF_2$  カルベンとに解離し、ラジカルは再結合して  $C_2F_4$  のみが観測される。一方、 $C_2TF_5/C_2HF_5$  では、フッ化水素分子脱離反応と、炭素炭素結合解離によるラジカル生成反応とがあり、スカベンジャーを加えない場合、図3のような種々の生成物が得られる。(b)(b)は  $C_2TF_5$  に選択的に照射、(c)(c)は非選択的に照射の結果を示す。これら多光子解離の機構と、二次反応の機構を、レーザー照射条件による生成物の分布と収率の变化、スカベンジャーによる生成物の捕集、HF\*発光の時間変化などにより検討した。

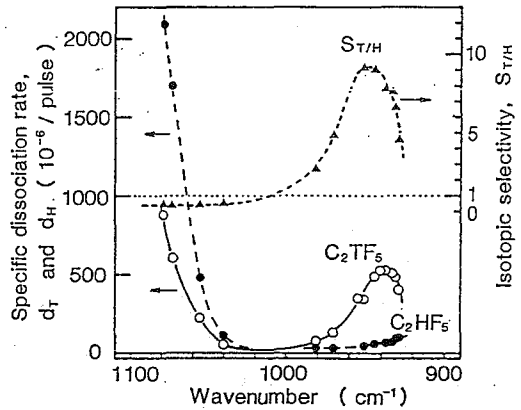


図2.  $C_2TF_5$  と  $C_2HF_5$  の多光子解離比速度 ( $d_T, d_H$ ) と  $S_{T/H}$  の同位体選択性 ( $S_{T/H}$ ) の照射束数依存性。 (室温、圧力  $2 \text{ Torr}$ 、レンズ距離  $7.5 \text{ cm}$ 、照射ミキサー  $0.6 \text{ J}$ )

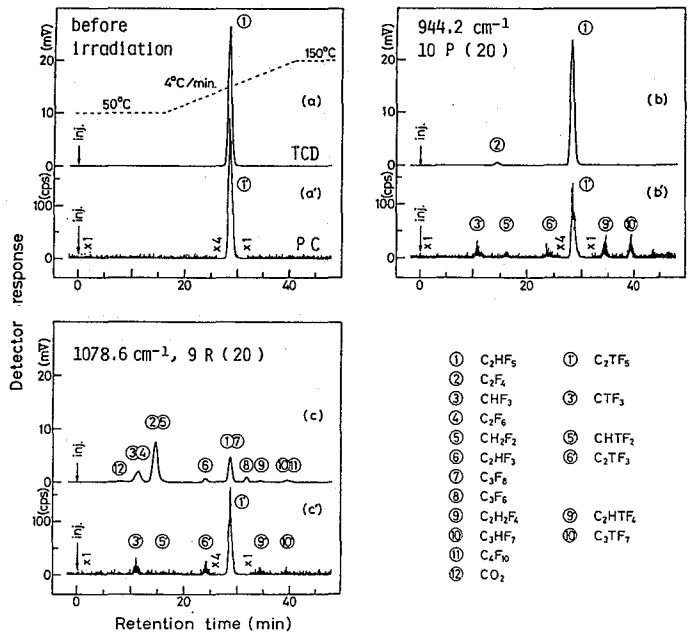


図3.  $C_2TF_5/C_2HF_5$  混合物のラジオガスクロマトグラム。(a)(a) 未照射試料。(b)(b)  $944.2 \text{ cm}^{-1}$  1100 パルス照射後。(c)(c)  $1078.6 \text{ cm}^{-1}$  960 パルス照射後。

1) Y. MAKIDE, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 17, 645 (1980). 2) Y. MAKIDE, et al., Chem. Phys. Lett., 82, 18 (1981). 3) Y. MAKIDE, et al., Int. J. Appl. Radiat. Isot., 32, 88 (1981). 4) K. TAKEUCHI, et al., J. Chem. Phys., 74, 398 (1982). 5) K. TAKEUCHI, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 18, 972 (1981). 6) Y. MAKIDE, et al., CLED '81 (Washington, DC, 1981). 7) K. TAKEUCHI, et al., 2nd Congr. Chem. Eng. (Montreal, 1981). 8) Y. MAKIDE, et al., Symp. Laser Isotope Sep. (Las Vegas, 1982). 9) Y. MAKIDE, et al., Appl. Phys., 23B, in press.

放射線誘発Tl(I)-Tl(III)同位体交換反応(2)

—硫酸溶液系と過塩素酸溶液系との比較—

(静大理)

○中村恭子・長谷川園彦

(茨城電通研)

加藤正明

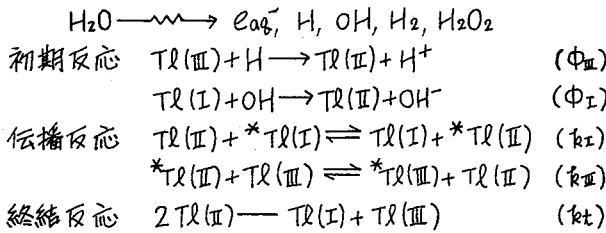
〔緒言〕 放射線を照射するにTl(I)-Tl(III)同位体交換反応速度が増大するにこれはけり前から知られており<sup>1)</sup>、放射線によって生じたH, OHラジカルによりTl(II)が生成するためと考えられている。一方SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の橋かけ原子団の存在によっても交換速度は増大する。

本研究ではTl(I)-Tl(III)硫酸溶液系と過塩素酸溶液系の両方にγ線を照射し、γ線と硫酸イオンの効果を調べることにより電子交換の機構を検討した。

〔実験〕 Tl(I)担体は金属タリウムを濃硝酸で溶解し、水-過塩素酸で再結晶した。Tl(III)担体は酸化第二タリウムを濃過塩素酸で溶解し、アンモニア水で3個の沈殿を生成して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によって<sup>204</sup>Tl(III)を抽出除去した<sup>204</sup>Tl(I)を用いた。試料溶液は0.8N HClO<sub>4</sub>溶液系および0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液系で調整した。イオン強度および硫酸イオン濃度の調節は過塩素酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを用いて行い、全容を10mlにした。<sup>60</sup>Co線源でγ線を0.25~6時間照射して反応させた後、7口ム酸タリウム沈殿法によりTl(I)を分離してG-M計数器で計数した。

γ線によるTl(I)還元生成速度は[Tl(III)]=0.005Mの場合に0.48μM/minであったので無視できると考えられ、交換速度の算出にはMckayの式を用いた。

〔結果および考察〕 γ線誘発交換反応の機構は紫外線照射の場合<sup>2)</sup>と同様図1のよう



えられる。Φ<sub>H</sub>, Φ<sub>OH</sub>はTl(II)生成速度の線量率に対する収率、k<sub>I</sub>, k<sub>II</sub>, k<sub>t</sub>は各々の反応の速度定数である。これらの予想された反応機構についての電子交換速度は、本実験の条件下で次のように簡略化された形で表わされる。ただしIは線量率である。

図1 γ線誘発交換反応機構

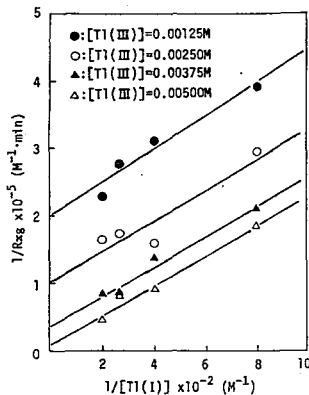


図2 R<sub>xy</sub>の[Tl(I)]依存性

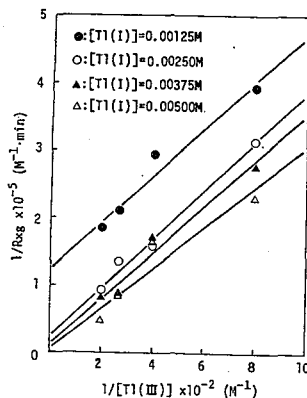


図3 R<sub>xy</sub>の[Tl(III)]依存性

$$R_{xy} = \frac{k_2 [Tl(I)] k_{II} [Tl(III)]}{k_I [Tl(I)] + k_{II} [Tl(III)]} \times \left\{ \frac{I(\Phi_I + \Phi_{II})}{k_t} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

1. 過塩素酸溶液系における交換速度のタリウム濃度依存性

図2と図3はI = 3.69 × 10<sup>19</sup> eV・l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 110°Cにおける1/R<sub>xy</sub>と1/[Tl(I)]および1/[Tl(III)]の関係を示したものでいずれも直線性がある。(1)式を变形して(2)式にすると、実験結果と一致するこじがわかる。

なかむらきょうこ・はせがわくにひこ・かとうまさあき

$$\frac{1}{R_{xg}} = \left\{ \frac{k_t}{I(\Phi_I + \Phi_{II})} \right\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{k_I[TR(I)]} + \frac{1}{k_{II}[TR(III)]} \right\} \quad (2)$$

表1は図2および図3の各直線の傾きとその平均をまじめたものであるが、(2)式から2つの平均の比が $k_I$ と $k_{II}$ の比になることがわかる。 $k_I/k_{II} = 1.5 \pm 0.2$ になる。

2. 硫酸根系における交換速度のトリウム濃度、硫酸イオン濃度依存性

表1 0.8N HClO<sub>4</sub>中における交換速度のトリウム濃度依存性

[Tl(I)] x10 <sup>3</sup> (M)	[Tl(III)]/R <sub>xg</sub> x10 <sup>-2</sup> (min)	[Tl(III)] x10 <sup>3</sup> (M)	[Tl(I)]/R <sub>xg</sub> x10 <sup>-2</sup> (min)
1.25	3.40	1.25	2.48
2.50	3.57	2.50	2.26
3.75	3.36	3.75	2.18
5.00	2.90	5.00	2.19
average	3.31±0.25	average	2.28±0.12

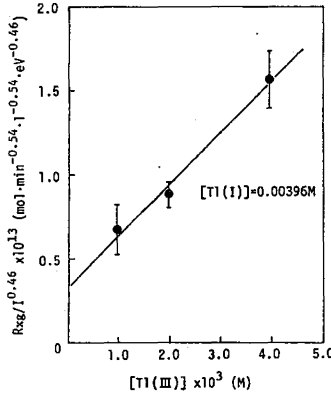
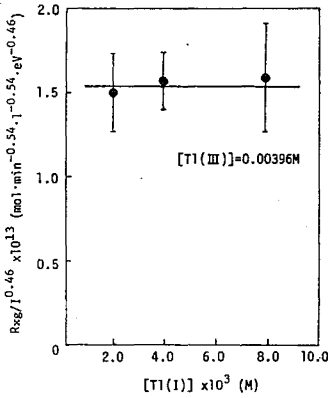


図4  $R_{xg}/I^{0.46}$ の[Tl(I)]に對するプロット 図5  $R_{xg}/I^{0.46}$ の[Tl(III)]に對するプロット

図4と図5は $[H^+] = 0.8M$ ,  $\mu = 1.2$ ,  $[SO_4^{2-}] = 0.4M$ ,  $20^\circ C$ における $R_{xg}/I^{0.46}$ と $[Tl(I)][Tl(III)]$ の關係を示す。 $R_{xg}/I^{0.46}$ の値が $[Tl(I)]$ には無關係であるが、しかし $[Tl(III)]$ とは直線關係にあることから、(1)式において $k_I \gg k_{II}$ になることが予想される。つまり硫酸イオンを介して行われた速度を $R_{xg}'$ 、速度定数を $k_I'$ 、 $k_{II}'$ とおき、 $[Tl(III)]$ の交換化學種を $TR(SO_4^{+3})$ 、 $k_I' \gg k_{II}'$ として(2)式を簡略化する(3)式になる。

$$R_{xg}' = k_{II}[TR(SO_4^{+3})] \left\{ \frac{I(\Phi_I + \Phi_{II})}{k_t} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$TR(SO_4^{+3})$ の生成定数 $K$ を用いると(3)式は(4)式に変形できる。

$$R_{xg}' = k_{II}K[TR^{3+}][SO_4^{2-}] \left\{ \frac{I(\Phi_I + \Phi_{II})}{k_t} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$\text{ただし } K = \frac{[TR(SO_4^{+3})]}{[TR^{3+}][SO_4^{2-}]}$$

$K < 0.05$ なので $[TR^{3+}] \cong [TR(III)]$ と近似でき、図4および図5の結果と一致する。

また図6は $[H^+] = 0.8M$ ,  $\mu = 2.5$ ,  $[Tl(I)] = 0.00250M$ ,  $[Tl(III)] = 0.00375M$ ,  $20^\circ C$ とした場合の $R_{xg}/I^{0.64}$ の、 $[SO_4^{2-}]$ 依存性を示す。 $R_{xg}/I^{0.64}$ と $[SO_4^{2-}]$ が直線關係にある(4)式と一致する。以上の結果から、 $SO_4^{2-}$ イオンは $TR(II)$ と $TR(III)$ の間よりも $TR(I)$ と $TR(II)$ の間の電子交換をより促進せよと考えられる。

参考文献

- 1) G.E. Challenger and B.J. Masters, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3012 (1956)
- 2) D.R. Stranks and J.K. Yandell, J. Phys. Chem., **73**, 840 (1969)
- 3) 第25回放射化学討論会要旨集, 3B01 (1981)

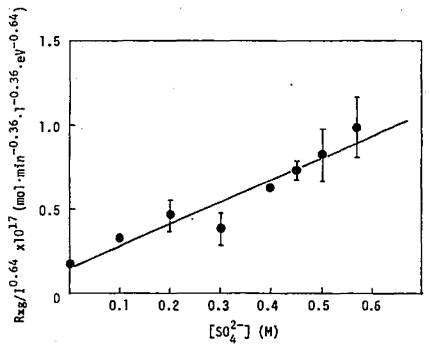


図6 交換速度の硫酸イオン濃度依存性

(北里大・衛生) ○小川幸次, 瀧 幸 (理研) 野崎 正

### 1. 緒言

我々は短寿命放射性同位元素  $^{75}\text{Se}$  ( $T_{1/2} = 7.1 \text{ h}$ ) の標識化合物合成法の研究を行っている。-N-C(=Se)-基をもつ 2-selenouracil, 6-selenopurine などの化合物の標識は、これらの化合物を適当な溶媒中で  $^{75}\text{Se}$ -単体セレンと加熱することにより、セレン同位体交換を生じ、容易に標識することができるとを以前報告した<sup>1)</sup>。またセレンと化学的に類似の性質をもつイオウの単体と 2-selenouracil を反応させると 2-selenouracil のイオウ類似化合物である 2-thiouracil を得ることも示した。この反応は、すでに知られている 2-thiouracil と単体イオウ- $^{35}\text{S}$  との同位体交換による  $^{35}\text{S}$ -2-thiouracil を合成する反応<sup>2)</sup>よりも低温でしかもすばやく進行することをも以前示した。2-thiouracil と単体セレンの反応も行ったが期待した化合物 2-selenouracil の生成は認められず原料が未反応のまま回収された。

今回は上記の 2-selenouracil を用いて -N-C(=Se)-基のセレン原子と単体セレンとの同位体同交換及び単体イオウとの反応性について動力学的取り扱いを試み、比較検討したので報告する。なお、セレン同位体交換の研究に  $^{75}\text{Se}$  ( $T_{1/2} = 120 \text{ d}$ ) を用いた。

### 2. 実験

2-selenouracil は sodium ethyl formylacetate と selenourea との縮合により合成した。単体セレン及び  $^{75}\text{Se}$ -単体セレンは  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  及び  $^{75}\text{Se}-\text{Na}_2\text{SeO}_3$  をヒドラジンで単体セレンに還元し、二硫化炭素で抽出することにより調製した。他の試薬は常法に従い精製した。

ヒロジゲン-二硫化炭素 (1:1) 混合溶媒をすべての反応に用いた。反応は封管中、減圧下で行った。反応後、開封し、溶媒を減圧下で注意深く除いた後、得られた残渣を 0.01N-NaOH で溶かし、不溶部を浮別した。浮液中の 2-selenouracil 及び 2-thiouracil の分離、定量は、高速液体クロマトグラフィ- [Shodex HC-125S,  $\frac{1}{20} \text{ M}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 8.0), 80 atm, 30°C, 検出器; UV  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ] によった。分離した  $^{75}\text{Se}$ -2-selenouracil はウエル型 NaI(Tl) シンチレーション検出器により放射能を測定し、比放射能を求めた。

### 3. 結果

#### 3-1. 2-selenouracil と $^{75}\text{Se}$ -単体セレンの反応

この反応において、 $^{75}\text{Se}$ -2-selenouracil の比放射能 ( $\alpha$ ; cpm/M) の単位時間当りの増加率  $d\alpha/dt$  は初期の  $^{75}\text{Se}$ -単体セレンの比放射能 ( $F$ ; cpm/M) と  $t$  時間後の  $^{75}\text{Se}$ -2-selenouracil の比放射能 ( $\alpha$  cpm/M) との差に比例することを実験的に見いだした。この関係を次式に示す。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(F - \alpha) \quad (1)$$

$k$  は反応速度定数 ( $\text{sec}^{-1}$ ) である。初期条件 ( $t=0$  のとき  $\alpha=0$ ) を考慮して (1) 式を積分すると (2) 式を得る。

$$-\ln\left(1 - \frac{\alpha}{F}\right) = kt \quad (2)$$

おがわこうじ・たきこう・のぎきただし

実験結果を(2)式に適用すると反応時間も  $-\ln(1 - \frac{x}{F})$  との間にはよい直線関係が得られた。しかし 2-selenouracil の濃度を一定にし、単体セレンの濃度を  $2.53 \sim 0.25 \times 10^{-3} M$  の間で(2)式を調べた結果、単体セレンの濃度の増大に従って速度定数  $k$  も増大することがわかった。そこで(3)式に示すように、(2)式の数式に  $(a+2b)/2ab$  の考慮をした結果、図-1に示すようにセレン濃度によらずよい直線関係を示した。ここで  $k$  は速度定数 ( $l/mol \cdot sec$ ) である。

$$-\frac{a+2b}{2ab} \ln\left(1 - \frac{x}{F}\right) = kt \quad (3)$$

(3)式は 2-selenouracil ( $2.86 \times 10^{-3} M$ ) で単体セレンの濃度が  $2.53 \sim 0.25 \times 10^{-3} M$  の範囲のとき、実験結果とよく一致を示す。(3)式を用いて、種々の温度で反応させた結果より  $k$  を求め活性化エネルギーを求めてみると、この反応の活性化エネルギーは  $21.5 Kcal/mol$  であった。

### 3-2 2-selenouracil と単体イオウの反応

単体セレンは 2-thiouracil と反応しないことから、この反応は不可逆反応で 2-selenouracil と単体イオウの濃度に比例して進行すると考えると(4)式のような速度式を得る。

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (4)$$

$a, b$ : 各々 2-selenouracil, 単体イオウの初期濃度

$x$ : 生成した 2-thiouracil の濃度

$k$ : 速度定数 ( $l/mol \cdot sec$ )

(4)式に実験結果を適用すると、図-2に示すように、(4)式と実験結果の間により一致が見られる。また種々の温度で反応させ、活性化エネルギーを求めてみると、この反応の活性化エネルギーは  $19.8 Kcal/mol$  であった。

### 4. 考察

上記の二つの反応の活性化エネルギーについては、大きな差が認められないことと、2-thiouracil とイオウの同位体交換を生ずる温度以上で 2-thiouracil と単体セレンと反応させても 2-selenouracil の生成が認められないことより、両者の反応は 2-selenouracil の安定性が大きく影響しているものと考えられる。

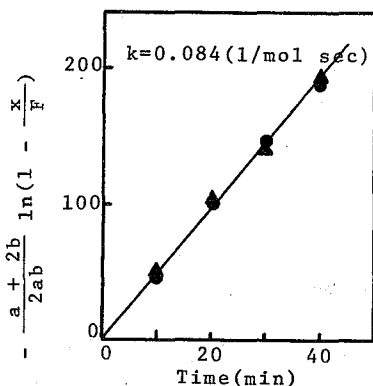


Fig. 1.  $-\frac{a+2b}{2ab} \ln\left(1 - \frac{x}{F}\right) = kt$

$a: 2.8 \text{ mM}$   $130^\circ C$   
 $b: \bullet \text{---} 2.53 \text{ mM}$   
 $\blacktriangle \text{---} 0.25 \text{ mM}$

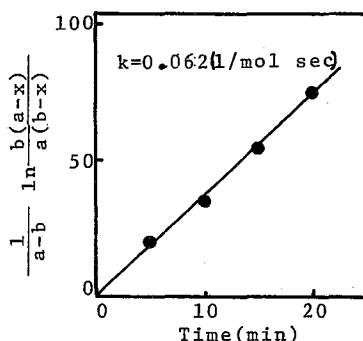


Fig. 2.  $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$

$a: 3.0 \text{ mM}$   $b: 2.5 \text{ mM}$   $100^\circ C$

### 文献

- 1) 小川, 瀧, 野崎, 第25回放射化学討論会報告集, 210 (1981)
- 2) J. Morávek, et al. Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 4013 (1969)

(東北大理) O村野宜史 吉原賢二

<緒言>

環境および生体系におけるTの影響を調べる上で、トリチウム水(HTO)の化学的挙動は重要な問題である。先に著者らは、安息香酸の誘動体やウラシルを用いてトリチウム水中における水素同位体交換反応を報告した。<sup>1)</sup>今回はTの標識位置、異性体間の反応性の違い、ハメットの酸度関数との関係を述べ、反応機構を説明する。またピロール-水の2相系におけるT分配比を調べ、その同位体効果を測定した。加えて有機溶媒、ピロール/水の体積比、反応時間の影響を検討した。

<実験>

①共栓付試験管(またはアンプル)にHTO, ~10 ml (~10 $\mu$ Ci)を入れ有機化合物の結晶数百mgを溶解させ、恒温槽 80  $\pm$  0.1  $^{\circ}$ C中で反応させた。一定時間後取り出して冷却し、再結晶をくり返し(<5回)比放射能が一定となるようにした。結晶数十mgを液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC903型)で測定した。使用した有機化合物はortho-, meta-, para-ヒドロキシ安息香酸、安息香酸、ortho-クロロ安息香酸、ウラシルである。塩酸濃度1Mにおける交換反応速度定数 $\lambda$ をそれぞれ求めた。また塩酸濃度を0.1~6Mとし、 $\lambda$ に対する酸性度の効果を調べた。

②ピロール-水、ピロール-シクロヘキサン-水などの2相系をかくはんし、一定時間後水相と有機相に分離した。水相は混入している有機物を除き、有機相は水分を除去しそのうちの一部を液体シンチレーションカウンターで測定した。

<結果と考察>

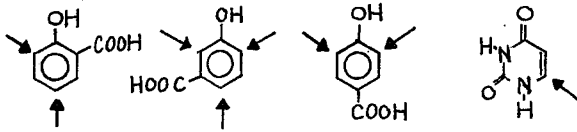
表1に有機化合物のT交換反応速度定数 $\lambda$ と反応条件をまとめた。-COOH, -OH, -NH基の水素は水溶液中ですみやかに平衡に達する。ここでは環内の炭素に結合している水素に注目した。 $\lambda$ は  $\lambda = 1/t \cdot \ln [A_{\infty} / A_{\infty} - A_t]$  から計算される。 $A_{\infty}$ は平衡到達時、 $A_t$ は反

表1. 環状有機化合物の酸触媒による環内T同位体交換反応速度定数

Compound	Weight (mg)	H <sub>2</sub> O (ml)	<sup>3</sup> H ( $\mu$ Ci)	Time (h)	Rate constant ( $\times 10^{-5}$ min)	Exchangeable H atoms/個	H atoms (個)
o-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	100	12	8.2	240	1.60 $\pm$ 0.30	2	4
m-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	300	6	4.1	240	1.11 $\pm$ 0.18	3	4
p-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	300	6	4.1	240	1.71 $\pm$ 0.28	2	4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	250	12	8.2	528	0.05	(1)	5
o-ClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	80	12	8.2	240	----	--	4
Uracil	150	12	8.2	3	81.3 $\pm$ 2.7	1	2

むらのよしふみ・よしはらけんじ

息香酸の入はそれらの2/3程度である。安息香酸、*o*-クロロ安息香酸はほとんど交換しなかった。ウラシルは $\lambda = (8.13 \pm 0.27) \times 10^{-4}$ /分とさきわめて速い。このように入は環の形、異性体肉で異なる値をとることがわかる。環内の水素のうちTと交換可能な数は、*o*-、*p*-ヒドロキシ安息香酸では2個、*m*-ヒドロキシ安息香酸では3個であることを確認した。これはそれぞれの化合物の共鳴形にあらわれる陰電荷をもつ炭素の数と一致する。ウラシルはケト-エノール互変異性により6位を活性化する。従って標識位置は次のように推定される。(矢印の位置)



*p*-ヒドロキシ安息香酸とウラシルの入に対する酸濃度の効果を図1、2に示した。いずれも $\log \lambda$ はハメットの酸度関数について良い直線関係にあり、酸触媒をうけることがわかる。

図3はピロールと水のT分配比を示している。分配比 $\alpha$ は次式から求められる。

$$\alpha = \frac{2 \times [\text{ピロールの放射能/mol}]}{[\text{水の放射能/mol}]}$$

$\alpha$ 値はピロールと水の体積比に依存している。ピロールはシクロヘキサンに溶解している。しかし、シクロヘキサン中のピロール濃度を変化させても $\alpha$ 値は一定であった(〔ピロール/水〕は一定に保持)。これは他の報告と異なる結果<sup>2)</sup>であり、興味ある問題といえる。

#### 参考文献

1. 村野宜史, 伊澤郡蔵, 吉原賢二, 日化第45春季年会要旨集, (1982).
2. M. Jelinska-Kazimierczuk, J. Sydlowski, *Nukleonika*, **25**, 1529 (1980).

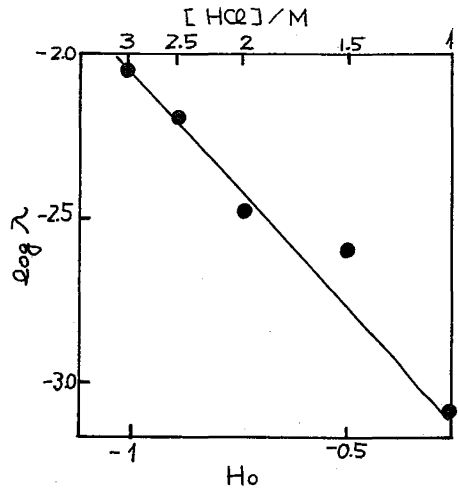


図1. *p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOHの $\log \lambda$  vs.  $H_o$

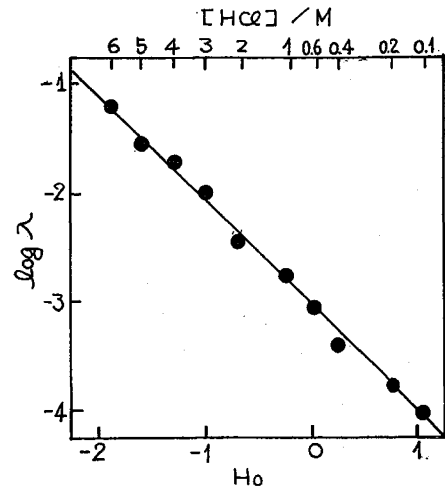


図2. ウラシルの $\log \lambda$  vs.  $H_o$

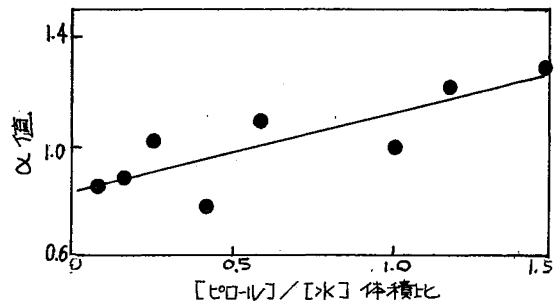


図3. ピロール-シクロヘキサン-水系のT分配比