

講演発表

第1日 10月21日(金)

第1日 10月21日(金)

A会場 核反応 1A01~1A15

B会場 放射化分析 1B01~1B15

C会場 ホットアトム化学 1C01~1C16

52 MeV 陽子による天然 Br, Rb, I および Cs の (p, xn),
(p, pxn) 反応の励起関数測定
(金沢大・理) 堂庭雅夫, 岡田喜久雄, 坂本浩

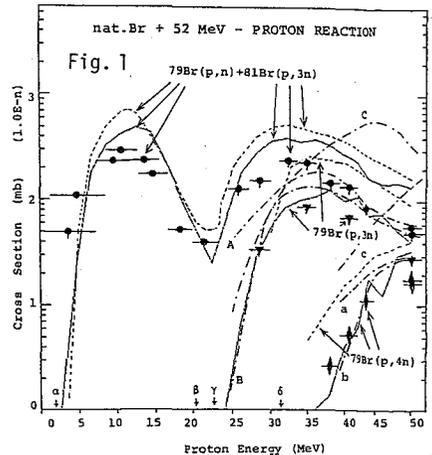
《序》希ガスを生成する核反応の実験的研究の一環として、天然同位体組成の Br (-79: 50.69%, -81: 49.31%), Rb (-85: 72.17%, -87: 27.83%), I (-127: 100%), Cs (-133: 100%) の (p, xn) および (p, pxn) 反応の $E_p \leq 52$ MeV の励起関数測定を行った。これまで (Br+p) と (I+p) 反応および一部 (Rb+p) については、1 つには cascade-evapn. モデルの検証、もう 1 つは核医学的有用核種の製法の検討の目的で、かきりの報告がある。ここではおのれおのれの測定結果を紹介し、文献値および理論計算 (小村-田中による COMPD-2 と Blann の ALICE-2) との比較を試みる。

《実験》 特級試薬の KBr, RbCl, KI および CsCl を細粉化し、それぞれ 80 kg/cm² の圧力で厚さ 110~330 mg/cm²、直径 2 cm の円板に成形し、2.36 mg/cm² の Al 箔に包んでから 0.9 mg/cm² のマイラ-袋に密封した。同じ 9~10 個を適当な Al 板とビームモニター用 Al 箔 (4.96 mg/cm²) を挟んでスタックとして、東大核研 FMC の 52 MeV-陽子 0.2~0.3 μ A で 10 min および 60 min の照射を行った。陽子ビームは 100% 帰還形電流積算計で測定し、²⁷Al(p, α p)n²²Na の結果と照合した (<10% で一致)。ターゲット内の陽子エネルギー変化は小村の計算コード (Starnheimer) による。生成放射能は核研および金沢大の Ge(Li)-4k PHA で測定し、E_g と T_{1/2} で核種同定・定量を行った。計数効率と試料と同形の ¹⁵²Eu 試料で求めた。断面積値は 2~3 点を用いて通常の諸補正を行って求めた。10 分と 60 分の結果の比較および 1 ヶ月における壊変追跡から、照射中および測定中の生成希ガスの損失はなかったと判断できた。

《理論計算》 a. COMPD-2 は複合核モデルに基づく Dostrovsky ら ('59) の方法に、pre-equil. を考慮した計算である。Weisskopf ('37) の準位密度式、Cameron ('58) の pairing E, Wapstra ら ('71) の原子質量、Mani ら ('63) の光学模型による全断面積を用い、 $r_0 = 1.5$ fm, $a = (A/8)$ MeV⁻¹ を基準に γ -ロン障壁補正 (FC) と pre-compound の割合 (FP C) をパラメーターにして best fit を探した。 b. ALICE-2 も Weisskopf モデル-光学モデルに基づく。 $a = (A/8)$ または $(A/10)$ MeV⁻¹ にとり、pairing, shell の補正を入れた上、mean free path parameter を 1, excitation 数を 3 または 4 ととり、n-exciton と p-exciton 比を変え、専ら (¹³³Cs+p) 反応に対して best fit を探した。

《結果と考察》 測定結果を Figs 1~6 にプロット (黒印) した。また、文献値 (点線と鎖線) および COMPD-2 の計算値 (実線) を併記した。 α, β, \dots 付の矢印は E_{th} を示す。

Br(p, xn) 反応 (Fig. 1) Collé ら ('74) の $E_p = 3 \sim 25$ MeV での ⁷⁹Br(p, n) と ⁸¹Br(p, 3n), DiKšić ら ('79) の $E_p \leq 52$ MeV の ⁷⁹Br(p, n), ^{79, 81}Br(p, 3n), ⁷⁹Br(p, 4n) を点線で示す。⁷⁹Br(p, n) と ⁷⁹Br(p, 4n) について De Jong ら ('79) を鎖線 A と a, Nozaki ら ('79) のを B と b、
どうにかまきお、おかたきくお、さかもとこう

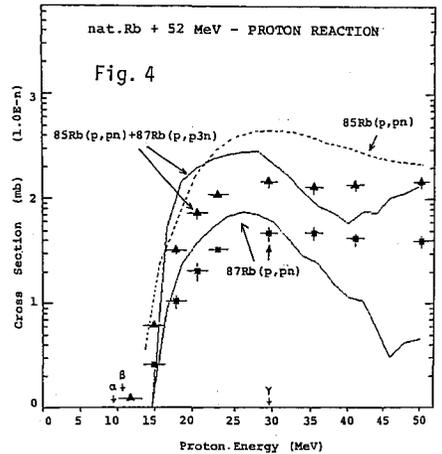
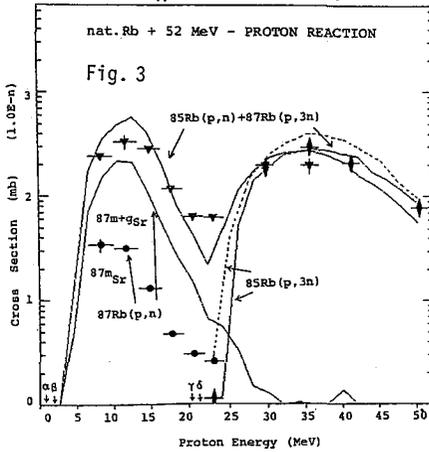
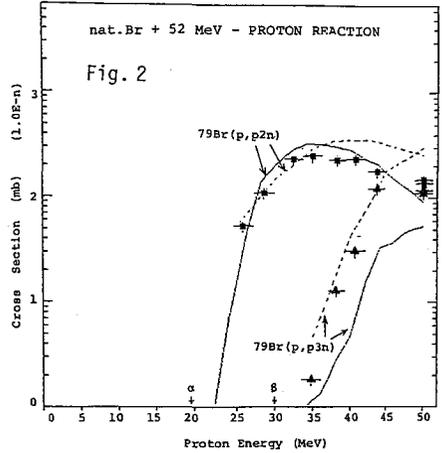


Lundqvistら('79)をCとCで示す。今回のデータは前者とは形は合うが絶対値に差異がある。但し、 $^{79}\text{Br}(p,4n)$ はbとは一致する。C、Cは極端である。

Br(p,pxn)反応 [Fig.2] DiKšićら('79)の結果(点線)とは高Ep例で示れてくる。

Rb(p,pxn)反応 [Fig.3] $^{85}\text{Rb}(p,3n)$ に Horiguchiら('80)の結果があるが一致は良い。なお、黒丸は $^{87}\text{Rb}(p,n)$ ^{87m}Sr である。

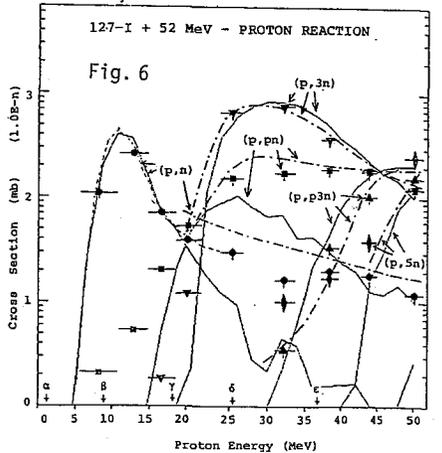
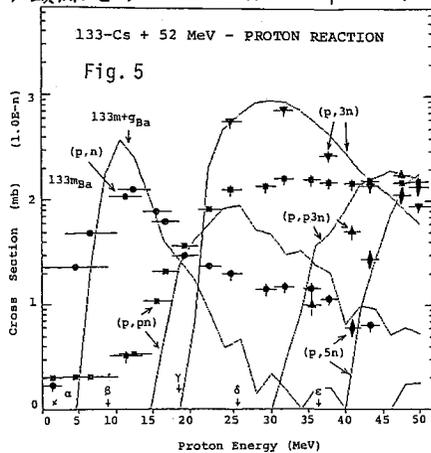
Rb(p,pxn)反応 [Fig.4] $^{85}\text{Rb}(p,pn) + ^{87}\text{Rb}(p,p3n)$ (三角印)は Horiguchiらの $^{85}\text{Rb}(p,pn)$ より低目に出ている。



$^{133}\text{Cs}+p$ 反応 [Fig.5] 測定値の(p,n)は ^{133m}Ba のみである。図には示さないが、Finkら('54)の(p,pxn), (p,pxpn)と Riehl('61)の(p,pn)の高Epでの報告がある。後者とは連続する。

$^{127}\text{I}+p$ 反応 [Fig.6] (p,pn), (p,3n), (p,5n)の並上りが悪い。Colléら('74)の点線, DiKšićら('79)の鎖線との一致は、後者の(p,n)を除けば、かなり良い。

Fig.5.1
~6を通じでbestとしてこの理論値は、 $FIC=0.63 \sim 0.7$ (図示は0.65, Fig.5のみ0.7), $FPC=0.05$



である。しかし、高Epは合わせられない。ALICE-2も(p,pxn), (p,pxpn)の全体($E_p \leq 52 \text{ MeV}$)を合わせるの難かしい。

(新潟大理) ○橋本哲夫、青柳義昭、外林 武
(京大炉) 小林捷平

1. ^{233}U 中に含まれる ^{232}U は、娘諸核種に強い β, γ 放射体を有しており、核燃料としての ^{233}U の取扱いを困難にすることから、生成に関与する核反応断面積を考慮することがトリウム核燃料サイクルを考える際には、重要となる。

^{232}U 生成過程としては、主として $^{232}\text{Th}(n,2n)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta} ^{231}\text{Pa}(n,r)^{232}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} ^{232}\text{U}$ 過程が考えられるが、長時間の原子炉中性子照射による試料の場合には、この反応以外に $^{233}\text{U}(n,2n)^{232}\text{U}$ 反応や、 $^{232}\text{Th}(n,r)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta} ^{233}\text{Pa}(n,2n)^{232}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} ^{232}\text{U}$ 反応過程も無視出来なくなる可能性がある。いずれの過程も、速中性子による $(n,2n)$ 反応と熱中性子捕獲の両過程が関与しており、前者の場合、核分裂中性子に対する断面積測定をすでに $^{232}\text{Th}(n,2n)^{231}\text{Th}$ と $^{233}\text{U}(n,2n)^{234}\text{U}$ 反応について報告してきた^{1),2)}。

ここでは、 $^{233}\text{Pa}(n,2n)^{232}\text{Pa}$ 反応の核分裂中性子による断面積測定を行なうことを目的とし、測定の際の問題点や測定結果について以下報告する。

2. ^{232}Th 核原料中に含まれる ^{230}Th は、 $^{230}\text{Th}(n,r)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta} ^{231}\text{Pa}$ 反応により、 ^{231}Pa を生成するため、目的としている $^{233}\text{Pa}(n,2n)^{232}\text{Pa}$ 反応断面積の測定には、大きな妨害となる。従って出来るだけ ^{230}Th 含量の少ない ^{232}Th を、出来るだけ純粋な熱中性子で照射する必要がある。そこで、 ^{232}Th 試薬中の ^{230}Th 含量を、 α スペクトロメトリーにより調べた。 Th 試薬の約300 μg 量を、径 ϕ 20mmの薄膜円状としてステンレス陰極板上に電着させ、シリコン半導体検出器で α スペクトル測定を行なった。スペクトル上から得た放射能強度から、いくつかの Th 試料について $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比を求めたので、表1に示す。

表1. $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 同位体比

試薬	測定時間 (Sec)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比	原子比
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Nakarai)	86200	0.118 ± 0.0008	6.79×10^7
ThO_2 (Nakarai)	80610	0.122 ± 0.0009	7.02×10^7
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (unknown)	80000	0.106 ± 0.012	6.10×10^7
ThO_2 (Santoku)	37510	0.103 ± 0.007	5.93×10^7

これらの Th 試薬のうち ^{230}Th 含量の一番少ない ThO_2 (Santoku)を、 ^{233}Pa 製造用の照射試料とした。 ThO_2 粉末試料約50gをポリエチレン袋に封入し、KURの黒鉛熱中性子カラム(Cd比8000以上)で70時間熱中性

子照射した。生成した ^{233}Pa の分離は、約3日間冷却後、陰イオン交換樹脂カラムを用い、8N HCl溶液からPaやUを吸着後、0.1N HF-8N HCl混合溶液で、Paを溶離させて行なった。得られた精製 ^{233}Pa を、断面積測定のために石英管に封入し、速中性子束モニター箔(Fe, Ni, Ti箔)とともにKURの水圧輸送管で40時間中性子照射した。2回の照射実験を行ない、1回目はCdカバーなしで、2回目はCd箔(0.75mm厚さ)でカバーした状態で照射した。中性子照射後6ヶ月以上放置し、 $^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} ^{233}\text{U}$ はさうらのこと、 $^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} ^{233}\text{U}$ へはほぼ完全に壊変したあと、生成Uの分離

おはしもてつを、あおやぎよしあき、そとばせしたけし、こばせしかつへい

と測定を行なった。中性子照射石英管をそのまま溶解するため、Ni-ルツボ中におき、無水炭酸ナトリウム 2g を用いて熔融した。熔融物は、1N HNO₃ で溶解し濾過のあと、溶液中へ Al(NO₃)₃ · 9H₂O を飽和させたものを、酢酸エチル等量と混合振盪し有機相へ U を抽出した。酢酸エチル相を蒸発乾固し、8NHCl 溶液に変換後ジブチルエーテルで Fe³⁺ を除去し、この水相を陰イオン交換樹脂カラムを通して、U 分画を精製した。α スペクトル測定のために U 分画を電着法により、ステンレス陰極板上に薄膜として析出させたものを線源として使用した。スペクトル測定は、シリコン半導体検出器を使用して行なった。

3. 得られた α スペクトルの例を図 1 に示す。化学分離直後に得たスペクトルからは、²³³U の強いピーク以外に、²³²U のピークのみしか検出されないので、長時間測定から微弱な ²³²U 測定も可能となる。この実験より得た各種線源の ²³²U/²³³U 放射能比を表 2 にまとめておく。

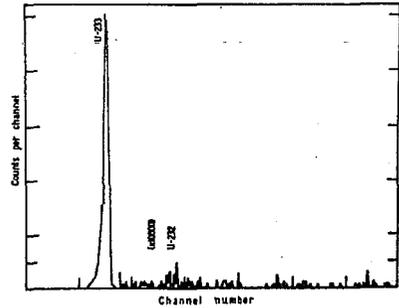


図 1. ²³³Pa ターゲットを放置環変後得た ²³³U 線源 (KURTC-3) からの α スペクトル

²³³Pa (n,2n) ²³²Pa の反応断面積測定のために、Cd カバーの有無による ²³²U/²³³U 比の変化に注目して行いたい。表 2 から明らかのように Cd カバーにより、この比が 1/3.6 倍に減少しており、このことは、ターゲットとしての ²³³Pa に、微量の ²³¹Pa が不純物として含まれていたことを示唆している。²³¹Pa の核的性質として、0.396 eV と 0.494 eV に大きな中性子共鳴吸収を有しており、中性子温度や、Cd カバー厚さに大きく左右されるので、これらを計算および実験で求める必要がある。まず第 1 に ²³³Pa を照射した KUR の水圧輸送管のエピサ-マールインデックス (r $\sqrt{T/T_0}$) を Au モニターの Cd 比から (1) 式により求め、Pa の熱中性子断面積 (σ_0) と共鳴積分値 (I_0') を文献値³⁾ から得て、(2) 式に代入することにより、²³¹Pa の中性子捕獲反応における Cd 比 (Rcd)Pa を算出し、これをもとに、²³²U (²³²Pa を経て) 生成への ²³¹Pa の寄与を考慮することにした。

$$r\sqrt{T/T_0} = \frac{q}{\{Rcd(\frac{S_0+1}{k}) - S_0\}} \quad (1) \quad \text{ここで } S_0 = (2/\pi)(I_0'/\sigma_0)$$

$$(Rcd)Pa = \frac{(q + r\sqrt{T/T_0} \cdot S_0)}{r\sqrt{T/T_0} (S_0+1/k)} \quad (2)$$

表 2. 各種試料からの ²³²U/²³³U 比

試料	照射条件	(²³² U/ ²³³ U) _{calc.}	(²³² U/ ²³³ U) _{atom}
KURTC-1	G-TC 70hr	6.62 × 10 ⁻⁴	3.02 × 10 ⁻⁴
KURTC-2**	G-TC 70hr	6.70 × 10 ⁻⁴	3.06 × 10 ⁻⁴
KURTC-3**	G-TC 70hr	5.96 × 10 ⁻⁴	2.71 × 10 ⁻⁴
²³³ Pa-1 (NOCD) ¹⁾	Hydro 47.9 hr	2.84 × 10 ⁻³	1.30 × 10 ⁻³
²³³ Pa-2 (WITHCd) ²⁾	Hydro 40 hr	7.89 × 10 ⁻⁴	3.60 × 10 ⁻⁴
KUR-L1-1	Long irr. Plug 70	1.01 × 10 ⁻³	4.61 × 10 ⁻⁴
KUR-L1-2'	Long irr. Plug 70	0.99 × 10 ⁻³	4.51 × 10 ⁻⁴
KUR-L1-3	Long irr. Plug 70	0.88 × 10 ⁻³	4.01 × 10 ⁻⁴
USA-U	USAより購入	6.62 × 10 ⁻⁴	3.16 × 10 ⁻⁴

*1 第 1 回目製造 ²³³Pa *2 第 2 回目製造 ²³³Pa
*3 第 1 回目の ²³³Pa の再照射 *4 第 2 回目の ²³³Pa の再照射

その結果 (Rcd)Pa として 14.35 の値を得た。(最近実験値 12.16 を得た) この値をもとに、モニター室の、速中性子束や照射時間を考慮して得た ²³³Pa (n,2n) ²³²Pa 断面積値は、52.1 mbarn である。(12.16 の値から 50.2 mbarn を得た。)

1) K. Kobayashi, T. Hoshimoto, I. Kimura; J. Nucl. Sci. Technol., 8, 492 (1971). 2) idem, *ibid* 10, 668 (1973), 3) E. M. Gryntakis, J. I. Kim; J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1447. (1974)

トリウム燃料の再処理、廃棄物処理における問題の一つとして²³¹Paの生成がある。²³¹Paはそれ自体保健物理上問題の大きな放出体でありばかりでなく、²³¹Pa(n,t)
²³²Pa $\xrightarrow{\beta^-}$ ²³²U によって ²³²U、更に ²³²Thが生成する。又、²³¹Paから生成する²²⁷Acの燃料再処理過程における化学的挙動も問題になる。

²³¹Paは、²³²Th(n,2n)²³¹Th $\xrightarrow{\beta^-}$ ²³¹Pa、²³⁰Th(n,t)²³¹Th $\xrightarrow{\beta^-}$ ²³¹Paにより生成するが、現在のところ²³¹Paの生成量を評価する為に必要なるこれらの反応の断面積についての報告は少なく、特に²³²Th以外のTh同位体については皆無と言、て良い状態である。本研究では、²³¹Paの生成に主に着目し、²³²Th(n,2n)反応からの生成に加え、天然に微量含まれた²³⁰Thの²³⁰Th(n,t)反応からの生成を確認する為に、JMTRにおいて、²³⁰Thの含有量の異なる酸化トリウムペレットの主として速中性子による照射実験を行った。

実験

64 keV (²³²Th)と67 keV (²³⁰Th)のト複素ウエル型Pure Ge検出器で測定してあるおじゆ²³⁰Th/²³²Thの量比を求めた二種類の天然酸化トリウム各々約2gを、10mmφのペレットに圧縮成形し、焼結したものを照射した。ペレットはフラックスモニタとともに石英管に封入し、外側を1mm厚のCdで被覆した。照射はJMTR第58サイクルにおいて、24時間50MW定格運転中に木カラビット第2号機(HR-2)で行った。

照射後、試料は6M塩酸に微量のフッ化水素酸を加えて溶解した。トリウムの定量はEDTA滴定、及びフッ化物沈殿滴定によって行った。又、照射生成核種の定量は、陰イオン交換樹脂を用いた化学分離ののち、FP ²³³Paは共軸型Pure Ge検出器によるト複素パクトロメトリイ、²³¹Pa ²³²、²³³UはSi-SSB検出器を用いたト複素パクトロメトリイにより行った。

結果

1. JMTR-HR2における中性子束と²³²Th(n,2n)反応率

²³²Th(n,2n)反応を評価する為に、この反応の閾値をばさみ、比較的照射中のス
パクトル変化の
少ない1MeV以
上の中性子束で
評価できるMnと
Niをフラックス
モニタとして用
いた。各々の反
応率を、JMTR

表1 モニタ反応と²³²Th(n,2n)反応の反応率

反 応	Q Mev	実測値 (sec ⁻¹)	計 算 値 (sec ⁻¹)	
			燃料領域	反射体第一層
⁵⁸ Ni(n,p) ⁵⁸ Co	0.4	1.85x10 ⁻¹²	2.09x10 ⁻¹²	1.64x10 ⁻¹²
⁵⁵ Mn(n,2n) ⁵⁴ Mn	-10.22	5.03x10 ⁻¹⁵	5.13x10 ⁻¹⁵	4.12x10 ⁻¹⁵
²³² Th(n,2n) ²³¹ Th	-6.03	(3.83x10 ⁻¹³)	3.32x10 ⁻¹³	2.73x10 ⁻¹³

すずき すずむ みつがしら としあき まきまさかず

Rから公表されている中性子スペクトルを用いた計算値と比較し、表1に示した。HR-2のスペクトルが、比較的高エネルギー領域で燃料領域に近く、低エネルギー領域で反射体第一層に近いとの考察から、スペクトルを推定して $^{232}\text{Th}(n,2n)$ 反応率としてカッコ内の値を得た。

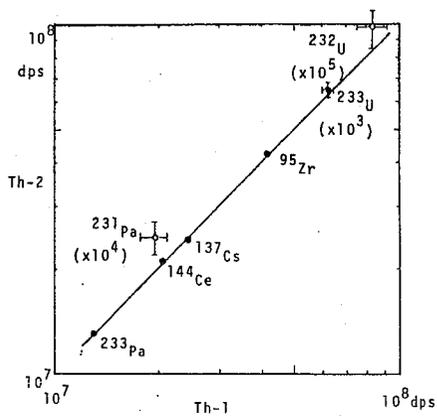
2 照射生成核種の生成量

トリウム1gあたりの ^{230}Th 含有量及び、照射生成核種の定量値を表2に示した。また、二種類のトリウム試料における各々の核種の相関を図1に示した。FPなら

表2 トリウム1gあたりの ^{230}Th 量及び生成量

	Th-1	Th-2
^{230}Th	0.914 μg	1.13 μg
^{233}Pa	1.99Ci	1.97Ci
^{231}Pa	29.6nCi	34.0nCi
^{233}U	462nCi	480nCi
^{232}U	12.6nCi	15.0nCi
^{137}Cs	3.78 μCi	3.74 μCi
^{144}Ce	1.65 μCi	1.67 μCi
^{95}Zr	0.646mCi	0.663mCi

図1 主な生成核種の生成量の相関

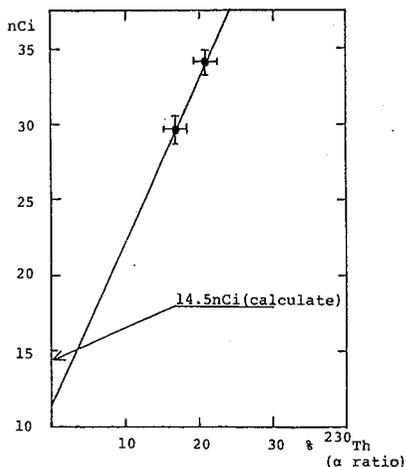


びに ^{232}Th を起源とする ^{233}Pa 、 ^{233}U の生成量は同一直線上に乗り、その単位試料量あたりの生成量が一致していることを示している。しかしながら、 ^{232}Th 及び ^{230}Th の双方を起源とする ^{231}Pa と ^{232}U の生成量には同じ相関が見られない。

図2 ^{231}Pa の生成量

結論

図2は ^{230}Th の含有量と ^{231}Pa の生成量をグラフに示したものである。含有量0.8の外挿値は、先に求めた $^{232}\text{Th}(n,2n)$ 反応からの生成量と矛盾しない。これらの結果は ^{230}Th の ^{231}Pa 生成への寄与を意味し、また今までに報告されている ^{230}Th の熱中性子断面積が40bであることを考えあわせると、 ^{230}Th が熱外領域に大きな共鳴横断面を持つことを示している。 ^{230}Th が ^{231}Pa の生成に寄与することは、保健物理上、或いはリサイクル燃料の品質管理上問題であり、今後、共鳴横断面のより正確な評価が必要である。



タンデム加速器による質量分析法は、特に ^{14}C 等天然における極微量の長半減期核種の測定法として各国の多くの研究グループによって開発が進められその実用化も一部行われているものの、まだ十分確立されたものになっていない現状である。我々は1昨年及び昨年の討論会において東大タンデムを用いた加速器質量分析の計画と実際の $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 同位体比の測定について報告した。本討論会ではその後の進捗状況と ^{10}Be に関する実際の応用の中から1つの例をとりあげて報告する。

加速器質量分析システム

通常の加速器質量分析法(AMS)が質量の走査を行って同位体比を測定するのに対して我々の加速器質量分析系は、既に報告したように、内部ビームモニター法とも云べきユニークな方法を採り入れて、質量の走査をすることなく、精度よく測定するように工夫されている。例えば ^{10}Be の同位体比測定では $^{10}\text{Be}^{16}\text{O}$ を入射加速し ^{10}Be を重イオン検出器で計数する一方、試料(BeO)を予め ^{17}O で標識化(1~3%)し、質量のほぼ等しい負イオン、 $^{9}\text{Be}^{17}\text{O}$ を同時に入射加速してその ^9Be を測定することにより試料の同位体比を求めるといった方法をとる。タンデム型バンデグラフ加速器では加速された負イオンは中央の高圧電極部(+)にある薄いガス層で正イオンに変換され再び加速されるわけであるが、生じた正イオン $^{10}\text{Be}^{3+}$ と $^9\text{Be}^{3+}$ は広帯域型の電磁石で分離される。 $^{10}\text{Be}^{3+}$ はエネルギー分析器(静電デフレクター)を通して検出器(ガスアプソルバー+SSD)で粒子并列分析する一方、電磁石の出口の焦点面に設けたモニター・フラデーカップで $^{9}\text{Be}^{3+}$ の電流測定を行う。

加速電圧安定化方式の改良

検出器で計数される $[^9\text{Be}]$ とモニターで測定される電流 $[^9\text{Be}]$ の比が再現性よく測定できることが精度の良い測定に重要である。加速電圧の変動はビームのpathに変動を生じこの目的に

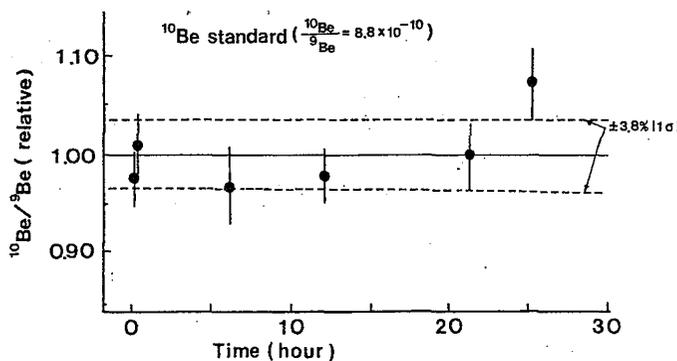


図1 測定値の再現性(測定開始後の経過時間に対してプロット)。

好ましくない。従来AMSの加速電圧の安定化にとりて未だ方式は Generating Voltmeter (GV) の読みをコロナ安定化装置にフィードバックする方式で、0.2~0.3%の短周期のエネルギーのゆらぎとそれを越える長周期の変動が存在した。今回安定化の方法としてモニターの前の上F2つのスリット電流(2 PAオーダー)を増中して(その差)フィードバック

いまむらみねお・ながいひさお・よしどくたお・いのうえてるお・こばやしこういち・
やまねいさお・やましくひろし・しばせいいいち・Rかおかのぶお

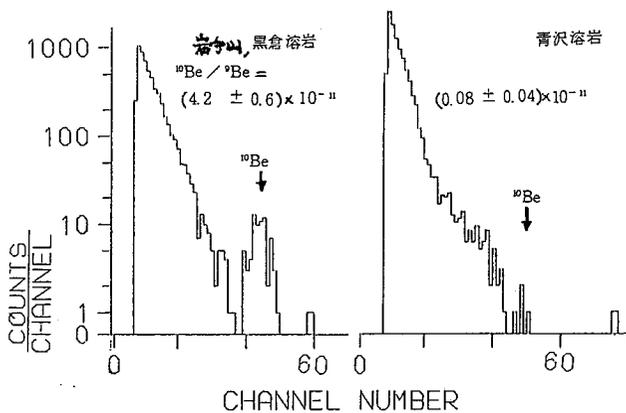


図2. ガス・アブソーバー通過後のイオンのエネルギー・スペクトル。ガス圧 (N_2 , 7.1cm) 127 torr で測定。窓厚は Havar foil 1.8 mg/cm², 加速電圧 3.5 MV.

する方法を試み、エネルギーのゆらぎを 0.1% 以下にすることが出来、非常に安定した測定が可能になった。同位体比の測定精度 ($^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$) は従来の 8-10% から 3~4% まで改善できた。(図 1.)

測定

^{10}Be の測定に続いて ^9Be の測定テストを計画していたが、本年 2 月末の地震によりタンデム加速管に故障を生じたために中断している。 ^{10}Be の測定はこれまで (2 月まで) に宇宙・地球の研究のために約 40 試料の測定を行った。ここではそのつ

として、島弧系火山機構と関連した火山フロント溶岩中での ^{10}Be 検出について紹介する。

応用: 溶岩中の $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比と島弧火山のメカニズムについて

Be のアイソトープを通して地球表層の過程を考えることができる。 ^{10}Be については、まず大気の主成分 N_2O から宇宙線によって生成するがそれが成層圏から対流圏へ、そして地表、海水へと拡散し、堆積物、表土、植物等に固定される。そして非常に長い時間スケールでみれば、地殻運動による移動がある。 ^{10}Be はこうした物質循環のトレーサーの一つとして有用である。特にプレートの沈み込み (サブダクション) に伴い沈み込んだ海洋堆積物中の ^{10}Be が島弧火山中に見出されるかどうかは島弧火山のメカニズムとサブダクションとの関係を知る上で興味深い。

我々は東北日本火山フロントに位置する火山からの溶岩を中心に $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比の測定を行った。雨水からの ^{10}Be 汚染を避けるため風化をほとんど受けていない内部の試料を用いた。100~200g の試料を砕いて化学処理により Be を分離精製し、BeO の形で AMS を行った (例: 図 2)。火山フロントに属する火山の溶岩 (7 試料) では $1 \sim 4 \times 10^{-11}$ の $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比が得られた。参考試料として測定した年代の古い (約 2 千万年) 青沢溶岩では ^{10}Be は検出されなかった (図 2, 右)。 ^{10}Be 濃度としては $0.3 \sim 1.3 \times 10^6$ atoms/g である。2 次中性子や $^7\text{Li}(\alpha, p)$ 反応の寄与は無視できるので溶岩中の ^{10}Be は太平洋プレートに乗った (~ 10 cm/y) 堆積物がプレートの沈み込みと共に入りこみ、島弧火山フロント下部での火成作用で上昇してもたらされたものと解せられる。すなわち沈み込みの際のプレート境界面での部分溶融で生成したマグマが島弧火山の源と推定される。最近カーネギーの Brown らはアリエーション・中米の溶岩で同様な測定を報告している。¹⁾

最後に溶岩試料でお世話いただいた大場与志夫、福岡孝昭の両氏に感謝する。なお本研究の途中で共同研究者の田中重男助教授が急逝されましたがこれら一連の研究は故田中重男助教授の指導に負うところが大きかったです。記して感謝の意を捧げます。

[文献] 1) L. Brown et al., Nature 299 (1982) 718.

《序》 炭素質コンドライトなど始源隕石中のXeの軽同位体と重同位体の濃縮 (Reynoldsら, '63他) とこれらの極めて良い相関 (Manuelら, '72), およびKrの重同位体の濃縮と軽同位体の減少 (Eugsterら, '67他) とそのXe濃縮との相関 (Andersら, '75他), とする観測事実は多くの仮説 (超重元素核分裂, 質量分別, 宇宙線効果等) を呼んだが, いずれも困難を避けられない。Ne異常 (Ne-E, Black-Pepin, '69他) や酸素異常 (R. Claytonら, '73) と相俟って星内合成説 (D. Claytonら, '75他) も登場している。異常希ガスが隕石内の極小部 (酸及び酸化性試薬による処理残渣-単体炭素, ポリマー等) に偏在していることの発見 (Andersら, '75他) は, 異常度を益々浮彫りにすると共にその起源への手掛りを大きくした。演者は, Heymannら ('79~'81) が行った20~25回のSi燃焼段階にある星の各化学層 ($T_9 = 2.7 \sim 2.0$) で起きる中性子と光子の反応の計算結果を, 上記についてのデータと照合してみた。

《Heymannらの計算結果》 20~25回のSi燃焼段階では, 中心のFe核とSi燃焼層では $T_9 (= 10^9 \text{K}) \approx 2.7$ でFeより重いXeやKrは分解して存在しない。その外側のO層ではs-過程核を種として光核反応, (γ, xn) や (γ, α) , が起って (γ -過程), 軽Xe-richとなり, $(^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe}) > 1$ となる。次の外層のNe層では中性子反応が共存して ^{128}Xe , (^{131}Xe) , ^{134}Xe -rich, 次のC層 ($T_9 \approx 2.0$) では中性子反応で ^{134}Xe , ^{136}Xe -richとなる。Kr同位体も同様の傾向で, 光核反応は軽Kr, 中性子反応は重Krの存在度変化を起す。同位体組成は, ピーク温度と反応継続時間, 中性子密度によって敏感に動くが, 断面積値の不確定

《同位体データ》 Reynoldsら ('63~), Andersら ('70~), Kurodaら ('72~), 性も大きい。Manuelら ('72~) 他, の全岩の段階加熱データ及び酸処理残渣のデータのほぼ全部を対象とした (文献詳細は演者 '78, '79)。

《計算値と測定データの照合》 測定データは, 宇宙線生成率分布放射性壊変成分の補正は行わず, 必要に応じて基準同位体の変換のみを行って用いた。

A. p-核生成(O層)条件 先づ, p-核 (或いは γ -過程核) の軽Xeと軽Krを用いて, これらの相関の有無を検討した。 ^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{78}Kr は純p-核, ^{128}Xe はs-核, ^{80}Kr は(s+p)核, ^{83}Kr は(s+r)核である (p, s, rの帰属はCameron, '82; Anders-Ebihara, '82) か, いずれも γ -過程による影響が大きい。そこで, $(^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe})$ 比に対して $(^{128}\text{Xe}/^{126}\text{Xe})$, $(^{78}\text{Kr}/^{80}\text{Kr})$ 及び $(^{78}\text{Kr}/^{83}\text{Kr})$ の各比をプロットした。各プロット共に大多数は, いわゆるAVCC近傍に集まるが, 異常型データは計算値の方向に変化する。そして, いずれのプロットも外挿が大きいが, ピーク温度 $T_9 = 2.05$ で $(5.7 \sim 8.0) \times 10^4 \text{ sec}$ のSi燃焼時間に相当するp-核生成比, $(^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe}) = 1.7 \sim 3.0$ を示す。

B. r-核生成(C層)条件 中性子反応による重Xe, 重Krの相関からr-核の生成条件 (中性子密度) を調べた。r-核としては, $^{136}\text{Xe}(r)$, $^{134}\text{Xe}(r)$, $^{132}\text{Xe}(r+s)$, $^{131}\text{Xe}(r+s)$, $^{86}\text{Kr}(r)$, $^{84}\text{Kr}(r+s)$ をとり (r, sの帰属は前記同様), $(^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr})$ 比に対して, $(^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe})$, $(^{132}\text{Xe}/^{136}\text{Xe})$ あるいは $(^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})$ の各比をプロットした。その結果, いずれの場合も若干の相関傾向があり, A.と同じく計算値の方向へ変化する。そして,

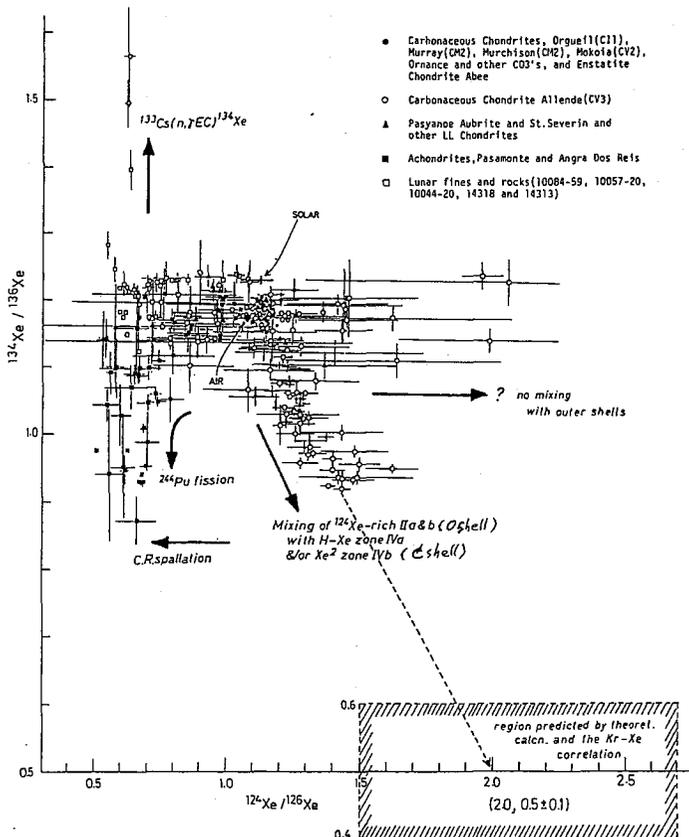
さかもと こう

いずれも中性子密度 $(4.0 \sim 4.8) \times 10^{-7} \text{ mole/cm}^3 \cdot \text{sec}$ の範囲、すなわち、r-過程による生成比として $(^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe})_r = 0.6 \sim 0.4$, $(^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_r = 1.3 \sim 0.9$, $(^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr})_r = 0.9 \sim 1.0$ を示す。

C. 化学層間の混合 p-Xeの比, $(^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe})$, に対して s-Xeの比, $(^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})$, (s+r)-Xeの比, $(^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})$, および r-Xeの比, $(^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe})$, をプロットし、混合相関を調べた。いずれの場合も相関ありとみてよく、特に p-Xe と r-Xe の相関が良い。かつ、いずれも変化の向きは、上の A, B で求めた領域を指す。つまり、この星の内部の O-層で作られた p-Xe と、外層の C-層で作られた r-Xe, したがって中間層の s-Xe もともによく混合されたとみるべきであろう。興味深いのは、Allende隕石の sulfide inclusions と troilite-rimmed chondrules の Xe テータ (R.S. Lewis ら, '79) は $(^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe})$ 比が 2.0 近傍まで変化するが、上記の r-Xe および s-Xe の比は一定である。測定誤差が大きい。

以上からの定性的結論として、始源隕石の Kr, Xe の捕獲成分には、(赤色) 巨星タイプの星の内部 (O-層) から直接もたらされた成分 (上記 sulfides), 及び内外層がよく混合された後に取り込まれた成分、の両者があるらしい、ことが示される (下図の・及び○印)。注意すべきは、捕獲成分の殆んどは、いわゆる AVCC 型 (下図の AIR の右上) であって、同位体的によく均質化された太陽系原始星雲から取り込んだもの (の残部) と考えてよいことである。なお、測定の精度、モデルおよび計算の基礎と

Mixing correlation of $(^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe})_m$ with $(^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe})_m$ measured in various solar system materials



なっている核反応断面積には問題が残っている。

参考文献

(計算) D. Heymann and M. DziczKarniec, Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10th. p.1943 (1979); ibid., 11th. p.1179 (1980)他 (テータ源) K. Sakamoto, Adv. Earth Planet. Sci., Vol. 3 "Terrestrial Rare Gases", p.137 (1978); Proc. 16th Intern. Cosmic-Ray Conf. (Kyoto) Vol. 2, p.324 に引用リスト有。
(核合成の帰属) A. G. W. Cameron, Essays in Nuclear Astrophys., ed. C. A. Barnes et al., p.23 (Cambridge U. Press, 1982); E. Anders and M. Ebihara, Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2363 (1982)

(名大理) 古川 路明

1. 地球上で放射化学的方法を利用して太陽ニュートリノの強度を測定し、太陽内部における熱核反応に関する知見を得ようとする試みが実行に移されてからすでに20年が経過している。初期の楽観的な見通しに反して Davis による³⁷Cl 検出器¹⁾による測定値が集積されるにつれて、太陽の標準モデルにまどづく理論値と実験値の不一致は誰の目にも明らかとなってきた。その不一致の理由については多くの理論的考察がおこなわれているが、依然として天体物理学の中では未解決の問題の一つとなっている²⁾。このような考察の中には「標準モデル」に修正を加えようとするものや "neutrino oscillation" の考慮のように理論計算の基本的な考え方を再検討するものも含まれている。しかし一方では標準モデルの枠の中でも多くの問題があると指摘する声もあり³⁾、ここでの考察もその俎にそってている。ここでは特に「核化学」の観点にしたがって太陽ニュートリノに関する理論と実験の双方における問題点について検討した。

2. 太陽ニュートリノに関する実験で実行され、結果が報告されているのは BNL の Davis による³⁷Cl 検出器¹⁾だけである。この検出器は次の核反応を利用してゐる。 ${}^{37}\text{Cl}(\nu, e^{-}){}^{37}\text{Ar} \xrightarrow{35.0\text{日}} \text{ (} Q = -0.81 \text{ MeV)}$ 。彼は615トンの C_2Cl_4 を南ダコタ州の Homestake 金鉱の地下1480mの地室において、長期にわたる測定をおこなった。最新の結果は $1.9 \pm 0.3 (1\sigma) \text{ SNU}^*$ である³⁾。彼の³⁷Arの抽出操作、放射能測定などの実験操作についてはほとんど問題がないが、二次粒子による妨害反応、特に ${}^{37}\text{Cl}(p, n)$ 反応についてはなお検討の余地があり、現在彼の実験の詳細について考察している。

3. 太陽ニュートリノに関する理論は多くの過程を含む長大なものである。しかしここでは³⁷Cl 検出器に関連した核反応に議論を限定する。表1および図1にニュートリノを生成する核反応に関する基礎データを示したが、³⁷Arを生成する核反応は "p-p chain" に含まれる核反応の中で最も小さな反応の比率を示さない。⁹Be(p, γ)⁸B が重要なことは明らかである。この反応によるニュートリノの生成率を精度高く計算するには太陽に関する詳細な知見とともに、表1に示した核反応に対する断面積のよい実験値が必要である。加速器による実験結果から熱核反応の解析に用いる値を得るには、理論によって補外となければならない。そのためには $\sigma(E) = \{S(E)/E\} \exp(-2\pi Z_1 Z_2 e^2/\hbar v)$ のような式が用いられている⁴⁾。その解析の一例を図2に示したが、この操作の際にかなり任意性があることははっきりしている。最近この理論に重要な³He(α, γ)⁶Be 反応⁵⁾について従来の値と異なる実験値が報告されたことをあって、このような核反応に対する関心が高まっている。現在、上にあげた式の妥当性を念めて検討中であるが、³⁷Cl 検出器によっては決定的なことはいえないと私は考えている。図3に1964年から現在にいたるニュートリノ捕獲率の理論値の時間変化を示したが、これを見ても問題がちな

* $1 \text{ SNU (Solar neutrino unit)} = 10^{-26} \text{ captures per (sec. } {}^{37}\text{Cl atom)}$

表1 p-p chainにおける核反応とニュートリノの最大エネルギー¹⁾

核反応	E_ν (MeV)
${}^1_1\text{H} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^2_1\text{H} + e^+ + \nu$ (99.75)	0.420
or ${}^1_1\text{H} + e^- + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^2_1\text{H} + \nu$ (0.25)	1.44 (mono)
${}^2_1\text{H} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \gamma$ (100)	
I. ${}^3_2\text{He} + {}^3_2\text{He} \rightarrow {}^4_2\text{He} + 2{}^1_1\text{H}$ (86)	
or II. ${}^3_2\text{He} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^7_4\text{Be} + \gamma$	
${}^7_4\text{Be} + e^- \rightarrow {}^7_3\text{Li} + \nu$ (14)	0.861 (90) 0.383 (10) (mono)
${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$	
or III. ${}^7_4\text{Be} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^8_5\text{B} + \gamma$	
${}^8_5\text{B} \rightarrow {}^8_4\text{Be}^* + e^+ + \nu$ (0.015)	14.06
${}^8_4\text{Be}^* \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$	

図1 標準モデルに基づく太陽ニュートリノのエネルギー・スペクトル¹⁾

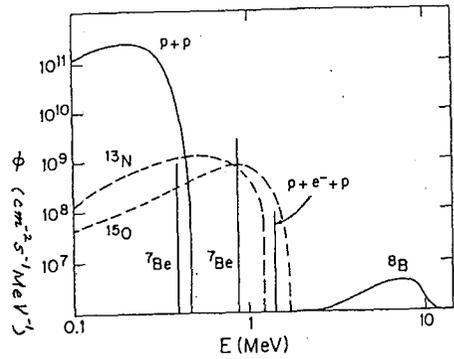
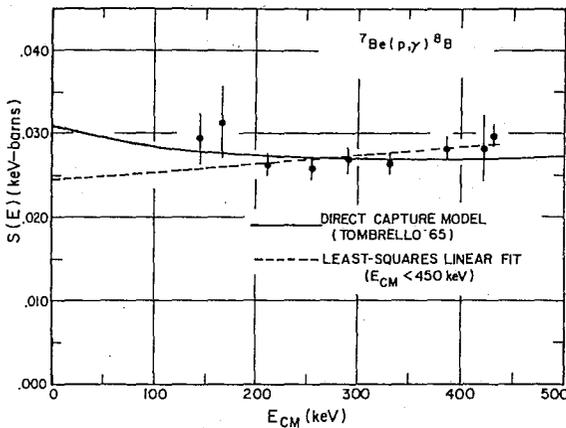
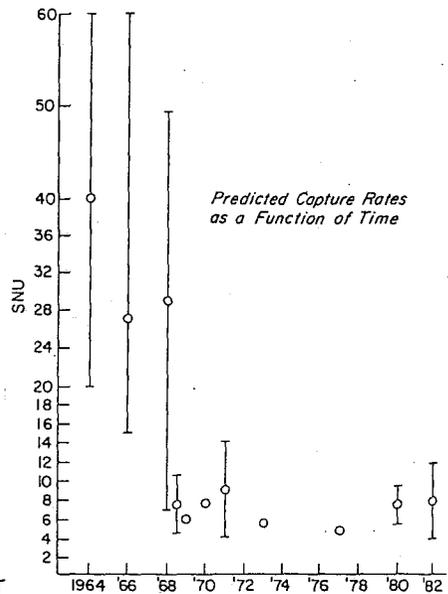


図2 ${}^7\text{Be}(p, \gamma){}^8\text{B}$ 反応の励起関数の解析によって $S(E)$ を求めた例¹⁾



りE介在ことが示されている。しきい値の低い重いターゲットを用いれば多少ははっきりした結論が得られるはずであるが、それを今後検討すべき問題である。

図3 ${}^{37}\text{Cl}$ 検出器に対する捕捉率の時間変化(理論値)¹⁾



- 1) J. N. Bahcall, W. F. Huebner, S. H. Lubow, P. D. Parker, R. K. Ulrich, *Revs. Mod. Phys.* **54** 767 (1982)
- 2) B. W. Filippone, D. N. Schramm, *Astrophys. J.* **253** 393 (1982)
- 3) R. Davis, Jr., *3rd Intern. Conf. Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology* (1982年6月27日~7月2日, 日光)
- 4) 例えば 林忠四郎, 早川幸男(編), 「宇宙物理学, 現代物理学の基礎12, 岩波書店(1973) p.475
- 5) H. Kräwinkel et al., *Z. Phys. A* **304** 307 (1982)

(阪大理^A・原研^B・京大原研^C) ○馬場宏^A・馬場澄子^B・藤原一郎^C・
畑健太郎^B・市川進一^B・斎藤直^A・関根俊明^B・鈴木敏夫^B・横山明彦^A

〔序論〕 重イオン核反応は、これまで主として二つの観点から詳細に研究されてきた。その一つは深い非弾性散乱であり、他の一つは超重元素合成である。前者は比較的軽いターゲット核とあまり軽くない入射重イオンとの組み合わせの場合に最も顕著に観測される。これに対して、後者は当然のことに、重いターゲット核とできるだけ重い入射重イオンとの組み合わせが主流を占めていた。

これらの反応系に比べて、重いターゲットと軽い入射重イオンとから成る系では深い非弾性散乱が顕著でなくなることもあって、実験例は前二者程豊富ではない。しかしこの反応領域では、完全融合と不完全融合との競合の問題や、高い角運動量での核分裂の問題がクローズアップされるようになる。

我々は金をターゲット核に選び、軽い入射重イオンとのクローン障壁近傍のエネルギー領域での反応を研究した。その結果は以下の三つの観点から解析し考察を加え、本討論会において報告する。*1の報告では、反応生成物の飛跡と励起関数とから融合反応断面積と角運動量との関係、不完全融合反応とその角運動量依存性、最後に核分裂障壁の角運動量依存性の問題に着目する。*2の報告では、完全融合に続く複合核の脱励起過程における荷電粒子放出確率の問題と、入射粒子の大きさとグレージング反応の深さとの関係に着目して論じる。*3の報告では、反応時に放出される軽い方の粒子について、原子番号、エネルギー、角度に関する分布を測定した結果に基づいて反応機構に関する考察を行う。

〔実験〕 ターゲットには約 2 mg/cm^2 の厚さの Au 箔を用い、その前方に反跳核捕集用として 0.2 mg/cm^2 と 2 mg/cm^2 の二通りの Al 箔を重ねたスタックを、原研タンデム加速器から得られる ^{16}O 及び ^{13}C ビームで照射した。照射条件、残留核の同定・定量の方法、さらに反応断面積と残留核の飛程の求め方については、前回の報告に述べた通りである。

〔結果〕 *1図には、酸素及び炭素を入射粒子とした時の反応生成物のうち、明らかに複合核を経て生成した核種と、必ずしも複合核形成を経ない核種について求めた平均飛程を示した。平均飛程は Al 捕集箔中の分布率にターゲットの厚みを乗じて得られる。図中の破線は、反跳核の多重散乱を考慮しないで計算した平均飛程であり、実線は多重散乱を考慮した時の平均飛程の計算値である。複合核の形成に伴う生成核では、観測された飛程はこれら二通りの計算値の間に位置することと、エネルギー依存性が計算値より急であることが認められる。平均飛程に関してもう一つ興味あることは、図中に V_C と表わしたクローン障壁に入射エネルギーが近づくとも飛程が急激に小さくなるように見えることである。

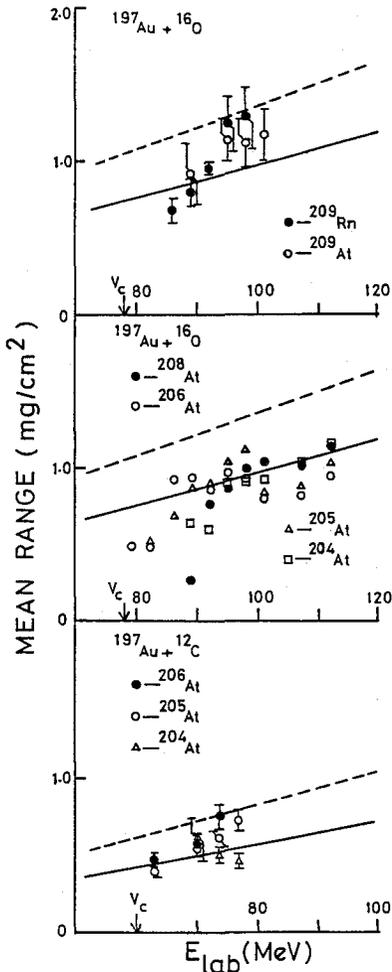
*2図には ^{13}C 反応で生成する At 同位体の励起関数の実験値と ALICE で計算し

ばばひろし・ばばすみこ・ふじわらいちろう・はたけんたろう・いちかわしんいち
・さいとうただし・せきねとしあき・すずきとしお・よこやまあきこ

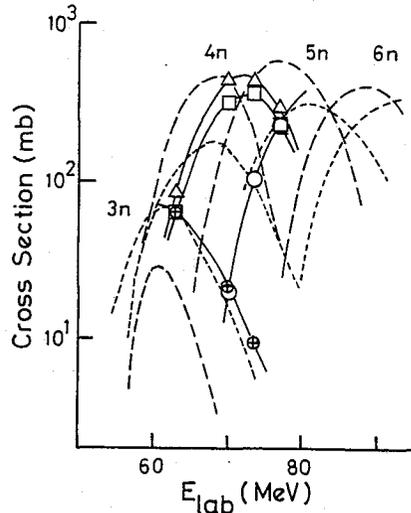
た結果(破線)とを与える。半定量的に見て実験値とALICEの結果は良く一致していると云える。尚图中にはBimbotら¹⁾の結果も実線で加えてある。我々の実験結果との一致は(C, 4n)反応を除けば良い。4n反応について何故大きく異なっているのかは不明である。ともあれ、励起関数の系統的振舞と平均飛程の結果は、(C, xn)反応は完全融合反応であると見なせることが結論される。

※3図は¹⁶O反応について観測したAt同位体の励起関数を示す。※2図に比べて相互に極めて不規則な振舞いをしており、かなり複雑な反応機構が関与していることを示唆している。(O, xn)反応からの流れ込みを考慮に入れたALICEの計算結果と実験データとの一致は絶望的であり、別の反応機構の存在を考える必要がある。

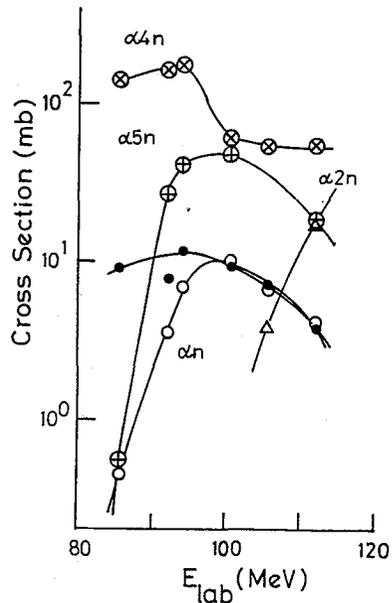
参考文献
1) R. Bimbot et al., J. Phys. (Paris), 29, 563 (1968).



※1図. 平均飛程.



※2図. ¹⁹⁷Au(12C, xn)^{209-x}At



※3図. ¹⁹⁷Au(16O, alpha xn)^{209-x}At

(阪大理) ○横山明彦・斎藤直・庄司正秀・篠原厚・馬場宏
 (原研) 馬場澄子・畑健太郎・関根俊明・市川進一・鈴木敏夫

低エネルギー領域における中重核をターゲットとした核反応は、複合核を経由する反応過程、または、直接過程や更には前平衡過程などのモデルを用いて、その励起関数を再現する試みが多数なされている。例えば、 $^{197}\text{Au}(^3\text{He}, xn)$ 反応については、Hermes その他の研究¹⁾ や Hofstetter と Stickler の研究²⁾ 等があり、平衡過程および前平衡過程を含む統計論的計算で、励起関数についてかなり実験値を再現できることがわかっている。しかし、 $(^3\text{He}, pxn)$ や $(^3\text{He}, 2pxn)$ 等の陽子放出を伴う核反応の励起関数については、報告も少なく計算と比較する試みもあまりなされていない。一般的に重い原子核からの荷電粒子放出確率の理論値は、実験値に比べて小さすぎる値を与えるように思われるが、この点に関して必ずしも明確にされているとは言えない。

本研究では、阪大理理学部附属サイクロトロンを用いて、 $^{197}\text{Au} + ^3\text{He}$ の核反応断面積を $(^3\text{He}, xn)$ 、 $(^3\text{He}, pxn)$ 反応について測定し、原研タンDEM加速器による $^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$ 、 $^{197}\text{Au} + ^{12}\text{C}$ の実験結果とあわせ、反応の入射粒子依存性ととも陽子放出の過程について考察したので報告する。

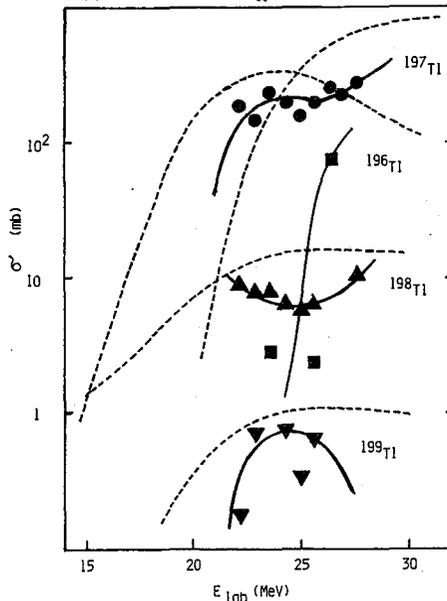


図1. $^{197}\text{Au}(^3\text{He}, xn)^{200-x}\text{Tl}$ の励起関数
 (実線は、ALICEによる計算結果)

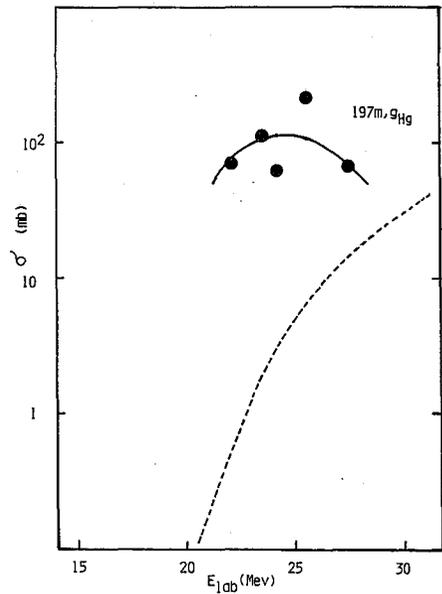


図2. $^{197}\text{Au}(^3\text{He}, pxn)^{197m,9}\text{Hg}$ の励起関数
 (実線は、ALICEによる計算結果)

よこやまあきひこ・さいとうただし・しょうじまさひで・しのはらあつし・
 ばばひろし・ばばすみこ・はたけんたろう・せきねとしあき・いちかわしんいち・
 すずきとしお

【実験】 タンデム加速器による実験については、前の講演要旨に述べた通りである。 ^3He ビームを使った実験は、 $\sim 2 \text{ mg/cm}^2$ の厚みのAuホイルを3枚組のスタックにし、その向に $\sim 3 \text{ mg/cm}^2$ の厚みのAlをはさんで、キャッチャーホイルとして、サイクロロン本体室において、 $\sim 7 \mu\text{A}$ 、1時間程度の照射を行なった。スタックのうち1枚は、Tl, Hg, Auのフラクションに化学分離し、その他の2枚および、キャッチャーホイルは、非破壊のままGe(Li)検出器による γ 線スペクトルの測定を行ない、核反応断面積を決定した。上記の実験を ^3He ビームのエネルギーを変えて数回行なった。

【結果】 図1および図2に、 $(^3\text{He}, \alpha n)$ 反応の励起関数および $(^3\text{He}, p2n)$ 反応の励起関数の測定結果を示し、ALICEコードによる計算結果を付した。ただし、 ^3He の反応は、前平衡過程の寄与が大きいので、励起子数5、励起される中性子の数1.5、同じく陽子の数2.5として計算した。 ^{198}Tl , ^{196}Tl , ^{197}Hg の励起関数は、核異性体の生成量を加えた結果をプロットしてある。また、 ^{198}Tl , ^{196}Tl , ^{197}Hg の放射能については、流れ込みの補正を施した。

$(^3\text{He}, \alpha n)$ 反応については、ALICEの計算結果が比較的実験とあうのに対し、 $(^3\text{He}, p2n)$ 反応はずれが大きいことが、実験結果からわかり、計算値は実験値に比べて小さめに与えられている。中性子のみが放出される過程については、計算が比較的実験値に合致するのに対し、陽子放出の過程が含まれると、多くの場合少なめに計算されるという傾向は、 ^3He 粒子などの軽粒子の反応のみならず、重イオン核反応についても存在するように思われる。例えば、発表者らの実験による $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O}, p2n)^{212-x}\text{Rn}$ の実験値およびALICEの計算結果を図3に示したが、上記の傾向が認められる。これは、陽子放出の過程が中性子とは異なる影響を放出される原子核から受けることに関係すると考えられる。一つの可能性として、原子核の変形によって放出される荷電粒子の実際に感じるクーロンポテンシャルが減少することが考えられる。この考えをもとにALICEのプログラムを部分的に修正して、実験結果との比較を行なっている。詳しい結果および考察は、討論会で発表する。

【参考文献】

- 1) F. Hermes et al., Nucl. Phys., A228, 175 (1974)
- 2) K. J. Hofstetter and J. D. Stickler, Phys. Rev. C, 9, 1064 (1974); 9, 1072 (1974)

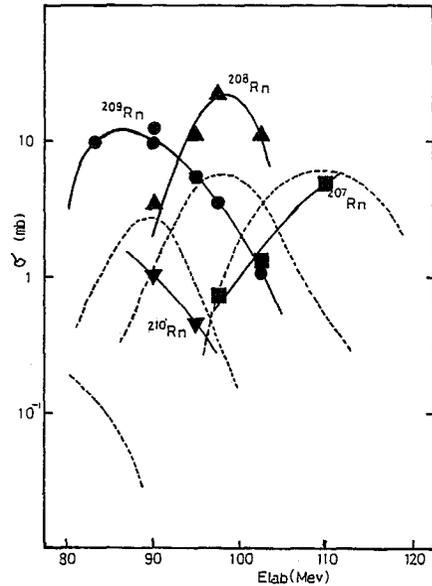


図3. $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O}, p2n)^{212-x}\text{Rn}$ の励起関数 (実線はALICEによる計算結果)

112 MeV $^{16}\text{O} + \text{Au}$ 反応における軽粒子放出
 (原研) 〇畑健太郎・関根俊明・馬場澄子・永目諭一郎・
 市川進一
 (阪大理) 馬場宏・斎藤直・横山明彦
 (京大原研) 今西信嗣

1. 序論

我々は今までに主として放射化学的手段により、クーロン障壁附近のエネルギーを持つ ^{16}O と Au との間における重イオン反応について研究してきた。その結果、当然予想される完全融合反応の他に深い非弾性散乱、準弾性散乱など多様な反応機構が存在することが明らかになった。これは80~110 MeV 附近の低エネルギー領域でも、完全融合反応の起る限界の角運動量 l_{cr} 以上で多核子移行反応が起っており、反応系の持ちうる最大角運動量 l_{gr} 附近では準弾性散乱が起っていることを予想させる。角運動量に対する反応断面積の分布に関しては、Bass¹⁾, Wilczyńska²⁾らがそれぞれモデルを提案しているが、低エネルギー領域での l_{cr} と l_{gr} の間の反応機構については必ずしも定量的に明確になっていない。我々はこの点を確かめるためにクーロン障壁附近(81 MeV-lab) から110 MeV 附近までのエネルギー領域での各反応機構の分布を調べることにした。そのために今回は112 MeV $^{16}\text{O} + \text{Au}$ 反応により放出される軽粒子のエネルギースペクトルとその角度分布を観測し、全反応断面積、 l_{gr} などの基本的な量を求めた。また前方と後方の角度に放出される $Z \leq 8$ の軽粒子の性質を調べた。

2. 実験

日本原子力研究所タンデム加速器のR2 コースに設置された5.0 cm 径の散乱槽を使用した。荷電粒子検出器のビーム軸に対する角度は槽内の回転テーブルと回転アームによって設定されるが、その精度は 0.3° 以下である。放出軽粒子の識別と運動エネルギーの測定にはSi 半導体検出器で構成された $\Delta E - E$ カウンターテレスコープを使用した。 ΔE と E 検出器の厚さはそれぞれ $425 \mu\text{m}$ と $2000 \mu\text{m}$ であった。またビームモニターとして $100 \mu\text{m}$ 厚のSi 半導体検出器を -20° 方向に設置した。

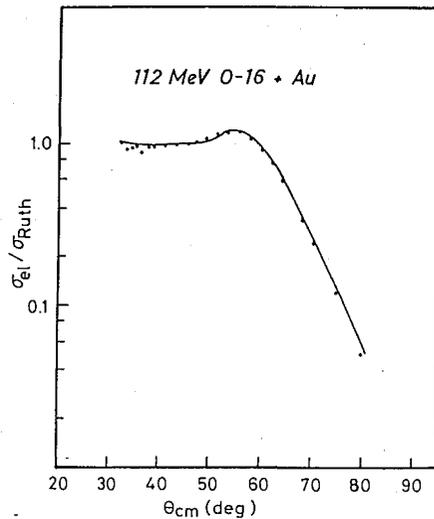


Fig.1 Experimental angular distribution for elastic scattering with optical model predictions. (solid line)

はたけんたろう・せきねとしあき・ばばすみこ・ながめゆいちろう・いちかわしん
 いち・ばばひろし・さいとうただし・よこやまあきひこ・いまにしのぶつぐ

実験は先づ弾性散乱の角度分布を 30° から 80° の間で3点測定した。次に原子番号が8以下の軽粒子のエネルギースペクトルを 30° と 54° で測定した。

3. 結果

Fig. 1 に弾性散乱の角度分布の実験値(黒丸)および光学模型によりフィットした結果(実線)を示す。(3) (フィットには ELAST2 コードを使用した。) この結果から $112 \text{ MeV } ^{16}\text{O} + \text{Au}$ 反応系に対する全断面積は 510 mb , 全反応断面積は 1290 mb , $\theta_{gr}(\text{cms})$ は 70° , および L_{gr} は 56 fm という値を得た。これらの値は *sharp cut-off model* に基づいて古典的の結果と一致した。

Fig. 2 には 30° と 54° 方向で観測された軽粒子のエネルギースペクトルを示す。窒素と酸素については後方のみに関連性散乱と思われる鋭いピークが見られる。一方中の広い他のピークはいずれも二体分裂を仮定した場合のクーロン反撥に相当する運動エネルギーに近い。これは *strong damped reaction* が起っていることを示唆している。ここで観測された軽粒子と対応する残留核は放射化学的実験によってほとんどが確認されている。諸般ではこれらの結果と比較しながら反応機構の分布について考察する。

参考文献

- 1) R. Bass, Nucl. Phys. A231, 45 (1974)
- 2) K. Siwek-Wilczyńska et al. Phys. Rev. Lett. 42, 1599 (1979)
- 3) M. Igarashi, INS-PT-26 (1965)

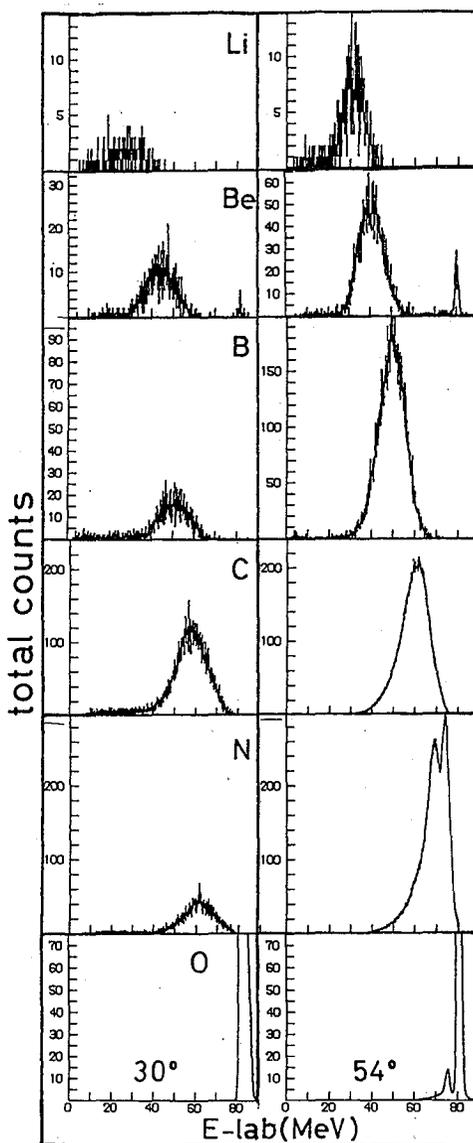
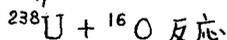


Fig. 2 Experimental energy spectra of light particles in the system of $\text{O-16} + \text{Au}$ ($E_{\text{lab}} = 112 \text{ MeV}$).



(原研・広大理*・東大核研**・京大原研***)[○] 篠原伸夫、鈴木敏夫、
 臼田重和、市川進一、河野信昭、梅沢弘一、岡下宏、関根俊明、
 畑健太郎、吉沢康和*、堀口隆良*、柴田誠一**、藤原一郎***

緒言

超ウラン元素を合成する一般的な方法は、原子炉中での多重中性子捕獲法である。しかしこの方法では、短寿命の核種や、より重いアクチノイド元素を合成することはできない。一方、重イオン核反応を利用すると、このような核種の製造が可能となる。演者らは、重イオン核反応によるアクチノイド元素合成の基礎データを得る目的で、ウラン近辺の重いターゲットを種々のイオンで照射することにした。最初の研究対象として、 $^{238}\text{U} + ^{16}\text{O}$ 系を選び、実験を進めている。今回、 ^{250}Fm 、 ^{246}Cf 、 ^{242}Cm 、 $^{238,239}\text{Np}$ および ^{237}U の生成を確認したので報告する。

実験

(a) ターゲット ^{238}U (純度 99.98 %) を、厚さ 7μ のアルミニウム箔に電着し¹⁾、ターゲットとした ($300 \sim 2000 \mu\text{g U}/\text{cm}^2$)。ビーム上流側に、入射エネルギー減衰用の適当な厚さのアルミニウム箔を、下流側に反跳核捕捉用の 7μ アルミニウム箔を置いてターゲットアッセンブリとした。

(b) 照射 原研タンデム加速器で得られる $103 \sim 107 \text{ MeV}$ の ^{16}O イオンビームを用い、ビーム強度 $60 \sim 150 \text{ pA}$ で、 $0.5 \sim 3$ 時間の照射を行なった。

(c) 化学分離 照射直後、ターゲットとアルミニウムキャッチャー箔を濃塩酸に溶解し、加圧型陽イオン交換クロマトグラフ法により、短寿命の超プルトニウム元素の迅速分離を行なった。分離所要時間約 20 分、化学収率 $90 \pm 10\%$ である。長寿命核種については、酸に溶解後、ネオジウムキャリアーを加え、陰および陽イオン交換法を用いてウラン、ネプツニウム、プルトニウムおよび超プルトニウムフラクションに相互分離した。

(d) 放射能測定 化学分離しない試料については、照射終了後直ちに、シリコン表面障壁型検出器および Ge(Li) 検出器を用いて、アルミニウムキャッチャー箔の α および γ スペクトル測定を行なった。化学分離した各フラクションについても、同様の測定を行なった。測定は、照射終了直後から、約 2ヶ月間継続して行なった。

結果

照射直後のアルミニウムキャッチャー箔の α スペクトル測定から、 6 MeV 、 6.7 MeV および 7.4 MeV の α 放射能を検出した。これらの α 放射性核種を同定する目的で、迅速化学分離を試み、 α スペクトル測定した。その化学的挙動、 α エネルギーおよび半減期から、 7.4 MeV の α 放射性核種は、 ^{250}Fm ($E_\alpha: 7.43 \text{ MeV}$, $T_{1/2}: 30 \pm 3 \text{ min}$)²⁾、 6.7 MeV は ^{246}Cf ($E_\alpha: 6.76$, $T_{1/2}: 35.7 \pm 0.5 \text{ h}$)²⁾ と判明した。化学分離後の超プルトニウムフラクションの α スペクトルを Fig. 1 に、 ^{250}Fm の減衰曲線を Fig. 2 に示す。

これらの試料をさらに長期間の放射能測定を続けて、 ^{242}Cm の生成を確認した。ターゲット周辺の生成核を調べるため、 γ スペクトル測定を行なった。その結果、 ^{238}Np , ^{239}Np および ^{237}U に帰因するエネルギーの γ 線を検出し、さらに化学分離してこれらの核種の生成を確かめた。

^{250}Fm は、複合核 ^{254}Fm の4n放出で生成したものと考えられる。一方、 ^{246}Cf および ^{242}Cm は、共に ^{250}Fm の崩壊生成物ではあるが、それぞれの生成量を計算した結果、 ^{250}Fm の流れ込みの寄与は少なく、大部分が異なる反応チャンネルにより生成したものと考えられる。

上記核反応生成物の励起関数についても報告する。

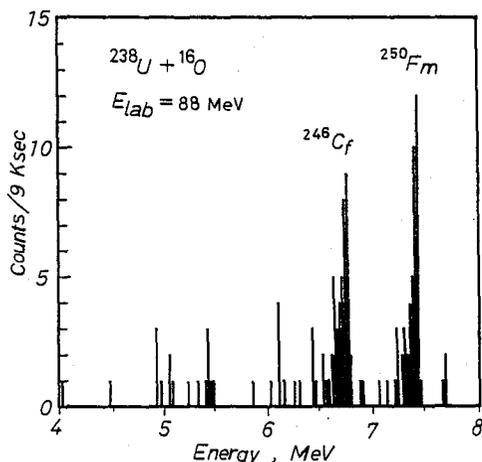


Fig. 1 Alpha-spectrum of the transplutonium fraction after the ion-exchange separation.

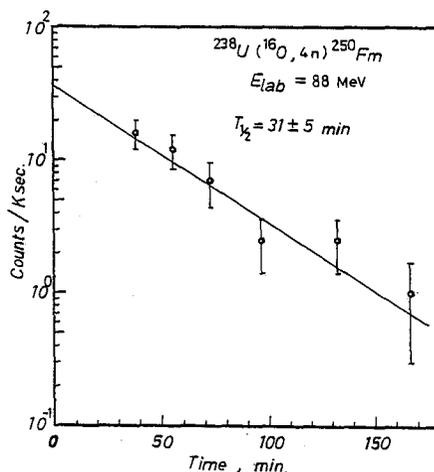


Fig. 2 Decay curve for 7.4 MeV alpha emitter in the transplutonium fraction after the ion-exchange separation.

文献

- 1) 岡崎, 河野, 藤原, 第24回放射化学討論会講演要旨集:2A04(1980)
- 2) C.M.Lederer, V.S.Shirley, Eds.: Table of Isotopes, 7th Ed., J.Wiley & Sons, New York (1978)

しのはらのぶお、すすきとしお、うすだしげがず、いらかわしんいら、こうののぶあき、うめざわひろがず、おかしたひろし、せきねとしあき、はたけんたろう、よしざわやすがず、ほりぐちたかよし、しばたせいいち、ふいわらいちろう

(原 研) ○関根俊明・畑健太郎・馬場澄子・市川進一

はじめに 重イオン核反応断面積を軌道角運動量 l に応じた部分波に分けたとき、完全融合を起こす部分波は $l=0$ から、入射粒子のエネルギーで決まる $l_{\text{fus}}(\text{max})$ までであると一般に認められている。ところが、入射核が重い場合には l の小さい側においても限界値 $l_{\text{fus}}(\text{min})$ が存在する (*low l cutoff*) と *Orsay* のグループによって主張された¹⁾。また、比較的軽い重イオンの反応でもエネルギーが高くなると *low l cutoff* があり得るという理論計算も提出された²⁾。演者らはこの可能性を調べることを主たる目的として、同じ ^{105}Ag 複合核を形成する2つの反応系 (1) $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ と (2) $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ での励起関数と (HI, αZn) 反応による ^{99}Ru のアイソマー生成比を調べることを計画した。この場合、*low l cutoff* があるとして、(1) の反応では $l_{\text{fus}}(\text{min}) \approx 0$ と仮定する。実験的には両反応での複合核の励起エネルギー E^* と $l_{\text{fus}}(\text{max})$ とが等しくなるエネルギー領域で、励起関数・アイソマー生成比を比較することが有効である。

2つの反応系のうち、今回は $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応について報告する。このような比較的軽い重イオンを重い標的核と反応させた場合、完全融合過程に対して l の大きい部分波で不完全融合過程が競合することが知られている³⁾。両過程が競合するエネルギー範囲を知るため、生成核の反跳飛程を調べた。

実験 原研タンデム加速器で得られる ^{12}C イオン・ビームで実験を行なった。 ^{12}C イオンのエネルギーは4.6~6.5 MeV/u. の範囲で変化させ、ビーム・カレントは30~70 pAであった。ターゲットには厚さ3.4 mg/cm²のNb箔を用い、反跳生成物のキャッチャーには2.0 mg/cm²のAl箔を用いた。このターゲットとキャッチャーを2組重ねた上に入射エネルギー調整用のAl箔(≤ 6.4 mg/cm²)を置いた。15 m または1.5 m 照射した後、ターゲットとキャッチャーの γ スペクトル測定を開始した。 γ スペクトル測定は1月半にわたり繰返し行なった。

ビーム方向に対する平均の反跳飛程 \bar{R} は生成核のキャッチャー中の割合 f とターゲットの厚さ T とから、 $\bar{R} = T + f$ または $\bar{R} = T + (\sigma_T + \sigma_0)/2\sigma_0$ で普通求められる。ここで σ_T はターゲット表面での断面積、 σ_0 はターゲットを出る時の断面積を意味する。これらの式は $\sigma_T \approx \sigma_0$ のときに良い近似であるが、本研究では極端な場合 $\sigma_0 \approx \frac{1}{3}\sigma_T$ であったので、より近似を上げて⁴⁾、 $\bar{R} = \{-T\sigma_0 + \sqrt{(T\sigma_0)^2 + (\sigma_T^2 - \sigma_0^2)} + T^2\} / (\sigma_T - \sigma_0)$ によって計算した。

結果と考察 Fig. 1 と 2 に2つの核種について励起関数と反跳飛程を示した。また、統計モデルによる断面積計算コードALICE による計算結果も示したが、計算値と実験値とに大きな違いは無いと言えよう。

一方、反跳飛程はこの2つの核種で大きな差が認められる。Fig. 1 の ^{101}Pd の反跳飛程は入射エネルギーと共に単調に増加している。この傾向は点線を示した完全融

せきね としあき・はた けんたろう・ばば すみこ・いちかわ しんいち

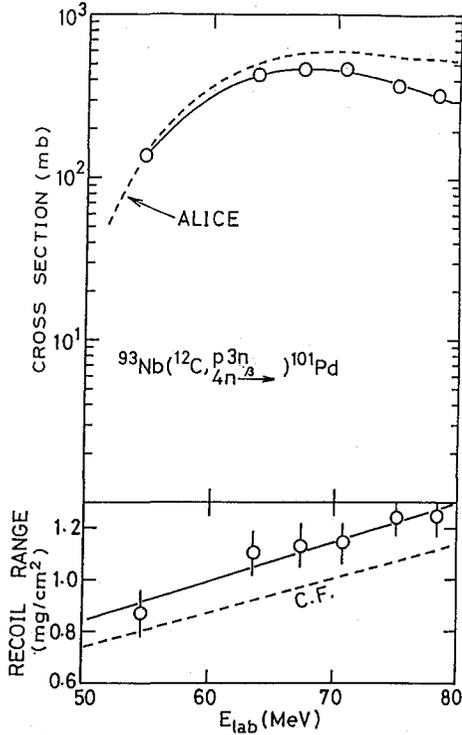


Fig. 1

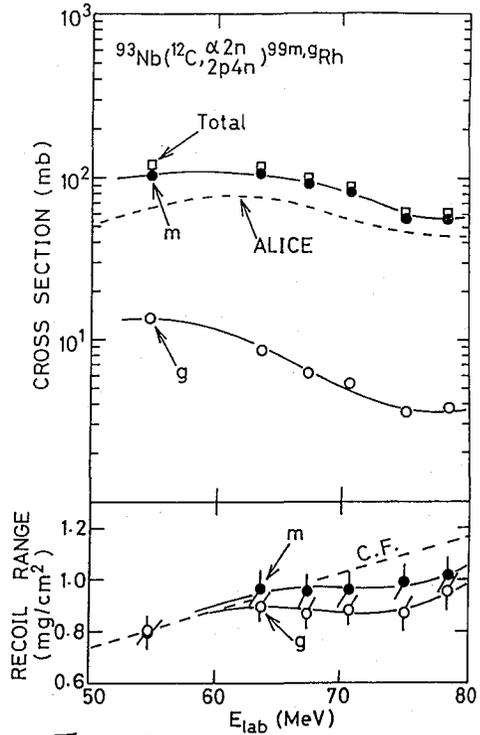


Fig. 2

合過程による計算値と良く一致している。しかし、Fig. 2の $^{99m,9}Rh$ の反跳飛程は67 MeV付近で増加傾向が鈍り出し、運動量の移行が不完全になり始めたことを示している。 $^{99m,9}Rh$ は $(^{12}C, \alpha 2n)$ または $(^{12}C, 2p4n)$ 反応で生成されるが、このエネルギー範囲では $(^{12}C, 2p4n)$ 反応の寄与は極めて小さく、圧倒的に $(^{12}C, \alpha 2n)$ 反応で生成していると考えられる。そうすると、この反応では、Wilczynskaら³⁾が報告している $^{12}C + ^{160}Gd$ 反応の場合と同様に、入射粒子 ^{12}C が反応の初期の段階で α 粒子と 8Be とに分離し、 8Be は標的核に捕獲され、 α 粒子は入射粒子と殆ど同じ速さで飛び出る、というメカニズムが考えられる。また、low spin アイソマー(^{99}Rh , スピン 1/2)の反跳飛程が high spin アイソマー(^{99m}Rh , スピン 9/2)のそれより見かけ上短くなっていることも、このメカニズムに合致する。即ち、不完全融合で飛び出す α 粒子は完全融合を経て蒸発する α 粒子より大きな運動エネルギーと角運動量を持ち出すので、low spin アイソマーの生成に寄与する割合も大きくなると考えられるからである。

本実験により、不完全融合は ^{12}C の入射エネルギーが67 MeV付近で顕著になることが明らかになった。このエネルギーは $^{12}C + ^{93}Nb$ と $^{37}Cl + ^{68}Zn$ の両反応による複合核が等しい E^* と $l_{fus}(max)$ を持つエネルギーより若干(~ 3 MeV)低いと推定される。これは、正確に等しい E^* と $l_{fus}(max)$ を持つ複合核は生成しないことを意味する。

- 1) M. Lefort et al., Proc. Int. Conf. Reactions between Complex Nuclei, Nashville, 2, 81 (1974). 2) P. Bonche et al., Phys. Rev. C20, 641 (1979). 3) K. Simek-Wilczynska et al., Nucl. Phys. A330, 150 (1979). 4) A. Ewart et al., ibid 69, 625 (1965).

(はじめに)

融合核の形成と、高エネルギー、高スピン状態にある融合核からの軽粒子放出による脱励起に関する問題は、重イオン原子核反応での最も興味ある事柄である。本研究では、後者の問題を解明するために、重イオン反応の Compound-like な残留生成核について励起関数を測定した。そして、これらの励起関数が、軽粒子誘起の途中励起エネルギー原子核反応で確立されている蒸発過程理論で、説明されるかどうか検討した。これまで、本研究の目的に類した事柄を論じた論文がいくつか報告されているが、これらの論文では、放出される軽粒子の持ち出す角運動量の収支を正しく考慮していない場合が多く、また、融合核形成のための軌道角運動量 (l_{ch}) を実測していない場合が多い。本研究では、 $\Delta E-E$ カウンターテレスコープで融合断面積を実測して l_{ch} を求めると共に、電算機コード GROG12 を用いて、軽粒子の持ち出す角運動量を正しく考察した。更に、放出粒子が持ち出す角運動量を平均値で処理した場合 (ALICE コード) や、正しい l_{ch} を与えない場合に理論値がどのように変わるかを検討した。

反応系としては、 $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$, $^{20}\text{Ne} + ^{64}\text{Cr}$ である。

(実験)

$^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$ については、前回までの討論会で報告してきた方法による。

$^{20}\text{Ne} + ^{64}\text{Cr}$ についての残留核の測定は、 ^{59}Cr ターゲットに、高純度 Al 箔 (厚さ 5~6 mg/cm², 純度 99.997%) をバッキングとし、有機溶媒からの電着法を用いて作製した 60~80 μg/cm² の厚さのものをを用いた。キャッチャーフィルムにはバッキングに用いた Al 箔と同様のものをを用いた。照射は、理化学研究所サイクロトロンにて、加速エネルギー 140 MeV $^{20}\text{Ne}^{10+}$ ビームで、2-3 時間行なった。ビーム電流は、約 20 nA であった。ターゲット面での入射エネルギーは、サイクロトロンの共振周波数と、Northcliffe と Schilling の飛程とエネルギーの関係¹⁾を用い算出した。生成核種の測定は、化学分離を行ない、 γ 線を測定し、 γ 線のエネルギーと半減期により核種を同定し、同立体角法により定量した。

一方、全反応断面積と全融合断面積については、ガスカウンターと表面障壁型検出器からなる $\Delta E-E$ テレスコープを用いる、インビーム実験より求めた。(参照 野倉 永目の報告)

今までに $^{20}\text{Ne} + ^{60}\text{Cr}$, ^{59}Cr については、データが得られている。新に、 $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$ についてのデータを求めた。すなわち、電着法により、600 μg/cm² のセルフサポト ^{62}Ni ターゲットを作製し、ビーム電流 ~10 nA で 3~26° の角について測定をした。

(結果と考察)

図 1 は、実験値と理論計算値を、たて軸に、 $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$ 反応での残留核の生成断面積を、横軸に、実験室系での入射エネルギー E_{lab} をとってプロットしたものである。

すえきけいすけ まがらまさあき はまじまやすのり なかはらひろみち
くどうひさあき こうのりさあ

実線は実験点を単に結んだもの、破線は、GROGIZによる計算結果を、点線、一点破線、二点破線は、ALICEによるものであり、それぞれ、放出粒子の持ち出す角運動量を、考慮しないもの、 $m=2, p=3, \alpha=0$ (a) としたもの、 $m=1, p=1, \alpha=4$ (b) としたものである。ここで使用した l_{ch} の値の一例を示すと、実験室系での入射エネルギーが 100 MeV の時、 $l_{ch} = 45$ (a)、同 120 MeV の時、 $l_{ch} = 50$ (b) であった。



結果を見ると、ALICE では、放出粒子の持ち出す角運動量をどのように扱っても、ピークが、低エネルギー側にずり、立ち下がりを、実験値を再現しない。これに対して、GROGIZ では、全般的に、よい一致を示している。

この事より、入口の角運動量と放出粒子の持ち出す角運動量を細かく考慮すれば、このエネルギー範囲内では、軽い系であれば、統計模型で説明がつかう事がわかる。

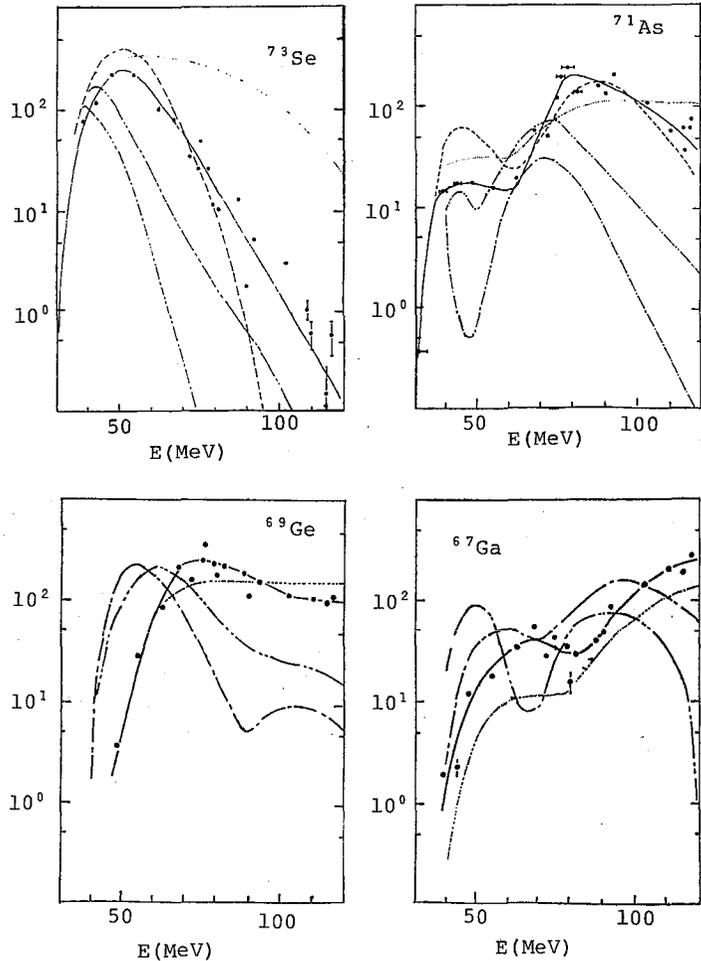


図 I. $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$ の角分布関数、横軸は (MeV)

Reference

- 1) L.C.Northcliffe and R.F.Schilling; Nucl. data Tables, A7 (1970) 233

(都立大理・理研*) 末木啓介・間柄正明・次島靖典・中原弘道
工藤久昭*・河野功*

<はじめに>

近年、核分裂現象を利用した重イオン原子核反応機構の研究では粒子放出後の励起した核からの情報を与えてくれる点から、いくつかの報告がされている¹⁻⁴⁾。これらの研究では、前平衡過程などのような複合核形成と異なる反応機構について、放出粒子の側面だけでなく粒子放出した核の側面を含めて理解する可能性を持っている。たとえば、二つの核分裂片の角度相関の測定により入射粒子からの linear momentum transfer の情報を得る。また同時に放出される粒子を観測することにより核反応における多体反応の力学を押えることが可能となる。Backら³⁾の研究ではこの問題を中心に検討が試みられている。

他方、更に核分裂片の角度分布を調べることにより、複合核形成をしている時の重イオン原子核反応から誘起される様々な励起エネルギー・スピン状態の核から核分裂が引き起こされる点から、核分裂および核の性質を解明する重要な示唆が与えられる可能性がある。

今回、 $^{14}\text{N} + ^{238}\text{U}$ の重イオン原子核反応系をもちいて実験を進めるにあたり、その第一段階としてこの反応系の全体的な性質を押えることを目的として、弾性散乱・深部非弾性散乱における入射粒子近傍の生成物および核分裂に関する角度分布・角度相関について調べたので報告する。

<実験>

照射は理化学研究所の160cmサイクロトロンで120 MeV ^{14}N ビームをもちいて行った。ターゲットには、 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のカーボン箔上に約 $100\mu\text{g}$ (^{238}U)/ cm^2 の $^{238}\text{UF}_4$ を蒸着したものを作製し使用した。

- 弾性散乱の測定：実験室系で $15\sim 60^\circ$ の間の角度分布を 2mm SSD をもちいて測定した。
- 入射粒子近傍の生成物の測定： 45° において $20\mu\text{m}$ SSD と 2mm SSD の ΔE -E カウンター・テレスコープを使用して $Z=2\sim 9$ までの生成物について測定した。
- 核分裂片の角度分布： $30\mu\text{m}$ SSD とその後方に anti-coincidence 用 2mm SSD を使用したカウンター・テレスコープで実験室系 $15\sim 170^\circ$ の間を測定した。
- 核分裂片の角度相関：c) に使用したカウンター・テレスコープとそれから $160\sim 180^\circ$ 開いた位置に position sensitive solid state detector (W 8mm - L 27mm - 500 μm , 測定角 $17\sim 25^\circ$) をもちいた測定系で $90^\circ, 80^\circ, 40^\circ$ の3点を測定した。

<結果>

弾性散乱の角度分布のデータから grazing angle, θ_{gr} , 作用距離, R_{int} , grazing すえき けいすけ・まがら まさあき・はまじま やすのり・ながはら ひろみち くどう ひさあき・こうの いさお

angular momentum, l_{gr} , 全反応断面積, σ_R を求めた。

核分裂片の角度分布のデータから全核分裂断面積, $\sigma_{fission}$ を求めた。これらの結果は表1にまとめて示す。

核分裂片の角度分布のデータを図1に示した。破線は $1/\sin\theta$ を 90° の位置であわせて比較したものである。

二つの核分裂片の角度相関は一方向が実験室系で 90° の時に図2のような結果が得られた。横軸は実験室系での角度相関の大きさ (deg) であり。縦軸は相対収率を示したものである。矢印は複合核 ^{252}Es が入射粒子から全運動量移行したのちに対称分裂したと仮定したときの予測される値である。角度相関は全運動量移行した時の角度相関を中心にした分布とそれより移行の小さな時の分布の二成分に分けられる。しかし、入射エネルギーが 120 MeV と低いために移行の小さい成分の収率はあまり大きくない。この収率を求めるために全運動量移行した時の分布を Gauss 分布と仮定して残りの量を算出すると 10.2% という結果が得られた。この値は Sikkelandら¹⁾ が同じ反応系で入射粒子 $103, 145\text{ MeV}$ で算出した値とよい傾向を持って一致した。

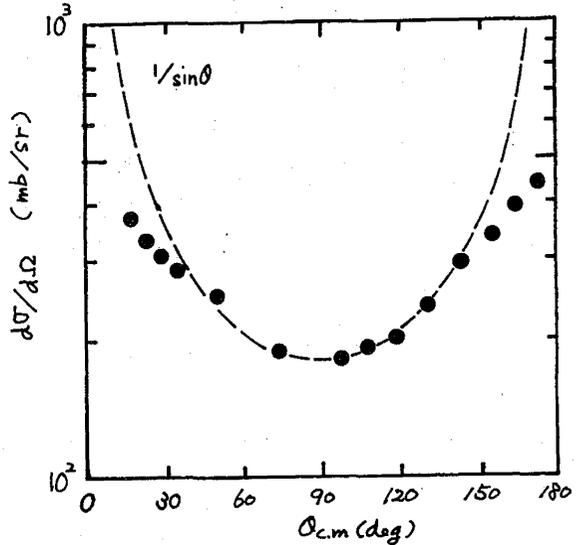


Fig.1 The angular distribution of fission fragments cross section on $120\text{MeV } ^{14}\text{N}+^{238}\text{U}$.

Table 1 Measured properties of $120\text{MeV } ^{14}\text{N}+^{238}\text{U}$ reaction system.

θ_{gr}	$56.2 \pm 0.5\text{ deg}$
R_{int}	$12.46 \pm 0.07\text{ fm}$
l_{gr}	$64.0 \pm 1.0\text{ } \hbar$
σ_R	$1.755 \pm 0.038\text{ barn}$
$\sigma_{fission}$	$1.131 \pm 0.030\text{ barn}$

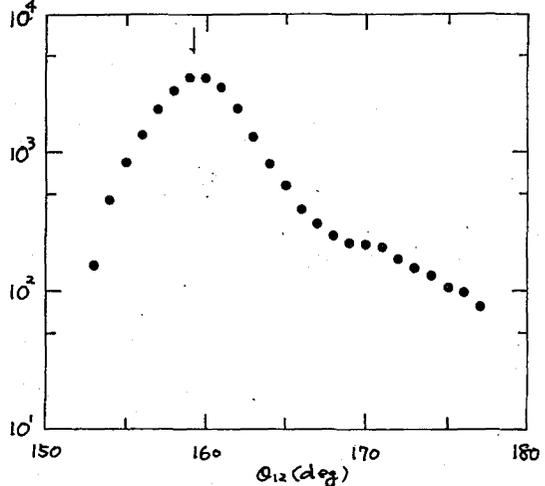


Fig.2 Fission-fragments angular correlation for the system $120\text{MeV } \psi_1$ at 90deg .

Reference

- 1) T. Sikkeland et al., Phys. Rev., **125**, 1350 (1962)
- 2) V. E. Viola, Jr et al., Nucl. Phys., **A261**, 174 (1976)
- 3) B. B. Back et al., Phys. Rev. C **22**, 1927 (1980)
- 4) M. B. Tsang et al., MSUCL-396 (1983)

ISOL用表面電離型イオン源の開発

(原研, 京大原研^{*}, 広島大理^{**}, 阪大理^{***})

○市川進一^{*}, 岡根俊明^{**}, 畑健太郎^{***}, 今西信嗣^{*}
坂口隆良^{**}, 高橋成人^{***}

はじめに

原研タンDEM加速器の周辺機器整備のひとつとして、オンライン質量分離装置 (ISOL) が昭和55年末に設置された。演者らはこの装置を用いてβ-安定線から遠く離れた不安定領域でかつ核構造が球形から変形へと推移する核種について、放射能による核構造の研究を進めている¹⁾。重イオン核反応により生成した短寿命核種の崩壊特性をISOLを使って研究する場合、目的元素に適したオンラインイオン源の開発は必要不可欠である。演者らは、Cs, Ba等質量数 ≈ 120 近辺およびFrの核構造や、核反応断面積の測定を進める目的で、表面電離型オンラインイオン源を設計、製作しイオン源の性能およびオンライン化のテストを行ってきた。今回は、本イオン源のオフライン/オンラインでのテスト結果について報告する。

イオン化効率の理論式

アルカリ元素、アルカリ土類元素のイオン化ポテンシャルは $4\text{eV} \sim 6\text{eV}$ と比較的低い。従って高い仕事関数を有する金属表面との衝突を繰り返すことにより、一部正イオンとなる。平衡状態におけるイオン化効率はShaha-Langmuirの式で与えられる。

$$\eta_i = \left\{ 1 + W_+ \exp\left\{ e \left(\frac{V_i - \phi}{k \cdot T} \right) \right\} \right\}^{-1}$$

ここで、 η_i : イオン化効率, W_+ : 正イオンの中性原子に対する生成確率の比
 V_i : イオン化ポテンシャル, ϕ : 仕事関数,
 k : ボルツマン定数, T : 絶対温度,

(1)式から容易に判るように、イオン化ポテンシャルの小さい元素ほど、また仕事関数が高い金属材料を使うほどイオン化効率は良くなる。また通常(1)式中($V_i - \phi$)は負の値となる。このため目的元素を十分イオン化するには温度(T)を高くし、 $\exp\{e(V_i - \phi)/k \cdot T\}$ の項を小さい値にする事が重要である。

イオン源の設計

ISOL用表面電離型オンラインイオン源は、Beyer²⁾らにより開発されたオフラインイオン源をモデルに、原研ISOLに適合するよう次の考えを基本に置いて設計、製作した。すなわち 1) 使用するprojectileは重イオンビームである。2) Targetとprojectileの相互作用により生成する複合核周辺核種は、実験室系で前方に反跳される。3) 反跳された生成核だけをイオン源内(vaporizer)に入れ、Carbon-catcherに捕集する。4) イオン源を加熱することによりCarbon-catcherより生成核を蒸発させ、仕事関数の高いタンゲステン(又はRe)壁と相互作用させイオン化して引き出す。以上の事を考慮して設計したオンラインイオン源の概略図をFig-1. に示した。

いちかわ しんいち, せきね としあき, はた けんたろう,
 いまにし のぶつぐ, ほりぐち たかよし, たかほし なると

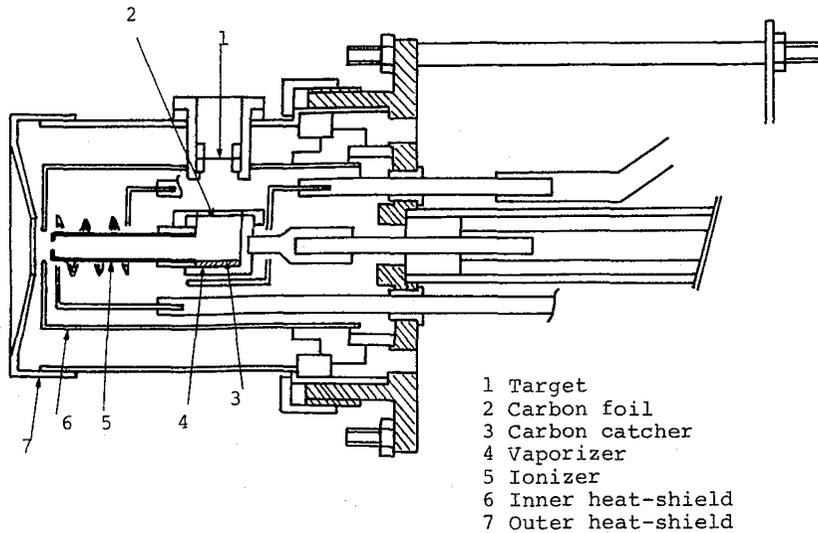


Fig.1 Cross-section of the ion source.

イオン源のテスト

表面電離型イオン源で重要なパラメーターは ionizer の温度である。本イオン源の性能を求めらるため、イオン源 (ionizer) の温度測定とアルカリ、アルカリ土類元素のイオン化を試みた。その結果、加熱最高温度は約 2000 K であり、アルカリ元素 (Na, K, Rb, Cs, $V_i \approx 4.2\text{eV}$) およびアルカリ土類元素 (Sr, Ba, $V_i \approx 5.7\text{eV}$) のイオン化については良い結果を得た。

一方本イオン源をオンラインで使用するには、以下の効率を測定しておく必要がある。その効率は 1) Target から生成核が反跳され carbon catcher へ捕集される効率、 ϵ_1 、2) イオン源でイオン化され Focal plane まで搬送される効率、 ϵ_2 、3) BTL (ビーム搬送ライン、Focal plane から Detector まで) への Transmission coefficient, ϵ_3 である。この事は Target と projectile との相互作用により生成した核種が、最終的に何パーセント分離され検出器まで搬送されて来るかを測定することであり、ISOL としての能力を知る事である。 ϵ_1 については $^{nat}\text{Ag} (^{16}\text{O}, \alpha)$ ^{125}Cs , ^{127}Cs の反応により生成し前方へ反跳された Cs の同位体を carbon catcher へ捕集し、分離前の carbon catcher 中の Cs の放射能と分離後の Al 中へインプラントした Cs の放射能を測定することにより求めた。 ϵ_3 については、Cs の安定同位体を使い Focal plane とビーム末端のイオン電流を測定する事により求めた。

また ϵ_2 については、反跳核がビーム軸に対し $\pm 10^\circ$ の角度で広がるを仮定し、Target と carbon catcher との幾何学的配置により計算にて求めた。その結果 $\epsilon_1 \approx 0.3$, $\epsilon_2 \approx 0.3$, $\epsilon_3 \approx 0.3$ の効率を得た。以上の結果と、 $^{nat}\text{Ag} (^{16}\text{O}, \alpha)$ ^{121}Cs , ^{120}Cs の反応を用いたオンライン質量分離の結果について報告する。

文献

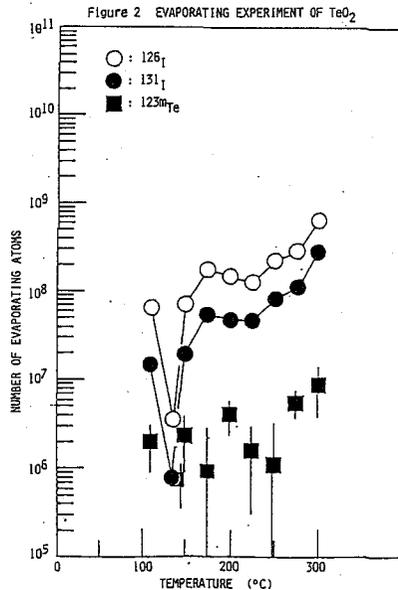
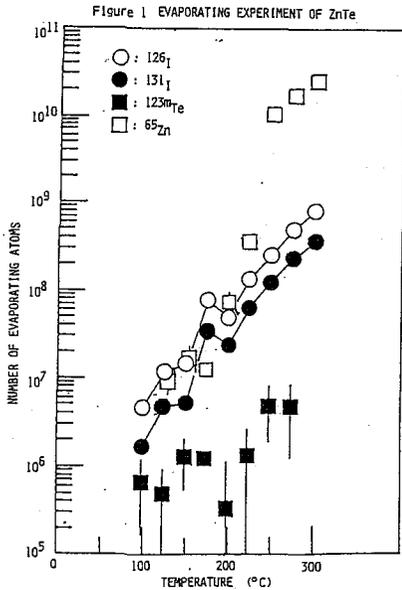
- 1) 田村 他, 日本物理学会, 1982 年春の分科会. 31a-NB-11
- 2) G. J. Beyer., et. al., Nacl. Instr. & Meth. 96 437 (1971)

(京大原研) ○古谷俊直, 今西信嗣, 堀田幸吉, 藤原一郎
岩崎又衛

LaB₆は、仕事関数が2.7eVと低く、物理的及び化学的性質にすぐれ、現在電子銃として広く使われているが、その優秀な性質は表面イオン化型負イオン源材料に応用できると思われ、その開発に取り組んでいる。前報で述べたように、表面負イオン化は単純平衡としてはSaha-Langmuir式で表わされ、大きな電子親和力を持つ物質と低い仕事関数を持つ表面材料の組み合わせでは、高効率の負イオン化が期待できるが、現在までのところ世界的に見てもその効率は低く、温度条件等についても明白には判っていない。

表面負イオン化の試験試料として、目下、サイクロトロンで加速した14MeV重陽子で照射したテルル化合物中の放射性ヨウ素 (¹³¹I t_{1/2}=8.04 d, ¹²⁶I t_{1/2}=13.3d) を用いている。試験試料としては、ヨウ素は蒸発しやすいが、それ自身蒸発しにくいこと、蒸発ヨウ素の化学形態が判明していること等の条件を満たすものが良い。しかし、そのようなものがなく、経験上最適なものとして、テルル化亜鉛と二酸化テルルを選んだ。

まず、試験試料の蒸発特性を調べた。一定量の試料を真空槽内(約10⁻⁶Pa)で100°Cから25°Cきざみで90分間ずつ300°Cまで加熱し、それぞれ温度での蒸発物を別口に集めた。高純度ゲルマニウム検出器でγ線を測定し、得られた蒸発原子個数の結果をFig.1, 2に示す。いずれも実験前後での試験試料中のヨウ素の蒸発による減少は10%以下であった。結果より次のことが判る。①二酸化テルルの場合、



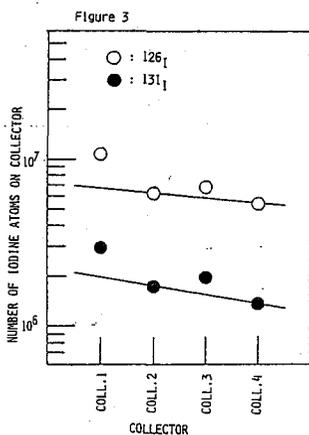
表面に付着していると推定されるヨウ素が100°C付近で蒸発しているが、テルル化亜鉛には見られない。②いずれの試料についても、175°C近傍にピークがあり、アレニウスプロットから推定されるが、前後で蒸発

ふんやとしなお、いまにしのふんぐ、ほたこうさち、ふじぬらいちろう、いけさまたえ

蒸発過程が異なると考えられる。③約200°C以上ではテルル化亜鉛と二酸化テルルとで蒸発曲線が非常によく似ている。④テルル化亜鉛の場合、ヨウ素と亜鉛の蒸発に相関がないと思われる。以上のことより、ヨウ素は少なくとも約200°C以上では単独に蒸発しているのではないかとと思われる。

蒸発実験より、試験試料は約300°C付近の温度でヨウ素を蒸発させるのがよいと思われる。そこで、表面負イオン化の実験を行なってみたところ、LaB₆は高温では考えていた以上に化学的に活性であることが判り、いくつかの点で装置を改良した。①サポーターのTaやWフィラメントからの蒸着物(酸化タンゲステン)等と反応を起こし表面に固い異質物の層を形成する。そこでサポーターをLaB₆電子銃の場合に用いられているグラファイトに取り替え、またLaB₆が蒸発物で汚れないような構造にした。②Pt-Rh(40:20)の熱電対とも高温で反応を起こすため、直接的にはLaB₆の温度が測れない。そのため、サポーター下部のTa部を測り、パイロメーターとで相関を取ることにした。③LaB₆は 1×10^{-4} Pa くらいの真空では、1300°C付近から活性化されて電子を放出するが、その時水等の分圧が上がると急激に活性が悪くなり電子の放出が低下する。これは、LaB₆表面に酸化膜ができるためで、この状態では表面負イオン化はほとんど起こらなかった。酸化膜を取り除くには、真空度をさらに上げて長時間そのまま加熱するか、あるいは温度を1500°C付近にまで上げる必要がある。そこで、試料は実験前に数時間真空中で100°C程度に加熱して水等を除き、WフィラメントもLaB₆を1600°Cくらいまで加熱できるようにした。

実験結果の一例をFig. 3に示す。イオン源として内径5mm、長さ15mmの円筒形のLaB₆を用いた。二酸化テルルを試料としその温度を100°C以下のまま、イオン源の温度を徐々に上げていった。 $(1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa) 電子捕獲電極に+1kV、引き出し電極に+30kVかけると、1240°C(パイロメーター)でわずかながら電子捕獲電極に電流が流し始め、その後電流値は温度とともに上昇する。1600°C(8×10^{-4} Pa)付近で



一定時間保持し、LaB₆の表面を着淨にした後、1400°Cに下げた。この後、試料の温度を300°Cまで徐々に上げた。真空度が 6×10^{-5} Paと安定した後、電極に電圧をかけた状態とかけない状態で2時間ずつ交互に捕集した。Fig. 3で、COLL. 1, 3は電極に電圧をかけたもので、COLL. 2, 4はかけなかったものである。従って、COLL. 2, 4は単に蒸発によってコレクターに集められたもので、COLL. 1, 3はそれにイオン化されて電場で引き出されたものが加わっている。拡散蒸発理論より、一定試料からの蒸発率は、時間とともに指数関数的に減少するから、COLL. 2, 4は片対数プロットでは直線上に載るはずである。COLL. 1, 3の測定値のこの直線

からのずれがイオン化されて引き出された分である。このようにLaB₆表面でヨウ素が負イオン化されたことが判る。COLL. 1, 3で全量に対するイオン化の割合が違うのはLaB₆の表面活性状態が違つたため、電子捕獲電極での電流値がCOLL. 3の方が小さかったことと対応している。

[文献] 1) 古谷ら：第26回放射化学討論会講演予稿集 38 (1982)

1. より高い精度および確度の放射化分析を実施するために従来提案されてきた内標準、内基準法は、次のように分類されるが未知でない。次の方法：試料中のある元素が内標準として用いられ、その比較標準は試料自身をその核種として、分析目的元素は標準添加法によって加えられ測定される。それ故、試料および比較標準間の照射線束補正と、かなりの自己遮蔽効果の補正が可能となる。次の方法：試料中に内標準として利用できる適量元素がなく、試料の自己遮蔽効果も無視できる場合に適用される。この方法では試料と比較標準相互に適量元素が内標準として加えられる必要があり、両者間における照射線束補正が可能となる。次の方法：比較標準の調製法は次の方法に類似しているが、分析目的元素の濃縮同位体が添加される点と、試料の自己遮蔽効果、試料および比較標準間の照射線束補正が完全におこなわれる点が異なる。

先に著者らの上記次の方法を新法として開発し、その有用性を実証した。(1B03) においてはその応用について述べる。しかし、上記次の方法および次の方法とは方法論的に多少若干の相違があることを知った。そこで従来の方法とは別の観点に立ってこれらを再考し、よりよい方法にこれらを改善することを試みた。ここでは次の方法について新しく導入されたその原理と、その光量子放射化によるリョウブ中のCo、Ni、RbおよびSrの定量への応用について述べ、次の方法についてこれら1B02について引きつぎ述べる。

試料が内標準として利用できる元素Bの重量 W_B と分析目的元素Aの微量量 W_A を合算し、これが照射粒子線束 Φ で長時間照射されたとき、両元素からの放射性生成後の放射能比、 $A_R = R_A/R_B$ 、は次のように表わされる。

$$A_R = R_A/R_B = (W_A \theta_A N/M_A) F \sigma_A (1 - e^{-\lambda_A t}) / (W_B \theta_B N/M_B) F \sigma_B (1 - e^{-\lambda_B t}) \quad (1)$$

ここでM: 原子量, θ : 同位体存在比, N: アボガドロ数, F: 照射粒子線束で $\int_0^{E_{max}} \phi(E) dE$ によって与えられる $\phi(E)$ はE, dE間における粒子数, σ : 反応断面積で $\int_0^{E_{max}} \phi(E) dE / F$ によって与えられる $\phi(E)$ は粒子エネルギーの関数, λ : 壊変定数, aおよびbの添字は元素AおよびBをそれぞれ表す。

つぎに上と同じ試料に元素Aの正確な既知量 W_A^* を添加することで比較標準が調製され、照射粒子線束 Φ で長時間照射されるならば、両元素からの放射性生成後の放射能比、 $A_R^* = R_A^*/R_B$ 、は次のように表わされる。

$$A_R^* = R_A^*/R_B = [(W_A + W_A^*) \theta_A N/M_A] F \sigma_A (1 - e^{-\lambda_A t}) / (W_B \theta_B N/M_B) F \sigma_B (1 - e^{-\lambda_B t}) \quad (2)$$

ここで(2)式を(1)式で除くと、放射化に重要な項はすべて消去されて次のような極めて簡単な関係式を導くことができる。

$$W_A = W_A^* [(A_R^*/A_R) - 1] \quad (3)$$

(3)式では A_R^*/A_R 比が測定によって求められるならば、 W_A は簡易に求められることを示す。この式の導入で明らかになるように、ここで注目すべきことは試料と比較標準は全く異なる線束で照射されても W_A の定量に影響を及ぼさないことであり、 W_A と W_A^*

やぎ 有りお, 手すもと かぎよし.

が試料にくらべて極めて少量であるならば、試料の自己遮蔽効果も完全に消失されるということがある。ArおよびA₂は両生成物の特徴あるガンマ線光電ピークの計数比を置きかえられるから、例えば照射終了時における光線らが正確に求められるならばWは高い精度で定量することが出来る。この方法は原子炉中性子、荷電粒子あるいは光量子放射化学分析に適用でき、原理的に同一試料中の多元素同時定量にも応用できるという特色をもち。

3. 上記の方法によって国立公衆研作製 CRM-No.1. リョウブ試料中のCo, Ni, RbおよびSrの光量子放射による量を検討した。比較標準は試料0.5gを酸で溶解し、12, 6, 40 および20 μgのCo, Ni, RbおよびSrを標準添加法で加え、テトラエチルシリケートによってシリカゲル化し乾燥粉末とした。試料および上記比較標準は、加圧成型ペレットに、2mm 直径コンバーターの後、10cmの距離で30MeV制御加速器により別々に3時間ずつ照射した。内標準として植物中に普遍含有されているMg, Ca, Mnを光線比検定に利用することにした。Coの定量：この元素は⁵⁹Co(β, n)反応によって⁵⁸Co(10.8日)を生ずる。一方内標準であるMgは²⁴Mg(β, p)反応によって²³Na(15時)を、Caは⁴⁴Ca(β, p)反応によって⁴³K(22.3時)を、またMnは⁵⁴Mn(β, n)反応によって⁵⁴Mn(312日)を生ずる。光線比、ArおよびA₂は1368KeV(²⁴Na), 3113KeV(⁴³K)あるいは835KeV(⁵⁴Mn)光電ピーク計数に對する810KeV(⁵⁸Co)光電ピーク計数比として求めた。Niの定量：この元素は⁵⁸Ni(β, n)反応によって⁵⁷Ni(36時)を生ずる。光線比、ArおよびA₂は内標準の光電ピーク計数に對する1318KeV(⁵⁷Ni)光電ピーク計数比として求めた。Rbの定量：この元素は⁸⁵Rb(β, n)反応により⁸⁴Rb(33日)を生ずる。光線比、ArおよびA₂は内標準光電ピーク計数に對する882KeV(⁸⁴Rb)光電ピーク計数比として求めた。Srの定量：この元素は⁸⁸Sr(β, n)反応によって⁸⁷Sr(2.8時)を生ずる。光線比、ArおよびA₂は内標準光電ピーク計数に對する388KeV(⁸⁷Sr)光電ピーク計数比として求めた。定量結果はTable 1のSample No.1および2の欄に示した。こゝでは異なる線束で照射したため試料と比較標準は別々に照射したが、これでは照射時間の差が大きい。そこで両者を積り重なる同時照射することを検討した。ただしこの場合も両試料は同じエネルギー・スペクトルをもち光量子によって照射されるならばならないという条件がつく。この関係は別に系統的に検討しそれが可能であることがわかった。そこでこの条件を満す照射条件のもとで両者を同時照射し、之ら以下結果はSample No.3の欄に示した。

Table 1. Concentrations of Co, Ni, Rb and Sr in pepperbush

Internal standard	Sample No.	Concentration (ppm)			
		Co	Ni	Rb	Sr
Mg (²⁴ Na)	1	21.6	9.4	74.4	36.7
	2	24.0	9.4	76.9	38.2
	3	23.2	9.2	74.9	36.9
Ca (⁴³ K)	1	22.3	9.7	76.9	36.9
	2	23.3	9.2	74.7	37.0
	3	22.3	9.4	75.1	37.4
Mn (⁵⁴ Mn)	1	22.2	9.6	76.4	37.7
	2	23.6	9.3	75.7	37.5
	3	22.7	9.2	74.4	37.9
Mean value		22.8±0.8	9.4±0.2	75.5±1.0	37.5±0.5
Certified value		23±3	8.7±0.6	75±4	36±4

1. 1B01においては従来提案されてきた放射化分析における内標準、内基準法は、それそれの特色によってそれぞれに分類できることを示唆した。その分類による次の方法を、試料中に内標準として利用できる適当な元素がなく、試料の自己遮蔽効果が無視できる場合に適用できる方法である。この方法は多くの研究者らによって検討され、その簡便性が提案されてきたが、これら導入にはまだ不明確な点があり、完成されたものとしてはいない面が多数指摘される。そこで従来の方法とは異なる観点に立ってこの方法を再考することを試みた。この点の結果として導入された新しいその原理と、その光量子放射化による半減期存在地中のTi, Cr, NiおよびZr定量への応用について述べる。

2. 1. 与えられた試料中の元素Aの W_A を W_B の内標準として利用できるとして、 W_B を内基準元素として加え、これを照射粒子線束 F で時間照射すると仮定する。両元素からの放射能生成比の放射能比、 $A_R = R_A/R_B$ 、 λ は t が ∞ のときに表わされる。

$$A_R = R_A/R_B = (W_A \theta_A N / M_A) F \sigma_A (1 - e^{-\lambda t}) / (W_B \theta_B N / M_B) F \sigma_B (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

ここで M : 原子量, θ : 同位体存在比, N : アボガドロ数, F : 照射粒子線束 $\int_0^t \phi(E) dE$ 単位体積あたり t 時間における粒子数, σ : 反応断面積 $\sigma(E)$ の (E) 中 dE 単位エネルギーあたりの $\sigma(E)$ は粒子エネルギーの関数, λ : 壊変定数, α および β の素字は元素AおよびBをそれぞれ示す。

一方上記試料に対する比較標準が元素AおよびBだけを用いて $C^* = W_A^*/W_B^*$ のような標準比に減衰調整され、これが照射粒子線束 F^* で時間照射されるならば、両元素からの放射能生成比の放射能比、 $A_R^* = R_A^*/R_B^*$ 、 λ^* は次のように表わされる。

$$A_R^* = R_A^*/R_B^* = (W_A^* \theta_A N / M_A) F^* \sigma_A (1 - e^{-\lambda^* t}) / (W_B^* \theta_B N / M_B) F^* \sigma_B (1 - e^{-\lambda^* t}) \quad (2)$$

ここで(1)式を(2)式で除くと放射化による増減はすべて消去されて W_A に関する関係式として次式をうる。

$$W_A = (A_R / A_R^*) C^* W_B \quad (3)$$

さらに内基準として試料および比較標準に添加されるべき W_B と W_B^* が等量であったと仮定すると、(3)式は一層簡略化された次式として与えられる。

$$W_A = (A_R / A_R^*) W_A^* \quad (4)$$

(3)および(4)式では A_R / A_R^* 比が測定によって求められるならば、 W_A は簡易に求められることを示す。上記の導入で明らかのように、試料と比較標準は全く異なる線束で照射されても W_A の定量には何等影響を及ぼさない。しかし試料と比較標準間の自己遮蔽効果の明らかな相違しているから、この方法は前述したように試料の自己遮蔽効果が無視できる場合にのみ適用できない事に注意されるべきである。 A_R および A_R^* は両生成比の特性あるガンマ線光電ピークの計数比に置きかえられるから、例え照射終了時における W_A が正確に求められるならば、 W_A は高い精度で定量することが可能となる。この方法は例え自己遮蔽効果が殆んど内蔵に存在しない光量

不足があるが、十分な精度を得る。

予放射化分析に最適であり、原理的に同一試料中の多元素同時定量にも利用できるという特色をもつ。

3. 上記の方法によって市販Al合金中のTi, Cr, NiおよびZrの微量予放射化による定量を検討した。内基準元素としてはAl合金中に含有されていないCeを選び、この一定量を試料と比較標準に添加するにとにした。試料へのCeの添加は合金切削試料0.2gを酸で溶解し一定量のCe内基準を加えることで行われた。これは引き続きテトラエチルシリケートによってシリカゲル化され乾燥粉末にされた。比較標準は一定量のCe内基準とTi, Cr, NiおよびZrの標準剤を混合することによって調製され、試料と同様に処理され乾燥粉末にされた。この粉末を両粉末は加圧成型ペレットにし、2mm直径コンバーターの後、10cmの位置で30MeV制動放射により別々に3時間ずつ照射された。Tiの定量：この元素は $^{48}\text{Ti}(\gamma, p)$ 反応によって ^{47}Sc (3.4日)を生成する。一方内基準のCeは $^{140}\text{Ce}(\gamma, n)$ 反応により ^{139}Ce (137日)を生成する。したがって、ArおよびArは166 KeV(^{139}Ce)光電ピーク数に對する149 KeV(^{47}Sc)光電ピーク数比として求められた。Crの定量：この元素は $^{52}\text{Cr}(\gamma, n)$ 反応により ^{51}Cr (27.7日)を生成する。したがって、ArおよびArは ^{139}Ce の光電ピーク数に對する320 KeV(^{51}Cr)光電ピーク数比として求められた。Niの定量：この元素は $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)$ 反応により ^{57}Ni (36時)を生成する。したがって、ArおよびArは ^{139}Ce の光電ピーク数に對する1378 KeV(^{57}Ni)光電ピーク数比として求められた。Zrの定量：この元素は $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)$ 反応により ^{89}Zr (78.4時)を生成する。したがって、ArおよびArは ^{139}Ce の光電ピーク数に對する909 KeV(^{89}Zr)光電ピーク数比として求められた。定量結果はTable 1の左欄に示した。不幸にしてこの定量元素の他分析

法によるデータがなかったため、通常の微量予放射化分析法を試み、その結果は右欄に示した。これから前者は試料と比較標準が別々に照射されたにもかかわらず、後者はすべて再現性があることが示された。

Table 1. Concentrations of Ti, Cr, Ni and Zr in commercial aluminium alloys.

Sample AA-Nos.	Concentration (ppm)							
	Ti		Cr		Ni		Zr	
	I	C	I	C	I	C	I	C
1050	104	103	7.1	5.8	43.1	41.3	11.9	11.4
	105	105	8.4	8.5	43.9	44.1	11.7	11.7
	104	110	8.0	6.1	42.0	43.2	11.3	12.3
1230	165	174	20.6	20.3	48.1	48.3	14.8	13.3
	165	165	20.5	18.8	54.7	50.5	15.8	13.5
	164	170	20.0	19.5	50.0	52.7	14.0	15.5
2219	457	473	n.d.	n.d.	50.3	52.0	1510	1560
	450	464	n.d.	n.d.	52.0	53.8	1510	1560
	460	452	n.d.	n.d.	50.6	50.0	1550	1500
5052	80.2	102	1670	1630	43.6	41.1	17.4	15.0
	82.9	85	1660	1630	45.0	42.5	18.4	13.1
	81.0	76	1670	1700	43.1	43.4	17.1	19.0
6063	141	140	44.0	42.2	51.2	50.3	15.4	14.1
	146	135	43.5	40.5	52.1	48.8	14.5	13.3
	139	146	43.0	43.6	50.8	49.0	14.2	14.8
7079	360	357	1250	1220	73.6	72.5	489	481
	359	352	1270	1250	75.8	74.7	488	481
	355	367	1240	1290	74.1	75.7	486	492

I : Internal reference method

C : Comparator method

n.d. : not detected

1. 先に演者らは、「安定同位体希釈放射化分析法」の原理と特徴について、セリウムなど2・3の元素の光量子放射化による定量を通して報告した。¹⁾本法は、あらかじめ定量目的元素の濃縮同位体を試料に一定量加え、同位体存在比を変化させたうえで試料を放射化し、定量目的元素から生成する二種の放射性同位体の生成比の変化の割合から定量しようとするものである。すなわち、本法は定量目的元素の同位体のひとつを基準に定量するわけであり、内基準法の一方法として位置づけられるが、本法の原理から考えて、濃縮同位体をスパイク後は化学分離を行なっても、化学収率の補正や完全回収の必要はないという利点がある。また、一般の放射化分析のように標準試料を必要とせず、照射線量の補正も不要である。すでに、数多くの元素に適用できることを確かめてきているが、ここでは光量子および荷電粒子放射化によるストロンチウムの定量を通して本法の特徴を明らかにする。

2. 基礎検討には炭酸ストロンチウム (specpure) および ORNL 製 $^{86}\text{SrCO}_3$ (96.89% enrich) を用いた。それぞれ、乾燥・秤量後硝酸に溶解し保存溶液とした。定容のストロンチウム標準溶液 (数100 $\mu\text{g Sr}$) に対し、 ^{86}Sr を適量スパイクし種々の予備実験を実施した。溶液状態では照射に不向きであるため、等容のテトラエチルシリケートを加えゲル化後、乾燥粉末状のシリカゲルとして固化させた。試料は直径10mmのペレット状に加圧成型し、高純度アルミニウム箔に包装して照射した。

分析試料には NBS "Citrus leaves" を選んだ。スパイクを均一かつ完全に行なうため、乾燥後2gの試料に ^{86}Sr 30 μg をスパイクしたうえで、150℃で5時間テフロンポンプ中で硝酸による分解を行ない溶液とした。残液は一たん乾固し、少量の硝酸に溶解、発煙硝酸を加えて生成する硝酸ストロンチウムを濾別した。沈澱は2N硝酸に溶解し、上記と同様合成シリカゲル中に保持させた。生成したシリカゲルは三分割後、ペレット状に加圧成型し照射した。スパイクしない試料についても同様に処理した。

光量子および荷電粒子放射化での照射条件は Table 1. のとおりである。また、同時に定量に利用した核反応および核データについても示した。実際の定量では、試

Table 1. Irradiation condition of photon and proton activation and pertinent nuclear data.

	Irradiation condition	Nuclear reaction	Half-life	r-ray(keV)
Photon activation	30 MeV	$^{86}\text{Sr}(r,n)^{85m}\text{Sr}$	68 m	239
	150 μA 2 hr	$^{88}\text{Sr}(r,n)^{87m}\text{Sr}$	2.80 h	388
Proton activation	13 MeV	$^{86}\text{Sr}(p,n)^{86}\text{Y}$	14.74 h	1077
	0.1 0.3 μA 2 hr	$^{87}\text{Sr}(p,n)^{87m}\text{Y}$	13 h	381

料およびスパイク試料それぞれについて線測定を行ない、 ^{86}Sr からの生成放射能に対する ^{86}Sr (または ^{87}Sr) からの生成放射能

ま可もとかずよし、やぎます所

の比 (A_{R^*} および A_R^*) と γ 線ピーク面積比として求め、次式を使って定量する。

$$x = y \left(\frac{M^*}{M} \right) \left[\left(\frac{A_{R^*}}{A_R} \right) \left(\frac{\theta_{86}^*}{\theta_{86}} \right) - \left(\frac{\theta_{87 \text{ or } 88}^*}{\theta_{87 \text{ or } 88}} \right) \right] / \left[1 - \left(\frac{A_{R^*}}{A_R} \right) \right]$$

ここで、 y はスパイク量、 M は原子量、 $\theta_{86, 87, 88}$ はそれぞれ ^{86}Sr 、 ^{87}Sr および ^{88}Sr の同位体存在比である。また、*印は濃縮同位体に関する値を示す。

3. 光量子放射化では、制動輻射はビームの発生方向に添って指数関数的減衰を有ることがわかっている。ここでは、合成シリカゲル試料を白金コンバーター後方 8~15 cm にわたって並べ、照射線量の異なる位置での $^{87\text{m}}\text{Sr}$ と $^{85\text{m}}\text{Sr}$ の生成比の変化を調べた。また、照射の再現性を確かめるため同様の実験を日時を変えて実施した。いずれの場合も、8 cm から 15 cm までに試料の比放射能は約 1/2 低下したが、生成比 A_{R^*} および A_R^* はともに相対標準偏差 1% 以内で照射線量にかかわらず一定値を示した。また、2 回の実験で得られた A_R と A_{R^*} にはそれぞれ 1~2% 偏差がみられたが、その比 (A_{R^*}/A_R) は 0.462 と 0.466 で良好一致を示した。次に、照射時間を 2 時間から 3 時間にすると、照射時間の差がそれぞれの飽和係数に影響するため、 A_R 、 A_{R^*} ともに約 10% 増加したが、(A_{R^*}/A_R) は 0.463 で前記の結果と良く一致した。以上から、試料とスパイク試料を同時照射すれば、線量が異なっても、(A_{R^*}/A_R) を求めるときに種々の照射条件が全てキャンセルされるために一定値が得られることがわかった。

また、同一試料を検出器から 8 cm と 13 cm の位置で測定した場合、それぞれの γ 線のピークの計数率は約 1/2 になったが、 A_R は計数誤差内で一定値を示した。このことは、測定の際のジオメトリーや試料の形状が多少異なっても計数比を求めるかぎり、定量誤差にはならないことを意味している。これは、通常の放射化分析法にくらべ本法を含む内基準法の大きな特徴である。

次に、スパイク量を変化させた場合について検討した。式からは、(A_{R^*}/A_R) = 0.5 の場合が感度良く、誤差も少なく定量できると期待されるが、(A_{R^*}/A_R) の値が 0.3~0.7 の範囲で変化するようにスパイク量を変えた結果、いずれの場合も一定の定量値を得ることができた。荷電粒子放射化でも同様の結果が得られた。

実試料の分析の場合、より完全なスパイクを行なうには溶液が最適と判断された。そこで、本実験では試料を溶解することにした。その際、さらに本法の特徴を生かすうえで、ストロンチウムの硝酸塩が濃硝酸に難溶なことを利用し、単純な化学分離を行なった。比較法による放射化分析の結果、回収率は $97 \pm 4\%$ ほど、ほぼ定量的に捕集されていた。また、微量のカルシウムと痕跡量のチタンがみられたが定量には影響がなかった。試料へのスパイク量はストロンチウムの標準溶液を使って逆希釈法により求めた。荷電粒子および光量子放射化による定量結果を Table 2. に示す。定量誤差は計数誤差に起因するものであり、結果は公定値とも良く一致した。

Table 2. Strontium in NBS "Citrus leaves" ($\mu\text{g/g}$).

	This work		Average	Certified
Proton activation	95.3	102.0	100.6	99.3 ± 3.5
Photon activation	94.1	99.0	95.9	96.4 ± 2.5

1) K. Masumoto, M. Yagi, J. Radioanal. Chem., 79(1983)57.

武蔵工大・原研 ○鈴木章悟，飯島伸一，平井昭司

1. はじめに

武蔵工大原研では放射化分析のための、高性能の γ 線スペクトル自動分析システムを1975年に開発製作した。このGAMAシステム¹⁾はデータ収集用と解析用の2台のミニコンピュータを中心に構成され、当研究所の原子炉と直結した放射化分析を行っている。ついで1978年にマイクロプロセッサ(8080)を用いた γ 線スペクトル収集システムGAMA-II²⁾を開発製作した。しかし、放射化分析の需要の増大に伴い、さらに収集システムを一系統増強することになった。今回開発したGAMA-IIIシステム³⁾(応用光研工業製作)はマイクロプロセッサ(Z80)を用い、先に開発した2台のシステムの利点を生かし、さらに高性能なシステムとなっている。

2. ハードウェアの構成

GAMA-IIIシステムのブロック図を Fig. 1 に示す。ADCは8192チャンネル(Canberra model 8075 型; クロック周波数 100MHz 又は Oken model 750-2 型; 200MHz)である。データ収集領域は8192チャンネル(20ビット/1チャンネル)で、そのうち19ビットがスペクトルデータ用に1ビットが解析用マーカーに用いられて、1チャンネル3バイトで24Kバイトの容量になる。収集領域は1/1の他に1/2又は1/4単位で分割収集が出来、さらにアンチコンプトンスペクトルの測定の際に、コインシデンスとアンチコインシデンスのスペクトルを1/2と2/2に同時に収集することも出来る。

データ収集はDMAモードで処理され、プログラム BusとDMA Busの二重構造となっているのでソフトウェアの介在しない高速収集が出来ると共に、CPUはデータ収集に関係せず、収集中もプログラムによりシステム全体の監視、制御を行うことが出来る。DMA処理は12.8 μ secの取込み周期で、この間に2回のデータの取込みと、2台のスペクトルディスプレイのリアルタイム表示を1回ずつ行っている。

スペクトルディスプレイは8192チャンネルの全スペクトル表示と希望部分のスペクトルの拡大表示とが独立に設けられている。希望拡大部分は全スペクトル中に輝度表示され、かつカラーのキャラクターディスプレイに拡大部分のスタート及びエンドチャンネルが表示され、拡大範囲も64-1024チャンネルまで5段階変えることが出来る。拡大ディスプレイは連続した3チャンネルのサーチマーカーが輝度表示される。その中央のマーカーチャンネル番号と3チャンネルのカウント数がキャラクターディスプレイに表示される。このマーカーにより測定者は解析希望ピークの位置を容易に検出し、着目ピークの中央にマーカーを合せ、マークスイッチをオンにすることにより輝度表示が残り、そのチャンネルのマーカービットがオンとなり解析時の参照情報として用いられる。

すずき しょうご , いいじま のぶかず , ひらい しょうじ

3. ソフトウェア

制御プログラム（アセンブラ言語約10kバイト）により測定条件の設定、データ転送などは管理制御され、測定者はキャラクターディスプレイとライトペン又はTTYとの対話によって簡単に操作出来るようになっている。またあらかじめプログラムしておくことにより、測定条件の設定などの操作を省いて自動的にデータ収集を行うことが可能である。これを利用して本システムと接続している遮蔽体付きサンプルチェンジャーを用いて試料の自動交換を行って夜間の無人の連続測定が出来る。

キャラクターディスプレイには試料名、照射場所、照射時間、照射終了時刻、試料と検出器間の距離、データ収集領域、プリセットモード、測定開始時刻、測定終了時刻、測定時間(Live time、True time)からなる測定情報のラベルが表示されている。このラベルは収集されたスペクトルデータに常に添付されており、この情報をもとにスペクトルの解析を行うことが出来るので、試料の取違いや測定条件の誤設定を防止し、信頼性を高めている。測定開始時刻、Live time、True time は 1/100秒まで正確に計測でき、測定中は1秒毎にLive time と True timeにより現在の不感時間率を計算し、キャラクターディスプレイに表示する。これから測定中の不感時間率の変化がわかるので短寿命核種の不感時間の補正に有用な情報を与えることになる。また測定中にプリセットタイムの変更を行うことも出来る。測定したスペクトルデータとそのラベルはフロッピー媒体又は紙テープに出力され、GAMAシステムの解析用ミニコンで最小二乗法によるピーク面積の計算、核種の定性、半減期補正などが行われる。

本システムは8インチのフロッピーディスクを2台有しており、測定中の核種の定性なども可能であり、スペクトルを収集する24kバイトのメモリユニットを3個持っており、切り換えが出来るので、スペクトル収集後、次の試料の測定中に、スペクトルの簡単な解析を行うことも出来る。また本システムはフロッピー媒体又はRS232Cのオンラインで16ビットパーソナルコンピュータ・コンポート（N5231-02ユニコムオートメーション社製）と接続することが出来るので、パソコンによりGAMAシステムの解析部と同様のスペクトルの解析をBASIC言語で行うことが出来る。

1) Y. Murata, et al.

: J. Radioanal. Chem. 36(1977)525.

2) 飯島、他 日本原子力学会分科会 8-59 (1978).

3) 飯島、他 第20回理工学における同位元素研究発表会 P145 (1983).

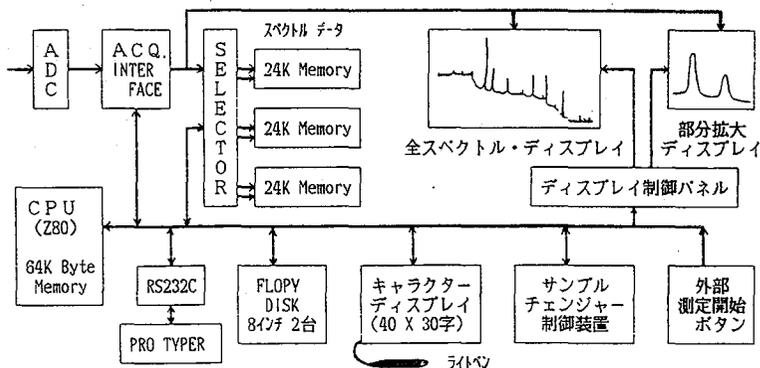


Fig. 1 GAMA-III システム ブロック図

(武蔵工大・原研) ○ 平井昭司・鈴木章悟

1. はじめに

中性子放射化分析において極短寿命核種に注目することは、分析元素数の拡大ならびに分析処理時間の短縮をはかることができ、有効な手段となり得る。しかし、通常の1回の中性子照射、 γ 線測定ではその短い半減期のため十分な計数値を得ることが困難となり、複数回の照射・ γ 線測定により計数値を蓄積するいわゆる繰り返し放射化分析法が必要となる。我々は高速繰り返し気送管システム(Reactor Experiments社製 U.S.A)を原子炉に設備し、既設の γ 線測定システムと直結し、繰り返し放射化分析を行えるように開発したので、その概要を説明する。

2. システムの構成

繰り返し放射化分析システムのブロック図をFig. 1に示す。照射端は武蔵工大炉(MITRR)の炉心をとリまく照射溝に位置し、測定端は気送管室にあるしゃい体に囲れたGe(Li)検出器の横に位置している。カプセルは圧縮空気又は窒素ガスにより輸送され、照射端から測定端までの距離は約27mである。照射端・測定端への到達は気送管のフォト検出器により判別され、照射時間・測定時間は $1/100$ 秒まで正確に制御でき、さらに照射終了後測定開始までの冷却時間の設定ならびに測定終了後、次の照射開始までの待ち時間ならびに繰り返し回数をコントローラにより設定できる。コントローラは既設の γ 線測定システム(GAMAシステムあるいはCanberra社製40シリーズ)に直結し、 γ 線スペクトルの収集を行うことができる。また測定端とGe(Li)検出器との距離はしゃい体内で、水平方向0~10cm自由に動かすことが可能である。

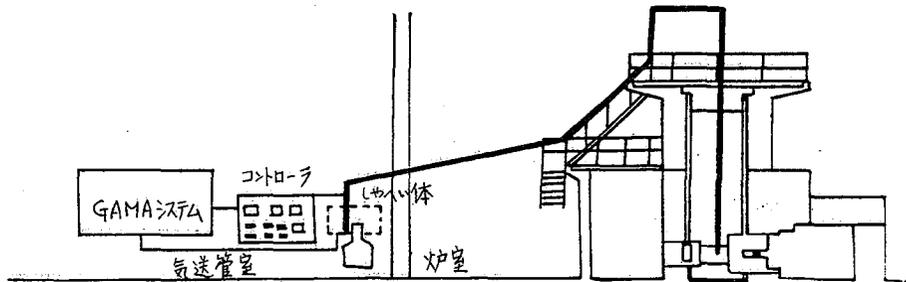


Fig. 1 繰り返し放射化分析システム

ひらいしょうじ, すずきしょうご

3. システムの特性

3-1 照射端における熱中性子束分布

Au 5mg を口紙に浸み込ませ、カプセル内6ヶ所 (No1~No6) に添付し、5秒間照射を行い、その後 ^{198}Au (411keV) のγ線測定からカプセル内の熱中性子束分布を求めた。Fig. 2 に口紙のカプセル内の位置、Table 1 に熱中性子束を示す。

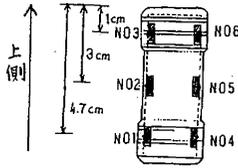


Fig. 2 口紙のカプセル内の位置

高さ (cm)	口紙の位置	熱中性子束 (n·cm ² ·sec)	口紙の位置	熱中性子束 (n·cm ² ·sec)	平均熱中性子束
1	No 1	7.41×10^{11}	No 4	7.75×10^{11}	7.58×10^{11}
3	No 2	6.81×10^{11}	No 5	7.52×10^{11}	7.17×10^{11}
4.7	No 3	6.45×10^{11}	No 6	7.00×10^{11}	6.73×10^{11}

Table. 1 カプセル内熱中性子束分布

3-2 カプセルの輸送時間と摩耗度

カプセルの照射端から測定端までの時間は約1.4秒。測定端から照射端までは、約3秒であるが、圧縮空気の圧力を変化させることにより時間を変化させることが可能である。また測定端から照射端に到達するのに時間がかかるのは、炉頂通過後約5mを自然落下するためである。またカプセルが気送管内を繰り返して輸送されることにより、途中の金属部分と接触し削り取られる。30回の繰り返して約2.5%の重量が減少し、さらに多数回繰り返すとカプセルが破損する場合もある。

3-3 カプセル中に含まれる不純物元素

本システムではカプセル試料を測定するので、カプセル内の不純物元素は重要な意味をもつ。Fig. 3 に10秒間照射、10秒間測定、15回繰り返して行った後のカプセルのスペクトルを示す。最大のピークは ^{28}Al で、その他 ^{64}Cu , ^{24}Na , ^{38}Cl , ^{56}Mn のピークが見られ、これらの分析では注意する必要がある。

3-4 分析例 (Bovine Liver の繰り返して放射化分析)

Bovine Liver (NBS 標準試料) 中の Se を ^{75}Se (T_{1/2}: 17.5秒) に注目し定量した例を示す。Bovine Liver 試料ならびに Se 標準試料を別々に10秒間照射、10秒間測定を15回繰り返して、1回毎のスペクトルをディスクに収納し、解析を行った。Fig. 4 に Bovine Liver のピーク計数値とバックグラウンド計数値ならびに Se 標準試料のピーク計数値を示す。定量値は、1.2 ppm となった。

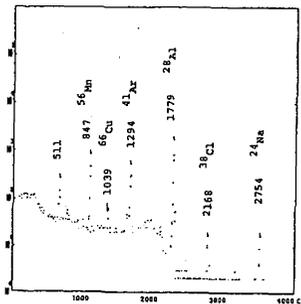


Fig. 3
空のカプセルのスペクトル
(10秒照射10秒測定15回)

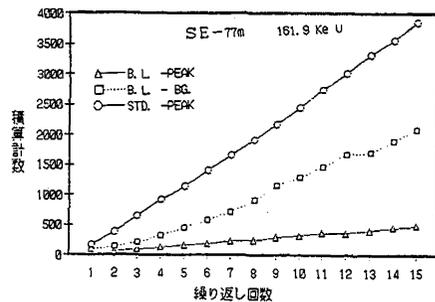


Fig. 4 ^{75}Se のピーク計数値および B.G. 計数値の変化

武蔵工大・原研 °中川隆史 鈴木章悟 平井昭司

1. 緒言

極短寿命核種を用いる中性子放射化分析では、短時間で試料の照射・測定を繰り返し行なう Cyclic Activation Analysis (繰り返し放射化分析) が有効な手段として考えられる。そこで我々は、当研究所の原子炉に高速でカプセルの輸送が行える繰り返し型気送管を用いた繰り返し放射化分析を実行する際の基礎的な知見を得る事を目的とした実験を行った。

2. 実験

F, Se, W, Sc, In の標準試料の繰り返し放射化を行い、得られた計数値と理論式より求めた値との比較をした。

標準試料は、一定量の元素を酸または蒸留水に溶かした溶液を 2×1 cm のろ紙に含ませ、ポリ袋で二重密封した。

中性子照射は、武蔵工大炉の照射溝に設置された繰り返し型気送管(熱中性子束: $7.16 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) を用いて行った。

γ 線の測定は Ge(Li) 検出器(有効体積 64 cm^3 , ^{60}Co 1332 keV における相対検出効率 12%, 半値幅 1.9 keV) 及び 4096 チャンネル MCA (CANBERRA MODEL 4203) と GAMA システムを用いた。

繰り返し放射化時の計数値は次式で表わされる。

$$D_c = \frac{\epsilon I f n N_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_w} (1 - e^{-\lambda t_c}) \left[\frac{n}{1 - e^{-\lambda T}} - \frac{e^{-\lambda T} (1 - e^{-\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})^2} \right]$$

ϵ : 検出効率 σ : 反応断面積 n : 繰り返し回数
 I : 放射率 N_0 : 標的核種数 t_i : 照射時間 t_w : 冷却時間
 f : 熱中性子束密度 λ : 壊変定数 t_c : 計測時間
 t_w' : 照射位置へのもどりの時間 T : 1周期の時間 ($t_i + t_w + t_c + t_w'$)

3. 結果

標準試料 (F, Se, W, Sc, In など) について実験を行った。結果の一部を Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 はフッ素の標準試料の繰り返し放射化であり、繰り返し回数でみた ^{20}F (半減期 11.4 sec 1633.1 keV) の計数値、バックグラウンド、SN比 ($S/\sqrt{B.G.}$ で表わす) の変化を示す。バックグラウンドの主な原因はカプセル中に含まれる Al であり、SN比は繰り返し回数を増しても飽和してしまうことがわかる。Fig. 2 に、フッ素の量を変えた場合の照射時間でみた SN比の変化を示す。照射時間が 10 秒以上では飽和していることがわかる。Fig. 3 と Fig. 4 に、高純度 SiO_2 試料を照射・測定した γ 線スペクトルを示す。Fig. 3 は当研究所の従来の気送管(熱中性子束: $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) による一回照射のスペクトルであり、Fig. 4 は繰り返し型気送管による 10 回の繰り返し照射で得られたスペクトルである。前者のスペクトルでは、冷却時間が 22 秒がかり $\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ 反応による ^{28}Al が妨害元素となり

なかがわたがし すずきしょうご ひらいしょうじ

^{20}F のピークはわずかにしか現われませんが、後者のスペクトルでは良く出ていることがわかる。

^{20}F 以外の核種では、 $^{77\text{m}}\text{Se}$ (半減期 17.5 秒)、 $^{183\text{m}}\text{W}$ (半減期 5.3 秒)、 $^{46\text{m}}\text{Sc}$ (半減期 18.7 秒)、 ^{116}In (半減期 2.16 秒) などにも感度が良く、繰り返し放射化分析の対象として使えるものと考えられる。

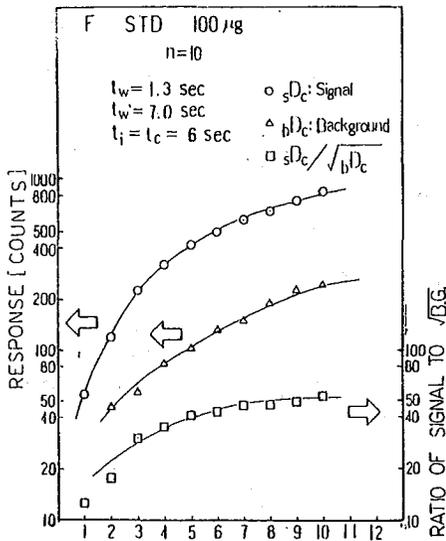


Fig. 1 繰り返し回数でみた¹¹計数値、バックグラウンド SN 比の変化

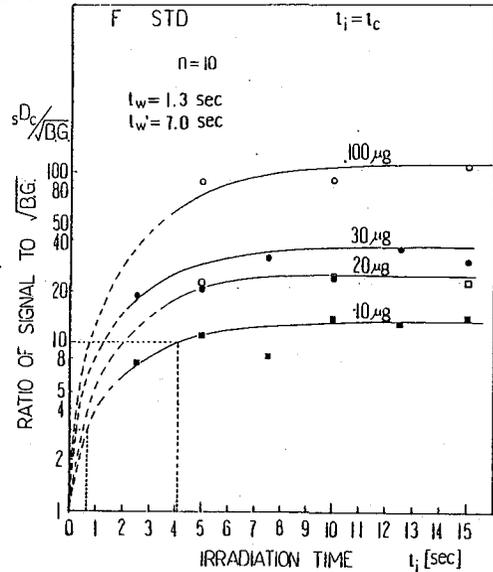


Fig. 2 照射時間でみた SN 比の変化

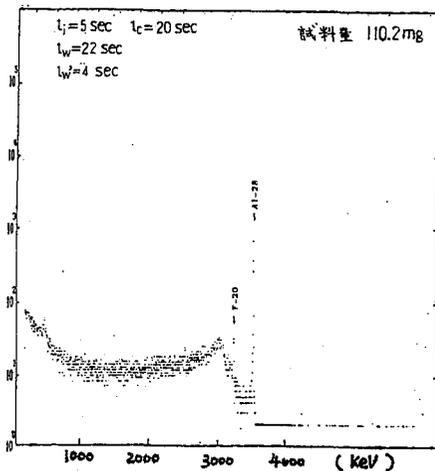


Fig. 3 従来の気送管による高純度 SiO_2 試料の一回照射

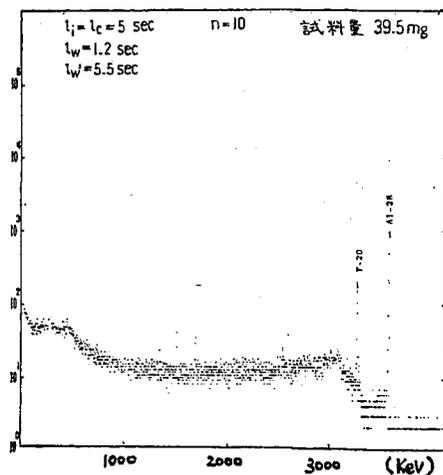


Fig. 4 繰り返し型気送管による 10 回の繰り返し照射

前濃縮法に対する濃縮安定同位体の利用と微量成分の放射化分析
 (明大農) 〇塚田正道, 山本大二郎
 (東京都立大理) 吉川英樹, 堀内公子, 遠藤和豊, 中原弘道.

化学分離を伴う放射化分析法では、通常、照射後に化学分離することが多いが、この方法では人体への被曝の危険性が高いばかりでなく、短寿命核種の測定が困難になりやすい。照射前に試料の化学分離を行うことでは、この点を改善できるが、前処理操作中に生ずる汚染や損失による誤差をどのように補正するかなどの問題がある。このうち、後者の問題点は、放射化分析が可能で、しかも、天然存在比の小さい濃縮安定同位体をトレーサーとして予め試料中に添加することで解決できると考え、国立公害研究所で調製された標準試料中のCdを分析し、良い結果を得た⁽²⁾。今回は、他元素の分析値に比べて文献値の少ない希土類元素について分析を試みた。生体、植物では岩石試料に比べてその含有量が少ないため、前濃縮が必要であると思われる。本法では濃縮操作を二段階に分け、最初の段階を試料にトレーサーとして¹⁵⁶Dy(天然存在比0.06%)を加えて分解し、水酸化鉄共沈濃縮した後、中性子照射するまでとした。次にLa, Ce Carrierを加えて希土類元素を分離精製することにした。

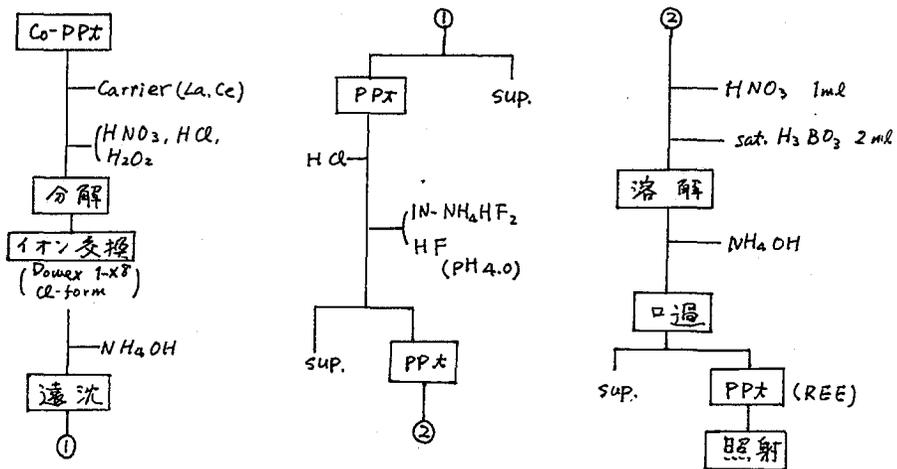
[実験] 試料: Pepperbush (746), Sasa (80-No.93), 1~2g 使用。
 濃縮安定同位体トレーサー-¹⁵⁶Dyとして8.4mg 添加。

Carrier: LaCl₃·7H₂O 1.450g/50ml, Ce(SO₄)₃·8H₂O 1.335g/50ml。
 FeCl₃·6H₂O (共沈剤) 2.7g/ml それぞれ 1ml 使用。

陰イオン交換樹脂: Dowex 1-X8 (100~200 Mesh, Cl-form) を1cm³あたり5g 使用。

試料調製: 第一段階として試料(1~2g)を精秤し、トレーサー¹⁵⁶Dy 8.4mg をこれに加え、HNO₃ 20ml を加えて一夜放置後、HNO₃, HCl, H₂SO₄ (2ml) により、加熱分解した。次にH₂O 30ml, Fe³⁺水溶液 1ml, NH₄OH を加えてFe(OH)₃共沈物を小片の17型口紙(A5)上に口過して集め、照射用試料とした。第二段階はFig. 1に示すように、放射化された試料をビーカーに口紙ごと移し、HNO₃, H₂O₂, HCl

Fig. 1. 第二段階の化学分離手順



で加熱分解した。これを陰イオン交換樹脂に通してFeその他を除き、希土類は化合物として遠流分離により集めた。 γ 線測定のため、最終的な化学形は水酸化物とした。

中性子照射, 測定: 試料照射は立教大学原子炉 TRIGA MARK-II の F(B) 孔で 2.5 時間行った。測定は、同所および東京都立大学の Ge(Li) 半導体検出器 (40 cm³), 2048 チャンネル PHA を使用した。Table. 1 に濃縮安定同位体 (トレーサー) と天然存在比の Dy の組成を示した。このトレーサーは ORNL より購入したものであり、分析データをそのまま記した。

Table. 1. Isotope abundance (%)

Mass No. Isotope	156	158	160	161	162	163	164
natural Dy	0.06	0.1	2.3	18.9	25.5	24.9	28.2
enriched Dy	21.59	0.36	3.10	19.29	20.69	17.7	17.26

定量に用いた反応および γ 線は $^{156}\text{Dy}(n,\gamma)^{157}\text{Dy}$ (326 keV, $T_{1/2}=8.1\text{h}$), $^{164}\text{Dy}(n,\gamma)^{165}\text{Dy}$ (94.6 keV, $T_{1/2}=2.36\text{h}$) である。

[結果] 実験結果は下に示す式から求められた。トレーサーとして試料に加え濃縮安定同位体 ^{157}Dy に基づく activity を R_2 , その比較標準試料のそれを R_2^{st} とする。もう一方の同位体 ^{164}Dy に基づく activity を R_1 , その比較標準試料のそれを R_1^{st} と現わし、試料中の絶対量を求めるために用いる。 R_2/R_2^{st} の比は化学収率を求めるために用い、 R_1/R_1^{st} の比は定量値を求めることに用いられた。ここで、 $\gamma \equiv (R_1/R_1^{\text{st}})/(R_2/R_2^{\text{st}})$ と現わし、求める元素の定量値を X とすると、 X は次の式から求められる。

$$X = (\gamma \cdot B_1 b_2 y_3 - b_1 b_2 y_3 M/M^*) / (B_1 b_2 y_3 - \gamma \cdot B_1 B_2 y_3 M^*/M)$$

ここで、添字 1, 2 は各々 ^{164}Dy , ^{156}Dy に関する量を示す。 B, b は天然の Dy および濃縮 ^{156}Dy 試料中の各同位体存在比で、 y_3 は濃縮同位体添加量と天然存在比 Dy の比較標準試料の重量を示す。 M, M^* は天然 Dy の原子量および濃縮同位体元素の見かけの原子量を示す。上記の式から Dy について求めた X を使用して化学収率を算出し、他の希土類の定量値の補正を行った。Table 2 に結果の一部を示した。

Table. 2. Pepperbush 中の REE の定量例 (mg/g)

Dy	La		Eu	
8.3 ± 3.2	228.1 ± 43.1	ref.	8.0 ± 0.8	ref.
7.5 ± 2.0	290.0 ± 30.7	280	8.0 ± 0.8	8.3
8.3 ± 2.5	210.4 ± 39.8	5	6.4 ± 0.7	3.8
		400		
Av. 8.0 ± 1.2	Av. 242.8 ± 22.9		Av. 7.5 ± 0.4	

Ce, Eu は化学的挙動が異なるため、必ずしも同じ化学収率を示さないことが知られているので正しい値が得られたとは言えない³⁾。しかし、この結果から他の元素ではそれぞれ別の化学収率が Dy の値で代表できると考えられた。

(文献) 1). 塚田, 他, 第 20 回理工学における同位元素研究発表会要旨集 P. 46 (1983.7)

2). Tsukada, et al., J. Radioanal. Chem., 投稿中

3). 浜島, 他, 第 27 回放射化学討論会, 1B11 (1983.10)

ホウ素含有カセルを用いた環境試料中のウランの

熱外中性子放射化分析

(電力中研*, 日環センター**)

中岡 章*, 大江俊昭*, 福島 政法*, 大歳 恒彦**

1. はじめに ウランの放射化分析はカドミウムカセルを用いた熱外中性子放射化分析で感度良く行なわれる事が知られている。^{1),2)} ここでは, 生成放射能が少なく, 安価なホウ素含有カセルを用いた方法の可能性について検討した。

2. ホウ素含有カセル 市販の10%

ホウ素入りポリオレフィン系樹脂ブロックを成型加工し, 図-1に示す長さ90mm, 外径25mm, 厚さ5mmの円筒形のフタ付きカセルを作製した。なお, この寸法は立教大学原子炉の照射用カセル内に納まるものである。

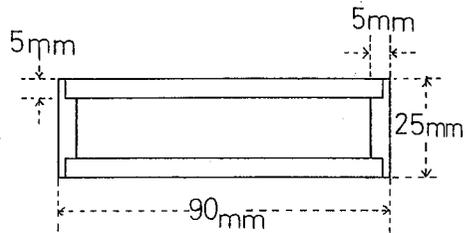


図-1 ホウ素含有カセル (5mm厚)

3. 熱中性子のしゃへい効果 ホウ素含有カセルの熱中性子のしゃへい効果を調

べるために, 立教大学原子炉R&R孔(熱中性子束密度 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, カドミウム比3.5)で Cu, Sn, Ti および W 高純度ワイヤーを5分間照射し, 5分間~1時間冷却して, 生成した短寿命核種の測定を行った。カセルは同じ形状で, ホウ素を含むものと含まないものの2種類を用意し, それぞれに高純度ワイヤーを入れて照射した。また, この場合, カセルの厚さは5mmと10mmの2種類とした。カセルの材質から熱中性子の減衰率を計算し, また, 核データ表より得た熱中性子および熱外中性子との反応断面積を考慮して, 放射能比を計算した。ホウ素を含むカセルと含まないカセルによる生成放射能比は図-2に示したように実験値と良く一致した。

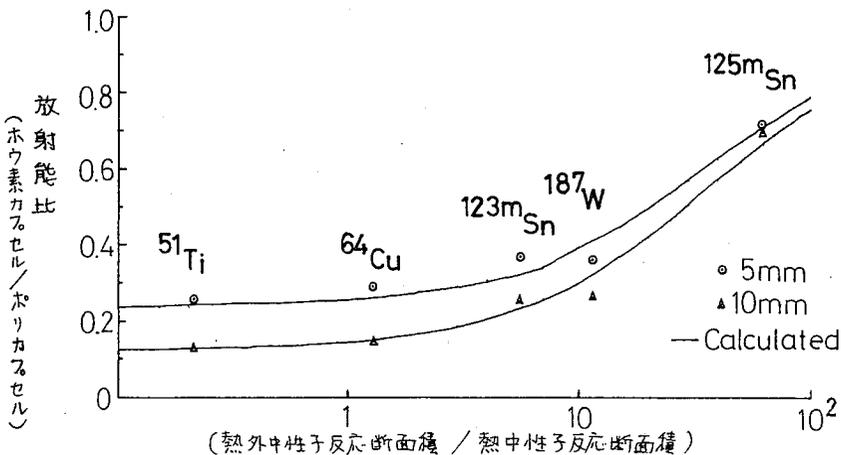


図-2 5mm および10mm厚のホウ素含有(10%)カセルによる熱中性子のしゃへい効果

なかおが あきら, おおえとしあき, ふくしままさのり, おおとしつねひこ

4. ^{239}Np を用いたウランの分析

^{235}U (存在比 99.3%) は熱外中性子を主に捕獲して半減期 23.5分の ^{239}U を生成し, ^{239}U は β 線および γ 線を放出して半減期 56.4時間の β, γ 放射体 ^{239}Np に変化する。ここでは ^{239}Np の 272.6 KeV および 228.2 KeV のガンマ線を Ge(Li) 検出器で測定し, ウランの定量を行なった。試料の照射は前述の立教大学原子炉 RSR 孔で 5~6 時間行なった。

石炭試料を例にとり, 照射終了後の冷却時間と ^{239}Np ガンマ線ピークの SN比との関係を図-3 に示した。ホウ素含有カルセル中で照射した試料では, ホウ素を含まないカルセル中で照射したものとは比べて約 2~3 倍の SN比の改善が見られる。また, ^{239}Np の測定時期は, 共存する核種 (特に ^{24}Na) のコンストロの影響の減る約 100 時間以上後が適していると考えられる。

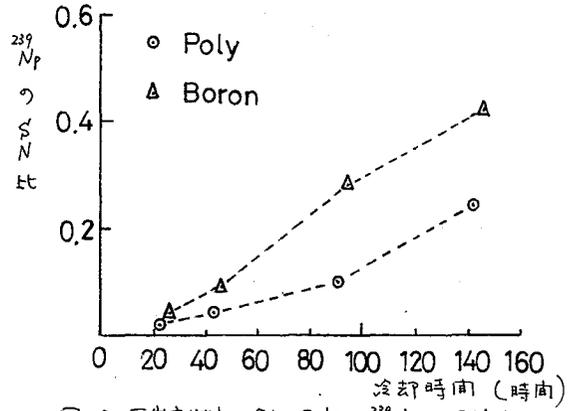


図-3 石炭試料の冷却時間と ^{239}Np の SN比。

次に各種の標準試料 (NBS 12)

リスス, 同コル1622a, 同コルフライアッシュ, 同リバーセジメントおよび大気中浮遊粒子状物質 (AS-1) の分析を行なった。環境試料中に含まれる妨害元素のうち, 最も影響の大きいものはナトリウムであると考えられる。そこで図-4 にはナトリウム濃度とウランの定量限界の関係を

を示した。ホウ素含有カルセルでは, ホウ素を含まないカルセルと比較して約 2 倍の定量限界の改善が見られた。ウランの定量限界は試料重量, 測定時間を増加させる事および中性子束密度の高い照射孔を用いることにより, さらに改善出来ると考えられる。

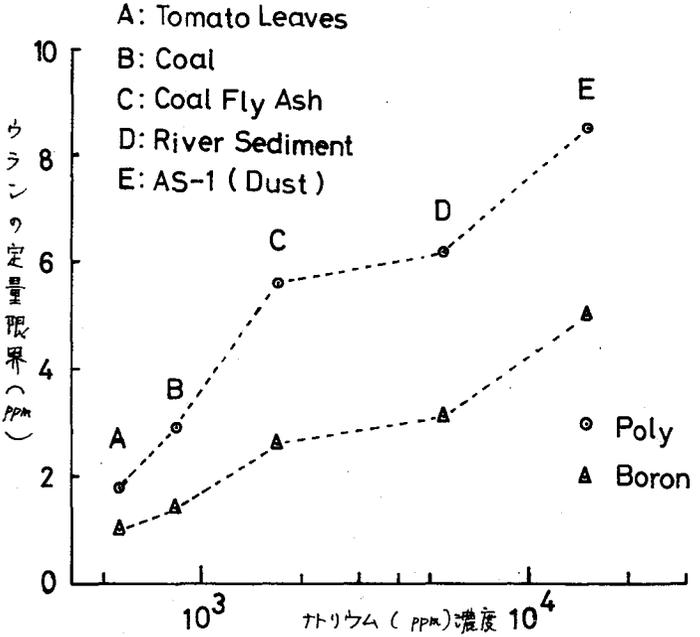


図-4 各種標準試料のナトリウム濃度とウランの定量限界

5. 他元素への適用性

本法を応用して有効であると考えられる元素はヒ素, アニキモン, タングステン およびモリスチン等の分析である。

文献) 1) 戸村健児, 微量ウランの迅速放射化分析, 原子力工業, 27(12): 69~72 (1981).
 2) H. Nakahara, M. Tsukada, A. Moriizumi, K. Horiuchi, Y. Murakami, J. Radioanal. Chem., 72: 377~391 (1982).

(立教大・原研) 〇戸村健児, 白石文夫, 高見保清

〔目的〕

ウラン等の放射性核種をいろいろな方法で分析することを目標として, LEPS を用いる放射化分析, Si 半導体検出器による線スペクトロメトリー, フィットソントラック法などの基礎ならびに応用研究を行ってきた。

ウラン等重い核種が核分裂するとき, 55 秒以下の短半減期の中性子放出核種が生成する。従って, 原子炉照射後速かにこの遅発中性子を検出すれば, 特に ^{235}U の一つの特異的分析法として活用することができる。外国ではウラン鉱石の分析等, 日常分析としてこの方法が実用されて久しいが, 我が国では遅発中性子を検出してウランを常時分析できる原子炉施設は未だないようと思われる。

われわれは BF_3 カウンターとポリプロピレンパレット減速材とを組合せた中性子検出器を製作し, 小型研究炉を使用した場合, ウランの分析に遅発中性子計測法などのくらい有効であるか, 環境試料等の微量ウランを分析する場合の問題等を明確にするため本研究を行った。

〔装置〕

高感度 BF_3 カウンターとして富士電機社の NDB 54352 (96% ^{10}B , 35 mm Hg, 136 cm^3) を本を照射試料挿入管 (直径 3.8 cm, 長さ 31 cm) を中心にほぼ同一円周上に設置し, 空き間にポリプロピレン減速材を埋め込み, 周囲を厚さ 1 mm のカドミウム板で包んだ。検出器全体の大きさは直径 30 cm, 高さ 47 cm である。なお研究の後半では試料から放出される γ 線の影響を除去し, 分析感度を改良する試みとして, 試料挿入管と BF_3 カウンターの間に 2 cm 厚の鉛を置いた。

BF_3 カウンターの通常の作動電圧は 2.3 kV であるが, 各カウンターにかける電圧を調整することにより, 出力波高を一定にした後に単一前置増幅器に送り, シングルチャンネル波高分析器で波高弁別し, 中性子の計数と減衰曲線を求めた。計数系のブロックダイアグラムを図 1 に示す。

〔試料照射, 測定〕

中性子検出器を原子炉のしゃへの壁の近くに置く。ゲッ素ガムと三方弁を組合せた伝送管を手作りし, 試料の輸送を行った結果, 照射後 5 分で測定を開始できた。しかし, 試料重量に制限があるため, 大部分の実験はヒモヅリ法で照射した。

立教大の RSR もしくは F3L (0.5 及び $1.5 \times 10^{12} \text{n/cm}^2/\text{秒}$) で所定のポリプロピレンキャプセルに試料を入れ, 1 分間照射した。試料をキャプセルに入れたままとむらけんじ, しらいしふみお, たかみずきよ

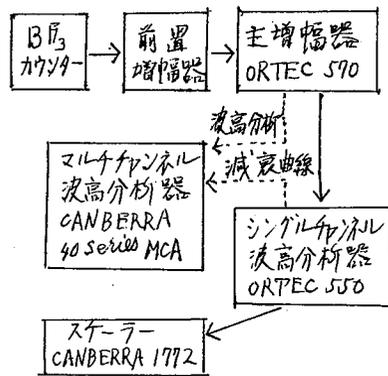


図1 遅発中性子計測系ブロックダイアグラム

1分間もしくは100秒間計数を行う。照射終了後から測定開始までの時間は20秒であった。

〔結果〕

高純度SiO₂粉末に硝酸ウランの標準水溶液を滴加し、少量のNH₄OHで中和後乾燥し、これを更にSiO₂で適宜稀釈して一連の標準試料を作った。これに基づき検量線を作製した。試料とBF₃カウンターの間に鉛を置かない場合、図2に示すように30~1500 μgUの範囲では直線性が得られるが、5 μg以下では検量線は大幅に上に曲っている。

この傾向はSiO₂に不純物として含まれるウランの量を補正しても、ほとんど変りないので、通常の岩石、土壌などppm量のウランを含む試料については遷発中性子法の適用は困難のように思われる。その原因は試料から放出される高エネルギーγ線が減速材中の重水素と衝突し、(γ, n)反応で中性子が生成するためと考えられる。

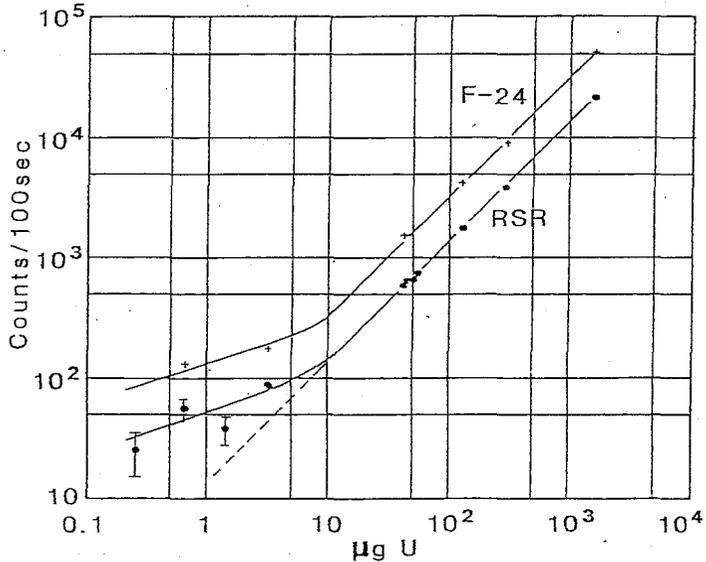


図-2 検量線

上記の標準試料を繰

返し8回分析した場合の標準偏差は3.65%であり、IAEAの低品位ウラン鉱石標準試料S-2, S-3, S-4をこの方法で分析した場合のIAEAの推奨値からのずれは+2.88, +5.98, +2.40%であり、ほぼ満足できる結果が得られた。従って、ウランの探索などルーティン分析として小型研究炉を使っても十分な成果が得られることが明らかになった。しかし、けい酸塩岩石標準試料については推奨値より高くかけ離れた結果が得られた。

鉛のしぼり体を試料とBF₃カウンターの間に入れ、減衰曲線を求めたところ、誘導γ線による妨害を少なくすることが可能であることが明らかになった。減衰曲線を用い、誘導γ線による寄与を補正して、G-2, AGV-1等の標準けい酸塩岩石のウランを分析したところ、結果は若干改善されたが、未だ満足できる値は得られていない。

小型研究炉の場合、試料の重量を増加しても、得られる遷発中性子の計数率は、けい酸塩岩石の場合検出限界をわずかに越える程度であり、繰返し照射-測定法を適用してもLEPSによる迅速放射化分析には及ばないようである。

(群大勲著・群大工) ○梅原充, 阿久沢尚工, 赤岩英夫

地球上の岩石や隕石で代表される地球化学的試料中の希土類元素 (Rare Earth Elements, REE) の存在度は, それら試料の地球化学的考察の上で重要な情報になりうる。我々は REE 定量法として原子炉中性子を用いた放射比分析法を採用し, なるべく多く REE 存在度を精度よく, かつ比較的簡便に求める操作法を検討した。用いた試料は標準岩石試料として日本地質調査所で調製された JB-1, JG-1, JA-1, JR-1, JG6-1 の 5 つ, それら隕石試料として Abee, Indarch, Qingzhen の インスタイト・コンドライト 3 つである。

照射: 各試料 10 mg 程度を高純度 Al 箔に包み, 日本原子力研究所 JRR-2 号炉で 1 ヲイクル照射した。総中性子束は約 $10^{19} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。

化学操作: 1 週間冷却後, 試料を REE キヤリヤ - a 入った Nilutz 球に移し, $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ に溶解する。溶解完了後水で溶解液を溶解する。遠心分離によって水溶性の沈殿を分離, 上澄みを残す。沈殿は HCl で溶解し, HF を加えて弗化の沈殿をつくる。遠心分離により上澄みと沈殿を分離, 上澄みを残す。沈殿を $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{BO}_3$ 溶液で溶解し, NH_3aq により水溶性の沈殿をつくる。遠心分離後上澄みを残す。沈殿を少量の HBr で溶解し, 之に 6.5 M HBr で調整したイオン交換コラム (Muxomac 50W X 8, 200-400 mesh, 10 mm ϕ x 9 cm) に通す。12 コラム程度の 6.5 M HBr で REE を溶離する。Sc は示す完全分離する (詳しくは reference (1) (2) 参照)。溶離液を NH_3aq で弱酸性に中性し, $(\text{COOH})_2$ を加えて REE を $\text{REE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ として沈殿させる。沈殿は径 2.5 cm の口紙 (5B) 上に口返し, 90°C で 10 日間乾燥して放射能測定用試料とした。標準試料も同一形態をとるようにした。

放射能測定: 化学操作終了後試料はまず coaxial type pure Ge 検出器 + 4096 chan. 液高分析装置によって γ 線計測し, 試料に対しては planar type pure Ge LEPS (low energy photon spectrometer) + 2048 chan. 液高分析装置により低エネルギー γ 線計測を行った。約 50 日間冷却したのち, 同一試料を主として LEPS により放射能測定を行った。

校正率: 化学操作前の Nilutz 球にはそれぞれ生成放射能に見合う濃度に調整された La, Pr, Sm, Dy, Ho, Er, Yb, Lu の混合キヤリヤを加えた。計測を終った試料を JRR-4 にて 1 週間照射し, 上記 REE の生成する放射能濃度から校正率を求めた。該当する元素のない場合は両隣りから外挿して求めた。

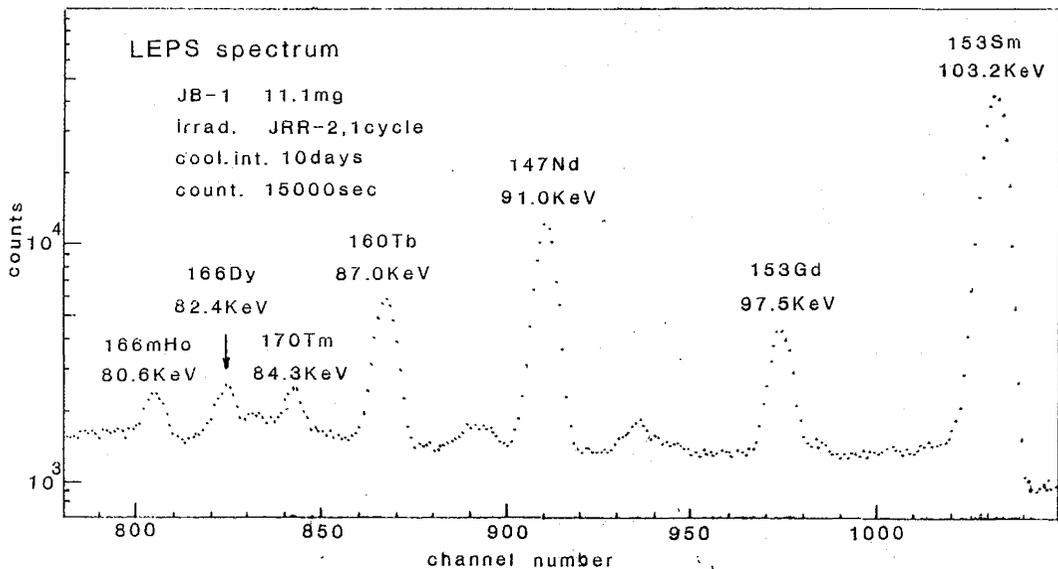
表 1 にこの方法によって定量可能な REE とその測定条件等とをのべている。最後の欄には定量の精度とばらつきを示している。この表で明らかになるように REE の放射比分析では LEPS の大要を知ることが重要である。その有効性を示す 1 つの例として次に

えびはら みつる・あぐらわ うたし・あひら うたお

表1. 本法によつて定量可能な元素, 及びその測定条件

元素	核種	半減期	energy (keV)	冷却(日)	検出機器	始音, energy in keV (核種)
La	¹⁴⁰ La	40.2 h	487, 1595	10	Ge	1595 (¹⁵² Eu)
Ce	¹⁴¹ Ce	33 d	145.4	50	LEPS	144.7 (¹⁷⁵ Yb), 147.8 (¹⁵² Eu)
Nd	¹⁴⁷ Nd	11.1 d	91.4	50	LEPS	
			531.0	10	Ge	
Sm	¹⁵³ Sm	47 h	103.2	10	LEPS	103.2 (¹⁵³ Gd),
Eu	¹⁵² Eu	12.2 y	344.2, 1467	50	Ge	
Gd	¹⁵³ Gd	242 d	97.5, 103.2	50	LEPS	¹⁵¹ Eu(n,γ) ^{152m} Eu $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹⁵³ Gd(n,γ)
Tb	¹⁶⁰ Tb	72.1 d	298.6	50	Ge	295.8 (¹⁵² Eu)
			879.4	50	Ge	873.2 (¹⁵⁴ Eu)
			87.0	50	LEPS	
Dy	¹⁶⁶ Dy	81.6 h	82.0	10	LEPS	
Ho	^{166m} Ho	1.2 × 10 ³ y	80.6	50	LEPS	¹⁶⁴ Dy(n,γ) ^{165m} Dy $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹⁶⁵ Ho(n,γ)
Tm	¹⁷⁰ Tm	130 d	84.3	50	LEPS	
Yb	¹⁷⁵ Yb	4.2 d	282.6	10	Ge	275.1, 284.2 (¹⁵² Eu)
			110.0	50	LEPS	
Lu	¹⁷⁷ Lu	6.8 d	208.4	10	Ge	

JB-1のLEPSスペクトルを示す。このスペクトルは72の元素の定量が可能で、しかもこのうち3元素(Tb, Ho, Tm)は質量分析計による同位体希釈分析法による定量で正しいことを示すとLEPSの有用性が充分認められる。なお始音及びこのうちDy → Hoの影響については目下検討中であり、定量結果と合わせて報告したい。



reference (1) 第44回分析化学対論会・講演要旨集, p.427-428 (1983) (2) M. Ebihara, Separation of REE and Se by cation exchange, with particular reference to the RNA of geochemical samples, in preparation

これらの補正を行なった。

2) 中性子床: 試料の位置による有意な差は認められなかった。化学収率を定めるための照射の場合には, Dy による中性子の吸収がおこり, 中央の試料で約 10% の減少が認められたので, 補正した。

3) 化学収率: 収率は, 試料によりはらつきがあり, 30%~70% であった。La に対する他の REE の収率の比をとると (誤差は分散), 図 2 のように, Ce ~ 0.61, Eu ~ 0.86 と少なく, 他は, ほぼ 1.0 であった。そこで, 収率は, Ce, Eu は自身の値, 他の元素は, 図中の元素の平均を化学収率として用いた。

4) 濃度: 結果も文献値と共に表 2 に示す。JG-1 について, 文献値と大きく異なる元素は, Ho, Er, Yb, Lu, JB-1 では, Ho, Lu で, これらについては, 現在検討中である。また, 今後さらに実験をくり返し行なっていく予定である。

文献

- 1) J.C. LAVAL *et al.*, *J. Radioanal. Chem.*, 69, 181 (1982)
- 2) 安藤 1982年度 日本地球化学会要旨集, 26, (1982)

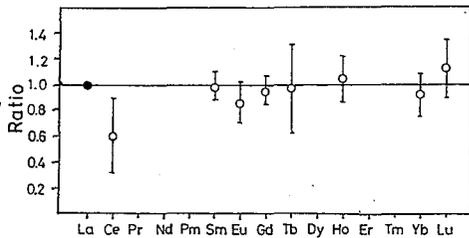


図 2. 化学収率 (REE/La)

表 2. 希土類元素濃度

	JG-1 (文献値)	JB-1 (文献値)	JA-1 (文献値)	JB-2 (文献値)	JR-1 (文献値)
La	28.9 (22.1)	40.8 (36.)	5.7	2.4 (2.5)	22.0
	± 0.7	± 1.0	± 0.2	± 0.2	± 0.5
Ce	41.7 (43.2)	74.9 (67.)	24. (22.4)	9. (6.5)	84
	± 0.6	± 7.2	± 4	± 2	± 6
Sm	4.6 (4.6)	5.4 (4.8)	3.75 (4.8)	2.80 (2.3)	6.3
	± 0.1	± 0.7	± 0.05	± 0.06	± 0.9
Eu	0.78 (0.69)	1.8 (1.5)	1.46 (1.4)	0.94 (0.90)	0.36
	± 0.01	± 0.2	± 0.01	± 0.01	± 0.07
Gd	3.7 (3.9)	5.3 (4.8)	4.5 (4.8)	2.1 (3.3)	3.9
	± 0.7	± 0.7	± 0.7	± 0.3	± 0.5
Tb	0.76 (0.63)	0.9 (0.47)	0.9	(0.73)	1.0
	± 0.28	± 0.5	± 0.3		± 0.4
Ho	0.91 (0.59)	1.30 (0.7)	1.15	0.85	1.2
	± 0.03	± 0.05	± 0.03	± 0.03	± 0.4
Er	3.0 (1.6)	3.0 (2.3)	3.5 (3.5)	6.1 (2.6)	8.8
	± 0.3	± 0.3	± 0.3	± 0.7	± 0.7
Yb	2.4 (1.5)	2.5 (2.1)	4.1 (3.3)	3.6	5.8
	± 0.4	± 0.6	± 0.4	± 0.4	± 0.4
La	0.53 (0.23)	0.57 (0.3)	0.66 (0.52)	0.49 (0.39)	0.78
	± 0.04	± 0.04	± 0.03	± 0.04	± 0.04

(金沢大理) °青田尚美 日光豊錦 岡田喜久雄 納家博司
坂本 浩

《序》 希土類元素 (REE) を中心に隕石や火成岩等の放射化分析を行ってきたが、その際用いた日本地調 (GFS) 発行の JG-1, JB-1 および米国地調 (USGS) 発行の W-1 他と比較標準試料の推奨分析値のいくつかに疑問が生じたこと、及び、日本地調が新たに6種の標準岩石試料を調製、協同分析を開始したことから、放射化法に蛍光X線法を併用した標準岩石分析を試みた。未だ予備結果を含んでいるが、以下にその概要を報告する。

《試料》 USGS 試料: BCR-1 (玄武岩), GSP-1 (花崗閃緑岩), W-1 (輝緑岩), 以上の分析値は F. J. Flanagan (1972)

GFS 旧試料: JB-1 (北松浦玄武岩), JG-1 (沢入花崗閃緑岩), 以上の分析値は 安藤 (1974, 1978)

GFS 新試料: JA-1 (安山岩, 箱根), JB-2 (玄武岩, 三原山), JB-3 (青木, 原玄武岩), JGb-1 (斑状山岩, 福島県), JR-1 (流紋岩, 和歌山 小島郡), JR-2 (流紋岩, 和歌山 護国寺)

合成試料: JB-1 + GSP-1 (6種), JB-1 + 試薬-A (3種; 試薬-A: Lu, Yb, Rb, La)

SiO_2 + 試薬-B (3種; 試薬-B: Eu, Nd, Tb), SiO_2 + 試薬-C (3種; 試薬-C: La, Lu, Rb,

Yb), SiO_2 + 試薬-D (3種; 試薬-D: Lu, Yb, La, Tb, Sm, Er, Pr), SiO_2 + 試薬-E (3種;

試薬-E: Nd, Tb, Gd, Ho, Ce, Dy, Eu), SiO_2 + 試薬-F (3種; 試薬-F: Cs, Na, K,

Rb, Sc)

《放射化分析》 各試料の約100mgを秤取し、ポリエチレン管に熔封。この適当な組み合わせ12~14個を1カプセルとし、京大炉圧気輸送管 (Pa-2) で2, 30, 60分照射。適当な冷却後、再秤取してそのまま、及び一部はREEを属分離し、Ge(Li)及びGe(Li)-LEPSによるγ線スペクトロメトリーを行う。核種の帰属、定量はすべて環境変化を追い、Fr及びTbにおいて行い、最小二乗解析により照射終了時におけるcpm/mgを求めた。光電ピーク解析は京大原子炉小山氏及び金沢大 小村氏の各プログラムによる。若干の手計算による。

《蛍光X線法》 金沢大分析化学研究室 EDAX, Model 711, 10mm² Si(Li)付, (Rh管 30keV, 32μA) を使用。10mmのテフロン板に10mm^φの穴を明け、底面にマイラーを貼、て、試料 50~200mg (定量用には100mg) を入れ、ピンホール付マイラー蓋をのせて測定。X線ワークの解析は金沢大理 林氏のプログラム (QUANT1を改良) による。

《濃度定量》 各カプセルの全試料について各元素核種ごとにcpm/mgを濃度 (USGS 試料とGFS 旧試料は推奨値, 合成試料はその濃度) に対してプロットして直線性と検討し、これを基に最小二乗法で検量線を作成した。

《結果と考察》 (A) 旧試料について (放射化法での検量線作成に際しての直線性の検討結果, 表1) 3σを越える場合がかなりあるが、さらに目下検討中のものもあり、またJB-1とJG-1については、実験の繰返しも重ねている。特に大玉の差異を示したLu, Yb, Tbの結果は表2に示した。

あつたなおみ に、こうとよかね おかたきくお のうみひろし エかもとこう

	Al	Ba	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Dy	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu	Mn	Na	Nd	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Yb
JB-1	◎	◎	◎	△	○	△	○	◎	◎	◎	◎	—	○	○	△	○	○	○	○	○	△	※	△	○
JG-1	◎	○	—	○	◎	○	◎	△	○	○	○	◎	○	※	○	○	◎	○	○	○	△	※	○	※
BCR-1	—	◎	◎	△	◎	◎	○	—	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	△	○	○	○	◎	△	○	△	◎
GSP-1	—	◎	—	△	◎	◎	○	—	○	○	○	◎	◎	◎	○	△	○	—	○	◎	△	—	◎	△
W-1	—	○	○	○	○	◎	—	○	◎	○	◎	◎	△	○	△	△	—	—	○	○	△	○	○	◎

注：◎ 1σ以下，○ 3σ以下，△ 3σ以上，※ 改値（下記表2）、
 なお、JB-1, JG-1 の○印、△印については再検討中

	Lu (ppm)			Yb (ppm)			Tb (ppm)		
	改 値	旧推値	(分析値)	改 値	旧推値	(分析値)	改 値	旧推値	(分析値)
JB-1									1.3±0.1, 0.47 (0.47 NAA)
JG-1	0.43±0.01, 0.23		(^{0.238} ID, ^{0.22} ID, ^{0.52} NAA, ^{0.45} NAA)	2.8±0.1, 1.5		(^{1.52} ID, ^{1.48} ID, ^{2.50} NAA, ^{2.5} NAA)			1.44±0.07, 0.63 (^{0.43} NAA, ^{0.63} SM)

注：ID；isotope dilution mass spectrometry, NAA；neutron activation analysis, SM；spark source mass spectrometry,

(B) 新試料について (表3) 参考値との差異が大きいのは主に①②印で、これは元素によるよりも試料によるコヒが多い。このら及び表以外のいくつかの元素については目下繰返し実験中あるいは実験予定である。

表 3 新標準岩石濃度表 (ppm)

	JA-1 (参考値)	JB-2 (参考値)	JB-3 (参考値)	JG6-1 (参考値)	JR-1 (参考値)	JR-2 (参考値)
Al (%)	— (8.13)	①6.36±0.02 (7.73)	④9.85±0.08 (13.28)	— (—)	— (6.77)	— (6.73)
Ba	③ 290±10 (307)	② 220±20 (208)	② 240±10 (—)	— (—)	① 100±10 (40)	③ 91±6 (—)
Ca (%)	④4.2±0.3 3.96±0.03 (—)	③7.1±0.3 7.39±0.04 (—)	⑦7.0±0.3 7.26±0.04 (6.70)	③8.1±0.1 9.46±0.04 (8.12)	— 0.73±0.02 (0.49)	— 0.77±0.02 (0.40)
Ce	⑤13.5±0.5 (22.4)	② 7.3±0.3 (6.5)	④19.1±0.5 (—)	— (—)	⑤50.6±0.6 (55)	⑤ 42±1 (—)
Co	③11.7±0.1 (12)	③ 38±1 (40)	③35.4±4 (37)	③62.0±0.3 (62)	③0.68±0.02 (0.6)	④0.24±0.02 (0.4)
Cr	② 5.1±0.2 (6)	③22.3±0.4 (28)	④ 51±1 (—)	④ 46±1 (—)	— (2)	② 3.5±0.7 (—)
Cs	②0.64±0.03 (—)	④0.79±0.04 (—)	②1.22±0.08 (—)	— (—)	④20.3±0.1 (—)	④25.5±0.3 (—)
Dy	①2.99±0.26 (5.45)	①2.67±0.03 (3.98)	①4.33±0.41 (—)	①0.68±0.16 (—)	①4.81±0.27 (6.97)	— (—)
Eu	⑤1.15±0.1 (1.38)	⑤0.80±0.05 (0.83)	⑥1.04±0.04 (—)	⑤0.51±0.04 (—)	— (0.40)	③0.28±0.04 (—)
Fe (%)	③4.95±0.05 5.22±0.01 (4.35)	③9.86±0.08 9.64±0.06 (10.5)	③8.20±0.06 7.86±0.01 (8.39)	③10.1±0.1 10.04±0.02 (10.5)	⑤0.63±0.01 0.46±0.01 (0.60)	⑤0.55±0.06 0.39±0.01 (0.48)
Hf	③ 2.5±0.1 (—)	② 1.3±0.1 (1.1)	② 2.7±0.1 (—)	②0.85±0.06 (—)	④ 4.7±0.1 (—)	④ 5.3±0.1 (—)
K (%)	— 0.60±0.04 (0.584)	— 0.25±0.04 (0.31)	④0.77±0.1 0.63±0.04 (0.67)	①0.37±0.13 0.14±0.04 (0.22)	②3.45±0.05 3.54±0.05 (3.7)	①3.50±0.01 3.98±0.06 (3.68)
La	③ 5.4±0.2 (5.85)	③ 2.3±0.1 (2.3)	③ 9.3±0.1 (—)	③ 4.1±0.2 (—)	④ 24±1 (20.8)	④ 20±1 (—)
Lu	③0.44±0.01 (0.52)	③0.40±0.03 (0.39)	③0.36±0.02 (—)	③0.15±0.02 (—)	④0.76±0.03 (0.52)	④0.89±0.02 (—)
Mn (%)	④0.12±0.06 0.12±0.08 (0.119)	④0.16±0.02 0.15±0.01 (0.095)	④0.14±0.01 0.13±0.01 (0.14)	④0.15±0.02 0.14±0.01 (0.15)	③0.10±0.08 0.10±0.01 (0.08)	②0.15±0.01 0.12±0.01 (0.09)
Na (%)	⑤3.20±0.3 (2.89)	③1.50±0.02 (1.31)	③2.04±0.02 (2.11)	⑤0.92±0.09 (0.74)	④2.79±0.02 (2.94)	②3.08±0.05 (2.79)
Nd	① 6.8±0.9 (8.2)	— (6.4)	① 10±1 (—)	— (—)	② 23±1 (—)	② 24±3 (—)
Rb	①19.4±0.9 (11.8)	— (6.2)	④18.5±0.7 (13)	— (—)	⑤ 249±3 (—)	④ 303±4 (—)
Sc	③28.4±0.2 (28.4)	③ 52±1 (50.4)	③33.0±0.3 (—)	③32.7±0.3 (—)	④5.25±0.03 (—)	④5.43±0.05 (—)
Sm	③ 3.5±0.1 (4.8)	— (2.3)	② 4.4±0.2 (—)	②1.42±0.03 (—)	③ 6.7±0.1 (—)	③ 6.6±0.2 (—)
Th	②0.76±0.02 (1.0)	①0.23±0.02 (0.34)	⑤1.21±0.04 (1.5)	②0.42±0.06 (1.3)	④25.7±0.3 (21)	④30.8±0.3 (31)
Yb	③ 2.8±0.1 (3.26)	③ 2.3±0.1 (2.54)	④ 2.5±0.1 (—)	③0.97±0.05 (—)	④ 5.1±0.2 (4.3)	④ 6.1±0.4 (—)

注：○ 参考値 日本地球化学会年會要旨集 (1982) および 地質調査所 安藤 厚氏よりの資料

○ 上段は放射化分析法，下段はケイ光 X 線分析による値

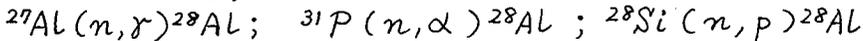
○ 内の数字はくり返し (放射化カプセル) 数，ケイ光 X 線分析は 2000 sec 測定，3 回の平均

中性子放射化法によるAL, Pの同時・迅速定量 — 生体試料への応用

(東大原子力) 高野 武美, (弘前大教育) 秋葉 文正

〔緒言〕筆者らは、生体内の必須元素の分布・挙動と分析方法としての特異性の両面から関心をもち、生体試料の放射化分析に関する研究を続けてきた。一つの原子炉で熱中性子反応と速中性子反応の両方を利用し、他の方法では測定が困難な特定元素の定量ができれば、きわめて有効である。

われわれは、先に、立教大学原子炉 TRIQA-II (F-24照射孔) の短時間照射により ^{28}Al ($T_{1/2}$ 2.24 m) だけの測定に基づいて AL と P の同時定量を可能ならしめ¹⁾、第24回放射化学討論会でその要旨を報告した²⁾。すなわち、サンプル(胆石、胆汁粉末など)と比較標準試料をポリエチレン袋 ($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$) に封入し、裸のもの、その上にカドミウム板(厚さ 0.5 mm) で被覆したもの、2通りの照射を行ない、照射直後 ^{28}Al (γ 1778 KeV) の測定を行うことにより、満足すべき結果を得た。この方法に関連する反応は次の3つである。



アルミニウム、燐、ケイ素の定量は、化学操作に時間と労力を要し、定量がむづかしい。非破壊分析が可能である蛍光X線分析法では、AL, Si などの軽い元素の特性X線はソフトにすぎマトリックス効果が大きいため、サンプル調製に特殊な方法が必要であるなど、分析上の困難がある。一方、放射化分析法は、Ge(Li) 半導体検出器、多重波高分析機の改良普及により、比較的簡便で、試料調製に困難もなく、かつ非破壊で感度・精度の高い分析が可能である。有利である。

〔実験〕上記のカドミウム板被覆法では、照射(2分)終了直後の試料1箇当りカドミウムの誘導放射能は数 10 mR/粒となるから、手作業でカドミウムを取りはずす術者の被ばくはさき難いこと、この金属自体が有毒でかつ高価であること、などの難点がある。日本原子力研究所(東海研)の JRR-4、気送管照射筒では必要に応じて Cd-filter をつけた照射が可能である。今回は共同利用の研究実験として、この照射筒を利用し、炉室内に測定装置の搬入を許されて、実験を実施した。原理的には、前回と同様であるが、AL, P のほかに、当然ながら ^{52}V (3.75 m) ^{49}Ca (8.72 m) その他の短寿命核種の測定も試みた。

JRR-4、出力 3.5 M.Watt で、照射筒内のカプセル位置における flux は、 $\phi_{fast} 8 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, $\phi_{th} 5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ [Cd filter in のとき 1.5×10^{12}] (原研資料による) である。試料は 30 秒照射、90 秒冷却、200 秒測定のパターンで、測定は 40 cm^3 Ge(Li) 検出器と 4000 チャンネル 波高分析機を組合せた γ 線スペクトロメトリ (1 KeV/channel) によった。

測定試料は、人体組織(外科手術で患者より切除した膵臓)、動物組織(白鳥の肝臓ほか、鶏肉)を用い、いずれも真空凍結乾燥したのち、低温プラズマ灰化したもの、乾物重量換算で 0.3 g 前後とし、標準試料には (1) 特級試薬の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, SiO_2 (2) AL, V, Mn, 標準溶液を濾紙片に浸透乾燥させたもの、(3) NBS 標準物質, Orchard Leaves, Pine Needles, Tomato Leaves,

たかの たけみ・あきは ふみまさ

を用いた。

〔結果および考察〕

$$A = T \cdot W_{AL} + S \cdot W_P \text{-----(1)} \quad A: \text{試料の } ^{28}\text{Al 比放射能}$$

$$A' = T' \cdot W_{AL} + S' \cdot W_P \text{-----(2)} \quad A': \text{同上 (Cd-filter)}$$

W_{AL}, W_P は求める Al, P の重量 T : Al ST の ^{28}Al 比放射能

$S \rightleftharpoons S'$ につき T' : 同上 (Cd-filter)

$$W_{AL} = \left(\frac{A - A'}{T - T'} \right) \text{-----(3)} \quad S: \text{P ST の } ^{28}\text{Al 比放射能}$$

$$W_P = \frac{A}{S} - \frac{T}{S} \left(\frac{A - A'}{T - T'} \right) \text{-----(4)} \quad S': \text{同上 (Cd-filter)}$$

〈実測値〉 $T = (743 \pm 7.78) \times 10^6 \text{ counts}/(200 \text{ sec} \cdot \text{gAL})$

$T' = (42.7 \pm 0.45) \times 10^6 \quad "$

$S' (\rightleftharpoons S) = (1313 \pm 30) \times 10^3 \text{ counts}/(200 \text{ sec} \cdot \text{mgP})$

表1 測定結果

試料	AL (PPM)	P (%)	Ca (PPM)
No.7	63.13 ± 0.92	0.84 ± 0.02	816 ± 63
ヒト 脾臓 No.12	35.45 ± 0.81	0.45 ± 0.02	984 ± 59
No.13	29.28 ± 0.75	1.05 ± 0.06	1387 ± 85
No.15	58.89 ± 0.72	0.57 ± 0.01	1461 ± 79
No.18	63.51 ± 1.46	0.34 ± 0.01	1270 ± 77
No.27	62.24 ± 1.25	0.64 ± 0.02	712 ± 64
白鳥 肝臓	21.56 ± 0.37	1.06 ± 0.03	166 ± 26
心臓	40.00 ± 1.36	1.47 ± 0.04	321 ± 54
脳	85.13 ± 1.87	0.39 ± 0.01	573 ± 85
鶏肉 モモ	27.35 ± 0.54	0.79 ± 0.03	120 ± 30
手羽	25.01 ± 0.41	0.72 ± 0.03	213 ± 27
ササミ	22.10 ± 0.34	0.75 ± 0.03	164 ± 21

表1に Al, P とともに Ca の測定結果を示す。問題の一つは、使用する原子炉の特性と照射ジオメトリーで ϕ_{th}/ϕ_{act} の値が変わることである。京大原子炉を用いた岩田ら³⁾の研究では、リン、ケイ素の共存する試料中の Al の放射化学分析値に対する $^{31}\text{P}(n, \alpha)$, $^{28}\text{Si}(n, p)$ 反応の影響をしろべ、脊髄、脳中 Al の定量に活用している。 ^{28}Al は半減期 2.24 m と短く、 γ 1778 keV の充電ピークは測定容易だから、生体組織の *in vitro* 放射化学分析には、提案する方法は応用価値があるであろう。 $^{28}\text{Si}(n, p)$ 反応でできる ^{28}Al の比放射能は $^{31}\text{P}(n, \alpha)$ 反応の 2.3 倍だが、Si が P の 5% だけ共存すれば P の定量誤差は約 10% (+) となる。実際には P が圧倒的に多いので Si の影響は問題とならない。〔文献〕1) 秋葉・長尾: UTRCN-R-9 (昭54) 33-34, 2) " " : 第24回放射化学討論会要旨集(1980) 234~235 3) 岩田他: 第26回放射化学討論会要旨集(1982), 156-157

(日電公社・茨城研究所) ○加藤正明, 工藤 剛

1. はじめに

コンパレータ法¹⁾は核データの良く知られた1~2種の核種を中性子放射化分析の標準(コンパレータ)に用いる分析法であり, 非破壊で多数の元素を同時に定量できる特徴を有する。しかしながら, 試料構成成分から大量の放射能を生ずる場合や目的元素の放射能が極端に弱い場合には, この方法は適用できず, 化学分離法が必要になる。この場合には照射試料に担体を加え, 通常の化学分離を行った後, 重量法等により, 収率補正を行うのが一般的である。

一方, 不足当量法は, 目的元素の一部を一定量を分離し, その放射能測定から目的元素を定量する方法で, 分離操作を伴うが収率補正を必要としない等のすぐれた特徴を有している。また, この方法は, 後述の原理に示すように, 未知の放射能を容易に求めることができるので, コンパレータ法との組み合わせが可能であり, この場合には, 非破壊のコンパレータ法で定量できなかった元素を, コンパレータ以外の標準を用いることなく定量することができる。

ここでは, 本法の原理, および, コンプレクサンによる不足当量分離^{2)~4)}をコンパレータ法に適用した例について報告する。

2. 不足当量分離を用いたコンパレータ法の原理

コンパレータ法では, 目的元素(原子数 N)は生成する放射能 A から, (1)式により求めることができる。

$$N = K \cdot A / \bar{\sigma}, \quad \bar{\sigma} = f_{th} \sigma_0 + \phi I_0 \quad (1)$$

ここで K は照射条件, 測定条件によって定まる係数, f_{th} , σ_0 , ϕ , I_0 はそれぞれ, 熱中性子束密度, 熱中性子放射化断面積, エピサーマル中性子束密度, 共鳴積分値を表わしている。

一方, 目的元素 M_x の試料を放射化して得た放射能 A は, この試料に既知量の担体 M ($\gg M_x$)を加え, これから一定量の m ($M > m$)を不足当量分離し, その放射能 a を測定することにより, (2)式から求められる。

$$\frac{A}{M + M_x} = \frac{A}{M} = \frac{a}{m} \quad (2)$$

したがって, (2)式を(1)式に代入すれば, (3)式となり, コンパレータ法により目的元素(N)が定量できる。

$$N = \frac{K}{\bar{\sigma}} \cdot \frac{M}{m} a \quad (3)$$

(3)式から明らかなように, この方法では分離操作を伴うが, 分離操作での収率補正が不要となるばかりでなく, 比較のための標準試料を用いることなく, 多数の元素を定量できる利点がある。

かとう まさあき ・ くどう きよし

3. 実験

不足当量分離の例として取りあげたコンプレクサンを用いる不足当量分離法は、不足当量のコンプレクサンにより、目的元素の可溶性錯体を形成し、未反応の目的元素を溶媒抽出により分離する方法である^{2)~4)}、この方法は特定の元素の分離だけでなく、化学的性質の良く似た複数の元素を同時に分離することもできる⁴⁾。ここでは、コンプレクサンにDTPA、抽出試薬にTTAを用いる不足当量分離法を、(1)Laの不足当量分離、(2)EuとTbの同時不足当量分離に適用し、NBS標準物質Spinach中のこれらの元素をコンパレータ法で定量した。すなわち、既に報告した操作³⁾により目的元素を分離し、これをDTPAとTTAを用いて不足当量分離する。コンパレータ(Sc-Tbあるいは、Sc-Au)の放射能から(1)式により求めた f_{th} 、 ϕ 、および目的元素の ϵ_0 、 I_0 から σ を求める。(3)式において、 M 、 m は既知量であり、 K は照射条件、測定条件により決まる係数であるから、不足当量分離した目的元素の放射能 A より、目的元素が定量できる。

4. 結果

不足当量分離を用いたコンパレータ法によるSpinach中のLa, Eu, Tbの定量結果を、同一試料の非破壊のコンパレータ法による定量値とともに表に示した。表から明らかのように、2つの方法の定量値は良く一致しており、不足当量分離を用いたコンパレータ法により希土類元素が精度よく定量できることがわかる。この方法を多元素の定量に適用する場合には、目的元素を個別に不足当量分離するか、Eu, Tbの例のように複数の元素の同時不足当量分離を行えばよいことがわかる。今回は基礎検討のため、非破壊法でも定量可能な系について、この方法を適用したが、実際には、非破壊法が適用できない場合に有効であり、多元素の同時定量も可能であることから広い応用が期待される。

表. Spinach中のLa, Eu, Tbの定量

	La	Eu	Tb
不足当量分離を用いたコンパレータ法	320	13	9
非破壊のコンパレータ法	320	13	10

(ppb)

参考文献

- 1) K. Kudo, T. Shigematsu, H. Yonezawa, K. Kobayashi, J. Radioanal. Chem., 63(1981) 345.
- 2) 加藤, 工藤, 分析化学, 32(1983) 1.
- 3) M. Kato, K. Kudo, J. Radioanal. Chem., 79(1983) 23.
- 4) 加藤, 工藤, 第20回理工学における同位元素研究発表会要旨集(1983).

(東北大理・核理研) ○鈴木信男, 岩田吉弘, 井村久則, 梅本和義

1 一般に放射化分析においては、分析試料と標準試料(比較試料)を同時に照射し、それぞれから生成する放射能によって定量を行なう比較法が用いられる。そのための標準試料としては目的元素の含有量が正確にわかっており、かつ分布も均一であることは勿論、これらの元素の種類や組成さらに主マトリックス組成ができるだけ分析試料のそれに類似していることが重要である。近年このような目的のため、米国NBSや我が国の国立公害研究所などより各種の天然物の標準試料が調製頒布されているが、まだまだ種類や量に限りがあり、また保証値をいちいち実際分析により決めるなど、厄介な問題がある。これまで有機化合物をマトリックスとする微量金属元素の標準試料として、フェノール樹脂やゼラチンに既知量の元素を添加する方法が試みられているが、目的元素の均一性や正確さにも問題がありほとんど実用化されていない。一方演者らはアクリルアミドの水溶液の共重合反応を利用した新しい簡易な標準試料の試作を先に報告したが、本研究では、様々な生物体に類似した任意のマトリックス組成の標準試料を調製するため、種々の混合比のアクリル酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)とアクリルアミド($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$)の水溶液に正確に多元素溶液を加え、これを重合反応によって固化する方法について検討した。種々の生物体試料の光量子および荷電粒子放射化分析にこの多元素合成標準試料を用い、その有用性を調べた。

2 **試薬** アクリル酸(AAc)は特級を窒素置換下で減圧蒸留、アクリルアミド(AA)は電気泳動用を2回昇華精製、その他は分析用あるいは特級をそのまま使用した。標準溶液は99.99%以上の高純度の金属、酸化物あるいは塩を用いた。放射性トレーサー ^{22}Na , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{57}Co , ^{74}As , ^{75}Se , ^{126}I , ^{203}Hg , は東北大学電子ライナックによる光核反応によって製造し、必要に応じて分離精製、 ^{197}Hg は東北大学サイクロトロンによる $^{197}\text{Au}(p,n)^{197}\text{Hg}$ の核反応により製造し、無担体で抽出分離した。**操作** 合成標準試料(SyRM)の調製法を図1に示す。MAはN,N'メチレンビスアクリルアミドで架橋剤、クエン酸は金属イオンのマスク剤、TMEDはテトラメチルエチレンジアミンで反応促進剤、過硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウムは反応開始剤である。元素含有量の正確さと均一性は、一定量の放射性トレーサーを加えてSyRMを作り、100-500mgを分取しその放射能より評価した。さらに85°Cで一定時間乾燥後同様に放射能を測定し元素の損失を調べた。

光量子およびプロトン放射化分析 試料としてNBS Bovine Liver, Tomato Leaves, Pine Needles および NIES Pepperbush などを選んだ。試料および合成標準試料を直径13mm

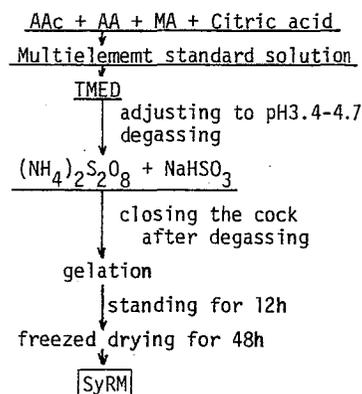


図1. Preparation Scheme

すずきのぶお, いわたよしひろ, いむらひさのり, ますもとかずよし

のディスク状に加圧成形し、30 MeV 制動放射または 12 MeV プロトン (0.5 μ A, 30 分) により放射化した後、 γ -線スペクトロメトリーを行なった。

3 AAc と AA の混合比を変えることで図2のようにマトリックス組成を変えることができるので、各種の生物体組織に類似の組成の標準試料が調製できる。一般に非破壊分析法はマトリックスの影響を受けやすいが、特に荷電粒子放射化では照射粒子の飛程がその組成によって決まり、補正が必要である。本法ではできるだけ試料に近いものを作ることによって、補正なしにあるいはそれによる誤差を最小にすることができる。表1には SyRM におけるいくつかの元素含有量の正確さ(ここでは回収率)と均一性を示す。どの元素でもほぼ 1% 以内の精度であり、非常に優れた結果が得られた。また超微量の水銀も定量的に含有されている。さらに 85°C で 6-8 時間の乾燥によっても結果は全く変わらず、きわめて安定にとり込まれていることが確かめられた。表2に例として植物試料に類似した組成となるように調製した SyRM を示す。重量ベースは 85°C で 4 時間乾燥としている。表3に光量子およびプロトン放射化による Pepperbush の分析例を示す。SyRM は発熱や放射線にも十分安定である。

SyRM は以上のように多くの優れた特徴を持ち、また原料の精製も容易なことから今後放射化分析や他の超微量分析用の標準試料としても発展が期待される。

- 1) L.M. Mosulishvili, et.al., J. Radioanal. Chem., 26, 175 (1975)
- 2) D.H. Anderson, et.al., Anal. Chem., 48, 166 (1976)
- 3) K. Masumoto, et.al., Radiochem. Radioanal. Lett., 42, 99 (1980)

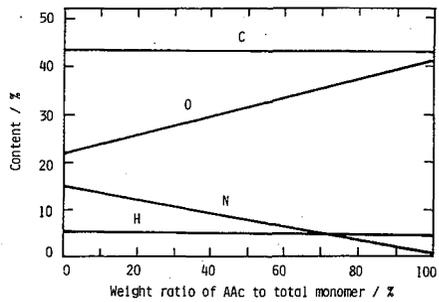


図2. Matrix composition of SyRM

表1. Recovery and homogeneity test of SyRM

Element	Content ppm	Recovery %	RSD(n) %
Na	10	100.6	0.24(3)
Cr	10	98.9	0.41(3)
Mn	10	101.1	1.38(3)
Co	10	102.3	0.85(6)
As	22	98.9	0.68(14)
Se	55	100.6	0.57(14)
I	195	97.7	0.74(15)
Hg	51	96.2	0.83(15)
Hg	0.01	101.9	3.20(14)

表2. Contents of elements in an SyRM

Element	Content %	Element	Content ppm
C	42.9	Cr	27.0
H	4.72	Mn	105
N	1.11	Fe	547
O	39.8	Co	23.9
		Ni	14.4
Na	2.10	Cu	25.4
Mg	1.12	Zn	415
S	0.18	As	58.5
Cl	3.03	Br	587
K	3.23	Rb	353
Ca	1.12	Sr	439
		I	109
		Pb	21.0

表3. Photon and proton activation analysis of Pepperbush(ppm)

Element	Photon	Proton	Certified Value
Na	114 \pm 12	—	106 \pm 13
Mg	3690 \pm 130	—	4080 \pm 200
Ca(%)	1.44 \pm 0.03	1.43, 1.53	1.38 \pm 0.07
Ti	—	16, 17	—
Mn	2030 \pm 130	—	2030 \pm 170
Fe	—	230, 240	205 \pm 17
Ni	8.7 \pm 0.5	—	8.7 \pm 0.6
Zn	330 \pm 15	240, 240	340 \pm 20
As	2.2 \pm 0.2	1.6, 2.3	2.3 \pm 0.3
Rb	72.5 \pm 5.9	—	75 \pm 4
Sr	36.1 \pm 0.5	35, 32	36 \pm 4
Zr	0.8 \pm 0.3	—	—
Ba	170 \pm 20	—	165 \pm 10

(京大 工)の森山裕又, 大村哲臣, 大石 純

1. 目的 反跳トリチウムのホットアトム化学反応は従来良く研究されている。気相における反応機構はほぼ解明されているが、逆に反して凝縮相における反応は複雑で未知の部分も多い。しかし、凝縮相が気相と本質的に異なる点は、反跳エネルギーが多重衝突によって急速に緩和されることであるので、いわゆるホットゾーンの概念も有効であると考える。本報告では、凝縮相におけるホットアトム化学反応について、ホットゾーンの概念に基づいた計算方法を紹介し、反跳トリチウムについての計算値と実験値を比較検討する。

2. 方法 1) 凝縮相における一般のホットアトム化学反応について単純化した反応機構を図1に示す。この反応機構においては、ホットアトムの持つ反跳エネルギーや高電荷と共に、サーマルスパイク内の反応も重要な働きをすることが示されている。サーマルスパイク内におけるホットアトムと溶媒との化学反応は次式で表わされる。

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} [k_{ij}(t) N_m N_j(t) - k_{ji}(t) N_m N_i(t)] \quad (1)$$

ここに、 $k_{ij}(t)$ は化学種iが化学種jとなる反応の速度定数であり、 N_m は溶媒の数密度、 $N_i(t)$ は化学種iの数密度である。シリンドラ型のサーマルスパイク内の中心温度は、

$$T(t) = T_a + \frac{Q}{\pi c d r^2 (1 + 4Dt/r^2)} \quad (2)$$

と表わされるので、²⁾ (1)式の反応速度定数をアレニウス型とすれば、

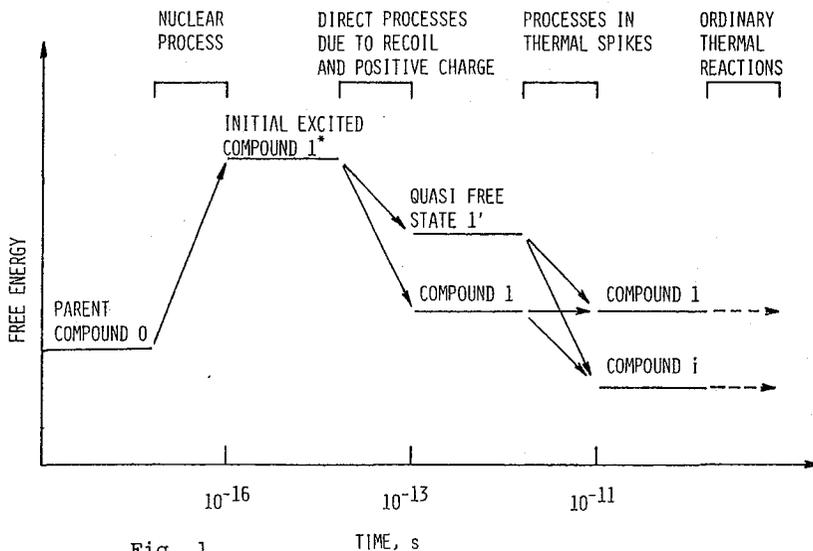


Fig. 1

もりやま ひろたけ, おおむら まつお, おおいし じゅん

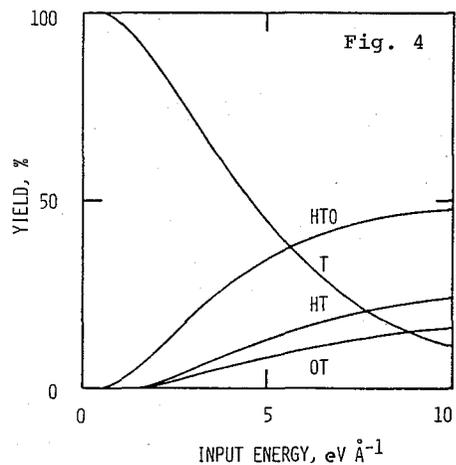
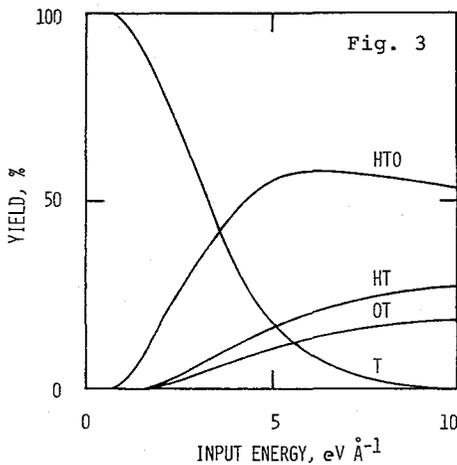
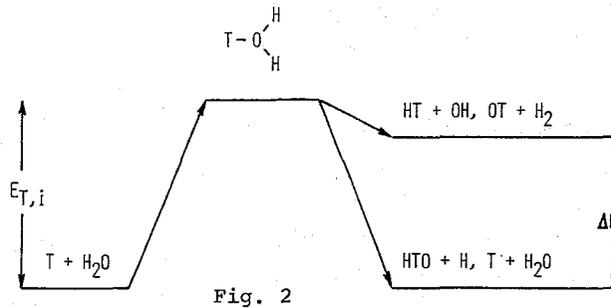
$$K_{ij}(t) = A_{ij}(t) \exp\left[\frac{-E_{ij}}{kT(t)}\right] \quad (3)$$

となる。(2),(3)式において, T_a は周囲の温度, Q はスパイクの単位長さあたりのエネルギー, C は定容比熱, ρ は密度, D は熱の拡散係数, r_0 は熱の初期分布を表すパラメーター, $A_{ij}(t)$ と E_{ij} はアレニウスパラメーターである。従って適切な初期条件のもとで(1)式を解けば, サーマルスパイク消滅時の反応収率が得られる。

3. 結果 Z の方法を適用して, H_2O 中における反跳トリチウムの反応収率を計算した。 H_2O と反跳トリチウム(T)の反応の機構は, 図2のように推定できるので, これらの反応が衝突理論に従うことを仮定して $A_{ij}(t)$ 等のパラメーターを決定した。 Q については, 適切な情報が無いので, 自由パラメーターとした。液相および固相における計算結果をそれぞれ図3および図4に示す。両相共, Q が4~5 $eV \text{ \AA}^{-1}$ である時に, 実験値³⁾を良好に再現した。このことは, 凝縮相における反跳トリチウムの反応について本法が有効であることを示すと共に, サーマルスパイク内の高い温度が主要な役割を演じていることを示している。

References

- 1) Moriyama, Fujiwara and Nishi, Radiochim. Acta 30, 79(1982); *ibid.*, in press(1983).
- 2) Mozumder, Advances in Radiation Chemistry 1, Wiley-Interscience, New York 1969, p. 1.
- 3) Tachikawa and Aratono, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 193(1976); *ibid.* 39, 555(1977).



${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応による芳香族化合物のトリチウム化(千葉大教養^{*}、原研^{**}、東大RIセ) ○柳沢 強^{*} 青木式子^{*}大橋國雄^{*} 松岡弘充^{**} 茂木照十三^{**} 守屋孝^{**} 野川憲夫^{**} 森川尚威^{**}

1. 反跳トリチウムと芳香族化合物の反応に関する研究の一環として、 ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応により、安息香酸、アセトアニリド及びβ-フェネチルアルコールをトリチウム化し、分子内トリチウム分布、化学的収率及び放射化学的収率を求め、それらの結果を ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応による場合と比較し、反応機構について検討した。

2. 安息香酸(0.5g)、アセトアニリド(1g)およびβ-フェネチルアルコール(1g)をそれぞれ長さ80mm、外径15mmの石英アンリアルに入れて精製し、脱気したのち、ヘリウム-3(純度99.9%)を充填し(標準状態で約0.2ml)封入した。これらの試料に、安息香酸リチウムを用いたブラックスマニターを2本ずつ装着し、日本原子力研究所のJRR-4原子炉のT-パイプ($8 \times 10^{13} \text{ n sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)で15分あるいは25分間中性子を照射した。照射後、安息香酸はうすい黄土色に着色していたが、アセトアニリドの着色はわずかであり、β-フェネチルアルコールは、ほとんど無色透明であった。アンリアルを開封したのち、照射試料をエーテルに溶かし一定量とし、その一部を用いて同位体希釈分析を行った。残りの試料から、エーテルを留去したのち、安息香酸とアセトアニリドはそのまま、β-フェネチルアルコールは、一部をα-ナフチルイソシアナートと反応させて、ウレタンに転化したのち、カラムクロマトグラフ法、活性炭処理、再結晶法、昇華法などを適宜併用し、一定計数になるまで精製した。

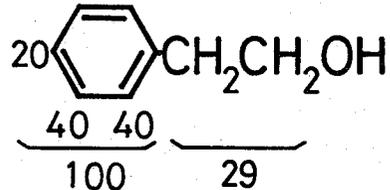
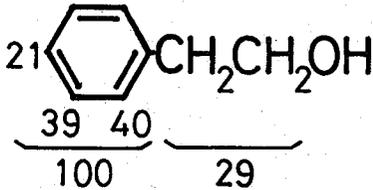
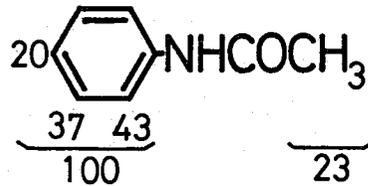
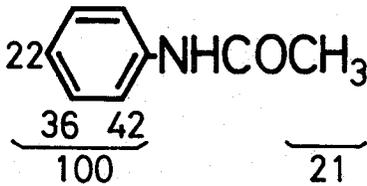
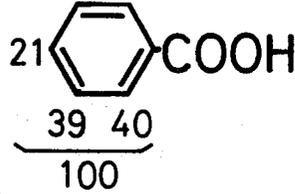
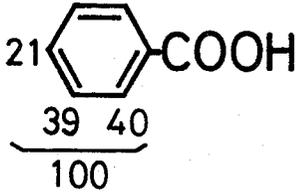
分子内トリチウム分布を求めるためにそれぞれの化合物から誘導体を合成した。安息香酸からは、2,4,6-トリプロモアニリン、p-プロモアセトアニリド、および3,5-ジニトロ安息香酸を合成した。アセトアニリドは、加水分解によりアニリンとしたのち、つづいて2,4,6-トリプロモアニリン、アセトアニリドおよびp-プロモアセトアニリドを合成した。β-フェネチルアルコールは過マンガン酸カリウムで酸化して安息香酸に転化し、安息香酸からは上記の誘導体を合成した。これらの誘導体は、すべて一定計数になるまで精製した。

すべての標識化合物の放射能は、液体シンチレーション計数装置で測定し、クエンチング効果の補正は同一系比較法を用いておこない、測定器の計数効率を放射能標準体(Amersham) $n-(1,2(n)-{}^3\text{H})$ Hexadecane を標準物質として求めた。

3. 結果及び考察: 各標識化合物の比放射能の値から計算した分子内トリチウム分布を ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応による結果と共示す。 ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応による結果は、いずれの芳香族化合物においても、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応の場合と同様に、トリチウムはそれらの芳香核のオルト、メタ、パラ位にほぼ均等に分布し、生成した反跳トリチウムが芳香核内の各位置と同等に反応したことを示す。側鎖のC-H結合当りのトリチウム濃度も核反応による差異は認められず、芳香核の全トリチウム濃度を100とした場合、7ないし8である。

○やなぎさわつよし あおきのりこ おおはしくにお まつおかひろみつ
もきとるとみ もりやたかし のがわのりお もりかわなおたけ

トリチウム分布



${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応で生成した反跳トリチウムとベンゼンモノ置換体およびその誘導体との反応では、芳香核内のトリチウム分布は置換基の電子効果および立体効果によらず、均等かわずかにオルト、パラ配向性を示す。しかしモデレーターの効果により、芳香核内のトリチウム分布は、顕著な配向性を示すようになり、置換基の電子効果によらず、オルトおよびパラ位のトリチウム濃度が増加する。また芳香核に対する側鎖のトリチウム濃度は、モデレーターの濃度の増加と共に減少する。これらのことから、モデレーターを含まない系では、反跳トリチウムは、原子の状態で化学反応の領域に入り、しかもそのほとんどが通常の熱反応よりかなり高い領域で芳香族化合物と反応すると考えられる。

本研究の ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$ 反応で得られた結果は、この核反応で生成した反跳トリチウムが ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応の場合と同様なエネルギー領域において、同様な機構で芳香族化合物と反応することを示唆している。

化学的収率も ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応の場合と同様、98%ないし100%であり、放射線や反跳粒子による分解が少ないことを示す。

一方安息香酸の放射化学的収率は、約3%であり、試料内に均一な形をとりチウムを含む安息香酸リチウムの ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応によるトリチウム化反応において、52%と高い値を示し、安息香酸と炭酸リチウムの混合物の場合にも34%という値を示すのに対して著しく低い値であった。この放射化学的収率の相違は、化学的収率がほぼ一致していることから、主として試料の形態に依存しているであろうトリチウムの取込み率の違いによるものと考えられる。

(東北大・理) ○村松康司, 伊沢郡蔵, 吉原賢二

〔緒言〕

ナフタレン, ナフタレン誘導体と, ^3He (m,p) T 反応で生ずる反跳トリチウムとの反応を調べた。著者らは先に, 水酸基やカルボキシル基をもつナフタレン誘導体での移動性水素の挙動について報告¹⁾したが, 今回は照射温度の効果ならびに芳香環内のトリチウム分布について報告する。

〔実験〕

照射 再結晶で精製したナフタレン, ナフタレン誘導体, それぞれ100 mg と ^3He を石英アンプルに真空封入し, 照射試料とした。照射は日本原子力研究所の JRR-2, 3, 4 を使用して, ドライアイス温度あるいは炉温で照射した。

化学操作 照射後, 試料の気体成分は触媒で酸化して捕集した。化合物はエーテルに溶かし, 水で水溶性成分を抽出した後, 水酸化ナトリウム水溶液で逆抽出した。この抽出液を中和して化合物を析出させ, 再結晶を繰返し精製した。このうち, ナフタレンは水溶性成分を抽出した後, エーテルを蒸散させて得られた結晶を再結晶で精製した。ナフタレン, 1-ナフトエ酸については芳香環内のトリチウム分布を求めるために, それぞれ1位と5位を臭素化した。液体の1-ブロモナフタレンはガスクロマトグラフィーで精製し, 5-ブロモ-1-ナフトエ酸は再結晶して精製した。生成物は $^1\text{H-NMR}$, マススペクトル, 元素分析などで確認した。

放射能測定 トリチウムの放射能は, 液体シンチレーションカウンター (Aloka, LSC-700) で測定した。

表1. 水素原子1個あたりの移動性水素と芳香環水素のトリチウム収率

Sample	Reactor Temp.			Dry-Ice Temp.		
	OT & COOT (%)	Ring-T (%)		OT & COOT (%)	Ring-T (%)	
	No. of Labile-H atom	No. of Ar-H atom		No. of Labile-H atom	No. of Ar-H atom	
	17.6	11.8	1)	13.1	12.4	4)
	20.3	11.4	1)	14.5	12.2	4)
	28.7	10.2	2)	26.3	10.5	1)
	14.5	11.9	3)	11.1	13.0	1)
	36.7	4.5	3)	37.1	4.3	1)

1) JRR-2(HP), Irradiate for 3 min, 3-He=200 mmHg.

2) JRR-3(HP), Irradiate for 60 min, 3-He=10 mmHg.

3) JRR-4(T), Irradiate for 40 min, 3-He=10 mmHg.

4) JRR-3(HP), Irradiate for 3 min, 3-He=200 mmHg.

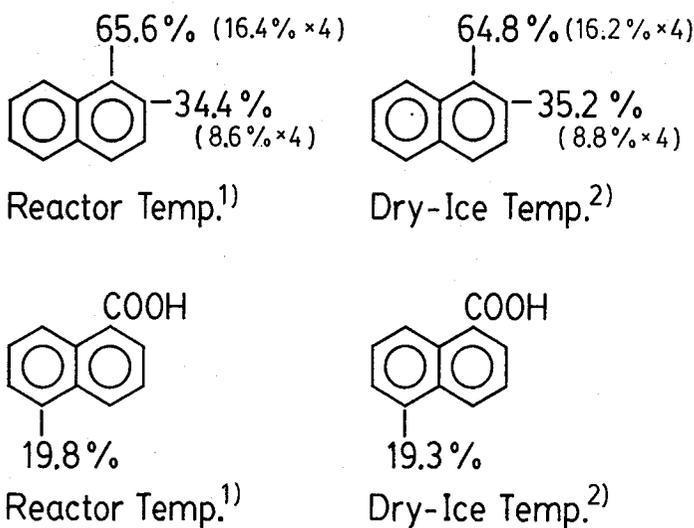
むらまつやすじ, いざわぐんぞう, よしはらけんじ

〔結果〕

表1にナフタレン誘導体の移動性水素 (OT and COOT) と芳香環に結合している水素 (Ring-T) どの水素原子1個あたりのT収率を示す。ドライアイス温度照射の場合、試料を室温で5分あるいは3時間放置した後に化学処理したが、いずれの試料についても室温放置時間に対する影響はみられなかった。演者らが先に報告¹⁾した炉温照射の場合と同様に、ドライアイス温度照射においても移動性水素のT収率は、芳香環が活性化されるほど減少する傾向があった。しかし、このT収率はドライアイス温度照射の方が炉温照射の場合より、やや小さいことから、移動性水素は系内の熱平衡状態にあるトリチウムをも取込んでいることが考えられる。

図1にナフタレンの1,2位と1-ナフトエ酸の5位のT分布を示す。数値は芳香環内のトリチウムを100%とした値であり、均等分布ならば芳香環内の1個の水素原子に対してナフタレンで12.5%, 1-ナフトエ酸では14.3%となる。ナフタレンでは熱的反応性の大きな1位にトリチウムが多く分布しており、配向性がみられた。これは、すでに報告されたウラシルやジメチルピロールの結果²⁾とも対応する。1-ナフトエ酸は求電子芳香族置換反応に対して不活性基であるカルボキシル基をもっており、一般に熱的反応性は5位が大きい。この5位のT分布は14.3%よりも大きく、配向性を示すが、ナフタレンに比べれば配向性の程度は小さく均等分布に近づく傾向がある。

以上から、これらの系での反跳トリチウムと有機化合物との反応に寄与する熱反応の評価、および化合物の反応性とトリチウムの分子内分布との相関について考察する。



1) 村松, 伊沢, 吉原;
日本化学会第47春季
年会 (京都) 1983.
2) 村野, 吉原; 同上.

図1. ナフタレンと1-ナフトエ酸の分子内トリチウム分布 (Ring-T = 100%)

1) JRR-3 (HP), Irradiate for 60 min, ³He = 10 mmHg.
2) JRR-2 (HP), Irradiate for 3 min, ³He = 200 mmHg.

〔緒言〕 前回の討論会で芳香族化合物とトリチウム水の同位体交換反応を発表した。今回はピロール類とトリチウム水の交換反応をさらに詳しく検討したので報告する。ピロール類はN原子を持つ5員環化合物(図1)で、芳香族性を示す液体である。NH基の水素はラビール水素なので水と容易に交換する。CH基の水素は強酸性下で交換可能であることがわかっている。本研究ではピロール-水混合系のトリチウム分配係数を求め、同位体効果、交換反応機構を調べた。とくに有機溶媒を加えたときのピロール濃度とトリチウム分配係数の関係を示し、酸素結合の度合いについて検討した。また分子軌道計算により酸素結合の構造・安定性を推定した。

〔実験〕 精製したピロールまたは2, 5-ジメチルピロール(2, 5-DMP) 1ml にトリチウム水1ml (1 μ Ci) を加えて密封し、マグネチックスターラーでかくはんした。交換平衡に達したのち(<3時間)分液ロートに移し、ピロール相と水相を分取。ピロール相はCaCl₂ で乾燥、水相はベンゼンにより残留ピロールを除去したのちそれぞれ液体シンチレーションカウンター(Aloka, LS-703)でトリチウム放射能を測定した。CH基の交換の際は、トリチウム水をあらかじめ塩酸でpH0~3に調整した。またピロール相にシクロヘキサン、ベンゼンなどの有機溶媒を加えて濃度を変えた。ピロール-トリチウム水のNH基に関する交換反応は(1)式で表わされる。



このときのトリチウム分配係数, α_{NH} を(2)式で定義した(α_{CH} も同様)。

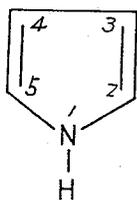


図1 ピロールの分子形

表1 ピロール類のトリチウム分配係数

Compound	α_{NH}	α_{CH}
Pyrrole	1.21	0.85
2,5-DMP	1.19	0.74

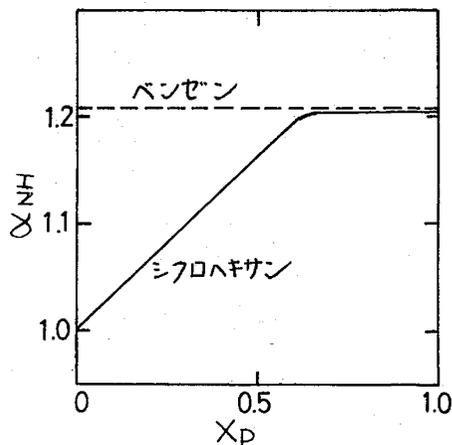


図2 有機溶媒の添加に伴うピロール体積分率の変化と α_{NH} の関係

むらのよしひみ・よしはらけんじ

$$\alpha_{\text{NH}} = 2 \times \frac{[\text{ピロールの比放射能} / \text{Ci mol}^{-1}]}{[\text{水の比放射能} / \text{Ci mol}^{-1}]} \quad (2)$$

〔結果と考察〕 同位体交換平衡時の α 値(25°C)を表1にまとめた。 α_{NH} はピロール, 2, 5-DMPともほぼ等しく、NH基へのトリチウム濃縮を示す。CH基では逆にトリチウムの希釈($\alpha_{\text{CH}} < 1$)が見られた。

ピロール体積分率, X_p と α_{NH} の関係を図2に示した。シクロヘキサンを加えると、 $X_p = 0.6 \sim 1.0$ の範囲では α_{NH} は一定(1.21)だが、さらに希釈すると直線的に減少し、 $X_p \rightarrow 0$ のとき $\alpha_{\text{NH}} = 1.0$ になる。これは水素結合に関係がある。純粋なピロールはNH基間の水素結合により会合体をつくるが、シクロヘキサンによる希釈に伴って水素結合がこわれ、その結果ピロールの基準振動数が変化したためである。一方ベンゼンを加えたときには、全濃度範囲において α_{NH} は一定であった。ピロールのNH基はベンゼン環ともほぼ類似の水素結合をつくることのできるため α_{NH} は変化しないと考えられる。

ピロール2量体の分子モデルとして図3のa, b, c (垂直型水素結合) およびd (平行型水素結合) を考え、分子軌道計算(ab initio, STO-3G)によるpotential energy surface curve を図4に示した。水素結合エネルギーはおおよそ1~2 kcal/molで、弱い水素結合をつくるこが予測された。

NH基をトリチウムで標識したピロール($\text{C}_4\text{H}_4\text{NT}$)は、80°C加熱下でCH結合へのトリチウム分子間移動を示した。これは図4のcで示したようなNH基-CH基間の相互作用に基づくと思われる。

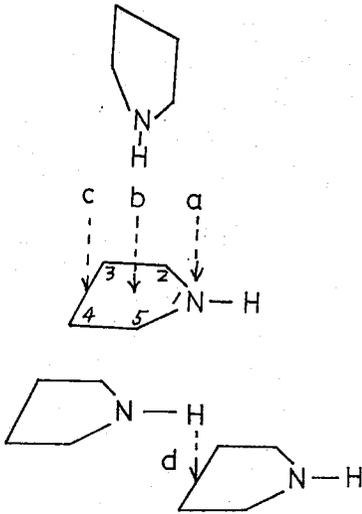


図3 ピロール2量体のモデル
a, N原子上 b, リング中心
c, C3-C4 結合

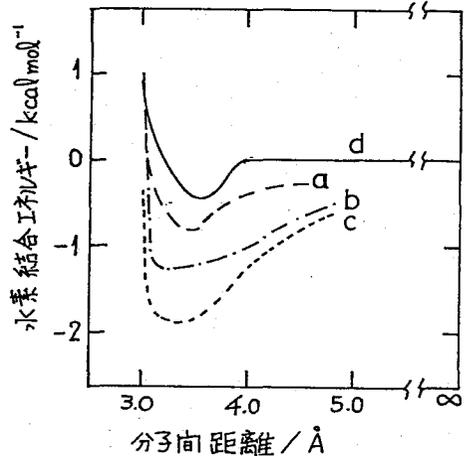


図4 ピロール2量体の potential energy surface curve (a~dは図3).
分子間距離はNと分子平面または分子平面間の距離。

(都立大・理)○明石潤子, 小島友子, 内田佳夫, 佐野博敏

我々は、トリス(オキサト)鉄(III)酸リチウムに中性子照射した際に、メスバウアースペクトルに観測される2価の鉄の化学種が、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応によって生成したものであることを明らかにしてきた。¹⁾ また、照射温度や結晶水の有無による生成化学種の違いなどについても検討を加え、これらの化学種と熱分解生成物との比較検討を行なった。²⁾ 本研究ではさらに、原子炉中の速中性子の鉄の還元への寄与や、炉内のγ線の影響についても検討をし、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応に基づく還元のG値の評価を試みた。

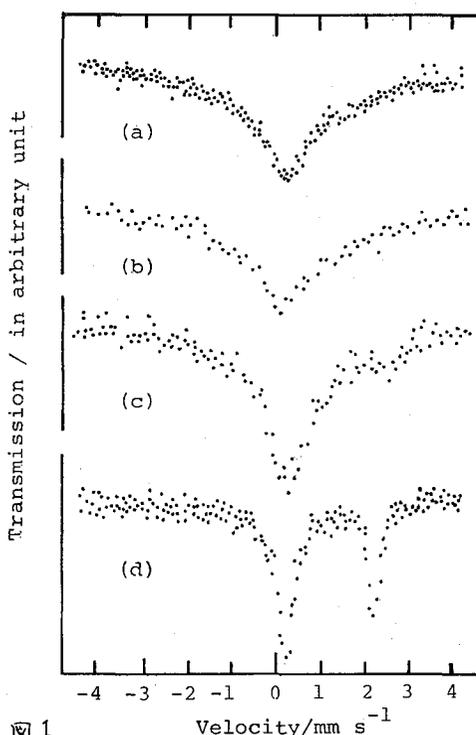
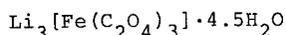


図1. Mössbauer spectra at 80 K of
(a) unirradiated,
(b) neutron-irradiated (2 hours, within a cadmium tube),
(c) neutron-irradiated (4 hours, within a cadmium tube), and
(d) neutron-irradiated (4 hours, without a cadmium tube)



あかし じゅんこ・こじま ともこ・うちだ よしお・さの ひろとし

$\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ は従来の方法で合成し、200-350 meshに粒度を揃えて用いた。中性子照射は、立教大学原子力研究所のTRIGA II型炉(100kW)を用いて行なった。γ線照射は、理化学研究所で ${}^{60}\text{Co}$ 線源を用いて行なった。

図1の(b),(c)に、熱中性子フルエンス率 $5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、速中性子フルエンス率 $4.5 \times 10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ で、それぞれ2時間、4時間の照射をCd管中で行なった時の、 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトルを示す。図1の(a)に未照射の、(d)にCd管なしで4時間照射した場合のスペクトルを比較のために示す。(b)では、2価の成分は、ほとんど認められない。(c)では2価のピークが観測されるが、その面積は、全ピーク面積の9%以下であった。従って、図1の(d)で見られる2価の化学種の生成は、ほとんどが、Cd管に吸収されるような、0.4 eV以下のエネルギーの熱中性子によるものであり、鉄の還元への速中性子の寄与は少ないことがわかった。

${}^{60}\text{Co}$ のγ線を、 $9,780 \text{ rad} \cdot \text{min}^{-1}$ の線束でそれぞれ $4 \times 10^7 \text{ rad}$ と $1.0 \times 10^8 \text{ rad}$ 照射した場合の $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトルを、図2の(a),(b)に示す。図2の(a)におけるγ線の線量は、図1の(c),(d)の場合の炉内のγ線の線量の約7倍であ

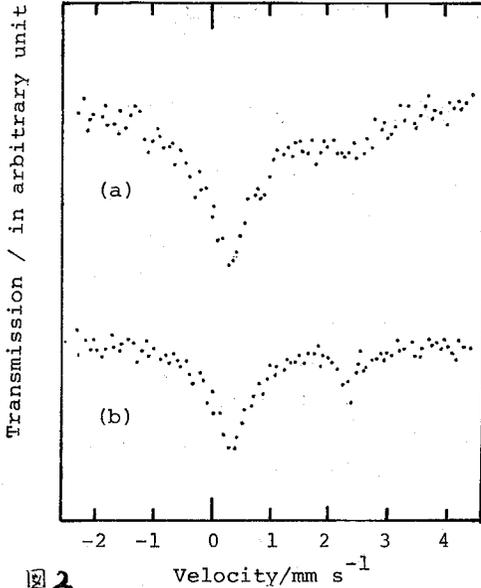


図2

Mössbauer spectra at 80 K of
 (a) γ -irradiated (4×10^7 rad) and
 (b) γ -irradiated (1.0×10^8 rad)
 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

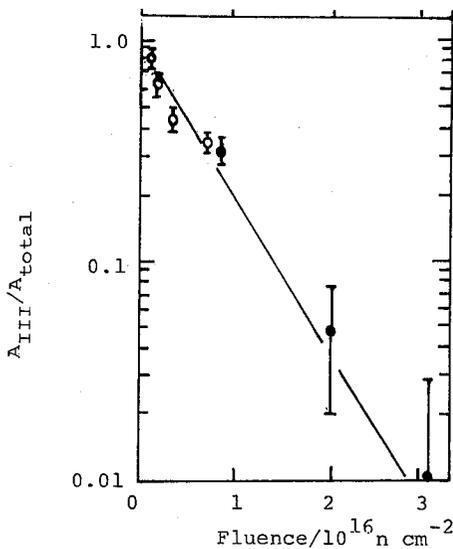


図3

Areal intensity ratio of iron(III) to total iron species against thermal neutron fluence

thermal neutron fluence rate:

- $5 \times 10^{11} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
- $1.2 \times 10^{12} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

るが、2価の生成はあまりなく、図1のような条件では炉内の γ 線による鉄の還元は無視しうることがわかった。図2では、照射 γ 線量に対し、2価の鉄の生成量は、直線的に増加している。 ^{60}Co の γ 線による $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ の鉄の還元のG値は、メスバウアースペクトルの2価の鉄と全鉄の面積比を用いて8.4と求められた。

一方、熱中性子のフルエンスを変えて、2価の鉄の生成量を見ると、フルエンスの多い領域では、2価の生成量はフルエンスを増しても直線的には増加せず、頭打ちになっていることがわかった。このことは、一旦生成した2価の鉄が、これ以上は、 $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応には影響されないことを考えれば説明できる。この時、 $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応によって還元をうける3価の鉄の数は、次式に従うと考えられる。

$$\frac{dN}{dt} = -kN, \quad N = N_0 \exp(-knt) \quad (1)$$

- N: 3価の鉄の化学種の数
- n: 熱中性子フルエンス率
- t: 照射時間
- k: 比例定数

N_0 : 3価の鉄の化学種の数の初期値

図3に、メスバウアースペクトルの3価の鉄の化学種の面積の全面積に対する比を、熱中性子のフルエンスに対して対数にプロットしたものを示すが、このようにほぼ直線になり、(1)式がほぼ成立していることがわかった。この傾きから、 $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応による鉄の還元のG値を求めると18.2となり、 γ 線による還元のG値よりも $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応によるG値の方が大きいことが明らかになった。

1) 明石潤子, 片田元己, 佐野博敏

第25回放射化学討論会 | C12, 1981.10. 筑波 Chem. Lett. 1982, 785.

2) 明石潤子, 小島友子, 内田佳夫, 片田元己, 佐野博敏, 第20回理工学における同位元素研究発表会, 5P116, 1983.7. 東京

(原研) OI藤 博司 奥野 健二 永目諭一郎 須貝 宏行

1. 目的: 核融合炉ブランケットには①中性子を減速し熱化する、②トリチウムを再生産(増殖)する、③超電導マグネットに対する遮蔽の一部を分担するという役割が課せられている。いくつかのリチウム含有物質がブランケット材候補に挙げられているが、その中で酸化リチウム(Li₂O)は固体ブランケット材として有望視されており、漢者らはその熱化学的性質および中性子照射したLi₂O中に⁶Li(n, α)T反応によって生成するトリチウムの化学的挙動について研究をつづけている。Li₂O中に生成するトリチウムの挙動を明らかにすることは、核融合炉ブランケットからのトリチウム回収システム設計の基礎資料となるばかりではなく、反跳化学の領域においても興味深い研究課題である。

2. 実験: Li₂O粉末(平均粒径~10 μm)はCERAC/PURE社より入手したものを真空下(< 2 × 10⁻⁵ Torr)で脱ガス(600°C, 5h)し、照射試料とした。Li₂O焼結ペレット(76.5% TD)は、三菱原子力(株)より購入し、同様の脱ガスを行い照射試料とした。比較のため使用したLiOH, Li₂O₂, LiH, Li₂C₂, Li₃N粉末はCERAC/PURE社の高純度試薬である。LiD(同位体純度98%)はMERCK社より、D₂O(同位体純度99.8%)はMERCK SHARP AND DOHME社より購入した。

試料は石英管に減圧封入し、原研JRR-4原子炉(φ_{TR} = 5 × 10¹³ cm⁻²s⁻¹)で1分から6時間の範囲で照射した。真空中での加熱によって固体試料から遊離するトリチウム成分の分析にはラジオガスクロマトグラフを用い、放射能の検出にはガスフロー型比例計数管および液体シンチレーション計数器を使用した。水素の同位体分離にはアルミナカラム(-196°C)を用いた。固相中のトリチウムの存在状態は、重水溶解法¹⁾により分析した。

3. 結果および考察: 既に報告したように、固体Li₂O中に生成するトリチウムの大部分は、真空中での加熱によりトリチウム水(HTO)の化学形で気相に放出され(表1)、その過程は拡散律速反応であることが判明した。拡散係数のアレニウスパラメータを表2に示す。重水溶解法により

Table 1. Distribution of tritiated species released on heating to 600°C under vacuum

Material	Neutron fluence cm ⁻²	Distribution, %					Retention
		HTO	HT	CH ₃ T	C ₂ H _{2n-1} T (n=1,2,3)		
Li ₂ O powder	5.4 × 10 ¹⁵	99.1	0.4	0.1	0.2	0.2	
	3.6 × 10 ¹⁶	98.0	0.9	0.9	0.1	0.1	
	8.1 × 10 ¹⁶	97.6	1.8	0.4	0.1	0.1	
	8.9 × 10 ¹⁷	93.4	5.6	0.7	0.1	0.1	
Li ₂ O pellet (76.5 %TD)	5.4 × 10 ¹⁵	95.4	3.5	0.5	0.03	0.6	
LiOH powder	3.6 × 10 ¹⁶	99.4	0.3	0.1	0.2	0.01	
	8.9 × 10 ¹⁷	99.1	0.8	0.1	0.01	0.03	

くどうひろし・おくのけんじ・ながめゆいちろう・すがいひろゆき

求めた固相におけるトリチウムの存在状態分析の結果を、他のリチウム化合物について得られた結果と共に表3に示す。

${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応によって Li_2O 中に生成するトリチウム (T^+) は、2.73 MeV の運動エネルギーを有し、 Li_2O 中での飛程は $30.8 \mu\text{m}$ である。このトリチウムは熱化され、固相では $\text{T}^+(\text{OT}^-)$, $\text{T}^0(\text{H}_2, \text{T}_2)$, あるいは $\text{T}^-(\text{Li}-\text{T})$ の状態で存在することになる。その割合は表3に示したような値となった。照射時間 (nvt) により値は幾分異なるものの、 T^+ 成分の割合が大きい。しかし LiOH , Li_2O_2 , Li_3N などのように 100% 近くが T^+ の状態にあるのではなく、 T^- および T^0 成分もかなりの割合で存在している。一方、 LiH , LiD , Li_2C_2 などでは、大部分のトリチウムが T^- の状態で存在している。尚、表中のその他の成分とは、炭化水素 (CH_3T , $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$, C_2HT など) である。表1に示した加熱放出実験の結果では、 Li_2O 中に生成したトリチウムの93%以上が HTO の化学形で放出されている。このことは、 Li_2O 中に生成するトリチウムの存在状態が、加熱により変化することを示している。

LiOH 中に生成するトリチウムは、 LiOT として存在し、その熱分解反応 $\text{LiOT} \cdot \text{LiOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{HTO}(\text{g})$ (1) を経て HTO の化学形で放出されると解釈している。これに対し、 Li_2O からのトリチウム放出機構は次のように説明することができる。 Li_2O 中に生成するトリチウムは、はじめ T^0 , T^- , T^+ などの状態で存在する。 T^+ 成分は、加熱により O^{2-} との相互作用をもちながら (OT^-) 拡散し、固体表面近傍で LiOT を形成する。最終的には (1) 式と同様の過程を経て $\text{HTO}(\text{g})$ となる。 T^0 成分は、固相の空隙 (pore) に存在する HT あるいは T_2 ガスであろう。 T^- は加熱によって変化する成分と考えられ、固体表面で LiT を形成するか、あるいは LiOT を形成するかによって、放出されるトリチウムの化学形も異ってくる。

Table 2. Arrhenius parameters of tritium diffusion observed for $\text{HTO}(\text{g})$ release from Li_2O (260-410°C)

	Neutron fluence	$\log D_0$	E_a
	cm^{-2}	cm^2s^{-1}	kcal mol^{-1}
Li_2O powder	5.4×10^{15}	-1.71 ± 0.93	24.8 ± 2.5
	8.1×10^{16}	-1.91 ± 0.61	24.9 ± 1.7
	8.9×10^{17}	-2.29 ± 0.61	23.9 ± 1.7
Li_2O pellet (76.5 %TD)	5.4×10^{15}	1.78 ± 0.73	36.9 ± 2.1

Table 3. Tritium species in solid materials

Material	nvt (cm^{-2})	Tritium species (%)			
		T^0	T^-	T^+	Others
Li_2O (powder)	3×10^{16}	6.6 ± 0.5	34.3 ± 2.2	58.3 ± 2.2	0.8
	1×10^{18}	0.5 ± 0.1	18.4 ± 1.1	81.1 ± 3.2	0.1
LiOH	3×10^{16}	0.02	0.01	100 ± 0.1	—
	1×10^{18}	0.07	0.001	99.9 ± 0.1	—
Li_2O_2	3×10^{16}	—	0.01	100 ± 0.1	0.01
Li_3N	3×10^{16}	0.3 ± 0.1	1.4 ± 0.8	98.2 ± 1.0	0.1
LiH	3×10^{16}	0.9 ± 0.1	97.8 ± 1.0	1.3 ± 0.5	—
LiD	3×10^{16}	0.9 ± 0.3	97.6 ± 0.3	1.8 ± 0.3	—
Li_2C_2	3×10^{16}	2.1 ± 0.2	80.2 ± 2.5	14.9 ± 2.6	2.8

1) P. Van Urk: Thesis, University of Amsterdam (1970).
 2) H. Kudo and K. Tanaka: J. Chem. Phys., 72, 3049 (1980).

〔はじめに〕 核燃料再処理の際に環境へ放出されるトリチウムの分離回収, 重水炉重水中に大量に存在するトリチウムの分離除去, 核融合燃料の分離精製などに, より有効なトリチウム同位体分離技術の開発が急がれている。ゆえゆえは, 理化学研究所のレーザー設備を用いて, レーザーによるトリチウム同位体分離の研究を進めてきた。^{1~7)} CTF_3 の赤外多光子解離により初めてトリチウム分離の実験に成功し, フグイZ 照射条件の改良により反応速度, 操作圧, 分離係数が次第に向上し,^{2~5)} 現在 10000 以上の極めて大きな同位体分離係数を達成している。さらには C_2TF_5 の赤外多光子解離によるトリチウム分離にも成功している。^{6,7)} 本報告では, この C_2TF_5 による T/D 分離の検討と, 新たに研究を始めた C_3TF_7 によるトリチウム分離の可能性について報告する。 CTF_3 , C_2TF_5 , C_3TF_7 の赤外多光子解離における反応機構や, トリチウム分離における各化合物の特徴についても述べる。

〔実験〕 CHF_3 (bp: $-82^\circ C$) および C_2HF_5 (bp: $-49^\circ C$) は, 市販品を真空系で精製して使用した。 $n-C_3HF_7$ ($C_3FC_2CHF_2$, bp: $-16^\circ C$) は $n-C_3F_7COONH_4$ の熱分解で, $i-C_3HF_7$ (CF_3CHFCF_3 , bp: $-19^\circ C$) は CF_3CFICF_3/HI 混合物の UV 照射でそれぞれ合成し, 分取ガスクロマトグラフで精製した。これらの T 化は, $NaOH$ と $(CH_3)_2SO$ を加えたトリチウム水との水素同位体交換を行なった。D 化は, すべて D 化された同様の試薬により行ない, さらにはトリチウム重水で T 化することにより T/D 混合物を得た。これらの同位体混合物を KCl 窓付きの照射セルに導入し, 炭酸ガス TEA レーザーからの 110 脉冲光を集光照射した。照射生成物はラジオガスクロマトグラフで分離分析したが, 大パルス照射後の各同位体化合物の反応率 X から分離比速度 $d = -(1/t) \ln(1-X)$ を求め, 同位体分離係数 S を得た ($S_{T/H} = d_{T/dH}$, $S_{T/D} = d_{T/dD}$)。

〔結果と考察〕

CTF_3 の分離比速度 d_T は, $1055 \sim 1075 \text{ cm}^{-1}$ のピークを示した。 CTF_3/CHF_3 混合物を 9P(8), 1057 cm^{-1} で照射すると, $-78^\circ C$, 100 Torr で 10000 以上の分離係数 $S_{T/H}$ が得られた。これは CDF_3 が共存すると CTF_3 の選択的解離が著しく妨げられたが, この $CTF_3/CDF_3/CHF_3$ 三成分混合物は, 10R(12), 971 cm^{-1} で照射すると, 中間同位体の CDF_3 のみが選択的に分解することが明らかになった。

C_2TF_5 では, $930 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ に d_T のピークが現れたので, C_2TF_5/C_2HF_5 混合物における T/H 分離を 10P(20), 944 cm^{-1} で試みたところ, $-78^\circ C$, 10 Torr で $S_{T/H} > 1000$ が得られた。同一条件で $C_2TF_5/C_2DF_5/C_2HF_5$ 混合物からの C_2TF_5 の選択

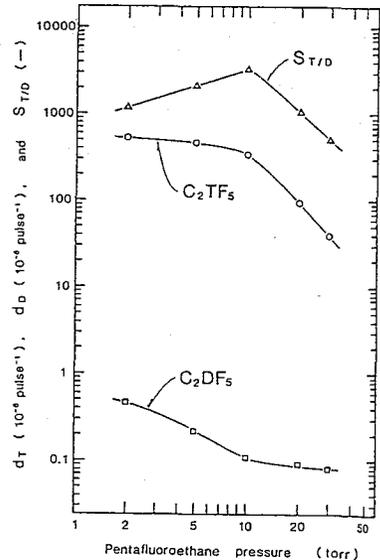


図1. C_2TF_5/C_2DF_5 の分離比速度 (d_T, d_D) および同位体選択性 ($S_{T/D}$) の試料圧依存性

まきでよいしう, かどうしゅうじ, とみなびたけし, たけうちかすあ.

的解離は、 -78°C で $S_{T/H} > 100$ が得られた。 C_2DF_5 と C_2HF_5 のIR吸収を考慮して $\text{C}_2\text{TF}_5/\text{C}_2\text{DF}_5$ 混合物を $10\text{P}(34), 931\text{cm}^{-1}$ で照射した結果、 -78°C 、 2Torr で $S_{T/D} > 1000$ が得られた。この $\text{C}_2\text{TF}_5/\text{C}_2\text{DF}_5$ 混合系の試料圧を増すと、図1に見られるように C_2DF_5 の解離が抑えられる、 10Torr で $S_{T/D} > 3000$ と大きな分離係数を示した。このことから、レーザー法によるT/D同位体分離の可能性を示された。

$n\text{-C}_3\text{TF}_7/n\text{-C}_3\text{HF}_7$ を室温で強く集光照射した時の d_T, d_H および $S_{T/H}$ のレーザー波数依存性を図2に、 $i\text{-C}_3\text{TF}_7/i\text{-C}_3\text{HF}_7$ のそれを図3に示す。 $n\text{-C}_3\text{TF}_7$ は $10\mu\text{m}$ 帯には多光子解離ピークを示す。9 μm 帯では $n\text{-C}_3\text{HF}_7$ が強いIR吸収($\sim 1037\text{cm}^{-1}$)を示すことからT/H分離には不適であった。一方、 $i\text{-C}_3\text{TF}_7$ は、 1000cm^{-1} 付近で最大の d_T を示し(図3)。かつ $i\text{-C}_3\text{HF}_7$ のIR吸収がほとんどないためT/H分離に適していることがわかった。レーザー照射条件を改良することにより分離係数は大幅に向上し、 $10\text{R}(30), 982\text{cm}^{-1}$ で $S_{T/H} \gg 500$ が得られている。

このように、 $\text{CTF}_3, \text{C}_2\text{TF}_5, i\text{-C}_3\text{TF}_7$ によりトリチウム同位体分離が可能であることが示されたが、これらの化合物を比較すると、 $\text{C}_n\text{TF}_{2n+1}$ ($n=1\sim 3$)において、 n が小さいほど高い操作圧と大きな分離係数が得られている。一方反応速度を左右する解離しやすいフィルエンス値は、 n の増加とともに小さくなり、エネルギー効率が良い。連続的なトリチウム除去に欠かせないトリチウム水と各化合物との間の水素同位体交換反応速度も n の増加とともに増大し、化学交換路を小さくできる可能性が示された。ただし分解の反応機構は、 $n=1$ では $\text{CTF}_3 \xrightarrow{\text{hv}} \text{CF}_2 + \text{TF}$ と単純なものに対し、 n の増加とともに反応は複雑になる。T/D分離においては、Dの除去には $\text{CTF}_3/\text{CDF}_3$ が、Tの除去には $\text{C}_2\text{TF}_5/\text{C}_2\text{DF}_5$ が適用できることが示された。現在さらには、 C_2CBrF_4 や C_2TBrF_4 などによるトリチウム分離、あるいは連続反応器についての研究も進められている。

以上のように、このレーザー法では、極めて大きな分離係数が得られるのみならず、化学的に安定なフルオロカーボン類を作業物質とし、小型の装置により、穏和な温度、高い操作圧で迅速に効率良く分離操作が行なえることから、将来有望なトリチウム同位体分離法になるものと期待される。

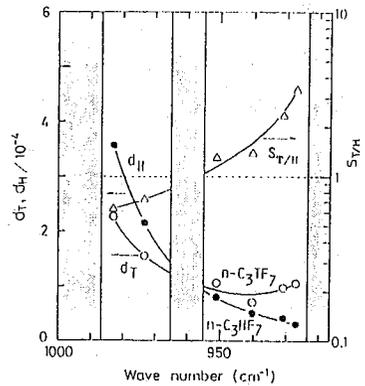


図2. $n\text{-C}_3\text{TF}_7/n\text{-C}_3\text{HF}_7$ の解離速度(d_T, d_H)および分離係数($S_{T/H}$)のレーザー波数依存性。

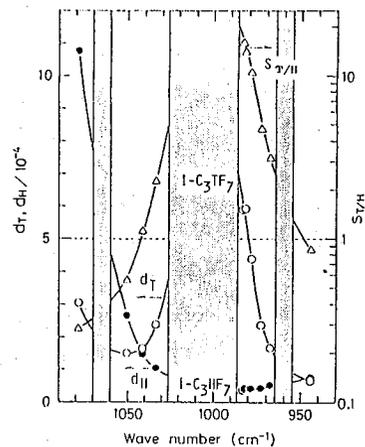


図3. $i\text{-C}_3\text{TF}_7/i\text{-C}_3\text{HF}_7$ の解離速度(d_T, d_H)および分離係数($S_{T/H}$)のレーザー波数依存性。(図中の網目は $\text{C}_2\text{S}_2\text{F}_8$ の吸収しない領域を示す。)

- 1) Y. MAKIDE et al., J. Nucl. Sci. Technol., 12, 645 (1980).
- 2) Y. MAKIDE et al., Chem. Phys. Lett., 82, 18 (1981).
- 3) Y. MAKIDE et al., Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 32, 881 (1981).
- 4) K. TAKEUCHI et al., J. Chem. Phys., 76, 398 (1982).
- 5) K. TAKEUCHI et al., J. Nucl. Sci. Technol., 18, 492 (1981).
- 6) Y. MAKIDE et al., Appl. Phys., B28, 341 (1982).
- 7) Y. MAKIDE et al., Appl. Phys., B32, (1983).

(名大プラズマ研・東工大原子炉工研・信州大理)

垣花秀武, 岡本真実, 吉野和夫

緒言, 中性子捕獲療法とは, あらかじめがん細胞に標的核を集めておき, 中性子を照射し核反応をおこさせ, その時発生するエネルギーでがん細胞に損傷を与える治療法である。本治療法は標的核ががん細胞にのみ選択的に集まっていれば, 正常組織に損傷を与えることなく治療が可能であるという大きな特色を持ち, 従来行われていた放射線療法とは一線を画すものである。

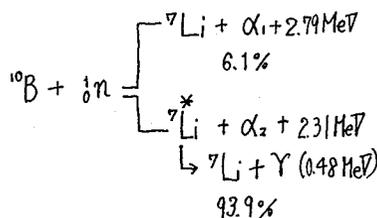
原理 人体に害の少ない熱中子と核反応をおこしやすい標的核をがん細胞に集めておき, そこへ熱中子を照射する。核反応で生じる生成物が飛程の短い粒子のみで正常組織まで飛び出さなければ, 核反応エネルギーはがん細胞内で消費されてがん組織が損傷を受けることになる。この標的核の持つべき条件は

1. 熱中子吸収断面積が大きいこと。
2. 核反応で生ずるエネルギーが十分大きく細胞に損傷を与える量であること。
又核反応生成物の飛程が短く, がん細胞内でそのエネルギーを消費できること。
3. がん細胞に選択的に集められうるものであること。核自体ががん細胞に集まることはまれなので, 標的核を含みがん細胞に標的核を集積させる化合物が合成されやすいこと。
4. 標的核あるいはそれを含む化合物の毒性が低いこと。
5. 標的核の自然存在比が低い場合は, その同位体を容易かつ安価に濃縮できること。

熱中子吸収断面積の大きい5つの同位体が標的核として考えられてきたがそれらを表1に示す。これらの同位体のうち比較的すべての条件を満たすのが¹⁰Bである。¹⁰Bは次のような核反応をおこす。

表1. 標的核および¹H, ¹²C, ¹⁴Nと熱中子との反応

同位体	天然存在比 (%)	熱中子吸収断面積 (barn)	反応形	反応エネルギー (MeV)
¹⁰ B	19.8	3838	(n, α)	2.79
⁶ Li	7.5	942	(n, α)	4.79
¹¹³ Cd	12.2	19,820	(n, γ)	9.04
¹⁹⁹ Hg	16.8	2,100	(n, γ)	8.03
²³⁵ U	0.72	580	(n, f)	~200
¹ H	99.985	0.332	(n, γ)	2.22
¹² C	98.892	0.0034	(n, γ)	4.95
¹⁴ N	99.635	1.81	(n, p)	0.63



93.9% 起こる (n, α₂) 反応で生ずるγ線により正常組織も損傷を受ける可能性があるが⁷Li, αは飛程が短い。ホウ素は, ホウ素を含む様々な有機化合物が合成されやすい。

19.8%の天然存在比の¹⁰Bを90%以上まで濃縮することも比較的容易である。現在は¹⁰Bが標的核として用いられている。

おまはなびで受け, おおもとまこと, よしのかずお

中性子捕捉療法の課題。この治療法の最大の課題はいかにして¹⁰Bをがん細胞へ選択的にしかも十分な量集めるかという点である。その理由として

1. がん細胞にのみ¹⁰Bが集まらずまわりの正常組織にも存在する場合には、熱中性子をがん患部のみを集束させるの正常組織を中性子吸収材でおおう必要がある。

2. ¹⁴Nは熱中性子吸収断面積は小さいが、生体内に多量に存在するため、¹⁰Bが細胞内に少ない場合、¹⁴N(n, p)¹⁴Cによって細胞が受ける影響が無視できなくなってくる。¹⁴Nはがん組織ばかりでなく、正常組織にも存在するので、これは問題である。従って¹⁴N(n, p)¹⁴C反応による影響を相対的に低くするために¹⁰Bのがん細胞への十分な集積が望まれる。

腫瘍集積性¹⁰B化合物について。がん細胞へ選択的に十分な量の¹⁰Bを集積させるためには、以下に掲げる性質をもった¹⁰B化合物が合成される必要がある。

1. がん組織と正常組織における¹⁰B濃度比が大きく、がん細胞中の¹⁰B絶対量が大きくできるようにするばかりでなく、できればがん細胞中の細胞核に¹⁰Bを集積させることができるものであること。がん細胞の増殖を防ぐ上でより大きな効果が期待されるからである。

2. 水溶液によく溶け安定であり、生体に投与しても分解されにくいものであること。

3. 毒性が低いものであること。

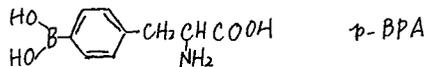
以上の性質を持った¹⁰B化合物を合成する上での指針としては次のような点が考えられる。

1. がん細胞に結合しやすい物質に¹⁰Bをつける。

2. がん化したことにより正常組織と異なる現象がおこる場合それを利用する。

3. ¹⁰Bを含むがん細胞における代謝拮抗物質を合成したり、がん原物質に¹⁰Bをつける。これらの指針のうち持たることが重要であると思われる。もし¹⁰Bを含むがん細胞における代謝拮抗物質ができれば、その物質による直接の作用による制がん作用が期待され、さらにもしその物質ががん細胞へ取込まれやすければ、中性子捕捉療法が期待できるからである。またがん原物質に¹⁰Bをつけた場合、その物質の挙動を追跡することによりがんのメカニズム解明が可能となるかもしれないからである。

チロシンのアミノ酸代謝に対する拮抗物質をめざして合成されたものにα-β-フェニルアラニン(α-BPA)がある。ところでチロシンはメラニン代謝の前駆物質でもある。このメラニン代謝は皮膚がんである悪性黒色腫においては正常組織に比べて非常に活発に起っている。従って、¹⁰B-α-BPAはメラニン代謝の拮抗物質でしかも悪性黒色腫に集積することが期待される化合物である。



将来の展望。がんには転移という問題があるがこの転移がんに対しても本療法は有効である。それはどこに転移しようとも、腫瘍集積性¹⁰B化合物ができさえすれば、それを投与し熱中性子を照射することにより治療が期待できるからである。この¹⁰Bは他の放射線療法が持ち得ない利点である。そして転移部へ¹⁰Bを集積させるためにも、がん細胞における代謝拮抗物質で¹⁰Bを含むものやがん原物質に¹⁰Bをつけたものを開発するのが最も望ましいと考えられる。

がんの中性子捕捉療法-悪性黒色腫への応用
(信州大理, 東京工大原子炉工研, 名大プラズマ研, 神戸大医)

吉野和夫, 岡本真実, 垣花秀武, 森芳弘

中西孝文, 辻正幸, 市橋正光, 三島豊

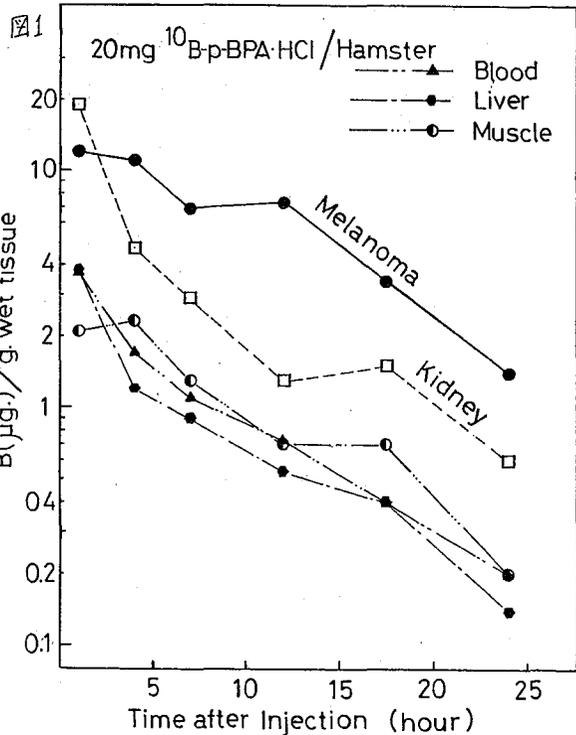
緒言 $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応のエネルギーでがん細胞に損傷を与える中性子捕捉療法においては, あらかじめ ^{10}B を選択的にがん細胞に集めておく必要がある。悪性黒色腫では正常組織よりメラニン生成が盛んであるため, メラニン代謝の前駆物質に ^{10}B をつけた ^{10}B 化合物を投与することにより ^{10}B が選択的に悪性黒色腫へ集積することが期待される。そこでメラニン代謝の前駆物質であるレチロシンヤレードーパと類似した ^{10}B αボロノフェニルアラニン塩酸塩(^{10}B -p-BPA-HCl)を用いて悪性黒色腫への ^{10}B 集積性を検討した。

実験 1). 20mgの ^{10}B -p-BPA-HClを各悪性黒色腫(メラノーマ)担癌ハムスターへ腹腔内投与した後, 時間をおいて, メラノーマ, 血液, 肝臓, 腎臓, メラノーマ周辺筋肉を採取し凍結乾燥する。各試料を白金つばを使いアルカリ沸融分解し, メチレンブルー比色定量法でホウ素量を測定した。

2). メラノーマ担癌豚(29kg)のメラノーマ周辺に5gの ^{10}B -p-BPA-HClを投与し, 1, 3, 18時間後にメラノーマ, 血液等を採取した。最初に投与した後18.5時間後に5gの ^{10}B -p-BPA-HClをメラノーマ周辺に投与し, 2回目投与後1時間経過した後から4時間, 中性子を照射し, 照射後メラノーマ, 血液, 周辺皮膚を採取した。試料は凍結乾燥した後, 上記の方法でホウ素量を定量した。

結果および考察 ハムスター実験の結果を図1, 豚実験の結果を図3に示す。

ハムスター実験 ホウ素濃度の時間経過の特徴は図1からわかる通り, 腎臓, 肝臓, 血液では, 急速にホウ素濃度が時間と共に減少していくのに対しメラノーマは除々に減少しないことである。投与後1時間の濃度が半分になるのに要する時間は, 腎臓と肝臓と血液は1~1.5時間しか要しないのに, メラノーマは12時間かかっている。次に同じような変化パターンを示している腎臓, 肝臓, 血液と周辺筋肉を比較すると, 肝臓, 血液, 周辺筋肉がほぼ同じ濃度変化を示しているのに対し, 腎臓



よしかずお, おかもとまこと, かまはなひでたけ, もりよしひろ
なかにしたかづみ, つじままゆみ, いちはしままみつ, みしまゆたか

がどの時間も他の3つと比較して高い濃度を示している。これらの関係を明確にするため、図2に血液中の濃度に対する各組織中の濃度の比をy軸に、時間をx軸にとった場合を示す。(メラノーマ:血液をMe/B, 腎臓:血液をK/B, 肝臓:血液をL/B, 周辺筋肉:血液をMu/Bで表わす。) L/B比, Mu/B比はほぼ1前後の直線, K/B比は、やはりまはあが、直線ないし下に凸の型であるのに対し, Me/B比は上に凸の型を持ち、最大10に達している。(メラノームと周辺筋肉の濃度比が最大10に達している。)以上のことより、投与された $^{10}\text{B-p-BPA-HCl}$

図2. ハムスターにおける(組織中のB濃度/血液中のB濃度)の経時変化

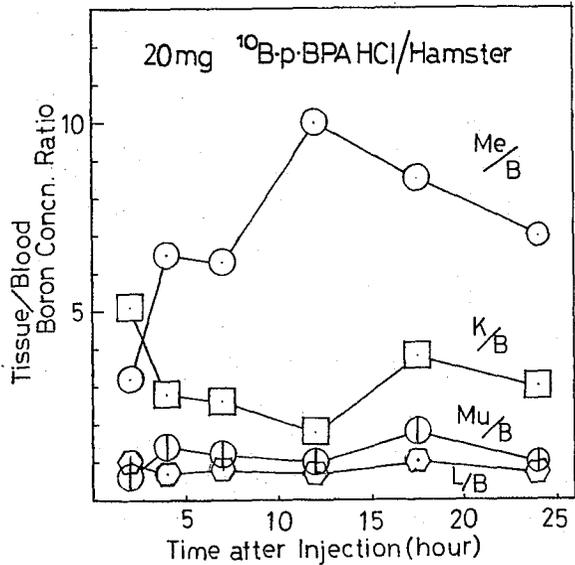
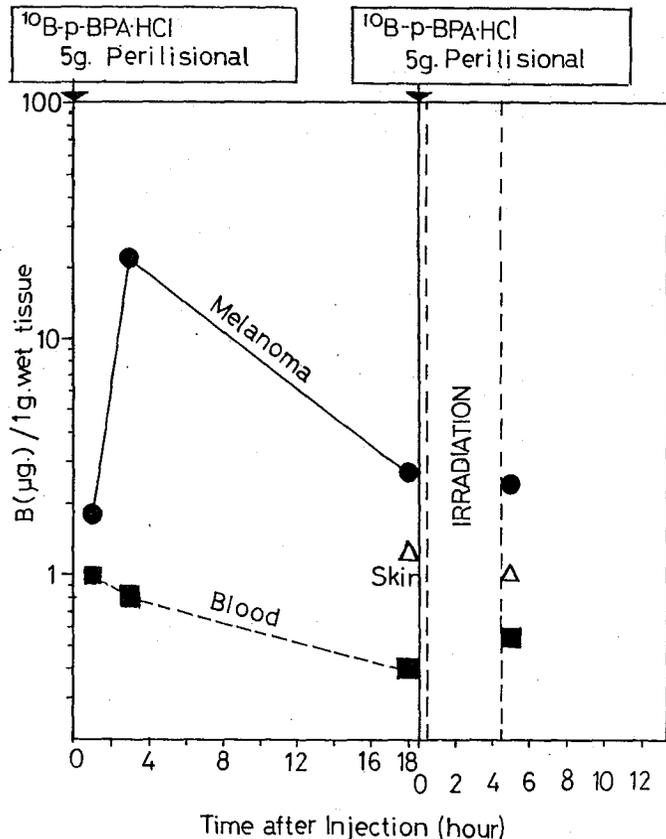


図3. 豚組織中B濃度の経時変化

のホウ素は腎臓を通過して排出されていき、肝臓および周辺筋肉には集積しないことがわかる。そして明らかにメラノーマへ選択的に集積している。

豚実験. 1回目の5gの $^{10}\text{B-p-BPA-HCl}$ 投与後のホウ素濃度の時間変化は3時間後に $22\mu\text{g Boron/g湿重}$ にまで高まった。この時のMe/B比は20倍を超えている。また1回目投与後18時間において、さらに2回目投与後、中性子照射をはさんだ5時間後においてもメラノーマの集積性は明らかである。

なを、この豚のメラノーマは、中性子捕捉療法により完治した。



(阪府放中研) 朝野武美 ○桐谷玲子 藤田慎一

〔1. 緒言〕

³H標識シトシン(Cy)のβ壊変効果の研究に用いる二重標識〔2-¹⁴C, 5-³H〕Cyの合成を目的とする未標識Cyから5-Br-Cyの合成及び5-Br-CyからCyの合成を検討した。RIを用いる実験では、2-¹⁴C-Cy及び³Hガスにキャリアーを入れた。

〔2. 実験〕

2.1. Cyの臭素化による5-BrCyの合成

CyにBr₂-CCl₄を加え(Cy:Br=1:1)、85℃で10時間反応させたものと、Br₂-CCl₄-水を加え、室温~0℃で1時間反応させたものを比較した。反応生成物の分離はペーパークロマトグラフ法で行った。展開液:n-ブタノール:水=84:16、東洋濾紙No50、展開時間:3時間で展開液移動距離13cm、R_f値Cy=0.2、BrCy=0.4、Ur=0.4、BrUr=0.6であった。分離成分はUVクロマトスキャナーで定量した。

2.2. 5-BrCyの接触水素置換反応によるCyの合成

BrCy、NaOH、10%Pd/CaCO₃をほぼ等量ずつ混ぜた水溶液をガラスアンプルに入れ、真空系につなぎ、水素ガスを導入し(BrCy:H₂=1:2、水素原子の半量が利用される)、溶封後、80℃で1時間反応させた。

2.3. RIを用いる実験

ガラスアンプルに、2-¹⁴C-CyとCyの混合物(0.9mg、3.6μCi)とBr₂-CCl₄-水(Br₂:44μl)を入れ、溶封し、0℃で1時間反応させた。溶媒を除去し、図1に示す³Hガス(50mCi)及び水素ガス(0.39cc, STP)の入ったプレーカブルシールアンプルの付いた反応管を用い、実験2.2と同様にして、80℃で1時間反応させた。反応後、³Hガス、³HBr水を図2に示す-196℃に冷却した活性炭(0.6g)で除去した。(Run 2-12, 4-6)

2.4. 活性炭の水素吸着等温線

粒状活性炭0.9gを400℃で1時間脱気し、-196℃で水素ガスを吸着させ、15分後のガス圧を平衡圧とし、図3に示す吸着等温線を得た。吸着曲線より、実験2.3で用いた³Hガスの1/400が吸着除去後も反応管に残ると予想される。

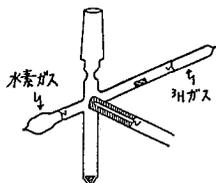


図1. 接触水素置換用反応管

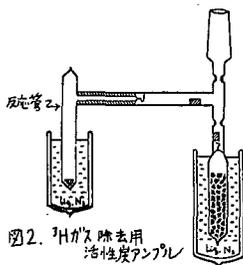
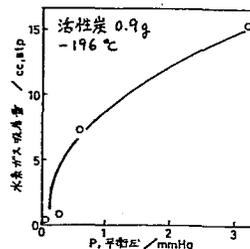
図2. ³Hガス除去用活性炭アンプル

図3. 水素ガスの吸着等温線

あさのたけよし ○きりたにれいこ ふじたしんいち

2.5. HPLC分離と放射能測定

実験2.3で得たRI生成物は、HPLC(C₁₈カラム: 4.6 × 250 mm、移動相: 10⁻⁴M NaH₂PO₄)で分離し、フラクションコレクターで液シンバイアルに溶離液を分画し、常法による二重標試料の放射能測定を行った。

{3. 結果と考察}

臭素化反応及び水素置換反応の結果を表1に示す。CCl₄系では、BrCyの見かけの収率は約25%であった。反応時間を長くしても、副反応物質であるBrUrが見られるのみで、BrCyはほとんど増加しなかった。CCl₄-水系では、BrCyの収率は約70%と比較的高い値を示したが、常にBrUrの生成が認められた。両系の違いは、溶媒の極性及びCyの溶媒への溶解度の差によるものと考えられる。水素置換反応に関しては、臭素化反応で得られた反応混合物をそのまま使用した。臭化物は完全に消失しており、水素置換反応が十分起きていることを示す。

表1. 5-BrCy及びCyの合成に関するUVクロマトスキャナー分析、HPLC-UV測定結果

Run	Cy mg	Br ₂ μl	Solvent	BrCy mg	H ₂ cc	Temp °C	Time h	Distribution, %				
								Cy	Ur	BrCy	BrUr	loss
1-5	1	48	CCl ₄	—	—	85	10	35	—	26	0	39
1-8	0.5	24	CCl ₄	—	—	85	10	20	—	23	0	57
2-6	1	48	CCl ₄ +H ₂ O	—	—	25	1	10	—	70	12	8
2-10	1	48	CCl ₄ +H ₂ O	—	—	0	1	17	trace	67	5	10
4-4	—	—	H ₂ O	(1.71)	0.38	80	1	58	5	0	0	37
2-12	0.9	44	CCl ₄ +H ₂ O	—	—	0	1	0	0	49	14	37
4-6	—	—	H ₂ O	(1.55)	0.38	80	1	47	15	0	0	38

表1において、Run 2-12、4-6はRIを用いた結果であり、放射能測定の結果を表2に示す。UV測定で得られた分布比と¹⁴C測定で得られた分布比はほぼ一致している。³H測定の結果ではCyの³H量が比較的多いと興味深い。

また、UV測定で検出されなかったものが放射能測定で検出され、u.k.p. (unknown peak) として示されている。このものは³Hを持たない。非RI実験で臭素化反応の化学的収率が良くないが、u.k.p.がその原因であるか否かさらに検討する必要がある。

使用³H量50 mCiの内、約10 mCiが標識に使用されるものと予想されたが、わずかに348 μCiしか³H標識化合物が得られなかった。これについて考察してみたい。なお、β壊変効果の研究に用いる二重標識Cyの合成の際は、2-¹⁴C-Cyも³Hガスもキャリアフリーのものを使用するので、このような問題は生じない。(本研究の一部は富山大学トリチウム科学センターで行った。)

表2. [2-¹⁴C, 5-Br]Cy及び[2-¹⁴C, 5-³H]Cyの合成に関するHPLC分析-放射能測定結果

Run		Distribution, %					total act μCi
		u.k.p.	Ur	Cy	BrUr	BrCy	
2-12	¹⁴ C	24	0	0	18	54	3.6
4-6	¹⁴ C	23	18	51	0	0	2.1
	³ H	0	17	81	0	0	348

(北里大衛^{*}、 理研)^{**}、 新澤和裕^{*} 瀧幸^{*}
野崎正^{**}

サイクロトロンによる $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ の核反応によって生成する炭素-11の化学形は窒素中の微量の酸素あるいは5%程度の水素の存在により二酸化炭素あるいはメタンとなる。このうち二酸化炭素は核医学診断用薬剤合成のための反応中間体(メチルアルコール、ホルムアルデヒドあるいはヨウ化メチル)の出発原料として用いられているが、これら反応中間体は通常グリニヤール試薬を用いて合成されるため、反応中、微量の水の存在により、反応が定常的に進行しない場合がしばしばある。このようなことから、我々日これらの合成法を用いずに直接に反応中間体を得る方法を検討している。このような方法の一つに放電反応がある。

先の報告では担体無添加二酸化炭素- ^{11}C と水素/窒素あるいは硫化炭素/アルゴン気流中でマイクロ波放電を行ってメタン化炭素あるいは二酸化炭素が効率よく得られること述べた。¹⁾ このような放電による合成は以下のような利点が見られる。

- 1) ^{11}C はベータ線放射体であり、診断用には最終的な化学形で mCi 以下の放射能濃度が必要である。したがって合成的に得る場合、合成者の被曝は無視し得られる。放電による方法は自動化に容易に行える。
- 2) 反応時間および反応の進行をコントロールしやうい。

今回の報告では ^{11}C -二酸化炭素の代わりに ^{14}C -二酸化炭素を用いて、炭素数2以上の反応中間体を得ることに試みる。このような反応中間体により最終的な診断用薬剤への合成経路をより簡略化できる。

実験 a. 反応装置は前回報告したものを更に大型(体積約960 ml)とし、一部改良して用いた。マイクロ波放電(新日本無線社製、NTA 2103A、最大出力1.2 kW、2450 MHz)は導波管を通しキャビティ部で行った。

表-1 反応系および反応条件は以下の通りである。(表-1)

	reactant	amount of reactant
reaction system	$^{14}\text{CO}_2$	ca. 1 μCi (5.5×10^{-8} mol)
	C_2H_4	2×10^{-5} mol (purity; 99.99%)
	Ar	$5.2 \times 10^{-4} \sim 5.7 \times 10^{-3}$ mol (as carrier) (purity; 99.999%)
discharge condition	time	0.5~10 min.
	pressure	5~90 torr
	current	400 mA

b. 生成物の分析。生成物の分離、精製および放射能の分析は internal flow proportional counter と接続したラジオガスクロマトグラフで行った。ガスクロマトグラフからの各フラ

クに120分かけて放射能を測定し、その結果を比較した。

7300nは700~800°Cに加熱して酸化銅に通過し、最終的に炭酸ガスとしての放射能を連続的に測定した。また各生成物の収率は反応物として用いた二酸化炭素と同じ放射能のものに標準として決めた。ガスクロマトグラフの分離条件を表-2に示す。

結果から考察。マイクロ波放射により二酸化炭素はエチレンあるいはエチンに由来すると見られるラジカル種と反応し、いくつかの標識化合物を与えることが見い出された。(図-1) 表-1に示したように用いた炭酸ガスの量は極めて少ない。従って、このような反応下では先の二酸化炭素を用いた場合でも同様の生成物を与えることが期待される。典型的なラジカルがスクロマトグラムを因-1に示すいくつかの収率を表-3に示す。現在述べているスクロマトグラム中のピーク①および②はガスクロマトグラフ的に同定されておらず、しかしながら、これらのピークは以下の性質を有することが判明している。(またこれらのピーク以外の生成物は収率の長からき及ばない。)

- a) 金属ナトリウムで①および②のピークとも消失しない。(即ちアルコール系の化合物ではない。)
 - b) コロラジンを以て②のピークは消失する。
 - c) メチルアルコールを以て①のピークは減少した。
 - d) 放射時間と延長すると①のピークが減少し②のピークは多少増大する。
- これらのことから①および②の化学形を以下のものであると推察している。



これらの2つの生成物(エチルラジカルあるいは2-プロパノール)は C_2 以上の反応中間体として極めて有効であり、特異的に特定の人体臓器に蓄積する診断用薬剤とあることにより、投与量から推定することができ、その収率が低くとも診断用薬剤として有効であると思われる。

Table 2. Analytical condition

detector	TCD + internal flow counter
carrier gas	helium; 50 ml/min.
column	Porapak-Q (2 m) + 15% PEG 20M on Chromosorb-T (5 m) in stainless tube (3 mm i.d.)
temp.	50 ~ 120°C

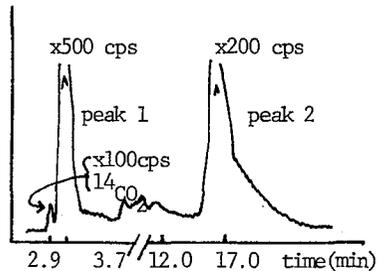


Fig. 1. Radio-gas chromatogram.

Table 3. Yield of reaction product

discharge time (min)	reaction system			yield (%)		recovery of $^{14}\text{CO}_2$ (%)
	$^{14}\text{CO}_2$ (μCi)	C_2H_4 ($\times 10^{-5}$ mol)	Ar (total pressure)	peak No. 1	peak No. 2	
1	1.0	2.0	16.5	1.6	0.7	-
3	1.0	2.0	16.8	0.2	0.2	0.04
10	1.0	2.0	15.1	0.07	0.1	0.03

Rf. K. Niisawa, K. Ogawa, J. Saito, K. Taki, T. Karasawa and T. Nozaki, to be published in Int. J. Appl. Radiat. Isotopes.

(筑波大・化) 沖 雄一 荏 司 準 池田長生

1. 目的

錯体のホットアトム化学においては、中心金属より生成するホットアトムに注目する場合が多いが、配位子から生成するホットアトムの挙動も同様に興味ある問題である。しかし配位子原子の反跳は無機錯体では追跡した例は数多いが、一般の有機金属錯体においてはあまり例がない。我々はこのような有機金属錯体の配位子から生ずるホットアトムの挙動を研究するために、 $^{12}\text{C}(\gamma, n\alpha)^7\text{Be}$ 反応に着目し、制動放射線による照射実験を行った。照射試料としては、無金属、銅、亜鉛などの各種フタロシアニン錯体を選んだ。この反応では、照射試料は配位子の炭素数の多いものが有利であるので、フタロシアニンのような大環状錯体は適当なものと考えられる。また、核反応により生成するベリリウムは二価となる金属であり、ベリリウムフタロシアニンは錯体として安定に存在するので、生成した ^7Be は反跳効果等により、フタロシアニンの中心金属となる可能性をもっている。

本研究では昇華法等により ^7Be の挙動を追跡し、各種フタロシアニン錯体中における ^7Be フタロシアニンの放射化学収率の比較等を行った。

2. 方法

2.1 試料の調製 a) 無金属フタロシアニン：酸化カルシウムと α -フタロニトリルを加熱することにより、カルシウムフタロシアニンを合成し、次に減圧昇華(10^{-2} - 10^{-3} Torr, 430°C)させることにより、中心金属を脱落させて、 β -無金属フタロシアニンを得た。¹⁾ これを同様の減圧昇華を繰り返すことにより精製し、試料とした。また、 α -無金属フタロシアニンは β 形の試料を冷濃硫酸に溶解後、氷水中で結晶化させて調製した。

b) 銅フタロシアニン： β 形の試料は、大日本インキ化学工業製の銅フタロシアニンを昇華精製(10^{-2} - 10^{-3} Torr, 500°C)して調製し、 α 形の試料は前述と同様の濃硫酸処理により得た。

c) 亜鉛フタロシアニン：高純度亜鉛粉末(99.999%)と α -フタロニトリルより合成し、同様の昇華精製及び濃硫酸処理により、それぞれ β 形と α 形の試料を調製した。

2.2 制動放射線照射 照射は東北大学原子核理学研究施設の電子 LINAC により、7~8時間行った。(Ymax: 50 MeV, 平均電流: $\sim 150 \mu\text{A}$)

2.3 錯体の分離と放射能測定 照射した試料はそれぞれ約2週間室温で放置した後、まずその半分を Be^{2+} 担体を含む冷濃硫酸に溶解し、氷上に注いでフタロシアニン錯体を結晶化させた。これを分別して $\text{Ge}(\text{Li})$ 半導体検出器により放射能を測定した。

また、残りの試料は、重量及び放射能を測定してから、管状炒でサブリマトグラフィー(10^{-2} - 10^{-3} Torr, 500°C)を行い、錯体を分離した。錯体が完全に昇華したことを確認した後、昇華管を幾つかに短く切断し、それぞれの部分の放射能と、フタロシアニン昇華物の重量を測定した。錯体部分に ^7Be の放射能が認められた場合

おき ゆういち しょうじ ひとし いけだ なおお

には、分離した錯体をふたたび同様の条件で昇華させて、昇華物の ^7Be 放射能の変化を調べた。放射能測定の際には478keVのピークを用い、すべての測定試料が等しいジオメトリーとなるように常に注意を払った。なお、あらかじめマクロ量の酸化ベリリウムと金属ベリリウムについて、同様の条件で減圧昇華するかどうかを確かめた。

3. 結果及び考察

濃硫酸処理によって得られた各沈殿にはすべて ^7Be の放射能が認められ、 ^7Be フタロシアニンの生成を確認した。しかし、ベリリウムフタロシアニンは通常の濃硫酸処理を行うと、中心金属がある程度脱落することが知られているので²⁾、この沈殿の放射能により、照射試料中での ^7Be フタロシアニンの生成の度合いを論ずることはできない。

サブリマトグラフィーによる分離では、フタロシアニン昇華物以外には ^7Be 放射能は検出されなかった。フタロシアニン錯体の中心金属とならなかった ^7Be は、酸化物あるいは単体として存在していると考えられるが、酸化物と金属ベリリウムは同一の条件において昇華しなかったため、フタロシアニン昇華物に検出される ^7Be の放射能は錯体の中心金属として存在するベリリウムに由来すると考えられる。

昇華法によって得た ^7Be フタロシアニンの放射化学収率は、無金属フタロシアニンの場合80%以上に達し、結晶形のみ、 β を問わずほとんど等しい値をとった。これに対して金属フタロシアニンの場合、 β 形では多くが10~20%の値をとり、一般的傾向としては α 形では β 形よりも収率は低くなった。また、昇華物を再び昇華させると、無金属フタロシアニンでは約90%の ^7Be フタロシアニンが再び昇華するが、金属フタロシアニンにおいては、多くのものが無金属の場合よりも ^7Be の脱落の割合が大きかった。これは金属フタロシアニン中で生成する ^7Be フタロシアニンには、中心金属としての結合が不完全であるものが、かなり含まれていることを示唆している。

1) O. Kujirai and N. Ikeda, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **18**, 197 (1974)

2) P. A. Barrett, C. E. Dent and R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1719

(京大原子炉) ○小山 睦夫, 松下 録治, 松山 奉史,
山岡 仁史

1. はじめに

ハロゲン化合物、特に有機ハロゲン化合物は電離放射線で容易に結合が切断され種々の生成物を与える。とりわけ、ヨウ素化合物は耐放射線性に乏しく、無機ヨウ素でも容易に有機化される。原子炉の炉壁には、放射性ヨウ化アルキルが吸着しているとされるのも放射線によるイオン化や崩壊が、ヨウ素の有機化に寄与しているためであると思われる。

1978年、白川らによってフィルム状のポリアセチレンが初めて合成された。このポリマーは、 I_2 、 AsF_5 、 $FeCl_3$ 等をドーピングすると電導性が飛躍的に向上し、金属並みとなるため、Organic Metalとして物性研究の立場からさかんに研究されている。赤外吸収やメスバウアー効果の研究からドーピングされた I_2 は、共役二重結合との間に荷電移動錯体を形成し、濃度によって異なるが I_3^- 、 I_5^- 等の形で存在するとされている。

今回、ヨウ素のドーピング量を調べる目的で、放射化分析を行なった所シリポアフィルターにKI溶液を着点して作製した標準中のヨウ素がほとんど気化逸散してしまふ条件でも、ポリアセチレン- I_2 錯体は、ほとんど完全にヨウ素をトラップしていることが確認された。この照射場における線の線量率は 10^6 R/hrである。

最近これに類似した共役二重結合を持つポリマーがいくつか合成されている。以下、これらのヨウ素捕捉性について述べる。

2. 実験

材料: ポリアセチレン($(CH)_x$)は、筑波大学白川教授より提供頂いた。

ポリピロールは、アセトニトリルに支持電解質として Et_4NClO_4 を0.1M溶解し、これに市販特級のピロールを0.5Mとなるように溶解し、銀-塩化銀の参照電極に対し、 ± 10 Vの電位を加えた白金板電極上に陽極酸化して析出させた。

ドーピングの方法: 単体ヨウ素を少量入れたガラス瓶にポリマーを共存させ、密封としてヨウ素を気体から吸収させる方法と、四塩化炭素のヨウ素溶液にポリマーを浸漬させる方法を行なった。気体法の場合には、ヨウ素の吸収速度はいろいろ大きく、数十パーセント程度のドーピングでは容易に行なえる。これに対し、 CCl_4-I_2 溶液からの吸収速度は小さく、 10^{-3} M~ 10^{-4} Mの溶液からの分配は、室温で24時間放置後でも溶液中の I_2 濃度は半分程度にしかならない。

照射: ヨウ素化合物は原子炉照射を行なうと気化逸散しやすいので、0.5mm厚のポリエチレン袋に三重に封入し、1分~30分間照射した。また測定後 ^{131}I がなくなるまで冷却し、再放射化し測定をすることにより、放射化時のヨウ素の保持性を調べた。これら試料とともに、シリポアフィルターにKI溶液をヨウ素として、50、100、200 μ gとなる様に着点し乾燥させたものおよび、Naとして500 μ g、Mnとして20 μ g含む溶液を別のフィルター上に着点したものを、Iの標準及びフラックスモニターとして照射した。照射設備はKURのD₂Oターマルカム及び圧気輸送管Pn-3を用いた。

測定及び計算：γ線スペクトルは、PGTGe(Li) 90cc付4KCAchannelPHAで行なった。ヨウ素の定量は、中性子スペクトルを考慮に入れて、NaまたはMnの標準を用いて計算によって求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1に異なった濃度にヨウ素をドーブしたポリアセチレンを何度かくり返し照射してNa又はMn標準を用いて定量した結果を示す。

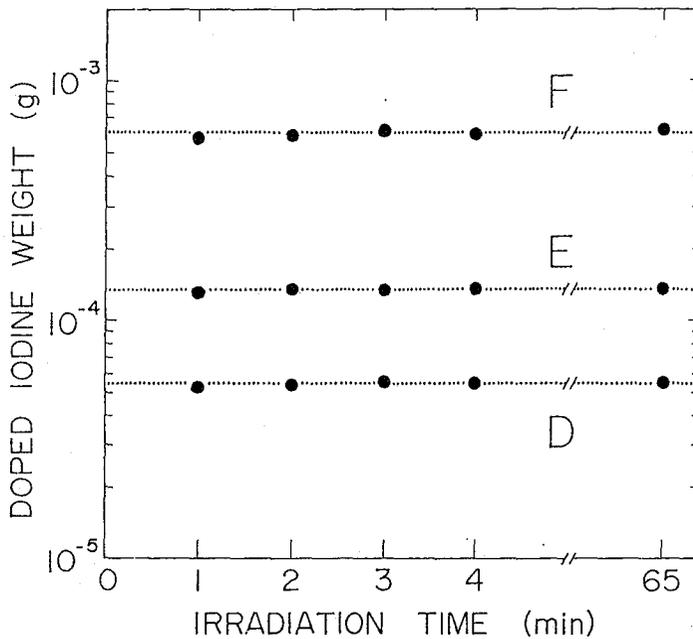


Fig.1. Iodine Content at Different Irradiation Time.

これから明らかなるように、低濃度から高濃度に至るまでヨウ素の定量値は、照射時間をかえて何度くり返し測定しても変化していないことを示す。たとえば、KIをミリポアフィルターに着点した標準は、30分間Pn.3で照射するとほとんどがフィルターから飛び去り、フィルターをつんでいるポリエチレン袋に一部付着している。それとは対照的に、ヨウ素をドーブしたポリアセチレンをつんでいるポリエチレン袋には、認められる程度の¹²⁹Iの放射能は検出されなかった。この意味で、ポリアセチレンは放射化分析時のヨウ素の標準として優れているのみならず、炭素7原子にヨウ素1ヶの割合程度の飽和吸収量をもつため、たとえば原子炉から放出される¹³¹Iのトラップーとして有望であることを示している。問題は、ドーブしないポリアセチレンは酸素に長時間小れると電導度が上がらないという物性変化を起こすことが知られている。これがヨウ素の捕捉性に関係があるかないかは目下不明であるが、他のポリマー（ポリピロール、ポリテオフィン、ポリフラン）とともに検討する予定である。

文献) T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polymer Science*, **12**, 11 (1974)

花崗岩薄片および石英粒子からの熱蛍光カラー写真観察と
グローカーブ測定

(新潟大理) 橋本哲夫, 〇木村健一, 高橋 育, 林 泰夫
外林 武

1. 近年、熱蛍光現象の応用は、土器や地層などの年代測定のみならず、熱履歴の解明、断層の研究などに用いられている。更に、人工素子を使い高感度・広範囲線量測定が可能になるところから線量計への利用も一般化して来ている。ところで、蛍光体からの熱蛍光の発光スペクトル分布の測定は、蛍光量が加熱時間とともに変化することから、一般には行われていない。しかしながら、蛍光体の組成やその中に含まれる不純物原子により、陰極線を照射した時発光スペクトルに違いが生じることは良く知られており、岩石についてのこのような試みもなされている。¹⁾熱蛍光においても同様のことが予想され、造岩鉱物などからのこの発光スペクトルの違いはその生成条件の違いを反映している可能性がある。我々の研究室では、熱蛍光の鉱物による温度依存性や発光色調の違いを観察するため、人工的に強度にγ線照射した岩石薄片についてカラー写真による観察を行って来ている。²⁾今回、岩石片とその風化生成物である海岸砂についてこの観察を行ったところ、興味ある結果が得られたので報告する。

2. 写真観察に用いた熱蛍光カラー写真撮影システムの概念図を図-1に示す。システムは撮影部、加熱部、測温・撮影制御部からなる。熱蛍光観察試料としては、阿賀野川流域に位置する新潟県五十島産の花崗岩と、新潟市以北に位置する主要河川下流域の海岸砂を用いた。岩石片は切断器で厚さ1~2mmの板にし、両面を研磨剤で研磨したものを⁶⁰Coγ線で10⁶R照射した。海岸砂はランプリング後、水洗・乾燥し、約500℃で15分アニリングしたものを種々の線量で⁶⁰Coγ線照射した。なお、γ線照射は全て京大原子炉実験所のγ線照射装置で行った。海岸砂は更に、石英粒子のみを抽出するため電磁分離により非磁性分画のものを集め、濃HFで25℃超音波攪拌下で1時間エッチングした後、水洗・アセトン洗浄した。

3. フィルムの選定にあたって、数種の高感度フィルムを感度・色調変化の面から比較検討した結果、鉱物による発光色の違いを観察する目的からは、サクラカラーASA 400が優れていることが判ったので、以下これを用いることにした。岩石片試料からの熱蛍光の温度変化を白黒写真として写真-1に示す。この花崗岩は比較的大きな斑状の鉱物結晶を有しているため、各鉱物の区別が容易である。写真から温度領域によって発光位置が変

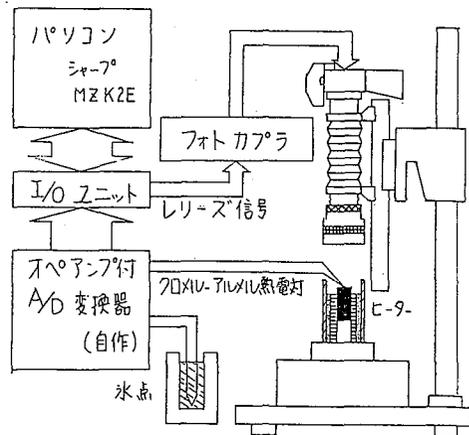


図-1 熱蛍光カラー写真撮影システムの概念図

はれもとてつを、おきむらげんいら、たかはしつよし、はせしせすお
そとばせしたけれ

化しているのが観察される。カラー写真からは各鉱物特有の発光色が観察され、斜長石に由来すると思われる蛍光は、低温から高温へ移るにつれて青白色から藍色に変化してゆき、一方、石英からの発光は、ほぼ全領域に渡り、青色（紫色）のまま強度を変えている。石英はこのように高温部に発光領域を持ったため、熱による影響を受けにくく、かつ脱励起の半減期も長いことから、年代測定に用いられ得る有力な鉱物の一つである。鉱物の境界では中心に比べて発光強度が大きいことから、地下水に含まれる可動性の放射能核種からの放射線の影響とか、結晶化の時点に取り込まれた不純物原子の影響などが考えられる。また、有色鉱物では蛍光現象はあっても吸収層が厚いため、表面での発光は見られない。7.5×10⁶R照射した五十嵐浜海岸砂中の石英粒子についてカラー写真観察を行ったところ、青色発光成分とそれよりやや少ない赤色発光成分、それにわずかではあるが桃色発光成分が認められた。これまでの観察から、鉱物石英や花崗岩中の石英には赤色と桃色の発光は認められながら、ために、この海岸砂は花崗岩起源以外の岩体からの成分を含んでいるものと思われる。他の海岸砂についてもカラー写真撮影による観察を行ったところ、青色と赤色発光成分の割合に顕著な違いが見い出された。それゆえ、この割合は砂の産地に対する指標になり得る可能性がある。2種成分は実体顕微鏡下の観察では赤が透明でなめらかなガラス状の表面を持ち、青は鉱物石英に似てやや不透明である。発光色の原因を探るため、赤と青の成分に分離し、粉末法によるX線回折パターンを取ったが差異は認められなかったことから、構造上の違いはないと思われる。10⁵R照射した五十嵐浜の2成分の石英について、光計数-マイコンシステム³⁾により得たグローカーブを図-2に示す。赤色発光の石英は低温より高温側に大きな発光領域を持ち、青色発光の石英はその逆の傾向を示しており、カラー写真観察結果と一致していた。現在、2成分について、不純物原子の違いを放射能分析により求めつつある。



写真-1 温度による熱蛍光変化；新潟県五十嵐産花崗岩（10⁶R） 10 mm

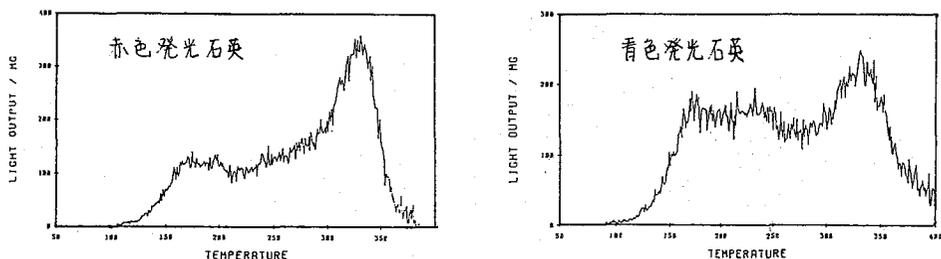


図-2 2成分石英からのグローカーブ（新潟県五十嵐浜海岸砂；10⁵R）

- 1) 飯島東, 歌田稔, 松本良, 多田隆治; 石油技術協会誌 48(2), 24 (1983)
- 2) 橋本哲夫, 木村健一, 他; Radioisotopes 印刷中
- 3) 橋本哲夫, 他; 第26回 放射能写討論会要旨集 1S217 (1982)

石英試料中の捕獲電子の熱蛍光とESR観測およびその利用
 (新潟大理) 橋本哲夫・小柳章・樋口靖・木村健一・外林武

1. 白色の造岩鉱物である石英、長石などに放射線を照射した後、これを加熱すると光を発する。いわゆる熱蛍光現象が多かれ少なかれ観察される。これは、放射線照射によって励起された電子のうち、すなわち脱励起せずに格子欠陥などに準安定状態を存在していた一部の電子が、熱エネルギーを受け再び励起を経て脱励起する際の発光である。熱蛍光量は、被曝線量に比例することから年代測定への利用や個人被曝線量測定用として研究されてきている。熱蛍光法による年代測定は、数千年〜百万年に適用可能であり、人類学的に重要でありながら、適当な年代測定法が確立されてない範囲をカバーしている。また天然鉱物からの熱蛍光測定は、試料の産地、熱履歴、風化の状態、さらには含まれる放射性核種の放射平衡に関する情報を、またらすことが報告されている。

熱蛍光量は、準安定状態を捕獲されている電子の量に依存するが、この捕獲電子は、熱蛍光のようには発光に依らずとも測定することが可能である。これは、電子共鳴吸収(ESR)法であり、年代測定への応用を提案されている。熱蛍光法では、一旦加熱することによって捕獲電子が消滅するから、同一試料に対する再測定は不可能となるが、ESR法では、再測定が可能である利点がある。今回は、この二つの測定法を比較を行なった。

2. 熱蛍光測定には、前回発表した光子計数法を基礎としてマイコン制御による1°C/sの昇温速度を有する自作の装置を使用した。ESR測定は、京大原子炉実験所の交調磁場100kHz(バリアン社製)で、試料20mgを石英管に詰めた状態で行なった。実験試料は、新潟県石川町産の石英をメノウの乳白チマ粉末状にして使用した。粉末石英を、京大原子炉実験所の⁶⁰Co照射装置によって、 1.15×10^5 R照射した後、そのままの状態と180°Cと270°Cで5分間アニーリング処理した状態の各々について熱蛍光測定と、ESR測定を行った。

3. 熱蛍光測定より得られたグローカーブを図1に示す。(a)より180, 240, 330°Cに、ピークが存在することを知り、180°Cと240°Cのピーク面積は、各々(a)と(b)、(b)と(c)の発光量の積算値の差より、計算される。

ESR測定より得られたチャートは図2に示す。ESRの測定結果は、(a)で示すように吸収スペ

は1キと2つを。ニヤはぎちきろ、ひぐちやすし、きむらけんいち、まとはけいけい

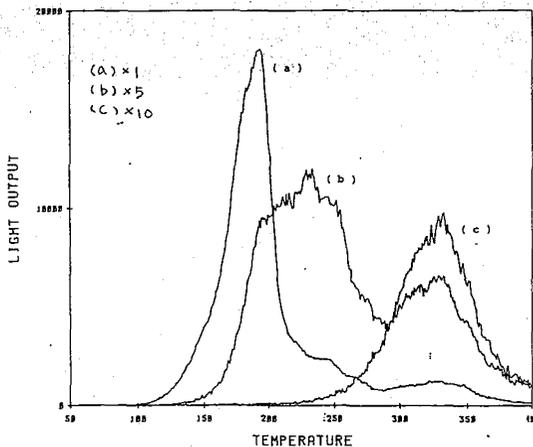


図1 アニーリング処理にともなうグローカーブの変化
 (a) アニール処理なし (b) 180°C アニール処理
 (c) 270°C アニール処理

クトルの微分曲線の形が与えられる。この吸収スペクトルをガウス曲線と見做すならば、吸収スペクトルの面積は次式で示すことができる。

$$S = (2\pi e)^{1/2} \cdot (\Delta\omega_{msl})^2 \cdot g'(\Delta\omega_{msl}) \quad (1)$$

この式において ω は磁場の強さであり、 $\Delta\omega_{msl}$ は微分曲線の極小値をとる磁場と吸収ピークの中心磁場との差である。 $g'(\Delta\omega_{msl})$ は、微分曲線の極小値であり、今回の実験のように、 $\Delta\omega_{msl}$ が変化せずに極小値のみが変化する場合には、唯一の変数となり面積密度の相対的値は、極小値の比で表すことができる。

さらに面積密度の絶対値を求めるための計算を行った。最初に、実験で得られた微分曲線より、吸収スペクトル $g(\omega)$ を求めた。微分曲線 $g'(\omega)$ の幅 $\Delta\omega_{msl}$ の場合の P 番目の吸収強度 (吸収スペクトルの高さ) は次式で示される。

$$g(P) = h \sum_{r=1}^P Y_r \quad (2)$$

Y_r は、 r 番目の微分曲線の高さである。このようにして求めた吸収スペクトルを図3の(b)に示す。最終的に求めようとする捕獲電子の数は、面積密度に比例するので、求めた吸収スペクトルを更に積分することにより、ピーク面積を計算した。

4. 結果を表1に示す。各々のピークの熱発光量と ESR 強度との比は、180°C ピークの値が一番高く、このことは、熱発光感度には必ず ESR 感度が低くなっていることを示している。130°C 以上 180°C ピークを形成する捕獲電子は、その準安定レベルにおいて必ずしも不対電子として存在せず、対を形成して存在する状態があり、ESR 測定に反映しなくなっていると仮定されるかもしれない。

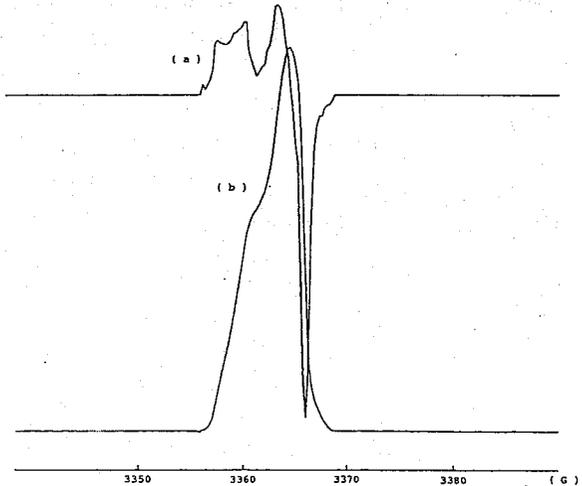


図2 ESR スペクトル

(アニール処理なしの石英粉末)

(a) 微分曲線 (照射: $1.15 \times 10^5 R$)

(b) 吸収スペクトル ((a)より計算)

表1. 熱発光感度と ESR 感度との比較 (すべて 1mg 当りの量)

	THERMOLUMINESCENCE		ESR				TL OUTPUT	TL OUTPUT
	TL OUTPUT	NORMALIZE	MINIMUM VALUE	NORMALIZE	AREA	NORMALIZE	MINIMUM VALUE	AREA
TOTAL	1.95×10^5	1	61.8	1	22.3	1	3.16×10^3	0.87×10^4
180°C PEAK	1.39×10^5	0.71	24.8	0.40	9.3	0.42	5.60×10^3	1.49×10^4
240°C PEAK	0.43×10^5	0.22	24.7	0.40	9.3	0.41	1.74×10^3	0.47×10^4
330°C PEAK	0.13×10^5	0.07	12.3	0.20	3.8	0.17	1.06×10^3	0.34×10^4

(新潟大理) 橋本哲夫, ○青柳義昭, 柄沢小百合, 外林 武

1. 熱蛍光現象における捕獲電子がトラップされる位置としては、不純物原子（例えばMnなど）やそれらが入り込むことにより生じる格子欠陥、更には鉱物中に含まれる不純物としてのUやThなどの α 壊変に伴って生じる α 反跳原子による損傷が考えられる。鉱物中には、 α 反跳原子による損傷が固化後の年代とそれに含まれる α 放射体の量（U, Th両系列）に比例して残されている。雲母試料では、それをエッチング処理することにより位相差顕微鏡を使って、 α 反跳トラックの観察が可能となる。¹⁾今回、透明な雲母試料についてもエッチング後Agを表面に真空蒸着することにより、不透明なものと同様に反射型ノマルスキー位相差顕微鏡により、明瞭に天然の α 反跳トラックを観察できた。また、各雲母試料の熱蛍光測定を行ない、その熱蛍光量とフィッシュトラック法により求めた白雲母の年代との関連、熱蛍光量と α 反跳トラック密度との関係、放射化分析により求めた各試料中の不純物と熱蛍光量、更には、各黒雲母・金雲母の色の濃淡の違いについて若干の知見を得ることができたので以下報告する。

2. 使用した各種雲母試料は、表1に示すように本邦産のものを含めて9種類である。天然の α 反跳トラックを観察するためHFでエッチング処理し、各試料について α 反跳トラックの密度を求めた。²⁾その結果を表1に示す。Indian Mica No.2 CSS Blocksの白雲母をエッチング後、Agを表面に真空蒸着し反射型ノマルスキー位相差顕微鏡で観察したものを図1に示す。次に、熱蛍光の測定は、我々の研究室で組み立てた装置を用いた。³⁾各種雲母を3mm角に切り出し精秤し、天然のものと、450℃で3分間アニールした後⁶⁰Co γ 線で $10^5, 10^6, 10^7$ R照射したものについて熱蛍光を測定した。試料の加熱は1℃/secとし、また感度を上げるためレンズを用いて集光している。また各試料中の不純物を定量するため放射化分析を行った。中性子照射は武蔵工業原子炉を使用し、各雲母試料20mgを気送管で1分間（全熱中性子束 6×10^{13} n/cm²）照射後、引き続きGAMA-Systemで γ 線スペクトル解析を行った。その際、スタンダード試料としてJB-1を用いた。

表1. 天然の α 反跳トラック密度と熱蛍光量

Sample	Fossil α -recoil tracks (cm ⁻²)	LIGHT OUTPUT (mg ⁻¹)			
		Natural	10 ⁵ R	10 ⁶ R	10 ⁷ R
1. Madras, India No. 4 BS Blocks	(5.05±0.40)×10 ⁶	3.32×10 ³	8.09×10 ³	3.21×10 ³	3.57×10 ³
2. Bihar, India No. 4 DS Blocks	(4.2 ±0.3) ×10 ⁵	3.39×10 ³	9.87×10 ³	5.95×10 ³	7.13×10 ³
3. Bihar, India No. 3 Std. B Blocks	(1.26±0.05)×10 ⁶	1.04×10 ³	5.36×10 ³	7.19×10 ³	5.20×10 ³
4. Indian Mica No. 2 CSS Blocks	(7.35±0.65)×10 ⁵	3.77×10 ³	5.07×10 ³	4.78×10 ³	4.64×10 ³
5. Brazil No. 445 BS Blocks	(1.20±0.07)×10 ⁶	3.04×10 ³	5.43×10 ³	9.07×10 ³	8.00×10 ³
6. Ishikawayama Fukushima-Pr.	(4.3 ±0.2) ×10 ⁵	1.27×10 ³	4.75×10 ³	7.62×10 ³	5.01×10 ³
7. Skotte North Korea		4.70×10 ³	2.75×10 ³	3.30×10 ³	4.08×10 ³
8. Phlogopite N. B. C. Canada		1.07×10 ³	6.33×10 ³	1.28×10 ³	9.36×10 ³
9. Lepidolite M. Madagascar		8.15×10 ³	9.75×10 ³	3.72×10 ³	2.69×10 ³



図1. 天然の α 反跳トラックとフィッシュトラック

はしもしてつを, ○あおやぎよしあき, からさわさゆり, そとばやしたけし

3. Indian Mica No.2 CSS Blocksの天然の熱蛍光のグローカーブを図2に示す。よく知られている石英のピークに比べて雲母の場合はやや高温側に連続した発光がみられる。各試料について150°Cから400°Cまでの全発光量を、黒体輻射によるバックグラウンドを差し引いて1mg当りに直した値を表1に示す。表1からわかるように、 10^5 R以上の人工照射のものは照射線量に無関係でほぼ一定である。このことは、

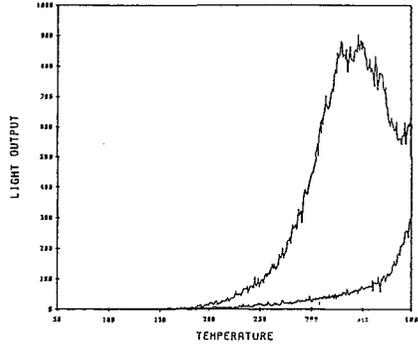


図2: 白雲田の天然の熱蛍光グローカーブ捕獲電子数が飽和に達していることを示している。従って、フィッシュントラック法によりこれらの年代を数千万年から数億年と得ているが、天然での年間線量を仮に0.1Rと見積ると、このように古いものは熱蛍光による年代測定に適さないことがわかる。要に、天然の試料の発光量は人工照射のものより多くなっている。また、格子欠陥を生成するものの一つとして α 反跳原子を考え、天然の α 反跳トラップ密度と熱蛍光感受性との関係を調べてみたが、必ずしもは、きりれた相関がなかった。これらの結果は人工照射前のアニールにより電子がトラップされる位置としての格子欠陥の一部が回復したことを反映している、と考えた。

次に、試料中に含まれる不純物の量と熱蛍光量との関係を調べてみた。放射比分析によりMnとMgを定量し、天然の熱蛍光量との関係として図3、4に示す。図3から、Mnと熱蛍光量は逆比例の関係にあり、このことは、石英などでは微量に含まれるMnが感受性を増加させていることとは逆の結果で、雲母は石英よりより多くのMnを含むため着色による蛍光の吸収が原因であるとも考えられる。図4から、Mgが増加するにつれて熱蛍光量も増加していることがわかる。次に、雲母中に含まれるFe濃度と蛍光量との関係も検討した。Fe/(Fe+Mg)の値が黒雲母から金雲母への組成の移行と関係があり⁴⁾、Fe量を蛍光X線分析で調べてみるとMgと逆の傾向が得られた。その際、白雲母も分析してみると黒雲母よりFe量が多いものもあり、含有Fe量と熱蛍光との相関は見られなかった。

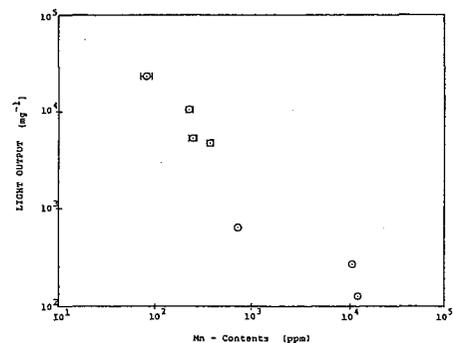


図3. Mn量と天然の熱蛍光量との関係

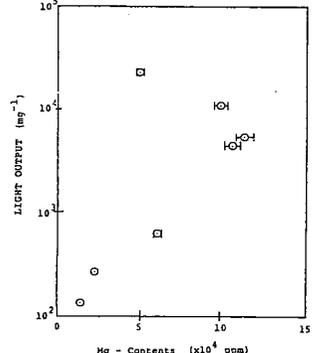


図4. Mg量と天然の熱蛍光量との関係

1) 橋本哲天,他;第25回放射化学討論会報告集 3B07 (1981), 2) 橋本哲天,他;第20回理工学における同位元素研究発表会報告集 6P-III-10 (1983), 3) 橋本哲天,他;第26回放射化学討論会報告集 1S217 (1982), 4) 森本信男,他;『鉱物学』(1975) P.201

