

講演発表

第3日 10月15日(木)

第3日 10月15日(木)

ア ク チ ニ ド 3A01~3A09

熱 蛍 光 3B01~3B03

液 シ ン 3B04~3B09

テ ク ネ チ ウ ム 3C01~3C03

中 間 子 化 学 3C04~3C08

3A01 アスタチン分子の形成と放射線分解

(阪大理) ○高橋 成人, 湯川直樹, 馬場 宏

〔緒言〕

我々は、これまでにラジオガスクロマトグラフィーによって、単体アスタチンの化学形を、ハロゲン間化合物とそれを構成している単体ハロゲンの沸点との規則性や、有機溶媒との反応機構から二原子分子 At_2 と推定してきた。¹⁾

今回さらにこの分子種の分解及び他の化学種との反応の機構について調べ、その結果からさらに単体アスタチンの化学形が At_2 である根拠を得た。

〔実験〕

実験で使用したアスタチンは、大阪大学理学部附属原子核実験施設のサイクロトロンで $^{209}Bi(^3He, 3n)^{209}At$ 反応で製造した。照射終了後ビスマスターゲットを5mlの1N- HNO_3 に溶解した後、有機溶媒中に抽出した。比放射能を高めるためにこの溶液を減圧下で、約100 μ lに濃縮した。この溶液からおよそ2 μ lを一定時間おきに採取しラジオガスクロマトグラフィーで分析した。

〔結果と考察〕

アスタチンをベンゼン及びトルエン中に抽出したラジオガスクロマトグラムを図1に示す。クロマトグラムA, B, Cはそれぞれモノクロルベンゼン系、ベンゼン系、トルエン系について得られたものである。尚これらのクロマトグラムのピークの同定はガスクロマトグラフィーにおける半経験的な方法により沸点を求め、その沸点に基づいて行なった。

次にこれらの系中での At_2 のピークの放射能の時間変化を調べた結果 I_2 のピーク同様 At_2 のピークも $\exp(-2\lambda t)$ で減少しているのが分かった。このことは単体アスタチンが二原子分子であることを示している。

さらに、アスタチンとベンゼンとの反応について次のような機構を考えた。この反応にはホットアトム及び放射線分解が関与している。今アスタチンの分子数、化合物の分子数をそれぞれ N_0, N_1 とすると次の

たかはしなると、ゆかわなおき、ばばひろし

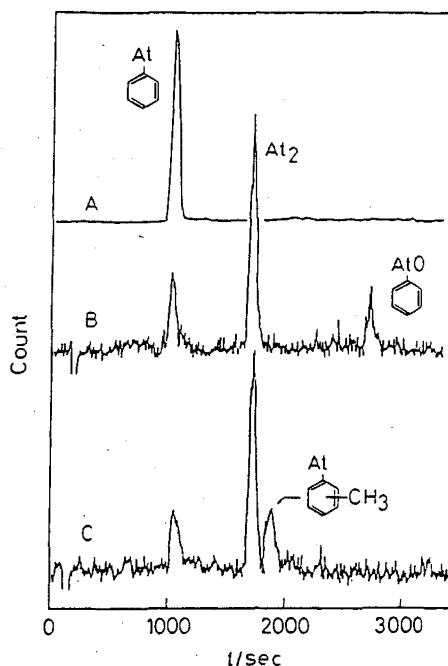
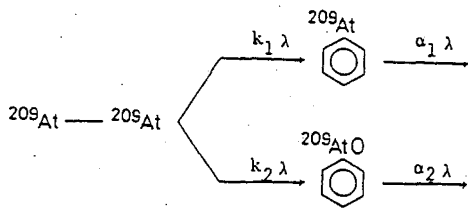


図1 アスタチン化合物のクロマトグラム



$$\begin{aligned}
 \frac{dN_0}{dt} &= -2\lambda N_0 \quad (1) \\
 \frac{dN_i}{dt} &= k_i \lambda N_0 - \alpha_i N_i \quad (2) \\
 A_0 &= 2\lambda N_0 = A_0^0 e^{-2\lambda t} \quad (3) \\
 \frac{A_i}{A_0} e^{\lambda t} &= \frac{k_i}{2} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (4)
 \end{aligned}$$

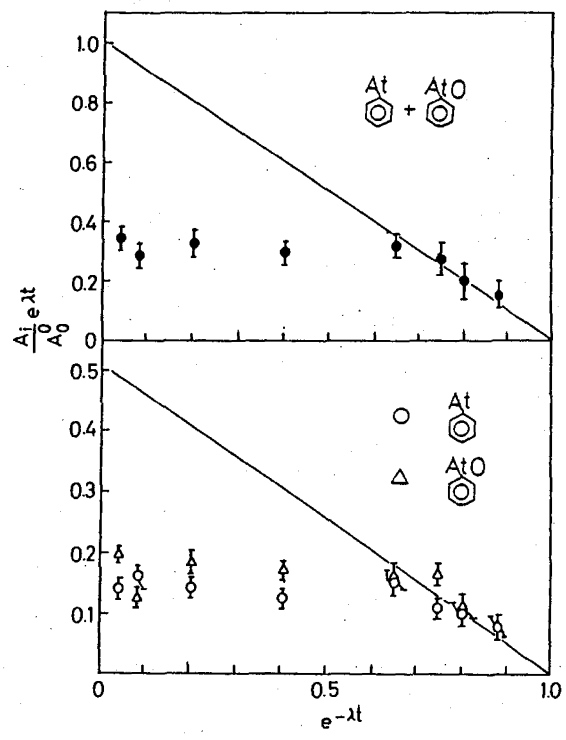


図2 アスタチン化合物の放射能の時間変化

式が得られる。(4)式で A_i, A_0 は、それぞれ化合物及びゼロ時におけるアスタチンの放射能である。式中の α_i をパラメーターとしてベンゼンについて得られたデータを(4)式に基づいて解析した結果 α_i は1となることが結論された。このことは、アスタチン化合物の放射線分解は無視出来ることを意味していると思われる。それを図2に示す。アスタトベンゼン、アスタトソベンゼンともに、 $A_i \exp(\lambda t)/A_0 = 0.5$ を通る直線上に乗る。それら化合物の和も1を通る直線上に乗るさらに放射壊変によって壊れた一方のアスタチンはすべて等しい割合でアスタトベンゼンとアスタトソベンゼンを生成することが分かった。

【文献】

(1) K. Otozai and N. Takahashi, *Radiochim. Acta* 31, 201 (1982), N. Takahashi and K. Otozai, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* 103, 1 (1986).

THE FORMATION AND RADIOLYSIS OF At_2 MOLECULES.

Faculty of Science, Osaka University, Naruto TAKAHASHI,
Naoki YUKAWA and Hiroshi BABA

(東北大学研) 塩川佳伸, ○鈴木克彦

(日本アイソトープ協会滝沢研究所) 鈴木 進

放射性核種の同定及び定量に、Ge半導体検出器と用いた γ 線スペクトロメトリーが標準的の手法となっているが、アクチニド核種に関しては α 線スペクトロメトリーによることが多い。これは、原子番号の大きいアクチニド核種はその内部転換係数が大きく、 γ 線の測定が事実上困難な場合が多いことによる。しかし、 α 線スペクトロメトリーでは、 α 粒子の単位走行あたりのエネルギー損失 dE/dx が大きいために、そのエネルギー分解能はせいぜい10数keV程度であり、このことがアクチニド核種の同定・定量に大きな支障となっている。例えば、 ^{210}Po の混合物の核種分析は、それぞれ α 線のエネルギーが近く、 α 線スペクトロメトリーによる手法では大変困難である。これに対して、電子の dE/dx は α 粒子に比べて十分に小さく、また、アクチニド核種の内部転換係数が大きいことと考慮に入れると、アクチニド核種の同定・定量に内部転換電子の測定を用いることは有効な手段になり得ると期待される。

我々はこのような観点から内部転換電子測定装置を試作し、前回の討論会で、Si(Li)検出器と用いて $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Bi}$ 同位体比の測定について報告した。¹⁾しかし、UのLX線が ^{210}Po の内部転換電子ピークに重なるなどのことから、より一層のエネルギー分解能が必要であると考えられた。また、前回の装置では試料の交換の際には検出器が室温になるのを待た

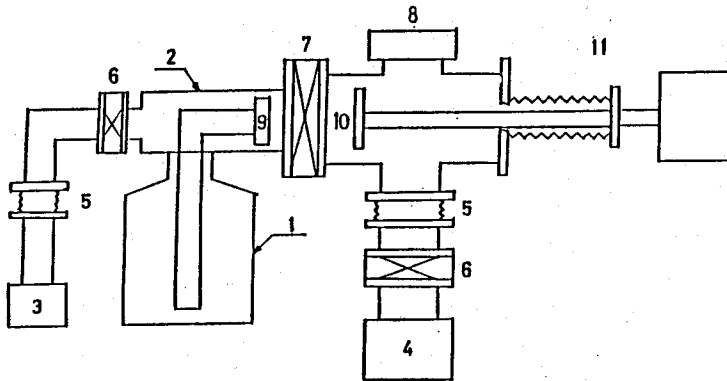


Fig.1 Schematic view of the internal conversion electron spectrometer

- 1:LN₂ dewar, 2:cryostat, 3:turbo molecular pump(50l/sec.),
- 4:turbo molecular pump(150l/sec.), 5:bellows, 6:pneumatic valve,
- 7:gate valve, 8:sample chamber, 9:Si(Li)detector(200mm²,t5mm),
- 10:sample, 11:sliding feedthrough

しおかわよしのが すずきかつひこ
すずきすすむ

ければならず、加えてまた、長時間の測定は困難であった。今回この点を改善するために、内部転換電子測定装置と新しく製作することと試みた。

製作した内部転換電子測定装置の概略図はFig. 1に示す。本装置では長時間の測定が可能で、検出器系が液体窒素冷却時でも試料が交換できるように、クライオスタット側及び試料チャンバー側にそれぞれ独立に真空ポンプを設け、その間にゲートバルブを設置した。また、直線導入機を設け、試料と約200mmの範囲で動かせるようにした。本装置の真空度は約 2×10^{-6} Torrであり、これは測定には問題ない。

本装置で使用した検出器及びプリアンプはORTEC社製SLPシリーズSi(Li) β -X検出器(有感面積200mm²、空乏層厚5mm)及びプリアンプモデル109-2である。Fig. 2は測定した¹³⁷Cs内部転換電子スペクトルであるが、エネルギー分解能(FWHM)は¹³⁷Csの662keVの γ 遷移のK転換電子ピーク(662-K)に対して1.5keV、パルサーに対しては0.4keV以下であった。この結果から、前回の装置(パルサーに対して0.8keV)に比べて回路系のノイズはかなり減少していることが判明した。

Puの測定に関しては、現在、検討中である。

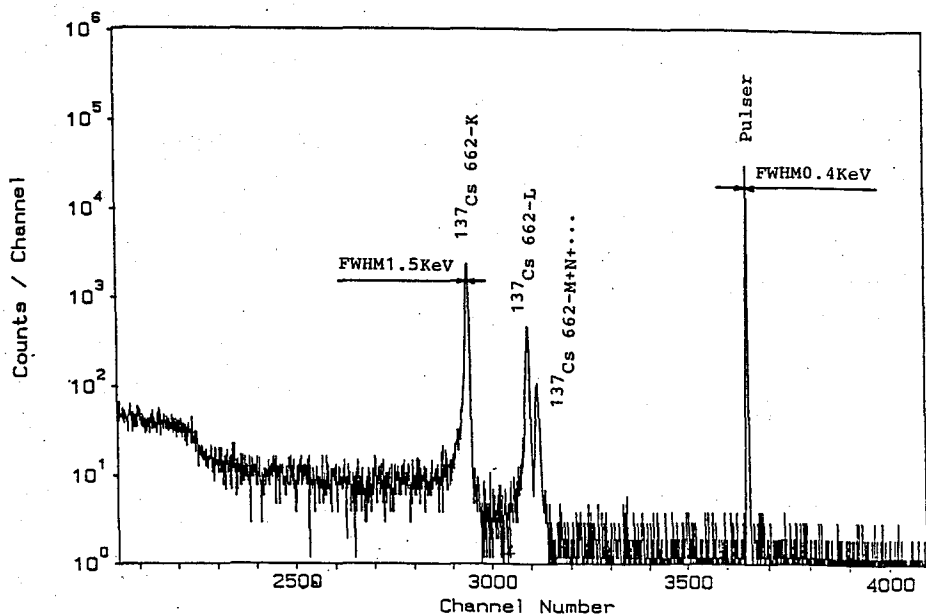


Fig.2 Internal conversion electron spectrum of ¹³⁷Cs

1) 鈴木 進, 荻川佳伸, 鈴木克彦, 第30回放射化学討論会P13 (1986)

FABRICATION OF INTERNAL CONVERSION ELECTRON SPECTROMETER AND ITS APPLICATION TO THE DETERMINATION OF PU ISOTOPIC RATIO

Institute for Materials Research, Tohoku University,
Yoshinobu SHIOKAWA, Katsuhiko SUZUKI
Takigawa Laboratory, Japan Radioisotope Association,
Shin SUZUKI

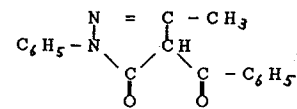
(東北大・工) 井上 泰 ・ 栢山 修 ・ O藤平 智子

ピラゾロン誘導体はβ-ジケトンと類似の構造を持ち、一般にTTAより酸解離定数が大きいので、より酸性側での金属イオンの抽出を可能とする試薬として広く検討されている。昨年の本討論会で我々は、ピラゾロン誘導体の酸解離定数や構造が抽出に及ぼす効果を知るためにいくつかの誘導体を合成し(図1)、Np(V)の分配挙動を検討した結果を報告した。今回はこれと比較するためにAm(III)の分配挙動を検討した。Np(V)に対してはピラゾロンとの錯陰イオンを抽出する4級アンモニウムが協同効果試薬として有効であったが、Am(III)に対する予備検討ではTOPO(trioctylphosphine oxide)の方がより有効であることが判明したので、この系について詳細に検討した。このAm(III)とNp(V)の違いは、Am(III)はNp(V)に比べてTOPOを用いる際の抽出種がより親有機性であること、4級アンモニウムを用いる際の抽出種であるピラゾロンとの錯陰イオンが形成されにくいことによるものと考えられる。

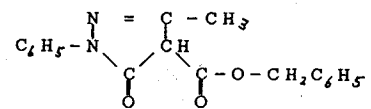
(実験) Amはトレーサー量の²⁴¹Amを約 1×10^{-3} Mの過塩素酸溶液として保存した。各ピラゾロン誘導体は、Jensenの方法によって合成した。ピラゾロン誘導体とTOPOのベンゼン溶液4mlと、Am(III)の過塩素酸溶液4mlとをふた付試験管中で30分間振盪した後、各相から1mlずつ分取し、γ放射能を計数して、分配比を求めた。水相は過塩素酸及び過塩素酸ナトリウムを加えることによりpHを調整し、イオン強度を約0.1に保った。

(結果) 分配比のpH及び試薬濃度依存性を図2~4に示す。 $\log D$ のpH及び $\log [HR]_0$ に対するプロットの勾配は、いずれのピラゾロンについても約3となり、 $\log D$ の $\log [TOPO]_0$ に対するプロットは勾配が0から約2へ漸近する曲線となった。また、ピラゾロン誘導体のみを用いた実験では $\log D$ の $\log [HR]_0$ に対するプロットの勾配

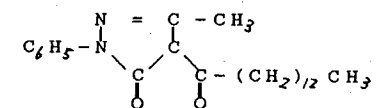
ベンゾイルピラゾロン(HB)



カルボベンゾキシピラゾロン(HC)



ミリストイルピラゾロン(HM)



テレフタロイルピラゾロン(HT)

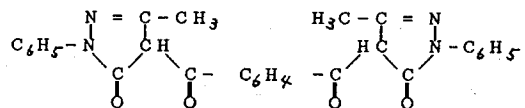
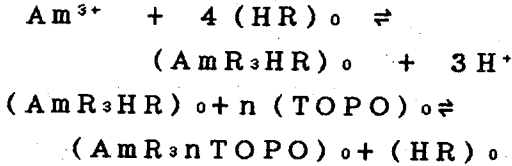


図1 各ピラゾロン誘導体の構造と略記号

いのうえやすし、とちやまおさむ、ふじひらともこ

は約4であった。

これらの結果より抽出は次のような平衡によっていると考えられる。



即ちピラゾロンのみによる抽出では、HRが1個自己付加しており、これがTOPOで置換されることによって、分配比は増加する。図3を見ると、TOPOの存在下でのAmの分配は、HT>HB>HC>HMの順に有効に起こっている。また、HT系におけるTOPOの効果は非常に大きく、HTのみではAmの分配はほとんど起こらないのに対し、TOPO存在下では検討した誘導体のうち、最もよい分配比を与えている点も興味深い。ピラゾロン誘導体の諸因子のうち何がこのような効果をもたらしているかについては、より広範な研究が必要である。

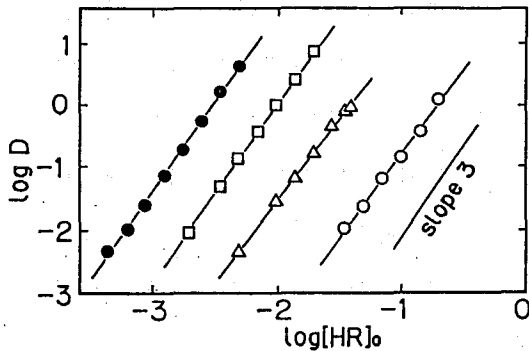


図3 分配比のピラゾロン誘導体濃度依存性
[TOPO]_o = 1 × 10⁻³ M

□: HB, pH = 2.11 ○: HM, pH = 1.92
△: HC, pH = 2.05 ●: HT, pH = 2.01

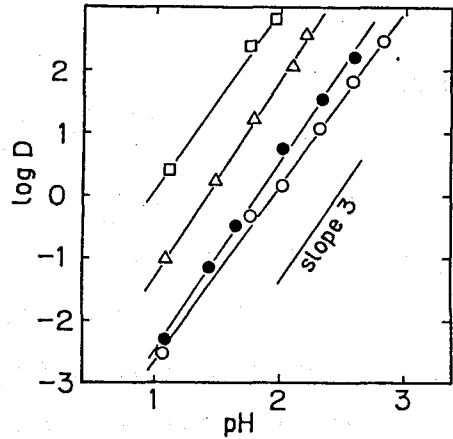


図2 分配比のpH依存性

□: [HB]_o = 0.04 M, [TOPO]_o = 0.01 M
△: [HC]_o = 0.04 M, [TOPO]_o = 0.01 M
○: [HM]_o = 0.04 M, [TOPO]_o = 0.01 M
●: [HT]_o = 5 × 10⁻³ M,
[TOPO]_o = 1 × 10⁻³ M

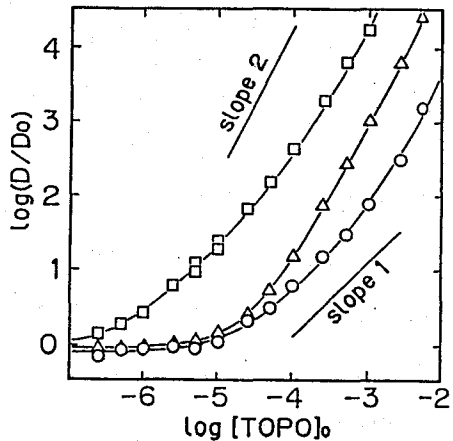


図4 分配比のTOPO濃度依存性

□: [HB]_o = 0.02 M, pH = 2.80
△: [HC]_o = 0.02 M, pH = 2.83
○: [HM]_o = 0.04 M, pH = 2.83

SYNERGISTIC EXTRACTION OF AMERICIUM(III) WITH PYRAZOLONE DERIVATIVES
Faculty of Engineering, Tohoku University, Yasushi INOUE
Osamu TOCHIYAMA, Tomoko FUJIHIRA

3A04 SOLID STATE CHEMISTRY OF THE ACTINIDE ELEMENTS

3A05

Lester R. Morss
Chemistry Division, Argonne National Laboratory
Argonne, Illinois 60439, USA

This paper summarizes recent research achievements on actinide solids which emphasize chemical and physical properties that are unique to the 5f elements. It highlights current work at Argonne and other laboratories on metallic systems and classes of actinide compounds with ionic and covalent bonds. Examples are chosen to illustrate the effect of electronic structure of actinide metals and compounds in their different valence states, covalency effects due to the spatial extension of the 5f orbitals, and structure-reactivity relationships that characterize the actinides.

The actinide metals and intermetallics exhibit unique characteristics as a result of the availability of 5f and higher orbitals. Examples are heavy fermions, localized (magnetic) vs. itinerant (metallic) electrons, and high pressure phase transitions. Although these represent physical properties, the chemical consequences of the bonding in metals, and prospects for clusters with metallic bonds, will also be discussed.

Organoactinide compounds display bonding that is strongly influenced by 5f-electron character. The relative strengths of actinide bonds to carbon, hydrogen, chlorine, and oxygen in organometallics, hydrides, chlorides, and oxides will be compared.

Lastly, the syntheses, stabilities, and electronic properties of materials with different actinide(IV) ions will be surveyed. The f-electron participation in bonding of UCl_4 , some spectroscopic findings on Bk^{4+} in halide matrices, and the stability of several An^{4+} ions in perovskites represent current research accomplishments.

3A06 リン酸ビスマス共沈法によるアクチニド元素の分離と定量

(原研) 木村 貴海

1. 緒言

放射性廃棄物の処理処分を行うには、それに含まれる放射性核種を明らかにする必要がある。とくにPuなどのように生物への潜在的危険性の高い α 放射体を定量するための、簡便で信頼性の高い測定方法の確立が要望されている。本報告では、Purex法による再処理で発生するTBP廃溶媒の $H_3PO_4-H_2O_2$ 系酸分解処理¹⁾などにより生ずる、リン酸中のアクチニド元素の分離定量法の開発を目的として、U共存下でのNp, Pu, Am, 及びCmのリン酸ビスマスへの共沈挙動と、酸化還元反応を利用するこれら元素の相互分離法を検討した結果について述べる。

2. 実験

2.1. 試料溶液

^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am , 及び ^{244}Cm のトレーサーを各々 α 放射能が等しくなるように調製した試料(0.5 M HNO_3 , 1.1×10^4 Bq/ml)とこれらアクチニド元素の共沈における UO_2^{2+} イオン濃度の影響を調べるために2 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した。

2.2. 沈殿試料の調製及び測定

ある条件に調製したリン酸溶液40 mlに一定量の硝酸ビスマスを添加してリン酸ビスマスの沈殿を生成した。沈殿は孔径0.45 μm のメンブランフィルター(47 mm ϕ)を用いて減圧ろ過した後ステンレス試料皿にのせ乾燥した。沈殿中のアクチニド元素は全 α 線計数(2 π ガスカウンタ)と α 線スペクトロメトリー(SSB検出器)により定量した。

3. 結果及び考察

3.1. アクチニド元素の共沈挙動

IIIまたはIV価の酸化状態で共存するNp, Pu, Am, 及びCmのリン酸ビスマスへの共沈挙動を調べ、次の結果を得た。①ビスマス添加量の影響を調べた結果、リン酸濃度0.2 M及び1 Mでそれぞれ1 mg, 2.5 mg以上のビスマス添加によりこれらアクチニド元素は98 %以上がリン酸ビスマスに共沈した。ただし6 mg以上加えた場合、 α 線計数により測定した共沈率は沈殿試料の自己吸収のため、見かけ上徐々に減少し定量には補正が必要であった。②リン酸濃度の影響を調べた結果ビスマスを5 mg加えた場合、リン酸濃度0.1から1 Mの範囲で98 %以上が共沈した。③酸濃度及び UO_2^{2+} イオン濃度の影響を調べた結果、リン酸濃度1 Mでビスマスを5 mg加えた場合、硫酸及び硝酸濃度それぞれ0.1 M, 0.05 M以下で98 %以上が共沈し、 UO_2^{2+} イオン濃度0.01 M以下で95 %以上が共沈した。④沈殿試料の α 線スペクトロメトリーを行った結果、ビスマスを2.5 mg加えて調製した試料の場合、エネルギー分解能は3.5%で、各核種は約5 %の精度で同時定量できた。ただし、さらに精度の高い定量が必要な場合や α 線エネルギーが等しい核種が共存する場合には、次に述べるような元素の分離が必要である。

きむら たかうみ

3.2. Np, Pu, 及びAmの酸化還元反応

アクチニド元素のⅢ・Ⅳ価がリン酸ビスマスに共沈し、Ⅴ・Ⅵ価が共沈しない性質を利用し、各元素の原子価を順次Ⅲ・Ⅳ価に調整できれば、連続的に各々リン酸ビスマスに共沈させ相互分離することができる。そこでこの原子価調整のための酸化剤、還元剤の効果を1 Mリン酸中で検討し、次の結果を得た。①酸化剤の効果：Fe²⁺(1.8×10⁻⁵ mol)を加えNp・Pu・AmをⅢ・Ⅳ価に調整した後、酸化剤を加え各元素のⅥ価への酸化を100℃(5分)の条件で調べた。その結果、K₂S₂O₈はNp・PuとAmの約70%をⅥ価に酸化した。さらにAg⁺が共存するとAmをも速やかにⅥ価に酸化した。KMnO₄はNp・PuをⅥ価に酸化し、K₂Cr₂O₇とKBrO₃はNpをⅥ価に酸化した。さらにK₂Cr₂O₇はPuを徐々にⅥ価に酸化した。②還元剤の効果：K₂S₂O₈(1.8×10⁻⁵ mol)とAgNO₃(2.9×10⁻⁶ mol)を加えNp・Pu・AmをⅥ価に酸化した後、還元剤を加え各元素のⅢ・Ⅳ価への還元を100℃(5分)の条件で調べた。その結果、アルコール(CH₃OH, C₂H₅OH)とカルボン酸(HCOOH, CH₃COOH)はAmをⅢ価に還元した。NaNO₂はAm・PuをそれぞれⅢ・Ⅳ価に還元した。ただしPuの完全な還元にはさらに時間を要した。H₂O₂とFe²⁺はNp・Pu・AmをいずれもⅢ・Ⅳ価に還元した。一方、ハロゲン元素を含む還元剤(KI, NH₂OH・HClなど)はAg⁺と沈殿を生成するため使用しなかった。

3.3. アクチニド元素の相互分離

3.2.の結果を基に、酸化剤にK₂S₂O₈-Ag⁺還元剤にC₂H₅OH, NaNO₂, H₂O₂を用いて、UからCmまでのアクチニド元素を連続的に相互分離する方法(図1)を開発した。この方法で分離を行った結果、CmからNpまで順次リン酸ビスマスの各沈殿に95%以上が共沈し相互分離されること、各沈殿に混入する他のアクチニド元素は約3%以内であること、UはⅥ価のまま溶液中に残ることなどが明らかになった。さらにこの分離法における核分裂生成物の挙動も報告する予定である。

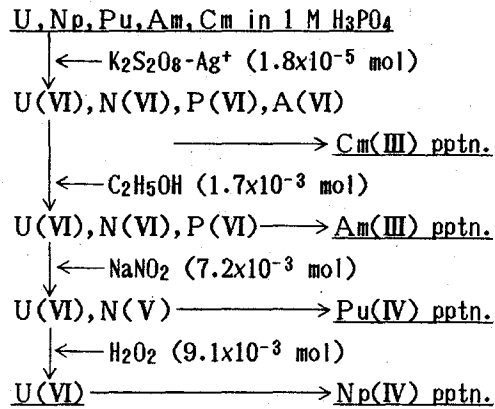


図1. アクチニド元素の相互分離

以上のように、この方法は簡便な上に定量性にも優れ、アクチニド元素の同時定量だけでなく分離定量も可能なことから、放射性廃棄物や環境試料中のα放射体の定量に適用可能であると考えられる。

1) 小林, 木村, 吾勝; 日本原子力学会 昭和58年秋の分科会 K13, 昭和60年秋の分科会 K1.

SEPARATION AND DETERMINATION OF ACTINIDE ELEMENTS USING
COPRECIPITATION WITH BISMUTH PHOSPHATE

Japan Atomic Energy Research Institute, Takaumi KIMURA

(都立大・理) ○塚田和明 末木啓介 遠藤和豊 中原弘道

【はじめに】現在、当研究室ではオンラインによるアクチノイド元素の迅速分離装置を制作している。本研究は+3価が安定なアクチノイド元素である超Pu元素の陰イオン交換樹脂中における挙動を調べ、化学分離に必要な最適条件を得ることを目的とした。そこでまずアクチノイド元素に近似した化学的挙動を示すランタノイド元素を試料として用いて、温度や濃度などの条件を変化させて実験を行った。次に同様な条件でアクチノイド元素のAm・Cm・Cfを試料に加え実験し、ランタノイド元素で行った実験の結果と比較検討してみた。

【実験】ランタノイド元素は原子炉で中性子照射して用いた。アクチノイド元素は ^{241}Am ・ ^{244}Cm ・ ^{252}Cf をトレーサーとして使用した。カラムは内径1.5mmのテフロンチューブに強塩基性陰イオン交換樹脂MC1gel・CA08S(三菱化成、架橋度8%、粒径 $10\pm 3\mu\text{m}$)を充填し両端をグラスウールで固定した。(樹脂柱94.0mm、乾燥樹脂重量107.7mg、間隙率0.4)テフロン製のカラムは $35\text{kg}/\text{cm}^2$ の耐圧試験を行った。溶離液に酸を使う為に実験装置中のチューブはテフロン製、各種のジョイントにはダイフロン製を使用した。溶離には溶離液等のカラムへの導入と迅速な溶離を得る為に、窒素ガスによって加圧した。溶出してきたフラクションは、ステンレス皿に適量取り、蒸発乾燥後、 γ 線・ α 線を測定し核種の同定・定量をした。溶離には白田らの報告¹⁾⁻³⁾にある硝酸・メタノールの混合溶媒を用いた。この溶離液では溶液を蒸発乾燥させるだけでほぼ純粋な硝酸塩の α 線測定用ソースが得られる。また、水溶液より大きな流速が得られ、蒸発乾固して測定用試料を作る時間も短くなった。

結果の検討には2つの基準を用いた。(1)イオンが流出してくるのに必要な液量を示す目安として分配係数 K_d を用いた。分配係数は各々のイオンの交換体への親和性を示す。(2)2種のイオンの溶出時の重なり程度は分離能 R_s を用いた。これは両イオンの最高流出点の差を両イオンの $1/e$ 巾の和で割ったもので、両対象イオンの溶出の重なり程度は、 $R_s=0.5$ で約8%、 $R_s=1.0$ で約0.3%である。

【結果・考察】1.ランタノイド元素を試料とした実験の結果、原子番号の大きい元素から順に溶出してきた。この溶離液中で+3価のランタノイド元素は水分子と硝酸イオンと配位し次のように錯イオンを形成すると考えられる。



配位する水分子と硝酸イオンの競合、ランタノイド収縮等の影響によりランタノイド元素間に溶離の差が生じ、この様な

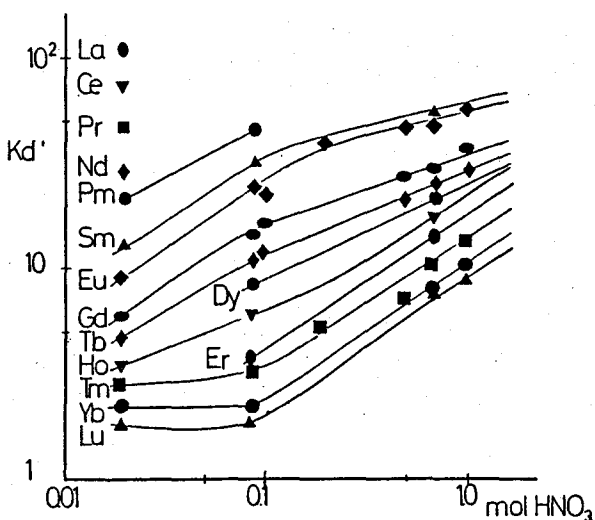


図1.ランタノイド元素の分配係数の硝酸濃度変化
メタノール濃度：90%、
カラム温度：90℃、流速：0.1ml/min

つかだかずあき すえきけいすけ えんどうかずとよ なかはらひろみち

順で溶出してくるのであろう。

カラムの温度を、室温～90℃に変化させると各イオン間の分離能は大きくなり、各イオン相互の分離が良くなっていく結果を得た。一般に他の条件が同じであれば、温度の上昇によりイオン交換平衡に達するのが速くなる。従ってそれぞれのイオンの溶離の中が狭くなって両イオンの重なりが小さくなる。次に溶離液のメタノール濃度を、80～95%に変化させたところ、分配係数が大きくなる結果を得た。この時メタノール濃度が上がるに従って各々の分配係数の差も広がり、相互の分離が容易になった。

溶離液の硝酸濃度を、0.02M～1.0Mに変化させた時の分配係数の変化を図1に示した。この分離には以上の実験結果から得た分離に最適なメタノール濃度と、カラム温度を用いた。硝酸濃度が高くなるに従って分配係数は大きくなっている。これは硝酸濃度が上がると硝酸イオンが配位し易くなるので溶離に変化が生じるのであろう。

2. ランタノイド元素の試料にAm・Cm・Cfを加えて実験を行った時の溶離曲線を図2に示した。PmとSmを加えることができなかったため比較の為に溶出位置を矢印で示した。アクチノイド元素もランタノイド元素と同様に原子番号の大きなアクチノイド元素から溶出してきた。この溶離結果をランタノイド元素の溶離結果と比較すると同じフラクションに溶出してくるイオンは、ほぼイオン半径が対応している。つまりイオン半径がこの系の分離に影響を与えていると考えられる。これが純粹にイオン半径によるものであればこの分離法を用いてイオン半径の知られている超Pu元素の溶離位置を予想することができ、それらの分離実験を行うことができる。逆にこの溶離による溶離位置から元素の同定もできることになる。

本研究でこの系でのランタノイド元素の分離についてほぼ十分なデータを得ることができた。これをアクチノイド元素の相互分離の基礎データとして用い、実際に他のアクチノイド元素の分離に利用することができるであろう。

【文献】

- 1) 白田他、第28回放射化学討論会予稿集 2A13 (1984).
- 2) 白田他、第29回放射化学討論会予稿集 2A17 (1985).
- 3) 白田他、第30回放射化学討論会予稿集 P03 (1986).

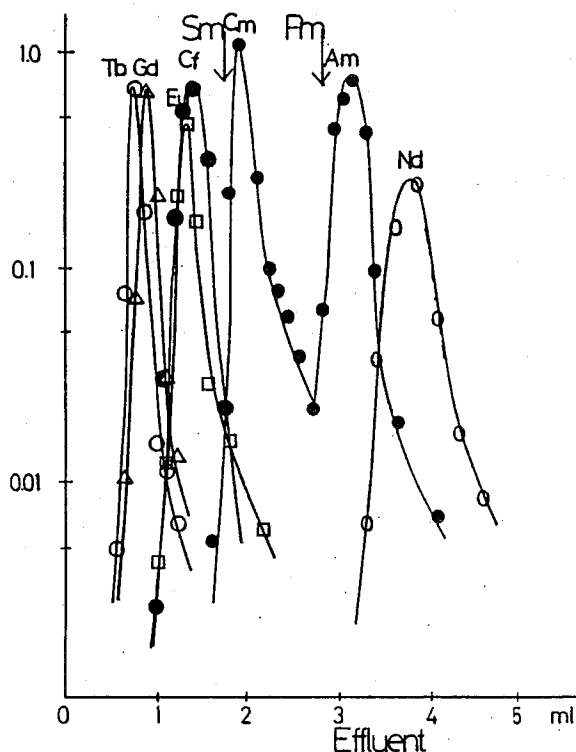


図2. アクチノイド元素 (Am, Cm, Cf) の溶離曲線
硝酸濃度:0.02M、アルコール濃度:90%
カラム温度:90℃、流速:0.1ml/min

STUDY ON RAPID CHEMICAL SEPARATION OF LANTHANIDE AND ACTINIDE ELEMENTS
WITH ANION EXCHANGE METHOD.

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,

Kazuaki TSUKADA, Keisuke SUEKI, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA

3A08 限外ろ過法による合成地下水へのThの溶解度の検討

(金沢大理) ○中西 孝、浜 克宏

1. 目的

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価に関連して、いくつかのアクチノイド元素について岩石・鉱物—合成地下水間における分配比を測定したところ¹⁾、Thの分配比の測定値において再現性の悪さが目立った(3けた程度のちがひ)。そして、実験上の問題点として、①岩石・鉱物の取着容量を超えたThを分配比測定の反応系(合成地下水—核種—岩石・鉱物)に添加した可能性がある(そうであれば、分配比が小さくなる方向に効きやすい)、②合成地下水へのThの溶解度についての配慮を欠いていたため、肉眼的には真性溶液のように見えたが、溶解度を超えた量のThを合成地下水に添加していた可能性がある(そうであれば、分配比が大きくなる方向に効きやすい)ということが考えられた。

そこでまず、合成地下水へのThの溶解度について、Th含有合成地下水を種々の分子量排除能を持つ限外ろ過膜でろ過してみるという方向から検討を試みた。

2. 実験

$^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 250mgを100mlの蒸留水に溶解し、 NH_3 ガスを通じて水酸化物を沈でんさせた。この沈でんを蒸留水で洗浄した後、500mlの蒸留水とともに1ℓテフロンびんに移し、さらに500mlの合成地下水(Na^+ 8.306×10^{-4} M、 K^+ 6.998×10^{-5} M、 Ca^{2+} 1.357×10^{-4} M、 Cl^- 2.714×10^{-4} M、 HCO_3^- 9.006×10^{-4} M)を添加した。このテフロンびんに密せんをして、室温で60日間、スターラーで激しくかくはんした。その後約1週間静置して上澄を別の1ℓテフロンびんに移し、これに約51Bqの ^{228}Th をテフロン皿に蒸発乾燥させたものを添加し、密せんをして再び室温で60日間スターラーで激しくかくはんした。次いで、500mlになるまで減圧濃縮した。このようにして調製したTh含有合成地下水(Thはほぼ飽和状態と考えられる)をまずWhatmanろ紙No.541(公称の保持可能粒子径20~25 μm)でろ過し、大きな懸濁物を除去した(ろ液をWhatmanろ液という、pHは7.5)。Whatmanろ液の5mlを分取し、Thの分離・電着を行い、 α 線スペクトロメトリーにより、 ^{229}Th のピーク領域に計数のないことを確認した。さらに、Whatmanろ液の別の5mlを分取し、既知量の ^{229}Th を添加して上記と同様にして α 線スペクトロメトリーを行い、 ^{232}Th 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th の各濃度を求めた。次に、Whatmanろ液の約70mlずつを、それぞれ、東洋UK-200(公称の排除可能溶質(たん白質)の分子量 2×10^5)、同UK-50(同 5×10^4)、同UP-20(同 2×10^4)、同UK-10(同 1×10^4)、同UH-1(同 1×10^3)、同UH-05(同 5×10^2)限外ろ過膜でろ過した。各ろ過器の加圧口には2~4 kg/cm^2 の正圧を加えると同時に、ろ過中は反転スターラーを動作させて、ろ過膜の目づまりを少くした。各ろ液について、Whatmanろ液の場合と同様にして ^{228}Th 濃度を定量した。

3. 結果と考察

なかにしたかし、はまかつひろ

以下においてTh濃度を M 単位で示すときは、Th原子1個を含む化学種を仮定している。

Whatmanろ液中の²³²Th、²³⁰Th、²²⁸Thの各濃度の測定結果を Table 1 の下部に示す。α放射能では²²⁸Thがほとんどであるが、原子数では²³²Thがほとんどである。上記の仮定をすれば、Whatmanろ液中のTh濃度は 9.6×10^{-8} M で、鉱泉水中のTh濃度の最上位に比肩するものである(なお、各種天然水および中性の希薄水溶液中のTh濃度の報告値は 10^{-13} M ~ 10^{-5} M の範囲にある)。各種限外ろ過膜でWhatmanろ液をろ過して得られたろ液中のTh濃度の測定結果を²²⁸Thの放射能濃度で代表させて Table 1 に示す。限外ろ過膜の溶質排除能が低分子量になるにつれて、ろ液中のTh濃度が低くなり、UK-10とUH-1の間で急激な変化が見られた。ろ過法においては一般に、粒径 0.01 μm 程度(分子量 10^4 程度)以下の溶質が溶解物質として扱われているが、UK-10ろ過膜を通過したろ液中のTh濃度 2.7×10^{-8} M は、この基準に立った場合のThの飽和濃度のオーダーを与えていると考えられる(なお、本研究では、ろ過膜へのThの吸着は無視しうるものとしている)。一方、イオンや低分子量の無機錯体等を真の溶解物質とみなせば、UH-1ろ過膜を通過したろ液中のTh濃度 4.7×10^{-10} M は、この基準に立った場合のThの飽和濃度のオーダーを与えていると考えられる。

以上の実験結果を参照しつつ、岩石・鉱物-合成地下水間におけるThの分配比測定(反応系は岩石 or 鉱物 約 0.1 g、合成地下水 約 100 g からなる)の結果¹⁾について考察を試みた。分配比測定時における合成地下水中のTh濃度と分配比の値は、 1.8×10^{-18} ~ 2.0×10^{-17} M のとき 10^4 ~ 10^5 (g/g) (岩石・鉱物の種類はほとんど影響せず)、 1.1×10^{-13} ~ 3.4×10^{-10} M のとき 10^2 ~ 10^3 (g/g)、 3.6×10^{-7} ~ 1.2×10^{-6} M のとき 10^2 (g/g) 程度であった。なお、分配比測定のために岩石・鉱物(32~60 mesh)と合成地下水を分離するさい、孔径 2 μm のテフロンフィルターを用いた。合成地下水中のTh濃度が高くなると、分配比低下の傾向があり、反応系に加えたThの量は岩石・鉱物のTh吸着容量を超えていたか、溶解度を超えるThが加えられたかも知れない場合、Thは岩石・鉱物に吸着せず、かつ孔径 2 μm のフィルターを通過する状態にあり、そのために低い分配比が得られた可能性が考えられる。

Table 1 ²²⁸Th concentrations in filtrates

	²²⁸ Th (Bq/l)
Whatman filtrate*	34.7 ± 0.6
UK-200 filtrate	16.0 ± 0.4
UK- 50 filtrate	12.8 ± 0.7
UP- 20 filtrate	10.1 ± 0.4
UK- 10 filtrate	9.9 ± 0.4
UH- 1 filtrate	0.17 ± 0.02
UH- 05 filtrate	0.15 ± 0.02

* ²³²Th : 0.091 ± 0.019 Bq/l = $(5.8 \pm 1.2) \times 10^{16}$ atoms/l
²³⁰Th : 0.0095 ± 0.0062 Bq/l = $(3.2 \pm 2.1) \times 10^{10}$ atoms/l
²²⁸Th : 34.72 ± 0.61 Bq/l = $(3.024 \pm 0.053) \times 10^9$ atoms/l

1) 中西 他, 第30回放射化学討論会講演予稿集, pp. 298-299 (仙台, 1986).

A STUDY OF SOLUBILITY OF TH IN SYNTHETIC GROUND WATER BY ULTRAFILTRATION

Faculty of Science, Kanazawa University, Takashi NAKANISHI, Katsuhiro HAMA

3A09 ブラジル サリトレのカーボナタイト 中の ^{234}U / ^{238}U 放射能比

(地質調査所) ○金井 豊、神谷 雅晴

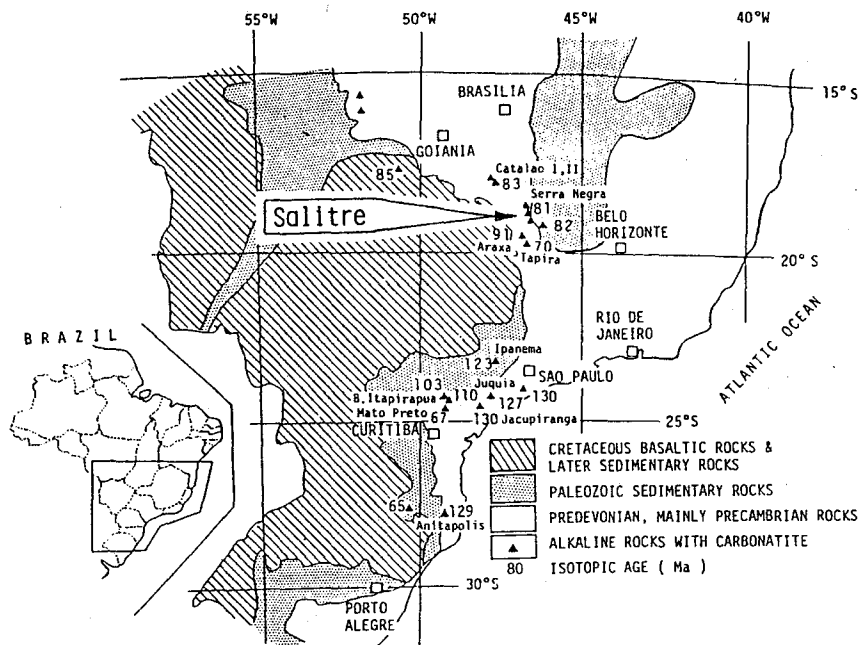
1. はじめに

カーボナタイトはマグマ起源の炭酸岩であり、近年になって岩石学的、鉱物学的、化学的な見地から注目を集めている岩石である。しかしながら、これらは大陸地域の大きな構造線に沿って分布してアルカリ複合岩体に伴うことが多く、日本のような付加体からなる島弧には馴染みの少ない岩石でもある。全世界では、500カ所以上もの岩体が知られており、これらの岩体には多種多様な鉱物資源を含んでいて、特にニオブ、希土類元素、チタン、リン、ウラン、トリウム等の資源が重要視されている。

演者の一人である神谷は、ブラジルでカーボナタイト鉱床と接する機会を得、サリトレにおいてラテライト化したカーボナタイトを採取した。本研究では、これらの試料におけるウランの挙動を調べたのでそれについて報告する。

2. 試料

ブラジルにおけるサリトレ鉱山の位置を図に示した。数十から100mの厚みを持つ風化したカーボナタイト鉱床である。先カンブリア代の岩石の中に中生代に貫入したものと考えられている。試料は、水平方向約100mの範囲にわたって斜め下方に、表層から順次約1m深度毎に9mまで採取した合計10試料である。これらの試料はめのう乳鉢で微粉碎して実験に供した。



かない ゆたか 、 かみにに まさはる

3. 実験

微粉碎試料0.5gをニッケルるつぼにとり、水酸化カリウム4gを加えて融解した。硫酸溶液として硫酸型陰イオン交換樹脂カラムに流してウランを吸着させ、6N塩酸溶液で洗浄後、1N塩酸溶液でウランを溶出させた。その一部を分取して固体蛍光法を用いてウランの定量を行い、残液は硫酸アンモニウム溶液としてステンレス板に0.7A、2時間でウランを電着した。放射能比の測定は、表面障壁型シリコン検出器を検出器としたキャンベラ社製アルファスペクトロメーターを用い、S-85マルチチャンネルアナライザーで信号計測し、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を求めた。

さらに、試料中におけるウランの存在形態を明らかにするために、1M酢酸アンモニウム溶液、0.1M塩酸溶液、1M塩酸ヒドロキシルアミン溶液、1Mシュウ酸溶液、30%過酸化水素水、1M炭酸ナトリウム溶液等と反応させ、溶出するウランを調べた。

4. 結果と考察

サリトレ鉱山はニオブ含有量が少なく、チタン鉱床として採掘されている。カーボナタイトの生成年代は83M.Y.とされているが、熱帯気候のためのラテライト化がかなり進んでいる。試料はいずれもこうした風化土壌であるが、これらの試料におけるウラン含有量及びその放射能比を表に示した。

ウラン濃度は20-30ppm程度であり、通常の土壌よりも一桁高くなっている。未風化の試料が同地域で採取不可能であったため単純な比較はできないが、他の地域の岩石（例えばアルカリ変質岩、U: 0-6ppm）と比べると数倍の濃縮と見積られる。

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射

能比は、風化土壌のために1から大きくはずれていると予想されたが、ほとんどの試料で測定誤差の範囲内で1に等しかった。この理由として、現在も風化作用が続いているにもかかわらずウランの系外への移動が少なかったか、または非平衡後かなり長時間が経過して平衡に達しているものと考えられる。

Table U contents and activity ratios of the lateritized carbonatites from Salitre, Brazil

sample	U content(ppm)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ A.R.
Sal-01	23.9	1.016(18)
Sal-02	24.9	1.000(16)
Sal-03	24.8	0.990(19)
Sal-04	23.8	1.014(21)
Sal-05	23.2	1.019(17)
Sal-06	29.3	0.994(13)
Sal-07	28.3	1.003(24)
Sal-08	29.6	1.027(19)
Sal-09	21.7	1.004(19)
Sal-10	26.3	0.991(17)

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of the carbonatites from Salitre, Brazil
Geological Survey of Japan, Yutaka KANAI, Masaharu KAMITANI

(新潟大・理) 橋本哲夫、○横坂恭一、久保田知明、
虎澤昌弘、葉葦久尚

1. 我々の研究室では、天然石英からの熱蛍光(以下文中TLと略)をカラー写真撮影(TLCI)で観察した結果、赤色と青色発光を示す2種の石英群が存在し、火山起源のβ石英は赤色発光を、花崗岩などの深成岩起源のα石英は一般に青色発光を示すことを見いだしてきた¹⁾。引き続き、TLCI、TLグローカーブ、TLスペクトル、X線回折などの測定による両者の発光特性の違いについても報告してきた¹⁾²⁾。それらの結果、およびSi除去不純物の合成石英への添加実験から、この発光色の異なる原因は石英中の不純物原子によるものであると結論し、主たる不純物を探索して来ている。

今回、天然石英中の不純物元素の分析定量を放射化分析で行い、この結果に基づきいくつかの不純物をドーブした合成石英を用い、その含有不純物とTL発光特性およびESR特性を調べ、それらの関係につき比較検討したので以下報告する。

2. 天然石英については火山灰層からの石英や純度の高い水晶など起源、鉱脈既知のもの(約25種)を用い⁶⁰Coγ線で既知線量(88Gy~25kGy)照射したものを測定試料とした。天然石英中の微量不純物定量には中性子放射化分析法(破壊および非破壊)³⁾を用い、できるだけ多くの元素の定量を試みた。石英ガラスの合成にはsol-gel法⁴⁾を用い(図1)、原料に既知量の不純物をドーブして合成した。これら天然石英および合成石英のTL発光特性の測定は光子計数法を基本とする独自の装置で行った⁵⁾。ESR測定(JEOL-JES-FEX1XG)については25°Cで行い、磁場掃引巾を変化させることで種々のピークを測定出来た。

3. 天然石英については従来報告したように青色発光を示す石英は470nmに、また赤色発光を示す石英は620nmに極大を持つ巾広いスペクトルを観察できた²⁾。図2に示すようにAlをドーブした合成石英からも天然石英と同様に470nm付近にピークを持つ巾広いTLスペクトルが観察できた。両者のESRスペクトルを比較すると(図3)Alのみをドーブした合成石英(b)と天然石英(a)では同じ吸収($g=2.003$)が観察され、不純物をドーブしないで合成した石英からは同様な吸収はほとんど観察されなかった。天然石英ではAl由来の吸収の他に不純物のGeによる吸収や E_1' 中心の吸収が観察された。

これらの結果から天然石英の青色発光は不純物としての Al^{3+} による $(Al^{3+})^{\ominus}$ 欠陥に基づくものであらうと考えている。

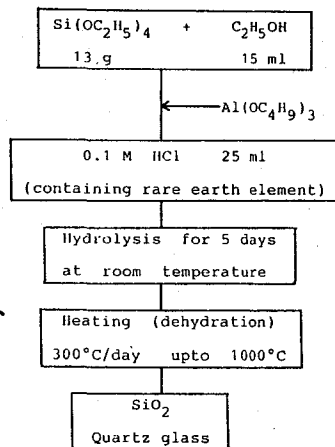


図1 石英ガラスの合成法

- 1) 橋本、横坂ら; *Geochem. J.*, **20**, 111-118('86).
- 2) 橋本、横坂、葉葦; *Nucl. Tracks.*, in press.
- 3) LAVL et al.; *J. Radioanal. Chem.*, **69**, 181('82).
- 4) 山根ら; *窯業協会誌*, **87**, 434('79).
- 5) 橋本ら; *Radioanal. Nucl. Chem.*, **102**, 455-464('86).

はしもとてつを、よこさかきょういち、くぼたともあき、
とらざわまさひろ、はぶきひさなお

次に、天然石英の赤色発光割合と遷移金属(Cr, Mn, Fe, Co)やアルカリ金属(Na, Rb, Cs)などの希土類以外の不純物含量との関係を調べたところ、両者に顕著な相関はみられず、これらが石英での直接の赤色発光の原因とは考えられなかった。

一方、顕著な相関はSmなどの軽希土類特にEuから観察され、合成石英から得られた不純物含量とTL発光の関係と同様、不純物含量の平方根に比例した高い正の相関が観察された²⁾。これら希土類元素について作成した隕石規格化パターン(図4)からは赤色(a)、青色(b)石英間では、軽希土類含量に2オーダー以上も差異が認められた。特にEuにおいては赤色発光を示す石英(a)は正のアノマリー、青色発光を示す石英(b)からは負のアノマリーが観察された。また青色発光のみを示す深成岩起源の石英の幾つかは希土類元素の含量が少なく、中性子放射化分析からも規格化パターンを作成できなかった。

これらの結果から天然石英の赤色発光は、不純物としての希土類元素(特にEu)に基づくものであろうと現在考えている。これら希土類元素をドーブした合成石英からのTLおよびESR測定やESRの低温測定によるAl³⁺の超微細構造について現在実験中である。

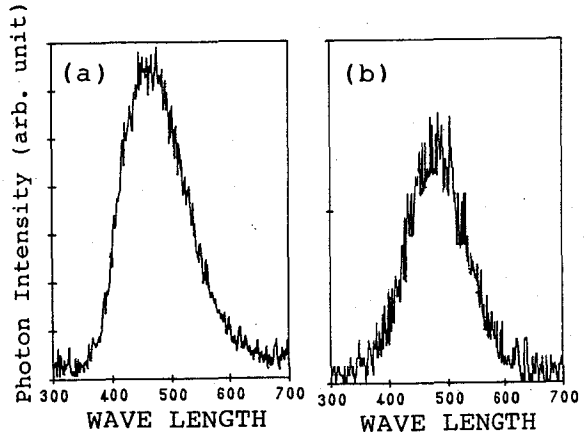


図2 天然石英、合成石英からのTLスペクトル
(a) 天然石英 (クウインタス)
(b) 合成石英 (Al 100ppm)
吸収線量は8.8KGy

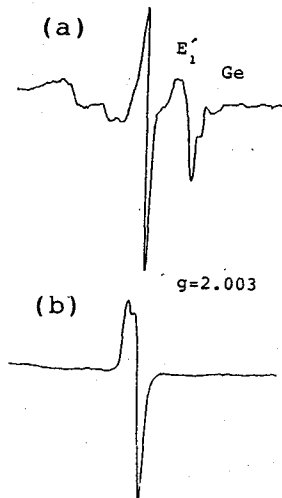


図3 天然石英、合成石英のESRスペクトル
(a), (b), 吸収線量は図2と同じ

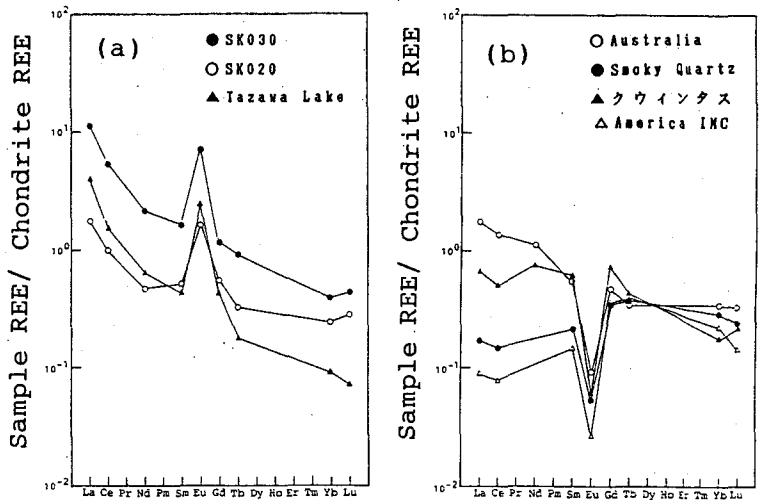


図4 天然石英の隕石規格化パターン
(a) 火山起源の石英
(b) 深成岩、熱水起源の石英

CHANGES OF THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES BASED ON IMPURITY CONTENTS IN NATURAL AND SYNTHETIC QUARTZES

Faculty of Science, Niigata University,
Tetsuo HASHIMOTO, Kyoichi YOKOSAKA, Tomoaki KUBOTA,
Masahiro TORAZAWA and Hisanao HABUKI

(新潟大・理) ○橋本哲夫、 横坂恭一、 久保田知明、 虎澤昌弘、
葉葦久尚

1. 天然石英粒子からの熱蛍光(TL)を高感度カラー写真撮影したところ、青色と赤色発光の特徴的な2群に大別されることを見いだした。前者は主に生成時 α -石英であると思われる深成岩由来の石英に、後者は生成時に β -石英であった火山灰起源の石英粒子にそれぞれ同定出来た。¹⁾²⁾³⁾

石英粒子自身は他の鉱物結晶と比較して風化に強く広範囲に分布しており、これら石英粒子からのTL発光色が加熱や加圧処理や結晶状態の変化により影響を受けないことを実験的に確認していることから、青色と赤色の混合色を示す河川砂や海岸砂のTL色解析は石英粒子生成時に関する有益な情報をもたらすと考えている。そこで、TL色解析のために我々の研究室では、分光器や色ガラスフィルターを発光体と光電子増倍管の間に挿入し、青色、赤色領域のグローカーブの測定から定量的な各々の数値や比の値を得てきた。¹⁾³⁾ しかしながらこれらの方法では、一試料につき青、赤2回の測定が必要であり、発光強度の比較のため、強度不均一の場合には粒子数そのものよりもむしろ発光強度大の粒子にのみ結果が左右される弱点を有していた。

ここではこれらの欠点を除去し、かつより簡便な青色、赤色TL光の識別定量化を目的とし、TLカラー写真(TLCI)そのものを、カラー画像解析(CIA)に適用することを試みた。基礎条件の検討のもとに海岸砂や砂丘砂からの石英粒子のTLCIにこのカラー画像解析法(TLCI-CIA法)を適用し、これら天然砂の起源や成因、更には後背地の地質学的情報を得ることが出来た。

2. 天然砂からの石英粒子のみを物理化学的に単離した後400°Cで15分間熱処理し、つづいて⁶⁰Co γ 線で吸収線量として8.8kGy(10⁶R)照射したものを試料とした。

カラー写真の撮影はヒータ上に試料(約10mg)をのせ、加熱に伴い放出されるTLを高感度カラーフィルム(KONICA ASA-1600)を用いて行った。

カラー画像解析装置(NEC MS-70)では、0.2×0.2mm画素毎にドラムスキャナーから読み込んだTLCIのRGBデータ(赤、緑、青強度値)をもとに数値計算によりXYZ座標系に変換し、図1に示した色度図表中の座標位置により青色、赤色の判定を行った。従って各画素数が数値化でき、画素数(面積)比として解析することが出来た。

新潟砂丘砂試料は、図2に示すように海岸線とほぼ平行におよそ10列が確認されている。内陸より海側へ14種の砂丘砂試料と阿賀野川河口砂1種の計15試料を、TLCI-CIA解析に適用した。

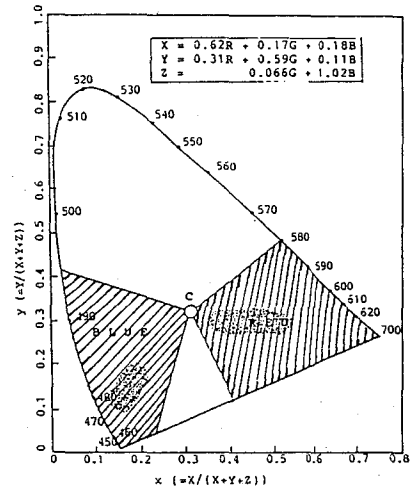


図1. 色度図表示

はしもとてつを、 よこさかきょういち、 くぼたともあき、 とらざわまさひろ、
はぶきひさなお

3. 図1の色度図上の点の集合は、TLCI-CIA解析結果のデータ点である。TLCIパターンから予想されたように実験値は赤と青の2群にのみ属しており、それ以外の発色群は見られないことからここでのCIA解析は妥当であるといえる。吸収線量増加に伴う青色画素数の増加が認められたので、以下では8.8kGyの吸収線量に統一して評価を行った。再現性のチェックのために、TLCIの現像条件を変えTLCI-CIA解析した結果を表1に示す。この表より多少の現像条件の違いは問題とならず再現性よい結果が得られることが分かった。

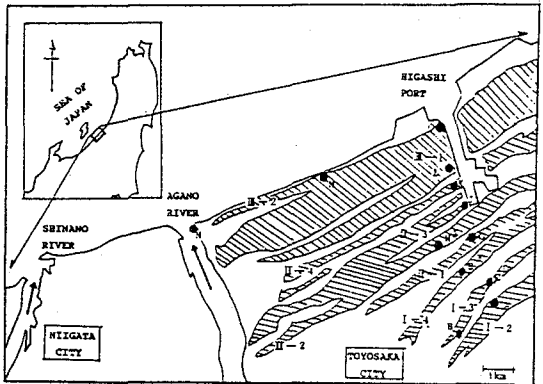


図2. 新潟砂丘列とサンプリング地点

これらの結果をもとに図2に示した砂丘砂および河口砂からの石英粒子に適応したTLCI-CIA解析結果を表2にまとめた。各々の砂丘砂からの青と赤の総画素数(各面積)は異なった値を示しているが、青対赤の比(B/R)は、砂丘砂群に特徴的であることが分かった。このことはこれらの砂丘砂群の起源に関する情報を秘めており、特にI-4の砂丘列より海側のものでは赤色TLが急増しており、砂丘砂成因に沼沢火山由来の火山灰が大きな寄与をしているとの従来の結果と一致していた。

表1. TLCI-CIA解析結果の再現性

No.	Blue area(B)	Red area(R)	B/R ratio	Corrected B/R ratio
1	4918	3857	1.275	0.49
2	8192	6425	1.275	0.49
3	8354	7701	1.085	0.42
4	5898	4672	1.262	0.49

表2. 砂丘砂のTLCI-CIA解析結果

Sample name	Dune No.	Blue area (B)	Red area (R)	B/R ratio	Corrected B/R ratio
A	I-2	8009	634	12.63	4.86
B	I-3	7990	225	35.51	13.66
C	I-3	8244	474	17.39	6.69
D	I-3	5945	254	23.41	9.00
E	I-4	3510	9845	0.357	0.14
F	I-4	2916	10156	0.287	0.11
G	II-1	3180	6901	0.461	0.18
H	II-2	2926	4611	0.635	0.24
I	II-2	3659	4935	0.741	0.29
J	II-3	4103	4470	0.918	0.35
K	II-4	5001	5113	0.978	0.38
L	III-1	5452	4915	1.110	0.43
M	III-2	4207	3034	1.387	0.53
N (Agano River)		5898	4672	1.262	0.49
O (Higashi Port)		6006	3535	1.699	0.65

- 1) 橋本、横坂ら ; *Geochem. J.*, 17, 111('86).
- 2) 橋本、横坂ら ; *Nucl. Tracks*, 11, 229('86).
- 3) 橋本、横坂、葉葦 ; *Nucl. Tracks*, in press('87).

GEOCHEMICAL APPLICATION OF THERMOLUMINESCENCE COLOR IMAGES (TLCIs) TO COASTAL AND DUNE SANDS

Faculty of Science, Niigata University,
Tetsuo HASHIMOTO, Kyoichi YOKOSAKA, Tomoaki KUBOTA,
Masahiro TORAZAWA and Hisanao HABUKI

(新潟大・理) 橋本哲夫、 〇葉葦久尚、 久保田知明
 虎沢昌弘、 横坂恭一

1. 熱蛍光(TL)年代測定法は白色鉱物への天然放射線作用により生じた捕捉電子由来のTLを利用した方法であり、1000年～100万年といった第四紀関連の巾広い絶対年代に適用可能である。特に¹⁴C法が不適用となる約3万年からFission track法が適用可能となる約50万年の間の絶対年代測定法としてTL法は期待されている。

天然石英のTL発光色には青色と赤色の2種類あることを我々の研究室で見出したので¹⁾、ここでは青色及び赤色TLの発光特性をもとにTL年代測定にどちらが適しているかを比較した。その結果、赤色TLの方が長寿命の捕捉電子に相当する高温側に発光ピークを有しており、その上線量応答に対する比例性が青色TLに比較して良いことが分かった¹⁾。

そこで、信頼性の高いTL年代法の確立のために赤色TLのみを測定することを考えナウマン象関連地層の年代測定に適用した、得られた結果について以下報告する。

2. 試料としては新潟県柏崎市のナウマン象化石発掘現場の地層(7種)中から物理、化学的に石英粒子のみを単離後、⁶⁰Coγ線を既知線量(10～1100Gy)照射した。赤色TLのみを測定するため、ヒータとフォトマルの間にシャープカットガラスフィルターを設置した独自の装置を用いた。次に天然TLプラス既知線量照射による付加線量法(Fig.1)と、天然捕捉電子を熱処理により一端消去して既知線量照射する消去付加線量法(Fig.2)との2種の方法で天然蓄積線量を求め同一試料につき比較検討した²⁾³⁾。

次に、TL年代評価に当たって試料が1年間に受ける放射線量(年間線量率)をγ線スペクトロメーターにより見積った。測定方法として土壌約1kgを容器につめたものと、既知量の溶液化したピッチブレンドを石膏に混ぜ土壌試料と同形ものとした標準試料とを同一geometryのもとでγ線スペクトル測定し、娘核種の放射能強度の比較から放射平衡にある親核種である²³⁸U、²³²Thの含量を求めた。

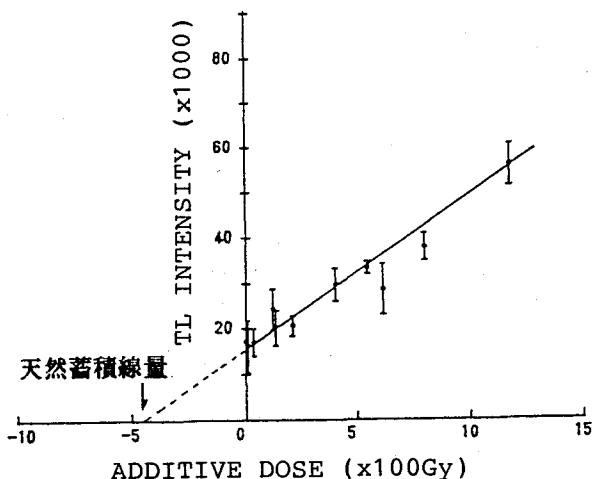


Fig.1 付加線量とTL強度
(付加線量法)

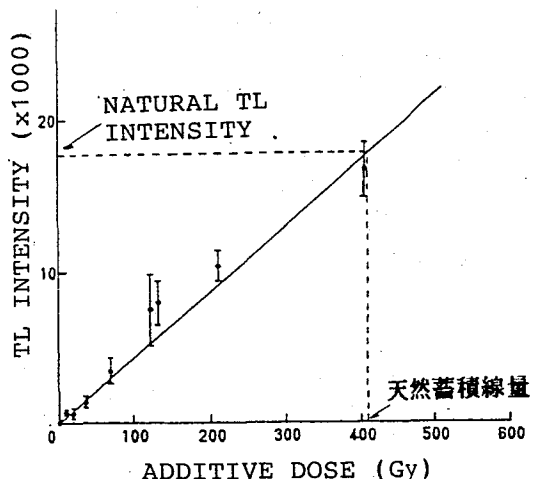


Fig.2 付加線量とTL強度
(消去付加線量法)

はしもとてつを、 はぶきひさなお、 くぼたともあき、
 とらざわまさひろ、 よこさかきょういち

3. 化石骨付近で採取した2種類について付加線量法と消去付加線量法の両者によって蓄積線量を求めた結果、天然蓄積線量の値は互いによく一致していた。従って残り5種類の試料測定に際しても消去付加線量法により天然蓄積線量を見積ることとした。その結果得られた天然蓄積線量をTable 1に示す。

年間線量は、2. で示した方法を用い、土壌中の ^{238}U 、 ^{232}Th 等の含量から計算により求めた。その結果 ^{238}U は約3ppm、 ^{232}Th は約10ppmであり、 ^{40}K は K_2O の含量として求めたところ約1%であったことから年間線量は1.7mGy/aと見積もられた。

以上の結果をもとに天然蓄積線量が全く等であった時点からの地層の年代が次式により得られることになる。

$$(\text{年代 (a)}) = (\text{天然蓄積線量 (Gy)}) / (\text{線量率 (mGy/a)}) \quad \text{--- (1)}$$

ところが、実際の地層試料からの石英粒子は、必ずしも堆積時において蓄積線量が零でないことが分かった。そこで標準火山灰層⁴⁾から年代見積りがなされている番神砂層(D層の上の層)を基準として(1)式を利用して各地層の年代を見積りTable 1にまとめた。

Table 1 地層試料の天然蓄積線量とこれから見積った年代

Sample name	Paleodose(Gy)	Age($\times 10^4$ y)	Depth(m)
Banjin sand layer	90 ± 15	5.0 ± 0.8	0
C layer	102 ± 18	6.0 ± 1.0	0.3
Between Tusks	145 ± 34	8.5 ± 2.0	0.6
Beside Tusks	142 ± 50	8.4 ± 3.0	0.6
D layer(underparts)	257 ± 64	15.1 ± 3.8	0.9
F layer	183 ± 31	10.8 ± 1.8	1.2
G layer	92 ± 15	5.4 ± 0.8	1.8
	(355 ± 56)	(20.9 ± 3.3)	

Paleodose : 天然蓄積線量

Depth : 番神砂層表面を 0m としている

ナウマン象化石骨はD層上部～D層下部にわたって位置していたことからその年代は8万～15万年と推定される。この地層はすでに ^{14}C 法で3.4万年という報告がなされていたがD層自身は番神砂層下部に位置し、5万年よりも古いことが地層学上予想されており、今回求められた8万～15万年という値はより正確な値に近づいたものと考えている。

今回の年代見積りには標準火山灰層からの地層を基準(5万年)としたが、正確な年代を求めるには基準層自身の年代評価の再検討の他、石英が堆積した時IL量かどの度ブリーチング(漂白作用)を受けたかを知る必要がある。

そこで現在各地層試料を太陽光にさらし残ったIL量を測定し、その分を差し引いた年代を求めることを考えている。

- 1) 橋本、横坂、葉茸 ; Nuclear Tracks, in press.
- 2) 橋本ほか ; 第24回理工学における同位元素発表会予稿集 P.147 ('87)
- 3) Aitken ('85), "Thermoluminescence dating", 359pp., Academic Press, London.
- 4) 早津、新井、白井 ; 地学雑誌, 91, ('82)

THERMOLUMINESCENCE DATING OF STRATA CONTAINED ELEPHAS NAUMANNI FOSSILS

Faculty of Science, Niigata University,
Tetsuo HASHIMOTO, Hisanao HABUKI, Tomoaki KUBOTA,
Masahiro TORAZAWA and Kyoichi YOKOSAKA

(放医研、物理) 中島 敏行

1. はじめに

昨年、起きたチェルノブイリ原発事故では、住民など一般人の被曝線評価に対応する方法論の不備が問題となった。すなわち、医療や晩発障害の発生の推定に必要な被曝線量の入手困難であった。我々はこのような被曝事故の場合、電子スピン共鳴 (ESR) 装置を利用するのが最良であることを1974年に提案してきた。今回の事故を契機として、この方法論に適する物質の発見に努めてきた。本報告では砂糖など糖類を放射線検出する材料とした時の諸特性について報告する。

2. 実験方法

住民など一般人 (放射線取り扱い者も職場外では一般人) の緊急時被曝線量評価に使う ESR 線量計用材料の選択条件として、次の7項目を選んだ。1) 誰もが所持しているか簡単に所持できるもの。2) 経済的に安価であり、しかも、一般的で、交換が容易であるもの。3) 試料作成が不要か容易で、作成操作によつて遊離基など ESR 信号の原因となるものを生じないもの。4) 最小検出線量が0.1 Gy程度までできるもの。5) 線量と吸収量との間の比例関係が0.1 から30Gyまで成り立つもの。6) Fading がないか、少ないもの。7) BG として遊離基など ESR 信号の原因となるものがないか、少ないもの。

これらの選択条件を満たす材料を見つけるために、実験に使用した材料は次のものである。鉛筆、割り箸、新聞紙、tissue paperなど紙製品、各種布製品、貝殻など貝殻製品、消しゴムなどゴム製品、米など食品、塩、胡しょう、グルタミン酸ソーダ、砂糖類、毛髪、爪。これらよりグラニュー糖、ブドウ糖、果糖など糖類が上記の条件の多くを満たしていることを見出した。

ESR装置は日本電子製JEOL-1X型を使い、試料の測定はすべて室温で行った。Fadingの実験は室温、55 Cと100 Cで行った。また、ESR吸収量と線量との関係を得るために、

なかじま としゆき

試料は ^{60}Co ガンマ線源を使い、照射した。また、ESR 吸収量の光子エネルギー依存性も求めた。一試料当たりの試料重量は600 mgとし、小結晶粒とアメのような非晶質の試料を使った。試料管は内径約3.7mm、外径約4.8mmの石英管を使用した。

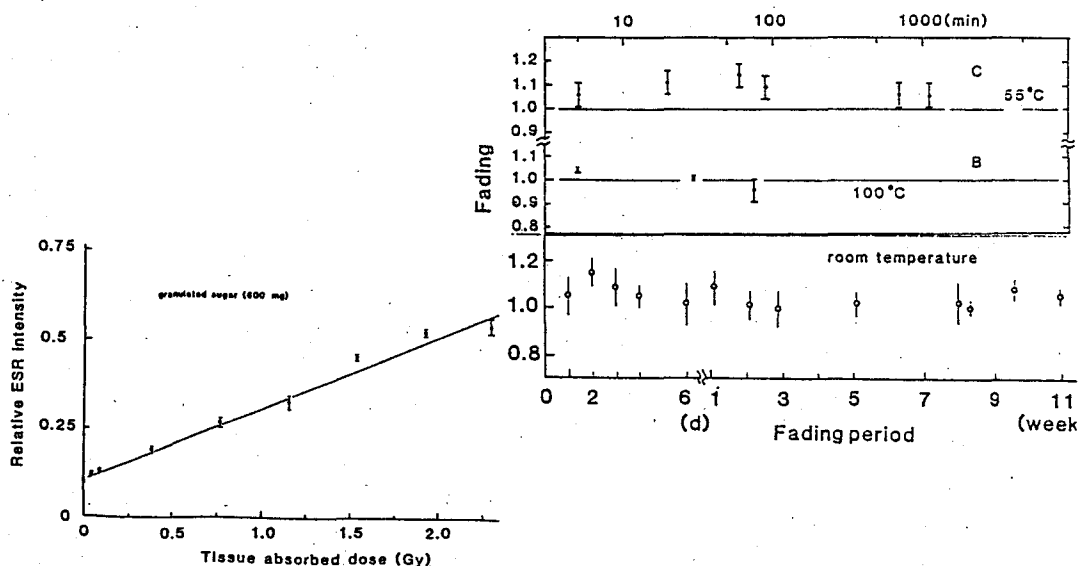
3. 結果

図1はグラニュー糖から作った非晶質砂糖600mgのESR信号量と吸収線量との相関関係である。図が示すように、それらの間に良い比例関係がみられ、しかも、0.05Gyまで検出できた。このことは最新の装置を使い、加算方などで信号を観測した場合、この線量の五分の一から十分の一ぐらいの線量でも検出できることを示している。

図2照射したグラニュー糖のFading特性である。保管温度は室温、55°Cと100°Cである。この図が示すように、室温では無論のこと100°Cのような高温でさえも長時間にわたり安定していることを示している。

4. 結論

糖類は緊急時被曝線量評価用線量計の材料として十分対応できる特性を有することが判明した。



DEVELOPMENT OF EMERGENCY PERSONNEL DOSIMETER WITH ELECTRON SPIN RESONANCE EQUIPMENT

Div. of Phys., National Institute of Radiological Sciences, Toshiyuki Nakajima

(新潟大・理) 橋本哲夫、○酒井裕二、重富潤一、野中雅史

1. 環境放射能測定や年代測定法などにおいては、対象となる試料中のU、Thの絶対量を個別に求めることが必要となる場合が多い。従来、微量U、Thの定量には中性子放射化分析法や化学分離操作を伴うα線スペクトロメトリーが用いられてきたが、原子炉などの大規模な設備と時間、労力を必要とした。そこで本研究ではこれらの点を改善するため、試料中のTh系列核種の絶対量を、系列中の核種のα線放出の時間的な相関関係から求める方法について検討したので以下報告する。

2. 本測定法はTh系列中の $^{220}\text{Rn}(55.3\text{s}) \rightarrow ^{216}\text{Po}(0.145\text{s}) \rightarrow ^{212}\text{Pb}$ の比較的短時間に連続して起こる2つのα壊変を利用して ^{220}Rn を定量するものである。ランダムな事象(この場合は放射壊変)の中に上の様な相関事象が存在する場合、事象と事象との間の time interval の分布は、理論的には次式で与えられる。¹⁾²⁾

$$p(t)dt = [(1-\beta_1) \cdot C \cdot \exp(-Ct) + \beta_1(C+\lambda) \cdot \exp(-(C+\lambda)t)] dt \quad \text{-- (1)}$$

t : 時間

p(t) : 事象間の time intervalが t~t+dtである確率

C : 平均バックグラウンド計数率

λ : ^{216}Po の壊変定数

β₁ : スタートパルスとなる事象中に ^{220}Rn のα壊変が占める割合

(液体シンチレーション法によるα線の検出効率は100%と仮定している)

実際にTh系列核種を含む試料の測定において、time intervalが t~t+dtであったデータの数をdata(t)とすると、

$$\text{data}(t) = N [(1-\beta_1) \cdot C \cdot \exp(-Ct) + \beta_1(C+\lambda) \cdot \exp(-(C+\lambda)t)] \quad \text{-- (2)}$$

この場合 ^{220}Rn の放射能強度は次式で与えられる。

$$A(^{220}\text{Rn}) = \beta_1 \cdot N / (\text{counting time})$$

壊変事象間の time interval を実測し(2)式にフィットさせて各パラメータを求めることで試料中の ^{220}Rn の放射能強度が得られ、系が放射平衡にあれば親核種の ^{228}Th

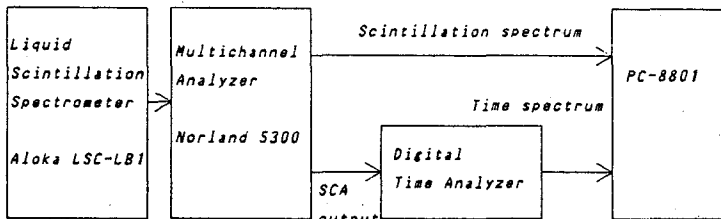


図1. 測定装置の概略

の放射能強度が求まる。

測定装置の概略を図1に示した。装置は低バックグラウンドLSC、MCA、タイムアナライザ及びマイクロコンピュータから構成されている。対象試料についてLSC

はしもとてつを、さかいゆうじ、しげとみじゅんいち、のなかまさふみ

とMCAの組合せでシンチレーションスペクトルを測定すると同時に、SCA出力をタイムアナライザに入力し、パルスの時間間隔を分解能2msで最大500msまで測定するように設定してある。得られた時間スペクトルは最小二乗法により理論式(2)へのフィッティングを行って各パラメータを求め、試料中の ^{220}Rn の放射能強度を計算する。

今回の実験では標準試料として ^{228}Th 以下の娘核種と放射平衡が成立している ^{232}U を使用した。放射能強度既知の ^{232}U 標準液一定量を20mlガラスバイアルに取り、液体シンチレータ(Aquasol-II)18mlを加えたものを測定試料とした。

3. ^{232}U を含む試料より得られた時間スペクトルの一例を図2に示した。(^{232}U の含量は15.3dpm, 測定時間は60000 sec., 横軸は時間で、2msec / channel, スペクトル中の点は実測値、実線は(2)式の形にフィットして得られたものである。) このような時間スペクトルの解析から試料中に存在する ^{220}Rn の放射能強度が得られるが、次にどの程度まで適用可能かを調べるために、 ^{232}U の絶対量を変化させた場合について測定を行った。

^{232}U の絶対量と、時間スペクトルから求めた ^{220}Rn の放射能強度の計算値との関係を図3に示す。(各60000 sec 測定。) この結果はTh系列以外の放射性核種が存在しない場合であるが、 ^{232}U 25dpm(平衡量の ^{228}Th $1.4 \times 10^{-14}\text{g}$ 相当量)程度迄は良い直線性が得られ、本法によってTh系列核種の絶対測定が可能であると思われる。

しかし、より絶対量が多い場合には、計数率の増加から、測定される時間スペクトルはランダムな事象によるバックグラウンドが支配的となり、 $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po}$ の相関事象を捉えることは困難となる。また、Th系列以外の放射性核種が試料中にあるレベル以上存在した場合にも同様の効果が予想される。現在、本法の適用限界及び時間スペクトルに影響を与える各種条件などについて引続き検討中である。

- 文献 1) P.Cross and G.W.McBeth, Nucl. Instr. and Meth., 137, 133-139(1976).
2) A.H.Jaffey, Nucl. Instr. and Meth., 68, 287-289(1969).

ABSOLUTE DETERMINATION OF RADIOACTIVITY RELATED TO THORIUM SERIES BY TIME INTERVAL ANALYSIS

Faculty of Science, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO,
Yuji SAKAI, Junichi SHIGETOMI and Masafumi NONAKA

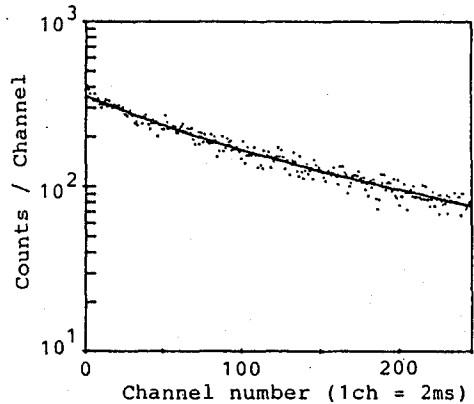


図2. ^{232}U を含む試料の時間スペクトル

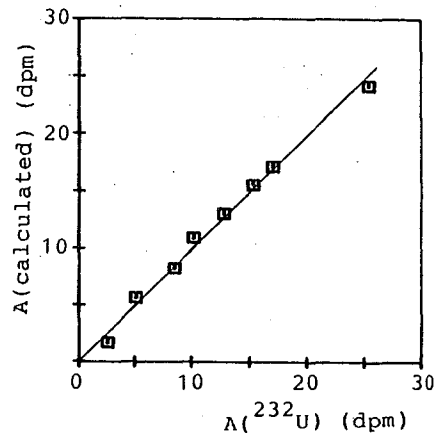


図3. 時間スペクトルから求めた ^{220}Rn の放射能強度

(共立薬大・薬, 慈恵医大*) ○本間義夫, 滝上 誠, 村瀬裕子

(緒言) 1979年に滝上らは空気ルミネセンスを利用して α 放射体 ^{210}Po , ^{241}Am の測定を行ない $72.0 \pm 0.6\%$, $73.6 \pm 0.6\%$ の計数効率を得ている。本研究では空気中の ^{222}Rn によるルミネセンスを液体シンチレーションカウンターで測定した。空気ルミネセンス測定後、同一試料に液体シンチレーターを加え積分計数法による測定を行ない、空気シンチレーター内のラドンの分布を考慮してバイアル内の全放射能を求め、これらの結果から計数効率を求めた。本法によれば計数効率は42%と比較的高く、その上、特別なシンチレーターを必要としないうえに試料調製が極めて容易である。なお、空気ルミネセンスの観点から従来の液体シンチレーターを用いる測定法の留意点もあわせて検討する。

(実験) 空気ルミネセンス試料の調製 シリコンゴムで密閉した液体シンチレーター用バイアルに、注射筒を用い(密閉状態のまま) $^{226}\text{RaCl}_2$ 溶液より分離した ^{222}Rn を注入した。注入後約3.5h以上経過し、 ^{222}Rn とその娘核種が過渡平衡に達したものを空気ルミネセンスの測定試料とした。

液体シンチレーター試料の調製 空気ルミネセンス試料は測定後直ちに注射筒を用いて液体シンチレーター (PPO 4g/l トルエン) 4ml を加え、良く振盪し、液体シンチレーター用試料とした。測定は液体シンチレーターを加えながら、J51: 3.5h 経過してから行った。

(測定) 本研究ではMark III 6880型液体シンチレーションカウンターの同時計数回路からの信号をマルチチャンネル波高分析器に接続した測定系および対数増幅器を持つ Beckman 社 LS 5801 液体シンチレーションカウンターを用いた。

(結果および検討)

Fig. 1は Mark III 6880型液体シンチレーションカウンターによる空気ルミネセンススペクトル、Fig. 2は同一試料を Beckman LS 5801 で測定したものである。Fig. 2による空気ルミネセンス end-point は400チャンネルであり、これは約18 KeVに相当する。

Fig. 3は Fig. 1および Fig. 2で測定した同一試料に4mlの液体シンチレーターを加え、 ^{222}Rn を液体シンチレーターに溶解し、測定したスペクトルである。0~400チャンネルに相当する RaB, RaC の β スペクトルの上部に、空気ルミネセンスによるスペクトル(斜線部分)があり、これが液体シンチレーター内の ^{222}Rn , RaA, RaB, RaC, RaC' のスペクトルと共存していることがわかる。この空気ルミネセンスのスペクトルは液体シンチレーター上部の空間に存在する ^{222}Rn とその娘核種によるものである。空気ルミネセンスによる計数効率は、

1) Fig. 3の液体シンチレーター内の ^{222}Rn および娘核種による放射能(斜線部分)

はんまよしお, たまうえまこと, むらせゆうこ

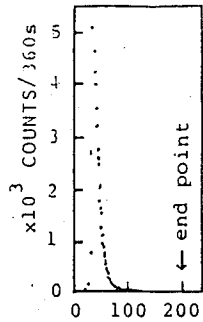


Fig. 1 CHANNEL

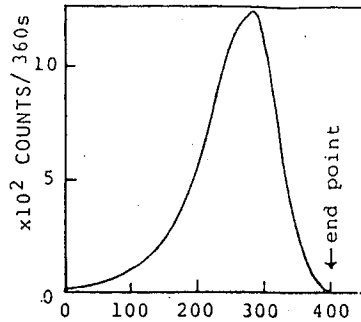


Fig. 2 CHANNEL

Fig. 1. Pulse-height spectrum of the air sample measured with a Mark III model 6880 liquid scintillation system at 13 °C.
 Fig. 2. Pulse-height spectrum of the air sample measured with a LS 5801 liquid scintillation system at 21 °C.

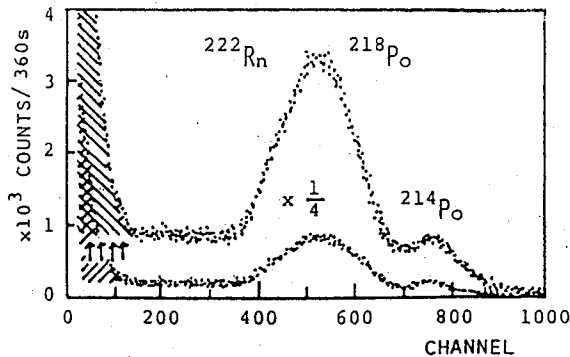


Fig. 3. Pulse-height spectra of the LS sample measured with a Mark III model 6880 liquid scintillation system at 13 °C. Air luminescences due to ^{222}Rn and the daughters in the gas phase are indicated by the shaded areas.

を差し引いたものを求め、2) Ostwaldの溶解度係数、液体シンチレーターおよび空気層の体積を考慮してバイアル内の全放射能を求め、3) 2)の結果とFig.1 (またはFig.2)で得た値を比較して空気ルミネセンスによる計数効率率 $42.0 \pm 0.2\%$ を得た。

また、従来の液体シンチレーターによる ^{222}Rn の測り定法では空気ルミネセンスによる計数値が考慮されておらず、液体シンチレーターによるケイ光で見做されているため、過大に見積られている。例えば液体シンチレーターの体積が4, 8, 12, 16, 20 mlの場合、誤差はそれぞれ、36.6, 15.8, 6.3, 3.6, 0.4%となる。

References

1. M. Takiue, H. Ishikawa, Nucl. Instrum. Meth., 159(1979)139.

DETERMINATION OF ^{222}Rn BY AIR LUMINESCENCE METHOD

Kyoritsu College of Pharmacy, Yoshio HOMMA, Yuko MURASE
 Division of Radiobiology, Research Center of Medical Science, The Jikei University School of Medicine, Makoto TAKIUE

(静岡大・理) ○長谷川園彦・伊藤田佳子

1. 緒言

β - γ 放出核種である ^{125}Sb を用いてCerenkov光の測定を行い、簡便な測定法の確立に役立ちたいと考えている。目的の一であるCerenkov光の計数効率を増加させることであるが、これは種々の溶媒（水、アルコール、塩酸、過塩素酸、塩化ナトリウム溶液、サッカロース、水溶液）について試してみた。またもっとよい計数効率の向上として波長変換体なども添加してその改善等を試みた。二つ目の目的は、 ^{125}Sb も放出する γ 線、つまりコンプトン電子に因って発生するCerenkov光について調べると共にその計数効率の推定する試みを行った。

2. 実験方法

試料は20ml容バイアルに溶媒10mlと ^{125}Sb の塩酸溶液0.1mlを加え、浜松ホトニクス製PMT R331-06使用のアロカ液体シンチレーションカウンター(LSC-1000)を用いて行った。また溶媒の屈折率の測定はATAGO精密アッペ屈折計3-Tを用いた。

3. 結果と考察

3.1 Cerenkov光の測定と計数効率:

^{125}Sb のCerenkov光の計数効率は0.52%程度(溶媒、水)であった。 ^{125}Sb は7種類の β 線を放出しているが、そのエネルギーの平均は0.0861MeVであることから閾値を越えるエネルギーが少ないことを示唆してくれる。もうすこし計数効率を上げるために酸濃度を変えて測定を行って見た結果、0.85%まで改善することが出来た。しかし計数効率が1%にも満たないのであまり実用的測定法と言うことはできない。アルコール類(メタノール、エタノール、2-プロパノール)を溶媒に使用すると、2-プロパノールの場合は1.1%と水の場合に比べて約2倍の計数効率を得ることができた。(Table. 1) 波長変換体であるアミノG酸を用いると計数効率は1.67%となった。このように ^{125}Sb のようなCerenkov光の計数効率の低い核種の測定においては効果的な方法であると言える。しかしこの場合においてCerenkov光の長所である試料の調製の簡単さ、試料の回収の可能性等のものがなくなってしまう。

3.2 γ 線によるCerenkov光について:

γ 線は媒体と相互作用してコンプトン電子を生じるが、その最大エネルギーがCerenkov光の

Table 1. Counting efficiency of alcohols used as the solvents

solvent	index refraction	density (g/ml)	molar refraction	counting efficiency(%)	error
methanol	1.331	0.791	8.3	0.66	± 0.01
ethanol	1.3623	0.789	12.9	0.95	± 0.02
2-propanol	1.3776	0.7887	17.5	1.10	± 0.02
water	1.332	0.998	3.7	0.53	± 0.02

はせがわくにひこ・いとうたかこ

閾値を越えるとき観測可能となる。そこで γ 線核種である ^{54}Mn についても測定を行い液体シンチレーション法でのコンプトン電子の計数率について比較したのがTable 1である。 ^{125}Sb は β - γ 放出核種であるので γ 線によるCerenkov光だけを直接測定することは不可能である。そこで γ 線による寄与を推定

する方法を見出すために、数種類の β 核種についてCerenkov光の計数効率を β 線最大エネルギーに対してプロットしたのがFig. 1である。 γ 線によって生じるコンプトン電子の最大エネルギーを β 線エネルギーと見なし、 ^{125}Sb の閾値以上のエネルギーについてグラフから得た。全計数率は次式からもとめた。

$$(\text{全計数率}) = \sum \{ (\text{各エネルギーの計数効率}) \times (\text{分岐比}) \}$$

その結果全計数率は0.52%という値をえた。これは実測値と極めてよい一致をえたと云うことが出来る。 ^{125}Sb のCerenkov光の計数効率0.52%のうち γ 線計数効率が0.21% β 線計数効率が0.31%を得た。

Table 2. Comparison of γ -ray counting efficiency

liquid scintillation counting			
	overall counting efficiency(%)	γ -ray counting efficiency(%)	γ -ray theoretical value
^{125}Sb	116.0	17.0	1) 9.7 2) 12.7
^{54}Mn	129.5	14.8	1) 7.8 2) 10.3
Cerenkov counting			
	overall counting efficiency(%)	γ -ray counting efficiency(%)	
	0.53	-	
	2.6	2.6	

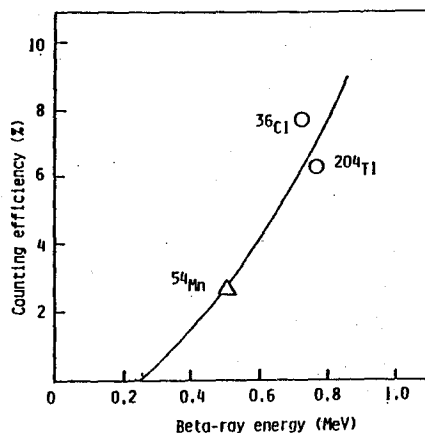


Fig. 1 Dependence of β -ray energy on the counting efficiency(%) of Cerenkov radiation

CERENKOV RADIATION OF ^{125}Sb

Faculty of Science, Shizuoka University, Kunihiko HASEGAWA, Takako ITOH

<はじめに>

透明な媒体中を、その媒体の屈折率によって決まるしきい値以上のエネルギーを持つ β 線が通過するとき、チェレンコフ光が生じる。チェレンコフ光は、弱い光であるので、液体シンチレーションカウンターで測定した場合、計数効率は一般に低い。しかし、サンプル調整は、放射性溶液をバイアルに入れるだけですみ、シンチレーターの混入もなく、クエンチングも色クエンチングだけに注意すればよいといういくつかの利点がある。

今回、液体シンチレーションカウンターを用いて、 ^{204}Tl 、 ^{36}Cl 、 ^{144}Ce — ^{144}Pr 等のチェレンコフ光を測定し、計数効率、スペクトルを調べた。それらの測定値を、低エネルギー β 線を中心に、過去における計数結果と比較するとともに、 β 線チェレンコフのスペクトルと β 線最大エネルギーとの関係を調べた。色クエンチングのチェレンコフ光におよぼす影響について、試料の吸光度測定結果、紫外、可視領域の波長から検討し、その効果などについて報告する。

<実験>

Cerenkov測定機器としては、Aloka液体シンチレーションシステムLSC-1000を使用した。測定条件は、シンチレーター測定の場合の、トリチウムチャンネルに相当するLow-levelを0.00keV, upper-levelを20.00~50.00keVにしておこなった。バイアルは、20ml容量のものを使用し、サンプルの液量は、10mlにした。

結果と考察

<計数効率>

1960年代に、液体シンチレーションカウンターを使って計測された β 線のチェレンコフ光は、2MeV以上の β 線核種においては、その計数効率は30%以上を示したのに対し、1MeV以下の比較的低エネルギーの β 線核種では、2%前後であった。光電子増倍管の発達によって、今回同様に測定した β 線のチェレンコフ光の計数効率は、全般的に増加している。特に、700keV付近の核種の計数効率は、6~7%を示した。以前の1~2%と比べると、GM管の計数効率(10%前後)にも近づいており、チェレンコフ光を使っての試料測定がしやすくなってきている。

表1. Cerenkov光と計数効率

Nuclide	E _{max} (MeV)	計数効率 (%)	
		R. ELRICKら	本実験
		1968年	1987年
^{204}Tl	0.76 (98%)	1.3	6.4
^{137}Cs	1.17 (5%)	2.1	6.4
	0.51 (95%)		
^{36}Cl	0.71 (98%)	2.3	7.7
^{144}Ce — ^{144}Pr	3.00 (98%)	54	64.5
^{106}Ru — ^{106}Rh	2.46 (9.7%)	63	89.3
	3.08 (8.4%)		
	3.54 (79.3%)		

<スペクトルのエンドポイントとβ線エネルギー>

スペクトルのエンドポイントとβ線最大エネルギー値との関係は、Fig. 1のように直線比例関係になっているので、精密なエネルギー判別はできないとしても、どれくらいの最大エネルギーを持つβ線核種が水溶液に含まれているかが、エンドポイントの測定によってグラフよりよみとることができる。

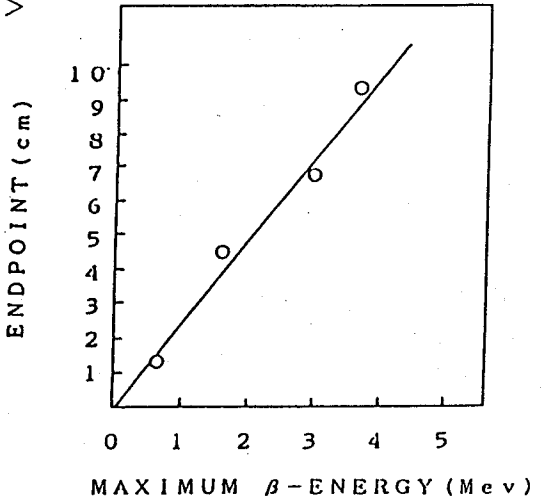


Fig. 1 ENDPOINTとβ線最大エネルギー

<色クエンチング>

色クエンチングの実験には、メチルオレンジを色素として用いた。吸光度の測定は測定において関係してくる液体シンチレーションカウンターの光電子増倍管スペクトラルレスポンスの最大感度波長である420nmでおこなった。吸光度とカウント数のグラフ (Fig. 2) からは、色クエンチングのチェレンコフ光に対する影響の強さがよくわかる。吸光度が0~0.1という僅かな増加に対して、カウント数は60%に落ちこんでいる。

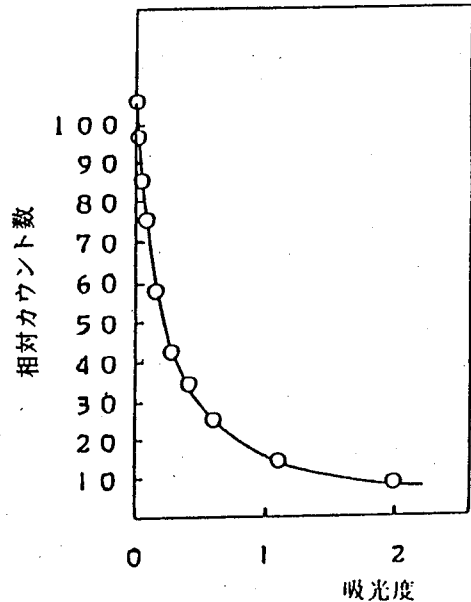


Fig. 2 色クエンチング

一方、吸光度が、0.5以上では、カウント数の減少は緩やかになってくる。最後のプロットは、420nmでの透過率が1.5%の濃度であるが、カウント数は10%程度を維持している。これは可視部にまで延びているチェレンコフ光によるものと考えられる。このことは、チェレンコフ光の全体の1割程度は可視部であり、可視部は、紫外部で数%の透過率しか示さない溶液でも、数十%の高い透過率を示すからである。従って、かなり着色している溶液でも、可視領域はカラークエンチングの影響を受けにくく測定可能である。

1. 緒言

³²P, ³⁶Cl など比較的エネルギーの大きいβ放射体の放射能測定には, 液体シンチレーション測定装置を用いたケレンコフ測定が有効である。しかしながら, ケレンコフ効果により得られる出力パルス波高は, 液体シンチレーション測定による出力パルス波高に比較してきわめて低いため, 一般に計数効率が低く, しかもケレンコフ光のパルス波高分布の重なりが大きいので二重標識試料の分離測定は容易でない。

このため, 本研究ではケレンコフ計数効率を改善するために用いられている波長変換体を利用した2核種の分離測定法を開発し, その有効性を調べた。

2. 原理

図1は³²Pおよび³⁶Cl試料のケレンコフ光のパルス波高分布を示している。水媒体中に波長変換体を加えると, パルス波高分布は高波高側に変位し, 計数効率が大きくなる。

水媒体中における二重標識試料のケレンコフ計数率(n), および, これに波長変換体を加えて測定した場合に得られる計数率(n')は次式で表わされる。

$$n = D_1 \cdot e_1 + D_2 \cdot e_2 \quad (1)$$

$$n' = D_1 \cdot e_1' + D_2 \cdot e_2' \quad (2)$$

D_1, D_2 : 各核種の放射能

e_1, e_2 : 水媒体だけで測定した場合の各核種のケレンコフ計数効率

e_1', e_2' : 水媒体に波長変換体を加えた場合の各核種の計数効率

(1)および(2)式から D_1 および D_2 は, それぞれ次式で与えられる。

$$D_1 = \frac{n \cdot e_2' - n' \cdot e_2}{e_1 \cdot e_2' - e_1' \cdot e_2} \quad (3)$$

$$D_2 = \frac{n' \cdot e_1 - n \cdot e_1'}{e_1 \cdot e_2' - e_1' \cdot e_2} \quad (4)$$

各核種のケレンコフ計数率は, 放射能既知の試料を用いて決定する。

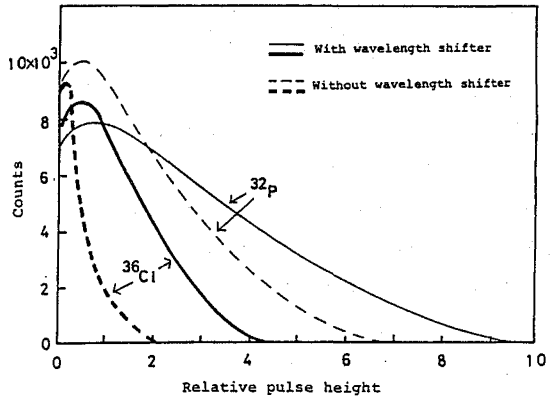


図1

たきうえ まこと, ふじい けさお

3. 実験

4π検出率を向上させるための波長変換体として多くの化合物が報告されているが、PPOおよび4-メチルウンベリフェロンの使用が最も有効である(図2)。PPOは直接、水媒体に溶解しないので、このものをエタノールに溶かし、その一定量を水媒体に添加して測定を行なう。

図3は波長変換体濃度と³²P、³⁶Clの4π検出率の関係を示しているが、波長変換体濃度の増加とともに検出率は上昇し、最適濃度(PPO: 0.03g/l, 4-MU: 0.2g/l)はβ線エネルギーに依存しない。波長変換体の添加による4π検出率の増加はβ線エネルギーの低い核種ほど著しく($e_1, e_2' - e_1, e_2 \neq 0$)、例えば、³²P ($\beta_{max}: 1.71\text{ MeV}$)および³⁶Cl (0.71 MeV)では、波長変換体の使用により、それぞれ1.2倍、2.9倍の検出率の上昇が得られる。

4. 結果および考察

本法の有効性は放射能既知の二重標識試料、³²P-³⁶Cl、⁸⁶Rb-³⁶Clを用いて確認した(表1)。本法は液シン測定による二重標識分離測定のような2チャンネルの条件設定を必要とせず、4π検出率を決定するための標準試料のみでよい。また、測定方法およびコンピュータによるデータ処理が容易であるためルーチン測定に適する。

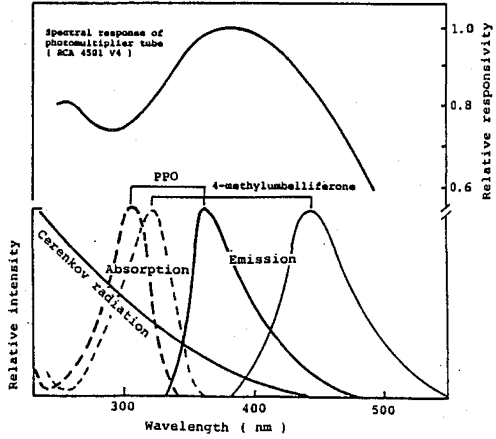


図2

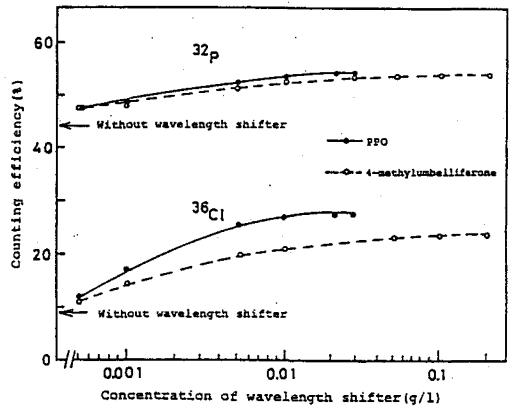


図3

表1 ³²P - ³⁶Cl (W. L. S.: PPO)

Sample No.	Activity (x 10 ³ dpm)					
	Found		Added		Difference (%)	
	³² P	³⁶ Cl	³² P	³⁶ Cl	³² P	³⁶ Cl
1	25.6	4.91	25.6	5.08	0	-3.3
2	25.3	8.11	25.6	8.19	-1.2	-1.0
3	25.5	26.3	25.7	25.4	-0.8	+3.5
4	7.95	25.2	8.02	25.3	-0.9	-0.4
5	5.50	24.2	5.36	25.2	+2.6	-3.9

ANALYTICAL MEASUREMENT OF DUAL-LABELED SAMPLE BY CHERENKOV COUNTING TECHNIQUE.

Jikei University School of Medicine, Makoto TAKIUE
 Tokyo Medical and Dental University, Haruo FUJII

(九環協, 九大・理*) ()馬田敏幸, 松岡信明, 岡村正紀, 白石直典
百島則幸*, 高島良正*

1. はじめに

43番元素テクネチウムは天然に安定同位体の存在しない数少ない元素である。テクネチウムには質量数90~110の同位体が存在するが、この中で ^{99}Tc はウランやプルトニウムによる核分裂収率が6%以上と非常に高く、半減期が 2.13×10^5 年と長いので、原子力施設による長期的環境影響を考える時最も重要な核種の1つとされている。

^{99}Tc は天然における ^{238}U の自発核分裂、核実験、原子炉運転及び ^{99m}Tc の医学利用などによって環境に放出されている。しかし将来は、使用済み核燃料の再処理と放射性廃棄物の処分が最も重要な放出源になると考えられる。このように重要な核種であるにもかかわらず、 ^{90}Sr , ^{137}Cs 及び Pu 等の核種に比べて環境中の ^{99}Tc についての研究例は非常に少なく、特にわが国においては環境中の濃度等を測定した例はほとんどない。この大きな理由は、 ^{99}Tc には安定同位体が存在しないこと、 ^{99}Tc が最大エネルギー292keVの β 線しか放出しない、いわゆるsoft- β 核種であるという点にある。

本研究では、現段階における海水中の ^{99}Tc のレベルが評価可能な分析法を開発することを目標として、 ^{99}Tc の放射化学的分離分析について種々検討したので報告する。

2. 研究方法

Tc 及び担体として使用する Re について、以下の項目を検討して、系統的分析法の確立を計った。

(1) 硫化物共沈法による前濃縮

一定量の試料に ^{99}Tc と Re を加え、酸性条件で硫化銅の沈殿を生成させ、 ^{99}Tc と Re の共沈率を調べた。 ^{99}Tc は液シンで、 Re は誘導結合プラズマ発光分光分析法(以下ICP)で評価した。

(2) MEK抽出挙動

5M NaOH溶液からの Tc 及び関連元素の抽出挙動を調べた。

(3) イオン交換挙動

陽イオン交換樹脂(DOWEX50-X8)及び陰イオン交換樹脂(DOWEX1-X8)に対する硝酸溶液からの吸脱着挙動を調べた。

(4) ^{99}Tc の電着

0.7Mシュウ酸-0.45M硫酸溶液に ^{99}Tc を加え電着条件を検討した。電着は陽極は白金、陰極(電着板)は銅板で、電流密度は $200\text{mA}/\text{cm}^2$ で行った。

(5) ^{99}Tc の β 線測定

銅板に電着された ^{99}Tc を、 2π ガスフローカウンターで測定し、計数効率と Re 電着量との関係を調べた。

3. 結果

硫化銅による共沈操作では95%の Tc と Re が分離捕集され、海水試料からの前濃縮法として有効であることがわかった。

MEK抽出では、MEKと水相の比を1:5にすると5回の抽出操作で Tc 及び Re をほぼ100%抽出できた。他の元素についての検討を行ったところ、MEK抽出で分離できない元素として、アルカリ土類金属、 Fe 及び Mn などがあつた。

分析操作中の Tc 及び Re は、 TcO_4^- 及び ReO_4^- の状態で存在している場合がほとんどである。従って、陽イオン交換及び陰イオン交換の組合わせて微量共存する陽イオンとの分離が効果的に行えた。 Ru のように陰イオンを形成する可能性のある元素は分離できないが、これらはMEK抽出で除去される。

^{99}Tc のシュウ酸-硫酸系溶液からの電着率と電着時間の関係をFig. 1に示した。約9時間でほぼ100%が電着されることが分かった。Fig. 2には、 2π ガスフローカウンターの計数効率と Tc とともに電着された Re の量との関係を示した。担体として5mg程度の Re を使用すれば、約40%の計数効率で測定を行える。

以上の結果を総合してFig. 3のような系統的分析法を組み立て、回収率及び除染係数を検討して、実試料(300ℓ海水)の分析を試みた。

うまたとしゆき まつおかのぶあき おかむらまさき しらいしなおすけ
ももしまのりゆき たかしまよしまさ

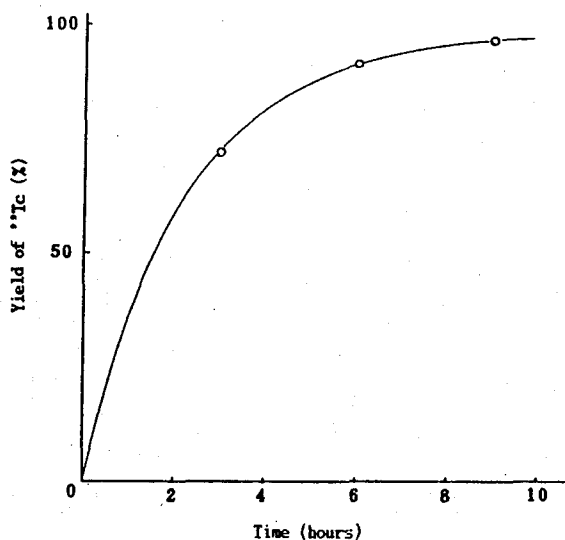


Fig. 1 Electrodeposition yield of ⁹⁹Tc in 0.7M Oxalic and 0.45M Sulphuric acid as a function of time

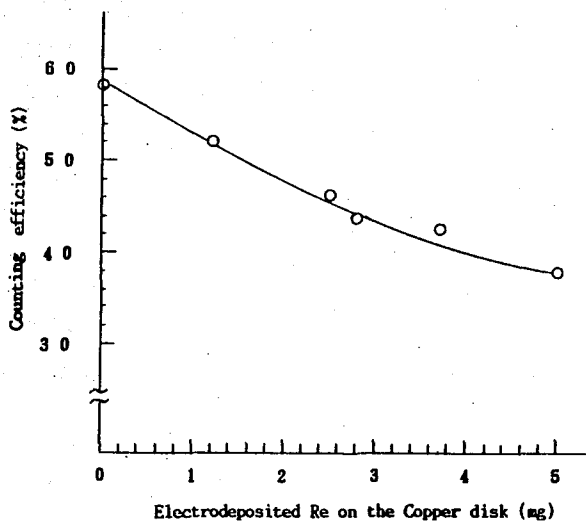


Fig. 2 Relation between counting efficiency and electrodeposited Re

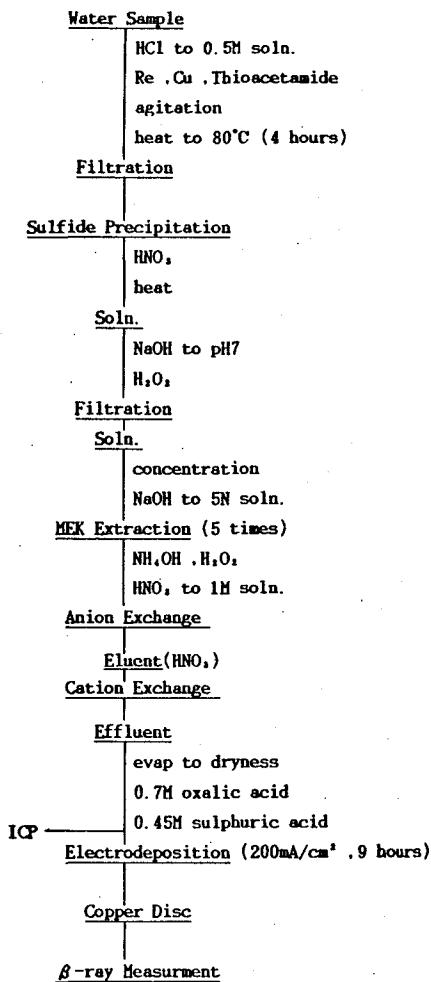


Fig. 3 Analytical Procedure

RADIOCHEMICAL DETERMINATION OF ⁹⁹Tc IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES

Kyushu Environmental Evaluation Association, Toshiyuki UMATA, Nobuaki MATSUOKA

Masaki OKAMURA, Naosuke SHIRAIISHI

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshimasa TAKASHIMA

(九環協, 九大・理*) ○岡村正紀, 松岡信明, 馬田敏幸, 白石直典
百島則幸*, 高島良正*

1. はじめに

テクネチウム(Tc)には安定同位体がなく, 天然の存在量は極めて少ない。Tc同位体の中で, 環境問題において重要な核種となるのは, 半減期が長く, 原子炉での収率が高い⁹⁹Tcである。今後重要となる⁹⁹Tcの発生源としては, 核燃料再処理及び廃棄物処分が考えられる。

Tcは安定な化合物である過テクネチウム酸イオンとして環境中に存在することが多く, 移行経路の一つとして, 気体→水蒸気(雨)→土壌→植物→人体が考えられる。従って, 種々の環境試料の中でも水試料, 土壌試料及び生体試料中の⁹⁹Tcの分析と評価が重要である。本研究では, 水試料中⁹⁹Tc分析法の土壌試料への応用を試み, 土壌試料の分解法, 共沈分離法及び溶媒抽出法について検討した。

2. 研究方法

土壌試料中のTcを効率よく, かつ後の化学分離にとって好ましい状態で分解・抽出する方法を検討した。実験には, ^{99m}Tc及び担体としてのReを含む模擬土壌を作成して用いた。各実験における^{99m}Tc及びReの定量は, それぞれγ線測定及び誘導結合プラズマ発光分光分析法(以下ICP)で行った。土壌分解法としては, 硝酸や塩酸による酸分解, 水酸化ナトリウムによるアルカリ分解及び炭酸ナトリウム等によるアルカリ溶融等を検討し, 抽出液中の^{99m}Tc及びReを定量して抽出効率を調べた。また, 分解前の土壌の高温処理(Calcination)についても検討した。

次に, 土壌の硝酸抽出液からの硫化銅(Ⅱ)共沈法による⁹⁹Tcの分離・濃縮について検討した。模擬土壌を硝酸分解して得られた抽出液にCu(Ⅱ)及びチオアセトアミドを加えて, 80°Cで1時間加熱して硫化銅(Ⅱ)を生成させた。沈殿をろ過したろ液についてCu, ^{99m}Tc及びReを定量して, Cuの沈殿率, ^{99m}Tc及びRe共沈率を調べた。

3. 結果

分解法においては, ^{99m}Tc及びReの分解液への抽出率はアルカリ溶融>酸分解>アルカリ分解の順に高く, アルカリ分解でも50%以上の抽出率が得られた。処理能力や操作性を考慮すると酸分解法が最も適切であると思われ, 図1に示す加圧分解容器を用いた硝酸分解では, 表1に示すように良好な抽出結果が得られた。

硝酸分解後の抽出液から⁹⁹Tcを他の共存元素と分離濃縮する方法として, 希硝酸酸性溶液中での硫化銅(Ⅱ)共沈法が有効であることがわかった。その際, 土壌試料の高温処理の有無は硫化銅(Ⅱ)沈殿の生成に大きな影響を与えることも明らかとなった。

おかむらまさき まつおかのおあき うまたとしゆき しらいしなおすけ
ももしまのりゆき たかしまよしまさ

結果を表2に示す。なお、高温処理(450°C, 1時間, 試薬無添加)による⁹⁹Tcの損は2~9%であった。

初期段階の分離法に硫化銅(Ⅱ)共沈法を用いることによって、以後の操作を水試料と同様に行うことができた。また、図2に示す一連の操作に従って実試料の分析を試みたので、その結果についても報告する。

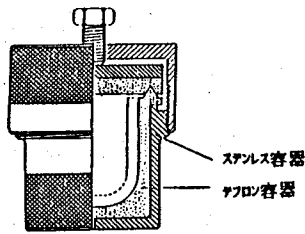


図1 加圧分解容器

表1 6N硝酸による抽出率(%)

実験	⁹⁹ Tc	Re
1	95.3	75.6
2	95.8	89.0
3	93.7	96.3
4	97.8	99.6
5	95.5	99.6
平均	96.6	92.0

表2 1N硝酸溶液からの沈殿率及び共沈率(%)

試料	Cu	⁹⁹ Tc	Re
高温処理した土壌	100	99.9	96.7
高温処理しない土壌	2.9	43.9	61.7

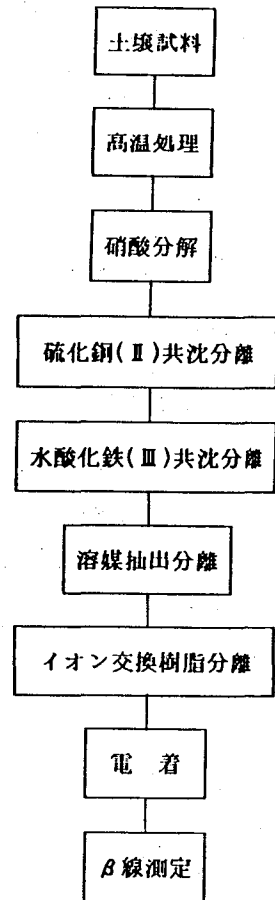


図2 土壌試料中の⁹⁹Tc分析操作

DETERMINATION OF ⁹⁹Tc IN ENVIRONMENTAL SOILS

Kyushu Environmental Evaluation Association, Masaki OKAMURA, Nobuaki MATSUOKA

Toshiyuki UMATA, Naosuke SHIRAIISHI

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshimasa TAKASHIMA

(放医研) °平野茂樹、松葉満江、小柳 卓

【緒言】テクネチウムは同位体のすべてが放射性である。この内⁹⁹Tcはウランやプルトニウムの核分裂によって高い収率で生成される。この核種の半減期は 2.14×10^5 年の長さであるので放射壊変による減衰は期待できない。従って、海洋環境中では長期間滞留し予期せぬ挙動や分布が予想される。

環境中にはすでに大気圏内核実験によるものと原子力施設等からのテクネチウムが存在しており、最近では¹ 英国のアイルッシュ海で海水中の濃度が $\sim 60\text{Bq/l}$ 、褐藻 (*Fucus vesiculosus*) で $2,300 \sim 11,000\text{Bq/kg}$ の高い値が報告されている。これはセラフィールド再処理工場から放出された低レベル放射性廃液に起因するものであり、局地的な現象であるがすでに核実験によると見られる⁹⁹Tcのデータが淡水についても得られている。このような事実を考慮して我々は現在の日本近海の海水あるいは海産生物中の⁹⁹Tcの動きを把握するために^{95m}Tcを用いたトレーサー実験と海水・海藻中の⁹⁹Tcの定量を試みた。

^{95m}Tcによるトレーサー実験 トレーサーの^{95m}Tcは米国デュポン社製、NaTcO₄をH₂Oで希釈してそのまま実験に使用した。このトレーサーの化学形はメチルエチルケトン(MEK)による抽出とテトラフェニルアルソニウムクロライド(TPAC)ークロロホルム抽出で確認した。

砂による吸着 茨城県那珂湊市海岸の砂を風乾し、篩にかけて次の五種の砂、すなわち1.00~0.500, 0.25~0.149, 0.149~0.105, 0.105~0.074および $<0.074\text{mm}$ を各2.00gを500mlの三角フラスコに入れ清澄な海水を5ml加えて砂と海水をなじませた後、^{95m}Tcをスパイクした海水195mlを加えて恒温槽で連続的に振盪した。一定期間毎に上澄1mlを取り^{95m}Tcの γ -線を測定して砂への吸着の経時変化を追った。

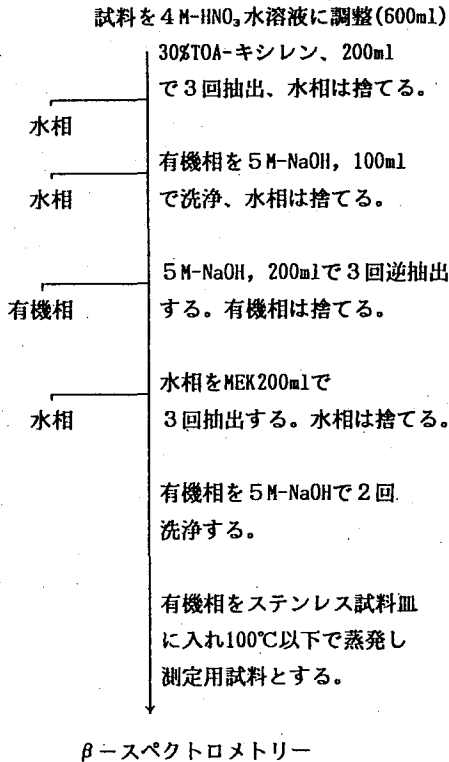
海産生物によるテクネチウムの化学形の変化 2つの5-l水槽に^{95m}Tcをスパイクした海水を3l入れて一方にはヒジキ(*Hijikia fusiforme*)を3.4g、もう一方にはドロメ(*Chasmichthys gulosus*)4尾、約3gを飼育した。各水槽の海水を10mlづつ取り陰イオンおよび陽イオン交換樹脂カラムに通しその吸着状況を観察した。またヒジキとは別に多年性の褐藻、アラメ (*Eisenia bicyclis*)について10l水槽で^{95m}TcO₄⁻の濃縮状況を観察した。

テクネチウムの定量 ^{95m}Tcを添加した海水中で栽培したアラメと^{95m}Tcを添加した海水についてテクネチウムの分析法を検討した。まず海水について溶媒抽出法による定量法を検討した。^{95m}Tcを添加した海水に濃HNO₃を加え4M-HNO₃溶液とし下記の各種溶媒で抽出を行いその後5M-NaOHによる逆抽出を行った。すなわち

	^{95m} Tc抽出率(%)	5M-NaOH逆抽出率(%)
MIBK	50%	74%
TBP	82%	20%
30%TOA-キシレン	94%	98.5%

ひらのしげき、まつばみつえ、こやなぎたく

また、5 M-NaOH溶液からMEKへの^{95m}Tcの抽出率は98%以上である。環境試料のテクネチウムを定量する際に妨害となるのは¹⁰⁶Ruであるが4 M-HNO₃溶液から¹⁰⁶Ruは30%TOA-キシレンで5%抽出され、この有機相から5 M-NaOH溶液で98%が逆抽出される。そしてこの溶液からMEKで0.7%が^{95m}Tcと共に抽出される。そこで海産生物の分析法として下記の分析法を検討した。



結果と考察 砂に対する^{95m}TcO₄の吸着は非常に小さい事がこの実験で観察された。どの粒度の砂についても45日後において吸着はほぼ0であった。これは大部分の放射性金属元素が海洋の底質に対して大きい分配係数を示す事実と異なり、海水中で陰イオンで存在するヨウ素やルテニウムの挙動に近い。また海産生物を飼育した海水中の^{95m}Tcの化学形はほとんど変化しない事がわかった。すなわち、Dowex 1-X8, Cl型にはほぼ100%の^{95m}Tcが吸着されDowex 50w-X8, Na型にはまったく吸着されなかった。従って、^{95m}TcO₄⁻は海産生物の代謝によっても化学形があまり変化せず、これはヨウ素と異なる挙動である。また米国ハンフォードで地中処分された放射性廃棄物の中でテクネチウムとトリチウムは地下水と同じ動きをする事が知られている。これらの事実を総合して考えるとテクネチウムは地球上のどこで生成されても環境中に

放出されると最終的には海に移行する事が予想される。従って、海水中の⁹⁹Tc濃度は今後増加し続ける事が予想されるので現在の海水中の濃度を把握する事は重要である。このために海水100ℓを陰イオン交換樹脂Dowex 1-X8, Cl型で⁹⁹Tcを濃縮し、4 M-HNO₃で溶離した試料および褐藻のアラメを濃硝酸で湿式灰化した試料について上記の抽出法で⁹⁹Tcの定量を行った結果、海水については検出できなかったが、アラメについては~3 pCi/kgの値が得られた。またβ-スペクトロメトリーによりこの放射能が⁹⁹Tcのものである事が確認され、測定試料が¹⁰⁶Ru等による汚染のない事が確認された。

1) J.P.Riley and S.A.Siddiqui, Mar. Poll. Bull., 17, 229(1986)

Technetium in Seawater

NIRS, Shigeki HIRANO, Mitsue MATSUBA and Taku KOYANAGI

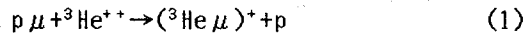
(東大工、理研¹、
東大理²、東大原セ³)

○平田嘉裕、松崎禎市郎¹、石田勝彦¹
永嶺謙忠²、伊藤泰男³、田畑米穂

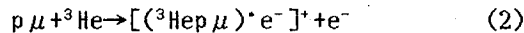
1. 目的

ここ数年 μ^- 粒子を触媒に用いた核融合現象の研究が盛んである。中間子分子生成速度等この現象そのものを対象とした様々な実験データが得られており、これらのデータは工学的見地からもエネルギー収支を考える上で大変重要である。また、 μ^- 粒子は不純物に付着すると触媒として作用することができなくなる。核融合後の α 粒子やトリチウムが β 崩壊した後の ${}^3\text{He}$ といった不純物の存在を考えると、 μ^- 粒子の水素原子核からHe原子核への移行反応も無視することはできない問題である。

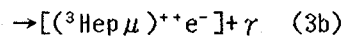
1962年Gershteinは、水素原子核としてpをヘリウム原子核として ${}^3\text{He}$ を考え、基底状態の $p\mu$ から基底状態の $({}^3\text{He}\mu)^+$ への移行速度を計算して 10^6s^{-1} 程度の値を得た(1)。



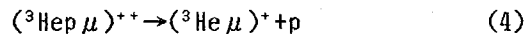
これに対し、1981年Aristovらは励起した中間子分子を経由すると考えて計算を行った(2)。



この中間子分子は2つのプロセスで脱励起し(3a, 3b)、



その後解離する(4)。



その結果、 10^8s^{-1} 程度という、従来より2ケタ大きな反応速度が得られた。Jones, Balin, Bystriskiiらの実験は、それぞれこの理論値を支持している。しかし、それらのデータはfusion neutronを測定することから間接的に求められたものである。これに対し、本実験では中間子分子が励起状態から基底状態に遷移するとき(前述(3b))のX線を測定した。そのエネルギースペクトル、時間スペクトルから中間子分子の存在を直接確認しAristovらの理論を検証する。

2. 実験

実験は高エネルギー物理学研究所内にある東京大学理学部附属中間子科学実験室(μ 1ポート)で行った。ターゲットは液化した重水素(20K)で、その中に気体の ${}^4\text{He}$ が混入してある。 ${}^4\text{He}$ 量はヘンリーの法則によって算出した(430ppm)。そのターゲットに60MeV/cの運動量を持つbackward muon beamを打ち込む。X線はSi(Li)半導体検出器で測定し、1つのシグナルごとに時間とエネルギーの情報をセットで磁気テープに記録する。ターゲットに止まった μ^- の数はdecay e^- の計数値から決定した。

ひらたよしひろ、まつぎきてい ちろう、いしだかつひこ
ながみねかねただ、いとうやすお、たばたよねほ

3. 結果と考察

ターゲットにHeを入れた場合と入れない場合についてエネルギースペクトルを取り、その差が中間子分子からのX線のスペクトルに相当するものとした。ノイズを減らすために、 μ^- 入射後 $0.28\mu\text{s}\sim 7.5\mu\text{s}$ の間に得られたシグナルのみを積分した。その結果をFig.1に示す。ピークが $(6.85 \pm 0.04)\text{keV}$ でありFWHM $=(0.74 \pm 0.04)\text{keV}$ の幅を持っていることが判った。Kravtsovらが理論計算に依って求めたスペクトルからは、dと ^4He の場合はピークが 6.8keV 、FWHM $=0.8\text{keV}$ と読み取れ、非常によく一致していることが判る。

次に、 $6.48\text{keV}\sim 7.22\text{keV}$ の間のエネルギーを持つシグナルについて時間スペクトルを求める。Kravtsovらによると励起中間子分子の寿命は $2 \times 10^{-12}\text{s}$ 程度であり、このスペクトルより中間子分子の生成速度、すなわち μ^- 粒子のdから $^4\text{He}^{++}$ への移行速度が得られる。その結果、 $(13.1 \pm 1.2) \times 10^8\text{s}^{-1}$ という値を得た。Fig.2に時間スペクトルを示す。1981年のAristovらの理論によると12Kにおいて $3.37 \times 10^8\text{s}^{-1}$ となっており、約3倍のずれがある。しかし、1986年のKravtsovらの論文によれば、近似の仕方を代えると30Kで $10.7 \times 10^8\text{s}^{-1}$ という値が得られており、本実験の値はその理論値に近い。このことは今まで得られていた実験値がAristovらの理論値に近かったことと対照的である。これはターゲットが気体から液体に代わったためとも考えられ、密度依存性や温度依存性に焦点を当てた実験が必要であると思われる。

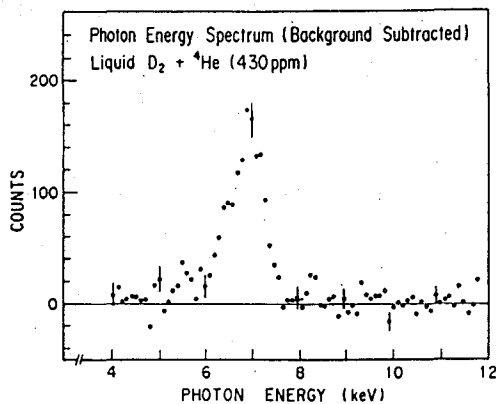


Fig.1 Photon energy spectrum

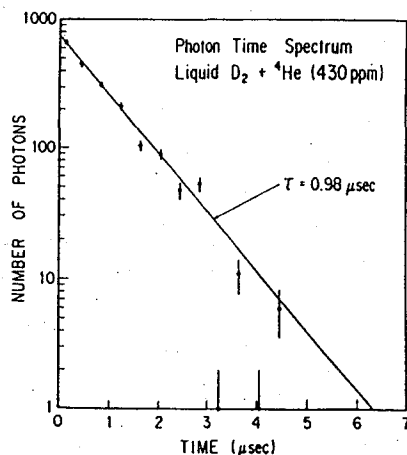


Fig.2 Photon time spectrum

Reference

- 1) Yu.A.Aristov, et al., Sov. J. Nucl. Phys. 33(4), 1981
- 2) D.B.Balin, et al., JEPT lett., Vol.42(5), 1985
- 3) A.V.Kravtsov, et al., Phys. lett., Vol.83A(8), 1981
- 4) A.V.Kravtsov, et al., J. Phys. B: At. Mol. Phys. 19(1986)2579

Muon transfer from hydrogen to helium

Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo: Yoshihiro HIRATA
Yoneho TABATA

The Institute of Physical and Chemical Research:

Teiichiro MATSUZAKI, Katsuhiko ISHIDA

Faculty of Science, Univ. of Tokyo: Kanetada NAGAMINE

Research Center for Nuclear Sci. and Tech., Univ. of Tokyo

: Yasuo ITO

3C05 中間子原子と分子構造 — 水素含有化合物 II —

(名大理、京大原研^A、東北大理^B、高工研^C) ○篠原 厚、今西信嗣^A、
竹内由佳^A、豊田勝也^A、宮本伸一^A、鍛冶東海^B、吉村喜男^C

【はじめに】 中間子原子形成過程は、分子構造や化学結合性に強く影響されており、これまで理論的にも実験的にもそのメカニズムの解明に努力が払われてきた。特に、PonomarevやSchneuwlyにより展開されてきた巨大中間子分子モデル(LMMモデル)は化合物の中間子捕獲確率に関してかなりの成功を収めている。さらに、今西ら¹⁾による改良(分子軌道から原子軌道への遷移がオーージェ過程によるとした)で、かなり定量的議論が可能となり、 π^- 捕獲比から逆に分子内電子分布等の情報が得られる可能性が出てきている。前回の討論会²⁾ではアルカリ水酸化物とアルカリフッ化物について π^- 捕獲比を測定し、このモデルを水素含有化合物へ拡張した。今回はさらに、OHやFと同じ電子数を持つ4水素化ほう素(BH₄)の一連のアルカリ化合物について同様の測定を行ない、前回のデータと合わせて、詳細かつ総合的な考察を行なったので報告する。

【実験】 実験は高エネルギー物理学研究所の陽子シンクロトロンにある $\pi\mu$ チャンネルで行なった。測定法や条件は前回の報告²⁾と同様で、Hへの捕獲率(W_H)はチェレンコフカウンターによる 2γ 測定により、 $Z > 3$ の元素については πX 線の強度により求めた。測定は、MOHとMFに加え、MBH₄(M=Li、Na、K)について行なった。得られた捕獲比(CR)は表1-3の第2列目に示した。

【結果及び考察】 まず得られたCR値より、CR(M/F)とCR(M/OH)の傾向はほとんど区別つかず、前回²⁾述べた通り双方ともかなりMから電子が移行していることが分かった。これに対し、CR(M/BH₄)はCR(M/F)やCR(M/OH)と比べ大きい値を示している。これはMBH₄のアルカリ金属のイオン性が低くなっているか、BH₄がOHのように強固な結合ではなく、HとMの間で部分的に分子軌道を作りHからMへ π^- が移行している可能性が考えられる。

これらをより定量的に議論するために、改良されたLMMモデルを使ってCRから各原子のイオニシティパラメーター σ を求め、これから実効原子電荷を導出した。その結果を表1-3にまとめた。ここで、未知のパラメーターとなる π^- 捕獲に關与する電子数(Z_{eff})は、表1に示すように、MFの双極子モーメントから求めた原子電荷を、測定したCR(M/F)を使って再現出来るように選んだ。

まずMOHについては、OHを一体としてMからOHへの電子移行をCR(M/OH)から求め(表2a)、次ぎに W_H よりOH内の電子の偏りを調べた(表2b)。得られた結果は一般に理解されているOHの化学結合性に一致している。

しのはらあつし、いまにしのぶつぐ、たけうちゆか、とよだかつや、みやもとしんいち、
かじはるみ、よしむらよしお

次にMBH₄では、まずBH₄を一体としてCR (M/BH₄) から実効原子電荷を求めた (表3上段)。しかし、この結果はMBH₄について一般に理解されている電子分布と異なる。そこで、一部のHがMに近接しているとして、MHとBH₃のグループに分けて実効原子電荷を考えると、図3下段で示すように一応合理的な結果を得た。この構造はHからMへのπ-の移行が可能であることを意味し、CR (M/BH₄) が他に比べ大きくなったことを説明している。また、このようなHの挙動は分子軌道計算によるBH₄が強固なものでないという結果³⁾とも一致する。

表2a MOHにおけるMとOHに対する実効原子電荷

	CR(M/OH)	σ Effective atomic charge		
		M	O	H
LiOH	0.11 ± 0.01	-0.60	+0.60	-0.60
NaOH	0.92 ± 0.05	-0.78	+0.78	-0.78
KOH	1.94 ± 0.1	-0.90	+0.90	-0.90

表1 MFにおける実効原子電荷とそれを再現するパラメーターZ_{eff}

	CR(M/F)	Z _{eff1}	Z _{eff2}	Effective atomic charge on M	
LiF	0.10 ± 0.01	1.75	7	+0.83	+0.84*
NaF	0.90 ± 0.05	7.9	7	+0.86	+0.88*
KF	2.0 ± 0.1	15.9	7	+0.82	+0.82*

* Deduced from the dipole moment.

表2b MOHにおける実効原子電荷

	W _{H-4} (×10 ⁻⁴)	σ Effective atomic charge			
		M	O	H	
LiOH	14 ± 1	-0.18	+0.60	-0.78	+0.18
NaOH	2.9 ± 0.2	-0.60	+0.78	-1.38	+0.60
KOH	2.0 ± 0.1	-0.58	+0.90	-1.48	+0.58

表3 MBH₄における実効原子電荷

	CR(M/BH ₄)	σ Effective atomic charge		
		M	BH ₄	
LiBH ₄	0.28 ± 0.03	+0.70	-0.70	+0.70
NaBH ₄	1.5 ± 0.1	+1.0	-1.0	+1.0

	CR(MH/BH ₃)	σ	MH	BH ₃
NaBH ₄	1.5 ± 0.1	-0.52	+0.52	-0.52

【参考文献】

- 1) N. Imanishi, et al., Phys. Rev. A, **35**, 2044 (1987).
- 2) 今西ら、第30回放射化学討論会、2B13 (1986).
- 3) A. I. Boldyrev, et al., Chem. Phys. Lett., **44**, 20 (1976).

MESONIC ATOMS AND MOLECULAR STRUCTURE - HYDROGEN CONTAINING MOLECULE II -

Faculty of Science, Nagoya University, Atsushi SHINOHARA
 Institute of Atomic Energy, Kyoto University, Nobutsugu IMANISHI,
 Yuka TAKEUCHI, Katsuya TOYODA, Shinichi MIYAMOTO
 Faculty of Science, Tohoku University, Harumi KAJI
 National Laboratory for High Energy Physics, Yoshio YOSHIMURA

(東大・理) ○久保謙哉、酒井陽一、富永 健、西山樟生、永嶺謙忠

【緒言】 物質中に打ち込まれた正ミュオンは、熱エネルギー化して、ミュオニウム(Mu)・反磁性ミュオン・ミュオニウムラジカル等の状態になる。これらの状態の収率は、物質の化学的、物理的性質に大きく依存している。演者らは、金属アセチルアセトン錯体に μ SR法を適用し、錯体の磁性とミュオンの挙動について研究してきたが[1]、今回、ミュオンスピン回転法によって種々の金属のアセチルアセトン錯体における反磁性ミュオンの収率と中心金属との関連を調べ、また、ミュオンスピン緩和法(零磁場、縦磁場)により、反磁性成分以外のミュオンの状態についても研究を行った。

【実験】 常法に従って合成・精製した錯体粉末を、薄いポリエチレン製容器(5x5x2cm³)に入れて試料とした。実験は、高エネルギー物理学研究所東大中間子実験施設の π 1、 π 2ポート(共に表面ミュオン)、および μ 2ポートで室温で行った。

【結果と考察】 表に各種の錯体の反磁性ミュオンの収率(P_D)を示す。基準物質には、打ち込まれたミュオンが、全て裸のミュオン(μ^+)として存在していることが知られている銅板を用いた。表より明らかなように、VからCuまでの遷移元素のアセチルアセトン錯体では P_D はほぼ1であり、ミュオンは全て反磁性の状態になっている。Cr, Fe, Coの錯体では、既に報告したように[1]、ミュオンスピンの縦磁場緩和の実験から、ミュオンは、中心金属から約2Åの距離にあると推定され、また、Co錯体の零磁場緩和の実験から、ミュオンは、静止しているのではなくhoppingしていると考えられることから、これらの遷移元素を中心金属とするアセチルアセトン錯体中では、ミュオンは、反磁性Muとしてではなく、裸のミュオンとして存在していると推定される(ただしMn(acac)₃については、他の反磁性成分も存在している)。

多くの有機化合物では P_D は0.7以下であり、特に不飽和結合を含む化合物では0.5以下が普通で、遊離のミュオニウムやミュオニウムラジカルを生成し、裸のミュオンは存在しないとされている。したがって、有機化合物的なアセチルアセトン錯体中に、金属やグラファイトなどの導体中でみられるような裸のミュオンが存在していることは、遷移金属とアセチルアセトンとの配位結合によってできる環が壊れにくく、また、ミュオンがMuを形成することなく μ^+ として化学的に安定に存在できる場所を提供しているものと考えられる。

これに対して、Al, Ga, Znなどの典型元素を中心金属とするアセチルアセトン錯体の P_D は、1/4以下であり、ミュオンの大半が常磁性化合物を形成していると考えられる。また、

くぼけんや、さかいよういち、とみながたけし、にしやまくすお、ながみねかねただ

Al(acac)₃やGa(acac)₃の横磁場回転スペクトルでは反磁性成分は緩和しないようであり、遷移元素の錯体とは異なり、反磁性ミュオンは金属原子に近いところではなく反磁性化合物中にMuとして存在していると推定される。

典型元素の錯体での反磁性成分以外のミュオンの行方を知るために、Al(acac)₃錯体について縦磁場デカップリングの実験を行った(図)。これは、常磁性化合物中で、付近の電子スピンの相互作用で測定開始以前に緩和してしまうミュオンのスピン偏極を、初期スピンに平行な磁場(縦磁場)をかけること

によって保持し、電子スピンの相互作用をデカップルする方法で、デカップルに要する磁場の大きさからミュオンと電子との相互作用の強さを見積ることができる。300G程度の縦磁場で初期非対称度は60%程度に回復し、ミュオンを含む常磁性化合物はほとんどがミュオニウムラジカルであると推定され、これら典型元素のアセチルアセトン錯体では、ミュオンはMuを形成し配位子に結合をしているものが大部分であり、一般の有機化合物中に類似した挙動を示す。

以上のように、アセチルアセトン錯体に打ち込まれたミュオンの化学状態は、中心金属によって大きく影響を受け、錯体の性質を敏感に反映していることが明らかになった。

[1]. Y.Sakai, M.K.Kubo, T.Tominaga, K.Nishiyama, K.Nagamine, Presented at the 13th Intern. Hot Atom Chem. Symp., Mt. Fuji, Japan (May 1987).

CHEMICAL STATES OF MUONS STOPPED IN VARIOUS METAL ACETYLACETONATES

Faculty of Science, The University of Tokyo, M. Kenya KUBO, Yoichi SAKAI, Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, and Kanetada NAGAMINE

表 金属アセチルアセトン錯体中の反磁性ミュオンの収率(P_D)

錯体	P _D
VO(acac) ₂	0.96 ± 0.06
Cr(acac) ₃	1.00 ± 0.02
Mn(acac) ₃	~1.0
Fe(acac) ₃	1.01 ± 0.02
Co(acac) ₃	1.01 ± 0.02
Cu(acac) ₂	0.93 ± 0.05
Zn(acac) ₂ ·H ₂ O	0.22 ± 0.02
Ga(acac) ₃	0.18 ± 0.02
Al(acac) ₃	0.23 ± 0.01

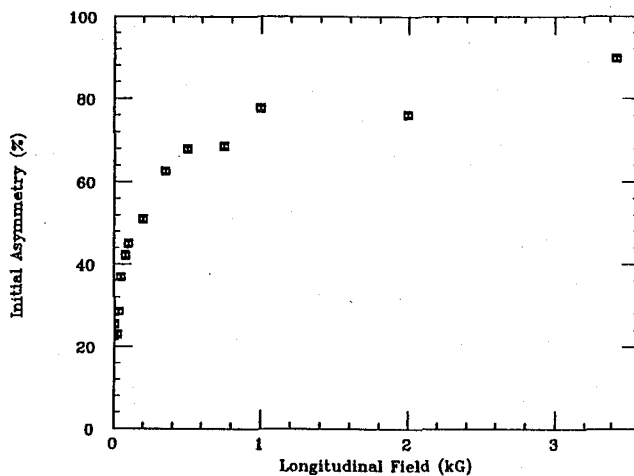


図 Al(acac)₃の縦磁場デカップリングパターン

3C07 ミュオンスピン共鳴法によるトリス（アセチルアセトナト）金属（Ⅲ）錯体中の正ミュオンの挙動の研究

（東大・理） ○久保謙哉、酒井陽一、富永 健、西山樟生、永嶺謙忠

【緒言】 ミュオンスピン共鳴法は、ミュオンの寿命程度の速さで進む反応の追跡に特に有用であるが、またこれまで他の方法では見分けられなかった反磁性ミュオン化学種を区別する手法としても興味を持たれている。Cr, Fe, Co等の遷移金属のアセチルアセトニ錯体に打ち込まれたミュオンは、全て反磁性ミュオンとなるが[1]、この状態のミュオンに錯体が及ぼすと考えられる磁氣的・化学的影響についての情報を得るために、Al(acac)₃, Cr(acac)₃, Fe(acac)₃, Co(acac)₃等を試料としてミュオンスピン共鳴実験を行った。

【実験】 高エネルギー物理学研究所内東大中間子実験施設μ1ポートに既設の共鳴実験装置を用いた。試料粉末を薄いポリエチレン製の容器(5x5x2cm³)に入れ、RF キャビティにセットした。470MHzのパルス状RFをビームパルスに同期させて供給し、反磁性ミュオンの共鳴のために、超伝導磁石で35kGの縦磁場をかけた。ビームの前方・後方各16対のボジトロンテレスコープで、壊変陽電子を検出しミュオンスピンの非対称度を測定した。系統的な誤差をできるだけ減少させるために、500パルス毎にRF on とRF offの測定を繰り返し、その比をとってスピン共鳴を観測した。

【結果と考察】 ビーム方向となす角がθの場所での時間スペクトルは、つぎのように表される[2]。

$$N(\theta, t) = N_0 \exp(-\lambda t) [1 + AG_2(t)P_2(t)\cos\theta] \quad (1)$$

ここで、N₀は規格化定数、λはミュオンの壊変定数、Aは実験条件によって決まる非対称度、G₂はミュオンスピンの緩和関数で、P₂が共鳴条件を記述する関数である。ビームの前方(θ=0)と後方(θ=π)での比をとると共鳴点では、

$$(N_F/N_B) = 1 - 2AG_2(t)\cos(\gamma H_1 t)$$

γ：ミュオンの磁気回転比、H₁：回転磁場の大きさ

となる。スピンの緩和がなくG₂(t)=1の場合には単なる三角関数となる。図1のCo(acac)₃ (S=0,反磁性)のスペクトルがその様子を表しており、横磁場回転等でみられた⁵⁹Coの核スピンとミュオンスピンの相互作用は強い縦磁場によってデカップルされスピン緩和は見られない。これに対し、Fe(acac)₃ (S=5/2,常磁性)のスペクトル(図1)では、スピンの緩和がみられ、電子スピンとミュオンスピンは、35kGでもデカップルされないことがわかる。しかし、零磁場の時よりも緩和速度は遅くなっている。

スピンの緩和がないとして(1)式をt=0からt=∞まで積分すると、次のようなローレンツ

くぼけんや、さかいよういち、とみながたけし、にしやまくすお、ながみねかねただ

型のスピン共鳴曲線となる[2]。

$$f(\omega) = \frac{K \omega_1^2}{\lambda^2 + \omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

ω_1 は、回転磁場のまわりのミュオンの角速度、 ω と ω_0 は、ミュオンの角速度で表した縦磁場の大きさと同調点の磁場である。Kは、着目しているミュオン化学種の量に比例する量であり、図2の

Al(acac)₃, Co(acac)₃のピークの大きさの違いは、これを反映している。スピンに緩和速度定数 λ_1 の指数関数型の緩和があるときには、上式の λ を $\lambda + \lambda_1$ で置きかえた共鳴曲線になり、半値幅の広がりと同調強度の減少が期待され、これは図2のFe(acac)₃の共鳴曲線に現れている。

反磁性のAl(acac)₃, Co(acac)₃のピーク位置は、フィッティングの誤差の範囲内で一致しているが、Fe(acac)₃では高磁場側に約110ppmシフトしている。Cr(acac)₃(S=3/2)でも、誤差は大きい、同方向に数十ppmシフトしており、電子スピンによる常磁性シフトが観測されていると考えられる。

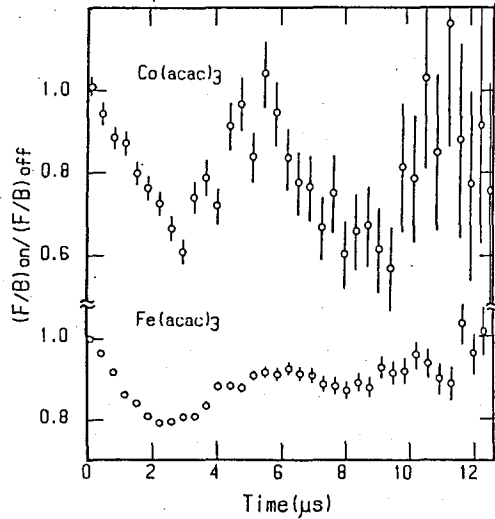


図1 共鳴点近傍での μ SR時間スペクトル。上: Co(acac)₃, 下: Fe(acac)₃。

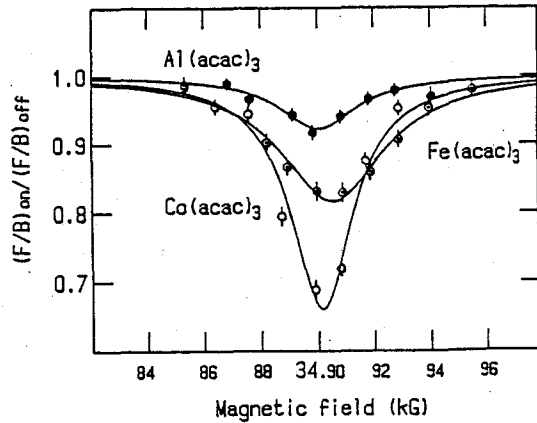


図2 ミュオンスピン共鳴スペクトル。●: Al(acac)₃, ○: Co(acac)₃, ⊙: Fe(acac)₃。

- [1]. Y.Sakai, M.K.Kubo, T.Tominaga, K.Nishiyama, K.Nagamine, Presented at the 13th Intern. Hot Atom Chem. Symp., Mt. Fuji, Japan (May 1987).
 [2]. Y.Kitaoka et al., Hyperfine Interactions, 12, 51(1982)

MUON SPIN RESONANCE STUDY OF POSITIVE MUONS IN TRIS(ACETYLACETONATO)METAL(III) COMPLEXES

Faculty of Science, The University of Tokyo, M. Kenya KUBO, Yoichi SAKAI, Takeshi Tominaga, Kusuo NISHIYAMA, and Kanetada NAGAMINE

(東大・理) ○酒井陽一、久保謙哉、富永 健、西山樟生、永嶺謙忠

【緒言】 演者らはこれまで、トリス(アセチルアセトナト)鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)などの、金属錯体結晶中に打ち込んだ正ミュオンの化学状態を μ SR法(Muon Spin Research)を用いて研究し、報告してきた[1]。 μ SR法にはスピン回転法、スピン緩和法、スピン共鳴法などがあるが、このうち緩和法によれば、ミュオンスピンの減偏極(緩和)の機構に関する情報が得られることが知られている。特に対象とする金属錯体が反磁性化合物(たとえば低スピン型のコバルト(Ⅲ)錯体など)であり、ミュオンスピン緩和の原因が静的な核スピンのランダムな配向による様な場合には、注入された正ミュオンが物質中のどの様な位置で、どんな状態であるかを推測できる。

本研究においては、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(Ⅲ) ($\text{Co}(\text{acac})_3$)、トリス(オキサラト)コバルト(Ⅲ) ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)、($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$)、クロロペンタアンミンコバルト(Ⅲ) ($[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$)、などの低スピン型コバルト(Ⅲ)錯体を対象として、 μ SR法により正ミュオンの挙動について調べたので報告する。

【実験】 μ SR実験は高エネルギー物理学研究所内の東京大学理学部中間子実験施設で既存の装置により行った。 π 1チャンネルからの表面ミュオンビーム、または μ 2チャンネルからのバックワードミュオンビームと横磁場、縦磁場コイル付き μ SR装置を用いた。測定はすべて室温で行った。コバルト錯体は常法にしたがい合成・精製した。

【結果と考察】 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ に対して、室温、零磁場で測定されたミュオンスピン緩和関数(μ SR時間スペクトル)を図1に示す。いずれの錯体でもミュオンスピン偏極が時間と共に減少(緩和)することが観測された。

静的な核スピンの磁気モーメントのランダムな配向によるミュオンスピン緩和の機構は早野ら[2]により理論的、実験的によく調べられており、次のような緩和関数となることが知られている。

$$G(t) = 1/3 + 2/3 \cdot (1 - \Delta^2 t^2) \cdot \exp(-\Delta^2 t^2 / 2)$$

上式は $t=0$ の付近では、近似的に以下のように変形できる。

$$G(t) = \exp(-\Delta^2 t^2)$$

即ち、 $t=0$ 付近でのミュオンスピン緩和はガウス型関数となる。図1での零磁場緩和関数は

さかいよういち、くぼけんや、とみながたけし、にしやまくすお、ながみねかねただ

ガウス型とみることができ、ミュオンスピン緩和が物質中の核スピンによるものであることがわかった。また、いずれの錯体の場合も、数十ガウス程度の縦磁場を作用したときに、ミュオンスピンは緩和しなくなることが観測された。このことは、核磁気モーメントによる磁場がデカップルされたことを意味しており、上述の機構を支持している。

表1に、測定されたスピン緩和関数から求められた Δ 値を示した。 Δ は核双極幅と呼ばれるものであり、正ミュオンが感じている局所磁場 H に以下のように対応している。

$$H = \Delta / \gamma$$

ここで、 γ はミュオンの磁気回転比($\gamma = 13.55 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{G}^{-1}$)である。得られた局所磁場 H の値を表1に併せて示す。正ミュオン

が感じている局所磁場が ^{59}Co の核磁気モーメントによるものとする、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ に対して、正ミュオンは、コバルト原子から、それぞれ、2.0Å, 2.2Å, 2.6Å, 2.8Å離れた位置に存在していることが推測された。錯体の分子構造と関連して正ミュオンのサイトと状態について検討中である。

[1]. Y.Sakai, M.K.Kubo, T.Tominaga, K.Nishiyama, K.Nagamine, Presented at the 13th Intern. Hot Atom Chem. Symp., Mt. Fuji, Japan (May 1987).

[2]. R.S.Hayano, et. al., Phys. Rev., 20B, 850 (1979)

BEHAVIOR AND CHEMICAL STATES OF POSITIVE MUONS IN COBALT(III) COMPLEXES

Faculty of Science, The University of Tokyo, Yoichi SAKAI, Michael Kenya KUBO, Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, and Kanetada NAGAMINE

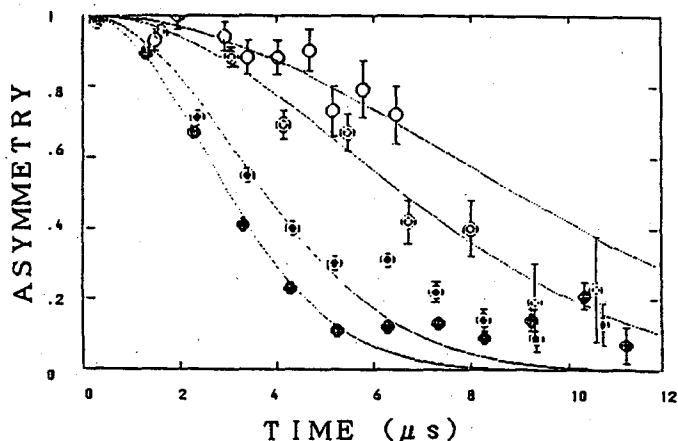


図1. 室温、零磁場で測定されたミュオンスピン緩和関数。
●; $\text{Co}(\text{acac})_3$, ●; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ○; $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, ⊗; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. (縦軸は正ミュオンの偏極度を示す。)

表1. ミュオンスピン緩和関数から得られた Δ 値、および正ミュオンの感じている局所磁場 H .

コバルト錯体	Δ 値 (10^6 sec^{-1})	H (Gauss)
$\text{Co}(\text{acac})_3$	0.276 (1)	2.0
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.221 (2)	1.6
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	0.126 (2)	0.9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0.093 (4)	0.7

