

# ポスター発表

10月14日(水)

---



10月14日(水)

---

P 0 1 ~ P 1 5

(京大原子炉) 山下録治、高田実弥、西川佐太郎、  
辻本日東実、中野幸広、小山睦夫

はじめに

KURには従来黒鉛設備サーマルカラムが設けられており、 $\gamma$ 線バックグラウンドの少ない熱中性子場として利用されて来た。しかし、照射孔の開閉が原子炉運転中にはできないために、試料挿入が月曜日、取出しは土曜日となり、照射時間を自由に變えることができなかった。

1985年に黒鉛設備内に冷中性子源を設置することが決定されたが、冷中性子源を設置すると黒鉛設備内の実験孔や照射孔を従来通り一般の利用に供することが困難であると思われること、および照射時期ならばに照射時間を実験者が自由に選べる様にすることの点を考慮し、ホットラボラトリーから試料挿入・取出しが行なえる様な圧気輸送照射設備を設置することを計画した。黒鉛設備圧気輸送管は、1986年度の工事として行なわれ、本年度5月には作動テストを完了し、本年度の原子炉運転開始と共に、熱中性子、共鳴中性子、速中性子等の線束、 $\gamma$ 線を主とした電離放射線の線量率、照射位置における温度等を測定して来た。また現時点では基礎データは完全には整っていないが、1988年度からは一般の共同利用に開放される予定である。

#### 設備の概略

図1に設備の概要を示すが、基本設計は次の諸点を考慮して決定した。

- i) ラビットは従来の圧気輸送管 P1 - 1, 2, 3 と同一のものをを用いる。
- ii) スケ以上のラビットを異なった時刻に挿入、取出しが可能な様にする。これは黒鉛設備照射孔での照射実績から考えて、1週間単位の照射が必要であること、それに加えるに圧気輸送管照射の特徴を生かすために、第2、第3番目のラビットを任意の時間等に出し入れ可能な様に工夫して効率的利用を計るためである。
- iii) 中性子のフラックスの高さよりも、中性子の線質つまり熱中性子場で照射できることを主眼として圧気輸送管の先端の位置を決定すること。具体的には  $\Phi_{th} \sim 2 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、カドミウム比  $\sim 500$  とした。
- iv) 従来の圧気輸送管で行なっている照射中のラビットの炭酸ガス循環による冷却は行なわれない。この理由は、黒鉛設備の炉心側に鉛シールドがあり、 $\gamma$ 線量率が少ないためラビットおよび試料の $\gamma$ ヒーティングは殆んど考慮しないが良いと推定されたためである。ただし、ラビットの送迎には $^{40}\text{Ar}$ の発生を低減をはかるため、炭酸ガスを用いる。
- v) ラビットの送迎が複雑になるため、圧気輸送管の照射のステータスの把握、管理は全てパソコンを用いて行なうようにする。ただし、手動での操作が可能な様にハードウェアとしては設計しておく。

まつしひろくじ、石かだじつや、にしがめさたろう、つじもとひとみ、たかのゆきひろ、  
こやまむつお

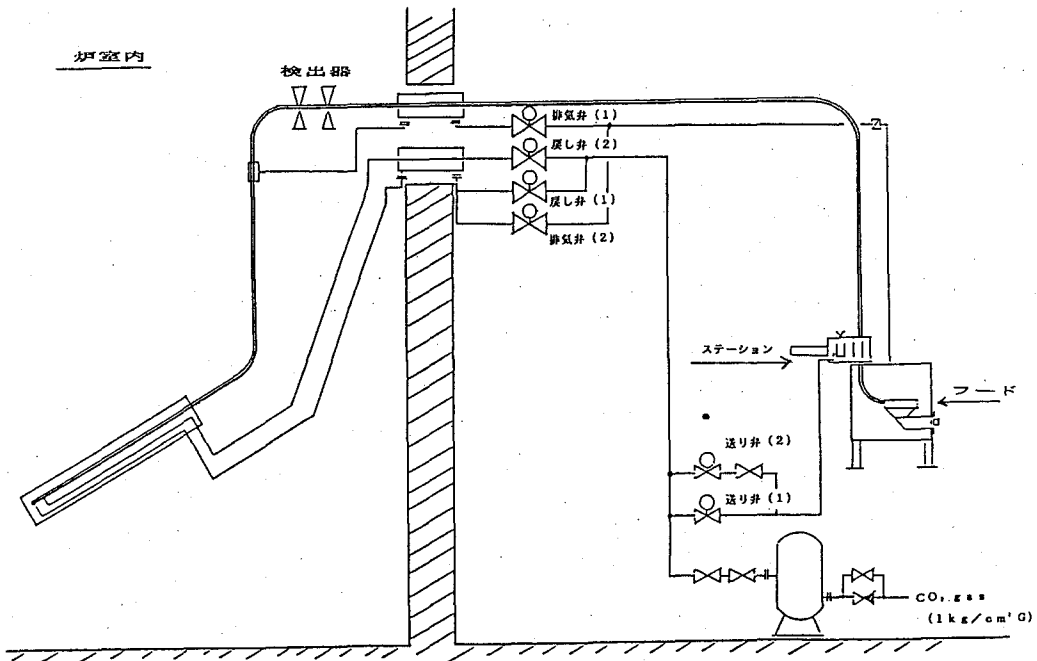


Fig. 1. Schematic diagram of pneumatic irradiation facility installed in graphite thermal column of KUR.

### 作動特性

CO<sub>2</sub>ガス圧0.2 Kg以上であれば、ラビットの送迎が可能である。所要時間は、およそ6秒(0.2 KgG)、3秒(0.6 KgG)、2秒(0.8 KgG)である。現在まで数十回の送迎をくりかえしているが、ラビットに機械的損傷は見られない。またラビットは4ヶ同時に照射し、最先端の1ヶを残し上部3ヶのラビットの送迎は支障なく行なえる。

### 照射場の特性

最長80時間(1原子炉運転単位)照射してもポリエチレン製のラビットは淡褐色に変色するのみで、従来の圧気輸送照射設備での5分間照射程度の変色度である。最先端部での照射場の特性は以下の様である。

$$\begin{aligned} \phi_{th} &: 3.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \phi_{epi} : 5.8 \times 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \\ \phi_{fast} &: 1.0 \times 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \text{neutron Temperature} : \sim 70^\circ\text{C} \\ \gamma \text{線量率} &: 10^5 \text{ Rad/h} \end{aligned}$$

CHARACTERISTICS OF THE OPERATION AND IRRADIATION FIELD OF THE PNEUMATIC FACILITY INSTALLED IN THE GRAPHITE THERMAL COLUMN OF KUR

Research Reactor Institute, Kyoto University, Rokuji MATSUSHITA, Jitsuya TAKADA, Sataro NISHIKAWA, Hitomi TSUJIMOTO, Yukihiro NAKANO and Mutsuo KOYAMA

## 六甲山系植物中の微量元素の放射化分析

○今井佐金吾<sup>A</sup>、尾崎富生<sup>B</sup>、三宅慎也<sup>C</sup>、室井元雄<sup>A</sup>、長谷川明彦<sup>A</sup>  
 神木照雄<sup>A</sup>、高田実弥<sup>D</sup>、小山陸夫<sup>D</sup> ( <sup>A</sup> : 神戸市環境保健研究所、  
<sup>B</sup> : 兵庫県公害研、<sup>C</sup> : 神戸市中央森林公園、<sup>D</sup> : 京大・原子炉 )

1) ある種の植物体では土壌や河川水中の極微量のイオン種でも特異濃縮する能力を持つものがある。つまり通常の分析法で土壌や河川水を直接測定できない場合でも、植物体を分析すれば、それらの汚染の程度が推定できる可能性がある。

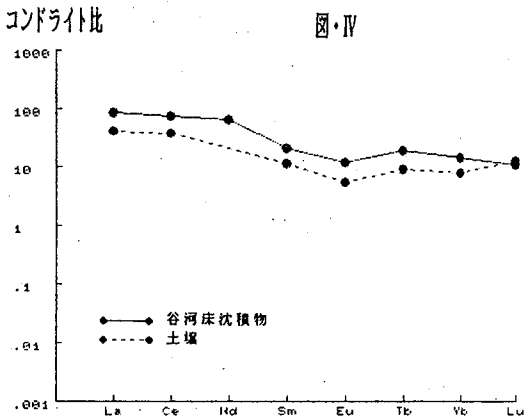
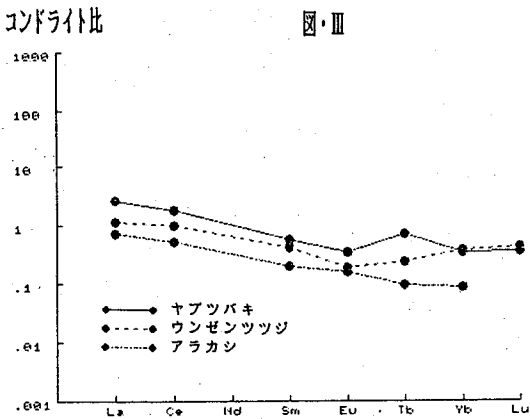
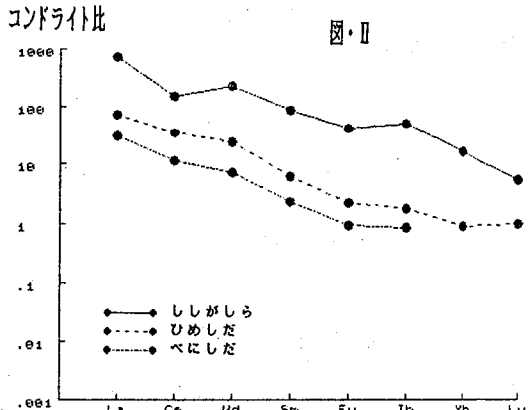
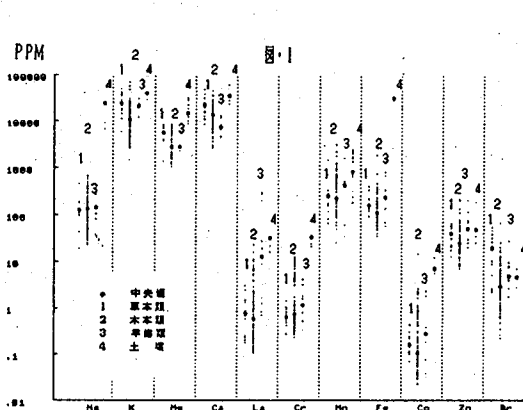
本研究では、この点に着目し、環境評価の一つの手法として、生物無機化学の研究領域からアプローチを試みる。すなわち、植物種の葉中の無機成分（主成分、微量成分を問わず）を中性子放射化分析法により測定し、得られる情報を用いて、生育環境との関連も含めて、環境評価のための指標植物の探索を当面の目的とする。そのために、① 選択的、特異的な植物による無機イオンの濃縮現象、② 植物分類学と無機イオン集積性との関連、等についての基本的な知見の把握に努める。植物種の採取地には、諸種環境汚染質からの影響が比較的少なく、降雨状況、気温、高度等気象条件が比較的安定している六甲山系を選んだ。六甲山系の地質は主として、花崗岩質より成るが、その北西部のシブレ谷地区はホルンヘルス岩より成ると記載されている。このような地質学的知見に基づいて、地理的、気候的には類似しているが、土壌の性質が全く異なる地域でのサンプリンを試みた。現在までに、約200試料について非破壊機器的中性子放射化分析法により一試料平均25元素が定量分析できた。

2) 洗浄処理後、乾燥させた植物体試料、そして植物周辺の土壌、岩石、および水の蒸発残渣を50-100mgづつ 正確にひょう量して清浄なポリエチレン袋に封入して、圧気輸送管で原子炉に送り込み10秒間以内で中性子照射した。照射終了後直ちに測定し、 $\gamma$ -線スペクトロメトリーして Na, K, Cl, Cu, Al, Mg, Ca, MnそしてSe等を非破壊定量分析した。ついで、同様の試料を100-300mg正確にひょう量し同様に60分間、中性子照射した。照射後一週間冷却後、一時間程度、そして四週間冷却後、二時間程度、それぞれ測定したのち、 $\gamma$ -線スペクトロメトリーして Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, 希土類, Th, U, Sc等を非破壊定量分析した。照射時の圧気輸送管の熱中性子束密度(5MW運転)は $2.3 \times 10^{13}$ であった。照射時の中性子フラックスと中性子スペクトルを求めるために、短寿命用の標準にはNa, Mnを、長寿命用にはCo, Cr, Sbを点着したミリポアー・フィルターを用いて、分析試料と同時に照射した。定量は、小山らが開発した中性子スペクトルモニター法による絶対法でラビットごとの中性子スペクトルを評価する絶対法で行なった。

3) 図・1に、これまでに定量した試料中のアルカリ金属、遷移金属、希土類、ハロゲン類、などの元素群の内、代表的な元素について、それぞれの濃度分布の幅と中央値を示した。

いまいさきんご、おざきとみお、みやけしんや、むろいもとお、はせがわあきひこ、かみきてるお  
 たかだじつや、こやまむつお

必須多量元素であるCa, K, Mgは植物種や成育環境などに拘りなく、その分布の幅が小さい。一方、Na, Mn, La, Co, Cr, Brは濃度分布の幅が拡がっており、必須多量元素とは明らかに異なった挙動を示している。土壌は全般的に、その分布幅が小さい。図・Ⅱ-Ⅳは一部の植物種と土壌について、それぞれの希土類元素濃度をコンドライト（隕石）中の希土類元素濃度で割って規格化したものである。全般的にCeとEuの値が若干小さく出現しているが、これは通常の希土類元素が3価であるのに対して、これらは、もう一つの原子価状態をとりうるためと解釈されている。これらを除けば比較的良好な直線性が認められ、その傾きはシダ類では大きく、アラカシ、ツバキ、ウンゼンツツジ等の木本植物や土壌では小さくなっている。



NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN LAND PLANTS ON Mt. ROKKO  
 Public Health Research Institute of Kobe City, Sakingo IMAI, Motoho MUROI  
 Akihiko HASEGAWA, Teruo KAMIKI  
 The Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture, Tomiho OZAKI  
 The Municipal Botanic Garden of Kobe City, Shinya MIYAKE  
 Research Reactor Institute, Kyoto University, Jitsuya TAKADA, Mutsuo KOYAMA

はじめに 0.1dB/km以下の超低損失のフッ化物光ファイバを実現するにはFe, Co, Ni, Cu の遷移金属不純物を1ng/g レベルにすることが不可欠である。/1/ 従来は、原子吸光分析法により、フッ化物光ファイバ用原料中の100ng/g の遷移金属不純物の定量しか行われていなかった。/2/ 中性子放射化分析法は微量元素の高感度定量に優れているが、1ng/g の定量を行うには照射条件、冷却期間、化学分離、放射能測定の検討が必要である。これらの検討を機器中性子放射化分析法(INAA)と不足当量放射化分析法で行い、フッ化物光ファイバ用高純度原料中のCr, Fe, Co, Ni, Cuを定量したので報告する。

**実験 分析試料** ファイバ用原料の $ZrF_4$ ,  $BaF_2$ ,  $LaF_3$ ,  $AlF_3$ , NaF の市販品、昇華法で精製した昇華品、抽出法で精製した抽出品を使用した。**中性子照射** 分析試料と比較標準試料を同一の照射キャプセルに入れ、Cr, Fe, Coの定量については、JRR-2 (熱中性子束： $3 \times 10^{19} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で265時間、Ni, Cuの定量はJRR-4 (熱中性子束： $5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で5-20分間、各々照射した。NaF,  $AlF_3$ 中のCr, Fe, Coについては照射後、20日間冷却し、INAAで定量した。これ以外の分析試料のFe, Co, Ni, Cuの定量は不足当量放射化分析法で行った。**Fe, Co の分離** 照射後の分析試料にFe担体2.0mg、Co担体0.10mgを加え、HF,  $HNO_3$ などの酸溶解、または、 $KHSO_4$ でのアルカリ溶解を行った。溶解後、7.5M-HClとし、MIBK抽出した。抽出相は、洗浄、逆抽出し、湿式灰化後、酢酸アンモニウムでpH=5.0とし、クロロホルムでFeを不足当量抽出した。MIBK抽出後の残りの水相はpH=4-4.5とし、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)-四塩化炭素で抽出した。抽出相は酢酸アンモニウムでpH=5.5とし、1-ニトロソ-2-ナフトールとクロロホルムでCoを不足当量抽出した。

**Ni, Cu の分離** 照射済試料にNi担体0.40mg, Cu担体0.20mgを加え、pH=1-2とし、過剰量のジチゾン-四塩化炭素抽出を行った後、湿式灰化し、0.1M- $H_2SO_4$ 溶液とし、ジチゾン-四塩化炭素でCuを不足当量抽出した。Fe, Co, Ni, Cuの比較標準についても同一の不足当量抽出を行った。なお、Ni, Cuの分離には、2時間要した。**放射能測定** FeとCoについては $^{59}Fe$ (半減期44.6d,  $E_\gamma=1099\text{keV}$ )、 $^{60}Co$ (半減期5.2y,  $E_\gamma=1332\text{keV}$ )の $\gamma$ 線をGe(Li)検出器-4096チャンネル波高分析器で $3 \times 10^4$ - $3 \times 10^5$  sec測定した。NiとCuは $^{65}Ni$ (半減期2.52h)、 $^{64}Cu$ (半減期12.8h)の $\beta$ 線を低バックグラウンドの2 $\pi$ ガスフロー計数装置で20分間測定した。各元素の重量は、(1)式に示す不足当量放射化分析法の比較法で行った。/2/

$$M_x = M_s \frac{a_x}{a_s} \quad \text{--- (1)}$$

$M_x$ : 試料中の目的元素の重量(ng).  
 $M_s$ : 比較標準の重量(ng).  
 $a_x$ : 不足当量抽出後の試料の放射能(cpm).  
 $a_s$ : 不足当量抽出後の比較標準の放射能(cpm).

**結果および考察** Table 1にINAAの結果を示す。NaF中の2.5ng/gのCr、0.03ng/gのCoおよびAlF中の54ng/gのFeが20日間の冷却と $3 \times 10^5$ secの測定で定量できた。Table 2にFe, Co, Ni, Cuの不足当量放射化分析の結果を示す。 $ZrF_4$ 中の11ng/gのFe、0.017ng/gのCo、 $AlF_3$ 中の1.3ng/gのNi、0.54ng/gのCuが定量できた。 $AlF_3$ のCuについては、同一溶液からの抽出1回目と抽出2回目の値が近いことからCuの不足当量法は高精度な定量法といえる。Table 1, Table 2の全試料について、市販品よりも昇こばやしけんじ



華品、昇華品よりも抽出品の不純物濃度が低く、抽出法が高純度試料を得るのに適した精製法であることがわかった。従来、中性子放射化分析によるFe, Ni の定量については標的核種の同位体存在比が小さいことから高感度定量の検討は行われていなかった。今回、Feについては、長時間照射、不足当量抽出、Ge(Li)検出器での長時間の $\gamma$ 線測定で、Niについては迅速な不足当量抽出、低バックグラウンド計数装置での $\beta$ 線測定により、高感度定量できることを見出した。なお、各元素の検出下限は、Cr 1ng, Fe 2ng, Co 4pg, Cu 0.04ng, Ni 0.6ng である。

Table 1. Instrumental neutron activation analysis of Cr, Fe and Co

| 試料               | 純度  | 濃度 (ng/g) |      |      |
|------------------|-----|-----------|------|------|
|                  |     | Cr        | Fe   | Co   |
| NaF              | 市販品 | 29        | 440  | 9.6  |
|                  | 抽出品 | 2.5       | 60   | 0.03 |
| AlF <sub>3</sub> | 市販品 | 41        | 1180 | 1.0  |
|                  | 昇華品 | 8.2       | 190  | 1.2  |
|                  | 抽出品 | 35        | 54   | 0.17 |

Table 2. Substoichiometric radioactivation analysis of Fe, Co, Ni and Cu

| 試料               | 純度     | 定量元素             | 試料重量 (g) | M <sub>s</sub> (ng) | a <sub>s</sub> (cpm) | a <sub>x</sub> (cpm) | M <sub>x</sub> (ng) | 濃度 (ng/g)             |  |
|------------------|--------|------------------|----------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|--|
| ZrF <sub>4</sub> | 市販品    | Fe               | 0.2183   | 13700               | 22.7 <sup>a)</sup>   | 0.28 <sup>a)</sup>   | 170                 | 780                   |  |
|                  | 昇華品    | Fe               | 0.1790   | 13700               | 22.7 <sup>a)</sup>   | 0.020 <sup>a)</sup>  | 12                  | 67                    |  |
|                  | 抽出・昇華品 | Fe               | 0.3227   | 1348                | 8.42 <sup>a)</sup>   | 0.022 <sup>a)</sup>  | 3.5                 | 11                    |  |
| ZrF <sub>4</sub> | 市販品    | Co               | 0.1386   | 22.7                | 123 <sup>a)</sup>    | 0.25 <sup>a)</sup>   | 0.046               | 0.33                  |  |
|                  | 昇華品    | Co               | 0.3297   | 22.7                | 123 <sup>a)</sup>    | 0.19 <sup>a)</sup>   | 0.035               | 0.11                  |  |
|                  | 抽出品    | Co               | 0.3227   | 28.4                | 50.5 <sup>a)</sup>   | 0.0097 <sup>a)</sup> | 0.0055              | 0.017                 |  |
| BaF <sub>2</sub> | 市販品    | Fe               | 0.0645   | 12900               | 12.4 <sup>a)</sup>   | 0.027 <sup>a)</sup>  | 28                  | 430                   |  |
|                  | 昇華品    | Fe               | 0.3343   | 12900               | 12.4 <sup>a)</sup>   | 0.013 <sup>a)</sup>  | 14                  | 42                    |  |
| AlF <sub>3</sub> | 市販品    | Ni               | 0.9848   | 2340                | 734                  | 23.0                 | 73                  | 74                    |  |
|                  | 昇華品    | Ni               | 0.9497   | 3400                | 1736                 | 23.2                 | 45                  | 47                    |  |
|                  | 抽出品    | Ni               | 1.0250   | 2340                | 880                  | 0.50                 | 1.3                 | 1.3                   |  |
| AlF <sub>3</sub> | 市販品    | Cu               | 0.9848   | 386                 | 5445                 | 626                  | 44                  | 45                    |  |
| AlF <sub>3</sub> | 抽出品    | Cu               | 1.5389   | 204                 | 11502                | 43.9                 | 0.78                | 0.51                  |  |
|                  |        | Cu <sup>b)</sup> | 1.5389   | 204                 | 11502                | 42.8                 | 0.91                | 0.59                  |  |
|                  | 抽出品    | Cu               | 1.2504   | 204                 | 11502                | 36.0                 | 0.64                | 0.51                  |  |
|                  |        | Cu <sup>b)</sup> | 1.2504   | 204                 | 11502                | 32.4                 | 0.69                | 0.55                  |  |
|                  |        |                  |          |                     |                      |                      |                     | Mean value= 0.54±0.04 |  |
| LaF <sub>3</sub> | 昇華品    | Cu               | 0.1100   | 1070                | 1840                 | 2.45                 | 1.4                 | 13                    |  |
|                  | 抽出品    | Cu               | 0.2882   | 287                 | 656                  | 0.90                 | 0.39                | 1.4                   |  |
| NaF              | 市販品    | Cu               | 0.0969   | 1250                | 1343                 | 2.08                 | 1.9                 | 20                    |  |
|                  | 抽出品    | Cu               | 0.1118   | 634                 | 4052                 | 1.09                 | 0.17                | 1.5                   |  |

a) <sup>59</sup>Fe(E<sub>γ</sub>=1099 keV), <sup>60</sup>Co(E<sub>γ</sub>=1332 keV) の $\gamma$ 線。

文献

b) 同一溶液からの再抽出。

/1/ Y. Ohishi, S. Mitachi, and T. Kanamori, Jpn. J. Appl. Phys., 20, L787(1981).

/2/ 鈴木信男、工藤 冽: 分析化学、20、532(1972).

DETERMINATION OF TRANSITION ELEMENTS IN HIGH-PURITY RAW MATERIALS USED FOR OPTICAL FIBERS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

NTT Electrical Communications Laboratories, Kenji KOBAYASHI

P04 放射化分析によるDNA中の金属の存在の可能性とトリチウム  
によるDNA損傷（静岡大理・立教大原研<sup>#</sup>）○久田達也・  
吉岡潤江・吉永光一・長谷川罔彦・松浦辰男<sup>#</sup>

《緒言》 核融合の研究に伴なって、トリチウムの生物に対する影響が重要視されてきている。そして、トリチウム水によるDNA損傷に関する研究は大きなテーマの一つである。トリチウム水中でのDNA損傷の要因は、 $^3\text{H}$ の $\beta$ 線（18 keV）による直接作用ではなく、むしろ水の放射線分解生成物との間接作用によって起こるといわれている。その中でも、特に $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の活性酸素が注目されている。ここで、もしDNA水溶液中に微量金属が存在する場合、それが触媒となりラジカル反応を引き起こし、間接的にDNAの損傷を促進すると考えられている。また、金属イオンとDNAのリン酸基が配位結合をし、それによって二次構造が変化し、損傷を受け易くすると考えられる。そこで我々は上記の推論を裏づけるための基礎実験を行った。その結果、鉄イオンの共存下では明らかにDNA損傷が促進されることが分かった。次に我々はDNA試料中に含まれる金属を非破壊による中性子放射化分析で調べたので報告する。

《実験》 試料調整 DNA分析試料；プラスミドpUC18 DNA（大腸菌JM105より調整） Mn, Cu標準試料； $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ （99.5%、 $250^\circ\text{C}$ 減圧乾燥脱水）、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ （99.5%）

上記試料をミリボア精製水に溶解した。その一部口紙上にしみこませ、乾燥させたもの及びポリカーボネートマイクロチューブに採取したものと2種類を照射試料とした。 中性子照射 立教大原子炉TRIGA（100kW軽水炉リング孔  $f = 1.5 \times 10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）にて照射。 放射能測定 Ge-Li半導体検出器を用いたマルチチャンネル分析器により測定。

《結果》

1) DNA損傷に対する金属及び過酸化水素の影響

緒言でも述べたようにトリチウム水中でのDNA損傷は明かである。この損傷の機構を探るため、Table 1に示された条件下で、 $\text{Fe}^{3+}$ 及び $\text{H}_2\text{O}_2$ の影響を調べた。その結果、DNA試料中に $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ が存在すると、明らかにDNA損傷が促進されることが分かった。また $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{H}_2\text{O}_2$ が共存すると、低線

ひさだたつや・よしおかひろえ・よしながこういち・はせがわくにひこ・まつうらたつお<sup>#</sup>

量率の放射線ほどDNA損傷の度合いが大きくなることが分かった (Fig. 1).

以上の基礎実験を基にして、DNA中に含まれていると思われる金属を中性子放射化分析により調べた。

## 2) DNA中の金属の中性子放射化分析

放射化されたDNAのγ線スペクトルをFig. 2に示す。これらのピークの中にDNA損傷の間接的要因と考えられるMn, Cuのピークが見いだされた。これらの金属に注目して、非破壊によるDNA放射化分析を試みた。その結果をTable 2に示す。Table 2より照射試料として口紙を使用するよりもポリカーボネートチューブで照射した方がB.G.が少なく済むことが分かった。又DNA中にはCuは殆どなかったが、Mnは僅かに存在していると思われる。

含有量が少ないためバラツキが多く明確な結果が得られなかったが、もし金属がDNA中に存在するとなれば、トリチウム水によるDNA損傷の金属触媒機構に関して十分な考察が必要であると思われる。現在、バラツキの少ない信頼度の高い結果を得るため、検討中である。

Table 1 DNA放射線損傷に対するFe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の影響 (1)

| No.      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M) | FeCl <sub>3</sub> (M) | Dose(rad) | Survival(%) |
|----------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|-------------|
| Standard | 0                                 | 0                     | 0         | 97.5        |
| 1        | 0                                 | 0                     | 5310      | 81.8        |
| 2        | 1.3x10 <sup>-4</sup>              | 0                     | 5310      | 75.6        |
| 3        | 0                                 | 2.3x10 <sup>-5</sup>  | 5310      | 78.5        |
| 4        | 1.3x10 <sup>-4</sup>              | 2.3x10 <sup>-5</sup>  | 5310      | 57.8        |

[DNA]=0.01mg/ml, Dose rate=177rad/min

Table 2 DNA中のMn, Cuの放射化分析

| 形状  | 試料      | 全量(μg) | 放射能Mn(cpm) | 放射能Cu(cpm) | 分析値Mn(μg)            |
|-----|---------|--------|------------|------------|----------------------|
|     | DNA     | 7.46   | 6.3        | 35.9       | 1.1x10 <sup>-5</sup> |
|     | DNA     | 14.94  | 5.3        | 20.2       | 7.4x10 <sup>-6</sup> |
| 水溶液 | Mn      | 0.51   | 17111      | *          | *                    |
|     | Cu      | 5.32   | *          | 5203       | *                    |
|     | 水(B.G.) | *      | 3.4        | 39.5       | *                    |
| 口紙  | DNA     | 11.2   | 3200       | *          | 1.4x10 <sup>-3</sup> |
|     | DNA     | 33.6   | 3027       | *          | 2.8x10 <sup>-4</sup> |
|     | Mn      | 0.51   | 29660      | *          | *                    |
|     | B.G.    | *      | 2774       | *          | *                    |

◎水溶液試料の全量はすべて0.2ml中の値

◎放射能は半減期を補正した値

◎分析値はDNA1μg中のMn量

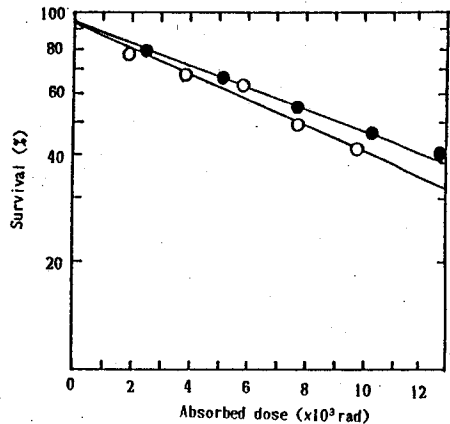


Fig. 1 DNA放射線損傷に対するFe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の影響 (2)  
[DNA]=0.021mg/ml, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1.3x10<sup>-4</sup>M  
[FeCl<sub>3</sub>]=10<sup>-5</sup>M  
●225rad/min, ○32.2rad/min

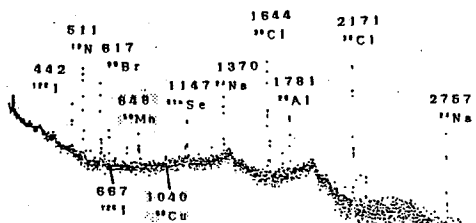


Fig. 2 中性子照射したDNAのγ線スペクトル  
DNA; 8μg, f=1.5x10<sup>12</sup>n·cm<sup>-2</sup>·sec<sup>-1</sup>  
照射時間: 5min

POSSIBILITY OF THE PRESENCE OF METALS IN DNA BY ACTIVATION ANALYSIS  
AND DNA DAMAGE BY TRITIATED WATER

Faculty of Science, Shizuoka University, Institute for Atomic Energy, Rikkyo  
University, Tatsuya HISADA, Hiroe YOSHIOKA, Koichi YOSHINAGA,  
Kunihiko HASEGAWA, Tatsuo MATSUURA

(金沢大・理、東大・核研\*、追手門学院大・経済\*\*)

○浜島靖典、長田和彦、深沢拓司、吉田学、坂本浩、  
柴田誠一\*、藤原一郎\*\*

### 【はじめに】

ターゲットの厚みが無視できる実験では、照射光子束はカウンタメータ(QM)等を用いて決定されるが(以下では、ベースにすると言う。)、放射化学的手法による研究では、モニター反応(MR)の収率をベースにして決定することが多い。我々は、制動放射線の最大エネルギー( $E_0$ )が100 MeV以下では、 $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$ 反応のLindgren(71)の値を、それ以上では、 $^{27}\text{Al}(\gamma, 2pn)^{24}\text{Na}$ 反応のJohnsson(75)の値を内挿してベースにしてきた。

本研究では、これら2つのモニター反応の整合性を見る目的で、 $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ 反応も含め収率の相互比較を行った。ここではその結果を文献値との照合も加えて報告する。

### 【実験】

照射は、東北大学核理研LINAC及び東京大学核研ESで行った。 $E_0=800$  MeVで、QMをベースにAl $\rightarrow$ Naの収率を求めた。そのほかはスタック照射しNaをベースにAuとCを、AuをベースにCの収率を求めたが、その条件を表1に示す。測定は、非破壊で行った。

### 【結果と考察】

結果を、文献値と共に図1に示す。 $E_0=800$  MeVでQMをベースにして求めたAlモニターのNaの収率は、Johnsson(75)(QMベース)の結果とよく一致した(図1の●印)。そこで  $E_0 \geq 100$  MeVでAlモニター(Johnsson(75)の値)をベースに、C, Auの収率を求め、文献値と比較した。

Cの結果は、Napoli(68)(ベースはQM)とはよく一致するが、Hylten(70), Antuf'ev(68), Masaike(64)(いずれもベースはQM)とは、30%前後も異なる。(C-11の511 KeVの放出率が1980年から162%に変更されたので、それ以前の結果(200%としている)は、この新しい値を用いて補正して比較した。)

Auの結果は $E_0 \geq 100$  MeVでは、Lindgren(71)(ベースはHylten(70)のC)と比べ系統的に5-10%小さくなったが、誤差を考慮に入れるとほぼ一致していると言える。

そこで $E_0 \leq 100$  MeVでは、Au(Lidgren(71)の $60 \leq E_0 \leq 100$  MeVの実験値及び $E_0 \leq 60$  MeVの外挿値)をベースにして、Cの収率を求めた。 $E_0=30, 60$  MeVでは、Masumoto(78)(ベースはCu-63)やBarber(55)(ベースは電子flux)の値と一致するが、 $E_0=100$  MeVではBarber(55)とは異なる。

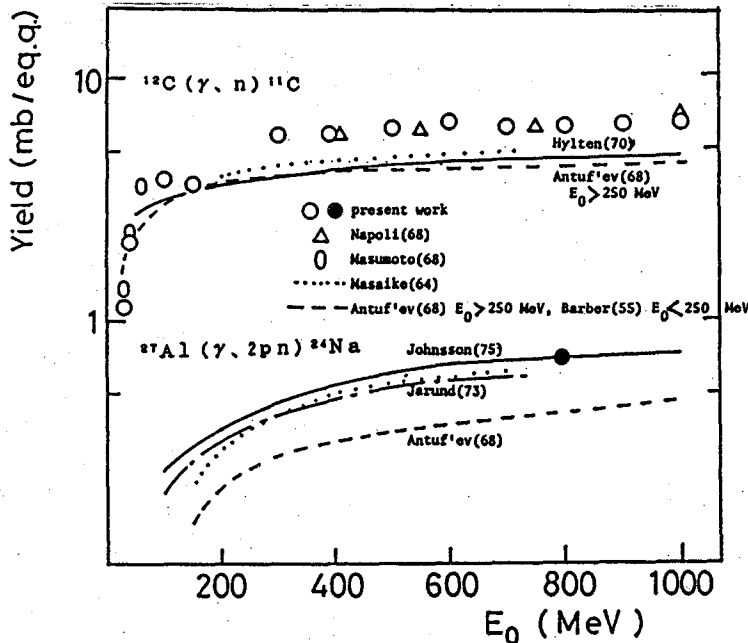
以上述べたように、我々の結果と文献値、並びに、文献値相互の差、さらには、同じベースを用いて求めた結果に差があるなど、いくつか理解し難い点がある。これらの原因は今のところ不明であり、さらに検討を要する。

はまじまやすのり、おさだかずひこ、ふかさわたくじ、よしだまなぶ、さかもとこう、しばたせいいち、ふじわらいちろう

表1 照射の条件

|                          | 東北大学核理研 LINAC  | 東京大学核研 ES            |
|--------------------------|--|----------------------|
| C                        | 43   | 43                   |
| ターゲット Al                 | 6.63   | 267                  |
| (mg/cm <sup>2</sup> ) Au | 102  | 250                  |
| 照射時間 (分)                 | 5  | 10                   |
| E <sub>0</sub> (MeV)     | 30, 40, 45, 55, 64, 65<br>104, 120, 149, 175, 195, 210 | 300-1050 (50 MeV おき) |

図1 収率曲線の比較



文献 Antuf'ev Yu. P. et al., Sov. J. Nucl. Phys., 6, 321(1968).  
 Barber W. C. et al., Phys. Rev. 98, 73(1955).  
 Hylten G., Nucl. Phys., A158, 225(1970).  
 Jarund A. et al., Z. Phys., 262, 15(1973).  
 Johnson B. et al., Z. Phys., A 273, 97(1975).  
 Lindgren K. and Jonsson G. G., Nucl. Phys., A166, 643(1971).  
 Masaike J., J. Phys. Soc. Jap., 19, 427(1964).  
 Masumoto K. et al., Nucl. Instr. Methods, 157, 567(1978).  
 Napoli V. di et al., Nuovo Cimento, 15, 95(1968).

MONITOR REACTIONS FOR PHOTONUCLEAR REACTION STUDY

Fac. of Science, Kanazawa Univ., Inst. for Nucl. Study, Univ. Tokyo\*, Ottemon-gakuin Univ.\*\*,  
 Yasunori HAMAJIMA, Kazukiko OSADA, Takuji FUKASAWA,  
 Manabu YOSIDA, Koh SAKAMOTO, Seiichi SHIBATA\*, Ichiroh FUJIWARA\*\*

(放医研) ○湯川雅枝、喜多尾憲助  
(秋田大学) 久松俊一、滝澤行雄

【緒言】

生体試料中に存在する微量元素を分析するためにPIXE分析法を応用している。元素分布のプロファイルを組織レベルで把握することは比較的容易に行えるが、定量に関してはまだ問題が多い。今回、食品の凍結乾燥粉末が入手できたので、標準試料との比較によって簡単に定量を試み、生体試料中の微量元素の分析について若干の知見を得たので報告する。

【方法】

1. 照射用比較標準試料

昨年の本討論会において比較標準試料のマトリックスとしてエポキシ樹脂が有効であることを述べたが、今回はこのエポキシ樹脂をバック材としてNBSのBovine Liver粉末を添加し標準試料とした。作成方法はA1のクッキングフォイルをA1板の照射試料支持枠にはりつけ、その上にエポキシ樹脂を滴下し直径10mm厚さ0.5mm程度の円板状として、その上にBovine Liver粉末を散布固化させたものがある。

2. 微量元素定量用試料

生体中の微量元素定量用として、各種の食品を凍結乾燥粉末としたものを用いて比較標準試料と同様の方法で照射試料を作成した。

3. 陽子線照射及びX線計測

従来と同様、3MVバンデグラフ加速器による2.3 MeVの陽子ビームを用い、励起されたX線はSi(Li)検出器で計測した。

4. 生体試料中の微量元素定量

生体中の微量元素をBovine Liver比較標準試料を用いて定量することは次式により行われる。

$$\begin{aligned} \text{Bovine Liver中の元素Aの存在量 (A)} \times \text{X線の発生効率} (\alpha) &= \text{X線強度 (XA)} \quad \text{---①} \\ \text{Bovine Liver中の元素Bの存在量 (B)} \times \text{X線の発生効率} (\beta) &= \text{X線強度 (XB)} \quad \text{---②} \\ \text{サンプル中の元素Aの存在量 (A')} \times \text{X線の発生効率} (\alpha) &= \text{X線強度 (XA')} \quad \text{---③} \\ \text{サンプル中の元素Bの存在量 (B')} \times \text{X線の発生効率} (\beta) &= \text{X線強度 (XB')} \quad \text{---④} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{①} \div \text{②} \quad (A/B) \times (\alpha/\beta) &= \text{XA/XB} \quad \text{---⑤} \\ \text{③} \div \text{④} \quad (A'/B') \times (\alpha/\beta) &= \text{XA'/XB'} \quad \text{---⑥} \\ \text{⑤} \div \text{⑥} \quad (A/B) / (A'/B') &= (\text{XA/XB}) / (\text{XA'/XB'}) \quad \text{---⑦} \end{aligned}$$

以上より、サンプル中の元素Aと元素Bの存在量の比は、サンプル及びBovine Liver中のX線強度の比とBovine Liver中の存在比とから求められる。XA'/XB'、XA/ABは実測値であり、A/BはNBSの保証値として既知であるので、サンプル中の何か一つの元素の存在量を知ることができたら他の元素の定量値が得られることになる。

【結果と考察】

1. 比較標準試料のX線励起の再現性

エポキシ樹脂に固定したBovine Liver標準試料の散布状態の均一性をしらべるために、試料表面の数箇所を陽子照射し、X線スペクトルを観察した。陽子ビームの大きさは1.5mm×0.2mmで数nAの電流で300秒程度照射した。結果を表-1に示した。この結果から、照射サンプル上でのBovine Liver及びその中の微量元素の存在量のバラツキは計数率の低いCl、Mnをのぞき、10%以下であることがわかった。

表-1. エポキシ樹脂上に固定したBovine Liverの均一性 (ビームサイズ; 1.5mm × 1.5mm)

次に、同じ試料をいろいろの照射条件で照射した場合の結果を表-2に示した。ビームサイズ、照射ビームのクーロン数、照射日時の違いにより発生するX線強度は異なるが、Kのピーク面積に対する他元素のピーク面積の比をとると、照射条件によらず、良好な再現性を示すことがみとめられた。

これらのことから、エポキシ樹脂に

| 測定位置 | X線強度 (Counts/300sec) |      |      |      |     |     |     |
|------|----------------------|------|------|------|-----|-----|-----|
|      | Cl                   | K    | Ca   | Mn   | Fe  | Cu  | Zn  |
| 1    | 166                  | 6209 | 1792 | 49.5 | 260 | 561 | 323 |
| 2    | 124                  | 6308 | 1906 | 48.5 | 278 | 498 | 359 |
| 3    | 151                  | 7582 | 2131 | 40.5 | 231 | 572 | 380 |
| 4    | 165                  | 7248 | 2070 | 59.5 | 254 | 673 | 327 |
| 平均値  | 151                  | 6387 | 1975 | 49.5 | 256 | 576 | 347 |
| 標準偏差 | 20                   | 683  | 155  | 7.8  | 19  | 72  | 27  |

(ゆかわまさえ きたおけんすけ ひさまつしゅんいち たきざわゆきお)

固定したBovine Liverを比較標準として使うことが可能であることが示された。

2. 食品中の微量元素定量

海産食品であるイカとホッケについて、この方法の適用を試みた。前述の式⑦における元素Bに当たるものとしてKを選び、食品中のKをフレームレス原子吸光分析により定量してB'とした。

表-2. エポキシ樹脂に固定したBovine Liver中の微量元素測定の実現性

| 照射日         | Cl     | K     | Ca    | Mn      | Fe     | Cu     | Zn     | 照射条件                                 |
|-------------|--------|-------|-------|---------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| 87 4/20 1回目 | 635    | 25024 | 7380  | 164     | 834    | 2518   | 1446   | ビ-4#17<br>2.9X2.3mm<br>電荷量<br>1.2 μC |
| 2回目         | 496    | 25088 | 7561  | 181     | 852    | 2469   | 1453   |                                      |
| 3回目         | 512    | 23905 | 7307  | 173     | 935    | 2517   | 1418   |                                      |
| 87 4/30 1回目 | 333    | 18177 | 5399  | 158     | 600    | 1690   | 1029   | 5.8X2.8mm                            |
| 2回目         | 381    | 19634 | 5801  | --      | 640    | 1785   | 1160   | 0.9 μC                               |
| 87 7/29 1回目 | 1000   | 63645 | 18818 | 461     | 1932   | 5975   | 3614   | 1.8X1.8mm<br>9.0 μC                  |
| 2回目         | 1051   | 62074 | 18138 | 463     | 1924   | 5939   | 3721   |                                      |
| 87 7/30 1回目 | 1088   | 55355 | 16876 | 330     | 1670   | 5477   | 2863   |                                      |
| 2回目         | 1105   | 56960 | 16769 | 345     | 1699   | 5062   | 2957   |                                      |
| 3回目         | 1101   | 54614 | 16196 | 304     | 1662   | 5287   | 2895   |                                      |
|             | Cl/K   |       | Ca/K  | Mn/K    | Fe/K   | Cu/K   | Zn/K   |                                      |
| 87 4/20 1回目 | 0.0254 |       | 0.295 | 0.00655 | 0.0333 | 0.101  | 0.0579 | 同上                                   |
| 2回目         | 0.0198 |       | 0.301 | 0.00721 | 0.0340 | 0.0984 | 0.0579 |                                      |
| 3回目         | 0.0214 |       | 0.306 | 0.00724 | 0.0391 | 0.105  | 0.0593 |                                      |
| 87 4/30 1回目 | 0.0183 |       | 0.297 | 0.00869 | 0.0330 | 0.0930 | 0.0566 |                                      |
| 2回目         | 0.0194 |       | 0.295 | --      | 0.0326 | 0.0909 | 0.0591 |                                      |
| 87 7/29 1回目 | 0.0157 |       | 0.296 | 0.00724 | 0.0304 | 0.0939 | 0.0568 |                                      |
| 2回目         | 0.0169 |       | 0.292 | 0.00743 | 0.0311 | 0.0963 | 0.0582 |                                      |
| 87 7/30 1回目 | 0.0196 |       | 0.305 | 0.00596 | 0.0302 | 0.0989 | 0.0517 |                                      |
| 2回目         | 0.0194 |       | 0.294 | 0.0606  | 0.0298 | 0.0961 | 0.0519 |                                      |
| 3回目         | 0.0202 |       | 0.297 | 0.00557 | 0.0304 | 0.0927 | 0.0530 |                                      |

PIXE分析の結果によるCa、Fe、Cuの定量値と日本食品標準分表に記載されている値について表-3に示した。

( ) 内の数値は原子吸光分析によるKの値の代わりに、成分表に与えられているK値を式⑦のB'とした場合の計算結果である。

【結語】

以上の結果からこの方法による微量元素の定量はかなりの精度で可能であった。しかしながら、サンプルの量が少量(10mg前後)でよいことが、逆にサンプル自身の不均一性の影響をうけるという欠点になり照射試料を作る前の段階で、均一なサンプルを作る注意が必要であることがわかった。

表-3. 食品中微量元素の定量値

| 測定方法 | 微量元素濃度 (μg/g・dry) |        |        |       |       |        |        |       |
|------|-------------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
|      | イカ                |        |        |       | ホッケ   |        |        |       |
|      | Ca                | Fe     | Cu     | K     | Ca    | Fe     | Cu     | K     |
| PIXE | 759               | 15.9   | 17.5   |       | 346   | 32.8   | 0.986  |       |
|      | (519)             | (10.9) | (12.0) |       | (565) | (53.5) | (1.61) |       |
| 成分表  | 1000              | 11     |        | 16000 | 494   | 43.2   |        | 16400 |
| 原子吸光 |                   |        |        | 23300 |       |        |        | 10100 |

ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN BIOLOGICAL SAMPLES BY PIXE TECHNIQUE

National Institute of Radiological Sciences, Masae YUKAWA and Kensuke KITAO  
Akita University, Shunichi HISAMATSU and Yukio TAKIZAWA

(都立大理) ○末木啓介・塚田和明・初川雄一・遠藤和豊・中原弘道

【緒言】 超プルトニウム元素の半減期の短い核種 ( $t_{1/2} \leq 10\text{min}$ ) の崩壊形式 ( $\alpha$ 、 $\beta^+$ 、E C および自発核分裂である) を調べるためには重イオン核反応を利用するが、これらの生成物の生成断面積が小さく ( $\leq 1 \mu\text{barn}$ ) 数百回の繰り返し照射と測定が必要となる。そのためには、試料採取から測定まで自動制御した装置の開発が必要となる。今研究では、He-jetを利用して試料を採取して、イオン交換クロマト法を用いた化学分離を行ない $\alpha$ 線及び核分裂片の測定が可能な測定試料の作成するまでの行程の自動制御装置の開発を行なっているので、その現状を報告する。

【装置】 装置の基本構成はHe-jetからのインジェクター (協和精密製 特注、図1参照) 部分および溶離液選択部分があり、それぞれイオン交換カラムにつながっている、これらの装置は自動4方バルブ (協和精密製) と電磁弁により構成され、それらをテフロンチューブにより結合している。これらの制御には、ホストコンピュータ (現在はSORD製M23またはNEC製PC8801) からBASIC言語を用いてRS-232Cよりシグナルを送り、途中でRS-232C/RS-422変換器 (AEC製AC7) を通してインテリジェントなデジタルI/Oコントローラ (AEC製OPTOMUX™ DIGITAL (PB16MDとPB4MD)) でバルブ系などを動かす。(図2に簡単なダイヤグラムを示す。)

【インジェクター】 インジェクター部分についてはHe-jet法によりどれだけ生成物を回収することができるかという問題がある。オンラインによるテストはまだ終了していないが、オフラインによる方法で捕捉部分にセラミックフィルターを置くことでかなり良い回収率を得ることができることがわかった。

【起動とその問題点】 カラムへの溶液の供給には最大30 kg/cm<sup>2</sup> の圧力を加えて行なうが、この時圧力が急激に加えると溶液間に気泡が入り溶出速度が大きく変わる問題が生じた。これについては加圧部分にバッファを入れて圧力を次第に加えるように工夫した。これにより15 kg/cm<sup>2</sup> までは確実に加圧することができるようになった。もっと高圧まで加圧するためにはバッファの容量と形状についての検討が必要である。インジェクター部分には最大4 kg/cm<sup>2</sup> の圧力を加えることしかできないため試料をカラム内のイオン交換樹脂に充填するのに時間がかかりすぎることが指摘されており、その問題の解決策については現在検討中である。

測定系についてはまだ開発中であるがカラムからの距離などをできるだけ短くして測定系に持って行けるような工夫が必要である。

【オフライン実験】 原研白田ら<sup>(1)</sup> により報告のあった塩酸-メタノール系でのアクチノイドの群属の手順にしたがった化学分離を行なうようにして、実際の溶出実験のテストを行なった。実験に使用した溶出手順とカラムのコンディショニングについては図3に示すものでそのときの時間設定についても示す。現時点で問題となっているのはカラムの状態と加圧時の気泡の発生状態により溶離液の溶出速度が変化してしまうために細かい時間設定が難しいことである。

【今後の課題】 先に述べた実際に生じてきた問題の解決とともにオンライン実験を始めることによって生じる問題の解決が重要になるであろう。特に繰り返し実験を行なったときの信頼性などについての検討は大きな問題になると考えられる。

すえきけいすけ・つかだかずあき・はつかわゆういち・えんどうかずとよ・なかはらひろみち



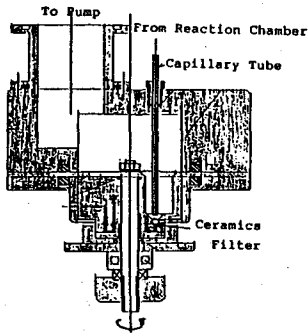


図1 インジェクター

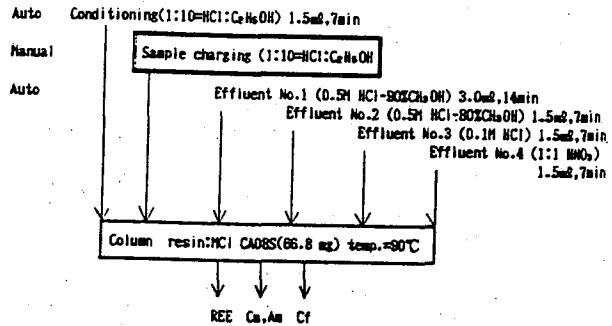


図3 オフライン溶出手順図

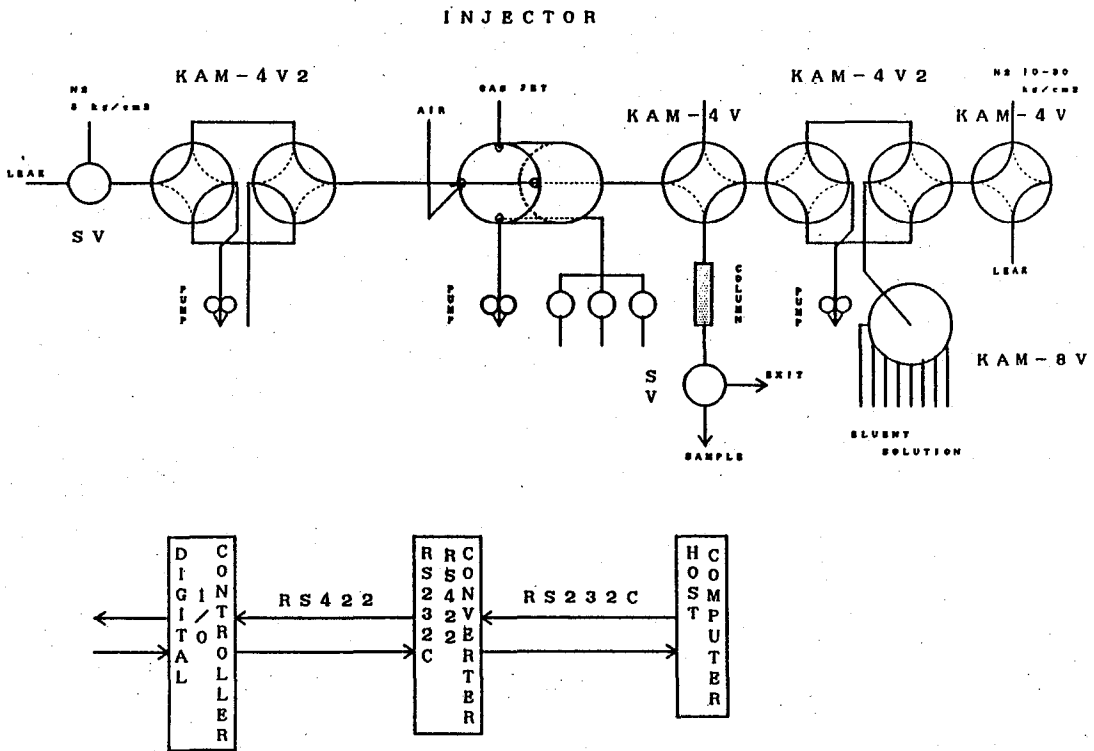


図2 迅速化学分離装置のバルブ等の配置及び制御系のダイアグラム

【参考文献】

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

Development of Rapid Chemical Separation system for Trans-Plutonium Elements.  
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,  
Keisuke SUEKI, Kazuaki TSUKADA, Yuichi HATSUKAWA, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA.

(原研) ○鈴木敏夫、岡下 宏、梅沢弘一

【はじめに】 1986年4月26日に発生したチェルノブイル事故による大規模な放射能放出は5月6日まで続き、希ガスを除く全放出量は約50MCi(5月6日現在)に達した<sup>1)</sup>。その放射性ブルームは風に乗ってソ連のみならずヨーロッパ各地を汚染し、一部は日本にも到達した。東海村でエアフィルターに捕集された試料の核種分析を行ない15核種の値を得た。これを、事故炉の燃焼シミュレーション計算<sup>2)</sup>によって推定した炉内核種分布と比較し、推定炉内インベントリーと環境試料測定値との比と、想定される化合物の融点との間に一定の関係があることを見出した。この融点を縦軸にして、推定炉内インベントリーに対する試料測定値の比を横軸にしてデータをプロットすることによって、測定時のブルームの状況を解明できる。これによってソ連及びフィンランド等のデータの解析を試みた。

【放射能測定】 1986年4月30日から5月23日まで使用した東海研給気系プレフィルタをポリエチレン袋に入れ、約20X15X10 cmの試料とした。試料はGe検出器から25 cmの距離で測定した。結果を4月26日現在の<sup>137</sup>Csに対する放射能比として、同位体間放射能比と共に表Bに示す。<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs比は0.5以下の値が多く、多くの報告書に見られるが、これは、試料と検出器の距離が近い時に起こる<sup>134</sup>Csのカスケードγ線のサムアップによるピーク面積の減少が原因と思われる。<sup>136</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs比についても同様である。

【炉内インベントリーの推定<sup>2)</sup>と推定炉内インベントリーに対する試料中の核種相対濃度】

ソ連が発表した燃焼度等の情報をもとにSRACコードにより事故炉の中性子一群断面積を算出し、これを用いて<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs等の同位体間放射能測定値の比を再現するようにORIGEN 2により計算した。結果の一部の放射能比を表Aに示す。ここで、表A、Bは同日の放射能比であるので、B/Aは<sup>137</sup>Cs=1に規格化した相対濃度になる。

【放出想定化合物】 原子炉の爆発及び火災によって炉内物質がどのような化学形で放出されるかは明らかでない。しかし、推定炉内インベントリーに対する測定試料の相対濃度を見ると、一般的に揮発性のものが多く、不揮発性のものが少ない。そこで、酸化燃料炉の火災であることを考慮して化学形を想定し、その融点を目安として相対濃度との対応を調べた。放出想定化合物及びその融点並びに図に用いる記号を表Cに示す。

【結果と考察】 図Aに東海村で測定した相対濃度を横軸に、想定化合物の融点を縦軸にプロットした。データは3グループわかれ、上から第1線、第2線、第3線と、ほぼ平行な3本の直線で表される。図B以下には同様に他の各地のデータを処理した。図の定義は図のHに示す。名古屋の結果<sup>3)</sup>は、フィルタに対するヨウ素の捕集効率(10%前後)を考慮すれば、東海村と同一パターンである。図Cのフィンランド<sup>4)</sup>では第3線が第2線に統一されている。

すずき としお、 おかした ひろし、 うめざわ ひろかず

さらに、同一場所で図Dが得られており、ここ（ヘルシンキの近く）では第1線が垂直に近いパターンになっている。同じ頃、図Eストックホルム<sup>5)</sup>で図Dと同じパターンが見られ、図Fの事故炉の30 km圏内北方<sup>1)</sup>、図Gの事故炉の上空<sup>1)</sup>と事故炉に近づくに連れて第1線が垂直になって行くのが見られる。図Gでは燃料中の成分がそのまま放出され、さらに、Te, I, Cs がその数倍多く放出されていることを示唆している。ソ連報告書<sup>1)</sup>の放出推定値もこれと同様な分布である。日本へは4月26日に発生したブルームがこの逆のコースを辿ったと推定されている。約1000 km離れたフィンランド、スウェーデンに第1線垂直型（図D、E）及び平行型（図C）が混在して見られる。又、ソ連にも平行型が見られる。日本では平行型のみである。発生したブルームは垂直型（図G）である。それが風に乗って移動する間に、周辺に拡散するが、擾乱をあまり受けない場合は、周辺拡散領域が中心領域を包む形で移動する。従って、中心領域が垂直型、周辺領域が平行型となり、日本にはその周辺領域がきたことになると思われる。

- 1) USSR State Committee on the Utilization of Atomic Energy: "The Accident at the Chernobyl Nuclear Power Plant and Its Consequences." Information Compiled for the IAEA Experts' Meeting, August 25-29 1986, Vienna, 1986.
- 2) 坂本幸夫(原研) : 私情
- 3) 小島、神谷、古川(名大) : 第30回放射化学討論会予稿集(P22), 1986.
- 4) Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety: "Second Interim Report Radiation Situation in Finland from 5 to may 16, 1986." STUK-B-VALO 45(May, 1986)
- 5) National Institute of Radiation Protection: "Activities of the Swedish Authorities Following the Fallout from the Soviet Chernobyl Reactor Accident." (1986-05-14 Preliminary Edition), May 1986.

表

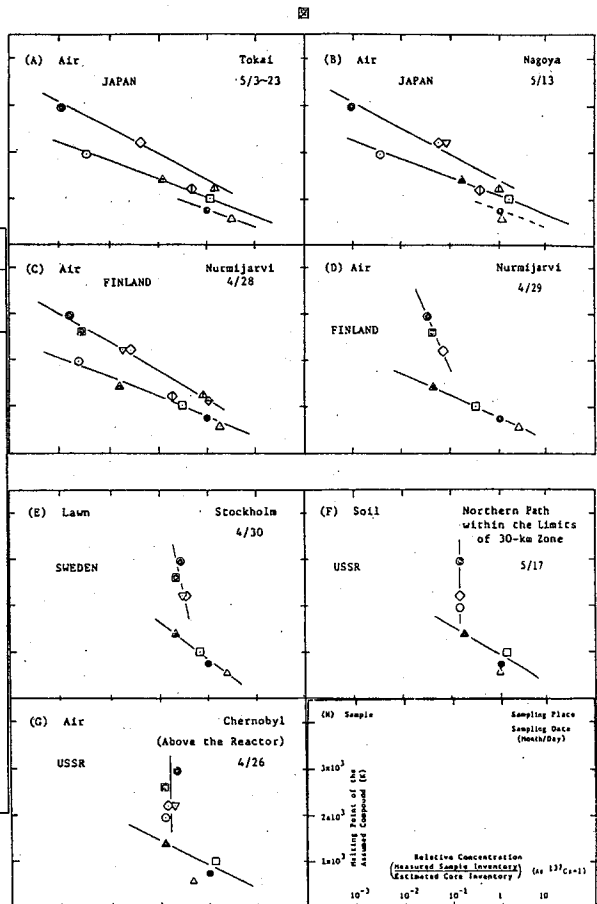
| 核種                 | 半減期    | 測定値*   |                                  | 推定値                            |           | 記号 |
|--------------------|--------|--|----------------------------------|--------------------------------|-----------|----|
|                    |        | 推定炉内<br>濃度 <sup>†</sup> (Bq/m <sup>3</sup> ) | 測定値*                             | 想定<br>化合物                      | 放出<br>(K) |    |
| <sup>89</sup> Sr   | 50.5d  | 12.8   |                                  | SrO                            | 2270      | ①  |
| <sup>90</sup> Sr   | 28.6y  | 0.773  |                                  |                                |           |    |
| <sup>92</sup> Zr   | 64.0d  | 20.1   | 0.022(2)                         | ZrO <sub>2</sub>               | 2960      | ②  |
| <sup>95</sup> Nb   | 35.0d  | 18.9   | 0.0200(3), [As <sup>95</sup> Zr] |                                |           |    |
| <sup>99</sup> Mo   | 2.75d  | 22.1   |                                  | MoO <sub>3</sub>               | 2200      | ▽  |
| <sup>103</sup> Ru  | 39.25d | 16.9   | 2.06(4)                          | RuO <sub>2</sub>               | 1400      | ▲  |
| <sup>106</sup> Ru  | 371.6d | 4.38   | 0.486(18)                        |                                |           |    |
| <sup>110m</sup> Ag | 249.9d | 0.0096                                       | 0.0140(7)                        | Ag                             | 1235      | △  |
| <sup>115</sup> Cd  | 2.224d | 0.134  |                                  | CdO                            | 1100      | ◇  |
| <sup>125</sup> Sb  | 2.762y | 0.104  | 0.052(6)                         | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1200      | ◇  |
| <sup>127</sup> Sb  | 3.85d  | 1.08   |                                  |                                |           |    |
| <sup>128m</sup> Te | 33.6d  | 0.523  | 1.60(5)                          | TeO <sub>2</sub>               | 1000      | □  |
| <sup>132</sup> Te  | 3.179d | 17.0   | 20.4(6)                          |                                |           |    |
| <sup>131</sup> I   | 8.02d  | 12.4   | 41(4)***                         | I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 570       | △  |
| <sup>134</sup> Cs  | 2.066y | 0.615  | 0.573(6)                         | Cs <sub>2</sub> O              | 760       | ●  |
| <sup>137</sup> Cs  | 13.16d | 0.314  | 0.258(12)                        |                                |           |    |
| <sup>137</sup> Cs  | 30.17y | 1.00**                                       | 1.00                             |                                |           |    |
| <sup>140</sup> Ba  | 12.75d | 22.9   | 0.950(15)                        | BaO                            | 2200      | ◇  |
| <sup>140</sup> La  | 1.678d | 23.9   | 1.00(4), [As <sup>140</sup> Ba]  |                                |           |    |
| <sup>141</sup> Ce  | 32.5d  | 20.7   | 0.072(6)                         | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1960      | ○  |
| <sup>144</sup> Ce  | 284.9d | 13.3   |                                  |                                |           |    |
| <sup>239</sup> Np  | 2.355d | 223  |                                  | NpO <sub>2</sub>               | 2600      | ⊗  |

\* : 1986年4月26日現在の放射能比

\*\* : 6.22KCi

\*\*\* : 試料採取期間と同期間の紙及びTEDAチャコールフィルタ

で毎日測定されたデータをもとに<sup>131</sup>Iと<sup>137</sup>Csの比を計算した。



### A COMPARISON OF ACTIVITY DISTRIBUTIONS IN THE AIR-BORNE FROM THE CHERNOBYL ACCIDENT WITH AN ESTIMATED CORE INVENTORY OF THE REACTOR

Japan Atomic Energy Research Institute

Toshio SUZUKI, Hiroshi OKASHITA, Hirokazu UMEZAWA

(理研) 安部静子

無担体 $^{119}\text{Sb}^{5+}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着速度は、アンチモンの濃度および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面積の二乗に比例することを見出し、これより吸着のメカニズムを考察した。<sup>(1)</sup> この際 $^{119}\text{Sb}^{5+}$ はpH4で最も速く $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に吸着されることが見出された。一般に加水分解しやすい金属イオンの吸着は中性付近のpHで始まりアルカリ性で増大する。これよりアンチモンの吸着はそれらの吸着とは異なる性質のものと考えられる。そこで種々の金属酸化物を吸着剤として用い、無担体 $^{119}\text{Sb}^{5+}$ の吸着のpH依存性を調べた。さらに高い吸着率を与えるpHでの吸着率の時間変化を調べ、その速度式の解析を行なった。

### 実験

本実験で用いた金属酸化物は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ の微粉末である。無担体の $^{119}\text{Sb}$ はSn板のアルファ粒子照射により生成した $^{119m}\text{Te}$ からミルキングし精製した。最終的に $^{119}\text{Sb}^{5+}$ は $0.25\text{ mol dm}^{-3}$  LiCl溶液として得られた。希塩酸で目的のpHに調節したのち吸着の実験に用いた。なお本実験ではpH緩衝溶液は使用しなかった。目的のpHに調節した $^{119}\text{Sb}^{5+}$ 溶液 $20\text{ cm}^3$ に金属酸化物 $15\text{ mg}$ を加え一定温度で振とうした。吸着の時間変化の測定には、 $60\text{ cm}^3$ の溶液と $45\text{ mg}$ の酸化物をもちいた。一定時間振とう後、一部のけんだく液をとり酸化物をガラスろ紙を用いてろ過した後、 $^{119}\text{Sb}$ の $\gamma$ 線およびSn KX線をシンチレーションカウンターで測定した。

### 結果と考察

pH領域での実験において無担体 $^{119}\text{Sb}^{5+}$ のガラス器壁やガラスろ紙への吸着は認められなかった。図1に $^{119}\text{Sb}^{5+}$ の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着のpH依存性を示す。 $^{119}\text{Sb}$ の吸着率は弱酸性領域でより大きな値を示した。図2に $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ への吸着のpH依存性を示す。この場合にも酸性領域でより高い吸着率が見られた。これらの結果より $^{119}\text{Sb}^{5+}$ は酸性溶液から吸着されやすいが、中性およびアルカリ性溶液からは吸着されにくいことが明らかである。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ への $^{119}\text{Sb}$ の吸着率の時間変化を図3に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-FeOOH}$ への $^{119}\text{Sb}$ の吸着率の時間変化を図4に示す。吸着剤により速さに違いが見られるが、いずれの場合にも時間と共に吸着率が増大している。これらの吸着率の時間変化を速度式 $dx/dt=k(a-x)^n$ 、(a:  $^{119}\text{Sb}$ の初めの放射能、k: 速度定数、n: 反応次数)を用いて解析した。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着は二次の速度式に、また $\alpha\text{-FeOOH}$ への吸着は三次の速度式に良く合うことがわかった。吸着剤への吸着は温度と共に増大した。これはアンチモンが化学吸着をしていることを示している。

あべしすこ

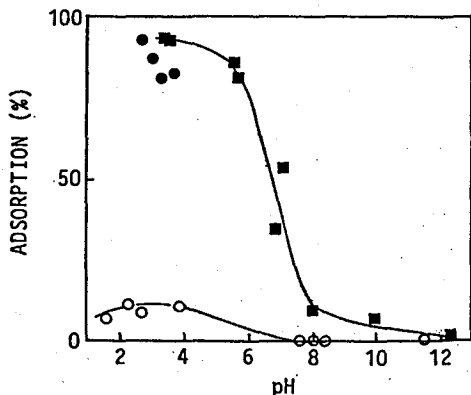


Fig. 1 Percentage adsorption of no-carrier-added  $^{119}\text{Sb(V)}$  from  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl solutions onto (○)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at  $60^\circ\text{C}$  after 60 min of shaking, (●)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at  $100^\circ\text{C}$  after 170 min of shaking, and (■)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at  $20^\circ\text{C}$  after 30 min of shaking.

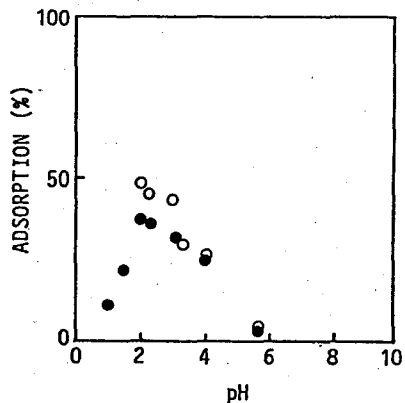


Fig. 2 Percentage adsorption of no-carrier-added  $^{119}\text{Sb(V)}$  from  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl solutions onto (●)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and (○)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  at  $50^\circ\text{C}$  after 60 min of shaking.

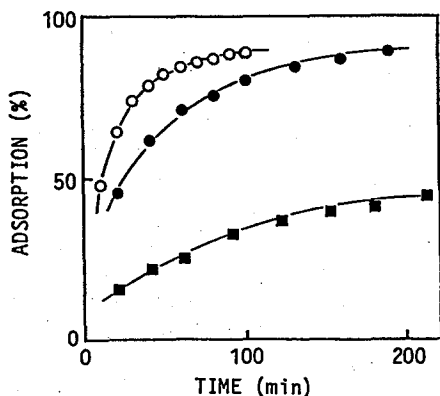


Fig. 3 Adsorption kinetics of  $^{119}\text{Sb(V)}$  onto (●)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  from the solution of pH 3.0 at  $100^\circ\text{C}$ , onto (○)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  from the solution of pH 2.0 at  $100^\circ\text{C}$ , and (■)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  from the solution of pH 2.3 at  $50^\circ\text{C}$ .

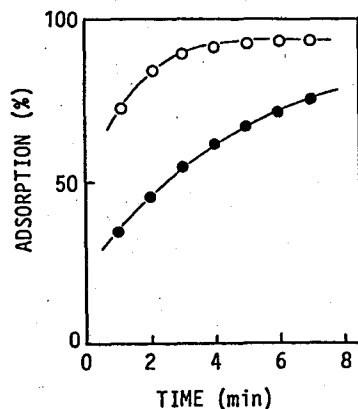


Fig. 4 Adsorption kinetics of  $^{119}\text{Sb(V)}$  onto (●)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and onto (○)  $\alpha\text{-FeOOH}$  from the solution of pH 4.0 at  $50^\circ\text{C}$ .

## 文献

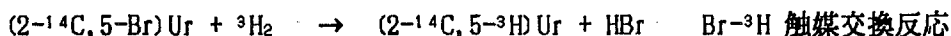
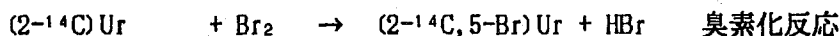
1. Shizuko Ambe, Langmuir, in press.

ADSORPTION OF NO-CARRIER-ADDED  $\text{Sb(V)}\text{-}^{119}$  ONTO METALLIC OXIDE SURFACES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The Institute of Physical and Chemical Research, Shizuko AMBE

(大放研、近畿大農・) ○朝野武美、桐谷玲子、藤田慎一、川西徹朗

**緒言** トリチウムのβ壊変にともなう化学的効果の研究に用いる二重標識(2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)ウラシルの合成を行った。同化合物は次の反応で合成することができる。



前回(第29回討論会、p36)、(2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)シトシンの合成について研究を行い、結果を報告した。今回も同様にして、重水素ガスを用いて、Br-<sup>3</sup>H 触媒交換反応の条件について研究を行い、その結果を参考にして、キャリアフリーの放射性物質を使って <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C 二重標識ウラシルを合成を行った。

**実験-1 Br-D 触媒交換反応** 非放射性 (5-Br)Ur を 1-N NaOH 水溶液(3ml) に溶かし、10% Pd/CaCO<sub>3</sub> 触媒を加え、脱気の後、重水素ガスを導入し、反応させた。反応条件を表1に示す。未反応 BrUr と生成した Ur の量を HPLC (高速液体クロマトグラフ) を用いて求め、Ur 中の重水素(D) の分布を <sup>1</sup>H-NMR 測定装置を用いて調べた。

**実験-2 (2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)ウラシルの合成** 市販の (2-<sup>14</sup>C)Ur (1.20 mg, 0.57 mCi, 比放射能 53 mCi/mmol, 標識率 86%) と臭素(0.58 μl) を含む CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (120 μl / 380 μl) を、0 °C で 1 時間、反応させた。生成した BrUr を HPLC で分取した。得られた (2-<sup>14</sup>C, 5-Br)Ur (1.29 mg, 0.36 mCi)、1N-NaOH (25 μl) と 10% Pd/CaCO<sub>3</sub> 触媒 (1.3 mg) をブレイクシールアンプルに入れ、トリチウムガス (1 Ci, 0.39 ml (STP)) を導入し(反応容積 14 cm<sup>3</sup>)、15 °C で 3 時間、反応させた。反応終了後、未反応のトリチウムガスを 77 K に冷却された活性炭(400 °C、1 h 脱気)に吸着させて回収した。反応生成物の定量を、HPLC と液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

**結果と考察** Br-D 触媒交換反応後の BrUr と D 化 Ur の割合を表1に示す。5D6D、...

Table 1. Distribution of D in the products in Br-D exchange reaction between (5-Br)Uracil and D<sub>2</sub> gas.

| Run | BrUr<br>mg | D2<br>mmHg | Pd Cat<br>mg | Temp<br>°C | Time<br>h | Product % |      |      |      |      |
|-----|------------|------------|--------------|------------|-----------|-----------|------|------|------|------|
|     |            |            |              |            |           | 5Br6H*    | 5D6H | 5H6D | 5D6D | 5H6H |
| 1   | 100        | 89         | 50           | 15         | 2         | 54        | 39   | 0    | 0    | 7    |
| 2   | 100        | 178        | 200          | 15         | 1         | 13        | 76   | 2    | 0    | 8    |
| 3   | 100        | 89         | 200          | 15         | 2         | 13        | 77   | 3    | 0    | 7    |
| 4   | 100        | 178        | 200          | 15         | 1         | 10        | 81   | 2    | 0    | 7    |
| 5   | 100        | 89         | 50           | 15         | 20        | 0         | 54   | 13   | 18   | 15   |
| 6   | 100        | 179        | 200          | 80         | 1         | 0         | 15   | 45   | 40   | 0    |

\* 5Br6H (unreacted (5-Br)Uracil) ; Volume of reaction vessel : 100 cm<sup>3</sup>

あさの たけよし、きりたに れいこ、ふじた しんいち、かわにし てつろう

等は Ur の 5 位と 6 位の付加物を表す。BrUr の量を一定にし、重水素ガスの量などの反応条件を変えてゆくと、5H 化合物や 6D 化合物が現われてくることが分った。これらの傾向は先に報告した BrCy における結果と同様であった。従って、純度の高い (5D6H) Ur を得るには、BrUr が消失する前に、反応を中止すれば良いことが分かった。

次に、放射性物質を用いた実験結果について述べる。図 1 の (A) 及び (B) はそれぞれ臭素化反応及び Br-<sup>3</sup>H 触媒交換反応で得られた生成物の HPLC クロマトグラムを示す。(2-<sup>14</sup>C, 5-Br)Ur 及び (2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)Ur の生成率はそれぞれ 63 % 及び 97 % であった。表 2 は回収された臭素化ウラシル及びトリチウム化ウラシルの重量と放射能を示す。合成された放射性ウラシルの最終収率は 29 %、<sup>3</sup>H の比放射能は 9.4 Ci / mmol、標識率は 32 % であった。(本研究の一部は富山大学トリチウム科学センター施設で行われた。)

Fig. 1 HPLC radio- and UV-chromatogram. (A) Bromination ; (B) Br-<sup>3</sup>H exchange reaction

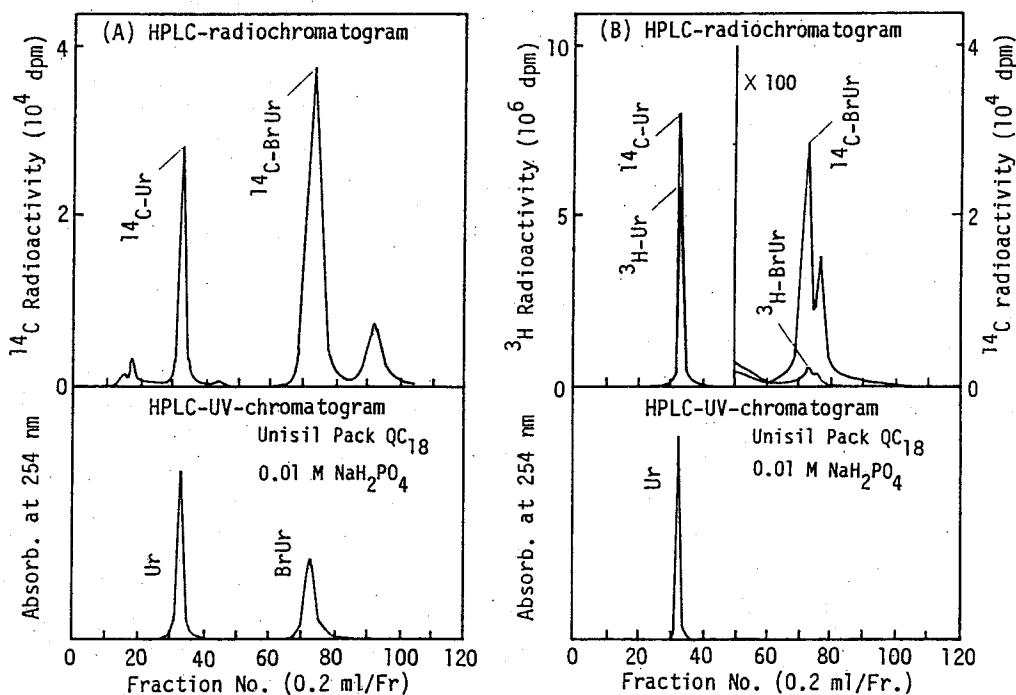


Table 2. Yields and radioactivities of products in bromination and Br-<sup>3</sup>H exchange reaction.

|                             | Products                                  | Wt./mg | <sup>14</sup> C Act. /mCi | <sup>3</sup> H Act./Ci |
|-----------------------------|---|--------|---------------------------|------------------------|
| Bromination                 | (2- <sup>14</sup> C, 5-Br)Ur              | 1.29   | 0.36                      | -----                  |
| Br- <sup>3</sup> H exchange | (2- <sup>14</sup> C, 5- <sup>3</sup> H)Ur | 0.34   | 0.17                      | 0.029                  |

(2-<sup>14</sup>C)Ur (1.20 mg, 0.57 mCi) was used as starting material.

#### SYNTHESIS OF (2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)URACIL USING BROMINE AND TRITIUM GAS.

Radiation Center of Osaka Prefecture; Faculty of Agriculture, Kinki University\*  
Takeyoshi ASANO, Reiko KIRITANI, Shinichi FUJITA, Tetsuro KAWANISHI\*

## 混合ガス中の水素によるパイ中間子捕獲確率の測定

(名大理、京大原研<sup>A</sup>、高工研<sup>B</sup>) ○篠原 厚、今西信嗣<sup>A</sup>、竹内由佳<sup>A</sup>、  
豊田勝也<sup>A</sup>、吉村喜男<sup>B</sup>

【はじめに】 混合ガス ( $H_2 + X$ ) における  $\mu^-$  や  $\pi^-$  の捕獲過程は、今注目されているミュオン触媒核融合にも関連して、最近特に盛んに研究されてきている。この水素による捕獲確率  $W_H$  は、 $X$  が希ガスの場合には単純に  $X$  の原子番号  $Z$  に対し単調減少することが分かっている。しかし、 $X$  が分子の場合、これは単純な関係ではなく、いわゆる化学 (分子) 効果が現われる。この効果の詳細な機構は未だ明らかではないが、もし解明されると、逆に  $\mu^-$  や  $\pi^-$  が分子構造等の研究の強力なプローブにもなると考えられる。そこで我々は、以前から個体試料に対して  $KEK - \pi A X$  実験で行なっている  $\pi^-$  捕獲の研究<sup>1)</sup> を気体試料に対しても出来るようにガスターゲット用の高圧ガスチェンバーを作成し、予備的実験を行なった。この種の測定は、ガス中のストップ  $\pi^-$  をモニターせずに行なっている場合が多いが、我々は、より良い  $S/N$  で精度の良い (絶対値を含む) 測定を行なうため、チェンバーにカウンターを内蔵しストップ  $\pi^-$  を測定出来るように工夫した。ここでは、作成したガスチェンバーとその測定システムについて述べ、さらに、 $H_2 + N_2$  と  $H_2 + CO$  の2種類の混合ガスの測定で見出された大きな化学効果について報告する。

【ガスチェンバー及び測定システム】 ガスチェンバーの構造を図1に示した。チェンバー部分は、 $\pi X$  線の減衰を少なくするため、 $Z$  の低いアルミ合金を使い、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$  に耐えるように設計した。内蔵カウンターは、入射部のディスク状の  $CaF_2$  (Eu) シンチレーターとベトーカーカウンターとして働くカップ状のプラスチックシンチレーターから成る。これらのシグナルは1つの光電子増倍管から取り出され、それぞれの立ち上がり時間の違いを利用して回路で分離され、チェンバー外の入射ビーム計数用のカウンター (文献<sup>2)</sup> 中の図1 参考) と連動させ、 $\pi^-$  の気体試料中でのストップイベントを得ることが出来る。

このチェンバーを今までの  $\pi A X$  測定システムに個体試料の代わりに組み込むことにより、気体試料についても同様の測定が出来る。水素による  $\pi^-$  捕獲確率は、 $p\pi^-$  形成後の荷電交換反応で出来る  $\pi^0$  の壊変で放出される  $2\gamma$  ( $70\text{MeV}$ ) を鉛ガラスチェレンコフカウンターで測定して求める。このチェレンコフカウンターは、個体試料では  $70\text{MeV}$   $\gamma$  線に対して、約40%のエネルギー分解能、及び  $0.050 \pm 0.003$  の検出効率を持っている。 $39\text{kg}/\text{cm}^2$  の  $H_2$  ガスターゲットを使ったテスト実験でも、同様の性能が得られ、検出効率は  $0.057 \pm 0.004$  であった。また、 $Z > 3$  の元素の捕獲率は、Ge半導体検出器による  $\pi X$  線の測定から得ることが出来る。これらの測定系の詳細は前回の討論会で報告した通りである。<sup>2)</sup>

【実験及び結果】  $H_2 + N_2$  ( $N_2$ : 40.3%) と  $H_2 + CO$  ( $CO$ : 43.0%) の2種類の混合ガスについて、 $39\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で  $W_H$  を測定した。表1に得られた  $W_H$  を示した。これから分かる

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、よしむらよしお



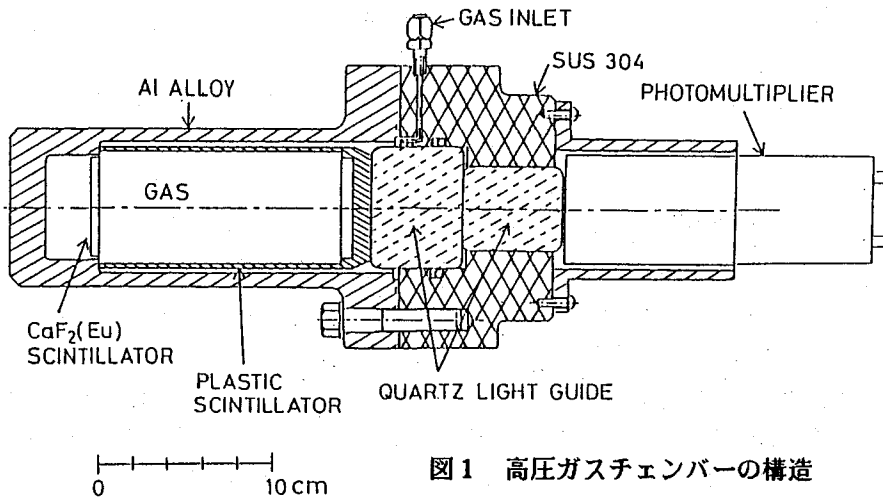


図1 高圧ガスチェンバーの構造

ように、 $N_2$ と $CO$ は一体と見ると同じ電子数であるにもかかわらず、 $W_H$ は $H_2 + CO$ の方が $H_2 + N_2$ より約1.5倍大きい。

$H_2 + X$ の系では、 $\pi^-$ や $\mu^-$ は水素に捕獲された後、一部はさらに $X$ に転移する。 $p\mu^-$ の場合には、疑中性子として長時間運動し、転移過程の寄与は大きい。これに対し $p\pi^-$ では、基底状態の寿命は非常に短いためここからの転移は起こりにくく、励起状態からの転移が起

こっていると考えられている。この点は $\mu^-$ の転移過程と異なり興味あるところであるが、今回の結果はこのような単なる捕獲及び転移過程のみでは説明出来ない。そこで、 $p\pi^-$ が非常に大きい軌道をゆっくり回っている状態（高励起状態）で $CO$ に近付くと考えると、 $CO$ の分極に影響され $N_2$ と異なる転移確率を示す可能性が考えられる。この場合、もはや $p\pi^-$ は疑中性子とは取り扱えず、分子構造を考慮したダイナミックな転移過程を考える必要がある。現在、この $\pi^-$ 転移過程の新たな現象をより詳細に調べるための実験を計画している。

表1 水素による $\pi^-$ 捕獲確率 $W_H$

| Gas         | $W_H$             |
|-------------|-------------------|
| $H_2 + N_2$ | $0.057 \pm 0.005$ |
| $H_2 + CO$  | $0.090 \pm 0.010$ |

【参考文献】

- 1) N. Imanishi, et al., Phys. Rev. A, **32**, 2584 (1985); *ibid.*, **35**, 2044 (1987).
- 2) 今西ら、第30回放射化学討論会、2B12 (1986).

MEASUREMENTS OF THE PROBABILITY FOR PION CAPTURE BY HYDROGEN IN GAS MIXTURE

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

(東大工 東大原総セ° 東大理\*)の東 俊行 田畑米穂 伊藤泰男°  
西山樟生\* 永嶺謙忠\*

【はじめに】 有機化合物中に入射された正ミュオンの振舞いは $\mu$ SR (Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance)法を用いてその磁気的環境の情報を通して(ミュオニウム、ラジカル、反磁性状態など)調べられる。我々はその中でも特にこれらの液相中での化学反応を観測するのにスピン共鳴法が有効であることを示してきた。〔1〕

今回はこのスピン共鳴法などを駆使して $CS_2$ ・溶媒中のミュオンの挙動を調べたので報告する。この $CS_2$ は一般の横磁場回転法では入射されたミュオンのスピンの約2割のみが反磁性状態として観測されるが、残りの状態については不明のままであるという非常に奇妙な物質の一つであった。

【実験】 反磁性ミュオン共鳴、ラジカル共鳴、ミュオニウム $\mu^+$ 共鳴 それぞれの実験は、高エネルギー研究所内の東京大学理学部中間子実験施設の $\mu 1$ ポート(150MeV/c)にて行った。両者ともRFは500MHz、10KW、対応する磁場は、ミュオンの場合は約37KGauss、ミュオニウムの場合は200Gaussである。

また縦磁場法、および高磁場横回転法の実験はカナダのTRIUMF M15ポート(surface-beam:30Mev/c)を利用した。これらに使用した磁場強度は約30KGaussである。

【結果および考察】

(1)反磁性ミュオン共鳴 反磁性状態を測定すると初期収量はやはり2割程度であるが時間スペクトルを見ると $\mu$ sec-orderでこの反磁性状態へミュオンが流れ込んでいることがわかった。また遅い緩和も同時に観測されるためこの反磁性状態から他の状態へ流れ出ていくこともわかった。従って、ミュオンはゆっくりと他の状態(つまり常磁性状態)から反応して反磁性状態になるがこれも安定でなくまた常磁性状態へ変化するという非常に特異な振舞いをしていることが推定される。(このような有機系溶媒はほかに報告されていない)

(1-1) この現象がほんとうにこのような化学反応によるものなのかを確かめるためまず温度効果を調べた。結果は温度が下がるに連れ反応速度もさがり凝固点近くの $-120^\circ C$ ではほとんど反応が止まってしまった。活性化エネルギーは約1.5Kcal/molという値が得られた。

(1-2) また $CS_2$ ・溶媒に代表的電子捕捉分子である $CCl_4$ を少量加えると反応は止まってしまった。これは $CS_2^{\cdot-}$ アニオンラジカルの生成を抑制したためと考えられ、反応に関わっている分子の候補としてこの $CS_2^{\cdot-}$ 分子がもっとも適当と思われる。

(2)ラジカル共鳴 一方常磁性状態については、横磁場回転法ではまったく報告がない。一般に予想されるのは $MuCS_2^{\cdot}$ の形のMu付加ラジカルであり、このhyperfine coupling

あずまとしゆき いとうやすお たばたよねほ  
にしやまくすお ながみねかねただ

constant ( $\mu^+$  と  $e^-$  の coupling) は小さいと考えられるので 100MHz 以下のものについて共鳴法を用いて捜したがやはり発見されなかった。従って、純溶媒の中ではこのラジカルは生成されないか非常に速く反応してしまうことがわかった。

(3) 高磁場横回転 低い hfcc のものについて、非常に速く反応してしまう常磁性状態を捜したが、観測されなかった (分解能: 2ns)。

(4) 縦磁場 decoupling 一方 2000MHz 以上の高い hfcc の常磁性状態の存在がわかった。

(5)  $\mu^+$  の共鳴 しかしながら共鳴法ではこの hfcc の高い常磁性状態は観測されなかった。

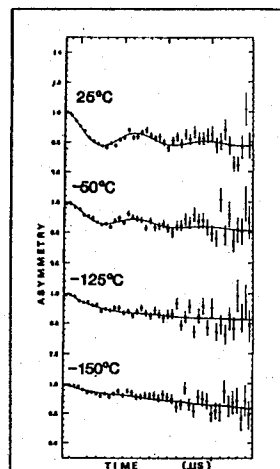
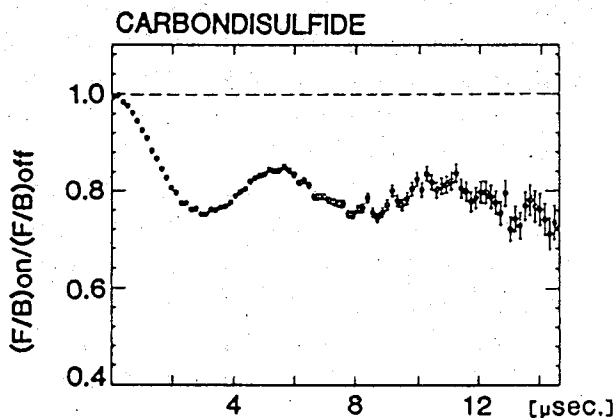


Figure 1, 2 Time resolved Spectrum of diamagnetic muon in  $CS_2$  at just resonance (left) and its temperature dependence (right)

### 【結論】

〈常磁性状態〉  $\longleftrightarrow$  〈反磁性状態〉

という反応が  $\mu$  sec-order で起こっている。この常磁性状態は純溶媒のときは、非常に hfcc の高い  $\mu$ -like な状態をとるようである。この状態が縦磁場法では示唆されているのに、横回転法、共鳴法のいずれでも観測されないのは、これが不安定であるためおそらく  $\mu$  のまわりを  $CS_2$  分子が取り囲んだ様な clustering あるいは aggregation を起こしていると考えられる。

### 【参考文献】

(1) T. Azuma, Y. Ito et al. Hyperfine Interaction 32 (1986) 837-843

Chemical Reaction Studied by Muon Spin Resonance Methods

Nuclear Engineering Research Lab. Univ. of Tokyo

Toshiyuki Azuma

Yoneho Tabata

Research Center for Nuclear Sci. & Tech. Univ. of Tokyo

Yasuo Ito

Meson Science Lab. Univ. of Tokyo

Kusuo Nishiyama

Kanetada Nagamine

アンチモン(Ⅲ)カルボン酸錯体の放射線分解の<sup>121</sup>Sb X線バウアー-分光法による研究

(東邦大・理) ○竹田満洲雄, 梶谷良樹, 川瀬美信, 生澤英典, 高橋正

1 緒言 <sup>121</sup>Sb X線バウアー-分光法の特色は、異性体シフト(δ)が原子核位置の電子密度に極めて鋭敏なことである。このため、本法はアンチモン原子の酸化数の識別、結合状態の研究に非常に有用である。この観点から、我々は本法をアンチモン(Ⅲ)錯体の孤立電子対の立体化学的活性の研究<sup>1)</sup>やアンチモン(Ⅳ)錯体の電子状態の研究<sup>2)</sup>などの構造化学的研究やアンチモン(Ⅲ)のシュウ酸錯体<sup>3)</sup> EDTA錯体の熱分解の研究<sup>4)</sup>に応用し、その有効性を明らかにしてきた。さて、放射線分解反応のX線バウアー-分光法への応用は古く、既に鉄(Ⅲ)のシュウ酸錯体<sup>5)</sup> スズ(Ⅳ)のシュウ酸錯体<sup>6)</sup> について金属原子の酸化数の減少が明確に示された。一方、<sup>121</sup>Sb X線バウアー-分光法はアンチモン化合物の放射線分解反応に初めて応用されてきた。そこで、標記カルボン酸錯体にγ線照射した際の固相内の化学反応の追跡に<sup>121</sup>Sb X線バウアー-分光法を応用することを試みた。その結果、本法はアンチモン原子の酸化数の変化を伴う放射線分解反応の研究に有効であったことが報告される。まず、<sup>10<sup>8</sup></sup>R照射の予備的結果は既に一部報告されている。<sup>6)</sup>

2 実験 エケレンジピリントラアセト錯体: Li[Sb(edta)]·2H<sub>2</sub>O, Na[Sb(edta)]·3H<sub>2</sub>O, K[Sb(edta)]·H<sub>2</sub>O; シュウ酸錯体: K<sub>3</sub>[Sb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O; 酒石酸錯体: Li<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>(tart)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>(tart)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>(tart)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O および7エン酸錯体: K<sub>5</sub>[Sb(edt)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O を合成し、これらを照射試料とした。γ線照射は日本原子力研究所(東海)のCo-60照射施設にお願いして行われ、試料を粉末状、各200mgをバイレット管からス管に常圧封入または減圧封入して常温で1×10<sup>8</sup>R および1×10<sup>9</sup>R照射した。照射前後の試料のX線バウアー-分光法測定は、オースケンサイプンス社JFS-600 X線フロッピーターを用いて20Kで行った。<sup>7)</sup>

3 結果および考察 (a) シュウ酸錯体について 1図の上から左の各項目の<sup>10<sup>8</sup></sup>R照射したシュウ酸錯体のX線バウアー-分光法スペクトルはその下の未照射錯体のスペクトルに類似しているが、新たなピークが約11mm<sup>-1</sup>付近に肩として認められる。この肩のピーク位置は、一番下に示した金属アンチモン粉末のX線バウアー-分光法ピーク位置と一致するが、肩のピークは金属アンチモンに由来すると考えられる。従って、<sup>10<sup>8</sup></sup>R照射により、シュウ酸錯体の一部分解した際に、Sb(Ⅲ)→Sb(0)の還元が進んだと推定される。<sup>10<sup>9</sup></sup>R照射したもののX線バウアー-分光法スペクトルを2図の一番上に示すべ、Sb(0)のピークが著しく増大し、その分、未分解と思われるSb(Ⅲ)のピークは極めて弱くなる(二成分と仮定して解析して得られた各成分のピークを実線で示してある)。得られたSb(0)とSb(Ⅲ)のピーク面積比、A(Sb<sup>0</sup>)/A(Sb<sup>Ⅲ</sup>)は<sup>10<sup>8</sup></sup>Rで0.1、<sup>10<sup>9</sup></sup>Rで10.6である。Sb(Ⅲ)と等モル構造のSn(Ⅱ)の錯体、SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と比較するために<sup>10<sup>8</sup></sup>R照射して、その<sup>119</sup>Sn X線バウアー-分光法スペクトルを測定し、Sn(0)の生成は認められなかった。これはアンチモン(Ⅲ)錯体の方がスズ錯体より放射線化学

たけだますが、かじたによしま、かのせよしりぶ、いけざゆみでのり、たかほしまるし

的に不安定なことを示している。

(b) EDTA 錯体に  
ついて K 塩の照射  
射物 (10<sup>8</sup>R) のスペ  
クトルを 1 図の一番上  
に示すが、これは、  
その下の未照射物の  
ものと同様であって  
、10<sup>8</sup>R では分解反応  
は余り顕著でない。

しかし、10<sup>8</sup>R 照射  
すると、2 図の下の  
2 者目 (示す) に、  
-11 mm/s 付近に  
Sb(0) に由来するピーク  
がはつきりあらわれ

てくる。A(Sb<sup>0</sup>)/A(Sb<sup>III</sup>) は K 塩で 0.3, Na 塩で 0.25,  
Li 塩で 0.1 である。これは (i) EDTA 錯体はシュウ酸錯  
体と同様に分解して金属アンチモンを生成するが、シュウ酸  
錯体ほど分解し易くないこと、また (ii) K, Na 塩は Li 塩  
に比べ分解し易いこと (EDTA がカルボキシル基と相互作用  
があるアルカリ金属イオンの差が分解のしやすさに影響を  
与えていること) を示している。

(c) 酒石酸錯体とクエン酸錯体に ついて 3 図の上にク  
エン酸錯体の K 塩の未照射、下に 10<sup>8</sup>R 照射したもののスペ  
クトルを示す。出発物質に因ってそれぞれ錯体のシュウ酸錯体  
や EDTA 錯体より δ と ε 値が大きいため、-11 mm/s 付近  
に分解したピークを察している。これと金属アンチモンがピ  
ークが重なるため、金属アンチモンが生成してもその同定が  
困難である。10<sup>8</sup>R 照射したものを 2 図と同様のスペクト  
ル下得ている。

(文献) 1) M. Takeda et al., *Hyperfine Interactions*, **28**, 741 (1986), 2) M. Yanaga et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3085 (1986) 3) 高橋 博, 第 29 回放射化学討論会 (1985. 9. 27) 4) N. Saito et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 681 (1965) 5) H. Sano and M. Kanno, *Chem. Commun.*, **1969**, 601. 6) 竹田 隆夫, 第 24 回 理工学系 43 同位体研究会 (1987. 東京), 7) M. Takeda, *Radioisotopes*, **34**, 628 (1985)

<sup>121</sup>Sb MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES ON RADIOLYSIS OF ANTIMONY(III)-CARBOXYLIC ACID COMPLEXES.

Faculty of Science, Toho University, Masuo TAKEDA, Yoshiki KAJITANI, Yoshinobu KAWASE, Hidenori IKEZAWA, Masashi TAKAHASHI

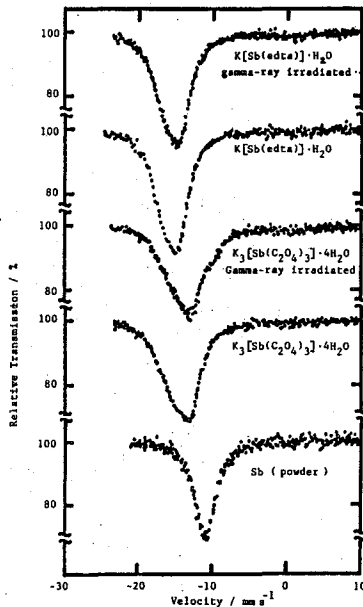


図 1

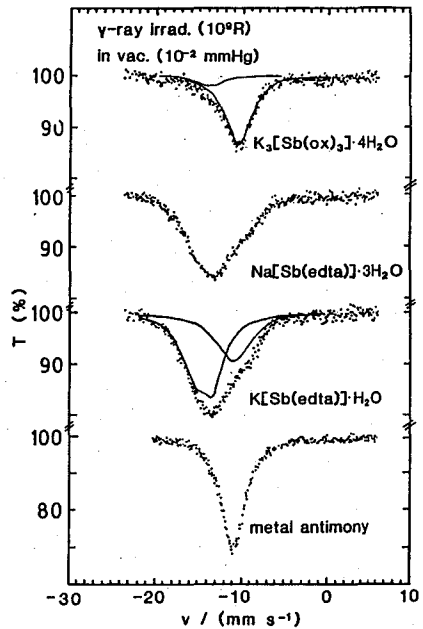


図 2

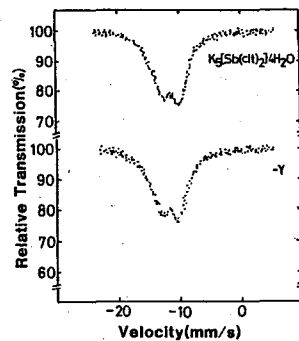


図 3

P14

中国新疆ウイグル自治区地質考古試料の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトル  
(続報)

(理研・新疆生物土壤沙漠研\*) ○安部文敏・安部静子・矢吹英雄  
・黄子蔚\*・野崎正

前報(1-2)に引き続き、中国新疆ウイグル自治区のトルファン付近およびトルファン-ウルムチ間で採取した、沙漠砂試料および日干しレンガ試料のメスバウアースペクトルを報告する。砂試料についてはとくに磁石を用いて磁気分離したフラクションについて測定を行ない、また粉末X線回折を行なって、各成分の同定を試みた。

試料の採取地点は図1に示すように、タクラマカン沙漠の東北端から天山山脈のウルムチに通じる峠にかけての地帯である(番号は一部前報と異なる)。砂試料：①火焰山のおもと、②トルファン盆地の中心、③後溝、④後溝河岸、⑤達坂城、⑥柴窩。日干しレンガ試料：⑦高昌故城、⑧交河故城、⑨ウルムチ。前報で報告したように、砂試料のメスバウアースペクトルは一般に磁気分裂による2組のセクステットと常磁性のFe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>のダブルットよりなる。セクステットのうち磁気分裂の大きい方(液体窒素温度で超微細磁場約530kOe)はヘマタイトに、小さい方(超微細磁場約490kOe)はアルミノヘマタイトまたはヘマタイトの超微粒子が主成分と考えられる。この点をさらに調べるため、各砂試料を磁石に付着する部分としない部分に分離して、それぞれのメスバウアースペクトルを測定した。試料①では磁石に付着する部分は重量で0.1%以下であったが、その他の砂試料では2ないし十数%が磁石に付着した。図2に砂試料②-⑥の磁石に付着した部分の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。一部の試料では明らかにマグネタイトのピークが認められる。

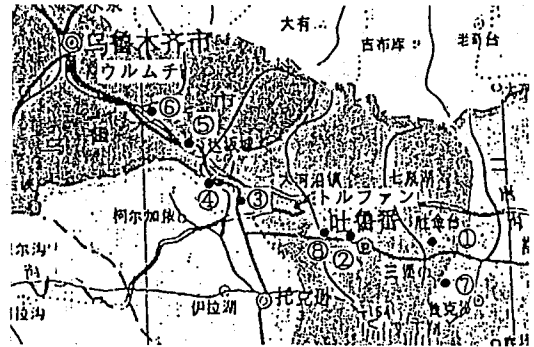


図1 試料採取地点

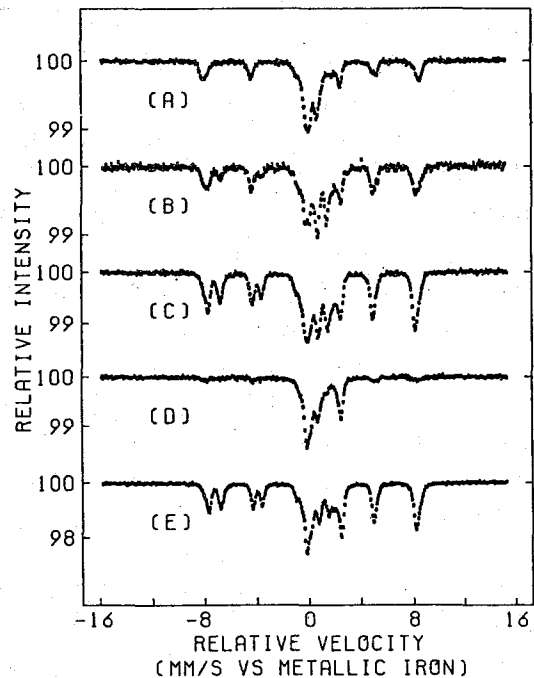


図2 砂試料の磁石に付着する部分のメスバウアースペクトル(室温):  
A-②, B-③, C-④,  
D-⑤, E-⑥

あんべふみとし・あんべしずこ・やぶきひでお・こうしうつ・のざきただし

表1 粉末X線回折の結果

| Sample | Fraction     | A   | B   | C    | D    | E    | F    | G    | H         | I   |
|--------|--------------|-----|-----|------|------|------|------|------|-----------|-----|
| ①      | White Part   | 43  | 9   | 30   | +(?) | +(?) | 14   | 2    | 1         |     |
|        | Reddish Part | 58  | 19  | ++   | +(?) | +(?) | 17   | 6    | +         |     |
|        | Fine Grained | 62  | 9   | 19   | +(?) | ?    | 8    | 3    | +         |     |
|        | Supernatant  | 62  | 23  | *    | ?    | ?    | 5    | 10   | +         |     |
|        | Magnetic     | ++  | +++ | +    | +    | ++   | +    | -    | +(K)      |     |
| ②      | Fine Grained | 53  | 29  | 18   | +(?) | +(?) | +(?) | -    | +(K)(?)   |     |
|        | Supernatant  | 71  | 12  | *    | ?    | ?    | -    | 5    | 7(M),5(K) |     |
|        | Magnetic     | +   | +++ | -    | +    | +(?) | +(?) | -    | +         |     |
| ③      | Fine Grained | 48  | 15  | +    | 37   | ?    | -    | ?    | +(K)      |     |
|        | Supernatant  | 73  | 15  | *    | +(?) | ?    | ?    | 4    | 8         |     |
|        | Magnetic     | ++  | +++ | -(?) | +    | ++   | -    | -    | +         |     |
| ④      | Fine Grained | 61  | 15  | 5    | 16   | +(?) | -    | -    | 4(K)      |     |
|        | Supernatant  | 75  | 12  | *    | +(?) | ?    | -    | 7    | 7         |     |
|        | Magnetic     | +++ | +++ | +    | +    | ++   | -    | +(?) | +(K)      |     |
| ⑤      | Fine Grained | 77  | 20  | +    | +    | +(?) | -    | +    | 3         |     |
|        | Supernatant  | 76  | 11  | *    | +(?) | -    | -    | 5    | 9         |     |
|        | Magnetic     | +++ | ++  | +(?) | +    | +    | -    | +    | +         |     |
| ⑥      | Whole        | 53  | 14  | ++   | 3    | +(?) | -    | 4    | 4         | 22  |
|        | Supernatant  | +   | -   | +    | +    | -    | -    | -    | -         | 100 |
|        | Magnetic     | 27  | 49  | +    | ++   | 19   | -    | -    | 5         |     |

A:Quartz, B:Feldspar(Albite), C:Calcite, D:Pyroxene(Diopside),  
E:Magnetite, F:Analcime, G:Mica(Muscovite), H:Montmorillonite,  
Kaolinite or Chlorite, I:Halite. \*Solved(6N HCl).

砂試料の粉末X線回折の結果を表1に示す。主成分は石英と長石で、鉄を含む鉱物としては透輝石(ディオプサイド、 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ )、マグネタイト、雲母および粘土鉱物が見られる。ヘマタイトのピークは他の鉱物のピークと重なり確認できなかった。これらの結果から、メスバウアースペクトルの常磁性 $\text{Fe}^{2+}$ のダブルレットは主として透輝石に、常磁性 $\text{Fe}^{3+}$ のダブルレットは雲母、粘土鉱物にそれぞれ帰属される。後者には磁性酸化物微粒子の超常磁性成分も重なっている可能性がある。

高昌・交河両故城の日干レンガ試料はかなり異なったスペクトルを示し、後者では磁性酸化物によるセクステットがほとんど見られない。この差は原料採取地の違いを反映しているものと思われる。ウルムチで採取した現代の日干レンガは前者に類似したスペクトルを与えた。

1)第30回放射化学討論会(仙台、1986)。2)ICAME 87 (Melbourne)。

<sup>57</sup>Fe MOSSBAUER SPECTRA OF GEOLOGICAL AND ARCHEOLOGICAL SAMPLES FROM THE XINJIANG UIGHUR AUTONOMOUS REGION OF CHINA (A FURTHER STUDY)

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) and the Xinjiang Institute of Biology, Pedology and Psammology  
Fumitoshi Ambe, Shizuko Ambe, Hideo Yabuki, Zi-Wei Huang, and Tadashi Nozaki

(理研, 東大核研\*, 山梨大・電気\*\*)

○荒谷実智, 矢野倉 実, 菅井 勉\*, 加藤 一\*\*

はじめに

数から数十  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  の自己支持型炭素膜は、その製作方法によりアモルファス、石墨あるいはダイヤモンドの構造をとることが知られており、その応用は多岐に及んでいる。さらに、膜の性質が、構造や不純物に影響されることも知られており、膜のキャラクターゼンションが望まれている。ここでは、自己支持型薄膜の製作過程で不可避の操作である膜の剝離において重要な役割をばねす剝離剤のふるまいについて、重イオンプローブとして 50 MeV のアルゴンを用いた散乱分析法で行ったキャラクターゼンションを中心に報告する。

目的

剝離剤は下地の表面に薄く蒸着され、その上に目的とする炭素膜が形成された後、水面上で溶解される。この際、剝離剤の状態が適切であれば、炭素膜が自己支持型薄膜として水面上に剝離、浮上する。剝離剤の蒸着およびそれにつづく炭素膜の蒸着において下地を加熱するが、この加熱などにより剝離剤の状態が変化して可溶性を失うなど不適切な状態が生じれば、炭素膜は下地から剝離せず、自己支持型薄膜は得られなへ。今回は剝離剤として塩化ニッケルを用い、下地としてソーダ石灰ガラスおよびシリカガラスを用いた場合についてニッケル、塩素、不純物としての酸素、炭素、水素の分布を知ることを目的とした。

方法と装置

自己支持型炭素膜の寿命は、膜形成時の下地の温度によるといわれているので、まず、 $430^\circ\text{C}$  以下の温度で、下地温度に対する膜の寿命の関係をしらべた。また、塩化ニッケル自身の下地温度による蒸着も考えられるので、 $430^\circ\text{C}$  前後において、ほぼ  $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  の塩化ニッケル蒸着膜の加熱による変化をしらべた。さらに、これらの加熱操作の前後において、理研重イオン線型加速器からの 50 MeV アルゴンイオン ( $\text{Ar}^{4+}$ ) を  $1 \text{ mV}$  および、 $75 \text{ cm}$  散乱槽中  $30^\circ$  の角度で、塩化ニッケル面に照射し、 $95^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $15^\circ$  などの位置にシリコン表面障壁型検出器を配置して、不純物元素の前方反跳スペクトルおよび塩素の前方反跳スペクトル、ニッケルの前方散乱スペクトルおよび後方散乱スペクトルを測定し、塩化ニッケル膜の下地との相互作用を知ろうとした。

あらたにみち、やのくらみのる、すがいひさお、かとうはじめ



## 結果と考察

まず下地温度に対する膜の寿命の関係については、430°C以下の温度では、影響はほとんど見られず、寿命はほぼ一定であることが示された。

一方、100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  の塩化ニッケル膜の加熱の影響では、400°Cで色がうすい褐色に変化し、加熱しない場合よりも膜がめろくなって、指などで容易にとれやすくなる。また460°Cまで加熱した場合、80~90%重さが減少していることが示された。これは、炭素膜の蒸着に際して大部分の塩化ニッケルが昇華することを意味しており、炭素膜は剥離されない。350°Cより低い温度まで加熱した試料は色の変化なく透明であるが、大気にさらすと不透明となる。この不透明な塩化ニッケル上に蒸着された炭素膜は、自己支持型薄膜として扱われる。大気にさらさない場合は、自己支持膜が得られる。

図1下部に250°C加熱塩化ニッケル、上部に400°C加熱の場合を示した。図2には、

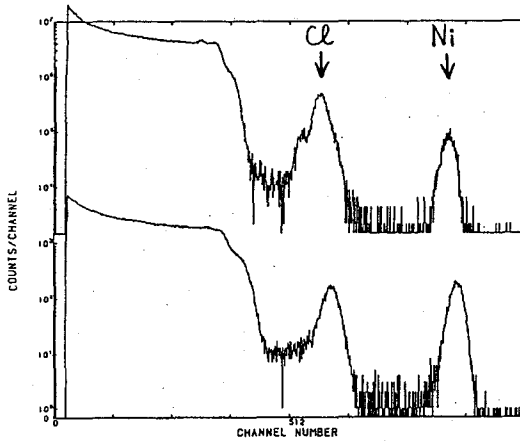


図1 蒸着剤の散乱・反射スペクトル

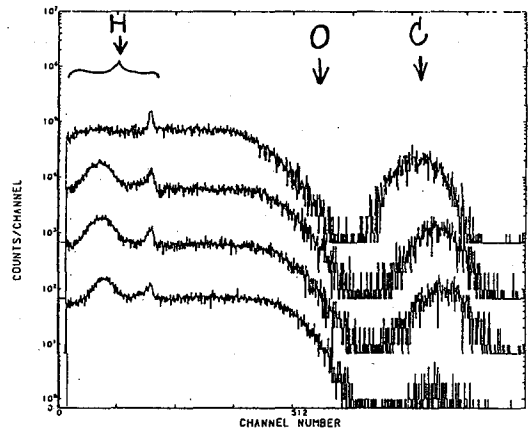


図2 不純物元素などの反射スペクトル

下部より室温、250°C、320°C、400°Cでの不純物元素などのスペクトルを示した。これらのスペクトルにおいて基盤物質はシリカガラスである。ソーダ石灰ガラスを用いた場合のスペクトルはナトリウムがアルゴンによって反跳され、照射アルゴンのモニタリングに用いるシリコンのスペクトルを妨害するが、シリカガラスでは解析に良好なスペクトルが得られた。図2において水素と炭素は不純物であるが、酸素は基盤物質からくるものが主であり、不純物としての部分は各温度でのスペクトルの差として求められる。水素については幅のせまい表面水素と、幅の広い塩化ニッケル層内の水素が見られる。後者は320°Cと400°Cの間で出て行くことがわかる。図1から400°Cではニッケルが減少し、炭素が内部へ入り込んで剥離剤の機能は失われていると思われる。

HEAVY-ION PROBE BACKSCATTERING ANALYSIS APPLIED TO THE STUDY FOR PREPARATION OF SELF-SUPPORTING CARBON FILM.

The Institute of Physical and Chemical Research, Michi ARATANI, Minoru YANOKURA  
 Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo, Isao SUGAI  
 Department of Electric Engineering, Yamanashi University, Hajime KATO

