

講演発表

第3日 10月28日 (水)

第3日 10月28日 (水)

マルチトレーサー 3A01～3A06

核宇宙化学 3A07～3A08

放射線測定 3A09～3A12

ホットアトム化学 3B01～3B12

放射化分析 3C01～3C12

(理研) ○岩本正子、安部静子、大久保嘉高、小林義男、
矢野倉 実、前田はるか、安部文敏

【序】

前回に引き続き、^{110m}Ag、²¹⁰Pb重イオン照射した金属箔ターゲット (Au、Ag等) 中に生成したRIの減圧加熱による分離を行い、回収量を増やすためにいくつかの点を改良した。

【実験】

Fig. 1 は使用した減圧加熱分離装置の概略図である。重イオン照射したターゲットを石英管に入れロータリーポンプで数パスカルに減圧しながら電気炉で加熱する。加熱温度はターゲットの融点より少し高い温度とし、熔融状態で1時間保つ。その間に追い出されたRIは、石英管の管壁に付着する。Fig. 2 に洗い出しの方法を示す。6 mol/cm³の塩酸溶液5cm³を入れた石英管を、ロータリーエバポレーターの回転部分に充分傾斜させて取り付け、マントルヒーターで90℃程度に加熱しながらゆっくり約2時間回転させ、常に管壁を高温の塩酸溶液で濡れている状態に保つ。得られたマルチトレーサー溶液をGe検出器でγ線測定する。

【結果】

この実験を始めた時は、減圧加熱には水冷のできるコールドフィンガー付きの石英管を使った。追い出されたRIは大部分が水温のコールドフィンガーに付着すると予想したが、高温の石英管壁にもほ

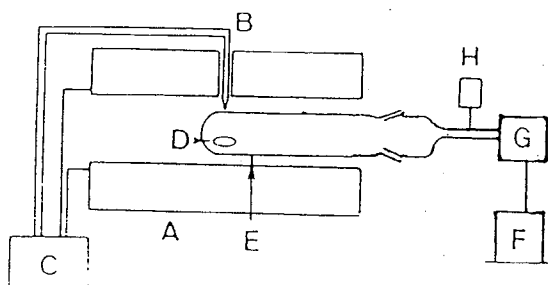


Fig.1 The apparatus for heating irradiated target foils under reduced pressure. A:electric furnace; B:thermo couple; C:temperature controller; D:irradiated foil; E:quartz tube; F:rotary pump; G:charcoal trap H:Pirani gauge

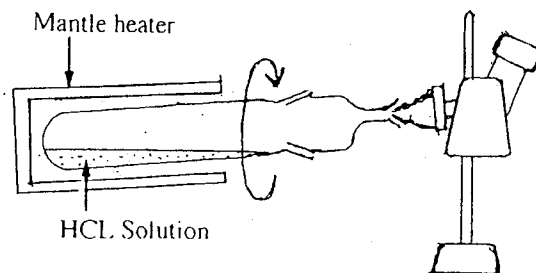


Fig.2 The apparatus for dissolving radioactive nuclides

いわもとまさこ、あんべしずこ、おおくぼよしたか、こばやしよしお
やのくらみのる、まえだはるか、あんべふみとし

ほぼ同じように付着することがわかったので、洗い出しの方法を考慮に入れてコールドフィンガーを使うのをやめたので、石英管だけの簡単なものになり、寸法も小型化できた。洗い出しの方法についても、還流、振とう、溶液の種類、温度等いろいろ試みた結果今回述べた方法が一番回収量が多く、石英管に付着したRIのほぼ60~70%が回収できた。ターゲット中に生成する主な核種元素と減圧加熱分離法により塩酸溶液中に溶解した核種元素をTable 1に示す。

TABLE 1. Elements for which radioactive nuclides were identified in the Cu and Au targets and the dilute HCl solutions of the deposits.

Target	Before heating	Dil. HCl of the deposit	Charcoal trap
Cu	Na, Mg, K, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn.	V, Mn, Co, Cu, Zn.	-
Au	Y, Zr, In, Te, Xe, Cs, Eu, Gd, Hf, Os, Ir, Pt, Au.	Y, Cs, Eu, Gd, Hf, Pt.	Xe

1) 第34回放射化学討論会 2A14(1990)

2) 第35回放射化学討論会 2P01(1991)

SEPARATION OF MULTITRACER BY HEATING UNDER REDUCED PRESSURE (2)

Masako IWAMOTO, Shizuko AMBE, Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI

Minoru YANOKURA, Haruka MAEDA, and Fumitoshi AMBE

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Separation method of multitracer by heating under reduced pressure was improved. Coldfinger was detached and quartz tube was made small. Rotary part of rotary evaporator was used to dissolve the radioactive nuclides evaporated from the foil and deposited.

(理研・放医研・原研・青学大理工) 安部 静子・大久保嘉高・
岩本正子・小林義男・矢野倉実・前田はるか・安部文敏・
柴田貞夫・矢板毅・○番場丈博・原川裕章・斎藤裕子・木村幹

1. はじめに

強酸性樹脂ナフィオンは電気化学的プロセスにおける分離膜、および電極材料として広く利用されてきた。また最近では有機合成の触媒としても利用されるようになった。

このナフィオン樹脂のイオン交換吸着について、マルチレーザーを用いて調べた。これにより、多くの元素について同時に同一の条件で実験することができ、相互の比較を容易に行うことができた。昨年度は、ナフィオンのイオン交換樹脂としての可能性について、金ターゲットマルチレーザー溶液-塩酸系で検討したが、今回は、金、銀、両ターゲットを用いて、過塩素酸系での検討結果を報告する。

2. 実験

理研リングサイクロトロンにより加速した $^{12}\text{C}^{6+}$ イオンビーム(135MeV/核子)を金箔および銀箔に数時間照射した後、化学分離によりマルチレーザー溶液を得た。

2-1. 銀ターゲットマルチレーザー溶液による過塩素酸系での実験

銀ターゲットマルチレーザー溶液0.1 mlにナフィオン樹脂2.4 gを加え、過塩素酸でその濃度を、0.1 OM、1.1 M、5.6 Mに調節した。これを25°Cで16時間振とう後、樹脂を分離し、樹脂および残った溶液の双方の γ 線をGe半導体検出器で測定した。得られたスペクトルは、FACOM M780コンピューターにより解析し、分配比を求めた。

2-2. 金ターゲットマルチレーザー溶液による過塩素酸系での実験

2-1と同様な方法で、金ターゲットマルチレーザー溶液を用いて行った。なお、振とう時間は75時間であった。

あんべしずこ・おおくぼよしたか・いわもとまさこ・こばやしよしお
やのくらのみる・まえだはるか・あんべふみとし・しばたさだお・やいたつよし
ばんばたけひろ・はらかわひろあき・さいとうゆうこ・きむらかん

3. 実験結果

今回は、銀ターゲットマルチトレーサー溶液を用いることができたので、ルビジウム～軽白金族元素にひとつの重点をおいて実験を行った。

Fig. 1 にストロンチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウムについての分配比の結果を示す。

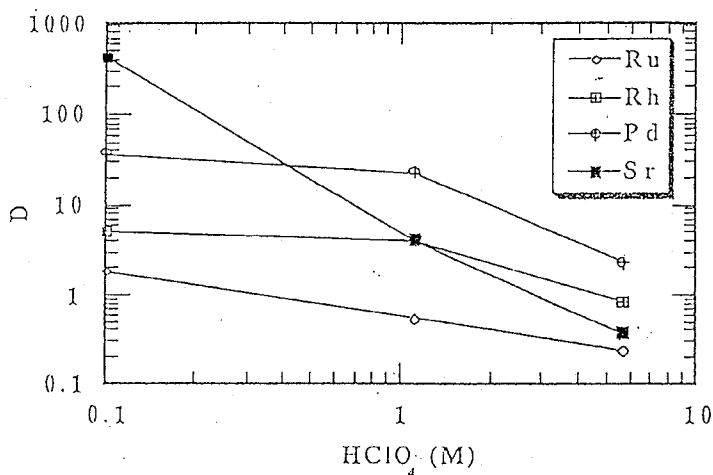


Fig.1 Distribution ratio of Ru, Rh, Pd and Sr

STUDY ON THE ION EXCHANGE ADSORPTION OF VARIOUS ELEMENTS ON SUPERACID RESIN NAFION USING A MULTITRACER

The Institute of Physical and Chemical Research:
 Shizuko AMBE, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI,
 Minoru YANOKURA, Haruka MAEDA, Fumitoshi AMBE
 National Institute of Radiological Sciences: Sadao SHIBATA
 Japan Atomic Energy Research Institute: Tsuyoshi YAITA
 College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University:
 Takehiro BAMBA, Hiroaki HARAKAWA, Yuko SAITOH, Kan KIMURA

Ion exchange behavior of a superacid NAFION resin was clarified in 0.10, 1.1 and 5.6N perchloric acid solution using a multitracer. The tracer was produced by Ag or Au + ¹²C⁶⁺(135MeV/u) reaction and purified from the target metal. Fig.1 shows acid dependence curves for Sr and light platinum group elements.

(東大理¹・理研²・放医研³) ○薬袋佳孝¹・高橋嘉夫¹・
 久保謙哉¹・豊田栄¹・石橋美絵¹・安部静子²・小林義男²・
 大久保嘉高²・岩本正子²・矢野倉実²・前田はるか²・柴田貞夫³・
 竹松 伸²・安部文敏²・富永 健¹

1. 土壌・堆積物・陸水などに含まれるフミン酸は多くの金属イオンに対して錯生成などの相互作用を行なうことが知られており、環境での微量元素の挙動に影響を与える可能性が指摘されている。我々はフミン酸とアメリカシウム(III)およびユウロピウム(III)の錯生成定数から、これらの元素の環境での溶存状態の推定にフミン酸との錯生成を考慮する必要があることを示してきた。他の元素に対する錯生成能についても銅やカドミウムなどに多くの報告があるが、一部の元素に研究が集中する傾向があり、イオン半径や荷電数に対する依存性などの多くの元素についてのデータが必要となる研究は数少ない。重イオン核反応で生成した放射性核種によるマルチトレーサー法では多数の元素について同一の系での実験を同時に行なうことが出来る特徴がある。最近、我々はマルチトレーサー法のこの特徴に着目して、フミン酸との錯生成能のイオン半径や荷電数に伴う変化についての研究を開始したのでこれを報告する。

2. 水田土壌から単離精製したフミン酸を実験に供した。このフミン酸のキャラクタリゼーションの結果ならびにユウロピウム・アメリカシウムとの生成定数については別に報告する。マルチトレーサー溶液のRI製造には理化学研究所重イオン加速器を用いた。落送球システムにより金および銀箔に¹²Cを照射し、冷却後化学分離して無担体のマルチトレーサー溶液(3M塩酸)を得た。このトレーサー溶液を乾固した後、0.001M過塩素酸を加えて以後のトレーサー実験に供した。フミン酸との錯生成により金属イオンは溶媒抽出やイオン交換などの分離操作や固体表面への吸着などに対してマスクングされると考えられることから、諸元素の分離挙動の変化をマルチトレーサーにより調べた。ジ(2-エチルヘキシル)リン酸による溶媒抽出や樹脂によるイオン交換をマルチトレーサーを加えたフミン酸溶液に適用し、分離操作による放射能強度の変化をγ線スペクトロメトリーにより求めた。フミン酸添加のモンモリロナイトへの吸着挙動に及ぼす影響についても検討を加えた。モンモリロナイトにマルチトレーサーを含むフミン酸溶液を加え、ブランク実験に対する吸着挙動の変化を追跡した。さらに、ペーパークロマトグラフィにより各元素のフミン酸に対する錯生成能の評価を試みた。フミン酸を含浸させたペーパークロマトグラフィ用口紙上でマルチトレーサーを酢酸マンガンの水-エチルアルコール溶液で展開して、口紙上の放射能の分布から各元素のフミン酸に対する親和性を検討した。これらの実験での放射能測定にはゲルマニウム半導体検出器を用い、得られたγ線スペクトルは電算機処理による解析に供した。

みないよしたか・たかはしよしお・くぼけんや・とよださかえ・いしばしみえ・あんべしずこ・こばやしよしお・おおくよしたか・いわもとまさこ・やのくらのみゆる・まえだはるか・しばたさだお・たけまつのぶる・あんべふみとし・とみながたけし

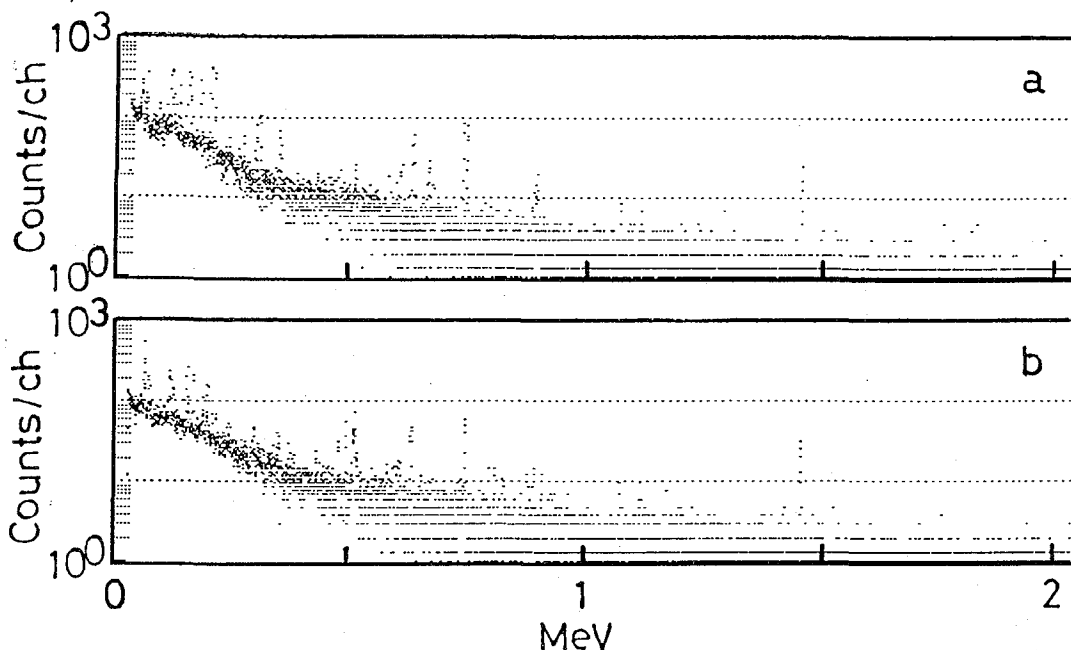


Fig. 1. Gamma-ray spectra of organic (a) and aqueous (b) phases.

3. 溶媒抽出後の有機相および水相の γ 線スペクトルを Fig.1 に示す。マルチトレーサーには金のターゲットを照射して調製したものをを用いた。得られた γ 線スペクトルには、Sc-46, Cr-51, Co-58, Eu-145, Gd-146, Tm-167, Yb-169, Lu-171, Ir-189などの多数の核種からの γ 線が観測された。DEHPの抽出能が各金属イオンで異なるため、ランク実験の結果との比較が必要であるが、フミン酸との錯生成能が大きい元素については低い分配係数が期待される。データの詳細な解析を現在進めているが、各金属イオンの荷電数やイオン半径がフミン酸との錯生成に密接な関係を持つことが推定される。

MULTITRACER STUDY ON COMPLEX FORMATION OF HUMIC ACID

Yoshitaka MINAI,¹ Yoshio TAKAHASHI,¹ M. Kenya KUBO,¹ Sakae TOYODA,¹

Mie ISHIBASHI,¹ Shizuko AMBE,² Yoshio KOBAYASHI,² Yoshitaka OHKUBO,²

Masako IWAMOTO,² Minoru YANOKURA,² Haruka MAEDA,² Sadao SHIBATA,³

Noburu TAKEMATSU,² Fumitoshi AMBE,² and Takeshi TOMINAGA¹

Department of Chemistry, University of Toko,¹ Institute of Physical and Chemical Research,² and National Institute of Radiological Sciences³

Complex formation of humic acid with various metal ions were studied by means of multitracer technique. The tracer solution was prepared from silver and gold foil irradiated with ^{12}C beam. Stabilities of humate complexes were estimated from behaviors of the tracers in solvent extraction, ion exchange, absorption on montmorillonite, and paperchromatography.

(理研) ○安部静子・田中茂男・小林義男・大久保嘉高・岩本正子
前田はるか・矢野倉 実・安部文敏

1. 緒言

理研リングサイクロトロンで加速した高エネルギーの重イオンで、金等の箔を照射すると数多くの元素の放射性同位体(マルチトレーサ)が生成する。重イオン照射した金、銀、銅ターゲットからマルチトレーサを放射化学的に分離する方法を確立した¹⁾。さらに簡便でより良い分離の開発を目的として、マルチトレーサを用いて液体膜による分離の研究を開始した。液体膜による分離は (i)操作が簡単なので自動化が可能 (ii)目的元素の濃縮が可能 (iii)少量の有機試薬で充分であり経済的などの利点がある。溶媒抽出などに用いたRIを含む有機溶媒は廃棄が困難である。このような点からも液体膜によるRIの分離開発は重要と考えられる。

2. 実験

トレーサは金板を135MeV/nucleonの¹²Cで照射したのち王水に溶解し、Auから王水を除去するためロータリーエバポレーターで乾固した時に、トラップに集まった揮発性のTc*, Re*, Os*等を用いた。TBP-デカリン溶液に浸漬したFluoroporeFP-045 (Sumitomo Electric Ind.)膜(24 mmφ x 0.08 mm)を使用した。供給相にマルチトレーサを含む希酸溶液、受容相に蒸留水や炭酸水素ナトリウム溶液等を用いた。供給相はマグネテックスタラーで1,000 rpmのかくはんを行い、受容相はマイクチューブポンプにより液をじゅんかんさせ途中に一定量貯えるテフロン容器をはさみ、これをGe半導体検出器の上に置いて、10,000秒のγ線測定を連続的に行った。図1に実験装置の概略を示す。

3. 結果と考察

種々のキレート剤の液体膜を用いてTcの透過を調べたところTBPが最も有望であることがわかった。TBP-デカリン液体膜を用いた場合、供給相の酸濃度はpH1前後が最適であり、また受容相には蒸留水よりも炭酸水素ナトリウム溶液の方が適当であることが実験的に明らかになった。TBP濃度の影響を調べるためTBP/デカリン比3:1, 2:1, および1:1について実験を行なった。TBP/デカリン3:1の膜が最も速くTcを輸送することが明らかになった。そこでTBP/デカリン3:1を含浸させた液体膜を用いて、Tc*, Re*, Os*等を含むpH0.84の溶液を供給相とし、0.5 mol dm⁻³ NaHCO₃を受容相として、Tc(VII)の輸送の時間変化を測定した。結果を図2に示す。時間と共にTc(VII)は受容相に移動し45時間で92%に達した。

この方法を用いれば海水中などに希薄に存在する⁹⁹Tcを容易に濃縮できるものと考えられる。

あんべしずこ・たなかしげお・こばやしよしお・おおくほよしたか・いわもとまさこ・まえだはるか・やのくらみのる・あんべふみとし

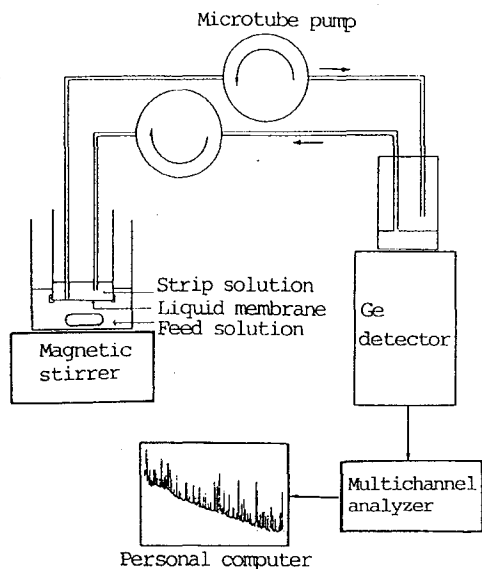


Fig. 1 The experimental apparatus.

文 献

- 1) S. Ambe, S.Y. Chen, Y. Ohkubo, Y. Kobayashi, M. Iwamoto, M. Yanokura, and F. Ambe, *Anal. Sci. Suppl.* 7, 317 (1991).

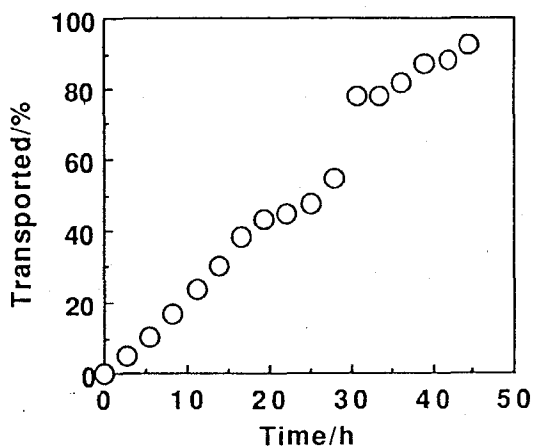


Fig. 2 Transport of Tc(VII) from a feed solution at pH 0.84.

STUDY OF SELECTIVE TRANSPORT OF METAL-IONS BY MEANS OF A SUPPORTED LIQUID MEMBRANE USING A MULTITRACER (I)

Shizuko AMBE, Shigeo TANAKA, Yoshio KOBAYASHI, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Haruka MAEDA, Minoru YANOKURA, and Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

A large number of radioactive nuclides useful as tracers are produced in targets irradiated by high-energy heavy ions. With the aim of developing automated methods of preparing multitracer solutions, we are investigating separation of radioactive nuclides by means of supported liquid membranes which are now being watched with keen interest as an efficient analytical tool.

This paper describes successful transportation of Tc(VII) from the feed solution containing a multitracer by means of a TBP-decalin membrane supported on a microporous polytetrafluoroethylene sheet.

(理研) ○田中 茂男、安部 静子、小林 義男、大久保 嘉高、
岩本 正子、前田 はるか、矢野倉 実、安部 文敏

【はじめに】理研リングサイクロトロンで加速した高エネルギー重イオンで金箔を照射すると白金元素、希土類元素をはじめ、さらに原子番号の小さい数多くの元素の放射性同位体(マルチトレーサ)が生成する。このマルチトレーサを金箔から分離することを目的としてTBPを含浸した液体膜を用いた実験を行った。この際に各種条件(塩酸濃度、TBP濃度)を変え、金イオンの輸送時間に対する影響を調べた。

【実験】 トレーサは、金箔を135MeV/nucleonの炭素12で照射した後、実験(1)では金を王水に溶解した後、蒸発乾固し3M塩酸少量で溶解したものを、実験(2,3)では酢酸エチルで抽出した金を蒸発乾固し、3M塩酸60cm³で溶解したものを、膜にはFluoropore FP-045(Sumitomo Electric Ind.)をTBP-デカリン溶液に浸したものを(1,2)では直径2cm、(3)では直径8cmとして使用した。供給相にはマルチトレーサを含む塩酸溶液、受容相には蒸留水を用いた。

(1) 供給相の塩酸濃度による影響 0.1、1、3、5、6mol・dm⁻³の塩酸を25cm³ずつ取り、それぞれにトレーサを50μl(金の量は10mg)加えて供給相とした。受容相には25cm³の蒸留水を用いた。膜は0.8mol・dm⁻³TBP-デカリン溶液に浸したものを使用した。供給相をマグネチックスターラーで1000rpmの攪はんを行った。受容相はマイクロチューブポンプにより液を循環させ途中に一定量貯えるテフロン容器をはさみこれをGe半導体検出器の上において連続的にγ線測定を行った。

(2) 液体膜のTBP濃度による影響 体積比で3:1、2:1、1:1、0.27:1、0.135:1のTBP-デカリン溶液に浸した膜を使用した。トレーサ2cm³(金の量は63.5mg)を100cm³の3mol・dm⁻³塩酸に加えた液を供給相とし、マグネチックスターラーで1000rpmの攪はんを行った。20cm³の蒸留水を受容相とし、マイクロチューブポンプで液が循環するようにした。0.5、1時間後に受容相から5cm³ずつ取りGe半導体検出器でγ線測定を行った。

(3) 液体膜の面積の影響 実用化の第一歩として膜の大きさを16倍にした。膜はTBP-デカリンが1:1のものを使用した。供給相はトレーサ3cm³(金の量は94.3mg)を3mol・dm⁻³塩酸100cm³に加えたものを用いマイクロチューブポンプで循環させた。受容相には100cm³の蒸留水を用い(1)と同様にしてγ線測定を行った。

【結果と考察】 (1)供給相の塩酸濃度の違いによるAu(III)の輸送速度の差は図1からわかるように0.1mol・dm⁻³塩酸以外は皆ほぼ同じようであった。1、3、5、6mol・dm⁻³塩酸では膜を介して両相が接触後直ちにAu(III)の輸送が始まり200分後にはほぼ100%のAu(III)が受容相に見いだされた。0.1mol・dm⁻³塩酸に関しても輸送速度は遅いものの着実にAu(III)は移動していた。したがってAu(III)は塩酸濃度の広い範囲にわたり輸送されることが明らかになった。

たなかしげお あんべしずこ こばやしよしお おおくぼよしたか いわもとまさこ
まえだはるか やのくらのみる あんべふみとし

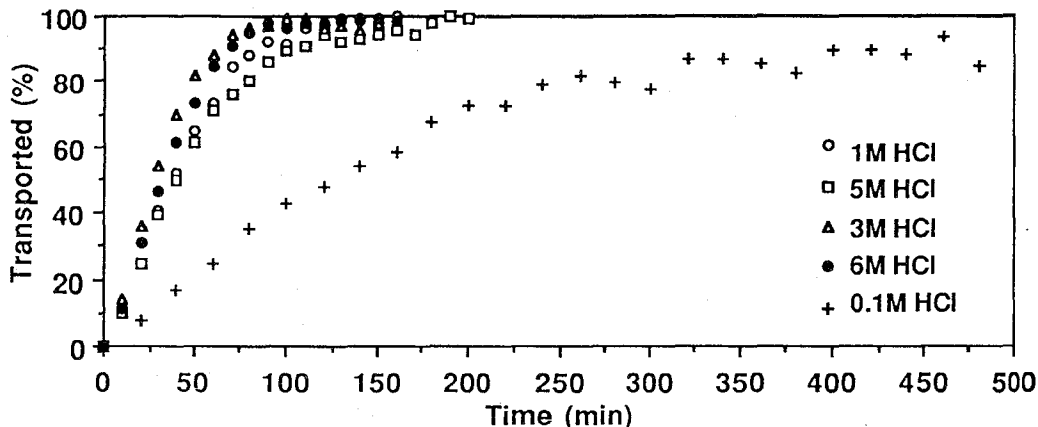


Fig. 1 Transport of Au(III) ions from HCl feed solutions using 20mm ϕ of TBP/decalin(1:1) membranes.

(2) Au(III)の輸送に対するTBP濃度の影響を調べたところTBP/デカリンの比が0.27-3の範囲ではAu(III)の輸送速度は実験の誤差範囲で同じであった。比が0.13の場合、輸送速度は比が1の時に較べ約1/2に低下した。

(3)膜の面積によるAu(III)の輸送速度への影響を調べたところ実験(1)に比べ輸送速度は約2倍になった。よって液体膜を大きくすることによりマルチトレーサから大量のAu(III)を分離することができ、実用化が可能であると考えられる。

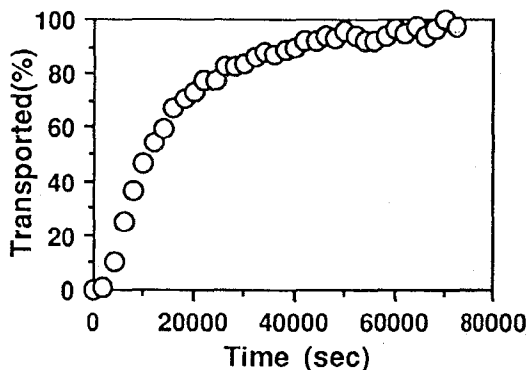


Fig. 2 Transport of Au(III) ions from $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl using 80mm ϕ of TBP/decalin(1:1) membrane.

STUDY OF SELECTIVE TRANSPORT OF METAL-IONS BY MEANS OF A SUPPORTED LIQUID MEMBRANE USING A MULTITRACER (II)

Shigeo TANAKA, Shizuko AMBE, Yoshio KOBAYASHI, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Haruka MAEDA, Minoru YANOKURA, and Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN)

We studied removal of target material from the Au target irradiated by high energy heavy ions by means of a TBP-decalin membrane supported on a microporous polytetrafluoroethylene sheet. The transport rates of Au(III) from the feed solutions in 1, 3, 5, and 6 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl showed little differences and yielded 100% transport into a strip water solution after 200 minutes. The volume ratio of TBP to decalin did not affect the Au(III) transport under the experimental conditions studied.

3A06

マルチトレーサーによるMR樹脂および繊維状活性炭への 各種元素の塩化物イオン溶液中での吸着挙動の研究

(放医研、理研*) ○柴田貞夫、渡利一夫、野田 豊、安部静子*、
大久保嘉高*、岩本正子*、小林義男*、矢野倉 実*、前田はるか*、
安部文敏*

〔緒言〕

MR樹脂や活性炭はある種の無機錯陰イオンに対して特異な吸着挙動を示すことが知られており、この現象の解明と放射化学分析への応用を目的として研究を行ってきた。これまでは対象とするイオン別に分配係数を求めてきたが、多数の放射性同位体を含むマルチトレーサーを用いることにより、多くの元素についての知見を同一条件のもとに得ることができることから、ここでは ^{12}C で照射したAgターゲットから得られたマルチトレーサーを用いてMR樹脂および活性炭への吸着の Cl^- 濃度依存性を調べ、これまで得られている結果との相互比較を行った。

〔実験〕

銀箔を理研リングサイクロトロンで加速した $135\text{MeV}/n$ の $^{12}\text{C}^{6+}$ ビームで照射した後、化学操作により銀をAgClとして除去し、マルチトレーサー溶液を調整した。予め濃度調整した塩酸($0.01\sim 10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)にマルチトレーサー溶液を加え、各 10 cm^3 をAmberlite XAD-7 500mgまたは日本カインール(備製繊維状活性炭(表面積 $1500\text{ m}^2/\text{g}$))200mgと室温で一時間しんとう。上澄液の 5 cm^3 を取出し、吸着体を含む 5 cm^3 の二つの試料とし、各々についてGe半導体検出器で測定し、MS-DOSファイルに取り込まれた γ 線スペクトルデータをUNIXワークステーション上のBOB codeを用いて解析し γ 線のエネルギーと半減期から核種を同定、吸着率と分配係数を算出した。

〔結果と考察〕

以上のような方法によって、銀ターゲットからのマルチトレーサーにはSc、Mn、Co、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Agの18元素36核種の存在が認められた。したがって、Fig. 1に示したように第12、14、18族を除いた周期律表のすべての族の元素の吸着曲線が同時に得られたことになる。これらは全 Cl^- 濃度においてほとんど吸着しない元素(Mn、Co、Br、Rb、Sr)、低濃度で吸着し高濃度で吸着率が下がる元素(Sc、Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag)、逆に高濃度で吸着率が高くなる元素(Ga、As、Se、Mo)に分類できるように見える。最後のグループは、活性炭-硝酸溶液の系では見られず、 Cl^- イオン系に特異な傾向なのかも知れない。

しばたさだお、わたりかずお、のだゆたか、あんべしずこ、おおくぼよしたか、
いわもとまさこ、こばやしよしお、やのくらみのる、まえだはるか、あんべふみとし

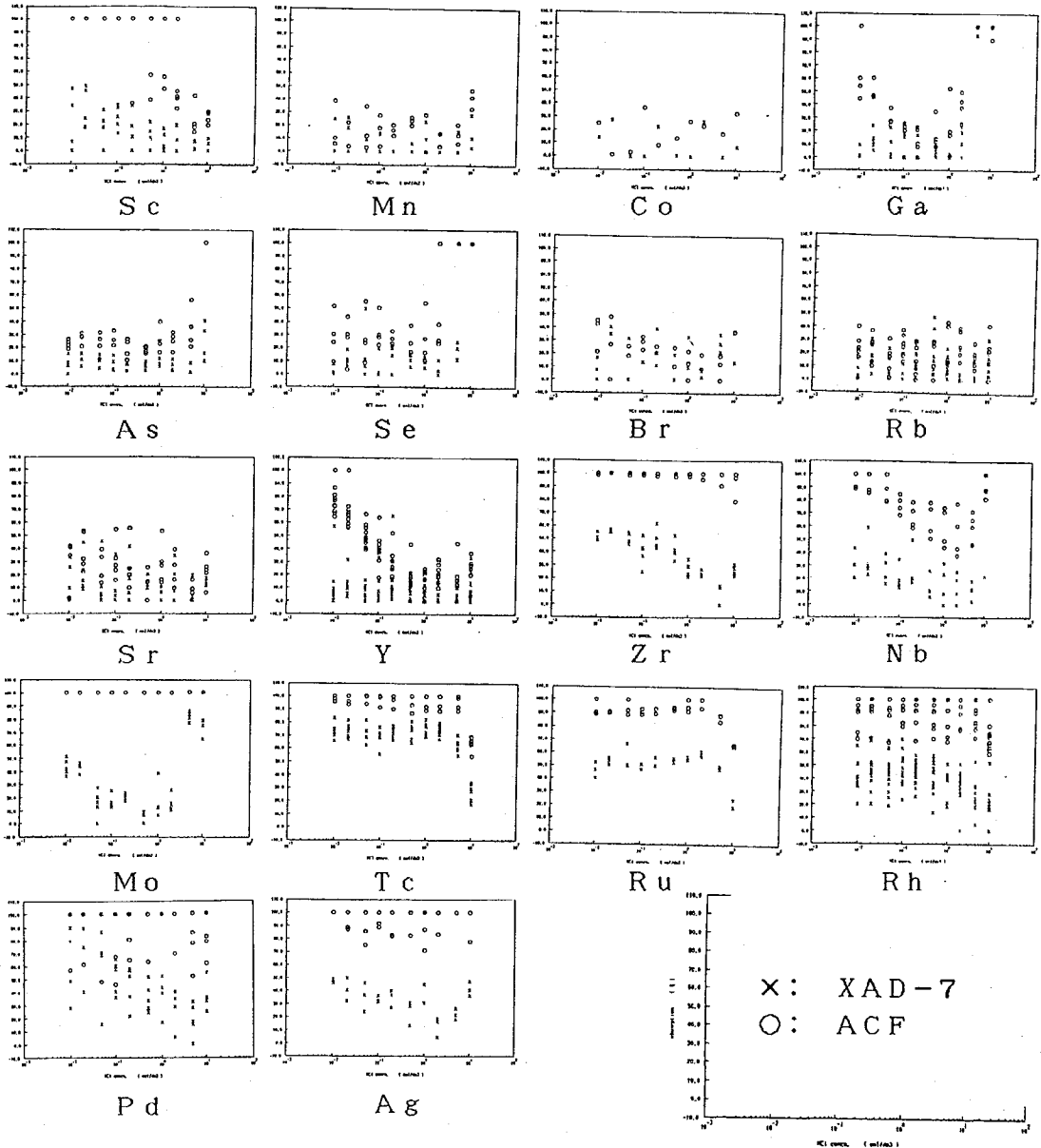


Fig. 1 Adsorption Ratio of Elements

[参考文献]
 [1] 渡利ほか; 日本原子力学会誌, 1984, 26, 384
 [2] 渡利ほか; RADIOISOTOPES, 1990, 39, 226; 放射線科学, 1990, 33, 276
 [3] 渡利ほか; 第35回放射化学討論会, 2A12(1992, 阪大)
 [4] 安部ほか; 第35回放射化学討論会, 2A05, 2A06, 2A07, 2P01(1992, 阪大)

STUDY ON THE ADSORPTION BEHAVIOR OF VARIOUS ELEMENTS IN CHLORIDE SOLUTIONS ON A MR TYPE RESIN AND AN ACTIVATED CARBON FIBER USING A MULTITRACER
 Sadao SHIBATA, Kazuo WATARI, Yutaka NODA; National Institute of Radiological Sciences
 Shizuko AMBE, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI, Minoru YANOKURA, Haruka MAEDA, Fumitoshi AMBE; Institute of Physical and Chemical Research
 In the multitracers solution used, 36 radioactive nuclides of 18 elements are found by the γ -ray spectroscopy. The adsorption behavior of these elements in chloride solution on a macroreticular type resin and an activated carbon fiber are studied simultaneously.

3A07

隕石中の宇宙線生成核種の生成率

○永井尚生¹、本田雅健¹、今村峯雄²、小林絃一³
 (日大文理¹、東大核研²、東大原セ³)

〔はじめに〕 隕石中においては宇宙線による核破碎反応等により、安定核種から短半減期放射性核種まで様々な核種が生成する。このうち、安定核種では希ガス(質量分析)、放射性核種では比較的長半減期の核種のうち、²⁶Al(7.05x10⁵y, γ線測定), ⁵³Mn(3.7x10⁶y, 放射化分析)の測定が行われてきたが、その他の核種は測定が困難あるいは不可能であったため、測定例は少なかった。近年、加速器質量分析(AMS)の発展により、¹⁰Be(1.51x10⁶y), ¹⁴C(5.73x10³y), ²⁶Al, ³⁶Cl(3.01x10⁵y), ⁴¹Ca(1.0x10⁵y), ¹²⁹I(1.57x10⁷y)等の長半減期放射性核種が、高感度で比較的容易に測定できるようになった。本研究においてはこのうち¹⁰Be・²⁶Alの2核種について、隕石中の分布をAMSにより測定した。

〔核種生成率〕 隕石中に観察される宇宙線生成核種の量は、①宇宙線の強度及びスペクトル、②照射年代、③落下年代、④化学組成、⑤隕石のサイズ、⑥照射を受けた位置(shielding)等の要因によって定まる。コンドライトについては④⑤⑥の差が小さく①の変化がないとして、②③が求められている。この場合核種生成速度はこれまでの測定の平均値が用いられる。しかしながら、鉄隕石においては、同一隕石において shieldingが相当に異なる場合がよく見られる。コンドライトにおいてもJilinのような大型の隕石においては中心付近と表面付近ではshieldingが相当に異なり、またサイズの影響もあるために、平均的な核種の生成率の値を用いることができない。このshieldingの効果を含み、鉄隕石中の宇宙線による核種生成速度(P)に関し、次のような式が成立することが知られている(A=54~20)。

$$P(A,Z) = f(A,Z) \times k_1' \times (\Delta A + a)^{-k_2'} \quad \text{----- ①}$$

ΔA : 標的核種と生成核種の質量数の差 f(A,Z) : isobaric yield
 a : 補正項、鉄隕石では4 k₁' , k₂' : parameter

k₂'がshieldingの程度を表すパラメーターであるが、本研究においてはこの式を”実効的な” ΔAを用いることによって拡張し、すべての隕石に当てはまるようなユニバーサルな式とすることを目的とした。このため、①サイズの違う隕石、②種類の異なる隕石(コンドライト、石鉄、鉄)、③大きな隕石中の異なる shieldingの試料、④異なる化学組成(異なる核反応の標的: Fe, Si, O, C等)の試料、等の様々な試料を用いた。

一方、Reedy-Arnoldは大きさ(半径)Rの隕石の深さdの位置での核種iの生成速度P_i(R,d)を、次の式を用いて求めている。

$$P_i(R,d) = \sum N_j \int \sigma_{ij}(E) \phi(E,R,d) dE \quad \text{----- ②}$$

N_j : 標的元素jの原子数 φ(E,R,d) : 宇宙線のエネルギースペクトル
 σ_{ij}(E) : 標的jから核種iが生成する励起関数

この式の中でφ、σについてはごく1部のみ既知である。φについては、1次粒子のエネルギースペクトルは現在の地球近傍における宇宙線の観測からかなり正確なデータが得られるが、核種

ながい ひさお、ほんだ まさたけ、いまむら みねお、こばやし こういち

生成に主要な寄与をする二次粒子（主として中性子）のスペクトルはまったく知られていない。この点を補うために、地球大気の二次粒子の実測値やthick targetの実験の二次粒子の実測値などを用いて、隕石内部の一次・二次粒子のスペクトルを推定している。また σ についても陽子による核反応断面積の一部が知られているにすぎないが、これを一次・二次粒子全体に対する核反応断面積として代用している。最終的には、実測された多くのデータ、特に深度分布を測定したデータに適合するように、宇宙線のスペクトルを決定するパラメーターを調整している。このモデルは月の表面の核種生成の深度分布について、ほとんど全ての核種の実測値に対し、良く一致した計算値を与えている。

〔実験・結果〕 隕石を粉碎した後、磁気分離と酸処理を繰り返し、MetalとStone（一部の隕石についてはCarbon）を分離し、それぞれについて ^{10}Be 及び ^{26}Al の分離・精製の後、東京大学原子力総合センターのタンデム加速器において、AMSにより ^{10}Be ・ ^{26}Al の測定を行った。その結果の例としてMetal中の $^{10}\text{Be}/^{53}\text{Mn}$ をプロットしたものを図1に示す。直線はMetal中の ^{10}Be の実効的な ΔA として $18(^{38}\text{Ar}$ と同じ)をあてはめて引いたものであり、①式を拡張して適用できることがわかった。同様にして、Fe以外の標的からの核種生成についても①式を拡張して適用でき、stone中の $^{10}\text{Be}(0 \rightarrow ^{10}\text{Be})$ は $\Delta A \sim 8$ 、stone中の $^{26}\text{Al}(\text{Si} \rightarrow ^{26}\text{Al})$ は $\Delta A \sim 3$ が実験的に当てはめられた。

〔考察〕 隕石中の核種生成率を予測する場合に月表面などのように大きさ・位置が明確なものに対しては、②式は有効であるが、我々が実際に手にする隕石については、そのどちらも不明なものが大多数である。このような場合に、①式が成立すれば、幾つかの核種を測定して比を取ることにより、その試料のshieldingの程度を知ることができ、これから照射時の大きさ及び位置の推定が可能となるので、隕石の履歴を知る有力な手段となる。しかしながらこの式は経験的なものである。②式との比較を行う必要があると思われる。

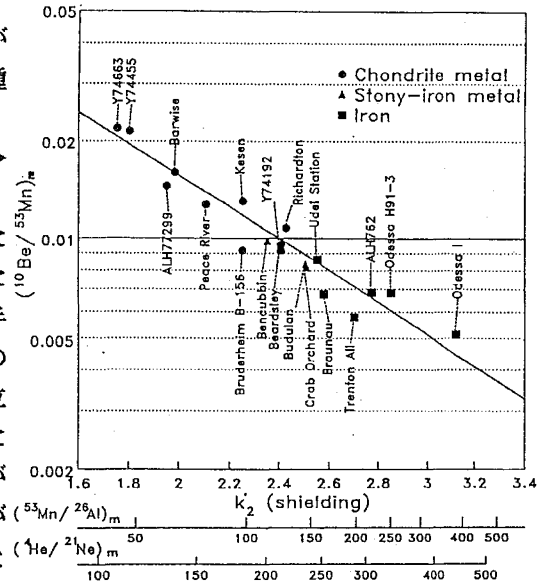


図 1

PRODUCTION RATES OF COSMOGENIC NUCLIDES IN METEORITES.

Hisao NAGAI and Masatake HONDA, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ.,
 Mineo IMAMURA, Institute for Nuclear Study, Univ. of Tokyo,
 Koichi KOBAYASHI, Research Center for Nucl. Sci. and Tech., Univ. of Tokyo

Production rates of cosmogenic nuclides in meteorites were investigated. The experimental results were obtained for long-lived nuclides ^{10}Be and ^{26}Al in various meteorites with accelerator mass spectrometry(AMS) using tandem Van de Graaff accelerator at the University of Tokyo. A semi-empirical equation, which is a function of mass difference between target and product ΔA and shielding index k_2' , for the nuclide production rates showed good agreement with the experimental results.

(東大核研、日大文理*)

O今村峯雄、柴田誠一、永井尚生*

[はじめに] われわれは地磁気と地球大気の厚い壁によって宇宙線からの直接の影響を免れている。しかし陽子、ヘリウム原子核などの一次宇宙線の核子成分が上層大気の窒素や酸素と核反応を起こして二次的にできる中性子、ミュオンは、透過成分として地表で観測される。この透過成分により地表においても極わずかではあるが宇宙線による核種生成が起こり、そのレベルは現在のAMSの技術によって測定可能である。この宇宙線生成核種を利用すると岩石の表面年代に関する情報が得られる。岩石の表面年代は地層や石造遺跡の年代への応用ばかりでなく、地層の隆起・沈降、風化、断層といった地球科学的な重要な情報を定量的に与える新しい手段となる可能性がある。

二次宇宙線による岩石中での核種の生成率については、Lal & Peters(1967)によるものがよく知られている^{1,2)}。彼らは宇宙線乾板でのスターの生成率の実測値に基づき、このスター生成率に比例した割合でそれぞれの核種が生成するものとして、その比例係数を地上に置いたターゲットでの核種の生成率(短寿命のもの)で推定して計算した。しかしこの方法では数十年を越す長半減期の核種や安定核種の生成率を直接見積ることは難しい。本報告では、宇宙線二次粒子のエネルギースペクトルと核反応断面積を用いた、いわばオーソドックスな方法により、地上でのおもな生成核種の生成率を高度、地磁気緯度の関数として求めた結果を示し、表面年代測定の方法論について議論する。

[地表における宇宙線生成核種]

宇宙線二次中性子、陽子のエネルギースペクトルは上空数kmから下では平衡になっており中性子についてはその微分スペクトル dI/dE は $k(E+60)^{-2.45}$ の形(E :エネルギーin MeV)で近似できる²⁾。宇宙線二次中性子の強度は大気の厚さとともにほぼ指数関数的に減少し、さらに地中で急速にその数を減らす。海面レベルでの核子成分は宇宙空間での値の約千分の1である。また地磁気緯度によっても二次中性子強度はかなり変化する。しかしエネルギースペクトルについてはほとんど変化がないため、地表における二次中性子強度によってスケーリングすることが可能である。

陽子による長寿命核種の核反応生成断面積の測定データは最近かなり整ってきている。一方中性子による核反応生成断面積の測定データについては非常に限られており、最近我々が行なった測定が唯一といってよくエネルギーについても40MeVまでである。このため測定値の存在しない領域では核反応生成断面積のシステムテックスから推定した。また100MeV以上の中性子に対する断面積は、陽子と中性子の励起関数はほとんど同じであると仮定して計算を行ない、代表的な岩石および鉱物中に生ずる主な核種の生成率

いまむらみねお、しばたせいいち、ながいひさお

を見積った。

図に例として石英中に生成する ^{10}Be 、 ^{14}C および ^{26}Al の生成率の計算結果を示す。石英は化学組成が単純で多くの岩石の主要造岩鉱物であること、風化に対して非常に耐性を持つことから表面照射年代測定に都合がよく、同時に岩石から石英を分離精製するのにも都合がよい。最近のNishiizumiら(1989)、Jullら(1990)による実測値からの推定生成率についても図に示した。

[表面年代測定]

核種生成速度に影響する因子として、宇宙線の時間変動、試料位置の深さ・高度・地磁気緯度の変動が考えられる。地磁気緯度の変動は通常は考えなくてもよいと思われるが、その他の因子は考慮する必要がある。このうち宇宙線の時間変動は独立に知ることができる。高度による変化のほかに、宇宙線二次中性子の地中での深さ方向依存性を知る必要があるがここでは単純に一定の減弱係数で減衰するものとして議論する。半減期の異なる数種の核種を組み合わせてることによってどのような条件のもとで年代、風化・隆起・沈降速度等の地球科学的情報が得られるかについて議論したい。

参考文献 (1)D. Lal and Peters, Handbuch der Physik(Springer-Verlag, Berlin), 46/2(1967)p.551. (2)D. Lal, Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 16(1988)p.355.

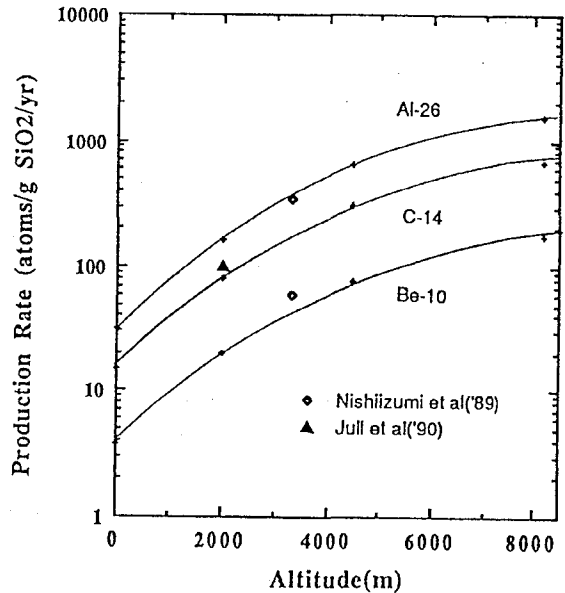


Fig. Calculated production rates of Be-10, C-14 and Al-26 in quartz(SiO₂) at geomagnetic latitude of 42°. Productions by muons are not included.

NUCLIDE PRODUCTION IN THE EARTH'S SURFACE BY COSMIC-RAY SECONDARIES AND ITS APPLICATIONS TO SURFACE AGE DETERMINATIONS

Mineo IMAMURA, Sei-ichi SHIBATA, Inst. for Nuclear Study, Univ. of Tokyo

Hisao NAGAI, Coll. of Humanities and Sciences, Nihon Univ.

An attempt has been made to estimate *in situ* production rates of cosmogenic nuclides in the Earth's surface materials using the relevant up-to-date nuclear cross sections. The production rates are given as a function of altitude and geomagnetic latitude in materials of various chemical compositions. The production by secondary cosmic ray neutrons is the most important component and comprises about 90% of the total nuclear production for most nuclides. The production rates of the long-lived radionuclides in surface rock minerals are discussed in the context of surface exposure age determination by AMS.

(原研) ○ 白田重和

1. 序 論

アクチノイド溶液のインラインモニターを開発する目的で、種々のシンチレータを用いて α 、 β 及び γ 線の同時計測法を検討してきた¹⁻³⁾。今まで開発した有効な方法は、 α 線のみに感度を持ち且つ減衰時間の遅いZnS(Ag)と β 線の感度が高く且つ減衰時間の速い有機シンチレータ(NE102A、スチルベン等)、さらに γ 線の感度が高く且つZnS(Ag)と有機シンチレータの中間の減衰時間を持つ無機シンチレータ(BGO、NaI(Tl)等)を組合せたホスウィッチ検出器を用いる波形弁別法である^{2,3)}。

本発表では、さらに中性子を含めた放射線の同時計測法についての検討結果を述べる。中性子検出器として熱中性子(n_{th})に感度を持つリチウムガラスシンチレータを用い、これと他のシンチレータを組合せて、 α 、 $\beta(\gamma)$ 線及び熱中性子の波形または波高弁別を試みた。

2. 実験方法

用いたリチウムガラスシンチレータは、NS8(ニコン製、Li含有量: 7.5wt%、⁶Li濃縮度: 95.616 \pm 0.005%、 $\phi 2^{\circ} \times 5$ mm)であり、他にZnS(Ag)シンチレータ(10 mg \cdot cm⁻²、 $\phi 2^{\circ}$)、NE102Aプラスチックシンチレータ($\phi 2^{\circ} \times 5$ mm)を使用した。これらをFig.1及びFig.2のように配置してホスウィッチ検出器として用いた。²⁵²Cf線源からの中性子(平均 2 MeV、 6.70×10^4 n/s at July 14, 1992)をパラフィンで減速させて得た熱中性子(鉛遮蔽である程度 γ 線除去)と²⁴⁴Cm線源からの α 線、¹³⁷Cs、⁶⁰Co、¹⁴⁴Ce等の線源からの β 及び γ 線を測定した。測定システムは前回と同様であり¹⁾、波高分布(エネルギースペクトル)と波形分布(立上り時間スペクトル)を同時に求めることができる。

3. 結果及び考察

シンチレータNS8で検出される熱中性子の波高は²⁴⁴Cmからの α 線の波高とほぼ等しいが、¹³⁷Csからの $\beta(\gamma)$ 線の波高より大きかった。一方、これら放射線の立上り時間にはほとんど差がなく、NS8のみによる波形弁別は不可能であった。しかし、NS8はZnS(Ag)に比べかなり速い立上り時間を示したため、双方を組合せてホスウィッチとして用いることにより(Fig.1参照)、ZnS(Ag)で発光する α 線とNS8で発光する熱中性子及び $\beta(\gamma)$ 線の効果的な波形弁別を得ることができた(FOM(a figure of merit): 4)。このホスウィッチでは、ZnS(Ag)による α 線の波高はNS8による熱中性子の波高よりかなり大きかったので、ある程度の熱中性子と α 線の波高弁別は可能である。しかし、測定試料が液体の場合は、 α 線の波高は自己吸収のため低下し、NS8による熱中性子や $\beta(\gamma)$ 線の波高と重なる。

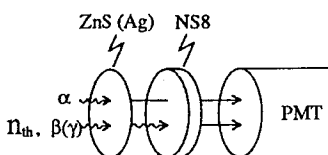


Fig.1 Arrangement of a ZnS(Ag)/NS8 phoswich.

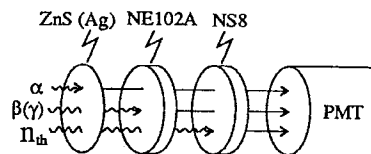


Fig.2 Arrangement of a ZnS(Ag)/NE102A/NS8 phoswich.

うすだ しげかず

そこで、ZnS(Ag)とNS8の間に金蒸着マイラー膜2枚を挿入し、ZnS(Ag)から光電子増倍管(PMT)へのシンチレーション透過率を抑えることにより、 α 線の波高のみを低下させた。このとき得られたエネルギースペクトルをFig.3に示す。 α 線の波高は熱中性子の波高より低下し、熱中性子のみを他と波高弁別することができた。しかし、リチウムガラスシンチレータにおいて、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)$ 反応のQ値 4.78 MeVを持つ反応生成物による発光光量は、1.2 MeVの γ 線と同程度である。そのため、熱中性子と高エネルギーの β 線や γ 線(例えば、 ${}^{60}\text{Co}$ γ 線: 1.3 MeV、 ${}^{144}\text{Pr}$ β 線: 3 MeV)との波高弁別は困難であった。

また、同時に測定された立上り時間スペクトルをFig.4に示す。 α 線のピーク幅は膜がない時に比べ増大したが、ピーク位置の変化はほとんどなく、 α 線と熱中性子及び $\beta(\gamma)$ 線の波形弁別は実用上問題ない(FOM: 1.6)。

さらに、NS8より立上り時間が速く β 線に高感度なNE102Aを加え、シンチレータを3重に組合せたZnS(Ag)/NE102A/NS8ホススイッチ(Fig.2参照)による計測を試みた。Fig.5に示す立上り時間スペクトルからわかるように、 $\beta(\gamma)$ 線、主に熱中性子、 α 線の波形弁別を得ることができた。この場合、熱中性子ピークへの $\beta(\gamma)$ 線の混入の程度が問題になる。

このように、ZnS(Ag)/NS8またはZnS(Ag)/NE102A/NS8ホススイッチ検出器を用いることにより、 α 、 $\beta(\gamma)$ 線及び熱中性子の同時測定の見通しを得た。

- 1) 臼田等: 放射化学討論会 予稿集, p.236-237 (1989).
- 2) 臼田等: 原子力学会春の年会 要旨集, p.378 (1991).
- 3) 臼田等: 理工学における同位体元素研究発表会 要旨集, p.175 (1992).

SIMULTANEOUS COUNTING OF α , $\beta(\gamma)$ RAYS AND NEUTRONS WITH SCINTILLATORS

Shigekazu USUDA, Japan Atomic Energy Research Institute

To develop an inline monitor for actinide solutions, simultaneous counting of $\alpha, \beta(\gamma)$ rays and thermal neutrons with scintillators was investigated. These radiations could be separately measured with a phoswich detector of ZnS(Ag)/NS8 (Li-glass scintillator) or ZnS(Ag)/NE102A/NS8 by pulse-shape and pulse-height discrimination. Thermal neutrons were successfully discriminated from α and $\beta(\gamma)$ rays by lowering the transmission of scintillation from the ZnS(Ag) with Au-coated Mylar films.

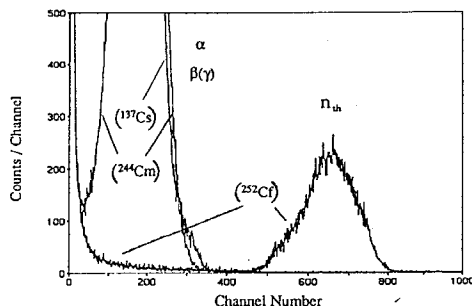


Fig.3 Energy spectra of ${}^{252}\text{Cf}$, ${}^{244}\text{Cm}$ and ${}^{137}\text{Cs}$ with a ZnS(Ag)/NS8 phoswich.

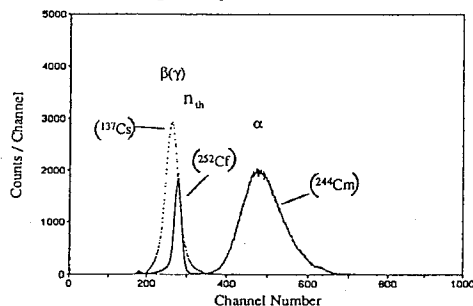


Fig.4 Rise-time spectra of ${}^{252}\text{Cf}$, ${}^{244}\text{Cm}$ and ${}^{137}\text{Cs}$ with a ZnS(Ag)/NS8 phoswich.

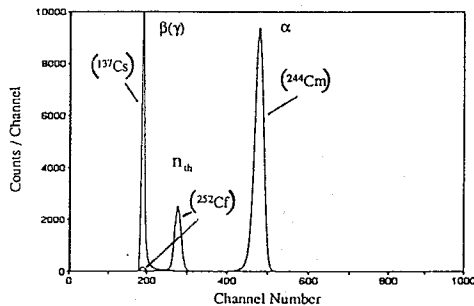


Fig.5 Rise-time spectra of ${}^{252}\text{Cf}$, ${}^{244}\text{Cm}$ and ${}^{137}\text{Cs}$ with a ZnS(Ag)/NE102A/NS8 phoswich.

〈はじめに〉

これまでに、シンチレータからの放射壊変由来のパルス発生時間をパソコンで多重時間間隔的に統計処理することによって、ミリ秒オーダーの微量 α 放射性核種を検出測定することが出来る時間間隔解析法(TIA法)について報告してきた¹⁾²⁾。シンチレータとしては市販されている液体シンチレータのみならずポリスチレンをベースとして微量RIを含んだ自作のプラスチックシンチレータにもTIA法は適用可能であった。ここでは、シンチレータとして α 粒子に特異的に発光し、変換効率が非常に高い無機シンチレータであるZnS(Ag)系へのTIA法適用を試みた。さらに、TIA法を適用したときに目的相関事象をランダム事象から選択的に抽出する際の検出限界についても検討を行った。

〈実験〉

まず最初に、TIA法の時間間隔分布の理論式をもとに、相関娘核種の一半減期分の時間においてランダム事象成分の統計的誤差の範囲を越えたとき、ランダム事象から相関事象成分を抽出できると考え、相関事象割合を変化させた時何時間試料を測定すればよいかパソコンでシュミレートした。

次に、²³²U溶液と²¹⁰Po溶液を用いて一定の計数率で相関事象の割合を変化させた試料を作製し、実際にTIA法で測定を行いTh-系列の検出限界を求め理論的なシュミレート曲線と比較検討した。

〈結果と考察〉

理論式をもとに、一半減期時間における相関事象数がバックグラウンド数の統計誤差の2倍の時を検出限界と定めた。ミリ秒

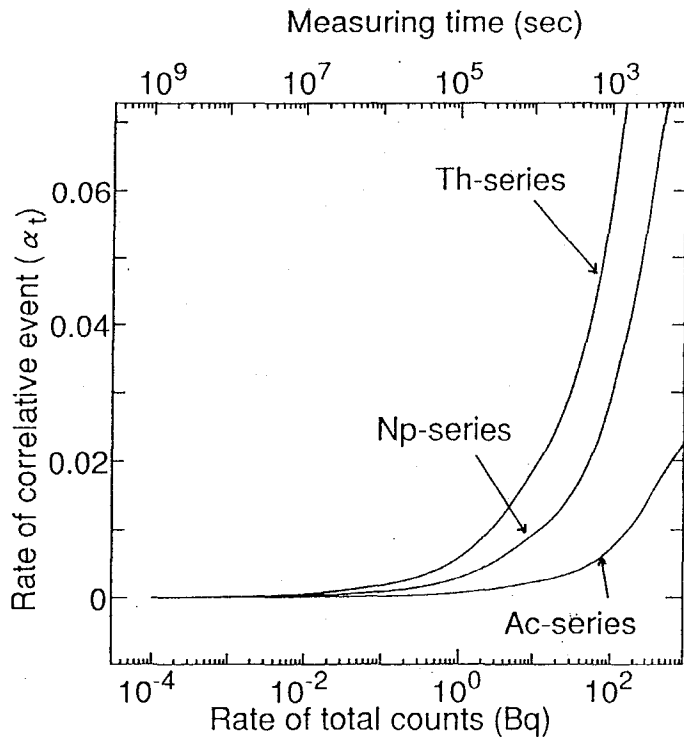


Fig.1 The detection limit for Th-series, Np-series and Ac-series

はしもとてつお わしおひでき あいはらいくみ

オーダの相関事象を含むTh($^{220}\text{Rn} \xrightarrow{\alpha} ^{216}\text{Po} \xrightarrow{\alpha}$), Np($^{221}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha} ^{217}\text{At} \xrightarrow{\alpha}$), Ac($^{219}\text{Rn} \xrightarrow{\alpha} ^{215}\text{Po} \xrightarrow{\alpha}$)系列それぞれの検出感度を、相関事象率(試料中の全事象に対する相関事象の割合)に対するシンチレータ中での全計数率との関係でまとめた結果としてFig.1に示した。図からもわかるように、検出感度はいずれも低計数率試料の測定ほど増加し、放射能強度の低い試料でも長時間測定を行えば、相関事象率が少なくてもTIA法で目的相関事象を検出できる。しかしながら、測定時間にもおのずから制限があるので、今計数率10Bq-の試料を1万秒測定し、全計数が10万カウントであったと仮定すれば、Th, Np, Ac系列の順に感度が増大しており、Th系列においては2%程度相関事象率があれば多数のランダム事象存在下でも選択的に目的相関事象を抽出計測出来ることがわかる。

実際に、 ^{232}U 溶液と ^{210}Po 溶液で相関事象の割合を変化させ、計数率10Bqに固定させた試料を測定したところ、相関事象率 α_c が5%程度が検出限界であった。この原因として β 壊変や試料以外からの放射線等由来のパルスがバックグラウンドを増加させ、それに伴ってランダム事象の統計誤差自身も大きくなったため、理論的な検出限界値(2%)よりも大きな値になったものと考えられる。

これまではシンチレータとして、有機シンチレータ(含プラスチックシンチレータ)を用いてきたが、無機シンチレータ(ZnS(Ag))系へのTIA法の適用を試みている。無機シンチレータは α 線を選択的に計測するため、 β 等の寄与が少なく結果として検出感度は有機シンチレータを用いたときよりも増大するものと考えている。 α 線計数を効率よく行う条件を求めため、実際に ^{210}Pb 溶液を銀板上に添加し還元作用で析出した ^{210}Po を線源とし、ZnS(Ag)シンチレータで測定したところ10mg/cm²程度の厚さのシンチレータが計数率は最高を示した。更に、TIA法を適用するために、 ^{232}U 線源を同程度の厚さのZnS(Ag)シンチレータで挟んだものを試料とし2本の光電子増倍管をもちいた同時計数回路で、TIA法への適用を現在実験検討中である。

1)T. Hashimoto and Y. Sakai, J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 138, 195(1990).

2)T. Hashimoto and H. Washio, et al, *ibid.*, 159, 375(1992).

DETERMINATION OF LOW LEVEL α -EMITTING NUCLIDES WITH MILLISECONDS HALF-LIVES IN SOME SCINTILLATORS USING TIME INTERVAL ANALYSIS.

Tetsuo HASHIMOTO, Hideki WASHIO, Ikumi AIHARA, Faculty of science, Niigata University

Low level α -emitters with millisecond half-lives were determined by using time interval analysis. The detection limit of correlated nuclides for Th-series, Np-series and Ac-series using time interval analysis was estimated by a computer simulation based on a theoretical equation of time interval analysis.

As a result, it was found that the sensitivity was increased when the lower counting sample was measured for longer time. Additionally, the shorter lives (Ac-series) of correlated daughter was verified to allow the most sensitive detection from both theoretical simulation and experiment.

1. 目的

放射線測定において、最近は、測定器の読みを線量計測量の一つである線量当量率で読みとるものが増えているが、放射計測量の内の光子フルエンス率の測定が必要な場合がある。そこで、本研究室では、線量当量率と光子フルエンスの関係性を明らかにし、また、測定器の読みから、データ解析に必要な計数率及び標準偏差を誘導した。この解析法をもとに、測定する環境放射線(BG)を、比較、検討する事を目的とした。

2. 理論

半径 r [cm]の検出窓を持つ検出器から、単一エネルギー等方点線(毎秒 S 個の光子を放出)を距離 d [cm]に置いた場合を考える。 $d \gg r$ の場合、検出器に入射する光子フルエンス率 $[\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ は

$$\phi(E) = S / (4\pi d^2) \quad [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (1)$$

で示される。放射計測量と線量計測量は、相互作用の関係である。フルエンス率と線量当量率 $\dot{H}(E)$ [nSv h⁻¹]の関係には

$$\dot{H}(E) = f_x(E) f_D(E) \phi(E) \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 $f_x(E)$ は線量当量換算係数[Sv Gy⁻¹]、 $f_D(E)$ は空気吸収線量率換算係数[Gy h⁻¹cm²s]である¹⁾。

使用したCsI検出器付きデジタルサーベイメータDX-100の読みは、移動平均線量当量率 $\langle \dot{H} \rangle$ [Svh⁻¹]で表示される。移動平均線量当量率とは、 m 個の単位区間 Δt [s]の移動平均である。

(1) 単位区間線量当量率 $\dot{H}_j(E)$ [Sv h⁻¹]の誘導 j を単位区間の序数($j=1, 2, 3, \dots$)とすると、 $j > m$ のとき次式が得られる：

$$\dot{H}_j(E) \pm \sigma_{\dot{H}_j(E)} = m(\langle \dot{H}_j \rangle - \langle \dot{H}_{j-1} \rangle) + \dot{H}_{j-m} \pm \left\{ \frac{f_x(E) f_D(E)}{\Delta t a_D} \dot{H}_j(E) \right\}^{0.5} \quad (3)$$

ここで、 a_D は検出窓の面積[cm²]である。

(2) 多数回測定における平均線量当量率 $\langle \dot{H}_n \rangle(E)$ [Sv h⁻¹]の誘導 測定回数を n ($n > m$)とすると次式が得られる：

$$\langle \dot{H}_n(E) \rangle \pm \sigma_{\langle \dot{H}_n(E) \rangle} = [m \langle \dot{H}_1 \rangle + \sum_{j=2}^m \{m(\langle \dot{H}_j \rangle - \langle \dot{H}_{j-1} \rangle) + \langle \dot{H}_1 \rangle\} + \sum_{j=m+1}^n \{m(\langle \dot{H}_j \rangle - \langle \dot{H}_{j-1} \rangle) + \dot{H}_{j-m}\}] / (n+m-1) \pm \left\{ \frac{f_x(E) f_D(E)}{\Delta t a_D (n+m-1)} \langle \dot{H}_n(E) \rangle \right\}^{0.5} \quad (4)$$

光子フルエンス率及び標準偏差式(2)を式(3)、(4)に代入すると得られる。

3. 実験

①測定器：CsIデジタルサーベイメータ(堀場製DX-100)を使用した。②測定対象：環境BG③測定方法：固定測定法(測定場所を固定)及び非固定測定法(測定場所が変

のぐちさとる、きしかわとしあき

わりそれに応じて測定器が移動)によった。④データ解析:2に記した。

4. 結果及び考察

非固定測定法の例を挙げる。これには式(2)を適用する。各測定位値における平均線量当量率と、対応する地質を示している(番号は図1に対応している)。1、13、14、15の平均線量当量率は約 18nSv h^{-1} で、他の地点よりも相対的に低いが、対応する地質は種々であるが、主としていずれも水成岩である事によるものと推測される。

5. 結論

光子フルエンス率と線量当量率との関係が明らかにされた。標準偏差を含む単位区間線量当量率及び平均線量当量率が、誘導された。この解析法による測定例を示した。



Fig.1 Map corresponding to the measurement locations

Table 1 Mean equivalent rate measured at different locations in Great Britain and these geologies

Location	Date	Mean Equivalent Rate (nSv ^h ⁻¹)	Geology
1 Edinburge	6/3/91	18.5±0.8	Limestone and Millstone Grit
2 Kirknewton sta.	6/3/91	21.0±1.9	Limestone and Millstone Grit
3 Carlisle	6/3/91	22.3±1.3	Alluvium
4 Cool mining place	6/3/91	28.7±1.5	Carboniferous-Coal Measures
5 Warkington sta.	6/3/91	16.8±1.5	Carboniferous-Coal Measures
6 Whitehaven	6/3/91	26.4±1.4	Carboniferous-Coal Measures
7 Ravenglass	6/5/91	26.1±1.6	Liassic,Triassic and Permian-sandstones and Clays
8 Barrow sta.	6/5/91	33.0±1.8	Ordovician,Silurian and Cambrian
9 Lancaster	6/5/91	27.4±1.4	Limestone and Millstone Grit
10 Warrington Sazre Quay	6/5/91	27.5±1.5	Liassic,Triassic and Permian-sandstones and Clays
11 Crewe	6/5/91	22.5±1.4	Liassic,Triassic and Permian-sandstones and Clays
12 Stafford	6/5/91	24.4±1.5	Limestone and Millstone Grit
13 Wolverhampton	6/5/91	17.7±1.2	Carboniferous-Coal Measures
14 Birmingham	6/3/91	17.0±1.2	Carboniferous-Coal Measures
15 Northampton sta.	6/3/91	18.5±1.3	Liassic,Triassic and Permian-sandstones and Clays
16 Wolverton	6/3/91	22.0±1.4	Jurassic-Oolitic Limestons
17 Votford	6/3/91	20.0±1.3	Cretaceous-Chalk
18 London	6/3/91	29.7±1.5	Sand and Clay

参考文献

- 1) J.R.グリーンング 著、森内和之、高田信久訳、放射線計量の基礎、地人書館、(1988)、P172-P173

EVALUATION OF BG RADIATION: DATA REDUCTION METHOD OF A CsI SURVEYMETER

Satoru NOGUCHI, Toshiaki KISHIKAWA, Faculty of Engineering, Kumamoto University

The goal of this study is to develop a data reduction procedure of a surveymeter. A reading of digital surveymeter (DX-100) with CsI detector shows a moving average of equivalent dose rate (EDR) at fixed interval. The EDR at a unit interval is derived with its standard deviation. An example of non-fixed measurement case of environmental background radiation.

(高エネ研) ○近藤健次郎、沖 雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、
三浦太一

1. 緒言

高エネルギーストレージリング等では運転に伴って、電磁石を初めとして様々な加速器機器が高強度の放射線に曝される。そのためこれら機器の放射線損傷による絶縁破壊、強度の劣化等が加速器の安全運転にとって重要な課題となっている。これらの問題を定量的に取り扱うためには機器が受けた放射線の吸収線量を正しく評価することが不可欠である。

演者等は 10^4 Gy以上の高線量が比較的容易に測定出来る積分型線量計の開発を行なってきた。ポリアセチレン、ポリピロール等の高い共役系を持つ有機高分子化合物(高絶縁体)が比較的少量のHCl, I_2 等のドーパントを作用させることによりその電気電導度が 10 桁にもわたりダイナミックに増加するが、この現象を線量測定に応用することを考え、これまで様々な観点から検討を行なってきた。なかでもポリアニリンは化学的安定性に優れていること、フィルム化が容易であること、適当な強度を持っていること等からポリアニリン+ドーパント(HCl, I_2)系について、ドーパントの発生源として粉末ポリ塩化ビニル、グラスファイバーに付着させたポリ塩化ビニル、ヨウ化亜鉛及びヘキサクロシクロヘキサン(BHC)を用いてドーパント量と電気抵抗の変化を中心に検討した。本報告では得られた実験結果の概略について紹介する。

2. 実験

イ、ポリアニリンフィルムの作製：1 M過塩素酸水溶液に溶解したアニリンに低温下(約 5°C)で過硫酸アンモニウム水溶液を攪拌滴下し、いわゆる化学重合で酸化型ポリアニリン粉末を得た。さらにこれをNaOH、蒸留水で十分洗浄し、最終的にemeraldine base型のポリアニリン粉末を調製した。この粉末2 gを100 mlのN-methyl-2-pyrrolidoneに攪拌溶解したものをガラス平板(25 cm x 25 cm)に流し込み、真空電気炉(80°C)で約一昼夜、溶媒が完全になくなるまで減圧吸引した。ガラス表面に一様に出来たフィルムは約 $40\sim 60\ \mu\text{m}$ の厚さで、その電気電導度は約 $10^{-11}\sim 10^{-12}\ \text{S/cm}$ の高絶縁体であった。

ロ、ドーパント源：ドーパントとなるHCl, I_2 はポリ塩化ビニル、BHC及びヨウ化亜鉛の放射線分解によるものである。ポリ塩化ビニルは約100メッシュの大きさの粉末状のもの、及びこの粉末をテトラヒドロフランに溶解したものをグラスファイバーフィルターに含浸させた後、減圧下で溶媒をとばし、ファイバー繊維に付着させたものである。一方BHC及びヨウ化亜鉛のばあいはいずれもベンゼン、エタノールに溶解したものを同じようにグラスファイバー繊維に付着させたものを用いた。

ハ、照射： $0.6\ \text{cm} \times 4\ \text{cm}$ の大きさに切断したポリアニリンフィルムと所定量のドー

こんどう けんじろう、おき ゆういち、ぬまじり まさはる、すずき たけのり、
みうら たいち、

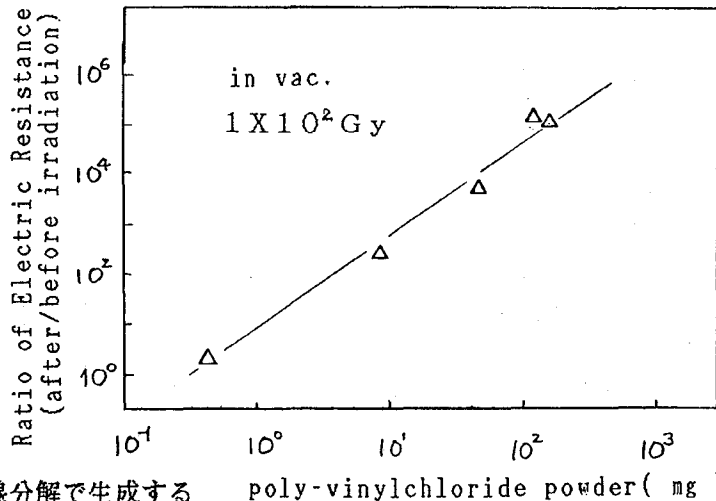
パントをガラス管に真空あるいは空気封入したものを、原研高崎または東海のコバルト-60照射施設で室温照射した。

二、抵抗測定、形態変化の観察：所定の線量を照射したポリアニリンフィルムを白金板端子（1 cm間隔）でその抵抗を測定（メガオームメータ、TOA Electrics, Model SM-10E）した。なおドーパした表面は黒紫に変色しており、フィルム表面からどの程度まで変化しているかを電子顕微鏡を用いて観察した。

3、結果および考察

HCl, 及びI₂ がドーパしたポリアニリンフィルムの表面は濃茶色から黒紫に変色した。フィルム断面の電子顕微鏡観察からドーパされている領域がごく表面に限られていることが判明した。用いたポリ塩化ビニル（粉末）の重量と照射前後のフィルムの抵抗比の関係を図に示した。今単純に電気伝導度の変化量 $\Delta\sigma$ が照射線量及びドーパント量に比例するとすれば照射線量が一定の場合 $\Delta\sigma$ とドーパント量の間に関係が期待される。図はこの様な関係が

成り立つことを示している。一方ガラスファイバーに付着させたポリ塩化ビニル（約14 mg）及びBHC（25 mg）では真空溶封した試料について約 10^5 Gyから 3×10^5 Gyの狭い線量範囲で抵抗の値が 10^7 桁にわたるドラスチックな変化が認められた。



この様な抵抗の変化は放射線分解で生成する HCl, I₂ のG値（ドーパント源の形状等で値が異なる。）やフィルムの表面状態、形状等に大きく依存するものと考えられる。得られた結果は適当な条件を選択することによりポリアニリンフィルムと各種ドーパントの組合せにより広い線量範囲の測定が可能となることを示唆している。

DEVELOPMENT OF AN POLYANILINE FILM DOSIMETER

Kenjiro Kondo, Yuichi Oki, Masaharu Numajiri, Takenori Suzuki, Taichi Miura,
National Laboratory for High Energy Physics

Effects of γ -irradiation on electrical conductivity of polyaniline films were investigated. A drastic increase of the conductivity due to radiation-induced doping was observed in the system of polyaniline film + halogen containing polymer(or compounds). It was indicated that this effect can be applied to quantitative measurements of integrated radiation doses.

3B01

テクネチウムニトリドコアを持つ β ジケトン錯体の合成 (1)

^{99m}Tc および ^{99}Tc -acac 錯体の合成

(東北大理・静岡大理*) A. Mutalib, 関根 勉、大森 巍*

○吉原賢二

[緒言]

^{99m}Tc 化合物は核医学分野においてたいへん重要な位置を占めている。尿代謝、胆機能検査には陰イオン性化合物が用いられ、brain blood barrier を越す中性化合物、また心筋に集まる陽イオン性化合物など多彩である。 $\text{Tc}^{\text{V}}=\text{O}$ 骨格を持つ中性化合物は広く知られているが、主に次の三つのタイプに分類される。すなわち propylene amine oxime (HMPAO)、bis(amino ethane thiol) (BAT)、そして ethyl cysteinyl dimethyl glycinate dimer (ECD) である。ただし $\text{Tc}^{\text{V}}=\text{O}$ グループの場合は水溶液中で加水分解を起こすことが問題となる。一方、 $\text{Tc}^{\text{V}}\equiv\text{N}$ グループは水溶液中において高い安定性を示すものがあり、このニトリドコアを持つ核医薬品の開発が注目されている。そこで今回は、 $^{99m}\text{Tc}^{\text{V}}=\text{N}$ コアを持つ中性のビスアセチルアセトナト錯体の合成法を検討し、生成した錯体の性質を調べたの報告する。

[実験]

^{99m}Tc は ^{99}Mo 標識のモリブデン酸アンモニウムを吸着させたアルミナカラムよりミルキングによって得た。 ^{99}Mo は日本原子力研究所 JRR-4 炉で MoO_3 を中性子照射して得た。 ^{99m}Tc 化合物は以下の2つの方法によって合成を試みた。

方法1: $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 溶液を乾固し、c.HCl (10 ml) と NaN_3 (~20 mg) を加える。ロータリーエバポレータを用い反応溶液を 60°C で3分間加熱し余分な NaN_3 を分解させ、室温で乾固させた。少量のアセトニトリルに溶解後口過し、 PPh_3 (2 mg) を EtOH (0.2 ml) に溶かして加えた。さらにアセチルアセトン (0.01 mmol)、 KHCO_3 (0.01 mmol) を含む EtOH- H_2O (1:1) 溶液を添加、30分間室温で攪拌した。ロータリーエバポレータで乾固し、生成物をベンゼンで抽出した。ベンゼンに抽出される ^{99m}Tc の収率は25%以下であった。

方法2: S-methyl dithiocarbamate (0.008 mmol in 0.4 ml EtOH)、1N HCl (0.1 ml) の混合溶液に $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 溶液を添加し、 80°C で10分間加熱した。さらにアセチルアセトン (0.01 mmol)、 KHCO_3 (0.01 mmol) を含む EtOH- H_2O (1:1) 溶液を加え、室温で30分間攪拌した。溶液をロータリーエバポレータで乾固し、ベンゼンで生成物を抽出した。ベンゼンに抽出される収率は90%程度であった。

反応溶液中に存在するテクネチウム化学種は、それぞれメチルエチルケトン、80% EtOH、0.1% NaCl 溶液を展開剤としたペーパークロマトグラフィにより調べた。また生成した錯体のペーパークロマトグラフィ挙動をシクロヘキサン、ジクロロメタン、エタノールを展開剤として調べ、別途合成した ^{99}Tc ニトリド錯体の挙動と比較した。

アブドゥルムタリブ、せきねつとむ、おおもりたかし、よしはらけんじ

[結果と考察]

合成法1と合成法2では得られる錯体の収率が大きく異なるが、これは合成法2では $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 溶液中で錯体合成までいっきに到達できるのに対し、合成法1では一旦合成した TcNCl_4^- を再溶解する過程が加わっておりそのために収率が低下するものと考えられる。また合成法2では、副反応生成物として $\text{Tc}^{\text{V}}=\text{O}$ 錯体が生成するが、その生成割合は $[\text{S-methyl dithiocarbamate}]/[\text{TcO}_4^-]=\text{A}$ 、 $[\text{PPh}_3]/[\text{TcO}_4^-]=\text{B}$ 、 $[\text{HCl}]/[\text{TcO}_4^-]=\text{C}$ 等の濃度比によって左右され、AおよびBの値が小さくなるとその生成が抑えられる。

^{99m}Tc 医薬品を調製することを考えると方法1には二つ欠点がある。ひとつは配位子と反応させる前に溶液を乾固させる過程が含まれることで、滅菌等の観点からは望ましくない。また中間生成物である TcNCl_4^- はpH4以下で取扱可能であり中性あるいは塩基性溶液では速やかに TcO_4^- に変化する。

生成物の放射化学的純度はペーパークロマトグラフィにより調べたが、二酸化物や過テクネチウム酸イオンはいずれの方法においてもごくわずかに見られるだけであった。

また、Fig.1には、 ^{99m}Tc を用いて合成した場合およびマクロ量の ^{99}Tc を用いて合成した生成物のペーパークロマトグラムを示すが、いずれの場合においても同様な挙動を示していることが分かる。

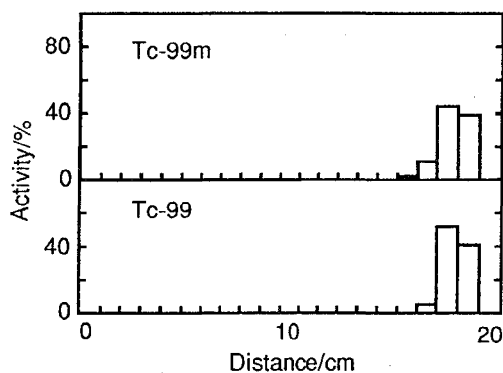


Fig. 1a Paper Chromatogram of Tc nitrido core acetylacetonone complex. Solvent: EtOH

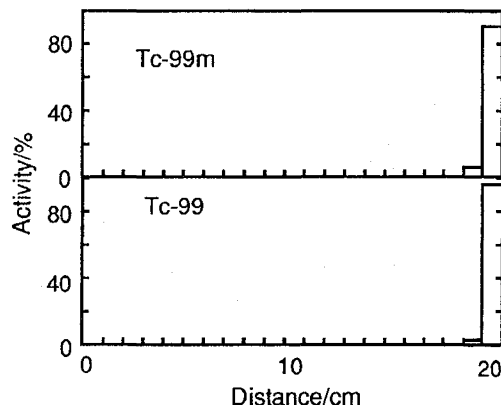


Fig. 1b Paper Chromatogram of Tc nitrido core acetylacetonone complex. Solvent: Dichloromethane

PREPARATION OF ^{99m}Tc AND ^{99}Tc NITRIDO ACETYLACETONE COMPLEX

Abdul MUTALIB, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku Univ.
Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka Univ.

The preparation and characterization of neutral, lipid soluble ^{99m}Tc and ^{99}Tc complexes with acetylacetonone containing $\text{Tc}^{\text{V}}\equiv\text{N}$ core are reported. The preparation of $\text{TcN}(\text{acac})_2$ using S-methyl dithiocarbamate gives higher yield than that of the sodium azide method. The nature of the resulting complexes has been examined by comparison of paper chromatographic behavior of the products with that of the products prepared at carrier added level through the same reaction procedures.

3B02

テクネチウムニトリドコアを持つ β -ジケトン錯体の合成 (2) ^{99}Tc -dpm、dbm、bza 錯体(東北大理・静岡大理*) ○A. Mutalib、関根 勉、大森 巍*、
吉原賢二

[緒言]

現在、+5あるいは+6価のテクネチウムの化学においては、 $\text{Tc}=\text{N}$ コアを持つ錯体がたいへん重要な位置を占めている。通常、このニトリドコアは $\text{Tc}=\text{O}$ コアとその化学的性質が比較されることが多いが、同じ配位子を持ち同様な構造をとるそれぞれの錯体が知られている。我々の研究室では今まで $\text{Tc}^{\text{V}}=\text{O}$ 錯体の化学を研究してきた。そこで今回は、ニトリドコアを持つテクネチウム(V)の β -ジケトン(acac、dpm、bza、dbm)錯体の合成法を検討すると共にその生成物のキャラクタリゼーションを行なったので報告する。

[実験]

出発物質となる $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ は以下の2つの方法で合成した。

方法1：まず TCO_4^- (0.2 mmol)と NaN_3 (2 mmol)を塩酸中で反応させ、 AsPh_4Cl 添加により $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ 沈殿を得る。この沈殿のアセトニトリル溶液に PPh_3 (1.2 mmol)を加え $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を得る。

方法2： TCO_4^- (0.2 mmol)を含むEtOH溶液(1 ml)に、S-methyl dithiocarbamate (0.8 mmol in 2 ml EtOH)、c. HCl (6 ml)混合溶液を攪拌しながら室温で加える。得られた赤色溶液に PPh_3 (1.6 mmol in 2 ml EtOH)を加え、30分間室温で攪拌し $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 沈殿を得る。

テクネチウムニトリド β -ジケトン錯体は次のように合成した。 $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.1 mmol)を $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (3:1) 20 mlに溶かし40℃に加温した。この溶液に β -ジケトン(0.2 mmol)、 KHCO_3 (0.2 mmol)を含むEtOH- H_2O (1:1)溶液を滴下した。dpmの場合はEtOH- H_2O (1:1)溶液をNaOH水溶液でpH 8に調整し加えた。室温で30分間攪拌後、溶液を蒸発乾固させ、ベンゼンで生成物を抽出した。得られた赤色溶液をアルミナカラムにチャージし、ベンゼンで溶出する赤色成分を集めた。ロータリーエバポレータによって溶媒を除去し真空中で乾燥させた。再結晶はEtOH溶液から行なった。

生成した錯体のキャラクタリゼーションは、赤外吸収スペクトルおよび溶液の吸収スペクトル測定、電気泳動、薄層クロマトグラフィにより行なった。また錯体のlipophilicityを調べるために、オクタノール-水間での錯体の分配比を調べた。

[結果と考察]

得られる錯体の収率は β -ジケトンの種類によって多少異なるが、方法1 (68~88%)の方が方法2 (40~70%)のそれをやや上回った。方法2においてはS-methyl dithiocarbamateがニトリド錯体の生成を促し、最終的にはフォスフィン錯体となって安定

アブドゥルムタリブ、せきねつとむ、おおもりたかし、よしはらけんじ

化する。電気泳動では錯体の移動がまったく見られず、またオクタノール-水間の錯体の分配比の対数値は 2.05 ~ 3.18 と大きな値を示した。いずれも中性の化合物が得られたことを支持している。EtOH 溶液における錯体の吸収スペクトルのピークを Table 1 に示したがそれぞれ β -ジケトン共通のピークが認められる。また、Fig.1 には TcN(acac)₂ の赤外吸収スペクトルを示したが、 β -ジケトン錯体であることを示す 1512 - 1517 cm⁻¹ ($\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$)、1431 - 1486 cm⁻¹ ($\delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{C})$) が見られる。また $\nu(\text{Tc}=\text{N})$ (1043 - 1045 cm⁻¹) は合成したすべての錯体の赤外吸収スペクトルに見いだされ、他のテクネチウムニトリド錯体において報告されたピーク位置とほぼ一致している。以上より、合成した4種類のテクネチウムニトリド錯体はいずれも似通った組成、構造を持つものと考えられ、中性の TcN(β -dik)₂ 形をとることが支持される。

Table 1. UV-VIS Spectral Absorbances of Tc Nitrido Core β -Diketone Complexes.

Ligand	λ/nm
acetylacetonate(acac)	212, 222(sh), 268, 283, 370
dipivaloylmethane(dpm)	214, 269, 305(sh), 355(sh)
dibenzoylmethane(dbm)	262, 270, 347, 430
benzoylacetonate(bza)	218, 258, 325(sh), 420

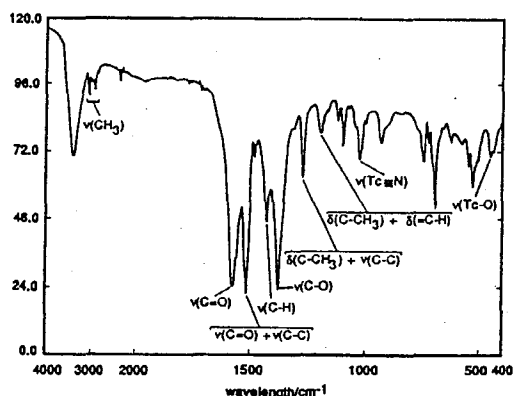


Fig. 1 IR spectra of Tc nitrido core acetylacetonate complex

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ⁹⁹Tc NITRIDO β -DIKETONE (ACAC,DPM,BZA,DBM) COMPLEX

Abdul MUTALIB, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku Univ.
Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka Univ.

The synthesis and characterization of neutral, lipid soluble ⁹⁹Tc complexes with several β -diketones (acac,dpm,bza,dbm) containing Tc \equiv N core are reported. The infrared spectra of all the complexes show the presence of Tc \equiv N bond and coordinated β -diketones. The electrophoresis behavior and the high octanol-water partition coefficient of the complexes show the formation of structure is a neutral Tc \equiv N β -diketonate, TcN(β -diketonate)₂.

【緒言】

我々はメタロセン及びそのβ-シクロデキストリン包接体(以下β-シクロデキストリンをβ-CDと略す)を用いてその中心金属の反跳反応を系統的に研究してきた。一昨年の放射化学討論会においては、ルテノセン(以下RuCp₂)を制動放射線照射した際に生成する

2種のTc核種(100Ru(γ,p)^{99m}Tc、⁹⁶Ru(γ,n)⁹⁵Ru(EC,β⁺)⁹⁵Tc)のシリカゲルカラムクロマトグラフィにおける挙動を一部報告した(Fig.1)。Fig.1では少なくとも2種の中性のテクネチウム・シクロペンタジエニル錯体(以下Tc-Cp錯体)の存在が示唆される他、テクネチウム核種の生成過程によってもその収率分布の異なることがわかる。

今回の報告ではRuCp₂-β-CD包接体を用いてβ-CD中のTc反跳原子の挙動を研究し、RuCp₂結晶中におけるTc反跳原子の挙動と比較検討した。

【実験】

RuCp₂-β-CD包接体は昨年の本討論会で報告したと同様の方法で調製した。試料の制動放射線照射は東北大学原子核理学研究施設の300MeV LINAC (E_γ max 50 MeV)によって行った。照射中の試料は液体窒素で冷却した窒素ガスにより約-130℃に保ち、未転換電子はスイープマグネットにより除去した。照射時間は約8時間とした。照射試料は化学処理直前までドライアイス中で保存した。RuCp₂-β-CD照射試料の化学処理は次のように行った。RuCp₂-β-CD照射試料は、0.4mlのDMFに溶解し、その0.2mlは放射能測定に供した。残り0.2mlにベンゼン6mlを加えてメタロセンを抽出するとともにβ-CDを沈殿させた。遠心分離により分離後、ベンゼン相はシリカゲルカラムにかけ、溶離曲線を求めた。¹⁰⁰Ru(γ,p)^{99m}Tc反応で生成する^{99m}Tc (t_{1/2}=6.006h)化学種の分離は極力照射直後に行った。⁹⁵Tc (t_{1/2}=20.01h)化学種の分離は親核種である⁹⁵Ru (t_{1/2}=1.64h)の壊変を待って約20時間後に行った。放射能の測定は測定試料のジオメトリーを同一にし半導体検出器とPHAにより行った。

【結果と考察】

RuCp₂-β-CD照射試料を照射後に処理して得られた^{99m}Tcの溶離曲線をFig. 2(a)に、⁹⁵Ruの壊変を待って20時間後に処理して得られた⁹⁵Tcの溶離曲線をFig. 2(b)に示す。ここでもRuCp₂結晶中での場合と同様に二つの溶離ピークが確認でき、RuCp₂と同じ溶離位置にピークをもつTc-Cp錯体(以下TcCp(A))とそれより後ろにピークをもつTc-Cp錯体(以下TcCp(B))が認められる。ここでRuCp₂結晶中での場合と異なる点はRuCp₂結晶中で圧倒的に優勢であったTcCp(B)がβ-CD中ではTcCp(A)とほぼ同じ収率で生成していることである。またTcCp(A)とTcCp(B)の総収率を比較してみるとβ-CD中の^{99m}Tc-Cp錯体の錯体収率は0.26%これに対しRuCp₂結晶中では1.2%であった。これはβ-CD包接による遮蔽効果と希釈効果により収率が減少したもの

まつえひであき、せきねつとむ、よしはらけんじ

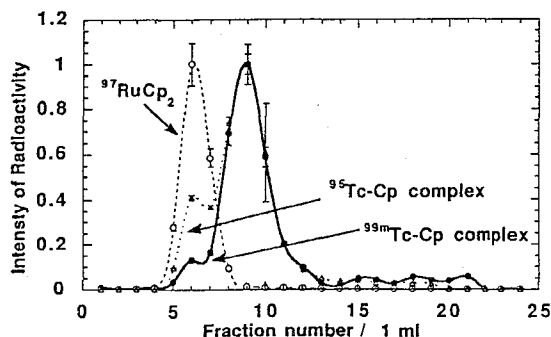


Fig. 1. Elution curve of γ-irradiated RuCp₂.

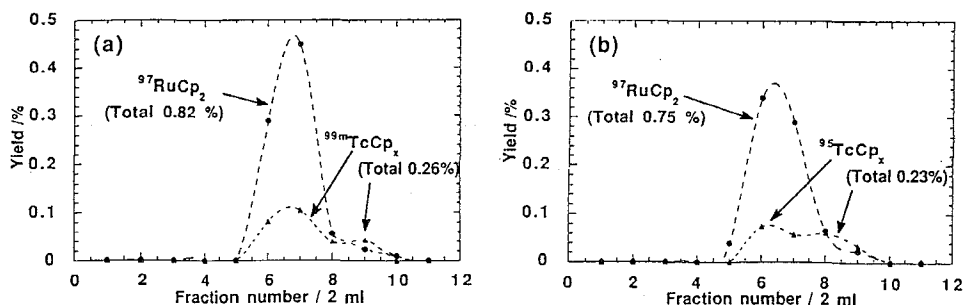


Fig. 2. Elution curve of γ -irradiated RuCp_2 - β -CD;(a) $^{99\text{m}}\text{Tc-Cp}$ and (b) $^{95}\text{Tc-Cp}$ complexes.

と思われる。一方放射壊変により生成する β -CD 中の $^{95}\text{Tc-Cp}$ 錯体において、 $^{95}\text{RuCp}_2$ からの収率は 30.7% これに対し RuCp_2 結晶中では 10.6% であった。この結果は (γ, p) 反応の場合とは逆に β -CD 中の核壊変では収率が大幅に増加することを示している。シクロデキストリンの遮蔽効果は β -CD 中の化合物に対しては収率の増加に関与することがわかる。さて、二つの Tc-Cp 錯体の化学形であるが、最近 Tc-Cp 錯体の合成とキャラクタリゼーションに関する論文が C. Apostolidis らによって報告された。

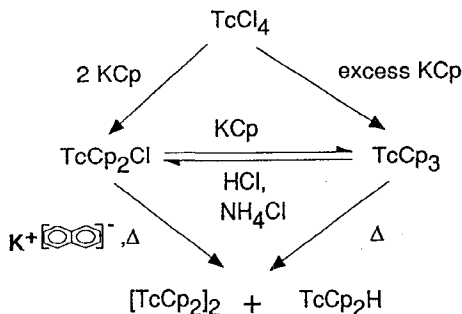
この論文に示され TcCl_4 を出発物質とする

Tc-Cp 錯体の反応経路を Fig.3 に示す。

Fig.3 に示した Tc-Cp 錯体は何れも 18 電子則を満たしている。我々の実験系で生成の可能性のある化学種は TcCp_3 、 $[\text{TcCp}_2]_2$ と

TcCp_2H であるがテクネチウムの生成量とさらに包接体においては幾何学的関係から Tc-Tc の二量体は考えにくく、残りの二つの錯体が生成したと見られる。またカラムの溶離挙動から TcCp(A) に対応する化学種は TcCp_2H であり、 TcCp(B) は TcCp_3 であると推定できる。

RuCp_2 結晶において、Cp 基は豊富に存在しており Tc 反跳原子は Cp 基を周りから引き抜き TcCp_3 をより形成しやすいと考えられる。一方、 β -CD 包接体の場合では RuCp_2 が β -CD により遮蔽されており Tc 反跳原子は Cp 基を引き抜く機会が減り、 β -CD が持つ水酸基から水素を引き抜く機会が増加すると考えることができる。



C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant, M.L. Ziegler, J. Organomet. Chem., 396 (1990) 315.

Fig. 3. Reaction routes for giving Tc-Cp complexes.

EFFECT OF CYCLODEXTRIN INCLUSION ON THE CHEMICAL BEHAVIOR OF RECOIL ATOMS PRODUCED IN METALLOCENE - THE Tc-CP COMPLEX FORMATION

Hideaki MATSUE, Tutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University

Chemical behavior of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ or ^{95}Tc produced by $^{100}\text{Ru}(\gamma, p)^{99\text{m}}\text{Tc}$ reaction or $^{96}\text{Ru}(\gamma, n)^{95}\text{Ru}(\text{EC}, \beta^+)$ ^{95}Tc processes in ruthenocene- β -CD was compared with that in ruthenocene by means of silica gel column chromatography. Two kinds of Tc-Cp complexes were found in the chromatogram. These species were assumed to be TcCp_2H and TcCp_3 , the former was enhanced by inclusion in CD while the latter decreased in the recoil reaction.

(立教大・原研、立教大・理*1、立教大・一般*2)

○松浦辰男・石井織恵*1・広田玲子*1・佐々木研一*2

1. はじめに (n, γ) 反応で生成するイッテルビウムの3種の放射性同位体 ^{169}Yb (半減期32.0日)、 ^{175}Yb (半減期4.19日)、 ^{177}Yb (半減期1.9時間) について、それらの反跳エネルギースペクトルは図1のように計算された。これから、これらの間には、 $^{169}\text{Yb} < ^{175}\text{Yb} < ^{177}\text{Yb}$ の順序で同位体効果が現れることが予想される。そこで今回はまだ予備的実験であるが、Yb(DPM)₃を合成しこれを照射試料として、これを固体のまま、あるいはベンゼン溶液中で中性子照射し、溶媒抽出法で分離して、リテンションに同位体効果が現れるか、もし現れればそれが反跳エネルギースペクトルからの予想と合致するかどうかを調べた。

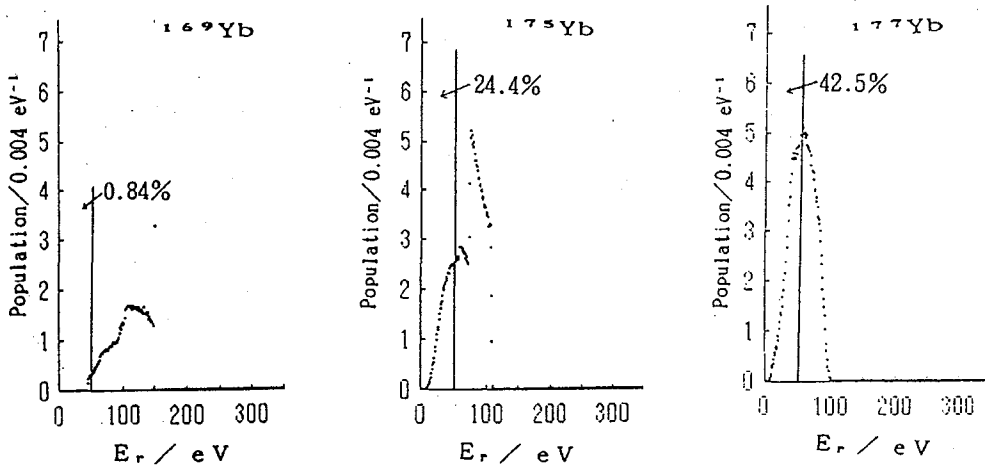


Fig. 1. Computed (n, γ) Recoil Energy Spectra of ^{169}Yb , ^{175}Yb , and ^{177}Yb .

2. 実験 Yb(DPM)₃の合成は、まずDPMのアルカリ性エタノール溶液とYbCl₃·6H₂Oの50%エタノール溶液を2時間反応させ、NaOHでpH6にして生成物沈澱を作り、水洗後80℃で乾燥させた粗生成物を100℃で真空乾燥し、さらに真空下にて200℃で昇華生成した。

照射は錯体試料50mgについて、固体のまま、あるいはベンゼン溶液中で、立教炉F孔でももに室温で2分間行った。固体試料は照射後ベンゼンに溶かし、これを中性に近い種々のpHと濃度のクエン酸アンモンまたは過塩素酸アンモン水溶液で二回振って、有機層に残った割合を「みかけの」リテンションとした。ただしこの種の錯体はクロムなどの錯体に比べて安定度が劣り、pHによるが水溶液中で振るだけでかなり分解するので、その「分解度」を非照射の試料について同様の処理をして、有機層と水層について放射化分析の方法で測定し、この値で「みかけの」リテンション値を補正して真のリテンションとした。

まつうらたつお、いしいおりえ、ひろたれいこ、ささきけんいち

3. 結果と考察 現在までに得られた結果を表1に示す。この表は「分解率」の補正を行った値である。分解率の値は3種の同位体の間では当然ながら全く同じであったが、抽出剤とそのpHなどによりおおいに異なる。例えば2.4%(1%-perchlorate, pH6.9)から82.4%(1%-citrate, pH6.9)のようである。しかし補正をおこなわない「みかけのリテンション」も定性的にはこの表と全く同じ順序でリテンションに同位体効果が現れている。

^{169}Yb と ^{175}Yb の間では、ほぼすべての実験で後者のほうがリテンションが大きいという、反跳スペクトルから予想される傾向と一致した。しかし ^{175}Yb と ^{177}Yb の間では、抽出剤の種類によりその傾向が予想と一致するときとそうでないときがあるというpuzzlingな結果を示している。また、一般にリテンションの同位体効果はリテンションの絶対値が小さいときほど大きく現れるはずであるので、この場合のようにかなり大きいリテンションでも同位体効果があらわれていることはむしろ予想外である。なお、このように一般的に安定度の大きくない錯体では「同位体交換」が起こりやすいので、いまその効果の検討を始めている。

Table 1. Observed Retention (Corrected Value)

Irrad. State	Separation Cond.			Retention (%)			Comment
	Liq.	Conc.	pH	^{169}Yb	^{175}Yb	^{177}Yb	
Solid	C	0.5%	6.9	56.2	56.3	59.7	3 Runs
	C	1%	6.1	8.7	9.6	11.9	
	P	1%	6.0	83.5	88.4	84.4	
	P	1%	4.9	74.9	78.2	73.1	
	P	0.5M	6.1	81.0	84.9	79.2	
	P	0.5M	5.9	73.5	76.7	72.3	
	P	0.5M	6.1	49.3	52.0	45.6	
Benzene Solution	C	0.5%	6.9	63.5	65.0	66.1	2 Runs
	C	1%	6.9	26.8	26.3	28.0	
	P	0.5M	6.0	72.5	73.4	73.3	2 Runs
Solution with Fe^{3+} scav.	C	0.5%	6.1	8.7	9.6	11.9	
	P	0.5M	6.1	4.6	5.1	5.0	

C: Ammonium Citrate, P: Ammonium Perchlorate, *1Yb carrier added in extractant.

"HOT ATOM CHEMISTRY OF RARE EARTH COMPLEXES(2). ISOTOPE EFFECT OF RETENTION IN $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ ": Tatsuo MATSUURA, Orié ISHII*1, Reiko HIROTA *1, and Ken-ichi SASAKI*2
Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Yokosuka; *1Faculty of Science, and *2Faculty of General Education, Rikkyo University, Tokyo

Isotope effect in retention for ^{169}Yb , ^{175}Yb , and ^{177}Yb was observed in a preliminary experiment using $\text{Yb}(\text{DPM})_3$ as target and solvent extraction method. The observed tendency of isotope effect using ammonium citrate as extractant coincided with that anticipated from the recoil energy spectra of these three radioisotopes.

(都立大理・静大理) ○篠塚一典・金山和義・吉岡潤江・大森巍
長谷川園彦

【序】

アンチモンはⅢ価とⅤ価の酸化数をとる。これは塩酸溶液中では非常に加水分解し易く、多様な化学種を取りうるため、その取扱いには注意を要するがマクロ量の場合その原子価状態に関しては比較的安定である。

^{125}Sb は $^{124}\text{Sn}(n, \gamma)^{125}\text{Sn} \xrightarrow{\beta^-} ^{125}\text{Sb}$ の反応によって無担体として得られる。そしてもし共存するキャリアが存在しなければ、塩酸濃度に呼応してその原子価状態は非常に微妙に変化する。すなわち、低塩酸濃度に保存しておけば、自己放射線によって酸化反応が支配的になりⅤ価として存在し、高塩酸濃度では還元反応が速やかに進行し、Ⅲ価として存在することになる。

我々は、以前からこの系における酸化・還元反応に関して、一定反応時間毎にBPAA(*n*-benzoyl-*n*-phenylhydroxyl amine)クロロホルム溶液抽出法を使用して、Ⅲ価-Ⅴ価分離を行い、有機相に抽出される ^{125}Sb (Ⅲ)の放射能測定から酸化還元速度を求めてきた。これについてはこれまで、定性的な解釈のみしか行われてこなかったが、今回還元に関して定量的な考察を行い、更にBPAA抽出法に関して手法の確認を兼ね、その機構を調べたのでこれを報告する。

【結果と考察】

Fig. 1は、低塩酸濃度中($\text{HCl}=0.753 \text{ M}$)に保存してある ^{125}Sb (Ⅴ)を $\text{LiCl} + \text{HCl}$ 溶液で希釈し、イオン強度 7 M 一定、 $\text{Temp.} = 50^\circ\text{C}$ 、酸濃度を $1 \sim 6 \text{ M}$ まで急激に変化させたときの還元反応曲線である。 ^{125}Sb に比較して大量に存在する Cl^- のために反応は擬一次反応となることが予想されたが、 $[\text{H}^+] = 1.2 \text{ M}$ では下に凸の曲がった反応曲線が得られた。

この反応曲線を解析するためにまず次のような仮定を行った。

- ① 大量に存在する Cl^- のため、還元反応は不可逆である。
- ② 還元反応には Sb (Ⅴ)の加水分解化学種が関与しており、 Sb (Ⅴ)は2種類の化学種 A, B からなると考える。反応は $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{Sb}$ (Ⅲ)のように進行する。

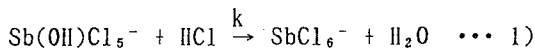
もし反応開始時、100% ^{125}Sb (Ⅴ)で存在しているとすれば、実験から得られる Sb (Ⅴ)残存比は、次のように書ける。

$$[\text{Sb}(\text{V})]/[\text{Sb}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\text{A}]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + [\text{B}]_0 e^{-k_2 t}$$

[A]₀, [B]₀ ; 各化学種の初期濃度
k₁, k₂ ; 各反応の速度定数

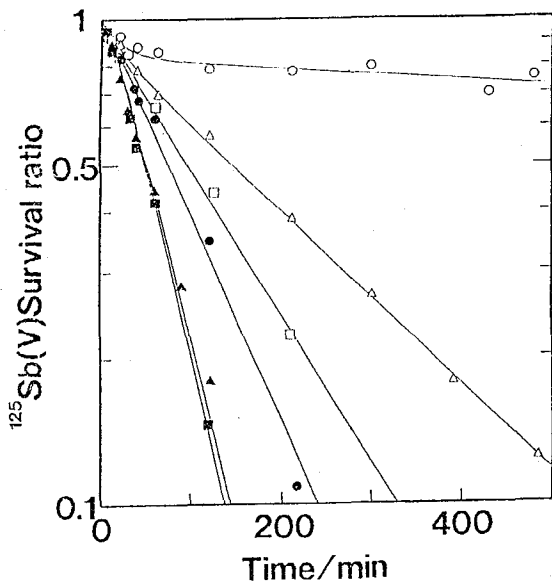
これを使って反応曲線を最小自乗法によりcurve-fittingを行った。その結果、 k_1 のみが酸濃度に大きく依存し、 k_2 は酸濃度の影響を受けないことがわかった。これより、 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ の反応は Sb (Ⅴ)の加水分解反応であり、正味の還元反応は $\text{B} \rightarrow \text{Sb}$ (Ⅲ)と考えるのが有力となった。加水分解化学種が関与する反応に関しては、マクロ量の Sb で Neumannら(1954)による 1)の反応の速度定数が求められている ($I=9, \text{Temp}=30^\circ\text{C}$)。

しのつかかずのり・かなやまかずよし・よしおかひろえ・おおもりたかし・はせがわくにひこ



そこでFig. 2に、本実験から得られた k_1 と併にこれを対数としてプロットした。グラフより直線の傾きは k_1 に関して1.48、 k に関して1.75が得られ、両者は同じ反応であると考えられる。

これらから無担体 ^{125}Sb の還元反応を支配する反応は、 $\text{Sb(OH)Cl}_5^- \xrightarrow{k_1} \text{SbCl}_6^- \xrightarrow{k_2} \text{Sb(III)}$ であり、 k_1 と k_2 が比較的似通った値を持つために、塩酸濃度の僅かな変化でその様相が変わることが理解できる。



[H⁺] ○:1M △:2M □:3M ●:4M
▲:5M ■:6M

Fig.1 Dependence of $^{125}\text{Sb(V)}$ Survival ratio on $[\text{H}^+]$

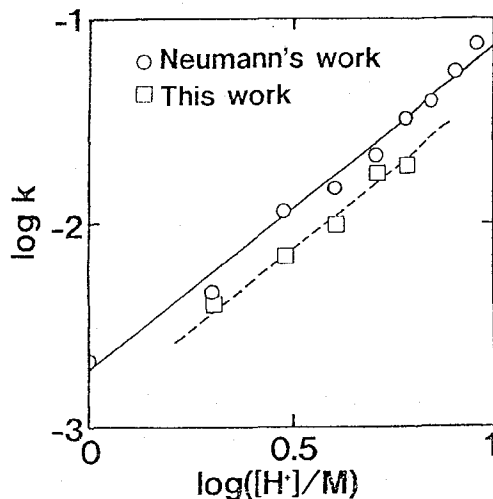


Fig.2 Dependence of k on $[\text{H}^+]$

THE REDUCTION BEHAVIOR OF CARRIER-FREE ^{125}Sb IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS.

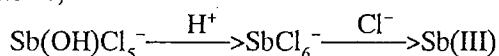
Kazunori SHINOTSUKA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

Kazuyoshi KANAYAMA, Hiroe YOSHIOKA, Takashi OMORI,

Kunihiko HASEGAWA, Faculty of Science, Shizuoka University.

The reduction reaction mechanism of carrier-free ^{125}Sb , in hydrochloric acid solutions was investigated kinetically. In this experiment, Sb(III) and Sb(V) were separated by solvent extraction using *n*-benzoyl-*n*-phenyl hydroxyl amin in chloroform at certain times intervals and the reaction rate was determined by measuring the radioactivities of ^{125}Sb in both organic and aqueous phases.

Plots of $\log\left(\frac{[^{125}\text{Sb(V)}]}{[^{125}\text{Sb}]}\right)$ against time do not give straight lines. However, the curves can be solved to be $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ type reactions by a non-linear least squares. On the basis of dependence of the reaction rate constants, overall reactions can be expressed as follows;



(千葉大教養) ○大橋國雄、関 高行

1. はじめに 芳香族カルボン酸、アミド、アミン及びアニリドなどを $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の存在下で DMF 中で加熱すると、それらのオルト位で高度に位置選択的にトリチウム化が起る。この反応は、塩化ロジウム(III)触媒にアニリドなどの窒素原子やカルボン酸イオンが配位する機構を経て進むと考えられている。基質分子へのトリチウムの取込率に関しては、アセトアニリドやベンズアニリドのパラ位に塩素あるいは臭素原子が置換すると、その値が増加することがすでに明らかにされている^{1,2)}。今回はさらに、p-メチルベンズアニリドとp-フルオロベンズアニリドを用いて研究を行い、前回の結果と合せて置換基効果を明らかにすることにより、反応機構について知見を得たので報告する。

2. 実験 アニリド 1.2 mmol と $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 158 mg (0.6 mmol) を DMF 6 ml と HTO 0.6 ml の混合液に溶かし、11時間加熱した。反応後のアニリドの分離・精製は前回と同様に行い²⁾、放射能の測定は液体シンチレーション計数法により行った。分子中の2つのベンゼン環のトリチウム濃度及び両ベンゼン環のオルト位における位置選択性は、Fig.1に従って誘導体を合成することにより決定した。

3. 結果と考察 Table 1 にアニリドと誘導体の比放射能を示す。両アニリドにおいて route 1 における(1)と(2)の比放射能は実験誤差の範囲内で一致し、(3)の放射能は検出限界以下であった。また route 2 における(6)の放射能も検出限界以下であった。以上の結果から、この反応においてトリチウム化は、それぞれのアニリドの両ベンゼン環のオルト位で高度に選択的に起ることが確認される。Table 2 には反応によって得られたそれぞれのベンズアニリドの比放射能の値を示す。いずれの置換基によっても比放射能はベンズアニリドの場合より大きくなっている。これは置換基とベンゼン環の共鳴を通して窒素原子上の非共有電子対の密度が影響を受けるためと考えられる。Fig.2はベンゾイ

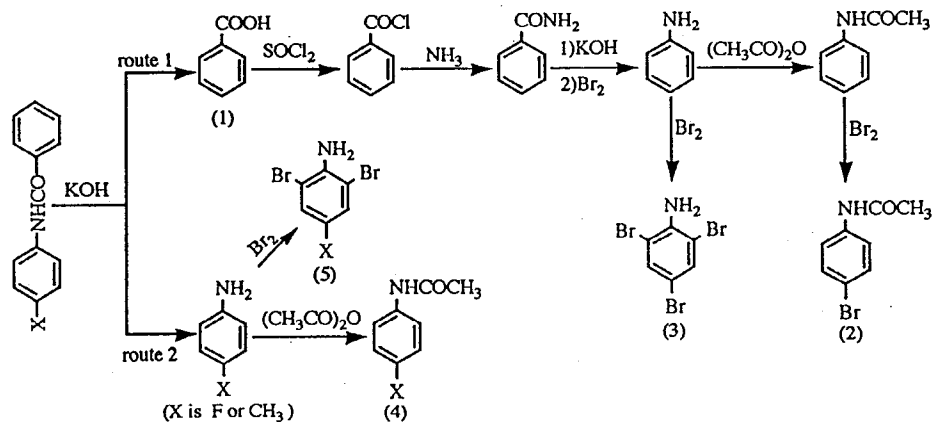


Fig.1 Synthetic scheme of derivatives

おおはしくにお、せきたかゆき

ル基のベンゼン環を基準としたアニリノベンゼン環へのトリチウムの取込比を示す。置換基の相対的電子供与性及び電子求引性を示すハメットの置換基定数の値から判断すると、この同位体交換反応では反応位置の電子密度が減少する程トリチウムの取込比が増大したことになる。このようにみるとこの反応は求電子的ではなくオルト位のC-H^{δ+}と配位子のHTOのO-T^{δ+}との間の交換反応によって進むのではないかと推定される。

Table 1 Specific activities of parent anilides and their derivatives

Parent compound	Route	derivative	Specific activity (MBq mol ⁻¹)	
			Run1	Run2
P-Methylbenzanilide	1	(1)	95.7	95.1
		(2)	70.9	71.2
		(3)	71.4	71.9
		(4)	*	*
		(5)	24.4	24.3
p-Fluorobenzanilide	1	(1)	102	102
		(2)	46.6	46.8
		(3)	46.8	47.0
		(4)	*	*
		(5)	55.8	55.8

1) Specific activity of tritiated water : 114MBq g⁻¹ for the runs of p-Methylbenzanilide and 92.5MBq g⁻¹ for those of p-Fluorobenzanilide



		Hammett's σ values for the meta- positions
(A)	(B)	
X= CH ₃	1	: 0.343
X= H	1	: 0.386
X= F	1	: 1.20
X= Cl	1	: 1.61
X= Br	1	: 1.74
		-0.069
		0.000 ²⁾
		0.337
		0.373 ²⁾
		0.391 ²⁾

Fig.2 Tritium incorporation ratios of (B) ring / (A)ring

Table 2 Specific activities of Benzanilides

Compound	Specific activity* (MBq mol ⁻¹)
p-Methylbenzanilide	77.5
Benzanilide	68.8 ²⁾
p-Fluorobenzanilide	102
p-Chlorobenzanilide	106 ²⁾
p-Bromobenzanilide	108 ²⁾

* values normalized in a certain s.a. of HTO used

1) K. OOHASHI, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, **145**, 29(1990)

2)大橋他, 第35回放射化学討論会(大阪)2B02

SUBSTITUENT EFFECTS ON REGIOSELECTIVE TRITIATION OF BENZANILIDES

Kunio OOHASHI, Takayuki SEKI, College of Arts and Sciences, Chiba University

Rhodium(III) chloride catalyzed regioselective tritiation of benzanilide and para-substituted benzanilides with HTO was studied to examine the substituent effects on the tritium incorporation to the anilino benzene ring. It was established by chemical degradation that the tritiation occurred with virtually 100 % regioselectivity at the ortho-positions of both the benzene ring in the anilides. On the basis of the experimental results, the reaction mechanism is discussed.

3B07

DIFFUSION OF I⁻ IONS IN NEAR SURFACE REGION OF MOLYBDENUM

H.J. ARNIKAR, E.A. DANIELS AND P.G. REDDI

Department of Chemistry, University of Poona, Pune, India

ABSTRACT

The volume diffusion of I⁻ (¹³¹I) into molybdenum, used as a plant metal in breeder reactors, was studied over the temperature range of 300-473 K. The metal was provided by the Goodfellow Metals, U.K. in the form of 0.12 mm thick and 6.4 mm wide foil from which 20 mm long strips were cut and subjected to chemical polishing by a mixture of HClO₄ and HCl. The strips thus treated were held erect on a perspex base in 10⁻³ M Na I solution labelled with ¹³¹I and maintained at the desired temperature. The strips were removed, each after a varied time interval, washed, dried and the activity on each face was measured with an end-window GM tube under conditions of constant geometry.

The actual surface area of the adsorbent was determined by the method of methylene blue dye adsorption. Assuming that each Mo atom on the surface adsorbs one I⁻ ion, the surface coverage (θ) was calculated. To study the volume diffusion and the mean depth of penetration, each of the Mo foils with chemisorbed I⁻ on it, was held securely between two blank Mo strips in a furnace maintained at the desired temperature for different time intervals. In the end the activity on the central foil and those on the surrounding blanks were measured. In this way loss of activity by evaporation and desorption could be assessed. The depth of penetration was measured by acid etching by 4 M HCl, layer by

layer, of the samples annealed at different temperatures and time periods. In each case the mass loss and the residual activity R_n after the removal of the n th layer were measured. The Gruzin equation

$$R_n = R_0 \exp \left(- X_n^2 / 4 D_0 t \right)$$

was used to get D_0 the initial value of the diffusion coefficient, by plotting $\log R_n$ against X_n^2 . Finally by plotting $\log R_n \left(\mu + (X_n/2 D_0 t) \right)$ versus X_n^2 the bulk diffusion coefficient D was obtained. Table 1 shows the values of D for different temperatures and 3 coverages studied. Also included in the Table are values of D_0 and the energy of activation E .

Table 1 : Bulk diffusion of I^- ions in molybdenum

Temp/k	$D/10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
	$\theta = 0.75$	$\theta = 1.25$	$\theta = 2.0$
303	0.09	0.28	0.71
308	0.16	0.47	0.90
313	0.15	0.50	0.89
318	0.20	0.66	0.96
323	0.24	0.83	1.43
348	0.55	0.97	3.74
398	1.18	5.2	12.0
448	4.83	10.8	23.7
473	9.4	19.4	26.5
$D_0/10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	3.8	2.9	2.3
$E/\text{kJ mol}^{-1}$	32.3	28.5	26.1

The entropy of activation was found to be nearly constant around $-(120 \pm 5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ over the range of conditions studied. A vacancy jump mechanism is proposed.

3B08

OSCILLATORY ANNEALING IN SOLID-STATE HOT-ATOM CHEMISTRY -
DOES IT REALLY EXIST?

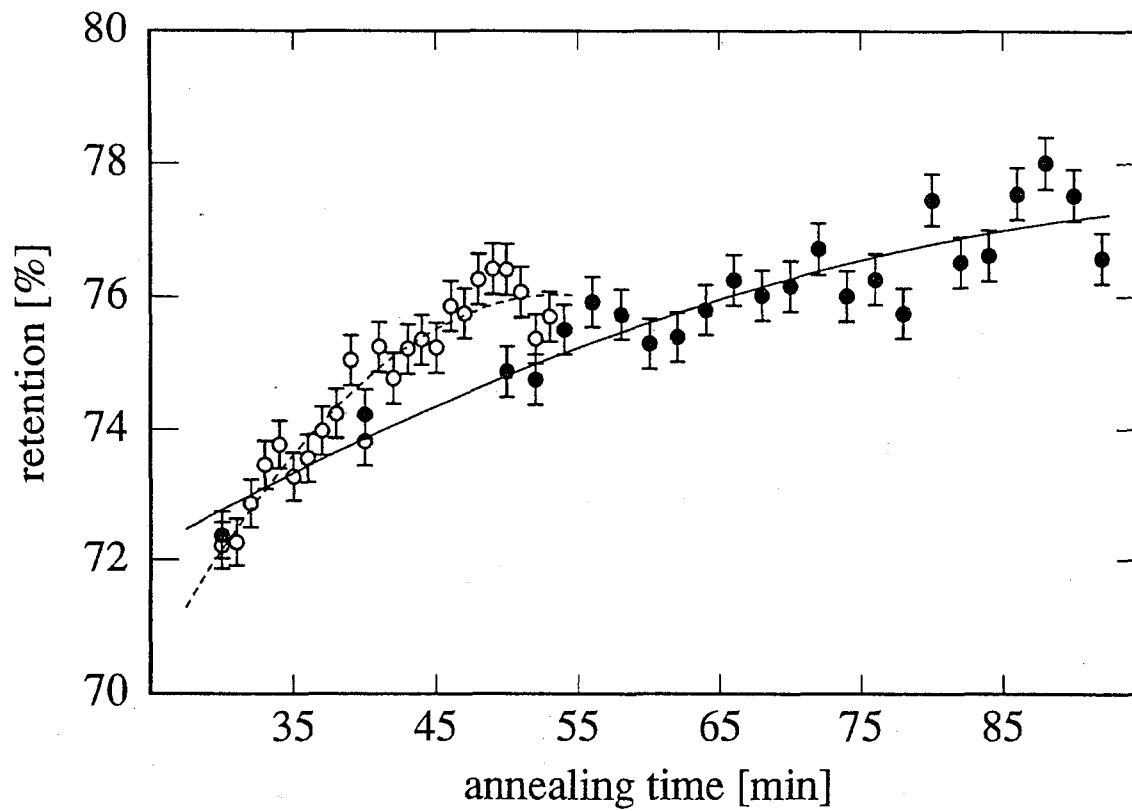
Horst Müller

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry,
Section Radiochemistry, University of Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., Germany.

Dimotakis and his group have published a number of papers in which they report for a number of target substances (e.g. $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$) oscillatory annealing instead of smooth annealing as usually assumed.[1-8] They discuss their results following the predator-prey model of Lotka-Volterra, but details are scarcely understood. If proven such a behaviour would represent one of the most remarkable peculiarities in hot-atom chemistry, strange enough, that an independent confirmation of these results is still lacking.

Two annealing experiments - one with 24 measurements (1-min steps) between 30 and 53 minutes and one with 21 measurements (2-min steps) between 50 and 92 minutes - were repeated using $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ as target for which Dimotakis et al. obtained the greatest effects. As can be seen from the figure no indication for oscillatory annealing was observed. As expected a fitted non-oscillatory curve runs - considering the standard deviations of $\pm 0.5\%$ - through "only" approximately 68% of the experimental points as predicted by the statistical nature of radioactivity measurements while an oscillatory curve in contradiction to this would run through almost all points. - The difference in the two annealing curves is attributed to some room temperature annealing in the second experiment the material of which was activated together with the material of the first one but stored for more than three months at room temperature before beginning with the annealing and separation experiments.

1. P.N.Dimotakis, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 29 (1968).
2. P.N.Dimotakis, Nature 224, 1198 (1969).
3. P.N.Dimotakis, B.P.Papadopoulos, Chimika Chronika, New Ser., 1, 48 (1972).
4. P.N.Dimotakis, H.Papaefthymiou, Radiochem. Radioanal. Letters 48, 263 (1981).
5. P.N.Dimotakis, H.Papaefthymiou, B.D.Symeopoulos, Radiation Eff. 91, 39 (1985).
6. P.N.Dimotakis, H.Papaefthymiou, M.Soupioni, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 104, 69 (1986).
7. P.N.Dimotakis, H.Papaefthymiou, Radiation Eff. 88, 223 (1986).
8. H.Papaefthymiou, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 134, 129 (1989).



3B11

Chemical Effects in X-ray Spectra following Electron Capture or Internal Conversion: Comparison with X-ray Photoelectron and X-ray Emission Spectra Applications in Hot Atom Chemistry.

D S Urch, Chemistry Department, Queen Mary and Westfield College, Mile End Road, London, E1 4NS, United Kingdom.

Abstract

For the most part, nuclear decay processes are indifferent to the chemical state or environment of the radioactive atom. S wave functions being non-zero at the nucleus, electron-nucleus interactions are possible. Such interactions can lead to (i) the internal conversion of γ -rays, (ii) to the recoil-less emission of γ -rays and in some cases (iii) to direct electron capture. (ii) is studied as Mössbauer spectroscopy whilst (i) and (iii) generate ions, usually with 1s vacancies. The subsequent relaxation of these ions results in the emission of X-rays or Auger electrons. As the energy involved in (i) can be known quite precisely, measurement of the kinetic energy of the ejected electron can be used to calculate the binding energy of the orbital from which it came.

Chemical effects, which can be related to the chemical state of the emitting atom, are known in both X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopy. This paper will review and rationalise such effects and show they may be related to X-rays and " γ "-photoelectrons emitted as a result of radioactive transformations. In this way it is possible to deduce the chemical state of the emitting atom.

When the valency of a first row transition metal ion increases, the number of 3d electrons decreases. 3d-3p electron repulsion will also decrease and because of differences in the radial functions this decrease will be greater for 3p than for 2p wave functions. 3p, 1s overlap will therefore increase more rapidly than 2p, 1s overlap as valency increases. Higher ($K\beta/K\alpha$) intensity ratios can therefore be expected from higher valence states than lower ones. Other parameters that will be considered are changes in X-ray emission peak profiles, in X-ray photoelectron kinetic energies, in exchange effects and in shake-up/off satellite peaks.

The diagnostic potential of such effects to determine the chemical state environment of a recoil atom that has come to rest in a solid matrix will be discussed. Complications due to different initial excitation processes will also be considered.

3B12 Retention studies following (n, γ) recoil in alkali metal antimonates

Dedgaonkar V.G. and Rashida A. Harnesswala
Department of Chemistry, University of Poona,
Pune - 411 007 (India).

Amongst the oxyanions of group V elements, phosphate showed the retention of ^{32}P to be dependent upon the ionic radius of the cation⁽¹⁾. Cation effects were also found by us in the arsenates⁽²⁻⁴⁾. Data on antimonates however are rather scanty. The present work deals with systematic studies on recoil states of radioactive antimony in the alkali metal antimonates. After neutron activation samples were analysed by radial paper chromatography using n-propanol + 9M HCl (10:1.5) as a solvent. The retention value reported for each of the alkali metal antimonates is an average of at least four independent experiments. The standard deviation is $\pm 1.5\%$. Table 1 shows that the ^{122}Sb and ^{124}Sb retentions are practically identical in all the compounds; thus initial recoil event does not influence the retention. Retention however depends upon the mass and periodic properties of the cation. Further, when neutron activation was carried out in the solution state, the retention decreased by about 10% for Na and K antimonates as compared to their solid state values; this indicates that the stabilization of Sb(III) state occurs much more in the strongly acidic medium. On the other hand, in lithium antimonate there is a marked increase in retention by 18%, reflecting the anomalous solution chemistry of lithium salts. As one moves down the group, the +3 state is stabilized more through inner pair effect which is pronounced for Sb; this causes lowering in the Sb(V) retention as compared to that of As(V)⁽²⁻⁴⁾. This is substantiated by the observation^(5,6) that in Sb_2O_3 a very small fraction of radioactive Sb(V) is formed and that too returns to the trivalent state upon subsequent heating. On the contrary, 40-75% conversion of Sb(V) to Sb(III) state occurs after the (n, γ) event and only a fraction of it transforms back to Sb(V) upon either thermal or radiation annealing (for example, only 9% conversion in lithium antimonate). This reflects on the inner pair effect through higher chemical stability of Sb(III) state as compared to Sb(V) state, for both solid and solution states of antimony.

A rapid rise with time of isothermal heating followed by a pseudoplateau is observed indicating at least two processes are involved in the annealing. Table 1 includes activation energy values computed from the usual $\log (R_p - R_t)$ versus t plots and also from the Fletcher-Brown⁽⁷⁾ method. It is interesting to note that these energy values differ to a very great extent except in the case of cesium antimonate. The mechanism suggested is : $\text{SbO}_3^- \rightarrow {}^*\text{SbO}_3^- \rightarrow {}^*\text{SbO}_2^- + \text{O}$. The oxygen released may attain some interstitial position and when sufficient energy is available may move either towards or away from its geminate partner.

Table 1 : Initial retentions and different parameters obtained after thermal and radiation treatments given to the sample following (n, γ) activation

Parameters	LiSbO ₃ .3H ₂ O	Na ₂ Sb ₂ O ₇ .4H ₂ O	KSb(OH) ₆	CsSbO ₃
Initial retention	23	47	53	60
	26*	45*	54*	58*
	24**	48**	52**	59**
	(42)	(40)	(52)	-
Threshold annealing temperature/°C	90	60	87	58
Activation energy/kJ mol ⁻¹				
Arrhenius plot	57	11	23	21
Fletcher-Brown model	106	44	70	19

* chemical separation, ** for recoil ¹²⁴Sb
 parentheses for 0.4 M solution in 6M HCl during activation

1. Anselmo, V.C., J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 1069 (1973).
2. Dedgaonkar, V.G. and Madhuri Barve, Radiochem.Radioanal.Letts., 27, 63 (1976).
3. Dedgaonkar, V.G. and Madhuri Barve, Radiochim.Acta, 23, 9 (1976).
4. Dedgaonkar, V.G. and Madhuri Barve, ibid., 24, 117 (1977).
5. Andersen, T. and Knutsen, A.B., J.Inorg.Nucl.Chem., 23, 191 (1961).
6. Facetti, J.F., ibid., 25, 759 (1963).
7. Fletcher, R.C., Brown, W.L., Phys.Rev., 92, 585 (1953).

1. はじめに

シリコン単結晶中の炭素分析では $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$ (β^+ 、半減期9.96分) 反応が最適であるがホウ素が添加された試料では妨害核反応のため ^{13}N の化学分離が必要になる。これまで ^{13}N の担体である硝酸の量を制限したシリコンの迅速溶解法を開発しているが¹⁾、この溶解法では硝酸量が多くなり、必然的に ^{13}N 担体量が増大し、これまでに開発している ^{13}N 分離法²⁾の適用が困難になる。本研究では、迅速溶解条件にあった ^{13}N の分離条件を再検討するとともに、実試料に適用し、ホウ素が添加されたシリコン単結晶中の $7 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³の炭素を定量した。

2. 実験

試料と試薬 試料はホウ素が添加された市販のCZ-シリコン(100)ウェハ(厚さ約1mm)で、分析には20x20mm²に切断して使用した。比較標準試料には市販の純度99.9%のグラファイトを用いた。

照射 照射は、NTTのサイクロトロンにより行った。約5 MeVの重陽子(d)を電流値0.5~20 μA で、1~10分照射した。表面汚染は、シリコンの表面約20 μm をフッ酸・硝酸・酢酸・リン酸溶液により化学エッチし、除去した。なお、エッチング量はダイヤルゲージまたは表面粗さ計で測定した。

窒素の化学分離 照射したシリコンを溶解ホルダーに装着し、窒素の担体として2 mmolの KNO_3 を添加したフッ酸・酢酸・リン酸溶液で溶解を行った後、溶解液および溶解中に発生した酸化窒素をArで蒸留フラスコに移送した。続いて、デバルダ合金を加え窒素をアンモニアとして水蒸気蒸留を行った後、 NH_4TPB として窒素を不足当量沈澱分離した。

放射能測定 ^{13}N 放射能測定は、井戸型NaI(Tl)検出器-シングルチャンネル分析装置または一對のBG0検出器からなる同時計数装置を用いて行った。

炭素濃度の算出 炭素濃度(C_x)は以下の式より算出した。

$$C_x = C_s (A_x/A_s) (I_s/I_x) (S_s/S_x) F(E_i) \quad (1)$$

A: 生成放射能、I: 電流値、S: 飽和係数、x, s: 分析および比較標準試料

ここで、 $F(E_i)$ は阻止能と反応断面積の数値積分より求めた。

3. 結果と考察

3. 1 窒素の化学分離条件の検討 シリコンの迅速溶解には従来の分離条件²⁾に比べ2.5倍の担体量(2mmol)が用いられる。そこで、窒素の還元を用いるデバルダ合金添加量に対する窒素の留出率を測定し最適蒸留条件を検討した。結果を表1に示す。デバルダ合金添加量が1gの場合、0.8mmolの担体量では留出率が78%であったが、2mmolに増加すると60%に減少した。そこで合金添加量を増加させ

しかのこうじ、よねざわひろき、しげまつとしお

たところ、留出率は増大し、2.4 g 以上で70%以上の留出率が得られた。したがって、合金添加量を3 gとして、シリコンの溶解、水蒸気蒸留および不足当量沈澱分離を行い放射能測定して収率を求めた。化学収率は理論値の50%に対し50.4%が得られ、分離操作が正確であることを確認した。

3. 2シリコン中の炭素分析 確立した分離法を用い、ホウ素が共存するシリコン中の炭素を定量した。結果を表2に示す。表中、Si-1-1、Si-1-2はくりかえし測定した結果である。定量値は計数誤差内で一致し、 10^{15} atoms/cm³の炭素を再現性良く分析できた。また、Si-2-1の結果は 7.1×10^{14} atoms/cm³であった。より高精度な分析を行うため照射電流値を20 μ Aとして定量を行い、得られた定量値(Si-2-2)はSi-2-1の濃度と計数誤差内で一致したが、精度は6.2%に向上した。なお、本分析法の検出限界は、 2×10^{13} atoms/cm³であった。

文献 1) 鹿野、米沢、重松 日本分析化学会第40年会講演要旨集、1991、p150

2) K. Shikano, H. Yonezawa, T. Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 111(1987) 51

Table 1 Dependence of ¹³N yield in steam distillation on amounts of Devarda's alloy.

NO ₃ ⁻ (mmol)	Devarda's alloy (g)	Yield (%)
0.8	1.0	78*
2.0	1.0	60
2.0	2.4	70
2.0	3.0	73
2.0	4.8	75

Ref. 2)

Table 2 Analytical results of carbon in boron-doped silicon single crystal.

Sample No.	[C] ($\times 10^{15}$ atoms/cm ³) *
Si-1-1	1.4 ± 0.1
Si-1-2	1.5 ± 0.1
Si-2-1	0.71 ± 0.09
Si-2-2	$0.75 \pm 0.05^{**}$

* 1ppb= 1.17×10^{14} atoms/cm³

** Beam current: 20 μ A

DETERMINATION OF ULTRA TRACE CARBON IN BORON-DOPED SILICON BY CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS

K. SHIKANO, H. YONEZAWA, T. SHIGEMATSU

NTT Interdisciplinary Research Laboratories

Charged particle activation analysis of carbon in boron-doped silicon was developed by examining precise conditions of chemical separation for ¹³N. The detection limit of the method was 2.3×10^{13} atoms/cm³. Carbon at 10^{14} - 10^{15} atoms/cm³ levels could be determined with a good reproducibility.

【はじめに】

陽子放射化分析はTi、V、Zr等の多くの元素に対して高感度分析が可能である。しかしながら、これまで鉄鋼試料の分析例はほとんどない。その原因として、主成分の鉄から(p,n)反応で⁵⁶Coが生成し、他の微量共存元素の検出が妨げられる事が挙げられる。

ところで、通常、荷電粒子放射化分析では粒子の飛程を試料と比較試料で補正する事、および個々の試料に照射された粒子数を測定する事が必要とされる。標準添加内標準法はそれらの補正が不要であるため荷電粒子放射化分析に適した定量法である。実際に適用するにあたっては適当な内標準を均一に試料と標準添加試料に加えるため、およびマトリックス組成をそれぞれ等しくするために、一旦溶解する方法がとられる。その際、鉄鋼試料の分析ではマトリックス放射能の原因となる鉄も同時に除けば、微量元素の定量が容易になると期待される。

そこで、鉄鋼試料の陽子放射化分析に対して前分離を併用する標準添加内標準法を試みることにした。また、光量子放射化分析でも鉄鋼試料の分析を行い、それぞれの結果を比較検討した。

【実験】

分析試料には日本鉄鋼協会配付の微量元素鋼、低合金鋼シリーズを選んだ。標準添加試料は下記のように調製した。まず、試料500mgに王水を加え、テフロンルツボ中で溶解し、Ti、V、Cr、As、Zrの標準溶液を一定量添加した。また、内標準元素としてYを100 μ g添加した。次に、酸を蒸発後、6N塩酸とし2回MIBK抽出を行い鉄を除去した。水相を蒸発後、4N硝酸とテトラエチルシリケートをそれぞれ5ml加えてゲル化させた。ゲルは電子レンジと電気炉中で乾燥し、粉末状にした。その一部をとり直径10mmのペレット状に成型し、照射に用いた。未処理の試料も内標準元素を加え同様に調製した。

試料と添加試料は12個同時に照射するため、円盤状の試料ホルダーに固定した。照射は東北大学サイクロトロン・RIセンターにおいて、陽子加速エネルギー13MeV、平均電流4 μ A、照射時間2時間で回転照射装置を用いて行った。照射後、試料はアルミニウム箔で再包装し、 γ 線測定に供した。定量に利用する核種からの γ 線を最適SN比で測定するため、2日後、1週間後の2回測定を繰り返した。

【結果と考察】

内標準元素には鉄鋼試料に通常含まれないYを利用した。Yからは(p,n)反応によって⁸⁹Zrが生成するが、 γ 線は909keVと511keVのみであるためスペクトルが単純で他の共存元素の測定を妨害することはなく、半減期は78.4時間と測定も容易で照射後10日程度まで内標準に利用できた。

はせがわだいすけ、ますもとかずよし、はらみつお

MIBK抽出の際に、Ti、Cr、As、ZrおよびYは100%水相に保持されることを確かめた。Vの保持率は70~80%であった。あらかじめ鉄鋼試料中のFeをMIBK抽出除去することで、Ti、V、Cr、As、Zrから(p,n)反応で生成する⁴⁸V、⁵¹Cr、⁵²Mn、⁷⁵Se、⁹⁰Nb (^{92m}Nb)が明瞭に検出できるようになった。しかし、Nb、Mo、Sn、SbはFeとともにMIBKに抽出され、本分離法では定量できなかった。微量元素鋼シリーズの定量結果をTable 1に示した。比較のため20MeV照射による光量子放射化分析(PAA)の結果も感度とともに示した。感度は個々の試料について定量に利用する γ 線ピーク下のバックグラウンド計数の3 σ を与える量を濃度で表示したものである。いずれの元素も10 μ g/gからそれ以下の値を示した。定量結果は標準値およびPAAの結果とも良く一致し、化学分離によって非破壊では定量の難しい元素を精度良く定量できることが確かめられた。

以上、陽子放射化分析に前分離法と標準添加内標準法の併用をはじめて試みたが、主成分の除去ではなく、定量目的元素の群分離も可能である。その際、内標準として定量目的元素とともに分離できる元素を選べば本定量法が適用できよう。

Table 1. Analytical results of JSS Trace Element Series 169-6,170-6,174-6 and 175-6.

JSS No.	Element	This work		JSS	PAA*	
		Average	D. L.#	Std. Value	Average	D. L.#
		(μ g/g)	(μ g/g)	(μ g/g)	(μ g/g)	(μ g/g)
169-6	Ti	100 \pm 1	3	120	117 \pm 4	5
	Cr	959 \pm 41	11	960	995 \pm 27	17
	As	54 \pm 6	10	50	53 \pm 5	1
170-6	Ti	998 \pm 14	3	1030	1116 \pm 5	13
	Cr	417 \pm 14	12	420	479 \pm 26	30
	As	316 \pm 22	11	310	317 \pm 4	3
174-6	V	629 \pm 18	5	590	ND	
	Zr	201 \pm 7	2	200	206 \pm 5	1
175-6	V	999 \pm 15	8	920	ND	
	Zr	398 \pm 9	2	390	422 \pm 17	2

*; The results of photon activation analysis with 20MeV bremsstrahlung irradiation.

#; Detection limit ($3\sqrt{BG}$).

PROTON ACTIVATION ANALYSIS OF STEEL SAMPLES

Daisuke HASEGAWA, Mistuo HARA, Institute for Materials Research, Tohoku University

Kazuyoshi MASUMOTO, Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University

Combined use of pre-separation of matrix element and the internal standard method coupled with the standard addition method was applied to proton activation analysis of steel samples. Then, iron was removed by MIBK extraction, after dissolution of steel samples. The recoveries of Ti, Cr, As, Zr were 100%, and V was 70-80%. Yttrium was added to sample and standard addition sample as internal standard. Analytical results of V, Ti, Cr, As and Zr in JSS Trace Element Series and Low Alloy Series showed good agreement with their standard values and the results of 20MeV photon activation analysis. Sensitivities of these elements were 2-12 μ g/g.

1. 序

材料研究の立場から軽元素の高精度高感度分析法の開発に対し近年以前より大きな関心が寄せられている。これまで、炭素について分析法の開発を行ってきたが次に、中性子放射化や荷電粒子放射化では定量が難しいフッ素を、電子直線加速器を利用し、 $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ ($T_{1/2}=109.8\text{min}$) 反応を用いた光量子放射化分析により高感度に分析する手法を確立することにした。前回の討論会では、フッ素の分離法として蒸留法を用いた定量法について発表した今回広範囲の試料に適用でき、迅速性に優るリソグラフィ法の検討を行ったので報告する。

また、フッ素定量に関する妨害核反応の検討を行ったので併せて報告する。

2. 実験

2.1 試料

標準試料にはNBS SRM91 Opal Glass (F=5.73%) あるいはフッ素濃度を適当に調整した合成シリカガラス試料を用い、試料としては石英ガラス、標準岩石JB-1, JG-1、酸化テトラヒウムを選んだ。

2.2 照射

試料は100~200mgを、厚さ10 μm の純アルミニウム箔で包装し、直径10mmのディスク状に成型した。各試料は照射線束モニターのNi箔とともに照射用石英管内に並べ封入の後、水冷照射ホルダー内のPtコンバーター後方3~5cmの位置に固定した。電子加速エネルギー30MeV、平均電流約100 μA の電子線をPtコンバーターで制動放射に変換し、1時間照射した。

2.3 化学分離と放射能測定

照射後、試料とキャリアをフラックスで上下から覆うようにしてアルミホートに乗せ、1000 $^{\circ}\text{C}$ の管状電気炉に入れた。キャリアにはNaFあるいはNBS SRM91、フラックスには $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ を用いた。フッ素は、水蒸気飽和の酸素気流中(500 cm^3/min .)で20分間加熱することによりHFとして分離され、発生したHFは希NaOH溶液でトラップし捕集した。分離したフッ素は捕集液を HNO_3 で酸性にした上で、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ を添加して LaF_3 として沈殿させた。生成した沈殿はあらかじめ秤量した直径35mmのろ紙上に均一に集めた。ろ紙はポリエチレン袋にいれ、ポリエチレンシャーレ内に固定して測定用試料とした。

^{18}F からの陽電子壊変に伴う511keVの消滅放射線の測定はOrtec社製Pure Ge検出器(分解能; 1.9keV, 相対効率; 30%)をNAIG製EシリーズMCAに接続し、マイクロロボットを用いて連続自動測定を行った。

フッ素の回収率は、放射能測定終了後、ろ紙を乾燥し秤量して求めた。

さくらい ひろゆき、たけや みのる、さやま やすまさ
ますもと かずよし、おおつき つとむ

3. 結果と考察

3. 1 分離条件の検討

μイリジスによる最適分離条件を求めるために加熱温度、加熱時間、酸素ガス流量、フラックスについて検討を行った。その結果、加熱温度1000°C、加熱時間20分、酸素ガス流量500cm³/min.、またフラックスはNa₂W₂O₇を使用することにした。このときのフッ素の収率は約80%であった。分離に要した時間は蒸留法の2時間に対し1/2の1時間であった。

また、化学分離後の減衰曲線から求めたフッ素の半減期は文献値とよく一致し本法により放射化学的純度良く¹⁸Fが分離できることが確かめられた。

3. 2 フッ素の定量結果

本実験ではNBS SRM91 Opal Glassあるいは合成シリカゲルを比較標準試料としてフッ素の定量を実施した。定量結果をTable 1.に示す。参考値は蒸留分離法による分析値である。定量結果は誤差の範囲で蒸留法の値と一致している。本法での定量下限は0.04ppmであった。

Table 1. Concentration of fluorine

Sample	Concentration(ppm)			Reference*(ppm)
Quartz A	1.2	1.2		1.3±0.2
Quartz B	1.5	1.4		1.3±0.2
Terbium Oxide	2.2	2.2	2.3	

* Values of distillation method

また、標準岩石JB-1, JG-1の定量結果は表中に記さなかったが保証値に対し非常に高値を示した。これは、ナトリウムからの妨害核反応²³Na(γ, αn)¹⁸Fの影響によるものであることをNa₂CO₃を用いた照射実験によって確認した。現在、妨害核反応の補正及び影響を受けない電子加速エネルギー20MeVでの実験を検討中である。

DETERMINATION OF FLUORINE IN HIGH PURITY MATERIALS BY PHOTON ACTIVATION ANALYSIS(2)

Mitsubishi Materials Co., Hiroyuki SAKURAI, Minoru TAKEYA, Yasumasa SAYAMA
Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku Univ.,
Kazuyoshi MASUMOTO Tsutomu OHTSUKI

Trace amounts of fluorine in high purity materials has been determined by photon activation analysis using the ¹⁹F(γ, n)¹⁸F reaction.

After the sample was irradiated with 30MeV bremsstrahlung for 1hr, fluorine was separated as HF by fusion and combustion of the irradiated sample in a moist oxygen stream. The HF gas was then collected by passing through traps containing NaOH solution, and precipitated as LaF₃ to measure the positron annihilation gamma-rays. As a result, fluorine can be purely separated, and detection limit of fluorine was found to be 0.04ppm.

(阪府大附属研) ○朝野武美、佐藤祐二、福田久衛、北川通治
谷口良一 (阪大産研) 大熊重三、津守邦彦

1. はじめに 高純度レアメタルは機能性材料の素材として注目されている。本研究は、レアメタルの純度評価技術の確立を目的として、行われた。ニオブを光量子放射化した場合、母材元素の γ 線スペクトルの第一ピークは高エネルギー側に長時間存在するため、そのコンプトン雑音信号が低エネルギー側に存在する不純物核種の γ 線ピークの検出を困難にしている。そこで、溶媒抽出試薬MDOA (メチルジオクチルアミン) /キシレンを用い、分析試料から母材元素を除去してから、不純物元素を定量する方法を研究した。

2. 実験 (照射) 分析試料 (99.5% Nb板) の前後に標準試料 (既知量の11元素含む) を配置して、電子線加速器を用いた光量子照射を行った。照射時の電子線エネルギーは27 MeV、平均電流は37 μ A、照射時間は4 hrであった。

(化学処理) 照射の後、分析試料と標準試料の溶媒抽出を行い、母材元素を分離除去し、両試料の抽出結果と γ 線スペクトル計測結果の比較において、分析試料中の不純物元素の定量を行った。Nbは硝酸とフッ化水素酸で溶解し、標準試料の場合は、さらに、過塩素酸とフッ化水素酸で溶解した。溶媒抽出は、硫酸-MDOA /キシレン系で行った。一試料につき、抽出操作を8回繰り返した。Nbの抽出率 (除去率) は、99.9%であった。

3. 結果と考察 標準試料とNb金属の混合試料における、Nb金属の溶媒抽出後の、放射性核種の水相残留比を調べた結果、9種類の元素が水相に残留した。Mo, Taは水相に残留しなかった (Table 1)。

Table 1. Ratio of remaining radionuclides in aqueous phase after solvent extraction of standard sample with H₂SO₄-MDOA system.

Nuclide	Sc-47*	Cr-51	Mn-54	Co-58	Ni-57	Y-87	Zr-89	Mo-99	Sn-117m	Hf-175	Ta-182
Remain	0.52	0.95	0.73	0.67	0.62	0.56	0.26	0.00	0.41	0.69	0.00

* 48Ti(γ, p)47Sc

化学処理前の、照射後、初期の γ 線スペクトルには、母材元素Nbの核反応に由来する生成核種のみが現れ、不純物核種の存在は、確認できなかった。化学処理を行い、Nbを除去することにより、 γ 線スペクトルに、不純物元素Ni, Zrに由来する生成核種が検出された。4ヶ月間冷却した未処理の分析試料から、Niに由来するNi-57が壊変して生じたCo-57、Hf, Taに由来する生成核種が検出された。検出された不純物元素の含有率及び検出下限をTable 2に示す。

あさの たけよし、さとう ゆうじ、ふくだ きゅうえ、きたがわ みちはる、
たにぐち りょういち、ひらおか えいいち、おおくま じゅうぞう、つもり くにひこ

なお、検出、定量ができなかった V, Y 及び W に由来する V-48, Y-88 及び W-181については、結果を考察中である。検出下限を小さくし、さらに多くの不純物元素を検出するためには、計測に移るまでの時間の短縮、計測時間の延長や化学処理量の増加などに関する課題を解決しなければならない。(本研究は科学技術庁の振興調整費で行われた。)

Table 2. Content and lower limit of detection of trace elements in niobium.

Element	Nuclide	Half l. (day)	E γ (keV)	A/ \sqrt{N} ratio	content (μ g)	lower lim. of detect. (μ g)	content (ppm)	lower lim. of detect. (ppm)
Niobium metal (19.5 mg) was removed by solvent extraction; 2 days after irradiation.								
Ni	Ni- 57	1.5	127	7	0.11	5.5	0.031	1.5
Zr	Zr- 89	3.2	909	15	0.10	5.1	0.013	0.7
Sample without removal of niobium metal (774 mg); 4 months after irradiation.								
Ni	Co- 57*	270	122	9	3.8	5.0	0.84	1.1
Hf	Hf-175	70	343	12	3.1	4.1	0.51	0.7
Ta	Ta-182	115	1221	13	330	420	50	65
			1231	6	340	440	110	150

A is peak height of γ ray spectrum; N is height of compton hill where the peak of γ -ray joins; A/ \sqrt{N} is signal vs. noise ratio. Lower limit of detection is given as (content) $\times 2\sqrt{N/A}$. * Ni-57 -- EC β --> Co-57

STUDIES ON DETERMINATION OF TRACE HEAVY ELEMENTS IN HIGH-PURITY NIOBIUM WITH THE TECHNIQUES OF PHOTON ACTIVATION AND SOLVENT EXTRACTION.

Takeyoshi ASANO, Yuji SATOH, Kyue FUKUDA, Michiharu KITAGAWA, Ryoichi TANIGUCHI, Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture; Juzo OHKUMA, Kunihiro TSUMORI, Radiat. Lab., The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University.

After photo nuclear activation of standard and analytical samples, solvent extraction was carried out with H₂SO₄-MDOA (methyl-di-n-octylamine) system. Niobium was extracted and impurity elements were left in aqueous phase. Nuclear activation efficiency of elements and ratio of remaining radionuclides in aqueous phase were determined for the standard sample. Trace impurity elements of Ni, Zr and Hf, Ta were determined from analysis of γ -spectra of the aqueous phase and nontreated cooled-sample, respectively.

3C05

原子炉速中性子を利用する放射化分析による鉄鋼標準試料中の
けい素の定量

(立教大原研・(株)ミクニ*) ○戸村健児, 戸室裕行

1. はじめに

中性子放射化分析によるけい素の定量には、速中性子による $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ 反応が利用される。特に $^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al}$ 反応は妨害核反応を全く考慮しなくてよい利点がある。われわれは既に試料をカドミウム筒に入れ、原子炉速中性子で照射し、6.63分の ^{29}Al から放出される1273.3 keVの γ 線をGe検出器で計数することにより、非破壊的にけい酸塩岩石や植物試料中のけい素が定量できることを報告した。

今回は本法を日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料に適用した結果について報告する。

2. 分析方法

試料 0.03 ~ 0.3 g をポリエチレン袋に封入し、比較標準試料用の金属けい素 (0.03 ~ 0.15 g) とともに、厚さ1mm, 直径2 cm, 高さ3 cmのカドミウム筒に入れ、立教炉のF照射孔(速中性子束: $5\sim 6 \times 10^{11}\text{n/cm}^2/\text{sec}$)もしくはRSR照射孔($4.6 \times 10^{10}\text{n/cm}^2/\text{sec}$)で5分間照射する。照射終了後10分程度経過した後に、試料、標準の順に5分づつGe検出器で計数する。 ^{29}Al の1273.3 keVピークの低エネルギー側に ^{28}Al の1778.9 keVのシングルエスケープピークが重なるので、これを避けてバックグランド放射能の補正を行い、正味の計数値を求める。

試料と標準のそれぞれの計数中央時刻を用い、減衰補正を行い、比較法でけい素含有量を計算した。

3. 結果と考察

日本鉄鋼標準試料フェロシリコン(JSS 720-4)の0.1194 gをRSRで5分照射し、照射後11分より5分間検出器より3 cmの距離で計数した γ 線スペクトルをFig. 1に示す。 ^{29}Al の1273.3 keVピークの他に ^{56}Mn , ^{28}Al , ^{27}Mg , ^{52}V 等のピークが観測されたが、フェロシリコン試料の場合には、 ^{29}Al を使うけい素の定量の妨害にはならなかった。

フェロシリコン(JSS 720-4)を繰り返し分析した結果をTable 1に記す。10回の繰り返し分析の平均と分散は $76.95 \pm 3.69\% \text{Si}$ であり、本法の相対精度は $\pm 4.8\%$ であった。日本鉄鋼協会による標準値 $76.35 \pm 0.283\% \text{Si}$ と比較して、本法の正確さを計算すると、 $(76.95 - 76.35) / 76.35 = +0.8\%$ であり、10回程度同一試料を繰り返し分析することにより、本法はフェロシリコンのけい素の標準値確定にも有効に利用出来るものと思われる。

鋳物用鉄1種1号A標準試料(JSS 110-9)を繰り返し分析した結果(%Si)は1.59, 1.66, 1.68, 1.73, 2.00, 2.09, 1.77, 1.84, 1.24, 1.63であり、平均 $1.72 \pm 0.24\% \text{Si}$ 、分析の繰り返し相対精度は $\pm 13.6\%$ とかなりのばらつきが見られたが、標準値 1.72% とは良い一致を示した。

とむらけんじ, とむろひろゆき

その他の鉄鋼標準試料について本法を適用した結果は、シリコマンガン(705-3, 14.60%Si)では ^{56}Mn が多量に生成し、試料を検出器から離さなければ計数が不可能であり、本法は適用できなかった。フェロニオブ(755-1, 2.12%Si), 合金工具鋼D6種(604-8, 1.05%Si)については ^{29}Al の1273.3 keVピークが僅かに観測されたが、定量結果と標準値には差がかなりあった。けい素定量専用鋼(280-1, 0.023%Si)や、クロムモリブデン鋼(500-5, 0.29%Si), 低合金鋼2号(151-11, 0.105%Si)等は本法の定量限界以下で、分析が不可能であった。

Table 1. Results for the determination of silicon in ferro-silicon standard sample (JSS 720-4)

Sample Weight (g)	% Si	Sample Weight (g)	% Si
0.1056	78.99	0.1194	79.09
0.3890	81.92	0.1223	80.24
0.0919	76.35	0.1086	74.71
0.0855	76.76	0.1407	69.64
0.1482	78.85	0.1281	72.98

Average : 76.95 ± 3.69 % Si

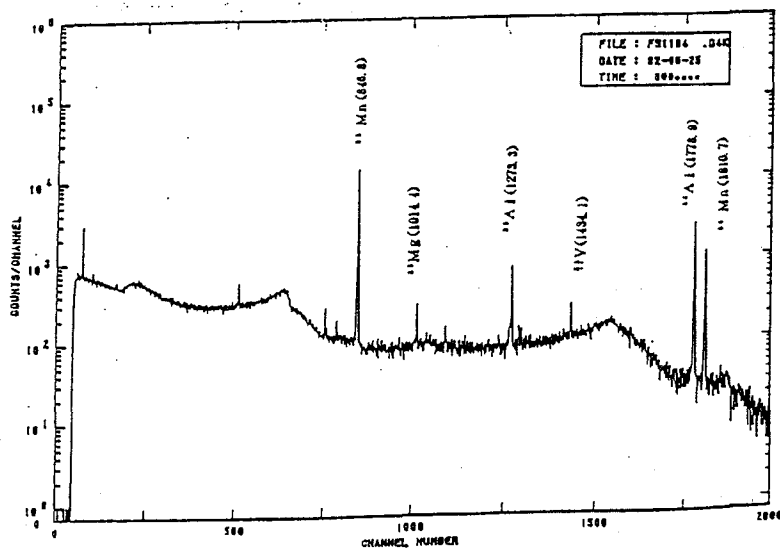


Fig.1 γ -ray spectrum of 5 min. irradiated ferrosilicon

DETERMINATION OF SILICON IN JAPANESE STANDARDS OF IRON AND STEEL BY PILE-FAST-NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Kenji TOMURA and Hiroyuki TOMURO

Institute for Atomic Energy, Rikkyo University and Corporation MIKUNI

Silicon in Japanese standards of iron and steel has been analyzed by pile-fast-neutron activation using 1273.3 keV γ -rays from 6.63 min. ^{29}Al . Silicon in ferro-silicon and cast iron can be determined by this method.

3C06

DETERMINATION OF ALUMINUM BY CHEMICAL AND INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS IN BIOLOGICAL STANDARD REFERENCE MATERIAL AND HUMAN BRAIN TISSUE

Edward P. Rack*, Alan J. Blotcky, John P. Claassen, and Felix R. Roman, Department of Chemistry, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, NE 68588-0304, U.S.A. and Medical Research, Department of Veterans Affairs Medical Center, Omaha, NE 68105, U.S.A.

The metal aluminum is not an essential dietary element; rather it is a known neurotoxin and has been implicated in renal dialysis encephalopathy, microcytic anemia and osteomalacia. There has been growing public concern that there is a causal relationship between aluminum and Alzheimer's disease. However, Alzheimer's disease remains a dementing disease of unknown etiology.

Prior to 1975 there were no adequate analytical techniques to measure ultra-trace quantities of aluminum in biological samples such as tissue, bone and bodily fluids. Since then, three major techniques were introduced: inductively coupled plasma emission spectrometry, neutron activation analysis, and flameless atomic absorption spectroscopy. All of these procedures have inherent limitations or problems affecting viable analysis of aluminum in biological specimens. All techniques are limited by the extent of aluminum contamination from airborne materials and from chemical reagents employed in the analysis.

Aluminum has been an extremely difficult element to determine reliably in biological samples. At the present time, no tissue biological reference material has been certified for aluminum. As pointed out in an NBS (now National Institutes of Standards and Technology) compilation of element concentration data there is a great discrepancy among literature values for aluminum concentration in NBS SRM 1577 (bovine liver). These values in parts per million ranged from 0.7 to 65. A majority of the aluminum values were performed by neutron activation analysis (NAA).

Sixteen years ago we developed a chemical neutron activation analysis procedure (CNAA) employing anion-exchange chromatography where the aluminum is collected on the cation-exchange resin, and the resin irradiated and radioassayed for aluminum. From our experience, currently available cation resins have high-levels of aluminum, which can vitiate our previous procedures. Because of the increasing interest in the role that aluminum plays in Alzheimer's and other neurological diseases, it is of importance to develop a viable CNAA procedure to determine aluminum concentration in NIST biological standard reference materials (non-certified), to compare these values to those determined in this laboratory employing INAA procedures, and to apply the CNAA procedure to the determination of aluminum in human brain tissues.

In this paper, we report a chemical neutron activation analysis procedure employing anion-exchange chromatography. The procedure proved successful in decontaminating radioactivatable sodium and chlorine and phosphorous which can produce aluminum via a fast neutron bombardment.

Lyophilized tissue samples were wet ashed with concentrated nitric acid. A 0.05-M Tiron solution was then added to the digested samples. The chelating agent Tiron complexes with aluminum cations. After ultrasound treatment of the solutions, the pH was adjusted to 6.0 ± 0.5 by adding ammonium hydroxide and each solution added to an anion column [Bio-Rad AG 2X8 (200 to 400 mesh)]. The columns were then eluted with 0.5 M of citric acid ($\text{pH } 6 \pm 0.5$) in order to remove the interfering ions, sodium, chloride, silicate, and phosphate. The aluminum fraction remaining on the column was then eluted out with 1 M of nitric acid, collected in 2-ml aliquot irradiation vials, irradiated, transferred to non-irradiated vials, and radioassayed.

Presented in Table I are the results of this analysis on NIST reference material. These experimentally determined values agree well with the NIST non-certified values.

Table I. Aluminum Content of NIST Standard Reference Material (in $\mu\text{g/g}$)

Material	Method	This work mean \pm SD	n	NIST value	Literature Value
bovine liver (NIST SRM-1577) ^a	INAA with Cd	2.2 ± 1.8	8		1.1 ± 0.2 2.21 ± 0.15 1.8 ± 0.2 16 ± 14^h
bovine liver (NIST SRM-1577) ^b	INAA with BN	2.5 ± 0.4	2		
bovine liver (NIST SRM-1577a) ^c	INAA with Cd	1.9 ± 0.8	15	2 ^g	3.4 1.93 ± 0.89^h
bovine liver (NIST SRM-1577a) ^d	INAA with BN	1.8 ± 1.3	8	2 ^g	
bovine liver (NIST SRM 1577a) ^e	CNAA	2.1 ± 0.2	7	2 ^g	
bovine liver (NIST SRM 1577a) ^e	CNAA-method of addition	2.0	5	2 ^g	
urine (NIST SRM 2670) ^f	CNAA	$0.18 \pm 0.01 \mu\text{g/mL}$	8	0.18 ^g	

^a0.5 g sample; ^b100 mg sample; ^c0.5 g sample; ^d170 mg sample; ^e1 g sample; ^f10 mL sample; ^guncertified; ^hconsensus value

3C07

栃木県那須温泉を中心としたヒ素の存在度とその挙動

(青山学院大・理工)

○川見 吏司・齋藤 裕子・原川 裕章・木村 幹

[はじめに]

温泉水中に存在するヒ素については、地熱開発の立場から、また温泉水飲用の面からも高濃度のヒ素の有害性の為とその存在度について数多くの報告がされている。綿抜は、日本における熱水中のヒ素についての集計をおこない平均値として0.3mg/kgの値を与えている¹⁾。しかし、地球化学的立場から行われた研究においてヒ素の存在度とその挙動については統一的方向性はあまり認められていない。そこで本研究では火山性温泉である那須温泉 ($\text{Cl}^- = 1 \sim 220 \text{mg/l}$) 5地点、有馬型温泉といわれ高濃度の食塩泉である有馬温泉 ($\text{Cl}^- = 11 \sim 36000 \text{mg/l}$) 9地点、フォッサマグナ周辺地域で比較的高塩濃度である西山温泉等 ($\text{Cl}^- = 200 \sim 1200 \text{mg/l}$) 3地点で採取した温泉水を試料とした。それら温泉水中に存在するヒ素の定量を行い地球化学的立場からの検討を行う。また特に那須温泉において温泉水湧出後の流下に伴うヒ素の挙動を知るために温泉沈殿物についても分析を行った。

[実験方法]

温泉水試料中のヒ素は前濃縮後中性子放射化分析法[日本原子力研究所 JRR-4 Tパイプ(熱中性子束密度: $8 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)20分照射]、また一部はICP-MS[島津製作所製PIMS-3000]により定量した。沈殿物試料中のヒ素および両試料中の陽イオンについては非破壊中性子放射化分析法により、陰イオンについては主として吸光光度法によりそれぞれ定量を行った。

[結果]

温泉水中のヒ素濃度は那須温泉では0.36~335 $\mu\text{g/l}$ 、有馬温泉ではおよそ2~650 $\mu\text{g/l}$ と両温泉共およそ3桁におよぶ範囲で存在していた。フォッサマグナ周辺地域の温泉では0.7~8 $\mu\text{g/l}$ と低い値であった。図1に那須温泉・有馬温泉・西山温泉等についてヒ素と塩化物イオンとの関係を示す。比較として那須温泉と同じ火山性温泉である恐山温泉²⁾・別府温泉³⁾・霧島温泉⁴⁾も示した。この結果、温泉水中のヒ素量と塩化物イオンの溶存量との間に正の相関性が見られ、那須温泉については塩化物イオン濃度に対するヒ素濃度の比が他の火山性温泉と同様の傾向が見られた。しかし、有馬とフォッサマグナ周辺地域の温泉については塩化物イオン含有量が極めて高いにもかかわらず、火山性温泉の溶存比と比べるとかなりヒ素含有量が低い傾向が見られ、各温泉の成因やヒ素の温泉水中への導入過程の違いによるものと考えられる。

かわみ さとし、さいとう ゆうこ、はらかわ ひろあき、きむら かん

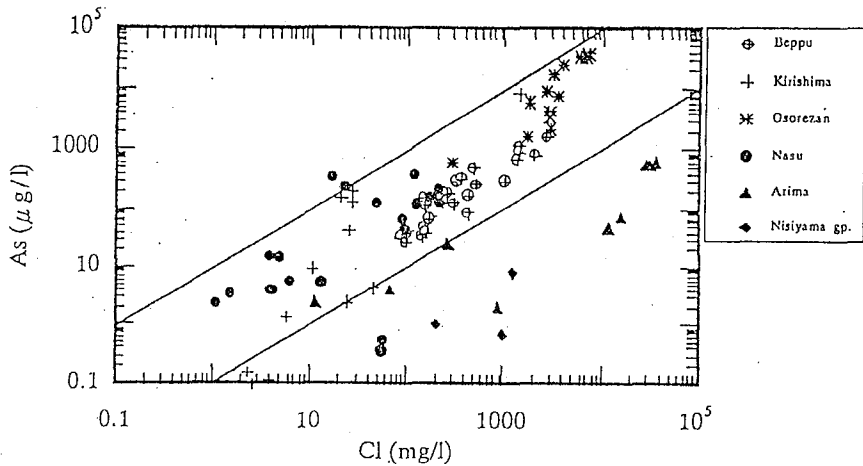


Fig.1 Arsenic versus chloride concentration in hot spring waters.

温泉水湧出後の流下に伴うヒ素の挙動としては、湧出後に赤褐色の水酸化鉄沈殿物を産出する那須北温泉において、沈殿物中のヒ素含有量と湧出口からの距離との関係を見ると、湧出口付近で高いヒ素含有量となっており、湧出口から離れるにつれ沈殿物中のヒ素含有量は低くなっていることがわかった。

参考文献

- 1) WATANUKI, K., Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 13 (1963)
- 2) 野口・中川、日化、91 (1970) 3) 川上・野崎・古賀、日化、77 (1956)
- 4) 坂本 隼雄 私信

DISTRIBUTION OF ARSENIC IN HOT SPRING WATERS FROM NASU AND OTHER AREAS.

Satoshi KAWAMI, Yuko SAITO, Hiroaki HAKAWA, and Kan KIMURA
College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

Arsenic in hot spring waters and several deposits collected from Nasu, Arima and Nishiyama areas was determined by preconcentration-radiochemical NAA. The arsenic contents were found to be linearly related to the chloride contents. As/Cl ratios for Nasu springs were similar to the reported ratios for typical volcanic hot springs, whereas the ratios for Arima and Nishiyama springs were not similar, showing much lower As/Cl ratios.

As for the arsenic content in $Fe(OH)_3$ deposit, the closer the deposit point to the discharge point was, the higher the content was.

(原研) ○渡辺 智、上沖 寛、石川 勇、工藤博司

【目的】 ^{169}Yb 線源は、薄肉の配管溶接部の欠陥検査などのラジオグラフィーに適している。この ^{169}Yb 線源は、 $^{168}\text{Yb}_2\text{O}_3$ ターゲット(^{168}Yb 約20%濃縮)を中性子照射して製造する。しかし、この $^{168}\text{Yb}_2\text{O}_3$ 濃縮ターゲットを中性子照射した場合、不純物核種が含まれているとラジオグラフの品質に影響を及ぼすことがある。本研究では、 $^{168}\text{Yb}_2\text{O}_3$ 濃縮ターゲットからつくる ^{169}Yb の放射性核種純度を求め、不純物核種によるラジオグラフの品質への影響を調べる。また、 ^{169}Yb の放射性核種純度を求める際に α -ヒドロキシイソ酪酸を溶離液としたイオン交換法により希土類元素の相互分離を行なった。最良の分離を達成するために、イオン交換カラムの分離特性についても調べる。

【実験】

Lu-Yb-Tmの分離 陽イオン交換樹脂に吸着させた希土類元素を α -ヒドロキシイソ酪酸で溶離すると、重希土類元素から軽希土類元素へと徐々に溶離する。Ybの前後に溶離するLuとTmの分離において、LuおよびTmフラクションにYbが少しでも混入していると、 ^{177}Lu と ^{170}Tm の γ 線の測定時に ^{169}Yb の妨害を受け ^{177}Lu と ^{170}Tm の測定が困難になるため、LuおよびTmフラクションをYbフラクションから完全に分離する必要がある。 α -ヒドロキシイソ酪酸溶液の濃度、pHおよび流速を変化させLu-YbおよびLu-Tmの分離度(Rs)を調べた。強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化成 MCI GEL CK08P 粒径75~150 μm)を12 mm ϕ ×450 mmの樹脂層として詰めイオン交換カラムとした。 ^{177}Lu 、 ^{169}Yb 、 ^{170}Tm をトレーサーとして含む0.05 M塩酸溶液2 mlをカラムに流し込み樹脂に吸着させ、 α -ヒドロキシイソ酪酸溶液を用いて室温で溶離して溶離液のpH、濃度および流速の影響を調べた。流出液はフラクションコレクターで分取し、 ^{177}Lu 、 ^{169}Yb 、 ^{170}Tm の γ 線をGe半導体検出器を用いて測定してLu-YbとYb-Tmの分離度(Rs)を求めた。

希土類元素の相互分離 LuとYbの分離は0.125 M α -ヒドロキシイソ酪酸(pH3.7)で溶離し、Tm以後の元素は溶離液のpHおよび濃度を徐々に高くする方法により溶離した。流速は0.23 ml/minとした。種々のトレーサーを用いて分離したScからLaまでの溶離曲線をFig.1に示す。

濃縮ターゲットの分析 ^{168}Yb の濃縮度が17.1%と20.6%の $^{168}\text{Yb}_2\text{O}_3$ 濃縮ターゲットをJRR-4Tパイプ(6×10¹³cm²·s⁻¹)で25分またはSパイプ(5×10¹³cm²·s⁻¹)で6時間照射した。このターゲット物質を少量のフッ化水素酸を含む濃硝酸に溶解し、蒸発乾固の後0.05 M塩酸溶液2 mlとしてカラムに流し込みFig.1に示した条件により溶離した。分取したフラクションの γ 線はGe半導体検出器で測定した。この結果を ^{169}Yb 線源の照射条件(JRR-3, 1サイクル 624 h照射)に換算して放射性核種純度を求めた。

【結果および考察】 Lu-Yb-Tmのトレーサーを用いた分離実験で得た α -ヒドロキシイソ酪酸のpHとRs、濃度とRsおよび流速とRsの関係をFig.2からFig.4に示す。Rsを大きくするためにはpHおよび濃度を低くし、流速を遅くすればよいことがわかった。

濃縮ターゲットの分析結果を、照射直後と30日後の ^{169}Yb の放射性核種純度としてTable 1に示す。 ^{169}Yb 線源において、 ^{169}Yb より高いエネルギーの γ 線を放出する不純物核種が含まれていると、ラジオグラフの品質を低下させる。 ^{169}Yb が放出する主な γ 線の中で最も高いエネルギーは307.7 keVである。307.7 keV以上の γ 線を放出する不純物核種は、濃縮度17.1%の試料では ^{46}Sc 、 ^{152}Eu 、 ^{175}Yb である。 ^{46}Sc と ^{152}Eu の存在量はごく微量で問題にならない。 ^{175}Yb は3%程度存在するが、半減期が4.191dと比較的短い時間とともに ^{175}Yb の割合は減少するので、実用的には問題にならない。濃縮度20.6%の試料は17.1%の試料より純度が高く、不純物核種の影響は問題にならない。以上のことから、本実験で分析した2種類の $^{168}\text{Yb}_2\text{O}_3$ 濃縮ターゲットを用いることにより、実用に供し得るラジオグラフィー用 ^{169}Yb 線源の調製が可能であることが判明した。

わたなべさとし、かみおきひろし、いしかわいさむ、くどうひろし

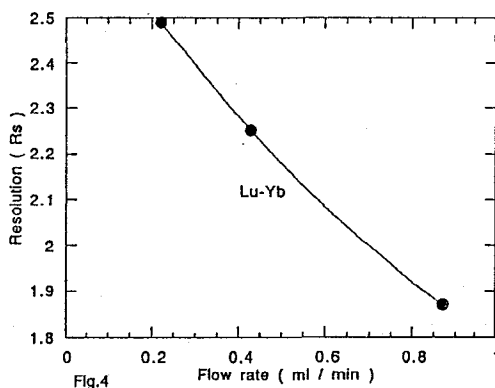
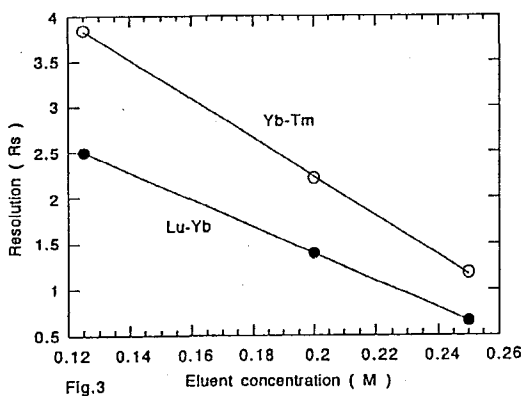
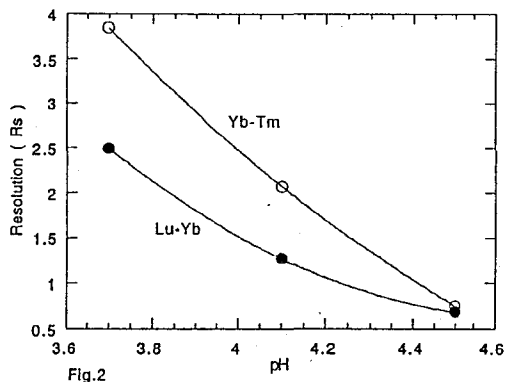
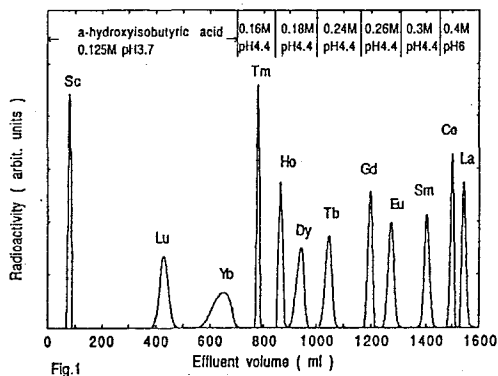


Table 1 放射性核種純度

核種	半減期	¹⁶⁸ Yb濃縮度 17.1% sample		¹⁶⁸ Yb濃縮度 20.6% sample	
		照射直後 (%)	30日後 (%)	照射直後 (%)	30日後 (%)
⁴⁶ Sc	83.83d	4.5×10^{-4}	7.0×10^{-4}		
¹⁵³ Sm	1.946d	3.1×10^{-2}	1.4×10^{-6}	7.2×10^{-4}	3.2×10^{-8}
¹⁵² Eu	13.33y	6.5×10^{-4}	1.3×10^{-3}		
¹⁵³ Gd	241.6d	1.1×10^{-3}	2.0×10^{-3}		
¹⁶⁴ Tb	6.912d	9.6×10^{-6}	9.4×10^{-7}		
¹⁶⁶ Ho	1.117d	9.9×10^{-4}	1.6×10^{-11}		
¹⁷⁰ Tm	128.6d	5.7×10^{-2}	9.6×10^{-2}		
¹⁷⁷ Lu	6.711d	3.8×10^{-2}	3.4×10^{-3}	3.0×10^{-2}	2.7×10^{-3}
¹⁶⁹ Yb	32.02d	96.29	99.85	96.80	99.95
¹⁷⁵ Yb	4.191d	3.58	5.0×10^{-2}	3.17	4.4×10^{-2}

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF ENRICHED ¹⁶⁸Yb₂O₃ TARGET FOR ¹⁶⁹Yb GAMMA SOURCES
 Satoshi WATANABE, Hiroshi KAMIOKI, Isamu ISHIKAWA, Hiroshi KUDO
 Japan Atomic Energy Research Institute

Radionuclidic purity of ¹⁶⁹Yb in enriched ¹⁶⁸Yb₂O₃ target was determined. A cation exchange separation method with α -hydroxyisobutyric acid was used to determine the radionuclidic purity. Mutual separation of Lu, Yb and Tm was investigated for pH, concentration and flow rate of the eluent. From the radionuclidic purity, it was indicated that the enriched ¹⁶⁸Yb₂O₃ target was to be used for the preparation of ¹⁶⁹Yb gamma sources.

(都立大理、立教大原研*、Universität Regensburg**)

○篠永妙子、海老原充、中原弘道、*戸村健児、**Klaus G. Heumann

<はじめに>

岩石試料中のハロゲン元素の含有量は微量であり、それらの分析法がむずかしいことなどから標準岩石等に関する文献値が少ない。これまでいくつかの報告がされてきたが、まだ確定的な文献値には到っていない。今回はこれまで行ってきた化学分離を伴う中性子放射化分析 (RNAA) による岩石試料の定量結果に新たなデータを加え、さらに同位体希釈質量分析法 (IDMS) による定量結果と一部比較検討したので報告する。

<岩石試料>

分析に用いた試料は、工業技術院地質調査所、およびGIT-IWG (Groupe Internationale Travail-International Working Group) より配布された標準岩石試料である。

<実験>

1) RNAA

各試料をポリエチレンのバイアルに精秤し、塩素についてはそのまま、また臭素およびヨウ素についてはカドミウムキャプセルを使用し立教大学原子力研究所TRIGAI型原子炉のF照射孔にて5分間 (塩素の場合) 10分間 (臭素およびヨウ素の場合) 照射し、照射終了後ただちに化学操作を開始した。化学操作は照射試料をジルコニウムるつぼに移しそれぞれの担体溶液 (ホットプレートにてあらかじめ乾燥) とともに水酸化ナトリウムで熔融した。最終的に塩素および臭素は硝酸酸性のもと塩化銀および臭化銀として、ヨウ素は塩酸酸性のもとヨウ化パラジウムとして沈殿させ、 γ 線の測定を行った。

また ^{82}Br を用いた実験では試料を高純度石英管に封入し日本原子力研究所4号炉で6時間照射し、3日間冷却した後化学操作を開始した。この場合の化学操作は短半減期の場合と同様にアルカリ溶解を行い、cakeを水にとかし遠心分離する。分離した上澄み溶液中の臭化物イオンを過マンガン酸カリウムで臭素に酸化し、硫酸でpH1に調整してからベンゼン相に抽出する。これをさらにチオシアン酸ナトリウム溶液中に逆抽出する。 γ 線の測定は溶液の状態で行った。収率はすべて再放射化法により求めた。

2) IDMS

IDMSによる化学操作の概要を図1に示す。測定はRegensburg大学における、Finigan社製MAT 261型質量分析計を用いて行った。またイオン化法は表面電離法によるもので、イオン化フィラメントと気化フィラメントを別にしたdouble-filamentイオン源を用いた。また、IDMS法においては、 $^{79}\text{PO}_3^-$ が ^{79}Br の妨害となるため測定不可能であった。

<RNAAにおける ^{80}Br の計算方法>

^{80}Br の定量値を計算するにあたり次の点について考慮した。

1) ^{82}B の補正

^{80}Br の γ 線エネルギーの測定は強度の大きい616.2keVを用いて行うが ^{82}Br の γ 線619.2keVと重なり合うため、あらかじめ ^{82}Br の(616.2keV/776.5keV)の計数比を実測しておき、試料中の ^{82}Br の計数値にこの値を

しのながたえこ、えびはらみつる、なかはらひろみち、とむらけんじ、クラウス ホイマン

乗じ、差し引くことにより補正を行った。

2) ^{80m}Br の補正

^{80}Br は ^{79}Br (n, γ) 反応によってできた半減期4.42時間の ^{80m}Br から核異性体転移によっても生成しうる。そこで標準試料の616.2keVにおける γ 線計測を2回時間をずらして行い、そこから照射終了直後の ^{80}Br のみの強度を計算して求めたものを標準値とした。

<結果>

塩素とヨウ素についてRNAAおよびIDMSの標準岩石中の定量結果の一部を表1に示す。また、他の研究者が出した参考値も併記した。参考値とは、若干ずれがみられるが、RNAAとIDMSの定量結果は良い一致がみられる。他の標準岩石試料の塩素、臭素およびヨウ素の定量結果、考察については討論会において詳しく報告する。

Table 1 Analytical results of Cl in rock samples

sample name	Cl/ppm		I/ppm	
	RNAA	IDMS	RNAA	IDMS
JB-2 (L.V.)	313±25	297±15	0.055±0.012	0.056±0.010
	240		0.049	
JR-1 (L.V.)	1063±65	974±95	0.076±0.015	0.078±0.004
	920		0.080	
JG-1 (L.V.)	54±13	52±10		
	60			

±; relative standard deviation

L.V.; literature value (Geostandard Newsletter)

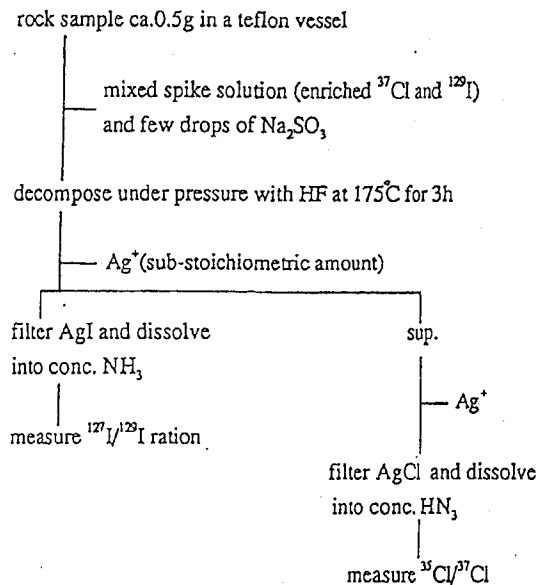


Fig.1 Chemical Procedure for Cl and I with IDMS

Determination of Trace Halogenes in Geological Samples with Radiochemical Neutron Activation Analysis and Isotope Dilution Mass Spectrometry

Taeko SHINONAGA, Mitsuru EBHARA, Hiromiti NAKAHARA, Kenji TOMURA*, Klaus G. Heumann**

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, *Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, **Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg

Determination of trace amount of halogens in geological samples (igneous rocks) was carried out by radiochemical neutron activation analysis (RNAA) and isotope dilution mass spectrometry (IDMS). In RNAA, irradiated samples were dissolved by alkali fission, and each halogen was finally separated as silver chloride, silver bromide or palladium iodide. In IDMS, thermal ionization (double-filament ion source) was used for the determination of Cl and I. Analytical results of the two methods were in good agreement for Cl and I.

3C10

海洋底岩石中の貴金属元素

(青学大理工)

○石井 俊一、齋藤 裕子、原川 裕章、木村 幹

1. はじめに

近年、海洋堆積物、マンガン団塊などについて貴金属元素に関する研究結果が報告されてきているが、これら元素の含量が極めて低い地殻の一般的構成岩石についての報告は非常に少ない。

当研究室では、このような岩石試料中の貴金属元素の定量を行い、これまでに、地質調査所発行の標準岩石試料および伊豆諸島岩石試料について報告した。今回は、沖縄トラフおよび東マヌス海盆からドレッジにより得られた、海洋底岩石試料中の貴金属元素含量について報告する。また、貴金属元素の挙動について他の元素との関係などから考察する。

2. 試料

沖縄トラフ : SiO₂ 含量が 49.34~54.30 %の範囲である岩石 7 試料

東マヌス海盆 : SiO₂ 含量が 53.96~65.22 %の範囲である岩石 7 試料

3. 分析方法

各岩石試料約 0.4 g を石英管に封入し、これを京大炉において 70 時間中性子照射 ($f = 4.65 \times 10^{13}$) し、4 日間冷却後、以前報告した方法を用い銀、レニウム、金、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、白金を分離し、Ge 半導体検出器により測定を行った。また、その他の元素は非破壊放射化分析法により定量した。

4. 結果・考察

表に沖縄トラフ岩石試料のうち 5 試料についての定量値の一部および前回報告した伊豆諸島における玄武岩中の平均含量を示す。表から金含量は 0.61~1.43 ppb、レニウム含量は 0.53~0.79 ppb の範囲であり、それぞれ伊豆諸島玄武岩の平均含量より低い値であるが、イリジウムについては 0.037~0.123 ppb の範囲であり、むしろ高い値である。

いしい しゅんいち、さいとう ゆうこ、はらかわ ひろあき、きむら かん

Table Noble metal contents in rock samples from Okinawa Trough

sample	Au(ppb)	Re(ppb)	Ir(ppb)
CB6-22	1.43 ± 0.07	0.73 ± 0.05	0.063 ± 0.005
CB6-23A	1.03 ± 0.06	0.70 ± 0.05	0.056 ± 0.005
CB6-23B	1.35 ± 0.06	0.63 ± 0.05	0.046 ± 0.004
CB6-24A	0.99 ± 0.05	0.79 ± 0.06	0.123 ± 0.009
CB6-24C	0.61 ± 0.03	0.53 ± 0.04	0.037 ± 0.003
Izu Islands basalt* (mean value)	2.6	2.0	0.037

*S. Watanabe(1990)

Bowen により見積られた地殻中の金、レニウム、イリジウム含量は、それぞれ 1.1、0.4、0.003 ppb であり、これと比較すると、金、レニウムは同程度、イリジウムは 10 倍以上多く含まれている。

今回分析した全試料において、ルテニウムについてはウランの核分裂反応の影響がないと考えられる ^{97}Ru 、また、白金については ^{199}Pt より生成する ^{199}Au の γ 線を測定したが、 ^{97}Ru は半減期が 2.88 日と短く、また放射化断面積が小さいことなどから、そして ^{199}Au の測定は $^{198}\text{Au}(\text{n}, \gamma)^{199}\text{Au}$ の副反応による影響が強かったために、これらの元素の定量は困難だった。

東マヌス海盆からの岩石試料中の貴金属元素含量、それぞれの元素の挙動についても報告する。

Noble metals in ocean floor rock samples

Shunichi ISHII, Yuko SAITO, Hiroaki HARAKAWA, Kan KIMURA
College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

Determination of noble metals, Ag, Au, Re, Ru, Os, Ir and Pt was tried for ocean floor rock samples from Okinawa Trough and East Manus Basin by RNAA. Contents of Au, Re and Ir in five Okinawa Trough rock samples were shown in Table, together with mean contents in Izu Islands basalt. As shown in Table, contents of these three metals were in ordinary levels.

(都立大理) ○尾寄大真・海老原充・中原弘道

-はじめに-

白金元素のほとんどは宇宙・地球化学的に難揮発性親鉄元素に分類され、隕石などの始源的な物質におけるこれらの元素の存在度は太陽系形成初期の物質進化を考察する上で非常に重要な意義を持つ。中性子放射化分析法はこれらの元素の多くについて高い分析感度をもつが、非破壊法ではたとえば隕石試料でも定量できる白金元素は多くの場合 Ir のみに限られ、地質学的試料についてはほとんどの場合いずれの元素も定量不可能である。本研究では白金元素の中から Os、Ir の2元素を選び、宇宙・地球化学的試料中のこれらの元素の定量を目的として、その化学分離操作を中心に分析法の検討を行った。目的元素の中で Os は化学形によっては非常に揮発性が高く、比較標準試料の準備及び化学操作に多くの問題点が見い出された。そこで Os に関しては比較標準試料の処理法について詳細な検討を行った。また宇宙化学的な見地から Mo、Re も分析対象元素に加えた。

-実験-

粉末の試料を石英管に封入し、日本原子力研究所3号炉で24時間あるいは4号炉で12時間中性子照射した。試料を約一週間冷却した後、Os を蒸留法により、Mo、Re、Ir を陰イオン交換法によりそれぞれ分離した。この化学分離操作について概略を Fig. 1 に示す。分離操作の化学収率は全て再放射化法により求めた。

Os の比較標準試料 (化学形は $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$) については、照射後の標準試料の入った石英管を開封後、次のような四通りの方法で処理し、結果を検討した。

- ① 開封した石英管を担体溶液と 3 M 塩酸とともにビーカーにとり、加熱せずに溶解した。
- ② 開封した石英管を 3 M 水酸化ナトリウム水溶液の入った蒸留フラスコに入れ、濃硝酸を加えて試料と同様の方法で蒸留を行った。
- ③ 開封した石英管を共摺の蓋のついた容器に入れ、担体溶液と 2 M 塩酸及び少量の飽和亜硫酸水溶液を加えて一晩冷蔵庫内に放置した。この溶液をジルコニウム製坩堝にて少量の水酸化ナトリウム水溶液とともに蒸発乾固し、水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムを用いて熔融した。熔融後は試料と同様の方法で蒸留を行った。
- ④ 開封した石英管を担体溶液を乾固したジルコニウム製坩堝に入れ、水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムを加えて熔融した。熔融後は試料と同様の方法で蒸留を行った。

-結果・考察-

分析結果の一部を文献値とともに Table. 1 に示す。Mo、Re の定量値は文献値に対しては良い一致とは言えないがそれぞれの結果は誤差の範囲内で一定しており、再現性の良い値が得られた。一方他の2元素の定量値の再現性は Mo、Re ほど良くなく、文献値との一

おさきひろまさ・えびはらみつる・なかはらひろみち

致も得られなかった。これらの元素は隕石中では同一鉱物相に入っているものと考えられ、分析結果が系統的に分散していることを考慮するとそれぞれの実験における試料の不均一性もその原因として考えられる。

Os の比較標準試料の処理法については②から④の方法の間に大きな差異は認められなかった。しかし、①の方法を用いると標準試料と担体の Os が平衡となりにくく、正しい分析値が得られない可能性のあることが明らかとなった。

本分析法の各元素の検出限界は試料重量 50mg、4号炉 (5×10^{18} n/cm²·sec) で12時間照射という条件下でそれぞれ Mo : 0.1 ppm、Re : 1 ppb、Os : 20 ppb、Ir : 5 ppb であった。

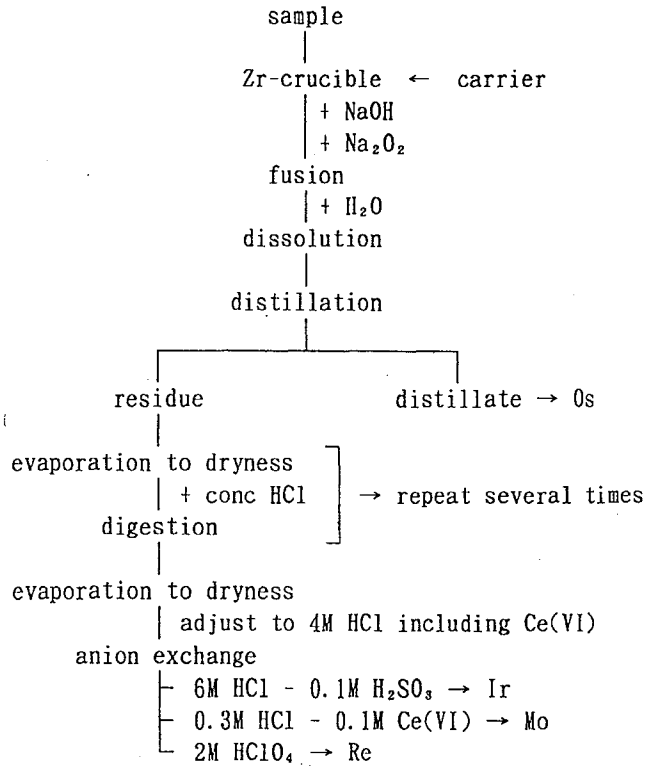


Fig.1 Flow chart of analytical procedure

Table 1 Analytical results and literature values for Allende meteorite

element	Mo (ppm)	Re (ppb)	Ir (ppb)	Os (ppb)	method for Os std
this work	1.861 ± 0.048	66.7 ± 1.0	567 ± 14	60.8 ± 2.7	①
	1.80 ± 0.15	72.4 ± 2.2	945 ± 29	942 ± 50	②
	1.727 ± 0.041	not analyze	887 ± 27	1096 ± 45	③
	1.387 ± 0.063	71.3 ± 2.5	656 ± 24	805 ± 29	④
literature	2	64	740	750	

DETERMINATION OF PLATINUM GROUP ELEMENTS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Hiromasa OZAKI, Mitsuru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Radiochemical procedures for the determination of Mo, Re, Os and Ir by neutron activation analysis were reported. These elements were separated individually by distillation for Os and anion exchange techniques for the rest. The procedures were evaluated by replicate analyses of meteorite for which literature values are available. The detection limits for the present procedures were deduced to be 0.1 ppm for Mo, 1 ppb for Re, 20 ppb for Os and 5 ppb for Ir.

(都立大理、原研*) 箕輪はるか、○海老原充、中原弘道、
米沢仲四郎*

はじめに

ジルコニウム (Zr) とハフニウム (Hf) は周期表では4(4A)族に属し、溶液中でのイオン価数とイオン半径がほぼ等しいことから、地球化学的に同じような挙動をとることが知られている。また、宇宙化学的にも典型的な難揮発性元素に分類され、共に似た挙動をするものと考えられる。このように Zr と Hf は地球化学的にも宇宙化学的にも似た性質を持つものの、両元素間に分別を生じる可能性のあることが指摘されており、この分別を通して宇宙・地球化学的過程を考察することは興味深い課題である。しかしながら、今のところこのような議論に耐えうる正確度と精度をもつデータがほとんどないのが現状である。本研究ではこのような状況を改めるべく、岩石試料中の微量 Zr, Hf の分析に適できる中性子放射化分析法を検討した。

実験

試料 日本地質調査所 (GSJ)、及び米国地質調査所 (USGS) で調整、配布された標準岩石試料を用いた。用いた試料は JB-1, JG-1, JB-1a, JG-1a (以上 GSJ)、W-1, GSP-1 (以上 USGS) で、JB-1, JB-1a, W-1 は玄武岩、JG-1, JG-1a, GSP-1 は花崗岩である。

照射標準岩石試料 30~100mg を Zr, Hf の標準試料とともに日本原子力研究所 4 号炉 S リング ($n_0 = 5.5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$) で 12 時間、中性子照射した。照射後 2~4 週間冷却し、化学分離操作を開始した。 ^{95}Zr は ^{235}U の熱中性子による核分裂片としても生成する。このウランによる寄与分を補正する為に、ウランの標準試料も他の試料と同時に照射した。

化学分離操作 岩石試料の分析に先立って、放射性トレーサを用いて Zr, Hf の化学分離操作を検討した。 ^{95}Zr , ^{181}Hf と他の妨害核種 (主として ^{46}Sc , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{152}Eu) との分離をイオン交換法により行った。

収率 Zr, Hf の放射化学的分離操作後の化学収率を ICP 発光分光分析法により求めた。ガンマ線測定後の試料溶液の一定量を適当な濃度に希釈し、ICP 発光装置に導入した。化学収率は両元素とも 70% 前後であった。

結果と考察

表 1 に 6 つの標準岩石試料について得られた Zr と Hf の分析結果を示す。参考の為に文献値も併せて示した。JB-1 と JG-1 は 2 度分析したが、2 つの分析値は計数誤差の 2σ 以内で一致した。また JB-1a, JG-1a はそれぞれ JB-1, JG-1 の再調整試料であるが、JB-1 と JB-1a の間には Zr, Hf 含有量に差は認められなかったが、JG-1, JG-1a 間には、特に Hf 含有量に有意の差が存在する可能性が示唆された。

みのわはるか、えびはらみつる、なかはらひろみち、よねざわちゅうしろう

文献値との比較では、W-1の分析値は Zr, Hf の両元素とも良い一致を示したが、それ以外の試料では程度の差があるものの、本分析値の方が文献値より大きな値が得られた。またこの傾向は Hf より Zr において顕著であった。さらに花崗岩質の標準岩石での不一致は玄武岩質のそれに較べて明らかに大きく、GSP-1 の Zr で約 50%、JG-1 や JG-1a では約 2 倍の差が認められた。これら岩石中では Zr は大部分ジルコ

ン ($ZrSiO_4$) として存在するものと考えられるが、このジルコンには Hf やランタノイドが随伴元素として存在することが知られている。ジルコンは火成岩のなかに普遍的に含有されるものの花崗岩質岩石中により多く含まれ、構造的に酸にかなり強い性質を持つことが知られている。

かつて JG-1 のランタノイド含有量で RNAA や INAA による値と文献値 (IDMS 法による値) との間に同様の系統的な差があることが指摘された (Ebihara et al., 1985)。本研究で得られた Zr, Hf の分析値と文献値との不一致もこのランタノイドの分析値で認められた不一致と同様の原因に由来するものと考えられる。この結果は岩石試料を溶液化して分析する分析方法に対して、大きな注意を促すものである。

本研究で用いられた分析法は多くの地球化学的、及び宇宙化学的試料に充分適用しうるものと考えられる。

文献

Ebihara et al., Anal. Sci. 1, 209-213 (1985).

DETERMINATION OF Zr AND Hf IN ROCK SAMPLES BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Haruka MINOWA, Mitsuru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Chushiro YONEZAWA, Japan Atomic Energy Research Institute

In order to obtain precise and accurate values of Zr and Hf for geochemical and cosmochemical samples, radiochemical procedures for RNAA were developed, and were applied to several standard rock samples. Our data of Hf and, especially, Zr for granitic rocks are systematically higher than literature values compared to those for basaltic rocks, suggesting that some systematic errors must be present in literature data for granitic standard rocks.

Table 1 Analytical results obtained in this work

sample	run #	Zr (ppm)	Hf (ppb)	literature values	
				Zr (ppm)	Hf (ppb)
<i>basalt</i>					
JB-1	a	167(4)	3.92(9)	143	3.4
	b	158(1)	3.71(3)		
JB-1a	a	154(5)	3.79(10)	144	3.4
W-1	b	103(1)	2.52(2)	105	2.67
<i>granite</i>					
JG-1	a	187(4)	5.21(8)	108	3.5
	b	196(1)	5.39(4)		
JG-1a	a	216(5)	4.54(6)	115	3.7
GSP-1	b	720(3)	17.02(13)	500	15.9

Figures in parentheses, which correspond to the last figures of data, are statistical errors (1σ) due to counting statistics.

