

講演発表

第1日 10月22日(火)

講演
発表
表

アクチノイドの低エネルギー核分裂における二つの変形経路と質量分割との関連

(原研¹・都立大理²・東大理³・東北大核理研⁴・新潟大理⁵・金沢大理⁶・阪大理⁷・Hallym Univ.⁸) o 永目諭一郎¹・西中一朗¹・塚田和明¹・大浦泰嗣¹・市川進一¹・池添博¹・趙宇亮²・末木啓介²・中原弘道²・谷川勝至³・大槻勤⁴・工藤久昭⁵・浜島靖典⁶・高宮幸一⁷・中西潔⁷・井上貴和⁷・馬場宏⁷・Y.H. Chung⁸

1. 緒言 トリウム、ウランなどの核分裂では、対称・非対称核分裂という二つの核分裂様式が現象論的に知られている。これまで核分裂生成物の励起エネルギー依存性から、対称・非対称核分裂はそれぞれ異なる分裂障壁(しきいエネルギー)を持ち、対称核分裂に対する分裂障壁は非対称核分裂のそれより数 MeV 高いことを明らかにした(二つの入口) [1]。また、この二つの核分裂現象が共存すると考えられる質量領域で、核分裂生成物の運動エネルギー分布に二重構造を見だし、同じ質量分割に対して二種類の分裂時の形状(二つの出口)の存在を示した。そして、高エネルギー成分は核分裂片の殻構造の影響を受けてコンパクトな形状で、低エネルギー成分は液滴性質を持った核が長く伸びた形状で分裂していくことを示唆した [2]。

今回新たに、 ^{232}Th 及び ^{238}U の陽子誘起核分裂において、これら二つの運動エネルギー成分のそれぞれの励起エネルギー依存性を調べることで、核分裂過程における入口チャンネルと出口チャンネルの相関を明らかにし、対称・非対称核分裂に至る二つの独立した変形経路の存在を実験的に検証したので報告する。

2. 実験 ^{232}Th 及び ^{238}U ターゲットは、厚さ $30\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のカーボン箔上に、 $70\text{--}100\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚に真空蒸着で調整した。照射は、原研タンデム加速器から得られる陽子ビームを用いて $11\text{--}16\ \text{MeV}$ のエネルギー範囲で行い、二つの対を成す核分裂片の速度は、飛行時間法により精密に同時測定した [3]。また、 $240\ \text{MeV}$ ^{127}I ビームと ^{nat}Ag , ^{nat}In ターゲットとの弾性散乱による反跳生成核ならびに ^{127}I イオンの速度測定から飛行時間系の速度校正を行った。

3. 結果と考察 核分裂片の質量数 $A=126\text{--}134$ の範囲で運動エネルギー (TKE) 分布に二重構造を確認し、それぞれの強度比を求めた。この強度比を用いて質量分布を $A=130$ 近傍で高エネルギー成分に基づく収率と、低エネルギー成分に基づく収率とに分解した。図 1 に 14.7 及び $12.0\ \text{MeV}$ $p+^{232}\text{Th}$ 系での質量分布ならびに分解した質量分布を示す。ここで、両者の質量収率は $A=140$ で 1 に規格化してある。高エネルギー成分に基づく質量分布(四角印)は $A\sim 140$ をピークとする非対称収率分布の軽い質量領域を形成し、低エネルギー成分に基づく質量分布(三角印)は、対称に質量分割する収率の延長線上に位置していることがわかる。

励起エネルギー依存性は、対称質量分割収率にはつきりと見られ、低エネルギー成分に基づく収率間にも同程度のエネルギー依存性が観測されている。一方、高エネルギー成分に基づく収率間には、このようなエネルギー依存性はみられない。これから、低エネルギー成分は対称質量分割生成物と、また高エネルギー成分は非対称質量分割生成物と同じ励起エネルギー依存性を示すことがわかる。この結果は、先に述べた入口、出口での各々のチャンネルの相関を直接結びつけるもので、トリウムの陽子誘起核分裂には少なくとも以下に示す二つの変形過程が存在することを実証している。すなわち、低い核分裂障壁を通る変形過程では、核分裂片の殻構造によって安定化の影響を受けあまり変形しないで分裂するが、高い核分裂障壁を通る変形過程では、大きく変形してから分裂する。そして、前者では非対称核分裂モードを引き起こし、後者では対称核分裂モードが優勢になることが判明した。

p+²³⁸U系でも同様の結果が得られており、講演ではこれも含めて議論する。

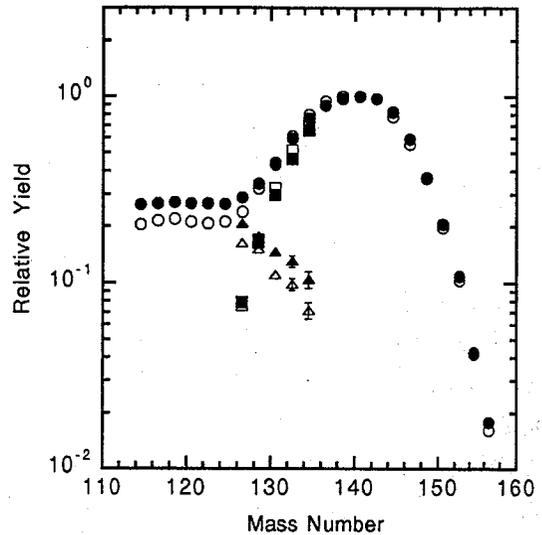


Fig.1 Comparison of the decomposed mass yields at the 14.7 (closed symbols) and 12.0 MeV (open symbols) incident proton energies in the p+²³²Th fission. The yields at the peak top (A~140) are normalized to unity. The triangle symbols show the mass yields corresponding to the low-TKE components and the squares are those to high-TKE components [3].

References

- [1]. T. Ohtsuki *et al.*, Phys. Rev. C 48, 1667 (1993). [2]. T. Ohtsuki *et al.*, Phys. Rev. Lett. 66, 313 (1991). [3]. Y. Nagame *et al.*, Phys. Lett. B (in press).

CORRELATION BETWEEN MASS DIVISION MODES AND TWO DEFORMATION PATHS IN LOW ENERGY FISSION OF ACTINIDES

Yuichiro NAGAME, Ichiro NISHINAKA, Kazuaki TSUKADA, Yasuji OURA, Shin-ichi ICHIKAWA, Hiroshi IKEZOE, *Japan Atomic Energy Research Institute*

Yuliang ZHAO, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, *Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University*

Masashi TANIKAWA, *Department of Chemistry, University of Tokyo*

Tsutomu OHTSUKI, *Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University*

Hisaaaki KUDO *Department of Chemistry, Niigata University*

Yasunori HAMAJIMA *Department of Chemistry, Kanazawa University*

Koichi TAKAMIYA, Kiyoshi NAKANISHI, Takakazu INOUE, Hiroshi BABA, *Department of Chemistry, Osaka University*

Yong Hee CHUNG, *Department of Chemistry, Hallym University, Korea*

Velocities of complementary fission fragments have been accurately measured by a double velocity time-of-flight method in the proton-induced fission of ²³²Th and ²³⁸U. The results experimentally reveal the correlation among threshold energies, scission configurations and mass division modes in fission: one type of the fission process has a lower threshold energy and leads to a compact scission configuration with reflection asymmetry and the other type has a higher threshold energy and leads to a symmetric elongated scission configuration.

(新潟大理・東北大サイクロ*)

○後藤真一 安田健一郎 加治大哉 工藤久昭

藤岡学* 篠塚勉* 藤田正広* 渡部あい*

【はじめに】

原子核分裂において、核分裂片の持つ角運動量は核分裂機構の解明に有用な量となりうる。我々はこれまでに、 $^{232}\text{Th} + p$ (13, 24MeV) の系における核分裂片の核異性体生成比を測定することによりこれらを見積もってきた。これまで求められたいくつかの核種についての核異性体生成比と角運動量を、以前に測定された $^{238}\text{U} + p$ (13, 24MeV) の系と比較したところそれぞれの核種においてその差はほとんどなかった。

今回は、今までの $^{232}\text{Th} + p$ (13MeV) の系の測定を引き続き行い、新たに得られたものを含め比較を行ったので報告する。

【実験】

実験は、これまで報告してきたものと同様に¹⁾⁻³⁾ 東北大学サイクロトロン RI センターの IGISOL (イオンガイド型同位体分離装置) を用い、HPGe による γ 線測定によって核種の同定、定量を行った。これより、核異性体の独立収率を求め、核異性体生成比を得た。

【結果と考察】

これまで、 $^{232}\text{Th} + p$ (13MeV) の系で3核種についての核異性体生成比が求められ、今回新たに2核種について得られた。これを24MeVですでに得られている結果と比較したものが Fig. 1 である。 ^{84}Br と ^{136}I 以外は陽子エネルギーに対して核異性体生成比はほとんど変化していない。 ^{84}Br については24MeVでは中性子放出前の一次分裂片において ^{85}Br の寄与が大きく、50のneutron shellの影響があるのではないかと考えられる。 ^{136}I については現在検討中であるが、13MeVでの値が Hentschel, R ら⁴⁾ による $^{232}\text{Th} + n_r$ での結果と一致していることから、核異性体生成比に関する励起エネルギーが reactor neutron に近いことが推測される。

Fig. 2 はそれぞれの核種について、 $^{232}\text{Th} + p$ (24MeV) と $^{238}\text{U} + p$ (24MeV) の系での核異性体生成比の比を取ったものである。いくつかの核種を除いては系によって核異性体生成比にあまり差がないことが分かる。 ^{84}Br と ^{135}Xe については、 $^{232}\text{Th} + p$ の系では一次分裂片 ^{85}Br と ^{136}Xe の寄与、すなわち50と82のneutron shellの影響があるのではないかと考えられる。

講演では、現在解析中の核種を含め、一次分裂片の角運動量について考察する。

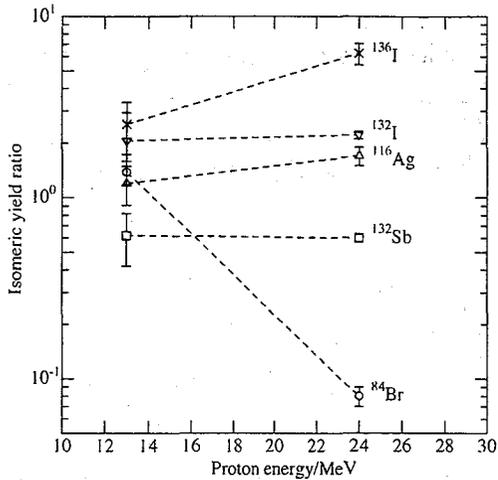


Fig.1. Isomeric yield ratios obtained in 13 and 24 MeV protons on ^{232}Th

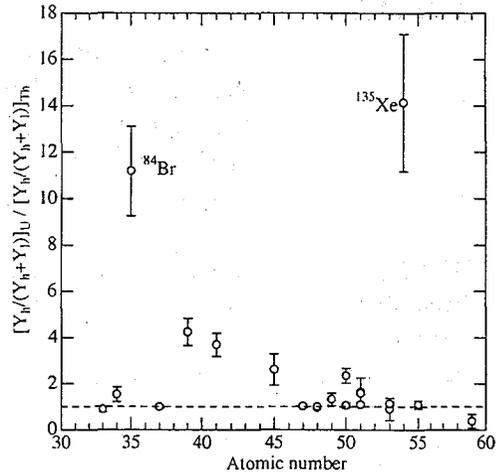


Fig.2. Comparison of isomer yield between $^{232}\text{Th} + \text{p}$ (24MeV) and $^{238}\text{U} + \text{p}$ (24MeV)

Reference

- 1) M. Tanikawa et al. Z. phys. A347, 53-62 (1993)
- 2) 齊藤ら 第38回放射化学討論会 1A07 (1994)
- 3) 安田ら 第39回放射化学討論会 1A01 (1995)
- 4) Hentschel, R et al. Radiochem. Acta 50, 1 (1990)

ANGULAR MOMENTUM OF FISSION PRODUCTS IN $^{232}\text{Th} + \text{p}$ SYSTEM

Shin-ichi GOTO, Ken-ichirou YASUDA, Daiya KAJI, Hisaaki KUDO,

Faculty of Science, Niigata University,

Manabu FUJIOKA*, Tsutomu SHINODUKA*, Masahiro FUJITA*, Ai WATANABE*,

Tohoku University Cyclotron Radioisotope Center*

We have measured the isomeric yield ratios of fission products in $^{238}\text{U} + \text{p}$ (13, 24MeV) and $^{232}\text{Th} + \text{p}$ (13, 24MeV) systems. The obtained isomeric yield ratios in $^{232}\text{Th} + \text{p}$ (13MeV) were compared with those in $^{232}\text{Th} + \text{p}$ (24MeV) and $^{238}\text{U} + \text{p}$ (13MeV) systems. In $^{232}\text{Th} + \text{p}$, the isomeric yield ratio of ^{84}Br in 24 MeV system is smaller than that in 13 MeV system because of the effect of 50 neutron shell of the primary fission fragment, ^{85}Br . The isomeric yield ratio of ^{136}I in $^{232}\text{Th} + 13 \text{ MeV p}$ system is smaller than that in 24 MeV system and similar to that in $^{232}\text{Th} + \text{n}$, system.

1A03

Complete and Incomplete Fusion Fission at the Energy Range Near- and Sub-Coulomb Barrier

(都立大理¹, 原研², 東大理³)

○ 趙宇亮¹, 末木啓介¹, 中原弘道¹, 永目論一郎², 西中一朗², 塚田和明², 谷川勝至³

INTRODUCTION: Recent years, the anomalously enhanced fission cross sections have been observed at near- and sub-barrier energy range in a number of projectile-target combinations like, ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{16}O and ^{19}F , etc.[1-2], induced fission of a wide range of target nucleus. The origin responsible for the observed anomaly is still a puzzle, but one thing seems to be very clear that at this energy range, the fission can take place not only via the normal fission process with the initial compound formation but also via various kinds of other reaction paths. We have experimentally studied the fission phenomena in the $^7\text{Li}+^{232}\text{Th}$ reaction system. 35 fission products and 6 residues of targetlike nuclides arisen from incomplete fusion or/and transfer reactions were determined.

EXPERIMENTAL: The thorium targets with the thickness of about 1 mg/cm^2 onto beryllium foils were bombarded at the JAERI Tandem Accelerator. The incident ^7Li energy was 49 MeV and 44 MeV with the beam current of 160 to 200 nA on the targets. The target together with the catcher foil was measured for gamma-ray spectra using a HPGe detector.

RESULTS and DISCUSSION: The measured cross sections for fission fragments in the light asymmetric side of the mass yield curve are plotted in Fig. 1 as a function of fragment mass number, the solid lines are drawn by Gaussian fitting. The interesting features are (1) the cross sections in the light mass side are abnormally large and can not be fitted by Gaussian distributions, (2) the observed excess becomes smaller with the increase of incident energy and disappeared at the energy far away from Coulomb barrier. This phenomenon also exists in the heavy asymmetric products side. Fig. 2 is the FWHM of asymmetric fragment mass distributions. An unexpected phenomenon in this figure is that the widths for energies near- and sub-coulomb barrier are particularly broader. There are some other anomalies which have been observed in the fission excitation function and in the valley to peak ratios of fragment mass curves. The cause of the anomalous fission results is attributed to the incomplete fusion-fission or/and transfer fission, which occurs at very cold energy state and favors an enhancement of the cross sections of fission fragments located at two asymmetric mass peaks and consequently broadens the FWHM of the asymmetric fragment mass distributions. The incomplete fusion-fission events were then estimated from the overall observation. As a result, the contributions of fission followed incomplete fusion amount to 78%, 47%, 24%, 7%, 2%, and 0.2% of the total fission cross sections measured at the incident energy 29.7, 33.2, 36.6, 40, 43.2, and 46.1 MeV, respectively.

REFERENCES: For example, [1] B. B. Back, et al., Phys. Rev. C 32, 195 (1985).

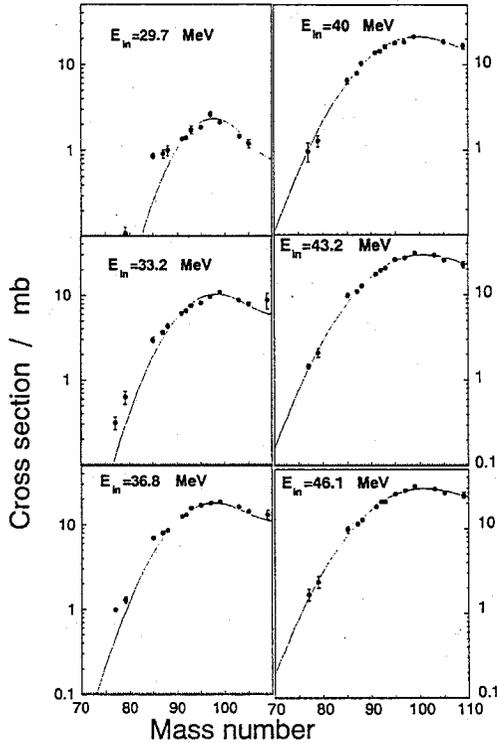


Fig. 1 The observed anomaly in the formation cross sections of the asymmetric fragment mass side.

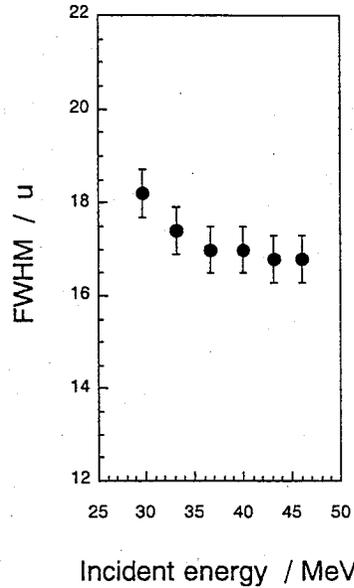


Fig. 2 FWHM for asymmetric fragment mass distribution as a function of incident energy.

Complete and Incomplete Fusion Fission at the Energy Range Near- and Sub-Coulomb Barrier.

Yuliang ZHAO, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

Yuichiro NAGAME, Ichiro NISHINAKA, Kazuaki TSUKADA, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI).

Masashi TANIKAWA, School of Science, The University of Tokyo.

At the energy range near- and sub-coulomb barrier, the anomalies in the fission cross sections of asymmetric fragments, in the excitation functions and in the FWHM of mass distributions are experimentally observed in the ${}^7\text{Li} + {}^{232}\text{Th}$ system. The fission has been found to take place following incomplete fusion-fission process, their contributions are then subtracted from the overall observation. The results show that the incomplete fusion process amounts to 78 to 2% of the total fission cross sections measured at the energy range $0.82 \leq E_{c.m.}/V_B \leq 1.2$, and becomes negligible in the higher energy region.

1A04

制動放射による²³⁸U 光核分裂と相転移

(阪大理¹・原研²・金沢大理³・東北大核理研⁴) ○馬場 宏¹・高橋成人¹
横山明彦¹・山口貴行¹・矢野大作¹・斎藤 直¹・白数訓子²・浜島靖典³
大槻 勤⁴・榎本和義⁴

〔目的〕アクチニド元素の非対称核分裂機構を解明するには自発核分裂や熱中性子誘起核分裂といった核分裂現象の原点に立ち返ることが重要であることは言うまでもないが、その様相は複雑であり簡単に解決できる様な状態ではない。したがって、様相がかなり単純になって種々の系統性が観測される適度に励起された核の核分裂事象との関連性を論ずることは有力な手段となると期待される。そのために、我々は 14MeV 付近の励起エネルギーを境にして起る核分裂事象の急激な遷移に着目し、その詳細な研究を行ってきたが、今回はその原因究明のために²³⁸U の光核分裂の様相を放射化学的に調べることにした。

〔実験〕実験は東北大学核理研電子線形加速器から得られる制動放射線を²³⁸U ターゲットに照射することにより行った。入射γ線中に混在する電子線は電磁場により掃引することにより除去した。用いたウランターゲットは酢酸ウラニルを直径 10mm の円板状に成形 (60-90mgU 厚) したものを、2 及び 3 時間の長時間照射と 30 分の短時間照射を行った。照射は巨大双極子共鳴領域に対応する最大エネルギー 15, 30 及び 60MeV の 3 種類の制動放射線を用いて行い、60MeV での照射の際にビームラインから数 m 離れた位置にウランのブランケットターゲットを置いて散乱速中性子の寄与を調べた。照射した試料について直接非破壊で、あるいは化学分離を行なったのち数ヶ月に渡って Ge γ線スペクトロメトリを繰り返し、BOB コードを中心とするγ線データ処理プログラムによって核種同定と生成量の決定を行い、最後に照射中の ingrowth に対する補正を施して各生成核種の生成断面積を求めた。

〔結果〕ブランケットの結果速中性子の寄与は 10% 以下であると結論された。これは決して無視出来る程ではないが、光核分裂の特性を調べる上で非常に問題になる程ではないと判断される。

与えられた質量鎖について 3ヶ以上の生成断面積が得られた場合には電荷分散が求められる。そのようにして求めた電荷分散の幅 ($2\sigma^2$) は 15MeV の場合は約 1.0 であるのに対し 30MeV と 60MeV の場合は約 2 倍となった。前者は低エネルギー核分裂で知られている分散幅と等しく、後者は軽粒子重粒子を問わず或程度以上の励起エネルギーにおいて見出されている値に等しい。

次に 2ヶ以上の生成断面積が求められた質量鎖については上で定めた電荷分散曲線を用いて最適核電荷 Z_p が得られる。第一図に得られた Z_p を質量数に対してプロットした結果を示す。図から明らかなことは、30MeV と 60MeV の場合は Z_p は殆ど同じで特にその質量数依存性は全く等しいと結論されるのに対し、15MeV の場合は全く様相が異なり、その質量数に対する勾配が明らかに急になっていることである。したがって電荷分布 Z_p についても突然の不連続性が見られたことになる。最後にこうして求められた電荷分散および電荷分布の結果を用いて観測されたすべての生成断面積から全鎖列収率を求め、質量分布曲線を作成した。15MeV と 30MeV についての質量分布を第 2 図に示す。60MeV の質

量分布は 30MeV のそれと本質的に同じであり、質量分布についても前と同様に不連続性が観測された。本講演ではこれらの結果を基に質量分布のピーク対谷比や分裂片角度分布の解析結果や核相転移の理論的取扱いの結果等を援用しつつこの問題を考察する。

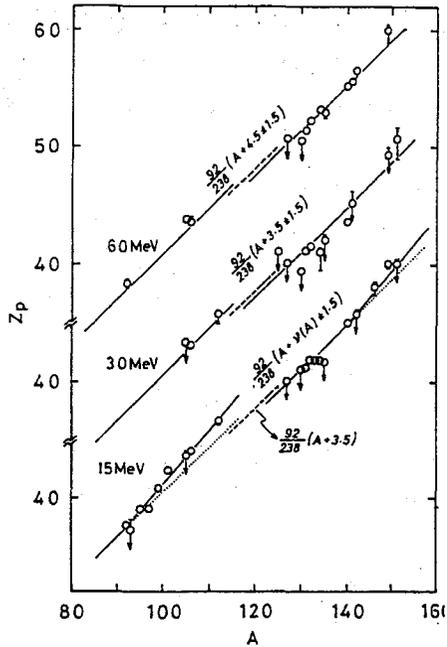


Fig.1. Charge distribution for three end-point energies.

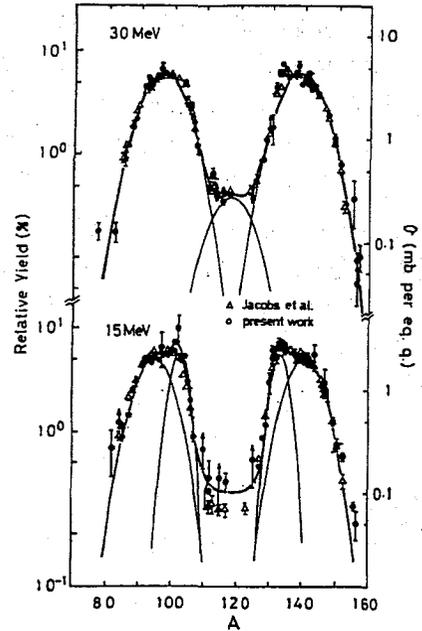


Fig.2. Mass-yield distribution for two end-point energies.

GDR FISSION OF ^{238}U AND NUCLEAR PHASE TRANSITION

Hiroshi BABA¹, Naruto TAKAHASHI¹, Akihiko YOKOYAMA¹, Takayuki YAMAGUCHI¹,
Daisaku YANO¹, Tadashi SAITO¹, Noriko SHIRASU², Yasunori HAMAJIMA³,
Tsutomu OHTSUKI⁴ and Kuzuyoshi MASUMOTO⁴

¹Faculty of Science, Osaka University

²Japan Atomic Energy Research Institute

³Faculty of Science, Kanazawa University

⁴Faculty of Science, Tohoku University

Photofission of ^{238}U with bremsstrahlung of the end-point energy, 15, 30 and 60 MeV was studied radiochemically to elucidate the characteristics of the fission of ^{238}U nucleus excited via the giant dipole resonance (GDR) in contrast to those in the lower energy region. The obtained charge dispersion and distribution and mass-yield distribution revealed distinct differences between the 15-MeV data and the 30- and 60-MeV data. As a result of further analyses, it was concluded that the GDR excitation was not responsible to the observed sudden charge of the fission characteristics.

(阪大理) ○横山明彦・馬場 宏・高橋成人・斎藤 直

前回の放射化学討論会では、速い核分裂が $^{238}\text{U} + ^{12}\text{C}$ 系の核分裂片電荷分散と質量分布にどのように影響しているかを論じ、ここで見られる速い核分裂の特徴について報告した。¹⁾ 今回の講演では、この速い核分裂を深部非弾性散乱の理論である拡散模型を用いて考察し、反応時間の見地から反応機構を説明する試みを行う。

実験の詳細^{1,2)}については前回の講演で述べたので省略する。

前回発表した電荷分散と質量分布の結果より、速い核分裂は分裂片の質量非対称の大きな分割に関係していると思われる。そこで速い核分裂の質量分布をフィッティングによって抽出し、次のようなガウス分布の式で表した。このときの最適化されたパラメータは Table 1 に示した。

$$\sigma(A) = P \exp \left\{ -4 \ln 2 \left(\frac{A - A_0}{FWHM} \right)^2 \right\}, \quad (1)$$

核子が、ある反応時間に原子核間ポテンシャルの中で拡散することで質量分布が決まるとし、拡散係数を D 、移動速度を v とすると、Fokker-Planck の式に基づいて質量分布は反応時間 τ の関数として次のように表される。³⁾

$$P(A, \tau) = (4\pi D\tau)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(A - v\tau)^2}{4D\tau} \right\}. \quad (2)$$

但し、ここで通常の深部非弾性散乱のポテンシャルを想定すると、質量分布はさらに質量が非対称を増す方向に核子の移行が進む。しかし、速い核分裂の場合は逆に対称の方向へ移行が進まなければならない。そのような現象に対応するポテンシャルは形成された di-nuclear system の実効距離を長くすることによって得られる。このことは速い核分裂では最初に形成された di-nuclear system がある程度変形したあとに拡散が起ることを示唆している。

さて、式 (1) と式 (2) を比較することで、反応時間 τ を求めることができる。その結果を拡散係数などの計算結果とともに Table 2 に示した。さらに、この結果を入射粒子類似生成物の角度分布の測定⁴⁻⁷⁾によって決定した深部非弾性散乱の反応時間とともに Fig. 1 に示した。深部非弾性散乱の反応時間は入口チャンネルの質量非対称性のパラメータに対して一次関数的な依存性を示す。⁴⁾ 一方、速い核分裂の成分はこれらの時間に対して一桁以上長い時間を持つ。しかし、それでも融合核分裂に期待される時間である、 $3 - 5 \times 10^{-20}\text{s}$ に比べてかなり短いものであり、これは Heusch らの速い核分裂を不完全な緩和過程と考える描像⁸⁾と一致している。

References

- 1) 馬場ら, 第 39 回放射化学討論会 (新潟) 講演予稿集 1A07 (1995).
- 2) M.-C. Duh *et al.*, Nucl. Phys. **A550** (1992) 281.
- 3) W. Nörenberg, Phys. Lett. **52B** (1974) 289.
- 4) S. Agarwal, Z. Phys. A **297** (1980) 41.

- 5) A. Yokoyama *et al.*, Z. Phys. A **332** (1989) 71.
- 6) J. O. Newton *et al.*, Nucl. Phys. A **483** (1988) 126.
- 7) K. L. Wolf *et al.*, Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1105.
- 8) B. Heusch *et al.*, Z. Phys. A **322** (1985) 309.

Table 1. Parameters fitted to the Gaussian distributions for fast fission.

	<i>FWHM</i>	A_{10}	A_{20}	P
130 MeV	18.0±0.5	96.5±0.5	148.0±0.5	6±1
140 MeV	18.0±0.5	96.0±0.5	148.0±0.5	6±1

Table 2. Computed diffusion coefficient and drift velocity, and the deduced reaction time.

D (s ⁻¹)	τ (s)
5.6×10^{21}	5.2×10^{-21}
v (s ⁻¹)	τ (s)
1.54×10^{22}	5.5×10^{-21}

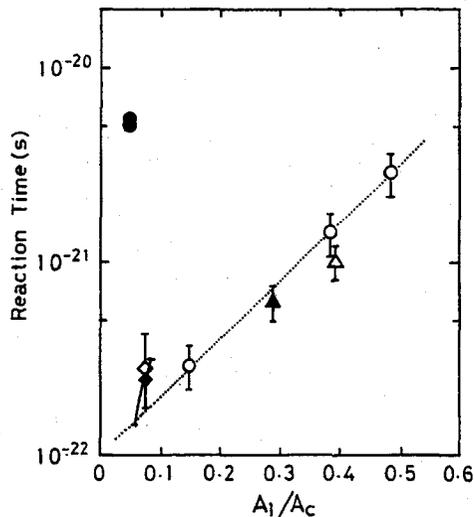


Fig. 1. Reaction times deduced in the present work (solid circles) in comparison with those determined from the angular distributions of projectile-like products; open circles⁴), square⁵), closed triangles⁶), and open triangles⁷).

FAST FISSION MECHANISM AND DUALITY OF THE DIFFUSION PROCESS IN THE (²³⁸U + ¹²C) REACTION SYSTEM

Akihiko YOKOYAMA, Hiroshi BABA, Naruto TAKAHASHI, and Tadashi SAITO,
Faculty of Science, Osaka University

Fission of ²³⁸U induced by ¹²C with incident energies of 110, 130 and 140 MeV was radiochemically studied to investigate the feature of fast fission. The reaction time of fast fission deduced from the width and position of the mass distribution was 5×10^{-21} s, which turned out to be more than one order of magnitude longer than the corresponding life time of deep inelastic scattering but substantially short compared to ordinary fusion-fission life time.

1A06

$^{235}\text{U}(n_{\text{th}}, f)$ における観測量の相関について

(阪大理) ○高宮幸一、井上貴和、横山明彦、高橋成人、斎藤 直、馬場 宏
(京大炉) 中込良廣

[はじめに]

アクチノイド核種の核分裂において、これまでにいろいろな観測量についての測定がなされ議論されてきた。今回は ^{235}U の熱中性子誘起核分裂について二重速度二重エネルギー法を用いた実験と、放射化学的手法を用いた実験を行い、各々の解析結果から得られる物理量の相関に着目して考察を行った。

[実験]

実験は二重速度二重エネルギー法と放射化学的手法のどちらも京都大学原子炉実験所において行った。二重速度二重エネルギー測定の手法については以前の発表¹⁾でも述べた通りである。放射化学的手法については気送管装置を用いて ^{235}U を原子炉内に送り、1分間の照射を行った後取り出し、Ge-半導体検出器を用いて測定を行い γ 線スペクトロメトリーを行った。

[結果及び考察]

二重速度二重エネルギー法の結果から、即発中性子の放出の前後で核分裂片の速度が変わらないという仮定を用いることにより、即発中性子放出前、後での核分裂片の質量、運動エネルギーおよび即発中性子数を得た。また即発中性子を放出するために使用されたエネルギーが即発中性子を放出する前の核分裂片が持っていた励起エネルギーに等しいと仮定することにより、分裂時の核分裂片の励起エネルギーの値を得た。さらにこの励起エネルギーが分裂時の変形エネルギーに等しいとし、Quentin²⁾が与えた回転楕円体に対する変形エネルギーから分裂時の核の変形度を求めた。このような計算を得られた各核分裂イベントに対して行って、核分裂片の質量と変形度の相関を求めた。Fig. 1 にこの相関図を示した。図から質量134u付近に変形度の小さい領域があるのを除いて、分裂時の原子核のほとんどが変形していることがわかる。このように質量134u付近で変形度が小さくなるのは原子核の殻効果の影響と考えられる。また軽核分裂片質量領域には変形した核しか存在しないので、核分裂時の変形の様相には、重核分裂片の変形度が大きく影響すると考えられる。そこで重核分裂片の変形度の大きさを基準として核分裂イベントを2種類に分類した。Fig. 2にはこのようにして分類された二つの質量分布を示した。円で変形している核の、三角形で変形していない核の質量分布を示している。それぞれの収量の比は前者が53.8%、後者が46.2%であった。また、この図から変形していない核の質量分布はピークを135u付近にもち、変形している核の場合はピークを142u付近にもつことがわかった。

放射化学的手法を用いた実験については解析中であるが、二重速度二重エネルギー法で得られた上記の結果との相関に着眼点を置き考察を行う予定である。

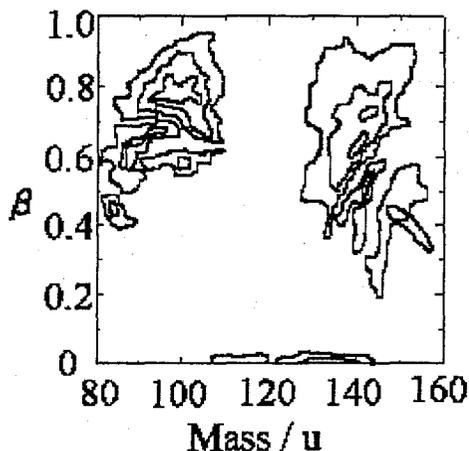


Fig.1 Correlation between fragment mass and the magnitude of deformation.

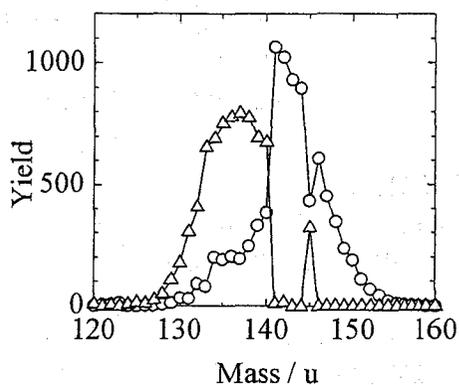


Fig.2 Two mass distributions sorted by means of deformation.

References

- 1)高宮ら, 第39回放射化学討論会講演予稿集(新潟)1A05(1995).
- 2)Ph.Quentin, J.Phys. (Paris),7,32(1969)

STUDY ON CORRELATION BETWEEN OBSERVABLES OF $^{235}\text{U}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$

Koichi TAKAMIYA, Takakazu INOUE, Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI, Tadashi SAITO, Hiroshi BABA

Faculty of Science, Osaka University

Yoshihiro NAKAGOME

Kyoto University Research Reactor Institute

The double-velocity and double-energy measurement and radiochemical measurement for thermal-neutron-induced fission of ^{235}U were carried out in KUR. The primary and secondary fragment mass and kinetic energy are deduced for each event from the obtained event-by-event data. The number of post-scission neutrons is calculated at the same time. Using these results and assuming spheroid deformation as proposed by Quentin, the magnitude of deformation was evaluated for each event as a function of fragment mass. Existence of two types of fission configuration with respect to heavy fragments was visualized; one is highly deformed and the other is nearly spherical. On the other hand only highly deformed light fragments were involved in almost all events. There were few events associated with spherical light fragments. The yields of the two configurations were 53.8% and 46.2% for deformed and spherical heavy fragments, respectively. It is dared that the shell effect for the fission fragment reveals in the mass region close to 132u.

1A07

つくば隕石中の宇宙線生成核種

(金沢大学 LLRL・国立科学博物館(*))

小村和久・○井上睦夫・山崎誠二・村田祥全・米田成一(*)

はじめに

1996年1月7日16時20分頃つくば市を中心とする地域にH5-6型の石質隕石が落下した。隕石と確認された破片は最大177グラムから数グラムのもので23個で総重量は約800gに達している。

隕石中に存在する宇宙線生成放射性核種の測定は、宇宙線による隕石の照射年代や落下直前の宇宙線強度等の情報を含んでおり、可能な限り早期に多数のフラグメントの放射能測定を行うことが望まれる。つくば隕石の1号フラグメント(以下#1)は科学博物館の30%Ge検出器により落下6時間後に放射能測定が開始され、半減期15時間の ^{24}Na の検出に成功している。昨年2月18日に落下した根上隕石を測定した経験から、尾小屋トンネル内に設置した地下測定室を利用すれば20g前後の隕石試料で半減期数カ月以上の核種を比較的精度よく測定できると予想されたことから、#4、#5、#13、#16、#19の5個のフラグメントを測定し、興味ある結果を得たので報告する。

非破壊ガンマ線測定

つくば隕石の非破壊ガンマ線測定には、旧尾小屋鉱山のトンネル内に設置した相対効率93.5%のGe検出器を使用した。本検出器の0.1-2.8MeV領域のバックグラウンド計数は1.25cpmと極めて低く、ピーク計数率として0.002cpm程度の放射線の検出が可能である。バックグラウンドには ^{60}Co のわずかながら ^{60}Co のピーク存在する(1173 keV 0.0040cpm, 1332 keV 0.0035cpm)ため、極低レベルの ^{60}Co の検出はやや問題があるが、地上に設置した検出器と比べれば1桁以上高感度で測定することができる。

落下後12日目から測定した#5を手始めに、3月末までに#19、#13の測定を完了した。この時点で、宇宙線生成核種の濃度に予想を越える違いのある核種が見いだされたので6月から8月にかけてさらに#4と#16の測定を行った。

Fig. 1に最大片#13の1100-1200 keV領域を示す。この図から明らかなように ^{60}Co 及び半減期47年の ^{44}Ti が存在することがわかる。検出された宇宙線生成核種を半減期順に列挙すると ^{44m}Sc , ^{52}Mn , ^{48}V , ^{51}Cr , ^7Be , ^{58}Co , ^{56}Co , ^{46}Sc , ^{57}Co , ^{54}Mn , ^{22}Na , ^{62}Co , ^{44}Ti , ^{26}Al の14核種であった。バックグラウンドが極めて低いことから天然のU, Th及びK濃度を求めることが出来た。

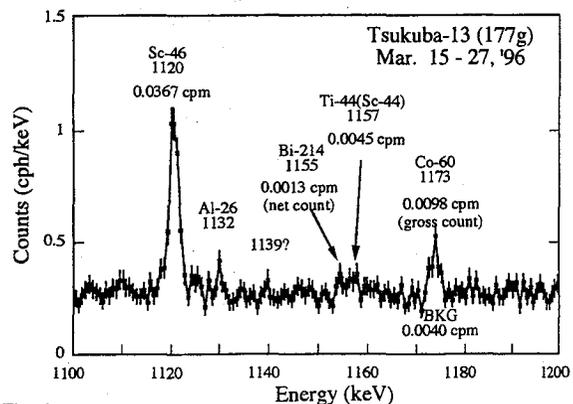


Fig. 1

A 1100-1200 keV region of #13 showing detection of ^{44}Ti and ^{60}Co .

測定結果

宇宙線生成核種のピーク計数率は落下からの経過時間、隕石のサイズ、 γ 線放出率によって大きく異なるが、20-30gの試料ではほとんどが0.01cpm以下の極低レベルであり、地下測定は極めて有効であった。5つの試料で共通に検出された宇宙線核種は ^7Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co の8核種である。これらの核種濃度がフラグメントによって違うかどうか、系統性があるかどうかを見るため次のような比較を試みた。

核種濃度で比較する場合の検出効率の不確かさによる誤差を避けるため、計数率が高くまた隕石中の濃度が均一であると考えられる ^{40}K の1461keVピークに対する各核種のピーク比を各フラグメントについて計算し、ピーク比の変化がスムーズになるようにフラグメントの順番を決めて横軸にとってプロットしたのがFig. 2である。ここでは隕石の大きさに由来するサム効果の補正のふたしかさなどによる系統誤差のおそれがあるため極端に大きな#13を除いた。

Fig. 2から分かるように、 ^{26}Al , ^{56}Co , ^{46}Sc は誤差の範囲内でフラグメントによる違いは見られないが、 ^{57}Co と ^{58}Co では2から3倍に達する大きな違いがあり、 ^{54}Mn と ^{22}Na でも計数誤差以上の違いが観測された。

一方、 ^{60}Co 濃度は1.4dpm/kg(#13)と極めて低い値を示すことから、落下前の直径は高々10cm程度と推定されるが、このようなサイズでは、元素組成に大きな違いがない場合には高エネルギー宇宙線との作用で生成する核破碎反応生成核種の濃度に大きな違いが起こるとは考えにくい。濃度が高いのが表面部分なのか中心部分なのかは明らかでないが、核種濃度の違いが落下前の隕石の表面からの深度分布によるものとすれば、宇宙線の低エネルギー成分による生成量の違い、あるいは高エネルギー成分からのビルドアップ二次成分の深度分布に対応するか不明である。

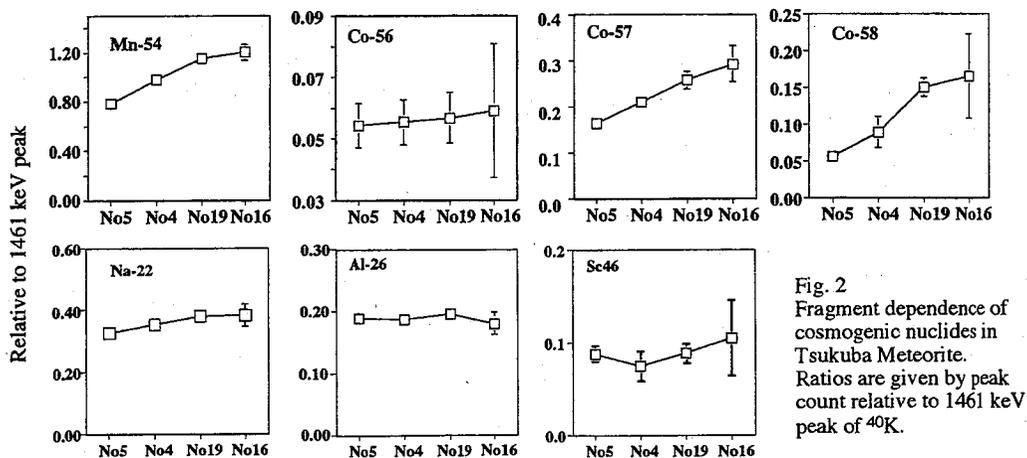


Fig. 2
Fragment dependence of cosmogenic nuclides in Tsukuba Meteorite. Ratios are given by peak count relative to 1461 keV peak of ^{40}K .

COSMOGENIC NUCLIDES IN TSUKUBA METEORITE

Kazuhisa KOMURA · Mutsuo INOUE · Seiichi YAMAZAKI · Yoshimasa MURATA · Shigekazu YONEDA(*) (Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University · National Science Museum(*)

Cosmogenic nuclides in 5 fragments of Tsukuba Meteorite have been measured by non-destructive gamma-ray spectrometry. Detected are 14 cosmogenic nuclides and U, Th and K. Up to about 3 times of difference was found for the concentrations of cosmogenic nuclides.

(熊大工) 岸川俊明

1. 緒言 本研究は、同軸型Ge検出器ガンマ線スペクトロメータの新しいエネルギー較正法の開発を目標としている。Geスペクトロメータにより光子エネルギーを精密計測する際の、電子雑音波形のひずみを考慮した装置関数を提案した。演者らの提示しているエネルギー校正の概念は、Fig. 1 に示すように、光子エネルギーの超精密測定においては、装置関数に畳み込まれている正規分布(ND)のセントロイドをエネルギー校正の校正位置とすべきことを明らかにしている。そこでは、装置関数の根幹をなすND波形が、電子雑音によって形成されるとみなしてきた。しかし、電子雑音波形を測定すると、スペクトロメータによってはNDとならず、ひずんだ波形が得られることがある。このため、ひずみをポアソン確率密度関数により関数化し、電子雑音の確率密度分布関数を得た。

2. 実験 スペクトロメータは通常のGe検出器付きの他、原研東海研のJRR-3M 中性子ビームガイドに設置されているGe/BGO検出器付き多モードスペクトロメータ(PHA-1 : 0-4MeVコンプト低減、PHA-2 : 3-11MeVコンプト低減、PHA-3 : 3-11MeVペアおよびPHA-4 : 0-12MeVシングルモード)を用いた。精密パルサーにはBNC製PB-4を使用した。

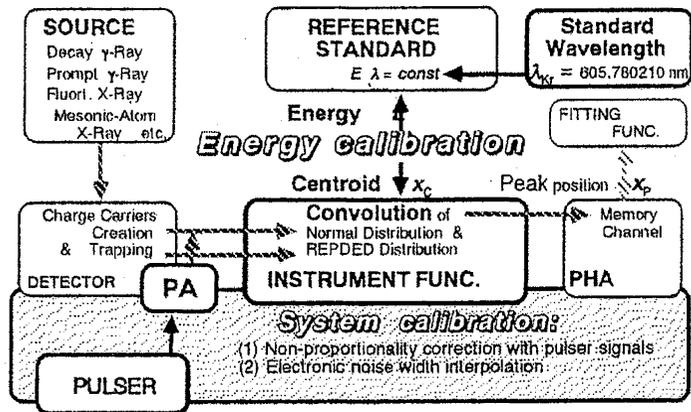


Fig. 1. Concept of a new energy calibration method.

3. 結果および考察

(1) 電子雑音波形 電子雑音の波形の測定結果の一例を Fig. 2 に示す。この場合、明らかに、波形はNDとみなすことはできない。すなわち、電子雑音波形の適合関数ををNDとみなして得た波形(●)は、実測波形(○)を再現していない。

(2) 電子雑音ひずみ波形 電子雑音の出現チャンネルを確率変数とすると、ひずみの出現はランダムかつ、まれな事象であるので、ポアソン過程に従うとみなすことができる。すなわち、電子雑音のランダムひずみ確率密度分布関数は、次式で表わされる：

$$Pr = Pr_0(r_0; w) = r_0^w / w! \exp(-r_0) \quad (1)$$

ここで r_0 はひずみ係数、 w は確率変数(チャンネル単位)である。

電子雑音の確率密度分布は、NDに式(1)が畳み込まれた関数とみなすと、次式が得られる：

$$Pr_{en}(x_c, v_N; r_0; x) = ND_{en} * Pr \quad (2)$$

ここで、 (x_c, v_N) は電子雑音の、それぞれ、セントロイドおよび分散であり、 $*$ は畳み込み積分を表わす。これらのパラメータは、最尤推定法により推定できる。

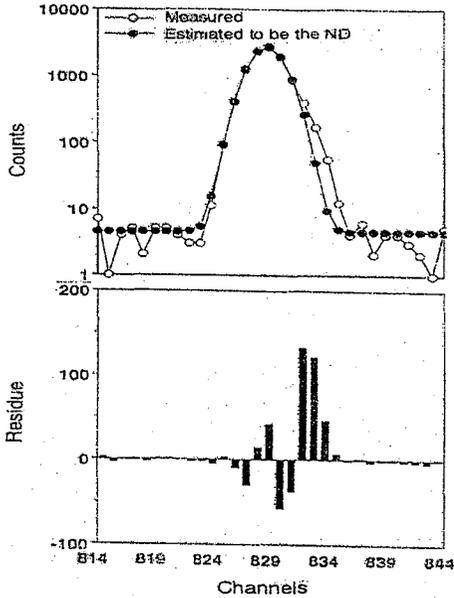


Fig. 2. Noise peak shape estimated to be the normal distribution (black circle).

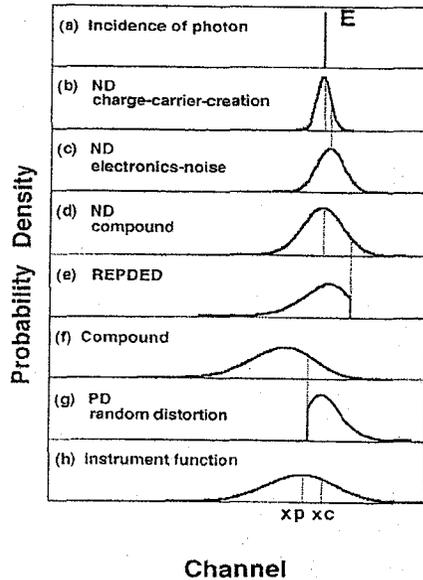


Fig. 3. Schematic diagram of the stochastic processes leading to the instrument function.

(3) 改良された装置関数 Fig. 3は、装置関数を形成する確率密度分布関数を示す。Fig. 2に出現した電子雑音波形は、本来の電子雑音のND (Fig. 3c)に式1のランダムひずみ(PD)確率密度分布関数(Fig. 3g)が畳み込まれたものである。

単色光子(Fig. 3a)の検出に際して従来提案している装置関数(Fig. 3f)は、電荷担体形成の統計的動揺(Fig. 3b)、正規分布とみなした電子雑音(Fig. 3c)および電荷担体の電極への移動中の捕獲事象に基づくエスケープ事象(REPD、Fig. 3e)の各確率事象の複合とみなしてきた(Fig. 3f)。これに対して、改良された装置関数は、Fig. 3fにランダムひずみ確率密度分布関数(Fig. 3g)が畳み込まれた波形で(Fig. 3h)ある。

このように、実際の電子雑音波形は、NDと見なすことができない場合があり、このことがエネルギー精密測定の変りの一要因と判明した。

(2)

4. 結論

光電ピークのエネルギー情報は電子雑音のセントロイドが担っているが、電子雑音波形に系統的なひずみがある場合は、本報によるパラメータ推定法が有効であることが明らかにされた。

EFFECT OF DISTORTION OF ELECTRONIC NOISE SHAPE ON ULTRA-PRECISE MEASUREMENT OF PHOTON ENERGY WITH A Ge SPECTROMETER

Toshiaki KISHIKAWA

Kumamoto University Faculty of Engineering

Distortion of an electronic noise shape with a Ge spectrometer causes deviation of an assigned energy, because a centroid of normal distribution which is regarded to be that of the noise shape is deviated from an intrinsic centroid of the normal distribution. A probability density function was introduced to the instrument function in order to correct the deviation.

(名大理) 古川路明

1. はじめに 軽水炉は原子力潜水艦の動力源にふさわしく、原子力発電の本命ではないと考えていたのは妥当な見解であったと思う。(軽水炉は天然ウランの中に0.720%しか含まれない ^{235}U のみを利用する点で資源の有効利用とはいえない。)増殖炉こそが将来のエネルギーを担うものと期待されていたとしても何の不思議もない。

^{238}U の中性子照射によると、 ^{239}Pu ほかのプルトニウム同位体が生成し、 ^{239}Pu も新たな核燃料となる。(生成する ^{239}Pu の量が消費される ^{239}Pu より多ければ ^{238}U が有用な物質に変わる。このように消費した核燃料よりも生成する核燃料が多くなることを増殖といい、増殖を実現できる原子炉は増殖炉と呼ばれる。)核分裂の際に発生する中性子数の測定などに基づいて決定される有効中性子数(η)が2をある程度の余裕をもって超えなければ増殖は成り立たない。Table 1に示すとおり、 η のもっとも大きい ^{239}Pu の高速中性子照射のみが増殖を実現し得る。

「高速増殖炉」では、中性子を減速させないために原子番号の大きい元素を含む物質を冷却材に用いる。主として冷却材としての性質に関する考察に基づいて、その化学的反応性の高さにもかかわらず金属ナトリウム(融点 97.8°C 、沸点 882.9°C)を冷却材とする溶融金属高速増殖炉がもっとも有望とされ、「先進国」はその開発に手を染めた。

2. 増殖炉開発と進行情況¹⁾ 発電炉の開発は、実験炉→原型炉→実証炉と順を踏んで進のが当然の路線であるが、技術的に多くの難点をかかえる増殖炉の場合は軽水炉の場合以上に慎重に進められねばならない。

増殖炉開発の歴史は古く、アメリカでは1946年に実験炉Clementine(水銀を冷却材に用いる)を運転し、1951年にはEBR-1(NaKを冷却材とする)によつて100kWの発電に成功したが、後に多くのトラブルに見舞われ、約10年前に原型炉の段階で中止し、現在では開発の計画はない。旧ソ連の開発は1950年代半ばに始まり、急いで開発を続け、実証炉の建設まで達したが、何回かの事故の後に計画は頓挫した。ヨーロッパでは、イギリス・ドイツは開発から手を引き、もっとも熱心だったフランスは精力的に開発を続け、原型炉Phenix(250MW_e)を建設した後に、実証炉Superphenix(1200MW_e)を完成したが、1990年の事故以来増殖炉としての運転は諦めたようにみえる。

3. 増殖炉開発に伴う技術的困難 困難をもたらした最大の原因は、ナトリウムの取扱に関連している。水との反応は、 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + 45.7\text{kcal/mol}$ の反応式から明らかなように爆発の可能性の大きい水素ガスを生成し、著しい発熱が起こる。高温のナトリウムは酸素と反応して、主として酸化ナトリウムを生成し、この際にも大きな発熱が認められる。 $(4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O} + 99.4\text{kcal/mol})$ この反応熱の大きさはナトリウムを取り扱う際にもっとも注目すべき事実の一つである。

運転中の炉内には 10^{17}Bq 以上の ^{24}Na (14.96h)が存在し、長寿命の ^{22}Na (2.60y)も蓄積していく。遅発中性子の比率が低いために原子炉制御に問題があり、高速中生子による核分裂断面積が小さいために炉心の燃料配置に新たな配慮を要し、ナトリウムの比熱が小さ

く、出力変化にともなう急激な温度変化に対応するためステンレス鋼の配管を長く引き回す必要もある。 ^{239}Pu の半減期が ^{235}U の3万分の1なので、同一重量のプルトニウムの放射能は逆に3万倍強くなり、放射能毒性は、少なくとも、その値に比例して大きくなる。

運転中に発生する中性子の損失はあらゆる過程で起こり、高い増殖比は得にくいのが実状である。高い増殖比は安全性の多少の犠牲の基に成り立つとの指摘もある²⁾。 ^{238}U を能率よく ^{239}Pu に変換することは難しく、「倍增時間」が100年に達するとも試算されている。

4. 「もんじゅ」の「事故」と今後の影響 1995年12月8日に起こった「もんじゅ」の二次冷却系からの溶融ナトリウムもれの事故は日本の原子力長期計画に重大な影響を与えた。ナトリウム取扱の困難さが一層浮き彫りにされたとみてよい。高速増殖炉の実用化がさらに遠のいたことは確実である。むしろ実現が不可能になったといってもよい。

討論会の当日には、一人の古風な放射化学者として、事故とその後の動力炉核燃料開発事業団・科学技術庁の対応などについての考察および日本のエネルギー問題と原子力発電の進むべき道についての私見を述べる。

Table 1 Nuclear data for fissile and fertile materials

	Natural U	^{233}U	^{235}U	^{239}Pu
Decay	α	α	α	α
Half life (year)	—	1.59×10^5	7.04×10^8	2.44×10^4
【Thermal neutron*】				
σ_r (b)	3.42	48	99	269
σ_f (b)	4.18	531	582	742
ν		2.49	2.42	2.87
η	1.33	2.29	2.07	2.11
【Fast neutron**】				
σ_r (b)	0.16	0.24	0.14	0.27
σ_f (b)		2.25	1.35	1.62
ν		2.52	2.49	2.93
η		2.29	2.12	2.53

* 0.025eV

** ~0.25MeV

- 1) 小林圭二, 「高速増殖炉もんじゅ」, 七つ森書館 (1994).
- 2) G. R. Choppin, J. Rydberg: Nuclear Chemistry: Theory and Applications, p.483, Pergamon Press (1979).

FAST BREEDER REACTOR VIEWED BY AN OLD-FASHIONED CHEMIST.

Michiaki Furukawa

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

Problems associated with the development of fast breeder reactors are reviewed from the worldwide viewpoint. Then, I will discuss the problems concerning the future Japanese atomic energy research and development in connection to the accident of proto-type breeder reactor "Monju" occurred on December 8th, 1995.

1B01

中性子即発 γ 線分析におけるマトリックス水素による中性子散乱の影響

(原研東海) ○松江秀明、米沢伸四郎

【はじめに】 中性子即発 γ 線分析 (PGA) において、生物試料など水素濃度の高い試料の分析では、中性子散乱の影響が問題となる。これは水素 (^1H) の中性子散乱断面積が約 80 b と他の核種に比べ非常に大きいことによる。水素からの中性子散乱による中性子束の減少、散乱中性子と試料元素との中性子捕獲反応、散乱中性子のエネルギー分布の変化、散乱中性子の散乱角度分布の偏り等が生じ、これら全ては分析に影響する可能性がある。米国 NIST の Mackey らは水平あるいは垂直実験孔からの熱中性子ビームを用いた系での試料中の水素による中性子散乱の影響を詳細に報告し¹、最近では、同 NIST の Paul らが直線中性子導管 (Be, Bi フィルター) を用いた冷中性子ビーム系における結果を報告している²。これに対し JRR-3M の中性子ビームは中性子導管の曲率を利用して高エネルギー中性子を取り除くタイプのもので、NIST のタイプのものに比べより純度の高い低エネルギー中性子が得られる。本研究では、PGA において分析目的元素になることの多い H, B, Cl, Cd の 4 元素について、それらの元素を含む水素濃度の異なるペレット試料 (C/PhCOOH 試料、Ures- d_4 /Urea 試料) あるいは球状試料 ($\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 試料) を JRR-3M の即発 γ 線分析装置により測定し、得られた分析感度から曲線中性子導管を用いた場合の散乱中性子の影響を評価した。

【実験】 ペレット試料は黒鉛 (JAERI-G1) と安息香酸あるいは重水素置換尿素 (濃縮度 98 atom%) と尿素の組合わせで任意の水素濃度に調製し、 H_3BO_3 , NH_4Cl , CdCO_3 の粉末を加え、乳鉢にて混合し、それらの約 100 ~ 150 mg を錠剤成型器でペレット (13mm ϕ \times ~1 mm) に成型した。C/PhCOOH 試料では安息香酸の含有量の少ない場合ペレット成型が行えないものがあった。そのような試料については粉末のまま測定した。 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 試料は濃度既知の H_3BO_3 , NH_4Cl , CdCO_3 の重水-軽水溶液を球状に成型した高純度合成石英アンブル (10mm ϕ , 15mm ϕ) に熔封した。

中性子照射及び即発 γ 線測定は、日本原子力研究所の JRR-3M 冷及び熱中性子ガイドビームに設置された即発 γ 線分析装置を用いて、ヘリウム雰囲気中で行った。冷及び熱中性子ビームのエネルギーはそれぞれ 3.0 meV と 15 meV にピークを持って分布している。

H, B, Cl, Cd の分析感度 (cps/mg) は、それぞれ、H 2223 keV、B 478 keV、Cl 786 + 788 keV、Cd 558 keV における γ 線ピーク計数率を Ti 中性子束モニターの計数率で規格化した。さらに、バックブランドからの影響は FEP フィルムあるいは FEP フィルムと石英アンブルのみのブラング測定を行い、ピーク領域からのピーク面積値を差し引くことにより補正した。

【結果と考察】 冷中性子ビーム照射における C/PhCOOH 試料中の各元素の分析感度の相対強度と水素濃度 (wt %) との関係を図 1.1a に示す。図中の各元素の分析感度の相対強度は水素濃度が 0 のとき 1 と規格化しプロットした。また、冷中性子ビーム照射における $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 試料 (15 mm ϕ) について同様のプロットを図 1.1b に示す。Fig. 1a のペレット試料では各データ点のばらつきが大きい、各元素とも低水素濃度試料に比べ高水素濃度試料において分析感度が

増加している。また、その増加の大きさは $Cd > Cl > B \approx H$ の順である。これらの傾向は熱中性子ビーム照射の際も同様であった。Fig.1b の D_2O/H_2O 試料 (15 mmφ) では逆に、各元素とも低水素濃度試料に比べ高水素濃度試料において分析感度の減少が認められる。またその減少の大きさは $Cd < B \approx Cl \approx H$ の順である。これらの傾向は 10 mmφ の試料においても同様であったが、減少率は小さなものとなっていた。熱中性子でも同様の傾向が見られたがさらに減少率は小さなものとなった。

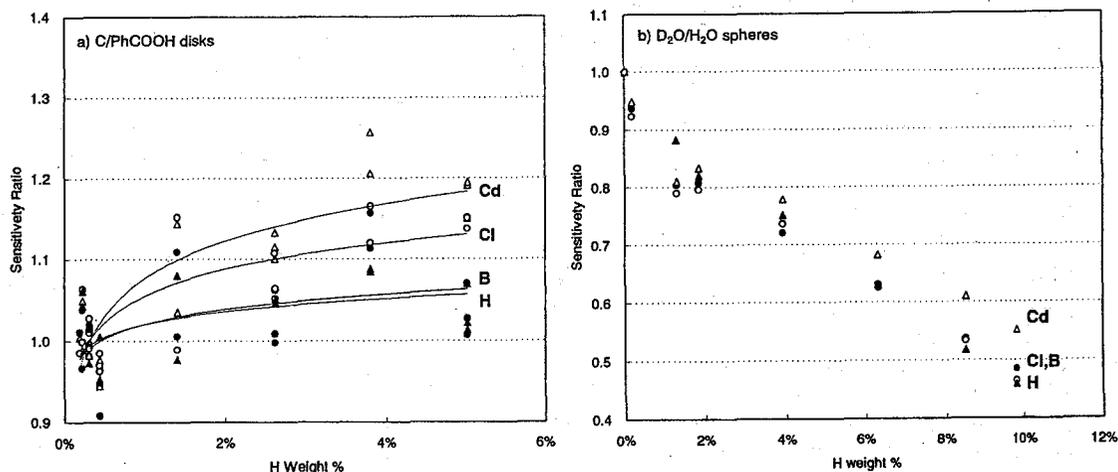


Fig. 1 Analytical sensitivity change for Cd (Δ), Cl(\circ), B(\bullet) and H(\blacktriangle) in the cold neutron beam

文献 1. E. A. Mackey, G. E. Gordon, R. M. Lindstrom, D. L. Anderson, *Anal. Chem.*, **64**, 2366-2371 (1992).
 2. R. L. Paul, E. A. Mackey, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **181**, 321-333 (1994).

EFFECT OF NEUTRON SCATTERING BY MATRIX HYDROGEN ON NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS

Hideaki MATUE, Chushiro YONEZAWA

Japan Atomic Energy Research Institute

In biological or other hydrogenous materials, it is necessary to evaluate the effect of neutron scattering by hydrogen existing in the sample on prompt γ -ray analysis, because hydrogen is a very strong neutron scatter with a scattering cross-section of approximately 80 b. The magnitude of the effect of scattering on analytical sensitivity is a function of the size, shape, and scattering power of the target. These effects were evaluated by measuring analytical sensitivities for a series of sphere target and a series of disk target of different H concentrations with both the cold and thermal-neutron guided beams of JRR-3M.

中性子即発ガンマ線分析法による岩石及び環境標準物質中のホウ素の定量

(原研東海) ○ Ruska Prima Putra, Wichian RATANATONGCHAI,
米沢伸四郎, 松江秀明, 間柄正明

1 Introduction

Accurate determination of traces of B is significant due to various specific requirements in such field as geological, cosmochemical, agricultural, and material science and, more importantly, in the study of reactor materials. A neutron induced prompt γ -ray analysis (PGA) is one of the highest sensitive analytical methods for B and can determine ppb levels of B nondestructively. The destructive analytical method such as inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and spectrophotometry have serious problems of contamination and evaporation of B, whereas PGA has less possibility for such problems and accurate determination can be performed. However, owing to the Doppler broadening of B 478 keV γ -ray line, many elements including especially Na show spectral interference in the determination of B. Determination of ppb levels of B in various reference materials corrected for the Na interference by a reference peak method had been performed using a PGA system at the JRR-3M.¹ In the present work, we have examined the spectral interference correction by the following three methods: 1) computer fitting, 2) reference peak method, and 3) subtraction of the Na 472 keV peak area predicted from the Na concentration. Reference materials of igneous rocks, sediment rocks and biological environmental samples have been analyzed.

2 Experimental

The determination was carried out by using a PGA system at the cold or thermal neutron beam guide of 20 MW Reactor JRR-3M with a neutron flux at the sample position of 1.1×10^8 and 2.4×10^7 n cm⁻² s⁻¹, respectively.² The rock samples, prepared by Geological Survey of Japan (GSJ), were dried at 105 °C for 7 h and the environmental reference materials, prepared by National Institute of Environmental Studies (NIES) of Japan and National Institute of Science and Technology (NIST) of the U.S.A., were dried under the recommendations of NIES and NIST instruction, then the samples (100-250 mg) were heat-sealed in 25 μ m thick fluorinated ethylene propylene resin (FEP) film. The biological environmental samples were cold pressed into a 13.0 mm ϕ disc. Standard B samples (B 4.86-102 μ g) were prepared by evaporating portions of a standard B solution, which was prepared by dissolving reagent grade boric acid in water, onto filter paper of 13 \times 13 mm², then heat-sealed in the FEP film. The Compton suppression spectra of the samples and standard B samples were measured for 15000-50000 s and 1000-5000 s, respectively, in He atmosphere with both the cold and thermal neutron beams. The B peak area was determined by computer fitting shown in the below and by covell's method, setting the region of interest at 466-490 keV.

3 Results and Discussion

As the energy range of interest is broad due to the Doppler broadening of the 478 keV γ -rays, many elements have prompt γ -rays which possibly interfere in this region. Among these Na, Ni and Cl played practically important interference up to 83, 17 and 3.3%, respectively, for the samples studied. So the spectral interference was corrected by the three methods. Firstly, in the computer fitting method, the interfered peak was decomposed by fitting for B peak as integrated Gaussian function, whereas for the other interfering peaks as normal Gaussian function. The fitting program was prepared based on the study of Doppler broadening of B peak by Sakai et al.³ Secondly, in the reference peak method, Na interference was corrected using 92 and 869 keV peaks as reference peaks. Thirdly, the interfered B peak area was subtracted with Na 472 keV peak area which was predicted from the Na concentration determined by PGA. The background counts of B were evaluated by measuring 7 pieces of the FEP films and was found to be equivalent to 0.036 ± 0.021 μ g in the peak calculation by the covell's method. However, the background counts of B was not detected in the computer fitting method.

The analytical results of B in rocks are shown in Table 1 together with GSJ compiled values of 1994.⁴ For almost all samples, variation of the analytical results were less than 10% except for the

samples of low B content. Because of the low B content and high Na content, the variations of the analytical results of JG-2 and Milk Powder (NIST 1549) were 17-33% among the correction methods. In the other samples of low B content ($B < 3 \mu\text{g/g}$), the variations were 1.6-20%. The accuracy of the analytical results was confirmed by comparing with the other values. The analytical results of the rock samples agreed within 20% to the compiled values of 1994, except for JF-1, JF-2, JGb-1, JG-1a and JP-1, of which analytical values were deviated 22-97% from the compiled values. The analytical results obtained by the present methods tended to give relatively higher values comparing with the compiled values. Because the fitting method can correct the interference not only from Na but also from Cl, Ni and others simultaneously, it seemed that the fitting method presented most reliable results among the methods investigated.

Table 1 Analytical results of B in reference materials of rock

Sample (n = 3)	Fitting method	B content, $\mu\text{g/g}$		Compiled values ^d
		Reference method	Subtraction of 472 keV of Na	
Andesite (JA-1)	23.3 \pm 0.31	22.6 \pm 0.84	23.0 \pm 1.3	21.0
Andesite (JA-2)	21.2 \pm 0.41	20.9 \pm 0.56	21.1 \pm 0.70	20.7
Andesite (JA-3)	26.1 \pm 0.43	25.1 \pm 0.64	25.4 \pm 0.67	24.8
Basalt (JB-1a)	7.51 \pm 0.27	7.02 \pm 0.74	7.27 \pm 0.52	7.88
Basalt (JB-2)	31.1 \pm 0.19	31.1 \pm 0.60	31.3 \pm 0.56	30.2
Basalt (JB-3)	20.6 \pm 0.36	19.9 \pm 0.18	20.4 \pm 0.18	18
Dolomite (JDo-1)	1.62 \pm 0.30	1.39 \pm 0.11	1.37 \pm 0.11	-
Feldspar (JF-1)	2.23 \pm 0.095	2.47 \pm 0.49	2.40 \pm 0.24	1.8
Feldspar (JF-2)	1.68 \pm 0.027	1.99 \pm 0.25	1.77 \pm 0.15	1.6
Gabbro (JGb-1)	5.59 \pm 0.019	4.91 \pm 0.35	5.29 \pm 0.28	4.03
Granodiorite (JG-1a)	5.29 \pm 0.23	5.31 \pm 0.35	5.20 \pm 0.31	3.95
Granite (JG-2)	1.99 \pm 0.65	1.73 \pm 0.29	1.79 \pm 0.37	1.78
Granodiorite (JG-3)	2.18 \pm 0.18	2.58 \pm 0.22	2.15 \pm 0.090	2.15
Lake Sediment (JLk-1)	53.9 \pm 1.2	53.1 \pm 2.5	53.4 \pm 2.0	-
Limestone (JLs-1)	78.1 \pm 1.6	76.6 \pm 2.3	77.5 \pm 1.6	-
Peridotite (JP-1)	2.76 \pm 0.072	2.58 \pm 0.093	2.57 \pm 0.030	1.4
Rhyolite (JR-1)	131 \pm 4.5	129 \pm 5.6	131 \pm 4.8	117
Rhyolite (JR-2)	152 \pm 7.3	151 \pm 9.3	152 \pm 8.4	145
Slate (JSI-1)	78.6 \pm 2.0	77.1 \pm 2.3	77.9 \pm 2.2	-
Stream Sediment (JSd-1)	7.98 \pm 0.25	7.36 \pm 0.35	7.47 \pm 0.15	-
Stream Sediment (JSd-2)	37.5 \pm 0.53	36.7 \pm 1.1	36.9 \pm 0.54	-

References

1. C.Yonezawa, A.K.Haji Wood : *Anal. Chem.*, **67**, 4466 (1995);
2. C.Yonezawa et al.: *Nucl. Instrum. Method Phys. Res.*, **A329**, 107 (1993);
3. Y.Sakai et al.: *Nucl. Instrum. Method Phys. Res.*, **A353**, 669 (1994);
4. N. Imai et al.: *Geochem. J.*, **29**, 91 (1995).

DETERMINATION OF BORON IN ROCKS AND ENVIRONMENTAL REFERENCE MATERIALS BY NEUTRON-INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS

Ruska Prima Putra, Wichian RATANATONGCHAI, Chushiro YONEZAWA, Hideaki MATSUE, Masaaki MAGARA

Japan Atomic Energy Research Institute

Nondestructive determination of traces of B in rocks and biological environmental reference materials was carried out by using neutron induced prompt γ -ray analysis. The spectral interferences from Na, Cl and Ni were corrected by computer fitting and other methods precisely. The analytical results obtained by different spectral interference correction methods were in good agreement. The fitting method seemed to present most reliable results because it could correct Na, Cl and Ni interference simultaneously.

1B03

即発 γ 線分析法による陶磁器の主成分元素の定量

(都立大理) ○末木啓介・金子護・佐藤渉・中原弘道

(慶大文) 富沢威・森本伊知郎

<はじめに> 中性子即発 γ 線分析法は、大型試料のまま測定を行なうと入射中性子の吸収や散乱と放射 γ 線の試料内での吸収の影響があり、さらに形状の違いなどからくる中性子の照射量の違いや検出器に対する幾何学的な変化があり、一般的な外部標準法などでは定量することは事実上できなかった。そこで、内部に存在する元素を基にした内部標準法で定量することによって、これらの問題を解決し元素の定量分析を行なった¹⁾。ただし、内部標準法の採用によって、直接求まるのは内部標準とした元素との存在度の比である。したがって、他の分析方法である元素の絶対的な定量値を求める必要があるという欠点が存在する。今までに、大型試料に土器や陶磁器を選び、実際の試料の主成分元素の定量の検討を行ってきたが、今回は、江戸時代一般に流通していた染付碗についてその産地(肥前系と瀬戸美濃系)の違いによる主成分元素の分布について検討を行なったので報告する。

<実験と解析> 分析装置は日本原子力研究所のJRR3-M研究炉に設置された即発 γ 線分析装置を用いて行なう。解析で用いる各元素毎に必要な係数は既知の試薬を用いて求めた。実試料に関しては大きなものはテフロン製の台などに固定して測定位置に設置した、また、磁器のかげらなどはFEP製のフィルムで包んで所定の位置に宙釣りに固定した。測定時間は一試料について熱中性子ビームを用いて7000秒から15000秒で行なった。得られた γ 線スペクトルからそれぞれの元素に対応する特定のエネルギーの γ 線のピーク面積を基に、以下のようにしてSiとの原子数比で求めた。基本式は、

$$\frac{A^x}{A^y} = \frac{n^x \cdot \sigma^x \cdot b^x(E_\gamma^x) \int w^x(\mathbf{r}) \eta(E_\gamma^x, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}{n^y \cdot \sigma^y \cdot b^y(E_\gamma^y) \int w^y(\mathbf{r}) \eta(E_\gamma^y, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}$$

となる。この中で (A^x/A^y) は測定で得られたピーク面積の比であり、 $(\sigma^x \cdot b^x(E_\gamma^x) / \sigma^y \cdot b^y(E_\gamma^y))$ は別の既知試料を用いてすでに求めてあり表1に今回定量に使用した γ 線のエネルギーと併せて示す、 $\int w^x(\mathbf{r}) \eta(E_\gamma^x, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$ は実試料で観測されたTiとFeに起因する数本の γ 線から相対的な検出効率として求めることができる。誤差については γ 線測定に関してはピーク面積に起因する統計誤差と他の方法で求めたそれぞれの係数について与えられている誤差をどちらも含んでおり約10%以内に収まった。内部標準にSiを採り、Siとの原子数比を求めた、その後、それぞれ酸化物の重量比に換算した。この方法で、現在のところAl, Ca, K, Na, Fe, Ti, Mnに関して定量値を求めることができた。また、Mgについては、感度が低いために通常の試料における含有量では定量が困難であることも分かった。

<江戸時代の染付碗に関する分析> 試料は白金館址遺跡と郵政省飯倉分館構内遺跡の江戸時代の武家地の遺跡から見いだされたもので、肥前系と瀬戸美濃系の特徴がわかりやすく、広東形と端反り形の2種類の碗の特徴がはっきりしている口縁部または高台部の試料をそれぞれ20試料づつ用意した。このうち今回はそれぞれ7試料について即発 γ 線分析を行ったの

で主成分元素の分布について報告する。得られた分析結果から今回の試料に関してはMn, Feを除いては、胎土中の元素分析を行っていると考えられる。その結果、比較したところK, Na, Ti, Alはそれぞれの量に正の相関があり、K, NaとTiは特に2つの産地で大きくその取りうる分布に差がある傾向が顕著にみられる。図1、2には、横軸に K_2O/SiO_2 の値を縦軸に Na_2O/SiO_2 、 TiO_2/SiO_2 の値をそれぞれ取って散布図にしたところのものである。広東形と端反り形の形状による分布の違いはないが、産地ではその分布が大きく分かれる傾向がみられた。他の元素を含めたその分布に対する議論を行う予定である。

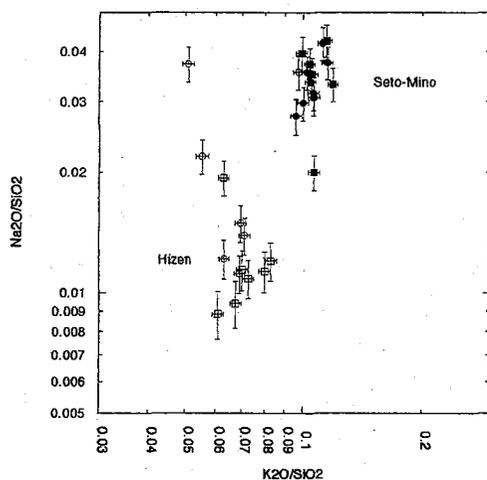


Figure 1 The distributin of content ratios (Na_2O/SiO_2 and K_2O/SiO_2).

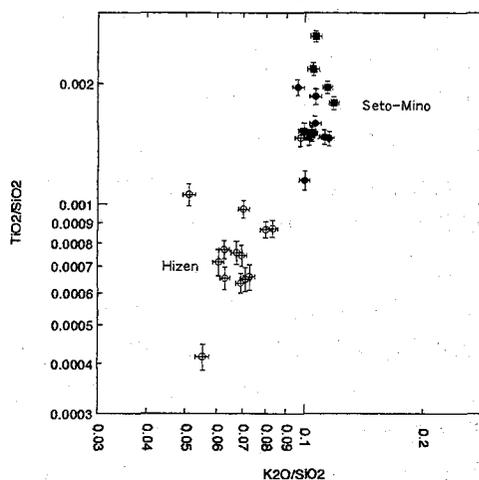


Figure 2 The distribution of content ratios (TiO_2/SiO_2 and K_2O/SiO_2).

参考文献

- 1) K. Sueki et al., Anal. Chem. 68, 2203-2209 (1996).

DETERMINATION OF MAJER ELEMENTS WITHIN CHINA AND PORCELAIN BY PROMPT GAMMA-RAY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

KEISUKE SUEKI, MAMORU KANEKO, WATARU SATO, HIROMICHI NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.,

TAKESHI TOMIZAWA, ICHIRO MORIMOTO, Faculty of Lirture, Keio Univ.

Internal Standard Method is introduced to determine the major elements within larger samples by PGAA. The samples were choiced china and porcelain of Edo age. The results determined the content ratio between seven elements and Si. K, Na, Al and Ti contents were showed different distributions of two places of production (Hizen and Set-Mino).

1B04

白色鋳物粒子試料からの放射線誘起ルミネッセンス特性とその利用

(新潟大理) ○須貝紀之・田中美紀・橋本哲夫

1. はじめに

天然石英粒子を加熱する際に観察される熱ルミネッセンス (Thermoluminescence, TL) からは、天然での蓄積線量をもとにしたTL年代測定への利用のほか、その石英粒子の熱履歴や砂丘砂の供給源推定等の地球科学的に有用な情報を得ることができる^{1,2,3)}天然石英粒子試料から観察される熱ルミネッセンスには、石英の起源が深成岩である青色発光 (BTL) と火山噴出物である赤色発光 (RTL) の二種類が存在することがすでに知られており、これら二種類の発光の差異は、石英中の不純物元素の影響や、石英試料がこれまでに自然界で受けてきた熱作用や圧力等によるものであると考えられている。また、天然石英粒子からの天然蓄積TL強度は、石英粒子の供給源と堆積環境での放射線蓄積量とに大きな影響を受ける以外に、太陽光によるブリーチングの効果も大きいと予想できる。²⁾この太陽光によるブリーチング効果は、堆積物の石英粒子を使用したOSLおよびTL年代測定の際に最も重要なファクターとなる。すなわち、長石粒子では、太陽光のブリーチングはほぼ完全なOSLやTLの消失をもたらすにもかかわらず、石英粒子では必ずしも太陽光ブリーチングは完全ではなく、産地の異なる石英粒子間で残留TLが20~60%と異なっている。²⁾

本研究では、新潟海岸の数地点および鳥取砂丘で採取された砂丘砂試料から抽出した石英粒子から砂丘砂の供給源を考察し、また、石英粒子が太陽光から受けてきたブリーチング作用に基づくTL特性の変化を観察した。

2. 実験

砂丘砂試料は、はじめ水洗いした後、電磁分離を行い、磁性鋳物を取り除いた。得られた白色鋳物から石英のみを抽出するために、25℃超音波攪拌下で、6M HCl, 6M NaOH, 46%HFを用いたエッチング処理を行った。エッチング処理により抽出した石英粒子を自然乾燥させた後、ふるいにかけて32-60mesh (500~250 μ m) の区分に粒径を揃えた。最後に肉眼で残留鋳物を除去し、石英試料とした。

この石英試料約5mgを使用して、高感度TL測定装置による天然放射線による蓄積線量由来のTLグローカーブ測定を行った。

3. 結果と考察

新潟砂丘砂試料を用いて測定した天然蓄積TLのBTLとRTLの比の結果から、同一河川により運搬された砂丘砂の天然蓄積TLのBTLとRTLの比は、ほぼ同じ値を取ることがわかり、砂丘砂の供給河川源の同定が行えた。また、太陽光ブリーチング (約80,000 lx) の影響については、RTLはFig. 1に示すように新潟砂丘砂では、310℃付近のピーク

がブリーチング前の約80%まで減少していたが、Fig. 2に示す鳥取砂丘砂ではほとんど強度の変化は見られなかった。このように、自然界の砂丘砂からの石英粒子でも太陽光による完全なブリーチングを受けている場合とそうでない場合があることがわかった。一方、BTLでは、RTL以上に太陽光ブリーチングを受け易いことが、実験からも確認できた。

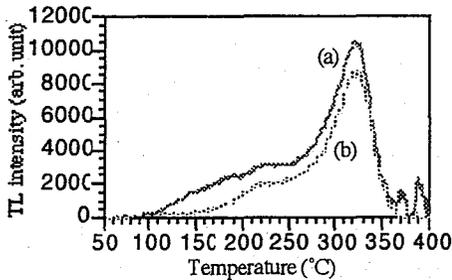


Fig.1 Changes of glow curves by sunlight bleaching

(a) not bleached sample
(b) bleached sample (bleaching time was 1 hour)
collected from Niigata dune in April 1995

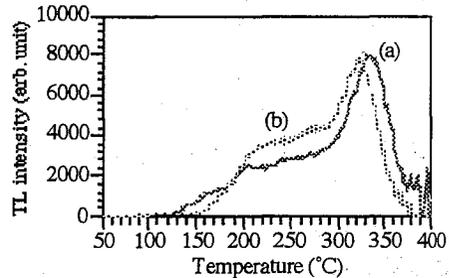


Fig.2 Changes of glow curves by sunlight bleaching

(a) not bleached sample
(b) bleached sample (bleaching time was 1 hour)
collected from Tottori dune in May 1996

- 1) Hashimoto *et al.*, *Geochem. J.*, 20, 111 (1986)
- 2) 橋本ら, *地球化学*, 23, 35 (1989)
- 3) Hashimoto *et al.*, *Radiat. Meas.*, 16, 3 (1989)

SOME PROPERTIES OF RADIATION-INDUCED LUMINESCENCE FROM WHITE MINERAL SAMPLES AND ITS APPLICATION.

Noriyuki SUGAI, Miki TANAKA, and Tetsuo HASHIMOTO
Faculty of Science, Niigata University

Naturally accumulated thermoluminescence (TL) from quartz grain samples is greatly dependent on their storage conditions, including surrounding temperature, ambient radiation strength, storage period, shielding from sunlight, and so on. It has been found that the TL color of quartzes could be distinguished simply into red and blue TL, depending on their origins. The ratios of naturally accumulated BTL to RTL intensities were found to identify the provenance of dune sands. Furthermore, naturally accumulated TL of quartz grains were followed to the studies of sunlight bleaching with respect to RTL and BTL. Some sunlight bleaching effects were detected even in RTL of quartzes which were collected from surface of dunes in spring season.

1B05

白色鉱物からのルミネッセンス特性を用いた
被爆瓦の被熱温度及び被曝線量の見積り
(新潟大理) 橋本哲夫・〇片山肇・兼田朋廣

<はじめに>

白色鉱物からの放射線誘起ルミネッセンスは天然はもとより人工被曝線量の評価にも有効である。

ここでは、広島被爆屋根瓦より抽出した石英粒子の青色熱ルミネッセンスから被曝線量を見積るとともに、長崎被爆屋根瓦（爆心地から500mの試料）薄片から、瓦に含まれる鉱物の熱処理前後のアフターグローカラー画像（AGCI）、熱ルミネッセンスカラー画像（TLCI）より被熱温度を推定した。

さらに長崎被爆瓦表面に、中性子誘導核分裂反応に基づくフィッシュントラック法を適用したところ星状分布のトラックが得られ、核爆発起源の核分裂性粒子状物質が確認された。

<実験>

広島被爆屋根瓦において、釉薬及び被熱の影響を避けるため試料の内側部分を砕きふるい分けしたもの（100～200メッシュ）を水洗、電磁分離、有色鉱物の分離等により得た石英粒子を被曝線量評価に用いた。試料が少量であったため、試料を人工照射とTL測定を繰り返すRegeneration法を採用した。

長崎被爆屋根瓦試料を鉱物カッターを用いて表面と平行に厚さ約2mm程度の粗薄片を表面及び内部から数枚切り出し、その後にアルミナ粉末で各試料を平坦にし厚さを約1mmとした。なお、表面部分に付着した熔けた砕けやすい部分（約0.5mm）については取り除いた。これらの薄片に、X線を既知線量（8.7kGy）照射してから得たAGCI、TLCIを比較した。また、内側部分のものについては1100°C、24時間熱処理を行い同様にAGCI、TLCIを得た。

また、同試料において微粒子状核分裂性物質の存在を知るために、瓦の熔融表面を含む約10×20mm、厚さ約3mm小片についてフィッシュントラック法を適用した。小片と検出材としての白雲母片を粘着テープで固定し原子炉で中性子照射した。中性子照射は $4 \times 10^{12} \text{ncm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ で3時間であった。約3カ月間の冷却のあと白雲母についてHFでエッチング処理をし、光学顕微鏡で誘導トラックの観察を行った。

<結果>

広島被爆屋根瓦の抽出石英からRegeneration法によって求めた放射線蓄積線量は13.9Gyとなり、そのほとんどが原爆由来であると評価できた。

長崎被爆屋根瓦において、長石鉱物由来のTLCI、AGCIにおいて、表面部分（熔融部分は除いてある）と内側部分では明らかな相違が認められた。被爆により高温の熱作用を受けた表面では全体に赤みがかかった色を呈し、内側部分は互いに区別できる小塊状の黄色パターンを呈した。また、熱処理を行った試料では被爆表面と類似した赤色のパターンを示した。このことは、コンピュータを用いたカラー画像解析法からも確認することが出来た。従って、表面から約0.5mmにおいても1100°C以上の熱作用があったことが推測された。

フィッシュントラック法からは写真に示すような、均一な分布を有するトラック中に幾つかの高密度の星状トラックが観察され、この星状トラックはフォールアウト中のホットパーティ

クルを使用した同様な実験から原爆由来の微粒子状核分裂性物質であると断定でき、被爆表面のみに確認された。核分裂性物質を ^{239}Pu と仮定し (α スペクトルからも ^{239}Pu を確認)、Photo右に示したような星状トラックのトラック密度を中心からの距離について計数し、数値計算法により粒子からの検出材までの距離と全核分裂数を求め、後者から粒子中に含まれる ^{239}Pu 原子数として $0.72\sim 5.72\times 10^7$ が得られた。また、星状トラックのトラック長には明らかな差が見られ、中心から一定距離でのトラック長を調べ検出材との距離について検討したところ、粒子状物質が表面より内部に入り込んでいることがわかった。

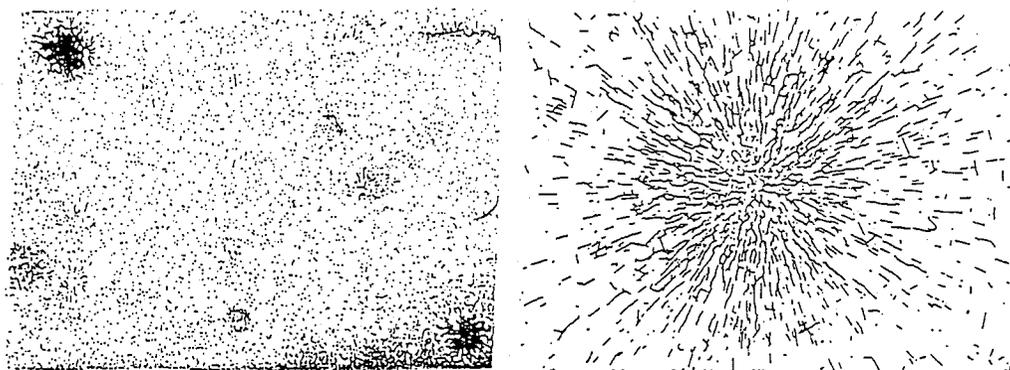


Photo. Typical star-like fission tracks originated
from micro-particle containing fissile nuclides

1) Hashimoto et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 100, 135 (1986)

ACCUMULATED γ -RAY DOSIMETRY AND TEMPERATURE ESTIMATION
ONTO ATOMIC-BOMB-EXPOSED ROOF TILES
USING RADIATION-INDUCED LUMINESCENCE FROM WHITE MINERALS
(Faculty of Science, Niigata Univ.)

Tetsuo HASHIMOTO, Hajime KATAYAMA, Tomohiro KANETA

Accumulated γ -dose on some roof tiles, which were exposed by atomic-bomb in Hiroshima, was evaluated from blue TL measurement of quartz extractants by regeneration method.

On the other hand, the surface temperature of the roof tiles, which were exposed by atomic-bomb in Nagasaki, was estimated by using image analysis method of thermoluminescence color image (TLCI) and afterglow color image (AGCI) without and with annealing treatment. The TLCI of exposed surface shows nearly red, while the internal parts gave separately yellow grains. The yellow TL color images were apparently changed into red images on the inner part of tile after annealing for 24hr at 1100°C . Therefore, it was estimated that the surface part had to be heated up to 1100°C by atomic-bomb exposure.

Furthermore, the fission track method was applied to another roof tile of Nagasaki, the star-like tracks was observed on the mica detector after the neutron irradiation. This was a certain evidence that micro-particles containing fissile nuclides of atomic-bomb origin was remained the roof tile surface.

1B06

土器や窯跡、遺物等から観察される熱ルミネッセンスの測定による 熱履歴推定と年代評価

(新潟大理) 橋本哲夫・○坂上央存・手代木泰浩

1. はじめに

天然及び人工的に放射線を被曝した天然白色鉱物に対して、熱エネルギーを加えることによって発光が観測される熱ルミネッセンス (Thermoluminescence: TL) 現象が知られている。この TL 測定法は、考古学遺跡や遺構遺物の調査研究に用いられる自然科学的手法の一つとして注目されつつあり、年代測定、被熱温度の推定はその応用例である。当研究室では、これまでも様々な年代の遺跡から採取した試料を用い、その遺跡の属していた年代、あるいは窯跡における使用時温度評価を、抽出石英粒子からの TL 測定により行ってきた。¹⁾

本研究の目的は、新潟県 K 遺跡より出土した縄文式土器片より抽出した石英粒子を用い、TL を用いて年代測定と熱履歴の評価の可能性を追究することである。また人工照射に基づく薄片試料の放射線誘起のルミネッセンスパターンの撮影により、多彩なカラー画像が得られ、土器の焼かれた状況や胎土の産地推定の可能性を得ることをも目的とした。

2. 実験

対象とした遺跡は、新潟県東蒲原郡上川村に位置し、火山灰層(沼沢火砕流層の二次堆積層)を間層として上下二枚の遺物包含層を持つ。今回はこのうちの上層(縄文中期から近世までの遺物を含むとされている)から出土した土器片を試料として採取した。

あらかじめ実測・拓本をとった縄文式土器片を粉碎して粒子化し、磁性鉱物を除くため電磁分離後、6M HCl 及び NaOH に浸して超音波洗浄器による攪拌下エッチングを行なった。さらに 46% HF でエッチング処理し、ふるいにかけて 60~32 mesh の粒子を抽出した。この時点で試料には石英と長石が含まれるが、肉眼によってこれらを選別し、熱履歴推定用試料及び年代測定用試料とした。

熱履歴推定用試料に関しては 400、500、600、700、800、900、1000°C の各温度で約 10 時間の熱処理を施し、約 1kGy の X 線照射を行った。年代測定用試料に関しては、石英粗粒子を用いる標準添加法の一つである付加線量法を用いることとし、京都大学原子炉実験所の ^{60}Co - γ 線源により 5、10、20、30、50Gy の照射を行った。

各種ルミネッセンス画像観察には、土器片を厚さ 1~2mm に切り出して表面を磨き、撮影用薄片試料とした。これらに X 線を約 8.7kGy 照射後直ちに、暗袋中でカラーフィルムを押し当てることによりアフターグローカラー画像 (AGCI) を得た。AG が完全になくなるまで放置後、試料薄片を 400°C 付近まで加熱して TL カラー画像 (TLCI) の撮影を行なった。

3. 考察

今回行なった赤色ルミネッセンス (RTL) 測定に基づく熱履歴の評価方法では、870°C付近という値が得られたが、この温度は石英のトリジマイト転移温度に相当し、赤色 TL 石英粒子が土器製作用粘土に既に混入したものか、土器焼成により生成したのか判定できないなど、なお研究・考察の余地があると考えられる。

土器片よりの抽出石英試料からの RTL に対する年代測定結果は 3700~4300 年となり、試料を採取した第 III 層の直下の火山灰層の年代値と比較して、妥当な年代値が得られた。ここで年間線量の評価は土器片のγ線スペクトロメトリーにて行なっている。今回の年代測定は土器片よりの抽出石英試料に対し、初めて RTL を用いたものであり、RTL による年代測定の適用が重要であることが確認された。

薄片試料からの多彩なルミネッセンスカラー画像とその考古学への応用の提案は講演発表にて行ないたい。

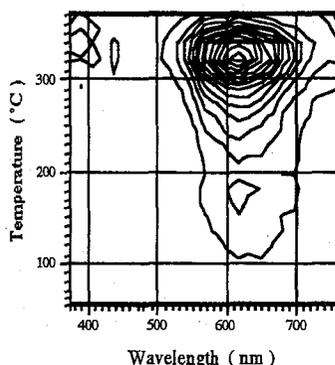


Fig. 1 TL Contour map from the quartz grain sample extracted from the small piece of earthenware with additive dose of about 1kGy.

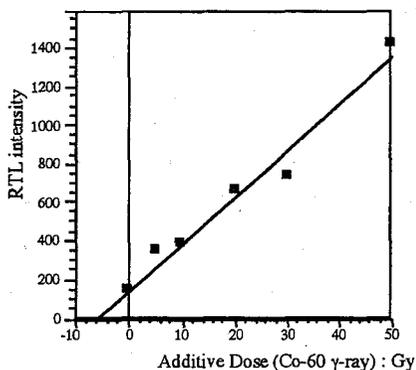


Fig.2 Response of TL-intensity to additive doses.

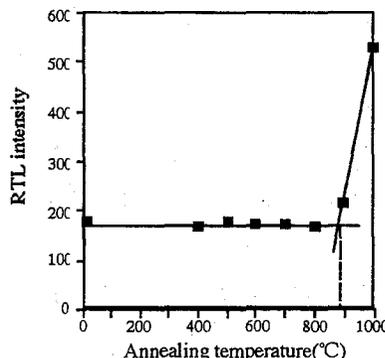


Fig. 3 Dependence of integrated RTL intensities from quartz grain extracts on the annealing temperatures (integrated region is 10°C interval involving the high temperature peak).

- 1) 橋本ら、考古学と自然科学、30、11(1994)

DATING AND PALEOTEMPERATURE ESTIMATION OF ANCIENT EARTHENWARE USING THERMOLUMINESCENCE FROM QUARTZ GRAINS

Tetsuo HASHIMOTO, Hisanobu SAKAUE, Yasuhiro TESHIROGI, Faculty of Science, Niigata University

Thermoluminescence (TL) from quartz grains extracted from small pieces of ancient earthenware was used for the dating and thermally historical informative estimation.

The ancient earthenware from Krains in Niigata was estimated to be 3.7 ~ 4.3ka. The paleotemperature was about 870°C. Furthermore, some slices of the earthenware were found to give significantly colorful luminescence patterns after the artificial radio-exposure.

1B07

天然鉱物薄片から観察される光励起ルミネッセンスの 二次元パターン測定について

(新潟大理) ○有村俊彦・能登屋信・橋本哲夫

1. はじめに

電離放射線の照射を受けた絶縁性白色鉱物からはアフターグローや、熱ルミネッセンス等の様々なルミネッセンスが観察される。なかでも、二次励起源として光を用いる光励起ルミネッセンス (OSL: optically stimulated luminescence, 輝尽発光) は、高感度二次元放射線検出器として近年非常に注目を集めている。OSLは、励起光波長よりも短い観察ルミネッセンス波長として観察できる場合が多い。すなわち観察光が励起光よりも高エネルギーであるという逆ストークス光を検出できれば、放射線由来のOSLのみを抽出測定可能となる。OSLが作用させた放射線量に依存していることから、被曝線量測定や堆積物の年代測定への利用が注目されている。本研究では、市販の測定器を使用し、放射線を照射した岩石薄片表面へ赤外レーザー光を走査させOSLの面分布を知る新しい方法により、鉱物種の選定や薄片内の部分的線量応答性の評価を行なった。しかしながら、市販の測定器では励起光や、測定波長を変更できない等の問題から、新たに測定器を自作し、測定に着手したので以下報告する。

2. 実験方法

本研究では、長石を含む福島県塙産花崗岩を試料とした。岩石標本から厚さ約1mmに薄片を切り出して表面を研磨剤で鏡面化した。花崗岩薄片試料をX線照射直後に付属の500 nm以下の光や放射線の二次元分布を得ることの出来るスクリーン (CH imaging screen) に押し当て、市販のOSL Reader (Bio-Rad Lab, Inc., Model GS-250 Molecular Imager) で読み込むことにより、青色域アフターグロー発光分布を得た。アフターグロー画像の観察の後、そのX線照射済み薄片試料をスクリーンに替えて設置し、910 nmの赤外ダイオードレーザーで0.1×0.1mmスポットで薄片試料を直接照射し、ルミネッセンスを0.252 msづつ測定し、薄片試料のOSL二次元発光分布をえ、それらの結果と電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA: electron probe microanalyzer, Shimadzu, EPMA-8705) による薄片試料中のいくつかの成分元素分布との比較検討を行なった。一方、新たに自作した測定器は、830 nm, 2 mW出力のGa-Asダイオードレーザーを励起源とし、光電子増倍管 (HAMAMATSU R585S) を検出部とする光子計数装置から成っており、励起源から試料への励起光、及び試料から検出部への測定光の導入は同軸の光ファイバーを使用している。この同軸の光ファイバーをX-Yプロッターに取付け、薄片試料上を走査することにより、薄片試料のOSL二次元発光パターンを測定を一点につき10秒毎に行なった。

3. 結果及び考察

花崗岩薄片に対する青色域のアフターグロー発光分布は、EPMAから同定したKを多く含むカリ長石の

分布と一致することが見い出され、910 nmのレーザー走査によるOSL発光分布はNaを多く含む斜長石の分布と一致することが見い出された。この実験結果は、アフターグロー、及びOSL画像パターンから花崗岩薄片中の白色鉱物種の同定等を簡便に探りうることを示唆しており、地質学やルミネッセンス研究の分野に役立つと期待される。また、この薄片試料の斜長石部位における線量応答性は、600Gy程度まで直線的に増加することが確認でき、長石試料を抽出することなく、薄片試料のまま非破壊でOSL年代測定が可能であることが示唆された。市販の測定器で花崗岩薄片試料のOSL二次元分布が観察されることは報告済みであるが¹⁾、自作した測定装置を用いたOSLパターン測定は着手したばかりで、現在、測定波長や測定時間の決定等、より詳細なOSL検出条件設定を行なっている。

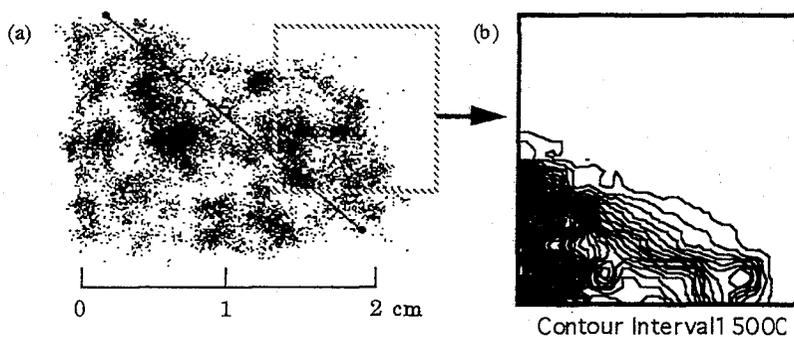


Fig. OSL image from Xray irradiated granite sample. OSL observations were carried out by commercially available OSL reader (a), and hand-made reader (b) in our laboratory.

1) Hashimoto et al., Radiat. Measur., 24, 227 (1995).

TWO DIMENSIONAL IMAGES OF OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE (OSL) FROM NATURAL ROCK SLICES

Toshihiko ARIMURA, Shin NOTOYA, Tetsuo HASHIMOTO, Faculty of Science, Niigata University.

The radiation-induced luminescence from minerals has been studied. Among these luminescence phenomena, a great emphasis has been paid on optically stimulated luminescence (OSL). The radiation-induced OSL patterns from γ -irradiated rock slices were obtained at first by a commercially available OSL-reader, in which shorter emission wavelength than excitation photons (IR) are detectable. Furthermore, a hand-made OSL-reader is made to detect effectively OSL using a coaxial type of fiberglass and X-Y plotter. In this work, 2-D images of OSL from granite slices were found to be derived almost from feldspars, especially plagioclase.

1B08

ラジオルミノグラフィーを用いる半導体ケイ素表面付近の銅の放射化分析

(*ピュアレックス・**立教原研) ○野崎 正*・村岡久志*・戸村健児**

〈はじめに〉

銅は、半導体ケイ素集積回路製造過程において、外部から飛来して表面に付着したり内部から拡散してきて表面付近に集積したりする可能性があり、その定量や挙動追跡は今でも重要な課題である。放射化分析は、板状試料を重ね合せ照射し内部だけを測定対象とすれば、計測時の雰囲気に影響されぬ表面分析法として有効に利用でき、すでに半導体ケイ素表面の軽元素^{1, 2)}や金属元素³⁾に適用されている。銅の中性子放射化では⁶⁴Cu (12.7 h; EC 41%, β^+ 19%, β^- 40%, γ 1.346 MeV 0.6%) と⁶⁶Cu (5.10 m) とが生ずる。本研究では、照射前処理時の雰囲気に特に注意し、また、放射能計測には Radioluminography を用いた。この測定法の有する面内分布の測定機能は、今回の実験では目的放射能が弱くて使用出来ないが、 2π の効率で数十個の試料でも容易に同時測定ができという特色が活用される。しかし Luminography にはエネルギー分析機能が無いから、完全な化学分離が不可欠となる。そこで先づ化学処理マニュアルを確立し、そして若干の試料の表面付近と内部に存在する銅を中性子放射化定量した。

〈実験〉

【試料】各タイプの半導体ケイ素板を (0.5 X 15 X 15 mm 程度) を半導体工業用クリーンルーム中で表面エッチをし、10 枚程度を重ね合わせ、特別発注作成品の石英アンブルに入れた。【標準試料】 $10^{12} \sim 10^{15}$ atom (0.1 ~ 100 ng) だけの銅を含む標準溶液をとり、同様のケイ素板上で乾燥させ、もう一枚の板でサンドイッチにし、ポリエチレンシートで注意深く包んで、上記のアンブルに入れた。(Luminography では各々の Imaging Plate ごとに標準試料を露出させるべきであるが、標準試料の放射能が強すぎると全体にかぶりを起こしてしまう。) 【照射】このアンブルを照射用キャプセルに入れ、立教大学原子炉で中性子照射し ($1.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 6 h)、翌日取り出した
【化学分離】ヂチゾンによる銅の抽出を骨子とし、銅を放射化学的に完全に純粹に、かつ Radioluminography に適した状態に得るための化学操作を種々模索し、後述の手順を確立した。各試料から分離した⁶⁴Cu の最終状態は、金属板の小面積上に並べて析出させるようにした。多くの場合、照射試料の表面薄層 (数 μm) だけを溶解し、表面と内部とを別々に分析した。【Radioluminography】Imaging Plate を上記の板に重ねて露出させ、約 12 時間毎に更新し、常法により各試料の放射能強度比を読み取った。

〈結果・考察〉

化学操作を Fig. 1 に示す。抽出には栓つきの尖った試験管とスポイトを用いる。Substoichiometry はヂチゾン抽出の選択性向上をも意図している。分離した銅には消滅放射線以外の γ 線は検出されず、また、一般に担体回収率も計算通りとなった。しかし、たまに初段抽出が出来ないことがあった (色の変化の異常から直ちに知れる)。

試料溶解時に硝酸から生じた酸化窒素の作用によると考えられるが、理由の解明と対策を急いでいる。Radioluminography が定量性と感度に優れ、多試料の同時定量に適している事実はこの実験でも活かされる (0.1 Bq のとき $\pm 10\%$ 以内の誤差で定量可能な筈) が、一層の Background 低減対策が要求される結果となった。殆ど全ての試料について、表面部分に 10^{12} atoms/cm² (0.1 ng/cm²) 程度の銅が検出された。

内部含量の最高値は 0.2 ppb で、検出限界 (0.05 ppb) 以下の場合も多かった。より高中性子束の照射を計画している。表面部分の銅がどこから来たかの解明も今後重要な課題である。板

状試料を重ね合わせ内面を放射化分析する表面分析法は、高度の化学分離技術と Radioluminography を用いて高能率化すれば、さらに表面科学の広い分野における有用度が増すであろう。高純度ケイ素中の銅は、半導体工学上の重要性もあるが、完全な化学分離が容易で、Radioluminography が有効な核種でもあり、放射化分析のこのような利用法開発の初段に大変適した例と言えよう。

引用文献

- 1) M. Iwamoto and T. Nozaki: J. Radioanal. Nucl. Chem, 125, 143 (1988).
- 2) S. Kataoka et al. : MTAA 9, Seoul, Sep. 1995.
- 3) 加藤正明 等: 第38回放射化学討論会, 静岡, 1994年9月。

RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF COPPER ON AND NEAR THE SURFACE OF SEMICONDUCTOR SILICON BY THE USE OF RADIOLUMINOGRAPHY

Tadashi NOZAKI, Hisashi MURAOKA, Purex Co

Kenji TOMURA, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

SEVERAL SILICON PLATES WERE PILED UP AND NEUTRON-IRRADIATED. SURFACE LAYERS OF THE INNER PLATES WERE DISSOLVED, AND ⁶⁴Cu IN THE SOLUTIONS WERE SEPARATED IN COMPLETE RADIOCHEMICAL PURITY AND MEASURED BY RADIOLUMINOGRAPHY.

照射ケイ素

表面部分の溶解 ↓

表面部 内部

担体付加 (30 μg, | | HF-HNO₃ 溶解
0.47 μmol Cu) ↓ ↓ (含左記の担体)
(以下共通操作)

蒸発乾固 ↓

白色固体

- ① 6 M NaOH 溶解, pH 1.2~2.8 に調整 (希塩酸, チモールブルー)
- ② デチゾン抽出 (260 μmol CCl₄ 溶液 3 mL)
- ③ KBr の塩酸溶液 (ともに 0.1 M) と pH 1.8 の KCN-KSCN 溶液 (ともに 0.1 M) による有機相の洗浄

有機相 2 mL 採取 (担体回収率 53%)
デチゾンの分解 ↓ (KMnO₄, 希塩酸)
金属板上への ↓ 析出

Radioluminography 露出用 ⁶⁴Cu

Fig.1. Chemical Treatment

1B09

鉛中のラジウムの定量に関する研究

(武工大原研・東北大金研*)

○森 敦史・岡田 往子・鈴木章悟・平井昭司・三頭聡明*

1. はじめに

我々は、メモリー素子の候補材料として注目されている鉛中の ^{210}Po の存在に注目し、抽出シンチレーション法による定量方法を開発し、高純度鉛に 0.7Bq/g(Pb) 程度の ^{210}Po が含まれていることを確認した。

この ^{210}Po の存在原因は3つ考えられる。それは、大気中の ^{210}Po からの汚染、長寿命の親核種である ^{210}Pb あるいは、 ^{226}Ra の存在から起因することである。それぞれの存在理由によっては高純度化または除去の対策が異なってくる。本研究では、 ^{226}Ra に着目し、 ^{227}Ac からミルキングした ^{223}Ra を内標準トレーサーとする α 線スペクトロメトリーによるラジウムの定量法を検討したので報告する。

2. 実験

2. 1 ^{223}Ra のミルキング

陽イオン交換樹脂(Dowex50Wx8)カラムに吸着させた ^{227}Ac 希塩酸溶液をミルキングソースとし、希硝酸溶液(2~3M)で ^{223}Ra を溶離し、トレーサー溶液とした。 ^{223}Ra の純度は α 線と γ 線スペクトルで検証して、比放射能を決定した。

2. 2 鉛の分離法および α 線サンプル調整法

Fig. 1 に実験方法のフローチャートを示す。

まず、鉛 20g を 3M 硝酸 90ml に加熱溶解し、鉛溶液を得た。その鉛溶液にトレーサーを添加した。その鉛溶液にアンモニアを加え、水酸化鉛の沈殿を生成させた。その沈殿を熟成させた後、吸引ろ過によりラジウムを含む上澄み液を水酸化鉛の沈殿から分離した。その後、ろ液を加熱減容(20ml)して硫酸バリウム共沈を行う方法(I)か、あるいは、ろ液を陽イオン交換クロマトグラフィーして硫酸バリウム共沈する方法(II)を行った。イオンクロマトグラフィーでは、アンモニア型の陽イオン交換樹脂(カラム容量:10ml)に流し、ラジウムおよび鉛を樹脂に吸着させ、1M の塩酸で鉛を溶離し、その後 6M の硝酸でラジウムを溶離した。溶離液を乾固寸前まで加熱し、純水を加えて 10ml 容とした。(I)あるいは(II)の減溶した溶液に、塩化バリウム溶液($\text{Ba}: 50 \mu\text{g} \sim 1\text{mg}$)を添加し、10M 硫酸を 1ml を加えて硫酸バリウム沈殿を生成しラジウムを共沈させた。

硫酸バリウム沈殿をマイクロフィルタ(Fuji ミクロフィルタ 孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 、直径 47mm)上に捕集し、フィルタを両面テープでポリエチレン板に貼り付けて真空乾燥した後、Si 検出器で α 線スペクトルを測定した。 α 線スペクトロメトリーでは、硫酸バリウムの共沈の際の沈殿の捕集厚と分解能の関係を検討した。

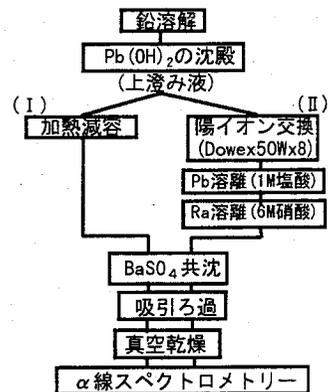


Fig. 1 Scheme of chemical separation of Ra from Pb

3. 結果および考察

Fig. 2 と 3 に、鉛溶液 (Pb: 20g) に 0.1Bq の ^{223}Ra と ^{226}Ra を添加して両分離操作 (I) および(II) で得た硫酸バリウム共沈試料の α 線スペクトルを示す。Fig. 2 は、陽イオン交換を行わなかった場合の α 線スペクトルであり、Fig. 3 は、陽イオン交換を行った場合の α 線スペクトルである。明らかに、Fig. 3 のスペクトルの方は分解能良く測定されている。これは、水酸化鉛の沈殿を生成するだけでは完全に鉛を分離することができず、残存する鉛によって α 線スペクトルの分解能が劣化したことを示している。なお、両分離操作においてラジウムの回収率は、90%以上である。

硫酸バリウム共沈操作におけるバリウムの添加量と α 線スペクトルのエネルギー分解能については、添加量 500 μg までは α 線スペクトルの分解能の顕著な劣化が見られないため、実試料の分析では 500 μg のバリウムを添加した。

実際に、0.7Bq/g の ^{210}Po が検出された鉛 20g の溶液に、10mBq の ^{223}Ra を内標準として添加した時に得られた α 線スペクトルには、 ^{226}Ra は検出されなかった。この鉛 20g 中の ^{226}Ra は 10mBq を十分に下まわっていた。

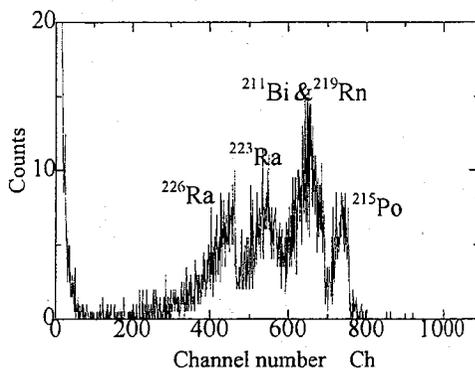


Fig. 2 α -ray spectrum of ^{226}Ra and ^{223}Ra without cation exchange chromatography

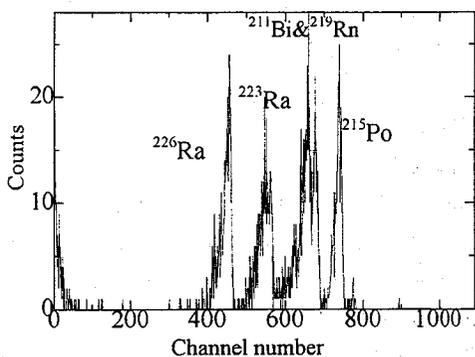


Fig. 3 α -ray spectrum of ^{226}Ra and ^{223}Ra with cation exchange chromatography

DETERMINATION OF ^{226}Ra IN LEAD

Atsushi MORI, Yukiko OKADA, Shogo SUZUKI, Shoji HIRAI and Toshiaki MITSUGASHIRA*
Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology
Oarai-branch, IMR, Tohoku University*

A method to determine ^{226}Ra in lead has been developed. Lead is dissolved with 3M HNO_3 . A chemical separation of Ra from lead is performed by a precipitation procedure of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and a cation exchange chromatography used Dowex 50Wx8. A sample for α -ray spectrometry is prepared by a coprecipitation of Ra with BaSO_4 . A silicon detector is used to obtain a α -ray spectrum.

^{223}Ra is added as an internal standard to determine ^{226}Ra . Chemical recovery of Ra is obtained more than 90% through the chemical separation method. The separation method with the cation exchange chromatography is useful to determine ^{226}Ra in highly purified lead. The sensitivity of the method is less than 0.5mBq/g (Pb).

1C01

放射線防御酵素SOD(Superoxide dismutase)の酵素活性とその金属含有量について

(共立薬大) ○村瀬裕子・村上 勲・本間義夫・井口陽世・渋谷美聡

【緒言】

SOD(Superoxide dismutase)は、生体内にあつて活性酸素(O_2^- 、 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 、 1O_2 など)の1つ O_2^- を、 O_2 と H_2O_2 とする不均化反応を触媒する酵素であり、放射線の影響を抑える作用の一端を担うため、放射線ホルミシスの解明には極めて重要な役割を担うと考えられている。

本研究は、各種のSOD中のCu、Zn、Mnの含有量と酵素活性との相関を明らかにする事を目的とし、熱中性子放射化分析により各種SOD中の上記金属の含有量を定量した。CuとZnのモル比は、従来報告されていた1:1より多少ずれることが示された。ついでSOD活性を測定し、SOD活性と金属含有量との相関を検討した。

【実験】

金属含有量の測定:

Sigma社、Boehringer社、和光純薬KKのSOD(from bovine erythrocyte, 分子量約32,000)の3.3mg-6.6mgを立教大原子炉の熱中性子(flux: 1.6×10^{12})で30分-1時間、Cu、Zn、Mn標準とともに照射し、常法により定量した。

SOD活性の測定:

SOD活性は、発生した O_2^- と NH_2OH から生成する NO_2 をアゾ色素に変え定量した。

1) リン酸緩衝液、ヒポキサンチン溶液、ヒドロキシルアミンHCl/ヒドロキシルアミン-O-スルホン酸混液に、試料または標準SODを加え、37°Cでキサンチンオキシダーゼを添加する。

2) 30分経過後、発色液(N-ナフチルエチレンジアミンHCl、スルファニル酸、水酢酸)を加える。

3) 30分室温で静置後、550nmの吸光度を測定する。

【結果及び考察】

1) SOD中のCu、Zn、Mnの含有量を表1に示す。従来、Cu、Zn-SODにおいては、Cu:Zn=1:1が報告されているが、本研究の結果ではCu/Zn=0.89-1.27の範囲にあり、しかもメーカーによりかなりの差が認められ、従来の報告と異なっている。これは、一つにはSODの精製方法がメーカーにより異なるためと思われる。

2) 一方、Cu、Znは活性酸素の不均化反応において中心的な役割をなしている。したがって、Cu、Znの含有量の変動すれば、SODの酵素活性も必然的に影響されると思われる。

Table 1. Metal contents in SOD.

SOD	Metal content		
	Cu($\times 10^{-3}$ mg/mg SOD)	Zn($\times 10^{-3}$ mg/mg SOD)	Mn($\times 10^{-7}$ mg/mg SOD)
Sigma	3.41 \pm 0.16	3.95 \pm 0.32	5.50 \pm 0.24
Boehringer 1	5.33 \pm 0.30	4.32 \pm 0.17	7.55 \pm 0.44
2	4.89 \pm 0.22	4.41 \pm 0.13	5.37 \pm 0.26
Wako	3.83 \pm 0.19	4.36 \pm 0.13	12.36 \pm 0.40

Table 2. Enzymic activity of SOD.

SOD	Activity of SOD (units/mg)
Sigma	3801 \pm 813
Boehringer 1	2170 \pm 286
2	1953 \pm 332
Wako	2222 \pm 483

測定されたSODの酵素活性(相対値)は、各メーカーの酵素活性と本研究室での測定値とおおむね一致している。また、金属の含有量とSODの酵素活性の間の相関を論ずるには、さらに実験を続ける必要があるが、現在までのデータでも、両者の密接な関連性を認めることができる。

【文献】

- Beauchamps, C. and Fridovich, I. (1971) Anal. Biochem. 44:276-287.
 Oyanagui, Y. (1984) Anal. Biochem. 142:290-296.

DETERMINATION OF METAL CONTENTS AND ENZYMIC ACTIVITY FOR SUPEROXIDE DISMUTASE A RADIOROLOGICAL PROTECTION ENZYME

Yuko MURASE, Isao MURAKAMI, Yoshio HOMMA, Haruyo IGUCHI and Misato SHIBUYA
 Kyoritsu College of Pharmacy

Metal contents and enzymic activity of superoxide dismutase (SOD) which appear to protect organisms from ionization radiation were measured. The ratio Cu/Zn of SOD was about 0.89, a figure somewhat at variance with the value reported elsewhere. The enzymic activity of SOD which was measured by the modified nitrite method shows that the enzymic activity of SOD rests on the content of Cu and Zn as expected.

赤血球におけるK、Rbの取り込みに関する研究
 (北里大学獣医) 夏堀雅宏・○小坂繁聡・伊藤伸彦

【緒言】現在、非必須微量元素と考えられているRbは、NaおよびKと同じ1A族のアルカリ金属元素でKと物理化学的性質が酷似している事から、生体内でのKの挙動のトレーサーとして良く用いられる。ところがRbは、生体内組織中のKに対する存在比が地上の環境中よりも高いことが多くの研究者に着目されている。本研究室では微量元素と生体に関する研究として血液や組織中のRbの体内動態に関する研究を行ってきた。その中で、Rb/K比は血清よりも細胞・組織の方が顕著に高いことが指摘され、昨年度はマルチトレーサー法を用いて、赤血球におけるK、Rb、Csの輸送速度を測定した。今回は昨年のデータを再検討するとともにK/Rb輸送速度に関するパラメーターを求め、速度論的に考察した。

【材料と方法】血液は、麻酔下でSDラット(♀・9-11週齢)の腹大動脈より全採血し、ヘパリン加生理食塩水で約2倍希釈したものを用い、赤血球数、PCV、MCVを予め求めた。

(各種緩衝液の調整) 燐酸 20mMを含むNa緩衝液([Na⁺]=150mM)、K緩衝液([K⁺]=150mM)および、Rb緩衝液([Rb⁺]=150mM)を作成し(pH7.4)、緩衝液は更に ouabain, furosemide, ouabain + furosemide, を加えたものと control 群に分けた。KおよびRb緩衝液は、その群に対応するNa緩衝液を加え0.5~150mMのKおよびRb濃度の希釈列を作成した。

(実験) 赤血球はNa緩衝液を加えて氷冷下で3回洗浄した。洗浄赤血球(約200ul)に、氷冷した各処置群のKおよびRb緩衝液を1ml加え、更にトレーサー(⁴²Kと⁸⁶Rb)をそれぞれ加えたNa緩衝液を0.5ml添加し、37°Cで一定時間インキュベーションした。インキュベーション後、直ちに遠沈し上清および洗浄後の赤血球の放射活性を測定し、インキュベーション前後のK/Rb濃度と、それに対応する各濃度でのK/Rb取込速度を計算した。

(解析) 解析は、能動輸送が協同性(cooperativity)を示した事と、細胞内取り込み速度(V)が能動輸送速度と受動拡散速度の和で示される事を考慮して、Eq. 1に基づいて非線形最小自乗法で各パラメーターを求めた。

$$V = \frac{V_{max} \cdot [S]^n}{K_m + [S]^n} + \gamma \cdot [S] \quad \dots \text{Eq.1}$$

ここでV_{max}は能動輸送の最大速度、[S]は基質(KまたはRb)濃度、K_mはMichaelis定数、nは能動輸送の協同性(cooperativity)を示す定数、γは受動拡散速度の比例定数を示す。

【結果および考察】赤血球内へのK/Rbの取り込み速度には、各処置群で顕著な差が認められたものの、同じ処置ではKとRbの間には能動輸送及び受動拡散の両面で有意な差が認められなかった(Fig. 1, Table 1)。ouabainはK/Rb輸送を競合及び非競合的に阻害(混合型阻害)し、furosemideは非競合的に阻害した。対照群およびfurosemide処置群ではV~[S]プロットがS字形となり、Scatchard Plotが湾曲し、速度のパラメーターがn>1となる事から、K、Rbの細胞内取込速度には正の協同性(positive cooperativity)が認められた(Fig. 1, Table 1)。更にこの協同性が、Na-K ATPaseを特異的に阻害するouabain処置で消失する事から、Na-K ATPaseを介する取込速度がK/Rbの取込に対し協同性(またはallostery)を持つと考えられた。

求められた輸送速度のパラメーターより、Kは赤血球中へRbの約2,000倍の速度で流入する。それは血漿中K濃度とRb濃度の比率に大きく依存すると考えられる。また、Rbの流出速度パラメーターもKと同様と仮定して細胞内平衡濃度をシュミレートすると、これはEq. 2で表され、最終的には血球内Rb濃度は血清中の約23倍の濃度で平衡に達すると予

測される。ところがこれでは Rb/K 比は血清中 Rb/K と同様になり、これは現在までの知見、即ち赤血球内 Rb/K 比が血清中の Rb/K 比の約 2 倍であった事実と矛盾してしまう。

$$[Rb] = \frac{K_{in}}{K_{out}} (1 - \exp(-K_{out} \cdot t)) \quad \dots \text{Eq.2}$$

[Rb]; 赤血球内 Rb 濃度、 K_{in} ; 流入速度、 K_{out} ; 流出速度定数、 t ; 時間

以上の研究結果から、現在は Rb が血球内で特異的な蛋白と結合することにより、細胞内の流出可能な遊離 Rb⁺濃度が減少し、その結果 Rb の細胞外流出速度が減少し、血球・組織内に蓄積すると推測され、現在蛋白結合の可能性を探っている。

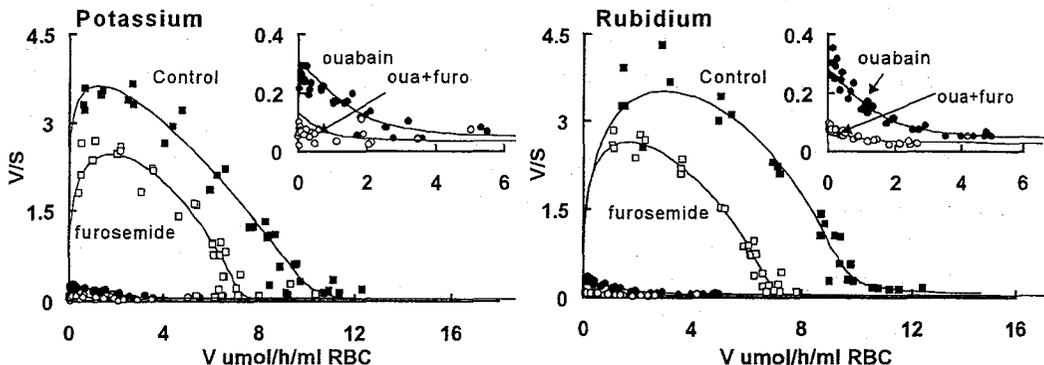


Figure 1. Scatchard Plot of Potassium and Rubidium Transport in Rat Erythrocyte Lines were drawn according to the parameters which were calculated by the non-linear least square regression analysis (Table 1).

Table 1. Calculated Parameters of Potassium and Rubidium Transport in Rat Erythrocyte

	Potassium				Rubidium			
	n	Vmax	Km	γ	n	Vmax	Km	γ
Control	1.14	9.97	2.09	0.010	1.48	9.26	1.66	0.025
Ouabain	1.00	1.93	7.06	0.038	1.00	1.77	7.14	0.036
Furosemide	1.32	7.08	1.94	0.005	1.32	6.83	1.69	0.005
Oua+furo	1.01	0.74	7.09	0.031	1.00	0.50	7.00	0.028

*Vmax; $\mu\text{mol/h/ml RBC}$, Km; mM, γ ; /h

POTASSIUM AND RUBIDIUM TRANSPORT IN RAT ERYTHROCYTE

Masahiro NATSUHORI, Shigetoshi KOSAKA, and Nobuhiko ITO

Kitasato University, School of Veterinary Medicine and Animal Sciences

Since rubidium (Rb) has been reported to accumulate in tissues more than that in serum, mode of transport and inhibition of potassium(K) and Rb, and their kinetic parameters were determined after incubation of rat RBC with K/ Rb-containing buffer. ⁴²K and ⁸⁶Rb was used as tracers. In conclusion, there were at least two modes of active transport of K/Rb and one of them showed positive cooperativity, but had no significant differences in K/Rb transport. Accumulation of Rb in tissues, therefore may be due to protein-binding of Rb in tissues or cells, which makes slower rate of Rb out of tissues.

1C03

生体微量元素研究におけるマルチトレーサー法の展開

(理研¹、東大理²) ○榎本秀一¹、尾崎卓郎^{1,2}、前田はるか¹、
安部静子¹、安部文敏¹

[序 論]

現在まで、我々はマルチトレーサー法を生体微量元素のダイナミクスに関する様々な研究に応用し、生理学的に興味深い現象を見いだしてきた。すなわち、マルチトレーサー法は生体微量元素の研究に極めて有益であることを意味する。本報では、理研における生体微量元素研究の総括的な意義と位置、今後の研究の展開について、最新の研究成果である Ehrlich 癌担持マウス、過重力環境培養骨芽細胞などの微量元素の挙動を含めて概説する。

[実 験]

各種モデル動物、植物、培養細胞に化学分離して調製したマルチトレーサー溶液を与え、一定日後に各種臓器を摘出又はサンプリングした。この後、試料の γ 線スペクトルを測定した。また、代謝実験の結果から、特徴的挙動を示す元素の性質を検討するため、生理生化学的測定を行った。

[結果および考察]

(1) 理研における生体微量元素研究：生体における微量元素の受容過程の研究において、まず問題になるのが初期受容過程であり、動物の場合どのような経路で各種元素が体内に侵入し、摂取されるかである。ここで経口的に摂取された元素は消化液、細菌などの化学的修飾の機会にさらされ、この後、消化管の膜透過を経て、血液を介して全身に分布することになる。体内に入った微量元素は、血球や血漿中に含まれる様々な蛋白質の洗礼を受け、各種臓器に移行する。ここで微量元素や微量元素-蛋白質のコンプレックスのあるものは臓器に局在する可溶性の蛋白質などに捕まったり、あるいはフリーのまま、第二の関門の生体膜透過過程に入る。生体膜には様々な輸送蛋白質や ion channel、糖鎖などが存在し、さらに選別と排除が行われる。この状態までをマクロに観察するのが、臓器組織の直接採取によるガンマ線測定であるといえる。この時点では、ある程度の有益な情報をまさに偶然に入手することができる。このあと、さらに細胞レベルまでのリファインが必要である。すなわち、ここでの分子生理学的アプローチが、生体微量元素の研究に対するマルチトレーサー法の寄与を証明することになる。つまり、複雑な生体内の反応系のうち、ある微量元素がもつ極めて重要な役割や酵素や遺伝子の発現の調整、細胞の分化誘導などのキーになっていることを見出すことにほかならない。こうした意味で、放射化学的手法を用いた分子生物学の研究の発展の重要性を認識しなくてはならない。初期受容、細胞膜透過、細胞内 2 次情報伝達系、核内受容、遺伝子発現を含めた分子生理学的な流れから、疾病と微量元素の関係を明らかにしていくことが、

今後の研究の重要なポイントとなると考えられる。

(2) Ehrlich 固形癌担持マウスを用いた微量元素の癌集積性： Ehrlich sarcoma の腹水癌をマウスの後肢の鼠径部に番種し、腫瘍組織が約2～3センチになる10日後、銀および金ターゲットから化学分離したマルチトレーサーを腹腔内投与した。この後、経時的に代謝過程を追跡した。この結果、腫瘍組織は希土類元素や向骨元素を特異的に濃縮することがわかった。体内に入った希土類元素や向骨元素は、血漿蛋白質である transferrin と結合し、体内に分布すると考えられる。そこで腫瘍組織の transferrin レセプターの発現を蛍光色素標識抗 transferrin レセプター抗体を用い、蛍光顕微鏡による組織切片の観察を行った。この結果、腫瘍組織は正常組織に比べ、高濃度に transferrin レセプターが発現していた。この結果から、希土類元素や向骨元素は、transferrin コンプレックスを形成し、transferrin レセプターを介して腫瘍組織に集積することが示唆された。このことは、希土類元素と向骨元素が、腫瘍マーカーとして診断に応用できる可能性を強く示唆した。

(3) 重力変動環境培養骨芽細胞の微量元素の集積性変化：低重力、過重力環境においては、骨芽細胞の不活性化、破骨細胞の活性化、骨カルシウムの骨外流出などの様々な骨組織における障害が起こる。重力環境の変化が生体必須元素の挙動、向骨元素のダイナミクスなどにどのように影響するか調べた。骨芽細胞 MC3T3-E1 を、血清含有培地で1, 5, 10 G で72時間培養した。この後、マルチトレーサー溶液含有無血清培地に交換し、24時間後にガンマ線スペクトルならびにアルカリホスファターゼ活性、細胞数を測定した。この結果、MC3T3-E1 は、重力依存的に Zn, Mg, 希土類元素、Rb の取り込みに上昇がみられ、アルカリホスファターゼ活性、細胞数ともに顕著な上昇がみられた。

THE DEVELOPMENT OF MULTITRACER TECHNIQUE IN THE BIO-TRACE ELEMENT RESEARCH

Shuichi ENOMOTO¹, Takuo OZAKI^{1,2}, Haruka MAEDA¹, Shizuko AMBE¹, and Fumitoshi AMBE¹

1. The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

2. Department of Chemistry, School of Sciences, The University of Tokyo

We applied the multitracer technique to the various research on the dynamics of the bio-trace elements, a lot of physiologically interested phenomena has been found. It is meant that the multitracer technique is very useful for the research of bio-trace elements. In this paper, the development of comprehensive significance and future research of the bio-trace element research in RIKEN is discussed. And, we outline the behavior of trace elements in Ehrlich sarcoma bearing mouse and high-gravity cultured osteoblast which is latest research result.

正常マウスにおける Mn, Fe, Zn, Se の生体内挙動： 月齢による差異の検討

(金沢大医、理研¹) ○ 大石茂雄・高藤里江・福本紀子・天野良平・
安東 醇・榎本秀一¹・安部文敏¹

【はじめに】

多数の元素の化学的・生物学的挙動を極微量で同一条件下同時追跡できる理研開発RIマルチトレーサは医学・生物学の研究のために有望なプローブである。本報告は、マルチトレーサに代えて市販のシングルトレーサ (^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{75}Se) を混合させることによりホームメイドマルチトレーサを調製し、著しく月齢の異なるマウスに適用しマルチトレーサ法の特徴を生かして、月齢差の間に生ずるかもしれない必須元素 (Mn, Fe, Zn, Se) の動的挙動の差異を検討した。また、実験は老化研究の予備実験として展開しようとした。

【材料と方法】

1. 投与用ホームメイドマルチトレーサ溶液：市販されている4核種を利用した。適当な放射能濃度に調製した ^{54}Mn (塩化マンガン), ^{59}Fe (塩化鉄), ^{65}Zn (塩化亜鉛), ^{75}Se (亜セレン酸ナトリウム) のそれぞれを混合し、最終的に生理食塩水濃度 (pH 3) に調製した。使用した4種の放射性核種の比放射能は、 ^{54}Mn :2020 MBq/mgMn, ^{59}Fe :700 MBq/mgFe, ^{65}Zn :113 MBq/mgZn, ^{75}Se :2300 MBq/mgSe であった。投与用に調製された溶液は一匹マウスあたり0.2mlが投与された。一匹のマウスに投与されるMn, Fe, Zn, Seの重量は、比放射能と希釈倍率から計算され、それぞれMn:0.017 μg , Fe:0.001 μg , Zn:0.296 μg , Se:0.058 μg であった。

2. マウスへの投与実験：ICR雄マウスは日本チャールズ・リバーより購入し、金沢大学医学部動物実験施設により通常食にて3日間飼育した。ICR雄マウスの4週齢群20匹、7カ月齢群(退役)20匹の計40匹を使用した。

投与は1匹あたり0.2mlの調製した投与用マルチトレーサ溶液を腹腔投与し、投与後3, 6, 12, 24, 48時間後に血液を採取し、その後解剖した。各同一経過時間ごとに4匹ずつ実験した。採取した生体試料として全血のほか、脳、肺臓、心筋、脾臓、膵臓、肝臓、腎臓、筋肉、骨を摘出し、生重量測定した。次にこれらを凍結乾燥することで放射能計測用試料とした。Ge半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーを用いて試料の放射能と核種を決定した。

3. データの処理と評価の方法：月齢で体重の異なるマウスを比較するために次のようなデータ処理と評価を行った。

(1)組織へのトレーサ取り込みの評価は、各組織の単位重量あたりに取り込まれる放射能の、投与放射能に対する百分率で求め、これを取り込み率 (%Dose/g) として表現する。

(2)各組織へのトレーサ取り込み率を月齢により相互比較を行う場合、臓器の大きさが月齢により異なるため、マウス体重に補正した取り込み率の補正を行う必要がある。

【結果と考察】

Fig.1にマウスの脳におけるZn(a)とSe(b)の結果を示す。Znはマウスの月齢差の違いによりそれほどの差異を示さないが、Seは月齢により大きく異なる結果となった。また、投与からの時間変化に対する脳への取り込みに変化も、Znではほぼ時間の増加にともない微増している

ものの、Seでは退役マウスにおいてあたかも飽和しているかのような結果となった。

報告では、他の臓器、各種について月齢による差異、投与から解剖までの時間による差異を検討する。

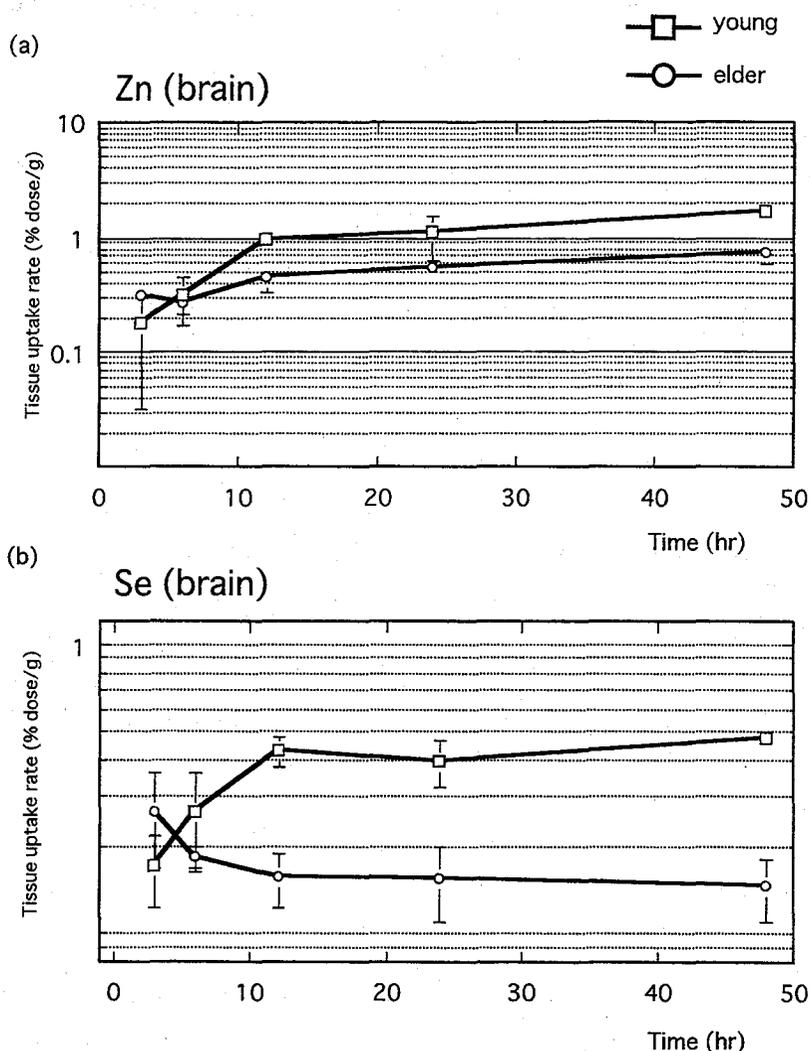


Fig.1. Tissue uptake rates of Zn(a) and Se(b) by brain in mice.

BIOBEHAVIOR OF TRACE Mn, Fe, Zn, Se ELEMENTS IN THE NORMAL MICE : AGE EFFECT ON THE TISSUE UPTAKE RATE.

Shigeo OISHI¹, Rie TAKAFUJI¹, Noriko FUKUMOTO¹, Ryohei AMANO¹, Atsushi ANDO¹, Shuichi ENOMOTO², Fumitoshi AMBE², ¹School of Health Sciences, Faculty of Medicine, Kanazawa University, and ²The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

A multinuclide tracer containing ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn and ⁷⁵Se was examined to determine the tissue uptake rate of each radioisotope for normal mice 3, 6, 12, 24, 48 hr after intraperitoneal injection. This tracer method had some advantages for the comparative studies of essential trace Mn, Fe, Zn, Se elements over the conventional single tracer method.

異なる酸素濃度の環境で飼育したマウスにおけるマルチ
トレーサの生体内挙動(金沢大医・理研¹) ○天野良平・大石茂雄・榎本秀一¹・安部文敏¹

【緒言】

「酸素濃度の異なった環境で飼育したマウスの生体の中で起こりうる、酸素に対する生体の適応反応を、R1トレーサをプローブとしてとらえるか？」という課題に理化学研究所が開発したマルチトレーサを利用して検討した。これまで報告したように¹⁾マルチトレーサ法は多元素を同時追跡できることから、生物学的個体差に隠れやすい生体微量元素の作用の比較あるいは元素間の相互作用などの研究に極めて適している考えられる。本報告では、標題の課題についての実験を述べるとともにマルチトレーサ法を生物学・医学の研究に利用する意義を考察したい。

【材料と方法】

1. 投与用マルチトレーサ溶液の調製：既に報告したように¹⁾、理研リングサイクロトロンで重イオン照射した銀ターゲットを、金沢大学R1総合センターで分離し調製した。銀ターゲットを硝酸に溶解したのち、塩酸を滴下し塩化銀沈殿を生成させ、沈殿ろ過し、ろ液にマルチトレーサを得た。投与用溶液にするため硝酸と塩酸を十分に除去したのち、0.001N HClで調製した0.9%食塩水(生理学的等張液)を加えマルチトレーサをよく溶解し調製した。ターゲットの溶解から投与用マルチトレーサ溶液を得るまでの所要時間は約3時間であった。時間経過とともに利用できる核種は少なくなるが照射後60日程でもトレーサ実験を行うことができる。本実験はターゲット照射後20日程で使用し、35日で放射能測定の前1回を終了した。このような投与・測定日程であると、⁴⁶Sc, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁵⁷Co, ⁵⁸Co, ⁶⁵Zn, ⁷⁵Se, ⁸³Rb, ⁸⁸Y, ⁸⁸Zrの9元素のトレーサを利用できた。もちろん臓器の取込率によって臓器で検出される元素数は変わってくる。

2. マウスへの投与実験：マウスはCrj: CD-1(ICR)の4週令で体重21-23gの雄マウス20匹を使用した。4群5匹づつ分け実験した。4群とは酸素と窒素の割合を酸素濃度で100%, 80%, 20% (空気濃度), 10%の4つの異なった酸素環境で飼育した5匹づつのマウス群を示す。酸素濃度の異なる4環境は、4種類の酸素と窒素の混合ガスポンベより、気流が一定方向に流れるようにしたマウスゲージに、ガスを1-2 l/minの流速で流すことにより実現した。各群のマウスは、投与用マルチトレーサ溶液を左腹腔内投与された後、すぐ環境下に入れられ48時間これら環境で飼育される。餌と水は自由に与えた。48時間後に解剖され、血液を採取しさらに9組織(脳、心筋、肺臓、肝臓、脾臓、膵臓、腎臓、筋肉、骨)を摘出し、重量および放射能測定を行い、各組織への取込み率(各組織の単位重量あたりに取り込まれる放射能の、投与放射能に対する百分率)を求めこの指標により比較評価した。

【結果および考察】

1. 肝臓における6元素のトレーサの取込みへの酸素濃度の影響：4つの異なった酸素環境下における対象20匹のマウスにおいて、肝臓ではSe, Rb, Mn, Zr, Zn, Yの6元

素のトレーサがすべて観測定量された。誤差は各環境下5匹のバラツキを標準偏差で評価した。20%（空気濃度）の条件が最も誤差が少なく、一般に10%や80%酸素濃度条件下での結果は誤差が大きかった。各酸素濃度条件下で有意な差異が観測されたのは、Rbの取込み率のみであった。

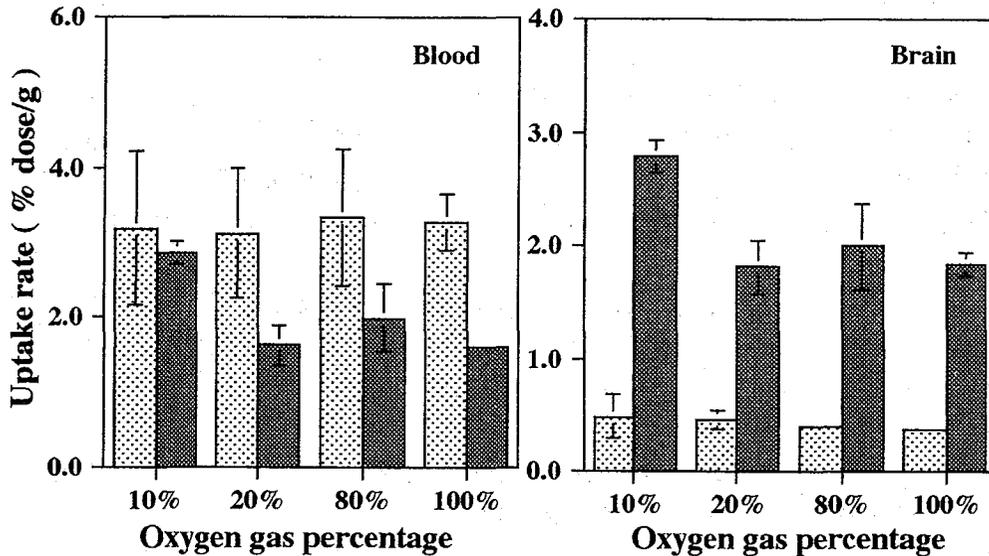


Fig. 1 Uptake rates of Se () and Rb () tracers in blood (a) and brain (b) of mice bred under different oxygen gas percentage.

2. RbおよびSeの取込み率の比較：血液および摘出したすべての軟組織におけるSeとRbの取込み率について興味ある事実が判った。(1) Seの取込み率は、酸素分圧の変化の影響を受けることなく、異なる環境下でも変化がなかった。(2) すべての軟組織において、10%(76mmHg)の酸素環境におけるRbの取込み率だけが、他の環境における取込み率よりも高い値を示した。結果の一部から、ここでは脳および肝臓の「SeとRbの取込み率と酸素濃度の関係」をFig. 1に示した。

【参考】1). 第39回放射化学討論会, 1B02, 1B03, 新潟大学(新潟), 1995, *J.Trace Elements Med.Biol.*, 10(3) 1996(in press), *Ann. Cli. Lab. Sci.*, 26(6) 1996(in press)

BIOBHAVIOR OF MULTITRACER IN MICE BRED UNDER DIFFERENT OXYGEN GAS PERCENTAGE
Ryohei AMANO¹, Shigeo OISHI¹, Shuichi ENOMOTO², and Fumitoshi AMBE², ¹School of Health Sciences, Faculty of Medicine, Kanazawa University, and ²The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The radioactive multitracer technique, which enables simultaneous tracing of a number of elements in a variety of bio-systems and an accurate comparison of their biobehavior, was applied to a study on uptake behavior of trace elements in various tissues of mice bred under different oxygen gas percentage. As a result, we found that the uptakes of Rb isotopes in blood and all soft tissues are significantly increased only under low oxygen gas percentage (10% O₂), but no change appears for other isotopes (Sc, Mn, Fe, Co, Se).

1C06

マルチトレーサー法を用いた微量元素の各種血清蛋白質への結合
(昭和薬大(1)・理研(2)) ○外角直樹⁽¹⁾・蛭沼利江子⁽¹⁾・遠藤和豊⁽¹⁾・
榎本秀一⁽²⁾・安部静子⁽²⁾・安部文敏⁽²⁾

[序論]

我々の体内では、様々な元素が種々の役割を担い生命の維持に深く関与している。

これらの元素のうち、体内に極微量存在している生体微量元素も、生体内で重要な生命現象に密接に関与していることがわかってきた。これら生体微量元素の初期受容過程から膜透過、排泄を含めたダイナミクス、生理作用については、いまなお不明な部分が多い。

本研究では、微量元素が体内に吸収された際の初期受容過程にあたる血液成分と微量元素の関係を明らかにしようと考え、血中の各種輸送蛋白質と効果器に輸送される各種元素との結合について、マルチトレーサー法を用いて検討した。

[実験]

理研リングサイクロトロンで135MeV/nucleonに加速した重イオンビームを銀及び金ターゲットに照射し、マルチトレーサーをした。

マルチトレーサー溶液をependorf tubeに50 μ lずつ分注し、凍結乾燥した。アルブミン(BSA)、 β -グロブリン、 γ -グロブリン、アポトランスフェリン、トランスフェリン各10 mgをpH 8.5、8.0、7.4、6.8、6.4の50 mM-HEPES/NaOH 溶液10 mlに溶解し、上記のマルチトレーサーの入ったependorf tubeに1 mlずつ加え、温浴中で37度、20分間振盪した。次にependorf tubeに過剰のエタノールを加え、蛋白質を沈殿させ、生じた沈殿を3000rpmで10分間遠心分離した。これらの沈殿と上清におけるそれぞれの γ 線スペクトルをGe半導体検出器で測定した。

[結果及び考察]

図に各種血清蛋白質の亜鉛に対する蛋白質-亜鉛結合率を示す。亜鉛は、 β -グロブリン、 γ -グロブリンとの結合率がpH6.8で最大を示し、またアポトランスフェリン及びトランスフェリンでは、pH7.4で結合率が最小となった。 Zn^{2+} は生体中において Cu^{2+} と同様に低分子アミノ酸錯体を形成することが報告されている。また、競合的透析実験で、アルブミンがトランスフェリンよりも Zn^{2+} に対して大きい親和力を有することが明らかとなっている。本実験結果は、これらの報告を支持すると考えられる。

ストロンチウムは、アポトランスフェリンとトランスフェリンで同様のpH依存性を示した。アルカリ土類金属イオンである Sr^{2+} は、BSA、 β -グロブリン、 γ -グロブリンとは錯体を作らないと考えられる。また、コバルトの、 β -及び γ -グロブリンに対する結合率は、pH6.8で最大となった。

一方、図に示すようにマンガンは、BSAと β -グロブリンでほとんど同様の挙動を示した。また、マンガンは、いずれのトランスフェリンでも類似した挙動を示した。一般に生体中におけるpHは、正常値でpH7.4程度であり、このpHにおける生理食塩水では

Mn²⁺が安定な化学形である。pH6.4、6.8の弱酸性領域では、Mn²⁺は水分が配位したアコ錯体[Mn(H₂O)₆]²⁺として存在すると推定できる。本実験結果において、トランスフェリンに対するマンガンの結合率はいずれも低値であり、このことから、本実験系でマンガンは、二価として配位せずに水溶液中に存在していると考えられる。トランスフェリンとMn²⁺の配位に関する研究は少なく、安定度定数の報告値はないが、本実験の結果よりpH6.4においてトランスフェリンのMn²⁺に対する結合率は最大となり、pHの上昇の伴って結合率が低下することが明らかになった。

本講演では、血清蛋白質の微量元素との結合率に関する結果に加え、血球成分との結合率、各種元素に結合した血清蛋白質の生化学的同定についても併せて議論する。

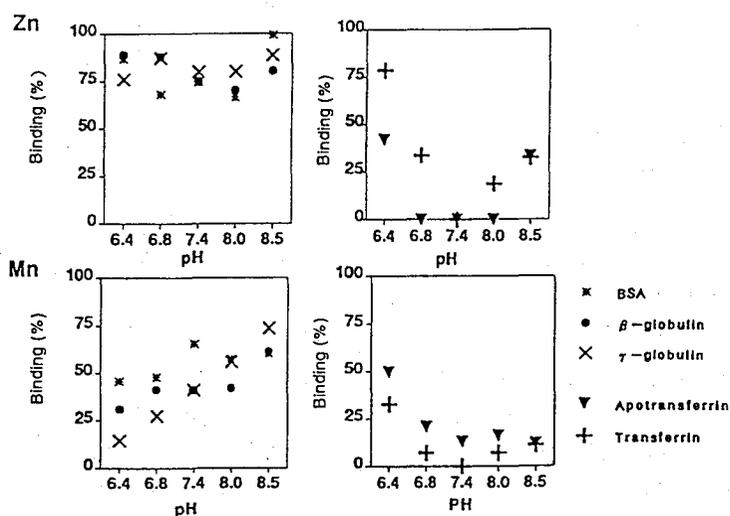


Fig1. Binding(%) of Zn and Mn on serum protein

THE BIO-TRACE ELEMENT-BINDING OF VARIOUS SERUM-PROTEIN INVESTIGATED BY MENAS OF MULTITRACER TECHNIQUE

N. Sotogaku, R. Hirunuma, K. Endo, S. Enomoto*, S. Ambe*, and F. Ambe*: Showa College of Pharmaceutical Sciences, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)*

Metal-binding properties of serum-protein (albumin, β-globulin, γ-globulin, apo-transferrin, and transferrin) were investigated as a function of pH using multitracer technique. The 10 metal ions (Be, Cr, Mn, Co, Zn, Rb, Sr, Ba, Ir, and Pt) are studied. Each element showed characteristic binding upon the pH for each serum-protein. Among them, the high binding of Zn into β- and γ-globulin (above 80%) was observed at pH6.8, whereas low binding of Rb (below 10%) into β- and γ-globulin was observed. The results will be discussed in terms of chelating ability of metal ions and the nature of the serum.

1C07

マルチトレーサー法による植物の元素取り込みに関する研究

尾崎卓郎^{1,2}、榎本秀一²、葉袋佳孝³、安部静子²、安部文敏²、巻出義紘¹
(1. 東大アイソ総セ、2. 理研、3. 東大理)

<はじめに>

植物は、その体内に存在する無機元素を主に土壌からの吸収によって得ている。また、植物根は土壌中の固相から直接イオン交換によって元素を取り込むのではなく、土壌間隙水を介して一度溶解したものを取り込むといわれている。したがって、間隙水中に共存する様々な元素は互いに作用を及ぼし合いながら取り込まれるものと考えられる。また、近年の激しい酸性雨化により世界各国における植生に大きな変化が生じてきた。その主たる原因と考えられている溶存アルミニウムが、他の元素の植物への吸収に及ぼす影響についての研究は大変興味深く、意義のあることであると思われる。本研究では、ニンジンの元素の取り込みの際にみられる共存アルミニウムの影響を、マルチトレーサー法を利用して調べ、考察した。

<実験>

マルチトレーサーは重イオンビームで照射したチタン、銀、金ターゲットから化学分離によりキャリアフリーの状態を得られた。

植物試料としては栽培の比較的容易なニンジン (US春蒔五寸) を選び、土耕で約1ヵ月から、2ヵ月生育したものをを用いた。マルチトレーサーの吸収実験は水耕により行った。根に付着した土壌粒子の水耕溶液への混入は実験誤差を大きくする可能性が高い。そこで、その可能性を軽減するために取り込み実験開始の2日前に根から土壌粒子を洗い流し、マルチトレーサーを含まない超純水中での栽培に移した。その際、超純水は数時間おきに交換し、根の活性を保つために空気を送り続けた。水耕実験を行うためのマルチトレーサー溶液のpHは図中に示した通りであり、その調節は希塩酸のみで行なった。全量を50ccとした溶液に人参の根の部分のみを入れてマルチトレーサー中の各元素を根に吸収させた。一定時間の取り込みの後に、根の部分を蒸留水、1モル塩酸、さらに超純水で洗い、根と根から上の部分に分け測定試料とした。

<結果と考察>

結果は3試料の平均値で表した。また、図には根からの結果のみを示した。

図1、2に示すように、根に吸収された元素のうちアルカリ土類金属のベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの吸収は、アルミニウム濃度の増加とともに抑えられる傾向がみられた。また、遷移金属のマンガンも同様の傾向を示した。水溶液中にイオンとして存在する物質の植物体内への取り込みは、細胞膜上に存在するチャンネルタンパクなどの膜タンパク質を介してなされる場合が多いと考えられており、脂質部分を透過することは極めてまれである。アルミニウムがこれらの元素の取り込みを共通して阻害しているということは、これら2価の陽イオンの取り込みに関与する膜タンパクの構造が互いに類似しており、かつアルミニウムとの親和性が高いことを示しているものと推測される。図3に示すように、アルカリ金属のうちナトリウムの取り込み

はアルミニウムの有無に関わらず常に小さかった。植物にとってナトリウムは有用元素でなく、かつ土壤中に多量に存在する。そのため、容易に取り込みが生じないように、ニンジン根を形成する細胞にはナトリウムを認識し排除する機構が存在しているものと考えられる。カリウムの取り込みは共存するアルミニウムの濃度とともに増加する傾向を示した。しかし、同じくアルカリ金属でありながらルビジウムはアルカリ土類金属元素と同様のタイプを示した(図4)。このことは、カリウムの取り込みに関与する膜タンパクに対するアルミニウムの親和性が弱いことを示しているものと考えられる。一方、今まで考えられていたように、ルビジウムの取り込みにはカリウムと同一の膜タンパク質によるものだけではなく、2価のカチオンなどの吸収経路からの進入の可能性もあることも示唆している。また、カリウムの取り込みの増加には、ヴィーツ効果と呼ばれる多価のカチオンによる他のイオンへの取り込み促進作用が関与しているものと考えられる。ヴィーツ効果は希土類元素の取り込みに関する実験でも観測された。

これらのことから、アルミニウムの及ぼす植物体への影響には、それ自身の細胞内への侵入によるものだけではなく、他の元素の吸収の抑制、促進からくるイオンバランスの乱れに起因するものも関与していると考えられる。

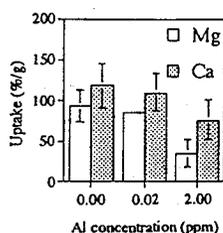


Fig.1 Uptake of Mg and Ca (for 12 hours, pH 4.5±0.2)

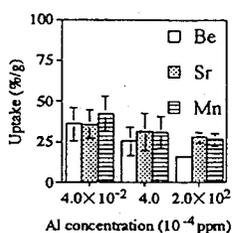


Fig.2 Uptake of Be, Sr and Mn (for 24 hours, pH 5.3±0.2)

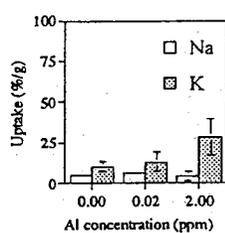


Fig.3 Uptake of Na and K (for 24 hours, pH 4.5±0.2)

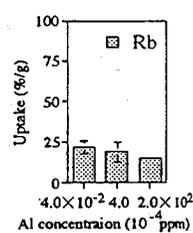


Fig.4 Uptake of Rb (for 24 hours, pH 5.3±0.2)

STUDY OF THE ABSORPTION OF TRACE ELEMENTS INTO PLANTS BY MULTITRACER TECHNIQUE

Takuo OZAKI^{1,2}, Shuichi ENOMOTO², Yoshitaka MINAI³, Shizuko AMBE², Fumitoshi AMBE², Yoshihiro MAKIDE¹

1. Radioisotope Center, The University of Tokyo, 2. The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), 3. Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo

The effect of Al on the absorption of various elements into a carrot was investigated by using Multitracer Technique. We concluded that Al inhibits the uptake of divalent cations, suggesting similarities in the structure of membrane proteins for those elements, and also high affinity of Al to the proteins involved in their uptake into the root cells. On the other hand, no influence was observed in the uptake of Na. This is indicative of the existence of special mechanisms in order to avoid salt damage. The uptake of K increased along with the increase of the concentration of Al, probably because of Viet's effect.

希土類元素の多くは定量分析にあたって放射化分析法の利用が極めて有効な元素類である。演者らは既にシダ植物が希土類元素を特異的に集積することを見出し、その原因や土壌、植物種との関連について検索を進めている。本報告では、異なる二種類の希土類元素濃度間の相関を明らかにすることによって、シダ植物葉組織中の各希土類元素濃度を決定し、それより得た各元素の集積パターンを他植物のそれらと比較検討する。

「実験」

日本各地の9採取地点から集めた9種類のシダ植物試料(142検体)を規定の方法で洗浄、乾燥し、主葉脈を除いたものを放射化分析用試料とした。100～300 mgの試料を秤量し、ポリエチ袋に封入した後、照射に供した。短寿命核(^{165m}Dy)を分析する場合には、試料を圧気輸送管Pn-3で10～20秒間照射後、直ちに^{165m}Dyから放出されるγ線を測定した。中寿命核(¹⁴⁰La、¹⁵³Smおよび¹⁷⁷Lu)と長寿命核(¹⁴¹Ce、¹⁵²Eu、¹⁴⁷Nd、¹⁵³Gd、¹⁶⁹Ybおよび¹⁶⁰Tb)を分析する場合には、試料を圧気輸送管Pn-2で1時間照射した。中寿命核は照射後、1週間置いて数1000秒間、一方、長寿命核は、照射後20～30日置いて20,000から40,000秒間測定した。

「結果と考察」

シダの葉組織に含まれる希土類元素の相関の例として、LaとCeとに見られる関係をFig. 1に示す。Fig. 1-aは植物種に着目し、一方、1-bは採取地点に着目してプロットしたものである。驚くべきことに、種類も採取地点も異なるシダ中の両元素間の相関は $Y=aX+b$ で表される一つの式に近似する。ここでaは両元素の選択集積性に関する、またbは両元素の濃度比に関する情報を与える。aが1に近いことは選択性がないことを、またbが0.20097であることはCe濃度がLa濃度よりも1.59倍高いことを意味する。植物種に着目すると、ウラボシ、シガシダで両元素濃度が高く、オダシダその他では低い。しかしな

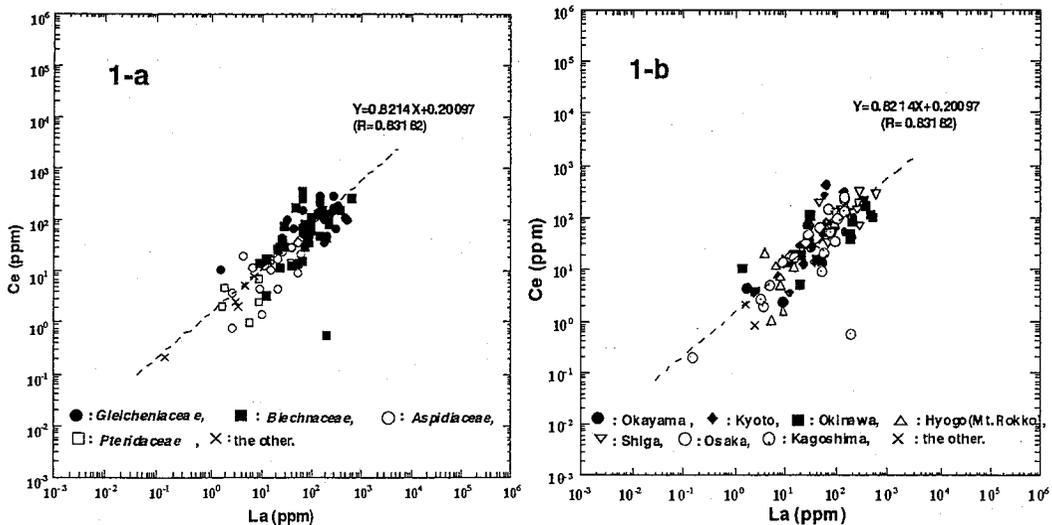


Fig. 1 Relationship between the La and Ce concentrations.

がら、この様に植物種に基づいて分類したとしても、なおこれら元素含量の広がりには二桁以上に及ぶ。(シガシガでのLaの最高値; 6.35×10^2 ppm, 最低値; 1.43×10^1 ppm)

従って、本報告では平均濃度値を求めることには主眼を置かず、相関より得られる相対濃度比を全ての元素について求めることによって得られる集積パターンに基づいた議論を展開する事にする。同様な相関を他の希土類元素間でも調べたところ、EuとTbを除く全ての元素間で回帰係数aも相関係数Rも1に近い関係を得ることができた。各式の切片bからそれぞれの元素に関する相対濃度比を求め、La濃度を基準として計算すると、La : Ce : Nd : Sm : Dy : Yb : Lu = 1 : 1.59 : 0.078 : 0.014 : 0.014 : 0.0079 : 0.0019 : 0.00014となった。EuとTbが関与する場合、回帰曲線は2~3本に分かれるので、両元素については別途に取り扱う。こうして求めたシガ植物中の希土類元素の集積パターンを他の植物(クルミ種; Robinson et al. (1958)とタバコ; Smodis et al. (1995))について報告されているそれと比較する (Fig.2). 図から明らかなよう

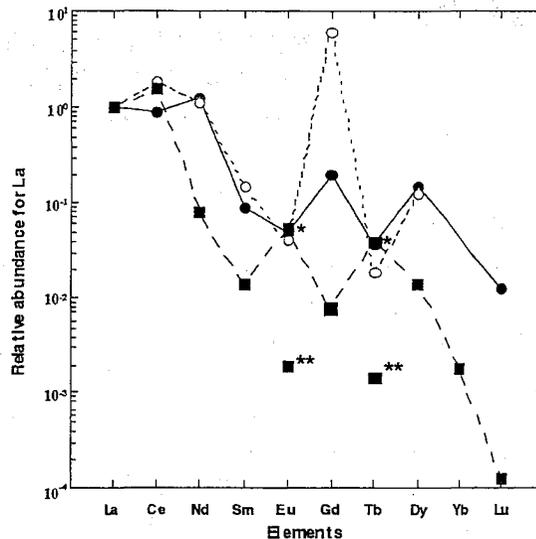


Fig.2 Relative abundance of REEs in various studies.

■ : present, ● : Robinson's, ○ : Smodis's values.

*higher value and **lower value

に、相対濃度で見ると、LaとCeの濃度は三植物に共通して高いが、それ以外の元素の相対濃度はシガに置いて著しく低い。EuとTbに関してはシガでは高低二つの濃度を取り得るが、高い方の濃度がクルミ、タバコのそれと一致した。これらの結果が何を意味するのか、今後も検討したい。

DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN FERN LEAVES USING INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Jitsuya TAKADA, Teruie SUMINO, Yoshiko TANAKA, Kazuo NISHIMURA¹, Mitsuhiro AKABOSHI

Research Reactor Institute, Kyoto University · Faculty of Agriculture, Kyoto University¹

The lanthanides (REE) in 142 fern leaves collected from several sampling sites in Japan were determined by neutron activation analysis, and the correlations between any two REEs in the logarithmic scattering diagram were examined. The relationship was expressed by the general formula, $Y=aX+b$ with a correlation coefficient R. A strong positive correlation was seen between any two REEs in the diagram with a regression coefficient and a correlation coefficient close to unity. However, between Eu or Tb and other REEs the relationship was split into two lines with the same correlation coefficient. From the intercept b, the relative abundance of the two elements was determined for each REE, and compared to those in hickory and tobacco leaves. These findings indicated that the abundance pattern of fern leaves is quite different from those of hickory and tobacco leaves.

遷移金属によるDNA鎖切断とそれに対する茶カテキンの影響
 -DNA溶液中における鉄エピガロカテキンガレート錯体の挙動-
 (静岡大理・静岡県大*) ○ 平澤 みゆき・吉岡 潤江・吉岡 寿*
 ・長谷川 園彦

【緒言】

発ガン、遺伝病、老化などのメカニズムに深く関与している突然変異は、DNA修復及びDNA合成の過程における誤りによって起こる。DNA損傷は突然変異に至る過程において重要な要因となるが、これまでに当研究室では、放射線によるDNA鎖切断に対して、緑茶浸出液及びその主成分である茶カテキン類が防御効果を示すことを報告してきた¹⁾。緑茶は、日本では古来から親しまれているが、近年この緑茶に発ガン抑制効果があることが動物実験等により科学的に立証されている。緑茶浸出液の成分であるカテキン類は、その構造中に多数のフェノール性水酸基を持つことから、抗酸化性、ラジカルスカベンジャーとしての機能が注目されている。4種類ある茶カテキン類のなかでは、エピガロカテキンガレート(EGCg)の含有量が最も多く、全体の50~60%を占めているが²⁾、今回鉄によるDNA鎖切断の実験系にこのEGCgを添加することで、その影響を詳細に調べた。その結果、EGCgの添加によりDNA鎖切断が著しく促進された。そこで、バッファーであるSSC緩衝液中で生成する鉄クエン酸錯体と、鉄EGCg錯体がDNAにどのように作用しているのかを知る手がかりとして、既に報告されている鉄クエン酸錯体の生成定数との比較検討を行うために、鉄EGCg錯体のみかけの生成定数の算出を試みた。

【実験】

(1) 鉄によるDNA鎖切断

プラスミドpUC 18 DNA(8.0×10^{-3} $\mu\text{g}/\mu\text{l}$)、塩化鉄(3.0×10^{-4} M)、EGCg(3.0×10^{-4} M)のSSC緩衝溶液(NaCl: 0.15 M、Na-cit.: 0.015 M)を同時混合し、37℃の恒温槽中で一定時間放置した。その後、試料をアガロースゲル電気泳動にかけることによって、切断されたDNAと未切断のCC形DNAとを分離し、そのゲルの映像を画像解析プログラムNIH imageで解析することによりCC形DNAの残存率を算出した。

(2) 鉄EGCg錯体のみかけの生成定数

① 1.8×10^{-5} M FeCl_3 (+ $^{59}\text{FeCl}_3$)の0.5 M塩酸溶液100 μl に、②イオン強度を0.15に調製するために0.1 M NaCl 150 μl を添加した。そこへ③最終溶液のpHが2~4になるように種々の濃度のNaOH水溶液650 μl を添加した。最後に④ 5.0×10^{-2} M EGCg水溶液100 μl を添加して全容量1 mlとした後、陰イオン交換樹脂(BIO RAD製)0.05 gと振とうし、バッチ法により鉄(III)EGCg錯体のみかけの生成定数を算出した。鉄(II)EGCg錯体は、①の試料へさらに 1.0×10^{-4} M HONH_2Cl (塩化ヒドロキシルアミン)100 μl を加え、鉄(II)に還元した後、②~④の試料を加え同様の操作を行った。

【結果及び考察】

前回我々は、SSC緩衝液中で鉄(II)だけでなく鉄(III)も濃度が 1×10^{-3} M以上ではDNA鎖切断を誘発すると報告したが、男性正常血清鉄濃度は約0.127 mg/100 ml (2.3×10^{-5} M)³⁾である。そのため当研究では、鉄濃度を 3.0×10^{-4} Mとして実験を進めた。まずはじめに、鉄(II)、鉄(III)それぞれについて、クエン酸溶液中に固体の塩化鉄を溶解し、非平衡から平衡に達するまでの過程をUVスペクトル法を用いて調べた(Fig. 1, 2)。次に、非平衡状態(sample 1(FeCl_2), sample 3(FeCl_3))及び平衡状態(sample 2(FeCl_2),

sample 4(FeCl_3))にある試料を用いてそれぞれの試料の DNA 鎖切断に対する能力を調べた (Fig. 3)。その結果、sample 1 は DNA 鎖を著しく切断したが (Fig. 3 □)、それ以外の sample は DNA 鎖切断をほとんど誘発しなかった (Fig. 3 ○, △, ▽)。さらに、 FeCl_2 、 FeCl_3 を溶解した溶液いずれとも、平衡に達したピークが 335 nm を示したことから、sample 2 と 4 は同一の化学形であると判断した。一方、上述の実験系に EGCg を添加した結果、それ自身ではほとんど DNA 鎖を切断しない試料 (sample 2, 3, 4) でも、切断が著しく誘発された (Fig. 3 ●, ▲, ▼)。

そこで、SSC 緩衝液中で、クエン酸及び EGCg の鉄錯体が、DNA 鎖切断にどのように関与しているのかを調べるために、鉄 EGCg のみかけの生成定数の算出を試みた。その値と、既に報告されている鉄クエン酸錯体の生成定数との比較検討を行ったので報告する。

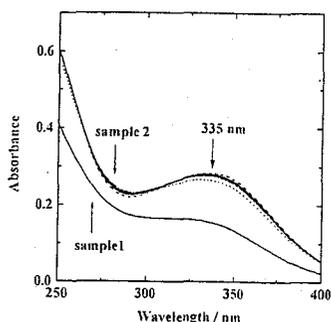


Fig. 1 UV Spectra of Fe(II)
in SSC solution
[FeCl_2] = 1.0×10^{-4} M

sample 1 : 0 min
sample 2 : 15 min

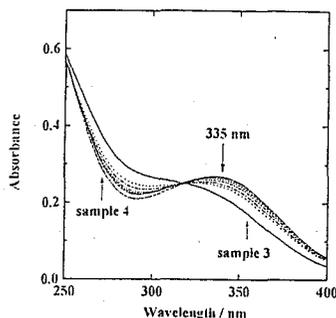


Fig. 2 UV Spectra of Fe(III)
in SSC solution
[FeCl_3] = 1.0×10^{-4} M

sample 3 : 0 min
sample 4 : 130 min

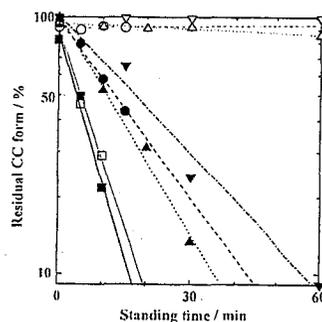


Fig. 3 Relationship between the equilibrium
and the non-equilibrium states
of iron and residual CC form

[DNA] = 8.0×10^{-3} $\mu\text{g}/\mu\text{l}$
[FeCl_2] = 3.0×10^{-4} M
[FeCl_3] = 3.0×10^{-4} M
[EGCg] = 3.0×10^{-4} M
SSC : [NaCl] = 0.15 M
[Na-cit.] = 0.015 M
at 37 °C pH 7.4

□ sample1
■ sample1+EGCg
○ sample2
● sample2+EGCg
△ sample3
▲ sample3+EGCg
▽ sample4
▼ sample4+EGCg

References

- 1) 第 36 回放射化学討論会講演予稿集, p. 160.
- 2) 池ヶ谷賢次郎, 食の科学, 117 (11), 29-35 (1987).
- 3) B. Halliwell, J. N. C. Gutteridge, "Free Radicals in Biology and Medicine," Oxford University Press (1985), p. 16.

DNA STRAND BREAKS INDUCED BY TRANSITION METAL AND THE EFFECT OF GREEN TEA-CATECHIN ON ITS ACTION

—BEHAVIOR OF IRON EPIGALLOCATECHIN GALLATE COMPLEX IN DNA SOLUTION—

Miyuki HIRASAWA, Hiroe YOSHIOKA, Hisashi YOSHIOKA*, Kunihiko HASEGAWA,

Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University,

Division of Environmental Health Sciences, Graduate School of University of Shizuoka*

The behavior of iron was studied to investigate mechanism of DNA strand breaks by measuring the UV spectrum. In addition, the effect of EGCg on DNA scission was examined in SSC buffer solution containing iron. Consequently, the degree of the scission was enhanced by the presence of EGCg.

ポスター発表

第1日 10月22日(火)

ポ
ス
タ
ー
発
表

1P01

アクチノイドの核分裂における二つの質量分割モードと 放出中性子の関連

(原研¹・都立大²・東大³) ○西中一朗¹・永目諭一郎¹・塚田和明¹・大浦泰嗣¹・
市川進¹・池添博¹・趙宇亮²・末木啓介²・中原弘道²・谷川勝至³

核分裂の質量分割には、いくつかのモード（分裂核の核分裂障壁 (saddle) から切断時 (scission) までの変形経路）が存在することが、実験と理論によって示唆されている。本研究グループでは、 $p + {}^{232}\text{Th}$, $p + {}^{238}\text{U}$ 両反応系で、核分裂片の質量収率と全運動エネルギー (TKE) の励起エネルギー依存性を調べ、核分裂過程における二つの質量分割モード（対称モードと非対称モード）の存在を実証した^[1]。TKE はおもに scission 時の分裂片対のクーロン力により生じるので、分裂片間の距離を反映する。したがって、分裂片の TKE の大きい非対称モードは TKE の小さい対称モードに比べ、scission 時での分裂片間の距離が小さいことがわかった。

分裂直後の分裂片の励起エネルギー ($E^* = E^{int} + E^{def}$, E^{int} : 内部励起エネルギー, E^{def} : 変形エネルギー) は、おもに中性子により放出されるので、放出中性子数から分裂時の分裂片の状態がわかる。そこで本研究では、分裂片からの放出中性子数を測定し、質量分割モードとの関連について検討する。

実験の反応系は、11.6, 12.3, 13.2, 14.7, 15.4 MeV $p + {}^{232}\text{Th}$, 11.6, 12.8, 14.6, 16.1 MeV $p + {}^{238}\text{U}$ である。分裂片対の速度と一方の分裂片の運動エネルギーを測定し、中性子放出前の1次分裂片の質量数 (m^*) と中性子放出後の2次分裂片の質量数 (m) をもとめ、これらの質量数の差から放出中性子数 ($\nu = m^* - m$) を求めた^[2]。

図1に、14.7 MeV $p + {}^{232}\text{Th}$ 反応系の1次分裂片 (白丸)、2次分裂片 (黒丸) の質量収率と平均の放出中性子数 (三角) を示す。放出中性子数は質量数とともに増加の傾向を示すが、対称と非対称分割の共存する質量数100と130付近で非連続になる。質量分布とTKEの相関図 (図2, 等高線の間隔は20counts) から対称と非対称モードを波線で分割することにより、放出中性子は三つの成分から構成されることがわかった (図3)。さらに非対称モードの分裂片対をなす質量数101と132近辺の放出中性子数は同じくらいであり、中性子の解離エネルギーはほぼ等しいので、分裂片の励起エネルギーもほぼ等しいと推測する。分裂時の分裂片の核温度が等しいと仮定すると、核子数の多い質量数の大きい分裂片は、質量数の小さい分裂片より内部励起エネルギーが大きい。したがって、scission 時の変形エネルギーは反対に小さいと推察される。この中性子測定により、非対称モードの質量数の大きい分裂片の小さい変形度が、これまでTKE測定で観測された非対称モードの高いTKEの要因であることがわかった。

講演では、 $p + {}^{232}\text{Th}$, $p + {}^{238}\text{U}$ 両反応系の質量収率, TKE, 放出中性子数を比較し、反応系のエネルギー平衡の観点から分裂核と分裂モードとの関連について考察する。また、これまでは現象論的に顕著な二つの対称と非対称モードについての考察を行ってきたが、非対称モードをさらに分割し3つのモードの存在の可能性についても検討する。

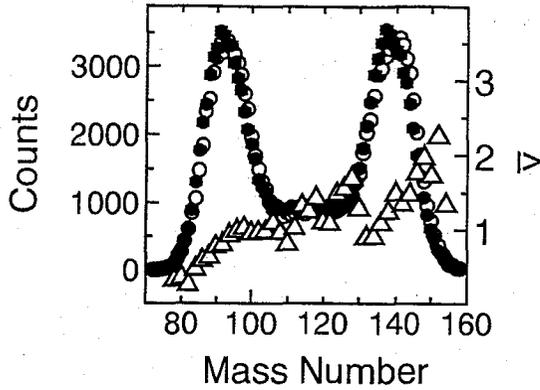


Fig. 1. Primary mass yields (○), secondary ones (●), and average number of neutrons emitted per fragment $\bar{\nu}$ (△) as a function of mass number for the $p + {}^{232}\text{Th}$ at $E_p = 14.7$ MeV.

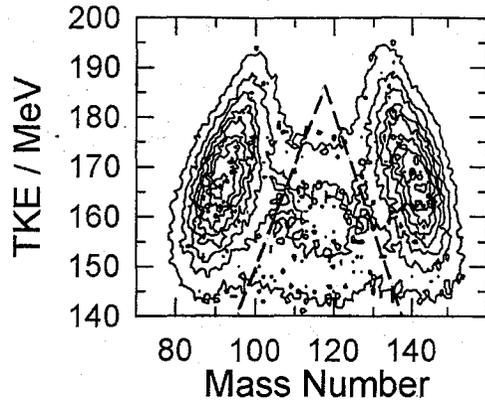
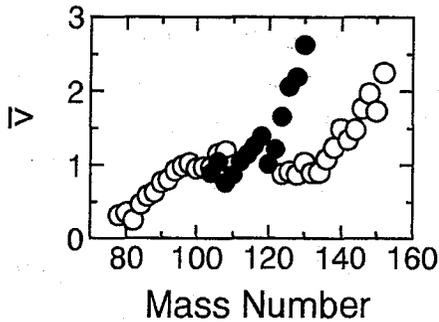


Fig. 2. Contour diagram of fission yields as a function of primary fragment mass number and total kinetic energy of both fragments for the $p + {}^{232}\text{Th}$ at $E_p = 14.7$ MeV. Asymmetric and symmetric components are divided by dashed lines.

Fig. 3. Average neutron multiplicities $\bar{\nu}$ of asymmetric (○) and symmetric (●) fission modes as a function of fragment mass number for the $p + {}^{232}\text{Th}$ at $E_p = 14.7$ MeV.

References

- [1] 永目他, 第40回放射化学討論会 1A01(1996).
- [2] Y. Nagame *et al.* Phys. Lett. B (in press).

Correlation between Two Mass Division Modes and Neutron Multiplicity in Fission of Actinides. Ichiro NISHINAKA, Yuichiro NAGAME, Kazuaki TSUKADA, Yasuji OURA, Shin-ichi ICHIKAWA, Hiroshi IKEZOE, *Japan Atomic Energy Research Institute*, Yuliang ZHAO, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, *Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*, Masashi TANIKAWA, *School of Science, The University of Tokyo*

Neutron multiplicity as a function of fragment mass was measured for the $p + {}^{232}\text{Th}$ fission at $E_p = 11.6, 12.3, 13.2, 14.7$ and 15.4 MeV and for the $p + {}^{238}\text{U}$ fission at $E_p = 11.6, 12.8, 14.6$ and 16.1 MeV using a double-TOF technique. The number of neutrons emitted from the heavy fragments in the region about $m=132$ is comparable to that from the complementary light fragments ($m=101$). It indicates that the heavy fragments have small deformation which leads to higher TKE of the asymmetric mode. In this report, we will discuss the correlation between the mass division modes and neutron multiplicity as a function of the fission fragment mass number in view of the energy equilibrium of the reaction systems.

1P02

^{252}Cf 自発核分裂の角度相関と質量-運動エネルギーの2次元解析

(阪大理・京大炉*) ○井上貴和・高宮幸一・横山明彦・高橋成人
齋藤 直・馬場 宏・中込良広*

[はじめに]

アクチニド核種の低エネルギー核分裂について核分裂にいくつかのモードが存在するというマルチモード機構が提唱されている¹⁾。我々は、 ^{252}Cf の自発核分裂や $^{235,233}\text{U}$ 、 ^{239}Pu の熱中性子誘起核分裂などについて、二重エネルギー(2E)法や二重速度二重エネルギー(2V2E)法による測定を行ない²⁾、質量と運動エネルギー分布や即発中性子数との相関などから核分裂機構について検証してきた。これまでに、核分裂片の角度相関から、角度の分散が放出中性子の影響を反映することや、相関角度と全運動エネルギー(TKE)との関係などが明らかとなった。今回、さらに全運動エネルギーと質量の相関について検討を行なった。

[実験]

実験方法には薄膜Ni ホイルに電着した ^{252}Cf 線源から出る核分裂片を、Start detectorに薄膜有機シンチレーター(TFD)、Stop detectorにシリコン表面障壁型検出器(SSB)を用いたTOF測定装置により、生成した核分裂片の運動エネルギーおよび速度を測定する2V2E法を用いた。実験の詳細については前回報告を行なった²⁾。

[結果と考察]

Figure 1. に TKE と質量についての収率を等高線でプロットしたものを示す。今回の実験の時間分解能は約400psと見積もられ、約100,000 イベントのデータを収集した。Figure.2 に ^{252}Cf の自発核分裂がマルチモード核分裂における3つの主たる成分からなることを仮定して TKE-Mass の分布を計算した結果を示す。今回の計算では、質量、TKE の平均値は固定し、それぞれの分布の幅をパラメータとして、計算を行なった。ところで質量分布はそれぞれの成分をガウス関数と仮定した重ね合わせで表すことができるが、TKE 分布についてはそれだけでは、うまく説明することができない。そこで、TKE 分布を表す関数については質量に依存するパラメータを加味して計算を行なった。計算値においては、実験値において観測されたくぼみがより顕著に表れている。 ^{237}Np の中性子誘起核分裂について、マルチモード機構にもとづいた TKE-Mass の2次元相関による解析³⁾は、実験値をうまく再現している。我々が今までに行なってきた、 $^{233,235}\text{U}$ の熱中性子誘起核分裂における実験結果についても検討を行い、データ解析の手法の違いによって得られる結論が異なってくることを検討する予定である。

References

- 1) U. Brosa *et al.*, Phys. Rep. **197** (1990) 167
- 2) 井上ら、第39回放射化学討論会講演予稿集(新潟) 1A06 (1995).

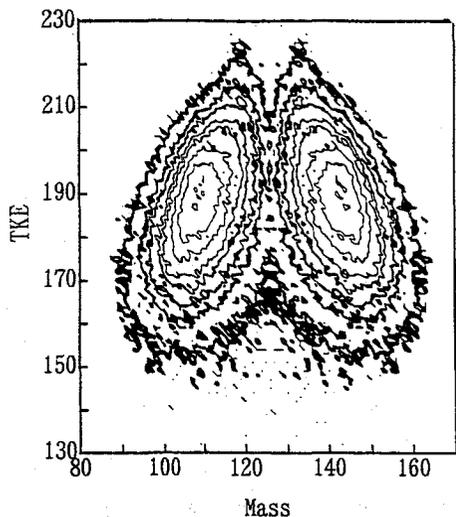


Figure 1. Experimental distribution as a contour plot of fragment mass versus TKE

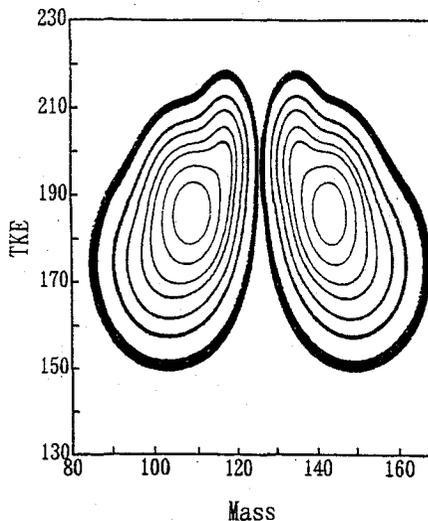


Figure 2. Theoretical distribution as a contour plot of fragment mass versus TKE

ANGULAR CORRELATION AND ANALYSIS BY TWO-DIMENSIONAL YIELD DISTRIBUTION AS A FUNCTION OF MASS AND TKE ON SPONTANEOUS FISSION OF ^{252}Cf

Takakazu INOUE, Koichi TAKAMIYA, Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI
Tadashi SAITO, Hiroshi BABA and Yoshihiro NAKAGOME*

Faculty of Science, Osaka University

Kyoto University Research Reactor Institute*

We have studied thermal-neutron-induced fission of ^{233}U , ^{235}U and ^{239}Pu and spontaneous fission of ^{252}Cf , in order to elucidate the mechanism of low energy fission of light actinide elements. In this study we found the observed two-dimensional yield distribution as a function of mass and total kinetic energy (TKE) was well reproduced by the least squares fit with three components. We like to demonstrate that different data analyzing procedures lead to completely different interpretations of the fission mechanism.

1P03

親子関係を利用した γ 線放出確率測定を試み

(阪大理) ○荒木宏一・真田 潤・横山明彦・斎藤 直・馬場 宏

(京大炉) 西川佐太郎・森山裕丈

[序]

高分解能 γ 線検出器の登場によって核反応生成核種の同定、定量は飛躍的に簡便化された。その反面、核データ、特に対象となる γ 線の放出確率の値の信頼性が最大のウェイトを占めるに至った。しかるに、 γ 線放出確率の絶対値については最新の核データ¹⁾でもほとんどの核種について昔の値のままである。 γ 線放出確率の絶対値を求めることは、 β 線の絶対測定を必要とする地味で骨の折れる仕事であり、我々の知りたいと思う核種について簡単に達成されるものではない。そこで我々は放射壊変の親子関係を利用して絶対測定を行わずに子供の核種の γ 線放出確率を求める簡便法を検討した。

[実験]

長年にわたるアクチニド核種の核分裂の放射化学的研究において γ 線放出確率の値に疑問が持たれた核種のうち、とりあえず¹⁰⁵Rh、¹⁴¹Ce、及び¹⁵¹Pmを選び京大原子炉の中性子放射化法によりそれらの親核種を作った。¹⁰⁵Ruと¹⁵¹Ndはそれぞれ天然のRuとNdの中性子照射により、¹⁴¹Laは²³⁵Uの熱中性子核分裂生成物から希土類をシュウ酸塩で分離して得たものを測定試料としGe検出器で γ 線測定を行い、その壊変を追跡した。親核種の生成量と子核種の γ 線強度を求めることにより子核種の γ 線放出確率を算出した。

[結果]

¹⁰⁵Rh)

306, 318 keVの2本の γ 線の Growth-decay 解析から¹⁰⁵Ruと¹⁰⁵Rhの生成量を求めることを試みたが、¹⁰⁵Rhの初期値を十分な精度で求めることができなかつたので、代りに¹⁰⁵Ruの主な γ 線5本から求めた¹⁰⁵Ruの生成量と、上の2本の γ 線の直線部分の外挿によって求めたE O Bの値から γ 線放出確率を計算した。

¹⁴¹Ce)

この場合も¹⁴¹La-¹⁴¹Ceの Growth-decay の解析は不調に終わったので、¹⁴¹Laの生成量を1355keVの γ 線から求め、¹⁴¹Ceの145keVの γ 線の外挿値から γ 線放出確率を求めた。この際¹⁴¹Ceの一次独立収率は文献²⁾により¹⁴¹Laの 10^{-3} 倍であるとされているので無視できるとした。

¹⁵¹Pm)

この場合も¹⁵¹Nd-¹⁵¹Pmの Growth-decay は不調に終わった。この実験では¹⁵¹Pmの一次生成量は0であると考えられるので、¹⁵¹Ndの5本の主要な γ 線強度から¹⁵¹Ndの生成量を求め、¹⁵¹Pmの340keVの γ 線の外挿値から γ 線放出確率を算出した。

以上の結果を今回求めた γ 線放出確率と文献値との比較として第1表に示す。

第 1 表 ^{105}Rh , ^{141}Ce 及び ^{151}Pm の γ 線放出確率の補正係数

核種	E_γ (keV)	$f_{\text{obs}}/f_{\text{ref}}$
^{105}Rh	306.10	0.96 ± 0.04
	318.90	0.92 ± 0.03
^{141}Ce	145.4	0.75 ± 0.08
^{151}Nd	340.1	1.56 ± 0.10

References

- 1) R. B. Firestone *et al.*, ed., "Table of Isotopes", 8th ed., Wiley (1996).
- 2) E. A. C. Crouch, *At. Data and Nucl. data tables*, **39** 1 (1977).

Determination of γ Emission Probabilities Utilizing the Growth-Decay Relationship
 Hirokazu ARAKI, Jun SANADA, Akihiko YOKOYAMA, Tadashi SAITO, Hiroshi BABA

Faculty of Science, Osaka University

Sataro NISHIKAWA, Hirotake MORIYAMA

Research Reactor Institute, Kyoto University

We attempted to measure γ emission probabilities of some fission product nuclides in order to demonstrate that they are easily evaluated using the growth-decay relationship of sequential β -decay chain. We chose ^{105}Ru - ^{105}Rh , ^{141}La - ^{141}Ce , and ^{151}Nd - ^{151}Pm chains for investigation because the fission yields of the respective daughters have been known anomalous throughout our fission studies. ^{105}Ru and ^{151}Nd activities were prepared by thermal-neutron irradiation of natural ruthenium and neodymium compounds in KUR, while ^{141}La sample was prepared by separating the lanthanide fraction in the oxalate form from the $^{235}\text{U}(n_{\text{th}}, f)$ reaction products. The γ emission probability of the daughter nuclide, ^{105}Rh , ^{141}Ce , or ^{151}Pm was obtained by means of the yield of the precursor of the decay chain and the end-of-bombardment value extrapolated back to the time 0 without carrying out difficult absolute measurement of the activity. Thus we have shown this easy method is rather feasible for the practicable purpose of nuclear chemical study.

1P04

高エネルギー重イオン核反応 C+Au系の運動量移行

(阪大理¹・名大理²・理研³・放医研⁴)○森本真哉¹・荒木宏一¹・真田 潤¹
・井上貴和¹・向 和彦¹・横山明彦¹・斎藤 直¹・馬場 宏¹・大塚知久²
・室山俊浩²・篠原 厚²・大久保嘉高³・柴田貞夫⁴

[はじめに]

入射エネルギーが2~3GeVを超えるような高エネルギー領域での重イオン核反応においてはその生成物の質量分布の slope parameter などに limiting が起こることが知られている¹⁾。また標的核破碎反応生成物の反跳速度の limiting behavior は更に高いエネルギー(20~30GeV)で起るとされているが、質量分布の limiting に対応した一時的な limiting の様相についての報告もある²⁾。そこで我々は2つの limiting の間のエネルギー領域でどのような反応機構が関与するかを調べるため、質量分布の slope parameter の limiting の下限値についての新たなデータを増やし、またそれと共にビーム軸方向運動量移行の様相の変化などについても考察を行ったのでそれらの報告を行なう。

[実験]

照射は放射線医学総合研究所重粒子線ガン治療装置(HIMAC)を用いて thick target-thick catcher 法によって行った。実験に用いた金ターゲットの厚みは290MeV/uの¹²C⁶⁺ビームには115.8mg/cm²、400MeV/uの¹²C⁶⁺ビームには77.2mg/cm²で、キャッチャーとして用いたカプトンの厚みは両エネルギーともビーム上流、下流共に50μmだった。ビームは290MeV/uで約8時間半の照射を、400MeV/uで約7時間の照射を行なった。ビームの平均カレントは290MeV/uの照射では0.78nA、400MeV/uの照射では1.26nAであった。照射した試料は反跳を調べるために上流キャッチャー、ターゲット、下流キャッチャーの3つに分割し、各試料に対しγ線スペクトロメトリーによる測定を行なった。得られたγ線スペクトルをBOBコードを用いて解析を行い、Decay解析を行い生成断面積を求めた。

[考察]

今回得られた質量分布と平均反跳飛程についてのグラフをFig.1とFig.2に示す。質量分布から求めた slope parameter の値としては290MeV/uでは 2.77×10^{-2} 、400MeV/uでは 3.2×10^{-2} であった。これは今まで得られていた limiting の slope parameter の下限値に近い値である。このことからこのエネルギー領域では質量分布の slope parameter については limiting が起こっていることがわかった。

さらにそれに関連して運動量移行の様相については Morrissey の破碎反応の経験式³⁾や Viola の Systematics⁴⁾などとも比較した考察をポスターにて発表する。

[References]

- 1) G. Rudstam, Z. Naturforsch. **21a**, 1027 (1966).
- 2) A. Yokoyama et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., **212** (6), 451 (1996).
- 3) D. J. Morrissey, Phys. Rev. **C49**, 460 (1989).
- 4) V. E. Viola, Nucl. Phys. **A471**, 53c (1987).

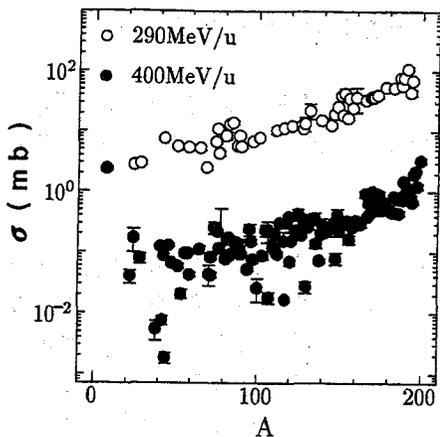


Figure 1: The mass distribution of products for the 290MeV/u and the 400MeV/u ^{12}C plus ^{197}Au .

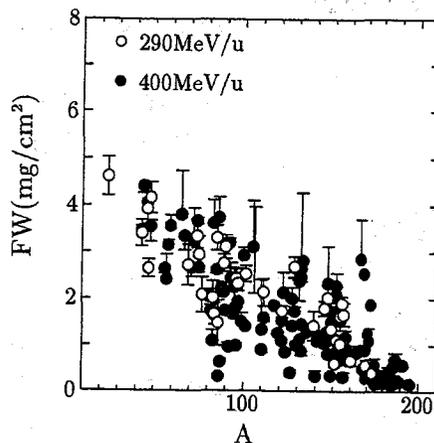


Figure 2: The FW values as a function of product mass.

LONGITUDINAL MOMENTUM TRANSFER OF HIGH-ENERGY ^{12}C ION WITH ^{197}Au TARGET

Shinya MORIMOTO¹ • Hirokazu ARAKI¹ • Jun SANADA¹ • Takakazu INOUE¹ • Kazuhiko MUKAI¹ • Akihiko YOKOYAMA¹ • Tadashi SAITO¹ • Hiroshi BABA¹ • Tomohisa DAIRAKU² • Toshiharu MUROYAMA² • Atsushi SHINOHARA² • Yoshitaka OHKUBO³ • Sadao SHIBATA⁴

¹Faculty of Science, Osaka University

²Faculty of Science, Nagoya University

³The Institute of the Physical and Chemical Research (RIKEN)

⁴National Institute of Radiological Sciences

Nuclear reactions induced by high-energy heavy ions were investigated radiochemically. ^{197}Au targets were bombarded with ^{12}C ions at beam energies of 290 and 400 MeV/u. After the irradiation, the samples were assayed by the Ge γ -ray spectrometry, and the cross sections of produced nuclides were obtained. The slope parameters of the mass distributions are about 2.77×10^{-2} and 3.2×10^{-2} for 290MeV/u and 400MeV/u, respectively.

1P05

高エネルギー¹²Cイオンによる標的核類似生成物の定量

(阪大理・放医研*・名大理**) ○横山明彦・森本真哉・井上貴和・真田 潤・
荒木宏一・斎藤 直・馬場 宏・柴田貞夫*・篠原 厚**・室山俊浩**

[目的]

重核をターゲットとする高エネルギー重イオン核反応は、広範囲の質領域に渡って多種類の核種を生成する点において興味深い。しかし、生成物の質量分布や角度分布などは単純な構造を持ち、入射エネルギーに対する依存性もエネルギーが高くなるに従って飽和的な様相になるため、その生成機構についてはフラグメンテーション機構による解釈に限定されていることが多い。しかし、比較的重い重イオンの場合にはむしろ深部非弾性散乱のような機構が重要な場合もあることも指摘され、またターゲット近傍の生成物にはクーロン励起が関与しているとの報告がある。¹⁾本研究では、特に¹⁹⁷Auのターゲットに対し、高エネルギー¹²Cイオンとの衝突で生成するターゲット近傍の生成物に注目し、その生成機構について調べた。

[実験]

厚さ 10 μm の金箔 (純度 99.95%) をターゲットとし、50 μm (180MeV/u) 又は 22.5 μm (400MeV/u) 厚のアルミニウム 2 枚で挟んだものを 2 組作製した。放射線医学総合研究所 HIMAC 照射装置を用いて入射エネルギー 180MeV/u または、400MeV/u の¹²Cイオンで照射を行い、照射条件は、180MeV/u の場合は 6 時間 44 分間 (2.7×10^{13} particles)、400MeV/u の場合は 7 時間 5 分間 (3.9×10^{13} particles) であった。2 組のうち 1 組の個々の箔について化学分離を施し、他の 1 組は参照用のため非破壊のまま試料とした。化学分離は次のような手順で行った。まず個々の箔に金もしくはアルミニウムの箔を加えて王水で溶解した。その後陽イオン交換樹脂のカラムを通し、さらに溶媒抽出によって金と他の貴金属元素を分離し、各々 Au(0)、K₂[PtCl₆] の沈殿としてろ紙上にとって測定試料とした。化学分離の方法の詳細は文献²⁾で使用されたものと同様である。個々の測定試料は別々に Ge 半導体検出器を用いてγ線スペクトロメトリーを行った。

[結果]

400MeV/u の場合を例にとると、化学収率は 80% 前後で、上流のキャッチャーからは金や白金等の同位体の放射能は検出されず、一方ターゲット箔からは 20 種類以上の同位体を定量した。後流のキャッチャーからは微弱であるが白金とイリジウムの同位体を検出した。定量した核種の生成断面積は、金同位体については Fig.1 に、白金とイリジウム同位体については Fig.2 に示した。これらの同位体分布は非常に広く分布し、金の場合はターゲット質量を挟んで収量が大きく変わるのがわかる。これらは低エネルギー重イオン核反応による金の同位体分布²⁾とはかなり異なっている点である。しかし、今回測定された分布はどれも測定範囲の両端で収率の変化は小さいので、測定できなかった領域は生成物の断面積が下がることよりも、半減期が短すぎて簡便な放射化学的手法の限界領域に到達していることに起因すると思われる。Fig.2 で白いプロット点はキャッチャーに捕集された収率を示すが、これがかなり小さいことから反跳エネルギーが小さく、またそれもターゲット質量から 9 u 以上離れている生成物しか測定限界を越えていないことがわかった。

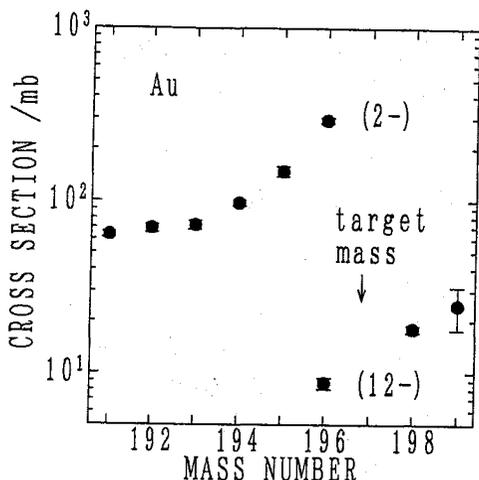


Fig.1. Mass distribution of Au isotopes for the system of 400 MeV/u carbon ion. Spin and parity is designated with plots representing nuclear isomers.

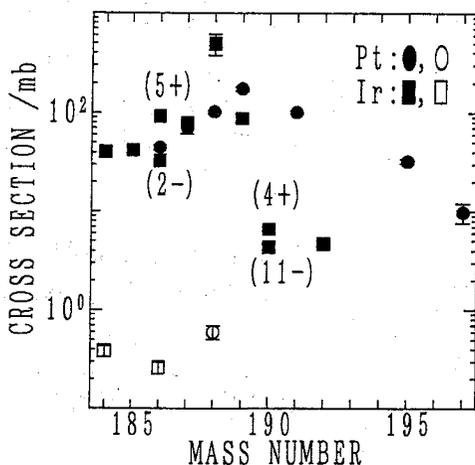


Fig.2. Mass distribution of Pt and Ir isotopes for the system of 400 MeV/u carbon ion. Circles and squares represent Pt isotopes and Ir isotopes, respectively. Closed marks and open marks are the yields for the target foil and those for the catcher, respectively. Spin and parity is designated with plots representing nuclear isomers.

References

- 1) A. Yokoyama *et al.*, Phys. Rev. **C46** (1992) 647.
- 2) A. Yokoyama *et al.*, Z. Phys. **A332** (1989) 61.

MEASUREMENT OF TARGET-LIKE PRODUCTS FROM HEAVY-ION REACTIONS INDUCED BY HIGH-ENERGY ^{12}C IONS

Akihiko YOKOYAMA, Shinya MORIMOTO, Takakazu INOUE, Jun SANADA, Hirokazu ARAKI, Tadashi SAITO, Hiroshi BABA, Sadao SHIBATA*, Atsushi SHINOHARA**, and Toshiharu MUROYAMA**,

Faculty of Science, Osaka University, National Institute of Radiological Sciences*, and Faculty of Science, Nagoya University**

Target-like products for the reaction of ^{197}Au induced by ^{12}C ions at incident energies of 180 and 400 MeV/u were radiochemically studied to investigate the relevant reaction mechanism. Irradiated samples were subjected to chemical separation and assayed by γ -ray spectrometry. Mass distributions of gold, platinum, and iridium isotopes were obtained.

(東大工¹・神奈川科技ア²・理研³) ○栄長 泰明¹・佐藤 治²・
彌田 智一²・小林 義男³・安部 文敏³・橋本 和仁^{1,2}・
藤嶋 昭¹

1.序 我々は優れた磁気特性をもち、光で制御が可能な新しい磁性材料の開発を目指して検討を行っているが、今回、プルシアンブルー類似化合物であるコバルト-鉄シアノ錯体において、光照射による可逆な磁気特性の制御や、イオン交換による磁気特性の制御に成功した。さらに、これらの機構についてメスバウアー分光法などを用いて検討したので報告する。

2.実験 CN架橋コバルト-鉄シアノ錯体はフェリシアン化カリウムと硝酸コバルトより作製した。薄膜を作製する場合には水溶液中で定電位電解した。磁気特性の評価はSQUIDにより行った。材料の評価は赤外吸収(IR)、紫外可視吸収(UV-vis)、メスバウアー分光法などにより行った。メスバウアー測定は⁵⁷Co/Rhを線源として透過法により行い、必要に応じて⁵⁷Feによる試料の濃縮合成も行った。

3.結果と考察

3-1. 光誘起磁気相転移 合成したコバルト-鉄シアノ錯体は常磁性的特性を示し、磁気転移が観測されない。この錯体において、低温(5K)での光照射(500~750nm)によって磁気の増大が観測されてきた[1]が、今回、この光により生じた変化が、近赤外光(1319nm)を照射することによりもとにもどることがわかった。すなわち、これらの変化は可逆な過程であり、波長の異なる光により磁気特性を制御できることがわかった。図1に、25Kにおけるこの錯体の光照射の効果を示すメスバウアースペクトルを示す。光照射前にはFe(II)(低スピン)を示すピーク(I.S.=0.00mm/s)のみが見られるが、光照射しつつ測定(0.1W/cm², 20hr)した場合にはFe(III)(低スピン)を示す2本ピーク(I.S.=-0.06mm/s, Q.S.=0.93mm/s)が新たに観測され、光照射によりコバルト-鉄間で電子が移動したことがわかり、この反応の機構についての知見が得られた。

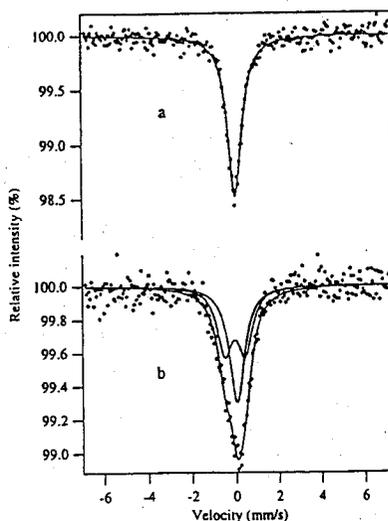


Fig.1 Mössbauer spectra at 25K of
K_{0.5}Co_{1.25}[Fe(CN)₆]_{3.6}H₂O :
a No irradiation
b During irradiation (20hr)

3-2. イオン交換によるスピン転移を伴う電子移動 図2は、イオン交換の効果を示す χT vs. T 曲線である。格子間位置でのアルカリ陽イオンが Na^+ のときは、室温付近から温度を減少させるとそれに伴って磁化の減少が観測される。電気化学的還元により電極上に $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ の薄膜を得、これを1MのNaCl中で酸化した薄膜のメスバウアースペクトルには $\text{Fe}(\text{III})$ (低スピン) を示す2本ピーク (I.S. = -0.14 mm/s, Q.S. = 0.56 mm/s) が観測される (図3-a) が、これを1MのKCl中でイオン交換した後は $\text{Fe}(\text{II})$ (低スピン) を示す1本ピーク (I.S. = -0.08 mm/s) のみが観測される (図3-b)。すなわち、格子間位置のアルカリ陽イオンを Na^+ から K^+ へ交換することによってコバルト-鉄間で電子の移動が起こり、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ (high spin) から $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ (low spin) へと状態が変化したと考えられる。これらのことから、室温付近でのイオン交換による電子移動の機構が明らかになった。

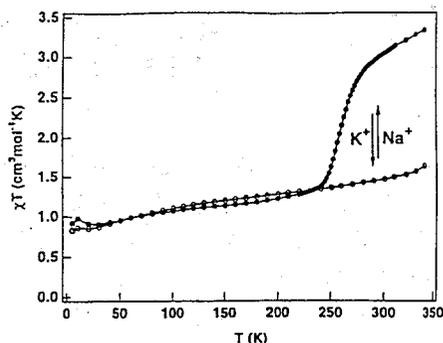


Fig.2 χT vs. T plots :
● (Na⁺), ○ (K⁺)

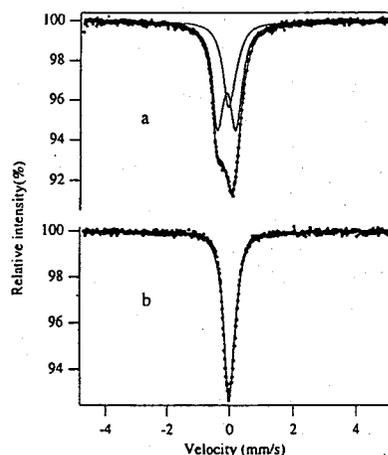


Fig.3 Mössbauer spectra at 295K of
a $\text{Na}_{0.4}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]5\text{H}_2\text{O}$
b $\text{K}_{0.4}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]5\text{H}_2\text{O}$

[1] O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto, *Science*, 272, 704 (1996)

MÖSSBAUER STUDY ON PHOTO-INDUCED AND CATION DRIVEN ELECTRON TRANSFER IN A COBALT-IRON CYANIDE

Yasuaki EINAGA¹, Osamu SATO², Tomokazu IYODA², Yoshio KOBAYASHI³,
Fumitoshi AMBE³, Kazuhito HASHIMOTO^{1,2}, and Akira FUJISHIMA¹

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

²Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST)

³The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN).

Photo-induced magnetization and cation driven electron transfer in a cobalt iron cyanide were observed. Magnetic properties of Prussian blue analog could be switched by visible and near IR light illumination or alkali cation exchange. Mössbauer spectra revealed the mechanisms. We concluded that electron transfer between Co and Fe was induced by light and cation exchange.

序 アンモニア(融点 195K、沸点 240K)は比較的単純な分子であることや、極性溶媒として水やアルコールなどとならんで用いられることから、 μ SR 法の基礎的データとしての研究は重要であると考えられる。また水は氷から水への相変化に際してミュオニウム(正ミュオン)の収率が大きく減少することが知られている唯一の物質で、これとの比較も有意義と思われるが、アンモニアに関して μ SR 法ではこれまでほとんど研究されてきておらず公刊された論文はない。また水と異なりアルカリ金属などは液体アンモニアと反応することなく溶解して安定なアンモニア和電子をつくる。正ミュオンが物質に入射してミュオニウムを形成するには媒質から電子を奪うことを必要とし、一般には媒質をイオン化してミュオニウムになるが、アンモニア和電子では媒質をイオン化することなく、溶媒とエネルギーでミュオニウムを形成でき、金属アンモニア溶液中のミュオニウムの生成機構は他の液体と異なる可能性がある。さらに金属アンモニア溶液は、溶解している金属原子の濃度にしたがって、アンモニア和電子の溶液からバイポーロン状態、金属的な伝導体状態へと絶縁体から伝導体まで連続的に性質を変化させて行くことができ、正ミュオンの化学形と電気伝導度の関係を見ることが出来る。またアンモニア和電子は原子核を伴わず、溶液中に存在するいわば「純粋な対電子」であり磁気的プローブとしてのミュオンスピンの挙動に関心もたれる。我々は、凝縮相でのアンモニアと金属アンモニア溶液中での正ミュオンの挙動の研究を開始し、今回予備的ではあるがいくつかの知見を得たので報告する。

実験 真空ラインを用いて液化アンモニアボンベからのアンモニアを水酸化カリウムカラムを通してドライアイス-メタノール浴で冷却した金属ナトリウムの入ったシュレンク管に凝縮させ水や酸素などの不純物とナトリウムを反応させる。このアンモニアを直径 35mm のガラス球に導入し、液体窒素を用いて固化-真空引き-溶解のサイクルを 3 回繰り返して精製した後封じ切り、液体アンモニア試料とした。また適当量の金属ナトリウムをあらかじめガラス球にいれておいてからアンモニアを導入し、1mM および 0.25M のナトリウムアンモニア溶液を調製した。これらの溶液はほぼ自由なアンモニア和電子とバイポーロン状態の濃度に相当する。 μ SR 実験は東京大学理学部付属中間子科学研究センターの μ 1E ポートで行った。試料のガラス球を発砲スチロール製の簡易断熱容器にセットし、容器内に冷窒素を流して液体状態および固体状態で μ SR スペクトルを測定した。

結果と考察 アンモニア 223K のアンモニア(液体)の横磁場 6.3mT でのミュオンスピン横磁場回転スペクトルを Fig. 1 に示す。ここで振動して見えているのは反磁性ミュオン成分であり、適当な標準がなかったので正確ではないが、反磁性ミュオンの収率(P_D)率は約 0.7 であり水とほぼ同じだった。ミュオンスピン緩和速度は $3 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ とほとんど緩和はなかった。0.3mT の横磁場でミュオニウムの測定を試みたが、明瞭な信号は認められなかった。152K(固体)での P_D は液体と変わらなかったが、零磁場でミュオンスピン緩和関数はガウス型で $4.5 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ の緩和速度だった。これはアンモニア中の ^1H 核の核磁気モー

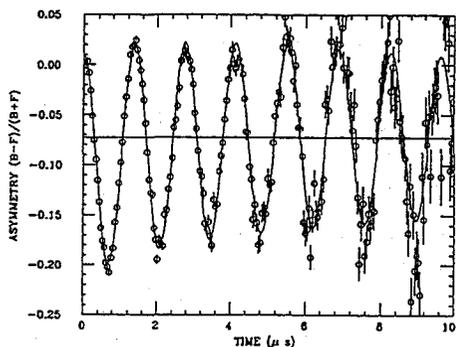


Fig. 1. Transverse field (63mT) muon spin rotation spectrum in liquid ammonia

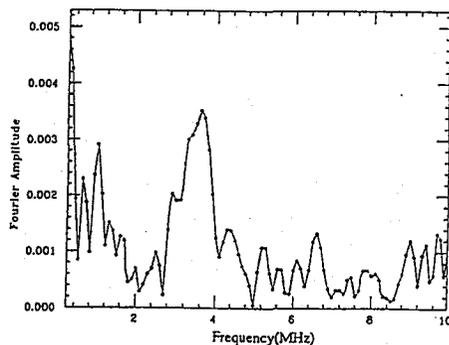


Fig. 2. Fourier transformed spectrum of 1mM ammonia solution of sodium in 0.3mT transverse field.

メントの作る磁場による緩和であり、今後温度依存性等を調べることにより固体アンモニア中でのアンモニア分子の回転や puckering などの運動に関する情報が得られるものと期待される。また液-固の相変化において水のように P_D が変化しなかったことは氷のような水素結合のネットワークが固体アンモニアにおいては形成されていないことを示すと考えられる。

1mM ナトリウム溶液 希釈によらず直接調製したので、秤りとるべき金属ナトリウムの量が 0.3mg となり、実際には 0 以上 1mM 以下の濃度とするのが適当な試料となったが、218K での P_D は約 0.7 で neat なアンモニアと同じで、スピン緩和速度も $7 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ と非常に遅かった。横磁場 0.3mT でのミュオニウム測定の結果を Fig. 2 のフーリエ変換スペクトルに示すが、3.6MHz 付近のピークがミュオニウムに相当する。不對電子スピが存在している常磁性の溶液なのでミュオニウムのスピン緩和が速く、また $t=0$ 付近のスペクトルの歪みが大きいためミュオニウムの収率や緩和速度を決定することはできなかった。173K の固体状態では P_D は 0.12 と液体状態よりも大きくなったがミュオニウムの信号も認められた。

0.25M ナトリウム溶液 218K での P_D は 0.13 で他の試料より大きかったが、この濃度ではミュオニウムは存在しているにもかかわらず溶液の常磁性のために反磁性ミュオンとして観測されてしまうと考えられる。スピン緩和速度は $1.0 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ で液体中の反磁性ミュオンとしては遅かった。

POSITIVE MUONS in LIQUID AMMONIA

M. Kenya KUBO, Kusuo NISIYAMA

School of Science, University of Tokyo

Positive muons in ammonia and two sodium ammonia solutions was studied. Only 1.0mM Na ammonia solution gave a clear muonium signal. Unlike water ammonia did not show a significant change in diamagnetic muon yield at the melting point. In solid state muon spin probed the magnetic field originated from the proton nuclear moments.

1P08

高分子材料へのガス収着機構の陽電子消滅による研究

(東大 原総センター、山口大学工学部*)

○伊藤泰男、Hamdy F. M. MOHAMED、*田中一宏、*岡本健一

【はじめに】陽電子を絶縁材料に入射させると、物質中の電子一つと結合してポジトロニウム(Ps)を形成する。Psは周囲の原子分子から反発力されて電子密度の小さい空間に押しやられる。従って液体中ではPsは“Psバブル”と呼ばれる空孔に局在化するが、固体中では既存の空孔に入り込み、時にはそれを押し広げる。オルトポジトロニウム(o-Ps)の対消滅速度は陽電子の位置での電子密度に比例するという原理に従い、Psの寿命は空孔が大きいほど長い。また(理解が煮詰まっているわけではないが)その成分の強度は空孔の数密度と正の相関があると考えられている。このことを用いてPsをnmサイズの空孔のプロープとして用いる可能性が追求されているが、本研究もその一環として行っているものである。これまでの研究で、ガラス転移温度 T_g が室温より遥かに高いポリマー(例えばポリイミド)ではLangmuir型の収着が起こり、収着進行とともにo-Ps寿命 τ_3 、強度 I_3 が減少する。一方室温でゴム状のポリマー(ポリエチレン)ではHenry型の収着が起こって τ_3 、 I_3 が大きくなることがわかっている。更に T_g が室温よりもわずかに高い温度にあるポリマーでは、収着によって I_3 が減少するが τ_3 は増加するというデータが最近得られた。これはLangmuir型、Henry型のいずれの収着機構でも解釈出来そうもなく、収着の新しい側面を表しているのではないかと推定された。そこで、陽電子寿命測定だけでなく、収着に関連する量(収着量と体積変化)を同時に測定して総合的に検討することを試みた。

【実験】内径10mmのSUS製の耐圧試料管の中に(ポリマー薄膜の束/陽電子源/ポリマー薄膜の束)をサンドイッチ状にして封入し、排気後炭酸ガスを最高50気圧まで入れて炭酸ガス収着状態で陽電子寿命測定を行った。これとは別に、肉厚ガラス容器に同じポリマーを短冊状にカットして吊して炭酸ガス収着させ、外からカセットメータで伸びを測定して体積膨張 ΔV を決定した。また収着された炭酸ガスの量 $G(\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}^3\text{polymer})$ は電子マイクロバランスによって重量を測定して求めた。炭酸ガスを収着していない状態でのポリマーの自由体積分率 V_f はBondiのgroup contribution法によってポリマーの占有体積分率 V_p を求められるので、全体積からこれを差し引くことによって知ることが出来る。収着状態での自由体積分率は体積膨張を収着した炭酸ガスの体積で補正して求めた。

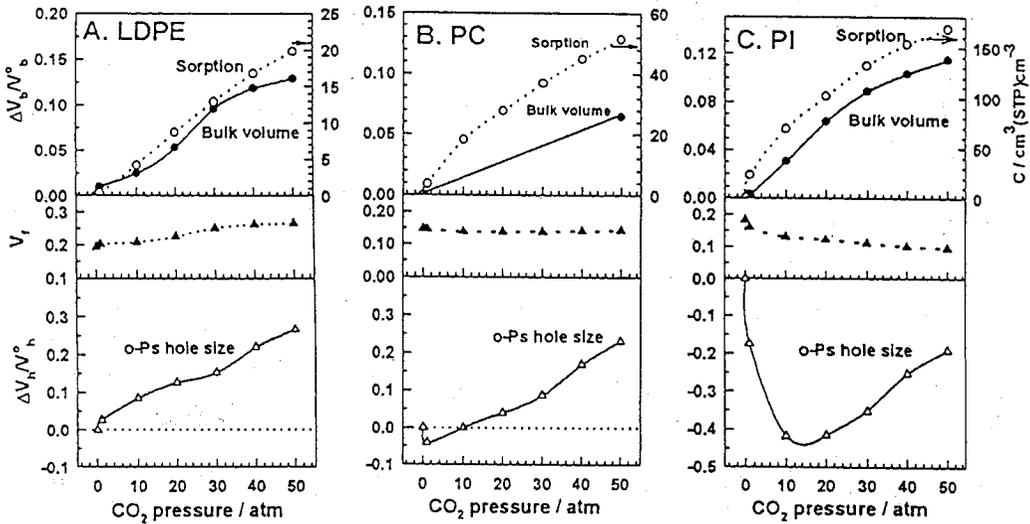
【結果と検討】図2に3つのポリマーについての結果を比較して示す。それぞれについて、上段の図は炭酸ガス収着量 G と収着による体積変化 ΔV をプロットし、これらから計算した自由体積分率 V_f を2番目の図にプロットしてある。ポリイミドでは V_f が減少していくが、これはLangmuir型の収着で空隙が埋められていっていることに対応している。ポリエチレンで V_f が増加しているのは、Henry型の収着で炭酸ガスがポリマーの鎖に溶け込み、全体として隙間が多くなっているためである。ポリカーボネートは T_g では両者の中間であるが、 V_f の変化は顕著でない。

陽電子寿命測定での τ_3 から求めた“o-Ps hole”(o-Psが入り込んだ空孔)の大きさ V_h を下の図にプロットしてある。ポリエチレンでは V_h は炭酸ガス収着前の値よりも一方的に大きくなっていき、バルクの自由空間分率 V_f が増大することとよく対応している。ポリイミドでは V_h は顕著なV字型の変化を示す。炭酸ガス低圧側で V_h が減少するのはLangmuir型の収着に伴って空孔径が小さくなっていくことに対応している。V字の谷を過ぎた後の V_h の増大が今回の新しい知見の一つ

である... バルクの自由体積分率 V_f が小さくなっているにも関わらず、マイクロな“o-Ps hole”が大きくなっているのは何故か？

ポリカーボネート(PC)でも V_h がV字型の変化を示しているが、谷はすぐに過ぎて、 V_h が一方的に増大していく領域が広い。この領域では“o-Ps hole”は収着前よりも大きくなっている。この意味で PC への収着はポリエチレンに似ているように見えるが、炭酸ガス 50 気圧の下でも $T_g=55^\circ\text{C}$ と報告されており、ポリエチレンと違ってゴム状態になっている訳ではないらしい。ガラス状態の PC で V_h が著しく大きくなるのは何故か？

上の2つの疑問には以下のような説明が与えられよう。ガラス状態での収着では既存の空孔に分子が着床するが、それだけではなく、収着分子はその近傍には局部的に溶けた状態になっている。自由空間分率としては少なくなるので Ps が入り込める空孔が減少して I_3 は小さくなるが、一度空孔に入り込んだ Ps は、その周囲が可塑化されているので、空孔を押し広げることが出来る... と考えるのである。この考えの妥当性は今後固めていかなくてはならないが、これが正しいとすれば、Ps は固体の中でも空孔を押し広げることが出来るという(原理的な視点からは推定されていた)ことを初めて実験事実をもって示したものである。この事実は Ps を空孔のプローブとして使おうとする立場からは一見好ましくないように見えるが、収着サイトの“柔らかさ”を示す指標として使えるかもしれない。



THE GAS SORPTION MECHANISM IN POLYMERS STUDIED BY POSITRON ANNIHILATION

Yasuo ITO, Hamdy F. M. Mohamed, *Kazuhiro TANAKA, *Ken-ichi OKAMOTO
(RCNST, Univ. of Tokyo, *Fac. Engin., Yamaguchi Univ.)

Positron annihilation lifetime measurements were performed for several polymers containing sorbed CO_2 gas at various pressures. The change of the bulk volume and the amount of the sorbed CO_2 were measured simultaneously, enabling comparison of free volume fraction with the size of o-Ps holes. It has been shown that, irrespective of the change of the bulk free volume fraction, the o-Ps hole size increases even if the polymer is considered to be glassy as a bulk. This is a strong and the first evidence that Ps is making larger the size of the hole in polymers.

1P09

シリコンウエハ上のホウ素薄膜から生成する ${}^7\text{Li}$ の即発 γ 線線形のシミュレーション

(大同工大、東大理) ○酒井陽一、久保謙哉

【緒言】 初期運動エネルギー840keVで ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ 反応によって生成する ${}^7\text{Li}$ からの478keV即発 γ 線線形はドップラー広がりを持ち、物質中の減速過程を反映する。このため試料によって多様な線形となる。微粒子、薄膜のように ${}^7\text{Li}$ の飛行(約 $0.5\mu\text{m}$ in B)¹⁾より小さいスケールの系では、 ${}^7\text{Li}$ は不均一の媒質中で減速するので、線形はさらに複雑となる。シリコンウエハ上に蒸着したホウ素(厚さ、 $0.07\mu\text{m}$)からの478keV- γ 線の測定結果は既に報告した²⁾。そこでは測定軸に対するホウ素膜面角度(ϕ)に対する線形の依存性が認められた。今回は、既報において検討が不十分であった $\phi=\pi/4(=45^\circ)$ における線形をシミュレートし、実測との比較を行ったので報告する。

【方法】 図1に測定配置を示す。測定軸に対して ${}^7\text{Li}$ の反跳方向のなす角度を θ とする。

${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ 反応においては、捕獲される中性子のエネルギーが低いことと核反応の特性から反跳方向(θ)に偏りはなく等方的である。ホウ素中の ${}^7\text{Li}$ の飛行は $0.5\mu\text{m}$ であるので、 $0.07\mu\text{m}$ の厚さのホウ素薄膜での ${}^7\text{Li}$ のエネルギー損失は無視した。反跳方向 θ を以下のように分割して考察する。

[$0 < \theta < \pi/4$] この方向に反跳した ${}^7\text{Li}$ は全て空気中に飛び出すことになる($P_A=1$)。

[$\pi/4 < \theta < 3\pi/4$] 一部の ${}^7\text{Li}$ は空気へ、残りはシリコンへ向かって飛び出す。それぞれに向かう確率を P_A, P_S する($P_A + P_S = 1$)。

[$3\pi/4 < \theta < \pi$] 全ての ${}^7\text{Li}$ はシリコン中に飛び込む($P_A=0$)。

$\pi/4 < \theta < 3\pi/4$ における P_A について考察する。ある角度 θ で反跳する ${}^7\text{Li}$ を検出器に目を置いて見た描像を図2に示す。円の中心Oは測定軸(z軸)上の点である。円周は、ターゲット試料位置を中心とした半径1の球の断面である。 θ 方向に反跳した ${}^7\text{Li}$ はこの半径 $\sin\theta$ の円周上を通過していく。すなわち、図2の円は、座標 $(0, 0, \cos\theta)$ (点O)を含み、z軸に垂直に切った球の断面図である。図の下の黒色の部分はシリコンウエハで、白色は空気となる。点A、Bを図のようにとる。点Aの座標は $(0, \sin\theta, \cos\theta)$ であることは明らかである。点Bは半径1の球と、図1のように設置されたウエハ表面との交点であることから、Bの座標は $((\sin^2\theta - \cos^2\theta)^{1/2}, -\cos\theta, \cos\theta)$ と求められる。 $\angle AOB = \alpha$ とすると、 θ 方向に反跳した ${}^7\text{Li}$ のうち空気に向かう確率は $P_A = \alpha/\pi$ となる。シリコンへの確率は $P_S = 1 - \alpha/\pi$ となる。

次に α を θ を使って表すことを考える。 \vec{OA} と \vec{OB} の2つのベクトルを考え、その内積をとる。 $|\vec{OA}| = |\vec{OB}| = \sin\theta$ であるので、

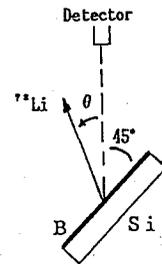


Fig. 1. Conceptual measurement arrangement

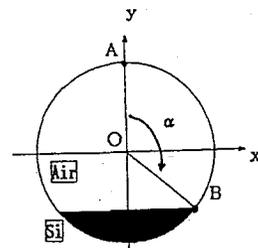


Fig. 2. Circle-shaped locus for ${}^7\text{Li}$ recoiling with θ to pass through a unit sphere

$$\vec{OA} \cdot \vec{OB} = |OA| \cdot |OB| \cos \alpha = \sin^2 \theta \cdot \cos \alpha$$

同じ内積をベクトル成分で表示すれば、

$$\vec{OA} \cdot \vec{OB} = -\sin \theta \cdot \cos \theta$$

である。したがって、

$$\cos \alpha = -\cos \theta / \sin \theta = -\cot \theta$$

すなわち $\alpha = \arccos(-\cot \theta)$

一方、均質な媒質中で生成・減速する ${}^7\text{Li}$ の 478 keV 即発 γ 線線形の数式的表現はすでに確立されており、以下のようなものである。E は 478 keV ($=E_0$) からのシフト

($E=E_r-E_0$)、A は規格化定数、 $v(t)$ 、 $N(t)$ 、 v_0 、 N_0 は時間 t および 0 における ${}^7\text{Li}$ の速度と強度、 λ は ${}^7\text{Li}$ の壊変定数、 c は光速、 Γ は 478 keV での測定器のエネルギー分解能である。また、D は減速定数と呼ばれ、 ${}^7\text{Li}$ の減速の時定数の逆数である。D は媒質の元素組成、密度に依存する。

$$F(E) = A \int_0^\infty N(t) f(E, v(t)) dt,$$

$$v(t) = v_0 \exp(-Dt),$$

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t),$$

$$\Delta E(\theta) = \frac{E_0 v(t) \cos \theta}{c}$$

$$g(E, \theta) = \exp\left[-\frac{0.693}{\Gamma^2} (E + \Delta E(\theta))^2\right],$$

$$f(E, v(t)) = \int_0^\pi (\sin \theta) g(E, \theta) d\theta,$$

この場合には、 $F(E)$ を空気部分とシリコン部分に分割して考える。

すなわち $F(E) = F_A(E) + F_S(E)$

$F_A(E)$ 、 $F_S(E)$ で用いる D 値は LSS 理論を用い、1 気圧の空気、シリコンに対して計算した値を使った ($D_A = 0.001 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ 、 $D_S = 1.4 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$)。また、 $f(E, v(t))$ を計算するときは、 θ を上述のように分割し、それぞれに確率 P_A 、 P_S を乗じた。すなわち、

$$f_i(E, v(t)) = \int_0^\pi P_i(\theta) \cdot \sin \theta \cdot g(E, \theta) d\theta$$

として計算した。

【結果】 以上のようにシミュレートした線形を図 3(a) に示す。(b) は実測の線形²⁾ である。よく合っていると見えよう。

- 1) Y. Sakai, C. Yonezawa, H. Matsue, M. Magara, H. Sawahata, Y. Ito, Radiochim. Acta, 72, 45 (1996);
 2) Y. Sakai, C. Yonezawa, H. Matsue, H. Sawahata, Y. Ito, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 207, 275 (1996)

SIMULATION OF LINESHAPE OF PROMPT γ -RAY FROM ${}^7\text{Li}$ PRODUCED IN BORON COATED SILICON WAFER, Yoichi SAKAI¹⁾, Michael Kenya KUBO²⁾, Daido Institute of Technology¹⁾, School of Science, Univ. of Tokyo²⁾

The Doppler-broadened lineshape of the prompt γ -ray at 478 keV from ${}^7\text{Li}$ produced in boron coated silicon wafer was simulated, showing a good agreement with the measurement.

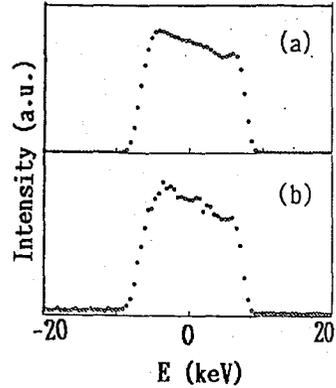


Fig. 3. Lineshapes of γ -ray in B coated Si wafer arranged as in Fig. 1:

(a) Simulation and (b) Measurement

1P10

金属中にイオン注入された ^{133}Xe のメスバウア分光 (II)

(信州大教、高エネ研^A、原研^B、静岡大理^C)

○石井寛子、田中栄司、村松久和、三浦太一^A、小泉光生^B、長 明彦^B、
関根俊明^B、矢永誠人^C

【はじめに】

メスバウア分光における異性体シフトは、原子核位置における電子密度を反映する量であり、原子の電子状態や化学状態を知ることができる。また、 ^{133}Cs は、数多くのメスバウア核種の中で事実上唯一のアルカリ元素であり、イオン結合の性質を解明する上で重要なプローブである。そこで、 ^{133}Xe をプローブとして種々の金属にイオン注入して試料を作製し、 ^{133}Cs の81keV準位におけるメスバウアスペクトルの測定を行った。そして、ホスト金属の物理的性質と異性体シフトとの関係を過去に報告されているデータ¹⁾と併せて検討した。

【実験】

測定用試料は、 ^{133}Xe (半減期5.25日)を高純度の金属にイオン注入することにより作製した。

^{133}Xe は、イギリスのAmersham社から購入した少量の fission xenon を含む ^{133}Xe を用いた。イオン注入は、日本原子力研究所高崎研究所のISOLをオフラインで使用し、20kVの加速電圧、室温にて行った。ホスト金属には、純度99.0%の10 μm 厚のAlフォイル、純度99.99%の10 μm 厚のCrフォイル、純度99.9%の10 μm 厚Moフォイルをそれぞれ用いた。

イオン注入後、作製した試料を線源に、CsCl (Csで360 mg/cm²厚)を吸収体として、液体ヘリウム温度(4.2K)における ^{133}Cs のメスバウアスペクトルの測定を行った。

【結果及び考察】

図1にAl, Cr, Moの試料のそれぞれのメスバウアスペクトル

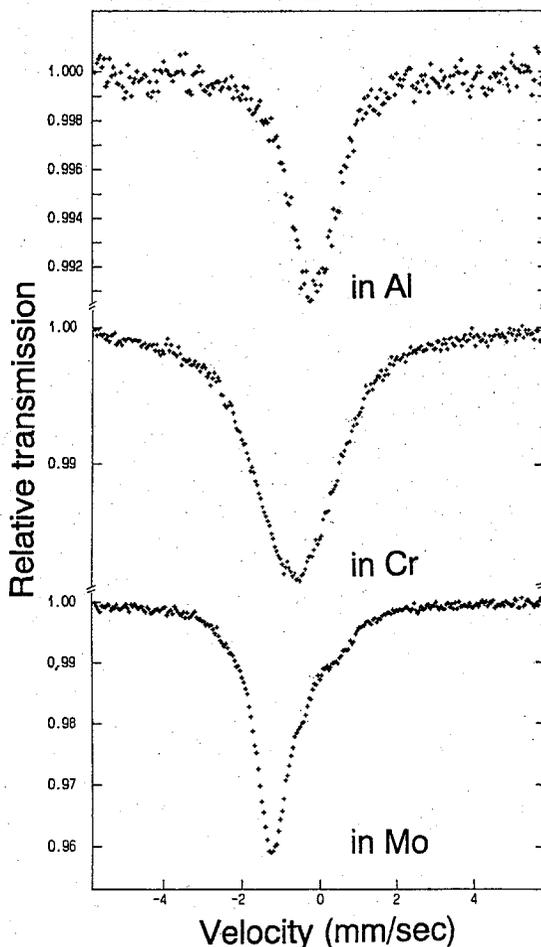


Fig.1. Mössbauer spectra taken for the sources of ^{133}Xe implanted into Al, Cr and Mo with a CsCl absorber. The spectra were measured at liquid-helium temperature.

ルを示した。

メスバウアスペクトルは最小二乗法を用いて解析した。Alにインプラントしたときの異性体シフトは過去のデータ¹⁾より大きな値が観測されている。これは、インプランテーション時に ^{132}Xe が生じ、質量数133の領域に同時にインプラントされることにより安定なXeのバブルが生成したと考えられ、純粋なマトリクスとは異なるサイトに ^{133}Cs が存在しているためと考えられる。Cr, Mo中にインプラントされた ^{133}Cs のメスバウアスペクトルも、二つ以上の吸収スペクトルが存在すると解析され、 ^{133}Xe は少なくとも二つ以上のサイトに存在しており、インプランテーション中に生じた空孔との相互作用が存在すると推測される。

ホスト金属の物理的性質との関係を検討する際には、主として置換位置にインプラントされたと考えられる異性体シフトを取り上げた。また、ホスト金属の物理的性質としては、体積弾性率、デバイ温度、原子体積、金属結合半径、 n_{ws} 、 Θ^2M 、d性に注目した。 n_{ws} は、Wigner-Seitz格子の境界における電子密度、 Θ^2M は、デバイ温度の二乗に質量を掛けたものであり、ホスト金属間の力の定数に比例する値、d性は、結合におけるd電子の寄与の目安となるものである。このうち相関関係がみられたものは、体積弾性率、 n_{ws} 、 Θ^2M 、d性であった。

体積弾性率に関しては過去の報告¹⁾にみられるように、いくつかのホスト金属を除き体積弾性率の増加に伴い異性体シフトの絶対値が大きくなる傾向がみられた。また、 n_{ws} 、 Θ^2M 、d性に関しても同様に、それぞれの値が増加するに従って異性体シフトの絶対値が大きくなる傾向がみられた。

Reference

- 1) I.Dézi, H.Pattyn, E. Verbiest and M. van Rossum, Phys. Rev. B39 (1989) 6321.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF ^{133}Cs FROM IMPLANTATION OF RADIOACTIVE ^{133}Xe IN METALS (II)

Hiroko ISHII, Eishi TANAKA, Hisakazu MURAMATSU, Faculty of Education, Shinshu University
Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

Mitsuo KOIZUMI, Akihiko OSA, Toshiaki SEKINE, Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute

Makoto YANAGA, Faculty of Science, Shizuoka University

For the purpose of the determination of the isomer-shift calibration constant ($\Delta R/R$) for 81keV Mössbauer transition in ^{133}Cs , we measured ^{133}Cs Mössbauer effect using the samples prepared by the implantation of ^{133}Xe ($t_{1/2}=5.25\text{d}$) into Al, Cr and Mo. Ion-implantation of ^{133}Xe was carried out at a terminal voltage of 20kV at room temperature by means of an electromagnet isotope separator of JAERI (Takasaki). The ^{133}Cs Mössbauer spectra were measured while keeping both the source and absorber at liquid-helium temperature using a single-line absorber, CsCl, with $360\text{mg}/\text{cm}^2$ Cs thickness. Then we tried to understand the behavior of the ^{133}Cs isomer-shift for ^{133}Xe implanted as an impurity parametrizing some physical properties of host metals.

【序】 Eu-Nb-O系では、Eu、Nbの混合比および各々の原子価状態に依存して、A、Bおよび酸素サイトに欠陥を持つ様々のペロブスカイト型構造相が生成する。5価のNbは4d軌道が空であり、酸化物は絶縁体となる。5価Nbの混合酸化物は、オプトエレクトロニクス材料などとして広く調べられているが、低酸化数の化合物の研究は少ない。本研究では、メスバウア分光法により得られたEuのメスバウアパラメータを中心に、X線回折測定、磁性測定の結果を含めて、低酸化数Eu-Nb複合酸化物 Eu_xNbO_y ($0.5 < x < 3$)の焼成条件と物性についての関連を報告する。

【実験】 出発物質 Eu_2O_3 (99.99%)とNb、 NbO 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 (99.9%)を所定量混合し、1075-1100°Cにおいて焼成した酸化物を試料とした。試料の番号は混合した出発物質Eu、Nb、Oの組成比を表わしている。試料abcは、 $\text{Eu}_a\text{Nb}_b\text{O}_c$ ($x=a/b$)となる混合組成比を持つ。X線回折から、どの試料も単相ではなく、少なくとも2つのペロブスカイト相を持つことが示された。メスバウアスペクトルの解析は、文献1と同様に行った。また、線幅から2価Euには4極子分裂(e^2qQ)をいれたが、3価Euはsingle lineとして解析した。($Q_e/Q_g=1.312$)

【結果と考察】 Fig.1にメスバウアスペクトルから求めた焼成の進行に伴う全Eu中における2価の割合を示す。出発物質の混合比に依存して、Euの3価から2価への還元は異なる。Eu/Nb比($=x=a/b$)が小さいと、2価への還元の割合は大きくなる。

Eu_xNbO_y 中において、Eu 3価の1Sは1.1~1.5mm/sの大きな値を示し、焼成が進行すると1.3~1.5mm/sの値をとる。Fig.2に $x=1$ (EuNbO_y)における1Sの焼成段階による変化を示す。他の3価Eu酸化物を含めて、Eu 3価の1SとEu-O間の結合距離には負の相関が観測される。1)

Eu 2価の1SはEu/Nb比(x)によって-13~-12mm/sの範囲で大きく変化した。Eu 2価の1Sの変化範囲は3価に比べて大きい。Eu 2価のピークには4極子分裂が観測され、その大きさは-12~-4mm/sの範囲にあった。Fig.3に2価の1Sと4極子分裂(e^2qQ)の相関を示した。負の相関が見出される。 $x=0.5$ のグループは $e^2qQ=-4$ 、1S=-12.9辺りに位置している。この酸化物においてEuは90%以上が2価として存在している。 $x=1,2$ の酸化物は、1S=-12.7~-12.2の範囲に広がっている。Euは40~80%が2価に還元されている。 $x=3$ の酸化物は1S=-12.4~-12.2であり、2価Euは40~50%である。2価のEuのメスバウアスペクトルは、その核周りの化学的環境をよく反映している。 $x=0.5$ の試料ではEuはほとんど2価であるため、Eu核周りの電場勾配が小さくなっていると予想される。これは、 $x=0.5$ の試料においてX線回折パターン上でEuについては化学量論的なペロブスカイト相(EuNbO_3)が主に観測され、単相に近いことから支持される。2) $x=1\sim 3$ の試料においては $\text{EuNb}_{1-\alpha}\text{O}_{3-\beta}$ 相も観測される。この相においては2価と3価のEuが共存すると考えられ、Eu周りの電場勾配が大きくなるような結晶の歪みがあると予想される。

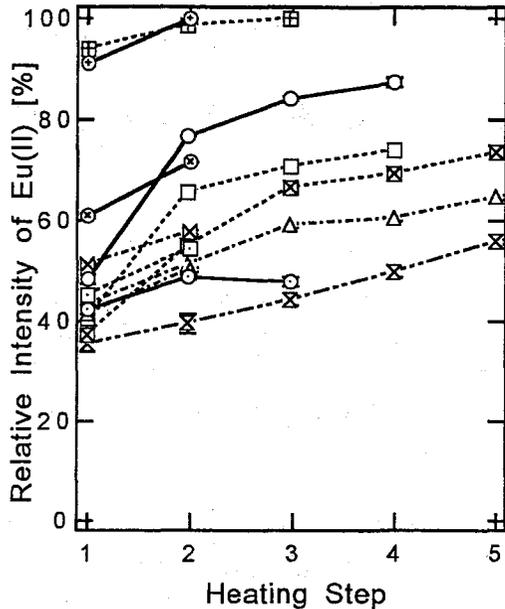


Fig. 1 Relative Area Intensity of Eu(II).

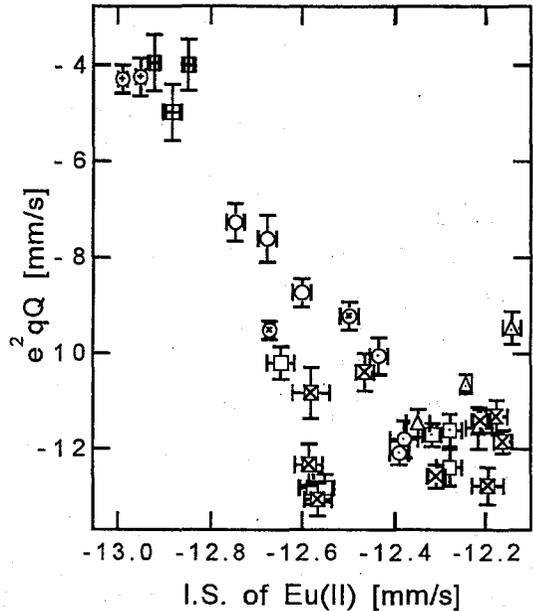


Fig. 3 Quadrupole Splitting vs. Isomer Shift of Eu(II).

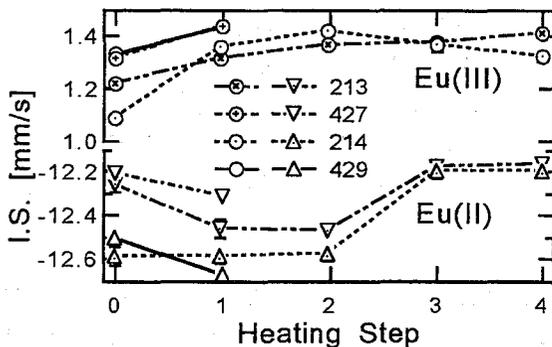


Fig. 2 Isomer Shift of Eu(III) and Eu(II) in Eu_xNbO_y ($x = 2$)

$x=0.5$	$x=2$
⊕ 249	⊗ 429
⊞ 123	⊠ 214
$x=1$	⊗ 427
○ 225	⊗ 213
□ 224	$x=3$
△ 223	○ 316
	□ 6-2-11
	△ 629

参考文献

- 1) M. SAEKI, M. NAKADA, N. M. MASAKI and A. NAKAMURA, Conference Proceedings Vol.50 "ICAME-95(Italy)", 1996.
- 2) A. NAKAMURA, N. M. MASAKI, M. NAKADA, M. SAEKI, K. TOMIMOTO and J. AKIMITSU, JFCC国際ワークショップ'96

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF Eu - Nb MIXED OXIDE

- CORRELATION BETWEEN HEATING CONDITIONS AND MÖSSBAUER PARAMETERS -
Nobuyuki M. MASAKI, Masami NAKADA, Masakatsu SAEKI, Akio NAKAMURA

Japan Atomic Energy Research Institute

Eu_xNbO_y ($0.5 < x < 3$) were investigated by means of ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy, powder X-ray diffraction method and magnetic susceptibility measurement. Stoichiometric quantities of Eu_2O_3 and Nb metal and/or oxides were mixed and heated. As the reaction proceeds, Eu(III) is reduced to Eu(II) by Nb. The relationship between the Mössbauer parameters and heating condition is reported.

1P12

CdZnTe 検出器のメスバウアー測定への適用

(東大アイソトープ総合セ・東大工*)○野川憲夫・野村貴美*・巻出義紘

[はじめに]

メスバウアー測定で大きな吸収ピークを得るには、検出器は、計数効率、エネルギー分解能に優れ、バックグラウンドが低くなければならない。メスバウアー測定用検出器として、比例計数管およびNaI(Tl)シンチレーション検出器が広く用いられている。これら2種の検出器と最近市販されたCdZnTe(CZT)検出器を用いて ^{57}Co と $^{119\text{m}}\text{Sn}$ の γ 線スペクトル、および ^{57}Fe と ^{119}Sn のメスバウアースペクトルを測定し、3者の比較からCZT検出器のメスバウアー測定への適用について検討した。

[実験]

CZT検出器(東洋メディック, XR-100T-CZT)は, Cd: 5%, Zn: 45%, Te: 50%のモル比組成で $3\times 3\times 2\text{mm}$ (厚)の大きさである。比例計数管(LND, Type 45431)は窓径25.4mm, NaI(Tl)シンチレーション検出器(サンシン電気, X線用SP-1X)は窓径25.4mm, 厚さ1.5mmであるCZT検出器と同入射面積にするために比例計数管とNaI(Tl)シンチレーション検出器の前面に $3\times 3\text{mm}$ 角の穴をあけた1mm厚の鉛板を取付けた。 ^{57}Co 線源(Amersham, CTD55)の実験時の放射能は19MBq, $^{119\text{m}}\text{Sn}$ 線源(Amersham, TXD93)は8.6MBqである。 γ 線スペクトル測定での線源と検出器間距離と測定時間は, ^{57}Co の場合16.5cmで3000秒, $^{119\text{m}}\text{Sn}$ の場合20cmで4000秒である。 ^{57}Fe と ^{119}Sn のメスバウアースペクトル測定での試料と測定時間は,それぞれ板厚 $5\mu\text{m}$ の ^{57}Fe の濃縮純鉄で45時間, Sn75mg/cm²厚のSnO₂(和光純薬)で67時間である。

[結果および考察]

^{57}Co と $^{119\text{m}}\text{Sn}$ のX, γ 線スペクトルをFig. 1, 2に示す。 γ 線エネルギーが14.4keVの場合の半値幅(FWHM)は, 比例計数管: 11%, NaI(Tl)シンチレーション検出器: 23%, CZT検出器: 13%である。CZT検出器の半値幅は, 比例計数管とほぼ同値であった。光電ピーク計数に対するバックグラウンド計数の比¹⁾は次の値となった。比例計数管は, 1FWHM: 0.24, 1.5FWHM: 0.28, 2FWHM: 0.33, NaI(Tl)シンチレーション検出器は, 1FWHM: 0.32, 1.5FWHM: 0.40, 2FWHM: 0.50, CZT検出器は, 1FWHM: 0.065, 1.5FWHM: 0.081, 2FWHM: 0.10である。CZT検出器は, バックグラウンド値が低くS/Nの優れた検出器と言える。Fig. 2で示すようにNaI(Tl)シンチレーション検出器で分離できないX, γ 線を, CZT検出器では3成分に分離している。

比例計数管とCZT検出器で求めた ^{57}Fe のメスバウアースペクトルの測定例をFig. 3に示す。 ^{119}Sn のメスバウアースペクトル測定では, NaI(Tl)シンチレーション検出器の測定ウィンドウは従来から設定していた20~27keV, CZT検出器は23~25keV(高エネルギー側は23.9keVのピークと25.3keVのピークの谷)である。得られた結果をFig. 4に示す。CZT検出器を用いると, 大きな吸収ピークを得ることができる。

CZT検出器は, 比例計数管およびNaI(Tl)シンチレーション検出器に比べてエネルギー分解能およびS/Nに優れている。 $3\times 3\times 2\text{mm}$ (厚)の小型なCZT検出器は, 小試料のメスバウ

ア一測定に極めて有効であることが示された。

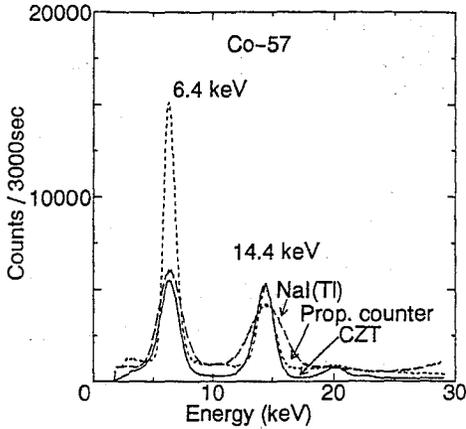


Fig.1 Observed spectra of Co-57 X and γ rays by three kind detectors

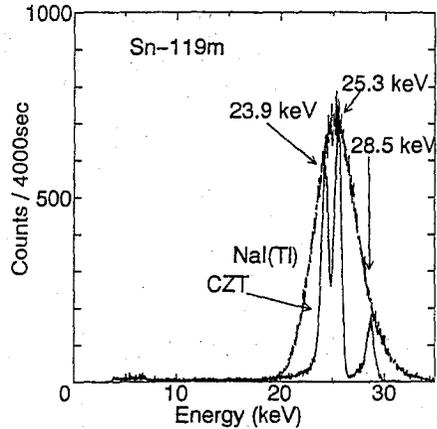


Fig.2 Observed spectra of Sn-119m X and γ rays by NaI(Tl) and CZT detectors

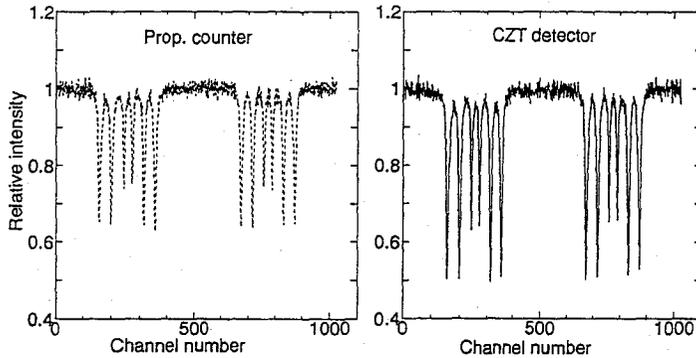


Fig.3 Mössbauer spectra of Fe-57 enriched iron metal (5 μ m)

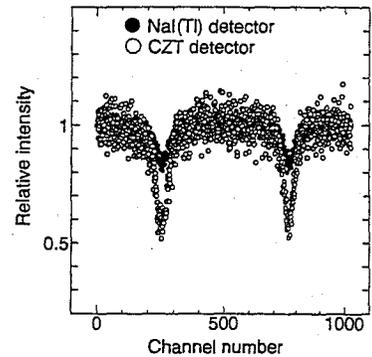


Fig.4 Mössbauer spectra of SnO₂

Reference

- 1) T. Yoshioka, Y. Goshi and H. Kohno, Anal. Chem., **40**, 603(1968).

APPLICATION OF CZT DETECTOR FOR MÖSSBAUER MEASUREMENTS

Norio NOGAWA, Kiyoshi NOMURA*, Yoshihiro MAKIDE

Radioisotope Center · Faculty of Engineering*, The University of Tokyo

X and γ rays emitted from Co-57 and Sn-119m were measured by gas proportional counter, NaI(Tl) detector and CdZnTe detector. Values of FWHM and S/N obtained by CZT detector were better than others for Mössbauer measurements. Absorption peaks in Mössbauer spectra observed by CZT detector were larger than those observed by other detectors. A CZT detector of 3×3×2mm (thickness) was shown to be effective for Mössbauer studies of small volume samples.

1P13

理研加速器を用いたインビーム・メスバウアー分光

(理研、静岡理工科大^A、阪大基礎工^B)

○小林義男、吉田 豊^A、行平憲一^A、早川一生^A、中村 仁、
八木栄一、那須三郎^B、安部文敏

【はじめに】

核反応やクーロン励起、重イオンビームの核破砕反応で生成される不安定核二次ビームを利用したインビーム・メスバウアー分光法は、従来の「オフライン測定」から「オンライン測定」へと実験の重点を移行し、物質科学研究の新しい展開を先導することが期待されている。インビーム・メスバウアー分光法は、励起状態にあるメスバウアープローブ核またはその親核を高エネルギーで注入後、放出される共鳴 γ 線を数百ナノ秒の時間窓で測定する手法である。従って、メスバウアー核の溶解度が存在しない系でも注入直後の孤立したプローブ核の電子状態・振動状態や原子スケールでの構造変化・相転移、ミクロスコピックな動的挙動、通常の化学反応では生成しない化学種の合成などに関する情報をメスバウアースペクトルの線幅の増加や超微細相互作用の緩和現象に着目して、直接観測できる特長を持つ。

本講演では、現在展開している3種類のインビーム実験の概要とこれまでに得られた結果について考察する。

【単結晶 Fe における自己格子間原子の動的挙動】

純鉄中の自己格子間鉄原子のジャンプ頻度とジャンプベクトルを直接決定し、原子空孔と自己格子間原子の相互作用やその動的振る舞いをミクロな立場から理解することが本実験の目的である。

単結晶 Fe 試料中に励起状態の短寿命核 ^{57}Fe を $^{56}\text{Fe}(d, p)^{57}\text{Fe}$ 反応により直接生成し、反跳を受けて格子位置からはじき出された ^{57}Fe が数ピコ秒で置換格子位置や格子間位置に止まった後、インビーム・メスバウアー分光により 100ns の時間窓でその場観察した。AVF サイクロトロンからの重陽子 ($E=8\text{MeV}$, $I=100\text{nA}$) を単結晶試料に 45° の角度で直接照射し、60~420K の温度範囲で[110]と[100]方向からメスバウアースペクトルを測定した。格子間原子が 100ns の間にすでにジャンプしている温度 370K と、動的効果がこれまでの解釈では考えられない 160K におけるスペクトルの角度依存性から、角度[110]方向の内部磁場の値が他の方向よりいずれの温度でも大きくなっているのが明らかとなった。[110]方向では単結晶試料内での格子位置原子成分に対する自己吸収効果が極めて大きく、格子間原子成分がより顕著に観測されているものと考えられ、今後さらに詳細な解析を進めれば、自己格子間鉄原子の性質が明らかになるものと期待される。

【希ガス固体中およびグラファイト層間化合物における Fe 原子ジャンプ過程】

希ガス固体中に埋め込まれた原子は自由原子の状態に近いと考えられているが、その占有格子位置やその動的振る舞いは明らかではない。Fe 原子は弱いファンデルワールス力だけが作用する希ガス固体中では格子間位置を占めると予想されるので、格子間原子の局所ジャンプ(ケージ運動)や格子間長距離拡散を研究するには希ガス固体が最適なモデルである。一方、グラファイト層間化合物は大きな異方性を持ち、面間または面内で起こる動的な原子の拡散過程を明らかにすることは機能性材料開発に多大に貢献することは間違いない。

真空にした希ガス固体作製用チャンバー内に設置した液体ヘリウムフロー型クライオスタット先端のコールドフィンガーをガス固体の融点以下に冷却し、これに Ar

(または Xe) ガスを吹き付けた。ガス流量約 150ml/m を保持しながら、飽和蒸気圧と温度を共に制御し、フィンガー上に厚さ約 0.5mm (Xe では 0.1mm 厚) の Ar ガス固体を作製した。これを融点直下でアニール後、測定試料とした。得られたメスバウアースペクトルは S/N 比の低いものであったが、数本のピークらしきものを観測することができた。¹⁾

【⁵⁷Mn ビームを用いた ⁵⁷Fe メスバウアー分光】

高エネルギーの短寿命不安定核をビームとして直接試料に注入すると、プローブ核が減速して試料内に止まる間にトラックを形成し、それに伴う結晶構造の変化や全く異なる原子配列の再構築が予想され、また、full strip の原子核を注入するので通常では存在しない高イオン価の状態が検出されると期待できる。本実験は高エネルギー RI ビームを用いるメスバウアー分光の世界初の試みである。

理研リングサイクロトロンで加速した ⁵⁹Co (E=80MeV/u) の入射核破砕反応で生成する ⁵⁷Mn ($T_{1/2}=1.45$ min) を RIPS (RIKEN Projectile-fragment Separator) により分離後、適当な厚みの減速材を通過させてエネルギーを低減し、室温に保持した Si ウェハ (500 μ m 厚) に注入した。メスバウアースペクトルを測定している間、試料内に ⁵⁷Mn が完全に止まっていることを pure Ge 半導体検出器で 14.4、122 keV の γ 線を測定し確認した。得られたスペクトルはまだ preliminary なデータであるが、これまでに報告されたことのない速度範囲でピークが観測され、⁵⁷Fe を注入した場合とは明らかに異なる ⁵⁷Fe (\leftarrow ⁵⁷Mn) の異常電子状態が示唆された。²⁾

参考文献：

- 1) Y. Yoshida et al., 研究会報告集「短寿命核ビームの科学'95」JHP-Supplement-20, p359-362, (1996).
- 2) Y. Kobayashi et al., *ibid.*, p369-372, (1996).

IN-BEAM MÖSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE WITH THE RIKEN ACCELERATORS

Yoshio KOBAYASHI · Yutaka YOSHIDA^A · Ken-ichi YUKIHIRA^A · Kazuo HAYAKAWA^A · Jin NAKAMURA · Eiichi YAGI · Saburo NASU^B · Fumitoshi AMBE (RIKEN · Shizuoka Institute of Science and Technology^A · Faculty of Engineering Science, Osaka University^B)

Radioisotope beams which are produced as secondary ones after nuclear reactions are becoming very attractive in materials science. Two new set-ups for the in-beam Mössbauer spectroscopy have been constructed in the RIKEN Accelerator Research Facility (RARF) and applied to the study of isolated ⁵⁷Fe atoms in materials. We show some results from our in-beam Mössbauer experiments on; (1) ⁵⁷Fe in pure iron via the ⁵⁶Fe(d, p)⁵⁷Fe reaction, (2) ⁵⁷Fe Coulomb-excited and implanted inert solid-gas such as Ar and Xe, and (3) ⁵⁷Fe in a Si-wafer using ⁵⁷Mn ($T_{1/2}=1.5$ min) beams from RIPS (RIKEN Projectile-fragment Separator).

1P14

YSr₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7+δ}の磁氣的性質

(電通大電子物性・早大理工^A・理研^B) ○不破敏博・池田 直^A・

中村 仁^B・岡田卓也^B・近 桂一郎^A・山田修義

【はじめに】

高温酸化物超伝導体ではCuO₂面が超伝導を担っていることから、YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7-δ}で数多くのメスbauer分光が、CuO₂面の磁氣的情報を得るために試みられてきた。

YSr₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7+δ}は、親物質YSr₂Cu₃O_{7-δ}がT_c=60Kの超伝導体であり、x=0.4まで超伝導性を示すことが知られている。x~1.0までCuのFe置換が可能であり、YBa₂Cu₃O_{7-δ}と同型物質である。YSr₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7+δ}は、YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7-δ}よりもFeの固溶域が広いため、よりFeの濃度の高い領域で実験が可能である。Feの低濃度領域での超伝導と磁気秩序の共存、Feの高濃度領域での転移点以下の磁氣的振る舞いについて調べるために、直流磁化率、交流磁化率、メスbauer分光を試みた。

【試料作成】

実験に用いた試料は、x=0.4とx=1.0である。それぞれ、酸素1気圧雰囲気中、990℃で96時間熱処理したものと、高圧酸素炉(Hot Isostatic Pressing;HIP)で1000℃2000気圧6時間熱処理したものをを用いた。

【磁化測定】

- (1)酸素雰囲気中で作成したx=0.4の試料は超伝導性を示さなく、高圧酸素処理(HIP)することで、T_c=37Kの超伝導性を示した。
- (2)x=1.0の試料は高圧酸素処理をすることで、転移温度が70Kから55Kになった。
- (3)どちらの試料とも、交流磁化率の測定からは転移温度の周波数依存性は見受けられなかった。

【⁵⁷Feメスbauer分光】

(1)高圧酸素処理をしたx=0.4の試料では、転移点以下で超伝導と磁気秩序との共存が確認された。低温における複雑なプロファイルをもつスペクトル(Fig.2)には、緩和型や内部磁場の分布を想定したモデルによる解析が提案されているが、液体ヘリウム温度以下の測定においてもスペクトルのプロファイルに大きな違いがないことから、内部磁場の分布を想定したモデルを考えるのが妥当だと考えている。

(2)x=1.0の試料の測定では、磁化測定の結果よりも高温の120Kからすでに磁気秩序が観察された。

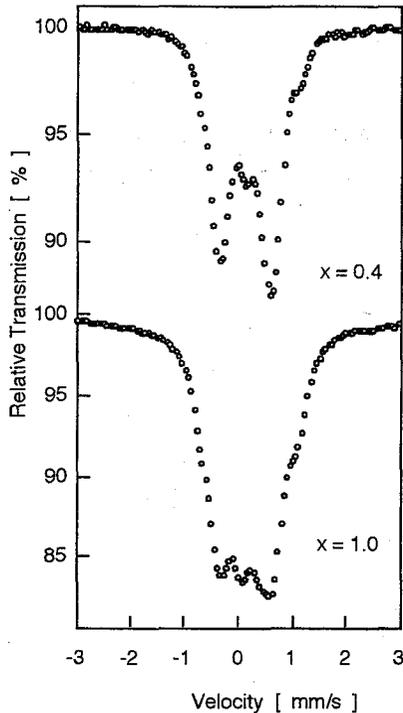


Fig.1 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ at R.T.

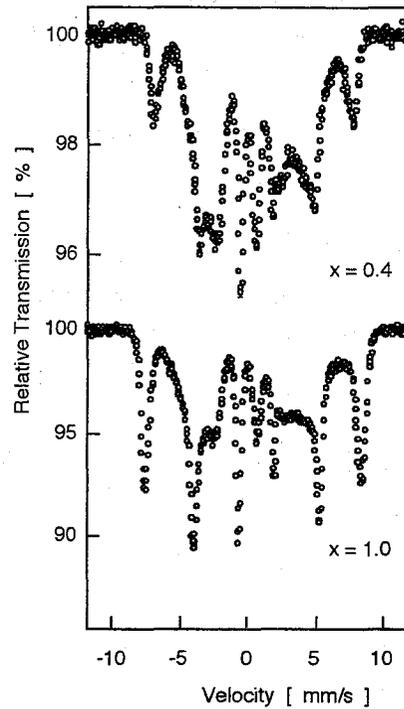


Fig.2 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ at 4.2K

【参考文献】

- 1) M. Pissas, G. Kallias, E. Moraitakis, D. Niarchos, A. Simopoulos, *Physica C* 234, 127-136, 1994
- 2) M. G. Smith, R. D. Taylor and J. D. Thompson, *Physica C* 208, 91-95, 1993
- 3) S. Nasu, H. Kitagawa, M. Yoshida, Y. Oda, K. Ueda, T. Kohara, T. Shinjo, K. Asayama and F. E. Fujita
Hyp. Int. 55 (1990), 1335-1362

THE MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$

Toshihiro FUWA, Naoshi IKEDA^A, Jin NAKAMURA^B, Takuya OKADA^B,

Keiichiro KOHN^A, Nobuyoshi YAMADA

The Univ. Electro-Commun., Waseda Univ^A., RIKEN^B

We have studied the magnetic properties of Fe-doped $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x=0.4, x=1.0$), under different annealing conditions, by using dc and ac magnetic susceptibility measurements and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The sample of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{7+\delta}$, that heated in the HIP, showed co-existence of superconductivity and a magnetic system. From the Mössbauer spectrum of $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{7+\delta}$, we can see a higher magnetic ordering temperature than that of the dc magnetic susceptibility data.

1P15

銅代謝異常LECラットにおけるマルチトレーサの生体内挙動 —ゲルろ過法によるアプローチ—

(金沢大医、理研¹) ○大石茂雄・瀬戸小百合・高田忠徳・天野良平・
安東 醇・榎本秀一¹・安部文敏¹

【はじめに】

多数の元素の化学的・生物学的挙動を極微量で同一条件下同時追跡できる理研開発RIマルチトレーサは医学・生物学の研究のために有望なプローブである。我々は銅を肝臓に異常に集積し、その代謝に異常をきたし、加齢とともに肝炎さらに肝癌が自然発症するという運命を持つLEC (Long-Evans Cinnamon) 系ラットに、マルチトレーサ法を適用し、「LECラットにおける生体内微量元素がどのような挙動をとるのか」という課題の検討を続けている。本報では、マルチトレーサの組織取込率の検討をもとに、銀ターゲットより調製したマルチトレーサを用いてG75ゲルろ過クロマトグラフィーによるアプローチからの検討を加える。発癌の前段階のLECラットにおいてメタロチオネインの役割に注目しながら生体内微量元素の振る舞いを検討しようとした。

【材料と方法】

1. 投与用マルチトレーサ溶液：理研リングサイクロトロンで重イオン照射した銀ターゲットより放射化学分離調製した。

2. ラットへの投与実験：LECラット、ウイスターラットは日本チャールズ・リバーより購入し、金沢大学医学部動物実験施設により通常食にて1週間飼育した。12時間後に解剖、肝臓の試料をえ、生重量を計測した。次にこれらを凍結乾燥することで放射能計測用試料とした。また細胞分画を目的にホモジェナイズし、核、ミトコンドリア、マイクロゾーム、上清の各画分を凍結乾燥することで放射能計測用試料とした。さらに可溶性画分にセファデックスG75によるゲルフィルトレーションを適用し、メタロチオネインのふるまいを検討した。いずれの場合もGe半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーを用いて試料の放射能と核種を決定した。

3. データの処理と評価の方法：週齢毎に体重の異なるラットを比較するために次のようなデータ処理と評価を行った。

(1)組織へのトレーサ取り込みの評価は、各組織の単位重量あたりに取り込まれる放射能の、投与放射能に対する百分率で求め、これを取り込み率(%Dose/g)として表現する。

(2)各組織へのトレーサ取り込みを比較評価する場合、臓器の大きさが週齢により著しく異なるため、その補正を行う必要がある。本実験では(1)で求めた取り込み率に係数(体重/150g)を乗じて、ラット体重150gに補正した取り込み率を求めた。さらに週齢によってほぼ一定となったRbとの比を評価することで、病態の差異を取り除くことができると考えた。

(3)細胞分画で得られた試料については、画分毎の取り込みを全体に占める割合で評価した。

(4)ゲルフィルトレーション試料は、トレーサの取り込みをそのままの値で評価した。

【結果と考察】

Fig.1.に示すように、Znにおいては、特に肝臓でLECラットとウイスターラットの違いが明らかであり、これらの背景を検討する目的で細胞分画を行った。

その結果はFig.2.に示すが、ここではZnに週齢による変化は見られなかった。臓器分布の背景を明らかにするためには、さらに可溶性画分をゲルろ過法により検討するアプローチが考えられ、検討した。

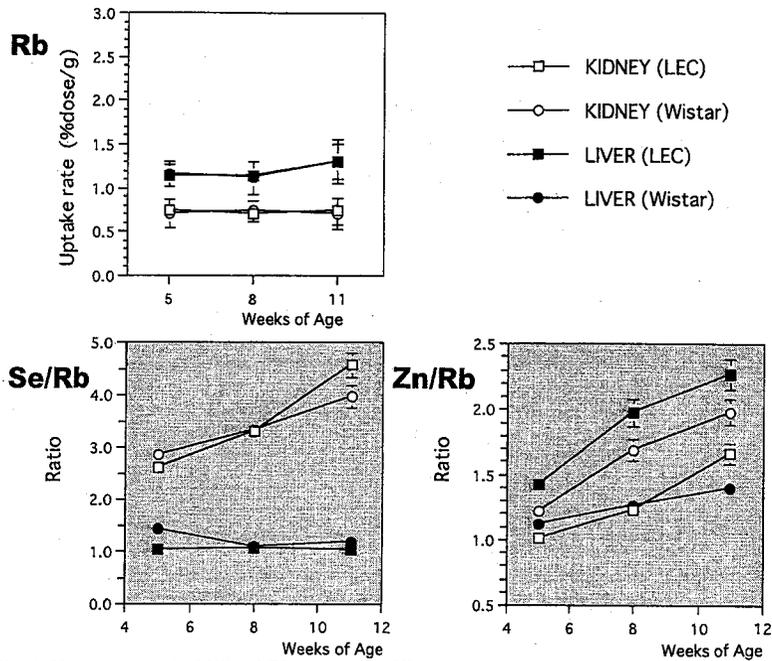


Fig. 1. Uptake rates in the LEC and Wistar rats at 3 different age.

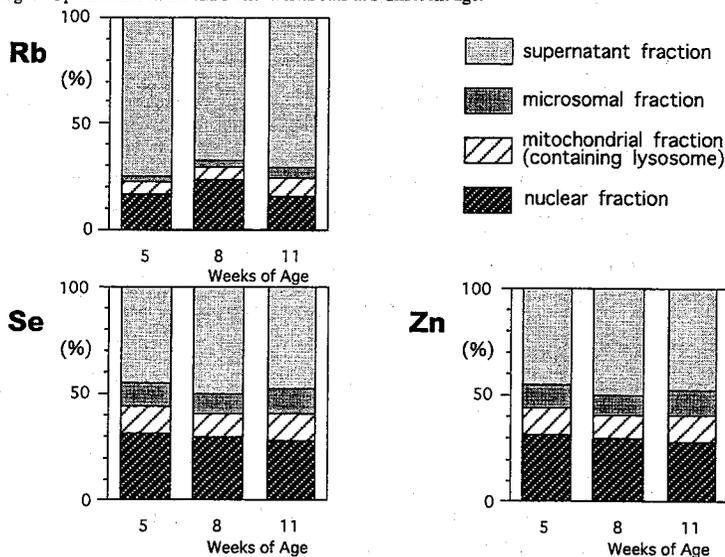


Fig. 2. Subcellular fractionation behavior in liver of the LEC rats at different age

【参考】 第8回金属の関与する生体関連反応シンポジウム 講演要旨集 P30-17

BIOBHAVIOR OF THE RADIOACTIVE MULTITRACERS IN THE LEC RATS, WHICH HAS UNUSUAL METABOLIC CHARACTERISTICS OF ESSENTIAL COPPER ELEMENT - AN APPROACH USING OF GEL-FILTRATION TECHNIQUE -

Shigeo OISHI¹, Sayuri SETO¹, Tadanori TAKADA¹, Ryohei AMANO¹, Atsushi ANDO¹, Shuichi ENOMOTO², Fumitoshi AMBE², ¹School of Health Sciences, Faculty of Medicine, Kanazawa University, and ²The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The radioactive multitracer technique was applied to a study on comparative uptake behavior of some trace elements in the LEC (Long-Evans Cinnamon) and Wistar rats. Their uptake rates, subcellular fractionation percentages and gel-filtration patterns were examined using a multitracer solution. Unusual liver uptake of Zn was found in the liver of the LEC rats just before jaundice development. And the G75 gel-filtration was also examined for the liver supernatant fraction of the LEC and Wistar rats to study the influence of metallothionein on the Zn uptake rate.

1P16

ビタミンD過剰及び欠乏ラットにおける各種微量元素のダイナミクス
(昭和薬大・理研*) ○蛭沼利江子、岡本洋一、外角直樹、遠藤和豊、
榎本秀一*、安部静子*、安部文敏*

【緒言】

生体微量元素とビタミンは共に微量栄養素であり、お互いに密接な関係がある。クル病、骨粗鬆症、腎不全の治療に用いられるビタミンD (VD) は、生体内におけるCa及びPの代謝に関与し、腸管からの二価カチオン (主にCa) の吸収を高める作用がある。また、VDは生体微量元素の取り込み、排泄に深く関与していると考えられる。生体内のCa吸収機構は、VD、副甲状腺ホルモン、性ホルモンなどとの関係の観点から、活発に研究がなされている。しかし、VDによる生体微量元素のダイナミクスに対する影響についての研究は少ない。本研究では、理研リングサイクロトロンより製造されるマルチトレーサーを用いて、VD過剰及び欠乏ラットの各種微量元素の生体内におけるダイナミクスについて報告する。

【実験】

VD過剰ラットは6週令のウイスターラットに1週間、アルファカルシドール $0.25\mu\text{g}/\text{day}$ を経口投与して作成した。VD欠乏ラットは、生後3日目から母親ラットと共にVD欠乏餌と超純水を与え、7週間飼育した。

理研リングサイクロトロンで加速した重イオンビーム ($135\text{ MeV}/\text{nucleon}$) をGeターゲットに照射し、得られた無担体、無塩のマルチトレーサーを生理食塩水に溶かし、7週令の正常、VD過剰及びVD欠乏ラット (オス) に 0.1 ml ずつ尾静脈内投与した。マルチトレーサー投与後、一定時間ごとの尿を採取し、投与から4日後に解剖した。各臓器を摘出後、Ge半導体検出器で γ 線スペクトルを測定した。また、各ラットの血中Ca濃度はOCPC法により測定し、ラットの大腿骨の骨密度は冷却CCDカメラを用いたマルチスペクトルイメージャーにより測定した。

【結果および考察】

正常ラットにおける血中Ca濃度は $9.2 \pm 0.5\text{ mg}/\text{dl}$ であり、VD過剰及び欠乏ラットはそれぞれ $11.6 \pm 0.1\text{ mg}/\text{dl}$ 、 $5.7 \pm 0.7\text{ mg}/\text{dl}$ であった。

マルチトレーサー中に含まれるCaの取り込みは、骨にのみ検出され、この骨のCaの取り込みは、正常ラットよりVD過剰ラットの方が少かった。一方、Caの尿中排泄は正常及び欠乏ラットでは見られなかったが、VD過剰ラットの尿中からはCaが検出された。

Scの尿中排泄は正常ラットと比較してVD過剰ラットで減少が見られた。VD過剰ラットのScの取り込みは、ほとんどの臓器において正常ラットより増加していた。

Asの尿中排泄は正常ラットに比べVD欠乏ラットで約20%減少した。また、臓器へのAsの取り込みは正常ラットに比べVD過剰ラットで腸、腎臓、肝臓及び脾臓において減少し、一方、VD欠乏ラットの各臓器への取り込みは正常ラットの2倍以上の値を

示した。無機Asは体内でSH基と結合し、SH基含有酵素などの機能を阻害するため毒性が強いが、肝臓内でメチル化することでジメチルアルソン酸やジメチルアルシン酸に変換され無毒化されると言われている。VD欠乏ラットではそのメチル化が不完全なため尿より排泄されにくくなり、体内への蓄積が増加したと考えられる。一方、Asは血液毒であり、赤血球中のヘモグロビンのグロビンに多く結合している。図に示す様に、本実験の結果は、VD欠乏ラットにおける血液中のAsの取り込みが非常に多く、正常ラットの取り込みの約3倍ほどであった。グロビンに対するAsの結合能にVDが影響するとは考えにくく、この結果は赤血球の新陳代謝にVDが影響を及ぼし、As含有赤血球の分解と赤血球の産生の抑制効果が現れたと考えられる。

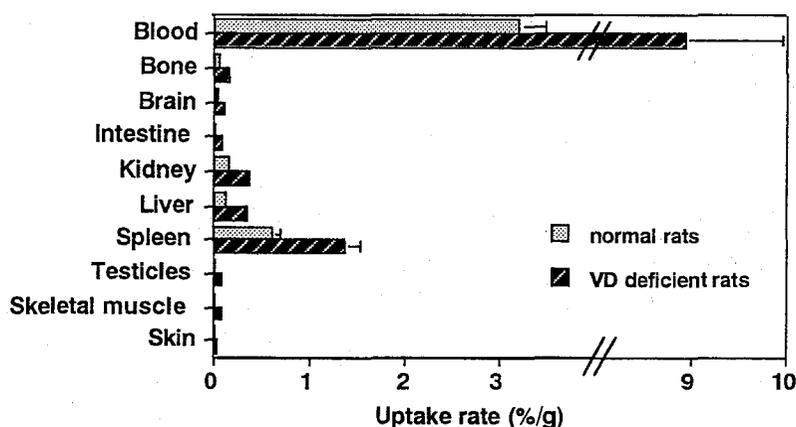


Figure Distribution of As in the VD deficient and normal rats on 4 days after injection.

COMPARISON OF BEHAVIOR OF TRACE ELEMENTS BETWEEN VITAMIN D-OVERLOADED AND DEFICIENT RATS USING THE MULTITRACER TECHNIQUE

Rieko HIRUNUMA, Yoichi OKAMOTO, Naoki SOTOGAKU, Kazutoyo ENDO, Shuichi ENOMOTO*, Shizuko AMBE* and Fumitoshi AMBE*, Showa College of Pharmaceutical Sciences, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)*

Essential elements are closely related to various vitamins in the body. It is well-known that vitamin D (VD), used for therapy of rickets and osteoporosis, affects the metabolism of Ca and P. VD increases the absorption of divalent cations (mainly Ca) from the small intestine. However, the effects of VD on the metabolism of various trace elements have scarcely been studied. In the present study, the multitracer technique was applied to the study on the behavior of various elements in VD-overloaded and VD-deficient rats. Calcium was not detected in the urine of the normal rats, which is attributed to the reabsorption of the element into the distal tubules of kidney. However, in the VD-overloaded rats, the excretion rate of Ca in urine was high. The distribution rate of As in the blood of the VD-overloaded rats was about three times as large as that of the normal ones. This observation shows that VD affects the metabolism of As in the body.

1P17

アルミニウム錯体を投与した動物におけるアルミニウムの体内分布

(京都薬大) ○日野唯行、藤本盛揮、増山伸幸、岡 茂範、田和理市、
桜井 弘

(京大原子炉) 高田実弥、松下録治

【序論】

アルミニウム (Al) は自然界に豊富に存在しており、特異な物理化学的性質を持ち、かつ加工が容易であるため、現代の我々の生活においては鉄に次ぐ金属として欠かすことのできない存在である。そのため、我々の身の回りには多くの Al 製品が存在しており、Al を摂取する機会は非常に多い。ところが、Al の生体に対する作用については今なお不明瞭な点が多いのが現状であり、今後、明らかにされていくものと考えられる。このような状況の中、最近、Al がアルツハイマー病の発症に関与しているのではないかとの疑いが強まってきている。アルツハイマー病はきわめて進行性の早い痴呆を主症状とする疾患であり、欧米諸国において罹患率の高い疾患であったが、今日では、わが国においても食生活の欧米化、および高齢化に伴い、アルツハイマー病患者の数は年々増加傾向にあり、深刻な社会問題となりつつある。しかし、アルツハイマー病の原因は未だ明らかにされておらず、早期の原因解明が必要である。Al がアルツハイマー病の発症因子となりうるかどうかを明らかにするためには、Al が脳内に移行するかどうかを調べることが不可欠である。一般に、金属の体内への吸収はその化学形に依存することが知られている。そこで、我々は化学形の異なる Al 化合物を実験動物に投与し、その体内分布および脳内への移行について観察した。Al にはイオン形と錯体形を選んだ。後者には、食品添加物の一つとして用いられているマルトールとアルミニウムとの錯体を用いた。通常の元素分析法 (ICP、原子吸光法など) では、生体試料中の Al の分析はきわめて困難であることが知られている。そこで本研究では、中性子放射化分析法を用いることとした。

【実験】

Al 錯体として、アルミニウム-マルトレート (AlM) を合成し、マウス (6 週齢) を 2 群に分けて投与した。第 1 群には一日一回、90 日間 Al 錯体を経口投与 (10 mg Al/kg) し、第 2 群には Al 錯体を含む飲料水 (0.1 mg Al/ml) を 90 日間与えた。また、いずれの群においてもコントロール群を用意した。Al イオンとしては塩化アルミニウム ($AlCl_3$) を生理食塩水に溶解させ、週齢の異なるラット (5 週齢および 13 週齢) に、一日一回、5 日間、腹腔内投与 (10 mg Al/kg) した。投与終了後、各種臓器を取り出し、秤量し凍結乾燥した後に得られた粉末を試料とした。試料中の Al の定量は、中性子放射化分析法により行った。

【結果】

Al イオンを腹腔内投与したラットにおける Al の体内分布は、週齢の差に関係なく類似した傾向を示し、肝臓および脾臓に著しく蓄積していることが観察された。一方、AlM 錯体を経口投与したマウスでも、Al の体内分布は Al イオンの場合と類似の傾向を示した。これらの結果から、Al の体内分布には臓器特異性のあることが見出された。また、Al の脳内への移行に関しては、Al イオンの投与では対照群と比べて有意な脳内移行は観察されなかったが、AlM 錯体を投与した場合には対照群と比べて有意な Al の蓄積が観察された。この結果、Al の脳内移行には、Al の化学形および Al 投与期間が関与することが示唆された。

以上の結果から、Al が脳内に移行することが見出され、アルツハイマー病の発症に関与する可能性が示唆されたが、詳細についてはさらに検討が必要である。

ORGAN DISTRIBUTION OF ALUMINUM IN ANIMALS TREATED WITH ALUMINUM COMPLEXES

Tadayuki HINO^{*)}, Seiki FUJIMOTO^{*)}, Nobuyuki MASUYAMA^{*)}, Shigenori OKA^{*)}, Riichi TAWA^{*)}, Jituya TAKADA^{**)}, Rokuji MATSUSHITA^{**)} and Hiromu SAKURAI^{*)}.

^{*)}Department of Analytical and Bioinorganic Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University

^{**)}Research Reactor Institute, Kyoto University

Aluminum (Al) is an ubiquitous metal and the third most abundant element in the earth's crust. Due to specific physical properties of Al, this metal is one of the most important elements in our modern lives. However, the behavior of Al in human and other animals are almost unknown. In this study, we investigated whether Al is incorporated in organs of experimental animals received Al compounds. Al was given to animals in the form of ion (Al^{3+}) or its complex (aluminum-maltolate). We used aluminum chloride ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) in saline solution and gave it to rats at the ages of 5 and 13 weeks by intraperitoneal injection at a dose of 10 mg Al/kg body weight for 5 days. On the other hand, aluminum maltolate (AlM) complex was given to mice aged 6 weeks by oral administration for 90 days. Organ distributions of both Al compounds exhibited a similar tendency, in which Al was mainly accumulated in the liver and spleen. Especially, Al levels of the spleen and liver of animals received $AlCl_3$ were significantly higher than those of control animals. But, in the kidney, no significant difference in Al accumulation was observed. We also found that Al accumulated in the brain domain of young rats who received $AlCl_3$ injection and mice who received daily oral AlM administration for a long-term. These results will be important to elucidate the physiological role of Al, in terms of the development of neurological diseases like Alzheimer's disease.

1P18

ニザダイ及びメジナの歯に濃集した鉄の状態分析

(¹東大院総合・²徳島大総合・³放医研)

○松尾基之¹・沼子千弥²・久野章仁¹・石井紀明³

【はじめに】 生物界には、ある特定の元素を特定の組織に濃集する、いわゆる生物濃縮現象がしばしば観察される。例えばホヤは血液中にバナジウムを、ヒザラガイやカサガイは歯の中に十万 ppm もの鉄を濃集することで知られている。我々は、ヒザラガイの歯に濃集した鉄の状態分析について既に報告したが、魚類のニザダイ、メジナも歯のエナメル質中に数万 ppm もの鉄を濃集していることから、大変興味を持たれる。一般に、生物は歯などの硬組織を形成する際、主成分としてカルシウムを用いることが多く、ニザダイやメジナの歯もカルシウムを主成分とするエナメル質、象牙質、セメント質より形成されている。鉄はこのうちエナメル質だけに取り込まれているが、高濃度の鉄の取り込みがエナメル質の物理的性状にどのような寄与をしているかについては今のところとは分かっていない。また、鉄はエナメル芽細胞によって濃縮され、形成過程で歯質中に送り込まれているが、最終的にどのような化学形で沈着するのかや鉄の具体的な役割はまだ不明である。本研究では、ニザダイやメジナの歯の中に含まれる鉄がどのような状態で存在しているのかを明らかにすることにより、その濃集プロセスの解明に寄与できるのではないかと考え、メスbauer分光法とEPMA法、ESCA法、X線回折法を適用し、鉄の非破壊状態分析を行った。

【実験】 a. 試料 ニザダイ及びメジナの歯は、20~30匹の成魚より褐色に着色している成熟したものを採取して試料とした。メスbauer測定用には、ニザダイの歯 615mg、メジナの歯 148mgを粉砕せずにそのままポリエチレン袋に封入し、鉛コリメーター付きの試料ホルダーにマウントしたものをを用いた。また、ニザダイについては無着色の未成熟な歯も採取して測定を試みた。 b. 測定 メスbauerスペクトルは、AUSTIN SCIENCE S-600型スペクトロメーターに、1.1GBqの⁵⁷Co/Rh線源を用いて、室温および液体窒素温度において測定した。スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングをパーソナルコンピューターによって行った。

【結果および考察】 ニザダイ及びメジナの歯にはいずれも、その先端部のエナメル質表面に黄褐色~茶褐色の着色が認められた。Fig. 1に、ニザダイの歯のEPMAによるFe、Ca及びPの二次元元素マッピングの結果を示す。鉄は表面において最も濃度が高く3%近くになるが、少し深いところにおいても1%程度の濃度で存在していることが分かった。また、ヒザラガイの歯では、鉄が濃集している部分とカルシウムやリンの濃集している部分が全く別であったのに対し、ニザダイ及びメジナの歯ではリン酸カルシウムすなわちエナメル質中に鉄が濃集されていることが確認された。バルク試料の元素分

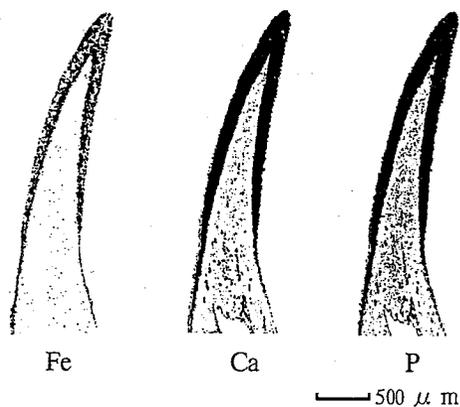


Fig. 1. Two-dimensional distribution of Fe, Ca and P in a tooth of Surgeon-fish.

析の結果、鉄はニザダイの歯に830ppm、メジナの歯に1390ppm含まれていることが分かった。

Fig. 2に、ニザダイ及びメジナの歯のメスバウアースペクトルを示す。室温のスペクトルは14~16日間、液体窒素温度のスペクトルは4~6日間の測定により得られたものである。液体窒素温度で測定することにより室温と同等の質のスペクトルを得るのに約5の時間で済んだのは、無反跳分率の上昇によるものであると考えられる。ニザダイの未成熟な歯は、鉄の含有量が少なく、16日間の測定でも良好な質のスペクトルを得ることはできなかった。いずれの歯のスペクトルにも中央にdoubletピークが見られるが、左側のピークの方がやや大きく、2組のdoubletが重なっているものと判断された。最小自乗フィッティングの結果、いずれのdoubletも鉄が常磁性高スピン3価の状態であることを示している。この他に、一部のスペクトルで常磁性高スピン2価のピークの痕跡が認められたが、存在しても10%以下と推定された。また、ESCA

の分析結果からも、ニザダイの歯の中の鉄は、95%以上が3価で存在していることが示された。粉末X線回折の結果からは、リン酸カルシウム(ハイドロキシアパタイト様物質)のピークの他には、結晶性の鉄化合物のピークは観測されず、歯の中に含まれる鉄はX線的には非晶質であると推定された。今後、歯のエナメル質表面に特に鉄の含有量が多いことから、散乱電子メスバウアースペクトルの測定を試みる予定である。

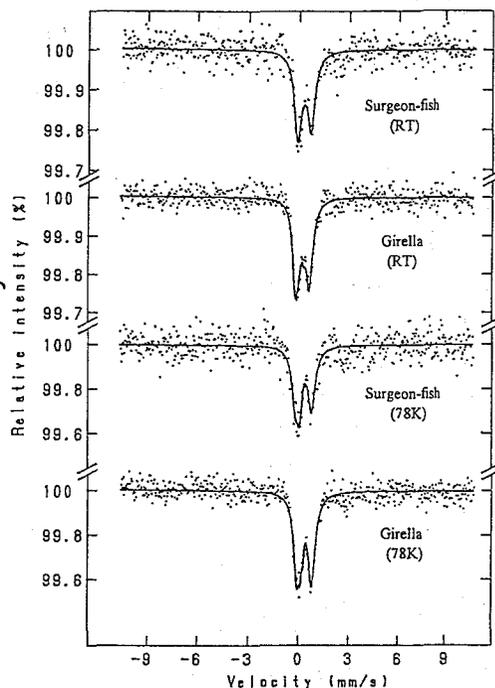


Fig. 2. Mössbauer spectra of teeth of the fishes.

CHARACTERIZATION OF IRON ACCUMULATED IN THE TEETH OF SURGEON-FISH AND GIRELLA

○Motoyuki MATSUO¹, Chiya NUMAKO², Akihito KUNO¹ and Toshiaki ISHII³

¹Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, ²Faculty of Integrated Arts and Sciences, Tokushima University, ³National Institute of Radiological Sciences

Chemical states of iron accumulated in the teeth of Surgeon-fish and Girella have been investigated by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and also EPMA, ESCA and X-ray diffraction techniques. Two-dimensional elemental mapping for Fe, Ca and P by EPMA showed iron was accumulated in the surface of enameloid of the teeth. Mössbauer spectra of the teeth of both fishes comprise two overlapping doublets, both of which are ascribable to paramagnetic high-spin Fe³⁺. A relative amount of Fe²⁺ in the teeth was estimated to be less than 10%. The results of X-ray diffraction indicated that no crystalline material except for calcium phosphate was found, suggesting that iron component in the teeth was amorphous to X-rays.

1P19

中性子放射化分析法による汚染米中の微量元素の定量

(静岡大理・台湾中原大化*・立教大原研**)

○滝口幸次・圖師丈裕・吉岡潤江・長谷川園彦・黄金旺*・戸村健児**

【緒言】

Cdはおもに経口摂取により体内に吸入され、10~40%が吸収される。吸収されたCdの大部分は排泄されるが、Cdが過剰量になると肝臓に蓄積され、肝障害などを起こす。肝障害が起きると、Cdは腎臓に蓄積される。これによって腎障害を引き起こし、骨にも影響を与えイタイイタイ病を引き起こす¹⁾。われわれは、台湾産の汚染米および非汚染米に含まれるCdの中性子放射化分析を試みた。Cd濃度がppmレベルの米試料は非破壊放射化分析法で定量し、非破壊分析では定量困難な 10^{-1} ppm以下のレベルでは、化学分離による放射化分析法を試みた。分離法にはChelex-100イオン交換樹脂²⁾、比較法による不足当量分離を用い、Cdの迅速、簡便かつ精度良い分析法の開発もあわせて試みている。

【実験】

試料: 台湾産玄米(汚染米、非汚染米)、標準試料米(Cd High, Medium, Low Level)(国立環境研)

試料調製: 米試料は玄米をローターミルで粉碎混合し、粉末状にした。粉末約600 mgをプレスして錠剤成形し、錠剤2個で1つの試料とした。これを130°Cで恒量になるまで10時間以上乾燥させ、デシケーター内で冷却、精秤した。不足当量抽出を行う試料については既知量として1000 ppm Cd(NO₃)₂ in 0.1 N HNO₃ 溶液を目的とする濃度に調製した後、その溶液をそれぞれ2, 4, 6, 8 μl 添加した。

照射: 中性子照射は、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉のF孔(熱中性子密度: $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で10~12時間照射した。非破壊分析の場合は約1週間の冷却を行った。

測定: SEIKO EG&G ORTEC製HP Ge半導体検出器および、NaI(Tl)井戸型シンチレーション検出器で^{115m}Inの336.24 keVのγ線を測定した。

化学分離操作: ① 照射試料を2~3日冷却し、試料にHNO₃とH₂SO₄を2.0 mlずつ添加し、キャリアーとして1000 ppm Cd(NO₃)₂ in 0.1 N HNO₃を1.0 ml加え約12時間湿潤させた。次に、ホットプレート上で250°Cに加熱して、HNO₃を加えながら、試料を溶解した。② Chelex-100(Na⁺形) 1.5 gを50°Cの2 N HNO₃ 5.0 mlと1 N NH₄OH 10.0 mlで調整した後H₂Oで洗浄し、カラム(Height 3.0 cm, Diameter 1.0 cm)に充填した。この操作により樹脂はNa⁺形からNH₄⁺形になる。²⁾ ③ 溶解試料をNH₄OHで中和し、50% / wt CH₃COONH₄を加え、カラムに流し、樹脂に目的元素を吸着させた。目的元素を吸着させたカラムのままγ線測定した。④ 不足当量分離をするために1 N HNO₃ 5.0 mlで、Cdを脱着させ溶離液5 mlをNH₄OHで中和した。(NH₄)₂SO₄飽和溶液2.0 mlを加え、DDTC(ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム)をCd量に対して不足当量加えた。MIBK(メチルイソブチルケトン)を水相と同量加え、5分間浸透、5分間放置し、不足一定量分離された有機相の、γ線測定した。

【結果と考察】

非破壊放射化分析によるCd濃度の定量結果をTable 1に示した。Cd濃度が標準試料と比較するとppmの濃度レベルでは誤差もそれほど大きくなく定量できた。しかし、 10^{-1} ppm以下の濃度レベルでは非破壊分析の定量は困難であることが分かった。したがって、 10^{-1} ppm以下の濃度レベルでの信頼性の高い定量値を得るために、化学分離を行った。合成試料を用いて比較法による不足当量分離法³⁾の予備実験を試みた。原理を、以下の(1)~(4)式で表わした。(4)式を用いて求めた結果をFig. 1に示した。

$$\frac{A_x}{x} = \frac{A_{x+iy}}{x+iy} \quad \dots (1)$$

$$\frac{A_x}{x+M} = \frac{A_x}{M} = \frac{a_x}{m_x} \quad \dots (2)$$

$$\frac{A_{x+iy}}{x+iy+M} = \frac{A_{x+iy}}{M} = \frac{a_{x+iy}}{m_{x+iy}} \quad \dots (3)$$

$$\frac{a_{x+iy}}{a_x} = 1 + \frac{iy}{x} \quad \dots (4)$$

x : 合成試料の未知量 iy : 合成試料 x に加えた既知量 A_x, A_{x+iy} : $x, x+iy$ の生成放射能
 a_x, a_{x+iy} : 不足当量分離した放射能 M : 試料に添加したマクロ量のキャリアー量 ($M \gg x, x+iy$)
 m_x, m_{x+iy} : 不足当量分離した生成物の量

Table 1 Concentration of Cd in rice samples determined by non-destructive NAA

Sample	This work ($\mu\text{g/g}$)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)
Polluted Rice	3.01 ± 0.18	-----
Non-polluted Rice	0.10 ± 0.05	-----
Cd High Level	2.00 ± 0.18	1.82 ± 0.06
Cd Medium Level	0.30 ± 0.07	0.30 ± 0.03
Cd Low Level	0.048 ± 0.024	0.23 ± 0.003

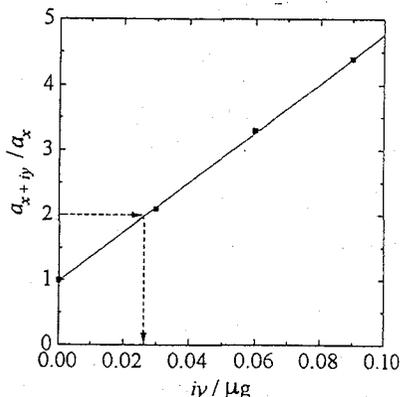


Fig. 1 a_{x+iy}/a_x vs. iy

Synthetic unknown sample
 x : $0.03 \mu\text{g}$, M : $1000 \mu\text{g}$
 iy : $0.03 \mu\text{g} \times i$ ($i = 1, 2, 3, \dots$)

Reference

- (1) 桜井弘、田中英彦著 “生体微量元素” 廣川書店、日本、1994、p.222-p226
- (2) V. A. MAIHARA, M. GALLORINI, M. B. A. VASCONCELLOS, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995, 198, No. 2, 343-348
- (3) N. SUZUKI and K. KUDO, *Analyt. Chim. Acta*, 32, 456 (1956)

DETERMINATION OF THE TRACE ELEMENT IN POLLUTED RICE BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Kouji TAKIGUCHI, Takehiro ZUSHI, Hiroe YOSHIOKA, Kunihiko HASEGAWA, Chin-Wang HUANG*, and Kenji TOMURA**, Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University, Department of Chemistry, Chung Yuan University, Taiwan*, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University**

Concentration of cadmium(Cd) in polluted rice samples and standard reference materials of rice was determined by neutron activation analysis (NAA). The concentration of Cd in polluted sample was $3.01 \pm 0.18 \mu\text{g/g}$. The concentration of Cd in standard reference materials “Cd High Level (certified value: $1.82 \pm 0.06 \mu\text{g/g}$)” was $2.00 \pm 0.18 \mu\text{g/g}$. Determination of samples below 0.3 ppm level of Cd concentration was carried out by the substoichiometric NAA using comparison method³⁾. Ion exchanger (Chelex-100 resin) was used to separate Cd from matrix elements (Na, P, K, etc.) and substoichiometric amount of DDTC (diethyldithiocarbamate) was used to react with Cd. Cd-DDTC complex was separated from unreacted Cd with MIBK(methyl isobutyl ketone) by solvent extraction.

1P20

トリチウム水中におけるDNA鎖切断に対する茶カテキン類の防御機構 (その2) -DNA分子へのEGC_gのインターカレーション-
(静岡大理・静岡県立大環境) ○黒寄 拓、吉岡潤江、吉岡 寿、長谷川園彦

【緒言】

日本古来の嗜好飲料である緑茶にはさまざまな効用があるということが古くから言い伝えられ、近年科学的に実証されるようになってきた。緑茶の渋みのもととなっているタンニンの成分である茶カテキン類は、ガンをはじめとするさまざまな病気を予防するということが、最近明らかになり話題をよんでいる。しかし、その防御機構については十分明らかになっていない。そこで、当研究室では、茶カテキン類の一つであるエピガロカテキンガレート(EGC_g)に注目して、分子レベルでの簡単な系を用い、放射線によるDNA損傷に対する防御機構の解明について研究を進めている。これまでに、トリチウムβ線および⁶⁰Co γ線によるDNA鎖切断に対してEGC_gは防御効果を示し、その効果はEGC_gの濃度に依存するということがわかった。また、ESRスペクトル測定により、EGC_gは効果的にヒドロキシルラジカル(\cdot OH)を消去するということがわかった。しかし、EGC_gと \cdot OHとの反応速度定数が小さな値となったことから、EGC_gのラジカルスカベンジ効果の他に、DNA分子へのEGC_gのインターカレーションという現象も防御効果に関与していると考えられる。そこで、今回はこのインターカレーションについても報告する。

【実験】

○反応時の試薬濃度
プラスミド pUC18DNA: 5×10^9 M
EGC_g: $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ M
トリチウム水: $1.5 \text{ MBq } \mu\text{l}^{-1}$
SSCバッファー溶液: $[\text{NaCl}] = 0.15 \text{ M}$,
 $[\text{Na-Citrate}] = 0.015 \text{ M}$, $\text{pH} = 7.4$

①トリチウム水中におけるDNAの一本鎖切断(SSB: single strand break)の分析法

DNA $4 \mu\text{l}$ 、EGC_g $1 \mu\text{l}$ 、およびトリチウム水 $4 \mu\text{l}$ をマイクロチューブ内で混合し、SSCバッファー溶液で全量を $10 \mu\text{l}$ とした。このように調製した試料を 25°C の恒温槽中で放置した後、アガロースゲル電気泳動にかけ、一本鎖切断を受けたOC形DNAと未切断のCC形DNAを分離した。このゲルを写真撮影し、画像解析プログラム・NIH imageによりCC形DNAの残存率を計算した。 G_{SSB} 及び速度定数はこの分析法を用いて算出した。

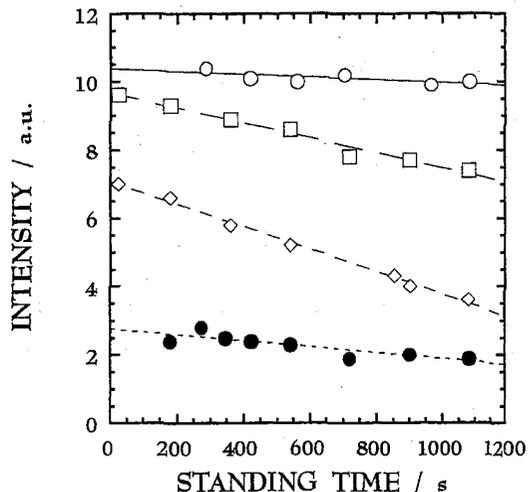


Fig. 1 The scavenging ability of the tea catechins on hydroxyl radicals induced by tritiated water.

$[\text{DMPO}] = 7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Dose rate: 9.4 Gy h^{-1} ,
Total dose: 3600 Gy
Measuring conditions

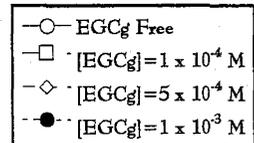
Center Field 335.5 mT
Frequency 9.428 GHz
Power 10 mW ,

Modulation $0.79 \times 0.1 \text{ mT}$

Gain $2 \times 100 \text{ mT}$, Response 0.03 s

Swp. Range $4 \times 1 \text{ mT}$, Speed 1 min.

at room temperature



②EGC_gとOHとの反応速度定数の算出

同一濃度のDNA水溶液に種々の濃度のEGC_gを加えβ線を照射し、①の分析法に従ってCC形残存率を算出した。これらの値をもとに(1)式からDNAの一本鎖切断におけるG_{SSB}を計算し、(2)式からEGC_gとOHとの反応速度定数k_{EGC_g}を算出した^[1]。

$$G_{SSB} = \frac{[DNA]}{D_0 \rho} \quad (1)$$

$$\frac{1}{G_{SSB}} = \frac{1}{G_{SSB_0}} + \frac{k_{EGC_g} [EGC_g]}{k_{DNA} G_{SSB_0} [DNA]} \quad (2)$$

③ESR固相スピントラッピング法によるEGC_gのラジカル消去能測定

EGC_g、DMPO、及びトリチウム水を含む照射試料75μlをガラス製キャピラリーに入れ、ガスパナーで両端を封じた。これらの試料を、ドライアイス-メタノール中(-80℃)で約2週間放置した。その後、ESR分光器により、EGC_gに消去されずに残ったDMPO-OHのスペクトル強度を測定した。

【結果及び考察】

トリチウムβ線により生成した・OHに対するEGC_gの消去能を測定した。その結果をFig. 1に示す。このFigureより明らかなように、EGC_gは効果的に・OHを消去しているという事が考えられる。このことは、EGC_gと・OHの反応速度定数がDMPOと・OHのそれと同程度であるということを示している。

しかし、(2)式により求めたEGC_gとOHの反応速度定数は2×10⁵ M⁻¹ s⁻¹となった。DNAと・OHの反応速度定数が10⁹ M⁻¹ s⁻¹オーダーであることから、EGC_gはOHの消去以外にインターカレートという機構でもDNAを防御していると考えられる。

参考文献

[1] J. R. Milligan, J. A. Aguilera, and J. F. Ward, *Radiat. Res.* **133**, 151(1993).

PROTECTION MECHANISMS OF GREEN TEA CATECHIN ON DNA STRAND BREAKS INDUCED BY β-RAYS OF TRITIATED WATER

Hiromu KUROSAKI, Hiroe YOSHIOKA, Hisashi YOSHIOKA*, Kunihiko HASEGAWA,
Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University, *Division of
Environmental Health Science, Graduate School of University of Shizuoka

It has been reported that tea catechins, the percolate of green tea, shows preventive effect on various diseases. In this work, we have examined the scavenging ability of catechins, and have determined the rate constant between EGC_g, one of catechins, and OH. We considered that some another protection mechanism might be presented. It can be considered the mechanism occur as intercalation of the catechins into DNA molecules.

(名大理, 名大年代センター*) ○小田寛貴, 中村俊夫*, 古川路明

<序>

^{14}C 年代測定法は、考古学的資料について極めて有効な「理化学的」年代測定法である。さらに、加速器質量分析法(AMS)の開発にともない、1mg(β 線計数法の約1/1000)の試料での測定が可能となり、古文書自体の年代測定が実現し、文献史学の研究対象に対して自然科学的情報を提供し得るに至った。しかし、 ^{14}C 年代は、試料を ^{14}C 濃度の経時変化を示さない大気であると仮定して得られる数値であり、実際の暦年代とは異なるものである。また、この暦年代についても、試料が実在大気に対して閉鎖系を形成してきた期間を示すものであり、歴史的な年代(その資料が道具として存在した年代)とは異なる。対象となる時代が現代に近づくにともない、 ^{14}C 年代測定法に、歴史的な年代と暦年代・ ^{14}C 年代との誤差を明確化する必要が生起するに至った。

本研究は、暦年代の既知である樹木年輪試料・歴史的な年代の既知である古文書試料について、加速器質量分析計を用いた ^{14}C 年代測定を行うことによって、 ^{14}C 年代と暦年代・歴史的な年代との誤差を明確化することを目的に据えたものである。本討論会においては、 ^{14}C 年代と歴史的な年代の差異について報告する。

<実験・結果>

測定に供した和紙試料は計7点ある。資料は、院政期のもの1点(No.1)、院政期-鎌倉時代と思われるもの2点(No.2,3)、鎌倉前期と思われるもの1点(No.4)、南北朝末期のもの1点(No.5)、江戸時代のもの1点(No.6)、資料No.6を現代において漉き直したもの1点(No.7)である。

これら試料~100mgを、超音波洗浄、交互洗浄(HCl, NaOH)、水洗のち、500°Cで加熱し炭化させた。試料No.1-3については、得られた炭素を、ほぼ同じモル数の銀と混合し、これを圧縮しAg-Cターゲットとした。試料No.4-7については、得られた炭素を酸化銅(II)とともに加熱し CO_2 とし、これを鉄触媒をもちいた水素還元によってグラファイトとした。これらのターゲットを名古屋大学加速器質量分析計によって測定し、 ^{14}C 年代を得た。なお、その際、試料No.1-3は1840-1860年の木曾ヒノキ年輪を、試料No.4-7については"OLD"シュウ酸(SRM-4990)を標準体として用いた。得られた結果を表1にまとめる。

<考察>

図1に例示したように、樹輪較正曲線を用い、得られた ^{14}C 年代を暦年代に較正した。試料No.1-5の較正後の ^{14}C 年代は、その誤差範囲に歴史的な年代を含んでいる。しかし、較正した ^{14}C 年代の誤差は、2~3世紀にも及ぶものもあり、歴史時代の資料に附加するには極めて大きいものである。歴史時代の資料を試料とする際、グラファイトターゲットの調製(試料No.1-3と4-7の誤差に明かな差が認められる)、試料の量が許す範囲での再測定の実施、等による測定精度の向上が求められる。

試料No.7は、No.6を現代において漉き直したものである。No.7がNo.6に比べて新しい ^{14}C 年代を示しているのは、漉き直しの際に現代の炭素が混入したためである。また、試料No.6の ^{14}C 年代は、その歴史的な年代に先行している。その原因は、この試料が經典の裏打ち紙であったところにある。すなわち、江戸時代においてこの經典の裏打ちをする際に、何らかの事情によって古紙(12世紀前後の紙)が用いられたと考えることができる。このような例は、院政期-鎌倉期の写本と考えられている今昔物語集「鈴鹿本」の綴じ糸(10点)の ^{14}C 年代が、(1)1000-1200、(2)1300、(3)1450-1650、(4)1650-1940年と後世において行われた修補の年代を示していることにもみられる。これらから示唆されるように、 ^{14}C 年代・暦年代から歴史的な年代への変換は、資料の“性格”(文書本体、裏打ち紙、綴じ糸)を考慮することなしには行えないといえる。

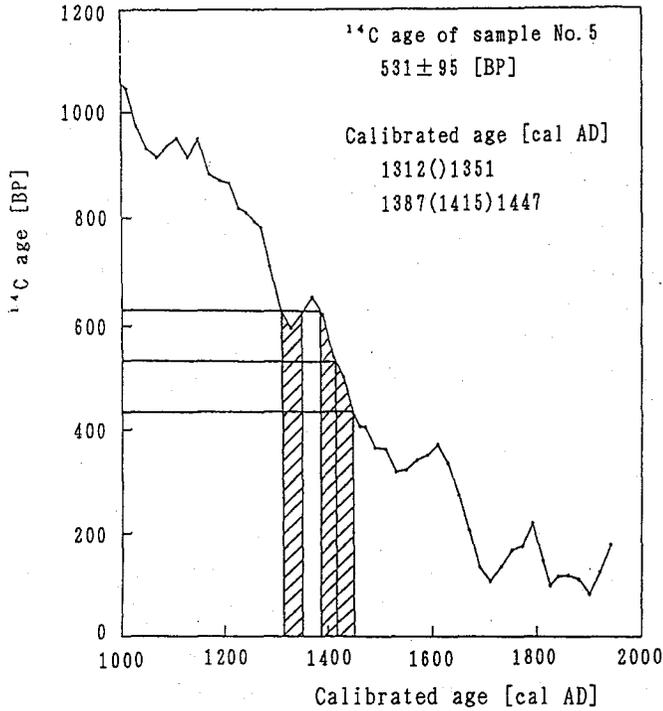


Fig 1. An example of calibration of ¹⁴C age to calendar age

Table 1. ¹⁴C age and historical-age of ancient documents

Sample No.	Historical Age	¹⁴ C Age [BP]	Calibrated Calendar Age *) [cal AD]
1	院政期	857 ± 188	1008 (1215) 1301
2	「院政期 - 鎌倉」	817 ± 120	1048 () 1093, 1117 () 1143, 1154 (1232) 1293
3	「院政期 - 鎌倉」	758 ± 105	1212 (1280) 1305, 1368 () 1372
4	「鎌倉前期」	829 ± 45	1183 (1226) 1274
5	南北朝末期	531 ± 95	1312 () 1351, 1387 (1415) 1447
6	江戸	876 ± 71	1043 () 1108, 1111 () 1149, 1151 (1183) 1250
7	江戸	462 ± 47	1426 (1440) 1456

*) Bracketed value indicates calibrated age of mean.

And, value outside brackets indicates range of 1σ (standard deviation)

¹⁴C age measurement on the ancient document with AMS

Hirotaka ODA, Toshio NAKAMURA* and Michiaki FURUKAWA

Fac. of Science Nagoya Univ., Dating and Materials Research Center Nagoya Univ.*

The main purpose of this study is to determine historical-age of ancient documents with high accuracy. ¹⁴C age measurements of various age-known ancient documents gave important information on the relationship among ¹⁴C age, calendar age and historical-age.

(東大理) 小橋浅哉

前報¹⁾では、わが国で印刷された書籍に含まれる放射能を測定し、放射能の源や発行年との関係について調べた。書籍中の¹³⁷Cs濃度と発行年と関係(図1)は、1960年代半ばにピークがあるパターンを示した。このパターンは、¹³⁷Csフォールアウト年降下量の変化と比較すると、約2年間の遅れがあるが、よく似ていた。しかし、その類似の原因を説明することはできなかった。¹³⁷Csの書籍中濃度は、紙の原料や製法と関係すると考えられる。書籍の中身と表紙では、通常異なった種類の紙が使用される。本研究では、書籍中の¹³⁷Cs濃度の変化の原因を明らかにするために、書籍を中身と表紙に分離し、それぞれについて放射能を測定したので報告する。

<実験>

試料 わが国において1960年代に発行された、厚表紙のA5判の書籍で、中身の厚さが30±3mmの書籍6冊を選んだ。各書籍は、中身と表紙に切り離しそれぞれを試料とした。

ガンマ線スペクトロメトリー 書籍の中身は、厚手のポリエチレン袋に二重に密封し、測定試料とした。書籍の表紙は、切り重ねた後、同様に密封して測定試料とした。各試料は、密封後1か月間以上放置した後、100cm³ゲルマニウム半導体検出器を装備したガンマ線スペクトロメーターにより3日間測定した。¹³⁷Csは、662keVガンマ線により定量した。

板紙の種類判別 書籍の厚表紙の芯材としては、板紙が使用されている。この板紙としては、通常稲わらを主原料として製造される黄ボールか、古紙を主原料として製造されるチップボールが使用されている。前回¹⁾放射能を測定した書籍68冊は、3冊を除いて厚表紙の書籍であった。前回及び今回測定の書籍について、厚表紙の芯材の板紙の種類を調べた。

<結果及び考察>

結果 前回測定した書籍の表紙板紙の種類を図1に示す。書籍表紙の板紙については、過去には黄ボールが使用されていたが、次第にチップボールに切り換えられていったことが知られている。図1は、1960年代半ばまで黄ボールが使用され、その後は一部が黄ボールの板紙、さらにチップボールに移ったことを示している。今回測定の試料については、すべて黄ボールが使用されていた(図2)。

書籍中身及び表紙の¹³⁷Cs濃度測定結果を図2に示す。表紙の¹³⁷Cs濃度は0-5.7 Bq kg⁻¹の範囲であり、試料による違いが大きいことがわかる。それに対し、中身の¹³⁷Cs濃度は低く、最高でも0.21 Bq kg⁻¹であり、試料による違いは小さい。

書籍中の¹³⁷Csの源 表紙及び中身の¹³⁷Cs濃度がともに低い2冊を除いた書籍(4冊)については、表紙の¹³⁷Cs濃度は、中身の¹³⁷Cs濃度より数倍以上大きい。この4冊について、表紙の重量の書籍全体の重量に対する割合(13-21%)をもとに、書籍に含まれる¹³⁷Csのうち表紙に含まれる¹³⁷Csの割合を計算すると、41、95、100、100%であった。表紙は中身と比較して、重量は少ないが、¹³⁷Cs濃度が高く、試料による変動が大きいので、書籍中の¹³⁷Cs放射能は、表紙の¹³⁷Cs濃度に大きく依存している。

書籍中身は、そのほとんどが書籍印刷用紙である。書籍印刷用紙は、実質的にパルプと

填料から成る。填料の原料鉱石が ^{137}Cs を含有している可能性はほとんどないので、中身の ^{137}Cs 放射能は、フォールアウトの ^{137}Cs によって汚染されたパルプ原料の木材から来ると推定される。表紙芯材の板紙は、表紙の重量の大部分を占める。今回測定した書籍については、この板紙の種類は、稲わらを主原料とする黄ボールであるので、表紙の ^{137}Cs 放射能のほとんどは、フォールアウトの ^{137}Cs によって汚染された稲わらに由来すると推定される。

書籍中 ^{137}Cs 濃度の変化の

原因 書籍の ^{137}Cs 濃度は、書籍中の黄ボールの重量割合とその ^{137}Cs 濃度に大きく依存する。黄ボールの ^{137}Cs 濃度は、原料の稲わらの ^{137}Cs 濃度を反映すると考えられる。毎年収穫される稲わらの ^{137}Cs 濃度は ^{137}Cs フォールアウト年降下量と関係しているはずである。したがって、書籍中の ^{137}Cs 濃度の発行年による変化は、 ^{137}Cs フォールアウト年降下量の変化を反映すると推定される。

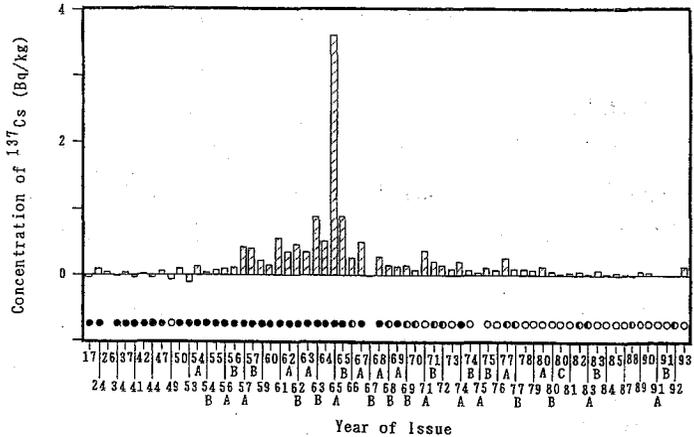


Fig. 1. Concentrations of ^{137}Cs in books produced during the 20th century in Japan and the kind of board used in the covers of the books. The kinds of board are ●, rice straw board; ◐, board made up partly of rice straw board; ○, other kind of board; none, no board.

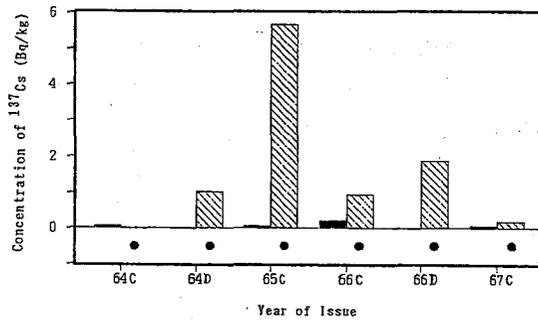


Fig. 2. Concentrations of ^{137}Cs in printed pages and covers of books produced during the 1960s in Japan. ■, printed pages; ▨, cover.

References

1. 小橋浅哉、第38回放射化学討論会(静岡)(1994).
 A. Kobashi, Journal of Radiation Research, 37, 81-95 (1996).

RADIOACTIVITY IN BOOKS PRODUCED IN JAPAN (II)

Asaya KOBASHI, School of Science, University of Tokyo

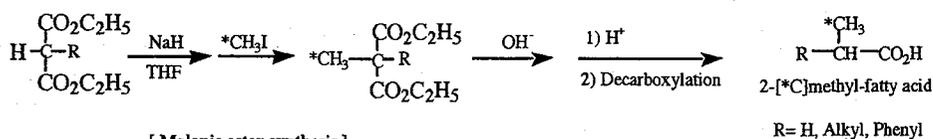
Radioactivities in printed pages and covers of hard-bound books issued during the 1960s in Japan were measured by gamma-ray spectrometry. The ^{137}Cs concentrations in the covers were generally higher than those in the printed pages. The covers of the books mainly were made of rice straw board. The major source of ^{137}Cs in the covers may be rice straw contaminated with fallout ^{137}Cs .

環境・医学トレーサー用炭素標識脂肪酸のマロン酸合成とアセト酢酸合成

(北里大医療衛生) ○小川 幸次 (ピュアレックス) 野崎 正

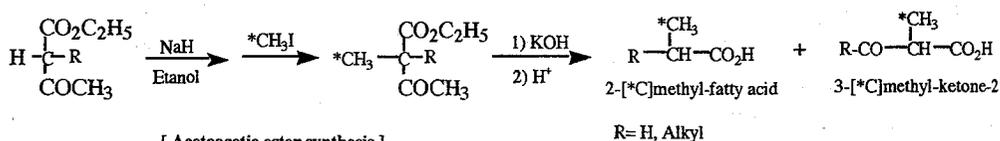
[はじめに]

脂肪酸の炭素標識では一般にグリニヤール合成法などによってカルボキシル基炭素を標識している。活性メチレン化合物を反応基質とし、放射性炭素標識ハロゲン化アルキルを標識前駆体としたマロン酸合成では、カルボキシル基炭素標識ではない、[3-¹⁴C]脂肪酸や2-[¹⁴C]メチル-脂肪酸などが得られる。これらの脂肪酸の放射性炭素はマウスの生体内においてカルボキシル基標識炭素とは異なった挙動を示した¹⁾。環境・医学トレーサーとして利用する目的で、我々は、標識前駆体として¹⁴CH₃Iを用いたマロン酸合成の合成条件を検討してきた。マロン酸合成は一つの反応容器で各反応が短時間で終了するなどから



[Malonic ester synthesis]

炭素-11での標識にも利用できることを以前示した²⁾。しかし加水分解(120°C, 10分)と脱炭酸反応(180°C, 10分)については高温高压を必要とし、ここが改善したい点であった。マロン酸エステルの代わりにアセト酢酸エステルを用いると、脱炭酸反応が不要となる。そこで、¹⁴CH₃Iを用いたアセト酢酸合成による標識脂肪酸の合成について検討を行った。



[Acetoacetic ester synthesis]

[実験]

¹⁴CH₃I は市販品を用いた。アセト酢酸エステルまたはモノアルキル置換アセト酢酸エステル (CH₃COCHR-CO₂C₂H₅; R=CH₃, C₄H₉, C₁₄H₂₉)と等モルの NaH をエタノール中で反応させた溶液 (0.2 mol/L) の 0.2 mL に ¹⁴CH₃I を加え、40°C, 10分間反応させた。未反応の ¹⁴CH₃I をアルゴン気流下で除いた。メチル化されたエステルは分離精製することなく反応溶液のまま次の加水分解に用いた。

エステルの加水分解は 59% KOH と 5.3% KOH について検討した。上記メチル化されたエステルのエタノール溶液に 59% KOH 1mL とメタノール 0.2 mL を加え (または 5.3% KOH 1mL とエタノール 1 mL を加え)、70°C で 5分加温した後、水を 1 mL 加え、燐酸で酸性化した後エーテル抽出を行った。HPLC [Inertsil ODS-3, 0.1% H₃PO₄-CH₃CN(7:3)] によりエーテル中の生成物の確認をした。またピーク部分を分取し液体シンチレーションカウンターで測定し、カラム導入放射能を基に放射能収率を求めた。

[結果と考察]

アセト酢酸エステル及びモノアルキル置換アセト酢酸エステルの ¹⁴CH₃I によるメチル化は置換基には関係なく 40°C, 10分で90%以上の収率であった。メチル化されたエステルの70°Cでの加水分解で、

KOH 濃度には関係なく 5 分でエステルの存在が HPLC で確認されなくなった。種々のエステルの加水分解の結果を下表に示す。エステルの加水分解はアルカリ濃度の違いにより酸とケトンの生成割合が異なり、59% KOH では主に酸が得られるが 5.3% ではケトンが優先的に生成する。すなわち、酸を得るには高濃度のアルカリ加水分解が必要である。マロン酸合成はメチル化反応、加水分解、熱分解でそれぞれ 90% 以上の収率を示したが²⁾、アセト酢酸合成での標識脂肪酸の収率は 50-70% と低く、ケトンと同時に生成する結果であった。しかし加水分解後エーテル溶液から 7%-NaHCO₃ 水溶液で酸のみを抽出できるより、容易にケトンを除くことが出来た。脂肪酸の炭素-11 標識法には、温和な条件でしかも短時間で行うことができるアセト酢酸合成がマロン酸合成よりも有利である。

Yields of acids and ketones in the hydrolysis of ethyl 2-[¹⁴C]methyl-2-alkylacetoacetates

$\begin{array}{c} {}^{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{R} \end{array}$	59% KOH		5.3% KOH	
	$\begin{array}{c} {}^{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$
R = H	51.2%	6.1%	undetectable	28.7%
CH ₃	62.1%	12.4%	4.4%	50.0%
n-C ₄ H ₉	75.7%	7.9%	undetectable	69.9%
n-C ₁₄ H ₂₉	72.7%	9.0%	5.6%	69.2%

Substrate: 0.2 mol dm⁻³ in ethanol, 0.2 mL.

Alkali added: 59% KOH (1 mL) + metanol (0.1 mL) or 5.3% KOH (1 mL) + ethanol (1 mL).

Reaction: 70 °C, 5 min.

References

- 1) K. Ogawa, T. Nozaki, T. Sasaki, K. Ishiwata and M. Senda, J. Label. Compd. Radiopharm., **35**, 343 (1994).
- 2) K. Ogawa, K. Niisawa, M. Sasaki and T. Nozaki, J. Label. Compd. Radiopharm., **30**, 417 (1991)

SYNTHESIS OF CARBON-11,14 LABELED FATTY ACIDS FOR MEDICAL AND ENVIRONMENTAL TRACER USE BY MALONIC ESTER SYNTHESIS AND ACETOACETIC ESTER SYNTHESIS.

Koji OGAWA* and Tadashi NOZAKI**

*School of Allied Health Sciences, Kitasato University. **PUREX CO., LTD.

By the radiomethylation of ethyl acetoacetates with ¹⁴CH₃I followed by hydrolysis, several 2-[¹⁴C]methyl-fatty acids, such as [3-¹⁴C]propionic acid, 2-methyl-[3-¹⁴C]propionic acid, 2-[¹⁴C]methyl-hexanoic acid and 2-[¹⁴C]methyl-tetrahexanoic acid, were synthesized with 51-72% yields. This reaction hence can be carried out in much shorter time and under milder conditions than the malonic ester synthesis. The acetoacetic ester synthesis is thus thought to be suitable for ¹¹C labeling.

1P25

コマツナにおける放射性核種の吸収・移行のマルチトレーサーによる研究

(理研¹・北里大²・放医研³)○西沢 諭^{1,2}・川島康子^{1,2}・前田はるか¹・
榎本秀一¹・尾崎卓郎¹・篠永妙子¹・安部静子¹・保田浩志³・内田滋夫³

〔緒言〕

環境中に放出された放射性核種は大気、土壌などの媒体を経由して植物に移行する。放射性核種の環境中における安全性評価の一環として、我が国の重要作物である稲、大豆による放射性核種の根からの吸収をマルチトレーサー法により調べた。1) ここでは放射性核種の経根吸収のモデルを評価する上で重要な指標である選択吸収係数をコマツナを用いて求めたので報告する。

〔実験〕

理研リングサイクロトロンを用いて得られたマルチトレーサーを植物培養液に溶解した。水耕液中の共存元素濃度と選択吸収係数との相関を調べるために、5種類の濃度の水耕液（比放射能は同じ）に、あらかじめ20-30日間水耕栽培したコマツナを植え、人工気象器内で23度、湿度70-80%、コマツナ頭頂部で15000-20000lxの光を12時間照射し一日間育成した。コマツナは根、葉に分け乾燥させたのちガンマ線スペクトルを測定した。

〔結果と検討〕

選択吸収係数Sは下式より求めた。

$$W_m = STC + W_{bef}^2)$$

ここで、 W_m :植物による放射性核種の吸収量、 S :選択吸収係数、 T :実験期間の総蒸散量、 C :放射性核種の溶液中濃度、 W_{bef} :実験開始までに植物に存在する放射性核種の量（ここでは0である）。 Be をはじめ多くの元素について選択吸収係数と水耕液中の共存元素濃度との関係が得られた。多くの元素の選択吸収係数は根、葉ともに共存イオン濃度の低い所では高く、共存イオン濃度の増加とともに急激な減少が見られた。これは経根吸収において元素間の競合があることを示している。

アルカリおよびアルカリ土類元素の選択吸収係数を図1に示す。アルカリおよびアルカリ土類元素においては、共存イオン濃度の低い所では元素による選択吸収係数の差が顕著に見られたが、濃度が高くなるに従い選択吸収係数の差は減少した。アルカリ金属元素間での選択吸収係数の大きさは葉においては $K \geq Rb > Cs$ 、根においては $Rb > K > Cs$ の順に減少した。アルカリ土類元素間では葉においては $Ca \approx Ba \approx Sr \gg Be$ 、根においては $Be > Ba > Sr \geq Ca$ の順に減少した。これらの選択吸収係数は Be 以外は葉のほうが根より高い値を示した。 Be は根に保持されるが葉には移行しにくいことを示している。 Ca は葉の選択吸収係数が根よりはるかに大きいことから、 Ca は根から葉に速やかに移行していることを示している。環境放射能として $Sr-90$ 、 $Cs-137$ が問題にされているが、以上の結果は、 Ca と移行挙動が類似している Sr は地上部（多くの場合可食部）に濃縮されやすいことを示している。 Cs も、 Sr ほどではないが地上部に蓄積する傾向がある。

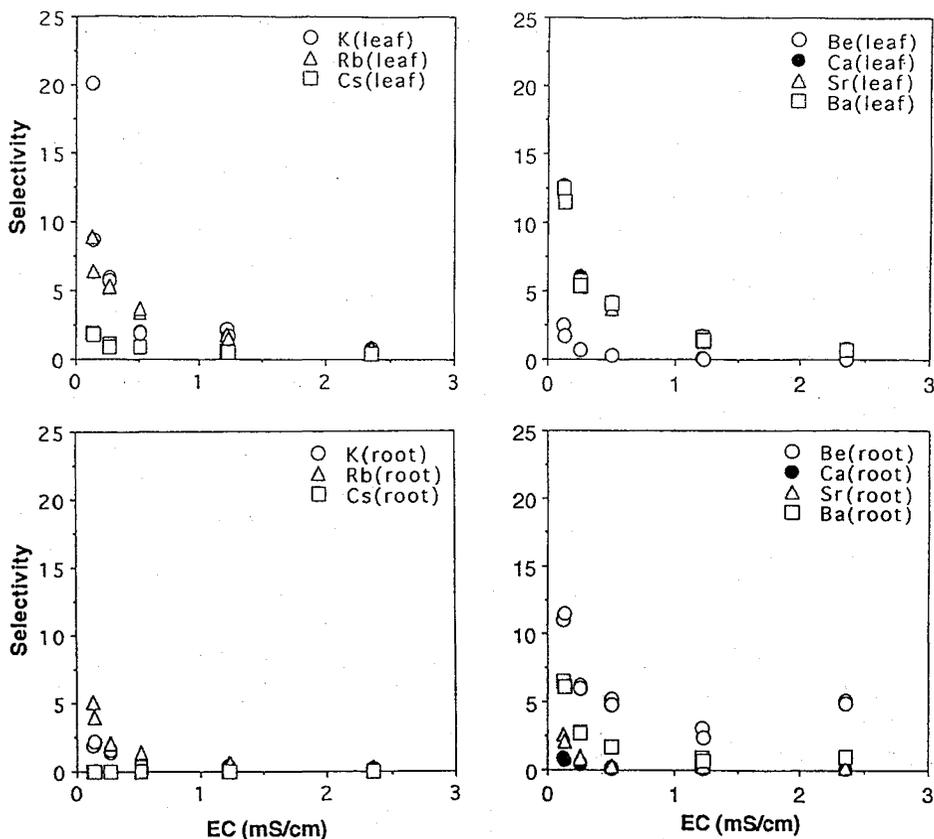


Fig. 1 Relationship between the selectivity and the concentration of nutrient solutions.

参考文献

1) S. Ambe et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 195, 305 (1995). 2) 保田浩志他、保健物理 27, 295 (1992).

MULTITRACER STUDY ON ABSORPTION AND TRANSPORT OF RADIONUCLIDES IN KOMATSUNA

○Satoshi NISHIZAWA^{1,2} · Yasuko KAWASHIMA^{1,2} · Haruka MAEDA¹ · Shuichi ENOMOTO¹ · Takuo OZAKI¹ · Shizuko AMBE¹ · Hiroshi YASUDA³ · Shigeo UCHIDA³ The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)¹ · Kitasato University² · National Institute of Radiological Sciences³

Selectivity, a parameter of the model of absorption and transport of radionuclides in plants, was determined. Komatsuna was cultured in nutrient solutions containing multitracers. After one-day culture the plants were harvested and dried. The leaves and roots were subjected to γ -ray measurement.

(東大理¹・理研²・東大RI総セ³) ○高橋嘉夫¹・薬袋佳孝¹・
安部静子²・安部文敏²・巻出義紘³

1. フミン酸との錯体は環境中の金属イオンの存在形態の一つとして重要である。我々は多種の金属イオンの環境挙動に及ぼすフミン酸による影響を調べる目的でマルチトレーサー法を適用してきた。まず、溶媒抽出法により多種の金属イオンのフミン酸錯体の安定度の決定を行った。更に平衡透析法により、多種の金属イオンのフミン酸及びポリカルボン酸との錯体の安定度を相対的に比較した。そしてこれらの結果を利用し、フミン酸の配位子としての性質の解明を試みた。

2. 溶媒抽出法により Be^{2+} , Ca^{2+} , VO_2^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , 希土類元素 (Sc^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) のフミン酸錯体の生成定数を求めた。その結果の一部を pH に対してプロットし、Fig.1 に示した。この生成定数の pH に対する傾きは、 VO_2^+ , アルカリ土類元素 (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), 希土類元素の順にほぼ 1:2:3 の比をとっており、対象金属の電荷を反映していると考えられる。このことから、生成定数の pH 依存性は、フミン酸の解離と共にフミン酸の表面電場が増大するためと考えられ、フミン酸が高分子電解質としての性格を持つことを示している。フミン酸錯体の生成定数と低分子量無機錯体(加水分解、炭酸錯体)の生成定数を比較すると、希土類元素については、フミン酸錯体が加水分解種や炭酸錯体に比べ著しく安定であることが分かった。

3. 2 に示した金属錯体の生成におけるフミン酸の配位子としての特徴として、(1)フミン酸が高分子電解質であることと、(2)フミン酸が多種の配位子を持つこと、の2つが挙げられる。この2つの要因について検討するため、(1)の特徴を持つものとしてポリカルボン酸 [PAA: $-(\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2)_n-$, PMA: $-(\text{CH}(\text{COOH}))_n-$, PMAA: $-(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-\text{CH}_2)_n-$, PHAA: $-(\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2)_n-$] を用い、各元素との親和性を平衡透析法により調べた。すなわち、フミン酸やこれらポリカルボン酸の溶液を透析チューブに入れ、これをマルチトレーサーを含む酢酸溶液、クエン酸溶液、あるいは PAA 溶液に浸し、10日間振とう後に各元素の分配を調べた。これにより、多種のイオンのこれらの錯体の安定度を直接比較した。

Fig.2 にクエン酸錯体に対する PAA 錯体の濃度比を示した。pH=4.3 の場合に比べ、pH=6.6 の場合に PAA 錯体の比が増大しており、(1)の特徴を反映している。また、Fe, Co, Zn, Sr などに比べて、希土類元素の PAA 錯体がクエン酸錯体に対し相対的に安定であることが分かる。同様のことは、酢酸錯体に対してもみられた。このことから、希土類元素のフミン酸錯体が特に安定であることは、フミン酸が高分子電解質であることに起因すると考えられる。Fig.3 にポリカルボン酸錯体とフミン酸錯体の濃度を比較した場合の結果を示した。フミン酸はポリカルボン酸に比べ、どの金属イオンに対しても高い親和性を示した。特に Co, Zn についてポリカルボン酸に比べて高い親和性を示した。このことは、フミン酸がこれらの元素に対し、ポリカルボン酸にはない特定の結合サイトを持つことを示唆し、(2)の特徴を反映していると考えられる。また、フミン酸は、ポリカルボン酸とは異なり、セレンのような陰イオン種をとる元素に対しても親和性を示した。

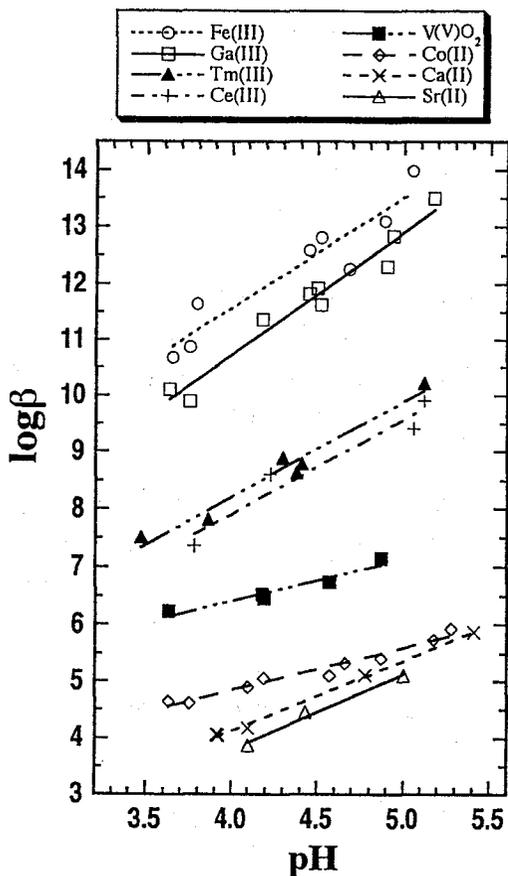


Fig. 1 pH dependences of formation constants of humate complexes (β) with various metal ions.

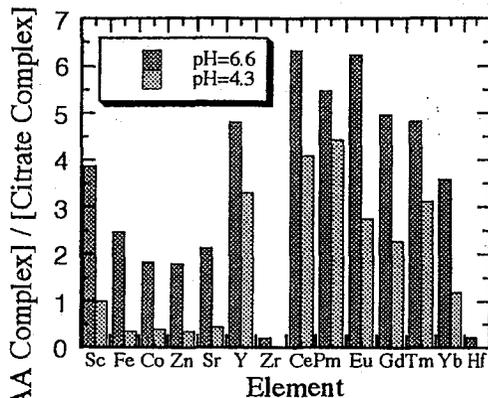


Fig. 2 The concentration ratios of PAA complexes to citrate complexes for various elements. (PAA: 10meq/l; Citric Acid: 1mM)

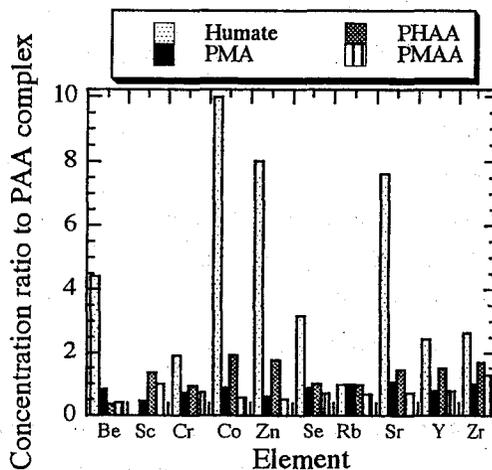


Fig. 3 The concentration ratios of humate, PMA, PHAA, and PMAA complexes to PAA complexes for various elements. Concentrations of all polyacids are 10meq/l.

MULTITRACER STUDY ON THE INTERACTION OF VARIOUS METAL IONS WITH HUMIC ACID AND POLYCARBOXYLIC ACIDS

Yoshio TAKAHASHI,¹ Yoshitaka MINAI,¹ Shizuko AMBE,² Fumitoshi AMBE,² Yoshihiro MAKIDE,³ School of Science, the University of Tokyo,¹ The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),² and Radioisotope Center, the University of Tokyo³

The interactions of various metal ions with humic acid and polycarboxylic acids were studied using multitracer technique. Formation constants of humate complexes were determined by solvent extraction. The stabilities of humate, polycarboxylates, and low molecular weight carboxylates were directly compared through dialysis experiments. Humate complexes with rare earth elements were particularly stable, due to the polyelectrolyte character of humic acid.

1P27

大容量 Ge 半導体検出器および低エネルギー測定用 Ge 半導体 検出器の検出効率に関する考察

(新潟大・理) ○加治 大哉・後藤 真一・工藤 久昭

【 緒言 】

近年、相対効率が 100%を超える Ge 半導体検出器が市販されるようになってきたが、このような大容量の検出器においては、2つ以上の γ 線を同時に計数する現象が検出効率の小さい検出器に比べて顕著になってくる。同時計数には、カスケードに放出された γ 線による“Coincidence Summing”および、独立に放出された γ 線による“Random Summing”の2つのタイプがあるが、測定条件と線源によっては、これらの影響を考慮しなければならない。

本研究では、二種類の Ge 半導体検出器、相対効率 120% Ge 半導体検出器および低エネルギー測定用 HP-Ge 半導体検出器、における“Coincidence Summing”および“Random Summing”の影響について検討したので報告する。

【 実験 】

使用検出器

- ① Coaxial Type HP-Ge Detector (ϕ 82.9mm \times 85.5mm, Volume 447cm³) 相対効率 120%,
分解能 1.95keV (⁶⁰Co 1332keV)
- ② Planar Type HP-Ge Detector (ϕ 59mm \times 30mm, Surface 28cm²)
分解能 1.91keV (⁶⁰Co 1332keV)

使用線源

- (a) Amersham : Gamma reference source set QCR(²⁴¹Am, ¹³³Ba, ⁵⁷Co, ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, ⁶⁰Co, ²²Na)
- (b) Amersham : Mixed radionuclide gamma-ray reference solution QCY.44 (¹⁰⁹Cd, ⁵⁷Co, ¹³⁹Ce, ²⁰³Hg, ¹¹³Sn, ⁸⁵Sr, ¹³⁷Cs, ⁸⁸Y, ⁶⁰Co)
- (c) ⁵⁶Fe (p,n)反応により作成した ⁵⁶Co 自作線源

【 結果と考察 】

1. Coincidence Summing 補正

Fig. 1(a),(b)には、2つの検出器の検出効率曲線を示す。Random Summing の影響が小さいようにするために強度の弱い線源を用いて測定を行った。図から明らかなように、Coaxial Type では⁶⁰Co, ⁸⁸Y, ⁵⁶Co において Coincidence Summing による近距離での低下が見られ、Planar Type では⁶⁰Co, ⁸⁸Y での Coincidence Summing の他にも X 線との Coincidence Summing による効率の低下が見られている。Coincidence summing 補正は、カスケードに放出される2本の γ 線(γ_1, γ_2)を例に次のように行った。 γ_1 の実測ピーク効率(ε^*)は、 γ_1 がピークとして検出され γ_2 が検出されない場合である。したがって、真のピーク効率を ε とし、 γ_2 に対する γ 線放出率を f_2 、全検出効率を T_2 とすれば、 $\varepsilon_1^* = \varepsilon_1(1 - f_2 T_2)$ と表わされる。

同様にして、 γ_2 のピーク効率について考えれば、 $\varepsilon_2^* = \varepsilon_2(1 - f_1 T_1)$ となる。補正を行った結果を図に示してある。

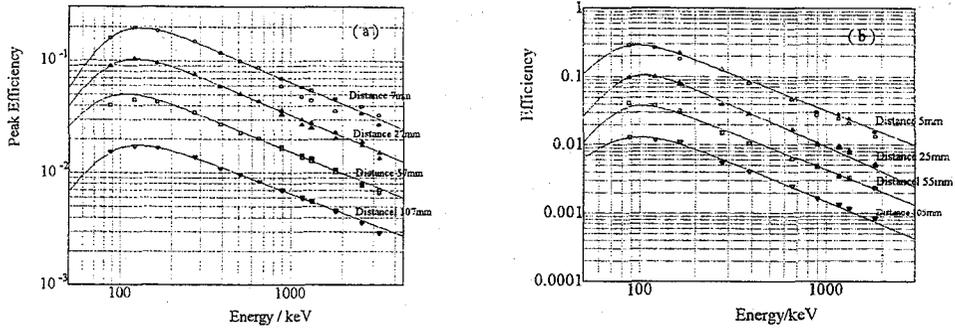


Fig.1 Peak Efficiency Curve (a) Coaxial type (b) Semi-planar type

Open symbols represent apparent efficiencies and closed symbols are corrected ones.

2. Random Summing 補正

Random Summing の影響を見るために、強度の異なる 3 種類の ^{137}Cs 線源を用いて測定を行った。Fig.3 は、 γ 線強度に対するピーク効率を示している。この図から明らかなように計数率の増加に伴ってピーク効率が減少している。その補正法については以下のように考えた。

Random Summing は、ある γ 線が計数されて検出器の分解時間 Δt 以内に他の γ 線が計数されてピーク面積が減少する効果である。したがって、実測のピーク効率 ε^* は以下のように表される。

$$\varepsilon^* = \varepsilon(1 - N\Delta t)$$

(N : γ 線強度, ε : 真のピーク効率)

これにより ^{137}Cs について実際に補正した結果を Fig.2 に示した。

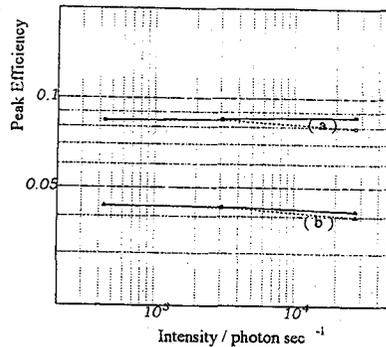


Fig.2 Random Summing Effect

Peak efficiency for 661.62keV γ -ray of ^{137}Cs obtained at a distance (a) 7mm (b) 27mm for coaxial detector.

EFFICIENCIES OF COAXIAL TYPE HP-GE DETECTOR OF LARGE VOLUME AND SEMI-PLANAR TYPE HP-GE DETECTOR

Daiya KAJI, Sin-ichi GOTO, Hisaaki KUDO, Faculty of Science, Niigata University

Recently HP-Ge detectors of larger than 100% relative efficiency are commercially available. For these large volume detectors, summing effects such as "coincidence summing" for cascade γ -rays and "random summing" must be taken account in the γ -ray spectrometry.

In the present work, these summing effects have investigated for two different type HP-Ge detectors, 120% coaxial type and semi-planar type HP-Ge detectors.

1P28

熱中性子放射化分析による鉄鋼標準試料中のマンガンとクロムの定量

(立教大原研) 戸村健児, 〇戸室裕行

1. [はじめに]

鉄鋼標準試料中のマンガン, クロムを分析することは重要である.

しかし鉄中のマンガンとクロムを炉中性子放射化分析により定量する場合, 速中性子放射化による $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$, $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ 反応でマトリックスの鉄から ^{56}Mn , ^{51}Cr が生成するために妨害を受ける.

本研究では立教炉の速中性子線束密度の比率が異なる種々の照射孔を使い, 日本鉄鋼協会(JSS)の鉄鋼標準試料を照射し, 主として機器中性子放射化分析によりマンガンとクロムを定量し, 妨害核反応の影響について検討を行なった. また, 高純度鉄試料については立教炉の熱中性子柱の種々の場所で照射を行ない, 速中性子の妨害をなるべく避けて定量を試みた.

2. [方法]

JSSの鉄鋼標準試料0.3~1.5gをポリエチレン袋に採取し, 約5試料を一つのキャプセルに入れ, RSR照射孔(熱中性子線束密度: $5 \times 10^{11} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で20分間, F照射孔(同: $1.5 \times 10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で10分間照射した後2時間後より1試料について5~10分間Ge検出器で測定を行ない, ^{56}Mn の846.9, 1810.7, 2112.8 keVの光電ピークの計数率を求める. 標準試料は1,000ppmMnの原子吸光用標準溶液25 μl を濾紙上に滴下乾燥したものをを用い, 比較法により定量を行なった.

クロムについては, 数日後に600~6,000秒間Ge検出器で計数し ^{51}Cr の320.0 keVの光電ピークの計数率を求め比較法で定量を行なった. 標準試料は1,000ppmCr標準溶液250 μl を2枚重ねの濾紙片に滴下乾燥して作成した.

熱中性子柱の黒鉛棒1本を抜き, 奥から種々距離を変えてJSS試料とMn, Cr標準を黒鉛棒中に配置し, 5時間または6時間照射した後2時間後よりMnを数日後にCrをGe検出器で測定した.

3. [結果]

立教炉のRSR孔, F孔でJSS 001-4, 002-4, 170-5, 110-9についてマンガンとクロムを分析した結果をTable 1に, 熱中性子柱での結果をTable 2に示す. 高純度鉄001-4については熱中性子柱の速中性子のさらに少ない場所で照射が必要と思われる. 170-5, 110-9についてはRSR, F孔でも比較的良好的な結果が得られたが, 熱中性子柱の利用は鉄中のMn, Crの定量に有効であることがわかった.

Table 1 Determinations of Mn and Cr in JSS steel samples
by INAA using RSR and F irradiation facilities

Sample No	Irradiation Facility	Results(ppm)		Certified Value(ppm)	
		Mn	Cr	Mn	Cr
001-4	F	42.8	46.1	(0.03)	?
001-4	RSR	9.9	11.4		
002-4	F	82.9	50.5	38	8.5
002-4	RSR	50.6	16.3		
170-5	F	3500	400	4400	410
170-5	RSR	3450	400		
110-9	F	4010	200	4000	160
110-9	RSR	3880	170		

Table 2 Determinations of Mn and Cr in JSS steel samples
by INAA using Thermal column

Sample No	Distance from core side(cm)											
	5		10		15		20		25		30	
	Mn ppm	Cr	Mn	Cr	Mn	Cr	Mn	Cr	Mn	Cr	Mn	Cr
001-4	0.32	2.41	0.28	1.98	0.22	—	0.18	—	0.17	—	0.16	0.06
002-4	43.8	11.7	43.2	12.6	44.5	8.0	40.0	9.4	43.0	5.3	39.0	13.7
170-5	3710	420	3510	410	3700	381	3590	418	3830	447	3700	417
110-9	4160	151	4020	154	4090	164	3910	185	4160	172	3990	147

DETERMINATIONS OF Mn AND Cr IN JSS STEEL SAMPLES BY THERMAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.
Kenji TOMURA and Hiroyuki TOMURO, Institute for Atomic Energy Rikkyo University
Interference nuclear reactions $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$ and $^{54}\text{Fe}(n,\alpha)^{51}\text{Cr}$ were investigated in the determinations of Mn and Cr in steel samples by INAA. Thermal column irradiations are usefull especially in pure steel sample analysis.

1) はじめに

土器の産地推定法の開発には、まず、生産地側の土器の化学特性を十分に把握することが不可欠である。そのためには、生産地側の土器を大量に分析しておかなければならない。この方法の開発研究の対象として、窯跡出土須恵器が選択された。須恵器を生産した窯跡は全国各地に数千基はあるといわれている。これらの窯跡から採集された数万点の須恵器片が蛍光X線分析法で分析された。その結果、K, Ca, Rb, Srの4因子が各地の窯跡出土須恵器の地域差を有効に示す因子であることが見つけられた。約、20年間にわたって集積されてきた各地の窯跡出土須恵器の分析データをベースにして、須恵器の産地推定法が開発された。なお、現在、蛍光X線分析法によるK, Ca, Rb, Srの4因子を主体にデータ解析が進められているが、中性子放射化分析法によるLa, Scも補助的に使用されている。

本報告では、開発された産地推定法を使って、古墳出土の初期須恵器の産地を推定した結果をまとめる。

2) 分析法とデータ解析法

須恵器片は全国各地の教育委員会から提供された。各資料は表面をタングステンカーバイド製の刃を持つ小型研磨機で研磨し、自然灰釉を含む付着汚物を除去したのち、タングステンカーバイド製の乳鉢の中で100メッシュ以下に粉碎された。粉末試料は塩化ビニール製リングを枠にして、約13トンの圧力を加えて固め、内径20mm、厚さ5mmの錠剤試料を作成して、蛍光X線分析を行った。他方、残った粉末試料から約、200mgを天秤で正確に秤取り、ポリエチレン袋に溶封したのち、京大原子炉、Pn-2で1時間照射した。約、1週間冷却したのち、Ge-Li半導体検出器でガンマ線スペクトルを測定し、La, Scを定量した。両法において、ともに、標準試料として、岩石標準試料JG-1を使用した。データ解析には、地元群、陶邑群間、および、陶邑群、韓国群間の2群間判別分析法が適用された。古墳出土須恵器の各母集団への帰属の決定には、ホテリングのT2検定が使用された。

3) 結果

a) 九州地域

九州北部地域には筑紫の君を中心とした筑紫連合があった。初期須恵器の窯としては筑紫の君の配下で操業したとみられる朝倉窯群が福岡県甘木市で見つけられている。朝倉群と陶邑群は完全に相互識別されることがわかった。朝倉領域に分布する試料も多いが、陶邑領域に分布するものもかなりあることがわかった。また、佐賀市に神籠池窯、福岡市に新貝窯が見つけられているが、これらの窯の製品は窯周辺のごく限られた古墳にしか検出されていない。逆に、これらの古墳にも、朝倉窯群や陶邑窯群の製品が多数検出された。

同様にして、九州南部地域の古墳からも陶邑産と推定されるものが検出されたが、朝倉産のものは検出されなかった。

b) 四国地域

香川県内には宮山窯，三谷三郎池窯という初期須恵器の窯跡が見つけられているが，これらの窯の製品も周辺のごく限られた古墳，しかも，ごく少数しか検出されなかった。ほとんどの初期須恵器は陶邑産と推定された。

c) 中国地域

この地域では初期須恵器の窯跡は見つけられていないので，新しい時期の地元窯群のもので代替させ，地元群，陶邑群間の2群間判別分析が行われた。その結果，両者の相互識別は完全であった。古墳出土初期須恵器のほとんどは陶邑産と推定された。韓国産と推定されるものも少数ではあるが見つけられた。

d) 近畿地域

畿内には初期須恵器の窯跡は陶邑以外には見つけられていない。また，5世紀代の古墳から出土した須恵器はほとんどが陶邑産と推定され，地方窯からの搬入品は全く検出されなかった。韓国産と推定されたものは少数あった。

e) 北陸，中部地域

名古屋市内に1基，初期須恵器の窯跡がみつげられているが，その製品の供給先は不明である。この地域の古墳出土初期須恵器もほとんどが陶邑産であった。

f) 関東地域

この地域でも初期須恵器の窯跡は発見されていない。稻荷台1号墳はじめ，数基の古墳から出土した初期須恵器はほとんどが陶邑産と推定された。

g) 東北地域

仙台市に大蓮寺窯という初期須恵器の窯跡が見つけられている。この窯の製品は山形市のお花山古墳群で検出されたが，同時に，陶邑産の須恵器も検出された。また，福島県郡山市の南山田遺跡の初期須恵器もほとんどが陶邑産と推定された。

このようにして，陶邑産と推定される初期須恵器は東北地方南部地域から，九州南部地域まで，全国各地の古墳から出土することがわかった。このことは一体，何を意味するのだろうか？ 古代，倭の王国の領域についての何らかの情報を持っているものと推察される。

A MOVEMENT OF EARLY SUEKI WARE BY ELEMENTAL ANALYSIS

Toshikazu MITSUJI and Shintarou TAKABA (Nara univ. of education)

Takayuki TAKEUCHI and Yukihiro NAKANO (KUR)

A sourcing method of Sueki ware was developed on the base of analytical data of Sueki ware from kiln sites throughout Japan. Using this method, sourcing of early Sueki ware from ancient tomb sites called Kohun was carried out. As the results, it was shown that Sueki ware produced in Suemura, Sakai city, Osaka prefecture was supplied to many tomb sites from southern area of Tohoku district to southern area of Kyushu island. It was thought that this area was the Kingdom conquered by Wa no Daiou.

1P30

古代ガラスの原子炉中性子即発ガンマ線分析

(慶大文、原研東海*¹、東大理*²)

○富沢 威、米沢仲四郎*¹、葉袋佳孝*²

1. はじめに

原子炉中性子即発 γ 線分析の応用研究の一例として、ガラス玉の主成分、および微量元素の定量を行った。ガラスの化学組成は、原材料や産地の推察、並びに製造技術の変遷の歴史などを解明する際の手掛かりのひとつであり、考古学上重要である文化の伝播や交易などについての知見を与える。

考古遺物の分析では、試料が貴重である事や形状が器種や用途の違いを示す事などから試料を破壊しない分析法が望まれている。即発 γ 線分析は、機器中性子放射化分析に比べて定量可能な元素の数は少ないが、ガラスの組成を支配する Na、K、Ca、Si および Bなどを非破壊で定量出来る事から、破壊できないガラス玉などの試料の分析にはきわめて有効な手法と言えるだろう。この点に着目して、本報では、即発 γ 線分析法を用いて古代のガラスの定量分析を行った。

2. 実験

(1) 分析試料

わが国の弥生時代や古墳時代および江戸時代の遺跡で出土したガラス玉や管玉、勾玉の分析を行った。ガラスの色は、紺色、緑色、青色と多様である。試料重量は、およそ400~1000mg程度である。

(2) 即発 γ 線分析

中性子ビームを試料に照射し、発生する即発 γ 線を分析した。試料はFEPフィルム(25 μ m厚)に封入し、テフロン製の紐でテフロン製の試料箱に保持した。空気からの即発 γ 線を抑えるために、試料箱をHeガスで充填しながら中性子を照射した。中性子の照射は、日本原子力研究所東海研究所のJRR-3Mの冷中性子ガイドビーム(冷中性子束: $1.1 \times 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)と熱中性子ガイドビーム(熱中性子束: $1.4 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)を用いた。即発 γ 線スペクトルの測定は、高エネルギー γ 線に対して検出効率が高いGe-BGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_4\text{O}_{12}$)検出器を用いた同時及び反同時モードと、Ge検出器を用いたシングルモードで同時計測した。 γ 線スペクトルの測定は、3000~50000秒間行った。

3. 結果と考察

完全に非破壊での定量分析が求められた。代表的な非破壊分析法としては蛍光X線分析がよく知られているが、今回の様な完全に非破壊と言う条件では、分析試料と標準試料の形状が異なるなど実験条件を同一にする事は難しく、蛍光X線分析法での定量化は甚だ困難である。そこで、即発 γ 線分析を応用したガラスの非破壊定量法を検討した。標準岩石試料などの濃度既知の試料を測定して主成分と微量元素の各々の検量線を求めた。今回分析した様な小型の試料は試料の形状による中性子の吸収・散乱の影響が少なく、主成分や微量元素について求めた各元素の検量線はきわめて良い直線性を示した。図1に主成分であるKの検量線を示す。これらの検量線に基づいて、定量値を算出した。また、同一試料について分析した機器中性子放射化分析の定量値と即発 γ 線分析の値との比較を図2に示す。両者は、概して良い一致を示している。考古遺物の分析では、即発 γ 線分析法は、極めて有効な分析法と言えるだろう。

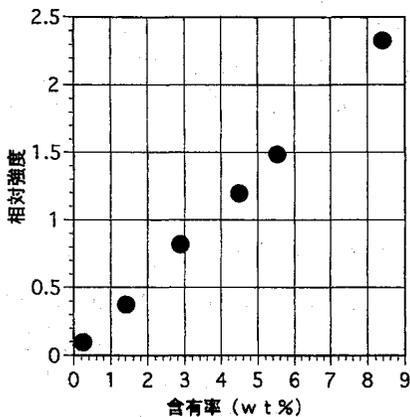


図1 Kの検量線

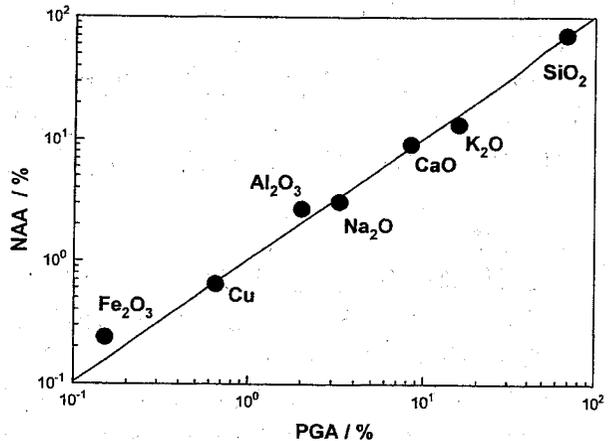


図2 元素濃度の比較

REACTOR NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS OF ANCIENT GLASSES

Takeshi TOMIZAWA, Faculty of Literature, Keio University

Chushiro YONEZAWA, Japan Atomic Energy Research Institute

Yoshitaka MINAI, School of Science, the University of Tokyo

Reactor neutron induced prompt gamma-ray analysis can be successfully applied to ancient glass beads because of its ability of rapid non-destructive simultaneous multielement analysis. Concentrations of several elements determined by PGA were compared with the concentrations obtained by INAA. The analytical results obtained by either methods were in good agreement with each other. Elemental composition of the ancient glass beads determined by PGA and INAA varied largely with the age of manufacturing and the location of the ruin.

1P31

k_0 法による分オーダーの短半減期核種を利用する 中性子放射化分析の基礎検討

(原研東海) ○米沢伸四郎, Ruska Prima Putra, 松江秀明

1. はじめに

k_0 法¹は、単一または複数の中性子モニターにより多元素定量を行う中性子放射化分析法であり、比較標準試料を使用しないで簡単に多元素定量ができることから、ヨーロッパを中心に盛んに用いられるようになってきた。 k_0 法による元素量濃度の計算は照射孔に依存しない複合定数(k_0)を使用して行われる。 k_0 定数は、定量元素及びモニター元素の原子量、放射化断面積、同位体存在比及び γ 線放出率等に関連した比例定数であり、複数の施設の中性子照射場でデータ収集され、核種の γ 線毎に評価・編集された値が報告されている^{2,4}。また近年、パーソナルコンピューター用の解析プログラム(KAYZERO/SOLCOI)も市販され、 k_0 法が一般的に利用できるようになった。演者らはこれまで k_0 法により岩石、石炭灰及び環境標準物質中の中及び長寿命核種を利用した分析を行い、正確さ等の評価を行った⁵。引き続き、 k_0 法により半減期分オーダーの核種について分析法の基礎検討を行ったので報告する。

2. 実験

元素標準試料の測定:半減期 1~100 min の放射性核種を生成する42元素について標準溶液及び単体あるいは酸化物等から調製した標準試料をJRR-3M放射化分析設備(PN-3, 熱中性子束 $1.9 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Cd比 300)で1min照射し, 30 s以降にGe検出器で γ 線スペクトルを3回測定した。1回目の測定は、照射0.5 min後に照射カプセルごと0.5 min, 2回目と3回目は試料を照射カプセルから取り出して照射2, 5 min後に2及び5 min行った。標準試料はできるだけ高純度の試薬を使用して調製し、ポリエチレン製照射カプセルとポリエチレン袋は高純度品を使用した。

検出器と照射場の校正: k_0 法によるデータ解析を行うため、検出器と照射場の校正を行った。Ge検出器の校正は、標準線源と中性子照射して作成した γ 線源(^{24}Na , ^{72}Ga , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{182}Ta , ^{203}Hg , ^{65}Zn)を使用し、基準位置(カスケード γ 線の同時計数の影響が無視できる距離)の γ 線検出効率曲線と各照射位置のピーク対トータル比(PTT)曲線を測定した。照射場に関しては、Au-Al合金ワイヤー(Au 1.00 mg/g, IRMM-530) 20 mgとZr箔(0.1 mm厚, 純度99.7%) 140 mgを試料と同じ照射孔で2 min照射し, Ge検出器で γ 線を測定した。 γ 線測定は、照射数時間後に基準位置でAu-Al合金とZr箔の1回目の測定を行い、さらにZr箔は1日以上冷却後基準位置より短い距離で2回目の測定を行った。Au-Al合金とZr箔中の ^{198}Au , ^{97}Zr ($^{97\text{m}}\text{Nb}$), ^{95}Zr の放射能からComparator factor (Fc), Flux parameter (α , f)を求めた。Au-Al合金とZr箔は毎日2回照射した。

データ解析: k_0 法のための γ 線スペクトル解析は、CANBERRA製SAMPO90を用い、試料の γ 線測定条件に関係する検出器の実効立体角と同時計数補正の計算はSOLCOIで行い、 k_0 法による元素量の計算はKAYZEROにより行った。KAYZERO/SOLCOIはオランダDSM Research社製であり、これらの計算プログラムはIBM-PC互換機上で使用される。

3. 結果及び考察

分析感度及び検出限界：各標準試料と空の照射カプセルまたはポリエチレン試料袋の γ 線スペクトルから元素の分析感度と検出限界を測定した。2回目の γ 線測定における最も高感度な γ 線の分析感度と検出限界のプロットをFig. 1に示す。半減期分オーダーの核種では, Dy, In, V が最も高感度であり, その検出限界は $2\sim 8 \times 10^{-9}$ g であった。

k_0 法による定量結果：各標準試料の γ 線スペクトルデータを k_0 法で解析し, 定量値と標準試料中の元素量から正確さを評価した。発表では, k_0 法による定量のための検出器及び照射場の校正結果及び各元素の精度, 正確さの検討結果等を報告する。

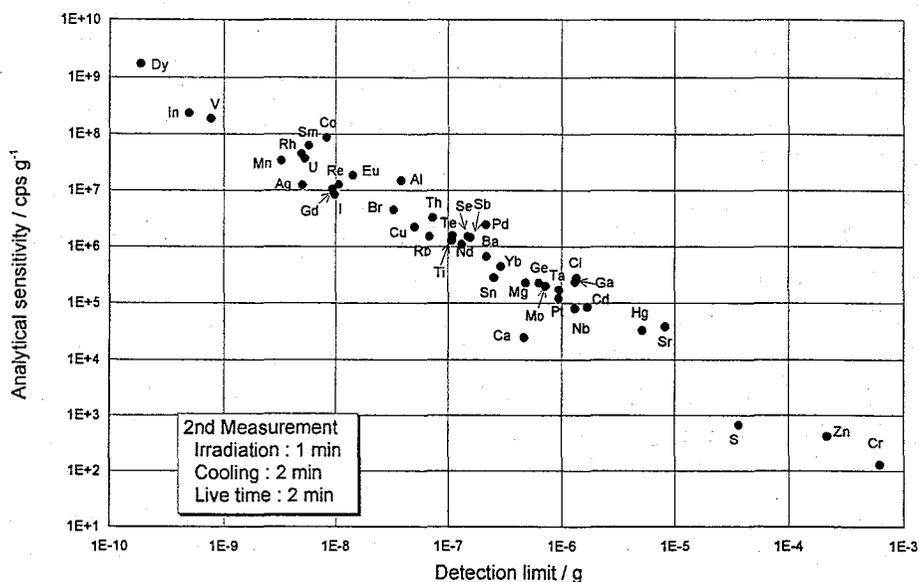


Fig. 1 Plot of analytical sensitivity versus detection limit of the measured elements

文献 1. A.Simonits, F. De Corte, J. Hoste: *J. Radioanal. Chem.*, **24**, 31-46 (1975). 2. A. Simonits, L. Moens, F. De Corte et al.: *ibid.*, **60**, 461-516 (1980). 3. L. Moens, F. De Corte, A. De Wispelaere et al.: *ibid.*, **82**, 385-452 (1984). 4. F. De Corte, A. Simonits et al.: *ibid.*, **133**, 3-41 (1989), 5. 米沢ほか：第39回放射化学討論会講演予稿集, p.209 (1995).

BASIC EXAMINATION FOR THE DETERMINATION OF MINUTE ORDER HALF-LIFE NUCLIDES BY k_0 -BASED NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Chushiro YONEZAWA, Rusuka Prima Putra, Hideaki MATSUE

Japan Atomic Energy Research Institute

Basic examination for determination of minute order half-life nuclides using NAA computer program KAYZERO/SOLCOI based on k_0 standardization has been carried out. By irradiating standard samples of 42 elements having half-life of minute order at neutron activation facility of the JRR-3M, analytical sensitivities and detection limits for the elements were determined. Elemental determination has been performed for the elements by using the KAYZERO/SOLCOI program, and accuracy and precision of the k_0 -standardization were evaluated.

1. 絶縁性白色鉱物への電離放射線作用の結果としての各種放射線誘起ルミネッセンスのカラー画像撮影法を、暗袋でのネガフィルムと照射試料との密着法というほぼ100年前のベクレルの時代にまで遡るような簡便な方法で開発できた^{1,2,3)}。熱ルミネッセンス(Thermoluminescence、以下TLと略す)カラー画像は加熱を伴うため、従前より行ってきた暗室でのカメラ撮影以外には今なお画像化は困難である。これら放射線誘起ルミネッセンスカラー画像の観察から、花崗岩の様な多種の鉱物からなる岩石はもとより、アンモナイト化石や単一鉱物からも多彩な画像を与えることを見出してきている。特に、単結晶であると考えられる純粋透明な粒子状水晶でさえも熱ルミネッセンス画像として赤色(RTL)と青色(BTL)に大別されるのみならず、大きな水晶結晶から切り出したZカット薄片からは明かな濃淡を示す青色熱ルミネッセンス画像を得ている⁴⁾。これらルミネッセンスカラー画像の特性は鉱物マトリックスの性質を反映しており、異なる鉱物間でのルミネッセンス画像に差異を生ずる以外に、ルミネッセンスセンターとして働く不純物元素や格子欠陥由来の特性もありうる。この範疇にSiO₂をマトリックスとする石英からのルミネッセンス特性をあげることが出来る。即ち、産地の異なる石英粒子間でBTLやRTLの線量応答性が明らかに違っており、そのため石英粗粒子法を用いたTL年代測定法では付加線量法による線量応答カーブを毎回測定する必要に迫られている。

ここでは、石英試料のルミネッセンス特性を解明するため、水晶薄片を用いた放射線誘起ルミネッセンス特性と水晶片に含まれる不純物元素との関係を調べた。その結果、Al不純物以外にOH基不純物が熱処理操作とともにルミネッセンス特性に大きく関与していることが分かった。

2. マダガスカル産水晶から成長軸に垂直に切り取ったZカット薄片試料に対し電離放射線を照射し、TLカラー画像(TLCI)、アフターグロー画像(AGCI)及びカラーセンターイメージ(CCI)の観測の結果、お互いに非常に類似したパターンを示すことが明らかになった。また、同一薄片上の不純物元素分布をEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)イメージングにより観察したところ、不純物Al分布のみがTLCI及びカラーセンターイメージのパターンと逆相関を有する分布パターンを示した。更に小片化した石英薄片4片に対してカラーセンター着色の濃い順に番号を付けを行い、これらについて不純物Al濃度を純熱中性子放射化分析で求めるとともに、同一薄片小片からの青色TL発光量及びカラーセンターの度合いとを比較した。更に、各小片を赤外線(IR)吸収スペクトロメーターにかけ3480cm⁻¹の吸光度をもとにOH基濃度を測定した。

3. 薄片試料からのTLCIは青色TL(BTL)のみを示しており、水晶の結晶成長時における熱水条件を反映した濃淡を有する縞模様となった。一方、薄片のEPMAパターンではAlのみがBTL強度と逆相関を示す分布として現れ、Ti, Mn,

Fe, Kではほぼ全面に渡って均一でありBTLと有意な相関パターンを示さなかった。BTLグローカーブは150°C付近からいずれの小薄片も立ち上がっており、200, 270, 250°Cの3つのピークをそれぞれ異なった強度で構成する複合カーブからなっていた。350-370°C間を積算してBTL強度とし、カラーセンター強度の指標とした470nmの吸光度との関係はほぼ直線関係を示した。また、BTL強度と小片中のAl不純物濃度とは30ppm以上で負の相関を示しており、TLCI画像とEPMAパターンからの結果とも一致していた。一方Fig.1(a)に示すように、IR吸収スペクトルからの3600~3200 cm^{-1} の領域のOH伸縮由来の吸収は、カラーセンター着色に逆相関を示し、(b)に示すようにBTLと逆相関を与えていた。これらの結果と窒素温度 γ 線照射・ESR測定による H^0 原子の挙動から、OH基の放射線誘起現象消滅への新たな作用機構を提案している⁵⁾。

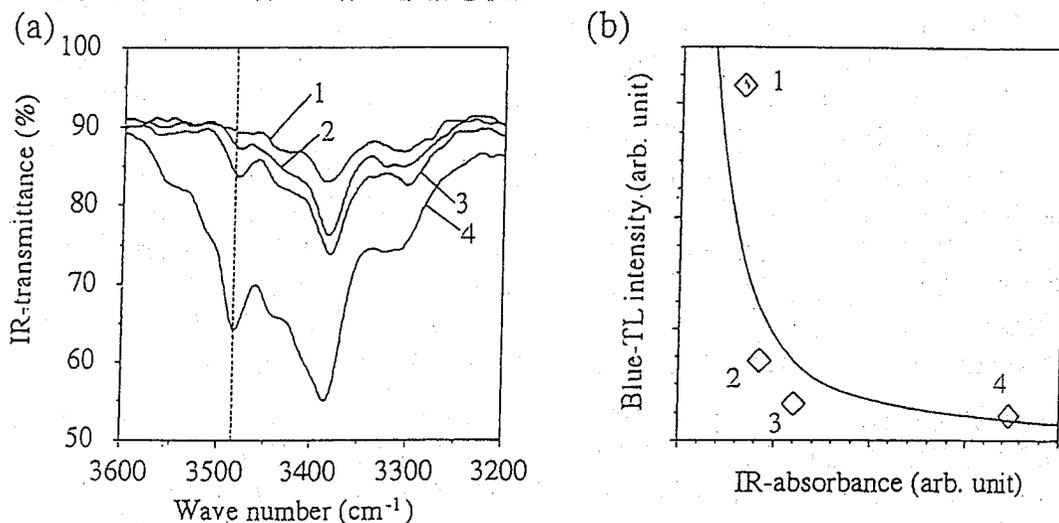


Fig. 1 IR absorption spectra (a), and relationship between blue-TL intensities and IR-absorbance at 3480 cm^{-1} (b) from some quartz pieces.

1) 橋本ら, *Radioisotopes*, 32, 525(1983). 2) Hashimoto et al., *Nucl. Tracks*, 11, 229(1986). 3) idem, *Geochem. J.*, 20, 111(1986). 4) idem, *Radiat. Measur.*, 26, 233(1996). 5) idem, *ibid.*, in press.

DEPENDENCE OF THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES FROM QUARTZ ON Al- AND OH-IMPURITIES.

Tetsuo HASHIMOTO, Toshihiko ARIMURA, Eiji TAKAHASHI
Faculty of Science, Niigata University

Quartz Z-cut slices were observed with colour center images (CCI) and thermoluminescence colour images (TLCI) after X/ γ -irradiation. The striped irradiation-induced patterns offered an apparently inverse correlation with Al-impurity concentration. IR- and ESR-spectrometries were also applied to analyse OH concentration and H^0 -atoms from radiolysis of OH bonds, resulting in an important role of OH dangling bonds in radiation-induced phenomena.

1P33

多核種を含む放射化金属の加熱により発生する放射性エアロゾル

(高エネ研) ○沖 雄一・沼尻正晴・鈴木健訓・三浦太一・神田征夫・
近藤健次郎

【緒言】 高エネルギー加速器施設では核破砕反応による放射化が優位に起こるようになり、放射化した金属中には一般に、その金属のRIからトリチウムに至る多種多様の放射性核種が生成している。これらの核種の多くはマトリックスの金属元素と大きくZが異なり、無担体に近いものも含まれる。これらの金属が加熱され、エアロゾルとなる際に放射性核種がどのようにマトリックス金属中に取り込まれるのか、言い換えれば、たとえばエアロゾルの生成と同時にマトリックス元素と同様に取り込まれるのか、あるいは非放射性のエアロゾルが生成してからその表面に放射性核種が付着するのかなどは、非常に興味ある問題である。これらの情報は原子炉・加速器施設における種々の作業(小規模の放射化物の溶断作業や施設の解体など)における作業者の内部被曝評価にとっても極めて有益である。

我々はこれらの放射性エアロゾル生成に関する情報を得るために、高エネルギー陽子加速器で放射化させた金属片を高周波炉で加熱し、エアロゾルを発生させ、その粒径分布とエアロゾルへの放射能の濃縮を調べている。同じエアロゾルに対して粒径分布を質量基準と放射能基準の双方について測定することにより、生成機構に関する情報がかなり得られる。本報では新たに加熱坩堝としてグラファイト坩堝を用い、放射化金属試料を加熱・熔融して発生させた放射性エアロゾルのデータを中心に、粒径分布等について発表する。

【実験】 実験装置: 使用した高周波炉はエアロゾルサンプリング用に設計した真空・雰囲気両用の高温炉であり、試料を入れる坩堝あるいは試料自身が高周波誘導により高速加熱される。炉体は直径約20cm、長さ50cmの透明石英管を、水冷されたSUS製フランジで上下から支える構造であり、生成したエアロゾルは、上部フランジ中央のサンプリング口からサンプリングできる。坩堝から発生する金属エアロゾルは、炉体の下部フランジの3箇所からmass flow controllerにより均一に導入された気流(今回は主にArを使用)によって、impactorに導かれて捕集と粒径分画とが行われる。また、エアロゾル個数のモニターのために、CNC(condensation nucleus counter)を使用した。炉の温度制御は熱電対あるいは放射温度計を用いて行った。impactorとしては、捕集体の迅速な交換に有利なように設計された”ひきだし方式”のlow pressure impactor(東京ダイレック製、LP2015J)などを用いた。

試料: 試料は細片状の鉄、アルミニウム等であり、基本的に純度99.99%以上のものを、必要に応じて精製して用いた。精製は上述の実験装置を用いて、蒸気圧の高い不純物元素をエアロゾルとして除去する方法で行った。これらの金属試料を真空包装した上で、高エネルギー物理学研究所にある12GeV陽子シンクロトロン(EP1)のEP1ビームライン室のターゲットの後方に置き、1~4サイクル(20~80日)照射して、均一に放射化された金属試料とした。

エアロゾルの発生: 今回の実験では、不純物がppb以下である超高純度グラファイト坩堝、あるいは純鉄坩堝を用いた。坩堝はあらかじめAr雰囲気中で十分に空焼きを行ったものを使用した。いずれも高周波により坩堝自身が加熱される。主な実験条件は高純度Ar気流中で加熱を行い、Arの流量は、23.1ℓ/min(炉内面速度: 74cm/min)、エアロゾルのサンプリング時間は10数分~1時間程度であった。

測定: 使用したlow pressure impactor(LP2015J)は、Arガス、23.1l/minの条件では、空気力学的粒径で0.06 μm ~ 15 μm まで14段階に粒径を分画することができる。各段に捕集されたエアロゾルはそれぞれGe半導体検出器によって核種の同定・定量を行った。さらに、放射能測定後の試料を溶解し、原子吸光等の手段で主要安定元素の定量を行った。これらから、放射能基準、質量基準の双方の粒径分布を求めた。

【結果】分析結果の一部として未だ予備的な結果ではあるが、テストとして用いた放射化鉄試料(不純物としてMn、Znを含む)を1550 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し溶融した例を下図に示した。発生したエアロゾルの放射能基準の粒径分布を ^{54}Mn 、 ^{22}Na 、 ^{65}Zn 、 ^{46}Sc についてそれぞれ示してある(左軸)。同時に分析した安定元素の重量に基づく粒径分布は、Fe、Mnがほぼ下図の ^{54}Mn に一致し、Znも ^{65}Zn とほとんど変わらない分布をもつことがわかった。FeやMnと比較してZnが大きな粒径を示すのは、Znは他の元素に比べて蒸気圧が非常に大きく、エアロゾル生成の際のZnの蒸気濃度が格段に高いことに起因すると考えられる。また、安定元素のScはすべての粒径範囲にわたって検出限界以下であったが、 ^{46}Sc は約4 μm にピークを持つ分布を示した。これは ^{46}Sc がZnのエアロゾルと挙動をともししているとも考えられる。 ^{46}Sc の分布がZnに比べて粒径の小さい方に若干シフトしていることから、Znエアロゾルの表面に ^{46}Sc が濃縮していることが示唆される。

一方、放射能の濃縮比を

$$\frac{\text{エアロゾルの放射能}}{\text{エアロゾルの重量}} / \frac{\text{金属試料の放射能}}{\text{金属試料の重量}}$$

のように定義し、図中に四角でプロットした(右軸)。非常に大きな濃縮が認められ、特に蒸気圧が高い元素である ^{22}Na で高い値を示した。 ^{22}Na は体内への摂取限度が厳しい核種の一つであり、保健物理的観点からも注目される。

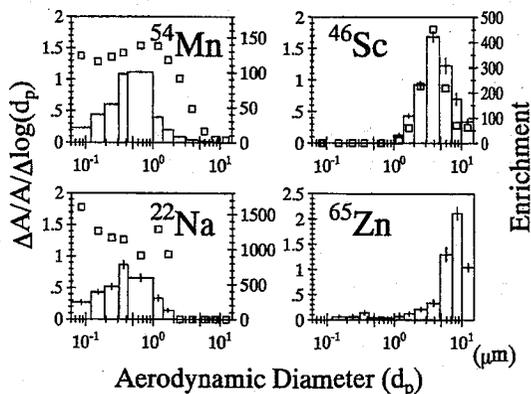


Fig.1 Particle size distribution and enrichment of radioactive nuclides for an activated iron sample

RADIOACTIVE AEROSOLS FORMED BY HEATING ACTIVATED METALS CONTAINING VARIOUS RADIOACTIVE NUCLIDES

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Taichi Miura, Yukio KANDA, and Kenjiro KONDO. National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

Radioactive metallic aerosols were produced by heating metal samples containing various radioactive nuclides with a furnace, and their particle size and enrichment of their activity in the aerosols were investigated. The metal samples were prepared by activation in a high energy proton synchrotron. The particle size distribution showed lognormal patterns. In the iron sample, ^{46}Sc showed different size patterns from those of matrix elements and other radionuclides, and many kinds of radionuclides were found to be enriched in the aerosols.

(新潟大・理) ○橋本 哲夫・高橋 英史

1. はじめに

放射線照射誘起ルミネッセンスの内、熱ルミネッセンス（以下TLと略）やアフターグロー（以下AGと略）等の各種ルミネッセンスは石英などの絶縁性白色鉱物に広く観察される。我々は、海岸砂から抽出した石英粒子のTLカラー写真(TLCI)結果を基に、従来からの青色TL粒子以外に赤色TL粒子が存在することを世界に先駆けて明らかにした。その後も、この石英粒子からの赤色TLの原因と特性究明や応用について研究を継続してきている^{1,2)}。

これらの研究の途次に、石英薄片を使用しルミネッセンスの二次元パターンをEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）や中性子照射アクチボグラフィによる不純物元素分布パターンと比較してみた。これまでに、平板状の双晶である日本式双晶や天然水晶薄片についての研究を行い、放射線照射直後のAG観察(AGCI)や、TLカラー画像観察(TLCI)の結果から双晶の接合面を境に中央部分と周辺部分とで著しく異なった発光特性を有していることや結晶成長の際の熱水条件を反映した濃淡を有する縞状青色TLパターンを見いだしてきた^{3,4)}。これらの発光特性の違いはAl不純物の濃度と明らかな相関性を有していた。

ここでは日本式双晶および水晶薄片を用い、熱処理による放射線誘起現象やTL発光特性の変化を観察しAlやOH不純物等からの結果を基に、TL発光機構などについて考察を行った。

2. 実験

長崎県奈留島で産出された日本式双晶およびマダガスカル産水晶を約0.3mm厚の平板状にスライスしたものを表面研磨し試料とした。日本式双晶では、中央部 (Fig. 1(a)参照)の接合面を境に2片に分割しかつ各々を中央部分と周辺部分に分けた。その右片部分からの2個の小片はそのまま熱処理無しの状態で、一方左片から得た2個の小片は熱処理(1000°C、50h)を施し、いずれもX線を照射しAGCI、TLCIを観察し、熱処理前後のルミネッセンス発光特性を観測した。水晶薄片でも放射線誘起カラーセンターのパターンに基づき小薄片化し同様に熱処理前後について調べた。これら放射線誘起現象の熱処理による変化をIR・ESRスペクトルの変化およびAl不純物含量を基に比較検討した。

3. 結果と考察

熱処理前の日本式双晶からのAGCIは中央部分でスプラリニア一性を有する青色呈色を、周辺部で赤色の発光が、カラーセンターは中央部分に顕著であり、TLCIからは中央部分で強い青色TL(BTL)、周辺部分で弱い赤色TL(RTL)が観察された。これらのパターンはEPMAから得られたAl不純物分布パターンとの間に相関性を有していた。放射化分析からのAl不純物含量は中央部分と周辺部分ではそれぞれ330および1330ppmと定量できた。この結果、それぞれの部位の生成の際の条件が異なっていたことが示唆された。即ち、日本式双晶は単純な接触双晶ではなく、結晶生成の初期に比較的Al濃度の高

い熱水から核となる中央部分が最初に結晶析出したあと、より高濃度のAl熱水から双晶の周辺部分が結晶化したと考えられた。熱処理後は両部分ともAGCIは強い青色に変化し、TLCIはFig.1(b)(c)の3D表示に示すように中央部でのBTLは低温(150°C前後)での400nm付近の山と高温(300°C前後)で可視光全域に広がったスペクトルを与えていた。一方、熱水起源の水晶六角錐状結晶からは、熱処理前はAGCI・TLCIともに濃淡を有する青色であり、熱処理後は数十ppmのAl含量を境にして、低濃度側ではBTLが増加、高濃度側ではRTLへと興味深い変化を示すことが分かった。放射線誘起現象にはAl不純物に付随するOH基が大きく左右していることがIR・ESRスペクトルから確認できた。

1) Hashimoto et al., Radiat. Meas., 21, 209(1993). 2) idem., Anal Sci., 7, 687(1991). 3) idem., Radiat. Measur., 23, 293(1994). 4) idem., ibid., 26, 233(1996).

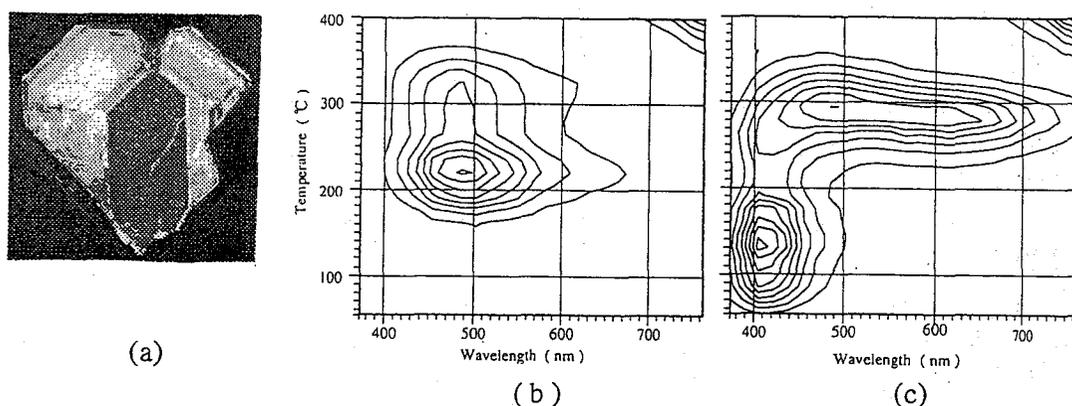


Fig. 1 Contour maps of thermoluminescence from central parts of Japanese twin (quartz) crystal. The samples were irradiated with X-rays for 200 sec. (8.7 kGy). (a)Al-distribution pattern from EPMA, (b) and (c) are 3-D spectra without and with thermal annealing treatments for 50hr at 100 °C.

CHANGES OF THERMOLUMINESCENT PROPERTIES FROM QUARTZ CRYSTAL SLICES ACCOMPANIED WITH THERMAL ANNEALING TREATMENTS

Tetsuo HASHIMOTO, Eiji TAKAHASHI

Faculty of Science, Niigata University

After-glow colour images (AGCI) and thermoluminescence (TL) from Japanese twin and Madagascar quartz crystals have been photographed by a common negative colour film after artificial X-ray irradiation. From Japanese twin, the core part showed the luminescent colours different from the outer part in every luminescence images. In the case of Madagascar quartz, blue-colouration alone was observed with striped patterns in both AGCI and TLCI. After annealing treatments, all radiation-induced uminescence intensities are significantly denhanced, presumably due to decrease of OH bons. Change from BTL into RTL was observed in quartz crystal containing over several tenth ppm Al

1P35

冷却CCDを使用したガンマカメラの製作

(理研、(株)ユニハイト*) ○岡本 洋一、榎本 秀一、平嶋 龍介*、安部 文敏

【緒言】

最近、固体映像素子が大変発達してきている。特にチャージカップドデバイス(CCD)はビデオカメラや、昨今はやりのデジタルスチルカメラにも使われ、その種類と品質は向上してきている。また素子自体を冷却することでS/Nを向上させ、感度をあげた物も出てきた。これは冷却CCDと呼ばれるもので、天文学分野ではイメージンテンシファイア(I. I.)や光電子増倍管に取って代わるものとして実用化されている。¹⁾そこで我々はこの冷却CCDと蛍光板を使用してガンマカメラを試作り、その性能を検証したので報告する。

【機材、材料】

冷却CCDカメラ (SBIG社製、アストロカム社製)
バイオイメージングアナライザー (BAS2000、富士フィルム社製)
ゲルマニウム半導体検出器、クロマトグラフィ用器材一式
テクネシチ注-10M、(^{99m}Tc 370MBq/ml、日本メジフィジックス社製)
テクネMDPキット (第一ラジオアイソトープ研究所社製)、SD系ラット (雌)

【方法】

Fig.1のような構造でガンマカメラ(MSI)を作り、以下の実験に使用した。

1) ^{99m}Tc の濃度ステップの撮影

100倍に希釈した^{99m}Tc溶液を直径4mmのディスク状ろ紙に、0, 1, 2, 3, 4滴滴下して作った濃度ステップをMSI、BAS2000で撮影し、その画像から濃度を測定した。また、ゲルマニウム半導体検出器を用いて、各々のディスクの放射能を測定した。

2) ^{99m}Tc-MDPを投与したラットの撮影

ラットに通常により調製した骨診断薬^{99m}TcMDPを投与し、その集積像を撮像した。また、X線装置発生装置を用いてX線像も同時に撮影した。²⁾

3) ^{99m}Tc-MDPのペーパークロマトグラフィ

2)で調製した^{99m}Tc-MDPを展開溶媒(85%エタノール、0.9%NaCl溶液)で10分間展開した。展開後のろ紙をMSIを用いて可視光とガンマ線で撮影した。

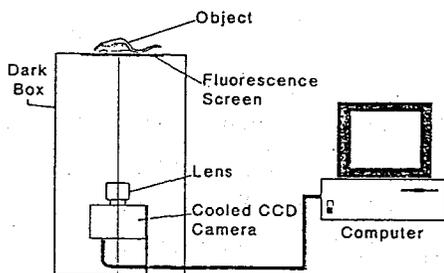


Fig.1 System Diagram of MSI

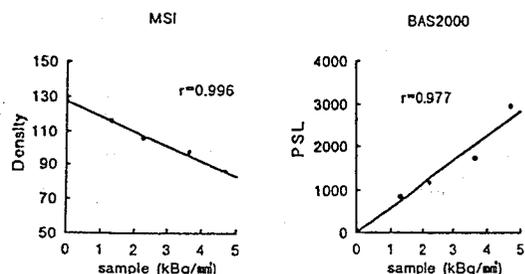


Fig. 2 (a) ^{99m}Tc-Grayscale(MSI)

(b) ^{99m}Tc-Grayscale(BAS2000)

【結果および結論】

1) ^{99m}Tc の濃度ステップ

Fig. 2に、ゲルマニウム半導体検出器の測定値に対する、BAS2000とMSIの画像から得られた濃度の計算値の検量線を示す。検量線より、MSIはBAS2000に匹敵する定量性を持つことがわかった。

2) ^{99m}Tc -MDPを投与したラットの画像

Fig. 3にガンマ線像とX線像の合成像を示す。X線像を重ねあわせることによって解剖学的な位置関係が大変わかりやすくなった。

3) クロマトグラム

Fig. 4にガンマ線像と可視光像により合成したクロマトグラムを示す。ガンマ線像より、分離した ^{99m}Tc 化合物を可視光像より、あらかじめマーキングした原点、試料名等の情報を同時に重ねて表示することができた。

MSIはデータが直接コンピュータに入るため、容易に解析することができ、大量のデータの取得に大変有利であると思われる。また、本法は、放射性同位体だけでなく、蛍光色素や、可視光での分析等多くの手法に応用が可能である。

この装置は、蛍光板を工夫によりエネルギー分解能を得ることも可能であると思われ、このことは、マルチトレーサー[®]を使用するにあたり、元素マッピングが出来る可能性も示唆している。

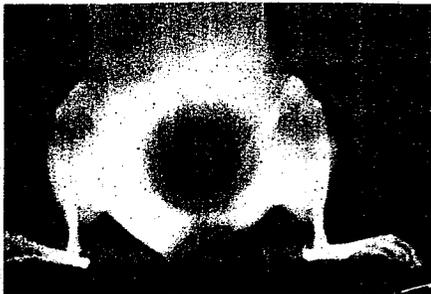


Fig. 3. Superimposed image (Rat) (Gamma-ray and visual light) Fig. 4. Superimposed image (Chromatogram) (Gamma-ray and visual light)

【文献】

- 1) Technical Manual of Astromed CCD Camera
- 2) Y. Okamoto: Oral. Surg. Oral. Med. Oral. Pathol. Oral. Radiol. Endod., 80, 115 (1995)
- 3) F. Ambe: RIKEN Rev, No. 4, p. 31 (1994)

CREATING A NEW DESIGN SYSTEM USING A COOLED CCD CAMERA

Yoichi OKAMOTO, Shuichi ENOMOTO, Ryusuke HIRASHIMA*, Fumitoshi AMBE

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) and UNI-HITE Co. *

We design a new type of gamma camera called Multi Spectrum Imager (MSI). It has a new function to capture many types of radiation and also visual light. And it has excellent linearity and sensitivity.

1P36

水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合系固相における
反跳に伴う錯生成と構造因子の関係
(筑波大化) 荘司 準

微視的見地から固相内での均一性が高いと思われる二成分系として、水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合系をとりあげ、熱中性子捕獲や光核反応に伴う反跳過程で錯体の中心金属から生成する放射性核種の錯体収率を求めてきた。この種の錯生成は、中心金属および配位子の組み合わせによりさまざまに変化するが、その傾向は、いくつかの特徴的パターンに分類できること、および同一の系に関する限り、核反応を変えても大すじでは同様であると言うことが、実証された。それぞれの傾向を生み出す支配的因子のいくつかは推察がついたが、まだ多くの現象の因となるものは未解明の状態である。

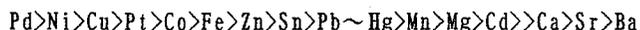
今回はある種の傾向の差と構造的因子の違いについて考えてみることにする。

まず今まで調製してきた会合体とその系に対し得られた反跳の際の錯生成の傾向を概観してみる。合成したのは、 $[M(TMPyP)][M'(TCPP)]$ (H_2TMPyP =tetrakis-(4-N-methylpyridyl)porphine, $M, M' = Cu, Zn$) および $[M(TMPyP)][M'(TPPS)]$ (H_2TPPS =tetra-(p-sulphophenyl)porphine, $M, M' = Cu, Zn; Co, Cu; Zn, Cd$) の各系である。

相異なる中心金属を持つ系において、実験的に得られた特徴的な錯生成上の傾向は次の通りである。

- ①一方の元素に属する生成核種が、選択的に他方の元素の中心金属を著しく置換する。この場合、配位子の差はほとんど無関係。例： $[M(TMPyP)][M'(TCPP)]$ ($M, M' = Cu, Zn$)。
- ②生成核種は、ほぼ一様に低い収率で各錯体フラクションに分布する。例としては、 $[M(TMPyP)][M'(TPPS)]$ ($M, M' = Cu, Zn$)。
- ③一方の元素に属する生成核種が、常に高い確率で特定の配位子と結びつく。例としては、 $[M(TMPyP)][M'(TPPS)]$ ($M, M' = Co, Cu$)。
- ④生成核種(光核反応の際は、三種の元素に亘る場合も多い)が全て特定の一種の元素の中心金属を高い確率で置換する。この場合も、①の際と同様配位子には依存しない。例： $[M(TMPyP)][M'(TPPS)]$ ($M, M' = Zn, Cd$)。

一般に、金属ポルフィリン錯体間にはその中心金属の脱離の難易さを基準にして安定度の順序 "Stability Index" が提唱されている。それは以下の様なものである。



- ①および④は、おそらく上記の安定性の差が主因となっていると考えられる。特に④は、 Cd^{2+} のイオン半径が大きく、ポルフィリン環の面内に収まっていないと言う構造解析の報告もあり、この場合生成する $*Cu$, $*Zn$, $*Cd$ はみな Cd -錯体を選択的に置換するのであろう。③は Co^{2+} と "TMPyP" との特殊な親和性によるものと推察でき、構造的要因は排除し得る。

さてここで問題となってくるのは、①と②の傾向の著しい違いの主因である。中心金属の組み合わせは共通で、会合体の陰イオン側の親水基が "-COO-" か "-SO₃-" かだけの差である。試料調製上では、"TCPP" 成分を含む場合の方が、"TPPS" 成分をもつ場

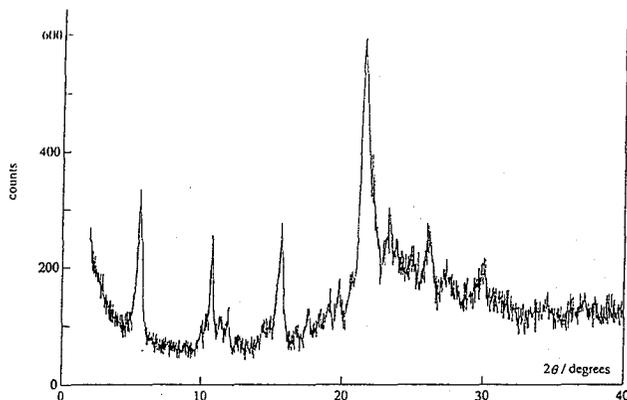


Fig. 1 X-ray Powder Diffraction Pattern of [Cu(TMPyP)][Zn(TPPS)]

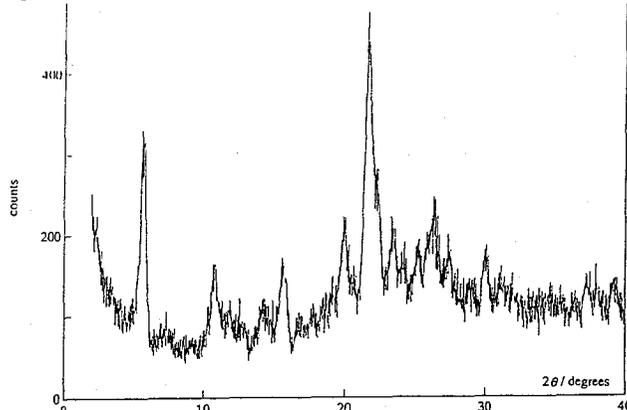


Fig. 2 X-ray Powder Diffraction Pattern of [Zn(TMPyP)][Cu(TPPS)]

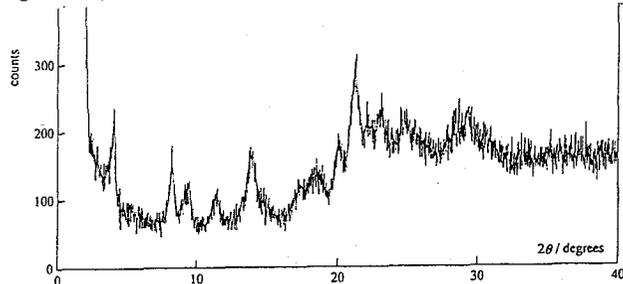


Fig. 3 X-ray Powder Diffraction Pattern of [Zn(TMPyP)][Cu(TCPP)]

合に比べて脱水乾燥がとても困難で、外観でも微結晶の集合体からは遠いと言ふことがある。そこでこの両者の間に構造上の著しい差があつて、それが影響している可能性もあると考えた。理想からすれば、当然両者の大きな単結晶を調製してX線構造解析を行うべきなのであるが、現段階では、無定型部分と共存している微結晶試料を用いて、粉末X線回折パターンを比較するにとどまっている。次に、得られたX線回折像のいくつかを示す。Fig. 1, 2 はいずれも傾向②を示す“TPPS”を含む場合である。Fig. 1, 2 では、中心金属が交換されているが、殆んど同じパターンで、両者の結晶構造にあまり差のないことがわかる。また無定型部分もみられ、それほどよい結晶化度とは言えない。一方、Fig. 3 は傾向①を示す“TCPP”を含む場合であるが、明らかに前者とは異なる構造を示し、また、まだ結晶化の緒にいたばかりと思える程無定型部分の寄与が大きい。傾向①を示す試料と②のそれでは、構造上かなりの差があることは判明したが、これが傾向①、②の違いを生んでいる主因かどうかを判定するには、さらなる実験的検討を必要とする。

THE CORRELATION OF RECOIL COMPLEX FORMATION IN THE SOLID SYSTEM OF WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN ION ASSOCIATES WITH STRUCTURAL FACTORS

Hitoshi SHOJI

Department of Chemistry, University of Tsukuba

The complex formation in the nuclear recoil process in above-mentioned systems has shown several types of tendencies. The structural difference of the sample is discussed in searching the predominant factor of the phenomena.

