

討論会予稿

SORC-41 LIST OF ABSTRACTS

特別講演 LEAD LECTURE &

一般講演 ORAL SESSIONS

A, B, C 会場 JA00s, JB00s & JC00s

10月6日(月) Monday, 6 October 1997



討論主題：核・放射化学基盤分野の探索

核・放射化学のニーズとシーズ

核・放射化学の歴史と教育

その他

- APSORC '97 KEYNOTE THEME -
EVER ONWARD TOWARDS THE FRONTIERS OF
RADIOCHEMISTRY IN THE
SECOND CENTURY OF RADIOACTIVITY DISCOVERY

第 4 1 回放射化学討論会

討論主題 核・放射化学基盤分野の探索
核・放射化学のニーズとシーズ
核・放射化学の歴史と教育
その他

一般講演

講演記号 JA・JB・JC

特別講演

講演記号 LLJ

—合同開催—

国際放射化学シンポジウム'97
(APSORC '87)

基調講演 (合同)

講演記号 PL

特別講演 (合同)

講演記号 LL

JA01

溶媒抽出法による混合溶媒 (メタノール/水および DMSO/水) 中の $Am^{3+}-Cl^{-}$ の相互作用の研究

(静岡大理、東北大金研*) ○菅沼英夫、中村光弘、
佐藤伊佐務*、大森 巍

【はじめに】 Am^{3+} の 5 f 軌道電子の数は Eu^{3+} の 4 f 軌道電子の数と同じであるが、イオンの類似性についてはイオン半径が類似している Nd^{3+} とむしろよく対比される。 Am^{3+} と Nd^{3+} は第一水和圏の水和数 9 をとるけれど、水和数 8 も共存する境界近くにあることが Fourest 等によって報告されている。

イオン強度 1 程度の水溶液中では三価のランタノイドイオンは Cl^{-} と溶媒共有型イオン対を形成することが X 線回折により明らかにされている。また、 Am^{3+} も Cl^{-} と外圏型イオン対を形成すると報告されている。そこで本研究は以下の三つの目的で行った。(1) 未だ報告例がほとんどないイオン強度 1.0 の二つの混合溶媒 (メタノール/水および DMSO/水) 溶液系での Am^{3+} と Cl^{-} との間の第一次生成定数 (β_1) を調べる。(2) 求めた β_1 を Born 型の自由エネルギーの式に適用し、 Am^{3+} と Cl^{-} の間の距離 (d_{Am-Cl}) を推定する。その推定値 d_{Am-Cl} もとに Am^{3+} の第一溶媒圏を含めたイオンのサイズ変動を調べる。3) 既に行われている Nd^{3+} の混合溶媒 (メタノール/水および DMSO/水) 系での結果と比較する。

【実験】 生成定数はビス(2-エチルヘキシル)リン酸 (HDEHP)-トルエンを用いる逆溶媒抽出法により求めた $Am(III)$ の分配比に基づき算出した。採用した実験条件では水、メタノールおよび DMSO のトルエン相への移動は少なく、抽出化学種 ($Am(HDEHP \cdot DEHP)_3$) に影響を及ぼさないことが確かめられている。混合溶媒溶液中の塩化物イオン濃度は用いた ^{241}Am がトレーサ濃度であるので電解質が完全解離していると仮定して用いた電解質濃度から算出した。予備実験により、用いた混合溶媒溶液中の水素イオン濃度差は pH メーター値の差で表されることがわかったので、混合溶媒溶液の β_1 を求める際のわずかな水素イオン濃度の変動の補正は pH メーター値の差に基づき行った。

【結果と考察】 (1) 生成定数 (β_1) - メタノール/水系: メタノールモル分率 (X_s) が 0.1 付近で極小値をとり、 $0.1 < X_s < 0.4$ では X_s の増加とともに β_1 は増加した。

DMSO/水系: DMSO のモル分率 (Y_s) が増加すると減少し、 $0.04 < Y_s$ では生成定数の定義上ありえない負の値を示した。(2) イオン間距離 (d_{Am-Cl}) の推定 - $AmCl^{2+}$ 生成のギブズ自由エネルギーは (1) 式で表される¹⁾。

$$-\Delta G = \frac{N_A \times e^2 \times Z_{Am^{3+}} \times Z_{Cl^{-}}}{\epsilon \times d_{Am-Cl}} + RT \nu \ln M_s - RT \sum \ln f, \quad (1)$$

ここで、 $-\Delta G = RT \ln \beta_1$ 、 N_A = アボガドロ定数、 e = 電気素量、 $Z_{Am^{3+}}$ と $Z_{Cl^{-}}$ はそれぞれ Am^{3+} と Cl^{-} の電荷、 ϵ = 混合溶媒の誘電率、 d_{Am-Cl} = Am^{3+} と Cl^{-} 間の距離、 $\nu = -1$ 、 M_s = 電解質を含まない混合溶媒の総モル濃度、 $\sum \ln f$ は (2) 式で表される。

$$\sum \ln f = \frac{-\Delta Z^2 \times A \times I^{1/2}}{1 + B \times a^\circ \times I^{1/2}} - C \times I^{1/2} - D \times I, \quad (2)$$

ここで $\Delta Z^2 = -6$ 、 $A = (\epsilon T)^{-3/2} \times 1.826 \times 10^6$ 、 $B = 50.29 \times (\epsilon T)^{-1/2} \times 10^8$ 、 $C =$

0.75、 $D = -0.15$ 、 $a^2 = 4.3 \times 10^{-8}$ cm、 $I =$ イオン強度。

メタノール/水系 (図1) : X_s が 0.1付近まで d_{Am-Cl} の増加は Am^{3+} の第一溶媒和圏の溶媒和数 9を保ち、第一溶媒和圏にメタノールが入ることにより第一溶媒和圏のサイズが大きくなったことを反映している。一方、 $0.1 < X_s$ での d_{Am-Cl} の減少は Am^{3+} の第一溶媒和圏の溶媒和数が9から8に減少して行くことを反映している。これは同じ混合溶媒系での AmF^{2+} の生成定数の変動から得た結果と一致する²⁾。 DMSO/水系 (図2) : DMSOが迅速に Am^{3+} 周りに溶媒和し、

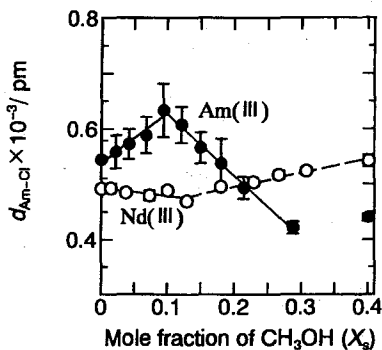


Fig. 1 Variation of estimated distance between Am^{3+} and Cl^- in CH_3OH/H_2O system of 1.0 M (H,Na)(Cl,ClO₄).

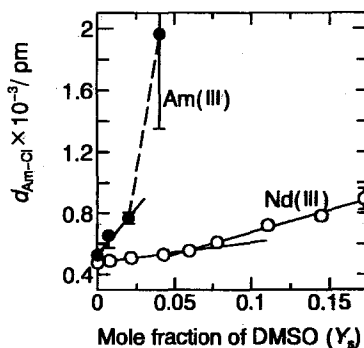


Fig. 2 Variation of estimated distance between Am^{3+} and Cl^- in $DMSO/H_2O$ system of 1.0 M (H,Na)(Cl,ClO₄).

さらに第一溶媒和圏の溶媒和数が増大した様子を示している。これは同じ混合溶媒系での AmF^{2+} の生成定数の変動から得た結果と矛盾しない³⁾。 $0.04 < Y_s$ で β_1 が負の値を示したのは Am^{3+} と Cl^- 間の距離が伸び、両イオンの静電的引力より熱運動によるエネルギーが大きくなり、さらに過塩素酸イオンによる影響がでたためと考えられる。(3) Nd との比較 — 前述の二つの混合溶媒系における Am^{3+} の化学的挙動は Nd^{3+} とかなり異なることがわかった。

【参考文献】 1) G. R. Choppin and P. J. Unrein, "Transplutonium Elements." Eds. W. Müller and R. Linder, North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1976), p. 97. 2) H. Sugauma, I. Satoh, T. Omori and M. Yagi, *Radiochim. Acta*, (in press). 3) H. Sugauma, I. Satoh, T. Omori and G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, (in press).

SOLVENT EXTRACTION STUDY OF $Am^{3+}-Cl^-$ INTERACTION IN MIXED SYSTEMS OF METHANOL/WATER AND DMSO/WATER.

Hideo SUGANUMA, Mitsuhiro NAKAMURA, Isamu SATOH* and Takashi OMORI.
Faculty of Science, Shizuoka University, *Institute for Materials Research, Tohoku University.

Variations of the stability constants, β_1 , of monochloride complex of Am(III) have been studied in the mixed systems of methanol/ H_2O and DMSO/ H_2O with 1.0 mol dm^{-3} ionic strength using a solvent extraction technique. Calculation of $Am^{3+}-Cl^-$ distance based on β_1 using Born-type equation revealed the variation of the structure of the primary solvation sphere of Am^{3+} with increases in the mole fractions of methanol and DMSO in both mixed solvent systems.

JA02 溶媒抽出法による混合溶媒 (メタノール/水) 中の $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$ および $\text{Eu}^{3+}-\text{Cl}^-$ の相互作用の研究

(静岡大理、東北大金研*) ○有阪 真、中村光弘、菅沼英夫、
佐藤伊佐務*、大森 巍

[はじめに] 三価のランタノイドイオンの溶媒和はほとんど静電的なもので支配されている。水よりかさ高いメタノール分子がランタノイドイオンの第一溶媒和圏に加わると第一溶媒和圏の溶媒和数 (配位数) が減少することが考えられる。水溶液中のランタノイドイオンの Eu^{3+} について、その第一水和圏の水和数 (配位数) は 9 と 8 の二つの状態の共存であることが Spedding 等のグループおよび Kanno 等のグループによって確立されている。このように配位数の共存状態にあるところにかさ高いメタノールが配位すれば、 Eu^{3+} の配位数はたやすく 8 に移行することが予想される。この配位数減少は一般的には分光的手法により調べられる。しかし、それとは異なる以下に示す混合溶媒中のメタノールモル分率 (X_s) 変化に伴う生成定数の変動に基づく二つの手法の開発を試みた。(1) 内圏錯体を形成するフッ化物イオンの第一次生成定数の値 ($\beta_{1(\text{F})}$) を用いる。その $\beta_{1(\text{F})}$ と F^- の移行ギブズ自由エネルギー ($\Delta G_{\text{tr}}(\text{F}^-)$) を用いて Eu^{3+} と EuF^{2+} の水溶液と混合溶媒溶液それぞれの溶媒和エネルギーの差 ($-\Delta g$) の変動の様子を調べることで配位数変動を推定する。(2) 溶媒共有型イオン対を形成する塩化物イオンの $\beta_{1(\text{Cl})}$ を Born 型の自由エネルギーの式に適用し、 Eu^{3+} と Cl^- の間の距離 ($d_{\text{Eu-Cl}}$) を推定する。その推定値 ($d_{\text{Eu-Cl}}$) から Eu^{3+} の第一溶媒和圏を含めたイオンのサイズ変動を推定する。そのサイズ変動からの配位数変化を推定する。さらに、(1) と (2) に基づいた結果の比較を行うことを目的に研究を行った。

[実験] $\text{Eu}(\text{III})$ はトレーサー濃度の $^{152,154}\text{Eu}$ を用いた。 EuF^{2+} 生成の $\beta_{1(\text{F})}$ はイオン強度 0.1 のメタノール/水混合溶媒溶液中で、 EuCl^{2+} 生成の $\beta_{1(\text{Cl})}$ はイオン強度 1.0 のメタノール/水混合溶媒溶液中のものである。それらの生成定数は、ビス (2-エチルヘキシル) リン酸 (HDEHP) - トルエンを用いた逆溶媒抽出法により求めた。溶媒抽出時の混合溶媒溶液相からトルエン相への水およびメタノールの移動は、行った実験の範囲では生成定数を求めるのに無視できる程度のものであった。混合溶媒中のフッ化物イオン濃度はイオン選択電極により測定した。塩化物イオン濃度は用いた $^{152,154}\text{Eu}$ がトレーサー濃度であるので電解質が完全に解離していると仮定して用いた電解質濃度から算出した。用いた混合溶媒溶液中の水素イオン濃度差は pH メータ値の差で表されることがあらかじめわかっているので、混合溶媒中の β_1 を求める際のわずかな水素イオン濃度変動の補正は pH メータ値の差に基づいて行った。

[結果と考察] (1) 混合溶媒中で内圏錯体を形成する場合の第一次生成定数は次の (1) 式が成立することがわかっている。

$$\ln \beta_{1(F)}(\text{mix}) = \ln \beta_{1(F)}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G_{tr}(F^-) / RT - \Delta g / RT \quad (1)$$

$\Delta G_{tr}(F^-) / RT$ は F^- の水から混合溶媒への移行ギブズ自由エネルギーであり、陰イオン溶媒和効果を表し、 $-\Delta g / RT$ は陽イオン溶媒和効果を表している。この $-\Delta g / RT$ の中に配位数変動を示す因子が含まれる。図1より、 $X_s = 0.05$ 付近で変曲点を持つ。これは、配位数が9と8の共存状態から8になったためと考えられる。

(2) 混合溶媒溶液中の $\beta_{1(Cl)}$ から Eu^{3+} の第一溶媒和圏を含んだ Eu^{3+} のサイズ変動を推定した結果を図2に示した。 $X_s = 0.02$ 付近までサイズが小さくなったのは配位数が9と8の共存状態から8になったためと考えられる。 $X_s = 0.02$ 以上での増加は、配位数8のままで水の代わりにメタノールが配位したためと考えられる。

(1) と (2) の配位数変動の様子はよく一致した。

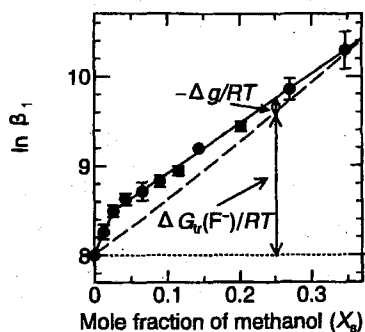


Fig. 1 Variations of $\ln \beta_1$ (●) and $(\ln \beta_1(X_s=0.00) + \Delta G_{tr}(F^-)/RT)$ (---) at 298.2 K vs. X_s in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ system of 0.10 M (H,Na)(Cl,ClO₄).

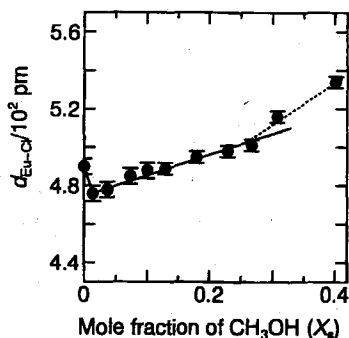


Fig. 2 Variation of estimated distance of $\text{Eu}^{3+}-\text{Cl}^-$ in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ system of 1.0 M (H,Na)(Cl,ClO₄).

STUDY ON THE INTERACTIONS OF $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$ AND $\text{Eu}^{3+}-\text{Cl}^-$ IN MIXED SYSTEM OF METHANOL/WATER USING SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE.

Makoto ARISAKA, Mitsuhiro NAKAMURA, Hideo SUGANUMA, Isamu SATOH*, and Takashi OMORI

Faculty of Science, Shizuoka University, *Institute for Materials Research, Tohoku university.

The stability constants, $\beta_{1(F)}$ for EuF^{2+} and $\beta_{1(Cl)}$ for EuCl^{2+} , in the mixed system of methanol/ H_2O have been studied at 0.10 and 1.0 mol dm^{-3} ionic strength using a solvent extraction technique, respectively. Based on the variations of $\beta_{1(F)}$ and $\beta_{1(Cl)}$ with an increase in the mole fraction of methanol in the bulk solution (X_s), the following (1) and (2) have been evaluated; (1) the variation of the cation solvation effect ($-\Delta g / RT$) of EuF^{2+} formation with X_s and (2) the variation of the distance between Eu^{3+} and Cl^- based on the values of $\beta_{1(Cl)}$ using Born-type equation.

JA03 テクネチウム錯体の TPAC によるイオン対抽出に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの影響

(静岡大理) ○大森 巍, 宮入美和, 菅沼英夫

【緒言】

テトラフェニルアルソニウム塩化物(TPAC)を用いての過テクネチウム酸イオン¹⁾およびテトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオン $[\text{TcNCl}_4]^-$ ²⁾の溶媒抽出機構をこれまで明かにしてきた。一方勝田³⁾はクロム酸イオンの TPAC によるクロロホルムへの抽出において、3,5-ジクロロフェノール(3,5-DCP)が存在すると、クロム酸イオンの分配比が著しく増大することを見出した。このような協同効果がテクネチウム錯体系においても見られるかどうかということは、特に $[\text{TcNCl}_4]^-$ の構造とも関連して非常に興味があり、3,5-DCPの存在がテクネチウム錯体の分配比に及ぼす影響について詳細に検討した。

【実験】

用いた試薬および $[\text{TcNCl}_4]^-$ の調製法は前報^{1,2)}のとおりである。溶媒抽出は、過テクネチウム酸イオンまたは $[\text{TcNCl}_4]^-$ を含む1M塩酸水溶液と、 5.0×10^{-4} M TPAC および所定濃度の3,5-DCPを含むクロロホルム溶液を、25°Cにおいて2時間振り混ぜた。両相の⁹⁹Tcの放射能を液体シンチレーションカウンタで測定して、テクネチウムの分配比 D_{Tc} を求めた。また水相および有機相の可視スペクトルを分光光度計で測定した。

【結果および考察】

過テクネチウム酸イオンの分配比は、図1に見られるように、3,5-DCPの濃度が増加するにしたがって減少することが示された。過テクネチウム酸イオンの分配平衡を



のように表すと、分配比は次式のように導かれる¹⁾。

$$D_{\text{Tc}} = \frac{[\text{RTcO}_4]_o}{[\text{HTcO}_4]_a + [\text{TcO}_4^-]_a} = \frac{K_{\text{ex}}}{1 + [\text{H}^+]_a/K_a} \cdot \frac{[\text{RCl}]_o}{[\text{Cl}^-]_a} \quad (2)$$

ここで K_{ex} は過テクネチウム酸イオンの抽出定数、 K_a は過テクネチウム酸の解離定数、RClはTPACであり、添字aおよびoはそれぞれ水相および有機相を意味する。なお式(1)において、下線は有機相を意味する。実験条件下では、 $[\text{H}^+]_a$ および $[\text{Cl}^-]_a$ は一定であり、TPACは全テクネチウムに対して大過剰存在しているから、分配比の減少は $[\text{RCl}]_o$ の減少によるものであると考えられる。TPACのクロロホルム溶液に、3,5-DCPを加えていったときの吸収スペクトルの変化を解析することにより、有機相で次式で示されるような反応が起こっていることが認められた。ここで K_{ex} および K_3 が与えられれば、過テクネチウム酸イオンの分配比を式(2)により求めることができる。



TPACの複雑な分配平衡¹⁾を考慮して、curve-fitting法により K_{ex} および K_3 を求めた結果、それぞれ $(3.53 \pm 0.08) \times 10^4$ および $(1.33 \pm 0.03) \times 10^3$ という値が得られた。図1の実線は式(2)によって計算されたものであり、実験値とよく一致している。

テトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオンの場合も、図2に示されているように、3,5-DCPの濃度が増加するにつれてテクネチウムの分配比が減少すること認められた。この場合も、分配比の減少は、式(3)による $[\text{RCl}]_0$ の減少によって定量的に説明された。したがってこれらテクネチウム錯体のTPACによるイオン対抽出系では、3,5-DCPによる協同効果は認められず、むしろテクネチウム錯体の抽出に関与できるTPACの濃度が3,5-DCPを加えることによって減少してしまい、テクネチウム錯体の分配比が減少することが分かった。

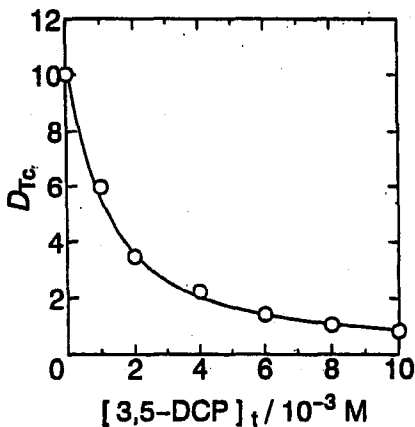


図 1. 過テクネチウム酸イオンの分配に及ぼす 3,5-DCP の影響
 $[\text{TPAC}]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

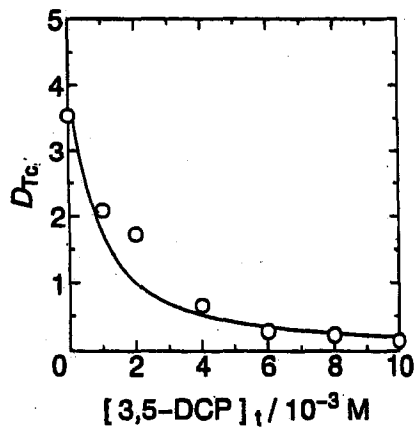


図 2. $[\text{TcNCl}_4]^-$ の分配に及ぼす 3,5-DCP の影響
 $[\text{TPAC}]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

参考文献

- 1) T. Omori, Y. Muraoka, H. Suganuma, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **178**, 237(1994).
- 2) 朝比奈, 菅沼, 大森, 第 40 回放射化学討論会予稿集(1996), 理研, p. 222.
- 3) 勝田, 博士学位論文(東北大学), 1992.

EFFECT OF 3,5-DICHLOROPHENOL ON THE ION-PAIR EXTRACTION OF TECHNETIUM COMPLEXES WITH TPAC

Takashi OMORI, Miwa MIYAIRI, and Hideo SUGANUMA, Faculty of science, Shizuoka University

The distribution behavior of pertechnetate and tetrachloronitridotechnetate(VI) with tetraphenyl- arsonium chloride(TPAC) was highly affected in the presence of 3,5-dichlorophenol(3,5-DCP). In both cases the distribution ratios of the technetium complexes decrease with an increase in the concentration of 3,5-DCP and no synergistic effect was observed. These features could quantitatively be explained by the formation of an associated complex of TPAC and 3,5-DCP in chloroform solution.

JA04

ヘキサキス(チオウレア)レニウム(III)イオンの加水分解反応(2)

(静岡大理) O湯浅真彦、菅沼英夫、大森 鏡

<緒言>

各種の酸化数の Re 錯体を合成する際には、通常、安定な ReO_4^- を目的の配位子を含む塩酸溶液中でスズ(II)を用いて還元する直接還元法がとられている。一方、Re と化学的性質の似た Tc の場合、安定な TcO_4^- から+III価の錯体を合成するとき、はじめに、チオ尿素(tu)を配位子とした $[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ を合成し、それを出発物質として様々な錯体が合成されてきている。そこで $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ を合成したところ、この錯体は $[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ 同様、チオ尿素過剰、pH2、3 の水溶液中で安定に存在し、それ以外の条件では水分子と配位子の置換反応をすることを第 40 回放射化学討論会¹⁾で述べた。本研究では、 $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ の加水分解反応について、さらに詳細な機構を解明することを目的とした。

<実験>

$[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ の合成 : Morpurgo の方法²⁾を参考に、1 mmol の過レニウム酸アンモニウムと 8 mmol のチオ尿素を 2 M の塩酸に溶かし、あらかじめ 2 M の塩酸に溶かしておいた 4 mmol の塩化スズ(II)を素早く混ぜることで、容易に茶色の $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ の結晶を得た。これを濾過し、得られた結晶を 2 M 塩酸で洗浄した後、デシケーター内で乾燥させた。

$[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ の加水分解反応 : チオ尿素濃度、pH を調整した $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ の水溶液について、UV-Vis 領域における吸収スペクトルの時間変化を追った。このときの水溶液のイオン強度は NaCl で 1.0 に調整し、温度は 25 °C の条件で行った。

<結果および考察>

$[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ 水溶液(イオン強度 1.0)の吸収スペクトルについて時間変化を Fig.1 に示した。このとき、370 nm 付近に、その後、440 nm 付近に等吸収点が見られた。このことから、初めの等吸収点は反応物 ($[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$, A) と、第一生成物(B)によるもの、次の等吸収点は B と第二生成物(C)によるものと考えることができる(A → B → C 系)。

$[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$ のモル吸光係数 $\epsilon_{A,384 \text{ nm}} = 5.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を使って、A の初濃度 $[A]_{\text{init}}$ を求めることができる。No.8 において A が完全に B に変化しているとする $[B] = [A]_{\text{init}}$ であるから $\epsilon_{B,384 \text{ nm}}$ を求めることができる。吸光度 Abs について

$$\text{Abs} = \epsilon_{A,384 \text{ nm}} [A] + \epsilon_{B,384 \text{ nm}} [B]$$

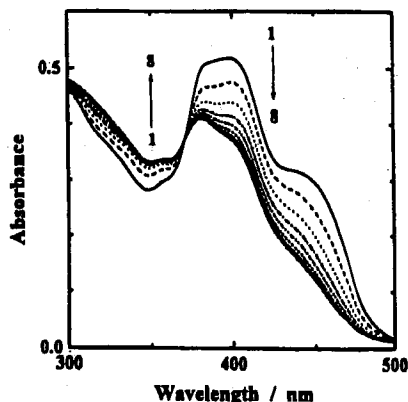


Fig.1. UV, Vis-spectra of Re-tu complex at intervals of 73 s

が、成り立つとき、

$$\text{Abs} = \varepsilon_{A,384 \text{ nm}}([A]_{\text{init}} - [B]) + \varepsilon_{B,384 \text{ nm}}[B]$$

となり、[B]を求めることができる。

A → B の反応が、反応物の濃度のみに依存する擬一次反応であるとする、見かけ上の速度定数を k_{app} としたとき、

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_{\text{app}} \times [A] \Leftrightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_{\text{init}}} = -k_{\text{app}} \times t \\ &\Leftrightarrow \ln \frac{([A]_{\text{init}} - [B]_t)}{[A]_{\text{init}}} = -k_{\text{app}} \times t \\ &\Leftrightarrow \ln \left(1 - \frac{[B]_t}{[A]_{\text{init}}} \right) = -k_{\text{app}} \times t \end{aligned}$$

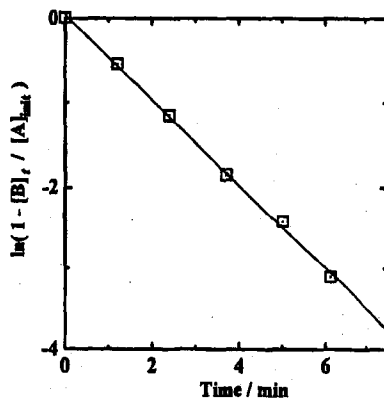


Fig.2. Determining of rate constat

ここで、 $\ln \left(1 - \frac{[B]_t}{[A]_{\text{init}}} \right)$ と時間 t の関係を Fig.2 に示した。このときの傾きが A → B の反応の速度定数を示す。

また、440 nm 付近に等吸収点を持つ B → C の反応も Fig.2 同様 B の濃度のみに依存する擬一次反応を示す結果が得られた。

Reference

1. 第 40 回放射化学討論会講演予稿集, p.330
2. L. Morpurgo, Inorg. Chim. Acta, **2**, 169(1968).

HYDROLYSIS REACTION OF HEXAKIS(THIOUREA)RHENIUM(III) ION(2)

Masahiko YUASA, Hideo SUGANUMA, Takashi OMORI,
Faculty of Science, Shizuoka University.

[Re(tu)₆]Cl₃ can easily be formed by the reduction of perrhenate with tin(II) chloride in the presence of excess thiourea. Absorbance of [Re(tu)₆]³⁺ in the aqueous solution was measured for making clear the reaction mechanism and determining the rate constant, k_{app} . The pseudo first-order reaction has been suggested as the reaction mechanism.

JA05

PIXE分析法によるマウス肝臓中の微量元素の定量

(静岡大理¹・RI協会NMCC²・岩手医大サイクロ³)○矢永誠人¹・岩間基訓¹・野口基子¹・大森巍¹・二ツ川章二²・世良耕一郎³

【緒言】

亜鉛は、生体中の微量必須元素としては鉄に次いでその存在量は多く、種々の酵素反応に関与しており、その欠乏にともなう症状として、発育不良、性腺機能低下、味覚嗅覚障害等が知られている。本研究では、亜鉛欠乏餌または対照餌で飼育したマウス肝臓について、荷電粒子励起X線発光(PIXE)分析法を用いて微量元素を分析することにより、亜鉛の欠乏が他の元素の挙動に与える影響について検討した。

【実験】

供試動物および分析試料

8週齢のマウス(ICR/Jcl)を亜鉛欠乏飼料およびミリポア水、あるいは対照飼料およびミリポア水にて3週間あるいは6週間飼育したもの、および成長期にある4週齢の同系のマウスについて、同様に3週間飼育したものを供試動物とした。なお、いずれの場合も飼料および飲用水以外のチップ(敷き藁)や排泄物などを摂取できない条件にて飼育を行った。各マウスについて、エーテル麻酔下で心臓より採血した後、主な臓器を摘出し、凍結乾燥した。

PIXE分析

乾燥肝臓試料約50mgを精秤し、これに精密分析用硝酸0.5mlを加え、Microwave ovenにて200Wで1.5minの加熱を2回行い、分解した。冷却後、試料に対して約1mg/gとなるように内部標準としてIn水溶液を添加し、その一部をあらかじめMylar film(500μm)製ホルダーに張り付けたポリプロピレンフィルム(4μm)上に滴下し、ターゲットとした。

ターゲットは、それぞれ、日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターにて陽子照射(2.9 MeV)を行い、発生したX線をそのエネルギーに応じて2台のSi(Li)検出器を用いて検出した。得られたスペクトルは、解析プログラムSAPIXを用いて解析した¹⁾。

【結果および考察】

本研究では、P, S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Rbの8元素について定量を行うことができた。この他、Na, Mg, Cl, Co, Ni, Brも検出することはできたが、自己吸収、連続X線等による妨害、硝酸灰化法による試料調製時における揮発等により、その定量は困難であった。

一部の元素についての定量結果をTableにまとめた。アルカリ金属であるKおよびRbの濃度については、いずれの飼育期間においても、亜鉛欠乏餌で飼育したものと対照餌で飼育したものと間に有意な差は認められなかった。これに対し、FeおよびZnに関しては、成獣である8週齢から飼育したものについては両者で有意な差は認められなかったが、成長期にある4週齢から飼育した場合には、Feについては亜鉛欠乏餌で飼育したマウスの肝臓ではその濃度は有意に上昇し、Znについてはその逆であった。また、この4週齢から飼育したマウスでは明らかな成長障害が認められたが、肝臓の組織学的観察では異常な所見は認められなかった。

Zn濃度に対するFe濃度の比をFig.に示した。このFig.に見られるように、いずれの場合においても、Fe/Znの値は亜鉛欠乏餌で飼育した場合の方が有意に高くなっている。現時点において、この傾向は、生体内で亜鉛濃度が低下した場合、一部の亜鉛タンパク質中の活性中心にある亜鉛が他の金属(Fe等)と置換される、あるいは置換体が合成されることを示しているのではないかと考えている。

Table Concentration (Mean \pm SD) of K, Fe, Zn, Rb in liver of the mice fed with zinc deficient diet (Zn-def) and those fed with control diet (control).

Element	Condition*	Zn-def	Control
K (wt. %)	(8 to 11)	0.90 \pm 0.10 (n = 10)	0.90 \pm 0.09 (n = 11)
	(8 to 14)	1.03 \pm 0.14 (n = 11)	0.97 \pm 0.17 (n = 8)
	(4 to 7)	0.96 \pm 0.18 (n = 6)	1.08 \pm 0.08 (n = 6)
Fe (μ g/g)	(8 to 11)	907 \pm 211	761 \pm 225
	(8 to 14)	1172 \pm 206	1035 \pm 332
	(4 to 7)**	1250 \pm 192	829 \pm 203
Zn (μ g/g)	(8 to 11)	76.9 \pm 10.7	81.9 \pm 11.7
	(8 to 14)	80.6 \pm 9.7	86.5 \pm 10.9
	(4 to 7)**	69.4 \pm 8.3	88.8 \pm 12.0
Rb (μ g/g)	(8 to 11)	15.8 \pm 1.6	15.6 \pm 2.6
	(8 to 14)	14.5 \pm 3.0	15.6 \pm 2.7
	(4 to 7)	16.8 \pm 3.3	16.6 \pm 3.0

* (A to B) represents the mice fed with zinc deficient diet or control diet from A-weeks-old to B-weeks-old.

** Significant difference is recognized by Student's t-test ($p < 0.005$).

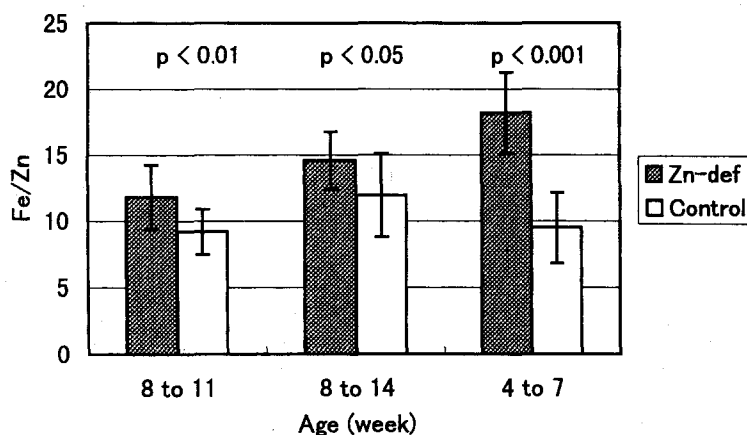


Fig. Fe/Zn ratios in various mice livers (Mean \pm SD).

参考文献

- 1) K. Sera *et al.*, *Int. J. PIXE*, 2, 325 (1992).

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN LIVER OF ZINC DEFICIENT MICE BY PIXE ANALYSIS

Makoto YANAGA¹, Motonori IWAMA¹, Motoko NOGUCHI¹, Takashi OMORI¹,
Syoji FUTATSUGAWA² and Kouichiro SERA³

¹Faculty of Science, Shizuoka University, ²Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association, ³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University

Contents of 8 elements, P, S, K, Ca, Fe, Cu, Zn and Rb, in normal and zinc deficient mice were determined by PIXE analysis. High Fe/Zn ratio in the liver of zinc deficient mice indicates that Zn²⁺ in metal proteins in the zinc deficient mice may partially be substituted by Fe²⁺.

JA06

生体微量元素の各種血漿蛋白質への結合に関する研究
(昭和薬大、理研*) ○外角直樹・遠藤和豊・蛭沼利江子*・
榎本秀一*・安部静子*・安部文敏*

【序論】

近年、生体微量元素の過剰・欠乏症ならびにそれに伴う疾患が多数報告され、生体内に極微量存在している様々な元素が生命の維持に密接に関与していることがわかってきた。測定技術の進歩などに伴いこれら微量元素と生命との関係が解明されつつあるが、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、生理作用のついては、いまなお不明な部分が多い。体内に取り込まれた元素は消化管より吸収され血流中に移行したのち血液を介して各組織や臓器に輸送される。

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明らかにしようと考え、血液成分ならびに血液中の各種輸送蛋白質とそれを介して効果器に輸送される各種元素との結合について、同一条件で複数の元素を扱えるマルチトレーサー法を用いて検討した。

【実験】

マルチトレーサーは理研リングサイクロトロンで加速した重イオンビームを金ターゲットに照射し、化学分離により金を除去し、キャリアフリーの状態以下の実験に用いた。

ラットより採血した血液を血漿、血球および赤血球膜ゴーストに分離し、各成分を緩衝液(4.2mM-クエン酸, 8.5mM-クエン酸ナトリウム, 12.2mM-グルコース; pH 7.4)に懸濁させ、それぞれ1mLずつに分注しマルチトレーサー溶液を加え、37°C、20分間振盪後、3000rpmで10分間遠心分離し沈殿を洗浄後、Ge半導体検出器により γ 線測定を行った。

さらに、精製された市販の血清蛋白質としてアルブミン、 β -及び γ -グロブリン、アポ及びホロトランスフェリンをpH 8.5、8.0、7.4、6.8、6.0の緩衝液(HEPES/NaOH)に溶解し、その溶液にマルチトレーサーを加え、37°Cで20分間振盪した後、ミリポアフィルターにより限外濾過を行い、そのフィルターをGe半導体検出器により γ 線測定を行った。

【結果及び考察】

図に各元素の血液成分に対する結合率を示す。Be、Mn、Zn、Srは血漿に高い結合率を示した。一方、SeとVは血球に高い結合率を示し、さらに前者は、赤血球膜ゴーストにも高い結合率を示した。これは、Seの脂質膜の酸化、VのNa,K-ATPaseの特異的な阻害に起因するものと考えられる。希土類元素は元素間の著しい違いは認められず、すべての元素が血漿に高い結合率を示した。これは、希土類の3個の陽イオンが血漿中の鉄輸送蛋白質であるトランスフェリンに高い親和性があることを示唆するものである。

さらに血清蛋白質と各種元素との結合に関する結果より、上記の血漿に高い結合率を示したBe、Mn、Zn、Srの各元素は、血漿中のアルブミンに高い結合率を示し、これよ

り、血漿への高い結合率はアルブミンへの結合によるものと推察される。さらに、Znを除く他の元素はpHの上昇に伴い結合率も増加した。通常、Mnは生体内で3価になりトランスフェリンに結合することが明らかにされているが、マルチトレーサー溶液中では2価であるためトランスフェリンとの結合率は低値を示したと考えられる。希土類元素とトランスフェリンとの結合率はCe以外の元素で同程度の結合率を示し、pHの上昇に伴い増加した。UVスペクトルによるCeとトランスフェリンの結合に関する研究においても、その他の希土類元素ならびにCeの4価（イオン半径：0.92 Å）はトランスフェリンと速やかに結合するのに対して、Ceの3価（イオン半径：1.034 Å）はトランスフェリンとほとんど結合しないことが報告されている。トランスフェリンの金属結合部位への金属元素の結合はその元素のイオン半径に影響される可能性を示唆するものである。

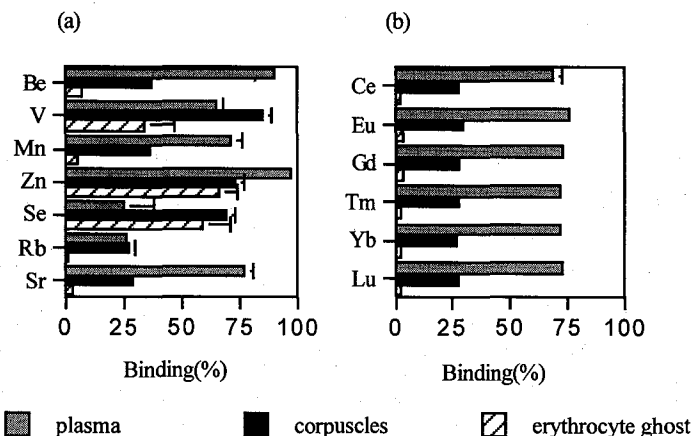


Fig.1 Binding (%) of various metal elements to blood components. (a) Typical and transition elements and (b) rare earth elements, REEs. Each datum in the figure represents the mean value \pm S.D. obtained from seven preparations.

BIOCHEMICAL STUDIES OF BLOOD COMPONENTS AND TRANSPORT PROTEINS BINDING WITH VARIOUS TRACE ELEMENTS

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

The binding affinity of 13 elements, Be, V, Mn, Zn, Se, Rb, Sr, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb, and Lu, to blood components and serum proteins (albumin, β -globulin, γ -globulin, apotransferrin, and holotransferrin) was investigated using the multitracer technique. The binding percentages of Be, Mn, Zn, Sr, and REEs (Ce, Eu, Gd, Tm, Yb, and Lu) were high for the plasma components. On the other hand, Se and V were highly bound to the component of corpuscles, and former to that of erythrocyte ghost, too. The results will be discussed in terms of chelating ability of metal ions.

JA07 機器中性子放射化分析法による環境標準試料「ヒト尿」の多元素同時定量

(武蔵工大) ○坂本征士郎・鈴木章悟・岡田往子・平井昭司

1. はじめに

近年の環境悪化に伴い環境試料の元素分析が重要性を増しており、正確に定量されることが求められている。このため、環境分析を行う際の機器の校正や分析データの正確さを評価する物差しとして環境標準試料が重要となってきた。今回、国立環境研究所(NIES)より人体試料として比較的容易に採取できるNIES No. 18「ヒト尿」の標準試料が作成されることになった。

本研究では、NISE No. 18「ヒト尿」標準試料について、機器中性子放射化分析法(INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)により多元素・同時定量を行い、配布試料の均一性を確認した。

2. 実験

2.1 試料

環境標準試料「ヒト尿」は、NIES事務系職員(男性)23人から採取した尿(早朝尿が主)約10[リットル]である。本研究ではNIESで調整され凍結乾燥した配布試料3本(試料番号759, 365, 160)を分析試料として用いた。分析試料は、純水を9.6ml加えてもとの尿にもどし、1試料を4つずつ(93.6ml~119.7ml)計12個に分注し、良く洗浄したポリエチレン袋に封入した。液体状の分析試料は凍結乾燥させた後秤量し、ポリエチレン袋で二重封入して照射用試料とした。

分析試料の定量には、分析試料の計数値と照射条件及び測定条件が同じで既知量を含む比較標準試料の計数値を比較して、試料中の元素含有量を定量する比較法を用いて行った。

2.2 照射及び測定

照射は、立教大学原子炉(TRIGA-II型, 最大熱出力100kW)で行った。分析する生成核種が短寿命のものは気送管(熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で10秒間の照射を行い、中長寿命のものは中央実験管(熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で6時間の照射を行った。表1に照射・測定条件及び各測定における分析元素を示す。

表1 照射・測定条件

照射場所	熱中性子密度 ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	照射時間	冷却時間	測定時間	分析元素
気送管	1.5×10^{12}	10 s	1~50 m	6~15 m	Mg・Al・Si・S・Cl・Ca・Ti・V・Mn・Cu・Br・In・I・Dy
中央実験管	3.7×10^{12}	6 h	6~12 d	2~72 h	Na・K・Ga・As・Br・Mo・Cd・La・Pr・Sm・Ho・Yb・Lu・W・Au・Pt・U
			13~32 d	1~7 d	Sc・Cr・Fe・Ni・Co・Zn・Se・Rb・Sr・Zr・Ag・Sn・Sb・Te・Cs・Ba・Ce・Eu・Gd・Tb・Tm・Hf・Ta・Ir・Hg・Th

分析試料の γ 線測定は、測定対象核種の半減期に合わせ、冷却時間を変えて数回測定した。照射した試料は Ge 検出器とマルチチャンネルアナライザーによる γ 線スペクトロメトリーを用いて行った。

3. 定量結果及び検討

表 2 に環境標準試料「ヒト尿」の分析結果を示す。NIES No. 18 「ヒト尿」について分析を行った 57 元素中 17 元素が定量できた。濃度は試料を純水で溶解したものに対する値である。誤差は 12 個の分析試料による繰り返し精度である。分析試料を定量する際、封入しているポリエチレン袋中に含まれる Al, SC, Cr, Fe, Co, Sb, Hg, Th についてはその量が無視できない程度であったため分析値の補正を行った。また、妨害反応による分析値の補正は、その影響が少なかったため行わなかった。

Au は γ 線ピークが微小であったため、12 の分析試料中に正確に定量できないものがあったため、定量値を決定するのが困難になり相対誤差が大きくなってしまった。

本研究より、機器中性子放射化分析法を用いて NIES No. 18 「ヒト尿」標準試料中の 17 元素が定量でき、そのうち 16 元素が低い相対誤差で行うことができた。配布試料の均一性が確認された。このこ

とは、NIES No. 18 「ヒト尿」が、環境標準試料として利用される際に十分な情報を提供する試料になると思われる。

表 2 NIES No. 18 「ヒト尿」の分析結果

元素	濃度 (ppm)	
Na	2590	±120
Mg	100	±12
Al	4.08	±0.56
Cl	4090	±400
K	1140	±40
Ni	0.0138	±0.0018
Zn	0.586	±0.042
As	0.128	±0.014
Se	0.0568	±0.0033
Br	5.42	±0.38
Rb	1.01	±0.06
Sr	0.401	±0.011
Mo	0.117	±0.010
I	0.537	±0.035
Cs	0.00557	±0.00028
La	0.00263	±0.00009
Au	0.0000615	±0.0000310

DETERMINATION OF MULTIELEMENTS IN ENVIRONMENTAL REFERENCE MATERIAL "HUMAN URINE" BY INAA
 Seishirou SAKAMOTO, Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA, Shoji HIRAI
 Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

Multielements in "Human Urine" reference material (NIES No.18) prepared by the National Institute for Environmental Studies (NIES) were determined by INAA. Twelve portions of the samples (ca. 90~120mg) were irradiated for 10s at a thermal neutron flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and 6h at a thermal neutron flux of $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in the Rikkyo University Research Reactor. The irradiated samples were measured by γ -ray spectrometry with a Ge detector. Concentrations of 17 elements (Na, Mg, Al, Cl, K, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, I, Cs, La, Au) were determined with correction for contents of blank polyethylene bags.

JA08

中性子放射化分析法による玄米および尿試料中の微量元素の定量

(静岡大理・台湾中原大化¹・立教大原研²)○滝口幸次・吉岡瀧江・長谷川罔彦・黄金旺¹・戸村健児²

【緒言】

通常の中性子放射化分析は、標準試料を用いて定量する比較法が行われている。この方法は、元素ごとにその標準試料が必要となるので、多くの元素を定量しようとする、そのコストと労力が実験者に大きな負担をかける。それに対して k_0 法¹⁾は、単一元素の中性子モニターだけで多元素定量ができる方法であり、比較法に比べて、作業の簡便化が図れるという利点がある。本研究では、NIST 尿 SRM と NIES 玄米 CRM の分析を行い、 k_0 法と比較法の分析結果について検討を行った。

また、このたび国立環境研究所(NIES)が保証値決定のために作成した、NIES CRM No. 18 人尿の分析を行った。この CRM は、生体内でのセレン(Se)の挙動を追うため、Se の保証値が決定された生体試料の CRM の需要が高まり、今回の試料が作成された。Se は現在最も健康との関係が注目されている必須微量元素の一つであり、生体内で活性酸素障害に対する防御因子、甲状腺ホルモンの調節、精子の形態維持、重金属毒性の修飾といった多くの生理機能を有している²⁾。そこで我々も、特に Se の保証値決定に寄与するために分析を行った。

【実験】

試料:尿 - NIST SRM 2670 Toxic Metal in Urine, NIES CRM No.18 Urine

玄米- NIES CRM No.10 Rice Flour

試料調製:尿試料は、NIST, NIES の規定の手順に従って、乾燥試料を超純水で戻し、約 1.0 ml ずつポリエチレン袋に分取・精秤し、凍結乾燥した。これを二重封入し照射試料とした。標準添加法に用いる Se 溶液は 1000 $\mu\text{g/ml}$ SeO_2 in 0.1 mol/l HNO_3 標準溶液を濃度調製した後、それぞれに比例量を添加した。比較法で用いた標準試料は、それぞれの元素の原子吸光用標準溶液を濃度調製して用いた。 k_0 法における、中性子モニターには、1000 $\mu\text{g/ml}$ HAuCl_4 in 1 mol/l HCl を濾紙に含ませたものを用いた。玄米試料は、乾燥機で恒量になるまで乾燥(130°C, 12 時間)し、約 600 mg を取り錠剤成形器で成形した後、精秤した。これをポリエチレン袋に二重封入したものを照射試料とした。

照射:中性子照射は、立教大学原子力研究所の TRIGA-II 型原子炉において行い、生成核種の半減期により長時間照射と短時間照射の 2 種類の照射を行った。短時間照射は RSR-1(熱中性子束密度: 5×10^{11} n/cm²/s)において、5 分間の照射をし、直ちに 120 sec の γ 線測定を行った。その後、約 2 時間冷却し 250 sec の再測定を行った。

長時間照射は F 孔(熱中性子束密度: 1.5×10^{12} n/cm²/s)において、18~24 時間の照射をした。その後測定核種に応じた条件で、冷却し、 γ 線測定を行った。

測定:3 台の SEIKO EG&G ORTEC HP Ge 半導体検出器で、 γ 線測定を行った。 k_0 法による定量を行うため、使用した検出器は、それぞれの測定位置における検出効率曲線の作成を行った。

データ解析: γ 線スペクトルの解析には、金沢大理 浜島氏作成の SPEC anal を用いた。 k_0 法に必要とされる核データ等は、文献³⁾⁻⁴⁾を参照した。

【結果と考察】

k_0 法による濃度計算式を、1 式に示した¹⁾。 k_0 は、2 式で表される複合核定数である。ここで、M は原子量、 θ は同位体存在比、 γ_i は γ 線放出率、 σ_0 は熱中性子放射化断面積(barn)、 ρ は元素濃度($\mu\text{g/g}$)、 A_p は時間補正したピーク面積(cps)、W は試料重量(g)、f はカドミウム比、 Q_0 は I_0/σ_0 、 I_0 は熱外中性子束分布の共鳴積分、*は中性子モニターを示している。

$$\rho = \frac{A_p}{A_p^*} \cdot \frac{W^*}{W} \cdot \frac{1}{k_0} \cdot \frac{[f + Q_0^*(\alpha)]}{[f + Q_0(\alpha)]} \cdot \frac{\epsilon_p^*}{\epsilon_p} \quad (1)$$

$$k_0 = \frac{M^* \cdot \theta \cdot \sigma_0 \cdot \gamma}{M \cdot \theta^* \cdot \sigma_0^* \cdot \gamma} \quad (2)$$

Table 1, 2 に尿試料の短半減期核種である Mn, Na, K, Cl の比較法と k₀ 法による分析結果を示した。γ線スペクトルは、比較法と k₀ 法共に同じものを使用した。比較法においては、これらの定量結果は、NIST の保証値と比べて良い一致を示した。k₀ 法においては、Mn については良い一致が見られ、Cl については、比較法と比べて低い値

となった。ただし、Na と K については、定量値が保証値から大きく外れ、今後この原因を探る。Se や他の長半減期核種 (Rb, Zn, Cs, etc.) についても報告する。

Table 1 Analytical Results by COMPARATIVE METHOD in Urine Sample

Element	γ-ray Energy / keV	Unit	NIES	NIST		NIST Value	
			Mean ± SD	NORMAL Mean ± SD	ELEVATED Mean ± SD	NORMAL	ELEVATED
Mn	846.8	μg / mL	n.d.	n.d.	0.35 ± 0.03	(0.03)	(0.33)
Na	1368.6	mg / mL	3.09 ± 0.13	2.30 ± 0.03	2.34 ± 0.10	2.62 ± 0.14	2.62 ± 0.14
K	1524.7	mg / mL	1.24 ± 0.06	1.34 ± 0.76	1.18 ± 0.27	(1.5)	(1.5)
Cl	1642.0	mg / mL	5.02 ± 0.05	4.55 ± 0.52	4.71 ± 0.33	(4.4)	(4.4)
	2167.5	mg / mL	4.82 ± 0.13	4.79 ± 0.18	4.61 ± 0.11		

n.d. - not determined

Table 2 Analytical Results by k₀ METHOD in Urine Sample

Element	γ-ray Energy / keV	Unit	NIES	NIST		NIST Value	
			Mean ± SD	NORMAL Mean ± SD	ELEVATED Mean ± SD	Mean ± SD	ELEVATED
Mn	846.8	μg / mL	n.d.	n.d.	0.35 ± 0.06	0.33 ± 0.06	(0.33)
Na	1368.6	mg / mL	-----	-----	-----	2.62 ± 0.14	2.62 ± 0.14
K	1524.7	mg / mL	-----	-----	-----	(1.5)	(1.5)
Cl	1642.0	mg / mL	4.02 ± 0.05	3.94 ± 0.15	4.07 ± 0.11	(4.4)	(4.4)
	2167.5	mg / mL	4.01 ± 0.18	3.93 ± 0.26	4.12 ± 0.10		

[参考文献]

- [1] A. SIMONITS, F. DE CORTE, J. HOSTE *J. Radioanal. Chem.* Vol. 24, (1975) 31-46 [2] 千葉百子, 鈴木和夫:「健康と元素」, 南山堂, 1996 72-79 [3] A. SIMONITS, L. MOENS, F. DE CORTE, J. HOSTE *J. Radioanal. Chem.* Vol. 60, (1980) 461-516 [4] 紺野信哉, 卒業論文, 立教大学(1996)

DETERMINATION OF THE TRACE ELEMENT IN URINE AND RICE SAMPLE BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Kouji TAKIGUCHI, Hiroe, YOSHIOKA, Kunihiko HASEGAWA, Chin-Wang HUANG¹ and Kenji TOMURA², Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University, Department of Chemistry, Chung Yuan University, Taiwan¹, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University²

Neutron Activation Analysis using comparative method and k₀ method was applied to the determination of trace element in urine and rice. Mn, Na, K and Cl which were short-lived elements could be determined by comparative method and that results agreed with certified values. Mn and Cl could be determined by k₀ method but Na and K could not.

JA09

加速器利用によるRI標識有機試薬の合成と分離精製

(NTT光エレ研、高エネルギー加速器研究機構¹、東北大核理研²)○鹿野弘二、樹本和義¹、大槻 勤²

1. はじめに

近年、植物、粉塵等の環境試料中の極微量元素の定量だけでなく、環境中のこれら元素の化学形態の決定、化学種の挙動解明等の重要性が増大している¹⁾。これには、極微量でも容易に検出が可能な放射性同位元素 (RI) で標識した化合物 (標識化合物) をトレーサに用いた研究が有効である。標識化合物の合成には、1) RIを化学反応により目的の物質に標識する化学合成法、2) 同位体交換反応を利用した合成法、3) 核反応によるRIの反跳現象を利用した反跳合成 (または直接合成) 法などがある。このうち反跳合成法は操作が簡便で合成時間 (標識に要する時間) が極めて短いため、サイクロトロン上の荷電粒子照射で製造できる¹³N、¹¹C、¹⁸F等の短半減期核種の標識化合物の合成に適している²⁾。

一方、¹³N、¹¹C、¹⁸Fは生体内代謝機構の研究には不可欠であることから、これらの反跳挙動の研究や標識化合物の核医学分野への応用が進められてきた。しかしながら環境中の化学種分析等、環境科学分野への応用はほとんど行われていなかった^{3,4)}。

本研究では、¹³N、¹¹C、¹⁸Fの環境科学分野への応用の可能性を明らかにするため、これら核種の標識化合物の反跳合成法を検討した。すなわち、8-ヒドロキシキノリン等、9種類の有機試薬、およびこれとホウ素 (B)あるいは二酸化ケイ素 (SiO₂)を混合した試料にサイクロトロンで加速した陽子、あるいは重陽子を照射した。これを高速液体クロマトグラフィー (HPLC)により分離、放射能計測を行い、得られたラジオクロマトグラムから反跳合成法によるRI標識化合物の合成が可能であることを明らかにした。

2. 実験

2.1 試料 使用した有機試薬はいずれも市販特級品である。¹³N標識の場合は有機試薬単独で、また、¹¹Cおよび¹⁸F標識の場合はBまたはSiO₂の粉末を混合したものを照射試料とした。この約20mgを厚さ12 μmのAl箔に梱包して荷電粒子照射した。

2.2 照射 荷電粒子照射はNTTサイクロトロンにより行った。照射中、試料は前面をヘリウムガスで、背面を試料ホルダーの間接水冷により冷却した。

2.3 RI標識化合物の分離と放射能測定 照射試料をメチルアルコールに溶解後、必要に応じ disposable type micro-filterにより濾別した。得られた溶液をHPLCに注入し、RI標識化合物を分離、ラジオクロマトグラフィーにより放射能を測定し、生成量を評価した。ラジオクロマトグラムは¹³N、¹¹C、¹⁸Fの陽電子消滅放射による一対の511keV γ線を2台のNaI(Tl)検出器からなる同時計数装置により連続測定することにより得た。

3. 結果と考察

3.1 RI標識有機試薬合成の可能性 9種類の有機試薬の荷電粒子照射を行い、¹²C(d,n)¹³N、¹¹B(p,n)¹¹Cおよび¹⁸O(p,n)¹⁸F反応で生成した¹³N、¹¹C、¹⁸Fの反跳標識を検討した。その結果、ベンゼン、N-ベンゾイル-N-フェニルピロリジン、テニルトリフルオアセチンを除く、6種類の有機試薬への¹¹Cの標識が可能で、すなわち、¹¹Cの標識はベンゼン核が2~3員環縮合した有機試薬に対して容易であることがわかった。一方、¹³N、¹⁸Fの反跳標識はいずれの有機試薬へも困難であった。ここで、¹¹Cの標識が可能であった6種類の有機試薬について、標識率を算出した結果をTable 1に示した。標識率は、HPLCに注入した¹¹Cの全放射能に対する有機試薬のUVクロマトグラムに

対応したラジオクロマトグラムの放射能の割合で示した。表より、いずれも約10%以上の標識率であり、特に1,10フェナントリンへの標識率が高いことがわかった。

本報告では、昇華精製の効果を8-ヒドロキシキノリンを例に検討した結果、制動放射線照射により生成した¹¹Cを標識する反跳合成法の結果もあわせて報告する。

Table 1 Recovery of ¹¹C labeled on organic reagents

Organic reagent	Recovery (%)
α -naphthol	49.9
β -naphthol	26.9
Quinoline	31.0
α -nitroso- β -naphthol	9.6
8-hydroxyquinoline	16.6
1,10 phenanthroline · H ₂ O	89.8

参考文献

- 1)岡本、環境と測定技術、23(1996)24
- 2)野崎、"新実験化学講座7、基礎技術6、核・放射線II"、p536、丸善(1975)
- 3)井戸、岩田、日本原子力学会誌、22(1980)776
- 4)Y.Sensui, K.Tomura, M.Shima, T.Matsuura, Radiochim. Acta, 26(1979)147

PRODUCTION AND PURIFICATION OF ORGANIC REAGENTS LABELED WITH RADIOISOTOPES PRODUCED BY AN ACCELERATOR

Koji SHIKANO, *NTT Opto-electronics Laboratories*,
 Kazuyoshi MASUMOTO, *Radiation Science Center, High Energy Accelerator Research Organization*
 Tsutomu OHTSUKI, *Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University*

In the field of trace characterization of environmental materials, the utilization of radioisotope labeled compounds is expected to provide a new way of analyzing chemical species and tracing these behavior. However, it is not easy to obtain or synthesize these compounds. Typical organic analytical reagents and their analogies were selected for this work. Several compounds labeled with ¹¹C, ¹³N and ¹⁸F were produced simply and directly via the proton and deuteron irradiation of their compounds mixed with boron or silicon dioxide which were then purified by sublimation and the HPLC method. The labeled compounds were identified by comparing their retention times obtained with UV- and radio-chromatograms. As a result, it was found that 6 organic reagents labeled with ¹¹C can be synthesized by recoil labeling. The recovery of ¹¹C labeled on these reagents was more than 10%.

JA10 中性子即発 γ 線分析における中性子散乱等によるマトリックス効果

(原研東海) ○松江秀明、米沢伸四郎

1. 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の際にマトリックス水素からの中性子散乱の影響がしばしば問題となる。水素(^1H)は熱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く、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などが生じ、これら全てが分析に影響する可能性がある。

演者らは、実際に、マトリックス中の水素濃度の異なる円盤状試料および球状液体試料中の元素(H, B, Cl, Cd)の分析感度を求め、マトリックス水素からの中性子散乱の影響について評価してきた¹⁾。円盤状の固体試料系ではマトリックスの水素濃度が増加するにつれ分析感度が若干増加し、一方、球状液体試料系においては水素濃度の増加に伴って分析感度が減少することが認められた。さらにその増加率あるいは減少率は各元素で異なるなどの結果が得られた。

本研究では、新たに重水素置換尿素と尿素との組み合わせで水素濃度の異なるマトリックスを持つ球状固体試料を作成し、JRR-3M の即発 γ 線分析装置によりこれらの試料を測定し、得られた分析感度(H, B, Cl, Cd)から固体球状試料を用いた場合の散乱中性子の影響を評価した。

2. 実験

球状固体試料は重水素置換尿素(^2D 濃縮度 98 atom%)と尿素の組み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、粉末攪拌器で攪拌した後、それらの約 1 g を球状試料成型器により球状ペレット(13mm ϕ)に成型した。

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、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値を用いた。さらにバックグラントの影響は重水素置換尿素あるいは尿素のみのブランク測定を行い、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。

3. 結果と考察

冷中性子ビーム照射における球状固体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 Fig.1a に、同様に熱中性子ビーム照射における結果を Fig 1b に示す。図中の各元素の分析感度の相対強度は水素濃度 0 のとき 1 と規格化してプロットしたものであり、エラーバーは同一試料を 3 回以上測定した際の繰り返し誤差である。Fig.1a の冷中性子の場合では各データ点のばらつきが大きい、水素濃度の増加とともに分析感度が減少している。また、元素ごとの減少率は水素を除き顕著ではないが $\text{H} > \text{Cl} > \text{B} \approx \text{Cd}$ の順に大きくなった。これらの

傾向は熱中性子ビーム照射の際も同様であるが、減少率は明らかに小さなものとなっている。この結果は昨年の本討論会で報告した D_2O/H_2O 球状試料のものと大きく矛盾しない。このことから、球状試料においては水素濃度が増加するにつれ分析感度が減少する傾向を持つことが分かった。

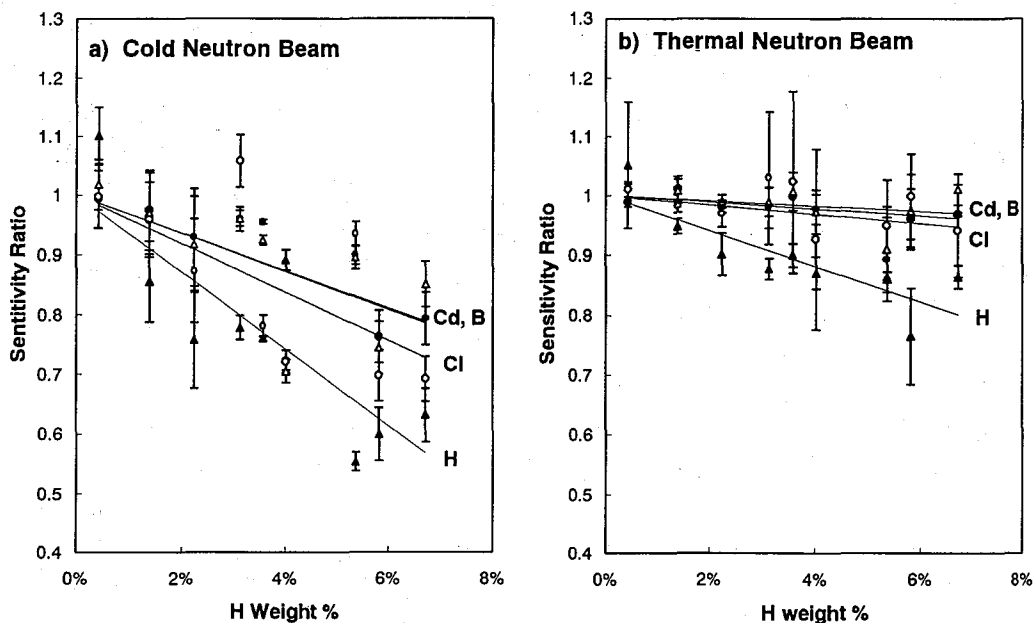


Fig. 1 Analytical sensitivity change for Cd (Δ), Cl(\circ), B(\bullet) and H(\blacktriangle) in the cold and thermal neutron beam

文献 1. 松江、米沢：第40回放射化学討論会講演予稿集、p. 38 (1996).

EFFECT OF MATRICES BY NEUTRON SCATTERING 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 scatterer 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 solid target ($Urea-d_4 / Urea$, 13 mm ϕ) of different H concentrations with both the cold and thermal neutron guided beams of JRR-3M.

JA11

 k_0 法による中性子放射化分析の基礎検討(原研東海, 放振協*) ○米沢伸四郎, Ruska Prima Putra,
松江秀明, 黒沢達也***1. はじめに**

k_0 法は、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、比較標準試料を使用しないで簡単に分析ができることから、ヨーロッパを中心に普及してきた。また、近年 k_0 法の解析プログラム (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。 k_0 法は、4%以下の正確さで元素を定量することができるかとされているが、このような高正確さの分析を行うためには検出器及び中性子スペクトルの正確な校正と共に分析法の習熟が必要となる。このことから、1) 元素単独の標準試料による短寿命核種の分析、2) 各種標準物質の中・長寿命核種の分析を行い、分析法に習熟すると共に元素ごとに正確さの確認を行ったので報告する。

2. 実験

元素標準試料の分析：半減期 100 min 以下の放射性核種を生成する62元素について元素ごとの標準試料を作製し、JRR-3M 放射化分析設備 (PN-3, 熱中性子束 1.9×10^{13} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, Cd比 300) で 5~10 s (半減期 100 s 以下) 及び 1 min (半減期 1~100 min) 照射し、6~30 s 以降にGe検出器で γ 線スペクトルを測定した。また、中性子モニターとして Al-Au ワイヤ (20 mg, IRMM-530, Au 0.1%) と Zr 箔 (140 mg, 0.1 mm 厚, 純度 99.7%) を 2 min 照射し、 γ 線スペクトルを測定した。

標準物質の分析：岩石 (GSJ JB-1), Coal Fly Ash (NIST SRM 1633a), Oyster Tissue (NIST SRM 1566a), ムラサキイガイ (NIES No.6), ホンダワラ (NIES No.9) を定められた方法で乾燥後、約 0.1 gを高純度ポリエチレン袋にはかりとり、熔封した。試料と中性子モニター (Al-Au ワイヤと Zr 箔) を照射カプセルに詰め、JRR-2気送管 (Pn, 熱中性子束 6.5×10^{13} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, Cd比 5.2) で 10 min 照射した。2日間以上冷却後、試料と中性子モニターの γ 線スペクトルをGe検出器で測定した。

データ解析： γ 線スペクトル解析には SAMPO90 (CANBERRA製) を使用し、 k_0 法の計算には KAYZERO/SOLCOI (オランダDSM Research製) を使用した。

3. 結果及び考察

検出器の校正：本分析で使用した3台のGe検出器について、 γ 線の検出効率曲線及びピーク/トータル比 (P/T) 曲線を測定した。検出効率曲線は、試料と検出器間距離が 15 cm 以上の基準測定位置において、標準線源と ^{24}Na , ^{182}Ta , ^{72}Ga を測定して作成した。P/T曲線は、単一 γ 線を放出する核種 (^{57}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd , ^{137}Cs , ^{203}Hg , ^{241}Am) を用い、各 γ 線測定位置において測定した。

中性子スペクトルの校正：照射した Zr 箔と Al-Au ワイヤの γ 線スペクトルから、熱中性子束と熱外中性子束比 (f), 熱外中性子スペクトルの $1/E$ からのずれを表す定数 (α) 及びコンパレータファクタ (Fc) を求めた (Table 1)。

Table 1 Obtained neutron spectrum parameters

Reactor	Facility	Position in the capsule	f	α	Fc
JRR-2	Pn	Top	34.9	0.0700	3.69×10^5
		Middle	36.5	0.0781	3.77×10^5
		Bottom	30.3	0.113	3.82×10^5
JRR-3M	PN-3	Middle	391	0.342	$(1.05 \pm 0.02) \times 10^4$

元素標準試料の分析：元素単体の標準試料を測定し、半減期 100 min 以下の短寿命核種を生成する62元素について分析法の検討を行った。k₀法による定量結果は、標準試料の調製値とほぼ 10% 以内で一致した。

標準物質の分析：k₀法により各種標準物質中の中・長寿命核種の分析を行った。Coal Fly Ash (NIST SRM 1633a) の定量値と他の分析値との比較を Fig. 1 に示す。k₀法による定量結果は、他の分析値とほぼ 10% 以内で一致した。

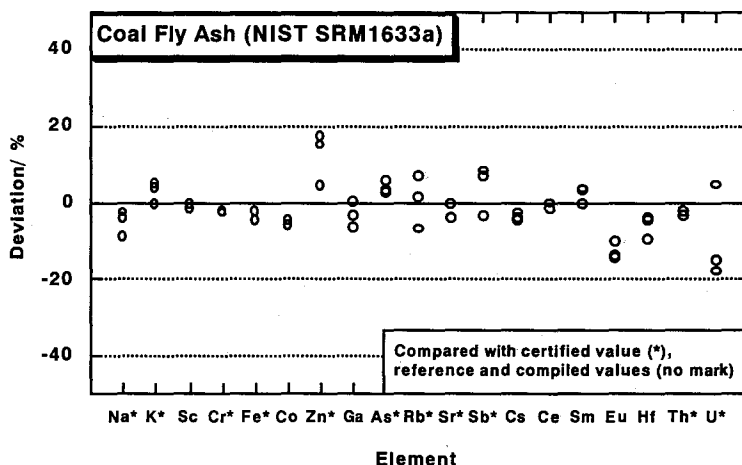


Fig. 1 Comparison of analytical results in the Coal Fly Ash (NIST SRM1633a)

BASIC EXAMINATION ON THE k₀-BASED NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS
 Chushiro YONEZAWA, Rusuka Prima Putra, Hideaki MATSUE and *Tatsuya KUROSAWA
 Japan Atomic Energy Research Institute, *Radiation Application Development Association

Multielement determination by the k₀-based NAA using KAYZERO/SOLCOI program has been performed using JRR-2 and JRR-3M. The Ge detectors and neutron spectrum were calibrated precisely by the recommended method. Accuracy of the determination was confirmed by analyzing geological and marine environmental reference materials such as Basaltic rock (GSJ JB-1), Coal Fly Ash (NIST SRM 1633a), Mussel (NIES No.6), Sargasso (NIES No.9), Oyster Tissue (NIST SRM 1566a) and element standard samples.

JB01

²⁵²Cf 自発核分裂及び ^{233,235}U 熱中性子核分裂の質量—運動エネルギーの
2次元解析

(阪大院理)○横山明彦・井上貴和・高宮幸一・斎藤 直・馬場 宏

Brosa によって提案されたマルチモード核分裂のモデル¹⁾はアクチニドの低エネルギー核分裂機構に対して有効であると考えられてきた。そして Sieglar らは、このモデルに基づいた 2次元分布解析の手法を用いて分裂片の全運動エネルギーと質量の間の相関を再現することに成功している²⁾。

そこで、我々は他の核分裂系についてのこの手法の適用性を調べるために、²⁵²Cf の自発核分裂と ²³³U, ²³⁵U の熱中性子誘起核分裂に対して同様のアプローチを試みた。実験は二重速度二重エネルギー法を用いて核分裂片の質量と運動エネルギーを核分裂事象毎に得た。実験のセットアップの詳細は以前の討論会^{3,4)}で発表したもので省略する。

得られた ²⁵²Cf(sf) と ²³³U(n_{th},f) の 2次元分布は Fig. 1 に細線で示した。太線は下記の計算式による計算結果を示している。

$$Y(A, TKE) = \sum_i Y_i(A) Y_i(TKE) \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

$$Y_i(A) = \frac{w_i}{\sqrt{2\pi\sigma_{A,i}^2}} \exp\left(-\frac{(A - \bar{A}_i)^2}{2\sigma_{A,i}^2}\right) \quad (2)$$

$$Y_i(TKE) = \left(\frac{200}{TKE}\right)^2 h_i \exp\left(-\frac{(D - d_{\max,i})^2}{(D - d_{\min,i})d_{\text{dec},i}}\right) \quad (3)$$

式(1)において $Y_i(A, TKE)$, $Y_i(A)$ 及び $Y_i(TKE)$ は、各々 i で示した各核分裂モードに対する 2次元収率、質量 A に対する収率、全運動エネルギー TKE に対する収率を示す。式(2)の w_i and $\sigma_{A,i}$ は各モードの相対比率と質量分布の幅を表す。 D は scission point における分裂片間の距離、 d_{\max} と d_{\min} はそれぞれ最大収率の距離、取りうる最小の距離(最大 TKE に相当)を意味し、データにフィットするように動かしている。

その結果、我々の ²⁵²Cf(sf) のデータも Sieglar らの ²³⁷Np(n_{th},f)²⁾ の場合と同じく、マルチモード理論の予測による 4 成分によってうまく説明されている。一方、²³³U(n_{th},f) の場合は測定データと 2 成分の計算値の一致は悪く、²³⁵U(n_{th},f) も同様であった。²³⁴U* や ²³⁶U* のデータは、全体の分布が質量軸に対して非対称である特徴を持っている点で ²⁵²Cf(sf) のデータと異なっているが、これらの実験は同様のセットアップで行われたので、実験条件による分布の歪みとは考えにくい。

非対称ガウス関数を収率関数に導入する解析も試みたが、良い結果は得られなかった。ここでもう 1 成分を加えて、Fig. 1 に示したような再現に成功した。しかし、²³⁴U* や ²³⁶U* に対してはマルチモード理論とは異なり余分の成分を必要としたことを考慮すると、マルチモード仮説が正しく立証されたと見なし得るのかあるいはフィッティングの自由度を多くとったことの皮相的な一致であるのかはこれからの検討を要する。

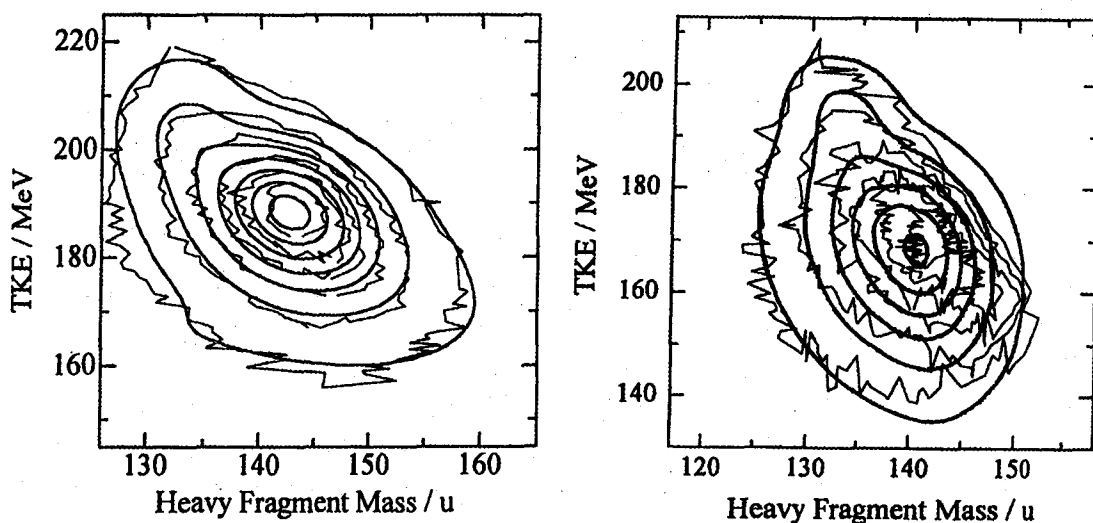


Fig.1 Two-dimensional (mass number and TKE) distributions of $^{252}\text{Cf}(\text{sf})$ (left) and $^{233}\text{U}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$ (right).

References

- 1) U. Brosa, S. Grossmann and A. Müller, Phys. Rep. **197** (1990) 167.
- 2) P. Siegler, F. -J. Hamsch, S. Oberstedt and J. P. Theobald, Nucl. Phys. **A594** (1995) 45.
- 3) 井上ら、第39回放射化学討論会、新潟、1A06 (1995).
- 4) 井上ら、第40回放射化学討論会、和光、1P02 (1996).

TWO-DIMENSIONAL ANALYSIS OF MASS-TKE DISTRIBUTION FOR $^{252}\text{Cf}(\text{sf})$, $^{233}\text{U}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$, AND $^{235}\text{U}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$

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

Graduate School of Science, Osaka University

We tried to reproduce the correlation between the total kinetic energy and mass of fission fragments by means of the two-dimensional analysis of the yield distribution for spontaneous fission of ^{252}Cf and thermal neutron induced fission of ^{233}U and ^{235}U . Our $^{252}\text{Cf}(\text{sf})$ data were reproduced well with four components as predicted by the multi-mode theory, while the agreement between the observed data and calculated with two components was poor for the other cases and an additional component was found necessary to obtain satisfactory agreement with observed data.

JB02

高エネルギー重イオンビームによる ^{197}Au の破砕反応と運動量移行

(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・
横山明彦¹・斎藤 直¹・馬場 宏¹・木原洋子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]

これまで我々は中高エネルギー領域における核反応について優勢とされる Fragmentation についての考察を行うために ^{197}Au をターゲットとし Thick-Target Thick-Catcher 法を用いた照射実験を行ってきた。そしてそれらについて放射化学的手法を用いた測定を行い、反応断面積や平均反跳飛程 FW、ビーム軸方向運動量移行量 $P_{//}$ などを求めてきた。今回このエネルギー領域での質量分布の limiting やビーム軸方向運動量移行量に関与する反応機構を調べるため新たなデータを増やし様相の変化などについても考察を行ったので報告を行なう。

[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。ビームは 230MeV/u の ^{12}C 、290MeV/u、650MeV/u の ^{40}Ar を用いた。実験には厚み 19.3mg/cm²の金ターゲットに 50 μm のカプトンをキャッチャーとして挟んで1スタックとしたものを6スタック用いた。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。その結果より質量分布、平均反跳飛程 FW、ビーム軸方向運動量移行量 $P_{//}$ を求めた。

[考察]

Fragmentation についてのビームからの運動量移行量については Morrissey の経験式¹⁾が知られる。これは放出粒子数に運動量移行量は比例するとされ、式としては下のように示される。

$$P_{//} = K(\Delta A/A_T)(\gamma + 1)/\beta \gamma$$

K : 1核種放出に必要なエネルギーに関するパラメーター

ΔA =放出核子数

A_T =ターゲットの質量数

β =(入射粒子の速度)/ c

$\gamma=1/\sqrt{1-\beta^2}$

これから求めた値と我々の結果とのこ迄の比較では、傾向としては似ているが絶対的には計算結果よりも多少大きい値をとるということがわかっていた。今回得られた 290MeV/u の ^{40}Ar によるビーム軸方向運動量移行量についてのグラフを Fig.1 に示す。実線は Morrissey の式から求めた計算値である。今回もこのように絶対的には Morrissey の式との値とはずれが認められた。

そこで今度は実験により求めた $P_{//}$ の値をもちい、各生成核種について1核子放出されるために消費されるエネルギー K を Morrissey の式から求めてみた。その結果、これまで一定であるとされていた K の値に放出核子数に対する依存性がみられることがわかった。この原因について入射粒子の異なる場合の結果の解析を行ってこれまでのデータも併せて発表する。

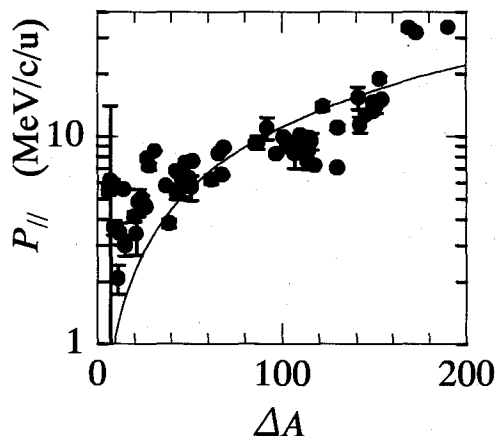


Fig.1. The LMT values as a function of emitted mass.

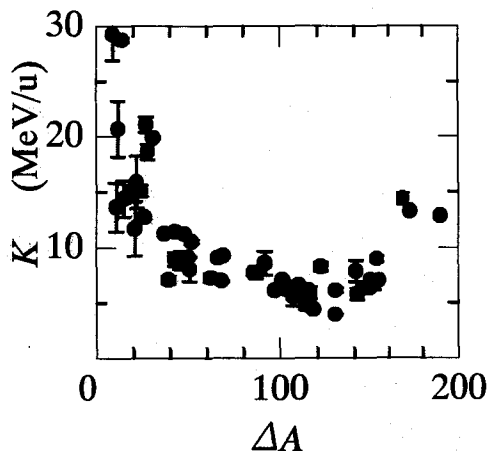


Fig.2. The K values as a function of emitted mass.

[References]

- 1) D. J. Morrissey, Phys. Rev. C49, 460 (1989).

TARGET FRAGMENTATION and LINEAR MOMENTUM TRANSFER IN the REACTION of ^{197}Au with HIGH-ENERGY ^{12}C and ^{40}Ar BEAM

Shinya MORIMOTO¹, Hirokazu ARAKI¹, Jun SANADA¹, Akihiko YOKOYAMA¹, Tadashi SAITO¹, Hiroshi BABA¹, Yoko KIHARA², Toshiharu MUROYAMA², Atsushi SHINOHARA², Yoshitaka OHKUBO³, Sadao SHIBATA⁴

¹Graduate school of Science, Osaka Univ.

²Faculty of Science, Nagoya Univ.

³Kyoto University Research Reactor Institute

⁴National Institute of Radiological Sciences

Nuclear reactions induced by high-energy heavy ions were investigated radiochemically. ^{197}Au targets were bombarded with 230MeV/u ^{12}C ions and with 290 and 650 MeV/u ^{40}Ar ions. After the irradiation, the samples were assayed by the Ge γ -ray spectrometry to deduce the cross sections and recoil ranges of produced nuclides. The K value reduced from the transferred linear momentum was nearly constant at 8 for the light mass products and increased as the product mass increased.

JB03 中高エネルギー領域における重イオン誘起核分裂の様相

(阪大院理・京大炉*・理研**) ○荒木宏一・真田 潤・森本真哉
横山明彦・斎藤 直・馬場 宏・大久保嘉高*・小林義男**

【はじめに】

重イオン誘起核反応の場合、系のもつ角運動量の効果により、種々の反応の競合が見られ、極めて複雑のものとなる。核分裂においても、角運動量がある値を超えると核分裂障壁が消滅し、完全には複合核を形成しない速い核分裂が存在するとされる^{1,2,3)}。我々は、 $^{12}\text{C}+^{233,235,238}\text{U}$ 系においてこの成分を抽出することに成功している^{1,2,4)}。今回は、引き続き放射化学的手法を用いて、これまでとは標的核と入射粒子の非対称度の違う系において、速い核分裂を含めた、核分裂障壁が消滅することで期待される何らかの物理量の変化を調べることを目的とした。

【実験】

実験系には、標的核に金、入射粒子に入射エネルギー11 MeV/uの酸素の組み合わせを選んだ。Rotating Finite Range Model (RFRM)によると、この系での核分裂障壁の消滅するしきいエネルギーは、約8.5 MeV/u (136 MeV)と予想される。ターゲットの中心でこのしきいエネルギーの上下となるよう、アルミニウムをデグレイダーとして、その厚みを調整した。

照射は理化学研究所のリングサイクロトロン E3B ビームラインにおいて、落送球装置を用いて行った。金ターゲット(約5 mg/cm²)をアルミニウム箔、またはカプトン膜(5-7 mg/cm²)で挟み込んだスタックを用意し、照射した。照射時間は短寿命核種の同定を目的に20分程度と、長寿命核種の同定を目的に約3時間程度との一つの系につき計2回行った。ビームの平均カレントは約20 pAであった。

ターゲット、キャッチャーを重ね合せて、照射終了から約3ヶ月間、Ge 半導体検出器で非破壊のγ線スペクトルの測定を行い、その後 BOB コードを用いてスペクトルの解析を行い、反応生成核種の同定・定量を行った。

【結果】

図には、しきいエネルギーより高い入射エネルギー(160 MeV)での質量分布を示してある。質量分布には Fission による生成物のみ示した。質量数が30以下の核種についてはキャッチャー起源のものが多く含まれることを考慮して除き、質量数がターゲットの質量数よりも大きい Evaporation-Residue の核種についても十数個の核種がえられたがここでは議論の目的から外れるため省略した。図中の破線は一個の Gauss 関数で Fitting した結果を示している。講演では、このより詳しい結果と、8 MeV/u の入射エネルギーの系と併せて、質量分布、電荷分布、ならびに電荷分散などの比較を中心に発表する。

【参考文献】

- 1) 馬場ら, 第39回放射化学討論会 (新潟) 講演予稿集 **1A07** (1995)
- 2) 横山ら, 第40回放射化学討論会 (理研) 講演予稿集 **1A05** (1996)
- 3) C. H. Lee *et al.*, Phys. Rev. **C38** (1988) 1757.
- 4) M.-C. Duh *et al.*, Nucl. Phys. **A550** (1992) 281.

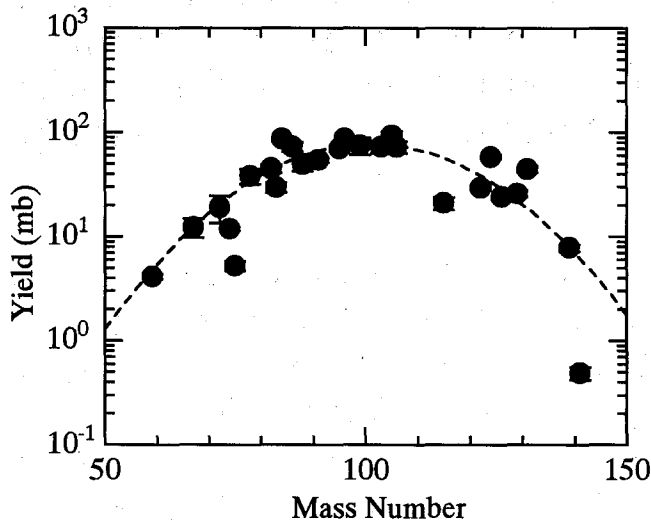


Figure. Mass distribution of the products of ^{197}Au with 160- MeV ^{16}O ions in the fission- region ($A = 50\text{-}150$).

HEAVY-ION INDUCED FISSION IN THE MEDIUM ENERGY REGION

Hirokazu ARAKI, Jun SANADA, Shinya MORIMOTO, Akihiko YOKOYAMA,
 Tadashi SAITO, Hiroshi BABA, Graduate School of Science, Osaka University
 Yoshitaka OHKUBO, Research Reactor Institute, Kyoto University
 Yoshio KOBAYASHI, The Institute of the Physical and Chemical Research (RIKEN)

The interactions of ^{197}Au induced with ^{16}O ions have been studied by the radiochemical method. The projectile energies in the target were arranged below and above 136 MeV, where the fission barrier is expected to vanish according to the RFRM. Formation cross sections were determined and the mass distributions were deduced. The mass distribution, charge dispersion, and charge distribution will be discussed in comparison of the two systems.

JB04 14MeV 中性子によるアクチノイド元素の核分裂の研究

(阪大院理)○真田 潤・荒木宏一・森本真哉・井上貴和・高宮幸一・横山明彦・
高橋成人・馬場 宏

【はじめに】

アクチノイド領域において、約 20MeV を超す励起エネルギーでは、核分裂の様相に種々の系統性が観測される[1]一方で、自発核分裂や熱中性子誘起核分裂のような低励起エネルギーでは、整然とした系統性を示さず、その様相は大きく異なっている。そこで我々は、その境界が 14MeV 付近にあるとし、これまで様々な研究を行って来た[2]。今回は 14MeV 中性子を用いて、ターゲットに ^{235}U , ^{238}U を選び放射化分析を行い、ターゲット核の偶奇性の影響に着目し、その様相の変化を調べた。

【実験】

照射は、大阪大学強力 14MeV 中性子工学実験装置 (OKTAVIAN) にて行った。 ^{235}U と ^{238}U ターゲットには、それぞれ、Al 箔上に二酸化ウラン (2.0~4.0 mgU 厚) を電着したもの、及び酢酸ウラニル (~200 mgU 厚) をペレット状に成形したものを、3~6 時間の長時間照射と 30 分程度の短時間照射を行った。また、 ^{235}U の場合、熱中性子の影響を防ぐために Cd 箔 (1mm 厚) で挟んだ。照射した試料については、直接非破壊で、また化学分離を行った後、数ヶ月間にわたって、Ge 半導体検出器を用いて γ 線測定を行った。得られた γ 線スペクトルは、BOB code を用いて解析し、核種を同定・定量し、その後照射中の流れ込みに対する補正を行い各生成核種の生成断面積を求めた。

【結果と考察】

電荷分散は、正規分布に従うことが知られているが、これを決定するには、少なくとも 3 つ以上の異なる同重体の収率が必要である。こうして 3 つ以上得られた核種について、電荷分散の幅の平均値 $\langle \sigma_z \rangle$ を求めたところ、 ^{235}U , ^{238}U においてそれぞれ、 1.09 ± 0.16 , 0.69 ± 0.09 という値を得た。後者はちょうど熱中性子誘起核分裂の電荷分散の幅と誤差の範囲で一致している一方で、前者は高エネルギーもしくは、重イオン核分裂の幅[3]と一致している。

また、得られた質量分布は Fig. 1 に示してあるが、この peak-to-valley ratio より求めた実効励起エネルギー[4]はそれぞれ、15.3MeV 及び 12.5MeV となり、このエネルギー領域に一致した。またこのことは、 ^{235}U の場合では、 ^{236}U の形成をへて核分裂が起こっており、 ^{238}U の場合では、 ^{239}U を形成後に second chance fission するよりも、非弾性散乱により励起され核分裂するほうが優先的に起こっていることが分かる。

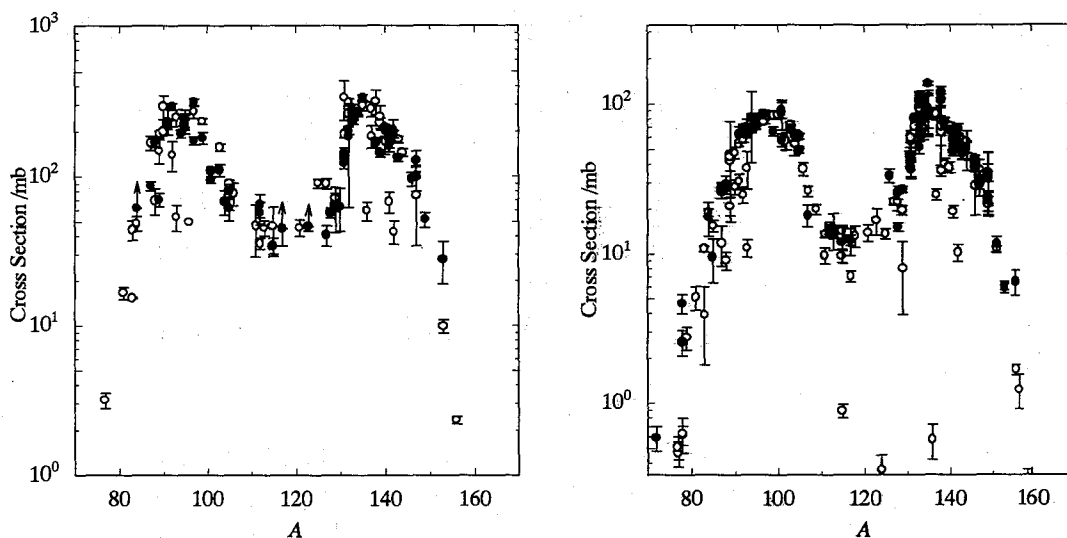


Fig. 1. Resulting mass-yield distribution for $^{235}\text{U}(n_{\text{fast}}, f)$ (left panel) and $^{238}\text{U}(n_{\text{fast}}, f)$ (right panel). Closed circles represent the observed data, while open circles were taken from Atomic Data and Nuclear Data Table 19 (1977) 419.

References

- [1] S. Baba et al., Nucl. Phys. **A175** (1971) 177.
- [2] H. Baba et al., Z. phys. **A356** (1996) 61.
- [3] M.-C. Duh et al., Nucl. Phys. **A550** (1992) 281
- [4] H. Baba et al., Nucl. Phys. **A175** (1971) 199.

A STUDY ON THE NEUTRON-INDUCED FISSION OF ACTINIDES AROUND 14-MEV EXCITATION

Jun SANADA, Hirokazu ARAKI, Shinya MORIMOTO, Takakazu INOUE, Koichi TAKAMIYA, Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI and Hiroshi BABA
Graduate School of Science, Osaka University

The charge dispersion, charge distributions and mass distributions were studied for the fission of ^{235}U and ^{238}U induced with 14-MeV neutrons. The effective excitation energies were estimated from the peak-to-valley ratios. The results were discussed by focusing on the changes of characteristics of fission in the actinide region around 14-MeV excitation.

JBO6 $(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{PS}_3$ -アミン類層間化合物のメスバウアースペクトル

(甲南大・理) 酒井 宏・O山崎隆志・町田信也・重松利彦
 (広島大・RI) 中島 覚

【緒言】 我々は、昨年の本討論会において、 FePS_3 -アミン類層間化合物の磁性やメスバウアースペクトルについて報告した。¹⁾ 今回は、 $(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{PS}_3$ 固溶体について、その磁性及びメスバウアースペクトルを測定するとともに、ピリジン層間化合物についても同様の測定を行ない、インターカレーションによるFeの電子状態の変化について検討した。

【実験】 $(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{PS}_3$ ($x=0.78, 0.67, 0.53, 0.37$)は、それぞれの元素を所量秤量し、石英管に真空封入後、電気炉でゆっくり加熱し、 700°C で3週間反応させることにより合成した。ピリジンの挿入は、ピリジン中に $(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{PS}_3$ を浸漬させ、真空封入後 105°C で2週間反応させた。試料の同定は、粉末X線回折(XRD)により行い、鉄と亜鉛の組成比は蛍光X線分析により求めた。磁化測定は、振動試料型磁力計(VSM)により79Kから290Kの温度範囲で行った。メスバウアースペクトルの測定は、 $\alpha\text{-Fe}$ で校正後、通常の方法で80Kと室温で行った。

【結果及び考察】 各試料の粉末X線回折パターンは、 FePS_3 のそれによく似ており、求められた層間距離($d=6.42\text{ \AA}$)は、亜鉛の存在量に関係なく、 FePS_3 と同じであった。 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{PS}_3$ にピリジンを挿入した層間化合物の粉末X線回折パターンは、 FePS_3 にピリジンを挿入したときと似ており、層間距離($d=12.13\text{ \AA}$)も変化は見られなかったため、ピリジン分子は層に対して垂直に入っていると思われる。Fig.1に FePS_3 及び $(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{PS}_3$ の磁化測定の結果を示す。非磁性の Zn^{2+} イオンを導入した $(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{PS}_3$ の磁化は常磁性領域において FePS_3 のおよそ1/2に減少し、100K付近で徐々に反強磁性へ転移する。 Zn^{2+} イオンの増加により転移温度は低温側にシフトする。このことは層内の Fe^{2+} - Fe^{2+} 間の距離が伸びることによるのであろう。Fig.2に $(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{PS}_3$ の室温と80Kのメスバウアースペクトルを示す。室温のスペクトルは、I.S.=0.869mm/s, Q.S.=1.563mm/sであり、 FePS_3 の値とよく一致する。 Zn^{2+} イオンの導入による影響は少ない。80Kにおいても線幅は多少広がるものの、常磁性のスペクトルを示すことは興味深い。 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{PS}_3$ -ピリジン層間化合物の室温と80KのメスバウアースペクトルをFig.3に示す。スペクトルは3種類の鉄イオン存在を示している。四極分裂の小さいダブルレットは Fe^{2+} 低スピン状態と同定され、他の2種類のダブルレットは Fe^{2+} 高スピン状態と同定される。いずれも鉄は Fe^{2+} で存在し、還元されていない。このことは、 FePS_3 -ピリジン層間化合物と同じ結果である。

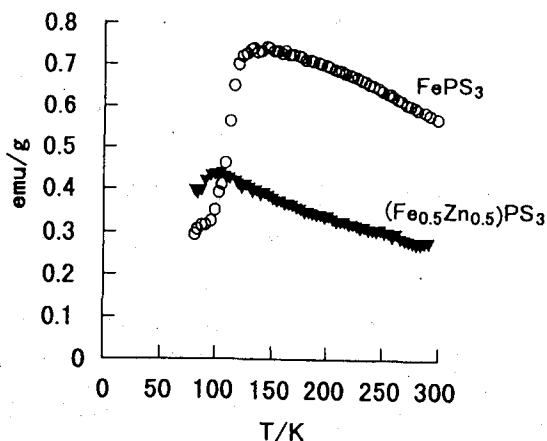


Fig.1 Temperature dependence of magnetization for FePS₃ and (Fe_{0.5}Zn_{0.5})PS₃.

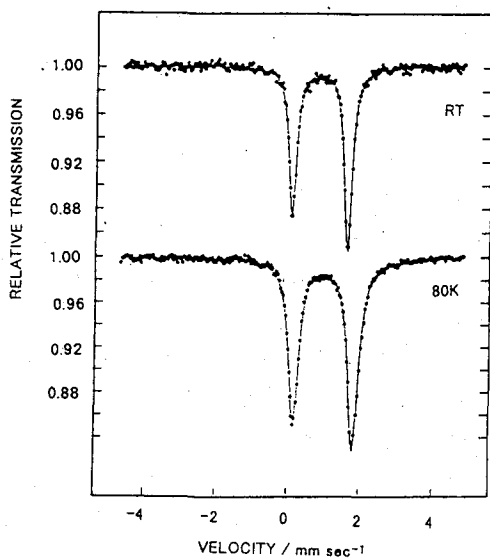


Fig.2 Mossbauer spectra of (Fe_{0.5}Zn_{0.5})PS₃ at RT and 80K.

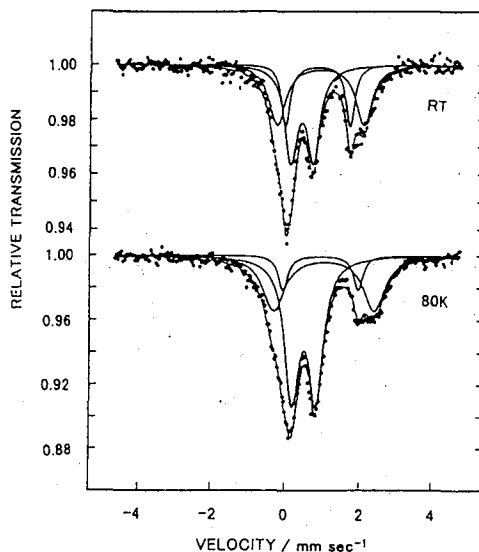


Fig.3 Mossbauer spectra of (Fe_{0.5}Zn_{0.5})PS₃-Pyridine intercalation compound at RT and 80K.

【文献】 1) 酒井, 山崎, 重松, 中島: 第40回放射化学討論会, 2B06, 理化学研究所(和光), 1996.

MOSSBAUER SPECTRA OF (Fe_xZn_{1-x})PS₃ AND ITS AMINE INTERCALATES
Hiroshi SAKAI, Takashi YAMAZAKI, Nobuya MACHIDA, Toshihiko SHIGEMATSU,
and Satoru NAKASHIMA*

Faculty of Science, Konan University, * Radioisotope Center, Hiroshima University

Mossbauer spectra and magnetic susceptibilities were measured for (Fe_xZn_{1-x})PS₃ and its pyridine intercalates in the range of room temperature to 80K.

JBO7 ネプツニル(VI) 化合物の合成と ^{237}Np メスバウアー-スペクトル

(東邦大理・原研) ○斎藤貴史 王軍虎 北沢孝史 高橋正 竹田満洲雄

中田正美* 中本忠宏* 正木信行* 山下利之* 佐伯正克*

(緒言) ウラン化合物とそれに対応するネプツニウム化合物は、同形のものが多い。しかしウラン化合物が詳細に研究されているのに対して、ネプツニウム化合物の基礎的知見は比較的少ない。我々は水酸化ネプツニル(VI)の系について、水和水およびそれに関連したネプツニウムの配位環境を明らかにする目的で研究を進めてきた。本年春の日化年会において、酸化剤として臭素酸を用いた1水和物 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成法と、その XRD, ^{237}Np メスバウアー分光の結果について予備的知見を報告した。XRD より、合成された1水和物の結晶性はよくなかった。さらに、 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の加熱による無水和物 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ への変換は重量減少は認められたものの、XRD では明白な結果が得られず、またメスバウアー-スペクトルについても明らかな変化は見られなかった。今回、結晶性の良い水酸化ネプツニル(VI)の合成法を検討し、XRD および ^{237}Np メスバウアー-スペクトルの測定を試みた。水酸化ネプツニル(VI)の合成に、詳しく調べられている水酸化ウラニル(VI)の合成法を応用した。

(実験) まず、予備実験として水酸化ウラニル(VI)の合成を行った。酸化ウラン(IV)を濃硝酸に溶かし蒸発乾固して硝酸ウラニルに変換後水に溶かし 0.025 M 硝酸ウラニル(VI)水溶液を得た。この溶液を沸騰状態にして、0.1 M ピリジン水溶液をゆっくり加えると黄色の沈殿が生成した。しばらく加熱し、ろ過後 70 °C で乾燥し XRD を測定した。さらに 100 °C に加熱後 XRD を測定した。この方法を、水酸化ネプツニル(VI)合成に適用した。ネプツニウム(VI)貯蔵溶液に濃硝酸を少量加えて濃縮し、硝酸ネプツニル(VI)を得た。これに水を加え 0.03 M ネプツニル(VI)溶液とした。沸騰状態のこの溶液に 0.15 M ピリジン水溶液をゆっくり加えると黒褐色の沈殿が生成した。しばらく加熱すると、沈殿は赤茶色に変化した。同様に 70 °C に保った硝酸ネプツニル(VI)溶液に希アンモニア水を加え、黒褐色の沈殿を得た。得られた沈殿を吸引ろ過、風乾し、XRD、メスバウアー-スペクトルを測定した。メスバウアー-スペクトル測定には ^{241}Am 線源を用い、速度校正はレーザーキャリブレーターを用いて行ない、異性体シフト (δ) は NpO_2 の文献値 ($\delta = -6.10 \text{ mm/s}$) を用いて NpAl_2 基準に換算した。

(結果と考察) ピリジンを用いた合成法では、XRD 測定の結果 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ が生じたと同定された。これは、ウランとネプツニウムは類似しているが、全く同じに挙動するわけではないことを示している。 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 100 °C に加熱すると $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ に変化した。一方、得られた $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ は $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ と同形であることよりネプツニウム周りに酸素が6個配位しているはずである。4.8 K でのメスバウアー-スペクトル (Fig.1) から、 δ の値は -46 mm/s と求められた。これは、従来言われて

いる 6 配位の領域 (-63 ~ -54 mm/s) からは明らかに外れている。

70 °C に保った水溶液からアンモニアで沈殿させた化合物は XRD 測定の結果より、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot [2/3\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}]$ と類似性が高いので $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot [2/3\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}]$ と推定される。同形のウラン化合物 ($3\text{UO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot [2/3\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}]$) のウランイオン周りの基本骨格は酸素 8 配位であることが報告されている。メスバウアースペクトルの δ は -44.5 mm/s で、この値は 8 配位の δ の領域 (-42 ~ -36 mm/s) に近いので、XRD の結果を合わせて考えると、アンモニア水を用いて得られた化合物は 8 配位であるといえる。従って、 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ の 4.8 K のメスバウアースペクトルに関しては 2 つの解釈が考えられる。第 1 の可能性は $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ (6 配位) に報告されている、低温での α 相 (8 配位) への変化である。しかしメスバウアースペクトル測定後の XRD 測定の結果は β 形 (6 配位) を示すので、 $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ のような不可逆的变化ではない。第 2 は、6 配位であるが Np-O の結合距離が、長くなっているため ($\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ の U-O 距離の平均: 2.3 Å), $d\langle\text{Np-O}\rangle \approx 2.05 \sim 2.10$ Å の通常の 6 配位の領域 (-63 ~ -54 mm/s) を外れている。

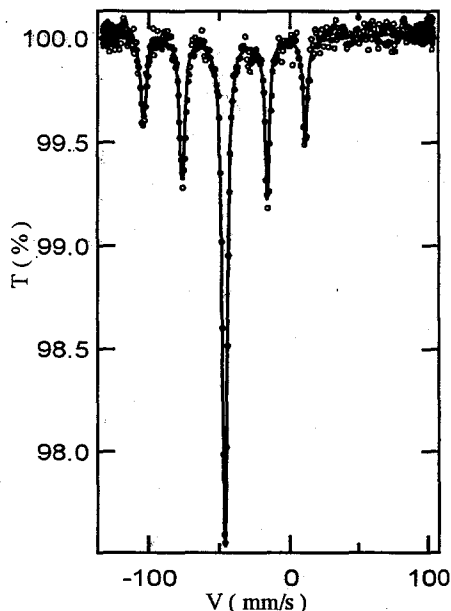


Fig.1 Mössbauer spectrum of $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ at 4.8 K

SYNTHESIS OF NEPTUNYL(VI) COMPOUNDS AND THEIR ^{237}Np MÖSSBAUER SPECTRA

Takashi SAITO, Junhu WANG, Takafumi KITAZAWA, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Masami NAKADA, Tadahiro NAKAMOTO, Nobuyuki M. MASAKI, Toshiyuki YAMASHITA, Masakatsu SAEKI: Faculty of Science, Toho University, Japan Atomic Energy Research Institute
 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ (1) and $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot [2/3\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}]$ (2) were synthesized from neptunyl(VI) nitrate solution by adding pyridine at 100 °C or NH_4OH at 70 °C, respectively. XRDs show 1 and 2 to be isomorphous with $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ (CN = 6) and $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot [2/3\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}]$ (CN = 8), respectively. Although the ^{237}Np isomer shift value of 2 is in the characteristic range for CN = 8, that of 1 does not fall in the range for CN = 6. Possible explanations are: (1) The phase transformation of 1 as reported in $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ from CN = 6 to 8 occurs on cooling. (2) Longer Np-O distances of 1 make its δ value less negative than those for six-coordinated compounds with $d\langle\text{Np-O}\rangle \approx 2.1$ Å.

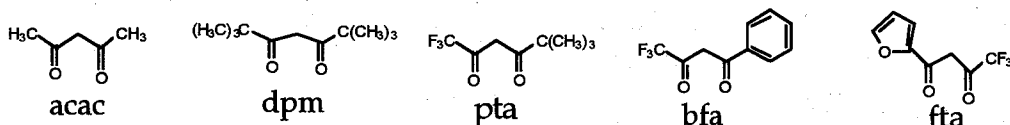
JB08

エルビウム(III)- β -ジケトン錯体の ^{166}Er メスバウアースペクトル

(東邦大理) ○王 軍虎、高橋 正、竹田満洲雄

1.はじめに

エルビウム(III)化合物の ^{166}Er メスバウアースペクトルは、これまで5種の化合物について報告されていたにすぎない。我々は ^{166}Er のメスバウアー測定手法を確立し、新たに8化合物について、最近そのメスバウアースペクトルを報告した¹⁾。これらは常磁性磁気緩和による多様なメスバウアースペクトルを示している。そこで、磁気緩和について詳細に検討する目的で β -ジケトン錯体を取り上げ、系統的に研究を行なうことにした。今回実験に用いた β -ジケトンを下に示す。



2.実験

(1) 錯体の合成: β -ジケトン錯体は文献²⁾の方法に従って合成し、減圧昇華あるいはメタノールからの再結晶で精製し、組成はキレート滴定と元素分析により決定した。

(2) X線結晶構造解析: 180°Cで減圧昇華により、得られた $\text{Er}(\text{dpm})_3$ の単結晶について理学電機製4軸自動回析計AFC5Sで反射データを測定し、TEXSANプログラムパッケージを用いて解析した。構造は直接法で解き、最小二乗法による精密化を行なった。結晶学的データ: 斜方晶系, $\text{Pmn}2_1$, $a = 17.853(5)$, $b = 10.644(3)$, $c = 9.980(2)$ Å, $V = 1896(1)$ Å³, $Z = 2$. 3σ 以上の1829反射に対して $R = 0.030$, $R_w = 0.039$.

(3) ^{166}Er メスバウアースペクトルの測定: $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ をJRR-3Mで中性子照射して得た $^{166}\text{Ho}/\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ を線源として12Kに冷却した。80.57keVのメスバウアー γ 線を低エネルギー用高純度ゲルマニウム半導体検出器で検出した。メスバウアースペクトルの測定にはWissEl社の駆動システム(DFG-1200, MDU-1200, MVT-1000)とレーザー速度校正器(MVC-450)を用いた。吸収体も12Kに冷却した。

3.結果と考察

Fig1に $\text{Er}(\text{dpm})_3$ の分子構造を示す。構造は対称心がないとして解いた。対称心をもつ空間群 $\text{Pmnm}(\text{No}59)$ で解くことを試みたがR値が下がらなかった。 $\text{Er}(\text{dpm})_3$ はEr(III)に3個のdpm分子が配位した6配位錯体で、三角柱構造である。Erと一つのdpm分子が鏡面上にあり、Erと酸素原子の平均結合距離は2.22 Åである。磁気緩和はスピン間の距離が重要なので、最も近いEr-Erの距離を計算してみると、10.56 Åである。

Fig2に β -ジケトン錯体の ^{166}Er メスバウアースペクトル、Table1にメスバウアーパラメータを示す。吸収は1%未満で、イオン性の化合物の吸収(1~4%)¹⁾に比べはるかに小さく、これはこれらの分子性結晶の無反跳分率が小さいことを示している。スペクトルは常磁性磁気緩和により、プロートなものから5本線を示すものまで多様で、緩和時間の違いを反映している。Table1にはNowikとWickmanのモデルを用いて解析して得た緩

和時間(τ)を示す。緩和時間は錯体によってわずかに異なり、dpm錯体とpta錯体では約0.5nsで、他($\tau = 0.1 \sim 0.2$ ns)より長めであることが分かった。緩和時間の違いを検討するためには結晶中のEr-Er距離が重要と思われるので、現在、dpmの錯体以外についても構造解析を計画している。しかし良好な結晶がなかなか得られないでいる。緩和によりスペクトルが分裂するため四極結合定数(e^2qQ)が決めやすくなっており、解析してみると、 e^2qQ が存在するものもあることが分かった。pta錯体は他より明らかに大きいので分子構造を明らかにしたい。有効内部磁場(H_{eff})は、525~654Tの値を示している。

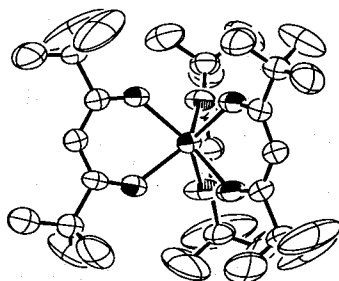


Fig1. Molecular structure of $Er(dpm)_3$

Table1 ^{166}Er Mössbauer parameter of the β -diketonato complexes at 12K

Complexes	e^2qQ	2Γ	τ	H
	mms^{-1}	mms^{-1}	ns	T
$Er(acac)_3 \cdot H_2O$	-2.7	7.5	0.2	598
$Er(dpm)_3$	0.1	8.0	0.5	525
$Er(pta)_3 \cdot H_2O$	7.0	5.6	0.5	654
$Er(bfa)_3 \cdot H_2O$	1.0	7.0	0.1	651
$Er(ffa)_3$	-2.4	8.3	0.2	640

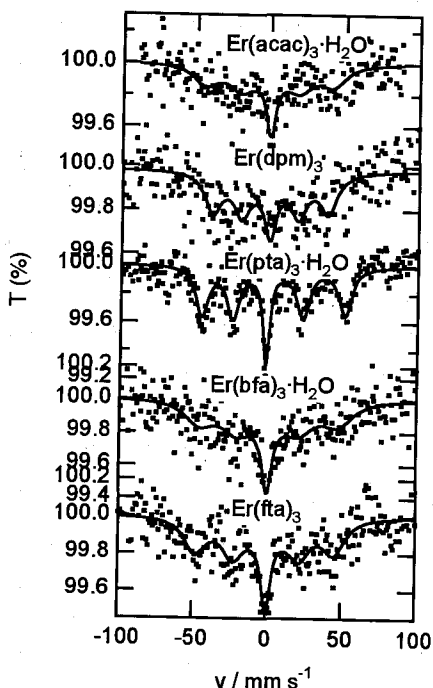


Fig. 2 ^{166}Er Mössbauer spectra of $Er(III)$ - β -diketonato complexes

- Reference: 1. 竹田、南波、高橋、第40回放射化学討論会予稿集、182(1996)和光。
2. K.J.Eisentraut, R.E.Sievers, J.Amer.Chem.Soc., 87, 5254(1965).

^{166}Er MÖSSBAUER SPECTRA OF SOME $Er(III)$ - β -DIKETONATO COMPLEXES

Junhu WANG, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA

Faculty of Science, Toho University

^{166}Er Mössbauer spectra of only five $Er(III)$ compounds have been reported so far. Recently we have measured those for eight $Er(III)$ compounds. We report here some ^{166}Er Mössbauer spectra of $Er(III)$ - β -diketonato complexes at 12K, which exhibit paramagnetic relaxation spectra with $\tau = 0.1 \sim 0.5$ ns. The crystal structure determination of $Er(dpm)_3$ (dpm=2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) revealed that $Er(III)$ is six-coordinated trigonal-prismatically and adjacent $Er(III)$ - $Er(III)$ distance is 10.56 Å. We are planning to make further structural determinations and to examine possible relationship between relaxation times and $Er(III)$ - $Er(III)$ distances.

JB09

放射化学的手法を用いた金属フラーレンにおける
各種カラムでの溶離挙動(都立大理¹・新潟大院自然²) ○秋山和彦¹・末木啓介¹・菊地耕一¹・
中原弘道¹・赤坂健²

〈はじめに〉 フラーレンは、新しい炭素同素体として、現在非常に注目を浴びている。特に、金属フラーレンはフラーレンケージ中に金属が内包されるという特殊な構造、またその物性などに非常に興味を持たれており、これら構造決定や、物性測定のために金属フラーレンの単離・精製を行うことは、非常に重要である。現在、フラーレンの精製・単離には、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用い2段階以上のカラム分離を行って構造異性体までの単離が行われており、金属フラーレンに関しては、ランタノイド金属、Ca や Sc、Y の $M@C_{84}$ 、 $M_2@C_{84}$ (M は金属) などについて主に研究されている。

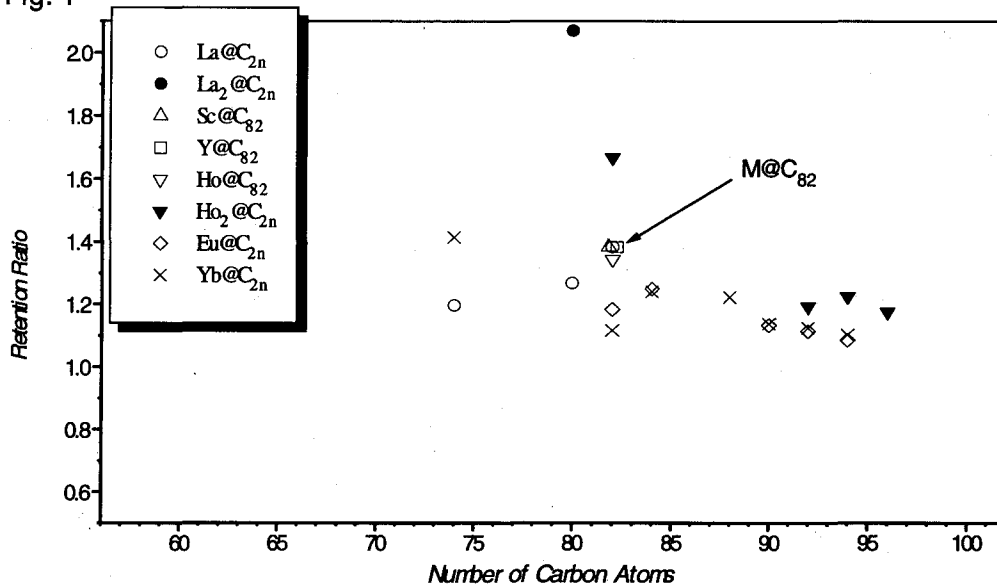
本研究では、放射化したランタノイド金属フラーレンをトレーサーとして用い、各種カラムについて HPLC 溶離挙動を調べ、空のフラーレンとの溶離挙動の違いから各金属フラーレンの内包される金属の価数やその個数などの化学的性質の違いを考察することを目的とする。

〈実験〉 ランタノイド金属酸化物を含む炭素棒を作成し、これをアーク放電用電極として He 雰囲気下、圧力 400Torr、DC~50A にてアーク放電をおこない金属フラーレンを含むすすを作成した。このすすより 1,2,4-トリクロロベンゼンを用いて 8 時間還流をおこない、これをろ過してクルード抽出物を得た。この抽出物 10mg を立教大学原子力研究所 TRIGA II 原子炉 F 孔にて 6 時間照射をおこない放射化試料とした。照射後、この試料を HPLC に展開し、性質の異なる 2 種類のカラム (カラム: Buckyprep 及び PBB、展開液: トルエン) について UV 吸収と NaI(Tl)シンチレーターにより溶離挙動をモニターして、その溶離曲線を作成した。この結果に基づいて、まず、PBB カラムにてピーク部分を粗く分画し、これを Buckyprep に展開して空のフラーレンを分離し、金属フラーレンの精製を行った。また、この精製した金属フラーレンの同定は、高速原子衝突型質量分析計 (FAB/MS) を用いて行った。

〈結果及び考察〉 Fig. 1 に Buckyprep における各金属フラーレンの空のフラーレンとの保持比を示す。ここで、同一金属のフラーレンは炭素ケージが大きくなると保持比が小さくなっていくという傾向が見受けられる。この傾向は、炭素ケージが大きくなるとケージ上の電子密度が減少するという結果と一致している。また、通常金属フラーレンは保持比 1.05~1.6 の値を示すが、 $La_2@C_{80}$ に関しては保持比 2.2 と非常に高い値を示す。これは、 $La_2@C_{80}$ が他の金属フラーレンに比べ非常に大きな極性を持っているものと思われる。また、これまでの赤坂らの実験から $La_2@C_{80}$ は全ての炭素原子が等価である C_{60} と同じ I_h 対称をもっており内包された 2 つの La はケージ内を高速移動している

ことが確認されている。このため、ケージ上の電子も非局在化していることが考えられ、このために $\text{La}_2@C_{80}$ は他の金属 2 個入りフラーレンとは大きく異なる保持比を示すものと思われる。

Fig. 1



Column: Bucky prep Water 4.6mmφx250mm
 Eluent: Toluene
 Flow Rate: 1.5ml/min

Elution Behavior of Metallofullerenes in Various HPLC Columns Using Radiochemical Method.

Kazuhiko AKIYAMA, Keisuke SUEKI, Kouichi KIKUCHI, Hiromichi NAKAHARA
 Takeshi AKASAKA*

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Graduate School of Science and
 Technology, Niigata University*

We studied HPLC elution behavior of lanthanoid metallofullerenes in various HPLC column using activated lanthanoids as radiotracer, and compared the retention time of hollow fullerenes with those of metallofullerenes. The retention ratios were systematically examined in terms of the the valence state of the encapsulated metal atom and the number of metal atoms in the cage.

JB10 Effects of the H_2O_2 and H^+ Concentrations on the Solvent Extraction of Radioiodine and the Back Extraction Behavior

O Mahfuza Sharifa SULTANA, Asae MITO, Naruto TAKAHASHI and Hiroshi BABA
Graduate School of Science, Osaka University

INTRODUCTION

Anomalous behavior of radioactive iodine was observed at extremely low concentration. It was found that the distribution ratio of iodine between the organic and aqueous solutions in solvent extraction decreases as the iodine concentration decreases towards extremely low concentrations. This phenomenon was treated quantitatively by the authors for the first time by assuming formation of a complex radioiodine species, conceivably radiocolloid, which in turn transforms into extractable species via oxidation in competition with formation of radioactive iodine molecules and proposed the reaction mechanism. In the present work, we investigated the effects of the concentrations of H_2O_2 and H^+ on the distribution coefficient in order to refine the previously proposed reaction mechanism and also studied the behavior of iodine in back-extraction trying to see if one can construct a consistent scenario through the extraction and back-extraction.

EXPERIMENTAL

0.1ml of ^{131}I solution was added to 0.1ml iodine carrier solution of various concentrations, which was oxidized by addition of 2ml HNO_3 and 0.1ml of H_2O_2 solutions of various concentrations. When a substantially longtime had elapsed after the addition of the oxidizing agents, the prepared solutions were shaken for 10 min. with 2.3ml CS_2 at 25°C . The resulting aqueous and organic phases were separated from each other by centrifugation. 0.5ml aliquots were pipetted out of both phases and the activities were measured with a $\text{NaI}(\text{Tl})$ scintillation counter. In the back extraction experiment, 1ml aliquot was taken from the CS_2 solution after the solvent extraction and shaken with 1ml of aqueous solution of an appropriate NaOH concentration or distilled water. After centrifugation, we measured the activity with a $\text{NaI}(\text{Tl})$ scintillation counter.

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of H^+ concentration on the distribution coefficient, D was studied with the fixed H_2O_2 concentration of 0.18 M for the initial I^- concentration of 5×10^{-6} M. It was found that D remained constant with H^+ concentration, implying that hydrogen ions work equally to neutralize the two competing species I^* and I^*R . On the contrary, D was found to increase as the hydrogen peroxide concentration increased at the constant concentrations of H^+ (1.2M) and (5×10^{-6} M). It implies that H_2O_2 participates in the oxidation of I^*R to I^*I but has nothing to do with the neutralization of I^*R . The previously proposed reaction mechanism has been modified depending on the above mentioned findings. We calculated D values and like to point out that the $[\text{H}_2\text{O}_2]$ dependence of D is fairly well reproduced by the present model, which strengthens the feasibility of

the proposed reaction mechanism.

The observed distribution coefficient, D_{back} for back-extraction of carrier-free iodine is found not to be constant but changes with pH values as shown in Fig. 1. It suggests that the once extracted species in the organic phase does not merely redistribute back to the alkaline aqueous solution but also decomposes to a non extractable ionic form by the action of OH^- ions. Further, the back extraction behavior of radioactive iodine with the NaOH solution of various concentrations were studied over a wide range of carrier iodine concentration. The feature of back extraction was found to reveal very complicated changes as $[\text{OH}^-]$ changes. This complex feature was well explained then by means of an extended reaction mechanism consistent with that previously proposed for the extraction process of radioiodine and astatine. The study of the relevant anomaly in the solvent extraction and back-extraction does not remain merely a study of rare event at extremely low concentrations but becomes quite a powerful probe to shed light on the reaction mechanism in a more general fashion.

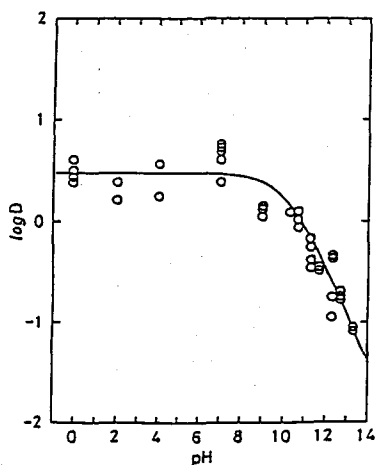


Fig. 1 pH dependence of D_{back} for carrier-free iodine solution. Circles are observed values and solid lines represents the calculated results.

EFFECTS OF THE H_2O_2 AND H^+ CONCENTRATIONS ON THE SOLVENT EXTRACTION OF RADIOIODINE AND THE BACK EXTRACTION BEHAVIOR

Mahfuza Sharifa SULTANA, Asae MITO, Naruto TAKAHASHI and Hiroshi BABA
Graduate School of Science, Osaka University

The effects of the H_2O_2 and H^+ concentrations on the distribution ratio of iodine have been studied by using tracer technique. The back extraction behavior of radioiodine was also studied as a function of pH of the aqueous solution following the solvent extraction of iodine from acidic solution with CS_2 . A consistent reaction mechanism throughout the entire solvent extraction process of iodine has been proposed.

JB11 トリチウム水中で β 線によって生成するヒドロキシルラジカルの茶カテキン

による消去反応について 一固相スピントラッピング法の適用一

(静岡大理・静岡県立大環境*) ○吉岡潤江・黒崎 拓・吉岡 寿*

【緒言】将来、枯渇するであろう石炭・石油のエネルギー源にかわって、原子力エネルギーへの利用が増大している現在、原子力発電所及び核燃料再処理施設から放出されるトリチウム濃度も増大していく傾向にある。また、核融合炉の研究、開発、今後の利用等により取り扱うトリチウム量は、さらに増加すると考えられる。従って、トリチウムの放射線に対する生体防御の基礎研究は、重要な問題となる。

このトリチウムは重要な生体構成成分である水素の同位体であり、生体へ取り込まれやすい。そして、取り込まれたトリチウムの β 線により、DNA 鎖切断が誘発される。

そこで、本研究は、DNA 鎖切断を抑制するような、生体に有益な防御物質を天然物質から、探索するとともに、その防御機構を分子レベルの系で明らかにしておくことを目的としている。

防御物質の一つとして検討した、緑茶の渋み成分である茶カテキン（この研究には主成分である (-)-Epigallocatechin gallate(EGCg)を用いた）は、放射線による DNA 損傷に対し、高い防御効果を示した。また考案した、ESR 固相スピントラッピング法により調べた結果、茶カテキンは、水の放射線分解生成物であるヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) に対し、高い消去能を示した。この $\cdot\text{OH}$ は DNA 鎖切断の主要因子であると考えられている。そこで、 $\cdot\text{OH}$ に対する EGCg と DNA との反応速度を比較する目的で、切断されていない DNA (CC 形) の残存率を指標として、これら物質の $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数の比を求めた。その結果、 $k_{\text{EGCg}}/k_{\text{DNA}}=0.16$ という小さい値を得た。

我々は、EGCg が DNA 鎖切断に対して、高い防御効果を示したにも関わらず、反応速度定数が小さくなったことに対して、EGCg と DNA との相互作用の必要性を考えた。この実験では、EGCg の $\cdot\text{OH}$ との反応速度について、さらに詳細な情報を得るために、固相スピントラッピング法を用いて、EGCg と $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数と、スピントラッピング試薬である 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide(DMPO)と $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数の比を求め、その結果について考察した。

【実験】DMPO 水溶液、EGCg 水溶液、トリチウム水を均一混合し、この溶液をマイクロビベットに吸入後、両端を溶融封管した。このときの溶液内の濃度を Fig. 2 示した。作成した試料溶液を、ドライアイス・メタノールを満たしたデュワービンに入れ、 -80°C で固体の状態、90 日間、 β 線照射した。照射後、試料を素早く溶解し、溶解直後からの時間の関数として、室温で ESR スペクトルを測定した。 β 線照射によって生成した $\cdot\text{OH}$ が DMPO にトラップされた DMPO-OH アダクトの濃度を求めるために、安定なラジカルである TEMPOL の濃度既知の水溶液を同一条件で ESR 測定した。そしてスペクトルの積分強度の比較から、DMPO-OH の濃度を求めた。

【結果及び考察】 1) 固相スピントラッピング法の必要性：水中で β 線照射によって生成する短寿命の $\cdot\text{OH}$ の量を ESR で直接測定することは困難である。そのため、DMPO で $\cdot\text{OH}$ をトラップし生成した DMPO-OH アダクトの量を測定する。このアダクトも室温では数十分位で消滅してしまうので、本研究のような低い線量率で長期間放射線照射するような系の実験には、従来法を適用する事は出来ない。なぜなら、照射中に生成したアダクトも消滅してしまうため、長期間に生成したアダクトは測定時には消滅してしまっているからである。この問題点を解決するための固相スピントラッピング法を考案した。この方法は、長期間の照射を -80°C で行うため、生成したアダクトは固相

中で消滅せずに残っていることを明らかにした。そして・OHが氷の中で、各温度において、どのような挙動を示すのかを Fig. 1 から推定した。その結果、固相スピントラッピングの-80°Cでは・OHは固相中を動いてDMPOにトラップされることがわかる。

- 2) 生成したDMPO-OHアダクトに対する[EGCg]の依存性 : 固相スピントラッピング法によって求めた、DMPO-OHの濃度をEGCgの初濃度に対してプロットすると Fig. 2 に示すような直線を得た。解析の結果、生成した・OHは、DMPOによってトラップされるよりも早く、EGCgによって消去されることがわかった。
- 3) EGCgとDMPOの・OHに対する反応速度定数の比 (k_{EGCg}/k_{DMPO}) : Fig. 2 より求めた値から $k_{EGCg}/k_{DMPO} = 8.4$ を得た。この値は、DNA (CC形) 残存率を指標として求めたときの $k_{EGCg}/k_{DNA} = 0.17$ の値よりも遙かに大きい。これらの値の違いは、DNA 溶液中では、EGCgはDNA近傍に存在するかまたは、DNAにインターカレートしているもののみが、防御に効果的に働くことを示しているのではないかと考えた。

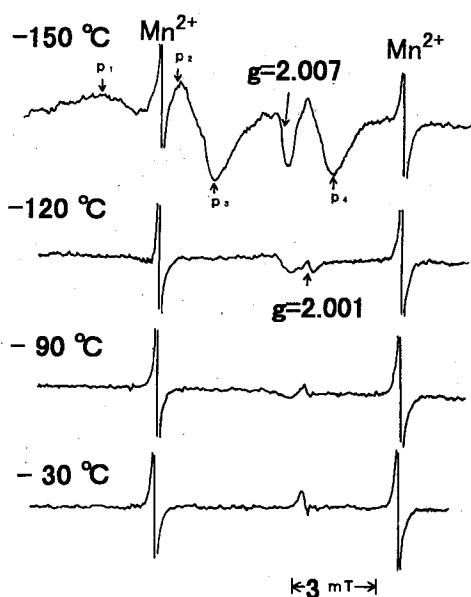


Fig. 1 ESR Spectra of the Ice γ -Irradiated at -196°C and Measured at each Temperature

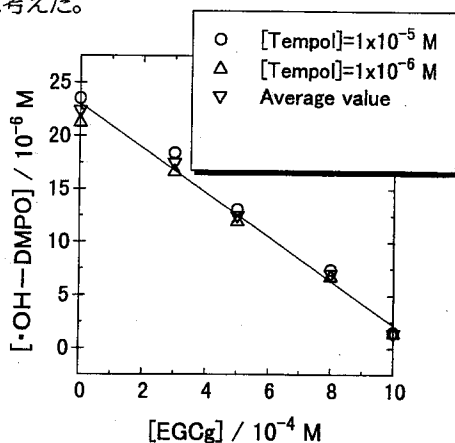


Fig. 2 The relationship between [·OH-DMPO] and [EGCg]

Total vol.=150 μ l, Irradiation time =90 d
 [HTO]=3.7 MBq/ μ l, [DMPO]_i=8.85 \times 10⁻³ M
 Dose Rate=12.1 Gy/h
 Total Dose =26136 Gy \equiv [·OH]=7.26 \times 10⁻³ M
 (G_{OH}=2.7 (G value))

KINETICS OF THE REACTION BETWEEN HYDROXYL RADICAL FORMED BY β -RAY IN TRITIATED WATER AND TEA CATECHIN
 -APPLICATION OF SOLID SATATE SPIN TRAPPING METHOD-

Hiroe YOSHIOKA, Hiromu KUROSAKI, Hisashi YOSHIOKA*

Radiochemistry Research Laboratory Faculty of Science, Shizuoka university *Institute for Environmental Sciences, University of Shizuoka

Aqueous DMPO solution containing (-)-Epigallocatechin gallate(EGCg) was mixed with HTO, and then frozen and β -irradiated for 90 days at -80 °C. From the analysis of the ESR spectra after melting the sample, [DMPO-OH] was obtained. Dependency of [DMPO-OH] on [EGCg] revealed that

・OH reacts faster with EGCg than with DMPO. The ratio of the reaction rate constants, k_{EGCg}/k_{DMPO} was 8.4. This result was compared with the case of DNA fission.

JC01

降下じん埃中の粒子状核分裂性物質の

中性子誘導フィッシュントラック

(財)日本分析センター¹、新潟大学理²)○佐藤兼章¹、橋本哲夫²、岡田建紀²、野口正安¹、真田哲也¹、
佐藤昭二¹1. はじめに

中性子誘導フィッシュントラック法は、核分裂性核種を検出する方法として非常に有効である。我々はその手法を用いて、1960年代に行われた多数の大気圏内核実験に由来する粒子状残留核分裂性物質を降下じん埃から検出し、その有用性を報告してきた¹⁾。以来、新潟大学構内において経年的に降下じん埃を採取し分析しているが、最近採取した試料についても粒子状核分裂性物質による星状フィッシュントラックが観察される。今回、それら星状フィッシュントラックのパターンをシミュレーションし、粒子の大きさ等を求めるとともに、それら試料の一部について元素分析を行い、核分裂性物質の由来について考察したので報告する。

2. 星状フィッシュントラックのシミュレーション

星状フィッシュントラックをシミュレーションし、粒子の大きさ、粒子と雲母の距離等との関係を求めた。その結果、星状フィッシュントラックパターンの中心から同心円状に計数をとった分布のピーク中心と粒子径の関係は直線性を示し、ピークの中心から粒径を推定できることが判った (Fig.1)。また、試料と雲母の位置は、粒径が小さい場合にはピークの半値幅でほぼ推定できるが、粒径が大きい場合には $10\mu\text{m}$ 以下の距離の推定は困難であることが判った。それらの結果を、実際の星状フィッシュントラックに適用したところ、パターンをほぼ再現することができた。さらに精度を高めるためには粒子の自己吸収等を補正する必要がある。

3. 降下じん埃試料の分析

試料は、新潟大学構内で1985年から1995年までの月ごとに採取した雨水あるいは降雪をとかしてミリポアフィルター (孔径 $0.45\mu\text{m}$) でろ過したフィルター上の残さである。残さ面に白雲母検出材を接着テープで密着させ、立教大学原子力研究所 TRIGAII型原子炉 Fリングで6時間中性子照射を行った (全熱中性子フルエンス $3.24 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$)。照射試料を冷却した後、フッ酸によりエッチングし、得られたフィッシュントラックを光学顕微鏡で観察し、星状フィッシュントラックの数を計数した。また、それら試料の一部について、U、Th、Al等元素の定量を行った (Fig.2)。

4. 粒子状核分裂性物質の由来について

由来については、現在、1985年から1995年までの月別に採取した降下じん埃中の星状フィッシュトラック数の経年変化、一部試料の元素分析結果等に基づき解析中であり、講演ではこの解析結果も含めて討論を行う予定である。

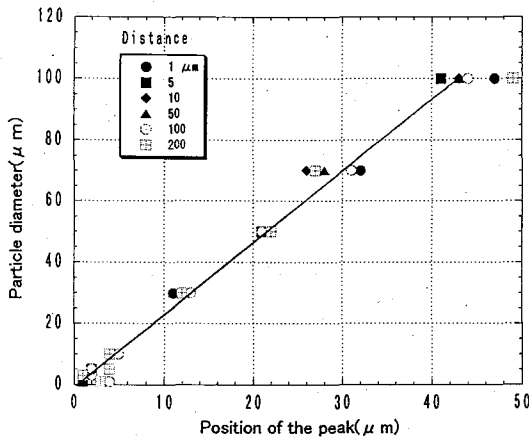


Fig.1 Correlation between the particle diameter and the position of the peak of track distribution.

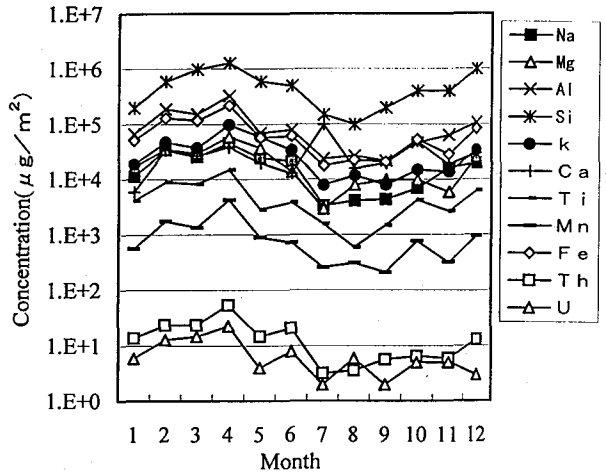


Fig.2 Time variation of concentration of stable elements in dustfall in 1993.

Reference

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

NEUTRON INDUCED FISSION TRACK DISTRIBUTION FROM FISSION PARTICULATE MATERIALS IN FALLOUT

Kaneaki SATO¹、Tetuo HASHIMOTO²、Tatemichi OKADA²、Masayasu NOGUCHI¹、Tetsuya SANADA¹、Shouji SATO¹

¹ Japan Chemical Analysis Center

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University

A computer simulation was applied to the star-like fission tracks obtained by irradiation of fissile particulate materials in fallout sample. The results of simulation agreed very well with actual fission track patterns, and we could estimate the particle size of fissile materials. From the results of simulation and analysis data of stable elements in fallout samples, we estimated the origin of fissile materials.

JC02

大気中の ^{10}Be ・ ^7Be の生成速度と降下速度

(日大文理) ○永井尚生、小林貴之

[はじめに]

大気中における宇宙線による核種の生成速度は、地磁気による影響を受け、不均一な緯度分布を持つと考えられるが、これらの核種の地表・海面への降下速度の実測値からは、はっきりとした生成速度の緯度分布を示す結果は得られていない。この理由として、核種生成の大部分が成層圏及び対流圏上部において行われ、その位置での緯度分布が、地表に到達するまでの大気の動きや降水の影響により変化し、保持されないためと考えられている。しかしながらこれを裏付けるような系統的な緯度分布測定を試みはあまり行われていない。本研究では、日本近海から南極海にいたる広い範囲における宇宙線生成核種 ^7Be (53.3日)、 ^{10}Be (1.5×10^6 年)の緯度分布から、大気中でのこれらの核種の生成・移動について検討した。

[実験]

試料は東京大学海洋研白鳳丸KH94-3(1994.10.3-21, 29°N-40°N, 138°E-144°E), KH94-4(1994.12.13-1995.2.14, 65°S-36°N, 140°E-172°E)航海において、連続して1~3日間ずつ、ハイボリュウムエアサンプラー(1m³/min)を用いてペーパーフィルター上に ^7Be ・ ^{10}Be を採取した。 ^7Be (477.7keV γ)はペーパーフィルターを8ツ折りにしてGe半導体検出器で γ 線測定を行った。 ^{10}Be は灰化後Be担体を加えBeの精製を行った後東京大学原子力総合センタータンデム加速器において、加速器質量分析により測定を行った。また、ICP発光分析により元素分析もあわせて行った。

[結果と考察]

大気中の ^7Be ・ ^{10}Be 濃度の緯度分布をFig.1に示す。この結果より同じ緯度における ^7Be ・ ^{10}Be 濃度は数倍から1桁以上にわたるばらつきが見られるが、平均的に見れば、大気中の ^7Be ・ ^{10}Be 濃度は同じような緯度分布を示し、赤道付近で極小値、南北共に20-30°において極大値、さらに40-60°と高緯度に向かうと再び減少あるいは極小値を示す。これをYoung and Silker[2]による ^7Be の実測値(点線)およびLal and Peters[1]の計算値(実線)と比較すると極大値の位置は多少異なるが、全体的には緯度分布のパターンはよく似ている。次に $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ の緯度分布ををFig.2に示すが、南半球の $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は平均して北半球の2倍近い値を示している。宇宙線により生成した ^7Be 、 ^{10}Be の大気中における挙動は全く同一であると考えられるので、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は生成速度の比を保持しているはずであり、Lal and Peters[1]のモデルによれば、この比は一定になるはずである。しかしながら実際にはこの比は ^7Be 、 ^{10}Be を運んでいるエアロゾルの大気中の滞留時間により変化し、時間の経過と共に $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は高くなる。従って平均滞留時間の長い(1-2年)成層圏における $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は、平均滞留時間の短い(7-10日)対流圏よりも高くなる。このような生成してからの経過時間の長いBeが大気中に供給されれば $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は高くなる。ここでは実験結果を説明する幾つかのBe供給源を検討してみる。

(1) 大陸の土壌が海洋大気に混入した場合土壌中の ^7Be 、 ^{10}Be は、大気から一度地表に降下して一定期間経過した後再浮遊したものであるため、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は高くなる。この寄与の指標となるのは、Al,Fe濃度であるが、Al,Feの濃度は入港中の試料においてのみ極端に高い値を示すが、その他の試料中ではかなり低い値を示しているため、陸地に接して採取した試料以外では大陸起源の物質の影響は小さいと思われる。

(2) 海洋における Be の平均滞留時間は長い
ため、垂直混合により”古い”海水が
表層に表れると $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ は高くなる。こ
の海水から海塩粒子が放出されれば大気
中の $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ は高くなる。Na, Mg, Ca の量
から見積もった海水から大気への ^{10}Be 供
給量はごく僅かであり、大気中の $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$
には影響を与えない。

(3) 成層圏の大気は高い $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ を示す
ので、両層の大気が混合すれば、その影
響は地表・海面まで波及する。本研究に
おける南北両半球の条件の違いは、北半
球では秋・冬に、南半球では夏に試料採
取が行われたことであり、spring
maximum と同様の現象、即ち成層圏の大
気の対流圏への混入の影響を観察したも
のと考えることができる。

(4) 宇宙線による大気中の ^7Be , ^{10}Be 生成速
度の比が一定でなく、異なる緯度分布を
示すなら、 $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ が cut-off rigidity の最
も高い 10-30°N で低く cut-off rigidity が
減少する南半球において高い値を示すこ
とに対応しているが、現段階ではこれを
支持する他の証拠はない。

以上の検討結果から現段階では、南半球
における高い $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ は成層圏からのエア
ロゾル供給によるものと推定される。降下
速度・生成速度についてはこれらの結果を
もとに検討する予定である。

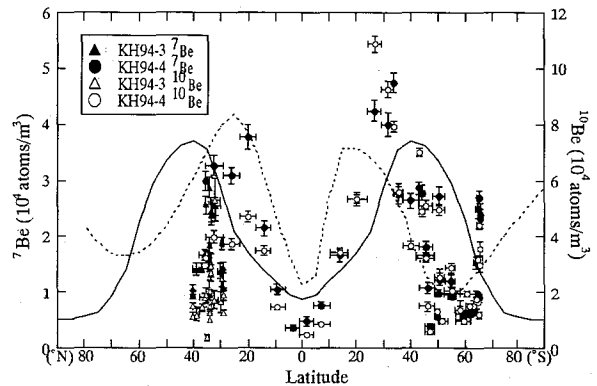


Fig.1 Latitudinal distributions of ^7Be and ^{10}Be concentrations in the atmosphere over Pacific Ocean and Antarctic Sea.

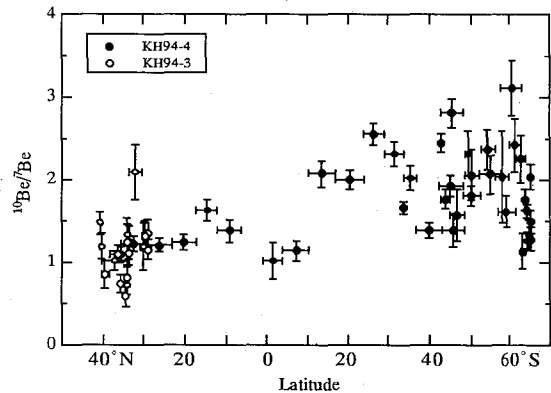


Fig.2 Latitudinal variation of $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ in the atmosphere over Pacific Ocean and Antarctic Sea.

[文献]

- [1] D.Lal and B.Peters, in: Handbuch der Physik, 46/2, ed. K.Sitte (Springer, Berlin, 1967) p.551
- [2] J.A.Young and W.B.Silker, Earth and Planetary Science Letters, 50, 92-104 (1980)

PRODUCTION RATES AND DEPOSITION RATES OF ^{10}Be AND ^7Be IN THE ATMOSPHERE
Hisao NAGAI and Takayuki KOBAYASHI, College of Humanities and Sciences, Nihon University

Distributions of cosmogenic ^7Be and ^{10}Be in the atmosphere were measured for the area between latitudes of 60°S to 40°N and longitudes of 140 to 170°E over the Pacific ocean and the Antarctic sea. Observed concentrations of ^7Be in the atmosphere were ranged from 10^3 to 5×10^4 atoms/ m^3 , while ^{10}Be were ranged from 10^4 to 10^5 atoms/ m^3 . Although the concentrations of these two nuclides largely varied, similar latitudinal distributions were found. The distributions have two maxima at 20-30° in both hemispheres and two minima at the equator and 60°S. The ratios $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ were around 1.2 in the northern hemisphere, and 2 in the southern hemisphere. This high $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$ value may be attributed to the larger air flow from stratosphere to troposphere in the southern hemisphere than in the northern hemisphere.

JC03

主リング盛土中の環境放射能の測定

(高エネ研) ○沼尻正晴、鈴木健訓、沖 雄一、三浦太一、近藤健次郎

【はじめに】

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の陽子シンクロトロンは、素粒子及び原子核研究のため、1976年の完成から今日に至るまで20年以上運転を行ってきた。主リングでは、ブースターリングから入射された500MeV陽子を12GeVまで加速し、加速された12GeV陽子ビームは二カ所の実験ホールへ導かれている。現在の加速ビーム強度は、約 $0.15\mu\text{A}$ である。加速器トンネルの主リング部分 (直径108 m) の構造は、厚さ60cmコンクリートからなり、ビームラインから天井までの距離は約4.2m、側壁までは内側1.5m 外側2.5m である。そのトンネルの周囲は、5m以上の厚さの土で覆われている。

加速されたビームがリング内で損失することによって二次粒子が発生し、遮蔽コンクリート付近の土壌には二次粒子 (主に中性子) との核反応により様々な核種が生成する。主リング内で損失する陽子数は、約 9×10^{10} (陽子/秒) である。今回測定した ^{22}Na 、 ^3H 核種は、生成量も多く半減期も比較的長いことと、 ^3H は容易に土壌中の水と置換し ^{22}Na は土壌中での移動度も他の核種 (^{54}Mn 、 ^7Be) よりも大きいことから、加速器施設周辺への影響を考えると上で重要な核種である。[1]

本講演では、測定された放射性核種 (主に ^{22}Na) の生成量とMoyer法等の遮蔽計算から求めた線量率分布との比較検討を行う。

【試料採取及び放射能測定】

1) 土壌試料採取

加速器トンネル周辺盛土中に生成する核種の放射能分布を調べるため、主リング盛土上の7カ所を採掘した。採掘は直径110mmの径で土盛土表面から垂直に行った。トンネル構造体の上部では盛土表面からコンクリート壁までの約5m、トンネル構造体側面については9mの土壌を採取した。採取した土壌の水分の割合は、重量比で20%であり、体積及び重量から土の密度の平均は、約 1.5 g/cm^3 であった。

2) 放射能測定

採取した土中の放射能は、採取した状態で約70ccの密閉容器にいれ、Ge検出器で γ 線を測定することにより求めた。Ge検出器の検出効率は同じ量の土に ^{152}Eu を混ぜた標準線源によって求めた。放射能の測定誤差は、約15%と見積もられる。比較のため盛土表面の土壌の測定も行ったが、自然の放射線核種以外の放射能は測定されなかった。

Ge検出器で検出後、土試料を加温しながら真空乾燥し、乾燥器と真空ポンプ間にトラップを置き、水分を採取した。採取した水1ccをインスタゲル14ccと混ぜ、液体シンチレーション検出器でトリチウムから放出されたベータ線を測定した。トリチウム水の標準線源、蒸留水、盛土表面の土から採取した水についても比較のため測定した。放射能の測定誤差は、約20%と見積もられる。また、採取した水をGe検出器で測定したが、自然の放射線核種以外の放射能は測定されなかった。

【測定結果及び考察】

結果の一例としてビーム取り出し付近の加速器トンネルの上部土壌についてトンネル壁からの距離d(土壌厚さ)に対する⁵⁴Mn, ²²Na, ⁷Be, ³Hの放射能濃度を図1に示す。⁵⁴Mn, ²²Na, ⁷Be, ³Hの土壌1g(水分:20%)あたりの放射能濃度は、コンクリートシールド壁直後で最大となり、それぞれ0.011、0.06、0.04、0.05 [Bq/g]であった。コンクリート壁から1m、2mの離れた場所での²²Na、⁷Beの放射能濃度は、それぞれ最大値の1/7、1/40に減少した。ただし、トリチウム濃度は、コンクリート壁から20cm離れた場所で0.01Bq/g程度であり、コンクリート壁直後の濃度から急激に減少した。放射能の分布を線状線源の中性子分布と同様と仮定すれば、dにおける放射能A[Bq]は、

$$A = C \cdot r \cdot \exp(-d/\lambda)$$

と表せる。ここで、

C: 定数

r: 線源からの距離 (r = d + L)

d: 土遮蔽体の厚さ (m)

L: ビームラインからコンクリート

遮蔽外壁面までの距離 4.2 m

λ: 減弱係数

である。

距離dと(r・A)の関係から²²Naについては、d=0~1.0mのλは77[g/cm²]、d=1.0~2.5mのλは110[g/cm²]であることが求められた。

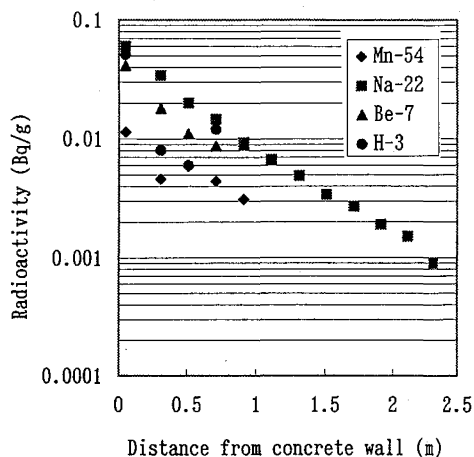


Fig.1 Radioactivities at distance from accelerator wall

References

[1] Y. Oki et al., "Soil Activation at High Energy Accelerator facilities", Proc. of 1996 SERNIA Symposium on Environmental Radioactive Nuclides Impact in Asis, 225 (1996).

INDUCED RADIOACTIVITY IN THE EARTH SHIELDING AROUND HIGH ENERGY PROTON ACCELERATORS

Masaharu NUNAJIRI, Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Taichi MIURA and Kenjiro KONDO
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

Soil borlings on the earth shielding of the 12 GeV Proton Synchrotron have been made to study soil activation at different distances from the accelerator wall. Radioactivities, such as ⁵⁴Mn, ²²Na, ⁷Be and ³H were measured in the soil samples.

JCO4

加速器質量分析法を用いた堆積物中の ^{10}Be 濃度測定

(日大文理¹、北大院地環研²、東大博物館³、歴博⁴、東大原セ⁵)

○小林貴之¹、永井尚生¹、村山雅史²、吉田邦夫³、今村峯雄⁴、
羽鳥聡⁵、小林紘一⁵

【はじめに】

加速器質量分析法(Accelerator Mass Spectrometry)は感度の良い長半減期放射性核種の測定法として知られている。日本においては1982年より東京大学原子力研究総合センター設置の東芝製タンデム加速器を用いて測定が行なわれてきた。その後加速器本体はNEC社製ペレトロン5UDに更新され今日に至っている¹⁾。

現在までの測定対象核種としては ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al があり、 ^{129}I についても測定開発が進められている。

$^{10}\text{Be}(t_{1/2}=1.6\times 10^6\text{y})$ は宇宙線生成核種として知られ、海洋中等で一定の値を示すため堆積速度の推定等のトレーサとして用いられてきた。現在東大タンデムで測定を行っている試料及び目的としては次のようなものがある。

日本海および太平洋産マンガン堆積物の堆積速度の推定、土器胎土中の ^{10}Be 濃度比較による胎土産地や土器移動の推定、深海底堆積物中の堆積年代の推定と過去環境の復元、および湖底堆積物を利用した堆積速度の推定等である。

本報告ではこれらのうちマンガン堆積物の堆積速度の推定について報告する。

【実験】

試料は通産省工業技術院地質調査所より提供を受けた。採取場所は北緯 $30^{\circ}48.7'$ 、東経 $138^{\circ}19.14'$ 、水深1940m。試料の厚みはもっとも長いところで約50mmであった。これを約15mm程度間隔で分取し、試料とした。試料は風乾後300~600mg用いた。キャリアーとして ^9Be を500mg程度を加えた後、過酸化水素水、硝酸、塩酸を用いて分解した。さらに過塩素酸を用いて有機物を分解した。アルミニウム、マンガン等をEDTAでマスキングした後、四塩化炭素アセチルアセトン抽出を行った。さらに鉄をイソプロピルエーテルを用いて除去した。陽イオン交換法を用いてベリリウムを精製した後、試料を電気炉で850度まで加熱し BeO 粉末を得た。これに同体積の Ag 粉を加え混合後、銅製のカソードに詰めた。カソードは東京大学原子力研究総合センタータンデム加速器施設のセシウムスパッタ型イオン源(SNICS)に装着した。ターミナル電圧4.8MVで加速し $^{10}\text{Be}^{3+}$ をアナライザーマグネット、静電デフレクターで分析した後、ハーバフォイル+ N_2 ガスのガスアブソーバと表面障壁型半導体検出器(SSD)を用いて測定した。

【結果】

^{10}Be のバックグラウンドは $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ で $10^{-14}\sim 10^{-15}$ 程度であった。また標準試料を用いた再現性は 3%程度であった。 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 10^{-11}$ 程度の試料に関してはおよそ 200 秒で測定は充分可能であった。今回測定したマンガン堆積物中の ^{10}Be 濃度を図 1 に示す。図 1 よりこの堆積物の成長速度はほとんど一定であり、その値は傾きより、およそ 5.7mm/Ma であることがわかった。したがって層ごとに磁気情報や他の元素の存在度等と比較検討することにより過去の海洋情報を得ることができると考えられる。このように本法を用いれば少量の試料で充分測定が可能である。今後さらに改良を行い、さらなる感度の向上、安定性をはかる予定である。

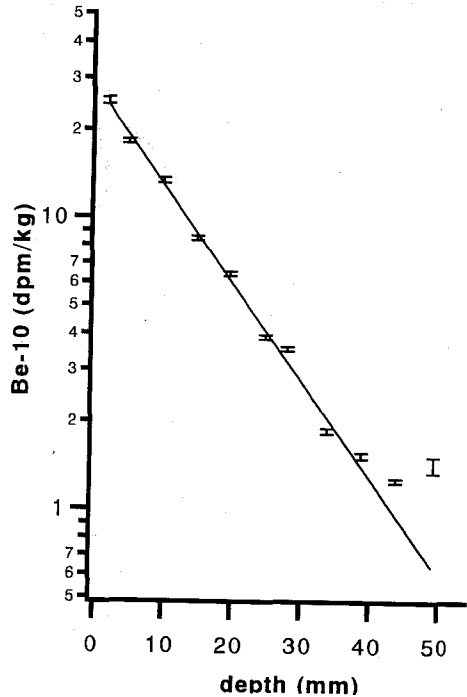


Fig. 1 Be-10 profile in Mn crust from the Pacific Ocean.

1)永井ら、東大新タンデム加速器による AMS 第 39 回放射化学討論会、2P12(1995、新潟)

MEASUREMENT OF ^{10}Be CONTENT IN SOME SEDIMENTAL SAMPLES WITH ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY.

Takayuki KOBAYASHI, Hisao NAGAI, College of Humanities and Sciences, Nihon University
 Masafumi MURAYAMA, Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University
 Kunio YOSHIDA, University Museum, University of Tokyo
 Mineo IMAMURA, National Museum of Japan History

Satoshi HATORI, Kouichi KOBAYASHI, Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo

The ^{10}Be concentration in some sedimental samples were measured by the accelerator mass spectrometry at RCNST, University of Tokyo.

Determination of $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratios is being performed routinely at the precision of 3% for 10^{-11} STD sample.

A system background of $10^{-14}\sim 10^{-15}$ of $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio has been achieved.

JC05 極低レベル γ 線測定による石筍の非破壊年代測定の試み

(金沢大理LLRL)○小村和久、井上睦夫、村田祥全、山本政儀

はじめに

炭酸カルシウムを主成分とする石筍はその形成時にUを取り込み、半減期7.5万年の娘核種Th-230が時間とともに成長する。石筍に刻まれた年輪状のパターンは過去の水温、気温、水質などを記録していると考えられ、石筍の年代測定は形成時の古環境の解明に有力な手掛かりを与える。

本研究では、約30年前に沖縄本島南部のユビ洞窟（現在の玉泉洞周辺）で採取した高さ約50cm、直径約20cmの石筍の年代を求めるため非破壊 γ 線測定を試みたので報告する。

試料

石筍の表面は赤褐色の薄い層で覆われおり、内部はわずかに黄色を帯びた白色をしている。年輪は淡褐色を呈しておりバンド幅は非常に細かい。土壌成分などの夾雑物が少ないことから比較的穏やかな条件で成長したことが伺える。非破壊 γ 線測定のため、Fig.1に示す石筍の根元部分を約5cm厚で輪切りにし、Fig.1のように中央部を約1cm間隔で短冊型に切断して得た40~55gの破片を測定試料とした。

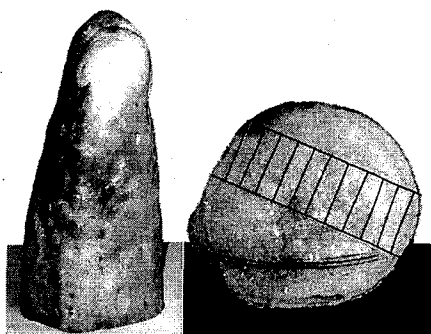


Fig. 1 Stalagmite sample analyzed.

非破壊 γ 線測定

Th-230を時計とする年代測定ではU-238, U-234, Th-230の値が必要である。これらの核種はどれも γ 線放出率が極めて小さく、これらから放出される γ 線での直接測定が困難でなため、放射平衡にある娘核種Th-234 (=U-238) およびPb-214 (=Ra-226)による間接測定を行なった。本法ではTh-230 = Ra-226を仮定してRa-226/U-238比より年代を算出するが基本的にはTh-230を時計とするTh-230法の一つである。年代の計算にはU-234/U-238比が必要であるが、非破壊 γ 線測定でこの比を求めることは事実上不可能なため、化学分離し α 線測定も併用した。

γ 線測定には旧尾小屋鉱山跡トンネル（270mwe）内に設置した極低バックグラウンドGe-LEPS (Ge結晶28cm²x 20mm, 相対効率30%相当)を使用した。測定した石筍のU含有量は0.1~0.2 ppmと非常に低いため、各試料とも2~4週間かけて測定した。Fig. 2に約4週間測定した石筍試料#4の γ 線スペクトルを示す。

図中には計数率を示したが、これから分かるように石筍の放射能は極めて低く、Th-234の63keVピークで0.0208cpm (BKG < 0.0005cpm) 娘核種Pb-214の352keVピークは0.0071cpm (BKG < 0.0005cpm) しかない。Th系列核種の濃度はU系列核種に比較して1桁は低いが無視できず、石筍形成時に取り込まれたTh-230の補正が必要である。Th-230の補正はPb-212からの239keV γ 線よりThを定量し、Th-230/Th-232 = 1.0と仮定して行った。

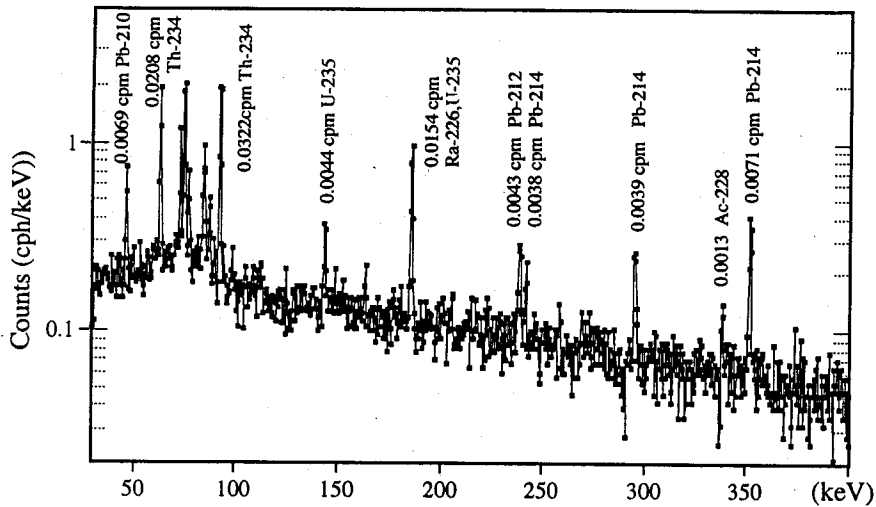


Fig. 2 Gamma-ray spectrum of stalagmite #4 (42476 min).

測定結果

年代の計算にはU-234/U-238放射能比が必要であり、試料の一部(約6g)を使い化学分離 α 線測定によりU-234/U-238比を求めた。 α 線測定で得たU-234/U-238比は1.1前後(5~10%精度)である。幸い、この石筍試料はU-234/U-238比が1に近いので、非破壊 γ 線測定だけで年代の概算は可能であった。

U濃度のクロスチェックのため、 α 線測定のほかICP-MS測定によるUの測定も行った。その結果、ICP-MSによる値は非破壊 γ 線測定で得た値と誤差の範囲内で一致を見たが α 線測定の値は系統的に10~20%低くなった、これは試料溶の解が完全でなかったためと考えられ、改善を試みている。

非破壊 γ 線測定によるRa-226/U-238比、 α 線測定によるU234/U-238比および初期Th-230の補正を行ない、石筍の形成年代として9,000年から14,000年を得た。この値が正しければ、石筍は最後の氷期に成長したことになる。

この値は α 線測定による以前の値とほぼ一致している。文献に見られる石筍のU濃度に比較して測定した石筍のU濃度は数分の1の低濃度であるが、極低バックグラウンドGe-LEPS使用により非破壊年代測定も可能なことが分かった。U濃度の1桁高い試料では測定精度、測定時間ともに大幅に改善される。

非破壊 γ 線測定ではU-234/U-238比が求まらず、 α 線測定の併用も必要であるが、非破壊 γ 線測定は溶解や破壊の許されない試料の年代の推定に極めて有効と考えられる。

NON-DESTRUCTIVE DATING OF STALAGMITE BY GAMMA SPECTROMETRY

K. KOMURA, M. INOUE, Y. MURATA and M. YAMAMOTO

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University

Radioactive dating of stalagmite has been applied by non-destructive gamma-ray spectrometry. Uranium content of the stalagmite was only 0.10~0.15 ppm, however, Ra-226/U-238 ratio could be measured with good accuracy by extremely low background Ge-LEPS in Ogoya underground laboratory (27 mwe). The age obtained are ranging from 9,000~14,000y, which correspond to final stage of last glacier.

JC06

紙類に含まれる放射能

(東大理) 小橋浅哉

これまでの報告¹⁾においては、わが国において今世紀中に発行された書籍に含まれる放射能を測定し、その放射能のレベルや放射性核種の源等について考察したが、他の種類の紙や紙製品についても、どの程度放射能を含み、その放射能はどのような経路をたどって混入したかについて研究することは、重要であろう。新聞および情報用紙は、わが国では多量に製造されており、紙類として代表的なものである。そこで、本研究においては、新聞および情報用紙について天然放射性核種 (^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{40}K) およびフォールアウト核種 (^{137}Cs) の放射能を測定し、放射能のレベルや源について考察したので、報告する。

<実験>

試料 わが国の大手新聞社5社から1991から1995年の間に発行された新聞(5試料)を試料とした。また、情報用紙としては、事務用印刷機で印刷するための用紙で、1994年に東京都内において購入した2種類の用紙を試料とした。

ガンマ線スペクトロメトリ 各紙試料は、縦210mm、横150mmの大きさに切り、重ねて30mmの厚さにして束ね、さらに厚手のポリエチレン袋に二重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により3日間測定した。

エックス線回折及びフロログルシン呈色反応 エックス線回折により、紙試料に含まれる填料等の物質の同定を行った。また、フロログルシンによるリグニンの呈色反応により、紙の製造原料として機械パルプが使用されているか否かについて調べた。

<結果及び考察>

放射能測定の結果を表1に示す。情報用紙については、一方の試料(1994a)は、放射能はほとんど含んでいないが、他方の試料(1994b)は、30 Bq kg⁻¹もの濃度の ^{228}Ra および ^{228}Th を含んでいることがわかる。この濃度は、花崗岩中のそれらの核種の濃度に匹敵する。エックス線回折測定の結果から、情報用紙(1994b)には填料としてカオリナイトが使用されていることがわかった。この情報用紙に含まれる ^{228}Ra および ^{228}Th は、主としてカオリナイトに存在するのであろう。表1から、新聞試料については、天然放射性核種の濃度が低いことがわかる。その濃度は、同時期に発行された書籍に含まれる濃度の数分の1である。新聞中の天然放射性核種濃度が低い理由は、新聞は、書籍と比べて填料の含有量が少ないためと考えられる。

^{137}Cs は、情報用紙においては検出されていない(表1)。1990年代発行の書籍にも、ほとんど ^{137}Cs は検出されなかった¹⁾。これに対し、新聞については全試料において検出されている(表1)。情報用紙および書籍と新聞の ^{137}Cs 含有量の差は、パルプの種類が関係していると考えられる。フロログルシン呈色試験の結果、情報用紙、書籍用紙に使用されているパルプがほとんど化学パルプであるのに対し、新聞は機械パルプが主成分であることが判明した。化学パルプは、原料植物を化学的に処理し繊維成分を精製して製造し、機械

パルプは、原料木材をそのまますりつぶして製造する。パルプ原料植物はフォールアウトの ^{137}Cs で汚染されているが、パルプ原料植物からパルプを製造する過程で ^{137}Cs は、水に溶け出し、相当部分が失われると考えられる。製造方法から判断すると、機械パルプの方が化学パルプより、 ^{137}Cs がパルプに残留しやすい。新聞に ^{137}Cs が検出されたのは、使用されている機械パルプに、原料の木材に含まれていた ^{137}Cs の一部が残っていたためであろう。

Table 1. Radioactivity contents of newspapers and information business papers

Year of production*	Concentrations of radionuclides (Bq kg^{-1})**				
	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	^{40}K	^{137}Cs ***
Newspapers printed in Japan					
1991a	0.6 ± 0.5	0.4 ± 0.2	0.8 ± 0.2	6.0 ± 1.0	0.15 ± 0.04
1991b	0.7 ± 0.4	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.2	4.3 ± 0.9	0.24 ± 0.04
1993	N. D.	N. D.	0.3 ± 0.2	0.1 ± 0.9	0.12 ± 0.04
1995a	0.3 ± 0.4	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.2	2.4 ± 0.9	0.22 ± 0.04
1995b	N. D.	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.2	2.3 ± 0.9	0.12 ± 0.04
Information business papers					
1994a	0.2 ± 0.4	0.2 ± 0.2	0.3 ± 0.2	1.1 ± 0.7	0.06 ± 0.03
1994b	6.0 ± 0.4	26.3 ± 0.4	31.1 ± 0.3	22.5 ± 1.0	N. D.

* In case of information business papers, the years of purchase are shown.

** N. D.: not detected.

*** The ^{137}Cs concentrations have been decay corrected to 1 January 1995.

References

1. 小橋浅哉, 第38回放射化学討論会(静岡)(1994), 第40回放射化学討論会(和光市)(1996).
A. Kobashi, J. Radiat. Res., 37, 81 (1996).
2. A. Kobashi, Radioisotopes, 46, 92 (1997).

RADIOACTIVITY CONTENTS OF PAPERS

Asaya KOBASHI, School of Science, University of Tokyo

Radioactivities in newspapers and information bussiness papers were measured by gamma-ray spectrometry. The ^{226}Ra and ^{228}Th contents of an information business paper were as high as 30 Bq kg^{-1} . The ^{137}Cs concentration in the newspaper ranged from 0.1 to 0.2 Bq kg^{-1} . The ^{137}Cs in the newspapers was maybe brought with mechanical pulp contaminated with fallout ^{137}Cs .

JC07

レーザー光による共鳴イオン化質量分析法を用いたTcとPuの測定

(阪大院理・Universitaet Mainz*)○高橋成人、Nicole Erdmann*、
Hans-Ulrich Hasse*、Nobert Trautmann*、Achim-Marcus Waldek*

【緒言】 レーザー光による共鳴イオン化質量分析法はその元素選択性や高感度性を生かし環境中の極微量元素の分析に大変有効な方法であることがよく知られている。

特にこの方法は長寿命の放射性同位体の高感度で迅速な定量に適している。通常環境試料中の⁹⁹Tcは化学分離を行った後β線の測定を行うことにより定量しているが、その半減期が21万年と非常に長いために検出限界も高々10⁸原子である。また極微量のTcを定量するためには放射線の測定に長時間を有することから迅速な定量が難しい。同様に²³⁹Puの定量もやはり化学分離後α線の測定を行うが、この核種から放射されるα線のエネルギーが²⁴⁰Puのそれと非常に近いことからこれらの同位体を別々に定量することは大変困難である。

我々はレーザー光による共鳴イオン化質量分析器を用いて環境試料中の⁹⁹Tcと²³⁹Puを迅速かつ高感度で定量することを試みた。

【実験】 そこで我々はまず^{95m}Tc及び²³⁹Puを使用して共鳴イオン化質量分析法による10⁶~10⁸原子の測定法を検討した。実験に用いた^{95m}Tc (T_{1/2}=61d) はサイクロトロンにより⁹³Nb(α, 2n) ^{95m}Tc反応より製造した。^{95m}Tcをターゲットより化学分離した後0.1M硝酸溶液とした。この溶液より一定量を取り出し、Ge半導体検出器にてガンマ線スペクトロメトリーにより^{95m}Tcの原子数を求めた。レーザー共鳴イオン化質量分析のための試料としてこの^{95m}Tcを4mm×12mm厚さ1mmのグラファイト上に直径3mmの円形に電着した。このグラファイト上に電着された^{95m}Tcを用いてイオン化の条件等の最適化を行った。

Fig. 1に示す共鳴イオン化質量分析器にて10⁶から10⁸原子数の^{95m}Tcを測定した。この共鳴イオン化質量分析器には図に示されるような特別なイオン源を備えている。通常の熱イオン化によるイオン源を用いると、パルスレーザーとイオン源内の気化原子との時間的、空間的オーバーラップは大変小さく、イオン化の効率が悪い。この問題点を克服するため本装置ではホットキャビティー内にフィラメントから出てくる原子を長時間留めておき、レーザー光との相互作用時間を長くできるようなイオン源構造になっている。レーザー吸収によってイオン化された原子は速やかに外部電場により引き出される。イオン源内でフィラメントより蒸発した中性原子は2台のパルス化された銅蒸気レーザーにてポンピングされた3台の波長可変の色素レーザーにてイオン化される。パルスレーザーの繰り返しは6.5kHzで行われる。また銅蒸気レーザーの出力は30Wと50Wである。このイオン源でのテクネチウムのイオン化効率は10%であった。

テクネチウムイオンは引き出し電極によりイオン源より引き出され、二重収束磁場型質

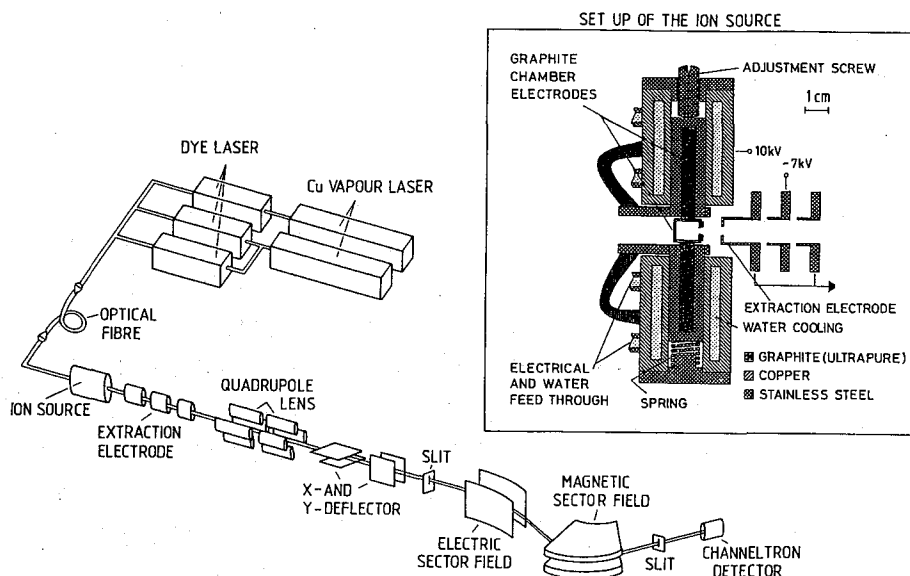


Fig. 1. Laser resonance ionization mass spectrometer

量分析器により分離され、チャンネルトロン検出器により計数される。これらのデータはコンピューターにより収集され記録され、オフラインで解析された。

【結果と考察】

テクネチウムは3段階励起による3通りのイオン化過程を調べた。。まず第1の色素レーザーで $4d^5 5s^2 \ 6S_{5/2}$ の基底状態より313.12nmまたは318.24nmの光を吸収させ、 $4d^6 5p \ 4P_{5/2}$ または $4d^6 5p \ 6P_{7/2}$ 状態へ励起させる。第2段階では821.13nm、807.37nm及び787.94nmの光を吸収させ $4d^6 6s \ 4D_{7/2}$ または $4d^6 6s \ 6D_{5/2}$ へ励起させる。さらに第3のレーザーにて自動イオン化状態へ励起させイオン化する。実験結果から第2段階で $4d^6 6s \ 4D_{7/2}$ へ励起するイオン化過程が最も効率が良いことが明らかになった。

さらに既知量の ^{95m}Tc 原子を用いて共鳴イオン化質量分析器の全効率を測定し $\epsilon = 2 \times 10^{-6}$ の値を得た。この値は計算値 $\epsilon = 3 \times 10^{-5}$ に比べて1オーダー低い値であった。これはたぶん励起とイオン化の過程が完全には飽和していないためであろうし、またテクネチウムが部分的に分子状態で蒸発しているためではないかと思われる。またPuについても考察する。

MEASUREMENT OF Tc AND Pu BY LASER RESONANCE IONIZATION MASS SPECTROMETRY

Naruto TAKAHASHI, Graduate School of Science, Osaka University

Nicole ERDMANN, Hans-Ulrich HASSE, Nobert TRAUTMANN and Achim-Marcus WALDEK, Institut fuer Kernchemie, Universitaet Mainz

Laser resonance ionization mass spectrometry has become an powerful technique for the determination of ultratrace elements in the enviroment. We attempted to determine the 10^6 atoms of ^{99}Tc and ^{239}Pu by means of a laser resonance ionization mass spectrometer.

JCO9

石英粒子の天然蓄積熱ルミネッセンスに対する光の影響

(新潟大理) ○須貝紀之・杉山直弥・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海岸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。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、日本の場合RTLの方が年代測定に適していることがわかってきている。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由来すると考えられている。¹⁾ 堆積地層のTL年代測定はFig. 1に示すように、太陽光ブリーチングによる石英粒子の残留TLが一定となることを利用している。すなわち光励起ルミネッセンス (OSL) 年代測定法では太陽光曝でほぼ完全にブリーチされ利用できるが、TLの場合にはブリーチされた時どの程度の残留TL値をとるかどうかがわかっていない。

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%と異なっていることが知られており、長石の完全なブリーチングとは対照的である。

本研究では、新潟砂丘の数地点で採取された海岸砂試料より抽出した石英粒子を用い、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。

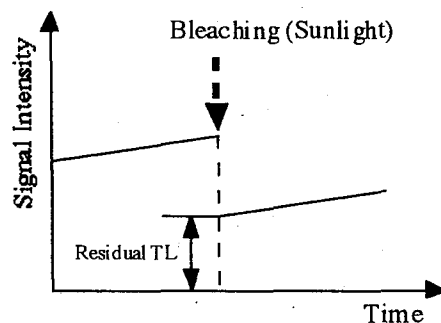


Fig. 1 Growth of TL signals observed from quartz after bleaching.

2. 実験

海岸砂試料は、はじめ水洗いした後、電磁分離を行い、磁性鉱物を取り除いた。

得られた白色鉱物から石英のみを抽出するために、25°C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) の画分に粒径を揃えた。最後に肉眼で残留鉱物を除去し、石英試料とした。

3. 結果と考察

Fig. 2に示した2月と8月に採取した海岸砂試料の天然TL測定の結果から、2月の海岸砂からの石英粒子は8月よりも天然でのブリーチングの影響が少ない傾向を与えており、太陽光量の多少がその原因となっている可能性が示唆された。一方、300°Cから320°Cの高温側ピークの積算強度比がRTLでは95%に、BTLでは70%にまで減少していた。この結果から、BTLの方が、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。

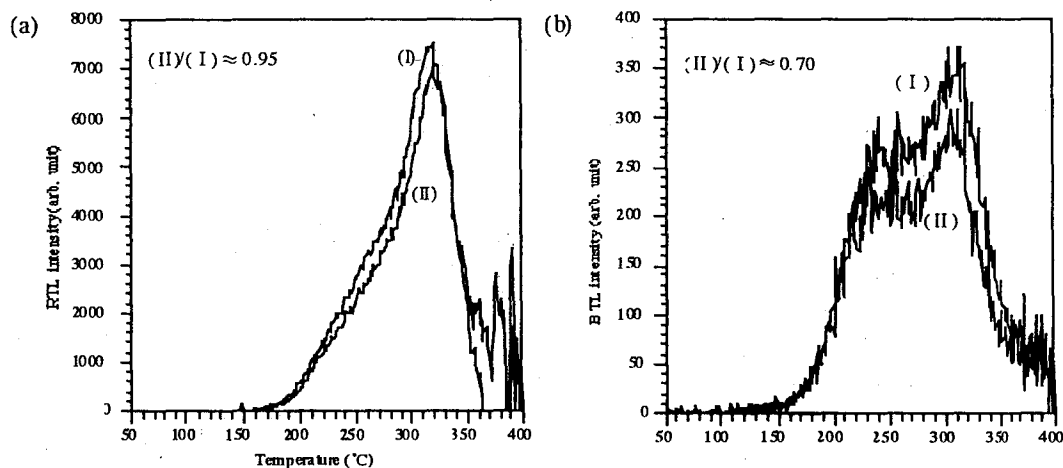


Fig. 2 Seasonal variety of RTL(a) and BTL(b) glow curve. Samples were collected in February '97 (I) and August '95(II).

1) Hashimoto, Sugai et al., *Geochem. J.*, in press (1997)

SUNLIGHT BLEACHING EFFECTS OF NATURALLY ACCUMULATED THERMOLUMINESCENCE

Noriyuki SUGAI, Naoya SUGIYAMA, and Tetsuo HASHIMOTO

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nii-gata University

Naturally accumulated thermoluminescence (NTL) 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. The different intensities of NTL among the collecting month were found to be dependent on the sunlight bleaching, yielding slightly high NTL in February. In comparing red-NTL with blue-NTL, the latter gave the tendency to be affected sensitively by bleaching treatment.

JC10 低温照射で石英中に生成する水素ラジカルとアルミセンター

(新潟大理) 片山 肇・橋本 哲夫・須貝 紀之・西山 笑子
(京大炉) 長谷 博友

[はじめに]

石英への電離放射線作用の結果の一つとして、熱ルミネッセンス (TL) があるが、この石英からの TL は赤、青の 2 つの発光色に大別されることが知られている。近年の研究で青色 TL (BT L) の発光原因が石英中のアルミニウムホールセンターであると同定されてきたが、TL 強度の個体差をアルミニウム不純物濃度との相関により完全には説明できていないのみならず、産状によっては逆相関を示すものが見出されている。¹⁾

本研究では、アルミニウム以外の TL 特性関連因子として -OH 基や H₂O に注目した。そこで液体窒素温度下での γ 線照射及び電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行い、石英の青色 TL の発光原因だとされているアルミニウムホールセンター及び、-OH 基から生じる H ラジカルの比較を行った。また、石英薄片試料の赤外線 (IR) 吸収測定も行い、放射線によって生じる水素ラジカルが BT L に及ぼす影響を考察したので以下報告する。

[実験]

様々な産地の石英粉末試料を微粒子状にし液体窒素温度で γ 線照射後、試料を 77 K に保持したままのものと、一旦室温まで戻したものについて ESR 測定を行い、アルミニウムセンター信号、水素ラジカル信号強度と形状について調べた。

また、液体窒素温度で照射したマダガスカル産石英試料の温度を徐々に上昇させながら、アルミニウムセンター・水素ラジカル信号の減衰も見た。更に、用いた試料は、純熱中性子放射化分析により含有アルミ量の測定をし、アルミニウムセンター強度との比較を行った。

また、熱処理 (各温度で 24 時間) したマダガスカル産石英薄片試料の IR 吸収スペクトルを測定し、熱処理に伴う IR スペクトル変化と BT L 感度との比較を行った。

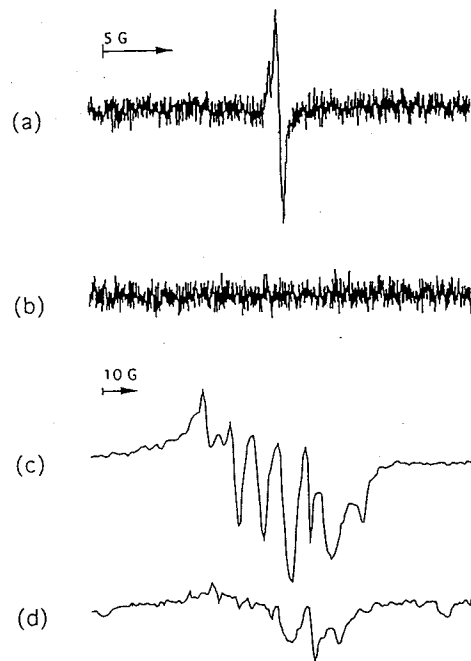


図 マダガスカル産石英に対する液体窒素温度での γ 線照射後の H⁰ラジカルの ESR スペクトル: (a) 液体窒素温度 (b) 室温まで戻したもの Alセンターの ESR スペクトル: (c) 液体窒素温度 (d) 室温まで戻したもの

※ 測定はともに液体窒素温度で行った。

[結果と考察]

液体窒素温度での γ 線照射後のESR測定により水素ラジカル(H^0)信号とともに顕著なAlセンター信号が確認された。この水素原子信号は温度の上昇に伴いアルミセンターと共に減衰し、室温では完全に消失した。また、アルミセンター信号強度と水素原子信号強度、及び、水素原子信号強度とアルミセンター減少量は共に正の相関を示した。

IR吸収測定からは、格子欠陥部位にある-OH基に対応すると考えられる 3490cm^{-1} 付近のピークが、BTL感度の上昇し始める 700°C での熱処理石英試料から急激に減少する傾向がみられた。

以上より、-OH基あるいは、含有水と電離放射線の相互作用によって生じる水素ラジカル(水素類似ラジカルを含む)が、BTLの阻害因子として働くことが示された。

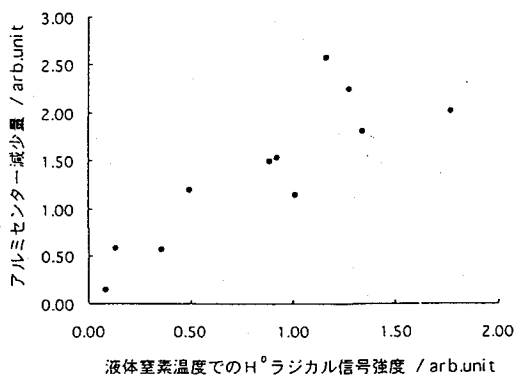


図 77Kでの γ 線照射により生成する H^0 ラジカル量と同様にして生じるAlセンターの77Kから室温まで温度を上昇させたときの減少量の比較

<参考文献> 1) Hashimoto, Katayama, Sakaue et al., Radiat. Meas., 27, 243 (1997)

HYDROGEN RADICAL AND ALUMINUM CENTER IN QUARTZ INDUCED BY γ -RAY IRRADIATION AT LIQUID- N_2 TEMPERATURE

Hajime KATAYAMA¹, Tetsuo HASHIMOTO¹, Noriyuki SUGAI¹,
Emiko NISHIYAMA¹, Hirotomo HASE²

¹Faculty of Science, Niigata University

²Research Reactor Institute, Kyoto University

Radiation induced blue-thermoluminescence (BTL) from quartz mineral has been assigned to the recombination of Al-center and released electrons from trapped sites. However, there exist some discrepancies such as negative correlation between Al-impurity contents and BTL intensities.

In this work, much attention was paid on the -OH impurities. As results, the existence of H^0 radicals and intense Al-centers were detected in ESR spectra at liquid- N_2 irradiation at liquid N_2 . On the other hand, the weakness of the Al-center signal, associated with the complete disappearance of the H radicals, was occurred on ESR signals, after warming once up to room temperature.

The intensity of H radicals on 77K irradiation offered a positive correlation with the reduction of the Al-centers after warming once the sample up to room temperature.

It was implied that H^0 radicals (or H^0 -like radicals) derived from radiolysis of OH impurities could operate as a "killer" of raditon-induced BTL in quartz.

kata@curie.sc.niigata-u.ac.jp

JC11

長石からの幾つかの放射線誘起ルミネッセンス特性

(新潟大理) ○坂上央存・藤田博喜・橋本哲夫

1. はじめに

電離放射線を照射された絶縁性白色鉱物からは、照射中に放出されるラジオルミネッセンスや照射後の燐光であるアフターグロー、またこれらの後に二次励起源を用いて観測される熱ルミネッセンス (TL) や光励起ルミネッセンス (OSL) 等の各種ルミネッセンスを生じることが知られている。中でも鉱物中最も分布が広く、地殻の体積の約 50% を占める長石からは多彩なルミネッセンスが観測され、当研究室ではこれらのうち幾つかをカラー写真画像としてとらえることに成功し、報告してきた¹⁾。

本研究では長石の鉱物標本を試料とし、各種ルミネッセンスを観測してこれらの性質や相関を求めることを目的とした。

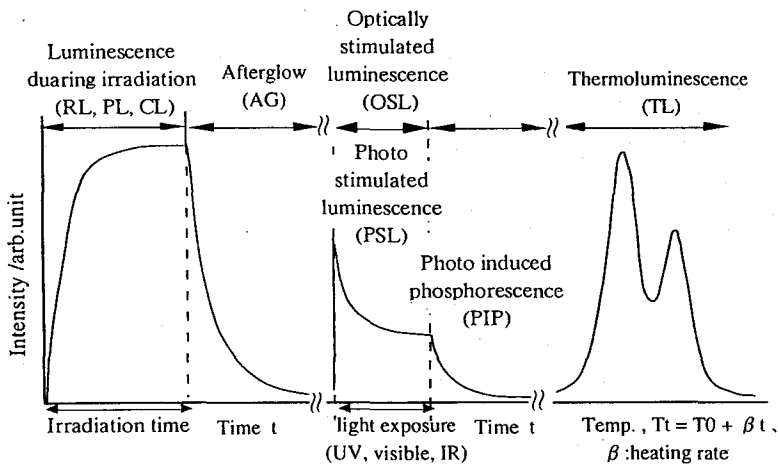


Fig. 1 Luminescence phenomena observed from insulated minerals during and after irradiation dose

2. 実験

試料はMinas Gerais, Brazil産の曹長石、福島県・石川産の微斜長石、北海道・後志支庁の灰長石等を用いた。写真観察のために鉱物標本を厚さ約1mmの薄片に切り出して表面を研磨した。粒子試料については鉱物標本を粉碎し、HClで洗浄後ふるいにかけて、250~340μmの画分を実験に用いた。

1) ラジオルミネッセンス

薄片を暗袋中でカラーフィルムの感光面に押し当てたまま⁶⁰Co-γ線照射し、線量率と照射時間を調整することにより照射中の蛍光をカラー画像にとらえた。

2) アフターグロー

人工的に X 線を付加した後、暗袋中でカラーフィルムの感光面に押し当てることによりカラー画像が得られた。発光色は長石の三相図に沿って規則的な変化を示した。

3) OSL/TL

アフターグローが消えるのを待って熱ルミネッセンス・光励起ルミネッセンスの測定を行った。検出には光電子増倍管と光子計数装置を用い、TL の昇温速度は 1°C/秒とした。OSL の励起源には波長 817nm の GaAs ダイオードレーザーを使用し、20 分間測定した。また TL・OSL それぞれについて線量応答性も調べた。

4) 光ブリーチと光励起燐光

ここでは長石の粒子試料に対し、ハロゲンランプで照射することによって照射時間に対する残留の TL/OSL レベルを測定した。また照射した試料にハロゲンランプで光照射直後、2) と同様の操作を行い、光励起燐光 (PIP) もカラーパターンとして得ることが出来た。

3. 結果・考察

長石の三相図におけるアルカリ長石側では、TL グローカーブ測定において似通ったスペクトルを示した。また曹長石では 200°C 付近に光感受性の強いピークを持ち、これは赤外レーザーで励起されやすいことがわかった。

TL や ESR (電子スピン共鳴) による堆積物の年代測定の際には、試料が地中に埋もれて放射線損傷の蓄積が始まる以前に有していた線量の見積もりが重要である。この場合、侵食・運搬過程の中で鉱物粒子が太陽光にさらされることによりそれ以前の蓄積線量がゼロセットされ、堆積して太陽光から完全に遮断されたときから鉱物中の放射線損傷の蓄積が始まることが前提とされている。光ブリーチ実験では、TL は数時間のハロゲンランプ照射の後にほぼ一定レベルに落ち着き、一方 OSL はゼロセットされることがわかった。

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

SEVERAL RADIATION-INDUCED LUMINESCENCE PROPERTIES
FROM SOME FELDSPARS

Hisanobu SAKAUE, Hiroki FUJITA, Tetsuo HASHIMOTO
Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University

Several luminescence phenomena (*after glow* (AG), *thermoluminescence* (TL), *optically stimulated luminescence* (OSL) etc.) due to γ and X rays irradiation were observed from feldspar grain and slice samples. After artificial irradiation, slice samples were followed by photographic methods (*after glow color images*, *TL color images*, etc.), while grain samples were examined from aspects of their qualitative properties. A systematic spectrum change due to their dominant elements was observed for AGCIs. TL and OSL dose response were examined, and TL after laser irradiation was also measured to search their mutual correlation. The TL glow curve of albite gave a light-sensitive peak at $\sim 200^\circ\text{C}$; probably the trapped electrons related to this peak could be evicted by IR light easily. Samples were also exposed to a halogen lamp to investigate TL and OSL bleaching behavior.

JC12

放射化学教育を目的とした液体シンチレーション
カウンタによるカリウム-40の測定

(北里大医療衛生)○小川 幸次、斎藤 充平(北里大衛生)野崎 正

[はじめに]

天然のカリウムにはカリウム-40が0.0117%存在し、約89.3%の β^- 壊変と10.7%のEC壊変をし β 線($E_{\max} = 1.31 \text{ MeV}$)と γ 線(1.46 MeV)とを放出する。カリウムは天然に多く存在し、親しみのある元素である。また、天然のカリウム-40は比較的容易に測定できるから、天然のカリウムが自然のRIの教育材料として利用されている。RI教育には講義と共に行われる実習(実験)が不可欠であると考えられ¹⁾、我々の経験からも学生にとって実習はRIをより深く理解するのに大変役立っている。天然カリウム中のカリウム-40の測定に液体シンチレーションカウンタ(LSC)も使われている。カリウム化合物1g程度(1,700 cpm/gK)で、限られた実習時間内で測定が可能であり実習項目としても使われているが、さらに最適条件を確立するためにカリウム化合物の選択、溶解法、クエンチング、測定結果の利用法などの諸条件について検討した。

[実験]

カリウム源として塩化カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、安息香酸カリウム(全て市販品)について検討した。カリウム源を約1gを電子天秤で秤量し、20mlバイアル中でメタノールと水を用いてシンチレーター(20ml, Aquasol-2, Packard)で溶かし、数時間放置後、放射能測定(10分)した。LSC(Tri-Cave, Packard)を用い、P-32の β 線エネルギー範囲(0-1700, 5-1700, 50-1700 KeV)で自動的に行った。得られた測定値は、カリウム化合物の重量より計算した放射能に対する比(計数効率)として示した(表-1)。またニトロベンゼン、四塩化炭素を添加しクエンチングについても検討した。

[結果と考察]

塩化カリウムは水とメタノールを用いてもシンチレーターには溶け難く、沈殿の生じている状態で測定したが、結果はカリウムの β 線の放出割合に近い値を示した。酢酸カリウム、プロピオン酸カリウムを溶解させるにはメタノールが必要であった。メタノールを入れない場合は沈殿を生じている状態で測定しが、計数率の低い結果を示した。酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、安息香酸カリウムは水とメタノールを用いてシンチレーターに均一に溶解させることができ、計数効率も β 線の放出割合に近い値(0-1700, 5-1700 keVの範囲で)を示した。クエンチング効果のある化合物の添加において、ニトロベンゼンを0.1ml添加するとそれぞれのエネルギー範囲で計数効率の減少を示したが、四塩化炭素では50-1700keVのみで低い値を示し、両者のクエンチングの程度を示していると考えられる。カリウム源としてはカリウム含量の高い化合物が優れているが、プロピオン酸カリウムは酢酸カリウムのような吸湿性も少なく、シ

ンチレータに対する溶解性もよく、5g程度まで20mlバイアルで測定が可能なので、プロピオン酸カリウムが最も適していると判断される。

我々の学生実習では、天然カリウム中のカリウム-40の放射能の計算とその測定後、人体には体重の0.2%のカリウムがあるとして、各人の体重からカリウム-40の放射エネルギーを求め、簡単な仮定（ γ 線の吸収は無視し、 β 線は全て吸収される。 β 線の最大エネルギーの1/3を平均エネルギーとする）のもとに1年間のカリウム-40の β 線による内部被曝線量（0.12 mGy/year）の計算を行っている。

この天然カリウムを放射線源とした実験は障害防止法の適用外で行えることも長所の一つである。天然の放射性物質の測定は、学生や一般市民に実験によって放射性同位元素の理解をさせるときの好材料であると考えている。

Table-1 Measurement of ^{40}K in chemical reagents by LSC

Compound (1g)	Measurement Condition*			Counting Efficiency (%)		
	H ₂ O(ml)	CH ₃ OH(ml)	other additive	0-1700KeV***	5-1700KeV	50-1700KeV
KCl (52.45%**)	3	-		89.78	97.49	59.57
	3	5		90.33	88.87	70.73
CH ₃ CO ₂ K (39.85%)	1	-		45.28	27.81	12.97
	1	3		85.98	83.53	73.05
C ₂ H ₅ CO ₂ K (34.86%)	1	-		68.76	55.75	43.01
	1	1		90.81	89.30	80.16
	1	3		93.33	91.83	82.02
	1	1	nitrobenzene 0.1ml	80.06	70.20	0.00
	1	1	CCl ₄ 0.1ml	91.20	89.06	63.72
C ₆ H ₅ CO ₂ K (24.41%)	2	2		92.33	90.86	74.23

*LSC Measurements were carried out after the addition of Scintillator cocktail(Aquasol-2, 10ml) to the vial.

** Potassium content(%)

*** Energy channel of LSC measurement

参考文献

- 1) 松浦辰男, 三木良太 第33回理工学における同位元素研究発表会要旨集 p 23 (1996).

LIQUID SCINTILLATION MEASUREMENT OF ^{40}K FOR THE EDUCATION ON RADIOACTIVITY

Koji OGAWA*, Juhei SAITO* and Tadashi NOZAKI**

*School of Allied Health Sciences, ** School of Hygienic Sciences, Kitasato University

Liquid scintillation counting of ^{40}K in an ordinary potassium compound is a highly suitable experimental task in general education on radioactivity. Potassium propionate is of properties suitable for this purpose. The counting efficiency is about 90%, giving about 1,700 cpm/gK, depending little on the measurement conditions. The result of counting can be used for the exercise of calculating our internal radiation exposure.

JA06 BIOCHEMICAL STUDIES OF BLOOD COMPONENTS AND TRANSPORT PROTEINS BINDING WITH VARIOUS TRACE ELEMENTS

N. Sotogaku¹, K. Endo¹, R. Hirunuma, S. Enomoto, S. Ambe, and F. Ambe²

¹Showa College of Pharmaceutical Sciences, Higashi-tamagawagakuen, Machida, Tokyo 194, Japan

²The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako, Saitama 351-01, Japan

Summary : The binding affinity of 13 elements, Be, V, Mn, Zn, Se, Rb, Sr, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb, and Lu, to blood components and serum proteins was investigated using the multitracer technique. The results will be discussed in terms of chelating ability of metal ions.

Key words : serum protein, bio-trace elements, multitracer technique, pH-dependence

Metal ions which are absorbed into body from digestive organs are passed into blood and are transported to organs. The blood is composed of plasma and corpuscles, both of which affect transportation of metal ions. The transport and chemical state of metal ions are of basic importance in bio-inorganic chemistry, but they have not yet been understood completely. In this work, we have studied binding activities of blood components for various metal ions and the pH effect on the binding of various metal ions with serum proteins using the multitracer technique.

A multitracer was prepared by employing an established procedure.¹⁾ Fifty ml of blood was drawn from rats and mixed with 50 ml of a buffer solution (4.2 mM-citrate, 8.5 mM-sodium citrate, 12.2 mM-glucose: pH 7.4), then the buffer solution containing the blood was separated into plasma, corpuscles, and erythrocyte ghost. The binding activities of various trace elements with the blood components were examined by γ -ray spectrometry using the multitracer. In addition, as serum proteins, albumin, β -globulin, γ -globulin, apotransferrin and holotransferrin were used.

The pH dependence of affinity metal ions to serum proteins were examined by ultrafiltration and γ -ray spectrometry.

From the analysis of the γ -ray spectra, thirteen elements (Be, V, Mn, Zn, Se, Rb, Sr, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb, and Lu) were simultaneously determined under strictly identical experimental conditions.

The binding percentages of Be, Mn, Zn, and Sr are high for the plasma component. Above around pH 7.5, the binding percentage of Be and Sr to albumin increased with increasing pH. These results show that net charge of the protein is important for binding of the metals, and the ionized carboxyl group is suggested as the site of binding for the metals.²⁾ Manganese showed largest affinity to albumin, followed by β - and γ -globulin. Although Mn (III) is reported to bind to transferrin in living body, the poor binding affinity found in the present in vitro experiments is considered to be due to the divalency of manganese, Mn²⁺. Zinc showed similar and high binding percentage (12-18%) for albumin, β - and γ -globulin in the pH range of 6.4-8.5, while much lower ones (0.5-1.5%) for apo- and holo-transferrin. On the other hand, Se and V are highly bound to the component of corpuscles, and the former to that of erythrocyte ghost, too. This element undergoes reductive metabolism in the erythrocyte, and the binding site of Se to erythrocyte ghost is considered to be phospholipid under consideration, because the element is highly concerned with the lipid of bio-membrane.³⁾ The REEs (Ce, Eu, Gd, Tm, Yb, and Lu) were mainly found in the plasma, and similar binding percentages (65-80%) were found.

References

- 1) Ambe, S et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. (1995) **195**, 297.
- 2) L. I. Irons et al. Biochem. J. (1962) **84**, 152.
- 3) H. Sigel, A. Sigel, and H. G. Seiler: in *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry* (Marcel Dekker, New York, 1994), pp. 551-562.

JC03

INDUCED RADIOACTIVITY IN THE EARTH
SHIELDING AROUND HIGH ENERGY PROTON
ACCELERATORS

M. Numajiri, T. Suzuki, Y. Oki, T. Miura and K. Kondo

*Radiation Science Center
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
Oho 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan*

Summary: Soil borings on the earth shielding of the 12 GeV Proton Synchrotron have been made to study soil activation at different distances from the accelerator wall. Radioactivities, such as ^{54}Mn , ^{22}Na , ^7Be and ^3T were measured in the soil samples.

Key words: proton accelerator, soil activation, earth shielding

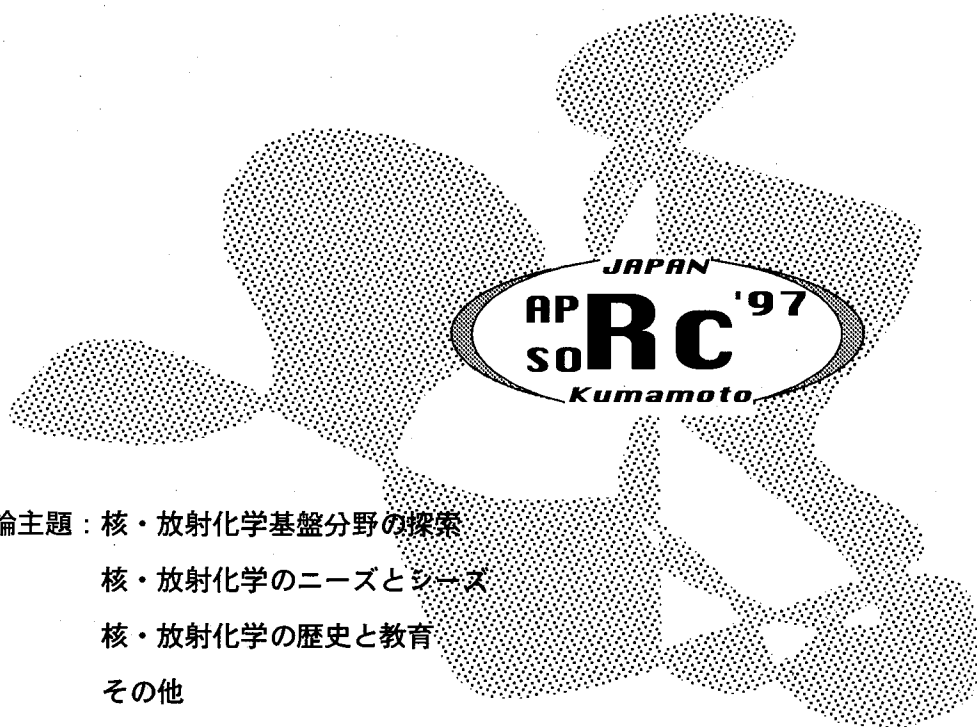
Earth shielding has been used, in most cases as a supplement to concrete and steel shieldings, to absorb the very penetrating radiations produced at high energy proton accelerators. After completion in 1976, the 12 GeV PS (Proton Synchrotron) at KEK (High Energy Accelerator Research Organization in Japan) has been operated for about 20 years. The mean beam current and the estimated beam loss have been about $0.15 \mu\text{A}$ and about 9×10^{10} protons/s, respectively. The major part of the accelerator is underground, and as a result of beam losses the earth shielding has been exposed to high energy secondary radiations (mostly neutrons) penetrating concrete tunnel walls and has become partly radioactive. The radioactivities have been accumulated in the soil during past 20 years' operation.

Although a variety of radionuclides are produced in the earth shielding through various nuclear reactions, a few radionuclides such as ^{22}Na and ^3H are of special concern from an environmental and radiological viewpoints, since most other radionuclides are adsorbed in soils. ^{22}Na is produced mainly by $\text{Na}(n,2n)$ and $\text{Al}(n, \alpha 2n)$, while ^3H is produced through spallation reactions of soil elements (Si, Al, Fe, Na, O etc.). It is very important in accelerator shielding designs to estimate these radioactivities induced in soils surrounding the accelerator room.

Soil borings on the earth shielding of the 12 GeV PS have been made to study soil activation at different distances from the accelerator wall. Radioactivities, such as ^{54}Mn , ^{22}Na and ^7Be were measured in the soil samples by a gamma ray spectroscopy. In order to measure radionuclides contained in moisture of the soil samples, the soil samples were gently heated and distilled. Only tritium was measured in moisture of soil: the activity was measured using a liquid scintillation counter. Their induced radioactivity distributions in the earth shielding are explained based on the neutron fluxes experimentally obtained using the activation method.

討論会特別講演

特別講演 LEAD LECTURE



討論主題：核・放射化学基盤分野の探索

核・放射化学のニーズとシーズ

核・放射化学の歴史と教育

その他

- APSORC '97 KEYNOTE THEME -
EVER ONWARD TOWARDS THE FRONTIERS OF
RADIOCHEMISTRY IN THE
SECOND CENTURY OF RADIOACTIVITY DISCOVERY

LLJ

核融合炉開発における放射化学の役割

奥野 健二 (静岡大理附属放射化学研究施設)

