

(武工大・原研) ○平井昭司 鈴木章悟

## 1. はじめに

近年, Ge(Li)半導体検出器の発達に伴ない, 微弱放射能の測定に高性能Ge(Li)検出器が用いられてきている。微弱γ線の測定においては検出感度を向上させるために厚い鉛, 鉄などのしゃへい材で検出器の周囲をしゃへいし, 外部放射線の影響を少なくすることは可能である。しかしながら, しゃへい材自体に含まれている放射性核種並びにGe(Li)検出器及びその付属装置を構成する材料中に含有される放射性核種の存在が微弱γ線測定では重要な問題となる。しゃへい材は, 充分吟味して購入することは可能であるが, Ge(Li)検出器は, 製造業者に任せられ, ほとんど評価することはできない。Ge(Li)検出器の検出部はアルミニウム製のエンドキャップで構成されている。通常アルミニウムには, 多くのウラン, トリウム元素が含有され, そのためU系列及びTh系列からの放射性核種も多く存在し, それらのγ線の放出は, バックグランド計数を高めることになる。このような研究は既に報告され, Ge(Li)検出器の経年変化と共に, バックグランド計数も変化することが知られている。これらの研究においては, 検出部における全体の放射能の変化を追って評価をしているが, 実際アルミニウムエンドキャップを分析して評価することは不可能なので行なわれていない。本研究は, 使用不能なGe(Li)検出器を用いて, アルミニウムエンドキャップ中のウラン, トリウムを中性子放射化分析し, ウラン, トリウム含有量を把握することを研究目的とした。

## 2. 実験

製作年代の異なる同一メーカーの4種類のアルミニウムエンドキャップについて分析を行った。試料はそれぞれエンドキャップの横の部分2箇所(約5×50mm位(重量約1g)の大きさに切断し, 表面をエッチングしたのち, 二重のポリエチレン袋に封入し, 照射した。照射は武蔵工大炉(MITRR)(TRIGA-II型, 最大熱出力100kW)の中央実験管(熱中性子束密度 $3.2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ )で5時間行った。U, Thの比較標準試料は試料と別に同様の条件で照射を行い, 両者の照射時の中性子束の変動をAl-1.5% Sb合金ワイヤー(約20mg)のフラックスモニターで補正した。照射約6日間の冷却後試料を新しいポリエチレン袋に移し替え, Ge(Li)検出器(相対効率13%, 半値幅2.1 keV)と4096チャンネル波高分析器(GAMAシステム)とで約1時間γ線測定を行い,  $^{239}\text{Np}$ ( $T_{1/2}$ : 2.35日, 106 keV, 228 keV, 278 keV)を検出し, Uを定量した。更に, 同一試料を約20日間冷却後, 約12時間測定し,  $^{233}\text{Pa}$ ( $T_{1/2}$ : 27.0日, 311 keV, 340 keV)を検出し, Thを定量した。

ひらいしろうじ・すずきしろうご

表 1 アルミニウムエンドキャップ中のU, Thの濃度

試料番号	製作年代	U濃度(ppm)	Th濃度(ppm)	エンドキャップの高さ(cm)
1-A	1976	0.369 ± 0.027	0.155 ± 0.016	14.7
1-B	1976	0.371 ± 0.013	0.153 ± 0.007	
2-A	1978	0.480 ± 0.030	0.090 ± 0.010	9.2
2-B	1978	0.497 ± 0.024	0.095 ± 0.006	
3-A	1975	0.452 ± 0.024	0.086 ± 0.013	9.2
3-B	1975	0.438 ± 0.020	0.083 ± 0.010	
4-A	1972	0.767 ± 0.030	0.127 ± 0.014	9.2
4-B	1972	0.759 ± 0.029	0.126 ± 0.017	

### 3. 結果および考察

分析結果を表1に示す。試料のA,Bの違いはエンドキャップの横の内筒部分の対角線上の2箇所を切り取ったものである。AとBを比べると2-Aと2-BのThの分析値が多少異なっているほかはよく一致していた。分析結果の誤差は測定した2~3本のγ線ピークにより濃度が決定されたときのバラツキと比較標準試料の誤差とを加えたものである。

Uの濃度については製作年代の古い4番の試料が0.76 ppmと一番高濃度であり、それ以降に製作されたものはU濃度がその半分近くになっている。このことは、アルミニウム材の精製技術が向上し、エンドキャップに利用されてきていると思われる。最近注目されているLSI(大規模集積回路)材料に使用されるアルミニウム材料中のU濃度は、0.00数 ppm以下とかなり低濃度になっているが、それらに比較するとまだまだ高濃度である。

Thの濃度については1976年製の1番の試料が0.15 ppmと一番高濃度であり、次いで4番の試料であり、製作年度による差はあまりみられなかった。

以上のように、Ge(Li)検出器のアルミニウムエンドキャップ中にはUが0.8~0.3 ppm程度、Thが0.1 ppm程度含まれており、検出器自体による天然の放射性核種からのγ線の影響も微弱γ線測定には考慮すべきことと思われる。そしてメーカーにも材料の吟味を期待したい。

(武蔵工大・原研)の鈴木章悟, 本多照幸, 岡田往子, 平井昭司

## 1. はじめに

中性子放射化分析のγ線スペクトロメトリーにおいて、100 keV以下の低エネルギー領域のγ線およびX線についてはあまり利用されていないが、放射化分析に有用な核種のピークがいくつか存在する。従ってこれらを利用することにより放射化分析の適用範囲が広がるものと期待される。

本研究は低エネルギーγ線やX線の測定に有効なPure Ge検出器によるLEPS (Low Energy Photon Spectrometer)を用いて、石炭およびフライアッシュ中の微量元素の中性子放射化分析を行った。約10 keV~200 keVのエネルギー領域にγ線およびX線を放出する核種をLEPSにより測定し、多元素同時定量する方法を検討した。試料としてはGe(Li)検出器を用いた前回と同様にNBS (National Bureau of Standards)の石炭およびフライアッシュの標準物質を用いた。

## 2. 実験

試料はNBS標準物質の瀝青炭 (SRM 1632a), 亜瀝青炭 (SRM 1635) およびフライアッシュ (SRM 1633a) であり、それぞれ凍結乾燥したのち、シリカゲルを入れたデシケーター内に保存したのち約10~80 mgを精秤し、ポリエチレン袋に二重封入した。各試料とも重量を変化させて5種類作った。

照射は生成核種の半減期により、短時間及び長時間の2種類の条件で武蔵工大炉 (MITRR) で行った。試料のγ線およびX線の測定は比較的大容量のPure Ge検出器 (表面積500mm<sup>2</sup> 厚さ15mm) と4096チャンネル波高分析器で行った。Pure Ge検出器は通常のGe(Li)検出器よりも分解能が約3倍すぐれており、100keV付近での複雑なγ線ピークの分離が可能となる。検出器のしゃへい体としては外側から厚さ60mmの鉄材、厚さ2mmのカドミウム板、厚さ10mmの無酸素銅板、厚さ5mmの亚克力板を用いており、内容積は25×25×35cm<sup>3</sup>である。さらにしゃへい体の上部はクライオスタットの底には厚さ50mmの鉛ブロックを置いている。試料は検出器から10~30mmはなして測定した。

短時間照射は原子炉の気送管 (熱中性子束密度  $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) で5分間照射し4~30分冷却後、15~25分測定し、<sup>60m</sup>Co, <sup>239</sup>U, <sup>128</sup>I, <sup>165</sup>Dy, <sup>134m</sup>Cs, <sup>80m</sup>Br, <sup>152m</sup>Euの核種により7元素を定量した。

長時間照射は中央実験管 (熱中性子束密度  $3.2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) で5時間照射し、3~8日冷却後、1~10時間測定し、<sup>187</sup>W, <sup>140</sup>La, <sup>153</sup>Sm, <sup>239</sup>Np (<sup>239</sup>Uの娘核種)の核種により4元素を定量した。さらに同一試料を15~50日冷却後、再び10~40時間測定し、<sup>177</sup>Lu, <sup>147</sup>Nd, <sup>131</sup>Ba, <sup>233</sup>Pa (<sup>233</sup>Thの娘核種), <sup>169</sup>Yb, <sup>141</sup>Ce, <sup>181</sup>Hf, <sup>59</sup>Fe, <sup>160</sup>Tb, <sup>182</sup>Ta, <sup>75</sup>Se, <sup>162</sup>Euの核種により12元素を定量した。

すずきしょうご・ほんだてるゆき・おかだゆきこ・ひらいしょうじ

### 3. 結果

Table 1に分析結果を示す。定量できなかった元素については検出限界値を示す。またNBSの保証値および参照値についても示す。SeはNBSの保証値に比べて多少高めであり、SRM1635のFeは低めの定量値となった。その他はNBSの保証値と比較的よく一致していた。LEPSではCo, Cs, Uなどの分析は通常の放射化分析より短寿命の核種を用いるため迅速に行なうことができる。

Table 1 Concentration of elements in coal and fly ash samples

Unit : ppm

Element	SRM 1632a		SRM 1635		SRM 1633a	
	this work	NBS*	this work	NBS*	this work	NBS*
Co	6.1	(6.8)	0.61	(0.65)	45	(46)
I	2.0		<0.75		<4.5	
Dy	2.2		0.36		17	
Cs	2.6	(2.4)	2.1		11	(11)
Br	39		1.22		<4.4	
W	0.87		<0.40		6.5	
La	11.6		1.4		66	
Sm	3.1		0.35		21	
U	1.17	1.28±0.02	0.24	0.24±0.02	9.6	10.2±0.1
Lu	0.129		0.038		1.04	
Nd	14.6		1.38		87	
Ba	104		70		1300	(1500)
Th	4.3	4.5±0.1	0.58	0.62±0.04	25.2	24.7±0.3
Yb	1.16		0.175		8.4	
Ce	27	(30)	3.1	(3.6)	167	(180)
Hf	1.20	(1.6)	0.23	(0.29)	6.1	(7.6)
Fe	10900	11100±200	2050	2340±140	96000	94000±1000
Tb	0.43		0.059		2.7	
Ta	0.35		0.045		1.92	
Se	2.8	2.6±0.7	1.03	0.9±0.3	12.4	10.3±0.6
Eu	0.50	(0.5)	0.061	(0.064)	3.9	(4)

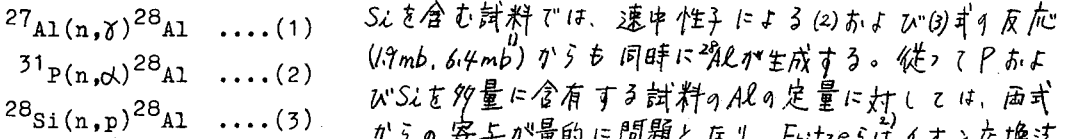
\* Data from NBS certified values. Values in parentheses are information values only.

1) 鈴木, 本多, 鈴木, 平井 : 第25回放射化学討論会 講演要旨集 p124 (1981)

リン、ケイ素の共存する試料中のアルミニウムの原子炉中性子放射化分析 —  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$  反応の影響に —  
 (京大原子炉) 岩田志郎, 笹島和久 (近畿大理工) 水本良彦  
 (和歌山医大) 八瀬善郎, 吉益丈夫

I. はじめに

Ge(Li)検出器を用いた原子炉中性子放射化分析法は、比較的簡単にしかも多数の元素を同時に定量できるために広い分野で利用されている。この分析法でAlは、原子炉内の熱中性子による(1)式の反応から生成する $^{28}\text{Al}$ ( $T_{1/2}=2.31\text{min}$ )から定量されるが、Pおよび $^{28}\text{Si}$ を含む試料では、速中性子による(2)および(3)式の反応(1.9mb, 6.4mb)からも同時に $^{28}\text{Al}$ が生成する。従ってPおよび $^{28}\text{Si}$ を多量に含有する試料のAlの定量に対しては、両式からの寄与が量的に問題となり、Fritzesはイオン交換法を用いた前処理にてPおよび $^{28}\text{Si}$ を分離除去することにより、生体試料中の0.3ppm程度のAlを定量している。ここでは、(2)および(3)式からの寄与を量的に見積るために役立つと考えられるAlとPおよび $^{28}\text{Si}$ から生成する $^{28}\text{Al}$ の比放射能(Al, P, Siの単位重量の放射能の比(R))を比放射能、熱中性子束( $\phi_{th}$ ), 速中性子束( $\phi_f$ )の測定から求め、この結果を筋萎縮性側索硬化症(ALS)およびパーキンソン病呆症(PD)の脊髄および脳中のAlの定量に応用した。



からの寄与が量的に問題となり、Fritzesはイオン交換法を用いた前処理にてPおよび $^{28}\text{Si}$ を分離除去することにより、生体試料中の0.3ppm程度のAlを定量している。ここでは、(2)および(3)式からの寄与を量的に見積るために役立つと考えられるAlとPおよび $^{28}\text{Si}$ から生成する $^{28}\text{Al}$ の比放射能(Al, P, Siの単位重量の放射能の比(R))を比放射能、熱中性子束( $\phi_{th}$ ), 速中性子束( $\phi_f$ )の測定から求め、この結果を筋萎縮性側索硬化症(ALS)およびパーキンソン病呆症(PD)の脊髄および脳中のAlの定量に応用した。

II. 実験

上記Rを求めるために用いた試料は、Al箔(99.99%),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (特級試薬)および高純度Si片(99.99%)である。 $\phi_{th}$ および $\phi_f$ は $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ および $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ 反応を用いた放射化法から求められ、このためにAu箔(99.99%)およびAl箔が用いられた。ALSに関する試料は、0.5~1mm厚に切り出された脊髄および脳の前頭葉でいずれも74歳における症例である。AlおよびPを定量するための標準試料は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  および  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  を濾紙に吸収させて準備された。これらの試料を京大原子炉(KUR)の圧気輸送管No.3 (Pn-3)照射孔にて5MW出力で5分間又は60分間照射し、その後50cm<sup>3</sup>Ge(Li)検出器および1024チャンネル波高分析器で線スペクトルを測定した。また $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{P}$ 反応から生成した脊髄および脳中の $^{32}\text{P}$ のβ線(1.70MeV)をGM検出器で測定した。なお $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は、不純物として予想されるAlの(1)式の寄与を考慮して0.5mm又は1mm厚のCd板で包んで照射された。

III. 結果および考察

(1) 比放射能の比Rについて

線スペクトルの $^{28}\text{Al}$ の1779keV光電ピーク面積から得られたAlとPからのRをTable 1に示す。裸およびCdで包まれた試料から得られたRの平均値は、それぞれ777±11, 812±7であり、前者の値は後者に比べて小さく、しかもかなりのバラツキがあった。これは、試料中の不純物Alによる(1)式からの寄与のためと考えられる。

この比Rは、照射孔における $\phi_{th}$ と $\phi_f$ を用いて次の(4)式で与えられる。式中の $M_{Al}$ ,  $M_P$ はAl

$$R = \frac{M_P a_{Al} \sigma_{Al} \phi_{th}}{M_{Al} a_P \sigma_P \phi_f} \dots (4) \quad \text{およびPの原子量であり、} a_{Al}, a_P \text{は}^{27}\text{Al} \text{および}^{31}\text{P} \text{の}$$

存在比である。また $\sigma_{Al}$ ,  $\sigma_P$ はそれぞれ(1)および(2)式

いわたしろう・ささいまかずみさ・みずもとよしひこ・せせよしお・よしますふみお

の反応断面積である。実験から得られた $\phi_{H}$ および $\phi_{F}$ は、 $\phi_{H} = 1.94 \times 10^{13}$ 、 $\phi_{F} = 3.57 \times 10^{12} \text{ } \mu\text{m}^2 \text{ sec}$ であり、これから求められた $R$ 値は785となり、Table 1の結果とほぼ一致した。 $R$ は(4)式から明らかのように $\phi_{H}/\phi_{F}$ 比に關係する。KURの $P_{H-3}$ における $\phi_{H}$ および $\phi_{F}$ の値は、炉心燃料配置等によってかなりの違いが見られるが、 $\phi_{H}/\phi_{F}$ 比は約5とほぼ一定である<sup>3)</sup>。従って

ここで求めた $R$ 値は、炉心燃料配置等が大きく変化しない限り $P_{H-3}$ における固有な値として取り扱えるであろう。

なおALとSLから得られた $R$ 値は282±8であった。

(2) ALSおよびPDの脊髄および脳におけるALとPについて

Pの含有量は<sup>32</sup>Pのβ線の測定結果から定量された。<sup>32</sup>Pの同定は、照射後10日~50日間にわたる減衰曲線およびAL吸収体によるβ線の吸収曲線の解析から行われた。ALの含有量はβ線スペクトルの<sup>26</sup>Alの1779 keV光電ピーク面積から求められた。各試料に対する(2)式からの寄与は、Pの含有量と上記の $R = 812 \pm 7$ とから算出して補正された。なお(3)式からの寄与はSLの含有量(100 ppm以下)と上記の282±8とから2%以下となり、ここでは無視した。得られたALSおよびPDの脊髄の結果を対照と比較してTable 2に示す。表中には補正前の(2)式からの寄与を含んだ値をも参考までに示した。ALSおよびPDのALに対する(2)式からの寄与は約10%以下と小さいが、AL量が少ない対照に対しては約40%と大きくなることが見られた。このように正確に定量されたAL量はPD>ALS>対照の順で少なくなり、ALS>対照の傾向は本邦例と同様であった<sup>4)</sup>。また脳の前頭葉に対する結果は脊髄のそれとほぼ同様であった。表中のP含有量の4000~8000 ppmの違いは、ホルマリン液による保存中の溶出に關係してはと考慮される。

以上のように脊髄、脳等の生体試料のALの原子炉中性子放射化分析では、(2)式による寄与がかなり量的に問題となり、ここで求めた照射孔固有の $R$ は、この量的な見積りに対して役立つものと思われる。

Table 1. Ratios of the specific <sup>28</sup>Al activity produced from Al to that from P.

Cd cover for (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .	Specific <sup>28</sup> Al activity (cps/mg)		Ratio	
	Al	P		
Bare	9185 ± 118	11.93 ± 0.22	770 ± 17	
	9228 ± 124	12.17 ± 0.25	758 ± 19	
	9215 ± 108	11.92 ± 0.39	773 ± 27	
	8920 ± 110	11.04 ± 0.26	808 ± 21	
Cd cover	0.5mm	9228 ± 124	11.36 ± 0.25	812 ± 21
		9215 ± 108	11.17 ± 0.26	825 ± 22
	1 mm	9185 ± 118	11.58 ± 0.41	793 ± 30
		8848 ± 101	10.83 ± 0.25	817 ± 21

Table 2. Al and P contents in spinal cords of ALS, PD and control cases in Guam.

Sample	Sex	Age at death (yrs)	P content (ppm)	Al content (ppm)	
				With correct.	Without correct.
ALS	F	62	4965 ± 72	159 ± 45	165 ± 44
	M	67	8158 ± 221	71 ± 8	81 ± 7
PD	M	50	5307 ± 151	547 ± 40	554 ± 39
	F	72	4754 ± 48	267 ± 30	273 ± 29
Control	F	57	7772 ± 84	35 ± 15	45 ± 14
	F	77	7454 ± 172	19 ± 10	28 ± 9

- 1) G. Erdtmann, "Neutron Activation Tables", Verlag Chemie, New York (1976).
- 2) K. Fritze, et al., J. Radioanal. Chem., 7 (1971) 213.
- 3) 堀部 治, 他, 近畿大学理工学部研究報告, 8 (1973) 85.
- 4) 奥野 卓, 他, 近畿大学理工学部研究報告 4 (1969) 259.
- 5) ref. 6)の結果等から推定された値.
- 6) 水本良彦, 他, Radioisotopes, 29(12) (1980) 585.

1 序論 環境試料, 特に飲料水および食品, に含まれている安定ヨウ素 ( $^{127}\text{I}$ , 存在比; 1.00) の値は,  $^{129}\text{I}$  ( $T_{1/2}; 1.6 \times 10^7 \text{y}$ ) または  $^{131}\text{I}$  ( $T_{1/2}; 8.04 \text{d}$ ) 等放射性ヨウ素による体内被曝を推定する時必要とされる。安定ヨウ素の分析法の中でも, 放射化分析法は、感度が良く、前処理を伴わない場合には他からの汚染の可能性もない等優れた方法である。飲料水および食品に含まれているヨウ素は、海藻等一部を除いては、その量が少ないため非破壊法で行なうことは困難であり、中性子照射前の濃縮または照射後の分離精製等により、分析下限値を向上させることが行なわれている。従来行なわれている照射後の分離精製法は、液-液抽出法および蒸留法等であるが、それは、操作に要する時間が短いからであろう。ここでは、他核種に対する高い除染係数と操作の簡易性とを考慮しつつ、陰イオン交換樹脂カラムを用いる迅速な照射後の分離精製法について検討した結果を示す。また、この分離精製法を、飲料水中の安定ヨウ素および土壌中の安定ヨウ素と放射性ヨウ素-129の分析に適用した結果を示す。

陰イオン交換樹脂カラムを用いるハロゲン化物イオンの相互分離は、溶離剤としての硝酸イオン濃度を変化させて行う方法が効的。演者らは、ハロゲン化物イオンを樹脂に吸着させた後、ヨウ化物イオンのみを酸化し樹脂への分配係数が極めて大きい化学種とし、他のハロゲン化物イオンとの分離を行った。

2 実験と結果 イオン交換樹脂を用いるヨウ素の分離法 樹脂カラムは、直径 1.5cm のカラム容器に、陰イオン交換樹脂 Dowex 1, X-8 (C形, 50-100メッシュ) を高さ 3cm に充てんし、作製した。

試料溶液に、ナトリウムイオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを担体として加え、ヨウ素の化学種を亜硫酸水を用いてヨウ化物イオンにそろえた後、樹脂カラムに流した。亜硝酸ナトリウム-塩酸溶液を流し、樹脂相のヨウ化物イオンを酸化した。2.5M 硝酸ナトリウム溶液で臭化物イオンを溶離した後、樹脂相上端に吸着したままのヨウ素を含む化学種を次亜塩素酸ナトリウム溶液でさらに酸化後溶離した。ここで、樹脂相のヨウ化物イオンを亜硝酸で酸化すると、 $\text{I}_2$  または  $\text{ClI}_2$  が生成して、このものが強く吸着していると考えられる。

放射化分析法でのガンマ線スペクトロメトリ-用計測試料は、ヨウ素の溶離液を塩酸性とし、亜硫酸水を加えてヨウ素の化学種をヨウ化物イオンにそろえた後、パラジウム塩として分離し、作成した。

パラジウム塩でのヨウ素の回収率は 0.83, 他の化学種に対する除染係数は  $\text{Na}^+$ ;  $(3.7 \pm 3.3) \times 10^6$ ,  $\text{Cl}^-$ ;  $> 2 \times 10^3$ ,  $\text{Br}^-$ ;  $(2.2 \pm 0.4) \times 10^5$  であった。

きむらとしまさ・いしもりたつしろう・はまたたつし

照射終了から計測試料を作成し終るまでに要した時間は、50分間であった。

飲料水中の安定ヨウ素の分析 試料水15mlを石英管に入れ、立教大学原子力研究所 TRIGA II型炉の熱中性子束  $1 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  の位置で10分間照射した。照射済みの試料水を、前記の方法で処理して計測試料を作成した。ガンマ線スペクトロメトリーは、Ge(Li)半導体検出器を用いて行った。回収率は、計測試料中のヨウ素を再放射化法で分析し、加えた担体量とから求めた。

表1に得られた結果を示す。井戸水(東京都)および水道水(東京都管)のそれぞれ3回ずつの分析値は、それらの誤差を考慮すると良く一致しており、回収率も0.7-0.9と満足できる結果である。

試料名	$^{127}\text{I}$ ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回収率	試料名	$^{127}\text{I}$ ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回収率
井戸水	$(2.6 \pm 0.4) 10^1$	$(7.2 \pm 0.1) 10^{-1}$	水道水	$(4.9 \pm 0.2) 10^0$	$(7.2 \pm 0.1) 10^{-1}$
	$(1.5 \pm 0.6) 10^{-1}$	$(7.2 \pm 0.1) 10^{-1}$		$(4.4 \pm 0.2) 10^0$	$(8.4 \pm 0.1) 10^{-1}$
	$(2.6 \pm 0.4) 10^{-1}$	$(9.4 \pm 0.1) 10^{-1}$		$(4.5 \pm 0.2) 10^0$	$(7.4 \pm 0.1) 10^{-1}$
平均値	$(2.2 \pm 0.3) 10^{-1}$		平均値	$(4.6 \pm 0.1) 10^0$	

誤差は、計数の統計誤差1 $\sigma$ を示す。  
分析には、 $^{127}\text{I}$ ( $n, \gamma$ )  $^{128}\text{I}$ の核反応を利用した。

土壌中の安定ヨウ素と放射性ヨウ素-129の分析 土壌から燃焼法によりヨウ素を活性炭に集め、さらにヨウ素を石英管に封じ込める操作は、F. P. Brauerら\*の方法により行った。試料を熱中性子束  $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  の位置で4時間照射し、1時間冷却後炉より取り出した。石英管中のヨウ素を担体を食を亜硫酸水に溶解した後、前記の方法により計測試料を作成し、ガンマ線スペクトロメトリーを行った。回収率は、始めに土壌試料に加えた $^{125}\text{I}$ を計測し求めた。

表2に得られた結果を示す。放射性ヨウ素-129の現在の環境レベルは、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (原子数)で $10^{-9}$ 程度と言われており、表中の分析値は妥当な値であると見られる。

試料採取場所	$^{127}\text{I}$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$^{129}\text{I}$ ( $\text{pCi} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (原子数)
岡山県人形峠	$(1.8 \pm 0.1) 10^1$	$(1.9 \pm 1.1) 10^{-5}$	$(5.9 \pm 3.4) 10^{-9}$
石川県金沢市	$(1.1 \pm 0.1) 10^1$	$(4.2 \pm 1.0) 10^{-5}$	$(2.1 \pm 0.6) 10^{-8}$

誤差は、計数の統計誤差1 $\sigma$ を示す。  
 $^{127}\text{I}$ の分析には $^{127}\text{I}$ ( $n, 2m$ )  $^{126}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$ の分析には $^{129}\text{I}$ ( $n, \gamma$ )  $^{130}\text{I}$ の核反応を利用した。

\* F. P. Brauer, et. al, BNWL-SA-5287, Battelle (1975).



(青学大理工) 木村 幹 平尾良光 斎藤裕子

○上野 隆 風間喜久美

序論

地球化学試料中の微量元素の定量を行うことは、地球環境系におけるこれら元素の溶出移行、蓄積の状況を明らかにし、元素の循環の機構を解くために重要である。我々の研究室では、一連の研究の一環として、地球化学試料中の貴金属の定量を行った。今回は植物中の金の定量を中心にして研究を行った結果について報告する。

金の地殻中の存在度は低く Taylor (1969) は 4 ppb という値を提出し、また植物については Bowen (1966) が 0.5 ~ 2 ppb の値をえている。したがって感度の高い定量法が望ましく、中性子放射化分析は金の同位体存在比、生成核種の半減期、 $\gamma$ 線放出率などからみて最適の方法と考えられる。

$^{197}\text{Au}$  100%;  $\sigma [^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}] = 98$  バーン;  $^{198}\text{Au}$  2.7日, 412 keV  $\gamma$  95%

植物灰にそのまま非破壊放射化分析法を適用して金の定量ができれば簡便であり、多数の試料を処理するために好都合である。しかし、予備実験の結果、非破壊法は主要無機成分元素からの妨害放射能が高く適用できないことが明らかとなった。破壊法では、試料を放射化後、十分な担体を加えて溶解、金を化学分離して測定する方法が、試薬からの汚染の無視できること、化学収率を求め得ることなど利点が多い。金の場合、半減期が 2.7日と比較的長いから、この放射化後分離法によることも可能である。しかし多くの試料を分析する場合は、多数の放射性固体試料のうつけい・溶解操作の煩雑さ、実験者の放射線被曝の増大など不利な点もある。したがって、放射化前濃縮法も捨て難く、特に高比放射能の同位体トレーサーを添加して分離、濃縮を行えば、放射化前に化学収率を求めることも可能であり、分離用の試薬からのブランク値が試料中の量と同様またはそれ以下の量であると確定できれば、共同利用など限られた時期・時間に多数試料について分析を行う場合、きわめて有用であると考えられる。本報告では、定量の方法は、この予備濃縮放射化分析法による。

実験

植物試料としては、金を濃縮すると言われているスギナなど数種を選び、また国立公害研究所の標準試料 No. 1 リョウブおよび同 No. 2 クロレラを分析の対象とした。

収率トレーサー：放射化前の予備濃縮時における化学収率を求めるための同位体トレーサーは、比放射能が大きく、半減期が適当で、測定が容易であることが望まれる。この意味で、 $^{195}\text{Au}$  は半減期 183日と比較的長く、 $^{195}\text{Pt}(p, n)^{195}\text{Au}$  によって生成する。した

きむら かん・ひろおよしみつ・さいとうゆうこ・うえのたかし・かぎまきくみ

から、比放射能の高いトレーサーが得られる可能性があり、測定は99keVのγ線による。実際は、ngレベルの金が対象となるから、ターゲットに用いる白金は一度王水に溶解し、3M塩酸として、酢酸エチルで不純物の金を抽出除去したのち白金を金属に還元し、乾燥して調製した。陽子照射は東京大学原子核研究所のFMサイクロトロンを用いた。照射終了後1ヶ月放置したのち、ターゲットを少量の王水に溶解、蒸発乾固し、3M塩酸溶液とし、酢酸エチルで放射性金を抽出し、有機相を3M塩酸で数回洗浄し、蒸発し、少量の塩酸溶液としてトレーサー原液とした。

予備濃縮法 放射化前濃縮を行う場合、試薬からの汚染を抑えるために操作はできる限り简单で特異的なものでなくてはならない。またその有効さによって試薬の使用量をきわめて少量にすることが望まれることももちろんである。案出した分析法の概要は第1図の通りである。

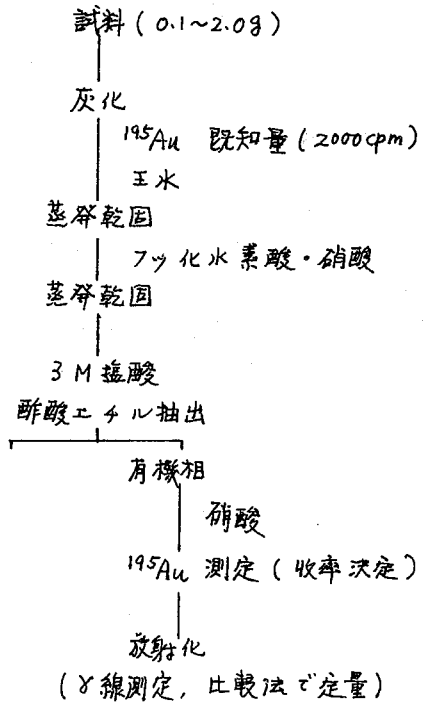
結果

分析法で問題になることの一つは、出発物質の恒量測定である。生重量のほか、速やかに恒量になる170°乾燥を一つの基準として選んだ。灰化は湿式によることが多いが、溶解を容易にして使用する酸の量を減らすため、あらかじめつぼで加熱灰化してのち溶解する方法を採った。

出発量を変えて定量を行う立本・パタソン法を適用した結果の一例を第1表に示す。

第1表 スギナの分析結果

出発 灰分量(g)	金定量値 (ng)	化学収率 (%)	金含量 (ng/g 灰分)
0.45	0.93±0.11	51.9	4.0±0.5
0.91	2.06±0.20	57.2	4.0±0.4
1.20	3.50±0.14	74.1	3.9±0.1
1.42	4.23±0.23	75.6	3.9±0.2
1.85	5.17±0.09	71.8	3.9±0.1



第1図 予備濃縮法

第1表のように、ブランク値はngレベル以下であり、中性子束密度  $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  で1時間照射の場合、1ngの金の定量が可能である。

(理研)野崎正、○岩本正子

(緒言) 固体の表面酸素の分析にはいろいろの方法があるが、そのほとんどが高真空超高真空中での測定である。しかし空气中、常圧下で、自然そのものの様子をまず知りことも、重要である。荷電粒子放射化分析法を用いれば、平滑な板として得られる試料にたいしては、適切に選定した条件下で照射することにより、常圧下の表面酸素の定量が可能となる。今回の実験では、三種類の物質の表面酸素を定量し、異なる圧力、異なる前処理での比較をした。

(方法) 以前、本会の講演りで述べたように、この方法の特徴は、同一の2枚の試料板を重ね合せ、荷電粒子照射をするところにある。このようにすると、生成核の反跳及び雰囲気酸素の影響を除くことができる。核反応は、 $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$  を使用した。Fig. 1 に照射装置、試料の装着法の概略を示す。照射時の圧力は、常圧、約 $10\sim 100\text{ Pa}$ 、 $10^{-3}\text{ Pa}$ の三種で、排気はいずれもポンプオイルの逆拡散をさけるためソープシヨンプ<sup>7</sup>、イオンポンプのみ使用した。 $^3\text{He}$  のエネルギーは、ビームが試料の分析面に達したときに、励起曲線の最大値に対応する値となるように設定した。ビーム断面は約 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ とし、約 $1\sim 2\mu\text{ A}$  で $10\text{ 分}\sim 20\text{ 分}$ 照射した。標準試料としてはマイラー箔を6枚重ね、その都度放射化曲線を描いて、前処理(エッチング)による試料厚さの微小変化にたいせられるようにした。試料としては、ケイ素、アルミニウム、鉛の三種を扱った。ケイ素は浮遊帯融解法により作成され、酸素の含量が $200\text{ PPb}$  以下であることがわかっていりものを用いた。アルミニウム板はMCR製の高純度(酸素含量 $7\text{ PPm}$ )のもの、又鉛は純度 $99.99\%$

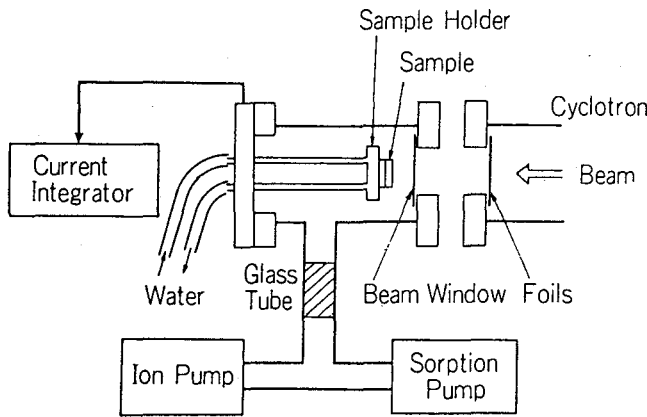


Fig.1. Apparatus for radioactivation

のものを利用した。前処理としては、試料により異なるいくつかの種類を選んで(表1参照)、アセトン洗浄又はエッチング後、直ちに蒸留水による超音波洗浄、真空乾燥した。照射した2枚の試料のうち、ビーム進行方向の1枚をとり、Ge(Li)半導体検出器と多チャンネル波高分析器により非破壊で $^{18}\text{F}$  の崩壊放射を測定し、計算により得た値の $1/2$ を、その試料の表面酸素量とする。その理由は、 $^3\text{He}$  照射により生成した $^{18}\text{F}$  の前方反跳距離の最大値は、約 $1.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  であり、後方側試料の表面酸素に

のぞきただし・いわもとまさこ

より生成した<sup>18</sup>Fも、ほとんどが前方側試料にとび込んでしまうことがわかっていりからである。

(結果・考察) Table 1.に測定結果を示す(平均値±標準偏差)。Fig.2は、Table 1を見やすくするため、大まかに図に表わしたものである。(i)アセトン洗浄するだけでは、表面の酸化膜が除かれていないので、エッチしたものより酸素量が多い。(ii)エッチした場合は、エッチ液が5%でも、酸素量に明確な差は見られない。(iii)雰囲気圧力の差は、ケイ素では明らかに酸素量に差がみられるが、アルミニウム、鉛ともに、常圧、低真空では差がない。高真空中のアルミニウムの場合若干少ない。

重ねた2枚の試料のギャップが、例えば10μmもあったとしても、そこにあり酸素量は、常圧で0.28μg・cm<sup>-2</sup>、100Paで2.7×10<sup>-3</sup>μg・cm<sup>-2</sup>であるから、当該条件下の測定結果と比較すると、誤差の範囲程度とみなしてさしつかえない。又高真空にすると、表面に吸着していた酸素が若干脱着すること、エッチした試料は、はじめの単分子層が酸化された後は、かなりゆっくり酸化膜が作られるようであるということ、等が測定結果から推定される。

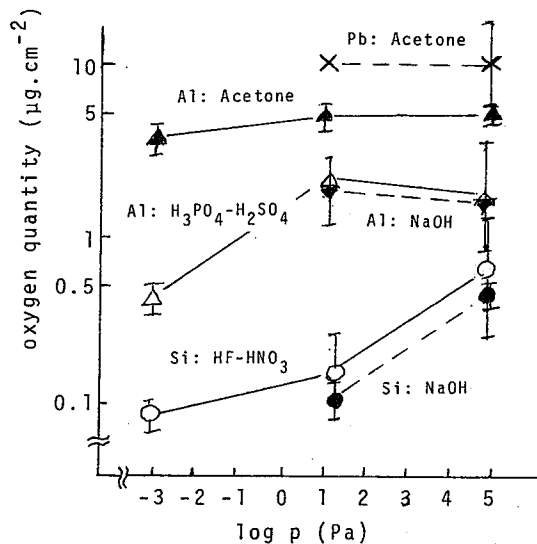


Fig.2 Dependence of the oxygen quantity on the environmental pressure

- 1) 第21回放射化学討論会 (1977)
- 2) 第24回 " " (1980)

Sample	Pressure		10 <sup>-3</sup> (Pa)	10 100 (Pa)	Atmospheric
	Pretreatment				
Si	HF-HNO <sub>3</sub>	1:3, R.T.	0.09±0.07	0.2±0.06	0.7±0.3
	NaOH	5%, "		0.1±0.02	0.5±0.1
Al	Acetone		4.0±0.3	5.6±1.7	6.6±1.6
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1, 95°C	0.4±0.02	2.1±1.4	1.7±0.9
	NaOH	5%, R.T.		1.9±0.2	1.8±0.3
Pb	Acetone			11±0.5	12±5.5
	CH <sub>3</sub> COOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20:1, R.T.			4.2±0.8

Table 1 Surface oxygen quantities (μg·cm<sup>-2</sup>)

(電電公社茨城研究所) ○鹿野弘二, 工藤 冽

## 1. はじめに

演者らは、酸素の放射化分析に関し原子炉利用を考え、これまでシリコン中の酸素の定量を検討してきた。<sup>1-5)</sup>しかし、この方法をひ化ガリウム(GaAs)中の酸素の定量に応用する場合には、マトリックスからの誘導放射能( $^{72}\text{Ga}$ ,  $^{76}\text{As}$ )が大きいため、何らかの化学分離法を用いねばならない。そこで、酸素の核反応( $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}(n,n')^{16}\text{F}$ )で生成した $^{18}\text{F}$ の分離法として、水蒸気蒸留を検討し、すでに検討しているランタンによる不足当量沈殿分離<sup>4)</sup>との組み合わせにより、GaAs中の酸素の定量を行なった。これらの結果について報告する。

## 2. 実験

## 2.1 フッ素の化学分離

水蒸気蒸留 蒸留フラスコに $^{18}\text{F}$ トレーサを含むNaF溶液を取り、 $\text{SiO}_2$ 粉末5gと $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ または $\text{H}_2\text{SO}_4$ を加える。これをマントルヒータで所定の温度まで加熱し、あらかじめ加熱しておいた水蒸気発生フラスコから水蒸気を流し、フッ素を蒸留した。蒸留温度が上がり過ぎた場合は、給水管より蒸留水を加え、所定の温度に保った。留出液量は、いずれも150~200 mlであった。

ランタンによる不足当量沈殿分離 水蒸気蒸留にランタンによる不足当量沈殿分離を組み合わせるため、留出液にランタンを加え、フッ素の沈殿生成率を調べた。留出液に $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  1 mmolを加え、モノクロル酢酸を滴下し、 $\text{HNO}_3$ - $\text{NH}_4\text{OH}$ でpHを4として、 $\text{LaF}_3$ を沈殿させた。これを10分間温浸(80-85°C)し、冷却後、上澄液の大部分をピペットで除き、沈殿を遠心分離し、 $^{18}\text{F}$ トレーサにより沈殿生成率を求めた。

## 2.2 GaAs中の酸素の定量

GaAsをSi基板にはり付け、50 $\mu\text{m}$ 程度まで研磨したもの(20×5×0.05 mm<sup>3</sup>)を分析試料とした。標準試料には $\text{SiO}_2$ を用いた。LiFを蒸着した $\text{SiO}_2$ に分析試料を重ね、JRR-2または4で、それぞれ6および4 min照射した。なお、Liの蒸着には $^6\text{Li}$ を95%濃縮したインリッチLiFを用いた。照射後、分析試料については2.1に示した水蒸気蒸留と不足当量沈殿分離により、また、標準試料については既報<sup>4)</sup>にしたがって $^{18}\text{F}$ を分離した。

## 3. 結果と考察

## 3.1 フッ素の化学分離

表1に、種々の条件でフッ素を水蒸気蒸留した場合の留出率を示す。表に示したように、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いた場合の留出率が83%であるのに対し、 $\text{HClO}_4$ の場合は担体量が120 mgと増加したにもかかわらず、100%となり、フッ素を定量的に蒸留できることがわかった。表2は、GaAsを共存させた場合のフッ素の留出率およびGa, Asの留出率を示している。フッ素の留出率はGaAsの存在にかかわらず、ほぼ100%である。一方、GaとAsの留出

しがこのうじ、くどろきよし

率はそれぞれ  $10^5$  と  $10^4$  % であり、したがって、水蒸気蒸留による Gd および As の除染係数（分離前の放射能 / 分離後の放射能）は  $10^7$  と  $10^6$  であることがわかった。また、留出液中のフッ化物を中和滴定<sup>6)</sup>により分析した結果、加えたフッ素はすべて  $H_2SiF_6$  として留出することが確認された。

水蒸気蒸留後のランタンによる不足量沈殿分離のために、以下の実験を行なった。既知量のフッ素を水蒸気蒸留し、留出したフッ化物を不足当量のランタン (1 mmol) によって分離し、フッ素の沈殿生成率から、初めに加えたフッ素を定量した。結果を表3に示す。表に示したように、46~56%のフッ素が  $LaF_3$  として沈殿し、加えたフッ素は誤差 1.4% 以内で定量された。

以上の結果から、水蒸気蒸留とランタンによる沈殿分離を組み合わせることにより、GdAs 中の酸素を定量できることがわかった。

### 3.2 GdAs 中の酸素の定量

$SiO_2$  を標準試料として、上記の化学分離法により、GdAs 中の酸素を定量した。その結果、9 および 13 ppm の値を得た。この試料はノドーフの単結晶であるが、定量された酸素は結晶育成時に使用する  $B_2O_3$  からの汚染によるものと思われる。

### 文献

- 1) H. Yonezawa et al., J. Radioanal. Chem., 68 (1982) 135
- 2) K. Shikano et al., *ibid* (in the press)
- 3) 鹿野, 工藤, 小林, 第25回放射化学討論会 (1981)
- 4) 鹿野, 工藤, 小林, 第30回日本分析化学会 (1981)
- 5) 鹿野, 工藤, 小林, 第19回理工学における同位元素研究発表会 (1982)
- 6) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, (1981) p 150.

表 1 フッ素の水蒸気蒸留

酸 (ml)	F担体量 (mg)	蒸留温度 (°C)	蒸留時間 (min)	留出率 (%)
HClO <sub>4</sub> 150	120	150-155	60	100.5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 60	50	135-140	62.5	83.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60	50	155-160	76.3	83.0

表 2 共存元素の影響

NO.	F担体量 (mmol)	GdAs 添加量 (mmol)	F 留出率 (%)	Gd または As 留出率 (%)
1	5.26	0.50	97.8	—
2	6.32	0.52	99.8	—
3	5.26	0.52	—	Gd, $1.44 \times 10^{-5}$
4	5.26	0.51	—	As, $1.24 \times 10^{-4}$

表 3 ランタンによる F の分離

NO.	F担体量 (mmol)	沈殿生成率 R (%)	F 定量値* M (mmol)	誤差** (%)
1	5.26	56.3	5.27	+0.24
2	5.26	55.7	5.33	+1.35
3	6.32	46.6	6.37	+0.93

\*  $M = 297 / R$

\*\* (%) =  $100 [(定量値 / 担体量) - 1]$

(電電公社茨城研究所) ○小林健二 工藤 冽

1. 序

演者らはマトリックス元素からの誘導放射能が極めて大きい試料の放射化分析について、定量核種と異なるRIを添加後、簡単なマトリックス元素の除去で目的元素を分離し、添加RIで化学収率を補正し、多元素を同時に定量する方法を検討してきた。<sup>1)</sup>ここではこの方法により、リン化インジウムの原料、多結晶、単結晶およびヒ化ガリウム単結晶中の微量不純物を定量したので報告する。

2. 実験

**試料:** インジウムおよびホリンは結晶育成に用いられる99.9999%の超高純度試薬を使用した。リン化インジウム多結晶は合成溶質拡散法で、リン化インジウム単結晶およびヒ化ガリウム単結晶は液体カプセル引上げ法により、それぞれ育成した試料を用いた。

**添加RI:** RIトレーサは定量核種とγ線エネルギー、半減期を異にする長半減期核種であり、日本アイソトープ協会からの購入および日本原子力研究所の原子炉で照射したものをを用いた。

**定量法:** 目的元素の重量( $M_x$ )は定量核種の放射能( $A_x$ )、標準試料の重量および放射能( $M_s, A_s$ )、添加RIの化学収率( $Y$ )から式(1)で求めた。

$$M_x = M_s \cdot \frac{A_x}{A_s} \cdot \frac{1}{Y} \quad (1)$$

リン化インジウムおよびヒ化ガリウムの分離:

表1 除染係数

リンは活性アルミナを充填したカラムに吸着させ、インジウムはジエチルエーテルでの抽出、ヒ素は蒸留、ガリウムはイソプロピルエーテル抽出で分離した。表-1に各操作によるこれら4元素の除染係数を示す。表より、これらの操作を用いれば、微量不純物がγ線スペクトロメトリーで定量できることを見い出した。

元素	RI	重量 (mg)	溶液	操作	除染係数
In	<sup>114m</sup> In	50	7M-HBr	ジエチルエーテル抽出, 5回	$2.0 \times 10^4$
P	<sup>32</sup> P	50	1M-HNO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> カラム吸着, 4回	$1.8 \times 10^4$
Ga	<sup>76</sup> Ga	110	7.5M-HCl	イソプロピルエーテル抽出, 3回	$2.7 \times 10^4$
As	<sup>74</sup> As	120	HCl	蒸留, 3回	$1.9 \times 10^5$

リン化インジウム中の微量不純物の定量

試料50mgを日本原子力研究所の原子炉JRR-4, Sパイプで5.5時間照射し、約1日間冷却した。試料は表面エッチング後、相体10~30μgを含むRIトレーサを添加し、HCl, Br<sub>2</sub>に溶解、蒸発乾固する。つぎに、塩酸ヒドロキシルアミンおよび7M-HBrを加え、ジエチルエーテル抽出を行った後、残りの水相を1M-HNO<sub>3</sub>とし、活性アルミナを充填したカラムに通す。流出液は濃縮後、Ge(Li)半導体検出器-波高分析装置により放射能測定する。定量は式(1)を用い、通常の比較法およびデュアルコンパレータ法<sup>2)</sup>によ

こばやしけんじ・くどうきよし

り行った。

ヒ化ガリウム中の微量不純物の定量

試料100 mgをJRR-4, Tパイプで1~3分間照射し、HClで表面エッチング後、担体およびRIトレーサを添加し、HCl, Br<sub>2</sub>で溶解後、塩酸ヒドロキシルアミンを加え蒸留した。残渣は2.5M-HClとし、イソプロピルエーテルで抽出し、残りの水相の放射能測定を行い、不純物を定量した。さらに、本試料についてはJRR-2で265時間照射し、30日間冷却後、非破壊放射化分析も行った。

3. 結果および考察

表-2 にインジウム, 赤リン, リン化インジウム多結晶および単結晶中の不純物の定量結果を示す。表より、リン化インジウム単結晶中の不純物濃度はインジウム, 赤リン, 多結晶より低い。特に、多結晶にくらべ全元素とも低減し、超高純度の単結晶が得られた。コバルトはインジウムおよび赤リンにくらべ多結晶中に多く存在している。一方、ナトリウムは結晶育成過程で減少していることがわかった。

表-3 にクロムをドーピングしたヒ化ガリウム単結晶(2種類)の定量結果を示す。表より、本方法および非破壊放射化分析により16元素が定量できた。また、試料No.2の不純物濃度は試料No.1にくらべ低いこともわかった。

表2: リン化インジウムの定量結果

試料 元素	インジウム	赤リン	リン化インジウム	
			多結晶	単結晶
Ba	<2.0×10 <sup>3</sup>	<7.2×10 <sup>3</sup>	<8.1×10 <sup>3</sup>	<1.9×10 <sup>2</sup>
Ce	3.3	<72	<5.7	<6.9
Co	6.9	9.9	39	20
Cs	5.6	<58	7.4	1.1
Eu	0.033	0.046	0.014	0.008 <sub>6</sub>
Ir	0.19	<1.1	0.051	0.035
Na	394	222	21	0.45
Sc	1.2	3.3	1.5	0.6
Te	<3.7×10 <sup>3</sup>	<2.5×10 <sup>3</sup>	<2.6×10 <sup>3</sup>	<1.6×10 <sup>3</sup>
Yb	3.7	<12	1.3	0.12
Zn	<20	91	77	26

単位 ppbw

表3: ヒ化ガリウムの定量結果

試料 元素	ヒ化ガリウム単結晶	
	No.1	No.2
Ce	<1.3×10 <sup>3</sup>	<2.0×10 <sup>2</sup>
Cd	<1.2×10 <sup>2</sup>	<9.1×10 <sup>2</sup>
Eu	<0.33	<0.52
Ir	<25	<0.4
Mn	23	6.3
Na	360	55
Sc	0.11	0.037
Yb	<4.3×10 <sup>2</sup>	<76
Ag	0.74	0.12
Co	0.21	0.15
Fe	47	48
Hg	1.0	1.5
Sb	0.08	0.07
Se	4.7	1.5
Zn	5.0	3.0
Cr	332	230

単位 ppbw

- 1) 小林, 工藤, 日化会第45春季年会講演予稿集, 1W42, p492 (1982)
- 2) 米沢, 重松, 工藤, 第24回放射化学討論会予稿集, 3C08, p304 (1980)



## I はじめに

放射線は医療分野で最も多く利用されている。これは放射線が医療上極めて有益であり、病気の診断や治療の上で必要不可欠の手段となっているためである。しかし放射線には生体にとって不利な作用もある。医療上の利用においても、当然のことながら障害防護対策を十分に講ずる必要がある。

放射線の生体への影響は、放射線防護の立場からみると、確率的影響と非確率的影響とに大別される。非確率的影響では障害発生にしきい値があり、障害の重篤度が線量に比例する。白内障や皮膚の悪性でない損傷等がこれに属する。一方、確率的影響にはしきい値は存在せず、障害発現の頻度が線量に比例するとされている。遺伝障害と発癌がこれに属する。

本講演では、放射線障害の中で最も深い関心をもたれている発癌の向題をとりあげ、医療分野でのこれ迄の調査研究の概要を紹介する。また医療上の被曝形式を治療（高線量レベル）と診断（低線量レベル）に大別し、それぞれの場合における障害防護対策の基本的な考え方を整理してみたいと思う。

## II 医療被曝における放射線発癌

## 1 治療照射と発癌

## (1) 良性疾患の場合

現在では放射線治療の対象は、悪性腫瘍にはほぼ限定されている。しかし四半世紀以上前の時代には、他に適切な治療手段が乏しかったことから、放射線はいろいろな疾患の治療に利用されていた。それぞれの疾患に一定の治療効果を見たのであるが、治療後長年月を経たから、これらの治療患者には発癌率が高いことが注目されることとなった。

Court-Brown と Doll の報告によると、1935年より1954年の間にイギリスでX線治療（平均線量372 rad）を受けた強直性脊椎炎患者14,554名を追跡調査した結果、52名の白血病が見出されている。これは期待値5.48名の9.5倍にあたり、統計学的有意差がある。白血病以外では、甲状腺癌、乳癌、唾液腺腫瘍などが放射線治療によって誘発されることが Hempelmannら（1975）その他の調査で明らかにされている。

教室では、1978年から1979年にかけて、本邦における放射線発癌についての病院アンケート調査を実施した。その結果133施設より回答があり、良性疾患照射後の放射線発癌と思われる症例が150例集計された。基礎疾患には、頭腺結核（50%）、白癬や湿疹などの皮膚疾患（23%）が多い。誘発癌には皮膚癌（51例）が最も多く、下咽頭癌（42例）、喉頭癌（17例）がこれに次いでいる。性は♂：♀で、平均年齢は53.7才であった。潜伏期向は最短2年から最長62年に及び、平均27年と極めて長い。

さかいくにお

## (2) 悪性腫瘍の場合

悪性腫瘍の放射線治療後に続発する腫瘍 (second malignancy と呼ぶ) には、次のような特徴が挙げられる。すなわち、①新たに生じた腫瘍が、それとも最初の癌の再発かの鑑別が困難なことがある。②一つの癌に罹患した人には、他の癌にも罹患しやすい素因のあることが想定されている。従って、照射集団の発癌リスクと一般人口のそれとを比較して相対危険度を算出することには問題がある。③良性疾患の場合に比較すると、照射線量が多い。

Second malignancy に関するこれまでの調査研究では、骨肉腫や膀胱癌などの照射野内発癌のリスクが高まることが知られている。しかし Boice ら (1980) の子宮癌放射線治療例 31,219 名を対象とした長期にわたる大規模な調査では、白血病の有意な増加はないと結論されている。また Baccarani ら (1980) のホジキン氏病を対象とした調査では、白血病の増加はみられるが、これは化学療法剤が併用された場合に限定されている。放射線治療単独では白血病の増加はみられていない。悪性腫瘍の放射線治療では、一般に 5,000 ~ 6,000 rad におよび大線量が局所的に照射されるが、このような場合には白血病増加は起らないと考えてよさそうである。

教室で行った前記の病院アンケート調査では、second malignancy と考えられる症例が 26 名集計された。これをもとに、子宮癌照射後における second malignancy の頻度を推定したところ、照射野内の軟部組織がんの発生率は高いが、白血病および大腸癌のリスクは増加しないという結果であった。

### 2 診断照射と発癌

診断照射による発癌の事例として、頻回の胸部透視による乳癌発生が MacKenzie (1965) その他によって報告されている。透視回数が増加と共に乳癌発生率の高まることが指摘されているが、この場合は診断照射とはいっても人工気胸に伴う透視であり、平均被曝線量は 1,600 R に達している。現在の診断照射の概念にはあてはまらないものである。

それでは、現在の意味での診断照射による発癌のリスクは高まるであろうか。この点に関しては、胎内診断被曝と小児白血病との関係を調べた Stewart らの報告もあるが、低線量 (10 rad 以下) の診断照射による発癌率が増加したという明らかな証拠は得られていない。

### 3 放射線発癌のリスク推定値

放射線発癌のリスクに関しては、国際的に権威のある諸機関によって、その推定値が発表されている。国連科学委員会 (UNSCEAR) 1977 年報告および国際放射線防護委員会 (ICRP) 勧告 26 (1977 年) にあけるリスク推定値を第 1 表に示す。

## III 医療被曝の防護

### 1 放射線障害防護の基本原則

非確率的影響の防護は、被曝線量がしきい値を超えないようにすることで達成されるので、比較的容易である。しかし確率的影響では、いかに低線量であっても何がしかの危険

を伴うことになるので、完全な防止は困難である。後者の防護の考え方には、費用利益解析 (Cost-benefit analysis) の概念が導入されている。

ICRP は、放射線防護の基本として次の三原則を提唱している。すなわち、①いかなる行為 (放射線被曝を伴う) も、その導入が正味でプラスの利益をもたらるのでなければ、採用してはならない (正当化)、②すべての被曝は、経済的および社会的要因を考慮に入れながら、合理的に達成できる限り低く保たれなければならない (最適化)、③個人に対する線量当量は、委員会がそれぞれの状況に応じて勧告する限度を超えてはならない (線量制限)、と述べられている。医療被曝には、線量制限は設定されていないが、正当化と最適化の原則は守るべきことが強調されている。

## 2. 治療照射における障害防護

放射線治療による発癌の事例が明らかになるにつれ、良性疾患に対する放射線治療例数は次第に減少し、現在では特殊な場合に限定されている。適応の決定にあたっては、専門家による適切な正当化の判断が必要である。

悪性腫瘍の放射線治療の場合は、一般に利益が不利益を大きく凌駕する。良性疾患の場合に比較すると、局所の投与線量は大きいですが、放射線発癌の危険は逆に少ないと考えられる。しかし化学療法との併用によってそのリスクが増加する可能性が示唆されており、今後慎重に検討を続ける必要がある。

## 3. 診断照射における障害防護

放射線診断は近年著しい進歩を遂げ、また広く普及するに至った。橋詰らの調査によれば、1979年におけるわが国のX線撮影回数は年間34,280万回にも達しており、国民1人あたり年間平均3回以上のX線撮影が行われていることになる。10年前の調査と比較すると回数はほぼ2倍に増加している。個々の撮影あたりの線量は微量であるとはいえ、これだけ回数が多くなると、集団に対する影響は無視できないものとなる。正当化 (検査適応の判断) と最適化 (被曝線量減少のための技術対策) が強調されるゆえんである。

飯沼らは、胃の集団検診について利益損失解析を行った結果、年令35~36才で利益と損失のカーブが交叉するとした。高令側では利益が大きく、若年側では損失が大きくなる。このデータが基になって、日本医学放射線学会放射線防護委員会から、胃集検の対象年令を40才以上とすべしとの勧告が出された。しかし同時撮影法がミラーカメラからI.I.同時に変更すると、被曝線量は約1/10に減少するので、利益と損失の交叉点は20才前後になる。すなわちI.I.同時法が普及すれば、20才でも損益のバランスはとれることになる。

診断照射についての利益損失解析は、胸部集団検診でも試みられている。しかし日常の診療現場における放射線検査の適応は、主治医の主観的な臨床判断に基づくことが多い。各種画像診断法の転換する現今、それぞれの検査法の適応基準を明確にし、一連の検査体系の中での位置づけを確立する必要に迫られている。

## 〔参考文献〕

- (1) 酒井邦夫他；放射線治療後の発がんに関する全国調査成績，日本医放会誌41，24-32

, 1981. (2) 酒井邦夫他; 放射線治療と発癌, 癌林放射線26, 865-869, 1981. (3) Court-Brown, W.M. & Doll, R. : Mortality from cancer and other causes after radiotherapy for ankylosing spondylitis. Brit. Med. J. 2, 1327-1332, 1965. (4) Boice, J.D. et al : Leukemia in women following radiotherapy for cervical cancer, ten-year follow-up of an international study. JNCI 65, 115-129, 1980. (5) Mackenzie, I. ; Breast cancer following multiple fluoroscopies. Brit. J. Cancer 19, 1-8, 1965. (6) Stewart, A. et al ; Radiation dose effects in relation to obstetric X-rays and childhood cancers. Lancet 1, 1185, 1970. (7) 橋詰雅他; 診断用X線によるリスクの推定, 第1報撮影回数, 診断件数および透視件数について, 日本医放射誌40, 885-897, 1980. (8) 飯沼武他; 胃集検の利益と損失, I. 救命と危険, 日本医放射誌37, 1109-1121, 1978.

[ 附表 ]

第1表: 放射線発癌のリスクの推定値  
( 1 rad 当り  $10^6$  X 当りの発生率 )

がんの種類	UNSCEAR (1977年)	ICRP (1977年)
白血病	15 - 25	20
肺癌	25 - 50	20
乳癌 (女性)	60	25
骨腫瘍	2 - 5	5
消化管癌	25	—
甲状腺癌	5 - 15	5
その他	~ 25	50
合計	120	100

理研 ○野崎 正 伊東 芽子

<緒言>

半導体ケイ素結晶中に過飽和に含まれる酸素の熱処理におけるふるまいについて多くの研究報告があるが<sup>1)</sup>、析出を含む拡散機構についてはいまだ明らかにされていない。その原因はケイ素中酸素に関して、溶解度や拡散係数の正確な値がえられていないためであり、これらの信頼できる値が望まれている。我々はすでに発表した<sup>2)</sup>  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$  反応を用いる深さ方向分布測定法により、ケイ素中酸素の  $900^\circ\text{C}$  から  $1300^\circ\text{C}$  までの溶解度と拡散係数を測定し、溶解エンタルピーと活性化エネルギーが温度依存性をもつこともみいだした。

<実験>

酸素濃度が異なり、履歴の知れた種々の半導体ケイ素結晶をアルゴンや酸素中で熱処理した。 $(900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}, 24\text{h} \sim 144\text{h})$ 。 $^3\text{He}$  ビームパスにアルミニウム箔セットを回転させて、 $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$  反応によりケイ素中の酸素が深さ約  $200\ \mu\text{m}$  までは深さに無関係に均一に放射化される装置(前回報告)を用いて照射を行った。(入射エネルギー  $23\ \text{MeV}$ , 照射時間  $60\ \text{min}$ ) 酸素の絶対量をえるためにマイラー箔を10枚重ねて照射し、放射化の標準試料とすると同時に、放射化の深さ方向均一性のチェックにも用いた。照射した試料は表面から密封系でエッチングを行い、試料厚みの減少を重さの差とダイヤルゲージで求め、液中の  $^{18}\text{F}$  分布を測定した。

<結果と考察>

図1に  $900^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$  でアルゴン中100時間熱処理した試料の酸素分布を示す。プロファイルを各温度に対して Complementary error function にフィットさせて拡散係数を算出した。図2に  $1/\sqrt{t}$  に対してプロットした結果を示す。高温では他の研究者の値とほぼ一致するが、(活性化エネルギー  $E = 2.7\ \text{eV}$ , 文献値  $2.2 \sim 3.5\ \text{eV}$ ) 低温における直線からのずれについては異なる拡散機構も考えられている。図3は初期酸素濃度の異なる試料を酸素雰囲気中で熱処理したときの酸素濃度分布を示す。3種類の試料を同時に熱処理し、A、Bの試料は過飽和の酸素が表面に向かって Out-diffusion

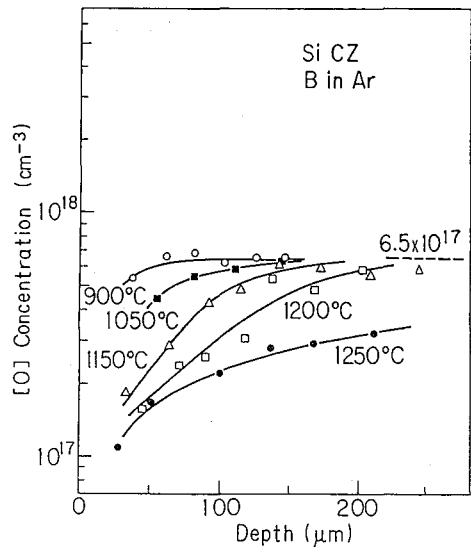


図1 アルゴン中で熱処理したケイ素中の酸素濃度分布

のさきただし、いとう よしこ

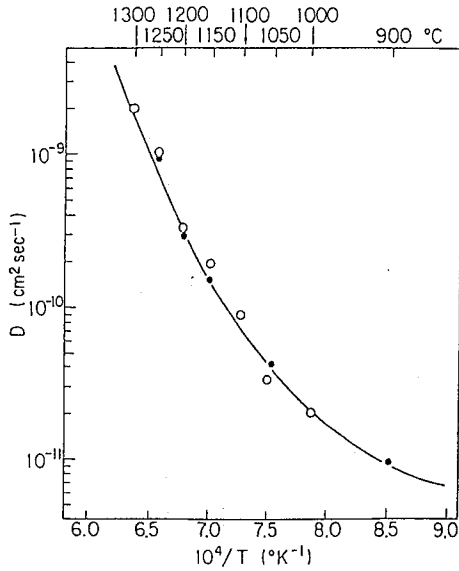


図2 ケイ素中酸素の拡散係数

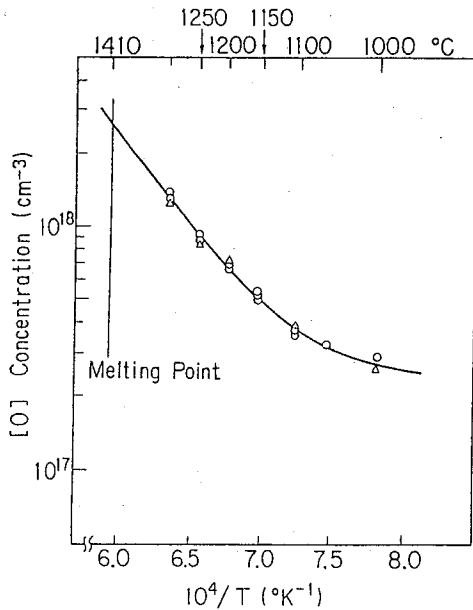


図4 ケイ素中酸素の溶解度

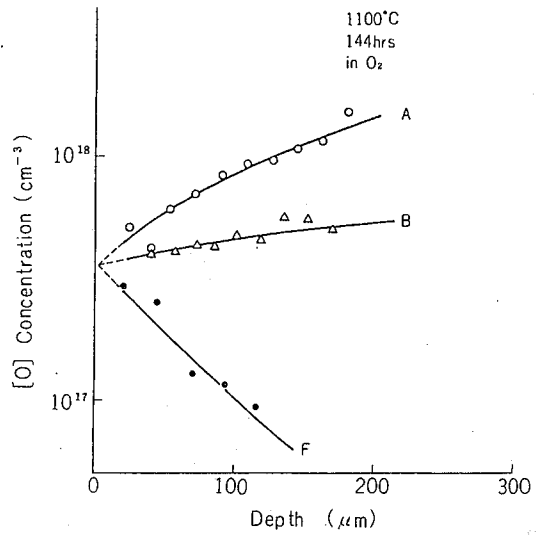


図3 初期酸素濃度 (A:  $10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , B:  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , F:  $0.05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) の異なる試料の酸素雰囲気中熱処理による酸素濃度分布

し、Fは雰囲気酸素が表面からとりこまれていく分布を示している。これら3つのプロファイルを表面に外挿するとほぼ同一の値に収斂し、その値がケイ素中酸素のその温度での溶解度であると考えられる。同様に1000℃〜1300℃まで温度をかえて求めた酸素の固溶解度を1/γに対してプロットした結果を図4に示す。この結果からも低温において溶解エンタルピーの変化がみられる。このカーブを融点まで外挿した場合の固溶解度は野崎らの値  $2.75 \pm 0.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と一致しており、低温においてケイ素中酸素は2量体として挙動すると考えられる。

1) J. R. Patel ; Pro. of 3th Inter Sym. on Si 52/P 77.  
" ; Pro. of 4th Inter Sym. on Si 189P 81.

2) Y. Itoh, T. Nozaki ; J. Radioanal. Chem. 70, (1-2) 329~336 '82

3) U. Gösele ; Appl. Phys. A 28, 79 '82 4) T. Nozaki ; J. Radioanal. Chem. 19, 109 '74

合成石英ガラスを検出材とするフィッシュボートトラック法による  
集積回路格納磁器製造用材料中の微量ウランの定量

(金沢大理)○中西 孝 (武蔵工大原研)平井昭司

【はじめに】集積回路を構成する半導体メモリ素子の記憶内容が、集積回路を格納する磁器からの $\alpha$ 線によって反転する現象、いわゆるソフトエラーの生起が指摘されてから4年になるが、このソフトエラーに対する対策として、集積回路格納磁器およびその製造用原料中の $\alpha$ 放射体含量を低減させることや低レベル $\alpha$ 放射体の定量法の研究などが今日も続けられている。我々は低レベル $\alpha$ 放射体の測定・評価に粒子トラック法を適用することを検討しているが、その中で、数ppbのUを定量することの必要性が考えられるようになった。そこで本研究において、ブランクとして含まれるUの濃度が充分低いと考えられる合成石英ガラスを検出材とするフィッシュボートトラック法による微量ウランの定量を検討し、放射化分析法との比較やppbレベルのU定量用のガラス標準調製の子備実験を行ったので、それを報告する。

【実験】1) フィッシュボートトラック法 集積回路格納磁器製造用の各種原料の粉末をポリカーボネート板に穿った凹みに詰め、もう1枚のポリカーボネート板でプレス固化したもの、およびエポキシ樹脂に埋込んで研磨し平滑面を得たガラス試料などに、濃硝酸と蒸留水で超音波洗浄した合成石英ガラス(フォトマスク用、以下石英ガラスと言う)を密着固定して、武蔵工大原研のTRIGA II型原子炉の照射溝( $\phi_{th} \approx 4 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )で5~50時間の照射を行った。U濃度定量用の比較標準としてJB-1(U濃度  $1.79 \pm 0.16 \text{ ppm}$ )の粉末をプレス固化したものをを用い、試料相互の相対的な照射熱中性子フルエンスの補正は、試料ごとにつけたステンレス板の小片の誘導放射能 $^{60}\text{Co}$ の比放射能を測定することにより行った。石英ガラス表面のフィッシュボートトラックのエッチングは室温の46%HFで2分間行い、温水で超音波洗浄・乾燥後、倍率400倍の顕微鏡写真または直接顕微鏡下での観測によりフィッシュボートトラックを計数し、トラック密度からU濃度を求めた。

2) 非破壊放射化分析 約0.6gの試料をポリエチレン袋に秤取し、上記原子炉のフリング( $\phi_{th} \approx 1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )で5時間照射、4日間冷却の後、ポリエチレン袋を更新して、 $^{239}\text{Np}$ の $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行いU濃度を求めた。

【結果と考察】1) 石英ガラス板にブランクとして含まれるUの濃度 洗浄した石英ガラス板を3枚重ねて50時間中性子照射し、中央の石英ガラス板の両面でフィッシュボートトラック密度を測定してブランクのU濃度を評価した結果、 $0.039 \pm 0.009 \text{ ppb}$ であった。また、JB-1に密着して5時間中性子照射した場合のトラック密度から、1ppbのUを含む岩石類にこの石英ガラスを密着して $7.4 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ の熱中性子フルエンスを与えた場合 $1023 \pm 59 \text{ cm}^2$ のトラック密度が観測されることがわかった。一方、従来のフィッシュボートトラック法で使用して来た白雲母について同様の実験を行った結果、ブランクのU濃度は $0.56 \pm 0.07 \text{ ppb}$ で、1ppbのUを含む岩石類に密着して $7.4 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ の熱中性子フルエンスを与えると $1443 \pm 32 \text{ cm}^2$ のトラック密度となることがわかった。これらの結果から、本研究で使用

なかにしたかし ・ ひらいしょうじ

した石英ガラスは、無限厚みの試料から放出される核分裂片に対して、白雲母の $71 \pm 4\%$ の検出効率を有することがわかった。また、この検出効率の比とブランクから、フィッシュントラック法によるウラン定量の感度を石英ガラスと白雲母で比較すると図1に示すようになり、数 ppb の U を含む試料中の U の定量において、石英ガラスを検出材とする方が有利であると言える。

2) フィッシュントラック法と非破壊放射化分析法の比較 表1に石英ガラスまたは白雲母を使用するフィッシュントラック法と非破壊放射化分析法による、集積回路格納磁器製造用材料中の U 濃度の定量結果を比較して示す。定量値が比較的一致する場合もあるが、一致が良くない場合の原因がどこにあるか、ppb レベルの U 濃度定量における問題点として追究する必要がある。

3) ppb レベルの U 含有ガラス標準の試作と U 濃度の定量 ppb レベルの U 濃度定量において、それに適した標準物質を使用するのが望ましい。そこで、 $SiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CaCO_3$  (表1に示すもの) を混合・熔融してガラスを作り、任意に選んだ破片について U 濃度を定量した結果を図2に示す。定量精度の向上がまず必要である。

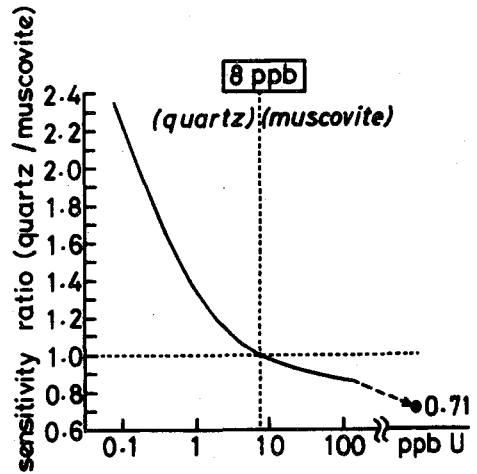


図1. 石英ガラスと白雲母の感度比較。熱中性子フルエンス  $7.4 \times 10^{16} cm^{-2}$  , トラック計数面積を、試料、ブランクともに  $0.1 cm^2$  とした場合。

表1. 集積回路格納磁器製造用材料中の U 濃度定量結果の比較。

Sample	U concentration (ppb) determined by		
	Fission Track	INAA	
$Al_2O_3$ (A-1)	$40.5 \pm 1.8$ (Q)	38	
	$40 \pm 8$ (M)		
$Al_2O_3$ (A-2)	$65.3 \pm 2.4$ (Q)	41	
	$95 \pm 17$ (M)		
$Al_2O_3$ (A-3)	$93.6 \pm 4.2$ (Q)	46	
	$110 \pm 19$ (M)		
$SiO_2$ (S-1)	$10.24 \pm 0.75$ (Q)	10	
	$23 \pm 7$ (M)		
$CaCO_3$ (S-2)	$58.2 \pm 2.8$ (Q)	75	
	$116 \pm 16$ (M)		
$MnO_2$ (P-1)	$3.43 \pm 0.32$ (Q)	1.7	
	$2.8 \pm 2.7$ (M)		

(Q) : quartz detector

(M) : muscovite detector

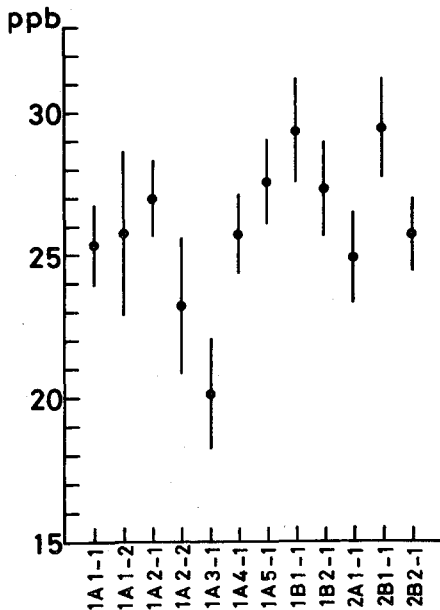


図2. 試作標準ガラス中の U 濃度。横軸はガラス破片の符号を示す。



(甲南大・理) 〇辻 治雄, 毛利祐三, 日下 譲, (大放研) 斎畑 朔  
松並忠男, (武蔵工大・奈研) 平井昭司

1. はじめに: 本研究グループは、陸水中に蓄存する微量元素群を、微岩的に放射化分析する方法を継続的に研究し、水試料をそのまま照射試料とする直接法、および試水を凍結乾燥してえられた残渣を照射試料とする蒸発法の二法を確立し、これらの方法を、三の地層の地下水に適用した。今回は、構成する地質を異にする三種の地域、すなわち、

1) 神戸市北方に位置する古湖底堆積層である神戸層(約 $14 \times 10^7$ 年前)、2) 豊岡市西部から南西部に分布する北但層群のうち淡水成破砕岩である豊岡層(神戸層と同年代)、および神鍋玄武岩層(約 $1 \times 10^4$ 年前)、および3) 西日本に広く分布する流紋岩質凝灰岩よりなる有馬層(約 $9.0 \times 10^7$ 年前)の各地層を遡るに、これらの地域にあき多数の井戸より地下水を採取して、蒸発法により放射化分析し、同一試料について行なった化学分析の結果を合せて、地層ごとの水質を相互に比較し、地層と水質の関係を地球化学的に考察した。

2. 実験: (分析試料) 神戸層で14点(深度100~200 m)、北但層で9点(浅井戸)、そして有馬層で26点(浅井戸)の井戸より地下水を採取し、試水は、ミリポアフィルター(0.45  $\mu\text{m}$ )でろ過し、その300 mlをポリエチレン瓶に取り、凍結乾燥した。残渣を精秤し、この一部(数mg~30 mg量)を秤取して、二重ポリエチレン袋につめ、照射試料とした。

(放射化分析) 中性子照射は武蔵工大原子炉を用い、短時間法では、気送管照射設備により1分間照射後、3分間冷却、300秒測定した(77cc Gr(Li)検本岩)。長時間法では、照射槽( $4 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ )で15時間連続照射したのち、約1週間冷却、 $2 \sim 3 \times 10^3$ 秒測定し、さらに2週間冷却、 $2 \times 10^4$ 秒測定した(55cc Gr(Li)検本岩)。得られた $\gamma$ 線スペクトルゲータは、大放研コンピュータシステムで処理し、定量値をえた。

(化学分析) 地下水蓄存成分のうち、放射化分析の困難な成分については、化学分析法を適用した。Kは蛍光法、 $\text{HCO}_3$ は中和滴定法、 $\text{SO}_4$ は比濁法、 $\text{SiO}_2$ およびFは比色法であり、Cuは原子吸光法である。

3. 結果と考察: 放射化分析法のうち、短時間法でNa, Mg, Al, Cl, Ca, V, Mn, Br およびIが、長時間法でSc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Sr, Sb, Cs およびBaが定量できた。Na, Ca およびBrは長時間法でも定量できたが、短時間法の値を採用した。地層ごとの地下水についてえられた放射化分析および化学分析の結果より求めた分析値の平均値とその標準偏差をTable 1.に示した。表中に明らかのように、水質を明らかにするには、放射化分析の適用による陰イオン成分群を化学分析することが必要である。ppm濃度で含まれている主要蓄存成分の濃度およびそれら相互の相関性より、各地層の地下水を比較すると、神戸層地下水は、典型的なNa- $\text{HCO}_3$ 型の特異な水質であり、有馬層および北但層のものは、神戸層と元甲沖積層<sup>2)</sup>の中間的水質であり、有馬層では、Ca+Mg+Na- $\text{HCO}_3$ 型、北但層では、Ca+Mg- $\text{HCO}_3$ 型にNa-Cl型が加わったものであることが明らかになった。これらは、それぞれの地層の種類と地域性を反映するものであった。微量元素蓄存成分群

〇つじはるお, たまりゆうぞう, くさかゆずる, みぞはたあきら, まつなみたけお,  
ひらいしやうじ

(ppb濃度)は、同一地層であってもそれぞれの井戸ごとに比較的大きな濃度変動を示すが、Al, Sc, Rb, Sr, BrおよびIなどについては、地質学的特色がみとめられる。

Table 1 Mean value and standard deviation of the groundwater analysis  
By the activation analyses and chemical analyses

	Arima strata(24)		Kobe strata(12)		Hokutan strata(8)	
	Mean value	S.D.	Mean value	S.D.	Mean value	S.D.
pH	6.30 (24)	0.39	7.58 (12)	0.57	5.91 (8)	0.25
E.R. (ppm)	96.5 (24)	42.3	298 (12)	102	143 (8)	41
Ca (ppm)	7.9 (24)	6.5	2.2 (6)	1.5	5.2 (8)	2.9
Mg (ppm)	1.4 (22)	0.7	2.4 (6)	1.9	3.5 (8)	2.1
Na (ppm)	7.8 (22)	3.1	105 (12)	39	11.3 (8)	2.3
K* (ppm)	1.2 (24)	0.7	0.42 (12)	0.19	4.0 (8)	4.8
HCO <sub>3</sub> * (ppm)	32.7 (24)	25.4	376 (12)	160	26.3 (8)	11.2
Cl (ppm)	5.9 (24)	2.9	6.5 (12)	5.8	10.4 (8)	5.6
SO <sub>4</sub> * (ppm)	8.0 (24)	2.9	7.2 (12)	8.8	12.5 (8)	1.1
PO <sub>4</sub> * (ppm)	0.18 (8)	0.18	0.46 (12)	0.33	---	
SiO <sub>2</sub> * (ppm)	23.8 (24)	9.3	30.2 (12)	9.2	19.4 (8)	7.7
F* (ppm)	---		1.02 (12)	0.72	0.03 (3)	0.02
Br (ppb)	26 (24)	10	25 (12)	17	73 (8)	22
I (ppb)	8.4 (21)	5.8	24 (8)	17	12 (7)	11
Al (ppb)	158 (24)	61	252 (12)	198	121 (8)	68
Sc (ppb)	0.0088 (22)	0.0073	0.049 (8)	0.048	0.015 (6)	0.023
V (ppb)	0.48 (15)	0.21	2.0 (5)	2.6	1.1 (7)	1.4
Cr (ppb)	0.36 (17)	0.17	0.59 (6)	0.22	0.80 (4)	0.30
Mn (ppb)	14 (15)	29	20 (12)	37	9.5 (7)	8.0
Fe (ppb)	26 (19)	15	106 (10)	100	22 (8)	21
Co (ppb)	0.19 (24)	0.26	0.31 (12)	0.07	0.19 (8)	0.05
Cu* (ppb)	9.2 (23)	9.7	2.3 (12)	0.8	6.3 (7)	7.6
Zn (ppb)	13 (24)	14	12 (7)	12	11 (7)	8.9
Rb (ppb)	2.1 (23)	1.4	2.2 (7)	0.6	6.9 (8)	5.2
Sr (ppb)	49 (24)	35	---		55 (8)	30
Sb (ppb)	0.044 (22)	0.033	0.087 (9)	0.053	0.059 (5)	0.021
Cs (ppb)	0.17 (13)	0.19	0.046 (5)	0.021	0.050 (7)	0.020
Ba (ppb)	17 (12)	11	---		---	

\* : Data obtained by chemical analysis.

The number written in the parentheses is the number of the determined samples.

- 文献) 1) Y. Kusaka, et. al., J of Radioanal. Chem., Vol. 71, (1982), P. 7.  
2) 日下 謙, 他, 武蔵工業大学原子炉等共同利用報告書, Vol. 5, (1980), P28.

(東京工大, 原子炉) 河村栄一, 相田昌男, 岡本眞實

(武蔵工大, 原子力研) 本多孝照, 鈴木貴悟, 平井昭司

序. 石炭中の微量元素の定量は, 石炭の成因を明らかにする基礎的知見の一つとして価値あるばかりでなく, 石炭の利用に伴う種々の問題を解決する為にも重要な知見を与えるものといえる。石炭中のウランは, 石炭の成分である植物が, そのメタボリズムを行っていた時に採取したとは考えられぬほど多く, 恐らく, 植物がそのメタボリズムを停止し, 炭化してゆく過程においてとり込まれたものとみることができるといえる。その意味で, 植物の炭化過程すなわち, 石炭の生成過程をたいては見るに好都合な元素の一つである。

一方, 近年の石炭利用の再発展を踏まえて, 石炭の利用に伴う石炭中の微量元素の挙動を知ることが重要となり, その一つとして,  $\alpha$ 放射体であり, かつ原油や, 海水中より多く含まれるウランの挙動を知ることにもまた重要と考えられる。

本発表では, 石炭利用の形態の一つとして, 石炭専焼火力発電所における燃焼を考え, それを模擬するものとして, 石炭の電気炉による灰化反応, もう一つは, 石炭の液化利用を模擬するものとしてペリジンによる有機成分抽出反応ととりあげ, それぞれのプロセスにおけるウランの分布状態を放射化分析によるウランの分析により, て検討した。

実験 1. 石炭試料の調整 入手した石炭は50 meshes ほどに粉碎されたもので, 石炭専焼の火力発電所の燃料がほとんどである。生産地は, 中国, ソ連邦, オーストラリア, 日本であり, 計10名柄, 従来のものを含めて22名柄の試料を入手した。

これら5の石炭試料10グラムほどを分取し, メノウバチで, 粉碎し, 100メッシュ以下とし, さらに, これより3グラムほどを分取し, メノウバチで粉碎し, 凍結乾燥恒量として試料とした。この際の恒量は, 一日の重量変化が0.05%以内である。

2. 石炭の電気炉による灰化 1で得た石炭試料約1グラムを精秤し, るつばに入れ800°Cで3時間の加熱を行った。昇温は, 500°Cまで/60分, その後800°Cまで/30分とし, 多数の灰化をさせて石炭の加熱中の挙動を粉砕した。この加熱操作を数回くりかえし, 冷却後の秤量値が $\pm 0.2\text{mg}$ 以内に収まるところで, その重量を灰分量とした。3. 石炭のペリジン抽出, ペリジンによる石炭中の有機質の抽出は, その抽出率の旨さと, 抽出物が, 石炭中のものとあまり変りないと言われている。したがって, いわゆる石炭の液化反応とは, かなりその様相を異にすると思はれるが, 比較的に分解している反応としてとりあげた。先に調整した石炭試料を110°Cで3日間真空乾燥したのを, 約10グラムを精秤し, ペリジンを抽出溶媒としてソックスレー抽出器で24時間抽出を行った。抽出液は, エバポレーターで, ペリジンを除き, メノウバチで粉碎し, 試料とした。なお抽出残渣も乾燥して試料とした。このときの試料としては, 炭化度, 灰分量, ウラン含量において特徴的かつ4つの試料(L, Y, T, J)を用いた。

4. 放射化分析, それぞれの試料のウランの放射化分析は, 前発表と同様, エピサーマル中性子による放射化を利用し, TR14A エア照射溝で100KW 5時間の照射

かめくら えいいち, あいたまさを, おかきとまこと,  
ほんた ゆきてる, すゞき しょうご, ひろいしょうじ

射によつた。

### 結果及び考察

1. 石炭の灰化に伴つてウランの挙動 図-1には、石炭のウランの含量[U-1]と、灰分量と、灰の内ウラン含量より換算したときのウラン含量[U-2]の比、 $[U-1]/[U-2]$ を各試料について示してある。この比が1であれば、灰化時におけるウランの飛散はなく、石炭中のウランは、全べて灰分中に残つたことを示し、1より大きいという事は、灰化中に、飛散したことを示して居る。考えられる測定誤差は、石炭試料 S における  $[U-1]/[U-2]$  の比が 1 から約 7% 程度とみることゝできるので、試料 M, Q, U, V については、飛散を認められるとみることゝできよう。しかし、これより石炭が、石炭の性質を示す諸因子、例えば、炭化度、灰分量、O/C 比 などからみて、特徴的はもつてはなからぬ。すなわち、石炭の持つ性質とウランの飛散には、今のところ相関関係がみいだせなからぬことになる。この灰化は、きつめて温暖な反応であるが、現実の発電所のボイラーは、激しい反応をおこして居るので、そこでこの  $[U-1]/[U-2]$  比は、もっと大きくなることは十分考えられるところである。

2. セリジンを抽出におけるウランの挙動 対象とした4つの試料の抽出分の石炭に対する割合は、T, L, V, J の順で小さくなる。また、抽出分中のウラン含量は、L, T, V, J の順で小さくなる。この順序は、他の因子、灰分量、炭化度などの順にも、相関を持つて居るが、極端な関係にある場合には、それに対して、する場合もあるといえる。セリジンによる抽出分は、一般に低分子量の有機質といわれること、また炭化度の非常に大きい試料 J でのセリジン抽出分が極端に小さく、この J の O/C 比も小さい。これに對比される試料は L といえる。また、抽出分に含有されるウラン量は、炭化過程において、石炭中の官能基とウランの錯形成により、外部よりとり込まれたものと考へることゝできるが、これは、1.7% ~ 8.8% であるといえる。

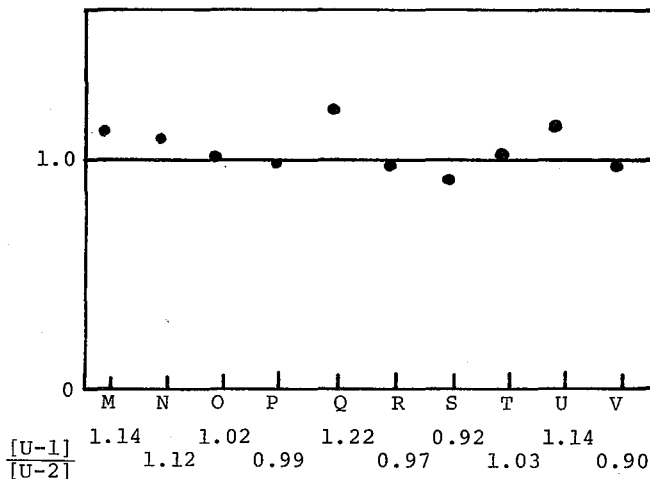


図 - 1.

(東大理) ○富沢 威, 富永 健

1. はじめに

考古遺物は、古代の科学や技術を推定するうえで最も基本となる資料である。製造年代や製造地域が明らかな考古遺物の化学組成を考察することは、古代の科学や技術に関する知見を得るための確かな方法のひとつである。

本邦で出土する古代ガラスは、弥生時代の遺跡で発見されるガラス製品が最も古く、遺跡から発見されたガラス製品には、小玉や丸玉、勾玉、管玉、塞杆状ガラス器、釧、璧などがある。その古代ガラスの組成は、ソーダ石灰系ガラスとカリ石灰系ガラスおよび鉛ガラスの3つに分類されている。古代ガラスの化学組成はガラス材の製造に用いた原料の種類の相違や製造する熔融技術のちがいを反映しているものであると推察されることから、考古学の課題のひとつである産地の推定や製造技法に関する諸問題を解明する手がかりになる可能性がある。本報では、群馬県森下遺跡(古墳時代)から出土した黄色の小玉2点、緑色の小玉2点、青色の小玉1点の計5点と、埼玉県將軍塚遺跡(古墳時代)から出土した青色の小玉6点と、神奈川県比々多2号墳(古墳時代)から出土した青色の小玉2点、青色の大玉1点を、非破壊中性子放射化分析で、主成分元素および微量成分元素を定量し、異なる3つの遺跡から出土したガラス製品で元素存在度がどのように変動するかを検討した。

2. 実験

短寿命核種は、試料約20~50mgをポリエチレン袋に封入し、立教大学原子炉RSR#1孔で5分間照射、5分冷却後、Ge(Li)半導体検出器496チャンネル波高分析器で5分間γ線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、試料約20~50mgをポリエチレン袋に封入し、立教大学原子炉F-21孔で18時間照射し、5日間冷却後、3000秒、1ヶ月冷却後、10,000~100,000秒 Ge(Li)半導体検出器・1024チャンネル波高分析器でγ線スペクトルの測定を行った。標準試料としては、NBS 620(Soda-lime glass)と89(Lead baliun glass)およびJB-1, JG-1, G-2, AGV-1, GSP-1などを用いた。定量値の算出はピーク面積にフラックス補正、不感時間補正、半減期補正、重量補正を行い、標準試料との相対定量法により求めた。短寿命核種は、Al, V, Ti, Ca, Mn, など、長寿命核種は、Fe, Co, Sc, 希土類元素など、20数元素を定量した。

3. 結果と考察

中性子放射化分析により得られた古代ガラスの組成は、遺跡や色調の相違により元素存在度に差異が認められる。各元素について検討を行ったが、ここではその結果を要約する。

## (1) 古代ガラスの組成

(a) 古代ガラス中の元素濃度の変動 古代ガラス試料中の元素濃度の変動に関する知識は試料の採取が限られている考古学の試料では重要な知見のひとつである。本報では、神奈

とみざわ たけし・とみなが たけし

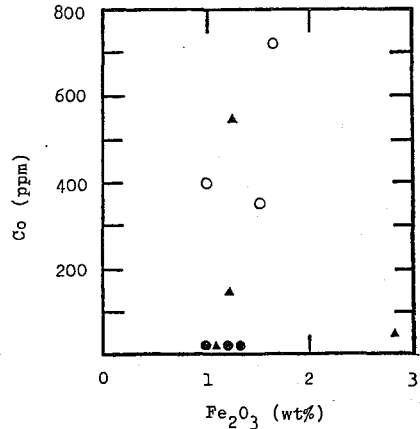
川県比々多2号墳から出土した青色の丸玉と群馬県森下遺跡から出土した青色の小玉の2点について試料中の元素濃度の変動を検討した。中性子放射化分析の結果では、NaやFeなどの主成分元素の濃度変動は両試料とも比較的小さい。

(b) 古代ガラスの組成 中性子放射化分析の結果から、神奈川県比々多2号墳から出土した青色の小玉はカリウムを主なアルカリ成分とするガラスであり、群馬県森下遺跡から出土した黄色、緑色、青色の小玉や埼玉県將軍塚遺跡から出土した青色の小玉および神奈川県比々多2号墳から出土した青色の丸玉は、ナトリウムを主なアルカリ成分とするソーダライム系ガラスであることがわかった。ナトリウムを主なアルカリ成分とするガラス試料は、酸化ナトリウムの含有率がおおよそ14wt%であって、本邦で出土するソーダライム系ガラスの平均値にほぼ等しい濃度を示している。また希土類元素に関しては、軽希土が濃集したパターンを示している。

(c) 着色剤 ガラス試料の色調としては、黄色、緑色、青色があり、着色剤は銅、鉄、コバルトなどである。図1に古代ガラスの着色剤原料として最も使用頻度の高いCoとFeの散布図を示す。試料の色調と元素濃度の関係を見ると、青色のガラス試料はCoに富み、緑色のガラス試料はFeに富む傾向にある。

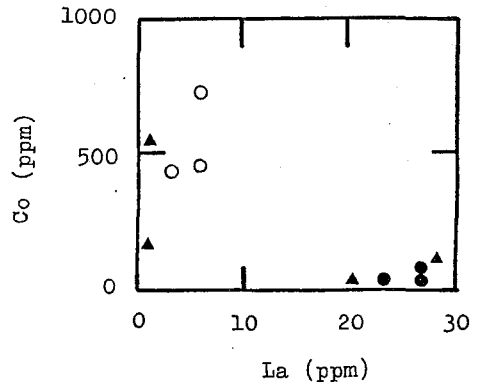
(2) 出土遺跡と組成の関係

ガラスは各種原料を人工的に調合して合成される。したがって、古代ガラスの特徴付けを行うためには、その製造技術と原料に由来する化学組成とを関連づけて捉えることは重要である。中性子放射化分析で精度よく分析できる元素のうちでガラス原料に由来する元素であるLaと製造技術にかかわる元素のひとつであるCoの散布図を図2に示す。3つの遺跡から出土した試料は、2つのグループをつくるが、これは用いられた着色剤原料のちがいと出土した遺跡のガラス原料の相違を反映しているものであると推察される。



- ▲群馬県森下遺跡 (古墳時代)
- 埼玉県將軍塚遺跡 (古墳時代)
- 神奈川県比々多2号墳 (古墳時代)

図1 Co-Fe 散布図



- ▲群馬県森下遺跡 (古墳時代)
- 埼玉県將軍塚遺跡 (古墳時代)
- 神奈川県比々多2号墳 (古墳時代)

図2 Co-La 散布図

(奈良教育大) ○三辻利一, 山本成顕, 高林俊顕

1. 演者らはこれまで、全国の400基以上Kのぼる窯跡出土の須恵器を分析し、地域差があることをつきとめた。この地域差を利用すれば、遺跡から出土する須恵器の産地は推定できるはずである。この考え方にしんがって、遺跡出土須恵器の産地推定の事例を集積し始めた。今回の報告も、この一環として行われたものである。今回、分析対象となったのは石川県松任町の横江庄から出土した須恵器と土師器である。横江庄のあつた時期はすでに石川県内K窯跡があり、地元で十分供給されていくと考えられる。そこで、地元Kの窯から供給されたものであることをつきとめるのが今回の報告の目的である。

2. 試料処理、蛍光X線分析、放射化分析の分析法、データ表示法はこれまでの報告と同じである。

3. はじめに、石川県内の窯間の相互識別が可能か否かを確かめておかなければならない。10基の窯跡から出土する須恵器を分析した結果、Rb-Sr分布図では加賀南部グループ、加賀北部・能登南部・金沢グループに二分できることがわかった。また、Na因子でも、同様な結果を得た。一例を図1K示す。加賀南部グループはNa量が少なく、加賀北部・能登南部・金沢グループはNa量が多いことがわかった。一方、Mn量は金沢グループに多く、他のグループから識別できることがわかった。この結果を総合すると、加賀南部グループ、加賀北部・能登南部グループ、金沢グループの3群に分類できることがわかった。

次に、この結果を利用して、松任町の横江庄から出土した92点の須恵器の産地推定を試みた。分析結果の一例として、盤類のRb-Sr分布図を図2K示す。113の試料は加賀北部・能登南部領域に入るのに対し、残りはすべて加賀南部領域に入る。一方、放射化分析によるNa因子の結果を図3K示してある。やはり、113の試料は加賀南部領域には入らないのに対し、残りのものはすべて加賀南部領域に入り、蛍光X線分析の結果とよく一致した。このようにして、他の試料についても、蛍光X線分析と放射化分析の結果を総合して産地を判定した。全試料の産地推定の結果は器種別にして表1Kまとめられている。盤類のように、殆んどものが加賀南部産であり、器種によって産地がわかっていることがわかった。全体として、半数以上は加賀南部産であり、一部は加賀北部・能登南部産であった。また、少数ではあるが、金沢産もあることがわかった。このように横江庄の須恵器は1個所の産地から供給されたものではなく、県内のいくつかの産地からの多元供給であることが確認された。

次に、横江庄出土土師器の産地についても考察してみた。土師器は須恵器のように窯跡が残っていないので、窯跡を結びつける訳はない。粘土の焼成実験の結果より、須恵器の分析結果は材料の粘土の化学特性を示すことが判明した。この粘土の化学特性は粘土の生産地の地質に関係する。しんがって、同一地域の粘土、すなわち、土器は類似した化学特性をもつ。このことは実験的にも確かめられている。そうすると、須恵器の分析結

みつじとしかず・やまもとなりあき・Kかばやしとしあき

果として、ある程度、土師器にまで拡張して適用することができる。この考え方で、土師器の分析データを整理すると、横江庄の土師器は須恵器とは逆に、すべて、加賀南部産ではないことが推定される。

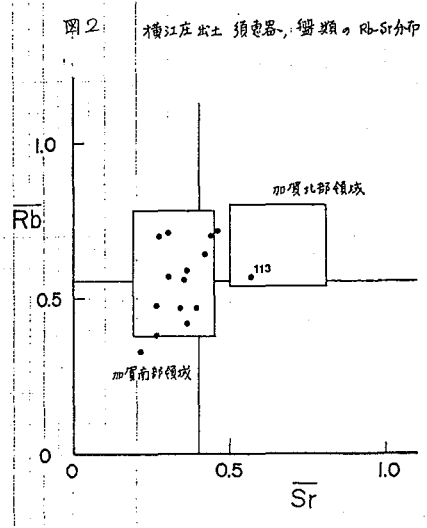
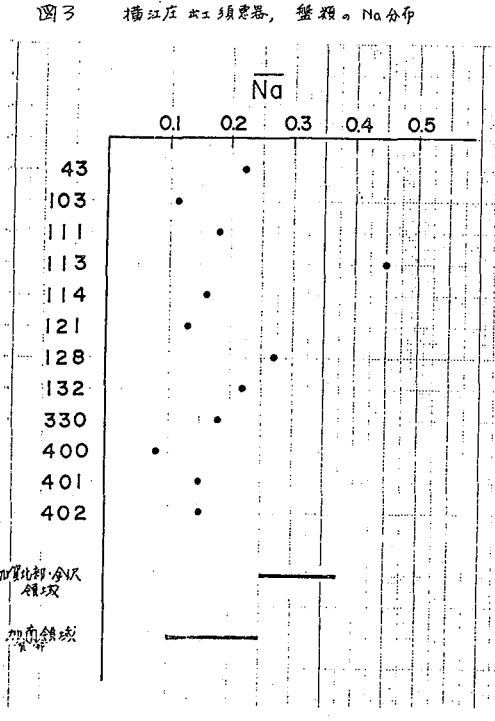
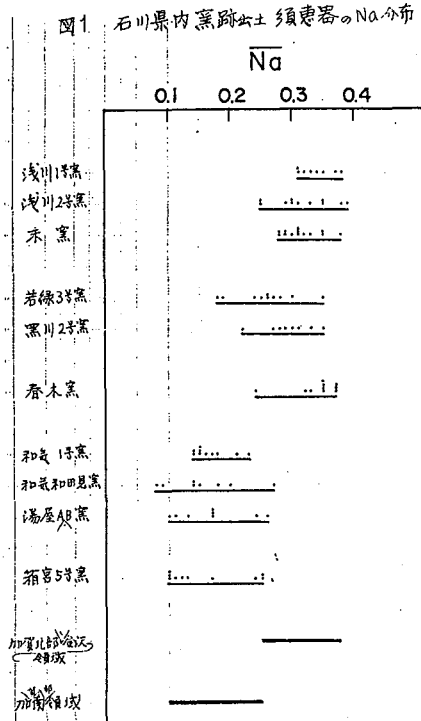


表1 横江庄出土須恵器の産地推定のまとめ

グループ名 器種	加南グループ	全沢グループ	加賀北部グループ	未判定	計
杯	20	4	11	0	34
盤	13	0	1	1	15
蓋	8	4	8	1	18
甕・釜 その他	10	3	9	5	25
計	51	11	29	7	92 <sup>(42)</sup>

(注) 1部×全沢グループ=加賀北部グループ=ミダテ利造に属しているところがある



## 毛髪中微量元素の中性子放射化分析

—毛髪中での微量元素濃度分布(オズ報)—

(放医研) ○湯川雅枝

(東京電力) 安本 正

## 1. 緒言

毛髪中の微量元素は、環境汚染評価の指標として用いることが可能のため、しばしば放射化分析の対象とされてきた。しかし、毛髪中微量元素を環境汚染指標として用いる場合、毛髪中での微量元素分布の不均一性に注意を払う必要のあることを昨年の本討論会で報告した。即ち、頭皮に近い部分と先端部では元素によっては大きな濃度差がある。

今回はこの濃度変化が大きかった元素のうち、Cu, Mg, Ca, Cl などについて毛髪の洗滌効果及び毛髪へのこれらの元素の吸着について検討したので報告する。

## 2. 方法

## 2-1 試料

昨年と同様、パーマメントなどの処理をうけていない子供の毛髪を利用した。即ち、毛髪の長さが約50cmある3才と6才の女児の毛髪を数100本、できるだけ頭皮近くから切りとり、切断部から2.5cm長さの切片に分断した。

## 2-2 洗滌

各切片を一定濃度のシャンプー溶液と純水で洗った後、アセトンと純水で洗滌した。洗滌液については原子吸光分析及びイオン選択性電極法により、毛髪から洗いとられた元素の定量を行った。

## 2-3 吸着

Cu, Mg, Caなどを100~1000 ppm含む水溶液に各切片をつけておき、約48時間後とり出し上記と同様に洗滌し、毛髪に吸着された元素濃度を放射化分析法により定量した。又、毛髪を取り出した後の元素溶液中の元素濃度も測定した。

## 2-4 中性子照射とγ線計測

オズ3回放射化学討論会予稿集に述べたのと同様に行った。

## 3. 結果と考察

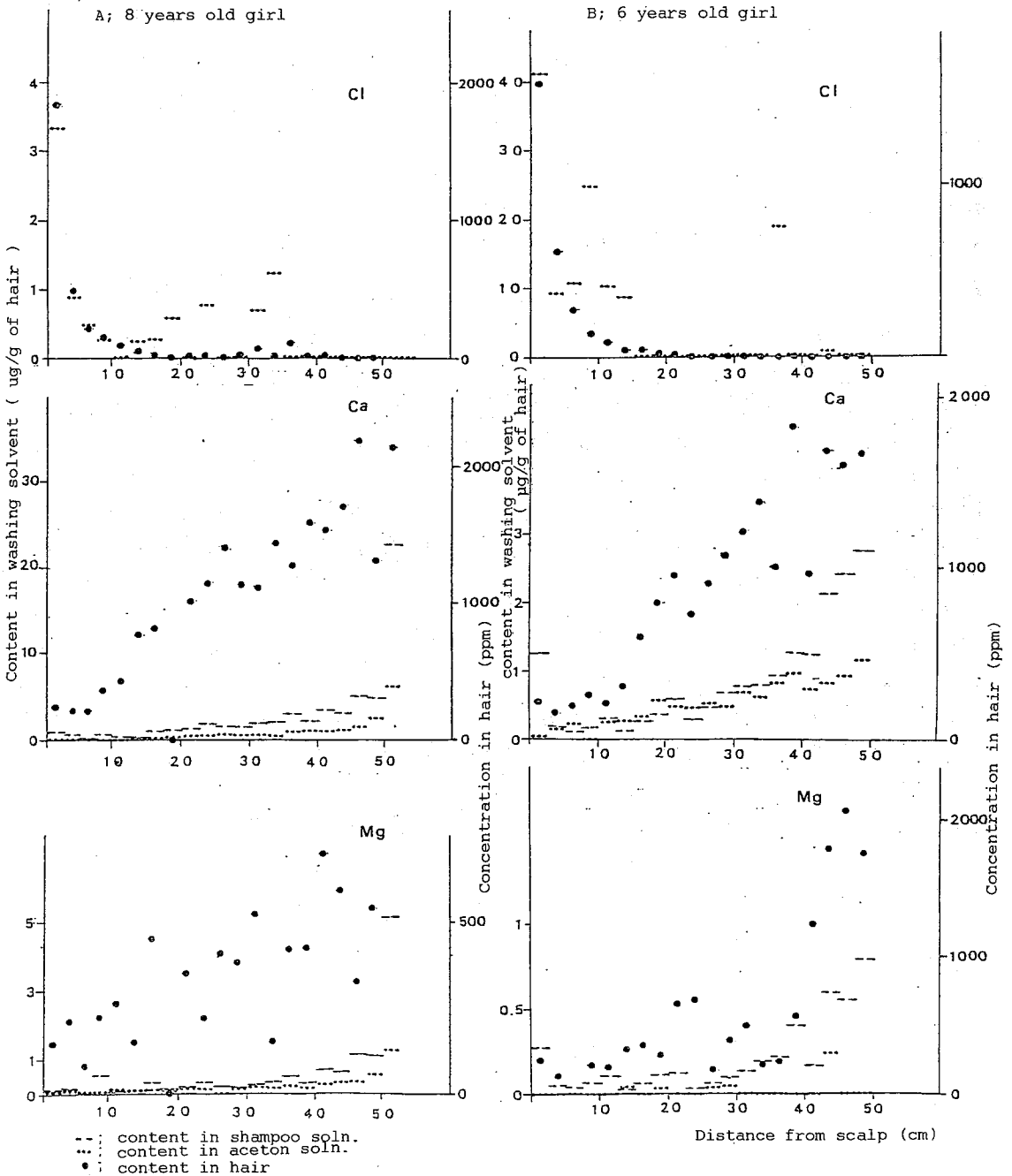
図1にMg, Ca, Clについて、3人の子供の毛髪中の元素濃度と洗滌液中に検出された元素量を、頭皮に近い部分から先端部への長さ方向の変化として示した。

毛髪中の濃度が先端へ向けて高くなる傾向のMg, Caは洗滌液中に溶出する元素量も毛髪1g当りに換算すると先端部の方が多い傾向にあった。逆に頭皮近くの方が元素濃度が高く、先端に向うに従ってほとんど検出されなくなるClについては洗滌液中へも根元近くの切片からのみ溶出する傾向がみい出された。洗滌液による洗滌時間は、シャンプー、水、水、水各1分間とアセトン、水、水、水各1分間であり、非常におだやかな洗滌であるため、多くの元素の溶出をみるに至らなかったが、この結果から毛髪先端部に近くなるほど含有量の少くなるClなどは洗滌の影響をうけた結果を示していると考えられる。先端部に近くなるほど元素濃度の高くなるMg, Ca, Cuなどについては、外部からの吸着を検

ゆかわ まさえ  
やすもと まさし

討したが、48時間程度の浸漬では元素溶液の濃度変動をきたすほどの変化はみられなかった。これらの元素については毛髪中の元素の存在状態と分布を検査することにより、毛髪の微量元素代謝機構を明らかにすることが可能と思われる。

Fig.1 Effect of washing on concentrations of elements in hair



(北里大・医) 太田顕成, 松林隆, 糸満盛寛

## 1. はじめに

ヒト生体組織を元素構成の特徴から分類すると、体液(血液, 血漿, 血清, リンパ液, 骨髄液), 尿, 軟部組織, 及び硬組織の4つに大別することができ。赤血球に検出される元素はヘモグロビン由来の鉄が大部分であり, 血清, 血漿, リンパ液, 及び骨髄液に含まれる元素の主なものは, イオウ, 塩素, カリウム, ナトリウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄, 金, 亜鉛, ルビウム, 及び臭素などである。尿に検出される元素の大部分は, ナトリウム, 塩素, 及びカリウムの電解質である。ヒト生体試料の放射化学分析について, 寺本等は正常人体脳, 肺等のNa, Cl, K, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Se, 及びBrの分析結果を報告している。そのほかは, 第25回本討論会において放射化学分析によるヒト骨のカルシウム, ナトリウム, アルミニウム, マグネシウム, 及びヨウ素の分析結果を報告した。今回はヒト関節周囲炎の腱石灰化組織の放射化学分析の分析結果を報告する。関節周囲炎の腱石灰化組織は, X線診断学的に軟部組織の中にX線吸収値の大きい石灰化像としてとらえられる。本組織の性質やその生成機構については現在のところ何もわかっていない。本研究の目的は, この石灰化組織を放射化学分析し, その元素組成を骨と比較検討しその性質を明らかにすることである。

## 2. 実験

試料: 北里大学病院整形外科(1例), 伊豆下田病院整形外科(4例)において外科摘出された5例(54才女性, 50才女性, 41才男性, 65才女性, 41才女性)を用いた。生理食塩水中に凍結保存されていた組織を解凍後, 蒸留水で洗滌, 遠心操作を3回行った後, 凍結乾燥させたものを分析に用いた。

放射化学分析: 中性子放射化学分析は立教大学原子炉共同利用研究で行われているもので, 立教大学系カ研究所の原子炉を利用して行った。

試料はF-リングで5分間照射し, 150秒冷却後, Ge(Li)検出器で5分間測定した。

試料の調製及び定量法については第25回本討論会で報告したヒト骨の分析法に準じて行った。

## 3. 分析結果:

ヒト肩関節周囲炎の腱石灰化組織をF-リングで5分間照射して検出された主な元素はS, Ca, Na, Cl, Al, Mn, Cu, Mg, Br, 及びIである。

なお大きなピーク, 小さなピークは, いと多くありし。

表1は、5検体についてのCa, Al, Na, Mg, 及びIの分析結果を示す。軟部組織と比較してCa, 及びAlの含量が多いのが特徴であり、その他の元素構成とともに、こゝは骨組織特有のものである。恐らく、軟部組織中に生成した何らかのマトリックスを中心に骨形成が起ったものと推定された。

Case	Elements				
	Content in mg/g of tissue				
	Ca	Al	Na	Mg	I
1	180	8.4	2.78	2.55	0.70
2	178	5.5	0.56	3.01	0.35
3	192	7.8	1.31	1.92	0.45
4	205	3.8	0.55	0.85	0.22
5	215	6.5	0.91	2.45	0.85

## 天然放射性核種集積性植物

—特にラジウムについて—

(京大原子研) 高田実弥 白川正広 松下録彦 ○松原 丘  
小山睦夫 (京大農) 片山幸士

## 1. はじめに

陸上植物の無機成分を放射化分析法によって調査を進めて行く間に、いくつかの植物種には希土類およびバリウムが高濃度に集積されていることが明らかとなって来た。一方植物葉中の自然放射能の測定もこれと平行して行いつつあるが、シダ植物のうちウラボシ科のウラボシ (*Gleichenia japonica*)、コシダ (*Dicranopteris dichotoma*) にはラジウムが高濃度に集積されていることが分った。

従来よりバリウムとラジウムの集積性については、その類似性が認められており、バリウム集積性の高い植物はラジウムをも高濃度に集積するとされている。これは、バリウムおよびラジウムのイオンの無機化学的な類似性からも当然類推されることである。現在までに調べられている食品となる植物の中で最も高濃度にラジウムを集積しているのはブラジルナツ (*Bertholletia excelsa*) で、最高  $4 \text{ pCi/g}$  のラジウムを蓄えており、これは一般の食品の数千倍のラジウム濃度に対応する。一般にラジウムは、種子に多く含まれており、茎や葉には少ないと考えられている。

## 2. 実験及び結果

試料採取地帯は、滋賀県大津市相生町の国有林内で、地質はペグマタイトの風化したものである。従って希土類、トリウム、ウラン等が京滋地区の花崗岩の風化物土壌よりも数倍多い。そのほか、大阪府泉南郡熊取町の山林、沖縄県国頭郡琉球大学農学部演習林内である。コシダ、ウラボシ、シシカシラ等のほか、若干種の植物も参照として採取した。また、それらの生育している土壌をも採種した。植物試料は風乾したものを粉砕し  $150 \text{ g}$  程度を試料とした。土壌は乾燥後篩にかけて  $60 \mu\text{m}$  以下のメッシュ分を測定試料とした。これらはいずれもタップウェアにつめて  $\gamma$  線の測定に供した。

$\gamma$  線測定によって計測し得るラジウム核種はウラン系列の  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  で、トリウム由来の  $^{228}\text{Ra}$  は良好なピークがない。ただしその娘核種  $^{212}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 6.1 \text{ hr}$ ) の  $\gamma$  線によって存在は確認できる。Fig. 1 に代表的な  $\gamma$  線スペクトルを示した。

放射化分析を行ったところ  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  は検出限界 (それぞれ  $0.01 \text{ ppm}$ 、 $0.02 \text{ ppm}$ ) 以下であるので、ウラン、トリウムが植物に吸収されてその娘核としてラジウムが存在しているのではない。またウラン系列ではプロトアクチニウムの  $\gamma$  線が観測されないことから、壊変系列のチェーンがラジウムから始まっていると考えざるを得ない。

さて他の一般の植物についてラジウム集積性があるかどうかを予測するにはバリウム、ランタン等の集積性が一つの参考資料となろう。ラジウムの測定にはかなりの試料量を要した時間がかかるがバリウムやランタンの測定は  $1 \text{ g}$  以下の試料でも充分である。

Table 1. には、放射化分析法で調べた各種植物中のバリウム濃度を大きいものから順に並べてある。これら植物中のラジウム濃度や土壌中濃度について論じる予定である。

たかだじつや・しらかわまさひろ・まつしたろくじ・まつばらたかし・こやまむつお・かたやまゆきお

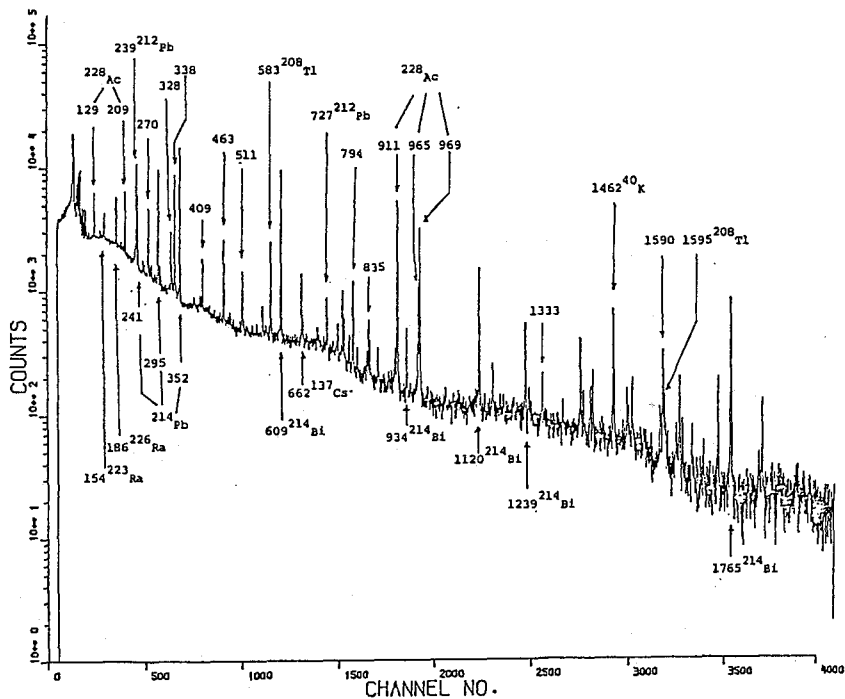


Fig. 1.  $\gamma$ -ray Spectrum of Natural Radioactivity in Koshida (*Gleichenia dichotoma*)  
 Sampling Place: Pegmatite Region in Kiryu-cho, Otsu, Shiga Prefecture.  
 Sampling Date : Dec. 9th, 1981.  
 Sample Weight : 172g  
 Measuring Time: 170625sec.  
 Detector Used : ORTEC Ge(Li), Relative Efficiency 14% at 1332 keV.

Table 1. Order of Ba Concentration in Plant Leaves.

NO.	CONC.(PPM)	%ERROR	#	SAMPLE	FAMILY	DATE	SITE
1	1.6013E 03	1.05	121	コシダ	ウラボシ	81 3 27	OKIN30
2	1.0494E 03	0.74	458	ヒヨドリコシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
3	8.8321E 02	0.79	215	ウラボシ	ウラボシ	80 11 25	SIGA10
4	8.5909E 02	0.85	284	コシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
5	6.7114E 02	0.76	355	ウラボシ	ウラボシ	81 10 10	TOTI10
6	6.6942E 02	1.43	426	コシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
7	5.9803E 02	1.34	449	ヒヨドリコシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
8	5.1924E 02	0.79	374	コシダ	ウラボシ	81 10 24	OSAK40
9	5.1909E 02	1.46	183	キヨクシソウ	アケボノ	81 3 29	OKIN60
10	4.6036E 02	2.61	122	ウラボシ(キナ)	ウラボシ	81 3 27	OKIN30
11	4.4669E 02	1.50	446	ヒヨドリコシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
12	4.0857E 02	9.74	511	コシダ(カイ)	ウラボシ	81 9 11	OKIN30
13	4.0832E 02	1.46	451	コシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
14	3.6606E 02	0.86	373	ウラボシ	ウラボシ	81 10 24	OSAK40
15	3.6347E 02	4.79	103	ウラボシ	アケボノ	81 3 27	OKIN30
16	3.5446E 02	1.11	364	ヒヨドリコシダ	ウラボシ	81 10 10	TOTI11
17	3.4743E 02	4.52	102	コシダ	ウラボシ	81 3 27	OKIN30
18	3.4091E 02	1.54	285	ウラボシ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
19	3.2194E 02	2.82	358	コシダ	ウラボシ	81 10 10	TOTI10
20	3.1675E 02	3.26	448	コシダ	ウラボシ	81 9 10	OKIN30
21	3.1577E 02	2.59	268	コシダ	ウラボシ	81 10 2	KYOT20
22	2.7809E 02	1.10	269	ヒヨドリ	アケボノ	80 10 7	KAGO11
23	2.7597E 02	0.86	38	イヌツツ	アケボノ	80 5 23	OSAK10
24	2.7521E 02	1.11	158	イヌツツ	アケボノ	80 8 4	USAK10
25	2.7173E 02	0.85	182	コシダ	アケボノ	80 11 6	OSAK10
26	2.6990E 02	1.08	162	ヒヨドリ	アケボノ	80 8 4	OSAK10
27	2.6914E 02	1.25	123	ヒヨドリ	アケボノ	80 9 2	SIGA10
28	2.6455E 02	1.99	218	コシダ(オス)	アケボノ	80 11 25	SIGA10
29	2.5869E 02	1.16	16	ヒヨドリ	アケボノ	80 5 13	SIGA10
30	2.5764E 02	1.22	199	ヒヨドリ	アケボノ	80 11 25	SIGA20

井戸型Ge検出器によるγ線スペクトロメトリー

(東北大・金研)

鈴木 進・佐藤明子・塩川佳伸・○三頭聡明

井戸型Ge検出器は、高分解能・高感度γ線スペクトロメータとして有用であると期待され、Ge(Li)・pure Ge検出器が広く普及しはじめて以来、その製造が試みられ、僅かながら市販品も出回っていた。しかし、高分解能特性を維持したまま、試料部(井戸)のサイズを大きくできないという製造上の問題があり、充分には普及しなかった。近年、この製造上の問題が解決され、井戸サイズの大きい、大容量、高感度の検出器が市販されるようになってきた。

我々は、井戸型Ge検出器の使用によって、各種の放射化学実験において測定試料量を大中に減少させるといふ利点に注目し、それを購入し、約1年の使用経験を積んだ。今回は、その使用実績より、井戸型Ge検出器によるγ線スペクトロメトリーの特徴と問題点を紹介する。

図-1. 計数効率曲線

試料 1mm厚のポリエチレンに封入した  
2mlの液体試料  
試料ホルダー Al製円筒(27mm厚)

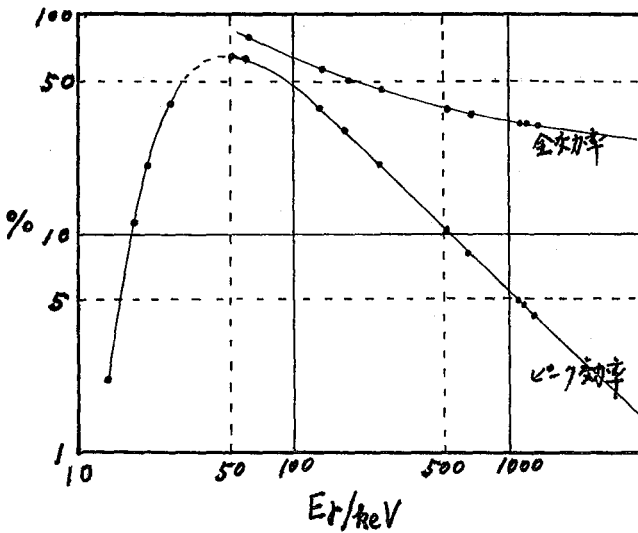


表-1 井戸型検出器の仕様

型式 PGT IGC-75-1187  
(pure Ge)  
試料部  
Well size 17.5mmφ × 40.5mm  
(Al厚 0.5mm)  
結晶部  
Crystal size 59mmφ × 41mm  
well size 23mmφ × 36mm  
effective volume 80 cm<sup>3</sup>  
resolution FWHM 1.89 keV  
(at 1332 keV) FW% M 3.5/keV

我々の使用している検出器の仕様と計数効率とを、表-1および図-1に示した。この検出器は、低バックグラウンド測定器とするため、80mmの鉛と20mmの陸奥鉄で、前置増中器・高圧フィルタ等は外に位置するように遮蔽してある。2.5 MeV迄のバックグラウンド

すずきすすむ・さとうあきこ・しおかわよしのぶ・みつがしらとしあき

は、購入時 1.45 cps であり、現在では  $\sim 1/3$  cps 迄減少している。

井戸型検出器では 幾何学的効率が 1 に近いので、カスケード  $\gamma$  線等の同時計数は避けられない。図-1 の効率曲線は、同時計数の補正を行って求めたものである。従って、 $\alpha$  壊変核と  $\beta^-$  壊変核の単色  $\gamma$  線以外では、実効率を求めるには壊変に伴う X 線・カスケード  $\gamma$  線との加算効果の補正を行わなくてはならない。ピーク効率が 50% を越える 30~100 keV の領域に X 線を持つ重核ではこの効果は大きく、特に EC 壊変核等では  $\gamma$  線スペクトルの見掛けの形が全く変化することもありうる。Bruin, Korthoven<sup>①</sup> は、これを避けるために、試料部の内壁を全てコーティングすることを提案している。演者等の見解ではこの手法は、効率を大中に減少させること、および金の KX 線・LX 線との加算が常におこること等のために必ずしも得策ではない。図-2 に、アクチノイド核の 1 例として、<sup>231</sup>Pa の  $\gamma$  線スペクトルを示した。330 keV  $\gamma$  線は、加算効果によって、実効率は図-1 に示した効率より大きくなる。これは、この  $\gamma$  線が基底状態への直接遷移によるもので

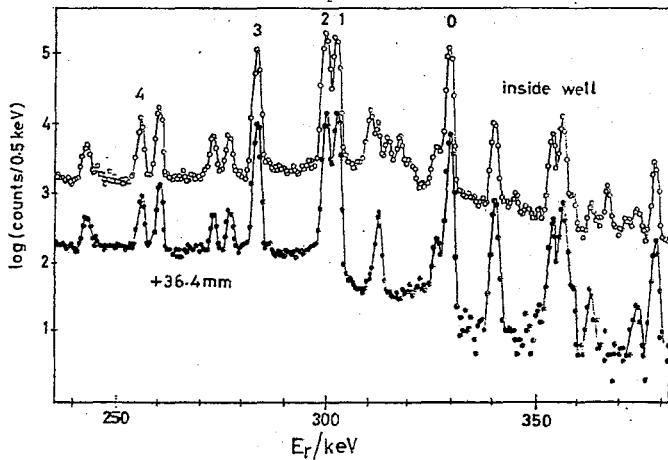


図-2 <sup>231</sup>Pa の  $\gamma$  線スペクトル

- 0 : 330 keV  $\rightarrow$  <sup>231</sup>Ac の基底状態への遷移 ; 330 keV
- 1 : 330 keV  $\rightarrow$  <sup>231</sup>Ac の 27 keV 準位への遷移 ; 303 keV
- 2 : 330 keV  $\rightarrow$  <sup>231</sup>Ac の 30 keV 準位への遷移 ; 300 keV
- 3 : 330 keV  $\rightarrow$  <sup>231</sup>Ac の 47 keV 準位への遷移 ; 283 keV
- 4 : 330 keV  $\rightarrow$  <sup>231</sup>Ac の 75 keV 準位への遷移 ; 255 keV

あり、330 keV 準位へのより高い準位からの遷移が殆んどないことによつて説明できる。アクチノイド領域の核では 40~500 keV の  $\gamma$  線エネルギーを持つものが多く、それらの核について図-1 に示した真の効率は、液体シンチレーション法には及ばないものの、他の  $\alpha$  線計数法については、殆んど同じである。測定試料の調製法は  $\gamma$  線測定法の方がはるかに簡便であることを考慮すると、アクチノイド領域の核種の放射線測定法としては、 $\alpha$  線計数法に充分比肩しうる高感度測定法とすることが出来る。加算効果の補正にあたって、この領域の核の LX 線は Ge の吸収端に極めて近いエネルギーを持つので殆んど考慮する必要がなく、KX 線とカスケード  $\gamma$  線を考慮すれば充分である。

比較的単純な壊変形成をとる核種については、加算ピークを利用した精度の高い絶対測定も可能である。自然の放射性核種 <sup>176</sup>Lu はその好例であり、その半減期測定を試みた。その結果は、約 1/g の酸化物を用いて 5000 秒測定で  $3.813 \times 10^{10} \text{ y}$  であり、小村氏等<sup>②</sup> が同軸型検出器で 90000 秒以上の測定時間で求めた値と極めて良く一致している。

参考文献 1. M. de Bruin, P.J.M. Korthoven, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **44**, 139 (1980)  
 2. K. Komura, S. Tanaka, *Nucl. Phys.*, **A198**, 73 (1972)



(新潟大理) 橋本哲夫, 増村修司, 高橋希明, 草野 恒  
外林 武

1. 近年におけるパーソナルコンピュータのめざましい進歩は、情報処理という分野に急速な変化をもたらしつつある。これまでのコンピュータームでの集中する情報処理の方向に対して、パーソナルコンピュータの導入は分散化という新しい方向をももたらしつつある。現場での情報処理が可能になるということは、手軽にすばいデータの解析さらにはシステムへのその場でのフィードバックへとつながる。今日、多方面な分野へのパーソナルコンピュータの利用がなされてきているが、放射化学の分野もその例外ではない。この面に関して、我々の研究室では、マルチチャンネル波高分析器-パソコンシステム、熱蛍光測定システム、熱蛍光写真撮影システム、シンチレーションカウンタシステムを作製してきた。さらに現在試作中であるが、パーソナルコンピュータのマルチチャンネル波高分析器としての利用を試みている。このようなパーソナルコンピュータを用いたシステムを作製は、安価であるばかりでなく、利用者の要求に沿った計測・解析システムを得ることができるといふ利点を有している。以下これらのシステムの概要について述べてみたい。

2-1. マルチチャンネル波高分析器(MCA)とパソコンの接続。

これは、MCAで測定したアルファ、及び、ガンマ線スペクトルのデータをパーソナルコンピュータ(シャープMZ-80C)に直接導入し、処理しようというものである。(図-1) 転送されたデータは、データファイルとして、外部記憶装置であるフロッピーディスクに記録・保存することができる。出力装置としては、プリンター、X-Yプロッターを備えている。MCAからのデータの転送は、MCAからのシリアル出力をパラレルに変換し、順次コンピュータに取り込むことによりなされる。自作のインターフェース部分のブロック図を図-2に示す。データ転送は1チャンネル当り15msecで行なうことができる。スペクトルを解析するための簡単なプログラムも用意されている。

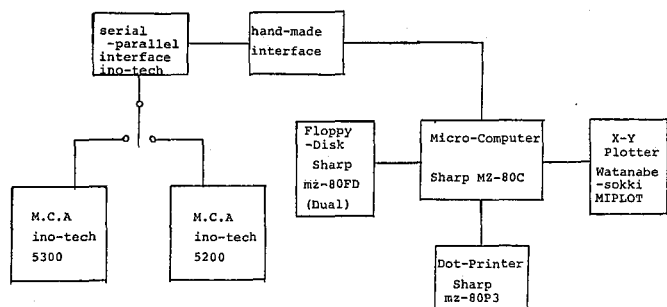


図-1 マルチチャンネル波高分析器-パーソナルコンピュータシステム。

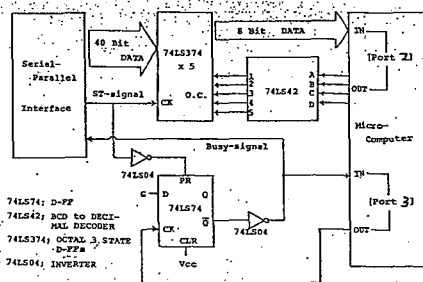


Fig. Block diagram of Interfaces between MCA and Microcomputer.

図-2 MCA-コンピュータ間のインターフェース。

はしもとてつき、ますむらしゅうじ、たかはしくにあき、くさのひさし、  
そとばやしだけし

## 2-2. 熱蛍光測定システム。

作製した熱蛍光測定システムの概略を図-3に示す。加熱体で試料を加熱し、発光をフォトマルで受光し、光子カウンタで計数する。カウンタからの出力をパーソナルコンピュータ(シャープMZ-80C)に導入する。

温度のデータは、試料皿(Ag)に取り付けた熱電対の起電力を増幅後、A/D変換することによりコンピュータにとり入れる。熱蛍光の発光は昇温速度に依存するため、温度データをもとに、加熱体の出力を制御し、温度を一定速度で上昇させるようにしてある。この温度制御は、加熱体にかかる交流電圧の位相制御を行なうことによつてなされている。その回路を図-4に示す。(本予稿集 1S217参照)

## 2-3. 熱蛍光写真撮影システム。

これは、設定された温度領域の熱蛍光写真撮影を可能にしたシステムである。試料を加熱し、その温度を熱電対で測定する。その温度データをコンピュータにとり入れて、それをもとにカメラのシャッターを切る指令をコンピュータから与えるというものである。(図-5)

## 2-4. シンチレーションカウンターシステム。(本要旨集 1S208参照)

フォトマルからのパルスを増幅・整形した後、自作のカウンターによりパルスを計数し、一定時間(0.1秒)ごとに割り込みを用いてコンピュータにカウントを取り込むというものである。

## 2-5. パーソナルコンピュータのMC Aとしての利用。

検出器からのパルス波高をA/Dコンバータ(NAIG E-551)によりデジタル化し、それをパーソナルコンピュータ(シャープMZ-80B)に導入し、ソフトウェアを画面に描くなどの処理を行なわせるものを現在試作中である。

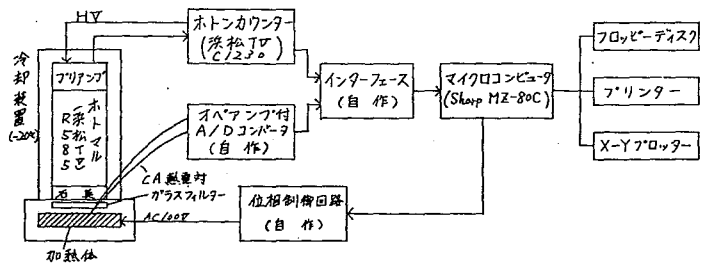


図-3 熱蛍光測定システムの概要。  
(光子計数-マイコンシステム)

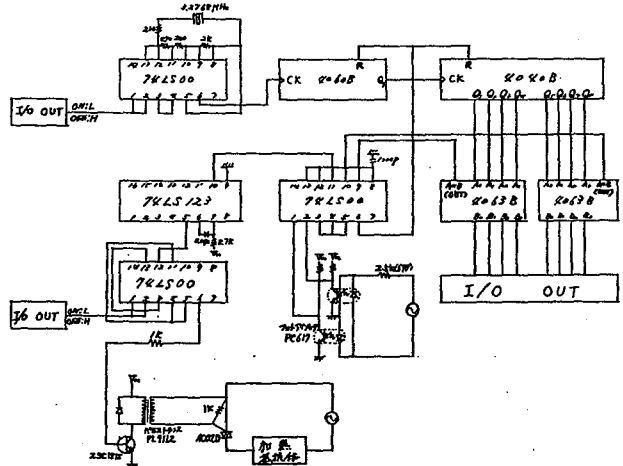


図-4. 位相制御回路。

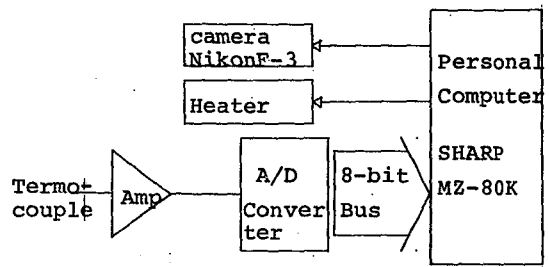


図-5. 熱蛍光写真撮影システム。



付 録

第46秋季年会シンポジウム講演予稿集抜粋

都立大理 ○水井 最、遠藤 和豊、渡辺 裕夫、佐野 博敏

1. 序論 メスバウアー分光法としては、透過法と散乱法がある。散乱法は透過法に比較して、共鳴吸収試料の表面付近(鉄では約320Å、スズでは約10<sup>4</sup>Åまで)の情報のみを与えてくれるために、表面上での化学種の存在状態の知見が得られる。したがってこの方法は、表面および表面層に存在するメスバウアー共鳴原子の化学状態、化学種の配向等の情報を与えてくれる。

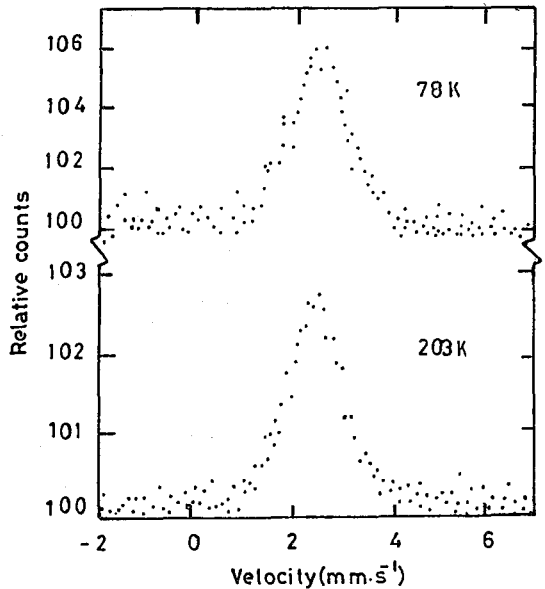
散乱法の一つである内部転換電子メスバウアー分光法は、メスバウアー $\gamma$ 線を共鳴吸収した原子核が基底状態にもどるときに放出される電子を測定する方法である。鉄、スズとも内部転換係数が1よりはるかに大きいため(鉄631、スズ512)と線より電子を測定した方が効率の点で有利である。

転換電子の検出には、 $\beta$ 線スペクトロメーター、チャンネルトロン、ガスフロー型カウンターなどが用いられて来た。ガスフロー型カウンターの場合、試料を低温に下げたときのガスの凝結、吸着によりS/N比や計数効率の温度依存性等の欠点がある。演者は、前回から、内部転換電子を測定するための新しい検出装置として、プラスチックシンケレーターの利用を提案してきた。メスバウアー核種を含む化合物をプラスチックシンケレーターに混合、分散させた応用例もあるが、化合物が着色していたり、分散が悪い場合もあり、応用範囲が必ずしも広くはない。先に、試料とシンケレーターを離して同様の実験を試みたところ、よい結果が得られた\*のぞ、今回は、その測定系を用いて、低温での内部転換電子メスバウアースペクトルを測定したので報告する。

2. 実験 測定系に関しては、既に報告しているものと概略を記す\*。入射 $\beta$ 線と45度の角度をなすように置かれた試料から放出される電子は、薄膜のプラスチックシンケレーターに入射し、光を放出する。これをプリズム型ライトガイドを通して、2つの光電子増倍管に導き、電気信号に変えたのち各増幅器で増幅し、加算増幅器によりそれぞれのパルスを加え合わせた。また、雑音を減少させるために、2つの増幅器の出力をそれぞれエネルギー幅を設定したタイミングシングルチャンネル波高解析器(TSCA)に入力した。2つのTSCA出力の同時計数をとって、リニアゲート信号とし、この信号にタイミングを合わせたいために、加算増幅器出力を遅延増幅器で調整させた。ゲート信号とタイミングが合った加算増幅器の出力を用いてメスバウアースペクトルを観測した。今回は、測定試料をクライオスタットの先端につけて、低温での内部転換電子メスバウアースペクトルを測定した。

3. 結果  $\beta$ -スズの約78 K、203 Kでのメスバウアースペクトルを右図に示した。78 Kと203 Kでのピーク強度はそれぞれ、5.03、2.55 である。透過法での $\beta$ -スズの無反跳分率の78 Kと203 Kでの比と、本実験から得られたこれらの温度でのピーク面積比とを比較してみると、今回の値がその比の方がやや小さい。これは、78 Kと203 Kでの実験における到達真空度の違いによるものではないかと考えられ、さらに検討する計画がある。

\*) 加藤、遠藤、佐野、日本化学会年会(1981年4月)、遠藤、水井、佐野、第25回放射化学討論会(1981年10月)。



$\beta$ -スズのメスバウアースペクトル

みづい まさる、えんどう かずとよ、わたなべ やすか、さの ひろとし

〈序〉 極低温の不活性マトリックス中に化学種を単離、捕捉し、構造反応を明らかにするマトリックス単離法は、不安定な化学種の合成と極低温における反応の研究に重要な手法である。とくにマトリックス単離した化学種のメスバウアー分光法は、単原子、単分子の電子状態・構造反応を明らかにしたり、極低温での化学反応のしくみを解析するのに有用であるが、この分野の研究はまだ十分行われるに至っていない。我々は、極低温を得るためのクライオスタット、鉄化合物の蒸気を発生させる小型電気炉、マトリックスガス導入系の試作およびこれらの装置により極低温マトリックスを生成するための基礎的研究を行った。

〈装置と実験〉 クライオスタット(図1)は、閉サイクル極低温小型冷凍機クライオミニD(大阪酸素工業)により冷却する。冷凍機のピストン運動の振動が、メスバウアースペクトル測定に与える影響を避けるために、十分な除振対策を行った。油圧ポンプと液体窒素トラップと併用し、到達真空度は $3 \times 10^{-6}$ Paであった。試料は15Kまで冷却でき、ヒーターと温度コントローラーにより、100Kまでの温度調節が可能である。鉄化合物を気化させる小型電気炉(図2)は、15Ωのニクロム線で加熱し、石英ガラスチューブ中の鉄化合物を150°Cまで加熱できる。温度は、クロメル-コンスタンタン熱電対により測定した。これらと自動温度制御装置を組み合わせて温度を操作し、気化速度を調節した。加熱部分からの放射熱が冷却面に達するのを防ぐため、熱シールドを設けた。マトリックスガス導入系の流量は、ニードルバルブにより操作し、ガス溜中の圧力測定から求めた。制御可能なノズルでの最低流入速度は0.1ml/min(STP)である。銅製サンプルホルダーに取付けたアルミ板上にマトリックスを生成させた。Arをマトリックスとした場合、ガス流入速度6ml/min(STP)以下では、マトリックスの温度上昇は0.3K以下に抑えられた。鉄化合物蒸気およびマトリックスガスを図2のように冷却面に吹きつけて凝縮させ、これを吸収体としてメスバウアースペクトルを測定した。

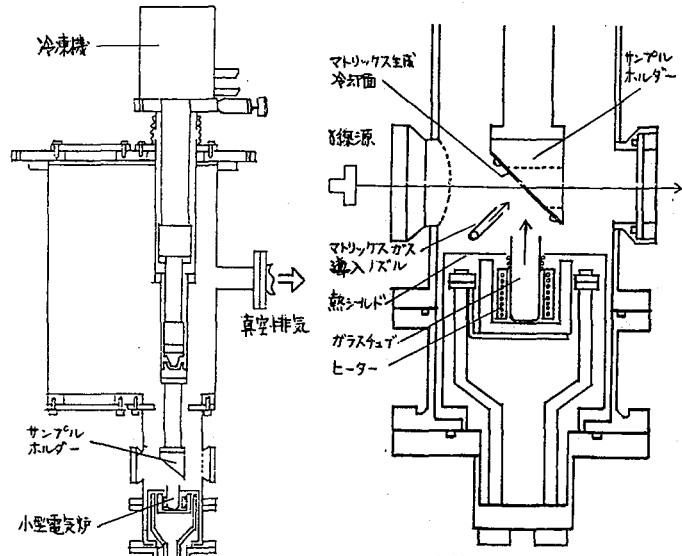


図1. クライオスタット

図2. 試料部分と小型電気炉

Arの不活性マトリックスでは、14.4keVの $\gamma$ 線の透過率が小さいため、 $^{57}\text{Fe}$ 濃縮した試料を用いないと低濃度での測定は困難である。したがって本報では、窒素をマトリックスとして測定を行った。

図3に本装置によって測定した20Kにおける窒素マトリックス中のトリス(アセチルアセトナト)鉄(III)錯体のメスバウアースペクトル(モル比 $\text{Fe}(\text{acac})_3 : \text{N}_2 = 1 : 10^3$ )の例を示す。

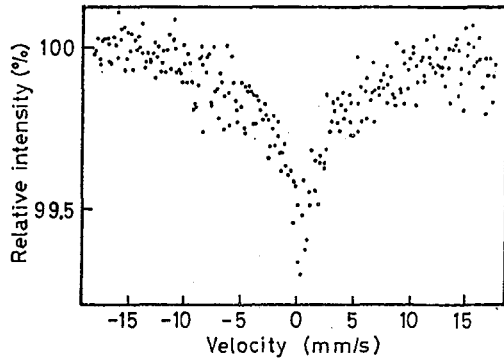


図3. 窒素マトリックス中の $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (20K)

やまだやすひろ・さとうはるお・とみながたけし

1.<序> 内部転換電子散乱メスbauer-分光法(CEMS)は、固体表面のメスbauer-原子の状態分析が可能であり、表面分析の有用な手段である。本研究は、円筒鏡型電子分光器を用いることにより、散乱電子のエネルギーを選別してメスbauer-スペクトルを測定し、一般の比例計数管で得られる数ナノメートル程度よりも、さらに薄い表面層についての情報を得るとともに、表面層の断層分析を行なう事を目的とする。また、メスbauer-パラメーターの温度変化の測定や反応の制御のためには、低温での測定が必要であるが、静電型電子分光器を用いた本装置によって、低温における鉄化合物のエネルギー選別CEMS(DCEMS)の測定が初めて可能となった。本報ではこの装置を用いて、酸化鉄(III)の低温測定及び表面が3層から成る試料の測定を行なった。

2.<実験> a.装置 図1は装置の主要部分である。<sup>57</sup>Co/Rh線源から放出された14.4 keVのγ線によって試料中の<sup>57</sup>Fe核を励起し、励起解消の際に放出されるK殻内部転換電子(7.3 keV)の後方散乱成分を電子分光器でエネルギー選別する。電子の検出にはセラトロンを用い、アノード電圧は3.6 kVとし、壁からの2次電子を除去するため、セラトロンコーンの直前に-750Vの阻止電圧をかけた。クライオスタットにより、試料をドライアイス又は液体窒素温度に冷却した。試料温度は熱電対によりモニターした。 b.試料 市販の<sup>57</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を微粉末とし、導電性ペースト(ドータイトXA119)でサンプルホルダーに接着した。断層分析用試料として、<sup>57</sup>Fe濃縮ステンレス箔上に<sup>57</sup>Fe濃縮鉄を500 Åの厚さに電着し、~10<sup>-4</sup>規定の硫酸酸性溶液中に1分間浸した後水洗し、6日向空气中で表面を酸化したものをを用いた。(1)これらの試料も直径は4mmとした。

3.<結果及び考察> a.エネルギー分解能 本装置の7.3 keVの電子に対するエネルギー分解能は、室温でもドライアイス温度でも、試料直径4mmの場合約8%、1mmの場合4%以内であった。実際の測定には直径4mmの試料を用いたので、断層分析の深さについてのresolutionはおおよそ100 Å程度と思われる。

b.低温における測定 図2は、7.0 keVのK殻内部転換電子を抽出して測定した<sup>57</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のDCEMSスペクトルである。室温では四極分裂の符号が負で、1, 2番目のピークの向隔が5, 6番目の向隔より広くなっているが、モーリン転移温度(250 K)以下のドライアイス温度(195 K)では四極分裂の符号が正になり、ピークの向隔は逆転している。

c.表面が3層から成る試料の断層分析 図3は、表面から内部に向って<sup>57</sup>Fe(III), <sup>57</sup>Fe(0), <sup>57</sup>Fe濃縮ステンレスの3層から成る試料のDCEMSスペクトルで、それぞれ7.2, 7.0, 6.8, 6.6 keVのK殻内部転換電子を抽出してメスbauer-スペクトルを測定したものである。Fe(III)のダブルレットの相対面積は、aの52%からb, cと徐々に減少し、dでは18%になった。Fe(0)の6本ピークの相対面積は、逆にaの26%からdの57%に増加した。最深部のステンレス箔のシングルレットの相対面積は、20~25%であり、あまり変化しなかった。これは、電着した鉄が500 Åと比較的厚かったためと思われるが、ステンレスの一部が表面に露出している可能性もある。この結果から、Fe(III)の厚さは約150 Åと推定された。

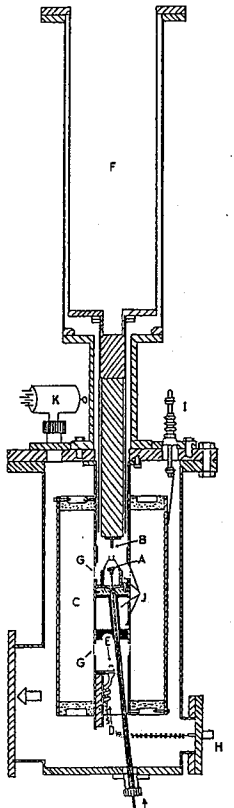


図1. 装置の主要部分  
A)線源, B)試料, C)電子分光器  
D)セラトロン, E)コリメーター  
F)クライオスタット, G)グリッド, H)BNCコネクタ  
I)高圧端子, J)鉛シールド, K)真空計

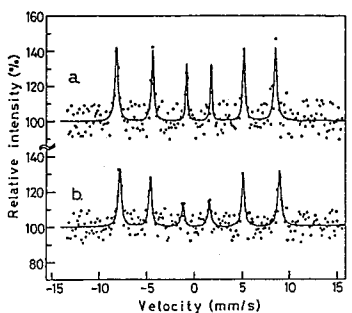


図2. <sup>57</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のDCEMS  
a) 293K, b) 195K

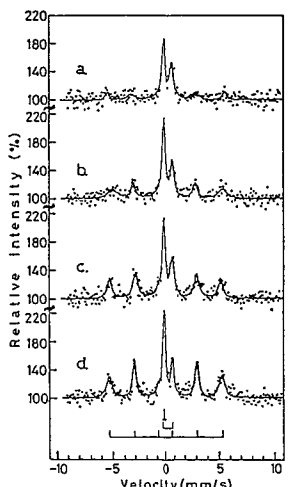


図3. Fe(III)-Fe(0)-SS系のDCEMS  
a) 7.2 keV, b) 7.0 keV, c) 6.8 keV, d) 6.6 keV

まつおもとゆき・さとうはるお・もりかわなおたけ・とみながたけし

(都立大・理) 〇村松久和 三浦太一 中原弘道 (東北大サイクロリセンター)  
藤岡 学 (東北大・理) 田中英二 (理研) 橋爪 朗

1. メスバウアー分光学における異性体シフト(δ)の解釈において、ΔR/R、すなわちメスバウアー核の基底状態と励起状態における核電荷半径の相対的な差を正確に知ることは重要である。<sup>119</sup>Snの23.87 keV(M1)遷移におけるΔR/Rの値については、理論、実験(そのほとんどがメスバウアーデータと理論計算に依っている)の両面から、いくつかの報告がされてきているが、未だ信頼すべき値が確定していない。本研究では、この遷移における内部転換電子の相対強度の測定からΔR/Rの精度よい測定を試みた。

2. (原理および実験) 異性体シフトは、次式で与えられるように、

$$\delta = \frac{4}{5} \pi z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \cdot |\psi(0)|^2 \text{ ----- (1)}$$

原子核に関する量 ΔR/R (ΔR = R<sub>e</sub> - R<sub>g</sub>) と、電子密度に関する量 |ψ(0)|<sup>2</sup> の積で常に観測される。ここで、異なる化学状態にある原子について、その同一試料におけるδと|ψ(0)|<sup>2</sup>を測定すれば、(1)式を用いてΔR/Rを決定できる。その際ある化学状態は、その原子の最外殻電子の配置のみによつて特徴づけられ、またよい近似として |ψ(0)|<sup>2</sup> ≈ |ψ<sub>ss</sub>(0)|<sup>2</sup> という仮定がされる。すなわち、<sup>119</sup>Snの場合には、|ψ(0)|<sup>2</sup> ≈ |ψ<sub>ss</sub>(0)|<sup>2</sup> と仮定される量がδに反映する。この|ψ<sub>ss</sub>(0)|<sup>2</sup>の見積りに関しては、低エネルギーのM1遷移において内部転換がs電子で支配的に起こること、内部転換係数(α = N<sub>e</sub>/N<sub>r</sub>)が原子核位置での電子密度|ψ(0)|<sup>2</sup>に比例することを利用して、内殻電子と最外殻電子とにおける内部転換の相対強度を測定することによって、電子密度の変化を見積ることができる。この時内殻電子配置は、化学状態に大きく影響されないと仮定される。これらの仮定に比べて、(1)式は次のように書きかえることができる。

$$\delta = \frac{4}{5} \pi z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \cdot |\psi_{ss}(0)|^2 \cdot \Delta(|\psi_{ss}(0)|^2 / |\psi_{ss}(0)|^2) \text{ ----- (2)}$$

したがって、δと|ψ<sub>ss</sub>(0)|<sup>2</sup>/|ψ<sub>ss</sub>(0)|<sup>2</sup>(すなわち、%N<sub>r</sub> ≈ α<sub>ss</sub>/α<sub>rs</sub>)を測定することによって、(2)式よりΔR/Rを求められる。実験は、<sup>121</sup>Sb(p,3n)<sup>119</sup>Te EC → <sup>119</sup>Sb によつて得られる<sup>119</sup>Sb(T<sub>1/2</sub> = 38.1h)をプローブとして行った。試料となる線源は同位体分離装置を用いて、<sup>119</sup>Sbを一個イオン、加速電圧20kVで、CaSnO<sub>3</sub>, Pt, Y, Au, β-SnおよびPb中にインプラントーションして作製した。必要に応じてアニーリング処理を行った後、CaSnO<sub>3</sub>を吸収体としてメスバウアー測定を行い、同一試料について空芯型β線分析器(ρ = 50cm)を用いて内部転換電子を測定した。

3. (結果) <sup>119</sup>Snの23.87 keV遷移における内部転換電子スペクトルのうち、特に外殻電子によるもの(N, O殻)の一例を解析結果(各々の成分)を含めて図1に示した。この運動量領域ではSnのK-LM Auger電子が転換電子スペクトルに重なり、内部転換強度の見積りを妨害した。このため、<sup>119</sup>Sn(T<sub>1/2</sub> = 14.0d)を線源としてK-LM Auger スペクトルを別に測定し、そのスペクトルをもつてAuger電子の寄与を差し引き、ネーティング操作により%N<sub>r</sub>を求めた。観測された異性体シフトδとα<sub>ss</sub>/α<sub>rs</sub>の周縁は図2のようになり、(2)式によつて最小自乗フィットすることによって、ΔR/R = (1.19 ± 0.05) × 10<sup>-4</sup>を得た。

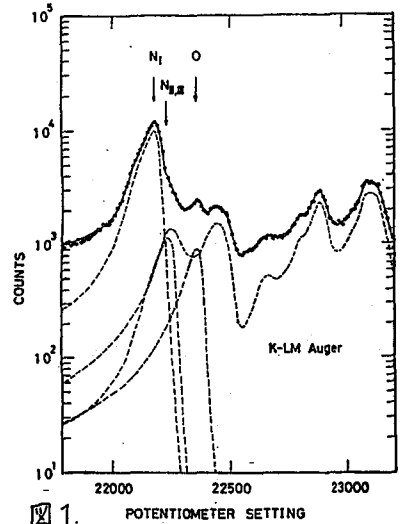


図1.

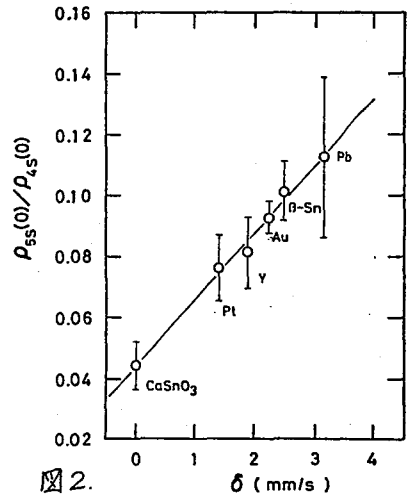


図2.

むらまつひさかず・みうらたいち・ながはらひろみち・ふじおかまなぶ・たなかえいじ・はしづめあきら



(都立大理工, マインツ大) の 遠藤和豊, Rüdiger Grimm, Philipp Gütlich

1) 無機化合物や錯化合物など固相中で原子核反応や核変換がおよぼす化学効果の研究はすでに多数報告されている。とこから、これから一連の核変換で新たに生じた化学種の濃度はきわめて低く、また化学的には不安定なものも多く、検出および同定が困難な場合が少なくない。 $^{57}\text{Fe}$ の同時計数メスバウアー分光法は核過程により固相内に生成する不安定化学種が数十ナノ秒から数百ナノ秒の時間で変化する緩和過程を追跡するのに有効な手段となり得る。本報告では $^{57}\text{Co}$ -標識 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の発光メスバウアースペクトルおよび対応する鉄(II)錯体の吸収スペクトル、さらに同時計数メスバウアースペクトルの予備的データを発表する。

2) 錯体の合成,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $^{57}\text{Co}$ -標識 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  錯体の合成は文献に従った。メスバウアースペクトル測定; 吸収体実験および線源実験ともに、吸収体と線源両方を同じ温度に冷却して測定した。同時計数法による $^{57}\text{Fe}$ のカー励起準位の寿命測定および、これを用いた同時計数メスバウアースペクトル測定はともに ORTEC, CANBERA 社の放射線モジュールを使用した。

3) a)  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  の吸収スペクトル 自然鉄として  $5\text{mg}/\text{cm}^2$  の鉄を含む試料のメスバウアースペクトルを  $11.5\text{K}$  から室温近くまで  $12$  本の温度で観測した。スペクトルは一組のダブルレットを示し、例えば  $70.6\text{K}$  で  $I.S. = 0.189 \pm 0.001 \text{ mm s}^{-1}$  ( $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  基準),  $Q.S. = 0.609 \pm 0.001 \text{ mm s}^{-1}$  であり、とくに  $Q.S.$  の温度に対する変化はほとんど観測されなかった。

b)  $^{57}\text{Co}$ -標識 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の時間積分発光メスバウアースペクトル

図1に  $31.6\text{K}$  における発光メスバウアースペクトルを示す。吸収体として濃縮鉄を使用せず、細い線幅で相対ピーク強度の小さな共鳴線もスペクトル上で分解可能となった。四組のダブルレットが観測され、吸収強度の大きいダブルレットは吸収体実験と一致し、低スピン  $d^6 (S=0)$  であり、 $Q.S.$  の大きいダブルレット ( $Q.S. = 3.24 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $I.S. = 0.952 \pm 0.009 \text{ mm s}^{-1}$ ) は高スピン鉄(II)に帰属される。他の二組のうち一組のダブルレットは高スピン鉄(II)に帰属される。これらの相対強度は温度により変化するが、高温になるに従い鉄錯体と同じ電子配置をもつ低スピン状態が増加する。

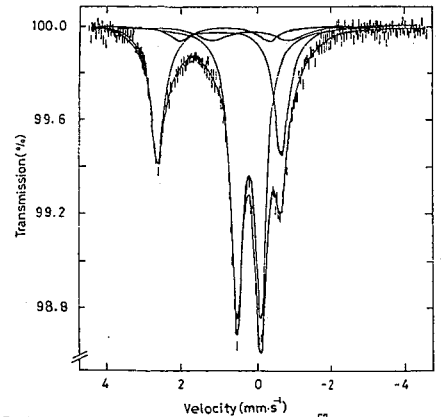


Fig. 1 Emission Mössbauer spectrum at 31.6 K of  $^{57}\text{Co}$ -labelled  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

c)  $^{57}\text{Fe}$  のカー励起準位の寿命と Time filtering 効果

図2に  $^{57}\text{Fe}$  のカー励起準位の寿命を示す。122keVのγ線を4個の  $1\frac{1}{2} \times 1 \text{ in NaI(Tl)}$  シンチレータと56AVP光電子増倍管でとらえ、14.4keVのγ線は0.2mm x 2.4 in NaI(Tl) シンチレータとRCA8575光電子増倍管でとらえた。 $T_{1/2} = 98.16 \pm 0.03 \text{ ns}$  を得た。吸収体として  $^{57}\text{Fe}$   $1\text{mg}/\text{cm}^2$  を含む  $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を相対速度  $0 \text{ mm s}^{-1}$  に置いた場合の Time filtering 効果も併せて示した。

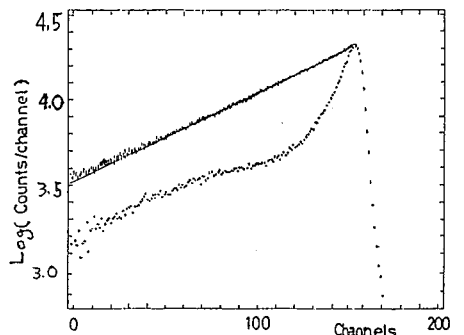


Fig. 2 Decay curve of the first excited state of  $^{57}\text{Fe}$

d) 同時計数メスバウアースペクトル 予備的データとして  $^{57}\text{Co}$  (Rh) 線源に対し  $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  吸収体で時間区分、 $0 \sim 66, 67 \sim 119, 120 \sim 165 \text{ ns}$  と時間積分の計4つを同時に測定した。50μsの線源で約3週間かかった。なお、錯体のメスバウアースペクトルは現在測定中である。

えんどうかすとよ、ルテ、カ-グリム、フィリップ、グートリッヒ

(東邦大・理) 竹田 満洲雄

**1 緒言** メスバウアースペクトルはメスバウアー原子の酸化数や周囲の第一配位圏の原子の配位に極めて鋭敏である。このため<sup>57</sup>Feや<sup>119</sup>Snをはじめ<sup>99</sup>Ru, <sup>121</sup>Sb, <sup>125</sup>Te, <sup>151</sup>Euおよび<sup>197</sup>Auなどのメスバウアー効果は、これらのメスバウアー原子を含む結晶性物質のみならず非晶質物質の構造と結合の有効な研究手段となっている。我々は、八面体六配位構造と五角両錐型七配位構造の鉄(III)原子の識別に<sup>57</sup>Feのメスバウアースペクトルが有用なことを利用して、最近、鉄-EDTA(H<sub>4</sub>edta:エチレンジアミン四酢酸)および鉄-CDTA(H<sub>4</sub>cdta:シクロヘキサジアン四酢酸)錯体の研究を行っている<sup>1), 2)</sup>ので、これまでに得られた結果について報告する。

**2 実験** 既知の方法により M[Fe(edta)H<sub>2</sub>O]·nH<sub>2</sub>O (M=Li, Cs: n=2; M=K, Rb, NH<sub>4</sub>: n=1)を、また類似の方法によって、従来報告のなり M[Fe(cdta)H<sub>2</sub>O]·2H<sub>2</sub>O (M=Li, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>)および H[Fe(cdta)H<sub>2</sub>O]·3H<sub>2</sub>Oを合成した。熱分析の結果に基づいて、これらを出発物質として熱分解を行ない、生成物のメスバウアースペクトルを出発物質のものと比較した。

**3 結果および考察** ①EDTA錯体の出発物質のメスバウアースペクトルはロレンツ曲線でフィットでき、そのパラメーター(たとえば $\delta = 0.44 \sim 0.49 \text{ mms}^{-1}$ )は既報<sup>3)</sup>のものと同じであるが、CDTA錯体の出発物質ではK塩( $\delta = 0.45 \text{ mms}^{-1}$ )を除きロレンツ曲線ではフィットできない。図1にみられるように、高い $\delta$ は、これらがEDTA錯体と同様に配位水をもつ七配位構造であることを示している。H[Fe(cdta)H<sub>2</sub>O]·3H<sub>2</sub>Oの七配位であることが $\delta$ より明らかであるが、EDTA錯体の[Fe(Hedta)H<sub>2</sub>O] ( $\delta = 0.33 \text{ mms}^{-1}$ )が六配位であることと対照的である。②Li[Fe(edta)H<sub>2</sub>O]·2H<sub>2</sub>Oを130°Cで熱分解すると結晶水と配位水が同時にとれたLi[Fe(edta)]が生成する。これら $\delta$ の室温のスペクトルを図2に示す。これらのピーク強度は非対称で、線幅も広く、Fe<sup>3+</sup>イオンの磁気緩和スペクトルである。 $\delta$ は0.48 mms<sup>-1</sup>から0.36 mms<sup>-1</sup>に減少して、六配位の鉄原子の生成が明らかである。しかし、 $\Delta E_Q$ は1.4 mms<sup>-1</sup>に増大し、鉄原子のまわりの67q配位原子の配置の対称性が極めて悪いことを示している。磁気緩和スペクトルはEDTA配位子により隔てられた鉄-鉄距離が大きいためと、この対称性の悪さで説明されよう。③一方、CDTA錯体、たとえばRb[Fe(cdta)H<sub>2</sub>O]·2H<sub>2</sub>Oを130~140°Cで熱すると結晶水のみがとれて、Rb[Fe(cdta)H<sub>2</sub>O]が生成する(配位水がとれるときにはCDTA配位子も分解する)。これらのメスバウアースペクトルを図3に示すが、 $\delta$ に差異は認められず七配位構造が保たれている。七配位構造の鉄(III)として、はじめ $\delta$ 対称的な四極分裂ピークが観測されている。以上、鉄-EDTA錯体で六配位構造の鉄(III)の存在がメスバウアー法により明らかにされたが、六配位の鉄(III)は湿った空気中では余り安定でなく、徐々に水も吸って七配位に戻っていくことも見られる<sup>4)</sup>している。

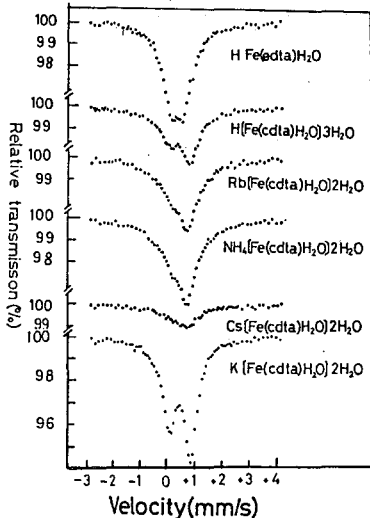


Fig. 1 Mössbauer spectra at 293 K of Fe(III)EDTA complex(top) and CDTA complexes.

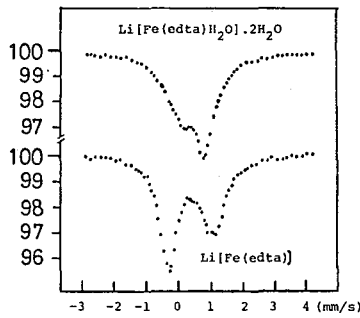


Fig. 2 Mössbauer spectra at 293 K of Fe(III) EDTA complexes

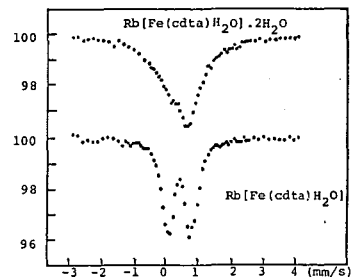


Fig. 3 Mössbauer spectra at 293 K of Fe(III) CDTA complexes

- 1) 竹田, 野本, 久木; 第18回理工学における同位元素研究発表会, 1981年6月, 東京
- 2) 竹田 ; 第19回理工学における同位元素研究発表会, 1982年7月, 東京
- 3) J. J. Spijkerman, L. H. Hall, J. L. Lambert, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2039 (1968).

たけだますお

(理 研) 〇 守部文敏・安部静子・岡田卓也・関沢 尚

無相伴の金属Rイオンが pH > 3 以上の水溶液から、器壁・共存面に吸着するが、あるいはラジコロイドを生成する現象は長らく放射化学者を悩ませて来たが、吸着したイオンの化学状態についてはこれまで何も知られていなかった。われわれは吸着イオンと基質の間の磁気的相互作用に着目したノズバウアースペクトル発光光法により吸着イオンと基質の間の化学結合状態を明らかにする方法を考案し、すなわち、この例について報告して来た。<sup>1)</sup> 今回はこれまでに報告したデータについて表面構造のモデルに基づいて考察した結果を、新しい系についての実験結果を述べ、さらに今後の展望に示される予定である。

これまで扱った基質は主として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の正磁性的コランダム型反強磁性体と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  のフェリ磁性体であり、各々について  $^{125}\text{Sb}^{5+}$ ,  $^{57}\text{Co}^{2+}$  を加水分解により吸着させ、これを放射線として夫々の  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  のノズバウアースペクトルを測定した。 $^{125}\text{Sb}$  については例を以て示す。 $^{125}\text{Sb}^{5+}$  は生成する  $^{125}\text{Sb}^{5+}$ ,  $^{57}\text{Co}^{2+}$  は生成する  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ,  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  のうち、 $\text{O}^{2-}$  を介して基質の配向した磁性イオンと化学結合を生成しているものは、反強磁性の場合は supertransferred hyperfine, フェリ磁性の場合は hyperfine 相互作用による磁場を核が感じ、そのノズバウアースペクトルは分裂または広くなる (broadening) を示す (図1)。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  -  $^{125}\text{Sb}$  系についてはすでにノズバウアースペクトルとそれに対する磁場の分布を報告した。この系の (111) 面の構造を図2に示す。コランダム型結晶における磁性イオン間の相互作用は4種類あるが、小さい2種を無視し、大きい2種を等しいと仮定してTとする。図の0th layer では  $^{125}\text{Sb}$  の肉付する相互作用は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の場合 3T ( $A_0^0$ ) または 6T ( $A_0^0$ )、1st layer では 3T ( $A_1^0$ ) または 6T ( $A_1^0$ )、2nd layer 以下では 9T となる。このモデルを用いると熱処理した材料の磁場分布は変化せず、表面のわずかな few layer における法線方向の磁化定数が異なるが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の場合  $750^\circ\text{C}$  で  $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  の order であり、同じ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  における  $\text{Fe}^{3+}$  の値  $5 \times 10^{-15}$  とはるかに大きく、表面の不完全構造の効果は明らかである。

フェリ磁性体は夫々の特徴あるスペクトルを示すが、特に磁性乾燥材料として重要な  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  については表面処理の効果を検討した。種々の表面処理をした  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  における  $^{57}\text{Co}^{2+}$  を吸着させ、磁場 (z 線方向) 下で発光スペクトルを測定すると、2, 3番目の線の消滅の程度が変化し、表面状態の改善の目撃となる。

さらに時間の余裕がある場合は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  -  $^{57}\text{Co}$  系についても in situ 測定の結果について述べる予定である。

1) J. Phys. Chem., in press 他。

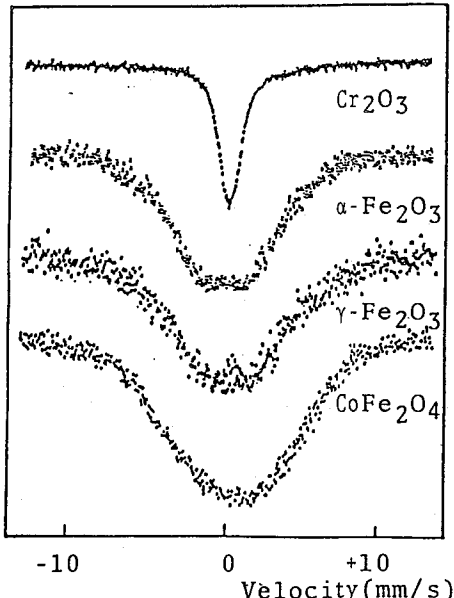


図1 磁性酸化物に吸着した  $^{125}\text{Sb}^{5+}$  のノズバウアースペクトル

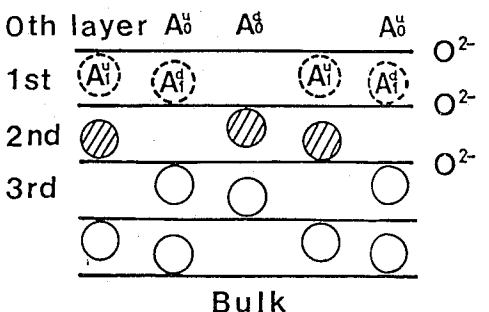


図2 コランダム型酸化物の表面モデル

あんべいけいといあんべいしんにおかたてやせまざれんてし

招待講演

(東京御立大学理学部)

佐野博敏

化学者にヒッテ原子核は、その興味の対象である原子の電子を支配する中心ではあるが、その支配力があまりにも強大であって面白味のない世表情なものしかなく、放射能現象もわれわれに大きなエネルギー源を提供してはくれたけれども、その大きいエネルギーのゆえにこまかい化学状態の差とは無縁のごとくに思われがちである。しかし、原子核変現象にもなる化学状態の効果は、わが国でも多くの方法で着実にみとめられ体系化されつつある。<sup>1)</sup>

放射能現象と化学的性質の相互作用のなかでも、その詳細の明かさと情報量の豊富な点では、メスバウアー分光法は筆頭の一つと言ってもよいが、近年その研究対象は、単に静的な化学状態についての知見のみならず、動的状態の研究に向いつつあるようである。メスバウアー効果の原理から考えれば、動的化学状態へのその適用は次のように分類できよう。

- 1) 結合状態が核遷移で乱されないことを利用して電子状態を研究するもの。
- 2) メスバウアー遷移により、こうげん及跳の影響から結合状態の変化を探るもの。
- 3) メスバウアー核生成の核壊変現象の化学効果の過程をしらべるもの。

以下にそれぞれ例をあげて紹介しよう。

### 2. 原子価状態の変動

メスバウアースペクトルは、相互跳状態すなわちメスバウアー核遷移を全くうけなない状態で観測されるので、原子分子の電子状態を探るよいプローブとなる。

2.1. 分子内混合-平均原子価状態 複数の酸化状態を示すいわゆる混合原子価化合物は多く知られているが、大部分は別々の酸化状態に固定された原子を含むものでこれらの原子間にわずかな電子移動の観測されるものであるが、四酸化三鉄  $Fe_3O_4$  や四硫化三ユーロピウム  $Eu_3S_4$  のように温度に依つて  $Fe^{II}$  と  $Fe^{III}$ 、 $Eu^{II}$  と  $Eu^{III}$  の間の原子価の平均化のおこる場合があり、このような場合メスバウアー分光法は大変有効である。

このような原子価の平均化はイオン結晶という“巨大分子”のみならず、酞酸鉄(II,III)<sup>2)</sup>  $Fe^{II}Fe^{III}O_2C(CH_3COO)_6(H_2O)_3$  (a)、ピフェロセレンウム塩 (b) などでも認められるが、 $Fe^{II}-Fe^{III}$  間の相互作用が各鉄原子の d 軌道相互の直接的重なり合いによるか結合原子を介するのかは、これらの両化合物では鉄-鉄間の距離が短くて断定できない。しかし (b) の代りに、上下それぞれクロペンタジエンル環を  $-C\equiv C-$  基で架橋した化合物 (c) でも、(b) と同様に平均原子価を示すことがメスバウアースペクトルからわかり、<sup>4)</sup> さらに化合物 (d) では図1のように、低温では  $Fe^{II}$  と  $Fe^{III}$  の状態の混在、高温では両者の平均の状態を示すことがわかり、<sup>5)</sup> 分子内平均化がπ電子系を介することになり、図1は  $Fe^{II}$  と  $Fe^{III}$  の緩和スペクトルとして近似でき、分子内電子移動の活性化エネルギーも求められている。

また、ジアルキルピフェロセレンウム塩 (e) では、図2のように緩和スペクトルを示すに温度依存性を示し、構造変化を伴う原子価状態の平均化として報告されている。<sup>6)</sup>

2.2. スピン・クロスオーバー 高スピン-低スピン電子状態の間の転移や平衡を示す化合物が知られているが、鉄(II)、鉄(III)化合物でも多くの例がある。スピン状態が何らかの協同現象により相転移を伴って変化する場合、おまひはきりした相転移を伴わずに温度に依存して変化する場合があり、前項の平均原子価と同様メスバウアー分光法は有効な研究手段を提供している。実際に  $Fe^{III}(acen)(dpp)$  塩など多くの類縁化合物では中間温度領域において広い線幅の緩和スペクトルも観測

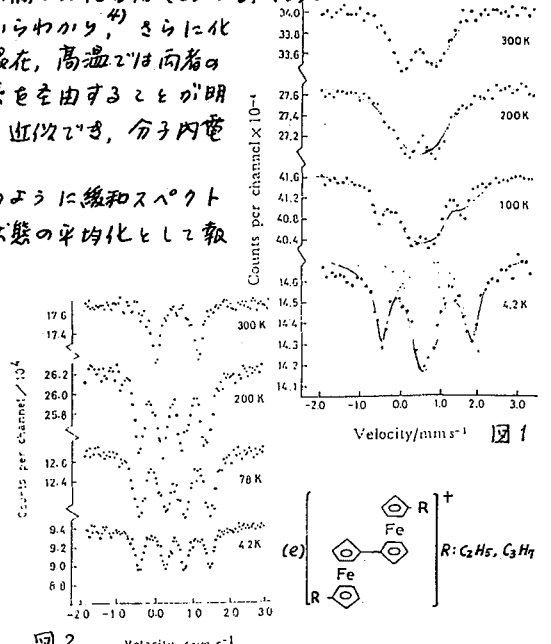
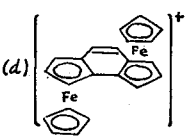
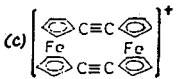
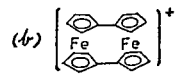
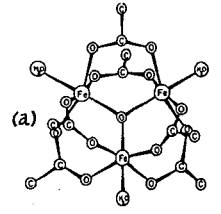


図2 Velocity / mm s<sup>-1</sup>

さのひろし

されている。<sup>9)</sup>

### 2. 3. 温度に依存する電荷移動

フェロセンあるいは架橋フェロセンの極 ( $f, g$ ) は、図3のように低温ではフェロセン ( $Fe^{II}$ ) 型、高温ではフェリニシオン ( $Fe^{III}$ ) 型に移行することが見出されている。<sup>1,8)</sup> この場合は、緩和スペクトルがみとめられないことから、両状態間の移行はおよそ両状態が共存しフ分布が温度変化すると考えられる。このことは次のような分子性結晶における分子の配列、配向の温度変化とも関係して理解されるべきものであろう。

### 3. 固相での分子の配列と配向の変動

物質の状態の固相から液相への移行もいくつかの段階をもつ場合があり、よく知られている例に液晶相や柔軟性結晶相がある。前者は結晶の性質を残している液相ということができ、後者は液体の性質を先取りした結晶相とすることができ、このような相変化では格子力学的な変化はメスハウアー線及跳分率に忠実に反映されるが、特異な例としてアセチルフェロセンの場合をのべてよう。<sup>9)</sup>

一般に極跳分率は温度上昇とともに減少し、原子の平均振幅  $\langle u^2 \rangle$  は増大するか、図4に示すようにアセチルフェロセンは融点 (359K) 近くで  $\langle u^2 \rangle$  が却って減少する。一方、メスハウアー線の線幅は図5のようにこの温度領域で増大し始める。写真法を併用したX線構造解析の温度変化の結果からも、鉄原子の振幅が減少する一方で協同的な分子回転のおこることが示唆され、メスハウアーのデータと一致する。

分子回転が分子の格子点を保ちながら始まるのか柔軟性結晶相であるか、通常は  $\langle u^2 \rangle$  も増大し極跳分率は著しく減少する。格子振動を抑制したモデルが4要素マトリックス中に入れられたフェロセン分子に相当する実験例であるが、この場合には緩和スペクトルが見られ、線幅は一般にひろがる<sup>10)</sup> と考えられる。

フェロセン誘導体には前述のいくつかの場合にみられるように、固相においてある程度の運動の自由度が予想される今後新しい現象も見出されるかもしれない。

### 4. 原子核壊変の後遺効果

メスハウアー核準位にいたままでの核壊変過程が化学効果をもつ場合は新しい化学種が生成する。これは壊変のエネルギーによる局所的な放射線分解の場合に、メスハウアー核種をプローブとして置き、微視的な情報源とする可能性を与える。多くの  $^{57}Co$  化合物や  $^{194m}Sn$  化合物について、各種の生成化学種の報告がなされているが、<sup>11)</sup> メスハウアー核種を含む化学種以外の情報も得られる。

たとえば、反磁性  $^{57}Co$  標識  $Co^{III}$  化合物中に壊変で生ずる  $^{57}Fe$  の常磁性化学種が磁気緩和スペクトルを現し難いことから、壊変に伴う常磁性ラジカルの生成が実証され、また図6のようにマトリックスを変えて発光メスハウアースペクトルを比較して、かなり広い領域を含む局所的な放射線分解過程が考えられる。<sup>11)</sup> さらに時間依存(同時計数)発光メスハウアー分光法の活用により、一層詳細な知見が得られるであろう。

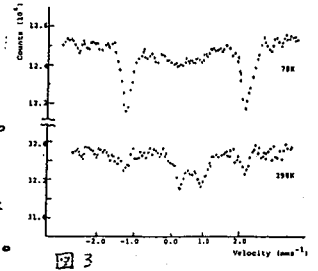


図3

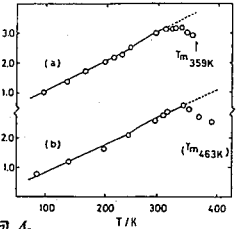
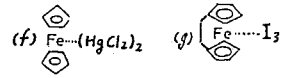


図4

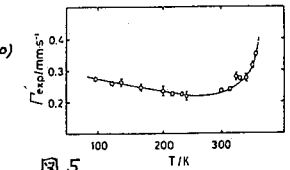


図5

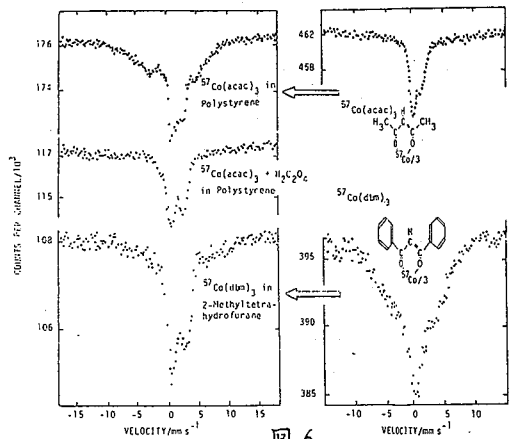


図6

- 1) たとえば、昭和55、56年度文部省科学研究費総合研究(A)報告(課題番号534022, 56340029)。 2) C. T. Dziobkowski, J. T. Wrobleski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* 20, 679 (1981)。 3) W. H. Morrison Jr., D. N. Hendrickson, *J. Chem. Phys.* 59, 380 (1973)。 4) I. Motoyama, M. Watanabe, H. Sano, *Chem. Lett.* 1978, 513。 5) S. Iijima, I. Motoyama, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 3180 (1980)。 6) S. Iijima, R. Saida, I. Motoyama, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 1375 (1981)。 7) Y. Maeda, H. Oshio, Y. Takashima, *Chem. Lett.* 1982, 943; Y. Maeda, N. Tsutsumi, Y. Takashima, *Chem. Phys. Lett.* 88, 248 (1982)。 8) R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organometal. Chem.* 209, 385 (1981)。 9) K. Sato, M. Konno, H. Sano, *Chem. Lett.* 1982, 817。 10) T. C. Gibb, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9, 2627 (1976)。 11) H. Sano, *J. Radioanal. Chem.* 36, 105 (1977); Y. Sakai, K. Endo, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 1317 (1980); 54, 3587 (1981)。

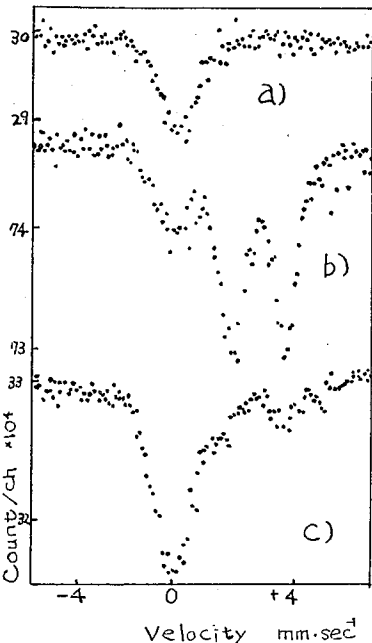
(都立大理) O, 小島友子 内田佳夫 明石潤子 片田元己 佐野博敏

1. トリス(オキサラト)鉄(III)錯体  $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  に中性子照射した結果、 ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)$  T 反応の効果により2価の鉄が生じることを昨年の放射化学討論会において報告した<sup>1)</sup>。今回の研究では、このトリス(オキサラト)鉄(III)錯体の照射温度に対する依存性、中性子の照射量による変化の有無について検討した。一方、トリス(オキサラト)スズ(IV)錯体  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  および同スズ錯体に  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  を混合した試料に対して中性子照射を行い、このスズ錯体に関して  ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)$  T 反応による効果があるかどうかをメスバウア分光法により観測した。

2. 本研究に用いた固体試料は立教大学原子炉 "TRIGA Mark II" において以下のような条件で中性子照射を行った。  $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ; 炉温およびドライアイス温度それぞれについて熱中性子束密度  $5.5 \times 10^{10} \text{ n}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  で2時間、また熱中性子束密度  $1.4 \times 10^{10} \text{ n}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  で2時間照射。  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  および  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  混合  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  重量比1:1; 炉温において熱中性子束密度  $1.4 \times 10^{10} \text{ n}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  で4時間照射。

すべての試料は照射後液体窒素中に保存し、メスバウアスペクトルは80Kで測定した。

3. 以上のようにして得られたスズ化合物の中性子照射前後のメスバウアスペクトルを図1に示した。この図でb), c) 両試料のスペクトルには相対速度ゼロの位置に4価のスズに特徴的なシンゲレットが、また  $I.S = 2.7 \text{ mm/sec}$  付近には2価のスズに特徴的なダブルットがあらわれた。ここで注目すべきことは、b), c) における4価および2価のスズのピークの面積強度を比較すると、b) では2価スズの面積強度が4価スズのそれよりも大きく、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  を混合して中性子照射を行った試料のスペクトルc) では、その反対に4価スズの面積強度の方が大きいことである。このことは中性子照射後の  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  混合  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  試料において  ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)$  T 反応の効果により還元された2価のスズが多く観測されるであろうという予想に反する。そこで、c) において観測された4価のスズを含む化学種が、中性子照射前の錯体と同様のものであるかどうかを検討するために、粉末X線法を用いて照射前後のパターンを比較した。



その結果、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  混合試料では、照射前の  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  に見られるX線ピークの主要なもの大部分が中性子照射後には失われており、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  のピーク以外は発見できなかった。よってc) で生じたスズ(IV)化合物はもとの錯体とは別な化合物であることがわかる。

c) にあらわれた4価のスズの生成の原因を追究するために、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  を混合した  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  試料に対して中性子照射した後メスバウアスペクトルを測定したところ、2価スズのピークが4価スズに比べて著しく強くあらわれた、このことから、混合した  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の放射線分解生成物が影響したことがわかる。また、中性子照射した  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  において、リチウムが存在しない場合でもスズ(IV)の還元がなされたことについては、炉内のγ線や速中性子などの影響も無視できないと考えられ、今後検討すべき問題である。

一方、トリス(オキサラト)鉄(III)錯体  $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  において、種々の照射条件で得られたメスバウアスペクトルを比較すると、炉温照射とドライアイス温度照射ではドライアイス温度照射の方が、また照射量に関しては照射量の多い方が、2価鉄の面積強度が増大する傾向にある。

図1 メスバウアスペクトル(80K)

- a)  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
- b) 中性子照射後の  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
- c) 中性子照射後の  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  混合  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

1) 第25回放射化学討論会筑波会場1C12 要旨集 p. 80  
明石潤子 片田元己 佐野博敏

こじまともこ・うちだよしお・あかしじゃんこ・かただもとみ・さのひろとし

(都立大理) ○明石潤子 佐野博敏

発光メスバウアー分光は、EC壊変の後遺効果を観測する有用な手段である。EC壊変の後遺効果に影響を与える要因として、配位子の放射線化学的な安定性が重要であることなどが明らかになってきた。

本研究では、 $^{61}\text{Ni}$ と $^{63}\text{Zn}$ のスピニングクロスオーバーを示すジチオカルバマト鉄錯体に着目し、 $^{57}\text{Co}$ 標識錯体の壊変後に観測される化学種が、対応する鉄錯体の電子状態とどのような関係にあるか、またマトリックスのコバルト錯体が鉄錯体の挙動にどう影響するかを検討した。

トリス(ジエチルジチオカルバマト)鉄(II)、 $\text{Fe}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$  錯体は、79Kで $M_{eff}$ が2.2B.M.、297Kで $M_{eff}$ が4.3B.M.のスピニングクロスオーバー錯体であり、スピニングの値を用いて高スピンと低スピンの存在比を見積ると、79Kではほぼ低スピン、297Kではほぼ1:1である。この錯体の吸収メスバウアー分光は、図1に示すように高スピンと低スピンの交換が速いため一組のダブルレットのみが各温度で観測される。対応する $^{57}\text{Co}$ 標識トリス(ジエチルジチオカルバマト)コバルト、 $^{57}\text{Co}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$  錯体の発光メスバウアー分光を図2に示す。4本のローレンツ型ピークとしてコンピューターフィットすると、室温で、内側のダブルレットが $I.S.=0.8$ ,  $Q.S.=0.29$ , 外側のダブルレットが $I.S.=0.18$ ,  $Q.S.=2.22\text{mm/sec}$ であった。内側のダブルレットの $I.S.$ ,  $Q.S.$ は、鉄錯体の室温でのメスバウアーパラメータ( $I.S.=0.40$ ,  $Q.S.=0.27\text{mm/sec}$ )と誤差範囲内で一致した。

発光メスバウアー分光を解釈する際、鉄錯体がコバルト錯体中に生成することを考慮しなくてはならない。そこで、 $\text{Fe}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$  を $\text{Co}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$  で希釈し、ホストマトリックスの影響について検討した。ベンゼンに両錯体を溶かし、凍結乾燥して混晶を得た。粉末X線パターンにより、重量比1:1の時でも、鉄錯体がコバルト錯体の格子中にはいっていることが明らかになった。この1:1の混晶のメスバウアー分光は、80Kから室温までの各温度で鉄錯体の分光とほとんど同じであった。スピニングクロスオーバー錯体の挙動は、パッキングの違いなどに対し敏感であることが知られているが、この系ではコバルト錯体の格子中にはいても、メスバウアー分光に反映されるような変化はほとんどないことが明らかになった。さらに同位体濃縮した $^{57}\text{Fe}$ を用いてコバルト錯体と鉄錯体50:1の混晶についてメスバウアー分光を観測した。各温度でわずかな左右のピークの非対称性と線幅の増大が認められた。希釈により、高スピン、低スピンの存在比や高スピン、低スピン間の緩和速度が変化した可能性が考えられ、検討中である。しかし、 $I.S.$ ,  $Q.S.$ には希釈による大きな変化はなく、発光メスバウアー分光を解析する上ではマトリックスの影響は無視しうることがわかった。従って、発光メスバウアー分光で出現した外側のピークは、格子の大きさの変化や反磁性錯体中の希釈には関係なくEC壊変に伴って生成した化学種によるものと結論できる。また、 $^{57}\text{Co}$ 標識トリス(ジエチルジチオカルバマト)コバルト錯体、トリス(モルホリルジチオカルバマト)コバルト錯体の80Kの発光メスバウアー分光も $^{57}\text{Co}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$  の場合とよく似た概形を示し、EC壊変で新たに生じた化学種の存在比は、対応する鉄錯体の磁気的挙動の差にはあまり依存しないことが明らかになった。

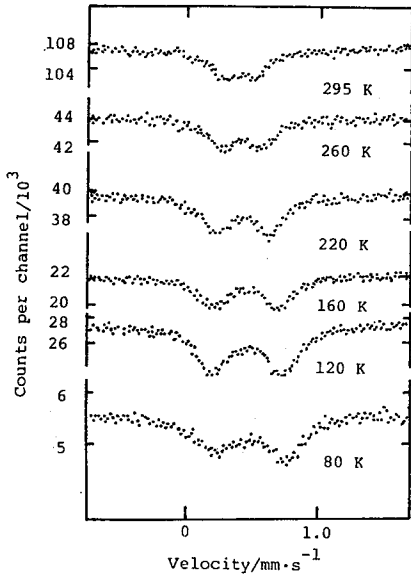
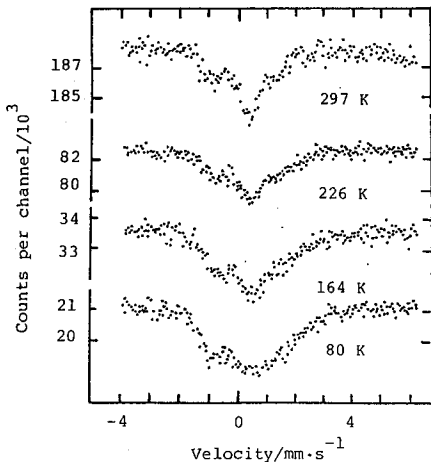
Fig. 1 Mössbauer spectra of  $\text{Fe}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$ 

Fig. 2

Emission Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Co}(\text{Et}_2\text{dtc})_3$ 

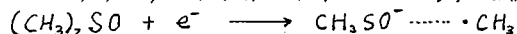
あかしじゅんこ、さのひろとし

(広島大理) 市坂純雄 山田雅明

1 発光メスバウアー分光法 (source experiment) により放射環変に伴う後遺効果の研究を行なうことができる。<sup>119m</sup>Snの場合、89.5 keV 準位の核異性体転移は内部転換( $\alpha > 5000$ )によつて 23.9 keV のメスバウアー準位に転移し、この核エネルギー準位ではスズ原子は核環変に続くオージェ過程により高い多重正電荷の状態にある。本研究では、固体中に生じたこのホットアトム寿命と種々のマトリックス中における aliovalent の種の安定化の機構を、<sup>119m</sup>SnCl<sub>2</sub> および <sup>119m</sup>SnBr<sub>4</sub> と酸素や窒素を含むドナー分子との付加化合物や <sup>119m</sup>SnCl<sub>2</sub> の有機溶媒凍結溶液の発光メスバウアースペクトルを測定して研究した。

2 表1に<sup>119m</sup>SnCl<sub>2</sub>の濃度が10<sup>-2</sup>Mの各種溶媒の凍結溶液の実験結果を示す。測定を行なったすべての溶液において約30%程度のSn<sup>4+</sup>の aliovalent の種の生成が認められた。一方、表2に示す付加化合物でもSn<sup>4+</sup>の生成が観測されるが、生成率は凍結溶液と異なりSnCl<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOで48%、SnCl<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Nで零であった。したがつて凍結溶液の発光スペクトルに見られるSn<sup>4+</sup>の aliovalent の安定化の機構は autoradiolysis ではなく、媒体によつてオージェ電子が捕獲されて、元のSn<sup>4+</sup>への復帰が妨げられたものと考へられる。この場合生成率は溶媒によつてあまり変化しないから、電子は、ガラス状の凍結アルコールやエーテルその他の極性の有機溶媒の放射線分解でよく知られている如く、ガラス状のマトリックスの欠陥に捕獲されているものと考へられる。

<sup>119m</sup>SnBr<sub>4</sub>と有機ドナー分子との付加化合物の結果を表3に示す。還元性Sn<sup>2+</sup>の aliovalent が観測される。この場合、Sn<sup>2+</sup>の安定化の機構は autoradiolysis により生じた還元性ラジカルによるものと思われ、面積比の値の温度依存性もスズ原子の環境が元のSn<sup>4+</sup>のものから変化するラジカルによる還元反応の生起を証拠がけている。配位子の(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOについては低温固相でγ線照射を行なうと次式の解離型電子捕獲反応によりメチルラジカルとメタノールイオンに分解することが知られている。



付加化合物においても配位子の(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOは autoradiolysis の結果メチルラジカルを生じ、メチルラジカルはSn<sup>4+</sup>を還元して高いSn<sup>2+</sup>の生成率を與えるものと思われる。しかし、<sup>119m</sup>SnCl<sub>2</sub>の(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOの凍結溶液ではこのようなメチルラジカルによる還元は認められないから、この autoradiolysis の機構は固体付加化合物の配位子分子のみで生ずるものと思われる。一方、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SOの付加化合物ではSn<sup>2+</sup>の生成率が小さいのは、一般にフェニル基を含む化合物が放射線分解に対して安定であるためであろう。

表2で(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NOなどの配位子の付加化合物でSn<sup>4+</sup> aliovalentの生成率が高いのも同様にして説明できる。これらSn<sup>4+</sup>の生成率の高い付加化合物では、配位子はスズ核崩壊の際電子捕獲体として働く。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOの場合、核環変とオージェ過程で生じた高い多重正電荷のホットアトム、Sn<sup>4+</sup>は周囲から電子を引き取りSn<sup>4+</sup>まで速やかに荷電緩和する。けれども、Sn<sup>4+</sup>から、さらに電子を引き取つて元のSn<sup>2+</sup>に復帰することは配位子分子の電子捕獲によつて妨げられる。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOは上述の如く解離型電子捕獲反応をすするから、生じたメチルラジカルがSn<sup>4+</sup>の一部をSn<sup>2+</sup>に還元する。一方、配位子が(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SOの場合には電子捕獲はするが還元性ラジカルを生じないのでSn<sup>4+</sup>の生成率は(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOに比べて大きい。このようなオージェ電子による解離型捕獲反応の同様の現象は一連のピコリン-N-オキシドの付加化合物の発光メスバウアースペクトルでも観測された。

表3. <sup>119m</sup>SnBr<sub>4</sub>付加化合物

化合物	A(Sn <sup>2+</sup> )/A(Total)
SnBr <sub>4</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO(20K)	0.40
" (90K)	0.28
SnBr <sub>4</sub> ·2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SO(20K)	0.13
" (90K)	0.03
SnBr <sub>4</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO(20K)	0.22
" (90K)	0.17
SnBr <sub>4</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N(20K)	0.22
" (90K)	0.11

表1. <sup>119m</sup>SnCl<sub>2</sub>凍結溶液(20K)

溶媒	A(Sn <sup>4+</sup> )/A(Total)
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.27
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.28
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	0.30
" (90K)	0.33
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.28
CH <sub>3</sub> OH	0.26

表2. <sup>119m</sup>SnCl<sub>2</sub>付加化合物(20K)

化合物	A(Sn <sup>4+</sup> )/A(Total)
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.13
SnCl <sub>2</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	0.48
SnCl <sub>2</sub> ·(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SO	0.68
" (90K)	0.65
SnCl <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	0.52
SnCl <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	-

いちはすお・やまだまさあき



1. 緒言, 凍結溶液における溶質化学種の存在状態を知る手段としてメスバウアー分光法は有用である。本研究では  $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアー分光法を用い、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III)錯体( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ )のアルキルベンゼン凍結溶液中での分散状態について調べたので報告する。 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のような常磁性鉄(III)化合物のメスバウアースペクトルの磁氣的超微細構造(磁氣的成分)の消長は、系におけるFe-Fe原子間距離に強く依存する。これは鉄原子の電子スピン間の相互作用にもとづく磁氣緩和現象のためである。したがって凍結溶液中の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のメスバウアースペクトルの磁氣的成分の挙動は溶質分子間の距離、すなわち分散状態について知るためのプローブとなりうる。

2. 実験,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ は通常の方法で合成した。また濃度の低い凍結溶液においては  $^{57}\text{Fe}$ 濃縮同位体を用いた。試料溶液0.5~1.0 mlをメスバウアー測定用のテフロンセルに入れ、液体窒素中に浸して凍結を行った。メスバウアースペクトルは、液体窒素温度で測定した。速度軸の基準は純鉄である。

3. 結果, (1) 図1は  $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ の凍結クメン(イソプロピルベンゼン)溶液のメスバウアースペクトルである。いずれにも磁氣的超微細構造が観測されている。いちばん外側のダブルレットの間隔は内部磁場、550kOeに相当し、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ が高スピン型III価( $S=5/2$ )であることと良く一致している。また濃度の減少とともに磁氣的成分が大きくなっていく傾向が観測されている。これは凍結溶液中での $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 分子間の距離が大きくなったため、スピン-スピン相互作用による磁氣緩和の速度が減少したことによるものと考えられる。濃度40 mMと13 mMのスペクトルの線形は良く似ている。6 mMにおいても前二者と良く似た線形がみとめられた。このことから、磁氣緩和におけるスピン-スピン相互作用の寄与は、この系において40 mM以下ではほとんど無視しうる程度と考えられる。しかるに、低濃度のスペクトルは、緩和速度0から予想される明確な6本線ではない。この結果に対しては2つの解釈が可能である。一つは、スピン-格子相互作用による緩和速度からの寄与が液体窒素温度で観測されているという解釈であり、いま一つは、クラマース二重項のうちの $S=\pm 3/2$ , あるいは $S=\pm 1/2$ の寄与が重ねあわされた結果であると考えることである。この両者のいずれか、あるいは両方の効果かを、判定するためには、さらに検討が必要であろう。

(2) 図2, 3は凍結トルエン溶液の結果である。600~100 mMの比較的高濃度(図2)では凍結クメン溶液と同様、濃度の減少とともに磁氣的成分が大きくなっていくことがみられる。しかし、さらに低濃度になると(図3)、凍結クメン溶液とは逆に、溶質の濃度が減少するにともない、磁氣的成分が見られなくなった。スペクトルの線形から、60 mM以下では微結晶の生成が推定される。このようなクメンとトルエン溶液の凍結の際における挙動の差は、分子の対称性と関連して説明できる可能性がある。

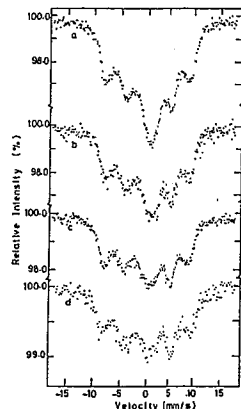


図1,  $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ の凍結クメン溶液のメスバウアースペクトル(78K)  
a: 97mM, b: 72mM, c: 40mM, d: 13mM

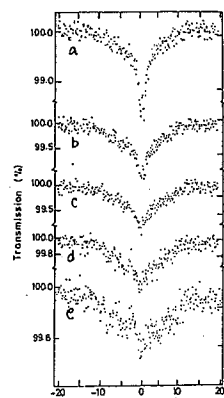


図2,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の凍結トルエン溶液のメスバウアースペクトル(78K)  
a: 600mM, b: 400mM, c: 300mM, d: 200mM, e: 100mM

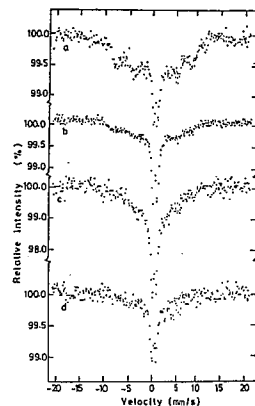


図3,  $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ の凍結トルエン溶液のメスバウアースペクトル(78K)  
a: 60mM, b: 30mM, c: 18mM, d: 6mM.

さかいよういち・にしおおじひろし・やまうちしげる・とみながたけし

(九大理) 西田哲明・平井俊晴 高島良正

熱力学的に非平衡にあるガラス状態から結晶への結晶化過程の研究はDTA<sup>1)</sup>, ESR<sup>2)</sup>法などによって広く研究されてきた。しかし、加熱によるガラス中の構造変化はガラス点(T<sub>g</sub>点)前後で異なると予想されるが、これまでの研究はT<sub>g</sub>点以上における結晶化過程に注目しておりT<sub>g</sub>点以下における加熱によって生じる構造変化についてはほとんど研究されていない。そこで今回はホウケイ酸塩ガラスをT<sub>g</sub>点前後において加熱し、加熱後のメスバウアースペクトルを測定することによってガラスの構造緩和現象についての研究を行った。

〔実験〕 xR<sub>2</sub>O(100-x)(BaO<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>) 7Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一般式で示されるホウケイ酸塩ガラス(R=Na, K,Rb; SiO<sub>2</sub>/BaO<sub>3</sub>=2)は電気炉中で1300°C, 3時間溶融後、急冷によって調製した。メスバウアースペクトルの測定は室温で行ない、アニーリングは閉鎖型電気炉を用いて窒素気流中で行なった。また、示差熱分析(DTA)はα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を基準として昇温速度5°C/分で行なった。

〔結果と考察〕 ホウケイ酸塩ガラスのDTAの測定から得られたT<sub>g</sub>点の値を表1に示す。メスバウアースペクトルの異性体シフトの値からホウケイ酸塩ガラス中のFe<sup>3+</sup>イオンは4配位であり、ガラス内で網目構成イオンとして存在していることが推定される<sup>3)</sup>。アルカリ濃度が15mol%のホウケイ酸カリウムガラスのアニーリング後のメスバウアー

R	X mol%	T <sub>g</sub> °C
Na	15	501
K	15	526
	20	511
Rb	15	530

スペクトルの四極分裂の値(図1)は、アニーリングの温度あるいは時間と共に減少している。異性体シフトの値はアニーリング前後ではほとんど変化しない。線幅もT<sub>g</sub>点以下ではほとんど変化しないが、T<sub>g</sub>点以上(600°C)ではアニーリング時間と共に減少した。アルカリ濃度が20mol%のホウケイ酸カリウムガラスについても類々の結果が得られた。これに対して、アルカリ濃度が15,20mol%のホウケイ酸ナトリウムガラスはT<sub>g</sub>点前後でアニーリングを行なってもメスバウアーパラメータには全く変化が観測されなかった。ところがアルカリ濃度が15mol%のホウケイ酸ルビジウムガラスではホウケイ酸カリウムガラスと同様、T<sub>g</sub>点以下でアニーリングを行なうと四極分裂の減少が観測される。従ってT<sub>g</sub>点以下のアニーリングによる四極分裂の減少はガラス中のアルカリイオンの種類と密接な関係がある事が推定される。そこで、ホウケイ酸カリウムガラスの四極分裂の減少は1次反発的に進むと仮定して活性化エネルギーを求めたところ、アルカリ濃度が

15mol%の場合にはE<sub>a</sub>=15kcal/mol<sup>4)</sup>, 20mol%の場合にはE<sub>a</sub>=18kcal/molであった。これらの値はガラス内の陽イオンの拡散の実験から得られた活性化エネルギーの値<sup>4)</sup>と良く一致しており、ホウケイ酸塩ガラスのT<sub>g</sub>点以下の四極分裂の減少はアルカリイオンの拡散に支配されていると推測される。アルカリイオンが熱的により安定な位置に拡散するために網目構成イオン、すなわちホウ素や鉄(Fe<sup>3+</sup>)の核の周囲の対称性が向上して四極分裂の減少が観測されるものと思われる。ホウケイ酸ナトリウムガラスではNa-O間の結合力がK-O,Rb-O間の結合力よりも強いので活性化エネルギーが大きくなり四極分裂は減少しないと考えられる。また、ホウケイ酸カリウムガラスにおいてアルカリ濃度の増加と共に活性化エネルギーが上昇するのはアルカリ濃度が15mol%のホウケイ酸塩ガラスよりも20mol%の方が非架橋酸素の割合が多いことに起因すると考えられる。一方、T<sub>g</sub>点以上のアニーリングではホウケイ酸塩ガラスの結晶化が始まり、Fe<sup>3+</sup>イオンの周囲の原子の再配列が起るためにメスバウアースペクトルの線幅の減少が生じると推測されるが、ホウケイ酸カリウムのガラスの600°Cにおけるアニーリング後の線幅の減少は結晶化過程に良く対応している。

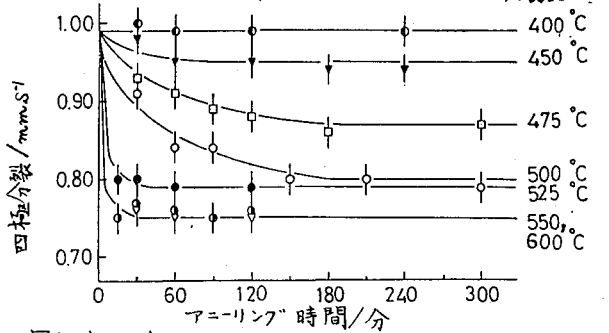


図1. ホウケイ酸カリウムガラスのアニーリング後の四極分裂の値

〔参考文献〕

- 1) J. Götz, Phys. Chem. Glasses, 18, 32 (1977)
- 2) T. Komatsu and N. Soga, J. Chem. Phys., 72, 1781 (1980)
- 3) T. Nishida, T. Hirai and Y. Takashima, Phys. Chem. Glasses, 22, 94 (1981)
- 4) D. Chakravorty, "Modern Aspects of Solid State Chemistry," ed by C. N. R. Rao, Plenum Press, New York (1970) p. 414

にしだつあき・ひらいとしはる・たかしまよしまさ

(理研) 〇 安部 静子・安部 文敏・野山 奇 正

生体中における各種元素の挙動・分布の研究には、放射性同位体が広く用いられているが、通常の tracer 法では、試料を分解・分離しないかぎり、その化学状態を知ることはできず、その過程において化学形に変化がおきない保証はない。われわれは、tracer法に、近年測定技術のいちじるしく進歩したメスバウアー分光法や角度相関法による hyperfine interaction の測定を組み合わせ、生体中の金属イオンの挙動・分布・化学状態の変化を非破壊的あるいは半非破壊的に調べることを試みているが、本報では、ホテイアオイ中の鉄およびコバルトの分布と化学状態の測定を行った結果を報告し、すでに発表した大豆<sup>1)</sup>や緑藻<sup>2)</sup>の結果と合わせて議論する。

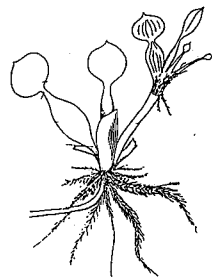


図1. ホテイアオイのスケッチ

**実験:** 鉄の場合メスバウアー核である  $^{57}\text{Fe}$  (3mg) および tracer 用として  $^{59}\text{Fe}$  を、またコバルトの場合メスバウアー線源核種である無担体の  $^{57}\text{Co}$  (約 1mCi) を含えて、硝酸型培養液でホテイアオイを二週間生育させた。各部位を切断し、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$  の放射能を測定した。根は  $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$  溶液につかっていたため、培養液で数回洗液に放射能がなくなるまで洗浄した。

**結果:** ホテイアオイに  $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Fe}$  を含えて生育させた場合、25%のFeが根に、15%のFeが根以外の葉やフロートに分布した。根の部分を凍結し、78Kでメスバウアー効果を測定した。(図2) 異性体シフト(IS) (金属鉄標準) が  $0.47\text{ mm/s}$ 、四極分裂(QS) が  $0.51\text{ mm/s}$  であり、根の中の鉄は、high spin 三価の状態にあることがわかる。本実験では  $^{57}\text{Fe}$  を、 $\text{Fe(III)-EDTA}$  として、ホテイアオイに投与しているが、ホテイアオイ中の  $^{57}\text{Fe}$  は、 $\text{Fe(III)-EDTA}$  の固体凍結溶液のいずれのスペクトルとも異なっており、化学状態が変化していることがわかる。

ホテイアオイに  $^{57}\text{Co}$  を投与して生育させた場合、40%の  $^{57}\text{Co}$  が根に、15%の  $^{57}\text{Co}$  が葉やフロートに分布した。  $^{57}\text{Co}$  を含む根を凍結し、78Kでメスバウアー発光スペクトルを測定した。(図3) 大きなダブルレットは IS  $1.1\text{ mm/s}$ 、QS  $2.6\text{ mm/s}$  であり、high spin  $\text{Fe}^{2+}$  に小さなダブルレット IS  $0.22$ 、QS  $0.89\text{ mm/s}$  は、high spin  $\text{Fe}^{3+}$  に帰属される。  $^{57}\text{Co}$  の EC 壊変によるホットアトム効果により、二価のコバルトから、二価と三価の鉄が生じたものと思われる。

- 1) 安部 他, 日本化学会第44春季年会, 1982.
- 2) 安部 他, 理工学における同位元素研究発表会, 1982.

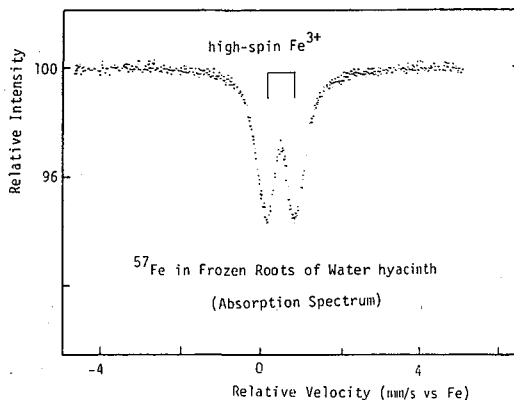


図2. 凍結したホテイアオイの根の中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトル

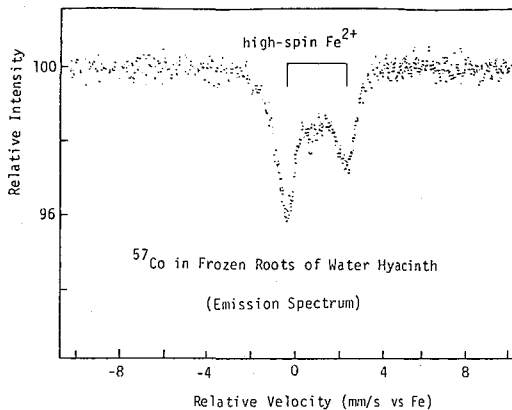


図3. 凍結したホテイアオイの根の中の  $^{57}\text{Co}$  の発光メスバウアースペクトル

あんべしずこ、あんべふみとし、のぎきただし

(都立大理)○明石潤子, 片田元己, 佐野博敏  
(順天堂大医)千葉百子

スズは生体中での排泄が早いことなどから、従来生体への大きな影響はないと考えられてきたが、近年飲料水中の300ppm程度のスズの連続摂取によりラットの骨が劣化することなどが報告され、その生体中での挙動や健康影響が重要な問題となってきた。本研究では、マウスに塩化第一スズを投与した場合の、スズの各臓器、器官への分布を放射化分析法によって検討し、合わせて<sup>119</sup>Snのメスバウアー分光法による状態分析の可能性や限界について検討した。

塩化第一スズを一回腹腔注射したマウス三例の臓器を、立教大学原子力研究所のTRIGA MarkIIのF孔で5分間熱中性子照射し、4分間冷却後、Ge(Li)半導体検出器を用いて5分間γスペクトロメトリーを行った。半減期9.5分の<sup>125m</sup>Snの332keVのピークを用い、Sn(Ph)<sub>4</sub>を標準試料としてスズの定量をすることができた。スズとして0.46mgを投与したマウスについてのスズ濃度の測定結果を表1に示した。臓器毎での量としては肝臓中が105μgが一番多かった。このマウスの場合の約半量を投与した二例のマウスでも、定量できた臓器の種類などは表1の例とほぼ同じであったが、定量値は投与量には必ずしも比例せず、分布の仕方にもかなり個体差があることがわかった。

Sample	Concentration (μg/g dry wt.)
Spleen	290±60
Liver	220±20
Kidney	110±30
Seminal vesicle	59±52
Bone (femoral)	40±35
Pancreas	27±8
Testes	27±15
Adipose tissue	8±3
Muscle (femoral)	8±4
Erythrocyte	<26
Lung	<20
Brain	<8

Table 1. Distribution of tin in a mouse.  
(single injection of tin(II)chloride,  
0.46 mg Sn)

通常<sup>119</sup>Snのメスバウアー分光にはスズとして数mg/cm<sup>2</sup>程度の試料を用いているので、この程度の臓器中の濃度ではメスバウアースペクトルの観測はかなり困難と思われる。そこで、塩化第一スズを30日間連続投与したマウスの臓器についてメスバウアースペクトルの観測を試みた。スズとして36mgを投与したマウスの肝臓の80Kでのメスバウアースペクトルを図1に示した。試料は60℃で一晩乾燥したあと乳鉢ですりつぶし用い、ホルダーは半径1cmのものを使用した。試料の厚みは87mg/cm<sup>2</sup>であった。I.S.=0mm/sec付近に4個のスズに帰属されるピークが観測された。これから投与された2個のスズが生体中で4個に変化したことが推定されるが、試料の前処理法などについては、さらに検討する必要がある。この4個の成分を、SnO<sub>2</sub>と同じ無反跳分率を持つと仮定して、NBSの生体標準試料、SRM 1577, bovine liverにSnO<sub>2</sub>を添加した時のメスバウアー共鳴吸収の面積強度と比較した結果、SnO<sub>2</sub>として約0.5mgに相当するスズが、この試料100mg中に含まれていると推定できた。これと同じ投与条件のマウスの肝臓を放射化分析した結果もスズ濃度が5200±150ppmとなった。

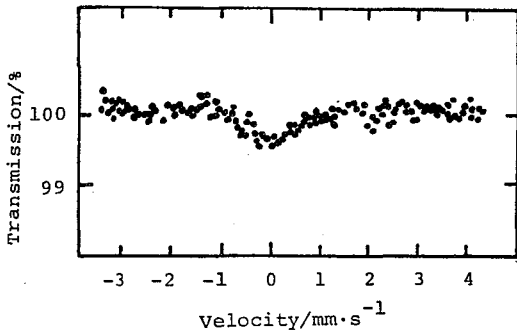


Fig. 1 Mössbauer spectrum of mouse liver.  
(multiple injections of tin(II)chloride,  
36 mg Sn in 30 days)

表1の一回投与の場合の肝臓中のスズの量は、連続投与の場合の1/25程度である。<sup>119</sup>Snの同位体存在比は8.58%なので同位体濃縮した<sup>119</sup>Snを用いれば、天然スズの場合の10倍程度にメスバウアー共鳴吸収の強度を増すことができる。従って、脾臓、肝臓などのスズの蓄積器官では、濃縮した<sup>119</sup>Snを用いて、数回程度の投与時点でも十分にメスバウアースペクトルを観測しうるということが明らかになった。

Y.K.Ogoshi et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 82, 1057(1978)

あかしじゅんこ・かただもとみ・さのひろとし・ちはももこ

(東北大理) ○吉原賢二 関根勉 荒川正泰 大貫徹 菅沢晴幸

1. 序言

反跳インプランテーションによる化学反応の研究は、1) 新しい錯体の合成、2) 反跳反応機構の解明の2種に分けることができる。いずれもホットアトム化学との関連で最近その価値が見直されてきた。この報告は従来われわれの研究室でおこなわれて来た研究をふり返り、ホットアトム化学との関連性をとり上げ、現在おこなわれている研究の成果について述べる。

2. 実験

照射に用いた試料は特級試薬を用いたまたは文献による合成をおこなったのちさらに精製した。

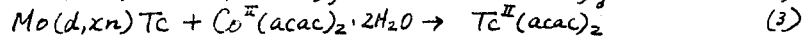
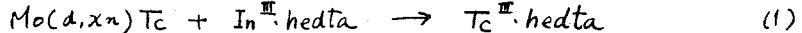
照射は東北大学40 MV AVF サイクロトロン、東北大学原子核理学研究施設300 MeV電子直線加速器、または日本原子力研究所および立教大学原子力研究所の原子炉によっておこなった。必要に応じてドライアイスまたは液体窒素による冷却照射をおこなった。

照射後の分離は昇華クロマトグラフィー、イオン交換樹脂法あるいはゲルクロマトグラフィーなどにより、その他のクロマトグラフィーも用いた。

放射能測定は40-800 Ge(Li)検出器付き4K γ線スペクトロメーターによった。

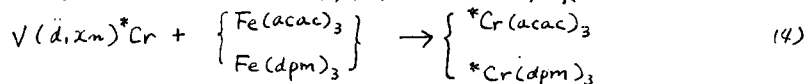
3. 結果と考察

さきにも Ru(acac)<sub>3</sub> 錯体も γ線照射して (α, p) 反応により新しいβジケトン錯体 Tc<sup>III</sup>(acac)<sub>3</sub> を合成したが、これに関連してつぎのような低原子価のテクネチウムの錯体ばかりの反跳インプランテーションの反応により得られた。



以上はいずれも中心金属が反跳置換されて生成した化合物に見られるが、ここで問題は最近 Rössler らが指摘しているリガンド引抜反応との関係である。かかうによれば K<sub>2</sub>MX<sub>6</sub> (M 金属, X ハロゲン) のタイプの化合物に Re(n, xn)\*Re 反応により \*Re を反跳で打込んだ場合、生成した ReX<sub>6</sub><sup>n-</sup> は反跳置換によるよりもむしろリガンド引抜反応がより重要であるという。しかし今の場合βジケトンよりな大きなりガンドはそれほど簡単に引抜かかぬ可能性もある。これを検証するためには混晶系の反跳インプランテーションをおこなえば、もしリガンド引抜が重要なら主に混合配位子錯体が生成し、またもし反跳置換が重要なら単体配位子錯体が生成するであろう。

そこでつぎの系について反跳インプランテーションの実験をおこなった結果



のように主な生成物は単体配位子錯体 Cr(acac)<sub>3</sub> と Cr(dpm)<sub>3</sub> であることが判明した。すなわちこのようなβジケトン錯体系では反跳置換反応がきわめて優勢であることがわかった。

したがって (1), (2), (3) のような反応で生成した化合物も主生成機構は反跳置換反応であることが考えられ、反跳インプランテーションの生成物の同定はまず catcher 化合物と同形のものを選ぶことが妥当である。未知化合物の製造の場合の同定にさいしてこの事実是有力な根拠の一つになり得る。

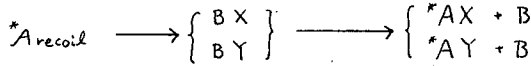
また従来無核ホットアトム化学で同位体効果と呼ばれていたのは、1) 反跳エネルギー同位体効果、2) 壊変分解同位体効果の2種であった。ところが反跳インプランテーションと壊変の組合せで固相中1例オン種の生成がある場合は不純物酸素(多分 O<sub>2</sub><sup>-</sup>)とさかめてよく反応することがわかり、これはβジケトンの同位体効果と呼ぶことが可能であろう。

そのほか Pm の場合も同様に反跳インプランテーションによる錯体の合成がおこなえる。Pm(dpm)<sub>3</sub>, Pm(bta)<sub>3</sub> はこのようにして作られた新しい錯体である。また <sup>99</sup>MoOPc  $\xrightarrow{\beta}$  <sup>99m</sup>TcOPc のような壊変生成物の研究もおこなわれた。

よしはらけんじ せきねつとむ あらかわまてぞ ぶおめまとおる すかたわはるゆま

東北大・理・ ○関根 勉 吉原 賢二

核反跳で生ずる高エネルギー反跳原子をキャッチャー中にインプラネーションし、化合物を合成する方法は、通常の化学的合成法によっては合成困難な化合物を比較的容易に合成できるため、種々の適用例を主んだ。しかし、その合成の機構についての報告はまれであり、今後の課題となっている。また反跳インプラネーションでは、分子外から反跳原子が入ってくるため、今までのホットアトム化学で問題となってきた *initial retention* という概念が省かれ、ホットアトム化学に対する基礎的な知見を与えることができ、この観点からもたいへん興味深い。反跳インプラネーションによる化合物合成の機構は、固体内で起こる反跳のためにたいへん複雑な様相を呈すると思われるが、最も単純な考え方として、ビリヤードボール型の置換反跳が考えられる。この反跳が高エネルギー反跳原子によって引き起こされ、化学結合力に左右されないホットな過程で進行するならば、2種類のキャッチャーにランダムにインプラネーションした場合、確率的には同一収量で2種の置換生成物が合成されることになる。



この点について情報を得るためには、混晶系における実験が便利である。また、混晶を用いると反跳原子の反跳角などに対しても情報が得られ、有意義である。そこで今回は、その基礎実験として、混合配位子錯体の合成・分離の適用を試み、いくつかの照射実験を行ってのちあわせて報告する。

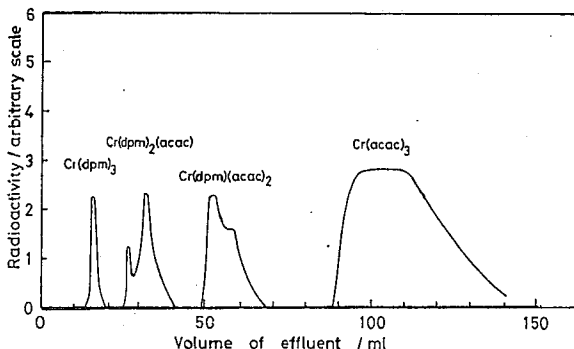
実験・結果

1) 混合配位子錯体の合成  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  と  $\text{H} \cdot \text{dpm}$  をエタノール中で約12時間還流し、 $\text{Cr}(\text{dpm})_2(\text{acac})_{3-2x}$  ( $x=0 \sim 3$ ) を得た。その生成の様子は、マススペクトロメトリにより確認した。

2) 混合配位子錯体の分離 トレーサー  $^{51}\text{Cr}$  の  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  をラベルし、2)と同様に合成したものを昇華精製後、アルミナカラム (10φ × 350 ~ 380 mm) クロマトグラフィーによって分離した。アルミナは、市販のものを無処理で用い、溶剤液は、ベンゼン、クロロホルム及びクロロホルム-エーテル(1:1)を用いた。流速は、0.2 ~ 0.35 ml/min であり、ベンゼンのみで溶離した場合のクロマトグラムを図に示す。 $\text{Cr}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{dpm})_2(\text{acac})$ ,  $\text{Cr}(\text{dpm})(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  のピークがそれぞれよく分離されている。なお、 $\text{Cr}(\text{dpm})_2(\text{acac})$ ,  $\text{Cr}(\text{dpm})(\text{acac})_2$  には、シス・トランスの異性体が存在するが、そのためと思われるピークの変容が2番目、3番目のピークにみられる。

3) 混晶の作製 実際の照射には、 $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot \text{Fe}(\text{dpm})_3$  混晶をキャッチャーとして選び、核反跳により  $^{59}\text{Fe}$  とインプラネーションできる様な金属粉末を混ぜ、サンプルとした。混晶は、精製した  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  を計り取り混ぜ、真空昇華により作製した。混合の程度は、X線粉末パターンにより確認した。

4) Molar Volume の測定  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  の1分子のしめる体積は、部分モル容積として、それぞれベンゼン溶液の密度測定により求めた。結果は、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  440.5 Å<sup>3</sup>,  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  950.0 Å<sup>3</sup> で、結晶解析のされている  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  の値 434.9 Å<sup>3</sup> とよく一致した。したがって、1:1混晶中にランダムにインプラネーションした場合には、 $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  分子内の方が  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  中に比較して約2.2倍、反跳原子を捕えることになると思われる。また、それぞれのキャッチャー錯体をアタックする確率は、断面積比にして、約1.7倍  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  の方が大きい。



したがって、収率がこれと全く同じ値を示すならば、キャッチャーの中心金属を反跳原子がビリヤードボール的に置換している可能性が高く、また、 $\text{Cr}(\text{dpm})_3$  錯体の生成が多ければ捕集される時、あるいは捕集された後の化学反応が合成反応として重要な要因になると考えられる。このデータは、次講演において行われる。

図. アルミナカラムによる  $\text{Cr}(\text{dpm})_x(\text{acac})_{3-2x}$  ( $x=0 \sim 3$ ) の分離

せきね つとむ よしほら けんじ

東北大・理                      ○関根 勉      吉原 賢二

混晶系を用いた実験は、反跳インプラネーションによる化合物合成の機構についての重要な知見を与える。その情報の一つに、置換反応生成物の収率比がある。Rösslerらは、 $K_2MCl_6$ 型の化合物へ、 $^{96}Re$ を核反応によって打ち込んだ場合の $^{96}ReCl_6^{3+}$ の収率を調べ、インターステイシャルとなった $^{96}Re$ の配位子引き抜き反応が重要な反応として存在していることを示唆している。しかし、ここで取りあげたβ-ジケトン錯体は、中心金属を3つのβ-ジケトンが取り囲む形をしており、すなわち、結合方向が極端に制限されているため、引き抜き反応により同じ配位子を3つ引き抜き、置換反応生成物と区別できない錯体を生成する過程は考えにくい。また、それは混合配位子錯体の生成量によって評価しうる。そこで、 $^{51}Cr$ を打ち込む実験では、(γ,n)反応、(d,2n)反応を用い、比較した。一般性を調べるために、(d,xn)反応で生成する $^{101m}Rh$ 、Uの(n,f)により生成する $^{103}Ru$ などについても実験を行い、比較した。さらに、キャッチャー錯体中の中心金属にクロムを入れ、(n,γ)、(γ,n)反応に伴う $^{51}Cr$ の挙動も検討した。

照射実験

照射は、以下に掲げた施設で行った。なお、照射したサンプル、及び利用した核反応も含めて示す。

①東北大学サイクロトロン-R I センター (40MV AVFサイクロトロン)

$V$  metal powder (225 mesh) +  $Fe(acac)_3 \cdot Fe(dpm)_3$                        $^{51}V(d,2n) \ ^{51}Cr$   
 $Ru$  metal powder (200 mesh) +                       $Ru(d,xn) \ ^{101m}Rh, \ ^{101}Rh$

②東北大学原子核理学研究施設 (300MeV ELINAC)

$Cr$  metal powder (2μm) +  $Fe(acac)_3 \cdot Fe(dpm)_3$                        $^{52}Cr(\gamma,n) \ ^{51}Cr$   
 $Cr(dpm)_3 \cdot Fe(acac)_3, Cr(acac)_3 \cdot Fe(dpm)_3$                       "

③立教大学原子力研究所 (Triga Mark II 原子炉)

$UO_2(OH)_2$  powder +  $Fe(acac)_3 \cdot Fe(dpm)_3$                        $^{235}U(n,f) \ ^{103}Ru$   
 $Cr(dpm)_3 \cdot Fe(acac)_3, Cr(acac)_3 \cdot Fe(dpm)_3$                        $^{50}Cr(n,\gamma) \ ^{51}Cr$

結果と考察

照射を終えたサンプルは、冷ベンゼンに溶かし、口過によって金属粉末を除き、アルミナカラムにチャージする。溶離は、ベンゼンを約60ml流し、続いてクロロホルム、あるいはその後ろにクロロホルム-エーテル(1:1)で行った。溶離液は、~2mlずつ分取し、Ge(Li)または、NaI(TL)-SCAにより測定した。照射試料のクロマトグラムには、中心金属が置換された $^{51}Cr(dpm)_3, ^{51}Cr(acac)_3$ のピークがみられた。表に、それぞれの実験で得られた、 $^{51}Cr(dpm)_3 / ^{51}Cr(acac)_3$  収率比を示す。これを見るとその比は、用いた核反応ごとにかなり異なった値をとっており、打ち込まれた元素によっては大差ない様である。この事実は、インプラネーションによって打ち込まれる粒子の反跳エネルギーが、置換反応生成物の収率に強い影響を与えていることを示している。

Nuclear Reaction	$^{*}M(dpm)_3 / ^{*}M(acac)_3$ yield ratio
$^{52}Cr(\gamma,n) \ ^{51}Cr$	$8.37 \pm 0.82$
$^{51}V(d,2n) \ ^{51}Cr$	$5.38 \pm 0.11$
$Ru(d,xn) \ ^{101m}Rh$	$5.36 \pm 0.08$
$^{235}U(n,f) \ ^{103}Ru$	$3.69 \pm 0.07$

このことは、錯体内部に反跳源をもつ混晶系、 $Cr(dpm)_3 \cdot Fe(acac)_3, Cr(acac)_3 \cdot Fe(dpm)_3$  の(n,γ)、及び(γ,n)反応の比較実験からも裏付けられた。すなわち(n,γ)反応では、どちらの照射サンプルにおいても、 $^{51}Cr$ の相手錯体中での中心金属置換反応生成物が検出されなかったにもかかわらず、(γ,n)反応では、どちらの場合においても、はっきりと検出された。一方、混合配位子錯体の収率は極めて低く、引き抜き反応がほとんど

起こっていないことを示した。しかし、この成分は、サイクロトロンで冷却照射を行わず、常温照射を行った場合には、比較的多く生成した。これは、損傷を受けた場所における熱反応がそれらの生成に対し重要な役割を果たしていることを示している。また、LINACによる制動放射線照射の場合、キャッチャー錯体のモル比を変化させると、 $^{51}Cr(dpm)_3 / ^{51}Cr(acac)_3$  比は、キャッチャーのモル分率に対して直線的に変化した。その傾きは1ではなく、単純な中心金属置換反応では説明されないことがわかった。

関根 勉      吉原 賢二      せきね つとむ      よしはら けんじ

(東北大理) 〇八本 功 鍛冶東海 吉原賢二

1. 緒言

内殻電離の際に放出される特性X線について、その対象原子の化学状態によってX線のエネルギーシフトやサテライトピークの出現等の変化が現われることが知られている。当研究室ではすでにクロム、マンガン化合物についてEC壊変の場合の特性X線を測定し $k_{\beta}/k_{\alpha}$ 強度比を求め、化学状態との関連の研究が行なわれた。この場合クロム、マンガンの $k_{\beta}$ 線は結合軌道からの遷移に基づくX線であるため、結合状態による直接の影響を受ける。

今回は、マンガンと同族元素で第二遷移系元素であるテクネチウムを用い、IT壊変の場合の $k_{\beta}/k_{\alpha}$ 強度比を測定した。この場合 $k_{\beta}$ 線は直接結合軌道とは関係なく、したがってここでは化学結合がより内側の軌道へいかなる影響を及ぼしているかを知る手がかりが得られる。実験では<sup>99m</sup>Tc (IT), <sup>97m</sup>Tc (IT), <sup>95m</sup>Tc (主にEC)のいくつかの化合物を用いてそれぞれ壊変の際に放出される特性X線について検討を行った。

2. 実験

<sup>99m</sup>Tc標識化合物の合成に用いた<sup>99m</sup>Tcは、日本原子力研究所JRR-2気送管にて酸化モリブデンを熱中性子照射し生成した<sup>99</sup>Moより溶媒抽出で分離した。<sup>95m</sup>Tc, <sup>97m</sup>Tcは東北大学ライクロトンにてモリブデン箔を重陽子照射して生成したものを昇華法によってモリブデンと分離した。なお、化合物を合成する際にはすべてレニウムを担体として加えた。

測定試料は自己吸収による影響が無視できる程度(3mg/cm<sup>2</sup>以下)とし、2μmのマイラー膜でおおった。測定は純Ge検出器を用いた4k波高分析器によってX線スペクトルを求めた。Tcの特性X線のエネルギーはそれぞれ  $E_{k_{\alpha}} = 18.367 \text{ keV}$   $E_{k_{\beta}} = 18.251 \text{ keV}$   
 $E_{k_{\beta_1}} = 20.61 \text{ keV}$   $E_{k_{\beta_2}} = 21.01 \text{ keV}$

で、 $k_{\beta_1}$ ,  $k_{\beta_2}$ は分離できず一つのピークとして得られるが $k_{\beta_1}$ と $k_{\beta_2}$ は分離が可能なので、おのおのについての比を求めた。測定回数は<sup>99m</sup>Tcについては一つの化合物に対して5回以上、<sup>97m</sup>Tc, <sup>95m</sup>Tcについては2回以上行なった。また計数による統計誤差が1%以下になるように測定時間を決定した。

3. 結果と考察

表1に<sup>99m</sup>Tc標識化合物について、表2に<sup>97m</sup>Tc + <sup>95m</sup>Tc標識化合物についての $k_{\beta}/k_{\alpha}$ 強度比の値を示す。

表1について考えてみると、化合物によって有意な差が生じていることがわかる。しかし、クロム、マンガンの場合は、酸化数の増加に伴い $k_{\beta}/k_{\alpha}$ 強度比は増加する傾向を示した<sup>1)2)</sup>のに対し、テクネチウムの場合は、酸化数のちがいは一概に言えず結合する相手の原子のちがいによっても変化している。

表2では<sup>97m</sup>Tc + <sup>95m</sup>Tcの化合物の場合の値を示しているが、<sup>97m</sup>TcはIT壊変、<sup>95m</sup>TcはEC壊変であるため前者はテクネチウムの後者はモリブデンの特性X線をそれぞれ発生する。ここではスペクトルでピークが重なるため解析には注意が必要であり、測定回数が少ないので誤差が大きいと思われるが、傾向としては<sup>99m</sup>Tcと似ている。今後さらに実験を重ね、詳しい解析が必要と思われる。

参考文献 1) Y. Tamaki, et al., Radiochem. Radianal. Lett., 20, 255 (1975).

2) Y. Tamaki, et al., ibid., 37, 34 (1979).

やもとさお かじはるみ よしはらけんじ

表1. <sup>99m</sup>Tc標識化合物の $k_{\beta}/k_{\alpha}$ 強度比

	$k_{\beta_1}/k_{\alpha}$	$k_{\beta_2}/k_{\alpha}$
	$K_2TcCl_6$	$0.177 \pm 0.002$
$KTcO_4$	$0.184 \pm 0.002$	$0.0326 \pm 0.0004$
$Tc_2S_7$	$0.178 \pm 0.001$	$0.0310 \pm 0.0001$

表2. <sup>97m</sup>Tc + <sup>95m</sup>Tc標識化合物の $k_{\beta}/k_{\alpha}$ 強度比

	$k_{\beta_1}/k_{\alpha}$	$k_{\beta_2}/k_{\alpha}$
	<sup>97m</sup> Tc	
$K_2TcCl_6$	$0.175 \pm 0.001$	$0.0291 \pm 0.0003$
$Tc_2S_7$	$0.175 \pm 0.004$	$0.0289 \pm 0.0007$
<sup>95m</sup> Tc		
$K_2TcCl_6$	$0.178 \pm 0.001$	$0.0306 \pm 0.0004$
$Tc_2S_7$	$0.180 \pm 0.007$	$0.0304 \pm 0.0014$



(東北大理) ○岡本隆文 大森 穉 吉原賢二

1. 緒言

テクネチウム錯体の化学的性質は、多くの分野で興味を持たれているが、β-ケトン錯体に関する知見は乏しい。本研究では、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)をキレート剤に選り、<sup>99</sup>Nb(α,n)<sup>99</sup>Tc反応で生成した<sup>99</sup>Tc(ox=4.3日)をトレーサーに用いて、<sup>99</sup>Tc(Ⅳ,Ⅴ)-TTA 錯体の化学的挙動を溶媒抽出法により検討した。

2. 実験

α粒子照射したニオブ溶より分離・調製した<sup>99</sup>Tc(ox)を<sup>1)</sup> 図1に示す装置を用いて、TTAベンゼン溶液と還元剤溶液が共存するところに加え、N<sub>2</sub>気流中にて1時間スターラー攪拌を行ない、分離器セパレーター・X(コクボ精機製)によって有機相を再抽出反応容器へ導き、5種類の酸濃度の違う塩酸水溶液(イオン強度=1又は2)と3時間振り混ぜた。さらに再抽出後、水相を陰イオン交換樹脂(Dowex 1-28, 60目, 100~200μm)に通し、<sup>99</sup>Tc(ox)を吸着除去し、真の分配比(D)を算出した。そして25℃におけるpH-logD及び[TTA]-logDの関係を調べた。

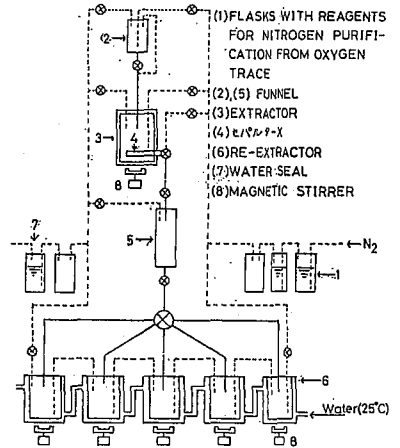


図1 溶媒抽出装置

3. 結果と考察

再抽出時の抽出平衡までの時間は、0.1 M TTA ベンゼン溶液で抽出した場合、0.1 N HCl では2時間、1 N HCl では2時間半という結果になった。このことから再抽出の時間を3時間と設定した。

濃塩酸を還元剤とした場合、Tc(ox)はTc(Ⅲ)に還元される<sup>2)</sup>。この方法によりTc(Ⅴ)-オキソン錯体(<sup>99</sup>Tc(ox))が合成されている<sup>3)</sup>。<sup>99</sup>Tc(ox)を濃塩酸で還元してTTA錯体を合成した際の抽出挙動は図2に示されている。pH=1においても高分配比が得られており、TTA錯体がかなり安定であることがわかる。

さらに低い酸化数(Ⅳ)の錯体を合成するためにNaBH<sub>4</sub>を還元剤とした結果が図3である。この錯体も安定である。これに関するpH-logDの勾配は1であるが、分配比のTTA濃度の依存性は複雑である。これらの事実からNaBH<sub>4</sub>により<sup>99</sup>Tc(ox)を還元した時に生成するTTA錯体の化学的組成を決定することは困難である。しかしトリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(Ⅳ)を合成したように<sup>4)</sup> Ru(Ⅲ)を用いて、<sup>100</sup>Ru(Ⅲ,P)<sup>99</sup>Tc反応により<sup>99</sup>Tc(Ⅲ,al)を合成することは可能と考えられる。この結果を基に、<sup>99</sup>Tc(ox)をNaBH<sub>4</sub>で還元した際に生成する<sup>99</sup>Tc-TTA錯体の化学的組成を決定する方法を現在検討中である。

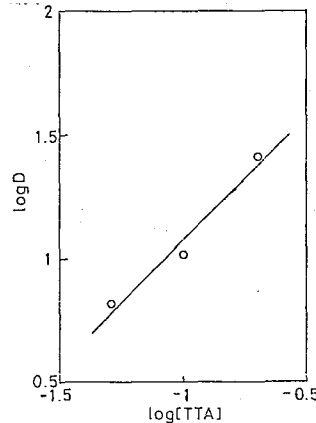


図2 テクネチウム抽出におけるTTA濃度の影響  
水相 1 M HCl pH 1 還元剤 C.HCl

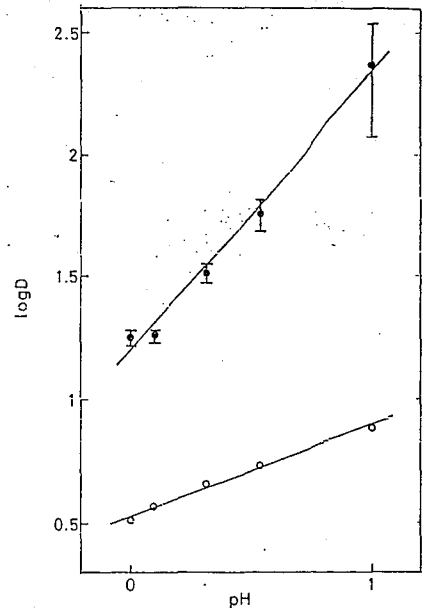


図3 テクネチウム抽出における水相イオン濃度の影響  
有機相 0.05 M TTA  
水相 1 M HCl  
● F1 陰イオン交換樹脂処理の結果  
○ F2 陰イオン交換樹脂処理前の結果

1)大森, 八木, 第24回放射化学討論会 2)S.K.SHUKLA, J.Chromatog., 21, 92 (1966) 3)V.Mihulaj, R.Guillaumont, Radiochem. Radionucl. Lett., 21, 137 (1975) 4)K.Yoshihara, T.Omori, H.Kido, J.Inorg.Nucl.Chem., 42, 639 (1981)

おかもとたかみ おおもりたかし よしはらけんじ

(東北大理・東北大核理研) ○大森 魏・君塚亮一・吉原賢二・八木益男

1. 緒言

$\text{In-111}$  ( $T_{1/2} = 2.83\text{d}$ ) は、核医学の分野でも重要な RI であり、種々の標識化合物が合成されている<sup>1)</sup>。これらの研究では、無担体  $^{111}\text{In}$  に対し錯化剤は通常濃度で用いられている。錯体の安定性と錯化剤濃度の関係についての一連の研究のうち、本研究では無担体  $^{111}\text{In}$  と低濃度の EDTA との生成反応機構を陽イオン交換法により検討した結果を報告する。

2. 実験

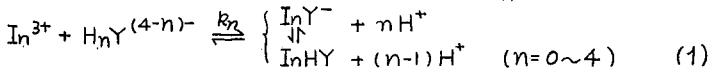
a)  $^{111}\text{In}$  の製造および無担体  $^{111}\text{In(III)}$  0.1N 塩酸溶液の調製 東北大学 AVF サイクロトロンを用いて  $^{109}\text{Ag}$  ( $\alpha, 2n$ )  $^{111}\text{In}$  反応により  $^{111}\text{In}$  を製造した。短半減期 RI を壊変させた後、銀箔を硝酸に溶解した。蒸発乾固後、0.1N 硝酸溶液とし、0.5M アセチルアセトン-ベンゼン溶液と pH 3.5 において振り混ぜて、 $^{111}\text{In}$  を有機相に抽出し、Ag と分離した。有機相を 0.1N 塩酸と振り混ぜて、 $^{111}\text{In}$  を水相に逆抽出し、0.1N 塩酸溶液を調製した。

b) 生成反応速度定数の決定 イオン強度および pH を調整した所定濃度の EDTA 溶液に、 $^{111}\text{In(III)}$  を加えて反応を開始した。反応溶液はすべて  $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  に保った。一定時間毎に反応溶液から一定量とり、陽イオン交換樹脂柱 (Dowex 50W-X8, 50~100メッシュ, 8mmφ×40mm) に通して、 $\text{In}^{3+}$  と  $\text{In(III)}$ -EDTA 錯体を分離した。分離液の放射能を測定し、半減期の補正を行って、生成反応率を求めた。

c) 放射能測定 分離精製した  $^{111}\text{In}$  については、Ge(Li) 検出器を用いて放射化学的純度を決定し、 $^{111}\text{In}$  以外の RI が含まれていないことを確認した。生成反応率を求める際には、NaI(Tl) 井戸型検出器をシングルチャンネル線スペクトロメータ-9 に接続して、分取したフラクションの放射能を測定した。

3. 結果および考察

$\text{In(III)}$  と EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) との生成反応機構は、 $\text{InOH}^{2+}$  の寄与を無視すると、次式のように表わされる。



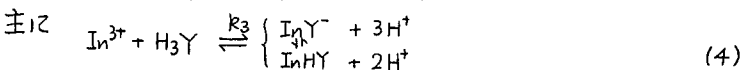
無担体  $^{111}\text{In}$  に対し EDTA は過剰に存在しているから、(1) 式は

$$\ln\{([\text{InY}^{(3-n)-}]_t - [\text{InY}^{(3-n)-}]_0) / [\text{InY}^{(3-n)-}]_0\} = \ln(1-F) = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (2)$$

のようにまとめられる。 $[\text{InY}^{(3-n)-}]_t$  は平衡時における  $\text{InY}^{(3-n)-}$  の濃度である。結果の一例を図 1 に示す。見かけの速度定数  $k_{\text{obs}}$  を、EDTA および水素イオン濃度の関数として求めた。(1) 式より  $k_{\text{obs}}$  は、

$$k_{\text{obs}} = [\text{Y}^{4-}] \left\{ k_0 + \sum (k_n [\text{H}^+]^n / K_n) \right\} \quad (3)$$

のように表わすことができる。ただし  $K_n = [\text{H}^+]^n [\text{Y}^{4-}] / [\text{H}_n\text{Y}^{(4-n)-}]$  である。 $[\text{Y}^{4-}]$  は全 EDTA 濃度と解離定数  $K_n$  から求められるから、 $\log\{k_{\text{obs}} / [\text{Y}^{4-}]\}$  を pH に対してプロットしたのが図 2 である。勾配 -2.83 の直線が得られたことから、 $\text{In}^{3+}$  と EDTA との反応は、



と考えられ、速度定数  $k_3$  として、 $k_3 = (1.2 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) と得られた。

これらの知見は無担体  $^{111}\text{In(III)}$  錯体の合成の際に有用であると共に通常濃度の金属イオンおよび錯化剤を用いた場合に反応速度を求めることが困難である系に対しても、無担体金属イオンを用い、錯化剤の濃度を低くすることにより、反応速度定数を求めることが可能であることを示したものである。

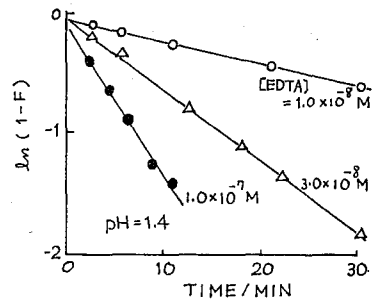


図 1.  $\ln(1-F)$  vs. TIME

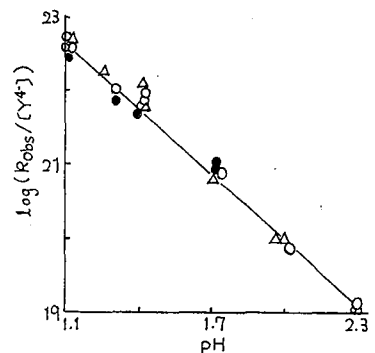


図 2.  $\log(k_{\text{obs}} / [\text{Y}^{4-}])$  vs. pH

1). M. L. Thakur, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 28, 183 (1977).

おもしろたかし・まみづかりょういち・よしはらけんじ・やまますお

(名大理) ○佐々木研一 山寺秀雄

1. 金属錯体異性体において核反応により生成した放射性原子が親化合物を標識する際、生じた標識錯体は親異性体の幾何学的配置を選択的に保存することが多い。また、金属錯体異性体にトレーサーをドーパした試料においても、加熱によってトレーサーはマトリクス異性体を立体選択的に標識する例も報告されている。これらの立体選択性が何に由来するかについては、結晶の"i型"とも反跳種の"記憶"ともいわれているが、まだ実験的に明らかにされていない。もし"i型"に由来しているならば、柔軟なマトリクス中で反応させれば立体選択性は低下するにちがいない。

そこで、 $[Co(dien)_2]Cl_3$  ( $dien=diethylenetriamine$ ) の3異性体 ( $sym-fac, unsym-fac, mer$ ) をポリビニルアルコール (PVA) 中に分散させ原子炉照射をおこなひ、結晶の照射の結果と比較した。なお、この報告は既発表[1, 2]と重複する部分があるが、固相標識反応の立体選択性の原因に重点を置いてまとめた。

2.  $[Co(dien)_2]Cl_3$  の3異性体はSP-セファデクスC-25カラムに吸着させ、 $0.5 mol dm^{-3}$  酒石酸ナトリウムにより分離した。これらとPVA (重合度500) を含む水溶液を平板上で加熱 ( $60^\circ C$ ) し、水を蒸発させ透明なフィルムとドライアイス冷却下で原子炉照射 (立教大学原子力研究所 TRIGA II型炉) した。照射後必要に応じて、オーブンで熱アニリングした。その後、フィルムを  $0.01 mol dm^{-3}$  塩酸に溶解し、SP-セファデクスC-25カラムに吸着させ  $0.05$  および  $0.5 mol dm^{-3}$  酒石酸ナトリウムで溶離し、 $Co(II)$  化学種および  $[Co(dien)_2]^{3+}$  の3異性体を分離し、各化学種の $^{60}Co$ の放射化学的収率を求めた。

3. 結果の一部を表に示した。結晶試料においては、ドライアイス冷却下で照射したものの $^{60}Co(III)$  錯体の放射化学的収率はきわめて低かったが、熱アニリングまたは炉温照射したもののについては収率が上り、とくに親異性体の収率が選択的に高くなった。一方PVA中に錯体を分散した試料においては、ドライアイス冷却下で照射した場合、いずれの試料でも  $mer$  異性体の収率が高く、立体選択性は低かった。熱アニリングによって増加した分についても立体選択性は低かった。

このように、 $^{60}Co$  による  $Co(III)$  錯体の異性体の標識反応が結晶中では親異性体の幾何学的配置を選択的に保存したのに対し、PVA中では保存しなかった事実から、標識の際の立体選択性は、反応場所のマトリクスの性質に依存することがわかる。少くとも、反跳種単独の"記憶"に依存して親異性体の幾何学的配置が選択的に保存されることはない。結晶はPVAに比べ、より高密度で柔軟性の少ない格子構造をもっている。明らかに、その固い構造が"i型"または単子"裏打ち"として反応部分に作用し、親異性体の幾何学的配置の選択的保存に役立っている。

[表] 原子炉照射した  $[Co(dien)_2]Cl_3$  の3異性体中における  $^{60}Co$  の分布率 (%)

Target material	Irrad. cond.	T <sub>A</sub> <sup>a</sup>	Target isomer														
			sym-fac					unsym-fac					mer				
			Labeled products <sup>e</sup>					Labeled products <sup>e</sup>					Labeled products <sup>e</sup>				
Co <sup>2+</sup>	s-f	u-f	mer	X	Co <sup>2+</sup>	s-f	u-f	mer	X	Co <sup>2+</sup>	s-f	u-f	mer	X			
Crystal	-78°C 15 min	none	92.9	2.9	0.42	- <sup>g</sup>	3.7	95.5	- <sup>j</sup>	1.7	0.28	3	96.9	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	0.17	3
	-78°C 15 min	1 hr <sup>b</sup>	33.1	55.6	2.9	1.9	6.5	41.7	6.6	29.3	16.7	5.7	98.2	- <sup>i</sup>	- <sup>i</sup>	0.60	1
	R.T. <sup>d</sup> 40 min	none	75.5	21.5	1.3	0.21	1.5	45.3	0.50	52.9	0.40	1.0	98.4	0.38	0.23	0.33	0.7
	R.T. <sup>d</sup> 6 hr	none	73.7	21.9	1.5	0.18	2.7	51.4	2.1	40.6	2.4	3.5	43.5	- <sup>j</sup>	1.4	50.8	5
PVA sample	-78°C 20 min	none	96.3	- <sup>h</sup>	- <sup>h</sup>	0.63	3	96.5	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	0.73	3	99.6	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	0.06	0.3
	-78°C 20 min	1 hr <sup>c</sup>	56.7	3.9	10.6	26.9	1.9	7.5	10.1	30.0	50.8	1.6	3.2	14.4	37.5	44.3	0.6
			(92)	(2.5)	(5.6)			(6.3)	(57)	(37)			(4)	(12)	(33)	(52)	

(i)内は熱アニリング時にマトリクスの異性化した割合。

a) 熱アニリング。

b) 110°C. c) sym-fac, 50°C; unsym-fac, 70°C; mer, 110°C. d) 原子炉内温度 (<50°C)

e) s-f = sym-fac, u-f = unsym-fac, X = 測定できなかった化学種。

f, g, h, i, j) 溶離柱ヒストグラムにて $^{60}Co$ の外とめられなかった。

推定された上限値 (%) は、

0.03 (f), 0.1 (g), 0.2 (h), 0.3 (i), 1 (j).

- 佐々木, 飯吉, 山寺, 第21回放射化学討論会 (辰口) 1977.
- 佐々木, 渡辺, 山寺, 第24回放射化学討論会 (弘前) 1980.

ささきけんいち やまてらひでお

## 依頼講演

(新潟大理) 橋本哲夫

1 天然放射性核種の壊変の際に生ずる反跳原子のうち、 $\alpha$ 壊変で生成する反跳原子の方が $\beta$ 壊変でそれに比して反跳エネルギーが $10^3$ 倍以上大きい上に、全壊変事象に占める割合も1.5倍程度 $\alpha$ 壊変数が多いため、 $\alpha$ 反跳原子の挙動を調べることは、地水圏に広く見られる放射非平衡状態を取扱うために必要となってきている。更に核エネルギーの使用 $\alpha$ 増大に伴ない、超ウラン元素の貯蔵、廃棄などの問題とも関連して、長寿命 $\alpha$ 放射体から放出される $\alpha$ 反跳原子の研究が重要になってきている。

天然 $\alpha$ 放射体からの $\alpha$ 反跳原子による親核種からの分離そのものは、いわゆるRutherfordによるRnのエマネーション法の利用以来注目されており、放射性核種の分離濃縮法として定着しており<sup>1)</sup>、近年はHe-jet法と連結した $\alpha$ 反跳原子の迅速分離輸送法が確立されている。

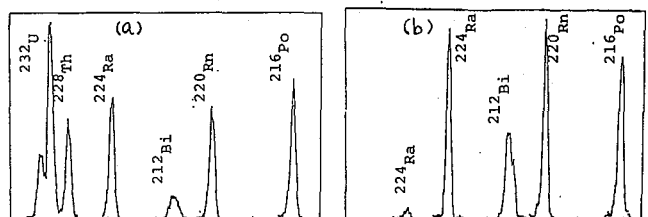
自然界においても $\alpha$ 反跳原子としてのRn、Tnの地表面、大気圏への分離過程の現象そのものは、古くから観察されていたが、1955年Cherdynstevによって天然水などに普遍的に発見された、ウラン系列での<sup>238</sup>Uと<sup>234</sup>Uの非平衡関係は、それまで軽視されていた $\alpha$ 反跳原子の研究の呼び水ともいえる状態を引き起した。

当初<sup>238</sup>Uの $\alpha$ 壊変および $\beta$ 壊変の結果としての<sup>234</sup>Uの酸化還元状態など化学的挙動に<sup>234</sup>Uの水圏への濃縮の原因が求められたが、木越は、水圏と直接接触する表面での直接反跳過程も無視出来ないとした<sup>2)</sup>。近年になりFleischerとRaabeは、その他の $\alpha$ 反跳原子による核種の分別過程として、反跳で生成した損傷部への反跳原子の拡散や損傷部位の溶解による反跳原子の優先的溶解も起っていることを実証している<sup>3)</sup>。後者は1967年HuangとWalkerにより白雲母表面上に観察された<sup>4)</sup>、浅い $\alpha$ 反跳トラックとも密接に関連しており、鉱物中に不純物として含まれるU、Thに由来する $\alpha$ 反跳原子で生成する $\alpha$ 反跳トラック数を、U-Th含量と関連づけることにより高感度の年代測定法が開発されるものと期待されてきた。しかしながら $\alpha$ 反跳トラックの観察自身が大変困難であり、観察出来た鉱物にも限りがある上、U-Th含量測定が容易でないことから、今日まだ実用化されてない。いずれも関与する $\alpha$ 反跳原子の基礎研究が現在必要となってきている。

渡者らは、1960年代から天然物中の<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U放射能比の測定を $\alpha$ スペクトルで行なって来ており、U定量などに粒子トラック法を利用して来たが、1970年後半から両面を統合したものととして、 $\alpha$ 反跳原子の挙動を基礎的な面から追うことにした。その結果、 $\alpha$ 反跳現象に関するいくつかの新知見が得られ、また実験法を確立することが出来たので、ここに報告させて頂くことにした。

2.1  $\alpha$ 放射体薄膜電着線源からの $\alpha$ 反跳現象

$\alpha$ 反跳原子は、その反跳エネルギーが天然 $\alpha$ 放射体を含めて70~170 keVと大変低く、原子番号が81以上と大きいので、固体中で500 Å以下の短い飛程を有する。従って出来るだけ薄い $\alpha$ 放射体線源を作製して、エネルギー減衰の少ない $\alpha$ 反跳原子を用いた方が都合が良い。ここでは、有機溶媒又は電解水溶液から、陰極金属板上へ電着して、出来るだけ不純物の少ない線源を作製し実験に用いた。 $\alpha$ 放射体として娘諸核種と放射平衡状態にある<sup>232</sup>Uを用い、電着線源表面から放出される $\alpha$ 反跳原子を、線源表面にスペーサーを介しておいたAl捕集板に集めるため真空中( $\approx 10^{-2}$  Torr)に置いた。線源および捕集板上に存在する放射性核種を、 $\alpha$ スペクトロメトリーにより検出定量した<sup>5)</sup>。その結果、図1に示すように捕集板上へ移行するのは、娘核種のみであり、親核種<sup>232</sup>Uは検出されなかった。このことは、 $\alpha$ 反跳現象による寄与のみが関与していることを示しており、表面からの放出現象とは反対に、電着バッキング材中への $\alpha$ 反跳原子のインプラントも考えられた。後者を定量的に見積るため<sup>228</sup>Th  $\xrightarrow{\alpha}$  <sup>224</sup>Ra壊変過程を用い、線源上の<sup>228</sup>Thと捕集板上の<sup>224</sup>Ra強度を、線源作製以来の経過時間につき調べた。その結果古い線源では<sup>224</sup>Raの放出率が減少しており、<sup>232</sup>U  $\xrightarrow{\alpha}$

図1 <sup>232</sup>U線源(a)と捕集板(b)からの $\alpha$ スペクトル

はしもと てつを

$^{228}\text{Th}$ 壊変の際に、電着板表面からはほぼ30%放出され、40~50%が電着板中へインプラントされていることが明らかとなった。また同様な結果は、分子電着で作製した $^{226}\text{Ra}$ 線源の $\alpha$ スペクトル測定からも確認された。 $^{226}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha} ^{222}\text{Rn}$ 壊変の際に、 $\alpha$ 反跳原子としての $^{222}\text{Rn}$ は希ガス元素のため、線源表面から放出されたものは大気中へ散逸する。従って線源上へ残留する $^{222}\text{Rn}$ 放射能は、線源バックギング板中へのインプラントされたものと見なされる。実験結果として $^{226}\text{Ra}$ 電着量の多い試料ほど、 $^{222}\text{Rn}$ の残留率は多く、40~47%の値が得られた。これは $^{228}\text{Th}$ の結果と良く一致しており、ほぼ壊変数の半数が残留することになる。 $^{222}\text{Rn}$ による地殻変動予知の基礎研究としても有益なデータだと思われる。

## 2.2 白雲母板からの $\alpha$ 反跳原子の溶出

$\alpha$ 反跳原子が固有の反跳エネルギーを失う過程で、白雲母のような絶縁物中では、原子原子衝突にもとづく損傷を残す。そこで $^{232}\text{U}$ 電着線源からの $\alpha$ 反跳原子を白雲母表面に照射し、生成した損傷をHFで表面処理したときの反跳原子の溶出挙動を、 $\alpha$ スペクトロメトリーにより調べた<sup>7)</sup>その結果、図2に示すようにエッチング時間の増加とともに $^{212}\text{Pb}$ ( $^{212}\text{Po}$ で測定)は単調に、一方 $^{224}\text{Ra}$ は最初急速に、引きつづき単調に溶出することがわかった。 $^{224}\text{Ra}$ は1回の反跳現象を、 $^{212}\text{Pb}$ は2回以上の反跳現象を反映しており、後者の方が、深い損傷を有しているため溶出が遅れるとして解釈できた。位相差顕微鏡による白雲母表面の観察も同時に行なった。

## 2.3 $^{252}\text{Cf}$ 線源による $\alpha$ 反跳トラック生成率の測定

$\alpha$ 反跳原子により白雲母板表面へ生成する反跳トラックの生成率の測定は、大変困難であり、この方面の利用を遅らせていた。演者らは、 $^{252}\text{Cf}$ が自発核分裂と $\alpha$ 壊変をともに行なう核種であることと、フィッシュョントラックの生成率がほぼ100%と既知であることを利用し、分子電着で作製した $^{252}\text{Cf}$ 線源を用いて、 $\alpha$ 反跳トラックの簡便な生成率測定法を開発した<sup>8)</sup>。検出材として490℃で1時間熱処理を施し、天然のフィッシュョンおよび $\alpha$ 反跳トラック潜像を消去した白雲母板を用い、真空中で、 $^{252}\text{Cf}$ 線源表面から放出される荷電粒子を一定時間照射した。エッチング処理後、位相差顕微鏡で観察した白雲母表面上には、図3に示すように、大菱型のフィッシュョンと小白色の $\alpha$ 反跳トラックが同時に現出する。種々の厚さの $^{252}\text{Cf}$ 線源照射から得たトラック数の比( $R_t = \alpha$ 反跳/Fission)の最大値 $9.9 \pm 0.5$ と、 $^{252}\text{Cf}$ の核データとの比較により、白雲母の $\alpha$ 反跳原子 $^{248}\text{Cm}$ による反跳トラック生成率として、57%以上であることが明らかになった。この値は、単一 $\alpha$ 反跳現象でのトラック生成率の正確なものとしては、世界に先駆けたものである。

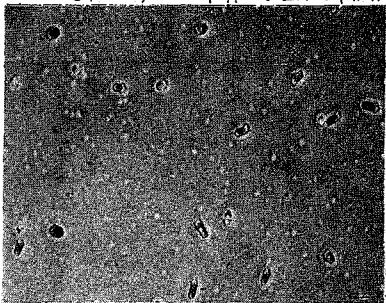


図3.  $^{252}\text{Cf}$ 線源照射により白雲母表面に生成したフィッシュョン(大型)と $\alpha$ 反跳(小白色)トラック

## 2.4 $\alpha$ 反跳原子の飛程測定

$\alpha$ 反跳原子の飛程の測定は、実験上困難さが大きいため、特別な場合を除いては余り行なわれてない。演者らは、3種の方法により飛程を実測してみた。第1として、 $^{252}\text{Cf}$ 線源からの反跳原子の金膜中の飛程測定のため、線源表面上を種々の膜厚を有する金を真空蒸着法で覆うことにより、白雲母板を照射した。白雲母表面へ現出したトラックから $R_t$ を求め、 $R_t = 0$ に相当する金膜厚から $\alpha$ 反跳原子 $^{248}\text{Cm}$ の飛程値 $138 \text{ \AA}$ を得た<sup>9)</sup>。また第2として、 $^{238}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{234}\text{Th}$ 壊変過程での $^{234}\text{Th}$ の、 $\text{U}$ 酸化物中での飛程を、平均飛程を充分に越える厚さの $\text{U}$ 線源を電着法によって作製し、線源表面より放出される $^{234}\text{Th}$ 原子を、真空中で捕集板上へ集めた。 $^{234}\text{Th}$ の放射能は、低バックグラウンドのGM測定器で $\beta$ 線計測と壊変曲線の解析により求めた<sup>9)</sup>。この結果をもとに、有効飛程から実際飛程を見積ったところ、 $\text{UO}_2$ では $13.2 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ( $120 \text{ \AA}$ )が、また $\text{U}_3\text{O}_8$ 中では $16.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ( $199 \text{ \AA}$ )の値が得られた。第3の方法として、白雲母上に生成している、天然 $\alpha$ 反跳トラックと自発核分裂トラック数の比を用いて、天然で起っている、多重壊変にもとづく $\alpha$ 反跳原子の飛程を見積っている。

文献: 1) T.J. Trenn; Historical Studies in Physical Sciences 6, (1975) p.513. 2) K. Kigoshi; Science, 173, 47 ('71). 3) R.L. Fleischer, O.G. Raabe; Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 973 ('78). 4) W.H. Huang, R.M. Walker; Science, 155, 1103 ('67). 5) Hashimotoら; NIM, 150, 509 ('78). 6) Hashimotoら; Radiochem. Radioanal. Lett., 41, 323 ('79). 7) Hashimotoら; NIM, 178, 437 ('80). 8) Hashimotoら; Nucl. Tracks, 4, 263 ('80). 9) Hashimotoら; JINC, 43, 2233 ('81).

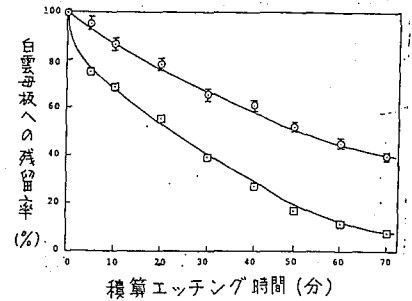


図2. 白雲母板へインプラントされた $^{224}\text{Ra}$ (□)と $^{212}\text{Pb}$ (○)の溶出。(1+1, v/v) HF 使用

(原研) ○工藤博司 奥野健二

1. 目的: 核融合炉ブランケット物質からトリチウム製造用ターゲット物質として有望視されているいくつかの固体リチウム化合物を対象に、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  反応により生成するトリチウムの化学的挙動を研究した。中性子照射した  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$  などを真空中で加熱すると、トリチウムは HTO あるいは HT の化学形で気相に遊離する。放出されるトリチウムの化学形、放出速度および固体リチウム化合物の熱力学的性質など、これまでに得られた実験データに基づいてトリチウム放出過程における Li-T 相互作用の役割について考察する。

2. 実験: 固体リチウム化合物を石英管に減圧封入し、日本原子力研究所 JRR-4 原子炉 (Tパイプ: 熱中性子束  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) で中性子照射した。真空中で加熱した際に気相に遊離するトリチウムの化学形は、ラジオガスフロマトグラフ法により分析した。HTO の放出速度は、コールドトラップに捕集したトリチウムの放射能を液体シンチレーション計数器で測定する方法により、また HT の放出速度はヘリウムをスイープガスとしてガスフロー比計数管を用いて測定した。

固体リチウム化合物上の平衡蒸気種および平衡蒸気圧は、質量分析計を使用する Knudsen effusion 法により測定した。試料の加熱には主としてモリブデン製セルを用いた。

3. 結果および考察:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  など、構成元素として酸素を含有するリチウム化合物から放出されるトリチウムの化学形は、主として HTO であった。他方、 $\text{LiH}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$ ,  $\text{LiAl}$  中に生成するトリチウムは、主として HT の化学形で放出されることが判明した。

これまでに得られたトリチウム放出速度の測定結果を下表に示す。 $\text{LiOH}$  からの HTO 放出過程においては、 $2\text{LiOH}(s) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$  反応 [ $\Delta H_{600}^\circ = 29.8 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$ ]<sup>1)</sup>,  $\text{Li}_3\text{N}$  からの HT 放出過程においては  $\text{Li}_3\text{N}(s) \rightarrow 3\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{N}_2(g)$  反応 [ $\Delta H_{900}^\circ = 40.8 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ ]<sup>2)</sup> が重要な役割を演ずるものと考えられる。

$\text{Li}_2\text{O}$  からの HTO 放出過程においては、トリチウムの結晶粒内拡散が律速となることが明らかになった。その拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) は、 $\text{Li}_2\text{O}$  結晶中の  $\text{Li}^+$  イオンの自己拡散係数  $D_{\text{Li}} = 3.25 \times 10^{-3} \exp(-23400/RT)$ <sup>3)</sup>, ならびに  $\text{LiH}$  中の H および D 原子の拡散係数  $D_{\text{H}} = 3 \times 10^{-2} \exp(-22000/RT)$ <sup>4)</sup>,  $D_{\text{D}} = 2.3 \times 10^{-3} \exp(-24300/RT)$ <sup>5)</sup> に近い値となっている。

$\text{Li}_2\text{C}_2$  からの HT 放出過程においても、トリチウムの拡散が律速になっている。得られた拡散係数は、 $\text{LiH}$  中の水素の拡散について報告されている値<sup>4,5)</sup> と同程度の値であった。 $\text{Li}_2\text{C}_2$  からの HT 放出挙動を、黒鉛、 $\text{SiC}$  および  $\text{B}_4\text{C}$  からのトリチウム放出挙動<sup>6)</sup> と比較することにより、Li-T 相互作用に関する興味ある知見が得られた。 $\text{Li}_7\text{Pb}_2$  からの HT 放出過程も拡散律速で進行する。

KINETIC DATA FOR THERMAL RELEASE OF TRITIUM

I. Thermal decomposition type

Material	Predominant species released	log A s <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub>	Temp. range K
			kcal mol <sup>-1</sup>	
LiOH	HTO	8.8±0.5	33.5±1.3	610-700
Li <sub>3</sub> N	HT	5.8±0.4	37.7±2.0	880-1020

II. Diffusion-controlled type

Material	Predominant species released	log D <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Q	Temp. range K
			kcal mol <sup>-1</sup>	
Li <sub>2</sub> O	HTO	-2.0±0.4	24.5±1.2	530-680
Li <sub>2</sub> O pellet (76.5%TD)	HTO	1.8±0.7	36.9±2.1	570-680
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	HT	-2.4±0.5	22.4±1.9	750-970
Li <sub>7</sub> Pb <sub>2</sub>	HT	3.9±0.9	36.0±2.9	620-730

1) J. Berkowitz et al., J. Chem. Phys., **33**, 533 (1960); 2) W. Darrell et al., J. Chem. Thermodynamics, **10**, 675 (1978); 3) Y. Oishi et al., J. Nucl. Mater., **87**, 341 (1979); 4) H. Funke et al., Bunsenges Phys. Chem., **72**, 619 (1968); 5) J. N. Spencer et al., J. Chem. Phys., **59**, 1314 (1973); 6) T. E. Boothe et al., J. Phys. Chem., **82**, 1362 (1978), ibid. **83**, 457 (1979) and J. Nucl. Mater., **84**, 85 (1979).

くどうひろし・おくのけんじ

(筑波大・化) 池田長生 ○柱司 準 渡辺裕夫\*

**目的** 固相における反跳現象解明のため、当研究グループではこれまでいくつかのクロロフィル類似機能物質をとりあげてきたが、最近では光化学の分野で注目を集めているトリス(ピロリジン)ルテニウム(II)塩化物系における中心金属の反跳挙動につき研究を続けている。今回は核反応に伴う生成物の化学形等につき実験を試みたのでその結果を報告する。

**実験** (1) 試料の調製：前報告の通り、塩化ルテニウム(III)と2-ピロリジンをメタノール中で還流し、得られた粗結晶をエタノールと水の混合溶媒中で再結晶した。

(2) 照射：光核反応のための制動放射線照射は、東北大学核研の電子リニアックで行い、白金コンバーターからの最大エネルギー60MeVの制動放射線を用いた。なおこの際未転換電子はスーパーマグネットにより除去した。照射中は液体窒素あるいはドライアイスで試料を冷却した。熱中性子照射は原研JRR-2炉気送管および立大原研TRIGA II型炉RSR孔でドライアイス冷却下で行った。

(3) 照射後の化学分離および放射能測定：照射後試料を塩化ルテニウム(III)担体を含有水(R<sup>2+</sup>濃度；0.3mmol)に溶かし、Na形SPセファデックスカラムを用いた陽イオン交換法により各フラクションに分離した。各フラクション中の目的核種の放射化学収率は、半導体検出器によるγ線スペクトルの測定より求めた。

**結果** 化学分離の結果は前報の如く、常に図1に示すような様相を呈した(これはルテニウムについてだけでなく、光核反応の場合に生成するテクネチウムについてもほぼ同様であった)。図1では最初のフラクションAは、放射能は比較的強いが無色であるのに対し、フラクションRは着色しておりその吸収スペクトル(吸収極大452nm)ならびに標識錯体による実験から、錯体部分に相当することが確認された。また未照射の錯体(照射した塩化ルテニウム(III)を追加して同様の化学分離操作を行った)と、AおよびRに放射能は認められず、この条件下ではR<sup>2+</sup>はカラムから溶離されないこと、および溶液内での同位体交換反応は起らないことが確認された。このようにして得られた各核反応に伴うルテニウムならびにテクネチウム同位体の各フラクション中の放射化学収率を、照射条件とともに第1表から第3表に示す。

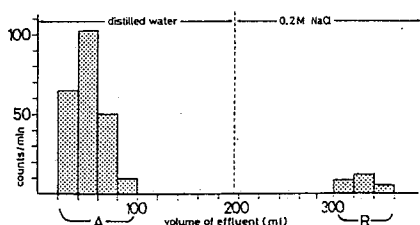


図1 溶離曲線の1例(光核反応の場合の<sup>103</sup>Ruにつき、497 keVピークの面積をとった値)。

第1表 各ルテニウム同位体のフラクションRおよびAにおける放射化学収率(ドライアイス冷却照射の場合)。

nuclear reaction	Fraction R			Fraction A		
	<sup>97</sup> Ru	<sup>103</sup> Ru	<sup>105</sup> Ru	<sup>97</sup> Ru	<sup>103</sup> Ru	<sup>105</sup> Ru
(n, γ)	3.0%	4.0%	4.5%	47%	46%	49%
(γ, n)	1.4%	1.6%		24%	25%	

第2表 光核反応の場合の各ルテニウム同位体の放射化学収率と温度条件。

irradiation condition	Fraction R			Fraction A		
	<sup>95</sup> Ru	<sup>97</sup> Ru	<sup>103</sup> Ru	<sup>95</sup> Ru	<sup>97</sup> Ru	<sup>103</sup> Ru
dry ice		1.4%	1.6%	24%	25%	
liquid N <sub>2</sub>	0.31%	0.37%	0.40%	17%	27%	28%

第3表 テクネチウム同位体のフラクションAおよびRにおける放射化学収率と温度条件。

fraction	irradiation condition	<sup>95</sup> Tc	<sup>99m</sup> Tc
		A	dry ice: 81%
	liquid N <sub>2</sub>	73%	84%
R	dry ice	1.7%	1.6%
	liquid N <sub>2</sub>	0.23%	0.55%

最初に水で流出するフラクションAを陰イオン交換樹脂のカラムに通してみたところ、その流出液には放射能は認められず、従ってこのフラクション中のルテニウム(ならびにテクネチウム)の化学形は陰イオン形であると考えられる。また同じくAに緩衝液を加えてpH 10とし、塩化テトラフェニルルテニウムのクロロホルム溶液で抽出を試みたところ、テクネチウムはかなりよく抽出されたが、ルテニウムは全く抽出されなかった。この結果からAではテクネチウムは少くとも一部はTcO<sub>4</sub><sup>-</sup>の形をとっていると思われる。またAにおけるルテニウムの濃縮係数を原子吸光法で求めてみたが、検出限界以下で、少くとも濃縮係数は20以上である結論を得た。

\*現在 東京都立大学理学部 (Aではルテニウムは)

いけだ ながお, しょうい ひとし, わたなべ やすお

1 緒言 我々はこれまで、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)錯体のアルキルベンゼン凍結溶液系で<sup>59</sup>Co(n,γ)<sup>60</sup>Co反応に伴うホットアトム化学について研究を行なってきた<sup>1)</sup>。その結果、もとの化学形の放射化学的収率(リテンション)が、凍結状態での溶質の分散の程度やマトリクスの物理的・化学的性質に関連づけられることを見出した。今回は同様の系で研究をすすめる、カラムクロマトグラフィーで化学分離を行なった際に、Co(acac)<sub>3</sub>と共に流出する<sup>60</sup>Coフラクシオンにはもとの化学形と異なる化学種も含まれていることを示す結果を得たので報告する。

2 実験 ①試料: Co(acac)<sub>3</sub>錯体は常法により合成、再結晶したものを用い、アルキルベンゼン類は市販の特級試薬をそのまま用いた。各アルキルベンゼンにCo(acac)<sub>3</sub>を20~200mMの範囲で溶解し、各1.0mlをポリエチレン管に封入し、全体を液体窒素中に浸して急冷・凍結を行なった。

②熱中性子照射: 凍結した試料は固体エタノールで冷却しつつ、立教大学原子力研究所TRIGRA II型炉・RSR孔でそれぞれ4分間×3回の照射を行なった。照射温度は既報<sup>1)</sup>のように80~110 Kであった。

③化学分離と放射能測定: 照射済みの試料は0.5mM G<sup>+</sup>担体を含むクロロホルム+メタノール(50:1)混合溶媒に溶解し、活性アルミナカラムに通じた。溶離曲線を求めるため、流出液約1.0mlずつを連続して分取し、それぞれについて吸光度と放射能を測定した。その他の実験では流出液全体について放射能を測定した。また、化学分離を行わない試料の放射能を全放射能とし、これに対する流出液の放射能の比を(見かけの)リテンションとした。放射能の測定には井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンタを用いた。

3 結果 ①アルミナカラムクロマトグラフィーによる溶離曲線を図1に示す。図中、黒色のヒストグラムは吸光度を、白色は放射能をそれぞれ表わし、吸光度、放射能とも各々全面積が1になるように規格化してある。リテンションはα→βの順に減少している。どの場合も放射能のピークは吸光度のピークよりも遅れる傾向にあり、<sup>60</sup>CoフラクシオンがCo(acac)<sub>3</sub>と完全に同一の挙動を示してはいないことがわかる。図1ではリテンションの減少に伴って<sup>60</sup>Coのピークのずれの程度が増加する傾向がみられる。これは、カラムを流下する<sup>60</sup>Coフラクシオンが2つの成分から成ると考えれば説明できる。1つは吸光度の溶離曲線と一致する<sup>60</sup>Co(acac)<sub>3</sub>(真のリテンション)であり、いま1つはそれより流出速度の小さい化学種と考えられる。ここでα→βの(見かけの)リテンションの減少が主として真のリテンションの減少によるものとすると上述の傾向と一致する。Co(acac)<sub>3</sub>よりも流出速度の小さい化学種は固体中でも観察されるので、錯体の分散状態や溶媒に依存しない生成プロセスを経ているものと思われる。

②凍結ベンゼン溶液(錯体濃度200mM)、同トルエン溶液(同100mM)において、G<sup>+</sup>担体を含む溶媒に溶解したのち5~80分間放置しても、リテンション値や溶離曲線における<sup>60</sup>Coフラクシオンの遅れの程度に変化は現れなかった。遅れて流出する<sup>60</sup>Co化学種は、G<sup>+</sup>担体を含む溶媒に溶解した際には既に生成しており、その後安定に存在すると考えられる。

1) Y. Sakai, H. Nishioji, S. Yamauchi, T. Tomiyaga, Radiochem. Radioanal. Lett., in press, (1982).

にしおあひひろし・さかいよういち・やまうちしげる・やまだみほ・とみやがたけし

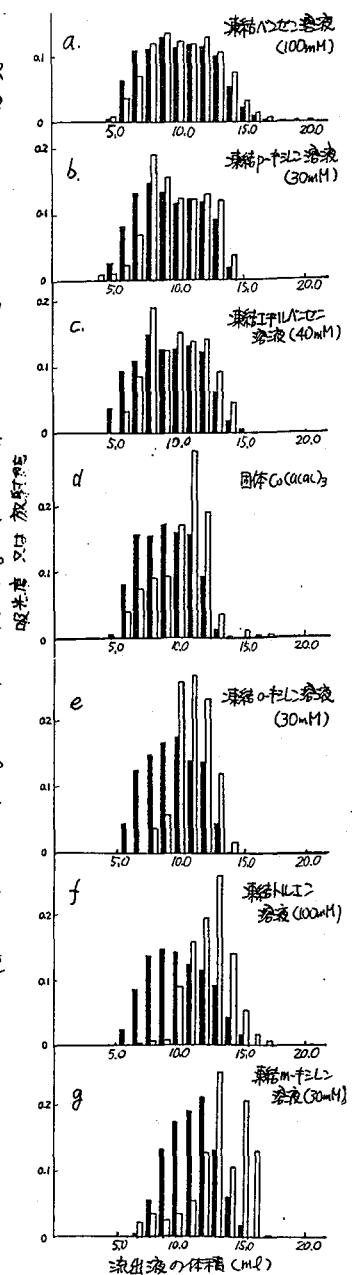


図1. アルミナカラムクロマトグラフィーによる溶離曲線  
黒色: 吸光度; 白色: 放射能  
( )内は照射試料中のCo(acac)<sub>3</sub>錯体の濃度(mM)を示す。



(九大理)○前田米藏 堤直人 高島良正

1). スピンワロスオーバ鉄錯体にγ線を照射してスピン遷移の性質がどう変化するかを調べ、そのことからスピン遷移の機構の解明をめざす。まず照射に供する錯体はγ線照射に対してある程度安定でなければならぬ。そこで配位子のγ線照射に対する安定性を調べてみる。

スー1). *acen* 配位子をもつ錯体

*acen*: *N,N*-bis(acetylidenes)-ethylenediamine をもつ錯体  $(Fe(acen)Cl)_2$ ,  $(Fe(acen)(im)_2) \cdot Bph_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $(Fe(acen)(py)_2)B(ph)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  にγ線を照射すると比較的低線量 ( $10^8$  radのオーダー) で  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  への還元がみられる。これは *acen* 配位子がγ線照射によって分解されるためである。

スー2). *salen*, *salphen* 配位子をもつ錯体

*salen*: *N,N*-bis(salicylidene)-ethylenediamine, *salphen*: *N,N*-bis(salicylidene)-phenylene diamine をもつ錯体  $(Fe(salen)Cl)_2$ ,  $(Fe(salen)_2) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $(Fe(salen)(Im)_2)Bph_4$ ,  $(Fe(salphen)Cl)_2$ ,  $(Fe(salphen)(Im)_2)Bph_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  は  $8.5 \times 10^8 R$  又は  $1.0 \times 10^9 R$  までγ線照射を行ってもスバウアースペクトル上には観察できるほどの変化は見られない。上記 *acen* と異なり, *salen*, *salphen* はπ共役系を多く有し照射に対して安定であることがよくわかる。したがって *salen* および *salphen* 類似の配位子でスピンワロスオーバ錯体を対象に選ぶことが望ましい。

スー3). スピンワロスオーバ錯体は有効磁気モーメント  $\mu_{eff}$  の温度依存性から①転移型, ②平衡型に分類される。前者はある遷移温度  $T$  において高スピン型⇔低スピン型の遷移が起り、共同現象の結果である。後者は温度を下げるるとともに徐々に低スピン型へ変わる性傾を有し、あるいは高スピン⇔低スピン間の電子状態の平衡が存在する。前者の例として  $Fe(VanEen)_2PF_6$ ,  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ , 後者の例として  $(Fe(vanen)(m)_2)Bph_4$ ,  $Fe(SalEen)PF_6$  がある。これら4つの錯体の配位子は前節の考察からγ線照射に対して安定であると指定される。これら4つの錯体はいづれも室温ではほとんど高スピン状態にあり, 80 K ではほとんど低スピン状態にある。しかしこれらの錯体に室温でγ線照射を行い80 K で低スピン状態への遷移率を調べてみると、遷移型と平衡型には次のような差がみられた。

- 1) 転移型;  $Fe(VanEen)_2PF_6$  では  $1 \times 10^9 R$  までスバクトル上に変化は見られない。 $Fe(phen)_2(NCS)_2$  では80 Kでのスバクトル上は完全な低スピン型の吸収を示すが  $295 K$ でのスバクトル上にも低スピン型の吸収が少し見られる。図1から高スピン種が生成していないことが分る。
- 2) 平衡型; この分類に属する化合物ではγ線照射線量とともに80 Kのスバクトル上に高スピン種の割合が増して行く。このことはγ線照射により局部的に配位構造が歪み低スピン型へ転移出来なくなった部位が増して来たことを示す。

以上のことを次のように説明しようとした。γ線照射は錯体内に配位子の分解は生じていないが結合角の変化, 格子欠陥など配位構造の歪んだ部位を生成している。転移型は協同現象的に起るために欠陥部位のまわりが低スピン型へ変われば, まわりの影響力で少々の配位の歪みがあつても低スピン型へ変化する。しかし平衡型は個々の金属イオンが独立してスピン遷移を起すために歪んだ配位構造になった部位の金属イオンは低スピン型へ遷移することが出来なくなつたと考えられる。図2にそれを模型化して示す。

*VanEen*: *N*-(3-methoxysalicylidene)-*N'*-ethylethylenediamine  
*SalEen*: *N*-(salicylidene)-*N'*-ethylethylenediamine

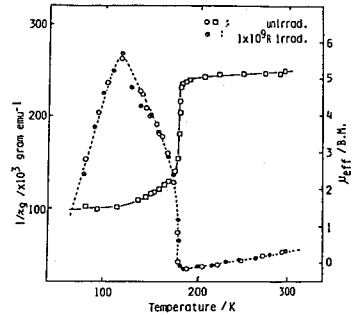


Fig. 1 Temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibilities  $1/\chi_g$  and of the effective magnetic moment  $\mu_{eff}$  for  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$  before (open symbols) and after (filled symbol)  $\gamma$ -ray irradiation.

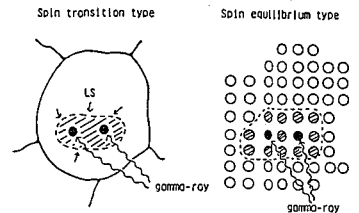


Fig. 2 Explanation for irradiation effects based on the domain model.

まえだよねぞう・つつみなおと・たかしまよしまさ

無機ガラスはその組成により酸化物ガラス、カルコゲナイドガラス、塩化物ガラス等に分類され、これらのガラスの研究手段としてはNMR<sup>1</sup>、ESR<sup>2</sup>、メスバウアー分光法<sup>3,4</sup>等がよく用いられている。昨年の放射化学討論会ではホウ酸カリウムガラス中の塩化物イオンはアルカリ(K<sub>2</sub>O)濃度が15モル%以下では網目構造の隙間に網目修飾イオンとして存在し、15モル%以上では網目構成イオンとして存在することを報告した<sup>5</sup>。このようにある特定のイオンの存在状態や結合状態が他の因子(本研究ではアルカリイオン濃度)に支配されることは興味深いことである。本研究では、新たに臭化物イオンとフッ化物イオンを含むホウ酸塩ガラスについて同様の研究を行ない、γ線照射効果についても研究を行なった。

〔実験〕 試薬特級のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、KF、KCl、KBrの必要量を精秤し、白金るつぼを用いて電気炉中1000℃、3時間の溶融後急冷により褐色の透明な試料を得た。これらの試料の粉末X線回折の測定の結果、ピークは観測されず、全ての試料が非晶質であることが確認できた。また試料は吸湿性を有する為、常に乾燥した窒素雰囲気中に保存した。一般式xK<sub>2</sub>O(100-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>yFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>zKXで示されるこれらのガラス試料(x=10~40, y=2.4.8, X=F, Cl, Br)の<sup>60</sup>Co-γ線照射は1×10<sup>6</sup>R/Rの照射線量率で原研(東海)と九大工学部で行ない、メスバウアースペクトルの測定は九大アイソトープ総合センターで、またESRの測定は原研(東海)内の大学開放研と九大理学部でいずれも室温で行なった。ESR(Xバンド)におけるg値の算出にはM<sup>2+</sup>(MgO)を用い、メスバウアースペクトロメータの速度校正と異性体シフトの算出には金属鉄を用いた。またメスバウアースペクトルはすべて最小二乗法によりローレンツ曲線に適合させた。

〔結果と考察〕 ハロゲン化物イオンを含むホウ酸塩ガラスのメスバウアースペクトルは全てFe<sup>3+</sup>(Td)による1組のダブルレットから成り、4モル%の塩化物イオンを含むホウ酸塩ガラスのγ線照射後の異性体シフト(δ)の値を図1に示す。1×10<sup>6</sup>Rの照射では照射効果が観測されず、5×10<sup>8</sup>R以上の照射によりδは増大している。5×10<sup>8</sup>Rの照射では低アルカリガラス(x=10, 15)においてδが増大し、1×10<sup>9</sup>Rの場合にはx=20~40の比較的高アルカリ濃度のガラスにおいてもδは増大している。これらの結果から鉄-酸素あるいは鉄-塩素間の結合の強さがγ線照射により変化すると考えることができる。すなわち塩化物イオンがBO<sub>4</sub>あるいはFeO<sub>4</sub>四面体から成る3次元網目構造の隙間に網目修飾イオンとして存在する。アルカリ濃度15モル%以下のガラス内では照射による2Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> + e<sup>-</sup>の反応によりCl<sup>-</sup>と酸素原子間の静電的反発が減少し、その結果Fe-OあるいはB-O間の距離が増大(共有結合性が減少)する為δが増大すると考えられる。これに対してアルカリ濃度が15モル%以上のガラス中では塩化物イオンはホウ素あるいは鉄と共有結合を有し、非架橋状態で存在すると推測されるが、この場合の塩化物イオンはアルカリ濃度15モル%以下のガラス中で網目修飾イオンとして存在する塩化物イオンよりもγ線(5×10<sup>8</sup>R)に対して安定であることが図1からわかる。それでも1×10<sup>9</sup>Rの照射後のδの値は高アルカリ領域においても増大していることからγ線照射(5×10<sup>8</sup>R)によりFe-Cl(あるいはB-Cl)結合が切断され、鉄の原子核上のs電子密度が減少(すなわち共有結合性が減少)することが推測される。γ線照射前後の四極分裂(Δ)の値はほとんど全て誤差範囲内で一致していることからFeO<sub>4</sub>(あるいはBO<sub>4</sub>)四面体の対称性はγ線照射によりCl<sub>2</sub>ラジカルが生成してもほとんどその影響を受けないか、あるいは何らかの影響を受けたとしてもCl<sup>-</sup>を含むホウ酸塩ガラス中のFe<sup>3+</sup>のΔの値が十分に大きい為

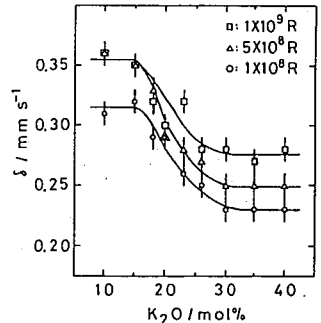


図1. γ線照射後の異性体シフト(δ)

に照射によって生じる僅かなΔの変化が観測されないものと思われる。

参考文献

- 1) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solids, 27, 363 (1978).
- 2) D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids, 40, 211 (1980).
- 3) T. Nishida, T. Shiotsuki, and Y. Takashima, J. Non-Cryst. Solids, 41, 161 (1980).
- 4) T. Nishida, T. Hirai, and Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 3735 (1981).
- 5) 西田哲明・甲斐徳久・高島良正, 第25回放射化学討論会講演要旨集 p.74 (1981).
- T. Nishida, N. Kai, and Y. Takashima, Phys. Chem. Glasses, 22, 107 (1981).

にしだてつあき・のなかとしあき・たかしまよしまさ

(静岡大理) 前田和夫 吉永光一 長谷川圓彦

[緒言] 前回の討論会において、簡単なDNAキープであるプラスミドDNAを用いて、容易にトリチウムによる損傷を見ること出来ることを報告した。また、トリチウム濃度、つまり線量率による依存性が認められなかった。今回は、このことを更に明確にするために、放射能濃度の果ちつたものを用いて検討した。また、DNAのトリチウムによるβ線放射線分解と壊変効果などについて検討した。更にこれらの結果に加えて、<sup>3</sup>H-胸腺素を用い、照射条件を変えた場合の関連性についても報告する。

[実験] プラスミドDNA pBR322は、フェニール精製したもので、2.5mg/ml濃度のものを、TE緩衝溶液(pH7.5)に溶解したものを試料とした。また、乾燥DNAの調製は5μl DNAに5μl TE溶液と1μl 酢酸ナトリウム溶液をそれぞれ25μl エチルアルコールを加え、温度-20℃で一晩放置し、その溶液を遠心分離し、減圧アセテター中で脱水乾燥した。トリチウム水および<sup>3</sup>H-胸腺素による照射によって損傷を受けたDNAは、前回同様、1%アガロースゲルによる水平型電気泳動で分析した。

[結果と考察]

1) トリチウム濃度による線量率の依存性 乾燥DNAについてγ線照射を行った場合の吸収線量と残存百分率の関係を図1に示した。図から明らかなように、水溶液に比較し、乾燥DNAが高い残存率を示したことから、放射線によって生じたH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、およびOHラジカルの寄与が明らかである。図2に、種々のトリチウム濃度の果ちつたものについて、8.3, 16.6, 83, および830 rad/dayのそれぞれの線量率による場合の残存百分率との関係を示した。図からやや不明確ではあるが、線量率の依存性が見られた。一般的に放射線の線量率が大きくなるに生じたスパーの重なりが増す。このことから、スパー内におけるOHラジカルの再結合反応が増加する結果として考えられる。

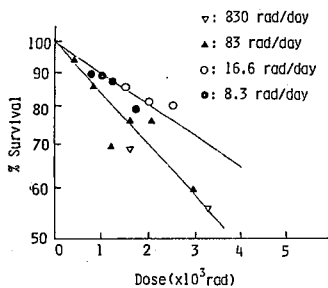


図2. トリチウム水による吸収線量とCCC DNAの残存百分率

A chey<sup>2)</sup>らの結果と一致した。これらの事柄に基づいて考察すると、線量率の大きい方が残存百分率が高くなるはずである。この原因について、詳細な検討を要すると考えている。

2) トリチウムの壊変による効果 図3は、トリチウムのβ線による放射線分解を阻止するためにトリチウム水と同量のテトラヒドロフルフルを添加したものの経過時間と残存百分率の関係である。添加しない方の直線性を持つ部分について注目すると、経過時間4日において、壊変による効果が15%、β線による放射線効果は、85%であった。トリチウム水壊変の際に、

$HTO \xrightarrow{\beta^-} OHHe^+ \xrightarrow{recoil} OH^+(\Delta) + He$  のような反応性に富む、OH<sup>+</sup>イオンが生じ、80kcal/molのエネルギーが放出されるとしている。<sup>3)</sup> この効果はDNAの主鎖切断、リン酸ジエステル結合、および、鎖内の水素結合の断裂に関与していると考えられる。

[文献] 1) E.J. Healy and E.R. Johnson, "The chemistry and Physics of High Energy Reactions" Washington, D.C., Univ. Press. (1969) p.206 2) P. Achey and H. Duryea, Int'l. J. Radiat. Biol., 25, 595 (1974) 3) 生田 "現代化学" (1978) p.55

まえだかずお・よしながこういち・はせがわくにひこ

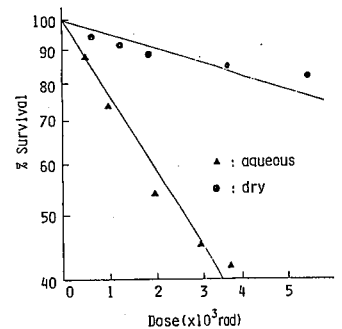


図1. γ線照射による吸収線量とCCC DNAの残存百分率

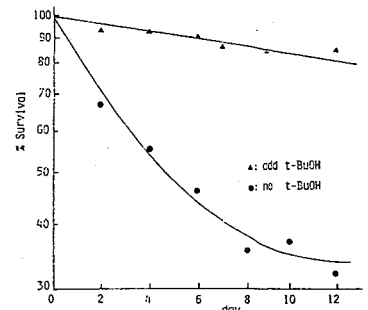
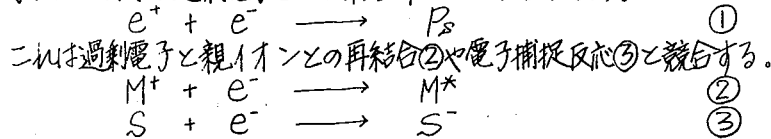


図3. トリチウム水による残存百分率

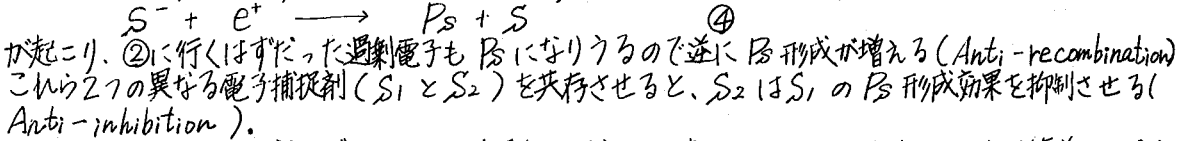
ポジトロニウム形成過程と電子の反応

(東大原セ, 東大工\*) O伊藤泰男 三宅康博\* 田畑米穂\*

$e^+$ と物質に入射するとポジトロニウム( $Ps$ )が形成されることはよく知られている。形成された $Ps$ ( $p$ - $Ps$ )と $o$ - $Ps$ )のうち $o$ - $Ps$ は液体中で数 $ms$ と比較的寿命が長いので、その生成確率( $I_3$ )と消滅速度( $\lambda_3$ )を精度よく決定できる。 $Ps$ 形成過程については2つの対立したモデルがあり、学界を二分しているが、凝集相では「スパー反応モデル」が大半の支持を得ている。このモデルは、入射 $e^+$ がつくった最後の放射線化学スパー内で、過剰電子と $e^+$ が結合するというものである。



$S$ の電子親和力が大きければ( $S_1 = C_2H_5Br, CCl_4$ など)、③は $Ps$ 形成を抑制する(Inhibition)が $S$ の電子親和力が小さければ( $S_2 = \text{C}_6\text{F}_6$ ,  $C_6\text{H}_6$ など)③の後続反応として



以上のモデルは多くの実験データをよく説明する。我々は $e^+$  spur について図1のような簡単なモデルを以て、電子捕捉反応収率について放射線化学でよく知られている経験式

$$G = G_{fi} + G_{gi} \frac{\sqrt{\alpha C}}{1 + \sqrt{\alpha C}} \quad \textcircled{5}$$

( $G_{fi}$ ,  $G_{gi}$ : free ion と geminate ion の  $G$  値)  
 $\alpha$ : 反応性定数とよばれるパラメータ

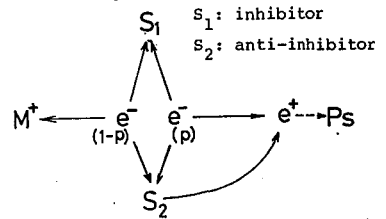
がここでもあてはまることを示す。⑤を図1の反応系に適用した式は

$$I_3/I_3^0 = 1 - \frac{\sqrt{\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2}}{1 + \sqrt{\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2}} \left\{ 1 - \frac{\alpha_2 C_2}{P(\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2)} \right\} \quad \textcircled{6}$$

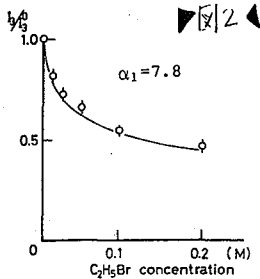
であり、これは $S_1 = C_2H_5Br$ ,  $S_2 = C_6F_6$ の場合 inhibition(図2), anti-inhibition(図3)の結果を、(放射線化学で知られているパラメータ $\alpha_1, \alpha_2$ そのままの値で)よく説明できる。 $S_1 = CCl_4$ ,  $S_2 = C_6F_6$ の場合は明らかに inhibitionにもう一つの過程があることが結論される(図4)。

--Fig.1--  
A simple model of  $e^+$  spur

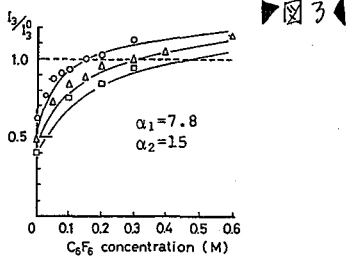
There are the geminate ion  $M^+$ , an electron  $e^-$  and positron. A fraction of  $p$  of  $e^-$  goes to  $e^+$  to form  $Ps$ .



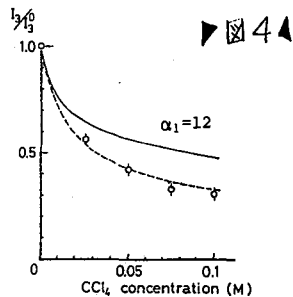
The arrows indicate electron flow.



Inhibition of  $Ps$  formation by  $C_2H_5Br$  in  $c$ -hexane



Anti-inhibition of  $C_6F_6$  in 0.1M ( ), 0.2M ( ) and 0.3M ( )  $C_2H_5Br$  solution of  $c$ -hexane.



Inhibition of  $Ps$  formation by  $CCl_4$  in  $c$ -hexane  
 solid line: eq.(5) with  $\alpha_1=12$   
 broken line: eq.(5)+additional inhibition mechanism

$Ps$  形成実験はある分子の電子捕捉性を簡便に検定するのに役立つと思われる。

いとうやすお みやけやすひろ たげによねほ

(東大原セ, 東大工\*, 東大理\*\*) 伊藤泰男<sup>○</sup> 三宅康博\* 田畑米穂\* 西山博生\*\*  
永嶺謙忠\*\*

$\mu^+$ を物質に打ち込むと、 $\mu^+$ を含む化学種として、

- (i)ミュオニウム (Muonium,  $\text{Mu}$ ,  $\mu^+$  と e の結合した水素様原子)。 (ii)反磁性ミュオン ( $\mu^-$  および  $\text{MuX}$ ) (iii)  $\text{Mu}$  置換フリーラジカル ( $\text{MuA}$ ) ができる。

これらは互いに磁気モーメント, 超微細相互作用等が異なるので  $\mu\text{SR}$  法によって区別し(観測)できる。ここでは、KEKブースター利用施設・東大中間子科学研究施設で行なった  $\text{Mu}$  観測の実験を中心に報告する。

本施設では 50ns 中のパルス状ミュオンビーム ( $\sim 30\text{k} \mu^+/\text{pulse}$ , 20 Hz, duty factor  $10^{-6}$ ) が得られ、time window が広いので長い緩和時間が測れるのが特徴である。 $\mu\text{SR}$ ,  $\text{MuSR}$  の実験はそれぞれ 80G, 3.0G の横磁場で行なった。後者では補正コイルを用い、試料サイズで磁場均一度 10mG を達成した。試料はネオペンタン、テトラメチルシランを精製、脱気して 60mm $\phi$  ガラスバルブに封入し、バックワードミュオンビームを入射させた。

図にネオペンタンの液体と固体の  $\text{MuSR}$  スペクトルを示す。 $\text{Mu}$  による速い回転と  $\mu^+/\text{MuX}$  による遅い回転が観測されている。表にデータ解析の結果を示す。ネオペンタン中で  $\text{Mu}$  の緩和 ( $\lambda_0$ ) が遅いことは、



の水素引抜き反応が遅いことを示している。このような遅い緩和の観測は DC ミュオンビームを用いる SIN, TRIUMF 等の中間子施設では不可能である。これによって有機溶媒中の  $\text{Mu}$  の反応速度を調べる可能性が開けたといふよう。これは H 原子の反応の同位体効果の観点から重要である。

ネオペンタンの液体と固体では  $P_M$ ,  $P_L$  がほとんど同じであることは新しい発見である(これまで知られている数少ない例は、固体で  $P_L = 0$ )。これらはネオペンタンのアラスチック結晶としての性質によるかと推定される。 $\mu^+$  と物質の荷電交換相互作用の結果として  $\mu^+$  が  $P_M$ ,  $P_D$ ,  $P_L$  に振り分けられるのであるから、そこにホットアトム化学, 放射線化学と共通の課題があると思われる。

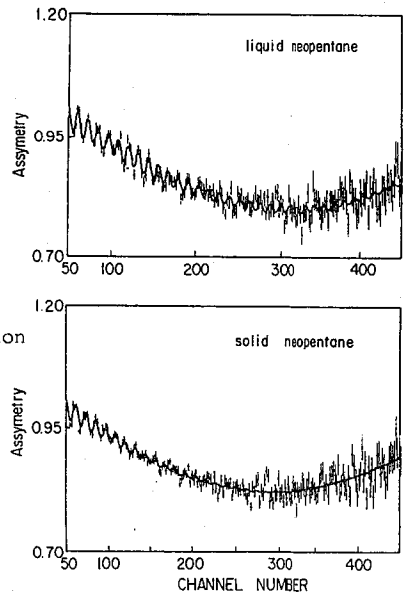
Table 1. MSR/ $\mu\text{SR}$  data for neopentane, TMS and others.

substance		$P_M$	$P_D$	$P_L$	$\lambda_0 (\mu\text{s}^{-1})$	
neopentane (1)	liq.	0.18	0.57	0.25	0.125	this work
neopentane (2)	liq.	0.18	0.61	0.21	0.198	ibid.
	sol.	0.17	0.62	0.21	0.512	ibid.
TMS	liq.	0.18	0.63	0.19	0.39	ibid.
	liq.	0.21	0.53	0.26	0.64	ref. (1)
n-hexane	liq.	0.13	0.65	0.22	1.0	ibid.
cyclohexane	liq.	0.20	0.69	0.11	1.5	ibid.
$\text{H}_2\text{O}$	liq.	0.20	0.62	0.18	0.03	ref. (2,3)

$P_M$ : Mu polarization,  $P_D$ : diamagnetic muon polarization

$P_L$ : lost polarization =  $1 - (P_M + P_D)$

- Ref. (1) Y. Ito, B.W. Ng, Y.C. Jean, D.C. Walker, Can. J. Chem., **58**, 2395 (1980)  
 (2) P.W. Percival, H. Fischer, M. Camani, et al., Chem. Phys. Letters, **39**, 333 (1976)  
 (3) K. Nagamine, K. Nishiyama, J. Imazato, et al., Chem. Phys. Letters, **87**, 186 (1982)



いとうやすお・みやげやすひろ・たげよねほ・にしやまくすお・ながみわかぬたご

(東大理) ○酒井陽一 富永 健 石田勝彦 永嶺謙忠

**1. 緒言** 物質中にうちこまれた負ミューオン ( $\mu^-$ ) は媒質との相互作用により減速され、原子核のクーロン引力によりとらえられて中向子原子と呼ばれる状態となる。Fermi と Teller は 2 種の原子から構成されている物質中にうちこまれたとき、負ミューオンがそれぞれの原子によって捕獲される確率は原子番号 Z におおよそ比例するものとした (Z 則)<sup>1)</sup>。しかし Z 則は必ずしも実則とあわず、いくつかの改良型モデルが提唱されている。中向子原子にとらえられた負ミューオンは速度  $\lambda_c$  で壊変していく。 $\lambda_c$  は  $\lambda_c = \lambda_0 + \lambda_c$  と 2 成分に分けられ、 $\lambda_0$  は負ミューオンの本来の壊変速度であり、 $\lambda_c$  は負ミューオンが原子核に吸収されることにより消滅する速度である。 $\lambda_c$  は原子核の電荷 (原子番号 Z) に強く依存するとされているので、負ミューオンの寿命は本来の寿命である 2.2  $\mu$ sec を最大値として、種々の原子に対して特性的な値をとることになる。(たとえば  $\mu^-Li$ , 2.19  $\mu$ sec;  $\mu^-C$ , 2.03  $\mu$ sec;  $\mu^-S$ , 0.55  $\mu$ sec である。) したがって、いくつかの原子からなる物質中における負ミューオンの  $\mu^-e$  壊変の時間スペクトルは、異なる寿命をもつ壊変曲線の和として得られ、それを解析すれば負ミューオンがどのような割合でそれぞれの原子に捕獲されたかが推定されることになる。演者らは上記の負ミューオンと物質との相互作用の特質を利用した化学分析の可能性を調べるために実験を行った。

**2. 実験** 負ミューオンは、高エネルギー物理学研究所内の東京大学理学部中向子科学実験施設の  $\mu^-2$  ポートからのフォワード  $\mu^-$  ビームを利用した。ここから得られる  $\mu^-$  ビームは、50 msec の間隔をもつパルス状であるため、長寿命の成分を低バックグラウンドで測定しようという特長をもっている。負ミューオンの検出は、壊変により放出される電子を 16 組のアラスタックシンチレーションカウンタターテレスコープで測定することにより行った。Multi-stop TDC を用いて、シグナルから時間スペクトルを得た。得られた時間スペクトルを計算機により処理し、それぞれの原子の成分の時間 0 における計数値を求めた。試料としては、種々の酸化物、アルカリ塩、高分子化合物、あるいは炭素、アルミニウム、イオウの粉末の混合物系を選び実験した。

**3. 結果** 得られた負ミューオンの壊変曲線 (時間スペクトル) の例を図 1 に示す。これはイオウ-炭素粉末混合物系について、両者の原子比  $X$  ( $X = C/S$ ) を変化させた際の時間スペクトルである。図から明らかなように、それぞれのスペクトルは長寿命 (2.03  $\mu$ sec,  $\mu^-C$ ) と短寿命 (0.55  $\mu$ sec,  $\mu^-S$ ) の成分から成っており、混合物中のイオウの割合が増加するにつれて短寿命成分の寄りが大きくなっていく。図 2 の結果を解析して時間 0 における  $\mu^-S$  と  $\mu^-C$  の計数値の比  $N$  ( $N = S/S$ ) と混合比  $X$  との関係を示したものが図 2 である。 $X$  と  $N$  の間には、混合物に対して予想される直線性が得られている。これらの結果にもとづいて、本実験の条件下における負ミューオンを用いた化学分析の可能性について検討した。

1), Fermi and Teller, Phys. Rev. 72, 399 (1947)

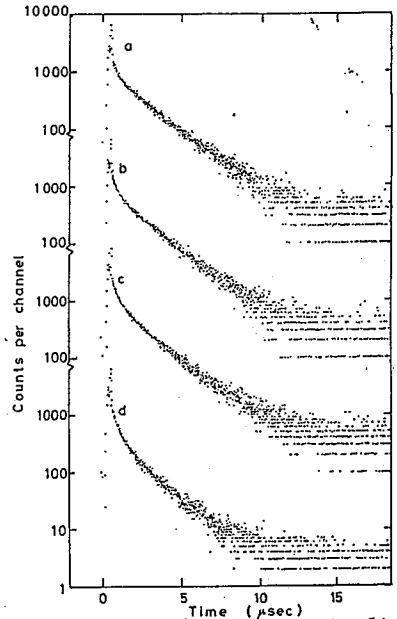


図1.  $\mu^-$ 壊変曲線 (S-C 混合物系) (a,  $X=4$ ; b,  $X=2$ ; c,  $X=1$ ; d,  $X=0.3$ )

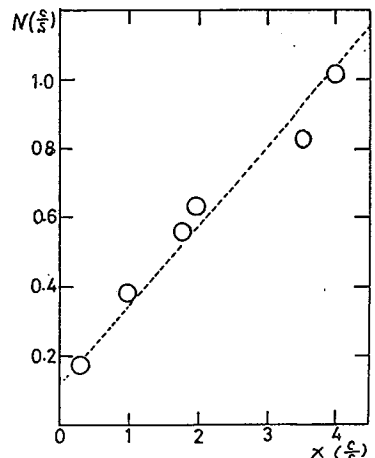


図2. S-C 混合物系における混合比  $X$  と  $\mu^-$  捕獲比  $N$  との関係

さかい ようりち とみながたけし いしだかつむこ つかみねかねただ

担体無添加  $^{14}\text{C}$  の放電反応

国立中野療養所, 北里大. 衛<sup>\*</sup>, 理研<sup>\*\*</sup> の新澤祐祐<sup>\*</sup> 小川幸次<sup>\*</sup> 香藤亮平<sup>\*</sup>  
 藤 幸<sup>\*\*</sup>, 唐沢孝<sup>\*\*</sup>, 野崎正<sup>\*\*</sup>

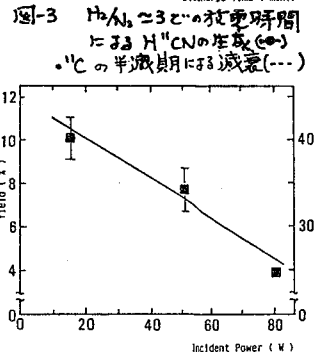
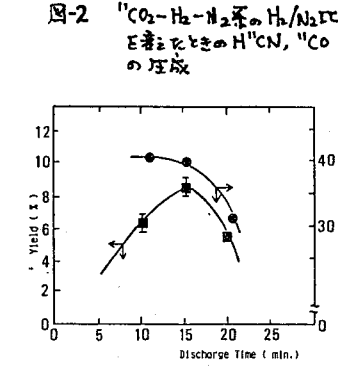
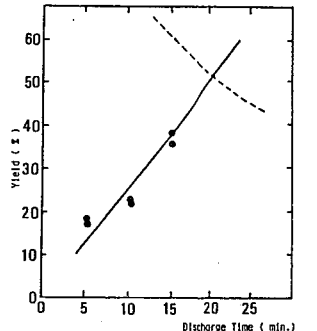
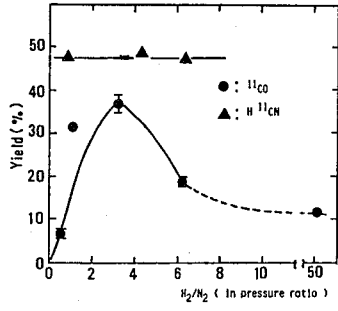
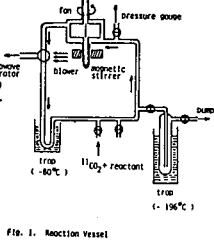
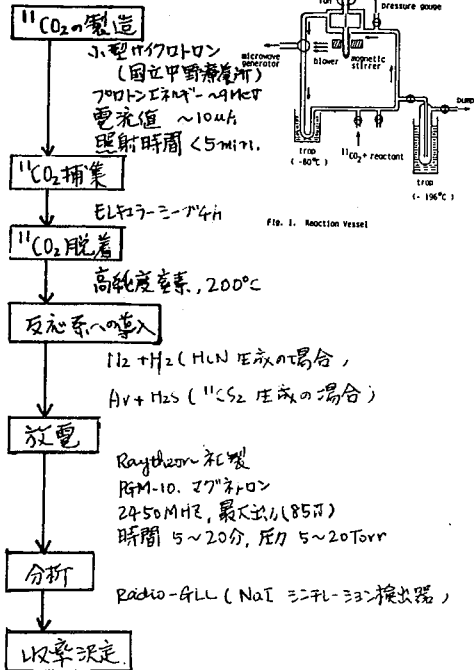
サイクロトロンにより  $^{14}\text{N}$  (p,  $\alpha$ )  $^{14}\text{C}$  遷移で容易に生成することのむろ化学種は炭酸ガス- $^{14}\text{C}$  とメタン- $^{14}\text{C}$  である。これら日放射性医薬品合成の際の重要前駆体として用いられている。我々はこれらの出発物質を用いて放射性医薬品の合成の際の前駆体を放電反応によって合成することを目的としている。

通常、窒素気流中でガスフロマトグラフにより検出可能量のメタンを放電により分解すると、シアン化水素、アセチレン、 $\text{C}_2\text{H}_2$  などの他の炭化水素が初率よく生成することが知られている。先に我々はサイクロトロンによって得られたメタン- $^{14}\text{C}$  を窒素-水素気流中で放電反応を行なったところ、極めて少量のシアン化水素- $^{14}\text{C}$  と少量の炭酸ガス- $^{14}\text{C}$  が得られたことと報告した。<sup>(1)</sup> 従って担体無添加状態での反応は通常に反応物を遷移可能な、目的の生成物を得られると考えられるが、一方、標識分子の数が反応系に含まれる不純物よりもはるかに少ないため、不純物の反応が優先的に進行してしまうことがある。以上の理由から上記メタン- $^{14}\text{C}$  の放電反応ではシアン化水素- $^{14}\text{C}$  が生成することなく、直ちに反応系に存在している不純物-酸素によって酸化されて多量の炭酸ガス- $^{14}\text{C}$  となったものと思われる。しかしながら、この系について更に放電を継続させるとシアン化水素の生成が徐々にあるが増加してこきが見い出された。

今回は以上のことから炭酸ガスを反応出発物質として用い、シアン化水素- $^{14}\text{C}$  や二酸化炭素の合成を放電反応によって行い、初率よくこれらが生成していることを見い出された。これら放射性医薬品合成の際の前駆体の最適生成条件、およびその生成機構について述べる。

**【実験】** 以下の放電の際のフローチャートを示した。放電に用いた反応装置は図-1に示したように体積約270 ml の気体送還用のファンを有している。反応生成物は  $-80^\circ\text{C}$  に捕集し、放電反応は反応ガスの組成比、放電時間、放電の際、入射エネルギー等を変えて行った。

**【結果および考察】** 図2-4は  $\text{H}^{14}\text{CN}$  の生成に及ぼす種々の実験条件を変えた時の結果であり、図4-5は  $^{14}\text{CS}_2$  生成の際の2-3の条件の変化による結果を示したものである。以上の結果より、これら前駆体の最適条件および生成機構について更に詳細に述べる予定である。



参 Ref. (1), 放射化学討論会, 筑波(1981.10月)  
 図-2  $^{14}\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系の  $\text{H}^{14}\text{CN}$ ,  $^{14}\text{CO}$  の生成  
 図-3  $\text{H}_2/\text{N}_2$  系での放電時間による  $\text{H}^{14}\text{CN}$  の生成 (●) と  $^{14}\text{C}$  の半減期による減衰 (---)  
 図-4  $^{14}\text{CO}_2\text{-Ar-H}_2\text{S}$  系の  $^{14}\text{CS}_2$  (■) と  $\text{H}^{14}\text{CN}$  (●) の放電時間による変化  
 図-5  $^{14}\text{CO}_2\text{-Ar-H}_2\text{S}$  系の  $^{14}\text{CS}_2$  の放電入射エネルギーに対する変化

にいたわりのあひる, おがのこう, さいしゅうへい. 在えこう, からむたがレ, のむまてレ.

依頼講演

(學研)

立川 國造

1. 核反応にヨリ生ズル反跳原子は生成時非常に大なる反跳エネルギー(數 Mev ~ 數百 eV)を有レテいる上に、通常放射能核種である。レカガツテ核反応は高エネルギー原子を発生させる簡單な手法の一つとして又軍をみかすニヒバク注目ノ原子ノ反応を調べル手法の一つとして広く用いらレ、ニホマデハ

- i 高エネルギー原子ノ反応 a 反応様式と反応領域、b 初起分子ノ一分ヲ分解反応
- ii 自由原子ノ發生と其ノ反応 a 一価原子(ハロゲン) b 多価原子(C, Si, P, As 等)
- iii カチオンノ反応 (ex.  $CT_4 \xrightarrow{\beta} CT_3^+ + He$ )

等ノフツテ多クノ研究結果が報告シテいる。いすホにレウ気相中ノ反応は、比較的單純であり、其ノ概略は理解シ出カヒ考エノコトイデアラウ。レカ凝縮相中ノ反応では、放射線損傷、更ニハ、"カゴ"初果等ノ存在ニヨリ反応様式は複雑トナリ、今カ十分ハ知見が得ラレテいない。

反跳トリケウムの凝縮相中ノ反応は、実用的方面として、核融合炉中ノ第一壁セグラネット材、又核分裂炉中ノ燃料体中ノトリケウムのインベントリー等、ニホラカゴノ環境中ノ放出問題ニモ直接関係あり重要ハ研究課題であるにも拘ラズ、凝縮相中ノ反応についてノ研究ハあまりハシテいない。ニホ是等分ニ次ニレバズ理由ニヨルものイデアラウ——トリケウムの原子半径が小さいため、通常問題トナリ"カゴ"初果ハほとんどみラレズ、凝縮相中ノ反応ハ気相中ノ反応ニ密度効果ヲ考慮スルニヨリ説明シ出カ、凝縮相特有ハ反応ハほとんどみラレない。

こゝニハ種々物質中ノ反跳トリケウムの反応を調べルために、ニホマデに試みタ研究結果についてノベス。

2. 物質中ノ反跳トリケウムの化学的相互作用

UO<sub>2</sub> ペレットノ原子炉照射中ニヨリ <sup>235</sup>U ノ三重核分裂反応ニヨリ、平均 8 MeV ノトリケウムが生ズル。このトリケウムの拡散定数も、炉外加熱法又は炉内加熱法ニヨリ抽出シ出カトリケウムの放出曲線から求めズルニ、図1ニテ予知結果が得ラレル。ニホ同バペレット中ニ熱拡散法ニヨリ導入レカトリケウムの予知結果と比較スルニ、全温度領域ニホカ、拡散定数は小さク、活性化エネルギーも約 30 Kcal 大シイ。次ニ Si 単結晶を用いて、核反応—<sup>6</sup>Li(m.d) T—カヨリ反跳トリケウムと熱的に導入レカトリケウムの拡散定数を比較レカ。核反応ニヨル差ハみラレない。反跳トリケウムと熱トリケウムとハ、600°C での2桁、400°C での5桁ノ差ハみラレカ。同様に差ハ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についてモ確認シ出カ<sup>3)</sup>。一方 Al を母材としてノ結果ハ図2ニテ予知ように反跳トリケウムと熱トリケウムとハ拡散定数ニ差ハほとんどみラレない<sup>4,5)</sup>。

反跳トリケウムの物質中を通ラ降、種々の衝突過程ニヨリエネルギー損失ヲ起シ、結果シテ飛跡ニヨリテ照射損傷ヲ与エス。其ホにもヨリテ生成スル分裂片ノ一部ハトリケウムと何カノ化学的相互作用ニモチ安定化シ出カニヒ十分予想シ出カ。この種ノ相互作用ハ物質ヲ構成スル原子とトリケウムとノ反応性に依存シ、反応性が大きいほど相互作用も大きクナル。例ニシテ、Si 中には水素と十分ハ化学結合カヲ有レテおり、物質がニホラカ原子ヲ含む場合、反跳トリケウムハ、其ノ飛跡ニヨリカ領域内(ホフゾーン)ニホラカ原子ヲ含む分裂片ノ反応ニヨリ効率よく捕捉シ出カノイデアラウ。材料中ニテチニホカ反跳トリケウムの化学的捕捉についてハ Li-Al 合金中ノ反跳トリケウムの拡散定数が Li 含有量とともニ小さクナルこと<sup>6)</sup>、更ニハ佐(田)<sup>7)</sup>ニヨリ関接的手法ニヨリ確認ガある。又 Grunen<sup>8)</sup>ハ 13~38 KeV ノ H<sup>+</sup>, D<sup>+</sup> 等ニシテ Si 及 Ge 板ニ

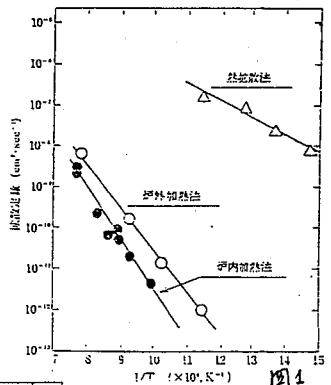


図1 トリチウム導入法の違いによる拡散定数、活性化エネルギーの比較

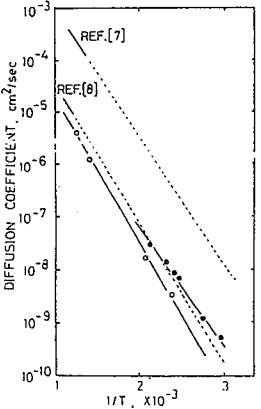


図2

カチカカえんせう



打ち込み, Si-H(D) および Ge-H(D) 結合の赤外線吸収スペクトルを観察している。更に低圧照射による結晶表面での遊離形比はD照射の場合の方が起り易く、これは比率的捕獲効率のDについてより高いことと主要な原因があるとしている。

### 3. 反跳トリケウムに生ずるホットゾーン\*

有機物への反応と同様に調べることになり、ホットゾーンについての知見を得ることになる。77K 固相オプティカルに数%以下のアルカンを添加した系に、放射線分解、又は光分解によって生成した低エネルギー(数eV以下) H(D) 原子は選択的にアルカンから水素を引き抜く。この選択的水素引き抜き反応は  $C_{10}D_{22}-C_{10}H_{22}$  系について調べられ、この系の系において系温度に強い依存性を示し  $>140K$  では行われない。<sup>10)</sup> 二水からの知見をもとに77K 固相  $C_{10}D_{22}-C_{10}H_{22}$  系の  ${}^6Li(m,d)T$  に生ずる反跳トリケウムの水素引き抜き反応を調べた。この際  $meo-C_5H_{12}-i-C_4H_9D$  系の選択的水素引き抜き反応に生ずる  $i-C_4H_9$  ラジカルを ESR スペクトルに生じ測定し、 $<15$  秒照射では反応率は77K に得たものとほぼ等しいと確認された。

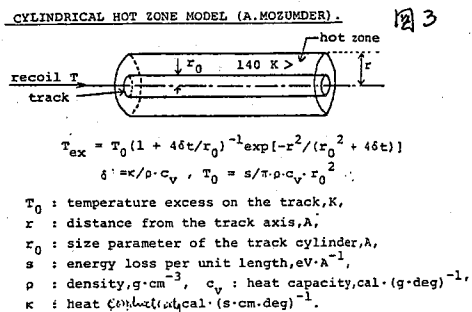
反跳トリケウムに生ずる水素(H又はD)引き抜き反応にはホット反応と低エネルギー反応があり、次式が導かれる  $[HT]/[DT] = \left[ \frac{xk_1m}{1+k_1m} + \frac{(1-x)k_2m}{1+k_2m} \right] / \left[ \frac{x}{1+k_1m} + \frac{1-x}{1+k_2m} \right]$

ここで  $k_1, k_2$  はホット原子および低エネルギー原子について  $T + C_{10}H_{22} \rightarrow HT + C_{10}H_{21}$ ,  $T + C_{10}D_{22} \rightarrow DT + C_{10}D_{21}$  の反応に生ずる  $[HT]/[DT]$  の生成比,  $m$  は  $\Sigma(HT+DT)$  のうちホット反応に生ずる割合を示すものとする。

ここで反跳トリケウムのエネルギー損失にともなうホットゾーンが形成され、ゾーン内の温度は  $>130K$  になると、低エネルギートリケウムがホットゾーン内へ反応する場合(case-1)と、拡散してホットゾーンから抜け出た後に反応する場合(case-2)とが考えられる。選択的水素引き抜き反応はcase-2の場合のみ期待される。 $C_{10}H_{22}$  のモル分率を變じるとした場合の  $[HT]/[DT]$  の実験値と計算値と比較すると、選択的水素引き抜き反応はほとんど行われない、case-1の場合とよく一致する。<sup>11), 12)</sup>

上記の結果をもとに、円柱形トラックモデルを用いてホットゾーンの大きさを計算し示す。図3に示すパラメータを用い、 $T_{ex} = 140 - 77 = 63^\circ K$  とし、ホットゾーンの大きさ(r)と時間(t)の関係は計算され、図4の結果が得られる。ホットゾーンの大きさは数ナノメートルあり  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  秒持続する。<sup>13)</sup>

各種の材料又は反応系において、ホットゾーン内へトリケウムが反応し得る物質の濃度が低く低エネルギートリケウムの一部はゾーン外に拡散してしまふ。例として  $Xe-C_2H_6/C_2D_6$  系において、エチン濃度が1mole%以下になると、トリケウムの一部はゾーン外に拡散して選択的に  $C_2H_6$  から水素を引き抜く。<sup>14)</sup>



文献 1) 菅原中島佐伯・主川 J. Nucl. Mater., in press, 2) 佐伯・菅原中島・主川 56年放射化学会, 3) 菅原主川中島佐伯・56年(秋)日本原子力会, 4) 中島菅原主川 J. Nucl. Mater., 98, 27(1981), 5) 横山中島主川・ibid., 101, 9(1981), 6) 佐伯中島菅原主川・57年(秋)日本原子力会 7) 佐伯・F.S. Rowland, 9回国際放射化学シンポジウム(1977), 8) Grusen, Varma, Whight, J. Chem. Phys., 54, 5000(1976), 9) 岩崎夜川江田(Guedes, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2970(1976) 10) 岩崎春時和夜川・ibid., 51(1978), 11) 菅原主川岩崎・菅本, ibid., in press. 12) 菅原主川岩崎・菅本 J. Phys. Chem., 86, 248(1982), 13) 菅原主川岩崎・菅本, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1627(1981), 14) 菅原主川岩崎・長谷・菅本, 57年放射化学会.

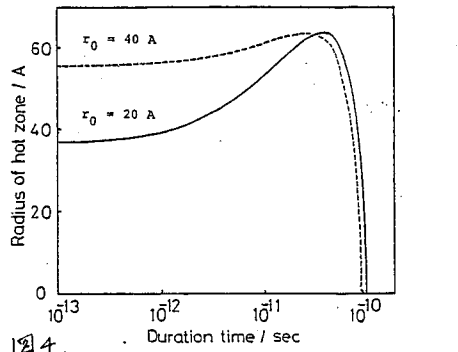


図4. Time dependence of hot zone produced by recoil T atom in solid neopentane.  
 —, A size parameter ( $r_0$ ), of a track is 20 Å.  
 - - - , A size parameter ( $r_0$ ), of a track is 40 Å.

(\* 名古屋大学工学部との共同研究)

(原研) O 工藤博司・奥野健二・榎田浩平・永田諭一郎

1. 結論: 制御核融合炉 (Controlled Thermonuclear Reactor) のブランケットには、トリチウムを再生産 (増殖) する, 中性子を減速し熱化する, 超電導マグネットに対する遮蔽の一部を分担するという役割が果せられている。CTR ブランケットに使用するトリチウム増殖材は ①  $L_i$  原子密度が高く増殖性の良いこと, ② トリチウムの回収の容易でブランケット内のトリチウムインベントリが少ないこと, ③ 安全性に優れていること, ④ 構造材との材料共存性の良いことなどの性質を有していなければならない。これらの条件を満たす物質の一つとして酸化物トリチウム ( $Li_2O$ ) が有望視されており、演者はその熱化学的性質および中性子照射した  $Li_2O$  中に生成するトリチウムの化学的挙動の研究を続けている。

他に有望な固体ブランケット物質として  $LiAlO_2$ ,  $Li_2SiO_3$ ,  $Li_2ZrO_3$  などの高融点酸化物,  $L_i$  原子密度の高い  $Li_2C_2$ ,  $Li_3N$  あるいは  $Li_7Pb_2$ ,  $LiAl$  などの金属間化合物を挙げる事ができる。これらの物質はまた、核融合炉燃料であるトリチウムを製造するためのターゲット物質でもあり、トリチウム回収に必要な基礎データの蓄積が要望されている。各種リチウム化合物中に  ${}^6Li(n, \alpha)T$  反応で生成するトリチウムの化学的挙動を比較し、反応機構を明らかにすることは、核融合炉開発への応用面のみならず反応化学の分野においても興味深い研究課題の一つである。

2. 実験: 中性子照射した各種リチウム化合物を真空中で加熱し、気相に遊離するトリチウムの化学形およびその放出速度を、ラジオガスクロマトグラフ法により分析、測定した。中性子照射には日本原子力研究所 JRR-4 原子炉の Tパイプ照射孔 (熱中性子束  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) を使用した。

3. 結果および考察: CTR ブランケットからのトリチウム回収システムの設計にあたって、トリチウム増殖物質から放出されるトリチウムの化学形およびその放出速度に関するデータが重要である。下表に、これまでに研究対象として取り上げた各種リチウム化合物から、真空中で放出されるトリチウムの化学形分布を示す。主たる化学形は HT あるいは HTO であり、構成元素として酸素を含有する化合物から放出されるトリチウムの化学形は HTO であることが判明した。  $CH_3T$  あるいは  $C_2H_{2n-1}T$  の化学形で放出されるトリチウムも観測されたが、これらは試料中に存在する不純物とトリチウムの反応によるものと考えられる。ここで、炭素を構成元素として含有する  $Li_2C_2$  から放出されるトリチウムは主として HT であり、  $CH_3T$  あるいは  $C_2H_{2n-1}T$  の割合が必ずしも大きな値ではないという結果は興味深い。

$Li_2O$  は原研の核融合炉設計系および米国のレーザー核融合装置 SOLASE のブランケット物質に採用されており、国際トカマク炉 (INTOR) の場合でも議論の中心になっている物質である。  $Li_2O$  から放出されるトリチウムは大部分が HTO の化学形となり、700 K までの加熱でその大部分を回収することができる。その放出過程においてはトリチウムの拡散が律速になっている。 HTO としての放出に関しては、国体表面積倍における  $Li_2O$  の奇子の考えられる。

Material	Upper temp. K	% of total tritium activity				
		HT	HTO	$CH_3T$	$C_2H_{2n-1}T$ (n=1,2,3)	Retention
LiH	1020	99.5	0.3	0.3	0.03	0.1
$Li_2C_2$	970	95.9	1.2	0.4	2.6	0.01
$Li_3N$	1220	98.6	1.1	0.2	—	0.1
$Li_7Pb_2$	870	89.8	5.4	1.2	0.1	3.5
LiAl	1070	93.2	5.3	1.2	0.03	0.3
Li(1wt%)-Al	1020	44.5	53.7	1.8	0.03	0.01
LiOH	870	0.3	99.4	0.1	0.2	0.01
$Li_2O$	870	0.9	98.0	0.9	0.1	0.1
$Li_2O$ pellet (76.5%TD)	870	3.5	95.4	0.5	0.03	0.6
$Li_2CO_3$	870	1.7	96.9	0.3	1.0	0.1
$LiAlO_2$	1020	8.1	87.1	1.2	3.6	0.03
$Li_2SiO_3$	1020	2.5	97.1	0.4	—	0.01
$Li_2TiO_3$	1170	0.9	97.9	0.7	0.2	0.4
$Li_2ZrO_3$	1170	(0.7)	(99.0)	(0.2)	(0.1)	

H. Kudo et al.; J. Inorg. Nucl. Chem, **40**, 363 (1978), J. Nucl. Mater., **68**, 261 (1977), *ibid.* **87**, 185 (1979), J. Chem. Phys., **72**, 3049 (1980), J. Radioanal. Chem., **67**, 37 (1981), J. Nucl. Mater., **101**, 38 (1981).

くどうひろし・おくのけんじ・くしたこうへい・ながめゆいちろう

(東北大・理) ○村松康司 伊沢郡蔵 吉原賢二

## 1. 序論

凝縮相における反跳トリチウムの反応の一つとして、常温固体有機化合物に対する反跳トリチウムの化学的挙動を検討した。化合物としては、ナフタレン環を基本骨格とする1-, 2-ナフトールおよび1-, 2-ナフト工酸を用い、核反応  ${}^3\text{He}(n, p)\text{T}$  で生ずる反跳トリチウムの反応性を調べた。

## 2. 実験

a) 試料調製と中性子照射。市販の1-, 2-ナフトールおよび1-, 2-ナフト工酸を再結晶で精製し、これらの有機化合物 100 mg と  ${}^3\text{He}$   $8.6 \times 10^7$  mol を外径 8 mm, 長さ 50 mm のプレカブルシール付石英管に真空封入して、照射試料とした。これを日本原子力研究所 JRR-4, Tパイプで 40 min 中性子照射した。

b) ナフトール, ナフト工酸の分離と精製。照射試料は HT を酸化銅でトリチウム水として捕集した後, 以下の操作を行なった。照射した 1-, 2-ナフトールおよび 1-, 2-ナフト工酸をエーテルに溶かし, 夫々対応するナフトール, ナフト工酸を担体として加えた後, 希塩酸で水溶性成分を抽出した。更に水酸化ナトリウム水溶液でナフトール, ナフト工酸を逆抽出し, 酸性に戻して各化合物を析出させた。この結晶を比較射能が一定になるまでエタノールと水の混合溶液から再結晶を繰返し精製した。

c) 1-, 2-ナフトールの臭素化によるデグラデーション反応。1-, 2-ナフトールは, トリチウムの分子内分布を求めるために臭素化を行なった。1-ナフトールについては (1) 氷冷酢酸に溶かし, 等モル量の臭素を滴下して 30 分間攪拌し, 2,4-ジブromo-1-ナフトールの結晶を得た。また (2) 氷冷酢酸に溶かし, 等モル量のヨウ化臭素を滴下して 1.5 時間攪拌した後, 亜硫酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ 4-ブromo-1-ナフトールの結晶を得た。2-ナフトールについては (3) 4-ブromo-1-ナフトールの場合と同様の操作でヨウ化臭素と反応させて, 1-ブromo-2-ナフトールを得た。以上三種のブromoナフトールは, マススペクトル,  ${}^1\text{H-NMR}$  等によりその構造を確認した。

## 3. 結果および考察

表 1 にナフトール, ナフト工酸におけるトリチウムの収率を示す。この系における HT の収率は約 2% であった。2-ナフトールのみ 0T の収率が高く, 芳香環全体に取込まれたトリチウムの収率と同程度である。図 1 に 1-ナフトールの 2 位, 4 位と 2-ナフトールの 1 位におけるトリチウムの分布を示す。芳香環に取込まれたトリチウムの全収率を 100% とした。一般に, 求電子芳香族置換反応では水酸基は強い活性化置換基であり, オルト・パラ配向性を示す。またナフタレンのような縮合多環芳香族系では, 活性化置換基が結合している芳香環が活性化されるので, 次の置換基は同じ環を攻撃する。一方カルボキシル基のような不活性化置換基の場合は, それが結合している芳香環が不活性化されるので, 次の置換基は別の環を攻撃する。すなわち, 1-ナフトールでは置換基の攻撃は, 4 位に優先的に, そしてある程度 2 位に起り, 2-ナフトールでは 3 位よりも 1 位に起ることが知られている。

本実験では, 1-, 2-ナフトールの芳香環に取込まれたトリチウムは均等分布を示さずに, 上記の配向性をとることから, この条件下でのトリチウムはホットな状態は少なく, 主として熱的な状態で反応していることがわかった。また, 1-ナフトールの 2 位と 2-ナフトールの 1 位における分布は, 期待される値 (1-ナフトールの 4 位は約 45%) より小さいことから, 水酸基に対してオルト位の水素原子は水酸基の影響(障害)を受けて, 比較的トリチウムと置換され難いと考えられる。

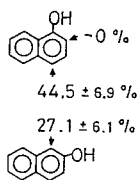


図 1. ナフトールの芳香環におけるトリチウムの分布

表 1. ナフトール, ナフト工酸におけるトリチウムの収率

SAMPLE	%RADIOACTIVITY DISTRIBUTION		
	RING-T	-OT OR -COOT	OTHERS
<chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem>	63.7 ± 5.5 65.9 ± 4.0	30.0 ± 5.3 24.6 ± 5.8	6.4 ± 1.0 10.3 ± 1.3
<chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem>	48.1 ± 3.9 41.6 ± 1.5	47.6 ± 3.3 50.1 ± 1.4	4.1 ± 0.8 8.3 ± 0.1
<chem>OC(=O)c1ccc2ccccc2c1</chem>	70.6 ± 1.7	27.4 ± 1.5	2.2 ± 0.4
<chem>OC(=O)c1ccc2ccccc2c1</chem>	71.0 ± 3.2	27.5 ± 2.5	1.4 ± 0.2

むらまつやすじ・いざわぐんどう・よしはらけんじ

(東大アイソ総セ) ○大橋國雄 森川尚威

1.  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  反応で生成する反跳トリチウムと有機化合物の T-for-H 反応を、モノ置換ベンゼンとその誘導体を用いて分子内トリチウム分布、相対的トリチウム化速度、重水素同位体効果ならびにそれらに対するモデレーター効果について、脂肪族化合物の反応とも対比させつつ比較検討し、高エネルギートリチウム原子の反応性を考察した。

2. 実験に際しては、照射試料の調製法はいうまでもなく、同位体交換に留意した反応生成物の適切な分離精製法や誘導体の合成法を確立した。また、同位体希釈法、フラックスモニター法、液体シンチレーション測定法、ラジオガスクロマトグラフ法等の分析技術の改良や実用化を達成した。これらの基礎技術を基盤として、精度のよい、再現性のあるデータを集積した。

3. 反跳トリチウムと有機化合物の反応を親化合物との反応に注目して考察すると、つぎのように推論することができる。

(1) 反応は比較的高い効率で起こる。安息香酸リチウムのように分子内にリチウムを含む均一系では、生成したトリチウムの約50%が安息香酸の芳香核と反応する。安息香酸と炭酸リチウムの混合物のような不均一系では、反応率は少し下り、約30%となるが、ベンゼンと炭酸リチウムの混合物でも15%程度である。

(2) C-H結合当たりのトリチウムの反応率は脂肪族化合物より芳香族化合物の方が大きい。脂肪族化合物では、鎖式と環式との差異はあまり認められない。芳香族化合物の側鎖の反応性は鎖式の脂肪族化合物の場合と同様である。核反応で生成した反跳トリチウムは、媒質中で次第に減速され、高エネルギー側から化学反応領域に入る。反跳トリチウムと有機化合物の T-for-H 反応は、脂肪族化合物および芳香族化合物の側鎖では直接置換反応により、芳香核では直接置換反応と  $\text{sp}^2$  炭素原子に対する付加-脱離反応によ、起こると考えられる。直接置換反応のエネルギーには下限があるが、付加-脱離反応は、それより低い熱反応の領域においても起こることができる。事実、芳香核のトリチウム化速度を基準とした側鎖のトリチウム化速度は、反応系にモデレーターを加えることにより減少する。

(3) 芳香核のオルト位に対する側鎖の立体的効果は認められない。芳香核内の各位置の反応性は、置換基の極性によらずいずれの化合物においても同等であるが、あるいはオルト、パラ位がわずかに大きい。これは媒質中で次第に減速された反跳トリチウムの大部分が通常の熱反応におけるよりもはるかに高いエネルギー領域で芳香核の各位置を非選択的に攻撃して反応し、一部がその領域での反応をのがれ、低エネルギー領域で芳香核の各位置と選択的に反応したことによる。反応系にモデレーターを加えると、芳香核内の各位置の反応速度は、置換基の極性に関係なく、オルト、パラ位で増加する。この場合、電子供与基をもつトルエンでは、速度の増加率はかなり顕著であるが、電子吸引基をもつベンズニトリルや安息香酸では変化は小さい。このことはモデレーターとの衝突により減速された反跳トリチウムが芳香核と親電子的に反応するためである。電子吸引基をもつ化合物のオルト、パラ位における反応性の増加は、付加中間体の共鳴安定化の寄与による。

分子間で芳香核の反応性を比較すると、ベンゼンの一位置に対するベンゼンモノ置換体の一位置の相対的な平均トリチウム化速度は各化合物間であまり差がない。しかしこの値は、減速されたトリチウムの親電子的置換および付加中間体の共鳴安定化の寄与により、いずれの化合物においても1よりわずかに大きく、しかも電子吸引基をもつ化合物より電子供与基をもつ化合物の場合に大きい。反応系にモデレーターを加えることによりこの特徴は一層顕著になる。

以上のことで明らかのように、反跳トリチウムと芳香核の一位置との反応性は、いずれの化合物においても高エネルギー領域では等しく、低エネルギー領域では置換基の性質により差が現われる。しかし反応は高エネルギー領域で効率よく起きてしまうので、一般には相対的トリチウム化速度に大きな差が認められない。

(4) 安息香酸の芳香核、トルエンの芳香核および側鎖、あるいはまたシクロヘキサンの反跳トリチウム化において確認された  $\text{H}/\text{D}$  同位体効果はいずれも約1.2であった。この同位体効果は、炭素-水素結合が切れる段階における反応性同位体効果であり、結合エネルギーの差によって現われる。

おおはしくにお・もりかわなおたけ

1. 緒言 演者らはこれまで低温固相での反跳トリチウム(T)と有機化合物(meo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>D 混合物, n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>-n-C<sub>10</sub>D<sub>22</sub> 混合物)との反応を主として水素引抜きに注目して調べ、光分解あるいは放射線分解による水素原子の挙動との比較検討を行なった。その結果反跳Tの大部分は、その飛跡に沿った領域(ホットゾーン)内で反応することが明らかとなった。<sup>1)</sup>しかしながら反応物が微量となった場合、ゾーン内反応と同時にゾーン外へ拡散して反応することも増加することが予想される。本研究ではXe-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>系での77Kにおける反跳Tの挙動を調べ、水素引抜き反応の同位体効果よりゾーン外反応量の評価及び放射線分解あるいは光分解より生成するH原子の挙動との比較検討を行なったので報告する。

2. 実験 T源には<sup>6</sup>LiF(<sup>6</sup>Li濃縮度95%)を用いた。Xe-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>-<sup>6</sup>LiF 混合物 [(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>)/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>+Xe)] = 0.2~100モル%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> = 0.031~0.29を石英製のキャピラリー(内径~3mm, 長さ~25mm)に封入し、JRR-4 気送管で77K, 15秒間照射した。照射熱中性子束は $\sim 3 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 1g相当の照射線量率は $\sim 2 \times 10^8 \text{ R/H}$ であった。照射後の試料は、ラジオガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とC<sub>2</sub>D<sub>6</sub>の組成を一定としC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>比を変化させた時のHT/DT比は、常に原点を通る直線を与えることからアンフル壁上のHの引抜きによるHT生成は無視できる。さらにエタン濃度が低くなるにつれてHT/DT比はC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>比よりも大きくなることがわかった。各々の実験点より、見かけの同位体効果  $P_{C_2H_6}/P_{C_2D_6} = (HT/DT) \cdot (C_{2D_6}/C_{2H_6})$  を求めエタン濃度(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>)に対してプロットしたものを図1に示す。図から明らかのようにエタンの高濃度側(1~100モル%)では、 $P_{C_2H_6}/P_{C_2D_6} = 1.4$ と通常のホットTによるアルカンからの水素引抜き反応の同位体効果1.3に近い値に対し、1モル%以下では増加し0.2モル%では3.4~6の値を示す。しかしながらこの値は熱水素原子について報告されている値60<sup>2)</sup>と比較するときめめて小さい。HとTに対するトンネル効果による引抜き反応の速度定数の比  $(k_{C_2H_6}/k_{C_2D_6})_H / (k_{C_2H_6}/k_{C_2D_6})_T$  を非対称Eckartポテンシャル函数を用いて計算すると1.6となり熱T原子での水素原子の場合と同様にトンネル効果による引抜き反応が起りやすいことを示している。従って本実験で得られた3.5~6という中間的な値はホットT原子による同位体効果と熱T原子によるトンネル効果にもとづく同位体効果が相乗的に作用したため観察されたものとみられる。即ちXeマトリックス中で生成した反跳トリチウムの大部分はその減速過程で、エタンあるいはその分解フラグメントと反応し安定化されるが、一部はゾーン外へ拡散し(diffusive-T)トンネル効果による水素引抜き反応を行う。今トンネル効果による同位体効果がきめめて大きいため熱化したTは全てHTを与え、DTはホット反応のみにより生成すると仮定(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> = 0.15とし

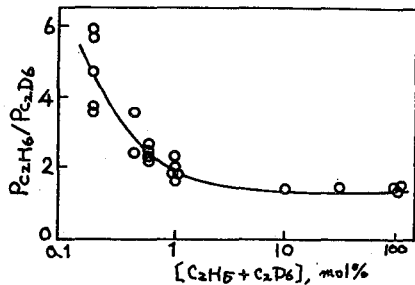


図1. 同位体効果のエタン濃度依存性

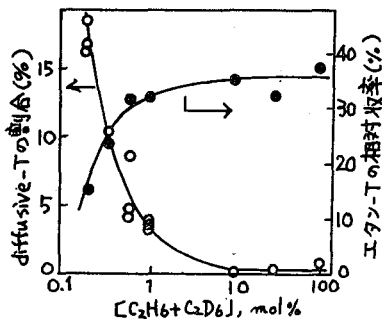


図2. エタン濃度に対するdiffusive-Tの割合とエタン-Tの相対比率

すすきにつれ、反跳Tの一部はゾーン内からマトリックス中に拡散しトンネル効果により反応する割合の増えることが明らかとなった。このゾーン内から拡散してゆくTが増加するにつれて主としてゾーン内で反応するエタン-Tの比率(図2の●印)は減少しdiffusive-Tの割合の増加と対称的な挙動をする。

文献. (1) Y. Aratono, E. Tachikawa, T. Miyajaki, M. Sakurai, K. Fueki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 1676 (1981).

(2) K. Toriyama, N. Nunome, M. Iwasaki, J. Phys. Chem., **84**, 2374 (1980).

あらとのやすゆき・たちかめえんどう・みやぎまてつお・ほかやしげお・ふえきけんじ・

(立教大一般教育, 立教大原研) ○ 泉水義大 戸村健児 松浦辰男

1) 原子炉速中性子照射による反跳重陽子を用いて CH<sub>3</sub>OH 混入の c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> 系で <sup>12</sup>C(d, n)<sup>13</sup>N 反応を起こし, <sup>13</sup>N 化合物の生成量と照射温度および相効果の有無を調べた。結果を既報の c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> 系および CD<sub>3</sub>OD 系の結果と比較し, 混合系における CH<sub>3</sub>OH の寄与を考察する。

2) 標的試料: c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> (Merck Sharp & Dohm, MD9) は, 金属カリウムで脱水し, 凍結状態で繰返し脱気 (約 10<sup>-4</sup> Torr) 後, 蒸留した。CH<sub>3</sub>OH (Merck, SG-6002) は, 金属マグネシウムを用いて N<sub>2</sub> ガス中で脱水蒸留した。上記の c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> に N<sub>2</sub> ガス雰囲気中で 0.2~4% の CH<sub>3</sub>OH を混入して照射試料とした。速中性子照射: 今報では主に相効果の変化に着目して, 照射温度にはドライアイス温度 (約 -72°C) および 15°C 周辺の温度を選んだ。照射は, 立教大原子炉の F 孔 (速中性子フルエンス 5.5 × 10<sup>17</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) で 10 分間行ない, n(D, d), <sup>12</sup>C(d, n)<sup>13</sup>N 反応を起こした。化学分離および測定: 既報と同様である。

3) <sup>13</sup>N 化合物: 主要フラクションの放射化学的収率と照射温度との関係を Fig. 1 に示す。CH<sub>3</sub>OH 混入系の各プロットは同一条件下での数回の試行結果の平均値である。破線の曲線は純 c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> 系の結果の smoothed curve である。各 <sup>13</sup>N 化合物の放射化学的収率は, CH<sub>3</sub>OH 混入系でも明確な相効果を示し, 特に DC<sup>13</sup>N では CH<sub>3</sub>OH 混入の影響が殆んど認められない。即ち, DC<sup>13</sup>N 生成過程に寄与する遊離基などに CH<sub>3</sub>OH による捕獲作用が殆んど関与していないようである。一方, (c-C<sub>6</sub>D<sub>11</sub>C<sup>13</sup>N + polymers) では, CH<sub>3</sub>OH の混入によって固液両相の収率が著しく減少し, わずかではあるが相効果も減少した。

<sup>13</sup>ND<sub>2</sub> 化合物: Fig. 2 に示すように, CH<sub>3</sub>OH 混入系では相効果が顕著されなくなり, 放射化学的収率は純 c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> 系で高い値を示す相の値のみを示した。これは, 純 c-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> 系では拡散などによる制御や抑制されていた反応が CH<sub>3</sub>OH の混入により解放されたと解釈できよう。純 CH<sub>3</sub>OH および純 CD<sub>3</sub>OD 系では <sup>13</sup>N<sup>+</sup> および <sup>13</sup>NH<sup>+</sup> が相効果を示さないことを附記しておく (A=1 または 2)。

CH<sub>3</sub>OH 濃度の影響について: 代表的 <sup>13</sup>N 化合物の放射化学的収率 (液相) と CH<sub>3</sub>OH 濃度との関係を Fig. 3 に示す。DC<sup>13</sup>N および <sup>13</sup>ND<sub>2</sub> の場合, 0.2 vol-% の値のズレがあるが偏差を考慮すれば, 実験濃度領域では収率の濃度依存性は殆んどないと考えられる。また, c-C<sub>6</sub>D<sub>11</sub><sup>13</sup>ND<sub>2</sub> および (c-C<sub>6</sub>D<sub>11</sub>C<sup>13</sup>N + polymers) では, 0.2~4% 間で収率がほぼフラットに達している。従って, 考察を更に進めるには CH<sub>3</sub>OH 混入量 2% を

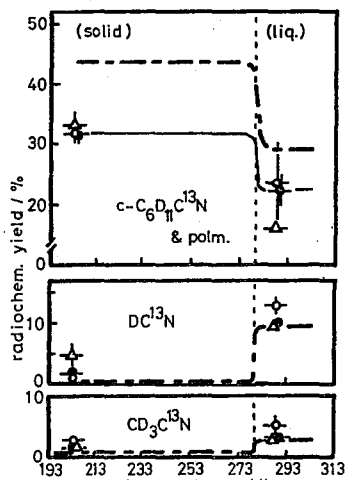


Fig. 1 [CH<sub>3</sub>OH]: ○ 0.2%, ● 2%, △ 4%

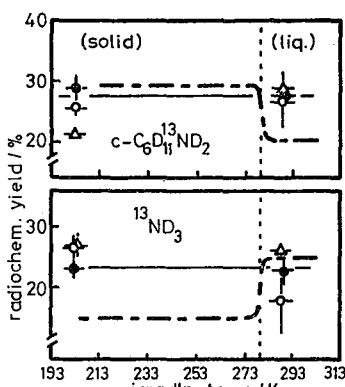


Fig. 2 [CH<sub>3</sub>OH]: ○ 0.2%, ● 2%, △ 4%

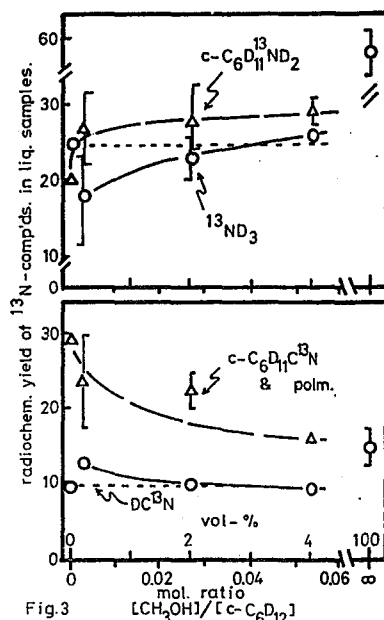


Fig. 3

の結果を中心にしよう。

reference

- 1) 泉水義大, 戸村健児, 松浦辰男: 第25回放射化学討論会 (1981)
- 2) 泉水義大, 戸村健児, 松浦辰男: 日化第45回春季年会 (1982)
- 3) Zahn, U.: Radiochim. Acta, 17, 170 (1967)

せんすいしひろ とむらけんじ まつうらたつお







