

講 演 発 表

第2日：10月8日（木）

ホットアトム化学	2A01-2A17
放射化分析(2)	2B01-2B08
R I 分離	2B09-2B11
溶液化学・ポジトロニウム	2B12-2B16
宇宙・地球化学	2C01-2C04
天然放射能	2C05-2C08
環境放射能(1)	2C09-2C16

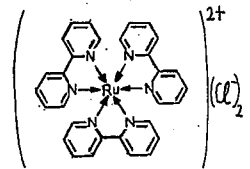
トリス(ビピリジン)ルテニウム(II)塩化物系における中心金属の反跳挙動

筑波大・化 池田長生 ○渡辺裕夫 荘司 準

目的 固相における反跳現象解明へのアプローチの一つとして、演者らは近年フタロシアン錯体およびテトラフェニルポルフィン錯体系における種々の核変換過程での中心金属の反跳挙動に注目してきた*。今回は上記錯体と同様にクロコフィル類似物質であり、光化学の分野で最近とりあげられることの多い非平面型錯体であるトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を対象とし、光核反応および熱中性子捕獲反応に伴う中心金属の反跳挙動について研究した。

実験

(1) 試料の調製：塩化ルテニウム(III)と2,2'-ビピリジンとをメタノール中で72時間還流し、得られた粗製結晶をベンゼンで洗って付着している未反応物質等を除去した後、エタノール：水(1:1)混合溶媒中で再結晶し、元素分析等により純度を確認のうえ、照射用試料とした。



(2) 照射：光核反応のための制動放射線照射は、東北大学核理研の電子リアックで行い、白金コンバーターからの最大エネルギー60 MeVの制動放射線を用いた。なおこの際未転換電子はスイープマグネットにより除去し、また常にドライアイスで冷却して熱アニーリングの防止に努めた。

熱中性子照射は、立教大学原研のTRIGA II型原子炉RSR孔および原研東海研のJRR-2炉気送管により行い、この際も常にドライアイスで冷却した。

(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)担体を含む水(R₀濃度：0.3 mMol)に溶かし、これをセファデックス陽イオン交換カラムクロマトグラフィー(Na形SPセファデックス使用)により分離し、各フラクションのγ線スペクトルをGe(Li)半導体検出器およびマルチチャンネル波高分析器により測定して、各フラクション中の目的核種の放射化学収率を求めた。

結果

化学分離の結果の1例として、光核反応の場合の¹⁰³Ruについての溶離曲線を図2に示す(他の場合も同様であった)。この図での最初のフラクションAは、放射能は比較的強いが、無色であった。フラクションRは標識錯体による予備実験ならびにその吸収スペクトルから、錯体部分に相当することが確認されている。また未照射の錯体に¹⁰³Ruで標識した塩化ルテニウム(III)を添加し、同様の化学分離操作を行ったところ、錯体部分に放射能は全く見られず、溶液内での同位体交換反応は起こらないことが確かめられた。

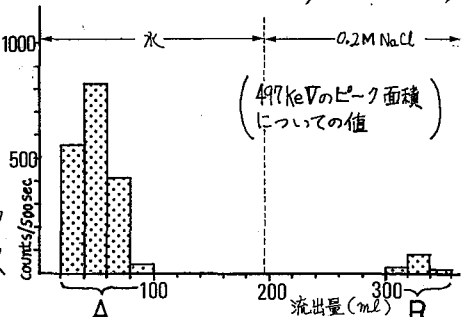


図2 溶離曲線の1例(光核反応の場合の¹⁰³Ruについて)

このようにして得られたリテンション値を表1に示す。また最初のフラクションA中の各同位体の放射化学収率を表2に示す。(γ, n)反応, (n, γ)反応それぞれにおいて

ルテニウムの各同位体間で、各フラクション中での放射化学収率には著しい差は認められなかった。また (γ, n) 反応と (n, γ) 反応の場合を比較してみると、AおよびRいずれのフラクションにおいても、各放射化学収率の値は反跳エネルギーがはるかに大きい光核反応の場合の方が小さな値を示す傾向が見られた。

最初に流出するフラクションAを陰イオン交換樹脂(Dowex 1 X8 (L形))のカラムに通したところ、その流出液には放射能は全く認められなかった。従ってこのフラクション中のルテニウムの化学形は陰イオン形であると考えられる。

なお光核反応の場合、 ^{95}Tc (半減期 20 日) および $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (半減期 6.0 日) の生成がみられたが、両者の各フラクションへの分布は表3に示す通りである。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の生成過程としては $^{100}\text{Ru}(\gamma, p)^{99\text{m}}\text{Tc}$ のみであるのに対して、 ^{95}Tc の場合には $^{96}\text{Ru}(\gamma, p)^{95}\text{Tc}$ と $^{96}\text{Ru}(\gamma, n)^{95}\text{Ru} \xrightarrow[\text{T}_{1/2} = 1.65 \text{ 日}]{\text{EC}, \beta^+} ^{95}\text{Tc}$ の双方の可能性はあるが、その解析には今後の詳細な測定結果が必要である。しかしいずれにせよ ^{95}Ru が壊変し尽してから(照射終了後 20 日および 44 日後)の化学分離において、 ^{95}Tc が錯体のフラクション(R)中に見出されていることから、 ^{95}Tc がトリス(ピピリジン)錯体として生成したものと判断される。

表1. 各ルテニウム同位体のリテンション値.

	^{97}Ru	^{103}Ru	^{105}Ru
(γ, n)	1.4%	1.6%	生成せず
(n, γ)	3.0%	4.0%	4.5%

表2. フラクションA中の各ルテニウム同位体の放射化学収率

	^{97}Ru	^{103}Ru	^{105}Ru
(γ, n)	24%	25%	生成せず
(n, γ)	47%	46%	49%

表3. 各フラクションにおける ^{95}Tc および $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射化学収率.

	^{95}Tc	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
フラクション A	70~90%	68%
フラクション R	1~2%	0%
その他のフラクション	30~10%	32%

*最近の発表例

莊司, 相沢, 渡辺, 池田, 第24回放射化学討論会にて講演発表, 1980年10月(弘前).

N. Ikeda, J. Akashi and R. Seki, Radiochem. Radioanal. Letters, 42, 235 (1980).

(筑波大・化)

池田長生 関李紀・山本一夫

〔目的〕

原子力施設から環境中に放出される放射性核種のうち、放射性ヨウ素は人体などに重要な影響を及ぼすと考えられている。放射性ヨウ素は様々な形態で環境中に存在し、その生物体への移行や吸着を考える際、その物理化学的形態が重要な問題となる。当研究室では以前より放射性ヨウ素の化学形態別の放射化学分析法を考案し、海水中の放射性ヨウ素の化学形とその変化について研究してきた。しかし、核燃料体内で核分裂により生成した放射性ヨウ素が環境中に放出されるまでにどのような形態変化を起すか、という問題についての研究例は少ない。そこで本研究では硝酸ウラニルを原子炉で照射し、照射試料を蒸留水、 HNO_3 溶液または NaOH 溶液に溶解し、その溶液について、 I^- 、 IO_3^- 、 I_2 、有機ヨウ素の形態別分布を、当研究室で開発した同位体交換分析法を応用することにより明らかにすることを試みた。

〔実験方法〕

硝酸ウラニル 2mg を石英管に封入し、立教大学原子炉 TRIGA MARK-II で炉温あるいはドライアイス温度において 2 時間照射した。

照射試料をそれぞれ蒸留水、0.05～1N HNO_3 溶液、0.01N NaOH 溶液の 25ml に溶解し、このうちの 1ml を取り、その放射能を測定して全放射能を求めた。残りの溶液に CCl_4 5ml を加え、振り混ぜた。有機層には有機ヨウ素と I_2 が移行する。有機層と水層を分離した後、有機層に 5% Na_2SO_3 溶液 5ml を加え、振り混ぜた。 I_2 は I^- に還元されて水層に移行するか、有機ヨウ素は残る。水層および有機層から、2ml ずつを取り、放射能を測定した。最初の分離後の水層から 10ml ずつを取り、それぞれ HNO_3 、 NaOH を用いて pH を 1、4 に調整し、これに、 KI 溶液 (0.1mg I/ml) と I_2 - CCl_4 溶液 (0.02mg I/ml) 5ml を加えて振り混ぜ、同位体交換反応を行わせた。有機層から 4ml を取り、これに 5% Na_2SO_3 溶液 5ml を加えて、ヨウ素を水層に逆抽出し、この水層から 2ml を取って放射能を測定した。これにより pH 1 では ($\text{I}^- + \text{IO}_3^-$) 形の放射性ヨウ素の放射能を、pH 4 では I^- 形の放射性ヨウ素の放射能を測定することができる。

これを最初の全放射能に対する百分率で示した。

〔結果〕

炉温照射サンプルを蒸留水に溶解したとき、 ^{131}I についてみると、放射化学収率は有機ヨウ素 0.5%、 I_2 0.1%、 I^- 9.2%、 IO_3^- 90.0% とほとんどが酸化形の IO_3^- という結果が得られた。溶液の硝酸濃度が高くなると、有機ヨウ素、 I_2 とともに収率が上昇し、0.5N HNO_3 溶液において有機ヨウ素 11%、 I_2 2.5% 以上となった。 I^- も硝酸濃度が高くなると収率は上昇し、逆に IO_3^- は収率が減少した。0.01N NaOH 溶液に溶解すると、有機ヨウ素と I_2 は生成されず、 I^- は蒸留水の場合と比較して上昇し、 IO_3^- は減少するという結果が得られた。

ドライアイス温度で照射した場合、有機ヨウ素 6.0%、 I_2 0.6%、 I^- 18.0%、 IO_3^-

76.4%と酸化形の IO_3^- が多い。しかし、有機ヨウ素、 I_2 、 I^- の収率は炉温照射と比較して高くなっている。炉温照射と同様に、硝酸濃度が高くなると、有機ヨウ素、 I_2 の収率が上昇し、0.05N HNO_3 溶液において有機ヨウ素12%、 I_2 2.5~3.5%となった。 I^- と IO_3^- も炉温照射の場合と同様に、 I^- の収率は上昇し、 IO_3^- の収率は減少した。0.01N NaOH 溶液に溶解すると、有機ヨウ素は2.2%生成したが、 I_2 は炉温照射同様生成されなかった。 I^- の収率は上昇したが、 IO_3^- はほとんど変化しなかった。

炉温照射における結果をFig. 1に、ドライアイス照射における結果をFig. 2に示す。

また、 ^{133}I においても ^{131}I と同様の結果が得られた。

しかし、 ^{132}I は ^{131}I 、 ^{133}I と異なる傾向を示し、 I^- と IO_3^- の割合が逆転した。

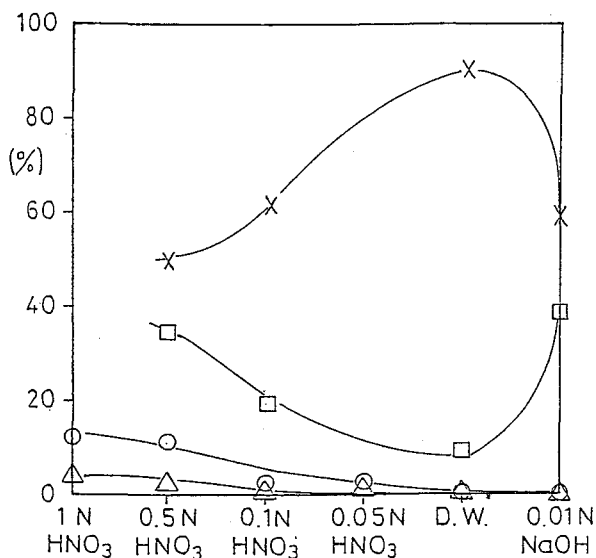


Fig. 1 炉温照射における ^{131}I の収率

- 有機ヨウ素
- △ I_2
- I^-
- x IO_3^-

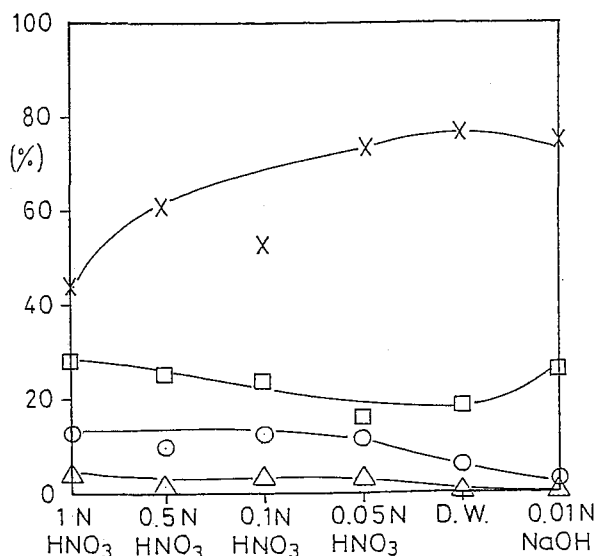


Fig. 2 ドライアイス温度照射における ^{131}I の収率

- 有機ヨウ素
- △ I_2
- I^-
- x IO_3^-

D.W.: Distilled Water

2A03

各種状態におけるトリス(フェナントロリン)ルテニウム(II)イオンの
(η, δ)反応における中心金属のリテンション

(日本医大 立教大・原研* 立教大・理**)
 ○田中幹夫 高見保清* 石森達二郎**

ビス(η -シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)のベンゼン溶液を中性子照射したとき、 ^{103}Ru と ^{105}Ru のリテンションと ^{97}Ru のそれとは大きな差が見い出されている。¹⁾ 光学活性トリス(1,10-フェナントロリン)ルテニウム(II)過塩素酸塩のニトロベンゼン溶液および固体を中性子照射したときも、同様にリテンションに対する大きな同位体効果がえられ、溶液のときは固体よりも大きな値がえられた。また、錯イオンを非極性合成吸着樹脂アンバーライトXAD-2に吸着させた状態では、溶液の場合よりも大きな値がえられた。²⁾ この際、XAD-2の含水量と同位体効果の間に、含水量が少なくなると大きな同位体効果がえられるという関係が見い出された。²⁾ ここでは、固体、ニトロベンゼン溶液、吸着状態において、ドライアイス温度照射、及びアニリング(室温、及び69.9°C約15時間)を行ない、これらのリテンション、及び同位体効果等への影響を調べた。

実験 Λ -あるいは、 Δ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 塩化物をXAD-2に吸着させたもの²⁾、および過塩素酸塩の固体、ニトロベンゼン溶液²⁾を照射試料とし、立教炉(TRIGA-MARK II, 100 kW)を用い、原子炉内温度照射の時は、回転試料棚で2時間照射し、ドライアイス温度照射の時は、F-孔において20分照射を行なった。アニリングの操作を除いて、照射後から化学操作までは、ドライアイス中に貯えた。錯フラクションの分離、精製、分割の操作は、前回²⁾と同じように行なった。

結果と考察 固体において照射温度、貯蔵温度を ①ドライアイス温度照射、ドライア

Table 1 Isotope effect, retention and relative specific activity for the crystal samples

sample	isotope effect (%)	retention (%)		rel. sp. act.		conditions (temp.)	
		[97]	[103]	[97]	[103]	irradiation	storage
target form							
$\Lambda - \Lambda$	48 ± 1*	2.0	3.76			dry-ice temp.	dry-ice temp.
$\Lambda - \Lambda$	43 ± 2	2.8	4.90			reactor temp.	dry-ice temp.
$\Lambda - \Lambda$	43 ± 2	2.6	4.55				
$\Lambda - \Lambda$	43 ± 2	3.4	5.99			reactor temp.	room temp. for 6 hrs.
$\Lambda - \Lambda$	43 ± 1	5.3	9.39			reactor temp.	69.9 ± 0.1 °C for 15 hrs.
antipode form							
$\Lambda - \Delta$	44 ± 2	0.10	0.18	12	20	dry-ice temp.	dry-ice temp.
$\Lambda - \Delta$	38 ± 2	0.42	0.69	21	36	reactor temp.	dry-ice temp.
$\Lambda - \Delta$	42 ± 3	0.40	0.70	16	25		
$\Lambda - \Delta$	41 ± 1	1.9	3.25	140	230	reactor temp.	69.9 ± 0.1 °C for 15 hrs.

* 1σ of standard deviation

イス温度貯蔵、②原子炉内温度照射、ドライアイス温度貯蔵、③原子炉内温度照射、アニリング、と変えると、この順にリテンションの増加が見られた。しかし、①から②へは、同位体効果の減少が見られ、②から③へは、リテンションの大きな増加にもかかわらず、

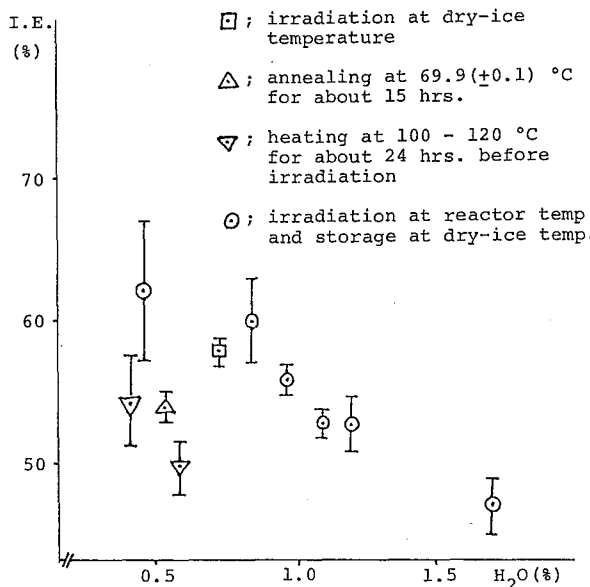
同位体効果の値は変わらなかつた。また、①の条件においてリテンションの target 形と antipode 形の比は約 20 倍と大きく、このことから、この錯体はラセミ化しにくく、又、小さな破片から再合成されにくい錯体であることが分かった。

Table 2 Isotope effect, retention and relative specific activity for the nitrobenzene solution samples

sample	isotope effect (%)	retention (%)		rel. sp. act.		conditions (temp.)	
		[97]	[103]	[97]	[103]	irradiation	storage
target form							
$\Lambda - \Lambda$	$49 \pm 1^*$	1.3	2.55			dry-ice temp.	dry-ice temp.
$\Delta - \Delta$	50 ± 3	0.80	1.59			reactor temp.	dry-ice temp.
$\Delta - \Delta$	50	0.72	1.45				
$\Lambda - \Lambda$	49 ± 6	0.77	1.51			reactor temp.	room temp. for 6 hrs.
$\Lambda - \Lambda$	50 ± 1	0.77	1.52			reactor temp.	69.9 ± 0.1 °C for 15 hrs.
antipode form							
$\Lambda - \Delta$	45 ± 1	0.040	0.072	32	50	dry-ice temp.	dry-ice temp.
$\Delta - \Lambda$	49 ± 6	0.047	0.092	88	170	reactor temp.	dry-ice temp.
$\Delta - \Lambda$	49	0.037	0.074				
$\Lambda - \Delta$	45 ± 1	0.041	0.074	30	50	reactor temp.	69.9 ± 0.1 °C for 15 hrs.

ニトロベンゼン溶液では固体に比べ、同位体効果の値は、照射温度、貯蔵温度を変えても変わらなかつた。ドライアイス温度照射の時のリテンションの増加は、ドライアイス温度において、溶解している錯塩の微結晶化がおきたためであろう。条件が変化しても、同位体効果の値は変化せず、大きな同位体効果の値と、小さなリテンション値が得られたの

Fig.1 Correlation between isotope effect and H_2O adsorbed on Amberlite XAD-2



で、ここでえられた同位体効果及びリテンションの値は、ほとんど初期リテンションの値と考えられる。

XAD-2 に吸着させた場合、ドライアイス温度で照射した時、同位体効果の値は変わらず、リテンションの増加が見られた。又、アニリング、及び照射前の 100 ~ 120 °C 約 24 時間加熱の場合には、同位体効果の値は減少し、リテンションが増加した。XAD-2 に吸着させた場合では、固体、ニトロベンゼン溶液と違い、target 形、及び antipode 形の同位体効果の値は同じであった。これらの結果について考察した。

- 1) G. Harbottle, U. Zahn, IAEA, II-2, 133 (1965).
- 2) 田中幹夫, 高見保清, 石森達二郎, 第 24 回放射化学討論会, 1B07 (1980).

(東京大学, 理学部) ○酒井陽一, 西大路宏, 金子晃久, 富永健

1, 緒言

凝縮相における原子核転換に伴う化学的効果の研究(ホットアトム化学)は, これまで種々の系で, いろいろの方法により行われてきた。その目的として, ホットアトム効果の初期過程の解明があげられるものも多いが, その様な観点からホットアトム現象を研究しようとする場合, 対象とする化学種を反応不活性, あるいは活性のマトリクス中に分散し, マトリクスの物理的, 化学的状態のホットアトム反応に対する影響を調べることはひとつの有効な研究手段となりうる。

濃度の高い塩化リチウム (LiCl) 水溶液は, 凍結するとガラス状態とよぶことが知られているが, 本研究では LiCl 水溶液に ハキサアンミンコバルト(Ⅳ)錯体 を溶解し凍結したものであって, $^{59}\text{Co}(n, \alpha)^{60}\text{Co}$ 反応のホットアトム化学的研究を行った。今回はその実験条件等についての予備的検討の結果を報告する。

2, 実験

(1), 試料: 使用した試薬は市販のものはそのまま用い, ハキサアンミンコバルト(Ⅳ)錯体 は常法にしたがい合成した。

(2), 照射試料の調製及び熱中性子照射: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ あるいは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ 錯体を, 濃い LiCl 水溶液に少量溶解した。得られた溶液 1.5 ml を石英管に入れ, 液体窒素中につけることにより凍結させた。この際, LiCl 濃度を変化させると, $\sim 5\text{M}$ 以下の試料では, 石英管が溶液の体積膨張により, めけてしまうため, 実験に供することはできなかった。 $\sim 5\text{M}$ 以上の溶液は, むしろ体積は減少する様子が観察され, ガラス状(すばやく透明な)固体が得られた。この試料を固体状のまま, 立教大学原子力研究所の TRIGA II 型炉, RSR #1 孔で 12 分間照射した。それは次の様な手順で行った。

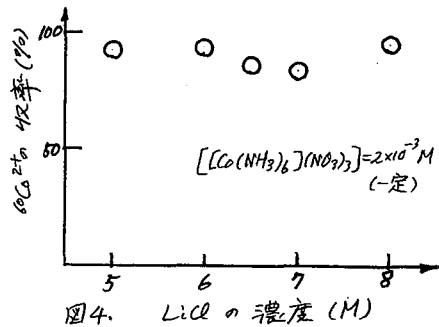
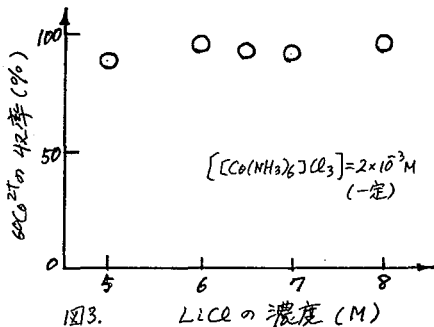
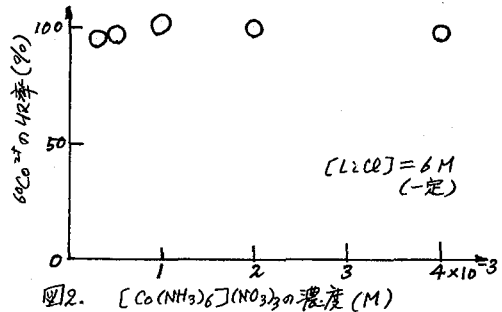
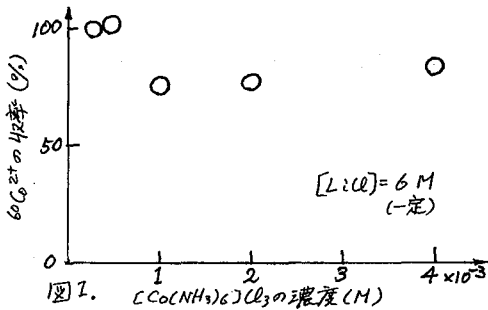
液体窒素中で凍結させた試料を, 照射用キャプセル中に満たした液体窒素中に, すばやく移した。そこに液体窒素と少量のエタノールを交互に注ぎ入れることにより, 試料が完全に, 固体エタノール冷却の状態とよぶようにした。キャプセル全体を液体窒素中に冷却したのち, ひもブリ法により 4 分間, 熱中性子照射を行った。引きあげたキャプセルを約 5 分間, 液体窒素で冷却後, さらに 2 回照射をくりかえし, 正味 12 分間の照射時間であった。

(3), 化学分離と放射能測定: 照射後, 試料を Co^{2+} キャリヤー入りの水に溶かし出し, その溶液の一部を分液ろうとに分取した。溶媒抽出条件を調整した後, α -ニトロソ β -ナフトールの酢酸溶液を加え 5 分間放置し, クロロホルムにより Co^{2+} フラクションを抽出した。放射能測定は, $\text{Ge}(\text{Li})$ 半導体検出器 + マルチチャンネル PHA, あるいは井戸型 $\text{NaI}(\text{Cl})$ シンチレーションカウンターを用いて行った。全放射能に対しての Co^{2+} の抽出フラクションの放射能の比を $^{60}\text{Co}^{2+}$ の収率とした。

3, 結果

得られた結果を図1~4に示す。図1,2はLiCl濃度を一定(6M)とし、それぞれ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ の濃度と $^{60}\text{Co}^{2+}$ の収率との関係を示したものである。ただし、図1の実験は、本研究の初期に行われたもので、試料の凍結方法は先に述べたものと、やや異なり凍結速度が他のものに比較して遅いと思われる。図3,4は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 錯体濃度を一定($2.0 \times 10^{-3}\text{M}$)とし、LiCl濃度を变化させた結果である。さらに以上の結果との比較の目的で、同様に冷却し、同時に熱中性子照射した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 結晶についても $^{60}\text{Co}^{2+}$ の収率を求めた。その結果は、それぞれ74, 77%であった。

図2~4においては、全て固体試料より高い $^{60}\text{Co}^{2+}$ の収率が得られている。これはLiCl-H₂Oマトリクス中にコバルト(II)錯体が分散されている効果と思われる。図1の結果については、低濃度の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 錯体においては高い収率を示しているが、高濃度では、固体試料の値に近い。これは凍結速度が遅いことにより、分散分子の濃度が高い場合には、分散状態が達成されなかったのかもこれらによる。このことは、凍結系でのホット原子化学の研究において、試料の凍結法が重要であることを示唆する。それ以外の場合は、コバルト錯体、及びLiCl濃度に対しては、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ の収率は顕著な変化がみとめられず、これは実験した濃度範囲においては、ホット原子に対するマトリクスの効果が一定であることを示していると思われる。



(京大原研)西 明太, 藤原一郎, 今西信嗣, (京大 工)の森山裕丈

1. 安定な化学種が複数個ある場合、核分裂生成物が還元種として安定化しやすいことはよく知られている。スズ、アンチモン、テルル核分裂生成物に関する系統的な実験によれば、この還元種としての収率は還元電位と共に増加することが明らかとなった。1) この事實は、核分裂生成物の化学形の分布が通常の熱反応と同様に各元素固有の化学的性質に依存するものであることを示しており、核分裂生成物のホットアトム化学反応を解明する上で重要である。

今回は、セレン核分裂生成物の化学形の分布を報告し、いわゆるホットゾーン模型²⁾にもとづいて説明する。なお、ホットゾーン模型の重要な要素であるスパイク温度の影響を知るため、中性子捕獲反応で生成するセレン同位体の化学形の分布も比較検討する。

2. ^{235}U 0.1 mg 等を含む 0.4M 硫酸水溶液 0.3 ml をポリエチレン管に熔封し、KUR の圧気送管で 2~30 秒間照射した。照射後、直ちに Se(IV) および Se(VI) の担体それぞれ 10 mg を含む 3M 硫酸水溶液 10 ml を加え、 NaHSO_3 で Se(IV) を金属に還元した。溶液に塩酸 10 ml を加え、同じく NaHSO_3 で Se(VI) を金属に還元した。化学分離の不完全さ起因する誤差は 1% 以下である。それぞれ金属を精製した後、 Ge(Li) 検出器で目的核種の γ 線を測定した。測定終了後、化学収率を放射化学分析で決定し、目的核種の化学形の分布を得た。

なお、 ^{75}Se で標識した $\text{Se}^*(\text{IV})$ あるいは $\text{Se}^*(\text{VI})$ を試料水溶液に加え、炉内放射線による効果等を調査したが、いずれもほとんど無視できることが確認された。

3. 核分裂で生成するセレン同位体の化学形の分布を表 1 に示す。最後の行に示すようにベータ崩壊の効果が重複しているが、その多少による同位体効果は認められない。このことから、表 1 の分布は核分裂で独立に生成する場合のものであると考えることができる。また、固相と液相における化学形の分布の差は、核分裂片自身の飛跡から拡散するラジカルとの熱反応によるものであり、固相における還元種の収率 (~90%) がホット反応のものを表わしている。1)

図 1 は、核分裂生成物の還元種としての収率を還元電位に対して示したものである。ホットゾーン模型に従えば、核分裂生成物のホット反応は自身の形成したサーマルスパイク内で進行すると考えられるが、このスパイク温度は非常に高温である。そこで、スパイク内での「準化学平衡」を仮定すると、還元種としての収率 F_r は次式を満たす。

$$\frac{1 - F_r}{F_r} = e^{-\Delta E / K(T_0 + T_s)}$$

ここで、 ΔE は還元電位、 T_0 は周囲温度、 T_s はスパイク温度である。図に示す破線はスパイク温度を 8000 K として求めたものであるが、実験値との一致は良い。

最後に、核分裂と中性子捕獲反応の比較を行う。表2に示すように、セレンの中性子捕獲反応では生成物の還元種としてハ収率はほとんど100%であり、核分裂の結果(~90%)とは明らかに異なる結果となっている。この差がスパイク温度の差によるものとするれば、中性子捕獲反応におけるスパイク温度は核分裂のものよりかなり低いことになる。

Table 1. Percent as Se(IV) of selenium isotopes formed by fission of ^{235}U in 0.4 M H_2SO_4 solutions containing 0.14 mM UO_2^{2+} , 25 mM Se(IV) and 25 mM Se(VI).

Phase	Scavenger	Percent as Se(IV)	
		$^{83}\text{Se}^g$	^{84}Se
Frozen	Deaerated	90 ± 2	89 ± 3
Frozen	Aerated	92 ± 2	90 ± 3
Liquid	Deaerated	98 ± 2	98 ± 3
Liquid	Aerated	98 ± 2	98 ± 3
Percent formed by β -decay		49	23

Table 2. Percent as Se(IV) of selenium isotopes formed by neutron capture in 0.4 M H_2SO_4 solutions containing Se(IV) and Se(VI).

[Se(IV)] mM	[Se(VI)] mM	Phase	Scavenger	Percent as Se(IV) *			
				$^{79}\text{Se}^m$	$^{81}\text{Se}^g$	$^{81}\text{Se}^m$	$^{83}\text{Se}^g$
2	32	Frozen	Deaerated	97	97	96	96
32	2	Frozen	Aerated	98	98	96	97
2	32	Frozen	Aerated	98	98	97	98
32	2	Frozen	Aerated	97	98	97	97
1	12	Liquid	Deaerated	98	98	97	98
12	1	Liquid	Deaerated	98	98	98	97
1	12	Liquid	Aerated	97	97	97	97
12	1	Liquid	Aerated	97	97	97	96

* Standard deviation is ±2%.

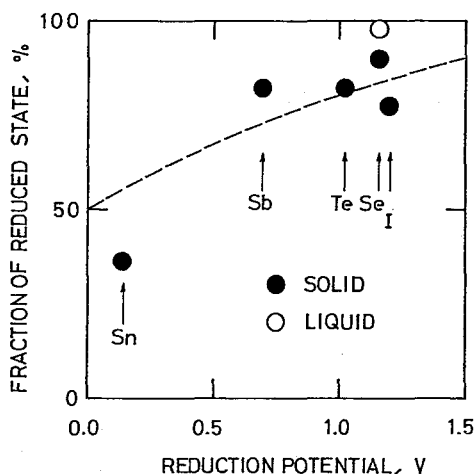


Fig. 1. Fractions of the reduced states of some fission products as a function of their reduction potentials. The results of the tin, antimony and tellurium fission products are taken from Ref. [1] and that of the iodine is from Ref. [3].

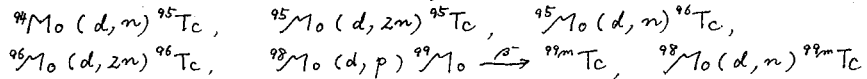
- 1) H. Moriyama, I. Fujiwara and T. Nishi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 731(1981).
- 2) G. Harbottle, *Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems*, p. 39. North-Holland, Amsterdam(1979).
- 3) S. Spiridon and A. Carusaru, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1429(1976).

1. はじめに

反跳インプラネーションは, 簡便かつ有用な方法として 数々の新しい化合物の合成に適用されてきた。 昨年の放射化学討論会においては, 種々の酸化状態を比較的に安定にとりうる Tc について, そのアセチルアセトン錯体が数種存在し, 熱的, あるいは化学的な性質がそれぞれ異なっていることを報告した。 今回は, その Tc を用いて, 反跳インプラネーションの機構の研究に着手すべく, 次の二種の実験を行った。

2. ^{99}Mo (powder) + $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の重陽子照射による Tc 化学種の挙動の検討

^{99}Mo の粉末 (200mesh) 約 50mg と $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 約 25mg を, メノウ乳鉢でよく混合し, $200\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でペレットとした試料を, 空冷 (後面水冷) 下, $d. 15\text{MeV}$, $1\mu\text{A}$ で約 20 分間, 照射した。 照射は, 東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンターの AVF サイクロトロンで行った。 照射試料は, ベンゼン 2ml に懸濁させ, 濾過によって ^{99}Mo 粉末を除去し, 得られた有機相を, pH3 HClO_4 水溶液とふり, 水溶性成分を得る。 有機相は, シリカゲルカラムにチャージし, エチルエーテルで溶出, $\text{Tc}(\text{acac})_3$ 成分を得る。 水相は, Sephadex C-25 陽イオン交換カラムに通し, 0.05M NaClO_4 (0.001N HClO_4), 0.2M NaClO_4 (0.01N HClO_4), 1M NaClO_4 (0.01N HClO_4), 各 50ml ずつを溶離液とし, 順次, 溶離を行った。 起こり得る主な核反応は以下に掲げるとおりである。



さて, ^{95}Tc , ^{96}Tc が核反応生成成分のみに対して, ^{99m}Tc は, 核反応により直接生成する成分と, ^{99}Mo から β 壊変で生成する成分が存在している。 したがって, 試料を処理する時刻によって, ^{99m}Tc は, その成分の内訳がかなり異なる可能性がある。 そこで, 上記化学処理を, 照射直後, 及び, ドライアイス中に一日放置後の二通り行ってみた。 溶媒抽出後の水相の陽イオン交換クロマトグラフィで, 70ml 付近で溶離される陽イオン成分は, 一日放置後の処理では, ^{99m}Tc 量が激減し, 最初に溶離される TcO_4^- 部分が逆に増していることがわかった (図 1. (a), (b))。 すなわち, 反跳インプラネーションにより結晶中に

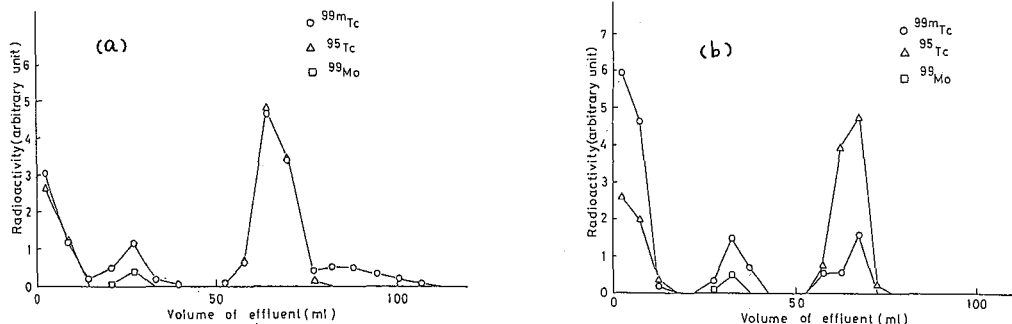


図 1. $^{99}\text{Mo} + \text{Cr}(\text{acac})_3$ 重陽子照射。溶媒抽出後の水溶性成分の陽イオン交換クロマトグラフィ
(a) 照射直後における処理 (b) 照射後, 一日間ドライアイス中で放置後の処理。

存在する⁹⁵Tc, ⁹⁶Tc と、⁹⁹Mo から壊変で生成する^{99m}Tc は、存在状態が異なっており、それが溶解時まで結晶中で保存されていることを示唆している。

重陽子照射の際には、前記の様な照射では、試料中に金属が多く混入しているため、熱伝導率が良いとはいふものの、かなり発熱する。その発熱の影響を調べるために、試料を liq. N₂ で冷却した He ガスで冷却しながら照射を行った (He 300 ml/min の流速で冷却すると約 15 分間で -168℃まで冷却可能、照射時は約 1 l/min の流速で冷却)。その結果は、表 1 に示したが、溶媒抽出の際の有機収率がかなり減ったほか、陽イオン交換クロマトグラフによって溶出される陽イオン分量も激減した。したがって

SAMPLE	IRRAD. CONDITION (%)	ORG. YIELD (%)	CATIONIC COMPONENT (%)
Mo + Cr(acac) ₃	air	51.3 ± 1.1	66.1 ± 2.9
"	liq. N ₂	37.6 ± 4.0	22.5 ± 0.2
"	"	37.4 ± 0.2	30.0 ± 0.3

その陽イオン成分中には、インプラネーションされた Tc が、照射中の熱により、周りのマトリックスと反応して生成した部分をかなり含んでいることが推定される。

3. Ru (powder) + M(acac)₃ (M = Al, Cr, Co, Fe) の制動放射線照射による Tc 有機収率の検討

Ru の粉末 約 50 mg と M(acac)₃ 約 25 mg を X ノウ乳鉢でよく混合し、東北大学理学部原子核理学研究施設の LINAC で得られる制動放射線 (E_{max} = 60 MeV) で、ドライアイス温度下、約 6~7 時間 照射を行った。目的とする核反応は、¹⁰⁰Ru (α, p) ^{99m}Tc で、照射を終えた試料は、ベンゼンに懸濁、濾過による Ru 金属の除去後、pH 3 HClO₄ 水溶液とふり、有機収率を求めた。

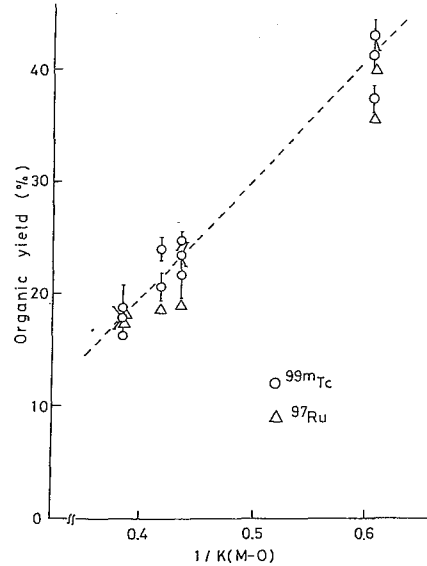


図 2. Ru + M(acac)₃ 制動放射線照射の際のキャッチャー-キレート 1/K(M-O) に対する ^{99m}Tc の有機収率変化。

キャッチャーを Al(III), Cr(III), Co(III), Fe(III) のアセチルアセトン錯体とすると、溶媒抽出時の有機収率は、各々、異なってくるのがわかり、それらは、キャッチャー錯体の中心金属と、アセチルアセトンの酸素原子との結合力に関係づけられる。すなわち、力の定数 K(M-O) の大きな値をもつ錯体中に、インプラネーションした場合には、有機収率が低いのにに対し、K(M-O) の小さな錯体中にインプラネーションした場合には、有機収率が高くなる。また、Tc(acac)₃ の収率は、溶媒抽出後の有機相をシリカゲルカラムに通して求めたが、やはり、カラムを通過する量は、その順番のとおりであった。インプラネーションを行った後に、Tc 原子がキャッチャー錯体の中心金属と、配位子の奮い合いを行っていると考えるのが妥当であろう。

Rössler らによるヘキサクロレニウム化合物の関連した実験があるが、本実験のような大きな配位子を含む系での取扱いは別の興味がある。なお、照射時間を変化させることによって、照射線量を変えたが、各々の場合の有機収率に変化はみられなかった。

(阪大理) ○高橋成人, (神大入) 菅在清輝

緒言 著者らはこれまでにラジオガスクロマトグラフィーによりアスタチンの沸点に関する研究を行ってきた¹⁾。この一連の実験中にキャリアフリーのハロゲンをベンゼン、その他の有機溶媒中へ抽出すると常に単体ハロゲンのほかに種々の化合物の生成が観測された。ところがヨウ素をキャリアとして加えると化合物の生成は認められなかった。ハロゲンとベンゼン等のホットアトムなどの反応の研究²⁾は数多く行なわれているが反応の機構特に速度に関する報告は見当たらない。そこで以下に述べる方法でアスタチンとベンゼンとの反応機構について研究を行なった。

実験 実験に使用したアスタチンは阪大原子核施設サイクロトロンで $^{209}\text{Bi}(^3\text{He}, 3n)^{209}\text{At}$ 反応により製造した。ターゲットを 2N HNO_3 に溶解し0価に調製した後アスタチンをベンゼン中に抽出した。この有機層を $100\mu\text{l}$ 程度に濃縮した後、これより数 μl を一定時間おきに採取しラジオガスクロマトグラフィーで分析した。

結果と考察 Fig. 1 に得られたクロマトグラムの一例を示す。この図中に示されている化合物の同定は各ピークの保持容量と我々の半経験式より沸点を求めることにより行なった。その結果アスタトベンゼンとアスタトソベンゼンの生成が確認された。尚 At? は沸点の結果よりは同定することはできなかった。次にこのクロマトグラムより各ピークの面積を求め各化合物と単体アスタチンの放射能の比を求めた。その比の時間経過を Fig. 2 に示す。横軸は半減期数目盛で表わしてある。

この図よりアスタトベンゼン、アスタトソベンゼンともに1半減期以内での比の値の増加が見られる。そこでこの結果を説明す

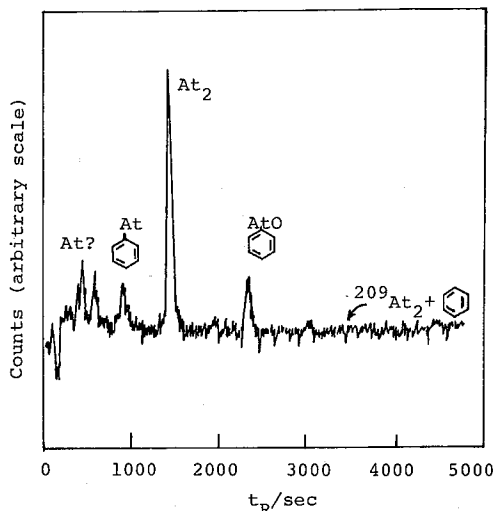


Fig. 1. Radiochromatogram of astatine compound obtained at 420 K

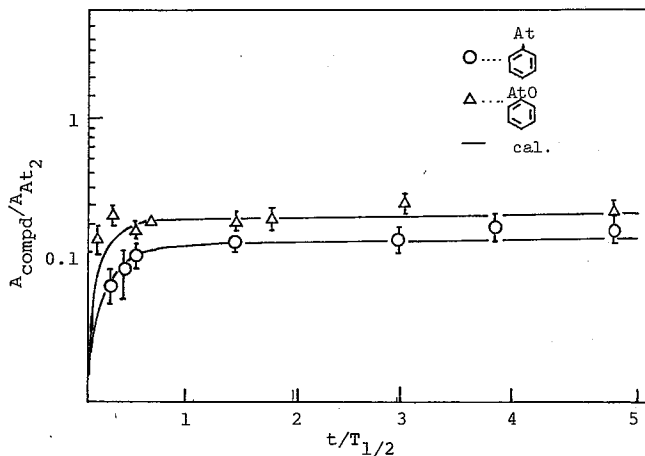
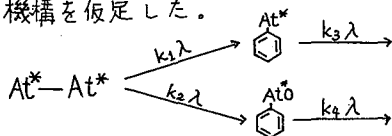


Fig. 2. Time-courses of the compounds

る為に次のような反応の機構を仮定した。



第1段階では単体アスタチン At_2^* のどちらか一方の原子が崩壊するか又は放射線分解により分子の結合を切断しベンゼンと反応する。それと並行に通常の化学反応も起ると考える。それらすべてを含んでアスタトベンゼンが生成する速度を $k_1 \lambda$ 、アスタトソベンゼンができる速度を $k_2 \lambda$ とおく。ここで λ はアスタチンの放射壊変定数である。次に生成した化合物は $k_3 \lambda$ および $k_4 \lambda$ で分解すると考える。この分解によって化合物中の At^* は壊変により他の核種に変わってしまうが、あるいは他の化学種に変わると考え At_2^* にはもどらないと考える。ここで At_2^* のアスタチンの原子数を N_1 、アスタトベンゼン中の原子数を N_2 、アスタトソベンゼン中の原子数を N_3 とおくと次の(1)、(2)、(3)式が得られる。

$$N_1 = N_1^0 e^{-(k_1+k_2)\lambda t}, \quad (1) \quad N_2 = \frac{k_1}{k_3-k_2-k_1} N_1^0 \{e^{-(k_1+k_2)\lambda t} - e^{-k_3 \lambda t}\}, \quad (2)$$

$$N_3 = \frac{k_2}{k_4-k_2-k_1} N_1^0 \{e^{-(k_1+k_2)\lambda t} - e^{-k_4 \lambda t}\}. \quad (3)$$

化合物と At_2^* の放射能の比は

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{k_1}{k_3-k_2-k_1} \{1 - e^{-(k_3-k_2-k_1)\lambda t}\}, \quad (4)$$

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{k_2}{k_4-k_2-k_1} \{1 - e^{-(k_4-k_2-k_1)\lambda t}\}. \quad (5)$$

となりこの関係式を模式的に示したのが Fig. 3 であり、c は(4)又は(5)式を、a は $k_1/(k_3-k_2-k_1)$ 又は $k_2/(k_4-k_2-k_1)$ 、b は a の値より c を引いて得られる直線の傾きは $-(k_3-k_2-k_1)$ 又は $-(k_4-k_2-k_1)$ となる。これより k_1 、 k_2 さらには k_3 、 k_4 の値を求めることができる。こうして Fig 2 に示したアスタトベンゼン及びアスタトソベンゼンの成長曲線の解析を行なった。その結果アスタトベンゼンの生成の比例定数 $k_1 = 0.9 \pm 0.4$ 、分解の定数 $k_3 = 9 \pm 1$ を、アスタトソベンゼンについては $k_2 = 1.8 \pm 0.5$ 、 $k_4 = 10 \pm 2$ を得た。このことより2つの化合物は放射壊変と同じ速度で生成しているが一方分解は壊変の10倍もの速さで進んでいることがわかった。それ故生成反応は放射壊変により引起されているが分解は放射線分解又は化学的分解によるものと思われる。尚ベンゼンの反応のほかにはトルエン、モノクロロベンゼンとの反応も合わせて報告する。

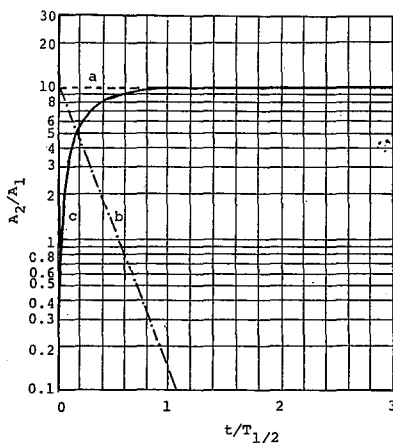


Fig. 3. Analysis of growth curve.

References

- 1) 高橋 亨. 第24回放射化学討論会予稿集
- 2) L. Vasaros et al, Radiochim. Acta 26, 171 (1979).

核反応生成物のメチル化反応の機作について

(阪大理) ○ 常吉俊宏、山本正弘
(神戸女大) 音在清輝

緒言 前回の報告では、核反応反跳生成物のオンライン迅速化学分離の例として、スズに α 粒子を照射した時に生成するアンチモンとテルルのメチル化反応輸送収率の違いを示した。今回は、さらに各種の反跳原子に適用すると共に、そこでわかった結果をもとにして、メチル化反応の機作を調べるための拡張実験を行なった。

実験 I 前回と同様

に、予備実験で得られた最適圧2.5~3 Torr. のアセトンガスを約900°Cで熱分解し、生成したメチルラジカルを核反応反跳生成物の飛び出す、反応セル内に導入した。実験は主に(p, n)反応を用い、右の表に示す如く

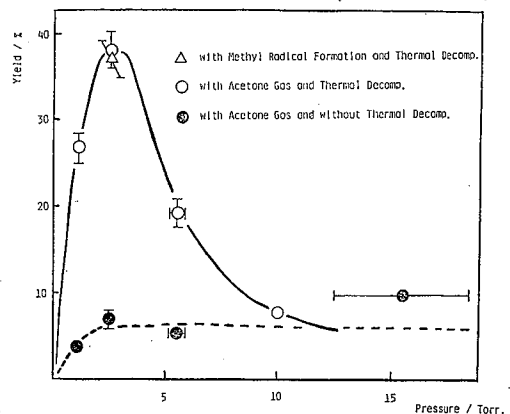
Table . On-Line Methylation Products Studied in This Experiment

Element	Methyl Compound	Decomposition Temp. (°C)	Nuclear Reaction	Isotope Studied	Av. Proj. Range ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	R_{TY} (cps)	Yield (%)
Sb	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$	496-545	$^{116}\text{Sn}(p, n)$	^{116}Sb	20	6.	37±2
In	$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	340-390	$^{110}\text{Cd}(p, n)$	^{110}In	20	70.	<0.033
Zn	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	522-582	$^{60}\text{Ni}(e, n)$	^{63}Zn	308	186.	3.8±2.6
Zn	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	522-582	$^{63}\text{Cu}(p, n)$	^{63}Zn	38	89.	2.1±0.4
Cu	CuCH_3	~-50	$^{60}\text{Ni}(p, n)$	^{60}Cu	38	124.	<0.43
Mn	$\text{Mn}(\text{CH}_3)_2$	~ 90	$^{52}\text{Cr}(p, n)$	^{52m}Mn	50	604.	<0.023

各種の反跳原子について行なった。その結果、右端の欄に見られる様に、アンチモンと亜鉛の反跳原子については輸送を確認し、それ以外の原子については統計誤差による上限値を得た。これらの反応輸送収率の違いは、各メチル化合物の反応性、物性、安定性の総合結果として理解できる。また、亜鉛の反応について、熱分解による積極的なメチルラジカル生成をしなくとも、アセトンのみを導入で、目的原子が熱分解ポートに輸送される事がわかった。このため、その間の反応機作を詳しく調べる目的で、輸送の確認されたアンチモンと亜鉛について、拡張実験を行なった。

実験 II 拡張実験では、反跳原子の、アセトン中での飛程と輸送収率との相関を調べるために、アセトンの圧力変化を行ない、輸送された物質の化学形を同定する為、後方の熱分解ポートでの温度変化を行なった。

アンチモンの反跳原子にアセトンを導入し、後方の熱分解ポートで700°Cの熱分解を行なった時と行なわなかった時の、輸送収率の、アセトンの圧力変化に伴う変化の様子を、右図に示した。又、2.5 Torr. のアセトンの熱分解による、積極的なメチルラジカル生成の際の実験点も示した。これによると、輸送収率の最大を示す圧力は、予備実験でも確認し、従来からも知られている、熱分解によるメチルラジカル生成最適圧と一致した。これから、アセトンガスが、陽子ビームによる放射線分解により、メチルラ

図1. ^{116}Sb 輸送収率のアセトン圧変化依存性

ジカルを生成し、これがアンチモンと反応した事がわかる。又、後方で熱分解をしなければ、Sbはほとんど沈着しない事から、輸送された生成物は、大部分は室温から770℃の間に熱分解をする事がわかる。又、ここで少量ながら沈着量が存在するのは、後に述べる、ホットアトム反応の結果である事が想像できる。

次に、この熱分解温度を詳しく測定する為、アセトン最適圧2.5 Torrで反応を行ない、後方の熱分解ポートの温度変化を行なった所、右の図2の様に変わった。輸送収率は500を付近から立ち上がる事がわかり、予備実験でのSb(CH₃)₃の熱分解温度測定結果(四中、下の小さな矢印)と良く一致した。これから、生成した化学種はSb(CH₃)₃にほぼ間違いのない事がわかる。この実験の際の、熱分解ポートでのγ線スペクトル例を図3に示した。

次に、亜鉛の反跳原子についての実験結果を示す。亜鉛については、アンチモンより質量が小さい事から、反跳エネルギーが大きく、LSS計算によると、我々のセルのアセトン中では、(p,n)反応の場合2.5 Torr、(α,n)反応では24 Torrの圧力で完全に傳まる。この過程の、輸送収率への影響を調べるため、アンチモンと同様、アセトンの圧力変化を行なった所、図4の様な結果が得られた。収率曲線は、それぞれ、ほぼ1 Torrから立ち上り、最初はほぼ直線的に増加し、(p,n)反応では、8 Torr付近で頭を打つ様である。この時の直線部分の収率増加率比を、先程の過程比と比較すると、ほぼ一致をし、(α,n)反応の際の収率直線に、この比を乗ずると四中の一点銀線の様になる。又、LSSによる阻止能曲線を見ると、1 Torr付近から急に立下る事より、これ以下の圧力では、アセトンガス中でのLETが少なくなり、反応が起こらなかつたと考えられる。アンチモンと同様に熱分解ポート温度変化を行なうと、図2の様になった。これから、輸送された化学種は不安定で、ポートに吸着される等で温度依存性のなかつた事がわかる。以上の事から亜鉛の場合は、ホットアトム反応により不安定な化学種の生成した事がわかる。又、図4の直線部分が頭打ちになる時の圧力で、絶対過程がわかる。これは現在データの不足している分野の実験値であるが、LSSからの予想値に比べ、約3倍と、興味のある、ずれを示す事がわかった。

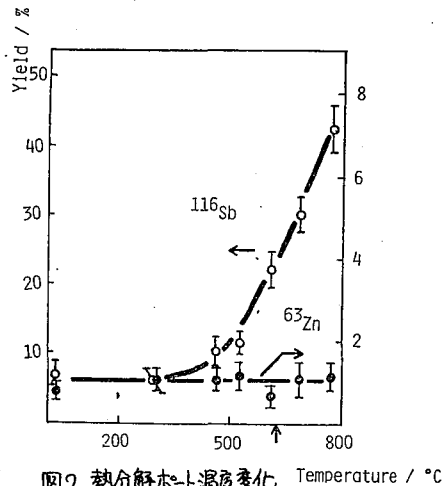


図2. 熱分解ポート温度変化による¹¹⁶Sb及び⁶³Znの輸送収率変化

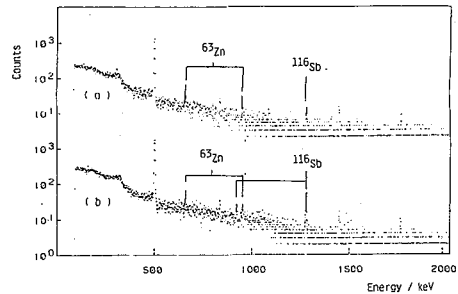


図3. 熱分解ポート温度変化によるγ線スペクトル (a) 460°C (b) 770°C

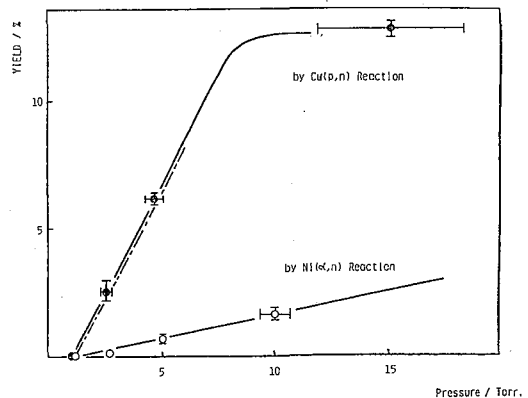


図4. 各反応における⁶³Zn輸送収率のアセトン圧依存性

気相、液相における ^{80m}Br および ^{82m}Br の核異性体転移にもたらす化学的効果は、これまでに多くの研究者らによって検討されてきた。蒸着した気相における両核種による化学的効果を $\text{CH}_4\text{-H}^*\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br-H}^*\text{Br}$ 系等について種々の観測から検討し、両核種による化学的効果間には、壊変様式の違いに起因する大きな熱イオン反応の同位体効果が観測されることを指摘した。さらにまた、これら系においては ^{82m}Br が内部転移率100%の一段階転移をおこなうのに対し、 ^{80m}Br は中間に74 nsecの半減期レベルをもち二段階転移をおこなうため、その化学的効果はA過程(39%): 内部転移 + 37 keV γ 線放出, B過程(61%): 内部転移 + 内部転移に区別でき、A過程での生成物収率は $\text{CH}_3\text{Br} < \text{CH}_2\text{Br}_2$, 一方B過程でのそれは $\text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_2\text{Br}_2$ で、先の同位体効果は実はこのB過程の特異性由来であることを明らかにした。このB過程の特異性を説明するためにイオンクラスターの形成過程を導入する必要があることは既に指摘したが、この考えと種々の添加物を系に加し、その収率分布におよぼす効果から強く支持されることになった。

実験系が気相とはいえ、このイオンクラスターは広義の溶媒和イオンであり、B過程における反応はこの溶媒和イオン内の反応、すなわち二段階目内部転移にもたらす化学的効果は、この溶媒和イオンの大きさにもよるが、どちらかといえばliquid like conditionのもとで進行すると予想される。そこでここでは CH_3X ($\text{X} = \text{H, F, Cl, Br}$)- H^{80m}Br 系についての固相実験をおこなう、さらに生成物の収率の大小関係と、気相におけるB過程のそれらとの比較から、両者間の類似性を検討し、気相における溶媒和イオンの条件を把握することを試みることにした。

実験および結果: H^{80m}Br は常法により調製した。各種ガスは高純度製品をそのまま使用した。 $\text{CH}_4\text{-H}^*\text{Br}$ および $\text{CH}_4\text{-H}^*\text{Br-HCl}$ 系の試料の調製は CH_4 130 cm Hg, H^*Br 65 cm Hg, HCl 190 cm Hgの組成に、その他の系では CH_3X および H^*Br の組成がそれぞれ150 cm Hg, 38 cm Hgとできるようにした。これらは固相-溶融を数回繰返し、できるだけ長く混合するようにしたが、いづれの系も固相の段階で分別結晶系が不純物として受けられることがあった。調製試料を一定時間放置したのち抽出法により有機層、無機層に分離し、さらに有機層の一部をラジオガスクロマトグラフに導入し生成物の同定をおこなった。分離は60~80 \times シェ Celite 545にsilicone DC 550 (20%)をcoatingした乾燥剤カラムを用い、逆流量昇温法をおこなった。

第一系にはさらに生成物の CH_2BrX にたいする相対比を示した。予想されたように生成物の種類は多く、C-C結合をもつ生成物も検出された。いづれの系でもX置換生成物である CH_3Br の収率が最も大きかった。 $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CH}_2\text{BrX}$ の値は1.2~3.4と固相ではX置換生成物がH置換生成物より生成しやすいことを示し、 CH_3Br 系ではH置換生成物が効率よく生成することがわかった。

第二系には備考のために気相におけるA過程およびB過程における $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CH}_2\text{BrX}$ の値を示した。いづれの系においてもその値はB過程のそれが大きく CH_3Br がより生成しやすい

ニとを系している。

表一 固相 $\text{CH}_3\text{X}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$ 系で与えられる生成物の CH_2BrX に対する相対収率。

System	CH_3Br	CH_2BrCl	CH_2Br_2	CH_3CHBrCl	CH_3CHBr_2	$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	CHBr_3
$\text{CH}_4-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	1.2		1		0.90	0.18	0.34
$\text{CH}_4-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}-\text{HCl}$	1.6	0.96	1	0.51	0.79		0.1
$\text{CH}_3\text{Br}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	2.5		1		0.32	1.2	0.17

System	CH_3Br	CH_2BrCl (CH_2FBr)	CH_2Br_2	CH_3CHBrCl (CHF_2Br)	$\text{CH}_3\text{CClBr}_2$ (CHFBr_2)	$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ ($\text{CH}_2\text{BrCHFBr}$)	CHBr_3
$\text{CH}_3\text{Cl}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	1.4	1		0.6	0.2	0.58	0.2
$\text{CH}_3\text{F}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	3.36	1		2.39	1	6.39	

考察：気相において ^{80}Br の第一段階内部転換が生成する $^{80}\text{Br}^\cdot$ イオンは、周囲に存在する CH_3X あるいは HBr と collision complex ion を形成し、これらが核となって周囲の双極子能帯をもつ中性分子を附着させ、さらに大分子イオンクラスターを形成する過程をイオンを形成すると考えられる。実験条件が ^{80}Br の中間励起状態の平均寿命 ($1.1 \times 10^{-8} \text{ sec}$) を考慮すれば、この可能性は十分ありうるものと考えられる。このように凝縮和イオン内で引

表二 気相 $\text{CH}_3\text{X}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$ 系での A 過程、B 過程における CH_3Br の CH_2BrX に対する収率比

System	Process A	Process B
$\text{CH}_4-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	0.21	1.10
$\text{CH}_3\text{Br}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	1.93	2.27
$\text{CH}_3\text{Cl}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	0.33	0.37
$\text{CH}_3\text{F}-\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$	0.08	0.59

続きた第一段階目の内部転換が起るが、このようにどちらかといえど liquid like condition のもとでの化学的効果、多量なりとも condensed phase におけるそれらに類似するものと考えられる。固相での実験結果によれば、表一に示されたように $\text{CH}_3\text{Br} / \text{CH}_2\text{BrX}$ の値は、すべての系で 1 より大きく CH_3Br が生成しやすいことを示しており、気相における B 過程の場合と同様の傾向を示している。このことは気相における B 過程の反応の場合、condensed phase のそれに近いものであることを示唆している。しかし気相における B 過程では、固相で観測されたような C-C 結合をもつ生成物は全く検出されていない。これは、気相における B 過程が固相に近い状態とはいえ、一旦生成した C^{80}Br ラジカル(または励起種)等は、さらにそこで同時に生成した他ラジカル等と結合する機会が全くないことを示しており、凝縮和イオンそのものは固相に近いとはいえ、やはりそれとは異なる結果を果していると考えることができよう。換言すれば気相における B 過程の反応は、固相・液相で一般に認められているような cage 内反応(ラジカル反応)で進行するのでなく、超微凝集体・凝縮和イオン、可能な液体とも固体ともいえない一つのイオンを中心と最小単位で分子が構成された集合体内の反応で進行するといえるのが未知でない。

(立教大一般教育*, 立教大薬研**) ○ 泉水義夫* 戸村健児** 松浦辰男**

(1) 原子炉速中性子照射で生成する反跳粒子による核反応を利用して炭化水素ターゲットでは, $n(H, p)$, $^{13}C(p, n)^{13}N$ 反応により, また重水素化合物では, $n(D, d)$, $^{12}C(d, n)^{13}N$ 反応によって¹³Nを生成し得る。前者らは、既に、¹³N/C₆H₆系と¹³N/C₆D₆系における¹³Nの化学的挙動の比較から、幾つかの¹³N化合物の放射化学的収率の相効果にHとDの同位体効果と考へ得る結果を得た。¹⁾ 今報では、c-C₆D₁₂をターゲットおよび反応系として用いて、¹³N/c-C₆D₆系における¹³Nの化学的挙動と照射温度の関係を調べ、既に報告した¹³N/c-C₆H₁₂系の結果²⁾と比較して、¹³Nの化学的挙動におけるHとDの同位体効果の有無を検討する。

(2) 試料および照射: Marck Sharp & Dohme社のNMR用試薬 cyclohexane-d₁₂ (Code No. MD9, 同位体純度99%)を金属ナトリウムで脱水し、減圧蒸留した後、N₂ガス雰囲気中でポリエチレン容器に詰めて照射試料に供した。照射試料は予めドライアイス、氷子または水などの中に保存した後、これらと共に入教大原子炉の下孔で速中性子照射した(速中性子束流 $5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。照射前(ダミー)と後(試料)の温度の平均値を照射温度とした。分離および測定: 前報の場合^{1,2)}と基本的に同じである。c-C₆D₁₂の場合は¹³Nの生成量が多い(12を10分間照射して約3 μCi)ので、同一試料に關して全フラクションの分離と測定を行ない得た。また、蒸留によりc-C₆D₁₁C¹³Nの確認を行なった。

(3) 10分間の原子炉照射で得られた結果を、C¹³N化合物および¹³ND₂化合物に分けて

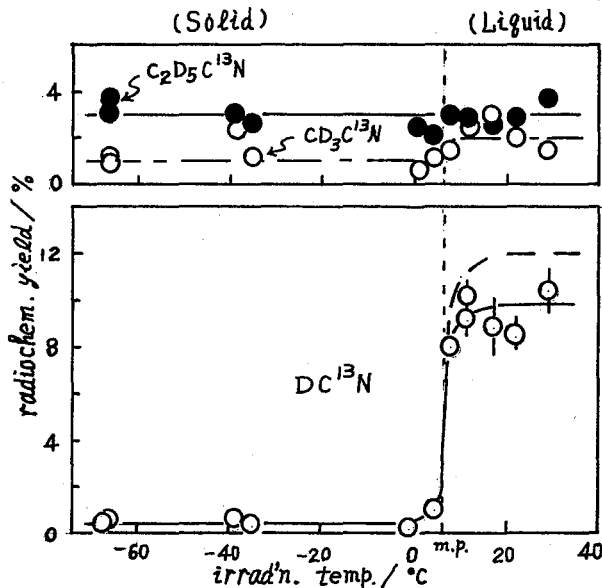


図1 DC¹³N, CD₃C¹³NおよびC₂D₅C¹³Nの放射化学的収率の温度依存性。破線はHC¹³N。

以下に示す。C¹³N化合物としては、DC¹³N, CD₃C¹³N, C₂D₅C¹³Nおよびc-C₆D₁₁C¹³Nの各フラクションに分けて、一般的にはc-C₆H₁₂系の場合と同様の結果を得た。即ち、CD₃C¹³NおよびC₂D₅C¹³Nの収率は非常に小さく(図1)、DC¹³Nおよびc-C₆D₁₁C¹³Nの収率には明瞭な相効果が見られ、両化合物の収率の変化の間に互いに相補的な関係が認められる(図1および2)。これらの図中の破線は、c-C₆H₁₂系で得られたそれぞれのC¹³N化合物に対応する結果のスムーズな曲線である。固相(低温)におけるDC¹³NおよびHC¹³N(破線)の収率は極めて小さく、沈澱生成時の吸着の寄与を考慮すれば、両者と固相の収率は~0%と見做し得

る。したがって、相効果の大きさ、 ΔY は液相(高温)における収率に相当する。精度は余り良くないが、両者の相効果の比、 $\Delta Y(\text{HC}^{13}\text{N})/\Delta Y(\text{DC}^{13}\text{N}) \approx 1.2$ を得る。この比は、 C_6H_6 系と C_6D_6 系における1.8より小さい。 $\text{c-C}_6\text{D}_{11}\text{C}^{13}\text{N}$ と $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{C}^{13}\text{N}$ 間では、 $\Delta Y(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{C}^{13}\text{N})/\Delta Y(\text{c-C}_6\text{D}_{11}\text{C}^{13}\text{N}) \approx 1.8$ であり、 C_6H_6 系と C_6D_6 系における、 $\Delta Y(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{13}\text{N})/\Delta Y(\text{C}_6\text{D}_5\text{C}^{13}\text{N}) \approx 1.7$ よりも寧ろ大きい(図2)。このように定量的関係には違いがあるが、ベンゼンの場合と同様な同位体効果がシクロヘキサンの場合にも現われた。

$^{13}\text{ND}_x$ 化合物の結果は図3に示す。

$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ では実験誤差にかくれて観測されなかった $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{N}^{13}\text{H}_2$ の相効果が、 $\text{c-C}_6\text{D}_{11}\text{ND}_2$ では明瞭に現われている。 $\text{c-C}_6\text{D}_{11}\text{ND}_2$ の収率の変化は $^{13}\text{ND}_3$ の収率変化と相補的と見做してよからう。

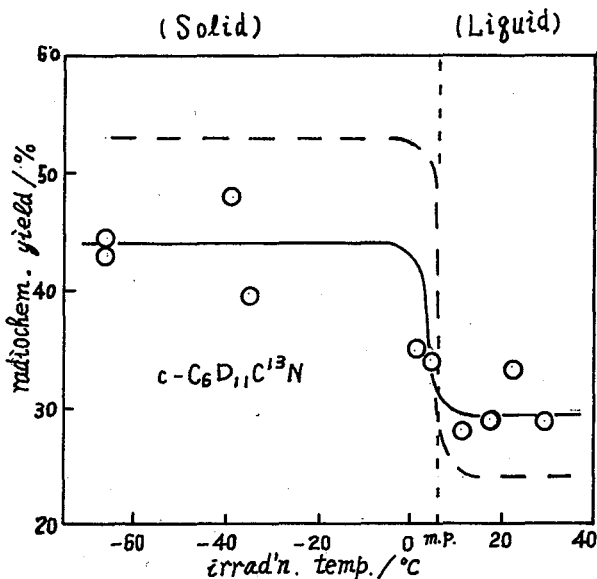


図2 $\text{c-C}_6\text{D}_{11}\text{C}^{13}\text{N}$ の放射化学的収率の温度依存性。破線は $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ 系の $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{C}^{13}\text{N}$ を示す。

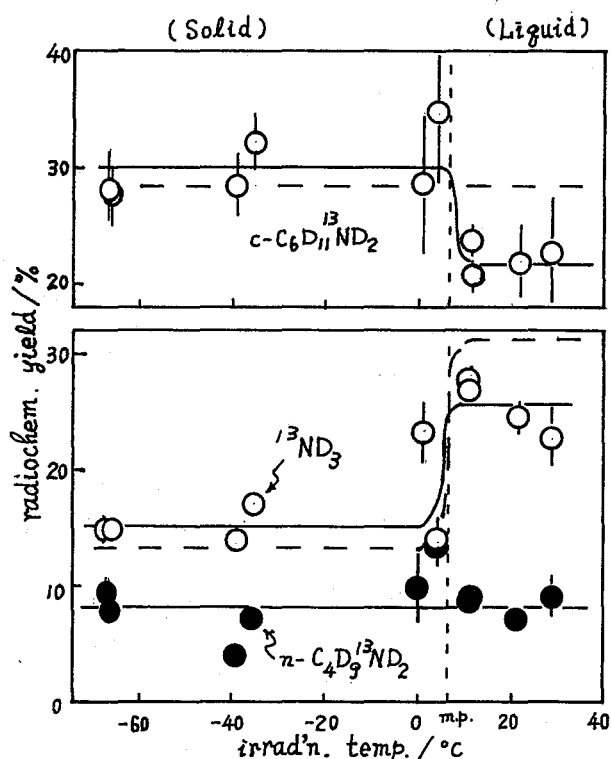


図3 $^{13}\text{ND}_3$ 、 $n\text{-C}_4\text{D}_9\text{C}^{13}\text{ND}_2$ および $\text{c-C}_6\text{D}_{11}\text{C}^{13}\text{ND}_2$ の放射化学的収率の温度依存性。破線は $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ 系の結果。

この両者の関係は、 C_6D_6 系¹⁾における $^{13}\text{ND}_3$ と $\text{C}_6\text{D}_5\text{C}^{13}\text{ND}_2$ 間の関係に対応する。 $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ 系と $\text{c-C}_6\text{D}_{12}$ 系におけるアンモニウム- ^{13}N の相効果の比、 $\Delta Y(^{13}\text{NH}_3)/\Delta Y(^{13}\text{ND}_3)$ は約1.7である。

以上の結果から ^{13}N 化合物の放射化学的収率にあらわれる相効果は、H化合物の方がD化合物よりも著しいといえる。もし、HとDのmobilityが著与すると仮定すれば、 C^{13}N および $^{13}\text{N}^{\text{A}}\text{H}_2$ (A=1または2)ラジカルとHおよびDラジカルとの関与する反応の著与を考へることとできる。

文献

- 1) 泉永: 日本化学会公報春季年会(3814A), 立教大学原子力研究所原子利用実績報告, XIV, 33.
- 2) Y. Sensui et al: Radiochim. Acta, 26, 147 (1979).

2A11

フラックスモニターを利用した反跳トリチウムと有機化合物の反応に関する研究

東大RIセンター,*千葉大教養。大橋国雄, 野川憲夫, 丹野豊
伊吹幸男,*北村彰英, 森川尚威

はじめに

反跳トリチウムに対する種々の有機化合物の反応を研究するに当って、原子炉内での中性子照射条件を同等にするために、従来、有機化合物の分子内の各位置の反応性や混合系の競争反応における各成分の反応性を相対的に求めることが行われてきた。

今回、われわれはすでに開発した安息香酸リチウムを用いた中性子フラックスモニターをベンゼン-炭酸リチウム, シクロヘキサン-炭酸リチウム, *m*-ヘキサン-炭酸リチウムおよびシクロヘキサン- d_{12} -炭酸リチウムの4種の試料に装着して、中性子照射を行ない、各試料に照射された全熱中性子数をフラックスモニターより求める一方、各試料中の有機化合物の比放射能(dpm/mol)を求め、これらの値から各有機化合物の反応性を比較検討した。

実験

1. 試料調製と中性子照射

有機化合物と炭酸リチウムの混合試料は外径15mm,長さ80mmの石英管に、ベンゼン, シクロヘキサン, *m*-ヘキサン, シクロヘキサン- d_{12} (D:99.7%,CEA-フランス原子力庁)の各4mlと炭酸リチウム(日本理化学薬品KK製,試薬特級)の約1.5g(有機化合物:炭酸リチウム=2:1)をそれぞれ入れ、3回脱気した後、 10^{-4} mmHgの空気減圧下で密封した。また、フラックスモニター用の安息香酸リチウムは上記炭酸リチウムと安息香酸から合成した。そのリチウム塩の元素分析の結果は、実測値:C,65.64%;H,4.00%;計算値:C,65.65%;H,3.94%であった。フラックスモニターはこの安息香酸リチウム150mgを 10^{-4} mmHgの空気減圧下で、外径5mm,長さ70mmの石英細管に封入して調製した。

これらの有機化合物の入った石英管に2個のフラックスモニターを互いに反対側の2位置に装着し、ポリエチレン製のキャプセルに入れて照射試料とし、立教大学原子力研究所TRIGA Mark II 原子炉の回転試料棚で 5×10^{11} n/cm²·sec.(Cd比3.5)の中性子束の下で6時間照射した。

2. 照射後の各有機化合物とフラックスモニターの処理

各有機化合物と炭酸リチウムの混合試料は2本をまとめて以下の過程で分離精製を行なった。また、これに伴いフラックスモニターも混合試料に装着した合計4個をまとめて処理した。

各有機化合物の分離と精製 2本の石英管中の混合試料を100mlのエーテル中に投入し、ガラスフィルター(G3)で吸引濾過したのち、濾液を3回水洗した。無水硫酸マグネシウム等で一夜乾燥後、蒸留濃縮し、コンセントリック式精密蒸留装置による精製及びガスクロマトグラフ装置(大倉理研製802型,10%スクアラン-クロモソープ,6mmφ×2mガラスカラム,60~80°C)で分取精製を行なった。また、各精製段階でラジオガスクロマトグラフ装置(日立製,063型,Aloka製プロポーションナルカウンター)に

より、化学的及び放射化学的純度を検定した。

安息香酸フラックスモニターの処理 石英細管を開封後、安息香酸リチウムを水溶液にし、エーテルで分解生成物を抽出除去した後、希硫酸で酸性とし、安息香酸を析出させ、エーテルで抽出した。エーテルを留去後、安息香酸は、水からの再結晶(活性炭処理)のうち昇華をおこない、さらに一定計数(相対誤差1%以下)になるまで、水からの再結晶を繰り返し精製した。




3. 放射能測定

標識有機化合物の放射能はトルエン系シンチレーターを用いた液体シンチレーション測定法により決定した。液体の有機化合物の測定には Packard TRI-CARB 2311 型を用い、また安息香酸の測定には Packard TRI-CARB 3255 型を用いた。なおクエンチング効果の補正は同一系比較法によっておこなった。また、測定器の計数効率を R.C.C. 社製放射能標準体 n -[1,2(n)- ^3H] Hexadecane を標準物質として求めた。

結果と考察

主な実験条件および結果を表に示す。この表において、(1)有機化合物とリチウムとの混合モル比、(2)フラックスモニターより求めた全熱中性子数^{*}、(3)照射直後の各有機化合物の比放射能(S.A)、(4)混合モル比を2.00、全熱中性子数を $9.0 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ にそれぞれ基準化した場合の各有機化合物の比放射能(S.A)、(5)各有機化合物1モル中のC-H結合1個当りの比放射能(S.A)、(6)ベンゼンの1位置のC-H結合の反応性を1.00とした場合の他の有機化合物の1位置のC-H結合の相対比をそれぞれ示す。この実験結果から、C-H結合当りの反応トリチウムに対する反応性は脂肪族化合物の、 n -ヘキサン及びシクロヘキサンより芳香族化合物のベンゼンの方が約3倍高い。また、鎖状の脂肪族化合物である n -ヘキサンと脂環式化合物であるシクロヘキサンの反応性はほぼ等しいことが確認された。シクロヘキサンと反応トリチウムの反応における重水素同位体効果は1.2であり、この値はトルエンとベンゾニトリルおよびトルエン- d_8 とベンゾニトリルの競争反応で求めたトルエンの側鎖における重水素同位体効果の1.23およびその芳香核における1.25とほぼ同じ値となった。

Table. Experimental Conditions and Results.

			$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	
(1) Mole ratio (org. compds/Li ₂ CO ₃)	1.96	2.01	2.26	1.98
(2) nvt [*] ($\times 10^{15} \text{ n/cm}^2$)	9.0 \pm 0.3	9.0 \pm 0.3	9.3 \pm 0.3	8.7 \pm 0.3
(3) S.A. obs'd ($\times 10^9 \text{ dpm/mol}$)	7.62	4.61	4.62	3.85
(4) S.A. corr'd ($\times 10^9 \text{ dpm/mol}$)	7.47	4.63	5.05	3.94
(5) S.A. ($\times 10^9 \text{ dpm/C-H bond}\cdot\text{mol}$)	1.25	0.386	0.361	0.328
(6) Ratio of S.A. of C-H bond $\cdot\text{mol}$ (org. compds/phH)	1.00	0.31	0.29	0.26

* 全熱中性子数は、安息香酸の比放射能から次の式によって求めた。

$$Y = 2.40 \times 10^{12} \cdot X^{(1.018 \pm 0.004)}$$

X: 安息香酸の比放射能(dps/mg)

Y: 全熱中性子数

(北里大. 衛) の新澤和裕 齊藤充平 瀧 幸
(理 研) 唐沢 孝 野崎 正

近年、サイクロトロンによる核反応、 $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$, $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$, $^{10}\text{B}(d,n)^{11}\text{C}$ および $^{11}\text{B}(d,2n)^{11}\text{C}$ で生成する ^{11}C は半減期 20分、かつポジトロン放射体であることから、核医学診断用標識化合物として、しばしば用いられるようになってきた。しかし ^{11}C は短半減期の故に標識化合物の合成方法は可能な限り反応経路を短くする必要があるのである。

^{11}C 標識化のための反応出発物質としては、現在、 $^{11}\text{CH}_4$, $^{11}\text{CO}_2$ および ^{11}CO 等が主なものである。これら反応出発物質は代表的には以下の i) ~ iii) の方法で製造されている。¹⁾

i) $^{11}\text{CH}_4$: 約7%の水素を添加した窒素ガスをターゲットとしてプロトン照射を行うと90%以上の収率で得られる。

ii) $^{11}\text{CO}_2$: 純度99.9%の窒素ガスをターゲットとして用いるが、1%の酸素を添加した窒素を用いると効率よく $^{11}\text{CO}_2$ が得られる。

iii) ^{11}CO : ii) で生成する $^{11}\text{CO}_2$ の還元反応によって得られる。 $^{11}\text{CO}_2 + \text{Zn} \rightarrow ^{11}\text{CO} + \text{ZnO}$

以上のうち $^{11}\text{CO}_2$ は既に多くの有機化学的合成の出発物質として用いられている。

しかしながら、i) の反応で容易に生成する $^{11}\text{CH}_4$ の標識化への応用は $^{11}\text{CO}_2$ 等と比べ、反応性が低いことからその報告例は少ない。

我々はメタンと窒素の放電反応でニアン化水素が効率よく生成することに着目し、まずこの生成物が有機合成の際の反応出発物質として用いられることから、キャリアフリーで生成する $^{11}\text{CH}_4$ の放電反応を用い、 H^{11}CN 生成の有無を調べ、併せて、キャリアフリーの $^{11}\text{CH}_4$ の反応 (^{10}C の分子数、以下これを無担体反応という) およびメタンの反応 (通常、 ^{10}C 以上の分子数、以下これを担体反応という) との相違について報告する。

実験 [I] $^{11}\text{CH}_4$ の製造 約7%の水素を添加した窒素ガスをターゲットとして、全圧 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で各積層、約100mlのターゲットボックスに封入し、国立中野病院のベローサイクロトロンによりプロトン照射を行った。照射終了後、生成した $^{11}\text{CH}_4$ はターゲットガスによりスイーフし、液体窒素により冷却した後脱気した Porapak-P (約30g) をつめたステンレス製の蛇管に捕集した。この捕集系を図-Iに示す。

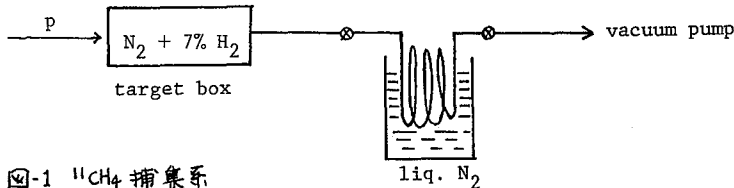


図-1 $^{11}\text{CH}_4$ 捕集系

[II] 運搬および放射能測定. 上記の方法により捕集した $^{11}\text{CH}_4$ 、窒素および水素を含まないテフロン製容器を理化学研究所 (所要時間 20~30分) と運搬した。放電反応の収率を高めるため、 $^{11}\text{CH}_4$ をステンレス製容器から、Porapak-Pを充填したガラス製U字型容器に移し、測定の際の幾何学的形状を同じようにした。

このようにして再捕集した、 $^{11}\text{CH}_4$ の生成の有無はシリカゲルをカラムとする NaI シンチレーション検出器を備えたラジオガスクロマトグラフにより行い、更に各フラクションの放射能測定はキユ

リ-メータを用いて行った。

Ⅲ 放電反応: 放電反応は Raytheon 社製, PGM-10 マグネトロン, 2450 MHz, 最大出力 85 W の無極マイクロ波放電装置を用いて行った。反応系は内容積 820 ml の逡還型のものを用い、これに $^{11}\text{CH}_4$ を導入後、窒素および水素ガスをほぼ同一圧力で全圧約 20 mmHg で封入し、放電時間 1~20 分の間を行った。

反応終了後、生成物を NaI シンチレーション検出器を備えたラジオガスクロマトグラフにより分析を行った。ガスクロマトグラフのカラムは 25% DOP (Diiodyl phthalate) を Celite SAS に塗付したものである。Porapak-P を内径 3 mm, 長さ 3 m, 外径 1.5 m の長さのステンレス管に充填したものをを用いて行った。尚、担体反応の場合、生成物の検出は熱電導型および水素炎型の検出器を用いた。

【結果および考察】 **Ⅰ** 水素を添加した窒素中の ^{11}C の化学的形態: 図-3 に示したように ^{11}C の化学的形態は 70% 以上が $^{11}\text{CH}_4$ となっている。したがって放電反応では $^{11}\text{CH}_4$ から由来する生成物が主であると考えられる。

Ⅱ 担体反応: 担体を加えた放電反応の主生成物はアセチレンおよびニアン化水素であった。ニアン化水素の収率は 5 分の放電時間で、窒素および水素をほぼ同量添加した系では約 20% の収率を与えた。このガスクロマトグラムを 図-4 に示す。無担体反応の場合には、担体反応で生成したアセチレンのようは ^{11}C 同位の反応は期待できる。

Ⅲ 無担体反応: $^{11}\text{CH}_4$ の反応を担体反応の場合と同様の条件で行った。結果は $^{11}\text{CO}_2$ のみが 50~60% の収率で得られた。これは担体反応に比べるかに微量の $^{11}\text{CH}_4$ が不純物として存在する酸素の存在に H^{11}CN の生成が阻害されるためであると思われる。事実、担体反応で酸素を添加した系では、ほぼ炭酸ガスになってしまう。不純物の酸素の分子はキャリアフリーで生成した $^{11}\text{CH}_4$ の分子に比べ 10 倍程度多い。したがって担体反応系と異なり、無担体反応では不純物(特に酸素)の反応が主となる。このようは不純物の影響を除くため、更によくつかの添加物の効果を調べ、 $^{11}\text{CH}_4$ 無担体放電反応によって生成する化合物(特に H^{11}CN) の挙動を検討する。

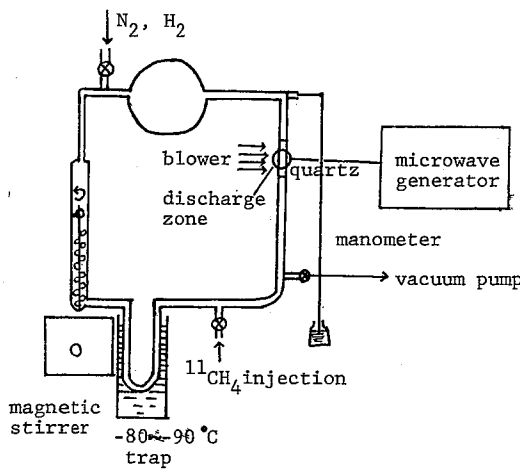


図-2. 放電反応装置

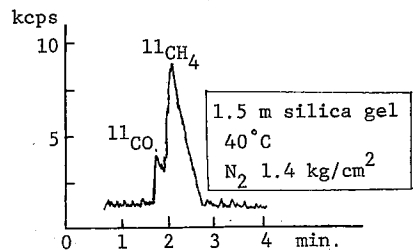


図-3. $^{11}\text{CH}_4$ 生成の確認

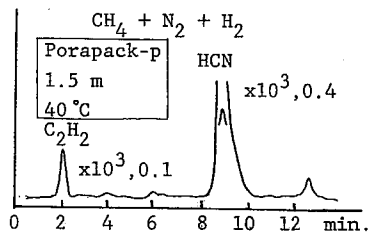


図-4. 担体反応のガスクロマトグラム

Ref.

1). J. C. Clark and P. D. Buckingham "Short-lived Radioactive Gases for Clinical Use"

(北里大. 衛) ○新澤和裕 籠 幸

核反応、 $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ からの反跳硫黄原子はエタンと反応し、硫化水素および他の硫黄原子を含む生成物を与える。現在迄、この硫化水素の生成過程をいくつかの添加物（一酸化窒素、酸素、硫化水素、メタンチオールおよびエタンチオール等）を用いて検討してきた。それぞれこれらの添加物の硫化水素生成に及ぼす影響は図1~3に示す通りである。

これらの結果を要約すると、

- ① 核反応系で生成した硫化水素は原子炉での照射中にラジカル等の攻撃により初期に生成した硫化水素が分解していることが、一酸化窒素の添加および保護剤として添加した硫化水素の効果から明らかとなった。
- ② 硫化水素の前駆体が何れも反跳硫黄原子とエタンとの stripping あるいは H-abstraction 等の反応で生成する SH species ではない。これは図3でのメタンチオールやエタンチオール（これら化合物の S-H 結合エネルギーは硫化水素の S-H 結合エネルギーよりも数 Kcal/mol 程度、低い）を添加したときの外挿値がほぼ零となることから支持される。
- ③ 図2中に示したように保護剤として硫化水素を添加した系に更に酸素を添加すると硫化水素の初期収率は減少している。この保護剤を添加した系で酸素を添加しない系と酸素を添加した系の初期収率の差、約3.6%が thermal 反応で生成しているように思われる。

上記の結果は光化学的に生成した硫黄原子とエタンとの反応で硫化水素の生成が熱化学的には 38.1 Kcal/mol の発熱反応であるにも拘らず、生成の報告はない。これについて前回の報告で硫化水素を与える硫黄原子は基底状態より 63.4 Kcal/mol 高い励起状態にある thermal 励起 S(^1S) 原子あるいはわずかに運動エネルギーを有する硫黄原子であると推察した。今回は上記二種類の硫化水素生成への寄与を調べるためにアルゴン反応系に添加した結果について報告する。

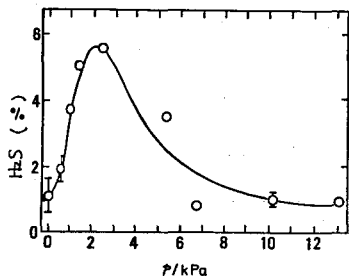


図-1. NOの添加効果

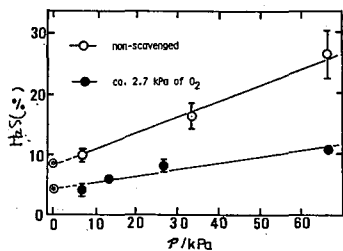


図-2. 硫化水素の添加効果

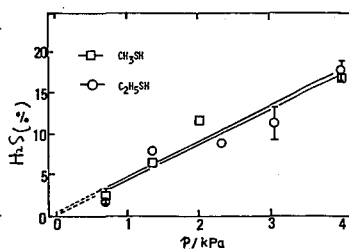


図-3. メタンチオール、エタンチオールの添加効果

実験 従来の反応系（エタンおよびジクロロジフルオロエタン）に更に水酸化ナトリウム、五酸化リンおよびよく還元した 800~900°C に熱した銅のメッシュを通して精製したアルゴンとエタンの圧力に対し、0.01~7 の比で封入し、更に保護剤として硫化水素を 6.7x 10² Pa、塩素源としてジクロロジフルオロエタンを 2x10⁴ Pa、それぞれ約 5ml の石英製アンパルに全圧約 9.4x10⁴ Pa とするよう封入した。

熱中性子照射は立教大学原子力研究所 Triga Mark II 型原子炉により熱中性子束、約

$1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$, 炉温にて1時間行った。照射終了後、キャリアを添加した後、分離用ガスクロマトグラフにより硫化水素を分離したが、この硫化水素のフラクションには同時に、ガスフロー計数管で放射能測定を行う際のクエンチングの原因となるジクロロジフルオロメタンが混入するため、硫化水素は、一担、水酸化ナトリウム溶液中に導き、硫化ナトリウムとして後、ジクロロジフルオロメタンを除き、再度硫化水素とした。

硫化水素の収率は同時に照射した、塩化アンモニウムからの ^{35}S の放射能と比較して求めた。

結果および考察 図-4に示すように硫化水素の生成はエタンの濃度が高くなるに従って増加している。これは添加した硫化水素と反跳硫黄原子との相互作用がエタンとの量に比べ、小さいので無視することから生じられるので、明らかに硫化水素はエタンとの相互作用により生成しているものと考えられる。またアルゴンの量が少くなるところでは、即ち、エタンの量が少くなるころでは、硫黄原子とエタンとの相互作用がエタンの濃度の高いところと比べ、小さくなる。したがって、エタンのモルフラクション0.5のところを基準として、各フラクションでの収率を規格化すると図-5に示す結果が得られた。

この結果はアルゴンの濃度の高いところで硫化水素の生成が著しく増加することを示している。即ち反跳硫黄原子の運動エネルギーが減少したところで効率よく硫化水素を生成していることを示している。この結果は図-2に示したように thermal 反応による生成と一致するように思われる結果である。しかしながら前述したように thermal 硫黄原子($\text{S}(1\text{D})$ や $\text{S}(3\text{P})$ の励起状態や基底状態)はエタンとの反応で硫化水素を与えない。更に $\text{S}(1\text{S}_0)$ 状態の励起原子の寄与も考えられるが、一般にこのように高い励起状態にある原子は極めて早く $\text{S}(1\text{D})$ や $\text{S}(3\text{P})$ に遷移すると考えられており、またこの原子とアルゴンとのクエンチングの速度は極めて遅い ($3.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{molecule}\cdot\text{s}$, C_2H_6 とでは $4.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molecule}\cdot\text{s}$)。

したがってこのように thermal 原子が反応に関係するとしても、図-5に示すようにアルゴン濃度の高いところでの顕著な収率の上昇はあらわれないと期待できる。このことから硫化水素の生成は運動エネルギーを有する硫黄原子が反応に関与しているものと思われる。更にその運動エネルギーの範囲は図-5の斜線で示した極めて狭い反応領域にあると思われる。このような領域にある硫黄原子は図-2に示した硫素スカベンジャーの影響を受けるような硫黄原子であると思われる。以上の結果および考察から硫化水素の生成は反応系の複雑さから、硫黄原子の運動エネルギーを定めることは困難であるが狭い範囲に分布しているわずかに運動エネルギーを有する硫黄原子が直接にエタンとの反応で硫化水素を与えていると結論される。

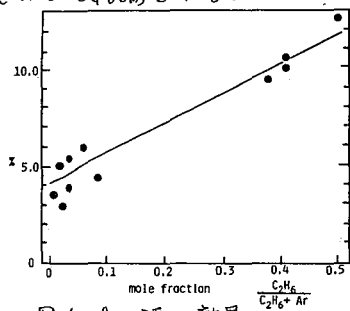


図-4 Arの添加効果

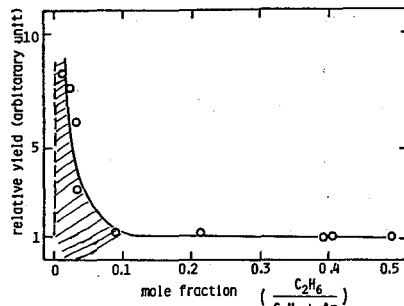


図-5. Arの添加による硫化水素収率の規格化した図

Ref. 1) 新澤 雅 第24回放射能討論会. 2) O.J.Dunn, S.F.Filseth, R.A.Young; J.C.P., 59 2892 (1973)

(原研) ○ 工藤博司 奥野健二

1. 目的: 制御核融合炉(CTR)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。ブランケットに使用するトリチウム増殖材は、①Li原子密度が高く増殖性の良いこと、②トリチウムの回収が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構造物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。これらの条件を満す物質の一つとして酸化リチウム(Li_2O)があり、演者らはその熱化学的性質および中性子照射した Li_2O 中でのトリチウムの化学的挙動を研究してきた。その他の有望な固体ブランケット候補物質として、 $LiAlO_2$ 、 Li_2SiO_3 などの高融点酸化物、 Li_7Pb_2 、 $LiAl$ などの金属間化合物を挙げることもできる。本研究で取り上げた炭化リチウム(Li_2C_2)も、有望な固体ブランケット物質の一つである。その熱化学的性質および中性子照射した Li_2C_2 中に生成するトリチウムの化学的挙動について研究し、CTRブランケット物質としての可能性について検討した。

2. 実験: Li_2C_2 粉末(純度96-98%, 100μツジ)は、アルゴン封入の状態にCERAC/PURE社から購入した。使用前に真空中で2時間の熱処理(250℃)を施し、 H_2O 、 C_2H_2 、 CO 、 CO_2 などの不純物を除去した。

$Li_2C_2(s)$ 上の平衡蒸気の測定には、四重極質量分析計(AGA 360)を備えた超高真空実験装置(室温における真空度: 2×10^{-9} Torr)を使用した。試料は、直径1mmの小孔を有するモリブデン製Knudsenセルに装てんし、最高1100℃にまで加熱した。試料温度の測定には、セルに密着したPt-Rd(13%) $-Pt$ 熱電対と非接触赤外線放射温度計(VANZETTI社製)を併用した。質量分析計のイオン電流(I)出力から平衡蒸気圧への変換には、 $2Li(g) \rightleftharpoons Li_2(g)$ の平衡定数と $I(Li^+)$ および $I(Li_2^+)$ の強度比から求めた圧力変換係数を用いた。

トリチウムの挙動を検討するための試料は、石英アンプルに減圧封入し、JRR-4原子炉のDパイプ照射孔(熱中性子束: $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で1分間照射した。中性子照射した Li_2C_2 を真空中で加熱し、気相に遊離するトリチウムをアルゴンを

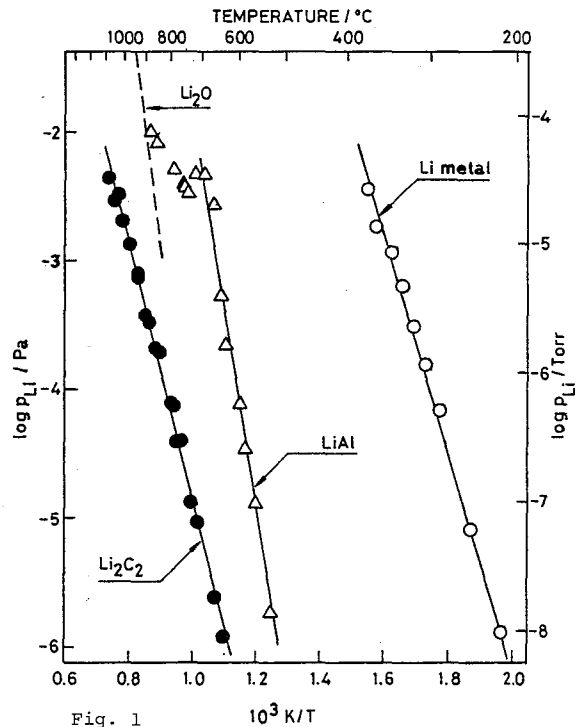


Fig. 1

キャリアガスとしてラジオガスクロマトグラフに導き、その化学形を分析した。ガスクロマトグラフから流出した成分の放射能は、ガスフロー型比例計数管を用いて測定し、コールドトラップ(-72°C)に捕集した成分(HTO)の放射能測定には液体シンチレーション計数器(BECKMAN LS-100)を使用した。HT放出速度の測定にあつては、試料を乾燥ヘリウム(99.999%)気流中で加熱した。

2. 結果および考察: (1) 熱化学的性質 試料を600~1100°Cの温度範囲で加熱した時に観測された $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s})$ 上の平衡蒸気種は、 $\text{Li}(\text{g})$ のみであつた。その平衡蒸気圧 P_{Li} を図1に示す。同図には参考のため $\text{Li}(\text{s})$, $\text{LiAl}(\text{s})$ および $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ 上の P_{Li} をも示した。 $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s})$ 上の $\text{Li}(\text{g})$ 平衡蒸気圧は $\log P_{\text{Li}}(\text{Torr}) = 3.53 - (9.95 \pm 0.20) \times 10^3/T$ と表わされ、第2法則処理によって求めた $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Li}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s})$ 反応のエンタルピー変化は、 $\Delta H_{1120}^\circ = 91.1 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ となる。 Li_2C_2 の融点(m.p.)は1000°C以上と言われているが、確かな値は報告されていない。本実験では少なくとも真空中で1100°Cにまで加熱した試料の融解は認められなかった。図1の金属リチウム(m.p. 186°C), LiAl (m.p. 717°C), Li_2O (m.p. 1570°C)について得られた P_{Li} との比較から、 Li_2C_2 は真空中ではかなり安定な物質と考えられ、CTR 固体ブランケット物質として望ましい熱的性質を有している。

(2) トリチウムの挙動 中性子照射した Li_2C_2 粉末を真空中で加熱(600°C)すると、試料中に生成したトリチウムの99%以上が1時間以内に気相に遊離する。¹⁾ このトリチウムの化学形は、前処理を施した試料にあつては97%以上がHTであり、微量成分としてHTO, CH_3T および C_2HT が検出された。しかし、前処理をしない試料からは、かなりの割合でHTO(11%), CH_3T (7%) および C_2HT (31%) が放出された。十分に前処理を施し、不純物を除去した試料から放出されるトリチウムは大部分HTであることから、その放出速度を測定した。図2に、乾燥ヘリウム気流中で試料を加熱して求めたHT放出曲線を示す。 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ からのHTO(g)放出曲線と比較すると、 $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s})$ からのトリチウム回収の温度条件は約200°C高くなる。しかし、CTR 固体ブランケットの設計温度は400~800°Cの範囲にあるので、特に問題はない。

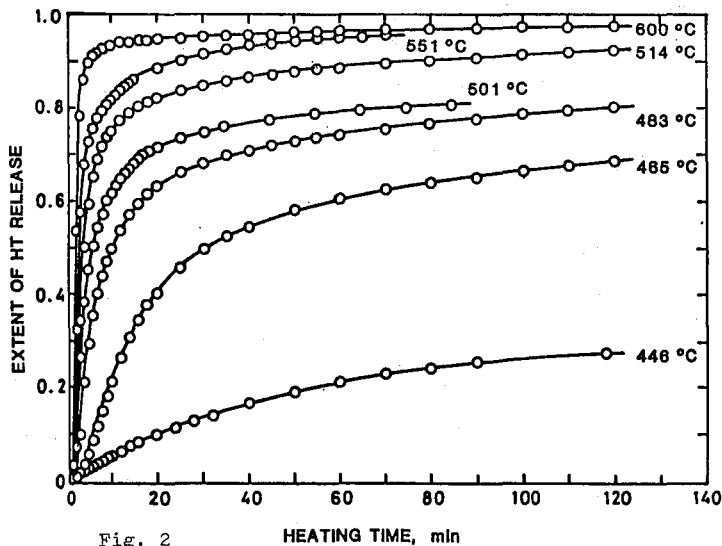


Fig. 2

1) 奥野健二、工藤博司; 日本化学会第23春季年会, 東京(1981).

(原 研) ○佐伯正克, 荒殿保幸, 中島幹雄, 横山淳, 立川圓造

(諸言) 演者らは先に UO_2 中におけるトリチウム(T)の挙動を調べ、 ^{235}U の核分裂で生じたTは、熱拡散により未照射 UO_2 中に導入したTより、明らかに拡散しにくいとを見いだした。これは反跳Tが作るポットゾーン内で、Tがマトリックス原子と化学的相互作用を行うためであると考えられる。本報では水素同位体とマトリックス原子が強い化学結合を形成することが分かっているより単純な系として、シリコン単結晶(sc-Si)を選び、Tを核反応を用いて打ち込み、Tの加熱放出挙動を調べ、熱拡散で導入したTの挙動との比較を試みた。

(実験) 小松電子製厚さ1mmのウェハ—および信越半導体製の10mm角の直方体sc-Siから、ダイヤモンドカッターを用い $10 \times 10 \times 1$ mmの大きさにsc-Si試料を切り出し、そのままあるいは表面研磨を行なってから実験に供した。シリコン多結晶体(pc-Si)試料は和光純薬製9-9の高純度塊状シリコン結晶から、厚さ1mmに切り出して用いた。T源には主に $^6Li(n, \alpha)T$ 反応を用いたが、比較のために $^3He(n, p)T$ 反応も利用した。中性子照射はJRR-4のTパイプ($\sim 8 \times 10^{19} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)で1~10分間行なった。Tの加熱放出挙動は石英反応管とタンタル製ポートを用い、 $5^\circ C/min$ で室温から $1000^\circ C$ まで等速昇温加熱することにより調べた。Tの拡散定数は $400 \sim 600^\circ C$ での等温加熱により放出されるTの放出率、 $f(t)$, から次式により算出した。ここで、 R : シリコン中でのTの飛程、 D : 拡散定数($cm^2 \cdot sec^{-1}$), t : 時間(sec)である。

$$f(t) = (4/R) \times \sqrt{Dt} / \pi \dots \dots \dots (1)$$

(結果と考察) (I) sc-Si中のTの分布: (1)式に示したように反跳法による拡散定数の測定には、試料中でのTの分布が重要な意味を持つ。そこでTを打ち込んだsc-Siを表面より少しずつ研磨し、sc-Si試料を液体シンチレータ中に直接投入する方法により、Tの内部分布を調べた。T濃度は表面が一番高く、飛程 6Li をT源とした場合 $9\mu m$ と計算されている) 末端までほぼ直線的に減少していることが分った。この結果照射後、試料を冷却得存しなくとも、Tの初期分布は保たれることが明らかとなった。

(II) 等速昇温加熱: He 気流中でsc-Siから放出される気体状Tを液体窒素温度に冷却した活性炭トラップに捕集後、ラジオガスクロマトグラフで放出化学形を調べた。捕集されたTの99%以上がHTであった。 6Li をT源とした場合、sc-SiからのTの放出は $500^\circ C$ 付近より始まり、 $660^\circ C$ 付近にピークを形成し、 $800^\circ C$ 付近ではほぼ放出が完了する。pc-Siに打ち込まれたTの放出スペクトルも、sc-Siの場合と類似していた。

キリマガスも純 He から $He + 2\% H_2$ に変換してもsc-SiからのTの放出スペクトルに変化は認められなかった。これはシリコンからのTの放出に、表面脱離反応があまり関与していないことを示すものである。従って拡散定数の測定には $He + 2\% H_2$ 雰囲気を用いた。

(III) 等温加熱: $400 \sim 600^\circ C$ の間で測定したsc-Siおよびpc-Si中でのTの拡散定数のアレウスプロットを図1に示す。 6Li をT源とした場合には、図から明らかのように、sc-Si中とpc-Si中の値の間に有意の差は認められない。これは少なくとも $400 \sim 600^\circ C$ の

温度領域では粒界や転位などによる短回路拡散も考慮しなくても良いことを示している。また表面研磨を行わずそのまま実験に供した場合でも、Tの拡散定数に大きな差は認められなかった。従つてシリコンの場合には、表面のSiO₂被膜がTの強力な拡散障壁とはならないことを示している。さらに、金を62ppbドープしたsc-Siについても、拡散定数はほぼ同一直線上にのっており、この程度の金不純物はTの拡散に大きな影響を与えないことが分つた。⁶LiをT源とした場合の結果は最少乗法により、(2)式で示される。

$$D = 2.66 \times 10^5 \exp(-59,400(\text{cal/mol})/RT) \dots (2)$$

図1にはICHIMIYAらによつて報告された、熱拡散によりsc-Si中に導入したTによつて得られた(2)式も参考のために示した²⁾。

$$D = 4.2 \times 10^5 \exp(-13,000(\text{cal/mol})/RT) \dots (3)$$

(2)式で与えられる反跳で導入したTの拡散定数と、(3)式で与えられる熱的に導入したTの拡散定数では、400°Cで約5桁、600°Cで約2桁といずれも熱的に導入したTの方が大きな値を示した。また両方法の活性化エネルギーを比較すると反跳により導入した場合の方がはるかに大きな値であり、シリコン中でTが拡散しにくい状態にあることを示している。これは先に報告したUO₂中におけるTの挙動²⁾、Al₂O₃中におけるTの挙動³⁾と同じ傾向を示しており、反跳Tの作るポットゾーン内でTとSi原子がなんらかの化学的相互作用を起こす結果であると考えられる。

参考文献

- 1) T. ICHIMIYA, A. FURUTCHI, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **19**, 573 (1968).
- 2) 荒殿, 中島, 立川, 日比谷43春年会, 2516.
- 3) 荒殿, 立川, 中島, 佐伯, 原子力学会56年秋分科会.

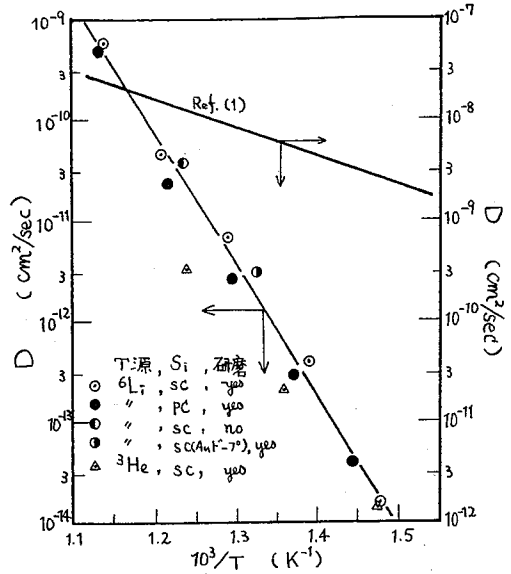


図1 拡散定数のアレーヌスプロット

O T. Asano*, A. Halpern and G. Stöcklin

(Institut für Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, F.R.G.,

* Radiation Center of Osaka Prefecture, Japan.)

1. Introduction.

Chemical consequences of the decay of tritium in large biomolecules may be caused by the internal radiolysis of the emitted electrons ($\bar{E}=5,7$ KeV), which have a range of only about 2 μm (av.) in water, or by the transmutation (${}^3\text{H} \xrightarrow{\beta^-} {}^3\text{He}^+$ decay effects). To study the relative role of these two effects, uracil was labelled with ${}^{14}\text{C}$ and tritium, the former traces the rest of molecules.

2. Experimental.

Synthesis. A suspension of 1 mCi of [$2\text{-}^{14}\text{C}$]-uracil in carbon tetrachloride containing bromine was refluxed for 10 h at 90 °C. Thus obtained [$2\text{-}^{14}\text{C}$, 5-Br]-uracil was stirred together with tritium gas (2 Ci, 100 % isotopic purity), 1N-NaOH and 10 % Pb/CaCO₃ for 1 h at 80 °C. [$2\text{-}^{14}\text{C}$, 5- ${}^3\text{H}$]-uracil was isolated from the reaction mixture by HPLC column. Recovery of ${}^{14}\text{C}$ -uracil:30 %; degree of double labelling:36 %.

Sample preparation. 1 ml aliquots of the aqueous [$2\text{-}^{14}\text{C}$, 5- ${}^3\text{H}$]-uracil solution (4×10^{-7} mole, 4 mCi ${}^3\text{H}$ and 25 μCi ${}^{14}\text{C}$) were sealed in breakable seal ampoules in presence of 1 % tert-butanol (I), of 400 torr oxygen (II) or of 1 % tert-butanol and nonradioactive uracil (4×10^{-6} mole) (III). The solutions were stored in dark for 100 d at 8 °C.

In another experiment, 1 ml aliquots of the aqueous [$2\text{-}^{14}\text{C}$]-uracil solution (3×10^{-7} mole, 20 μCi ${}^{14}\text{C}$) and tritiated water (7.7 mCi HTO/10 μl) were sealed in presence of 1 % tert-butanol (IV) or of 400 torr oxygen (V) to examine internal electron radiolysis.

Products analysis. After opening the ampoules on vacuum line, the gaseous products were analyzed by a temperature gradient gas chromatography (GC), and the products in liquid phase by high performance liquid chromatography (HPLC) using Aminex A 25 column. In HPLC, always 100 μl of sample was injected together with 100 μl of mixed solution of formyl urea, isobarbituric acid, alloxan and parabanic acid. Two eluents, 0.07 M sodium acetate buffer (AcOH/AcONa=1/2) in H₂O/ethanol (65/35) and 1.4 M sodium acetate buffer, were used stepwise. The flow rate of 0.07 M buffer was 0.2 ml/min; that of 1.4 M buffer was 0.5 ml/min. The eluate was fractionated in 20 ml glass vials (Packard) with 0.2 ml portions at 0.07 M buffer until the 60th fraction; 0.5 ml portions at 1.4 M buffer until the 175th fraction.

Activity measurements. The ${}^3\text{H}$ - and ${}^{14}\text{C}$ -activity of products analyzed by GC was measured with a gas proportional counter. The peaks emerged from the counter were collected and these activity were further measured to confirm its radioactive nuclides by a liquid scintillation counter (LS).

The ^3H - and ^{14}C -activity of HPLC fractions were counted by LS and were calculated with general equations of double isotopic analysis, respectively.

3. Results and Discussion.

On the products analysis, 17 peaks and 19 peaks were observed on GC and HPLC analysis, respectively. The pattern of chromatograms from the experiments with use of double labelled compound and with use of tritiated water was similar. Table 1 shows the G-values of the ^{14}C -labelled gaseous product and the ^{14}C labelled products in liquid phase.

Table 1. G-values of ^{14}C -labelled products

	^3H - β -Decay (transm.+radiol.)			Intern. radiol.		Ext. ^{60}Co - γ rad.	
	t-but.	O_2	t-but. + uracil	t-but.	O_2	t-but.	O_2
Gaseous Product*	18 ± 6	337 ± 47	$104 \pm \text{---}$	14 ± 5	317 ± 28	---	---
Products in liquid phase	0.41 ± 0.05	1.34 ± 0.19	0.16 $\pm \text{---}$	0.52 ± 0.12	0.60 ± 0.13	0.2 ± 0.05	2.2 ± 0.4
Dose rate ($\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$)	0.5			0.94		16	
Dose (Gy)	1.2×10^3			2.2×10^3		1.2×10^3	

* $G(^{14}\text{CO}_2) \times 10^5$,

If only one uracil molecule would be destroyed, or one molecule would be formed per one ^3H -decay, then the G-values must not exceed $0.02 [1/(5700 \text{ eV}) \cdot (100 \text{ eV})]$. Since the observed $\Sigma G(^{14}\text{C-products})$ are always much higher (0.41, 1.34 and 0.16 under the conditions I, II and III, respectively), β^- -radiolysis obviously predominates. However, it is worth mentioning that under the condition III when radiolysis was depressed, the HPLC analysis reveals one peak (x_{12} , unidentified) which gives G-value almost 0.02. This can tentatively be assumed as characteristic for the transmutation.

As the ^{14}C -labelled gaseous product, only $^{14}\text{CO}_2$ could be seen, however, with negligibly small yield. This is in contrast to the findings in the decay of ^{125}I in [$2\text{-}^{14}\text{C}$, $5\text{-}^{125}\text{I}$]-uracil system where great amount of ^{14}CO and $^{14}\text{CO}_2$ are produced [1].

Thus, while the decay of ^{125}I shows drastic transmutation effects, present results demonstrate that the damage from ^3H -decay is relatively mild.

4. Acknowledgement.

The authors wish to thank Dr. E. A. Evans (Amersham) for his kind information concerning the synthesis of double labelled uracil, and Dr. G. Kloster and Mr. M. Schüller for their valuable help.

Reference: [1] R. Deutzmann and G. Stöcklin, Radiation Reserch 87, 24-36 (1981).

(静大理工放射化研) ○ 長谷川 國彦 田見 秀行
(静大理工) 吉永 光一

簡単な DNA の一つであるプラスミド DNA pBR322¹⁾²⁾ を用いて、トリチウムによる DNA の損傷について検討した。また、このトリチウムによる損傷と ^{60}Co の γ 線および X線照射を行った場合のそれと比較検討した。

プラスミド DNA の特異的な性質、スーパーヘリックス、スーパーコイルまたはスーパーツイストと呼ばれる形態を利用して簡単に放射線による損傷を見ることが出る。

実験 プラスミド DNA pBR322 はフェーノール精製したもので、 0.5 mg/ml 濃度のものを TE buffer (10 mmol Tris HCl , $\text{pH } 7.5$, 1 mmol EDTA) に溶かしたものを試料とした。

トリチウム水、 γ 線および X線による照射によって損傷を受けた DNA は、すべて 1% アガロースゲルによる水平型電気泳動で分析した。電気泳動は電流 100 mA 、電圧 100 V で約 1.5 時間泳動を行なった。得られたゲルを紫外線の透過光を用いてポラロイドカメラで撮映した。図 1 に示すように X線照射を行なった時のゲルの写真である。上から下へゲル電気泳動を行なったもので、一番下の列は Covalently closed circular (CCC DNA) で一番上の列は Opened circular (OC DNA) である。CCC DNA はコンパクトで OC DNA よりも流体力学的抵抗が小さいためアガロース電気泳動では大きな移動度を示すこととなる。OC DNA と CCC DNA の中間には一本鎖切断によって生じる Linear DNA (L DNA) がくることは EcoRI 切断によって得られた L-DNA の泳動によって確かめられた。それぞれ得られたネガがフィルムから吸収波長 600 nm における黒化度測定を行ない、損傷を受けない DNA (CCC DNA)、一本鎖切断された DNA (OC DNA) および直線状になった DNA (L DNA) のそれぞれの面積から CCC DNA の残存百分率を求めた。

結果および考察

図 2 にトリチウムによる場合、図 3 に ^{60}Co γ 線照射による吸収線量と残存百分率の関係を示した。両図からわかるように、トリチウムによる場合は 830 rad/day および 83.0 rad/day における線量率依存性が認められる。 γ 線による場合も同様で、 $2.9 \sim 49.0\text{ rad/min}$ の範囲の線量率については、その効果はなかつた。また図から、吸収線量が約 $2 \times 10^3\text{ rad}$ 以上の線量においては、

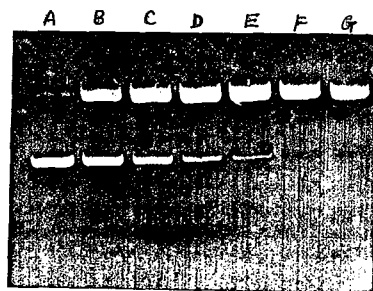


図 1. X線照射したときのプラスミド DNA のアガロースゲルの写真

A: コントロール, B: 1960 rad
C: 3920 rad , D: 5880 rad
E: 7840 rad , F: 9800 rad
G: 11760 rad

decay rateが小さくなることがわかる。高い線量においては、様々な長さで寸断されたDNA (Broken pieces of DNA)が先に述べたゲル電気泳動では一定のbandとして顯れない結果であると考えられる。本来ならば破線となると考えられるが、寸断されたDNAの量だけ折れ曲ったものと考えられる。なお、トリチウムのβ線のエネルギーの10倍程度のエネルギー186keVをもつX線で照射したときのdecay rateは、ほぼトリチウム(図2)と同じ結果を得た。

種々の放射線でDNAを照射した場合、寸断されたDNAは細胞内において修復不可能であると考えられ、細胞の致死効果と密接な関連性があると予想される²⁾。従って線質の異なる各種放射線で照射したときの危険度を比較するため、吸収線量10⁴radにおけるBroken piecesの収率百分率をつぎの式から算出した。

$$\text{Broken pieces of DNA} / \text{Total DNA}$$

$$= (\text{Observed survival \%} - \text{Real survival \%}) / \text{observed survival \%}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{Real survival \%} &= \frac{\text{ccc DNA}}{\text{cccDNA} + \text{OcDNA} + \text{LDNA}} \times 100 \end{aligned}$$

$$\text{Real survival \%} = \frac{\text{ccc DNA}}{\text{total DNA}} \times 100$$

$$(\text{total DNA} = \text{cccDNA} + \text{OcDNA} + \text{LDNA} + \text{broken pieces of DNA})$$

その結果、トリチウム、X線、γ線の場合の収率%は、それぞれ43, 38, 33%を得た。

文献 1) Bolívar. F. et al., Gene 2, 95-113 (1977).

2) Sutcliffe J.G., Cold Spring Harbor Symp. Quantitative Biol. 42, 77-99 (1978)

3) McGrath. R.A., Nature 212, 534-535 (1966).

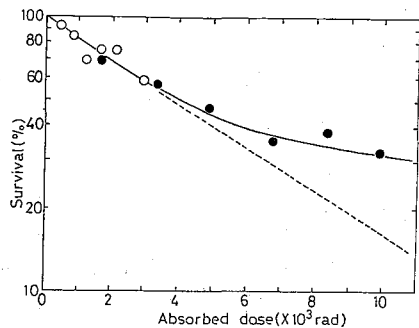


図2. トリチウム水による吸収線量とcccDNAの残存百分率

○: 83.0 rad/day, ●: 830 rad/day

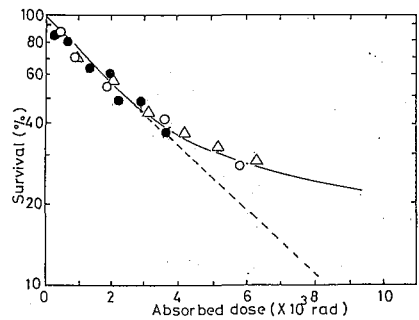


図3. γ線照射による吸収線量とcccDNAの残存百分率

△: 2.9 rad/min, ●: 24.5 rad/min

○: 49.0 rad/min

武蔵工大・原研 ○鈴木章悟, 本多照幸, 鈴木忠美, 平井昭司

1. はじめに

世界のエネルギー情勢の変化に伴ない、石炭は石油代替エネルギーとして再び注目されている。石炭および石炭燃焼後の残渣であるフライアッシュに含まれる微量元素を分析することは、今後の石炭使用量が増大することによる環境への影響を考えるうえで重要なことである。本研究ではこのような理由により、石炭およびフライアッシュ中の微量元素を非破壊中性子放射化分析により、多元素同時定量する方法を検討した。試料としては、NBS (National Bureau of Standards) の石炭およびフライアッシュの標準試料を用いた。そして本研究による分析値とNBS保証値との比較を行い、分析法の信頼性についても検討を行った。

2. 実験

試料はNBSの瀝青炭 (SRM 1632a)、亜瀝青炭 (SRM 1635) およびフライアッシュ (SRM 1633a) を凍結乾燥したのち、シリカゲルを入れたデシケータに保存したのちから約25~150 mg を精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入した。各試料とも重量を変化させて4~10種類作った。

照射は生成核種の半減期により、長短2種類の条件で照射した。短時間照射は当研究所の原子炉の気送管で2分間照射し、2~15分の冷却後、Ge(Li)検出器と8192チャンネル波高分析器 (GAMAシステム) で4分間測定し、 ^{27}Al , ^{52}V , ^{51}Ti , ^{49}Ca を定量した。さらに8~70分の冷却後、15分間測定し、 ^{24}Na , ^{56}Mn , ^{38}Cl , $^{116\text{m}}\text{In}$, $^{87\text{m}}\text{Sr}$, $^{152\text{m}}\text{Eu}$, ^{165}Dy を定量した。

長時間照射は原子炉の中央実験管で5時間照射し、3~12日の冷却後、1~17時間測定し、 ^{24}Na , ^{82}Br , ^{42}K , ^{76}As , ^{140}La , ^{153}Sm , ^{187}W , ^{239}Np , ^{175}Yb , ^{177}Lu を定量した。さらに15~50日の冷却後、5~40時間測定し、 ^{124}Sb , ^{58}Co , ^{152}Eu , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{232}Pa , ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{134}Cs , ^{86}Rb , ^{85}Sr , ^{169}Yb , ^{177}Lu などを定量した。また長時間照射の試料については、Ge(Li)検出器と井戸型NaI(Tl)検出器によるアンチコンプトン計測法を用いて、同時計数および逆同時計数によっても測定した。

3. 結果

Table 1 にアンチコンプトン計測法を用いない通常のGe(Li)検出器で測定し、GAMAシステムで解析した分析結果をNBSの保証値とともに示す。分析結果はそれぞれ4~10種類の試料重量を変化させた試料の平均値である。亜瀝青炭 (SRM 1635) ではNaの含有量が多いため、瀝青炭 (SRM 1632a) に比べて分析が困難な元素が多い。フライアッシュ (SRM 1633a) では感度のよいScの含有量が多いため長寿命核種の分析精度が悪くなっている。全体としてNBSの保証値とよく一致しているものが多かった。

Table 1 Concentrations of elements in coal and fly ash samples and comparison with NBS values

Unit : ppm

Element	SRM : 1632a		SRM : 1635		SRM : 1633a	
	this work	NBS*	this work	NBS*	this work	NBS*
Al	29000	(31000)	3100	(3200)	146000	(140000)
V	42	44 ± 3	4.3	5.2 ± 0.5	290	(300)
Ti	1550	(1800)	230	(200)	7700	(8000)
Ca	2600	2300 ± 300	5500		10600	11100 ± 100
Cl	800		ND		ND	
In	0.056		ND		0.16	
Dy	2.3		ND		16	
Mn	26	28 ± 2	19.2	21.4 ± 1.5	159	(190)
Sr	93		117		830	830 ± 30
Eu	0.53	(0.5)	0.061	(0.064)	3.9	(4)
K	4000	4200 ± 200	ND		18200	18800 ± 600
Na	840	840 ± 40	2400		1800	1700 ± 100
W	0.71		0.19		5.9	
As	8.9	9.3 ± 1.0	0.41	0.42 ± 0.15	146	145 ± 15
Br	37		1.13		2.2	
La	10.6		1.39		62	
Sm	2.9		0.34		20	
U	1.26	1.28 ± 0.02	0.25	0.24 ± 0.02	10.3	10.2 ± 0.1
Yb	1.02		0.188		6.8	
Lu	0.33		0.061		2.2	
Ba	100		58		1170	(1500)
Rb	26	(31)	0.58		124	131 ± 2
Th	4.1	4.5 ± 0.1	0.59	0.62 ± 0.04	22.5	24.7 ± 0.3
Cr	32.7	34.4 ± 1.5	2.8	2.5 ± 0.3	188	196 ± 6
Ce	28	(30)	3.4	(3.6)	160	(180)
Fe	10900	11100 ± 200	2400	2390 ± 50	94000	94000 ± 1000
Sb	0.62	(0.6)	0.157	(0.14)	6.4	(7)
Ni	18.2	19.4 ± 1.0	1.73	1.74 ± 0.1	123	127 ± 4
Tb	0.26		0.040		2.1	
Sc	5.3	(6.3)	0.57	(0.63)	34	(40)
Ta	0.33		0.045		1.65	
Cs	2.3	(2.4)	0.065		10	(11)
Co	6.5	(6.8)	0.65	(0.65)	44	(46)

ND: Not detected.

* Data from NBS certified values. Values in parentheses are information values only, i.e., not certified.

切込焼古窯出土品の放射化分析

名工 試 ○ 河島 達 郎、松 野 外 男

1. はじめに 我が国磁器の起源は江戸時代の前期1610年前後とされ、中国にくらべると千年以上、安南・朝鮮にくらべても数百年おくれており、磁器に関してはいつに比ぶるしい後進国である。それゆえにまた白磁に対する憧れは根強く、肥前有田に花開いた磁器の焼成技術は、当時としては驚くべき技術革新であり、また待望久しいものであった。鍋島藩はこの白磁秘法の藩外流出を厳しく取り締ったにもかかわらず、向もなく隣接する氏雄、平戸、大村藩や若干離れた島津藩に磁器技法が飛火した。九州以外では1650年代から1670年代にかけて、備後姫谷、加賀丸谷、そして千数百キロ離れた陸前の一寒村切込にそれぞれ磁器窯の煙が上がった。そしていずれも僅かの年数のうちに廃絶したが、切込焼は何度も再興の煙上がり、現在に至っている。最盛期は化政より幕末に至る60年間で、その優品は朝鮮の李朝とか初期伊万里染付に酷似し、見分けが困難とされている。この切込左窯出土品を熱中性子放射化分析し、これまでにしらべた他地域磁器原料および製品との分類をこころみた。

2. 実験の方法 試料は東窯、西窯出土品8片(主として染付製品。窯道具1片を含む)および付近産出の陶石2片である。各試料は始めアルミナ乳鉢で粗砕し、40倍率の顕微鏡観察により表裏の無い胎土のみの部分を鑿び出し、最終的にはメノウ乳鉢で細粉とした。試料粉末15mg前後を高密度ポリエチレンフィルムに密封し、京大原子炉Pu-3にて、4分および40分照射した。前者は63cc井戸型Ge(Li)半導体検出器-2KPHAシステムを用い、放射化6時間後よりon wellによるγ線測定を1回おこなひ、後者は数日間冷却後in wellによるγ線測定を、1時間以上に亘って数回おこなった。前者の測定により⁵⁶Mn(T_{1/2}=2.58h)から⁴²K(12.52h)、²⁴Na(15h)などの短寿命核種の、後者の測定からは中程度の寿命の⁷⁶K(26.3h)や⁴⁰La(40.27h)など、そしてより長寿命のもの¹⁵²Eu(12.2y)までの核種を利用する定量をおこなった。

未知試料と同時に照射した標準試料(NBSのSRM-1571, 1577、

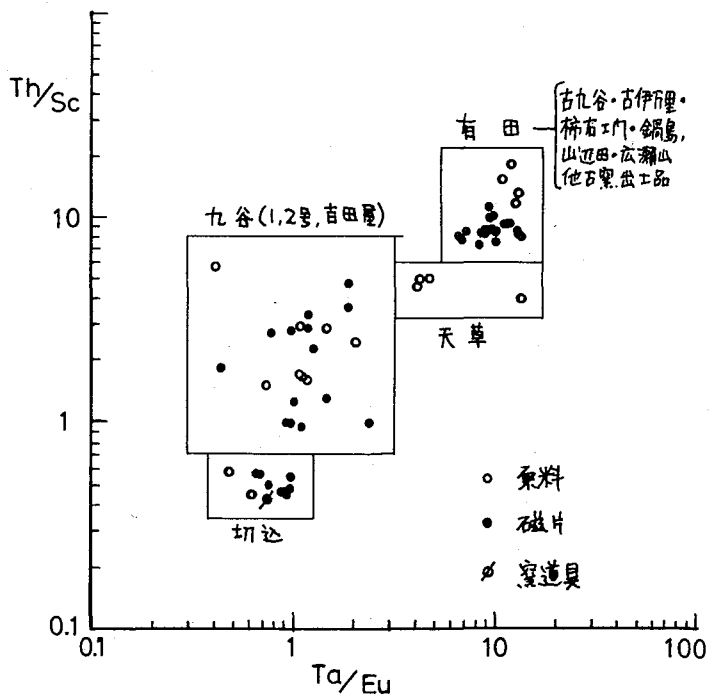


図1. トリウム/スカンジウム比とタンタル/ユウロピウム比との相関による分類

1632, 1633, G.S.J.のJG-1, JB-1)との比較により定量した。定量に先立って標準試料相互の値をチェックし、値のそろわぬ元素(ワロムと金)は除外した。

3. 結果 24元素を定量した。他地域の原料および製品と比較すると、かなり低濃度の元素(セシウム、コバルト、トリウム)があると同時に、またその逆の元素(一部の希土類、スカンジウム)もあり、一義的に論ずることはできない。

比較的良好に分類できた例として図1を示した。有田地区の泉山陶石、古九谷、古伊万里、柿石エ内、金剛島^{その他}、山辺田、衣瀬山等諸古窯出土品と、江戸時代以来今日まで最大に利用されている天草陶石、また九谷地区での九谷諸地域の陶石、九谷1-2号、九谷吉田屋古窯出土品、および切込などの4地域が、トリウム/スカンジウム比とタンタル/ユウロピウム比との相関係数により分類できた。

また興味深い現象は希土類元素存在量であり、図2に切込、九谷1号、古伊万里、天草陶石各1点を任意に選んで示した。天草陶石のイッテルビウム、ルテチウム濃度の急激な低下という現象は例外的に特異なものであるが、他3点の試料についても、それぞれに特徴のある現象がみられる。之等3点は一見類似のパターンを示しているように見えるがよく観察するとそれぞれ独自の態様を持ち、例へば切込焼はランタン、セリウム濃度は最低であるが、ユウロピウム以下は最高値を示し、一オ古伊万里は、2カセウム以下が落ち込んでいる。また九谷1号

ものは両者の中間を示している。この関係をセリウム/ユウロピウム比でくくったのが図3である。この結果から図2は偶発的な現象ではなく、各地域の特徴を示すものであり、希土類元素とくにセリウム/ユウロピウム比はそれぞれの地域に特有の値を与え、各地域の分類に役立つ指標元素であることが理解できる。このセリウム/ユウロピウム比を利用して分類をこころみたと図4であり、ここではハフニウム/タンタル比との相関をみた。切込地区のものは九谷地区のものと一部が重なり意味であるが、有田と天草地区のものは完全に分離している。(参考文献、古賢孝：切込焼(1974)雄山閣)。

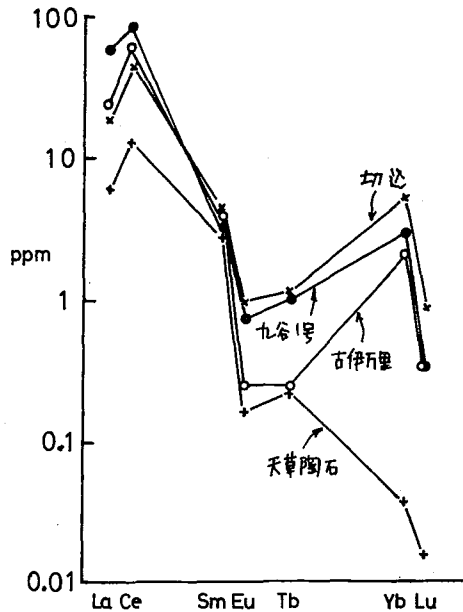


図2. 4地域の希土類元素存在量(ppm)の相関

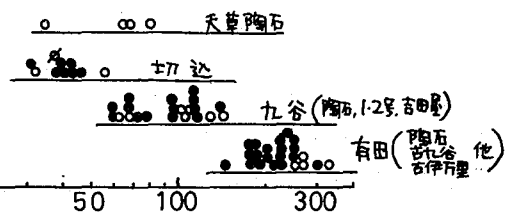


図3. セリウム/ユウロピウム比による比較

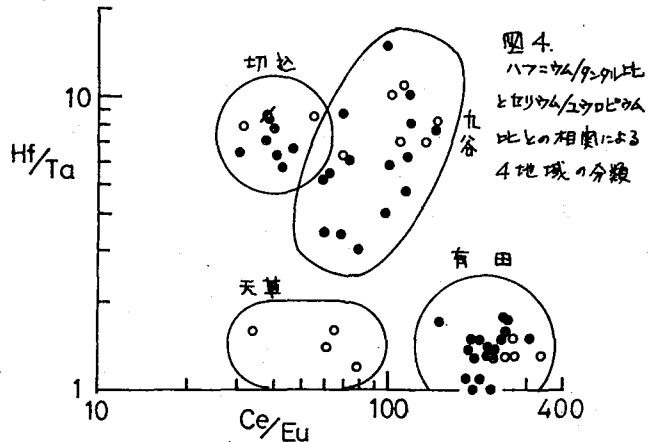


図4. ハフニウム/タンタル比とセリウム/ユウロピウム比との相関による4地域の分類

(奈良教育大)の三辻利一, 山本成顕

1. 演者らは分析化学的手法による古代土器の産地推定法を開発するため、その基礎データとして、全国の窯跡出土須恵器を分析して来た。その結果、フオッサマグナの東側の関東・東北地方の須恵器には、西側の東海・近畿・中国地方のものに比べてRb量が少なく、逆にSr量が多いという傾向があることが分かった。この結果を使うと、この西地域間の土器の流通は分析結果から容易に追跡できる。フオッサマグナの東側に相当する長野県内の遺跡からは東側の特性を持つていない、言い換えれば西側の特性を持つて土器がしばしば出土する。本報告では、それらの土器の産地を推定した結果について報告する。

2. 土器片は長野県教育委員会をはじめ、各地の教育委員会、博物館などから提供されたものである。土器片を表面を研磨し、100~200メッシュ程度に粉砕した。粉末試料はエネルギー分散型蛍光X線分析法でRb, Sr, Feを、また、京大原子炉にて中性子放射化分析法によりNa, Mnを定量した。また、Na/Kの比は放射化分析法によって求めた。データは同時に測定された岩石標準試料JG-1の分析値で規格化された。

3. 図1には、長野県と名古屋市の窯跡出土須恵器のRb-Sr分布図を示してある。典型的なフオッサマグナの西側型と東側型の分布形を示す。中央に引かれた新産線軸は全国の須恵器のRb, Srの平均値を示す。一方、NaはRbのように大きな地域差を示さず、狭い地域の地域差を示す因子であることが分かっている。長野県と古代から窯業生産地として知られる東海地方の須恵器のNaの特性を図2と比較してある。各地の須恵器の全分析値を包含するように領域線は引かれている。この結果を見ると、とくに、岐阜・名古屋地方の須恵器は長野県のものから完全に分離しており、これらの地域間の相互識別には、Na因子はきわめて有効であることを示している。この結果を使って、長野県の一部の遺跡から出土した須恵器、元の産地推定をした結果も図2に示してある。塩尻市の平出遺跡から出土した試料番号20120, 20121, 20125と、同じく高田遺跡から出土した20122の須恵器、および松本市大村廃寺の瓦、20126の5点は明らかに地元長野県のものではなく、外部からの搬入物であることを示している。そして、その産地は近くの東海地方の中でも岐阜・名古屋周辺であることを図2から分かる。これに対し、明科町の明科廃寺の瓦はすべて地元産であった。このように長野県内のものと岐阜・名古屋周辺のものとの識別にはNa因子は有効である。そこで蛍光X線分析による有効因子であるRbと、放射化分析による有効因子であるNaを組合せて2次元分布図を作り、長野県の須恵器と名古屋市のものとの比較をしたのが図3である。きわめて明確な地域差を示す。したがって、長野産か名古屋産かを識別するには図1のRb-Sr分布図とともにRb-Na分布図も有効である。この分布図を使って、長野県下の他の遺跡(諏訪郡原村、大石遺跡; 岡、居沢尾根遺跡; 岡谷市、榎垣外遺跡; 岡、ウバガフトコロ古墳; 岡、カロウトイン古墳; 茅野市金沢、判、木山西遺跡)から出土した須恵器、縄文土器で明らか長野産でないものを検出した例を図4に示す。これら

の産地は何処か、目下、詳細に検討中である。このようKフオッサマグナの東側の長野県K、西側の隣接する岐阜・名古屋周辺から土岩が搬入されていたことが分析化学的手法で明らかになった。今後、この方法がより大々的に適用され考古学に有意義な情報を提供する事が期待される。

図1 名古屋と長野県の須恵器の地域差

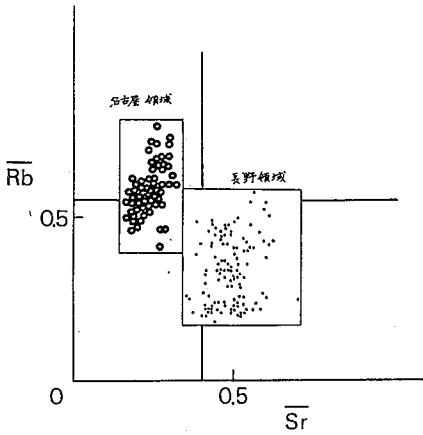


図2 長野県内の産跡と須恵器の分析

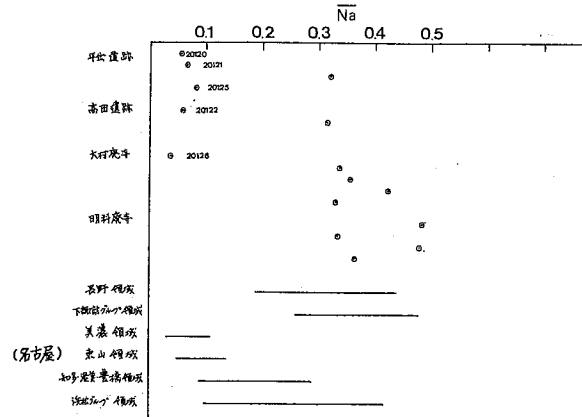


図3 長野県と名古屋市の須恵器のRb-Na分布

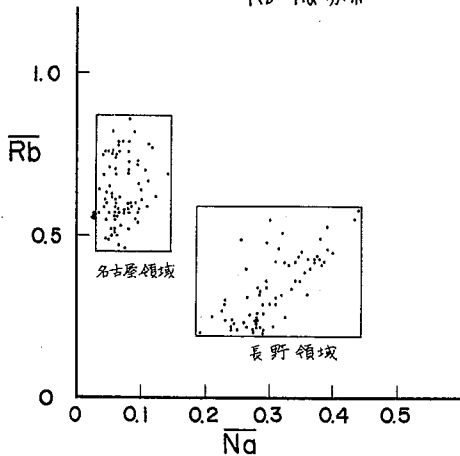
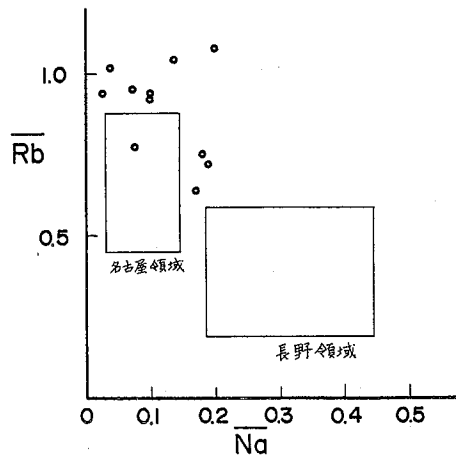


図4 長野県外からの搬入物



(東大理, 無機材研* 東文研**) ○富沢 威, 牧島亮男*, 下平高次郎*
江本義理**, 富永 健

1. はじめに

本邦出土の古代ガラスは、弥生時代の遺跡で発見されたガラス製品が最も古い。遺跡から発見されたガラス製品には、勾玉、管玉、小玉、丸玉、塞杆状ガラス器、釧、璧などがあり、そのガラス組成は、ソーダ石灰系ガラス、カリ石灰系ガラスおよび鉛ガラスに分類される。古代ガラスの化学組成はガラス材の製造原料や、その製造技術が用いられた時代の特色を反映していると考えられることから、産地や製造技法の推定などの考古学の課題を解明する手がかりになる可能性がある。本報では、広島県矢谷遺跡(弥生時代)から出土した濃紺色(4点)と濃緑色(1点)のガラス片計5点、福岡県勝浦15号墳(古墳時代)から出土した濃紺色の丸玉(2点)と小玉(2点)、青色の小玉(3点)赤色、黄色の小玉等(6点)計13点を、非破壊中性子放射化分析で、主成分元素および微量元素を定量し、時代の異なる二つの遺跡から出土したガラス片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、試料各20mg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・4096チャンネル波高分析器により5分間と線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、試料各20mg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、7日間冷却後6000秒、1ヶ月冷却後10,000~60,000秒 Ge(Li)半導体検出器・1024チャンネル波高分析器および4096チャンネル波高分析器で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-balium 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flux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, Se 希土類元素など、二十数元素を定量した。

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) 弥生時代のガラス 中性子放射化分析と蛍光X線分析の結果から、濃紺色のガラス片はカリウムを主なアルカリ成分とするカリ石灰系ガラス、濃緑色のガラス片は鉛ガラスであることがわかった。試料間で濃度変動の大きい元素はSb, Ba, Thなどであり、Fe 希土類元素の変動は小さい。試料の色調と元素存在度との関係を見ると、濃紺色のガラス片は、Co, Mnなどに富み、濃緑色のガラス片はSb, Ba, Seなどに富む傾向がある。濃緑色のガラス片は、酸化バリウムがおおよそ10wt%と高い含有率を示した。古代ガラスに高いバリウム含有率を示す例は、本邦出土の古代ガラスでは福岡県立岩遺跡出土塞杆状ガラス器や福岡県復玖遺跡出土管玉の報告⁹⁾があり、中国の古代ガラスでは漢代および漢代以前

の鉛ガラス製品の報告²⁾がある。このような高いバリウム含有率は、古代ガラス材の製造された地域や時代を反映しているものと考えられることから、濃緑色のガラス片は中国の古代ガラスの可能性が強い。本邦で出土した古代ガラスで高いバリウム含有率を示すガラスの色調は、現段階では緑色のガラスに限られている。

b) 古墳時代のガラス 福岡県勝浦15号墳出土のガラス玉は、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。試料間で濃度変動の大きい元素は、Co, V, Mn, Al などであり、Fe, Na などの変動は小さい。試料の色調と元素存在度との関係を見ると、濃紺色のガラス玉は Co, Mn などに富み、黄色の小玉、赤の小玉では Fe などに富む傾向が認められた。希土類元素では、軽希土が濃集したパターンを示している。

c) 着色剤 古代ガラスの色調としては、緑・青・紺・黄・赤褐色・白色があり、着色剤は銅、鉄、コバルト、カドミウムなどである。弥生時代の濃紺色のガラス片および古墳時代の濃紺色のガラス玉が、着色剤原料のひとつであるコバルトに富む傾向は、着色剤としてのコバルトの使用を示唆している。

d). ガラス原料 古代ガラスの主原料の供給源として、珪石、海砂、長石、粘土、天然ソーダ、芒硝、草木灰、硝石、石灰石、貝殻などが考えられている。今回の分析試料には塩素の高い含有率を示すガラス玉があり、これは古代ガラスの原料として海砂等が使用された可能性を示している。

(2) 時代と組成の関係

著しい差異を示す化学組成に Na がある。古墳時代のガラスに Na が富んでいるのは、弥生時代のガラス組成はカリライム系ガラスおよび鉛ガラスであり、古墳時代のガラスはソーダライム系であるというガラス組成の種類による元素濃度の相違によっている。ガラス組成の種類により異なる最も基本的な主成分元素の Pb, Na, K 以外の元素に関しては、古代ガラスは概して類似した化学組成を示すが、比較的よく識別できた一例として、図1に中性子放射化分析で精度よく定量できる Al と Mn の散布図を示す。弥生時代のガラスのうち古墳時代のガラスの領域へ入り込んでいるものがあるが、この試料は高いバリウム含有率を示すことから中国古代ガラスであると推察され、この二つの遺跡の試料については Al と Mn の散布図でそれぞれのガラス組成の特徴を捉えることができる。

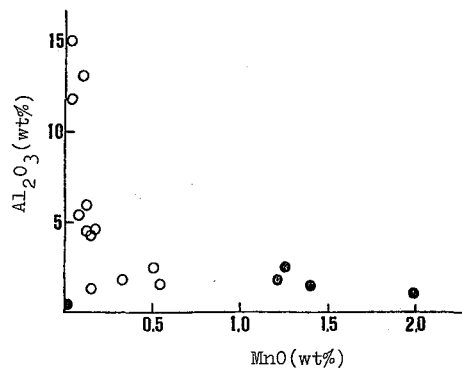


図1 古代ガラスの Al-Mn 散布図

○福岡県勝浦15号墳

●広島県矢谷遺跡

文献 1) 山崎一雄：立岩遺跡調査委員会編「立岩遺跡」(1977)

2) C. G. Seligman and H. C. Beck: Museum Far Eastern Antiquities, Stockholm, Bulletin No. 10 (1938)

生体試料中のリンの荷電粒子放射化分析

東北大・核理研 ○ 榑本和義 ・ 八木益男

リンは生体必須元素として生体中で重要な役割を果たしている。また、近年湖沼や海洋における富栄養化の問題など、環境中でのその作用にも関心がもたれるようになってきた。

従来、リンの分析はモリブデン青法によるリン酸イオンの分析など化学分析によるところが大きく、試料処理・発色条件および妨害イオンなどやっかいな問題が多く迅速簡便とはいえない面があった。最近、プラズマ発光分析によるリンの定量も試みられるようになってきたが、これも試料の溶液化が必要など問題を有し、通常の放射化分析や発光X線分析などにおいてもリンは不得手とする元素のひとつであり、機器分析のたふちくが目立っている。

そこで本研究では、 $^{31}\text{P}(\alpha, n)^{34m}\text{Cl}$ 反応を利用したリンの荷電粒子放射化分析法について検討した。その結果、簡易迅速で高感度非破壊分析法として有力な手段となることが示されたのでここに報告する。

実験では、まず主反応および妨害副反応について ^4He エネルギー37 MeVまでのThick Target Yieldを求め、最適照射エネルギーを決定したうえで、数種の生体標準試料の分析を試みた。照射には回転式照射装置を製作し、多数個試料の同時照射を可能にし、荷電粒子放射化分析が簡易に実施できるよう工夫した。

I. Thick Target Yield

リンの分析には前述の反応を利用するが、その際硫酸や塩素が共存すると、それぞれ、 $^{32}\text{S}(\alpha, pn)^{34m}\text{Cl}$ および $^{35}\text{Cl}(\alpha, \alpha'n)^{34m}\text{Cl}$ 反応により ^{34m}Cl が生成し妨害となる。そこで、 KH_2PO_4 (無水)、 S (単体) および NaCl をターゲットとしそれぞれの ^{34m}Cl 生成反応のThick Target Yieldを求めた。試料は直径10mmのディスク状に加圧成型したのち厚さ10 μm のアルミニウム箔に包み、回転式照射用ターゲットホルダー(12個まで同時装着可能)に固定した。試料表面は種々の厚みのアルミニウム箔でおおひ、各試料が異なる入射エネルギーで照射されるようにした。回転照射試料は ^4He 加速エネルギー40 MeVおよび30 MeVで照射し10~37 MeVまでのThick Target Yieldを約20点求めた。照射電流値は1 μA で試料回転は5 rpmとし、32分間(1半減期)照射した。得られた相対収率は図1に示した。

リンからの ^{34m}Cl 生成反応は26 MeV以上で一定値を与えた。 $^{32}\text{S}(\alpha, pn)^{34m}\text{Cl}$ 反応は $Q = -14.5 \text{ MeV}$ 、 $^{35}\text{Cl}(\alpha, \alpha'n)^{34m}\text{Cl}$ 反応は $Q = -12.6 \text{ MeV}$ であるが、それぞれ18および20 MeVを越えると急激に立ちあがり、

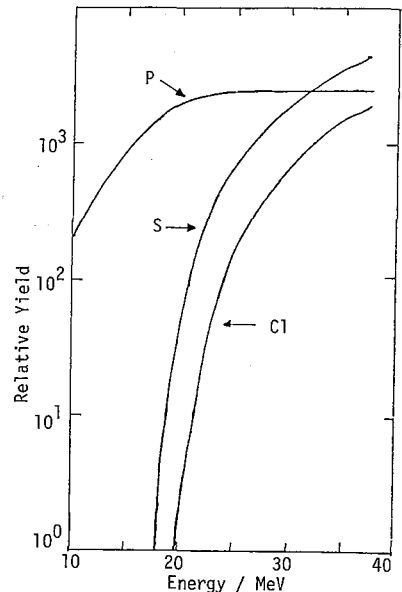


図1. Relative Yields of ^{34m}Cl by ^4He -induced Reactions on P, S and Cl.

硫黄による ^{34}Cl 生成収率は 32 MeV でリンによる収率を上まわった。リンに対し 1000 分の 1 の収率を与えるエネルギーは、硫黄および塩素で 18 MeV および 20 MeV であり、リンの分析は 18 MeV 以下で照射すればこの元素による妨害は無視できることがわかった。

II. 生体試料の分析

試料としては NBS 配布の Spinach と Tomato Leaves および NIES 配布の Pepperbush と Chlorella を選んだ。また、標準試料は生体試料に飛程に近いものとしてグリセロリン酸二ナトリウム (5 水塩) を選びその水含有量は 105°C での乾燥減量より確かめた。試料および標準試料は直径 10 mm のディスク状に加圧成型したの 5 回転式照射用ホルダーに固定して照射した。 ^4He 加速エネルギーは 22 MeV (試料入射エネルギー 17.4 MeV) で層流値は 1 μA 照射時間は 32 分間とした。

NBS Tomato Leaves の γ 線スペクトルを図 2 に示した。得られたスペクトルは単純であり、P, Ca, K, Mg および Cl からの ^{34}Cl , ^{43}Sc , ^{44}Sc , ^{29}Al および ^{38}K の γ 線ピークが観測された。 ^{34}Cl の γ 線のうち 146 keV が最も感度が良くリンの分析に適していることが確かめられた。

それぞれの試料の分析値の平均および標準偏差は公定値とともに表 1 に示した。偏差はほぼ 10% であり、平均値は公定値に非常に良い一致を示した。また、Pepperbush を本実験条件下で照射後 1 半減期たつてから測定した場合、146 keV ピーク下のバックグラウンド計数の標準偏差の 3 倍の計数を与える

リンの濃度は 100 $\mu\text{g/g}$ であり、飛程およびビームサイズから考えてその絶対量を求めると約 1.5 μg となった。2 時間後にはその値は約 4 倍となり感度は低下する傾向を示した。本法によれば照射後約 1 時間以内に 10 数個の試料の非破壊分析を容易に実施することができ、分析値もじゅうぶんな精度であることが確かめられた。この破壊法はリンの高感度非破壊分析法として今後多方面への応用が期待できることがわかった。また本研究で製作した回転式照射装置は本法のような放射化学分析のみならず、Stacked Foil 法が適用できないような元素の核反応励起関数を求める手段としても非常に有用であることが示された。

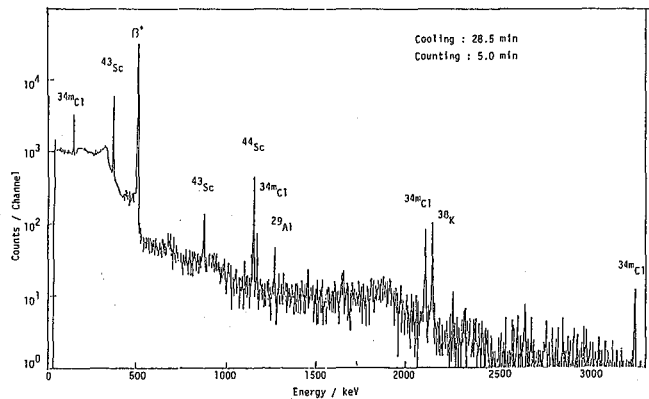


図2. γ -ray Spectrum of NBS Tomato Leaves bombarded by 17.4 MeV ^4He .

表1. Phosphorus in Standard Reference Materials ($\mu\text{g/g}$, dry weight)

	This work	Certified Value
NBS Spinach	0.51 \pm 0.08	0.55 \pm 0.02
NBS Tomato Leaves	0.34 \pm 0.04	0.34 \pm 0.02
NIES Pepperbush	0.11 \pm 0.01	(0.11)*
NIES Chlorella	2.05 \pm 0.08	

* Reference Value

北里大学医学部・放射線 ○太田顕成，松林 隆
北里大学医学部・整形外科 糸満盛憲

(緒言) 骨は，生体無機物質の大部分をしめる組織であり，リンとカルシウムを主成分とする化合物から構成されている。従って代謝性骨疾患，あるいは生体内電解質代謝に重要な役割を果たしている，甲状腺，副甲状腺，および，腎臓等は，骨および血中カルシウムとリンの含量に量的，質的影響を与える。

一方，近年，透析患者にみられる透析性の骨軟化症の原因と注目されている透析患者の体内アルミニウムの蓄積などのように，骨中微量元素の役割が重要視されるようになってきた。

筆者らは，これまで，放射化分析法による生体試料中の元素分析を行ない，実験動物の腫瘍組織，およびヒト肝臓病理組織の分析結果を報告してきた。

ヒト生体試料中の元素分析については，Tipton等による軟部，および硬組織の多くの分析結果が既に報告されている。

今回，我々は，外科摘出された数mg量のヒト骨の放射化分析を行ない，カルシウム，ナトリウム，アルミニウム，マグネシウム，およびヨウ素を定量したのでその結果を報告する。

(実験) 試料：ヒト骨は，北里大学病院，整形外科において外科摘出された数mgの骨片を用いた。(写真1参照)，(これらの患者は手術後はいづれも健康な日常生活をしている)放射化分析：中性子放射化分析は，立教大学原子炉共同利用研究「腫瘍組織の放射化分析」の一環として行なったもので，立教大学原子力研究所の原子炉を使用させていただいた。

試料あるいは標準物質は，F-リングで5分間照射し，150秒冷却後，Ge(Li)検出器(TD-1)で5分間測定した。カルシウム，ナトリウム，アルミニウム，マグネシウム，およびヨウ素の分析はそれぞれ，3,088, 1,368, 1,782, 1,014 および 442Kev の γ 線を集計した。

試料の調整および標準物質：ヒト骨1.2~5.9mg(新鮮，湿重量)は最少量の分析用濃硝酸に溶かして濾紙(ワットマン，7)に吸着させた。標準物質は，関東化学社の原子吸光用のカルシウム，ナトリウム，アルミニウムおよびマグネシウムを用いた。ヨウ素の標準物質は3,5-diacetoamido-2,4,6-triiodobenzoateから調整した。これら標準物質の混合物を分析用濃硝酸で希釈して濾紙に吸着させた。

(結果) 検量線：図1と図2はそれぞれヨウ素とアルミニウムの検量線を示す。同様にして，カルシウム，ナトリウム，およびマグネシウムの検量線が得られる。いづれも原点を通る直線となる。

試料の量について：図3と図4は，ヒト骨の量と， ^{49}Ca ， ^{24}Na ， ^{28}Al ， ^{38}Cl ， ^{27}Mg および ^{128}I の γ 線強度の間の関係を示す。この関係はヒト骨重量の広い範囲，数百mgまで成立する。従って図から明らかなように，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，およびヨウ素を定量するためには，1~5mg

の量で十分である。

分析結果：表1はこれまでに分析を終えた、ヒト骨9検体についてのカルシウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、およびヨウ素の分析結果を示す。

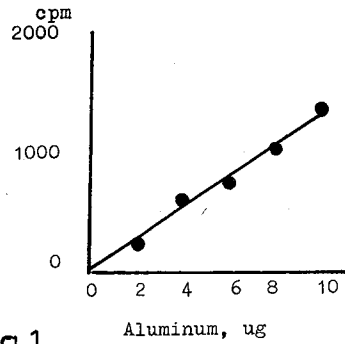
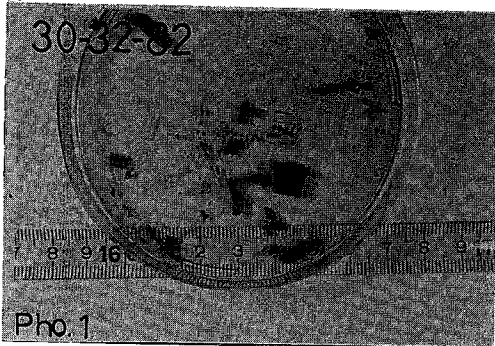


Fig.1.

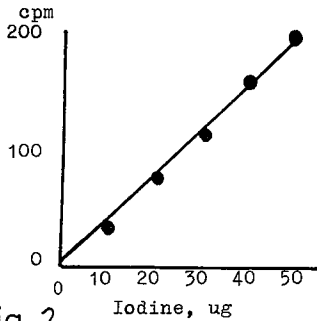


Fig.2.

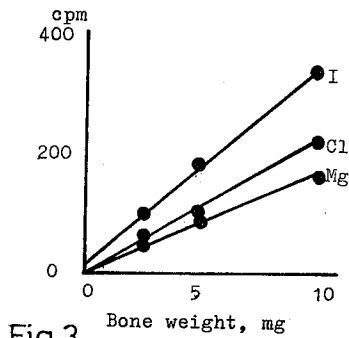


Fig.3.

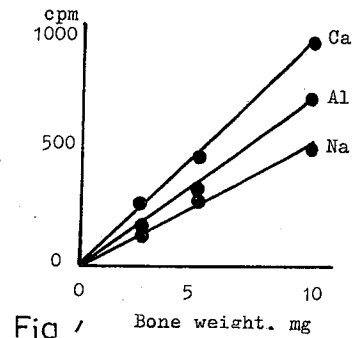


Fig.4.

Table 1.

Patients	Elements				
	Content in mg/g of flesh wet bone				
	Ca	Al	Na	Mg	I
1	165	1.2	0.66	0.83	0.31
2	179	16.7	3.02	3.25	0.60
3	176	11.9	1.52	2.86	0.34
4	116	9.5	1.43	2.36	0.90
5	153	10.0	1.05	2.13	0.87
6	241	9.1	1.57	2.23	0.97
7	138	5.4	1.01	2.48	0.32
8	175	2.9	0.58	1.32	0.46
9	240	4.3	0.95	1.42	0.38

日本大学・歯・RI研 ○野口邦和，清水雅美，西連寺永康

IAEAは環境汚染の生体指標として、人の頭髮中の元素濃度の有用性を検討しているが、洗浄方法として、アセトン→水→水→水→アセトンの順に各10分間ずつ振とうする方法を推せんしている。特殊な洗浄剤を使用しないこの洗浄方法は、単に頭髮表面に付着した物質の除去を目的としたものであると思われるが、しかし、この方法により外来性の付着物質が完全に除かれたわけではなく、また、体内性の元素が溶出している可能性もあるが、個々の元素についてこれらの挙動が十分調査されてはいない。さらに、頭髮中元素濃度の特殊な環境による影響を調べる場合に、そのような特殊グループの頭髮の洗浄はこの方法で良いかなど、まだ検討すべき点が多い。

また、歯科医療領域では、日常臨床にアマルガムが使用されており、それに関連する歯科医師の木銀汚染に関する研究が多数報告されている。われわれは歯科医師の頭髮中木銀濃度を指標として歯科医師の木銀汚染について研究しており、その結果、歯科医療におけるアマルガム操作および木銀の管理は十分な配慮が払われるようになっているため、現在では歯科医師の頭髮中木銀濃度は一般人と同じレベルであることを確認した。しかし、われわれが調査したのは大学病院に勤務する歯科医師であったため、上述の結果を直ちに一般の開業医のレベルにまで適用できるかどうかについては検討の余地を残していた。

そこで今回は、以上の点を検討する目的で、一般の開業医から採取した頭髮試料を、先ず洗浄することなくそのまま中性子照射して放射化分析を行ない、そののち、IAEAの推せんする洗浄方法により洗浄後、再びγスペクトロメトリーにより分析を行なった結果について報告するつもりである。

図1には頭髮試料を提供してくれた歯科医師の年齢構成を、図2には歯科医療就業年数構成を示した。歯科医師は全員が男性であり、大学病院に勤務する歯科医師の大部分が20代後半～30代前半の年齢で、歯科医療就業年数もほとんどが10年以下であったのと比較すると、かなり異なる分布である。

表1および表2には、木銀と亜鉛の洗浄前後の濃度と、残留率(洗浄後の濃度÷洗浄前の濃度)を示した。なお、講演ではセレン、銀、スカンジウムについても報告する。

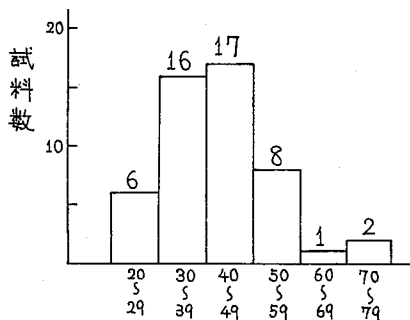


図1 歯科医師の年齢構成(才)

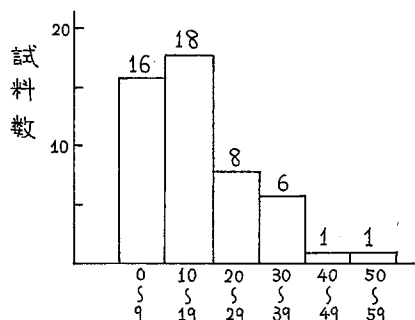


図2 歯科医療就業年数構成(年)

表1 洗淨前後の水銀濃度と残留率

No	洗淨前の水銀濃度	洗淨後の水銀濃度	残留率	No	洗淨前の水銀濃度	洗淨後の水銀濃度	残留率	No	洗淨前の水銀濃度	洗淨後の水銀濃度	残留率
1	3.53±0.120	3.36±0.114	0.952	18	4.13±0.164	3.22±0.128	0.780	35	6.08±0.240	4.13±0.163	0.679
2	3.09±0.164	3.04±0.118	0.984	19	7.31±0.285	7.24±0.282	0.990	36	6.81±0.302	3.91±0.173	0.574
3	8.66±0.295	8.43±0.287	0.973	20	7.24±0.185	7.06±0.180	0.975	37	7.27±0.257	6.16±0.218	0.847
4	3.37±0.184	3.14±0.171	0.932	21	4.47±0.211	3.88±0.183	0.868	38	6.83±0.307	6.69±0.300	0.980
5	5.84±0.252	4.17±0.213	0.714	22	3.91±0.216	3.07±0.169	0.785	39	7.85±0.307	6.81±0.266	0.868
6	4.24±0.152	4.15±0.149	0.979	23	4.09±0.238	3.11±0.181	0.760	40	3.93±0.213	3.56±0.193	0.906
7	7.49±0.153	5.49±0.112	0.733	24	5.63±0.205	5.63±0.205	1.00	41	3.85±0.223	3.74±0.217	0.971
8	3.11±0.115	2.86±0.106	0.920	25	7.43±0.324	6.95±0.303	0.935	42	7.49±0.157	5.85±0.123	0.781
9	6.01±0.207	4.59±0.158	0.764	26	6.39±0.564	6.31±0.557	0.987	43	7.82±0.266	8.12±0.276	1.04
10	6.41±0.271	5.97±0.252	0.931	27	4.70±0.186	4.70±0.186	1.00	44	5.79±0.214	4.55±0.168	0.786
11	5.84±0.154	5.58±0.147	0.955	28	12.0±0.514	9.83±0.421	0.819	45	2.97±0.116	2.46±0.096	0.828
12	5.83±0.190	4.66±0.152	0.799	29	11.1±0.490	10.6±0.465	0.955	46	8.48±0.083	6.73±0.066	0.794
13	8.56±0.193	8.50±0.195	0.993	30	6.49±0.264	5.73±0.233	0.883	47	11.5±0.409	9.26±0.329	0.805
14	5.67±0.151	5.57±0.148	0.982	31	7.92±0.245	7.22±0.223	0.912	48	4.44±0.239	4.35±0.211	0.881
15	5.32±0.141	4.34±0.115	0.816	32	3.15±0.274	2.08±0.181	0.660	49	4.53±0.132	3.37±0.098	0.744
16	2.74±0.131	2.23±0.107	0.814	33	9.08±0.327	7.17±0.258	0.790	50	1.71±0.137	1.31±0.105	0.766
17	4.99±0.215	4.26±0.184	0.854	34	6.93±0.358	5.41±0.279	0.781				

(単位 μg Hg/g)

表2 洗淨前後の亜鉛濃度と残留率

No	洗淨前の亜鉛濃度	洗淨後の亜鉛濃度	残留率	No	洗淨前の亜鉛濃度	洗淨後の亜鉛濃度	残留率	No	洗淨前の亜鉛濃度	洗淨後の亜鉛濃度	残留率
1	235±2.13	228±2.13	0.967	18	228±3.80	185±3.47	0.812	35	157±3.17	115±2.71	0.737
2	135±2.96	114±2.79	0.848	19	221±3.48	198±3.37	0.895	36	118±3.07	69.0±2.37	0.585
3	136±4.20	135±4.17	0.993	20	131±2.31	123±2.30	0.939	37	116±2.81	95.8±2.74	0.826
4	205±2.74	191±2.68	0.932	21	126±2.83	104±2.60	0.825	38	104±2.77	109±2.99	1.04
5	181±4.35	161±4.27	0.889	22	192±3.15	161±2.98	0.837	39	147±4.06	136±4.11	0.921
6	166±2.52	173±2.64	1.04	23	93.4±2.88	63.8±2.49	0.683	40	104±2.22	91.8±2.09	0.884
7	170±2.26	133±2.02	0.780	24	163±2.68	159±2.66	0.979	41	98.3±2.59	84.6±2.48	0.861
8	132±1.71	122±1.66	0.924	25	198±4.85	180±4.94	0.910	42	102±1.75	83.2±1.61	0.812
9	154±2.76	119±2.49	0.775	26	197±5.01	142±4.11	0.722	43	189±4.05	182±4.05	0.966
10	119±3.08	109±3.01	0.916	27	146±2.50	132±2.33	0.904	44	204±3.03	171±2.81	0.841
11	150±2.06	138±2.02	0.917	28	232±6.36	147±5.56	0.633	45	122±1.86	113±1.79	0.922
12	216±2.52	195±2.58	0.903	29	61.4±2.70	55.1±2.67	0.896	46	128±1.97	95.5±1.75	0.747
13	206±2.73	229±2.98	1.11	30	161±3.59	126±3.40	0.780	47	197±5.27	189±5.94	0.959
14	95.5±1.36	104±1.50	1.09	31	105±2.50	84.9±2.36	0.811	48	88.5±2.62	86.1±2.66	0.972
15	103±1.78	89.8±1.67	0.872	32	117±3.03	92.0±2.80	0.786	49	138±1.81	105±1.62	0.761
16	241±2.45	209±2.33	0.868	33	132±3.38	110±3.23	0.833	50	154±2.10	121±1.87	0.785
17	240±3.18	192±2.87	0.801	34	156±4.59	95.6±3.89	0.612				

(単位 μg Zn/g)

放射化分析による
毛髪中の微量元素濃度分布

(疫医研) ○湯川雅枝, 安本正

(労働衛生検査センター) 田中茂

1. 緒言

毛髪は、人体中に取り込まれた有害元素の濃縮器官即ち、排泄器官の一種の役割をこなしているとみなされていること、また、環境中にさらされていることから環境汚染調査の一指標として注目されてきた。更に人体の組織としては採取が容易であり、血液や尿にくらべて放射化分析を行うための前処理が非常に簡単であることも毛髪に関する放射化分析のデータを蓄積するために役立つ。しかしながら、毛髪中の微量元素濃度は同一個人のものであっても、その採取時期のちがいや、毛髪の部位によってかなりの変動を示すことを一昨年のオマハ放射化学討論会で報告した。

今回はそのつづきとして、代謝が大人にくらべ早いと思われる幼児の毛髪を対象にも髪中での微量元素濃度分布の検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2-1. 試料及び前処理

試料は二つの家族から五人の幼児(家族I: 7才♀, 4才♀, 家族II: 7才♀, 3才♀, 2才♂)の毛髪を採取した。頭頂部の頭皮にできるだけ近い部分で切断した毛髪は15cmから40cmの長さであった。これらを頭皮に近かった部分から2.5cm長さに切り分け、各部分をIAEAの推ししょうする方法により洗滌してポリエチレン袋に封入し照射試料とした。各試料は数100本から1000本前後の毛髪で重さは10数mgから150mg前後であった。

2-2. 中性子照射とγ線計測

前回と同様の方法で行った。

3. 結果と考察

40cmの長髪であった家族Iの7才と4才の女児の毛髪中に検出定量できた元素のうち、比較的特徴ある濃度分布を示したものについてFig. 1に示した。

Cu, Ca, Iは頭皮から先端部へ向って濃度が高くなり、Brは逆に低くなっている。MnとZnは途中で山や谷のあるパターンが観られた。この女児二人は同じ家族の姉妹であるためか、大変良く似た濃度分布パターンを示した。その他の元素では、Al, V, Na, Mgに増加傾向がみられ、Clに減少傾向がみられたが、Se, Hg, Cr, Sには明らかな特徴はみいだせなかった。濃度値としては、Seでかなり異なる値を示したが他の元素では大むね同等の濃度レベルであった。

家族IIの3人の子供の毛髪についても同様な観察を行った結果、Cu, Ca, Iの増加傾向、Br, Clの減少傾向は同様にみられたが、他の元素においては必ずしも一致した結果は得られなかった。又、濃度レベルについては、Ca, I, Br, Hgなどで家族Iと異なる値を示した。2才の男児の場合は、毛髪が短かった上、重量も少なかったので分析精度の欠点の問題が残るが女児とはかなり異なるパターンを示すようであった。

以上のことから、同一個人の毛髪においても微量元素は必ずしも均一に分布しているの

ではなくて毛根部から先端部へかけて濃度傾斜をもつ元素があることが明らかになり、元素によってはその差が100倍にも達することが観察された。これは一昨年報告した18才女性の毛髪に比べると大変大きな濃度傾斜であり、幼児の特徴を示すものであるとも考えられる。毛髪を環境汚染の調査指標とする際には以上述べた特徴を把握して調査をすすめる必要があると思われる。

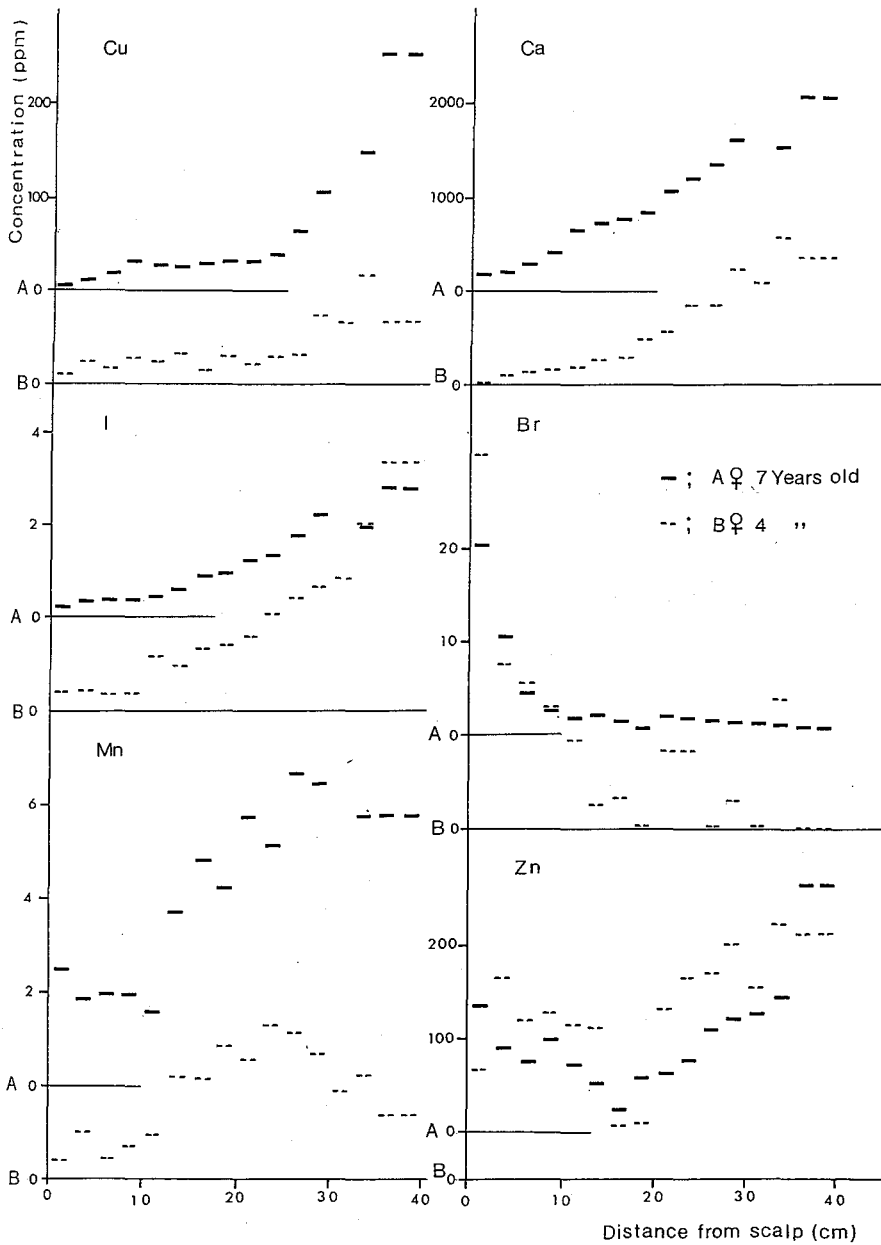


Fig. 1 Variation of trace elements concentrations as a function of distance from the scalp

(放医研)・河村 正一, 竹下 洋, 黒境 克己, 柴田 真次, 古瀬 雅子

1. 塩濃度が高く通常のペーパークロマトグラフィーにとっては大容量である50 ml程度の溶液中に存在する放射性核種を、共沈法によって捕集濃縮してペーパークロマトグラフィーで分離できるかどうか調べた。ペーパークロマトグラフィーでは、通常、液量のきわめて少ない試料(μ lオーダー)はシャープに分離できても、液量が多かったり試料溶液の塩濃度が高いと展開操作そのものができなくなる。このような欠点のため、ペーパークロマトグラフィーはせつかく簡便という長所を持ちながら分離の対象が限定されている。実際、海水、河川水、飲料水、生体試料などの環境試料は、状況により異なるが程度の容量をもつ水溶液を試料として使用しなければならぬことが多い。このような試料中の放射性核種を簡便、迅速に分離することを目標としてペーパークロマトグラフィーの応用範囲が拡大できるかどうか調べた。

2. 実験方法 (1) 共沈による種々の核種の共沈率の測定: 海水50 mlに ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{90}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce およびこれらの担体をそれぞれ加えて Fe^{3+} を加えてアンモニア水でアルカリ性としPHメーターでPHを測定し、溶液を遠心分離して上澄み液の放射能を測定し、対照液の放射能と比較して共沈率を算出した。(2) 共沈・ペーパークロマトグラフィーによる展開: 海水50 mlに放射性核種とその担体10 μg および Fe^{3+} を加えてアルカリ性とし水酸化第二鉄の沈殿を作った。濾紙3 \times 40 cmの一端を分離型ガラスフィルターに挟み水酸化第二鉄の沈殿を濾過捕集して一応、風乾後、塩化水素ガスを吹きつけて濾紙上の水酸化第二鉄の沈殿を塩化鉄に変えた。この濾紙をさらに風乾してペーパークロマトグラフィーで展開後、ラジオオートグラフィーによって分離状況ならびにRfを調べた。

3. 結果

(1) 水酸化第二鉄生成PHと共沈率 海水50 ml中に存在する ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{90}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce の水酸化第二鉄による共沈率がアンモニア水を加えて海水のPHを変えるとどのように変化するか念のため再確認した。その結果、 ^{90}Zr はPHの低いところでは共沈率はやや低いながらPH 8~10で、ほぼ定量的に共沈した。 ^{144}Ce のPHの低いところの共沈率は ^{90}Zr より低かったが、 ^{90}Zr と同じようにPH 8~10の範囲では定量的に共沈することが認められた。 ^{65}Zn は低いPH範囲での共沈率は低かったが、PHを上げるにしたがって共沈率が大きくなり、PH 9.5ではほとんど定量的に共沈することが認められた。 ^{60}Co は低いPHでは共沈率がかなり低かったがPHを上げるにしたがって共沈率が大きくなり、PH 9.5での共沈率は約95%であった。なお、 ^{137}Cs , ^{85}Sr はPH 4~10の範囲ではほとんど共沈しないようであった。したがってこれらの核種が同時に存在する場合の共沈率は、PH 9.5付近で最大となることが分かった。

(2) 展開剤の種類とRf値 海水50 mlに放射性核種とその担体10 μg をそれぞれ加えて、 Fe^{3+} イオン1 mgを添加してアンモニア水を加えてPH 9.5とし、共沈、ペーパークロマトグラフィーに用いる濾紙で直接濾過し、塩化水素ガスを吹きかけて乾燥したのち、第1表の展開剤でそれぞれ展開して得られたRf値を第2表に示す。*

第1表 展開剤の組成

A	2N塩酸飽和	nブチルアルコール
B	3N	"
C	4N	"
D	濃塩酸 1,	nブチルアルコール 4
E	" 1	" 2
F	" 1	" 1

第2表 Rf値

展開剤	^{60}Co	^{65}Zn	^{90}Zr	^{144}Ce	^{59}Fe
A	.08	.75	0	.01	.64
B	.23	.93	0	.14	.79
C	.24	.97	0	.17	.81
D	.24	.75	0	.06	.62
E	.56	.81	.09	.11	.71
F	.47	.97	.18	.26	.83

＊ 一般に、 ^{90}Zr は原点にとどまり、 ^{144}Ce はやや動き、 ^{60}Co 、 ^{59}Fe 、 ^{65}Zn の順にRfが大きくなるような傾向がみられた。

水酸化第二鉄の共沈に用いた Fe^{3+} の量は 3mg、5mg と増量して核種の共沈率との関係を調べたところ共沈率はあまり変化しなかつた。 Fe^{3+} の代りに La^{3+} を加えてアルカリ性として水酸化ランタンの沈殿を作り共沈率を調べた。水酸化第二鉄と同じ程度の共沈率を認めしたが、Laそのものが無色であるので塩化水素ガスを噴霧して塩化ランタンへの変換の様子が、水酸化第二鉄(褐色)から塩化第二鉄(黄色)のときほど鮮明でない欠点があった。

第2表のRf値は、水酸化第二鉄の沈殿をペーパークロマトグラフィーに用いる濾紙の一端を、直径1.5cmの分離型ガラスフィルターに挟んで濾過展開して得られたものである。原点にスポットした試料量の直径1.5cmとは、通常のペーパークロマトグラフィーと比べると比較にならないほど大きい。しかしながら、予想に反して展開によって得られたスポットはよくまとまり十分分離の可能性のあることがラジオネオトグラフィーによって確かめられた。したがって海水の容量50ml程度に含まれる放射線核種の分離法として、本法は利用の可能性があるとと思われる。

(筑波大・化) 関孝紀, ○榎下マルガリーダ, 井村みどり, 池田長生

目的

トレーサーとして使われている放射性ヨウ素は ^{131}I (半減期 8.04d), ^{125}I (60.25d), などがよく知られている。さらに短い半減期の放射性ヨウ素としては ^{123}I (13.02h) が使われるが, これは生成するにあたって, サイクロトロンを必要とする。そこで原子炉中性子で容易に生成する短半減期の放射性ヨウ素 ^{130}I (12.36hr) の無担体分離を試みた。

原子炉の速中性子を用いて硝酸セシウムを照射し, $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)^{130}\text{I}$ 反応で ^{130}I を無担体で製造した。

^{133}Cs を原子炉で照射すると, (n, γ) 反応で大量の ^{134}Cs , ^{134m}Cs が同時に生成する。したがって ^{130}I をターゲットのセシウムおよび ^{134}Cs , ^{134m}Cs から分離しなければならない。その方法として, イオナイト-C, または, 陽イオン交換樹脂を用いて, カラム法で ^{130}I の分離を行った。

また, 速中性子による $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反応の断面積を求めた。

実験方法

イオナイト-Cは新日本金属製の60~100 meshのもの, 陽イオン交換樹脂はダイヤイオンSK#1のH形, 100~200 mesh のものを使った。

イオナイト-C, またはダイヤイオンSK#1を使うにあたって, 始めに硝酸および水酸化ナトリウムで溶液のpHを変え, Cs^+ と I^- のイオナイト-C, ダイヤイオンSK#1に対する分配係数を求めた。その結果, もっとも Cs^+ が吸着され, I^- が通過する範囲がイオナイト-CもダイヤイオンSK#1もpH4.0~9.0ぐらいであることがわかった。そこで I^- の溶出には, 蒸留水を使った。

照射試料として硝酸セシウム(5mgCs)を石英管に封入し, 原研JRR-4炉のTパイプ(fast neutron flux = 1.2×10^{13} n·cm⁻²·sec⁻¹)で3時間, 中性子照射を行った。

照射後, 試料を水に溶解し, 一部はそのまま, Ge(Li)半導体検出器で ^{134}Cs , ^{134m}Cs の測定をした。(Fig. 1)

^{130}I の分離は, カラム(内径-1cm)に5gの前処理したイオナイト-C, ダイヤイオンSK#1を充てんし, 1mlの試料溶液を通し, 20mlの蒸留水を約1ml/10minの流速で流して ^{130}I を溶出した。溶出液は, Ge(Li)半導体検出器で測定をした。(Fig. 2)

結果

Fig. 2のγ線スペクトルで見ると, 簡単なカラム法で純粋な ^{130}I を得ることができた。 ^{130}I は10mlの蒸留水で大部分溶出し, この場合, イオナイト-Cまたは陽イオン交換樹脂どちらも同じように使えるが, 多量のセシウムを照射する場合, イオナイト-Cが陽イオン交換樹脂より放射線に対する耐性が高い理由で, イオナイト-Cの方がすぐれている。

セシウム5mgを照射して得られる ^{130}I , ^{134}Cs , ^{134m}Cs の放射エネルギーを表-1に示した。

この表から見るように, $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)^{130}\text{I}$ 反応によって生成される ^{130}I は, ^{134m}Cs , ^{134}Cs

に対して、それぞれ 10^{-7} , 10^{-5} 程度である。

JRR-4 で照射する場合, $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反応に対する断面積は表-2 に示す通りである。

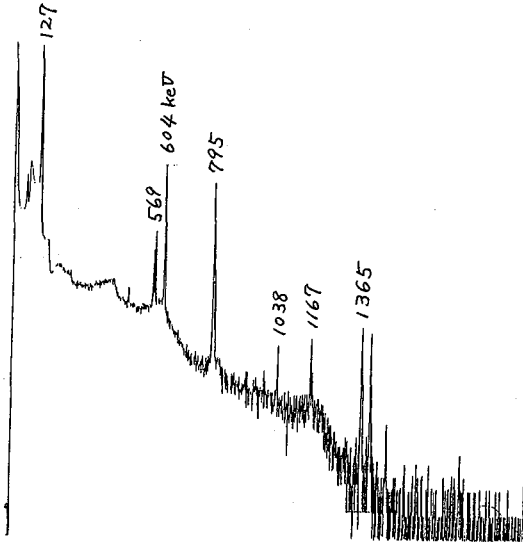


Fig. 1 ^{134}Cs , ^{134m}Cs の γ 線スペクトル

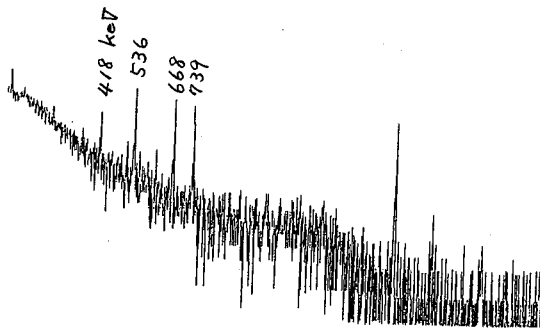


Fig. 2 ^{130}I の γ 線スペクトル

表-1
 ^{130}I , ^{134m}Cs と ^{134}Cs の生成された量

^{130}I (Bq/gCs)	^{134m}Cs (Bq/gCs)	^{134}Cs (Bq/gCs)
2.06×10^3	5.09×10^{10}	1.85×10^8
2.17	3.28	0.61
2.86	3.28	1.23
1.78	2.98	1.78
2.98	4.85	2.67

表-2
 $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反応の断面積

(cm^2)
2.42×10^{-30}
3.95
5.21
3.44
3.54
1.58
5.08
3.34
2.42
2.70
平均 3.37×10^{-30}

(原研) ○木村貴海 小林義威

はじめに

放射性廃棄物の適切な処理、処分を行なうためには、それに含まれる放射性核種とその濃度を明らかにする必要がある。α放射体に関しては、環境への影響を考え、とくに信頼性の高い分離定量の測定方法を確立しなければならない。

一般に、放射性廃棄物中のα放射能の測定は、水酸化物への共沈、イオン交換樹脂、溶媒抽出、電着などの方法を用いて行なわれている。しかし、実際の廃棄物中のα放射能の測定においては、1)簡単な方法であること、2)アクチノイドの同時測定が可能なこと、3)信頼性が高いこと、4)測定法での廃棄物が少ないこと、5)必要に応じて、各核種の分離定量も可能なこと、などの点を考慮しなければならないであろう。

演者らは、BaSO₄にトレーサー量のα放射体が定量的に共沈するというSillら¹⁾の方法を用いて、廃棄物中のα放射能の定量に応用し、より簡便で信頼性の高い測定法の開発を進めている。今回は、とくに廃棄物中に量的に多く含まれる可能性のあるU、Thなどの共沈挙動などについて調べ、さらに使用済イオン交換樹脂(廃樹脂)中のα放射能の測定について検討した。

実験

1) U、ThのBaSO₄への共沈; 共沈量と放射能との定量関係を調べるために、試料溶液は水35mlにNa₂SO₄ 2gとK₂SO₄ 3gを溶解し、濃HCl 2.5mlを加え、これにU溶液(1M HCl, 0.98 mg/ml)またはTh溶液(1M HNO₃, 0.83 mg/ml)を50μgから数mg含むように加えて調整する。Uの場合については、数滴の17% TiCl₃溶液を還元剤として加える。溶液が沸騰している状態で攪拌しながら、0.45%のBaCl₂溶液2mlを加えBaSO₄の沈殿を作る。冷却した後、沈殿を0.45μmのメンブランフィルター(47mmφ)で減圧濾過し、乾燥後α放射能を窓付2πガスフローカウンタで測定する。

2) α線スペクトル測定; 沈殿中に存在する核種と濃度を定めるために、1)において加える0.45% BaCl₂溶液を0.3mlにして同様の操作を行ない、BaSO₄の沈殿を作り、直接α線スペクトル測定試料とした。測定にはシリコン表面障壁型検出器(400mm²)を用いた。さらに、U、Thについて、試料溶液の液性を変えその共沈挙動について検討した。

3) 廃樹脂中のα放射能の測定; ①廃樹脂の酸分解: 数gの廃樹脂に濃H₂SO₄(~3ml/g)を加え加熱分解(~260°C, 10~20min, 黒色溶液)したのち、酸化剤として35% H₂O₂(~8ml/g)を溶液が透明になるまで少量ずつ(~1ml/min)加える。その後、溶液を4~5mlまで濃縮する。②BaSO₄への共沈: ①の溶液3mlを水で40mlにし、Na₂CO₃ 1.7gとK₂CO₃ 2.7gを加え中和し、濃HCl 3mlを加える。以下1)と同様の操作を行ないBaSO₄の沈殿を作り、α放射能を測定する。

結果及び考察

図1はU及びThのBaSO₄への共沈の結果を示す。U、Th共に約1.5mgまでは計数値との間に直線関係が保たれ95%以上の共沈率を示した。U溶液の量を一定にし、加える0.45%

BaCl₂溶液を変化させて、α計数におけるBaSO₄の自己吸収による損失を測定した結果、実験1)の条件で5%程度であった。またこのときの生成するBaSO₄沈殿は0.98 mg/cm²である。実験2)の条件では0.15 mg/cm²で、自己吸収は1%程度であった。

Uについて、溶液の液性を変化させた試料の測定の結果、大きな変化は認められなかつた。たが、実験1)の方法が共沈には最適であることがわかった。またα線スペクトルによりUの全計数中に占める核種の割合は9割が²³⁸Uで残りは²³⁵Uであった。

図2にTh試料のαスペクトルを示す。²³⁰Thのピークを含め全ての壊変生成物のピークが認められた。また溶液の状態を変えた場合の各核種の共沈状態を検討した結果は、共沈率だけの変化で核種の共沈への選択性はあまり認められなかつた。しかし、実験1)の操作で、K₂SO₄を加えずNa₂SO₄を15g加えた場合には、図3に示すようにThがほとんど共沈せず²²⁴Ra以下の壊変生成物が共沈するのが認められた。この現象は、Kの存在がThの共沈に大きな影響をおよぼし、Sillが述べているようにThがKとの複塩、K₂Th(SO₄)₃を形成してBaSO₄に共沈するためと考えられる。

実験3)の②は実験1)の条件に合わせてある。またここで使用したイオン交換樹脂は原研のJRR-2、JRR-4の冷却系で使われたものである。廃樹脂中のα放射能の測定の結果、計数効率25%で2cpm/g程度であり、存在する核種については現在検討中である。

(文献)

- (1) C.W.Sill and R.L.Williams
Anal. Chem., 41, 1624(1969)
- (2) C.W.Sill, K.W.Puphal and F.D.Hindman
Anal. Chem., 46, 1725(1974)

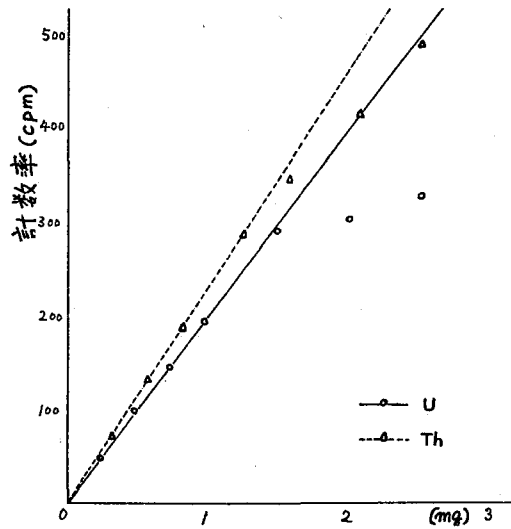


図1 BaSO₄へのU,Thの共沈

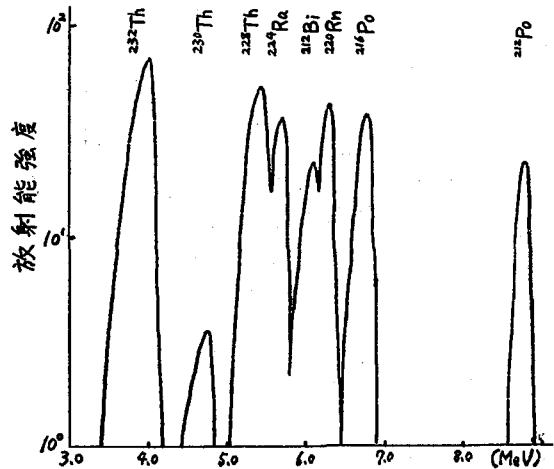


図2 Th試料のα線スペクトル①

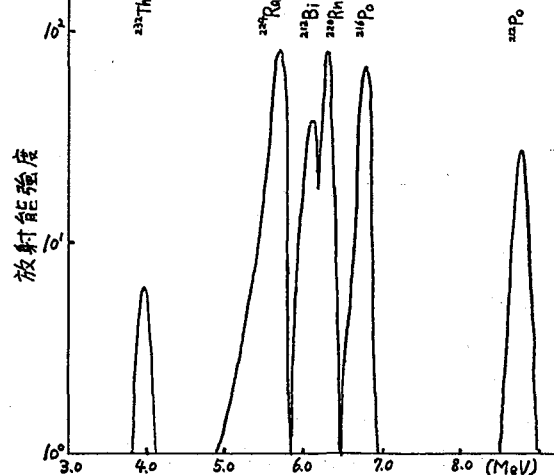


図3 Th試料のα線スペクトル②

(東北大理・核理研) ○大森 巍, 高橋敏則, 吉原賢二, 八木益男

1. 緒言

テトラフェニルアルソニウムイオン ($\phi_4\text{As}^+$) が過塩素酸塩として沈殿する際に, 無担体 $^{96}\text{TcO}_4^-$ も共沈する現象が見出された。¹⁾ しかし TcO_4^- は塩酸または硝酸溶液から $\phi_4\text{AsTcO}_4$ の形でクロロホルムに抽出される。Tcの分配比は, 塩酸系におけるのが硝酸系におけるより高い値が得られているが, これは $\phi_4\text{AsNO}_3$ がクロロホルムに抽出され易いために, TcO_4^- の抽出が抑制されるものと考えられている。²⁾

本研究では, $\phi_4\text{AsCl}$ および $\phi_4\text{AsNO}_3$ の抽出機構を明らかにし, これらの結果を基にそれぞれの系における $^{96}\text{TcO}_4^-$ の分配平衡を検討する。

2. 実験

^{96}Tc は, 東北大学 AVF サイクロトロンを用いて $^{93}\text{Nb}(\alpha, n)^{96}\text{Tc}$ 反応により製造した。無担体 $^{96}\text{TcO}_4^-$ は, ターゲットのニオブ箔を濃硝酸, フッ化水素酸に溶解, ニオブを水酸化物として沈殿させた後, 陰イオン交換法により精製, 調製した。¹⁾

i) $\phi_4\text{AsX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ または NO_3) の分配 — 所定濃度の $\phi_4\text{AsX}$ -クロロホルム溶液を, 種の濃度の NaCl または硝酸溶液と 25°C で1時間共栓付三角フラスコ中でマグネティックスターラにより攪拌した。水相または有機相の $\phi_4\text{AsX}$ 濃度を, UV 吸収スペクトルより求め, 分配比を決定した。 $\phi_4\text{AsCl}$, $\text{UV}_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ 264 ($\log \epsilon$, 3.51), 271 (3.43); (CHCl_3) 265 (3.57), 272 nm (3.49)。 $\phi_4\text{AsNO}_3$, $\text{UV}_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ 264 ($\log \epsilon$, 3.53), 271 (3.42); (CHCl_3) 265 (3.60), 272 nm (3.52)。

ii) $^{96}\text{TcO}_4^-$ の分配 — 予め $^{96}\text{TcO}_4^-$ を抽出した $\phi_4\text{AsX}$ -クロロホルム溶液と塩酸または硝酸溶液を 25°C で1時間攪拌した。両相の放射能をシングルチャンネル線スペクトロメータにより測定し, ^{96}Tc の分配比 (D_T) を求めた。

3. 結果および考察

i) $\phi_4\text{AsX}$ の分配平衡

$\phi_4\text{AsNO}_3$ の分配比 (D_N) を水相における硝酸濃度の関数として求めた結果を図1に示す。 $\phi_4\text{AsNO}_3$ の分配平衡は

$$D_N = \frac{[\phi_4\text{AsNO}_3]_o}{[\phi_4\text{As}^+]_a + [\phi_4\text{AsNO}_3]_a} \quad (1)$$

のように表わされる。(1)式に關係する諸量は

$$[\phi_4\text{AsNO}_3]_t = [\phi_4\text{AsNO}_3]_o + [\phi_4\text{AsNO}_3]_a + [\phi_4\text{As}^+]_a \quad (2)$$

$$[\text{NO}_3^-]_t = [\phi_4\text{AsNO}_3]_o + [\phi_4\text{AsNO}_3]_a + [\text{NO}_3^-]_a \quad (3)$$

$$K_{a,N} = \frac{[\phi_4\text{As}^+]_a [\text{NO}_3^-]_a}{[\phi_4\text{AsNO}_3]_a} \quad (4)$$

$$D_{o,N} = [\phi_4\text{AsNO}_3]_o / [\phi_4\text{AsNO}_3]_a \quad (5)$$

のように表わされる。但し $K_{a,N}$ は $\phi_4\text{AsNO}_3$ の水相における解離定数, $D_{o,N}$ は $\phi_4\text{AsNO}_3$

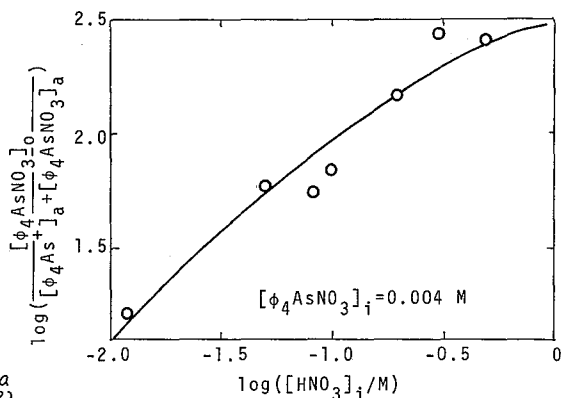


図1. 硝酸溶液から $\phi_4\text{AsNO}_3$ の抽出

の分配定数である。添字 a および o は、それぞれ水相および有機相を表す。本実験においては、いずれの系においてもイオン強度を一定に保つことが困難である。従って活動度を求め³⁾イオン強度 o における $K_{a,N}$ および $D_{o,N}$ を求めることを試みた。

ϕ_4AsCl の分配比 (D_c) を、水相における塩化物イオン濃度を変えて求めた結果を図2に示す。 ϕ_4AsCl の分配平衡に関しても、(1)~(5)式の関係が導かれるが、さらに ϕ_4AsCl がクロロホルム中で二量体および四量体を形成するために複雑になる⁴⁾ 実験条件下では、四量体の生成は無視できるから、Fok 等⁴⁾ の二量体の生成定数を用いて、 ϕ_4AsCl の分配定数 ($D_{o,c}$) および解離定数 (K_{ac}) を求めた。

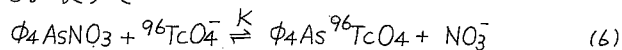
表1. ϕ_4AsX の分配定数と解離定数 (25°C)

	$D_{o,x}$	$K_{a,x}$
ϕ_4AsNO_3	755	0.45
ϕ_4AsCl	3.3	0.093

ii) $^{96}TcO_4^-$ の分配平衡

$^{96}TcO_4^-$ の分配平衡に影響を及ぼす因子のうち、攪拌時間および水素イオン濃度について検討した。 ^{96}Tc の分配比 (D_T) は、攪拌時間を 5~1000 分にわたって変化させても一定であり、また pH 0.7~14 の範囲で一定値が得られた。

硝酸溶液系では、 D_T は $(\phi_4AsNO_3)_{o,i}$ に比例し (図3) $(NO_3^-)_{a,i}$ に反比例する。ここで i は初期濃度を意味する。従って



の交換平衡が成立する。

塩酸溶液系では、 $\log D_T$ を $-\log [Cl^-]_{a,i}$ に対してプロットすると、図4に示されているように、勾配1の直線は得られないが、 D_T は硝酸溶液系と比較して高い。このことは TcO_4^- の分配平衡が、 ϕ_4As^+ に対して硝酸イオンまたは塩化物イオンの競争反応によって支配されているものとして理解される。

1. 大森, 八木, 才24回放射化学討論会 (1980). 2. R.N. Singh et al., *Radiochim. Acta*, **26**, 197 (1979). 3. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937). 4. J.S. Fok et al., *Anal. Chim. Acta*, **48**, 243 (1969).

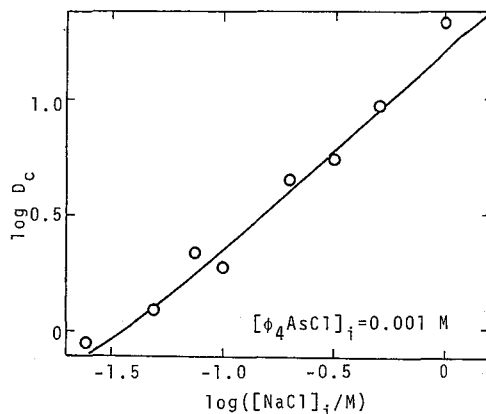


図2. NaCl 溶液から ϕ_4AsCl の抽出

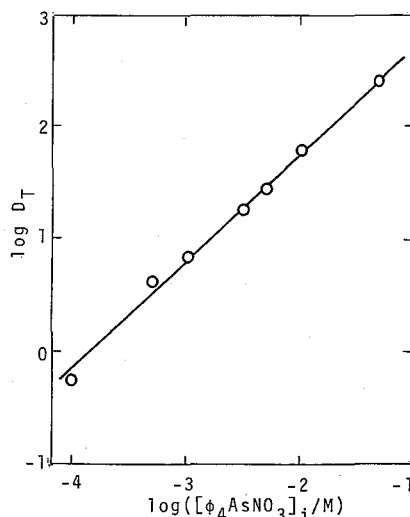


図3. 硝酸溶液における $^{96}TcO_4^-$ の分配

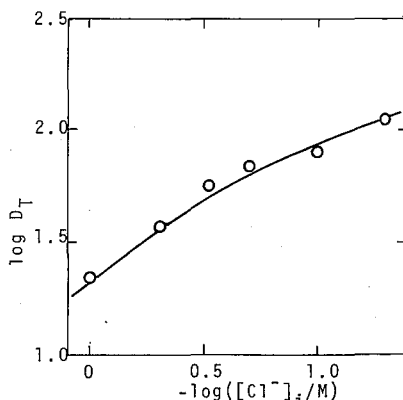


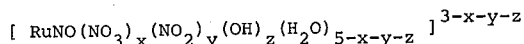
図4. 塩酸溶液における $^{96}TcO_4^-$ の分配

(原研) 佐藤 忠

| 緒論

ルテニウムは核分裂により大量に生成する元素の一つであり、その全核分裂収率は10%以上に達する。その中 ^{106}Ru は半減期約1年と長いので、使用者核燃料の取扱において常に問題になる核種である。又、プルトニウム燃料が実用化された場合 ^{239}Pu に対する ^{106}Ru の核分裂収率は ^{235}U のそれより10倍以上も大きいので、ルテニウムをめぐる問題は一層困難さが増すと考えられている。

使用者核燃料のPUREX法による再処理において、ルテニウムは複雑な挙動を示し、ウラン、プルトニウム中に混入し、その放射線線量を増加させ、又低レベル放射性廃液中の放射能の主要成分となっている。使用者核燃料を硝酸に溶解する時、ニトロシルルテニウムが生成し、そのトリニトрат塩がTBP相に抽出されること、フレッチャー等により最初に指摘された。それ以降、硝酸溶液中のルテニウムの挙動を明らかにするために多数の研究が、フレッチャー等の方法により合成したニトロシルルテニウム化合物を用いて行われ、その結果は



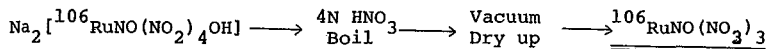
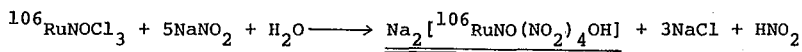
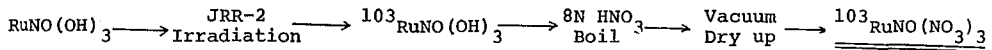
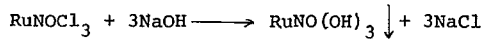
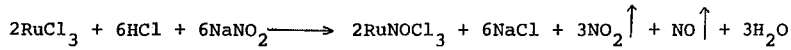
で表わされるニトロシルルテニウム錯体の相互変化により説明されている。しかしながら、実際の使用者核燃料の硝酸溶解液中のルテニウム化学種についてはほとんど研究されていない。

これまでに、照射済 UO_2 燃料の硝酸溶解液中のルテニウム溶存種を、陽イオン交換樹脂-硝酸系の高速液体クロマトグラフィーで分離することにより、約30種のルテニウム溶存種が比較的安定に存在することを明らかにし、各溶存種の存在率の時間依存性と陽イオン交換挙動から推定した電荷について報告した。(54年日本化学会春季年会) 分離出来た各溶存種について、1N硝酸-100%TBP系での抽出分配率を測定し、-1価のイオン1種および+1価のイオン1種のみがTBPに対して高い分配係数を示すことを見いだした。又三塩化ルテニウムの硝酸溶液中の溶存種との比較から Ru^{3+} と $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2^+$ イオンを同定し報告している。(第24回放射化学討論会)

今回は、フレッチャー等の方法により、三塩化ルテニウムから典型的ニトロシルルテニウム化合物と考えられているニトロシルルテニウム水酸化物($\text{RuNO}(\text{OH})_3$)およびテトラニトロニトロシルルテネート($\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$)を経て、トリニトратニトロシルルテニウム($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$)を合成した。その硝酸溶液中のルテニウム溶存種を高速液体クロマトグラフィーにより分離、フレッチャー等の結果と比較することにより、使用者核燃料の硝酸溶解液中のルテニウム溶存種の同定を試みた。又 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ の硝酸溶液中の溶存種の変化を追跡し、ニトロシルルテニウムの安定性の検討を行なった。

2 実験

フレッチャー等の方法に従い 以下に示す反応により ^{103}Ru および ^{106}Ru で標識した $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ を合成した。



真空中で蒸発乾固した $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ を 1N 硝酸溶液として 陽イオン交換樹脂-1N 硝酸系の高速液体クロマトグラフィ により 溶液中のルテニウム溶存種の分析を行なった高速液体クロマトグラフィ の装置 および操作法は 前回発表したものと同一である
3 結果

二つの経路を経て合成した $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ の 1N 硝酸溶液中のルテニウム溶存種は既に同定されている Ru^{3+} , $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2^+$ 又 RuNO^{2+} と推定された溶存種 および数種の陰イオン, 中性溶存種であり その溶存種の存在率分布は 照射済 UO_2 燃料の硝酸溶解液中のルテニウム溶存種の存在率分布と大きく異なり むしろ 三塩化ルテニウムの硝酸溶液中のルテニウム溶存種の存在率分布に近い分布を示した

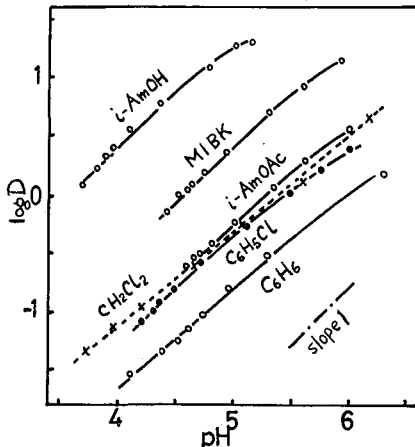
又 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ の水溶液中では ルテニウムは $^{-2}$ 価のイオンとして存在しているが 1N 硝酸溶液中では中性溶存種が大部分を占めるほかに 陰イオン および $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2^+$ イオンの存在が認められた。更に 1N 硝酸溶液中で加熱すると $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2^+$ イオンの存在率が増加すると共に Ru^{3+} イオンの存在が明らかになった

以上のことから ニトロニルルテニウムの $\text{Ru}-\text{NO}$ 結合は 現在考えられている程強固な結合でなく 硝酸との反応等により $\text{Ru}-\text{NO}$ 結合が切れ Ru^{3+} およびそのジニترات錯体 ($\text{Ru}(\text{NO}_3)_2^+$) へと変化するものと考えられる この点 フレッチャー等の結果と大きく異なるが 照射済 UO_2 燃料の硝酸溶解液中の複雑なルテニウム溶存種 約 30 種の存在を考えると 使用済核燃料の硝酸溶解液中には ニトロニルルテニウムの錯体以外に Ru^{3+} と Ru^{4+} が存在すること および この二つのイオンがそれぞれ多数のニترات, ニトロ, ヒドロキシ錯体を作り ニトロニルルテニウムの錯体と溶液中で共存すると思われる。

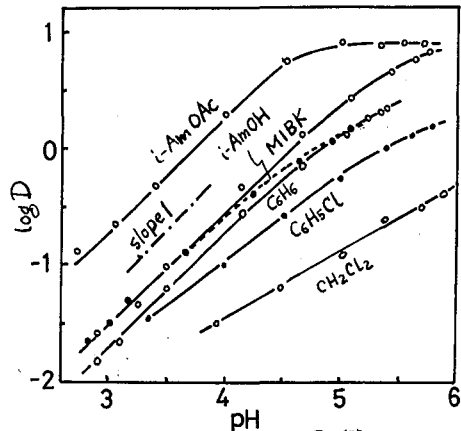
Np(V)は有機溶媒によって抽出されにくい元素で、従来、錯生成等を研究するのに適切な二相分配系がなかった。我々は四級アンモニウムとTTAを共用してNp(V)のよい分配を得る方法を開発し、これを用いてNp(V)といくつかのヒドロキシカルボン酸との安定度定数を求めた^{1,2)}。しかしながらこの抽出系は四級アンモニウムを用いる為、これと相互作用するような陰イオンに対しては適用できないという欠点がある。そこでこれにかわるべき系として、同様にTTAを用いるが、協同効果を与える試薬に中性塩基を使用する系を考え、塩基としてTOPOまたは1,10-フェナントロリンを用いて検討を行った。

(実験) Np(V)は²⁴³Amからミルキング³⁾して得た²³⁹Npを5価に整えて⁴⁾用いた。抽出はふた付試験管中で体積比を1:1として15分振盪し、分配比は各相のγ放射能より算出した。水相のpHは酢酸-酢酸ナトリウム(CAc=10⁻²)により調節した。

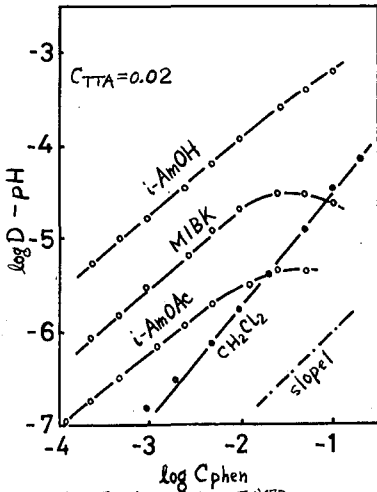
(結果) TTAのみによるNp(V)の分配はZolotovら⁵⁾によって報告されており、イソブタノール>シクロヘキサリン>酢酸エチル~メチルエチルケトン>酢酸アミル等によってpH~6より高いpHで抽出されることがわかっている。Fig. 1, 2図をみると、phenまたはTOPOの共存下ではNp(V)はpH4付近より抽出でき、TTAのみでは有効な分配の得られない溶媒でも抽出が可能である。しかしながら溶媒の抽出しやすさに対する影響は、TTAのみによる場合と同様に顕著で、酢酸系溶媒についてよい分配が得られている。すなわち、Np(V)の抽出しやすさは、phen共存下で*i*-AmOH(イソアミルアルコール)>MIBK>*i*-AmOAc(酢酸イソアミル)~CH₂Cl₂ > C₆H₅Cl > C₆H₆となっており、TOPO共存下で*i*-AmOAc>MIBK~(*i*-AmOH) > C₆H₆>C₆H₅Cl>CH₂Cl₂となっている。phenとTOPOの効果は溶媒によつて異なり、一般にphenの方がより大きい効果を与えていることは興味深い。これは溶媒中でのphenやTOPOの活量係数のちがいに関連していると考えられる。試薬濃度に対する依存から推定される抽出種は、TTA-phen系では*i*-AmOH、MIBK、*i*-AmOAcに対してNpO₂·phenであると考えられるが、CH₂Cl₂では更にphenが2個付加したものが分配していると思われる。一方TTA-TOPO系では*i*-AmOAc、MIBK、C₆H₆に対してNpO₂·TOPO及びNpO₂·2TOPOが抽出されているが、*i*-AmOAc、C₆H₆についてはこれらに更にHTが付加していることも考えられる。また*i*-AmOHについてはTOPOの効果は殆んどなくNpO₂TおよびNpO₂·HTが抽出されている。以上のように、先に報告した四級アンモニウムに比べてphen及びTOPOのTTAに対する協同効果はいくらか劣っており、その効果が溶媒により著しく異なっているという違いはあるが、溶媒及び条件を適当に選べば容易にNp(V)のよい分配を得ることが出来る。また四級アンモニウム系にあった、TTAやアニオンとの相互作用を避けることができる利点をもつので、錯生成の研究などに対する二相分配系としては、より優れていると考えられる。



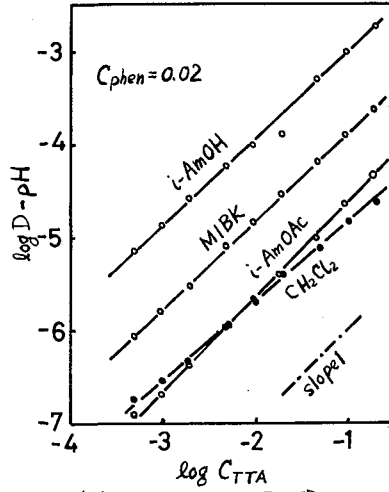
オ1図 Np(V)の分配, pHの影響
 $C_{TTA} = C_{phen} = 0.02$



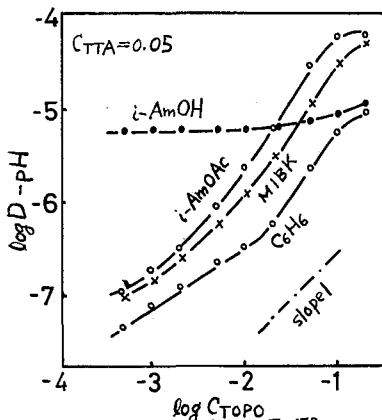
オ2図 Np(V)の分配, pHの影響
 $C_{TTA} = 0.1, C_{TOPO} = 0.05$



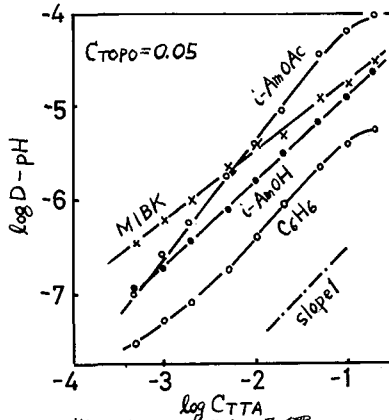
オ3図 phen濃度の影響



オ4図 TTA濃度の影響



オ5図 TOPO濃度の影響



オ6図 TTA濃度の影響

(文献)

- (1) Y. Inoue, O. Tochiyama, I. Oda, J. inorg. nucl. Chem. 41, 1375 (1979)
- (2) オ24回放射化学討論会講演要旨集 p 146-149
- (3) C.W. Sill, Anal. Chem. 38, 802 (1966)
- (4) Y. Inoue, O. Tochiyama, J. inorg. nucl. Chem. 39, 1443 (1977)
- (5) Yu. A. Zolotov, I. P. Alimarin, J. inorg. nucl. Chem. 25, 691 (1963)

鉄塩素錯イオンの非イオン性MR樹脂への吸着の特異性

(放医研) ○渡利一夫 今井靖子 阿部雅子 伊沢正実

緒言

遷移金属元素の多くは塩酸溶液中で陰イオン性の塩素錯イオンとして存在する。環境の放射能汚染を考える上で重要な核種の中では ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{106}Ru 等が強塩酸溶液中から陰イオン交換樹脂にそれぞれ特性的な吸着を示すことが知られており、分離、分析の手段として利用されている。

著者らは、形状、組成はイオン交換樹脂と同じであるが、いわゆるイオン交換能は保有しない非イオン性の巨大網状構造(MR)樹脂の放射化学への利用について検討を行ってきたが¹⁾²⁾ 本実験では、これらの核種の塩素錯イオンの吸着挙動を調べた結果、二、三の知見を得たので報告する。

実験

吸着実験はバッチ法で行った。すなわち、放射性核種を含む各種試料溶液 10 ml を樹脂 0.1 g と振り混ぜる。一定時間経過後、水溶液相の放射能を測定し、吸着の程度をしらべた。必要に応じて樹脂相の放射能も測定した。

用いた非イオン性MR樹脂は Amberlite XAD-2 および XAD-7 で、比較のためにMR型の陽イオン交換樹脂 Amberlite 200C (H形)、陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-904 (Cl形) も用いた。また、陰イオン沈殿用有機試薬 テトラフェニルアルソニウムクロライド (TPAC) を付加した XAD-2 への吸着も調べた。

試料溶液としては各種濃度の塩酸、塩化リチウム、塩化ナトリウム溶液等を、放射性核種は ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce を用いた。

結果 および考察

塩酸溶液中の ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn の XAD-2 への吸着を図-1に示す。

^{60}Co , ^{65}Zn が吸着されないのに対し、 ^{59}Fe は塩酸濃度の増大とともに吸着率は増大する。同様の傾向が塩化リチウム溶液中からの吸着でもみられたが、 ^{59}Fe の XAD-2 への吸着率は塩酸に比べて大きく 8 M で約 80%、10 M 以上ではほぼ定量的に吸着する。

図-2 は塩酸溶液中の ^{59}Fe の XAD-2 への吸着について陽イオン交換樹脂 200C および陰イオン交換樹脂 IRA-904 への吸着と比較したものである。

^{59}Fe は強塩酸溶液中で IRA-904 に対し大きな分配係数を示す。一方、200C に対しても 4 M 以上から塩酸濃度の増大とともに分配係数が増大する。

^{60}Co , ^{65}Zn の場合には強塩酸溶液中からは IRA-904 に対し大きな分配係数値が得られるが 200C に対しては両核種とも ^{59}Fe で認められた分配係数の増大はみられない。

また、 ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce を含む 10 M 塩化リチウム溶液中から XAD-2 への吸着をしらべたのが図-3である。吸着実験後の樹脂相および水溶液相のガンマ線スペクトルから ^{59}Fe のみが XAD-2 に吸着されていることがあきらかである。

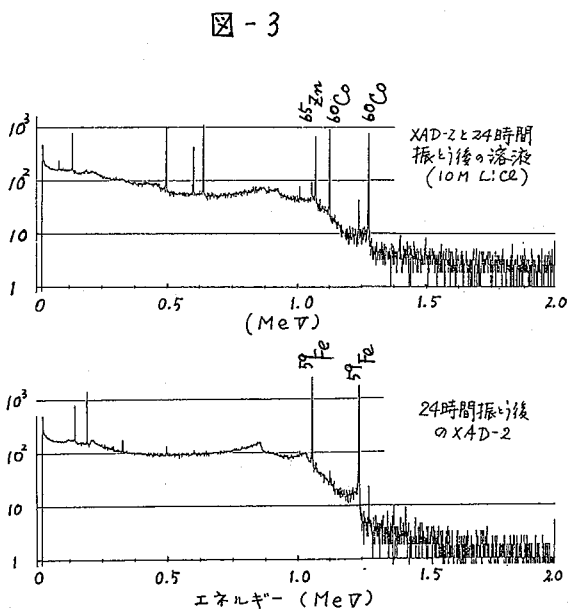
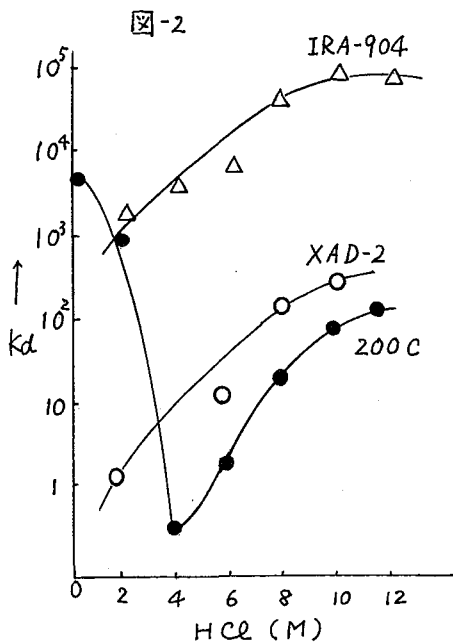
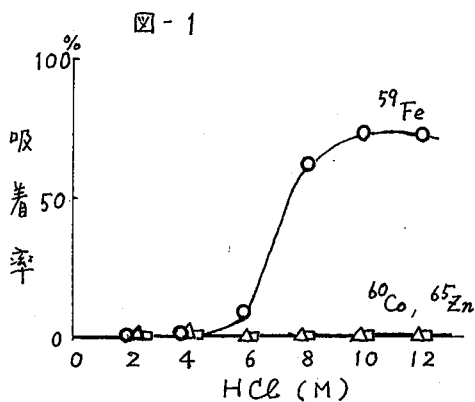
なお、TPAC を付加した XAD-2 を用いた場合には XAD-2 のみの時にくらべ、 ^{59}Fe の分配係数は一段と大きくなることを見出された。

^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 等がいずれも強塩酸溶液中で陰イオンとして存在しているにもかかわらず ^{59}Fe のみが陽イオン交換樹脂にも吸着される現象は、K.A. Kraus³⁾はDowex 50を用いた実験で明らかにしているが、本実験で得られた ^{59}Fe のXAD-2, XAD-7への吸着はこの現象と類似している。

また、A. Warslawsky⁴⁾は強塩酸溶液中のAu(III), Fe(III)がエチレングリコールジブチルエーテルを付加したXAD-2に吸着される現象を報告しているが、これまで、この種の樹脂に微量の金属イオンや放射性核種を吸着させるには、ふつう有機試薬との反応を利用する方法がとられてきた⁵⁾。

本実験で得られた結果は、有機試薬が共存しなくとも ^{59}Fe はその特異な吸着現象により他核種からの迅速かつ選択的な分離が可能であることを示している。

なお ^{59}Fe の吸着におよぼすいくつかの条件について得られた結果を報告する。



文献

- 1) K. Imai, K. Watari, M. Izawa; J. Radioanal. Chem., 36, 125 (1977).
- 2) 渡利, 今井, 伊沢, 岩島; 保健物理 15, 125 (1980).
- 3) K.A. Kraus, D.C. Michelson, F. Nelson; J. Am. Chem. Soc., 81, 3204 (1959).
- 4) A. Warslawsky; Talanta 21, 962 (1974).
- 5) 渡利, 今井; 化学と工業 30, 530 (1977)

2B16

e^+ 寿命・エネルギー相関測定の新
 ポジトロニウム化学における有用性
 ○伊藤泰男・三宅康博*・田畑米穂*
 (東大原セ, *東大工)

陽電子消滅で得られる情報は、① e^+ の寿命(手段:寿命測定法)と②消滅電子対の運動量(手段:角相関法,消滅ガンマ線エネルギー測定)が主なものである。ポジトロニウム化学では従来寿命測定が主であったが、両方の情報を総合的に用いて理解しようとする方向にある。①と②を個別に測定してつけあわせる方法は既に広く行なわれているが、両者の相関をとる”2パラメータ法”は未だ一般的でない。ここでは2パラメータ法について有用性と問題点を考える。角相関法では強い線源を用いるので、寿命測定法との相関をとれず、寿命 vs. エネルギーが相関測定の対象となる。ここで組み立てた相関測定系のブロック図を1図に示す。ミニコンメモリーの24000語を相関スペクトル部としてとっており、

図1 測定系のブロック線図

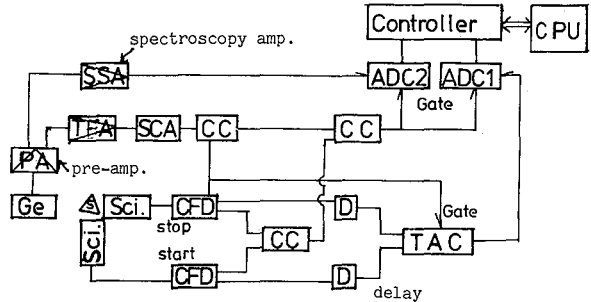


表 相関測定系パラメータ

寿命測定系	40 \times 40 シンチレータ + 8575 CF Differential Discr. (Ortec 583) 時間分解能 400ps 計数率 \sim 2500 cps for 50 μ Ci
エネルギー測定系	60ccpure Ge SSD Spectroscopy Amp (Ortec 572) Shaping time 1 μ s エネルギー分解能 1.45keV 計数率 \sim 500 cps of 571keV
同時計数率	7 \sim 8 cps

400 \times 60, 300 \times 80, 240 \times 100, 120 \times 200などのマトリクスが任意に選択できる。表一に測定系の分解能と計数率に関する典型的な例を示す。エネルギー測定系の計数率をこれ以上大きくするとパイルアップが起るので、7 \sim 8 cpsの同時計数が限界であった。エネルギー分解能を落さずにshaping timeを小さくできれば、同時計数を大きくできよう。同時計数が小さい為長時間測定することになるが、ドリフト対策として一定時間ごとにデータを磁気ディスクへファイルし、測定終了後ドリフトのあったものについては補正するか削除することができる。二値送のこの装置の安定度はよく、大きなドリフトは少ない。

図2 結果の等高線表示 (シクロヘキサン)

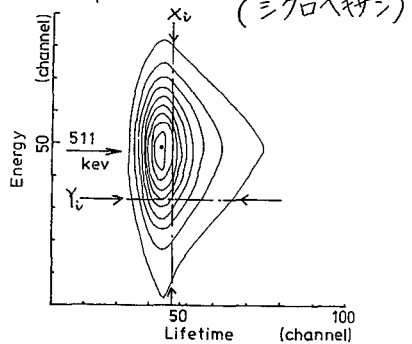


図2はシクロヘキサンの測定結果の等高線表示である。この二次元ヒストグラムを X_1, X_2, \dots の断面(エネルギー分布)に切って半値巾を求めたのが図3-a, Y_1, Y_2 の断面(寿命スペクトル)について長寿命成分を求めたのが図3-bである。 e^+ が $p-P_s, o-P_s$ のpick-off, free e^+ の3つの状態から消滅するとすれば、それら図7に示したような対応をもって相関スペクトルにあらわれる。図3で例えば長寿命成分に対して半値巾が

大きいのは、 $p\text{-Ps}$ からの狭い成分の奇奇がないことに対応している。

511 keV 付近では $p\text{-Ps}$ の奇奇があるので I_2 は小さくなくてはならない。実際にそのようになっている。

図3-a 図2の解析結果

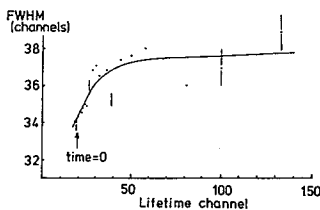
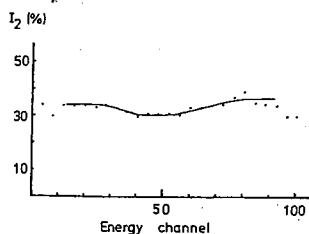


図3-b



相関スペクトル法を用いて

種々の面白い検討を行なうことが原理的には可能である。例えば、 $o\text{-Ps} + X \rightarrow \text{Ps}X \rightarrow 2\gamma$ のように Ps 化合物形成があったとき、それに対応する運動量分布を抽出する試みを行なっている。分解能不足と効率が低い為、未だ成功していない。

この程度の装置でも役に立つ例として中性子照射した Nb をあげる。角相関及びエネルギースペクトルによれば極めて中の狭い成分があることが判った(図4)。これは中性子照射によって生じたボイドと関連しているが、ボイドにトラップされた e^+ か又は $p\text{-Ps}$ か判定がつかない。そこで相関測定を行なうと、(図5に等高線図を示す)、寿命スペクトルのピーク付近は中広であり(図6)、エネルギースペクトル511 keV 付近は寿命が長いことが明らかとなった。これは中の狭い成分が $p\text{-Ps}$ である可能性は少ないことを示すものである。

図4 Nbの角相関スペクトル

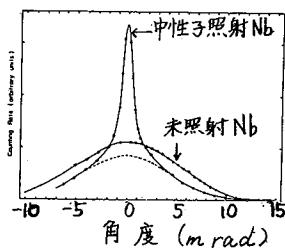


図5 未照射、照射 Nb の測定結果

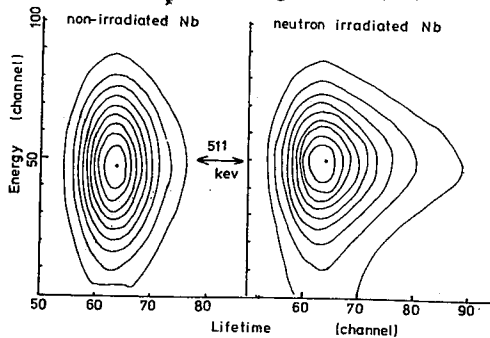


図6 照射 Nb の解析結果

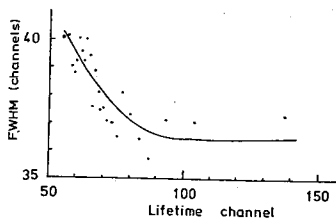
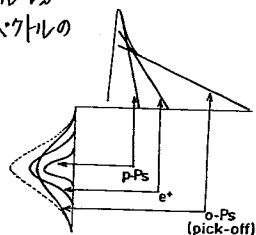


図7 寿命スペクトル vs エネルギースペクトルの対応



本研究は原施設共同利用大学開放研究室の設備を用いて行なった。中性子照射 Nb 試料のデータは長谷川雅幸氏(東北大・金沢研)との共同研究として得られたものである。同試料の角相関スペクトルは同氏の論文(Phys. Rev. Lett. B, to be published)から引用した。

金沢大理 LLRL ○小村和久, 塚本政樹, 柳沢美樹男, 阪上正信

天然のU系列には ^{234}Th , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb など半減期が比較的長い核種が多く, 各種天然試料中のこれらの核種の測定は数10年から数10万年にわたる年代測定や湖底・海底下における堆積速度の測定その他地球化学的研究に有用である。従来 α 測定による研究が行われているこれらの核種のいくつかは, 通常のGe検出器やGe-LEPSを用いる直接・周縁の γ 測定によりかなり低レベルの濃度まで定量が可能である。試料そのままであるいは粉砕程度の手を加えるだけの非破壊 γ 測定は線源の調製が容易であり, 測定の際他の研究にそのまゝ使し得る利点がある。一方, γ 測定は α 測定と比べローグ検出効率が低く, とくに γ 線分岐率(以下B.R.)の小さい核種の検出感度が低く, 測定には一般と多くの試料と長い測定時間を要する。

表1にU系列核種を半減期によって5つのグループに分け, それぞれの主な γ 線のエネルギーとB.R.を示す。原理的にはほとんどの核種が γ 測定による検出ができそうに見えるが図1のスキームに示されるように, 実用的にはB.R.が数%以上なければ測定は困難で, 目的の核種からの γ 線の直接測定よりむしろ各グループの中のB.R.の大きい娘核種の測定による間接測定が有効である。以下に非破壊 γ 測定によるU系列の非平衡の研究の問題点について経験を述べる。

1) 核データ とくに γ 線分岐率の不確かさ (表1)

^{214}Pb , ^{210}Pb を除けば表に示すようにB.R.の値は文献により大きく異なる。とくに ^{230}Th の定量に有用な63 keV γ 線(^{234}Th)は不確かで, 93 keVの値も確かとはいえない。経験によれば(d)の値が実測とよく合う。検出の容易な ^{214}Bi でも10%程度のバラツキがある。Uを数10ppm含む試料では ^{230}Th の直接測定も不可能ではないがB.R.には問題があるように思われる。これらの核種についてB.R.の精密な測定が必要である。B.R.の不確かさによる誤差を免れるには, U濃度あるいはU系列核種の放射平衡を保證している標準線源を用いて模擬線源を作成し, 検出効率を求めると, ローグ面積の比により定量するのが有効である。

2) サムコインシデンス効果

検出効率を高めるため試料を密着して測定する場合サムコインシデンス効果の補正が必要となる。U系列ではB.R.の大きい ^{214}Bi の609 keVや1120 keV γ 線に対し5 cm \times 1 cm \times 1 cmの線源を相対効率75%のGe(Li)で測定する場合補正は10%に及び, 線源が小さければ更に大きくなる。線源様式が確かな場合, 計算による補正も原理的には可能であるが, 複雑な線源を有する場合は容易でない。 ^{226}Ra の定量には ^{214}Bi よりむしろ ^{214}Pb の295, 352 keV γ 線を使う方がよい。同型・同大の模擬線源で補正するのも有効である。

3) ^{222}Rn の損失

^{226}Ra の定量を ^{214}Pb , ^{214}Bi の γ 測定で行う場合, ^{222}Rn の損失に注意する必要がある。一般に1ヶ月程度の封入保管が必要とされている。元来等では50%にも反水報告があるが, 水も灰化によって2%以下となる。 ^{222}Rn の損失は試料の状態に強く依存する。化石サンゴのように結晶状態(Aragonite)のしっかりした試料では粉砕による ^{222}Rn の損失は無視で

また化石骨の場合も損失は少ないようである。密封した試料を時々置いて2回測定し損失の量を確かめておく必要がある。

(4) 低エネルギーγ線の自己吸収

~100 keV以下の低エネルギーγ線は試料中での減衰が大きく、自己吸収の度合は基質の元素組成に強く依存する。これは模擬標本の作製のさいにも留意すべきである。化学組成のわかっていない場合は質量吸収係数μを計算を求めて補正する。この場合単なる $(1 - e^{-\mu x})/\mu x$ [x:厚さ[cm], μ:cm²/g]式は必ずしもよく合わないようである。測定試料による低エネルギーγ線の吸収(例えば²⁴¹Am, ¹³⁷Ba等を用いて実験的に)求め補正に用いたり, μの値を用いてモンテカルロ法で自己吸収の割合を計算を求めるとも有効である。

(5) 検出限界

検出限界や定量限界は測定系のバックグラウンド、材料特性の有害、コンプトン散乱線によるフラットの高さ等に影響される。α測定に比べ同等の統計精度を得るには数倍の試料が必要であり非破壊γ測定は、マイクロ分析よりもむしろ数g~数10gの平均濃度の測定に有効といえる。表2に讀者らの測定系で直径5cm厚さ1cmの50gの試料を10分測定する場合の検出限界のおよその目安を示す。U系列核種がある場合は感度が低下する。

(6) U系列非平衡の測定の応用例

化石サンゴ、化石骨の年代測定、U鉱物、含リン化学肥料、各種モサイト試料の測定、²¹⁰Pbによる湖底堆積物の堆積速度の測定など、図2に含ウラン鉱物の非破壊γ測定とα測定による結果を比較して示す。

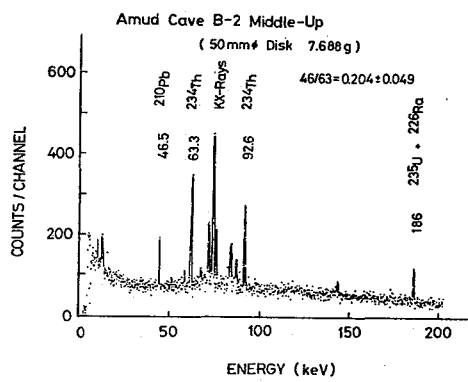


図1 化石骨のLEPSスペクトルの例
²¹⁰Pb: 5.8 dpm/g, ²²⁶Ra: 0.95 dpm/g Age 1.8 ± 0.3 × 10⁴ y

表1 Gamma-rays from U-series Nuclides

Group	Nuclide	Half-life	Decay mode	Energy (keV)	Gamma-ray Abundance (%)		(d)		
					(a)	(b)			
1	U-238	4.47×10 ⁹ y	α	49.6	-	0.32	0.075		
	Th-234	24.1 d	β ⁻	63.3	5.69	3.8	5.7		
				92.4	3.15	3.8	3.2		
				92.8	3.55	2.7	3.6		
Pa-234m	1.17 m	β ⁻ , IT	1001.4	0.828	0.59	0.59			
2	U-234	2.45×10 ⁵ y	α	53.3	0.118	0.119	0.681		
				120.9	0.0413	0.040	0.233		
3	Th-230	7.52×10 ⁴ y	α	67.8	0.381	0.37	0.40		
4	Ra-226	1600 y	α	186.0	3.90	3.3	4.00		
				Rn-222	3.824 d	α	510.0	0.10	0.07
	Po-218	3.05 m	α	241.9	7.60	7.60	7.60		
				295.2	18.9	18.9	18.9		
	Bi-214	19.7 m	β ⁻	351.9	36.3	36.7	36.0		
				609.3	42.8	46.1	41.2		
	Po-214	1.63×10 ⁻⁴ s	α	1120.3	15.0	15.0	13.6		
				1764.5	16.7	15.8	15.9		
	5	Pb-210	22.3 y	β ⁻	46.5	4.10	4.05	4.00	
					Bi-210	5.01 d	β ⁻	-	-
Po-210					138.4 d	α	803	0.0011	0.0012

(a) A.R. Smith and H.A. Mollenberg
 (b) Table of Isotope
 (c) Kernforschungsanlage Jülich
 (d) Quick List of Nuclear Decay Data, EG&G ORTEC

表2 非破壊γ測定によるU系列核種の検出限界
 Detection Limit of U-series Nuclides by Non-destructive γ-ray Measurement

Nuclide	Energy (keV)	Gamma-ray Abundance (%)	Background (cpm)	Detection Efficiency (%)	Detection Limit by 10 ⁵ min meas.	
					(cpm)	(dpm/sample)
[Detector : Ge-LEPS 32mmφ x 10mm ²]						
Pb-210	46.5	4.05	0.01~0.02	6.3	~ 0.005	~ 0.04
Th-234	63.3	3.83	0.02~0.03	7.3	~ 0.01	~ 0.08
	93	5.41	0.03~0.04	7.3	~ 0.01	~ 0.08
[Detector : Coaxial type Ge(Li) 50mmφ x 37.5mm ² , Rel. Eff 15%]						
Pb-214	295.2	18.9	0.014	5.6	~ 0.005	~ 0.5
Bi-214	351.9	36.3	0.018	4.8	~ 0.005	~ 0.3
	609.3	42.8	0.017	2.4	~ 0.005	~ 0.5

* Counting Source : 50mmφ x 13mm², 50 g

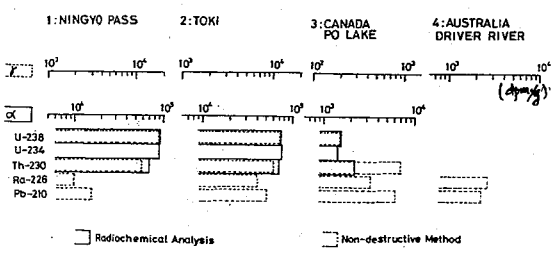


図2 U系列非平衡のαとγ測定の比較例

金沢大・理・LLRL

塚本政樹, 小村和久, 阪上正信

隕石に含まれる宇宙線生成放射能の測定は、その隕石の宇宙空間での歴史や地表に落下してから年代を知るうえで重要である。非破壊法は測定可能な核種が γ 放射体に限られているが、試料の原型を損わないまま数kgまでの大きな試料を扱うことができ、試料全体の平均の放射能濃度が得られるなどの利点がある。一方、隕石試料と同じ形をした模擬線源の作成や、隕石と模擬線源用材料の密度による γ 線の自己吸収の補正という問題も含んでいる。模擬線源の作成方法として一般に、隕石の型を石膏でとり、その型に既知量の標準線源を加えた石膏を流し込んで固化させる方法が行われている。演者らは模擬線源の材料として、それ自身が U, Th 系列、 ^{40}K などの天然放射能を多量に含んでいる油粘土に注目し、市販の油粘土を使って模擬線源を作成していくつかの隕石に含まれる放射性核種の定量を試みたので、主にその測定方法を中心に報告する。

隕石試料 YAMATO 7305, YAMATO 74156, YAMATO 74191, ALLAN-HILLS 76006 (これら4試料は極地研より借用), 吉林隕石(1976年3月8日、中国吉林地方に落下金沢大学に送られた1試料、及び東大物性研所有の2試料)

模擬線源の作成 ④油粘土模擬線源 — 隕石をポリ袋で包み、石膏の型をとり、これに油粘土を入れてほしいの形にしてから、手づくりで原型に近い模擬線源を作成した。⑤50mm ϕ 油粘土線源 — 油粘土中の ^{40}K 含有量を求めるための二次標準線源として、約50gの油粘土をプレスして作成した。粘土は製品によって ^{40}K 含有量が違うと考えられるので、一つの隕石試料については同一の粘土で模擬線源と50mm ϕ 線源を作成した。⑥50mm ϕ KCl標準線源 — 特級KCl粉末をプレスして、⑤の50mm ϕ 油粘土線源と同じ厚みのものを作成した。

γ 線スペクトロメトリー 鉄20cm、内部に水銀約5cmの遮蔽を施した低バックグラウンドGe(Li)検出器(ORTEC 8501-1523S, 同軸型, 46.5mm ϕ × 56.5mm ϕ , 相対効率16%, 分解能1.8keV)で γ 線スペクトロメトリーを行った。測定時間は隕石試料は10⁴分(1週間)程度、模擬線源とディスク状線源は1~2日程度とした。

各隕石に対するピーク検出効率 50mm ϕ KCl標準線源と50mm ϕ 油粘土線源から、その粘土中の ^{40}K 含有量を求め、模擬線源に対する1461keVのピーク検出効率を計算した。次に模擬線源の ^{214}Pb (295, 352keV), ^{214}Bi (609, 1120, 1764keV)のピーク計数率を γ 線分岐率で割って、見かけの検出効率曲線を引き、これを1461keVのピーク検出効率で1ーマライズした。この過程における ^{40}K ピーク計数率の統計誤差以外の系統的な誤差(効率曲線の傾きの誤差)は2%以内とした。

隕石と油粘土に対する γ 線の自己吸収の違いはモンテカルロ法による計算で補正した。

結果 吉林隕石には、検出器のバックグラウンドのピークのほかに宇宙線生成核種の ^{26}Al , ^{54}Mn , ^{22}Na , ^{60}Co , 及び ^{40}K のピークが検出されたが(図1)、南極産隕石は落下してから年代を経ており、 ^{26}Al と ^{40}K のみが検出された。また表面にかなりの量の ^{137}Cs の汚染がみられた。(図2) 表に各隕石試料の型、重量、測定日、測定時間と放射性核種濃度

(dpm/kg)を示した。Kは(%)で、 ^{137}Cs は表面汚染と考えるためピーク計数率(cpm)の値で示した。尚、吉林隕石3試料の値は落下時に換算してある。試料量の少ないKIRIN1の ^{26}Al 、 ^{54}Mn を除いては統計誤差10%以内で測定することができた。KIRIN3の測定では、落下後45年を経っており、 ^{54}Mn は定量が困難であった。

課題 市販の油粘

土は製品によって含まれる天然放射能の量に差があると考えられるので、計数時間、統計精度をかせぐ意味で、予備測定を行ってより放射能の多い製品を選んでおくことが望ましい。また隕石と油粘土の密度の違いによる自己吸収補正を省略するために、油粘土($\rho \sim 2$)に鉄粉(見かけの $\rho \sim 4$)やニッケル粉を混ぜて隕石の密度($\rho \sim 3.3 \sim 3.5$)に合わせることを検討中である。

図1. KIRIN 1のスペクトル

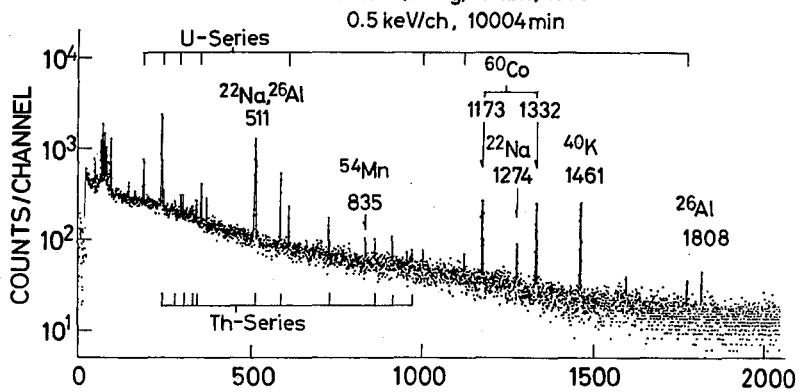


図2. YAMATO 7305のスペクトル

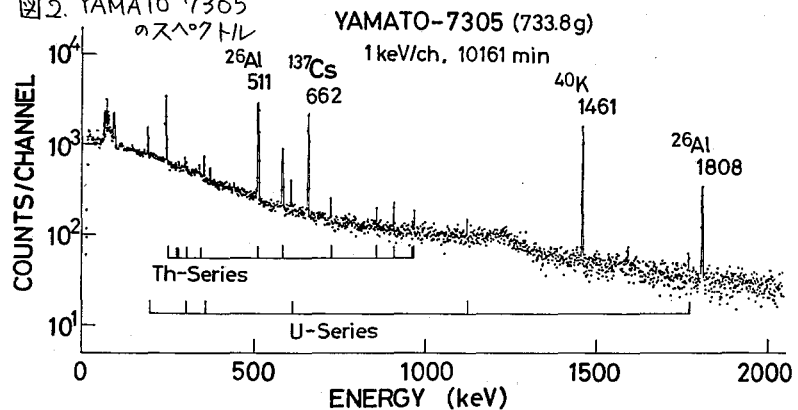


表. 測定結果

Results of non-destructive gamma-ray measurement							
Meteorite	KIRIN 1	KIRIN 2	KIRIN 3	YAMATO -7305	YAMATO -74156	YAMATO -74191	ALLAN-HILLS -76006
Type	H5	H5	H5	L5	H4	L4-3	H6
Weight(g)	59.1	54.1	72.7	733.8	707.7	862.2	562.8
Measured at	1/26-2/2 1979	6/5-6/12 1979	10/30-11/4 11/26-12/1 1980	2/12-2/19 1979	3/2-3/9 1979	2/21-3/1 1979	1/6-1/13 1979
Measuring time (min)	10004	7167	17662	10161	9833	11707	12342
Measured activity (dpm/kg)							
Al-26 (1808keV)	26(4)	20(7)	37(3)	48(4)	35(3)	71(5)	54(4)
Na-22 (1274keV)	97(7)	122(14)	124(12)	LTD	LTD	LTD	LTD
Mn-54 (835keV)	210(40)	240(80)	LTD	LTD	LTD	LTD	LTD
Co-60 (1332keV)	247(11)	172(14)	270(10)	LTD	LTD	LTD	LTD
K (%)	0.062(4)	0.080(8)	0.085(4)	0.084(5)	0.061(4)	0.104(6)	0.080(5)
Cs-137 (662keV) (cpm)	0.0075 (19)	LTD	LTD	0.4152 (113)	0.5506 (97)	1.774 (31)	0.4685 (77)

○古川 路明^{*1,*2}, P. K. Kuroda^{*2}
 (名古屋大学^{*1}・アーカンソー大学^{*2})

1. 隕石中に存在する多くの元素について精密な同位体組成の測定結果が報告されるようになったのは、質量分析法の技術が発展したごく最近のことである。天然における同位体組成変動の原因としては、質量の差に起因する同位体分別作用、放射性核種の壊変の影響および自然界における核反応の寄与などがあげられるが、隕石中のいくつかの元素については、これらの原因によって必ずしも説明できない“同位体組成異常”が報告されている。その中で発表当時に脚光を浴びたのは Clayton らによる“炭素質コンドライト中の酸素の同位体比異常”の発見¹⁾であった。彼らはその異常を“ ^{16}O に富んだ成分”の混入による初期太陽系内の不均一性として解釈し、そのような成分の起源の可能性として超新星の爆発をあげている。この研究に触発されて他の元素の同位体組成の研究が進展し、それまでに研究がかなり進んでいた希ガス以外に、O, Mg, Ca, Ti, Ag, Ba, Ce, Nd, Sm, Gd, U などの多くの元素に対する研究結果が報告されている。またこの問題に關する総説も発表されているが、これらの異常の原因について明確な結論は出ていないように見える²⁾。しかし Clayton らの“不均一性”に基く解釈は依然として大きな影響を与えている。このような現状をふまえて本研究においては“消滅核種”に關係の深い Mg, Ag および U の同位体組成異常をとりあげ、実験結果を“初期太陽系内における粒子照射”の問題として解析した。なおこの解析法は Kuroda によって提唱されている“Unified theory”³⁾とその基本的な考え方においては同一のものである。

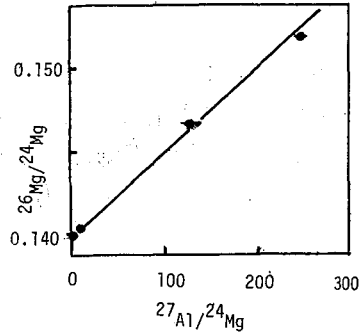
2. 初期太陽系物質中で起る核反応を次のように段階的に考えた。1) 1 GeV 以上の陽子による核反応(いわゆる破壊反応)、2) 一次粒子の相互作用によって生ずる陽子、中性子などの二次粒子による核反応($n, 2n$ などの反応が重要)、3) 減速された中性子による核反応(捕獲反応が重要)である。標的物質の物理的形状などによって二次粒子発生の様子はかなり変化するが、ここではその条件をくわしく設定はしなかった。その代りに、“有効核反応断面積”を仮定して Mg および Ag に対する実験結果を解析し、必要とする入射粒子強度を計算した。また U の同位体組成異常についてもこのような粒子照射の影響について考察した。

3.

1) Mg ^{26}Al (0.72 my) の壊変に由来すると思われる ^{26}Mg の過剰については Gray, Compton および Lee, Papanastassiou によって 1974 年に肯定的な結果が報告されたが、より重要な結果は 1977 年に発表された Allende 隕石中の WA inclusion 中の 10% におよぶ ^{26}Mg の過剰の発見⁴⁾である。彼らの結果は Fig. 1 に示す通りであるが、彼らは $(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_p = (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_0 + (^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 \cdot (^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg})_0$ なる直線を実験値にあてはめて $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (5.1 \pm 0.6) \times 10^{-5}$ なる値を得た。この結果を彼らは太陽系の初期における ^{26}Al の存在の有力な証拠と考えているが、別の解釈としては $(^{26}\text{mAl} + ^{26}\text{Al})$ が ^{27}Al から核反応によって生成したとも考えられる。もし ^{27}Al からの有効核反応断面積を 0.5 barn とすれば、一次粒子フルエンスは $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ と

なる。(この有効断面積には二次粒子核反応の寄与が大きいと察される。) 同い1977年に Allende 中の "Ca-Al rich inclusion" 中の ^{25}Mg , ^{26}Mg の過剰が報告され⁵⁾、非常に興味深い⁶⁾、現在のところなお検討中である。

Fig. 1 Allende 中の ^{26}Mg の過剰



2) $\text{Ag} \rightarrow ^{107}\text{Pd}$ (6.5 my) の壊変によるとみられる ^{107}Ag の隕鉄中における過剰については Wasserburg を中心に研究されているが、最近の結果を Table 1 に示す⁶⁾。確かに ^{107}Ag の過剰は観測され、彼らは消滅核種 ^{107}Pd によるものと解釈している。しかしこのような隕鉄の中では Pd に比べて Ag の濃度はきわめて低いと予想されるので、 ^{107}Ag , ^{109}Ag とともに核反応生成物であるとも解釈できる。 ^{108}Pd および ^{110}Pd を標的核とする ($n, 2n$) 反応が重要であると考え、Table 1 の中に $^{107}\text{Ag}/^{108}\text{Pd}$, $^{109}\text{Ag}/^{110}\text{Pd}$ の値を示した。

これらの値はほぼ $\sim 3 \times 10^{-5}$ となり、かなり Table 1 隕鉄中の銀の同位体組成異常よく一致している。(n, 2n) 反応の断面積が大きいので、有効断面積を 2 barn とするのはそう不合理ではない。その結果、一次粒子フルエンスは $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ となる。この値は Mg の場合より一桁低い⁷⁾が、隕鉄の生成過程を考えれば当然であろう。

3) U 最近 Tatsumoto, Shimamura⁷⁾ によって Allende 中の U の同位体組成の異常が報告されたが、Chen, Wasserburg⁸⁾ による異常の存在を否定する論文を發表されていて、現在のところその結着はついていない。しかしこの場合について "粒子照射" の過程として考察すると、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の値がかなり変化しにくいことがわかる。 ^{238}U が中性子捕獲過程を経て最終的に ^{235}U になること、45 億年前の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ がほぼ 0.3 であることおよび ^{235}U の中性子反応断面積が ^{238}U のそれの約 4 倍であることを考えれば、これはほぼ自明であろう。

Table 1 隕鉄中の銀の同位体組成異常

Sample	$^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$	$^{107}\text{Ag}/^{108}\text{Pd}$ ($\times 10^{-5}$)	$^{109}\text{Ag}/^{110}\text{Pd}$ ($\times 10^{-5}$)
Pinon	2.14 ± 0.02	2.9 ± 0.1	3.0 ± 0.1
Santa Clara	1.76 ± 0.02	2.4 ± 0.1	3.0 ± 0.1
Hoba	2.92 ± 0.09	2.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Tlacotepec	1.11 ± 0.01	2.5 ± 0.1	5.2 ± 0.2
Warburton Range	3.11 ± 0.06	2.9 ± 0.1	2.1 ± 0.1
Deep Springs	1.52 ± 0.02	2.5 ± 0.1	3.6 ± 0.2
Normal	1.089 ± 0.005	---	---

- 1) R. N. Clayton, L. Grossman, T. K. Mayeda, *Science*, **182** 485 (1973)
- 2) 例えば R. N. Clayton, *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.*, **28** 501 (1978) および F. A. Podosek, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **16** 293 (1978)
- 3) 例えば P. K. Kuroda, *Geochem. J.*, **9** 51 (1975)
- 4) T. Lee, D. A. Papanastassiou, G. J. Wasserburg, *Astrophys. J.*, **211** L107 (1977)
- 5) G. J. Wasserburg, T. Lee, D. A. Papanastassiou, *Geophys. Res. Lett.*, **4** 299 (1977)
- 6) T. Kaiser, G. J. Wasserburg, *Lunar Planet. Sci.*, **XII** 525 (1981)
- 7) M. Tatsumoto, T. Shimamura, *Nature*, **286** 118 (1980)
- 8) J. H. Chen, G. J. Wasserburg, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **52** 1 (1981)

2C04

東京湾海底土柱状試料中の¹³⁷Csと⁹⁰Srの分布および²¹⁰Pbによる年代測定

(青学大 理工)の片平善晴 平尾良光 木村 幹
(地質調査所) 松本英二

放射性降下物である⁹⁰Srと¹³⁷Csの分布が様々な天然試料において調べられている。本実験では、試料を東京湾海底土柱状試料(CORE)として、⁹⁰Srと¹³⁷Cs含量の鉛直分布を求め、放射性降下物の挙動について考察を加える。さらに、²¹⁰Pbによる堆積年代と兩核種による堆積年代についての比較を試みる。

試料

試料は図1に示したように、東京湾の内湾の東西方向と湾中央の南北方向などを考慮して6地点を選んだ。試料採取は、1980年9月に行った。船上より透明アクリル製内筒を持つ重力採泥器(L型、口径12cm)で40~100cmの柱状試料を採取した。各コアは、5cm間隔に切断した。試料は、110℃乾燥後、500℃で電気炉にて灰化し分析試料とした。

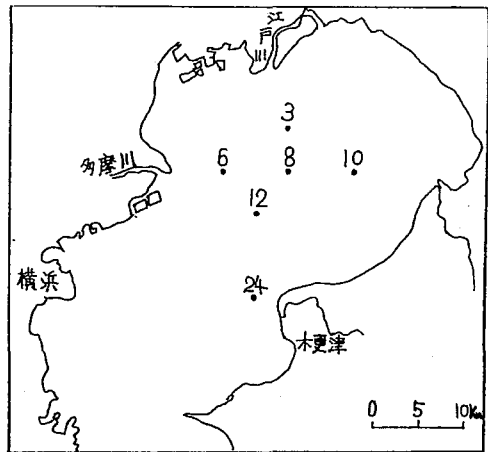


図1 東京湾採泥地点

定量方法

⁹⁰Sr, ¹³⁷Csの定量法の概略を図2に示す。兩核種の定量法とも科学技術庁のマニュアルに準じて行った。ただし¹³⁷Csの分析では、リンモリブデン酸アンモニウムに吸着後、井戸型、NaI(Tl)検出器を用いた、γ線-スペクトロメトリーを行った。こうすることにより非破壊測定法より¹³⁷Csに対する計数効率、精度ともに高くすることができた。セシウムは化学収率は、放射化法により決定した。

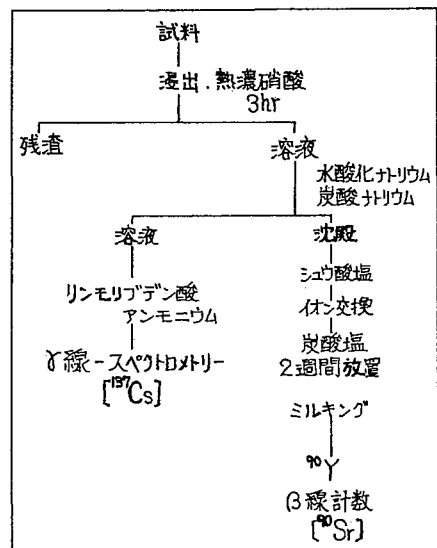


図2 ⁹⁰Sr, ¹³⁷Csの定量方法

かたひらよしはる・ひらおよしみつ・きむらかん・まつもとえいじ

結果

東京湾内湾の東西方向の3地点について ^{137}Cs 含量の鉛直分布と80-6, 80-8地点の2地点については、 ^{210}Pb 年代測定の結果も加えて図の3~5に示す。値はすべて salt free base に換算した。

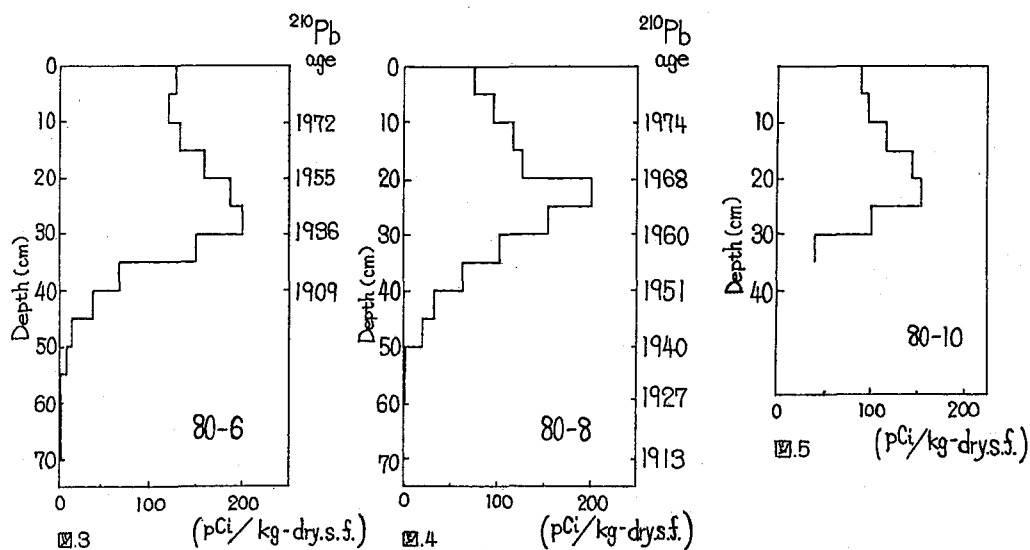


図.3~5 ^{137}Cs の鉛直分布と ^{210}Pb による堆積年代

図のようにすべて3地点とも ^{137}Cs の含量ピーク(最大値)が存在し現在は減少している。測定時(1981.3~1981.7)における最大値は、150~200 pCi/kg-dry.s.f.である。 ^{137}Cs 分布の最大値を1963~1964年、最深値を1955年と考える。

図3に示した80-6地点では、最大値が25~30 cm、最深値が50~55 cmの深さにあった。図の右に示した ^{210}Pb による堆積年代と大きく違った。これは、 ^{210}Pb の値がばらついて一定の減衰曲線にならなかったためである。しかし、 ^{137}Cs の鉛直分布から見ると他の2地点とほぼ同様の堆積速度と推定できる。上部0~10 cmにおいて ^{137}Cs の鉛直分布が乱れていることからかく乱があったと推定される。

図4に示した80-8地点では、 ^{137}Cs の最大値が20~25 cm、最深値が45~50 cmの深さであり、 ^{210}Pb による堆積年代では、それぞれ1964~1968年、1940~1945年に相当する。 ^{137}Cs の最大値の年代と ^{210}Pb 年代とよく一致した。 ^{137}Cs の最深値では、 ^{210}Pb 年代と多少の違いが見られ、 ^{137}Cs の下層への移動とも考えられる。

図5に示した80-10地点では、試料が35 cmの深さまでしか採取されなかったため、 ^{137}Cs の最大値の深さが20~25 cmで80-8地点と一致したが、最深値の深さが得られなかった。

1. 序. 従来の液体シンチレーション カウンター (LSC) による水中Rn-Tnの定量法¹⁻³⁾は、トルエン シンチレーター溶液 (LS) に抽出されたRn-Tnの娘核種が測定バイアル中で放射平衡に達する (通常3~4時間) のを待って計測を開始し、崩壊曲線の目視法あるいはBunney プロット⁴⁾によりRnおよびTnの初期放射能を求め、これに補正係数を乗じて定量を行うものである。我々は、水中のRn-TnのみがLSに抽出され、それらの娘核種が抽出されないことに注目し、放射平衡に達するのを待たずに採水直後から計測を開始し、拡張されたBunney プロットによりRn-Tnの初期放射能を求める方法について検討した。この方法によれば、測定に要する時間を大幅に短縮することができ、マイクロプロセッサと結合したLSCにより迅速定量を可能にすることが期待される。

2. 実験方法と試料水.

2-1. 地下水. 常法⁵⁾によるが、留意点のみを記述すると、①LSをあらかじめ採水ビンに入れておくこと、②採水開始から振蕩終了までの間は、Rn-Tnの逸失を防ぎながらできるだけ短時間で操作する (採水~30秒、振蕩1分)。採水時を $t=0$ とする。

2-2. Rn水. 1 lの水に18.3 $\mu\text{Ci/ml}$ の²²⁶Ra塩酸溶液0.5 mlを加え、約1ヶ月間放置してRn源とした。実験開始時にLSを加え (この時刻を $t=0$ とする)、直ちに1分間振蕩し、後の操作は、地下水の場合と同様である。

2-3. Tn水. 2.85 gのモナザイト砂に5.7 mlの濃硫酸を加え、約5時間加熱した後、十分氷冷し、30 mlの氷冷水と混ぜ、一晚放置し、不溶物を口過後、260 mlの水を加えて全量300 mlとした。後の操作は、Rn水の場合と同様である。

3. 解析法. 測定バイアル中のLSに抽出されたRnおよびTnの初期崩壊数 N_0 および N_0^* から試料水のRnおよびTnの濃度を求める手続きは従来の方法と同様である。

3-1. Rn族. RnからRaDに至る崩壊系列を対象とし、時刻 t における各核種の原子数を崩壊系列順に $N_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, 5$)とし、それぞれの崩壊定数を λ_i とする。このとき、次の微分方程式が成立する。

$$\frac{d}{dt}(N_1(t)) = -\lambda_1 N_1(t) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}(N_i(t)) = -\lambda_i N_i(t) + \lambda_{i-1} N_{i-1}(t) \quad (i \neq 1) \quad (2)$$

$N_1(0) \neq 0$, $N_i(0) = 0$ ($i \neq 1$) なる初期条件のもとで、この微分方程式の解は

$$N_i(t) = N_1(0) \sum_{j=1}^i B_{ij} e^{-\lambda_j t} \quad (3)$$

である。ただし、 B_{ij} は、次の関係式によって決定される、時間に依存しない量である。

$$B_{11} = 1, \quad B_{ii} = -\sum_{j=1}^{i-1} B_{ij} \quad (i \neq 1), \quad B_{ij} = B_{i-1,j} \lambda_{i-1} / (\lambda_i - \lambda_j) \quad (i \neq j) \quad (4)$$

いま、 i 番目の核種原子の崩壊粒子への計数効率が f_i なる検出器で、時刻 t から $t+d$ まで計測し、平均計数率 $\bar{c}_i(t, d)$ を得たとすれば

$$\bar{c}_i(t, d) = \frac{f_i}{d} \int_t^{t+d} \lambda_i N_i(t') dt' = \frac{N_1(0) f_i \lambda_i}{d} \sum_{j=1}^i \frac{B_{ij}}{\lambda_j} e^{-\lambda_j t} (1 - e^{-\lambda_j d}) \quad (5)$$

従、て、すべてのRn族原子による平均計数率 $\bar{c}(t, d)$ は、Rnの初期崩壊数を N_0 として

$$\bar{c}(t, d) = \sum_{i=1}^5 \bar{c}_i(t, d) = N_0 S(t, d) \quad (6)$$

ただし、 $S(t, d) = \sum_{j=1}^6 \frac{G_j}{\lambda_j} e^{-\lambda_j t} (1 - e^{-\lambda_j d})$, $G_j = \frac{1}{\lambda_j} \sum_{i=1}^6 f_i \lambda_i B_{ij}$ である。

検出器がLSCの場合 α および β 粒子に対する計数効率を100%として良いから、以下 $f_i=1$ とする。

3-2. Tn 族. Tn から安定核種 ThD に至る崩壊系列を対象とし、 Rn 族の場合と同様の解析を行うが、 ThC ($i=4$)が分岐比66.3%で ThC' ($i=5$)に、33.7%で ThC'' ($i=6$)に崩壊することに注意する。記号は、 Rn 族で用いたものに*印を右肩に付して Tn 族を示すことにし、結果のみを記述すると

$$\bar{C}^*(t, d) = \sum_{i=1}^6 \bar{C}_i^*(t, d) = N_0^* S^*(t, d) \quad (7)$$

ただし、 $S^*(t, d) = \sum_{j=1}^6 \frac{G_j^*}{\lambda_j} e^{-\lambda_j t} (1 - e^{-\lambda_j d})$, $G_j^* = \frac{1}{\lambda_j} \sum_{i=1}^6 r_i \lambda_i B_{ij}^*$ ($i=1, 2, 3, 4$), $G_j^* = \frac{1}{\lambda_j} r_j \lambda_j B_{jj}^*$ ($j=5, 6$), $r_i=1$ ($i=1, 2, 3, 4$), $r_5=0.663$, $r_6=0.337$, $B_{6j}^* = B_{4j}^* \lambda_4 / (\lambda_6^* - \lambda_4^*)$ ($j=1, 2, 3, 4$), $B_{66}^* = -\sum_{j=1}^4 B_{6j}^*$, 他の B_{ij}^* は(4)式に準じて求められる。

3-3. Rn, Tn の同時定量法. Rn および Tn の混在する試料について、時刻 t_i から t_i+d までの計測によって正味の平均計数率 C_i を得たとき、(6)および(7)から

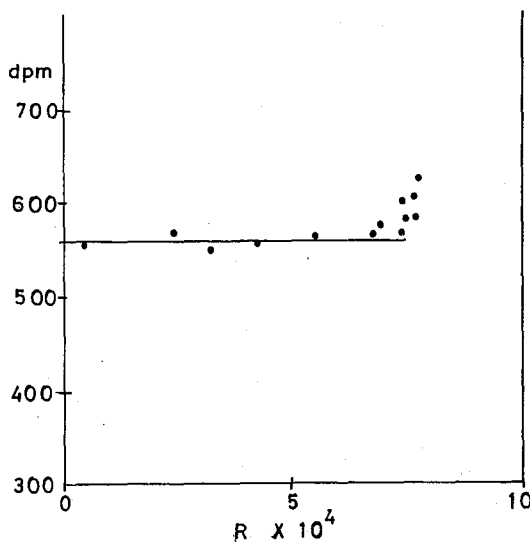
$$C_i = N_0 S(t_i, d_i) + N_0^* S^*(t_i, d_i) \quad (8)$$

両辺を $S(t_i, d_i)$ で割って、 $Q_i = C_i / S(t_i, d_i)$, $R_i = S^*(t_i, d_i) / S(t_i, d_i)$ とおけば

$$Q_i = N_0 + N_0^* R_i \quad (9)$$

を得る。従って、横軸に R_i の値をとり、縦軸に Q_i の値をとってプロットすれば、目視法で引いた直線のy切片から N_0 の値を、この配から N_0^* の値を求めることができる。このグラフは、Bunneyプロットの拡張になっている。目視法は簡便ではあるが、目視者による個人差があり、好ましくない。(9)式による最小二乗法の適用がより良いが、この場合、各データの精度は一般に異なるから重みつき最小二乗法を適用するのが良い。また、(9)式は、 $Rn-Tn$ 混在系のみならず、 Rn だけあるいは Tn だけの場合にも適用できる。

4. 結果. この解析法を大放射能井戸での採水試料水に適用し一例を図に示す。放射平衡に達するまでの崩壊率が予期されるものより高くなり、 Tn 量を多く見積りすぎる結果となっている。とくに30分までの値は、その傾向が著しく、その原因としては、測定バイアル内での Rn の気層とLS層への分配や吸着その他が考えられ、解析が著しく困難である。オンラインによる解析にあたっては、30分後にみられる僅かな上りについてもさらに検討する必要がある。



文献

- 1) 野口: RADIOISOTOPES, 24, 69 (1975)
- 2) 堀内, 村上: 温泉科学, 28, 39 (1977)
- 3) 堀内, 村上: 日本化学会誌 No.1, 116 (1981)
- 4) 堀内, 村上: RADIOISOTOPES, 28, 32 (1979)
- 5) 柴田, 伊藤, 川野: 才18回理工学における同位元素研究発表会要旨集 p.79 (1981)

東大理 ^o小橋浅哉 富永健

溶出法は、固体中における同位体の存在状態を知るための有効な手段である。筆者らは、前報(第20回, 第24回放射化学討論会)において、いくつかの放射性鉱物についての溶出実験の結果を報告し、鉱物中のU, Th, Ra同位体の存在状態を決定する要因を列挙した。本報では、Joachimsthal産閃ウラン鉱についての溶出実験の結果を報告するとともに、これまでの研究結果を総括し、鉱物中のU, Th, Ra同位体の存在状態について考察する。

【実験】 試料 チェコスロバキア, Joachimsthal産閃ウラン鉱を試料とした。手選によりきれいな粒を選び精製した。溶出実験には、精製した粒を実験直前に粉砕して用いた。**分析** 既に報告した方法により、鉱物中のU系列長半減期核種(^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra)の定量, 放射能比($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$)の測定, 4個と6個のUの定量とそれぞれの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定を行なった。**溶出実験** (1)希塩酸による溶出実験 粉末試料を0.1M塩酸中で攪拌しつ溶出し、鉱物粉末を浮別除去後、浮液中のU, Th, Raについて同位体比(放射能比)の測定と同位体の定量を行なった。今回は新たに ^{227}Ac の定量を加えたが、浮液の一部を1箇月以上保存し、 ^{227}Ac から生成する ^{227}Th ($T_{1/2}=18.718$ 日)の成長を、 $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比から求めることにより、間接的に定量したものである。窒素気流中、 800°C で1時間加熱処理した試料についても実験を行なった。(2)希塩化バリウム溶液による溶出実験 78mgの粉末試料を50mlの0.0008M塩化バリウム溶液とともに共栓三角フラスコに密封し、マグネティックスターラーで攪拌しつ溶出を行なった。3~33日後、鉱物粉末を浮別除去し、浮液中のRaについて $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の測定と ^{226}Ra の定量を行なった。

【結果と考察】 結果を表1, 2, 図1に示す。**試料の放射平衡** 表1に示されているように、U系列の長半減期核種 ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra の含有量が誤差範囲で等しいこと、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が、放射平衡の場合の計算値1.00, 0.0454, 0.0461によく一致することから、試料鉱物は、放射平衡にあると推定される。**化学的溶出と α 反跳による溶出** 同位体は、溶液の鉱物に対する化学作用により鉱物から溶出するほか、 α 壊変により生成する同位体については、 α 反跳により鉱物の表面から溶液中に放出されて溶ける過程があることが知られている。 α 反跳による溶出の寄与は、飽和係数 $1-e^{-\lambda t}$ に比例し、半減期の短い同位体に対して大きい。図1に示すように、希塩化バリウム溶液による溶出実験において、溶液中の $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が時間とともに減少し、33日後では放射平衡の値より小さくなっていること、21日後から33日後の間で ^{223}Ra の溶出量の増加が認められないことから、この条件では、 ^{223}Ra ($T_{1/2}=11.434$ 日)の α 反跳による溶出の寄与は小さいと考えられる。希塩酸による溶出実験では、 α 反跳による溶出の寄与は全く無視され、溶出したU, Th, Raの同位体比が、鉱物中のそれと異なるのは、同位体の存在状態が鉱物中で異なるためである。**加熱処理の溶出に対する効果** 放射性鉱物は、メタミクト状態と呼ばれる非晶質状態またはそれに近い状態にあり、加熱処理を受けると再結晶することが知られている。本実験の結果では、加熱処理により、U, Thは溶出し難くなり、Ra, Ac

は溶出しやすくなっている。加熱処理による鉱物の再結晶により、U, Thは結晶格子に組み込まれるのに対し、Ra, Acは結晶から排除されることを示している。加熱処理を受けた試料から溶出したUの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が鉱物中のそれと一致するのも、鉱物の再結晶の過程で、 ^{238}U と ^{234}U の存在状態の相違が解消したためと考えられる。鉱物中におけるU, Th, Ra同位体の存在状態。本実験を含めた一連の溶出実験の結果、系列の親核種とその同位体である娘核種(^{238}U と ^{234}U , ^{232}Th と ^{228}Th)の間に鉱物中での存在状態の相違があることが確認され、さらに放射性壊変で生成する同位体同志(^{234}Th と ^{230}Th , ^{227}Th と ^{230}Th , ^{223}Ra と ^{226}Ra)にも存在状態の相違があることが明らかになった。これらの元素の存在状態の相違は、まず第一に壊変(主に α 壊変)による同位体原子の周囲の損傷の有無、損傷の大きさによると考えられる。すなわち、原子のまわりに大きな損傷を生じた同位体の方が、溶液の作用を受けて溶けやすくなり、溶出の際に同位体の挙動の相違を生じると考えられる。損傷の大きさは、同位体原子が行なった α 反跳の回数、反跳エネルギーの総和で示される。この考えに従えば、 α 反跳を2回行なった ^{230}Th の方が、1回の ^{234}Th より溶出しやすく、また、行なった α 反跳の回数は3回で同じであるが、受けた反跳エネルギーの大きい ^{223}Ra が ^{226}Ra より溶けやすくなるはずである。しかし、今回の希塩酸による溶出実験の結果ではその逆になっている。従って、鉱物中での同位体の存在状態の相違の原因として、アニーリングによる損傷の変化、同位体の移動を考える必要がある。 ^{230}Th ($T_{1/2}=8 \times 10^4$ 年)は生成してからの時間が長く、アニーリングにより安定した位置を占めるようになり、生成してから時間の経過していない ^{234}Th ($T_{1/2}=24.1$ 日)より溶出し難くなると考えられる。

表1 Joachimsthal産閃ウラン鉱の分析

元素	放射能比	含有量 dpm/g
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 0.97 \pm 0.01	^{238}U (2.54 \pm 0.04) $\times 10^5$
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 1.04 \pm 0.01	^{238}U (2.06 \pm 0.03) $\times 10^5$
	計 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 1.00 \pm 0.02	^{238}U (4.60 \pm 0.05) $\times 10^5$
	全U $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 1.00 \pm 0.01	^{238}U (4.56 \pm 0.08) $\times 10^5$
Th	$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 0.0457 \pm 0.0005	^{230}Th (4.53 \pm 0.05) $\times 10^5$
	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ <0.0001	
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0.0451 \pm 0.0006	^{226}Ra (4.62 \pm 0.10) $\times 10^5$

表2 希塩酸による溶出実験

実験番号	11	12	13	
鉱物	閃ウラン鉱 (Joachimsthal産)	閃ウラン鉱 (Joachimsthal産)	閃ウラン鉱 (Joachimsthal産) 800°C(時間)加熱処理	
溶出条件	0.50 g 0.1 M HCl 120 ml 室温 4分	0.122 g 0.1 M HCl 35 ml 室温 6分	0.48 g 0.1 M HCl 120 ml 室温 4分	
放射能比と溶出量				
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.23 \pm 0.01	1.26 \pm 0.01	0.99 \pm 0.01
	^{238}U dpm	7.1×10^3	1.68×10^3	1.99×10^3
Th	$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	1.18 \pm 0.03	測定せず	0.91 \pm 0.07
	^{230}Th dpm	3.8×10^3	1.27×10^3	6.6×10^2
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.0407 \pm 0.0009	0.0371 \pm 0.0005	0.0424 \pm 0.0005
	^{226}Ra dpm	2.02×10^4	5.2×10^3	2.75×10^4
Ac	^{227}Ac dpm	7.7×10^2	1.63×10^2	1.33×10^3

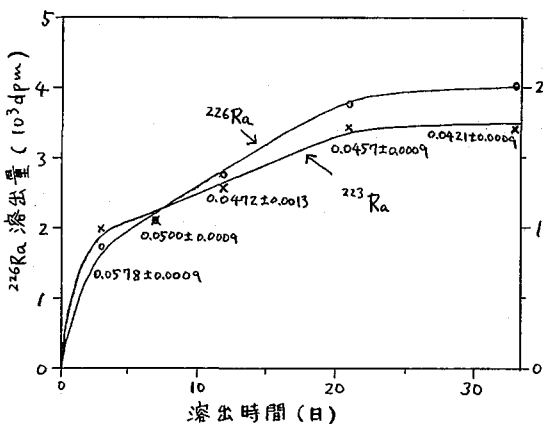


図1 希塩化バリウム溶液による溶出実験
(図中の数値は $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を示す)

理研 ○ 荒谷美智 大塚秀子 野崎 正

〔目的〕 地球上に遍在するアルミノイ酸塩中の自然レベルα放射体は、その25~30μmの近傍を自己のα線で照射している。近年、LSI素子の微細化が進み、素子の大きさがこのα線射程の範囲内に達し、その飛跡内現象を無視しなくなったとき、LSI原材料中α放射体の問題が、誤動作の原因という形で顕在化されたことは、すでによく知られている。われわれはこの問題について、α放射体の混入源という点から検討をおこない、磁器の焼成に際して使用する焼結剤用粘土および焼成炉材粘土が、その主要な源であることを明らかにし、低α粘土開発の重要性を示唆した。このような観点から、岩石の風化過程におけるα放射体の挙動を知り、それに基づいて低αと考えられる二種の粘土について、α放射体含量を比較することを目的とした。

〔方法〕 α放射体のうちUとThについては中性子放射化法により定量をおこなった。立敷炉(5×10¹⁰ n cm⁻² sec⁻¹)で6~24時間、Cd箔被覆下で、一試料につき二検体(0.2~0.5g精秤)をポリエチレンで三重に封じて照射し、約一週間後²³⁸U(n,γ)²³⁹U→²³⁹Np(2.35d) β²³⁹Puの0.2282 MeV(12%)と0.2776 MeV(14%)のγ線を、また、約一か月後²³²Th(n,γ)²³³Th β²³³Pa(27.0d) β²³³Uの0.3119 MeV(34%)と0.3022 MeV(63%)のγ線をGe(Li)検出器を用いて測定した。α線束については修BGe硫化亜鉛シンチレーターを用いて測定した。

岩石の風化過程におけるα放射体の挙動を知るための試料としては、風化過程が解明されている鳥取県三朝地方の倉吉・赤松・片柴地区の粘土鉱物を選んだ。また、低α粘土と考えられる試料としては、i) 断層およびその周辺の破砕帯の粘土(市販粘土が主として堆積作用で生成したものであることから、堆積以外の機構で生成した粘土の一例)、ii) 日本より高温多雨である熱帯地方で生成した粘土(風化作用がより速いと考えられる所々の一例)、iii) 荒川沖積粘土(日本の国産市販品が、高自然放射線地域である中部地方から集中的に産出されるものであるのに対し、低自然放射線地域である関東地方の粘土の一例)を選んだ。

〔結果と考察〕 表1に、市販品粘土中のα放射体含量を示す。このうち、本山・豊徳・枝下・原の木節粘土は、磁器焼結剤としてアルミナと混合して用いられ、炉材粘土は磁器焼成用炉の煉瓦となるものである。表2に、種々の風化段階にある粘土鉱物中のα放射体含量を風化程度の順に示す。表3と

表1. 市販品粘土中α放射体含量(ppm)
試料 U含量 Th含量 Th/U

本山木節粘土	6.1 ± 0.4	26.2 ± 0.6	4.3
	6.4 ± 0.3	29.2 ± 0.6	4.6
豊徳木節粘土	4.8 ± 0.1	14.8 ± 0.3	3.1
	5.2 ± 0.1	16.5 ± 0.3	3.2
枝下木節粘土	4.0 ± 0.2	17.1 ± 0.3	4.3
	3.4 ± 0.2	15.9 ± 0.3	4.7
原木節粘土	4.3 ± 0.1	18.3 ± 0.3	4.3
	4.7 ± 0.1	17.5 ± 0.3	3.7
炉材粘土1	5.0 ± 0.6	49.9 ± 0.1	10.0
炉材粘土2	35.6 ± 0.7	81.4 ± 1.8	2.3

表2. 粘土鉱物中α放射体含量 (PPM) と風化程度

試料	地質	層位	粘土鉱物	U含量	Th含量	Th/U	風化程度*
1	倉吉		斜長石	0.12 ± 0.03	0.21 ± 0.01	1.8	FFF
2	赤松		斜長石	0.57 ± 0.02	0.29 ± 0.01	0.51	FFW
3	赤松		黒雲母	2.8 ± 0.1	0.33 ± 0.01	0.12	FFF
4	片柴	22	重鉱物	1.0 ± 0.1	3.0 ± 0.04	3.0	FFF
5	片柴	20	斜長石	0.67 ± 0.02	1.4 ± 0.02	2.1	FFW
6	片柴	10	角閃石	1.0 ± 0.1	0.98 ± 0.04	0.98	FFF
7	片柴	10	黒雲母	3.4 ± 0.1	1.8 ± 0.04	0.52	FWW
8	片柴	10	軽石	4.1 ± 0.1	9.9 ± 0.2	2.4	—
9	片柴	10	軽石	4.1 ± 0.1	10.0 ± 0.2	2.4	—
10	片柴	10	アルミナ	4.2 ± 0.1	4.4 ± 0.1	1.0	WWW
11	片柴	10	アルミナ	3.9 ± 0.1	4.0 ± 0.1	1.0	WWW
12	片柴	10	斜長石	8.4 ± 0.1	0.86 ± 0.03	0.10	WWW
13	片柴	10	斜長石	7.7 ± 0.1	0.77 ± 0.02	0.10	WWW

(*田崎和江 標頭写真による)

表4に、非堆積作用による粘土、熱帯粘土中のα放射体含量をそれぞれ示す。表2では、電子顕微鏡観察により新鮮表面が多く残っている試料を、簡単なためFFWで表し、風化が進んだ試料をWWWとし、その中間のものをF、Wの組合せで表すこととした。試料中、軽石は、特定の粘土鉱物ではなへ、その位置ごの土壤そのものと考えてよい。一般的に、粘土鉱物は、粘土化過程でUをその環境から濃縮しているといえる。

断層粘土は、地質年代の順に並べてあるが、新しいもの程U、Thがすくなく、断層周辺の破砕帯粘土のほうが、断層粘土より多い。

熱帯粘土は、おのによって極端に多いものと、少ないものが見られ、今後の検討の余地がある。

試料は、田崎和江 (カナダ地質研究所)、佐藤純、林久人、佐野博敏、セリナフティ (インドネシア鉱物技術局) および燕 (シ文部省) の各氏による。

表3. 非堆積粘土中α放射体含量 (PPM)

試料	U含量	Th含量	Th/U
断層粘土1	4.7 ± 0.2	14.4 ± 0.2	3.1
	4.9 ± 0.2	13.6 ± 0.2	2.8
断層粘土2	3.5 ± 0.2	10.3 ± 0.2	2.9
	3.8 ± 0.2	10.2 ± 0.2	2.7
断層粘土3	3.8 ± 0.3	16.4 ± 0.3	4.3
	3.3 ± 0.3	15.2 ± 0.3	4.6
断層粘土4	2.2 ± 0.2	9.4 ± 0.1	4.3
	1.9 ± 0.1	9.2 ± 0.1	4.8
破砕帯粘土	2.2 ± 0.1	8.8 ± 0.1	4.0
	2.2 ± 0.1	11.1 ± 0.1	5.0

表4. 熱帯粘土中α放射体含量 (PPM)

試料	U含量	Th含量	Th/U
スマトラ粘土	13.6 ± 0.4	145.3 ± 2.0	10.7
	13.1 ± 0.5	130.0 ± 1.0	9.9
ジャワ粘土	1.2 ± 0.1	4.2 ± 0.1	3.5
	1.3 ± 0.1	4.2 ± 0.1	3.2
シンガポール粘土	4.6 ± 0.2	21.0 ± 1.4	4.6
	5.2 ± 0.2	22.6 ± 1.4	4.3

大友研 恵 和子, 園 喬

<はじめに>

天然放射性核種の分布については、岩石においては比較的よく研究がなされているが、土壤においては系統的な研究は少ない。土壤における天然放射性核種の分布を調べることは、地球科学的に、また、環境の放射能汚染を把握するうえにも基礎的に重要な事項である。

我々は、六甲、生駒、室生の花崗岩凡化土壤、および、大友研近辺の地表面土壤について、ウラン系核種(^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb)、トリウム系核種(^{232}Ac (^{228}Ra), ^{212}Bi), ^{40}K の分布を調べ、これら放射性核種の濃度と土壤の比表面積, SiO_2 の含有量, Fe の含有量との関係について、岩石における場合とは違った新しい知見を得たので報告する。

<試料および測定>

六甲、生駒、室生の花崗岩凡化土壤は各粒度範囲に分別したのを試料とし、地表面土壤は大友研および隣接する府立大学の敷地内2ヶ所の裸地において、表面より20mの深さまでの土壤を採取し10×25mmより小さい粒子を除外し試料とした。同軸型および平板型Ge(Li)検出器によってγ線スペクトルを測定し、 ^{238}U は核種 ^{214}Pb が放射平衡に達したのを63.1 keVのγ線、 ^{226}Ra は子孫核種 ^{214}Bi が放射平衡に達したのを609 keVのγ線、 ^{210}Pb は46.5 keVのγ線、 ^{228}Ac (^{228}Ra)は911 keVのγ線、 ^{40}K は146 MeVのγ線よりそれぞれ測定した。土壤の比表面積は低温窒素ガス吸着法により、 SiO_2 の含有量は重量法により、 Fe の含有量は蛍光X線法により測定した。また、土壤の鉱物組成はX線回折法によって調べた。

<測定結果および考察>

Fig. 1は六甲山の土壤試料について、土壤の比表面積に対する ^{238}U , ^{210}Pb , ^{228}Ac (^{228}Ra), ^{40}K , SiO_2 , Fe の濃度変化を示している。 ^{238}U , ^{210}Pb , ^{228}Ac (^{228}Ra), Fe の濃度は比表面積が増加すると増加する傾向を、 ^{40}K , SiO_2 の濃度は比表面積が増加すると減少する傾向を示している。上記の傾向は、生駒、室生の花崗岩凡化土壤についても認められた。

地表面土壤試料の比表面積は1~11 m^2/g で比較的小さく、それらの鉱物組成は三つのグループに分かれた。鉱物組成に基づき各グループにおいて、それぞれ ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ac (^{228}Ra)の濃度はそれぞれの比表面積

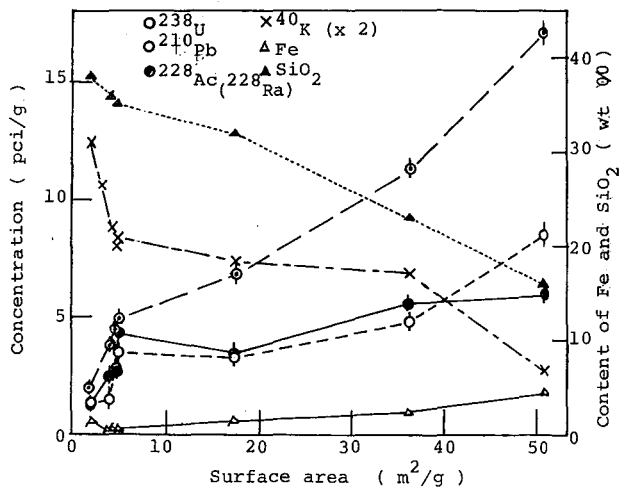


Fig. 1

が増加するほど増加する傾向が、また、それぞれの ^{40}K および SiO_2 の濃度はそれぞれの比表面積が増加するほど減少する傾向が認められた。なお、各グループによって各々の放射性核種の濃度は近い値を示した。

岩石において Li , Th , K の濃度は SiO_2 の含有量が多く存在するほど多い傾向を示すことが一般に知られているが、土壌試料についてはその母岩が類似している場合、 ^{238}Li , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ac (^{228}Ra)の濃度は SiO_2 が少なく存在するほど多くなる傾向が、 ^{40}K の濃度は SiO_2 が少なくなるほど少なくなる傾向があることがわかった。

Fig. 2は、花崗岩凡化土壌および、地表面土壌において、 ^{40}K の濃度に対する ^{238}Li の濃度を示している。六甲、望生の土壌については ^{40}K の濃度が増加するほど ^{238}Li の濃度は減少する傾向があまりに認められる。他方、地表面土壌全般については、 ^{40}K の濃度が増加するほど ^{238}Li の濃度も増加する傾向が認められるが、鉱物組成に基づくグループ別には ^{40}K の濃度が増加すると ^{238}Li の濃度が減少する傾向も認められるようである。 ^{40}K の濃度に対する ^{238}Li の濃度と同様の傾向が、 ^{40}K の濃度と ^{226}Ra の濃度、 ^{40}K の濃度と ^{228}Ac (^{228}Ra)の濃度、また、 SiO_2 の濃度と ^{238}Li の濃度、 SiO_2 と ^{226}Ra の濃度、 SiO_2 の濃度と ^{228}Ra の濃度についても認められた。

<結論>

同一岩石の凡化による土壌においては、凡化が進むと比表面積が大きくなるほど、また、 SiO_2 の含有量が少なくなるほど ^{238}Li , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ac (^{228}Ra)の含有量は多くなり、 ^{40}K の含有量は少なくなることがわかった。土壌全般については比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 程度で小さい場合には母岩組成の影響が支配的で、岩石の場合と同じように SiO_2 の多い土壌のほうが ^{238}Li , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ac (^{228}Ra)、 ^{40}K の含有量も多い傾向を示すと考えられた。さらに凡化が進むと比表面積が大きい土壌については SiO_2 の多い方がこれらの放射性核種の濃度が少なくなる場合もあることがわかった。土壌における天然放射性核種の分布を把握するうえで、土壌の鉱物組成も重要であるが、土壌の比表面積も基準として考えなければならぬことがあきらかになったと考えた。

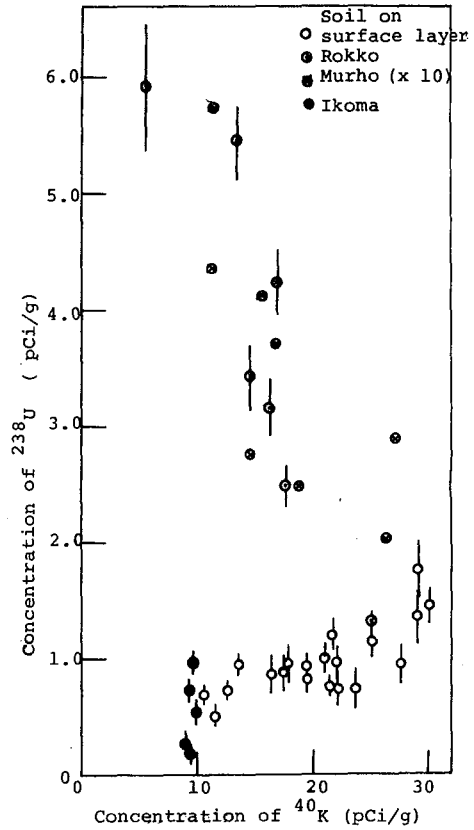


Fig. 2

(九大理) 百島則幸, ○古本五郎, 高島良正

〔序論〕

環境放射能の測定においては、さまざまな環境試料が測定対象となっている。当研究室においては、各種海藻中のγ線放出核種を測定し、海藻の種類による放射性核種の濃縮の違いを研究してきた¹⁾。また、松葉の放射能をさまざまな面からとらえ、環境放射能指標植物としての有効性を検討してきた^{2,3)}。一般的には、植物試料等から得られた放射性核種濃度は、 pCi/kg 生あるいは pCi/kg 乾という値で発表されている。しかし、植物に蓄積されている放射能は、その植生となんらかの関係があると思われる。

今回は、比較的広範囲に生育しているヨモギを対象として、ヨモギの植生とその放射性核種濃度との関係について研究を行った。

〔実験〕

ヨモギ試料は、1)4月24日に福岡県粕屋郡久山町の休耕田で、単位面積に生育しているすべてのヨモギ、すべての他の植物、および表面土壌を採取した。2)6月11日に、九州大学近くの旧電車線路跡において10地点を選び、それぞれの地点で単位面積に生育しているヨモギをすべて採取した。植物試料は、 110°C で一晩乾燥後24時間かけて最終温度 450°C で灰化を行った。灰化した試料を直径 44mm の円板状にプレス成型し、放射能測定を行った。また、土壌試料は、四分法で分割した後、一部を乾燥灰化し、ポリ容器に入れて測定した。測定には、 Ge(Li) 半導体検出器 (ORTEC, model 8001-1521 w 90 cc) と40% チャンネルパルス波高分析器 (Tracor Northern, TN-1710) を用いた。スペクトル解析は、九州大学大型計算機を用いて行った。

〔結果と考察〕

表1に、久山町において採取した試料についての結果を示す。ヨモギ以外に生育していた植物は、スギナがほとんどであった。検出された放射性核種は、昨年10月の中国核実験に由来するものと、 Be-7 、および試料の成分であると考えられる K-40 であった。結果は、単位面積あたりの放射能で表わしている。

表1. 久山町において採取した試料の放射性核種濃度 (pCi/m^2)

Nuclide	Point 1			Point 2		
	Soil	SUGINA	YOMOGI	Soil	SUGINA	YOMOGI
^7Be	5.6×10^3	1.6×10^2	7.9×10	4.9×10^3	1.5×10^2	2.6×10^2
^{40}K	1.4×10^5	4.6×10^3	1.3×10^3	1.3×10^5	3.4×10^3	7.2×10^3
^{95}Zr	2.2×10^3	8.0×10	5.3×10	2.4×10^3	7.3×10	1.4×10^2
^{103}Ru	N.D.	2.1×10	1.3×10	N.D.	2.1×10	3.8×10
^{137}Cs	4.7×10^3	8.0	N.D.	8.0×10^3	7.1	1.6×10
^{141}Ce	N.D.	3.3×10	3.0×10	N.D.	4.1×10	7.6×10
^{144}Ce	N.D.	1.1×10^2	9.6×10	N.D.	1.0×10^2	2.5×10^2
Dry wt.		90.6g	22.0g		65.7g	85.8g

ポイント1と2に生育していた植物の、乾燥重量と放射性核種濃度を比較すると、ヨモギには相関が見られるが、スギナには、はっきりした相関は見られない。また、単位乾燥重量あたりの放射性核種濃度は、ポイント1および

そのいずれにおいても、ヨモギの方が高い。この違いは、両植物葉の形態に依存していると思われる。すなわち、フォールアウトの捕捉に際して、ヨモギはスギナよりも、フィルターの効果が顕著な植物だと言える。

また、Ru-103、Ce-141、Ce-144は、植物試料中には検出されたが、土壌試料中には検出されなかった。このことは、環境放射能測定あるいは環境モニタリングにおいて、植物試料が有効であることを示している。

表2に、九州大学近くの10地点より採取したヨモギの、放射性核種濃度を示す。

ヨモギの生育密度は、34~105g乾/宛であった。試料はその形態により、茎が太く、背が高く伸びているもの(分類I)、茎が細く背が低いもの(分類II)、およびそれらの中間くらいのもの(分類III)の3種類に分類した。採取は、比較的狭い範囲から行ったので、それぞれの採取地点へ降下するフォールアウトの量は同じであると考えられる。

Cs-137を除いて、放射性核種濃度と乾燥重量との間には、正の相関がみられる。この相関は、ヨモギの形態、すなわち背の高さには依存していない。また、ヨモギに含まれているK-40の濃度もヨモギの形態に関係ないことがわかる。

核種別に比較すると、Zr-95、Ce-141、Be-7は、Ce-144、Ru-103よりもは、きりした相関が見られる。しかし、試料によってはこの相関からはずれているものもあり、この傾向は、いずれの核種においても、同じヨモギ試料が示すようである(例えば、No.6)。この理由としては、単位面積内での、ヨモギの密集の度合に関連があると思われる。すなわち、生育密度が低くても、密集の度合が大きいと、フィルターとしての効果は、他のヨモギ試料と比較して小さくなり、単位乾燥重量あたりの放射能が低くなったと考えられる。しかし、全般的には、正の相関があることより、ヨモギは、フォールアウトに対して、フィルターとして効果的に働いていると考えられる。

表2. 生育密度の異なるヨモギ試料の放射性核種濃度 (pCi/m²)

Nuclide	Sampling Point									
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
⁷ Be	6.3X10	6.7X10	1.1X10 ²	1.1X10 ²	1.6X10 ²	9.2X10	1.3X10 ²	2.5X10 ²	1.8X10 ²	2.5X10 ²
⁴⁰ K	1.1X10 ³	1.2X10 ³	1.7X10 ³	1.8X10 ³	2.0X10 ³	2.0X10 ³	2.2X10 ³	3.0X10 ³	2.8X10 ³	3.1X10 ³
⁹⁵ Zr	2.4X10	2.7X10	4.0X10	3.3X10	3.8X10	3.1X10	4.7X10	7.6X10	5.2X10	8.3X10
¹⁰³ Ru	N.D.	7.9	9.6	7.9	1.0X10	7.7	1.1X10	1.7X10	1.1X10	1.6X10
¹³⁷ Cs	8.8	1.3X10	1.1X10	1.1X10	2.7X10	1.0X10	2.4X10	1.8X10	1.2X10	2.2X10
¹⁴¹ Ce	9.1	6.4	N.D.	9.8	1.3X10	N.D.	8.0	2.6X10	1.5X10	2.9X10
¹⁴⁴ Ce	2.9X10	7.6X10	1.1X10 ²	7.8X10	9.0X10	4.1X10	8.3X10	1.9X10 ²	1.2X10 ²	2.0X10 ²
Dry wt.	34g	38g	54g	54g	75g	76g	80g	94g	99g	105g
分類	I	I	I	II	III	III	I	III	III	II

参考文献

- 1) 第21回放射化学討論会予稿集, P136 (1977)
- 2) 第22回放射化学討論会予稿集, P42 (1978)
- 3) 第23回放射化学討論会予稿集, P60 (1979)

(日本分析セ) ○木村敏正・川上欽世・荒川成司・福嶋浩人・西山正孝

Ⅰ. 緒言 平和利用を目的とした原子力施設の増加に伴い、それから施設から放出された放射性核種の調査研究は、数多く行われている。これら調査に用いられている分析方法は、施設の平常運転時又は核爆発実験後のフォールアウトを対象としたものである。しかしながら、施設からの放射性核種の異常放出時には、多数の試料を短時間に処理する必要が生じるので、それらの分析方法を用いることは、処理に要する時間を考えると、不適当なことがある。演者らは、施設周辺住民の被曝線量の大きさ等から、異常放出時に調査が必要とされるであろう放射性核種のうち、 $Cs-137$ と $Sr-90$ に注目し、その迅速分析法の開発を行っている。今回は、生鮮食品(原乳、ほうれん草、わかめ、いわし)の前処理法を報告する。

平常運転時又はフォールアウトを対象とした生鮮食品中の $Cs-137$, $Sr-90$ の分析において、試料の分解には、乾式灰化法が用いられている。そして、通常の放射能レベルでは分析に用いる試料の量は約1kgであり、その灰化には2-3日を要する。また、通常の電気炉(20×50×15(h)cm)では、一度に1-2kgの試料しか処理できない。一般に環境試料中の放射性核種の分析では、担体を加えて化学処理を行い、得られた計測試料中の放射能を担体の収率で補正し、試料中の放射能を求める方法が行われている。ここでは、担体を加えた塩酸溶液を用いて、試料中に含まれているフォールアウト起源の上記2核種を抽出することを試み、担体と試料中核種各々の塩酸溶液と残渣への分配を調べ、酸抽出法の有効性を検討した。

Ⅱ. 実験 抽出液での回収率は、残渣と抽出液の分析値から求めた。残渣は、乾式灰化法により分解後分析を行った。セシウムは蛍光光度法により、ストロンチウムは原子吸光法により定量した。 $Cs-137$ は、リンモリブデン酸アンモニウムと陽イオン交換樹脂カラムを用いて分離精製後、塩化白金酸塩とし、 β 線を計測した。 $Sr-90$ は、発煙硝酸法により分離精製後、炭酸塩とし、 β 線を計測した。

原乳; '酸抽出法でなく、タンパク質を固化させ分離後¹⁾、溶液からストロンチウムを炭酸塩として、セシウムをリンモリブデン酸塩として分離した。原乳1ℓに、担体としてセシウム40mg, ストロンチウム50mgを加えた。35-40°Cに加熱後、トリクロル酢酸150gを加え、15分間放置した。固化したタンパク質を遠心分離法により分離し、残渣は7.5%トリクロル酢酸溶液200mlで2回洗浄した。上澄液と洗浄液を濾過後、セシウムとストロンチウムの分析用試料とした。

ほうれん草; 水洗いしたほうれん草500gと2M塩酸600mlをミキサー(容量1.2ℓの家庭用)に入れた。担体としてのセシウム40mg, ストロンチウム50mg, カルシウム0.2gを加えた後、ミキサーで20分間攪拌した。遠心分離法により上澄液と残渣に分け、残渣を1M塩酸200mlで2回洗浄した。上澄液と洗浄液を濾過後、セシウムとストロンチウムの分析用試料とした。

わかめ；海藻（わかめ，あらめ，ひいき，ほんたわら等）は，ストロンチウムを50-250mg/kg生含まれている。ここで用いたわかめにも，95mg/kg生含まれていた。このことと，分析に用いる試料の量が0.5-1kgであることから，一般に担体としてのストロンチウムを加えることなく化学処理が行われている。そして，計測試料における回収率は，別に海藻中のストロンチウムを分析し，求めている。この実験では，試料中のストロンチウムを高い回収率で溶液へ抽出することを試みた。試料は採取後水洗いし，タオルで水を取り除いた後秤量した。わかめ500g，3M塩酸500ml，担体としてのセシウム40mgをミキサーに入れ30分間攪拌した。遠心分離法により上澄液と残渣に分け，残渣を水200mlで2回洗浄した。上澄液と洗浄液を，セシウムとストロンチウムの分析用試料とした。

いわし；海水魚は，ストロンチウムを4-10mg/kg生含まれている（骨も含む）。ここで用いたいわしにも，4mg/kg生含まれていた。このことと，分析に用いる試料の量が0.5-1kgであることから，回収率を求めるためには，試料中のストロンチウムの量を別に分析し，加えた担体量とからその値を求めることになる。一般には，この方法が用いられているが，ここでは，抽出液での回収率を調べるために，担体としてのストロンチウムは加えなかった。いわしは（体長20cm），水洗い後頭を除き，肉，骨，内臓を分析試料とした。いわし500g，2M塩酸500ml，担体としてのセシウム40mgをミキサーに入れ，20分間攪拌した。遠心分離法により上澄液と残渣に分け，残渣を2M塩酸200mlで2回洗浄した。上澄液と洗浄液を濾過後，セシウムとストロンチウムの分析用試料とした。

Ⅲ. 結果 原乳とほうれん草についてのストロンチウムの回収率を表Iに示す。加えた担体と試料に含まれていたSr-90の回収率は，各々の試料で良く一致しており，0.9以上と高い値である。

表I 担体と試料中の放射性ストロンチウムの抽出液での回収率

原乳			ほうれん草		
No.	担体 Sr*	放射性 Sr ⁹⁰	No.	担体 Sr*	放射性 Sr ⁹⁰
1	0.93	0.92 ± 0.02	1	0.92	0.93 ± 0.01
2	0.92	0.92 ± 0.02	2	0.93	0.92 ± 0.01
3	0.92	0.92 ± 0.02	3	0.94	0.96 ± 0.01

*原子吸光法により定量した。誤差は約1%

**誤差は計数誤差1%

わかめといわしについてのストロンチウムの回収率は，各々3試料ずつ行，た結果，いづれも0.9以上と高い値であった。

これらの結果から，この方法は生鮮食品中の放射性ストロンチウムの分析において，有効な処理方法であると考ええる。また，処理に要する時間は1-2時間であり，乾式灰化法の2-3日にくらべ，大きく短縮できた。

セシウムの回収率は，現在放射能を測定中であり，当日報告する。

- 1). Š. Palágyi, R. Markusová, Radiochem. Radioanal. Letters, 32, 301-310 (1978).

(京大原子炉・京大農*) 高田実弥、白川正広、片山幸士*、○小山睦夫

1. はじめに

放射化分析で植物の葉を調べると、ほとんどの試料において見出される元素としては、アルミニウム、スカンジウム、希土類のいくつかが挙げられる。これらの元素は、現在までの所、植物にとって必須元素であるとは一般に考えられていない。しかし、ツバキ科の多くの植物種や、ユキノシタ科のいく種かの植物には、アルミニウムの集積が見られ、また、シダ植物の一種であるウラボシには、極端に希土類元素が集積されている。この現象は、これらの元素が当該植物にとって、エッセンシャルであることを必ずしも意味する訳ではないが、少なくとも、必要なイオンあるいは分子を吸収する過程で必然的に植物体内に入ってくることはまちがいない。そして、これらの元素が特に当該植物の生育または生存には、大きな障害を与えないが故に現在でも生育を続けていると考えるのが自然であろう。

チャ(ツバキ科)のアルミニウムの集積に関しては、フッ素イオン濃度およびpH、つまり、 $AlF_x^{(3-x)}$ 錯体の生成が密着に関係していることが指摘されている。しかし、同時に、フッ素イオン濃度に関係なくアルミニウムを集積する植物種もあるといわれている。

幸い希土類元素は、たがいに少しずつ性質が異なっているために、希土類およびその類縁の金属イオンの植物葉中濃度の分布を調べることは、ほかに必須金属イオンがあるとするれば、そのイオンを吸収する過程を、いわば天然のトレーサーを用いて研究するが如くなる。その意味では、錯塩化学あるいは、溶液化学的アプローチが可能な元素群ともいえよう。

2. 実験

放射化分析法については、前報で述べたので詳述は控える。現在の所、植物試料について、機器的方法で検出定量できる希土類は、La, Ce, (Nd), Sm, Eu, (Gd), Tb, (Dy), Yb, Luの10元素である。()内は、希土類の特に多い地域の河川水、土壌、植物に検出される。

3. 結果

図1, 2に、滋賀県大津市桐生町山林で採取した、ウラボシ、マシヤブシ、ヒサカキ、ヤマザリウ等の葉中濃度と、それらを山林の小川の水中濃度で割って基準化したものを示す。この水中濃度は、採取した山林の両裾を流れる小川の水で求めた所、ほとんど一致したので、植物の根圏近傍以外では、ほぼ均質と見做して良いであろう。

ここで一言ことわっておきたいことは、アルミニウムを最大に集積するものが希土類を最大に集積するものではないことである。この点に着目して、植物葉中濃度を水中濃度で割って基準化したものを見ると、ほとんどの植物についてスムーズな曲線が得られるが、その曲線は植物種によって異った形状をとっている。

図3.4には、典型的なリガンドとの錯生成定数、および、水酸化物沈殿の溶解度積をプロットした。この図と図1, 2を比較すると、一般的には、安定度定数の低いイオンほど、良く植物葉中に集積されるという一見常識とは逆の結果を与える。また、図から明らかによ

うに、ヒサカキ、ヤマザクラに関しては、 OH^- あるいは、 F^- イオンとの錯生成定数のパターンとよく類似しているため、単純な説明が可能なかも知れない。しかし、ウラジロ、および、ここには図示しないがゼンマイの分布曲線は、大幅に異なったものとなる。外部に水酸化物錯体あるいは、フッ素錯体以外に第三者の強力な錯体の存在を仮定するか、無機イオンの吸収のために何か有機酸かアミノ酸のような弱い配位子があるとするれば、それと外部の錯体との競争反応を考えれば説明できるかも知れない。

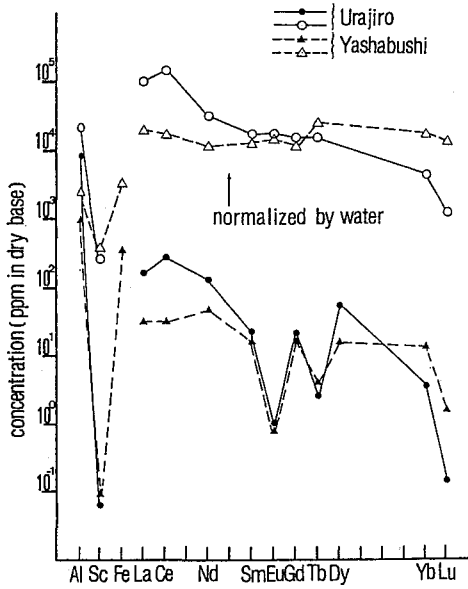


Fig.1 Distribution pattern of Al, Sc, Fe and R.E. in plant leaves, Urajiro and Yashabushi

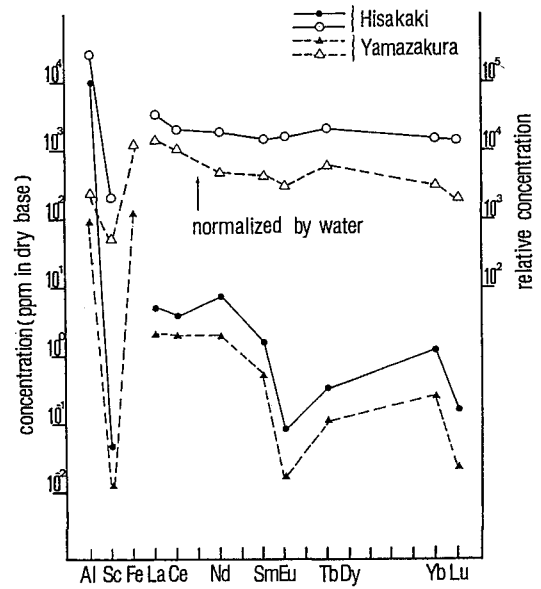


Fig.2 Distribution pattern of Al, Sc, Fe and R.E. in plant leaves, Hisakaki and Yamazakura

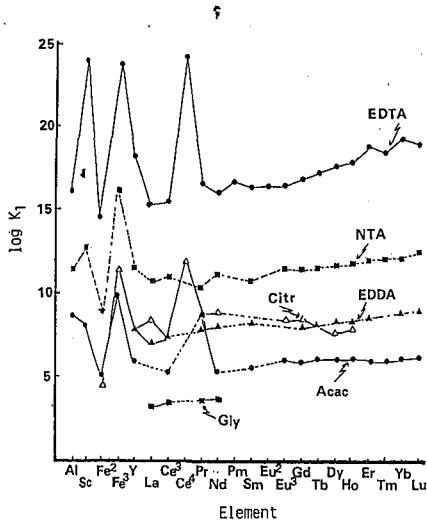


Fig.3 Stability constant of Al, Sc, Fe and Rare Earths with some organic ligands.

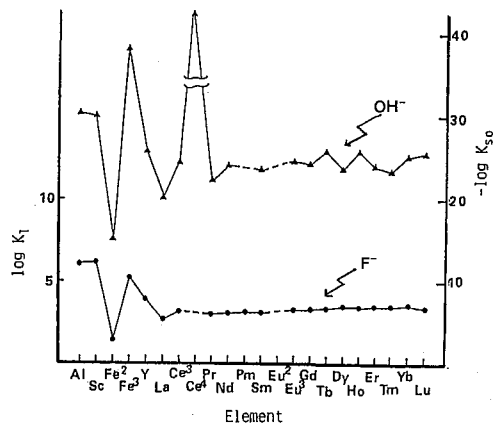


Fig.4 Stability constant and solubility products of Al, Sc, Fe and Rare Earths with F^- and OH^- .

(放医研) ○阿部道子・阿部史朗・幸 操・福久健二郎

緒言 ⁷Beは主として大気中の窒素、酸素と宇宙線との核破砕反応により、生成される。その半減期は53.3日であり、477.6 KeV のγ線を放出する。大気中⁷Beの生成率は、宇宙線強度に依存しており、従って高度、地磁気緯度によって異なることが知られている。このような核種の特性により、地球科学、宇宙科学などの分野において、中広く興味もたれている。大気中⁷Beの測定は、微量放射能の測定技術の進歩によりまた現在ではγ線スペクトル計測により、比較的容易に測定できるようになったこともあり、その測定例は数多い。現在までに各地で測定された大気中⁷Beは、主に月変化を観測したデータがほとんどである。今回は、月変化での観察より、ミクロな立場でその変動要因を明らかにするため、争始めとして、大気中⁷Beの日変動がどのような様相を示すのかを観測した。

方法 大気浮遊塵は、放医研屋上(千葉市穴川、地表からの高さ約18m)にて、流量率約1000 lpmで、グラスファイバーフィルタに捕集された。サンプリング時間は24時間を主とし、種々の事情により2~6日行ったものもある。集塵試料はプラスチックシャーレにうつし、Ge(Li)半導体検出器付γ線スペクトロメータにより、約1日間計測を行った。得られた計測値は、単位体積空気あたりの核種放射能濃度の相対値に換算した。観測期間は1980年8月より開始、現在も続行している。

結果および考察 1980年8月より1981年6月までの千葉市における大気浮遊塵中⁷Be濃度の各月毎の日々変動とその頻度分布をFig.1に示す。

Fig.1に示した月毎の大気浮遊塵中⁷Be濃度の日々変動の様相は、各月でかなり異なっている。月毎の変化に際し度々見られる春最大また日本特有の現象と見られる秋のピークが日毎の変動に対しても現われている。すなわち3、4、5月と10、11月は総体的に見ると、他の月に比べ、高いレベルである。これも詳細に日々のレベルの動きをスムージングして見ると、月毎というよりは特定の期間を中心としたなだらかな変動の様相が読みとれる。

一方、年間の傾向としてではなく、日毎のレベルをそのまま見てみると、⁷Be濃度の高い月、例えば3、4、5月でも、非常に低い濃度を示す日が数日間存在する。例が少なくても決定的なことは云えないが、恐らくどの月でも極度にレベルの低い日があり得るのかもしれない。より詳細に各月毎の⁷Be日濃度の最大、最小のファクターを調べてみると、3月では14、4月には18、5月では24と大きくなっている。この数値が比較的低い月とその値は11月の4、1月の7、2月の5である。このような数値が毎年同じになるとは考えられない。しかし月に何度かはレベルの低い日がありまたこのファクターが少なくとも一つの傾向すなわち春に高いことを持つと見てよいであろう。

あまり明確とは云いがたいが、⁷Beの日濃度の各月毎の頻度分布の形も月毎にやや違ってきているようである。観測期間内での頻度分布の形は、3つの型に区分できるように思われる。(1) 日濃度の変動中が大きく、分布が平坦なもの(3、4、5月) (2) 分布が左右対称に近く、中央に最大のピークを持つもの(11、2月) (3) 分布のピークが低いレベルに片寄っているもの(12、1、6月) 以上の問題について種々検討を進めている。

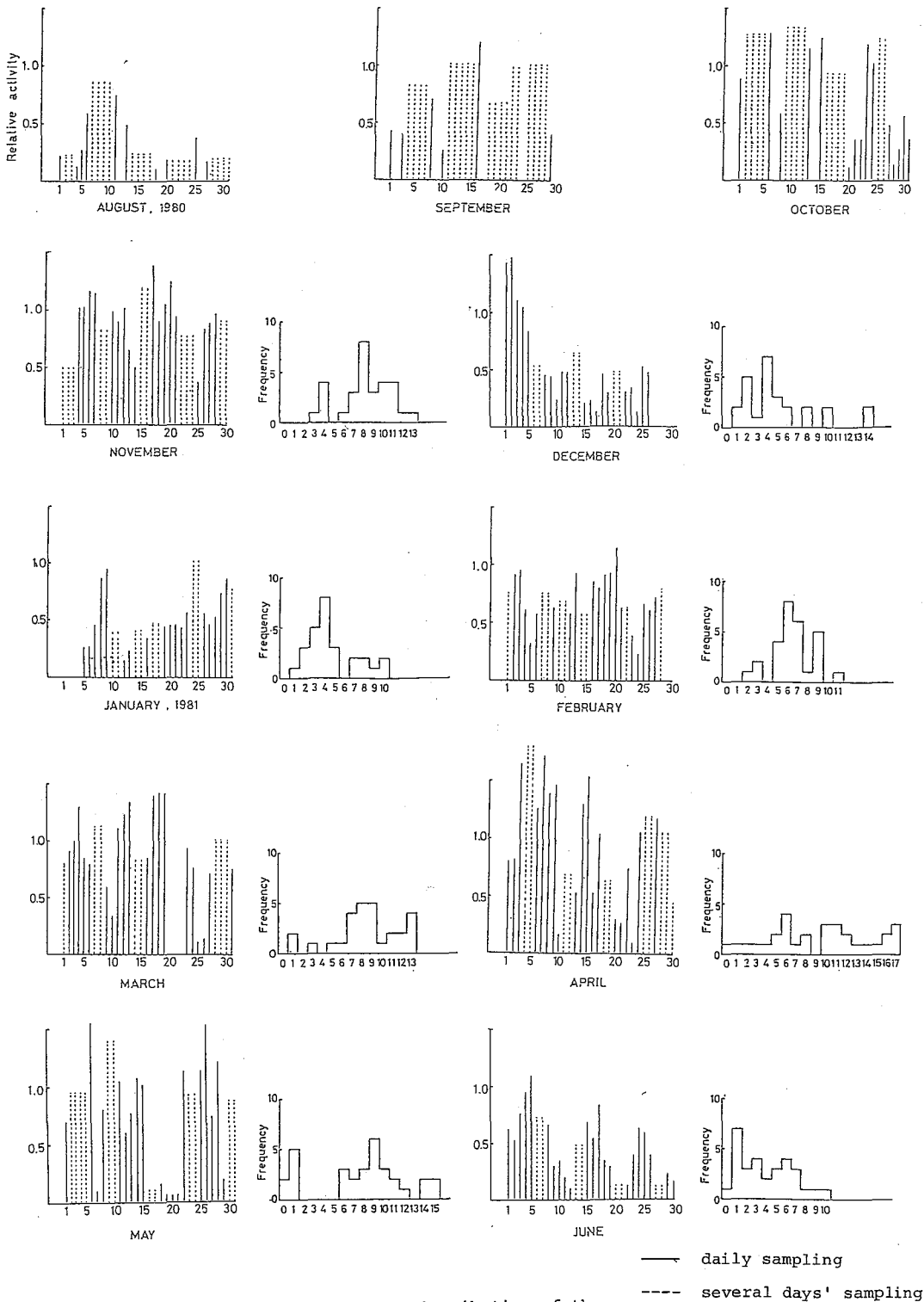


Fig.1 Daily variations and frequency distribution of the concentration of ^7Be in the atmosphere during every month

気象研・ 杉村行勇 ○土器屋由紀子 広瀬勝己

1980年5月18日、米国ワシントン州セントハレンズ山の大噴火によって大気中に放出された多くの噴出物と共にラドンの長寿命増殖種の放出が予測された。その影響を明らかにするため1980年6月より降水および大気中の ^{210}Po および ^{210}Pb の継続的測定を行った。降水には12時は時に15分おきの差は認められなかったが、ハイボリウムエアサンプラーで経時的に採取しているエアロゾル中の ^{210}Pb 含量にセントハレンズ山噴火の影響と推定されるピークが認められたので、DDTC-XAD-2 樹脂濃縮法による降水中の ^{210}Po 、 ^{210}Pb の迅速分析法と併せて報告する。

(試料)

降水試料は筑波の気象研究所屋上(36°03'N, 140°07'43"E.)において面積 1m^2 のプラスチック製採水器を用い、一雨ごとに採取した。試料採取後直ちにミリポアフィルター(poresize $0.45\mu\text{m}$)で3回過した。

エアロゾル試料は気象研究所屋上において、ハイボリウムエアサンプラー(柴田H.V.1000)を用い、 1000 l/min. の流速で空気と吸引し、グラスファイバーフィルター(Toyo GB 100)上に捕集した。フィルターは24時間ごとには48時間毎に交換した。

(測定方法)

降水およびフィルター中の ^{210}Po および ^{210}Pb の測定法の概略を図1に示す。降水試料は3回過後、3液は $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ で分解し、ニッケル板上に ^{210}Po を捕集した。3液はpH調整後DDTCに加えXAD-2カラム上に濃縮したものを 6N HNO_3 で溶出し、ホットプレート

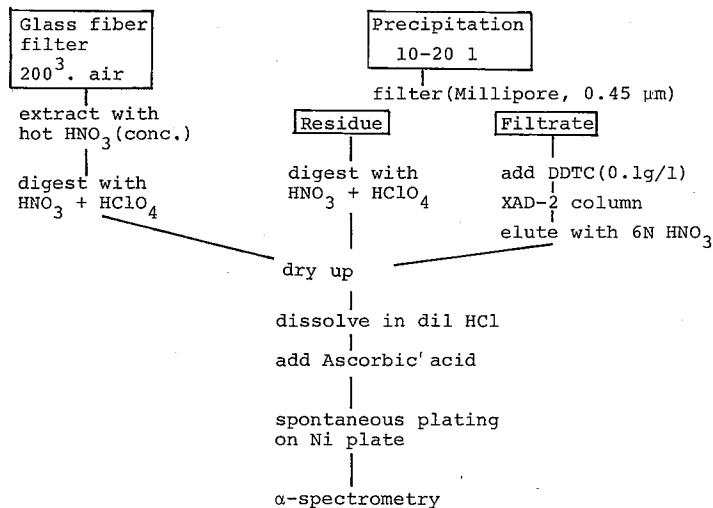


Fig. 1

Analytical Procedure

上で蒸発乾燥し、稀 HCl に溶解し、アスコルビン酸を加えて、ニッケル板上に ^{210}Po を捕集した。ガラスファイバーフィルターは全体の $1/8$ (通気量約 200 M^3 相当) と酷く抽出、同様の処理でニッケル板上に ^{210}Po を捕集した。次いで α -波高分析を行い ^{210}Po の放射能を測定した。さらに同試料を放置し、 ^{210}Pb より新たに生成し放射平衡に達した ^{210}Po と再びニッケル板上に捕集し、 α -波高分析を行い、得られた ^{210}Po の値より ^{210}Pb の値を得た。

(結果および考察)

1980年6月1日より16日までのエアロゾル中の ^{210}Pb の変化を図2および表1に示す。表1には同時に測定した鉄、マンガン、銅、亜鉛、塩素のデータも併せて示した。6月6~7日に ^{210}Pb は 10.3 fCi/m^3 と他の日に比べて約10倍の値を示した。セントヘレンズ山の噴火後17日目の6月3~4日には亜鉛、塩素など比較的蒸気圧の高い元素のピークが認められ、19日目の6月6~7日には鉄、銅などのピークが ^{210}Pb と共に現れた。

気象庁と含む日本各地のライダー観測によっても、この時期に日本上空にセントヘレンズ山の影響と思われる dust layer が報告されており、この ^{210}Pb のピークもその一つの現れと考えられる。

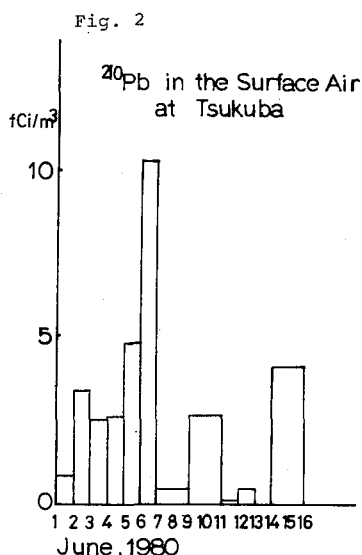


Table 1 Concentration of chemical components in aerosol at Tsukuba, 1980

		Fe	Mn	Cu	Zn	Cl	^{210}Pb
		$\mu\text{g/m}^3$					fCi/m^3
June,	1-2	0.84	0.06	0.07	0.11	3.1	0.8
	2-3	1.64	0.10	0.06	0.09	1.6	3.4
	3-4	0.78	0.06	0.04	0.26	2.4	2.5
	4-5	1.16	0.06	0.11	7.10	15.4	2.6
	5-6	1.97	0.11	0.12	0.23	2.5	4.8
	6-7	3.75	0.09	0.32	0.35	2.7	10.3
	7-8	1.19	0.04	0.04	0.06	2.4	0.4
	8-9	1.19	0.04	0.04	0.06	2.4	0.4
	9-10	0.51	0.04	0.05	0.05	2.0	2.6
	10-11	0.87	0.04	0.09	0.17	1.8	2.6
	11-12	0.87	0.07	0.08	0.15	1.7	0.02
	12-13	0.92	0.06	0.07	0.08	1.7	0.4
	13-14	1.79	0.09	0.08	0.20	3.3	—
	14-15	1.31	0.05	0.06	0.11	1.3	4.1
	15-16	1.31	0.05	0.06	0.11	1.3	4.1

気象研 ○ 廣瀬勝己, 葛城幸雄, 杉村行男

今日まで、核実験により、0.4 MCiのプルトニウム-239+240が、大気中に放出されてきた。そのうち、0.3 MCiのプルトニウムは成層圏に導入された。このように大気中に加えられたプルトニウムの地球化学的挙動を明らかにすることは重要である。

1958年以来、私たちの研究室では、降水物中のプルトニウムの含量を求めてきた。その結果を図1に示す。1963年にプルトニウムの最大降水量が観測され、その値は、 $200 \mu\text{Ci}/\text{km}^2\cdot\text{y}$ に相当することになった。1979年には、プルトニウムの降水量は $4 \mu\text{Ci}/\text{km}^2\cdot\text{y}$ であった。今日までの、東京(高円寺)におけるプルトニウムの積算降水量は、 $1.2 \text{ mCi}/\text{km}^2\cdot\text{y}$ にのぼる。図1には、プルトニウム降水量と共に、地上付近の空気中のプルトニウム含量の推定値の終年変化を示す。1963年には、最大濃度、 $400 \text{ aCi}/\text{m}^3$ 、1979年には、 $7.5 \text{ aCi}/\text{m}^3$ と推定された。

日本において、大気浮遊塵中のプルトニウム含量についての研究例は少ない。1979年以来、東京(高円寺)、筑波、および海上で、大気浮遊塵を採取し、プルトニウムの含量を求めた結果を報告する。

地上付近の大気浮遊塵は、ハイボリューム サンプルャーを用い、ガラスファイバー濾紙(GB-100R)上に捕取した。試料採取場所は、1979年1月から1980年2月までは、東京(高円寺)、1980年6月から7月、筑波、1980年4月から5月にかけて、海上($30^{\circ}00'N$, $137^{\circ}00'E$)で行った。また、一部の試料については、分粒装置を用いて、 $10 \mu\text{m}$ 以上の大粒子と、 $10 \mu\text{m}$ 以下の小粒子に分けて捕取した。

プルトニウムの分析には、1ヶ月おきの、3ヶ月間の試料を用いた。(空気量で $10^4 \sim 3 \times 10^5 \text{ m}^3$ に相当する。) 大気浮遊塵試料は、8M硝酸、および塩酸で分解した後、8M硝酸溶液に溶解し、陰イオン交換樹脂を通した。9M塩酸溶液でカラムを洗滌後、1.2M塩酸溶液で、プルトニウムを溶離した。プルトニウムの画分は、ステンレススチール板に電着した後、 α -波高分析器で、プルトニウムの

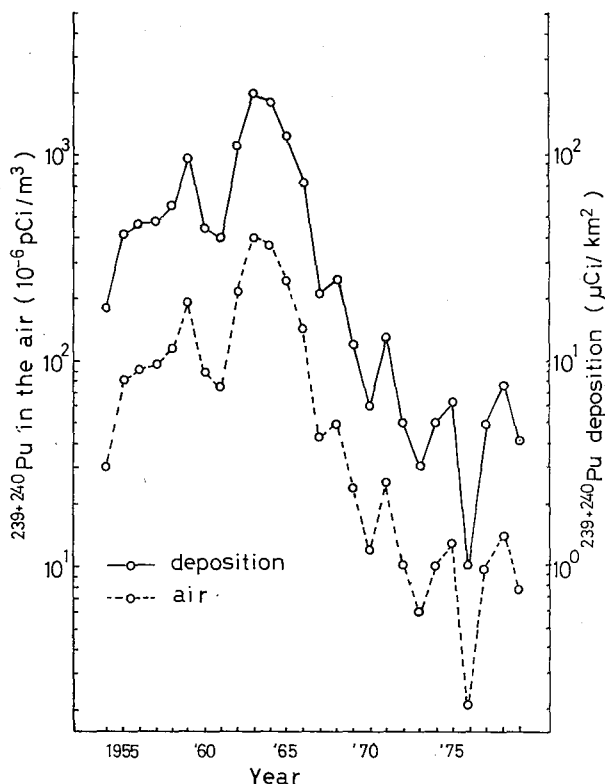


図1. 東京における、降水物、および地上付近の空気中の $^{239+240}\text{Pu}$ 含量

含量を定量した。 ^{236}Pu を用いて収率を求めたところ、50%であった。

東京および筑波における大気浮遊塵中のポルトウウム-239+240含量の経時変化を図2に示す。1979年の東京における大気中のポルトウウム含量は、降下物中のポルトウウム含量と同様、4月～6月に最も高い値、 9 aCi/m^3 に達した。1979年の大気中の平均ポルトウウム含量は、 4.3 aCi/m^3 で降下物中のポルトウウム含量から推定した値とほぼ一致している。1980年の筑波における大気浮遊塵中の平均ポルトウウム含量は、約 2 aCi/m^3 で1979年の値の約半分に減少した。1980年4月から5月にかけて採取された、海洋上の大気浮遊塵中のポルトウウム含量は 5.6 aCi/m^3 で、中緯度地域の陸上の値とほぼ同程度であった。1981年の3月以後、大気浮遊塵中のポルトウウム含量が、今までの値の約10倍に増加し、明確なスパイクピークが認められた。この現象は、1980年10月の中国核実験の影響が現れたものと考えられる。

ポルトウウムの大気中での挙動を明らかにするためには、その粒径や、化学的性質についての知見が必要である。大気浮遊塵を $10\mu\text{m}$ 以上と以下の粒径において、ポルトウウムの分析を行った。 $10\mu\text{m}$ 以上の大粒子に含まれるポルトウウムの含量の経時変化を図3に示す。 $10\mu\text{m}$ 以上の大粒子に含まれるポルトウウムの含量は、 $0.1\sim 0.8\text{ aCi/m}^3$ で全体の3%から65%に相当することになった。

$10\mu\text{m}$ 以上の粒径の大粒子に含まれるポルトウウム含量の変動は、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子に含まれるポルトウウム含量の変動に比べ、その程度は小さい。したがって、大気中のポルトウウム含量の季節変化などの主要な変化は、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子に含まれるポルトウウムの変動に由来することになった。

大気浮遊塵試料を水で溶出した所、水に溶出されてくるポルトウウムは全体の1%以下であった。

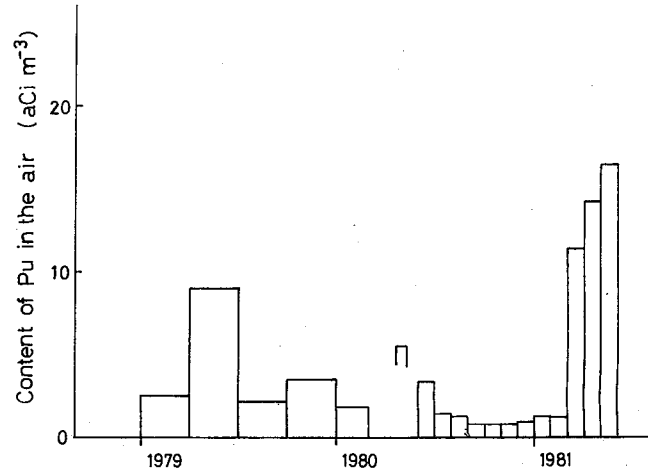


図2 東京および筑波における地上付近の大気中のポルトウウム含量

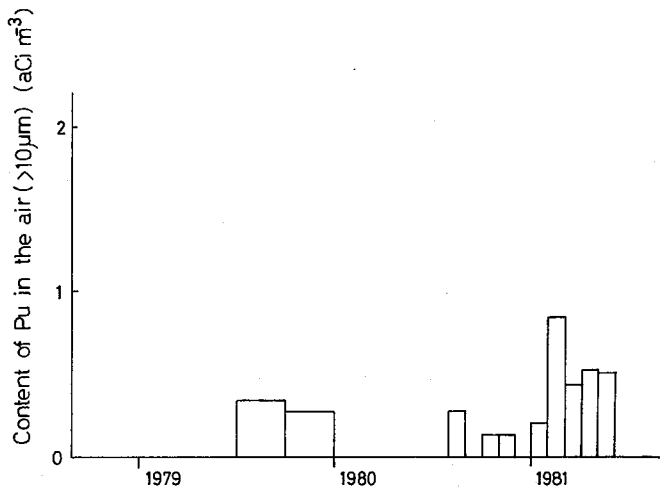


図3 東京および筑波における、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子に含まれるポルトウウムの含量

気象研 ○杉村行勇、 広瀬勝己

地表大気中のウラン含量およびウラン同位体比に関する研究は少ない。大気中のウランの源としては、岩石あるいは土壌に由来するものが大部分を占めるものと考えられるが、この他に、化石燃料の燃焼に由来するもの、核燃料加工あるいは再処理からの漏れ、原子炉稼働中の事故による放出なども考えねばならない。

エネルギー需要の増大による原子力発電の増加や、化石燃料燃焼火力発電からのウランがこれからの環境中には増加してくることが予想された。これらはいずれも大気中のウラン含量増加の原因となるので、現在のレベルを知る目的で、地表大気中のウラン含量および $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の研究を行なった。また、1978年1月24日の、ソ連原子炉稼働中のチェルノブイリ事故の影響についても研究した。

1979年1月より現在まで(1979年1月～1980年2月、東京；1980年6月～1981年6月、筑波)連続して地表大気中のエロゾル採取を行ない、1ヶ月分のフィルター試料をまとめて、分析に使用した。エロゾル捕集にはガラス繊維フィルター(東洋GB-100R)を装填したハイボリュームエアサンプラーを用い、流速1000 l/min 、24時間ごと1フィルターを交換した。

エロゾル試料は、酸で分解したのち陰イオン交換法によりウランを分離し、ウラン含量およびウラン同位体放射能比は、 α -波高分析装置により測定した。

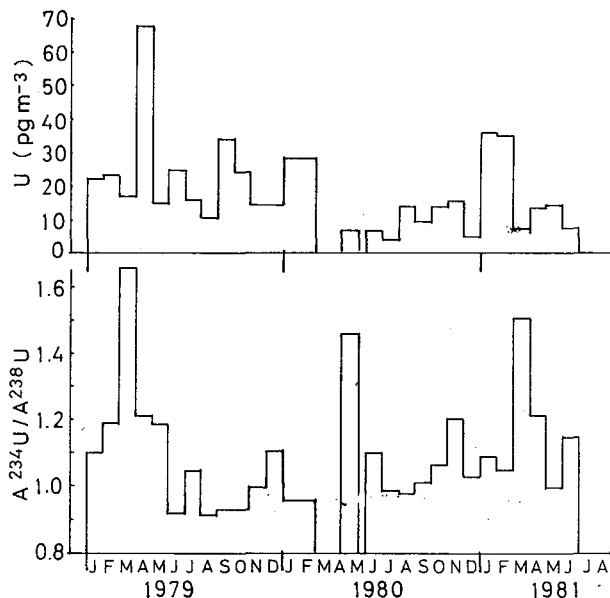


Fig. 1. 東京および筑波における地表大気中のウラン含量および $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比

ウラン含量: 図1に、東京および筑波における地表大気中のウラン含量を示した。1979年1月から1980年2月までの間で、東京におけるウラン含量は $10 \sim 68 \text{ pg m}^{-3}$, 平均 $24.1 \pm 15.0 \text{ pg m}^{-3}$ であった。筑波では、1980年6月から1981年6月の期間、 $5 \sim 36 \text{ pg m}^{-3}$, 平均 $14.0 \pm 10.3 \text{ pg m}^{-3}$ であった。

筑波におけるエアロゾル中のウラン含量は、東京の約半であるが、エアロゾル1g当りになおすと、筑波の値は、東京における平均値 $0.14 \sim 0.49 \text{ g}^{-1}$ の2倍を示す。一般にウラン含量と大気浮遊塵の量との間には、図2に示すような関係があり、東京よりも筑波の方が、地殻起源物質を多く含んでいることに起因する。

ウラン同位体比: 図1下段に示したように、空気浮遊塵中のウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比) は、 $0.9 \sim 1.7$ の間であり、1979年と1981年3月および1980年4~5月(海上)の値を除くと、平均 1.04 ± 0.11 となる。1979年3月の 1.67 および、1981年3月の 1.57 , 1980年4~5月の 1.46 の値は、天然の同位体比変動巾を大きくこえたもので、この原因について考察した。

微量の濃縮ウランが加えられる可能性としては、核燃料再処理、加工工場からの排気が1つあげられるが、これは、工場からの距離や風向を考えたとき、可能性が少い。いま1つは、1978年1月24日に北部カナダに落下したソ連原子炉搭載衛星からの影響である。

最近の報告によると、成層圏の大気は、事故後4ヶ月で異常な同位体比をもつウランを含むエアロゾルが出現したことが述べられており、1984年4月の米国航海衛星(SNAP-9A, 搭載)の事故の際、約1年後から地上に ^{238}Pu フォールアウトが増加をはじめた事を考慮すると、3年かけてみられる春季の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比異常は、おそらくコスモス-954 搭載原子炉の一部破壊による ^{235}U の放出によって生じたものと考えられる。

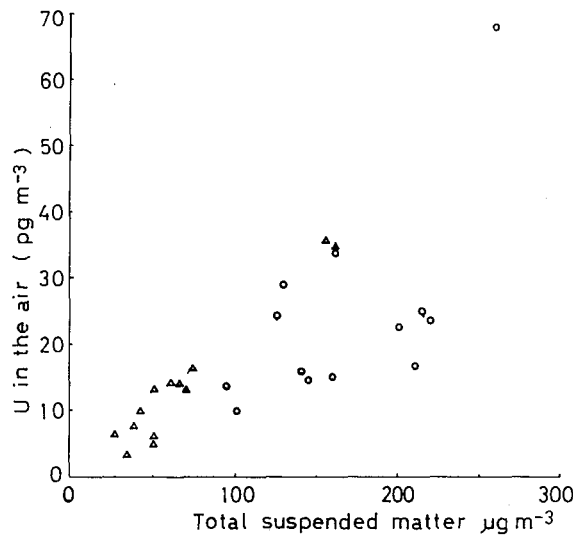


Fig. 2. エアロゾルの量とウラン含量の関係
○: 東京, △: 筑波

アルセナソ₃Ⅲ-XAD-2 濃縮法を用いた 海水中のプルトニウム^{239,240}の分析法

気象研 ○廣瀬勝己, 井上久幸, 伏見克彦, 杉村行真

核実験によって大気中に放出されたプルトニウムは、大気、降水、河川水を通じて、海洋にもたらされる。このような過程によって海水中に導入されたプルトニウムの地球化学的挙動を明らかにすることは重要である。

私たちの研究室では、1968年以降、海水中のプルトニウム含量を求めてきた。北太平洋西部海域について1978年から1981年の間の表面水中のプルトニウム含量を図1に示す。

図1より、現在も北太平洋の中緯度海域では高いプルトニウム含量を示すことがわかった。海水中のプルトニウムの分布や、その海洋生物に及ぼす影響を評価するためには、プルトニウムの化学形を明らかにすることも重要である。化学形を明らかにするための第一段階として、海水を孔径0.45 μm のミリポアフィルターで濾過し、粒子状プルトニウムと溶解プルトニウムに分けた。北太平洋西部海域の表面水中の粒子状プルトニウム含量について1979年から1981年の間に得られた結果を図2に示す。図2から、表面水中の粒子状プルトニウムの分布は、全プルトニウム含量と同様な傾向を示し、中緯度海域で高い値を示すことがわかった。しかし、海水中の粒子状プルトニウムは、全プルトニウムの1~20%を占めるにすぎない。したがって、海水に溶解しているプルトニウムの化学形を解明することは重要である。

海水中のプルトニウム含量は、極めて微量なため、従来は、鉄共沈法あるいは、(Mg, Ca)(CO₃, OH)共沈法によってプルトニウムを濃縮してきた。

アルセナソ₃Ⅲは、6価および4価のプルトニウムと反応し、安定な錯体を形成することが知られている。また、アルセナソ₃Ⅲの金属錯体は、効率よく、XAD-2樹脂に吸着することが明らかにされた。この性質を利用すると、アルセナソ₃Ⅲ-XAD-2法により、海水中からプルトニウムを濃縮捕集することが可能になる。

XO(キシレノールオレジン)は酸性溶液で、4価のプルトニウムと選択的に反応し、錯体を形成することが知られている。XO錯体は、アルセナソ₃Ⅲ錯体と同様にXAD-2樹脂に吸着される。この性質を利用すると、海

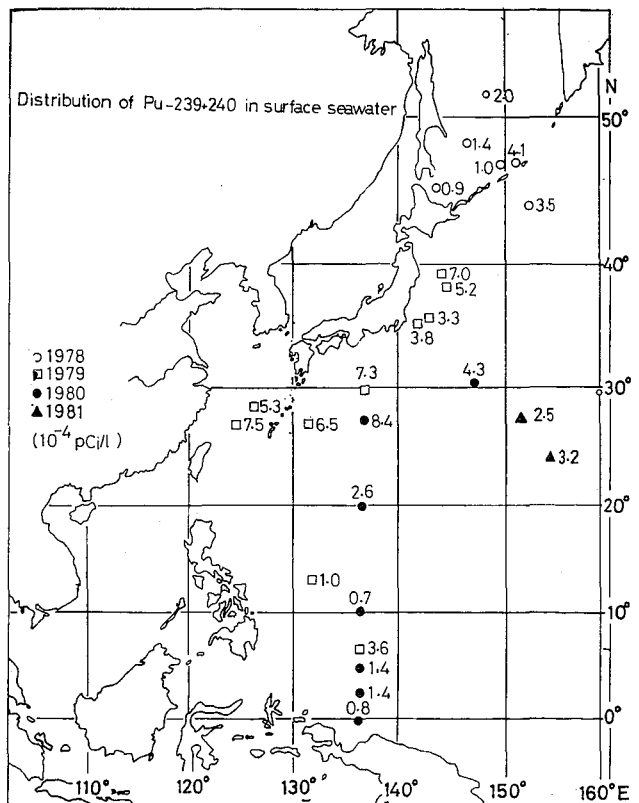


図1 表面水中のプルトニウム含量

水中の、6価と4価のポルトニウムを分離定量することが出来る。

分析法

試料海水は、気象庁気象丸の1981年1月および4月の航海で採取した。表面水300~1000lを採水し、ただちに孔径0.45μmのミリポアフィルターで濾過した。濾液は、200lずつ分け、収率を知ったので²³⁹Puを加えた。一方の濾過海水には、0.1%アルセナツⅢ溶液50~100mlを加え、酢酸で溶液のpHを4にした。一方の濾過海水には、0.2%XO溶液40~80mlを加え、硝酸でpHを1にした。均一にした後、それぞれXAD-2樹脂カラムを通し、錯体をXAD-2樹脂に吸着させた。(カラム：直径30mm、長さ250mm、流速100ml/min) XAD-2樹脂に吸着した、アルセナツⅢ錯体は樹脂ごと、硝酸で分解した後、陰イオン交換法により、ポルトニウムを

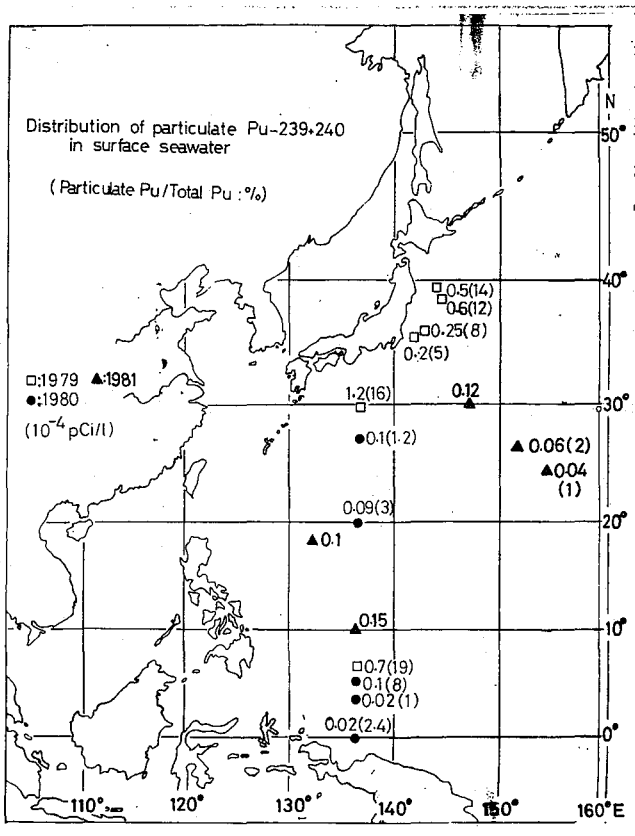


図2 表面水中の粒子状ポルトニウムの含量

分離精製した。XO錯体は、8M塩酸およびメタノールで溶解した後、錯体を硝酸で分解し、陰イオン交換法で、ポルトニウムを分離精製した。フィルター上の残渣は、硝酸で分解した後、陰イオン交換法で分離精製した。各ポルトニウムの画分は、エタノール、塩酸混合溶媒系で、ステンレススチール板に電着した。ポルトニウムの含量は、α波高分析法により定量した。

アルセナツⅢ-XAD-2法および、XO-XAD-2法を用いた濃縮法による収率は、約50%であった。

結果を表に示す。海水に溶解しているポルトニウムは、大部分、6価として存在していることがわかった。

Location	T	S	Pu in seawater (10 ⁻⁴ pCi/l)	
			Dissolved (IV+VI)	Particulate (IV)
0°00'N 137°00'E	28.9	34.32	1.1	0.2
26°26'N 151°08'E	22.4		2.4	0.3 0.06
33°10'N 139°50'E	22.9	34.20	3.5	0.2

講 演 発 表

第3日：10月9日（金）

