

ISSN 0385-2105

RESEARCH REPORT
OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

核 理 研 研 究 報 告

第 23 卷 第 2 号

1990 年 12 月

東 北 大 学 理 学 部

原 子 核 理 学 研 究 施 設

刊 行 規 定

1. 「核理研研究報告」は核理研共同利用による実験報告及びそれに直接関連した研究報告等を掲載します。
2. 本誌掲載の論文に対しては原則として審査を行っておりません。
但し、特別の事情がある場合には投稿論文の掲載を拒否し、あるいは書き直しを求める事があります。
3. 本誌の論文を欧文の論文の中に引用される際は Research Report of Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University 又は Private Communication として引用する事とし、著者の承諾を得た上で引用して下さい。
4. 本誌は毎年6月と12月に発行します。

投 稿 規 定

1. 邦文の原稿はA4判400字詰原稿用紙を使用して下さい。用語は可能な限り文部省編さん「学術用語集」によって下さい。
2. 引用文献、記号、単位、数式、文字指定等は Journal of the Physical Society of Japan の「投稿の手引」に従って下さい。
特に次の点について御注意下さい。
原稿には添字、ギリシャ文字、イタリック、ゴシック、立体、まぎらわしい大文字及び小文字を赤鉛筆で指定して下さい。但し、文中の文字記号及び数式は原則としてイタリックで組みますので、単位及び元素記号、数式中特に立体とすべき文字記号は必ず立体の指定をして下さい。英文の原稿の場合は、イタリックの方を指定して下さい。
3. 図及び表には1枚毎に「第1図」、「第2表」のように番号を付けて下さい。図は全て墨入れし、縮尺又は刷り上がり寸法を記入して下さい。但し、1/3以下の縮尺は御遠慮下さい。
4. 図及び表の挿入箇所を原稿に指定して下さい。
5. 図及び表の説明をそれぞれ別紙にまとめて原稿の末尾につけて下さい。
6. 原稿締切日は4月30日と10月31日です。原稿は下記あて提出して下さい。

仙台市太白区三神峯1-2-1 郵便番号 982

東北大学理学部原子核理学研究施設

「核理研研究報告」編集委員長

核理研研究報告 第23巻 第2号 目次

I 原子核物理

- I-1 巨大共鳴を越える領域における $^{12}\text{C}(e, e'p)$ 反応167

(核理研, 理学部物理*, 教養部**)

田所 孝広, 八田 英之, 松山日出人, 野村 昌弘,

玉江 忠明, 菅原 真澄, 田中 英二*, 宮瀬 晴久**

- I-2 $^{40}\text{Ca}(e, e'n)$ 反応による巨大共鳴の研究 (I)172

(核理研, 理学部物理*, 教養部**)

高桑 智恵, 斎藤悌二郎, 鈴木 伸介, 高久 圭二,

藤平 力, *中川 武美*, 阿部 健**

II 物性物理

- II-1 中性子回折によるプロトン導電体の構造研究185

(科研, 核理研*, 金研**)

佐多 教子, 辛 埴, 細谷 正一**, 新村 信雄*,

石亀 希男

III 放射化学

- III-1 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 中における反跳インプランテーション反応とホットアトム反応の同時比較193

(理学部化学)

宮川 篤, 本間 弘一, 関根 勉, 吉原 賢二

- III-2 アセチルアセトン及びトリフルオロアセチルアセトンによる銅(II)と亜鉛(II)の抽出に対する3,5-ジクロロフェノールの効果202

(理学部化学)

勝田 正一, 鈴木 信男

- III-3 光量子照射各種金属材料中の誘導残留放射能に関する研究(3)

—ステンレス鋼中の残留放射能とそれによる被ばく線量評価—212

(金研, 核理研*)

	駒 義和, 三頭 聡明, 原 光雄, 八木 益男, 榎本 和義*	
Ⅲ-4	標準添加内標準法による鉄鋼中の微量元素の光量子放射化分析 ……222 (金研, 核理研*)	
	長谷川大輔, 原 光雄, 榎本 和義*, 八木 益男	
Ⅲ-5	環境標準試料「自動車排出粒子」の光量子放射化分析 ……234 (核理研, 金研*)	
	榎本 和義, 八木 益男*	
Ⅲ-6	南極オンゲル海峡海底堆積物の光量子放射化分析 ……244 (石巻専修大理工学部, 核理研*)	
	福島美智子, 榎本 和義*, 岡部泰二郎	
Ⅲ-7	土壌標準試料の光量子放射化および ICP-MS による微量元素分析 ……251 (教養部地学, 農業環境技術研*, 理学部地学**)	
	吉田 武義, 山崎 慎一*, 津村 昭人*, 山田 一郎*, 青木謙一郎**	
IV 加速器・測定装置		
IV-1	電子ビーム照射による各種金属の温度分布 ……271 (高工研, 核理研*)	
	百瀬 丘, 今野 収*, 平山 英夫, 石丸 肇	
IV-2	Observation of Interference between Coherent Synchrotron Radiation from Separate Bunches ……279 (科研, 工学部応用物理*, 核理研**)	
	柴田 行男, 高橋 俊晴, 伊師 君弘, 荒井 史隆, 三代 秀昭, 蔦谷 努, 大坂 俊明, 池沢 幹彦, 近藤 泰洋*, 浦澤 茂一**, 中里 俊晴**, 加藤 龍好**, 庭野 智**, 小山田正幸**	
IV-3	新しい中性子散乱データ集積システム (Ⅱ) ……290 (核理研, 科研*, 金研**)	
	大沼 忠弘, 武藤 正勝, 佐多 教子*, 千葉 裕輝*,	

梶谷 剛**, 新村 信雄

Research Report of Laboratory of Nuclear Science
Volume 23, Number 2, December 1990
Contents

I Nuclear Physics

- I - 1 Study of the $^{12}\text{C}(e, e' p)$ Reaction above Giant Resonance Reasion167
Takahiro Tadokoro, Hideyuki Hatta, Masahiro Nomura,
Tadaaki Tamae, Masumi Sugawara, Eiji Tanaka and Haruhisa Miyase
- I - 2 The Study of the Giant Resonance in $^{40}\text{Ca}(e, e' n)$ Reaction (I)172
Chie Takakuwa, Teijiro Saito, Shinsuke Suzuki, Keiji Takahisa,
Tsutomu Tohei, Takemi Nakagawa and Ken Abe

II Material Science

- II - 1 Structure Study of Protonic Conductor by Neutron Diffraction185
Noriko Sata, Shik Shin, Shoichi Hosoya, Nobuo Niimura and
Mareo Ishigame

III Radiochemistry

- III - 1 Simultaneous Comparison of Recoil Implantation Reaction with Inner Hot
Atom Reaction Occurring in a $\text{Rh}(\text{acac})_3$ target193
Atsushi Miyakawa, Koichi Honma, Tsutomu Sekine and
Kenji Yoshihara
- III - 2 Effect of 3,5-Dichlorophenol on the Extraction of Copper(II) and Zinc(II)
with Acetylacetone and Trifluoroacetylacetone202
Shoichi Katsuta and Nobuo Suzuki
- III - 3 A Study on the Residual Radioactivities Induced in Metallic Materials by
Photon Irradiation(3)
— Residual Radioactivities Induced in Stainless Steel and Assessment of
Exposure Dose by Them —212
Yoshikazu Koma, Toshiaki Mitsugashira, Mitsuo Hara, Masuo Yagi

and Kazuyoshi Masumoto

- III - 4 Photon Activation Analysis of Trace Elements in Steels by the Internal Standard Method Coupled with the Standard Addition Method222
Daisuke Hasegawa, Mitsuo Hara, Kazuyoshi Masumoto and
Masuo Yagi
- III - 5 Instrumental Photon Activation Analysis of the Environmental Certified Reference Material "Vehicle exhaust particulates"234
Kazuyoshi Masumoto and Masuo Yagi
- III - 6 Photonactivation Analysis of Multielement in the Core Samples of Ongul Channel244
Michiko Fukushima, Kazuyoshi Masumoto and Taijiro Okabe
- III - 7 PAA and ICP-MS Analyses of Soil Standards251
Takeyoshi Yoshida, Shin-ichi Yamazaki, Akihito Tsumura and
Ken-ichiro Aoki
- IV Accelerator and Instrumentation
- IV - 1 Temperature Distribution During Electron Beam Irradiation on Several Metals and Absorbers for Vacuum System271
Takashi Momose, Osamu Konno, Hideo Hirayama and
Hajime Ishimaru
- IV - 2 Observation Interference between Coherent Synchrotron Radiation from Separate Bunches279
Yukio Shibata, Toshiharu Takahashi, Kimihiro Ishi, Fumitaka Arai,
Hideaki Mishiro, Tsutomu Tsutaya, Toshiaki Ohsaka,
Mikihiko Ikegami, Yasuhiro Kondo, Shigekazu Urasawa,
Toshiharu Nakazato, Ryukou Kato, Satoshi Niwano and
Masayuki Oyamada
- IV - 3 Updated Data Acquisition System for Neutron Scattering Experiments (II)290
Tadahiro Onuma, Masakatsu Mutoh, Noriko Sata, Yuuki Chiba,

Tsuyoshi Kajitani and Nobuo Niimura

I. 原 子 核 物 理

巨大共鳴を越える領域における $^{12}\text{C}(e, e' p)$ 反応

核理研, 理学部物理*, 教養部**

田所孝広・八田英之・松山日出人

野村昌弘・玉江忠明・菅原真澄

田中英二*・宮瀬晴久**

§1. 序

我々のグループでは, 巨大共鳴を越える領域における $(e, e' p)$ 反応の研究を行うために, プラスチックシンチレータを用いた実験装置の整備を進めてきた。¹⁾

今回は, 散乱平面上 ($\phi_p=180^\circ$) における測定にはプラスチックシンチレータを用い, オフプレーン上 ($\phi_p=90^\circ$) における測定には SSD を用いて実験を行った。 $\phi_p=180^\circ$ における散乱断面積の角度分布が移行運動量方向で大きく後方で小さいことから, この領域では巨大共鳴の寄与は小さく, 反応が直接過程で行われていることを示している。また, 初めて測定したオフプレーン ($\phi_p=90^\circ$) における角度分布から縦-横励起関数の干渉項を求めることができる。

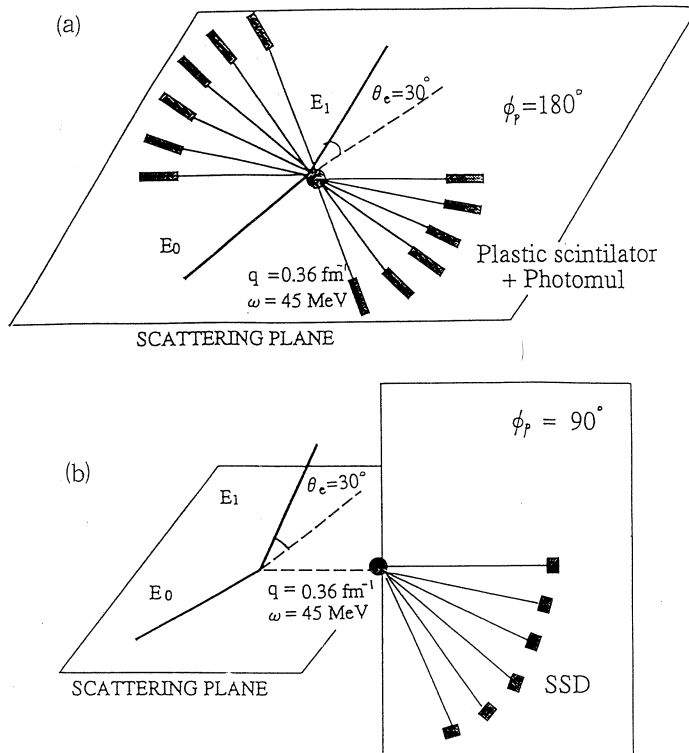
§2. 実験条件

実験は2回行い, 1回目は, 散乱電子の検出に多線比例計数管を行い, 放出陽子の検出にはプラスチックシンチレータを用いた。2回目においては, 散乱電子の検出には垂直ドリフトチェンバー²⁾を用い, 放出陽子の検出には SSD を用いた。プラスチックシンチレータは, 厚さ10 mmのものを光電子増倍管に取り付けたものを用い, SSD は, 厚さ1 mm + 1 mmのもの3組と厚さ300 μm + 4 mmのもの1組を用い, アブソーバーとして厚さ0.3 mmのCuと厚さ0.5 mmの stainless を取り付けた。

実験は2回とも入射電子に129 MeVの連続ビームを用い, 励起エネルギー45 MeV, 移行運動量0.36 fm^{-1} において行った。ターゲットには, ^{12}C (24 mg/cm^2) を用いた。

実験の様子を, 第1図に示す。

放出陽子の測定は, 1回目は散乱平面上 ($\phi_p=180^\circ$) において, 運動量移行の方向から15° おきに6点 ($\theta_p=0^\circ\sim 75^\circ$) と反運動量方向から15° おきに6点 ($\theta_p=180^\circ\sim 255^\circ$) の計12点, 2回目はオフプレーン上 ($\phi_p=90^\circ$) において, 運動量移行の方向から15.6° おきに6点 ($\phi_p=0^\circ\sim 78^\circ$) 測定を行った。



(a) 1回目, 散乱平面上 ($\phi_p = 180^\circ$)。
 (b) 2回目, オフプレーン上 ($\phi_p = 90^\circ$)。
 第1図 実験におけるSET UPの図。

実験条件を第1表に示す。

第1表 実験条件。

(a) 1回目, 散乱平面上 ($\phi_p = 180^\circ$)。

D1~D12 10mmプラスチックシンチレータ+光電子増倍管。

	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
θ_p	0°	15°	30°	45°	60°	75°	180°	195°	210°	225°	240°	255°

(b) 2回目, オフプレーン上 ($\phi_p = 90^\circ$)。

D1~D3 1mm+1mm SSD。

D4 300 μ m+4mm SSD。

① SET 1

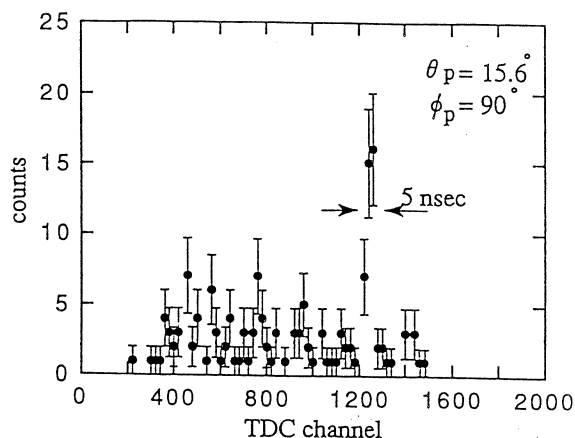
	D1	D2	D3	D4
θ_p	0°	15.6°	31.2°	62.4°

② SET 2

	D1	D2	D3	D4
θ_p	46.8°	62.4°	78°	15.6°

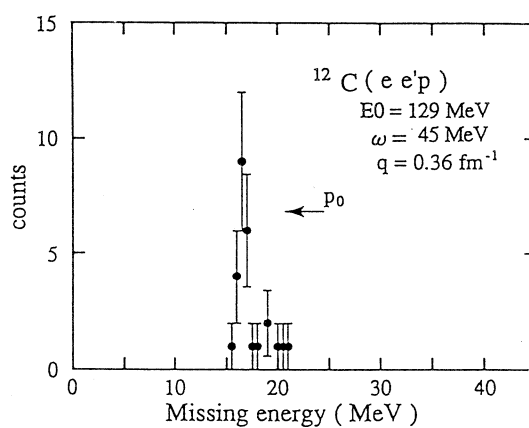
§3. 実験結果

散乱電子と放出陽子の同時計数時間差スペクトルを第2図に示す。中央のピークが真の事象で全体に広がっている平らな成分が偶然事象である。ピークの半値幅から求めた時間分解能は約5 nsecである。



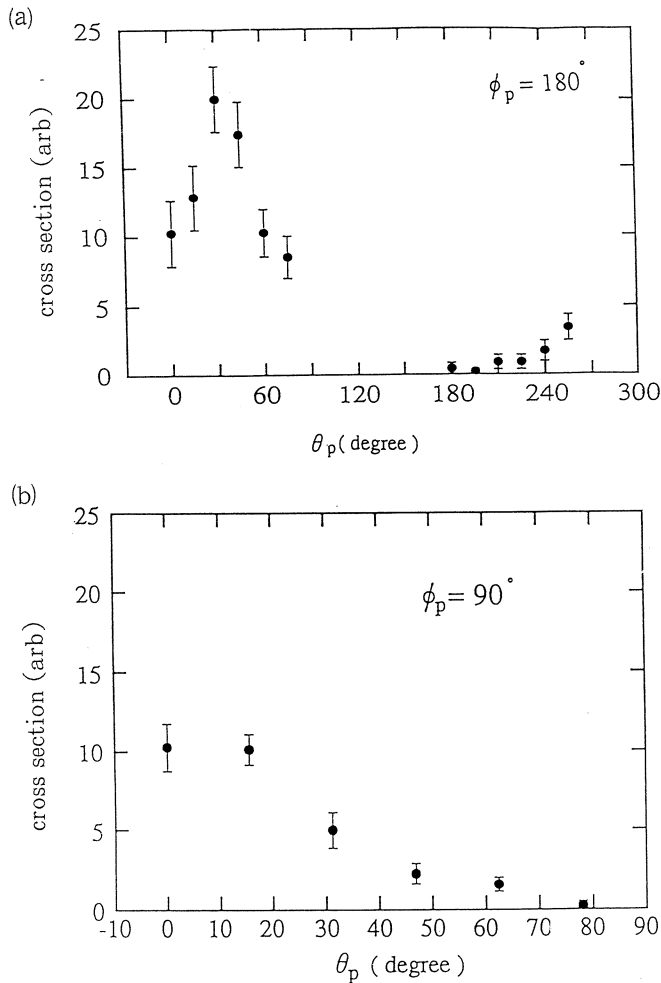
第2図 散乱電子と放出陽子の時間差スペクトル。

同時計数時間差スペクトルの真の事象だけを取り出し、放出陽子の missing energy spectrum を求めたものを第3図に示す。missing energy 16MeV 付近のピークは、 ^{11}B を基底状態に残す反応である。今回の解析では、反応はすべてこの反応であると仮定して行った。



第3図 放出陽子の Missing energy spectrum。
Missing energy 16MeV 付近におけるピークは、 ^{11}B を基底状態に残す反応である。

今回の測定で得られた陽子散乱断面積の角度分布を、1回目においては第4(a)図に、2回目においては第4(b)図に示す。 $\phi_p=180^\circ$ における角度分布は、Cavinato等の巨大共鳴領域におけるRPAの計算結果³⁾と比べて後方角において小さくなっている。これは、この領域において巨大共鳴の寄与が小さいことを示している。また、 $\phi_p=180^\circ$ と $\phi_p=90^\circ$ の角度分布から、縦-縦励起関数の干渉項を無視すれば縦-横励起関数の干渉項を求めることができる。これは、現在解析中であるが、縦-横励起関数の干渉項の寄与は角度分布をみるかぎりかなり大きいものであることが予想される。これは、巨大共鳴領域における ${}^6\text{Li}(e, e'p)$ の結果⁴⁾でも現れている。



第4図 放出陽子の角度分布。

- (a) 1回目, 散乱平面上 ($\phi_p=180^\circ$)。
 (b) 2回目, オフプレーン上 ($\phi_p=90^\circ$)。

§4. まとめと今後

今回の実験において、巨大共鳴を越える領域においては巨大共鳴の寄与が小さくなっていることが確かめられた。また、初めて巨大共鳴を越える領域におけるオフプレーン上($\phi_p=90^\circ$)の測定を行ったことで、縦-横励起関数の干渉項も求めることができ、これがかなり大きいものであることが予想される。

今後は、まず解析を進めて縦-横励起関数の干渉項を定量的に求めたい。また、今回の場合、縦-縦励起関数の干渉項は小さいとして無視したが、 $\phi_p=45^\circ$ 及び $\phi_p=135^\circ$ の測定も行って縦-縦励起関数の干渉項も求めたい。それから、縦-横励起関数の干渉項を、励起エネルギーの関数として巨大共鳴領域から今回の実験の領域までの連続的な測定を行いたい。

参 考 文 献

- 1) 松山日出人：修士論文 東北大学, 1988.
- 2) 田所孝広：修士論文 東北大学, 1989.
- 3) M. Cavinato *et al.* : Nucl. Phys. **A444** (1985) 13.
- 4) 野村昌弘他：核理研研究報告 **21** (1988) 139.

$^{40}\text{Ca}(e, e' n)$ 反応による巨大共鳴の研究 (I)

核理研, 理学部物理*, 教養部**

高桑智恵・斎藤悌二郎・鈴木伸介

高久圭二・藤平 力*・中川武美*

阿部 健**

§1. はじめに

今回、我々は中重核における巨大共鳴領域の研究として $^{40}\text{Ca}(e, e' n)$ 反応実験を行なった。今回の実験の目的は、残留核 ^{39}Ca を基底状態及び第一励起状態に残す中性子を測定し、 ^{40}Ca のE1, E2巨大共鳴崩壊の機構を調べることである。

今まで我々のグループは ^{12}C , ^{13}C 等の軽い核で $(e, e' n)$ 同時計数実験を行ない、 $(e, e' n)$ 反応実験を核構造研究の有力な手段の一つとして確立した。一方重い核ほど構成核子における中性子の割合が大きくなり、また、中性子は電荷をもたないので陽子放出の場合と違いクーロン障壁の影響を受けることなく放出される。したがって、 $(e, e' n)$ 反応は重い核での実験で核構造研究に対する有用性が発揮されると考えられる。しかし、重い核ほど標的から制動放射による γ 線が多量に発生し、そのバックグラウンドの増加と共に実験が困難になる。そこで今回は、前述の目的と共に重い核における実験の可能性を確認するため中重核である ^{40}Ca で実験を行なった。 ^{40}Ca は光核反応等で以前からよく実験研究されてきた原子核であり、核理研においても $^{40}\text{Ca}(e, e' p)$ 反応¹⁾の実験が行なわれている。

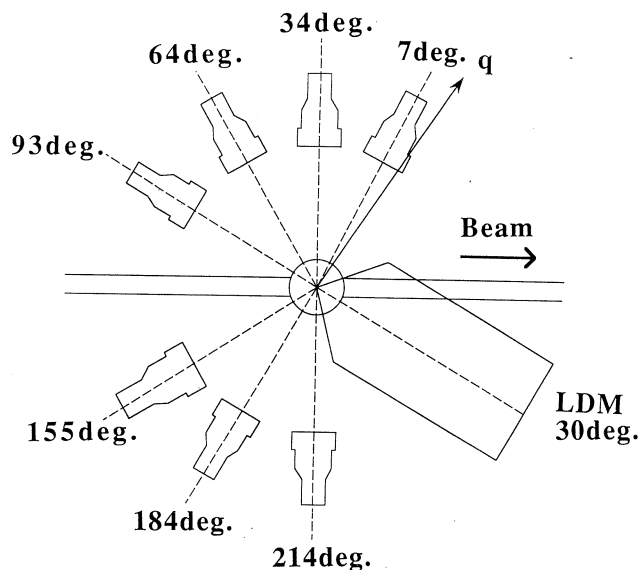
$(e, e' x)$ 反応は、 (γ, x) 反応と比して光子の運動量移行とエネルギー移行を各々独立に選ぶことが可能である。また (γ, n) 反応より高い運動量移行で実験が行なえるので、巨大共鳴領域の理解を深める新しい情報を持つものと期待される。

$(e, e' n)$ 反応の断面積の絶対値の導出にあたって、中性子検出器の検出効率を知ることが重要である。今回は $^{40}\text{Ca}(e, e' n)$ 反応実験と共に、中性子検出器の検出効率についての測定を行なったので、その結果について報告する。最終的実験結果は次回報告する。

§2. 実験装置

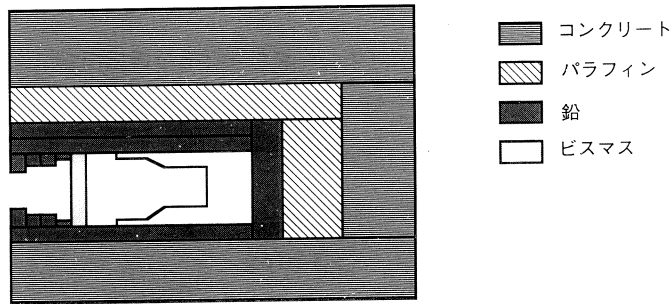
実験は東北大学理学部附属原子核理学研究施設の電子線形加速器からの電子ビームを用いて行なわれた。線形加速器によって加速された電子線はパルスビームストレッチャーで連続ビームに変換された後、散乱槽内の標的に照射される。標的から散乱された電子は二重集束型磁気

スペクトロメータ (LDM) で運動量分析されたのち、焦点面に設置された垂直型ドリフトチェンバー (VDC)、三層のプラスチックシンチレータからなる位置検出器によって検出される。一方、標的から放出された中性子は散乱槽の周りに距離80cmで設置された7台中性子検出器によって検出される。中性子検出器は運動量移行方向に対して 7° 、 34° 、 64° 、 93° 、 155° 、 184° 、 214° の角度で散乱平面上に設置された(第1図)。実験では、中性子検出器としてNE



第1図 中性子検出器の配置図。
 ターゲットから検出器中心までの距離80cm。
 ND1~ND6 直径18cm, 厚さ10.3cm, 立体角39.8msr。ND7 直径20cm, 厚さ10cm, 立体角49.1msr。

213液体シンチレータを用いた。NE213液体シンチレータは高速中性子の測定に用いられ、波形弁別を行なうことにより検出される中性子と γ 線の識別を行なうことができる。中性子検出器は、直径18cm, 厚さ10.3cmのものを6台, 直径20cm, 厚さ10cmのものを1台使用した。飛行距離80cmで立体角は各々39.8msr, 49.1msrであった。このNE213液体シンチレータを鉛, パラフィン, コンクリートで遮蔽し, 検出器の前には, γ 線, 電子の吸収体として厚さ4cmのビスマス板を置き, 鉛のコリメータを設置した(第2図)。中性子検出器の周りにコンクリート等で膨大なシールドをほどこされ密閉された条件下での実験なので, 中性子の遮蔽体による散乱の影響などを考慮して, 実験条件下での検出効率の測定も行なった。(検出効率の測定方法, 解析については次章で説明する。)標的は ^{40}Ca (^{40}Ca の混合比 96.6%)で, 厚さは 95.2 mg/cm^2 のものを使用した。



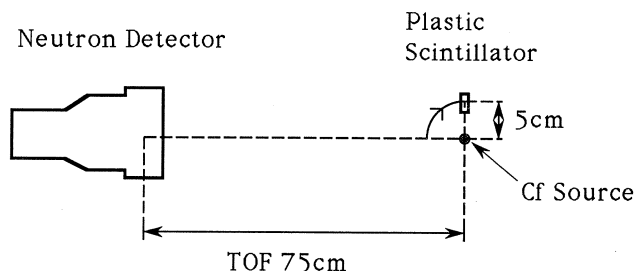
第2図 中性子検出器の遮蔽の模式図。

§3. 中性子検出器の検出効率

3.1 測定方法

($e, e'n$) 反応実験において、中性子検出器の検出効率を正確に求めることは反応断面積の絶対値を求めるうえで重要である。検出閾値付近の低いエネルギーの中性子の検出効率は検出器の個性及び測定系を反映し、検出系によってかなり異なる可能性がある。従って、本実験で取扱われる3MeV付近の中性子については、その検出効率を実験的に決定することが必要である。測定は、($e, e'n$) 反応の実験時と同じ条件下と、実験装置には組込まず、遮蔽のない条件下に中性子検出器を置いた場合との二つの異なった条件で行なった。これは密閉された場所に中性子検出器を置いた場合と、周囲に何も無い場所に中性子検出器を置いた場合の検出効率の違いをみるためである。遮蔽のない状態では、吸収材ビスマスによる中性子の減衰率の測定など、条件を変えた測定が容易にできるからである。中性子源としては ^{252}Cf を用いた。中性子のエネルギーを飛行時間法(TOF)で決定するため、検出器と線源の距離は実験のときと同じ距離に設置した。 ^{252}Cf は自発核分裂の際に多くの中性子と γ 線を放出する。放出される γ 線及び中性子を ^{252}Cf のそばに設置したトリガーカウンターで測定することにより、TOFのスタートシグナルにした。重心系では検出される2つの粒子間に角分布は存在しないが、実験室系では粒子間の反跳により角分布を生じる²⁾。 ^{252}Cf の自発核分裂に伴う γ 線と中性子の同時計数をとる場合、トリガーカウンターが部分的に線源を見込むときはこの角度相関は免れないと考えられる。従って、立体角 2π のトリガーカウンターで粒子を測定することが望ましい。実験条件では検出器の遮蔽のため立体角 2π のトリガーカウンターを設置できず、 ^{252}Cf から5cm離れた所に小型のプラスチックシンチレータを設置しトリガーカウンターとした。遮蔽のない状態で、実験条件下でのトリガーカウンターと中性子検出器の角度相関を再現するために、

30° 間隔で ^{252}Cf の角分布も測定した (第 3 図)。 ^{252}Cf とトリガーカウンターは一体化させ、 ^{252}Cf を常に同じ位置から臨むようにした。中性子検出器と ^{252}Cf の間の距離が変化しないように、 ^{252}Cf を中心にトリガーカウンターを回転させ角分布を測定した。これらの測定により中性子のエネルギー分布に角度依存がなかったため、遮蔽のない条件で検出効率を求める際、中性子検出器とトリガーカウンターの角度は 90° で測定した。



第 3 図 中性子検出器の検出効率の測定配置図。
中性子検出器は固定。トリガーカウンターのプラスチックシンチレータを線源を中心に 30° 間隔で回転させ、角分布を測定。

3.2 中性子源

中性子検出器の絶対効率はよく知られた ^{252}Cf の自発核分裂中性子スペクトルと中性子検出器によって測定されたスペクトルとの比較によって求められた。 ^{252}Cf の自発核分裂中性子スペクトルは、標準中性子源として利用されている。通常、そのスペクトル形状は単一温度 (1.42 MeV) の Maxwell 分布として扱われてきた。Maxwell 分布は 0.5 MeV ~ 20 MeV のエネルギーの中性子について ± 5 % の精度で ^{252}Cf のスペクトル形状を再現する。本研究では更に良い精度でスペクトル形状を再現する NBS スペクトル³⁾を採用した。NBS スペクトル $N(E)$ は式(1)で与えられるもので、Maxwell 分布にエネルギー依存の補正係数を掛けており、実測値を最もよく再現するものとされている。

$$N(E) = \sum_{i=1}^5 \mu_i(E) \cdot M(E) \quad (1)$$

ここで、

$$N(E) = 0.6672 \sqrt{E} \cdot \exp(-E/1.42) \quad (\text{Maxwell 分布})$$

$$\mu_1 = 1 + 1.20 \cdot E - 0.237, \quad 0 \leq E \leq 0.25 \text{ MeV},$$

$$\mu_2 = 1 - 0.14 \cdot E - 0.098, \quad 0.25 \leq E \leq 0.80 \text{ MeV},$$

$$\mu_3 = 1 + 0.024 \cdot E - 0.0332, \quad 0.80 \leq E \leq 1.50 \text{ MeV},$$

$$\mu_4 = 1 - 0.0006 \cdot E - 0.0332, \quad 1.50 \leq E \leq 6.0 \text{ MeV},$$

$$\mu_5 = \exp(-0.03 \cdot (E - 6.0)), \quad 6.0 \leq E \leq \infty.$$

中性子検出器の相対検出効率のエネルギー依存性は、 ^{252}Cf の自発核分裂中性子スペクトルを測定し、得られたエネルギースペクトルとNBSスペクトルとを比較することによって求めることが出来る。

3.3 解析結果

中性子検出器の検出効率の測定は以下の通り行なった。

- (1) 遮蔽のない場合での中性子検出の検出効率と ^{252}Cf の角分布
- (2) (e, e' n) 実験条件の下での検出効率

いずれの場合も ^{252}Cf を中性子源として用いた。中性子の検出効率は中性子検出器の光出力の検出閾値に大きく依存する。今回の実験では閾値の不安定さを出来るだけ避けるため、また、実際の解析に用いることを考えて検出閾値を ^{137}Cs のコンプトンエッジ 0.477MeVee を用いた。

前述の様に、中性子検出器とトリガーカウンターとの間には同時計数事象に角度相関が生じる。遮蔽のない状態で測定した角分布を第4図に示す。各々の実験点は黒丸が検出閾値が ^{137}Cs のコンプトンエッジ 0.477MeVee のときの中性子の事象数、白丸が ^{88}Y のコンプトンエッジ 0.699MeVee のとき、白角が ^{22}Na のコンプトンエッジ 1.062MeVee のときの中性子の事象数である。角分布はルジャンドル多項式を仮定し式(2)で表されるとし、その変数 a, b, c を最小二乗法で決定した。これにより角分布は式(3)で近似される。角度 θ は、中性子検出器とトリガーカウンターの相関角度である。

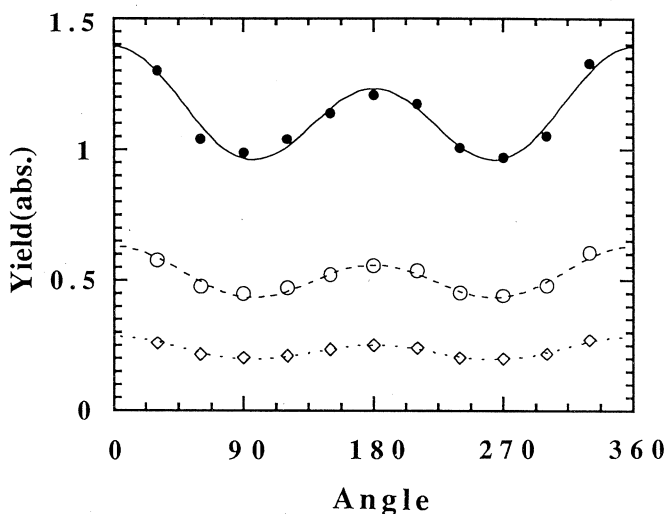
$$\begin{aligned} Y1(\theta) &= a \cdot P_0(\cos \theta) + b \cdot P_1(\cos \theta) + c \cdot P_2(\cos \theta) \\ &= a + b \cdot \cos \theta + c \cdot 1/4 \cdot (1 + 3 \cdot \cos 2\theta) \end{aligned} \quad (2)$$

$$Y2(\theta) = A \cdot (1.0764 + 0.0805 \cdot \cos \theta + 0.0577 \cdot (1 + 3 \cdot \cos 2\theta)) \quad (3)$$

A : 定数

検出閾値による角分布の違いはなく、いずれの場合も式(3)で近似できる。この式は ^{137}Cs のコンプトンエッジを閾値にしたときの角分布のルジャンドル多項式の近似式に、計数率の違いを示す定数を掛けたものである。(e, e' n) 実験条件で検出効率を測定した場合、角度 θ に置いてある検出器の計数率は式(3)で記述できるものと考えられる。

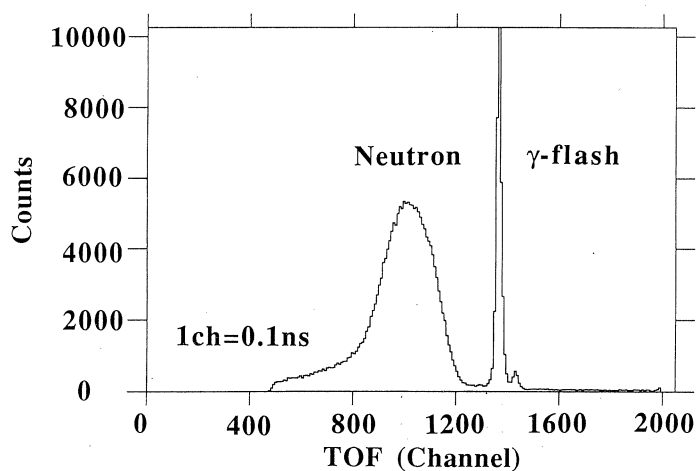
^{252}Cf のTOFスペクトルを第5図に示す。バックグラウンドは主に偶然同時計数によるため時間軸に対して一定であり⁴⁾、最もイベント数の多かった 2.5MeV の中性子数の2%であった。測定されたTDCスペクトルから γ フラッシュの位置をTOFの時間の原点として、中性子事象



第4図 ^{252}Cf の角分布。

縦軸：計数率の相対値。横軸：中性子検出器とトリガーカウンターの相関角度。黒丸は検出閾値が ^{137}Cs のコプトンエッジ 0.477MeVee のときの中性子の事象数，白丸は検出閾値が ^{88}Y のコプトンエッジ 0.699MeVee のとき，白角は検出閾値が ^{22}Na のコプトンエッジ 1.062MeVee のとき。実線，鎖線，点線は角分布をルジャンドル多項式で近似したもの。式(3)で与えられる。

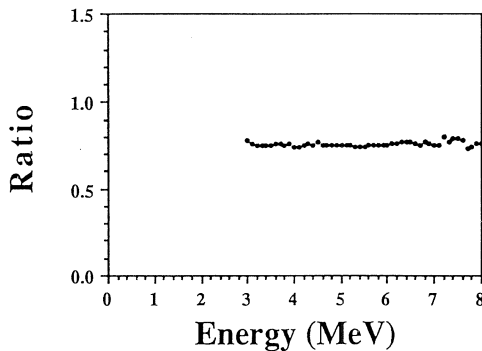
との時間差を使って中性子のエネルギーが決定された。この実験で求めた中性子のエネルギー分布と、NBSスペクトルより得られた中性子のエネルギー分布の比から相対効率を求めた。中



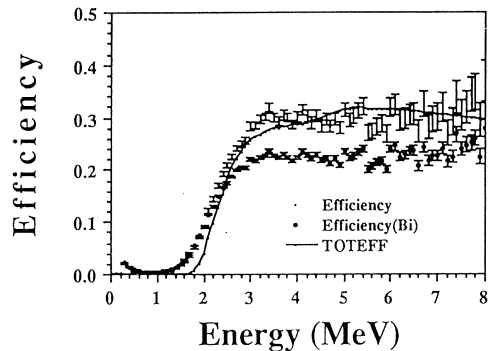
第5図 ^{252}Cf のTOFスペクトル。

中性子検出器の閾値付近の低いエネルギーの中性子の検出効率は、その検出器独自の個性や測定系が反映しない領域（6 MeV～8 MeV）をTOTEFF⁶⁾による計算値に規格化することによって得られた。TOTEFFは、解析的に中性子検出器の検出効率を求める計算コードである。この計算コードはエネルギー8 MeV以上の中性子について実験値をよく再現することが確かめられている⁶⁾。

実際の実験条件では中性子検出器の前に厚さ4 cmのビスマス板を置いている。ビスマス板は電子や γ 線の吸収材として検出器の前に設置しているが、中性子もある程度減衰する。ビスマス板を検出器の前に置いた場合と置かない場合の計数率を比較することにより、中性子の減衰率とそのエネルギー依存性を求めた。その結果得られたビスマス板による中性子のエネルギーごとの減衰率を第6図に示す。3 MeV以上の中性子についてはほとんどエネルギー依存性がないことが分る。3 MeV以上では中性子の減衰率は24.3%である。ビスマス板を検出器の前に置いた場合と置かない場合の中性子検出器の検出効率を第7図に示す。実線はTOTEFFによる計算値である。実験点は遮蔽のない状態で測定したデータである。第7図から、閾値付近



第6図 ビスマス吸収体による中性子の減衰率。
ビスマスを中性子検出器の前に置いたときと置かないときの中性子検出器の計数率の比。

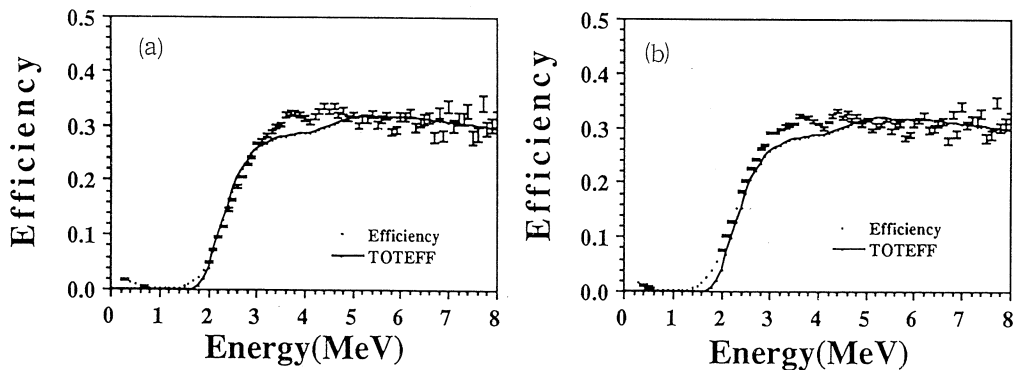


第7図 ビスマスを中性子検出器の前に置いた場合と置かない場合の検出効率。

の2～3 MeVの検出効率がTOTEFFの計算値とかなり違っていることが分る。閾値付近の低いエネルギーの中性子の検出効率が微妙に異なる原因としては、閾値を決定する際の誤差、及び、シンチレータ、ライトガイド、光電子増倍管の接合とシンチレータのセル内の反射材等の効果の検出器による個性の違いが考えられる。本実験では、各検出器の検出効率は再現性が良かったので、閾値の曖昧さより、後者が主な原因となっていると考えられる。

なおNE213に酸素分子が融け込むと、いわゆる“酸素クエンチング”が起き発光量が減少する。また、中性子と γ 線の弁別も悪くなる。(e, e'n) 実験前にはアルゴンガスをNE213に通し(バブリング), 脱酸素を行なった。バブリングの前後で検出効率の測定を行なったところ、今回の実験では酸素を含んだことによる検出効率のエネルギー依存性は見られなかった(第8図(a)(b))。

(e, e'n) 実験条件下での検出効率は、遮蔽のない状態でのデータと同様に解析した。ビスマス板による中性子の減衰、鉛のコリメータでの中性子の散乱による計数率の増加を考慮にいられた。鉛のコリメータで中性子が散乱されることにより計数率は $0.8 \pm 0.15\%$ でありほとんど

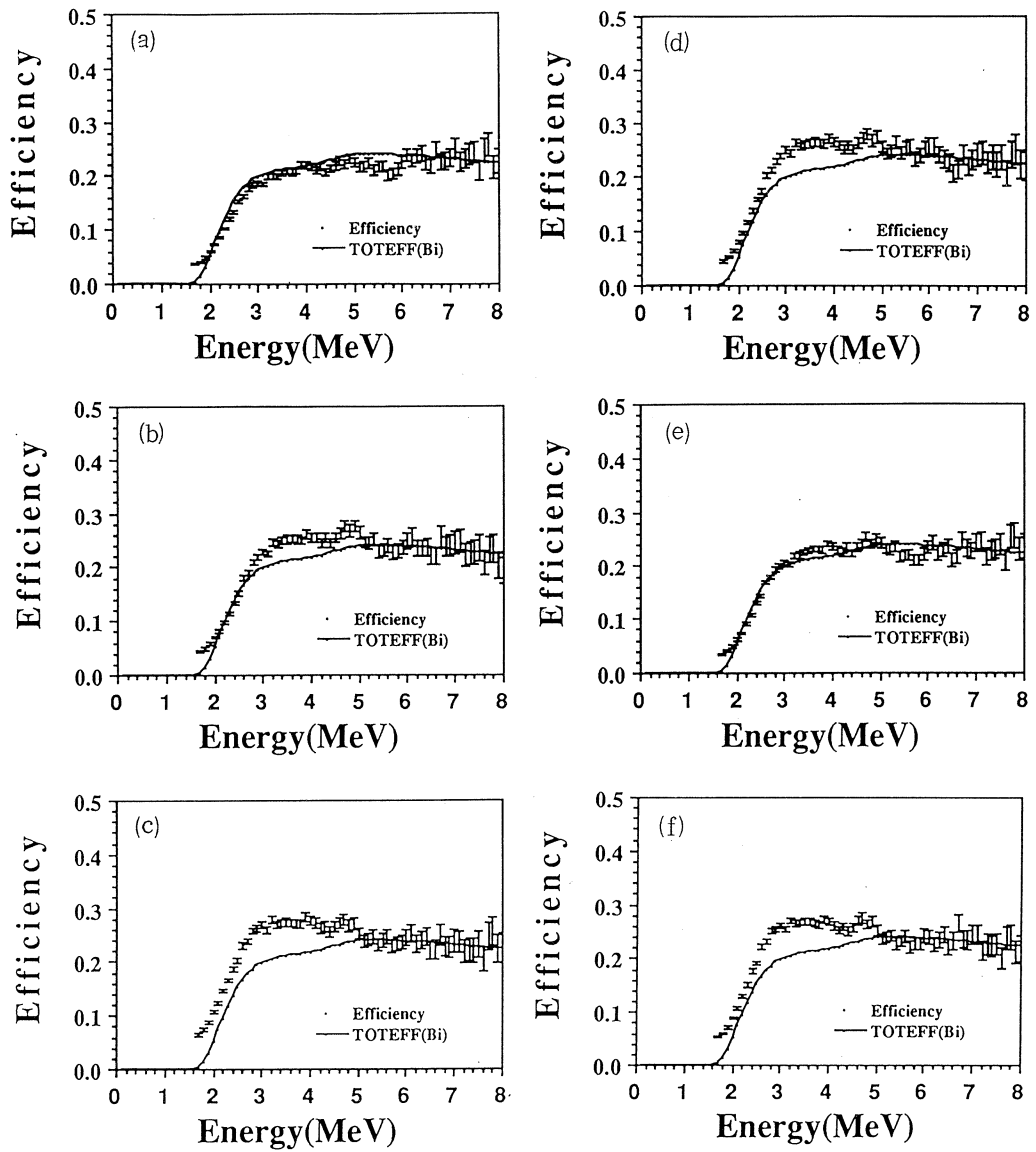


第8図 バブリング前後における中性子検出器の検出効率。
(a) バブリング前, (b)バブリング後。

無視できると考えてよい。また、中性子検出効率に対するエネルギー依存はないことが確かめられている⁷⁾。これらを考慮に入れて求めた検出効率を第9-(a)~(g)図に示す。実線はTOTEFFの計算結果であるが、ビスマスによる減衰率、コリメータによる増加率の補正を加えてある。検出閾値付近の低エネルギーの中性子の領域に各検出器の個性がよく表れており、検出器によっては計算値とかなり異なる。⁴⁰Ca(e, e'n)の解析では、中性子のエネルギー6 MeV以下を各検出器の検出効率の特徴をよく表している実験値を用いて、6 MeV以上はTOTEFFの値にビスマスによる減衰率、コリメータによる増加率の補正を加えて用いた。

§4. 実験及び(e, e'n)測定結果

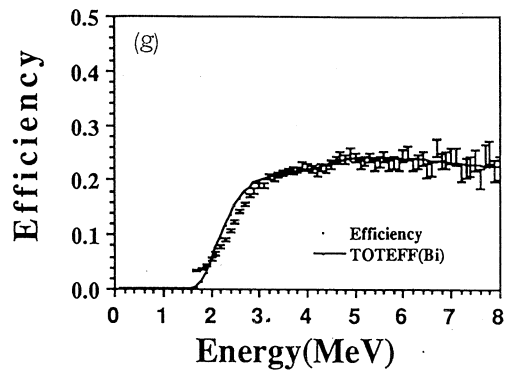
実験は入射エネルギー129 MeVの電子線を用い、散乱電子角度 $\theta_e = 30^\circ$ 、運動量移行 $q = 0.33 \text{ fm}^{-1}$ 、励起エネルギー $E_x = 18 \sim 26 \text{ MeV}$ に対して平均ビーム電流は40 nAで実験を行なった。中性子検出器は鉛、パラフィン、コンクリートで遮蔽し、検出器の前には、 γ 線や電子の吸収



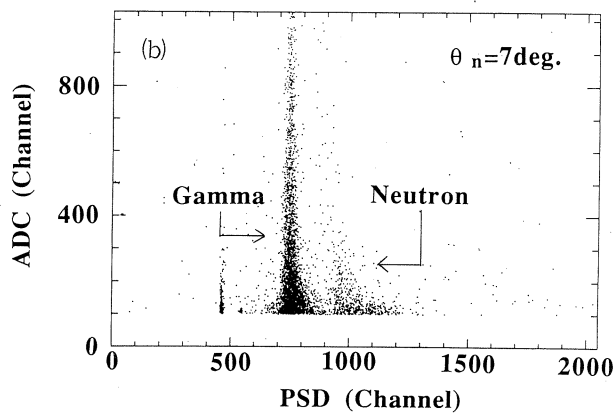
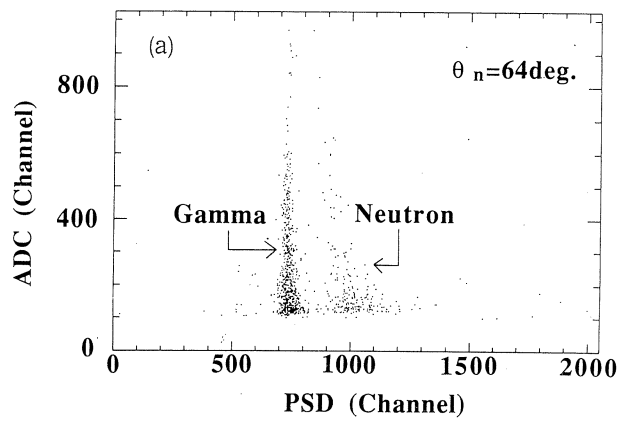
第9図 中性子検出器の検出効率。

(a) ND 1, (b) ND 2, (c) ND 3, (d) ND 4, (e) ND 5, (f) ND 6。

実線は「TOTEFF」の計算結果に、ビスマスによる減衰率、コリメータによる増加率の補正を加えたもの。

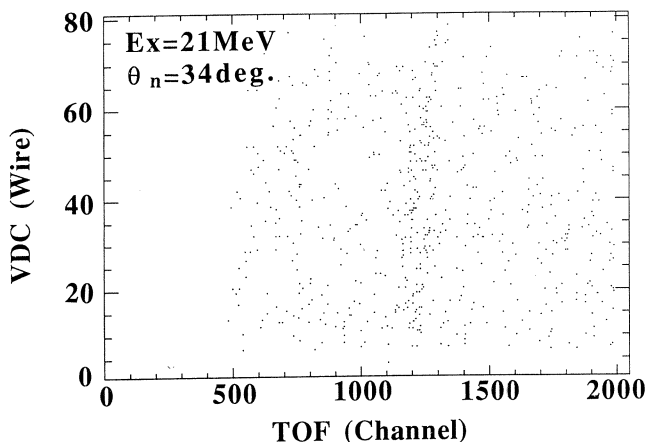


第9図 (続き) (g) ND7。



第10図 PSD-ADCの事象分布。
(a) ND4 $\theta_n = 7^\circ$, (b) ND2 $\theta_n = 64^\circ$ 。

材として厚さ 4 cm のビスマス板を置き、鉛のコリメータを設置した。第10-(a)~(b)図に $\theta_n = 7^\circ$ と $\theta_n = 64^\circ$ のときの PSD-ADC の検出粒子の事象分布の様子を示した。検出閾値は ^{137}Cs のコンプトンエッジの 0.477MeVee である。この図から後方で測定より前方の測定がバックグラウンドが多く困難ことが判る。中性子の事象の部分を取り出し、TOF-VDC での事象分布を示したのが第11図である。中央部分の事象の多い部分が真事象領域で、 ^{39}Ca の基底状態への



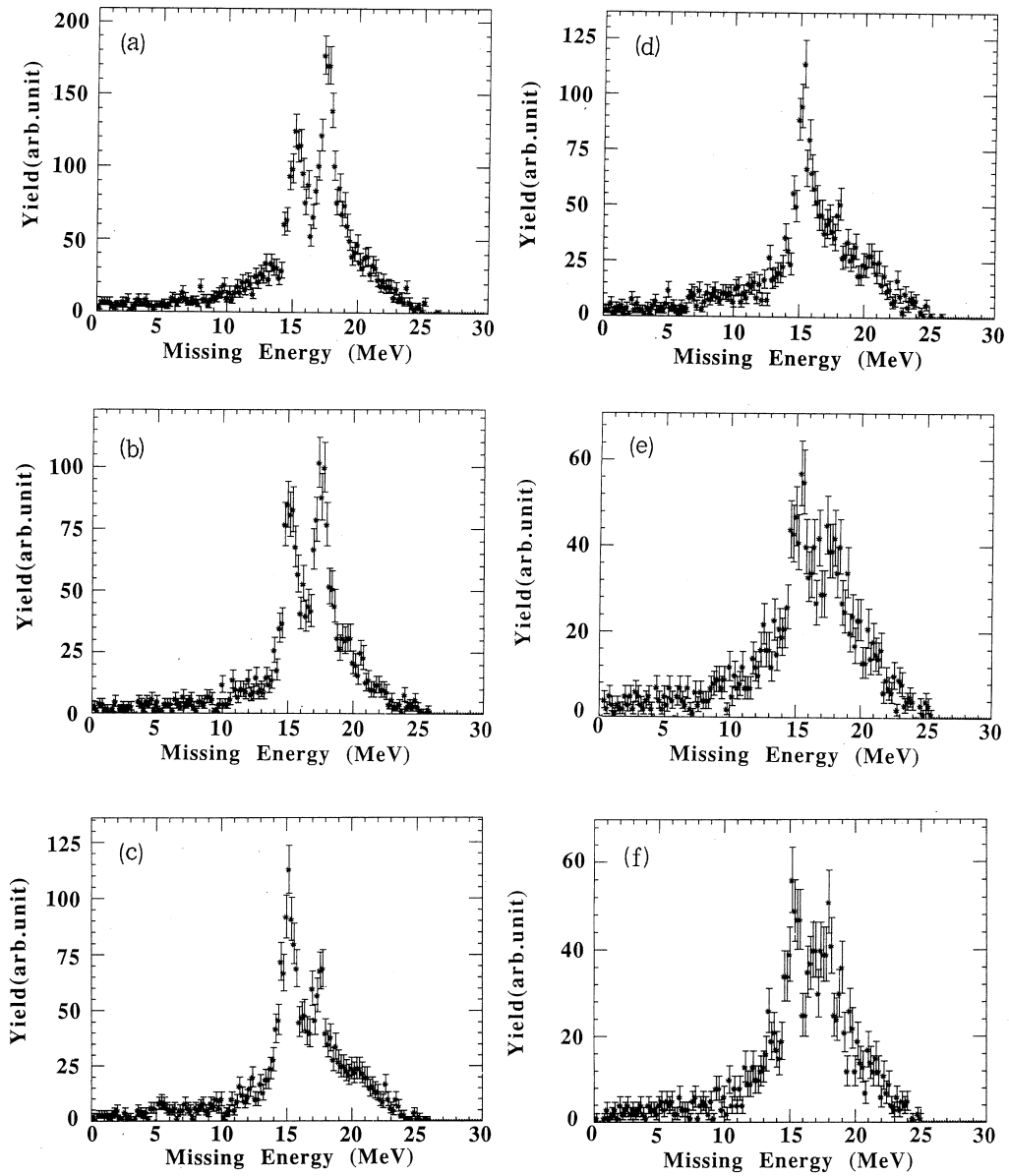
第11図 TOF-VDCの事象分布。
中央部分の事象の多い部分が真事象領域。

中性子 n_0 と、第一励起状態への中性子 n_1 と考えられる。それぞれの検出器ごとにミッシングエネルギースペクトルを求めると、第12-(a)~(g)図の様になる。運動量移行方向と反運動量移行方向で異なる強度の分布が見られる。特に n_0 より n_1 の角分布に強度の違いが見られる。

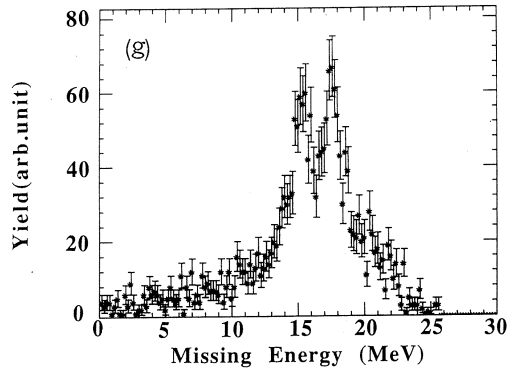
§5. まとめ

(e, e' n) 実験において、中重核である ^{40}Ca を標的とし巨大共鳴領域からの中性子を測定することが出来た。 ^{12}C , ^{13}C 等の軽い核より標的からの制動放射による γ 線のバックグラウンドが多かったが、真事象の中性子を見出すことが出来た。また、 $^{40}\text{Ca}(e, e' n)$ 反応のミッシングエネルギースペクトルから運動量移行方向と反運動量移行方向で事象数に非対称性を見ることが出来た。更に解析を進め、 $^{40}\text{Ca}(e, e' n)$ 反応の反応断面積、 n_0 , n_1 の角分布を求めることが今後の実験の解析の課題である。

(e, e' n) 反応断面積を決定上必要な中性子検出器の検出効率を検出閾値付近まで求めた。(e, e' n) 実験の設置条件で同じ状態で測定を行なったので、ビスマスによる中性子の減衰、



第12図 ミッシングエネルギースペクトル。
 (a) 7° (ND 4), (b) 34° (ND 3), (c) 64° (ND 2), (d) 93° (ND 1), (e) 155° (ND 5),
 (f) 184° (ND 6)。
 15MeV付近のピークが ^{39}Ca の基底状態への中性子 n_0 , 17MeV付近のピークが第一励起状態への中性子 n_1 。



第12図 (続き) (g) 214° (ND 7)

鉛コリメータによる中性子の反跳効果をも含む検出効率を測定できた。検出閾値付近の検出効率は各検出器の個性を最も反映し、各検出器によってかなり異なることが分かった。これらより閾値付近の低エネルギーの中性子の取扱いは慎重を期す必要があることが分かる。検出閾値を高くすると、検出閾値付近の検出効率にどのような影響を及ぼすか解析を進めたい。

参 考 文 献

- 1) A. Tanaka *et al.* : Nucl. Phys. **A489** (1988) 381.
- 2) C. Budtz-Jorgensen *et al.* : Nucl. Phys. **A490** (1988) 307.
- 3) J. A. Gruudel *et al.* : *Proc. Conf. on Nuclear Cross Section and Tech.*
Vol. 1 (1975) p. 250, NBS special publication 425.
- 4) A. Smith *et al.* : Argonne National Laboratory Report. ANL/NDM-21 (1976).
- 5) R. R. Doering *et al.* : Phys. Rev. **C12** (1975) 378.
- 6) C. A. Barker *et al.* : Nucl. Instrum. and Methods. **85** (1976) 269.
- 7) 高久圭二 : 修士論文, 東北大学, 1988.

II. 物 性 物 理

中性子回折によるプロトン導電体の構造研究

科研, 核理研*, 金研**

佐多教子・辛 埴・細谷正一**

新村信雄*・石亀希男

§1. 序 論

1979年に岩原らは SrCeO₃系のプロトン導電性を発見したが¹⁾, 同じペロブスカイト構造をもつ SrZrO₃系, SrTiO₃系にもプロトン導電性があることが確認されている²⁾。これらのプロトン導電体は, 電気伝導度及び赤外吸収の測定によりその伝導機構の解明が行われてきており, 結晶内でプロトンの存在する位置や割合についても定性的な議論がなされている。しかし定量的, 構造解析的な研究はほとんど行われておらず, プロトンの存在する位置と濃度について確定することはできていない。そのためプロトンに対する散乱断面積の大きい中性子による実験が必要となってきた。

プロトン導電体は結晶中にプロトンが入り電気的あるいは熱的な作用によりプロトンが動きまわることのできる物質である。この物質はプロトンが水蒸気を含む雰囲気中でのアニールで導入され, 乾燥雰囲気中でのアニールで完全にぬける。この性質は特に単結晶の場合, 同一の試料で比較できるという点で非常に有利である。一方, 結晶内のプロトンの濃度は多く見積もっても1単位格子あたり数%程度でプロトンの結晶構造因子に寄与する割合が低く, 観測されるブラッグ反射強度比の変化が非常に小さくなる。従って測定誤差をかなり小さくしなければならず, 強度の強い中性子源が必要になり, かつブラッグ反射強度を考慮すると単結晶のほうが多結晶よりも適している。また, プロトンを含んだものと含まないものの回折実験を幾何学的に完全に同一条件で実施するため, 可動部の全くない PSD を用いた TOF 中性子回折を採用した。

試料としては, 上に挙げた3つのプロトン導電体の中で構造が単純な立方晶で, しかも結晶性が良く, 大きな単結晶が入手できる SrTiO₃を選んだ。また, 導入可能なプロトンの量を多くするため Ti サイトに Sc をドーピングした。試料は金属材料研究所・福田研究室のハロゲン・イメージ炉を用いて作成した。直径は約5mm, 長さ15mm, Scの量は2.8mol.%である。この程度の Sc の量をドーピングしても結晶構造は変化していないことを粉末 X線回折により確認した。

§2. SrTiO₃ 結晶中のプロトン位置のモデル

SrTiO₃は第1図に示すような立方晶系ペロブスカイト構造をとる。ドーパント Sc³⁺は Ti⁴⁺のサイトに入ることが知られており、Sc³⁺をドーブした SrTiO₃の結晶構造因子 F_{host}は

$$F_h = F_{\text{host}} = b_{\text{Sr}} + \{b_{\text{Ti}}(1-x) + b_{\text{Sc}}x\} \times \exp\{\pi i(h+k+l)\} + b_o [\exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i(k+l)\} + \exp\{\pi i(l+h)\}]$$

と書き表わすことが出来る。ここで、xはドーパント (Sc) 濃度でbは各原子の核散乱振幅である。

一方、プロトンが結晶内にあるときの結晶構造因子を書き表わすためには、プロトンの位置を仮定しなければならない。赤外吸収の結果からプロトンはあたかも水素結合をしているかのような状態で結晶内に存在することがわかっている。そこで、プロトンは酸素の近くにいると考えられ、特に酸素-酸素間にプロトンが存在するようなモデルを仮定する。このモデルではプロトンは第1図に示されるような24個の位置をとることが可能で、プロトンの入り得る位置座標は第1表のように示される。従って、どの位置にも等しい確率でプロトンが存在すると仮定すると、このモデルでのプロトンの結晶構造因子は

$$F_{\text{proton}} = b_H \left\{ \sum_{j=1}^{24} \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right\} \times C_p / 24$$

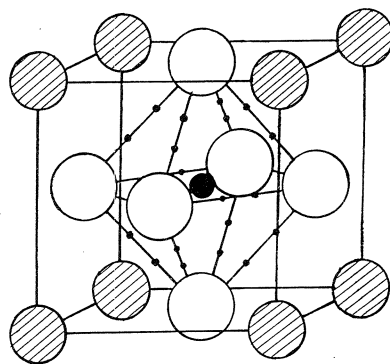
$\frac{1}{2} y z$	$z \frac{1}{2} y$	$y z \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} z y$	$y \frac{1}{2} z$	$z y \frac{1}{2}$
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

となる。ここで x_p, y_p, z_pはプロトンの位置座標、C_pはプロトンの1単位格子あたりの濃度である。ところでプロトンをデュートロンに置き換えると、

$$F_{\text{proton}} = b_D \left\{ \sum_{j=1}^{24} \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right\} \times C_d / 24$$

$\frac{1}{2} \bar{y} z$	$z \frac{1}{2} \bar{y}$	$\bar{y} z \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} z \bar{y}$	$\bar{y} \frac{1}{2} z$	$z \bar{y} \frac{1}{2}$
-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

となるが、位置 x_p, y_p, z_pは同じであるからプロトンとの基本的な違い



第1図 立方晶 SrTiO₃の結晶構造およびプロトンの位置。⊙ : Sr²⁺(000), ● : Ti⁴⁺(Sc³⁺)($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), ○ : O²⁻($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$)($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$)($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), ∙ : プロトン。

$$y = \Delta, z = \frac{1}{2} + \Delta \quad ; \quad \Delta = \frac{\langle \text{OH間距離} \rangle}{\sqrt{2} \times a^2}$$

第1表 プロトンの位置座標。(モデル: 本文参照)

は、散乱振巾による F の値だけである。よって、デュートロンについてもプロトンと同じような議論ができるので、ここではプロトンについて考察する。

プロトンの結晶構造因子 F_{proton} を書き下すと

$$F_p = F_{\text{proton}} = b_H C_p / 6 \{ (-1)^{i+h} (\cos 2\pi l \Delta + \cos 2\pi h \Delta) \cos 2\pi k \Delta \\ + (-1)^{h+k} (\cos 2\pi h \Delta + \cos 2\pi k \Delta) \cos 2\pi l \Delta \\ + (-1)^{k+l} (\cos 2\pi k \Delta + \cos 2\pi l \Delta) \cos 2\pi h \Delta \}$$

となり、特に $(h00)$ の場合は

$$F_p = \begin{cases} b_H C_p / 3 (1 + 2 \cos 2\pi h \Delta) & (h: \text{even}) \\ -b_H C_p / 3 & (h: \text{odd}) \end{cases}$$

となる。これは、 h が奇数の時、 F_p は h , Δ に無関係になることを意味する。従って、このモデルが正しければ F_p から C_p が求められる。

TOF 単結晶法によるブラッグ反射の積分強度 I_{host} 及び $I_{\text{host+proton}}$

$$I_{\text{host}} = K \cdot i(\lambda) \cdot |F_{\text{host}}|^2 \cdot L(\lambda, Q) \cdot A(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot Y(\lambda)$$

$$I_{\text{host+proton}} = K \cdot i(\lambda) \cdot |F_{\text{host}} + F_{\text{proton}}|^2 \cdot L(\lambda, Q) \cdot A(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot Y(\lambda)$$

と書かれる。ここで

K : 定数

$i(\lambda)$: 入射中性子強度

$L(\lambda, Q)$: ローレンツ因子

$A(\lambda)$: 吸収因子

$E(\lambda)$: 検出器の検出効率

$Y(\lambda)$: 消衰効果

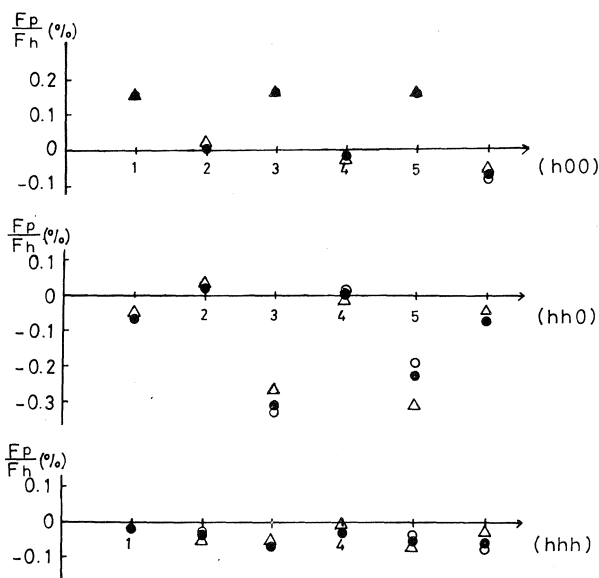
という補正項が加わるが、プロトンを含んだものと含まない結晶による実験を同一幾何学的光学条件で実施できれば、これらの補正項はすべて考慮する必要がなくなり、同じ hkl に対して

$$\frac{I_{\text{host+proton}}}{I_{\text{host}}} = \frac{|F_h + F_p|^2}{|F_h|^2} = \left| 1 + \frac{F_p}{F_h} \right|^2$$

となるので、 F_p / F_h は I_{h+p} / I_h に換算できる。そこで $C_p = 0.5\%$ の場合、いくつかの r_{OH} に対して行ったモデル計算の結果を第2表に示す。OH 間距離 r_{OH} は 1.00, 1.06, 0.98 Å で計算しているが、これらはそれぞれ $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, $\text{SrZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, SrTiO_3 に対して赤外吸収の測定から予測されている値である。この結果を第2図にプロットした。 (hkl) による F_p / F_h の変化の大きさは r_{OH} によって異なるが、変化の方向はほとんど同じ傾向を示す。そこで、で

第2表 $C_d=0.5$ (%)、 $r_{OH}=1.00, 1.06, 0.98$ (Å) のモデル計算による各面指数での F_p/F_h の値。

Sr Ti _{0.972} Sc _{0.028} O ₃					$r_{OH} =$		
$a=3.905$ (Å)					1.00 (Å)	1.06 (Å)	0.98 (Å)
h	k	l	d (Å)	F_s	F_p/F_h (%)	F_p/F_h (%)	F_p/F_h (%)
1	0	0	3.905	14.6627	0.1556	0.1556	0.1556
2	0	0	1.953	78.5058	0.0086	0.0143	0.0065
3	0	0	1.302	14.6627	0.1556	0.1556	0.1556
4	0	0	0.976	78.5058	-.0197	-.0355	-.0145
5	0	0	0.781	14.6627	0.1556	0.1556	0.1556
6	0	0	0.651	78.5058	-.0788	-.0627	-.0824
1	1	0	2.761	-6.8315	-.0588	-.0425	-.0824
2	2	0	1.381	78.5058	0.0255	0.0272	0.0247
3	3	0	0.920	-6.8315	-.3099	-.2637	-.3203
4	4	0	0.690	78.5058	0.0086	-.0068	0.0127
5	5	0	0.552	-6.8315	-.2292	-.3130	-.1926
6	6	0	0.460	78.5058	-.0710	-.0434	-.0779
1	1	1	2.255	100.0000	-.0121	-.0087	-.0133
2	2	2	1.127	78.5058	-.0366	-.0484	-.0327
3	3	3	0.752	100.0000	-.0635	-.0540	-.0656
4	4	4	0.564	78.5058	-.0023	-.0011	-.0054
5	5	5	0.451	100.0000	-.0470	-.0641	-.0395
6	6	6	0.376	78.5058	-.0639	-.0293	-.0735



第2図 モデル計算による F_p/F_h の面指数 (hkl) による変化。 $C_p=0.5\%$ 、 $r_{OH}=1.00$ Å (•), 1.06 Å (Δ), 0.98 Å (◦)。

きるだけ多くの (hkl) 面について系統的に F_p/F_h の変化を調べていくことで、プロトンの位置についてのモデルの正しさを判定でき、さらに OH 間距離やプロトン濃度についての情報も得ることができる。

§3. 実 験

実験はプロトンの入った状態とぬけた状態、あるいはデュートロンの入った状態においてブラッグ反射強度を測定し、比較することにより行った。ここで、各測定において試料を入射中性子と PSD に対して同じ位置に設置することが重要である。

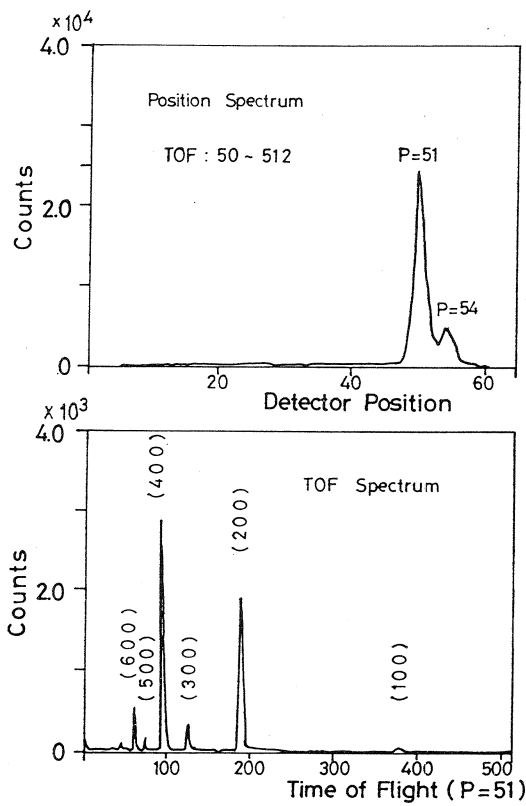
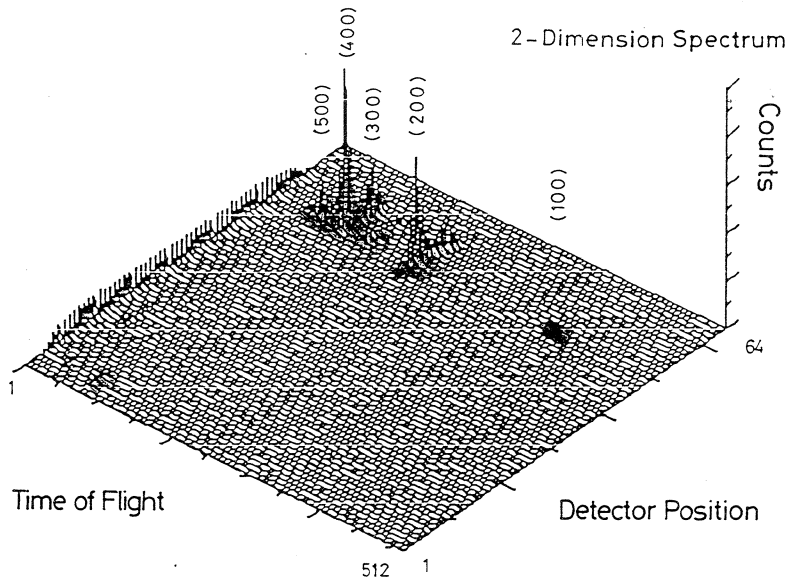
PSD を用いた TOF 中性子回折の結果は第 3 図 (a) のような 2 次元スペクトルとして得られ、このデータは (b) の位置スペクトルと (c) の TOF スペクトルに分解して見ることができる。(b) では強いピークが P=51 と P=54 に分かれており、結晶が 2 つのドメインによって成り立っているものと考えられる。(c) は主軸 $(h00)$ の TOF スペクトルである。

第 3 表にデュートロンの入った試料で測定したブラッグ反射強度のデータを示す。また F_p/F_h を $(h00)$ に対してプロットしたものが第 4 図である。このデータを見る限りでは誤差が大きく、1 回のみ測定であるためまだ議論はできない。

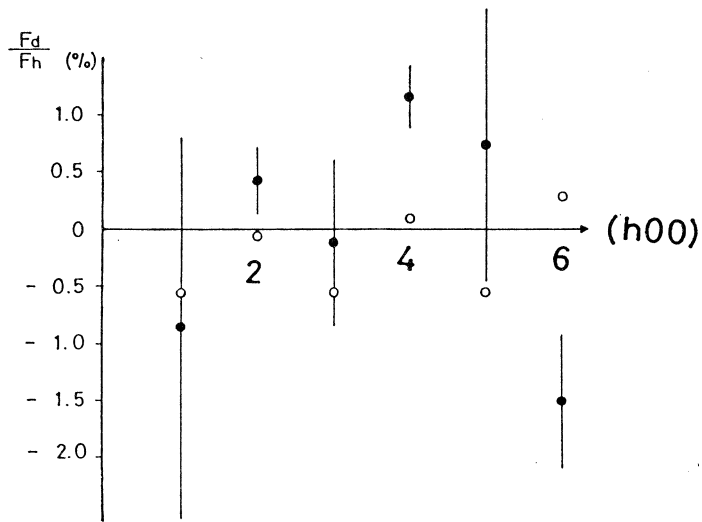
第 3 表 デュートロンの入った SrTiO₃ のブラッグ反射強度。 I_{TOT} は積分強度、 $I_{B.G.}$ はバックグラウンド、そして I_{BRAGG} は積分強度からバックグラウンドを差し引いたブラッグ反射強度である。

h	k	l	I_{TOT}	I_{BRAGG}	$I_{B.G.}$	$I_{B.G.}/I_{BRAGG}$ (%)
1	0	0	5090	4996.5	93.5	1.8713
2	0	0	159212	157987.0	1225.0	0.7754
3	0	0	23274	21837.5	1436.5	6.5781
4	0	0	181939	176234.0	5705.0	3.2372
5	0	0	14489	12197.0	2292.0	18.7915
6	0	0	37236	35003.0	2233.0	6.3795

今後誤差を小さくするために反射強度を強くする必要があり、特に試料については、より大きい結晶をつくることやプロトン濃度を高くすることが課題である。さらに、最終的な結論の信頼性を増すために、可能な限り多くのブラッグ反射強度を測定する必要がある。また、プロトンやデュートロンの入っている試料での測定結果を比較することも、データの信頼性を高めるため、かつプロトン伝導機構のダイナミクスを議論するために重要なものと考えられる。



第3図 SrTiO₃ (Sc : 2.8mol.%) の2次元スペクトル (a), 位置スペクトル (b), TOF スペクトル (c)。



第4図 実験により得られた F_p/F_h の $(h00)$ 依存性 (●), 及びモデル計算によって得られた F_d/F_h の $(h00)$ 依存性 (○)。モデル計算はデュートロン濃度 $C_d=1$ (%), $r_{OH}=1.00$ (Å) として行った。

参 考 文 献

- 1) 岩原弘育, 江坂享男, 沖野貴司, 宮沢洋明: 第20回電池討論会(名古屋) 予稿集(1979) 127.
- 2) K. Hiramoto *et al.*: to be published.

Ⅲ. 放 射 化 学

Rh(acac)₃ 中における反跳インプラネーション反応と ホットアトム反応の同時比較

理学部化学

宮川 篤・本間弘一・関根 勉
吉原賢二

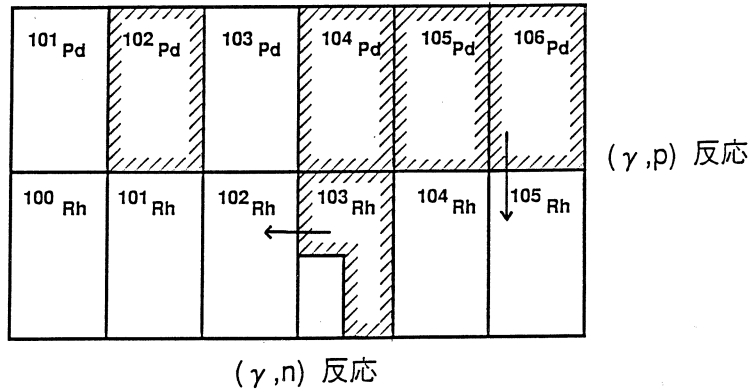
§1. 序 論

核反応反跳に伴う高エネルギーの粒子が関与する化学反応としては、ターゲット内の分子を構成する原子自体が反応を起こすターゲット内ホットアトム反応と、ターゲットの外部から打ち込まれた粒子が反応する反跳インプラネーション反応が挙げられる。これら2つの反応は、反跳原子が同程度の運動エネルギーを持っている場合でも、その反応様式がかなり異なることが、従来の研究によって明らかになってきた。

我々のグループでは各種のβ-ジケトン錯体に対するインプラネーション反応についての実験を行ってきたが、それらの系において認められた相異点としては、1つはホットアトム反応において親分子と同形の分子となる割合（リテンション）と、インプラネーションによって錯体の中心金属原子を置換した形となる割合（置換収率）を比較した場合、置換収率の方がはるかに大きいといった事実が得られている¹⁾。また、反跳原子の持つ運動エネルギーの反応に対する影響をみると、ホットアトム反応では100eV程度でリテンション値が一定となり、数10keVの領域においてもその値はほとんど変化がない²⁾。これに対し、インプラネーション反応の場合には置換収率は数10keVの領域まで増加し、100keV以上の領域で飽和となるといった結果が認められた^{3,4)}。

しかしこれらの相異点は、ホットアトム反応とインプラネーション反応、それぞれ独立の実験系として得られた結果であり、照射条件といった反応の環境を揃えた比較ではなかったため、明確な違いとして表現しにくいという難点があった。

Pd金属を反跳源とし、Rh錯体を捕集体とする実験系（第1図）を考えると、¹⁰⁶Pd (γ, p)¹⁰⁵Rh 反応によって¹⁰⁵Rhが反跳源から捕集体中に打ち込まれ、反跳インプラネーション反応が観察できることに加え、捕集体の中心金属であるRhから¹⁰³Rh (γ, n)¹⁰²Rh 反応によって¹⁰²Rhが捕集体中に生成し、通常のホットアトム反応が観察できる。起源の異なる2つのRh放射性同位体を利用して、インプラネーション反応とホットアトム反応を同一照射条件、同一試料中において比較することが可能である。



第1図 本実験系周辺の核種図。
斜線部：安定同位体

今回は、この方法によって2つの反応の比較を試みたので、その結果について報告する。

§2. 実 験

照射試料は従来報告したものと同様に調製した^{3,4)}。まず、マイラー膜上に真空蒸着によって様々な厚さのPd金属薄膜をつくり、その上に昇華法を用いて捕集体となる tris (acetylacetonato) rhodium (III) ($\text{Rh}(\text{acac})_3$) をつけた。

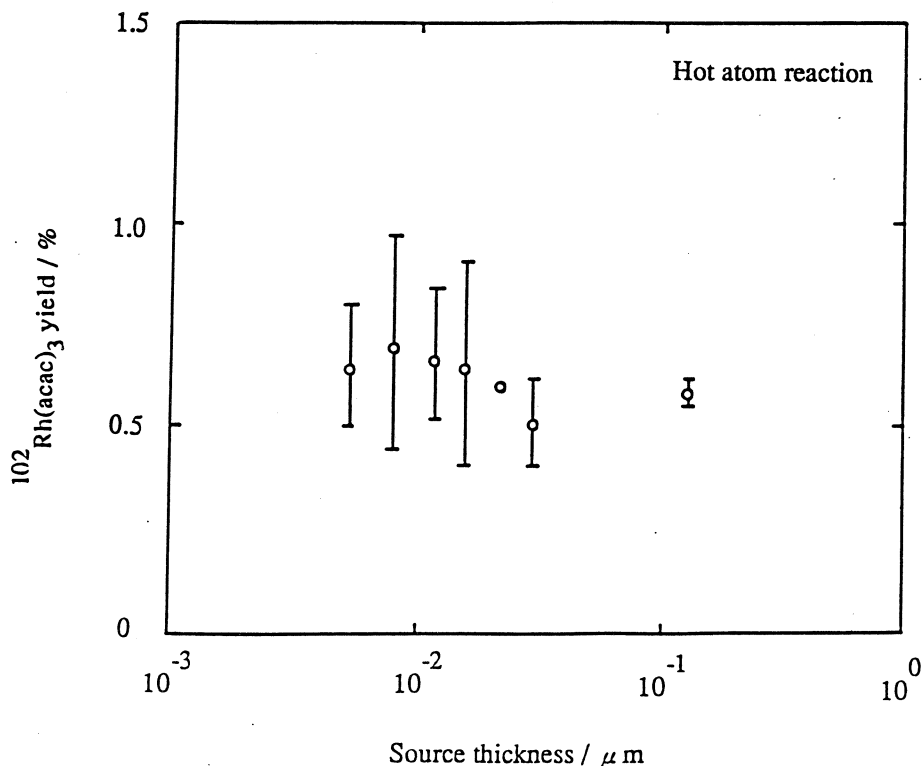
照射は東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで得られる白金コンバータによる制動放射線(最大エネルギー50MeV)を用いた。その際の電流値は約100 μA で、未転換電子は掃引磁場によって取り除き、約8時間の照射を行った。また、照射中の温度上昇に伴うアニーリングの効果を抑えるため、試料に液体窒素で冷却した窒素ガスを吹き付けることで約-100~-130 $^{\circ}\text{C}$ に保った。照射後は化学分離まで試料をドライアイス中に保存した。

化学処理は以下の手順で行った。まず、捕集体をベンゼンで洗い落とし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 成分とその他の成分にわけ、反跳源は硝酸に溶かしてそれぞれのフラクションに含まれる ^{102}Rh と ^{105}Rh の放射能を測定した。 ^{102}Rh の半減期は206dで、475keVの γ 線を放出する。また、 ^{105}Rh は半減期35.5hで、319keVの γ 線を放出する。測定はpure Ge半導体検出器+4kPHAを用いて1000~20000秒行った。反跳源の膜厚の測定は、既知量のPdをふくむ標準試料を同時に照射し、 ^{105}Rh の生成量の比較から行った。

§3. 結果・考察

3.1 インプランテーションによる収率増加

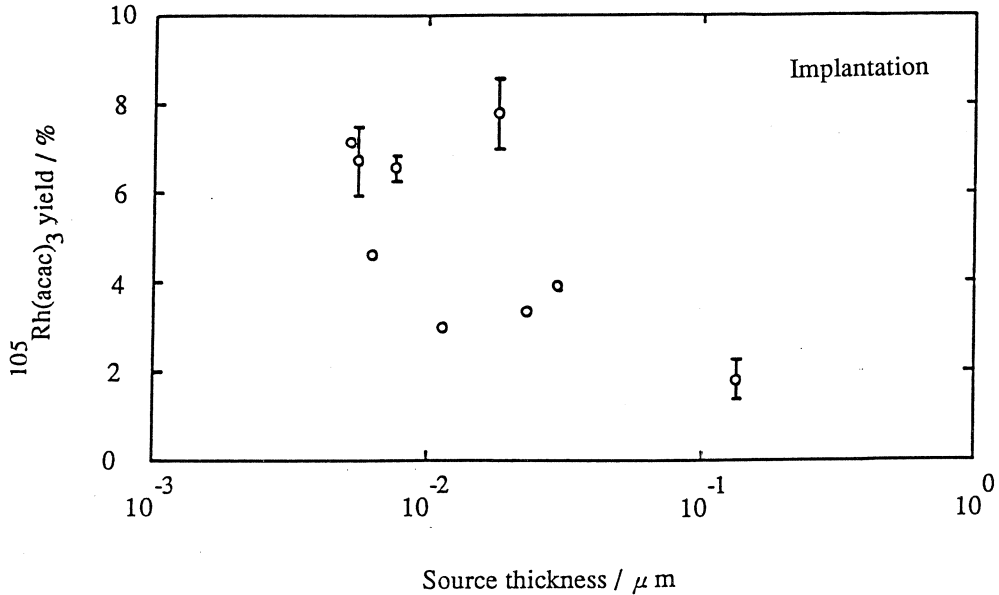
第2図, 第3図に ^{102}Rh と ^{105}Rh により $^*\text{Rh}(\text{acac})_3$ としてラベルされた錯体の収率を, 反跳



第2図 $^{103}\text{Rh}(\gamma, n)^{102}\text{Rh}$ 反応による ^{102}Rh 錯体収率の膜厚依存性。

源の膜厚に対してそれぞれプロットしたものを示す。ここでの錯体収率は, 捕集体中に含まれるそれぞれの全放射能に対する錯体成分の放射能の比と定義する。まず, ^{102}Rh 錯体収率の方であるが, ^{102}Rh はそのほとんどが錯体中心金属の (γ, n) 反応によって生成する。反跳源中の ^{104}Pd からの (γ, pn) 反応による流れ込みも考えられるが, 存在比や核反応収率⁵⁾から1%程度の寄与しかないと予想され, 十分無視しうと思われる。したがって, この錯体収率は捕集体内でのホットアトム反応による収率とすることができる。また, 収率は反跳源の厚さとは関係なく, 約0.6%と一定の値をとっており, 捕集体の外部からの影響を受けていない独立した反応であることがわかる。これに対し ^{105}Rh 錯体収率の方は, ^{105}Rh が反跳源中の ^{106}Pd 起源で捕集体のRhからは生成しないことから, 外部からのインプランテーションに伴う反応を反映しているものと考えられる。その収率は, 反跳源の厚さによって約2~8%の間で変化

しており、その絶対値は先のホットアトム反応による収率と比較して、かなり大きな値をとることがわかる。



第3図 $^{106}\text{Pd}(\gamma, p)^{105}\text{Rh}$ 反応による ^{105}Rh 錯体収率の膜厚依存性。

従来の実験においては、ホットアトム反応とインプラネーション反応で同じ同位体が生成した場合両者の区別ができなくなるので、それぞれの反応を観測するために異なった実験系を用いていた。このような条件のもとでインプラネーションによって収率が增大するという実験結果が得られてきたが、入射粒子の違いや線量の違いによる放射線効果などの影響を相殺することができず、その結果を強調することが難しかった。それに対し、本実験系においてはそれぞれ異なった核反応によって独立に生成する同位体を用いることにより1つの試料中で、2つの反応を直接比較することを可能としている。

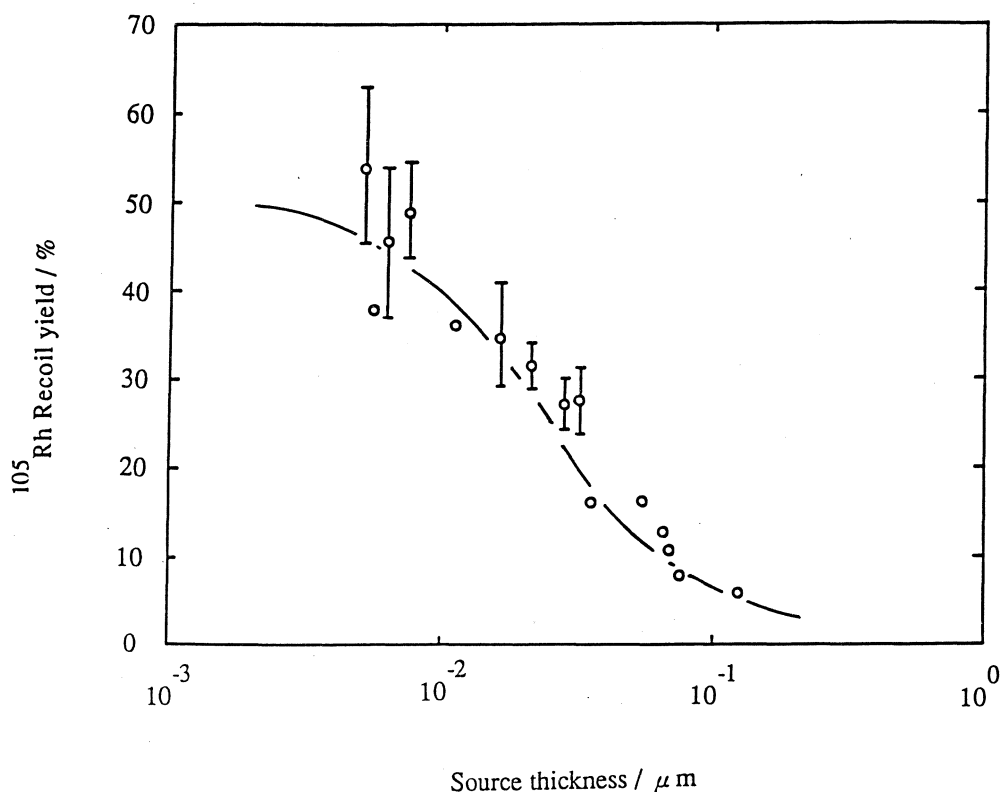
ところで、このような実験系を用いる場合に問題となるのが2つの同位体間での同位体効果がどの程度の影響を及ぼすかである。この同位体効果については(n, γ)反応のような反跳エネルギーの小さな核反応においては比較的大きいことがいくつかの研究によって示されている^{6,7)}。しかし、(γ , n)反応のような反跳エネルギーの大きな核反応の場合、同位体効果はほとんどない、あるいはあってもそれほど大きな影響を及ぼさないというのが現在の理解であり、本研究で得られた6~7倍もの収率の違いは同位体効果のみでは説明することができない。

したがって、この収率の差はホットアトム反応とインプラネーション反応の反応様式の違いを反映したものと考えられ、インプラネーション反応による収率の増大は同一照射条件における直接比較によっても正当化できる。

3.2 インプラネーションによる置換収率の入射エネルギー依存性

第3図において、インプラネーションによる置換収率が反跳源の膜厚の変化に対して若干変化しているような傾向が得られた。今回報告した薄膜試料の実験とは別に、反跳源と捕集体の粉末を混合した試料による実験も行ったが、その結果では置換収率は $2.85 \pm 0.97\%$ という値が得られている。これは $0.1 \mu\text{m}$ 程度の十分厚い反跳源による実験結果と比較してほぼ同じような値であることから、いままでに報告してきた膜厚の変化、すなわち反跳原子が捕集体中に打ち込まれる際の入射エネルギーに対する収率の変化が今回の系においても得られているのではないかと考えられる。そこで、以前報告した ^{51}Cr を打ち込む系における入射エネルギー計算などの手続きをこの系についても適用することとした。

まず、反跳エネルギーのもととなる $^{106}\text{Pd}(\gamma, p)^{106}\text{Rh}$ 反応の photoproton のエネルギースペクトルが必要である。この種のスペクトルは、Ni, Cu などの第一遷移金属元素や In, Pb といった典型金属元素については求められているが、残念ながらこのスペクトルは報告されていない。そこで次のようなプロセスによってスペクトルを見積った。まず反跳原子が反跳源を飛び出す割合（反跳収率）の膜厚に対する分布を実験的に求めておく。次に、すでに求められている他の元素でのスペクトルを参考に、様々な形状の分布を仮定して反跳エネルギー分布を計算する。この分布を用いて、LSS理論⁸⁾による飛程計算により、理論的反跳収率を求め、実験値を最も良く説明するようなエネルギー分布を求めた（反跳収率などの具体的な計算方法については文献3）を参照のこと）。実験で求められた反跳収率の膜厚依存性を第4図に示す。この反跳収率は、一つの試料全体での反跳原子の総数に対する、捕集体中の反跳原子の数として定義する。以前得られた反跳収率分布と同様、膜厚が増加するにつれて収率が減少していく様子が表されている。実際の計算の過程において、単一エネルギーを仮定した場合やガウス分布としてエネルギー分布を仮定した場合には、いずれも第4図のような反跳収率変化を再現することができなかった。すなわち、photoproton のエネルギーは対称形の分布ではなく、低エネルギー側より高エネルギー側に大きく広がった分布を持っていると考えられる。このような形状はすでに求められているいくつかの photoproton のエネルギースペクトルにおいてもみられており、特別なものではない。そこで、エネルギー分布を半ガウス分布で近似し、ピーク

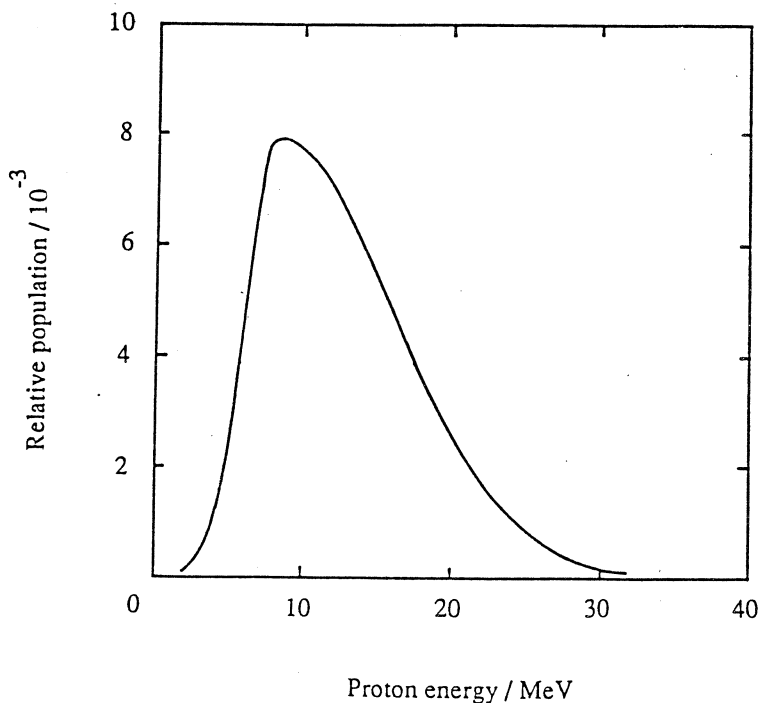


第4図 $^{106}\text{Pd}(\gamma, p)^{105}\text{Rh}$ 反応による ^{105}Rh の反跳収率の膜厚依存性。
 実線：本文中の過程による計算上の反跳収率

位置，低エネルギー側および高エネルギー側の半値幅の3パラメータを与えてエネルギー分布を仮定することにした。図中の実線は第5図のような photoproton エネルギースペクトルをもとに計算した反跳収率で，この形が最も実験値を説明することができ，このスペクトルをもとにさまざまな反跳源の膜厚における ^{105}Rh の入射エネルギースペクトルを計算することにした。

反跳原子の入射エネルギーは幅広いエネルギー領域にわたって分布しているので，膜厚に対応する指標として平均入射エネルギー（Mean Implantation Energy, MIE）を用いた。計算によって求められた MIE に対して得られたインプラネーションによる置換反応の収率をプロットしたものが第6図である。

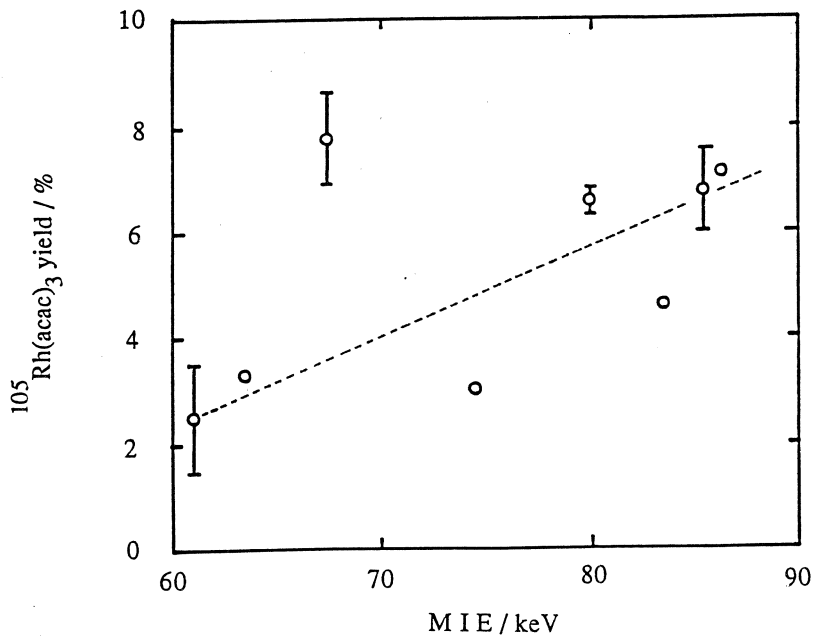
今回の実験系においては， $5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ の膜厚範囲に対して MIE は $61 \sim 86 \text{keV}$ と変化させられることがわかった。このエネルギー範囲において，MIE の増加に伴って置換収率も増加する傾向が見られている。以前の ^{51}Cr を打ち込む系において，反跳原子が捕集体中



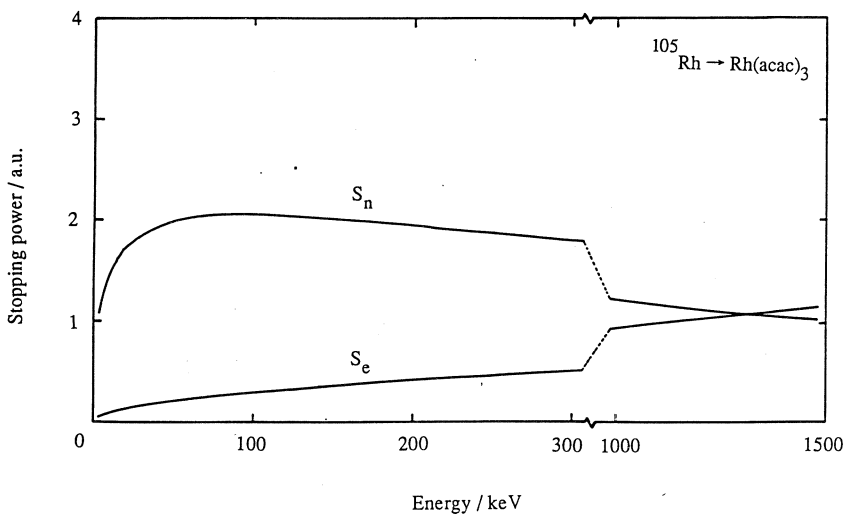
第5図 本報告で仮定した $^{106}\text{Pd}(\gamma, p)^{105}\text{Rh}$ 反応の photoproton のエネルギースペクトル。

で運動エネルギーを失う過程を考察した際、粒子同士の弾性衝突的な要素を示す核阻止能 (S_n) が電子阻止能 (S_e) に対して非常に優勢なエネルギー領域において収率の増加傾向がみられるという結果が得られた。特に、核阻止能がピークとなる20keVあたりはその収率の増加量が最も大きい領域であった。今回の実験系における阻止能を計算したものが第7図である。 ^{51}Cr の系での核阻止能のピーク位置、および核阻止能と電子阻止能の交点の位置はそれぞれ20keV, 330keVあたりであったが、 ^{105}Rh を打ち込む系においてはそれぞれ90keV, 1321keVとなり、以前の系とはかなり異なったエネルギー領域で阻止能の変化がみられる。今回の実験系でのMIEの範囲をみると、この置換収率が変化している領域は ^{51}Cr の系と同じく核阻止能が優勢な領域で、しかも核阻止能がピークとなる領域にほぼ相当している。このことから、第6図において得られた収率変化は、 ^{51}Cr を打ち込む系における置換収率のMIE依存性と同様な現象がこの場合にも現われていることを示していると考えられる。ただし、細かな収率変化の様子を明らかにするためには、さらに今後の検討が必要である。

ここで示されたようなインプラントーションによる置換収率のMIE依存性は、いままでに



第6図 $^{106}\text{Pd}(\gamma, p)^{105}\text{Rh}$ 反応による ^{105}Rh 錯体収率の MIE 依存性。



第7図 LSS 理論による ^{105}Rh を $\text{Rh}(\text{acac})_3$ に打ち込んだ場合の阻止能。

S_n : 核阻止能 S_e : 電子阻止能

は⁵¹Crをいくつかのβ-ジケトン錯体に打ち込んだ系において確認されていた^{3,4)}。その際、収率の大きく変化する領域は、上述のように核阻止能が大きく変化するエネルギー領域と一致することが見いだされていた。

この阻止能計算においては、入射粒子と捕集錯体の組み合わせによって物理学的な諸定数が一義的に定まるのであるが、用いた捕集錯体の主な構成元素がC, H, Oであるため、捕集錯体の中心金属を変えても計算によって得られる阻止能の変化の様子は大きく変わらない。このことを考えた場合、以前得られた、捕集錯体を変えた場合にも反跳⁵¹Cr原子による中心金属置換収率の変化が同じような入射エネルギー領域において見られるという実験事実には、その入射エネルギーの絶対値が意味を持つのか、あるいは阻止能の変化領域に意味があるのかという問題が含まれていた。今回の実験は、従来と異なるMIE範囲に対して核阻止能の変化する領域が設定されており、その変化領域に置換収率変化が呼応していることを示す一つのデータを得ることができた。この結果に加え、錯体の中心金属の核反応に伴うホットアトム反応と比較して大きな収率を得ることが同時比較によっても確認できたことは、今後のインプラントーション反応の反応機構を解析するうえで重要な手掛かりを与えらる。

照射の際お世話いただいた、東北大学核理研の榎本和義助手、およびマシニンググループの方々にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) T. Sekine and K. Yoshihara: J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. **118** (1987) 137.
- 2) K. Yoshihara and H. Kudo: J. Chem. Phys. **52** (1970) 2950.
- 3) A. Miyakawa, T. Sekine and K. Yoshihara: Radiochim. Acta **48** (1989) 17.
- 4) 宮川 篤, 関根 勉, 吉原賢二: 核理研研究報告 **22** (1989) 175.
- 5) T. Kato, K. Masumoto, N. Sato and N. Suzuki: J. Radioanal. Chem. **32** (1976) 51.
- 6) K. Sasaki, M. Furukawa and H. Yamatera: Radiochim. Acta **31** (1982) 121.
- 7) I. Kaneko, T. Sekine and K. Yoshihara: J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. **144** (1990) 89.
- 8) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiøtt: Mat. Fis. Medd. Dan. Vid. Selsk. **30** (14) (1963).

アセチルアセトン及びトリフルオロアセチルアセトン による銅(Ⅱ)と亜鉛(Ⅱ)の抽出に対する3,5- ジクロロフェノールの効果

理学部化学

勝田正一・鈴木信男

§1. 緒 言

キレート剤を用いる金属イオンの溶媒抽出は、今なお優れた金属イオンの濃縮分離法として基礎から応用までの幅広い研究がなされている。特にキレート剤と中性配位子を組み合わせて用いることによって著しい抽出の増大が得られる現象、いわゆる協同効果は長年多大な興味を集めてきた。しかし、協同効果は有機相における配位不飽和な中性金属キレートと中性配位子の付加錯体生成に基づく効果であるため、協同抽出の対象となる金属イオンは二価の第一遷移金属や三価のランタノイド、アクチノイドなどに限られていた。

一方、著者らは最近、ベリリウム(Ⅱ)や鉄(Ⅲ)などのアセチルアセトンによる抽出がハロゲン化フェノールの添加によって著しく増大することを発見した¹⁾。これらの金属イオンはアセチルアセトンによって配位数の満たされた中性キレートとして抽出されるため、中性配位子による協同効果は全く報告されていない。ハロゲン化フェノールの効果は有機相におけるフェノールの水酸基の水素原子と金属キレートの酸素原子の水素結合による会合に基づくものと説明された。このようなプロトドナーとしてのハロゲン化フェノールの新奇な増大効果は、他の金属イオンのキレート抽出に対しても起こることが期待される。またその効果を系統的かつ定量的に研究することは、これまでほとんど知られていなかった金属錯体の溶液化学における水素結合の役割を理解する上で極めて重要である。

そこで本研究では、銅(Ⅱ)及び亜鉛(Ⅱ)のアセチルアセトン及びトリフルオロアセチルアセトンによる抽出に対する3,5-ジクロロフェノールの効果を詳細に調べた。これらの金属イオンは β -ジケトンによって配位不飽和な中性キレートとして有機相に抽出されるため、中性配位子による協同効果が既に知られている²⁾。抽出平衡の解析から、有機相におけるキレートとフェノールの会合反応を定量的に求め、中性配位子との付加錯体生成反応と比較し、その特徴について議論した。

§2. 実 験

2.1 試 薬

アセチルアセトン (2, 4-ペンタンジオン, Hacac) は市販特級品を希アンモニア水, 水で順次洗浄後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥し, 二回常圧蒸留した。トリフルオロアセチルアセトン (1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン, Htfa) は市販品 (同仁化学研究所 株, 純度98%以上) をそのまま用いた。3, 5-ジクロロフェノール (DCP) は市販品を真空昇華精製した。ヘプタンは特級市販品を通常の方法で精製した。四塩化炭素は市販の吸収スペクトル測定用 (同仁化学研究所 株) をそのまま用いた。放射性同位体 ^{67}Cu は高純度金属亜鉛に電子ライナックからの 50MeV 制動放射線を照射して, $^{68}\text{Zn} (\gamma, p)$ 反応により製造した。ターゲットを 6 M 塩酸に溶解後, 無担体を 3×10^{-3} M ジメチルジチオカルバミン酸アンモニウム四塩化炭素溶液で抽出分離し, 10M 塩酸に逆抽出した。 ^{65}Zn は高純度金属銅に本学サイクロトロンからの 18MeV プロトンを照射して, $^{65}\text{Cu} (p, n)$ 反応により製造した。ターゲットを 2 M 塩酸溶液とし, 陰イオン交換樹脂 (Dowex1-X8) を用いて銅を 2 M 塩酸で溶出分離後, 水で ^{65}Zn を溶出した。これらの放射性同位体を標準担体溶液と混合し, 蒸発乾固後, 10^{-3} — 10^{-2} M 過塩素酸水溶液とした。他の試薬はいずれも特級以上の市販品をそのまま用いた。水は二次蒸留水を Milli-Q システム (Millipore) によってさらに精製したものを用了。

2.2 操 作

a) β -ジケトンと DCP による銅 (II) と亜鉛 (II) の抽出

遠心管に, 4.1×10^{-3} — 3.0×10^{-2} M の Hacac または Htfa と 3.8×10^{-4} — 9.0×10^{-2} M の DCP を含むヘプタンまたは四塩化炭素溶液 (5 ml) と, 0.10M 過塩素酸ナトリウム水溶液 (5 ml) を入れた。pH は 10^{-3} — 10^{-2} M の過塩素酸, ピペラジン-N, N'-ビス (2-エタンサルホン酸), 水酸化ナトリウムにより調整した。これに, 水相中での初濃度が 1.0×10^{-5} — 9.1×10^{-5} M となるように, 放射性銅 (II) または亜鉛 (II) 溶液を少量 (約 $10 \mu\text{l}$) 加え, 25°C で 1—2 時間振とうした。遠心分離後, 両相から一定量取り出し, NaI (TI) 井戸型シンチレーション検出器により放射能を測定し, 金属イオンの分配比 (D) を求めた。また, ガラス電極を用いて振とう後の水相の pH を測定した。

b) DCP 存在下の β -ジケトンの分配

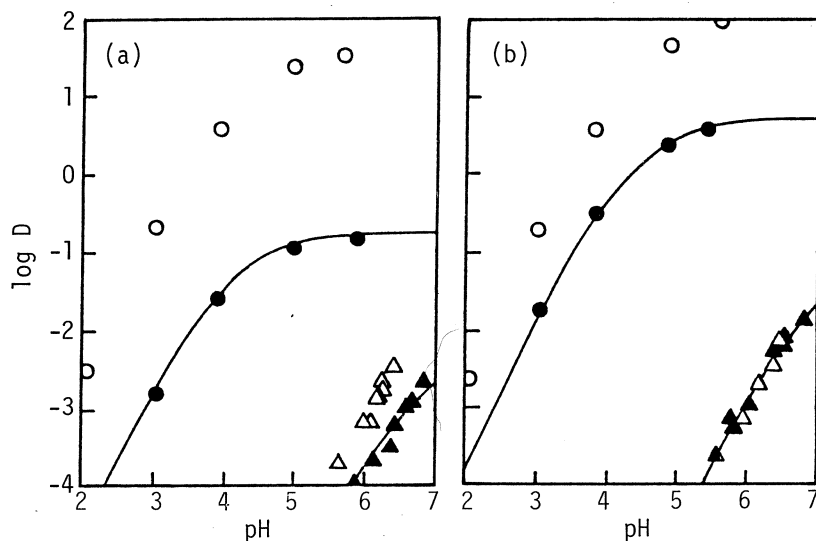
1.8×10^{-2} — 1.4×10^{-1} M の Htfa を含む四塩化炭素溶液を, 等容の 0.10M 過塩素酸ナトリウム水溶液 (pH 3.0—3.5) と 25°C で 1 時間振とうした。 β -ジケトンの分配比 (D_{HA}) は振とう後の有機相または水相中の濃度を測定することによって求めた。Hacac の場合は, 振とう後の

有機相を取り出し、内標準として1,3-ジクロロベンゼンを加え、ガラスキャピラリーカラム (Shimadzu HiCap-CBP5, 25m×0.33 μm i. d.) によるガスクロマトグラフィー (Shimadzu GC-14A, FID 検出器) によって Hacac 濃度を求めた。Htfa の場合は、振とう後の水相 (4.5 ml) に 6.8×10^{-4} M の銅 (II) 水溶液 (0.5 ml) を加え、クロロホルム (2.5 ml) と再び 1 時間振とうした。振とう後の水相の銅濃度を原子吸光法で測定することにより銅の分配比を求めるとともに、水相の pH を測定した。銅 (II)-Htfa 抽出系において成立する銅 (II) の分配比及び水相の pH と Htfa の初濃度との関係式 (後述する (1), (2) 式) に基づき、 $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ 及び Htfa のクロロホルム/水間の分配係数³⁾、水相における銅キレートの生成定数及び Htfa の酸解離定数 (第 1 表) を用いて、再振とう前の水相中の Htfa 濃度を算出した。

§3. 結果と考察

3.1 β-ジケトンによる銅 (II) と亜鉛 (II) の抽出に対する DCP の効果

0.010M Hacac のみ、あるいは 0.010M Hacac-0.050M DCP を用いて、いろいろな pH における銅 (II) 及び亜鉛 (II) の抽出挙動を調べた。第 1 図 (a) 及び (b) にそれぞれ有機相がヘプタン及び四塩化炭素の場合の結果を示す。いずれの溶媒を用いても、銅 (II) の分配



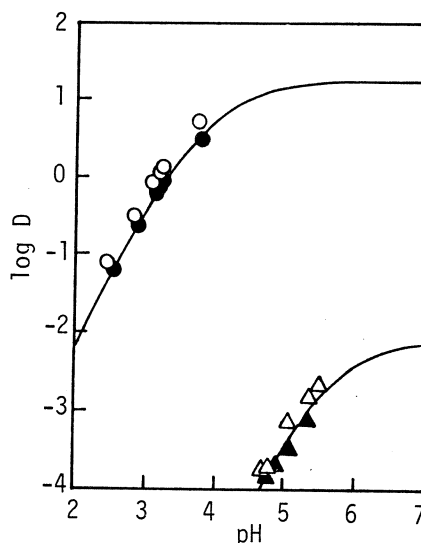
第 1 図 Effect of DCP on the extraction of Cu(II) (●○) and Zn(II) (▲△) with Hacac in heptane (a) and carbon tetrachloride (b). The solid curves indicate the calculated values from eqns. (1) and (2).

Organic phase: (●▲) 0.010 M Hacac,
(○△) 0.010 M Hacac-0.050 M DCP.

比は DCP の存在により調べた全ての pH 領域において著しく増大しており、pH 4.9 から 5.6 では 96% 以上の抽出率が達成されている。特に、ヘプタン系では分配比が約 200 倍も増大している。一方、亜鉛 (II) の分配比は DCP の存在によってヘプタン系では約 4 倍増大しているが、四塩化炭素系ではほとんど効果は見られない。このようにいずれの金属イオンについても、DCP の増大効果はヘプタン系のほうが四塩化炭素系よりも大きく、これは以前鉄 (III) について報告した結果と一致している¹⁾。

また、0.010M Htfa のみ、あるいは 0.010M Htfa-0.050M DCP の四塩化炭素溶液を用いて金属イオンの抽出挙動を調べた。第 2 図にその結果を示す。Htfa の場合も DCP の増大効果は見られるが、いずれの金属イオンに対してもその効果は非常に小さい。

以上に示された DCP の増大効果は、ベリリウム (II) や鉄 (III) などの場合と同様に、有機相に抽出された中性金属キレートと DCP の会合に基づいていると考えられる。以下、この会合反応を定量的に評価するため、抽出平衡の解析を行なった。



第 2 図 Effect of DCP on the extraction of Cu(II) (●○) and Zn(II) (▲△) with Htfa in carbon tetrachloride. The solid curves indicate the calculated values from eqns. (1) and (2).

Organic phase:

- (●▲) 0.010 M Htfa,
- (○△) 0.010 M Htfa-
0.050 M DCP.

3.2 β -ジケトン-DCP による銅 (II) と亜鉛 (II) の抽出平衡

β -ジケトン (HA) のみによる 2 価金属イオン (M^{2+}) の抽出において、金属イオンの分配比 (D_0) は次のように表わされる。

$$D_0 = \frac{[MA_2]_{\text{org}}}{[M^{2+}] + \sum_j [MA_j^{(2-j)+}]}$$

$$= \frac{P_M \cdot \beta_2 [A^-]^2}{1 + \sum_j \beta_j [A^-]^j} \quad (1)$$

ここで、添字の org は有機相を、添字のないものは水相を示す。また、 P_M は中性金属キレート MA_2 の液-液分配係数、 β_j は水相における $MA_j^{(2-j)+}$ の全生成定数である。水相中の β -ジケトナトイオン A^- の濃度は、次式から計算される。

$$[A^-] = C_{HA} K_{HA} \{1 + (P_{HA} + 1) [H^+]\}^{-1} \quad (2)$$

ここで、 C_{HA} 、 P_{HA} 、 K_{HA} はそれぞれ HA の初濃度、分配係数及び酸解離定数である。 D_0 の計算に必要なこれらの平衡定数を第 1 表にまとめた。多くの値は当研究室等で求められた文献値であるが、銅 (II) のトリフルオロアセチルアセトナト錯体や亜鉛 (II) のアセチルアセトナト錯体の生成定数などは抽出データに合うような定数を (1) 式に基づく非線形最小二乗法 (SALS プログラム, 東京大学) により求めた値である。第 1 図, 第 2 図に示した曲線は、第 1 表の定数から (1), (2) 式に基づいて計算された値である。

第 1 表 Equilibrium constants in the extraction of Cu(II) and Zn(II) with Hacac and Htfa from 0.1 M NaClO₄ at 25°C.

HA	Solvent	pK_{HA}	$\log P_{HA}$	Cu(II)			Zn(II)		
				$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log P_M$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log P_M$
Hacac	Heptane		-0.052 ^b			-0.745 ^e			-1.98
	CCl ₄	8.82 ^a	0.487 ^c	7.74 ^d	14.18 ^d	0.734 ^e	5.29	8.82	-0.65 ^d
Htfa	CCl ₄	6.09 ^d	-0.144 ^f	5.19	9.17	1.248 ^e	3.18 ^d	5.28 ^d	-1.84 ^d

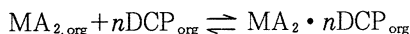
a) Ref. 4. b) Ref. 5. c) Ref. 6. d) Ref. 2. e) Ref. 3. f) Ref. 7.

一方、HA と DCP による抽出の場合は、金属イオンの分配比 (D) は次のように表わせる。

$$D = \frac{[MA_2]_{org} + \sum_n [MA_2 \cdot nDCP]_{org}}{[M^{2+}] + \sum_j [MA_j^{(2-j)+}]}$$

$$= D_0 (1 + \sum_n \beta_{ass, n} [DCP]_{org}^n) \quad (3)$$

ここで、 $\beta_{ass, n}$ は次の平衡式に対応する会合定数である。



$$\beta_{ass, n} = \frac{[MA_2 \cdot nDCP]_{org}}{[MA_2]_{org} [DCP]_{org}^n} \quad (4)$$

従って、(3)式から次の式が導かれる。

$$D/D_0 = 1 + \sum_n \beta_{\text{ass}, n} [\text{DCP}]_{\text{org}}^n \quad (5)$$

この式によって DCP による分配比の増大 D/D_0 は会合定数 $\beta_{\text{ass}, n}$ と直接関係づけられる。また、 D/D_0 と有機相中の DCP の平衡濃度 $[\text{DCP}]_{\text{org}}$ の関係から $\beta_{\text{ass}, n}$ を求めることができる。

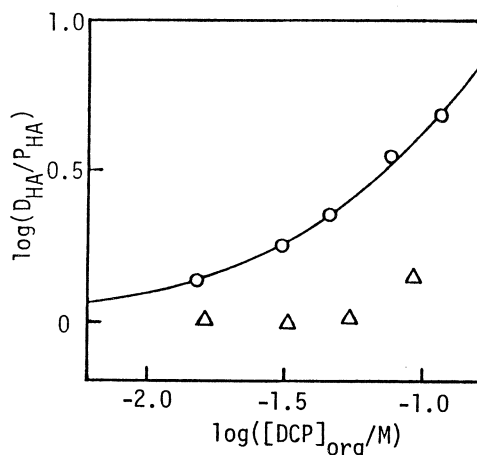
ただし、HA と DCP の共存下では、(5)式における $[\text{DCP}]_{\text{org}}$ 、及び D_0 を算出するために必要な (1)式における $[A^-]$ を正確に見積もるために、有機相における HA と DCP の相互作用を考慮する必要がある。前の研究において Hacac と DCP がヘプタン中で会合体 Hacac · i DCP ($i=1, 2$) を生成し、その会合定数 ($\beta_{\text{ass}, i}^*$) が $\log \beta_{\text{ass}, 1}^* = 1.42$, $\log \beta_{\text{ass}, 2}^* = 2.66$ であることが示された¹⁾。本研究では、四塩化炭素中の HA と DCP の相互作用を求めるために、Hacac 及び Htfa の四塩化炭素/0.10M 過塩素酸ナトリウム水溶液 (pH 3.0—3.5) 系の分配に対する DCP の効果を調べた。もし、有機相中で HA と DCP が会合定数 $\beta_{\text{ass}, i}^*$ によって会合体 HA · i DCP を生成するならば、DCP 存在下の HA の分配比 D_{HA} と HA の固有の分配係数 P_{HA} の比は (5)式に類似した次式によって表わされる。

$$D_{\text{HA}}/P_{\text{HA}} = 1 + \sum_i \beta_{\text{ass}, i}^* [\text{DCP}]_{\text{org}}^i \quad (6)$$

第3図に測定された $D_{\text{HA}}/P_{\text{HA}}$ と $[\text{DCP}]_{\text{org}}$ の関係を示す。HA にたいして大過剰量存在する DCP の有機相中の平衡濃度 (横軸) は、DCP の初濃度と別の実験で求めた分配係数 (11.6) から計算した。Hacac の分配比は DCP 濃度の上昇とともに明らかに高まっており、有機相において DCP との会合が起こっていることを示している。一方、Htfa の分配に対しては DCP はほとんど効果を与えず、Htfa—DCP 間の相互作用が無視できるほど小さいと考えられる。Hacac—DCP 系について (6)式に基づく非線形最小二乗法によって解析した結果、

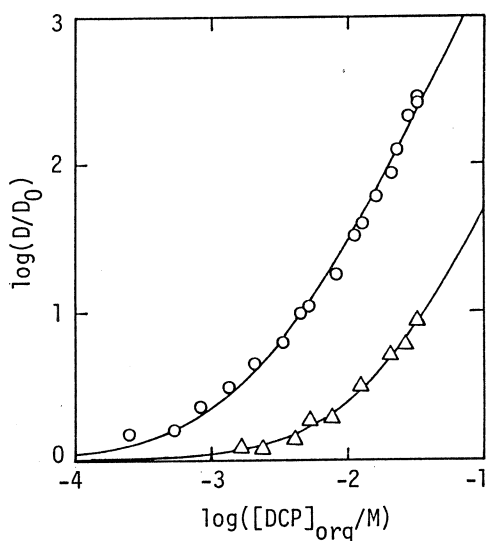
$\log \beta_{\text{ass}, 1}^* = 1.34$, $\log \beta_{\text{ass}, 2}^* = 2.01$ が得られた。なお、第3図の曲線は得られた定数による計算値であり、実験値とよく一致している。

従って Hacac—DCP 抽出系における $[\text{DCP}]_{\text{org}}$ と $[A^-]$ は Hacac, DCP それぞれの初濃度、

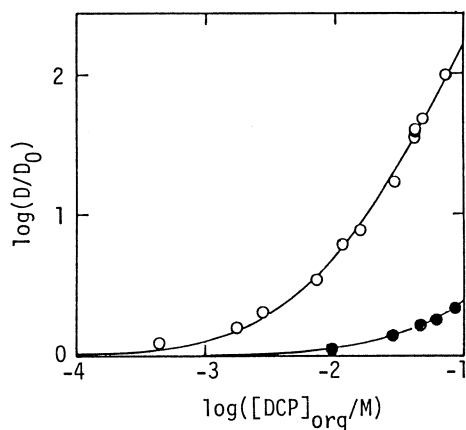


第3図 Effect of DCP concentration in carbon tetrachloride on the distribution ratio of Hacac (O) and Htfa (Δ). $[\text{HA}]_{\text{init}} = 3 \times 10^{-3} \text{M}$, pH 3.0—3.5. The solid curve indicates the calculated values from eqn.(6).

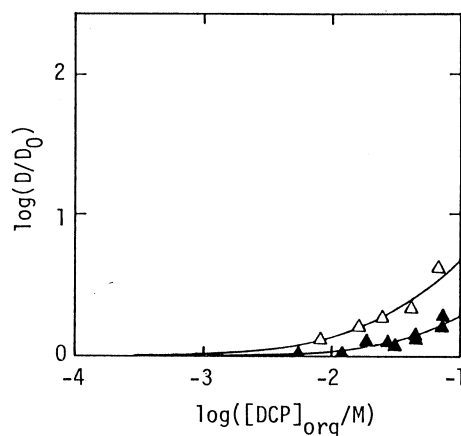
分配係数, 酸解離定数に加えて, 有機相における Hacac-DCP 間の会合定数 $\beta_{ass, i}^*$ を考慮することによって, 正確に算出できる。第4図に得られた $\log(D/D_0)$ と $\log[DCP]_{org}$ の関係を銅(II)及び亜鉛(II)の Hacac-DCP-ヘプタン抽出系について示す。いずれの金属イオンについても, その分配比は DCP 濃度の上昇とともに高まっており, プロットの傾きは2に近づいている。これは, 有機相中で金属アセチルアセトナト錯体1分子に DCP が2分子まで会合していることを示している。また, 第5図に銅(II), 第6図に亜鉛(II)の HA (Hacac, Htfa)-DCP-四塩化炭素抽出系における $\log(D/D_0)$ と $\log[DCP]_{org}$ の関係を示す。亜鉛に対する DCP の効果は, 第1図(b)によればほとんど無いように見えるが, Hacac と DCP の会合を補正した結果, 第6図に示すように亜鉛(II)-Htfa系に対してよりも大きな効果を与えていることが明らかとなった。Htfa系ではいずれの金属イオンの場合も DCP の効果は非常に小さく, 金属トリフルオロアセチルアセトナト錯体と DCP の会合は1:1の組成でしか生じていないと考えられる。第4-6図のプロットを(5)式に基づく非線形最小二乗法によって解析し, 会合定数 $\beta_{ass, n}$ を求めた。得られた定数を第2表に示す。図中の曲線は得られた会合定数による計算値であるが, 実験値によく一致している。



第4図 Effect of DCP concentration in the organic phase on the distribution ratio of Cu(II) (○) and Zn(II) (△) with Hacac in heptane. $[Hacac]_{init} = 4.1 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2} M$, pH 2.1-6.5. The solid curves indicate the calculated values from eqn. (5).



第5図 Effect of DCP concentration in the organic phase on the distribution ratio of Cu (II) with Hacac (○) and Htfa (●) in carbon tetrachloride. $[\text{Hacac}]_{\text{init}} = 1.0 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Htfa}]_{\text{init}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH 2.1–3.9. The solid curves indicate the calculated values from eqn. (5).



第6図 Effect of DCP concentration in the organic phase on the distribution ratio of Zn (II) with Hacac (△) and Htfa (▲) in carbon tetrachloride. $[\text{HA}]_{\text{init}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH 4.8–6.2. The solid curves indicate the calculated values from eqn. (5).

第2表 Association constants of the metal chelates with DCP at 25°C.

HA	Solvent	Cu (II)		Zn (II)	
		$\log \beta_{\text{ass}, 1}$	$\log \beta_{\text{ass}, 2}$	$\log \beta_{\text{ass}, 1}$	$\log \beta_{\text{ass}, 2}$
Hacac	Heptane	3.01	5.29	2.01	3.61
	CCl_4	2.43	4.14	1.56	—
Htfa	CCl_4	1.15	—	0.97	—

銅 (II) 及び亜鉛 (II) のアセチルアセトナト (acac) 錯体と DCP のヘプタン中の会合定数を, 前に求めた $\text{Be}(\text{acac})_2$ ($\log \beta_{\text{ass}, 1} = 2.47$, $\log \beta_{\text{ass}, 2} = 4.34$) や $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ($\log \beta_{\text{ass}, 1} = 2.63$, $\log \beta_{\text{ass}, 2} = 4.21$) の会合定数²⁾と比較した結果, いずれの acac 錯体に対しても DCP が 2 分子まで会合すること, そして $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の値が特に大きく, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ の値が小さいことがわかった。また, 四塩化炭素中における銅 (II) 及び亜鉛 (II) の acac 錯体及びトリフルオロアセチルアセトナト (tfa) 錯体と DCP の会合定数を, 同じく四塩化炭素中におけるこれらの金属キレートとトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) 及びリン酸トリブチル (TBP) の付加錯体生成定数 ($\beta_{s, n}$)²⁾と比較すると次のような特徴がわかる。

1) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の DCP との会合定数は、TOPO との付加錯体生成定数 ($\log \beta_{s,1}=1.28$, $\beta_{s,2}$ は観察されず) に比べてずっと大きい。一方, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ の DCP との会合定数は、TOPO との付加錯体生成定数 ($\log \beta_{s,1}=3.07$, $\log \beta_{s,2}=4.66$) より小さい, が TBP (付加錯体の生成は観察されず) より大きい。

2) $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ 及び $\text{Zn}(\text{tfa})_2$ の DCP との会合定数は、いずれも TOPO や TBP との付加錯体生成定数よりずっと小さい。

3) DCP との会合定数の大きさは、金属キレートの中心金属及びキレート配位子の種類に注目すれば、 $\text{Zn}(\text{II}) < \text{Cu}(\text{II})$, $\text{tfa} < \text{acac}$ であるが、これは中性配位子との付加錯体生成定数における序列 ($\text{Zn}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$, $\text{tfa} > \text{acac}$) とは全く逆である。

以上の事実は、これらの金属キレートの DCP との相互作用が中性配位子との相互作用とは本質的に異なることを示している。即ち、DCP は配位性を示し得る酸素原子を持っているが、これらの配位不飽和な金属キレートに対しても DCP はプロトンドナーとしてキレートの酸素原子との水素結合に働いていると考えられる。また、その水素結合による相互作用は、acac 錯体の場合、TOPO などの中性配位子の付加配位による相互作用と同等、あるいはそれ以上の大きさであるという注目すべき結果が得られた。tfa 錯体の会合定数が acac 錯体に比べて著しく小さいのは、各キレート剤の酸解離定数の差に現われているように、キレート配位子のカルボニル酸素原子の塩基性が、電子吸引性のトリフルオロメチル基を有する tfa 配位子のほうが acac 配位子よりも著しく小さいためと考えられる。また、銅 (II) キレートと亜鉛 (II) キレートの会合定数に大きな差がある原因は明らかではないが、有機相における金属キレートの構造と密接に関係していることが予想される。付加錯体生成能の大きい亜鉛 (II) キレートは有機相中でも配位水を保っている可能性があり、それが DCP の接近を立体的に妨げているのかもしれない。

§4. まとめ

銅 (II) 及び亜鉛 (II) の Hacac, Htfa による抽出に対して DCP が増大効果を与えることが見出された。その効果は、亜鉛 (II) よりも銅 (II), Htfa よりも Hacac の場合に著しく大きかった。これは、これらのキレート抽出に対する中性配位子の効果と全く異なる特徴であり、有機相における金属キレートと DCP の水素結合による会合に基づく効果と考えられる。このようなプロトンドナーの効果は、キレート抽出の新しい可能性を開拓するものとして期待される。

本研究を行うにあたり、御協力を賜わった東北大学理学部原子核理学研究施設の榎本和義助手ならびにマシングループの皆様に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 勝田正一：修士論文 東北大学 1989.
- 2) T. Sekine and N. Ihara: Bull. Chem. Soc. Jpn. **44** (1971) 2942.
- 3) H. Imura and N. Suzuki: Talanta **32** (1985) 785.
- 4) J. Rydberg: Svensk Kem. Tidskr. **65** (1953) 37; Chem. Abstr. **47** (1953) 10968h.
- 5) H. Watarai and N. Suzuki: Bull. Chem. Soc. Jpn. **52** (1979) 2778.
- 6) H. Watarai and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem. **40** (1978) 1909.
- 7) T. Omori, T. Wakahayashi, S. Oki and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem. **26** (1964) 2255.

光量子照射各種金属材料中の誘導 残留放射能に関する研究(3)

—ステンレス鋼中の残留放射能と
それによる被ばく線量評価—

金研, 核理研*

駒 義和・三頭聡明・原 光雄

八木益男・榎本和義*

§1. はじめに

核融合炉構造材料の開発は、炉および周辺設備のメンテナンスや廃棄処分を前提として行われている。そこで、核融合炉のモデル設計に対処するため、構造材料の誘導残留放射能やそれによる線量計算などが数多く行われている^{1,2,3)}。しかし、その多くは核データライブラリをもとにしたシミュレーションであり、14 MeV 中性子を材料試料に直接照射して実験的に誘導放射能を測定し、モデル計算との差異を検討したものはまだ極めて少ない⁴⁾。

一方、電子線加速器も設計段階で誘導残留放射能や被ばく線量を評価することが望まれるのは同様であるが、基礎的なデータが不足しているため、その誘導放射能を評価することは困難な現状にある。

これまでのわれわれの報告^{5,6)}においては、誘導残留放射能の生成量を検討してきたが、被ばくに直接関係する線量についての評価はまだ行ってこなかった。そこで今回は、公定値の得られているステンレス鋼を試料に選び、被ばく管理の基本となる1 cm 線量当量率を計算し、その合金組成との相関について考察した。

§2. 実験方法

2.1 照射試料

照射試料には、日本鉄鋼協会の機器分析用鉄鋼標準試料のステンレス鋼シリーズ(JSS 650-655)を用いた。添付された公定値は第1表の通りである。

第1表 照射試料組成 (重量%)。

(wt%)

JSS No.	650 - 11 SUS 430	651 - 11 SUS 304	652 - 11 SUS 316	653 - 11 SUS 309S	654 - 11 SUS 310S	655 - 11 SUS 347
C	0.042	0.013	0.039	0.042	0.049	0.040
Si	0.38	0.42	0.40	0.049	0.39	0.67
Mn	0.55	1.70	1.71	0.95	1.68	1.77
P	0.023	0.035	0.030	0.023	0.025	0.028
S	0.0026	0.0025	0.0055	0.0185	0.0041	0.0056
Ni	0.30	10.11	11.15	13.50	18.80	9.41
Cr	16.66	18.47	16.85	22.26	24.74	17.47
Mo	0.044	0.16	2.13	0.014	0.101	0.096
Cu	0.023	0.39	0.14	—	0.083	0.12
Al	—	0.005	—	—	—	0.017
Co	—	0.17	0.22	0.013	0.26	0.21
N	0.0129	0.0198	0.0144	0.0324	0.0219	0.0119
Nb	—	—	—	—	—	0.54

試料は、35mm ϕ \times 30mmの円柱状の状態で購入し、切削、圧延して直径1cmの円板に打ち抜き、厚さ10 μ mのアルミニウム箔で包んで照射した。ビームモニターとして、厚さ40 μ m、純度99.99%のNi箔を同じ直径の円板に打ち抜いて用いた。

これら試料およびビームモニターは共に石英管に常圧封入し、照射ターゲットとした。

2.2 照 射

照射は、20, 30, 60MeVの3種類の電子加速エネルギーについて行った。それらの照射条件を第2表に示す。

第2表 照 射 条 件。

Energy (MeV)	Date	Time	Current
20	1990 4/23	12:40-16:40	~75 μ A
30	1990 5/21	17:02-18:02	~90 μ A
60	1990 4/23	17:35-18:05	~80 μ A

2.3 ガンマ線スペクトル測定および生成量の計算

ガンマ線スペクトルは、高純度 Ge 検出器を用いて照射終了後約 1 カ月経過するまで、非破壊で測定した。生成核種は、その半減期と測定されたガンマ線のエネルギーにより同定した。

生成量は、照射終了の時点での比放射能として求めた。親娘関係のある核種は照射中の成長も考慮し、それぞれ、1000時間当りの照射における生成量に換算した。

2.4 1 cm 線量当量率の計算

被ばく線量の評価は 1 cm 線量当量率について評価した。今回の計算では、線源は点線源であると仮定し、線源から 1 m の距離での線量率を求めた。

空気中における吸収線量率 D ($\text{Gy}/\text{s} = \text{J}/\text{kg} \cdot \text{s}$) は、

$$D = \phi \cdot B \cdot \mu_{\text{abs}} \cdot E$$

と表され、1 cm 線量当量率 H (Sv/s) は、変換係数 f (Sv/Gy) を用いて、

$$H = \phi \cdot f \cdot B \cdot \mu_{\text{abs}} \cdot E$$

となる。ここで、

$$\phi = \text{ガンマ線束} \quad (\text{n}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$\mu_{\text{abs}} = \text{質量エネルギー吸収係数} \quad (\text{m}^2/\text{kg})$$

$$E = \text{ガンマ線エネルギー} \quad (\text{J})$$

$$B = \text{ビルドアップ係数}$$

である。ビルドアップ係数 B には、吸収体 (空気) の厚さを r (cm) として Berger の式

$$B = 1 + \alpha \mu_{\text{att}} r \{ \exp(\beta \mu_{\text{att}} r) \}$$

を用いて計算した⁷⁾。

線源から r (m) の地点でのあるエネルギーのガンマ線束 ϕ は、

$$\phi = \frac{1}{4 \pi r^2} \cdot A \cdot a \cdot \exp(-\mu_{\text{att}} \cdot r)$$

と書ける。ここで、

$$\mu_{\text{att}} = \text{空気中の全減弱係数} \quad (\text{m}^{-1})$$

$$A = \text{線源強度} \quad (\text{Bq})$$

$$a = \text{ガンマ線の放出率}$$

である。ゆえに、1 cm 線量当量率 H は、

$$H = \frac{1}{4 \pi r^2} \cdot A \cdot a \cdot \exp(-\mu_{\text{att}} \cdot r) \cdot f \cdot B \cdot E \cdot \mu_{\text{abs}}$$

と書き直せる。

線源から放出される全てのガンマ線についての総和は次の式により計算できる。

$$H = \frac{1}{4 \pi r^2} \cdot \sum_i A_i \sum_j a_j \cdot \exp(-\mu_{att,j} \cdot r) \cdot f_j \cdot B_j E_j \cdot \mu_{abs}$$

ここでは、エネルギーが10keV以上であるガンマ線およびエックス線を計算の対象とした⁸⁾。1 cm 線量当量率への換算には、被ばく管理に実際に用いられる可能性の高い科学技術庁告示を利用した。

§3. 結果と考察

3.1 1 cm 線量当量率の減衰曲線

1 cm 線量当量率の減衰の様子を、JSS 650 と JSS 652 の 2 つの試料の、20MeV と 60MeV 照射におけるそれぞれの場合について計算し、得られた結果は第1から2図に示した。線源との距離は1 m、単位は [μ Sv/h/g] とした。

JSS 650 は低 Ni の SUS 430 であり、JSS 652 は SUS 316 である。20MeV 照射の場合では、第1および2図に見られように、照射終了直後において、⁵⁷Ni の寄与が最も大きく、10日程度経過すると⁵¹Cr と⁵⁴Mn の影響が大きくなる。

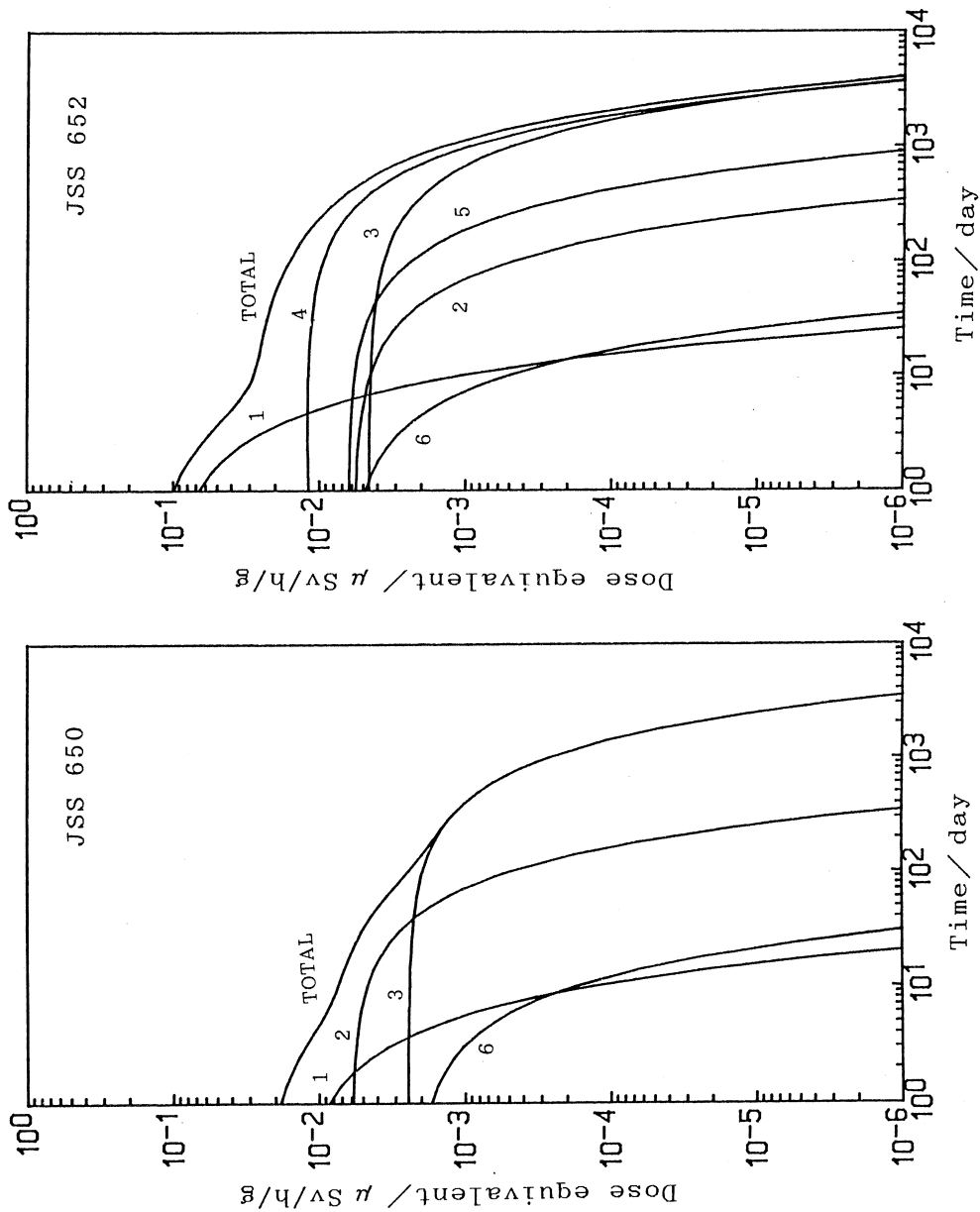
60MeV 照射の場合は第3および4図に見られるように、Ni の添加の有無によって様子が著しく変わってくる。Ni が添加されていない JSS 650 (SUS 430) では、照射終了直後から⁵⁴Mn が支配的であり、主成分の Cr が寄与するのみである。しかし、JSS 652 (SUS 316) では、第4図に見られるように、⁵⁷Ni が照射直後に最大であるのは20MeV と同じであるが、⁵¹Cr と⁵⁴Mn の寄与に加えて、⁵⁷Co、⁵⁶Co、⁵⁸Co などの Co の放射性同位元素の寄与が線量率に大きく影響している。

3.2 Co および Ni の放射性同位体の生成要因

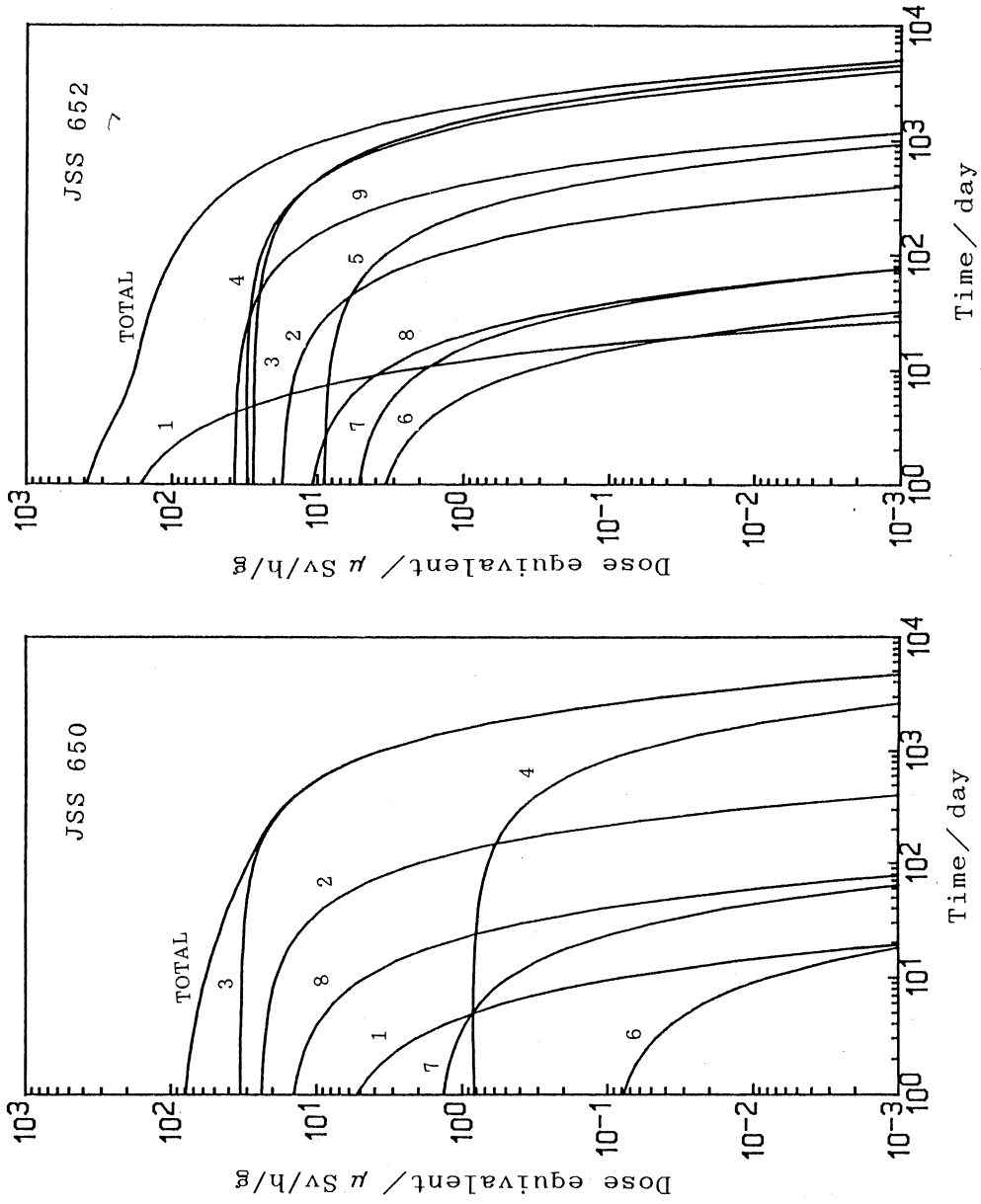
⁵⁷Ni と⁵⁶Ni は、試料中の Cu の濃度が低いので、主に⁵⁸Ni の (γ , n) 反応、(γ , 2n) 反応からそれぞれ生成するものと推測できる。しかし、Co の放射性同位元素は、Ni による⁵⁸Ni (γ , p) や⁶⁰Ni (γ , pn) などの反応によって生成する。従って、Ni の濃度が生成要因を考える上で重要となる。

前回の報告では、照射条件の異なる照射試料中の放射性核種の生成量を比較するために、当量光子の概念を利用して任意試料中の生成核種の試料重量当りの断面積を定義する試みを行った。そこで定義した断面積は、複数の元素からなる照射試料中に生成した核種が、その反応過

- 1: Ni-57
- 2: Cr-51
- 3: Mn-54
- 4: Co-57
- 5: Co-58
- 6: Mo-99

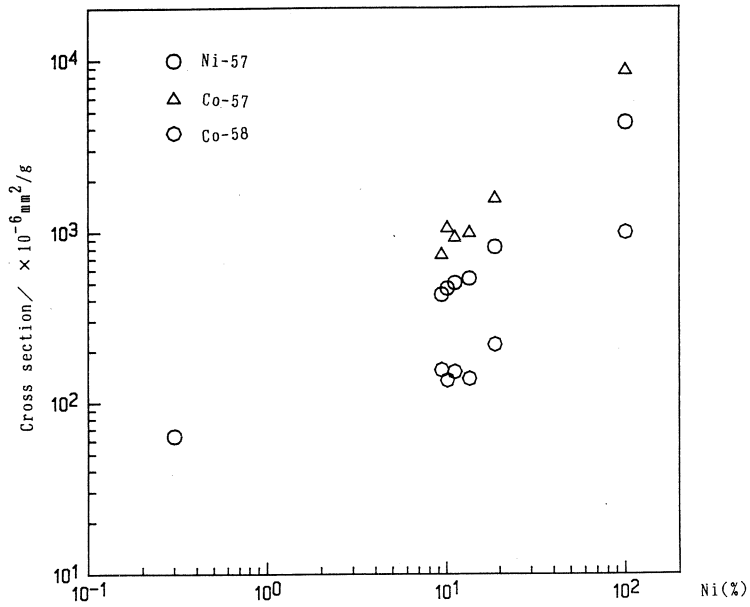


第1図 20MeV 制動放射の1000時間照射におけるJSS 650, JSS 652
試料の線量当量率の減衰曲線 ($\mu\text{Sv/h/g}$)。

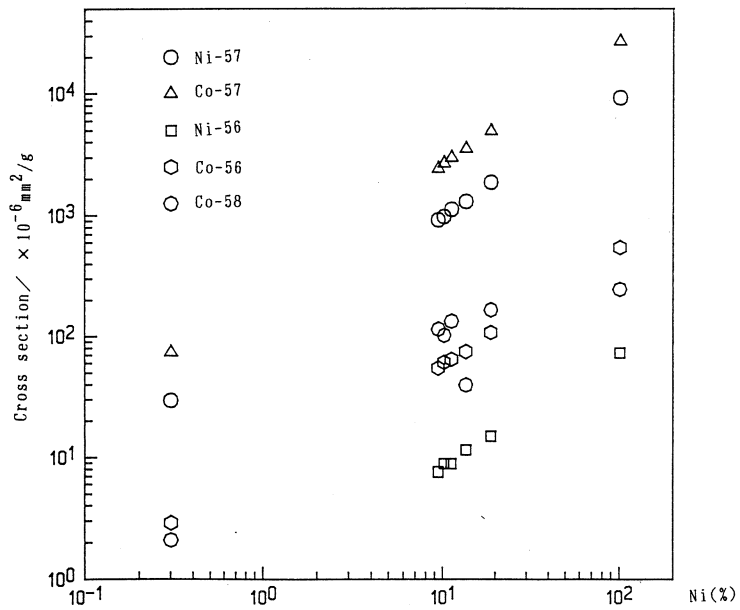


- 1: Ni-57
- 2: Cr-51
- 3: Mn-54
- 4: Co-57
- 5: Co-58
- 6: Mo-99
- 7: Ni-56
- 8: Mn-52
- 9: Co-56

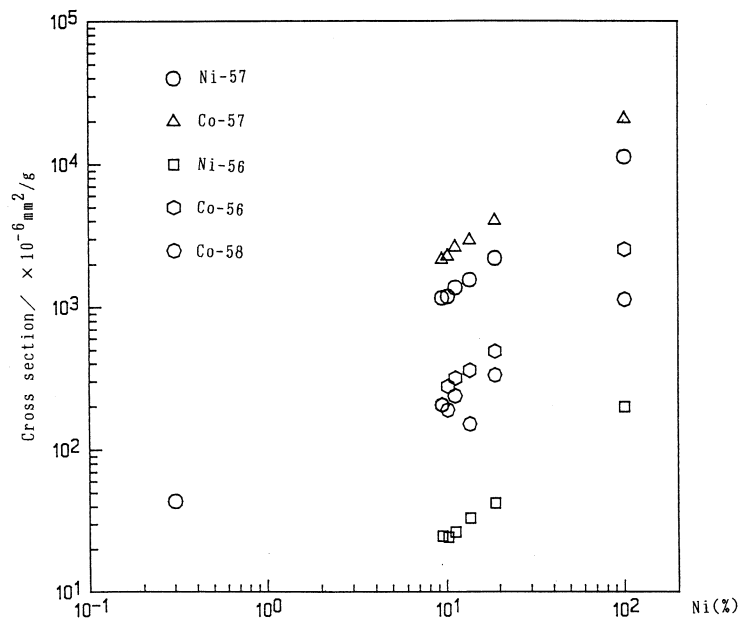
第2図 60MeV 制動放射の1000時間照射におけるJSS 650, JSS 652 試料の線量当量率の減衰曲線 (μ Sv/h/g)。



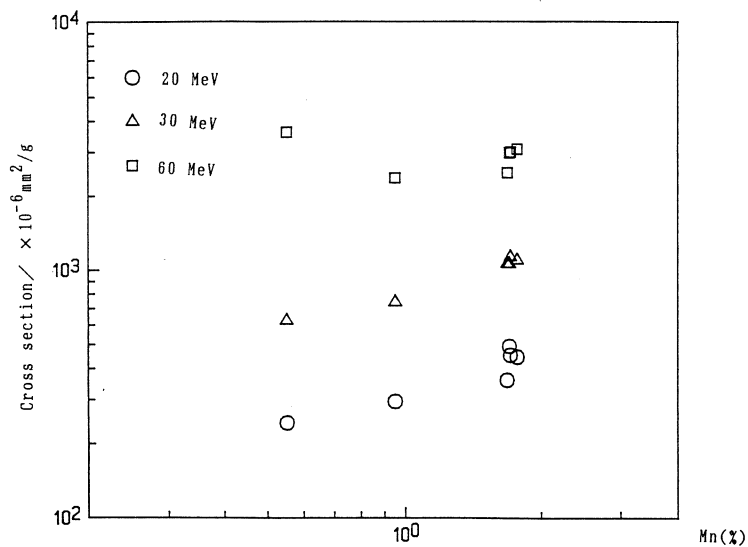
第3図 20MeV 照射での Ni および Co の放射性同位体の生成断面積 ($\times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{g}$)。



第4図 30MeV 照射での Ni および Co の放射性同位体の生成断面積 ($\times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{g}$)。



第5図 60MeV照射でのNiおよびCoの放射性同位体の生成断面積 ($\times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{g}$)。



第6図 20, 30, 60MeV照射でのMn-54の生成断面積 ($\times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{g}$)。

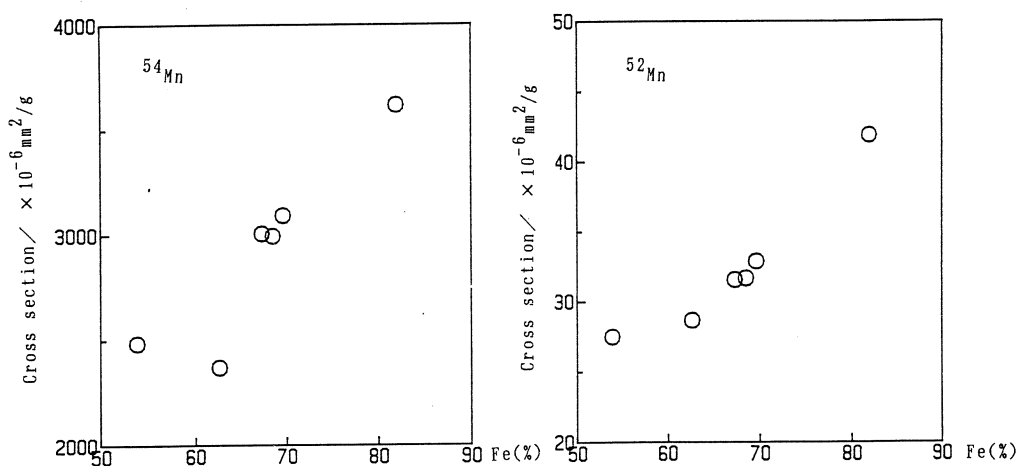
程によらず単一の元素から生成ものとするならば、それはターゲット元素の濃度に依存する。

それぞれの照射エネルギーでの、 ^{57}Ni 、 ^{56}Ni 、 ^{57}Co および ^{56}Co の生成断面積と Ni の含有量との関係を、第3から5図に示した。いずれの核種もその生成量が Ni の濃度に依存していることが認められる。すなわちステンレス材料では、Ni と Co の放射性同位体は主として Ni より生成しており、1 cm 線量当量率を低く抑えるためには、Ni の含有量を最小限に制限することが最も効果的であることがわかる。

3.3 Mn の放射性同位体の生成要因

^{54}Mn は、照射終了後数年経ると、被ばくに最も寄与する核種となる。

^{54}Mn の生成断面積と Mn の濃度との相関を第6図に示した。20および30MeV では Mn の濃度に比例しており、 $^{55}\text{Mn} (\gamma, n) ^{54}\text{Mn}$ により生成するものが大部分であることがわかる。しかし、60MeV では Mn の濃度との相関は認められず、第7図に示すように、Fe の濃度と良い相関がみられる。同様のことは、第7図のように ^{52}Mn の生成断面積についても言える。



第7図 60MeV照射でのMn-54およびMn-52の生成断面積 ($\times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{g}$)。

§4. おわりに

今回計算した1 cm 線量当量率は、試料が点線源であると仮定している。1 cm 線量当量率には低エネルギーの光子の寄与が大きい、厚さのある現実の材料中での減衰は考えていないために線量を過大に見積もっている可能性がある。そのため核種間の寄与は変化する可能性がある。今後は、数 mm から数 cm 程度の厚さの材料を想定した評価も検討したい。

参 考 文 献

- (1) F. M. Mann : Fusion Technol. **6** (1984) 273.
- (2) M. Okada, T. Noda, F. Abe : J. Nucl. Mater. **169** (1989) 249.
- (3) S. Cierjacks, Y. Hino : J. Nucl. Mater. **170** (1990) 134.
- (4) K. Oishi, Y. Ikeda, C. Konno, T. Nakamura : Fusion Technol. **18** (1990) 291.
- (5) 三頭聡明・駒義和・八木益男・榎本和義 : 核理研研究報告 **22** (1989) 62.
- (6) 駒義和・三頭聡明・八木益男・榎本和義 : 核理研研究報告 **23** (1990) 97.
- (7) A. B. Chilton, C. M. Eisenhauer, G. L. Simmons : Nucl. Sci. Eng. **73** (1980) 97.
- (8) E. Browne, R. Firestone : *Table of Radioactive Isotopes* (John Wiley & Sons, 1986).

標準添加内標準法による鉄鋼中の 微量元素の光量子放射化分析

金研, 核理研*

長谷川大輔・原 光雄

榎本和義*・八木益男

In order to examine an effective application of the internal standard method coupled with the standard addition method, determination of Ti, Cr, Mn, Co, Ni, As, Zr, Nb, Mo, Sn and Sb in steels in the JSS minor elemental series (JSS 168-6~175-6) and stainless steels (JSS 650-11~655-11) has been studied fundamentally by instrumental photon activation analysis irradiating 20 and 30 MeV bremsstrahlung. As results, it was confirmed that concentrations of 11 trace elements in above steels can be determined accurately and precisely, and that the reasonable multielement determination free from interference reactions can also be achieved by irradiating 20 MeV bremsstrahlung.

§1. 序 論

物質中の微量成分元素の特性に関する研究を行うには放射化分析は非常に有効な方法であり、様々な方法が検討されてきている。八木・榎本らによって報告されてきた標準添加内標準法¹⁾は、試料に定量目的元素を一定量添加したものを比較試料とするため、照射や測定時におけるマトリックス効果が相殺でき、さらに試料内に存在する元素を内標準として照射線量をモニターするため、照射線量が正確に求められ、かつ、それは自動補正されるという特徴を持つ。それ故、この方法は高精度微量分析に、そして多元素同時定量に効果的に利用できる²⁻¹¹⁾が、日常定量法としてよりはむしろ標準試料の調製といった精度、正確さに重点を置いた定量法として利用された場合、特にその真価が発揮される。既に多くの試料について本法が適用され、その有効性が確かめられてきたが、本研究ではさまざまな鉄鋼試料（微量元素鋼、ステンレス鋼）にそれを適用し、電子加速エネルギー20MeVおよび30MeVの制動放射による微量元素の光量子放射化分析を試みた。

§2. 実 験

2.1 試料と試薬

試料は日本鉄鋼協会の微量元素シリーズB (JSS 168-6~175-6) と、ステンレス鋼シリーズ (JSS 650-11~655-11) を用い、厚さ0.3mmの薄板に圧延加工した。また、各定量目的元素の標準添加用の標準溶液は、市販の原子吸光分析用標準溶液を用いた。

2.2 照射試料の作製

薄板から約500mg秤取した試料はエッチングした後、テフロン製のつぼ内で微量元素鋼シリーズでは1:1硝酸5ml, ステンレス鋼シリーズでは王水5mlに溶解した。溶解する際、比較標準試料には定量する元素の標準溶液の各一定量を加えた。また、微量元素鋼シリーズでは、この時内標準元素としてセリウムを加えた。この溶液は一旦蒸発し、4M硝酸とテトラエチルシリケートを各5ml加えゲル化した。これを電子レンジで蒸発乾固させ、さらに電気炉中で450°C、2時間加熱脱水し粉末化させた。その粉末の一部を秤取し、高純度アルミニウム箔で包み直径10mmのペレット状に成型し、比較標準試料とした。(各試料3個づつ作製)

また、試料自身は、標準溶液の添加を行うことなく同様に処理し、照射試料とした。

これらの試料は、一端を封じた石英管に交互に封入し、石英綿をつめて固定した後、導入端を常圧で封じ、照射アンプルとした。

2.3 照射

電子加速エネルギー20MeVと30MeV, 平均電流70~120 μ Aの電子線を厚さ2mmの白金板で制動輻射に転換し、試料照射に用いた¹²⁾。照射時には、照射アンプルを水冷式照射ホルダー内の白金コンバーターの後方に固定し、20MeV照射では4時間、30MeV照射では2時間照射した。

2.4 放射能測定

照射終了後、各試料は新しい高純度アルミニウム箔で再包装し、放射線測定用のサンプルホルダーに装着した。ガンマ線測定は、高純度ゲルマニウム検出器、多重波高分析器、マイクロロボット、およびパーソナルコンピューターで構成された自動測定装置を用いて行った^{4,13)}。

測定は、照射の翌日から約1ヶ月にわたり繰り返し行い、定量にはガンマ線のSN比が最適になっているもの(約3日後と10日後)を用いることにした。

2.5 データ解析

自動測定によって得られたスペクトルは、ガンマ線ピーク面積解析プログラムによって解析した。ガンマ線ピーク面積の算定方法は以下の点に注意して行った。

①チャンネル数に対するエネルギー較正を行う、②ガンマ線ピーク面積を計算する、③核データ(ガンマ線エネルギーや半減期等)を用い、減衰曲線を描き核種を同定する、④定量しようとする核種を選定する、⑤妨害がある核種は、妨害の寄与を除く。⑥定量計算プログラムを用いて、定量計算を行う。

§ 3. 結果と考察

3.1 定量に用いた核種

定量した核種は、微量元素鋼シリーズではTi, Cr, Mn, Co, Ni, As, Zr, Nb, Mo, Sn およびSbの11元素, ステンレス鋼シリーズではMn, Co, Ni, NbおよびMoの5元素である。

その定量元素及び内標準元素から生成する放射性核種のうち, ①主に (γ , n) 反応によって生成し, その生成収率の大きいもの, ②半減期が比較的長い (> 1 day) もの, ③検出しやすいガンマ線を放出するもの, を測定対象核種として選んだ。定量に用いた核種, およびそれらの核データは第1表に示した¹⁴⁾。

第1表 Available photon induced nuclear reactions for the interesting elements and two internal standards.

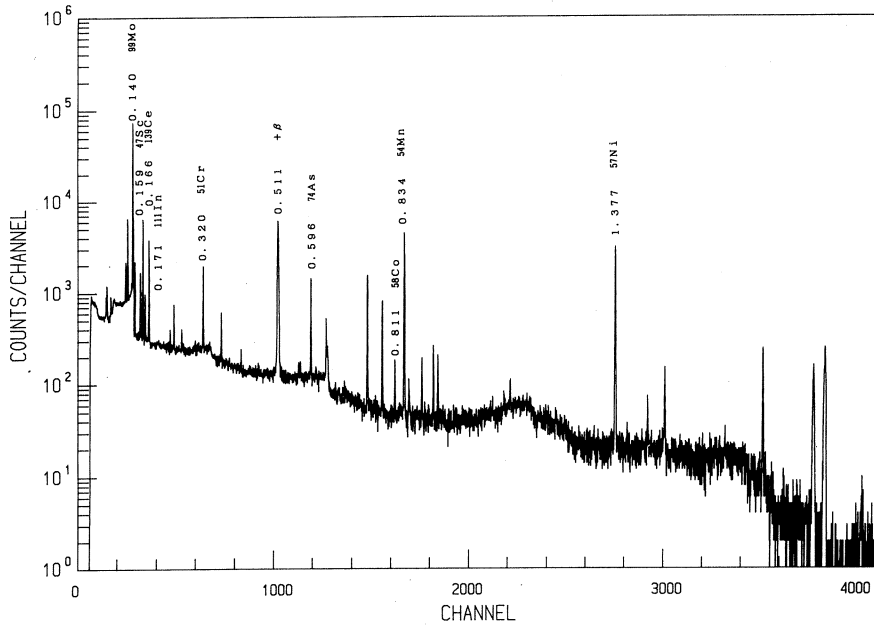
Element	Target nuclide (abundance, %)	Reaction	Product nuclide	Half-life	Principal γ -ray(MeV)	Q-Value (MeV)
Mn	⁵⁵ Mn(100)	(γ , n)	⁵⁴ Mn	312.2d	0.835	-10.2
Ni	⁵⁸ Ni(68.27)	(γ , n)	⁵⁷ Ni	1.503d	1.377	-12.2
Cr	⁵² Cr(83.79)	(γ , n)	⁵¹ Cr	27.704d	0.320	-12.0
Mo	¹⁰⁰ Mo(9.6)	(γ , n)	⁹⁹ Mo	2.7477d	0.140	- 8.3
Ti	⁴⁸ Ti(73.7)	(γ , p)	⁴⁷ Sc	3.341d	0.159	-11.5
As	⁷⁵ As(100)	(γ , n)	⁷⁴ As	17.78d	0.596	-10.2
Sn	¹¹² Sn(1.0)	(γ , p)	¹¹¹ In	2.807d	0.171	- 7.0
Co	⁵⁹ Co(100)	(γ , n)	⁵⁸ Co	70.916d	0.811	-10.5
Zr	⁹⁰ Zr(51.4)	(γ , n)	⁸⁹ Zr	3.268d	0.909	-12.0
Sb	¹²³ Sb(42.7)	(γ , n)	¹²² Sb	2.70d	0.564	- 9.0
Nb	⁹³ Nb(100)	(γ , n)	^{92m} Nb	10.15d	0.934	- 8.8
Ce	¹⁴⁰ Ce(88.5)	(γ , n)	¹³⁹ Ce	137.7d	0.166	- 9.2
Fe	⁵⁴ Fe(5.8)	(γ , pn)	⁵² Mn	5.591d	0.744	-18.7

内標準元素としては, 微量元素鋼シリーズでは添加したCeを使用した。これは, 上述の3つの理由の他, Ceが試料に含まれていない, また低エネルギーのガンマ線を放出するので全体のバックグラウンドを上げることがないため選ばれたものである。また, 30MeV照射においては, このCeのほかにマトリックスであるFeも内標準元素とした。一方, ステンレス鋼シリーズでは, 試料中に含まれているCrを内標準元素として利用した。

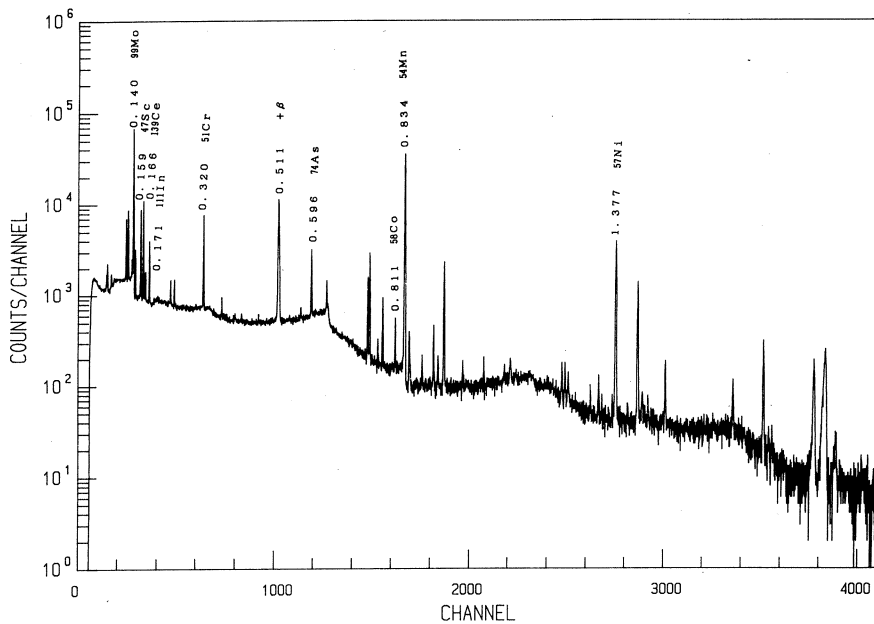
3.2 ガンマ線スペクトル

20MeV, 30MeV照射によって得られたガンマ線スペクトルの一例は第1図～第2図に示し

た。利用した定量目的元素のガンマ線は、 ^{99}Mo : 0.140MeV, ^{47}Sc : 0.159MeV, ^{139}Ce : 0.166 MeV, ^{111}In : 0.171MeV, ^{51}Cr : 0.320MeV, ^{74}As : 0.596MeV, ^{58}Co : 0.811MeV, ^{54}Mn : 0.835



第1図 Gamma-ray spectrum of JSS 169-6 : irradiated with 20MeV bremsstrahlung (after 3 days).



第2図 Gamma-ray spectrum of JSS 169-6 : irradiated with 30MeV bremsstrahlung (after 3 days).

MeV, ^{57}Ni : 1.377MeVである。図から20MeV照射の方がバックグラウンドのレベルが下がり各核種のピークがはっきり判別できることがわかる。

3.3 妨害となる核反応・核種

妨害となる核反応, および核種は第2表に示した。妨害となる核反応としては, 定量目的核種と同一の核種が異なる元素から生成するものと, ほぼ同じエネルギーのガンマ線を放出する異なった核種が生成するものがある。

第2表 Interfering reactions with several interesting nuclides.

Nuclide determined	Interfering reaction			
	Target nuclide (abundance, %)	Reaction	Product nuclide	Q-value (MeV)
$^{51}\text{Cr}(0.320\text{MeV})$	$^{56}\text{Fe}(91.7)$	$(\gamma, \alpha n)$	^{51}Cr	-19.7
$^{54}\text{Mn}(0.834\text{MeV})$	$^{56}\text{Fe}(91.7)$	(γ, pn)	^{54}Mn	-18.2
$^{92m}\text{Nb}(0.934\text{MeV})$	$^{54}\text{Fe}(5.8)$	(γ, pn)	^{52}Mn (0.936MeV)	-18.7
$^{58}\text{Co}(0.811\text{MeV})$	$^{60}\text{Ni}(26.1)$	(γ, pn)	^{58}Co	-20.0
	$^{58}\text{Ni}(68.3)$	$(\gamma, 2n)$	^{56}Ni (0.812MeV)	-22.5

同一の核種が異なる元素から生じるものとしては, マトリックスである鉄の $^{56}\text{Fe}(\gamma, \alpha n)$ 反応から生成する ^{51}Cr によるCrの定量に対する妨害と, $^{56}\text{Fe}(\gamma, pn)$ 反応から生成する ^{54}Mn によるMnの定量に対する妨害がある。また, ほぼ同じエネルギーのガンマ線を放出する異なった核種が生成するものとしては, $^{54}\text{Fe}(\gamma, pn)$ 反応から生成する ^{52}Mn によるMnの定量に対する妨害がある。これは0.936MeVのガンマ線を放出し, ^{92m}Nb の0.934MeVのガンマ線と重複する。Coの定量に用いる ^{58}Co (γ 線: 0.811MeV)は, $^{60}\text{Ni}(\gamma, pn)$ 反応から生成する ^{58}Co による妨害と, $^{58}\text{Ni}(\gamma, 2n)$ 反応から生成する ^{56}Ni (γ 線: 0.812MeV)による妨害を受ける。これらは, 照射時にNi, Feを各々照射し, ピーク面積比からそれぞれの妨害の寄与分を求め, それを差し引くことにより補正することにした。また, 20MeV照射における定量においては, 妨害核種生成核反応のQ値が20MeV近傍にあるため, ほとんど妨害されないことが認められたので補正は行わないことにした。

3.4 定量計算

標準添加内標準法による定量式は,

$$W_A = W_A^* / [(R^*/R) - 1]$$

第3表 Analytical results of JSS 169-6 and 170-6 samples.

Sample	Element	Concentration of element (ppm)		
		20MeV	30MeV	Certified
JSS 169-6	Ti	117 ± 4	115 ± 9	120
	Cr	995 ± 27	913 ± 20	960
	Mn	4095 ± 121	4069 ± 375	4100
	Co	32 ± 1	30 ± 1	—
	Ni	508 ± 20	476 ± 9	470
	As	53 ± 5	46 ± 1	50
	Zr	ND	ND	—
	Nb	ND	ND	—
	Mo	706 ± 23	706 ± 29	690
	Sn	105 ± 4	108 ± 5	120
	Sb	ND	ND	—
JSS 170-6	Ti	1116 ± 5	987 ± 41	1030
	Cr	479 ± 26	403 ± 30	420
	Mn	4163 ± 126	3456 ± 323	4100
	Co	ND	ND	—
	Ni	772 ± 26	708 ± 36	770
	As	317 ± 4	313 ± 9	310
	Zr	ND	ND	—
	Nb	ND	ND	—
	Mo	101 ± 3	100 ± 9	100
	Sn	659 ± 60	604 ± 27	660
	Sb	ND	ND	—

ND ; not detected

という簡単な式で表される。ここで、 $W_A(g)$ は定量目的元素の濃度、 $W_A^*(g)$ は添加した元素の量である。また、 R および R^* は定量に使用したガンマ線と内標準ガンマ線との分析試料でのピーク面積比と、比較標準試料のそれである。

3.5 定量結果

定量は、微量元素鋼シリーズではJSS 169-6, 170-6, 171-6, 173-6 および 175-6, ステンレス鋼シリーズではJSS 650-11, 652-11, 653-11 および 655-11 について行った。

定量値は、1シリーズ3個の試料の平均値を標準偏差で示した。定量結果および日本鉄鋼協会の標準値を第3表～第6表に示した。

第4表 Analytical results of JSS 171-6 and 173-6 samples.

Sample	Element	Concentration of element (ppm)		
		20MeV	30MeV	Certified
JSS 171-6	Ti	514 ± 14	464 ± 53	460
	Cr	720 ± 39	652 ± 61	700
	Mn	4310 ± 41	4151 ± 492	4100
	Co	***	22 ± 1	—
	Ni	1063 ± 93	1016 ± 108	1010
	As	471 ± 9	424 ± 29	460
	Zr	ND	ND	—
	Nb	ND	ND	—
	Mo	435 ± 24	380 ± 10	390
	Sn	381 ± 33	265 ± 72	390
	Sb	ND	ND	—
JSS 173-6	Ti	24 ± 2	20 ± 1	—
	Cr	ND	ND	—
	Mn	4269 ± 140	3720 ± 433	4100
	Co	387 ± 3	385 ± 11	380
	Ni	ND	ND	—
	As	ND	ND	—
	Zr	173 ± 5	165 ± 8	160
	Nb	300 ± 9	277 ± 9	300
	Mo	ND	ND	—
	Sn	ND	ND	—
	Sb	51 ± 2	51 ± 1	51

ND ; not detected, *** ; not determined

20MeV照射での結果については、定量値、精度とも良好な値が得られたが、30MeV照射の場合、特に妨害のある元素(Cr, Mn, Co, Nb)については、定量値、精度ともバラつきが認められた。例えば微量元素鋼シリーズのJSS 170-6でのMnの場合、20MeVでは定量値、精度ともよい結果が得られたが、30MeVにおいては定量値、精度ともあまりよい結果は得られていない。また、同様なことは他の試料についても見られた。

微量元素鋼シリーズの定量においては、日本鉄鋼協会の標準値が与えられていない元素も定量できた(JSS 169, 171 : Co, JSS 173 : Ti, JSS 174 : Ti, Cr)。ステンレス鋼シリーズの、JSS 653におけるCoの定量は、妨害となるNiがこの試料にはCoの約1,000倍含まれていたため

第5表 Analytical results of JSS 174-6 and JSS 175-6 samples.

Sample	Element	Concentration of element (ppm)		
		20MeV	30MeV	Certified
JSS 174-6	Ti	***	31 ± 1	—
	Cr	***	14 ± 4	—
	Mn	4240 ± 128	3439 ± 586	4100
	Co	279 ± 4	259 ± 14	280
	Ni	ND	ND	—
	As	ND	ND	—
	Zr	206 ± 5	183 ± 12	200
	Nb	197 ± 6	180 ± 20	200
	Mo	ND	ND	—
	Sn	ND	ND	—
	Sb	94 ± 2	93 ± 3	101
JSS 175-6	Ti	ND	ND	—
	Cr	ND	ND	—
	Mn	4528 ± 73	4928 ± 1218	4100
	Co	135 ± 9	131 ± 7	130
	Ni	ND	ND	—
	As	ND	ND	—
	Zr	422 ± 17	397 ± 21	390
	Nb	110 ± 5	63 ± 18	100
	Mo	ND	ND	—
	Sn	ND	ND	—
	Sb	207 ± 6	198 ± 5	190

ND ; not detected, * * * ; not determined

実施できなかった。

ここで妨害のある元素の例として、微量元素シリーズのNbの20MeVと30MeVの定量値を標準値に対してプロットしたものを第3図に示した。これによると、30MeVではNbの含有量が少ない場合ほど妨害を受けやすく、定量値の精度、正確さが劣っていることがわかる。また、一例としてJSS 169の定量結果を標準値に対してプロットし、それを第4図に示した。標準値に対して勾配1の関係が得られ、50~4,000ppmの濃度範囲のこのような元素については、正確な定量ができたことがわかった。さらに、バックグラウンドの3σで各種元素の検出限界を求め、それを第4図に示した。微量元素シリーズでは、20MeV、30MeVで顕著な差はみられ

第6表 Analytical results of some samples in the JSS stainless steel series.

Sample	Element	Concentration of element (ppm)		
		20MeV	30MeV	Certified
JSS 650-11	Mn	5492±106	5449±527	5500
	Ni	2962±135	2892±115	3000
	Mo	428±14	452±8	440
JSS 652-11	Co	***	2142±208	2200
JSS 653-11	Mo	***	134±3	140
	Co	***	***	130
JSS 655-11	Mo	1015±28	1039±52	960
	Co	2188±54	1999±307	2100
	Nb	5147±22	5076±7	5400

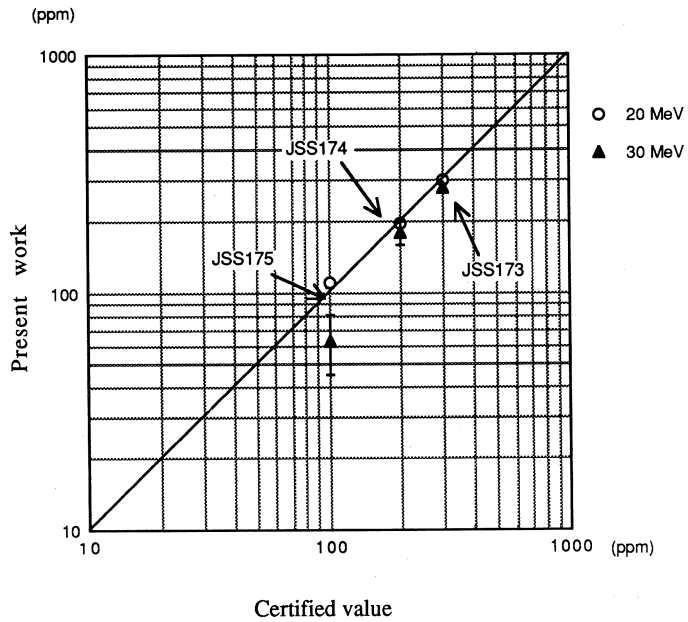
*** ; not determined

なかったが、30MeVの方が検出感度は若干よい傾向を示した。ステンレス鋼シリーズについては示してないが、Niの含有量が検出限界に大きく影響し、Niの含有量が1%から15%に変わると検出限界は一桁程度低下することがわかった。

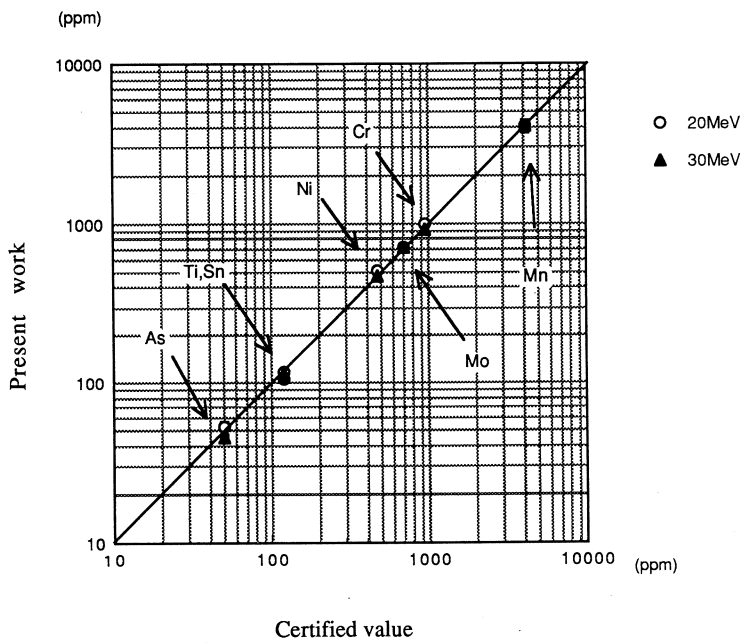
3.6 20MeV照射、30MeV照射での定量結果の比較と考察

20MeV照射においては、全体的に放射性核種の生成量が低下するため感度も30MeV照射にくらべ低下する。そのため、照射時間や測定時間を長くする必要が生じた。反面、バックグラウンドが下がり、妨害の考慮も不必要となったため30MeV照射において定量しにくい元素の定量が容易に実施できるようになった。その結果、定量値の精度は一部を除き、相対偏差6%以内という極めて良好な結果が得られた。

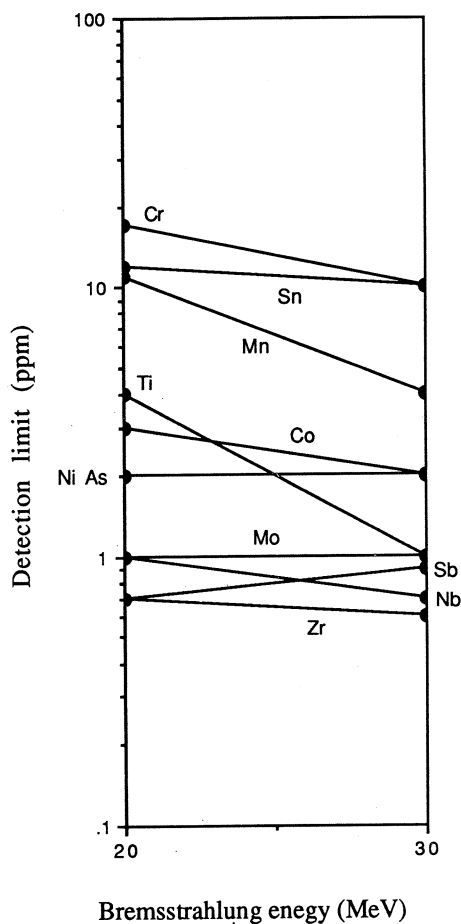
一方、30MeV照射では放射性核種の生成量が増加し、感度は上昇したが、今回定量したCr、Mn、Co、Nbには妨害が認められ、これらの補正が必要となった。その結果、定量できてもそれらに該当する元素の定量値および精度はかなりばらつきのあるものになった。しかし、妨害の影響を受けない元素は、感度が上がっている分だけ精度も良くなった。



第3図 Comparison between the present and certified values for Nb.



第4図 Comparison between the present and certified values for JSS 169-6.



第5図 Detection limits of interesting elements in the JSS minor element series.

S4. 結 論

標準添加内標準法を用いて鉄鋼の光量子放射化分析を行い、各微量元素は極めて良い精度で定量できることが確かめられた。このことから鉄鋼試料の分析においても標準添加内標準法による光量子放射化分析は有効であることが実証できた。同時に妨害を抑えるために行った20 MeV照射はその有効性が十分に発揮されたことがわかった。また、日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料を分析した結果、鉄鋼試料の光量子放射化分析では鉄から生成する放射能が低く抑えられたため分析表に載っていない元素も検出され、かつ精度よく定量できた。

なお、標準添加内標準法は、さまざまな試料について実験、検討を行うことで、機器分析や新材料開発の分析の研究に役立つことが期待される。

参 考 文 献

- 1) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **83** (1984) 319.
- 2) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **91** (1985) 379.
- 3) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **100** (1986) 287.
- 4) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **109** (1987) 237.
- 5) K. Masumoto and M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. **109** (1987) 449.
- 6) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **111** (1987) 359.
- 7) M. Yagi, G. Izawa, T. Omori, K. Masumoto and K. Yoshihara : J. Radioanal. Nucl. Chem. **116** (1987) 213.
- 8) K. Masumoto and M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. **116** (1987) 375.
- 9) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **121** (1988) 131.
- 10) 原 光雄, 飯野栄一, 榎本和義, 八木益男 : 核理研研究報告 **21** (1988) 236.
- 11) 原 光雄, 飯野栄一, 榎本和義, 八木益男 : 核理研研究報告 **22** (1989) 51.
- 12) M. Yagi and K. Kondo : J. Radioanal. Nucl. Chem. **36** (1977) 247.
- 13) M. Yagi and K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986) 31.
- 14) E. Browne, R. B. Firestone, "Table of Radioactive Isotopes," ed. by V. S. Shirley, (Wiley-Interscience Publication, New York, 1986).

環境標準試料「自動車排出粒子」の 光量子放射化分析

核理研, 金研*

梶本和義・八木益男*

Multielement photon activation analysis of NIES CRM No. 8 Vehicle Exhaust Particulates has been tried by using the internal standard method coupled with the standard addition method and the comparative method. In the case of the internal standard method, Na, Mg, Ca, Mn and Fe in the sample were used as the internal standard, and 17 trace elements were determined in good accordance with the certified values. In this method, it was shown that the homogeneity of interesting elements in the sample could be monitored simultaneously and effectively. In the case of the comparative method, the sample was irradiated with a comparative standard (NIST SRM 1633a coal fly ash) at the energy of 20 and 30 MeV, and 20 or 21 elements in the sample could be determined respectively. Figures of merit of photon activation for this type of matrix were more than ten for most of the elements to be determined.

§1. 序

国立公害研究所では大気汚染に関連した環境標準試料として「自動車排出粒子」を調製している。高速道路トンネルの静電集塵器で集められたものを顆粒状に調製したものでグラファイトをマトリックスとする特殊な組成の試料である。プレフィルターによって道路起源の粉塵を除いてあるため主に自動車起源の試料と言える。^{1,2)} すでに、我々によって開発された標準添加内標準法による光量子放射化分析での定量結果を報告しているが、その際試料の均一性等の問題点が指摘された。³⁾ 同時に分析したNISTのUrban Particulate Matterではそのような傾向は見られず、本試料に特有の問題と思われた。そこで、本研究では、均一性の確認、分析値の再現性の点を再検討するため、標準添加内標準法とともに20MeV、30MeV照射での比較法による分析も実施した。

§2. 実 験

2.1 試料および試薬

国立公害研究所配付の環境標準試料NIES CRM No.8「自動車排出粒子」試料は指示に従い、乾燥せずに開封時の重量をベースにした。比較法で定量する際の比較試料にはNIST SRM 1633a coal fly ashを利用することにした。元素濃度はNISTの保証値および保証値の示されていない元素については標準添加内標準法によって得られた値⁴⁾を用いた。

標準添加に使用した各元素の標準溶液は市販の原子吸光分析用標準原液(1,000 $\mu\text{g/g}$)を用いた。水およびテトラエチルシリケートは再蒸留したもの、試薬、酸類は精密分析用のものを用いた。

2.2 標準添加および照射試料調製

自動車排出粒子1gに、定量目的元素を一定量含む混合液を添加し、濃硝酸を加えた後、テフロンボンブ中で150°C、5時間分解した。一旦、酸を蒸発させ、4M硝酸およびテトラエチルシリケート各2ml加えて、マグネチックスターラーで攪拌した。ゲル化後、電子レンジ中で水分、エタノールおよび硝酸を蒸発させ、400°Cの電気炉中で2時間乾燥した。最終的な試料量は約1gであった。照射には生成した試料から約250mgをとって直径10mmのペレット状に成型したものをを用いた。

標準添加法では以上のように調製した添加試料とともに未処理の試料もペレット状に成型し石英管に詰めた。比較法では未処理の試料と比較標準のフライアッシュ各200mgを同様に成型し、交互に石英管に封入した。

2.3 照射および測定

照射は加速エネルギー20および30MeV、平均電流はそれぞれ約70および100 μA の電子線を厚さ2mmの白金板で制動輻射に変換して行った。照射時間はそれぞれ5および3時間であった。照射後、各試料は再包装し、自動測定用ホルダーにセットした。

測定はOrtec社製HPGe検出器(FWHM 1.9keV、相対効率30%)をCanberra社製Series35+MCAに接続し、自動測定装置を用いて γ 線の連続測定を行った。20MeV照射試料は照射後2時間、1日後、1週間後、30MeV照射試料は照射後5時間、2日後、1週間後、3週間後に繰り返し測定した。定量に利用した核反応および生成核種の核データを第1表に示した。

第1表 Photonuclear reactions and nuclear data for 24 elements to be determined or to be used as internal standards.

Target nuclide (abundance, %)	Reaction	Product nuclide	Half-life	Principal γ -ray energy, keV
²³ Na (100)	(γ , n)	²² Na	2.602 y	1275
²⁵ Mg (10.0)	(γ , p)	²⁴ Na	14.659 h	1369
⁴⁴ Ca (2.086)	(γ , p)	⁴³ K	22.3 h	373, 618
⁴⁸ Ca (0.187)	(γ , n)	⁴⁷ Ca	4.536 d	1297
⁴⁵ Sc (100)	(γ , n)	⁴⁴ Sc	3.93 h	1157
⁴⁸ Ti (73.8)	(γ , p)	⁴⁷ Sc	3.341 d	159
⁴⁹ Ti (5.5)	(γ , p)	⁴⁸ Sc	1.821 d	984, 1037, 1312
⁵² Cr (83.789)	(γ , n)	⁵¹ Cr	27.704 d	320
⁵⁵ Mn (100)	(γ , n)	⁵⁴ Mn	312.20 d	835
⁵⁷ Fe (2.2)	(γ , p)	⁵⁶ Mn	2.579 h	847
⁵⁹ Co (100)	(γ , n)	⁵⁸ Co	70.916 d	811
⁵⁸ Ni (68.27)	(γ , n)	⁵⁷ Ni	1.503 d	1378
⁶⁵ Cu (30.83)	(γ , n)	⁶⁴ Cu	12.701 d	1346
⁶⁸ Zn (18.8)	(γ , p)	⁶⁷ Cu	2.580 d	185
⁶⁶ Zn (27.9)	(γ , n)	⁶⁵ Zn	244.1 d	1116
⁷⁵ As (100)	(γ , n)	⁷⁴ As	17.78 d	596
⁸⁵ Rb (72.165)	(γ , n)	⁸⁴ Rb	32.82 d	882
⁸⁸ Sr (82.58)	(γ , n)	^{87m} Sr	2.795 h	388
⁸⁹ Y (100)	(γ , n)	⁸⁸ Y	106.61 d	898, 1836
⁹⁰ Zr (51.45)	(γ , n)	⁸⁹ Zr	3.268 d	909
⁹³ Nb (100)	(γ , n)	^{92m} Nb	10.15 d	935
¹⁰⁰ Mo (9.63)	(γ , n)	⁹⁹ Mo	2.747 d	140
¹²³ Sb (42.2)	(γ , n)	¹²² Sb	2.70 d	564
¹³³ Cs (100)	(γ , n)	¹³² Cs	6.475 d	668
¹³⁶ Ba (7.854)	(γ , n)	^{135m} Ba	1.196 d	268
¹⁴⁰ Ce (88.48)	(γ , n)	¹³⁹ Ce	137.4 d	166
²⁰⁴ Pb (1.4)	(γ , n)	²⁰³ Pb	2.169 d	279

§3. 結果と考察

3.1 標準添加内標準法による結果

ユニシール中での硝酸のみによる分解では、試料は完全に溶解せずに炭素分が残る。しかし、本法では定量元素の添加が均一に行われることが重要で、完全な分解は必ずしも必要としないため、過塩素酸による分解は行わなかった。試料1gに対しテトラエチルシリケート2ml(生

成シリカゲル換算 $\sim 0.5\text{g}$)を加えたところ、最終的な添加試料の生成量が 1g となったことから、約50%が有機物として分解されたといえる。

内標準には照射直後はFeからの ^{56}Mn 、数日後はMgからの ^{24}Na とCaからの ^{43}K 、 ^{47}Ca 、1週間後はCaからの ^{43}K 、 ^{47}Ca 、3週間後はNaからの ^{22}Na とMnからの ^{54}Mn が利用できた。従来Tiからの ^{46}Sc 、 ^{47}Sc 、 ^{48}Sc も内標準に利用してきたが、本試料ではTiの含有量が少なく内標準には利用しなかった。

17元素の定量結果を第2表に示した。標準添加の均一性を確かめるため、添加試料を4分割してそれぞれ定量した。4個の試料のいずれの元素の分析値の標準偏差も10%を越えたものはなく、放射線計測に伴う計数誤差の範囲内で一致しており、均一な添加が行われたことが確かめられた。NbとCsについては、それぞれFeからの ^{52}Mn 、Iからの ^{126}I による γ 線の重なりを補正した。また、CrについてはFeによる妨害核反応の補正を行った。

第2表 Determination of 17 elements in the NIES CRM-No.8 Vehicle Exhaust Particulate irradiated with 30 MeV bremsstrahlung (Internal standard method coupled with standard addition method).

Element	Concentration of element ($\mu\text{g/g}$)				Average	Certified
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4		
Ti	199	225	196	183	201 ± 18	(270)*
Cr	26.6	25.6	27.3	26.8	26.4 ± 0.8	25.5 ± 1.5
Co	3.2	3.5	3.5	3.3	3.4 ± 0.2	3.3 ± 0.3
Ni	19.8	18.4	17.1	17.5	18.2 ± 1.2	18.5 ± 1.5
Zn	1010	1050	1060	1050	1040 ± 20	1040 ± 50
As	3.17	3.07	3.16	3.29	3.17 ± 0.09	2.6 ± 0.2
Rb	4.94	4.25	4.21	4.60	4.50 ± 0.34	4.6 [#]
Sr	107	97	99	97	100 ± 5	89 ± 3
Y	0.88	0.97	0.88	0.93	0.92 ± 0.04	
Zr	5.01	5.51	5.70	5.03	5.31 ± 0.35	
Nb	0.39	0.46	0.38	0.45	0.42 ± 0.04	
Mo	6.92	6.87	6.41	6.79	6.75 ± 0.23	6.4 [#]
Sb	6.31	6.25	5.91	5.87	6.09 ± 0.23	6.0 ± 0.4
Cs	0.26	0.28	0.25	0.27	0.27 ± 0.01	0.24 [#]
Ba	135	133	119	115	126 ± 10	(90)*
Ce	3.43	3.45	3.45	3.39	3.43 ± 0.03	3.1 [#]
Pb	223	221	224	213	220 ± 5	219 ± 9

[#] : Reference value

*: Analytical value presented by Okamoto.

前報の結果が保証値に比べて全体に低めの定量結果が得られたのに対し、今回はNiやZnなど多くの金属元素の定量値が保証値と良い一致を示した。反面、As, Srの値は保証値に対しやや高め、Baの値は参考値に対し高めの結果が得られた。また、Tiは前回同様参考値に対しかなり低めの値を示した。

内標準法では定量核種と内標準核種の生成放射能の比を添加試料 (R^*) と未処理の試料 (R) でそれぞれ測定し、定量することになる。その際、まず未処理の試料での生成放射能の比 R は一定と仮定し、幾つかの未処理試料を照射しその平均値を求め、次に個々の添加試料での生成放射能の比 R^* に対して (R^*/R) を計算し、定量値を求めてきた。この方法は通常標準添加の均一性を確かめるには非常に有効であるが、試料自体に不均一性が認められる場合には注意が必要である。そこで、実際に未処理の試料と添加試料それぞれ4個での R^* と R の値の標準偏差を求めた。Ni, Zn, PbおよびSbの4元素の各内標準元素との比の標準偏差の計算結果を第3表に示した。Niからの ^{57}Ni (1378keV) の各内標準核種との生成放射能比 (ここでは γ 線ピーク面積比) の偏差は未処理の試料で大きく、またMgに対してよりもCaに対して大きい傾向を示した。ZnもNiと同様の傾向が見られた。これらの元素とは逆にPbやSbでは未処理の試料でCaからの各 γ 線との強度比の偏差は小さく、Mgとの比の偏差は添加試料に比べて未処理の試料の方が大きく、その大きさはZnやNiの場合と同程度であった。このことから、

第3表 Relative standard deviation of activity ratio for untreated samples (R) and spiked samples (R^*).

a) Ni (1378keV)

Internal std.	%RSD(R^*)	%RSD(R)
Ca(373keV)	8.5	3.3
Ca(617keV)	8.2	3.6
Ca(1297keV)	8.9	3.9
Mg(1369keV)	5.1	1.8

c) Pb (279keV)

Internal std.	%RSD(R^*)	%RSD(R)
Ca(373keV)	0.3	2.0
Ca(617keV)	0.6	2.6
Ca(1297keV)	1.2	2.5
Mg(1369keV)	4.0	1.5

b) Zn (185keV)

Internal std.	%RSD(R^*)	%RSD(R)
Ca(373keV)	12.8	0.4
Ca(617keV)	12.3	1.3
Ca(1297keV)	12.2	1.4
Mg(1369keV)	6.8	2.8
Na(1275keV)	13.0	4.2

d) Sb (564keV)

Internal std.	%RSD(R^*)	%RSD(R)
Ca(373keV)	1.4	2.2
Ca(617keV)	1.1	1.6
Ca(1297keV)	1.2	2.9
Mg(1369keV)	6.0	4.8
Na(1275keV)	1.2	2.0

試料内でPbやSbはCaやNaと同一の挙動を示しており、逆にZnやNiはCaやNaと異なる挙動を示すことが分かった。また、MgはCaやNaとは分布が異なることも分かった。以上の結果は前報でも示唆されており、本試料では内標準元素と定量元素、内標準元素どうし、定量元素どうしの分布が必ずしも一致していないと言える。

3.2 比較法による定量結果

30MeV照射ではCoを除く殆どの元素が約2週間で定量可能であった。20MeV照射では、照射直後のCからの ^{11}C の生成量が低く、Srの定量が容易であった。また、Mg, Ca, Tiなどからの (γ, p) 反応の生成が抑えられるため、半日後には半減期が数日の中間寿命核種の検出のS/N比は最良になり、30MeV照射の数日後のスペクトルに相当するスペクトルが得られた。さらに、1週間後には殆どの元素の定量が可能であった。

30MeV照射での妨害については、内標準法で行った補正以外に、Naを ^{22}Na で定量する際のMgによる妨害核反応、逆にMgを ^{24}Na で定量する際のNaの (n, γ) 反応やAlの (n, α) 反応による妨害、Feを ^{56}Mn で定量する際のMnの (n, γ) 反応による妨害の補正を行った。20MeV照射での光中性子による二次反応の寄与は求めておらず、今回はMg, Feの定量値の補正は行わなかった。

30MeVおよび20MeV照射による比較法での定量結果のまとめを内標準法の結果や公害研の保証値とともに第4表に示した。前節で示された元素のバイアル間および試料内での不均一を調べるため2本のバイアルから約200mgをそれぞれ3回分取し、計6回定量した結果の平均と標準偏差を表に示している。

30MeV照射では20元素、20MeV照射ではさらにCsを加えた21元素の定量を行った。この他、定量は行わなかったが、BrやI等も検出された。また、20MeV照射ではScやCuも検出できた。

Fe, Ni, Znともに比較的高い濃度で含まれているにもかかわらず、定量値の標準偏差も大きく、試料内での不均一の可能性を示したが、バイアル間では濃度の顕著な違いは認められなかった。また、内標準法では直接元素間の相関が明らかになるのに対し、比較法の場合は定量結果の標準偏差だけの情報であるため不均一性の評価は難しいと言える。

Ni, Znともに30MeVおよび20MeVでの定量結果は内標準法の結果や保証値に対して低い値を示した。逆にSbの30MeVおよび20MeVでの定量結果はいずれも保証値や内標準法の値に比べて約1割高い値を示した。Tiは内標準法および30MeV, 20MeVでの比較法による定量結果はいずれも著しく異なっており、標準添加法でのTiのロスの有無、20MeVでの妨害ピークの存在の可能性、試料の不均一など全ての点を再度見直す必要があると言える。As, Sr, Baお

第4表 Analytical values for NIES CRM No. 8 "Vehicle Exhaust Particulates".
(unit = $\mu\text{g}/\text{g}$)

Element	Comp(30MeV)	Comp(20MeV)	IS-STDADD	NIES Certified
Na	1970 \pm 70	2010 \pm 60	STD	1920 \pm 80
Mg	920 \pm 30	990 \pm 80	STD	1010 \pm 50
Ca	5190 \pm 90	5320 \pm 210	STD	5300 \pm 200
Ti	274 \pm 7	360 \pm 44	201 \pm 18	(270)*
Cr	25.9 \pm 1.1	26.4 \pm 1.5	26.4 \pm 0.8	25.5 \pm 1.5
Mn	—	—	82 \pm 4	(75)*
Fe	4380 \pm 180	5300 \pm 660	STD	(4900)*
Co	3.0 \pm 0.2	3.3 \pm 0.4	3.4 \pm 0.2	3.3 \pm 0.3
Ni	15.4 \pm 1.0	15.7 \pm 2.2	18.2 \pm 1.2	18.5 \pm 1.5
Zn	810 \pm 100	810 \pm 140	1070 \pm 40	1040 \pm 50
As	3.01 \pm 0.12	3.15 \pm 0.14	3.17 \pm 0.09	2.6 \pm 0.2
Rb	3.98 \pm 0.19	4.15 \pm 0.28	4.50 \pm 0.34	4.6 [#]
Sr	91.3 \pm 2.4	101 \pm 3	99.9 \pm 4.6	89 \pm 3
Y	0.88 \pm 0.11	1.06 \pm 0.22	0.92 \pm 0.04	
Zr	6.55 \pm 0.25	6.55 \pm 0.19	5.31 \pm 0.35	
Nb	0.80 \pm 0.08	0.94 \pm 0.11	0.42 \pm 0.04	
Mo	6.54 \pm 0.34	5.89 \pm 0.20	6.75 \pm 0.23	6.4 [#]
Sb	6.61 \pm 0.09	7.01 \pm 0.28	6.09 \pm 0.23	6.0 \pm 0.4
Cs	—	0.31 \pm 0.05	0.27 \pm 0.01	0.24 [#]
Ba	121 \pm 2	132 \pm 9	126 \pm 10	(90)*
Ce	3.32 \pm 0.12	3.55 \pm 0.12	3.43 \pm 0.03	3.1 [#]
Pb	241 \pm 8	226 \pm 8	220 \pm 5	219 \pm 9

STD : Element used for internal standard, * : Reference Value,

*: Information Value (presented by Okamoto, 1987).

よびCeの4元素の定量値は内標準法の結果と良く一致したが保証値や参考値に対してはやや高い値を示した。Na, Mg, Ca, Cr, Co, Rb, Y, Mo, CeおよびPbはいずれの方法の結果も誤差範囲内で保証値や参考値と一致した。

3.2 本試料での定量感度

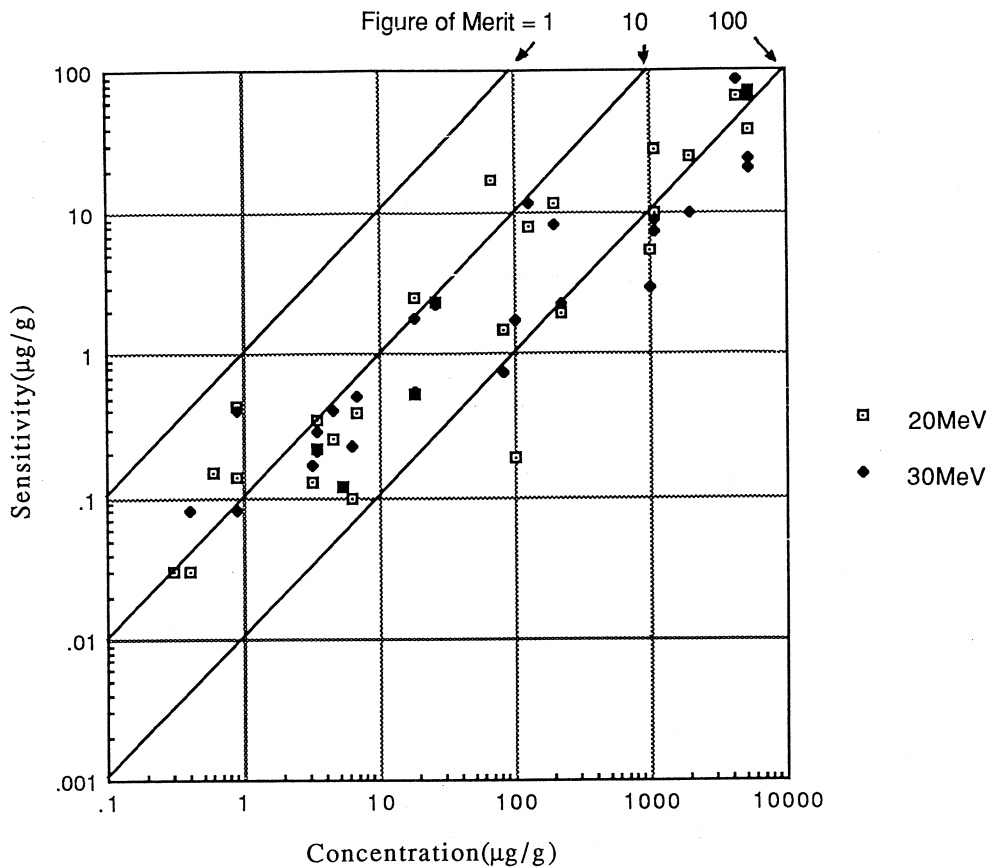
自動車排出粒子に含まれる元素の定量感度を第5表に示した。定量感度は定量に利用した γ 線ピーク下のバックグラウンド計数の標準偏差の3倍を与える濃度として示した。元素名とともに示した数字は複数の γ 線を利用する場合のエネルギー (keV) を意味している。多くの微量元素で20MeVと30MeVの感度は変わらないことが分かる。第1図は試料中の元素濃度に対

し、20MeVおよび30MeV照射での感度をプロットしたものである。濃度の高い元素ほど感度は悪く、濃度が低い元素は感度が良い傾向があり、またこの傾向は20MeV照射の方が大きい。これは光量子放射化での特徴と言える。ところで、試料の元素濃度を感度で割った値をFigure of meritと呼び、実際的な定量の目安としている。図にはFigure of meritが1, 10, 100と

第5表 Practical detection limits in 20MeV and 30MeV photon activation analysis of NIES vehicle exhaust particulates.

(unit = $\mu\text{g/g}$)

Element	Detection limit (20MeV)	Element	Detection limit (30MeV)
Ca-373	70	Fe	85
Fe	67	Ca-1297	69
Ca-617	66	Ca-617	24
Ca-1297	39	Ca-373	21
Zn-185	29	Ba	12
Na	25	Na	10
Cu	17	Zn-185	9
Ti-160	12	Ti-984	8.3
Zn-1116	10	Zn-1116	7.4
Ba	8.1	Mg	3
Mg	5.5	Cr	2.3
Ni-127	2.6	Pb	2.3
Cr	2.3	Ni-127	1.8
Pb	2	Sr	1.8
Mn	1.5	Mn	0.8
Ni-1378	0.5	Ni-1378	0.5
Y-898	0.4	Mo	0.5
Mo	0.4	Y-898	0.4
Co	0.3	Rb	0.4
Rb	0.3	Co	0.3
Ce	0.2	Sb	0.2
Sr	0.2	Ce	0.2
Sc	0.2	As	0.2
Y-1836	0.1	Zr	0.1
As	0.1	Y-1836	0.08
Zr	0.1	Nb	0.08
Sb	0.1		
Nb	0.03		
Cs	0.03		



第1図 Relationship between sensitivity and concentration of each element in the "Vehicle Exhaust Particulates".

なるところに線を引いている。通常 Figure of merit が10を越えると、十分な精度で定量可能であるが、本試料の場合殆どの元素で満足していることが分かる。

§4. まとめ

標準添加内標準法は精度の良い定量が可能であることが示されれとともに、同時に試料内の各元素の相関関係、均一性を知るうえでも非常に有効な手段となることが示された。また、多くの元素で保証値と良く一致する結果が得られた。しかし、試料の均一性を考慮すると直ちに内標準法の定量値が正しいと結論付けることは難しく、比較法でも矛盾のない値が得られることを確かめておく必要がある。

また、光量子放射化分析は本試料のようなマトリックスの組成の試料に対して、非常に有効な分析法となることが示された。とくに、20MeV照射では30MeV照射に比べて迅速な定量が

でき、妨害反応も無視できる場合が多く今後活用されよう。しかし、30MeVで有効に利用できた標準添加内標準法は従来内標準に利用してきたNa, Mg, Ca, Fe等の主要元素からの生成放射能が低く抑えられるため、本試料のように主要元素濃度が低い試料では精度が低下することになる。このため適当な内標準元素を添加するなどの工夫が必要となろう。

参 考 文 献

- 1) 岡本研作：季刊環境研究, No66 (1987) 124.
- 2) K. Okamoto : Anal. Sci. 3 (1987) 191.
- 3) 榎本和義, 八木益男：核理研研究報告20 (1987) 61.
- 4) 榎本和義, 八木益男：核理研研究報告21 (1988) 243.

南極オングル海峡海底堆積物の 光量子放射化分析

石巻専修大理工学部, 核理研*
福島美智子・榎本和義*
岡部泰二郎

§1. 序

海洋は人類の生活と深い関りをもつ重要なところでありながら、いまだ多くの未知な部分をかかえている。なかでも、南極大陸をとりかこむ南極海については、得られているデータも非常に少ない。海底堆積物はその起源によって岩石起源、生物起源、水起源、宇宙起源の四つに分類される。様々な気候、地理的条件下の海洋の海底堆積物を研究することにより、陸、海間の物質の移動のメカニズムや、成因に関する多くの情報を得ることができると思われる。しかし、海底堆積物を採集する事の困難さ、特殊性から、海底堆積物はきわめて貴重な、かつ入手困難な試料になってしまっている。それゆえ、そのような試料について無機分析を行なう際には、迅速な非破壊多元素分析が可能な放射化分析はきわめて有用な分析法であるといえる。光量子放射化分析による地球化学的試料の非破壊多元素分析に関しては多くの研究がなされており、本法の有用性が明らかにされている。¹⁻⁴⁾

本研究では、第15次南極観測隊(1974~1975)によりリュツォ・ホルム湾東部、オングル島周辺、およびオングル海峡で採集された海底堆積物のうちの1つを試料とし、30MeV制動輻射による非破壊光量子放射化分析を行ない、24元素について分析値を得たので報告する。

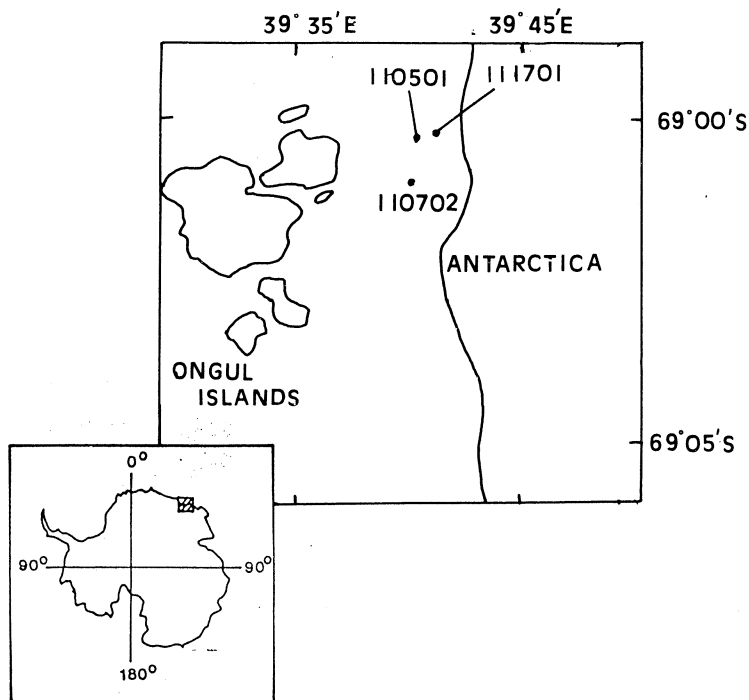
§2. 実 験

2.1. 試 料

第15次南極観測隊(1974~1975)により、南極大陸のリュツォ・ホルム湾東部、オングル島周辺、およびオングル海峡で重力式採泥器を用いて採取された堆積物のうちの1本のコアサンプル(No.110702)を照射試料とした。採取地点を第1図に示す。採泥は1974年11月に行なわれ、採泥地点は水深562mであり、得られた試料は約30cmの長さ⁵⁾の、細かい暗緑色の泥状堆積物で、6~8cmの長さに切断され、五本の短い柱状堆積物として供試された。

2.2. 試料調製

柱状堆積物をコアに沿って約1cm厚の切片にし、2~3cm間隔で選んだ切片を試料にした。



第1図 Positions of the Core Sampling in Lützow-Holm Bay.

試料を110°Cで24時間加熱乾燥した。乾燥減量は37.1~39.2%であった。その後、メノウ乳鉢を用いて乾燥した試料を細かい粉末にし、シリカゲルを入れたデシケータ中に保存した。

乾燥した粉末試料およそ300mgをアルミニウム箔につつま、厚み3mm、直径10mmのディスクに成型した。照射の際に同時に放射化する標準試料としてNBS SRM Coal Fly Ash約200mgを試料と同様の10mm径のディスクにして用いた。2個の標準試料の間に3個の試料ディスクがはさまるように石英管に封入して照射試料とした。

2.3. 照射および測定

東北大学原子核理学研究施設の電子線型加速器による30MeV制動輻射で、石英管に封入した試料を2~5時間照射した。照射後に、放射化された試料をOltec製Ge(Li)半導体検出器、Canberra製シリーズ35+波高分析装置を用いてγ線スペクトロメトリーした。

2.4. 定 量

定量は、定量目的核種の標準試料の比放射能と、試料の放射能を比較して行なった。各元素の定量に用いた核種とそのγ線エネルギーを第1表に示す。定量目的元素のうちCsおよびIを

第1表 Nuclear Data for 24 Elements.

Element	Target nuclide (abundance, %)	Reaction	Product nuclide	Half-life	γ -ray used/keV
As	As-75(100)	(γ , n)	As-74	17.78d	595.9
Ba	Ba-136(7.85)	(γ , n)	Ba-135m	28.7h	268.2
Ca	Ca-44(2.09)	(γ , p)	K-43	22.3h	617.8
	Ca-48(0.187)	(γ , n)	Ca-47	4.536d	1297
Ce	Ce-140(88.5)	(γ , n)	Ce-139	137.2d	165.9
Co	Co-59(100)	(γ , n)	Co-58	70.8d	810.8
Cr	Cr-52(83.79)	(γ , n)	Cr-51	27.7d	320.1
Cs	Cs-133(100)	(γ , n)	Cs-132	6.47d	667.7
Fe	Fe-56(91.8)	(γ , pn)	Mn-56	2.579h	846.8
I	I-127(100)	(γ , n)	I-126	13.0d	388.6
In	In-113(4.3)	(γ , 2n)	In-111	2.83d	171.3
Mg	Mg-25(10.0)	(γ , p)	Na-24	15.02h	1368.6
Na	Na-23(100)	(γ , n)	Na-22	2.602y	1274.6
Nb	Nb-93(100)	(γ , n)	Nb-92m	10.15d	934.5
Ni	Ni-58(68.3)	(γ , n)	Ni-57	36h	127.2, 1377.6
Pb	Pb-204(1.42)	(γ , n)	Pb-203	52h	279.2
Rb	Rb-85(72.1)	(γ , n)	Rb-84	32.9d	881.6
Sc	Sc-45(100)	(γ , n)	Sc-44m	2.44d	271.2
Se	Se-76(9)	(γ , n)	Se-75	118.5d	265
Sr	Sr-86(9.8)	(γ , n)	Sr-85m	68m	231.7
	Sr-88(82.6)	(γ , n)	Sr-87m	2.8h	388.4
Ti	Ti-47(7.4)	(γ , p)	Sc-46	83.8d	889.3
	Ti-49(5.4)	(γ , p)	Sc-48	43.7h	1037.5
U	U-238(99.275)	(γ , n)	U-237	6.75d	208.0
Y	Y-89(100)	(γ , n)	Y-88	106.6d	898.0, 1836.0
Zn	Zn-68(18.8)	(γ , p)	Cu-67	61.9h	184.5
Zr	Zr-90(51.5)	(γ , n)	Zr-89	78.4h	909.2

定量する場合には、 ^{126}I からの388keVの γ 線は ^{89}Y (γ , 2n) $^{87}\text{Y} \xrightarrow{\text{EC}} ^{87\text{m}}\text{Sr}$ 反応による $^{87\text{m}}\text{Sr}$ の γ 線と重なり、また ^{132}Cs からの667keVの γ 線は前出の ^{126}I の γ 線と重なるため、 ^{87}Y から放出される485keVの γ 線を用いて補正した。Nbに関しては、 ^{54}Fe (γ , pn) ^{52}Mn 反応によって生成する ^{52}Mn からの934.5keVの γ 線が重なって妨害になるため、 ^{52}Mn の744keV, 1434.1keVの2本の γ 線を用いて補正計算を行なった。Scに関しては ^{46}Ti (γ , pn) $^{44\text{m}}\text{Sc}$ 反応により、定量

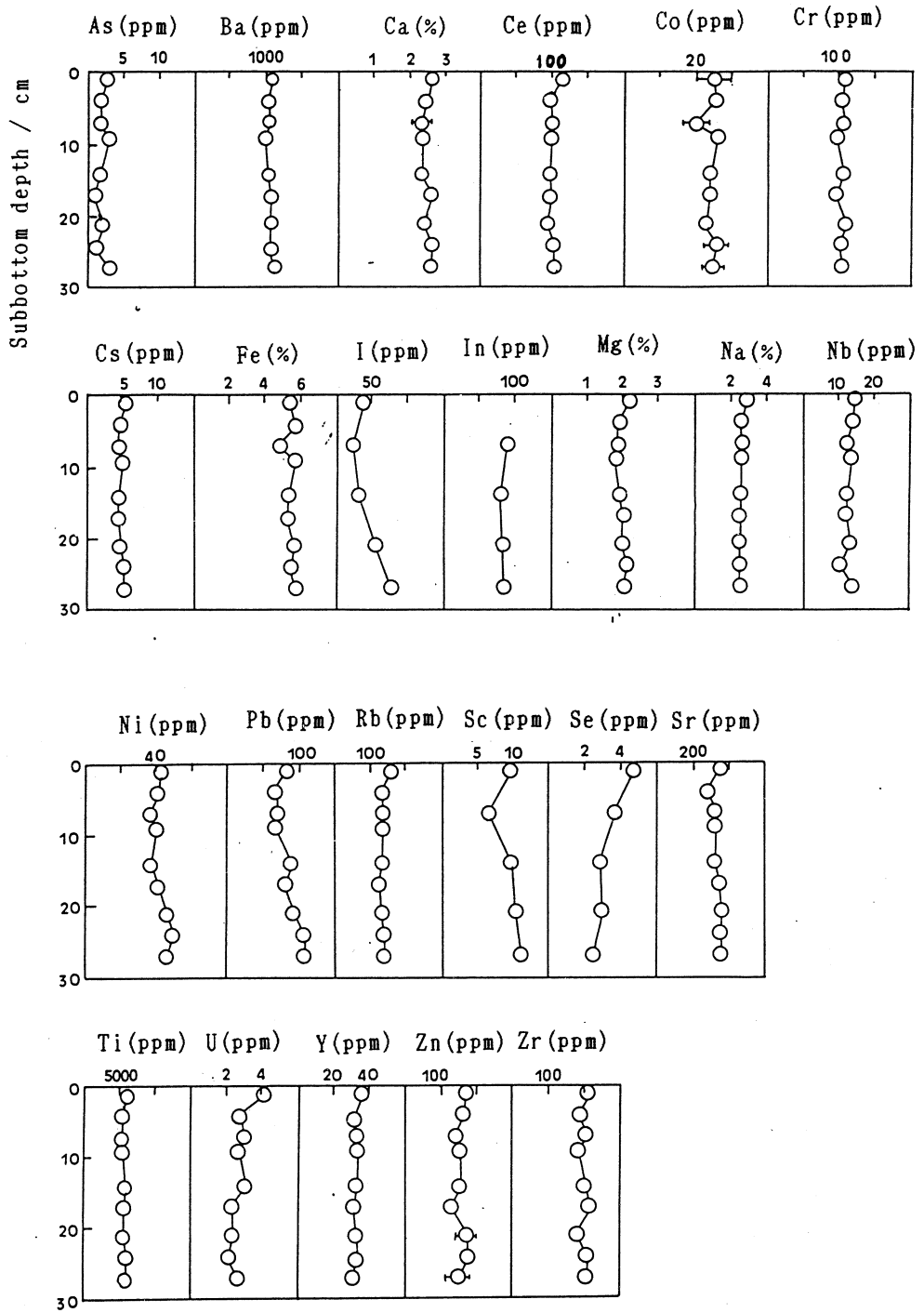
核種と同種の ^{44m}Sc が生成して妨害になるため、Tiの定量値を求めたあとでScの存在量の計算値について補正を行なった。Ca, Ni, Sr, Ti, Yについては第1表に示されている2本の γ 線ピークを用いて求めた定量値の平均値を算出して分析値とした。

§3. 結果と考察

24元素について得られた分析結果の一部を第2表に示す。また、各元素についての分析結果とコアの表層からの深さとの関係を第2図に示す。第2表は、各々3個の試料の定量値の平均

第2表 Elemental Abundances of the Core Sample.

Element	Interval along the core column			
	1 - 2 cm	7 - 8 cm	15 - 16cm	22 - 23cm
As(ppm)	2.6 ± 0.4	1.5 ± 0.2	1.3 ± 0.6	1.8 ± 1.3
Ba(ppm)	1200 ± 153	1070 ± 80	1080 ± 36	1160 ± 52
Ca(%)	2.64 ± 0.27	2.36 ± 0.27	2.40 ± 0.16	2.45 ± 0.20
Ce(ppm)	114 ± 6.3	102 ± 2.2	99.2 ± 8.1	94.8 ± 11.1
Co(ppm)	24.9 ± 5.5	20.5 ± 3.9	24.2 ± 1.6	22.7 ± 2.3
Cr(ppm)	110 ± 1.3	108 ± 1.7	108 ± 3.2	111 ± 3.6
Cs(ppm)	5.5 ± 0.2	4.4 ± 0.4	4.4 ± 0.1	4.8 ± 0.5
Fe(%)	5.41 ± 0.09	4.90 ± 0.19	5.33 ± 0.09	5.64 ± 0.22
I (ppm)	38.0 ± 0.2	24.1 ± 1.2	30.4 ± 3.0	53.7 ± 2.1
In(ppm)		89.2 ± 2.0	81.2 ± 4.9	85.9 ± 9.7
Mg(%)	2.19 ± 0.16	1.90 ± 0.09	1.92 ± 0.05	1.99 ± 0.09
Na(%)	2.93 ± 0.07	2.65 ± 0.01	2.56 ± 0.06	2.55 ± 0.08
Nb(ppm)	14.7 ± 0.8	12.8 ± 0.9	12.4 ± 0.9	13.2 ± 1.4
Ni(ppm)	42.2 ± 1.8	36.6 ± 3.4	36.6 ± 4.9	46.3 ± 2.3
Pb(ppm)	82.6 ± 4.4	70.2	89.5 ± 6.5	91.1
Rb(ppm)	154 ± 6.7	135 ± 2.4	135 ± 9.4	130 ± 12.8
Sc(ppm)	9.7 ± 0.1	6.7 ± 0.3	9.8 ± 0.1	10.4 ± 0.1
Se(ppm)	4.7 ± 0.3	3.6 ± 0.5	2.9 ± 0.6	3.0 ± 0.2
Sr(ppm)	335 ± 19.2	321 ± 6.6	320 ± 26.8	360 ± 11.7
Ti(ppm)	6460 ± 136	5570 ± 312	5600 ± 325	5860 ± 343
U (ppm)	4.1 ± 0.6	3.1 ± 0.5	3.1 ± 0.6	2.4 ± 0.3
Y (ppm)	37.5 ± 1.3	33.8 ± 1.1	33.0 ± 0.3	32.9 ± 1.7
Zn(ppm)	172 ± 24.2	144 ± 24.5	156 ± 20.2	174 ± 33.4
Zr(ppm)	208 ± 16.0	204 ± 13.8	202 ± 16.2	182 ± 15.1



第2図 Variations of the Abundance Levels of Elements along the Core Column.

値と標準偏差を求めたものだが, As, Co, U, Zn以外の20元素の分析値は, 大部分が $\pm 10\%$ 以内の誤差で得られた。第2表に示していない他の5種類の試料の分析値についても, ほぼ同様の精度で得られた。第2表の平均値をみるかぎり, 24元素すべてについて深さ方向の存在量の変動は小さく, 堆積物の組成にはほとんど変化がないといえる。このことは第2図からもほぼ同様にいえると思われる。本実験で得られたコア中の9点の分析値の平均値およびその標準偏差を, 丸山らによって行なわれた同様の分析結果⁴⁾とともに第3表に示す。丸山らは第15次および第22次南極観測隊によって採取された南極海の16地点の堆積物を光量子放射化し, 16元

第3表 Average of Elemental Abundances of the Core Samples.

Element	This work (C. V/%) 110702	Works of Maruyama et al.	
		110501	111701
As(ppm)	1.7 \pm 0.8 (47.1)		
Ba(ppm)	1130 \pm 72 (6.4)		
Ca(%)	2.52 \pm 0.12 (4.6)	2.61 \pm 0.08	2.61 \pm 0.05
Ce(ppm)	102 \pm 5.0 (4.9)	91.4 \pm 3.9	92.4 \pm 1.3
Co(ppm)	24.3 \pm 1.7 (6.8)	21.9 \pm 1.1	22.1 \pm 2.0
Cr(ppm)	106 \pm 4.1 (3.9)	87.5 \pm 5.6	88.0 \pm 4.4
Cs(ppm)	4.9 \pm 0.4 (7.3)		
Fe(%)	5.47 \pm 0.26 (4.8)	5.64 \pm 0.30	5.40 \pm 0.12
I (ppm)	44.5 \pm 18.7 (42.0)		
In(ppm)	85.4 \pm 2.8 (3.3)		
Mg(%)	1.99 \pm 0.11 (5.4)	2.41 \pm 0.10	2.39 \pm 0.09
Na(%)	2.61 \pm 0.12 (4.5)	2.79 \pm 0.07	3.01 \pm 0.09
Nb(ppm)	13.1 \pm 1.1 (8.6)	15.5 \pm 1.4	15.8 \pm 1.3
Ni(ppm)	42.2 \pm 4.2 (9.9)	48.3 \pm 10.4	51.3 \pm 1.7
Pb(ppm)	85.2 \pm 14.3 (16.8)		
Rb(ppm)	138 \pm 6.7 (4.8)	138 \pm 5.5	141 \pm 3.7
Sc(ppm)	9.6 \pm 1.5 (15.9)		
Se(ppm)	3.3 \pm 0.8 (23.2)		
Sr(ppm)	331 \pm 23.3 (7.0)	345 \pm 21	344 \pm 15
Ti(ppm)	5900 \pm 260 (4.4)	6210 \pm 200	6210 \pm 100
U (ppm)	2.9 \pm 0.5 (18.3)		
Y (ppm)	33.0 \pm 1.9 (5.6)	32.6 \pm 1.3	32.0 \pm 0.7
Zn(ppm)	160 \pm 13.2 (8.3)	190 \pm 65	190 \pm 34
Zr(ppm)	201 \pm 11.1 (5.5)	174 \pm 22	159 \pm 7

素について定量値を得た。第3表に示したのは、その16地点のうち、本実験で用いたコアサンプルと採取地点に近いNo.110501とNo.111701についての分析値である。(第1図参照)本実験と丸山らの研究に共通する15元素について分析値を比較すると、Mgを除いては実験誤差内によく一致しているといえる。

本実験で24元素に関しての定量値が得られたが、コアを2~3 cmきざみに分析したにもかかわらず深さ方向の変動は認められず、また他の地点で採取したコアサンプルもないため、堆積環境について議論するにはいたらなかった。しかし高感度で有用な分析法である光量子放射化分析法を用いて多くの地球化学的試料を分析することにより、地球の中でも特に未知な部分の多い海洋について議論する際の基礎的なデータを提示することができると思われる。

本研究を行なうにあたり、御協力をいただいた東北大学理学部原子核理学研究施設マシーングループの皆様へ深く感謝致します。また、貴重な南極堆積物は国立極地研究所・森脇喜一博士より恵をうけたことに謝意を表明します。

参 考 文 献

- 1) T. Kato and M. Kato : J. Radioanal. Chem. **57** (1980) 105.
- 2) 加藤豊明, 角谷博樹, 加藤道雄, 鈴木信男 : 日化 **1983** (1983) 49.
- 3) T. Kato, M. Endo and M. Kato : Mar. Geol. **53** (1983) 277.
- 4) 丸山秋穂, 加藤豊明, 加藤道雄, 鈴木信男 : 核理研研究報告 **16** (1983) 283.
- 5) 森脇喜一 : 南極資料 **54** (1975) 101.

土壌標準試料の光量子放射化および ICP-MSによる微量元素分析

教養部地学, 農業環境技術研*, 理学部地学**

吉田武義・山崎慎一*・津村昭人*

山田一郎*・青木謙一郎**

§1. はじめに

地表では, 種々の気候・植生下での岩石母材の風化分解により, 様々な土壌が生まれる。土壌は, 母材に由来する一次鉱物, 風化・土壌生成過程で生じた粘土鉱物などの二次鉱物, そこに生きる動植物に由来する腐植などの有機物や, 土壌微生物による分解生成物などから構成されている。土壌中では, 植物により粘土鉱物を含む無機物から有機物が形成され, これが再び土壌微生物によって分解されて無機物に還る。近年の人間活動の増加は, このような自然のサイクルを壊し, 各地で土をめぐる環境問題が生起している。土壌は人間の生存に不可欠な植物資源や自然環境を支える基盤の一つである。その意味で, 各種土壌中における元素含有量を正確に測定し, そこでの各元素の動態を理解することは, 我々を取り巻く地球環境の実態をモニターし, 変化を追跡する上で極めて重要である。

本報告では, 以上のような視点から, 電子ライナックを用いた光量子放射化分析法 (PAA) ならびに, 四重極型の質量分析計を用いた誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法により土壌標準試料の微量～超微量元素分析を行なった結果を報告し, 両分析法の得失を論じるとともに, これら土壌試料についての微量元素組成上の特徴を予察的に述べる。

§2. 土壌標準試料

今回分析を行なったのは土壌標準試料, SO-1, SO-2, SO-3, SO-4 の4試料である。SO-1～4は Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP) による試料であり, Land Resource Research Institute, Agriculture Canada により採取されたものである¹⁾。土壌の特徴はソイル・プロフィールで表わされ, 土壌断面の最上部を占め, 腐植に富み黒っぽい部分をA層, 土壌断面最下部を占め, 土壌母材からなる淡色角礫質なC層, A層とC層の間にあり, 概して腐植が少なく風化碎屑物の特徴が顕著なB層に区分されている。

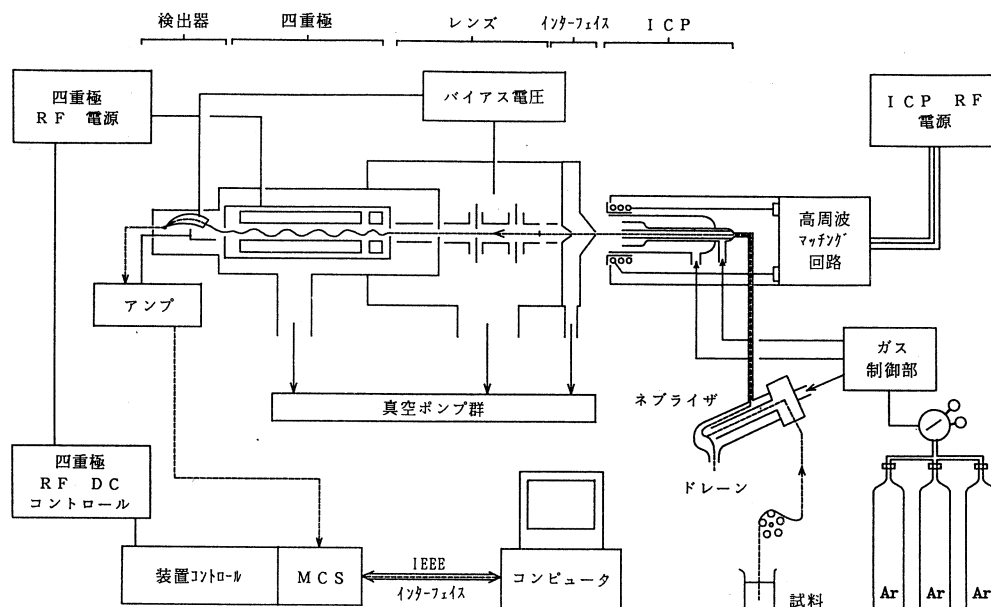
土壌標準試料SO-1は, カナダ, ケベック州, Hull の近くで採取された, C層からの非固結

岩屑土 (Regosolic clay soil) であり、明瞭な土壤化を受けていない非固結母岩に由来する土壤である。従って、母材の性格を強く反映した組成が期待される土壤である。土壤標準試料 SO-2 は、ケベック州、ケベック市北の Montmorency Forest で採取された、B 層からのポドゾル性土である。ポドゾル化とは、湿潤な気候下に発達した森林において、林床に多量に蓄積した有機物から有機酸が生じ、これが土壤中の鉄やアルミニウムといったミネラルを溶出し、土壤水とともに下方に移動させることをいう。その結果、灰白色の漂白層と暗赤褐色の集積層 (鉄、アルミニウムや有機物のたまった層) が発達したポドゾル土壤が形成される。その結果、ポドゾル性 B 層は、粘土・腐植または三二酸化物に富む緻密な集積層となる。土壤標準試料 SO-3 は、カナダ、オンタリオ州、Guelph 近郊で採取された、炭酸塩集積層の C 層である。炭酸塩集積層中には、しばしば、特徴的な形の CaCO_3 沈澱物や、偽菌糸状脈などを含む。土壤標準試料 SO-4 は、カナダ、サスカチュン州、Saskatoon の北東で採取された、A 層をなす黒色チェルノーゼム土である。この土は発達した根系をもつステップの多年生草本を供給源とする腐植蓄積作用と炭酸塩の溶脱作用で形成される。チェルノーゼム A 層は、屑粒状構造の発達した黒色に近い層である。草木は根が発達しているので、地下部に多量の有機物を蓄積し、また、土壤水とともに失われるミネラルも少ない。その結果、黒々とした厚い表層と耕しやすい土壤構造をもつ。

§3. ICP 質量分析法

誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法は、ICP をイオン源として利用する質量分析法^{2,3)}であり、環境試料中の各種微量および超微量元素の高精度分析を行なう際に、現在利用し得る最も強力な分析法として世界的に注目されている⁴⁻⁷⁾。第 1 図に、今回使用した四重極型の質量分析装置を用いた ICP-MS の構成図を模式的に示す。ほかに農業環境技術研究所では、二重集束型の質量分析装置を用いたものも稼働している。

分析試料はネブライザーで霧状にされ、スプレーチャンバーで選別されて、ごく微細な水滴のみが、プラズマ中へ導入される。プラズマは最高温度部では 1 万度にも達する高温状態にあり、ここで試料は溶媒を失い、更に熱解離して原子状態となり、最終的にイオンの状態になる。このプラズマ中では、イオン化電圧の低い元素の 90% 以上が 1 価のカチオンとなっていることが知られている。ICP 質量分析装置の最も重要な部分が ICP と質量分析計とのインターフェイス部分である。このインターフェイスを通して、常圧下にあるイオンがそのまま、高真空下で作動する質量分析計へと導入される。この部分は外側のサンプリングコーンと、内側のスキマー



第1図 四重極型質量分析装置を用いたICP-MSの模式構成図。

コーンからなり、それぞれ1 mm以下の小さな穴をもつ。質量分析計内に導入された各種イオンはレンズ部、四重極マスフィルターを用いた質量選択部を通して検出器に至る。レンズ部では、スキマーコーンを通じたイオンのうちのプラスに荷電したイオンに対して加速、収束、偏向がなされて、これが細いエネルギーのそろったイオンビームとして質量選択部の入口に焦点を結ぶ。質量選択部では入射してきたイオンをその質量/電荷 (m/e) 値に応じて通過させる。検出部にはチャンネルトロンと呼ばれる二次電子増倍管が用いられている。

ICP質量分析法の特徴は、(1)多数の元素について超微量レベルの分析が可能、(2)多元素の同時分析が可能、(3)スペクトルが非常に単純であり、(4)同位体の分析ができることであるが、実試料の分析に際しては、(1)バックグラウンドスペクトルからの妨害、(2)プラズマ操作条件による妨害元素生成率の変化、(3)共存元素からのスペクトルの干渉と信号強度に対する影響があることが知られている。また、破壊分析法に共通の、試料溶液調製上の問題点を持つ。

試料は通常、硝酸酸性溶液の状態、キャリアーガスとしてArを用いてプラズマ系に導入される。そのため、 Ar^+ 、 OH^+ 、 OH_2^+ といったバックグラウンドスペクトルが生じる。その結果、それらのピーク近傍での微量元素の検出は難しくなる。また、塩酸、過塩素酸、硫酸といった試料分解時に用いる酸からも、 ClO^+ 、 $ArCl^+$ 、 SO^+ 、 SO_2^+ などのイオンが生じて、こ

れらも妨害ピークとなる。一方、硝酸からのバックグラウンドスペクトルへの影響は少ない。

ICP 質量分析装置の検出感度は ICP 発光法に比較して 2～3 桁高いが、得られるイオンビームの強度はプラズマの操作条件に大きく依存している。特に、高周波電力と Ar ガス流量の影響が大きく、これらの最適化が必要である。また、定量に用いる 1 価イオンに対する、妨害 2 価イオンの生成比をできるだけ抑えるように調整する必要がある。

分析に用いる目的元素イオンのピークを選択するにあたっては試料溶液中に含まれる共存元素に由来する同位体イオンや酸化物イオン、あるいは 2 価イオンなどのピークがそれに可能な限り重ならないよう注意が必要である。ただし、共存元素に由来する各種イオンのピーク数は発光スペクトルに比較すると圧倒的に少ない。また、アルカリ金属などの共存元素の濃度変化が目的元素からのイオン強度を変化させるタイプの干渉については、測定試料溶液に適切な内部標準元素を添加し、規格化することにより、かなりの程度克服することができ⁸⁾、また、マトリックス組成が近い試料を標準溶液とすることによっても改善することができる⁹⁾。

§ 4. 測定試料溶液の調製と ICP 質量分析計の測定条件

ICP 質量分析に用いる測定試料の分解方法は基本的には ICP 発光分析法や原子吸光分析法の場合に用いる方法と同じである。まず、粉末状試料 0.5g をテフロンビーカーに取り、過塩素酸-フッ酸 (1 : 1 混合) 溶液 8 ml を使用して分解する。通常、ICP 発光分析では試料分解後、塩酸で希釈するが、ICP 質量分析の場合には、塩素からの妨害を避けるために、硝酸を用いて溶解し、1,000 倍に希釈して測定溶液とする。なお、標準溶液としては、高純度の金属ないし化合物 (大部分が、99.9% ないしそれ以上の純度) と、最小限の酸と脱イオン化した二段蒸留水とを用いて作成した溶液を使用した。標準溶液の原液は 1,000 ppm に調整しており、検量線を引くための測定用標準溶液は 4 種類作成し、元素のグループ毎 (Li-Ge, Rb-W, REE, Pb-U) に異なる標準溶液を、ブランク溶液とともに用いた。測定用標準溶液中の元素濃度は 1 ppb から 100 ppb である。すべての測定溶液には、測定系のドリフトを補正する目的で、内部標準元素としてインジウム (In) を一定量加えた。

今回、分析に用いた装置は、農業環境技術研究所に設置された VG PlasmaQuad (VG Elemental, Ltd., Winsford, Cheshire, England : 四重極型質量分析計) である。測定条件を第 1 表に示す。表に示されていない事項に関する測定条件はメーカーの推奨値に従った。測定操作はすべてコンピューター・コントロールされており、ユーザーは測定の前に測定操作に必要なデータを入力した測定操作ファイルを作成する。試料溶液の測定はブランク、標準溶液、

第1表 今回用いた ICP-MS の測定条件。

1. Ion Source (ICP) :	
Forward Power	1300 W
Reflected Power	< 10 W
Coolant Flow	14.0 l/min
Auxiliary Flow	0.5 l/min
Nebulizer Flow	0.8 l/min
Solution Uptake Rate	0.5 ml/min
2. Mass Spectrometer :	
Type	Quadrupole Mass Filter
1st Stage Vacuum	1 - 2 mbar
2nd Stage Vacuum	10^{-4} mbar
3rd Stage Vacuum	10^{-7} mbar
Sampler	Ni, 1.0 mm Orifice
Skimmer	Ni, 0.75 mm Orifice
3. Analytical Parameters :	
Sampling Position	10 mm beyond the coil
Dwell Time	0.5 ms
Number of Sweeps	120 or 240

分析溶液, ブランク, 標準溶液の順に行った。また, 分析にあたっては, 毎回, JB-1, JR-1 を測定し, 分析結果をチェックした。

今回, 土壌標準試料について, ICP 質量分析計により定量分析を試みた元素は, Li, Be, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th, U の42元素である。今回の分析条件における分析試料中での検出限界濃度は, V, Ni, Cu, Sc, Zn, そして Cr において 6~1 ppm, それ以外の元素では 1 ppm 以下であり, そのうち, 26 元素の検出限界濃度は 0.1ppm 以下である。

§5. 光量子放射化分析法

土壌標準試料中の, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba および Ce の17元素について, 光量子放射化分析を行なった。試料の放射化には東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを利用し, 加速エネルギー30MeV, 平均電流, 約120 μ A

の電子線を厚さ 2 mmの白金板で制動輻射に転換して行なった。試料は白金板後方数cmの位置で 3 時間照射した。

得られた放射化試料からの γ 線スペクトルの測定には、Canberra 社製シリーズ40+MCA に接続した EG&G-Ortec 社製 Ge 検出器 (GEM-40195), 三菱電機製マイクロ・ロボット RM-101, 富士通製 FM-16 β からなる自動測定装置^{10,11)}を用いて, 東北大学, 核理研において行なった。照射後約 2~5 時間, 5~12時間, 3~4 日, 7~10日および 3~4 週目の 5 つの測定期間に分けて, 測定を繰り返し, 定量に利用する γ 線の SN 比が最も良い時点でのスペクトルデータを用いた。定量計算は, 得られた γ 線スペクトルからのピーク解析データに対して, 妨害補正, 減衰補正および照射フラックス補正をした後, 比較法により行なった^{11,12)}。

§6. 分析結果

土壌標準試料 SO-1, SO-2, SO-3, SO-4 についての ICP 質量分析法による分析結果を文献値^{13,14)}とともに第 2 表に, 光量子放射化分析法による分析結果を, 対応する ICP 質量分析法による結果ならびに文献値とともに第 3 表に示した。また, 第 2 表には, 繰り返し測定 of 標準偏差とともに, 分析結果の文献値からのズレの程度 ($RE\% = 100 \times (\text{分析値} - \text{文献値}) / \text{文献値}$) も示してある。

6.1. ICP 質量分析法による分析結果の再現性と正確度

今回用いた ICP 質量分析計による分析においては, 分析元素の大部分で, 検出限界濃度より十分濃い濃度における繰り返し測定 of 相対標準偏差は 10% 以下である (第 2 図^{15,16)})。特に軽希土類元素については, 微量元素としては比較的高濃度であることもあって, その分析結果 of 再現性は極めて良い。

繰り返し測定時の分析値の変動は, 試料中におけるその元素の濃度に密接に関連しており, 一般に, 軽元素では 5~10ppm 以上, 重元素については約 1 ppm 前後の濃度があれば, 繰り返し測定 of 再現性は 10% 以下になる。繰り返し測定結果 of 標準偏差が明らかに 10% を超えたのは, B, Ga, Ge, Mo, Cd, W の 6 元素である。このうち, B, そしておそらく W については, 測定溶液導入系における溶液 of メモリー効果が影響していると予想されている。一方, Cd, Ge, Mo については, 今回用いた試料中におけるこれらの元素濃度が検出限界前後であるために繰り返し測定 of 偏差が大きいものと考えられる。Ga については原因がはっきりしないがなんらかの妨害が働いている可能性もあり, 今後の課題である¹⁵⁾。

今回の分析において, 上記 6 元素以外で, 繰り返し測定 of 相対標準偏差がときに 20% を超え

第2表 土壤標準試料についてのICP-MS分析結果

	So-1					So-2				
	ICP-MS ppm	SD	SD%	Lit.	RE%	ICP-MS ppm	SD	SD%	Lit.	RE%
Li	51.52	1.74	3.4	48	7.3	11.72	0.31	2.6	9	30.2
Be	1.76	0.07	3.9	1.98	-11.0	2.15	0.36	16.8	2.0	7.7
B	21.48	8.72	40.6	19	13.0	6.04	0.66	11.0	2.5	141.4
Sc	17.88	0.87	4.8	17.7	1.0	9.94	1.62	16.3	11.3	-12.0
V	136.03	2.58	1.9	133	2.3	58.75	4.78	8.1	57	3.1
Cr	180.06	6.80	3.8	170	5.9	10.33	0.02	0.2	12.3	-16.0
Co	28.56	1.31	4.6	29	-1.5	6.80	0.01	0.2	7.6	-10.5
Ni	91.61	0.33	0.4	92	-0.4	6.00	0.04	0.7	8	-25.1
Cu	59.38	0.30	0.5	61	-2.7	4.95	0.47	9.5	8	-38.1
Zn	139.23	3.76	2.7	144	-3.3	123.30	4.14	3.4	115	7.2
Ga	24.94	2.18	8.7	24.1	3.5	24.16	6.05	25.0	24.3	-0.6
Ge	1.76	0.21	12.0	1	75.7	1.42	0.60	42.2	1.5	-5.1
Rb	127.54	9.29	7.3	141	-9.5	70.36	4.12	5.9	77	-8.6
Sr	331.14	22.08	6.7	331	0.0	345.78	19.81	5.7	331	4.5
Y	24.14	1.37	5.7	24.5	-1.5	41.89	2.05	4.9	40	4.7
Zr	56.88	4.19	7.4	84	-32.3	79.07	4.09	5.2	760	-89.6
Nb	10.54	0.55	5.2	11.7	-9.9	22.61	1.13	5.0	22	2.8
Mo	0.67	0.14	21.2	2	-66.4	1.88	0.40	21.2	2	-5.9
Cd	0.01	-	-	0.130	-95.1	0.07	0.03	50.0	0.130	-47.2
Cs	5.01	0.13	2.6	5.07	-1.1	0.35	0.07	21.0	0.41	-14.2
Ba	849.83	16.70	2.0	870	-2.3	967.44	19.87	2.1	1000	-3.3
La	52.18	2.30	4.4	54	-3.4	41.84	2.62	6.3	46.5	-10.0
Ce	107.08	2.83	2.6	102	5.0	108.64	6.94	6.4	112	-3.0
Pr	12.05	0.27	2.3	11.8	2.1	12.38	0.69	5.5	14.3	-13.4
Nd	45.56	1.81	4.0	44	3.6	53.34	4.36	8.2	57	-6.4
Sm	7.90	0.29	3.6	7.9	-0.0	11.59	1.42	12.2	11.8	-1.8
Eu	1.71	0.07	4.2	1.57	9.0	3.20	0.27	8.6	3.15	1.6
Gd	6.15	0.57	9.3	6.1	0.8	9.55	1.20	12.5	11.1	-14.0
Tb	0.87	0.01	0.6	0.88	-1.1	1.48	0.12	8.1	1.62	-8.6
Dy	4.51	0.48	10.6	4.5	0.2	7.96	1.24	15.5	8.8	-9.6
Ho	0.84	0.01	1.4	1.1	-23.7	1.46	0.14	9.8	1.7	-14.3
Er	2.23	0.13	5.7	2	11.6	3.81	0.60	15.9	4.2	-9.3
Tm	0.41	0.05	11.6	0.42	-2.1	0.57	0.06	10.3	0.54	5.7
Yb	2.12	0.15	7.2	2.24	-5.2	3.13	0.42	13.3	3.5	-10.7
Lu	0.33	0.06	16.9	0.31	7.6	0.47	0.02	3.8	0.46	1.4
Hf	1.54	0.09	5.7	2.5	-38.4	2.18	0.22	10.2	17.4	-87.5
Ta	0.77	0.04	5.1	0.7	10.1	1.12	0.07	6.6	1.15	-2.4
W	0.72	0.21	29.2	0.7	2.8	0.35	0.20	58.5	0.4	-13.5
Pb	17.52	0.16	0.9	20	-12.4	17.41	0.19	1.1	20	-13.0
Bi	0.29	0.00	0.4	0.360	-18.4	0.01	-	-	0.033	-77.0
Th	11.80	0.26	2.2	12.4	-4.8	3.02	0.04	1.3	3.8	-20.6
U	1.56	0.05	3.3	1.71	-9.0	0.61	0.00	0.5	0.98	-38.2

Lit. : 推奨値^{13,14)}, RE% : $100 \times [(\text{分析値} - \text{推奨値}) / \text{推奨値}]$

SD : 繰り返し測定 of 標準偏差, SD% : 繰り返し測定 of 相対標準偏差

第2表 土壤標準試料についてのICP-MS分析結果(つづき)

	So-3			Lit.	RE%	So-4			Lit.	RE%
	ICP-MS ppm	SD	SD%			ICP-MS ppm	SD	SD%		
Li	12.08	0.76	6.3	9	34.2	19.25	0.54	2.8	17	13.2
Be	0.73	0.01	2.0	0.81	-9.8	1.08	0.17	15.3	1.26	-14.3
B	2.47	0.06	2.5	26	-90.5	2.21	0.25	11.4	43	-94.9
Sc	3.70	0.50	13.4	5.2	-28.9	6.26	1.30	20.7	8.4	-25.5
V	35.62	1.56	4.4	36	-1.0	82.93	4.76	5.7	85	-2.4
Cr	22.78	0.42	1.9	27	-15.6	45.12	1.37	3.0	64	-29.5
Co	5.44	0.31	5.7	5.5	-1.0	9.02	0.26	2.9	10.4	-13.3
Ni	13.94	0.30	2.1	14	-0.4	22.61	0.98	4.4	24	-5.8
Cu	13.19	0.06	0.5	17	-22.4	19.25	1.07	5.6	21	-8.3
Zn	44.96	2.16	4.8	48.3	-6.9	89.44	4.00	4.5	94	-4.8
Ga	6.55	1.21	18.4	6.4	2.4	13.20	4.66	35.3	10.7	23.4
Ge	0.44	0.26	59.4	3.4	-87.1	0.77	0.25	32.7	3.5	-78.0
Rb	37.54	2.93	7.8	39	-3.7	65.16	4.12	6.3	69	-5.6
Sr	234.24	18.34	7.8	222	5.5	164.27	10.14	6.2	168	-2.2
Y	16.28	1.04	6.4	16.4	-0.7	17.41	1.26	7.2	22	-20.8
Zr	63.78	5.06	7.9	156	-59.1	84.70	6.75	8.0	270	-68.6
Nb	4.42	0.47	10.7	6.4	-30.9	6.76	0.36	5.4	10	-32.4
Mo	1.08	0.03	3.0	2	-45.9	1.24	0.44	35.7	1	24.4
Cd	0.01	-	-	0.120	-95.6	0.17	0.10	58.3	0.340	-49.6
Cs	1.07	0.08	7.0	1.12	-4.1	2.68	0.04	1.3	2.88	-7.0
Ba	282.92	8.61	3.0	290	-2.4	714.52	16.44	2.3	700	2.1
La	15.83	0.41	2.6	16.9	-6.4	25.43	0.59	2.3	28.2	-9.8
Ce	34.40	2.48	7.2	34	1.2	52.24	1.70	3.3	54	-3.3
Pr	4.13	0.09	2.2	4.6	-10.3	5.92	0.04	0.6	7.2	-17.8
Nd	17.07	1.11	6.5	17.2	-0.8	22.85	0.41	1.8	25	-8.6
Sm	3.48	0.24	6.8	3.47	0.2	4.58	0.11	2.4	4.7	-2.6
Eu	0.77	0.02	3.1	0.74	4.4	1.05	0.03	3.3	0.97	8.7
Gd	3.08	0.26	8.4	3.12	-1.2	3.68	0.15	4.0	3.9	-5.6
Tb	0.53	0.04	7.6	0.50	5.6	0.59	0.03	4.8	0.61	-3.0
Dy	2.64	0.21	7.8	2.8	-5.8	2.99	0.25	8.2	3.5	-14.5
Ho	0.57	0.03	5.4	0.6	-5.0	0.56	0.08	13.5	0.8	-29.5
Er	1.53	0.11	7.0	1.85	-17.2	1.70	0.16	9.3	2	-14.8
Tm	0.27	0.11	41.0	0.3	-9.3	0.33	0.07	20.3	0.35	-5.3
Yb	1.42	0.02	1.6	1.67	-14.8	1.50	0.03	1.7	2.1	-28.5
Lu	0.27	0.05	17.2	0.23	18.9	0.30	0.06	18.6	0.37	-19.6
Hf	1.59	0.03	2.1	4.29	-62.9	2.17	0.17	8.0	8.0	-72.9
Ta	0.15	0.12	75.4	0.43	-64.4	0.37	0.13	35.3	0.62	-40.9
W	0.35	0.13	38.0	0.6	-41.8	0.64	0.20	31.8	1	-36.4
Pb	12.35	0.52	4.3	13	-5.0	13.37	0.19	1.4	14	-4.5
Bi	0.06	0.00	5.3	0.066	-13.9	0.13	0.02	12.9	0.140	-9.8
Th	3.66	0.20	5.5	3.88	-5.8	7.50	0.00	0.0	8.6	-12.8
U	0.95	0.02	2.0	1.11	-14.0	1.79	0.02	1.2	2.38	-24.8

第3表 光量子放射化分析結果とICP-MSによる結果の比較。

	So-1			So-2			So-3			So-4		
	Lit.	PAA	ICP-MS	Lit.	PAA	ICP-MS	Lit.	PAA	ICP-MS	Lit.	PAA	ICP-MS
wt. %												
CaO	2.46	2.32	-	2.77	2.67	-	20.71	20.91	-	1.55	1.58	-
Fe ₂ O ₃	8.58	8.59	-	7.89	8.22	-	2.22	2.50	-	3.37	3.46	-
MnO	0.11	0.11	-	0.09	0.09	-	0.07	0.06	-	0.08	0.07	-
TiO ₂	0.87	0.79	-	1.43	1.37	-	0.33	0.35	-	0.58	0.57	-
ppm												
Ba	870	870	849.8	1000	1200	967.4	290	188	282.9	700	773	714.5
Ce	102	109.0	107.1	112	117.4	108.6	34	35.2	34.4	54	57.4	52.2
Co	20.4	29.5	28.6	29	8.3	6.8	7.6	5.6	5.4	5.5	9.9	9.0
Cr	170	163.6	180.1	12.3	15.3	10.3	27	30.5	22.8	64	67.4	45.1
Cs	5.07	4.82	5.0	0.41	-	0.4	1.12	0.58	1.1	2.88	2.53	2.7
Nb	11.7	4.5	10.5	22	24.2	22.6	6.4	6.5	4.4	10	10.4	6.8
Ni	92	83.0	91.6	8	4.7	6.0	14	11.6	13.9	24	20.6	22.6
Rb	141	120.6	127.5	77	68.2	70.4	39	35.9	37.5	69	67.5	65.2
Sc	17.7	18.6	17.9	11.3	10.2	9.9	5.2	5.9	3.7	8.4	6.8	6.3
Sr	331	300.6	331.1	331	311.7	345.8	222	213.4	234.2	168	162.8	164.3
Y	24.5	23.7	24.1	40	41.5	41.9	16.4	9.9	16.3	22	22.9	17.4
Zn	144	65	139.2	115	111	123.3	48.3	39	45.0	94	46	89.4
Zr	84	81.3	56.9	760	756.3	79.1	156	175.2	63.8	270	304.5	84.7

Lit : 推奨値^{13,14)}

ることがある元素として、Sc, Cs, Tm, Taが挙げられる。このうち、Cs, Tm, Taは、いずれも、0.4ppm以下の低濃度の場合に相対偏差が20%を超えており、それよりも高濃度においては、良好な結果が得られている。Scに関しては、概して相対偏差が大きい傾向が認められるが、原因は今のところ不明である。Biについては、その濃度がときに0.1ppmを切り、検出できない場合もある。Vに関しては、試料の分解に際して用いる過塩素酸に由来する³⁵Cl¹⁶O⁺からの妨害ピークがあることが知られているが、今回の分析結果は推奨値によく一致しており、また、繰り返し測定の前標準偏差も10%以下であって、妨害の影響は明瞭ではない。

今回、ICP質量分析法により分析した元素のうち、再現性の悪い上記6元素以外の元素については、分析結果の推奨値からの相対的なずれの程度は10%以下であり、分析誤差の範囲内で、正確な分析結果が得られている。特に、世界中で最も正確に組成が決められているBCR-1についての分析結果の推奨値からの相対的なずれは、データ再現性の良いほとんどの元素において、6%以下である^{15,16)}。

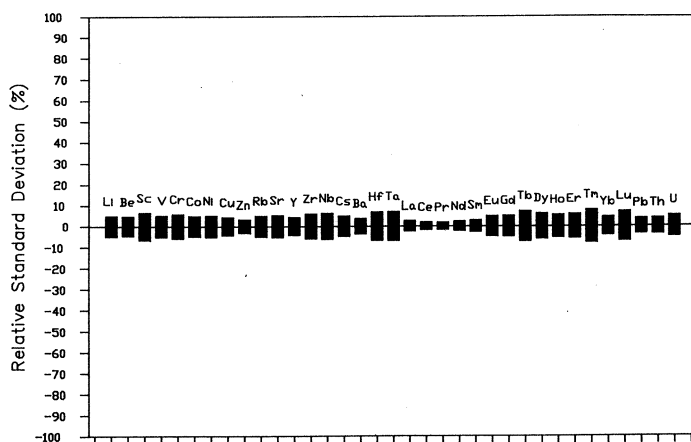
6.2. 光量子放射化分析法とICP質量分析法による結果の比較

第3表に光量子放射化分析法による分析結果を、ICP質量分析法による結果、および各試料についての推奨値^{13,14)}とともに示してある。この表から明らかなように、ICP質量分析法による結果と光量子放射化法による結果は多くの元素においていずれも推奨値とよく一致しており、

両者ともに優れた分析方法であることが明らかである。さらに詳しくみると、BaとZnに関してはICP質量分析法の方が明らかに優れている。一方、Zr、Crに関しては、ICP質量分析法による結果においては、しばしば推奨値よりも低い値が得られているのに対して、光量子放射化法による結果は推奨値と極めてよい一致を示している。従って、これらの元素の分析に関しては、以下で述べるように非破壊分析法である光量子放射化法の方が、破壊分析法であるICP質量分析法よりも有利である。上記以外のCe、Co、Cs、Nb、Ni、Rb、Sc、Sr、Yの分析データに関しては、いずれの方法によっても推奨値に近い結果が得られている。強いて言えば、Sr、Ni、そして1 ppm以下の低濃度のCsに関しては、多少、ICP質量分析法による結果の方が良さそうである。Coに関しては、両方法による結果が良く一致しているのに対して、それらの値と推奨値とに有意の違いが認められる。Nbに関しては、ときに両方法による分析結果が多少食い違っていることがあるが、いずれかが、常に推奨値に近いといった、系統的な性質のものではない。

6.3. 土壌試料におけるICP質量分析法による分析結果の正確度

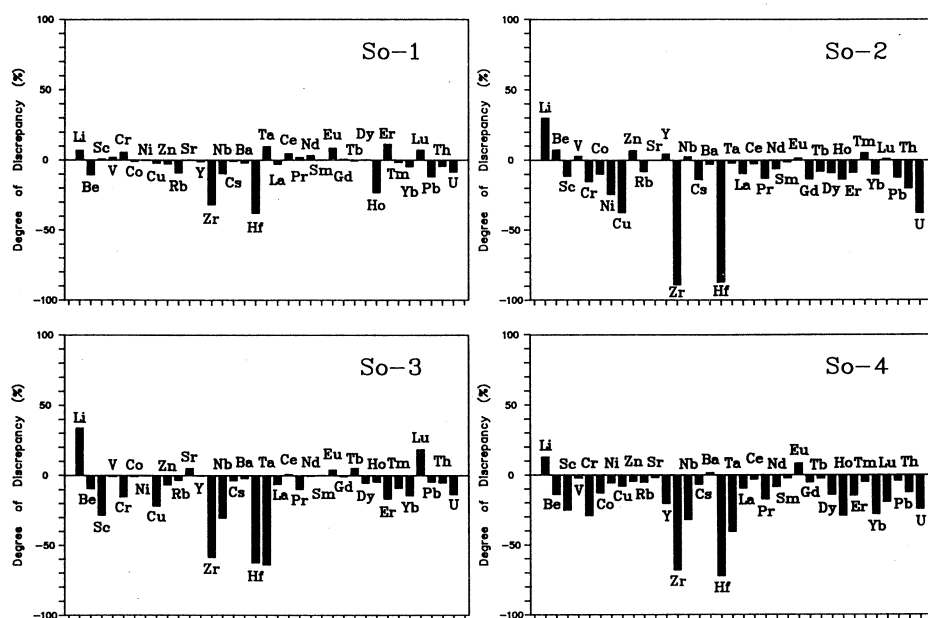
標準試料についての分析データの正確度は、一般的には、得られた分析値と推奨値との差の大小を比較することにより検討することができる。そこで、今回得られた土壌標準試料についてのICP質量分析法による分析値と推奨値^{13,14)}との差の、推奨値に対する百分率を計算した(第2表, RE%)。その場合、推奨値に対して分析値が大きい場合にはプラス(+)をつけ、分析値の方が推奨値より小さい場合はマイナス(-)とした。その結果を図にしたのが第3図である。



第2図 ICP-MSによる検出限界濃度より十分濃い濃度における繰り返し測定の相対標準偏差。

得られた分析値の正確度が悪い原因としては、まず、ICP質量分析法による分析の精度（再現性）が悪く、10%を超えている場合があげられる（すなわち、B, Ga, Ge, Mo, Cd および W）。ただし、これらの元素に関しては第3図から除いてある。また、岩石中における濃度が検出限界に比較してあまり高くない場合にも、SN比が悪く、正確度が落ちる。一部のCs, Ta, BiやHo, Er, Luなどにおける推奨値との不一致はこのケースであろう。Biについても変動が大きいため第3図からは除いてある。その他に、試料そのものの不均質性に由来するサンプリング・エラーに起因する分析値と推奨値との不一致も考えられる¹⁷⁾。第3図において、分析結果の再現性にあまり問題のないLi, Ni, Cuの一部のデータに見られる推奨値との大きな不一致は、あるいはそのような原因によるものかも知れない¹⁸⁾が、今のところ、これらの不一致の原因を特定することはできない。

以上の原因のほか、破壊分析法に共通の分析値の正確度を落とす原因として、(1)酸に難溶性の鉱物が存在する場合、(2)酸分解中に揮発性成分として溶液から揮散する場合、とが知られている。いずれの場合にも、分析結果は推奨値に対して低い値を示すことになる。第3図において、Zr, Hfについての分析結果が著しく推奨値に対して低い。また、一部のSc, Cr, Nb, HREE, Uについても系統的に推奨値から低い側にずれている。先に述べたように、ZrとCrは非破壊分析法である光量子放射化分析の結果は推奨値と良い一致を示しているが、破壊分析



第3図 ICP-MSによる分析結果と推奨値との差(%)
縦軸は第2表のRE%である。

法である ICP 質量分析法による結果は、それらより低い値を示している。

Uruno¹⁹⁾は阿武隈山地の927個所から採取した川砂を $H_2SO_4 \cdot HCl \cdot HF \cdot H_2O$ の等量混酸により処理した結果、耐酸鉱物として, tourmaline, garnet, zircon, sillimanite, rutile が多産し、他に andalusite, corundum, hercynite, leucosene が産すること、そして、極く稀に brookite, staurolite, kyanite, dumortierite が認められることを報告している。彼によれば、混酸処理が不十分な場合には hypersthene や monazite が溶け残る。一方、田切ほか²⁰⁾は、ICP 発光分析法による希土類元素分析にあたって、 $HF + HClO_4 + HNO_3$ を用いた分解法は多くの火山岩、塩基性変成岩には有効であるが、酸性岩、特に花崗岩類や泥質変成岩に対しては、分解不十分になることがあることを指摘し、これは花崗岩類に極めて少量ながら希土類鉱物、例えば monazite などが存在し、これが上記混酸に不溶のためであると論じている。

Uruno¹⁹⁾が確認した耐酸鉱物の大部分は変成鉱物であるが、このうち、zircon や spinel 鉱物 (hercynite) は火成岩にも産する鉱物である。Toyoda and Haraguchi²¹⁾は JB-1, AGV-1, JG-1 の ICP 発光分析法による希土類元素の分析にあたって、 $HF-HNO_3$ 混酸による分解液と、 Na_2CO_3 アルカリ溶融による分解液の両者を用いて、その結果を比較している。それによれば、JB-1, AGV-1 については両者でほとんど差がないが、JG-1 については重希土 (Tb~Lu) において明瞭な差が認められ、アルカリ溶融による分析結果は中性子放射化法による非破壊分析結果と良い一致を示すことを明らかにしている。この結果から、彼らは JG-1 に関しては、重希土類が濃集している²²⁾ zircon が、酸分解によっては完全には溶けない²³⁾結果、JG-1 における分解方法の差による分析結果の違いが生じたと結論している。

以上のことから、zircon, spinel 類や、monazite などの希土類鉱物を有する試料に関しては、混酸分解に際して zircon や spinel が溶け残り、Zr, Hf, Cr や重希土類が推奨値からマイナス側にずれ、さらに混酸分解そのものが不完全な場合には、monazite などが溶け残って軽希土類側でもマイナス側にずれることが予想される。Zr, Hf が推奨値に対してマイナス側に 30~90% 大きくずれ、重希土類で 20~30% マイナス側にずれ、軽希土類、特に Ce では推奨値と良く一致している今回の ICP 質量分析の結果から判断すると、混酸処理における zircon の残留が、これらの分析結果に影響していると推定される。zircon の残留により生じる Hf 値の推奨値からのずれは Zr のそれとほぼ等しく、HREE における不一致の程度はその 3 分の 1 以下である (第 3 図)。zircon 中には U も濃集することが知られており、U に認められる推奨値からのマイナス側へのずれも、zircon の残留と関連しているのかもしれない。zircon の残留がこれら以外の元素の濃度にあまり影響していないのは、それらが zircon 中には濃集せず、ま

た試料中での zircon そのものの量が微量であることを意味している。Nb のマイナス側へのずれは Sc のずれと関係しているようにも見えるが、Zr との相関はない。

Cr は、濃度が高い試料であまりずれておらず、むしろ低い側の試料にマイナス側にずれている試料があることから、今回の結果については、chromite の残留による影響のほかに、酸による分解中に揮発性成分としてその一部が失われた可能性もある。B についても、推奨値の濃度が高い場合、分析結果が必ずマイナス側に大きくずれていることから、酸分解中に溶液から揮散した可能性が大きい。同様の可能性は Ge についても指摘できるが、再現性そのものがよくないので断言はできない。

以上のように、土壤試料中の Cr, Zr, Hf や、重希土類元素などについては、これらの元素を高濃度で含む鉱物、すなわち、zircon や chromite が酸による分解に際して溶けにくい傾向があり、これらが溶けないで残留した場合には、ICP 質量分析において正確度が悪い分析結果が得られる。従って、chromite を多く有する超苦鉄質岩～苦鉄質岩類、および zircon を有する花崗岩質岩や変成岩類に由来する土壤試料においては注意が必要である。Zr と Cr に関しては、非破壊分析法である光量子放射化法を併用することにより、そのような試料についても十分な精度の分析結果を得ることが可能であり、また、得られたデータに問題がないかチェックすることができる。

§7. 議 論

第4表に今回分析した標準土壤についての全岩化学組成を地殻のモデル組成²⁴⁾とともに示してある。この表では、一部の明らかに精度の悪い元素についての分析結果は除いてあり、Zr と Cr については光量子放射化法による結果を使用している。Ga と W についての結果も示してあるが、これらはあくまで参考値であり、分析精度は良くない。この表をもとに、以下に土壤標準試料の全岩化学組成上の特徴について考察する。

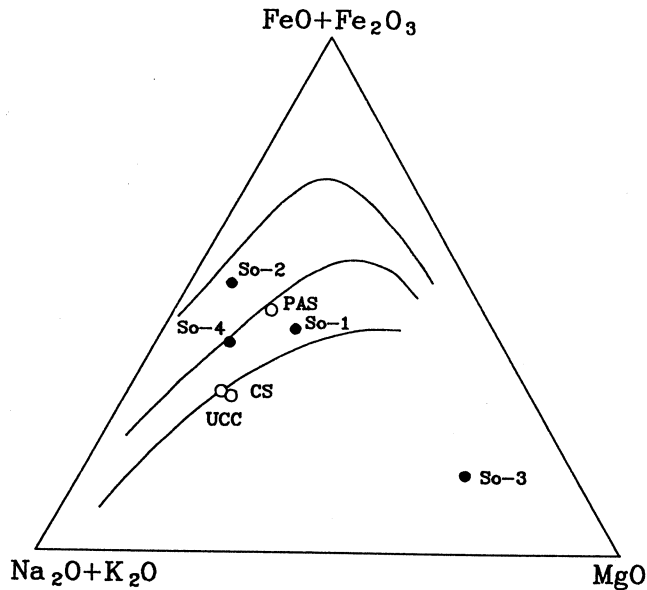
7.1. 地殻のモデル組成と土壤組成の比較

土壤は基本的には、地面を作る岩石の風化分解生成物に生物作用が加わった物質であり、母材である岩石の組成上の特徴を強く引き継いでいる。その意味で、土壤の化学組成を、地殻を構成する岩石の組成と比較することは、各土壤試料の生い立ちを考える上で重要である。地殻を構成する個々の岩石の化学組成はかなり多様であるが、地殻の平均組成についての見積りも古くからなされている。第4表に示した3つのモデル組成²⁴⁾はそれぞれ、UCC：大陸性上部地殻の推定組成、PAS：太古代以後に形成された頁岩の平均組成、CS：カナダ盾状地地殻の

第4表 土壤標準試料の組成と上部地殻のモデル組成²⁴⁾

	UCC	PAS	CS	So-1	Lit.	So-2	Lit.	So-3	Lit.	So-4	Lit.
<i>wt. %</i>											
SiO ₂	66.0	62.8	64.93	-	54.98	-	53.42	-	33.72	-	68.37
TiO ₂	0.5	1.0	0.52	0.79	0.87	1.37	1.43	0.35	0.33	0.57	0.58
Al ₂ O ₃	15.2	18.9	14.63	-	17.59	-	15.10	-	5.80	-	10.22
Fe ₂ O ₃	-	-	-	8.59	8.58	8.22	7.89	2.50	2.22	3.46	3.37
FeO	4.5	6.5	3.97	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0.077	0.11	0.068	0.11	0.11	0.09	0.09	0.06	0.07	0.07	0.08
MgO	2.2	2.2	2.24	-	3.83	-	0.89	-	8.42	-	0.89
CaO	4.2	1.3	4.12	2.32	2.46	2.67	2.77	20.91	20.71	1.58	1.55
Na ₂ O	3.9	1.2	3.46	-	2.70	-	2.48	-	1.01	-	1.33
K ₂ O	3.4	3.7	3.10	-	3.18	-	2.94	-	1.40	-	2.07
P ₂ O ₅	-	0.16	0.15	-	0.15	-	0.69	-	0.11	-	0.2
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	3.80	-	3.00	-	0.37	-	2.9
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	24.18	-	-
LOI	-	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>ppm</i>											
Li	20	75	22	51.5	48	11.7	9	12.1	9	19.2	17
Be	3	-	-	1.76	1.98	2.15	2.0	0.73	0.81	1.08	1.26
Sc	11	16	7	17.9	17.7	9.9	11.3	3.7	5.2	6.3	8.4
V	60	150	53	136	133	59	57	36	36	83	85
Cr	35	110	35	164	170	15.3	12.3	30.5	27	67.4	64
Co	10	23	12	28.6	29	6.8	7.6	5.4	5.5	9.0	10.4
Ni	20	55	19	91.6	92	6.0	8	13.9	14	22.6	24
Cu	25	50	14	59.4	61	5.0	8	13.2	17	19.2	21
Zn	71	85	52	139	144	123	115	45.0	48.3	89.4	94
Ga	17	20	14	24.9	24.1	24.2	24.3	6.6	6.4	13.2	10.7
Rb	112	160	110	128	141	70.4	77	37.5	39	65.2	69
Sr	350	200	316	331	331	346	331	234	222	164	168
Y	22	27	21	24.1	24.5	41.9	40	16.3	16.4	17.4	22
Zr	190	210	240	81.3	84	756	760	175	156	305	270
Nb	25	19	26	10.5	11.7	22.6	22	4.4	6.4	6.8	10
Cs	3.7	15	-	5.01	5.07	0.35	0.41	1.07	1.12	2.68	2.88
Ba	550	650	1070	850	870	967	1000	283	290	715	700
La	30	38	32	52.2	54	41.8	46.5	15.8	16.9	25.4	28.2
Ce	64	80	65	107	102	109	112	34.4	34	52.2	54
Pr	7.1	8.9	-	12.1	11.8	12.4	14.3	4.1	4.6	5.9	7.2
Nd	26	32	26	45.6	44	53.3	57	17.1	17.2	22.9	25
Sm	4.5	5.6	4.5	7.9	7.9	11.6	11.8	3.5	3.47	4.6	4.7
Eu	0.88	1.1	0.94	1.71	1.57	3.20	3.15	0.77	0.74	1.05	0.97
Gd	3.8	4.7	2.8	6.1	6.1	9.5	11.1	3.1	3.12	3.7	3.9
Tb	0.64	0.77	0.48	0.87	0.88	1.48	1.62	0.53	0.50	0.59	0.61
Dy	3.5	4.4	-	4.5	4.5	8.0	8.8	2.6	2.8	3.0	3.5
Ho	0.80	1.0	0.62	0.84	1.1	1.46	1.7	0.57	0.6	0.56	0.8
Er	2.3	2.9	-	2.2	2	3.8	4.2	1.5	1.85	1.7	2
Tm	0.33	0.40	-	0.41	0.42	0.57	0.54	0.27	0.3	0.33	0.35
Yb	2.2	2.8	1.5	2.12	2.24	3.13	3.5	1.42	1.67	1.50	2.1
Lu	0.32	0.43	0.23	0.33	0.31	0.47	0.46	0.27	0.23	0.30	0.37
Ta	2.2	-	-	0.77	0.7	1.12	1.15	0.15	0.43	0.37	0.62
W	2.0	2.7	-	0.7	0.7	0.3	0.4	0.3	0.6	0.6	1
Pb	20	20	17	17.5	20	17.4	20	12.3	13	13.4	14
Bi	0.127	0.25	-	0.29	0.360	0.01	0.033	0.06	0.066	0.13	0.140
Th	10.7	14.6	10	11.8	12.4	3.0	3.8	3.7	3.88	7.5	8.6
U	2.8	3.1	2.5	1.56	1.71	0.61	0.98	0.95	1.11	1.79	2.38

Lit : 推奨値^{13,14)}, UCC : 大陸性上部地殻の推定組成
PAS : 太古代以後に形成された頁岩の平均組成
CS : カナダ盾状地殻の推定組成

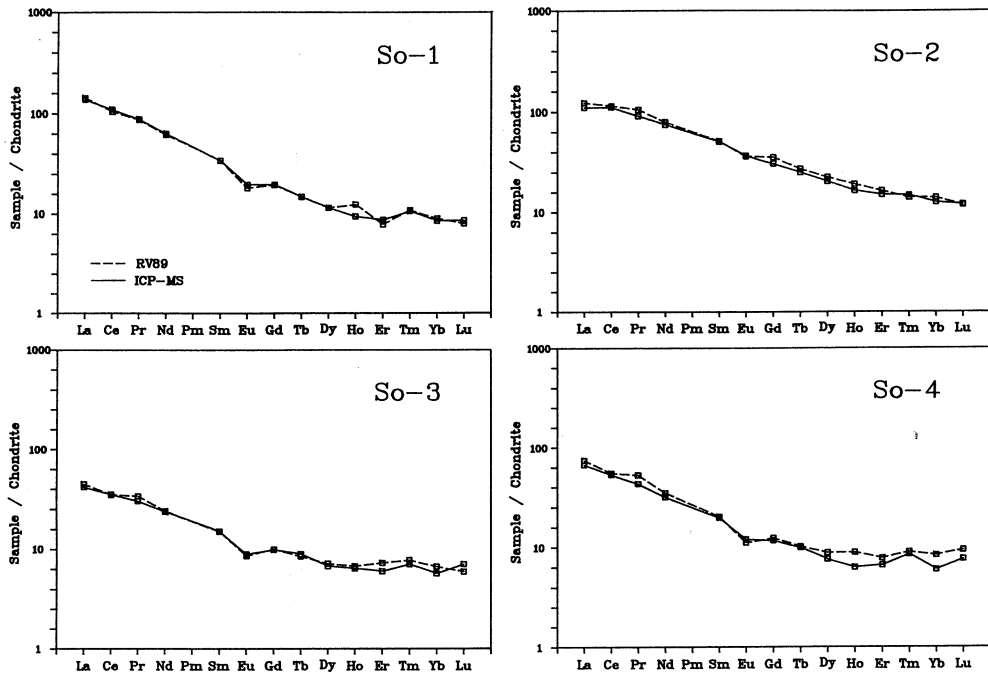


第4図 アルカリ-酸化鉄-酸化マグネシウム図²⁵⁾。

推定組成，である。UCCやCSは岩石としては，花崗閃緑岩の組成に最も近い。一方，PASで示される頁岩は既存の岩石やその上に発達した土壤などに由来する泥質物が堆積して形成されたものであり，その組成は基本的には後背地，すなわち上部地殻の平均的な組成を表わしていると考えてよい。

これら地殻の平均組成と土壤の組成を比較し，それらの地球化学的な性格を明らかにする目的で，第4～7図を作成した。第4図にはアルカリ-酸化鉄-酸化マグネシウム図を示すが，これは火成岩のタイプを識別する場合に用いられる図である²⁵⁾。第5図には土壤試料についての希土類元素パターン²⁶⁾を示す。第6図と第7図は試料の組成を始源的なマルトルの組成^{27,28,11)}で規格化した図であるが，地球化学的試料の性格を考察し，起源を探るうえでは非常に有効な図である。第5図と第7図において，実線が今回得られた分析結果であり，点線で示したのが文献値である。これらの図からも，両者が極めてよく一致していることが分かる。すでに述べたように一部の重希土類元素やNb, Taなどにおいて分析結果と文献値との間に明瞭な違いが認められるが，それら試料の持つ一般的な特徴を変更するほどの違いではない。

土壤試料のうち，SO-3は珪酸が少ないが，これは，炭酸塩鉱物に富んでいるためで，炭酸塩鉱物を除いた部分の化学組成はほかの土壤試料と基本的には同じである。このことは第5図や第7図において，明瞭な濃度差があるにもかかわらず，SO-3のパターンとSO-4のパ



第5図 土壤標準試料についてのコンドライト隕石組成による
希土類元素規格化パターン
RV89: 推奨値^{13,14)}

ターンが極めてよく似ていることから明瞭であり、SO-3の組成をSO-4で代表することも可能である。これら土壤の化学組成を地殻の平均組成と比較すると、当然のことながら、両者は基本的には大変良く似た組成をもち、微量元素も含めて上部地殻の平均組成を土壤組成の基準組成の一つと考えてよいことが分かる。

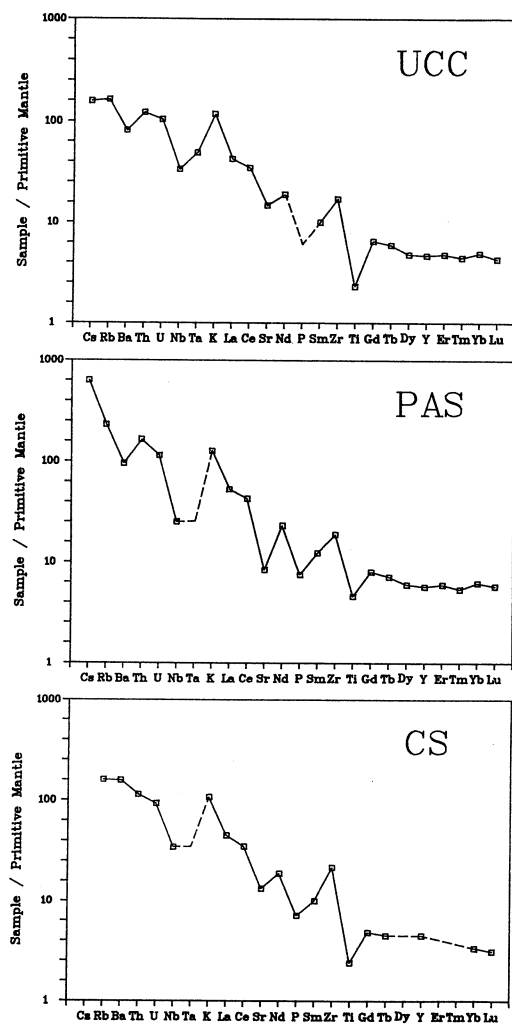
7.2. 分析した土壤試料の地球化学的特徴

第4図において示されているように、上部地殻の平均組成は、花崗閃緑岩質でカルクアルカリ火成岩類の組成に相当している。平均頁岩の組成はそれよりも、すこし鉄に富み、アルカリに乏しい側に点示される。土壤試料のうち、SO-1、SO-4はこれらの組成の近傍にある。それらに対して、SO-2はより鉄に富んだ側に、SO-3はMgOに富んだ側にある。これら土壤試料のうち、SO-1はC層からの試料であり、母材の性格を強く反映していると推定されるが、この試料の組成は典型的なカルクアルカリ火成岩の特徴を有している。Nesbitt and Young²⁹⁾は、岩石の風化作用の程度を測る尺度として、CIA (chemical index of alteration)

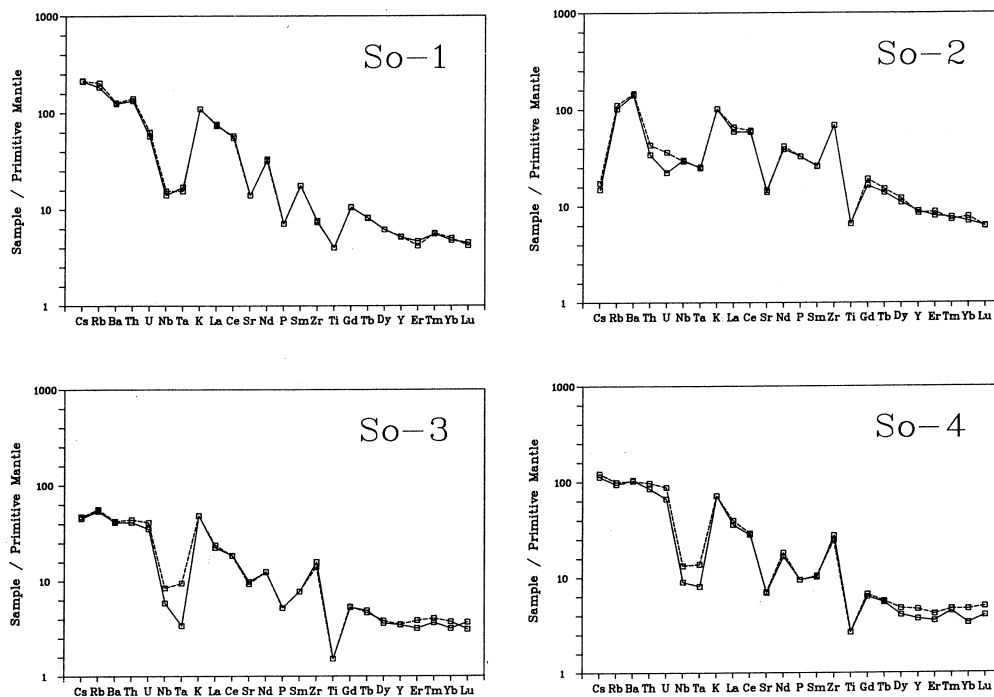
という値を導入している。CIA は次式で表わされる： $100 \times [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)]$ 。ここで、 CaO^* は炭酸塩鉱物と燐灰石とを除いた珪酸塩鉱物中における CaO の値である。CIA は、上部地殻を構成する最も主要な鉱物である長石が、風化作用によりどの程度粘土鉱物化したかを測るものであると考えてよい。この値は新鮮な風化していない岩石における 50 から粘土鉱物の示す 100 まで変化する。今回分析した土壌試料における CIA は、SO-1 : 59, SO-2 : 55, SO-3 : 65, SO-4 : 59 であり、いずれも風化の程度はそれほど著しいものではなく、一次鉱物の一部しか粘土化していないと考えてよい。

今回分析した土壌試料のうち、SO-1, SO-3, SO-4 は、いずれも、希土類元素パターンにおいて弱い Eu 負異常を示している（第 5 図）が、その程度は UCC や PAS のそれとほぼ同じである。特に SO-3 と SO-4 の両者の規格化パターンはよく似ており、しかも、このパターンは UCC や PAS のものと極めて近い。この両者に対して、SO-1 ではより軽希土に富む傾向を示している。一方、SO-2 には Eu 異常がほとんど認められず、単調に軽希土から重希土へと規格化値が減少するパターンを示している。SO-3 と SO-4 がともに地球化学的に類似の母材に由来すると考えると、C 層への炭酸塩の濃集も、A 層でのチェルノーゼム化も母材が持っていた希土類元素の規格化パターンをそれほど変えるものではなかったことを示しているのかもしれない。

試料の組成を始源マントル組成で規格化した第 7 図においては、各土壌試料についてのより詳しい地球化学的特徴が示されている。これらを上部地殻組成についての第 6 図と比較すると、SO-3 や SO-4 が示す規格化パターンは、微妙な違いはあるもののカナダ盾



第 6 図 上部地殻モデルについての始源マントル規格化パターン



第7図 土壤標準試料についての始源マントル規格化パターン
点線は推奨値を用いて引いたパターンを示す。

状地の平均組成に比較的近いことが分かる。それに対して、SO-1 や SO-2 はそれとは明瞭に異なる規格化パターンを示している。特に SO-2 の規格化パターンはいずれの上部地殻モデルとも異なる特異なものである。この規格化パターンが特殊な母材に由来するものであるのか、それとも、土壤化過程を反映したものであるのかは、今後の重要な研究課題であろう。

ここに示したような各種の元素規格化パターンを用いることにより、土壤試料に関しても、これまで以上に詳細な母材の検討と、土壤化過程の検討が可能となり、今後このようなデータが増加すれば、これらの図が土壤の生い立ちを明らかにする上で不可欠のデータとなることが予想される。また、土壤に対して、なんらかの環境汚染があった場合も、その性格を明らかにし、汚染源を解明するうえで、これらの図が果たす役割は大きいであろう。

光量子放射化分析にあたり、東北大学核理研の榎本和義博士ならびにライナック・マシニンググループの方々をはじめ職員の方々には大変お世話になった。また、本研究の一部には文部省科学研究費補助金 (Nos. 01302019, 02453045) ならびに平成元年度農水省流動研究費を使用し

た。農環研での流動研究にあたっては、藤井國博水質管理科長ならびに三土正則土壤調査分類研究室長ほかの方々には多大の便宜をはかっていただいた。ここに以上の方々ならびに当局に深謝する。

参 考 文 献

- 1) W. S. Bowman, G. H. Faye, R. Sutarno, J. A. McKeague and H. Kodama : CANMET Report **79-3** (1978).
- 2) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesh, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Taylor : Anal. Chem. **52** (1980) 2283.
- 3) A. L. Gray : Spectrochim. Acta **40 B** (1985) 1525.
- 4) H. Kawaguchi : Anal. Sci. **4** (1988) 339.
- 5) A. R. Date, A. L. Gray : *Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry*. (Blackie, 1989) p. 254.
- 6) D. J. Douglas : Can. J. Spectrosc. **34** (1989) 38.
- 7) 高橋純一 : ふんせき **2** (1990) 136.
- 8) J. J. Thompson and R. S. Houk : Applied Spectroscopy **41** (1987) 801.
- 9) T. Hirata, H. Shimizu, T. Akagi, H. Sawatari and A. Masuda : Anal. Sci. **4** (1988) 637.
- 10) 榎本和義, 八木益男 : 核理研研究報告 **21** (1988) 243.
- 11) T. Yoshida, K. Masumoto, and K. Aoki : J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **81** (1986) 406.
- 12) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III **15** (1981) 101.
- 13) E. S. Gladney and I. Roelandt : Geostandards Newsl. **13** (1989) 217.
- 14) K. Govindaraju : Geostandards Newsl. **13** (1989) 1.
- 15) S. Yamasaki, T. Yoshida, A. Tsumura and G. Murase : Transactions of the 14th International Congress of Soil Science, II (1990) 108.
- 16) T. Yoshida, S. Yamasaki and A. Tsumura : (投稿中)
- 17) 上岡 晃, 田中 剛 : 地質雑 **95** (1989) 835.
- 18) 寺島 滋, 岡井貴司, 安藤 厚, 伊藤司郎 : 地調月報 **41** (1990) 129.

- 19) K. Uruno : Japan. J. Geol. Soc. Japan **83** (1977) 385.
- 20) 田切美智雄, 藤縄明彦, 落合清茂 : 岩鉱 **84** (1989) 252.
- 21) K. Toyoda and H. Haraguchi : Chem. Let. (1985) 981.
- 22) G. N. Hanson : Ann. Rev. Earth Planet. Sci. **8** (1980) 381.
- 23) H. Uchida, K. Iwasaki and K. Tanaka : Anal. Chim. Acta **134** (1982) 375.
- 24) S. R. Taylor and S. M. McLennan : The continental crust : its composition and evolution. (Blackwell, 1985) p. 312.
- 25) H. Kuno : Bull. Geol. Soc. Am. **61** (1950) 957.
- 26) A. Masuda : J. Earth Sci. Nagoya Univ. **10** (1962) 173.
- 27) S. S. Sun : Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A 297** (1980) 409.
- 28) E. Nakamura, I. H. Campbell and S. S. Sun : Nature **316** (1985) 55.
- 29) H. W. Nesbitt and G. M. Young : Nature **299** (1982) 715.

IV. 加 速 器 · 測 定 装 置

電子ビーム照射による各種金属の温度分布

高エ研, 核理研*

百瀬 丘・今野 収*・平山英夫・石丸 肇

§1. はじめに

近年電子蓄積リングの設計建設が多くなされている¹⁾。トリスタン入射蓄積リング真空系(TAR)においても真空圧力改善およびビーム強度増強を目標として再設計がなされつつある²⁾。後者においてはリングの構成装置または部品への放射光のハイパワー照射が問題となっている。そこで考慮すべきことは放射光による放射線損傷と熱損傷の2つに別れる。前者はトリスタン真空系においていくつかの事例につき調査されてきた³⁾。後者については計算と実験の両方のアプローチが考えられるが実験のほうが実際の複雑な構造を含めた結果が得られて有効である。たとえば以前核理研のマシンを用いてパワー負荷による温度上昇測定が試みられ有用な結果を得た⁴⁾。今回の再設計においては、問題にするパワーは再設計 8 GeV, 100 mA では前回の測定の時考えていたもの(つまり今のARの条件 6.5 GeV, 30 mA)の5倍以上である(Table 1)。このパワーは部品にたいする光の入射角度(部品の設置の仕方)によってはアルミの熔融限界パワー密度を越えている。しかもマスクなど部品によってはアルミとは異なる種類の金属を使用する, など前回の測定時とは異なる問題を抱えている。特に異種金属の熔融パワー限界密度についてはアルミが $\sim 230\text{W}/\text{mm}^2$ である⁵⁾こと以外は実用的な材料についてはデータはないのでそれを明らかにすることは熱工学的に意義がある。今回対象とする材料としてはアルミ, 銅, ステンレス鋼を考えることにした。

Table 1 Present and required parameters of synchrotron radiation in TAR.

	Parameters of Synchrotron Radiation		
	6.5 GeV. 30 mA	8 GeV. 20 mA	8 GeV. 100 mA
Loss/turn	6.8 MeV/turn	15.6	15.6
Watt/m	205 kw/turn	313	1565
	1.4 kw/m	2.15	10.7
Photon Numbers	1.58×10^{20} photons/s	1.29×10^{20}	6.47×10^{20}
Critical Energy	26 keV	50	50
Absorption : Al	3 mm	20	20
mean : Cu	0.08 mm	0.55	0.55
free path			

ところで光による熱の問題においてはリングの電子ビームエネルギーにより光のエネルギー分布が違うため同一材料でも熱吸収長さが異なる成分を含むことを考慮しないと実際的でない。この点で目的は違うが我々にヒントを与える実験⁶⁾がある。それによるとアルミ 3 mm で 50 MeV, $96 \mu\text{A}$ 入射パワー 4.8 kW で見かけ上 $680 \text{ W}/\text{mm}^2$ とアルミの熔融限界をこえているが温度は 150°C になる程度である。これは計算⁷⁾によれば分布が広いいため $\sim 98\%$ の熱は透過するためである。これと類似のことが TAR でもある。即ち Fig. 1 に示したようにビームエネルギー

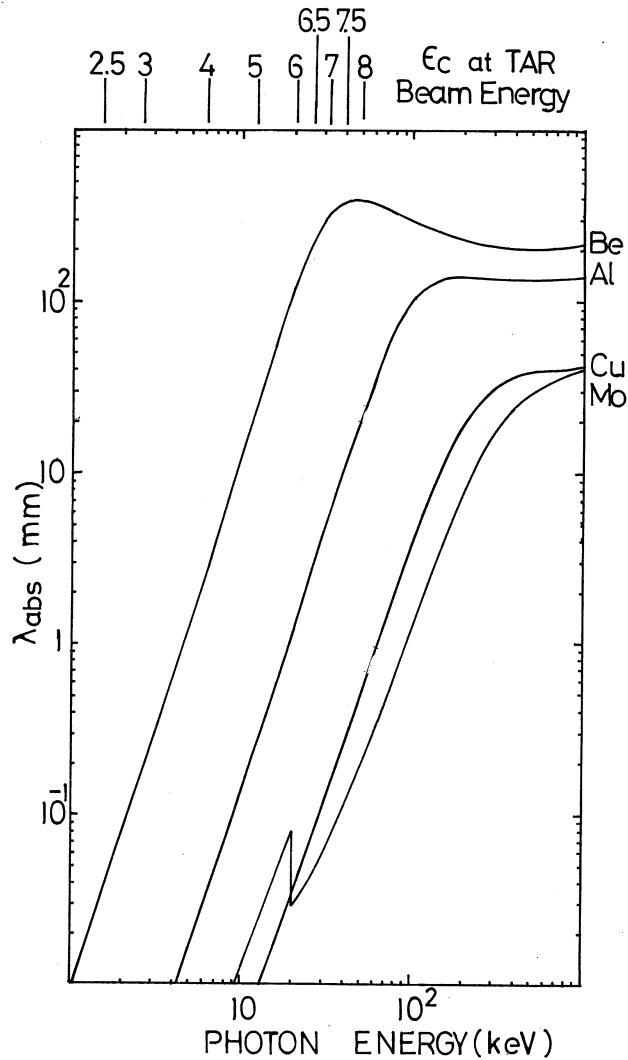


Fig. 1 Absorption mean free path (λ_{abs}) of Al, Mo, Cu, and Be as a function of photon energy, where the numbers (beam energy in TAR) at the top locate at ϵ_c .

ギー 2.5 GeV では光の臨界エネルギー (ε_c) は 1.5 keV, 6 GeV で同 22 keV, 8 GeV で同 50 keV となりアルミの場合の吸収長さはそれぞれ対応して 0.1mm, ~ 1 ミクロン, ~ 20 mm である。言い換えると光のエネルギーが低いほど熱は表面に分布し, 高いと表面から深い所まで広く分布する。一方これに類似して 10 \sim 100keV の電子飛程は Al で 1 \sim 数 10 ミクロン, 電子ビームが数 10 MeV では熱の吸収長はアルミで 89mm, 銅で 14mm, ステンレス鋼で 17mm, Mo で 9 mm である。後者の場合, TAR 光の吸収長に比べると約 1 桁長い, トリスタン衝突リング (TMR) の場合には同じオーダー ($\varepsilon_c \sim 200$ keV でアルミは ~ 140 mm, 銅で 20mm, Mo で ~ 6 mm) で熱分布の広がりが見られる。すなわち光と類似の熱分布, 熱負荷の条件下で電子ビームによるモデル実験を行うことができる。これは先にも述べたように実際の複雑な構造の温度分布を求めるような場合は特に有用である。リングの光でパワーの点で等価な熱負荷を得ることができない現在, 試作品の耐熱性, 温度分布を求めるのは高エネルギー電子ビームが最適である。これが目的の第 2 である。このような広がりをもつ熱分布での温度上昇耐熱性のデータは, 表面に局在するデータと合わせトリスタン設計上だけでなく熱工学的にも有用である。

本文ではアルミ, 銅, ステンレスの三種の金属で厚さを変えた場合の熔融限界と, AR 改造用 B, Q およびセラミックチャンバー用アルミ製アブソーバーへの電子ビーム照射時の温度分布を求める。

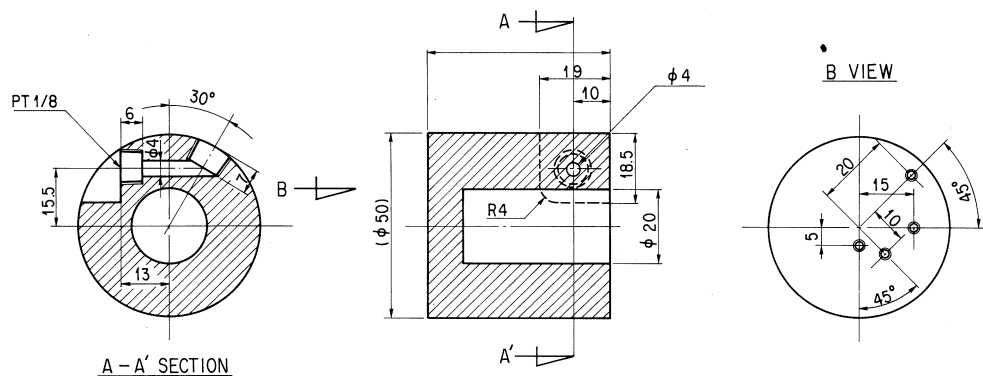


Fig. 2 Dimensions of samples.

§2. 実験方法

Fig. 2 に試料寸法を記す。径は予定ビーム径の ~ 3 倍の 20mm, 厚みは電子ビームのエネルギー分布を計算で求め, ラフにその 14%, 37%と 70%に相当するところを選んだ。分布の例

の Al の場合を Fig. 3 に示す。50mm の径で 50mm の長さを持ったのは熱容量をどの場合もおおよそ等しくすることを狙ったものである。3 mm のねじ穴には温度計をねじ止めし、記録計につないでいる。資料の設置状態を Fig. 4 に示す。試料は架台に設置し全体を真空容器に入れ、油回転ポンプで排気しておく。真空容器はビームライン上に設置し 0.3mm の Be 板を入射窓とした。試料通過後のビームはビームダンプに入る。試料表面に、一方の窓から光をあて、一方から TV カメラで監視した。冷却水 ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) は試料端部に流しておいた。試料設置状態を側面外部から撮った写真を Fig. 5 として示す。

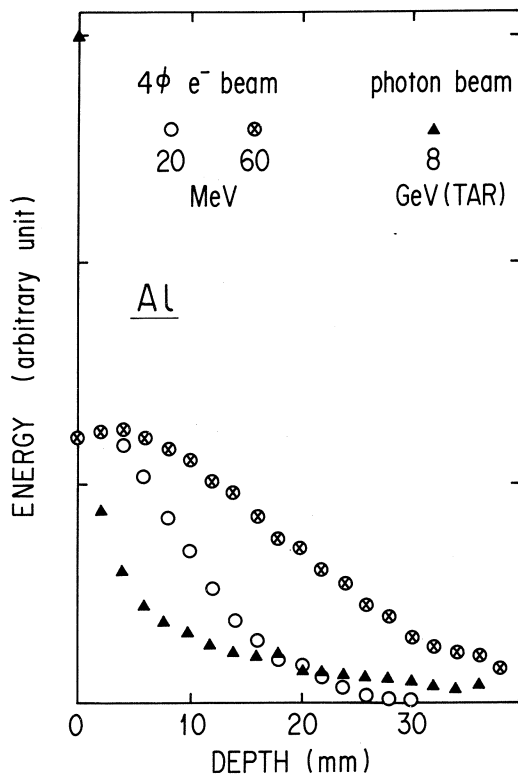


Fig. 3 Energy distribution for Al surface at 20 and 60 MeV electron beam and for photon beam at 8 GeV beam energy of TAR.

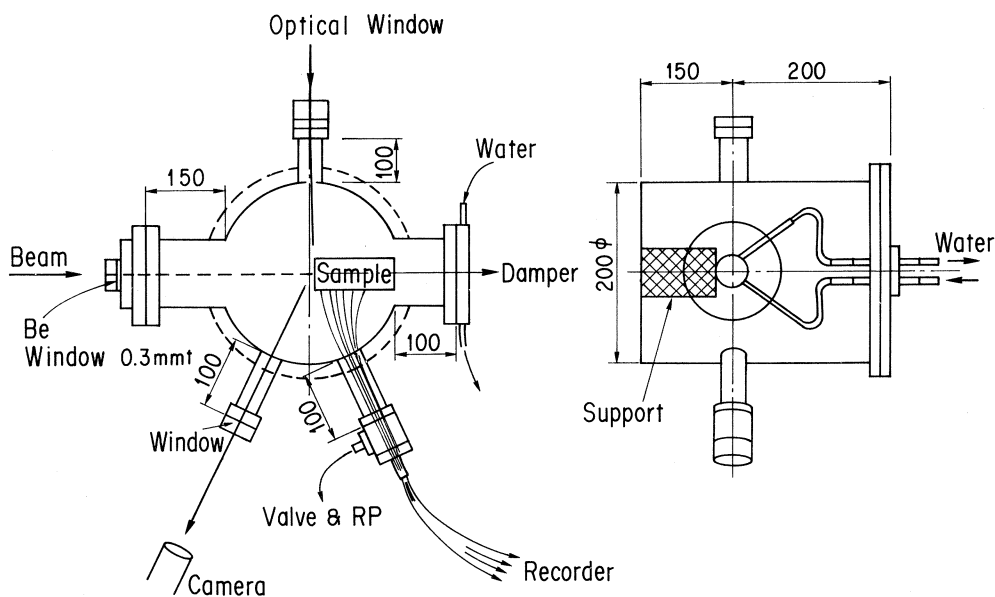


Fig. 4 Schematic setup for e^- beam radiation.

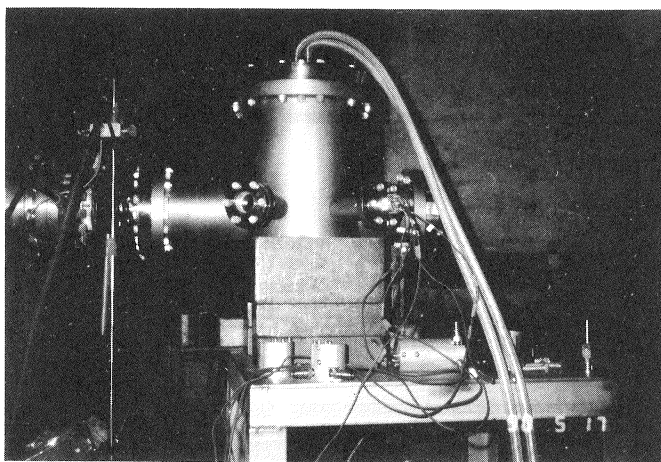


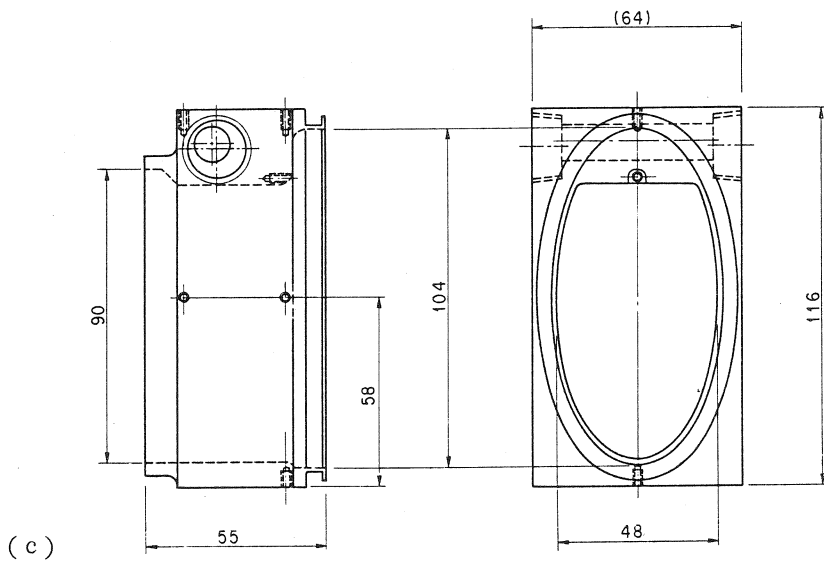
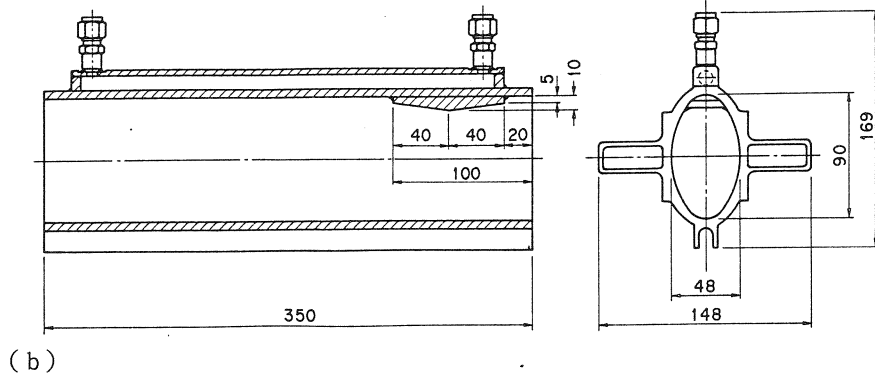
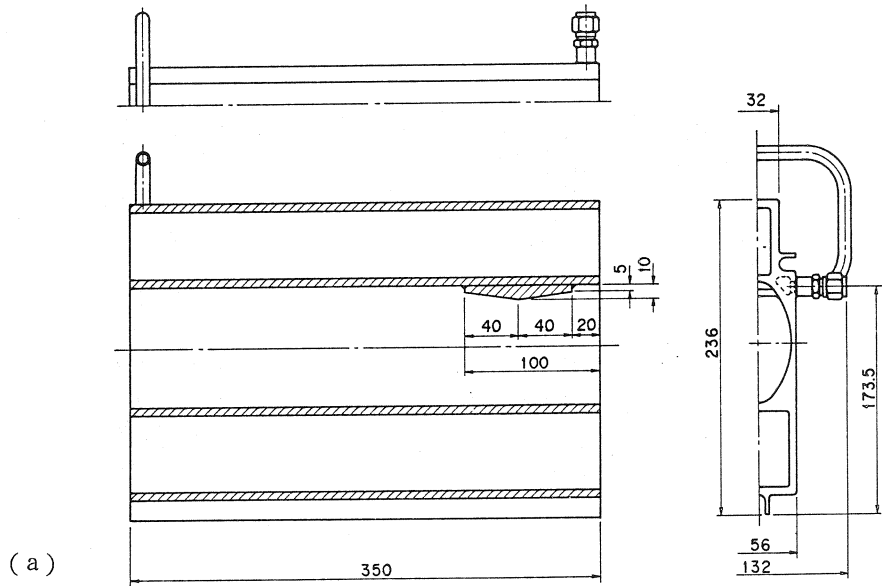
Fig. 5 Side view of the experimental setup for e- beam radiation.

一方アブソーバーの試験は大気中で行った。アブソーバーの構造を Fig. 6, a, b, c, d, に示す。Fig. 6 a のアブソーバーをビームラインに置いた様子を Fig. 7 に示す。ビーム照射はビーム径 4ϕ , エネルギー 20MeV , 電流最大 $\sim 60\mu\text{A}$ で可変で行った。試料を監視しながら照射し, 電流を徐々に増加する。温度が定常状態になった時点で終わりとした。

§3. 結果と考察

結果を Table 2 に示す。ただし Al, Cu, SUS の後の数字は厚さを示す。また Cu25' は 880 W を除けば外は皆ほぼ 1200W 照射である。これらは熔融限界には程遠い事が分かる。これはビーム径が予想外に細くならなかった事, 電流値が得られなかったことなどによる。このことは逆に予想どおり熱分布が厚さ方向に広がり負荷としては軽減の方向にあることを示す。また同じ材料では厚さが薄いほうが厚いものに比べ温度上昇が少ない。これも一定エネルギーでは厚さに従って吸収される割合が増えることを示している。計算との比較は現在検討している。

アブソーバー B, Q およびセラミックチェンバー用の最高温度上昇は 1200W でそれぞれ 30°C , 50°C , 65°C であった。温度上昇は 2000W となってもそれぞれ 50°C , 80°C , 100°C となり, いずれのアブソーバーも Al の上限温度以下であり, AR 仕様の負荷に耐え得ることが分かる。尚セラミック用 20mm アブソーバーの温度上昇は 1000W で 105°C でこれが限度であることを示しており厚さの違いによる効果が顕著である。



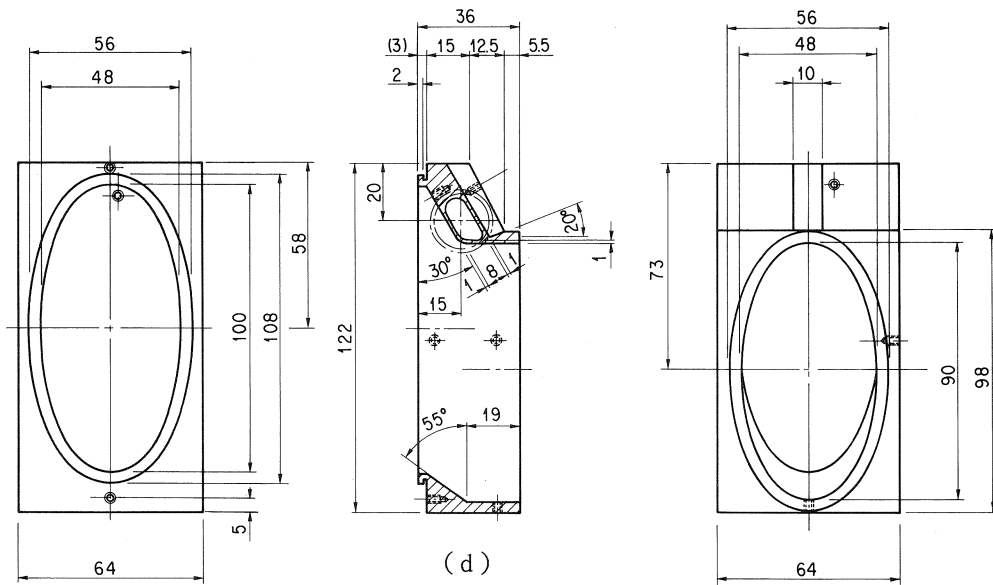


Fig. 6 Dimensions of absorbers, B chamber (a), Q chamber (b), ceramic chamber-20mm (c), 2mm (d).

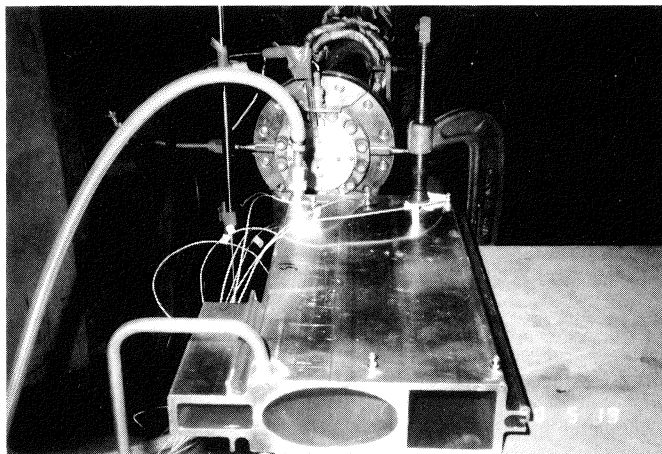


Fig. 7 Experimental set up for a B chamber absorber.

§4. まとめ

- 4-1 厚さ方向の分布のひろがり は熔融限界を上昇させる傾向にある。
- 4-2 板厚さにより吸収エネルギーが異なる。従って

Table 2 Temperature distribution of irradiated samples.

	Al 10	Al 20	Cu 3	Cu 25	Cu 25'	SUS 3
①	196	—	110	124	88	407
②	159	171	90	—	75	385
③	139	160	89	—	71	290
④	130	145	87	96	67	247
⑤	129	141	—	95	68	—
⑥	—	100	—	79	56	182

4-3 板厚を変えてアブソーバーとしての容量を変え得る。本実験では20MeVの電子ビームのエネルギー分布がTAR 8 GeVの光のそれに近いことを利用しTAR用アブソーバーの模擬実験を行い2000Wの照射に耐える結果を得た。

本実験を行う機会を与えて下さった、また実験に当たり運転にご協力を頂いた核理研の皆様に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) たとえば, K. Emura, Y. Tsutsui, F. Miura, H. Takada, and T. Tomimasu: *Proc. 7th Symposium on Acc. Sci. & Technol., Dec. 12-14, Osaka.* (1989) 344.
- 2) H. Ishimaru, *ibid.*, p. 227.
- 3) 百瀬 丘, 石丸 肇: 真空 **32** (1989) 72.
- 4) 百瀬 丘, 今野 收, 石丸 肇: 核理研研究報告 **16** (1983) 177.
- 5) N. Hower and C. Jaco: SSRL Technical Report, 78-TM-02, June 1978.
- 6) 今野 收: 核理研研究報告 **21** (1986) 110.
- 7) H. Hirayama, W. R. Nelson, and D. W. O. Rodgers: KEK internal, 89-15, Jan. 1990, R/D.

Observation of Interference between Coherent Synchrotron Radiation from Separate Bunches

Y. Shibata, T. Takahashi, K. Ishi, F. Arai, H. Mishiro, T. Tsutaya
T. Ohsaka, M. Ikezawa, Y. Kondo[†], S. Urasawa^{††}, T. Nakazato^{††}
R. Kato^{††}, S. Niwano^{††} and M. Oyamada^{††}

*Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University,
Katahira Aoba-ku, Sendai 980*

[†]*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku University,
Aramaki Aoba-ku, Sendai 980*

^{††}*Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University,
Mikamine Taihaku-ku, Sendai 982*

The interferogram of coherent synchrotron radiation emitted from a train of bunched electrons accelerated by the Tohoku 300 MeV Linac has been observed at submilli- and milli-meter wavelengths by a polarizing interferometer. The energy of electrons and the bunch length are 150 MeV and about 2 mm. When the optical path difference is equal to the distance between the successive bunches, the interferogram shows the same interference pattern as the one observed at the zero optical path difference. This indicates that synchrotron radiation from every bunch is coherent. The result is in good agreement with the theory based on the classical electrodynamics.

§1. Introduction

At the early stage of study of the synchrotron, coherent synchrotron radiation (SR) of bunched electrons in long wavelength region was treated theoretically.^{1,2)} Several years ago, intense coherent SR in the far-infrared region from electron storage rings was predicted by Michel,³⁾ by analogy with the intense radiofrequency radiation from the pulsar. However, coherent SR from storage rings has not clearly been observed in the far-infrared region,⁴⁻⁶⁾ since coherent SR is expected in the wavelength range comparable to or longer than the longitudinal length of the bunch, which is typically a few centimeter or more in the storage rings. Coherent SR in submilli- and milli-meter wave-

lengths was first observed by our group using a linear accelerator,^{7,8)} in which the bunch length was about 2 mm. The observed intensity was enhanced by the factor of about 1×10^6 in comparison with ordinary incoherent SR, and was proportional to the square of an electron beam current. The enhancement factor was in the same order of magnitude as the number of electrons in the bunch.

Thorough understanding of the coherence effects is important not only for the development of an intense light source for the far infrared spectroscopy, but also for studies of relativistic electrons in high energy physics, free electron laser, the radiation mechanism of the pulsar and so on. According to the classical electrodynamics,^{9,10)} the electric field at an observation point is related to the current density vector of an electron beam. If two electrons follow the same deterministic trajectory with a given time delay, a certain phase difference between the two radiation fields is determined and interference between the two fields will be observed. On the other hand, when some interaction in the electron-photon ensemble¹¹⁾ has an essential role to emit coherent SR, the interference of SR between separate bunches will not be expected. According to Michel's theory,³⁾ SR emitted from nearby electrons within a size of the wavelength is coherent; this suggests that SR emitted from electrons belonging to different bunches is incoherent, provided that the distance between the adjacent bunches is longer than the wavelength.

To clarify the emission mechanism of coherent SR, an interference experiment has been performed; an interferogram of the light pulse of coherent SR from the successive bunches was measured by a polarizing interferometer,¹²⁾ whose maximum optical path difference covered the distance between the successive bunches.

§ 2. Experimental

The experimental assembly is shown in Fig. 1. Relativistic electrons accelerated by the Tohoku 300 MeV Linac were led into a magnetic field of 0.206 T to emit SR. An energy of the electrons and the energy spread were 150 MeV and 0.2 %. A radius of the electron orbit and the characteristic wavelength of SR were 2.44 m and 404 nm, respectively. An accelerating *rf* frequency of the linac was 2856 MHz and a repetition of

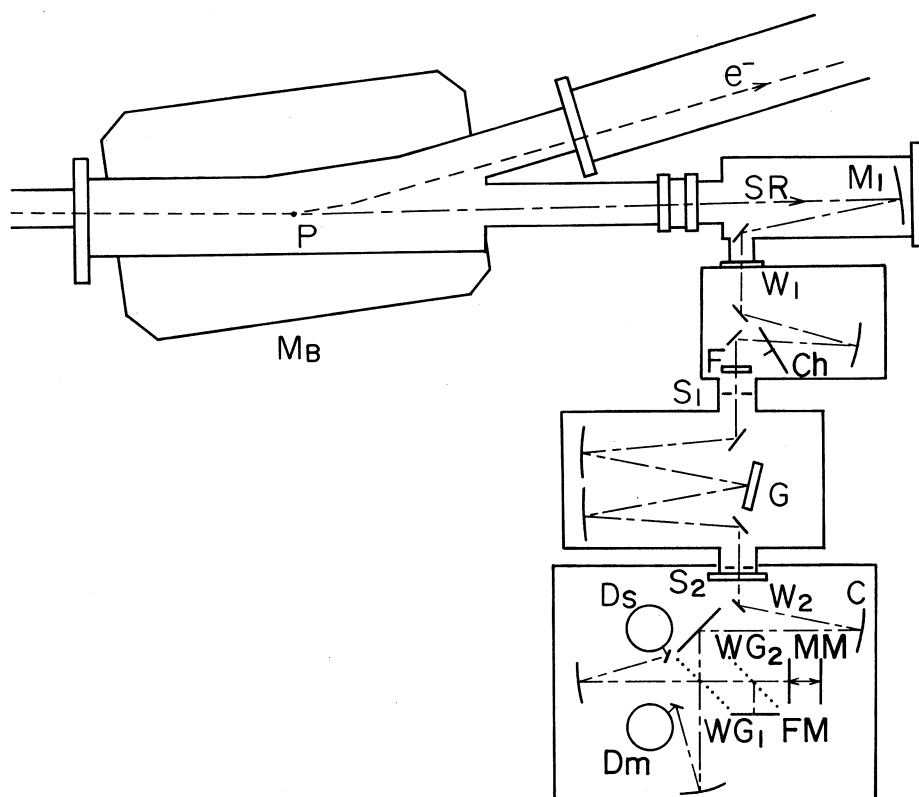


Fig. 1 Schematic layout of experimental setup. Synchrotron radiation is emitted at the point P by relativistic electrons accelerated by the Tohoku 300 MeV Linac. The trajectory of the electron is shown by the broken line. The electrons are led to a beam catcher through the beam current monitor. M_B : bending magnet, M_I : collecting mirror of SR, W_1 , W_2 : wedged quartz windows, Ch: chopper, F: filter set, G: grating, S_1 , S_2 : slits, C: collimator of the interferometer, WG_1 , WG_2 : wire grids, FM: fixed mirror, MM: movable mirror, D_s , D_m : helium-cooled Si bolometers for interferometer and monitor. The grating in the spectrometer was replaced by a plane mirror during the interference measurement.

a burst was 300 pulse/sec. The burst means a train of bunched electrons with a duration of 2μ sec (see Fig. 2). The distance L_B between the successive bunches was 104.97 mm. The longitudinal bunch length was estimated to be about 2 mm from the characteristics of the linac. The average beam current was observed by a secondary emission monitor downstream of the bending magnet, and it was about 0.5μ A during the experiments.

Emitted SR was collected by a round spherical mirror with an acceptance angle of 70 mrad. and propagated into the polarizing interferometer through a far-infrared grating spectrometer equipped with suitable filters.¹³⁾ During the interference experiment, the

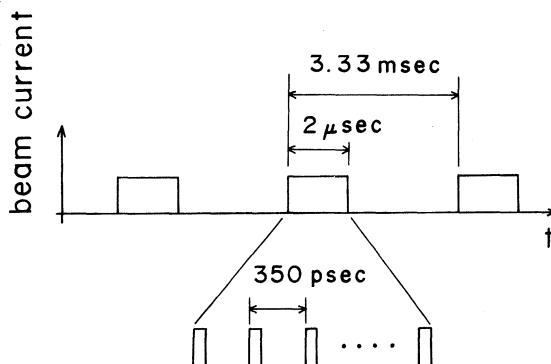


Fig. 2 Schematic diagram of temporal structure of electron beam from the linac. A burst includes 5.7×10^3 bunches and the distance between successive bunches is given by $c\tau$ ($=L_B: 104.97$ mm).

spectrometer was not used as a monochromator, and a grating in the spectrometer was replaced by a plane mirror. The maximum optical path difference between two arms was about 110 mm. Two wire grid polarizers, WG1 and WG2, had the wire spacing of $25 \mu\text{m}$. An angle between the direction of WG1 and the electron orbital plane was 45 degree, and the angle of WG2 was 0 degree. SR in the far-infrared was detected by two helium-cooled Si bolometers; one was used to observe the interferogram and the other was used to monitor the intensity variation of SR due to fluctuations of the beam current. Though the upstream side of the quartz window W2 was in vacuum, the interferometer was under the atmospheric condition, since the atmospheric extinction was not so severe at short millimeter wavelengths.

For the interference experiments, it is indispensable to distinguish the interference modulation from the intensity fluctuation of SR due to the beam instability. To examine the monitoring system of the interferometer, temporal variations of the beam current (I_b), monitor output (V_m) and signal output (V_s) were recorded for several minutes. The results are shown in Fig. 3; I_b , V_s , V_m and V_s/V_m are shown by (a), (b), (c) and (d), respectively. During the experiment, beam conditions were not altered. As shown in Fig. 3d, the monitoring system was appropriate to correct the fluctuation of intensity of SR due to the beam instability; the S/N ratio was 82.9. Sampling data of the beam current itself was not sufficient for the correction.

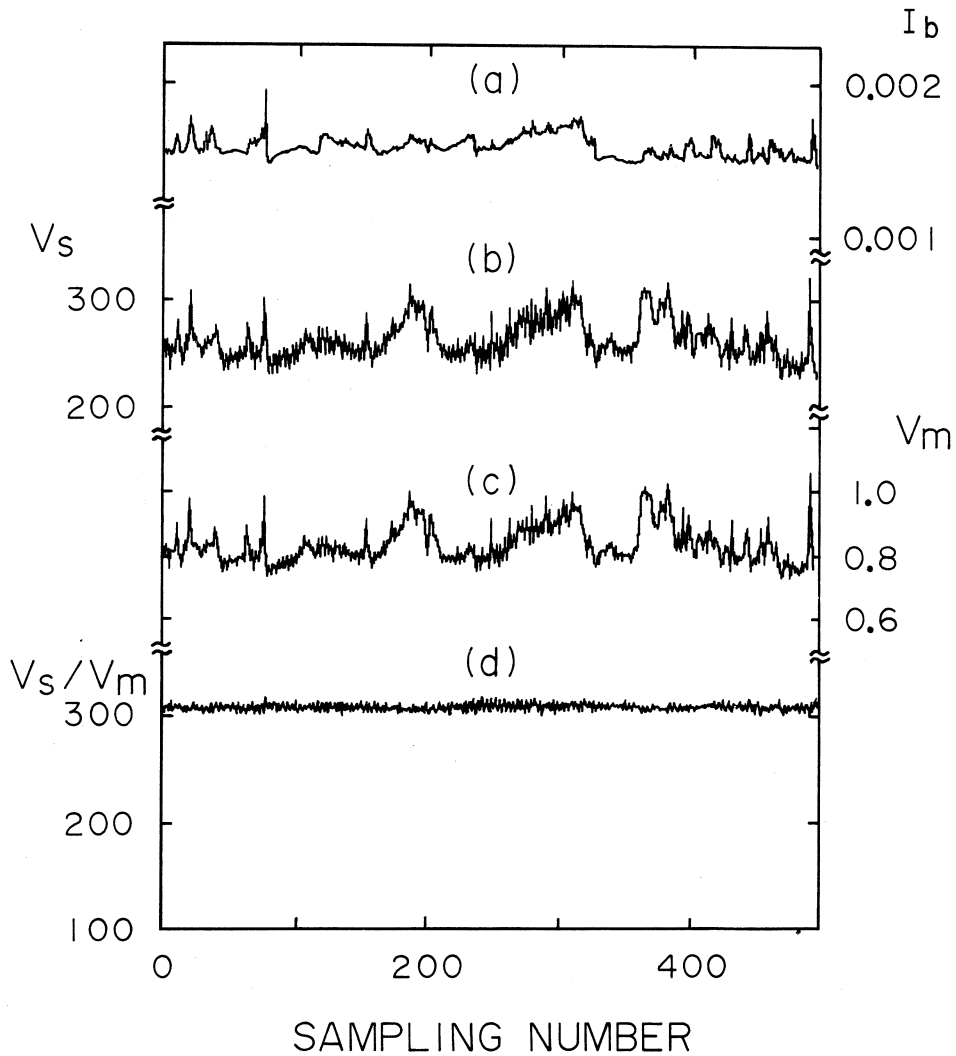


Fig. 3 Temporal variations of the beam current (a), signal output (b) and monitor output (c) for several minutes. During the sampling time, experimental conditions were unaltered, and the abscissa shows sampling number. The ratio of signal output to monitor is shown in (d).

§3. Results and Discussion

3.1 Interferogram

Fig. 4 shows the observed interferogram which has been corrected for the intensity variation due to the fluctuation of the beam current. It is clearly shown that the inter-

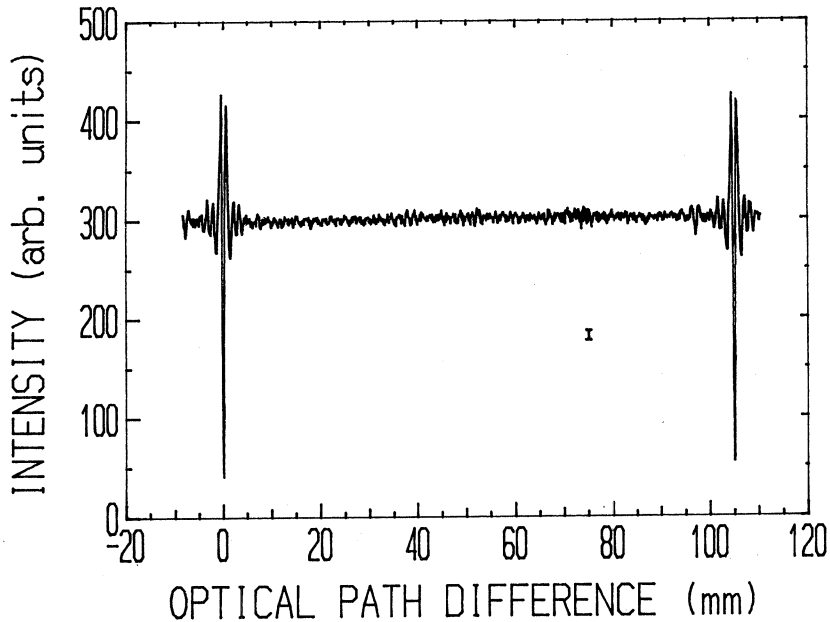


Fig. 4 An observed interferogram of coherent SR. Sampling interval was 0.1 mm in the optical path length. The vertical bar shows three times the standard deviation of the measurement. The interferogram was measured using a low-wavenumber-pass filter of 35 cm^{-1} .

ference modulation at the optical path difference around zero is repeated at around L_B . When the optical path difference is L_B , the interferogram shows a sharp minimum just like the one observed at the optical path difference around zero. Fig. 5 shows the comparison of the two minima in an expanded scale. The open circles show sampling data at the optical path difference around zero, and the closed circles show those around L_B . For the closed circles, the optical path difference (abscissa) has been shifted by L_B . The interference pattern represented by the closed circles is the same as the one by the open circles within the accuracy of the experiment.

The interferogram at around the zero optical path difference shows interference of coherent SR from a bunch with itself and the one around L_B shows interference of coherent SR between the adjacent bunches. It is apparent that photons emitted from the separate bunches are indistinguishable. The result indicates that SR from every bunch is coherent.

The result is interpreted as follows. We consider light pulses of SR emitted from a

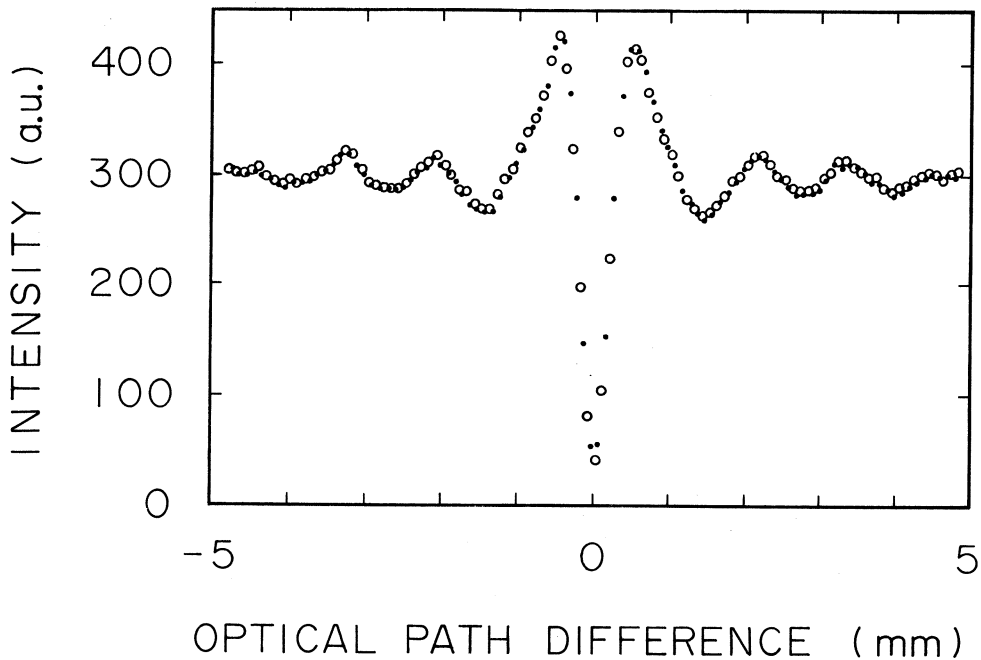


Fig. 5 Comparison of the interference modulation in the observed interferogram in Fig. 4. Sampling data at the optical path difference around zero are given by open circles, and those around 105 mm are given by filled circles after shifting abscissa by the distance between the successive bunches L_B , 104.97 mm.

train of bunched electrons and treat the phase relation of electromagnetic waves, assuming plane waves. Let x be a curvilinear coordinates along the circular orbit and an observation point be far from the emission point. Let N_e , N_B and τ be the number of electrons in the bunch, the total number of bunches and the time interval between successive bunches. The notation x_j^n indicates a position of the j -th electron in the n -th bunch relative to the bunch center and $S(x)$ is the distribution function of an electron in a bunch. Let r_m and r_f be the optical path lengths of the interferometer for a movable and a fixed arms, respectively. Then, the electric field at the observation point is given by,

$$\begin{aligned}
 E_T(\sigma) &= \sum_{n=1}^{N_B} E_0(\sigma) K(\sigma) \{ \exp[-i2\pi\sigma(r_m - ct)] + \exp[-i2\pi\sigma(r_f - ct)] \} \\
 &\quad \times \left[\sum_{j=1}^{N_e} \exp(i2\pi\sigma x_j^n) \right] \delta(t - n\tau) \\
 &= E_0(\sigma) K(\sigma) \left| \sum_{n=1}^{N_B} \exp(i2\pi\sigma n\tau) \right| \langle N_e \int \exp(-i2\pi\sigma x) S(x) dx \rangle \\
 &\quad \times \exp(-i2\pi\sigma r_f) \{ 1 + \exp[-i2\pi\sigma(r_m - r_f)] \}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

where $|E_0(\sigma)|^2$ is the intensity of SR at wavenumber σ ($=1/\lambda = \nu/c$) from one electron,¹⁴⁾ and $|K(\sigma)|^2$ is the efficiency of the beam divider of SR.

Then, the interferogram is given by,

$$\int E_T(\sigma)E_T^*(\sigma)d\sigma = \int B(\sigma)\{1+\cos(2\pi\sigma(r_m-r_t))\}d\sigma, \quad (2)$$

$$B(\sigma) = 2|E_0(\sigma)|^2|K(\sigma)|^2G(\sigma)\langle N_e^2 \rangle \langle f(\sigma) \rangle, \quad (3)$$

$$f(\sigma) = \left| \int \exp(-i2\pi\sigma x)S(x)dx \right|^2, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} G(\sigma) &= \left| \sum_{n=1}^{N_B} \exp(i2\pi\sigma n\tau) \right|^2 \\ &= \left\{ \frac{\sin(\pi\sigma L_B N_B)}{\sin(\pi\sigma L_B)} \right\}^2, \end{aligned} \quad (5)$$

where $B(\sigma)$ stands for the spectrum of coherent SR from the train of bunched electrons, and $f(\sigma)$ for the bunch form factor. The function $G(\sigma)$ gives the interference effect due to the successive bunches. The angle brackets show a mean value averaged over the bunch train.

When the optical path difference approaches to the distance between the successive bunches, the optical path difference can be replaced by,

$$r_m - r_t = L_B + r_m' - r_t, \quad (6)$$

where $r_m' - r_t$ shows a relative coordinate shifted by L_B . Then, the electric field is expressed as,

$$\begin{aligned} E_T(\sigma) &= E_0(\sigma)K(\sigma)\langle N_e \rangle \int \exp(-i2\pi\sigma x)S(x)dx \exp(-i2\pi\sigma r_t) \\ &\quad \times \{ [1 + \exp(-i2\pi\sigma(r_m' - r_t))] \left| \sum_{n=1}^{N_B} \exp(i2\pi\sigma n\tau) \right| \right. \\ &\quad \left. + \exp(-i2\pi\sigma(r_m' - r_t))[1 - \exp(i2\pi\sigma L_B N_B)] \}. \end{aligned} \quad (7)$$

The interferogram is represented by,

$$\begin{aligned} \int E_T E_T^* d\sigma &= \int B(\sigma) \{ [1 + \cos(2\pi\sigma(r_m' - r_t))] - 4\sin(\pi\sigma L_B N_B) \\ &\quad \times \cos(\pi\sigma(r_m' - r_t))\sin(\pi\sigma(r_m' - r_t + L_B)) / G(\sigma)^{1/2} \\ &\quad + 2\sin^2(\pi\sigma L_B N_B) / G(\sigma) \} d\sigma \\ &= \int B(\sigma) \{ 1 + \cos(2\pi\sigma(r_m' - r_t)) + O(1/N_B) \} d\sigma. \end{aligned} \quad (8)$$

when $N_B \gg 1$, the interference pattern around the zero optical path difference is repeated

at every L_B , as has been observed.

3.2 Spectrum

Fig. 6 shows the low resolution spectrum transformed from the interferogram using low-wavenumber-pass filters. Double-sided interferograms were used to calculate the spectrum. The maximum optical path difference was about 5 mm; hence the resolution was about 2 cm^{-1} (60GHz). The measuring system was calibrated by a blackbody radiation source of 1500 K, which was located at the emission point of coherent SR. An accuracy of the absolute intensity of coherent SR is estimated to be within a factor of 1.5.

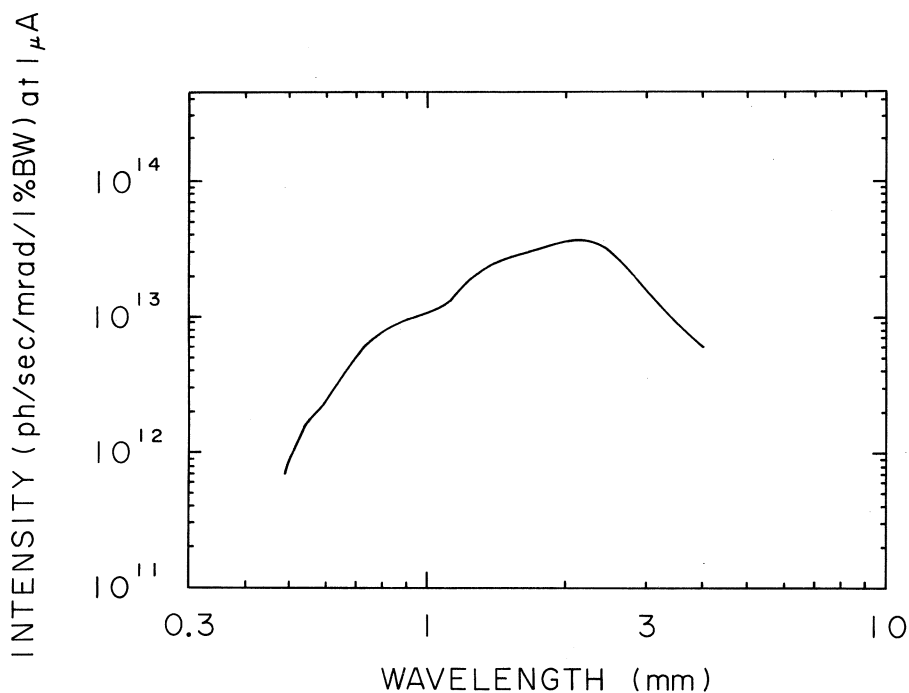


Fig. 6 Low resolution spectrum of coherent SR transformed from the observed interferogram. Resolution of the spectrum is about 2 cm^{-1} (60GHz). The spectral intensity was calibrated by blackbody radiation of 1500 K.

The theoretical spectrum given by eq. (3) shows rapid oscillations due to $G(\sigma)$. Fig. 7 shows the high resolution spectrum transformed from the one-sided interferogram; the maximum optical path difference was 110 mm and the resolution was estimated as 0.09

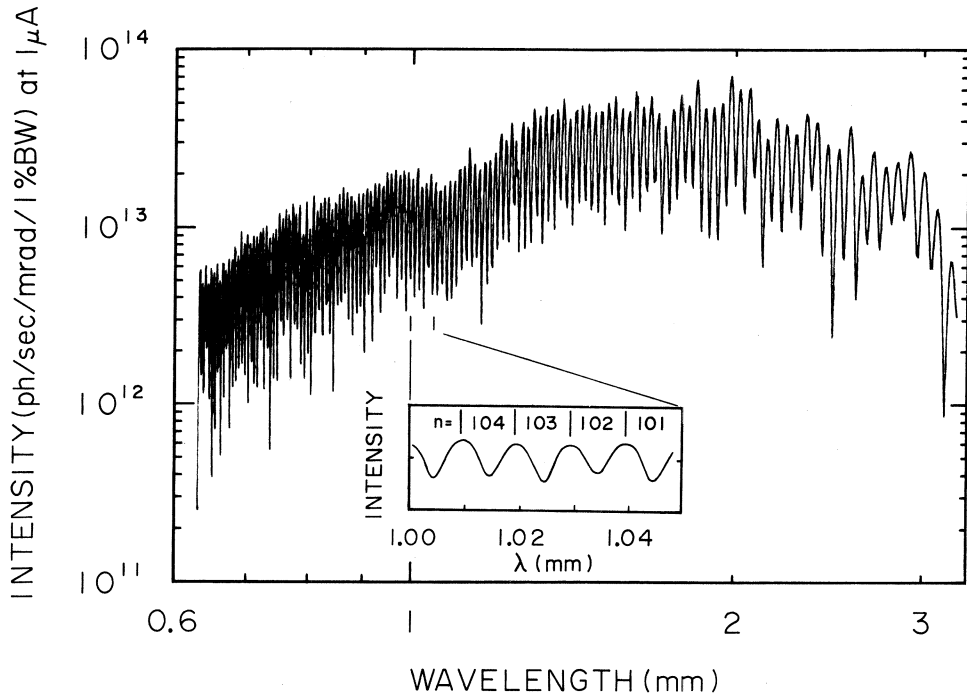


Fig. 7 High resolution spectrum of coherent SR transformed from the interferogram. The resolution is about 0.09 cm^{-1} (2.7 GHz). The spectrum in the narrow wavelength region, $1.00 \text{ mm} < \lambda < 1.05 \text{ mm}$, is expanded in the inset. The upper vertical bars and the figures in the inset show the theoretical peak wavelength of the higher harmonics of the fundamental frequency σ_B , 0.095 cm^{-1} (2.856 GHz) and the order of the harmonics.

cm^{-1} (2.7 GHz). As shown in the inset of Fig. 7, the spectrum shows the rapid oscillations corresponding to higher harmonics of the fundamental frequency defined by $\sigma_B = 1/L_B$, i. e. the accelerating *rf* frequency of the linac, 2856 MHz . In the case of such a low resolution spectrum as 2 cm^{-1} , however, the oscillation is smeared out,¹³⁾ as shown in Fig. 6.

Though the resolution is low in Fig. 6, it is sufficient to see overall structure of the spectrum of coherent SR, which is qualitatively in agreement with the previous results.^{7,8)} The spectrum has a peak around $\lambda \sim 2 \text{ mm}$; the peak intensity is enhanced by a factor of more than 10^6 , in comparison with ordinary incoherent SR; the enhancement factor is in the same order of magnitude as the average number of electrons in a bunch, 3.6×10^6 . The

peak wavelength is, however, about two times as long as the previous results. The reason for this disagreement is not clear at present, but is considered to be due to the change of some conditions in the linac.

Acknowledgment

We thank the staff at the Laboratory of Nuclear Science for their technical support and assistance.

References

- 1) L. I. Schiff : Rev. Sci. Instr. **17** (1946) 6.
- 2) J. S. Nodvick and D. S. Saxon : Phys. Rev. **96** (1954) 180.
- 3) F. C. Michel : Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 580.
- 4) J. Yarwood, T. Shuttleworth, J. B. Hasted and T. Nanba : Nature **312** (1984) 742.
- 5) E. Schweizer, J. Nagel, W. Braun, E. Lippert and A. M. Bradshaw : Nucl. Instr. & Meth. **A239** (1985) 630.
- 6) G. P. Williams, C. J. Hirschmugl, E. M. Kneidler, P. Z. Takacs, M. Shleifer, Y. J. Chabal and F. M. Hoffmann : Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 261.
- 7) T. Nakazato, M. Oyamada, N. Niimura, S. Urasawa, O. Konno, A. Kagaya, R. Kato, T. Kamiyama, Y. Torizuka, T. Nanba, Y. Kondo, Y. Shibata, K. Ishi, T. Ohsaka, and M. Ikezawa, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1245.
- 8) Y. Shibata, K. Ishi, T. Ohsaka, H. Mishiro, T. Takahashi, M. Ikezawa, Y. Kondo, T. Nakazato, M. Oyamada, N. Niimura, S. Urasawa, R. Kato, and Y. Torizuka : submitted to Nucl. Instr. & Meth.
- 9) C. Benard and M. Rousseau : J. Opt. Soc. Am. **64** (1974) 1433.
- 10) D. J. Winham : Phys. Rev. **D35** (1987) 2584.
- 11) P. Goldreich and D. A. Keeley : Astrophys. J. **170** (1971) 463.
- 12) D. H. Martin and E. Pulett : Infrared Phys. **10** (1969) 105.
- 13) K. Ishi, Y. Shibata, T. Takahashi, H. Mishiro, T. Ohsaka, M. Ikezawa, Y. Kondo, T. Nakazato, S. Urasawa, N. Niimura, R. Kato, and M. Oyamada : to be published.
- 14) J. Schwinger : Phys. Rev. **75** (1949) 1912.

新しい中性子散乱データ集積システム(Ⅱ)

核理研, 科研^{*}, 金研^{**}

大沼忠弘・武藤正勝・佐多教子^{*}

千葉裕輝^{*}・梶谷 剛^{**}・新村信雄

§1. はじめに

従来, 中性子散乱実験では Micro VAX を利用し, マスターコンソールのみでオンラインデータの読み込み操作, 中性子散乱スペクトルの表示等を行なってきた¹⁾。

中性子散乱グループは施設外に利用者が多いこともあり, マスターコンソールのみでの操作では, 必ず実験者は核理研に出向いて操作しなければならず, 大変不便を感じていた。

今回の新しい中性子散乱データ集積システムは, どの端末からもマスターコンソールと同様の操作ができるため, TAINS を利用して, 任意の時間に学内ならどこでも端末を接続することができ, 実験者の居室からマスターコンソールと同様の操作が行なえるようになった。また, 従来のシステムでは1本化していたタイムアナライザー (TA) 用プログラムと位置敏感型中性子検出器 (PSD) 用プログラムを, 各々独立したプログラム (独立したプロセス) にすることによってメンテナンスしやすくなり, 実験中でもプログラムの手直しができるようになった。

ここで, マルチアクセスプログラムの概要, タスク間コミュニケーションの内容, アプリケーションプログラムの作り方, 使い方について報告する。

§2. マルチアクセス・プログラムの概要

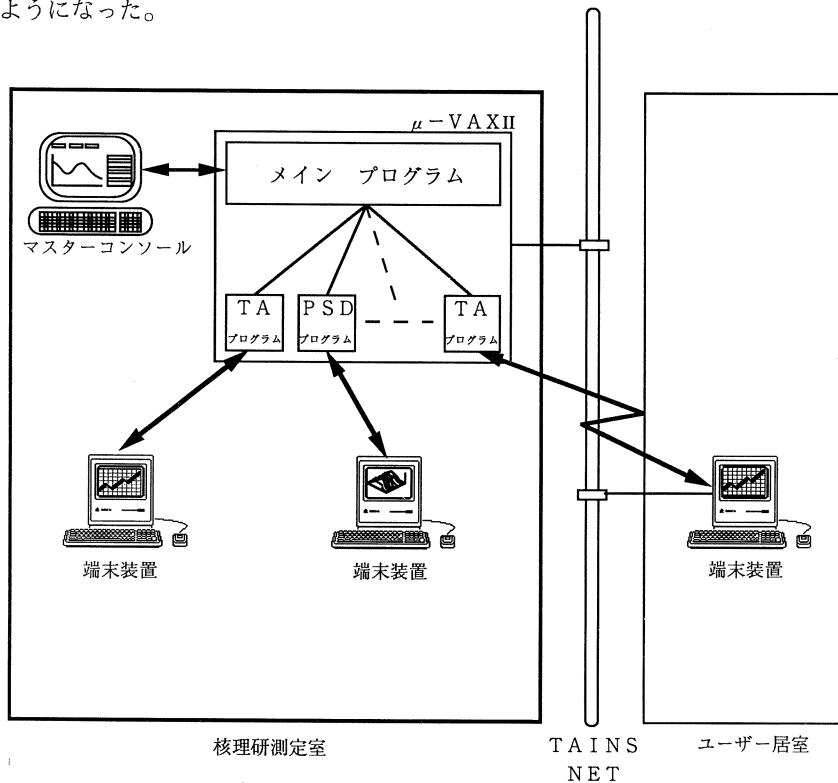
プログラム間及びコンソール間の全構成を第1図に示す。

今回の中性子散乱データ集積システムは, 1つのメインプログラムに対して複数の端末用プログラムの接続が可能なシステムである。メインプログラムが起動していれば, 端末用プログラムは任意の時間に接続することができ, また, 任意の時間に切り離すことができる。

メインプログラムと端末用プログラムは, メールの受け渡しによってタスク間のコミュニケーションを行なっている。メインプログラムは, 常に端末用プログラムからメールを受信できるよう割り込み待ちの状態になっている。端末用プログラムからメールを受信した場合割り込み処理を行なう。その後, 端末用のメールボックスを作成し, 端末用プログラムとのメールの受け渡しを開始する。例えば, 端末用プログラムからメインプログラムへ“測定開始”とメールが送られてきた場合, メインプログラムではそのメールを受け取り, メールの内容を判断し,

測定開始の処理を行なう。処理を終了した時点で、その旨をメールを使って端末用プログラムへ知らせる。端末用プログラムではそのメールを受け取り、メールの内容を判断し、測定が開始したことを知る。いわゆる、メールを使ってのメインプログラムと端末用プログラムのキャッチボールである。

したがって、上記のようなメールの受け渡しを行なうことで、マスターコンソールによる従来の操作と全く変わらない操作が端末装置からも行なうことができる。また、TAINS を利用し PC-9801 や Macintosh などのパソコンから端末用プログラムを起動することによって、施設外の実験者が実験中の様子を見るために、核理研へ足を運ばなくとも自分の研究室から居ながらにスペクトルの表示を見ることが、測定開始、測定停止などのコマンド操作を行なうことができるようになった。



第1図 プログラム間及びコンソール間全構成図。

§3. メイン・プログラム

メインプログラムの概要説明は既に報告¹⁾されているので、本編では省略する。基本的にメインプログラムの動作、及び、操作は極力変更しない思想で作業を進めたため、端末用プログ

ラムの接続箇所以外の変更はほとんどない。

端末用プログラムを接続するための操作として、メールボックスを使用してタスク間コミュニケーションを行なっている。

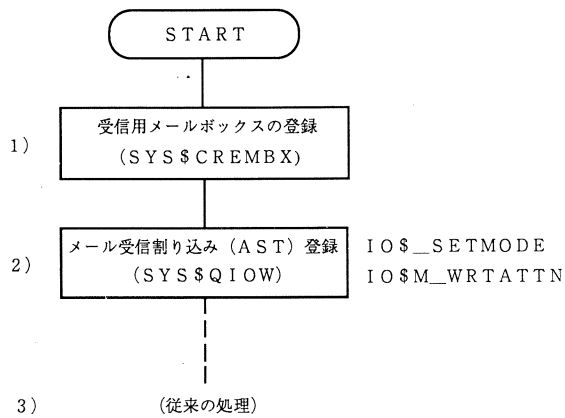
第2図 (a) (b) のフローチャートは、タスク間コミュニケーションを行なう場合の処理について示す。尚、第2図 (a) (b) の説明で () 内はメールボックスの登録、及び、メールボックスの削除、メールの送受信等、各々の制御を行なうための必要なシステムサービスコールであり、 の右側の文は、システムサービスコールに付加するファンクションコードである。

第2図 (a) のフローチャートは、端末側からメールを受信できるようにするための前処理である。

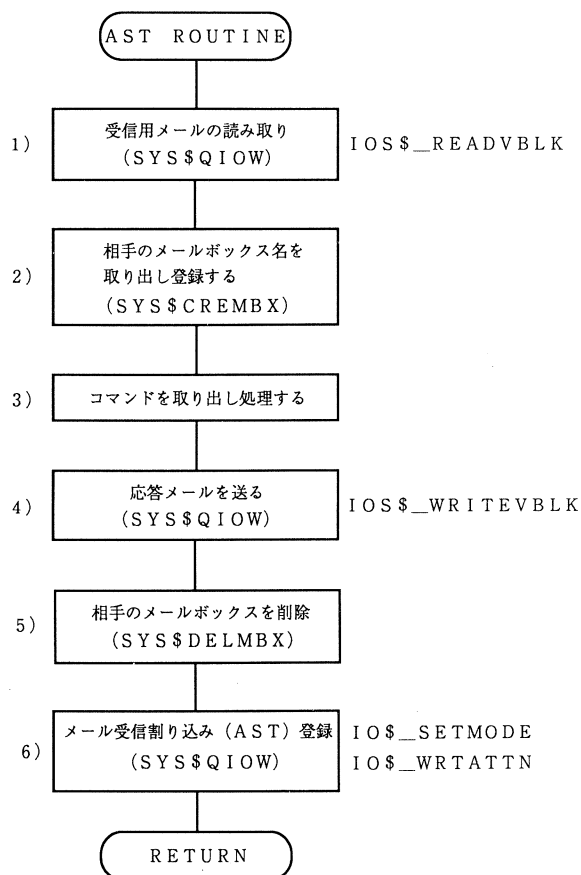
- 1) 端末から送られてくるメールを受信できるようメールボックスを登録する。
- 2) 端末からメールが送られてきた場合の割り込み処理を登録する。
- 3) 以下、従来通りのメインプログラムの処理に移る。

第2図 (b) のフローチャートは、端末側からのメールによる割り込み処理の部分であり、送られてきたメールに対応する処理を行なっている。

- 1) 端末から送られてきたメールを読み取る。
- 2) メールの中の内容の中から端末のメールボックス名を取り出し、端末側に応答メッセージを送信するためのメールボックスを登録する。
- 3) 端末側から要求されたコマンド、“START (測定開始)”、“STOP (測定停止)”、“CLEAR (TA内データ消去)”、“TRANS (TA内のデータをファイルとしてセーブ)”、“GRAPH (ファイルデータをグラフ表示)”、“END (端末の登録抹消)”をメールの中の内容の中から取り出し、そのコマンドに対応した処理を行なう。
- 4) 処理が終了したことを、端末側に応答メールとして知らせる。
- 5) 受信用 (端末側からのメールの受け取り用) メールボックスを削除する。コマンドに対応したすべての処理が終了した場合、原則として1つのコマンド毎に端末用のメールボックスを削除することとした。これは、ユーザーの誤りで強制的に端末用プログラムが切り離された場合、メインプログラム側では端末が切り離されたことが判断できないため、メールボックスを削除できず、古いメールボックスが残り、新たにメールボックスを登録するため、空のメールボックスが増える危険性がある。そのような理由で、1つのコマンド処理が終了した時点で端末用のメールボックスの登録の削除を行なっている。



第2図 (a) メインプログラム・フローチャート (前処理)。



第2図 (b) メインプログラム・フローチャート (割り込みAST処理)。

- 6) 第2図(a)2)と同様の操作であるが、この場合、次に新しいメールが来た場合(端末の登録要請)に備えて再登録をする。

§4. 端末用プログラム

端末用プログラムは、タイムアナライザー(TA)用プログラムと位置敏感型中性子検出器(PSD)用プログラムの2つの独立したプログラムで別々の処理を行なっている。従来TA、PSDの処理は1本のプログラムで処理を行なっていたが、今後のメンテナンス及び将来のアプリケーションプログラムの改良、または、新規作成する場合に容易に対応できるよう、TA、PSDの独立した処理プログラムにした。

端末用プログラムのフローチャートを第3図に示す。

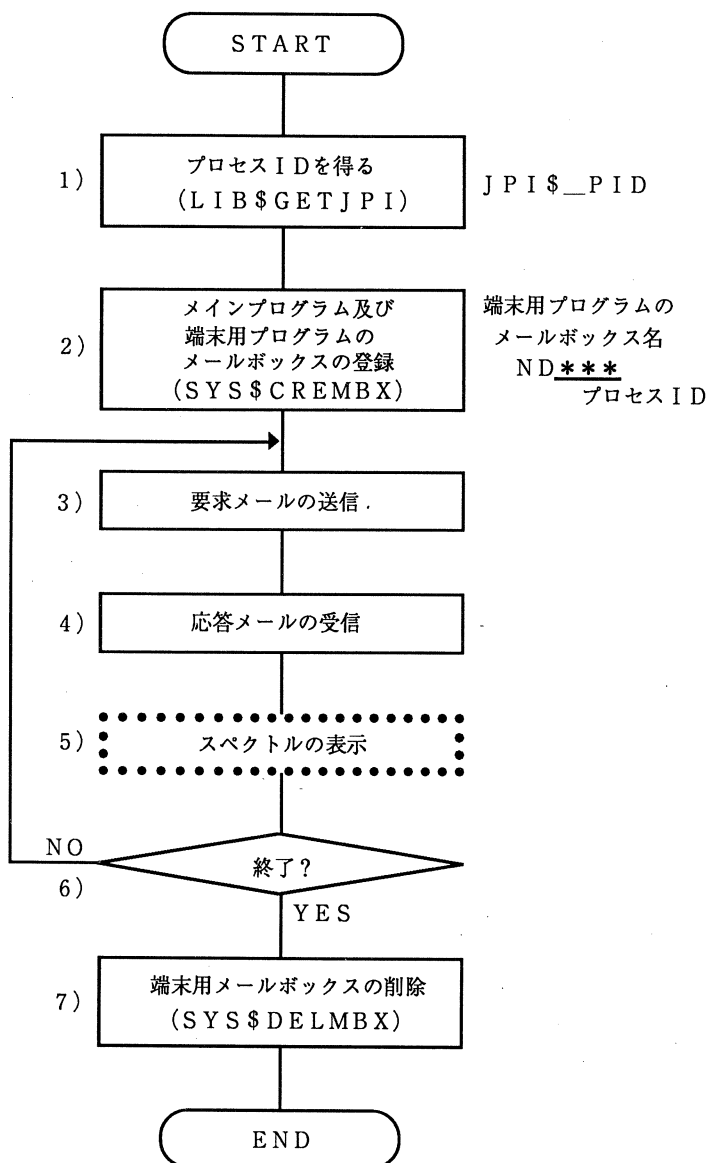
基本的な処理はTA、PSD共通であるが、メールの内容及びスペクトル表示は各々の特性に対応した処理を行なっている。フローチャートの説明の中で§3と同様に()内はシステムサービスコール、の右側の文はシステムサービスコールのファンクションコードである。

- 1) 端末用プログラムは、最初に自分がどの端末上で動作しているかメインプログラムに知らせる必要がある。この操作を怠るとメインプログラムでは、メールをどの端末に送信すべきか判断できなくなるためである。そのための方法として、自分自身が走行しているプログラムに割り当てるプロセスの認識番号を得ることにした。以後メッセージを送信する際には必ず、このプロセス認識番号を付加して転送することにより、メインプログラム側ではどの端末からメッセージが送られたのか判断できる。
- 2) メインプログラムへメールを送信するためのメールボックス(メインプログラムのメールボックス)及び、メインプログラムから送られてきたメールを受信するためのメールボックス(端末用プログラムのメールボックス)の登録を行なう。
- 3) "START(測定開始)"、"STOP(測定停止)"、"CLEAR(TA内データ消去)"、"TRANS(TA内のデータをファイルとしてセーブ)"、"GRAPH(ファイル内のデータをグラフ表示)"、"END(端末の登録抹消)"のコマンドの中から要求メールとしてメインプログラムへ送信する。
- 4) メインプログラム側で要求通りの処理が行なわれたか、または、失敗したかを応答メールとして受信する。
- 5) "GRAPH(ファイル内のデータをグラフ表示)"を選択したときの処理。メインプログ

ラムから送られてきたデータをもとに、HANDYPAKを使ってスペクトルの表示を行なっている。

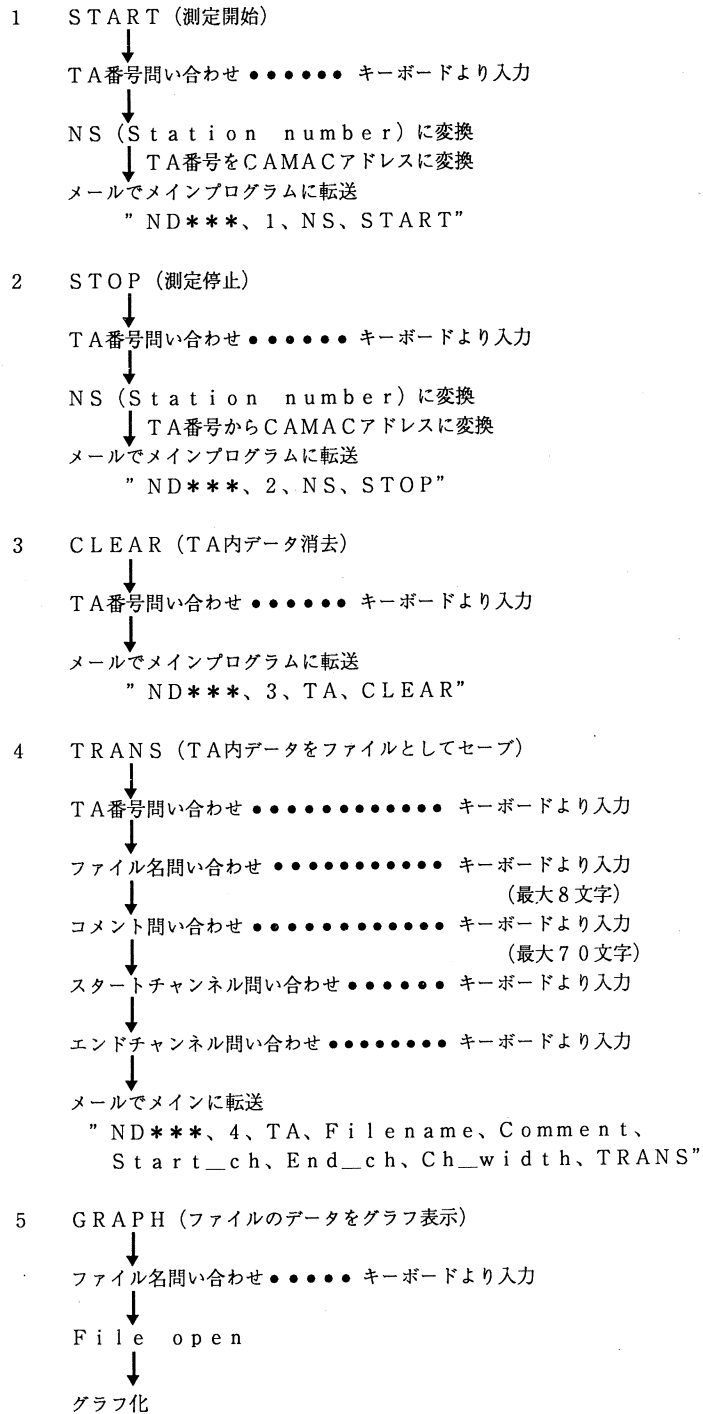
6) 端末の使用終了の判断。

7) 端末用プログラムのメールボックスを削除し、端末の使用を終了する。(端末用プログラムを終了。プロンプトへ戻る)



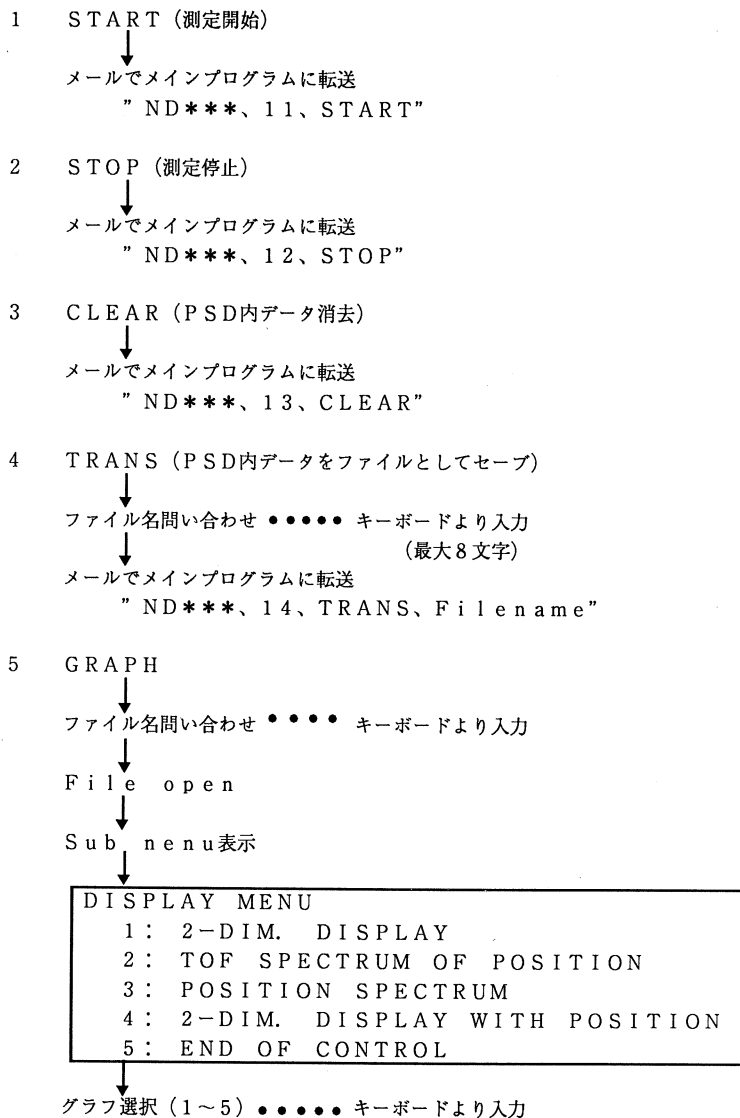
第3図 端末用プログラム・フローチャート。

TA



第4図 (a) TA・メール送信手順。

PSD



第4図 (b) PSD・メール送信手順。

§5. アプリケーション・プログラムの作り方

今回作成した端末用プログラムを充実した仕様にするため、又は、将来書き換えが必要になってきた場合、容易にアプリケーションプログラムの作成を行なえるよう参考にして頂きたい。

このプログラムの構成は、メールの送受信によるタスク間通信が基本的な条件になっているため、このメールの部分を押さえれば設計者が自由な創作ができる仕組みになっている。

メールの送信の手順についてTAを第4図 (a) に、PSDを第4図 (b) に示す。

第4図 (a) (b) でメールの中のメールボックス名は“ND***”とし、***はシステムの中から得た走行中のプロセス認識番号である。

§6. オンライン・プログラムの使い方

1. 立ち上げのための準備

- a) 予め“LOGIN.COM”で宣言しておくもの

(メインプログラム及び端末用プログラム共通)

```
$SET PROCESS/PRIVILEGES=SYSNAM
```

```
$SET PROCESS/PRIVILEGES=PRMMBX
```

(メインプログラムのみ)

```
$SP ::= SPAWN/NOWAIT/NOTIFY RUN
```

(端末用プログラムのみ)

```
$CANON ::= PRINT/PASS CANONLBP. UGS
```

```
$@SYS$SYSDEVICE : [KEK. UTILITY. UGS. COMMAND] UGSDEVNAM
```

```
$@SYS$SYSDEVICE : [KEK. UTILITY. UGS. COMMAND] UGSDEVOPT
```

- b) 端末用プログラムをコンパイル及びリンクするための道具 (コマンド・プロシージャ)

```
“HPCK.COM”
```

```
$FORTRAN ‘P1’
```

```
$LINK ‘P1’, DUA0 : [KEK. UTILITY. HANDYPAK. EXAMPLE] UGS2,
```

```
DUA0 : [KEK. UTILITY. HANDYPAK. LIBRARY] HANDYPAK/LIB/
```

```
INC=DPINIT$DATA, DUA0 : [KEK. UTILITY. UGS. LIBRARY] NUCLEUS
```

```
+ SIMPLEX + CANONLBP + TEK4010 + UBFONT + OBJLIB/LIB,
```

```
SYS$INPUT/OPT
```

```
SYS$LIBRARY : VAXCRTL/SHAREABLE
```

2. 端末用プログラムのコンパイル及びリンクの実行

例 プログラム名 “TEST.FOR”

```
$@HPCK TEST
```

3. プログラムの立ち上げ

- a) メインプログラム (マスターコンソールにて)

\$SP NDPD1

b) 端末用プログラム (PC-9801, Macintosh等にて)

\$RUN MULT_TA

\$RUN MULT_PSD

TA

```

TA MENU

  1 : START
  2 : STOP
  3 : CLEAR
  4 : TRANS
  5 : GRAPH
  6 : END

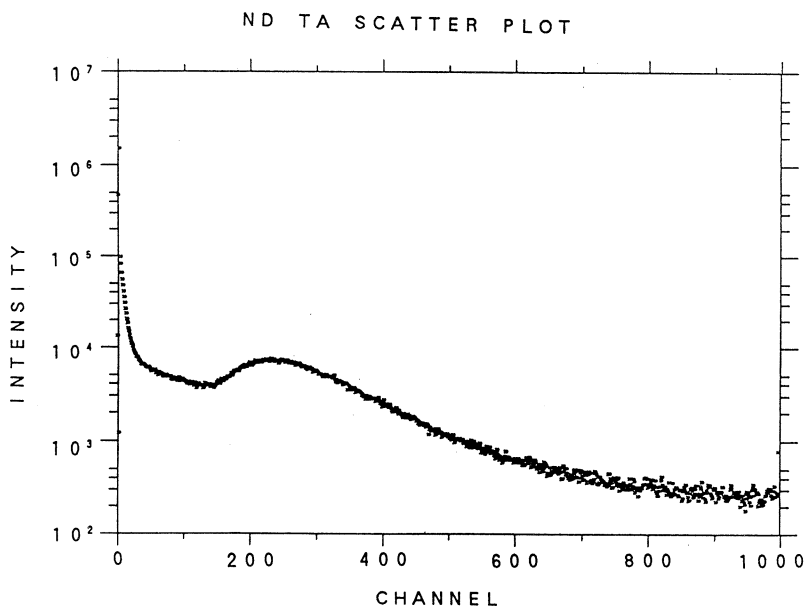
```

5 TA MENUで5を選択
(キーボード入力)

<<< GRAPH >>>

Input a FILE NAME ?

data4.dat グラフ表示させたいファイル名
(キーボード入力)



第5図 TA・グラフ表示のための操作。

PSD

```

PSD MENU

1 : START
2 : STOP
3 : CLEAR
4 : TRANS
5 : GRAPH
6 : END
    
```

5 PSD MENUで5を選択
(キーボード入力)

<<< GRAPH >>>

Input a FILE NAME ?

brank.dat グラフ表示させたいファイル名
(キーボード入力)

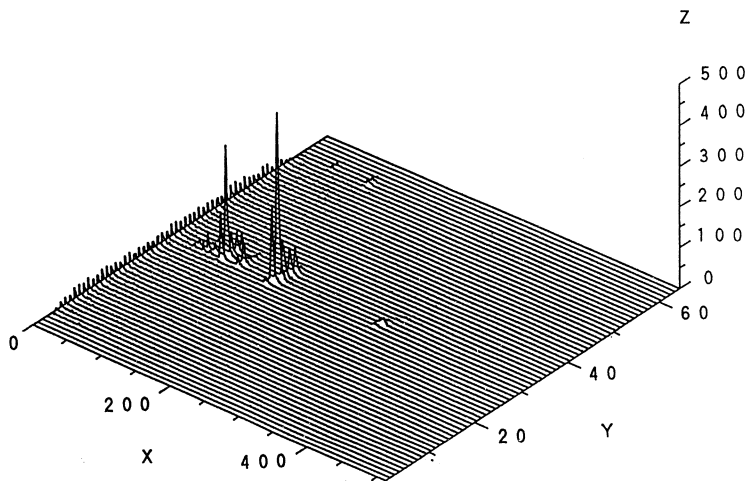
```

DISPLAY MENU

1 : 2-DIM. DISPLAY
2 : TOF SPECTRUM OF ANY POSITION
3 : POSITION SPECTRUM
4 : 2-DIM. DISPLAY WITH POSITION
5 : END OF CONTROL
    
```

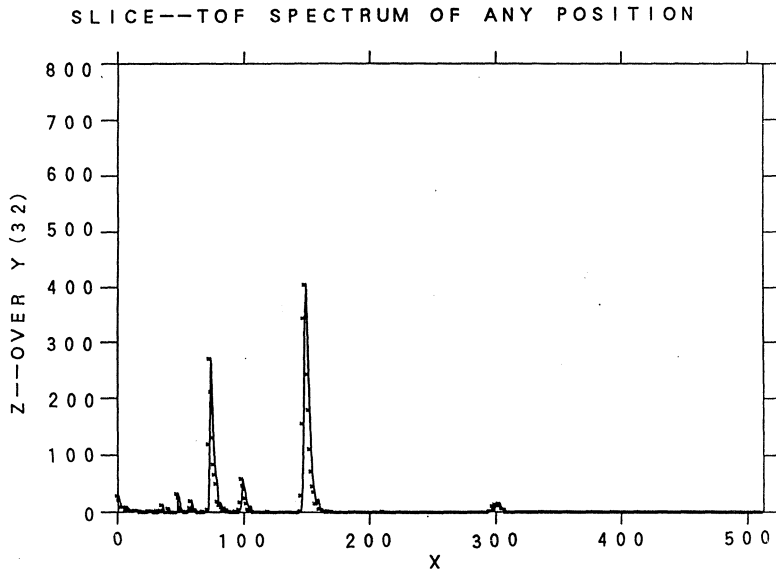
1 DISPLAY MENUで1を選択
(キーボード入力)

2-D. DISPLAY



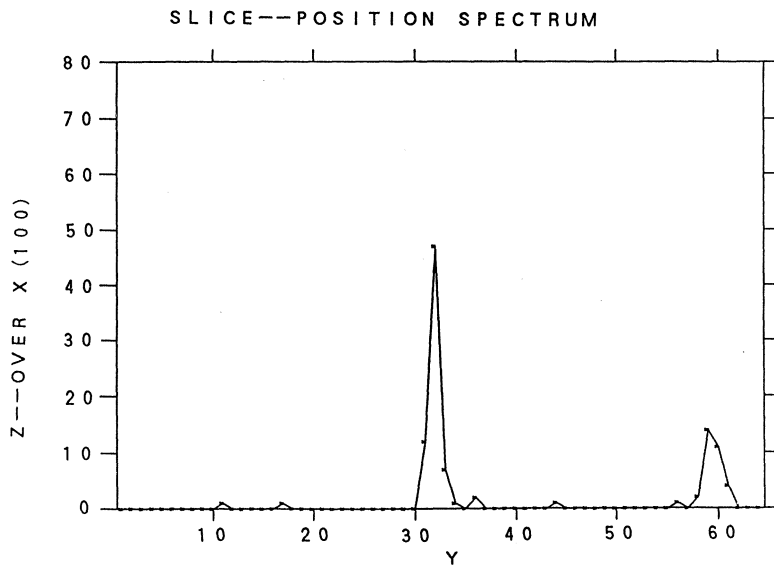
第6図 (a) PSD・グラフ表示のための操作 (全体グラフ)。

2 DISPLAY MENUで2を選択
(キーボード入力)



第6図 (b) PSD・グラフ表示のための操作 (ディテクタ番号選択グラフ)。

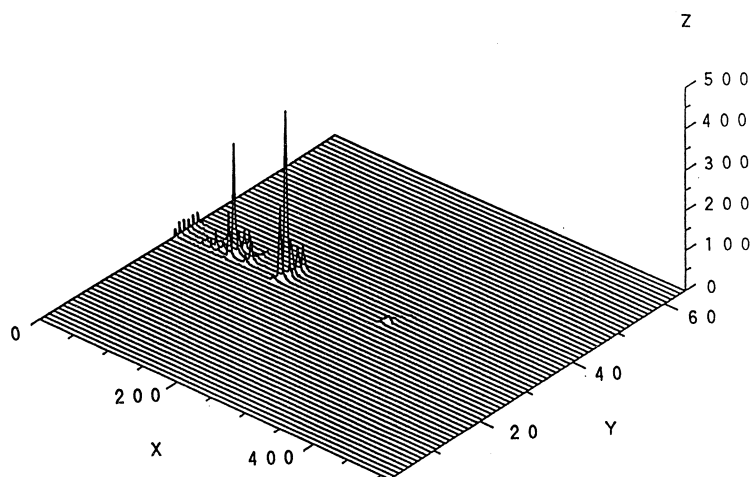
3 DISPLAY MENUで3を選択
(キーボード入力)



第6図 (c) PSD・グラフ表示のための操作 (切断位置選択グラフ)。

4 DISPLAY MENUで4を選択
(キーボード入力)

2-D. DISPLAY WITH POSITION



第6図 (d) PSD・グラフ表示のための操作 (位置範囲選択グラフ)。

4. 各コマンド操作

メニュー通りの指示に従って操作することにより、希望通りの動作が行なわれる。
例としてTA, PSDのグラフ表示の操作方法を説明する。

§7. おわりに

従来のマスターコンソールのみでの操作から、マルチユーザーによる操作が可能になったことにより、実験中でもプログラム開発ができ、また、TAINSを利用しユーザーの居室からコマンドの操作が可能になった。

TA用プログラム, PSD用プログラムを分割しマルチタスクにすることにより、プログラムの拡充性を持つことができた。

しかし、今回メインプログラム側はほとんど改良しなかったため、不要箇所がいくつか残っている。今後メインプログラムを整理整頓し、将来容易にアプリケーションプログラムが作成できるようシステムを構築していきたい。

参 考 文 献

- 1) 梶谷 剛, 武藤正勝, 新村信雄 : 核理研研究報告 22 (1989) 254.

編 集 委 員

齋 藤 悌二郎 (委員長) 寺 沢 辰 生
新 村 信 雄 榭 本 和 義

核 理 研 究 報 告 第 23 卷 第 2 号

1990年12月発行

発行所 東北大学理学部附属原子核理学研究施設
 仙台市太白区三神峯1-2-1(郵便番号982)
 電話 022-245-2151 (代)

印刷所 株式会社 東北プリント
 仙台市青葉区立町24番24号
 TEL (263) 1166 (代)

RESEARCH REPORT OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

Volume 23 Number 2 December 1990

Laboratory of Nuclear Science,
Tohoku University,
1-2-1, Mikamine, Taihaku, Sendai 982, Japan