

富山大学におけるトリチウムの研究(1956~1981)

竹内豊三郎

富山市五福3190

富山大学トリチウム科学センター

Summary of Studies of Tritium at Toyama University(1956~1981)

Toyosaburo Takeuchi

Tritium Research Center, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930
(Received February 24, 1982)

The chemical studies of tritium have been continued for 25 years at the laboratory of physical chemistry Toyama university, since the first supply of tritium from AERE in 1956. The initial study on tritium was to establish the measurement of β -ray of tritium by the modification of 2π counter. Then the isotope effect of tritium for the desorption from nickel powder was investigated at -183°C and 120°C . The study was then followed by the elucidation of the reactivity of adsorbed hydrogen on nickel for the hydrogenation reaction of ethylene adapting the differential isotope kinetic method.

The simultaneous measurement of tritium and radioactive carbon ^{14}C was investigated by means of a gas proportional counter using the energy spectrum of these isotopes. A mixture of tritium and ^{14}C -carbon dioxide was used as the sample. Two types of counter tubes of different diameter sizes and two kinds of filling gas, methane and buthane, were used. It was advantageous for the distinction between the energy spectrum of tritium and ^{14}C that maximum range of the β -rays of tritium was shorter than the diameter of the counter tube. The amounts of both isotopes in the mixed gas could be determined with an error of 5 %, when methane was used as the filling gas and within 3 % when buthane was used.

The effect of the α -particle irradiation on the adsorption of tritium on nickel plate and on nickel film prepared by evaporation was investigated. The change in the amount of adsorbed tritium was detected by means of autoradiography. The irradiation of α -particles increased in the case of the nickel plate, but decreased in the case of the evaporated film. These results were interpreted in terms of the change in the active sites made of lattice imperfections. The similar studies were carried out on

copper, nickel, and copper-nickel alloys employing massive metals and evaporated films formed on glass. The results showed that not only the amount of adsorption of tritium but also the reactivity of the adsorbed tritium for ethylene were strongly influenced by the irradiation of α -particles, especially in the range of alloy composition.

The effects of lattice imperfections produced by ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ reaction upon the catalytic activities in the hydrogenation reaction of ethylene on powdered copper, nickel, and copper-nickel alloys, which had previously been doped with lithium and irradiated with thermal neutrons were investigated. In addition, the amount of tritium taken from these powder was measured by placing it in contact with normal hydrogen and raising temperature of the powder. The irradiation of neutrons increased the activities of nickel and copper-nickel by 3-4 times, but did not affect the activity of copper. The dependence of the amount of tritium upon the composition of the powder was very similar to that of the catalytic activity, suggesting that the diffusion of tritium from the interior is the rate-determining step.

The behavior of tritium produced by ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ reaction in the catalytic hydrogenation of ethylene was investigated by autoradiography using copper, nickel and copper-nickel alloy plates. These plates were preliminarily covered with lithium by evaporation and irradiated with neutrons. The autoradiographs given by the stripping-film method indicated that the grain boundaries which were not used in the catalytic reaction exhibited a much stronger radioactivity due to the tritium than did the grain; on the other hand, these which were used in the catalytic reaction behaved in just the opposite way. The electron-microscope autoradiographs indicated that tritium accumulated preferentially on the step edges of the slip-band of the crystal. The electron micrographs indicated numerous micro-holes which would correspond "depleted zone", an unstable intermediate stage in the formation of displacement spikes and thermal spikes.

The chemical behavior of dissolved tritium in iron, copper, and iron-copper sheets in the Fischer-Tropsch reaction was investigated. The amount of preadsorbed tritium on the surface of iron and iron-copper sheets markedly increased, about 10 times, due to the addition of carbon monoxide to the surface. The dissolution of tritium in these sheets prevented by preadsorbed carbon monoxide.

The ability of trapping of tritium by silica and alumina which were preliminarily doped with lithium and irradiated with thermal neutrons and the removal of tritium from these materials by the reaction with ethylene were investigated. Tritium formed in alumina was not liberated by the elevation of temperature to 350°C. Tritium in silica

was very slightly liberated at above 250°C. Tritium in silica was removed in the form of tritiated ethane at 300°C and that in alumina at 100°C. The doping of 10% nickel to alumina and silica promoted the liberation of tritium gas and the formation of tritiated compounds.

The enrichment of tritium in water by means of the reaction of tritiated water with Raney-Ni alloy was investigated. Tritiated water was contacted with the alloy in the presence of sodium hydroxide, then the temperature was stepwisely raised to 1000°C. It was found that the concentration of tritium in hydrogen gas released from the sample was very low at the temperature range from 20°C to 300°C, and that hydrogen gas contains 6 times higher level tritium was generated at about 600°C.

緒 言

トリチウムが我国に最初に輸入されたのは昭和31年11月で、英国の AERE から富山大学へ T_2O の形態で送られて来た。その量は0.5Ciであった。当時日本では極めて弱いトリチウム (T) の放射能 (18KeV) を測定することには未経験で、これを研究に使用するためには測定方法の開発から始めねばならなかった。本学では当時、T-ガス及びガス状のT化合物を用いて金属上における水素化などの触媒反応の機作を解明しようとする計画がなされていた。

反応中における水素の挙動を知る方法として、その当時重水素 (D) を追跡子とする方法が用いられていたが、質量分析器が普及されていなかったので、浮秤法による水の比重の変化により濃度測定がなされていた。Tは重水素より質量数が大きい同位体効果の上でしばしば問題があるが、 β 線による測定に新しい魅力がある。本学ではその測定法の開発から出発し¹⁾²⁾以来25年にわたり主として金属に吸着したTの反応性を中心に研究してきた。ここにそれらの研究の結果について要約する。

I Tガスの金属への吸着脱離と表面の不均一性

金属の表面は一般に多結晶の集合体で、それぞれの結晶面の幾何学的因子(格子間隔と配列状態)が異なるから水素の吸着能も異なり一様ではない。従って水素を吸着させると吸着能の大きい吸着点から優先的に占領されるはずである。もしHとTの両者のガスを區別して、どちらかを先に吸着させると先に吸着した同位体の方が強い吸着点を占領するから引き続いて他の同位体を吸着させ昇温あるいは排気により脱離させると、弱い吸着点のもの(後から吸着したもの)が先に脱離するであろう³⁾。

水素で還元され、排気されたNiの粉体に T_2 と H_2 (またはその逆) を前後して吸着させた。ただし、100%の T_2 の大量を使用することが困難であるため H_2 で薄めて使用した。つ

ぎに排気しながら脱離してくるガスに含まれるTの量を計った⁴⁾⁵⁾この測定には比例計数管を用いた。計数管の容積は50~60ccで、計数は閉鎖系の方法によったから、試料の量が最近行われるラジオガスクロの方法に較べ $\frac{1}{100}$ 以下になる。排出したガスに含まれるTの量と吸着率 θ との関係は図1および図2のようにになる。ただし θ は表面のNi原子数に対する吸着

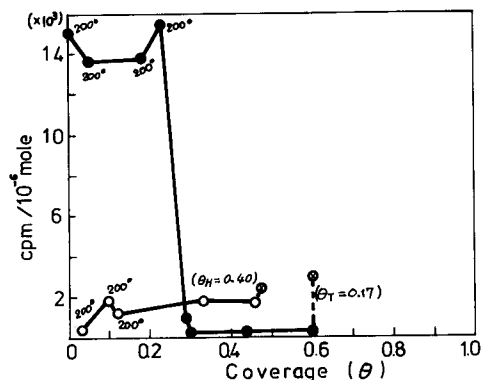


Fig.1 Changes of cpm of gas desorbed at -183°C . The catalyst was reduced at 200°C .

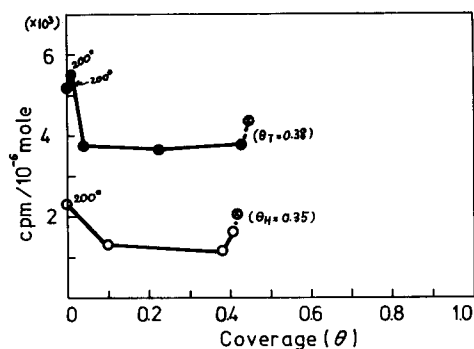


Fig.2 Changes of cpm of gas desorbed at 120°C . The catalyst was reduced at 200°C .

水素原子数の比, $N_{\text{H}}/N_{\text{Ni}}$ である。図1は試料の吸着排気の温度が -183°C で、図2は 120°C の場合である。各系列の右端の値は前後して吸着した水素同位体の全吸着率及びこれらが完全に均等化したと仮定した時のc.p.mである。また θ の小さい範囲に記入された数値は排気しても脱離しないため、試料を加熱した時の温度を示している。 -183°C で吸着脱離したときの実験では後から吸着した同位体が先に脱離するが、 120°C での結果から次のことがわかる。先に吸着した水素同位体が金属内部に溶解するため排出され難いこと、また表面に存在するものは昇温によりもとの吸着点から脱離して、後からの水素と交換するために、TとHとが混合してしまうことである。

先に吸着した水素が後から吸着したものと交換しないうちに吸着水素と反応を起す物質を導入し、いずれの水素と反応したかを知ることが出来れば、水素の吸着エネルギーと反応性との関係を知ることができる⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾ -78°C でHとTを前後して吸着してからエチレンを導入し、生成されるエタンにHとTのいずれかが含まれているかを調べることから、先に吸着した水素の方が反応性が強いことがわかった。しかし、 θ が0.08以内の極めて強い吸着点上のものは反対に反応し難かった。このことから、触媒作用に関与する吸着水素の吸着エネルギーが特定の範囲にあることがわかる。

II Tと ^{14}C との同時測定

β 線のエネルギーはTについては最大値が 0.018MeV 、 ^{14}C については 0.155MeV であるから両エネルギーの差を利用して両者を同時定量することが可能である¹⁰⁾すなわち、波高分

析器を用いて ^{14}C を含まない値で混合物のエネルギーを2分すればよい。

N_T および N_C を T と ^{14}C とのc.p.mとすれば、それぞれは次式のように表わされる。

$$N_H = C_I - c/d C_{II} \quad (1)$$

$$N_C = C_{II} - (c/d - 1) \quad (2)$$

ただし、 C_I と C_{II} は2分されたそれぞれのc.p.mで、 c/d は2分された各c.p.mの比で、 ^{14}C の単独の試料から定められる。実験には図3に示された2種の比例計数管が用いられ、試料にHTと $^{14}\text{CO}_2$ の混合物が用いられた。増幅ガスにメタンを用いると測定電圧3100~3300Vの範囲で誤差5%以内で、またブタンを用いると3%以内で測定が出来た。この場合、試料の圧は 3×10^{-3} Torrまでの低圧でも測定可能である。また、試料の量は 8×10^{-9} mol (1.8×10^{-4} cm³STP), 放射能の強さは 2×10^{-4} μCi まで測定が可能で、 c/d は ^{14}C の比放射能に影響されなかった。

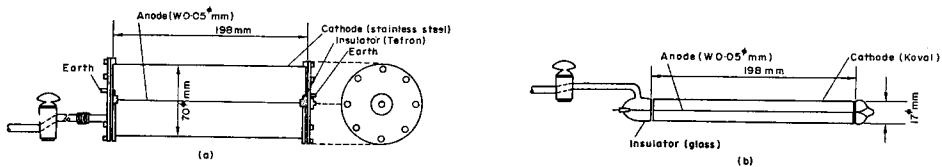


Fig.3 Construction of gas-proportional counter tubes: (I) Counter tube, C-(I); (II) Counter tube, C-(II).

III α 線損傷とTの吸着

金属表面の全部の原子が気体の化学吸着に対してだけではなく、その触媒能力に対して均等にふるまわないことは、これまでに種々の方法¹¹⁾¹²⁾により実証されている。表面構造は熱処理、冷間加工などの方法により変えうるが、加速されたイオンや放射線の照射による損傷によっても変えられる。このことによる触媒能などの変化を研究した。

RaDから放出される α 粒子(照射量5MeV)を、溶融して作られたNiの板(Ni-a)と蒸着膜(Ni-b)についてそれぞれの一部をガラス板で遮蔽しておき、残りの部分に照射してからT-ガスに接触させ、照射されなかった部分といずれが吸着に対し活性であるかをオートラジオグラフィの方法で調べた¹³⁾ただし、蒸着膜は液体窒素で冷却されたガラス壁上に作られてから室温でsinterされたものである。トリチウムの β 線による乾板の黒化度からNi-aでは照射によりTの吸着量が大きくなるが、Ni-bでは逆に小さくなった。Ni-aでは損傷により生じた欠陥にTが吸着しやすいことを示し、Ni-bでは低温で作られた蒸着膜の不安定な欠陥が α 粒子の衝撃で安定化し、欠陥の一部が消失したものと説明できる。

オートラジオグラフの黒化度を測定するためには光電池の方法がある¹⁴⁾オートラジオグラフ用の試料のTについて2 π カウンターにより求められたc.p.mとフィルム黒化度との関係を求めると図4のようになり、黒化度はT濃度が一定値を越えると一定となる。Cuに

対する水素の微分吸着熱は12KcalでNiについての値より10Kcal以上小さい¹⁵⁾従って同じ平衡圧に対する吸着量もCuが小さい。各種割合のCuとNiとから熔融によって合金を作り圧延したものに α 線を照射し、T-ガスにさらしてからその吸着量をオートラジオグラフの黒化度から求めて照射しなかったものと比較すると図5のようになる。¹⁴⁾¹⁶⁾すなわち照射により合金領域の吸着量が極だって大きくなり最大値を示す。真空中でCuからNiへ濃度が連続的に変る蒸着膜を作り、その膜の熱処理温度と α 線照射の有無によるTの吸着量変化を求めた。吸着量の変化はオートラジオグラフの黒化度による。得られた黒化度と合金組成との関係は図6である。 α 線の照射による吸着量の増加は高温処理の膜に起るが、低温処理の膜では反対に減少する。これらの結果を膜の電気抵抗の変化から合金領域における格子欠陥の増減によるとして説明することが出来る。

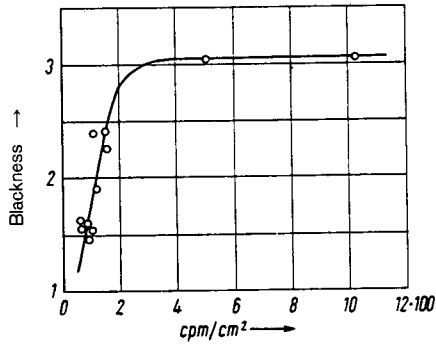


Fig.4 Correlation between the blackening of the photographic film and the cpm of tritium (24 days exposure)

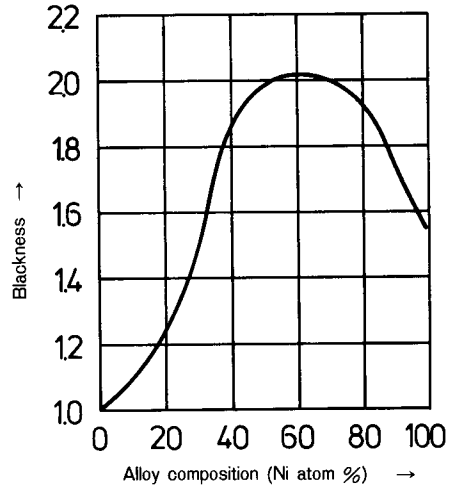


Fig.5 Correlation between the relative blackening of the photographic film and the composition of Cu-Ni the irradiated alloy sheet.

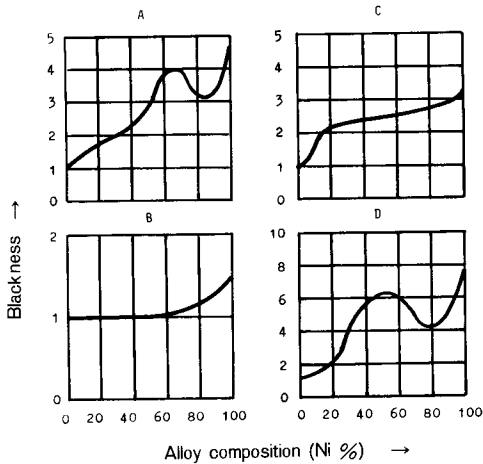
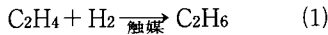


Fig.6 Correlation between the relative blackening of the photographic film and the composition of Cu-Ni alloy film sintered at 30° or 250°C and irradiated with α -rays.

- A) Film sintered at 30°C.
- B) Film sintered at 30°C and irradiated.
- C) Film sintered at 250°C.
- D) Film sintered at 250°C and irradiated.

IV ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応による損傷とTの吸着と反応

固体触媒の表面では反応物質がその表面に吸着し、原子の組み替えを行って脱離する。水素との反応に関与する触媒では水素の化学吸着と相手分子とが反応の中間体を構成するような配列が起こることが前提の条件となる。金属表面での水素の吸着は結晶構造が照射損傷によって著しく左右されるから、水素との反応にも影響があると予測される。各種割合のCuとNiとの粉体の合金を作り、これらに微量のLi(7.4%)を混入しておき、中性子を照射すれば ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ の反応により、2.7MeVのエネルギーが発生し、損傷が起こる。これらを触媒として C_2H_4 と H_2 により水素化反応の速さを比較した¹⁷⁾¹⁸⁾



各試料に対する中性子の照射量は 10^{19}nvt である。中性子を照射すれば(1)の速度はLiの有無の如何にかかわらず大きくなるが、Liを入れた方が2~3倍大きい。しかし活性化エネルギーもLiの存在した方が3~4 Kcal大きくなる。これらの粉体を昇温して放出するTの量を求めると図7のようになる。すなわち純Cuからの放出はNiとの合金に較べて起こり難いことがわかる。Tの放出量と同温度における(1)の反応速度とを比較すると図8のようになる。すなわち、純NiよりもNi-Cu合金の領域の方がTの内部拡散速度が大きい。また内部拡散の大きさに触媒活性が支配される。核反応で生じ内部に分散しているTを表面に拡散させ取り出すため H_2 、 H_2 と C_2H_4 (1:1)、または C_2H_4 の一定量を接触させ、交換によって毎回出てくるTの量を測定すると表1のようになる。すなわち H_2 のみによる方がもっとも放出量が多い。

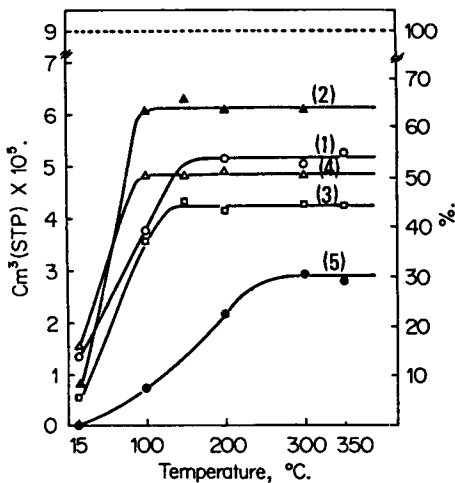


Fig.7 The dependence of the temperature of the treatment of catalyst upon the amount of tritium taken out: (1) Ni-Li, (2) Cu-Ni(3:7)-Li; (3) Cu-Ni(1:1)-Li; (4) Cu-Ni(7:3)-Li; (5) Cu-Li.

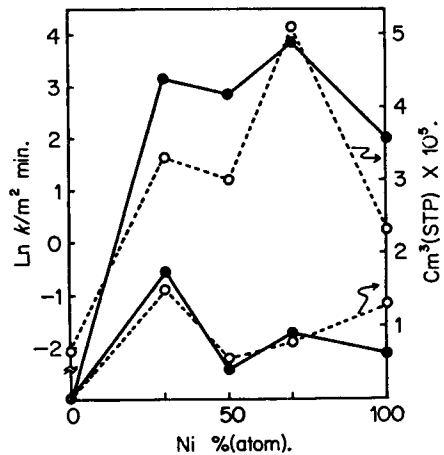


Fig.8 The correlation between the amount of tritium taken out and the catalytic activity for the hydrogenation reaction: ○, amount of tritium; ●, catalytic activity; upper two lines at 100°; lower two lines at 15°

Table 1 The Amount of Tritium Obtained by the Contact of Hydrogen, Ethylene, or the Mixture of Ethylene and Hydrogen

Series	Gas admitted	Order of contact	Amount of gas, cc(STP)	Temp, °C	Contact time, hr	Amount of ³ H, cpm
1	H ₂	1	2.76	140	2	1.26 × 10 ⁷
		2	2.80	140	2	2.16 × 10 ⁶
		3	2.80	140	2	1.23 × 10 ⁶
		4	13.30	140	2	7.77 × 10 ⁵
2	C ₂ H ₄	1	22.50	145	2	1.02 × 10 ⁵
		2	2.44	142	2	2.96 × 10 ⁴
		3	2.44	138	2	2.90 × 10 ⁴
3	C ₂ H ₄ + H ₂	1	2.60	140	2	7.70 × 10 ⁶
		2	2.30	145	2	7.10 × 10 ⁵
		3	2.42	140	2	1.90 × 10 ⁵
		4	2.46	140	2	2.39 × 10 ⁵

V 溶解トリチウムの捕獲

Fe 及び Fe と Cu の合金板を 250°C で T-ガスと数時間接触すれば T ガス吸着したものは内部へも溶解して侵入する。この場合 CO を追加吸着すれば、T は表面に逆戻りして集まってくる。内部溶解したものを先に CO を吸着させると、T-ガスを吸着しても CO に捕獲され内部へ溶解しない。各種の試料についてこれらの詳細をまとめたのが表 2 である。¹⁹⁾

Table 2 Amount of tritium on the surface of each sheet

sheet	adsorbed species	counting rate (log <i>N</i>)
Fe	A) ³ H	3.62
	B) ³ H, CO	4.55
	C) CO, ³ H	4.15
Al ₂ O ₃ /Fe	A) ³ H	4.36
	B) ³ H, CO	4.32
Fe-Cu (99:1)	A) ³ H	3.56
	B) ³ H, CO	4.51
	C) CO, ³ H	4.02
Al ₂ O ₃ /Fe-Cu	A) ³ H	3.85
	B) ³ H, CO	4.53

(A) T-hydrogen only was adsorbed.

(B) CO was adsorbed after T-hydrogen was adsorbed.

(C) T-hydrogen was adsorbed after CO was adsorbed.

Al₂O₃が附着されたものは、それぞれの金属板を10%の硝酸アルミニウムの溶液に浸し、空气中で350℃で熱処理して得たものである。Al₂O₃が存在した場合、一般にTの値が大きい。これはAl₂O₃の水酸基の水素がTで置換したことによると推定される。Feなどの表面に吸着したTとCOはFischer-Tropsch反応の中間体として $\tau-\overset{\text{O}-T}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ が生じ²⁰⁾ 表面に捕獲されるものと考えられる。

VI ⁶Li(n, α)³H反応で生じたトリチウムの拡散

金属の板にLiを蒸着し中性子を照射すると、⁶Li(n, α)³H反応により生じたTが金属内へ侵入し理論的には20μに到ることになる²¹⁾ Ni板の切断面についてオートラジオグラフィの方法でTの到達した距離を求めると図9が示すように理論値の10倍になる²²⁾ これは照射中に温度の上昇があり、Tの拡散が促進されたこと及びLiの一部が内部へ拡散して核反応を起こしたことなどによると言えよう。

電解研磨後、金属顕微鏡で切断面を見れば図10のようにLiが蒸着された側約100μに気泡が多い。電子顕微鏡による観察では図11のように直径約1000Åの窪みが散在している。これはBrinkmanの“depleted zone”²³⁾に対応するものと考えられる。

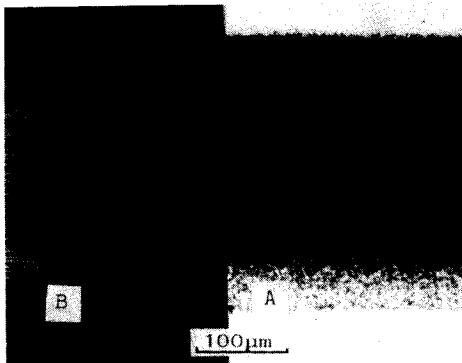


Fig.9 The section of nickel sheet which was prepared by the deposition of 96% ⁶Li.

A) Autoradiograph.

B) Metallurgical microphotograph.

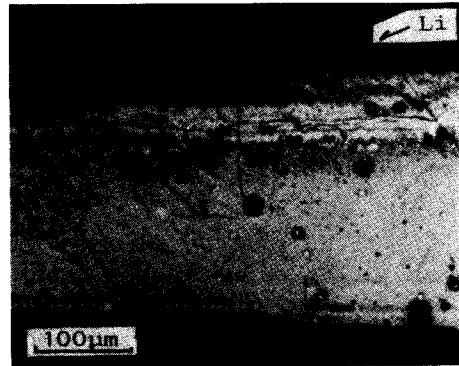


Fig.10 The metallurgical microphotograph of the section of nickel sheet after the electrolytic polishing.



Fig.11 The electron micrograph of the surface of nickel sheet after ⁶Li(n, α)³H reaction occurred.

電解研磨したNi表面のオートラジオグラフは図12-aのようにTが選択的に結晶の粒界に集まっていることがわかる。このようなTの粒界への集まりはTを単にNi板にさらした後のオートラジオグラフでも同様である。しかし ^{14}C -エチレンを吸着しても粒界への選択吸着は見られない²⁴⁾ 図12-bはこのようなNi板を C_2H_4 の気相中に数日間放置した後のオートラジオグラフである。結晶粒界にあるTが選択的に C_2H_4 と反応して消失したことを示している。

図13はNi板の電子顕微鏡オートラジオグラフである。現像によって生じた銀粒子が平行に配列している。このことからTがNi板のステップに存在していることを知ることができ²²⁾²⁵⁾ SomorjaiもLEEDにより結晶のステップの内側が吸着に活性であると報告している²⁶⁾

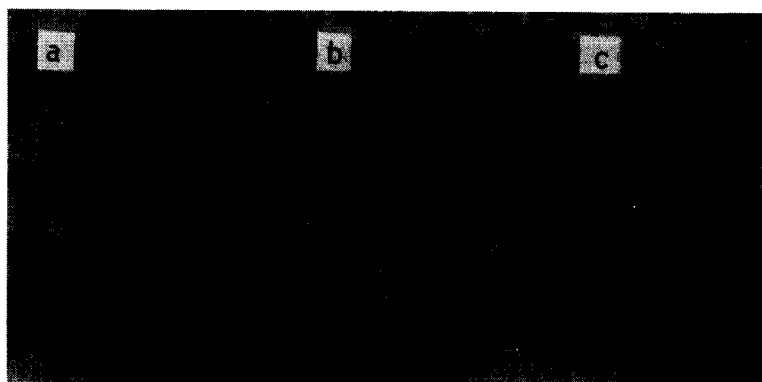


Fig.12 Autoradiographs of tritium on nickel sheet.

- a) Before the reaction with ethylene.
- b) After the reaction with ethylene.
- c) Metallurgical microphotograph of the surface of nickel.

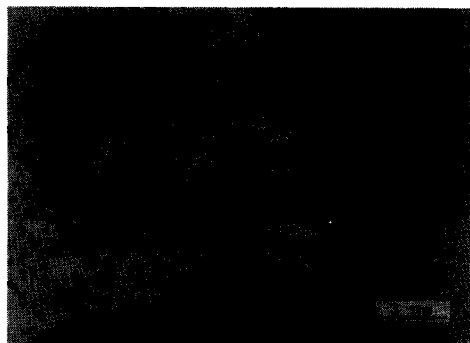


Fig.13 The electron-microscope autoradiograph of tritium obtained from nickel sheet.

VII トリチウムの表面拡散と捕獲

SiO_2 や Al_2O_3 のゲルの表面は大量の水酸基でおおわれ、その量は熱処理の温度によって異なる。これらの水酸基の水素は D_2O 、あるいは D_2 と交換するから²⁰⁾ T_2O および T_2 とも交換するはずである。核反応で生じた原子状のTをこのような水酸基の交換でどの程度捕獲できるかを知る目的で SiO_2 および Al_2O_3 にLiを混入しておき、中性子を照射してから C_2H_4 を共存させて試料を昇温し、放出あるいは C_2H_4 に移行するTの量を測定した^{27) 28)}

この場合 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ に 5% の Ni が担持されたものも作って Ni 共存の効果調べた。 C_2H_4 が共存しない場合、昇温しても表 3 および表 4 に示されるように T-ガスの放出は極めて起こり難いことがわかる。

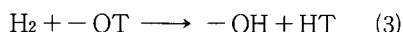
このような系の中に C_2H_4 が存在すると交換を起すか、これとの反応生成物中に組込まれ

Tabl 3 Evolution of tritium gas during run in gas phase ($\times 10^3$ dpm)

Temp.(°C)	20	100	200	300	330	360
Silica	0	0	50	200	0	0
Ni/silica	0	0	0	0	0	0
Alumina	0	0	0	0	0	0
Ni/alumina	0	0	0	0	0	0

る。Ni の存在は T の C_2H_4 およびその生成物への移行を促進する。

水酸基と T が交換しても放出された H_2 が再び $-\text{OT}$ と反応するから次に示されるように、一定時間後には T-ガスが気相に現われてもよいはずである。

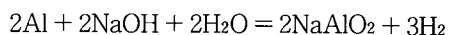


しかるに 360°C まで昇温しても T-ガスの放出がなかったことは(1)以外に T を捕獲する異種の吸着点があることを示唆する。これは照射による金属と酸素との結合の切断などより、新しい活性な吸着点が形成されたことを示す。

以上の実験から原子状の T が SiO_2 にも、 Al_2O_3 にも捕獲され放出され難いこと、捕獲された T はアルケンを接触させてこれに移行できる。この場合 Ni が共存するとオレフィンへの移行が促進されると結論しうる。

VIII トリチウムの濃縮

T-ガスを濃縮する方法として熱拡散の同位体効果による方法があるが、T-水を直接濃縮する方法についてはほとんど報告をみない。第 8 族の金属と Al との合金に NaOH 水溶液を低温で滴下すると Al がこれと反応して表面積の極めて大きい (約 $100\text{m}^2/\text{g}$) 粉体ができる。この時の主な反応は次式のようになる。



反応によって生じる水素の大部分は金属中に溶解し、熱すれば放出される。このような操作を T を含む NaOH 水溶液中で行えば、金属内に溶解した H と T のうち、低温領域では H_2 が高温領域では T_2 が主として放出される。

図14は Ni-Al (1 : 1) についての例で破線は T-水の濃度を示している。温度 400°C ま

ではもとのものよりも濃度の小さいT-ガスが発生するが、急激に濃度が上昇して約6倍も大きい値となる³⁰⁾このような水の分解反応における同位体効果を利用してT-水が濃縮可能である。

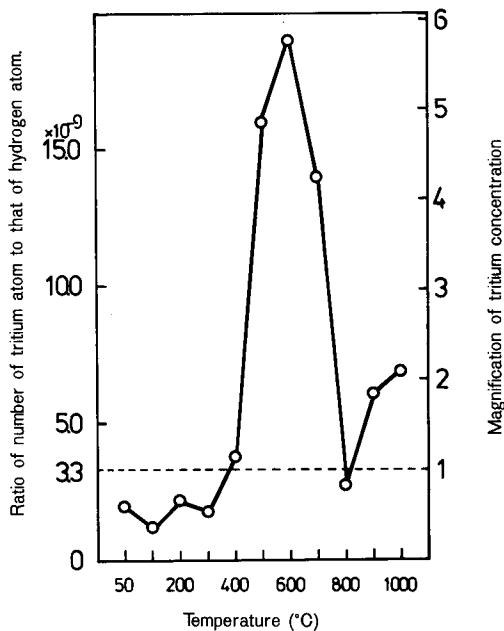


Fig.14 Concentration of tritium released from Ni-Al by heating, after the extension with tritiated water.

文 献

- 1) 阪口, 元起, 竹内, 第3回日本アイソトープ会議報文集 p.456 (1959).
- 2) 竹内, 阪口, 立島, *Radioisotopes*, **10**, 106 (1961).
- 3) Keier, N. P., S. Z. Roginsky., *Akad. Nauk U.S.S.R.*, Otdel. Kim. Nauk, **1**, 27 (1950).
- 4) 阪口, 竹内, 第4回日本アイソトープ会議報文集 p.628 (1961).
- 5) 阪口, 朝野, 竹内, *触媒*, **4**, 22 (1962).
- 6) Takeuchi T., Asano T., *Z. Phys. Chem., N. F.* **36**, 118 (1962).
- 7) 朝野, 竹内, *触媒*, **5**, 178 (1963).
- 8) 竹内, 朝野, *Radioisotopes*, **10**, 1 (1963).
- 9) Takeuchi T., Miyatani, D., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 58 (1967).
- 10) Miyatani, D., Takeuchi T., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **24**, 553 (1973).
- 11) Taylor, H. S., *Advances in Catalysis*, Acad. Press, **1**, p.1 (1948).
- 12) Laidler, K. J., *Catalysis*, Reinhold Pub. Co., **1**, p.75 (1954).
- 13) Takeuchi, T., Nakashima Y., Tezuka Y., *Naturwiss. H.*, **1**, 52 (1971).
- 14) Takeuchi, T., Tezuka, Y., Miyatani, D., Nakashima, Y., Aizumi, Y., *Z. Phys., Chem., Z. F.*, **81**, 98 (1972).
- 15) Takeuchi, T., Sakaguchi, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 182 (1957).

富山大学におけるトリチウムの研究

- 16) 竹内, 手塚, 宮谷, 中島, 四十住, *Radioisotopes*, **17**, 11 (1968).
- 17) Takeuchi, T., Miyatani, D., Takada, Y., Okamoto, K., *J. Phys. Chem.*, **76**, 2625 (1972).
- 18) Takeuchi, T., Miyatani, D., Okamoto, K., Takada, Y., Takayasu, O., 5th Intern. Congr. Catalysis, miami Beach, **1**, p.555 (1972).
- 19) Takeuchi, T., Matsuyama, M., Yashiki, M., *J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ.*, **28**, 335 (1980).
- 20) 桜井, 高安, 竹内, 日化, コロイド界面討論. p.132 (1978).
- 21) Marion, J. B., Yound, F. C., *Nuclear Reaction Analysis: Graphs and Tables*, p.2. North Holland. (1968).
- 22) Takeuchi, T., Takayasu, O., Uchida, S., Nakano, Y., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **26**, p.236 (1975).
- 23) Brinkman, J., *J. Appl Phys.* **25**, 961 (1954).
- 24) Kuki, E., Nakano, Y., Takayasu, O., Takeuchi, T., *J. Radioanalytical Chem.* **36**, 185 (1977).
- 25) Takeuchi, T., Takayasu, O., Nakano, Y., *J. Catalysis*, **39**, 456 (1975).
- 26) Somorjai, G. A., *Science*. **34**, 156 (1973).
- 27) Matsuyama M., Takeuchi, T., *Proc. Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications*. Dayton. Ohio. p.223 (1980).
- 28) Matsuyama, M., Takeuchi, T., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **18**, 15 (1981).
- 29) 宮谷, 竹内, 日化誌, 450 (1979).
- 30) 森, 竹内, 日化, 45回春年会講演 (1982).