講　演　発　表

第1日：10月 7 日（水）

講　演　発　表

第1日：10月 7 日（水）

核化学	1A01－1A13
分析	1B01－1B07
放射化分析（1）	1B08－1B15
メスバウアー効果	1C01－1C15

1A01　^{133}Cs と ^{139}La の光核破砕反応の収率分布：100 MeV vs 200 MeV

（金沢大・理）○堂庭雅夫、浜島靖典、岡田喜久雄、坂本　浩

希ガス近傍核種の核反応生成率をみる実験の一環として、希ガスより重い元素の破砕反応を調べている。昨年の本会で 200 MeV 制動放射線による ^{133}Cs と ^{139}La の照射結果を報告した。制動放射線は連続スペクトルであり、20 MeV 近傍での巨大共鳴を含むことから、ある程度の差分的知見が望まれる。今回は 100 MeV での実験を行い、200 MeV との違いをみることを試みた。なお、200 MeV の補追実験を行い、データはかなり改善されたが、全般にさらに検討を要するものの、大まかな特徴については議論に耐えよう。

〈実　験〉

照射は東北大核理研 LINAC の 100 MeV 電子ビームで、$\Delta E \approx {}^{+10}_{-5}$ MeV、ピーク電流 $I_p = 40$ mA（最大値）、パルス巾 $\Delta\tau = 2.5\ \mu s$、くり返し R = 300 pps であった（200 MeV の $\Delta E \fallingdotseq \pm 20$ MeV、$I_p = 20$ mA $\Delta\tau = 3\ \mu s$、R = 300 pps）。実験法は、200 MeV の場合とほぼ同じである。200 MeV についてはその後 precursour decay の補正（同一照射ターゲットを分取し cooling time を変えて化学単離・測定）をも試みた。現在得られているデータは（^{139}La + 100 MeV −γ）の場合は 30 分照射、その他の場合は 5、30、240 分照射のもので、すべて放射化学的方法による（安定 Xe の質量分析測定は未定）。

〈結果と考察〉

^{133}Cs、^{139}La ターゲットのそれぞれについて、生成核種の元素別収率分布を Fig. 1 と 2 に示す。実線と点線は 100 MeV（各 30 分と 5 分照射 − ^{133}Cs −）、破線は 200 MeV のデータ（5、30、240 分照射からの平均、但し ^{133}Cs → Sb は 30 分 −上側− と 5 分 −下側− の 2 つを示した）である。5 分照射の結果が 30 分のそれに比べて低くなる傾向があってビームモニターの ^{196}Au の測定に問題が残るようであり、生成率の相互（元素別）にも不確さが残っている。

Fig. 1 と 2 から、次のような特徴が言えるであろう。

(a) ^{133}Cs と ^{139}La では、両エネルギー共にかなりの差がみられる（^{133}Cs の方が多核子放出の収率が高い）。

(b) (γ, xn) では Fig. 1, 2 共 x の増加に対してほぼ直線（指数関数）的に減少するが、100 MeV の方が減少率大である。

(c) (γ, xpyn) では (x+y) に対してほぼガウス分布をなす。

(d) 分布の巾は FWHM で、^{133}Cs では 100, 200 MeV 共に 5.3 ～ 5.4 amu、^{139}La では 200 MeV の 6 amu に対し 5 amu と幾分狭くなる。

(e) また、x and／or y の増加に対し 100 MeV での収率は 200 MeV に比して格段に小さくなる。

(f) ^{133}Cs → Xe（要再検討）を除き、100 MeV での（γ, xpyn）の収率は 200 MeV のそれに対してほとんど影響しない。

これらの諸点（peak 位置、そのターゲットの A からの距離、β安定核からの距離 ΔA、ピーク高とその 200 MeV／100 MeV 比）を Table 1 および 2 に示す。

現在、100 MeV での一部について再実験と、さらに詳しい解析を予定しているのでこれらと合わせて報告する。

Table 1 ^{133}Cs

product	Av[1]	Ao 100 MeV		ΔA 200 MeV		peak height 100 MeV	peak height 200 MeV	peak height ratio (200/100)
Xe	128.1	30: 129.3(-3.7) 5: 128.9(-4.1)	-1.2 -1.8	129.0(-5.0)	+0.1	30: 7.0×10^{-3} 5: 3.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}	30: 0.24 5: 0.52
I	125.3	30: 126.0(-7.0) 5: 125.9(-7.1)	-0.7 -0.6	124.1(-8.9)	+1.2	30: 2.5×10^{-4} 5: 8.7×10^{-5}	9.7×10^{-4}	30: 3.9 5: 11.1
Te	122.5	125.1(-7.9)	-2.6	121.6(-11.4)	+0.9	8.5×10^{-6}	6.2×10^{-4}	72.9
Sb	119.8	123.1(-9.9)	-3.3	118.3(-14.7)	+1.5	1.9×10^{-6}	2.3×10^{-4} 4.7×10^{-5}	121 24.7

Table 2 ^{139}La

Product	Av[1]	Ao 100 MeV		ΔA 200 MeV		peak height 100 MeV	peak height 200 MeV	peak height ratio (200/100)
Ba	133.6	134.4 (-4.6)	-0.8	133.7 (-5.3)	-0.1	2.6×10^{-3}	4.2×10^{-3}	1.6
Ce	130.9	131.6 (-7.4)	-0.7	129.5 (-9.5)	+1.4	1.4×10^{-4}	6.0×10^{-4}	4.3
Xe	128.1	129.5 (-9.5)	-1.4	128.5 (-10.5)	-0.4	5.8×10^{-6}	2.0×10^{-4}	34.5
I	125.3	127.1 (-11.9)	-1.8	125.4 (-13.6)	-0.1	1.6×10^{-7}	2.7×10^{-5}	169
Te	122.5	—	–	122:7 (-16.3)	-0.2	—	5.3×10^{-6}	
Sb	119.8	—	–	119.5 (-19.5)	+0.3	—	1.1×10^{-6}	

1) Y.Yoshizawa, "元素とは何か", 講談社 (1978)

Note Av=Mass number at the center of beta stable valley
Ao=Mass number at the peak of the yield surface
ΔA=Av - Ao
( ) ; Distance of the peak from the target

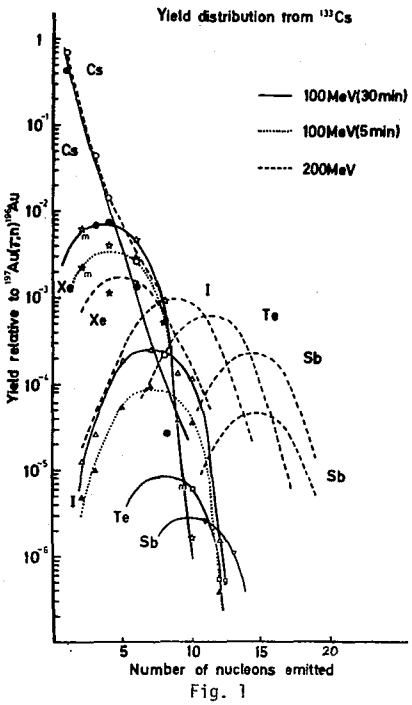


Fig. 1

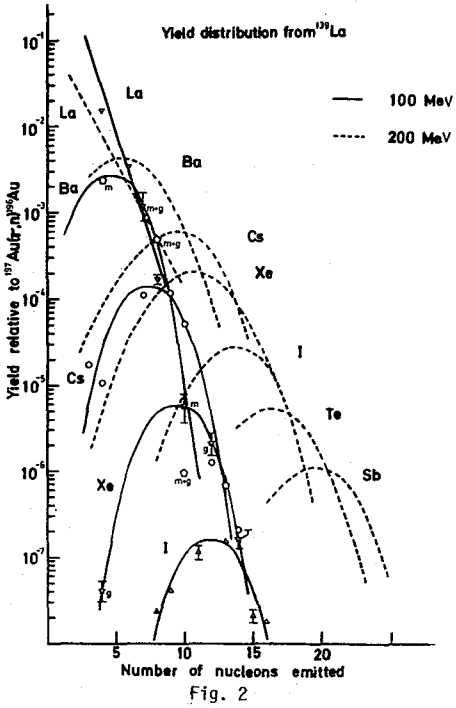


Fig. 2

1A02　^{59}Coの(^{3}He,n)反応について

（都立大・理）○高橋正人、永目諭一郎、末木啓介、中原弘道、

〔緒言〕　核反応の主要な反応機構として、直接過程と複合核形成過程がよく研究されているが、励起関数にはこの2つの過程では説明できない部分がある[1]。また、放出粒子のエネルギースペクトルの測定、角度分布の測定においてもこれらの過程だけでは不十分である。近年、2つの過程の中間の、前平衡過程について研究されている[2]。この過程に関して主に研究されているのは、α反応[3]とPやn[4]などの核子によって誘起される反応についてである。^{3}He反応では、入射粒子の結合エネルギーが小さい為、入射粒子のbreak-upによる寄与が大きく、ストリッピング反応などが特徴的である。しかし、複合核形成過程や直接過程では説明できない部分も大きい。前回は、LSS[5]の飛程－エネルギー関係を用いて平均反跳飛程を、またM.Blann らの提唱[6]した前平衡過程での粒子放出を表わす式から、励起関数に対する考察[7]を行なった。また前平衡過程では、平衡過程に対し、前方への高エネルギー粒子の放出が報告[8]されていることから、本研究では残留核に注目し、角度分布を測定して、そのエネルギー依存性等について検討する。

〔実験〕　平均反跳飛程及び励起関数を求める実験は、電着法により作成した5～10mg/cm^{2}のCoセルフサポート箔をターゲットとし、高純度(99.997%)Al箔5.3 mg/cm^{2}をキャッチャーホイルとしてスタックを組み、理研サイクロトロンにて入射エネルギー40MeV及び27MeV(～1.2μA)で照射した。生成核種の測定は、ターゲットは非破壊にて、キャッチャーホイルは化学分離後、γ線を測定した。角度分布は、Fig.1に示した装置により、入射エネルギー30MeV及び17.5MeV(0.3～1.0μA)で、それぞれ3時間照射した。ターゲットは99.99%以上の金属コバルトを高純度Al箔上に30μg/cm^{2}に真空蒸着したものを用いた。Alキャッチャーホイルは、反跳飛程測定に用いたもので、あらかじめ^{3}Heを照射し不純物による影響の無いことを確かめた後使用した。ターゲットのビーム上流で、内径5mmのカーボンコリメータによりビームを絞り、平行化しさらにCoのフラックスモニターを入れた。照射後、キャッチャーホイルを同心円状に切り取り、化学分離後、生成種のγ線を測定した。

〔結果、考察〕　Fig.2及びFig.3は(^{3}He,2n)、(^{3}He,n)反応における反応断面積と、平均反跳飛程を入射エネルギーに対してプロットしたものである。

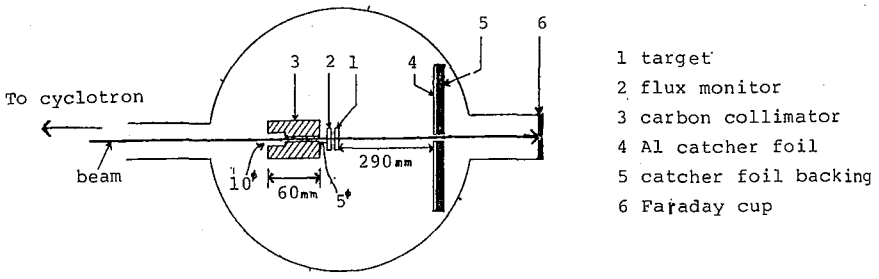


Fig.1　Schematic diagram of irradiation chamber

図中の平均反跳飛程に対する実線は、全運動量移行ののちに90°対称に中性子が放出されたと考えた場合の反跳エネルギーを、LSSの方法により、Co中での飛程に換算したものである。これらより(^{3}He, n)反応においては、複合核形成反応以外の機構が大きく寄与していることが考えられる。また、複合核形成反応と考えられる[9](^{3}He, 2n)反応に対しても、高エネルギー側での複合核形成過程以外の機構の寄与が考えられる。Fig.4及びFig.5は、入射エネルギー17.5 MeVと30MeVでの(^{3}He, n)反応による^{61}Cuの実験室系での角度分布を示したものである。残留核の角度分布は、入射エネルギーが高くなると、より前方の成分が大きくなっている。この角度分布とFig.4の励起関数及び平均反跳飛程の結果とを考え合わせて(^{3}He, n)反応の反応機構について検討する。

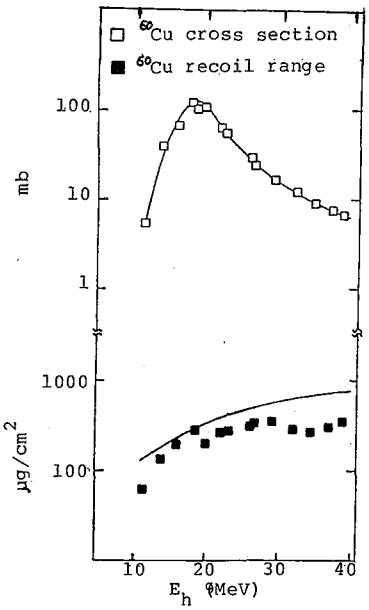


Fig.2

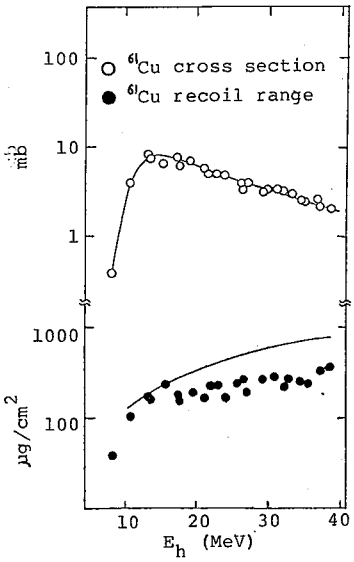


Fig.3

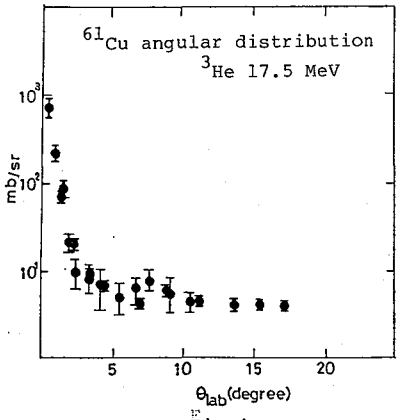


Fig.4

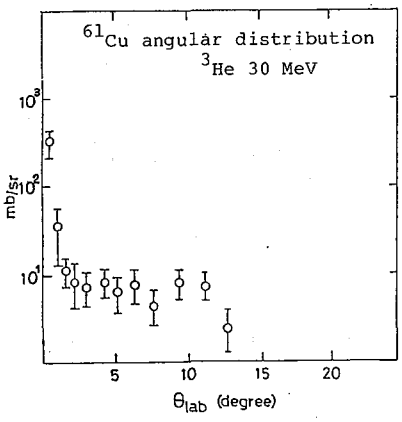


Fig.5

Reference

1) J.J.Griffin, Phys.Rev.Lett. 179(1966)478
2) M.Blann and A.Mignerey, Nucl.Phys. A186(1972)245
3) C.K.Cline and M.Blann, Nucl.Phys. A172(1971)225
4) M.Blann, Nucl.Phys. A213(1973)570
5) J.Lindhalt et al, Mat.Fys.Modd.Dan.Vid.Selsk. 33.No14.(1963)
6) M.Blann, Ann.Rev.Nucl.Sci. 25(1975)123
7) 中村他、第24回 放射化学討論会 予稿集 (1980)
8) H.Ejiri,T.Itahashi,Y,Nagai,Nucl.Phys. A305(1978)167
9) I.Fujiwara and N.T.Porile,Phys.Rev. 173(1968)1055

1A03　　$^{14}N + ^{62}Ni$重イオン反応

（都立大・理）○末木啓介．永目諭一郎．高橋正人．中原弘道
（理研）河野功

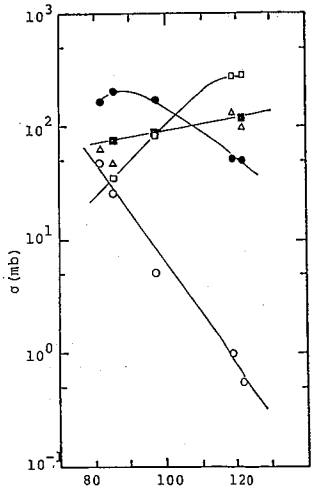
〔緒言〕 重イオン誘起原子核反応では．入射粒子が標的核に完全に吸収されて複合核を形成し．軽粒子の蒸発や核分裂を起こしていくcomplete-fusion反応、核表面での少数核子移行反応、あるいはこれらの中間反応として重イオン反応の特徴でもあるdeep inelastic collision（以下ＤＩＣ）と呼ばれる過程がある。これらの重イオン核反応生成物について研究する時．カウンターによる測定では重い生成物に対しては測定が困難である。それゆえに重い生成物についての情報を得るには．放射化学的な方法が有効であると考えられる。前回[1]、115MeV $^{14}N+^{62}Ni$ 反応で生成する個々の反応生成核種についての生成断面積と微分飛程について放射化学的な方法で行なった研究について報告してきたが、今回は同じ$^{14}N+^{62}Ni$ 反応系で生成断面積の入射エネルギー依存性について調べた。入射エネルギーは85, 100, 120 MeVで照射を行なった。そして、複合核を形成して生成されると考えられる残留核については生成断面積を統計模型によって計算し検討を行なった。更に核子移行反応ではCoの質量分布からcharge equilibration，Q_{gg}依存性について検討を行なった。表－1は各入射エネルギーにおける理論から予想される反応系のパラメターを示す。

Table 1 Related Parameter of the Reaction System Investigated in This Work

Reaction	Compound nucleus	E_{lab}(Mev)	E_{cm}(MeV)	$\lambda\!\!\!^{-}$(cm)	l_{gr} 1) (ħ)	l_{crit} 2) (ħ)	σ_r 3) (mb)	σ_{fu} 4) (mb)
$^{62}Ni+^{14}N$	^{76}Br	85	69.3	1.626E-14	42	39	1468	1268
		100	81.6	1.499E-14	48	43	1644	1293
		120	97.9	1.368E-14	55	47	1809	1321

1) ref.2
2) ref.3
3) $\sigma_r=\pi R^2(1-B_c/E_{cm})$ where B_c is the Coulomb barrier height
4) $\sigma_{fu}=\pi\lambda\!\!\!^{-}l^2_{crit}$

〔実験〕 ^{62}Niターゲットは電着により1～2 mg/cm²セルフサポートフォイルを作製し、キャッチャーフォイルには不純物からの妨害を少なくするために高純度Alフォイル（純度99.997%, 5.37 mg/cm²）を用いた。照射は理研サイクロトロンにて$^{14}N^{5+}$ビーム（I≃400nA）で5～6時間行なった。生成核種の測定は蒸発残留核は非破壊にて．またCo, Scは化学分離後γ線測定を行なった。ただし120 MeV $^{14}N+^{62}Ni$反応では他にCu, Ni, Fe, Mn等の生成物についても化学分離後γ線測定を行なった。



○ ^{73}Se, ● ^{71}As, △ ^{70}As, □ ^{67}Ga, ■ ^{66}Ga

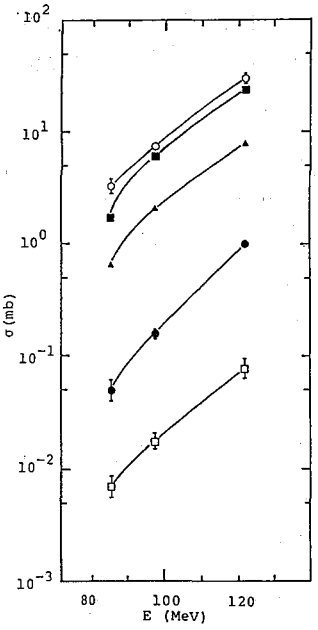
Fig.1 Formation Cross Section of Fusion Products

〔結果と考察〕 蒸発残留核についての励起関数を図－1に示した。測定された断面積はβ壊変系列による親核種からの流れこみを含んでいる。^{73}Seが観測されたが、^{73}Seのように．

粒子放出が少ない生成物が85～120 MeVの入射エネルギー領域において生成するには粒子が大きい運動エネルギーをもちだす必要性がある。また前回の115MeVにおける飛程は、0．7 mg/cm²(in Al)と短かく、粒子が前方へ放出されることとあわせて、前平衡過程を経て反応が起ると考えられる。^{71}Asにおいても励起関数の形から前平衡過程が示唆される。このことから、前平衡過程を考慮した統計模型による計算で検討を行っている。

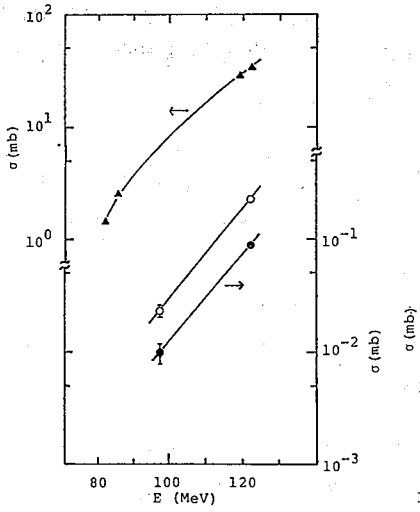
核子移行反応、DICにおける励起関数を図－2に示した。標的核から電荷が1つ移行するCoの同位体についても(Fig.2a)、また電荷が7つ移行し、核分裂生成物とも考えられるScの同位体についても、この入射エネルギー領域では、エネルギーが高くなるにつれて生成断面積が同じように増加するという結果が得られた。この生成断面積の増加が何に起因するものかは現在検討中である。

図－3はCoの同位体の質量分布を示したものである。この入射エネルギー範囲では^{59}Coをピークにしたガウス分布に近い形を示した。また、エネルギーの変化に対してその分布の幅がほとんど変化していない。ただし^{60}Coについては準弾性散乱による影響等も考えられる。他にQ_{gg}依存性および各々の核種のターゲット内とキャッチャーフォイルに反跳された放射能の比(projected mean range)についても合せて報告する。



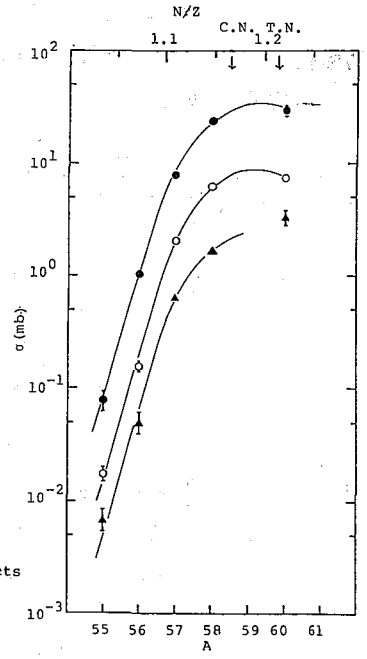
○^{60}Co, ■^{58}Co, ▲^{57}Co, ●^{56}Co, □^{55}Co

Fig.2a Incident Energy Dependence of Cross section of Cobalt Isotopes



▲^{61}Cu, ○^{44m}Sc, ●^{46}Sc

Fig.2b Incident Energy Dependence of Cross Sections of Cu and Sc Products



▲85MeV, ○100MeV, ●120MeV

Fig.3 Isotopic Distribution of Co Products

References

1) 永目，他，第24回放射化学討論会要旨集(1980)

2) W.U.Schröder and J.R.Huizenga, Ann.Rev.Nucl.Sci. 27, 465(1977)

3) R.Bass, Nucl.Phys. A231, 45(1975)

1A04　$^{20}Ne+^{50}Cr$, ^{54}Cr重イオン核反応

（都立大・理）○永目諭一郎、工藤久昭、末木啓介、高橋正人、中原弘道、
（理研）河野功、矢野倉実

［緒言］、重イオン誘起原子核反応では、反応に関与する軌道角運動量ℓが大きいために中重核領域においても複合核を形成した際、その核の角運動量が大きいために、核分裂障壁B_fが低下して、核分裂の確率が高くなることが液滴模型を用いた計算によって予想されている[1)]。また一方、多核子移行反応では、深部非弾性衝突（DIC）と呼ばれる反応が生じ、統計論による拡散模型[2)]等にて、重たい系（質量数A＞150）についてはかなりよく検討されている。しかし、比較的軽い反応系においては、電荷移行の多い反応生成物、特に対称分裂生成物に関する反応機構については、いまだよく解明されていない。従って各放出粒子のエネルギースペクトル、平均運動エネルギー、角度分布、及び電荷（Z）分布などに関して、fissility parameter（~Z^2/A）や、入射エネルギー（角運動量）依存性について、液滴模型の核分裂障壁の違いや、拡散模型によるポテンシャルエネルギー面等から、これら重粒子放出に関する系統性を調べた。反応系としては、$^{20}Ne+^{50}Cr$, ^{54}Cr、入射エネルギー依存性は、93, 120, 146 MeV $^{20}Ne+^{50}Cr$反応にて行なった。また、蒸発残留核の測定から、核融合断面積を求め臨界角運動量の推定を行なった。表1に、各反応系における、液滴模型から計算したB_fの値を示す。

Table 1

Reaction	Compound nucleus	Fissility parameter	E_L (MeV)	E_X^{CN} (MeV)	ℓ_{crit} a) (ħ)	$\ell_{Bf=Bn}$ b) (ħ)	$\ell_{Bf=0}$ c) (ħ)	Bf at ℓ_{crit} (MeV)
$^{20}Ne+^{50}Cr$	^{70}Se	0.33	146	100.0	53	43	62	3.9
			120	81.4	47	43	62	9.2
			93	62.1	40	43	62	17.1
$^{20}Ne+^{54}Cr$	^{74}Se	0.31	146	98.3	55	49	72	7.0

a). Ref.(3).

b). $\ell_{Bf=Bn}$ characterises the ℓ value at which the fission barrier Bf coincides with neutron binding energy Bn.

c). $\ell_{Bf=0}$ characterises the ℓ value at which the fission barrier vanishes. Bf is calculated within the rotating liquid drop model (1).

［実験］、照射は理研サイクロトロンにて$^{20}Ne^{6+}$ビームで、入射エネルギー93, 120, 146 MeV、ビーム電流~10nAにて行なった。ターゲットには、濃縮^{50}Cr, ^{54}Crセルフサポートフォイル（~450 μg/cm²）を用いた。測定には、ガス比例計数管ΔE（PRガス、20torr）とシリコンの表面障壁型検出器（300μm）から成るΔE-Eカウンターテレスコープを用いて行なった。測定角は実験室系で15°から35°まで行ない、また蒸発残留核の測定には、同じく3°から20°まで行なった。各測定角におけるデータnormalizationには固定したモニター検出器を用い、反応断面積は、弾性散乱をラザフォード散乱として、ラザフォード断面積より求めた。

［結果と考察］、得られたΔE-E２次元マップから粒子識別を行ない、120, 146 MeV $^{20}Ne+^{50}Cr$及び146 MeV $^{20}Ne+^{54}Cr$反応で、$6 \leq Z \leq 20$の各放出粒子のエネルギースペクトルと角度分布を求めた。Z≧13でのエネルギースペクトルは、bell shapeの様子を示し、典型的なstrongly damped衝突の現象を呈しており、$8 \leq Z \leq 12$では、準弾性散乱ピークがみられた。また、重心系での平均運動エネルギーは、Z≧14では、クーロン斥力と回転

エネルギーの効果を入れた値の和にほぼ等しく、角度分布($d\sigma/d\theta$)も、$1/\sin\theta$ に従い、これらの粒子の放出過程が、平衡状態あるいは、かなり長い反応時間を経過した後のものであることを示している。これは、Wilczýnski プロット[4]からも、負の角度からの放出を示していることでも明らかである。図1，2に、146MeV $^{20}Ne+^{50}Cr$, ^{54}Cr及び $^{20}Ne+^{50}Cr$反応のエネルギー依存性をそれぞれ示してある。図1から、入射粒子より軽い粒子では、両反応系で違いはみられないが、重い粒子ではターゲット依存性がみられ、とりわけ対称分裂生成物に関して顕著に表われている。これは、平均運動エネルギーや、角度分布あるいは表1に示すような B_f の違いなどから核分裂に近い生成物ではないかと推定される。一方、質量（電荷）移行が拡散現象に従うとすれば、時間変化に伴なう分布 $P(A,t)$ は、

$$P(A,t)=(4\pi D_A t)^{-1/2}\exp[-(A-v_A t)/4D_A t]$$

と表わされる[2]。ここで v_Aは ドリフト速度、D_Aは拡散係数である。またドリフト速度 v_Aは

$$v_A=-D_A/T_\ell(E^*,A_1)\cdot\partial U_\ell(A_1)/\partial A_1$$

となり[2]、ポテンシャルエネルギー面 $U_\ell(A_1)$の勾配に比例することがわかる。$T_\ell(E^*,A_1)$は、質量数 A_1のもつ内部励起状態の核温度である。図3に、各入射角運動量におけるポテンシャルエネルギー面を質量非対称の関数で示した。ここで $U_\ell(A_1)$ は次式により求めた。

$$U_\ell(A_1)=U_{LD}(A_1)+U_{LD}(A_2)-U_{LD}(A_1+A_2)+V_{coul}+V_N+E_{Rot}(\ell)$$

$U_{LD}(A_i)$ は、各散乱粒子の核の質量[5]、V_{coul}, V_N は散乱核間の核及びクーロンポテンシャル，E_{Rot}は回転エネルギーである。両者の間に、ドリフト速度には若干の違いがみられるが、ターゲットの同位体効果に伴なう対称分裂生成物の収率については、拡散現象の緩和時間等を含めて現在検討中である。他に、入射粒子より軽い粒子の生成過程や、入射エネルギー依存性、あるいは蒸発残留核の測定結果も合わせて報告する。

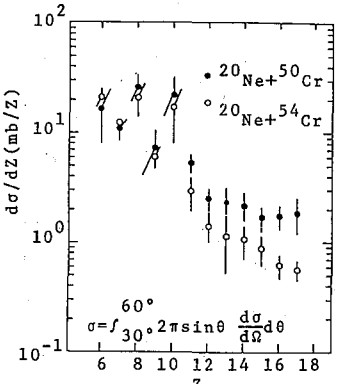


Fig.1

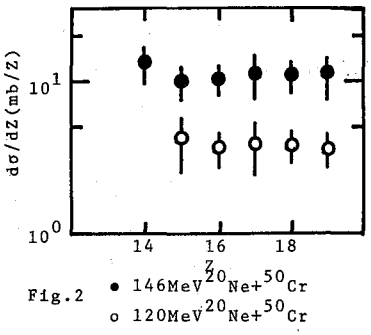


Fig.2

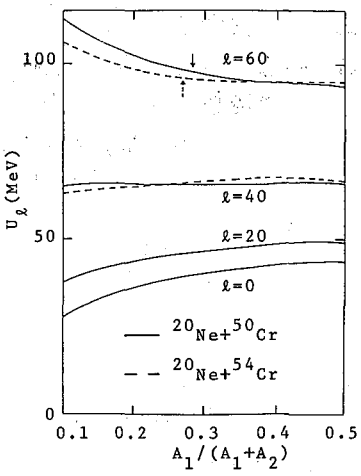


Fig.3

References.

1). S.Cohen, F.Plasil and W.J.Swiatecki, Ann. Phys. 82,557(1974).

2). W.Norenberg, J. Phys. C5, 37,141(1976).
L.G.Moretto and J.S.Sventek, Phys. Lett. 58B,26(1975).

3). R.Bass, Nucl. Phys. A231,45(1974).

4). J.Wilczynski, Phys. Lett. 47B,484(1973).

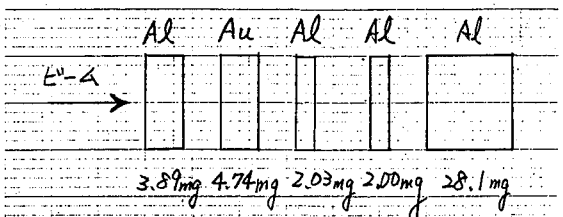
5). W.D.Myers and W.J.Swiatecki, Nucl. Phys. 81,1(1966).

1A05　^{197}Auの重イオン核反応

（原研）○馬場宏、馬場澄子、畑健太郎、市川進一、関根俊明、
篠原伸夫、鈴木敏夫、田村務

［序論］重イオン核反応においては、核融合反応と並んで、深い非弾性散乱が重要である。ターゲットが重い核の場合には、上の2つの反応の他に、核分裂が主たる反応として加わる。我々は、（^{197}Au＋^{16}O）反応系を選んで、その反応機構の量的な理解を得るための実験を行った。

［実験］原研タンデム加速器で得られる^{16}Oを入射粒子とし、金箔（厚さ4.7mg/cm^2）をターゲットとして2時間の照射を行った。^{16}Oの入射エネルギーは112 MeV、粒子カレントはおよそ20nAであった。金ターゲットは、第1図に示すように、前後をアルミニウム箔で囲み、照射後、箔毎に別々にγ線スペクトロメトリーを行った。これとは別に、同じ条件で照射したターゲットについて、Pt, AuおよびHgを対象とした化学分離を行ったあと、各フラクションのγ線スペクトロメトリーを行った。γ線スペクトロメトリーを約5ヶ月にわたり継続して反復実施し、各ピーク毎にその生成崩壊を追跡し、エネルギー値と半減期とから核種を同定した。同定済みのγ線データを核種毎に並べ、データ相互に矛盾が認められない場合に限り核種の収量を決定した。



第1図　ターゲット・アッセンブリ

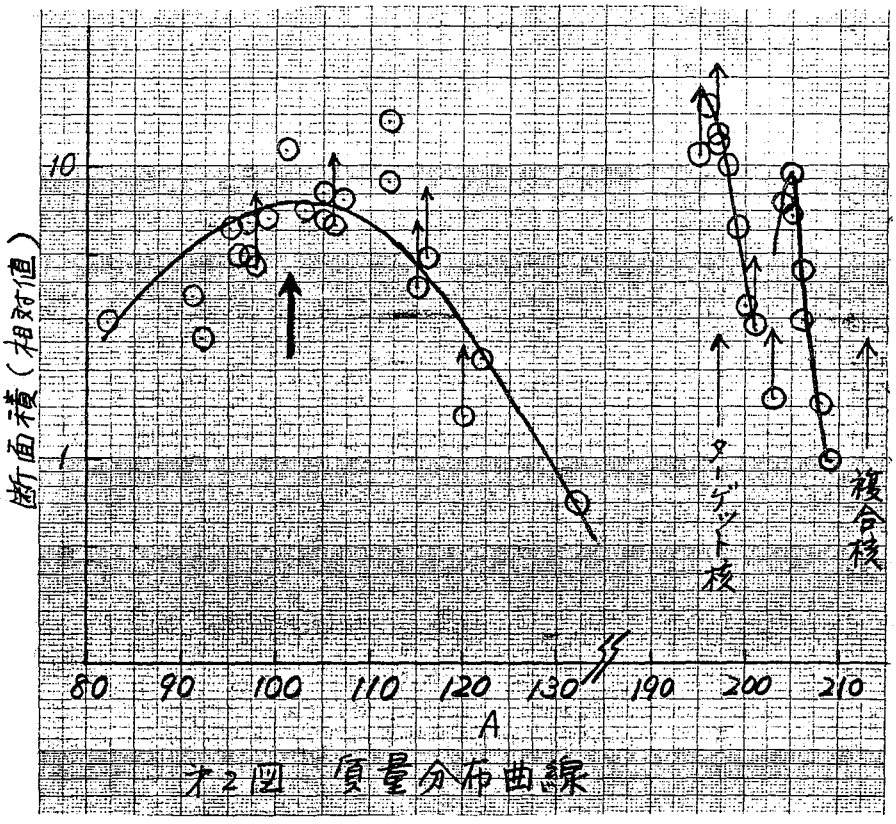
次に核種毎に第1図の各フラクション間での生成量の比を求め、飛程の計算から求めた収量分布と比較した。収量分布計算にあたっては、可能な限りにおいてALICEによる励起関数の計算結果を重み関数に用い、特に核分裂生成核種については角度分布をも考慮に入れた。

［結果］核分裂生成物として、^{72}Znから^{132}Csまでの34核種、複合核からの蒸発残留核等核分裂以外の反応生成物として、^{209}Atから^{196}Auまでの20核種を同定・定量した。^{209}Atより複合核に近い核種ならびにPt, Ir等の同位体は見出されなかった。このことは、(1)一旦完全に融合した核が核分裂せずに生き残るには4ヶ以上の核子を放出する必要があること、(2)直接過程として（^{16}O, ^{16}O-xp±yn）型の反応は起るが、（^{16}O, ^{16}O+xp±yn）型の反応は殆んど起きていないことを示している。さらに、複合核附近の生成核について核電荷分布を調べたところ、最適核電荷はZ−N平面上で複合核の近傍を通る45°の傾きを有する直線上に位置し、分布の巾は狭いことが見出された。

次に、第1図の各フラクションに見出された放射能の相対比を反跳飛程からの計算値と比較した。計算によれば、核分裂生成核種の飛程は、scissionの瞬間までに放出される中性子数に敏感に依存するが、pre-fission neutronの数、角度分布の非等方性等の因子には殆んど影響されないことが判った。実測値との比較の結果、^{88}Brと^{112}Agを例外として、一般にpost-scission neutronを除く放出中性子数を5乃至10とした時に良く一致すること

が見出された。ところで、エネルギー的に可能な pre-scission neutron の数は高々4乃至5であり、残りはしたがって scission の瞬間に放出されると考えられる。一方、核分裂生成核種の核電荷分布からは、全放出中性子数 $\nu_n = 10 \pm 2$ という結果が得られ、それから求めた質量分布曲線からも $\nu_n \approx 10$ という結論が下され（オ2図参照）、post-scission neutron の寄与分を考慮すれば、飛程の結果と矛盾しない。

ターゲットおよび複合核周辺の生成核についての質量分布を核分裂生成核のそれと併せてオ2図に示した。融合反応と深い非弾性散乱と思われる直接反応とが明瞭に識別される。飛程の測定結果からは、融合反応の蒸発残留核のうち、奇数質量の核については、計算値と良く一致する結果が得られたが、偶数核については実測の飛程ははるかに小さいことが見出された。しかも、同じ質量数の核においては、Zの偶奇に無関係に、実験誤差の範囲内で同じ飛程を示す点が特徴である。また、直接過程の生成核についても実測された飛程は極めて小さく、これを説明するためには、反跳核がビームに対して垂直に近い方向に主として放出されるか、または励起関数が 100 MeV 以下で急激に減少しなければならないと結論された。



オ2図　質量分布曲線

ばばひろし、ばばすみこ、はたけんたろう、いちかわしんいち、せきねとしあき、しのはらのぶを、すずきとしを、たむらつとむ

1A06　タンデム型イオン加速器を用いる長半減期放射性核種の測定

（東大 核研[1]，東大物性研[2]，東大理[3]，九大理[4]，東大原セ[5]）○今村峯雄[1]，永井尚生[2]，橋本淑夫[3]，小林紘一[4]，吉田邦夫[2]，山根功[5]，山下博[3]，井上照夫[1]，田中重男[1]，本田雅健[2]

試料に含まれる微量の放射性核種を測定するのに通常その核種の放出する放射線を低レベル用検出器を用いて測定するのが一般的なやり方である。測定時間 Δt_c に検出される event の数(ΔN)は ε を検出効率として $\Delta N_c = \varepsilon \cdot (dN/dt) \cdot \Delta t_c = \varepsilon \cdot (\Delta t_c/\tau) \cdot N$　（但し $\tau = 1/\lambda = T_{1/2}/\ln 2$）であるから，$\Delta N_c$ は含まれる核種の数(N)に比べずっと小さい。したがって、もし仮に含まれる原子（核種）の種類を全て識別できるとすれば、原子を計数することの方がはるかに感度がよいことになる。

最近加速器を利用して原子を高エネルギーに加速し核種を識別する方法（イオン計数法あるいは高エネルギー質量分析法）が開発されつつあり、[*1)]　従来の放射線検出器による測定法に代わる高感度の検出法として注目されている。我々のグループも2年余り前より東大原子力研究総合センター（RCNST）のタンデム型イオン加速器を用い、同様の開発研究を行っている。

加速器を用いる場合、含まれる原子の一部(ε')がイオン化され加速されるから検出される event の数は $\Delta N_{ic} = \varepsilon' \cdot N$ であり、したがって $\Delta N_{ic}/\Delta N_c = (\varepsilon'/\varepsilon) \cdot (\tau/\Delta t_c)$ となる。$\varepsilon'/\varepsilon \sim 10^{-4}$，$\Delta t_c \sim 10^4$ min とすると数100年以上の半減期の核種ではイオン計数法の方が感度が優れていることになる。

Fig.1 は RCNST タンデムでの測定系の概略である。負イオン源（HICONEX 834型セシウムスパッター負イオン源）から引出されたビームは2つの電磁石によって分離され目的の質量数の負イオンのみが入射加速される。上部の負イオン加速管で加速された負イオンは中央電極部の stripper で電子をもぎれ正イオンとなる。（RCNSTでの最高加速電圧は 4.7 MV であるが実用上は 4.5 MV 以下である。）生じた正イオンは下部の正イオン加速管で更に加速される。加速管での重イオンの透過率（transmission）は10%前後で、C^-，BeO^- で大きな違いはなかった。一方、Stripper を経て得られる多価イオン M^{n+} の電荷分布は stripper のガス流量によって変化するので目的の電荷のイオン種が最大となるような条件に調整する。

分析電磁石では目的のイオンの momentum

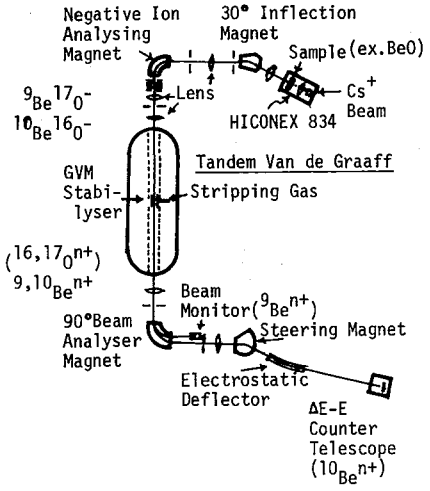


Fig.1. Tandem accelerator system for radioisotope detection at RCNST, University of Tokyo.

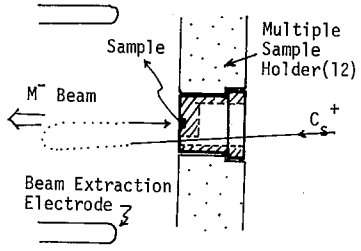


Fig. 2. Production of negative ions from small samples by back-focussing method.

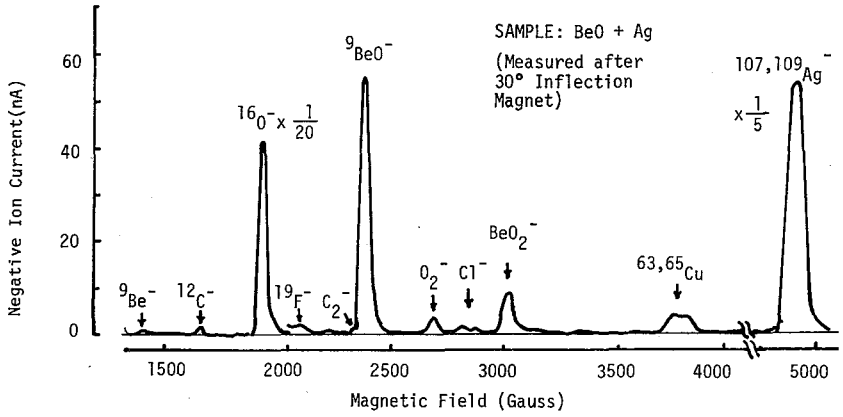


Fig. 3. Mass spectra of negative ions from BeO(+Ag) sample.

Table 1. Target chemical form, ion species and expected sensitivity for ion-counting of some long-lived radioactivities of interest. (V_T= 4MV is assumed.)

Nuclide	Half-life (y)	Chemical Form	Negative Ion			Analysed Ion		Expected Sensitivity * (practical)
			M^-	m/e	Ion Curr. μA	M^{n+}	Energy (MeV/amu)	
^{10}Be	1.5×10^6	BeO	BeO^-	26	0.2(^{9}Be)	Be^{2+}	0.96	
						Be^{3+}	1.35	10^{-12}
^{14}C	5.7×10^3	C	C^-	14	5 (^{12}C)	C^{3+}	1.13	10^{-13}
^{26}Al	7.2×10^5	Al	Al^-	26	0.2(^{27}Al)	Al^{4+}	0.77	-
^{36}Cl	3.1×10^5	AgCl NaCl	Cl^-	36	3.5(^{35}Cl)	Cl^{5+}	0.67	10^{-13}

* ± 10% counting statistics in 1 hour experiment.

と同じ momentum の粒子以外は全て stopさせられる。またここには Beam monitor が取付けられていて、目的核種のイオンを検出器で測定すると同時に他の同位体も同時にモニターできるようになっているのが特色で、イオンの透過率を連続モニターすることによって精度のよい測定を行うことをねらっている。

分析電磁石を通ったイオンは振分け電磁石(Steering Magnet)を経て静電デフレクター(Electrostatic Deflector)でエネルギー分析される。静電デフレクターは不純物イオン・特に加速管内の残留ガスにより荷電変換をおこし、分析電磁石を通ってきたようなイオンの除去に有効である。こうして最後には目的のイオンとその同重体イオン(^{10}Beの場合の^{10}Bなど)およびわずかの散乱イオンとなるが、これらは電離損失(ΔE)の違いを利用するΔE−E検出器等で粒子識別を行う。

試料は Fig.2に示すように数mgの試料をターゲットコーンの背面の中心部(2mmφ)にうめ込んだものを用いる。この場合 Cs^+ ビームは1たんコーンを通り抜けたあと逆戻りして試料を衝撃する。この方法により小試料から良い収率の負イオンを得ることができた。Fig 3.には質量スペクトルの1例を示す。BeOの様な非電導性試料では Ag粉を混入させ電導性をもたせることにより発生ビームを安定化することができた。なおTable 1.にはこの測定系で検出可能と思われるいくつかの核種についての試料の化学形、イオン種、予想される感度などについてまとめてみた。

本研究計画はなお一部の装置が未完成(の段階)であり、講演では計画の詳細、準備実験等について報告する予定である。* 1) Proc. 1st Conf. on Radiocarbon Dating with Accelerators(ed.H.E.Gove),1978

1A07　低エネルギー重イオンの飛程

都立大・理，東北大・理[A]　○三浦太一，村松久和，中原弘道，田中英二[A]
東北大サイクロトロンRIセンター[B]　藤岡　学[B]

［緒言］　最近、固体物理や固体化学等の学問分野において、有力な実験手段としてインプランテーションが注目され、その技術は非常に進歩している。またβ線スペクトロメーター用線源の作製手段として、電着・蒸着・インプランテーションなどがあるが、その中でもインプランテーションがいろいろな面で有力な手段として注目されている。ところがインプランテーションで用いられる加速エネルギー領域における重イオンの飛程とエネルギーの関係は実験点も少なくまだ十分にわかっているとはいえない。当研究室では、内部転換における化学効果を調べるため、^{119}Sbをインプラントした線源の内部転換電子を空芯スペクトロメーターで測定している。その場合のインプランテーションのエネルギーとインプラントされた深さの関係、エネルギーの変化に対する深さの変化の関係を調べるとともに、LSS理論* から計算される平均飛程と実験値とがどの程度一致するかを調べるため、^{119}Sb（RI）と^{85}Rb（SI）のSn中での平均飛程を実験により求めた。

［実験］　インプランテーションは、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの同位体分離装置を用いて行なった。

（^{85}Rb）　10～20μmのNi板上に、種々の厚さに金属Snを真空蒸着しコレクターとして用いた。RbBrをニールセン型イオン源に入れ、収束面上の質量数85に当たる位置にコレクターフォイルを置き^{85}Rbのみインプラントした。^{85}Rbの電流値や総電荷量の調整は、ファラデーカップで^{87}Rbをモニターして行ない、蒸着したSn層がスパッタリングされるのを防いだ。^{85}Rbをインプラントしたコレクターフォイルは、立教原子炉で熱中性子放射化し、Ni層中の^{85}RbとSn層中の^{85}Rbを^{86}Rbの放射能測定から別々に定量した。まず、SnとRbのキャリアーを加えた6N-水酸化ナトリウム水溶液に放射化したコレクターフォイルを入れSn層のみを溶解し、塩化白金酸でSn層中のRbを沈澱させた。Ni層はRbのキャリアーを加えた塩酸に溶解し、同様に塩化白金酸でRbを沈澱させた。Ni層中及びSn層中の^{86}Rbは1078keVγ線をGe(Li)検出器で測定して求め、両者の比より^{85}RbのSn層透過率を求めた。

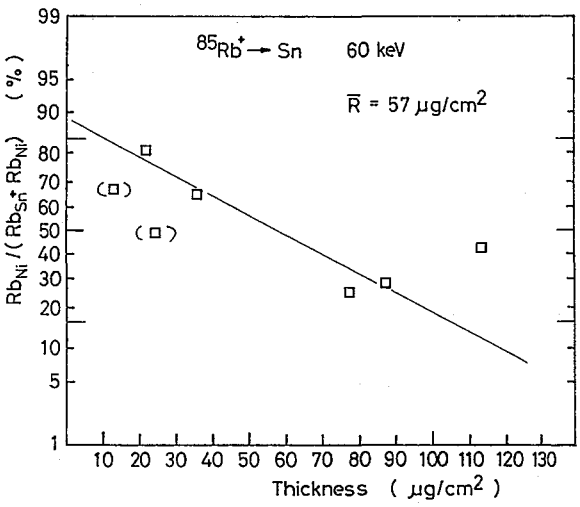


Fig. 1 Transmission curve of the $^{85}Rb^+$ accelerated to 60 keV in the tin metal layer. Two data points in parenthesises were excluded from the fitting procedure because the surface of these collector foils seemed to be apparently spattered by ^{85}Rb ions.

蒸着したSn層の厚さは、放射化で生成された^{117m}Snの放射能より定量した。同一のインプランテーション電圧でSn層の厚さの違うコレクターフォイル数枚に^{85}Rbをインプラントし、これらの試料について以上の操作をくり返した。各透過率をSnの厚さに対して正準プロットし、Sn中の^{85}Rbの平均飛程と分散とを求めた。さらに加速電圧を変え(10,20,40,60 kV)同様の実験をくり返し飛程－エネルギー曲線を求めた。

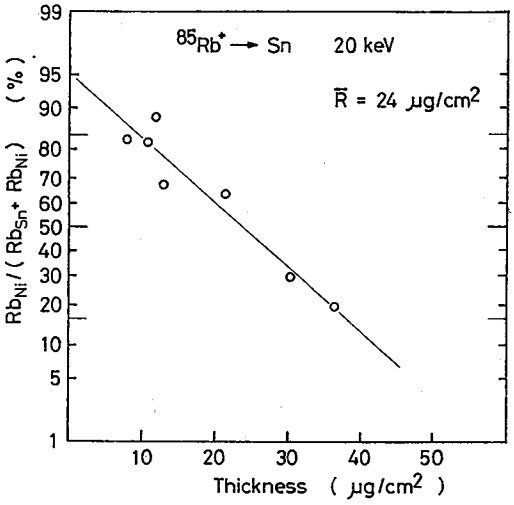


Fig. 2 Transmission curve of the $^{85}Rb^{+}$ accelerated to 20 keV in the tin metal layer.

(^{119}Sb) ^{85}Rbの場合と同様なコレクターに^{119}Sbを^{121}Sbでモニターしながらインプラントし、LEPSで^{119}Sbの23.87 keVγ線を測定した。その後6N水酸化ナトリウム水溶液でSn層のみを溶解し、Ni層に透過した^{119}SbをLEPSで測定して^{119}Sbの透過率を求めた。溶かしたSnは$Be(OH)_2$と共沈させ立教原子炉で放射化し^{117m}Snを測定してSn層の厚さを求めた。^{85}Rbと同様、以上の操作をくり返し、各々のSn層の厚さに対し透過率を正準プロットしSn中の^{119}Sbの平均飛程と分散とを求めた。さらに加速電圧を変え(10,20,40,60 kV)同様の実験をくり返し飛程－エネルギー曲線を求めた。

[結論] 図1,2に^{85}Rbの60kV, 20kVにおける透過率の正準プロットを示す。平均飛程の実験値は、それぞれ57μg/cm²(60kV), 24μg/cm²(20kV)である。これはLSSの理論値より少し大きな値となっている。また図よりわかるように、分散が大きくなっている。これらの理由については現在検討中であり、^{119}Sbの飛程とともに討論会で報告する。

Reference

* J.Lindhard, M.Scharff and H.E.Schiott, Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk. 33,No.14(1963)

1A08　^{234}U（第一励起状態）の内部転換崩壊で生じるL殻二重電離

（京大原研）○今西信嗣，藤原一郎

核崩壊に伴ない原子殻に変化が生じる。このとき，いかなる現象が起こるか。これは，CurieとJoliot[1]が，α崩壊に伴ないX線放出が生じることを発見して以来，長年にわたる課題である。理論面では，1941年にMigdal[2]および別にFeinberg[3]が核崩壊における核荷電の急峻な変化に起因する過程としての"shake off"をとりあげたのが最初である。実験面では，β崩壊に関するデータが多く，電子捕獲，内部転換，α崩壊については数少ない。

内部転換にともなう内殻電子の電離現象は，1970年頃より信頼しうるデータが得られるようになった[4]。しかし，実験データは数少なく，とくに原子番号50近傍のデータがほとんどで，他の領域ではまれである。そこで，本報告では，原子番号の大きい例として，^{234}U 43.45 keV状態が内部転換する際のL殻二重電離確率を測定した。^{234}U 43 keV状態は，^{238}Pu（$T_{1/2}$＝87.74年）がα崩壊する際生じる（第1図）。

この二重電離が起こる過程としては，以下のものが考えられる：

I）shake off型過程，クーロン場の急峻な変化による，

II）転換電子と非転換電子の直接衝突過程，

III）高次核遷移による二重内部転換過程，

IV）高次電子崩壊過程，内部コンプトン光子の内部転換。

以上は，^{234}U 43 keV状態の内部転換崩壊に伴なうものであるが，^{238}Puα崩壊によっても同様の現象が生じることは留意すべきである。

V）^{238}Puの^{234}U 43 keV状態へのα崩壊によるshake off過程。

ただ過程Vは，L殻空孔がカスケードに生じる点で，過程I～IVの二重空孔生成とは異なり区別できる。つまり前者では，放出X線は通常のX線と同じエネルギー値をもつが，L殻二重空孔生成に伴なって最初に発生するX線のエネルギー値は，通常のX線エネルギーよりも高くなる。したがって，このL X線"hypersatellite"を測定すれば，内部転換崩壊に伴なうL殻電離確率$P_{L,IC}$を求めることができる。

実験：^{237}Npの熱中性子捕獲過程で生じた^{238}Puを精製し，アルミニウム（厚さ50 μg/cm²）蒸着したマイラー膜（厚さ6 μm）に9.08×10⁴ Bqの^{238}Puを電着したものを線源とした。ベリリウム窓NaI(Tl)シンチレーション検出器でL X線にゲートを開き，同時計測される Si(Li)固体検出器（分解能5.9 keV X線に対し164 eV FWHM）のL X線スペクトルを精密に観測した。用いた同時計測系は通常の速遅同時計測系で，速同時回路および遅同時回路の時間分解能は，それぞれ80 nsecおよび4 μsecである。NaI(Tl)検出器のゲート域は11－21 keVでこの範囲には，不純物によるX線は存在しない。同時計測は約7日間測定4回計30日間行なった。また1日1度のわりでシングルス・

いまにし・のぶつぐ，　ふじわら・いちろう

スペクトルを観測し、回路ドリフトによるピーク位置および巾の変化がないことを確かめた。最後にこれらのシングルス・スペクトルを積算し、同時スペクトルと較べた。

結果：第2図にシングルス・スペクトルと同時スペクトルを示す。また同図には、同時スペクトルから、ピーク値で正規化したシングルス・スペクトルを差し引いて求めた"hyper satellite"をも示す。いずれもバックグラウンドを差し引いてある。得られた"hyper satellite"のピーク巾に変化はみられないが、エネルギー値は通常のピークに較べ約230eV高くなっている。ちなみにNagy ら[5]は、$^{109}Ag^{m}$ の88.0 keV遷移ではKα X線のエネルギー・シフトとして373±75eVを、Briandi ら[6]は ^{71}Ge の電子捕獲でのKα X線およびKβ X線のシフト値としてそれぞれ300 eVおよび390 eVを得ている。

L殻電離確率 $P_{L,IC}$ は以下の式を用いて求めた。

$$P_{L,IC} = \frac{b_1 \, N_{hyper}}{N_{SiLi} \, N_{NaI}} \, \eta_{Pu} \qquad (1)$$

ここで、b_1 は ^{238}Pu がα崩壊して ^{234}U 43 keV 状態を生じる割合

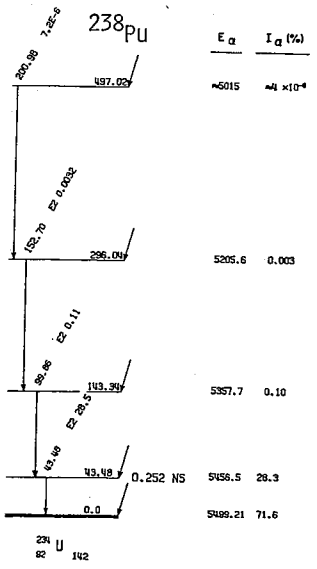
N_{hyper} は"hypersatellite"の計数率

N_{SiLi} および N_{NaI} はそれぞれ、Si(Li)検出器およびNaI(Tl)検出器の計数率

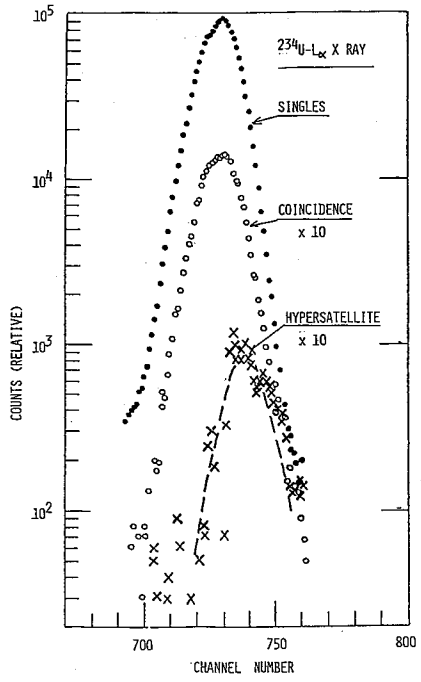
η_{Pu} は ^{238}Pu の崩壊率でα－X線同時計数法により求めた。

得られた結果は、$P_{L,IC} = (3.4 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ である。

この結果をこれまでの実験データおよび理論値と比較検討する。



第1図 ^{238}Pu 崩壊図



第2図

^{234}U Lα X線
シングルス・スペクトル
同時スペクトル
"hypersatellite"

1-4, 6) Refer to M. S. Freedman, Ann. Rev. Nucl. Sci. 24 (1974) 209

5) H. J. Nagy et al. Phys. Rev. C11 (1975) 205

1A09　　^{238}Pu α崩壊に伴なうL殻電子"shake off"

（京大原研）○今西信嗣，藤原一郎

前報で述べたようにα崩壊に伴なう軌道電子の電離に関するデータは非常に数少なく，古くは^{210}Poに関するデータ[1]のみで，他は1975年の^{238}Pu α崩壊に伴なうK殻電子放出の報告[2]のみである。しかし，理論計算は，1941年のMigdalの報告[3]以来，いくつかなされてきた[1]。しかし，理論計算にも困難さがある。1つは，α粒子の速度がK，LあるいはM軌道電子の速度に較らべて遅く（$v_\alpha/v_K \sim 0.1$）shaking過程は急転でなく漸熱的で時間依存の摂動計算を要すること，第2は核の反跳を考慮に入れる必要があることである。

相対論的波動関数の導入，多重項の導入，荷電遮蔽の取り扱い等でMigdalの理論に改良がくわえられた。また，イオン－原子衝突に適用されたBinary Encounter模型の零衝突パラメター計算もなされた[4]。しかし，いずれも実験値との一致は良好でなく，また理論的取り扱いの欠点もいくつか指摘され，数多くの実験データと，より系統的に検討していく必要性が生じている。その一つとして，^{238}Puの^{234}U 43.45 keV状態へのα崩壊によるL殻電子の"shake off"確率を求めた。

今，^{238}Puから^{234}U 43 keV状態への崩壊の際に生じる5.4565 MeV α線および2本のL X線との間に三重同時事象が観測されれば，それは前報で述べた過程I～IVと過程Vによるものと考えられる。前報で過程I～IVの確率$P_{L,IC}$は判明したのでこれを差し引けば，過程Vつまりα崩壊によるL殻電子"shake off"確率$P_{L,\alpha}$が求まる。

実験：前報で述べたと同じ^{238}Pu線源を真空槽内に入れ，α線は真空槽内においたAu-Si固体検出器で，X線は前報のSi(Li)固体検出器およびNaI(Tl)シンチレーション検出器でアルミニウム蒸着のマイラー膜（厚さ6 μm）をとおして検出し，α－X－X線間の三重同時計測を行なった。真空槽はアルミニウム（99.97%）で作成した。真空槽壁にα，電子およびX線があたって，Al-X線を誘起しても，このエネルギーは十分低く検出器には検出されない。

同時計測は，第1図に示すような回路系で行ない，5.4565 MeV α線と同時計測される三重X線事象の時間スペクトルを調べた。α線のゲートは，5.3577 MeV（143 keV第2励起状態への遷移）α線が全く入らないように，また5.4992 MeV（基底状態への遷移）α線はできるだけ入らないように，5.4565 MeV α線のまわりにできるだけ狭く設定した。X線のゲートは，Si(Li)検出器については，Lα，Lβ，Lγ X線に，NaI(Tl)検出器については，L X線にひらいた。測定は51日間にわたって行ない，2日ごとにゲートの確認を行なった。

結果：第2図にα線のゲートをはずしたときのX線間の同時時間スペクトル（これは実質

いまにし・のぶつぐ　ふじわら　いちろう

上99 keV－43 keV カスケード遷移によるものである）とα線のゲートをかけて測定した同様の時間スペクトルを示す。

^{238}Pu の ^{234}U 43 keV状態へのα崩壊および ^{234}U 43 keV状態の内部転換崩壊によるL殻電離確率 $P_L = P_{L,\alpha} + P_{L,IC}$ は

$$P_L = \frac{b_1 N_c}{2 \varepsilon_\alpha N_{SiLi} N_{NaI}} n_{pu} \qquad (1)$$

から求めた。ここで、b_1, N_{SiLi}, N_{NaI}, n_{pu} は前報で述べたと同じスカラー量であり、

N_c はα－X－X線三重同時計数率、

ε_α はα検出器の検出効率 である。

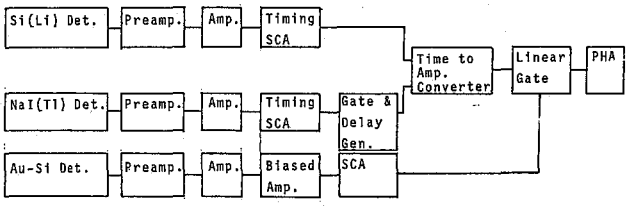
これより、$P_L = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ と求まる。前報で、

$P_{L,IC} = (3.4 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ を得ているので、

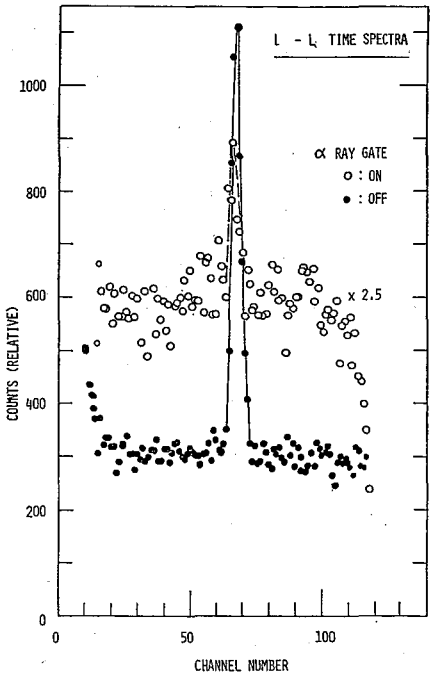
$P_{L,\alpha} = P_L - P_{L,IC}$

$= (4.8 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ となる。

測定は稀有現象を対象としているので実験上の系統誤差を含みやすい。そこでさらにこれを十分検討したうえで、今までの実験結果からみられる系統性および理論との比較考察を行なう。



第1図 三重同時計測系のブロック図



第2図.
5.4565 MeV α線でゲートをかけた場合とかけない場合の二重X線事象の時間スペクトル

1) M. S. Freedman, Ann. Rev. Nucl. Sci. 24(1974)209
2) M. S. Rapaport et al. Phys. Rev. C11(1975)1740
3) A. Migdal, J. Phys. USSR 4(1941)449
4) J. S. Hansen, Phys. Rev. A9(1974)40

1A10　ISOLによる$^{90}Rb^{m}$, $^{90}Rb^{g}$の崩壊の研究。

(京大原研)○藤原一郎, 今西信嗣　(京大原子炉)岡野事行, 川頼洋一

緒言, ^{90}Rbには$^{90}Rb^{m}$(4.3m)と$^{90}Rb^{g}$(2.7m)の核異性体が知られていて崩壊についてもかなり研究されている[1][2]. しかし^{90}Kr(32.3s)の崩壊によっても[1]核分裂による直接の生成[2]によってもこれらの核異性体は混在して居り, お互に半減期が近いために正確なデータを得ることは容易でない。γ線の強度は相対的強度のみで絶対値は得られていない。我は核分裂生成物の核異性体生成断面積比の研究を行っていて, ^{90}Rbを研究の対象にとりあげたが, 崩壊図式が不備で行うことが出来なかった。その後京大原子炉実験所にISOLが建設され, その型式が炉内ターゲットチェンバーからHe-Jetで核分裂片を輸送し, イオン源に注入してイオン化し, 質量を分離するものであるので, 表面イオン化の條件を利用すればアルカリイオンのみを極めて良好な効率で取出すことが出来る, これは^{90}Rbの崩壊の研究に非常に適していると考えられたので, このISOLを用いる$^{90}Rb^{m}$, $^{90}Rb^{g}$の研究に着手した。今回はISOLによる^{90}Rbの実験のあらましとγ-線の相対強度を再検討した結果についてのべる。

実験及び結果, 濃縮ウラン(93%)をAl箔上に0.5mg/cm²厚に蒸着したものを8μAl箔でカバーして, 直径3cmの円筒の側壁にとりつけたターゲットチェンバーをKURの貫通孔の中性子束10^{12}n/cm²sec の場所に挿入しHe-jetによって核分裂生成物を炉外に輸送し, エアロゾルに附着したFPをHeガスと分離してスキマーを通してイオン源に注入しTa表面で2000°Cで表面イオン化によりイオン化させた。アルカリイオンを電極で引出し, 磁場で質量90を選択して, テープ上に捕集して鉛シールド中に移動させてGe(Li)でγ線を測定した。^{91}Rb, ^{89}Rbの混入は全く認められず, 近くのより重いRbアイソトープにSrの混入は認められなかった。各γ線に対する$^{90}Rb^{m}$と$^{90}Rb^{g}$の寄与の割合を知るために次の二種の実験を行った(A). 2分間捕集して直ちに2分間測定 を436回くり返して計数を積みあげた。(B) 6分間捕集, 14分間冷却, 6分間測定 117回積み上げた。それらの結果を

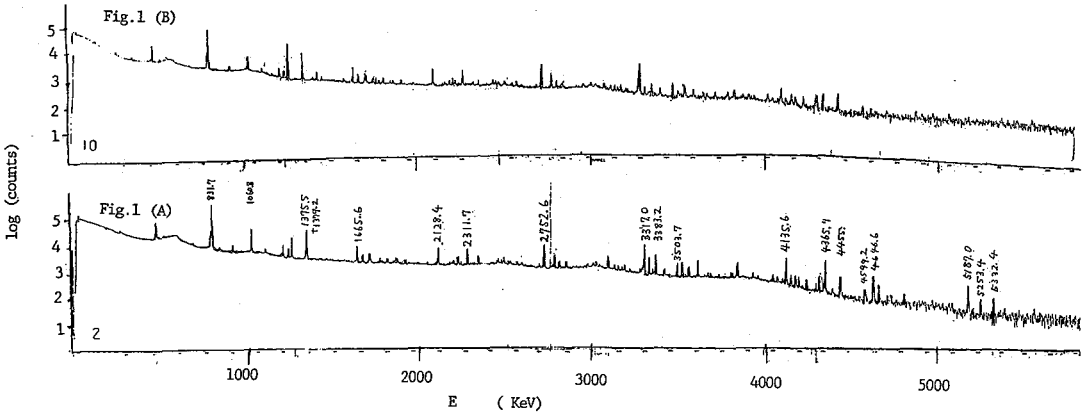


Fig.1 Gamma-Spectrum of $^{90}Rb^{m}$and $^{90}Rb^{g}$ Measured by Ge(Li), (A) by the mode of 2 min. collection followed by 2 min. measurement, (B) by the mode of 6 min. collection followed by 14 min cooling and 6 min measurement.

ふじわらいちろう, いまにしのぶつぐ, おかのことゆき, かわせよういち

Fig.1 (A), (B) に示す。(B) では $^{90}Rb^{g}$ の寄与の $^{90}Rb^{m}$ に対する割合が 1/5 に減少しているはずであるが 3MeV ぐらいまでは二つのγスペクトルの間の差わずかで、それより高いエネルギーでいちじるしい相異がみられる。$^{90}Rb^{g}$ によってのみ放出されるγ線が高いエネルギー領域に集中していることがわかる。

考察. この(A), (B)のγ線の測定値に、使用した Ge(Li) の測定効率を補正し、1375.5 KeV のγ線が(2)に従って $^{90}Rb^{m}$ からのみ放出されるとして、それに対する各γ線の減衰によってその強度を $^{90}Rb^{m}$ と $^{90}Rb^{g}$ に振り分けた。処理したγ-線は現在52本であるがその中強度の強いものゝ結果を Table 1 に示す。表中に比較のために(2)の結果を示した。γ線の相対強度は $^{90}Rb^{m}$ 及び $^{90}Rb^{g}$ の 831.7 KeV のγ線の強度をそれぞれ 100% として表した。$^{90}Rb^{m}$ の得られた結果は文献(2)の結果と割合よく一致している。ところが $^{90}Rb^{g}$ の結果は非常に一致が悪い。この原因を考えてみると、現在行っているプラスチックシンチレーターによるβ線の 4π 測定によって測定試料中の ^{90}Rb の m/g 比は 1 に近いことがわかっていて、これを用いて 831.7 KeV γ-線の崩壊対の強度の比を推定してみると $^{90}Rb^{g}$ は $^{90}Rb^{m}$ の約 10% になる。また $^{90}Rb^{m}$ はスピンパリティー 3− で ^{90}Sr のそれは 0+ でスピン差が大きく、1 崩壊対り少くとも 1 γ線を放出すると考えてよいであろう。文献(2)の崩壊図式では同時計数の結果から 100% に近い割合で 831.7 KeV の準位を通過することになっているので得られたものが絶対強度に近いものであろう。ところが $^{90}Rb^{g}$ ではスピンパリティーは 1− で 0+ との差が小さく、一番強度の強いγ-線でさえ 10% 程度の強度しか持っていない。従ってγ-線強度は絶対化すれば 1/10 程度になってしまう。結局強度 1/10 程度のものを比較的近い半減期で振り分けているために誤差が大きくなっていると考えられ、$^{90}Rb^{m}$ の精度は冷却して積上げることによって改良できるが、$^{90}Rb^{g}$ は現状より良くすることは仲々困難である。以上のような考察に基いても 5 MeV 附近のγ線強度の文献(2)との間の不一致は異常であるのでその原因を検討している。今後β線の 4π 測定によって、γ線の強度比を絶対化し、また ^{235}U, ^{233}U での ^{90}Rb での核分裂時の m/g 比を測定する予定である。

Table 1 Intensities of γ-rays of $^{90}Rb^{m}$ and $^{90}Rb^{g}$.

	$^{90}Rb^{m}$(4.3min)		$^{90}Rb^{g}$(2.7min)	
E_γ				
831.7	100.	100*	100.	100*
921.8				
1060.7	7.90	3.44	45.22	31.04
1140.6				
1242.9	3.97	4.40		
1271.6	2.45	2.46		
1375.5	20.00	21.98		
1665.6	4.72	6.59		
1696.2	3.48	2.28		
2128.4	5.81	6.96		
2752.6	13.27	14.40		
3148.9	.60		21.92	2.64
3317.0	16.30	18.83	20.82	
3383.2			56.14	15.90
3534.3			26.84	9.10
3814.5			26.36	1.53
4135.6			61.42	17.81
4365.7			47.13	16.81
4646.6			14.68	4.51
5187.0	0.27		8.28	2.74
5253.4			23.98	0.52
5332.4			46.31	0.87

* Results of reference (2)

(1) J.F.Mason and M.W.Johous, Canadian J. Phys., 48 2057 (1970).

(2) H. Huang, B.P.Pathak, R.Iafigliola and J.K.P.Lee, Z.Physik, A282, 285 (1977)

1A11　Cm-242の自発核分裂半減期の測定

原研　○白田重和，河野信昭，梅沢弘一

1. 緒言

キュリウム-242は，使用済核燃料中の主要中性子源となり，使用済燃料のハンドリングの観点から，また高速炉における超プルトニウム核種の生成消滅の炉物理計算においても精密な崩壊核データの要求が行われている。これまで報告された^{242}Cmの自発核分裂半減期の値は，表2に示すように10%以上ばらついており，少くとも誤差3%以内の信頼できるデータを確立するよう要望がある。我々はこれまで^{242m}Amを含むアメリシウムを精製し，それから娘核種^{242}Cmをミルキングする方法で高純度の試料を得てα放射能の減衰を追跡し，全半減期の精密な測定を行い，またマイカ検出器による自発核分裂の測定方法について検討した（第23回及び第24回放化討論会）。今回は，その方法を適用して^{242}Cmの自発核分裂部分半減期を測定した結果を報告する。

2. 試料の調製

原料のアメリシウムは，照射されたプルトニウム試験燃料試片から分離・精製した，約1.2 mCi，^{242m}Am存在比0.1%のものである。当初含まれていた^{243}Cm，^{244}Cmは全く除去されたことを，α線スペクトルを測定して確かめた。このアメリシウムを約10ヶ月保存した後，生成したキュリウムを分離し，再精製後約2 μCiの^{242}Cmを得て測定試料に用いた。また別にJMTRで1年間照射したアメリシウム1.2 mCiを得て，原料にした。これは1.5%の^{242m}Amを含み，2週間で約3 μCiの^{242}Cmをミルキングでき，これによっても測定試料をつくった。

約0.8 μCiの^{242}Cmをとり，0.05 mm厚，24 mm径の白金円板上に，イソプロピルアルコール中で5 mm径の円内に電着し，同溶媒で洗浄乾燥後白熱して測定試料を作成した。なお，^{242}Puについても同様な試料を作成し，レファレンスに用いた。試料は，^{242}Cmを4ヶ，^{242}Puを2ヶ作成し，測定に用いた。

3. 測定

各試料について，α放射能強度と自発核分裂率を測定した。α線測定は2π比例計数管並びにSi-Surface Barrier検出器を用いて行った。Si検出器ではα線スペクトルを測定し，^{242}Cmの純度を確証するとともに，LMRIの^{238}Puレファレンス試料により絶対値を求めたが，その結果は2π比例計数管による結果と合致した。^{242}Pu試料については，α線スペクトルから混入している^{238}Pu及び$^{239\cdot240}$Puの放射能割合を求め，2π比例計数管による測定値を補正した。

次に，あらかじめ4日間濃フッ化水素酸に浸してバックグラウンドの核分裂トラックを十分エッチング処理したマイカ箔と測定試料とを合わせて，2枚の5 mm厚30 mm径の石英ガラス円板の間にはさみ，圧迫固定して数十日間期間を定めて放置した。その後，マイカ箔を濃フッ化水素酸中に，室温で3時間浸してトラックのエッチングを行った。このマイカ箔は水，硝酸，水，エチルアルコール，アセトンで順次洗い，乾燥して，0.2 mm×0.3 mmの格子線の入ったスライドガラス上に固定して，光学顕微鏡で各格子枠毎に拡大写真

を撮影した。35mmフィルム面での撮影総合倍率は50倍であった。これをさらに約3倍に引伸プリントした写真上で，全てのトラック数を計数した。

4．結果及び考察

測定した各試料について、自発核分裂計数期間，α放射能測定結果から求めたその期間のα計数，並びに検出トラック数を表1に示す。^{242}Cmの自発核分裂半減期の値は、^{242}Cmの全半減期を161.35d[1]とし，また^{242}Pu試料について得たα計数と核分裂計数の比がその部分崩壊定数の比，$6.75\times10^{10}/3.763\times10^{6}$ [2]，に等しいとして^{242}Cmのα計数効率と核分裂計数効率の比を定めて，算出した。この結果は，LMRIの^{238}Puレファレンスの測定から求めた2π計数管の効率0.50を用い、マイカ検出器の核分裂検出効率を0.95として求められる値と同じになる。このマイカ検出器の効率は，中国の報告にある値0.956とも合致している[5]。

我々の4試料についての結果の平均は，6.87×10^{6}y，標準偏差は2.3％である。これに^{242}Puの半減期の精度1％を考慮すれば，2.5％となる。これまでの文献値との比較を表2に示す。文献3はフィッションチェンバーによるデータで，文献4は中性子測定によるものである。後者は文献5において，7.1×10^{6}yに補正されると述べられている。文献5は我々と同じマイカ検出器を用いた結果であるが，若干長い半減期を与えている。文献4のデータを7.1×10^{6}yとして、これまで報告されている値に我々の結果もあわせて平均すると，$[7.16\pm0.24\ (3.5\%\ 1\sigma)]\times10^{6}$yとなる。

表1　自発核分裂測定結果

試料	S.F.計数期間	α計数	トラック数	S.F.半減期
Cm-242 No.6 (0.49$_1$μG)	52.52d	$3.69_1\times10^{10}$	4574	6.79×10^{6}y
8 (0.42$_0$)	59.60	3.52_9	4215	7.04
9 (0.82$_7$)	59.60	6.95_3	8725	6.70
10 (0.35$_1$)	59.59	2.94_6	3557	6.97
Pu-242 No.11 (0.0062$_9$μG)	45.81	$3.83_7\times10^{8}$	4069	6.75×10^{10}y
12 (0.0129$_3$)	45.81	7.88_7	8364	

表2　文献値との比較

文献	S.F.半減期	測定方法
[3]	$(7.2\pm0.2)\times10^{6}$y	fission chamber
[4]	(6.09 ± 0.18)	S.F. neutron 測定
[5]	(7.46 ± 0.06)	Mica Detector
本報	(6.87 ± 0.17)	Mica Detector

文献

[1] S.Usuda & H.Umezawa, J.Inorg.Nucl.Chem., in press.

[2] Table of Isotopes, 7th ed., Editor: C.M.Lederer & V.S.Shirley, John Wiley & Sons, N.Y., 1978.

[3] G.C.Hanna, Phys. Rev., 81, 466 (1951).

[4] R.J.Armani & R.Gold, Standardization of Radionuclides, p621, IAEA, Vienna (1966).

[5] C.Huan-qiao et al., Chinese J.Nucl.Phys., 1, 21 (1979) (in Chinese).

1A12　固体飛跡検出器による $^{9}Be(\pi^-, \pi N)^{8}Li$ における反跳 ^{8}Li の角度分布の測定（II）

（京大原子炉）　○林 茂樹，岩田志郎

はじめに

前回の放射化学討論会で、同じ題目について 1.0 GeV/c の実験結果とその解析の報告を行った。今回は、同じ $^{9}Be(\pi^-, \pi N)^{8}Li$ 反応について、3.0, 4.0 GeV/c についての結果が得られたので、前回の結果を含めてこの核反応の反応機構について、総括的な報告を行いたい。

実験

実験は、高エネルギー物理学研究所（KEK）で行ない、3.0, 4.0 GeV/c は、T1チャネルと同じ内部標的による実験コース — π2チャネル — を使わせていただいた。実験方法は前回と同様であるが、ビーム強度の点からベリリウム箔と固体飛跡検出器（SSTD）のサンドイッチスタックを複数個を直列にならべ、入射 π^- ビームに垂直に照射した。全 π^- フルエンスは μ^-, e^- 等を差し引いて、1.0, 3.0, 4.0 GeV/c それぞれ、1.18×10^{9}, 1.34×10^{9}, 2.59×10^{8} π^-/cm^2 である。ベリリウム箔は、厚さ 2.76 ～ 4.39 mg/cm² であり、SSTDとして用いたセルロースナイトレートは、100 μm 厚（Kodak CA 80-15）である。

結果と解析

^{9}Be ターゲットだけでなくSSTD自身も直接ビームの照射を受けるので、SSTD中の C, N, O からの ^{8}Li, ^{8}B のハンマートラックも生成される。それらは、^{9}Be ターゲットなしのブランク実験を行うことによって、^{9}Be からだけのデータが得られる。検出された全ハンマートラック数は、1.0, 3.0, 4.0 GeV/c それぞれ、1077, 870, 379 個である。トラック検出効率は、Monte Carlo 計算によって、幾何学的補正、ターゲット厚さの補正を行った。このようにして得られた $^{9}Be(\pi^-, \pi N)^{8}Li$ の反跳 ^{8}Li の角度分布を Fig. 1 に示す。横軸は、実験室系での角度を、縦軸は、それぞれ全断面積を1に規格化した微分断面積を表わす。図からも分かるように、1.0, 3.0 GeV/c では、前方 0° 方向にピークを持つが、4.0 GeV/c において少し後方にシフトしたピークを持つ角度分布を示している。一方、Fig. 2 は、^{12}C, ^{14}N, ^{16}O からの π^- スポレーションによる ^{8}Li, ^{8}B の、同じく1に規格化した微分断面積をクロスで表わす。この場合、Fig. 1 と違って π^- 入射エネルギーが高くなるにつれて、ピークの位置が前方にシフトしていることが分かる。

以上の実験結果を説明する為に、さまざまな核反応モデルを使った計算を行った。

(i) $^{9}Be(\pi^-, \pi N)^{8}Li$ に対しては、intranuclear cascade ; evaporation model ; pole diagram ; triangular diagram ; nuclear shock wave calculation

(ii) ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O ^{8}Li, ^{8}B に対しては、intranuclear cascade ; evaporation model

Fig. 1 の実線で示したのは、pole diagram で表わされる heavy-fragment knockout process であり、破線は、proton knockout process を表わす。計算結果もすべて全断面積を1で規格化してある。1.0 GeV/c の場合と同じ様に、3.0 GeV/c の前方

ピークは、heavy-fragment knockout で良く説明できるが、4.0 GeV/c の実験値を再現できない。 Sideway-peak 化しているので nuclear shock wave による効果も考慮に入れたが再現はできなかった。 Fig. 2の場合は、Monte Carlo コード MECC-7 による evaporation の寄与による計算結果を実線で表わす。 但し、SSTの中は、^{12}C：^{14}N：^{16}O = 6：2：9 と仮定して、すべての核反応の寄与を足し合わせたものである。
この場合も、4.0 GeV/c における実験との不一致は、4.0 GeV/c 近傍において、何かの共鳴現象が開かれるチャネルの存在を示唆している。

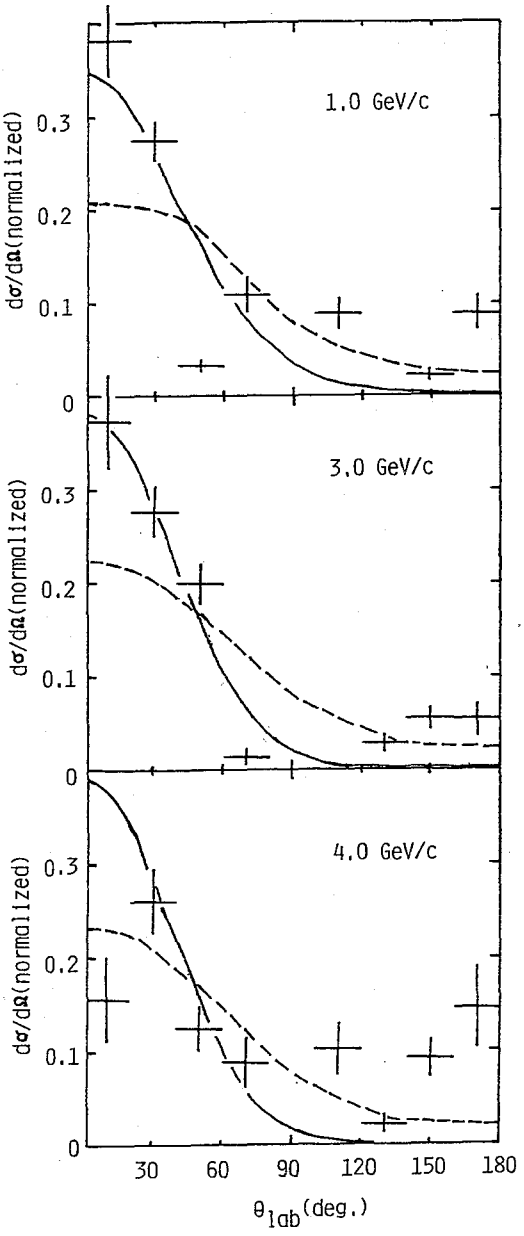


Fig. 1. Angular distribution in $^{9}Be(\pi^-,\pi N)^{8}Li$

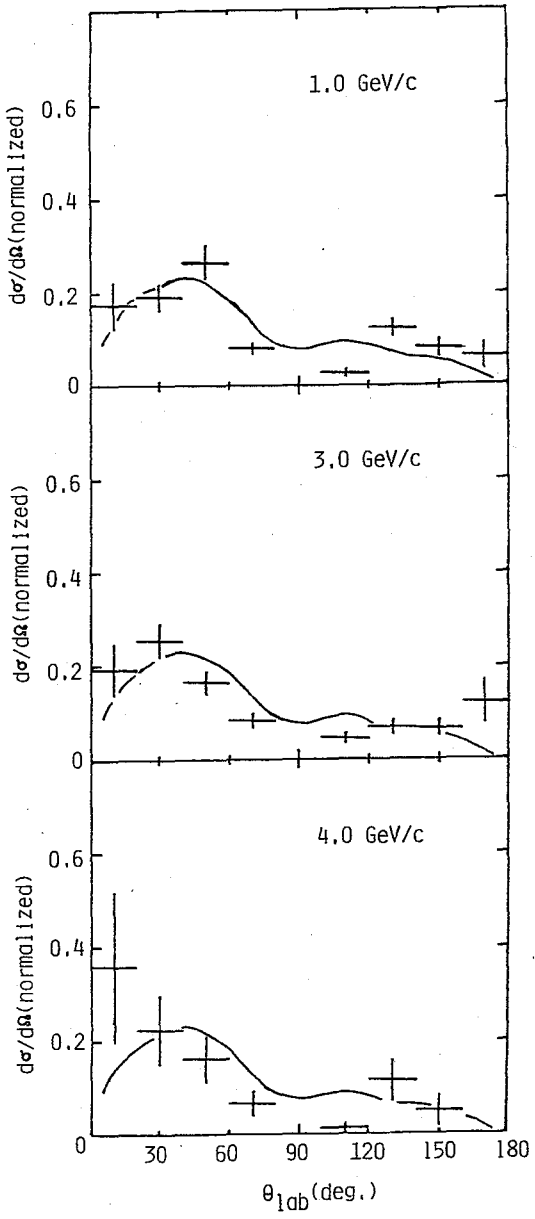


Fig. 2. Angular distribution in $^{12}C, ^{14}N, ^{16}O \xrightarrow{\pi^-} {}^{8}Li, {}^{8}B$ spallation.

1A13　^{235}Uにおける NEET の研究

(阪大理)　○篠原 厚　斎藤 直
(神女大)　　音在清輝

^{235}UにおけるNEET(電子遷移による核励起)は，NEETが最初に理論的に指摘された時から注目されてきた[1]。図1に示すように，^{235}Uには13 keV核遷移とL_3M_{45}電子遷移，及び77 eV核遷移と$O_{45}P_3$電子遷移など多数のNEET条件を満たす遷移がある。それゆえ^{235}U原子のL,O殻をイオン化すると，間接及び直接的にNEETにより^{235m}Uが生成する可能性がある。しかしながら，これらのNEET遷移における共通の遷移の多重度はすべてE3で，さらにそれに関与する電子が核から遠いため(特にO殻)，核と軌道電子間の電磁相互作用が小さくなる。理論的推定によると，NEET確率PはL_3殻に起因するものについて，$P \sim 2\times10^{-9}$程度である[1]。ここでは，この^{235}UにおけるNEETを検出するために，L_3, O_{45}殻をイオン化し，NEETを介して生成される^{235m}Uからの内部転換電子(c.e.)の検出を試みた結果を報告する。

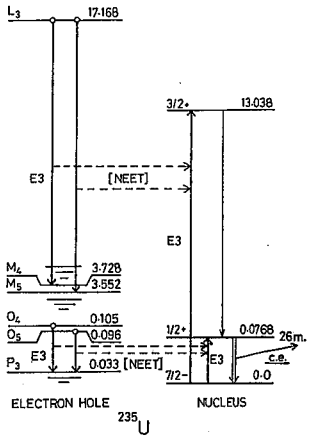


図1. ^{235}UのNEET DIAGRAM. 太線の遷移は主なNEET遷移を示す。

実験　^{235}U原子のイオン化は，効率や試料の冷却不要などの利点から光子照射により行なった。また^{235m}Uからのc.e.は，エネルギーの低さや生成量を考慮し，2π窓なしQガスフローGMカウンターで測定された。^{235}U試料(フランスCEAより入手)には，バックグラウンドを下げるため^{234}Uを特に除去した濃縮(99.83%)^{235}Uを3種類の厚さ(1：1.0 $\mu g\cdot cm^{-2}$，2：5.3 $\mu g\cdot cm^{-2}$，3：21 $\mu g\cdot cm^{-2}$)でステンレス板上に電着したものを使用した。

実験は大阪電気通信大学において，各試料について，2台のX線管[Wターゲット(W管)，Rhターゲット(Rh管)]を光源として使い，管電圧50 kV，管電流各50 mAで，52分間(2半減期)照射後，直ちに放射能測定を行なった。また別に，解析の際必要となる照射光子の定量的エネルギースペクトルを得るため，W管からの光子をLEPSで直接測定した。必要な補正，解析を行ない得られたスペクトルを図2に示す。

結果及び考察　^{235m}Uを検出定量するために，測定データの崩壊曲線を最小二乗法により解析したが，26分成分の標準偏差やブランク実験の結果から考えて，^{235m}Uの生成を示すc.e.の有意な崩壊曲線は検出されなかった。

それゆえここでは，これらの測定から統計的な検出限界L_Dを求め，それをc.e.の検出量の上限値と考えNEET確率Pの上限値を求める(表1)。この際，O_{45}殻に起因するPは理論的にもL_3殻に起因

表1. 実験結果

Sample	L_D(cpm)	C(cps)	$\varepsilon(>\varepsilon_0)$	P
1	55	< 0.91	> 0.186	$< 9.5\times10^{-9}$
2	62	< 1.03	> 0.044	$< 8.4\times10^{-9}$
3	124	< 2.07	> 0.011	$< 1.7\times10^{-8}$

するPと比べ非常に小さく，かつ$O_{4,5}$殻のイオン化に関する情報が不足しているため，ここではすべてがL_3殻に起因するNEETによるものと仮定して解析する。

本実験において検出される^{235m}Uのc.e.の計数率C(cps)は次のように表わされる。

$$C = \varepsilon \cdot n \cdot x \cdot H(L_3) \cdot P \cdot B \cdot G \cdot I \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \qquad (1)$$

ここで，n，x，B，G，I，λ，tはそれぞれ，単位体積当りの^{235}Uの原子数，厚さ，13 keV準位から^{235m}Uへの分岐比($B = 1$)，照射の有効立体角，管電流(電子数)，^{235m}Uの崩壊定数，照射時間である。 εはc.e.の検出効率で，エネルギーが低く推定困難であるため，下限値として電子の脱出深度のデータから解析的に求めた検出効率ε_0($\varepsilon_0 < \varepsilon < 0.5$)を使った(表1)。

また$H(L_3)$は電子がL_3殻を光子を介してイオン化する実効的な断面積で，i殻の光電効果断面積を$\sigma_i(E)$，エネルギーEを持つ1 keV当りの光子数を$n(E)$とすると，

$$H(L_3) = \int \left[\sigma_{L_3}(E) + \sigma_{L_2}(E) f_{23} + \sigma_{L_1}(E)(f_{12} f_{23} + f_{13}) \right] n(E) \cdot dE$$

となる。 $n(E)$はW管に関しては実測値(図2)を使用した。 Rh管は実測しなかったため，制動輻射の計算のためのDIBREコード[2]を少し改訂したプログラムでRhKX線とともに計算で求めた(図3)。 その計算は図2に示すようにW管については実測値とよく合うことが確かめられている。 これらの値から$G \cdot H(L_3) = 8.6 \times 10^{-25}\ cm^2$を得た。 最後にPの上限値として各値と(1)式から表1の最右列に示す値が得られた。結果として，本実験においてNEET確率は，$P < 8 \times 10^{-9}$程度まであさえられたことになる。 この値は，理論的推定値($P \sim 2 \times 10^{-9}$)までには至っていない。

最近のデータを使ったPの理論的概算では，核の変形による補正係数をfとすると，L_3殻に起因するものに関して，$P \sim 4.5 \times 10^{-12} \cdot f^2$となる。 fの大小によってNEETの検出の可能性はかなり変わるが，森田[1]は核の電気八重極行列要素が核の変形により増強され，$f \sim 10$と仮定している。 このようにfが大きい値ならば，さらにイオン化条件を改善することによりNEETの検出が期待できる。

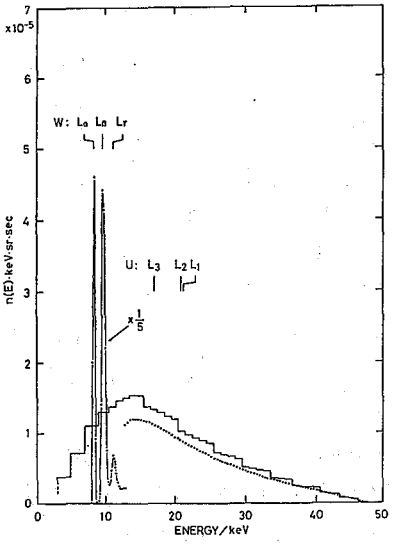


図2. W管からの光子スペクトル. 点は測定値，実線は比較のために示したDIBREコードによる計算値，いずれも，1 keV，1 sr，1 sec当りの放出光子数を示す。

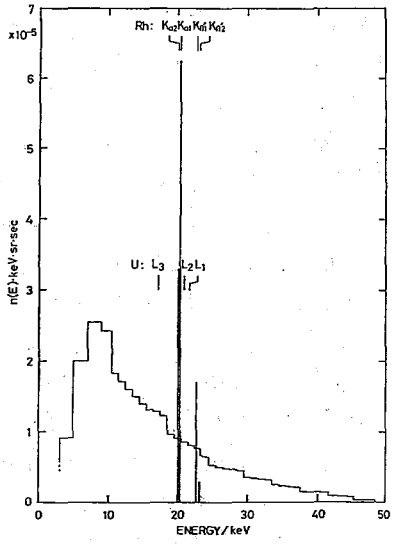


図3. Rh管からの光子スペクトルのDIBREコードによる計算値.

文献

1) M. Morita, Prog. Theor. Phys., 49, 1574 (1973).

2) T. Nakamura, et.al., J. Appl. Phys., 43, 509 (1972).

1B01

PIXE法の環境試料への応用
―安定元素の揮散に関する2,3の検討―

放医研：○石川 昌史・村松 康行・石井 紀明
東北大・理：V. R. Navarrete・伊沢 郡藏・大森 巍・吉原 賢二

1. 目的）. T. B. Johansson の報告[1]に始まる最新の安定元素分析法 PIXE（Particle Induced X-ray Emission）は，その高感度・同時多元素分析能力を生かすべく，現在環境，医学，生物等の分野への応用研究が行われており，既に通常の分析機器として稼動している施設も多い[2]。しかし分析法としての歴史の短かいこともあり，本法の有する特徴・機能等その能力の全てが応用面で活用されているわけではない。本研究は，これまでに得られた知見から，そのいかなる試料にも対応出来るという調製上の自由度に着目，前処理時に於ける加熱温度と元素の揮散に関する検討を行い，又それらからPIXE法の環境試料分析法としての位置づけ，更には現在国際機関が主要課題として取組む，Inter-comparison[3]の問題に言及，従来までの元素分析法に関して問題点を指摘するものである。

2. 実験方法）. i) 試料の調製：試料（褐藻ヒジキ）は採集後，清浄海水及び再蒸溜水にて常法通り洗滌し室温で15 hr. 風乾した。又，本試料を目的に応じそれぞれ 50℃, 100℃, 150℃, 200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 450℃の電気炉中或はPlasma Asher中で恒量となるまで乾燥或は灰化し，その100 mgに内部標準として1000 ppm相当量のAgを添加，Homogenize後 Makrofol上で φ 25 mm に乾固，これをBackingより剥離し，自己支持型照射試料（Target）とした。尚，250℃以上の加熱により得られる試料については，BinderとしてNBS/SRM/1566 Oyster Tissue を添加，既述の如くTargetの調製を行った。

ii). 陽子線の照射とX線分析：陽子線の照射は東北大学サイクロトロン・RIセンターの40 MeV-AVFサイクロトロンにより，10^{-6}～10^{-7} Torr の真空容器中で行った。エネルギーは4 MeVであり，電流値は 50～100 nA，又照射時間は20～30分である。発生する特性X線は分解能 165 eV（Mn Kα = 5.9 keV）を有する Si(Li) 検出器で受け，4K ch. の PHA で解析した。

iii). 濃度の算出：元素の濃度は 5-P 法による smoothing 後 Savitzky 法を採用する大森等の開発した Computer Programme FORTX-81 により算出，但し沃素のみは Computer による面積値を濃度を求める一般式に代入し，手計算により算出した。

iv). 比較分析：揮散元素分析に関するPIXE法の有効性を確認する手段とし，現在沃素の分析法として最も信頼性のあると做される，試料をその前処理段階で KOH によりアルカリ溶融し，575 nm で定量する比色法を採用した。

3. 結果及び考察）. 第1図は，Mnにおける加熱温度と揮散の関係を示したものである。未加熱処理（生）試料のMn濃度は 3.6 ppm であるが，揮散は低温度領域においても認められその率は温度の上昇と共に増加 150℃，300℃，450℃ ではそれぞれ 31%，42%，72% を示した。尚この事は，Feに関しても同様であり，従来まで，本揮散に関し比較的安定と做されて来た元素についても，再検討の余地のある事が示唆された。第2図は，揮散元素として知られる沃素の前処理時における加熱温度と揮散について求めたものである。未加熱処理（生）試料中の濃度は 50.2 ppm であるが，200℃，300℃，450℃ではそれぞれ

20 %, 52%, 77 % の沃素が揮散する結果を示した。又元素の揮散に関し非常に有効であると言われる低温灰化法による結果は，通常灰化の場合と同等であり，かならずしも本法が前処理時の灰化法として最適であるとは言い難い結果を示した。これは，横積等の報告する如く[4]，その酸化温度が 150°C-200°C にあり，プラズマ酸化を促進する為，10^{-1} Torr 以下の低圧下にあること等が元素の揮散に影響しているものと考えられる。ところで，KOH を用いるアルカリ溶融前処理を経たヒジキ中の沃素の比色定量結果は 42.5 ± 2.1 ppm であり，本値は 50°C-200°C 加熱処理で得られる結果と，ほぼ一致する。この事は，PIXE 法が I, Br, As 等揮散元素に対しても有効であり，加熱等の前処理を経ることなく，試料を原形のまま Target 化し，分析し得る本法が，環境試料中の元素濃度を知る手段として、最も優れた方法のひとつである事を示唆している。尚、本実験の結果は、揮散現象が検出された元素のすべてについて認められるものである事を示した。即ち，既述の如く，試料の前処理時において加えられる温度はその分析結果に大きく影響するが、現在 IAEA，或は WHO 等の国際機関が実施する，分析法に関する Intercomparison も低温度域における揮散効果に配慮し、本条件を統一する事により、その作業は新たな展開を見るものと思われる。そしてこの時 PIXE 法は有する特異的機能から、作業遂行上の主要機器となり、又環境情報収集の手段として重要な位置を占めるものと予測される。

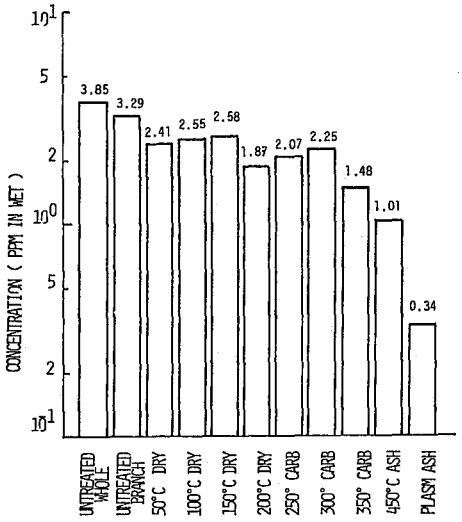


FIG. 1 EFFECT OF THE PROCESSED TEMPERATURE TO THE VOLATILITY OF Mn IN SEA ALGA (HIZIKI) DURING DRYING, CARBONIZING AND ASHING

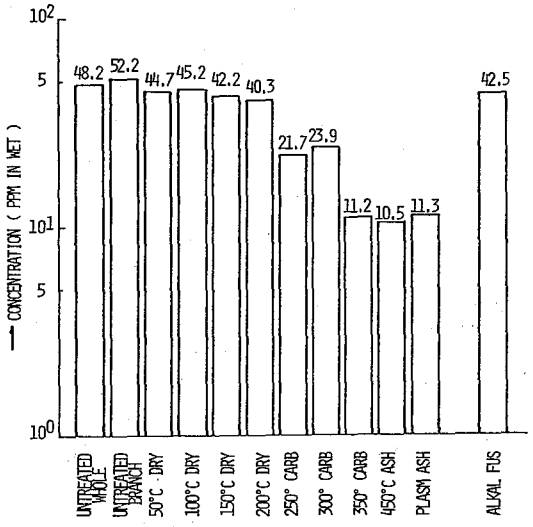


FIG. 2 EFFECT OF THE PROCESSED TEMPERATURE TO THE VOLATILITY OF IODINE IN SEA ALGA (HIZIKI) DURING DRYING, CARBONIZING AND ASHING

REFERENCES

1). Johansson, T.B. et al.: Nucl. Instr. & Meth. 84 (1970) 141-143

2). Flocchini, R.G. et al.: Environmental Sci. & Tech. 10 (1976) p.76

3). Gorski, L. et al. : IAEA/RL/25 (1974)

4). Hozumi, K. et al. : Bunseki Kagaku 24 (1975) p.410

1B02

Redox Sub-and Super-Equivalence法によるアンチモンの同位体希釈分析 —— As(Ⅲ)共存下におけるアンチモンの定量 ——

(静大理)　神原富尚　○吉岡潤江

[1] 緒言　前回, Redox Sub-and Super-Equivalence法(SSE-IDA法)による同位体希釈分析法によりSb(Ⅲ)(2~3μg)の定量が、妨害イオンであるAs(Ⅲ)共存下でも可能であることを見出した。これに関連して次の事柄を詳細に検討した。

a) As(Ⅲ)の共存下で、不足当量酸化のための定量可能な塩酸濃度の領域

b) 不足当量酸化のための最適塩酸濃度におけるAs(Ⅲ)の共存出来る許容量範囲

c) As(Ⅲ)の共存下でも定量出来る理由

上記の事柄を調べる為に不足当量分離される量(m)に対するHCl, As(Ⅲ), Sb(Ⅲ)等の濃度の影響について検討した。又同時に試みた種々の不足当量分析法[1]により得た結果についても比較検討した。

[2] 実験；2・1 試薬、トレーサー及び計数　^{125}Sb(Ⅲ)トレーサー溶液：^{125}Sb(Ⅲ)(carrier free, 塩化物, Processed Unit)をconc HCl溶液中で30分間, 煮沸還元した後、6N HCl溶液として用いた。分析法検討の為の試料：^{125}Sb(Ⅲ)トレーサー(放射能A)でラベルした*Sb(Ⅲ) 24.1μg/mlの6N HCl溶液を0.1ml [x=2.41μg≒0.04μeq]づつ用い、これに、種々の量のAs(Ⅲ)の6N HCl溶液を添加して用いた。標準試料及び担体：Sb(Ⅲ) 24.1μg/mlの6N HCl溶液0.1~0.6ml [y_1=2.41~y_6=14.46μg]を連続的に変化させながら加えた。標準試料として用いる場合には、これに^{125}Sb(Ⅲ)(分析試料で用いた同じ量の放射能A)でラベルした。不足当量酸化試薬及び分離試薬：酸化剤としては3×10^{-4}Nの$K_2Cr_2O_7$を0.1μl (m=0.03μeq(理論量))づつ用い、不足当量酸化されたSb(Ⅴ)と未反応のSb(Ⅲ)の分離剤には0.05M BPHAのクロロホルム溶液を用いて抽出分離した。計数：シンチレーションカウンター(NaI(Tl)井戸型)により行った。2・2 操作　*x, *x+y_i, k*x, *y_i (比放射能A/x, A/x+y_i, kA/kx, A/y_i)の量を含む、各々のHCl溶液を等しい酸濃度及び等しい容積にした後, m量の$K_2Cr_2O_7$により不足当量酸化を完了させる。これらの溶液を0.9~1.0N HCl濃度にした後BPHA in $CHCl_3$溶液によりSb(Ⅲ)とSb(Ⅴ)を分離する。水相のSb(Ⅴ)の量m_x, m_{x+y_i}, m_{kx}, m_{y_i}の放射能a_x, a_{x+y_i}, a_{kx}, a_{y_i}を計数する。(詳細は第24回放射化学討論会要旨集)

[3] 結果及び考察；3・1 緒言でのa)、b)、c)の事柄を調べるために上記の実験操作に従って、不足当量分離したm_x, m_{x+y_i}, m_{kx}, m_{y_i}を測定し、それぞれのm量に対するHCl濃度, As(Ⅲ)/Sb(Ⅲ)(200μeq), 及び標準試料として用いるSb(Ⅲ)の濃度の影響について調べ、なお各々のm量が等しくなる領域を探した。その結果をFig 1, 2, 3に示す。

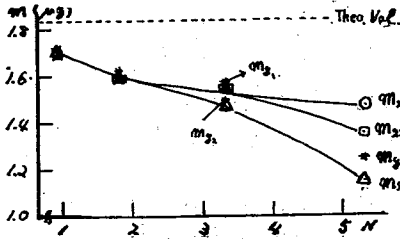


Fig 1 Effect of HCl concn. [As(Ⅲ)/Sb(Ⅲ)=10]

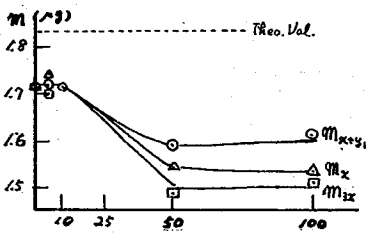


Fig 2 Effect of As(Ⅲ)/Sb(Ⅲ) ratio [$(HCl)_{av}$=1.0N]

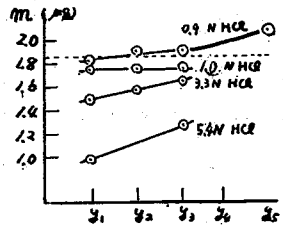


Fig 3 Effect of Sb(Ⅲ) concn.

Fig.1 においては分離される各 m 量は 1.8N HCl 迄は皆ほぼ等しく、3.3N HCl では m_x, m_{y_2} が他の m よりもわずかに小さい。5.3N HCl にいたっては各 m 量は皆異った値を示している。このことから、5.3N HCl 付近での定量値は大きな誤差をまぬくことが予想出来る。又 Fig2 についても As(III)/Sb(III) = 50 以上の領域では同様のことがいえる。Fig3 では、酸化の時の HCl 濃度が 1.0 N 付近では m 量は Sb(III) の濃度に依存しないが、酸化の為の最適酸濃度をはずれると、大きな影響が見られる。このことから 1.0N 付近からはずれた HCl 濃度で定量を行う時には、As(III) を含まない標準試料を用いる分析法は好ましくないと考えられる。

3·2 不足当量分離された比放射能は分離前のそれと等しくなるから、(1),(2),(3),(4) 式が成り立つ。

$A/x = a_x/m_x$ .....(1)　$A/x+y_i = a_{x+y_i}/m_{x+y_i}$ .....(2)　$kA/kx = a_{kx}/m_{kx}$ .....(3)　$A/y_i = a_{y_i}/m_{y_i}$ .....(4)

(記号の説明は実験の項参照) Fig.1,2 の結果を用いて、上記の式の組み合せによって出来る下記の様な5種類の不足当量分析法[1]に従って2点法により定量を試みた。その結果を Table 1 に示す。

Table 1

Redox Subst.		Combination of Formula	Effect of HCl concn. [As(III)/Sb(III)=10]				Effect of As(III)/Sb(III) ratio [[HCl]ox = 1.0 N]				
Method			[HCl]ox	1.0 N	1.8 N	3.3 N	5.3 N	As(III)/Sb(III)	0	5	10	50	100
I	Subst-IDA①	(2)−(4)	Error	0.83	2.90	−3.73	0 <	Error	−1.24	−2.07	−1.24	14.52	11.61
II	Subst-IDA②	(1)−(2)	(%)	2.07	−5.81	7.88	80 >	(%)	0.83	−2.07	−4.56	6.22	9.96
III	Subst-RA	(1)−(4)		1.24	4.15	1.66	10 >		0.00	−2.49	−2.90	10.37	11.20
IV	SSE-RA	(3)−(4)		−0.41	4.15	−3.73	−10 <		1.24	0.82	−2.90	17.01	12.45
V	SSE-IDA	(2)−(3)		0.00	2.90	−3.73	10 >		3.73	3.73	−4.14	20.74	13.69

3·3 次に m の量が極端に理論値からずれるような条件(Fig 1 では 3.3N, 5.2N, Fig 2 では As(III) 25倍量共存)でさらに詳細な実験を試みた。その結果を Fig 4, 5, 6 Table 2 に示す。

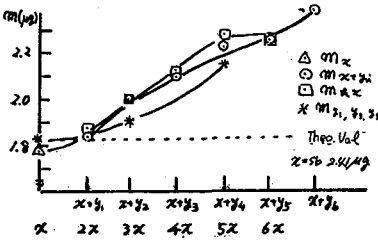


Fig4 Sb(V) amount isolated
[[HCl]ox = 0.9N, As(III)/Sb(III) = 25]

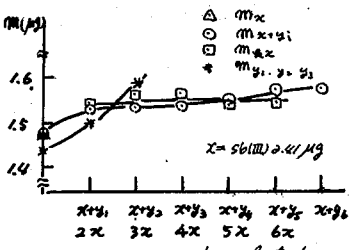


Fig5 Sb(V) amount isolated
[[HCl]ox = 3.3N, As(III)/Sb(III) = 10]

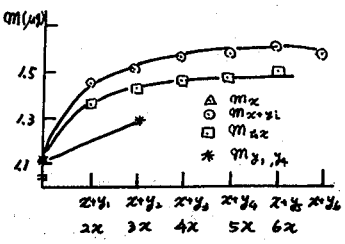


Fig 6 Sb(V) amount isolated
[[HCl]ox = 5.3N, As(III)/Sb(III) = 10]

3·4 Fig 1, 2, Table 1, 2 の結果より、緒言で述べた a) の塩酸濃度領域は、3.3N, b) の As(III) の共存出来る許容量は、As(III)/Sb(III) = 25 迄くらいであった。次に c) については、Fig 4, 5 からわかる様に、理論量からはずれていても、等しい濃度 ($x+y_2 = 2x$ ……$x+y_6 = 5x$) の点において分離される量が常にほぼ等しくなっている ($m_{x+y_1} = m_{2x}$ ……$m_{x+y_5} = m_{6x}$) ためである。この事は、SSE-IDA 法の、等濃度点から分離される量は等しくなるという理論にかなっている。

Analitical Result obtained with Redox SSE-IDA (Taken Sb = 2.41 μg)

[HCl]ox	0.9 N	3.3 N	5.3 N
As(III)/Sb(III)	25	10	10
	Error (%)	Error (%)	Error (%)
k=2	−23.66	0.41	14.94
k=3	−6.64	−0.83	8.71
k=4	−2.90	0.83	9.96
k=5	−4.15	4.15	8.76
k=6	0.83	5.81	5.98

文献) 重松俊男・工藤 測　日化誌 1981, (1), 103～109

1B03　硫酸第二セリウムによるアンチモンの酸化還元放射滴定

（静大理放射研）　○神原富尚・吉岡潤江・左口治良・福井亨

(I) 緒言

硫酸第二セリウムを酸化剤として用い，塩酸溶液中の3価アンチモン（^{125}Sb(III)でラベル）を標準系列法を用いる酸化還元放射滴定法により定量する方法を検討した。本研究の目的とした内容は，i) セリウム滴定を放射滴定により再検討する。ii)他種酸化剤（$KBrO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$）を用いるアンチモンの放射滴定の結果と比較する。iii)アンチモンの酸化還元不足定量分析法の基礎資料を得る。なお滴定にさいして，試料溶液を50°Cに加温して行う方法と試料にヨウ素系触媒を微量添加して室温で行う方法とについて検討した。比較的興味ある結果を得た。

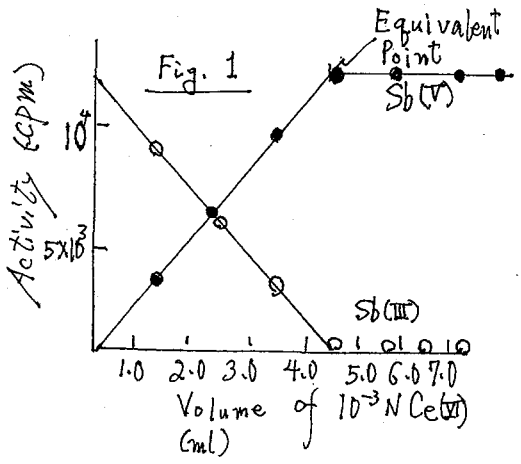
(II) 実験

トレーサー及び試薬：^{125}Sb(V)（processed unit，塩化物）を濃塩酸中で還元蒸留により還元して^{125}Sb(III)を調製，これを6M HCl溶液中に保存して用いた。硫酸第二セリウム溶液は特級品を1N H_2SO_4に溶かしたものを0.1N $H_2C_2O_4$で標定して用いた。Sb(III)とSb(V)との抽出分離には同仁化学社製のBPHA（CCl_4溶液）を用いた。三酸化アンチモン（Sb_2O_3）は99.999%の純度（半井化学製）のものを用いた。その他の試薬はすべて特級品を用いた。

標準系列法による放射滴定：7本の褐色試験管に各一定量のSb(III)（6M HCl，^{125}Sb(III)含）を加え，塩酸を加え酸性度を調節ついでそれぞれに要量の10^{-3}N Ce(IV)を加えて放置して酸化する。各試験管の試料をとり出し0.8～1.0N HCl溶液とした後BPHA抽出をおこない，水相及び有機相について計数する。なお滴定のための反応としては50°Cに加温して行ったものと室温でヨウ素系触媒を加えておこなったものとをくらべた。

(III) 結果

滴定曲線：上記の操作に準拠して3価アンチモンを第二セリウム塩を用いる塩酸酸性溶液中で標準系列法を用いて酸化還元放射滴定をおこなった。その結果Fig. 1に示すような滴定曲線を得た。本研究では水相のSb(V)についてその量比からアンチモンの分析値を求めた。なお，他種酸化剤（$KBrO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$）を用いて3価アンチモンを酸化還元放射滴定をおこなったさい得られたもの全く変らなかった。



50℃での滴定結果：3価アンチモンの量を906μg～4.8μgにわたって変えてオニセリウムにより放射滴定を行った。その結果はTable 1.に示す。表から151μg以下の量では50℃に加温した状態で滴定するのが好しいことがわかる。アンチモン量を24.1μg及び4.8μg用いたとき，滴定誤差と塩酸濃度との関係をしらべた。その結果はFig. 1に示す。Fig. 1からこれらの誤差は比較的に可成り広い酸濃度にわたり一定であり且つアンチモン量が多い程少くなることがわかった。すなわち24.1μgのものでは90分放置により1.3N～5.5N酸性で2%以下の誤差で定量可能であった。4.8μgのものでは2.0～5.5Nのはんいで6%以下の誤差であった。この滴定誤差曲線をこれまで検討した他種酸化剤（$KMnO_4$, $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$）によるそれと比較すると興味深い推論がでた。

ヨウ素系触媒を用いたさいの滴定結果

上記のような滴定では，加温する他90分以上の放置を要した。室温で短時間に滴定が可能ならしめるよう，ヨウ素系触媒を用いる滴定法も通用，標準系列法による酸化還元放射滴定を検討した。すなわちB.T. Gouda[1]らにより触媒（$KI + KIO_3$）を用いる滴定法に準據して，オニセリウムを用いる酸化還元放射滴定法により，3価アンチモンの定量を試みた。その結果はTable 2.に示す。本滴定法室温で迅速上できることが判明であるが，アンチモン量に応じて触媒の使用量に注意する必要がある。

文　献

1) Talanta 24, 223～224(1977)

Table 1: Analytical Results of Radiometric Titration

Amount of Sb(III) (μg)	[H+] (N)	Temp. (℃)	Standing Time (min)	Error (%)
906	2.0	room	2	−1.3
299	1.8	room	2	−1.2
151	2.5	50	10	−1.4
24.1	2.7	50	90	−0.5
4.8	2.6	50	120	−5.3

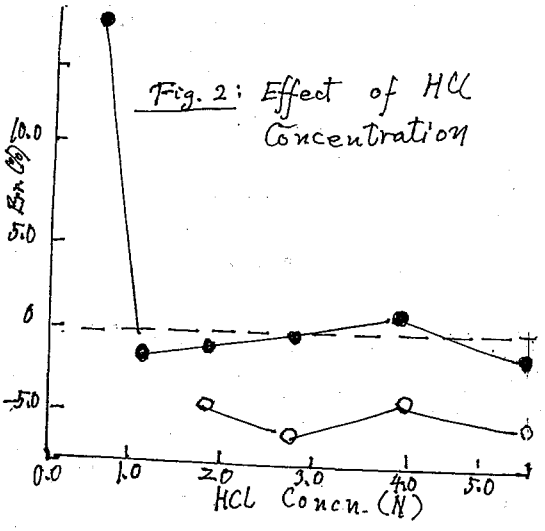


Table 2: Results of Radiometric Titration by Using Iodine Catalyser

Sb(III) Taken (μg)	Catalyser (N, μl)	Standing Time (min)	Temp. (℃)	Error (%)
121.8	10^{-3}N, 100μl	10	room	−5.9
121.8	10^{-3}N, 50μl	10	room	−1.3
60.9	10^{-3}N, 50μl	10	room	−1.8
24.1	10^{-4}N, 50μl	10	room	−2.0
24.1	—	90	50	−1.6

1B04　ＥＤＴＡを用いるランタンの不足当量分離

（電電公社・茨城研究所）　○加藤正明，工藤　剛，小林健二，重松俊男

1．はじめに

目的元素の一部（一定量）を分離し，その放射能測定のみで目的元素を定量する不足当量法は，化学収率の補正が不要であり，感度・精度も高く，微量元素の定量に適している．

この場合，不足当量の錯形成試薬を用い目的元素を抽出分離する方法が，最も一般的であるが，協同効果の利用，イオン会合系での抽出，さらに，不足当量のコンプレクサンで錯体を形成し，未反応の元素を錯形成試薬で抽出分離する方法[1]なども試みられている．

本報では，ランタンの不足当量分離法として，不足当量のＥＤＴＡを用い，未反応のランタンを8-ヒドロキシキノリンで抽出分離する方法を検討した．その結果について，報告する．

2．過剰試薬による La^{3+} の抽出

有機試薬として，クペロン，2-メチル-8-ヒドロキシキノリン，8-ヒドロキシキノリン，テノイルトリフルオロアセトン，1-ニトロソ-2-ナフトールを，溶媒に，イソアミルアルコール，メチルイソブチルケトン，ベンゼン，ニトロベンゼン，キシレン，o-ジクロロベンゼン，1,2-ジクロロエタン，四塩化炭素，クロロホルムを使用し，^{140}Laトレーサを用いて La^{3+} の抽出を検討した．その結果，8-ヒドロキシキノリン・クロロホルム系が最も抽出率が高く，その場合の最適ｐＨ領域はｐＨ８～10であった．また，$\log D$ と $\log[HA]$ から反応比 n として，$n \simeq 3$ を得た．なお，過剰試薬での抽出では振とう時間，５分から２時間では抽出率に変化はみられなかった．

3．ＥＤＴＡによる La^{3+} の不足当量分離

^{140}Laトレーサ，濃度の異なるＥＤＴＡを含むランタン水溶液（0.1 M $NaClO_4$ 溶液．0.1 M NaOH と 0.1 M $HClO_4$ でｐＨ調整）10 ml と，過剰の8-ヒドロキシキノリンを含むクロロホルム溶液を振り混ぜた後，有機相，水相の一定量（５ml）をとり，放射能を測定した．

図-1に，ランタン濃度 7.19×10^{-5} M，ＥＤＴＡ濃度 $0\sim1.46\times10^{-5}$ M，pH=9.6，8-ヒドロキシキノリン濃度 0.25M での，不足当量分離の結果を示す．

図より，ＥＤＴＡによるランタンの不足当量分離が可能であることがわかる．

次に，有機相に抽出したランタンを不足当量のＥＤＴＡで逆抽出する方法について検討した．すなわち，0.25 M の8-ヒドロキシキノリンで抽出したランタンについて，EDTA濃度 $0\sim1.46\times10^{-5}$ M，pH=9.6 で逆抽出を行った．結果を図-2に示す．図にみられるように，この場合でもランタンの不足当量分離が可能であることがわかる．

かとう　まさあき，くどう　きよし，こばやし　けんじ，しげまつ　としお

4. Orchard Leaves 中のランタンの不足当量分離

ランタン 100 μg (M_x) を含む ^{140}Laトレーサを添加したNBS標準試料Orchard Leaves (SRM 1571; 乾燥重量 0.5 g) について，^{140}La溶液（ランタン 100 μg; M_s ）を標準試料としてランタンの定量を行った．試料を溶解後，ランタンをフッ化物にして共殿分離し，これを水酸化物に変え，1-ニトロソ-2-ナフトールでランタンを抽出，さらに，逆抽出し，EDTAを加えランタンの不足当量分離を行った．標準試料についても不足当量分離を行い，両者の放射能比 (a_x/a_s) からランタン量を求めたところ，102.6 μg ($M_x = M_s \cdot a_x/a_s$) が得られ，定量可能なことがわかった．そこで，放射化した試料についてランタン担体 100 μg を加え，上記操作により，ランタンの定量を試みたところ，1.4 ppm (文献値 1.2 ± 0.4 ppm [2]) の値を得た．

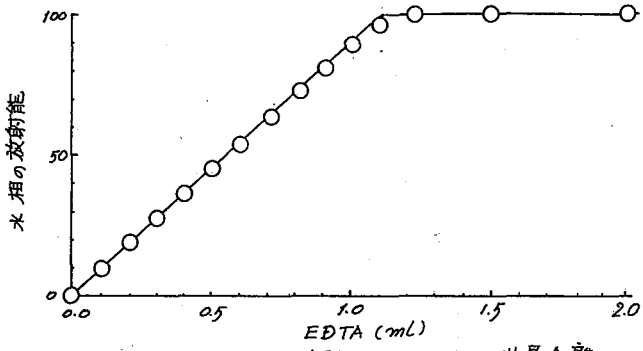


図-1　EDTAによるランタンの不足当量分離

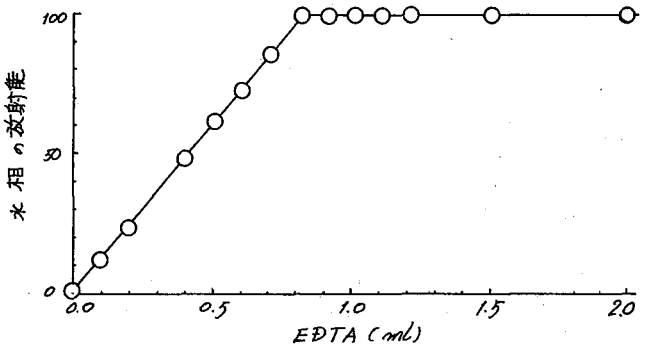


図-2　EDTAによるランタンの逆抽出

参考文献

1) K. Kudo and N. Suzuki , J. Radioanal. Chem., 26 , 327 (1975)

2) E. S. Gladney , Anal. Chim. Acta , 118 , 385 (1980)

1B05　　不足当量法によるオーチャードリーブズ中のモリブデンの定量

（電電公社　茨城研究所）　○重松　俊男　　工藤　洌

1．はじめに

NBS標準試料，オーチャードリーブズ（SRM-1571）中のモリブデンを$^{98}Mo(n,\gamma)^{99}Mo$反応を用いて不足当量分析法の比較法で定量する場合，0.029ppm含まれるウランの（n，f）反応（$^{235}U(n,f)^{99}Mo$）で生成する^{99}Mo量を考慮する必要がある。そこで，日本原子力研究所原子炉，JRR-2気送管（Pn），JRR-3気送管（HP-2）およびJRR-4カドミウムフィルタ装着気送管（Pn-Cd）で両者の反応から生成する^{99}Mo量を評価し，オーチャードリーブズ中のモリブデンを定量したところ，Pn-Cdで照射することにより，$^{235}U(n,f)^{99}Mo$反応の妨害は4％以内であり，無視できることを明らかにした。また，デュアルコンパレータを用い，求めた中性子束密度および中性子束密度分布から計算される$^{235}U(n,f)^{99}Mo$反応の妨害の程度も実験値と比較的よく一致した。なお，モリブデンの不足当量分離には，イオン会合試薬のテトラフェニルアルソニウム・クロリド・塩酸塩（TPA・C）を使用し，溶媒，1，2-ジクロルエタンに抽出する方法を用いた。

2．実験

^{99}Moトレーサ溶液は市販特級品のモリブデン酸アンモニウム（$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$）を精秤し，JRR-2，-3の気送管照射により製造したのち，蒸留水に溶解，希望する濃度に希釈した。TPA・Cは精秤後蒸留水に溶解した。

モリブデンの不足当量分離

塩酸溶液からモリブデンを抽出する場合の最適領域を不足一定量のTPA・Cを用いて検討した（一部酢酸緩衝溶液を使用）。pHを調整する場合には希アンモニア水を使用した。その結果，最適抽出領域として6N-8.4N塩酸々性溶液およびpH1.6-2.7の領域を得た。また，6N塩酸およびpH2.1の溶液で，不足当量抽出のモリブデン担体量依存性について検討した結果を図1に示す。いずれも2.3×10^{-5} molのTPA・Cを加えているが，抽出相の^{99}Moの計数率は，モリブデン担体量の増加にもかゝわらず一定であり，この条件で不足一定量のモリブデンを分離することが可能であることを示している。

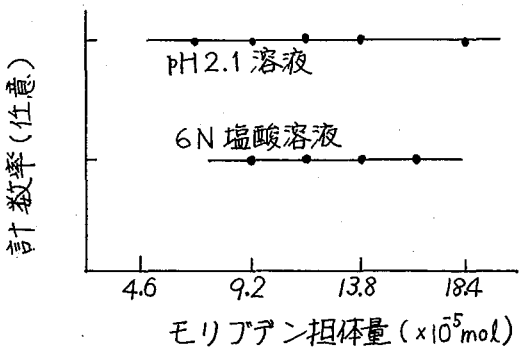


図1　モリブデン抽出の担体量依存性

不足当量抽出での共存塩類，共存イオンの影響をpH 2.1の溶液で検討した。その結果，10^{-4} molのI^-，Br^-，F^-，SO_4^{2-}，EDTA，アスコルビン酸，100 μg のCu^{2+}，Ni^{2+}，Fe^{3+}，SiO_3^{2-}，WO_4^{2-}が共存しても，モリブデンの不足当量抽出の妨害にならないこと，10^{-4} molのClO_4^-，NO_3^-が共存した場合，85-88％に抽出が減少することがわかった。また，PO_4^{3-}，$PMo_{12}O_{24}^{3-}$は8.4N・HCl-0.6

N・$HClO_4$溶液からのMIBK抽出，蒸留水での逆抽出によりモリブデンと分離した。

$^{235}U(n, f)^{99}Mo$反応での^{99}Mo生成量

同量のモリブデンとウランを同時に照射し，実験により$^{98}Mo(n, \gamma)^{99}Mo$ …(1)，$^{235}U(n, f)^{99}Mo$ …(2)，の反応で生成する^{99}Mo生成量を求めた。(2)の反応で生成する^{99}Mo量は，(1)の反応で生成する^{99}Mo量を1とすれば，Pn，HP-2，Pn-Cdでそれぞれ，2.0，2.0，0.4であり，Pn，HP-2では，(1)の反応の2倍の^{99}Moが生成することがわかった。

表1 Φ_{th}，Fの値

気送管	Φ_{th} (n/cm²·sec)	F
Pn	4.76×10^{13}	1.98×10^{-2}
HP-2	1.66×10^{13}	1.50×10^{-2}
Pn-Cd	1.62×10^{12}	0.632

一方，AuおよびSc（あるいはU）を使用し，デュアルコンパレータ法で求めた熱中性子束密度（Φ_{th}）とF（Φ_{epi}/Φ_{th}，Φ_{epi}；エピサーマル中性子束密度）の値（表1）から，$^{98}Mo(n, \gamma)^{99}Mo$反応（$\sigma$ = 0.13バーン，I_0 = 6.6バーン[1]）で生成する^{99}Mo量および$^{235}U(n, f)^{99}Mo$反応（σ = 582バーン，I_0 = 275バーン[2]，^{99}Moのフィッション収率 = 6.06）で生成する^{99}Mo量を算出した。その結果，(2)の反応で生成する^{99}Mo量はウランとモリブデン量を等しくし，(1)の反応で生成する^{99}Mo量を1とすれば，Pn，HP-2，Pn-Cdでそれぞれ，1.7，1.9，0.2となり，実験値と比較的よく一致した。

オーチャードリーブズ中のモリブデンの定量

試料のオーチャードリーブズはNBSの勧告[3]に従って前処理した。その0.3-0.5 gを精秤後，ポリエチレンシームに封入した。照射はJRR-4のカドミウムフィルタ装着気送管で10分行なった。標準試料は約10 mgのモリブデン酸アンモニウムを精秤し使用した。照射試料は，過塩素酸-硝酸（1：4）に溶解後，過塩素酸の白煙があがるまで静かに加熱した。その後濃塩酸7 mlを加え，蒸留水で10 mlにしたのち，MIBK 10 mlを添加し抽出，有機相から蒸留水10 mlでモリブデンを逆抽出した。水相のpHを2.1に調整したのち，不足当量のTPA・Cおよび溶媒の1，2-ジクロルエタンを加えてモリブデンを抽出し，有機相の一定量を正確に分取し放射能測定を行なった。

定量結果を表2に示す。得られたモリブデン濃度は0.31 ppmであった。したがって，オーチャードリーブズ中のモリブデン濃度に対するウラン濃度の比は0.1（0.029／0.31）以下であり，モリブデンの定量値に対する$^{235}U(n, f)^{99}Mo$反応からの妨害は，Pn-Cdでの実験結果から，4％以下で無視できた。得られた定量値はNBSの保証値と一致した。

表3 モリブデンの定量結果

試料	Mo濃度
1	0.31 ppm
2	0.32 〃
3	0.31 〃
NBS保証値[3]	0.3 〃

参考文献

1) 米沢，重松，工藤，第24回放射化学討論会要旨集，P304（1980）.
2) G. Erdtman, Neutron Activation Tables, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
3) NBS Certificate of Analysis, Orchard Leaves (SRM-1571), NBS, Washington D.C. August, 1977.

1B06　二酸化スズによるフッ素の不足当量分離

（電電公社茨城研究所）　○廣野弘二，工藤　列，小林健二

1 はじめに

放射化分析法で酸素を高感度で定量するには，酸素の核反応で生成する^{18}Fの化学分離が必要である．これまで，二酸化スズを無機イオン交換体に用いたフッ素の分離法を検討してきたが，今回は二酸化スズを用いたバッチ法およびカラム法でのフッ素の不足当量分離について検討した。その結果について報告するとともに，シリコン中の酸素の定量へ応用した例について述べる。

2 実験

(1) SnO_2 ；SnO_2は，$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ より調製し，粒径80－200 meshのものを用いた。

(2) バッチ法 ；ポリエチレンの容器（50 ml）に SnO_2 0.1～1.0 gと NaFの 1 M-HNO_3溶液を加え，シェーカーで振とう後，SnO_2を遠心分離した．加えた SnO_2 は，あらかじめ 1 M-HNO_3 20 mlで処理した．

(3) カラム法 ；SnO_2 2 gをポリプロピレンのカラムに充填し，1 M-HNO_3 20 mlで前処理した。これに，NaFの 1 M-HNO_3溶液を流速 2 ml/minで流し，Fを吸着した。

(4) 放射能測定 ；NaI(Tl) 検出器またはGe(Li) 検出器を用いて行なった。

3 結果

(1) バッチ法でのFの不足当量分離

図-1に，SnO_2を 1.0 g とF担体量を 100 mgとした場合の振とう時間(t)とF吸着量(Ca)の関係を示す．図に示したように，振とう時間が30分以上で吸着量は一定となった．そこで振とう時間を30～40分として，以下の実験を行なった．

図-2に，F担体量を 100 mgとした時の，添加する SnO_2量とF吸着量の関係を示す．Fの吸着量は SnO_2 量に比例し，その傾きは 20.5 mgF/g SnO_2 であった。これより，バッチ法でのFの不足当量分離が可能となった．そこで，SnO_2を 1.0 g，0.5 g，0.2 g とした場合の，

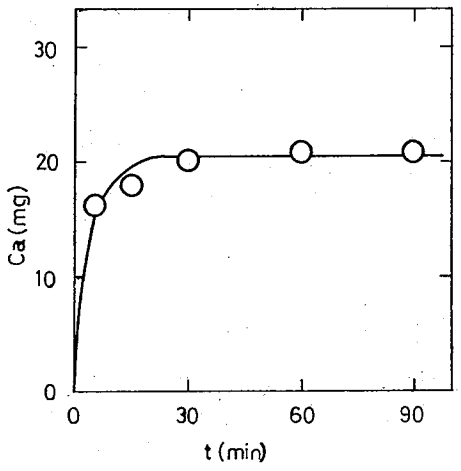


図1 振とう時間の影響

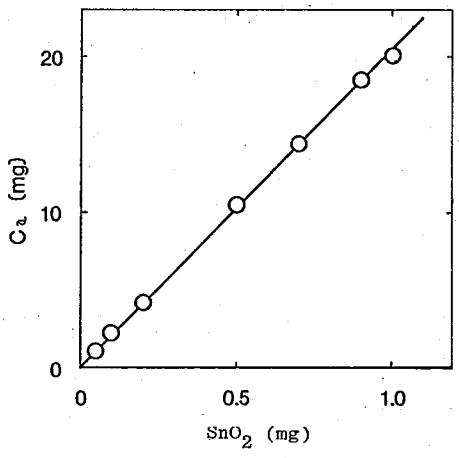


図2 SnO_2量の影響

Fの担体量（C_0）と吸着量の関係を調べた。結果を図-3に示す。いずれの場合も，担体量が80 mg以上で吸着量は一定となり，Fの不足当量分離が可能である。なお，吸着量が一定である領域でのFの吸着容量は 20.5 mg F/g SnO_2 であった。

(2) カラム法でのFの不足当量分離

図-4に，カラム法でのF担体量とF吸着量の関係を示す。図に示したように，担体量が170 mg以上で吸着量は一定となり，カラム法でもFの不足当量分離が可能なことがわかる。また，この場合の吸着容量を求めたところ，20.5 mg F / g SnO_2となり，バッチ法での値と一致した。

(3) フルオロケイ酸の分離

シリコン中の酸素を化学分離法により定量する場合 酸素の核反応で生成した^{18}Fはシリコンと反応して SiF_6^{2-}を生成する。そこで，SnO_2 による SiF_6^{2-}の分離を検討した。その結果，バッチ法およびカラム法のいずれでも，SiF_6^{2-} の不足当量分離が可能となった。

(4) シリコン中の酸素の定量

本法を原子炉利用によるシリコン中の酸素の定量に応用した。結果を表-1に示す。バッチ法，カラム法ともに同じ値が得られ，非破壊法の結果とも一致した。

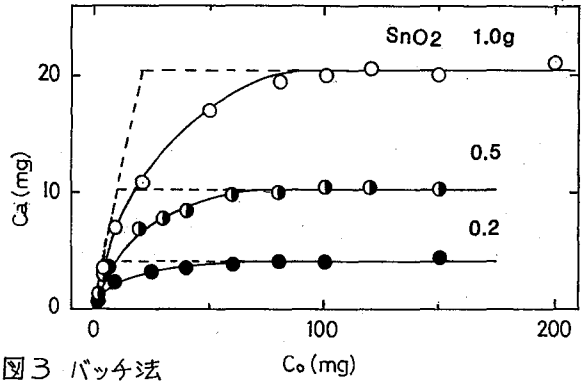


図3 バッチ法

表1. シリコン中の酸素の定量

(ppm)

本法		非破壊法*
バッチ法	カラム法	
28	28	26

* H.Yonezawa et al., J. Radioanal. Chem. (in press)

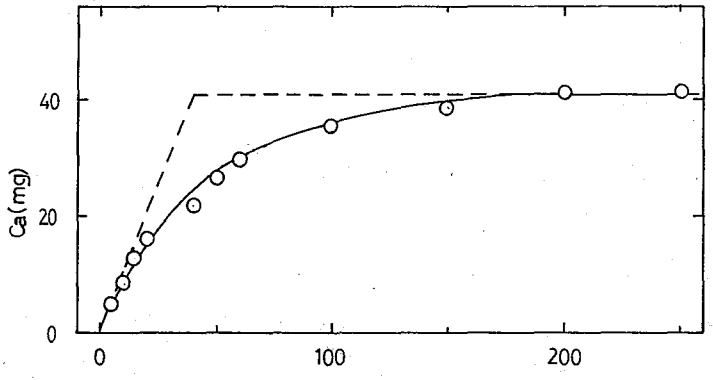


図4 カラム法

1B07　放射性同位体を用いる金属錯化容量の定量法

（九大理）　大崎進，○萬年直志，高島良正

金属錯化容量は、水中においてその形態や種類を問わず金属を錯体化し得る配位子の総量であり、天然水中における金属の溶存状態を考える場合に有用な知見を与えるものの一つである。その定量法としては、生成した錯体を定量して求める方法と、錯体を生成しなかった遊離の金属を定量して求める方法に大別され、また使用される金属は一般にはCu(II)であるが、Co(II)などの他の金属も用いられる。我々は、Coの放射性同位体である^{57}Coを用いて後者に属する定量法を検討したので報告する。

試料10mlを25mlのポリプロピレン試験管にとり、酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えてpHを一定にし、次に^{57}Coを含むCo溶液を順次量を増加させて添加した。振りまぜて、錯体生成を完全に行なわせるため1日放置した後、過剰のCoを1-ニトロソ-2-ナフトール溶液で5mlのベンゼン中に抽出し、その2mlをとってウェル型のシンチレーションカウンターで測定した。

初めに既知量のEDTA，DCTA（1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸）を添加する実験を行ない、その後河川水の定量を行なった。

放射能の測定値を添加した^{57}Coを含むCo溶液の総量に対してプロットしたグラフについて次の式を用いて解析した。ただし簡単にするために1対1錯体として考えることにした。EDTA，DCTAはこの条件に合致している。

金属：M，抽出試薬：E，配位子：L，金属の総濃度（添加濃度）：M_0，配位子の総濃度：L_0，副反応係数：α，抽出定数：K_D，金属と配位子との安定度定数：βとおくと、

$$M_0=[M]+[ML]+[ME_n],\quad L_0=[L']+[ML]\quad (L':ML\text{以外のLの化合物の濃度})$$

$$K_D=\frac{[ME_n]}{[M]},\quad \beta=\frac{[ML]}{[M][L]}$$

主反応をMとEとの反応、副反応をMとL，LとHとの反応として式を作り、変形すると、

$$[ME_n]^2\frac{\beta}{\alpha_{L(H)}}+[ME_n]\left\{1+\frac{\beta}{\alpha_{L(H)}}(L_0-M_0)+K_D\right\}-K_DM_0=0$$

ここで条件安定度定数：β'とおき、$K_D\gg1$を考慮すると、

$$[ME_n]^2\beta'+[ME_n]\{\beta'(L_0-M_0)+K_D\}-K_DM_0=0$$

純水の場合には、$L_0=0$，$M_0=[M]+[ME_n]$なので、$K_D\gg1$を考慮して、$[ME_n]=M_0$となる。

初期条件を求めると、$L_0=L'$より$[ME_n]=\dfrac{K_D}{1+\beta'L_0+K_D}M_0$となる。

これらの式において、測定された放射能の値と$[ME_n]$が比例している。未知数はβ'，L_0，K_Dであり、L_0と当量のCo溶液のモル濃度が金属錯化容量に相当する。各々の値は、まず初期条件の傾きから仮の値を決め、それを基に反復代入法によって求めた。これによって、金属錯化容量の定量だけでなく、生成した錯体の条件安定度定数の推定も試みることがで

きた。

既知量のＥＤＴＡ，ＤＣＴＡを添加した実験を上記の方法で解析すると、ＥＤＴＡの場合に金属錯化容量が 5.0×10^{-7}(mol/ℓ)(理論値と一致)，$\log\beta'=11.3$（文献値 $\log\beta'=11.5$)、ＤＣＴＡの場合に金属錯化容量が 4.6×10^{-7}(mol/ℓ)(理論値 5.0×10^{-7}(mol/ℓ))，$\log\beta'=11.1$（文献値 $\log\beta'=12.7$）となり、添加量とほぼ当量の金属錯化容量と、文献値にほぼ近い条件安定度定数が得られた。図１，２にそれらのグラフを示した。続いて福岡市東区の宇美川下流で採取した河川水について実験，解析を行ない、その金属錯化容量として 1.6×10^{-7}(mol/ℓ)、生成した錯体の見かけの平均条件安定度定数として $\log\beta'=11.1$ という値を得た。この場合のグラフは図３に示した。

本法で用いた式に基づいて理論曲線を書いてみると、抽出定数に対して条件安定度定数が 10^{-1}～10^{2}倍以外の範囲ではグラフが直線となって解析が不可能である。しかも、実際に天然水の試料中で生成する錯体は１種類ではなく、その上１対１錯体とは限らない。従って本法で定量された金属錯化容量は、平均して抽出定数の 10^{-1}～10^{2}倍の見かけの条件安定度定数をもつ配位子の金属錯化容量であると思われる。

また、抽出定数を変化させることによって、種々の見かけの平均条件安定度定数をもつ配位子の金属錯化容量の定量が可能となるが、溶媒抽出法では限界があるので、現在イオン交換法などを検討中である。

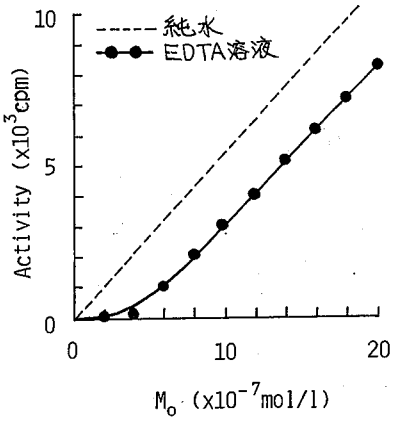


図１．ＥＤＴＡ濃度 5.0×10^{-7}(mol/ℓ)溶液における M_0 に対する有機相の放射能の変化

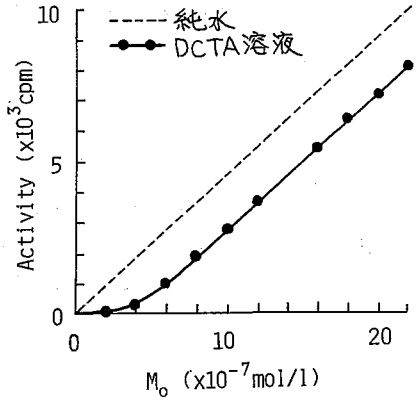


図２．ＤＣＴＡ濃度 5.0×10^{-7}(mol/ℓ)溶液における M_0 に対する有機相の放射能の変化

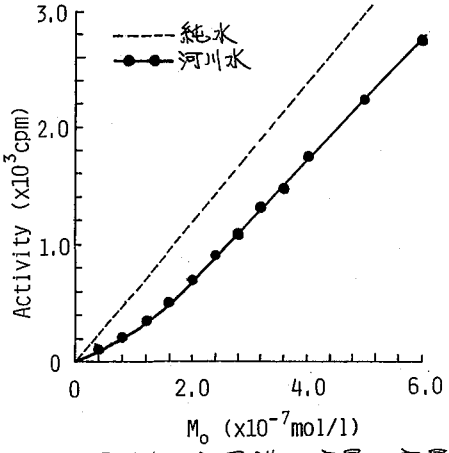


図３．河川水の金属錯化容量の定量

1B08

濃縮同位体を利用する安定同位体希釈放射化分析

東北大・核理研　○榊本和義・八木益男

I. はじめに

一般に放射化分析は標準試料と分析試料を同時に放射化し，定量目的元素に起因する放射性同位体の生成放射能強度比から定量する，いわゆる比較法でおこなわれている。この方法は正確に濃度の決定された標準試料を必要とし，標準試料自体の誤差が分析値に大きく影響する。

一方，多くの元素においては放射化に際し，同一元素中の数種の同位体からそれぞれ異なる放射性同位体が生成する場合がある。そのような元素においては標準試料を用いずに，あらかじめ目的元素の濃縮同位体を試料に一定量スパイクしたのちに放射化し，2種の放射性同位体の生成比の変化からそれを定量するという同位体希釈放射化分析法を適用することが可能である。そこで本研究においては，この分析法の適用について基礎的な検討を試みたのでそれについて述べる。

II. 原理

亜鉛の光量子放射化分析を例に本法の原理を記す。

亜鉛は安定同位体として質量数64, 66, 67, 68および70のものがあり，このうち光核反応により^{66}Znから^{65}Zn，また^{68}Znから^{67}Cuなどが生成する。そこで，試料および^{68}Zn濃縮同位体をあらかじめスパイクした試料を同時に放射化すれば，以下のような関係式が導かれる。

未知量x μgの亜鉛を含む試料中の^{66}Znは$(x\theta_{66}/A)$ μmol…①，^{68}Znは$(x\theta_{68}/A)$ μmol…②存在し，^{68}Zn濃縮同位体y μgを加えた同位体希釈試料中の^{66}Znは$[(x\theta_{66}/A)+(y\theta^*_{66}/A^*)]$ μmol…③ ^{68}Znは$[(x\theta_{68}/A)+(y\theta^*_{68}/A^*)]$ μmol…④ 存在することになる。ここで，A, A^*は天然亜鉛と濃縮亜鉛の原子量，θ_{66}, θ_{68}は天然亜鉛中の^{66}Znと^{68}Znの存在比，$\theta^*_{66}, \theta^*_{68}$は濃縮亜鉛中の$^{66}Zn$と$^{68}Zn$の存在比をそれぞれ表わす。それぞれを同時に放射化すると^{66}Znおよび^{68}Znから生成する^{65}Znと^{67}Cuの生成比はそれぞれの親核の存在量の比に比例するから，試料および同位体希釈試料での^{65}Znと^{67}Cuの生成比をRおよびR'とすると，①～④を使って

$$\frac{R'}{R}=\left(\frac{\frac{x\theta_{66}}{A}+\frac{y\theta^*_{66}}{A^*}}{\frac{x\theta_{68}}{A}+\frac{y\theta^*_{68}}{A^*}}\right)\Bigg/\left(\frac{\frac{x\theta_{66}}{A}}{\frac{x\theta_{68}}{A}}\right) \quad \cdots\cdots ⑤$$

となり，更に

$$(R'/R)=1+(A/A^*)(\theta^*_{66}/\theta_{66})(y/x)\Big/1+(A/A^*)(\theta^*_{68}/\theta_{68})(y/x) \quad \cdots\cdots ⑥$$

という関係式が導かれる。⑥式より未知量xは

$$x=y\cdot\left(\frac{A}{A^*}\right)\cdot\frac{(R'/R)(\theta^*_{68}/\theta_{68})-(\theta^*_{66}/\theta_{66})}{1-(R'/R)} \quad \cdots\cdots ⑦$$

で与えられる。ここで，(A/A^*)，$(\theta^*_{68}/\theta_{68})$および$(\theta^*_{66}/\theta_{66})$は定数であり，また濃縮同位体のスパイク量$y$は既知であるから，未知量$x$は$R$および$R'$を測定することにより求められることになる。$R$および$R'$は$^{65}Zn$と$^{67}Cu$の$\gamma$線ピーク面積比を求めれば良く，以上の原理によって目的元素亜鉛の定量はいたって簡単に実施できることになる。

Ⅲ. 本法の特徴

前述の原理から，本法の特徴として次のことがあげられる。

① 標準試料を必要とせず，二種の放射性同位体の生成比から目的元素の定量を行なうことができる。

② 生成比は照射線量率に依存しないため，線量補正が不要である。

③ 試料そのものに同位体希釈を行なうため，マトリックスの影響が無視できる。

④ 一般の同位体希釈法は同位体平衡に達していることが前提条件であるが，本法は核反応を基礎にしているため単に物理的に均一に混合されていれば良く，その化学状態は問題とならない。

⑤ 放射化分析法全般に適用でき広い応用がはかられる。

Ⅳ. 基礎検討

本法を光量子放射化分析に応用した場合は Ca, Ti, Zn および Ce など10数元素への適用が考えられる。そこで基礎検討は亜鉛について試みることにした。亜鉛では，$^{68}Zn(\gamma,p)^{67}Cu$ $^{66}Zn(\gamma,n)^{65}Zn$，$^{64}Zn(\gamma,2n)^{62}Zn$，$^{64}Zn(\gamma,n)^{63}Zn$ および $^{70}Zn(\gamma,n)^{69m}Zn$ 反応などが生起する。そこで，Zn の標準溶液と標準溶液の一定量に ^{68}Zn 濃縮同位体溶液をスパイクしたものとを調製し，それぞれを ろ紙にしみこませ乾燥後一部をとって 30MeV 制動輻射で1時間照射し亜鉛の定量を行なった。標準溶液のみを含む試料3ケとスパイクした試料3ケについて ^{67}Cu の 185 keV γ線ピーク面積に対する ^{65}Zn の 1116 keV γ線ピーク面積および ^{62}Zn の 597 keV γ線ピーク面積の比を求め，前述の式に代入すると，亜鉛の量 399.2 μg に対し，^{65}Zn との比では 402±22μg，^{62}Zn との比では 395±21μg といずれも良い一致を示し，本法が十分な正確さを有していることが確かめられた。

本法の精度、正確さの向上には，条件として，用いる濃縮同位体の同位体存在比が正確であること，その化学組成がはっきりしていること，秤量は正確に行なうことがあげられ，また2種の放射性同位体が十分な感度で測定できることがあげられる。天然物の分析では最後の条件がマトリックス放射能のためむずかしくなる場合も考えられ，スパイク後，照射前または照射後に化学分離を施こす必要が生じることもあると考えられる。しかし，その場合にも完全回収や化学収率の補正は全く不要で単純な化学分離法で解決されうる。

以上のように，本法は照射線量の補正や標準試料を必要とせず，生成放射能強度比の変化のみから目的元素を定量できるため，放射化分析の簡便化を図ることができる。本法は光量子放射化のみならず中性子放射化や荷電粒子放射化などにも適用可能であるため，今後一層広範な応用を検討する予定である。

1B09

半導体ケイ素中の窒素にたいする赤外分析用較正曲線の荷電粒子放射化分析による決定

信越半導体(株)　°桝井　積，　村岡正三
理　研　　野崎　正

〔目的〕最近，窒素ドープした半導体ケイ素の有用性について報告[1]があり，極微量窒素の（ppb量）単結晶シリコンに対する影響について調べられている。極微量窒素の定量分析手段として荷電粒子放射化分析法[2]が知られている。一方，フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により結晶中窒素の吸収ピークが検出されたので，荷電粒子放射化分析値をもとに，より簡便な赤外吸収法の較正曲線を作製した。

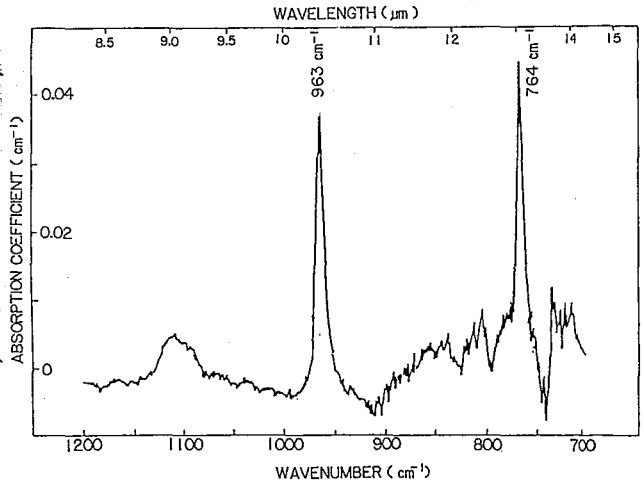
〔方法〕試料作製，窒素ドープ単結晶はArにN_2を混ぜた雰囲気中と融帯に窒化ケイ素を加えた浮融帯法（FZ）により製作した。

赤外吸収　試料の厚さは10mmであり，表裏面とも鏡面仕上げである。
測定はDIGILAB社製（FTIR）を用い，分解能1cm^{-1}，積算回数300回，窒素ドープしていない結晶をリファレンスとするダブルビーム法で行った。赤外光のビーム径は10φである。測定は常温で行い，吸収量はピークの高さから求めた。焦点距離1mの分散型赤外分光器でも測定したが，窒素によるピークは検出されなかった。

荷電粒子放射化分析　分析は$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$反応を用い生成した^{11}Cを化学分離して行った。
理研のサイクロトロンにより13MeVに加速した陽子でケイ素試料（20mm×20mm×1mm）を照射（3uA程度，20分）後，試料表面をHF－HNO_3により約20μmエッチした。この試料を密封系中でHF－HNO_3－KIO_4により分解し，^{11}Cを担体とともに$^{11}CO_2$として，この気体を$Li_2{}^{11}CO_3$の沈殿として捕集した。ウェル型シンチレーターにより^{11}Cの消滅輻射線を測定し，その減衰曲線を得た。担体回収率はLi_2CO_3を乾燥後秤量して求めた。放射化標準試料として20μmのアルミ箔で包んだ粉末状窒化ケイ素を使用した。

〔結果考察〕第1図に赤外吸収スペクトルを示す。963cm^{-1}と764cm^{-1}の鋭いピークが窒素による吸収である。1110cm^{-1}付近のピークは格子間酸素による吸収である。この試料には窒素が40ppbwt（窒素の場合/ppmwt＝9.9×10^{16}atm/cm^3/ppmwt＝2ppma）　酸素が100ppbwt含まれている。赤外吸収法のシリコン中の窒素に対する感度は酸素に比べ高い。第2図に荷電粒子放射化分析により得られた半導体ケイ素中の窒素に対する赤外分析用較正曲線を示す。放射化分析は含有量が少いので分離した試料の統計誤差を少くすることが困難であった。エラー・バーはほぼこの統計誤差に基く誤差であり，極微量を扱うため実験には慎重を要した。赤外吸収測定はノイズが多いためベースラインの引き方に誤差が生じる。得られた較正曲線の

Fig 1.　I-R ABSORPTION OF NITROGEN IN SILICON CRYSTALS



不確定性は傾きにして20%以内である。

〔応用例〕単結晶シリコン中の窒素濃度分析が必要な例として，第3図に窒素ドープした単結晶シリコン（N-doped FZ）の熱処理による転位の発生状態をX線トポグラフにより示す。窒素ドープなしでFZで作製した結晶と，現在，LSIに使用中の石英るつぼから引き上げる方法（CZ）で作製した結晶を比較として示す。窒素ドープFZは熱処理により転位が発生しにくく，通常のCZ結晶より熱処理に強い性質を持っている。その他，含有酸素量を少くするため窒化膜を付けたるつぼから単結晶を引き上げる場合[3]，溶け込む窒素量を測定する等，この較正曲線は単結晶シリコン中に含まれる窒素濃度分析に重要な手段となる。

1). T.Nozaki,Y.Yatsurugi,N.Akiyama, J.Radioanal.Chem., 4 (1970) p.87

2). T.Abe,K.Kikuchi,S.Shirai,S.Muraoka Semiconductor Silicon 1981, p.54 edited by H.R.Huff,R.J.Kriegler and Y.Takeishi (Electrochem. Soc., Pennington, 1981)

3). M.Watanabe,T.Usami,H.Muraoka,S.Matsuo, Y.Imanishi and H.Nagashima Semiconductor Silicon 1981, p.126

Fig 2. Caliblation Curve

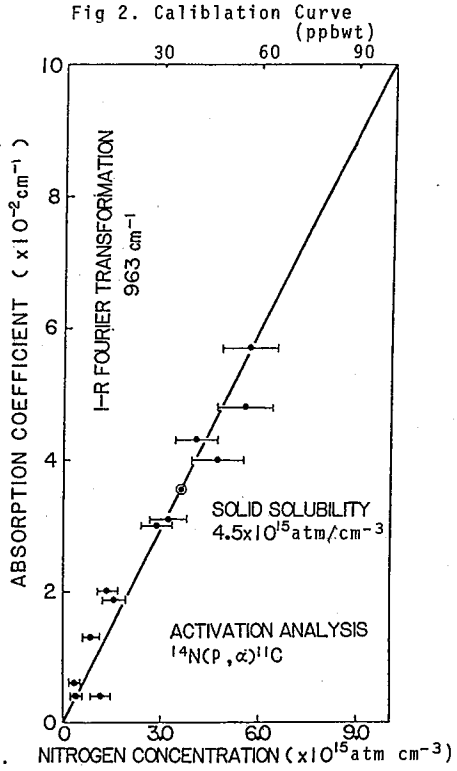
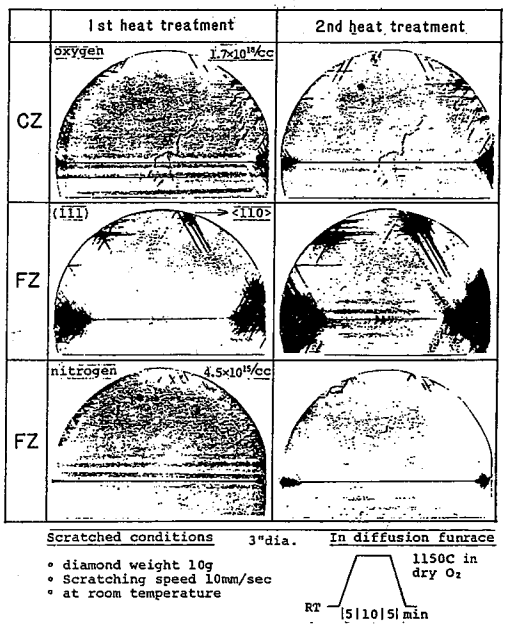


Fig 3. Annealing Effect

EFFECTS OF NITROGEN ON DISLOCATION NUCLEATION AND MOVEMENT IN SILICON



1B10　熱中性子および熱外中性子放射化分析における二、三の問題点と考察

（明大農）○塚田正道，（都立大理）堀内公子，中原弘道，
（北里大衛生）村上悠紀雄．

未知試料を多数の比較標準試料と同時に原子炉内で放射化する熱中性子放射化分析は、放射化分析法として最も一般的に行なわれているが、演者等は過去に、Cd-filterを使用して、熱外中性子放射化分析法と、この熱中性子放射化分析法を多種類の多元素同時定量用標準試料を対象にして比較検討した。その結果、熱外中性子を利用することによって分析感度および精度の高められた元素として、岩石試料では As, Ba, Sb, Se, U、植物、動物組織試料では As, Br, Sb, U などが確認できた。一方、比較的軽い元素である Al, Mg, V, Mn などの元素は、(n, p) 反応の影響を強くうけるために、普通の炉中性子を利用する放射化分析においても、必ずしも正しい値を与えない。そこで、岩石試料のように Si, Al, Mg などの含有量の多い試料を照射する場合の (n, p) 反応の影響の度合いを調べたので報告する。

次に、熱外中性子放射化分析法で利用される (n, γ) 反応の共鳴積分 (I_0) は、厳密に言うならば、原子炉内の照射位置での中性子が $1/E$ を示す場合にのみ使用できる。一般には理想的な熱外中性子スペクトルからずれていて、$\phi(E) = \phi \cdot 1eV^{\alpha}/E^{1+\alpha}$ と表わされるため、これを考慮した共鳴積分は α の関数として $I_0(\alpha) = \int_{E_{cd}}^{\infty} \sigma(E) \cdot 1eV^{\alpha}/E^{1+\alpha}\, dE$ と表わされる。

従って多数の標準試料を用いる比較法で分析を行う場合には影響が少ないと考えられるが、単一標準法を試みる場合には、照射位置での α の値を知る必要があるし、また、共鳴積分 I_0 を正確に求めるためにも、α の値が問題になるのでこれについて検討してみた。

実験方法　［照射］：立教大学原子力研究所 TRIGA MARK II Reactor，RSR 照射孔（熱中性子束 $= 5 \times 10^{11}\ n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$），短寿命核種 — 5 ~ 10 分間照射，中寿命、長寿命核種 — 6 ~ 24 時間照射，［γ 線測定］：Ge(Li) 半導体検出器（50 cc 容量）— 4096 チャンネル波高分析器、及び、Ge(Li) 半導体検出器（40 cc 容量）— 2048 チャンネル波高分析器
［試料］：各元素溶液を調製し、ロ紙上にスポット、乾燥後ポリエチレン袋に二重封入した。Mg については MgO を粉末のまま秤量し、二重封入した。(n, p) 反応の割合を調べるためには、一回（5 分または 10 分間）の照射に Al（高純度 Al 箔、約 7 mg），Mg（MgO，約 100 mg），Si（SiO_2，Spectrographically Standardised，約 200 mg）を用いた。水溶液として調製した比較標準試料 Au（約 5 μg），Al（約 160 μg）は上記のようにロ紙上にスポットして用いた。なお、熱外中性子照射を行う場合は、試料を厚さ 1 mm の Cd-キャプセル中に入れた。

結果と考察 —（n, p）反応による妨害に関して —

表 1 に ^{28}Al，^{27}Mg に対する ^{28}Si，^{27}Al の影響を示した。

表 1．(n, p) 反応による影響

核種	妨害反応	しきい値	等量の生成核種放射能を与える重量比	
$^{26}Mg(n,\gamma)^{27}Mg$	$^{27}Al(n,p)^{27}Mg$	$E_n > 2.5$ MeV	Cd なし	Al/Mg = 6.85
			Cd あり	Al/Mg = 0.20
$^{27}Al(n,\gamma)^{28}Al$	$^{28}Si(n,p)^{28}Al$	$E_n > 4.6$ MeV	Cd なし	Si/Al = 351

Cd あり　Si/Al = 11.4

但し、原子炉中性子スペクトル $\phi_{th}/\phi_{epi} = 24.5$ ($R_{Cd}(Au) = 2.55$)

$\int \phi_f(E)\,dE/\phi_{epi} = 3.64 \cdots E_n > 2.5\,MeV$, $= 2.62 \cdots E_n > 4.6\,MeV$

上記の表で、Al の含有量は Mg に対して特に大きく影響を与えていることがわかる。

— α の決定に関して —

α の値を求めるために De CORTE 等[1] は RYVES[2] の方法を改良し、次のような式を提唱している。

$$\frac{(R_{Cd}-1)_2}{(R_{Cd}-1)_1} = \frac{[(I_0/\sigma_0)_1 - 0.426](E_{r,1})^{-\alpha} + 0.426/(2\alpha+1)E_{Cd}^{\alpha}}{[(I_0/\sigma_0)_2 - 0.426](E_{r,1})^{-\alpha} + 0.426/(2\alpha+1)E_{Cd}^{\alpha}}$$

ここで、Er : Effective resonance energy[3] , $E_{Cd} = 0.55$

上の式の α 依存性を調べると $1/(R_{Cd}-1) = C \cdot g(\alpha)$ と表わせ、$g(\alpha)$ は $\alpha = 0 \sim 0.15$ の範囲で $g(\alpha) = b \cdot \exp(a\alpha)$ と近似できた。

従って $\dfrac{(R_{Cd}-1)_2}{(R_{Cd}-1)_1} = \dfrac{b_1}{b_2} \cdot \exp[(a_1 - a_2)\alpha]$ で示され、$\alpha = \dfrac{\ln\left[\dfrac{(R_{Cd}-1)_2}{(R_{Cd}-1)_1} \cdot \dfrac{b_2}{b_1}\right]}{a_1 - a_2}$ となる。

Resonance Detector の $g(\alpha)$ の関数をプロットして定数 a 及び b を求めることによって、測定された R_{Cd} から α を求めることができる。

Au について $I_0/\sigma_0 = 15.78$
Mn について $I_0/\sigma_0 = 1.05$
を使用した場合、立教炉の RSR. No.1 孔での値は $\alpha = 0.047$ であった。

$\alpha = 0.047$ の値と実験から得られた R_{Cd} 値から、逆に各標的核種の I_0/σ_0 を求めて文献値[4] と比較した場合を表2に示した。

表2. $(I_0/\sigma_0)_{lit}$ と $(I_0/\sigma_0)_{obs.}$ の比較

核種	$(I_0/\sigma_0)_{lit}$[4]	$(I_0/\sigma_0)_{obs.}$	誤差範囲
^{26}Mg	0.654	0.61	0.73 ~ 0.53
^{27}Al	0.733	0.62	0.69 ~ 0.57
^{45}Sc	0.80 (0.49)	1.10	1.14 ~ 1.07
^{51}V	0.59	0.53	0.56 ~ 0.50
^{50}Cr	0.76 (0.48)	0.81	0.95 ~ 0.71
^{55}Mn	1.05	1.05	1.13 ~ 0.98
^{59}Co	2.03	2.70	2.99 ~ 2.45
^{85}Rb	18.9 (16.3)	26.6	36.8 ~ 20.9
^{133}Cs	17.6	17.1	17.8 ~ 16.5
^{140}Ce	0.86 (0.75)	1.21	1.26 ~ 1.17
^{159}Tb	20.9	21.4	22.0 ~ 20.7
^{181}Ta	33.8	32.1	33.5 ~ 30.7
^{232}Th	9.78 (11.6)	7.87	9.21 ~ 6.87

Sc, Co, Ce の文献値と実測値は、くいちがっている。今後、更に精度よく I_0/σ_0 を求め、単一標準法を確立してゆくための基礎データーとして役立ててゆきたい。

1). F. De CORTE, et al J. Radioanal. Chem., 52 (1979) 305.

2). T. B. RYVES, Metrologia, 5 (1969) 119.

3). L. MOENS, et al. J. Radioanal Chem., 52 (1979) 379.

4). G. ERDTMANN, "Neutron Activation Tables" Verlag Chemie, Weinheim (1976)

1B11

多摩川水系における微量元素の分布

（武工大・原研）平井昭司

はじめに

多摩川水系の上流は奥多摩地域であり，ここから発した水は東京湾に注ぎ，昔から都民の水源として欠かせない河川となっている。近年都市化が段々と郊外まで進み，上流地域にも生活排水等の影響が出始め，一部には環境破壊も起っている。また環境破壊が起っている故，環境保全の声も高まりつつある。本研究は，多摩川水系の水質調査・分析を目的とし，中性子放射化分析法（INAA）により微量元素の分析を行った。本法は採水した試水を，何ら前処理操作を加えずに直接原子炉で照射し，γ線測定する方法である。

採水

採水場所は図1に示す。一回の採水は拝島橋を中心に上流域，または下流域に分け，7月から2月に渡り合計5回の採水を行った。試水は約1ℓ採水し，硝酸によりpH 1以下に調製し，持ち帰ったのち分析試料とした。

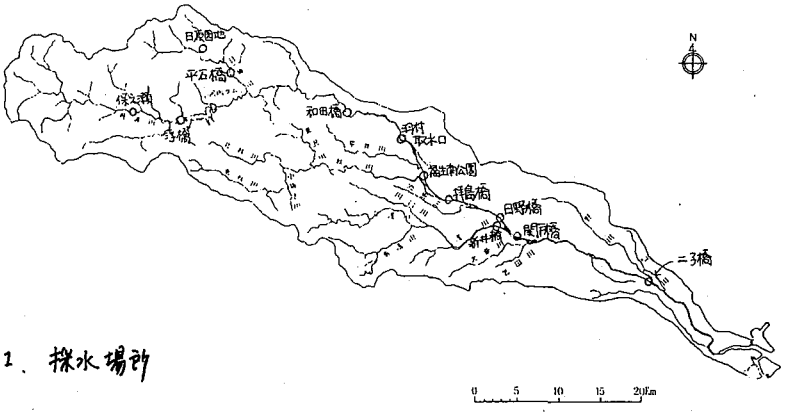


図1．採水場所

照射および測定

試水50mlまたは30mlを細口ポリエチレンビン（100mlまたは50ml）に分取し，フラックスモニタをビンの底に付け，当研究所の原子炉（MITRR）の照射溝（熱中性子束：$7.5\times10^{11}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で一定時間照射した。短寿命核種の測定のために2分間，中・長寿命核種の測定のために断続10時間照射した。冷却後，新しい広口のポリエチレンビンに試水を移し替え，Ge(Li)検出器と4096チャネル波高分析器（GAMAシステム）とでγ線測定を行った。γ線スペクトルの解析は，オンラインミニコンピュータにより行った。

結果

試水により検出された元素は約20数種類近くあった。各採水場所および各時期における試水濃度は表1の通りである。表中Kが全ての試水から検出されたが，数値として示していない。

表1. 多摩川水系における元素濃度

Elements	Sampling	Taba	Ogochi	Nippara	Wada bashi	Hamura	Fussa	Haijima bashi	Hino bashi	Arai bashi	Sekido bashi	Futako bashi
Br (ppb)	80,07-09	3.0	3.4	5.0	7.1	8.1	72	36				
	80,08-15							23	85	140	66	110
	80,10-17	3.6	3.6	3.7	6.5	7.0	74	130				
	80,12-03						42	54	63	230	140	120
	81,02-20	2.7	4.8	1.9	5.5	8.1	130	220				
Mg (ppb)	80,07-09	420	820	460	1100	930	1400	1400				
	80,08-15							1800	3200	3600	3000	3700
	80,10-17	510	700	680	1000	890	2400	2000				
	80,12-03						2300	1700	2400	2900	2800	3700
	81,02-20	620	670	870	940	980	1500	1900				
Mn (ppb)	80,07-09	1.1	1.5	1.6	4.4	4.2	20	9.9				
	80,08-15							9.4	8.8	16	10	25
	80,10-17	1.6	0.74	1.7	2.5	1.6	17	16				
	80,12-03						28	11	17	22	24	33
	81,02-20	0.97	4.4		7.2	4.4	29	30				
Na (ppb)	80,07-09	1700	2300	1400	2400	3400	5900	6100				
	80,08-15							6200	19000	14000	12000	15000
	80,10-17	1900	2000	1500	2500	3500	12000	9600				
	80,12-03						16000	7400	18000	14000	12000	17000
	81,02-20	2100	2000	2000	2800	4000	13000	15000				
V (ppb)	80,07-09	1.2	0.92	0.44	0.68	0.78	2.2	1.0				
	80,08-15							1.1	1.6	2.4	1.9	2.7
	80,10-17	1.2	0.78	0.30	0.43	0.61	1.6	1.0				
	80,12-03						1.2	0.77	1.6	3.4	2.2	3.0
	81,02-20	1.4	0.63	0.32	0.62	0.58	0.96	1.1				
Cl (ppb)	80,07-09	570	880	620	1300	2900	5300	5000				
	80,08-15							5200	16000	13000	11000	14000
	80,10-17	830	720	610	1200	2800	9700	8700				
	80,12-03						13000	6900	14000	12000	11000	15000
	81,02-20	900	670	820	1500	3200	12000	15000				
Al (ppb)	80,07-09	65	27	73	110	130	420	65				
	80,08-15							68	56	120	100	270
	80,10-17	57	18	37	34	31	160	110				
	80,12-03						140	160	160	41	360	540
	81,02-20	62	28	15	64	73	160	150				
Ca (ppb)	80,07-09											
	80,08-15							12000	15000	12000	13000	16000
	80,10-17	3900	6100	11000	11000	9900	17000	16000				
	80,12-03						18000	12000	17000	12000	12000	16000
	81,02-20											

Elements	Sampling	Taba	Ogochi	Nippara	Wada bashi	Hamura	Fussa	Haijima bashi	Hino bashi	Arai bashi	Sekido bashi	Futako bashi
As (ppb)	80,07-09	1.2	0.86	0.70	0.70			0.76				
	80,08-15											
	80,10-17	1.5	0.050	0.81		0.58						
	80,12-03											
	81,02-20	0.85	0.83	0.66	0.69	0.96	3.5					
Cr (ppb)	80,07-09						1.5	0.73				
	80,08-15								1.1	5.1		
	80,10-17						1.2					
	80,12-03						0.54	0.82	1.2	0.93	1.0	1.2
	81,02-20	1.2		1.3			2.1	0.87				
Sb (ppb)	80,07-09	0.13	0.24	0.16	0.19	0.27	0.55	0.35				
	80,08-15							0.24	1.1	0.84		0.53
	80,10-17	0.14	0.24	0.20	0.26	0.24	0.42	0.29				
	80,12-03						0.28	0.22	0.66	0.57	0.46	0.39
	81,02-20	0.11	0.23	0.16	0.20	0.28	1.0	0.30				
Fe (ppb)	80,07-09	43	200	300	100	110	640	190				
	80,08-15							79	100	160	67	120
	80,10-17	63		78	61		180	190				
	80,12-03						130	210	200	350	410	540
	81,02-20	50	33	18	61	62	300	160				
Zn (ppb)	80,07-09		0.20	4.7	2.3	3.2	16	6.9				
	80,08-15							5.4	18	12	6.5	20
	80,10-17	3.9	4.1		4.0	2.9	16	8.2				
	80,12-03						13	8.2	17	21	23	18
	81,02-20	2.3	5.1	1.9	3.4	2.3	31	18				
Sc (ppb)	80,07-09	0.0088	0.0033	0.020	0.017	0.013	0.19	0.013				
	80,08-15							0.0086	0.0079	0.012	0.011	0.032
	80,10-17	0.0081		0.0074	0.0066		0.0085	0.0092				
	80,12-03						0.023	0.032	0.031	0.049	0.044	0.11
	81,02-20	0.0043	0.0031	0.0015	0.0059	0.0057	0.027	0.0078				
Co (ppb)	80,07-09	0.27	0.25	0.28	0.32	0.34	0.63	0.35				
	80,08-15							0.35	0.40	0.54	0.33	0.51
	80,10-17	0.25	0.24	0.25	0.24	0.22		0.32				
	80,12-03						0.29	0.20	0.75	0.40	0.49	0.46
	81,02-20	0.098	0.078	0.056	0.099	0.15	0.55	0.37				
Sr (ppb)	80,07-09				90	110						
	80,08-15							140	200	150	110	170
	80,10-17	51	93	120	110	88	150	140				
	80,12-03	51						140	150	98	130	120
	81,02-20	31	84	86	88	98	140	120				
Others except K	80,07-09						Th,Ce,Cs					
	80,08-15								Rb	Ag		Ba
	80,10-17	Rb										
	80,12-03						Ce,Rb,Cs, Ni			Ag		
	81,02-20						Rb,Ni	Rb,Cs,Ba, Ce				

1B12　ピペラジンジチオカルバメートセルロースを用いる天然水中微量元素の放射化分析

（神戸市　環保研）　○ 今井 佐金吾、　室井 元雄、　浜口 彰、　いまい さきんご　むろい もとお　はまぐち あきら
（京大　原子炉）　小山 睦夫、　こやま むつお

1．はじめに。　演者らは、これまでに水溶液試料中の微量元素群を中性子放射化分析することを目的として、比較的多種の金属イオンに対してキレート形成能を持つジチオカルバメート基を有し、セルロースを骨格とする機能性高分子の開発を試ろみてきた。その結果、4種のジチオカルバメートセルロースの合成に成功し、さらに、これらセルロース誘導体に対する諸種微量イオンの吸着のPH依存性、一部イオンの交換容量、そして一定の条件下での微量元素の回収量などについて検討を重ねて実用の為の基礎的知見を得てきた。　そこで、これらの結果に基づいて本研究では4種のセルロース誘導体の内、最も機能性の高いピペラジンジチオカルバメートセルロース（以後 PID と略す：セルロースを予じめトシル化し、これにピペラジンを反応させてアミノセルロースを得、さらに、これに二硫化炭素を反応させて得たもの）を用いて、天然水（陸水）中の微量元素群を分離・濃縮したのち、中性子放射化分析を試ろみた。その結果、25種の微量元素が検出でき、その内16種の微量元素についてほぼ定量的分析値が得られた。

2．実　験。　試料天然水は採水後ただちにメンブラン・フィルター（Millipore Filter HA-type，0.45 μm）を用いて口過したのち、冷蔵保存した。まず、これら試水の10 ℓを採り個別に pH を 4、7、9.5 附近の3段階に調整したのち、先に合成した PID の 0.5 g とセルロース粉末（200 mesh）の 1 g を混合して充てんしたカラム（内径 10 mm、樹脂高約 40 mm）に 0.3 ℓ/Hor. の流速で通うし、微量元素群を吸着させた。この分離・濃縮操作は採水後3日間以内に行なった。次いで、カラム内の充てん物をメンブラン・フィルター上に取出し、再蒸留水で十分に洗浄し、そして無じん下で風乾したのち、これを石英ボートに移し約12時間で低温灰化した。（Torapelo PDS-504 型：酸素流量 40 cc /min. /1 Chamber、真空度 1 Torr、高周波出力 100 W /1 Chamber）　灰化終了後、石英ボート中の灰分は 2-% 精密分析用硝酸の少量で洗い出し、直径小型ポリエチレンビンまたは石英管に流し込み、これを赤外線ランプで加熱して乾固させた。この様にして調製した試料は溶封してのち、京都大学原子炉実験所 KUR（出力 5 MW 運転時）に送り込み中性子照射した。すなわち、ポリエチレンビンに封入したものは圧気輸送管（Pn-1，熱中性子束 2.3×10^{13} ・n・cm^{-2}・sec）により1分間または60分間中性子照射し、そして石英管に常圧封入したものでは水圧輸送管により10時間照射した。1分間照射試料では照射終了後、直ちに 46 cc -Ge(Li) 半導体検出器付属マルチチャンネル P.H.A. を用いて γ-線エネルギー上限を 4 Mev. として 200 秒間測定した。また60分間測定試料ではエネルギー上限を 2 Mev. として、冷却時間を 2 ～ 3 日間と 10 日間程度の2段階にとり 2 K 秒 ～ 10 K秒間の測定を行なった。水圧照射試料では2週間～1ケ月間冷却したのち、エネルギー上限を 2 Mev. として測定を開始した。測定データは単一標準法（1分間照射法では Na の 500 μg、そして60分間または10時間照射法では Co の 50 μg）による電算機処理を行ない分析値を算定した。

3．結　果　試料としての天然水は神戸市内の比較的人為汚染の少ない住吉川、有野川、そして六甲山系のトンネル内わき水である。採水時のこれら天然水の一般的水質を表 -1 に示した。本法における PID カラム処理により分離・濃縮され検出できた核種は25種であった。表-2には得られた結果の一部を3段階の pH 領域における試水10 ℓあたりの μg 数として示した。

本研究に先立ち行なった PID に対する回収量実験（すなわち、再蒸留水1 ℓ 中に28種の微量元素群を、それぞれ既知量添加し、pH を3段階に調整したのち、これを本法と同様のカラム処理を行ない、放射化分析法により元素の回収量を求めた。）の結果によれば、酸性領域では Ag、As、Au、Ce、Cr、Eu、La、Mo、Sb、Se、U、V、W が、中性領域では Au、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、La、Mn、Mo、Sb、Ti、U、V、W、Zn が、そしてアルカリ領域では Au、Cd、Ce、Co、La、Mn、Zn が、それぞれ定量的回収量を示した。一方、Ca、Cs、Mg、Na、K、Rb、は全 pH 領域において、ほとんど吸着しないことが明らかとなった。

以上の結果を基に 表－2にあげた分析値の内、一応定量的と思われるものにアンダーラインを施こした。

表－1　　試料水質

試料水	採水日	DO (ppm)	COD (ppm)	BOD (ppm)	Cl^- (mg/L)	pH	SS (mg/L)
住吉川	56.4.24	10.1	0.9	2.5	10.6	8.0	1.5
有野川	56.4.24	9.9			12.4	8.0	2.9
新神戸トンネルわき水	56.4.24	5.4		0.7	16.0	7.6	0.12

表－2　　分析結果　　(μg / 10 L)

		Al	Ag	As	Au	Cd	Ce	Cr	Cu	Eu	La
住吉川	pH 4	32.7	3.3	0.15	ND	ND	1.2	ND	27.7	0.005	ND
	pH 7	44.0	ND	0.05	0.002	0.65	ND	ND	9.0	0.002	0.06
	pH 9.5		ND	0.06	0.005	ND	ND	ND	ND	0.002	0.13
有野川	pH 4	25.9	9.2	0.34	0.004	8.1	9.9	14.4	9.4	0.020	0.40
	pH 7	44.0	ND	0.29	0.003	ND	ND	ND	16.3	0.008	0.46
	pH 9.5		ND	0.25	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	0.53
新神戸トンネルわき水	pH 4	28.4	7.2	0.13	0.002	29.9	ND	1.3	22.7	0.17	0.13
	pH 7	53.5	ND	0.12	0.005	ND	1.1	ND	6.7	0.004	0.10
	pH 9.5		ND	0.37	0.006	1.6	ND	ND	ND	0.008	0.14

		Mn	Mo	Sb	Sm	U	V	W	Zn
住吉川	pH 4	0.38	20.4	0.11	0.07	0.97	3.30	0.64	ND
	pH 7	1.1	0.59	ND	0.05	0.63	0.40	ND	7.2
	pH 9.5	0.54	ND	0.19	0.02	ND		ND	ND
有野川	pH 4	0.42	7.5	0.11	0.17	1.03	8.10	0.28	5.1
	pH 7	0.63	ND	0.06	0.08	0.42	0.26	ND	15.0
	pH 9.5		ND	0.11	0.09	0.35		ND	12.6
新神戸トンネルわき水	pH 4	0.53	58.0	0.05	2.3	3.60	26.9	1.1	ND
	pH 7	0.46	ND	0.09	0.02	0.24	0.76	ND	12.0
	pH 9.5		1.4	0.09	0.09	1.3		ND	ND

しかし、これらの分析値は現在のところ、かならずしも確度の高いものとは言えない。すなわち、各イオンの PID に対する交換容量、カラム処理における試水量の増大と回収率との関係、などをも考慮する必要がある。また、試水そのものの凍結乾燥物、または蒸発残留物を同時に分析し、一部の核種については、この面からも回収率を検討する必要があろう。以上の点については、現在検討を続けており、次回にこれらの結果を考慮に入れ、さらに、くり返えし分析を行ない確度の高い分析値を報告したい。

(なお、本研究は京都大学原子炉実験所 共同利用研究の機会を得て行なったものである。)

1B13

放射化分析法による珪藻中の微量元素の定量

東アイ研　　°永塚澄子　谷崎良之　山崎正夫

目的

異った河川環境に生息する底生昆虫中の微量元素の挙動については先に報告した。これら昆虫の摂取している珪藻は種類も多く、藻類の中でも別項目で研究されているが、珪藻中の微量元素についての報告は少ない。今回は異った河川環境に生息する珪藻中の微量元素の挙動を知るために、中性子放射化分析法を利用してその定量を行ない、あわせて同時に採取したヒゲナガカワトビケラおよび河川水中の微量元素との相関について検討を行なった。

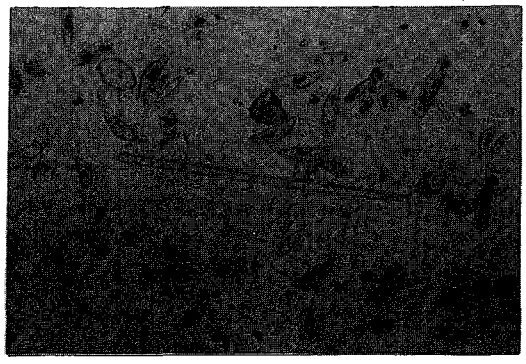
実験

珪藻は先の報告で底生昆虫を採取した東京都の水道水源地帯の多摩川上流地点と、その下流の羽村取水堰附近の2地点から1980年5月および8月に、底生昆虫の生息している礫に附着しているものを、ナイロン製のブラシでかき落して採取した。珪藻中に混入している浮遊物はナイロン網で沪別し、土砂は傾斜により分離し、さらに再蒸溜水で洗浄しながら遠沈を行ない底質粒子と分離した。分離した珪藻は沪紙上にとり水分を除いた後、真空凍結乾燥機により恒量になるまで乾燥し、メノー乳鉢で均一な粉末状とした。同時に採取した河川水およびヒゲナガカワトビケラの処理は先の報告と同様に行なった。

乾燥した珪藻試料20mg（短時間照射）乃至100mg（長時間照射）をポリエチレン袋に詰入し、立教大学原研および武蔵工大原研のTRIGA-II原子炉のチャンネルで1分または4時間の照射を行なった。適当な冷却時間をおいた後、測定はGe(Li)半導体検出器に接続した2K或は4K波高分析器により行ない、非破壊ガンマ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。

結果

試料の光学顕微鏡観察からは大部分が珪藻であることが確認された。その一部を写真に示す。珪藻の種類は多く、採取場所、季節などによってその種類も異っていた。またヒゲナガカワトビケラを洗浄後、一夜放置した時に排泄された珪藻は、採取した珪藻と同種のものであることを確認した。珪藻の分析結果を表1の実線の左側に、河底質およびクロレラの分析結果と共に示した。（表示は乾燥重量当り）（HM…下流　KR…上流）今回の条件では表に示した18元素の定量が可能であり、Znについては^{66}Gaの妨害が大きく^{65}Znによる定量は困難であった。



多摩川（HM）で採取した珪藻

J.P.Riley や杉浦らの報告によれば、珪藻中にはTiは含まないとされているが、分析結果からは、何れの試料からもTiが検出された。このことは珪藻と底質粒子の完全

な分離は困難なことを示している。一方地殻中には一定量のTiが含まれており、また環境庁底質試料の分析結果ではTiは5800 ppmでTaylorによる地殻中のTi量とよく一致しているところから、珪藻中のTiは底質によるものとして試料中の珪藻寄与率を算出した。これによれば試料中の珪藻寄与率は60%～80%で、これによる補正値を表1の実線の右側に示した。

この結果から珪藻中の常量元素であるAl, Mg, Fe, Na, Kは採取場所、季節に関係なくほぼ一定の値が示された。微量元素のうちMn, Coでは同じような傾向が示されたが、Cr, V, As, Sbでは採取場所による有意差が認められた。このことから珪藻と同時に採取したヒゲナガカワトビケラおよび河川水中のこれら元素濃度との相関を検討した結果を表2に示した。珪藻中のMnは上流、下流で大差はないが、ヒゲナガカワトビケラ中では下流で高く、その比は河川中濃度比と良い一致を示していた。Coについても同じような傾向が示された。このことは底生昆虫中のMn, Co濃度は河川水のこれら元素濃度に依存するものと考えられた。珪藻中のCrは下流地点で高く、V, As, Sbは上流地点で高い値を示した。ヒゲナガカワトビケラでは珪藻のとり込みの差により広範囲な値を示したが、ヒゲナガカワトビケラ中のCr/Alの上流と下流の比は2.3で、珪藻中のCr/Alの上流、下流の比2.6と良い一致を示した。V, As, Sbも同様な検討の結果、珪藻、ヒゲナガカワトビケラ中のV/Alの上流・下流の比は0.45, 0.26 As/Alは0.54, 0.27 Sb/Alは0.51, 0.26と同じような傾向が示された。このことは、V, As, Sbはヒゲナガカワトビケラ中で濃縮されていると考えられた。

表1 分析結果（乾燥重量当り）

element	HM(May)		HM(Aug.)		KR(May)		KR(Aug.)		river* sediment	chlorella**
Al(%)	2.5	1.8	3.3	2.0	2.5	2.0	2.7	1.9	8.3	160(ppm)
Mg 〃	2.0	1.4	2.8	1.7	1.6	1.3	1.9	1.3	2.4	0.34
Fe 〃	1.1	0.8	1.5	0.9	1.5	1.2	1.7	1.2	5.7	0.19
Na 〃	0.3	0.2	0.6	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	1.8	140(ppm)
K 〃	0.8	0.6	1.2	0.7	0.7	0.5	0.3	0.2	1.0	1.2
Mn(ppm)	370	260	490	290	240	190	400	280	540	66
Co 〃	4.0	2.8	5.7	3.4	5.2	4.1	5.6	3.9	0.87	0.87
Cr 〃	16	11	29	17	7.5	6.0	6.6	4.6	210	ND
V 〃	30	21	50	30	61	49	95	66	170	0.47
As 〃	12	8.4	10	6.4	19	15	18	13	11	0.26
Sb 〃	0.7	0.5	0.6	0.3	1.2	1.0	-		3.8	0.065
Se 〃	-		1.6	1.0	-		1.0	0.7	-	-
Rb 〃	41	29	44	26	35	28	16	11	27	2.6
Cs 〃	3.1	2.2	3.7	2.2	4.2	3.4	1.2	0.8	2.7	0.063
La 〃	12	8.4	26	16	11	9.1	2.9	2.1	16	-
Sm 〃	2.2	1.5	3.6	2.1	2.1	1.7	0.8	0.6	4.6	-
Sc 〃	4.3	3.0	5.5	3.3	5.9	4.7	5.3	3.7	25	0.015
Ti 〃	1800		2400		1000		1500		5800	ND
a***	0.7		0.6		0.8		0.7			

* river sediment (EA S.54)
** chlorella (NIES standard referenes material No.3)
*** contribution rate of algae

表2 上・下流で採取した珪藻、ヒゲナガカワトビケラ、河川水中のMn, Co, Seの平均濃度とその比

element	locality	algae(ppm)	stenopsyche(ppm) griseipennis	river(ppb) water
Mn	$\overline{HM}$	280	64	1.3
	$\overline{KR}$	240	12	0.26
	$\overline{HM}/\overline{KR}$	1.1	5.3	5.0
Co	$\overline{HM}$	3.1	1.2	0.031
	$\overline{KR}$	4.0	0.23	(0.007)
	$\overline{HM}/\overline{KR}$	0.8	5.2	4.4
Se	$\overline{HM}$	0.96	0.32	0.074
	$\overline{KR}$	0.70	0.25	0.059
	$\overline{HM}/\overline{KR}$	1.3	1.3	1.3

1B14　樹木の放射化分析(II)

武蔵工大・原研　○本多照幸　鈴木章悟　平井昭司

〈緒言〉

近年、環境への微量元素の影響が危惧され、環境計測の手段として様々な植物が注目されている。その中で、樹木は年輪もあり、現在ばかりでなく過去の環境もある程度知り得るため、分析に供されてきている。我々は、第23回本討論会(1979年於大阪大)において比較的環境状態の良い地域に生育した桧の年輪に含まれる微量元素の定量結果を中心に報告した。今回は松の木の年輪についても同様に、非破壊・機器的中性子放射化分析(INAA)を行ない、桧、桜および松の木についての分析結果を得、年輪と微量元素の関係や樹木間の取り込み量およびパターンの相違、さらに環境状態の異なる場所に生育した同種の樹木についての比較等を行った。

〈樹木試料〉

分析に使われた樹木は、桧3本(環境状態は良)、桜2本(都心近くの住宅街と川崎市郊外の住宅街)および松2本(同左、ただし場所は違う)で、樹高1.2mのところで切断し、その部分の外皮、中皮、年輪を分析試料とした。外皮、中皮はナイフで削り剥し、年輪は桧5年ごと、桜1年ごと、さらに松は5年ごとと3年ごとにのこぎりで細く削り落して使用した。照射用の試料は二重のポリエチレン袋に密封され、照射後は新しいポリエチレン袋に移しかえられた。然るのちに試料量を精秤し、γ線の測定を行った。

〈中性子照射およびγ線の測定〉

照射はすべて武蔵工大炉(TRIGA II型)で行った。短寿命核種の分析のために気送管(熱中性子束 $1.5\times10^{12}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$)で1分間照射 200秒測定し、長寿命核種のためには中央実験管(熱中性子束 $3.2\times10^{12}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$)で5時間照射、約1週間～20日間の冷却ののち、約15時間測定を行った。

また、測定にはGe(Li)検出器(相対計数効率15%、1332 keV での半値幅 2.0 keV)と4096チャネル波高分析器(GAMAシステム)を用いた。

〈結果〉

先ず、短寿命核種としては、前回と同様 ^{139}Ba、^{87m}Sr、^{128}I、^{86m}Rb、^{56}Mn、^{27}Mg、^{66}Cu ^{24}Na、^{52}V、^{38}Cl、^{28}Al が検出された。しかし、Ba, Sr, Rb については長寿命核種の ^{131}Ba、^{85}Sr、^{86}Rb の方が精度良く測定できたため、こちらの方を採用した。

長寿命核種合体では、^{131}Ba、^{203}Hg、^{51}Cr、^{140}La、^{46}Sc、^{59}Fe、^{65}Zn、^{60}Co、^{86}Rb、^{47}Ca ^{147}Nd、^{141}Ce、^{77}As、^{169}Yb、^{197}Hg、^{233}Pa、^{115m}In、^{198}Au、^{58}Co、^{82}Br、^{134}Cs ^{42}K ^{85}Sr、^{75}Se、^{117m}Sn 等が検出された。

検出された元素のうち、Al、Mg、Cu、Mn、Cl、Fe、Zn、Ba、Sr、Na 等は比較的多量含まれていた。

ところで、外皮、中皮、年輪部に含まれる元素の取り込み方が樹木によって違っている場合がある。たとえば、右の Fig 1～3は同じ Mn の存在量を各部について分析した結果を示すものだが、(Cortex 左側が外皮、右側が中皮) 特に桧と桜については顕著な違い

いが見られる。
桧は、中皮に多く含まれ、桜は外皮の方により多量含まれている。また Al の各部における存在量を、Fig4～6に示す。図から明らかなように3つの樹木とも外皮に圧倒的に集まっており、樹木間による相違はない。さらに同じ樹木で存在量が違うのは、生育した環境特に、土壌中に含まれるその元素量によるものと思われることから、環境評価に有益であろう。例えば、Fig6は○印—都心近くの住宅街で、△印—川崎市郊外の住宅街であり、Al の存在量に格段の相違があることがうかがわれる。ただ、年輪部においては、外皮や中皮と同じような差を持つとは限らないので、元素によっては、過去の環境を知り得ないであろう。

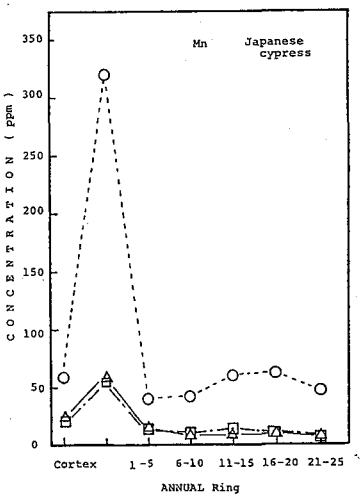


Fig 1

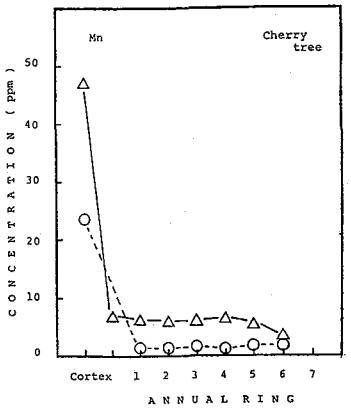


Fig 2

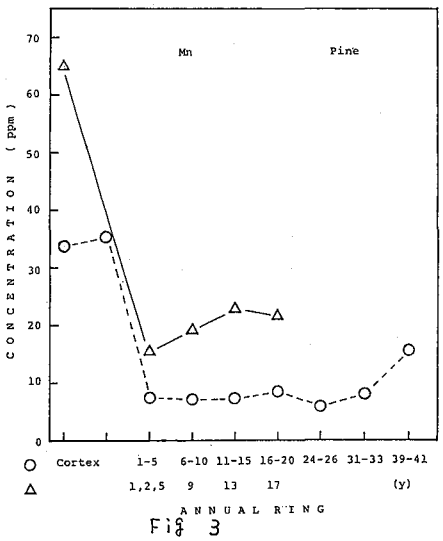


Fig 3

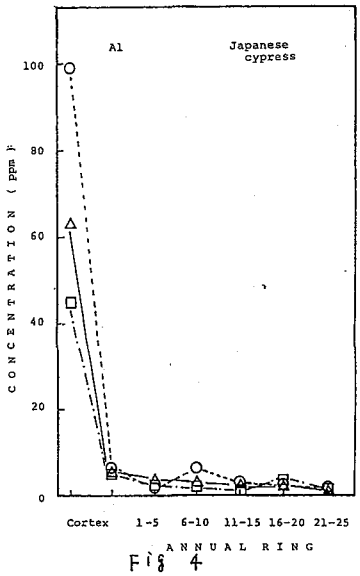


Fig 4

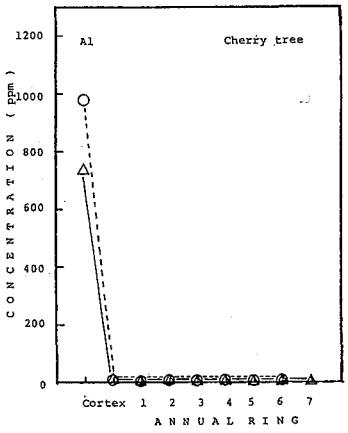


Fig 5

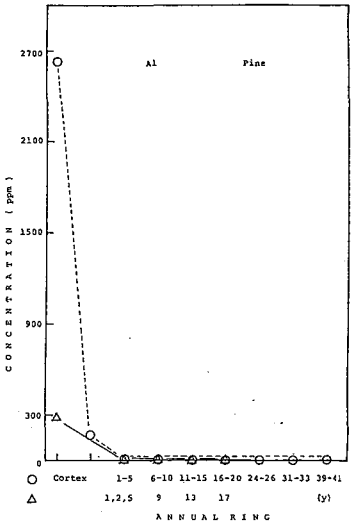


Fig 6

1B15　　敦賀半島のビーチサンド，粘土，岩石の放射化分析

（奈良教育大）○三辻利一，平賀章三，山本成顕

1．演者らは分析化学的手法による古代土器の産地推定法を開発するため，生産地である窯跡から出土した須恵器の分析データを集積して来た。その結果，地質構造の異なる地域の窯間では相互識別が出来る程度の地域差があることが判明した。粘土を焼成しても，化学特性には変動がみられなかったことから，この地域差は粘土そのものの地域差であることが分かった。このことから，粘土に風化前の岩石の地域特性が何らかの形で残存していることが推定された。この推定を実証する一つの方法は地質構造の異なる地域間で均質化された地球化学的試料を分析し，比較することである。この観点から，取り上げられたのがビーチサンドである。

さて，福井県敦賀半島は半島全体が花こう岩でできており，つけ根のところで古生層にかわる。比較的単純な地質構造をしている。この両地域には砂浜も多く，その砂は見た目にも，白砂と黒砂とに分かれ，対照的である。この地質構造の異なる両地域のビーチサンドに，どのような因子についてどのような地域差が認められるのかを検討するのが本研究の第一の目的である。また，敦賀半島では，熱水液で粘土化されたと推定される脈状の粘土が花こう岩体の間を走り，粘土も容易に採集できる。花こう岩，ビーチサンド，粘土の三者間で因子がどのように変化するかを比較することによって，風化に関する若干の知見も得られたので報告する。

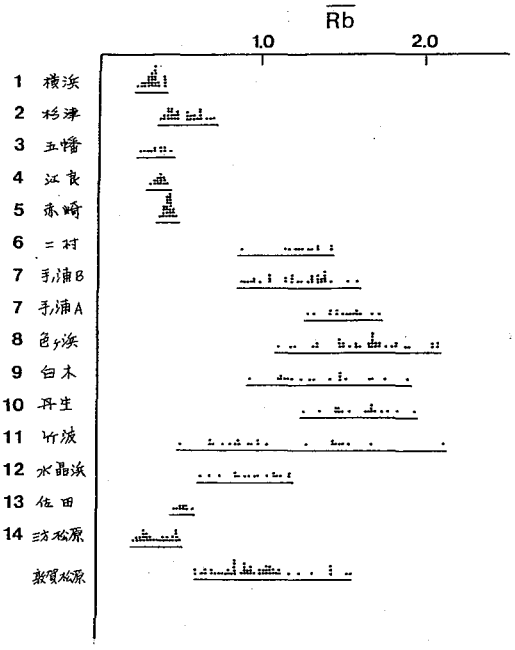
2．ビーチサンドは十分水洗してのち乾燥し，100～200メッシュ程度に粉砕した。粉末試料は京大原子炉で放射化分析した。10分間放射化した試料を1時間以上冷却し，γ線スペクトルを測定し，Mn，Na，Kを定量した。さらに，別に60分間放射化した試料は1週間冷却してのち，La，Scを定量した。なお，標準試料としては，地質調査所から配布された岩石標準試料JG－1を使用した。データはJG－1の分析値で規格化された値で表示された。

3．敦賀半島の地図上にサンプリング地点を示したのが第一図である。蛍光X線分析の結果では，古生層側のサンプリング地点，No1からNo5まではよくそろい，花こう岩側のNo6からNo12までとは明確に異なることが分かった。Rbについて得られた結果を第二図に示す。No13とNo14地点のビーチサンドは両グループの中間に分布した。放射化分析の一例を第三図にはLaについて，第四図にはScについて示してある。このように古生層側と花こう岩側では因るにシャープな地域差があることが分かった。このようにして，地質構造の異なる両地域のビーチサンドにはRb，Sr，Fe，K，Mn，La，Scなどの因子に明確な地域差があった。

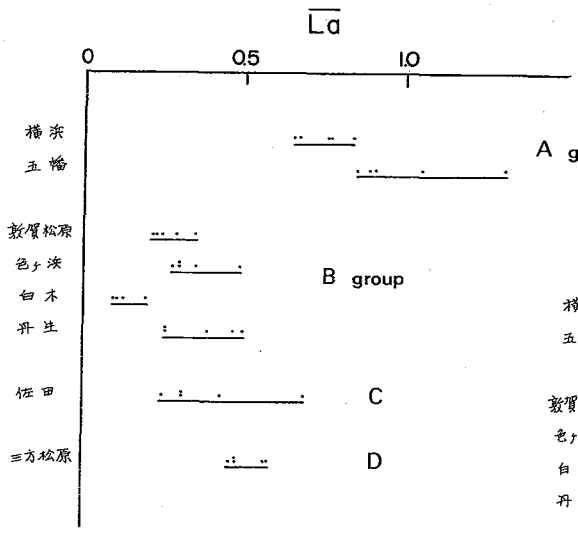
また，花こう岩，ビーチサンド，粘土の分析値の比較から，Mn，Naは風化して流出し易く，K，Rbはそれ程，変動しないことも分かった。

第一図　Map of Sampling Points

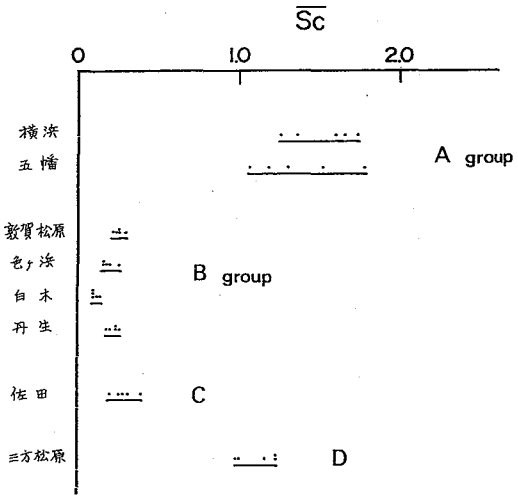
第二図　敦賀半島のビーチサンドの Rb 分布図



第三図　敦賀半島のビーチサンドの La 分布図



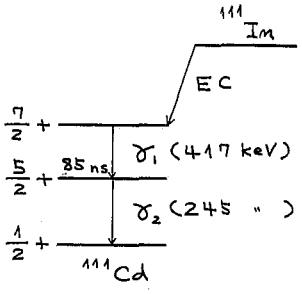
第四図　敦賀半島のビーチサンドの Sc 分布図



1C01 TDPACによる磁性酸化物表面に吸着した^{111}In(→^{111}Cd)の核スピン緩和

（理　研）浅井吉蔵・関沢　尚・安部静子・○安部文敏

前回の討論会においてSTHF（Supertransferred hyperfine）相互作用を利用したメスバウアー発光分光法により無担体の^{119}Sb(V)の酸化物表面への吸着状態を知ることができることを示した。[1] 今回は同様の原理にもとずきTDPAC（時間微分摂動角相関法）により無担体^{111}Inの酸化物表面への吸着を調べた結果を報告する。In(III)はSb(V)とisoelectronicであり，吸着の対象とした酸化物は前回と同じコランダム型のα-Fe_2O_3, Cr_2O_3およびα-Al_2O_3である。



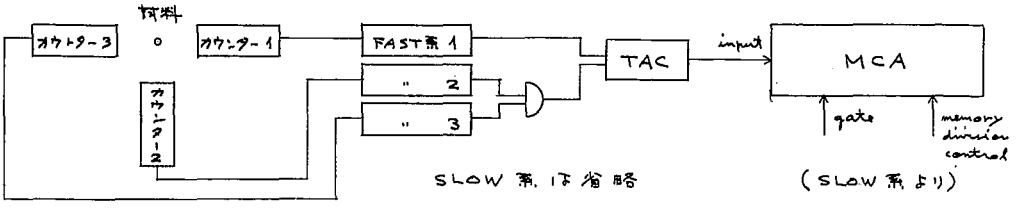
（実　験）

市販の無担体^{111}In dil. HCl溶液をdil. NaOH水溶液でpH 2～3まで中和したのち酸化物の粉末を加え，十分かくはんしつつさらにpH 7－8まで中和した。^{111}Inの吸着した酸化物試料は沪取ののち，P_2O_5上で真空乾燥した。測定には約60 μCiの^{111}Inを含む試料を用い，約1半減期づつ測定した。測定は標準的なFAST－SLOW系に接続した3カウンター方式の装置を用い，カウンター1で検出されるγ_1に対して，90°, 180°の位置におかれたカウンター2,3によりγ_2の時間微分角相関を測定した。MCAにstoreされたカウンター1と2，1と3の組合せのコインシデンス計数に計数効率などの補正を行った値W(90°), W(180°)から［W(180°)－W(90°)］/［W(180°)＋W(90°)］を求め，摂動の部分をとり出した。

（結果と考察）

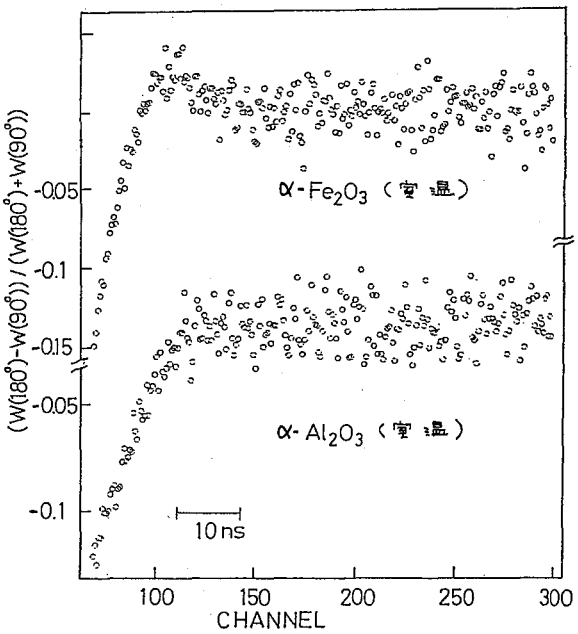
α-Fe_2O_3とα-Al_2O_3の室温測定の結果を次頁の図に示す。

^{111}InのEC decayにひきつづくγ_1の放出で生成する^{111}Cdの中間準位は核スピン$\frac{5}{2}^+$をもつが，カウンター1により一定方向に放出されたγ_1のみを検出することにより，核スピンは測定系に対して特定の方向分布をもつものが選択的に測定されることになり，これがカウンター2，3への計数率の差すなわち角相関として観測される。中間準位の核スピンは核の位置に四極場・内部磁場があればこれらの場に対して歳差運動を行い，TDPACのスペクトルにこれが反映される。Time-independentでmonochromaticな場の場合には歳差運動の周期に対応してperiodicなpatternが見られる。Polycrystalで磁場のみの場合は時間微分摂動係数は次頁の式で与えられる



$$G_{kk}(t)=\sum_{m,m'}\begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & p \end{pmatrix}^2 \cos\left[(m-m')\omega_L t\right] \qquad (1)$$ [2]

$^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$ の場合一般にEC decayのafteretffectが大きくtime-dependentな四極場を与えるため核スピンの緩和が比較的早く，角相関が短時間のうちに消失する．図に示したα-Al_2O_3の場合はその一例に相当し，periodicなpatternは全く見られず十数nsのうちに$[W(180°)-W(90°)]/[W(180°)-W(90°)]$は一定値に対している．liq. N_2温度ではさらに緩和は早く，EC decayによるlocalな損傷が連続されてより大きな効果を与えているためと考えられる．一方α-Fe_2O_3に吸着した$^{111}In(\rightarrow {}^{111}Cd)$の場合，図から明らかなように同じコランダム型構造をもつα-Al_2O_3の場合より立ち上りが急でわずかながら最初の同期の山が見られる．両者においてEC decayの効果がほぼ等しいとすれば，観測された差は磁気的な振動によるものと考えられる．すなわち反強磁性体α-Fe_2O_3の表面に吸着した^{111}Inは酸素イオンを介してスピン配向したFe^{3+}イオンと結合し，^{111}Inから生成する^{111}Cdの核がFe^{3+}イオンからのSTH下場を感じ，これが核スピン緩和を早めていることになる．(1)式のようなperiodicなpatternが明りょうに現れないのは吸着した^{111}Inの化学状態に分布があり，したがって磁場に分布があり先の方では互に打消し合っているためである．さらにCr_2O_3（反強磁性体，Neel温度 303K）について室温とliq. N_2温度で測定を行い，liq. N_2温度における方が緩和が早くなることを見出した．この場合にはEC decayの効果と磁気的効果の双方の温度変化が効いているものと考えられる．



1) 安部 ほか：第24回放射化学討論会（1980）．

2) 浅井・関実：化学総説 29 81（1980）．

1C02　コランダム型磁性酸化物表面に吸着した無担体^{57}Coの発光メスバウアースペクトル

（理研）○安部文敏・安部静子・岡田卓也・関沢　尚

われわれはα-Fe_2O_3，Cr_2O_3のようなコランダム型磁性酸化物の表面に吸着した無担体の反磁性イオン$^{119}Sb^{5+}$（発光メスバウアー法）[1]および$^{111}In^{3+}$（TDPAC法）[2]の化学状態をこれらのイオンとsubstrateの磁性イオンとの間のSTHF（Supertransferred hyperfine）相互作用を利用して推定する研究を行ってきたが，本報告では同様の手法を無担体の$^{57}Co^{2+}$に適用し，α-Fe_2O_3，Cr_2O_3への吸着を発光メスバウアー法で調べた結果を報告する．比較のため反磁性のα-Al_2O_3への吸着についても実験を行った．$^{57}Co^{2+}$の場合それ自身が磁性イオンであるから結果の解釈は困難であるが，^{119}Sbの場合より分解能がよい長所がある．

（実験）

市販の無担体$^{57}Co^{2+}$のdil. HCl溶液をdil. NaOH水溶液でpH 2-3まで中和したのち試料酸化物の粉末を加え十分撹拌しつつpH約10までさらに中和したのち，水またはpH約10のdil. NH_3 aqで十分洗浄する．水洗の場合$^{57}Co^{2+}$は順次脱着して失なわれるが，dil NH_3 aq洗の場合はほとんど脱着しない．沪取ののちP_2O_5上で真空乾燥し，線源として種々の温度でメスバウアースペクトルを測定した．吸収体としては濃縮^{57}Fe-ステンレス鋼を用いた．

（結果と考察）

右の図にα-Fe_2O_3に吸着させた$^{57}Co^{2+}$の発光メスバウアースペクトルを示す．図から明らかなように$^{57}Co^{2+}$のEC decayで生成する^{57}Feは磁気分裂による明りょうな6本線を示し，主な成分は分裂中からFe^{3+}に帰属される．常磁性Fe^{3+}によるピークは全く見られないが，6本線に分解されていない中の広い成分があることが明らかで，これは特に水洗した試料にけん著である．この成分もsubstrateと磁気的相互作用をしている^{57}Feによるものと考えられ，6本線を与えている成分がα-Fe_2O_3の表面でsubstrateと強固な化学結合を作っているのに対して，中の広い成分は比較的弱い結合をしている^{57}Feによるものと考えられる．このことは脱着の中間過程とも云うべき水洗した試料において中の広

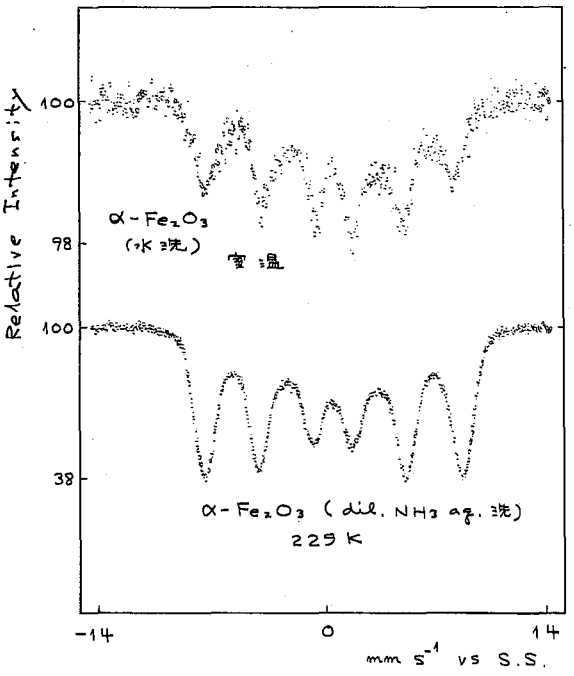


図1　α-Fe_2O_3に吸着した$^{57}Co^{2+}$の発光メスバウアースペクトル

い成分がはるかに多いこととよく対応している。

α-Fe_2O_3 の Néel 点は 950 K と極めて高くメスバウアー分光，特に吸着試料の測定では転移の効果を測定しにくいが 260 K に Morin 転移と呼ばれる磁気的転移があり純粋な反強磁性（低温側）から弱い強磁性を伴う反強磁性（高温側）に転移する。この転移が吸着試料の発光メスバウアースペクトルに反映するかどうか興味があり現在測定が進行中である。

右の図に Cr_2O_3 と α-Al_2O_3 試料に吸着させた $^{57}Co^{2+}$ の発光スペクトルを示す。

Cr_2O_3 は室温よりやや上（304 K）に Néel 点をもつ反強磁性体であるが右図と左頁の図から明らかなように，Cr_2O_3 に吸着した $^{57}Co^{2+}$ のスペクトルは結晶構造も同じ反強磁性体 α-Fe_2O_3 の場合とは全く異っており，比較のために測定した α-Al_2O_3（反磁性体）に吸着させた試料のそれにむしろ近い。室温における Cr_2O_3 のスペクトルは Fe^{3+} の singlet と Fe^{2+} の doublet に分解されるが，78 K では両成分の broadening あるいは第三の中の広い成分の出現によりスペクトル全体の巾が広がっている。これは superparamagnetic な微粒子が生成しているかあるいは substrate と弱い相互作用をしている化学種があるためと考えられ，両者の区別には He 温度での測定が有効であろう。いずれにしても吸着した $^{57}Co^{2+}$ と substrate との相互作用は α-Fe_2O_3 の場合よりはるかに希薄で両酸化物の表面の Co^{2+} に対する化学的な差が明りょうに観測されたことは極めて興味があり，両酸化物に対して類似の挙動を示した $^{119}Sb^{5+}$ の場合と著しい対照を成している。α-Al_2O_3 のスペクトルは室温において Cr_2O_3 のそれと極めて類似しており Fe^{3+} と Fe^{2+} に帰属される。Liq. N_2 温度での測定は現在進行中である。以上固体表面と無機体金属イオンの磁気的相互作用による吸着状態の研究は磁性イオン $^{57}Co^{2+}$ の場合にも解釈に若干の困難が伴うが極めて有効なことが結論された。

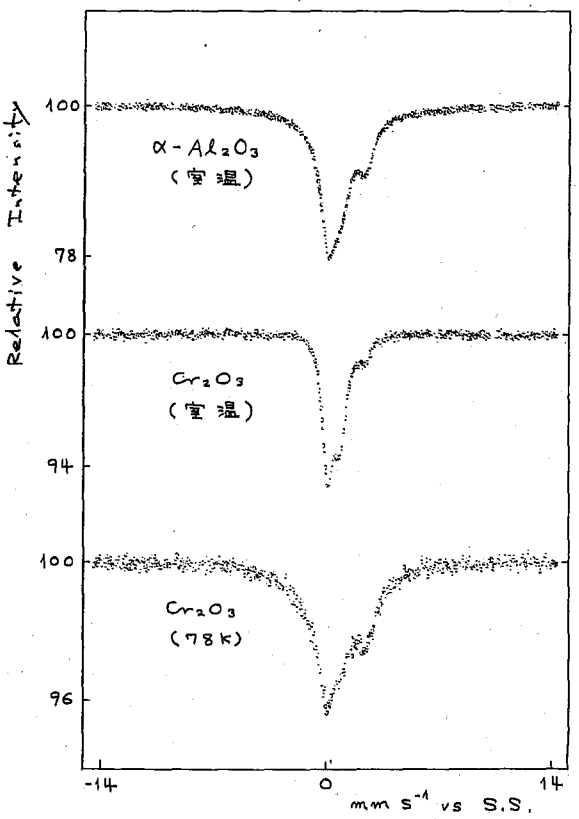


図2　α-Al_2O_3，Cr_2O_3 に吸着した $^{57}Co^{2+}$ の発光メスバウアースペクトル

1) 前回討論会

2) 本討論会

1C03

五配位および六配位コバルト（Ⅲ）－テトラフェニルポルフィリン錯体の発光メスバウアースペクトル

（理研）　○寺井善郎・山本喜代子・野崎正

コバルトなどの金属イオンを含むポルフィリンおよびその類似化合物の生体内での役割は数多く報告されている。これらメタロポルフィリンのうちコバルト錯体の生体内の挙動の外部からの追跡において、メスバウアー分光法の有効性は大きいと思われる。しかし、その際の化学種の構造や状態とメスバウアースペクトルとの関係はデータ不足の点が多い。コバルト2価では池田らの報告[1]があるが、今回3価コバルトのテトラフェニルポルフィリン（TPP）錯体で五配位、六配位構造をもつものについて、その構造とスペクトルとの間に興味ある結果を得たので報告する。コバルト（Ⅲ）の六配位化合物は無数に知られているが五配位のものは希少である。配位子置換反応において五配位のものが中間体の一つと考えられており、同系の五配位、六配位化合物の比較は生体系における反応過程追究の可能性とも関係して興味深い。

【実験】【合成】五配位 $[^{57}Co^{III}(TPP)X]$（X＝ハロゲン化物イオン）、六配位 $[^{57}Co^{III}(TPP)X\ py]$（py＝ピリジン）、$[^{57}Co^{III}(TPP)(py)_2]X$ を合成した。X＝Cl, Br については既報[2]に従い、$[Co^{II}(TPP)]$[3]を空気中で HCl（HBr）と反応させて得た。X＝I については $[Co^{II}(TPP)]$ の I_2 による酸化的付加反応によって得た（元素分析値、可視吸収スペクトルの他のハロゲン錯体との類似性により同定）。化合物の精製はカラムクロマト法（セファデックス LH 20 カラム）により行ない、その溶液を常温でアスピレーターによる減圧乾固によって粉末状の結晶を得た。純度は、そのメタノール溶液の可視吸収スペクトルによって決定した。　【測定】メスバウアースペクトルの測定は、線源錯体、吸収体 $K_4[^{57}Fe^{II}(CN)_6]\cdot 3H_2O$ 共に液体窒素温度にして行なった。

【結果と考察】錯体の発光メスバウアースペクトルを【図】に示した。五配位 $[^{57}Co^{III}(TPP)X]$（A, B, C）は各々の半値巾が等しい2つのダブレットで近似した。六配位 $[^{57}Co^{III}(TPP)X\ py]$（D, E）、$[^{57}Co^{III}(TPP)(py)_2]Br$（F）は半値巾の等しいダブレットとして近似可能であった。この解析結果を表に、I.S., Q.S., 半値巾（$mm\cdot s^{-1}$）、面積比としてまとめた。

五配位化合物、六配位化合物間の大きな違いは【図】でわかるように、六配位では一化学種（ダブレット）であるのに対し、五配位の方では、2種類の化学種の生成がみられることである。六配位 Co(Ⅲ) からの生成種と五配位 Co(Ⅲ) の主生成化学種【化学種1】はそのI.S., Q.S. の値が高スピン鉄（Ⅲ）ポルフィリン錯体の値に近い値である。（六配位 $[Fe^{III}(TPP)(H_2O)_2]ClO_4$ ＝ I.S. 0.41 mm/s, Q.S. 1.53 mm/s（78 K）[4]、$[Fe^{III}(TPP)(TMSO)_2]ClO_4$ ＝ I.S. 0.45, Q.S. 1.22（4.2 K）[5]；五配位 $[Fe^{III}(TPP)I]$ ＝ I.S. 0.69、Q.S. 0.70（78 K）[6]、$[Fe^{III}(TPP)Cl]$ ＝ I.S. 0.42、Q.S. 0.46（4.2 K）[6]）　従って、六配位 $^{57}Co(III)$ では崩壊によって（骨格保持で）（低スピン $^{57}Co(III)$ ⟶）高スピン $^{57}Fe(III)$ が生成していると考えられる。一方、五配位で

は、高スピン $^{57}Fe(III)$ と共に Q.S. > 3 mm/s の化学種《2》(副生成物)が生ずる。前者までに合成した[$^{57}Co^{II}(TPP)$](文献3に従って合成し、CH_2Cl_2 溶液にしてアルミナカラムで精製後、常温で減圧乾固したサンプル)のメスバウアースペクトル(2つのダブレット)のパラメーターは主成分 I.S. 0.55, Q.S. 2.2 mm/s、副成分 I.S. 0.29~0.32 Q.S. 4.3~4.6 mm/s[7] (別々に合成した3つのサンプルで主・副成分の各々のダブレット面積比は 100:0、96:4、70:30)であった。五配位 $^{57}Co(III)$ からの生成化学種《2》とこれら[$^{57}Co^{II}(TPP)$]からの壊変種2成分とは I.S., Q.S. の比較から一致しているとは言い難い。低スピン Fe(III)-TPP の I.S., Q.S. は 0.3~0.4、3~3.5 mm/s ($C(CN)_3$、$OClO_3$ 配位の例)であり、従って、化学種《2》が低スピン Fe^{III} の可能性もあるが、ハロゲン化物イオンが配位した大環状N-Fe(III)系は低スピン指向性が少ないので、その確定は難かしい。

スペクトルのダブレットの非対称性に着目すると――各々のダブレットの左右のピーク面積比(左/右)は、五配位化学種《1》1.92(A)、2.46(B)、2.27(C)で、五配位化学種《2》1.86(A)、1.56(B)、1.44(C)、六配位 1.44(D)、1.54(E)、1.30(F)に比較して大きい。Fe(III)五配位高スピン錯体でもこのダブレットの非対称性が顕著であり[6]、この種の五配位化合物の特徴とも思われる。

五配位と六配位で $^{57}Co(III)$ からの壊変生成 ^{57}Fe 種の主成分に大きな違いはないとしても、スペクトルパターン(副生成物の有無やダブレットの非対称性の程度)の違いは顕著であり、配位構造の大要の究明に有効と思われる。

(表) 五配位・六配位 $^{57}Co^{III}$-TPP 錯体のメスバウアースペクトルのパラメーター

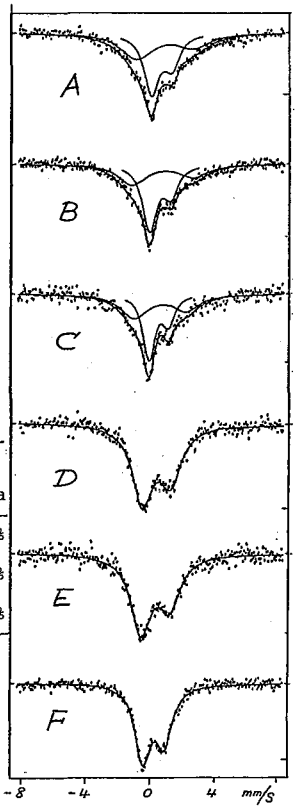
Five Coordinate	Species 1 I.S.#	Species 1 Q.S.#	Species 1 Width*	Species 1 Area	Species 2 I.S.#	Species 2 Q.S.#	Species 2 Width*	Species 2 Area
A [Co(TPP)Cl]	0.54	1.23	1.12	51 %	0.77	3.47	2.45	49 %
B [Co(TPP)Br]	0.55	1.14	1.13	57 %	0.71	4.44	1.96	43 %
C [Co(TPP) I]	0.46	1.17	0.85	50 %	0.54	3.12	1.96	50 %

Six Coordinate	I.S.#	Q.S.#	Width*
D [Co(TPP)Cl py]	0.35	1.68	1.52
E [Co(TPP)Br py]	0.33	1.72	1.51
F [Co(TPP)$(py)_2$]Br	0.26	1.26	1.15

mm/s

* Full Width at Half Maximum

I.S. は金属鉄基準



《図》五配位(A.B.C)、六配位 Co^{III}-TPP の発光メスバウアースペクトル

文献 1) Ikeda, Akashi, Seki, Radiochem. Radioanal. Lett., 42, 235 (1980) 2) Yamamoto, Tonomura, Sci. Papers. ICPR, 58, 122 (1964) Yamamoto, Sci. Papers ICPR, 70, 71 (1976) Sakurai, Yamamoto, Naito, Nakamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3042 (1976) 3) Dorough, Miller, Heunnekens, J. Am. Chem. Soc., 73, 4315 (1951) 4) Scheidt, Cohen, Kastner, Biochem., 18, 3546 (1979) 5) Mashiko et al, J. Am. Chem. Soc., 100, 6354 (1978) 6) Maricondi et al, J. Am. Chem. Soc., 94, 4157 (1972) 7) 三世田らの値は無定形のもので主成分 I.S. 0.55, Q.S. 2.19, 副成分 I.S. 0.32, Q.S. 4.32; α形は主成分のみで I.S. 0.44, Q.S. 1.47 mm/s (文献1)

1C04　いくつかのスピン・クロスオーバー鉄錯体に対するγ線照射効果

（九大理）前田米蔵　大塩寛紀　○堤　直人　高島良正

〈緒言〉

これまでに当研究室では、種々の鉄化合物にγ線を照射し、中心鉄のまわりの雰囲気（配位子の種類や結合様式等）や、基底状態等の違いによる照射効果を、メスバウアー分光法を用いて研究してきたが、その一環として、今回はいくつかのスピン・クロスオーバー鉄錯体を選び、この系のγ線に対する安定性、及びγ線照射がスピン遷移に及ぼす影響について、比較検討してみた。

〈実験〉

今回用いた試料は、サリチルアルデヒド及びその誘導体（O－バニリン、アセチルアセトン）とエチレンジアミンまたはフェニレンジアミンとの縮合より生成するシッフ塩基（以下 salen、salphen、vanen、acenと略す）を配位子とする9種の3価鉄錯体、及び2－ピリジンアルデヒドとヒドラジンまたはイソプロピルアミンの縮合体であるPHI（2-pyridine carboaldehyde hydrazone）、PiPI（N-(2-pyridylmethylene)isopropylamine）並びにphen（1.10-phenanthroline）を配位子とする3種の2価鉄錯体で、それぞれ文献に従って合成した。照射は試料をアンプルに真空封入し、5000 Ci の ^{60}Co を線源として室温で行なった。照射線量率は 1×10^{6} R/hr で、総線量は最大 1×10^{9} R である。スピンクロスオーバー化合物については、線量をかえて（1x, 2x, 5x, 10×10^{8} R）その線量依存性を観察した。照射時の温度は、室温より5～10°C程高いと思われる。試料は照射後メスバウアースペクトルの測定まで、液体窒素温度で保存した。メスバウアースペクトルの測定は80 Kで行なった。メスバウアーパラメーターは純鉄を基準としている。

〈結果並びに考察〉

鉄錯体の照射前後のメスバウアーパラメーターの1部をTableに示す。

1 $[Fe(acen)Cl]_2$、$[Fe(acen)(im)_2]B(ph)_4$、$[Fe(acen)(py)_2]B(ph)_4$

$[Fe(acen)Cl]_2$ の鉄錯体は h.s. Fe(Ⅲ) であるが、照射により h.s. Fe(Ⅱ) が生成した。これまでに $Fe(acac)_3$ については、多くの照射実験が行なわれ、Fe(Ⅲ) の還元は、カルボニル基の還元性によることが明らかにされているので、acenのカルボニル基も、照射により分解し、生じたラジカルが中心鉄を還元したと考えられる。他の2つの錯体はいずれも l.s. Fe(Ⅲ) である。$[Fe(acen)(im)_2]B(ph)_4$ は照射により h.s. Fe(Ⅲ)（20%）と h.s. Fe(Ⅱ)（50%）が現われた。これは塩化物と同様、中心金属のまわりの配位子が分解し、その結果配位子場が弱くなり、又生じたラジカルが、一部中心鉄を還元したものと思われる。h.s. Fe(Ⅱ) の δ の値（0.98 mm/sec）が六配位化合物の一般的な値（1.25 mm/sec）より小さいことから構造的には四配位が考えられる。$[Fe(acen)(py)_2]B(ph)_4$ も同様に、1×10^{9} R の照射で本来の l.s. Fe(Ⅲ) のピークは100%消失し、h.s. Fe(Ⅲ)（30%）と h.s. Fe(Ⅱ)（70%）が観測された。h.s. Fe(Ⅱ) の δ の値（0.96 mm/sec）より、還元後は四配位構造が推察される。

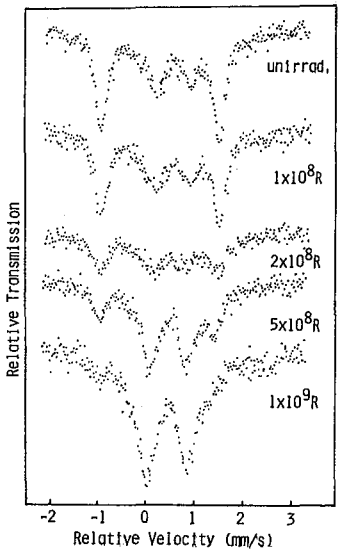
2 $[Fe(salen)Cl]_2$、$[Fe(salphen)Cl]_2$、$[Fe(salen)(im)_2]B(ph)_4$、$[Fe(salphen)(im)_2]B(ph)_4$

これら4種の鉄化合物は、すべて h.s. Fe(Ⅲ) である。照射前後でメスバウアースペクト

ルには、著しい変化は、観察されなかった。配位子のsalen, salphen, imidazoleは、芳香族環を有しており、acenに比べて π共役性が強いため、分子の一部が励起されても、励起エネルギーが短時間に分子全体に広がり分解には至らないものと考えられる。

3 $[Fe(vanen)(im)_2]B(ph)_4$

この錯体は、$^6A_1-{}^2T_2$間でスピン遷移を有するスピンクロスオーバー錯体で、液体窒素温度で、それぞれに起因する2組のダブレットピークが観測される。照射による効果は1×10^8Rの線量でも見られ2×10^8R、5×10^8Rと線量がますにつれて、h.s. Fe(II)の状態の割合が増加した。(右図)1×10^9Rでは、h.s. Fe(II)のピークが観測されたが、これは副次的に生じたものであろう。化学構造的には、salen錯体と類似のため(3の位置にOCH3基がついていることのみが異なる。)γ線に対しては、比較的安定と思われるが、10^8Rのオーダーの線量でもl.s. Fe(II)への遷移率が小さくなったことは、配位子の分解によるものではなく、l.s. Fe(II)への遷移を阻止する様な原因が、照射により固体内に生じたためと考えられる。



4 2価のスピンクロスオーバー錯体

先の$[Fe(vanen)(im)_2]B(ph)_4$でみられた線量依存性を説明するため、他のスピンクロスオーバー鉄錯体として、$Fe(PiPI)_2(NCS)_2$, $Fe(phen)_2(NCS)_2$を選んだ。いずれも比較的sharpな遷移を有し、室温でh.s. Fe(II)、液体窒素温度ではl.s. Fe(II)を示す。又前者に関しては、l.s.種の安定性を比較するため、類似の構造を有する$Fe(PHI)_3(NCS)_2$も同時に選んだ。両者とも1x, 2x, 5x, 10x10^8Rの照射を行なったが、照射効果は1×10^9Rまで、メスバウアースペクトル上には観測されなかった。先のγ線照射された$[Fe(vanen)(im)_2]B(ph)_4$での80Kでのl.s. Fe(II)への遷移率の低下の原因が、錯体の分解によるものではないとすれば照射効果はスピン遷移の機構と関係していると考えられる。例えば照射によって格子欠陥等が生じ、長波長phononの存在割合が減少し、低スピン状態への相変化が起こりにくくなった事が考えられる。一方$Fe(phen)_2(NCS)_2$等、照射が低スピン状態への遷移率に影響を及ぼしていない化合物では、他のスピン遷移機構を考える必要があろう。

Table 3. Mössbauer Parameters of the Samples before and after γ-ray Irradiation

Complex	Exp. X10^8R	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ	(mm/s)	S (%)
$(Fe(acen)Cl)_2$	0	0.44	1.15	0.52	0.91	
	10.0	0.40	1.12	0.55	0.87	72
		1.18	2.36	0.82	0.82	28
$(Fe(acen)(im)_2)B(ph)_4\cdot1/2H_2O$	0	0.22	2.42	0.41	0.34	
	9.0	0.16	2.40	0.34	0.34	28
		0.35	0.61	0.76	0.46	20
		0.98	2.63	0.62	0.45	52
$(Fe(acen)(py)_2)B(ph)_4\cdot1/2H_2O$	0	0.20	2.37	0.47	0.49	
	10.0	0.42	0.71	0.45	0.45	30
		0.96	2.40	0.42	0.42	70

measured at 80K

Table 4. Mössbauer Parameters of $Fe(vanen)(im)_2$-$B(ph)_4$ Irradiated at Various Doses

Exp. X10^8R	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ	(mm/s)	S (%)
0*	0.13	2.44	0.40	0.40	36.2
	0.41	0.63	0.80	0.58	63.8
0	0.21	2.45	0.31	0.31	50.4
	0.48	0.72	0.75	0.63	49.6
1	0.17	2.45	0.31	0.31	45.8
	0.40	0.75	0.86	0.58	54.2
2	0.17	2.43	0.39	0.39	42.0
	0.41	0.71	0.70	0.58	58.0
5	0.18	2.38	0.38	0.38	28.8
	0.41	0.76	0.51	0.43	71.2
10	0.20	2.29	0.36	0.36	10.4
	0.47	0.79	0.48	0.48	67.0
	1.05	2.50	0.89	0.89	23.6

* This sample was measured at Dryice temperature (200K), and the others were measured at 80K.

1C05　スピン平衡錯体〔Fe(acen)(dpp)〕(BΦ4)のメスバウァー分光学的研究

(九大理)　前田米蔵　○大塩寛紀　高島良正

鉄錯体に見られるスピン平衡(又は，スピンクロスオーバー)は，その遷移が狭い温度範囲で起るものと広い温度範囲で起るものがあり，又，その両スピン状態の寿命が速いものと遅いものがある。これらの挙動は，メスバウァー分光法，磁化率，NMR，熱容量などの測定手段により研究されている。祖徠[1]らは，〔Fe(phen)$_2$(NCS)$_2$〕のスピン遷移に伴うエントロピーの変化が，高スピン状態と低スピン状態間のスピン状態のエントロピー差から予想される値よりかなり大きいことより，そのスピン遷移はフォノンと相互作用があると結論している。König[2]らは，一連のスピン平衡鉄(II)錯体に対し，メスバウァー分光法，磁化率を用いた詳細な研究を行い，高スピン種及び低スピン種の無反跳分率を求め，両化学種の一方あるいは両方の格子振動が，もはやデバイモデルでは表わせないことを示し，スピン遷移が格子振動の変化を伴っていることを示唆した。これらスピン平衡錯体の研究は鉄2価の高スピン及び低スピン種の寿命が長い系についてのものであるが，この寿命が短い系についての研究は，ジチオカルバマト鉄(III)錯体についての研究が数報あるのみであり，その寿命を決定する要因は明らかでない。本研究では，アセチルアセトンとエチレンジアミンの縮合反応によって得られるシッフ塩基acen(N,N'-ethylene-bis(acetylacetone))と又軸にdpp(dipyridylpropane)，3,4-lu(3,4-lutidine)，γ-pic(γ-picoline)を配位子として持つ鉄(III)錯体のスピン遷移の速い系について行った。

試料の合成は西田ら[3]の方法に従った。メスバウァースペクトルの測定は80～300Kの温度範囲で行い，メスバウァーパラメータは純鉄を基準に算出した。

図1に〔Fe(acen)(dpp)〕(BΦ4)の各温度のメスバウァースペクトルを示した。各スペクトルは2本のダブレットから成り遷移温度付近でも高スピン種と低スピン種の4本から成るスペクトルは見られない。このことはこの系のスピン遷移が，メスバウァー核寿命(～10^{-7} sec)より速いことを示している。一般に報告されているスピン平衡鉄(II)の場合，$^1A_1 \rightleftharpoons {}^5T_2$の遷移は遅くその転移点付近の温度ではメスバウァースペクトルは高スピン種，低スピン種に対応した2つのダブレットから成る点がこの錯体とは異っている。〔Fe(phen)$_2$(NCS)$_2$〕の系で報告されたように，この錯体のようなスピン遷移の速い系でもその遷移がフォノンと相互作用しているならその遷移はLS-Couplingが重要となって来る。しかしスピン遷移に相転移を伴うとすればスピン遷移の速度の問題は複雑になって来る。又この鉄(III)の系の遷移($^2A_1 - {}^2T_2$)に$^4T_1$が介しているため速くなっているとも考えられるが確かではない。図2に示すようにメスバウァーパラメータ(IS, ΔEQ)は90～180Kでは低スピン鉄(III)に特有な値を示し，225K以上では高スピン鉄(III)に特有の値を示している。190～225Kの遷移温度域では，高スピン鉄(III)と低スピン鉄(III)の中間の値を示している。又図3に示すようにこの温度域では，ピークの半値幅Γはかなり広がっている。図4は，ln(A(T)/A(120))(A:ピーク面積)を温度に対してプロットしたものであり，ここで$-d\ln f/dT \propto -d\ln A/dT$の関係がある。90～180Kでは直線的に減少しているが190～225Kでは不連続な変化になり，225K以上では再び直線的に減少している。これらの変化はこの系のスピン遷移がある種の相転位を伴っており

このスピン遷移の際，格子振動の変化を伴っていることを示している。[Fe(acen)(γ-pic)](BΦ4)についても同様の結果が得られた。

References

1) M. Sorai and S. Seki, J. phys. Chem. Solid., 35, 555 (1974).

2) E. König, G. Ritter and H. A. Goodwin, Chem. phys., 5, 211 (1974).

3) Y. Nishida, S. Oshio, and S. Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 119 (1977).

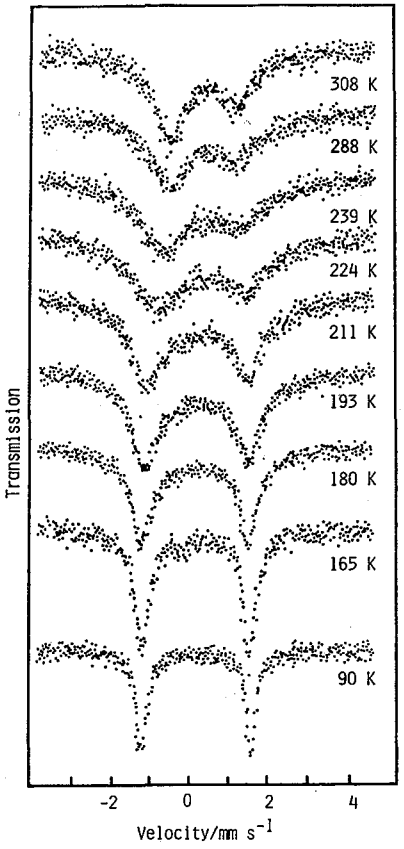


Fig.1. Mössbauer spectrum of [Fe(acen)(dpp)](Bph$_4$) at various temperatures between 308 and 90 K.

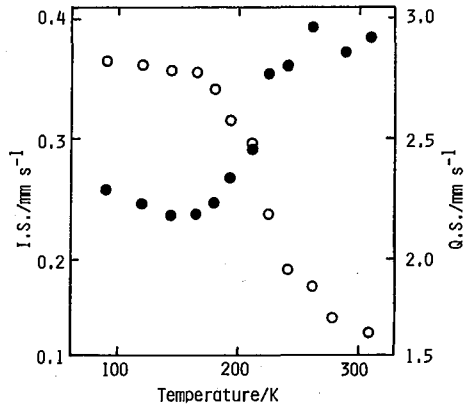


Fig.2. Temperature dependence of I.S. (●) and Q.S. (○).

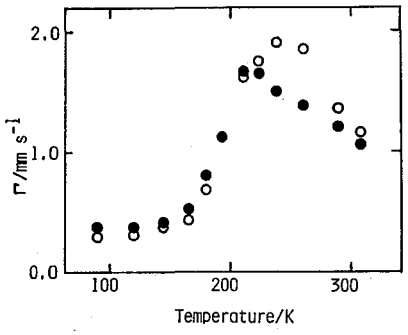


Fig.3. Temperature dependence of full width at half-maximum
●: lower velocity
○: higher velocity

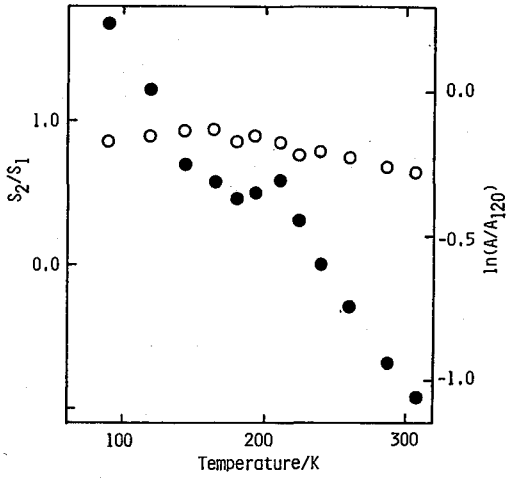


Fig.4. Temperature dependence of ln(A/A$_{120}$) (A: total peak area) and S_1/S_2 (S_1 and S_2 correspond to lower and higher peak area, respectively)

1C06　鉄と硫化水素等との反応生成物の散乱電子メスバウアースペクトル

（東大理）　○松尾基之，富永　健

【序】　内部転換電子散乱メスバウアー分光法は、電子の固体内における飛程が限られているため、一定厚さの表面層のみの化学状態を選択的に観測するのに適しており、わずかに腐食反応が進んだ表面層における反応生成物を分析する有用な手段となる。硫化水素は温泉ガスに多く含まれ、付近の鉄製の構造物及び温泉水が流れ込む河川にかかる鉄橋の橋脚を腐食することが知られている。本研究では、硫化水素水及び硫化水素ガスによる鉄板表面の腐食初期課程の化学状態について基礎的研究を行なった。また、鉄板を高温の硫黄蒸気中に置くことによっても表面に硫化物が生成されたが、硫化水素水による生成物とは異ったものが観測されたので、併せてここに報告する。

【実験】　試料　厚さ 0.3 mm，2.5 x 2.5 cm の鉄板を室温で硫化水素ガスまたは飽和硫化水素水中に一定時間浸し、前者はそのまま、後者はエタノールで洗浄、乾燥後、空気酸化されないようにすばやく比例計数管内にセットし、測定に供した。硫黄蒸気との反応は、真空容器中に粉末イオウ華と上記の鉄板を少し離して置き、両者をともに高温に熱することにより反応を行なわせた。鉄板は真空容器中で冷却し、酸化されないように注意して測定に供した。

測定　メスバウアー測定装置は、Austin Sci.社製 S－600型メスバウアースペクトロメーターを使用し、散乱電子の検出には、同社BSD－2400型比例計数管を用いた。バイアス電圧は1850Vとし、フローガスは CH_4 10％，He 90％の混合ガスを40 cc/min で流した。線源は 20 mCi $^{57}Co/Rh$ を用い、試料との距離は 5.5 cm とした。スペクトルの解析は個々のピークの形をローレンツ型として、コンピューターによるカーブフィッティングを行なった。

【結果及び考察】　a.鉄と硫化水素水との反応　鉄板を飽和硫化水素水に浸すと、数秒で光沢を失い、数十秒で表面が黒変し、その後は時間とともに硫化が進んでゆく。図1は反応時間1分～22時間の範囲の反応生成物の散乱電子メスバウアースペクトルである。反応時間1分(a)と10分(b)のスペクトルは、鉄の6本ピークと中央のdoubletの合計8本のピークを示し、時間の経過とともにdoubletの相対強度が増大している。反応時間20分(c)と30分(d)のスペクトルでは、さらにdoubletの中央にsingletピークが現われ、9本ピークとなる。Doubletの相対強度は10分を極大に減少に転じ、反応時間60分(e)ではほとんど見られなくなる。Singletピークの相対強度は反応時間20分～60分の間で急激に増加し、60分後には反応生成物はほとんどすべてsingletを示している。60分以降はこのsingletピークの相対強度が徐々に増加し、鉄の6本ピークが小さくなっている。Singletピークの異性体シフトは、c～fのすべてのスペクトルで 0.38～0.40 mms^{-1} を示し、反応時間による系統的な変化はない。この値から、生成物中の鉄は対称性のよいlow－spin 2価の状態であることが推定された。十分に反応が進んだ鉄板十数枚より表面の硫化生成物を削りとり、粉末X線回折パターンを測定したところ、Mackinawite（組成式：Fe_9S_8，正方晶系，空間群：P4／nmm）のパターンと一致し、前記のsinglet

はこの鉱物に対応するものと思われる。Doublet ピークの異性体シフト及び四極分裂の値は、図2に示す関係にあり、反応の進行に伴って系統的に変化している。この生成物は反応の初期課程で速度論的に生成したもので、平衡状態では前記の singlet に移行するものと思われる。異性体シフトの減少は鉄の3d電子の減少に対応し、生成物の化学組成を $Fe^{2+}S^{2-}_{(1+x)}$ と仮定した場合、xの増加を示すものと推定される。四極分裂の減少は、反応の進行に伴い生成物が安定化し、鉄の近傍の対称性が高まったことを示すと考えられる。

b. 鉄と硫化水素ガスとの反応

鉄板の入った試験管に硫化水素ガスを通じると、硫化水素水との反応と同様に、鉄板は黒変した。反応時間60分以上では、異性体シフト約0.39 mms^{-1} の singlet を示す生成物が主体となり、これは、硫化水素水の場合と同様の、Mackinawite が生成したものと考えられる。反応時間の短いものは現在検討中である。

c. 鉄と高温硫黄蒸気との反応

鉄板を110℃，276℃，394℃，495℃に熱して、高温硫黄蒸気と反応を行なわせた。鉄板上に硫黄の結晶が析出するのを防ぐために、硫黄の温度は、それぞれの鉄板の温度より低目に調節した。反応温度110℃の試料は、肉眼でもスペクトル的にも全く変化は見られなかった。反応温度276℃と394℃の試料は、反応時間2時間で、肉眼では表面が橙色～紫色の光沢を示し、変化が見られたが、メスバウアースペクトル的には大きな変化はなかった。反応温度495℃の試料は、表面が淡黄色にくもり、メスバウアースペクトルでは、異性体シフト0.31 mms^{-1}，四極分裂0.62 mms^{-1} の doublet を示した。反応時間60分～180分の範囲でこの値は系統的な変化はなく、よく一致している。（図2参照） この値を文献値と比較した結果、この doublet は pyrite（組成式：FeS_2，立方晶系，空間群：Pa3）によるものと判明した。また、試料鉄板をそのままX線回折にかけたところ、鉄のパターンの他に pyrite のパターンが現われ、この推定を支持している。

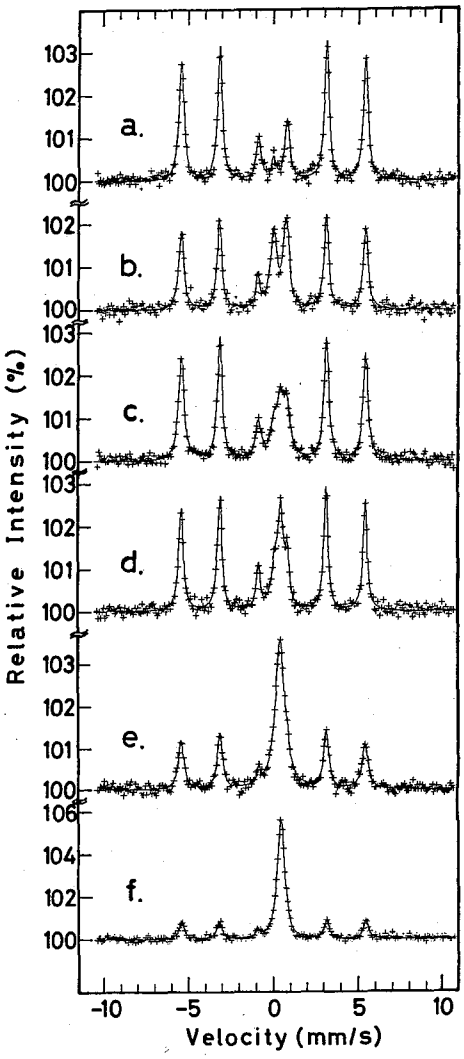


図1. 鉄と硫化水素水との反応生成物の散乱電子メスバウアースペクトル a) 1分，b) 10分，c) 20分，d) 30分，e) 60分，f) 22時間

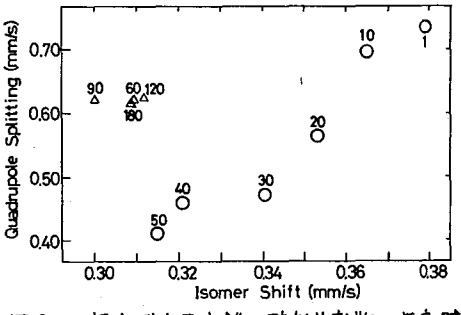


図2. 四極分裂を示す鉄の硫化生成物の反応時間（分）によるメスバウアーパラメーターの推移
○… 鉄と硫化水素水との反応
△… 鉄と高温硫黄蒸気との反応

1C07　　メスバウアー分光法の地球化学への応用（4）
標準岩石のメスバウアースペクトル

（東大理）○藥袋 佳孝・富永 健

1. はじめに　近年、地球化学の分野におけるメスバウアー分光法の応用が注目されている。演者らも、岩石の変質[1,2]、湖沼底質[3]、海洋底堆積物[4]などを対象として、メスバウアー法による地球化学試料中の鉄の状態分析を行なってきた。このような研究では、(Fe^{3+}/Fe^{2+})比は、メスバウアースペクトルより得られる重要な情報の一つとして、議論される場合が多い。しかし、メスバウアー法で求められた(Fe^{3+}/Fe^{2+})比が、従来からの湿式化学分析法の値と一致しない場合も報告されている。[5] この原因としては、試料処理の際の空気酸化、共存するMn, Ti, Vなどの遷移金属イオンのFe^{2+}酸化還元滴定への妨害などが、湿式法の分析値に影響することが指摘されているが、[5] メスバウアー法の側にも、鉱物間の無反跳分率の違い、吸収ピークの解析がモデルに依存することなど、得られる(Fe^{3+}/Fe^{2+})比に影響を及ぼすとみられる要因がいくつかある。メスバウアー法は、岩石中の(Fe^{3+}/Fe^{2+})比の定量法として、ほとんど唯一の *in situ* な機器分析法であり、地球化学への応用が強く望まれるところから、分析値の信頼性に関する分析化学的な検討が重要な課題である。

本研究では、標準岩石試料を対象とし、そのスペクトルから得られる(Fe^{3+}/Fe^{2+})比を文献値（湿式分析）と比較することにより、メスバウアー法の岩石試料への応用に際しての問題点について検討した。標準岩石を試料としたのは、湿式法として信頼されるFe_2O_3およびFeOの分析値が集積されていること、岩石種が明らかであり、鉄を含む鉱物の種類などに関する岩石学鉱物学的データが知られていること、試料の均一性がそこなわれている可能が小さいことなどのためである。標準岩石のメスバウアースペクトルの測定例は未だ、数少ないが、[5,6,7] 同一試料について、本研究でスペクトルの測定を行なったものについては、研究グループ間の比較のために、分析値の照合を行なった。

2. 実験　各国の標準岩石発行機関より入手した標準岩石試料約30種を対象とした。カコウ岩、玄武岩などの火成岩の他、ボーキサイト、マグネサイトなど、種々の岩石種が含まれている。各試料は、いずれも粉末状であり、Fe 10mg/cm² 以下の吸収体として、メスバウアースペクトルの測定に供した。$^{57}Co(Rh)$線源を用い、室温、および一部の試料については液体窒素温度での測定を行なった。得られたスペクトルは、各ピークをローレンツ曲線と仮定し、最小二乗法により解析し、メスバウアーパラメーターおよび各ピークの面積強度を求めた。各鉱物内でのFe^{3+}とFe^{2+}の無反跳分率が等しく、かつ、各鉱物間の無反跳分率も等しいと仮定すると、各ピークの面積強度から得られるFe^{3+}とFe^{2+}の面積強度比は、試料中の(Fe^{3+}/Fe^{2+})比に相当することとなる。

3. 結果と考察　無反跳分率が等しいという仮定に基づいて算定された(Fe^{3+}/Fe^{2+})比を湿式分析法による文献値と比較し、メスバウアー法による値の信頼性について検討を加えた。図1に、メスバウアースペクトルより得られた(Fe^{3+}/Fe^{2+})比と湿式分析によ

る文献値から算定した(Fe^{3+}/Fe^{2+})比の例を示す。メスバウアー法の値については、fittingの際の各ピークの面積強度の誤差にもとづき、(Fe^{3+}/Fe^{2+})比が1付近で約5%、0.1で20%近い相対誤差がみつもられる。また、弱い磁気分裂ピークを有する一部の試料については、その面積強度の誤差が大であるため、相対誤差もやや大きくなる。しかし、湿式法により得られる(Fe^{3+}/Fe^{2+})比のばらつきは更に大きく、たとえば、GS-N(カコウ岩, ANRT)では(Fe^{3+}/Fe^{2+})比が、0.85から17.8に至る値が報告されている。

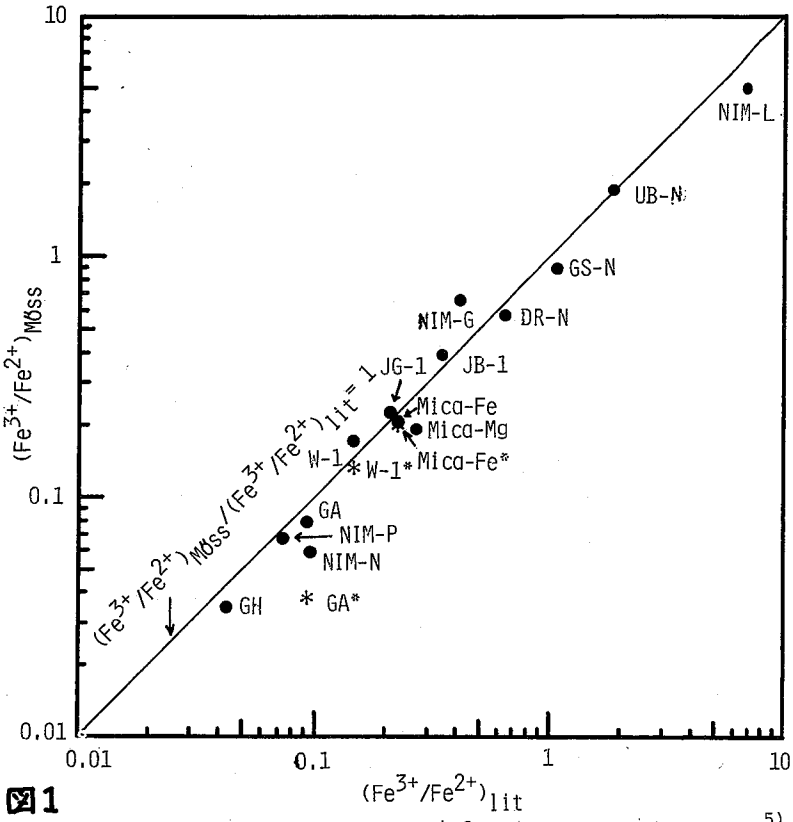


図1

*after Bancroft et al.(1977)[5]

この点を考慮すると、図1に示したメスバウアー法による(Fe^{3+}/Fe^{2+})比は湿式法による(Fe^{3+}/Fe^{2+})比の平均的な値と一般によく一致しているとみられ、鉄の分別定量について、メスバウアー法は、従来法と同等な分析値を提供しうることがわかる。

Bancroftら[5]によりメスバウアー分析が行なわれているMica-Fe(黒雲母, ANRT)、W-1(玄武岩、USGS)、GA(カコウ岩, CRPG)についてはその分析値を図1に*で示した。Mica-Feは本研究の値とよく一致しているが、W-1, GAについては明らかな差が認められた。文献のスペクトル[5]から推察すると、磁性成分を除いたケイ酸塩鉱物のみについて(Fe^{3+}/Fe^{2+})比が算出されている可能性がある。これは演者らのスペクトルについて、試みに非磁性成分のみから算定した(Fe^{3+}/Fe^{2+})比とよく一致しており、この疑いが裏づけられる。このように同一の解析法を用いれば、研究グループが異なっても同じ値が得られることから、メスバウアー法による(Fe^{3+}/Fe^{2+})比は従来の湿式分析法に比して信頼性が高いと思われる。なお、無反跳分率の問題についても、検討を進めている。

1. Y. Minai, M. Takeda, H. Wakita and T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., 36, 199 (1978)
2. Y. Minai, M. Takeda, H. Wakita and T. Tominaga, ibid., 39, 279 (1979)
3. Y. Minai and T. Tominaga, ibid., 37, 125 (1979)
4. Y. Minai, T. Furuta, K. Kobayashi and T. Tominaga, ibid., in press (1981)
5. G. M. Bancroft, T. K. Sham, C. Riddle, T. E. Smith and A. Turek, Chem. Geol., 19, 277 (1977)
6. C. L. Herzenberg, Mössbauer Effect Methodology vol. 5, 209 (1969)
7. C. L. Herzenberg and D. L. Riley, Development of Applied Spectroscopy vol. 8, 207 (1970)

1C08　ホウリン酸カリウムガラスのメスバウァーならびにESR研究

（九大理）　○西田哲明・宮本義章・高島良正

メスバウァー分光法を用いた著者等のこれまでの研究[1-4]でホウ酸塩ガラス中の非架橋酸素はアルカリ濃度が20モル%以上の領域で生成が開始され，その割合はアルカリ濃度と共に直線的に増大する[3,4]ことが明らかになった。一方リン酸塩ガラスについてはメスバウァー分光法とESR法を用いた研究[5,6]により非架橋酸素はアルカリ濃度が0～50モル%の領域で直線的に増大することがわかった。またリン酸塩ガラス中では鉄イオンは主として網目修飾イオンとして存在することが知られており，網目構成イオンとして存在するホウ酸塩ガラスの場合とはその存在状態が異なる。本研究はこのように異なった構造や化学的性質を有するリン酸塩ガラスとホウ酸塩ガラスを同時に併せ持つホウリン酸塩ガラスを調製し，その構造や放射線に対する反応性を明らかにしようとするものである。

実験

$x K_2O\cdot(100-x)(B_2O_3, P_2O_5)\cdot 7Fe_2O_3$ で示されるホウリン酸塩ガラス（$P_2O_5/B_2O_3=1, 2$）は試薬特級の炭酸カリウム，ホウ酸，リン酸一アンモニウムならびに酸化第二鉄の必要量を精秤後よく混合し，白金るつぼを用いて電気炉中1200℃で3時間溶融後急冷することにより調製した。ガラス試料のγ線照射は九州大学工学部と日本原子力研究所（東海）の^{60}Co-γ線照射施設で1×10^6Rと1×10^8Rの照射を室温で行なった。メスバウァースペクトルの測定は^{57}Co(Pd)線源を用いて室温で行ない，異性体シフトの基準としては金属鉄を用いた。ESRの測定は大学開放研（東海）と九州大学理学部で行ない，ガラス試料は常に窒素雰囲気中に保存し水分の吸収を極力抑えている。

結果と考察

ホウリン酸カリウムガラスのメスバウァースペクトルは2組のダブレットから成り，それぞれの異性体シフトの値からFe^{2+}とFe^{3+}による吸収であることがわかる。さらにこの異性体シフトの値から鉄イオンは主として6個の酸素に囲まれ，網目構造の間隙に網目修飾イオンとして存在することが推定される。図1に示した異性体シフトの直線的な減少はホウ酸塩ガラスやリン酸塩ガラスの場合には観測されない現象であり鉄－酸素原子間の共有結合性がアルカリ濃度の増加と共に増大しているものと思われる。従って鉄イオンの配位数が部分的に6から4へ変化している[5-8]ことが推定される。

また四極分裂の値もアルカリ濃度の増加と共に直線的に減少しており（図2），上述の配位数の6から4への変化と良く対応していると考えられる。すなわち網目構成イオンとして存在す

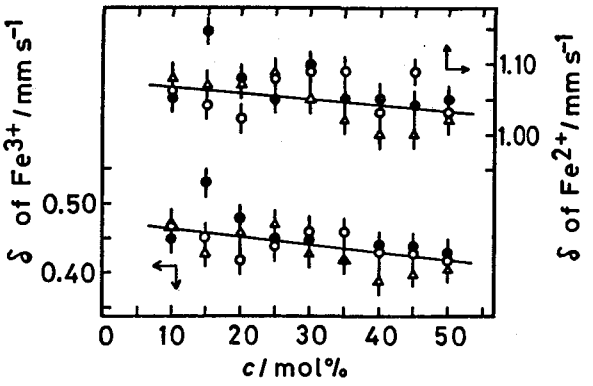


図1. Fe^{2+}イオン(上)とFe^{3+}イオンの異性体シフトの値　○;照射前，●;1×10^6R照射後，△;1×10^8R照射後

る鉄イオンの割合が増すにつれて鉄核の周囲の対称性が向上するものと思われる。図2からはさらにホウリン酸塩ガラス中のリン酸の割合が増すほど鉄核の周囲の対称性が向上していることがわかる。これはBO_3三角形とBO_4四面体が混ざったホウ酸塩ガラスに比べ、PO_4四面体だけから成るリン酸塩ガラスの方が網目構成イオンや網目修飾イオンの周囲の歪みが小さいことを示唆している。

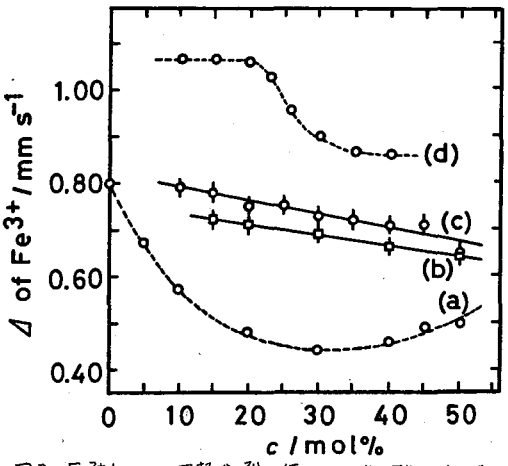


図2. Fe^{3+}イオンの四極分裂の値 (a); リン酸カリウムガラス, (b); ホウリン酸カリウムガラス ($P_2O_5/B_2O_3=2$), (c); ホウリン酸カリウムガラス ($P_2O_5/B_2O_3=1$), (d); ホウ酸カリウムガラス

著者らが先に行なったリン酸塩ガラスの構造研究[5,6]ではメスバウァースペクトルのFe^{2+}の面積強度からガラス中の非架橋酸素の生成を推定することができたが、今回のホウリン酸塩ガラスの場合にはFe^{2+}による吸収強度はアルカリ濃度の増加と共に直線的に減少($P_2O_5/B_2O_3=1$)している為にその推定が困難である。図3に示すPO_4^{2-}ラジカルのESR吸収強度は(a)のリン酸塩ガラスの場合には0~50モル%のアルカリ領域で直線的に増大し、PO_4四面体中の非架橋酸素の直線的増加を示唆している。これに対して$P_2O_5/B_2O_3=2$のホウリン酸塩ガラスの場合にはアルカリ濃度30モル%まで、$P_2O_5/B_2O_3=1$の場合には25モル%まで非架橋酸素が増加していることがわかる。

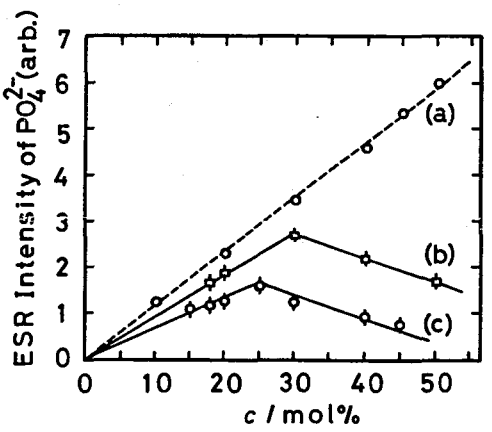


図3. ガラス中のPO_4^{2-}ラジカルのESR吸収強度 (a); リン酸カリウムガラス, (b) ホウリン酸カリウムガラス ($P_2O_5/B_2O_3=2$), (c) ホウリン酸カリウムガラス ($P_2O_5/B_2O_3=1$)

γ線照射後のメスバウァースペクトルは照射前のスペクトルと誤差範囲内で一致しており、照射により異性体シフトが減少したり[2]、Fe^{2+}が生成される[3]ホウ酸塩ガラスやFe^{2+}量の減少が観測される[6]リン酸塩ガラスの場合とは明らかに異なっている。この結果はホウ酸塩ガラスの場合の鉄核上のS-電子密度の増大や$Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$に見られる還元性とリン酸塩ガラスの場合に見られる$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$の酸化性が相殺される為に生じると考えられる。

以上の結果からホウリン酸塩ガラスはアルカリ濃度が25モル%($P_2O_5/B_2O_3=1$)または30モル%($P_2O_5/B_2O_3=2$)までは本質的にはホウ酸によって希釈されたリン酸塩ガラスと見なすことができ、これらの領域ではアルカリ濃度の増大と共に非架橋酸素が直線的に増加することがわかった。

参考文献
1) T.Nishida and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 37, 37 (1980).
2) T.Nishida, Y.Takashima and Y.Nakayama, J.Solid State Chem., 33, 141 (1980).
3) T.Nishida, T.Shiotsuki and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 41, 161 (1980).
4) T.Nishida, T.Hirai and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 43, 221 (1981).
5) T.Nishida, T.Shiotsuki and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 43, 115 (1981).
6) T.Nishida, T.Shiotsuki and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 43, 123 (1981).
7) C.Hirayama, J.G.Castle,Jr. and M.Kuriyama, Phys.Chem.Glasses, 9, 109 (1968).
8) M.F.Taragin, J.C.Eisenstein and W.Haller, Phys.Chem.Glasses, 13, 149 (1972).

1C09

少量の塩化物イオンを含むホウ酸カリウムガラスのメスバウァーならびにESR研究

（九大理）　○西田哲明・甲斐徳久・高島良正

NMRを用いたYunとBrayによるホウ酸塩ガラスの研究[1]ではガラス中のアルカリ濃度が増加するとBO4ユニットの数が増加することが報告されている。メスバウァー分光法を用いた著者等の研究[2~5]ではBO4ユニット中に非架橋状態の酸素原子がアルカリ濃度20モル%以上で生成されることを報告した。一方γ線照射後のホウ酸塩ガラスのESR測定の結果，塩化物イオンを含むホウ酸塩ガラスでは Cl_2^- による吸収が観測され，これらのガラス中で塩化物イオンは3次元網目構造の間隙に網目修飾イオンとして存在することが推測された。[6] 本研究ではアルカリ濃度の異なった一連のホウ酸カリウムガラスを調製し，これらのガラスの構造に及ぼす塩化物イオンの影響とガラス中の鉄イオンの存在状態を明らかにする目的で実験を行なった。

実験

試料の調製は試薬特級の炭酸カリウム，酸化ホウ素，酸化第二鉄ならびに塩化カリウムの必要量を精秤後白金るつぼにとり，電気炉中で1000℃，3時間の溶融後急冷により透明なガラス試料を得た。これらのガラスの組成は一般式 $xK_2O\cdot(100-x)B_2O_3\cdot 7Fe_2O_3\cdot 0.63KCl$ で示され，xの値は10から40の範囲で変化させた。γ線照射は九州大学工学部 ^{60}Co-γ線照射施設で，1×10^6 R/hの線量率で100時間の照射を行なった。ESR測定（Xバンド使用）は大学開放研と九州大学理学部で行ない，試料は常に窒素雰囲気中に保なした。

結果と考察

これらのガラス試料のメスバウァースペクトルは四面体対称をもつ Fe^{3+} による1対のダブレットから成り，その異性体シフトの値はアルカリ濃度15モル%以上のガラスではアルカリ濃度の増加と共に減少を示した。（図1）　アルカリ濃度の増加に伴なう異性体シフトの減少は既にホウ酸塩ガラスの場合に観測されており，[2,3,5] 図1の(b)に示すように20モル%以上でガラスの構造に変化が生じていることが推定される。この領域における異性体シフトの値はγ線照射によりさらに減少し，[3] 鉄イオンの濃度を低く抑えたホウ酸塩ガラスのγ線照射で生成する Fe^{2+} の割合は20モル%以上で直線的に増大する[4]ことからBO4四面体やFeO4四面体中における非架橋酸素の生成が結論づけられる。塩化物イオンを含む今回の結果はこれまでの実験結果と異なり，アルカリ濃度15モル%以上で異性体シフトの値は連続的に減少している。従って非架橋状態の酸素原子か塩素原子の存在が考えられるが，前者は15～20モル%のアルカリ領域においてはその存在は否定される。このことからホウ酸塩ガラス中の塩化物イオンは15モル%以下のアルカリ領域では文献

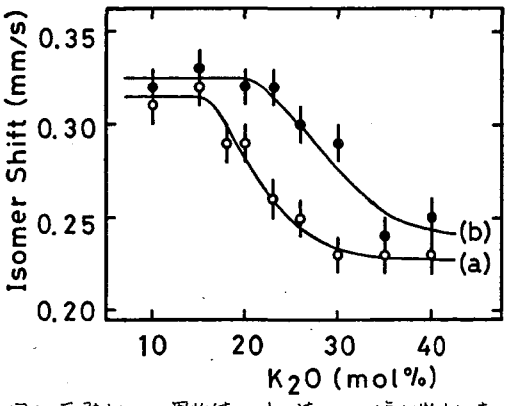


図1. Fe^{3+} イオンの異性体シフトの値　(a); 塩化物イオンを含むホウ酸カリウムガラス，(b); ホウ酸カリウムガラス

6に示される様に網目構造の間隙に網目修飾イオンとして存在し，アルカリ濃度15モル%以上では逆に網目構成イオンとして存在することが推測される。

図2に示した四極分裂の結果もこの異性体シフトの結果とよく一致している。すなわち図2の(b)に示すホウ酸塩ガラスの結果[2]と比較すると塩化物イオンを含む(a)の場合には特に低アルカリ領域で四極分裂の値が増大しており，この領域で鉄イオンを初めとする網目構成イオンの周囲の対称性が低下していることがわかる。この対称性の低下は酸素よりもイオン半径の大きい塩化物イオンが酸素原子の近傍に導入された為にBO_4四面体やFeO_4四面体に歪みが生じることで説明される。従って15モル%以下では網目修飾イオンとして，それ以上のアルカリ領域では非架橋状態の塩素原子として存在するものと思われる。後者については(b)のホウ酸塩ガラスの場合に20モル%以上で非架橋状態の酸素原子が生成され，その結果四極分裂の値が連続的に減少することを既に報告しているが，[2] この結果と類似した結果を示している為にこのような結論が得られた。

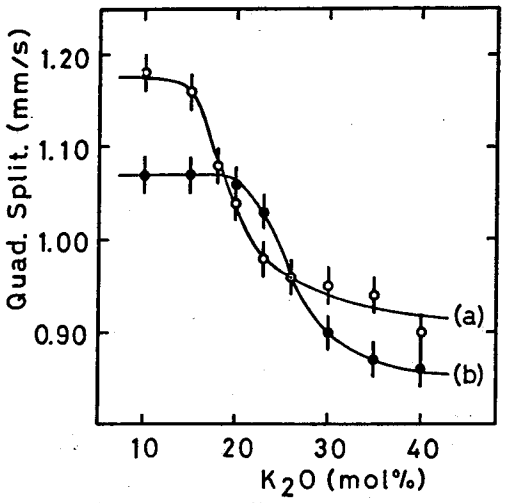


図2. Fe^{3+}イオンの四極分裂の値 (a); 塩化物イオンを含むホウ酸カリウムガラス，(b); ホウ酸カリウムガラス

図3に示したCl_2^-ラジカルの吸収強度はメスバウァースペクトルの測定から得られた結果と良い一致を示し，アルカリ濃度15モル%以上の領域で急激に減少している。これらのガラス試料中のCl^-イオン濃度はアルカリ濃度とは無関係に一定(0.63%)でありγ線量も一定(1×10^8R)であるからCl_2^-によるESRの吸収強度は一定となることが予想されるが，図3に示した結果は明らかにこの予想とは異なっている。Cl_2^-は2個のCl^-が結合しγ線照射により電子が1個だけはじき出された為に生じるラジカルであるから，[6] 図3に示すCl_2^-の減少は網目構造の間隙に存在し，比較的動き易い(mobile)網目修飾イオンとして存在する塩化物イオンの急激な減少を示唆しているものと思われる。

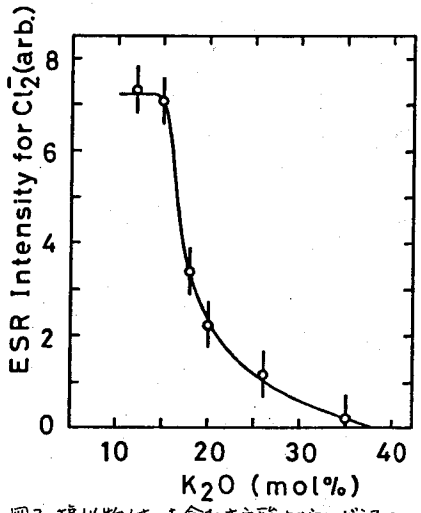


図3. 塩化物イオンを含むホウ酸カリウムガラスのγ線照射により生じるCl_2^-ラジカルのESR吸収強度

以上の結果，ホウ酸塩ガラス中では塩化物イオンの存在状態はアルカリ濃度に支配され，15モル%を境に網目修飾イオン(イオン結合)から網目構成イオン(共有結合)へ変化することがわかった。

参考文献
1) Y.H.Yun and P.J.Bray, J.Non-Cryst.Solids, 27, 363 (1978).
2) T.Nishida and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 37, 37 (1980).
3) T.Nishida, Y.Takashima and Y. Nakayama, J.Solid State Chem., 33, 141 (1980).
4) T.Nishida, T.Shiotsuki and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 41, 161 (1980).
5) T.Nishida, T.Hirai and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 43, 221 (1981).
6) D.L.Griscom, P.C.Taylor and P.J.Bray, J.Chem.Phys., 50, 977 (1969).

1C10　ホウケイ酸カリウムガラスの低温メスバウァースペクトルとアニーリング効果

（九大理）　西田哲明　○平井俊晴　高島良正

YunとBrayによるNMRを用いた研究[1]により，SiO_2とB_2O_3のモル比が2のホウケイ酸塩ガラス中のBO_4ユニットの割合はアルカリ濃度が18mol%に達するまではアルカリ濃度の増加と共に直線的に増加することが報告された。一方メスバウァー分光法を用いた著者等によるホウ酸塩ガラス[2]およびホウケイ酸塩ガラス[3]の構造研究によると，BO_4ユニット中の非架橋酸素は前者ではアルカリ濃度が20mol%以上で，またSiO_2とB_2O_3の比が2のホウケイ酸塩ガラスではアルカリ濃度が8mol%以上でその生成が開始されることが明らかになった。さらにホウ酸塩ガラス中の非架橋酸素の割合については，γ線照射効果[4]および緩和スペクトルの面積強度変化[5]の応用によるメスバウァー研究により，その割合が求められている。本研究は液体窒素温度における緩和スペクトルの面積強度の変化からホウケイ酸塩ガラス中の非架橋酸素の割合を求め，さらにホウケイ酸塩ガラスのアニーリング実験からその熱的安定性に関する知見を得る目的で実験を行なった。

実験

$xK_2O(100-x)(B_2O_3, SiO_2)0.33^{57}Fe_2O_3$の一般式で示されるホウケイ酸塩ガラス（$x$=12, 15, 20, 25, 30, 40; SiO_2/B_2O_3=2）は，試薬特級のK_2CO_3, H_3BO_3, SiO_2, $^{57}Fe_2O_3$(^{57}Fe=90.24%)の必要量を精秤し，電気炉中で1300℃，3時間の溶融後，急冷により調製した。メスバウアースペクトルの測定は，室温，ドライアイス温度，液体窒素温度および液体ヘリウム温度の4点で行った。また，磁化率の測定はGouy法を用い，室温から液体窒素温度の間で測定を行なった。アニーリング実験では$xK_2O(100-x)(B_2O_3, SiO_2)7Fe_2O_3$の一般式で示されるホウケイ酸塩ガラス（$x$=12, 40；$SiO_2/B_2O_3$=2）を用い，200℃～700℃の間で，1時間～20時間の加熱を行ない，加熱後のメスバウァースペクトルを測定した。

結果と考察

室温およびドライアイス温度(図1a と1b)におけるホウケイ酸塩ガラスのメスバウァースペクトルはベースラインの彎曲した1対の四極ダブレットから成っており，その異性体シフトの値からホウケイ酸塩ガラス中のFe^{3+}イオンは4配位であり[3]，ガラス内で網目構成イオンとして存在することが推定される。液体窒素温度および液体ヘリウム温度(図1c と1d)におけるスペクトルは四極ダブレットと磁気分裂をした6本の吸収から成っている。ところでこれらのホウケイ酸塩ガラスの磁化率は液体窒素温度から室温の領域ではCurie-Weiss式に従うので，この超微細構造(hfs)は，常磁性緩和効果により観測されると考えられる。液体窒素温度における異性体シフトは，7mol%のFe_2O_3を含むホウケイ酸

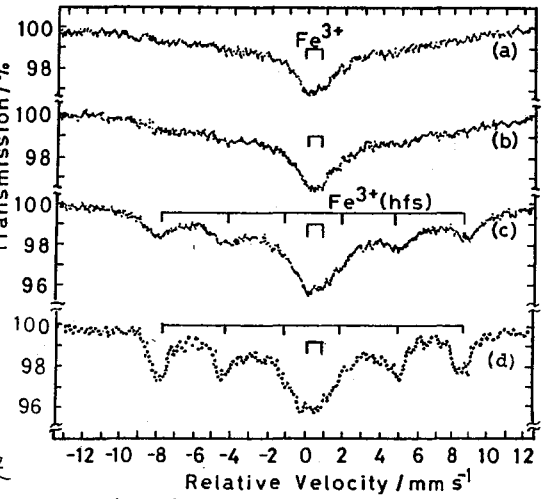


図1. ホウケイ酸塩ガラスのメスバウァースペクトル（x=12mol%）
a) 室温　b) ドライアイス温度
c) 液体窒素温度　d) 液体ヘリウム温度

塩ガラスの室温における結果[3]と同様，アルカリ濃度の増加と共に連続的に減少する。この異性体シフトの減少は，アルカリ濃度が，8mol%以上の領域で生成される非架橋酸素と鉄イオンとの結合によって鉄核上のS電子密度が増大するために生じると説明される。四極ダブレットの四極分裂も7mol%の鉄を含むホウケイ酸塩ガラスの室温における結果とほぼ一致する。これに対しhfsの四極分裂の値は負の極めて小さい値を示していることから，ガラスの網目構造のxy面と電場勾配テンソルの方向が平行で，かつ内部磁場の方向と電場勾配テンソルの主軸の方向が同じであることを示唆しているものと思われる。図2はアルカリ濃度に対するhfsの面積強度をプロットしたものであり，アルカリ濃度が18mol%以下の領域では酸化アルカリ(K_2O)中の酸素原子はBO_3ユニットに供与され，18mol%以上の領域では新たにSiO_4ユニットにも酸素原子が供与され非架橋酸素が生成されることを示唆しているものと思われる。従って18mol%を境にして非架橋酸素の生成される割合は異なることが考えられる。この結果はアルカリ濃度が18mol%以下の領域ではホウケイ酸塩ガラスは本質的にはケイ酸によって希釈されたホウ酸塩ガラスとみなすことができると報告したNMRの結果[1]とよく一致する。図2のhfsの面積強度の連続的な減少は架橋酸素と比較して熱振動の激しい非架橋酸素と鉄との結合によって，鉄核上のd電子の緩和時間が減少するために生ずると考えられる[5]。従って各アルカリ濃度におけるhfsの面積強度の減少率は非架橋酸素の割合を反映すると予想されるので，8mol%におけるhfsの面積強度に対する各アルカリ濃度におけるhfsの面積強度の減少率から非架橋酸素の割合を求めた(表1)。ここで得られた値とホウ酸塩ガラスから得られた非架橋酸素の割合とを同一のK_2O/B_2O_3比をもつアルカリ濃度で比較すると，ホウケイ酸塩ガラスでは18mol%，ホウ酸塩ガラスでは40mol%に相当する$K_2O/B_2O_3=0.67$における非架橋酸素の割合はそれぞれ15.7±1.9%，13.9±2.4%であり誤差範囲内で一致することがわかった。ガラス中の鉄の濃度をさらに薄くするか，あるいは測定温度を下げればhfsの面積強度は増加すると考えられるが，液体ヘリウム温度における結果(図1d)はこの予想と矛盾しないものであった。

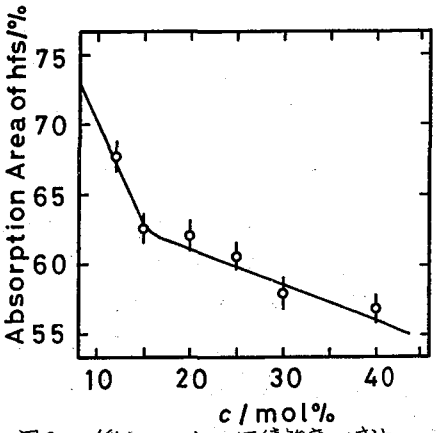


図2. 緩和スペクトルの面積強度の減少

表1. 緩和スペクトルの面積強度の減少率

X mol%	Absorption area of hfs/%	Fraction of NBO/%
8	73.0	0
10	70.2	3.8±1.9
15	63.0	13.7±1.9
20	61.2	16.1±1.9
25	59.8	18.1±2.0
30	58.6	19.7±2.0
35	57.3	21.5±2.0
40	56.0	23.3±2.0

ホウケイ酸塩ガラスの400℃以下でのアニーリング実験ではメスバウァーパラメータには変化はみられないが，500℃以上でのアニーリング実験の結果，四極分裂，線幅の値は時間と共に減少する。この減少は急冷により分子運動が凍結された熱力学的に非平衡にあるガラスが加熱されることにより，熱力学的により安定な状態にある結晶質ガラスへ緩和するために観測されると考えられる。

文献
1) Y.H.Yun and P.J.Bray, J.Non-Cryst.Solids, 27, 363 (1978)
2) T.Nishida and Y.Takshima, J.Non-Cryst.Solids, 37, 37 (1980)
3) T.Nishida, T.Hirai and Y.Takashima, Phys.Chem.Glasses, in press.
4) T.Nishida, T.Shiothuki and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 41, 161 (1980)
5) T.Nishida, T.Hirai and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 43, 221 (1981)

1C11　加算同時計数法による散乱電子メスバウアー分光分析

都立大理,　○遠藤和豊, 水井 最, 佐野博敏,

1). 内部転換電子メスバウアー分光法は固体試料中での内部転換電子の短い飛程を利用して、広い分野で応用されている。とくに、表面層の研究には表面はく離の操作も必要でなく、防食腐食の研究, 破壊面の研究, あるいは薄層の化学状態の研究などに有益な情報を提供している。また検出方式に関しては、一般にガス増幅型検出器が用いられている。ガス増幅型検出器の温度変化に対する安定度を増すため、気体の圧力, クエンチングガスの種類, または検出器の形状などを改良することが、いくつか報告されている。我々は、前報にひきつづき、プラスチックシンチレータと同時計数法を用いた散乱電子メスバウアースペクトルの観測に関する検討を行ってきたので報告する。

2). 測定装置に関しては、すでに報告してきたので概要を記すことにする。散乱電子の検出には、NE102型の薄層プラスチックシンチレータ(厚さ 0.1 mm, 直径 50 mm)を用いた。シンチレータは直角プリズム型のアクリル製ライトガイドに光学グリスで付着させた。シンチレータで発する光を二本の光電子増倍管(浜松テレビ; R878)で検出した。ライトガイドの光学系接続以外の面はアルミニウムを蒸着し、光の反射を良くした。光電子増倍管の各々のダイノードにかかる電圧は仕様書に従った。ダイノード群の印加電圧は、低ノイズ金属被膜抵抗を用いた。ブリーダー電流は光電陰極に対し陽極を+1000 Vにしたとき 0.31 mA とした。陽極付近の三つのダイノードは 1 nF のセラミックコンデンサーで、電圧を安定化した。陽極信号は低エネルギー放射線とシンチレータの光子変換効率が小さいため、charge-sensitive な前置増幅器を用いた。図1のブロックダイアグラムの中で試料は、線源とシンチレータに対し 45°に置いた。加算増幅器の入力信号は前置増幅器より基準信号を入れ、主増幅器でパルス幅および波高値を合せた。なお、同時計数の分解時間は 0.5 μS とした。

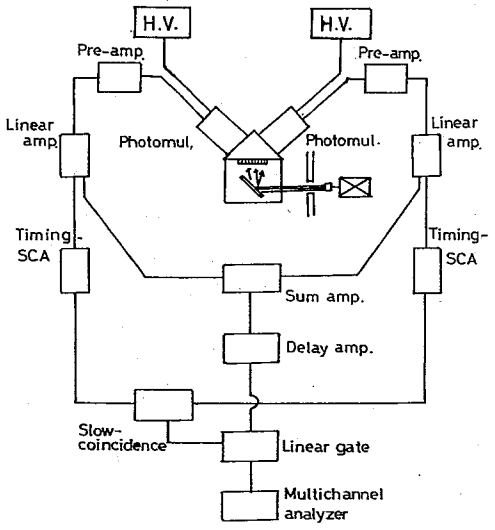


図1, 加算同時計数系のブロックダイアグラム.

3). 図2に二酸化スズ試料の加算回路の出力の波高スペクトルを示す。線源に対し、試料は静止している場合のスペクトルで、共鳴効果が起っている状態である。また、比較のために、^{3}H ($E_{\beta\text{-max}}$ = 18.6 keV) のスペクトルも併せて示した。^{3}H の場合は、標準線源を用い、シンチレータに近づけて観測した。両者のスペクトルは、類似した分布を示す。^{119m}Sn の γ線の場合、ここに用いた厚さのシンチレータでは、

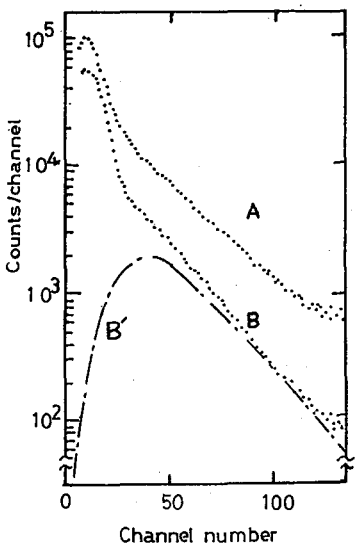


図2. 加算出力によるスペクトル; A) SnO_2, B) ^3H, B') ゲートをかけた場合の^3H, いづれも減圧下での測定

Comparison of the Mössbauer spectroscopic data on powdered tin dioxide by means of film plastic scintillator

	$10^2\varepsilon$ *)	Γ/mm·s^{-1}
Single photomultiplier system	4.51	1.31
Summed signals	3.84	1.25
Coincidence only**	5.97**	1.30**
Sum-coincidence system	8.64	1.28

*) $\varepsilon = \dfrac{N_0 - N_\infty}{N_b + N_\infty}$

**) Data taken on different discrimination levels.

感度は悪いが検出される。しかし、異ったスペクトルを示すので、図2はおもに電子(ノイズも含む)を観測していることを示す。事実、これと同一条件および、大気圧でのメスバウアスペクトルの観測の有無より、前者はおもに電子を検出していることが判った。

<●> 低エネルギー放射線でしかもシンチレータの光子変換効率の小さい場合、一般には光電子増倍管を冷却し、熱ノイズを減少させる。本研究ではこの目的を達するために同時計数法を応用し、光電子増倍管に独立に発生するノイズを除去した。表には二酸化スズ試料の場合、いくつかの条件で測定したメスバウアースペクトルの共鳴効果, ε, を示した。加算同時計数法がS/N比ですぐれていることが判る。

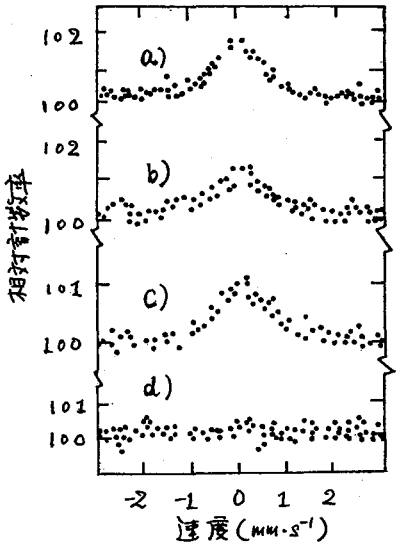


図3. SnO_2半導体ガラスのメスバウアースペクトル; a) 2×10^4nm SnO_2, b) $+10^3$nm Cr, c) $+5\times10^3$nm Cr, d) $+1\times10^4$nm Cr

<●> 加算増幅器の出力にゲートをかけるとノイズが減少し図2の ‐‐ で示したようにスペクトルはみかけ上変化する。このスペクトルを多重波高分析器の入力のSCAで5分割してメスバウアースペクトルを観測したが、特にS/N比の良いところはなかった。

<●> 深さに対する情報として、SnO_2半導体ガラスを用いて検討した。図3に結果を示す。ガラス上に2×10^4nmの厚さのSnO_2を付着させ、さらにその上に、クロムを蒸着させた。図より、蒸着層が1×10^4nmになると共鳴線は観測されない。β線の最大飛程を求める式としてFlammersfeldの式を用いて計算すると20keVのβ線は0.49mg/cm²となり、この値は684nm Crに相当し、実験値はこの式の予想より、深いところまで反映している。

1C12　トリス(オキサラト)鉄錯体における中性子照射効果

都立大　理　○明石潤子，片田元己，佐野博敏

シュウ酸イオンは，光やγ線，さらに放射壊変の後遺効果に対する感受性が高く，

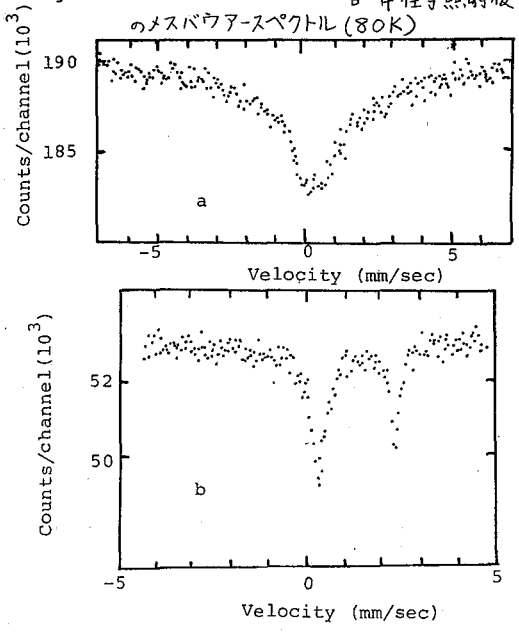
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$$

のような反応をすることが知られており，γ線照射，(n,γ)反応，EC壊変においても，シュウ酸イオンの著しい効果による高スピン二価の化学種の生成がメスバウアー分光法により認められている。[1] 本研究では，シュウ酸イオンの高い感受性を利用して，トリス(オキサラト)鉄錯体の中性子照射によって起こる種々の反応の影響を観測することを試みた。特に，トリス(オキサラト)鉄酸リチウムについては，$^6_3Li(n,\alpha)T$反応により，高エネルギーのα粒子(2.05 MeV 極大)，T粒子(2.73 MeV 極大)の放出があり，錯体の化学状態に大きな影響を与える可能性があることに注目した。

試料として，$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$，$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$，$Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$，$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$を合成し，赤外吸収スペクトル，元素分析で同定した。ポリエチレン袋に各試料を100又は200 mg封入し，立教大学原子力研究所のTRIGA Mark II 原子炉で熱中性子照射し，適当な冷却時間の後にメスバウアースペクトルを測定した。

$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$を熱中性子束$5\times10^{11}$ n/sec·cm² で4時間照射した時の2日後の80Kでのメスバウアースペクトルを，照射前のスペクトルと共にFig.1に示す。aに示すように，照射前の$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$は磁気緩和による幅広いスペクトルを示す。一方，照射後のスペクトルは，bに示すように著しい変化を示した。速度0.3 mm/sec付近のピークには，変化していない$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の幅広いピークの寄与がいくらかあるが，面積の約2/3を新たに生じたダブレットが占めている。このダブレットは，I.S.，Q.S.の値から高スピン二価に帰属される。一方，$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$と同じ照射条件で，照射の3〜4日後に測定した$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$では，照射前とほぼ同じ幅広なピークのみが観測された。このことから，$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$では，$^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$反応も炉内のγ線による照射も，ほとんど鉄の化学的環境に影響を与えていないことがわかる。従って，$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の場合の著しい化学状態の変化は，$^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$反応や炉内のγ線によるものではなく，$Li(n,\alpha)T$反応によるものであることが明らかになった。

Fig.1.　$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ のメスバウアースペクトル(80K)　a 中性子照射前　b 中性子照射後



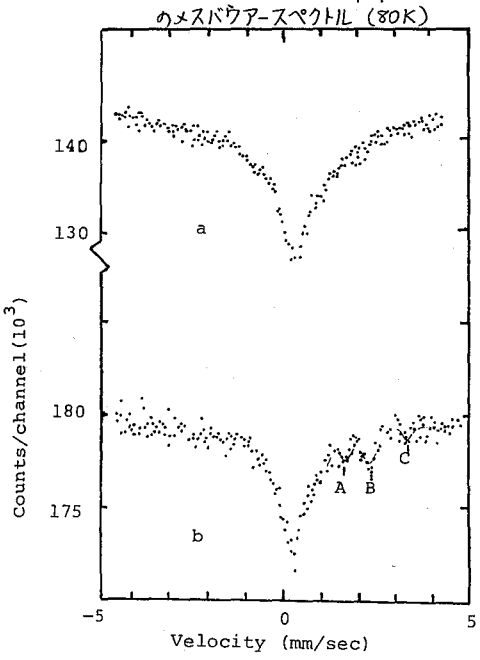
この照射条件で照射時間4時間中に$Li(n,\alpha)T$反応の起こる数は，試料100 mg中で約2.2×10^{14}

程度であり，一方試料中の分子数は1.43×10^{20}個程度と見積られる。二価の鉄と三価の鉄が同程度の無反跳分率と仮定すれば，面積比から約2/3の$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$が二価に変化したと考えられる．これから，リチウム1原子の反応で約4×10^5個の鉄原子の電子状態に影響を与えたと考えられる．

$Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$を熱中性子束約$1.2\times10^{12}$ n/sec·cm²で4時間照射し，59～60日後に測定した80Kのメスバウアースペクトルを，照射前のスペクトルと共にFig.2.に示す．照射前の$Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$はaに示すように，$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$と同様に幅広いスペクトルを示す．それに対して，照射後のスペクトルでは，bのように三価の幅広いピークの外に，ピークA,B,Cが出現した。このうちピークBは，$Li_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の照射後のスペクトル(Fig.1. b)のダブレットの右側のピークと同じ位置にあり，高スピン二価に帰属される。A,Cについては検討中である．

これらの新たなピークを生じた原因としては，$^{23}Na(n,\gamma)^{24}Na$反応の反跳と^{24}Naからのγ線，$^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$反応の影響，炉内のγ線などが考えられる．このうち，$^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$反応は，^{58}Feの存在比が0.31%と少ないことなどから主な原因とは考えにくい。炉内のγ線量率は$Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の照射時の条件では$1.2\times10^7$ r/hr程度であり，無視できない可能性もあり，検討中である．$Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の粉末X線，赤外吸収スペクトルは，ともに照射前後で顕著な差を示さなかったが，メスバウアースペクトルは，照射による変化をよく反映している。$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$を熱中性子束$1.6\times10^{12}$ n/sec·cm²で4時間照射し，13～14日後に測定した80Kのスペクトルも，$Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の場合と同じように肩Bが観測された。$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$の場合には$^{41}K(n,\gamma)^{42}K$の反応の影響が考えられる。熱中性子束$1.2\times10^{12}$ n/sec·cm²で照射した$K_4[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$，$K_3[Fe(CN)_6]$では，照射前後でメスバウアースペクトルに差違を生じなかった。従って，$^{41}K(n,\gamma)^{42}K$反応の反跳やγ線は，直接鉄の電子状態に影響するものではなく，配位子の分解等を経て作用していると考えられる．

Fig.2. $Na_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ のメスバウアースペクトル（80K）
a 中性子照射前
b 中性子照射後



文献

1) Hirotoshi Sano and Toshiaki Ohnuma
Bull. Chem. Soc. Japan, 48 266 (1975)

1C13　複数のメスバウアー核種（^{119}Sn, ^{57}Fe, ^{197}Au）を含んだ有機スズポリマーのメスバウアー分光学的研究

（都立大理）○片田元己，平沢安正，佐野博敏

1、最近、Usonらによって$\{[R_3Sn](\mu\text{-}CN)[Au](\mu\text{-}CN)\}_x$（R=Me, Bu, Ph）および$\{[R_3Sn]_3[(\mu\text{-}CN)_6Fe]\}_x$（R=Bu, Ph）で表わされる一連の有機スズポリマーが合成された。[1] これらのポリマーは複数のメスバウアー核種を同時に含んでいるので、それぞれのメスバウアー核についてメスバウアースペクトルを観測することにより、ポリマー中の金属の電子状態や結合状態、さらには格子力学的諸性質について、より詳細な情報が得られる。本研究では、これら一連のポリマー錯体を合成し、^{119}Sn, ^{57}Feおよび^{197}Auのメスバウアースペクトルの測定を行なうことにより、ポリマー中でスズ原子が5配位構造を有していることや、$\{[Bu_3Sn]_3[(\mu\text{-}CN)_6Fe]\}_x$の$^{57}Fe$のメスバウアースペクトルにおいて、温度の上昇と共に急激に四極分裂の値が小さくなり、室温では完全にシングルピークになることなど構造や電子状態に関する知見が得られたので報告する。又、^{119}Snおよび^{57}Feについてはメスバウアースペクトル強度の温度依存性の測定も行ない、これら有機スズポリマーの格子力学的挙動についても考察したので併せて報告する。

2、測定に用いた試料の合成は全て文献記載の方法によって行ない、純度は元素分析により確認した。^{119}Snおよび^{57}Feのメスバウアースペクトルの測定は、線源にそれぞれ$Ca^{119m}SnO_3$および$^{57}Co(Pt)$を用いて通常の方法によって行なった。^{197}Auのメスバウアースペクトルは、線源に^{197}Ptを用い、試料、線源共に18Kに冷却して測定した。線源の^{197}Ptは^{196}Ptで98%濃縮された白金板を京大原子炉の水圧輸送管中（$\phi_{th}=8.2\times10^{13}$ n/cm²/sec）で10時間照射することによって得た。

3、下の図に78Kにおける^{119}Sn, ^{57}Feおよび18Kにおける^{197}Auのメスバウアースペクトルの代表的な例を示す。^{119}Snにおけるメスバウアースペクトルはいずれのポリマーにおいても図(a)に示したような比較的大きい四極分裂を示し、その温度依存性はほとんどみられなかったが、温度の上昇とともにピークの面積強度比が増大し、熱振動の異方性を示すGol'danskii-Kanyagin効果が観測された。^{57}Feでは、四極分裂の値は温度の上昇と共に小さくなったが、特にR=Buにおいて大きな温度依存性が観測された。^{197}Auのメスバウアースペクトルは無反跳分率が小さいため温度依存性の測定は行えなかったが、18K

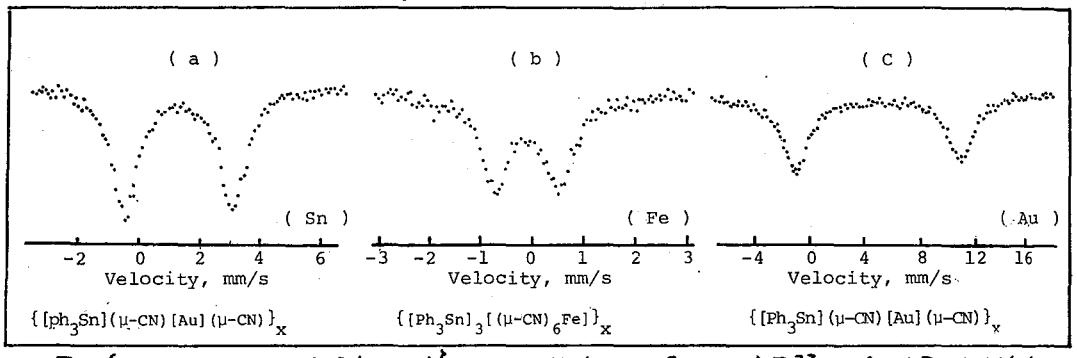


図　$\{[Ph_3Sn](\mu\text{-}CN)[Au](\mu\text{-}CN)\}_x$および$\{[Ph_3Sn]_3[(\mu\text{-}CN)_6Fe]\}_x$のメスバウアースペクトル

におけるメスバウアースペクトルはシアン化金(I)化合物に特有な大きな四極分裂を示している。表にこれらのメスバウアースペクトルから得られた異性体シフト(IS)および四極分裂(QS)の値を示す。

Table　Mössbauer parameters of polymer complexes

Polymer complex	[^{119}Sn] IS[1] (mm/s)	[^{119}Sn] QS (mm/s)	[^{197}Au] IS[2] (mm/s)	[^{197}Au] QS (mm/s)	[^{57}Fe] IS[3] (mm/s)	[^{57}Fe] QS (mm/s)
$\{[Me_3Sn](\mu\text{-}CN)[Au](\mu\text{-}CN)\}_x$	1.43	3.86	(　)	(　)	----	----
$\{[Bu_3Sn](\mu\text{-}CN)[Au](\mu\text{-}CN)\}_x$	1.54	3.92	4.37	9.99	----	----
$\{[Ph_3Sn](\mu\text{-}CN)[Au](\mu\text{-}CN)\}_x$	1.33	3.54	4.45	10.08	----	----
$\{[Bu_3Sn]_3[(\mu\text{-}CN)_6Fe]\}_x$	1.49	3.86	----	----	-0.03	0.55
$\{[Ph_3Sn]_3[(\mu\text{-}CN)_6Fe]\}_x$	1.29	3.35	----	----	-0.07	1.19

1) Relative to $BaSnO_3$;　2) Relative to Au foil;　3) Relative to α-Fe foil.

^{119}Snのメスバウアーパラメーターは NCS基の架橋によりスズ原子が5配位構造を有している R_3SnNCS のそれとよく似ており、恐らくポリマー中でスズ原子はCN基で架橋され5配位構造を有しているものと思われる。ポリマー中におけるCN基の架橋の仕方には、-M-NC-Sn-NC-M- と -M-CN-Sn-NC-M- の2通りが考えられるが、^{197}Auのメスバウアーパラメーターが $KAu(CN)_2$ のそれに近いことや、^{57}Feのメスバウアーパラメーターが $[Fe(CN)_6]^{3-}$ のそれに近いことなどから、-M-CN-Sn-NC-M- の構造と考えられる。又、このことはIRスペクトルにおいて、一種類のCN伸縮振動しか存在しないことからも支持される。有機スズ化合物におけるメスバウアーパラメーターの差異は同じ配位構造をしているならば、主として配位子の性質の違いによる。表からもわかるようにRがアルキル基のときはメスバウアーパラメーターにあまり違いはないが、RがPhに変わるとIS, QS共に減少し、Ph基が電子吸引性の配位子として働いていることがわかる。又、CN基で架橋されている金属の種類による違いも多少みられるが、Rの違いによる程大きくはない。これは金属元素の影響が、Rの場合とは異なりCN基を介して間接的に及ぼされるためと考えられる。従ってこの逆も言える訳で、^{197}Au および ^{57}Fe のメスバウアーパラメーターへの R_3Sn 基の影響もRが異なってもあまり変らない。但し、^{57}Feの四極分裂の大きさおよびその温度依存性はBuとPh基ではかなり異っている。これは、$\{[R_3Sn]_3[(\mu\text{-}CN)_6Fe]\}_x$ では、R_3Sn と Fe が CN基を介して3次元的に連らなっており、Rの大きさの違いが $Fe(CN)_6$ 八面体型構造のひずみの程度に差を与えるためと考えられる。次にメスバウアースペクトルの温度依存性についてみると、一般にポリマー結合をしている化合物の面積強度の温度依存性はモノメリックな化合物のそれに比べて小さい。又、我々は同じポリマーでも、1次元のものより2次元, 3次元のものの方がその温度依存性が小さく、分子の会合の程度に応じて温度依存性の大きさに分布があることを見いだした。今回の化合物の面積強度の温度依存性には、次元による違いがあまり見られなかった。これは恐らく、金属間の結合がCN基を介して行われていることや、3次元ポリマーといえどもスズ原子に着目すれば、1次元ポリマーとして考えられるこのなどのため、熱振動に対して同程度の影響しか受けず、結果として次元の違いによる差が現われなかったものと考えられる。

1) R. Uson et al., J. Organometal. Chem., 185, 359 (1980).

2) S. Matsubara et al., J. Phys., 40, C2-363 (1979).

1C14　メスバウアー測定用のＰＰＡＣの試作

都立大・理　○三浦太一，村松久和，中原弘道
東大・宇宙線研　山越和雄

メスバウアースペクトルの測定において、励起されたメスバウアー核からの脱励起に際して放出されるγ線・X線・内部転換電子を、いわゆる散乱法で測定する方法は、適当なgeometryを選べば、S/N比を大きくすることができ、精度のよいスペクトルの測定が可能である。しかし、この利点も、散乱されるγ線を測定しようとする場合には、立体角が小さくなるために、また内部転換係数(α)の大きな場合には、count rateが減少し制限を受けるが、遷移エネルギーが高く(~100keV)，小さなαを有する場合には、ある精度のスペクトルを得るのに必要な測定時間に関しては、透過法より、散乱法によってγ線を測定することの方が有利である。内部転換電子を測定する場合は、電子の物質中での飛程が小さいことと、αが小さい場合にはγ線の場合と同様な制限を受けるが、通常大きなαを有する低エネルギーγ遷移においては、散乱法で内部転換電子を測定するのが透過法よりすぐれており、その場合には、共鳴吸収体は普通立体角を大きくするため、カウンターと一体化する方式がとられている。今回、我々が試作したPPAC (parallel-plate avalanche counter)[1]は、後者の特徴を充分生かしたものであり、検出効率が高く、S/N比のすぐれた検出器と言える。さらにPPACは、時間分解能も良く、同時計数メスバウアー用検出器としても使用できる。PPACを用いると、弱い放射能強度の線源でも、十分精度のよいスペクトルの測定が可能になるだけでなく、その逆に、非常に短半減期の放射能強度の強い線源の場合にも、つまり従来の検出器(Ge(Li), NaI(Tl), ガス検出器)ではcount rateが高すぎて測定不能な場合にも、測定が可能であり実際行なわれた報告もある。[2)~5)]

最近、固体物理や表面科学の分野でプローブとしてRIをインプラントする実験が行なわれている。インプランテーションの収率は1～2%しかないため、インプラントした核種の放射能は弱いものとなり、メスバウアーの測定はかなり困難になる。こういう場合に特にPPACが有力である。短半減期の核種をインプラントする場合には、ON-LINEでメスバウアーを測定することも可能となり、実際にCERNで行なわれている。[2)~5)] 当研究室では、^{119m}Snをインプ

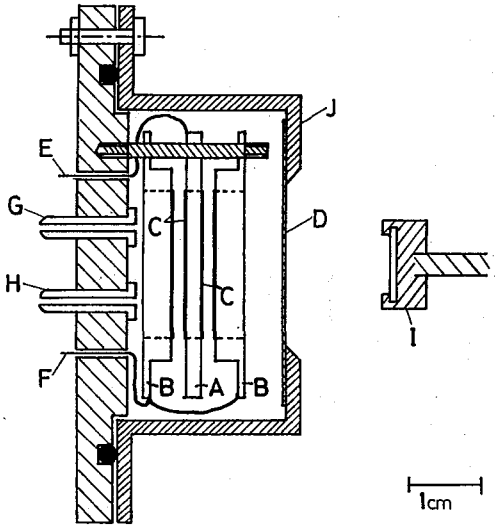


Fig. 1 Parallel-plate avalanche counter.
A,B- parallel-plate system, C- resonance absorber material ($^{119}SnO_2$), D- Be window, E- high voltage feed through, F- ground potential, G- gas inlet, H- gas outlet, I- Mössbauer source, J- counter housing.

ラントした空芯スペクトロメーター用線源のメスバウアーを短時間で精度よく測定するため、PPAC を用いることを考えている。

図1は、試作したPPACの断面図である。本体は、外径46mm・高さ30mm の円筒型である。材質は、駆動装置に取りつけてカウンターを駆動させることも考え、軽量化をはかり、また本体でおこる光電効果をおさえるために、厚さ2mmのアクリル板を使用した。Xスバウアーγ線の吸収をさけるため、入射窓は120μm のBe膜を用いた。電極は、陰極2枚が陽極1枚をはさむサンドイッチ型で、陽極・陰極ともAl蒸着したマイラーをドーナッツ型のアクリル板にはりつけたものを使用した。陰極はアクリル板の陽極側に1枚だけ、陽極はアクリル板の両側にAlマイラーをはりつけた。さらに共鳴吸収体として、Al層の上にSnO_2を沈降した。ORNLより購入した84.5%濃縮$^{119}SnO_2$ 20mg をアセトン100mlに懸濁し、約4mlを電着用セルに入れた。陽極に白金電極を用い、約150Vの電圧をかけAlマイラーの上に静かに沈降させた。乾燥後、透過メスバウアーでSnO_2の形で沈降していることをたしかめた。SnO_2層の厚さは、重さで定量したが、250～500μg/cm²であった。電極間距離は、薄いテフロンワッシャーをはさむことにより、0.2mmきざみで0～3mmまで変えられるようにした。ガスは図2に示すようなガスフローシステムにカウンターを継ぐことにより、数mmHg～数百mmHg まで任意の圧で流すことができるようにした。ガスの出入口もアクリルで作製し、出入口を封ずることによりガス充填型のカウンターとしても使用できるようにしておいた。

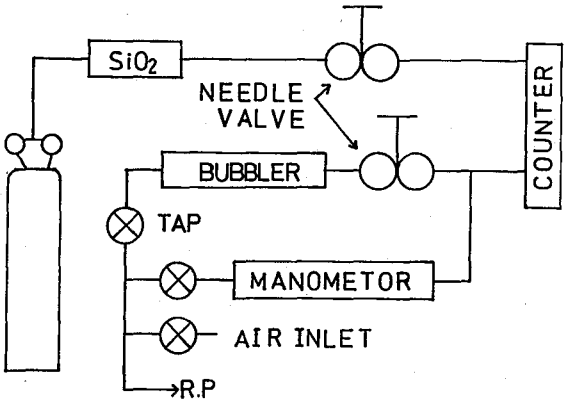


Fig. 2 Gas flow system.

現在、ガスの種類（Qガス・PRガス・メタンガス・プロパンガス等）・ガス圧・印加電圧・電極間距離についてテスト中である。

1) G.Weyer, in the 10th EMIS Conference Zinal, Switzerland, 1-6 September 1980
2) G.Weyer et al.,J.Phys. C13(1980)L 181
3) G.Weyer et al.,Phys. Lett. 76A(1980)321
4) G.Weyer et al.,Phys. Rev. Lett. 44(1980)15
5) G.Weyer et al.,Hyperfine Interactions 7(1980)449

1C15　^{119}Snの23.87keV転移の外殺内部転換に対する化学効果

都立大理，東北大サイクロトロンRIセンター[A]　○村松久和，三浦太一，中原弘道，藤岡　学[A]
東北大理[B]，理研[C]　田中英二[B]，新井康夫[B]，橋爪　朗[C]

［緒言］　化学結合状態の放射壊変に与える影響は、IT壊変核種における寿命変化や内部転換電子強度の変化（^{90m}Nb，^{99m}Tc，^{119m}Sn，^{125m}Te，^{169}Tm，^{235m}U）あるいは、EC壊変核種における寿命変化（^{7}Be）などについて調べられてきた。[1] Bocquetらは、内部転換電子の測定とメスバウアー効果の測定を結合させて、Isomer Shiftに対する新らたな知見を与えるとともに、この分野における新らしい方法論を確立した。[2] そこで我々はメスバウアー効果の測定から化学状態の帰属が可能であり、かつ現在の電子分光において十分分解能良く内部転換電子のスペクトルの測定が期待される核種として、^{119}Sb（$T_{1/2}$=38h）を選び、これをプローブとして核位置でのS電子密度、基底状態と励起状態の核の電荷半径の差などについての知見を得るために本研究を始めた。

^{119}Sn 23.875 keV 遷移のような低エネルギーのM1遷移においては、内部転換係数（α）は、原子核位置での電子の波動関数の大きさに比例し、またM1遷移では、S電子における内部転換が支配的に起こることから、N_I，O_I 殻の内部転換強度は、それぞれ4S，5S電子の原子核位置での電子密度に比例することになる。したがって、N殻電子の内部転換の確率が化学的な環境の差異に影響されないとすれば、N/O（内部転換の相対強度比）より、5S電子の核位置での電子密度 $|\psi_{5s}(0)|^2$ を概算できる。また異なる化学状態におけるS電子密度の差とメスバウアー isomer shiftより、基底状態と励起状態における電荷半径の差が導き出される。

［実験］ a.線源の作製　異なる化学状態へのプローブとなる核の導入法として、現在最も有利とされている同位体分離装置によるイオンインプランテーションによって線源を作製した。プローブとして用いる^{119}Sbは、アンチモン金属をプロトン照射し、生成した^{119m}Te（$T_{1/2}$=4.68 d）からのミルキングによって得た。2 mgの担体を加えたSbの塩酸溶液から、Pt線上に電着によりSbを還元析出させたものを、ボロンナイトライド製のルツボに入れて、同位体分離装置のイオン源とした。総分離効率（収束面上に分離、収束された物質量／イオン源に入れた物質量）は、^{121}Sb^{+} の電流値をcurrent integratorで読みとることで求め、およそ0.3～1.5％であった。質量数119の領域におけるdose rate及びインプラントされた全原子数は、それぞれ≲10^{7} atoms/cm²·s，≲10^{12} atoms/cm²であった。プロトン照射は、東北大学AVFサイクロトロンにて、加速エネルギー38 MeVで行

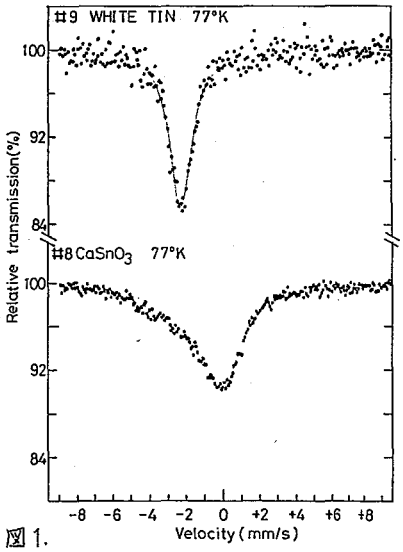


図1.　Mössbauer spectra of the ^{119}Sb internal conversion sources measured with a $CaSnO_3$ absorber.

い、インプランテーションは、同サイクロトロンに付属するISOLをoff-lineで用いて、^{119}Sbを1価イオンとして20 KVの加速電圧で行った。

b.メスバウアー効果の測定　^{119}Sbをインプランテーションした試料を線源として、$CaSnO_3$（1 mg ^{119}Sn/cm^2）を吸収体に用いて発光法によりメスバウアースペクトルを測定した。測定は、液体窒素で線源及び吸収体を冷却しつつ、77°K, 200°K, 300°Kで行い、検出器には、pure Geを用いた。

c.内部転換電子の測定　内部転換電子スペクトルは、理化学研究所の空芯型β線スペクトロメータ（ρ=50 cm）を用いて測定した。検出部には、小型のガスフロー比例計数管（フローガス；CH_4, 120 torr）を置き、single stepで測定を行った。スペクトロメータの分解能設定は、$\Delta p/p$ = 0.07% とした。

［結果］①メスバウアースペクトル　白色スズ（#9）及びスズ酸カルシウム（#8）にインプランテーションされた^{119}Sbのスペクトルを図1に示した。白色スズにおいては、δ = 2.56 mm/s のシングルピークが観測され、^{119}Sbはスズの格子位置に置換されていると思われる。スズ酸カルシウムでは、δ = 0 mm/s の他に、1.9 mm/s, 3.6 mm/s にも吸収があり、全ての^{119}Sbがsnと置換されていないことを示している。しかしながら、いずれの場合にも、大部分の^{119}Sbは、ホスト物質に近い化学的環境にあると言え、20 KVに加速されたイオンが注入されたにもかかわらず、望む化学状態にその多くがとどまっていることがわかる。しかし異なるI.S.を示す成分については、放射線損傷による格子欠陥の生成などによる影響であるのか、詳細は不明である。

②内部転換電子スペクトル

実験上実現された運動量分解能（$\Delta p/p$）は、0.14%であった。問題の外殻電子におけるスペクトルを、#8, #9について比較して図2に示した。N_Iピークの強度で規格化して、O_Iの強度を比較すると、計数における統計誤差を越えて差が見られる。しかし、正確にその差を求めるにはO_Iに重なってくるSnのK-LM Augerスペクトルを差し引く必要があり、そのうえで内部転換電子の強度の解析をしなくてはならず、現在^{117m}Snを用いてAugerスペクトルの測定を試みている。

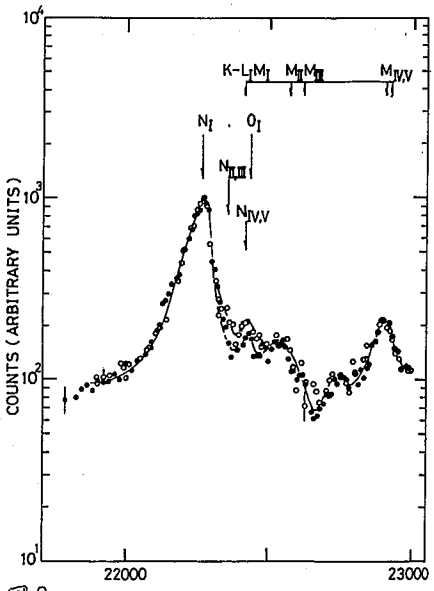


図2.

Conversion electron spectra from two different ^{119}Sb sources. The curves have been normalized to equal N line intensity. ● source #8 ($CaSnO_3$)
○ source #9 (white tin)

References

1) See, for example, J.A.Cooper et al.,Phys.Rev. Lett. 15(1965)680; K.T.Bainbridge et al.,Phys.Rev. 90(1953)430; A.C.Malliaris et al.,Phys.Rev. 149(1966)958 etc.

2) J.P.Bocquet et al.,Phys.Rev.Lett. 17(1966)809

講　演　発　表

第2日：10月 8 日（木）