講　演　発　表

および

ポスター発表

第２日　11月２日(土)

A会場		
	核構造・宇宙化学	2A01～2A04
	加速器利用	2A05～2A12
	放射化学分析	2A13
B会場		
	トリチウム化学	2B01～2B04
	メスバウアー化学	2B05～2B14
C会場		
	放射化分析	2C01～2C14
P会場		
		2P01～2P15

2A01 ^{97,98}Tcの半減期の測定(3)

(都立大・理、*東大・核研、**東大・理) ○小林貴之、末木啓介、海老原充、中原弘道、*今村峯雄、**増田彰正

はじめに

原子番号43番のテクネチウムは地球・宇宙科学的に興味深い核種である。我々は昨年の放射化学討論会でテクネチウム97,98の半減期の問題点について、および東京大学原子核研究所SFサイクロトロンを用いた^{98}Tcの製造法について報告した[1]。また本年の日本化学会春季年会において^{97}Tcを^{95}Mo(α,2n)^{97}Ru反応を利用して製造したことと市販の^{99}Tc試料中に^{98}Tcが存在することについて報告した[2]。本講演では現在までに得られた試料について行なっている放射能測定等から得られた結果と現状について報告する。

^{97}Tcについて

^{97}Tcの製造はすでに報告[2]したように^{95}Mo(α,2n)^{97}Ruの反応系を用いてまず^{97}Ruを製造する。^{97}RuはEC壊変し^{97}Tcになるのでを^{97}Tcから分離することで純粋な^{97}Tcの試料を得ることができる。照射試料は^{94}Ru、^{95}Ruの影響を少なくするため1日から2日冷却後Moを酸化スズのカラムを用いて除去し、イオン交換樹脂を用いてテクネチウムを除き、試料は金属マグネシウムを用いて還元し金属とした。製造は、昨年の10月と本年の5月の2回行なった。これらのサンプルを用いて^{97}Ruの半減期について測定を行なった。測定はGe(Li)検出器を用い、解析は主に216keVと 325keV, 569keVの3本のγ線を利用した。このデータを最小二乗法標準プログラムSALSを用いて処理し、表1の結果を得た。これらの結果の平均より半減期は2.79±0.04dayという値を現在得ている。この値はKatcoffが報告した[3]2.88±0.04dayより小さい。

また^{97}Ruから^{97m}Tcと^{97}Tcへの分岐比(Fig. 1)を再測定を行なった。測定はGe半導体検出器を用い、^{97}Ruと^{97m}Tcの定量はそれぞれ216keVと96.5keVのγ線を利用し、測定している。

測定値の半減期に与える影響については講演で議論したい。

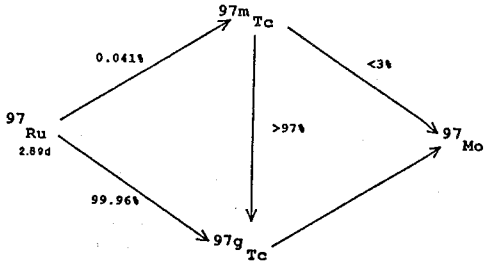


Fig. 1 Decay schem of ^{97}Ru

TABLE 1 Data for ^{97}Ru half-life

Run	1	2	3
half-life	2.790±0.058	2.794±0.011	2.790±0.057
ave			2.79±0.04

こばやしたかゆき、すえきけいすけ、えびはらみつる、なかはらひろみち、いまむらみねお、ますだあきまさ

^{98}Tcについて

^{98}Tcの製造は昨年報告した重陽子を用いて行なった^{97}Mo(d,2n)^{98}Tc反応系の試料がある。その後本年7月に同様の反応系で製造し、現在2試料あるが昨年報告したように^{95m}Tc, ^{97m}Tcが存在しているため現在冷却中である。この試料以外に市販の^{99}Tc試料中に存在する^{98}Tcが存在することを本年すでに報告した。この試料中にはγ線測定から^{137}Csが存在が確認されたのでイオン交換樹脂を用いてセシウムを除いたものを試料とした。

試料はGe半導体検出器を用いて長時間のγ線測定をおこないスペクトル(Fig. 1)を得た。このスペクトルから^{98}Tcのβ壊変の2本のγ線(652,745keV)を確認したが、我々が予想したのEC壊変によるγ線(722,787keV)のピークを得ることができず、上限値として EC/β$^-$<6.9±1.0%の値を得たので、EC壊変が半減期に与える影響は小さいと考えられる。

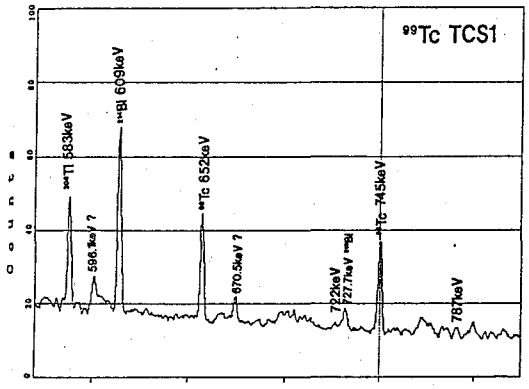


Fig. 2 γ-ray spectrum of ^{98}Tc in ^{99}Tc

ICP-MSを用いたテクネチウムの測定

表面電離型質量分析計を用いてテクネチウムの原子数を定量するにはフィラメントに存在するモリブデンの影響が多く検出限界を下げるのが難しい。すでに長半減期放射能核種を測定するのに用いられているICP-MS(Ion Coupled Plasma-Mass Spectrometry)の検出感度を求めるため、市販の^{99}Tcを希釈したものを試料として測定した。ICP-MSはVG社製VG Plasma Quad-2を用いた。今回予備的に行なった測定条件での検出限界は原子数として6×10^{10}個であった。

1)小林貴之、末木啓介、塚田和明、海老原充、中原弘道、第34回放射化学討論会(1990,東京)

2)小林貴之、塚田和明、末木啓介、海老原充、中原弘道、今村峯雄、増田彰正、第61日本化学会春期年会(1991,横浜)

3) S. Katcoff, D. C. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem.,189,7(1958)

Half-life of Technetium97,98 (3)

Takayuki KOBAYASHI, Keisuke SUEKI, Mitsuru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA, Mineo IMAMURA, Akimasa MASUDA

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, *Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, **Faculty of Science, University of Tokyo

2A02 ^{122}La の崩壊：^{122}Ba 核の構造

（原研，広大理*，名大工**）○関根俊明，市川進一，森川恒安*，
大島真澄，長明彦**，初川雄一，飯村秀紀，篠原伸夫

はじめに

^{122}Ba は知られている中性子欠損 Ba アイソトープの中でβ安定線から遠い核種の一つである。この核の位置する領域は原子核が球形から楕円体に変形する遷移領域として興味深く，実験的にも理論的にも良く調べられているが，^{122}Ba については十分には研究が進んでいない。本研究では^{122}La の崩壊の核分光学的測定から，娘核^{122}Ba の核構造を調べる。^{122}La の崩壊については以前に，新しいγ線を見いだし，これがγバンドから基底状態バンドへの遷移である可能性が高いことを指摘した[1]。今回，より統計の良い実験を行ってこれを確認するとともに，^{122}Ba の第一励起状態 (2_1^+) の寿命を測定し，理論値と比較したので報告する。

実　験

^{122}La は原研タンデム加速器に接続したオンライン同位体分離器において，濃縮^{92}Mo ターゲットに^{35}Cl ビームを照射することによって生成させ，^{122}La^{16}O$^+$ イオンとして質量分離した。

$1''\phi \times 1/2''$の BaF_2と $2''\phi \times 3$ mm プラスチック (Pilot-U) の 2 種のシンチレーション検出器，並びに HPGe 検出器によってγ-γ同時計数測定とβ-γ遅延同時計数測定を行った。寿命測定における時間分解能は^{60}Co の 1.3 MeV γ線で FWHM=150 ps であった。各事象のエネルギー及び時間データはリストモードで磁気テープに記録した。実験後の解析で $2_1^+ \rightarrow 0_1^+$遷移の時間スペクトルを作成し，傾斜法により 2_1^+準位の半減期として 297 ± 13 ps を得た。

結果と考察

γ-γ同時計数の測定から，2_2^+，3_1^+準位を確認し，Fig.1 のように^{122}La の崩壊図を作成した。^{122}Ba の低励起準位のエネルギーを他の Ba アイソトープのそれとともに Fig.2 に示した。質量数 A の減少とともに 2_2^+，3_1^+準位が下がっていくが，$A = 122$ で上昇に転じている。このような傾向は Puddu ら[2]による Interacting Boson Model 2 (IBM-2) の予言と良く一致している。

2_1^+の寿命から，$B(E2) = 2.71 \pm 12\ e^2b^2$が得られた。この結果を他の Ba アイソトープの実験値並びに理論値とともに示す。なお，$A = 124$ と 126 の実験値は著者らの同様な実験の結果である。理論値は大塚ら[3]によって与えられ，IBM-2 においてボソン四重極相互作用のハミルトニアンにパウリの排他律を入れた場合と入れない場合を示してある。$A = 124$ 以上では，実験値は 2 種の理論値の間にあるが，$A = 122$ では理論値からずれ，かなり大きくなることが分かる。

1) T. Sekine, H. Iimura, S. Ichikawa, M. Oshima, K. Hata, Y. Nagame, N. Takahashi and A. Yokoyama, JAERI-M 88-181, p.121 (1988).
2) G. Puddu, G. Scholten and T. Otsuka, Nucl. Phys. **A348**, (1980).
3) T. Otsuka, X.W. Pan and A. Arima, private communication.
4) S. Raman, C.H. Malarkey, W.T. Milner, C.W. Nestor, Jr. and P.H. Stelson, Atomic Data Nucl. Data Tables, **36**, (1987).

せきねとしあき，いちかわしんいち，もりかわつねやす，おおしまますみ，おさあきひこ，はつかわゆういち，いいむらひでき，しのはらのぶお

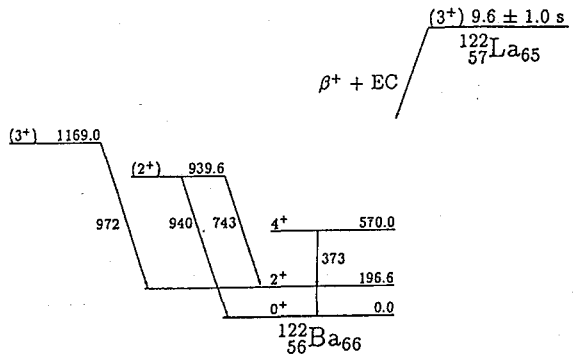


Fig.1 A proposed decay scheme for ^{122}La.

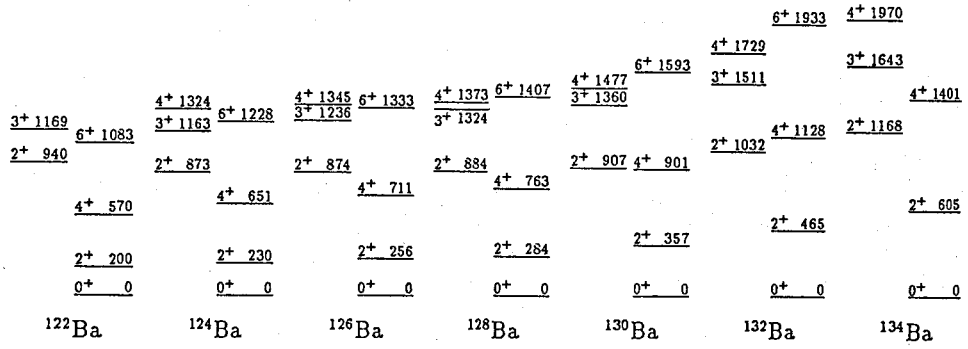


Fig.2 Systematics of lowlying levels in light Ba isotopes.

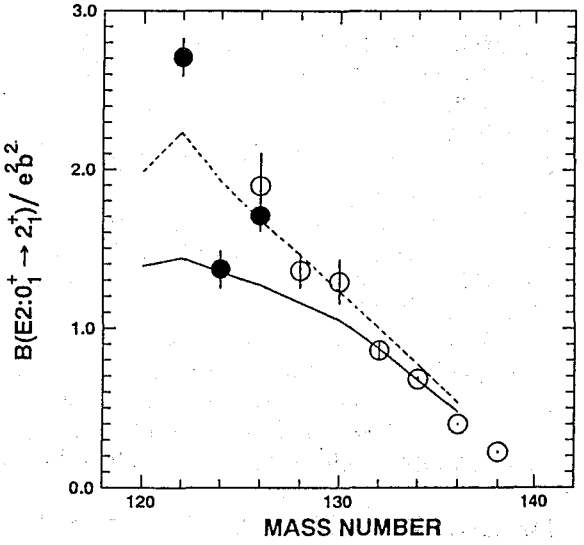


Fig.3 B(E2) values for neutron-defficient Ba isotopes. Data obtained in the present work are plotted in solid circles. Open circles indicate previous experimental values taken from Ref.[4]. Solid and dash lines denote the IBM-2 calculation[3] with and without the Pauli effect, respectively.

Decay of ^{122}La: Nuclear Structure of ^{122}Ba

Toshiaki Sekine, Shin-ichi Ichikawa, Masumo Oshima, Yuichi Hatsukawa, Hideki Iimura and Nobuo Shinohara, Japan Atomic Energy Research Institute
Tsuneyasu Morikawa, Faculty of Science, Hiroshima University
Akihiko Osa, Faculty of Engineering, Nagoya University

2A03　希ガス領域における星内核合成の理論値と観測値の照合

（金沢大理）○大浦泰嗣、坂本　浩

【はじめに】　希ガスは化学的に不活性なため隕石や岩石等が生成するときその中に極微量しか取り込まれない。そのため、それらの生成後から現在までの間における種々の要因による希ガスの同位体変動が容易に測定でき、年代測定など希ガスをプローブとした宇宙地球化学の研究が行われている。

隕石中の希ガスの同位体変動の要因には次の４つが考えられている：(1)放射起源（放射性核種の娘核種）　(2)自発核分裂起源　(3)宇宙線起源（宇宙線による核反応生成物）　(4)捕獲起源（隕石生成時に取り込まれたもので(1)-(3)で説明のつかないもの）。我々はこの中で(4)の捕獲起源に興味を持っている。特に始源隕石である炭素質コンドライト中のＸｅ－ＨＬと呼ばれている成分に注目している。この成分は、軽い同位体と重い同位体が共に富んでおり、両者に相関関係がみられるという特異な同位体構造をしている。この起源について諸説が提案されてきたが、この中で星内核合成説が有力な候補となっている。この説は、Ｘｅ－ＨＬはｐ－過程で生成した軽い同位体（^{124}Xe, ^{126}Xe）とｒ－過程で生成した重い同位体（^{131}Xe,^{132}Xe,^{134}Xe,^{136}Xe）の混合成分である、というものである。

そこで我々は、過去約３０年にわたり報告されてきた炭素質コンドライト中の希ガス同位体比、特にＸｅとＫｒ同位体比のデータを収集し、その同位体構造を調べた。さらに、D.Heymannら及びD.D.Claytonらなどによる ＸｅおよびＫｒ近傍の星内核合成（ｐ－，ｒ－，及びｓ－過程）のモデル計算値と比較してみた。

【星内核合成のモデル計算】

《ｐ－過程》　D.Heymann and M.Dziczkaniec, Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th (1980) 1179.

光分解により質量数が減少する過程 。２５$M_\odot$ の星でのＳｉ燃焼段階のＯ殻（Ｔ＝2.05x10^9°K）における光分解による生成を光分解反応の継続時間の関数として計算。

Ｘｅ領域・・・Ｃｅ，Ｂａ，Ｘｅを種として、^{124}Xe,^{126}Xe,^{128}Baを計算。

Ｋｒ領域・・・Ｓｒ，Ｒｂ，Ｋｒを種として，^{78}Kr,^{80}Kr,^{82}Kr,^{83}Kr,^{84}Krを計算。

《ｒ－過程》　D.Heymann and M.Dziczkaniec, Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th (1980) 1179.

速い中性子吸収により質量数が増加する過程。上記の星の超新星爆発のＣ殻（Ｔ＝2.0x10^9°K）における速い中性子吸収による生成を中性子密度の関数として計算。

Ｘｅ領域・・・Ｘｅ，Ｉ，Ｔｅを種として^{128}Xe,^{129}Xe,^{130}Xe,^{131}Xe,^{132}Xe,^{133}Xe,^{134}Xe,^{135}Xe,^{136}Xeを計算。

Ｋｒ領域・・・Ｋｒ，Ｂｒ，Ｓｅを種として^{82}Kr,^{83}Kr,^{84}Kr,^{85}Kr,^{86}Krを計算。

《ｓ－過程》　D.D.Clayton et al., Astrophys. J. 224 (1978) 1000.
H.Beer et al., Astrophys. Space. Sci. 97 (1983) 95.
G.Walter et al., Astron. Astrophys. 155 (1986) 247.

赤色巨星段階での遅い中性子吸収により質量数が増加する過程。

【観測値と理論値の比較】　種々の3 isotope chart を作成し、観測値と理論値を比較した。

《ｐ－過程核種》　^{124}Xe/^{126}Xeに対してｐ－過程核の，^{130}Xe/^{126}Xe,^{128}Xe/^{126}Xe, ^{78}Kr/^{83}Kr, ^{78}Kr/^{80}Kr の相関について調べた。図１に^{130}Xe/^{126}Xe vs. ^{124}Xe/^{126}Xeの同位体構造を示した。各測定点は、ＡＶＣＣ（AVerage of Carbanaceous Chondrite）Ｘｅを中心に分布しており、

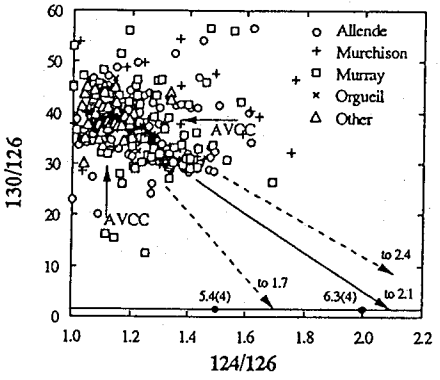
おおうらやすじ、さかもとこう

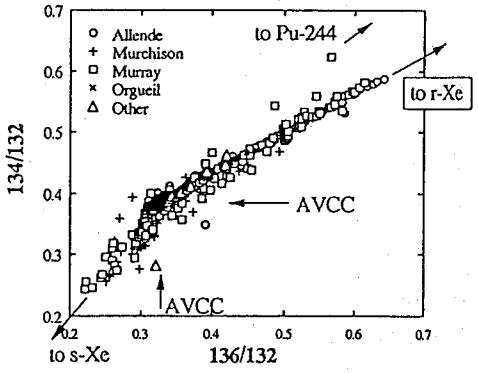
ｐ－過程成分が右下方向に延びている。図下部の直線は理論値を示し、数字は、ｐ－過程の継続時間を示す（5.4(4)=5.4x10^{4}sec）。ｐ－過程成分を外挿すると理論値の直線と、$^{124}Xe/^{126}Xe$=2.1で交わる。この点をｐ－過程の端成分であると推定した。この比を作るのに必要な継続時間は、2.05x10^9°Kで6.5x10^{4}secである。同様な解析を他の同位体ペアで行い、ｐ－端成分として$^{130}Xe/^{126}Xe$=0.86, $^{128}Xe/^{126}Xe$=0.71, $^{78}Kr/^{83}Kr$=0.011, $^{78}Kr/^{80}Kr$=8.5x10^{-5}を得た。

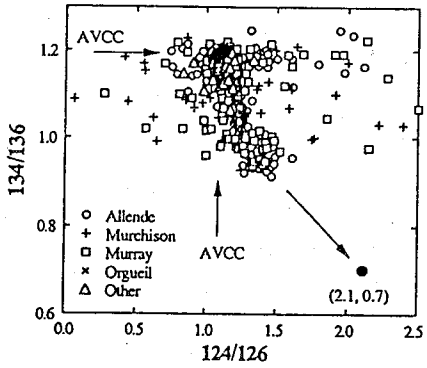
《ｒ－，ｓ－過程核種》 $^{134}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{136}Xe/^{132}Xe$, $^{131}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{136}Xe/^{132}Xe$, $^{131}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{134}Xe/^{132}Xe$, $^{130}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{131}Xe/^{132}Xe$, $^{128}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{130}Xe/^{132}Xe$, $^{82}Kr/^{84}Kr$ vs. $^{83}Kr/^{84}Kr$, $^{83}Kr/^{84}Kr$ vs. $^{86}Kr/^{84}Kr$について調べた。図２に$^{134}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{136}Xe/^{132}Xe$の同位体構造を示した。ＡＶＣＣＸｅを中心に分布しており、右上方向にｒ－過程成分が、原点方向にｓ－過程成分が延びている。図２には理論値を示さなかったがｐ－過程同様に交点を求めると、$^{136}Xe/^{132}Xe$=5.49, $^{134}Xe/^{132}Xe$=3.85 ($^{134}Xe/^{136}Xe$=0.7)となった。この点は、3.8x10^{-7}mole·cm^{-3}·sの中性子量を示す。他の同位体ペアについても同様の解析を行い中性子量を求めたが、ペアの違いによって少々ばらつきがみられた。

《ｐ－過程とｒ－過程の相関》 $^{134}Xe/^{136}Xe$ vs. $^{124}Xe/^{126}Xe$ について調べた。図３にその同位体構造を示した。右下に向かっているのが注目している成分であるが、先に求めた端成分（$^{134}Xe/^{136}Xe$=0.7, $^{124}Xe/^{126}Xe$=2.1）に向かっているように見える。

以上のことを考えるとＸｅ－ＨＬの起源は、星内核合成に求められると考える。講演では、ｓ－過程の比較も含め、他の同位体構造も示し議論する。







左上　図１　$^{130}Xe/^{126}Xe$ vs. $^{124}Xe/^{126}Xe$

右上　図２　$^{134}Xe/^{132}Xe$ vs. $^{136}Xe/^{132}Xe$

左　　図３　$^{134}Xe/^{136}Xe$ vs. $^{124}Xe/^{126}Xe$

COMPARISON OF ISOTOPIC RATIOS OF Kr AND Xe IN PRIMITIVE METEORITES WITH THEORETICAL PREDICTIONS FOR NUCLEOSYNTHESIS IN A MASSIVE STAR.

Yasuji OURA, Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, Kanazawa University.

2A04

Ｓａｌｅｍ隕石表面における太陽宇宙線の影響
－ＡＭＳによる^{10}Be･^{26}Alの深度分布測定

（日大文理[1]、東大核研[2]、東大原セ[3]、Univ.of California,San Diego[4]、
Los Alamos National Laboratory[5]）○永井尚生[1]、今村峯雄[2]、
小林紘一[3]、本田雅健[1]、西泉邦彦[4]、J.R.Arnold[4]、R.C.Reedy[5]

［はじめに］　銀河宇宙線（ＧＣＲ）の核反応生成物は、隕石中に広くその分布が観察されている。一方、太陽宇宙線（ＳＣＲ）の核反応生成物は隕石中にはほとんど観察されず、月の表面試料について観察されてきたが、これは２種類の宇宙線のエネルギーの違いによるものである。平均的な宇宙線のスペクトルにおいて、1GeV以上の成分はほとんどＧＣＲであり、100MeV以下の成分はほとんどＳＣＲである。従ってＧＣＲはエネルギーが高く、隕石等の内部1m程度の深さまで核種を生成するが、その多くは二次粒子（中性子）によるものである。またＳＣＲはエネルギーが低いので、表面の数cmの部分に一次粒子（陽子）による核種生成を行う。このような核種生成の分布を考慮すると、隕石においてＳＣＲの影響を観察するためには、宇宙空間で照射を受けた表面が、地球に落下する時に融けて失われていない試料が必要であるが、現実にはそのような試料は非常に希である。

［試料］　Salem(L6)は1981年に米国オレゴン州の人家の屋根に落下した隕石である[1)]。5個の大きな破片が回収され、合計して重さ61.28g、大きさ6cmx5cmx2.5cmの小型の隕石である。大気に突入した時の加熱の跡であるfusion crustの厚みは1mmと2.8mmであり、この非常に厚い(2.8mm) fusion crustの存在から、この隕石は大気に突入する前の宇宙線の照射を受けた表面を保持していると推測された。また、この隕石中の宇宙線生成核種については、すでに非破壊γ線測定が行われており、^{26}Al･^{56}CoというＳＣＲの影響が顕著に現れる核種について、それぞれ103dpm/kg及び118dpm/kgという高い値が報告されている。このことからも、この隕石はＳＣＲの影響を表面に保持していると推定された[2)]。

［実験］　Salem隕石の表面から内部まで、異なる位置から、約30mg(1個)及び70-110mg(8個)の試料を採取し、Be･Al（及びCl[3)]）の担体を加え、分離・精製を行った後、東京大学原子力総合センタータンデム加速器において、ＡＭＳ（加速器質量分析）により^{10}Be(1.5x10^{6}y)･^{26}Al(7.1x10^{5}y)の測定を行った。

［結果］　ＡＭＳによる ^{10}Be･^{26}Alの測定結果を、表面と推定された厚いfusion crustからの距離に対してプロットして図１，２に示す。^{10}Beは表面から内部まで、ほとんど一定の値であるのに対し、^{26}Alは内部の試料では80dpm/kg、表面の試料では 160dpm/kgと２倍にもなっている。この^{10}Be･^{26}Alの深度分布は、月の岩石の表面で観察された^{10}Be･^{26}Alの深度分布と同じ傾向であり、ＳＣＲの影響を示唆している。月の岩石の表面において^{10}Beの生成にＳＣＲはほとんど寄与せず、大部分がＧＣＲによって生成されるためフラットな深度分布を示

ながい　ひさお、いまむら　みねお、こばやし　こういち、ほんだ　まさたけ、
にしいずみ　くにひこ、J.R.アーノルド、R.C.リーディ

す。一方^{26}Alは、表面付近においてＳＣＲによる生成がＧＣＲと同じぐらいになるため、表面付近で急激に増加するパターンを示す。これに類似した隕石中におけるＳＣＲの影響については、ALH77005中の^{26}Alについて内部と比べ約30 %高い表面の値が報告されているだけであり[4]、月の岩石と比べられるほど顕著な例は初めてである。この試料については^{36}Clの測定[3]も行われているが、^{36}Clは^{10}Beと同様にＳＣＲの影響に対し鋭敏ではないために、ＳＣＲの影響の直接的な証拠にはならないが、得られた^{36}Clの深度分布は^{10}Beに対する比例性が良く、フラットなパターンであり、月表面岩石に類似している。しかしながら、トラック密度の測定[3]からは、この隕石は宇宙線の照射に対してよりシールドされていた、すなわち大気突入前はもっとサイズが大きく、突入時に表面がかなり失われているという、^{26}Alの深度分布と矛盾する結果が得られた。現在、まだこれに対する解釈は定まっていないが、^{53}Mnも^{26}Alと同様に表面においてＳＣＲの影響が顕著に現れるので、^{53}Mnの測定を行う予定である。

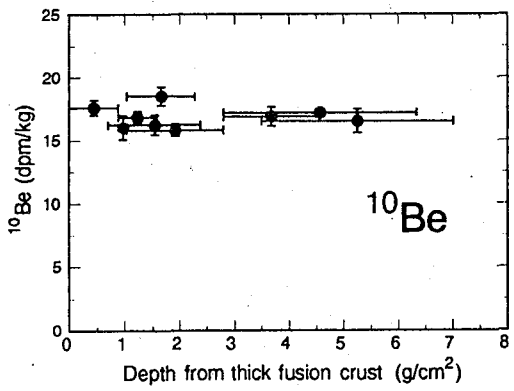


図１

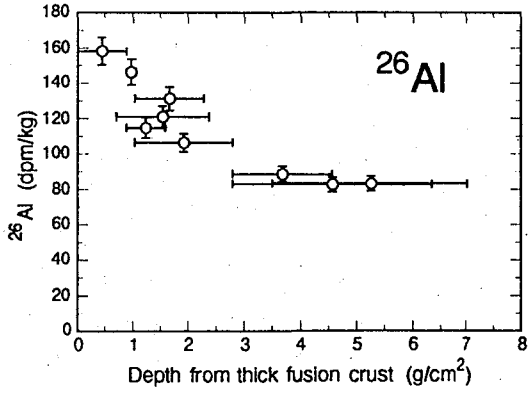


図２

[文献] 1) R.N.Pugh, Oregon Geology, 45(1983)63-64
2) J.C.Evans et al., Lunar Planet. Sci., 18(1987)271-272
3) K.Nishiizumi et al., Meteoritics, 25(1990)392-393
4) K.Nishiizumi et al., Meteoritics, 21(1986)472-473

EFFECT OF SOLAR COSMIC RAY IN THE SURFACE OF THE SALEM METEORITE - MEASUREMENTS OF DEPTH PROFILES OF ^{10}Be AND ^{26}Al BY AMS.

Hisao NAGAI and Masatake HONDA, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ.,
Mineo IMAMURA, Institute for Nuclear Study, Univ. of Tokyo,
Koichi KOBAYASHI, Research Center for Nucl. Sci. and Tech., Univ. of Tokyo,
Kunihiko NISHIIZUMI and James R. ARNOLD, Dept. of Chemistry, Univ. of California, San Diego
Robert C. REEDY, Earth and Space Sciences Division, Los Alamos National Laboratory

2A05　理研リングサイクロトロンによるマルチトレーサーの製造

（理　研）○安部静子　陳　紹勇*　大久保嘉高　岩本正子　小林義男
矢野倉　実　安部文敏

理研リングサイクロトロンで加速した高エネルギーの重イオンビームで金，銀，銅などを照射すると，数多くの放射性同位元素（マルチトレーサー）が生成する。我々は高エネルギーのC-12，O-16，N-14ビームで照射した金，銀，銅ターゲットから，化学分離法によりマルチトレーサー溶液を無担体，塩を含まない状態で調製する方法を確立したので報告する。

実　験

落送管式照射装置[1)]を用いてAu，Ag，Cu箔（24 mmϕ x 100 mm）3枚を135 MeV/nucleonのC-12，O-16，N-14ビーム（約100 nA）で数時間照射した。照射後 Auは王水に溶解し，ロータリーエバポレーターで乾固した。微量の硝酸を取り除くために，残渣に少量の濃塩酸を加えて乾固した。この残渣を希塩酸に溶解したのち，過酸化水素を加えて金イオンを金属状の金に還元し，濾別した。Agターゲットは硝酸に溶解し，塩酸を加えてAgClとして除去しマルチトレーサー溶液を得た。Cuは硝酸に溶解した後，アンモニア水で中和した。この溶液にSO_2を導入しCu^{2+}をCu^{+}に還元した。これにNH_4SCN溶液を加え，CuSCNを沈殿させ，濾過した。濾液に含まれているNH_4NO_3およびNH_4SCNは，減圧下で液を蒸発させたのち，300°Cで加熱し昇華させた。フラスコに残ったマルチトレーサーを6 mol dm^{-3}塩酸で溶解した。

マルチトレーサー溶液および沈殿のγ線スペクトルをGe検出器で測定し，コンピューターでγ線スペクトルの解析を行った。

結　果　と　考　察

Au，Ag，Cuターゲットについての化学分離法のフローチャートを図1に示す。

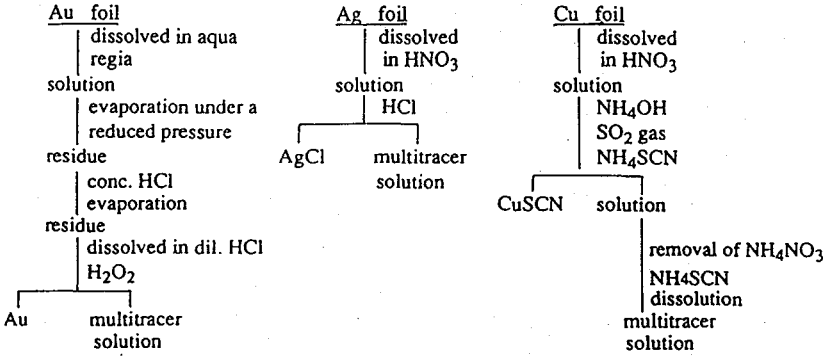


Fig. 1 Separation procedures for Au, Ag, and Cu targets

*中国科学院南海海洋研究所
あんべしずこ　ちんしょうゆう　おおくぼよしたか　いわもとまさこ　こばやしよしお
やのくらみのる　あんべふみとし

図2にN-14で照射したAuから分離されたマルチトレーサ溶液のγ線スペクトルを示す。これらの主なピークはSc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Y, Zr, Rh, In, Ba, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu, Hf, Ir, Ptの放射性核種によるものである。濾別した金の沈澱のγ線スペクトルはAuの放射性核種のγ線のみが観測された。

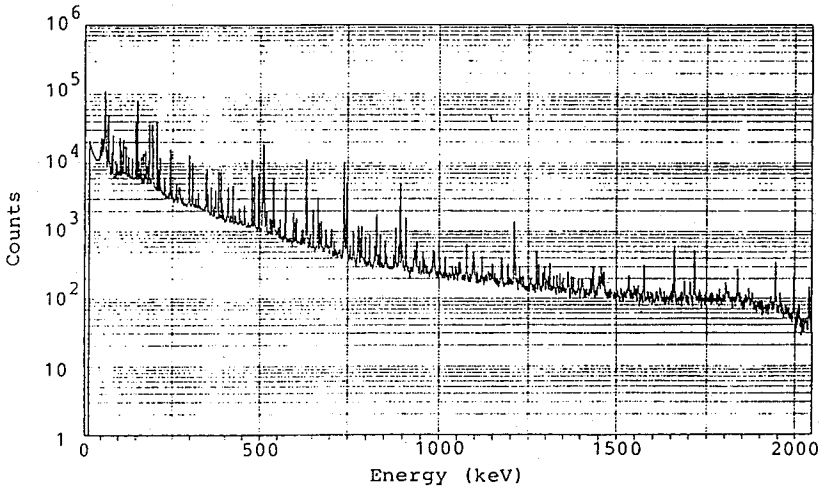


Fig. 2 The γ-ray spectrum of the multitracer solution measured 11 days after irradiation of the Au target with a 135 MeV/nucleon N-14 beam.

C-12で照射したAgから分離されたマルチトレーサー溶液のγ線スペクトルの主なピークはSc, Ga, As, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pdの放射性核種によるものであった。AgClにはAg*Br*のγ線が観測された。N-14で照射したCuから分離されたマルチトレーサー溶液のγ線スペクトルの主なピークはNa, Cl, K, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Znの放射性核種によるものであった。CuSCNにはCu*のみのγ線が観測された。

高エネルギーイオンで照射したAu, Ag, Cuターゲットから，ターゲット元素をそれぞれ金属金，AgCl, CuSCN として分離し数多くのトレーサーを含むマルチトレーサー溶液を得ることができた。これらの溶液は担体および塩を含まないので広い分野に応用することができる。

文　献

1) S.Ambe, S.Y.Chen, Y.Ohkubo, Y.Kobayashi, M.Iwamoto, M.Yanokura, and F.Ambe, Chem. Lett., 1991, 149

PRODUCTION OF MULTITRACERS BY THE RIKEN RING CYCLOTRON

Shizuko AMBE, Shao Yong CHEN, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI, Minoru YANOKURA, Fumitoshi AMBE

2A06　マルチトレーサーによる金属元素の α-Fe_2O_3 への選択的吸着の研究

（理　研）○安部静子　陳　紹勇*　大久保嘉高　岩本正子　小林義男
矢野倉　実　安部文敏

多数の放射性同位体を含むマルチトレーサーを用いることにより，多くの元素についての知見を同一条件のもとに得ることができ，相互の比較が容易である。ここでは ^{12}C で照射した銀ターゲットから得られたマルチトレーサーを用いて α-Fe_2O_3 への吸着の　pH依存性を調べ，相互分離の可能性を検討した。

実　験

銀箔を理研リングサイクロトロンで加速した 135 MeV/uの $^{12}C^{6+}$ ビームで照射した後，化学操作により銀を AgClとして除去し，マルチトレーサー溶液を調製した。 pH 2のマルチトレーサー（ 1 mol·dm^{-3} $NaNO_3$ + 0.1 mol·dm^{-3} NaCl ）溶液に α-Fe_2O_3 を加え NaOHで pH 2-12に調節した。　これを室温で一時間しんとう後，遠心分離し上澄液の γ 線を Ge半導体検出器で測定した。

結　果　と　考　察

銀ターゲットからのマルチトレーサーを用いることにより，　Sc, Ga, As, Y, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pdの吸着曲線が同時に得られた。これらは pH 2-12において吸着率の低い元素（ Rb, Sr, Tc ），吸着率が50%前後の元素（ Ru, Rh, Pd ）およびアルカリ性で 100% 吸着される元素（ Sc, Y, Zr, Nb ）逆にアルカリ性では吸着されにくい元素（ Ga, As, Se, Mo ）に大きく分類される。図1に各元素の吸着曲線を示す。

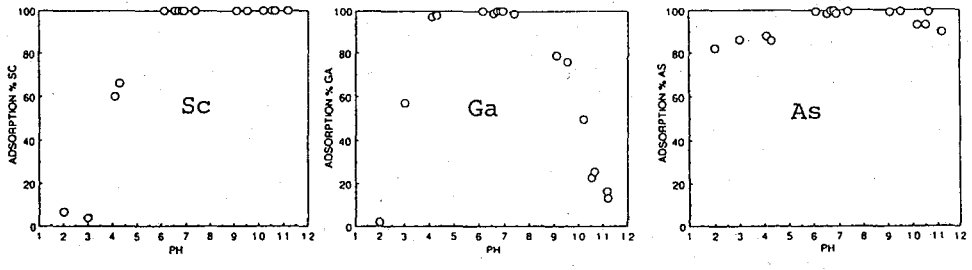
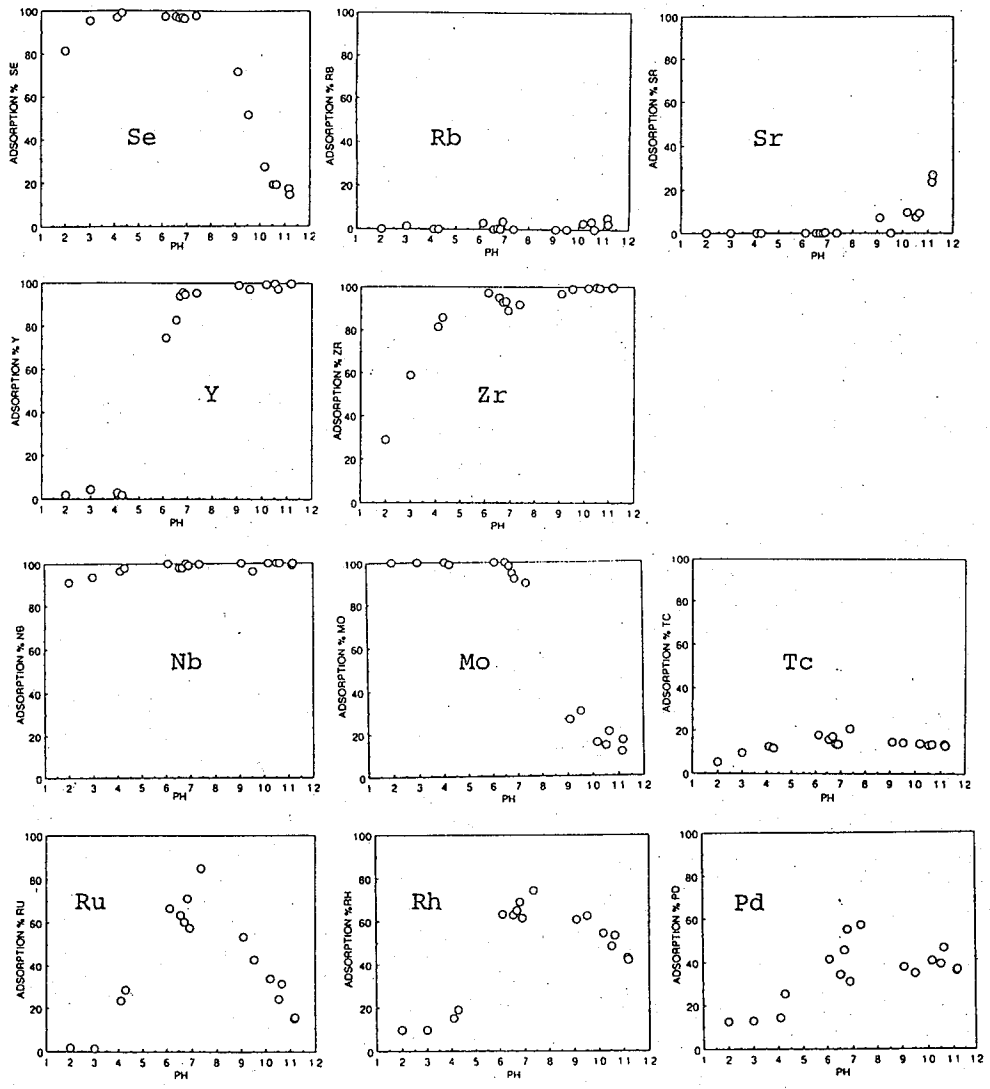


図1．同時に得られた14元素の吸着曲線

＊中国科学院南海海洋研究所
あんべしずこ　ちんしょうゆう　おおくぼよしたか　いわもとまさこ　こばやしよしお
やのくらみのる　あんべふみとし



放射化学においては，しばしば周期律表で隣り合う元素を分離することが多い。以上の結果からα-Fe_2O_3を吸着剤として用い，pHを選択することにより，AsとSe，ZrとNb，MoとTcの相互分解が可能であることがわかる。

STUDY ON THE SELECTIVE ADSORPTION OF METAL ELEMENTS ON α-Fe_2O_3 USING A MULTITRACER

Shizuko AMBE, Shao Yong CHEN, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI, Minoru YANOKURA, Fumitoshi AMBE

2A07 マルチトレーサーによる強酸性樹脂ナフィオンへの各種元素のイオン交換吸着の研究

（理研・青学大理工） 安部静子・陳 紹勇*・大久保嘉高・岩本正子
小林義男・安部文敏・○河原田淳・矢板 毅・斎藤裕子・木村 幹

《はじめに》

強酸性樹脂ナフィオンは電気化学的プロセスにおける分離膜、および電極材料として広く利用されてきた。また最近では有機合成の触媒としても利用されるようになった。

このナフィオン樹脂のイオン交換吸着についてマルチトレーサーを用いて調べた。これにより、多くの元素について同時に同一の条件で実験することができ、相互の比較を容易に行うことができた。また、生成する多くの放射性核種のうち、本研究では８族元素、希土類元素に着目し、ナフィオンのイオン交換樹脂としての可能性について検討した。
なお、マルチトレーサー溶液の調製法については本講演の前の講演で説明される。

《実験》

理研リングサイクロトロンにより加速した$^{14}N^{7+}$イオンビーム(135MeV/核子)を金箔に数時間照射した後、化学分離によりマルチトレーサー溶液を得た。このマルチトレーサー溶液に含まれる主な放射性核種は ^{46}Sc,^{48}V,^{59}Fe,^{58}Co,^{74}As,^{84}Rb,^{87}Y,^{88}Zr,^{89}Zr,^{99}Mo, ^{126}Sb,^{121}Te,^{131}Ba,^{145}Eu,^{147}Eu,^{149}Gd,^{155}Tb,^{160}Tb,^{167m}Tm,^{166}Yb,^{170}Lu,^{171}Lu,^{174}Hf, ^{188}Ir,^{190}Ir,^{188}Pt,^{190}Pt などである。

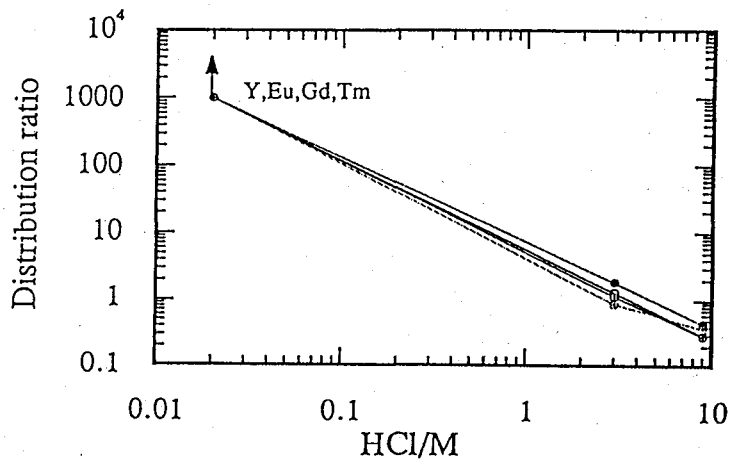
このマルチトレーサー溶液１mlにナフィオン樹脂３ｇを加え、塩酸でその濃度を0.02M、3M、9M に調節した。これを２５℃で３日間しんとう後、樹脂を分離し、樹脂及び残った溶液の双方のγ線をＧｅ半導体検出器で測定した。得られたスペクトルはＦＡＣＯＭ Ｍ７８０コンピューターにより解析した。

*中国科学院南海海洋研究所

あんべしずこ・ちんしょうゆう・おおくぼよしたか・いわもとまさこ・こばやしよしお
あんべふみとし・かわらだじゅん・やいたつよし・さいとうゆうこ・きむらかん

《結果と考察》

以上のような方法によって、８族元素ではＦｅ，Ｃｏ，Ｉｒ，Ｐｔ、また希土類元素ではＳｃ，Ｙ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕについての分配比が得られた。Ｆｉｇ．１にその一部を示す。



Ｆｉｇ．１　Distribution ratio of rare earth elements

Ｆｉｇ．１は希土類元素のＮＡＦＩＯＮに対する分配比を図にしたものである。これより、塩酸の濃度が０．０２Ｍのときはどの元素もおおむね吸着し、濃度が高くなって行くにつれて吸着されにくくなることが分かった。また、８族元素、その他の陽イオンについても同じような傾向がみられた。

今回はナフィオン樹脂は市販の状態のままで利用したが、樹脂の粒が大きく使いづらい。樹脂の粒を細かくするなどさらに工夫して分配比を求めていく必要があるだろう。

STUDY ON THE ION EXCHANGE ADSORPTION OF VARIOUS ELEMENTS ON SUPERACID RESIN NAFION USING A MULTITRACER

The Institute of Physical and Chemical Reserch:Shizuko AMBE,Shao Yong CHEN
Yoshitaka OHKUBO,Masako IWAMOTO,Yoshio KOBAYASHI,Fumitoshi AMBE
College of Science and Engineering,Aoyama Gakuin University:Jun KAWARADA
Tsuyoshi YAITA,Yuko SAITOH,Kan KIMURA

2A08　放射化物の加工に伴う放射性エアロゾルの挙動（II）

（高エネ研）○沖　雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、三浦太一、
近藤健次郎

【緒言】

高エネルギー陽子加速器施設における特徴の一つに、残留放射能として非常に多種類の核種が生成することが挙げられる。ビームダクトやマグネットなどの加速器構造体には加速器の運転に伴って、^{3}Hからターゲット核種に至る、非常に多種類の放射性核種が核破砕反応などにより生成する。このためもし修理などの目的で、放射化された構造体の一部に溶断や切削などの加工をする際には、発生する放射性エアロゾルを作業者が吸入し、複数の核種によって内部被曝をする危険がある。演者らは、これらの多種類の放射性核種を含むエアロゾルに関する基礎的な知見を得るために、昨年に引き続き、陽子加速器施設で放射化させた金属板を試料として、溶断などの小規模の作業を実際に行い、発生した放射性エアロゾルを粒径別に分析したので報告する。

合理的な内部被曝評価のためには、まず加工を行う構造体等に生成している放射性核種の種類と生成比などを把握しておくことが必要である。しかしながら、これらの情報はエアロゾル中の核種には直接反映されない場合が多い。特に溶断の場合には、切断される金属は、融解、蒸発、飛散、凝結、凝集などの種々の過程を経てエアロゾルとなるのであり、それぞれの過程で元素の物理・化学的挙動の違いが影響して、エアロゾル中ともとの金属中とでは放射性核種の存在比が異なることが考えられる。またこの金属試料は多種類の放射性核種が金属中で無担体として存在しているという特異な系であり、溶断する際には高温下における何らかの無担体挙動が関与する可能性もある。これらのことを考慮して、以下の実験を行った。

【実験】

照射：　通常加速器ビームライン室などで見られる、鉄、SUS304、銅、黄銅などの金属あるいは合金を試料として選び、これらの丸棒（約100mmφ）を15mm厚に切断して照射試料とした。これらを高エネルギー物理学研究所にある12GeV陽子シンクロトロンの遅いビーム取り出し施設（EP2）内でターゲットの近傍に置き、１～２サイクル（20～40日）照射した。

エアロゾルの捕集：　照射した試料の溶断は、最も一般的な方法であるArガスを用いるプラズマアーク切断で行った。また鉄の試料については、これに加えてアセチレンと酸素を用いるガス切断も行った。作業はSUS304製の専用のグローブボックス（容積 約0.3m^3）の中で行い、発生するエアロゾル（ヒューム）はローブレッシャーインパクタ（LP-20）な

おきゆういち、ぬまじりまさはる、すずきたけのり、みうらたいち、こんどうけんじろう

どを用いて、粒径別に捕集した。溶断を行った時間は試料の材質によって異なるが、５秒～１分程度であった。なおLP-20では捕集されたエアロゾルは11μmから0.06μm（50％カットオフ値、空気動力学的粒径）までの12のステージに分画される。また、安定元素の粒径分布に関するデータを得るために、照射していない、照射試料と同じ金属板を試料として同様の条件で溶断を行い、エアロゾルを捕集した。

分析：　照射試料については、各ステージの放射性核種をGe半導体検出器によって同定、定量した。また未照射の試料については、各ステージの元素分析を、原子吸光あるいはＩＣＰ発光分析によって行った。

【結果】

試料をプラズマ切断した場合の結果を以下に述べる。ロープレッシャーインパクタにより求められたエアロゾルの質量あるいは放射能に基づく0.06μm～11μmまでの粒径分布は、ほぼ対数正規型を示したが、１山分布である場合と２山分布の場合があった。１山分布である場合は、0.3μm付近にのみピークを持ち、２山分布では0.3μm及び4μm付近にピークを持つことがわかった。

安定元素および放射性核種の内、主なものの分布を右表に示した。

主な安定元素および放射性核種の分布

試料	１山分布	２山分布
鉄板		Fe, ^{54}Mn
ＳＵＳ板	^{22}Na	Fe, Ni, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{60}Co
黄銅板	Zn, ^{65}Zn	Cu, ^{54}Mn, ^{57}Co, ^{58}Co

金属板の熱的性質と、そこから発生する放射性エアロゾルの粒径とは関係があり、たとえば^{54}Ｍｎおよび^{58}ＣｏなどのＣｏの同位体を含むエアロゾルは、融点の高い試料板から発生したものほど粒径が小さい傾向があった。しかし典型的な無担体核種である^{22}Ｎａにはこのような関係は見られなかった。

BEHAVIOR OF RADIOACTIVE AEROSOLS FORMED IN WELDING AND MACHINING OF ACTIVATED MATERIALS (II)

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO
National Laboratory for High Energy Physics

2A09　重イオンビームによるEuVO$_3$中の水素の定量

＜理研・中国科学院　近代物理研究所(蘭州)*＞
秋山　浩・○鄭　金山*・矢野倉　実・荒谷　美智

【はじめに】

重イオンプローブラザフォード散乱・反跳法は、前方反跳イオンに着目した場合、水素，炭素，窒素，酸素の軽元素を同時に分布測定できるという利点がある。我々はこの特徴を生かし、酸化物の磁気異方性がOH基の生成と関連していることをすでに報告した。[1] OH基の存在はFTIRで定性的に確認される他、我々の方法では水素の定量と分布測定、および水素の存在する層での酸素の定量と分布測定が可能なので酸素：水素≃1：1であることが示される。このような方法の特徴を考慮し、今回EuVO$_3$中の軽元素キャラクタリゼーションを行ったので報告する。なおEuVO$_3$については磁性に着目した他の方法，例えばメスバウアー効果などでも検討されている。

【実験方法】

本研究は、1200℃×5hr（空冷）の熱処理を施したEuVO$_3$中の不純物分析を重イオン線型加速器によるラザフォード散乱・反跳法で行った。実験時の測定系は、試料を入射ビームに対して30°傾け、散乱，反跳粒子の検出器を37°，47°の位置に設置した。また、absorberとして12μmのアルミニウムを37°の位置にある検出器の前に設置した。そして、およそ50MeVの$^{40}Ar^{8+}$ビームを約1時間照射した。

【結果と考察】

図1，図2に実験で得られたスペクトルを示す。

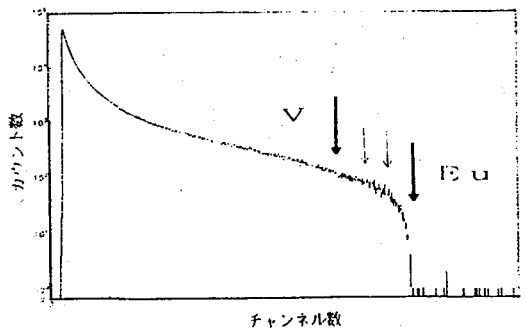


図1　EuVO$_3$のスペクトル　検出角度：37°，試料角度：30°，abs：無

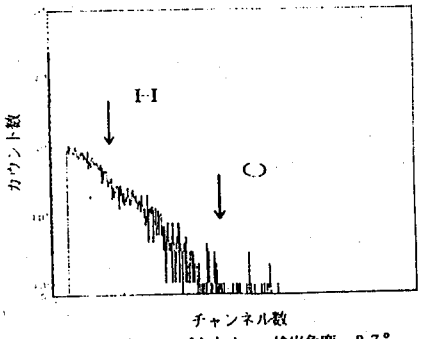


図2　EuVO$_3$のスペクトル　検出角度：37°，試料角度：30°，abs：12μm Al

図2のスペクトルは、absorberである12μmのアルミニウムによりエネルギー調整され、酸素と水素のみの存在を示しているものである。また酸素と水素のカウント数は、図1の矢印（細）の50チャンネルの範囲に検出されたユウロピウムのカウント数に対応している。

ユウロピウム，バナジウムの表面の散乱エネルギーと、酸素，水素の表面の反跳エネル

あきやま　ひろし、てい　きんざん、やのくら　みのる、あらたに　みち

ギーはそれぞれ次式（カイネマティック因子）

『散乱エネルギー：E_1』

$$\frac{E_1}{E_0}=\left(\frac{M_1}{M_1+M_2}\right)^2\left\{\cos\theta\pm\sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2-\sin^2\theta}\right\}^2$$

（エネルギーE_0，質量M_1の入射粒子が標的核M_2によりθ方向に散乱され、エネルギーがE_1となった場合）

『反跳エネルギー：E_2』

$$\frac{E_2}{E_0}=1-\frac{E_1}{E_0}=\frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\cos^2\theta$$

（$\theta\leqq 90°$，エネルギーE_0，質量M_1の入射粒子が標的核M_2をθ方向にエネルギーE_2で反跳させた場合）

より、E_1(Eu)≒46.61MeV，E_1(V)≒37.01，E_2(O)≒26.98MeV，E_2(H)≒3.15MeVと求められる。そして、酸素と水素の反跳エネルギーはａｂｓｏｒｂｅｒである12μmのアルミニウムにより、酸素が8.85MeV，水素が2.89MeVにまで減少する。このようにして求められた、それぞれのエネルギーが図1，図2のスペクトルの矢印（太）の位置に対応している。

また、酸素，水素の反跳粒子の試料内での深さは次式

$$x=\frac{K(\theta_2)E_0-E_{obs}}{\dfrac{K(\theta_2)(dE/dx)_1}{\sin\theta_1}+\dfrac{(dE/dx)_2}{\sin(\theta_2-\theta_1)}}$$

（ここで$K(\theta_2)$は検出角度における反跳のカイネマティック因子，E_0は入射粒子のエネルギー，θ_1は試料角度，$(dE/dx)_1$は入射粒子の試料に対する阻止能，$(dE/dx)_2$は反跳粒子の試料に対する阻止能である）

より、x(O)≒0.13mg／cm²，x(H)≒0.97mg／cm²と求められる。この深さの位置から反跳してくる酸素，水素のエネルギーは、$EuVO_3$中を飛んでくるので、それぞれ21.14MeV，1.08MeVと求められ、さらにａｂｓｏｒｂｅｒである12μmのアルミニウムにより、酸素が3.01MeV，水素が0.82MeVにまで減少する。

以上のような計算結果に加え、図2のスペクトルより得られる水素のカウント数をふまえて$EuVO_3$中の水素を定量すると、およそ0.07wt%という計算結果を得た。

今後、実験精度を高めていくことによって、さらに詳しい計算値が求められていくものと思われる。

【参考文献】

1）R. Imura, R. Suzuki, M. Aratani, M. Yanokura, and T. Nozaki:
RIKEN Accel. Prog. Rep. 20 (1986) 101

QUANTITATIVE ANALYSIS OF HYDROGEN IN $EuVO_3$ BY HEAVY-ION BEAM

Hiroshi AKIYAMA, Minoru YANOKURA, and Michi ARATANI: The Institute of Physical and Chemical Research
Kinzan TEI: The Institute of Modern Physics, Academia Sinica (Lanzhou)

2A10

重イオンビームによるＴｉＮ膜中の窒素・酸素の同時定量

（理研・日本真空技術*）
○秋山　浩・尾上　公正*・矢野倉　実・荒谷　美智

【はじめに】

先端産業の発展に伴い高品質の薄膜が求められている今、薄膜中の軽元素，重元素のキャラクタリゼーションが注目されている。さらに、薄膜作成技術の進歩と共に成膜法も電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学蒸着法・ホローカソード蒸着法・陽極酸化法・イオン打ち込み法・グロー放電法など多様化してきている。[1-4] しかしながら、これらの成膜法において成膜中に混入してくる不純物源はさほど多くはなく、ある程度推測できる。残留ガスまたは原料ガス成分の混入、膜材料の母材中の不純物の混入、加熱材料の不純物としての混入などが挙げられ、本来あるべきではないが、成膜装置の履歴が関与する場合も考えられる。残留ガスの主成分は軽元素であり、原料ガスも含水素物質が多いので、気相経由の不純物は軽元素が主であると考えられる。膜材料の母材中の不純物は多様であり、その場合ごとに対処する必要がある。これは、成膜法との関連で母材中での濃度より濃縮または、希釈される場合があるからである。加熱材料の不純物としての混入については、通常これらの材料が高融点物質であることを考慮すれば、熱的過程以外の過程が関与しなければ問題にはならない。しかし成膜法の多様化が様々な過程の利用を可能にしたため、高融点物質の不純物としての混入を無視できなくなってきた。このような固体物質起源の不純物は、一般に重金属元素が主であると考えられる。

以上のように、薄膜中の軽元素，重元素不純物の解析が良質の薄膜の作成には絶対必要条件であるのは言うまでもない。

【実験方法】

最近、様々な目的で耐食性・耐熱性・耐磨耗性などに優れたセラミック膜として、チタンの窒化膜が成膜されるようになり、薄膜中の軽元素，重元素のキャラクタリゼーションが望まれている。

本研究は、ＨＣＤ－ＡＲＥ法（ Activated Reactive Evaporation using a Hollow Cathode Discharge Method ）で成膜されたＴｉＮ膜中の軽元素分析を、理化学研究所の線型加速器（通称ＲＩＬＡＣ）からの重イオンビーム（$^{40}Ar^{8+}$ビーム）照射による、ラザフォード散乱・反跳法で行った。これは、弾性衝突によって試料から散乱，反跳された原子を半導体検出器（ＳＳＤ）を用いて検出する方法である。また、この方法は水素をはじめとする軽元素から、ウラン，トリウムのような重元素まで、同じ装置の中で同時に同定，定量することができ、かつ深さ情報も得ることができるという特徴がある。図１，図２にこの方法で得られたＢＮ膜，ＴｉＮ膜のスペクトルの一例を示す。横軸はＳＳＤが捕らえた原子のエネルギー値に対応するチャンネル数，縦軸はそのカウント数である。これらの

あきやま　ひろし、おのうえ　こうせい、やのくら　みのる、あらたに　みち

スペクトルより、図１はホウ素と窒素が、ある一定の厚みをもって膜状に，図２は窒素が一様に分布していることがわかる。

実験時の測定系は、試料を入射ビームに対して１０°傾け、ＳＳＤ－１～２をビームに対して、それぞれ３７°，４７°の位置に置いた。そして、測定系全体を大型散乱槽に入れ、10^{-6}Ｔｏｒｒ程度の真空にし、およそ５０ＭｅＶの$^{40}Ar^{8+}$ビームを約１時間照射した。

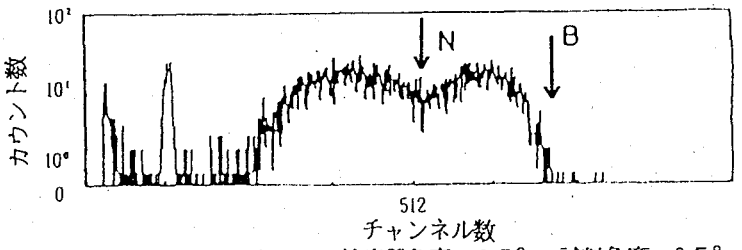


図１　ＢＮ膜のスペクトル　検出器角度：３５°，試料角度：２５°，ａｂｓｏｒｂｅｒ：Ａｌ　１０μｍ

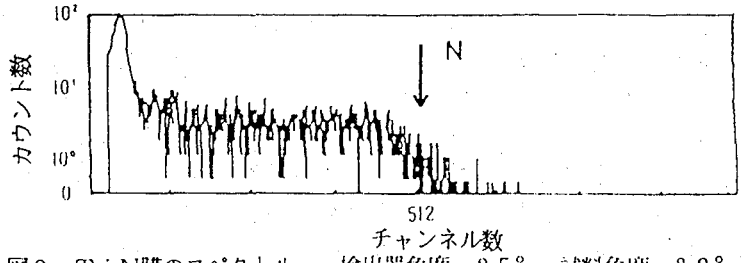


図２　ＴｉＮ膜のスペクトル　検出器角度：３５°，試料角度：３０°，ａｂｓｏｒｂｅｒ：Ａｌ　１０μｍ

【結果と考察】

薄膜中の不純物の解析が、成膜法や薄膜の諸性質の改良に大きな影響を及ぼすのは言うまでもない。ＴｉＮ膜に対して軽元素分析を行った結果、スペクトル上にチタンと窒素の存在を示す膜状分布の他に、ある元素の存在を示す膜状分布を確認した。この元素を計算によって求めたところ、質量数が２０から２３の範囲の中の元素、すなわち、ネオンまたはナトリウムであると推定できた。前述の元素の同定，定量が、本研究の最終目的である窒素，酸素の同時定量に結びつくものと考えられる。

【参考文献】

1) K. Tachi, M. Aratani, T. Kato, M. Yanokura, T. Sato, M. Ohtsuka, and M. Tsujiguchi: Proc. of the 7th Symp. on Ion Beam Technol. Hosei Univ. (1988) 151.

2) R. Imura, R. Suzuki, M. Aratani, M. Yanokura, and T. Nozaki: RIKEN Accel. Prog. Rep. **20** (1986) 101

3) O. Kuboi, M. Hashimoto, Y. Yatsurugi, H. Nagai, M. Aratani, M. Yanokura, S. Hayashi, I. Kohno, and T. Nozaki: Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 543

4) K. Onoe, M. Aratani, M. Minami, A. Kaburagi, and M. Yanokura: RIKEN Accel. Prog. Rep. **24** (1990) 82

QUANTITATIVE ANALYSIS OF OXYGEN AND NITROGEN IN TIN FILMS BY HEAVY-ION BEAM

Hiroshi AKIYAMA, Minoru YANOKURA, and Michi ARATANI: The Institute of Physical and Chemical Research

Kohsei ONOUE: Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN, Ltd.

2A11　蛍光EXAFS による二枚貝腎臓顆粒中の金属元素の化学形の解析

（放医研、筑波大・化*）○石井紀明、中井泉*、沼子千弥*

［はじめに］海洋生物のなかには、金属元素を高濃度に蓄積する能力を持った生物種が存在している。ある特定の生物種のみが有する特殊な濃縮機構を解明するためには、金属元素の局在場所における生物学的意義について検討する必要がある。今回の研究材料として用いた二枚貝のワスレガイおよびシャコガイの場合、腎臓組織にCa, Mg, Mn, P, Zn 等の元素を多量に含む金属顆粒が存在していた。腎臓組織内での金属顆粒の生理的役割や形成機構を明らかにするためには顆粒構成元素の化学形を的確に把握しなければならないと考えている。結晶性物質の構造解析手段としてはＸ線回折法があるが、腎臓顆粒の場合はアモルファスであるためＸ線回折法は適用できない。そのため今回は、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設を使用し、EXAFS（広域Ｘ線吸収微細構造）による局所構造解析法を適用して金属顆粒中に含まれるマンガンと亜鉛の化学形について考察を進めた。なおEXAFS では、目的原子のＸ線吸収端スペクトルの精密測定から、吸収原子の周囲に存在する原子の数、原子間距離、吸収原子の酸化数（電子状態）等についての知見を得ることができる。

［実験］今回用いた分析試料はワスレガイ及びシャコガイの腎臓から超音波処理及び遠心分離法によって取り出された精製金属顆粒である。EXAFS 分析に先立って金属顆粒中の元素濃度を誘導結合プラズマ発光分析法で測定した。

EXAFS の測定は高エネ研PFビームライン7Cで行った。試料に含まれる金属元素の濃度が低いのでスペクトルの測定はLytle 型検出器を利用する蛍光法で行った。腎臓顆粒中のMn及びZnの化学形を推定するために、構造・酸化数等が既知である合成および天然の鉱物のMn化合物とZn化合物（表１）を標準試料として用いた。

表１．化学形推定のために用いた標準試料　（）内は鉱物名

Zn化合物	Mn化合物
Zn Metal	Mn Metal
$ZnCO_3$	MnO
$ZnSO_4$	Mn_2O_3
ZnS (wurtzite)	MnO_2
$Zn_2P_2O_7$	$MnCO_3$
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$MnPO_4$
$Zn_2PO_4(OH)$ (tarbuttite)	$(Mn,Fe)Al(PO_4)(OH)_2 \cdot H_2O$ (eosphorite)
$Zn_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (spencerite)	$(Mn,Fe)PO_4$ (purpurite)
	$Ca(Mn,Mg,Fe)(CO_3)_2$ (kutnohorite)

いしいとしあき、なかいいずみ、ぬまこちや

［結果］ワスレガイ、ヒレジャコガイ、ヒメジャコガイの精製腎臓顆粒中の元素濃度を表２に示すが、CaとP は今回分析した元素の中では最も多く10%以上含まれている。またワスレガイのMn, Znはシャコガイよりも約10倍高い濃度を示している。

Znの標準試料のXANES スペクトルと二枚貝中の顆粒のスペクトルとを比較したところ、試料のスペクトルの形状は$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$等のリン酸塩のスペクトルに類似しており、顆粒中のZnはリン酸塩の形で存在しているものと推定された（図１）。さらに各試料についてのEXAFS スペクトルの解析を行った結果、二枚貝中の顆粒におけるZnの周囲の構造は、貝の種類によらずほぼ同じであることもわかった。Mnについても同様の傾向が見られたが、標準試料の中には顆粒中のMnのXANES スペクトルと良く一致するものはなかった。現在、EXAFS の最小自乗カーブフィッティングによりMnとZnの構造パラメータを解析中である。

表２．ワスレガイ及びシャコガイの腎臓顆粒中の元素濃度(μg/g 乾)

元素	ワスレガイ	ヒレジャコガイ	ヒメジャコガイ
Ca	131000	181700	179000
Fe	6310	480	760
Mg	30500	27700	29100
Mn	44200	3270	6430
Ni	104	480	570
P	119000	155800	137100
Sr	3100	1300	2140
Zn	22800	970	570

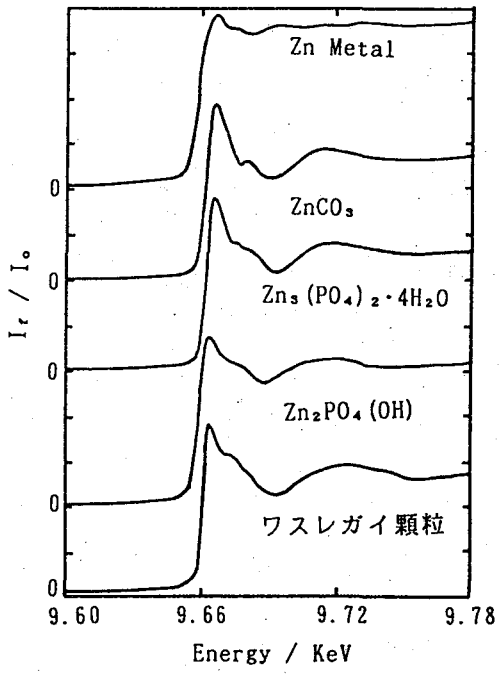


図１．亜鉛化合物のZn-K XANESスペクトル

APPLICATION OF EXAFS TO THE ANALYSIS OF CHEMICAL FORMS OF METALS IN KIDNEY GRANULES OF MARINE BIVALVES

Toshiaki ISHII, Division of Marine Radioecology, National Institute of Radiological Sciences

Izumi NAKAI, Chiya NUMAKO, Department of Chemistry, University of Tsukuba

2A12 ＰＩＸＥ法による硝酸イオン溶液中の過レニウム酸イオンの定量の試み

（放医研）○柴田　貞夫・渡利　一夫

［緒言］

著者らはこれまで非イオン性高分子吸着体あるいは活性炭への無機錯陰イオン、例えばハロゲノ錯陰イオン、チオシアナト錯陰イオン、酸素酸陰イオン等の、特異な興味ある吸着現象の解明と放射化学分析への応用を目的として研究を行ってきた。本実験では、引続きＴｃの同族体であるＲｅの吸着と定量方法について検討を行った。硝酸イオン溶液中のReO_4^-の定量は、さきにα－フリルジオキシム錯体の比色法、イオンクロマト法を試みたが困難であったので、今回は粒子線励起Ｘ線（ＰＩＸＥ）分析法の適用を試みた。

［方法］

① 1 mol·dm^{-3} NaCl (2 cm^3), ② 1 mol·dm^{-3} CH_3COONa 1 mol·dm^{-3} CH_3COOH (1 cm^3), ③ ReO_4^- の各種硝酸イオン溶液 (0.25 ～ 2 cm^3), ④ 中和剤として 10 mol·dm^{-3} NaOH (適量), ⑤ 沈澱剤として 10^{-2} mol·dm^{-3} TPAC または TPPC (1 cm^3), ⑥ 共沈剤兼内部標準として $NaClO_4$ または $KMnO_4$ 溶液 (Cl または Mn として 1000 ppm) (0.05 cm^3) をこの順に混合し、１夜放置後 0.45 μm の MILLIPORE FILTER HAWP02500 上にこし取り、水洗する。風乾後フィルターごと 0.06 mm 厚アルミ粘着テープに貼り着け、放医研バンデグラーフ加速装置を用いてＰＩＸＥ分析を行った。

［吸着挙動］

吸着体はAmberlite XAD-7 および日本カイノール㈱製繊維状活性炭（表面積1500m^2/g）を用いた。

分配係数、Ｋｄ（cm^3·g^{-1}）はバッチ法で求めた。すなわち各種濃度の硝酸または硝酸リチウム溶液（pH=2）に一定量のReO_4^-イオンを添加し、精秤した吸着体を加えて振り混ぜ、一定時間経過後 No.5A のろ紙を通し、水相中のＲｅ量を上記の方法によりＰＩＸＥ分析し、次の式で計算した。

分配係数＝樹脂中の対象イオンの濃度÷溶液中の対象イオンの濃度

［結果と考察］

図１にＰＩＸＥスペクトルの例を示す。当初は⑤⑥として TPAC と ClO_4^- の組合せを用いたが、Ａｓ－Ｋα、ＫβがＲｅ－Ｌβ、Ｌγと重なるうえ、Ｃｌ－Ｋα＋βの計数が少ないことから満足な精度が得られなかった。そこでＲｅ領域にＸ線を出さないＰ化合物である TPPC と強いＸ線を発する MnO_4^- の組合せを用い、各種濃度の硝酸または硝酸リチウム溶液について(1) Ｒｅ－Ｌα＋β＋γ＋１、(2) Ｒｅ－Ｌα＋β＋γ＋１／Ｍｎ－Ｋα、(3) Ｒｅ－Ｌα／Ｍｎ－Ｋαについて検量線を作成したところ、いずれも相関係数 0.999

しばた　さだお、　わたり　かずお

以上の直線が得られた。装置の安定性からは内部標準を用いた（2）の方法が最も望ましいが、MnO_4^- が還元され易い場合には（1）を用いた。

図２に XAD-7 および活性炭へのReO_4^-の分配係数を示す。硝酸イオン濃度の増加にともなう分配係数の減少傾向はTcO_4^-の場合に酷似しており、これまでの結果および考察を再確認するものとなっている。

図１　ＰＩＸＥスペクトル

ReO_4^-+MnO_4^-－TPPC (2.3MeV proton)
ACF 25.2mg / 2M $LiNO_3$ 10ml
ROI:Cl-K　Mn-Ka　Mn-Kb+Fe-Ka
Re-Ll　Re-La+Zn-Ka
Re-Lb(+As-Ka)　Re-Lg(+As-Kb)

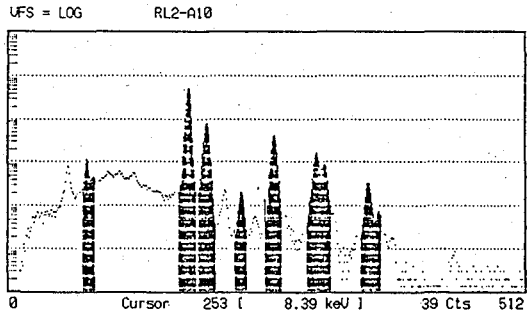
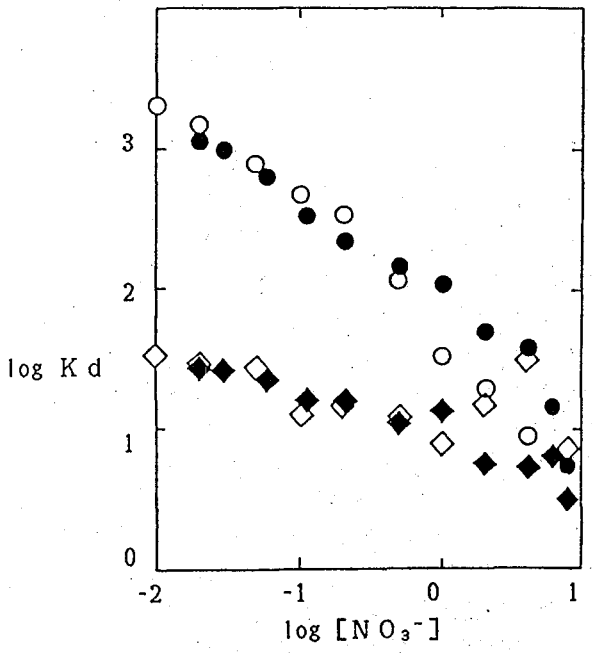


図２　ReO_4^-の分配係数、Ｋｄの硝酸イオン濃度依存成

◇：ＸＡＤ－７　HNO_3
◆：ＸＡＤ－７　$LiNO_3$
○：ＡＣＦ　HNO_3
●：ＡＣＦ　$LiNO_3$



［参考文献］
[1]渡利ほか；日本原子力学会誌,1984,26,384
[2]柴田ほか；RADIOISOTOPES,1990,39,226；放射線科学,1990,33,276
[3]柴田ほか；日本化学会第61春季年会,2F128(1991,横浜)

DETERMINATION OF PERRHENATE ION IN NITRATE SOLUTIONS BY ＰＩＸＥ ANALYSIS.

Sadao SHIBATA, Kazuo WATARI, National Institute of Radiological Sciences.

2A13　放射能イオンクロマトグラフ法による短寿命核分裂生成物の迅速分離

（京大炉）　○玉井　忠治、西川　佐太郎、田中　愛子

1．はじめに

水溶液中に存在する微量イオンの多元素同時分離分析法として発展してきたイオンクロマトグラフ法は、検出器である電気伝導度計や紫外可視分光光度計の改良と共に、極微量濃度のイオンの分析にその威力を発揮している。しかしながら、近年のエレクトロニクスの発展といえども、短寿命核分裂生成物のようにその濃度がppb以下で存在するイオン種の検出や分離・分析には、これら改良された検出器を用いても極低濃度のため不適当であるといわざるをえない。これらの問題を解決するため我々は、極微量の放射性イオン種の検出が可能なシステムとして、放射線検出器を備え、それと同時に紫外可視分光光度計や電気伝導度計の情報も得ることができる放射能イオンクロマトグラフ装置を開発し、短寿命核種用の迅速化学分離装置として利用してきた。

今回は、原子炉中性子によるU-235の照射の結果生成した核分裂生成物中から、この放射能イオンクロマトグラフ法を用いて、短寿命核種の迅速化学相互分離を行う際の基礎的条件、分離された核分裂生成物のγ線スペクトルの取得による純度決定および水溶液中に極微量で存在する化学種に関する検討等を行ったので、その結果について報告する。

2．実験

実験手順は、右のFig.1に示すように京都大学原子炉実験所の原子炉(KUR)の圧気輸送管（中性子束：約$2.8\times10^{13}n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で、90%濃縮の0.01M溶液を少量（～5μℓ）ドライアイス温度で固化して 1分～60分間、中性子照射を行った。照射後、この照射試料中に 100μℓの蒸留水を添加希釈して調整した分離用試料溶液の20μℓをとり、放射能イオンクロマトグラフ装置に注入し分離実験を行った。照射終了後 5分～30分間の分離時間で目的とする元素に対応した各ピークの溶離液フラクションを分取し、Ge(Li)半導体検出器で測定して、短寿命核分裂生成物から放出されるγ線のスペクトルを得た。核種の半減期やγ線エネルギー等得られたデータから分離されたフラクション中に存在する核種の同定を行った。

用いた分離カラムは、市販のTOSOH製TSK-gel-IC-CationおよびAnion-SWであった。

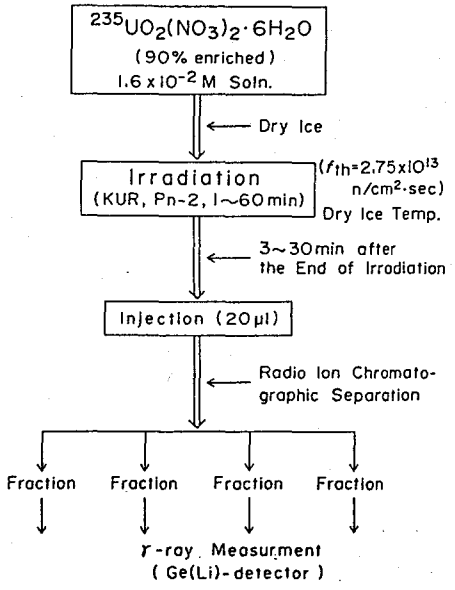


Fig.1　Experimental Procedure.

たまいただはる、にしかわさたろう、たなかよしこ

3．結果と考察

核分裂生成物中の陽イオンのうち、Rb、Csは、2-mM HNO_3を用いると数分以内で分離を行うことができた。電気伝導度計では、試料中に存在する Rb、Csは検出不能であったが、放射線測定器ではいずれも分離、検出され、それぞれのフラクションとして分取することができた。同様に、Sr、Baについても、10分以内で分離ができた。

核分裂生成希土類元素の放射能イオンクロマトグラムを Fig.2に示す。点線は、20 ppmの濃度のSm、Nd、Pr、Ce、Laを用い、電気伝導度計で得た通常のイオンクロマトグラムを示している。一方、放射線測定器で得た短寿命核種のクロマトグラムを実線で示す。低収率のSmのピークは、他の陽イオン種や陰イオン種のテーリングのため、検出できなかったが、Nd、Pr、Ce、Laは、それぞれのイオンに対応する位置にピーク（実線）として検出でき、SrやBaのピークも同一の溶離液条件下で、分取することができた。このように、核分裂生成物中の希土類元素の相互分離は、原子番号の高い元素から順番に溶離してくることから、核分裂収率が低い元素（高原子番号）は溶離時間が早く、そのピークの影響を次の元素に与えることが少ないので、本法はこの種の分離実験に良い方法といえる。原子番号の高い元素の溶離時間は、使用する溶離液の濃度、pHを増加させると短縮でき、逆に原子番号の低い希土類元素の分取を目的とする際には、溶離液の濃度を薄くするか、pHを減少させると短時間で分離することができることが判明した。

水溶液中に存在する核分裂生成物中の陰イオン種の分離について、5分間の原子炉照射後 40分後に分離して得たクロマトグラムを、Fig.3 に示す。各ピークに対応する化学種の決定は、50 ppm程度の濃度の標準物質を同一条件で分離し、得られた電気伝導度計（点線）のピーク位置との対比から行った。

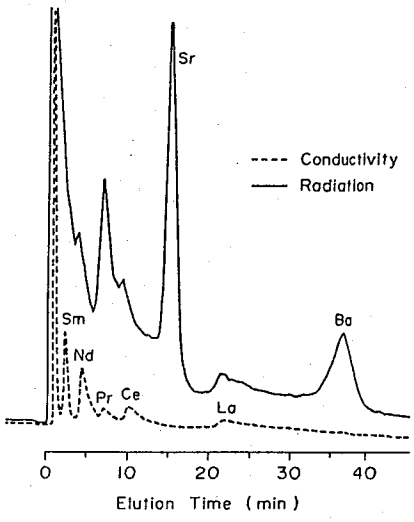


Fig.2 Radioionchromatogram of Cations in FP.

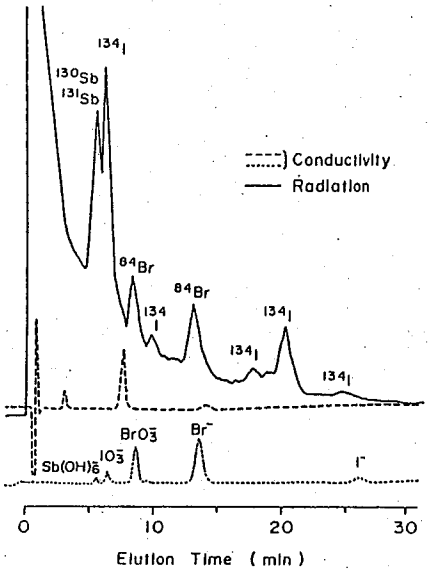


Fig.3 Separation Pattern of Anions in FP.

RAPID SEPARATION OF SHORT-LIVED FISSION PRODUCTS BY MEANS OF A RADIO-IONCHROMATOGRAPHIC METHOD

Tadaharu TAMAI, Satarou NISHIKAWA, Yoshiko TANAKA, Research Reactor Institute, Kyoto University

2B01　金属表面におけるトリチウムの吸着・脱離挙動
――光励起によるトリチウムの脱離挙動――

（原研）平林孝圀、Peng Ji Zhao、○佐伯正克

（はじめに）　トリチウムは軟β線を放出する水素同位体であり、取扱量が少なかったこれまでは、比較的安全な放射性核種と考えられていた。しかし、DT核融合炉が実現するとkg量のトリチウムが使用されるようになり、大量のトリチウムを如何に安全に取り扱うかが重要になってくる。演者らは取り扱うトリチウム量の増加や比放射能が高くなると、実験装置、測定器等の汚染が問題となり、除去法の開発が必要になると考え、金属表面におけるトリチウムの吸着・脱離挙動について実験を続けている。

ステンレス鋼表面へ吸着したトリチウムの脱離挙動を詳細に調べた結果、少なくとも４種類の結合力の異なる吸着状態が存在することが明らかになった。HTOとして脱離する成分は全収着量の約90%を占め、表面の鉄酸化物サイトにFe-OTとして吸着しており、溶存水素と再結合しHTOとして脱離する。そこで、表面から鉄を減少させれば吸着量は減少すると考え、クロム酸化物で被覆することにより、トリチウム吸着量を1/10以下に抑制する方法を開発した。これは、吸着成分の大部分がOT基（トリトキシル基）として表面に存在していることを示す結果である。トリトキシル基は水の解離エネルギーよりかなり低いエネルギーで金属－酸素結合の切断が起こると予想されるので、光励起による金属表面からの脱離挙動を調べ、より低温でのトリチウム除染法の確立を目指す実験を開始した。

（実験）　試料に用いた金属（合金）はオーステナイト系ステンレス鋼（SUS-316）及び純度99.99%の金である。SUS-316は研磨紙及びアルミナ懸濁液（0.05μm）を用いて表面研磨した後、金はそのまま、アセトンで超音波洗浄し使用した。用いたHT-gasの濃度は40.32TBq/mol（T:H=1:52.1）である。試料片を予め高真空中573Kで2時間排気した後、13.3kPaのHT-gasに293Kで7日間接触させ、トリチウムを収着させた。接触終了後、20分間真空排気してもなお試料表面に残存するトリチウムを収着したトリチウム量とした。

光励起脱離挙動は、出力3.5Wの低圧水銀灯２基と最大出力1kWの近赤外線楕円集光ランプ２基を装備した装置（図１参照）を用いて調べた。その際放出されるトリチウムは、Arスイープガスを用いて、HTOは水バブラーに捕捉して、HTはCuOでHTOに酸化した後、やはり水バブラーに捕捉して、液体シンチレーションカウンターで測定した。光励起脱離実験後になお試料表面に残存するトリチウムは、従来の加熱脱離法で回収測定した。

（結果と考察）　図２に結果の１例を示す。ここに示した例では、試料を装置にセット後３０分間装置内ガスを置換し、紫外線照射を９０分間（ＵＶ－１）行い、その後紫外線照射を継続しつつ近赤外線で150℃に加熱（ＵＶ－２＋ＩＲ）した場合である。ＵＶ－１で脱離したHTO成分は全体の19.6%とあまり多くなく、HT成分としての脱離率は0.03%に過ぎない。ＵＶ－２＋ＩＲ過程でのHTOとしての脱離率は43.6%であり、HT成分は2.45%であった。

ひらばやしたかくに、　ペン　ジ　ツアオ、　さえきまさかつ

また、実験終了後、装置を加熱して除染して捕集したトリチウム量は20.5%に達した。金試料に対する結果では、ガス置換中に脱離する量が多いこと及び紫外線照射による脱離効果がやや大きいことが明らかになった。

以上の結果には次のような興味ある事実が潜んでいる。①紫外線照射単独でもある程度予想通り脱離が促進される。②HTとして脱離する成分は加熱しないと放出されない。③金表面へ吸着したトリチウム（OT基）はSUS-316鋼表面のOT基より結合が弱い。④紫外線照射を行うと、HTOとして脱離する成分が、装置内部に非常に吸着し易くなる。⑤しかし、SUS-316試料からの全脱離率は、150℃においても90%に近く、低温でトリチウム除染を行うという目的に対しては明るい見通しを得た。

紫外線照射効果に対しては、装置及び試料の幾何学的問題がかなり大きいものと推測される。図１に示した通り、水銀灯は試料から17cm離れて置かれていること、試料が小さいことなどである（SUS-316試料は30x10x1.25mm、金試料は10x10x0.5mmである）。金の場合SUS-316に対するより紫外線照射効果は大きかったが、予想より小さかったのは、冷間圧延した試料をそのまま使用したため、表面の凹凸により紫外線の利用率が落ちたためであろう。なお、表面状態はSTM観察により確認した。②に対しては、O-T結合を切断するほどのエネルギーの紫外光は殆ど照射されていないこと、従って主に粒間に捕捉されていたHTが熱により放出されたものと思われる。④については今後更に検討が必要であるが、紫外線照射により、１度脱離したHTOが分解され再付着していることも考えられる。

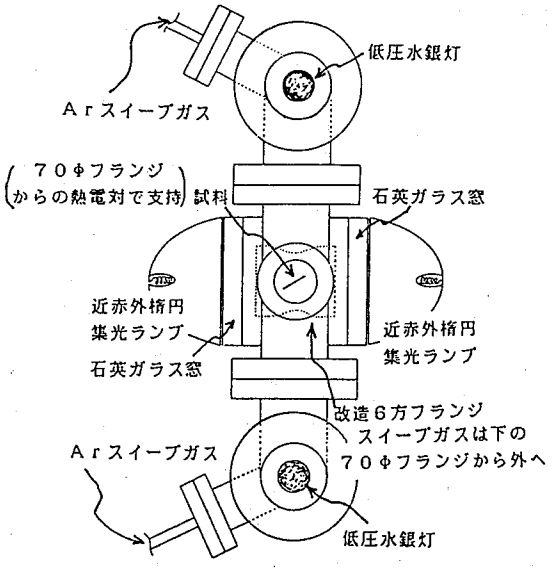


図１　光励起脱離実験装置主要部概念図

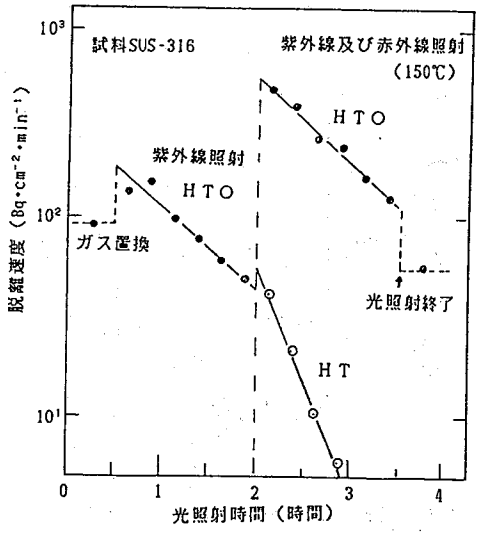


図２　トリチウム光励起脱離挙動の１例

SORPTION AND DESORPTION PHENOMENA OF TRITIUM ON METAL SURFACES--PHOTO-STIMULATED DESORPTION OF TRITIUM--, Takakuni HIRABAYASHI, Peng Ji ZHAO, Masakatsu SAEKI, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute

2B02　ベンズアニリド及びp－ハロゲン置換ベンズアニリドの位置選択的トリチウム化

（千葉大教養）○大橋國雄、北山徳久

1、はじめに　$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ の存在下にHTOを用いてDMF中で安息香酸やアニリドなど、カルボキシル基やアミノ基を有する化合物をトリチウム化すると、そのオルト位のみで高度に位置選択的にトリチウム化が起こることを見出しすでに発表した。今回は、化学的条件の異なる 2 つのベンゼン環をもつベンズアニリド並びにそのP-ハロゲン置換体をトリチウム化して位置選択性を確認し、さらに両ベンゼン環におけるトリチウムの取込比及び取比に及ぼす置換基の効果について知見を得たので報告する。

2、実　験　アニリドのそれぞれ 1.2 mmol と $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 158 mg(0.6 mmol) を DMF 6 ml とHTO 0.6 ml の混合液に溶かし、この溶液の 1.2 ml ずつを、5 本のV バイアルに入れ、105 ～ 107 ℃ で 11 時間加熱した。加熱反応後、反応溶液に酢酸エチルと塩酸を加えて塩化ロジウムを分離除去し、炭酸水素ナトリウム水溶液、つづいて水で洗浄したのち、酢酸エチルを留去した。残渣として得られたアニリドは、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ法及び再結晶法により精製した。分子中の 2 つのベンゼン環のトリチウム濃度及び分子内トリチウム分布を決定するため、トリチウム標識のアニリドから図1 に従って誘導体を合成した。トリチウム標識化合物はすべて一定計数になるまで再結晶法により精製し、その放射能は、液体シンチレーションカウンターで測定した。アニリン及びp-ハロアニリンはアセチル化物として精製し、放射能を測定した。

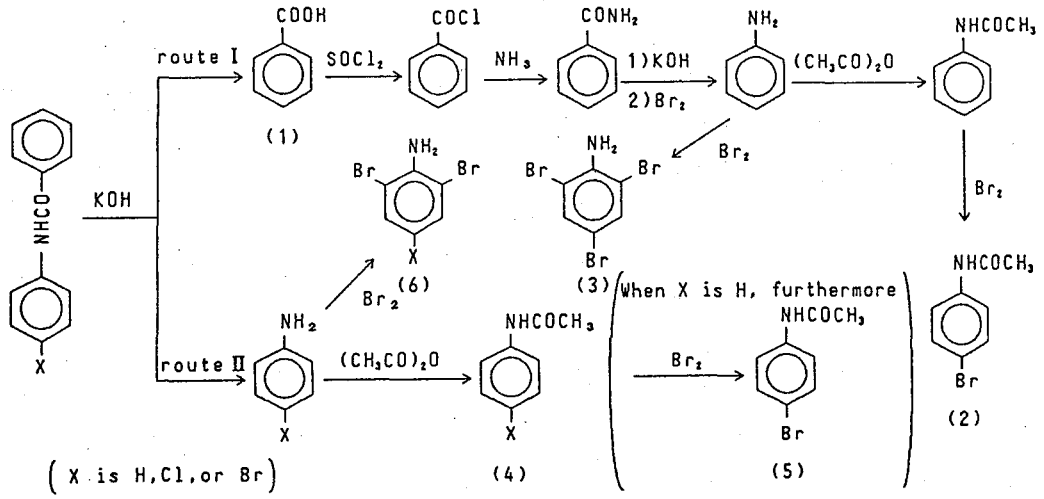


Fig.1 Synthetic scheme of derivatives

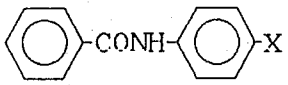
3、結　果　表 1 にアニリドと誘導体の比放射能を示す。いずれのアニリドにおいても

おおはしくにお、きたやまのりひさ

Table 1 Specific activities of parent anilides and their derivatives

Parent Compound	Route	Derivative	Specific activity (MBq mol^{-1}) run 1	run 2
Benzanilide			23.7	68.7
	I	(1)	17.0	50.0
		(2)	17.0	50.2
		(3)	*	*
	II	(4)	6.57	19.3
		(5)	6.61	19.2
		(6)	*	*
p-bromobenz-anilide			108	107
	I	(1)	39.7	39.6
		(2)	39.7	39.9
		(3)	*	
	II	(4)	69.3	67.9
		(6)	*	
p-chlorobenz-anilde			105	
	I	(1)	39.7	
		(2)	39.9	
		(3)	*	
	II	(4)	64.0	
		(6)	*	

Specific activity of tritiated water : 31.8 MBq g^{-1} for run 1 of Benzanilide, 92.5 MBq g^{-1} for the orther runs. * The measured tritium radioactivity of the corresponding sample was of a background level.



(A) (B)

X=H	run 1	1	:	0.386
	run 2	1	:	0.386
X=Cl	run 1	1	:	1.61
X=Br	run 1	1	:	1.75
	run 2	1	:	1.72

Fig.2 Ratios of tritium incorporation into both benzene rings

route I における(1)と(2)の比放射能は実験誤差の範囲内で一致し、(3)の放射能は検出限界以下であった。また、ベンズアニリドの場合の route II における(4)と(5)の比放射能も実験誤差の範囲で一致した。いずれのアニリドの場合にも(6)の放射能は検出限界以下であった。以上の結果から、この反応においてトリチウム化はそれぞれのアニリドの両ベンゼン環のオルト位で高度に選択的に起こることが確認された。図 2 に 2 つのベンゼン環(A)及び(B)へのトリチウムの取込比を示す。ベンズアニリドの場合と比べて p-ハロベンズアニリドの場合には、ハロゲン置換の効果によりベンゼン環(A)に対する(B)のトリチウム取込比が 4～5 倍程度増大することが確認された。

REGIOSELECTIVE TRITIATION OF BENZANILIDE AND p-HALOBENZANILIDES

Kunio OOHASHI, Norihisa KITAYAMA, College of Arts and Sciences, Chiba University

2B03　三極式電極（Fe/Ni/Fe）とパソコン制御を用いたトリチウムの電解濃縮

（新潟大･理）　橋本哲夫・○鷲尾秀樹・野口雅美・山本諭香

1．はじめに

近年の天然水レベルの^{3}T濃度は測定限界に近づいて来ており、その測定としての液体シンチレーション計数法ではバックグランドの寄与が大きく効いてきている。従って信頼性の高い^{3}T濃度値を得るためには電解濃縮の操作が必要となる。本研究では、出来るだけ短時間で環境水中の^{3}T及び^{2}Dを電解濃縮するために、Fe/Ni/Fe よりなる3極式電極とパソコン自動制御を用いて定電流密度のもと基礎研究をおこなってきた。また、電極間隔を変えてジュール熱による^{1}H,^{3}T及び^{2}Dの濃縮率への影響も検討した。

2．実験

電解セルは市販の1lメスシリンダーを用い、電極は図に示したような陽極にNi板を陰極のFe板2枚で挟んで3極式とし使用した。電解セルは冷却器を用いて4℃に冷却した水槽に組み込み、2～6本の電解セルの電極間を直列につないで電解濃縮を行える用に作製した。電解セルのうち1本を基準として濃縮が進むに応じて電解液の水位をフロート付ポテンションメーターでモニタしながら電解セルに流す電流値をパソコン制御することにより、100mA/cm^{2}の定電流密度で電解した。500mlの試料水(^{3}Tと^{2}Dを既知量添加)を50～80mlに濃縮するのに約6日間を要した。 Fe電極は6M HClの溶液でエッチング処理し、電極間隔をそれぞれ1mm，2mm，3mmとして、試料水を電解濃縮した。また、恒温槽温度に対する^{2}D及び^{3}Tの濃度係数（それぞれα，β）への影響も調べるために、恒温槽の温度を20℃まで上げ、電極間隔1mmで電解濃縮を行った。^{2}Dの測定にはNMR法を用いた。試料水に外部ロックのためにLiNO$_3$を溶かし、外部標準物質として、約5wt%重アセトンを入れたキャピラリーを挿入した試験管を測定した。得られた^{2}DのNMRスペクトルをローレンツ関数にフィッティングさせ、HDO(DO)と重アセトン(CD)のピーク面積(Dh/Da)から標準

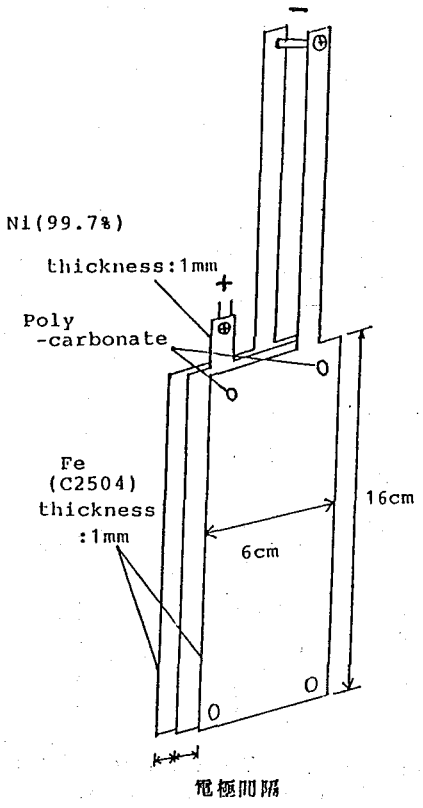


図　電極の模式図

はしもとてつお，わしおひでき，のぐちまさみ，やまもとゆか

曲線をもとに^{2}Dのの濃度を求めた。^{3}Tの測定には液体シンチレーション計数法を用いた。試料水 45mlの対して液体シンチレーター55mlを混合し、約2日間12℃で放置後、20分間の測定を 10回繰り返した。検出効率の補正法としては^{137}Csのコンプトン電子スペクトルを使った重心法を用いた。

3．結果と考察

下表にまとめた結果から、試料水の体積を6～7倍に濃縮した場合電極間隔が2mm,3mmのものに比べて1mmの方が^{2}Dと^{3}Tが濃縮液に残る割合は高く、^{2}Dについては80%台，また^{3}Tについては90%近くまで回収された。その結果として、電極間隔1mmの方がα値，β値ともに2mm,3mmのものよりも高い値を示した。体積濃縮率(V/V_0)からもわかるようにジュール熱による蒸発損失の影響が電極間隔が大きい場合に各濃縮係数を低下させた主な原因であると考えられる。このため電極間隔を出来るだけ狭くする方が効率良く^{2}Dと^{3}T回収できるので、電極間隔1mmで電解濃縮することにした。また、恒温槽温度4℃で得られたα値，β値は、20℃で得られたそれらよりもそれぞれ1.4，1.6倍と高かった。この結果より、恒温槽温度も蒸発損失（＋電極表面での水素同位体の拡散係数）に大きく寄与し、低温側での電解濃縮の方が好ましいことを再確認した。

α値，β値は体積が濃縮されるにつれて小さくなる傾向があり、また電極表面の電気化学特性の影響もかなり寄与すると考えられる。塩酸以外のエッチング剤による電極表面処理についてもα，β値にどのように影響あるか目下実験検討中である。

表．Fe/Ni/Fe電極による水素同位体の電解濃縮の結果

電極間隔	V/V_0	d/d_0	t/t_0	dV/d_0V_0	tV/t_0V_0	α	β
1mm	0.152	2.6	4.65±0.30	0.805	0.889±0.05	8.47	15.6±0.8
2mm	0.134	3.2	5.30±0.36	0.752	0.852±0.05	7.05	12.5±0.7
3mm	0.137	3.1	5.22±0.35	0.745	0.859±0.05	6.74	13.0±0.7

ELECTROLTYIC ENRICHMENT OF TRITIUM IN WATER USING Fe/Ni/Fe ELECTRODES COMBINED WITH PERSONAL COMPURTER

Tetuo HASHIMOTO, Hideki WASHIO, Masami NOGUCHI, Yuka YAMAMOTO
Faculty of Science, Niigata University

2B04　ＲＩを含んだプラスチックシンチレータと時間間隔解析法の性能評価

（新潟大・理）橘本哲夫・○野口雅美・鷲尾秀樹・植頭康裕

１．プラスチックシンチレータは、任意の形状に整形や変形加工が可能であり、さらに、ＲＩを均一に混入させた状態のものも比較的簡単に作製できるにもかかわらず、放射化学的研究からのアプローチが比較的少ない様に思われる。そこで本研究室では、スチレンモノマーを基にしたプラスチックシンチレータを作製し、放射線検出器としての性能を調べた。更に、ＲＩを混入したプラスチックシンチレータを作り、本研究室で開発した時間間隔解析（TIA）法[1)2)]を組み合わせて、特異的に抽出した相関事象としてのミリ秒オーダーの核種の半減期評価を行った。今回はTh系列核種だけでなく、Ac系列核種の評価もTIA法で行ったので以下報告する。

２．プラスチックシンチレータの作製は次のような手順で行った。液体のスチレンモノマーにシンチレータ溶質としてbutyl-PBD（15g/l），波長shifterとしてbis-MSB（2g/l），重合剤として過酸化ベンゾイルを混合し、試験管中に注いで75℃の湯浴中でおよそ2日間固化するまで加温する。放射性試料は^{3}H，^{14}Cではそれぞれの疎水性標識化合物（^{3}H-Estradiol，^{14}C-Lecithin）を、Th系列核種では$TOA\text{-}HNO_3$系によりThを有機相に抽出し、それぞれ重合前にスチレンモノマー溶液と混合し、放射性核種がシンチレータ内に均一に分散させるようにした。プラスチックシンチレータの形状は図１に示すように、高さ8cm，直径16mmの頭部がドーム状の円筒形となった。

プラスチックシンチレータの測定には低バックグランド液体シンチレーションカウンター（Aloka LB-1）により行った。^{3}H，^{14}Cを含んだ試料は、それぞれ^{3}H，^{14}Cチャンネルにセットされた液体シンチレーションカウンター内に装備されているシングルチャンネルアナライザー（SCA）によって測定する。Th系列核種を含んだ試料は、液体シンチレーションカウンター，マルチチャンネルアナライザー（MCA），タイマーカウンター（時間分解能1msec），パソコンからなる測定システムを用い、α壊変事象の発生時間をすべて記録してタイムリストを作成し、そこから最大2.5秒のタイムスペクトルを求め、非線形最小二乗法によってフィッティングすることにより、^{220}RnのActivity，^{216}Poの半減期を評価した。Ac系列核種の測定では、測定試料として^{231}Pa溶液を液体シンチレータと混合し、Th系列と同様のシステムを用いたが、時間分解能をTh系列の1/10の0.1msに調節し、最大32ミリ秒のタイムスペクトルを求めた。これにより短寿命核種^{215}Poの成分が現れるようにした。

３．自作したプラスチックシンチレータがどの程度の性能を持っているかをこれらのシンチレーションスペクトルの測定により調べた。その結果、スチレンの重合剤である過酸化ベンゾイルの濃度の増加とともに低エネルギー側にシフトしており、過酸化ベンゾイルがクエンチング効果を引き起こしていることが分かった。一方、重合剤の濃度が薄い領域で

はしもとてつお、のぐちまさみ、わしおひでき、うえずやすひろ

もクエンチングを起こす傾向がみられ、これは残存スチレンモノマーに起因するクエンチングと思われた。実験ではクエンチング効果が最も少なかった過酸化ベンゾイルの濃度1g/lがプラスチックシンチレータの作製に適当であるとした。

Th系列核種を溶媒抽出によりプラスチックシンチレータ内に封じ込めて測定したところ、そのシンチレーションスペクトルは液体シンチレータとほぼ同じ様なものになった。また、タイムスペクトルより計算によって得られた^{216}Poの半減期は、プラスチックシンチレータ，液体シンチレータともに150ms程度で、文献値[3]の145msよりも長い結果を得た。この原因として、本研究では多重時間間隔解析法によるフラットなランダム事象が得られるのに対し、文献では隣接時間間隔解析法による時間間隔を用いており、ランダム事象を指数関数的に減衰するものとして取り扱っておらず、一定値として差引しているため、^{216}Po壊変成分は見かけ上短く見積られている可能性が大きいと結論した。

また、Ac系列核種のTIA法による測定で得られたタイムスペクトルを図２に示す。Th系列のものと同様に、時間間隔に対して減衰している相関事象成分と、時間間隔に対して一定のランダム事象成分がみられた。これを基に計算したところ、相関事象成分の減衰の半減期は2.1±0.4msという値が得られ、これが^{215}Poの半減期（文献値 1.83ms）に相当すると思われ、TIA法はAc系列にも適用できることが分かった。

今後はプラスチックシンチレータとTIA法を組み合わせ、より正確なAc系列核種やNp系列核種の評価へと発展させていく予定である。

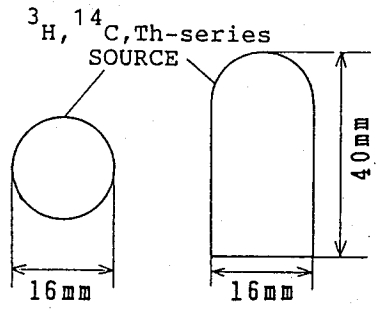


図１．プラスチックシンチレータの形状

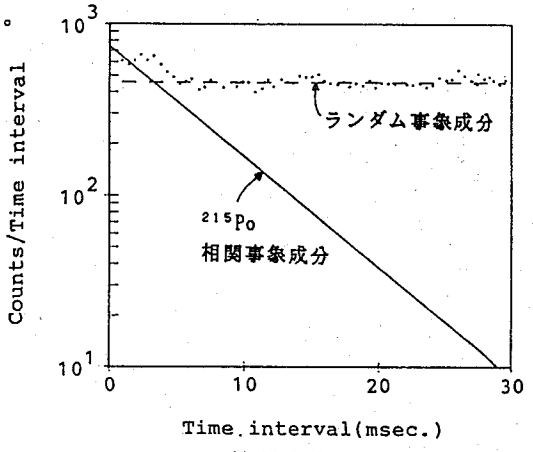


図２．Ac系列核種由来のタイムスペクトル

1)T.Hashimoto and Y.Sakai, J.Radioana.Nul.Chem., 138, 195 (1990)
2)T.Hashimoto and T.Kubota, Radioisotopes, 38, 415 (1989)
3)H.Diamond and J.E.Ginder, J.Inorg.Nucl.Chem., 25, 143 (1963)

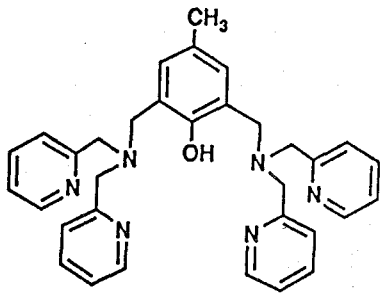
FEASIBILITY INVESTIGATION OF PLASTIC SCINTILLATOR INCORPORATING RADIO-ISOTOPES AND TIME INTERVAL ANALYSIS METHOD FOR RADIONUCLIDES WITH MILLISECOND ORDERS LIFE

Tetuo HASHIMOTO, Masami NOGUCHI, Hideki WASHIO, Yasuhiro UEZU
Faculty of Science, Niigata University

2B05　二核形成配位子(bpmp)を含む二核鉄二価三価混合原子価錯体の合成と性質

(九大理)　前田米蔵・○谷川裕一・安藤裕子・髙島良正

(概要)　混合原子価錯体の中心金属原子間には電子ホッピングが起こっており、その速度によって一般に３種に分類される。[Class Ⅰ]に分類されるものは全温度範囲で中心金属核ＭａとＭｂの両原子状態がほとんど独立した局在原子価状態にある。また、Ｍａ、Ｍｂ両原子間に電子ホッピングが起こり、その速度がメスバウアー分光法のタイムスケール(10^{-8}～10^{-7} s)よりも十分に速く、そのスペクトルがＭａとＭｂの中間を示す完全に非局在化した平均原子価状態であるものを[Class Ⅲ]としている。[Class Ⅱ]型錯体はその電子ホッピングの速度がメスバウアータイムスケールと同程度であり、測定温度を変えていくことにより、ある温度範囲で『局在型』→『平均型』へ連続的な特徴のある緩和スペクトルの変化が見られる。今回合成した錯体は、混合原子価状態を安定化させるという性質をもち、選択的に二核高スピン鉄(Ⅱ,Ⅲ)などの混合原子価錯体を形成する七座二核化配位子bpmpを用いた。これは、これまでに鈴木氏らによって合成されているが、電子ホッピング速度などの詳細な点についてはまだはっきりとしたことは分かっていない。そこで、主にメスバウアースペクトルによって、この錯体の性質についてより詳しく調べることを目的として実験を行った。



Hbpmp

(実験)　窒素気流中でbpmpのメタノール溶液に$Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$または$Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$を加え、次いでRCOOHとトリエチルアミンを加えて、まず鉄(Ⅱ,Ⅱ)錯体を合成し、空気を吹き込んで目的の鉄(Ⅱ,Ⅲ)錯体を合成した。得られた錯体について、元素分析、磁化率測定、メスバウアースペクトルの測定、サイクリックボルタンメトリーなどを行った。

まえだよねぞう、たにがわゆういち、あんどうゆうこ、たかしまよしまさ

(結果と考察) $(CH_3)_3CCOOH$, cis-HOOCCH=CHCOOH, $PhCH_2COOH$, HCOOHなどのカルボン酸で錯体の合成を行った。ほとんどの錯体のメスバウアースペクトルは複雑で解析が困難であった。しかし、カルボン酸として$(CH_3)_3CCOOH$を用いた錯体$[Fe_2(bpmp)((CH_3)_3CCOO)_2](ClO_4)_2$はFig.1.のメスバウアースペクトルから、明らかに典型的な[Class I]錯体であることがわかった。一方、カルボン酸としてHOOCCH=CHCOOHを用いた錯体$[Fe(bpmp)(cis\text{-}HOOCCH=CHCOO)_2](ClO_4)_2$はFig.2.に示すようにイソ酪酸のスペクトルとは異なったスペクトルを示す。このスペクトルの温度変化から、この錯体では鉄の電子ホッピングの速さがメスバウアータイムスケールと同程度であると思われる。また、Fig.2.から分かるようにこの錯体を３３０Ｋまで加熱すると、その後の室温でのスペクトルが330Kのスペクトルとほぼ等しくなる。しかし、一度液体窒素温度まで冷却して室温で測定を行うと元のスペクトルに戻ることより、ヒステリシスが存在していると言える。また、$[Fe_2(bpmp)(cis\text{-}HOOCCH=CHCOO)_2](ClO4)_2$についてはサイクリックボルタングラムより、Fe(II, II)⇔Fe(II, III)の酸化還元電位は0.18VでFe(II, III)⇔Fe(III, III)の酸化還元電位は0.75Vであった。

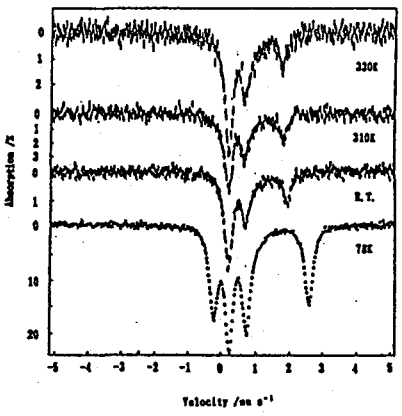


Fig.1. Mössbauer spectra of $[Fe_2(bpmp)((CH_3)CCOO)_2](ClO_4)_2$

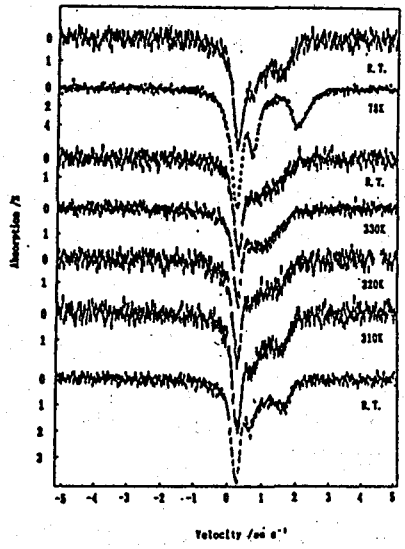


Fig.2. Mössbauer spectra of $[Fe_2(bpmp)(cis\text{-}HOOCCH=CHCOO)_2](ClO_4)_2$
(下側のスペクトルから順番に測定した)

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF DINUCLEAR MIXED VALENCE IRON(II, III) COMPLEXES CONTAINING DINUCLEATING LIGAND bpmp

Yonezo MAEDA, Yuichi TANIGAWA, Yuko ANDO and Yoshimasa TAKASHIMA,
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

2B06 [Fe(mbpN)(3,4-Lut)]BPh_4錯体の特異なスピンクロスオーバー挙動

（九大理）前田米蔵、○野田陽介、髙島良正

【序論】当研究室では以前よりFe(Ⅲ)スピンクロスオーバー錯体の転移機構解明のために錯体の合成及び磁気的、メスバウアー分光学的研究を行って来た。今回合成したスピンクロスオーバー錯体[Fe(mbpN)(3,4-Lut)]BPh_4は^{57}Fe核の励起状態の寿命10^{-7}sよりも速いスピン平衡を示す錯体であったが、注目すべき点はこの錯体の示す特異な四極分裂値の動きである。転移速度が10^{-7}sより速い系のFe(Ⅲ)スピンクロスオーバー錯体のメスバウアースペクトルには通常一組のダブレットのみが現れ、その四極分裂の値は高温側では高スピン状態に特徴的な小さい値、低温側では低スピン状態に特徴的な大きな値を取り温度に依存してこの間で変化する。しかし、この錯体は図2に示すように四極分裂の値が200K付近で最小値を示す。このような例は非常に珍しく現在二例目である。

【実験】配位子H_2mbpNは2-ヒドロキシ-5-メチルベンゾフェノンとジプロピレントリアミンを無水メタノール中で2:1の脱水縮合をさせて得た。これに無水塩化鉄を加え、軸配位子として3,4-lutidineを配位させて陰イオンとしてNaBPh_4を加えて [Fe(mbpN)(3,4-lut)]BPh_4を得た。配位子3-3、H_2bpNは2-ヒドロキシ-5-メチルベンゾフェノンの代わりにそれぞれサリチルアルデヒド、2-ヒドロキシベンゾフェノンを用いて得た。これらの配位子を用いて錯体[Fe(3-3H)(3,4-lut)]BPh_4、[Fe(bpN)(py)]BPh_4を得た。これらの配位子の構造を図1に示す。

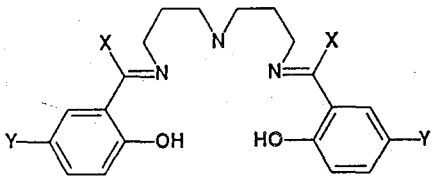


図1．配位子の構造
H_2mbpN: X=C_6H_5, Y=CH_3
H_2bpN : X=C_6H_5, Y=H
3-3H : X=H, Y=H

【結果と考察】四極分裂の温度変化が極小値を示す原因として、高スピン状態と低スピン状態とでは電場勾配の符号が異なっていることが考えられる。このことは以前、前田により理論的モデル計算によって明らかにされていた。その後、実際にHendricksonらによりそのような性質を有する錯体が報告された。その錯体は二つの三座配位子を有する錯体であるが、今回報告する錯体は五座配位子を有する錯体であり、配位子の構造的な共通点はあまり見られない。また今回この錯体と類似した配位子構造をもつスピンクロスオーバー錯体[Fe(bpN)(py)]BPh_4及び[Fe(3-3H)

まえだよねぞう、のだようすけ、たかしまよしまさ

(3,4-lut)]BPh_4を合成した。その結果、H_2bpN錯体はメスバウアースペクトルにおいて同様の四極分裂の温度変化に伴う極小値を示したが、3-3H錯体は示さなかった。3-3H錯体の場合メスバウアースペクトルに低スピンで四極分裂値の異なる２種の鉄イオンが観測された。この二つの錯体の有する配位子はH_2bpNの場合図１に示すようにH_2mbpNの水酸基のパラ位にあるメチル基が、3-3Hはメチル基及びイミン炭素に付いたフェニル基が無い構造を取っている。この事から電場勾配の符号の逆転を引き起こした原因はフェニル基の存在によって八面体型配位構造の歪みの違いによるものであると考えられる。またＥＳＲの測定の結果からもH_2mbpN錯体の方が3-3H錯体よりも異方性が大きいことが示されている。またこれらの錯体の電場勾配の符号は3-3H錯体の場合は高スピンと低スピンの両状態で高エネルギー側のピークがブロードになっていることから正であることが分かる。一方、H_2mbpN錯体の場合は低スピン状態では高エネルギー側のピークがブロードになっており電場こう配の符号は正であることが分かるが、残念ながら高スピン状態の符号は高温で錯体が分解するためにはっきりしなかった。

また両状態で電場勾配の符号が異なるとして求めたモデル計算から求めた四極分裂の理論値と実測値の変化を図３に示した。低温側つまり高スピンの割合が５０％以下では実測値は理論値よりも小さく、それ以上ではほぼ一致している。この原因としては低スピン種の四極分裂値が温度変化を示しているためと推定され、ＥＳＲの測定からは明らかにエネルギーの低い励起状態が存在することが確かめられた。

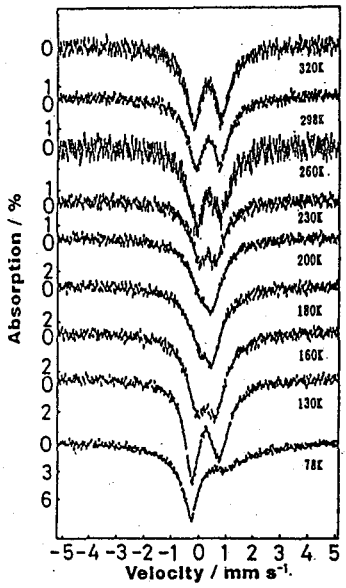


図２．[Fe(mbpN)(3,4-lut)]BPh_4のメスバウアースペクトル

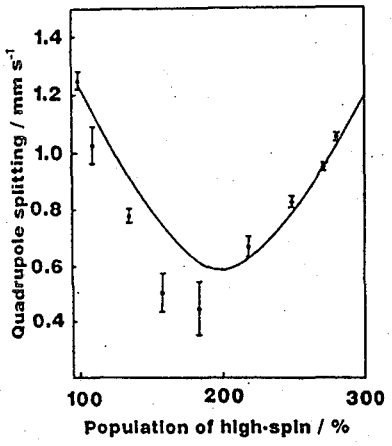


図３．[Fe(mbpN)(3,4-lut)]BPh_4の高スピンの割合に対する四極分裂の変化

UNIQUE SPIN-CROSSOVER BEHAVIOR OF [Fe(mbpN)(3,4-lut)]BPh_4

Yonezo MAEDA, Yosuke NODA and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

2B07　ピアノイス型鉄ホスホネート錯体の^{57}Feメスバウアースペクトル

（広島大理）　○中沢　浩・市村　聡・三吉克彦・酒井　宏

はじめに　我々の研究室では、遷移金属とリン原子間に共有結合をもつ錯体について種々の角度から研究を行っている。これらの錯体においては、リン化合物は1電子供与配位子として働いており、リン原子上にあるlone-pairが遷移金属に配位してできるいわゆる2電子供与配位子とは結合様式が異なる。そのため結合性の点からは、炭素が遷移金属に共有結合した有機金属錯体に類似していると考えることができ、興味深い。ここでは1電子供与リン配位子として、ホスホネート基（-P(O)(OR)$_2$）をもつ種々のピアノイス型鉄錯体について、^{57}Feメスバウアースペクトルを測定し、^{31}P NMRやIRデータと比較することにより、その結合についての理解を深めようと試みたので報告する。

実験　ピアノイス型鉄ホスホネート錯体は $Cp(CO)_2FeCl$ と種々のホスファイトとのArbuzov 型脱アルキル化反応により合成した。また、C_5Me_5（Cp*）環をもつ錯体については［$Cp^*(CO)_2Fe(THF)$］PF_6を出発錯体として合成した。いずれの錯体もシリカゲルカラムにより精製し、黄色粉末として単離した。^{57}Feメスバウアースペクトルは通常の方法により測定した。

結果と考察　錯体5について得られたメスバウアースペクトルを図1に示す。これよりIS＝-0.020mm/sec, QS＝1.725mm/secが求められた。同様のスペクトル測定より求めた種々の鉄錯体のメスバウアーパラメータをIR（ν_{CO}）及び^{31}P NMRデータと共に表1に示す。

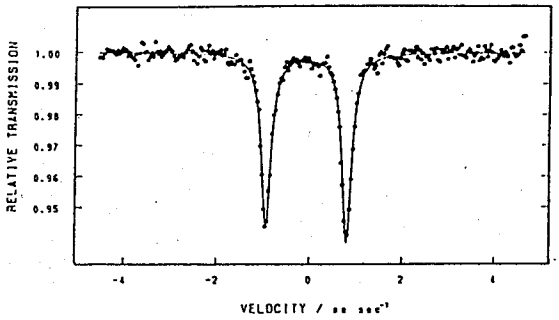


図1　錯体5の^{57}Feメスバウアースペクトル

表1　^{57}Fe Mössbauer, IR(ν_{CO}) and ^{31}P NMR Data

No	Complex	IS (mm/sec)	QS (mm/sec)	ν_{CO}(cm^{-1})	^{31}P NMR (ppm)
1	FpCl	0.148	1.836	2052, 1991	
2	FpBr	0.148	1.849	2048, 1989	
3	FpI	0.128	1.830	2036, 1976	
4	$FpP(O)(OEt)_2$	-0.044	1.724	2036, 1981	106.4
5	$FpP(O)(OMe)_2$	-0.020	1.725	2038, 1978	109.2
6	$FpP(O)(OMe)(NEt_2)$	-0.018	1.715	2028, 1971	103.3
7	$FpP(O)(NEt_2)_2$	-0.026	1.713	2018, 1965	98.2
8	FpP(O)Ph(OMe)	-0.062	1.761	2031, 1977	121.1
9	$FpP(O)Ph_2$	0.002	1.703	2018, 1968	89.1
10	$FpP(O)N(Me)CH_2CH_2NMe$	-0.010	1.713	2014, 1958	97.2
11	$FpP(S)(OEt)_2$	-0.008	1.703	2041, 1958	177.7
12	FpCl	0.130	1.894	2024, 1970	
13	$FpP(O)(OEt)_2$	-0.054	1.809	2011, 1960	110.6
14	$FpP(O)(OMe)_2$	-0.049	1.802	2014, 1962	113.5
15	$FpP(O)Ph_2$	-0.042	1.751	2000, 1964	88.5
16	$FpP(S)(OEt)_2$	0.040	1.771	2018, 1970	190.3
17	$FppP(O)(OEt)_2$	0.054	1.894		121.2, 76.7
18	$FppP(O)(OMe)_2$	0.072	1.916		125.8, 76.6
19	$FppP(O)Ph_2$	0.078	1.906		121.6, 76.7
20	$FpCH_3$	0.069	1.746		
21	$FpP(O)(OEt)_2'$	0.033	1.753		

Fp=$Cp(CO)_2Fe$, Fp'=$Cp'(CO)_2Fe$, Fpp=$Cp(CO)(PPh_3)Fe$, #=at -196 °C

なかざわ ひろし、いちむら さとし、みよし かつひこ、さかい ひろし

$Cp(CO)_2Fe\{P(O)(OEt)_2\}$のIS（+0.033 mm/sec）が$Cp(CO)_2FeMe$のIS（+0.069mm/sec）とほぼ同じ値であることを考えると、一連の鉄ホスホネート錯体のFeの酸化状態は、$Cp(CO)_2FeMe$のFeの酸化状態と同様に、形式的には2価であると考えられる。しかしここで得られたホスホネート錯体のISは典型的なFe（II）錯体であるフェロセンのIS（+0.45mm/sec）とは大きく異なる。この原因について次のように考えた。$[Cp(CO)_2Fe]^+$フラグメントのHOMOにはCpの中心とFeの線をZ軸とすると$3d_{xy}$と$3d_{x^2-y^2}$軌道があり、またLUMOには4sや4p軌道成分がふくまれている。これと$P(O)(OR)_2^-$フラグメントが分子軌道を形成した場合に、4sや4p軌道がbondingに関与してくると考えられる。その関与の程度がフェロセンの場合よりも大きいと考えると事実をうまく説明できる。このことは$Cp(CO)_2FeX$（X=ハロゲン）において比較的大きなISが観測されたことからも支持される。すなわち、Fe-X結合はかなりイオン的であり、そのためこのbondingには4sや4pの関与は小さいと予想できるからである。以上の点を考慮すると、Fe-P(O)(OR)$_2$結合はFe-Me結合と同程度共有結合的であると推測される。

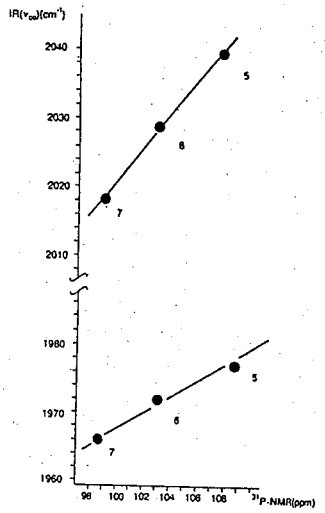


図2 ^{31}P NMRケミカルシフトとIR(ν_{CO})の相関図

鉄ホスホネート錯体のISがフェロセンのISに比べてかなり小さいもう1つの原因として、カルボニル配位子の存在が考えられる。CO配位子は鉄から強くπ-back donationを受けており、従ってCO配位子が数多く結合する程、鉄のd電子密度は減少し、そのため鉄のISが減少したものと考えられる。この考え方の妥当性は次の事実により示される。$Cp^*(CO)_2Fe(P(O)(OR)_2)$のCO配位子の1つを、あまりπ-back donationを受けないPPh_3に置き換えた錯体のISを測定したところ、実際0.1 mm/sec程度正方向に観測された。（13対17, 14対18, 15対19）。

ところで、先に述べたように、鉄ホスホネート錯体のリン上の置換基を種々変えてもFeのISはほとんど変化しないのに対して、IR（ν_{CO}）や^{31}P NMRの値は規則的に大きく変化している（例えば錯体5→6→7）。この変化は、電子供与基として働くアミノ基がリン原子に結合することによりリン上の電子密度は増加し、その電子がFeを通してCOのπ*軌道へ流れ込んでいるものと理解できる。以上より、鉄ホスホネート錯体においてはリン原子上に電子供与性の置換基がついた場合には、その電子は結局カルボニルのπ*軌道へ流れ込むが、その際鉄原子は電子の通り道として働き、鉄自身の電子密度は実質上ほとんど変化しないことが示唆された。

^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTRA OF PIANO-STOOL IRON PHOSPHONATE COMPLEXES

Depertment of chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University
Hiroshi NAKAZAWA, Satoshi ICHIMURA, Katsuhiko MIYOSHI, and Hiroshi SAKAI

2B08　フェロセン誘導体のシリカゲル上での存在状態

（東理大・理）○阿久津理子，佐藤春雄

【序】　これまで我々はシリカゲル上に吸着させたフェロセン($(\eta-C_5H_5)_2Fe$)についてメスバウアー分光法、赤外吸収法及び紫外可視拡散反射法を用い存在状態、化学反応性及び光反応を研究してきた。その過程においてフェロセンはシリカゲル上では非常に酸化され易く、速やかにフェリシニウムイオンを生じることが明らかになった。このフェリシニウムイオンはイオン結合による強い相互作用を示し、フェロセンと異なり室温でもメスバウアー共鳴吸収が観測された。これよりメスバウアー共鳴強度が吸着機構と吸着の強さに大きく依存することが明らかになった。本研究ではアセチル基、カルボキシル基及びカルボニル基で置換されたフェロセン誘導体をシリカゲル上に吸着させ、吸着機構と共鳴強度の相関をメスバウアー分光法により調べた。またその吸着機構を解明するため拡散反射FT-IR及び紫外可視拡散反射法を用い検討した。

【実験】　アセチルフェロセン、1,1'-ジアセチルフェロセンはベンゼン溶液、フェロセンカルボン酸、1,1'-フェロセンジカルボン酸及びフェロセンカルバルデヒドはメタノール溶液を調製し、前処理[1]をしたシリカゲルを窒素雰囲気下でそれぞれ30分浸しなじませた後、真空乾燥して試料を調整した。測定中に試料が空気酸化されないように、密閉型サンプルホルダーを用い79K～298Kの間の種々の温度でそれぞれメスバウアースペクトルを測定した。更にこれらの試料の拡散反射FT-IR、紫外可視拡散反射スペクトルの測定を行なった。

【結果と考察】　アセチルフェロセン及び1,1'-ジアセチルフェロセンをシリカゲルに吸着させた試料を窒素中で試料ホルダーに密閉しメスバウアースペクトルを測定すると、それぞれ113K、215K以下で二価の鉄のdoubletの吸収がみとめられた。ピークがみとめられる最高温度は化合物とシリカゲルとの相互作用の強さ及び吸着部位による鉄原子の可動性に依存した、鉄核の平均自乗変位に相関する。アセチルフェロセンは揺らぎが大きく113K以下でしか吸収がみとめられないのに対し、1,1'-ジアセチルフェロセンを用いた試料では215Kにおいても吸収がみとめられた。これは二つのアセチル基がそれぞれシラノール基と相互作用して分子の揺らぎを抑制し、鉄原子の平均自乗変位が減少したためと考えられる。

フェロセンカルボン酸及び1,1'-フェロセンジカルボン酸をシリカゲルに吸着させた試料のメスバウアースペクトルの温度による変化を図1(a)、(b)に示した。1,1'-フェロセンジカルボン酸を用いた試料では室温で二価の鉄のdoubletの吸収がみとめられた。またフェロセンカルボン酸でも室温で吸収が僅かにみとめられた。このことからカルボキシル置換体では非常に強い相互作用によってシリカゲル上に吸着していることが示唆される。またもう一つの可能性としてカルボキシル基の分子外水素結合により分子が凝集し、そのために室温で吸収がみとめられたとも考えられ、より詳細な研究が必要である。

あくつのりこ　さとうはるお

フェロセンカルバルデヒドをシリカゲルに吸着させた試料のメスバウアースペクトルの温度による変化を図1(C)に示した。吸収は非常にブロードで、少なくとも二種以上の成分が存在すると考えられる。この試料を大気中に放置しUV拡散反射法で時間変化を追跡した結果、非常に酸化され易いことがわかった。これよりメスバウアースペクトル測定中に試料の酸化が進んだため数種の成分が存在したと考えられる。

吸着状態を調べるため拡散反射FT-IRスペクトルを測定した。>C=Oに特徴的な1700 cm^{-1}付近の吸収がどれも固体の場合に比べてかなりブロードで、>C=Oがシラノール基の-OHと相互作用することにより摂動を受けていることが示唆された。

フェロセン誘導体のシリカゲル上での吸着状態を明らかにするためにUV拡散反射法及び拡散反射FT-IRで現在検討を進めている。

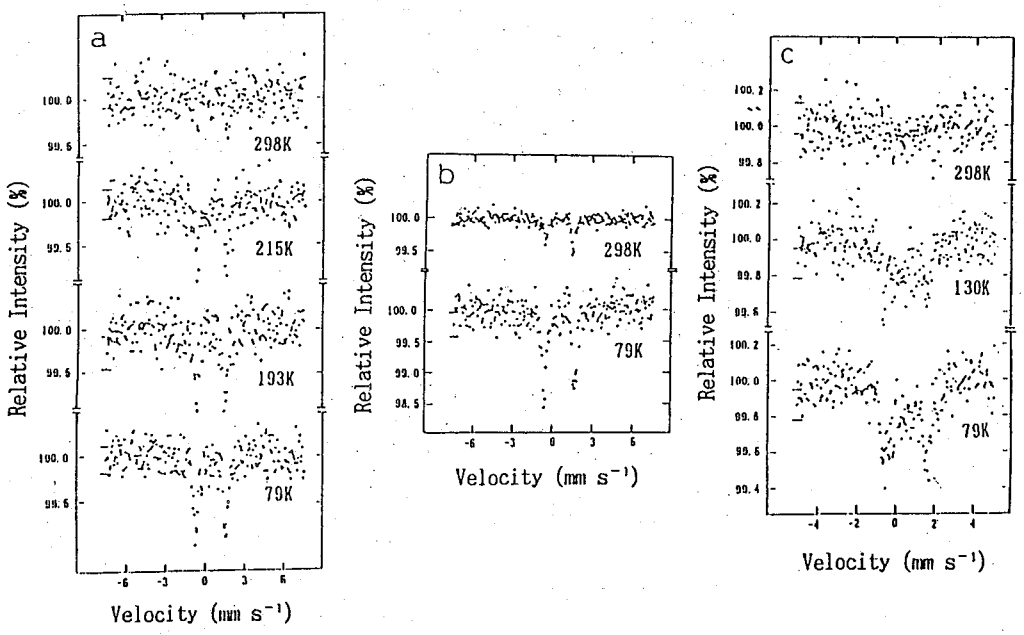


図1　フェロセン誘導体をシリカゲルに吸着させた試料のメスバウアースペクトル;
(a):フェロセンカルボン酸, (b):1,1'-フェロセンジカルボン酸, (c):フェロセンカルバルデヒド

1) H. Sato, Hyperfine Interactions, 57(1990) 2089

ADSORPTION STATES OF FERROCENE DERIVATIVES SUPPORTED ON SILICA GEL

Faculty of Science, Science University of Tokyo,
Noriko AKUTSU, Haruo SATO

2B09　赤外線を透過する酸化物ガラスの結晶化速度と機構に関するFT-IRならびにメスバウァー研究

（九大理）　○西田 哲明・市居 朋子・山田 美保・高島 良正

ガリウム酸塩ガラス、アルミン酸塩ガラスならびにテルル酸塩ガラスは、優れた赤外線透過性を有することで知られており、フォトニクス(オプトロニクス）分野で大いに期待されている物質である。これまで行われた幾つかの研究により、ガリウム酸塩ガラスとアルミン酸塩ガラスは類似の骨格構造（３次元網目構造）を持つことが知られている。これに対してテルル酸塩ガラスはアルカリまたはアルカリ土類酸化物を第２成分（網目修飾イオン：NWM）としてTeO_2に加えることにより、ガラス骨格がTeO_2の２次元層状構造から１次元鎖状構造(アルカリテルル酸塩）または３次元網目構造(アルカリ土類テルル酸塩）へと変化することを、西田らはメスバウアー分光法と示差熱分析（DTA)を用いた研究で明らかにしている。[1] これらの研究ではメスバウァープローブとして少量のFe^{3+}をガラス中へドープしており、ガラス骨格を構成しているイオン(網目構成イオン：NWF）と元素置換した鉄イオンから得られる情報を基に、ガラス骨格の局所構造を明らかにしてきた。本研究では赤外線透過ガラスの透過率がガラスの結晶化により顕著に減少することを見いだし、さらにその減少速度から結晶化の機構と結晶化の活性化エネルギーが容易に求まることを見いだした。またガラスの結晶化は熱処理の他、$^{60}Co-\gamma$線照射[2]やレーザー照射によっても容易に起こることが分かった。

【実験】 $60CaO\cdot35Al_2O_3\cdot5Fe_2O_3$および$60CaO\cdot39Ga_2O_3\cdot Fe_2O_3$ガラスは試薬特級の$CaCO_3$、$Al(OH)_3$、$Ga_2O_3$ならびに$Fe_2O_3$を精秤し、よく混合したものを白金るつぼに入れて、電気炉中 1400－1550 ℃で２－３時間溶融することにより調製した。溶融後は白金るつぼの底(外側）を氷水で急冷し、透明なガラス試料を得た。$95TeO_2\cdot5Fe_2O_3$で示されるテルル酸塩ガラスは、試薬特級のTeO_2とFe_2O_3を用いて同様に、850 ℃で２時間の溶融により調製した。赤外吸収スペクトルの測定は粉末試料を用いて、400－4300cm^{-1}の領域でKBr錠剤法により行った。一方赤外透過スペクトルの測定には、ガラス小片を研磨等の処理をせずにそのまま用いた。メスバウアースペクトルの測定は、粉末試料を用いて定加速度法により行い、基準物質としては金属鉄を用いた。結晶化温度(Tc)およびガラス転移温度(Tg)付近でのガラスの熱処理（等温アニーリング）は白金るつぼを用いて電気炉中で行った。また$^{60}Co-\gamma$線照射(10^4-10^6 Gy)とAr^+レーザー照射は常温で行った。

【結果と考察】

図１には$60CaO\cdot39Ga_2O_3\cdot Fe_2O_3$ガラスのTg(730 ℃)での熱処理による赤外透過スペクトルの変化を示す。1510 cm^{-1}(6.6 μm) に透過端が、1345 cm^{-1}(7.4 μm) に吸収端が観測されている。熱処理後のスペクトルは見掛け上、熱処理前のそれとよく似ているが、結晶化により赤外透過率(T)が顕著に変化し、Tは6.4%から2.0%程度にまで減少し、一定となっている。なおこの結晶化ガラスの粉末X線回折により、析出した結晶

にしだてつあき、いちいともこ、やまだみほ、たかしまよしまさ

相は$CaGa_2O_4$と$CaFe_2O_4$であることが分かった。また赤外吸収スペクトルとメスバウアースペクトル（図２）のいずれにもこの構造変化が反映された。すなわち図２では、$CaFe_2O_4$は逆スピネル型構造である為、Fe^{3+}の1/2は四面体位置を占め、残りの1/2は八面体位置を占めていることが分かる。このガリウム酸塩ガラスではガラス表面で２次元的に結晶化が進行することが肉眼で確認できる。そこで図１に示す赤外線透過率の減少は生成した結晶相の割合に比例すると仮定して、結晶化速度 k を求める為にJohnson-Mehl-Avrami(JMA)の式、

$$\ell n\ \{-\ \ell n\ (1-x)\} = n\ \ell n\ t + \ell n\ k$$

を用いた。ここで x が結晶相の割合で、t は熱処理時間を、n は結晶化の機構を反映する指数(Avrami指数)である。図３に示すJMAプロットからも分かるように、$\ell n\ \{-\ \ell n\ (1-x)\}$と $\ell n\ t$ の間には良好な直線関係が得られ、傾き n は1.0(または1.1)となることから、ガラス表面で２次元的な結晶化が起きていることが分かる。このことは肉眼による観察で結晶相の厚さが一定であることと良く一致している。また k のアレニウスプロットから得られる活性化エネルギーEaは 3.3 ± 0.4 eVとなり、Ga－Oの結合エネルギー 2.9 eVとほぼ一致している。

一方アルミン酸塩ガラスではガラス表面で３次元的に結晶化が進み、活性化エネルギーは4.3 ± 0.3 eVとなり、Al－Oの結合エネルギー 4.4 eVと一致している。一方テルル酸塩ガラスでは熱処理温度により２次元または３次元的に結晶化が進むが、活性化エネルギーは2.9 ± 0.3 eVとなり、Te－Oの結合エネルギー 3.0 eVと一致する。従ってこれら赤外線透過ガラスの結晶化では、ガラス骨格を構成するNWF(Ga、Al、Te)と酸素間の結合の切断が結晶化の引き金になっていると結論される。

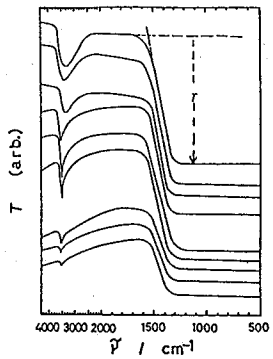


Fig. 1. $60CaO \cdot 39Ga_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ガラスのTg:730 ℃における熱処理による赤外透過スペクトルの変化

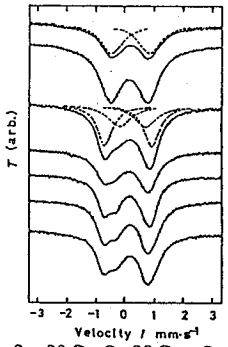


Fig. 2. $60CaO \cdot 39Ga_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ガラスの730 ℃における熱処理によるメスバウァースペクトルの変化

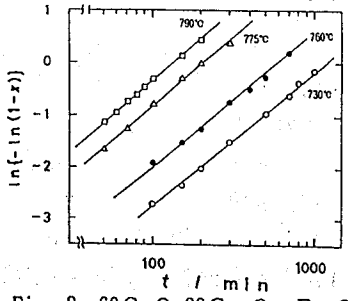


Fig. 3. $60CaO \cdot 39Ga_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ガラスの赤外線透過率の減少に関するJohnson-Mehl-Avramiプロット

【参考文献】 1) T. Nishida, M. Yamada, H. Ide, and Y. Takashima, J. Mater. Sci., 25, 3546-3550 (1990). 2) T. Nishida, M. Yamada, T. Ichii, and Y. Takashima, Jpn. J. Appl. Phys, 30, 768-774 (1991).

FT-IR AND MÖSSBAUER STUDY ON THE KINETICS AND MECHANISM FOR THE CRYSTALLIZATION OF IR-TRANSMITTING OXIDE GLASSES

Tetsuaki NISHIDA, Tomoko ICHII, Miho YAMADA, and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

2B10　種々のホウ酸塩ガラスの転移温度と局所ひずみの相関について

（九大理）○新頭　英俊・西田　哲明・高島　良正

ホウ酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスとともに最もよく知られている酸化物ガラスである。ホウ酸塩ガラスでは熱膨張係数、密度、融液粘度などの各種物性をアルカリ酸化物濃度(例えばNa_2O濃度)の関数としてプロットすると極大または極小が観測される。これはホウ酸異常現象と呼ばれ、その理由を明らかにするために多くの構造研究がなされている。ホウ酸塩ガラスの構造については、これまでＮＭＲ、Ｘ線動径分布解析法、赤外線(ＩＲ)分光法等により研究が行われている。例えば、B_2O_3にNa_2Oのようなアルカリ酸化物を加えるとＢの配位数が３から４に変化する。Brayら[1]は、^{11}Bの核四極子効果を利用してアルカリホウ酸塩ガラスのＮＭＲを測定した。その結果、$0 \leq R_2O \leq 20$ mol%では４配位のホウ素を持つテトラボレートグループが次第に増加し、$20 \leq R_2O \leq 35$ mol%ではダイボレートグループが主要な構造単位となることを明らかにした。また４配位のホウ素の割合(N_4)は$R_2O \leq 33$ mol%ではR_2O濃度と共に直線的に増加し、$R_2O > 33$ mol%では次第に減少することが明らかになっている。本研究では、メスバウアープローブとして、少量のFe_2O_3(5mol%)を含む一連のホウ酸塩ガラスを調製し、メスバウアー分光法、赤外分光法(ＦＴ－ＩＲ)、示差熱分析(ＤＴＡ)を用いてこれらの試料の局所構造の解明を行った。また、ホウ酸塩ガラスの骨格の局所ひずみとガラス転移温度(Ｔｇ)の相関を明らかにする目的で研究を行った。

【実験】　$xNa_2O\cdot(95-x)\cdot B_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$、$xCaO\cdot(95-x)\cdot B_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$および$xMgO\cdot(95-x)\cdot B_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$で示されるガラスは、試薬特級の各試薬($Na_2CO_3$, $CaCO_3$, MgO, B_2O_3ならびにFe_2O_3)を精秤し、混合したものを電気炉中で1000℃および1200℃で２時間溶融し、その後直ちに氷水で急冷することにより調製した。この方法により、Na_2Oを含む系では$10 \leq x \leq 40$, CaOを含む系では$20 \leq x \leq 30$、MgOを含む系では$35 \leq x \leq 48$の範囲でガラスの調製が可能となった。メスバウアースペクトルとＤＴＡの基準物質としては、それぞれ金属鉄とα-Al_2O_3を用いた。また赤外吸収スペクトルの測定にはＫＢｒ法を用いた。

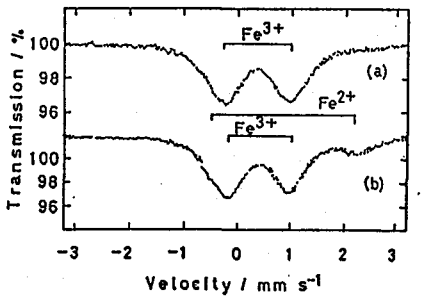


Fig.1. The Mössbauer spectra of (a) $25CaO\cdot 70B_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$ glass and (b) $38MgO\cdot 57B_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$ glass at room temperature.

【結果と考察】　本研究で調製したガラスのメスバウアースペクトルは、図１に示す。ホウ酸ナトリウムガラスおよびホウ酸カルシウムガラスの^{57}Fe－メスバウアースペクトルから、鉄イオンは常磁性３価の状態で均一に分布しており、一方、ホウ酸マグネシウムガラスのスペクトルからは、鉄イオンは常磁性２

しんどうひでとし、にしだてつあき、たかしまよしまさ

価と３価の混合原子価状態で存在していることが明らかとなった。代表的なメスバウアーパラメータである異性体シフト(δ)の値からは、Fe^{3+}とFe^{2+}のいずれもFeO_4四面体を形成し、４配位のホウ素(BO_4四面体)と置換した位置でガラス骨格を構成していることが分かった。一方、赤外吸収スペクトルの測定からは、BO_3(平面３配位)およびBO_4(四面体)ユニットの両方の存在が確認された(図２)。また、ホウ酸ナトリウムガラスおよびホウ酸カルシウムガラス中では、CaO濃度およびNa_2O濃度の増加と共にBO_4四面体の割合が増加することが分かった。これらの結果とＤＴＡの測定から以下のことが明らかとなった。(1)ホウ酸マグネシウムガラスでは、MgO濃度が増加すると非架橋酸素(ＮＢＯ)が形成され、BO_4四面体の局所ひずみが減少すると同時にガラス転移温度(Ｔｇ)も低下する。(2)ホウ酸カルシウムガラスでは、CaO濃度が増加すると局所ひずみが増大し、同時にＴｇも上昇する。(3)ホウ酸ナトリウムガラスにおいては、Ｔｇが極大値を持つ組成が存在する(ホウ酸異常現象)。これは配位数の変化(３→４)によりＴｇが上昇する効果とＮＢＯの生成によりＴｇが低下する効果が別々に反映されたためと考えられる。図３には種々のホウ酸塩ガラスのガラス転移温度(Ｔｇ)を四極分裂に対してプロットしてしている。いずれにも直線関係が成立し、西田らが酸化物ガラスについて見いだした"Ｔｇ－Δ則"[2]を良く支持する結果となっている。すなわち、ホウ酸塩ガラスにおいてもＴｇは、ガラス骨格(BO_4四面体)のひずみに大きく左右されることが分かった。

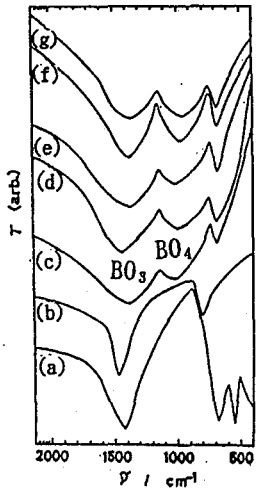


Fig. 2. The FT-IR absorption spectra: (a) mixture of CaO(25mol%) + B_2O_3(70mol%)+ Fe_2O_3(5mol%), (b) B_2O_3 glass, (c)-(g) $xCaO\cdot(95-x)B_2O_3\cdot5Fe_2O_3$ glasses; (c) x=20, (d) x=23, (e) x=25, (f) x=28, (g) x=30.

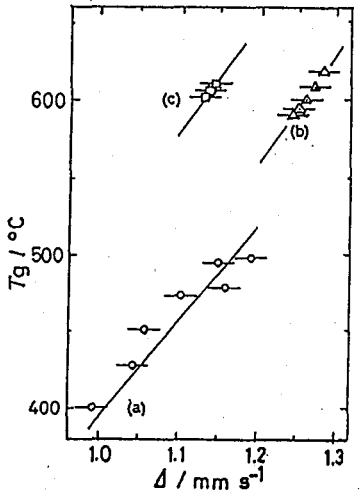


Fig. 3. A correlation between Tg and Δ of several borate glasses: (a) $xNa_2O\cdot(95-x)B_2O_3\cdot5Fe_2O_3$, (b) $xCaO\cdot(95-x)B_2O_3\cdot5Fe_2O_3$, (c) $xMgO\cdot(95-x)B_2O_3\cdot5Fe_2O_3$.

【引用文献】

1) P. J. Bray and J. G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, 4, 37 (1963). 2) T. Nishida, H. Ide, and Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 548 (1990).

ON THE CORRELATION BETWEEN THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF SEVERAL BORATE GLASSES AND THEIR LOCAL DISTORTIONS

Hidetoshi SHINDO, Tetsuaki NISHIDA, and Yoshimasa TAKASHIMA,
Faculty of Science, Kyushu University

2B11 ＰＶＡフィルム中に分散したマグネタイト微粒子のメスバウアースペクトル

（信州大教育・高工研*）○村松久和・唐木　賢・漆戸邦夫
三浦太一*

＜緒　言＞　マグネタイト（Fe_3O_4）は、逆スピネル型の結晶格子をもち、Ｆｅ（Ⅱ）、Ｆｅ（Ⅲ）が酸素原子を介して存在している混合原子価化合物であり、強磁性体である。このような強磁性粒子を細かくして溶媒中に懸濁させ、コロイドを作ればいわゆる磁性流体が得られ、古くからその特殊な物理的性質ゆえに、様々な応用が考えられ、実用もされてきている。また、生体内の磁性体の発見や体内に磁性微粒子をもつ微生物、磁性細菌の発見など生物が合成する磁性超微粒子のその役割や働きにも興味がもたれ、さらにはその生合成にまで研究がなされてきている。微粒子として存在していることによる物性的な興味と同時に、このような磁性微粒子を含んだ様々な物質は、ある特殊な機能を有するものとして実用上有用なものともなる。

湿式法によるFe_3O_4の合成法として、Fe^{2+}、Fe^{3+}の混合水溶液と強アルカリとの反応が古くから知られているが、この系にＰＶＡ（ポリビニルアルコール）を加えることによって、透明な磁性フィルムが得られることが見いだされている。[1]　これはＰＶＡのような高分子鎖の存在下で、マグネタイトを生成すると高分子鎖の立体障害により、マグネタイト粒子の成長が妨げられ、微粒子化してＰＶＡ中に分散し、透明な磁性を有するフィルムが得られると考えられている。このようなフィルムは電磁波シールド材などへの用途が期待される機能高分子材料と考えることができる。今回演者らは、このＰＶＡフィルム中のマグネタイト粒子の状態をメスバウアー分光法により調べた。

＜実　験＞　完全ケン化したＰＶＡの1.2M水溶液100ｍｌに、同濃度の塩化鉄（Ⅱ）水溶液10ｍｌを加え、さらに同濃度の塩化鉄（Ⅲ）水溶液20ｍｌを添加し、均一になるまで攪拌する。全量を280ｍｌとし、激しくかきまぜながら、３ＮのＮａＯＨ水溶液を滴下し、ｐＨ12.0に調整する。このとき溶液は褐色から黒色へと変化する。沈殿物を遠心分離あるいはＧ２ガラスフィルタで除いた後、90℃で30分間さらに攪拌する。反応後、純水で中性になるまで透析し、未反応の鉄イオンとＮａＯＨなどの余剰試薬を除き全量を300ｍｌとし、50℃でフィルムを作製した。メスバウアー効果の観測は Kankeleit型のtransducerを用いて、^{57}Coを線源として78Ｋから室温までの間の温度で行った。

＜結果および考察＞　作製したフィルムに磁石を近付けると、弱いながら引き付けられるのが認められたが、同じ手順で作製したにもかかわらず、ほとんど磁石に付かないものもあった。そこで、磁性を示すフィルム（ＭＡＧと呼ぶ）とそうでないもの（ＮＯＮＭＡＧと呼ぶ）両者のメスバウアースペクトルを測定し、比較した。ＭＡＧの室温でのスペクトルは、図１の（ａ）に示したように磁気分裂によるウイングがわずかにみられるのに対して、ＮＯＮＭＡＧのスペクトルは中央に一本のダブレットを示しただけであった。さらに試料温度を７８Ｋに下げて測定したところ、ＮＯＮＭＡＧは室温のものと同様に中央のダ

むらまつひさかず、からきまさる、うるしどくにお、みうらたいち

ブレットのみを示したが、ＭＡＧは図１の（ｅ）のように磁気分裂が一層顕著になり、中央のダブレットはわずかに見える程度になった。以上のことから、ＮＯＮＭＡＧ中のマグネタイト粒子は、かなり粒径が小さく、それに比してＭＡＧの粒径はより大きいことが推測される。つまり、超常磁性を示す程度にＮＯＮＭＡＧ中の粒子は微細であると考えられる。実際の粒径がどの程度かははっきりしないが、過去に、粒径とともにメスバウアースペクトルを測定した McNabらの報告[2]に記載されているスペクトルとの比較から判断すれば 、100Åよりかなり小さいことは確かである。一方、ＭＡＧの粒径は同様な比較から、およそ100～120Åと推定される。ＭＡＧのスペクトルの温度依存性を図１に示した。スペクトルは常磁性ダブレット、Ａ，Ｂ二つのサイトにあるＦｅ$^{3+}$、Ｆｅ$^{2+}$の示す磁気分裂ピークの三成分に分解して示してある。110Ｋ ～ 120K付近で、ＢサイトにあるＦｅ$^{2+}$とＦｅ$^{3+}$との間で起こるとされている速い電子移動過程（electron hopping）の結果として、二組の磁気分裂ピークの相対的な強度変化が認められる。78Ｋでの超微細磁場（H_{hf}）は、Ａ，ＢサイトにあるＦｅ$^{3+}$によるものが 500ｋＧ、サイトＢにあるＦｅ$^{2+}$によるものが 478ｋＧと見積もられ、bulkの値である503ｋＧ、480ｋＧによく一致していた。現在、ＭＡＧ，ＮＯＮＭＡＧになる原因がフィルム作製条件にあると考え、攪拌速度、反応時間などが生成物に与える影響を調べている。

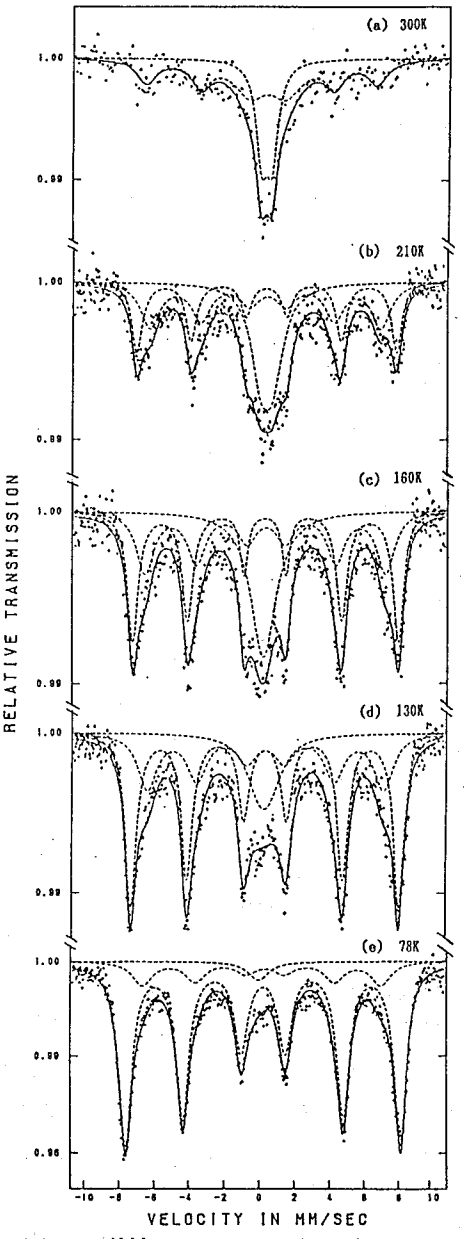


図１　磁性フィルムのメスバウアースペクトル

＜参考文献＞

1) 林　理一郎、修士論文（信州大・繊維）

2) T.K.McNab, R.A.Fox and J.F.Boyle, J.Appl.Phys., 39, 5703(1968)

SOME MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETITE MICROCRYSTALS SUSPENDED IN A PVA FILM

Hisakazu MURAMATSU, Masaru KARAKI and Kunio URUSHIDO, Faculty of Education, Shinshu University
Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

2B12 $(Me_3Sn)_{4-n}Fe(CN)_6$ (n=0 or1) ポリマーの^{119}Snおよび^{57}Fe－メスバウアー分光学的研究

（都立大理）○片田元己、山田　均、藤田道朝、川田　知、佐野博敏

はじめに　二種類のメスバウアー核種を含む系として、ポリマーである$\{[R_3Sn]_3-[Fe(CN)_6]\}_x$（R＝Bu or Ph）について、メスバウアー分光学的研究を行った[1]。その結果、^{119}Snのスペクトルの非対称性からスズ原子の平均二乗変位に異方性があることが判明し、^{57}Feの四極分裂の温度依存性からは、RがBu基の場合には、t_{2g}の三つの準位間でエネルギーにあまり差がないことが分かった。本研究では、RとしてMe基を導入し^{119}Sn－ および ^{57}Fe－メスバウアー分光学的研究を行い、あらたな知見が得られたので報告する。

実験　試料の合成は文献記載の方法[2]によって行い、元素分析により同定した。メスバウアースペクトルの測定は、$Ca^{119m}SnO_3$および^{57}Co（Rh）を線源として常法により行った。異性体シフトの値は、それぞれ$BaSnO_3$およびα－Fe基準で示してある。

結果と考察　$(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6$の窒素温度におけるメスバウアースペクトルを図1、2に示す。^{119}Sn－メスバウアースペクトルは比較的大きな四極分裂を示し、スズ原子の周りの結合に歪があることが示唆された。異性体シフトおよび四極分裂の値からスズ原子が三角両錐型5配位構造を有していることが推定でき、関連化合物の構造解析の結果とも一致している[3]。

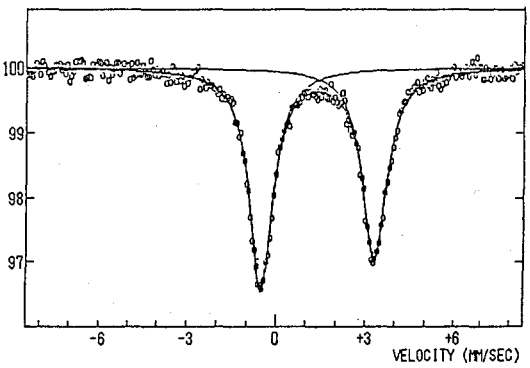


図1　^{119}Sn－メスバウアースペクトル（78K）

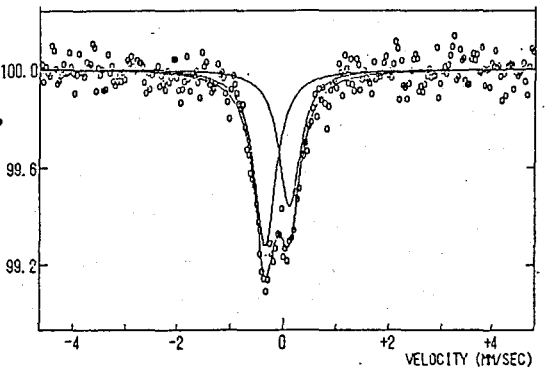


図2　^{57}Fe－メスバウアースペクトル（78K）

^{57}Fe－メスバウアースペクトルはRがBu基やPh基の場合と比較して四極分裂の値は小さかったが、顕著な温度依存性は示さなかった。このことは鉄原子の周りの対称性がいいことを示唆しているが、温度の上昇と共にシングルピークになったBu基の場合ほどt_{2g}準位におけるエネルギー

かただもとみ、やまだひとし、ふじたみちとも、かわたさとし、さのひろとし

差が小さくならないことがわかった。Ｂｕ基の場合に電場勾配が小さくなりシングルピークになったのは、t_{2g}準位のエネルギー差が小さいことと、Ｂｕ基の分子運動により温度と共にその差が縮小されたことが考えられる。Ｍｅ基の場合には、Ｂｕ基にくらべて小さいため、あるいは比較的低温においてＭｅ基の回転などの分子運動がはじまっているためなどにより影響が少ないことが考えられる。

表1　ﾒｽﾊﾞｳｱｰﾊﾟﾗﾒｰﾀｰ(78K)

	IS/mms^{-1}	QS/mms^{-1}
^{119}Sn	1.39	3.83
^{57}Fe	-0.12	0.46

異性体シフト、四極分裂およびその温度依存性から化合物中においてスズは四価、鉄は三価低スピンであることがわかった。室素温度におけるメスバウアーパラメーターを表１に示しておいた。さらに、メスバウアースペクトルの温度依存性から格子振動に関する情報が得られる（図３、４）。

^{119}Ｓｎの温度依存性は大きく、150K付近でスペクトルの観測が困難となった。このことから、スズ原子の平均二乗変位は大きくスズは３次元的な結合は有していないことがわかった。

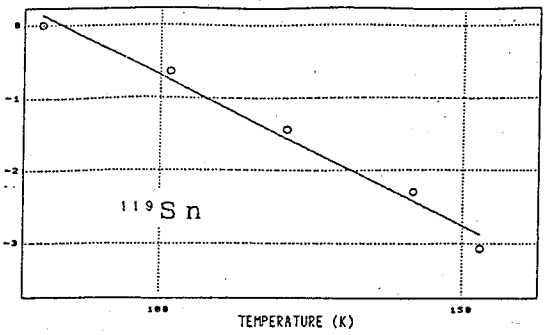


図３　^{119}Ｓｎ－メスバウアースペクトルの温度依存性

一方、^{57}Ｆｅでは室温でもスペクトルが観測できその温度依存性もＢｕ基やＰｈ基の場合に比べて小さかった。このことは、四極分裂の温度変化が小さく、Me_3Sn配位子の影響をあまり受けなかったこととも一致している。

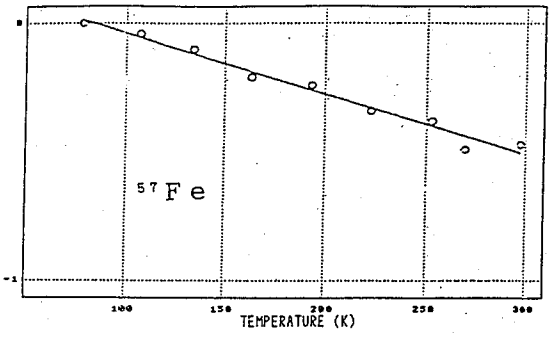


図４　^{57}Ｆｅ－メスバウアースペクトルの温度依存性

$(Me_3Sn)_{4-n}Fe(CN)_6$のｎ＝０の場合については、現在検討中である。

文献

1)M. Katada et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 911 (1987).

2)P. Brandt et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 1521 (1988).

3)K. Yunlu et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 879 (1985).

^{119}Sn- and ^{57}Fe-MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF POLYMER $(Me_3Sn)_{4-n}Fe(CN)_6$ (n = 0 or 1)

Motomi KATADA, Hitishi YAMADA, Michitomo Hujita, Satoshi KAWATA, Hirotoshi SANO, Faculty of Science, Tokyo Metoropolitan University

2B13　$SnCl_2$溶液の還元によるSn同素体のメスバウアー分光法による研究

（広島大理）○中島　覚・藤井洋光・酒井　宏

【はじめに】　スズはα，β，γの3種類の変態を持つ元素である。最近、合成条件により新たな変態であるα_2-Snが存在することが報告されている。Djuneraらは真空蒸着によって作られたSnの薄膜中に、異性体シフトδ=4.4mms^{-1}を持つα_2-Snが存在していることを報告した[1)]。また、RusanovらはMg金属による$SnCl_2$水溶液の還元による試料中にもα_2-Snが存在することを報告している[2,3)]。ごく最近のIchibaらの報告によると、α-Fe_2O_3にスズをドープさせるときにもα_2-Snが存在する[4)]。α_2-Snはα-Snと同様に立方晶系ダイヤモンド型構造をとり、しかもメスバウアースペクトルにおいて大変大きな異性体シフトを示すことから興味が持たれる。今回、$SnCl_2$溶液の還元条件を変えてα_2-Snを得、粉末X線回折および^{119}Snメスバウアー分光法を用いて析出機構等を検討した。

【実験】　$SnCl_2 \cdot 2H_2O$を脱気した蒸留水に溶解し、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$の20％水溶液を調整した後、窒素気流中で$SnCl_2 \cdot 2H_2O$の1.5倍量の還元試薬（Mg,ZnおよびNaBH$_4$）を加えて還元した。またエタノール中で還元する場合は、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$を窒素気流中約140℃に加熱して結晶水を除去した後にエタノールを加えて20％溶液とし還元を行った。粉末X線回折の測定はCuKα線を用いて通常の方法により室温で行った。メスバウアースペクトルの測定は通常の方法を用いて室温で行い、線形をローレンツ型としてカーヴフィットした。

【結果と考察】　代表的な粉末X線回折の結果を図1に示す。β-SnおよびSnOの存在が容易に認められる。これらに帰属される反射に加えて2θが25°と27°付近に二本のピークが認められた。これらのピークは析出温度が高くなるにつれて相対強度が弱くなっており、後で述べるメスバウアースペクトルでのα_2-Snの挙動と一致していることからこの二本のピークを二種類のα_2-Snと帰属した。二本のピークをそれぞれα_2-Snの面心立方構造の(111)面としてそれらの格子定数を算出するとa=5.74Åとa=6.15Åとなる。a=5.74Åの格子定数を持つピークはRusanovらによる報告と一致しているが、a=6.15Åの格子定数を持つピークは一致していない。しかしながらα-Snのa=6.49Åの格子定数よりも小さいことからこのピークもα_2-Snによるものと考えた。析出温度を3℃から温度を上昇させていくと、主ピークであるβ-Snおよびα_2-Snの強度が減少して行き、逆にSnOの反射強度が大きくなっていくのが観測された。

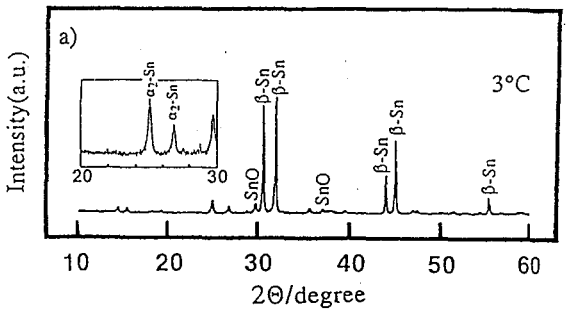


図1．3℃で析出した試料の粉末X線回折

なかしまさとる、ふじいひろみつ、さかいひろし

代表的なメスバウアースペクトルを図2に示す。粉末X線回折の結果と一致してβ-Sn,SnOおよびα2-Snの存在が認められた。粉末X線回折では認められなかったSnO2も認められていることから、SnO2はアモルファス状態として析出すると考えられる。今回得られたα2-Snの異性体シフトは3.99mms^{-1}であり、これは二種類のα2-Snの平均値であり、4.4mms^{-1}に近い。メスバウアースペクトルから求めた成分の割合と析出温度との関係を図3に示す。析出温度の上昇と共にβ-Sn,SnO2およびα2-Snの相対量は減少し、逆にSnOは増加するのが観測された。これは析出温度が高くなるとSnCl2の加水分解が進むためと考えられる。この結果は粉末X線回折の結果と良く一致する。

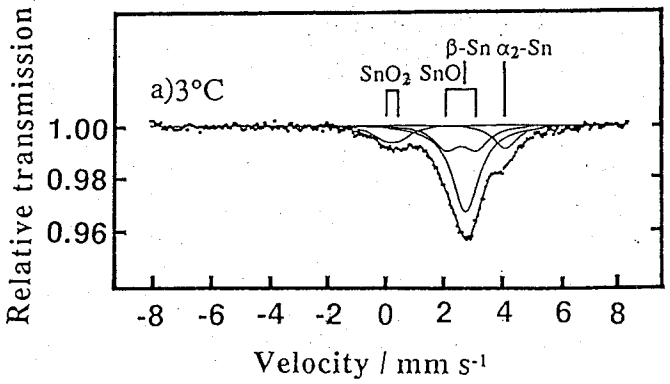


図2. 3℃で析出した試料のメスバウアースペクトル

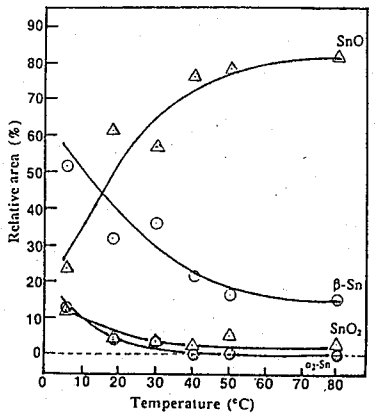


図3. 析出温度と成分の割合

以上より、より低温で析出させるほどα2-Snの存在割合が高くなることが分かった。今回の結果およびRusanovらの結果を合わせて考えるとα2-Snはβ-Sn,SnO,SnO2等と共存することにより安定化されているようである。今回得られたα2-Snは試料を50℃の湯浴中で1日放置したものにもα2-Snが存在しており、この程度の温度では安定に存在しうることも分かった。これはα-からβ-Snへの転移温度が13.2℃であることを考えると興味深い。また溶媒をエタノールにしてもα2-Snの析出量は水溶液のときとかわりがなかった。ZnあるいはNaBH4で還元したところ、α2-Snの生成は認められなかった。

【文献】

1)K. D. Djuneva et al., Thin Solid Films, 67, 371(1980).
2)R. Rusanov et al., J. Solid State Chem., 51, 336(1984).
3)R. Rusanov et al., J. Phys. F: Met. Phys. 16, 515(1986).
4)S. Ichiba et al., Chem. Lett., 1990, 437.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON TIN ALLOTROPE REDUCED FROM $SnCl_2$ SOLUTION

Satoru NAKASHIMA, Hiromitsu FUJII, Hiroshi SAKAI,
Faculty of Science, Hiroshima University

2B14 ^{119}Sn－メスバウアー効果により観測される超伝導発現温度における格子振動の異常性（ソフト化）について

（九大理・都立大ＲＩ†・福岡大工‡）　○西田 哲明・片田 元己†・
松本 泰國‡・高島 良正

西田らは一昨年の放射化学討論会(広島)では、Cuの0.5%を^{119}Snで置換した$YBa_2Cu_3O_{7-y}$系酸化物超伝導体の中で$y \fallingdotseq 0.15$[1]について、また昨年の放射化学討論会(東京)では$y = 0.40$ならびに0.51[2]について、それぞれ低温におけるメスバウアースペクトルの測定結果を紹介した。これらの研究では、超伝導が起きる温度(=オンセット温度 Tc, on: 94.8、60および49K)で格子振動が凍結され、それ以上温度を下げても格子振動は一定のままであることを見いだした。この格子振動の凍結、すなわちソフト化は格子振動(フォノン) のエネルギーが超伝導の発現と密接な関係を持っていることを示している。そこで本研究では新たに、1400 ℃から急冷法により調製した$y \fallingdotseq 1$の試料(半導体)と、これを920 ℃で熱処理して得られた超伝導体試料の格子力学的研究を行った。その結果上記の格子振動のソフト化は、予想どおり超伝導体に特有の異常現象であることが確認できた。またこれまで得られた実験結果を格子振動の理論曲線と比較することにより、この異常現象と超伝導発現の因果関係が一層明白なものとなった。

【実験】 オンセット温度Tc, on が 94.8Kの超伝導体は試薬特級のY_2O_3、$BaCO_3$、CuOならびに$^{119}SnO_2$を用いて、900 ℃で20時間の加熱を繰り返すことにより調製した。[1] オンセット温度が60および49Kの試料は、815および900 ℃でそれぞれ20時間加熱後、液体窒素を用いて急冷することにより調製した。[2] また94.8Kの超伝導体を1400 ℃で10分間溶融後、急冷することにより半導体を調製した。これを920 ℃で20時間熱処理することにより、新たに超伝導体(Tc, on＝95K) を調製した。メスバウアースペクトルの測定は室温から4Kの範囲で定加速度法で行い、線源として5mCiの$Ca^{119m}SnO_3$を、また異性体シフトの基準物質としては$BaSnO_3$を用いた。

【結果と考察】オンセット温度が94.8K、60Kおよび48Kの超伝導体と半導体、さらに半導体を熱処理して得られた超伝導体(Tc, on＝95K) のメスバウァースペクトルを図1に示す。図1(a)と(b)は類似しているが、図1(c)や急冷試料(d)ではピークの幅が広くなっている。これは酸素欠陥量yが大きくなると3配位のCu(1)と置換したSn^{4+}による吸収強度が大きくなることを意味しており、これまで行ってきたピークの帰属[1-3]が正しいことが分かる。中央のシングレットピークは4配位のCu(1)と置換したSn^{4+}による吸収で、3配位のSnおよび4配位のSnのいずれも1次元のチェーン中(Cu(1)サイト)に存在している。図1(e)は(d)を熱処理して超伝導体としたもので、(d)と比べると酸素含有量が増えるために4配位のCu(Sn)による吸収強度が増している。異性体シフトδも3配位のピークの場合は0.2 mm s^{-1}前後の値となり、4配位の値(0 mm s^{-1}前後)と明らかに区別でき、Cu(Sn)と酸素間の平均距離が短いことを反映している。

図2にはメスバウアースペクトルの面積強度の温度変化を示している。(a)では95K

にしだてつあき、かただもとみ、まつもとやすくに、たかしまよしまさ

以下で面積強度が一定になっており、このとき破線で示したノーマルな格子振動の理論曲線からのずれが顕著となっている。この異常現象は超伝導のオンセット温度(94.8K)と良く一致している。図2(b)と(c)の変曲点はそれぞれ62Kと50K付近で、いずれもオンセット温度と一致している。理論曲線はデバイモデルとアインシュタインモデルを組み合わせたもので、

$$-\ell n\, f = W_D\left[\frac{3E_2}{k\theta_D Mc^2}\left\{\frac{1}{4}+\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\int_0^{\theta_D/T}\frac{x}{e^x-1}\,dx\right\}\right] + W_E\left[\frac{E^2}{k\theta_E Mc^2}\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{\exp(\theta_E/T)-1}\right\}\right]$$

で表される。ここで $d\ell n\, f/dT$ は $d\ell n\, A/dT$で近似され、θ_Dとθ_Eはそれぞれデバイ温度およびアインシュタイン温度である。

図3は1400 ℃からの急冷で調製した半導体試料の低温メスバウアースペクトルの結果である。面積強度は(a)に示すシングレットピーク、(b)のダブレットピークおよび(c)のトータルピークのいずれにおいても破線で示す理論曲線と極めて良い一致を示す。同様の結果は$Bi(Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3Sn_{0.015}O_{10-y}$高温超伝導体中の超伝導に関与していないCuサイトでも観測された。[3] この半導体試料を熱処理すると図2(a)と同様の異常現象が95Kで観測される。

以上の結果を総合すると、Cu(1)サイトの格子振動のソフト化は、頂点酸素O(4)を通して、Cu(2)サイトにおける超伝導発現の原因(または結果)になると結論される。

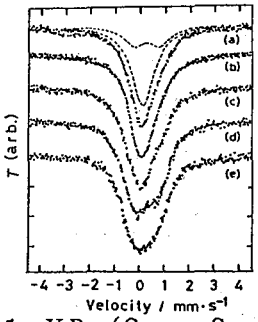


Fig. 1. $YBa_2(Cu_{0.995}Sn_{0.005})_3O_{7-y}$のメスバウァースペクトル. (a) y≒0.15、(b) y=0.40、(c) y=0.51. (d)は半導体で、(e)はその熱処理試料

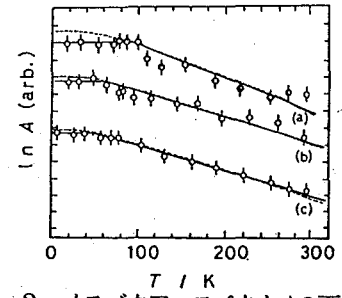


Fig. 2. メスバウアースペクトルの面積強度の温度変化. (a) y≒0.15、(b) y=0.40、(c) y=0.51. 破線は理論曲線

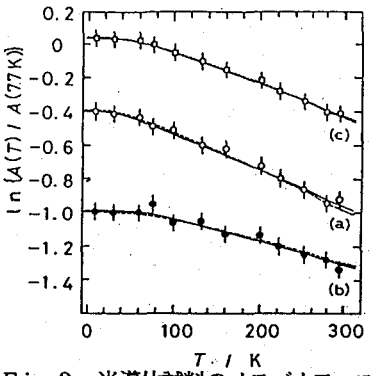


Fig. 3. 半導体試料のメスバウアースペクトルの面積強度. (a) シングレット、(b) ダブレット、(c)は(a)+(b)

【引用文献】1)第33回放射化学討論会講演予稿集1B15: T. Nishida et al., Jpn. J. Appl. Phys., 29, 259(1990). 2)第34回放射化学討論会講演予稿集2B17: T. Nishida et al., Jpn. J. Appl. Phys., 29, L887(1990). 3)T. Nishida et al., Jpn. J. Appl. Phys., 30, L735(1991).

ON THE ANOMALY (SOFTENING) OF LATTICE VIBRATION AT THE ONSET TEMPERATURE OF SUPERCONDUCTING TRANSITION OBSERVED BY ^{119}Sn-MÖSSBAUER EFFECT

Tetsuaki NISHIDA and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University
Motomi KATADA, RI Center, Tokyo Metropolitan University
Yasukuni MATSUMOTO, Faculty of Engineering, Fukuoka University

2C01　高純度ジルコニウム中の重元素の光量子放射化分析－II

（阪府大附属研）○朝野武美、佐藤祐二、福田久衛、北川通治、
谷口良一、平岡英一、（阪大産研）大熊重三、津守邦彦

1．　はじめに　ジルコニウム中の不純物の放射化分析において、母材元素自身が強く放射化し、そのままでは不純物の分析が困難である。そこで、放射化の後、分析試料中の母材元素に対して選択性を示す溶媒抽出試薬を用い、母材核種と不純物核種を分離してから、放射能測定を行う方法を研究した。先に、抽出試薬や抽出操作について研究を行い、定性的に不純物(Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Sn の 6 元素)を同定した[1]。今回、分析試料と標準試料を用いて、放射化及び溶媒抽出を行い、不純物元素の定量を行った。

2．　実　験　純度 3-Nine のジルコニウム(Zr)金属板(分析試料、128 mg, 5 mmφ x 1 mm thick)及び 上述の 6 元素を含む標準試料(53 mg 、アルミ粉末に 6 種類の金属酸化物を混合して、ディスク成型した物)を、阪大産研放射線実験所の電子線加速器(28 MeV, 28.8 μA)を用いて、4 時間、光量子照射した。照射の後、分析試料(Run 4, 5)及び分析試料と標準試料の混合試料(Run 6、これを標準試料と呼びかえる)について、それぞれ溶媒抽出を行った。それらの試料を、まず、過塩素酸、フッ化水素酸及び硝酸を用いて溶解した。溶解試料を 14N 硝酸 ／ TBPベンゼン溶液系で 8 回溶媒抽出を繰り返した。 抽出条件及び Zr の有機相への抽出率を表 1 に示す。 溶媒抽出（化学処理）の前後の各試料の放射能及び核種のγ線エネルギー・スペクトルの測定には、Ge検出器 － 4000 チャンネル波高分析器を用いた。分析試料の測定では、Run 4 と Run 5 の測定試料を一緒にして行った。

表 1. TBP 抽出試薬による Zr 金属試料の抽出

Run	4	5	6
Zr 重量 (mg)	12	11	10+2.5**
Zr 担体重量 (mg)	10*	10*	10*
水相 酸濃度	14N 硝酸	14N 硝酸	14N 硝酸
水相容積 (ml)	2	2	2
有機相 抽出試薬	TBP／ ベンゼン	TBP／ ベンゼン	TBP／ ベンゼン
有機相容積 (ml)	1／1	1／1	1／1
モル比*** (試薬／Zr)	28	31	34
抽出回数	8	8	8
抽出率 (%)	99.86	99.78	99.99

* 2回目より抽出を繰り返す毎にZr担体(10mg, 1ml)を加えた。
** 抽出率を求める為の標準試料(Cr+Mn+Co+Ni+Nb+Sn+Y)
*** 第1回溶媒抽出のモル比

3・　結果と考察　標準試料および分析試料の化学処理後の水相のγ線スペクトルには、残留 Zr 由来の生成核種(^{89}Zr, ^{88}Zr, ^{95}Zr, ^{95}Nb)に混じって、未処理の試料中に含まれてた Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Sn の 6 元素に由来する生成核種が検出された。標準試料のγ線ピーク面積(count/10 ksec) の測定結果より、それらの元素の水相残留比を算出した。算出結果を表 2 に示す。 Zr 金属を除去(除去率 99.9 %)しても、6 種類の金属イオンが、それぞれ 8 % から 65 % の比率で水相に残留することが分かった。

ここで用いた溶媒抽出試薬（強酸 ／ トリ-n-ブチルリン酸ベンゼン溶液系)はイオン会合体系試薬と云はれるもので、金属錯体の抽

あさの　たけよし、さとう　ゆうじ、ふくだ　きゅうえ、きたがわ　みちはる、
たにぐち　りょういち、ひらおか　えいいち、おおくま　じゅうぞう、つもり　くにひこ

出率は、抽出前後の有機試薬濃度及び強酸濃度の変化が無視できる抽出条件下では、金属イオン濃度に無関係な一定値を示す。 よって、予め標準試料について、水相残留比(1 - 抽出比)を求めておけば、この値を分析試料の定量に用いることができる。本研究での抽出操作は上記を満足する条件下で行われた。

分析試料のγ線ピーク面積の測定結果より、水相残留比を考慮して、分析試料 128 mg 当りの不純物元素の含有量を求めた。表 3 に、不純物元素の含有量及び含有率、検出下限等の計算結果を示す。含有率に関して、 最も大きい Cr で、2025 ppm 、最も小さい Co で 18 ppm という値が求められた。また、検出下限について、数 10 ppm という値が得られた。γ線ピークのベースラインのカウント数の統計的な揺らぎがこの下限値の大きさに寄与している。下限値を低くするためには、母材元素の水相残留量を減少させることが重要になってくる。

表 2. 標準試料の化学処理後の、各種金属イオンの水相残留比

北Ⅲ子照射：91-03-12 11:10～16:30 理研ライナック Zr 5mmφx1mmt(128mg), 28 MeV, 28.8 μA 標準試料 A S-86 GSP347 91-03-14 13:32 10ksec 測定 標準試料 B S-86 GSP348 91-03-14 16:38 10ksec 測定					
金属イオン	未抽出試料[1] (count/10ksec)	抽出試料[2] (count/10ksec)	半減期 (day)	Ⅲ/Ⅰ比	水相[3] 残留比
Cr-51	6364	2396	27.7	1.59	0.237
Mn-54	4604	4636	312.5	1.59	0.632
Co-58	38893	40291	70.9	1.59	0.651
Ni-57	12734	2219	1.5	1.59	0.116
Y-88	18583	10790	106.6	1.59	0.365
Nb-92m	153057	19568	10.2	1.59	0.081
In-111[4]	34266	31359	2.8	1.59	0.593
Sn-117m	31444	16965	13.6	1.59	0.341

1) 標準試料 A 1.5mg
2) 標準試料 B 2.45mg の溶媒抽出後の水相試料
3) (抽出試料面積/未抽出試料面積)/Ⅲ/Ⅰ比
4) 娘変生成物 Sn-111→In-111

表 3. Zr 金属中の不純物元素の含有量、含有率 及び検出下限

不純物元素	Ⅰ[1] 信号対雑音比 A／√N	Ⅱ[2] 含有量 (μg)	Ⅲ[3] 含有率 (ppm)	Ⅳ[4] 検出下限 (μg)	Ⅴ[5] 検出下限 (ppm)
Cr-51	54.8	259.3	2025	9.5	74
Mn-54	12.9	20.7	162	3.2	25
Co-58	6.5	2.3	18	0.7	6
Ni-57	182.2	108.3	846	1.3	10
Nb-92m	21.1	8.8	69	0.8	7
Sn-117m	28.6	71.3	557	4.2	39

1) Aはγ線ピークのカウント数、Nはピークのベースラインのカウント数
2) 水相残留比を用いて算出された分析試料128mg当りの含有量
3) (Ⅱμg/128000μg)×10^6
4) (Ⅱμg/Ⅰ)×2倍
5) (Ⅲppm/Ⅰ)×2倍

【文献】 (1) 朝野武美他 第 27 回理工学における同位元素研究発表会要旨集 2a-Ⅲ-7

DETERMINATION OF TRACE HEAVY ELEMENTS IN HIGH-PURITY ZIRCONIUM BY PHOTON ACTIVATION AND SOLVENT EXTRACTION.

Takeyoshi ASANO, Yuji SATO, Kyue FUKUDA, Michiharu KITAGAWA, Ryoich TANIGUCHI, Eiichi HIRAOKA, Juzo OHKUMA, Kunihiko TSUMORI, Reserch Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture.

2C02 20MeV光量子放射化によるGSJ標準岩石試料の非破壊多元素分析

（東北大・核理研、東北大・金研*）○桝本和義、八木益男*

【はじめに】

本学電子ライナックによる光量子放射化分析では、これまで感度の点から30MeV加速電子による制動放射線が利用されてきた。しかし、30MeVに比べ20MeVで照射した方が荷電粒子放出反応が抑えられるために妨害核反応の問題が少なくなるとともに、天然物中の主要元素である軽元素からのマトリックス放射能も低く抑えられ、重金属元素などの分析が容易になると期待される。そこで、今回20MeV照射における感度や妨害の検討を行うとともに、地質調査所配付の16種の標準岩石試料の非破壊多元素分析を実施し、30MeVの場合[1,2]との比較を行ったので報告する。

【実験】

地質調査所配付の標準岩石試料JB-1a、JB-2、JB-3、JG-1a、JG-2、JG-3、JA-2、JA-3、JR-1、JR-2、JF-1、JP-1、JGb-1、JDo-1、JLs-1、JLk-1の16種を分析試料とした。比較標準試料にはNIST SRM-1633a coal fly ashを利用した。Coal fly ashの元素濃度は公定値およびあらかじめ標準添加内標準法で求めた値[3]を使用することにした。試料および比較試料は常法による乾燥後、約250mgを高純度アルミニウム箔に包装し、直径10mmのディスク状に成型した。試料および比較試料は石英管中に並べて封入した。

照射は東北大学電子ライナックにおいて、加速エネルギー20MeV、平均電流70μAの電子線を厚さ2mmの白金板で制動輻射に変換して行った。試料は石英管に封入し白金板後方3～10cmの位置で約5時間照射した。照射後、試料はアルミニウム箔で再包装し、γ線測定に供した。定量に利用する核種からのγ線を最適SN比で測定するため、数時間後、1日後、3～5日後、1～2週間後の最低4回測定を繰り返した。測定および定量は本施設で開発した自動測定装置および自動定量プログラム[4]を使用した。

【結果と考察】

<u>測定条件</u>　照射後、数時間で$Sc(^{44}Sc)$、$Ti(^{47}Sc)$、$Fe(^{56}Mn)$、$Sr(^{87m}Sr)$、1～5日後に$Mg(^{24}Na)$、$Ca(^{43}K,^{47}Ca)$、$Ti(^{48}Sc)$、$Ni(^{57}Ni)$、$Zn(^{67}Cu)$、$Zr(^{89}Zr)$、$Mo(^{99}Mo)$、$Cs(^{132}Cs)$、$Ba(^{135m}Ba)$、$Sb(^{126}Sb)$、$Pb(^{203}Pb)$、$U(^{237}U)$、1～2週間後には$Na(^{22}Na)$、$Ti(^{46}Sc)$、$Cr(^{51}Cr)$、$Mn(^{54}Mn)$、$Co(^{58}Co)$、$Zn(^{65}Zn)$、$Rb(^{84}Rb)$、$As(^{74}As)$、$Y(^{88}Y)$、$Nb(^{92m}Nb)$、$Ce(^{139}Ce)$、$Tl(^{202}Tl)$の合計25元素が定量できた。( )内は定量核種。20MeV照射では岩石試料に%オーダーで含まれるMg、Ca、TiおよびFeからの核種の生成量が抑えられるため、その他の微量元素の検出が30MeVの場合に比べて早い時期に可能となり、短期間に定量を終了させることができた。しかし、30MeVの場合と同じ程度の計数誤差になるように測定するには、個々の試料で2倍以上の測定時間を必要とした。

ますもとかずよし、やぎますお

妨害　30MeVでの妨害例としては、光核反応による妨害［Sc(Ti)、Cr(Fe)、Mn(Fe)、Na(Mg)］、光中性子反応による妨害［Mg(Na,Al)、Fe(Mn)］、γ線の重なりによる妨害［Zn(Ga→^{67}Ga)、Nb(Fe→^{52}Mn)、As(Ca→^{43}K)、Co(Ca→^{47}Ca)］が挙げられる。( )内は妨害元素。しかし、20MeVでは光核反応による妨害はないが、中性子反応の妨害は30MeVの場合と同程度であることがわかった。γ線の重なりはZnとNbではなく、AsやCoでは重なりピークの減衰を待ってそれぞれ１、２週間後に定量できた。

定量結果　20MeV照射では、30MeVでの定量元素に新たにMn、Scを加えた。多くの元素で30MeVと同様の感度で定量できたが、TiやNaなど%オーダーで含まれる元素やZnでは定量感度は低下した。JB-1a、JG-1a、JR-1、JA-2中の20の微量元素の定量結果を表１に示した。概ね定量結果はGSJの1989年報告値[5]と良い一致を示したが、Moについては高い値を示した。

以上により、20MeV放射化は核種の生成量が低下するため長い時間の照射および測定が必要であるため一度に多数の試料の分析を実施するには難点があるが、1)妨害補正が不要であるため正確になる、2)微量元素検出のSN比が向上する、3)照射後早い時期から長寿命核種も測定でき短期間に定量が終了する、などの特徴があり、地球化学的試料の分析に適していることが分かった。

表1. Analytical results of trace elements in GSJ rock reference samples (JB-1a, JG-1a, JR-1, JA-2) and their GSJ values (ug/g).

	JB-1a			JG-1a			JR-1			JA-2		
Element	Av.	Dev.	GSJ-1989	Av.	Dev.	GSJ-1989	Av.	Dev.	GSJ-1989	Av.	Dev.	GSJ-1989
As	2.33	± 0.38	2.34	0.44	± 0.11	0.39	15.23	± 0.32	15.9	0.91	± 0.05	0.77
Ba	548	± 10	497	524	± 5	458	83	± 7	40	341	± 11	317
Ce	70.3	± 1.0	67	48.9	± 2.5	47.1	49.9	± 0.4	49	35.1	± 1.0	33
Co	40.7	± 1.8	39.5	5.7	± 0.3	5.7		–	0.65	29.6	± 1.5	30
Cr	414	± 12	415	17	± 5	18.6	3	± 1	2.3	403	± 7	465
Cs	1.38	± 0.05	1.2	11.60	± 0.10	11.4	20.73	± 0.06	20.2	5.20	± 0.20	4.2
Mn	1122	± 28	1200	450	± 10	460	735	± 8	770	798	± 24	1200
Mo	1.82	± 0.48	1.4	2.53	± 0.12	0.67	6.70	± 0.58	3.2	1.22	± 0.07	0.54
Nb	28.6	± 0.5	27	11.8	± 0.1	12	16.0	± 0.3	15.5	9.5	± 0.6	9.8
Ni	140.0	± 3.6	140	6.9	± 1.2	6.4		–	0.66	128.7	± 4.5	142
Pb	7.2	± 3.2	7.2	28.5	± 2.8	27	20.0	± 0.6	19.1	20.3	± 3.3	19.3
Rb	37.9	± 0.7	41	179.3	± 1.3	180	250.9	± 4.7	257	70.6	± 2.3	68
Sb	0.34	± 0.07	0.28		–	0.06	1.13	± 0.18	1.48		–	0.13
Sc	27.9	± 1.0	29	7.4	± 0.5	6.6	6.2	± 0.8	5.2	19.2	± 1.1	19
Sr	439.3	± 16.5	443	195.3	± 1.2	185	28.9	± 1.0	30	250.7	± 4.7	252
Tl	0.12	± 0.01	0.11	1.11	± 0.09	-	1.67	± 0.11	1.6	0.42	± 0.06	0.35
U	1.71	± 0.05	1.6	4.73	± 0.57	4.7	8.79	± 0.16	9	2.22	± 0.11	2.4
Y	21.67	± 1.18	25	29.13	± 0.84	32	39.27	± 0.76	46	16.57	± 0.58	18
Zn	80	± 9	82	38	± 15	38.8	23	± 10	30	68	± 17	62.7
Zr	121	± 2	144	113	± 2	115	84	± 2	102	101	± 3	119

1) 桝本, 八木：第32回放射化学討論会要旨集, p270.　2) 桝本, 八木：核理研研究報告 21(1988)243.　3) K. Masumoto, M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. 152(1991)55.　4) 桝本, 八木：第32回放射化学討論会要旨集, p234.　5) K. Govindaraju : Geostandards Newsletter, 13 (1989)25.

NONDESTRUCTIVE MULTIELEMENT DETERMINATION OF GSJ ROCK REFERENCE SAMPLES BY 20-MEV PHOTON ACTIVATION

Kazuyoshi MASUMOTO, Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University
Masuo YAGI, Institute for Materials Research, Tohoku University

2C03 光量子並びにアルファ粒子放射化分析による種々の海藻中の主要及び微量元素の定量

（東北大理）○岩田吉弘、栗林直章、鈴木信男

1、海藻類は海水中の多種類の元素を濃縮しており、濃縮機構の解明、環境指標への適用には海藻中の元素存在量を系統的に明らかにする必要がある。我々は、生物体類似の元素組成を持つ合成標準試料を比較標準に用いる光量子放射化分析並びにアルファ粒子放射化分析、前分離濃縮を併用する第一遷移金属並びにランタノイドの中性子放射化分析を開発し、海藻中の主要及び微量の35元素の定量法を確立した。[1] 次に東北地方沿岸各地で繰り返しサンプリングし、ホソメコンブ中の元素存在量の採取地、採取時期、個体の違いによる変動を明らかにした。[2] 本研究では、宮城県牡鹿半島沿岸で多種類の海藻を採取し、種類による元素存在量の違いを光量子並びにアルファ粒子放射化分析を用い調べた。

2、海藻試料と生物体類似多元素合成標準試料の調製　女川町竹ノ浦、牡鹿町新山浜で1984年から1990年にかけ12種の紅藻類、褐藻類、緑藻類及び単子葉類を採取した。海水で洗浄後、真空凍結乾燥、高純度アルミナ製あるいはチッ化ケイ素製のボールミルで粉砕した。生物体類似多元素合成標準試料(SyRM)はアクリル酸とアクリルアミド、架橋剤のメチレンビスアクリルアミドを含む水溶液に正確に既知量の21元素の標準溶液を添加後、重合反応で溶液を均一にゲル化、これを真空凍結乾燥、粉砕し調製した。海藻試料とSyRMは使用直前にオーブン乾燥後、約300mgの同一形状の錠剤(10mmϕ)に加圧成形し分析に供した。

光量子放射化分析(PAA)　海藻試料をSyRMではさみ、石英管に封入し、東北大学電子ライナックからの30MeV制動放射線(電流値約70μA)で3時間照射した。照射後、1時間から3週間にわたり繰り返しγ線スペクトロメトリーを行った。

アルファ粒子放射化分析(αAA)　海藻試料とSyRMを回転照射台を用い、同時に東北大学サイクロトロンからの18MeVアルファ粒子(電流値約1μA)を40分間照射した。照射後、1時間から12時間にわたり繰り返しγ線スペクトロメトリーを行った。放射化分析に用いた核反応、γ線エネルギーをTable 1に示した。

3、放射化分析に用いる比較標準は分析目的元素を正確かつ均一に含み、しかも分析試料と比較標準の元素組成が類似していることが必要である。特にαAAでは照射試料の元素組成によってアルファ粒子の飛程が大きく異なり、多様な元素組成を持つ生物体試料にあわせた比較標準の準備が困難であった。本研究で比較標準に用いたSyRMはアクリル酸、アクリルアミドの混合比、多元素の標準溶液の組

Table 1. Radioisotopes and γ-ray energy used for analysis

Element	Nuclear reaction	Half life	Energy (keV)
Photon Activation Analysis			
Na	$^{23}Na(\gamma,n)^{22}Na$	2.60 y	1275
Mg	$^{25}Mg(\gamma,p)^{24}Na$	15.0 h	1369
Cl	$^{35}Cl(\gamma,n)^{34m}Cl$	32.0 min	145
Ca	$^{44}Ca(\gamma,p)^{43}K$	22.2 h	618
As	$^{75}As(\gamma,n)^{74}As$	17.8 d	596
Br	$^{79}Br(\gamma,2n)^{77}Br$	57.0 h	239
Rb	$^{85}Rb(\gamma,n)^{84}Rb$	32.8 d	883
Sr	$^{88}Sr(\gamma,n)^{87m}Sr$	2.81 h	388
I	$^{127}I(\gamma,n)^{126}I$	13.0 d	389
α-Particle Activation Analysis			
P	$^{31}P(\alpha,n)^{34m}Cl$	32.0 min	145
K	$^{41}K(\alpha,n)^{44m}Sc$	2.44 d	271
Ca	$^{40}Ca(\alpha,p)^{43}Sc$	3.89 h	373

いわたよしひろ、くりばやしなおあき、すずきのぶお

成を調整することにより、様々な生物体試料に類似した元素組成が自由に得られる。これまで%からng/gレベルの正確な含有量の45元素からなるSyRMを調製した。[3] Table 2に今回用いたSyRMと海藻(ホソメコンブ)の元素組成の示す。SyRMは正確な濃度の25元素からなり、その組成は海藻と類似している。このSyRMをPAA並びにαAAの比較標準に用いることで11元素の定量が可能となった。Table 3に宮城県牡鹿町新山浜で採取した褐藻類のワカメ、緑藻類のクロシオグサ、紅藻類のアカバ、単子葉類のアマモの分析例を示す。PAAでNa, Mg, Cl, Ca, As, Br, Rb, Sr及びI、αAAでP, K及びCaを定量した。ワカメ、クロシオグサの3回の定量結果の相対標準偏差はほとんどの場合5%未満であった。ワカメ中のK, Ca, As, Br及びSrの結果はサイクロトロンからの3MeVプロトンを用いる粒子励起X線分光法(PIXE)の結果と一致した。このようにPAAとαAAの二つの放射化分析法を組み合わせることで海藻中の一連のアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン、リン、ヒ素の存在量を明らかとすることが可能となった。種々の海藻類の分析の結果、As, I, Srなどの微量元素の存在量はMgやPなどの主要元素に比べ、種類間での相違が大きいことがわかった。また、AsとIは海産の単子葉類に比べると海藻類にかなり多く含まれるなど興味深いことがわかった。

Table 2. Elemental composition of SyRM and marine macro-alga sample*

	Content(mg/g)**			Content(μg/g)**	
	SyRM	Alga		SyRM	Alga
H	67	49	V	2.72	2.53
C	399	346	Cr	0.673	0.125
N	34	19	Mn	3.13	5.61
O	320	-	Fe	38.9	19.4
			Co	0.238	0.072
Na	32.6	34.8	Ni	1.04	0.195
Mg	10.5	9.67	Cu	1.27	0.66
Al	0.158	-	Zn	24.8	17.0
P	1.31	1.53	As	125	58
S	1.3	7.56	Br	858	1000
Cl	58.3	122	Rb	11.7	45.5
K	64.4	137	Sr	510	629
Ca	10.9	12.2	I	2240	4460

* Laminaria religiosa (Hosomekonbu), Sampling, 30 July '84. Onagawa,
** Based on dry weight.

Table 3. Elemental abundances* of several marine macro-alga samples

	Wakame '90.7.19†	Kurosiogusa '90.4.28†	Akaba '90.4.28†	Amamo '89.7.19†
	Major element (%)			
Na	7.04±0.04	4.33±0.08	4.73	3.17
Mg	1.62±0.17	1.01±0.03	0.81	1.23
P	0.146±0.015	0.468±0.036	0.341	0.038
Cl	12.6±0.9	6.02±0.13	18.6	5.05
K	4.22±0.41	2.46±0.24	12.8	2.28
Ca	1.05±0.12	0.817±0.029	0.334	3.31
	Minor element (μg/g)			
As	25.8±0.2	84.5±1.6	304	0.773
Br	441±34	222±19	802	213
Rb	18.9±1.0	12.8±0.4	36.6	8.66
Sr	829±12	724±14	51.9	263
I	63.3±1.4	49.7±0.5	139	9.17

* Based on dry weight. † Sampling date.

1) 岩田、鈴木、第52回分析化学討論会要旨集 p. 6.
2) N. Suzuki, Y. Iwata, Applied Organometallic Chemistry, 4(1990)287.
3) Y. Iwata, N. Suzuki, Analytica Chimica Acta, 投稿中

DETERMINATION OF MAJOR AND MINOR ELEMENTS IN SEVERAL MARINE MACRO-ALGAE BY PHOTON AND ALPHA PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS

Yoshihiro IWATA, Naoaki KURIBAYASHI, Nobuo SUZUKU, Faculty of Science, Tohoku University.

2C04

光量子放射化による高純度材料中のフッ素の分析

三菱マテリアル中研、東北大・核理研*、東北大・金研**
○桜井宏行・深谷忠廣・川上　紀・佐山恭正
桝本和義*・八木益男**

1．序

電子材料をはじめとする各種材料中に不純物として含まれる軽元素は、それら材料の特性に著しい影響を与える。このため、これまで軽元素の高感度分析法の開発には大きな関心が寄せられてきた。本研究では、中性子放射化や荷電粒子放射化では定量が難しいフッ素を、東北大学原子核理学研究施設の電子直線加速器を利用し、^{19}F (γ,n) ^{18}F ($T_{1/2}$=109.8min) 反応による光量子放射化分析により高感度に分析する手法を確立することを目的とする。そこで、今回はまず石英材料中のフッ素分析の基礎として、1）フッ素合成標準試料の調製法、及び2）フッ素の蒸留分離から測定にいたる諸条件について検討を行った。

2．実験

2．1 試料

分離、分析条件検討のための標準試料にはNBS SRM91 Opal Glass (F=5.73%) を選び、分析試料にはフッ素濃度500～5000 μg/gとなるように調製した合成シリカゲル試料、TiまたはClを含む石英ガラスを選んだ。

2．2 フッ素含有合成シリカゲル試料の調製法

ポリプロピレン製ビーカーにフッ化ナトリウムを一定量とり、２Ｎ硝酸、テトラエチルシリケートを加え、ゲル化するまで攪拌した。ゲルは電子レンジで乾燥しながら粉末状とした後、さらに500°Cの電気炉中で一夜乾燥した。一回の合成量は10gとした。

2．3 照射

試料は100～200mgを、厚さ10μmの純アルミニウム箔で包装し、直径10mmのディスク状に成型した。各試料は照射線束モニターのNi箔とともに照射用石英管内に並べ封入の後、水冷照射ホルダー内のPtコンバーター後方3～5cmの位置に固定した。電子加速エネルギー30MeV、平均電流約100μAの電子線をPtコンバーターで制動放射に変換し、1時間照射した。

2．4 化学分離と放射能測定

照射後、試料をニッケルるつぼに移し、担体のNaF、NaCl、融剤のNa_2O_2を加えて溶融した。試料は温水で浸出して蒸留フラスコに移し、H_2SO_4(1+1)で中和後、濃H_2SO_4を加え、さらに数滴のH_2O_2水を加えた。次に、遊離塩素をフラスコ内に保持するため$AgNO_3$を添加し、蒸留を開始した。留出液200mlはHNO_3で酸性にした上で、$La(NO_3)_3$を添加して蒸留分離されたフッ素をLaF_3として沈澱させた。生成した沈澱はあらかじめ秤量した直径35mmの濾紙上に均一に集めた。濾紙はポリエチレン袋にいれ、ポリエチレンシャーレ内に固定して測定用試料とした。

^{18}Fからの陽電子壊変に伴う511keVの消滅放射線の測定はOrtec社製Pure Ge検出器（分解能；1.9keV，相対効率；30%）をNAIG製Eシリーズ MCAに接続して行った。

フッ素の回収率は、放射能測定終了後、濾紙を乾燥し秤量して求めた。

さくらい　ひろゆき、ふかや　ただひろ、かわかみ　おさむ、さやま　やすまさ
ますもと　かずよし、やぎ　ますお

3．結果と考察

3．1 合成試料の調製

フッ素の定量法を確立する上で、低濃度のフッ素を含み、しかもその濃度が正確に求められた標準試料は不可欠であるが、現在そのような試料を手に入れることはできない。そこで、本研究では標準試料の合成を試みることにした。

濃度が正確であるためには、合成中にフッ素の飛散がないこと、汚染がないことが必要である。その検討の結果、ゲルの乾燥温度が200～500°Cの範囲内でフッ素の損失がないこと、ポリプロピレン製器具を使用すればほとんど汚染が認められないことを確認した。以上のことより、フッ素合成試料は標準試料として今後利用できることが分かった。

3．2 分離条件の検討

蒸留及び沈澱生成におけるフッ素の回収率を求めた。蒸留による回収率は留出液200mlに対し85%が得られた。

沈澱生成の際、濃HNO_3を2ml添加することにより濾過に最適で97%という高い回収率の沈澱が生成されることが分かった。

また、化学分離の効果を確かめるため非破壊測定での511keV γ線強度の減衰曲線と化学分離後の減衰曲線を比較したところ、非破壊測定では不純物の妨害で^{18}Fの減衰と一致しなかったものが分離後、完全に一致し放射化学的に純度良く^{18}Fが分離できることが確かめられた。

3．3 フッ素の定量結果

本実験では NBS SRM Opal Glass を比較標準試料としてフッ素の定量を実施した。定量結果を第1表に示す。合成試料E,Fの計算値は、最初に加えたフッ素の量を生成したシリカゲルの量で割った値である。参考のため石英試料はアルカリ溶融後、イオン電極法での分析も行った。合成試料E,Fと石英Cはフッ素を高い濃度で含んでおり、定量結果は計算値やイオン電極法の値ともよく一致している。石英Aと石英Bはそれぞれ Cl や Ti を含む試料で、イオン電極法では定量することができなかったが、本法ではフッ素が数ppm含まれていることを確認することができた。本法での定量下限は0.6ppmで、ppmレベル以下のフッ素が定量できることが分かった。

第1表　合成試料および石英試料中のフッ素の定量結果。

試料名	定量値	参考値
合成試料　E	1100	1100⁺
合成試料　F	500	520⁺
石英　A	2.5	＜100*
石英　B	2.7	＜100*
石英　C	1100	1000*

＋；計算値.
＊；アルカリ溶融－イオン電極法による分析値。

DETERMINATION OF FULUOLINE IN HIGH PURITY MATERIALS BY PHOTON ACTIVATION ANALYSIS

Mitsubishi Materials Co., Hiroyuki SAKURAI, Tadahiro FUKAYA, Osamu KAWAKAMI
Yasumasa SAYAMA
Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku Univ.,Kazuyoshi MASUMOTO
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.,Masuo YAGI

2C05 $^{99}Tc(\gamma,\gamma')^{99m}Tc$ 反応を用いた ^{99}Tc の放射化分析における妨害元素の検討

（東北大理）○ 八木正博、関根　勉、吉原賢二

【はじめに】

核分裂生成物として相対的に高い生成率をもって生じる ^{99}Tc は、その長い半減期（$2.14\times10^{5}y$）のために環境中の蓄積が懸念されているが、ほぼ純粋な β^- 放射体であるため、その選択的な検出が困難な核種の一つである。その有力な検出法として中性子放射化分析法が考えられるが、(n,γ) 反応で生成する ^{100}Tc はその半減期が 16s と大変短く、迅速な分離・測定が要求される。一方、^{99}Tc の (γ,γ') 反応あるいは (n,n') 反応によって生成する ^{99m}Tc の半減期は 6h と適当であり、これを測定することが有利な方法となる。我々は、電子ライナックで得られる高エネルギー制動放射線を用い $^{99}Tc(\gamma,\gamma')^{99m}Tc$ 反応の基礎的な検討をしてきたが、放射化分析への適用を考えた場合には、この核種を生成する妨害核反応がいくつか存在する。ここでは主に Mo からの妨害核反応について基礎的な検討を行い、Moが混在する場合の $^{99}Tc(\gamma,\gamma')^{99m}Tc$ 反応を用いた放射化分析による ^{99}Tc の検出を試みた。

【実験】

試料としては Mo(～1mg) を含ませたシリカ粉末に既知量の ^{99}Tc(0～200μg) を添加していったものを照射試料とした。また、放射性医薬品に利用されている ^{99}Mo-^{99m}Tc ジェネレータカラム（使用済みのもの）中のアルミナを洗浄後、乾燥し、実試料として用いた。照射は東北大学原子核理学研究施設の LINAC で得られる制動放射線（$E\gamma_{max}$=30MeV）を用い、水冷で 3 時間行った。照射試料の放射能は、Ge 半導体検出器-4kPHA にて繰り返し測定し、生成核種の壊変曲線を得た。

【結果・考察】

Mo が試料中に含まれる場合には、$^{100}Mo(\gamma,n)^{99}Mo\rightarrow^{99m}Tc$ 過程によって生成する ^{99m}Tc が妨害となり、さらに $^{92}Mo(\gamma,2n)^{90}Mo\rightarrow^{90}Nb$ 過程によって生成する ^{90}Nb の放出する γ 線のエネルギー（141.2keV）が、^{99m}Tc のそれ（140.5keV）に非常に近いことから、その測定を妨害する結果となる。これらの妨害核反応のために、照射終了後の試料放射能の壊変曲線は複雑となるが、$^{99}Mo\rightarrow^{99m}Tc$、$^{90}Mo\rightarrow^{90}Nb$ の両壊変系列を、それぞれの親核種から放出される γ 線ピーク計数率の経時変化に合わせながら、140keV ピーク計数率の経時変化をフィットすることにより、成分別に分けることが可能である。

それぞれのエネルギーの γ 線の計数率は次の様に表される。

やぎまさひろ、せきねつとむ、よしはらけんじ

$$C_{140}=[Fr\times\lambda_1/(\lambda_2-\lambda_1)\times A_{99Mo}\times\{\exp(-\lambda_1 t)-\exp(-\lambda_2 t)\}+A_{99mTc}\times\exp(-\lambda_2 t)]\times\varepsilon_{140}\times B_{140,99mTc}+[\lambda_3/(\lambda_4-\lambda_3)\times A_{90Mo}\times\{\exp(-\lambda_3 t)-\exp(-\lambda_4 t)\}+A_{90Nb}\times\exp(-\lambda_4 t)]\times\varepsilon_{140}\times B_{140,90Nb} \quad -------- (1)$$

$$C_{740}=A_{99Mo}\times\exp(-\lambda_1 t)\times\varepsilon_{740}\times B_{740} \quad -------- (2)$$

$$C_{1129}=[\lambda_3/(\lambda_4-\lambda_3)\times A_{90Mo}\times\{\exp(-\lambda_3 t)-\exp(-\lambda_4 t)\}+A_{90Nb}\times\exp(-\lambda_4 t)]\times\varepsilon_{1129}\times B_{1129} \quad -------- (3)$$

$$C_{258}=A_{90Mo}\times\exp(-\lambda_3 t)\times\varepsilon_{258}\times B_{258} \quad -------- (4)$$

ここで C は計数率、A は放射能、λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 は ^{99}Mo, ^{99m}Tc, ^{90}Mo, ^{90}Nb のそれぞれの壊変定数であり、Fr は ^{99}Mo が ^{99m}Tc を与える分岐率 (Fr=0.875) であり、ε は各エネルギーにおける検出効率、B は γ 線放出確率である。具体的には、(4)式で求めた A_{90Mo} を(3)式に代入して A_{90Nb} を求め、(2)式で求めた A_{99Mo} と併せて(1)式に代入し、A_{99mTc} を求めることができる。

図 1 は、Mo(1mg) の標準試料とその標準試料に ^{99}Tc を 200μg 加えたものの、140keV 計数率の経時変化の違いを示したものであるが、添加試料では妨害反応過程に $^{99}Tc(\gamma,\gamma')^{99m}Tc$ 反応の寄与が加わるため、成長過程において大きな差がみられる。添加した ^{99}Tc 量に対して (γ,γ') 反応寄与の ^{99m}Tc の放射能をプロットすると、図 2 の様な直線関係が得られ、その生成成分量が上記の解析により正しく評価されていることがわかる。また、^{99}Mo-^{99m}Tc ジェネレータカラム試料に対する解析においては有意な ^{99}Tc 残存量は見いだされなかったが、マクロ量の Mo がカラムに混入していることが確認され、その同位体比は天然存在比とは明らかに異なり、核分裂生成寄与であることが推察された。

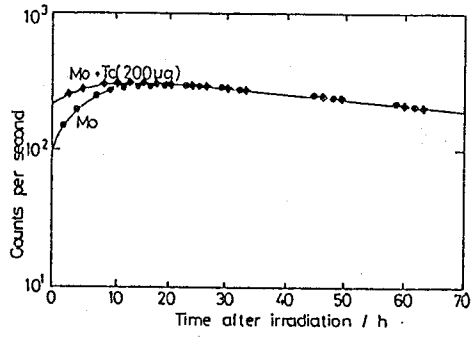


図1. Mo と Mo + Tc 照射試料の 140keV 計数率の経時変化.

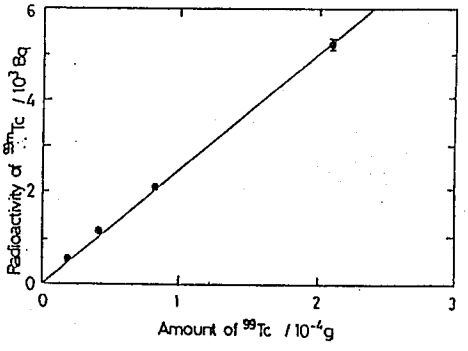


図2. 添加した ^{99}Tc 量に対する (γ,γ') 反応寄与の ^{99m}Tc の放射能.

THE RADIOACTIVATION ANALYSIS OF ^{99}Tc BY $^{99}Tc(\gamma,\gamma')^{99m}Tc$ REACTION IN THE PRESENCE OF INTERFERING ELEMENTS.

Masahiro YAGI, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University

2C06　Mg、Al、S、Ti、Vの荷電粒子放射化分析の基礎検討

（NTT境界領域研究所）○鹿野弘二、米沢洋樹、重松俊男

1. はじめに

荷電粒子放射化分析は軽元素の高感度分析法として知られている。これまで、定量限界が0.1 ppbレベルのホウ素、炭素、窒素、酸素の高確度、高精度分析法を開発し、高純度材料の分析に応用されている[1]。さらに、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、イオウ（S）、チタン（Ti）およびバナジウム（V）などの荷電粒子放射化分析法の開発も重要になっている。

本研究では、Mg、Al、S、Ti、Vの定量法の開発を進める目的で、各々元素の金属箔などの荷電粒子照射を行った。生成放射性核種から荷電粒子反応を確認するとともに、各々の元素について最もよい検出限界が期待される核反応を選択し、併せて定量限界も推定した。これらの結果について報告する。

2. 実験

試料　Mg、Al、Ti、V のThick target yields の測定には、 20mm x 20mm x 1 mmの市販の 金属板を使用した。また、 S の場合、18φ x 1 mm のペレットに加工して使用した。

荷電粒子照射　荷電粒子照射には NTTサイクロトロンを使用した。16MeVの陽子（p）、8MeVの重陽子（d）、21MeVの質量数３のヘリウムイオン（^{3}He）および16MeVのα粒子（^{4}He）を Al あるいは Ni 箔によりエネルギー調整し、0.5～5μAで1～10分照射した。

放射能測定　放射能測定は自動試料交換装置付 Ge 検出器-4096 チャネル波高分析器により行った。なお、長半減期核種については、数時間から一日冷却した。

3. 結果

3. 1 核反応の選択

荷電粒子を Mg、Al、S、Ti、V の金属箔に照射し測定された放射性核種から確認された核反応、生成放射性核種および生成量を半減期などとともに表１に示す。Mgでは、半減期が9.46mの ^{27}Mg、2.24m ^{28}Alおよび15hの ^{24}Naが生成する。Alからは ^{28}Al、半減期2.5mの ^{30}Pが生成する。Sからは半減期32mの ^{34m}Clの生成が、Tiからは半減期42分の ^{49}Crおよび16dの ^{48}V、27.7dの ^{51}Crの生成が確認された。また、 Vからは ^{51}Crおよび5.6dの ^{52}Mnが生成した。また、Thick target yield を測定して得られた放射能の生成量は、短半減期核種の^{27}Mg、^{28}Al、^{30}P、^{34m}Clおよび ^{49}Crが10^{6}～10^{8}Bqと大きく、一方、長半減期核種では10^{3}～10^{4}Bqであった。陽電子消滅γ線を測定する ^{30}Pおよび ^{49}Crの場合、他の放射性核種からの妨害を考慮する必要があり、正確な定量には化学分離の検討などを含め、解決すべき問

しかのこうじ、よねざわひろき、しげまつとしお

題が多い。ここでは、崩壊形式、半減期およびγ線エネルギーや放出率から最も検出限界がよいと考えられる Mg、Al、S、Ti、V の核反応として表中下線で示したものを選択し、検出限界を求めた。

3．2 検出限界の推定

荷電粒子を1μA、1分照射後、^{27}Mg、^{28}Al、^{34m}Cl は1半減期、^{48}V、^{51}C は20h測定するとして次式により、検出限界値(DL)を求めた。

$$DL(ppm) = (3\lambda\sqrt{BG}xT)/[Ax\eta x\varepsilon\{1-\exp(-\lambda T)\}]$$

λ：崩壊定数、BG：自然計数率(cps)、T：測定時間(sec)
A：Thick target yield(Bq)、η：放出率、ε：検出効率、

その結果、それぞれの検出限界として、Mgは0.7ppm、Alは0.04ppm、Sは20ppm、Tiは2.1ppm、また、Vは30ppmの値が得られた。

文献 1) K. Shikano, Hiroki Yonezaewa, Toshio Shigematsu, Pro. Int. Conf. 8th Modern Trends Activation Analysis, Vienna, 1991

表1 Mg、Al、S、Ti、Vの核反応と生成放射性核種の核的性質

元素	核反応	半減期	崩壊形式	γ線(keV)(放出率%)	Q値(MeV)	生成量(MBq/μA/min)
Mg	$^{26}Mg(d,\alpha)^{24}Na$	15.0 h	β^-	1368.6 (100)	2.92	3.7×10^{-2}
	$^{26}Mg(d,p)^{27}Mg$	9.46m	β^-	843.8 (73)	4.22	1.6×10
	$^{26}Mg(^3He,2p)^{27}Mg$	9.46m	β^-	843.8 (73)	-1.28	1.2
	$^{25}Mg(\alpha,p)^{28}Al$	2.24m	β^-	1778.9 (100)	-2.87	2.8
Al	$^{27}Al(d,p)^{28}Al$	2.24m	β^-	1778.9 (100)	5.50	3.0×10^{2}
	$^{27}Al(\alpha,n)^{30}P$	2.5 m	β^+	511 (200)	-2.64	1.5×10^{2}
S	$^{34}S(p,n)^{34m}Cl$	32.0 m	EC、β^+	1176.1 (14)	-6.42	1.5
	$^{33}S(d,n)^{34m}Cl$	32.0 m	EC、β^+	1176.1 (14)	2.77	6.9×10^{-2}
	$^{32}S(^3He,p)^{34m}Cl$	32.0 m	EC、β^+	1176.1 (14)	5.92	1.35
Ti	$^{48}Ti(p,n)^{48}V$	15.97d	β^+	983.5 (100)	-4.80	2.6×10^{-1}
	$^{47}Ti(d,n)^{48}V$	15.97d	β^+	983.5 (100)	4.61	2.3×10^{-3}
	$^{46}Ti(^3He,p)^{48}V$	15.97d	IT、β^+	983.5 (100)	7.99	3.1×10^{-3}
	$^{47}Ti(^3He,n)^{49}Cr$	42.1 m	EC、β^+	511 (186)	7.26	1.9
V	$^{51}V(p,n)^{51}Cr$	27.70d	EC	320.1 (10)	-1.53	2.4×10^{-1}
	$^{50}V(d,n)^{51}Cr$	27.70d	EC	320.1 (10)	7.29	3.1×10^{-3}
	$^{50}V(^3He,n)^{52}Mn$	5.59d	EC	935.5 (95)	8.35	1.7×10^{-2}

CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS OF Mg, Al, S, Ti, V

Koji Shikano、Hiroki Yonezawa、Toshio Shigematsu、
NTT Interdisciplinary Reseach Laboratories

2C07　岩石中におけるモリブデン・タングステンの放射化同時定量

（青山学院大・理工）○高木　登、斎藤裕子、木村　幹

１．はじめに

モリブデンとタングステンの定量には、一般にチオシアン酸塩やジチオールを用いた吸光光度法が行われている。しかし、この方法によってモリブデン、タングステンを定量する場合、波長が近いため両元素を分離する必要がある。そこで、モリブデンとタングステンを簡便に、そして同時に定量する方法を検討した。また、その結果から検討した方法を用いて岩石試料中のモリブデンとタングステンを定量した。試料として、日本の花崗岩体中で大きなものの一つである甲府花崗岩体の岩石試料を用いた。

２．実験

分析方法の概要をＦｉｇ．１に示す。中性子照射は日本原子力研究所ＪＲＲ－４（熱中性子束密度：$8\times10^{13}n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で２０分行い、測定はＧｅ（Ｌｉ）半導体検出器を使用した。

３．結果及び考察

○分析方法の検討

分析方法は岩石標準試料を用いて検討した。その結果をＴａｂｌｅ　１に示す。全ての試料について参照値とほぼ一致したので、この方法によりモリブデンとタングステンの同時定量が可能であることがわかった。

○甲府花崗岩体におけるモリブデン、タングステンの定量

花崗岩類は磁鉄鉱系花崗岩類とチタン鉄鉱系花崗岩類とに分類される。この２種類の花崗岩中におけるモリブデンとタングステンの定量結果をＦｉｇ．２（磁鉄鉱系花崗岩類）、Ｆｉｇ．３（チタン鉄鉱系花崗岩類）に示す。図で示されたように磁鉄鉱系花崗岩類でモリブデンとタングステンの相関が見られた。

たかぎのぼる、さいとうゆうこ、きむらかん

岩石試料 (0.5g)

↓ $HCl, HNO_3, HF, HClO_4$

蒸発乾固

↓ 1M HCl溶解

↓ α-ﾍﾞﾝｿﾞｲﾝｵｷｼﾑ

↓ $CHCl_3$

有機相

中性子照射

γ線スペクトロメトリー

Table 1

	Mo	(Ref.*)	W	(Ref.*)
JA-1	1.9 ±0.3	(2)	3.4 ±0.3	(3.9)
JB-2	1.1 ±0.2	(1.1)	0.24±0.03	(0.26)
JB-3	1.0 ±0.2	(1.1)	1.0 ±0.2	(0.9)
JGb-1	0.28±0.04	(0.45)	0.60±0.05	(0.81)
JG-1a	0.50±0.05	(0.67)	9.2 ±0.7	
JG-2	0.31±0.02	(0.23)	5.6 ±0.5	
JG-3	0.46±0.04	(0.44)	8.7 ±0.6	

(単位：ppm)

Fig.1

*GEOSTANDARDS NEWSLETTER,13(1989)

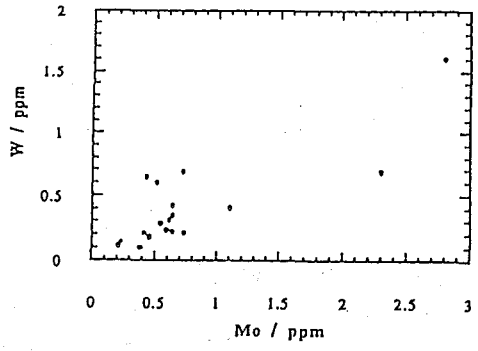


Fig.2

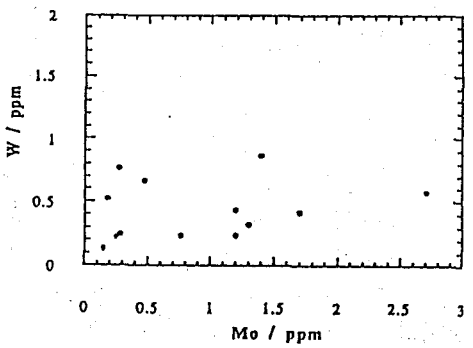


Fig.3

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN IN ROCK BY ACTIVATION ANALYSIS

College of Science and Engineering,Aoyama Gakuin Univ.,

Noboru TAKAGI,Yuko SAITO,Kan KIMURA

2C08　高純度材料表面の中性子放射化分析に用いる包装材の検討

（NTT境界領域研）○米沢洋樹、鹿野弘二、重松俊男

はじめに

中性子放射化分析は、重金属元素に対して感度が高く、バルク試料中や試料表面の極微量元素の定量が可能である。試料表面の極微量元素を正確に定量するためには、試料調製から原子炉照射にいたるまでの汚染を防ぐ必要がある。特に、原子炉照射においては、照射方式により気送管や冷却水に起因する汚染が起り、また、中性子照射による発熱や放射線損傷がこれを増長することから、試料の包装方法が重要である。

包装材として要求される条件は、①不純物を含まないか汚染が少ないこと、②中性子照射による発熱に対する耐性、③放射線損に対する耐性及び④防水性あるいは気密性があることが挙げるられる。これまでに、石英製照射容器を用いて、直径１５ｃｍのシリコンウエハーを原子炉照射し、表面の不純物密度が定量され、Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Wの汚染量として10^{13}から10^{9} atoms/cm^{2}台であることが報告されている[1)]。しかし、石英容器開封時における汚染の問題も指摘されている[1)]。また、国内における中性子放射化分析を目的とした大型試料の高中性子束照射設備は、未整備の状態である。そこで、短時間照射に汎用される高分子フィルムを包装材として、 10^{10}atoms/cm^{2}以下の表面不純物の定量の可能性を検討したので報告する。

実験

包装材の候補として、下記にの各種フィルムを用いた

TEF	厚さ	50μm	(4ﾌｯｶｴﾁﾚﾝ)
FEP	厚さ	50μm	(4ﾌｯｶｴﾁﾚﾝ-6ﾌｯｶﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ)
PFA	厚さ	50μm	(4ﾌｯｶｴﾁﾚﾝ-ﾊﾟｰﾌﾛﾛｱﾙｷﾙﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ)
TEDLAR	厚さ	50μm	(ﾌｯｶﾋﾞﾆﾙ樹脂)
HD-PE	厚さ	130μm	(高密度ポリエチレン)
LD-PE	厚さ	100μm	(低密度ポリエチレン)

高分子フィルムを2x5cm程度に切断し、３０分間王水で煮沸後純水で洗浄た。フッ素樹脂は、溶着性に問題があるため、フィルム５～１０枚を、高密度ポリエチレンでシーム封入し、原子炉照射した。照射中のフィルムからの汚染量を評価するため、照射後試料を洗浄し、洗浄液の放射能を測定した。２０分間王水煮沸洗浄し、洗浄液を赤外線ランプで加熱濃縮し、4ccの溶液にし。また、洗浄後のフィルムの放射能も測定した。

原子炉照射は、日本原子力研究所・原子炉、ＪＲＲ－３・気送管及びＪＲＲ－４Ｔパイプで5から40分照射した。 放射能測定は、通常のＧｅ検出器あるいはウエル Ｇｅ検出器及びＭＣＡで測定した。

よねざわ　ひろき、しかの　こうじ、しげまつ　としお

結果

TEFは中性子照射により損傷を受けもろくなるため、放射能測定対象から除いた。洗浄液及びフィルム中の主な金属不純物量を、試料の表面積で除した値を表１、２に示す。Cuの定量では、511 keV ピーク面積から、^{24}Naおよび^{80m}Br-^{80}Brの寄与を差引、^{64}Cuの放射能を計算した。

表１、２より、フッ素樹脂はポリエチレンに比べ、CuおよびMnの量が多く、王水洗浄により溶け出すことがわかる。表２に厚さ１mmのTFEの不純物を合わせて示したが、厚さが大きくなっているにも関わらず、フッ素樹脂フィルムに比べ、Cu、Mnの量が少なくなっている。フッ素樹脂では、製膜時に金属汚染があるものと思われる。

HD-PEとLD-PEでは、Naをのぞき不純物量に余り差異はなく、Cu, Mnで10^{10}atoms/cm^{2}台である。原子炉照射では耐熱性が求められるため、HD-PEがより適当と考えられる。Naの分析では、他の包装材および洗浄方法の検討が必要である。

王水煮沸洗浄は、原子炉内での汚染を考えると過酷な条件であり、実際の汚染量はさらに少ないと予測される。また、フィルムの洗浄は通常の実験室で行ったが、クリーンルーム内での洗浄では、さらに不純物量が低下するものと思われる。従って、HD-PEを包装材として用いることにより、Cu、およびMnの照射中の汚染量を10^{10} atoms/cm^{2}以下にできるものと考えられる。

表１　洗浄液中の不純物

	Na	Cu	Zn	Mn
FEP	9700	220	540	210
PFA	420	760	64	30
TEDLAR	6400	170	59	88
HD-PE	720	7	450	14
LD-PE	480	5	220	10

(x10^{10} atoms/cm^2)

表２　フィルム中の不純物

	Na	Cu	Zn	Mn
FEP	660	1300	<1100	300
PFA	930	20000	<4700	380
TEDLAR	38000	3700	<1600	140
HD-PE	16600	< 3	< 190	3
LD-PE	910	17	120	8
TFE-板	3047	36	< 560	130

(x10^{10} atoms/cm^2)

1) M. L. VERHEIJKE, et al. J. Radioanl. Nucl. Chem, 131 (1989) 197

COVERING MATERIALS FOR DETERMINATION OF SURFACE IMPURITIES OF HIGHLY PURIFIED MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Hiroki YONEZAWA, Koji SHIKANO, Toshio SHIGEMATSU,
NTT Interdeciplinary Research Laboratories

2C09 ICP 発光分析法を回収率測定法とする放射化学的中性子放射化分析法による岩石、水中のランタノイドの定量

（原研東海、放照協*） ○米沢 仲四郎、黒沢 達也*、星 三千男

1 はじめに

地層中のランタノイドの移行挙動から、天然中に存在しないアクチノイドの移行挙動を類推する、ナチュラルアナログ研究を行うため、放射化学的中性子放射化分析法（RNAA）による地質試料中のランタノイドの定量法の検討を行った。一般に RNAA においては、定量核種の回収率が最大の誤差要因となり、これを小さくするために測定核種の定量的な回収、もしくは回収率補正が必要となる。ランタノイドの RNAA の場合、数多くのランタノイドを定量的に回収することが困難であるため、再放射化法等により回収率測定が行われることが多いが、操作性及び正確さ等の点で問題がある。RNAA の回収率測定法に、近年 NAA と競合する分析法として盛んに利用されるようになった ICP-AES を使用することにより、操作性の点で改善されるばかりでなく回収率補正がより正確になり、RNAA の正確さが一層改善されることになる。演者らは昨年の放射化学討論会[1]に引きつづき、ICP-AES を回収率測定法としたランタノイドの RNAA の検討を行ったので結果を報告する。

2 分析方法

岩石試料をランタノイド及びウラン比較標準試料とともに原子炉（JRR-4 0.5～6 h）照射し、3 日間冷却後、ランタノイド担体及び ^{237}Np トレーサー溶液を試料に一定量添加し、融解法により分解する。陽イオン交換及び液液抽出分離法によりランタノイドと $^{237,239}Np$ とに属分離後、Ge 検出器を用いるγ線スペクトロメトリーによりランタノイド核種と $^{237,239}Np$ を定量し、ICP-AES（島津製作所 ICP-2000）によりランタノイドの回収率を求める。ランタノイド核種の放射能を、ICP-AES で求めた回収率で補正し、更に、$^{237,239}Np$ の放射能から求めたウラン含量と、ウランの比較標準試料中のランタノイド核種の放射能から求めたウランの核分裂によるランタノイド核種の生成分を補正し、試料中のランタノイド含量を求める。水試料の場合は、試料（1 l、pH ≦ 1）に ^{46}Sc と Al^{3+} を加え、水酸化アルミニウムにより共沈分離し、^{46}Sc の放射能からランタノイドの回収率を測定後、照射し、岩石と同様に分析する。

3 結果及び考察

放射化学分離：多量の ^{46}Sc 等の放射性核種を含む照射試料からのランタノイド等の分離は、陽イオン交換分離法により行った。試料の 2 M 塩酸溶液を陽イオン交換樹脂カラム（AG 50W-X8 200～400 メッシュ、 8 mmφ×100 mm）に通すと、初め 2 M 塩酸 50 ml により ^{24}Na、^{59}Fe、^{60}Co 等が溶出し、つづいて 1 M 硫酸 50 ml により ^{46}Sc、$^{237,239}Np$ が溶出し、最後に 5 M 塩酸 50 ml によりランタノイドが溶出する。1 M 硫酸フラクション中の $^{237,239}Np$ は、TTA 液液抽出法により ^{46}Sc から分離した。

ICP-AES による回収率測定：ICP-AES による定量元素としては、分析感度、相互干渉、試料中の含量、及び原子番号等を考慮し、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Ho、Yb、Lu、Tm を

よねざわ ちゅうしろう、くろさわ たつや、ほし みちお

選び、定量の検討を行った。定量元素間の相互干渉の測定により、できるだけ相互干渉の少ない混合組成を求め、分析感度及び試料中の含量等を考慮してランタノイド担体溶液の濃度を決めた。ICP-AES によるランタノイドの回収率測定に於ける分析条件、元素間の干渉、及び定量精度を Table 1 に示す。

Table 1 ICP-AES による ﾗﾝﾀﾉｲﾄﾞ の分析

元素	測定波長 nm	濃度 μg/ml	相互干渉 %	測定精度 %
La	398.85	7.35	< 0.51	0.79
Ce	413.75	15.8	< 0.72	1.1
Nd	430.36	10.1	< 0.39	0.55
Sm	359.26	5.09	< 7.9	0.36
Eu	381.97	2.87	< 1.3	0.36
Tb	367.64	11.6	< 0.97	0.32
Ho	345.60	2.84	< 1.9	0.56
Yb	328.94	0.469	< 1.3	0.51
Lu	291.14	0.781	< 2.1	0.33
Tm	313.1	1.02	< 6.0	0.66

核分裂起源ランタノイド核種の補正：ナチュラルアナログ研究は、ウラン鉱脈を使用して行われることから試料中には高濃度のウランを含むものがある。このため試料と同時に照射し、試料と同様にして求めたウラン標準試料中のランタノイド核種の放射能を求め、ウランの核分裂による生成分を補正した。

岩石標準試料の分析：本分析法の正確さを確認するため、岩石標準試料（GSJ JB-1、JG-1）の分析を行い、他の NAA の平均値[2]との比較を行った。結果を Fig. 1 に示す。図中には他の NAA の平均値に対する本法の分析値を○印で示すとともに、NAA の平均値の標準偏差値も示した。本法による分析値は他の方法による値と良い一致を示した。

水試料の分析：水試料は、^{46}Sc をトレーサーとする水酸化アルミニウム共沈法により分離濃縮後、照射し、岩石と同様にして分析を行った。水試料分析における空試験値は、試料中の含量に比べ十分低いものであった。本法により久慈川水等の分析を行った。

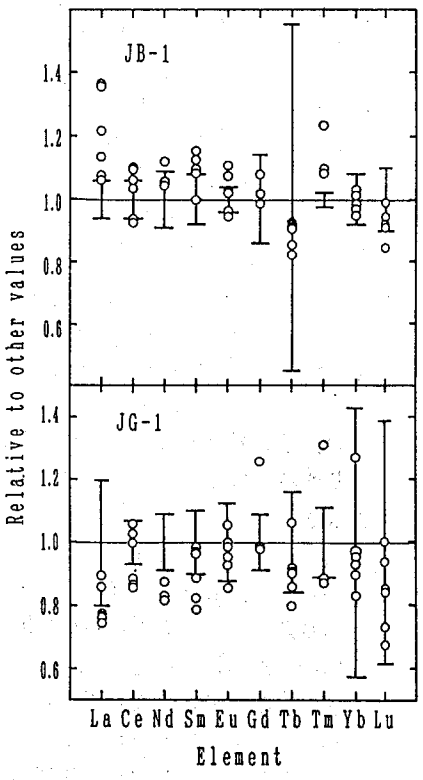


Fig.1 岩石標準試料の分析結果の比較

文献

1) 米沢、星：第34回放射化学討論会講演要旨集、p.88 (1990).
2) M.Ebihara et al.: Anal.Sci.,1,209 (1985).

RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF LANTHANIDES IN ROCKS AND WATER BY USING ICP-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY AS A CHEMICAL YIELD MEASUREMENT METHOD

Chushiro YONEZAWA, Tatsuya KUROSAWA*, Michio HOSHI, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute, *Irradiation Development Association

2C10　原子炉速中性子を用いる放射化分析による岩石中のケイ素の定量

（立教大原研）○戸村健児，奥水達司

Ⅰ　まえがき

放射化分析は地球科学の研究に最も貢献している分析手段の一つである。現在，機器中性子放射化分析と放射化学的中性子放射化分析で広範囲の地球化学試料の主成分及び微量成分元素のほとんどが定量可能である。ケイ素は地球上で酸素に次いで存在量が多く，岩石・鉱物学の研究においてその定量は不可欠の課題である。しかるに，原子炉中性子放射化分析ではほとんど定量されたことがない。

われわれは原子炉速中性子で^{29}Siからｎ,ｐ反応により生成する 6.6分の^{29}Alから放出される1273.3 keVのγ線をGe検出器で計数することにより非破壊的にケイ酸塩岩石中のケイ素がかなりの正確さで分析できることを見出した。

Ⅱ　実験

（1）^{29}Alの半減期の測定

^{29}Alの半減期としてデータブック等に採用されている値の多くは 6.6分となっており，文献値にもかなりの変動がある。放射化分析において^{29}Alのような短半減期の核種を使用するときは減衰補正を正確に行うためには有効数字３桁の半減期を用いる必要がある。

約0.1gの高純度のケイ素片をカドミウムの筒に入れ，立教大原研の100 kW TRIGAⅡ型原子炉のF照射孔で５分間照射し，30秒間づつLIVE TIME モードで約20回Ge検出器で計数を繰り返す。^{29}Alの1273.3 keVの付近には半減期 2.2分の^{28}Alの1778.9 keVγ線のシングルエスケープピークが現れるので，正味の計数値を計算するためのバックグランド補正にはこの領域を避ける必要がある。照射後15分以内に測定したデータも使用しなかった。

基準時刻の放射能をA_0，壊変定数をλとすれば時刻 tにおける放射能 A_t は次式のようになる。

$$A_t = A_0 \exp(-\lambda t), \quad \ln(A_t) = \ln(A_0) - \lambda t$$

従って，指数回帰計算によりλを求めて半減期を計算した。相関係数0.998 以上の11個の半減期のデータを平均した結果，^{29}Al の半減期の値は6.63±0.08分となったので6.63分を用いて減衰補正を行った。

（2）放射化分析による標準岩石中のケイ素の定量

約 0.1ｇ の岩石試料２個と標準試料（金属ケイ素片）を１㎜厚のCd筒に入れ，５分間F孔で照射し，照射後15分経過したらLIVE TIME モードで５分間づつ，検出器の窓から３ｃｍの距離で岩石－岩石－標準試料の順に計数を行う。

CLOCK TIMEモードで計数中央時刻を求め，^{29}Al の半減期6.63分を用いて減衰の補正を行い

とむらけんじ，こしみずさとし

照射後20分の計数値に換算する。半減期測定の場合と同様に^{28}Alの1778.9 keVγ線のシングルエスケープピークの妨害を避けて^{29}Alの1273.3 keVの正味の計数を求め，標準との比較によりケイ素の含有量を求める。
本法で得られた標準岩石中のＳｉＯ$_2$含有量(%) を以下に示す。

ＵＳＧＳ　Ｇ－２
71.71　67.55　65.64　64.16　72.27　72.92　　平均値及び精度69.04 ±3.75 (5.4%)
正確度(69.04－69.19)/69.19＝－0.22%

ＵＳＧＳ　ＧＳＰ－１
61.28　67.33　66.30　67.53　　平均値及び精度65.61 ±2.94 (4.5%)
正確度(65.61－67.27)/67.27＝－2.5%

地質調査所　ＪＧ－１
69.77　67.48　74.84　71.29　　平均値及び精度70.85 ±3.09 (4.4%)
正確度(70.85－72.30)/72.30＝－1.4%

地質調査所　ＪＢ－１
54.76　47.71　51.36　47.63　　平均値及び精度50.37 ±3.41 (6.8%)
正確度(50.37－52.17)/52.17＝－3.5%

（３）ケイ酸塩岩石以外の試料への応用
植物試料としてＮＢＳのオーチャードリーブスについて本法を準用してケイ素の定量を試みた。試料の採取量を0.25 gとし，照射後10分よりGe検出器の窓に密着して計数を行った。得られたケイ素濃度は0.21 , 0.16 % であり，ケイ酸塩岩石以外の試料にも適用できるものと思われる。
（４）定量下限
オーチャードリーブスと同じ化学組成の試料0.25 gをＦ孔で５分照射し，１０分放置後５分間計数を行った場合の定量下限値を^{29}Alの1273.3 keVのピーク付近のバックグランド値の統計変動の３倍として計算すると540 ppm , 140 μg Siとなる。

Ⅲ　考察
^{29}Alは原子炉では^{29}Si以外の安定核種から生成する可能性は全くなく，妨害核反応を考慮する必要はない。熱外中性子放射化分析による ^{239}U を用いるウランの定量の際，ケイ素を同時に定量することも可能である。1 時間に 6個の試料の分析が可能である。。ケイ酸塩岩石以外に植物乾燥試料，動物灰化試料に本法が適用可能である。

DETERMINATION OF Si IN ROCKS BY AN ACTIVATON ANALYSIS USING PILE FAST NEUTRONS
Kenji TOMURA, Satoshi KOSHIMIZU , Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

2C11　熱外中性子放射化分析法による水田土壌中のウランの垂直分布

(東工大総合理工・立教大原研*)○立川博一　小林孝彰　鶴見実
松尾基之　上野広行　戸村健児*

1．はじめに　リン酸肥料にはリン鉱石由来のウランが含まれているので、化学肥料を使用することは、結果としてウランを田畑に加えていることになる。そこで、畑に比べて化学肥料の使用量が多い水田について熱外中性子放射化分析法を用いて深さ別にウランを定量し、バックグラウンド値ならびに化学肥料由来のウランが残留するかどうかについて検討した。

2．実験

2．1　試料　土壌試料は横浜市緑区長津田町から採取した。採取3ヶ所の水田土壌の特徴を表1に示す。各水田で地下水位付近まで深さ別に試料を採取し、室温で2週間かけて風乾した。比較のために森林土壌、関東ロームも採取した。

2．2　分析　ウランの定量は熱外中性子を試料に照射し、$^{238}U(n,\gamma)^{239}U$反応で生成する^{239}Uの74.7keVのγ線をpure-Ge-LEPSで計測する方法を採った。この方法は複雑な組成をもつ土壌中のウランを非破壊かつ迅速に定量するのに適している。各土壌試料は200mgから400mgを精秤しポリエチレン袋に封入した。標準試料はウランを含んだ溶液をろ紙に滴下し、乾燥させポリエチレン袋に封入したものを用いた。これらの試料を厚さ1mm、内径2cm、高さ3cmのカドミウム缶に入れ、立教大学原研のTRIGA MarkII炉RSRで10分間、またはF21孔で5分間照射した。

アルミニウムとリンの定量は土壌試料約100mgをHF-HNO_3-$HClO_4$溶液を用いて密封テフロン容器中で140℃、4hで分解し、これを適当な濃度に希釈してアルミニウムについては原子吸光法により、リンについてはモリブデンブルー法により行った。

3．　結果と考察　水田Aの土壌、関東ローム、森林土壌のウラン、アルミニウム、リンの濃度を表2に示す。水田の深さ5cmでウランは最大値2.67ppm を示し、水田深部と森林土壌のウランは約0.5ppm 、関東ロームでは約0.8ppm となり、関東ロームの母材と考えられる玄武岩中のウランの平均値(約0.4ppm)に近かった。土壌への人為的付与がないと考えられ土壌中移動しにくいアルミニウムを基準に比をとり、ウランとリンの土壌への付与と土壌中の移動を比較した。図1にU/Al_2O_3、P_2O_5/Al_2O_3比の垂直分布を示す。表層部に客土のある水田Bに着目すると、客土表層と昔の表層(現在45cm付近)にウランもリンも残留しており

表1．水田の特徴

水田	採取した深さ(cm)	化学肥料の使用	休耕期間	客土
水田A	0 ～ 90	戦後から	2年	なし
水田B	0 ～ 125	戦後から	1年	0 ～ 約40cm　10年間使用
水田C	0 ～ 60	不詳	半年	なし

たちかわひろかず、こばやしたかあき、つるみまこと
まつおもとゆき、うえのひろゆき、とむらけんじ

肥料由来のウランが水田表層に残留したまま移動しにくいことが示唆された。

水田CではU/Al_2O_3もP_2O_5/Al_2O_3も一定の値であるが、これは水田Cに肥料由来のウランとリンがほとんどないこと、水田Cの土質が水田A、Bの土質と違っていることを示している。

水田Bの下層土ではP_2O_5/Al_2O_3比が最大値を与える深さ45cmから深くなるにつれてなだらかに比が減少し、深さ100cmでバックグラウンド値（水田Aのバックグラウンド値と等しいと仮定）とほぼ等しくなった。U/Al_2O_3比が最大値を示す深さも45cmであったが、バックグラウンドに達する深さは60cmであった。これは水田Bの深さ45cmから深いところでは還元状態になり鉄などが溶脱されるために鉄と結合している肥料由来のリンがウランより動きやすくなっていることが原因であろう。

表2．定量結果の一部

試料	U (ppm)	Al_2O_3 (%)	P_2O_5 (%)
水田A			
(深さcm)			
0	2.17	15.6	0.757
5	2.67	16.4	0.917
10	2.32	15.9	0.941
15	2.14	15.5	0.899
20	0.738	15.8	0.525
25	0.555	16.9	0.396
30	0.486	16.3	0.345
35	0.466	16.5	0.308
40	0.492	14.8	0.274
50	0.446	17.4	0.306
60	0.496	18.0	0.328
森林土壌			
(深さcm)			
10	0.453	16.5	0.268
30	0.527	16.2	0.255
関東ローム			
No 1	0.760	22.3	0.180
No 2	0.764	23.3	0.115
No 3	1.04	20.2	0.124
No 4	0.724	22.4	0.157

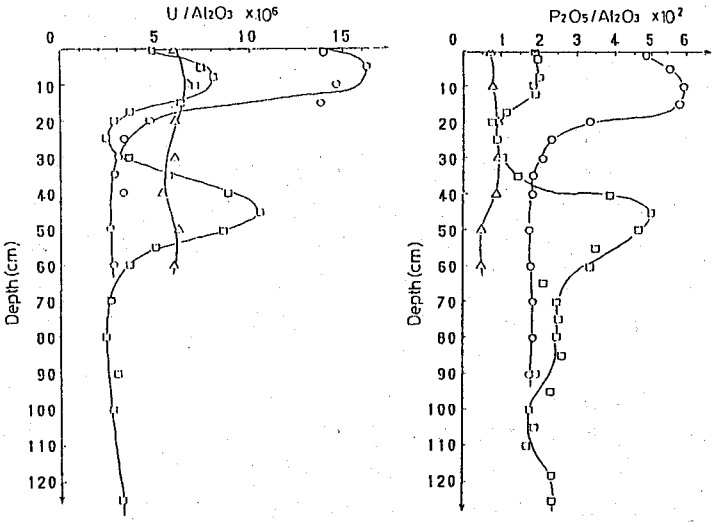


図1．水田土壌中のU/Al_2O_3（左）とP_2O_5/Al_2O_3（右）の垂直分布

水田A：○　水田B：□　水田C：△

DEPTH PROFILE OF URANIUM IN PADDY SOIL DETERMINED BY EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Hirokazu TACHIKAWA, Takaaki KOBAYASHI, Makoto TSURUMI, Motoyuki MATSUO, Hiroyuki UENO, The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology
Kenji TOMURA, Rikkyo Institute for Atomic Energy

2C12　栃木県那須温泉における元素の挙動

（青山学院大・理工）　○林　圭子・斎藤　裕子・木村　幹

【 はじめに 】

天然水中に存在する元素の挙動は、岩石を構成する元素がどのように水圏に溶出し水圏中で移行蓄積していくかという、地球上における物質循環に関する理解を深める為に有用である。本研究では、天然水の中でも、高温高圧で人為的汚染を受けにくい温泉水における元素を粒径別に定量し、その粒径分布状態から、各元素の存在状態を明らかにしていくことを目的としている。また、現在、温泉における含有量及び存在状態についての報告がほとんどなされていない、親石元素で周期表４Ａ族に属するＺｒ及びＨｆについても着目し、検討した。

試料は、栃木県那須郡の大丸温泉及び北温泉の２地点で採取した。両温泉は、那須岳の東麓に位置し、東西方向に１ｋｍ離れている。その付近の地質は安山岩質で、泉質は単純温泉であり、自然湧出しており、量も豊富である。さらに、これらの温泉は、源泉の近くで採取できる。

【 実験方法 】

試料中の主要、及び一部微量成分の陽イオンは、原子吸光光度法、またはＩＣＰ発光分光分析法により、陰イオンは、吸光光度法により含有量を求めた。また、Ｆｉｇ．１に示すように、試料を粒径別に分け、それぞれを非破壊放射化分析法によって定量した。Ｈｆについては、非破壊法では定量困難であるため、放射化後分離法を用い、さらにその後、吸光光度法を用いてＺｒ＋Ｈｆの含有量を求め各元素の定量を行った。

【 結果 】

採取場所で測定した両温泉のｐＨ、温度及びＥｈは、大丸はｐＨ６．９、７２．７℃、＋１１５ｍＶ、北はｐＨ６．３、５２．７℃、－９６ｍＶ（平均）で、大丸はＮａ、Ｃａ＋SO_4、HCO_3タイプ、北はＮａ、Ｃａ＋HCO_3タイプである。非破壊放射化分析法による粒径別に分けた元素の存在状態は、両温泉とも、Ｎａ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｂａについては完全なイオン状態、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｓｂは、ほぼ溶存状態であることがわかった。Ｆｅは、微量にしか存在していない大丸では、ほとんど溶存しているが、多く存在している北では、懸濁物質である割合が高い。吸光光度法によれば、ほとんどがFe^{2+}であった。また、濾過した時のフィルター上の物質の色と湧出口付近の沈殿物の色が赤褐色であったことから 、地下深部の還元的環境下において、北温泉水中のＦｅはFe^{2+}として存在し、湧出とともに速やかに酸化され、ほとんどが$Fe(OH)_3$として沈殿すると考えられる。ＺｒとＨｆについては、Ｆｉｇ．１の粒径分別の結果をＴａｂｌｅ　１に示す。

はやし　けいこ、さいとう　ゆうこ、きむら　かん

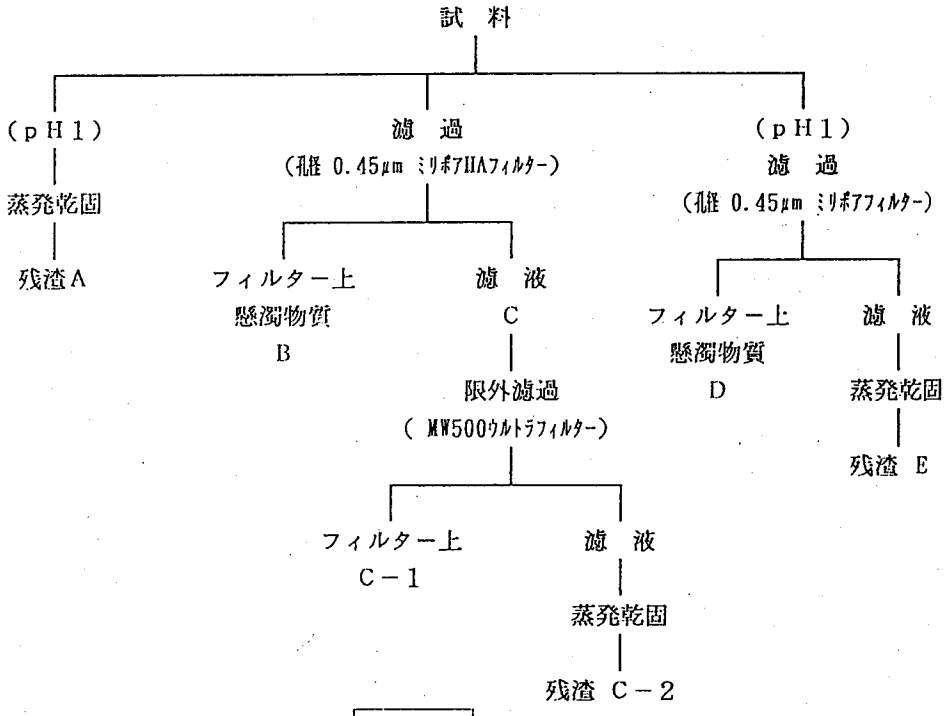


Fig. 1

Table 1 粒径分別による試料中のZr、Hfの含有量

		Zr (μg／kg)	Hf (ng／kg)
大丸	A	0.5 ± 0.2	10.3 ± 0.8
	B	0.1 ± 0.1	3.1 ± 0.3
	C	0.4 ± 0.2	6.6 ± 0.5
	D	0.2 ± 0.2	3.9 ± 0.1
	E	0.3 ± 0.2	6.4 ± 0.4
北	A	1.0 ± 0.2	3 ± 1
	B	0.5 ± 0.2	1.3 ± 0.5
	C	0.6 ± 0.3	2.9 ± 0.9
	D	0.3 ± 0.2	1.2 ± 0.5
	E	0.7 ± 0.3	2 ± 1

BEHAVIOUR OF ELEMENTS IN NASU HOT SPRINGS, TOCHIGI PREFECTURE

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University
Keiko HAYASHI, Yuko SAITO, Kan KIMURA

2C13 対馬の古墳出土硬質土器の産地

（奈教大、京大原子炉）　三辻利一、野中俊宏、中野幸広

はじめに　　土器の産地推定の研究には多数の試料の分析が必要であるので、普通、蛍光X線分析法が使用される。蛍光X線分析で有効因子はK，Ca，Rb，Srである。これら4因子で母集団の相互識別ができない場合に、放射化分析によるScやLaなどの希土類元素が活用される。

5～6世紀代の倭の五王が畿内を中心に日本を支配した時期の、古墳から形式的には朝鮮半島産とみまちがえる硬質土器（これを陶質土器という）がしばしば出土する。とくに、大阪府南部から和歌山市にかけての地域にある古墳から大量に出土する。これらの土器が本当に陶質土器なのか、それとも、国産の須恵器であるのかが考古学では問題となる。最近、大庭寺遺跡で古い須恵器の窯が発見され、これまでの蛍光X　　線分析のデータから予想されたように、古墳から出土する硬質土器のほとんどは大阪陶邑産の須恵器である可能性がたかまった。

朝鮮半島にもっとも近い対馬の島内にも多数の遺跡がある。これらの遺跡から出土した硬質土器が国産の須恵器なのか、それとも、朝鮮半島産の陶質土器なのかは大変興味ある問題である。今回は天理市教育委員会の泉　武技師が対馬の博物館から借用した遺跡出土の硬質土器を蛍光X線および放射化分析した結果について報告する。

試料および分析法

分析対象となった島内の遺跡は下記のとうりである。

1）コウノざい遺跡　2）下ガヤノキ遺跡、3）チゴノハナ遺跡、4）スス浦崎遺跡、5）見口寺浦崎遺跡、6）赤崎遺跡、7）玉調海岸、8）大船越対馬遺跡、9）海岸遺跡、10）剣島遺跡、11）佐護白岳遺跡、12）島山遺跡、13）万人塚遺跡

これらの試料は表面を研磨したのち、タングステンカーバイド製乳鉢の中で100－200メッシュ程度に粉砕された。粉末試料の一部は蛍光x線分析された。

みつじとしかず　のなかとしひろ　なかのゆきひろ

他の一部は京大原子炉のＰＮ－２で１時間照射し、約１週間冷却したのち、Ｓｃ，Ｌａなどを測定した。

結果

対象試料として朝鮮半島内の窯として伽耶の内谷洞窯群を、また、日本国内の窯群として大阪陶邑窯群が選択された。両群の２群間判別分析の結果は図１にしめす。また、対馬の試料のこれら２群間判別分析の結果は図２にしめされている。内谷洞窯群に対応するのは５点にすぎない。これに対して、大阪陶邑窯群に対応したのは２３点もあった。やはり、対馬の遺跡にも大阪陶邑産の須恵器がかなり検出された。他方、朝鮮半島産の陶質土器はそれほど多くは検出されなかった。ただ、３０点をこえる試料が産地不明であったので、放射化分析も試みた。その結果についても報告する。

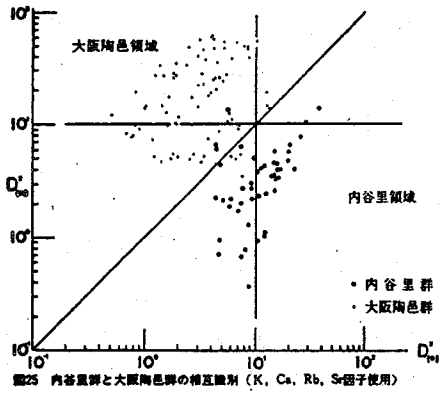
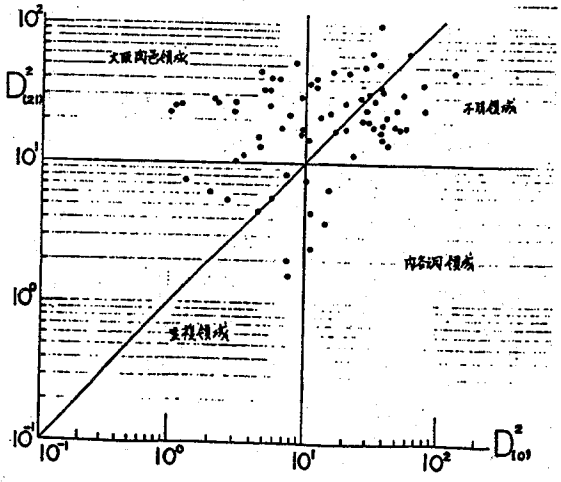


図25 内谷里群と大阪陶邑群の相互識別（K, Ca, Rb, Sr因子使用）



Sourcing of Stone Ware Excavated from Ancient Tomb Sites in Tsushima Island

Toshikazu MITSUJI, Toshihiro NONAKA (Nara University of Education)
Yukihiro NAKANO (Kyoto University Reactor Institute)

2C14　平安時代のガラスの放射化分析

（慶大文、東大理*）○富沢　威、半澤有希子*、薬袋佳孝*、富永　健*

1．はじめに

文化財試料の分析では、貴重であるなどの理由で微少量での分析が行われる。検出感度が高い放射化分析法は、多元素同時定量が化学分離なしで可能である点で、文化財試料の材質分析では有力な手法となる。

人工的に合成されるガラス材の組成や着色剤に関する知見は、わが国のガラス製造技術の変遷の歴史やガラス原材料を解明するのに重要な指標になるものと思われる。とりわけ平安時代のガラスの分析例は少なくて、十分な知見があるとは言えない現状である。本報では、中性子放射化分析や蛍光X線分析、X線マイクロアナライザー、X線回折を応用して、平安時代の遺構で出土したガラス製品の分析を行い、化学組成や着色剤、並びに風化生成物について検討した。また、わが国のガラスの製造技術の変遷を知ることを目的として、色や製造年代が異なると元素濃度がどのように異なるかを検討した。

2．実験

(1) 分析試料

奈良県吉野郡天川村大峯山寺本堂の解体時に出土した平安時代に属するガラスである。製品は、経軸の飾りや容器の破片、およびトンボ玉などである。ガラスの色は、青色、緑色、赤色、無色と多様である。また、風化が進んだ白色の風化生成物で表面を覆われたガラスも幾つかみられ、これらについてはガラス本体と風化生成物とを分析対象とした。

(2)中性子放射化分析

試料をポリエチレン袋に封入して照射に供した。中性子の照射は、立教大学原子力研究所の照射孔を用いた。短寿命核種は、気送管（熱中性子束：1.5×10^{12} n・cm^{-2}・sec^{-1}）で30秒間照射、6分30秒冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャネル波高分析器により5分間γ線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、RSR孔（熱中性子束：5.5×10^{11} n・cm^{-2}・sec^{-1}）で16時間照射、7日間冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャネル波高分析器で3000秒間γ線スペクトルを測定し、1ケ月冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャネル波高分析器で20000秒間γ線スペクトルの測定を行った。短寿命核種、長寿命核種の定量には、NBSのガラス標準試料No.89やNo.621、工業技術院地質調査所で調製した岩石標準試料のJB-1やJG-1および米国地質調査所のG-2などを標準に用いた。

3．結果と考察

ここでは、中性子放射化分析や蛍光X線分析、X線マイクロアナライザー、X線回折で得られた結果を用いて、ガラスと風化物の化学組成について検討する。分析により得られ

とみざわたけし、はんざわゆきこ、みないよしたか、とみながたけし

たガラスの組成は、色や風化状態の相違により元素濃度に差異が認められた。その結果を要約すると、次のようになる。

(1) ガラスの化学組成

古代のガラスは、製造された時代により化学組成が異なることが知られている。これは、原料や製造技術の違いが化学組成に反映されることによるものと考えられている。ガラスの化学組成は、主成分の違いに基づいて、アルカリ石灰ガラスと鉛ガラスの２種類に大別されている。分析した平安時代のガラスは、すべて鉛ガラスであった。赤色のガラス玉１例だけがNa_2O（17.41%）に富むガラスであり、他の試料は、K_2O（およそ15%前後）の含有率がNa_2O（1%以下）よりも高い、いわゆるカリ鉛ガラスであった。一連の青色または緑色のガラスはCuやFeに富んでおり、これらは着色剤として用いられたものと推察される。特に、同一試料の風化していない部分の無色と青色のガラスの元素濃度を比較すると、概して類似した組成を示すが、青色の部分ではCuとFeに富むという際だった違いを示している。また一部には、Sb（2600ppm）に富むガラスもある。

(2)ガラスの風化

同一試料の風化部分と風化していない部分の元素含有量を比較すると、風化試料は主成分ではAl、Caに富みKに乏しい傾向が認められ、微量元素についてはAs、Cr、Hf、Sc、Vや、希土類元素に富む傾向が認められる。

風化生成物を同定することを目的としてX線回折を行った。古代ガラスの風化生成物中からPbの燐酸塩や炭酸塩、硫酸塩が同定されたとする報告があるが、今回の分析では図１に示すように$PbSO_4$や$CaCO_3$と思われるピークが検出されている。埋蔵環境中で鉛ガラスから一旦浸出したPbやCaが再びガラス表面に吸着し、水分を含んだSO_2やCO_2などのガスと反応して硫酸塩や炭酸塩を生ずるものと言われている。大峯山寺付近の埋蔵環境が石灰質土壌であるのでPbの炭酸塩が生じている可能性も考えられたが、これは検出されなかった。

文化財試料の保存という観点ではガラスの風化は重要な検討課題である。大峯山寺本堂跡出土の鉛ガラスの風化が著しいが、石灰質土壌中の埋蔵環境はpHが小さく、こうしたことが試料の風化を一層促進させた原因の一つであると考えられる。

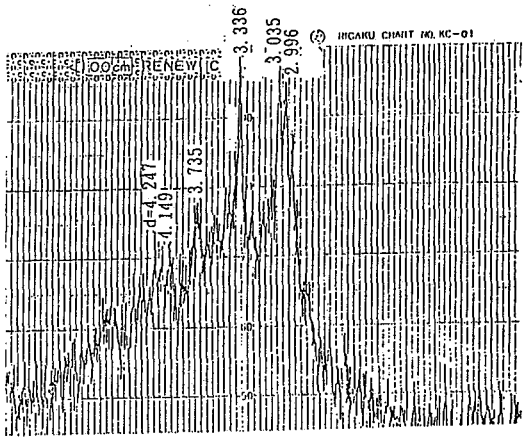


図１　X線回折スペクトル

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF JAPANEASE ANCIENT GLASSES

Takeshi TOMIZAWA,Faculty of Literature,Keio University
Yukiko HANZAWA,Yositaka MINAI,Takeshi TOMINAGA,Faculty of Science,University of Tokyo

2P01　減圧加熱法によるマルチトレーサーの分離

（理研）○岩本正子、小林義男、A.N.Garg＊、陳紹勇＊＊
安部静子、大久保嘉高、矢野倉実、安部文敏

【序】前回の放射化学討論会では、重イオン照射したAuターゲットを減圧加熱することにより、Au箔中に生成したRIを分離できることがわかり、この方法の有用性についての見通しを報告した。[1]　今回はターゲットとしてCu、Ag、Auを照射し、同様の方法で分離を試みた。更に、スペクトルの解析について、核種の同定のプログラミング化もほぼ完成しデーター処理の能率化を図った。

【実験】照射は理研のリングサイクロトロンのＥ３室に設置してある落送管式ＲＩ製造用照射装置を使用した。使用したターゲット及び照射条件は、表１の通りである。

表１．照射条件

ターゲット	厚さ (μm)	ビーム	エネルギー (MeV/nucleon)	強度 (nA)	照射時間 (hours)
Cu	100	N-14	135	≒ 70	3.5
Ag	100	C-12	135	≒ 30	5
Au	100	N-14	135	≒ 30	7.5

図１は、使用した減圧加熱分離装置の概略図である。重イオン照射したターゲットを石英管に入れ、ロータリーポンプで数Ｐａ程度に減圧しながら電気炉で加熱した。加熱温度はターゲットの融点より少し高い温度にし、熔融状態で約１時間保った。その間に追い出されたRIは、コールドトラップや石英管の管壁に付着した。付着したRIは、酸溶液で洗い流すことにより、無塩、無担体のマルチトレーサー溶液となる。これをＧｅ検出器でγ線測定し、得られたスペクトルをM780コンピューターを用いて解析し、核種を同定した。

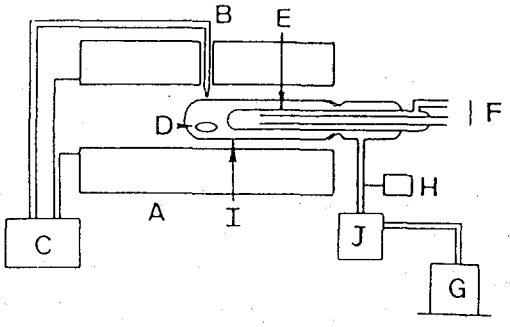


図１．減圧加熱分離装置
A:電気炉、B:熱電対、C:温度調節器
D:照射済ﾀｰｹﾞｯﾄ箔、E:ｺｰﾙﾄﾞﾌｨﾝｶﾞｰ
F:冷却水、G:ﾛｰﾀﾘｰﾎﾟﾝﾌﾟ、H:ﾋﾞﾗﾆｹﾞｰｼﾞ
I:石英管、J:活性炭ﾄﾗｯﾌﾟ

【結果と考察】　Cu、Ag、Auの、照射後それぞれ21時間、10日、13日のγ線スペクトルを図２-a)、図３-a)、図４-a）に示す。照射によ

＊ナグプール大学（インド）　＊＊中国科学院南海海洋研究所（中国）
いわもとまさこ、こばやしよしお、A.N.ガルク、ちんしょうゆう、あんべしずこ、
おおくぼよしたか、やのくらみのる、あんべふみとし

り生成されるRIは、ターゲットの種類、入射ビームの種類とエネルギー、照射時間によって異なるが、いずれの場合にもターゲットの質量数近くから広い範囲に亘っている。このように質量数分布に幅をもって核種が生成しているということは、高いエネルギーの重イオンの破砕反応によるものであることを示している。ターゲットである金属箔内に生成したRIの大部分は、箔を加熱融解すると追い出されて、近くの温度の低い場所（コールドフィンガーや石英管壁等）に再び付着するが、それは0.1Mの塩酸溶液で殆ど洗い流すことができた。そのようにして得たRIを含む塩酸溶液のγ線スペクトルを図２-b)、図３-b)、図４-b）に示す。RI排出防止のために挿入した活性炭には、放射能は殆ど認められず、ごく少量のBrとXeがトラップされていた。加熱条件としては、いろいろ試みた結果その融点より少し高い温度で約１時間保つのが一番効率良くRIを追い出すことができることがわかった。温度が高過ぎると石英管が軟化し、出てきたRIが石英管内部にもぐり込んでしまうことがある。管壁に付着したRIを全部洗い流すためには、なるべく高温(～100 ℃)の0.1MのHCl 溶液が最適である。マルチトレーサーとして得られた稀塩酸溶液中に認められた元素は、Cu箔からV、Mn、Co、Cu、Zn、 Ag箔からSc、V、Mn、Cu、Ga、As、Se、Sr、Y、Zr、Tc、Ru、 AU箔からY、Cs、Eu、Gd、Hf、Ptである。

減圧加熱分離法は、分析化学的方法のように熟練した技術を必要とせずごく簡単な装置で比較的短時間ですむので、非常に有用である。ただこの方法では、一部の元素の取り出しにはまだ成功していない。今後、真空度の改善等によって適用範囲を広げていく予定である。

1)第24回放射化学討論会　2A14(1990)

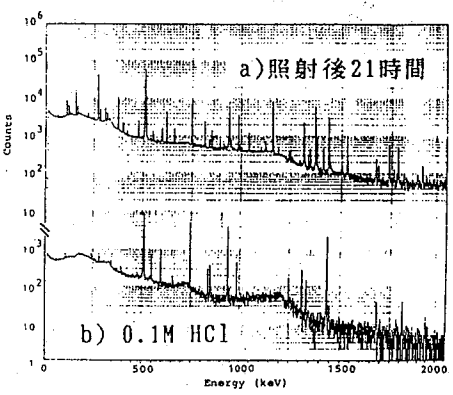


図２．Ｃｕのγ線スペクトル

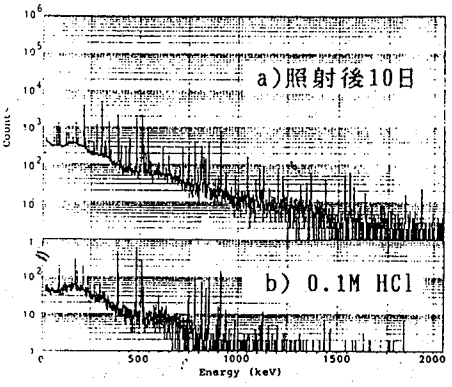


図３．Ａｇのγ線スペクトル

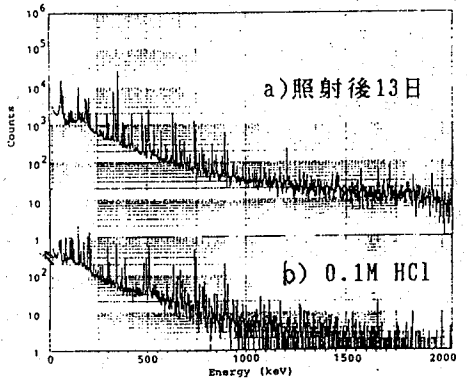


図４．Ａｕのγ線スペクトル

SEPERATION OF MULTITRACER BY HEATING UNDER RECUCED PRESSURE

Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI, A.N.Garg, Shaoyong CHEN, Sizuko AMBE,
Yoshitaka OHKUBO, Minoru YANOKURA, Fumitoshi AMBE

2P02

^{139}La(p,n) 反応による^{139}Ce の製造

（原研）出雲三四六、○重田典子、橋本和幸、小林勝利、
初川雄一、松岡弘充、関根俊明

はじめに

^{139}Ce（半減期 137.2 d）は，165.9 keV のγ線を放出し，主に環境試料分析における放射能標準容積線源として Ge(Li) 半導体検出器校正に利用されている。^{139}Ce の製造については，金属ランタンをターゲットとして，^{139}La(d,2n)^{139}Ce，^{139}La(p,n)^{139}Ce などの核反応[1,2]による製造の報告がある。^{139}Ce の製造技術の開発にあたり，本研究ではターゲットとして金属ランタンではなく，酸化ランタンを用いられるか否かを調べると共に，ランタンターゲットから^{139}Ce を化学分離する方法として溶媒抽出法とイオン交換法の二通りについて比較検討した。

酸化ランタンターゲットの調製と陽子照射

ターゲットとするために酸化ランタン粉末 (0.888 g) を約 700 kg/cm^{2}で直径 15 mm，厚さ 503 mg/cm^{2}に加圧成型した。しかし，加圧成型した酸化ランタンは，空気中に放置しておくと次第に粉末化してしまった。そこで酸化ランタンを加圧成型してから空気中に 14 日間放置して重量変化を観察した。その結果，約 13.2%の増加が認められた。この時の状態は，X 線回析法により酸化ランタンと水酸化ランタンとの混合状態であることが明らかになった。これは，酸化ランタンを空気中に置くことにより $La_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2La(OH)_3$ 反応が起こっていると考えられる。水酸化ランタンは，融点が 280°C と低く，ターゲットとしては不適当である。そこで，酸化ランタンを加圧成型後ただちに専用のホルダー内に取り付け，ヘリウムで置換し密封することにより空気との接触を避けた。照射には原研タンデム加速器を用い，陽子ビーム 15 MeV で照射した。この際もターゲットと空気との接触を避けて，ヘリウム気流中で照射をした。電流値は 0.6 μA, 照射時間 16.9 時間であった。照射後，約 40 日間放射能を冷却してからターゲットを取り出し，ターゲットが健全であることを確認した。

^{139}Ce のターゲットからの分離

照射済みターゲットを 6N HCl で溶解し，溶媒抽出実験とイオン交換実験に用いた。これらの過程を Fig.1 に示す。溶媒抽出法による^{139}Ce のターゲットからの分離は Peppard ら[3]の方法に従い，Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) を用いた。得られた溶液は，約 1N 塩酸溶液に調製した。溶媒抽出法での回収率は 95.5%, 放射能量 2.03 MBq, La 含有量 9.27 μg (分離前のランタンの量の 3.6×10^{-3}%) であった。なお，ランタンの定量は，誘導プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）により行った。また，抽出時の^{139}Ce の分配比は，2 回の抽出においてそれぞれ 4.2×10^3, 3.0×10^3 であり，文献値[3]の 4×10^3 とほぼ一致していた。

イオン交換法による化学分離は Mayer らの方法[2] に従い，以下の様な条件で行った。陰イオン交換樹脂には，Diaion SA#100 Cl 型 100-200 mesh を用いた。カラムは直径 20 mm のものを使用し，5 ml の陰イオン交換樹脂を充填し，流速を 1.2 ml/min とした。あらかじめ調製しておいた 0.12M $HBrO_3$ / 6N HNO_3 (溶離液 E-1) で La を溶出させたのち，0.5N HNO_3 の溶離液によって^{139}Ce を溶出させた。得られた^{139}Ce は，溶媒抽出法の場合と同様に 1N 塩

いずもみしろく，しげたのりこ，はしもとかずゆき，こばやしかつとし，はつかわゆういち，まつおかひろみつ，せきねとしあき

酸溶液に調製した。回収率は96%, 放射能量は3.87 MBqであった。La含有量については，現在分析中である。

考察

今回の試験製造における^{139}Ceの生成量は，照射直後で，6.16 MBqであった。この値は，Kellerらのシステマテクス[4]から求めた値8 MBqとほぼ一致した。

イオン交換法では，セリウムの酸化状態を4価とすることによってランタンと分離している。そこで，$HBrO_3$の濃度を0～0.19Mに変化させ溶媒抽出法により有機相／水相の比をとりセリウムの酸化状態を観察した。その結果，HNO_3の濃度を一定とした時，0.1M付近を境に4価のCeが急激に増加した。これから，カラム充填前の酸化過程における$HBrO_3$の濃度は，0.12M以上必要であることが確認された。

本実験での溶媒抽出法とイオン交換法による化学分離を比較すると，回収率の上では大差はないと言える。操作時間については，イオン交換法（48時間）が溶媒抽出法（12時間）に比べ，4倍程時間を要する。また，溶媒抽出法での最終製品には固形物がわずかだがみられた。これらのことを考慮し，多量の^{139}Ce製造において遠隔操作上どちらが適当であるか現在検討中である。

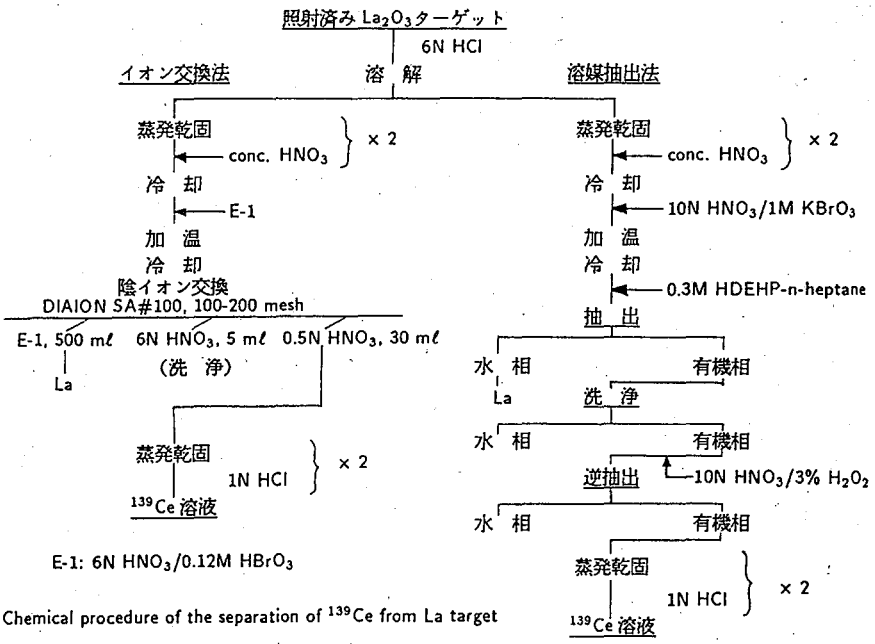


Fig.1 Chemical procedure of the separation of ^{139}Ce from La target

1) R.D. Neirinckx, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, **21**, 681 (1970).
2) G.D. Mayer, T.N.Vander Walt, R.G. Bohmer and P. Andersen, Radiochim. Acta, **34**, 207 (1983).
3) D.F. Peppard, G.W. Mason, and S.W.Moline, J.Inorg. Nucl. Chem. **5**, 141 (1957).
4) K.A. Keller, J. Lange and H. Munzel, "Q-vallues and excitation functions of nucler reactions," Springer-Verlag, Berlin (1974).

Production of ^{139}Ce by Means of the ^{139}La(p,n) Reaction

Mishiroku Izumo, Noriko Shigeta, Kazuyuki Hashimoto, Katsutoshi Kobayashi, Yuichi Hatsukawa, Hiromitsu Matsuoka and Toshiaki Sekine, Japan Atomic Energy Research Institute

2P03　東大タンデムにおけるAMSの現状と将来計画

(東大核研、日大文理[1]、東大原セ[2]、東大理[3]、東大宇宙線[4])
O今村峯雄、柴田誠一、永井尚生[1]、小林紘一[2]、吉田邦夫[3]、大橋英雄[4])

[はじめに]　加速器質量分析法（AMS）は、長半減期核種の超高感度測定法として現在では世界の30以上の施設で研究が行なわれ、また安定元素の超微量分析法としての研究も進められており、新しい研究手段として非常に多岐にわたる分野に応用され広まりつつある。

我々は、1980年以来、東京大学原子力研究総合センターのタンデム・ヴァンデグラーフ加速器を用いAMSの開発および応用に関する研究を行なってきた[1-4]。現在^{10}Be,^{14}C および ^{26}Al の3核種について1-3%の高精度の測定法を確立しており、様々な分野の研究に利用されている。東大タンデムは本年度より3年計画で更新されることになり本年11月より運転を停止する。新しい加速器はターミナル電圧が5MVで現在の4MVより少し増強される程度であるが、イオン源、加速器、ビーム輸送系を一新しコントロール系の自動化と共に高精度の分析用加速器として整備される予定である。これに伴ってAMSも大幅な能力アップが期待される。東大タンデムでのAMSの現状と将来計画についてまとめてみる。

[測定技術の現状]　内部ビームモニター法という独自の方法により^{10}Be,^{14}C, ^{26}Alの高精度測定法を実現している。現在の測定精度は^{10}Be,^{14}Cが1－3%, ^{26}Alは2－5%程度である。検出感度は安定核種に対する比で^{10}Beは5×10^{-14},^{26}Alは1×10^{-13}、^{14}CについてはCO_2を経由しないで炭化した試料では$3-10\times10^{-16}$またCO_2を経由してMgにより還元炭素化した試料では3×10^{-15}程度である。測定試料数は一週間（6日）のマシンタイムあたり^{10}Be,^{26}Alで約30試料、^{14}Cで約20試料である。測定技術の現状は一昨年の本討論会でのポスター発表の内容とほとんど変わっていない。

これまで上記の核種のほかに^{32}Si, ^{36}Clについても検出を試みた。^{32}Siは1980年に加速器質量分析法で初めて直接半減期の測定が行われ108±18年[5]、101±18年[6]という値が得られたが、1986年になってAlbergerらは^{32}Si/^{36}Clの壊変率の変化から172±4年という数値を発表している[7]。最近ETHグループはAMSにより133±9年という結果を得ていて[8] ^{32}Siの半減期にはまだ検討の余地がある。また従来の^{32}SiのAMS測定法は感度が非常に悪い（10^{-10}-10^{-11}）ので技術的にも研究の余地がある。そこで標準試料（^{32}Si/Si=10^{-9}）を用いて、Si_2^-分子イオンとして加速する（3.5MV）新しい^{32}Siの測定法を試みた。しかしながら検出器（アブソーバー1.8mg/cm^2+ SSD）で測定したスペクトルは$^{13}C^{2+}$とみられる非常に強いピークをもち、このピークによるパイルアップが激しく目的の$^{32}Si^{5+}$によるピークエネルギー領域が隠ぺいされ、これまでのところ明確に^{32}Siを検出するには至っていない。^{36}Clについては標準試料（^{36}Cl/Cl=0.98×10^{-9}）により、ターミナル電圧2.5MVで$^{36}Cl^{5+}$の検出を試みたが、^{37}Clの妨害が大きくblank試料との比較から僅かに^{36}Clの存在が推測されたに留まった。^{36}Clの場合ビーム輸送系のQレンズの能力不足で加速電圧を低くせざるを得ないことも測定を難しくしている一因となっている。

[応用研究の現状]　最近東大タンデムで行なったAMSの応用研究について以下にまとめる。

1．高速準単色中性子による核反応生成断面積

p－Be, p－Li 高速単色中性子源は、高速中性子による核反応生成断面積等の研究手段として重要な存在であるが、得られる中性子束は10^7－10^8n/cm^2/sccのオーダーであり、放射化法を用いて長半減期核種の測定を行なうことはAMSによってはじめて可能になった。核研SFサイクロトロンでは40MeVまでの加速陽子が得られるので、これをBe, Liターゲットに当てることによって約38MeVまでの単色に近い高速中性子を発生させることができる。この中性子源とAMSとによって、この数年いくつかの応用上重要な核反応、^{14}N(n,αp)^{10}Be, ^{16}O(n,^{3}He)^{14}C、^{27}Al(n,2n)^{26}Al、nat.Si(n,x)^{26}Alの生成断面積の測定を行ってきた[9、10]。^{12}C(n,x)^{10}Beについても現在測定を行なっている。

いまむらみねお、しばたせいいち、ながいひさお、こばやしこういち、よしだくにお、おおはしひでお

2. 高エネルギーフォトンおよび陽子核反応によるフラグメンテーション核の生成断面積

電子シンクロトロンなどでの制動放射線を利用する高エネルギー光核反応で起こるフラグメンテーションは非常に断面積が小さく数十μbのオーダーである。フラグメンテーション領域の軽い核は半減期の適当なものが少ないので^{10}Be,^{14}C, ^{26}Al等の長半減期核種に関するデータは極めて有用となる。この研究は柴田等が本討論会で発表する。

3. 宇宙物質中における宇宙線生成核種とその生成率のシステマティックス

宇宙線による核反応生成核種は宇宙塵、隕石などの小天体、月や惑星表層のdynamic processや年代などの情報を与える手段として用いられてきた。宇宙線は、それぞれ特有のエネルギースペクトルを持つ、太陽宇宙線（10－数100MeV）と銀河宇宙線（100－数GeV超）にわけて考えることができ、それぞれが陽子を主体とする高エネルギー粒子線である。隕石、月表面の宇宙線生成核種は基本的にはこれらの粒子と厚いターゲットとの相互作用として理解される。しかし応用からみると生成率のシステマティックスを調べたほうが年代などに対してより精度の高い情報が得られ、より現実的と言える。これまでわれわれが隕石や隕鉄の^{10}Be, ^{26}Alを測定した結果[11,12]をまとめて得られた生成率に関するシステマティックスについて報告する。隕石表層に観測される太陽宇宙線の影響については永井等が本討論会で発表する。

4. アルミニウムの生理作用に関する^{26}Alトレーサー実験

アルミニウムは生体中での生理作用があまりよく知られていない元素である。これはAlのトレーサーとしてこれまで短寿命の同位体しか利用できなかったためであるが、AMSを用いれば^{26}Alをトレーサーとして利用することができる。ラットを使い、腹控に注射した^{26}Alについて脳・血液・肝臓・腎臓等の臓器中へのAlの取り込みを５－75日観察した結果について示す[13]。

5. 年代測定への応用

^{14}C年代測定は1－2mgの炭素試料で測定できることから、骨の年代測定では分離精製したコラーゲンを用い、これを炭化して測定するのが通常になっている。最近の測定例について、同試料の他施設での測定値との比較も交え示す。

[将来計画] 最初に述べたように更新するタンデム加速器はターミナル電圧が5MVに増強される。負イオン入射系は質量200までのイオンの打ち込みが可能となる。その結果重い核種のうち、^{36}Cl, ^{129}I等の測定が可能になるものと期待される。またイオン源はSNICSと呼ばれる高出力Csスパッターイオン源を導入し40試料が一度に装填できるようになるので、測定効率も格段によくなると考えられる。現時点でのAMSの計画の概要を示す予定である。

参考文献 (1)M. Imamura et al., N.I.M.B5(1984)211. (2)H.Nagai et al., N.I.M.B29(1987)266. (3)K. Kobayashi et al., N.I.M.B29(1987)173. (4)K. Kobayashi et al., N.I.M. B52(1990)254. (5)D. Elmore et al., P.R.L.45(1980)589. (6)W. Kutchera et al., P.R.L.45(1980)592. (7)D. E. Alberger et al., E.P.S.L.78(1986)168. (8)H.J.Hofmann et al., N.I.M.B52(1990)544. (9)M. Imamura et al., N.I.M.B52(1990)595. (10)T. Nakamura et al, P. R. C43 (1991)1831. (11)H. Nagai et al., LPI Tech. Rep.90-05 (1990)91. (12)H. Nagai et al.,Meteoritics, 25(1990)390. (13)K. Kobayashi et al., Proc. Japan Academy,B66(1990)189.

PRESENT STATUS AND FUTURE PLAN OF AMS AT THE UNIVERSITY OF TOKYO TANDEM ACCELERATOR FACILITY

Mineo IMAMURA, Sei-ichi SIBATA,Inst.for Nuclear Study, Univ. of Tokyo
Hisao NAGAI, Coll. of Humanities and Sciences, Nihon Univ.
Koichi KOBAYASHI, Res. Center for Nucl. Science and Technology, Univ. of Tokyo
Kunio YOSHIDA, Faculty of Science, University of Tokyo
Hideo OHASHI, Inst. for Cosmic Ray Res., Unversity of Tokyo

2P04 混合溶媒（水／メタノール）中におけるAm^{3+}とF^-の相互作用についての研究

（静岡大理 ・ 東北大金研*） ○菅沼英夫 ・ 佐藤伊佐務* ・ 八木益男*

【緒言】 混合溶媒（水／メタノールおよび水／ＤＭＳＯ）中におけるEu^{3+}とF^-との間の生成定数にもとづき、両イオンの間の相互作用の研究結果を本討論会で報告してきた。その結果、イオン強度が０．１モル（ｐＨ＜３）の水溶液中においてEu^{3+}は８と９の水和数をもつ化学種が共存していること、メタノールとＤＭＳＯ中では溶媒和数が８であることを推定でき、さらに混合溶媒中の生成定数（β_1）は次のような関係式で表されることを明らかにすることができた。

$$-RT \ln \beta_1(mix) = -RT \ln \beta_1(water) - \Delta G_{tr}(F) - \Delta G' \quad (1)$$

$$\Delta G' = X\{Y\Delta G_{es(8-8)} + (1-Y)\Delta G_{es(9-8)}\}/8 \quad (2)$$

ここで$\Delta G_{tr}(F)$ ： F^-の水溶液と各混合溶媒溶液の間の移行ギブス自由エネルギー、

$\Delta G_{es(8-8)}$ と $\Delta G_{es(9-8)}$ ： $Eu(H_2O)_8^{3+}$ と $Eu(H_2O)_9^{3+}$ が $Eu(MeOH)_8^{3+}$ または $Eu(DMSO)_8^{3+}$ に変わったときの両化学種間の静電溶媒和エネルギーの差、

X ： Eu^{3+}の第一溶媒和圏におけるメタノールまたはＤＭＳＯのモル分率、

Y ： Eu^{3+}の第一溶媒和圏におけるメタノールまたはＤＭＳＯのモル分率がXになったとき $Eu(H_2O)_8^{3+}$ を出発化学種とする割合。

（１）式より水溶液および混合溶媒溶液系において溶媒和数がそれぞれ一種類である場合においては、静電溶媒和エネルギー差の項が一つになり、 Y の変数を考慮する必要がなくなる。 そして、もし ΔG_{tr} と ΔG_{es} の値が得られるならば、混合溶媒中の生成定数の変動により混合溶媒中の選択溶媒和の具体的な数値を推定することが可能となる。本研究では混合溶媒（水／メタノール）中におけるAm^{3+}に適用し、第一溶媒和圏の組成（選択溶媒和）を推定することを試みた。

【実験】 生成定数は HDEHP-トルエンを用いる溶媒抽出法により求めた（第３３回放射化学討論会講演予稿集参照）。

【結果および考察】 得られた $\ln\beta_1$ （$\beta_1 = [AmF^{2+}][Am^{3+}]^{-1}[F^-]^{-1}$）の値が、用いた混合溶媒のバルク中のメタノールのモル分率（表１Ａ欄）とともに、表１Ｂ欄に示してある。

陽イオンと陰イオンが溶液中で内圏錯体を作るには １）陰イオンが溶媒和分子をはずし、２）その陰イオンが陽イオンの配位圏（第一溶媒和圏）の溶媒和分子の抵抗を克服して置換により配位すると考えることができる。 水溶液中と混合溶媒溶液中における生成定数の値を比較する場合（両者の差）は次のことを考慮すればよい。 １）については陰イオンの溶媒間移行ギブス自由エネルギー（ΔG_{tr}）、２）については陽イオンの静電溶媒和エネルギー（G_{es}）である。ここでAm^{3+} の第一溶媒和圏の水分子がメタノールで置き変わっていくとき水溶液と混合溶媒溶液の間の静電溶媒和エネルギーの差は第一溶媒和圏のメタノールのモル分率に比例して変化すると仮定した（$X\Delta G_{es}$）。

G. T. Hefter によって報告されているF^-イオンの移行ギブス自由エネルギーの $\ln\beta_1$

すがぬまひでお、さとういさむ、やぎますお

表1

A	B	C	D	E	F
0.000	5.848±0.137	0.000	0.000	0.00	0.00
0.022	6.020±0.111	0.133	-0.042	0.02	0.02
0.042	6.511±0.356	0.258	-0.435	0.22	0.23
0.068	6.523±0.098	0.419	-0.275	0.14	0.14
0.094	6.909±0.110	0.577	-0.520	0.26	0.27
0.121	7.152±0.061	0.749	-0.599	0.30	0.31
0.150	7.392±0.054	0.931	-0.659	0.34	0.34
0.181	7.632±0.052	1.130	-0.703	0.36	0.37
0.214	7.908±0.049	1.346	-0.768	0.39	0.40
0.288	8.466±0.060	1.838	-0.839	0.43	0.44

への寄与（$\Delta G_{tr}(F)/RT$）を表１Ｃ欄に示した。Ｄ欄は（１）式にもとづきバルク中の各メタノールモル分率における $\Delta G'/RT$値である。

Am^{3+}の第一溶媒和圏の組成を決めるためには水溶液およびとメタノールの純溶媒のAm^{3+}の G_{es}値が必要である。G_{es}値は次に示す W. M. Latimer 等の式を用いて見積った。

$$G_{es} = -Ne^2/2(1 - 1/\varepsilon)\{z_+^2/(r_+ + R_+)\} \qquad (3)$$

ここで z_+ は陽イオンの電荷、r_+ は有効イオン半径（R. D. Shannon）、R_+ は誘電飽和およびイオン溶媒相互作用等の補正項、その他のシンボルは普通使用されている意味を持つ。R_+ は次に示された N. Tanaka 等の式によって求めた。

$$(DN - 9.7)(R_+ - 0.63) = 0.80 \qquad (4)$$

Ｄ欄の数値が負の値を示していることは $G_{es}(H_2O)_m$ から $G_{es}(MeOH)_n$ への変化が正になることを意味している。それはAm^{3+}が水溶液の場合に比べ混合溶媒溶液ではより小さなエネルギーで溶媒和していて、溶媒和分子がF^-と交換しやすくなり、そのため生成定数が大きくなることを意味している。

三価のランタノイド元素イオンの水溶液中の水和数からAm^{3+}は水溶液中で８または９配位構造をとると考えられる。Am^{3+}の９配位の r_+値は報告されていないのでEu^{3+}の８と９配位のr_+値からその値を推定し利用した。そして各 G_{es} 値を算出し以下に示した。

$G_{es}(H_2O)_8 = -3394$、 $G_{es}(H_2O)_9 = -3295$、

$G_{es}(MeOH)_6 = -3584$、 $G_{es}(MeOH)_8 = -3355$、 $G_{es}(MeOH)_9 = -3252$ (kJ/mol)

ΔG_{es}が正の符号になるのは $\Delta G_{es(8-8)}$、$\Delta G_{es(8-9)}$、$\Delta G_{es(9-9)}$ であるが，$\Delta G_{es(8-9)}$は考えにくい。一般に、水溶液中では高配位数であるものがメタノール中で一部分、低配位数に変わることがある。しかし、その影響が大きいときには表１Ｄ欄の値にその効果が現れる。ここでは可能性のある二つの場合、すなわち$-\Delta G_{es(8-8)}/8RT$と$-\Delta G_{es(9-9)}/9RT$の値を用いてAm^{3+}の第一溶媒和圏のメタノールのモル分率を推定した。その結果が表１のＥ欄とＦ欄に各々示してある。この結果はバルク中より第一溶媒和圏でメタノールの割合が大きいので、メタノールがより選択的に溶媒和していることになる。しかし溶媒和数をこの結果からだけでは特定できない。

【結び】　本研究の結果、硬い陽イオンの有効イオン半径と各溶媒における溶媒和数が知れれている場合においては、混合溶媒系おけるF^-との生成定数がその陽イオンの選択溶媒和の研究する手段の一つとして利用できることがわかった。

Study on Preferential Solvation of Am^{3+} in Mixed Solvents of H_2O and CH_3OH.
Hideo SUGANUMA, Faculty of Science, Shizuoka University,
Isamu SATOH and Masuo YAGI, Institute for Materials Research, Tohoku University.

2P05 トリチウム標識核酸塩基のβ壊変の化学的効果と生物学的効果の比較検討

（阪府大附属研）　○朝野武美、桐谷玲子

1．緒言

これまでに、トリチウムの標識核酸塩基のβ壊変効果に関する研究が多数報告されている。研究結果を比較検討することにより、化学的効果に関する研究の意義を考察する。

2．化学的効果

2．1　トリチウム標識核酸塩基の分解

核酸塩基の分解に関する化学的な研究は後に述べる生物学的な研究ほど進んでいない。β壊変効果と放射線効果の識別、評価が困難なためである。[2-^{14}C, 5-^{3}H]cytosine を大腸菌に取り込ませて保存してから、ＤＮＡを処理して、分解生成物を分析した。その結果、標識 cytosine のβ壊変効果による生成物として ^{14}C-uracil (28 %/decay)が検出された(1976 Krasin)。また、[2-^{14}C, 5-^{3}H]uracil、[2-^{14}C, 5-^{3}H]cytosine、[CH$_3$-^{3}H]thymine をそれぞれ非放射性塩基で比放射能を小さくして、放射線分解を抑制して、水溶液中でのβ壊変効果による分解や生成物について研究された。標識化合物はウラシル、シトシン、チミンの順で、分解し易いことが分かり、トリチウムの標識位置がＯＨ基に変化したものなど多くの生成物が検出された(Asano)。培養細胞中でも同様な研究がなされた(1984 Teebor).

2．2　ＤＮＡの結合切断

ＤＮＡに取り込まれたトリチウムはβ壊変によって、ＳＳＢ(ＤＮＡ一本鎖切断)、ＤＳＢ(二本鎖切断)を起こす。切断数は、しょ糖密度勾配沈降法による分子量測定や電気永動法による コイル状、環状、線状構造のＤＮＡの識別によって、算出される。[6-^{3}H]cytosine、[CH$_3$-^{3}H]thymine を細菌に取り込ませた後、ＤＮＡを遊離して保存すると、β壊変効果に起因するＳＳＢが検出された(例えば、前者で 37 % /decay (1973 Krasin))。培養細胞中では、ＳＳＢの発生効率が一桁高くなった (1975 Burki)。これは微小 cell volume 中ではβ線の線量が増大するためである。従って、壊変効果は隠される。しかし、ＯＥＲ比較法により、培養細胞中でのβ壊変効果が観測された(1983 Tisljar-Lentulis)。

3．生物学的効果

3．1　突然変異　ある一つの生化学的な機能を失う前進性突然変異とその機能を回復する復帰突然変異がある。復帰突然変異を利用したβ壊変効果の研究が多い。^{3}H 標識核酸塩基を取り込んだ栄養要求性変異型細菌をβ壊変させてから、特定のアミノ酸を除いた不完全培地上で培養して、そこで生える野生型に復帰したコロニーを探す(1964 Person)。

突然変異数 = 変異頻度(k) × 壊変前の生存細菌数 × 細菌一個中の ^{3}H β壊変数

突然変異を起こす場所に存在する特定塩基対に ^{3}H 壊変が起きて変異が発生する割合

$$= \frac{(k_{(T+R)} - K_R) \;/\; \text{Cell 中の特定核酸塩基の } ^{3}\text{H 標識割合})}{(\text{ＤＮＡ中の突然変異を起こす特定核酸塩基対の数} \;/\; \text{Cell 中の特定核酸塩基数})}$$

(1976 Person)

あさの　たけよし、　きりたに　れいこ

ここで、T は Transmutation E.(β壊変効果)、R は Radiation E.(放射線効果)

細菌、ファージ、動物細胞を使った研究で、[6-^{3}H]cytosine、[CH$_3$-^{3}H]thymine、[8-^{3}H]adenine、[8-^{3}H]guanine のＤＮＡ中でのトリチウム壊変による突然変異は放射線効果で説明され、一方、[5-^{3}H]cytosine、[6-^{3}H]thymine、[2-^{3}H]adenine による壊変では、β壊変効果が主因と考えられる突然変異が生じていることが分かった。一例として、大腸菌に[5-^{3}H]cytosine を取り込ませたところ、変異頻度が 790 X 10^{-6} / decay であり、上述で定義された変異の発生割合は 18 ～ 28 % と算出できたと報告された (1969 Funk)。さらに、この突然変異はＧＣ→ＡＴ塩基対変換（チミンがウラシルに変化して、このウラシルがチミンの役割をする）によるものであることが、ファージ増殖パターン分析によって、明かとなった。所が、ＧＣ→ＡＴ塩基対変換を確認する実験が行われたが、予想された結果が得られなかった。即ち、偶然に生じたウラシル残基を修復する性質を持つウラシルーＤＮＡグリコシダーゼ(酵素)の影響を調たが、壊変による突然変異の発生頻度には変動はなかった。この結果は、β壊変効果による分解生成物は、化学的にどのようなものか、さらに検討を要することを提起している (1983 Bockrath)。

３．２　生物死　微生物に取り込まれた RI のβ壊変効果による死は、^{32}P 標識ファージを用いて、明らかにされ (1951 Hershey)、後に、致死はＤＮＡ二重螺旋の切断が主因となっているとする研究結果が幾つか示された(1967 Ogawa)。トリチウムに関する研究において、最初に [CH$_3$-^{3}H]thymine と [6-^{3}H]thymine の取り込みによる大腸菌の死が確認された(1966 Apelgot)。細菌の生存数と ^{3}H β壊変数の関係式は次のようになる。

壊変後の細菌生存数 = 壊変前の細菌生存数 exp －(致死頻度(α) x 細菌一個中の ^{3}H β壊変数)

ＤＮＡ前駆体([CH$_3$-^{3}H]thymine)、ＲＮＡ前駆体([5-^{3}H]uracil)、タンパク質前駆体(^{3}H-amino acid) の取り込みによる大腸菌の死を比較した所、三者に差異が生じた(1963 Person)。三種類の前駆体の細菌中での分布から予想されるＤＮＡ領域への照射線量(マイクロドジメトリー)の理論計算を試みた結果、上述の差異は照射線量の差異によるものと結論された。動物細胞に関する同様な研究で、[CH$_3$-^{3}H]thymine が非常に大きい致死頻度を示す結果が得られているが(1968 Buruki)、それが放射線効果によるとする明確な根拠はまだ示されていない。　また、[2-^{3}H]adenine、[8-^{3}H]guanine(-adenine) による動物細胞死の比較において、[2-^{3}H]adenine が大きい致死頻度を示した(1976 Krasin)。さらに、遊離した同じ標識ＤＮＡを保存して、ＤＮＡのＳＳＢやクロスリンクを調べた。　[2-^{3}H]adenine が 50 %/decay の高い確率でクロスリンクを起こしていることが分った。　β壊変効果が生物死にも寄与することを示す研究として、注目される。

Consideration of β-Decay Effects of Tritium Incorporated into Biomolecules, DNA and Living Materials.

Takeyoshi ASANO, Reiko KIRITANI, Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture.

2P06　ホットアトム効果を利用した気相化学反応の研究2、$M(CH_3)_4$ (M=C, Si, Ge, Sn, Pb)と塩素原子の反応

(大同工大・カリフォルニア大学アーバイン校*)
○酒井陽一、 R. S.アイアー*、 F. S.ローランド*

はじめに　前報[1]で示したように気相クロロトリフルオロメタン$CClF_3$から(n,γ)反応で生成する^{38}Clの大部分(95%)はサーマルな原子状態となり通常の化学反応にあずかる。本研究ではこのサーマル^{38}Clを用い、塩素原子とIVB族元素のテトラメチル化合物 $M(CH_3)_4$ (M=C, Si, Ge, Sn, Pb)との気相反応を研究した。ここで着目した反応は塩素原子による置換反応(1)と水素原子引き抜き反応(2)である。

$$^{38}Cl + M(CH_3)_4 \rightarrow CH_3{}^{38}Cl + M(CH_3)_3 \quad (1)$$

$$^{38}Cl + M(CH_3)_4 \rightarrow H^{38}Cl + M(CH_3)_3CH_2 \quad (2)$$

反応(1)、(2)の絶対的な速度定数の値を求めるためには、次の反応との競争比較実験を行った。反応(3)は参照反応であり、速度定数は確立された値である。反応(4)は反応(1)または(2)と参照反応(3)との間の"仲介"の役割を持つ。

$$^{38}Cl + C_2H_6 \rightarrow H^{38}Cl + C_2H_5 \quad (3)$$

$$^{38}Cl + CH_2{=}CHBr \rightarrow CH_2{=}CH^{38}Cl + Br \quad (4)$$

実験　使用した試薬は市販のものを精製して用いた。$M(CH_3)_4/CClF_3/Ar$、 $M(CH_3)_4/CClF_3/Ar/C_2H_6$、$M(CH_3)_4/CClF_3/Ar/CH_2{=}CHBr$、または$CClF_3/Ar/CH_2{=}CHBr/C_2H_6$の混合気体試料を標準的な真空ラインを用いて調製した。ここでArは熱中性子のフラックスモニタである。混合気体の全圧は500-4000Torrの範囲であった。$M(CH_3)_4$の分圧[$M(CH_3)_4$]は数Torrから数十Torr、[Ar]は10または20Torr、[$CH_2{=}CHBr$]は10Torr程度、[C_2H_6]は10-40Torrで、残りは[$CClF_3$]である。20mlのパイレクスガラス管中に封入された気体をカリフォルニア大学アーバイン校のTRIGA I型炉で10kW、室温、1.0から5.0分間熱中性子照射した。照射後標準的なラジオガスクロマトグラフを用い,^{38}Cl標識生成物を分離・測定し放射化学収率を求めた。ここで検出された標識生成物は$CH_3{}^{38}Cl$または$CH_2{=}CH^{38}Cl$であった。

結果と考察　$M(CH_3)_4/CClF_3/Ar$系において$CH_3{}^{38}Cl$が検出されたのは$Sn(CH_3)_4$ (0.5%)と$Pb(CH_3)_4$ (21%)の場合であり、M=C, Si, Geでは実験の精度内で見いだされなかった。$Sn(CH_3)_4$ と$Pb(CH_3)_4$から生成する$CH_3{}^{38}Cl$の収率に全圧力に対する依存性はなく、直接的な2分子置換反応(1)であることが示された。

水素引き抜き反応(2)における生成物$H^{38}Cl$は本実験条件では直接検出ができないので、$M(CH_3)_4/CClF_3/Ar/CH_2{=}CHBr$系を用い、反応(2)と反応(4)を競争させることにより、反応(2)の速度定数を求めた。反応(4)の速度定数は、参照反応(3)比較されることにより校正された。$M(CH_3)_4/CClF_3/Ar/CH_2{=}CHBr$ (M=C, Si, Ge, Sn)系では検出される生成物は反応(4)からの$CH_2{=}CH^{38}Cl$である。その収率をY($CH_2{=}CH^{38}Cl$)とし、実験的には見えないが反応(2)による生成物の収率をY($H^{38}Cl$)とする。$CH_2{=}CHBr$と反応するサーマル^{38}Clのうちのモル分率fが反応(4)により$CH_2{=}CH^{38}Cl$を生成するとし、また$M(CH_3)_4$と反応するサーマル^{38}Clはすべて反応(2)にすすむとして、次の式が成り立つ。

さかいよういち、R.S.あいあー、F.S.ろーらんど

$Y(CH_2=CH^{38}Cl)/f + Y(H^{38}Cl) = 95$ (%)

また、$Y(H^{38}Cl)/Y(CH_2=CH^{38}Cl)$

$=k_2[^{38}Cl][M(CH_3)_4]/k_4[^{38}Cl][CH_2=CHBr]$

$=k_2[M(CH_3)_4]/k_4[CH_2=CHBr]$

であり、上の2式より、

$95/Y(CH_2=CH^{38}Cl)=k_2[M(CH_3)_4]/k_4[CH_2=CHBr]+1/f$

となる。この式は反応(3)と(4)の組合せに対しても同様に成立ち、

$95/Y(CH_2=CH^{38}Cl)=k_3[C_2H_6]/k_4[CH_2=CHBr]+1/f$

となる。従って、$95/Y(CH_2=CH^{38}Cl)$を$[M(CH_3)_4]/[CH_2=CHBr]$または$[C_2H_6]/[CH_2=CHBr]$に対してプロットすれば直線が得られ、傾きはk_2/k_4またはk_3/k_4を与える。

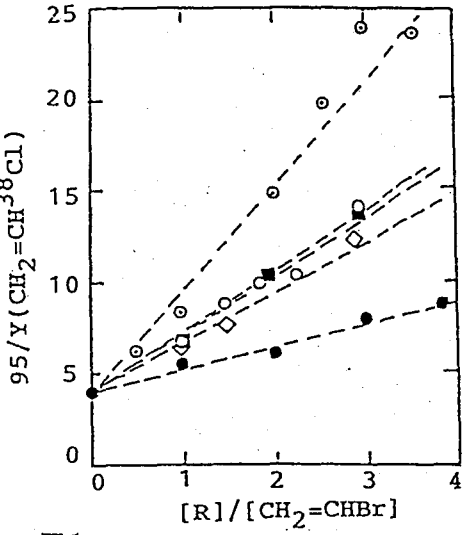


図1、
$95/Y(CH_2=CH^{38}Cl)$ vs. $[R]/[CH_2=CHBr]$.
R=$Sn(CH_3)_4$,◉; $Ge(CH_3)_4$,○;
$Si(CH_3)_4$,■; $C(CH_3)_4$,◇; C_2H_6,●

図1に全圧4000Torrでの実験値による上述のプロットを示す。予測されたように、すべての場合に対して等しい切片の値をもつ直線が得られている。基準値である$k_3=5.7\times10^{-11}$ cm³/molec.secとそれぞれの傾きの値から表1に示す反応速度定数が求められた。$Pb(CH_3)_4$の場合は、$CH_3{}^{38}Cl$の収率が高いので反応(1)と反応(3)を競争させる実験によりk_1とk_2を求めた。また、$Sn(CH_3)_4$においてはわずかな$CH_3{}^{38}Cl$収率(0.5%)を有するが、この寄与を補正したk_2をもとめた。またk_1も収率の値とk_2値から見積られたものである。$Ge(CH_3)_4$におけるk_1値は測定されたクロマトグラムの計数値から推定したおおよその上限値を示した。

表1　反応(1)と(2)に対して得られた速度定数
(単位, cm³/molec.sec)

	k_1	k_2
$C(CH_3)_4$	-	$1.27\pm0.16\times10^{-10}$
$Si(CH_3)_4$	-	$1.54\pm0.19\times10^{-10}$
$Ge(CH_3)_4$	$< 2\times10^{-13}$	$1.49\pm0.17\times10^{-10}$
$Sn(CH_3)_4$	$1.28\pm0.15\times10^{-12}$	$2.64\pm0.30\times10^{-10}$
$Pb(CH_3)_4$	$9.67\pm0.48\times10^{-11}$	$3.21\pm0.16\times10^{-10}$

[1] 酒井、R.S.Iyer and F.S.Rowland, 本討論会、講演番号1B09 (11.1991)

STUDY OF GAS-PHASE CHEMICAL REACTIONS USING HOT ATOMS 2 -
REACTION OF ATOMIC CHLORINE WITH $M(CH_3)_4$, M=C, Ge, Si, Sn, and Pb.

Yoichi SAKAI, Daido Institute of Technology
R. S. IYER and F. S. ROWLAND, University of California, Irvine

2P07　高分子材料表面でのポジトロニウム形成

（東大原総セ、東大工*）伊藤泰男、○広瀬雅文*

1．はじめに

これまで陽電子といえば、β^+崩壊するＲＩからのものをそのまま（エネルギーが連続に分布したまま）使用していた。この白色陽電子を使って、寿命測定法、二光子角相関測定法、ドップラーシフト測定法などの各手法が確立されており、主に物質のバルクの性質の研究が行われていた。

しかし近年、陽電子の固体中での減速・拡散機構ならびに固体表面からの再放出機構等の研究が急速な発展を遂げた結果、適当な固体を減速材として利用することにより、通常の白色陽電子線をかなりの効率で単色・低速化することが可能になった。

この新しいビーム ── 単色低速陽電子ビーム ── の利用法の一つに「物質表面、表面近傍の陽電子消滅」がある。これは、ビームのエネルギーを制御することによって、物質の任意の深さに陽電子を打ち込み、陽電子消滅を行うものである。また、特にエネルギーの小さい陽電子ビームを打ち込んでやれば、物質の表面に陽電子をおいてそこでの電子密度や電子の運動量分布などを探ることができる。

本討論会においては、このような目的で製作した単色低速陽電子ビームを用いた高分子材料におけるポジトロニウム形成の研究を中心に発表する。

2．実験

5mCi の ^{22}Na 線源と単結晶タングステン減速材との組み合わせによって得られた単色低速陽電子ビームは、真空中を 100 G のソレノイド磁場に導かれて試料まで輸送される。線源側と試料側はビームライン途中の絶縁碍子で絶縁されており、線源側を数 kV の高圧に上げることによってビームを加速することができる。得られたビームの強度は 15000 e^+/s 、径は 3 mmϕ である。

陽電子を試料に打ち込むと、十分熱化した後電子と対消滅する。しかし一部の陽電子は電子との消滅を免れ表面まで拡散し、そこで表面電子と対消滅したりポジトロニウムを形成したりする。また、試料が絶縁体である場合には、内部でもしばしばポジトロニウム形成がみられる。

こういったポジトロニウム形成に関しての知見は消滅γ線のエネルギー分布を調べることによって得ることができる。このエネルギー分布の変化を評価するためにＳパラメーターとＶパラメーターを用いる。Ｓパラメーターとは 511 keV ピークの中央部分を 511 keV ピーク全体で割ったもので、ポジトロニウム（ｐ－Ｐｓ）が存在したり、陽電子に対して捕獲ポテンシャルを持つ欠陥が存在すると大きくなる。Ｖパラメーターとは 511 keV ピークよりも低エネルギーの領域を 511keV ピーク全体で割ったもので、ｏ－Ｐｓが３光子消滅したと

いとうやすお、ひろせまさふみ

き（主にポジトロニウムが真空中で消滅したとき）だけ大きくなる。Sパラメーターの方が統計がよいために精度がよいが、3光子消滅するo－Psだけを観察できるといった視点からはVパラメータの方が優れているということができる。

以上のような手法を用いて、①陽電子寿命測定によってポジトロニウム形成の有無がわかっている種々のポリイミド、②低密度ポリエチレンにおけるポジトロニウム形成の温度依存性、を測定中である。現時点までのデータを次に示す。

3．結果と考察

①ポリイミド：陽電子寿命測定によってポジトロニウム形成が認められたもの（4B、4O）とそうでないもの（1D、1F、3A）について、Sパラメーターを図1に示す。ポジトロニウム形成の有無がそのままSパラメーターに反映されている。

②低密度ポリエチレン：低密度ポリエチレンのポジトロニウム形成の温度依存性を図2（Sパラメーター）、図3（Vパラメーター）に示す。図2では温度上昇にともなうSパラメーターの増加がみられる。これは、温度上昇による自由空間の膨張に起因して、ポジトロニウムが増加したものと考えられる。また、図3では3光子消滅するo－Psの表面近傍における急速な増加がみられる。これは、試料表面まで拡散した陽電子がポジトロニウムを形成したことを示している。表面では熱活性化過程により温度が高い方がポジトロニウム形成が多い。また陽電子を試料内部に打ち込むと、温度上昇によって膨張する自由空間へのトラップが増加し、表面への拡散が妨げられている事実も興味深い。

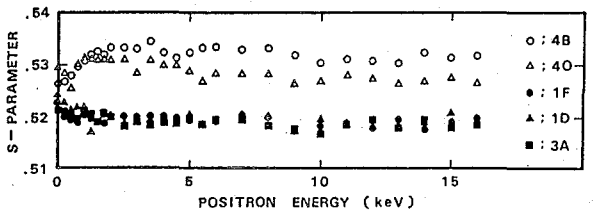


図1　種々のポリイミド
Sパラメーター

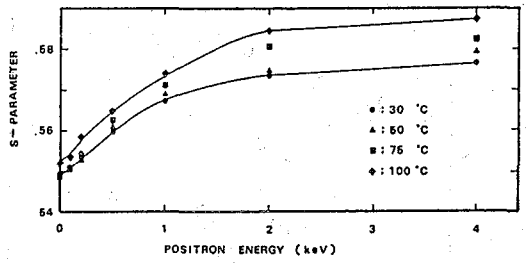


図2　低密度ポリエチレン
Sパラメーターの温度依存性

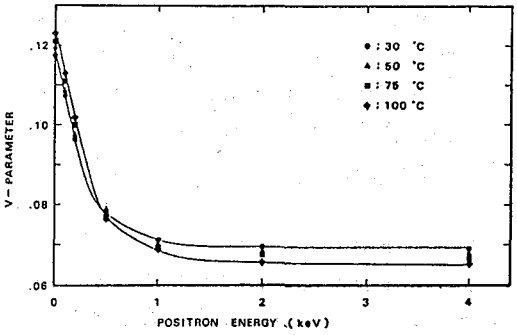


図3　低密度ポリエチレン
Vパラメーターの温度依存性

POSITRONIUM FORMATION AT THE SURFACE OF POLYMER

Yasuo ITO, Research Center for Nuclear Science and Technology, The Univ. of Tokyo
Masafumi HIROSE, Nuclear Engineering Laboratory, The Univ. of Tokyo

2P08　有機アンチモン(Ⅲ)化合物の凍結溶液中での^{121}Sbメスバウアースペクトルの測定

（都立大理）○矢永誠人・中原弘道　（昭和薬大）　遠藤和豊
（東邦大理）　高橋正・竹田満洲雄

《緒言》

^{121}Sbの核定数ΔR/Rは10.2×10^{-4}と大きく、種々のアンチモン化合物のメスバウアースペクトルの観測において、異性体シフトの大きな変化が期待される。本研究では、一連の有機アンチモン(Ⅲ)化合物、SbR_3（R＝C_6H_5、p-$CH_3C_6H_4$、p-FC_6H_4、p-ClC_6H_4、o-$CH_3C_6H_4$、o-ClC_6H_4、o-$OCH_3C_6H_4$）について、芳香環に結合した置換基がアンチモン核位置における電子状態に与える影響について^{121}Sbメスバウアースペクトルの観測により検討した。

メスバウアースペクトルは、通常、多結晶性粉末状態において観測されるが、結晶状態で観測されたスペクトルから得られるメスバウアーパラメーターは、必ずしもその分子そのものの電子状態を反映するものでない可能性がある。そこで、本研究では、固体状態でのスペクトルの観測を行うとともに、化合物がほぼ単離されていると思われる凍結溶液状態においてもメスバウアースペクトルの観測を行い、得られたパラメーターについて比較検討した。

《実験》

本研究で用いた化合物は既報の方法及び類似の方法により合成した。

固体試料は、アンチモンとして12～15mg cm^{-2}となるように調整し、$Ca^{121m}SnO_3$線源とともに20Kに冷却し、メスバウアースペクトルを観測した。

凍結溶液中での測定では、溶媒にはクメンを用い、［化合物分子数］：［溶媒分子数］＝1：150となるように調整し、テフロン製のセルに入れ、液体窒素により急冷凍結させた後、線源とともに20Kまで冷却した。[1)]

《結果と考察》

図1に多結晶性粉末について得られた異性体シフトと四極子結合定数の値をプロットした。図に見られるように、パラ位に置換基が結合した化合物の異性体シフトの絶対値は、$Sb(C_6H_5)_3$にくらべて小さく、オルト位に置換基が結合したものはその逆の傾向が認められる。この

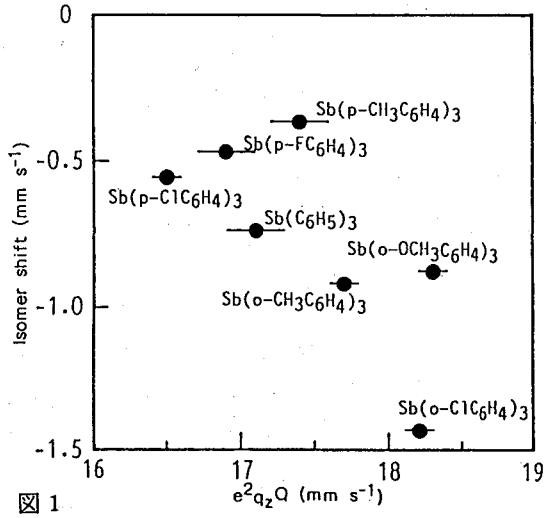


図1

やながまこと・なかはらひろみち・えんどうかずとよ・たかはしまさし・たけだますお

ように、結晶状態で観測されたスペクトルのメスバウアーパラメーターは、置換位置による立体的な効果を反映するが、置換基による電子的効果は反映していないようである。

図２及び図３に、$Sb(C_6H_5)_3$及びパラ誘導体について、凍結クメン溶液中での観測により得られたＩＳ及びe^2q_zQの値を、それぞれ、Hammettの置換基定数に対してプロットした。これらの図に見られるように、Hammettの置換基定数の増加にしたがって、ＩＳの値は増加し、e^2q_zQの値は減少している。このことは、凍結溶液状態で得られたメスバウアーパラメーターは、芳香環の置換基の電子的効果を主に反映しているものと考えられる。

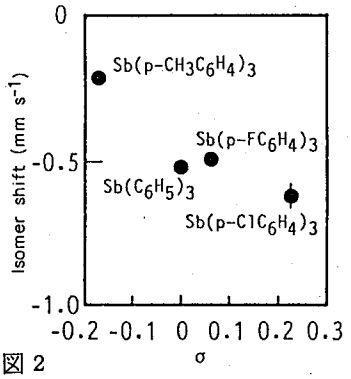


図２

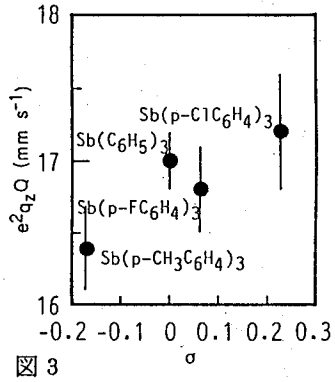


図３

トリフェニルスチビン及びパラ誘導体について、凍結クメン溶液中で得られたＩＳ及びe^2q_zQの関係を図４に示した。図のように、これらの化合物については、多結晶性粉末の場合とは異なり、e^2q_zQの値が増加するにしたがって、ＩＳの値が減少している。これは、アンチモン核位置での電場勾配の増加にともなって、電子密度も増加していくことを示している。芳香環のパラ位にメチル基のような電子供与基が結合した場合、芳香環の電子密度を増加させ、アンチモンに結合した炭素及びメタ位の炭素上に電子を局在化させる。これにより、アンチモンのｐ電子、特に、p_x及びp_y電子密度も増加する可能性を考慮すると、アンチモン核位置での電場勾配は減少し、また、ｐ電子による遮蔽効果のため、核位置での電子密度は減少することになる。

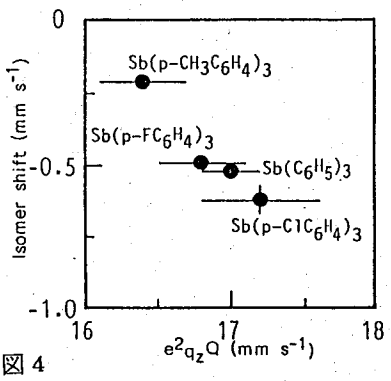


図４

《参考》

１）高橋、大山、竹田、第31回放射化学討論会　2C03 (1987).

MEASUREMENT OF MOSSBAUER SPECTRA OF ORGANOANTIMONY(III) COMPOUNDS IN FROZEN SOLUTION

Makoto YANAGA, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.
Kazutoyo ENDO, Showa College of Pharmaceutical Sciences
Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

2P09　金属水素化物による負π中間子の原子捕獲

（阪大理[a]、高エ研[b]、名大理[c]、京大工[d]、信州大教育[e]、市大理[f]）
○斎藤　直[a]、三浦太一[b]、篠原　厚[c]、新帯淳一朗[c]、谷口勇仁[c]、
古川路明[c]、竹迫和浩[a]、今西信嗣[d]、吉村喜男[b]、村松久和[e]、
馬場　宏[a]、土江秀和[f]

物質中で減速したπ⁻やμ⁻などの陰電荷をもつ粒子は物質を構成するいずれかの原子に捕獲され、電子の同位体として束縛軌道に入る。このクーロン力による原子捕獲は、原子の最外殻における電子の存在状態、すなわち物質の分子状態あるいは固体状態などの影響を受ける。このことから原子捕獲確率を構成原子上の局在電荷のプローブとすることが可能になる。水素以外の元素によるπ⁻の原子捕獲は、パイオンの軌道遷移の際に放出されるパイオニックX線によって測定される。パイオニックX線のエネルギーは通常の(電子)X線の約200倍あり、このために軽元素のX線であっても通常の半導体検出器で測定でき、さらに自己吸収などの実験的な制約をあまり受けなくてすむ。これに対して(軽)水素原子によるπ⁻の捕獲は、電荷交換反応$\pi^- p \rightarrow \pi^0 n$によって生成する$\pi^0$の電磁崩壊$\pi^0 \rightarrow 2\gamma$で発生するγ線によって測定される。このγ線は70MeVのエネルギーを持って、180°方向に対になって放出されることから高感度の検出が期待される。われわれ(πAX Collaboration)はさまざまな物質のπ⁻捕獲確率の測定を行って、化学物性との関連を調べている[1]。本報告では、金属水素化物の中間子化学の研究について述べる。特に水素化パラジウムは低温核融合で注目された重水素化パラジウムの同位体置換物質であるので、それに関連した知見も得ることができると期待される。

実験は高エ研の12GeV陽子シンクロトロンの2次ビームコースで行なった。パイオンの発生ターゲットは直径6mm長さ60mmのPtワイヤーで、陽子ビームから150°方向に3D6Q磁石系のπμコースがある。焦点位置の試料はヘリウム置換可能のチェンバーのなかに置かれ、試料の変質防止と窒素・酸素による妨害を避けた。運動量140MeV/c(±2.5%)のビームを用いて、グラファイト減速材の厚さを調整してπ⁻が試料中で停止するようにした。減速材は2個の三角柱を組み合わせた構造となっていて、1mm以下の精度でその厚さを遠隔操作で変化できる。入射π⁻は3台のプラスチックシンチレーション検出器(PS)からなるテレスコープの同時信号として計数し、その強度は5×10^4/sであった。ビーム面積はPSで規定するとともに、コリメーターによっても一辺4cmの正方形とした。停止π⁻は試料の下流に置いたPSで同時計数されなかった入射π⁻であり、それに同期するπ⁰事象やパイオニックX線を測定した。π⁰からのγ線は9台×2組の鉛ガラスチェレンコフ検出器で検出し、CAMACでデータ収集した後、電子光子シャワーの飛跡を再構築して、試料起源のπ⁰のみを選び出

さいとうただし、みうらたいち、しのはらあつし、しんたいじゅんいちろう、
たにぐちゆうじん、ふるかわみちあき、たけさこかずひろ、いまにしのぶつぐ、
よしむらよしお、ばばひろし、どえひでかず

した[2]。測定試料は市販試薬をプレス成型して用いた。$PdH_{0.67}$はPd板を陰極とした電解によって調製した。バックグラウンドの寄与は、Hを含まない等量の金属試料の測定と、減速材の厚さを変化させての測定との2方法によって評価し、補正した。各試料の測定は2回以上繰り返した。解析の終了した試料についてのπ^-の水素への捕獲確率の実験結果をソ連グループによる文献値とともに表1に示す。

表1. 水素へのπ^-捕獲確率(W_H)

試料	$W_H(X10^{-4})$	文献値	文献
$PdH_{0.67}$	0.40±0.10	2.8±0.3	[3]
ZrH_2	6.6 ±0.3	8.7±0.7	[4]
TiH_2	5.9 ±0.3	8.4±0.8	[4]
CaH_2	28.0 ±0.9	25.0±3.0	[5]

本実験結果は総体的に文献値を再現したが、$PdH_{0.67}$は大きく異なったW_Hを得た。水素化物のπ^-捕獲確率を説明する巨大中間子分子模型では、イオン結合性水素化物と分子結合性水素化物が明白に異なった$W_H(Z)$値をもつことが示された[4]。$PdH_{0.67}$はW_H値から通常の分子結合性水素化物と解釈された[3]が、われわれの結果からは陽イオン性が強いと推測できる。これはPd金属中での水素の高易動度と対応していると考えられる。PdD_x中の重陽子間の低温核融合をトンネル効果によるものとする理論は、電子遮蔽が増えないため有効ではないだろうと上の結果から推論できる。

PdD_x中の低温核融合の一説明として提出された宇宙線起源のμ^-による触媒核融合であるという仮説は、すぐに解析的な考察から否定された[6]。さらに大強度の人工μ^-ビームを使用した実験[7]においてもPdD_xでは低温核融合は検出されなかったことから、上の仮説は総体的に否定されたことになる。われわれが得た$PdH_x+\pi^-$の結果から、同位体置換系$PdD_x+\mu^-$での原子捕獲などの素過程に特別な増加因子がないと推論でき、[6]の与えた宇宙線によるμ触媒核融合反応率の上限をさらに厳しいものにする。

文献

[1] 新帯ら、第35回放射化学討論会(豊中、1991年11月)3A05。

[2] N. Imanishi et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A261, 465 (1987).

[3] A.K. Kachalken et al., Sov. Phys. JETP, 46, 879 (1977).

[4] M.E. Kost et al., Russ. J. Inorg. Chem., 21, 789 (1976).

[5] Z.V. Krumshtein et al., Sov. Phys. JETP, 27, 906 (1968).

[6] J.S. Cohen and J.D. Davies, Nature, 338, 705 (1989).

[7] J.D. Davies et al., Nuovo Cimento, 103A, 155 (1990).

ATOMIC CAPTURE OF NEGATIVE PIONS IN METALLIC HYDRIDES

Tadashi SAITO[1], Taichi MIURA[2], Atsushi SHINOHARA[3], Junichiro SHINTAI[3], Eugene TANIGUCHI[3], Michiaki FURUKAWA[3], Kazuhiro TAKESAKO[1], Nobutsugu IMANISHI[4], Yoshio YOSHIMURA[2], Hisakazu MURAMATSU[5], Hiroshi BABA[1], Hidekazu DOE[6], Fac. Sci., Osaka Univ.[1]; Nat. Lab. for High Energy Phys. (KEK)[2]; Fac. Sci., Nagoya Univ.[3]; Fac. Eng., Kyoto Univ.[4]; Fac. Educ., Shinshu Univ.[5]; Fac. Sci., Osaka City Univ.[6]

2P10　放射化分析法による岩石標準試料中の主要・微量元素の定量

（金沢女子短大[1]、金沢大理[2]）○ 青田尚美[1]、大浦泰嗣[2]、
小三田栄[2]、宮本ユタカ[2]、奥井利行[2]、亀田保夫[2]、坂本浩[2]

［序］日本地質調査所（ＧＳＪ）発行の岩石標準試料（火成岩シリーズ１５種、堆積岩シリーズ９種）について中性子放射化法を中心に分析を行ってきており、火成岩シリーズについては既に報告してきた。そこで、本報告では堆積岩シリーズの分析結果を中心に、これまでの火成岩シリーズの再分析の結果と併せて報告する。

［試料］ＧＳＪ火成岩シリーズ：JA-1,JA-2,JA-3,JB-1a,JB-2,JB-3,JGb-1,JG-1a,JG-2, JG-3,JR-1.JR-2,JP-1,JF-1,JF-2　ＧＳＪ堆積岩シリーズ：JLk-1,JLs-1,JDo-1,JSl-1, JSl-2,JSd-1,JSd-2,JSd-3,JCh-1

［実験］各試料は四分法で分取後、減圧乾燥して秤取し、ポリエチ管内に熔封、15-20個を１カプセルとして京大炉圧気輸送管(pn-2)で30秒～60分の中性子照射を行った。または、アルミ箔にくるみ石英管内に減圧熔封し、水圧輸送管で５時間照射した。照射後、適当な冷却時間をおき、非破壊及び一部は希土類元素の属分離、ハロゲンの各個分離を行ってγ線スペクトロメトリーを行った。核種の帰属はすべて半減期を追跡し、光電ピークのエネルギー及び半減期によって行い最小二乗法で照射終了時における試料の単位重量あたりのcps値を求めた。ケイ素の定量は14MeV中性子発生装置を用いた速中性子放射化法により行った。ウランは原子炉中性子によるフィッショントラック法で定量した。濃度の定量は、希土類元素及びハロゲンについては同時照射した合成試料をもとに最小二乗法で検量線を作成して定量した。これ以外の元素については非破壊法でＪＢ－１ａ（当研究室でＪＢ－１との比較により定量）との比較により行った。各試料につき数回分析し加重平均した。

［結果と考察］これまでに全試料24種についてそれぞれ約30元素の分析値を得ている。このうち堆積岩シリーズの結果を表１に示す。カッコ内は加重平均の誤差である。表にはないが、火成岩シリーズの結果も含めるとTi,V,Dy,Erは短寿命核種であり分析値が少なく誤差も大きい。また、K,Ca,Pr,Ndは生成放射能が少ないため誤差が大きくなっている。火成岩シリーズについては既に多数の報告値が出されており本実験値と比較してみると、玄武岩シリーズ（JB-1a,JB-2,JB-3)と安山岩シリーズ（JA-1,JA-2,JA-3）では、概して相互の一致は良いようであるが、花崗岩シリーズ（JG-1a,JG-2,JG-3）では不一致の元素が他のシリーズよりも目立つ。堆積岩シリーズのうち、現在、他の研究室のデータが報告されているもの３種（JLk-1,JLs-1,JDo-1）について本実験値と比較したものが図１である。JLk-1は他の２種よりもほぼ１桁濃度が高く、概して相互の値の一致は良い。JLs-1,JDo-1は全体的に濃度が低く、得られている文献値も少ないが、主要元素でも１桁以上の差が見られるものもあり今後も検討が必要である。ハロゲンについては、本実験値間でもばらつきがみられ、詳細を検討中である。

全試料の分析結果については、当日、討論会場にて配布する予定である。

あおたなおみ、おおうらやすじ、こさんださかえ、みやもとゆたか、おくいとしゆき、
かめだやすお、さかもとこう

表1　新岩石標準試料濃度　堆積岩シリーズ、（）内は1σの誤差

	JB-1a	JLk-1	JLs-1	JDo-1	JSl-1	JSl-2	JSd-1	JSd-2	JSd-3	JCh-1
Al_2O_3 [%]	13.2(1.5)	18.1(2.2)		.017(.009)	17.7(.9)	16.5(1.0))	17.2(.6)	12.1(1.7)	9.48(.31)	1.10(.10)
SiO_2 [%]	55.8(1.3)	72.0(5.6)			57.6(2.9)	64.7(3.2)	74.6(5.3)	54.4(3.4)	57.7(4.2)	112(5)
MnO [%]	.159(.001	.283(.006)	.0023(.0001)	.0072(.0002)	.066(.002)	.092(.003)	.102(.002)	.131(.003)	.168(.014)	.019(.001)
Na_2O [%]	2.93(.04)	1.05(.03)	.0019(.0010)	.017(.001)	1.99(.12)	1.11(.07)	2.98(.32)	2.69(.28)	.359(.035)	.027(.002)
K_2O [%]	1.44(.23)	2.78(.17)	.012(.004)		3.97(.40)	3.22(.30)	2.48(.27)	1.42(.14)	2.70(.28)	.25(.04)
CaO [%]	12(1)		46.0(2.7)	28.3(1.2)	4.39(1.00)	2.39(.37)	4.53(.58)	6.76(1.04)	2.83(1.62)	
TiO_2 [%]	1.27(.09)	.953(.211)			.60(.22)	.59(.13)	2.96(.24)	.77(.25)	.36(.16)	.49(.13)
Fe_2O_3 [%]	9.00(.06)	6.95(.14)	.017(.004)	.021(.001)	6.56(.11)	6.34(.13)	5.03(.20)	11.2(.3)	3.83(.17)	.348(.005)
La [ppm]	36.5(.3)	41.5(1.5)	.157(.011)	7.81(.12)	27.3(.3)	31.0(.4)	18.8(.8)	10.1(.7)	16.7(.5)	1.43(.05)
Ce [ppm]	64.5(1.3)	98.5(3.3)	.743(.029)	2.76(.06)	59.3(1.4)	65.4(1.5)	38.3(.6)	26.8(.7)	41.7(1.0)	5.36(.11)
Pr [ppm]	7.47(.05)	11.7(.5)		1.22(.11)	5.64(.21)	5.97(.23)	4.28(.35)	2.19(.23)	2.94(.17)	6.12(5.63)
Nd [ppm]	29.0(1.3)	55.6(3.1)		5.91(.30)	31.1(1.9)	30.5(1.4)	17.8(1.6)	16.7(1.1)	16.1(1.1)	3.43(.51)
Sm [ppm]	5.23(.15)	8.22(.28)	.174(.009)	.808(.025)	7.00(.32)	5.49(.21)	3.36(.21)	2.47(.03)	3.51(.19)	.364(.021)
Eu [ppm]	1.40(.06)	1.33(.06)	.006(.001)	.186(.007)	1.16(.03)	1.13(.03)	.832(.042)	.763(.035)	.680(.020)	.083(.003)
Tb [ppm]	.82(.03)	1.23(.08)	.004(.001)	.086(.006)	.691(.034)	.761(.047)	.449(.022)	.431(.008)	.333(.055)	.033(.005)
Dy [ppm]	4.8(.1)	5.7(.3)	.030(.002)	.970(.034)	8.66(11.1)	4.73(1.55)	2.30(.05)	.594(.011)	.927(.020)	.371(.009)
Ho [ppm]	.46(.03)			.669(.013)	.526(.013)	.532(.032)	.280(.018)			.095(.009)
Er [ppm]	1.1(.3)	3.8(.6)			1.13(.08)	2.56(.22)	.648(.104)	1.26(.09)	.860(.061)	.184(.019)
Yb [ppm]	2.05(.05)	4.02(.27)	.016(.002)	.373(.023)	2.64(.12)	2.64(.07)	.874(.074)	1.39(.07)	1.30(.05)	.152(.007)
Lu [ppm]	.31(.01)	.521(.021)	.024(.003)	.047(.003)	.451(.023)	.394(.016)	.141(.009)	.223(.011)	.188(.011)	.039(.004)
Ba [ppm]	489(31)	540(22)	443(27)	17.2(2.5)	327(23)	317(19)	515(31)	1127(65)	441(32)	303(16)
Co [ppm]	38.6(.7)	18.9(.3)	.142(.007)	.202(.018)	15.4(.2)	15.8(.2)	9.96(.41)	46.1(1.2)	11.7(.2)	15.5(.1)
Cr [ppm]	414(5)	65.4(1.2)	3.29(.14)	7.90(.21)	58.2(1.9)	63.5(1.8)	22.4(3.6)	110(5)	38.1(2.0)	5.57(.56)
Cs [ppm]	1.73(.17)	8.72(.46)	.012(.002)	.019(.002)	5.33(.36)	6.06(.38)	1.16(.16)	.723(.126)	17.5(2.2)	.187(.010)
Hf [ppm]	3.41(.08)	3.93(.10)	.142(.026)	.111(.011)	4.72(.14)	5.12(.16)	3.30(.12)	2.74(.11)	3.33(.17)	.221(.017)
Rb [ppm]	38.7(3.3)	167(11)			128(7)	124(7)	77(6)	28(3)	300(23)	10.1(.5)
Sc [ppm]	27.2(.3)	15.7(.2)	.031(.001)	.132(.004)	16.8(.9)	16.3(.2)	10.7(.6)	16.1(.4)	9.68(.22)	.982(.013)
Ta [ppm]	2.71(.11)	1.96(.09)	.014(.002)	.009(.002)	1.07(.05)	1.22(.09)	1.07(.11)	.65(.06)	.725(.099)	.243(.010)
Th [ppm]	8.38(.24)	20.4(.5)	.030(.003)	.040(.003)	10.7(.9)	11.5(.7)	4.35(.29)	2.36(.16)	7.05(.43)	.622(.016)
V [ppm]	170(7)	119(13)		3.71(2.36)	130(21)	105(10)	70(14))	102(16)	68(9))	15(7)
U [ppm]	1.87(.07)	4.06(.15)	1.43(.14)	.726(.034)	2.68(.08)	2.86(.10)	1.01(.06)	1.10(.06)	1.80(.15)	.673(.010)
Cl [ppm]	1390(40)	88(73)								
Br [ppm]	.233(.016)	7.0(2.5)	.078(.012)	.456(.075)						
I [ppm]	.425(.049)	14.4(.6)	0.49～1.28	1.37(.28)						

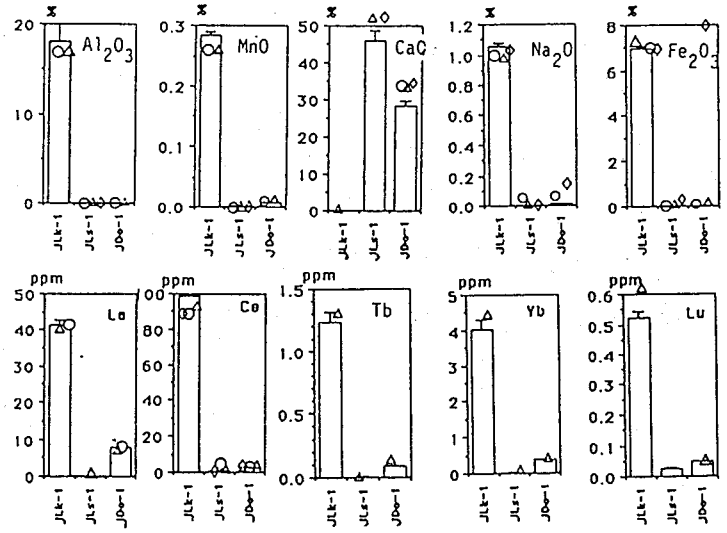


図1　元素濃度分布図

○ 安藤他(1990)
△ 鈴木他(1990)
◇ 樹本他(1988)

ACTIVATION ANALYSIS FOR MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN GSJ ROCK REFERENCE SAMPLES

Naomi AOTA, Kanazawa Women's Junior College,
Yasuji OURA, Sakae KOSANDA, Yutaka MIYAMOTO, Toshiyuki OKUI, Yasuo KAMEDA,
Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, Kanazawa University

2P11　JRR-3 即発ガンマ線分析装置用ガンマ線スペクトロメーター（Ge-BGO）の特性

（原研東海、東大原総セ*）米沢 仲四郎、○澤幡浩之*、伊藤 泰男*、星 三千男

1　はじめに

原子炉の中性子による即発γ線分析（Reactor neutron induced prompt gamma-ray analysis, PGA）の研究を行うため、日本原子力研究所 JRR-3（改造炉）の冷及び熱中性子ビームガイドに即発γ線分析装置を設置した（装置の詳細は本会講演番号 3C02 参照）。中性子捕獲反応等による即発γ線は、多種類で最高約 10 MeV にも及ぶ高エネルギーであるという特長を持ち、そのγ線スペクトルは各γ線の全エネルギー吸収ピークに加え、シングル及びダブルエスケープピークも現れ、複雑なものが多い。この様な即発γ線の測定には、コンプトン散乱による計数を減らし、全エネルギー吸収ピークとシングル及びダブルエスケープピーク等とを区別するため、高分解能の Ge 検出器と大型のシンチレーション検出器を組合せたアンチコンプトン及びペアースペクトロメーターを用いることが多い。シンチレーターとしては、これまで NaI(Tl) が最も多く用いられているが、即発γ線のように高エネルギーγ線に対してはより検出効率の高い BGO (Bismuth Germanate, $Bi_4Ge_3O_{12}$) を使用することにより、コンプトン抑制能及びダブルエスケープピークの検出効率がさらに改良され、即発γ線を効率良く測定する事ができる。この様なことから、JRR-3 に設置した即発γ線分析装置のγ線スペクトロメーターとして、Ge-BGO 検出器を用いたアンチコンプトン及びペアースペクトロメーターを設置したので、その特性試験結果を報告する。

2　γ線スペクトロメーターの概要

Ge 検出器：できるだけ大きなコンプトン抑制能を得るため、外周接合層の薄い n 型 Ge 結晶を用い、さらにエンドキャップ部が小さくクライオスタット部が長いアンチコンプトン用の検出器を使用した。前置増幅器はトランジスターリセット式のものを使用した。本検出器のエネルギー分解能は 1.80 keV (1332keV) であり、相対検出効率 23.5 %、ピーク／コンプトン比 54.5 : 1 であった。

BGO 検出器：Ge 検出器のコンプトン散乱線、及び電子の消滅放射線を効率良く検出するため、ノーズコーン型 BGO 主検出器（171 mmφ×206.5 mm）

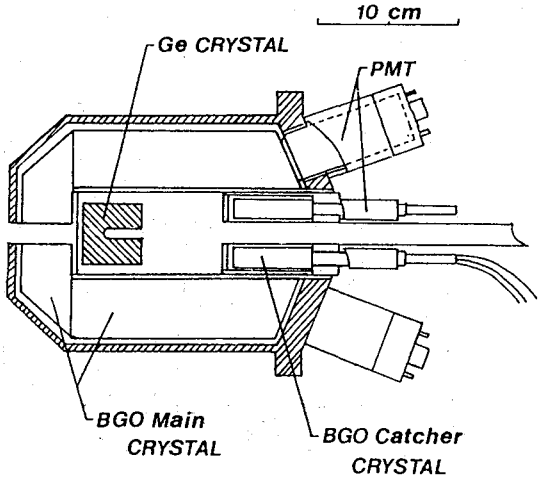


Fig.1　検出器断面図

よねざわちゅうしろう、さわはたひろゆき、いとうやすお、ほしみちお

と、Ge 検出器の後方へのコンプトン散乱線を検出するためキャッチャー BGO 検出器（63.5 mmφ×133.3 mm）を使用した。主 BGO 検出器は 8 分割され、8 本の光電子増倍管により集光が行われる。キャッチャー BGO 検出器は 2 分割され、4 本の光電子増倍管により集光が行われる。BGO 検出器の断面図を Fig. 1 に示す。

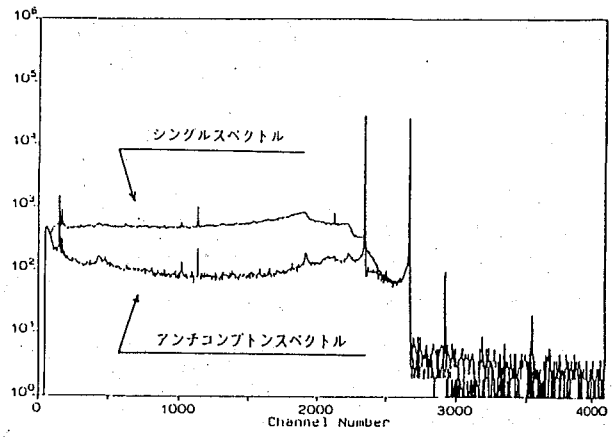


Fig. 2 ^{60}Co のγ線スペクトル

測定回路構成等：高放射線下における測定にも十分な特性が発揮できるよう、主増幅器及び ADC 等は高計数率対応のものを使用した。タイミング系回路はコンスタントフラクションタイミングを用い、時間波高変換器（TAC）および同時計数回路により同時及び反同時計数を行った。γ線スペクトルの収集、記録及び解析はパーソナルコンピューターにより行った。

3　特性測定結果

Ge 検出器の特性：検出器の軸部分の不感層サイズを ^{137}Cs の 2 mmφ γ線ビームにより測定した結果、11 mmφ であった。これは即発γ線のビームサイズ（≦20 mmφ）より小さい。

BGO 検出器の特性：^{137}Cs のγ線による各 BGO 検出器の分解能を測定した結果、BGO 主検出器の各結晶 28.9±0.9 %、主検出器全体 19.1±0.1 % であり、キャッチャー BGO 検出器は 25.3 % であった。主 BGO 検出器の各光電子増倍管の出力波高値は、0.5 % 以内に調整した。大型の主 BGO 検出器について、線源位置を変えて波高分布曲線を測定した結果、検出器の先端部（ノーズ部）で吸収された光子のパルス波高値は他の場所のものより高く、^{137}Cs を検出器の先端部付近に置いて測定した波高分布曲線では、661 keV γ線ピークが 2 本に分裂して観察された。

アンチコンプトン及びペアースペクトロメーターの特性：本スペクトロメーターによる ^{60}Co のシングル及びアンチコンプトンスペクトルを Fig. 2 に示す。^{60}Co のアンチコンプトンスペクトルでは Ge 検出器だけによるシングルスペクトルに比べ、コンプトンバックグラウンドが 1/6 以下に減少した。また、タンデム加速器で調製した高エネルギーγ線源 ^{56}Co を使用し、アンチコンプトン及びペアースペクトルの測定も行った。

CARACTERISTICS OF GAMMA-RAY SPECTROMETER (GE-BGO) FOR REACTOR NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYZING SYSTEM OF JRR-3

Chushiro YONEZAWA, Hiroyuki SAWAHATA*, Yasuo ITO*, Michio HOSHI, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute, *Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

2P12 尾小屋鉱山跡トンネルを利用した極低レベル放射能測定室建設計画

(金沢大LLRL) ○小村 和久，山本 政儀，桑原 潤，上野 馨

地下測定室は微弱放射能測定に極めて有効なことが知られている．我が国では千葉県の鋸山に東京大学原子核研究所が設置した 180 mweの地下測定室が現在も稼働しており，放射能測定が主目的ではないが，東京大学宇宙線研究所が岐阜県神岡に設置した2700mweのKAMIOKA NDE-II地下観測所が世界的にも知られている．前者は地下深度が十分とは言えず，また後者は遠隔地にあるため，試料の交換，液体窒素の補充等のメンテナンスの点で条件が悪く放射能測定用の地下測定室としては利用しにくい．

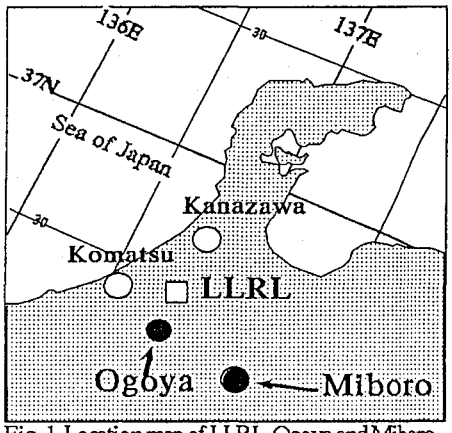


Fig. 1. Location map of LLRL, Ogoya and Miboro.

金沢大学LLRLでも，1982年に岐阜県白川村の御母衣発電所の600 mwe相当のトンネル内に設置した地下測定室で 試験的な研究を行なっているが，遠隔地のため Ge検出器による長時間測定ができる条件にない．これに代わる有力候補地として，1989年より石川県小松市尾小屋の尾小屋銅鉱山跡の延長580mで深度360 mweのトンネルを考えており，設置計画を紹介する．

Fig. 1 に示すように，尾小屋は 当施設より約 20km，車で20分あまりの近距離に位置し，大倉岳スキー場への途中にあるため 雪の多い冬季の交通に支障はなく，Ge検出器等の 保守も問題なく行なえる点でこれまでの地下測定室にはない利点を備えている．予定のトンネルは，鉱石の運搬と通勤通学用に使用されていたもので，現在は使用されておらず電源も取り外されている．トンネルは 狭いところでも 3 m以上，自動車の交叉ができるように所々 5 mの幅が確保されている．高さは4m以上あるので，多少整備すれば現在のままでもプレハブ小屋を設置できる．岩盤は角礫凝灰岩で比較的堅固であり，さらに都合よいことにラドンやトロンの放出源となるUとTh濃度が比較的低いことを確認している．湿度とラドン対策のため，高速道路用の大型の換気扇で外気を導入(換気率5-10/hr)すればラドン濃度を外気のレベル近くに抑えられる見通しである．現時点では，電源の確保ができないので，隣接の尾小屋鉱山資料館の展示用トンネル (延長180m, 深度 160 mwe)で 7.6cmϕ × 7.6 cmの NaI(Tl)検出器を用いて 宇宙線に対する遮蔽効果を測定した．γ 線エネルギー換算で 5 MeV相当以上の宇宙線成分 (主としてミューオン)の信号を，土被りの異なる様々な地点で測定した結果を Fig.2 に示す．これから分かるように，土被りの深さと共に 宇宙線成分の寄与は指数関数的に減少し，160mweの最深部では約1/50になっている．

こむらかずひさ，やまもとまさよし，くわはらじゅん，うえのかおる

測定室設置予定の360 mweでは 1/200 程度まで減らせる見通しなので，放射能測定を主目的とする地下測定室として十分満足できる(学会発表までに測定).

比較のため，世界の地下測定室の例を Table 1に示す．これから分かるように大深度のものはほとんどが陽子崩壊の検証やニュートリノあるいはミューオン測定のため設置されたものであり，放射能測定を主目的とする地下測定室は試料の交換や各種のメンテナンスを考えて比較的浅いトンネルに多い．尾小屋トンネルは地下深度，交通の便，保守の容易さ等を総合的に判断して第一級の地下測定室となる条件を備えている．トンネルの一部をラドンの標準場として利用するほか，共同利用施設として全国の研究者に開放する予定である．

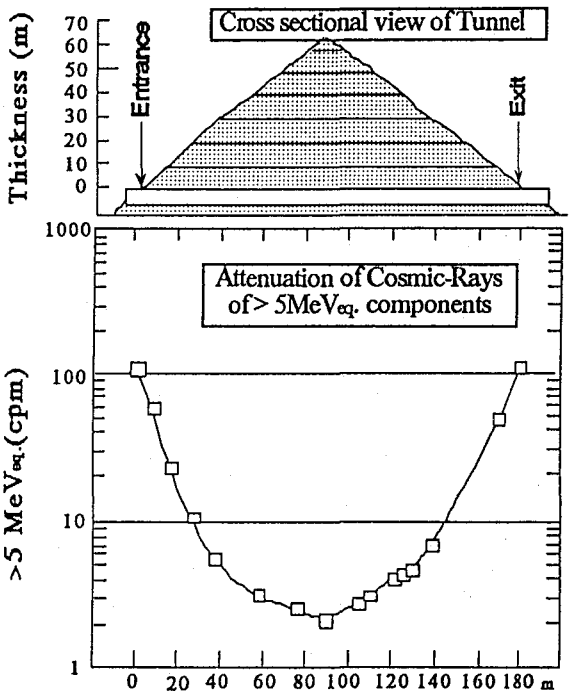


Fig. 2 Shielding of cosmic-ray in Ogoya-Mine Tunnel of 160 mwe.

Table 1. Underground facilities in the world.

Depth(m.w.e.)	Location	Nation	Purpose of Project	Name of Project/References
8,400	Kolar Gold Mine (Deccan Pl	India	Proton decay,Monopole, μ	Phys. Lett. 115B,319 ('82); 21st ICRC*(1990), HE4.3-8, p.310
5,000	Mont Blanc(Alps)	Italy	Proton decay, μ	Phys. Lett. 133B,454 ('83); Nuovo Cimento 7C#6, 573(1984)
4,700	Pacific Ocean near Hawaii	USA	μ , ν	"DUMAND",Proc. 21st ICRC(1990), OG 10.4-1, p.357
4,400	FrejusTunnel(Alps)	France	Proton decay, μ	"FREJUS", 19th ICRC(1985), HE 6.2-2, p.257
4,400	Homestake Mine(S. Dakota)	USA	Solar ν (Cl-37), 2 β	Phys.Rev.,20,1205('68)
4,000	Gran Sasso(Abruzzj)	Italy	Solar ν ,(Ga-71,Tl-205)	Science, 191,264('76),Phys.Rev.Lett.,37,259('76)
3,500	Baksan(Caucasus)	USSR	Solar ν (Cl-37)	Nucl. Instrum. Meth., A27,254('88)
1,500	do		Radioactivity Meas.	Proc.Intern.Conf., High Tatras, 6-10 Oct. 1975, Bratislava (1977)
850	do		μ	21st ICRC(1990), HE4.5-3, p.360
3,000	GotthardStrassenTunnel	Swiss	Radioactivity Meas.	Proc. Symp., Berlin (West), 6-10 Apr. 198, IAEA, Vienna (1981)
2,700	Kamioka Mine (Gifu Pref.)	Japan	Proton decay, μ , 2 β	"KAMIOKANDE"
1,800	Soudan Mine(Minnesota)	USA	Proton decay, 2 β , Star	21st ICRC(1990),HE4.4-2, p.327
1,570	Cleveland Mine(Ohio)	USA	Proton decay, μ	Phys.Rev.Lett.,51,22('85)
600	Miboro (Gifu Pref.)	Japan	Radioactivity Meas.	LLRL-AR-8, p.6
360	Ogoya (Ishikawa Pref.)	Japan	Radioactivity Meas.	Future Project of LLRL, Kanazawa Univ
160	do		Survey	This work
300	Ooya (Tochigi Pref.)	Japan	μ	"COSMUD",Nucl.Instrum.Meth.,A290,565(1990)
180	Nokogiriyama (Chiba Pref.)	Japan	Radioactivity, Fusion	Nucl.Instrum.Meth.,56,319('67);ibid,150,195(1978)
70	Bern	Swiss	Radioactivity Meas.	Proc. Symp., Berlin (West), 6-10 Apr. 198, IAEA, Vienna (1981)
40	Houstone	USA	Radioactivity Meas.	Geochim.Cosmochim. Acta, Suppl. 1, vol.2, 1407 (1970)

* : International Cosmic Ray Conference

1991年7月より、金沢大学理学部の物理地学研究室のグループがこのトンネルで地電流測定による地震予知の研究を行なっており成果が出つつある。また、工学部のグループが地中電波測定による地盤探査の計画を持っている。研究室からこれほどの近距離にあって、宇宙線、地電流、電波などの雑音が非常に低い尾小屋は、これらの研究に最も適した場所であり、地下測定室の実現に向けて各方面に働き掛けている。

A Project of Underground Laboratory for the Measurement of Extremely Low Level Radioactivity Using Ogoya-Mine Tunnel

Kazuhisa Komura, Masayoshi Yamamoto, Jun Kuwahara, Kaoru Ueno
Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University

2P13 福岡における降雨中のトリチウム濃度の変化

（九大理、九大工*、九環協**）百島則幸、○江藤一郎、高島良正
岡井富雄*、松岡信明**、平井英治**

［はじめに］

トリチウムは上層大気中に宇宙線と大気の相互作用によって恒常的に生成し、環境中に広く存在する核種である。1960年代前半までに行われた大規模な大気圏内核実験により、天然存在量を上回る大量のトリチウムが大気上層に注入された。その放出量は天然存在量の 140～240 倍と推定されている。1990年におけるその量は約30～50倍と推定されるが、水循環にともなってトリチウムは移動することと、各リザーバーのトリチウム濃度が異なっているため、環境動態解明には長期的な測定が要求される。本研究室ではトリチウムの環境動態解明を目指し雨や大気水蒸気に含まれるトリチウム濃度を過去数年間に渡り測定してきたが、その結果を以下にまとめて報告する。

［ 実 験 ］

（1）福岡市の九州大学構内で1982年以来、一雨毎(1982, 1989) あるいは半月毎（その他の年）に雨を採取しトリチウム濃度を測定した。大気水蒸気による汚染がないように蒸留して不純物を除いた試料水を、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターで測定した。

（2）福岡市の九州環境管理協会内で1987年以来、一雨毎に雨を採取し、電解濃縮後トリチウム濃度を液体シンチレーション法で測定した。電解濃縮は陽極ニッケル、陰極軟鋼、極板間隔 3 mm、電流密度 100mA・cm^{-2}、温度 2 ℃で約10日間行なった場合、体積濃縮比は約 8 、濃度濃縮比は約6.5 、トリチウム残留率は約0.85である。

（3）福岡市の九州大学構内で1984年から毎週月曜から土曜までの 5 日間に渡り連続して大気を採取し大気中のトリチウム濃度を測定した。水蒸気は HTO捕集カラム（ モレキュラシーブ4A ）と除湿器（ 夏期併用 ）で捕集した後、液体シンチレーション法で測定した。

［結果と考察］

図 1 に示すように降雨中の年平均トリチウム濃度は1988年まで順次減少しており、その半減期は約 8.4年と計算される。その減少は物理的半減期（ 12.4年 ）より大きく、リザーバー間の移動が雨のトリチウム濃度変化の原因の一つであることを物語っている。具体的には低濃度リザーバーである海洋へのトリチウムの移行が雨のトリチウム濃度の減少をもたらしてきたと考えられる。トリチウム濃度は1988年以降はほぼ一定であり、核実験以前の神戸の雨（ 1953年 ）について測定されている0.78Bq/lとほぼ等しい。このことは核実験由来のトリチウムの成層圏から対流圏への移行が現在ではほとんどないことを示している。

電解濃縮法により高精度で測定した雨のトリチウム濃度は、雨毎に大きな変動を見せており、表 3,4に見られるように気象配置との関係が推察される。一般的には雨のトリチウム濃度は夏期より冬期の方が高く、この傾向は大気中水蒸気にも共通して見られる。中国大陸の雨や陸水のトリチウム濃度は高いことが知られていることから、大陸性気団に伴う

ももしまのりゆき、えとういちろう、たかしまよしまさ、おかいとみお、
まつおかのぶあき、ひらいえいじ

雨のトリチウム濃度は当然高いと予想される。

一方、海洋性気団（台風を含む）に伴う雨は低トリチウム濃度であると言える。このような気象配置による分類は大気中水蒸気についても当てはまる(表 1,2)。また、高いトリチウム濃度が観察された雨の降水量は小さい傾向が認められる。

しかし、雨のトリチウム濃度と大気水蒸気中のトリチウム濃度にははっきりした相関は見られていない。大気水蒸気中トリチウム濃度は約 1 Bq/l 程度雨よりも高い。連続的に降雨が起こっている期間中の大気水蒸気中濃度もやはり高く、大気水蒸気が雨と同じトリチウム濃度になることはなかった。降雨中のトリチウムと大気水蒸気中のトリチウムの起源が異なっているためとも考えられるが、それらの濃度を支配する因子は複雑であると思われる。

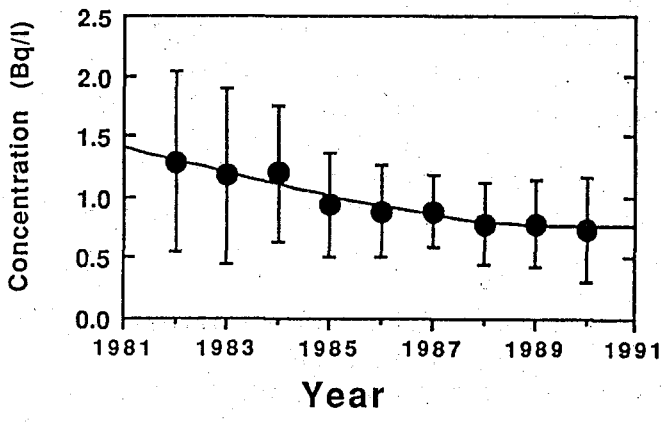


図　1　降雨中の年平均トリチウム濃度

表　1　低濃度の大気水蒸気

日付	Bq/l	風向き
89 5/8-13	1.25	NNW, N, ESE, SE, N
89 6/5-10	1.01	SSE, NNW, N, SE, N
90 6/25-30	1.30	SSE, SSE, SSW, NNW, N
90 7/16-21	1.25	SE, S, S, SSW, NNW
90 8/20-25	1.17	SSE, SE, S, S, NNW
90 12/17-22	1.23	NW, NNW, SE, SE, NNW

表　2　高濃度の大気水蒸気

日付	Bq/l	風向き
89 1/23-28	2.84	NNW, NW, SE, WNW, WNW
89 1/30-2/4	2.62	NNW, SE, NNW, NNW, N
89 2/20-25	3.00	SE, NNW, N, SE, W
89 9/4-9	2.72	N, NW, NNW, N, NW
90 1/15-20	2.69	SE, NNW, N, SSE, NNW
90 10/8-13	2.69	N, N, NNE, SE, SE

表　3　低濃度の雨

日付	降水量/mm	Bq/l	風向き
88 8/18	5	0.278	SE
89 1/19	18.5	0.281	SSE, SE
89 6/24	24.5	0.210	N, ENE, S
89 11/ 6	16	0.210	SE
90 1/29	14.5	0.244	SSE
90 7/13	23	0.279	SSW

表　4　高濃度の雨

日付	降水量/mm	Bq/l	風向き
88 12/ 5	8	1.247	WNW, NNW
89 3/ 8	13	1.221	NNW
89 5/25	18.5	2.091	NNW
89 6/29	4	1.161	N, SE
90 3/ 8	2.5	1.205	NNW
90 4/17	4	1.762	N

VARIATION OF TRITIUM CONCENTRATION IN RAIN AT FUKUOKA

Noriyuki MOMOSHIMA, Ichiro ETO, Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University, Tomio OKAI, Faculty of Engineering, Kyushu University
Nobuaki MATSUOKA, Eiji HIRAI, Kyushu Environmental Evaluation Association

2P14 $^{209}Bi+^{16}O$重イオン核反応における核分裂生成物のＡｌ中の飛程

（都立大学）　末木啓介　西中一朗　谷川勝至　塚田和明　中原弘道

［はじめに］

核分裂片の運動エネルギーはそのscission時における情報として重要である。これを求める方法としては様々な方法があるが、生成物の質量数と原子番号に対する運動エネルギーを得る方法として放射化学的方法による飛程測定がある。演者らは、これまでに ^{252}Cfによる、Al中における微分飛程から核分裂片の運動エネルギーを求める方法について検討し、さらに重イオン核反応系についての検討を行ってきた[1]。今回、重イオン核反応系における微分飛程の測定についてさらに実験を行い、核分裂片全体の運動エネルギーと独立生成物（ β^-壊変の影響を受けない）であるCs同位体の運動エネルギー質量依存性について検討を試みた。

［実験］

微分飛程を求める実験は、東大原子核研究所ＳＦサイクロトロンＲＩ照射コースにおいて行った。照射は 115 MeVで加速した^{16}O重イオンで行い、 ^{209}Biターゲット中で二点の入射エネルギー 103、94 MeVについて行った。実験のセットアップ（図１を参照）として、ターゲットの下流にまずと核分裂片がほとんど止まらない厚さの Al 2.5 mg/cm^{2}を置き、さらにその下流に１枚が0.2 mg/cm^{2}のAl箔を10枚重ねた捕集箔を置いた。厚いAl箔はいつも同じ物を使用し、薄い捕集箔は実験毎に取り替えて照射を行った。このようにした理由は、前回報告した実験で同じ入射エネルギーの微分飛程の再現性が問題となったためである。そこで入射エネルギー依存性を調べる上で可能な限り同一条件を設定した。照射終了後、まず非破壊の状態で１枚１枚についてγ線測定を行って主な生成物についての微分飛程を求め、その後、化学分離を行ってCs同位体の測定を行った。

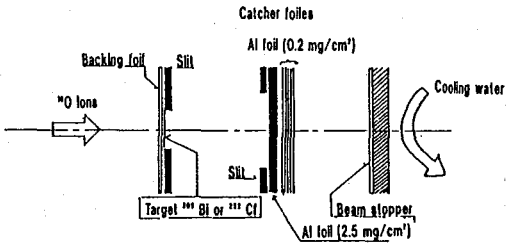


図１　微分飛程用のセットアップ

［結果］

図２には103、94 MeV $^{16}O+^{209}Bi$系で非破壊測定によって得られた核分裂片の微分飛程データの一例を示す。

これらのデータから運動エネルギーについて検討を行った。　方法は前回報告したようにＬＳＳ[2]の飛程とエネルギーの関係を利用して、 ^{252}Cfの自発核分裂片についてパラメータを求めた。　このパラメータを用いて微分飛程データから核分裂片の運動エネルギーを計算した。　その結果について図３に示す。この運動エネルギーから全運動エネルギーとscission時の有効核間距離について検討することができる。　しかし、この問題については、中性子放出の補正などについて検討する必要がある。

図４には94 MeVにおける独立生成物であるCs同位体での微分飛程分布について示す。　図２から質量数が小さいほど飛程が長くなるが、同位体の間ではその関係が微妙に異なって

すえきけいすけ　にしなかいちろう　たにかわまさし　つかだかずあき
なかはらひろみち

いる。　この傾向は ^{122}Sb の様な独立生成物が観測される場合にも現れている。

これは、独立生成物の場合にはＴＯＦ法などで得られるようなある質量の平均値ではなくその中で生成する原子番号によって運動エネルギーが異なることを示している。　これは、核分裂直後の運動エネルギーが原子番号によって異なるためか、または、２次的な中性子放出の影響による物と思われる。

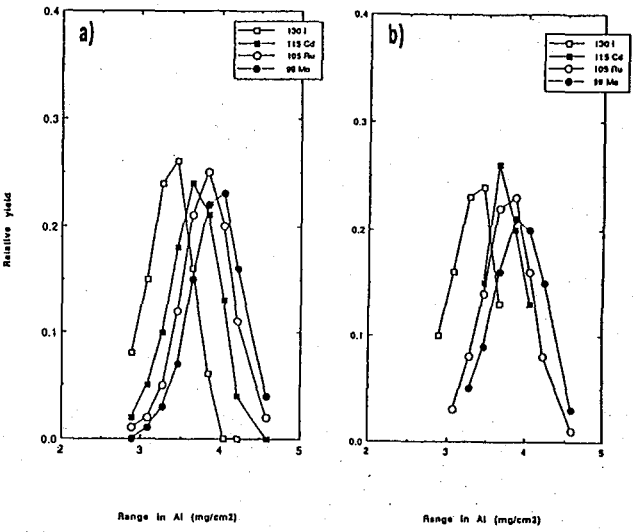


図２　$^{16}O+^{209}Bi$ 反応系の核分裂片の微分飛程分布
ａ：103 MeV、ｂ：94 MeV

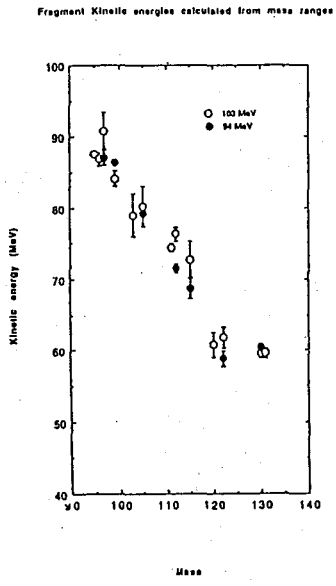


図３　微分飛程から求めた核分裂片の運動エネルギー

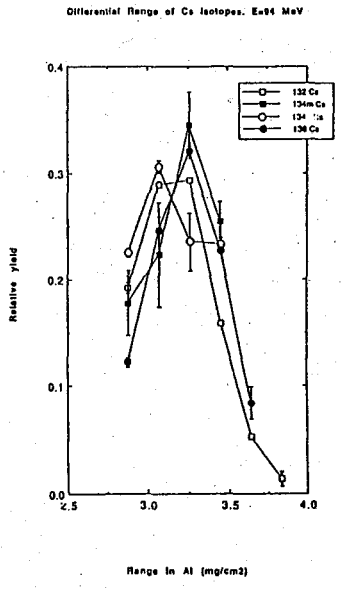


図４　Ｃｓ同位体の微分飛程分布
（^{16}O　Ｅ＝94 MeV ）

1)　末木ら、第34回放射化学討論会　1A09(1990)

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

RANGE OF FISSION FRAGMENTS IN ALUMINUM ON HEAVY ION NUCLEAR REACTION $^{209}Bi+^{16}O$.

Keisuke SUEKI, Ichirou NISHINAKA, Masashi TANIKAWA, Kazuaki TSUKADA
and Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

2P15　アクチノイドの陽子誘起核分裂における極端な質量分割

（都立大・理）　○塚田和明　末木啓介　谷川勝至　西中一朗
中原弘道
（東北大・核理研）大槻　勤
（原研・化学部）　篠原伸夫　市川進一　星三千男

【はじめに】

前回の放射化学討論会において、^{244}Puの低エネルギー陽子誘起核分裂で生成する分裂片の入射エネルギー依存性について報告した。そこでは今迄に言われてきたように非対称領域と対称領域の違いを励起関数の入射エネルギー依存性に観測することができた。

希土類元素の領域は分裂の際の質量分割比が1.4から2の範囲であり、いわゆる非対称領域の中でも極端な質量分割によって生成する領域にあたる。今迄にこの領域については生成量が少ないなどの理由で系統的な報告がなく議論の対象になっていない。前回の我々のデータでは希土類元素の領域で励起関数の間に大きな変化は見られなかったが、今回はこの領域の励起関数をより精密に求めて議論を深めるために、主に低エネルギー側の実験を行なった。

【実験】

イオン交換法で精製したのちアルミニウム箔に電着した^{244}Pu（20～60 μg/cm^2）をターゲットとし日本原子力研究所のタンデム型バンデグラフ加速器で13MeVの陽子を約1 μAの強度で照射した。入射エネルギーは上流側に置いたアルミニウム及びタンタル箔で調整した。生成した分裂片は18 μg/cm^{2}の高純度アルミニウム箔で捕集した。陽イオン交換法によって希土類元素のみを迅速に分離した後に、γ線を測定し生成核種の定量をおこなった。化学分離の収率はキャッチャーフォイル溶解時に既知量の^{170}Tmトレーサーを加え決定した。

【結果】

迅速な化学分離を行うことで質量数142から163の希土類元素を観測する事ができ、その生成量からそれぞれの分裂片の生成断面積を求めた。また、陽子エネルギーを変え励起関数を測定した。この結果、希土類元素の領域において、励起関数の立ち上がりなどより詳細なデータを求めることができた。この励起関数上での入射エネルギー依存性の微妙な変化を見るために質量数151を基準としてそれぞれの質量毎に励起関数の比をとった。今迄に得ることのできた質量数142(質量比1.5）から質量数158(質量比2.0）のデータを図に示す。より詳細なデータは現在解析中である。また、様々な質量分割で生成した核種の入射エネルギー依存に関する検討を行う為に、前回までに非破壊測定等で得たデータを利用し、対称領域と非対称領域の違いおよび非対称領域内での変化などを検討した。今回は主にこの極端な質量分割で生成する核種の入射エネルギー依存性を中心に報告する。

1）塚田他、第34回放射化学討論会要旨集1A06(1990)

つかだかずあき　すえきけいすけ　にしなかいちろう　たにかわまさし　なかはらひろみち
おおつきつとむ　しのはらのぶお　いちかわしんいち　ほしみちお

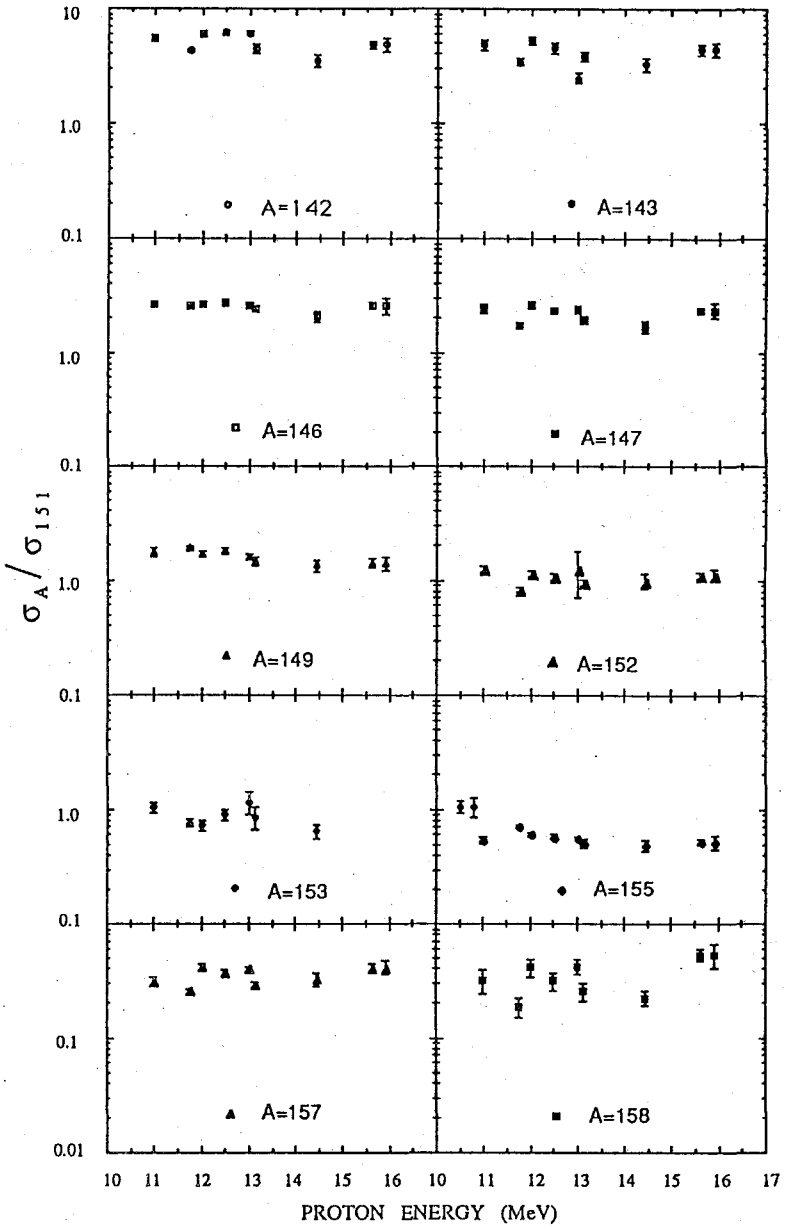


図　質量数151を基準とした反応断面積比

EXTREMELY MASS DIVISION PRODUCED ON PROTON-INDUCED FISSION OF ACTINIDES.

Kazuaki TSUKADA, Keisuke SUEKI, Ichirou NISHINAKA, Masashi TANIKAWA
and Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,
Tsutomu OHTSUKI, Laboratry of Nuclear Science, Tohoku University,
Nobuo SHINOHARA, Shin-ichi ICHIKAWA, and Michio HOSHI, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute.