

# 講演発表

第1日 10月3日(水)

---

A会場：核化学・特別講演

1A01～1A06, 特別講演

1A07～1A12

B会場：放射化分析

1B01～1B14

C会場：メスバウア効果

1C01～1C15





(阪大理) ○篠原 厚・横山明彦・守安修子・斎藤 直  
馬場 宏

原子のクーロン場に捕獲されたπ中間子は、内殻へとカスケードし、ついには、πと核子間の強い相互作用により原子核に吸収される。このπ捕獲反応は以前からよく研究されており、主に核表面近くでの核子対(pn又はpp)によるπ吸収で始まり、原子核に140 MeV(πの静止質量)の励起エネルギーを与え、前平衡過程を伴った脱励起をすることを考えられている。また最近、高スピン状態の核も生成することが発見され<sup>1)</sup>、これも含めた捕獲及び、脱励起過程のメカニズムの解明が、放出粒子スペクトルや、反応生成物収率を使って試みられている<sup>2,5)</sup>。それに加え、重核で観測される核分裂は、π捕獲後の平衡状態に関して有用な知見を与えらる。そこで我々は、この捕獲・脱励起過程を研究するために、 $^{209}\text{Bi}$ について、π捕獲による核分裂確率及び、反応生成物の収率を測定した。前回の討論会では、主に核分裂について予備的結果を報告したが、今回はそれに加え、生成物の収率測定の結果を報告し、 $^{209}\text{Bi}$ におけるπ捕獲・脱励起過程について考察する。

【実験】 実験はKEKの12 GeV陽子シンクロトロンでπμチャンネルで行なった。核分裂の測定はマイカ飛跡検出器を用いて行なったが、この詳細は前回討論会の予稿集<sup>3)</sup>に述べられている。反応生成物の収率は、BiからのX、γ線の静止πとのコインシデンス測定と、照射後のγ線測定から求めた。π照射は、Bi金属粉末試料(3.6 g/cm<sup>2</sup>)について、 $1.25 \times 10^4$  stopped π/sec, 25.5 h 行なった。

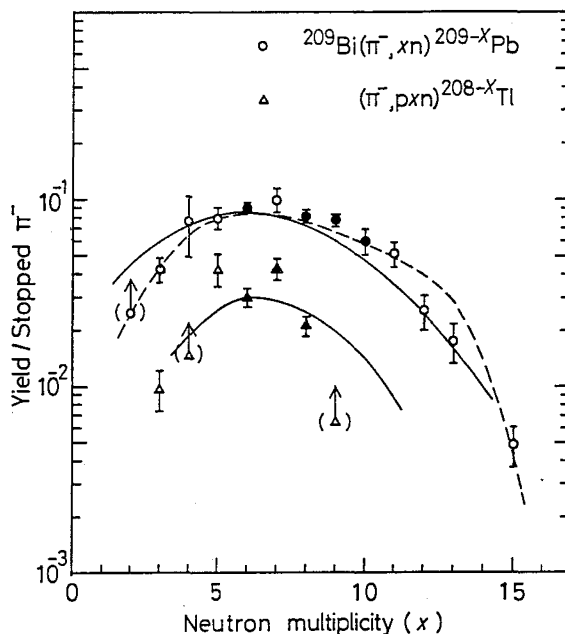
【結果】 反応生成物の絶対収率は、解析の結果得られた各核種の生成量の総和(検出されなかった核種は内・外挿した)を全静止π数として求めた。表1及び図1にその結果を示した。

これは図1で分るように、これまでで報告されている結果とよく一致する。表1の括弧内は高スピン核異性体の収率を示し、かなり多いことが分る。また、観測された最大中性子放出数はx=15, 最大収率はx=7の所であった。さらに収率分布から、平均中性子放出数は $\langle n \rangle = 6.9 \pm 0.5$ , 平均陽

表1.  $^{209}\text{Bi}$ のπ捕獲核反応生成物の収率

Reaction products	Yield per stopped π (%)
$(\pi^-, xn)^A\text{Pb}$	
x=2 A=207	>2.5
3 206	4.2 ± 0.6
4 205	7.6 ± 2.7
5 204 (m,9-)	7.9 ± 1.1 (4.7 ± 0.7)
6 203 (m,13/2+)	9.0 ± 0.6 (2.6 ± 0.6)
7 202 (m,9-)	9.8 ± 1.4 (4.2 ± 0.5)
8 201 (m,13/2+)	8.1 ± 0.7 (7.9 ± 0.8)
9 200	7.7 ± 0.6
10 199 (m,13/2+)	6.0 ± 0.9 (6.0 ± 0.9)
11 198	5.1 ± 0.8
12 197 (m,13/2+)	2.5 ± 0.5 (2.5 ± 0.5)
13 196	1.7 ± 0.4
14 195	-
15 194	0.5 ± 0.1
$(\pi^-, pxn)^A\text{Tl}$	
x=3 A=205	1.0 ± 0.2
4 204	>1.5
5 203	4.2 ± 0.8
6 202	3.0 ± 0.4
7 201	4.3 ± 0.5
8 200	2.1 ± 0.2
9 199	>0.7

図1.  $^{209}\text{Bi}$ の $\pi^-$ 捕獲核反応生成物の中性子放出数に対する収率変化。黒塗りの点は照射後の $\gamma$ 線測定により得られた値, インビーム測定による値はこれに対し規格化した。実線はPruysら<sup>4)</sup>, 破線はBeetzら<sup>5)</sup>の実験値を示す。



中性子放出数は  $\langle \rho \rangle = 0.27 \pm 0.02$  であると分った。

表2に今までに計数されたマイカ検出器により得られた核分裂数及び、 $\pi^-$ 捕獲当りの核分裂確率  $W_f$  をまとめた。結果として,  $W_f = (3.93 \pm 0.47) \times 10^{-3}$  を得たが, この値は, Batusovら<sup>6)</sup>の $^{238}\text{U}$ に対する相対値と Chultemら<sup>7)</sup>の $^{238}\text{U}$ の $W_f$ 値から導出した値,  $(3.7 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ , と非常によく一致する。この $W_f$  ( $=\Gamma_f/\Gamma_\pi$ )値から,  $\pi^-$ 捕獲後の平衡状態における核の平均励起エネルギーは,  $\Gamma_f/\Gamma_\pi$ と励起エネルギーの関係を使って, 55 ~ 60 MeV程度であると推定される。

表2.  $^{209}\text{Bi}$ の $\pi^-$ 捕獲による核分裂確率

Mica no.	Fission event	No. of stopped $\pi^-$ ( $\times 10^3$ )	$W_f$ ( $\times 10^{-3}$ )
#18	444 $\pm$ 53	1.15 $\pm$ 0.29	3.85 $\pm$ 1.04
#53-1	1045 $\pm$ 155	2.87 $\pm$ 0.37	3.64 $\pm$ 0.72
#53-2	1230 $\pm$ 150	2.87 $\pm$ 0.37	4.29 $\pm$ 0.76
Average			3.93 $\pm$ 0.47

この平均励起エネルギーは, 中性子の結合エネルギーを約8 MeVとすると,  $\langle n \rangle$ 値及び, 最大収率を与える  $x=7$  をよく説明する。また,  $\pi^-$ 捕獲で核に与えられたエネルギーが140 MeVであることを考えると, この値は $\pi^-$ 捕獲後の第1ステップで, 1~数個の高エネルギー粒子の放出により, 核が励起エネルギーの半分程度を失っていることを示唆している。このことは, 核中の準重陽子による $\pi^-$ 捕獲が核表面近くで起こり, 励起核は前平衡過程を経て壊変するというモデル<sup>2)</sup>を支持している。講演では, 平均励起エネルギー, 生成物の収率分布及び, 高スピン状態核の生成率 ( $m/\rho$ 値)等のデータをもとに,  $^{209}\text{Bi}$ における $\pi^-$ 捕獲・脱励起過程のメカニズムに関して定量的議論を試みる。

#### 【参考文献】

- 1) V. S. Buttsev et al., JETP Lett., **21**, 182 (1975); P. Ebersold et al., Phys. Lett., **58B**, 428 (1975).
- 2) For example; M. Blann, Phys. Rev. C **28**, 1648 (1983).
- 3) 篠原他, 第27回放射化学討論会・講演予稿集, 126 (1983).
- 4) H. S. Pruyss et al., Nucl. Phys., **A316**, 365 (1979).
- 5) R. Beetz et al., Z. Phys., **A286**, 215 (1978).
- 6) Yu. A. Batusov et al., Sov. J. Nucl. Phys., **23**, 621 (1976).
- 7) D. Chultem et al., Nucl. Phys., **A247**, 452 (1975).

(阪大理) ○三藤安佐枝, 福島 昭三

§ 1. はじめに. 奇核  $\text{In}$  の同位体には,  $\alpha$  と  $\beta$  と  $\gamma$  の核異性体対があり, その間の  $M4$  転移と  $\beta$  壊変とが競争的に起る場合が多い. 之を "壊変特性と本ロー" 同様に比較することは面白いが古くから指摘されている. 之の中で,  $^{117}\text{In}$  は製造の容易さ, 程良い半減期の長さなどの利点から,  $^{119}\text{In}$ ,  $^{121}\text{In}$  など一連の壊変特性決定に当って "対照標準核" として, 之の壊変図は高い信頼が置かれて来た. (かかるに, 最近, 之に重大な矛盾が発見された. 亦すなわち, Fig. 1 に示れば,  $m$ ,  $g$  共存試料を 2 時間も放置すれば, 完全な放射平衡状態となる. このことは, 例

之は  $g$  から (ほぼ) 100% 放射される 553 keV  $\gamma$  線が見かけ上,  $T_{1/2} = 116.1 \text{ min}$  で減衰するに到ることから明らかである. この状態では,  $m$  から  $g$  が補給されるのは, 315 keV の IT  $\gamma$  線およびその内部転換電子放出によるので, IT  $\alpha$  ( $\gamma + e$ ) 強度と 553 keV  $\gamma$  の強度 (内部転換微小)  $\alpha$  比は 1.0 になければならぬ. ところが,  $\gamma$  線強度の実測比に, 理論的に予想される転換電子強度を補正してこの比を求めると, 100/152 と大きく喰違ふことが判

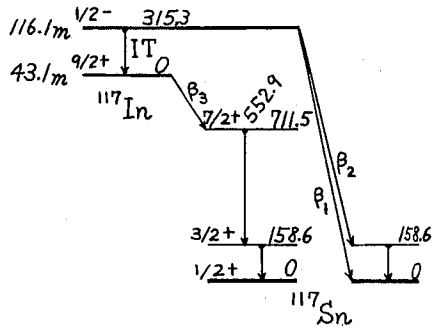


Fig. 1. Main Feature of  $^{117}\text{In}$  Decay Scheme

明した. この強度比の値  $\alpha$  も  $\beta$  は過去の文献にも見えていたが<sup>1), 2)</sup>, 矛盾に気付いたのは, わざわざ "非平衡状態" と解釈していてもある<sup>1)</sup>. しかし, われわれは, この異常値が, 完全平衡成立後に起ることを確認した<sup>3)</sup> ことで, Fig. 1 の壊変図には, 重大な decay-path の見落としがあると思わざるを得ない.

そこで, 本実験では,  $m$ -isomer から,  $^{117}\text{Sn}$  の 711 keV 状態を供給する未知 path の可能性について, 以下の如く検討を行った.

- i)  $m \rightarrow g$  の IT は  $M4$  転移とされ, その内部転換係数は 1.2 前後と見積られるが, 異常に強い転換電子の放出が起っているのか.
  - ii) 同 IT に 315 keV 以外に中間レベルを経由する path は否か.
  - iii)  $^{117m}\text{In}$  から  $^{117}\text{Sn}$  の 711 keV よりも高いレベルへの  $\beta$ -decay があり, 之を経由して 711 keV が供給されているのか.
  - iv) 上記の ii) iii) の経路レベルが或程度の寿命を持つ可能性も考慮する.
- 以上の可能性を検証するために行う実験としては, a) 未知の  $\gamma$  線の探索と行うこと. なるべく広範囲エネルギー領域にわたって, 特に 553 keV  $\gamma$  線と coincidence できるものを探索すること. b)  $\gamma$  線が低エネルギー, また,  $\Delta E$  の大きい場合には, 高度に内部転換している可能性があるため,  $\text{In}$  および  $\text{Sn}$  の特性 X 線を調べることにす.

に、その X 線の絶対強度を測定し、それらに壊変母との矛盾がないかを確かめること。ここで 553 keV  $\gamma$  線と coincidence であることに特に注目する。c) 内部転換電子の測定、これは強い  $\beta$  線が共存する中で非常に困難ではあるが、315 keV IT については  $\alpha$  成分に異常がないかを確かめること。d) 未知  $\beta$  線成分の再検討。ここで (b) 以上 (a) から (c) の結果について報告する。

## 2. 実験および結果

1) 試料の調製: 98.5% の濃縮  $^{16}\text{CdO}$  をターゲットとし、阪大理工学研究所の 12 MeV 重陽子ビームによる  $^{16}\text{Cd}(d, p)^{17}\text{Cd}$  の反応を用いて  $^{17}\text{Cd}$  を作り、共沈、イオン交換、Oxine 抽出等の化学操作を経て、 $\beta$  壊変で生成した  $^{17}\text{In}$  を、高純度の carrier-free として取り出し、1~30  $\mu\text{Ci}$  の線源とした。

2)  $\gamma$  線スペクトル: Ge(Li) 検出器を用いて、singles および coincidence  $\gamma$  spectra を測定した。singles spectra から得られた主な  $\gamma$  線 (159, 315, 553 keV) の相対強度比を見ると、やはり、315 keV  $\gamma$  の強度が異常に低いことが示された。また、159 keV と 553 keV の  $\gamma$  線および  $^{17}\text{Sn}$  の K-X 線とそれぞれ gate として coincidence spectra には新しい  $\gamma$  線は現れなかった。

3) X 線スペクトル: LEPS 検出器 (16 mm 径, 7 mm 厚) 検出器を用いて測定した。 $\beta$  線および内部転換電子による X 線領域の baseline が持ち上がり、妨害されるのを防ぐため、試料線源と LEPS の間に 5000 gauss の永久磁石を置いて、電子が LEPS に入射しないようにした。光子スペクトルは 5-75 keV の領域を測定したが、この範囲内には  $^{17}\text{In}$  および  $^{17}\text{Sn}$  の特性 X 線以外の線は見られず、このエネルギー領域に含み込まれるような  $\gamma$  転移も検出できなかった。singles spectra では、 $^{17}\text{In}$  の特性 X 線の強度は、 $^{17}\text{In}$  の 315 keV 転移の  $\epsilon/\gamma$  から推定される量とよく一致し、 $^{17}\text{Sn}$  の特性 X 線は 159 keV 転移からの X 線強度を示した。また Ge(Li) を使って 553 keV  $\gamma$  線を gate として coincidence spectra には  $^{17}\text{Sn}$  の X 線のみが現われ、singles の時と同様に、その強度は 159 keV 転移に伴う X 線のみであることが確認された。従って既に確認されているものを除く以外に、内部転移の大きな転移の存在を示す X 線の強度異常は存在しないと判明した。

4) 内部転換電子の測定: 内部転換電子用に設計された Si 検出器を備えた TESS (Triple-Focussing Electron Spectrum Selector)<sup>4)</sup> を用いた。これでは、特定の momentum 領域の電子を  $\gamma$  線の妨害をなくして測定できる。 $^{17}\text{In}$  の IT 315 keV の内部転換係数を  $\alpha$  とし、K/L+M を得た。その結果は、315 keV は M4 転移として何等特異性もあつたことが確認された。

以上、これまでの実験で得られた結果からは、315/553 の  $\gamma$  強度比の異常を説明できよう。

- 1) P.A. Baedeker, et al., Nucl. Phys. A158(1970)607
- 2) R.L. Heath, Gamma-Ray Spectrum Catalogue(1974)
- 3) S. Fukushima et al., Radiochim. Acta 30(1982)61
- 4) H. Ejiri et al., Nucl. Inst. Meth. 134(1976)107

(東大理) ○ 酒井陽一・富永健・石田勝彦・永嶺謙忠

1. 緒言. 物質中にうろこまれた負ミューオン ( $\mu^-$ ) は原子核のクーロン場にとらえられ,  $\mu^-$  中子原子と呼ばれる状態となる。この過程を  $\mu^-$  の原子捕獲という。化合物での原子捕獲においては,  $\mu^-$  がそれぞれの構成原子に対して異なる割合 (原子捕獲比) でとらえられるが, また原子捕獲比と化合物の化学的性質の間に異なる関係があるかという問題は最近注目されている。演者らはこれまで, 塩素原子を含む有機化合物 ( $C_xH_yCl_z$ ) をはじめとして, 種々の化合物における  $\mu^-$  原子捕獲比を測定しその結果について報告を重ねてきた<sup>1-4</sup>)。本報告では, 最も系統的に研究した  $C_xH_yCl_z$  系について, これまでに得られていた原子捕獲比から  $\mu^-$  原子捕獲の機構について検討したのでその結果について述べる。

2. 実験.  $C_xH_yCl_z$  化合物 (19種類, 表1参照) について寿命法で測定を行った。 $\mu^-$  ビームは東京大学理学部中子科学実験施設 (BOOM) の  $\mu^-$  ポートからのものを利用した。試料中に停止した  $\mu^-$  の壊変で放出される電子を検出し時間分析し,  $\mu^-$  壊変曲線 (時間スペクトル) を得た。時間スペクトルを計算機により処理し,  $\mu^-C$  (寿命; 2.03  $\mu$ 秒),  $\mu^-Cl$  (0.56  $\mu$ 秒) のそれぞれの成分の  $t=0$  における計数値を求めた。得られた  $t=0$  での計数値の比を  $R(C/Cl)$  とした。

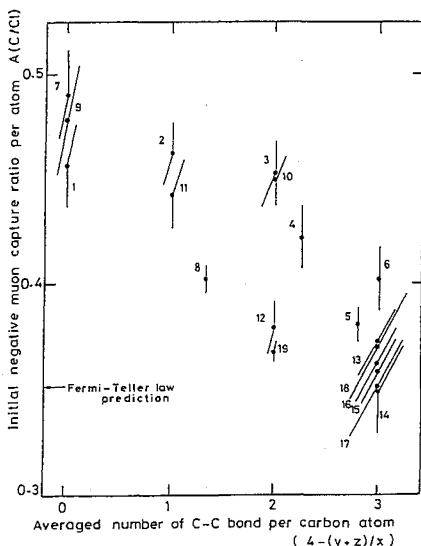


図1.  $C_xH_yCl_z$  における  $\mu^-$  原子捕獲比  $A(C/Cl)$  と C 原子 1 個あたりの (C-C 結合数  $(4-(y+z)/x)$ ) の関係。

No.	Compound	$A(C/Cl)$
1	Carbon tetrachloride	$CCl_4$ 0.456 $\pm$ 0.020
2	Hexachloroethane	$C_2Cl_6$ 0.462 $\pm$ 0.015
3	Tetrachloroethylene	$C_2Cl_4$ 0.452 $\pm$ 0.016
4	Hexachloro-1,3-butadiene	$C_4Cl_6$ 0.422 $\pm$ 0.015
5	Hexachlorocyclopentadiene	$C_5Cl_6$ 0.380 $\pm$ 0.008
6	Hexachlorobenzene	$C_6Cl_6$ 0.402 $\pm$ 0.015
7	Chloroform	$CHCl_3$ 0.490 $\pm$ 0.021
8	1,1,1,2,2,3,3-Heptachloropropane	$C_3HCl_7$ 0.403 $\pm$ 0.007
9	Dichloromethane	$CH_2Cl_2$ 0.478 $\pm$ 0.026
10	Trichloroethylene	$C_2HCl_3$ 0.449 $\pm$ 0.012
11	1,1,1-Trichloroethane	$C_2H_3Cl_3$ 0.443 $\pm$ 0.017
12	1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane	$C_6H_6Cl_6$ 0.379 $\pm$ 0.013
13	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	$C_6H_2Cl_4$ 0.372 $\pm$ 0.016
14	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	$C_6H_2Cl_4$ 0.350 $\pm$ 0.020
15	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	$C_6H_2Cl_4$ 0.358 $\pm$ 0.015
16	1,2,4-Trichlorobenzene	$C_6H_3Cl_3$ 0.362 $\pm$ 0.018
17	1,3,5-Trichlorobenzene	$C_6H_3Cl_3$ 0.350 $\pm$ 0.023
18	1,2,3-Trichlorobenzene	$C_6H_3Cl_3$ 0.370 $\pm$ 0.025
19	Polyvinyl chloride	$(C_2H_3Cl)_n$ 0.368 $\pm$ 0.005

表1.  $C_xH_yCl_z$  における  $\mu^-$  原子捕獲比  $A(C/Cl)$ 。

(図1の番号は化合物を示し, 表1に対応している。)



3. 結果と考察. これまでの研究の結論として,  $C_xH_yCl_z$  化合物の水素原子にと  
 らえられた  $\mu$  はほとんど  $C-H$  結合を通じ移動し  $\mu$  C の成分として実験的に観測さ  
 れることがわかっている。化合物の化学的構造と  $\mu$  原子捕獲過程の関係を明らかに  
 する目的で,  $\mu$  が水素原子から炭素原子へ移動する前の初期の, 炭素と塩素, それぞ  
 れ一原子あたりの  $\mu$  原子捕獲比を  $A(C/Cl)$  として定義した。  $C_xH_yCl_z$  化合物  
 に対する  $A(C/Cl)$  は  $R(C/Cl)$  から次式によって与えられる。

$$A\left(\frac{C}{Cl}\right) = R\left(\frac{C}{Cl}\right) \times \frac{z}{x} - \frac{1}{17} \times \frac{y}{x}$$

上式を使い実験値  $R(C/Cl)$  から  $A(C/Cl)$  を求めた結果を表1に示す。もし水  
 素, 炭素, 塩素原子への初期の  $\mu$  の捕獲比が, 化学的効果をうけずに完全に Fermi-  
 Teller 則によって支配されているのであれば,  $A(C/Cl)$  値はすべての  $C_xH_yCl_z$   
 $C_xH_yCl_z$  化合物について一定値 ( $6/17 = 0.353$ ) をとるはずである。しかし表1  
 の  $A(C/Cl)$  値は一定ではなく化合物により種々の値を示している。このことは  
 $\mu$  原子捕獲比に対して, 何らかの化学的効果が作用していることを意味している。化  
 合物の種類と  $A(C/Cl)$  値の関係を見ると, 芳香族化合物, 環状化合物ほど "比較  
 的" 小さい  $A(C/Cl)$  を示し, 四塩化炭素, フロロホルム, ジフロロメタンなどの  
 $C_1$  化合物の  $A(C/Cl)$  は比較的大きいことがわかる。この傾向は  $A(C/Cl)$  値  
 が分子中の  $C-C$  結合の数に関係づけられることを示唆しているようである。そ  
 こでこの点をさらに明らかにするために,  $A(C/Cl)$  値を  $C_xH_yCl_z$  化合物におけ  
 る炭素原子1個あたりの  $C-C$  結合数 ( $4 - (y+z)/x$ ) に対してプロットした  
 (図1)。図1には明らかに負の相関が認められ,  $C-C$  結合の存在が,  $A(C/Cl)$   
 値を減少させる, すなわち相対的に  $\mu$  の炭素原子への捕獲の割合を小さくするこ  
 とが示されている。以上の結果は,  $C_xH_yCl_z$  分子内の (とくに炭素原子における)  
 電子分布と  $\mu$  原子捕獲が密接な関係をもつことからあらわれた傾向と考えられる。  
 そこで現在, 分子軌道計算法を用い  $C_xH_yCl_z$  の電子分布状態を求め,  $\mu$  原子捕獲  
 比との比較・検討を進めている。

- 1). Y. Sakai, T. Tominaga, K. Ishida, K. Nagamine,  
 Radiochem. Radioanal. Lett., 58, 285 (1983)
- 2). Y. Sakai, T. Tominaga, K. Ishida, K. Nagamine,  
 Radiochim. Acta, in press
- 3). 酒井, 富永, 石田, 永嶺, 第29回放射化学討論会で講演 (1983, 名古屋)
- 4). 酒井, 石田, 永嶺, 富永, 日化第49回春季年会上で講演 (1984, 東京)

(京大原研・阪大理・東北大理・京大原子炉) ○今西信嗣

藤原一郎・古谷俊直・福村卓也・篠原厚・鍛冶東洛・岩田太郎

負電荷を有するパイ中間子は、失速すると分子または原子の中間子軌道に捕獲される。パイ中間子を最初に捕獲する中間子軌道は、電子軌道とくに結合電子の軌道と空間的に重なり合っている。このため、中間子捕獲過程と分子構造とのかがかりが考えられる。このいわゆるクローン捕獲過程の化学効果が観測物理量としてどのように現われるかについて、とくにホウ化金属を対象として一連の研究を行なっている。ホウ化金属は二元系で数多くの分子構造をとるうるうえ、その構造が実験的に確かめられていること、化合物と同一元素組成の混合物を容易に作りうること、さらに特異な物性を有するものが多く、それとの関連性も将来検討しうる等の観点からそれを選んだ。

実験は、高エネルギー物理学研究所12 GeV陽子シンクロトロンπμチャンネルで行ない、ホウ化金属の中間子原子X線スペクトルおよびクローン捕獲比を測定した。ホウ化ベリリウムとホウ化クロムについての結果は、すでに報告した<sup>1)</sup>。本報では、ホウ化鉄とホウ化ニッケルについて報告する。

試料は、Fe<sub>2</sub>B, FeB, Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B<sub>2</sub> と NiB, およびそれぞれと同一の元素組成を有する混合物および単体金属である。いずれも0.2 mm厚マイラー窓をつけた4×8 cm<sup>2</sup>開孔の丙烯酸製容器に、1.79 g/cm<sup>2</sup>厚つめたものをターゲットとして用いた。また混合物については、素材の粒度依存性を調べるため、粒度の異なる試料も作成した。

高分解能ゲルマニウム固体検出器を用いて測定したパイ中間子原子X線スペクトルは、前報<sup>1)</sup>のCrB<sub>2</sub>の場合と同様各系列X線が良く観測された。

第1図は、 $n_0=3, 4$ と5系列について、各遷移強度Iを主量子数変化値 $\Delta n$ に対しプロットしたものである。各ホウ化金属について、化合物、混合物ともほぼ同様で、しかも単体金属のものとの差も観測されなかったため、全試料についての平均値をプロットしてある。 $n_0=3$ では、 $I \propto \Delta n^{-2.4}$ ,  $n_0=4$ では、 $I \propto \Delta n^{-2.1}$ ,  $n_0=5$ では、 $I \propto \Delta n^{-2.1}$ の依存性がある。7D

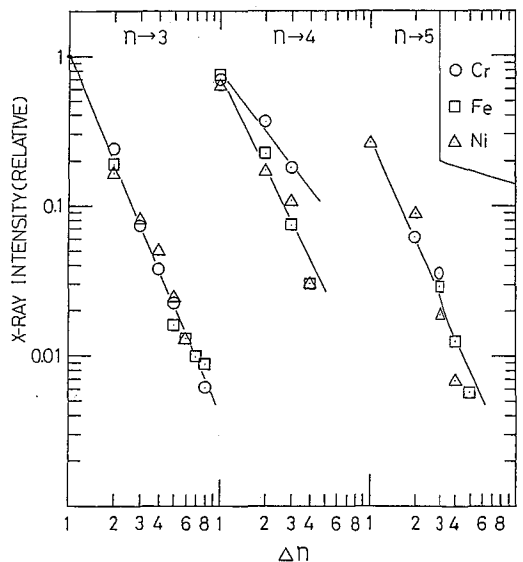


Fig. 1. Pionic X-Ray Intensities.

ムの場合、 $n_0=4$ でやや傾きかゆく  $I \propto \Delta n^{-1.3}$  であった。 $n_0 \geq 3$  の系列でみ  
る限り、パイ中間子原子 X線スペクトルの分子構造依存性はない。

鉄とニッケルへのパイ中間子の捕獲率は、(4-3)遷移 X線強度  $I_x(4-3)$   
から求めた。なお、パイ中間子捕獲当りの(4-3)遷移 X線収出率は、あらかじめ、  
鉄とニッケル単体試料を用いて求めた値を使用した。この際必要な、X線検出効率、  
同時計数効率とミュオンの混入率の補正は、それぞれを独自に測定して行った。  
ベリリウム、ホウ素、アルミニウムとクロムも含め、パイ中間子捕獲当りの X線収  
出率を表1表に示す。

一方ホウ素へのパイ中間子の捕獲率は、 $^{10,11}\text{B}$ 核へのパイ中間子核吸収に伴ない  
生じる  $^8\text{Li}$  ( $T_{1/2} = 842 \text{ ms}$ )からの高エネルギー  $\beta$ 線 ( $E_{pmax} = 12.5 \text{ MeV}$ )強  
度  $I_\beta$ を測定して求めた。

これらの測定から求めたホウ化金属  $M_m B_n$ の原子当りの  $\pi$ -中間子捕獲比  
 $R_{rel} = (m/n) [I_\beta(B) / I_x(M)]$  は、① 混合物については、元素組成  
によらず誤差の範囲内で一致する。② 化合物については、混合物についての値に  
較べ著しく小さく、しかもホウ素富有になるにつれやや漸増する。表2回は、 $\pi$ -  
中間子捕獲比の混合物に対する化合物比  $F_c = R_{rel}^{com}(B/M) / R_{rel}^{mix}(B/M)$ を  
ホウ化クロム、ホウ化鉄とホウ化ニッケルについてプロットしたものである。この  
ように  $\pi$ -中間子捕獲比には、分子構造依存性が明らかになる。このことは、分  
子の結合に関与している結合電子がパイ中間子の  $\pi$ -中間子捕獲過程に大きく寄与し  
ていることを示しているといえる。しかも、この結合電子は、分子内のホウ素組成  
が大きくなるにつれ、金属原子からホウ素原子の方へ移行していくと推察される。

Table 1. X-Ray Intensity per Stopped Pion

Element	Transition	X-ray Intensity per stopped pion
Be	(2 - 1)	$15.0 \pm 1.1 \%$
B	(2 - 1)	$8.6 \pm 0.6$
Al	(3 - 2)	$53.4 \pm 3.7$
Cr	(4 - 3)	$23.1 \pm 1.6$
Fe	(4 - 3)	$28.8 \pm 2.0$
Ni	(4 - 3)	$29.9 \pm 2.1$

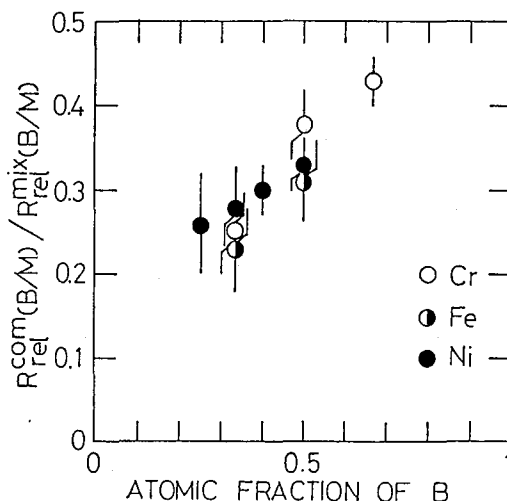


Fig.2. Atomic Coulomb Capture Ratios.

1) 今西ら, 第27回放射化学討論会要旨集 2A13, 2A14

1. 化石骨はハイドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) を主成分とし、生物死後CaとUが置換するために高濃度のUが蓄積していることが多い<sup>1)</sup>。地下水中の微量Uのみが骨中のCaと置換し固定化した後、閉鎖系に保たれるならば、その娘核種のその場での成長は、そのまま化石骨年代評価に利用できる。しかしながら通常閉鎖系はまれであり化石骨も開放系にあることが多い。ここではU-IeやU-Ra年代測定に関する情報を得るためトリウム系列を含まない化石骨試料について $^{232}\text{U}$ - $^{228}\text{Th}$ - $^{224}\text{Ra}$ をトレーサーとしてU, Th, Raの定量と平衡関係について調べた。また化石骨のX線回折と蛍光X線によるCaの分析およびPの重量分析によりこれら試料の組成を調べ含有UやRaとの関係を調べてみたので以下に報告する。

2. まずX線回折装置(理学電機)を用いて各試料の回折パターンを調べた。試料は粉末にしてガラスの試料台に入れてX線照射面を均一にして回折パターンをとった。その結果を図1に示す。上から順にボリビアの化石骨、標準試料としてのハイドロキシアパタイト(以下HApと略す)とリン酸カルシウム試料から得た結果である。次に蛍光X線装置(理学電機)を用いてCaの定量を行った。粉末にした各試料0.1gと無水ホウ酸ナトリウム5gを混合し溶融してビードサンプルを作って測定を行った。標準曲線としてはカラムクロマトグラフ用のHApを用いて定量した。その結果を表1に示す。さらに、化石骨の組成に大きく影響していると思われるリン酸イオンの割合を調べるため重量分析によるPの定量も行ってみた。0.1~0.2gの粉末試料をテフロンビーカー中でHF,  $\text{HNO}_3$ , HCl及び $\text{HClO}_4$ の混酸で $\text{SiO}_2$ を揮発し完全に分解後、水100mlに溶解し、 $\text{NH}_4\text{OH}$ と $\text{HNO}_3$ で弱酸性としモリブデン酸アンモニウムを加えて $50^\circ\text{C}$ , 30分間保温することにより試料中のPをリンモリブデン酸アンモニウムとして取り出した。ろ過後 $\text{NH}_4\text{OH}$ で溶解しマグネシア混液を加えて冷所で1日放置後ろ過を行い、ろ紙を沈殿とともに白金ろっぽに入れ乾燥、灰化、強熱して $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の組成にして秤量することによりPを定量した。この結果も表1に示す。

次に平衡状態にある $^{232}\text{U}$ - $^{228}\text{Th}$ - $^{224}\text{Ra}$ をトレーサーとして化石骨からのU, Th, Raの定量を行った。粉末試料にトレーサーを混合したものをHF,  $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{HClO}_4$ で完全に分解乾固後、8MHClに溶解し陰イオ

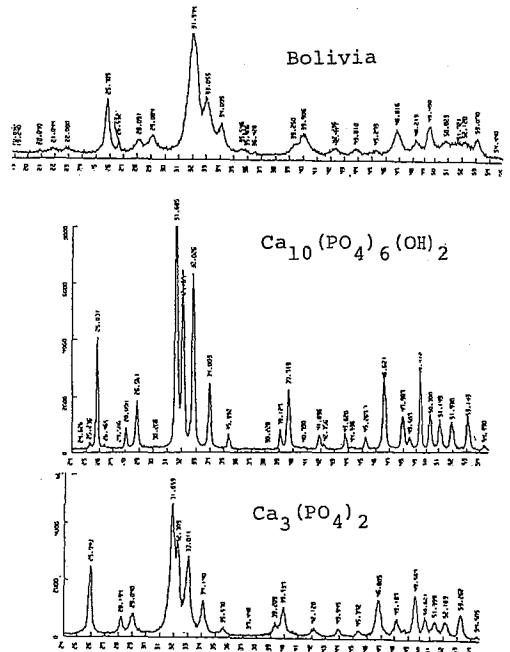


図1 X線回折パターンの比較。

ン交換樹脂 (Dowex 1x8) を用いUを樹脂に吸着させてTh, Raと分離した。Uは0.1 M HCl で溶離後、イソプロピルエーテルでFeを除去して精製した。Th, Raは7M HNO<sub>3</sub> に溶解し、陰イオン交換樹脂を用いてThを吸着してRaと分離した。Ra分画は2M HCl に溶解して陽イオン交換樹脂に通しRaを吸着した。2M NH<sub>4</sub>AcとCH<sub>3</sub>OHの等量混合溶液をカラムに通して化石骨中に微量に含まれているCaを溶離し、水で樹脂を洗浄後7M HNO<sub>3</sub> でRaを溶離した。U, Th, Raの各分画を電着しアルファスペクトロメトリーを行った。なお、<sup>224</sup>Raトレーサーは3.66日の半減期なので分離後から測定開始及び測定終了までの補正を行いRaの収率を得た。得られた結果を表2に示す。

3. 図1のX線回折パターンと比較から化石骨はHApあるいはリン酸カルシウムに近い組成よりなることがわかったが相互を区別することは不可能であった。同様な回折パターンは他の化石骨からも得られた。表1の結果からは、分析した各化石骨はHApと類似の組成を有することがわかったが、陰イオンとなっているリン酸イオンはHApよりも3~5%少ないことからFやClなども含んでいる可能性がある。表2のウラン濃度と放射能比の結果から、いずれの試料においてもU濃度が新しい骨と比較して10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> 倍も高いことがわかる<sup>1)</sup>。またすべての試料において<sup>226</sup>Ra/<sup>230</sup>Th < 1であることから、<sup>226</sup>Raの半減期が1600年であることを考慮すると極最近までRaの散逸があったことがわかる。Boliviaの化石骨は<sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>Uが他に比べてかなり小さいことから年代が若いことや<sup>234</sup>Uの入り込みがあったことが考えられる。Chinaの試料に閉鎖系を仮定してU-Io法を適用すると24万年という年代がでたが、<sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U比がほぼ1となっているので含まれる誤差は多い。Greeceの試料は<sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U比が非常に高く、また<sup>230</sup>Thが不溶性であることから一度置換したUがまわりの水へ流出したことが示唆される。<sup>226</sup>Ra/<sup>230</sup>Th比が小さいことからこのことは裏づけされている。

以上の結論として、化石骨はHApと類似の組成をもち、高濃度のUが濃縮しており、UやRaに関して開放系であることがわかった。また、化石骨の組成とU、Raの量的関係は必ずしも明らかではなかった。

1) 橋本哲夫, 青柳義昭, 高橋 齊, 外林 武  
; Radioisotopes, 31, 509 (1982)

表 1 各試料のCaとPの重量パーセント濃度

Sample	Ca	P
Bolivia	37.7	15.0
China	33.1	12.3
Greece	38.3	13.2
FRG	38.9	—
HAp	*39.9	*18.5

\*HAp=Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>とした時の化学量論値

表 2 各試料のウラン濃度と放射能比

Sample	<sup>238</sup> U content (dpm/g)	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	<sup>230</sup> Th/ <sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra/ <sup>230</sup> Th
Bolivia	169.3 ± 3.3	1.271 ± 0.034	0.147 ± 0.006	0.541 ± 0.040
China	155.9 ± 4.3	1.760 ± 0.036	0.988 ± 0.041	0.830 ± 0.012
Greece	158.8 ± 4.3	1.001 ± 0.018	1.768 ± 0.066	0.242 ± 0.012
FRG	18.06 ± 0.88	2.365 ± 0.122	1.538 ± 0.089	

## 水の浄化過程での発生土中のU・Th含量と同位体比

(新潟大理) ○橋本哲夫・丸山敦子・工藤久昭・外林 武・  
(新潟市水道局) 本間 悟

1 天然水中のアクチノイドの挙動を知る手法として、微量含まれる天然放射性核種をトレーサーとして用いるアプローチ法が可能である。すなわち核燃料サイクルのアップおよびダウンストリームにおける長寿命のアクチノイドの処理と保管の問題となつて来たり、確実に保存法の確立までには年月を要するであろう。その間において、十分な注意を重ねてとしても幾分かのアクチノイドが環境へ漏洩する可能性も否定出来ないであろう。また一旦確立した保管方法でも、長年月の間には予期し得ないような環境汚染も生ずるかもしれない。原子炉塔載人工衛星の落下や兵器としての核物質に異常が起ればならぬにして、アクチノイド中での人間生活の危険をも我々は今日あわせ持つている。これらアクチノイドの殆んどは放射体であることから、外部被曝よりもむしろ食物や飲料による経口摂取からの内部被曝が重要となつて来り、動植物を主体とする食餌では、一度動植物によるアクチノイドの除去が行なわれるであろうが、飲料としての水道水については、人為的にアクチノイドの除去を行なわれなければならない事態が生ずるかもしれない。

そこでここでは、浄水系に関心を向け一般水道用の浄水場より得られた、沈殿池での発生土および二酸化マンガン付着砂への天然アクチノイドU、Thの含量とそれらの同位体比を測定する方法を確立し、いくつかの地球化学的にも興味ある結果を得たので以下報告する。

2、目的核種としてのU、Thを選択的に発生土よりチンク酸などから分離精製するために、ここでは溶媒抽出法といくつかの系について検討した。この時U、Thのトレーサーとして、放射平衡にあるピコテラレント鉱石を用い、全体の収率測定のために $^{232}\text{U}$ - $^{232}\text{Th}$ を使用し、マススペクトロメトリーによりU、Th量を求めた。

発生土および $\text{MnO}_2$ 付着砂の採取は、新潟市水道局の鳥屋野浄水場と阿賀野川浄水場より行なつた。前者は日本一長い供給水面積域を有する信濃川から採水しており、後者は、尾瀬に起源する新潟地方で二番目に大きな河川より採水していることから用いた試料はそれぞれの河川の特徴を反映していると考えられる。発生土は、ポリ塩化アルミニウム(PAC)と、塩素ガス混入後の水に混入し発生する沈殿を主成分とするものであり、毎月一回それぞれの沈殿池から沈殿泥を得て、水分除去のために遠心分離したあと、 $120^\circ\text{C}$ で一晩乾燥後乳鉢で粉砕したものをデシケータ中に保存し分析用試料とした。

分析操作：試料各1gを精秤後7N  $\text{HNO}_3$  40mlで2時間ホットプレート上で、リチンク処理した。このとき化学収率を得るために娘核種と放射平衡状態にある $^{232}\text{U}$ トレーサーを既知量加え、ほぼ一昼夜保存のあとで0.45mm径を持つミリポアフィルターで濾過し、残渣を除去した。水溶液は乾固後(1:25)  $\text{HNO}_3$  2mlに溶解して塩析

剤溶液(8.4M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{EDTA}$ )10 mlを加えて良く攪拌しにあと選択的に抽出が可能はHLBK 12mlでUを抽出した。ついで蒸留水により2回逆抽出したものと蒸発乾固し、再び10N  $\text{HNO}_3$ で溶解後等量の8NHClを添加してイオン交換樹脂カラム(Dowex 1x8, 100~200 mesh)を通しUを吸着させた。充分8NHClで洗浄のあと0.1N HClでUを溶離した。 $\text{Fe}^{3+}$ を溶媒抽出で除去のあとUをギ酸アンモニウム溶液から硫酸上へ電着した。U,Th量はSi(Aw)単体検出器を用いたスペクトロメトリーにより行った。

3. 試料を7N  $\text{HNO}_3$ で2時間もしくは飽和炭酸アンモニウムに等量の水を加えたもので24時間リーチング後に溶液中のU,Th含量およびそれらの同位体比をスペクトロメトリーにより求めに結果を表1に示す。浄水用沈殿剤としてのPAC自身のU含量を求めたところ、1ml当り0.2ugのUが検出された。発生工には、X線回折結果からは $\text{SiO}_2$ や粘土鉱物が同定され、必ずしもPAC由来のもののみから発生工が構成されてはいないという結果と合わせ考えると、PACから混入するUはほぼ無視出来、ここで得にUやThの結果は河川水由来のものと考えることが出来る。

通常の河川水には、Thに比較してUが10倍以上含まれており、ここでの7N  $\text{HNO}_3$ リーチング結果からは、Th含量がUのそれの3倍にも達していることは、発生工ではThがUに比較して優先的に沈殿することを示している。このことは $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ のような弱いリーチング条件下ではThが極度に溶出せず、Uの方は炭酸錯体を作り溶出しやすいこととも対応している。一方同位体比からは、同系列内の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比ともに、放射平衡より20%以上娘核種の溶出が多い結果を示してあり、特にこの比はリーチング条件を弱くした方が顕著な差となつて表われている。そこで鳥屋野・阿賀野川両浄水場からの発生工と、強い条件である7N  $\text{HNO}_3$ でリーチング処理し、月毎のU含量および $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比について調べに結果を図1a,bに示す。これらの結果から、U含量は両発生工とも夏期において最少値をと

表1 発生工のリーチング処理によるU,Th量と同位体比  
(阿賀野川浄水場昭和58年7月の発生工)

Leaching Soln.	7N $\text{HNO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
leached U(ppm)	2.23 ± 0.19	1.99 ± 0.06
leached Th(ppm)	6.55 ± 0.94	2.02 ± 0.21
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.28 ± 0.10	1.32 ± 0.04
$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	1.21 ± 0.17	1.95 ± 0.09
$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	0.72 ± 0.09	1.11 ± 0.13
$^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$	1.03 ± 0.17	2.98 ± 0.33
$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	0.55 ± 0.09	0.28 ± 0.03

り、冬期において最大値をとる傾向が見られ、U比には顕著な季節による差異は見られなかった。MnO<sub>2</sub>付着砂にもUが検出されたこと、以上の結果とあわせ考えると、Thの完全除去に比較してUは必ずしも浄水場で除去され得ないと考えられた。

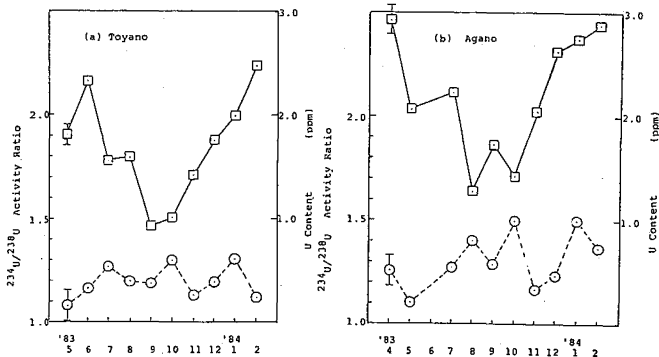


図-1 U含量(□)と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比(○)の月別変化  
a) 鳥屋野浄水場 ; b) 阿賀野川浄水場

年代決定法については、この会に出解される方々には、すでに良く知られているので、今回は、最近年代決定法を用いて、地質学方面でのように役立っているかを中心としておぼえてみることにする。

1. 不一致年代

いろいろの年代決定の手法や対称によって、不一致年代が生ずることは当然のことであり、一致年代が求まることは、その内の一つのケースである。

第1図に通常年代がどのように定義されているかを示す。鉱物中に含まれている親元素、P, から放射線増変で娘元素、D, ができるとし、親元素にくらべて娘元素は鉱物の組成と化学的性質がことなることが多く、崩壊さかしていろいろの温度が高いと娘元素へ方が鉱物から逃げやすいが次第に温度が下ると逃げにくくなり、ついに逃げた母核が半減期となる。増変定数は通常外界に影響されないので、年代は、第1図の $t_c$  から始まることになる。今、鉱物の冷却が、第1図の上り図のようであると、温度 $T_c$ が決まる。これを閉鎖温度 (Closure temperature) という。このことからみて、冷却速度が大きいほど、年代は手法により、対称により年代の不一致があらわになり易いことを示している。

また、年代の不一致は岩体の冷却の他、掘削物として深さに入り込んだり、近くに高温の併入体が入って温められたりするときにも生じる。今ここでは(1)と、併入岩体により温められて、年代が若くなる方に注目されていくが、岩体自体にも注目して来た。

2. 閉鎖温度 (Closure temperature)

① 親元素と娘元素の定量で年代が求められる場合、閉鎖温度は結構的に次式で求められる。

$$\frac{E}{RT_c} = \ln \left[ \frac{-A D_0}{a^2 \tau} \frac{RT_c^2}{E} \right]$$

ここで、E: 活性化エネルギー; R: ガス定数;  $\tau$ : 冷却速度 (この式で $\tau$ は絶対温度で与えられる); A: 表面の形状に依存する定数;  $D_0/a^2$ : frequency factor 2,  $D_0$ は拡散定数でTが非常に大きくなったときの極限、aは粒径の大きさに依存する定数である。

② フィッショントラック法では、

$$B \exp (E/RT_c) = -RT_c^2 / E\tau$$

で表わされる。ここで、Bは飛跡の熱消滅に依存する係数である。

今ここで求めた値Eを第1表に示す。冷却速度の異なるときの例を第2表に示す。

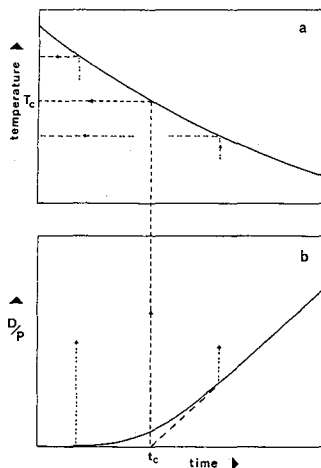
第2表 冷却速度のとりかえとAパラメータのフィッショントラック年代の閉鎖温度 ( $T_c$ )

冷却速度	$1^\circ\text{C}/10^8$ 年	$1^\circ\text{C}/10^5$ 年	$1^\circ\text{C}/10^2$ 年
閉鎖温度	$100 \pm 25$	$130 \pm 25$	$145 \pm 25$



第1表 各種試料による各方法の年代測定の開鎖温度  
(冷却速度を10°C/myとする)。

鉱物名	方法	開鎖温度(°C)
アパタイト	Fission Track 法	125 ± 25
ジルコン	"	250 ± 50
スフェーン	"	350 ± 50
黒雲母	K-Ar 法	300 ± 50
角閃石	K-Ar 法	500 ± 75
黒雲母	Rb-Sr 法	375 ± 50
全岩	K-Ar 法	500 ~ 600
全岩	Rb-Sr	結晶出温度



第1図 開鎖温度  $T_c$  の定義

a: 岩石の冷却曲線

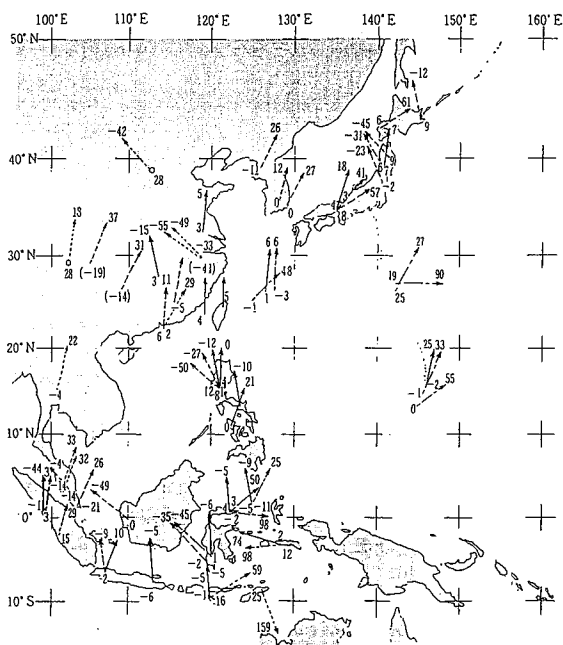
b: D/P成長曲線

D: 娘元素

P: 親元素

### 3. 火山灰や凝灰岩の年代

火山灰や凝灰岩の中には、古い年代を示す鉱物などの群が混入していることがあり注意をしなければならぬ。そこでなければ、一般的に一致年代を示し、これを用いて、生層序との組合せ、古地磁気の測定と組合せて、種々の興味ある結果を得



→ Neogene  
- - - Paleogene  
..... Cretaceous  
- · - · Pre-Cretaceous

第2図

Changes of paleomagnetic directions (Sasajima, 1984). The value on the head of arrow is mean direction, of which value is obtained from normal and turnover reversed magnetizations. The value on the foot of arrow is paleolatitude (+: shifted to north; -: shifted to south; o: base position obtained by McElhinny et al., 1974).

ている。

第2図に笹島(1984)によつて示された東および東南アジアの結果がある。この意味するところを紹介する。

第3図には、鳥居によつて、主として瀬戸内の火山岩の年代と古地磁気の結果を組合せ、西南日本の回転の結果を示している。これによつて、もし朝鮮半島(韓半島)が回転していないならば、日本海が約15Ma前に干みやかに生じたことを示している。

### 4. 年代不一致の応用

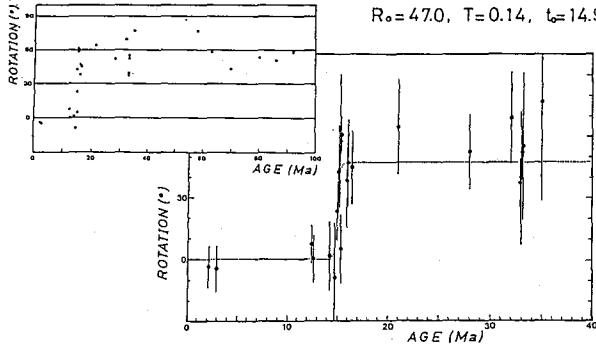
一時、地質学者などによつて、年代の不一致が出た場合、その方法が良くないものと決めがちであったが、最近では、開鎖温度から積極的に種々の地質現象をくわしく用いられた。

(i) 花崗岩体の冷却史

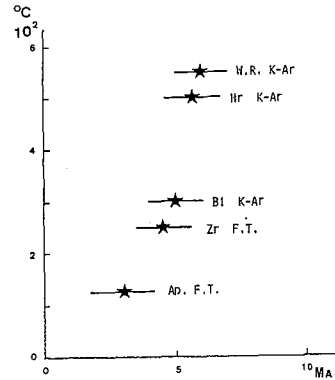
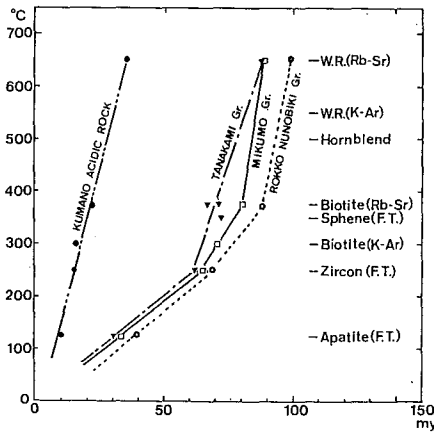
$$R(t) = R_0 \left( 1 - \frac{1}{e^{(t-t_0)/T} + 1} \right)$$

$R_0 = 47.0, T = 0.14, t_0 = 14.9$

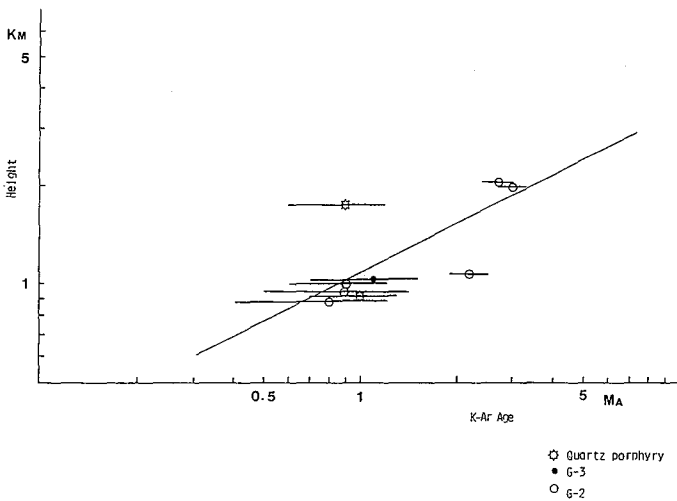
才3图 西南日本の回転の時期  
(与后, 1984)



才4图 花崗岩体の年代の不一致

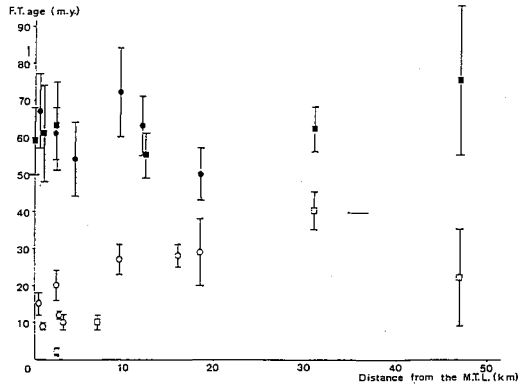


才5图 黒部川中部の一つの試料の年代の不一致



才6图 黒部川中部, 仙人谷-仙人岳の  
花崗岩類の年代の不一致

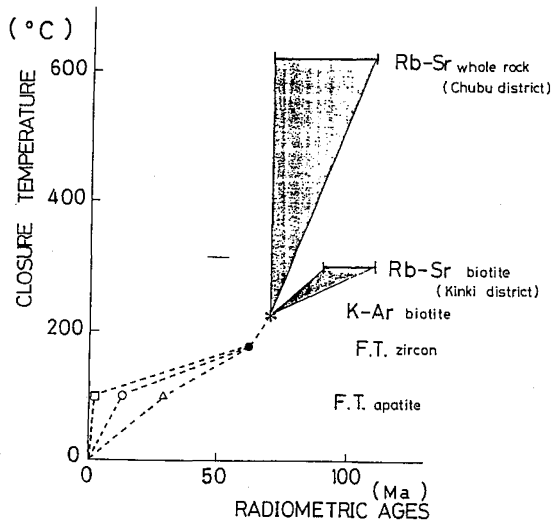
- (ii) 高温岩体の年代の不一致
  - (iii) 岩体の上昇速度の研究
  - (iv) 断層による年代の若返りの研究
- などがそれらである。



77 [7] Fission track ages as a function of distance from the MTL.

- : fission track zircon age from RM route.
- : fission track zircon age from RC route.
- : fission track apatite age from RM route.
- : fission track apatite age from RC route.

(田上, 1984)



78 [8]

The relation between the radiometric ages and the each closure temperature

- : F.T. apatite age from RC-03
- : Mean of F.T. apatite ages from the RM route within 8 km of the MTL
- △ : Mean of F.T. apatite ages in the area more than 8 km distant from the MTL
- : Mean of F.T. zircon ages
- \* : Mean of K-Ar biotite ages from Nozawa (1975) and Nakai (1982)

Rb-Sr biotite ages (Kinki district) are from Ishizaka (1966). Rb-Sr whole rock ages (Chubu district) are from Kagami (1973), Nozawa (1975), Shibata and Ishizaka (1979) and Nakai (1982).

(田上, 1984)

核燃料サイクルとは、普通、天然ウランの精製・変換、濃縮(軽水炉の場合)から始まり、成形加工、原子炉への装荷・燃焼、貯蔵・冷却、再処理、再加工程の過程をたどる一連の循環並びにこれに関連した施設のシステムを言う。超ウラン元素の化学が関与するのは、主として、再処理及び再加工程並びにこれらの操作に伴って排出される放射性廃棄物の処理・処分の分野である。原子番号93番のネプツニウム以上の人工元素全てが超ウラン元素である。しかし、燃料の高燃焼度化が進み、かつ、プルトニウム利用サイクルが実用化しても、生成量並びに放射能の観点から、重要な元素は、96番のキュリウムまでであろう。以下に、これら超ウラン元素の二、三の化学的話題を、核燃料サイクルと関連付けて、簡単に述べる。

### 1. ネプツニウム

原子炉内で核燃料中にネプツニウムが生成するパスはいくつかあるが、燃焼度にはほぼ比例して生成量は増加し、加圧型軽水炉の使用済燃料1t中に、燃焼度40,000 MWd/tで約0.6kg, 70,000 MWd/tでは約1kgのネプツニウム( $^{237}\text{Np}$ )が含まれることになる。 $^{237}\text{Np}$ は、電池用熱源である $^{238}\text{Pu}$ の原料として重視され、再処理におけるネプツニウム回収工程がいろいろ開発された。しかし、 $^{238}\text{Pu}$ 需要の頭打ちによってその活動は低下したかに見える。最近、 $^{237}\text{Np}$ の潜在的毒性の再評価がなされ、従来の値より約240倍も高い毒性指標が発表された。そのため、再処理工場の高レベル廃液中に含まれる $^{237}\text{Np}$ 量が、にわかに注目されるようになった。

ネプツニウムは、溶液中でIII価からVI価まで、特別の条件下ではVII価までの酸化状態を持つ。Purex法による再処理では、硝酸による溶解工程で、最も不安定なIV価のイオンとなる。しかし、不均化反応( $2\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Np}^{4+} + \text{NpO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ )及び酸化反応( $2\text{NpO}_2^+ + \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NpO}_2^{2+} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )により、IV価並びにVI価イオンが増加し、溶解液条件に従って種々の濃度分布に落付く。

硝酸-TBP(トリブチルリン酸)系の抽出では、VI価とIV価のネプツニウムイオンが抽出され易く、V価イオンは抽出されにくい。そこで、ネプツニウム回収には、原子価をVI価に揃えてウラン・プルトニウムと共に抽出し、その後単離・精製するか、または、原子価をV価に揃えて大部分の核分裂生成物と共に水相に残し、この高レベル廃液からイオン交換等により分離する方法を採ることになる。多くの再処理工場で前者が採用されているが、ネプツニウムの原子価調整が隘路となっている。電気化学的手法やバナジンをを用いた酸化法などが注目されている。

### 2. プルトニウム

軽水炉使用済燃料中に約1%含まれているプルトニウムは、核燃料サイクル形成の眼目であり、再処理工場回収されて次なるプルトニウム利用系への出番を持つ。

再処理の硝酸による溶解工程でプルトニウムはIV価及びVI価イオンとなる。亜硝酸イオンなどによってIV価イオンに調整されたのち、ウラン(VI)と共にTBP相に抽出される。この有機相から還元性水溶液によって、プルトニウムは、III価イオンの形で逆抽出されることになる。この時、還元条件次第で前記のネプツニウムはV価イオンとなり、プルトニウムに同伴して水相に移る。イオン交換法または溶媒抽出法を用いれば、プルトニウムとネプツニウムの分離は容易である。

IV価のプルトニウムイオンは、酸濃度が下ると加水分解して微細なポリマーを生成する。このポリマーは酸濃度を高めても解膠せず、時間とともに成長・変質する。再処理の工程中にもこのポリマーが僅かながら存在し、特に、廃液中へのプルトニウム混入の原因となっている。このプルトニウムポリマーを溶媒抽出で除去する試みが古くからあり、DBP(ジブチルリン酸)が唯一の抽出剤であるとされていた。最近、二つの官能基を持つ有機リン化合物DHDECMP(ジヘキシル-N,N-ジエチルカルバミルメチルホスホナート)とその類似体が、プルトニウム(IV)ポリマーの抽出に有効であることが報告された。7M硝酸-30% DHDECMP四塩化炭素溶液の系でポリマーの分配係数は約1,000であり、炭酸ナトリウム溶液で水相に逆抽出できる。将来的な応用が期待される。

ウラン・プルトニウム混合炭化物は、熱伝導性が高く、機械的強度にも優れているため、高速炉用燃料の素材として非常に注目されている。しかし、この混合炭化物を硝酸で溶解すると、分解生成物としてしゅう酸が出来、これがプルトニウムと錯体を作ってTBPによる抽出を阻害する。このため、この有機分解生成物を除去する目的で種々の酸化剤による試験が行われたが、高レベル廃棄物量の増加、反応容器腐食などの欠点があり、問題は解決していない。現在有望視されているのは、光化学反応によるしゅう酸分解の手法である。

### 3. アメリカニウム・キユリウム

アメリカニウムとキユリウムは、プルトニウムの逐次中性子捕獲反応で生成するものである。使用済燃料中の含量はそれほど多くはない。しかし、40,000 MWd/tを燃焼した軽水炉燃料には1t当たり約100g含まれており、プルトニウム燃料の場合はこれよりずっと多くなる。核燃料サイクル上これらの元素が問題となるのは、現行の再処理では、長期間に亘る崩壊系列の中で多くのα線を放出するこれら超プルトニウム元素が全て高レベル廃液に移り、核分裂生成物と共に固化されて最終処分されることになっている点である。そのため、高レベル廃液から超プルトニウム元素並びに抽出液のウラン・プルトニウム等を回収し、これを原子炉中で燃焼させようとするいわゆる群分離・消滅処理の研究が各国で進められている。これの実用化には経済性の観点などから多くの議論はあるものの、高硝酸濃度溶液からアメリカニウム、キユリウムを含めたIII価、IV価、VI価の超ウラン元素イオンを分離できる抽出剤(上記のDHDECMP)が開発されており、技術的には群分離は可能と云われている。ただし、超プルトニウム元素の中には、数10gで境界に達する同位体があり、そのための考慮が不可欠である。

(原研) ○木村貴海・小林義威

## 1. 緒言

環境放射能の測定や放射性廃棄物の処理処分に関連して、Puなどのように環境におよぼす影響の大きい $\alpha$ 放出核種の同定と定量を行うための簡便で信頼度の高い測定方法が要望されている。これまで環境試料や放射性廃棄物中の $\alpha$ 放射能の測定はイールドモニタを用い、水酸化物などへの共沈、イオン交換樹脂、溶媒抽出、電着などの方法で行われているが、演者らは硫酸バリウムにトレーサー量の $\alpha$ 放射体が定量的に共沈するというSill<sup>1,2)</sup>の方法を応用し、より簡便で信頼度の高い測定法の開発を進めている。その基礎実験として前回に引き続き、トレーサー量で共存するNp・Pu・Amについて、種々の酸化剤・還元剤により各元素の酸化状態を調整した後、硫酸バリウムへの共沈を用いて各元素の定量的分離について検討した。

## 2. 実験

(1) 試料溶液：元素組成の異なる3種類の試料(①Np・Pu・Am, ②Pu・Am, ③Am)をすべて2N硫酸溶液に調製し使用した。

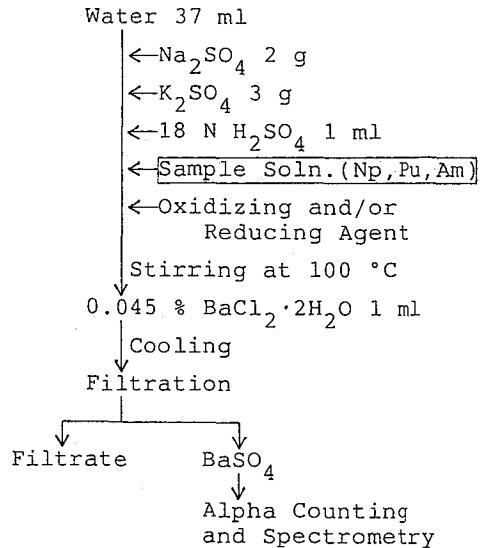
(2) 沈殿試料の調製と $\alpha$ 放射能の測定：図1に $\alpha$ 線計数、 $\alpha$ 線スペクトル測定のための硫酸バリウム沈殿試料調製の手順を示す。沈殿は0.45 $\mu$ mメンブランフィルター(47mm $\phi$ )を用いて減圧ろ過した後、ステンレス試料皿にのせ赤外線ランプで乾燥した。

沈殿試料の全 $\alpha$ 線計数は窓付き2 $\pi$ ガスフローカウンタで測定し、 $\alpha$ 線スペクトルも同試料を直接、Si表面障壁型検出器(450mm<sup>2</sup>)で測定した。

## 3. 結果および考察

(1) 共沈の最適条件：前回<sup>3)</sup>、Np・Pu・Amの共沈を、Baの添加量、酸濃度、K・Naの添加量などから検討した結果、図1に示した条件が最適条件であることがわかった。この条件のもとで各元素はほぼ100%硫酸バリウムに共沈し、直接測定した $\alpha$ 線スペクトルのエネルギー分解能は、5.16MeVのPuピークの半値幅で約110keVであった。以下この条件で各元素の分離を検討した。

(2) 酸化剤・還元剤の検討：Sill<sup>4)</sup>が指摘しているように、アクチノイドのⅢ・Ⅳ価が硫酸バリウムに定量的に共沈する性質を利用し、各元素の原子価を順次Ⅲ・Ⅳ価に調整することにより、連続的に各々硫酸バリウムへ共沈させ相互分離することが可能である。そこでNp・Pu・Amを連続的に相互分離するために用いる酸化

図1. BaSO<sub>4</sub>沈殿試料調製

剤・還元剤の選択、組合わせ、使用条件（添加量、温度、時間）について検討した。

①酸化剤の効果： $Fe^{2+}$  ( $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ) を加え Np・Pu・Am を III・IV 価に調整した後、酸化剤を加え各元素の VI 価への酸化の違いを調べた。その結果、 $MnO_4^-$  は  $100^\circ\text{C}$  (5分) において Np・Pu を速やかに VI 価に酸化するため、Np・Pu と Am の分離に有効であることがわかった。ただし Am も約 3% VI 価に酸化すること、Np・Pu との酸化還元反応と  $MnO_4^-$  自身の熱分解により、 $MnO_2$  が沈殿することは定量的分離をする上で注意を要する。次に、 $Cr_2O_7^{2-}$  と  $BrO_3^-$  は  $100^\circ\text{C}$  (5分) において Np を速やかに VI 価に酸化するため、Np と Pu・Am の分離に有効である。しかし、 $Cr_2O_7^{2-}$  は Pu も約 5% VI 価に酸化することがわかった。

②酸化剤・還元剤の共存：前述の酸化剤を還元可能な還元剤の選択を行った。酸化剤を加えた後、還元剤を加え酸化剤の色の変化、 $MnO_4^-$  (紫)・ $MnO_2$  (茶、沈殿)  $\rightarrow Mn^{2+}$  (淡紅)、 $Cr_2O_7^{2-}$  (橙)  $\rightarrow Cr^{3+}$  (青緑)、により酸化剤の還元反応を定性的に判断した結果、 $NH_2OH \cdot HCl$ 、 $N_2H_4 \cdot 2HCl$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $H_2O_2$ 、 $NaHSO_3$  は、 $100^\circ\text{C}$  において速やかに上記の反応を進めることがわかった。ただし、 $Ti^{3+}$  は IV 価に酸化された後、0.4N 以下の酸では  $TiO_2$  (白) が沈殿した。

③還元剤の効果： $MnO_4^-$  ( $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ) を加え Np・Pu を VI 価に酸化した後、前述の還元剤を加え III・IV 価への還元を調べた。 $MnO_4^-$  の約 2 倍のグラム当量の還元剤を加えた結果、 $H_2O_2$  を除くいずれの還元剤も  $100^\circ\text{C}$  において Np・Pu を速やかに III・IV 価に還元した。 $H_2O_2$  の場合はさらに過剰に加える必要があった。室温では、 $Fe^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$  による Np・Pu の還元は比較的速いが、他の還元剤は非常に遅かった。酸化剤・還元剤として加える金属イオンの共沈への影響を少なくするために、還元剤は  $NH_2OH \cdot HCl$  を用いることにした。

(3) Np・Pu・Am の連続相互分離：以上の結果から、図 2 に酸化剤に  $MnO_4^-$  と  $Cr_2O_7^{2-}$  を用い、還元剤に  $Fe^{2+}$  と  $NH_2OH \cdot HCl$  を用いて Np・Pu・Am を連続的に相互分離する方法を示す。また、 $BrO_3^-$  は Np と Pu・Am の分離には有効であったが連続的な分離に使用した場合、原因は明らかでないが Np だけでなく、Pu も VI 価に酸化してしまい 3 元素の相互分離はできなかった。図 2 の方法で、初めに加えた  $Fe^{2+}$  の約 2 倍当量ずつの酸化剤・還元剤を順に加えて分離を行った結果、各元素は約 2% 以内の誤差で相互に分離された。Sill の方法、すなわち酸化

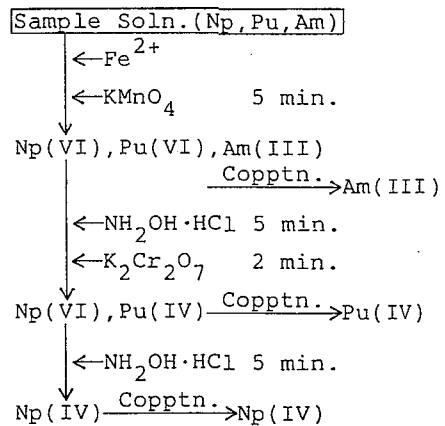


図 2. Np・Pu・Am の分離

剤に比べ過剰量の  $H_2O_2$  を還元剤に使用し数回の酸化還元を繰り返すかなり複雑な方法に比べ、図 2 の方法は簡便なだけでなく分離の精度も高いことがわかった。

1) C.W.Sill and R.L.Williams; Anal. Chem., 41, 1624 (1969) · 2) C.W.Sill, K.W.Puphal and F.D.Hindman; Anal. Chem., 46, 1725 (1974) · 3) 木村貴海, 小林義成, 吾勝常勲; 第 27 回放射化学討論会 3C06 (1983) · 4) C.W.Sill; Health Physics, 17, 89 (1969)

## アンバーライト XAD-7 によるウランの吸着

(立教大理・立教大原研) ○増谷民雄・石森達二郎・戸村健児\*

## 1. 緒言

アンバーライト XAD-7 は、巨大網状構造をもつ非イオン性合成吸着剤であり水溶液中からの有機物の吸着に効果を示す。近年、金属元素についても有機試薬と組合せることで、これらを吸着できることが報告<sup>(1)</sup>されている。本吸着剤は、物理化学的に安定であり、溶媒抽出に比べ取扱いやすく、脱着も容易な利点がある。

演者らは、中間的極性をもつ XAD-7 を用い、ウラン(VI)の吸着について、溶媒抽出との比較の見地から、硝酸アンモニウム(塩析剤)の効果を検討した。また、ウランの有機試薬として注目されるテトラヒドロフラン(THF)ならびに、オキシシン共存下における吸着挙動を検討した。

## 2. 実験

- 1) XAD-7 の前処理: 水洗後、約倍容量のメタノールを加え一夜放置し、沸騰メタノールで洗い、空気浴中 80°C で 12 時間乾燥したものをを用いた。
- 2) バッチ法による吸着実験: 硝酸、10M-硝酸アンモニウム溶液、THF 及び、硝酸ウラン標準溶液 (5mgU/ml) の各一定量を 50ml 容量の三角フラスコにとり、水で系の全量を 25ml とする。これに XAD-7 0.1~1.0g を加え、密封し、室温で一定時間振とうした。オキシシン共存下の実験では、ウラン溶液の pH を調節し、XAD-7 及び、0.5%-オキシシン・エタノール溶液 1.0ml を加えて振とうした。
- 3) 吸着率、分配係数の測定: 液相 10ml をポリエチレンキャフセルにとり、更にこれと同形のキャフセルにウラン溶液 10ml (500~1000µg 相当) を入れたものを比較標準とし、両者を立教大学原子炉 (TRIGA-II 型) の RSR-3L (熱中性子束  $55 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>s) で 1~2 分間照射する。引き続き、生じた <sup>239</sup>U の γ 線 (747 KeV) を 120 秒計数して液相中に残ったウラン量をおめた。

吸着率 (P) 及び分配係数 (Kd) は、次式で計算した。

$$P(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad K_d (\text{ml g}^{-1}) = \frac{P}{100 - P} \cdot \frac{V}{m}$$

ここに、 $C_0$ : 加えたウラン量、 $C$ : 吸着平衡後、溶液中の残存ウラン量、 $V$ : 溶液量、 $m$ : 吸着剤の量である。なお、実験の一部は、ウランオキシシン錯体をクロロホルムに抽出し、吸光光度法でウランの定量を行った。

## 3. 結果及び考察

1) 有機試薬としては、THF に比し、オキシシンの添加がウランの吸着に、より有効であった。

2) THF 共存下の実験は、硝酸アンモニウム濃度が増すと THF の溶解量が減り、実験条件の設定が困難であったが、次のような結果が得られた。



i) 振とう時間を変えて、吸着率を測定した結果、約1時間で平衡に達した。

ii) 硝酸アンモニウムとTHFの効果を調べるため、THF不存の場合と共存の場合について硝酸アンモニウムの濃度を変化させてKdを測定した。

図-1に示すように、硝酸アンモニウム濃度4M以下では、THF共存時のみ吸着がみられた。この事は、硝酸アンモニウムの塩析剤としての効果に加えて、硝酸ウラニルのTHF付加体<sup>(2)</sup>がXAD-7に吸着されることを示していると思われる。しかしTHFの添加では、あまり大きなKdは期待できないうようであった。

3) オキシソンの共存の場合、THFに比し、大きなKdが得られた。PHを7~8に調節し、振とう時間とウランの吸着率の関係を調べたところ、(ほぼ2時間で平衡に達した。(図-2))

PHを変化させ、3時間振とう後のKdを測定したところ、PH 6~10の範囲で、かなりの量のウランがXAD-7に吸着されることになった。

特に、PH 9.5で吸着は最大に達した。(図-3)

4) ウラニルオキシソ錯体のXAD-7への吸着性の高いことから、海水等からのウランの回収に利用できるものと思われる。

今後、リン酸、炭酸、酢酸などの吸着に対する影響を調べる必要がある。

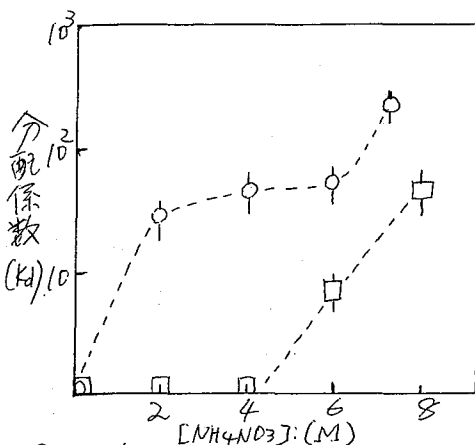


図-1. 硝酸アンモニウム、THFの効果。  
○: [THF]=1.4M, □: THF不存,  
[HNO<sub>3</sub>]=0.5M.

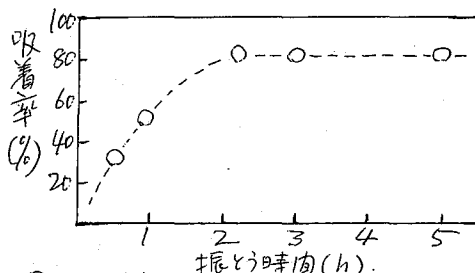


図-2. オキシソ共存下、ウラン吸着率と振とう時間、PH 7.4.

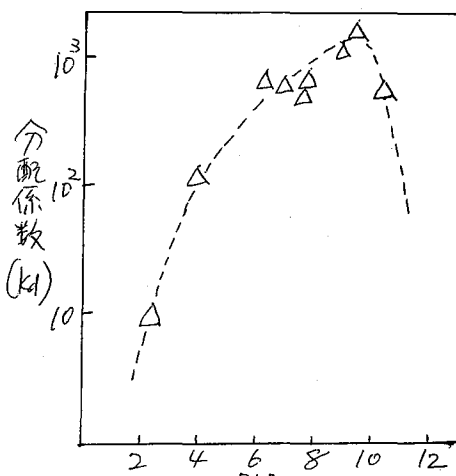


図-3. オキシソ共存下、ウラン吸着に対するPHの影響.

(1) 今井等: 保健物理, 15, 177 (1980)

(2) J.G. Reynolds, *Emerg. Chem.*, 16, 3357 (1977)

(京大原研) 藤原一郎

§1. まえがき 超ウラン元素の研究は原子炉によるものと加速器によるものとに分けることができる。原子炉では100 Fmまでの各元素がマクロ量で生産され超ウラン元素の物理的或いは化学的性質が研究されて各方面への利用も行はれてゆく。しかし原子炉ではFm以上の原子番号の元素は製造できないので、それ以上の元素の製造とその研究は加速器によらざるを得ない。現在発見されている最重の原子番号のものは109番元素で、それまでの元素はすでに発見されていると考えられる。一方わが国でも、いくつかの重イオンの加速器が建設されてようやくこの種の研究が緒につきはじめた。そこで重イオンによる超ウラン元素の製造とその研究についてのべらる。

§2. 加速器による超ウラン元素の製造。Table 1. に102 Noから109番元素に至るまでの超ウラン元素の発見と使用された核反応とともに示す。Noまでの元素の発見には軽イオンが使用されていて、Noからは重イオンが使用されている。(しかしこの元素の発見には問題があって、東西でいまだにその名称は一致してない)

103 Lrはアクチノイド系列最後の元素で104番 element Hfで化学的性質がアクチノイドと異なるとを利用して発見された。その後105, 106, 107番元素が発見された。ここまで利用された核反応は適当な超ウラン元素の核種をターゲットとして重イオンを反応させ複合核を形成させて中性子を4~6個放出させて生成に至るものでこのような複合核は約40 MeV ぐらいの励起エネルギーを一瞬持っている、ほとんど核分裂してしまつて目的とする残留核の生成断面積は $\mu\text{b}$ 以下で、おぼつかぬ数個の原子核の

Table 1. Discovery of the transuranium elements.

Atomic number	Element	Symbol	Discoverers and year of discovery	Synthesis reaction
102	Nobelium (Joliotium)	No	Ghiorso, Sikkeland, Walton, Seaborg (1958) or Flerov, Polikanov, Karanjan, Pastuk, Parjanovich, Tarantín, Druin, Volkov, Semchinova, Oganesian, Khalisev, Khebnikov, Miasoelov, Gavrilov (1957/58)	$^{249}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 6n)(?)$ $^{241}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 5n)$
103	Lawrencium	Lr	Ghiorso, Sikkeland, Larsh, Latimer (1961)	$^{249}\text{Cf}(^{11}\text{B}, 11.11\text{B})$
104	Kurchatovium	Ku	Flerov, Oganesyan, Lobanov, Kusnetsov, Druin, Perehygin, Gavrilov, Tretyakova, Plotko (1964) or	$^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)$
	Rutherfordium	Rf	Ghiorso, Nurmia, Harris, K. Eskola, P. Eskola (1968)	$^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C}, 4n)$
105	Bohrium	Bh	Flerov, Druin, Demin, Lobanov, Skohelen, Akapev, Fefilov, Kolesov, Gavrilov, Charitonov, Celnikov (1968) or	$^{249}\text{Am}(^{22}\text{Ne}, 4(5)n)$
	Hahnium	Ha	Ghiorso, Nurmia, K. Eskola, Harris, P. Eskola (1970)	$^{249}\text{Cf}(^{15}\text{N}, 4n)$
106			Ghiorso, Nitschke, Alonso, Nurmia, Seaborg (1974)	$^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O}, 4n)^{265}_{106}$
107			Oganesian et al, (1976)	
			Munzenberg, Hofman, Heissberger, Reisdorf, Schmidt, Schneider, Armbruster, Sohm, Thuma, (1981)	
108				$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, n)^{262}_{108}$
			Munzenberg, Armbruster, Folger, Heissberger, Hofmann, Keller, Poppensieker, Reisdorf, Schmidt, Schott, Lenio, Hingmann (1984)	
				$^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, n)^{265}_{108}$
109			Munzenberg, Armbruster, Heissberger, Hofman, Poppensieker, Reisdorf, Schneider, (1982)	
				$^{209}\text{Bi}(^{58}\text{Fe}, n)^{267}_{109}$

の生成でもって確認されている。これに対して二重魔法数の鉛附近の核種をターゲットとしてFe附近の核を入射粒子として反応させると励起エネルギーが10~15 MeVと低い複合核を生成させることが出来ることが提案された。このことは核分裂に対して残留核の生成が相対的に有利になると考えられる。西独GSIはこの考えによつて、その優秀な重イオン加速器UNILACと独特の工夫をこらした生成核の分離装置SHIPと一つの原子核の崩壊の連鎖を追跡しうる測定装置を用いて、107番、108番、109番元素の製造と検出を行った。107番元素は7個<sup>1)</sup>、108番元素は3個<sup>2)</sup>、109番元素はわが国1個<sup>3)</sup>の原子核の測定によるものであつた。

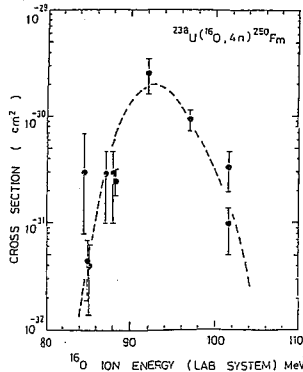


Fig. 1 EXCITATION FUNCTION OF THE REACTION  $^{238}\text{U}(^{16}\text{O}, 4n)^{250}\text{Fm}$ .

一方わが国で行はれた最近の実験の一例として  $^{238}\text{U}(^{16}\text{O}, 4n)^{250}\text{Fm}$  反応の励起関数と Fig. 1 に示す。

§3 超ウラン元素の化学 Lrまではアクチノイドに属して、Am以上の原子番号のものでは典型的な化学的性質を示し、水溶液中の原子価はM<sup>3+</sup>であるが、BkはBk<sup>4+</sup>ととりやすく、NoはNo<sup>2+</sup>がむしろ一般的である。104番元素はeka-Hfとしての化学挙動を取ることで湿式及び乾式の化学の実験がよく確認されている。105番はeka-Taであるが乾式の実験でTaと同じ挙動を明確には示していない。106番元素は

eka-Wで実験はこれによりWの化学挙動が複雑ではつきりなことがわからないといわれている、107番はeka-Reで酸化物の揮発性についての実験が行はれているが、確かではない。108番、109番元素は化学的性質に関する実験は未だ行はれていない。

§4. 超重元素。超重元素の存在の予言が行われてから、すでに18年を経過して発見のための多くの努力が拂われたにもかかわらず、まだ超重元素の存在は確認されていない。加速器による製造では複合核を経由するもので最も期待のもたれた反応は  $^{248}\text{Cm}(^{48}\text{Ca}, 4n)^{292/116} \rightarrow ^{288/114}$  である、Dubnaが行はれた結果では超重元素の生成は確認できなかった。その後UNILACで最近追試が行はれたがその結果も超重元素の生成は確認されなかったといわれている。もう一つの大きな期待が寄せられた反応に  $^{238}\text{U} + ^{238}\text{U} \rightarrow ^{298/114} + ^{198/76}$  という反応がある。これはUNILACで実験が行はれたが超重元素の生成は現在の検出感度以下であつた。またわが国では加速器による超重元素の製造は試みられてはいない。

#### Reference

- 1) G. Munzenberg et al., Z. Phys. A-Atom and Nuclei 300, 108--109 (1981)
- 2) G. Munzenberg et al., Z. Phys. A-Atom and Nuclei 317, 235--236 (1984)
- 3) G. Munzenberg et al., Z. Phys. A-Atom and nuclei 309, 39--90 (1982)

(東北大学) ○ 塩川佳伸 鈴木進

演者らは昨年の本討論会において、直流ポーラログラフィでは妨害電流のために観測できない水溶液中における  $Gd^{3+}/Hg(Gd)$  の還元過程がラジオポーラログラフィでは観測可能であることを示した。これは直流ポーラログラフィが電子の移動を観測するのに対して、ラジオポーラログラフィでは還元された原子の移動を観測するためである。従って水溶液中におけるランタニドセアクトニドイオンの還元過程の解明には、ラジオポーラログラフィは極めて有効である。本研究では、 $Am^{3+}$  と  $Cm^{3+}$  のラジオポーラログラフィについてその濃度依存性、溶液の比放射能強度依存性、水銀の滴下間隔の影響などについて検討した。その結果、 $Am^{3+}/Hg(Am)$  及び  $Cm^{3+}/Hg(Cm)$  の電極反応に対する知見が得られたので報告する。

## [実験]

使用した核種は  $^{241}Am$ 、 $^{243}Am$ 、 $^{243+244}Cm$  であり、イオン交換法により精製した。支持電解質としては 0.1M LiCl を用いた。ラジオポーラログラフィ用セルは試料溶液と隔離相である四塩化炭素とが直接接しない構造で、

アノードは水銀プール電極、参照電極は飽和カロメル電極である。試料溶液の調製法は次の通りである。トレーサを含む塩酸溶液を赤外線ランプにより蒸発乾固させ、これに蒸留水を加えて再び蒸発乾固させた後、0.1M HCl 0.1ml、1M LiCl 1ml を加えて加熱した。放冷後、10 ml に希釈した後 pH を調整し、これを再び加熱、放冷して試料溶液を得た。アマルガム試料より  $Am^{3+}$ 、 $Cm^{3+}$  を 0.5M  $HNO_3$  により逆抽出して、井戸型 Ge 又は表面障壁型 Si 検出器により定量した。

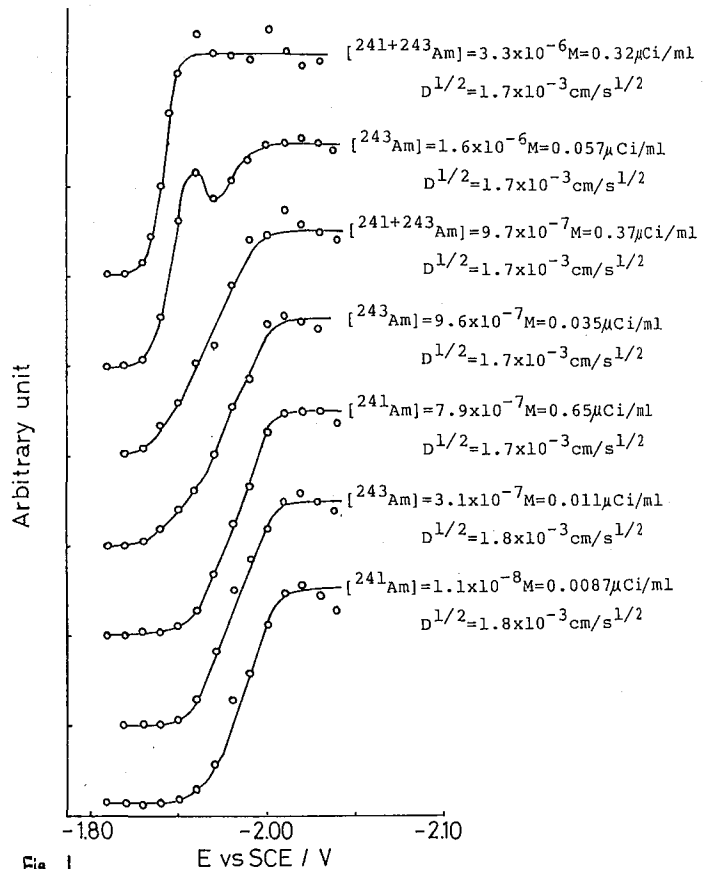


Fig. 1  
Radiopolarograms of  $Am^{3+}$  in 0.1M LiCl, pH=3.0

[結果]

pH=3.0において<sup>241</sup>Amと<sup>243</sup>Amを用いて、その濃度を $3 \times 10^{-6} \text{M}$ から $1 \times 10^{-8} \text{M}$ の範囲、試料溶液の比放射能強度を $0.6 \mu\text{Ci/ml}$ から $0.009 \mu\text{Ci/ml}$ の範囲で変化させた場合のポーラログラムを図1に示す。本図に示したようにポーラログラムは比放射能強度には無関係であり、電極界面の電気的二重層内での破壊エネルギーはこの範囲内では電極電位に大きな影響を与えないことを示している。他方、ポーラログラムはアメリカシウム濃度によって大きく変化する。即ち、 $3 \times 10^{-6} \text{M}$ 付近では波の傾きは急であり約-1.93V以上でプラトとなる。波は濃度の減少と共に陰側にシフトし、波の傾きもゆるやかとなる。 $8 \times 10^{-7} \text{M}$ 以下ではポーラログラムは濃度によって変化せず、約-1.90V付近に波の立ち上がりが見られ約-2.02V以上でプラトとなる。図1にはプラト部の高さ、すなわち限界放射能強度から求めた拡散係数も示したが、これは濃度によらず一定であり限界放射能強度がアメリカシウム濃度に比例していることを示している。

アメリカシウム濃度が $8 \times 10^{-7} \text{M}$ 以下では、図1に示したようにポーラログラムは濃度によって変化せず、波の傾きはゆるやかである。もし $\text{Am}^{3+}$ が不可逆的に還元されるならば、 $i$ - $E$ 曲線に対応する $a$ - $E$ 曲線は<sup>1)</sup>

$$E = \frac{0.059}{\alpha n} \log \left( 1.349 \frac{k_0 t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) + \frac{0.0542}{\alpha n} \log \frac{a_d - a}{a}$$

$$= \frac{0.059}{\alpha n} \log \left( 1.349 \frac{t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) - \frac{0.0542}{\alpha n} \left[ \log \frac{a}{a_d - a} - 0.546 \log t \right]$$

で与えられる。ここで、 $\alpha$ は移動係数、 $k_0$ は $E=0$ における速度定数、 $t$ は水銀の滴下間隔である。従って要した滴下間隔 $t$ について得られた波に対して $\log a/(a_d - a) - 0.546 \log t$  vs  $E$ のプロットは1つの直線となる。滴下間隔が3.2sと5.0sの場合のアメリカシウムに対するプロットを図2に、キュリウムに対するプロットを図3に示す。これらのプロットは上式に従っており、 $\text{Am}^{3+}/\text{Hg}(\text{Am})$ 及び $\text{Cm}^{3+}/\text{Hg}(\text{Cm})$ の電極反応は不可逆的であることを示している。

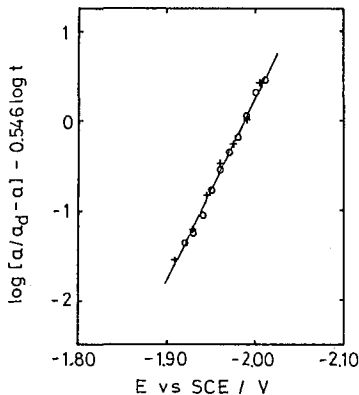


Fig.2 Log plots for the wave of  $6.8 \times 10^{-8} \text{M}$   $\text{Am}^{3+}$  in 0.1M LiCl pH=3.0  
○:  $t=3.2 \text{s}$ , +:  $t=50 \text{s}$

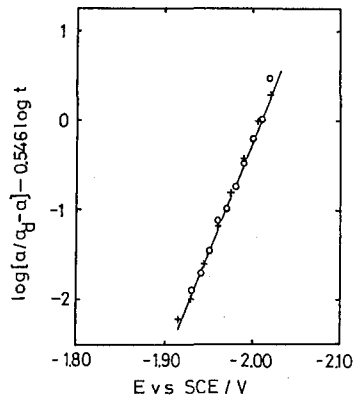


Fig.3 Log plots for the wave of  $8.1 \times 10^{-8} \text{M}$   $\text{Cm}^{3+}$  in 0.1M LiCl, pH=3.0  
○:  $t=3.2 \text{s}$ , +:  $t=50 \text{s}$

1) A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods," Chap. 5, John Wiley & Sons (1980)

二座配位有機燐酸系抽出剤を用いた  $\text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-$  混酸系からの  
 3種アクチノイド抽出

(東大 金研) 〇牧 雅一 鈴木 進 三頭 聡明 叶原 悟司  
 遠藤 芳若

二座配位リン酸系抽出剤は、3種のアクチノイドを抽出できることから、核燃料再処理においてアクチノイドの群分離に使用することが考えられている。しかしながら現在の段階では抽出剤が放射線及び酸に対して比較的弱く、分解生成物が逆抽出に深刻な影響をおよぼす為に、実験廢液の処理に用いられている程度である。アクチノイドの抽出挙動についての研究はかなり多く行われているが、いずれも硝酸系におけるものである。かくは塩酸、硝酸、過塩素酸の混酸系で抽出率の改善の可能性を探、たところ、硝酸-過塩素酸系で興味ある結果が得られた。そこで、硝酸及び過塩素酸系でのアクチノイド抽出挙動の解明を試みた。用いた抽出剤は、DBDECMP(dibutyl-N,N-diethylcarbamylmethylenephosphonate), DHDECMP(dihexyl-N,N-diethylcarbamylmethylenephosphonate)である。

### 1 抽出剤の精製

これらの抽出剤は分配比に大きな影響をおよぼす不純物を含むことがあり、このような不純物を含むと、分配比が著しく大きくなるばかりでなく、逆抽出が不可能になる。精製はDBDECMPは真空蒸留により、DHDECMPは6M HClと約12hr接触させたのち1M NaOHで洗浄することにより行なった。その結果Amの分配比は文献値とよく一致し、また逆抽出も大変良好であった。

### 2 抽出方法

2つの抽出試薬はともに大変高価な試薬であるため、遠心管を用いて1.2ml-1.2mlで抽出を行なった。溶媒にはベンゼンを用いた。分配比は、トレーサーを用いてWell型Pure Ge検出器による線測定から求めた。使用したトレーサーは、 $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  である。

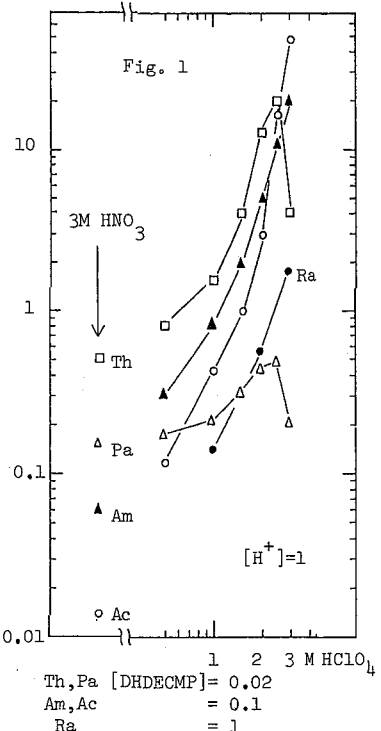
### 3 混酸系での抽出

$[\text{NO}_3^-] + [\text{ClO}_4^-] = 3$  で行なった抽出の結果をFig.1に示す。Th, Pa は, Am, Cm, Ac に比べるかに分配比が大きく、2.5M~3M  $\text{HClO}_4$  で分配比が減少する。Raは硝酸のみでは全く抽出されないが、 $\text{HClO}_4$  を加えると分配比は小さいが抽出される。 $\text{HClO}_4$  濃度を一定にして  $\text{HNO}_3$  濃度を変えたところ、濃度増加に伴って分配比は減少する傾向を示した。

混酸系でAmの逆抽出を試みたところ、どの濃度でもすなわち大変良好であった。

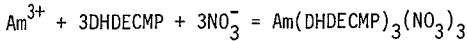
### 4 抽出剤濃度依存性

Fig.2に示す。Acのslopeは3であり、Amと一致する。Thは3、Paは1.5であった。



5 Amの抽出挙動

Fig.3にHNO<sub>3</sub>濃度依存性、Fig.4にHClO<sub>4</sub>濃度依存性を示す。HNO<sub>3</sub>濃度依存性は、見かけ上より小さくなるが、配位する抽出剤が酸を付加していないものであると仮定し、更に活量の補正を行なうとslope=2.9となる。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を3Mで一定にして[H<sup>+</sup>]を変えると分配比は約-1の傾きをもつ。このことfreeな抽出剤の濃度の変化から説明できる。これらの知見は、抽出反応を

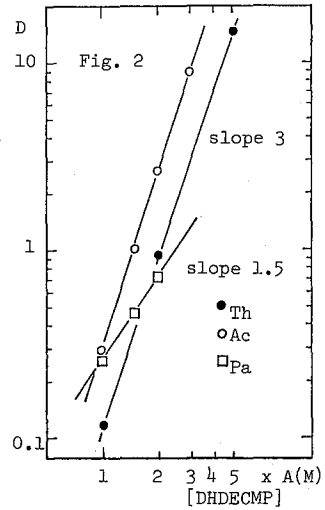


と考えて説明できるものである。

一方過塩素酸では、抽出剤への酸付加反応が硝酸とは異なる。又分配比のHClO<sub>4</sub>濃度依存性は非常に大きい。Fig.4のslopeは6になるが、これはHClO<sub>4</sub>の活量係数が高濃度で急激に大きくなるため、その補正を行うとslopeはほぼ3になり、硝酸の場合と同様な抽出反応式が考えられる。ただし同じ個のAcについてはslopeがより大きくなる。[ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>]を3Mで一定にして[H<sup>+</sup>]を変えると、Amの場合傾きは0乃至やや負(≈-1/6)になる。3Mの酸を接触させた時有機相に入り酸は過塩素酸の場合、硝酸よりかなり少ない。硝酸では全抽出剤の83%に付加しているのに対し、過塩素酸では10%程度である。従って硝酸の時ほどfreeな抽出剤の濃度変化が大きくない為、[H<sup>+</sup>]依存性が小さいと考えられる。

6 まとめ

硝酸系における抽出挙動は過去の文献とも矛盾せず、酸の付加反応も通常の平衡で説明できる。しかし過塩素酸系での酸付加反応については硝酸と異なり、2量体、3量体の生成も考慮する必要がある。過塩素酸を用いると3価了クチニドに対する分配比が飛躍的に向上するが、純過塩素酸系で高濃度領域では第三相の形成がみられ、硝酸とあらかじめ付加させた抽出剤は過塩素酸で三相を形成しにくいことも確認された。この知見は重要であり、3価了クチニド及び2価のRa等の抽出核を、硝酸、過塩素酸混酸系から回収する方法への応用が考えられる。また、混酸抽出系の利用によって、抽出剤濃度を小さくできることも利点の一つである。



Ac, Pa A=0.02 ; Th A=0.004

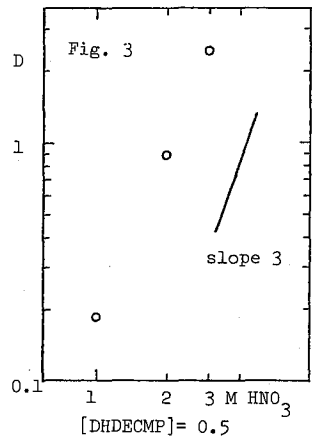
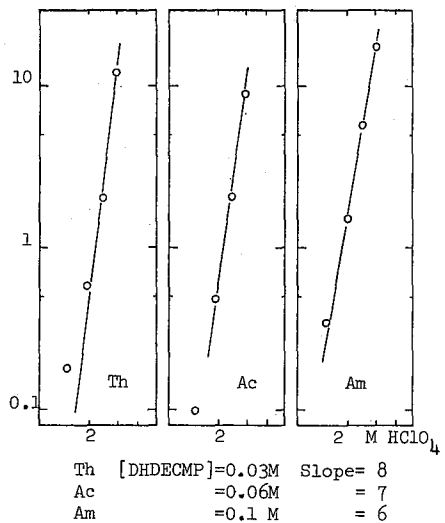


Fig.4



(武蔵工大 原研) ○平井昭司、岡田往子、鈴木章悟

はじめに

原子炉を利用する中性子放射化分析法において、より正確な精度良い分析を行うにあたって重要な要因のひとつとして、照射する中性子束の正確な値を知ることが、挙げられる。しかしながら、この中性子束の値は、原子炉の運転の仕方、原子炉出力のゆらぎ、あるいは照射試料の種類および量などによって大きく変動する可能性がある。それゆえ、一般には、比較法といわれている比較標準試料と分析試料とを同一の照射カプセルに入れ、照射し、その後、 $\gamma$ 線測定をする方法がとられている。欠点としては、比較標準試料から分析試料に元素の移動(コンタミ)が起こる恐れがあることと、照射カプセルの容積があまり大きくないことから、比較標準試料と分析試料との照射位置が、全く同一の位置に設定できなく、さらに、多くの分析試料を一度に照射できないことが挙げられる。

このような欠点を挙げても、実際にどれだけ中性子束が、照射場所、照射位置によって変動するかを把握しなくては、分析上の照射に関する評価をすることはできない。本研究では、このような観点から武蔵工大炉の一番中性子束の高い中央実験管での1980年4月から1984年4月までの中性子束の変化を調査したので、その結果を報告する。

方法・結果

昭和53年度科研費総合研究(A)「放射化分析における絶対定量法と国際標準化の研究」(研究代表者 岩田志郎)の研究の一環として、中性子フラックスモニターであるAl-Sb合金線を作製し、その均一性について評価を行い、その使用の可能性を認めた。演者らは、その後中央実験管での照射の際にはこのAl-Sb合金線、約20mgを試料3~5コ毎に1コ添付し、放射化されたSb-124の $\gamma$ 線を測定し、中性子の変動補正を行ってきた。

図1に、中央実験管用の照射カプセル、図2に、照射カプセル内の中性子束分布を示す。照射カプセル内の中性子束分布は、銅線約50mgを20x200x1(mm単位)のポリエチレン製板に10mm間隔で添付し、測定を行った。図から明らかかなように照射カプセルの下端と上端とでは、約2倍の中性子束の違いがあることが判る。図3に、照射カプセルの下端に試料と一緒に入れたフラックスモニターの変化の様子を示す。Al-Sb合金線は、必ずしも最下端に位置されていないが、約10~15%の変動で一定な値を示している。変動の理由としては、毎回Al-Sb合金線の添付位置が異なっていることと、分析試料の種類ならびに形状が異なっていることと、同時に他の照射場所での照射が行われていることなどが考えられる。



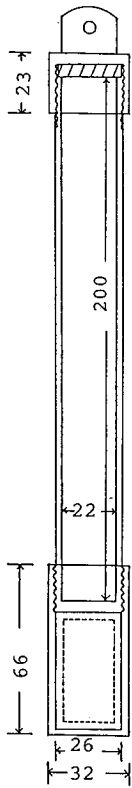


図1 中央実験管用の照射カプセル

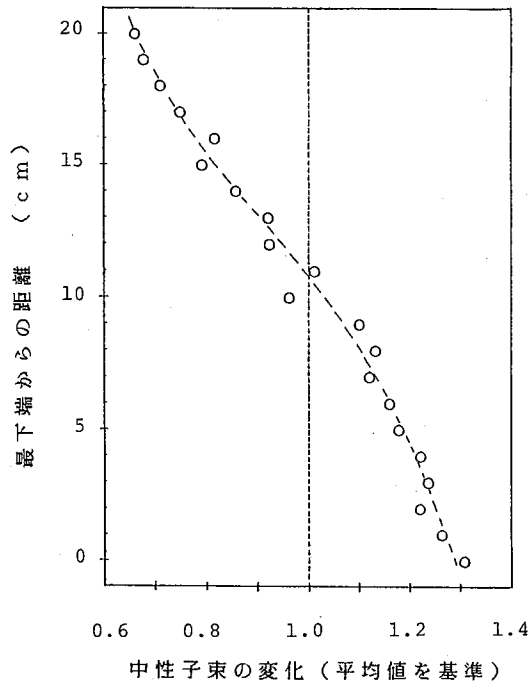


図2 中央実験管用の照射カプセル内の中性子束分布

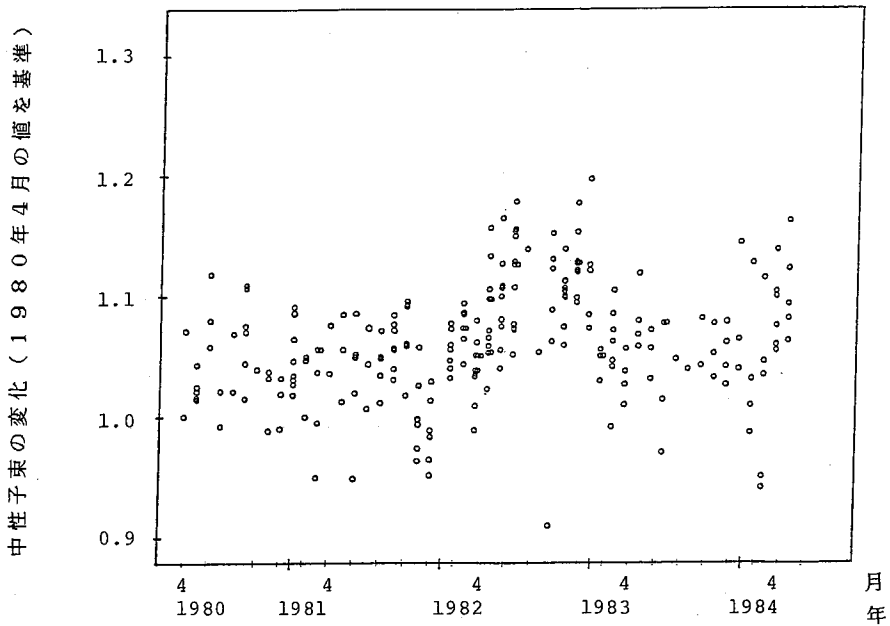


図3 中央実験管での中性子束の変化

武蔵工大・原研      ○鈴木章悟, 平井昭司

## 1. はじめに

$\gamma$ 線スペクトロメトリは高分解能半導体検出器の発達に伴い、多方面で核種分析のために用いられるようになった。マルチチャンネル波高分析器(MCA)で得られた $\gamma$ 線スペクトルの解析については、多数の $\gamma$ 線ピークを短時間で精度良く行うためにコンピュータの利用が不可欠となってきている。最近のMCAではマイクロプロセッサ内蔵のものが多くなり、 $\gamma$ 線ピーク面積の簡単な計算は行われるようになってきたが、複合ピーク等の正確な解析については行われておらず、もっぱら大型コンピュータのオフライン利用で行われている。

そこで、本研究では最近普及しているパーソナルコンピュータ(パソコン)を利用して、MCAとパソコンをオンラインで結び、放射化分析のための高精度の $\gamma$ 線スペクトル解析を行うことを試みた。当研究所では従来からオンライン放射化分析システム(GAMAシステム)を開発し、 $\gamma$ 線の測定から解析までを2台のミニコンピュータで行っている。このシステムの解析プログラムを改良し、ピークサーチから元素の定量までを完全に自動化するプログラムを開発し、これをパソコンに組込むこととした。

## 2. 解析プログラム

使用したパソコンはNEC N5200 7711 05 (16ビット, CPU 8086-2)であり、BASIC言語を用いる。Fig. 1に $\gamma$ 線スペクトル解析プログラムのフローチャートを示す。

ピークサーチは7点平滑化2次微分を用い、2次微分係数の2つの極大値とその間の極小値とが、計数を考慮して定めたしきい値を越え、かつピーク部分の連続した正及び負の係数が、半値幅を考慮して定めた範囲内だけ連続した場合に、極小値の部分をピーク位置とする。

ピークフィッティングでは、ピークの形状を表わすフィッティング関数として次式を用い、非線形最小二乗法によってピーク面積の計算を行う。

$$F(N) = \sum_{i=1}^K P_{3+i} Y_i(N) + P_1(M_2 - N) + P_2 \quad (1)$$

N: チャンネル番号 ( $M_1 \leq N \leq M_2$ )      i: ピーク番号 ( $1 \leq i \leq K$ )

K: フィッティング領域内 ( $M_1 \sim M_2$ ) に存在するピーク数

関数  $Y_i(N)$  はチャンネルNのチャンネル幅に亘ってのピーク表示関数  $f(x)$  の積分値である。

$$Y_i(N) = \int_{X_i(N-0.5)}^{X_i(N+0.5)} f(x) dx \quad (2)$$

$$X_i(N) = P_3(N - P_{3+k+i}) + x_p$$

$f(x)$ : ピーク表示関数       $x_p$ : ピーク表示関数のピーク中心位置

$P_1, P_2, P_3, P_{3+i}, P_{3+k+i}$ : フィッティングパラメータ

ピーク形状を表わす関数  $f(x)$  はガウス関数と低エネルギー側のテリングを表わす指数関数、及びベースラインのステップ状の変化を表わす指数関数の傾きを持つステップ関数からなる。

核種の同定はピークのエネルギー値をアイソトープライブラリと比較して行われる。ライブ

ラリには主に原子炉での中性子捕獲反応で生成される核種を中心に約250核種の半減期と $\gamma$ 線エネルギーが納められている。核種の半減期と冷却時間を考慮して各ピーク毎に最も可能性の高い核種を1つ決定し、その核種により半減期補正を行い、照射終了時の強度を計算する。さらに同一条件で照射・測定したスタンダードの感度(CPS/ $\mu$ g)より元素の含有量、濃度が計算される。

### 3. 解析例

Table 1 に煤塵試料の解析結果の例を示す。4096チャンネルのスペクトルはMCA(Canberra シリーズ 40)よりRS232Cで約30秒でパソコンに転送された。分析元素はAl, V, Na, Ti, Cl, Mg, Mn であり、ピークサーチで10ピークが検出された。Ti のピークは検出されなかったため、自動的に追加された。同一条件のスタンダードがあるので各元素の濃度まで計算された。解析時間はコンパイラ型BASICを用いて約10分間であった。

Table 1 解析例

P2M 80MM LT	試料名 ST TT DT IT WEIGHT	S00T-1 8406;18 300 8406;18 13.9	11:5247 326 11:4400	7.96%
核種	半減期 (keV)	計数率 (CPS)	含有量 ( $\mu$ g)	濃度 (PPM)
Al-28	756.7	201.1	179.4	12900
	2.240M	1778.7	4804	172.8
V-52	1434.1	216.6	8.699	626
	3.760M			
NA-24	1368.5	2.084	62.17	4470
	15.020H	1732.1	0.214	64.34
		2754.1		
Ti-51	319.7	<2.407	<4.932	<355
	5.800M			
CL-38	1642.2	0.144	1.131	81.4
	37.300M	2167.6		
Mg-27	843.8	18.17	40.50	2914
	9.460M	1014.4	6.835	50.97
MN-56	846.0	8.152	2.845	205
	2.579H	1810.7	1.003	2.685

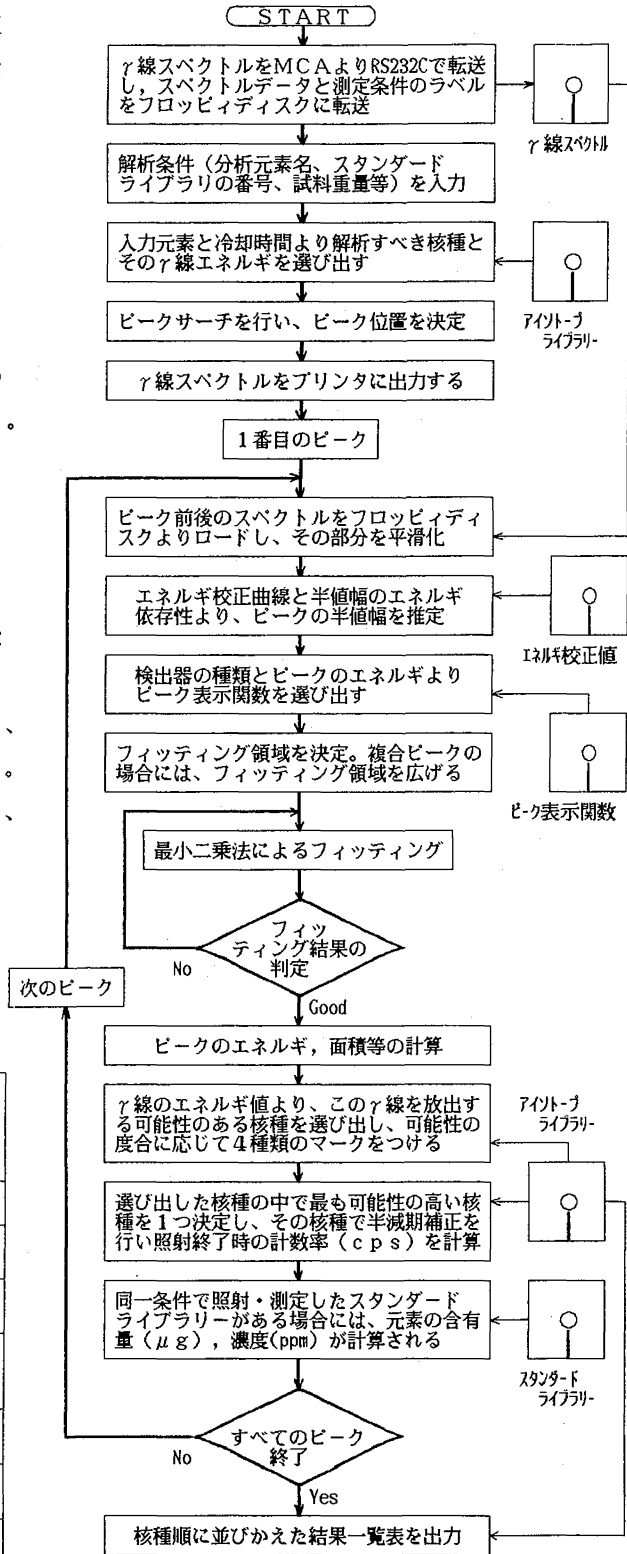


Fig. 1  $\gamma$ 線スペクトル解析プログラム フローチャート

(武蔵工大・原研) ○中川隆史 鈴木章悟 平井昭司

### 1 緒言

当研究所では、極短寿命核種を用いる中性子放射化分析に有効な手段と考えられる Cyclic Activation Analysis (繰り返し放射化分析法) を実行する際の基礎的な知見を得る事を目的とした実験を行ってきた。今回は、照射・測定上の最適条件を求めることを目的とし、さらに NBS 標準物質および国立公害研究所作製環境標準物質 NIES の分析を行ったので、その結果を報告する。

### 2 実験

最適条件を求める実験は、標準試料 (W, F, Se, Ag, Ge) を用いて行った。試料は、一定量の元素を酸または蒸留水に溶かした溶液を  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  のろ紙に含ませ、ポリエチレン製袋で二重密封したものをを用いた。

次に NBS 標準物質および NIES 標準物質を極短寿命核種に注目して分析を行った。

中性子照射は、武蔵工大炉の照射溝に設置された繰り返し型気送管(熱中性子束:  $7.16 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) を用いて行った。 $\gamma$ 線の測定は、Ge(Li) 検出器(有効体積  $64 \text{ cm}^3$ ,  $^{60}\text{Co}$  1332 KeV における相対検出効率 12%, 半値幅 1.9 KeV) 及び 4096 チャンネル MCA (CANBERRA MODEL 4203) と GAMA システムを用いた。Table.1 に繰り返し放射化分析法に利用できる極短寿命核種の核データを示す。

### 3 結果

最適条件を求める実験では、 $\lambda = T / \tau_{1/2}$  ( $T$ : 1 サイクルの時間,  $\tau_{1/2}$ : 半減期) という関数を用い、全実験時間  $t$  を一定とした時に 1 サイクルの時間  $T$  をその核種の半減期  $\tau_{1/2}$  に対してどの位にとれば計数値および SN 比が最大となるかを求め、さらに計数値については計算値との比較も行った。全実験時間  $t = 100$  秒という条件におけるフッ素 ( $^{20}\text{F}$  半減期 11.0 秒) とタングステン ( $^{183\text{m}}\text{W}$  半減期 5.3 秒) それぞれについての結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す。計数値、SN 比共にフッ素よりタングステンの方が  $\lambda$  の値の大きい側にピークがあることがわかった。この事

Table.1 Nuclear Data  
for Cyclic Activation Analysis

Element	Nuclide	Half-life (sec)	Gamma-ray energy (kev)
F	$^{20}\text{F}$	11.0	1633.1(100)
Cl	$^{38}\text{mCl}$	0.72	671.3(99.95)
Sc	$^{46}\text{mSc}$	18.67	142.53(56)
Ge	$^{75}\text{mGe}$	48	139.68(39)
	$^{77}\text{mGe}$	52.9	159.7(11.3), 215.5(20.9)
Se	$^{77}\text{mSe}$	17.5	162(92.4)
Br	$^{79\text{m}}\text{Br}$	4.9	207.2(75)
Rh	$^{104}\text{Rh}$	42.3	555.8(2.0), 1237.0(0.07)
Pd	$^{107\text{m}}\text{Pd}$	21.3	214(71.4)
Ag	$^{110}\text{Ag}$	24.57	657.75(4.50)
In	$^{116}\text{In}$	14	463.3(0.25), 1293.4(1.3)
	$^{116\text{m}}\text{In}$	2.16	162.39(35)
Ce	$^{139\text{m}}\text{Ce}$	56	754.4(92.5)
Hf	$^{179\text{m}}\text{Hf}$	18.67	160.7(2.8), 214.1(95.3)
W	$^{183\text{m}}\text{W}$	5.3	107.9(19)
Pt	$^{199\text{m}}\text{Pt}$	14.1	391.93(84.7)
Pb	$^{207\text{m}}\text{Pb}$	0.81	569.67(97.7)

から、全実験時間を一定とした場合半減期の短い核種程1サイクルの時間Tを半減期と比較して長くした時に計数値、SN比共に最大となることがわかる。

標準物質の分析例として、国立公害研究所作製の環境標準物質の一つ NIES No.6 Mussel のγ線スペクトルを Fig.3 に示す。分析結果は、Se が  $1.2 \pm 0.2$  ppm, Sc が  $0.038 \pm 0.005$  ppm, Br が  $87 \pm 30$  ppm などが得られた。これらの値は国立公害研究所で決定されている保証値や参考値とだいたい近い値となっている。

この他にも NIES では、

- NIES No.1 Pepperbush
- No.2 Pond Sediment
- No.3 Chlorella
- No.4 Human Serum
- No.5 Human Hair

について、NBS では、

- SRM 1571 Orchard Leaves
- 1577 Bovine Liver
- 1632a Coal
- 1633a Coal Fly Ash

等についての分析を行った。

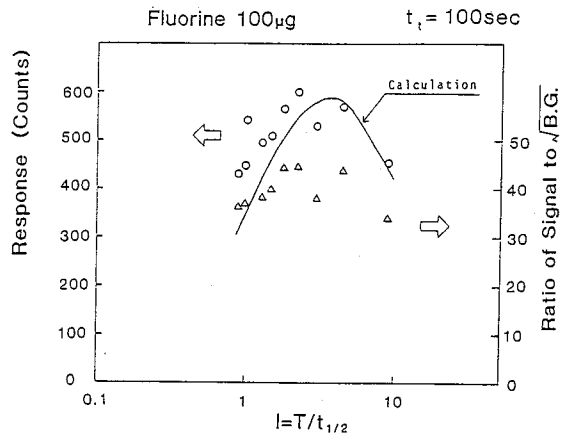


Fig.1 見てみた計数値及びSN比 (F)

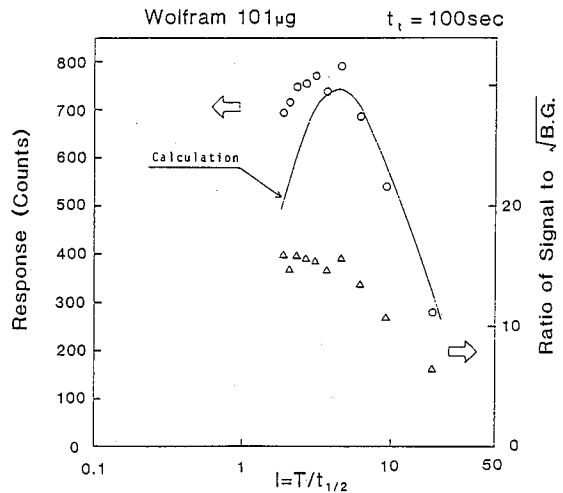


Fig.2 見てみた計数値及びSN比 (W)

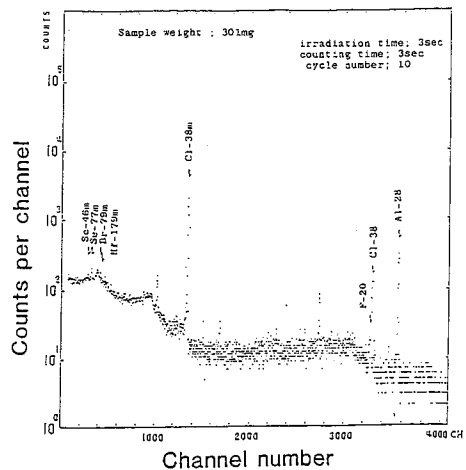


Fig.3 Gamma-ray spectra of NIES Mussel

(武蔵工大・原研) ○岡田柱子・鈴木章悟・平井昭司

## 緒言

生体試料および地質試料等のマトリックス元素であるNa, Cl, Al, S, Mnなどは機器中性子放射化分析をする際に妨害元素となる。それらの妨害放射能を引き下げるための熱外中性子放射化法は多くの微量元素の検出感度をよくすると考えられている。

一般に、熱外中性子放射化分析用のフィルターとしてはカドミニウム(Cd)カバーを使用するが、本研究ではボロン(B)によるフィルターとし、さらにボロンとカドミニウム(B+Cd)を組み合わせたフィルターにより熱外中性子照射する方法も検討し、微量元素の検出感度の改良を試みた。試料としては各元素の標準試料および地質試料である石炭試料を用いた。

## 実験

## 1) Bカバー及びB-Cdカバーの作製

BカバーおよびB-Cdカバーの断面図を図1に示す。B部分は $B_4C$ (電気化学工業(株)製)と接着剤(商品名: アラルダイト)を混合して、中心部にポリエチレン管またはCd管を入れて試料用の空間をとり、固めた。その際のBは $800 \text{ mg/cm}^2$ とした。また、Cd板の厚さは1mmのものを使用した。

## 2) 照射および測定

照射は武蔵工大炉(TRIGA-II: 最大熱出力100 kW)の照射溝(熱中性子束 $7.5 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ )で行った。

測定は同軸型 $Ge(Li)$ 検出器(有感体積 $77 \text{ cm}^3$ ,  $^{60}Co$  1032 keV に対する半値幅2.0 keV, 相対計数効率15%)と4096チャンネル多重波高分析器を用いて行った。

## 3) 比較標準試料および試料の調製

比較標準試料としてのTi, Al, Mg, Mn, Cu, Cl, Na, V, Ca, K, As, Mo, Sb, La, Au, Yb, U, Sm, Br, Ag, Zr, Sn, Rb, Se, Co, Ni, Fe, Cr, Sc, Zn, Sn, Te, Cs, Ba, Ce, Eu, Tb, Yb, Ta, Thは単体または化合物を硝酸等に溶解し、調製した保存溶液から一定量をマイクロピペットで採取し、口紙に浸み込ませ、ポリエチレン袋に二重封入したものを照射した。

石炭試料はNBS製のcoal(1632a), coal Fly Ash(1633a)を各400 mg程度秤量しポリエチレン袋に二重封入して照射した。照射後、一重目のポリエチレン袋を交換した後、測定を行った。

## 4) フラックスモニター

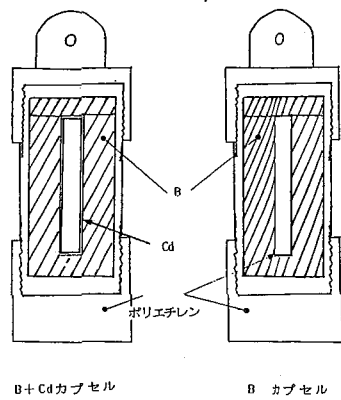


図1 照射用カプセルの断面図

試料と比較標準試料を同一カプセルで照射できないこと、カプセル内の試料の位置が一定にならないことなどによりフラックスの変動が生じる。そのため各試料ごとに Al-15% Sb合金ワイヤーとフラックスモニターとして入れ、その値で補正を行った。

表1 各元素におけるCd比, B比, B+Cd比

元素	Cd比	B比	B+Cd比
Na	22	190	270
K	16	100	120
As	3.4	7.9	9.6
Mo	1.7	3.2	3.0
Sb	1.9	8.2	9.4
La	21	74	75
Au	3.3	17	26
Yb	41	180	400
U	1.4	4.6	6.1
Sm	3.3	16	20
Br	3.9		8.2
Ag	2.8	17	34
Zr	7.5	13	17
Sr	3.5	8.0	7.8
Rb	7.6	7.1	7.7
Se	4.3	16	28
Co	15	54	51
Ni	1.1	1.2	1.1
Fe	25	81	99
Cr	36	180	150
Sc	6.1	200	370
Zn	16	37	36

5) Improvement factor (IF)<sup>②</sup>

Improvement factorの計算は この関係の研究に多く使用されているものである。本研究では 短寿命核種の妨害元素として Al, Na, 中寿命核種として Na, 長寿命核種として Sc を選り計算を行った。

一例として Naを妨害元素とした時のIFの計算式は  $IF_{Cd(Na)} = \sqrt{R_{Cd(Na)} / R_{Cd(Cd)}}$   
 $IF_B(Na) = \sqrt{R_B(Na) / R_B(Cd)}$   
 $IF_{B+Cd(Na)} = \sqrt{R_{B+Cd(Na)} / R_{B+Cd(Cd)}}$   
 となる。Dは目的元素である。

結果

表1に Cd比, B比, B+Cd比 (カバーなしの放射能 / カバーありの放射能)を示す。妨害元素となる Naでは Cdカバーに比べ Bカバーでは9倍, B-Cdカバーでは1.5倍 放射能が引き下げられた。また, 長寿命核種の妨害元素となる Scでは Cdカバーに比べると Boronカバーで33倍, B-Cdカバーで60倍, 放射能が引き下げられた。

表2 Improvement factor

元素	妨害元素 Na		
	Cd	B	B+Cd
Na			
K	0.3	0.13	0.13
As	1.4	1.7	1.7
Mo	2.8	4.3	5.5
Sb	2.5	1.7	1.8
La	0.24	0.19	0.22
Au	1.4	0.83	0.63
Yb	0.12	0.076	0.041
U	3.4	3.0	2.7
Sm	1.4	0.84	0.82
Br	1.2		2.0
元素	妨害元素 Sc		
	Cd	B	B+Cd
Sc			
Ag	2.2	0.85	0.55
Zr	0.81	1.1	1.1
Sr	1.7	1.8	2.4
Rb	0.78	2.1	2.4
Se	1.4	0.89	0.66
Co	0.39	0.27	0.36
Ni	5.8	12	17
Fe	0.25	0.18	0.19
Cr	0.17	0.079	0.13
Zn	0.37	0.40	0.52

表2に Improvement factorの結果を示す。熱中性子照射を行うと妨害元素の放射能を引き下げると同時に、目的とする微量元素の放射能も引き下げられる結果となるため微量元素の分析感度が必ずしもよくなるとは限らない。そのため Improvement factorは判断の重要なfactorとなる。

この結果より Cd, B, B+Cdカバーで分析感度がよくなる元素としては As, Mo, Sb, U, Zr, Sr, Rb Niなどがあげられる。Cdカバーより Bカバーでの分析元素の感度がよくなるものとしては Mo, Niであった。

文献

- ① A. G. HANNA, H. AL-SHAHRISTANI, J. Radioanal. Chem., 37 (1977) 581-589.
- ② S. J. PARRY, J. Radioanal. Nuclear Chem., 81/1 (1984) 143-151

(日本分析セ) ○福嶋浩人・木村敏正・浜口博  
(立教大原研) 戸村健児

## 1. 緒言

近年、高純度アルミニウム中の微量不純物の分析の一つとしてナトリウムの定量が重要になりつつある。本研究では、高感度であり、また化学操作を必要としないため他からの汚染の可能性が極めて少ない非破壊中性子放射化分析法を検討した。

原子炉を利用した中性子放射化分析法でナトリウムを分析する場合、熱中性子による $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ の核反応を利用する。しかし、速中性子による $^{24}\text{Na}(n, p)^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の妨害核反応も同時におこる。これらの核反応が無視できない試料の場合、通常の照射法以外に試料をカドミウムで包み照射し、速中性子による核反応のみを起させ、その寄与を差引く方法が用いられる。主成分がアルミニウム、マグネシウムの試料の場合、通常の照射方法では妨害核反応の寄与が大きくなり微量のNaを定量する事が不可能となる。これらの試料の定量下限値を下げるためには、妨害核反応の寄与をより小さくする事が重要となり、熱中性子束に対する速中性子束の比が小さい照射条件、いわゆる熱中性子柱での照射が適している。ここでは立教大学原子力研究所 TRIGA-II型炉の熱中性子柱での中性子束分布を測定し、それらの結果からアルミニウム中のナトリウムを分析する場合の照射条件と定量下限値について検討した結果を報告する。

## 2. 実験

2-1. 中性子照射：回転試料棚と熱中性子柱でも時間照射した。なお使用した熱中性子柱は $10 \times 10 \times 120\text{cm}$ のグラファイト製で、炉心側からそれぞれ、5, 15, 30, 60, 100cmの位置に試料を入れる空洞のあるものである。

2-2. 中性子束の測定：熱中性子束測定試料として金箔または金標準溶液を一定量ろ紙にしき込ませ乾燥させたものを、また速中性子束測定試料としてニッケル(スポンジ、99.95%)を一定量ポリエチレン袋に入れカドミウム(厚さ1mm)で包んだものを、照射しGe(Li)半導体検出器で計測した。速中性子束は、

$$\bar{\sigma}_f = \int_0^{\infty} \sigma(E) \varphi_f(E) dE / \int_0^{\infty} \varphi_f(E) dE$$

で定義される平均断面積 $\bar{\sigma}_f$ を用い、核分裂スペクトルを仮定した平均の速中性子束を算出した。

2-3.  $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ と $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の核反応の生成率：熱中性子による $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ の核反応の測定試料としてナトリウム標準溶液を一定量ろ紙にしき込ませたものを、速中性子による $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の測定試料としてアルミニウム板(99.9995%)の一定量をカドミウムで包んだものを、照射し、計測した。核データを表1に示す。



### 3. 結果と考察

熱中性子柱での中性子束分布を図1に示す。図1の速中性子束は $^{58}\text{Ni}(n, p)$  $^{58}\text{Co}$ の核反応から算出した値であるが、 $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の核反応から算出した値とほぼ一致した。この事から熱中性子柱における速中性子のスペクトルは核分裂スペクトルを仮定して、他の速中性子による核反応を算出してもよいと思われる。

同量のアルミニウムとナトリウムから、 $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ と $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ の核反応でそれぞれ生成する $^{24}\text{Na}$ の量の比を図2に示す。アルミニウム中のナトリウムの定量において、通常の照射位置の回転試料棚で照射した場合と、熱中性子柱で照射した場合を比較すると、1gのアルミニウムから $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の核反応で生成する $^{24}\text{Na}$ の量は回転試料棚では $1 \times 10^{-6}\text{g}$ のナトリウムから、熱中性子柱では $(0.1-3) \times 10^{-6}\text{g}$ のナトリウムから生成する $^{24}\text{Na}$ の量と同じである。仮にこの奇与の5分1を定量下限置とすると、回転試料棚では20ppm、熱中性子柱の炉心側から100cmの位置では0.03ppmとなる。また熱中性子柱の100cmの位置での $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ により生成する $^{24}\text{Na}$ は、6時間照射でナトリウム1mg当り2dpsであり、試料20g、照射6時間、冷却20時間、計測10000秒とすると $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ により生成する $^{24}\text{Na}$ は $100 \pm 13$ カウントであり、ナトリウムが0.03ppmとすると $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ により生成する $^{24}\text{Na}$ は20カウントであり定量可能である。

表1 使用した核反応と核データ

核反応	反応断面積 (barns)	有効閾エネルギー (MeV)
$^{198}\text{Au}(n, \gamma)^{199}\text{Au}$	$(9.88 \pm 0.03) \times 10^1$	—
$^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$	$(1.13 \pm 0.07) \times 10^{-1}$ *	3.3
$^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	$(5.30 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	—
$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	$(7.25 \pm 0.45) \times 10^{-1}$ *	8.8

\*: 核分裂スペクトルを仮定した平均断面積

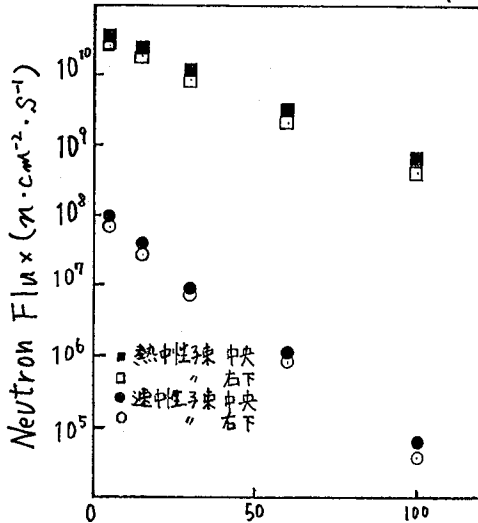


図1 熱中性子柱での中性子束分布

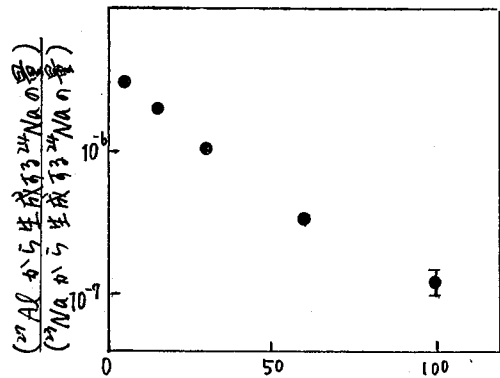


図2 熱中性子柱での $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の奇与率

<参考文献>

1) 白崎正弘・高見保清 IAERU-7801

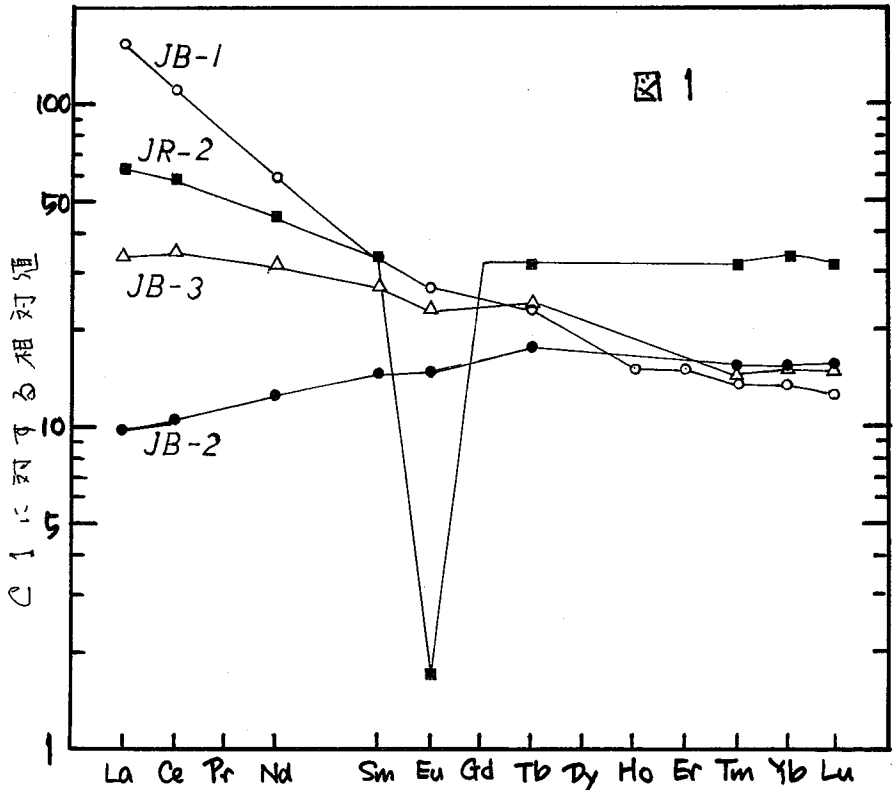
標準岩石及び隕石試料中の希土類元素の中性子放射分析

(群馬大学) 梅原 充

序 地球化学的試料中の微量希土類元素 (rare earth elements, REE) を分離し、中性子放射分析 (Radioanalytical neutron activation analysis, RNAA) により定量した。分析対象は日本地質調査所 (Geological Survey of Japan, GSJ) で調製・提供している新・旧11個の標準岩石試料、及び南極大陸で見つかった11個の隕石である。

実験 標準岩石は15-20 mg、隕石試料は50 mg程度を高純度のAl箔に包み、試料を調製した標準試料とともに日本原子力研究所4号炉 (JRR-4) Sペイプにて6時間中性子照射を行った。線熱中性子束は  $1.2 \times 10^{18} / \text{cm}^2$  であった。また一部試料については同JRR-4, Tペイプにて40日間充送管照射を行った。この場合の線熱中性子束は  $2 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  であった。このうち前者の場合照射終了5-6日後から化学操作を開始し、REEを放射化学的に分離精製した (詳細は分離方法については文献 (1) 参照)。なお今回充送管照射により比較的短い半減期の核種を利用して Pr, Dy, Ho, Er を定量を試みた。この場合照射後2-3時間してアルカリ溶融を行い、水酸化物-希土物-シリカ酸塩の順にREEの沈殿をつくり分離精製したのち、γスペクトロメトリを行った。化学収率は再照射法により求めた。

結果 図1はGSJ標準岩石試料のうち4つのREE存在濃度と1コンドライトのREE存在濃度



文献2) に対する相対値で示した。JR-2のEuの値の異常を除いて同一試料内各元素の量を極めておける線と与えられていす。

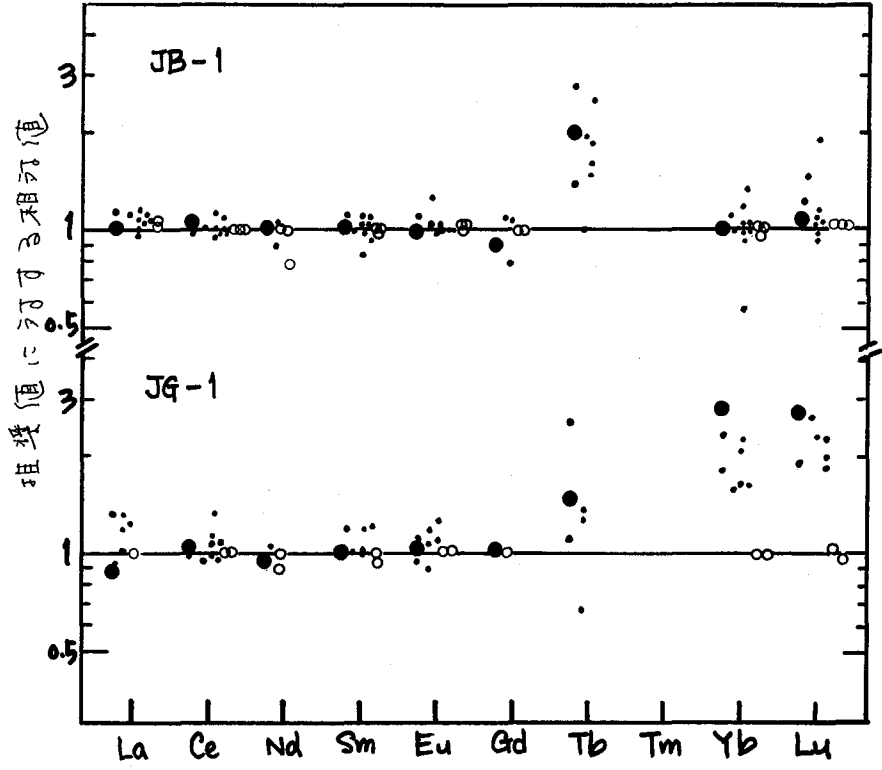


図2 JB-1とJG-1の各元素の相対値に対する相対値。黒丸印(●)は今回得られた値。小さい黒丸(◦)は中性子照射比分析による文献値、小さい白丸(○)は質量分析対による同位体希釈分析の文献値。

図2にはGSJ旧標準岩石試料JB-1とJG-1の結果を相対値で示した。

また文献値を併せて表示し、分析法の違いも明示した。軽希土では両試料ともに測定値間の一致がよいが、重希土では若干異なる。Tbの分析値は分析法によって大きく異なる、JG-1のYb, Luの測定値は分析法によって約2倍の差が生じている。討論会ではこれらの結果について考察が行われた。

文献 (1) LEPS および Ge(Li) による希土類元素の中性子照射比分析, 第27回放射化対論会・講演予稿集 1B10 p.50-51 (1984)  
 (2) E. ANDERS & M. EBIHARA, Solar-system abundances of the elements, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2363-2380 (1982).

(金沢大理) ○窪田康浩, 岡田喜久雄, 菊井正明, 坂本 浩

【序】 当研究室ではこれまでに、黒鉱(秋田県北鹿地域・小坂鉱山)とこれに随伴する諸岩石(石英安山岩, 玄武岩等)中の主要及び微量元素分析を行い、黒鉱中の金属は基盤岩から熱水により抽出されたものらしいとの結果を得ている(ref. 1)。本研究では更に、Guichardら(ref. 2)の[バライト(硫酸バリウム鉱物)中の希土類元素(RBB)のパターン(Masuda-Coryell plot)と生成起源との関係]に注目し、1)黒鉱とその随伴バライト、並びに各地のバライト中のRBEを分析し、2)それらのRBE存在度パターンを調べ、3)Guichardらの報告との比較を行い、4)黒鉱と随伴バライトのRBE起源について検討することとした。

【試料】 \*黒鉱(小坂鉱山), \*深沢バライト(小坂鉱山), \*各種バライト(モンタナ, オーストラリア, スワジランド, 北陸鉱山), \*アリゾナ・デザートローズ

【実験】 新鮮表面の結晶試料片を鉄乳鉢及びダイヤモンドモーターで、120~200 meshと200 mesh以下とし、その20~350 mgをポリエチ管に熔封し、京大原子炉Pn-2にて10及び60分間照射した( $\phi = 2.75 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s)。また、黒鉱中のRBE保持層を調べる一手段として、黒鉱(約100 mg)を王水で約20時間処理し、また比較のために、深沢バライト、小坂鉱山諸岩石(石英安山岩, 玄武岩, 流紋岩)も同様の処理を行い、これらの不溶残渣の照射を行なった。照射後、一部は再秤取して非破壊で、他はRBEをフッ化物法により属分離し、Ge(Li)及びLBPSにて $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行なった。核種帰属は、光電ピークのエネルギーと半減期によった。なお、光電ピーク解析は、京大原子炉・小山氏、金沢大理・小村氏のプログラム、並びに若干は手計算によった。元素濃度は、試料と同時照射したJB-1, JG-1及び合成RBE試料(ref. 3)との比較により求めた。

【結果と考察】 まず、黒鉱随伴岩石中の石英安山岩・dacite と玄武岩・basalt についてのこれまでの結果を述べる。図1a, bは、黒鉱生成前(pre)と生成後(post)のdacite及びbasaltについての元素濃度のpost/pre比をイオン半径に対してプロットしたものである。図1aでは、半径~0.8 Åの2, 3価イオン及び1.4~1.5 Åの1価イオンにピークがあり、図1bでは、0.8 Åより1 Åのピークが顕著で、1価の1.5 Åのピークがない。これらピークの意味は、pre-ore 基盤岩からの金属脱落(例えば、還元系でのCu(I)-0.46, Fe(II)-1.04, Pb(II)-0.94~1.5, Zn(II)-0.75~0.90 Å)を意味する。なお、この脱落がpre-ore 噴出後の熱水抽出によるか、マグマ状態で分別したかをみるのに、pre とpostの同一鉱物(比重分画)についての斑晶-石基間の元素分配(PC)とイオン半径の関係(ref. 4)を調べたが、preとpostにほとんど差がなかったことより、熱水機構を推論した。なお、これらの随伴岩全岩のRBEパターンはいずれも、Euの正異常が無く、全体としては水平で、重RBE(Gd以上)では水平~上昇を示した。次に、図2aに、深沢バライト(曲線1), 黒鉱(曲線2), 黒鉱王水処理残渣(曲線3), また図2bに、北陸鉱山(曲線4), オーストラリア(曲線5), モンタナ(曲線6), スワジランド(曲線7)の各バライト、及びアリゾナ・デザートローズ(曲線8)についてのRBEパターン(縦軸La基準)を示す。図2aより、黒鉱とそ

の王水処理残渣の RBBパターンは似ているが、随伴バライトのそれとは明らかに異なる。なお、残渣（黒鉱の約10%wt）中には黒鉱中のBaのほぼ100%が、また RBBの約50~80% が見られた。しかし、残渣中のBa濃度は深沢バライトの約1/8 であった。これらより、残渣には硫酸バリウム以外の成分も含まれているが、RBBの多くは王水不溶分画中に保持されているといえる。次に、図2bより、バライトの RBBパターンは、(I) Buの正異常と重RBB での減少型、(II) Buの正異常が無く、重RBB での水平~上昇型との2タイプに分類できる。Guichardらの結果から見ると、前者のタイプを陸成型、後者を海成型とみなせる。すると、深沢、北陸鉱山、オーストラリア、モンタナの各バライトは陸成型、スワジランドバライトは海成型となる。しかし、Guichardらの報告でも重RBB のデータは不足しており、今後この種のモデルを十分に確立する必要があるだろう。以上のことより、現段階では、黒鉱と随伴岩（バライトは除く）の RBB起源は同じであろうと思われるが、バライトについてははっきりとしない。

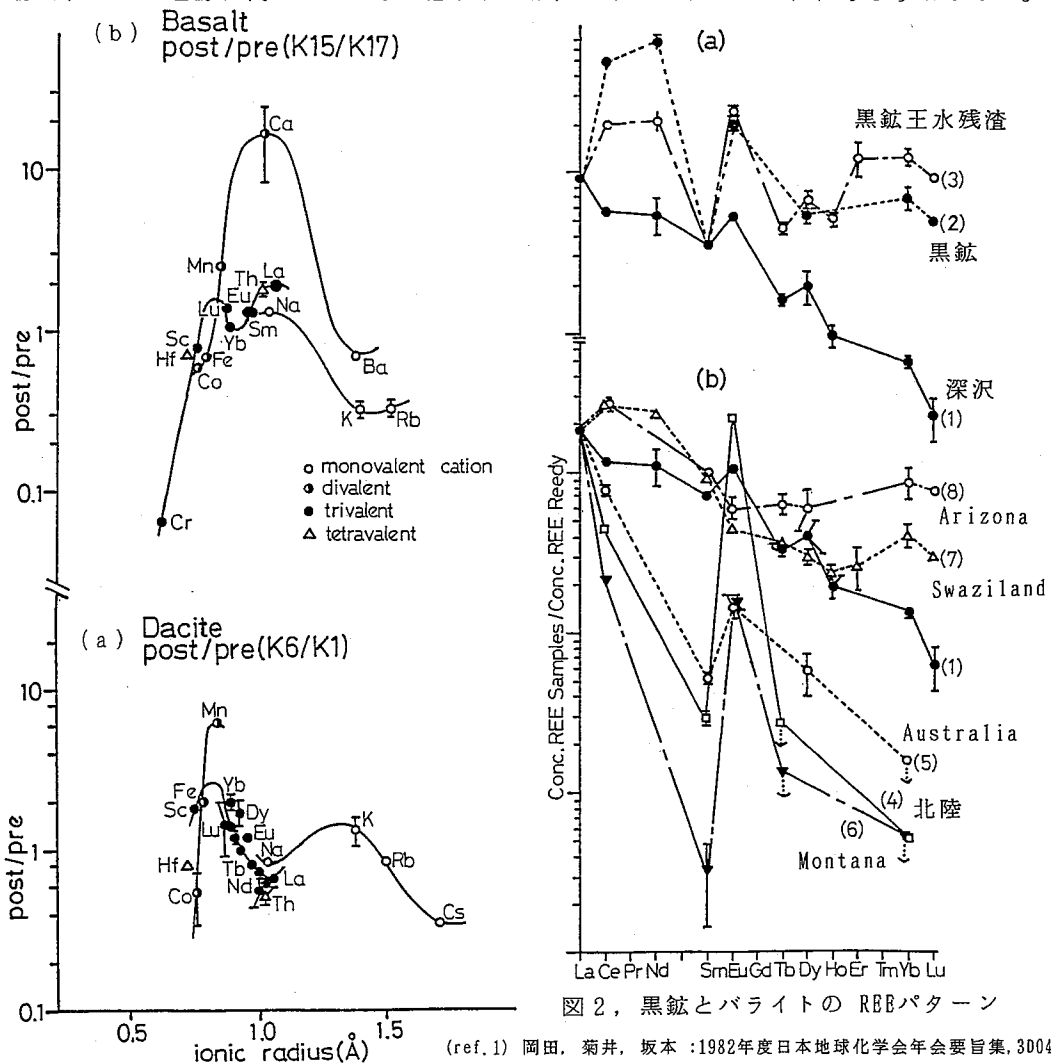


図1, Pre-ore と Post-ore の元素濃度比とイオン半径

図2, 黒鉱とバライトの RBBパターン

- (ref.1) 岡田, 菊井, 坂本 :1982年度日本地球化学会年會要旨集, 3D04  
 (ref.2) F. Guichard et. al. :Geochim. et Cosmochim. Acta 43, 993, (1979)  
 (ref.3) 青田, 日光, 坂本 :1983年度放射化学討論會要旨集, 1B12  
 (ref.4) 松井義人 :岩波講座地球化学4 (岩波書店) 第5章

アクチバマルチレーザー前濃縮法による  
標準岩石中のランタノイドの定量

(都立大理・明治大農\*) 山下京子、吉川英樹、塚田正道、  
堀内公子、遠藤和豊、中原弘道

<序>

中性子放射化分析法により、微量元素であるランタノイド元素の定量を行う際、非破壊のみでは感度が悪いので、従来、照射後化学分離を行い、妨害元素を除去する方法を取ってきた。しかし、この方法では、被曝の線量が大きいばかりでなく、化学分離に時間を要するため、短寿命核種の定量を行っていく。そこで、あらかじめ妨害元素であるNa、Al等の主成分を除去してから照射を行う前処理法を取り入れた。さらに、前処理を行う際に天然存在比の小さい濃縮安定同位体をアクチバマルチレーザーとして添加することにより化学収率を求めた。

このアクチバマルチレーザーを用いた前濃縮法を従来の方法(化学分離併用法)と比較し、定量を行ったので報告する。

<試料>

- 1) 日本地質調査所(GSJ)が調整した標準岩石: 表1に産地・種類を示す。
- 2) ORNLが調整した濃縮安定同位体<sup>154</sup>Dy: 表2に存在比を示す。
- 3) 定量にはランタノイドの酸化物試薬を硝酸に溶解して調整し、2つのグループ(A: La, Ce, Gd, Tb, Ho, Yb) (B: Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, Tm, Lu)に分け、2cmφのろ紙上で乾燥させたもの(ランタノイド試薬)を用いた。

<実験>

試料を精秤し(150~250mg)、アクチバマルチレーザーとして<sup>154</sup>Dyを820μg添加した。これをアルカリ溶解し、図1に従って化学操作を行い妨害元素であるNa、Al等の主成分を除去し、2cmφのろ紙上にマウントして照射試料とした。照射は、立教炉(Fリンク)で2時間行った。1時間冷却した後、放射化された試料を2図に従い加熱分解し、carrierとしてLa、Ce、Ndの硝酸溶液を適量加え、陰イオン交換樹脂に通し、最終的に水酸化物沈殿をろ紙上にマウントして測定試料とした。測定は、Ge(Li)-2048ch

PHAでの線スペクトロメトリーを行った。光電ピークの解析は、金沢大の小村氏のプログラム、及び、手計算で行った。核種は全て、α線エネルギーと半減期解析により帰属し、ランタノイド試薬との比較により定量した。

Table 1

標準岩石	産出地	岩石の種類
JG-1	群馬県勢多郡東村大字沢入	花崗閃緑岩
JG-1a	"	"
JB-1a	長崎県佐世保市妙観寺峠	玄武岩
JP-1	北海道樺皮郡幌満	かんらん岩

Table 2. Comparison of Dy Abundances (%)

Mass Number	164	163	162	161	160	158	156
Naturally Occurring Dy	28.2	24.9	25.5	18.9	2.3	0.1	0.06
Enriched Dy	17.3	17.7	20.7	19.3	3.1	0.36	21.6

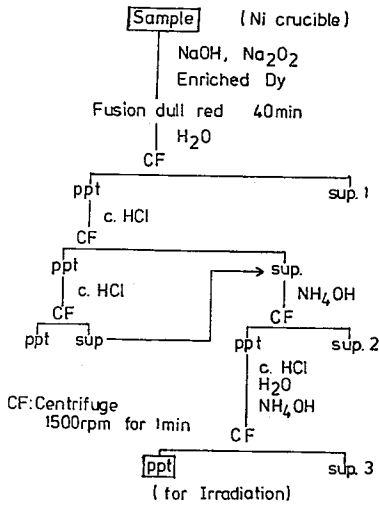


Fig. 1 Chemical Separation Scheme for Preconcentration

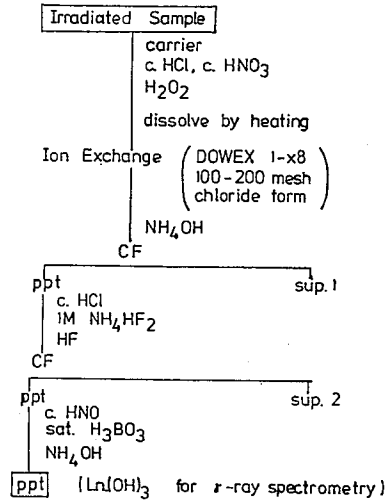


Fig. 2 Chemical Treatment Scheme

<結果>

a) ランタノイド元素を定量するにあたり、使用した各々の元素の標準試料中に含まれる不純物を検討した。その結果、酸化セリウム(IV) (CeO<sub>2</sub>)中には重さで0.3%のLa、酸化ネオジム(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)中には、Pr(0.2%), La(0.04%)、Sm(0.2%)が検出された。他のランタノイドについては検出限界以下であった。

b) <sup>154</sup>Dy濃縮安定同位体を用いた場合、化学収率は、試料中にはじめから存在している<sup>154</sup>Dyの量はトレーサーとして添加した<sup>154</sup>Dyの量に対して無視できるものとして標準試料と分析試料の<sup>157</sup>Dyの放射能の比較により求めた。得られたDyの化学収率は他の諸元素の化学収率としても用いた。今回得られたデータを表3に示す。表中には比較のために、前濃縮法と従来の化学分離操作によるデータも併せて記載した。なお、データに関しては再計算しているものもあり、多少変更するものもある。

<文献>

1) 山下他、日本化学会第44春季年会 講演予稿集 I P551

(於: 東京 1984. 4)

2) 塚田他、第28回放射化学討論会講演予稿集

1809

(於: 神戸 1984. 10)

3) 安藤、1982年度日本地球化学年會要旨集 P26

Table 3 Lanthanoid Abundances (ppm)

in GSJ JG-1, JG-1a, JB-1a and JP-1

	JG-1			JG-1a	JB-1a	JP-1
	前濃縮法	化学法	文献値	前濃縮法	前濃縮法	前濃縮法
La	25.	21.	22.	14.	51.	0.8
Ce	52.	-	43.	28.	-	1.6
Nd	26.	23.	21.	24.	-	-
Sm	3.6	4.2	4.6	0.9	-	0.03
Eu	0.96	0.85	0.69	0.72	1.6	0.015
Dy	3.0	-	3.2	2.5	2.0	1.1
Tb	-	0.77	0.63	0.38	0.35	-
Yb	4.0	3.2	1.5	2.7	1.8	-
Lu	0.57	0.4	0.23	8.4	-	-

アクケバアルトレーサー前濃縮法による動植物試料中のランタノイドの放射化分析(その2)

(明治大・農\*, 東京都立大・理) °塚田正道\*, 山下京子, 吉川英樹, 堀内公子, 遠藤和豊, 中塚弘道

① 目的

ランタノイド元素は岩石を対象にして多くの報告がなされており、その成因や変遷が評価されているが、微量分析に有効な手段である中性子放射化分析法でも非破壊で全元素を分析することは困難である。動植物中でもランタノイドは微量成分として存在するが、その量は岩石中の量に比べてはるかに少ない。しかし、これらの元素は生物化学的な立場から興味のもたれる元素である。今回は、前回に引き続いて、使用した分析法の検討も含めて、動植物中に含まれる微量のランタノイド含量を定量することを目的としている。

本法は Dy の濃縮安定同位体  $^{157}\text{Dy}$  (天然存在比 0.06%, 360倍濃縮) をアクケバアルトレーサーとして予め試料に加えてから濃縮操作にはいる。操作は二段階に分け、最初に、時間のかかる試料分解とマクロ成分の除去を行ない、放射化してからイオン交換法で微量の妨害成分を除く方法をとった。

② 実験

[試料] 試料は分析化学の分野で利用頻度の高い各種の標準試料を対象にした。NBS 1573 Tomato Leaves, NBS 1567 Wheat Flour, NBS 1572 Citrus Leaves, NIES No.5 Human Hair; Activable tracer:  $^{156}\text{Dy}$  0.039  $\mu\text{g}$  (100  $\mu\text{l}$ , 1N- $\text{HNO}_3$ 水溶液); Carrier:  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.45g/50ml),  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1.36g/50ml),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0.67g/50ml),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (0.35g/50ml, scavenger) 各 300  $\mu\text{l}$ ; 共沈剤:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.7g/50ml) 500  $\mu\text{l}$ ; 陰イオン交換樹脂 Dowex 1-X8 (100~200 mesh, Chloride form) 5g.

[濃縮操作] 試料はデシケター(シリカゲル)中に7週間以上乾燥したものをを用いた。第一段階として、これらの試料 1.5~2.0g を精秤してガラス球砕石の入ったケルタービン(100ml容)の中に入れ、濃縮安定同位体  $^{156}\text{Dy}$  0.039  $\mu\text{g}$  (100  $\mu\text{l}$ )、共沈剤  $\text{FeCl}_3$  水溶液 300  $\mu\text{l}$  を加えた。conc- $\text{HNO}_3$  25ml を加えて一夜放置後、電熱ヒーター上で加熱分解した。この間  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  (少量),  $\text{H}_2\text{O}_2$  を適宜加えた。空試験も同様にした。分解後アンモニアを加えて水酸化鉄の生成されない程度に中和してろ過しビーカーに移した。更にアンモニアを加えてランタノイドの鉄共沈をし、小片のろ紙上に集め乾燥、封入し放射化した。この段階で Na, Br などは除かれ、測定も可能と思われるが目的元素の含量が少ないと予想されるので第二段階として鉄、スカンジウムその他の微量元素を除く意味で、放射化された試料をろ紙から離し、conc HCl に溶解、Carrier を加え陰イオン交換樹脂 Dowex 1-X8 中を conc HCl で展開後フッ化物として Sc を除いた。最終的には水酸化物として測定した。

[照射, 測定] 前濃縮試料と各元素の standard を立教大学原子炉(Fリク)で2時間照射した。1時間冷却後上記の第二段階の処理を行って測定試料とした。Ge(Li)半導体検出器-2048 PHA, LEPS にて  $\gamma$ 線スペクトロメトリ-を行った。利用した核子-7を表1に示す。



③ 結果, 考察

表 1 Nuclear Data

前回と同様である  
加次の式により  
Dy量Xを求めた。  
その値から収率を  
計算した。

$$X = (\gamma \cdot B_1 b_2 y_3 - b_1 b_2 y^2 M / M^*) / (B_1 b_2 y - \gamma \cdot B_1 B_2 z M^* / M)$$

ここで  $R_1, R_2 \dots {}^{164}\text{Dy}$   
と  $\gamma$  の比較標準に  
基く activity。

$R_2, R_2^{st} \dots$  トレー

サー  ${}^{157}\text{Dy}$  とその比較標準に基く activity。  $\gamma \equiv (R_1 / R_1^{st}) / (R_2 / R_2^{st})$ 。 B, b ... 天然 Dy, 濃縮 Dy 中の各同位体存在比, 添字 1, 2 は各々  ${}^{164}\text{Dy}, {}^{156}\text{Dy}$  に関する量。  $y, z$  ... トレーサー添加量と天然 Dy の比較標準の重量。 M, M\* ... 各々の原子量を表わす。

図 1, 図 2 は NBS Tomato Leaves と Citrus Leaves についてコンドライト比をプロットしたものである。

Nuclide	Half life	Energy (KeV)	Interference	Remark
${}^{140}\text{La}$	40.3h	486.8, 1595.4		
${}^{141}\text{Ce}$	32.5d	145.4		
${}^{143}\text{Ce}$	32h	293.1		
${}^{142}\text{Pr}$	19.2h	1575.5		
${}^{147}\text{Nd}$	11.0d	91.4, 531.4		
${}^{153}\text{Sm}$	46.8h	69.6, 103.2	${}^{153}\text{Gd} (103.2)$	
${}^{152m}\text{Eu}$	9.3h	841.6, 963.5		
${}^{159}\text{Gd}$	18.6h	363.6	${}^{165}\text{Dy} (361.5)$	
${}^{160}\text{Tb}$	72.1d	278.6, 879.4		
${}^{165}\text{Dy}$	2.35h	94.6, 361.5	${}^{153}\text{Gd} (97.5)$	natural Dy
${}^{157}\text{Dy}$	8.1h	326.4	${}^{140}\text{La} (328.8)$	activable tracer
${}^{170}\text{Tm}$	128.6d	84.3		
${}^{177}\text{Lu}$	6.71d	113.0, 208.4	${}^{171}\text{Er} (111.6)$	

図 1 Tomato Leaves (コンドライト比)

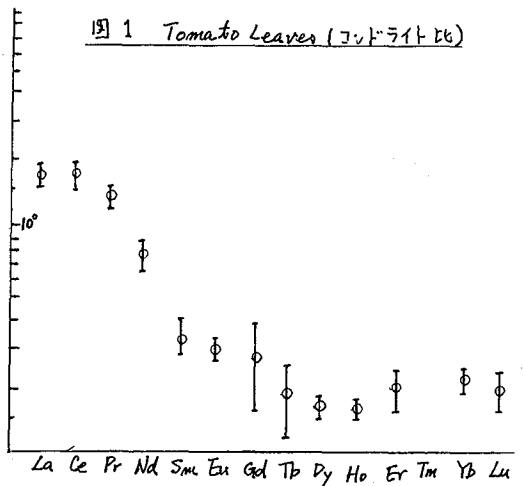
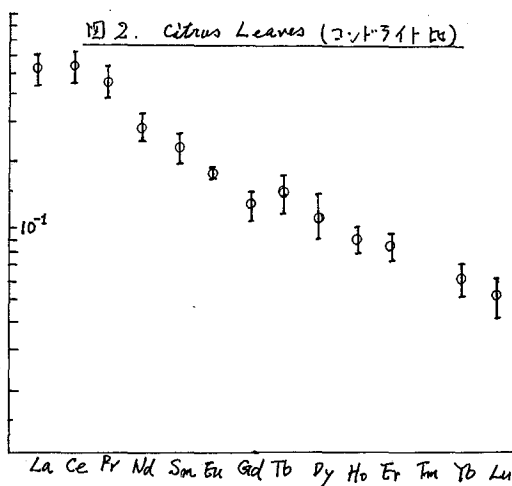


図 2 Citrus Leaves (コンドライト比)



岩石に見られるような傾きを示し、軽希土類が高く濃縮されている。Ce(IV), Eu(III) の異常原子価が存在するとすればこの二元素は少し小さい値として出ていることになる。本法は、Dy, Pr, Eu, Ho, Er など短い半減期の元素を有効に測定できる。

1) 塚田, 他: 日本化学会誌 49 回春季年会 2N28 (1984年 4月)

## 5世紀の大坂陶器産須恵器の移動(オ3報)

関東と北九州の遺跡

(奈良教育大) ○三辻利一, 岡井 剛, 辻本秀明, 池田英政

1. 須恵器の生産技術は5世紀頃日本に伝来し, 12世紀頃まで各地で生産された。須恵器はまさしく古代窯業生産の産物である。5〜6世紀の頃, つまり, 須恵器生産技術が伝来した当初のころには, 若干の地方窯跡が見つけれられているが, 須恵器生産の中心は大坂陶器(現 堺市)にあったと云われる。この時期には窯跡数が少ないため, 胎土分析によって容易に産地を定めることができない。この点に着目して, 従来は全国の5〜6世紀の古墳, 遺跡出土須恵器の産地を定めようという計画をした。そのうちの1つがここに報告する一連の研究である。今回は福岡県と千葉県の本古墳・遺跡出土須恵器が地元窯産か大坂陶器産かを調べた結果について報告する。

2. 土器資料は福岡県教育委員会, 柳田康雄氏, および, 千葉県教育委員会から提供されたものである。資料は粉末にしてのち, エネルギー分散型蛍光X線分析装置, および, 京大原子炉で分析された。分析データは岩石標準試料JG-1による規格化値で表示された。

3. 福岡県内にはこの時期には小隈・山隈・八並窯跡群が見つけれられている。これらの窯跡から出土する須恵器と大坂陶器産須恵器とはRb-Sr分布図で容易に識別できる。図1にはその結果を示す。したがって, この時期の福岡県内の遺跡から出土する陶質土器の産地を推定するにはRb-Sr分布図が有効である。図2には井阿1子墳, 図3には瑞王寺古墳, 図4には石人山古墳, 図5には松木遺跡, 図6には平原1・5子墳出土陶質土器のRb-Sr分布図を示す。そうすると, これらの遺跡の中には明らかに関東, 小隈窯産のもののみならず, 大坂陶器産須恵器があることが分かる。この結果をさうしてSC因子で確かめると図7である。図2〜6の小隈窯領域に入った土器片はすべてSC量が多く, SC因子でも小隈窯領域に入ったが, 他のもはすべて大坂陶器領域に入った。

以上の結果, 小隈窯跡の須恵器はその周辺の遺跡に供給されていたことが明らかになったが, 同時に, 大坂陶器産の須恵器もこれらの遺跡に供給されていたことが明らかになった。

さらに, 千葉県の丸塚古墳出土須恵器も大坂陶器産であった。前報<sup>1,2)</sup>で報告したように, 5〜6世紀の大坂陶器産須恵器は鹿児島, 長野, 岩手, 福岡, 埼玉県から検出されており, 今回の結果と併せて考えると, 全国各地の古墳・遺跡に供給されている可能性が極めて大きい。大坂陶器産須恵器生産者集団は畿内政権に隷属しており, 5世紀段階で畿内政権は全国を制覇していた可能性を示唆する。

1) 三辻利一, 矢島宏雄, 他 「考古学と自然科学」 第17号 (1984) 投稿中

2) 三辻利一, 柳田康雄, 高橋一夫 「ラジオアイソトープ」 投稿中

图1 小原, 山原, 八笠窑出土須恵器のRb-Sr特性图

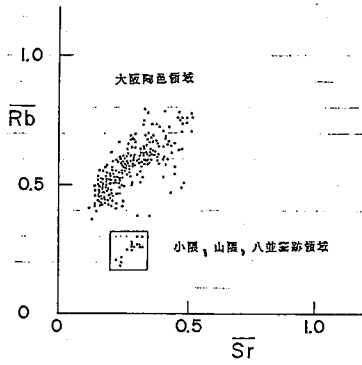


图2 井河1号墳出土須恵器のRb-Sr分布图

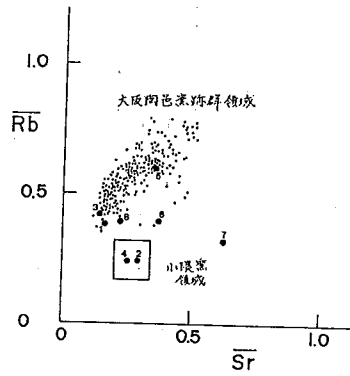


图3 瑞王寺古墳出土須恵器のRb-Sr分布图

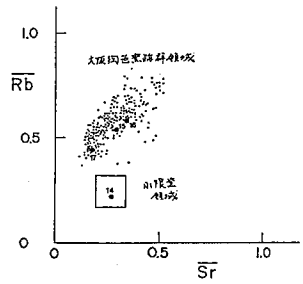


图4 石人山古墳出土須恵器のRb-Sr分布图

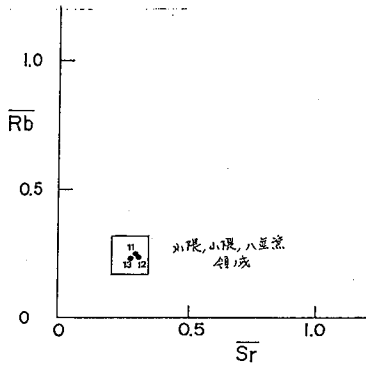


图6 平原1号, 5号古墳出土須恵器のRb-Sr分布图

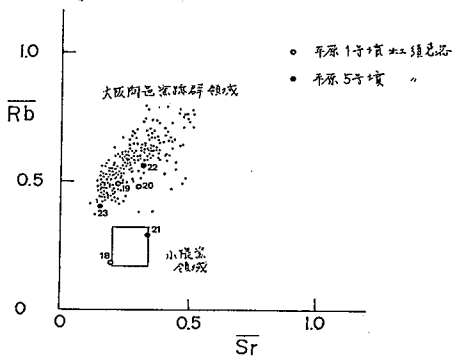


图5 松本直跡出土須恵器のRb-Sr分布图

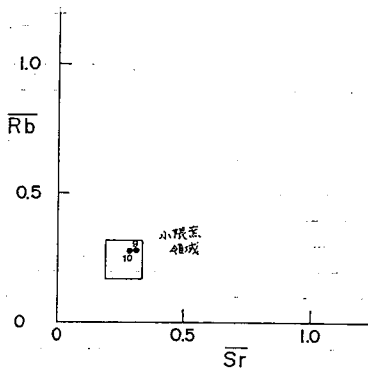
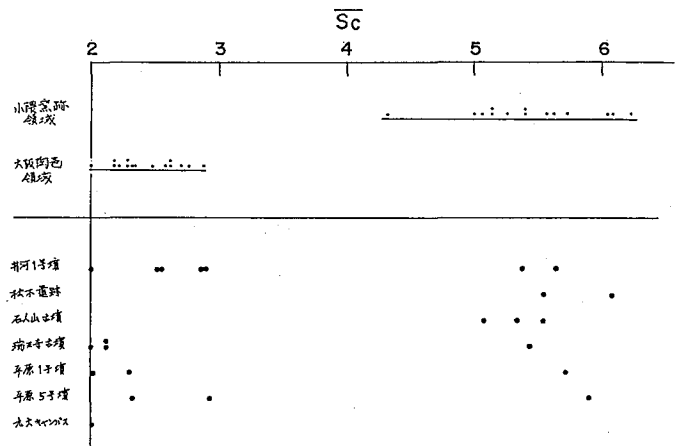


图7 Sc因子の比較



(奈良教育大) ○三辻利一, 横田浩一, 岡井 剛, 平賀章三

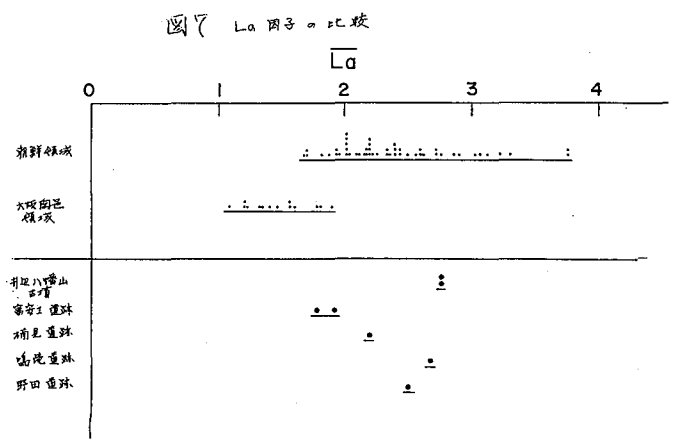
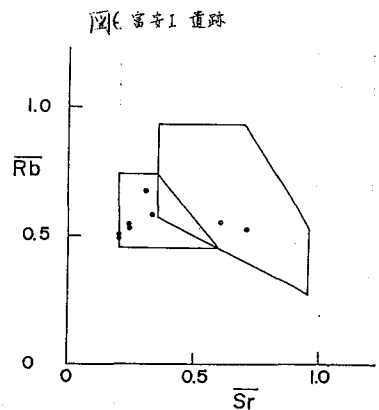
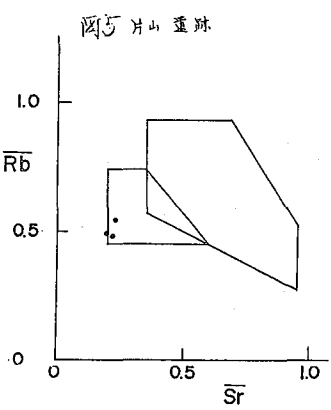
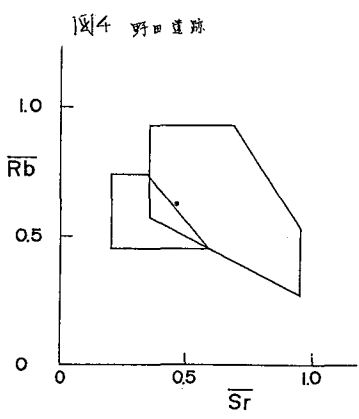
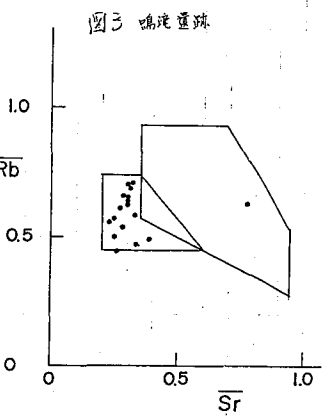
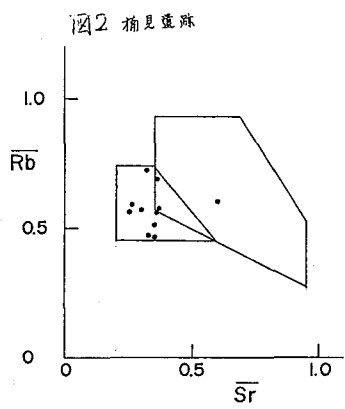
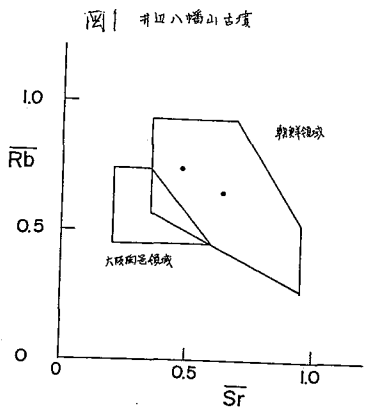
1. 5世紀代の遺跡に時折、朝鮮陶質土器が検出されることはこれまでも考古学者によって指摘されてきた。その根拠は土器型式であった。讀者らは胎土分析によって朝鮮陶質土器と日本の須恵器との識別方法を調べて来たが、Sr, La, Ce, Smなどの因子が有効であることをつき止め、これらの因子を使って、和歌山市の鳴滝Ⅰ、音浦の両遺跡から朝鮮陶質土器を検出した。<sup>1)</sup> 今回はさらに、和歌山県の5世紀代の遺跡のうち朝鮮陶質土器が埋蔵されているかどうかが調べられる。対象となる遺跡は和歌山市の井辺ハ幡山古墳、楠見遺跡、鳴滝遺跡、野田遺跡、片山遺跡と御坊市の富安Ⅰ遺跡である。これらの遺跡から出た土器の蛍光X線分析、および放射化分析の結果について報告する。

2. 土器資料は和歌山県教育委員会、御坊市教育委員会から提供されたものである。資料はすべて粉末にして蛍光X線分析、および放射化分析した。放射化分析は京大原子炉で行った。データは岩石標準試料JG-1による規格化値で表示された。

3. 5世紀段階では、日本では須恵器窯業生産は始まったばかりである。この時期の窯跡はそんなに多く発見されていない。考古学研究によると、この時期の須恵器生産の中心は大阪陶邑(現堺市)にあり、福岡、香川、宮城県などで若干の地方窯が見つけれられているがすぎない。しかし、和歌山県内の遺跡出土陶質土器が朝鮮産かどうかは、朝鮮陶質土器と大阪陶邑産須恵器の識別法を適用することによって識別される。前報<sup>1)</sup>の結果によると、朝鮮産の大阪陶邑産のはRb-Sr分布図でも、おおむね推定できる。図1は井辺ハ幡山古墳、図2は楠見遺跡、図3は鳴滝遺跡、図4は野田遺跡、図5は片山遺跡、図6は富安Ⅰ遺跡出土陶質土器のRb-Sr分布図を示す。この結果、大部分のものは大阪陶邑領域に入るのに対し、一部は確実に朝鮮領域に分布するものがあることが分かる。これらのものが果して朝鮮産であることを再確認するため、La因子を比較したのが図7である。富安Ⅰ遺跡のものは大阪陶邑領域と朝鮮領域が重複する領域に分布する以外はすべて朝鮮領域に分布しており、朝鮮産であることを示す。

以上の結果、和歌山県内の遺跡には朝鮮産と推定される陶質土器がかなり埋蔵されていることが明らかになった。このことは古代朝鮮と関係の深い人々が和歌山県に居住していたことを示唆する。

1) 三辻利一他, 「考古学=自然科学」 第16号 91-101 (1983)



(東京国立文化財研究所, 東大理\*)

○富沢 威, 富永 健\*

## 1. はじめに

海水を煮沸し塩を得るのに用いられた製塩土器は、一般の縄文土器に比して無文で薄手の特殊な様式を持つ土器群である。考古学の知見によれば、岩塩などの資源を持たないわが国では海水を煮沸し塩を得る土器製塩が縄文時代の後期末にはすでに行なわれていたことが判明している。

土器の化学組成に関する従来の研究では、主成分元素についての研究が主で微量元素に関するものは少ないが、主成分元素の含有量に基づく土器の判別は一般に困難であることが知られている。本報では微量元素に着目し、主成分元素から微量元素までの多数の元素を簡便に測定できる非破壊中性子放射化分析を土器試料へ応用して多元素同時定量を行ない、どのような元素が製塩土器を判別する指標元素として有効であるかを検討した。また当時の条件を再現して海水から塩を得る土器製塩の実験を行ない、製塩過程で土器に濃集する元素について併せて検討した。

## 2. 実験

分析に用いた土器試料は、茨城県稲敷郡美浦町大山の法堂遺跡で出土した縄文時代後期末から晩期前葉に属する安行式に型式編年される製塩土器片10点と、製塩土器の比較試料として千葉県千葉市土気地区文六第一遺跡、滑橋貝塚、餅ヶ崎遺跡で出土した加曾利E式縄文土器片5点の計15点である。また再現土器を用いた製塩の実験を行ない、海水を煮沸し塩を得る過程で土器に濃集する元素について検討した。

熱中性子の照射は、武蔵工業大学TRIGA II型原子炉を用いた。粉末試料各70mgをポリエチレン袋に封入し、照射溝(熱中性子束  $7.5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ )で15時間照射し、7日間冷却後3000秒、1ヶ月冷却後40000秒、Ge(Li)半導体検出器、4096チャンネル波高分析器でγ線スペクトルの測定を行ない、Fe, Sc, Co, 希土類元素など二十数元素を定量した。標準試料としては、JB-1, G-2, AGV-1などを用いた。

## 3. 結果と考察

## (1) 土器製塩による元素の濃集

土器個体中の元素濃度の変動に関する知見は、元素含有量の差異に基づいて土器の識別を統計的に取扱う上で重要である。加曾利貝塚博物館で古代の焼成条件を再現して土器の焼成実験を行ない、同一土器の各部から採取

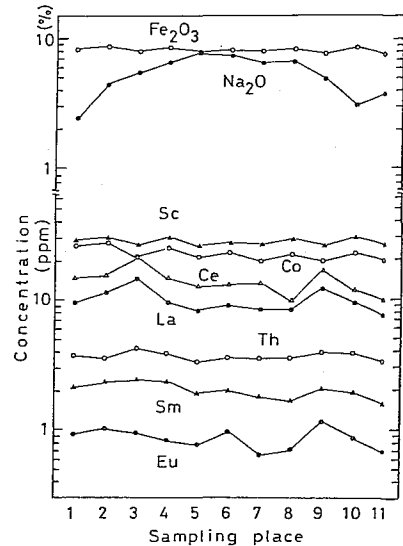


図1 製塩後の再現土器中の元素濃度の変動

した試料を分析し、土器個体中の元素濃度の変動について検討した。再現土器では、元素濃度の変動は小さく、均質である。

再現土器を用いて海水を煮沸し塩を得る土器製塩の実験を併せて行ない、海水から土器へ濃集する元素の程度から製塩土器を判別するのに有効な指標元素を検討した。その結果の一部を図1に示す。土器製塩の過程で濃集する典型的な元素はNaとBrであり、Na元素は日本各地で出土する縄文土器の平均値のおよそ5倍の含有量を示す。海水中の元素濃度の高い元素は、製塩過程で土器へ濃集する割合が大きい。

## (2) 製塩土器の指標元素

中性子放射化分析で得られた結果の一部を図2に示す。製塩土器(法堂遺跡出土)の元素含有量は、加曽利E式縄文土器の値と概して類似しているが、主成分元素であるNaや微量元素のRb, Csなどのアルカリ金属元素含有量は高い傾向がみられた。また他の縄文土器にはない製塩土器の特徴のひとつに、Br含有量の高い傾向がある。しかしながら、長年月にわたる埋没中の経時変化を受けた製塩土器では、溶脱されやすい傾向があるNa元素は前述の製塩実験でみられるような顕著な元素の濃集は示さない。以上の結果から、Na元素やハロゲン元素は縄文土器のうちから製塩土器を判別する指標元素として有効であることがわかる。

縄文土器試料の希土類元素の分布パターンの一部を図3に示す。希土類元素の分布パターンは、素地土の産地の相違を反映し特徴的な型を示し、土器の産地推定に有用な情報を与えることが知られている。製塩土器、加曽利E式土器(土気地区文六第一遺跡出土)、および再現土器で希土類元素の存在度はそれぞれ異なっているが、この相違は、土器の素地土の産地のちがいを意味するものと思われる。

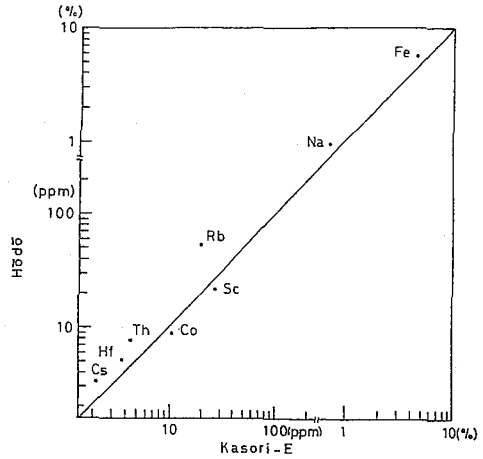


図2 製塩土器と加曽利E式土器の元素含有量比

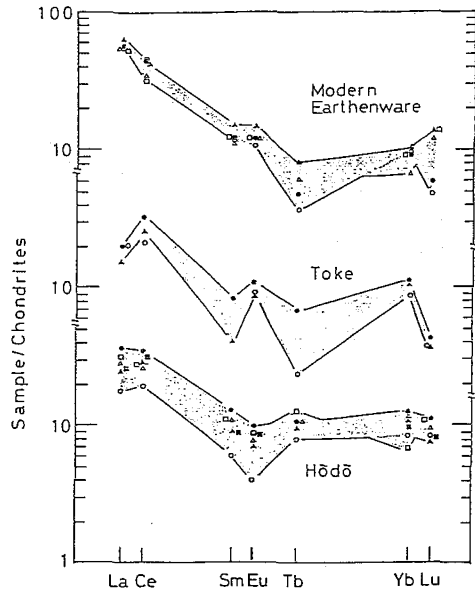


図3 希土類元素の分布パターン

# 青のり中の鉄

(理石研) ○安部静子・安部文敏・野崎正

青のりは、植物性食品の中で比較的鉄の含有量の多い食品である。食品中の鉄の含有量に関しては、日本食品標準成分表などに記載されているが、その化学状態についてはほとんど研究されていない。メスバウアー分光法は、非破壊状態分析法の一つであり、これを用いて市販の三種の青のり中の鉄の化学状態を調べた。また、Fe, Co, Znなどの含有量を放射化分析や化学分析により求めた。

## 実験

市販の青のり三種(K, M, N)をそのまま約200 mg/cm<sup>2</sup>の吸収体とし室温でメスバウアースペクトルを測定した。吸収体中の鉄の量が極めて少ないことを考慮して試料測定の前後に同条件でブランク測定を行い、装置の窓などの鉄の汚染の寄与が無視できる程度であることを確かめた。青のりの中の鉄が0.1 Mしゅう酸アンモニウムや水で抽出される割合を調べ、さらに抽出されずに残っている鉄のメスバウアースペクトルを測定した。また加熱により青のり中の鉄がどのように変化するかをメスバウアー効果により調べた。

## 結果と考察

青のりの元素含有率と比較のため海水中のこれら元素の濃度を表Iに示す。得られた青のりの鉄含量は、製造販売元によりかなり異っているが、いずれも日本食品標準成分表の値よりも高い。いずれの元素も海水から青のりの中に濃縮されているが、特にCo, Znの濃縮率が高い。(日本食品標準成分表による青のり中の鉄: 320 ppm)

表I 青のり中の元素 (ppm)

試料	Fe	Co	Zn	S	F	Cl	Br
K	1600	7	300	1.8・10 <sup>4</sup>	370	3.7・10 <sup>4</sup>	550
M	900			1.2・10 <sup>4</sup>	270	5.0・10 <sup>4</sup>	520
N	2100			1.1・10 <sup>4</sup>	70	2.2・10 <sup>4</sup>	560
海水	10	3・10 <sup>-4</sup>	3・10 <sup>-3</sup>	9・10 <sup>2</sup>	1.3	1.9・10 <sup>4</sup>	65
濃縮率	10 <sup>2</sup>	2・10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10	~10 <sup>2</sup>	2	10

市販の青のりをそのまま測定して得られたメスバウアースペクトルを図1に示す。相対速度範囲をさらに広げた測定でも磁性成分、緩和効

果による成分は見られなかった。それぞれ線中の等しい二組のダブルットを仮定した解析結果が図中の曲線である。得られたメスバウアーパラメーターを表IIに示す。

両ダブルットの相対強度は試料によりかなり異なるが、メ

表II メスバウアーパラメーター: 金属鉄標準(mms<sup>2</sup>)

スバウアーパラメーターには大きな差はなく、各試料中の鉄は同じ化学種として存在していると考えられる。分裂の大き

	K		M		N	
アイソマーシフト	0.29	1.15	0.30	1.16	0.33	1.15
四極分裂	0.73	2.64	0.72	2.70	0.60	2.65
帰属	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>



いダブルレットは六配位の高スピン 2価の鉄に、もう一つのダブルレットは六配位高スピン3価の鉄に帰属される。

1~2年後に同じ試料のメスバウアースペクトルを測定したところ  $Fe^{2+}$  の減少が観察された。

青のりを0.1M しょう酸アンモニウムや蒸留水と共に振とうし鉄の抽出を試みた。抽出液を数回かえて抽出可能な鉄をほとんど抽出した。抽出液中の鉄を比色と原子吸光分析により定量した。結果を表IIIに示す。いずれの抽出液も

表III 溶液に抽出された鉄の割合, %

試料	蒸留水	0.1M しょう酸アンモニウム
K	6	21
M	9	32
N	3	13

黄色を呈した。抽出された鉄は有機物と水に可溶性 complex を形成していると考えられる。0.1M しょう酸アンモニウムで抽出したあとの青のりのメスバウアースペクトルでは抽出前のスペクトルと比べて、 $Fe^{3+}$  の割合が減少していた、これは  $Fe^{3+}$  の方が抽出されやすいことを示している。

青のりを空气中で種々の温度で2~13時間加熱したのちメスバウアースペクトルを測定し鉄の状態変化を調べた。(図2) 210°C まではメスバウアースペクトルはほとんど変化しない。

360°C で2時間加熱すると、 $Fe^{2+}$  が増加した。これは炭化の進行と共に鉄の還元がおきていることを示している。

さらに500, 700°C でそれぞれ13, 8時間加熱して灰化した。これら1~2種類  $Fe^{3+}$  を含んでいる。以上の結果にもと

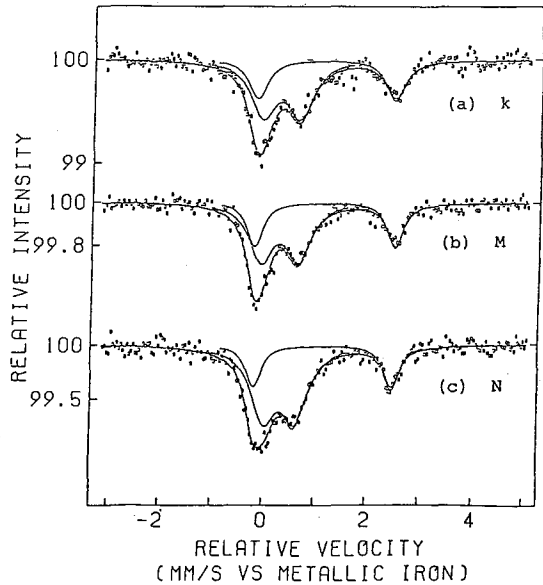


図1. 三種の青のりのメスバウアースペクトル, 室温, 金属鉄標準

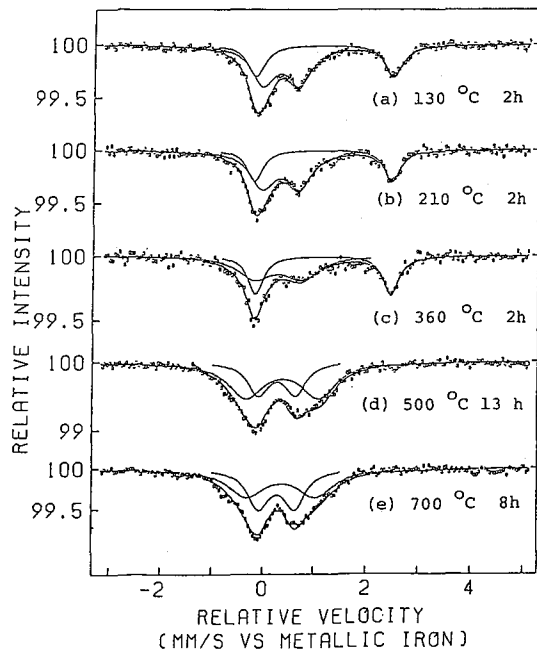


図2. 青のりKの加熱による鉄の変化 室温で測定

生物圏における無機成分の研究は、化学の歴史と共に始まったとも言える。酸素、窒素の発見はもとより、農業における生産性との関連で肥料の役割について関心が持たれ、多くの先駆的研究を受けて Liebig (1841年) による植物の三大栄養素の概念が生まれた。その他にも或る特定の元素が不足すると生体は健全に生育しないという現象をなわら欠乏症の研究を通して、微量元素と云ふことも生命活動には必須であることが認識され、必須元素 (Essential Elements) なる概念が生まれた。現在必須であると確認されている元素は27種類であると聞かすが、今後研究が進むにつれてもっと数が増える可能性もある。このように、微量元素の系統的研究が可能となって来たのは、一つには分析法の進歩があつたこと、もう一つは、単に濃度の多寡に留まらずに元素の化学構造と機能や生化学的役割の理解へと進むことは自然の流れであつて、錯体化学と生物化学の両分野にまたがるミクロな立場からの生物無機化学 (Bioinorganic Chemistry) なる研究分野が開かれて来た。

一方、E. Wolf (1908年) や C. Wehmer (1931年) さらには A. P. Vinogradov (1958年) による生物圏における無機成分のデータの集大成により、生物地球化学なる研究領域が開拓されて来た。このようなマクロな立場の研究は、当時の人々には意識しなかつたかも知れないが、単に博物学的興味で終ることなく、現代の人類が経験した将来も避けて通れない重金属や放射性核種に拘る環境問題やエネルギー、資源等の問題に重要な教示を与えるのみならず、ミクロな立場の研究にも多くの示唆を与えるであろう。

一口に生物濃縮と云つても、ミクロな立場からマクロな立場から一元素ごとくに一冊本が出版される時代である。これを包括的に述べる力は演者には不足していることは明らかである。そして、本題目自体考へて見ると如何にも奇妙である。つまり水圏、陸上圏を除外すれば生物などはほとんど存在し得ない。そこで、題目の注釈をかねて今回の論点を明らかにしておくにしよう。先づ全体を貫くのはマクロな立場である。そして各論題は直接間接に演者が拘つて来た研究を中心とするが、水圏特に海洋生物に関しては京都放電大学山本俊夫教授の業績に負う所が大きい。

- i) 植物の分類学はいしは系統学と無機イオン集積性との関連
- ii) 環境指標植物 (有用, 有害元素及び放射性同位元素を含む)
- iii) 陸上植物と水圏植物の元素分布の比較
- iv) 無機イオンの地球化学的循環における生物圏の役割



## PC8001 mk-II を用いた 4ch-MCS X スバウアー測定系の試作

(都立大理・金沢大理<sup>\*</sup>・海津製作所<sup>\*\*</sup>) の 遠藤和豊・間柄正明・  
安島靖典<sup>\*</sup>・中原弘道・細田 実<sup>\*\*</sup>

1. マイコンコンピュータを利用した Mössbauer Spectrometer はすでにいくつか報告されてきている。例えば、A.R. Arends (Groningen) は S-80 を主体とした MCC4 アルチチャンネル系を開発した。これはマイコンとして Apple II/e を使用しており、MCS のみならず外部 ADC 接属により PHA としても作動する機能をもっている。本研究では 1 台の Mössbauer 駆動装置で同時に 4 個の MCS を走らせ異なる条件のスペクトルを観測するための装置を試作した。この方面では、上原氏(京大原子炉)の先駆的研究がある。我々は 4 個の MCS とそれぞれの MCS にデータを取り込むための 4ch-Discr. および 4ch 計数回路、メモリー機能をもたせた装置を作り、これを PC-8001 で制御する方式をとった。

2. 試作した装置は オースチン社 X スバウアーコントローラ S-600, k-3 リニアモーターを使用する。本装置はアナログ入力信号を波高分析して 4ch に分割し、各々のチャンネルのデータは S-600 よりの Advance 信号に従い、1/6 秒を 1 周期とし、加算およびメモリー機能をもつ。メモリーのデータは PC-8001 によって、フロッピーディスクに書き込む。フロッピーディスクのデータは、大型計算機で解析する方法をとった。この装置の入出力系を示すと次のようになる。

- 入力: 1. アナログ信号 …… (0-8V) パルス幅約 2 $\mu$ s  
2. アドバンスパルス…(256 or 512 コ)/166 ms S-600 より
- 出力: 1. 6Hz …… Duty 50% (アドバンスパルスより) 1 分周 S-600 へ  
2. Busy 信号 …… 作動状態の確認  
3. End of Sweep (約 0.5 $\mu$ s, TTL レベル) S-600 へ

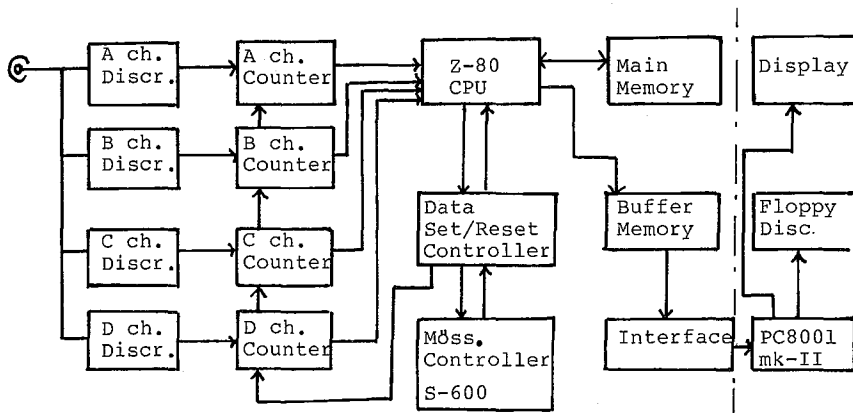


図1. 本装置のブロックダイアグラム

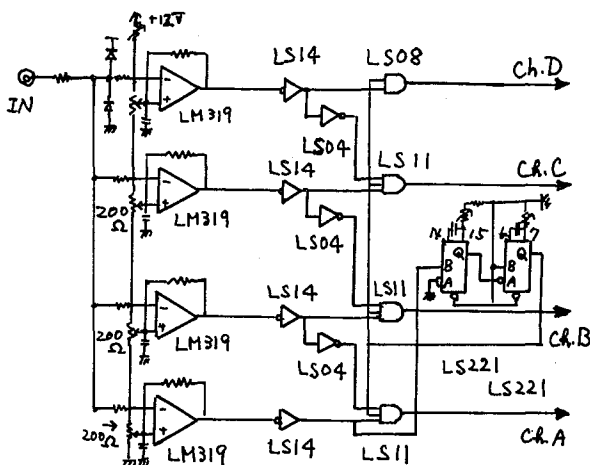


図2, 波高選別回路

号に対し、設定された参照電圧により波高分析をする。各々の比較回路の参照電圧はシリーズに接属された10回転ポテンシオメータ(200Ω)により、A chが0~2V, B chが2~4V, C chが4~6V, D chが6~8Vの間で変化できる。4つのLM319はそれぞれの参照電圧を超えた入力信号に対し、負(Lレベル)の信号を出す。LM319の出力はSchmitt trigger入力 Inverter(74LS14)および Inverter(74LS04)とANDゲート(74LS08, 74LS11)よりなる回路で"Voltage-window"を構成する。2つのone shot(74LS221)は出力時間およびそのパルス幅を決める。

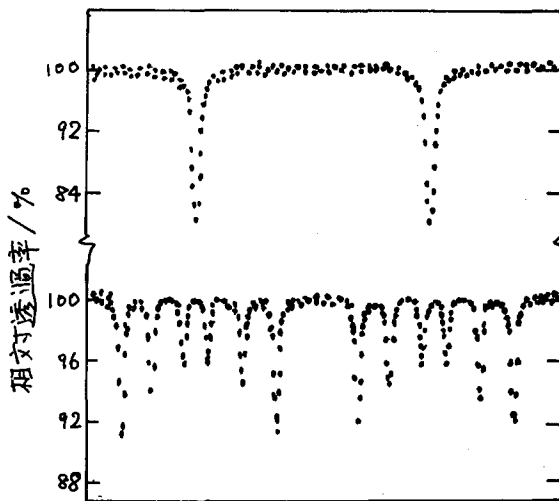


図3, 512モードで測定された<sup>57</sup>Fe濃縮ステンレススチール(上)と自然鉄のメスバウアースペクトル

アドバンスパルスの1周期の間にCPUの読みこんだデータは前のデータに加算されRAMに転送される。RAMの総容量は4k byteで256モードの場合1k byte/ch, 512モードの場合2k byte/chとなる。A ch, 0000~1023; B ch, 1024~2047; C ch, 2048~3071; D ch, 3072~4095にデータが入る。

〔波高選別回路〕 図2に波高選別回路を示す。4つの電圧比較回路; LM319は0~8Vの入力信号

〔カウンター回路〕 波高選別回路の出力信号は各々のチャンネルの2コの4-bit binary counter(74LS393)で計数される。この場合、計数されるデータはS-600よりのAddress advance信号に同期したDATA RESET信号でクリアされた状態より計数する。このデータはbinary counterに接属されたDFF, 74LS374により、次のアドバンス信号に同期したDATA SET信号が来たとき読みとられ、カウンターはリセットされる。DFFの内容はPC8001のクロックのタイミングで機械語で書かれたプログラムに従いRAMに書き込まれる。得られたメスバウアースペクトルの例を図3に示す。なお、その他の回路の説明は省略する。

(都立大・理<sup>\*</sup>、鶴見大・産) 初川雄一 三浦太一 遠藤初豊  
中原弘道<sup>\*</sup> 石井淑夫

## 〔序〕

低エネルギー電子を測定するためには、自己吸収の少ない薄く均一な線源を作成する必要がある。本実験では前回の討論会で報告した<sup>1)</sup>長鎖脂肪酸単分子膜線源を用いて化学的に均質で、さらに分子レベルで薄く均一な<sup>57</sup>Co電子線源の作成を試みた。しかし一般の単分子膜累積法では、1ml以上の溶液を必要とするため限られた量のR.I.を効率良く吸着させ比放射能の高い線源を得る事は困難である。そこで本実験では比放射能の高い線源の作成法を検討し、<sup>57</sup>Co標識アラキニン酸コバルトの累積膜をLangmuir-Blodgett法<sup>2)</sup>を用いて作成した。この線源を用いてK.L.殻内部転換電子の測定を行ない、さらに発光メスパワー分光法によりこの線源の化学状態について考察を行なった。

## 〔実験と結果〕

## ①比放射能を高めめるための検討

十分な放射能強度をもつ線源を作るためには効率良く<sup>57</sup>Coイオンを単分子膜中に吸着させる事が必要である。特に無担体<sup>57</sup>Co 1mCiは、2mlに希釈すると $10^6$  mol/lと極めて低濃度となる。この様な低濃度領域では金属イオンの吸着挙動は十分に理解されておらず、そこで溶液のPH及びCoイオン濃度変化がCoイオンの吸着率へ及ぼす影響についてラジオトレーサー法を用いて調べた。

結果をFig-1, 2に示す。吸着率は、アラキニン酸分子にCoイオン1つが結合したと仮定し、単位面積中に吸着したCoイオンの数を、単位面積中のアラキニン酸分子数の $\frac{1}{2}$ で除して求めた。注目する金属イオンが極微量な領域では、濃度に比例して吸着率が上昇している。そこでTroughの容積を小さくする事により限られた量のR.I.を用いてできるだけ高い濃度で実験が行なえるようにした。さらに10倍量のCoイオンを担体として加える事により<sup>57</sup>Coイオンの挙動を制御しやすくした。一般にPHの上昇は、カルボキシル基の解離を促しCoイオンの吸着率を高めめるが、PHを上昇させるために加える多量の異種イオンの混入は吸着率を低下させる要因にもなる。そこで本実験では、できるだけ少量のNaOHを用いてPH=7.5に調節した。

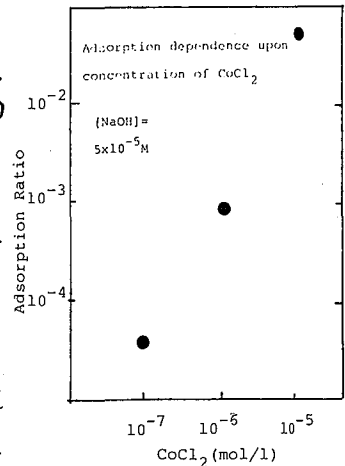


Fig-1

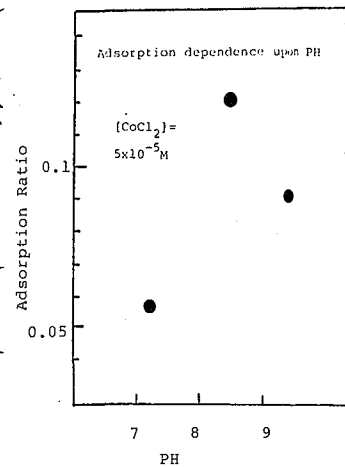


Fig-2

## ②線源の作成

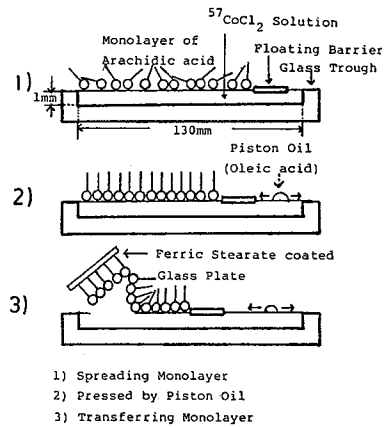
以上の結果をもとに、比放射能の高い単分子膜線源の作成を行なつた。ガラス製小容器 Trough ( $15 \times 130 \times 1 \text{ mm}$ ; 容積  $2 \text{ ml}$ ) を試作した。Trough 中に  $1 \text{ mCi}$  の黒担体  $\text{CoCl}_2$  溶液 ( $1 \text{ mCi}/100 \mu\text{l}$ ) と  $10^{-5} \text{ mol/l}$  の  $\text{CoCl}_2$  溶液  $2 \text{ ml}$  を加え、少量の  $0.1 \text{ N NaOH}$  (pH = 7.5) に調節した。水面にパラフィン塗布した MiCa の薄片 ( $3 \times 15 \times 0.1 \text{ mm}$ ) を floating barrier として浮かべ、barrier で仕切られた水面のアラキシン酸 (Arachidic acid:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ ) の単分子膜を展開させ、反対側の水面にピストンオイルとしてオレイン酸 ( $\sim 30 \text{ dyne/cm}$ ) を 1 滴滴下し、単分子膜に適当な圧力を加えて、ガラス基板上に移しとり累積膜線源を作つた。この操作で Y 型に 2 層の単分子膜を累積する事ができる。これを 4 回繰り返す事により  $5 \times 15 \text{ mm}$  の面積に 8 層の単分子膜線源を作成した。得られた線源は Co イオンの吸着率は  $2.6\%$ 、放射能強度は  $3 \mu\text{Ci}$  であつた。

## ③ X 線吸収スペクトルと内部転換電子の測定

単分子膜線源の化学的状態を調べるために、 $^{57}\text{Fe}$  濃縮ステンレススチールを吸収体として発光 X 線吸収スペクトルの測定を行なつた。スペクトルは前回得られたステアリン酸コバルト同様、 $2\text{eV}$  と  $3\text{eV}$  の high-spin 状態の混在したものであつた。さらに  $2\text{eV}$  に相当する共鳴吸収の四極子分裂に著しい非対称性が観測された。これはアラキシン酸単分子膜表面に吸着された Co イオンが膜面上で配向している事によ來するものと思われる。

内部転換電子の測定は、東大核研の空芯型  $\beta$  線スペクトロメーターを用いて行なつた。線源のスリット中  $1 \text{ mm}$ 、可動バッフルの分解能  $0.01\%$  に設定し、検出器はガスフロー型小型比例計数管を用いた。特にカウンター窓には、 $7 \text{ keV}$  の  $k$  殻転換電子が透過できるように、 $0.5 \mu$  のポリエチレンフィルム (ユニチカ製) を用いた。

Fig-4 に得られた  $k$  殻内部転換電子スペクトルを示す。 $k$  殻転換電子で運動量分解能は、約  $0.44\%$ 、 $L$  殻転換電子では、 $0.20\%$  であつた。



Preparation of Built up Film.

Fig-3

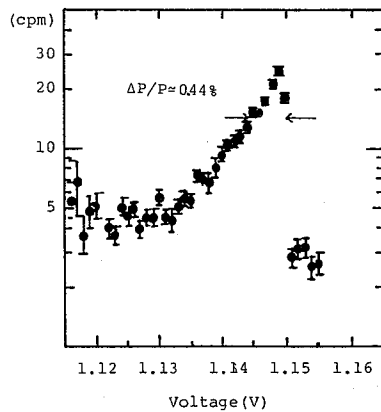


Fig-4

## 文献

- 1) 初川, 三浦, 遠藤, 中原, 石井 第27回放射化学討論会 2C06 (1983)
- 2) Langmuir, I., V. J. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc., 59 2400 (1937)

(九大理) 前田米蔵<sup>○</sup>小川展弘 高島良正

1 前回のシクロデキストリン内孔中のゲスト分子の動的挙動に関する報告は、メスバウアースペクトルの温度変化測定の際用いたアルミニウムホイル及びカウンター窓に存在する不純物の影響により一部誤りであることが判明したため、今回測定及び計算をやり直したのでその結果を報告する。

$\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリンは分子構造の中にそれぞれ直径4.5Å、7Å、8.5Å程度の空洞を有し、その中に他の分子を包接する。ゲスト分子としてフェロセン及びフェロセン誘導体を、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリンに包接させ、ゲスト分子のホスト内孔中での動的挙動をメスバウアー分光法を用いて調べた。

また、メスバウアースペクトルの温度変化から求めた格子温度、有効振動質量についても、ゲスト分子の大きさとシクロデキストリンの内孔の大きさとの関係に注目して報告する。アルミニウムホイル中の不純物などによるバックカウントへの影響は、ベースラインの補正をおこなうことにより解決した。

2  $\alpha$ -シクロデキストリンに包接されたフェロセン及びフェロセン誘導体は、低温では回転運動しないが、温度が高くなるにつれて空洞内で回転運動をはじめると、フェロセン(及びフェロセン誘導体)が回転運動をすると、フェロセン中の鉄のまわりの電場勾配の主軸が変動する。その変動の周期がメスバウアー枝種の寿命より非常に長ければメスバウアースペクトルは四極分裂を示すが、短くなると四極分裂の緩和現象が観測されるようになる。

$\beta$ 、 $\gamma$ -シクロデキストリンに包接されたフェロセン及びフェロセン誘導体分子ではメスバウアースペクトルの緩和現象は見られず、高温でも回転運動していない。(昨年の報告と異なるところ)

$\beta$ 、 $\gamma$ -シクロデキストリンは分子内にフェロセン分子を包接するのに十分な空洞を有するため、フェロセン及びその誘導体分子と1:1包接化合物を形成することができる。しかし、 $\gamma$ -シクロデキストリンの場合空洞が大きすぎるためか、洗浄すると徐々にゲスト分子が洗い出される傾向が見られた。原子吸光法を利用して求めた包接比は $\beta$ -シクロデキストリンの場合0.9~1.0とほぼ1:1

Table I . Lattice Temperatures of the Clathrates and the Guests

Clathrate or Guest	$\theta$ (K)	$\theta'$ (K)	Temp. Range	Coeff.
Ferrocene in $\alpha$ -CyD	139 ± 3	110 ± 8	78-280(6)	0.998
in $\beta$ -CyD	121 ± 1	86 ± 4	78-225(5)	0.999
in $\gamma$ -CyD	104 ± 3	85 ± 5	78-229(6)	0.995
Ferrocene	144 ± 10	93 ± 10	78-155(4)	0.968
Methylferrocene in $\alpha$ -CyD	121 ± 9	82 ± 7	100-320(5)	0.970
in $\beta$ -CyD	112 ± 3	77 ± 3	78-295(10)	0.989
in $\gamma$ -CyD	94 ± 1	67 ± 4	78-250(5)	0.999
Methylferrocene	130 ± 3	91 ± 2	78-224(7)	0.998
Ethylferrocene in $\alpha$ -CyD	132 ± 3	91 ± 7	100-272(7)	0.994
in $\beta$ -CyD	102 ± 5	73 ± 4	100-290(7)	0.976
in $\gamma$ -CyD	82 ± 2	61 ± 3	78-180(7)	0.986
Ethylferrocene	--	--	--	--
Folnylferrocene in $\alpha$ -CyD	146 ± 6	113 ± 13	78-287(7)	0.980
in $\beta$ -CyD	128 ± 2	102 ± 3	100-176(5)	0.998
in $\gamma$ -CyD	124 ± 3	100 ± 3	78-225(7)	0.996
Folnylferrocene	140 ± 4	101 ± 5	78-295(10)	0.980



の値を、 $\gamma$ -ツクロデキストリンの場合  $0.7 \sim 1.0$  と幅広い値を得た。

$\alpha$ -ツクロデキストリンは単分子でフェロセン分子を包接するには小さすぎるため、フェロセン分子が $\alpha$ -ツクロデキストリン2分子間にはさまれた2:1包接化合物を形成すると考えられる。包接比は  $0.60 \sim 0.65$  の値を得た。

ゲスト分子の回転のおこりやすさとゲスト分子の物理的性質に相関が見られないことから、分子の回転は包接化合物の結晶構造に依存すると考えられる。

$\beta$ 及び $\gamma$ -ツクロデキストリンに包接されたホルミルフェロセンは、ホルミルフェロセンの大きな四極分裂の内側に小さな四極分裂の吸収が観測された。この吸収は、メスバウアーパラメーターなどから考えて、異方性回転によるものではなく、反応性に富むホルミルフェロセンの不純物と思われる。

メスバウアーパラメーター(面積強度、異性体ソフト)から格子温度(デバイ温度)と有効振動質量を求めた。理論式に  $m = 57$  を代入した格子温度  $\theta$ ,  $m = M_{eff}$  を代入した格子温度  $\theta'$  を Table I に示す。格子温度はそれぞれのゲスト分子に関して  $\alpha > \beta > \gamma$  の順であり、小さな空間に包接されたゲスト分子ほど強固に結合していることを示している。

格子温度が主に分子間の低振動数部分に依存するのに対し、有効振動質量は主に分子内の高振動数部分に依存するため、有効振動質量には格子温度ほどホストによる変化は見られない。しかし、一部を除いてやはり  $\alpha > \beta > \gamma$  の傾向がある。それぞれの有効振動質量を Table II に示す。

また、78 Kにおける異性体ソフトと0 Kに外挿した異性体ソフトがともに  $\alpha < \beta < \gamma$  の傾向を示している。ホストの違いがゲスト分子内の結合に影響を与えていることは注目値する。異性体ソフト、四極分裂の値を Table III に示す。

Table II. Effective Vibrating Masses of the Clathrates and the Guests

Clathrate or Guest	$M_{eff}$ (amu)	Temp. Range (K)	Coeff.
Ferrocene in $\alpha$ -CyD	$91 \pm 11$	78-314(7)	0.986
in $\beta$ -CyD	$113 \pm 10$	78-275(8)	0.977
in $\gamma$ -CyD	$85 \pm 9$	78-275(7)	0.989
Ferrocene	$139 \pm 19$	78-155(4)	0.977
Methylferrocene in $\alpha$ -CyD	$126 \pm 14$	100-320(5)	0.977
in $\beta$ -CyD	$121 \pm 6$	78-295(10)	0.988
in $\gamma$ -CyD	$88 \pm 9$	100-250(7)	0.974
Methylferrocene	$116 \pm 2$	78-224(7)	0.989
Ethylferrocene in $\alpha$ -CyD	$122 \pm 15$	100-300(8)	0.943
in $\beta$ -CyD	$113 \pm 9$	100-290(10)	0.982
in $\gamma$ -CyD	$104 \pm 10$	78-180(7)	0.984
Ethylferrocene	--	--	--
Polyferrocene in $\alpha$ -CyD	$97 \pm 18$	78-320(8)	0.877
in $\beta$ -CyD	$90 \pm 3$	100-325(9)	0.997
in $\gamma$ -CyD	$88 \pm 3$	78-275(8)	0.997
Polyferrocene	$111 \pm 9$	78-295(10)	0.980

Table III. Summary of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Data.

Clathrate or Guest	I S at 78 K ( $\text{mm s}^{-1}$ )	I S at 0 K ( $\text{mm s}^{-1}$ )	Q S at 78 K ( $\text{mm s}^{-1}$ )
Ferrocene in $\alpha$ -CyD	0.528	$0.571 \pm 0.006$	2.38
in $\beta$ -CyD	0.616	$0.652 \pm 0.006$	2.46
in $\gamma$ -CyD	0.628	$0.655 \pm 0.007$	2.47
Ferrocene	0.557	$0.588 \pm 0.006$	2.45
Methylferrocene in $\alpha$ -CyD	0.508	$0.532 \pm 0.010$	2.38
in $\beta$ -CyD	0.520	$0.546 \pm 0.004$	2.38
in $\gamma$ -CyD	0.589	$0.639 \pm 0.009$	2.38
Methylferrocene	0.521	$0.549 \pm 0.003$	2.40
Ethylferrocene in $\alpha$ -CyD	0.495	$0.522 \pm 0.010$	2.09
in $\beta$ -CyD	0.529	$0.545 \pm 0.007$	2.25
in $\gamma$ -CyD	0.569	$0.599 \pm 0.006$	2.42
Ethylferrocene	--	--	--
Polyferrocene in $\alpha$ -CyD	0.498	$0.541 \pm 0.021$	2.21
in $\beta$ -CyD	0.522	$0.572 \pm 0.002$	2.24
in $\gamma$ -CyD	0.617	$0.656 \pm 0.003$	2.29
Polyferrocene	0.513	$0.542 \pm 0.004$	2.22

メスバウアー分光法によるガラスの結晶化速度と機構  
に関する研究

(九大理) 西田哲明 ○野中敏章 高島良正

メスバウアー分光法は、通常の方法では困難とされる無定形物質の局所的構造を知る上で極めて有効な方法であることが、これまでの著者等による一連の研究でも明らかになっている。また、ホウケイ酸塩ガラス<sup>1)</sup>、ホウ酸塩ガラス<sup>2)</sup>の等温アニーリングの結果、四極分裂(QS)、線幅(半値幅, LW)の連続的な減少が観測され、メスバウアー分光法がガラスの結晶化を研究する上でも有効な手段であることが明らかになった。ガラスの結晶化については、DSC, DTA等を用いて幾つかの研究がなされており、その定量的な取扱いはJMA (Johnson-Mehl-Avrami)の式が一般的である。本研究では、メスバウアー分光法を用いたホウ酸塩ガラスの結晶化の研究にJMAの式を適用し、前回報告した1次の速度式<sup>2)</sup>を用いて得られた活性化エネルギーとの比較を行ないホウ酸塩ガラスの結晶化の速度やその機構についての研究を行なった。

〔実験〕 一般式  $xR_2O \cdot (100-x)B_2O_3 \cdot 7Fe_2O_3$  で示されるホウ酸塩ガラス ( $x = 15, 20, 23, 30$ ;  $R = Na, K, Rb$ ) は、各試薬の必要量を精秤後、よく混合し、電気炉中で  $1000^\circ C$ 、3時間熔融後、急冷により調製を行なった。これらのガラス試料は全て褐色透明であり、X線回折の結果無定形であることが確認された。これらのガラス試料を、前回報告したアニーリング装置<sup>1)</sup>で等温アニーリングを行ない、その都度室温でメスバウアースペクトルの測定を行なった。

〔結果と考察〕 表1に1次の速度式を用いて得られた活性化エネルギーを示した。各アニーリング温度における速度定数 $k$ は、アニーリング前後のQSの値( $\Delta_0, \Delta$ )を用いて(1)式のようにかける。

$$k = \ln(\Delta_0/\Delta) \quad \text{----- (1)}$$

そこで  $\ln(\Delta_0/\Delta)$  を各アニーリング時間 $t$ に対しプロットし、カーブの傾きから各温度における $k$ の値を求めた。

$k$ を各温度(絶対温度)の逆数に対しプロットを行なうと、傾きの異なる2本の直線が得られる。それぞれの直線の傾きはArrhenius式、

$$\ln(k_1/k_2) = -E/R (1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{----- (2)}$$

より、結晶核の生成と成長の活性化エネルギーに対応している。表1に示すように、活性化エネルギーの値は、アルカリ金属イオンの種類や、アルカリ酸化物の濃度に

Table 1. Activation energies for the crystallization of a series of borate glasses

R <sup>a)</sup>	X <sup>b)</sup> mol%	E <sup>c)</sup> kcal mol <sup>-1</sup>	E <sup>d)</sup> kcal mol <sup>-1</sup>
Na	15	$\infty$ & 121	$\infty$ & 111
K	15	64 & 20	58 & 17
K	20	72 & 26	55 & 17
K	23	105 & 66	- & -
K	30	$\infty$ & $\infty$	$\infty$ & $\infty$
Rb	15	59 & 20	47 & 18

a) Type of alkali metal ion. b) Alkali content.  
c) Activation energy obtained from QS.  
d) Activation energy obtained from LW.

より大きく異なっており、ホウ酸塩ガラスの場合にもアルカリ金属イオンのイオン半径が小さい程、また同一アルカリ金属イオンを含む場合には、アルカリ濃度が高い程Eの値が大きくなっている。ところで、結晶化の研究でよく用いられるJMAの式は、

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^m] \quad \dots (3)$$

であり、 $\alpha$ は結晶化した割合

で、 $m$ はAvrami指数である。(3)式の両辺の対数をとると、

$$\ln[\ln(1/1-\alpha)] = m \ln kt + m \ln t \quad \dots (4)$$

となる。そこでア=リング時間の自然対数  $\ln t$  に対して  $\ln[\ln(1/1-\alpha)]$  をプロットすると傾きが  $m$  で、切片が  $m \ln k$  の直線が得られた。四極分裂や線幅の減少が結晶化の程度を直接反映している様に思われるので、結晶化した割合  $\alpha$  は、(5)式の様に表現できる。

$$\alpha = (\Delta_0 - \Delta t) / (\Delta_0 - \Delta_f) \quad \dots (5)$$

( $\Delta_0$ はア=リング前のQSの値、 $\Delta t$ はア=リング時間  $t$  におけるQSの値、 $\Delta_f$ はア=リングによって減少するQSの極限の値である。) (4)式と(5)式を用いて得られた  $k$  の値を Arrhenius 式(2)に代入し、得られた活性化エネルギーを表2に示す。これらの値は、表1の値と非常によく一致している。また結晶化の機構を反映する Avrami 指数は 0.9 ~ 1.7 となり、結晶化は2~3次元的な粒子の成長により起こっていると考えられる。

以上の結果から、ホウ酸塩ガラスの結晶化においてもアルカリ金属イオンが重要な役割を果たしていると結論される。すなわち、結晶化はアルカリ金属イオンの拡散により開始され、ほとんど同時に鉄 ( $Fe^{3+}$ ) をとりまく4個の酸素原子がより対称性の高い位置へ移動していると考えられる。このためイオン半径の小さいアルカリ金属イオン程酸素原子との結合が強いためEの値は大きくなり、一オアルカリ濃度の増加に伴うEの増大は非架橋酸素の生成によるアルカリ金属イオン-酸素間の静電引力の増大に起因すると結論される。またJMAの式を用いて得られた結果(表2)と1次の速度式を用いて得られた結果(表1)との値が比較的よく一致していることから、DTA、DSCを用いた結晶化の研究と同様に、メスバウアー分光法もガラスの結晶化を研究する上で極めて有効な手法であると言える。

#### ○参考文献

- 1) T. Nishida, T. Hirai, and Y. Takashima, Phys. Chem. Glasses, 24, 113 (1983)
- 2) 西田哲明, 野中敏章, 高島良正, 第27回放射化学討論会講演予稿集2C02, P172 (1983)

Table 2. Activation energies for the crystallization of a series of borate glasses calculated with JMA equation

R <sup>a)</sup>	X <sup>b)</sup> mol%	E <sup>c)</sup> kcal mol <sup>-1</sup>	E <sup>d)</sup> kcal mol <sup>-1</sup>	n
Na	15	∞ & 66	105 & 41	1.4 & 1.0
K	15	63 & 12	51 & 16	1.1 & 1.6
K	20	69 & 38	61 & 12	1.3 & 1.1
K	23	81 & 55	- & -	1.7
K	30	∞ & ∞	∞ & ∞	-
Rb	15	59 & 23	51 & 20	1.0 & 0.9

a) Type of alkali metal ion. b) Alkali content.

c) Activation energy obtained from QS.

d) Activation energy obtained from LW.

アルコキシド法を用いた超微粒子酸化鉄の  
メスバウアー分光学的研究  
(都立大理・豊橋技科大\*)

○坂藤久美子, 井田元己, 坂野博敏, 上野晃史\*

緒言

微粒子酸化鉄をシリカゲルに分散させる方法として、酸錯体のイソプロピルアルコールおよびエテレングリコール溶液と珪酸エチルとの加水分解によるアルコキシド法では、通常の含浸法では得られない超微粒子酸化鉄が調製できるだけでなく、超微粒子の安定性および粒径の均一性にすぐれていることが特徴である。従来用いられている含浸法に比べ水系による還元率が低く、また赤外スペクトル、EXAFS等の研究より鉄原子がシリカゲルと相互作用していることが示唆されているが不明な点も多いため、本研究ではメスバウアー分光法を用いて、鉄原子の電子状態や粒径について通常の含浸法と比較しながら考察を行った。

実験

$Fe(OCH_3)_3$ は減圧昇華精製した市販の無水塩化鉄を蒸留乾燥したイソプロピルアルコールに溶かし、脱水蒸留したピリジンと3~4時間還流した後、アンモニアガスを通して得られた結晶を再結晶して用いた。 $Fe(NO_3)_3$ は市販のものをを用いた。

$Fe(OCH_3)_3$ および $Fe(NO_3)_3$ のイソプロピルアルコール溶液および $Fe(NO_3)_3$ のエテレングリコール溶液を珪酸エチルと80°Cで混合、数時間攪拌した後水を加えて加水分解によって鉄を含有したシリカゲル粉末を得た。それぞれ空气中、110°Cで乾燥した後、400°Cで5時間煏焼して、酸化鉄とした。還元は水素気流中500°Cで5時間行った。また比較のため、通常の含浸法によって $Fe(NO_3)_3$ とアルコキシド法で調製したシリカゲルに吸着させた試料とした。

結果および考察

$Fe(OCH_3)_3$ アルコキシド法で得られた酸化鉄含有シリカゲル粉末のメスバウアー分光学的スペクトルを図1に示す。 $Fe/SiO_2$ 濃度10%wtの室温でのスペクトルは超常磁性を示し粒径がかなり小さいことがわかる。またバルクの $\alpha-Fe_2O_3$ に比べて4倍の分裂の値を示し、微粒子になったことで原子配列がバルクとは異なり、歪んでくるためと思われる。また

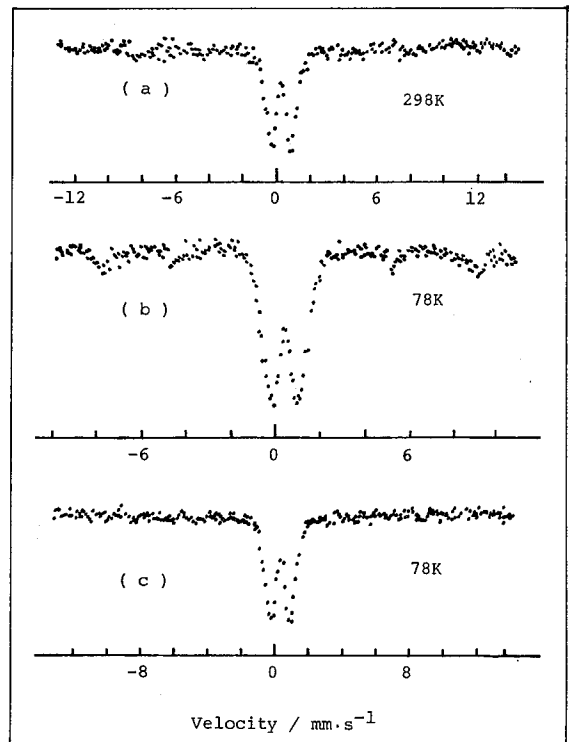


図1. アルコキシド法による酸化鉄含有シリカゲルのメスバウアー分光学的スペクトル  
(a)  $Fe(OCH_3)_3$ を用いた  $Fe/SiO_2$ 濃度10%wt 室温 (b) 78 K  
(c)  $Fe(NO_3)_3$ を用いた  $Fe/SiO_2$ 濃度20% wt 78 K

直径シリカゲルに吸着させた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の四磁分裂の値と比較しても大きい値を示し、鉄原子がシリカゲルと相互作用をしており互に結合状態にあると考えられ、このことは赤外スペクトルの結果とも一致する。78Kのスペクトルでは磁場の変動速度が遅く、磁気的相互作用による微細構造がみえはじめています。内部磁場の大きさは528KGで、バルクの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の543KGに比べて少し小さいがEXAFSの結果とも照し合わせると調製された酸化鉄は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と結論できる。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を用いて調製された酸化鉄含有シリカゲル粉末の78Kのメスバウアースペクトルでは $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 濃度20%wtでも磁気分裂を示さずかなり粒径が小さいといえる。溶液法の場合 $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 濃度10%wtでも磁気分裂が観測されており、アルコキシド法によって調製された酸化鉄は表面だけでなく、シリカゲル内部に均一に分散されていることが確定された。Kundigらによつて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を直接

シリカゲルに担持する方法を用いて、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒径を変化させる研究が行われているが、室温において100Å以下で完全に超常磁性になる。アルコキシド法では小さい粒径の酸化鉄をマトリクスであるシリカゲル中に分散することが可能であり、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の場合 $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 濃度20%wtでも粒径が100Å以下であることがわかっている。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ エタレングリコール溶液から調製した試料でも、78Kでのスペクトルでは超常磁性を示している。 $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 濃度10%wtの4Kでのスペクトルでは磁気分裂が現れ始めるようになり、20%wtではより顕著になる。それぞれの内部磁場は約450KGほどで $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べて小さく、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成していると推定された。半値幅が大きく数種の電子状態を示す鉄が存在していると思われるが、磁化率の測定の結果は、超常磁性を示す強磁性体であり、著しく粒径の小さい $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の粒子1個1個が磁区になっているものと考えられた。

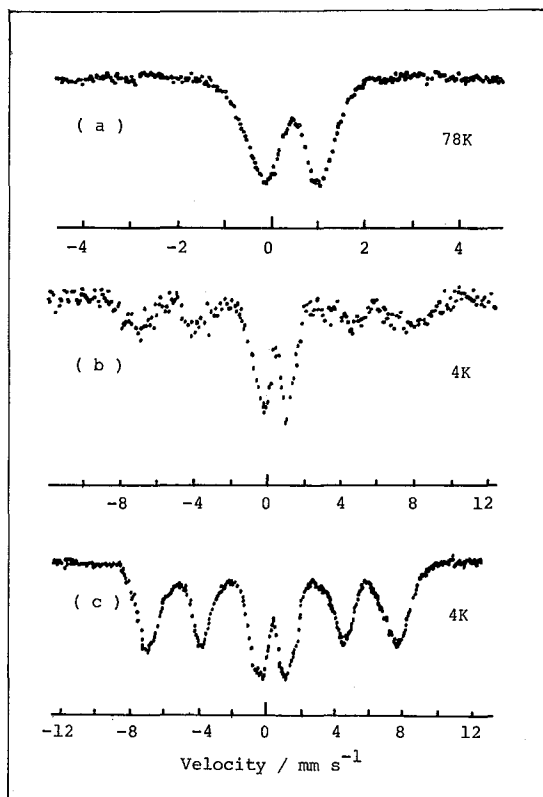


図2  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ エタレングリコール溶液を用いたアルコキシド法による酸化鉄含有シリカゲルのメスバウアースペクトル

(a)  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 濃度10%wt 78K (b) 4K (c)  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 濃度20%wt 4K

1) W. Kundig, H. Bömmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, Phys. Rev., 1966, 142, 327.

(九大理) ○西田啓明・中村章寛・野中敏章・高島良正

ガラスはその成分によりアルカリ酸化物を含む酸化物ガラスとそれ以外の非酸化物ガラスに大別される。前者はホウ酸塩ガラスやケイ酸塩ガラスで代表され、後者にはハライドガラスやカルコゲナイドガラスが有る。これまでのところ、ハライドガラスについては吸湿性が強いことや試料の調製が困難なこと等の理由により、あまり研究がなされていない。ところがハライドガラスが優れた光透過性や電気伝導性を有することが最近明らかになり、学術的見地と応用面の両方から注目されている。本研究ではハライドガラスの代表的な存在である塩化亜鉛系ガラスと光ファイバーガラスとして注目されているフッ化ジルコニウム系ガラスの構造に関する知見を得る目的で実験を行なった。

## 〔塩化亜鉛系ガラス〕

塩化亜鉛は著しく強い吸湿性を有する為にガラス試料の調製は閉鎖系で行なった。すなわち透明な石英管(φ80mm)の周囲にカンタル線を巻き、その外側をアスベストでおおったものを電気炉とし、石英管の両側はシリコーンゴムで栓をした。試料の調製中は常に乾いた窒素ガスを流し、空気中の水分や酸素の影響を極力抑えた。試料の調製は試薬特級の  $KCl$ ,  $ZnCl_2$  ならびに  $FeCl_2$  の混合物(0.2g)を300℃で2分間溶融し、その後溶融物を氷水で急冷することにより行なった。その結果、透明ではほぼ無色のガラス試料を得ることができた。メスバウアースペクトルの測定は室温で行ない、異性体シフトの基準としては金属鉄を用いた。

表1に示す塩化亜鉛系ガラスのメスバウアースペクトルは全て1組のダブルレットのみから成り、異性体シフトの値から鉄は全て6配位(Oh)の  $Fe^{2+}$  として存在し、ガラス中の  $KCl$  の割合が増す程異性体シフトの値が小さくなることかわかる。一方四極分裂の値も  $KCl$  を導入することにより大きくなり、 $KCl$  の増加と共に構造が連続的に変化していることが

推定される。異性体シフトの減少は鉄イオン( $Fe^{2+}$ )と塩化物イオン間の結合が次第に共有結合性と増していることを意味しており、 $KCl$  を導入す

Table 1. Mössbauer parameters for the  $KCl-ZnCl_2-FeCl_2$  glasses

Glass	$\delta^a)$ mm s <sup>-1</sup>	$\Delta^b)$ mm s <sup>-1</sup>	$\Gamma^c)$ mm s <sup>-1</sup>
90ZnCl <sub>2</sub> ·10FeCl <sub>2</sub>	1.25	1.70	0.61
4.5KCl·85.5ZnCl <sub>2</sub> ·10FeCl <sub>2</sub>	1.21	2.01	1.04
9KCl·81ZnCl <sub>2</sub> ·10FeCl <sub>2</sub>	1.14	2.44	0.85
13.5KCl·76.5ZnCl <sub>2</sub> ·10FeCl <sub>2</sub>	1.13	2.49	0.67
18KCl·72ZnCl <sub>2</sub> ·10FeCl <sub>2</sub>	1.07	2.23	0.89
27KCl·63ZnCl <sub>2</sub> ·10FeCl <sub>2</sub>	1.06	2.43	0.60

a) Isomer shift. b) Quadrupole splitting. c) Linewidth (FWHM).

ることにより  $ZrO_4$  四面体から成る3次元網目構造の切断が起こり、多くの非架橋塩素が生成され、鉄-塩素間の結合距離は短くなっていることが考えられる。また四極分裂の増大はイオン半径の大きい  $K^+$  と網目構造の隙間に導入することにより、鉄イオンの周囲の対称性がかなり低下していることを示している。尚鉄イオンは6配位であることから、鉄イオンは  $ZrO_4$  四面体から成る3次元網目構造の隙間に網目修飾イオンとして存在していることが推定される。

#### [フッ化ジルコニウム系ガラス]

試料の調製は  $BaF_2$  (99.9%),  $ZrF_4$  (99.9%),  $FeF_2$  (99.5%) ならびに少量の  $NH_4F$  (99.5%) の各試薬を用いてシリコニット電気炉中で行なった。溶融温度は  $900^\circ C$  で、溶融時間は3~5分とし、溶融後冷水を用いた急冷により透明なガラス試料を得た。この方法で調製されたフッ化ジルコニウム系ガラスの組成領域は  $42\text{モル}\% \gg BaF_2 \gg 22\text{モル}\%$ ,  $7\text{モル}\% \gg ZrF_4 \gg 52\text{モル}\%$ ,  $15\text{モル}\% \gg FeF_2 \gg 0$  であつた。これらの試料のメスバウーンスペクトルは  $Fe^{2+}$  による吸収の他に  $Fe^{3+}$  による若干の吸収も観測され、試料調製時において  $Fe^{2+}$  の一部が  $Fe^{3+}$  に酸化されていることがわかる。メスバウーパラメータ ( $\delta_{Fe^{2+}} = 1.3 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta_{Fe^{3+}} = 0.6 \text{ mm s}^{-1}$ ) から  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  共に6配位あるいはそれ以上の配位数を有することが推定される。従つて Almeida と Mackenzie<sup>1)</sup> により  $ZrF_4$  系ガラスに対して提唱された  $ZrF_6$  八面体のジグザグチェーンモデル中で、鉄イオンは  $Zr^{4+}$  と置換した位置(6配位)に存在するのか、あるいは  $Ba^{2+}$  と置換した位置(8配位と推定される)に存在するのか、メスバウーパラメータだけでは推定できない。ところでフッ化ジルコニウム系ガラス中の非架橋フッ素 ( $-F^-$ ) の伸縮振動  $\nu^s$  のピーク位置はガラスの組成、すなわち構造に大きく左右されることが報告されている。<sup>1)</sup> そこで一部試料のラマンスペクトルの測定を室温で行ない、これらのガラス中の非架橋フッ素の伸縮振動のピーク位置と鉄イオンを含まない  $BaF_2-ZrF_4$  系ガラス中の  $\nu^s$  のピーク位置との比較を行なつたところ、鉄イオンは  $Ba^{2+}$  イオンと同様の構造上の役割を果たしていることが明らかになつた。(例えば、 $25BaF_2 \cdot 65ZrF_4 \cdot 10FeF_2$  ガラス ( $\nu^s$   $586 \text{ cm}^{-1}$ ) は  $26BaF_2 \cdot 74ZrF_4$  ガラス ( $\nu^s$   $598 \text{ cm}^{-1}$ ) よりも  $36BaF_2 \cdot 64ZrF_4$  ガラス ( $\nu^s$   $580 \text{ cm}^{-1}$ ) と良く対応している。) 従つて鉄イオンは  $BaF_2-ZrF_4$  系ガラスの基本的構造を損なうことなく、 $ZrF_6$  八面体から成るジグザグチェーン(2次元ポリマー)中で  $Ba^{2+}$  イオンと同様8個の  $F^-$  イオンと静電的に結合していることが推定される。

メスバウーンスペクトルの低温 ( $78-290 \text{ K}$ ) での測定の結果、 $220 \text{ K}$  付近に異性体シフトや四極分裂の変曲点があり、面積強度の温度に対するプロットも同様に大きく変化することが明らかになつた。この面積強度の温度変化から求めた分子間の力の定数のパラメータ  $\beta^2 M$  の値もモノマーと3次元ポリマーの中間の値 ( $78-220 \text{ K}$  で  $2 \times 10^6$ ,  $220-290 \text{ K}$  で  $2.0 \times 10^6$ ) を示すことから2次元のポリマー(ジグザグチェーン)の存在が結論され、 $220 \text{ K}$  付近で何らかの理由(例えば相転移)で振動様式が変化していることが推定される。

#### 引用文献

- 1) R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, J. Chem. Phys., 74, 5954 (1981).

(都立大理) ○長島喜一郎 片田元己 佐野博敏

1 我々の研究室ではこれまで、リチウムを含んだ錯体を熱中性子照射すると、 $\text{Li}(n, d)$  T 反応が起り、種々の化学変化が生ずることをスズや鉄をプローブとした X 線吸収法により明らかにした<sup>1,2)</sup>。たとえばトリス(オキサラト)鉄酸リチウム、 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  の場合では、照射前は図 1(a) に示すように、磁気緩和のある幅広いスペクトルをよび、熱中性子線照射 ( $5.0 \times 10^{14} \text{ n. s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 4 時間) すると、図 1(b) のような鉄二価高スピニに帰属されるダブルレットを主ピークとするスペクトルが得られる。 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{Li}$  を  $\text{NH}_4$  基で置換した  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  では、 $\text{Li}$  塩の場合のような変化はみられず、このことから、 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  で起った化学変化は  $\text{Li}(n, d)$  T 反応によるものと考えられる。本研究では、このような錯体とは異なり、固相としてガラスを造り、ガラス中における  $\text{Li}(n, d)$  T 反応の化学的効果を  $^{57}\text{Fe}$  X 線吸収法により検討した。

2  $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ) であらわされるリン酸塩ガラスは、試薬特級のリン酸二水素アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸カリウムおよび酸化鉄の必要量を精秤後よく混合し、アルミナルツボ中で  $1150^\circ\text{C}$ 、2 時間融解後ステンレスパンエへの急冷によって得た。また  $\text{B}_2\text{O}_3(100-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.0\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 60, 70, 80$ ) のホウ酸塩ガラスは、試薬特級のホウ酸、炭酸リチウムおよび酸化鉄の必要量を  $1080^\circ\text{C}$  で 2 時間融解後急冷することによって得た。いずれのガラスも透明で、示差熱分析および粉末 X 線回折によりガラスであることを確認した。熱中性子照射は、立教大学原子炉において、リン酸塩ガラスでは、熱中性子束密度  $5.0 \times 10^{14} \text{ n. s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  で 6 時間、ホウ酸塩ガラスでは、 $1.7 \times 10^{12} \text{ n. s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  で 4 時間行なった。X 線吸収法は  $^{57}\text{Co}$  (Rh) を用い、常法により行なった。

3 図 2 に  $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  の 80 K における X 線吸収法によるスペクトルを示す。上が照射前、下が照射後のものである。図からわかるように、照射前にみえていた鉄二価高スピニに帰属される大きなダブルレット(スペクトルの右側にダブルレットのピークがみえてくる)の強度が、照射後にきわめて弱くなった。このような照射による  $\text{Fe}^{2+}$  ピークの減少は、全ナトリウムリン酸塩ガラス、 $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  でも観測された。しかし、リン酸リチウムガラスでは図 3 に示すように、照射前後

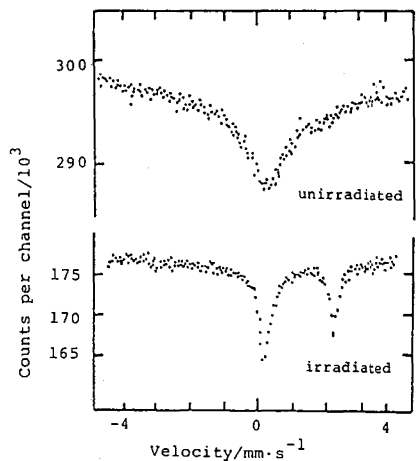


図 1. Mössbauer spectra at 80 K of  $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ .



で特に目立った変化は観測できなかった。  
 カリウムヤトリウムリン酸塩ガラスの  
 結果は、すでに西田らによって報告されて  
 いるリン酸カリウムガラスをγ線照射すると、  
 メスバウアースペクトル中の  $Fe^{2+}$  ピーク  
 の面積強度が減少するという結果と類似し  
 ている。<sup>3)</sup> 熱中性子とγ線では必ずしも酸化  
 化 ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ) に対する機構は同じでは  
 ないが単純に比較することはできないが、  
 熱中性子照射においても  $Fe^{2+}$  は  $Fe^{3+}$  に酸化  
 されると仮定すると、リン酸リチウムガラ  
 スにおいて、照射前後で  $Fe^{2+}$  ピークの強度  
 がほとんど変化しないことが説明できる。  
 すなわち、リン酸塩ガラス中の  $Fe^{2+}$  は熱中性子によ  
 り酸化されるが、リチウム塩の場合、 $Li(m,d)T$   
 の反応によって生じたα粒子やT粒子などによる  
 還元作用のため、その酸化作用が相殺され結果  
 として照射前後で  $Fe^{2+}$  のピーク強度は変化しない。  
 一方、 $Li(m,d)T$  反応で生じる電子が、 $Fe^{3+}$   
 の還元に行きとんと利用され、照射によってこ  
 の正孔位などの部分に捕捉されてしまうと考  
 えても、リン酸リチウムガラスにおいて照射  
 前後で  $Fe^{2+}$  のピーク強度がほとんど変化し  
 ないことを説明できる。

いおれにしても  $Fe^{2+}$  のピーク強度の  
 変化が小さいので、照射前後で変化量の  
 大きくなるような組成のリン酸リチウム  
 ガラスを見つけて、 $Li(m,d)T$  反応が  
 ガラス中でどのように寄与するか検討した。

ホウ酸ガラスでは、次のように変化が複雑  
 になる。これは、 $Li(m,d)T$  反応に  
 加えて  $^{10}B(m,d)^{10}Li$  反応の影響が加算  
 されるため解釈が容易ではないが、  
 現在解析中である。

文献

- 1) J. Atashi et al., Chem. Lett., 1982, 785; Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1076 (1984).
- 2) J. Atashi et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 58, 237 (1983).
- 3) T. Nishida et al., J. Non-Crystalline Solids, 83, 123 (1981).

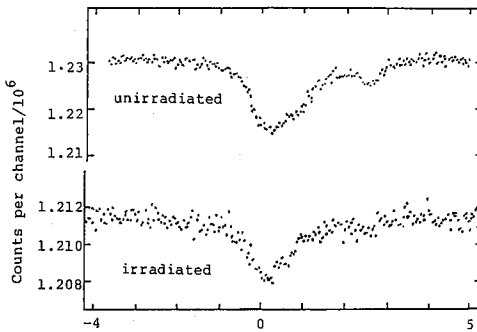


図 2. Mössbauer spectra at 80K of  $50P_2O_5 \cdot 50K_2O \cdot 5Fe_2O_3$

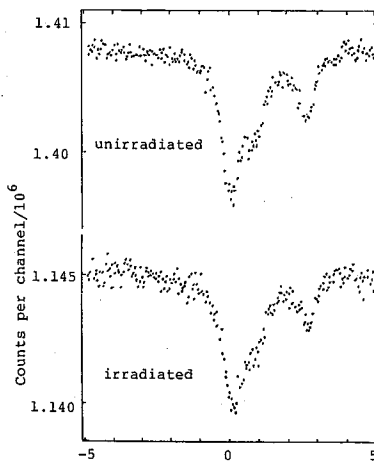


図 3. Mössbauer spectra at 80K of  $50P_2O_5 \cdot 50Li_2O \cdot 5Fe_2O_3$

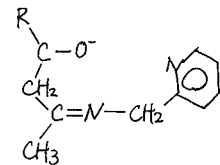
スピノクロスオーバー錯体  $(Fe_xCo_{1-x})(acpa)_2Bph_4$  のメ  
スバウアースペクトル  
(九大理) ○前田米蔵 北崎賢次 高島良正

(目的) 下記に示す  $Hacpa$ ,  $Hbzpa$  を配位子とした鉄錯体  $Fe(acpa)_2X$ ,  $Fe(bzpa)_2X$  ( $X = ClO_4, Bph_4, PF_6$ ) が 6A-2T のスピノクロスオーバー錯体であることは前回報告した。今回はこれら鉄錯体を反磁性のコバルト錯体で希釈し Fe-Fe 間の結合距離を長くして鉄原子間のスピノスピン相互作用を弱くしてスピノクロスオーバーの性質がどう変化するかを調べてみた。

(実験)  $Fe(acpa)_2Bph_4$ ,  $Fe(bzpa)_2PF_6$ ,  $Co(acpa)_2Bph_4$ ,  $Co(bzpa)_2PF_6$  はすでに報告されている方法に従って合成した。鉄錯体は  $^{57}Fe$  でドーピングした。それぞれ鉄錯体の粉末 X 線回折パターンはコバルト錯体の回折パターンと類似していることより、それぞれ同型の結晶を有すると考えられる。そこで、鉄錯体とコバルト錯体をジクロロメタン-メタノール ( $acpa$  系), あるいはアセトン ( $bzpa$  系) に溶かしたのち濃縮乾固して試料とした。粉末 X 線回折パターンはいづれも 1 種類の結晶が生成していることを示した。

(結果と考察)

$Fe(acpa)_2Bph_4$  は 6A-2T のスピノ遷移がメスバウアー効果の観測時間  $10^{-7}$  秒にくらべて速く起っている系である。図 2 に  $(Fe_{0.074}Co_{0.926})(acpa)_2Bph_4$  のメスバウアースペクトルの温度変化を示す。高温域でも低温域でも、1 対のダブルレットのみを示し、高スピノ、低スピノの各化学種に帰属されるようなピークは遷移温度領域に存在しない。このことから、スピノ遷移の速さは反磁性コバルト錯体で希釈しても影響を受けていない。このことはスピノ遷移が分子内機構によって起っていることを示唆する。コバルト錯体によって希釈されたことによる影響は低温域においてスペクトルの半値幅が広がったことに現われている(図 3)。低スピノ鉄(III)錯体の基底状態は 2T であり、コバルト錯体で希釈したことによりスピノスピン相互作用が弱くなったために低温域での半値幅が広がったものと考えられる。4.2 K でのスペクトルは低エネルギー側のピークは小さくなり、さらに低エネルギー側



R = CH<sub>3</sub> のとき Hacpa

R = Ph のとき Hbzpa

図 1. 配位子の略号

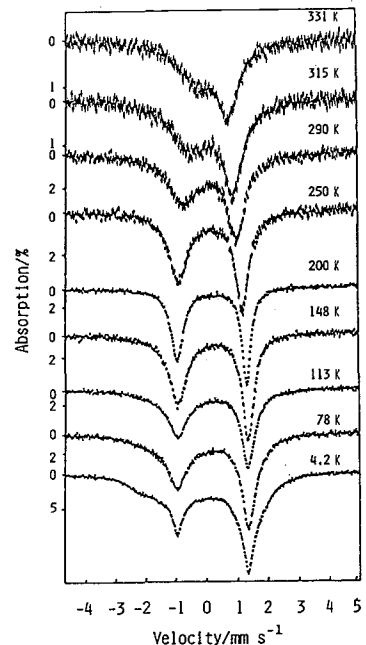


図 2.  $(Fe_{0.074}Co_{0.926})(acpa)_2Bph_4$  のメスバウアースペクトル

にシオルターを有するブロードな吸収を示している。このスペクトルより電場勾配の符号は負であると結論される。331Kでのスペクトルでも左側がブロードになっていることより $1/2z$ の符号は両基底状態において一致している。したがって、以前の $1/2z$ がスピンの遷移速度を求めたときの仮定は満足されていたと言える。

図4には $(Fe_{0.05}Co_{0.95})(bzpa)_2PF_6$ のメスバウアースペクトルの温度変化を示す。この場合は $Fe(bzpa)_2PF_6$ のスペクトルとほとんど類似している。陰イオンが $Bph_4$ のかわりに $PF_6$ になっているためFe-Fe間の原子間距離が $Hacpa$ 系るときほど離れず、低温でもスペクトルの半値幅が広がらないものと考えられる。42Kでのスペクトルはここに掲げてないがスペクトルは左右の吸収線ともブロードになり $1/2z$ の符号を決めるには至らなかった。

図5に $Fe(acpa)_2Bph_4$ の有効磁気モーメント $M_{eff}$ の温度変化を示す。○印は温度を下げながら測定した値を、●印は温度を上げながら測定した値をプロットしたものである。実験誤差の範囲内において磁気ヒステリシスは観測されなかった。メスバウアースペクトルから $^6A_{1g}$ の遷移が $10^{-7}$ 秒より速い速度で起っていることを考慮すると、磁気ヒステリシスがないことも当然と考えられる。

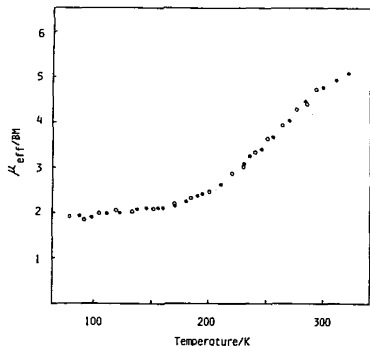


図5.  $Fe(acpa)_2Bph_4$  の有効磁気モーメントの温度変化

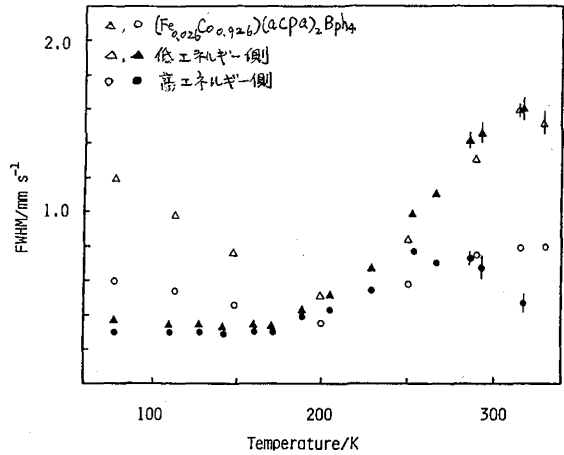


図3.  $Fe(acpa)_2Bph_4$  (▲, ●),  $(Fe_{0.074}Co_{0.926})(acpa)_2Bph_4$  のメスバウアースペクトルの半値幅の温度変化

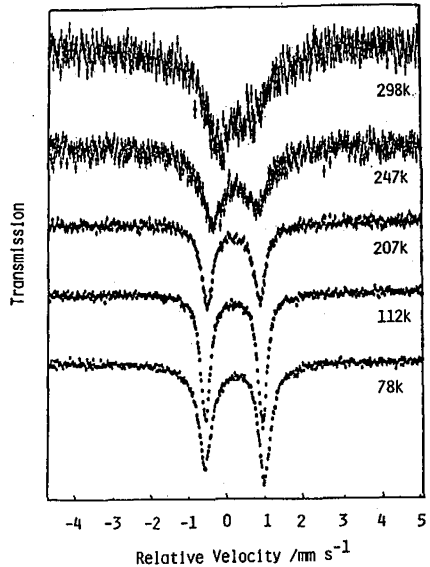


図4. Mössbauer spectra for  $[(Fe_{0.05}Co_{0.95})(bzpa)_2]PF_6$

ことを考慮すると、磁気ヒステリシスがないことも当然と考えられる。

マトリックス単離した化学種のメスbauer一分光法による研究  
 (第4報)マトリックス単離した鉄ペンタカルボニルの光化学  
 (東大理)○山田康洋 葉袋佳孝 富永 健

1. マトリックス単離した化学種の電子状態・構造・分散状態に関する情報は、不安定化学種の研究や低温における反応・合成の研究に重要な知見を与える。メスbauer一分光法はこれらの情報を得る有効な手段の一つであるが、マトリックス単離した化学種の測定は技術的に容易でないため、研究例は少ない。われわれは、低温における無機化合物の光化学反応の解明や、不安定化合物の合成を目的として、マトリックス単離した化学種のメスbauer測定装置を試作し、これまでにβ-ジケトン鉄錯体のマトリックス中での光化学反応や拡散・凝集による分散状態の変化について研究してきた。<sup>(5)</sup>最近、鉄ペンタカルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を低温マトリックス中に単離し、紫外光照射による光反応をメスbauer一分光法により研究したので、その結果を報告する。

2. 図1にメスbauerスペクトル測定系を示す。メスbauer測定にはアクリル樹脂製窓を用い、紫外光は石英ガラス製窓を通して試料面に照射する。使用直前に精製した市販の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を $0^\circ\text{C}$ に冷却して蒸気圧約7 Torrで、バルブにより流量を調節しながら導入した。これをマトリックスガス( $\text{N}_2$ )と混合後、閉サイクルHe極低温小型冷凍機により20Kに冷却したアルミニウム板上に捕集し、マトリックス単離試料を得た。光源には超高压水銀灯を用い、フィルターによって250~410 nmの光を選択し、照射した。透過法によりメスbauerスペクトルを測定し、ローレンツ関数の線型結合として解析した。

3.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のみを凝集させて得た20Kの固体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のメスbauerパラメーターは $\delta = -0.05 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta = 2.53 \text{ mm/s}$ である。この固体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ に光照射を行っても光反応生成物の吸収は、わずかしみみられない。これは、反応が固体表面のみで起こり、内部まで十分に光が透過しないためと考えられる。そこで、光照射を行ないながら試料を凝集させて、表面を逐次、光に曝すと多量の光反応生成物が得られた。(図2)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ から、安定なカルボニル化合物として知られる $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ( $\delta = 0.12 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta = 0.39 \text{ mm/s}$ )と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ( $\delta = 0.10 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta = 1.14 \text{ mm/s}$  (2原子),  $\delta = 0.09 \text{ mm/s}$  (1原子))が生成した。このようにマトリックスに単離しない場合には、20Kの低温であっても、不安定な化学種は捕捉できず、光反応は熱的に安定な化合物まで進んでしまう。

図3 aに $\text{N}_2$ マトリックス単離した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のスペクトル(20K)を示す。このパラメーターは20Kの固体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と同じである。光照射を行な

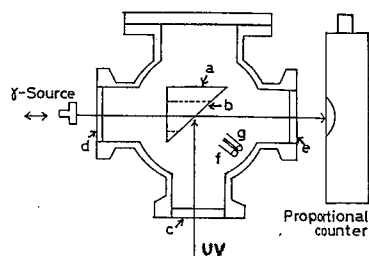


図1. メスbauerスペクトル測定系

- a. クライオスタット 冷却部
- b. アルミニウム板 (マトリックス生成面)
- c. 光照射用石英ガラス窓
- d, e. メスbauer測定用アクリル樹脂窓
- f.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  導入ノズル
- g. マトリックスガス( $\text{N}_2$ )導入ノズル

いながらマトリックス単離試料を生成すると図3 b~dに示すように $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ の他に3種の吸収A, B, Cが観測される(A:  $\delta=0.3 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta=0.8 \text{ mm/s}$ ; B:  $\delta=0.1 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta=3.8 \text{ mm/s}$ ; C:  $\delta=0.1 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta=1.8 \text{ mm/s}$ )。AとBは常に現われるが、Cはマトリックス生成の条件によって現われない場合がある。光量、マトリックスガス導入量、試料生成時間を一定とした場合、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の導入量に依存して光反応生成物の量は変化する。例えば、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度が低くなるとAの吸収は増大し、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ の吸収は減少する傾向にある。

図3cの試料を20Kに3日間保った後に再度測定してもスペクトルはほとんど変化しないが、30Kに1日間昇温した後で20Kにもどして測定すると、図3eのスペクトルが得られ、A, Bの吸収は消滅あるいは減少し、速度 $-1 \sim 1 \text{ mm/s}$ 付近に不明瞭な吸収が現われる。昇温によって拡散がおり、不安定な化学種A, BはCOとの再結合などの反応を経て、より安定な $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 化学種Cなどに移行すると考えられる。

化学種Aは、不安定であって $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が低濃度になるほど多量に生成することから、 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ と推定される。四極分裂が大きい化学種Bは、橋かけのCOを持たない $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ と考えられ、Pearsonらの報告したメスバウアーパラメーター( $\delta=0.12 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta=3.92 \text{ mm/s}$ )とも一致する。赤外分光法を用いたPoliakoffらの研究により、低温マトリックス中で $\text{Fe}(\text{CO})_4$ は $\text{N}_2$ と熱的に反応することが知られており、昇温によっても消滅しない化学種Cは $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{N}_2$ と推定される。

- 1) 山田・佐藤・富永, 第26回放射化学討論会(1982年10月新潟)
- 2) 山田・葉葉・富永, 日本化学会第47春季年会(1983年4月京都)
- 3) 山田・葉葉・富永, 第27回放射化学討論会(1983年10月名古屋)
- 4) 山田・葉葉・佐藤・富永, 第3回固体および固体表面の関与した光化学に関する討論会(1983年12月京都)
- 5) Y. Yamada, Y. Minai, H. Sato, T. Tomimaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., in press.
- 6) G. Pearson, et al., J. Phys. Chem., 1983, 87, 2329
- 7) Poliakoff et al., J. C. S. Dalton, 1974, 2276

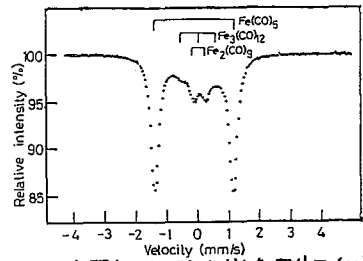


図2. 光照射しながら生成した固体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (20K)

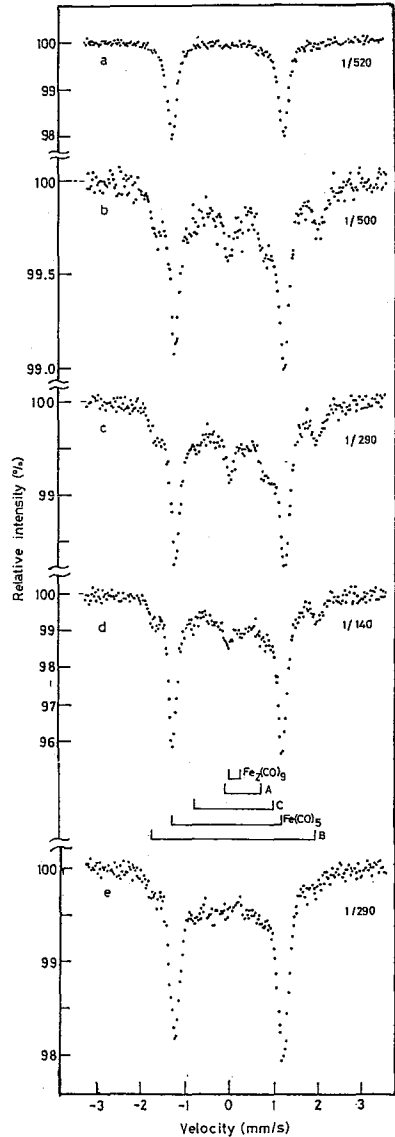


図3.  $\text{N}_2$ マトリックス単離した $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (20K) (右下の数字は $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ のモル比)  
 a) 光照射を行わない試料  
 b, c, d) 光照射しながらマトリックス生成した試料  
 e) c)の試料を30Kに1日間昇温後に測定した試料

(東工大総合理工) ○松尾基之・小林孝彰・一國雅巳

【序】 地球環境における種々の物質の挙動や変化のプロセスを理解するためには、元素の組成のみでなく、化学状態についての情報が必要であるが、組成に関する情報に比べて極めて乏しいのが現状である。メスバウアー分光法は、環境中に広く存在する鉄をプローブとして、種々の試料を非破壊で分析することができるため、この状態分析に対する一つの有力な手段となる。本研究では、代表的な環境試料である石炭灰及びフライアッシュの状態分析を行なうために、メスバウアースペクトルの測定を行なった。さらに、一部の試料については、粒子の磁性に着目し、簡単な磁石により、磁性粒子・非磁性粒子の分離を試み、それぞれについてメスバウアー測定を行なった。

【実験】 a. 試料 石炭灰は、新夕張炭及びサラジ炭をJIS規格M8812法により、815℃で焼成し、灰化したものをそれぞれ乳ばちで粉碎し、試料とした。フライアッシュは、種々の産地の石炭を燃料として用いている、国内数ヶ所の火力発電所において、電気集塵器により捕集されたものを試料とした(表1)。

b. 測定 メスバウアースペクトルは、ELSCINT AME30型及び島津MEG2型スペクトロメーターに、10 mCiの<sup>57</sup>Co/Rh線源を用いて、室温及び液体窒素温度で測定した。スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングを大型計算機(HITAC M180/M280H)によって行なった。

【結果及び考察】 図1に、新夕張炭及びサラジ炭灰化試料の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。サラジ炭灰化試料(b)は、1組のsextetより成り、鉄の化学状態は1種類であることがわかった。メスバウアーパラメーター( $\delta = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_0 = -0.23 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $H_i = 512 \text{ kOe}$ )及び液体窒素温度でのスペクトルの変化より、Hematite

表 1. フライアッシュ試料の特徴

試料番号	発電所	石炭の産地・種類	色	磁性
No. 10	広島	太平洋炭・常磐炭	白灰色	△
No. 22	松島	外国炭A	灰色	○
No. 23	松島	外国炭B	青灰色	○
No. 24	松島	外国炭C	茶灰色	◎
No. 25	磯子	国内炭	茶灰色	△

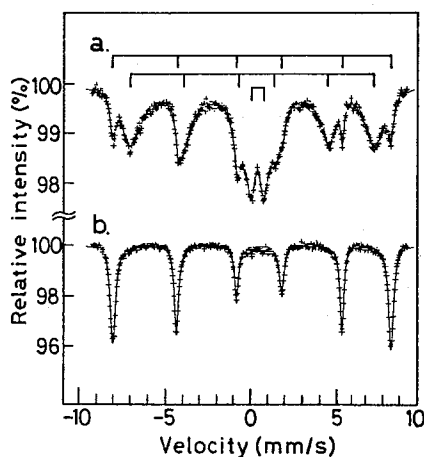


図1. 石炭灰のメスバウアースペクトル

a. 新夕張炭灰化試料

b. サラジ炭灰化試料

( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )であると同定された。新夕張炭灰化試料(a)は、この他に1組の sextet と常磁性3個の doublet が検出され、鉄の化学状態に3種類あることがわかった。Sextet のメスbauerパラメーターは、 $\delta = 0.29 \text{ mms}^{-1}$ 、 $\Delta E_Q = 0.01 \text{ mms}^{-1}$ 、 $H_i = 450 \text{ kOe}$ で、他の試料には見られない特異的な状態であった。新夕張炭、サラジ炭は、全く同じ条件で焼成しているが、石炭の種類が異なれば、石炭灰中の鉄の化学状態は同一にならないことが示された。

図2は、フライアッシュのメスbauerスペクトル(室温)を磁性成分の少ない順に示したものである。aでは、常磁性2個及び3個の鉄が検出され、これは、ケイ酸塩ガラスあるいはケイ酸塩鉱物中に分散されたものであると推定された。eでは、Hematiteの sextet、Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の sextet (2組)、常磁性2個及び3個の鉄が検出され、鉄の化学状態は5種類と判定された。

図3は、図2eに示したフライアッシュを磁気分離した後の、磁性成分(a)及び非磁性成分(b)のメスbauerスペクトル(室温)である。aではHematiteとMagnetiteが検出されたが、実際に磁石につくのはMagnetiteのみなので、HematiteはMagnetiteと同一の粒子を形成していることが推定された。走査電子顕微鏡により磁性成分を観察すると、 $1 \mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ の、鉄を主成分とする球状粒子が見られ、メスbauerスペクトル上に、超常磁性効果が現われないことと対応した。図3bでは、常磁性2個及び3個の鉄が主成分となり、簡単な磁石を用いた分離でも、磁性粒子の大部分がaに分取されていることがわかった(縦軸のスケールがaとbで異なることに注意)。

フライアッシュ中の鉄は、石炭中に含まれるPyrite ( $\text{FeS}_2$ )に由来すると考えられるが、極めて複雑な燃焼過程を反映して、種々の化学状態をとることが明らかとなった。

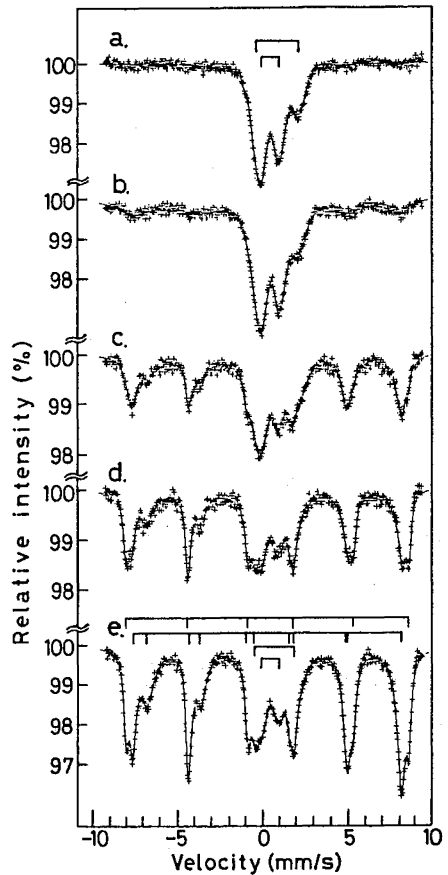


図2. フライアッシュのメスbauerスペクトル  
a. No10, b. No25, c. No22  
d. No23, e. No24

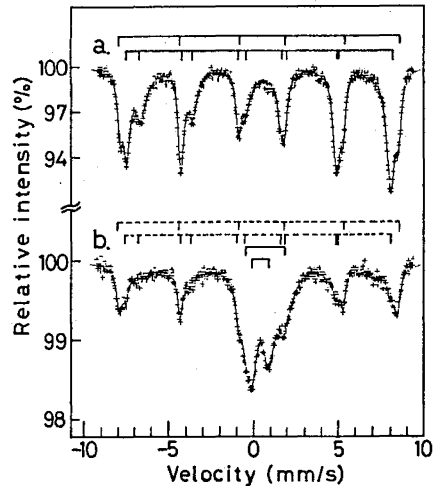


図3. 磁気分離後のフライアッシュNo24のメスbauerスペクトル  
a. 磁性成分, b. 非磁性成分

はじめに

シリカなどの塩基性酸化物上に担持された貴金属 (Rh など) 微粒子は種々の有機合成反応を触媒することが知られている。特に、一酸化炭素の水素化反応による  $C_2$  化合物などの合成にこれらの触媒が有効に働くことが知られ、 $C_1$  化学の見地から注目されている。この反応に対する触媒活性 (生成物の収率、生成速度、反応選択性) は Fe, Co, Ti などの卑金属を添加することにより、卑金属の種類、添加量に応じて大きく変化する性質がある。このような添加物効果のおこる要因についてはまだ不明な点が多く、その解明のためには、担体表面に担持された貴金属元素・卑金属元素の存在状態に関する知見が必要とされている。このため、種々の分光学的手法が触媒表面に適用され、表面に存在する化学種のキャラクタリゼーションが試みられている。

メスbauer分光法は適用しうる核種に制限はあるが、酸化状態などについての情報が容易に得られるところから、触媒表面の有効なキャラクタリゼーションの手法の一つである。最近、我々は鉄を添加したシリカ担持 Rh 触媒の活性・選択性が鉄添加量に伴って大きく変化することに着目し、鉄添加の作用機構・触媒表面構造の解明を目的として、 $^{57}Fe$  メスbauer分光法を用いて鉄の存在状態の鉄添加量に対する変化について検討を加えた<sup>1)</sup>。その後、この Rh-Fe 触媒の他に、鉄添加量の異なる Rh-Fe-Ti 触媒、Ru-Fe 触媒、Pd-Fe 触媒、Ir-Fe 触媒、Pt-Fe 触媒について、各触媒中の鉄の状態分析を試みたので、これを報告する。

実験

触媒試料は浸漬法により調製した。シリカゲル粉末 (AEROSIL-300) を各金属の塩のメタノール溶液中に浸漬し、各金属イオンをシリカゲル上に担持した。ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去した後、空气中でディスク ( $\phi 20mm, 350mg$ ) に加圧成型した。これを水素気流中で  $200^\circ C$  で 2 時間、更に  $400^\circ C$  で 6 時間還元し、触媒試料を得た。試料を水素雰囲気下に保持したまま、室温にて吸収法によりメスbauerスペクトルを測定した。一部の試料については、 $CO-H_2$  気流中で、 $200^\circ C$  で触媒として作用させた後、または、空気と室温にて接触させた後、スペクトルを測定し、その変化を追跡した。得られたスペクトルはローレンツ曲線の重なり合いとして、最小二乗法により解析し、メスbauerパラメーターを算出した。異性体シフトの基準、速度軸の校正には  $\alpha-Fe$  を用いた。

結果と考察

## (1) Rh-Fe 触媒および Rh-Fe-Ti 触媒

Rh-Fe 触媒では鉄は  $Fe^{3+}$  と  $Fe^0$  の状態で存在し、 $Fe^{3+}/Fe^0$  比は鉄添加量 ( $Fe/Rh$  比) に依存して大きく変化する。 $Fe^{3+}$  は還元前の鉄の状態が  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  いずれの場合についても同様に触媒中に存在しており、還元が不十分なために残存してい



るのではなく Rh と金属クラスタを作つて安定化していると思われる。触媒活性の鉄添加量依存性から、 $Fe^0$  はメタノールの生成反応に参与していると推定される。

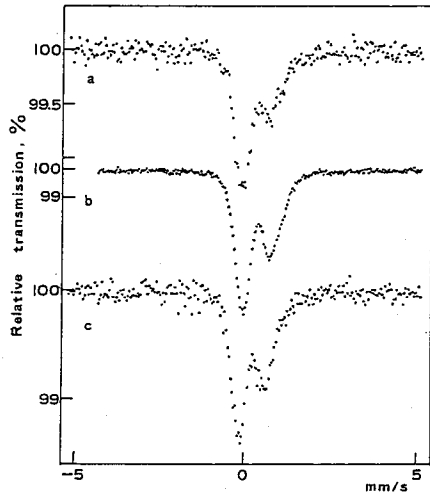


図1. Rh-Fe-Ti 触媒のメスバウアースペクトル  
Rh:Fe:Ti (原子数比) は  
a. 1:1:1, b. 1:0.5:1, c. 1:0.3:1

Rh-Fe 触媒に更に Ti を添加するとエタノールの生成が促進されることが知られている。Rh-Fe-Ti 触媒のメスバウアースペクトルを図1に示す。Rh-Fe 触媒と同様に  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^0$  による吸収がみとめられるが、 $Fe^{2+}/Fe^0$  比は同じ Rh/Fe 比の触媒に比べて大きくなっており、先の推定を支持する結果が得られた。

### (2) Pd-Fe 触媒

Pd-Fe 触媒のメスバウアースペクトルを図2に示す。Fe/Pd 比が 0.1 以下では鉄は Pd と金属クラスタないしは合金を形成して  $Fe^0$  の形で担体上に存在しているとみられる。Fe/Pd = 0.3 では線幅が広がり、鉄が複数の状態をとっていると推定される。Fe/Pd 比が 0.4 以上では磁気超微細構造が明瞭に現れ、また、ベースラインも大きく歪曲している。これは超常磁性緩和によると解釈され、鉄微粒子が析出しているものと思われる。Pd/Fe 比 0.3 付近で Fischer-Tropsch 合成反応などの選択性は大きく変わり、メスバウアースペクトルの変化と一致した傾向を示した。

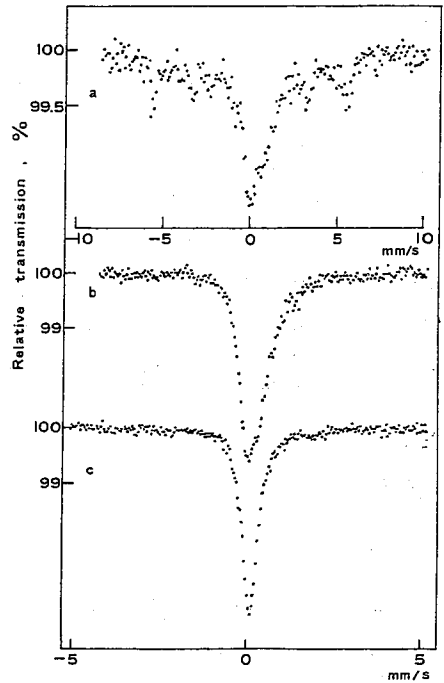


図2. Pd-Fe 触媒のメスバウアースペクトル  
Fe/Pd 比は  
a. 1, b. 0.3, c. 0.05

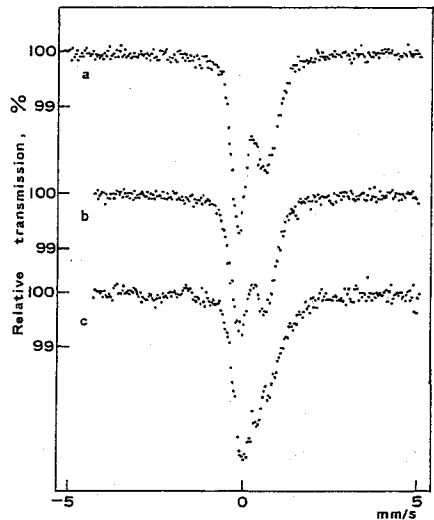


図3. Ru-Fe, Ir-Fe, Pt-Fe 触媒のメスバウアースペクトル  
a. Fe/Ru = 0.3, b. Fe/Ir = 0.3,  
c. Fe/Pt = 0.3

### (3) Ru-Fe, Ir-Fe, Pt-Fe 触媒

各触媒のスペクトルを図3に示す。スペクトルは添加金属の種類や添加量比に依存して明瞭に変化した。

1. Y. Minai, T. Fukushima, M. Ichikawa, and T. Tomiyaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., in press.

(都立大理) 〇片田元己 佐野博敏

1 層状粘土鉱物であるモンモリロナイトは、その層間に種々の陽イオンやアミン類などの極性の大きい化合物を吸着し、粘土層間化合物(粘土複合体)を形成することが知られている。我々はこれまでに、フェナントリンやヒペリジルの鉄(II)錯体やフェロセンおよびフェロセン誘導体をその層間に挿入し、化合物中の鉄の電子状態や磁子力学的挙動に関する知見を得た。<sup>1,2)</sup> 今回は、水溶液中で  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$  として存在するとされている  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  をナトリウムモンモリロナイトに挿入し、 $^{119}\text{Sn}$  の穆斯バウアースペクトルの測定を行い種々の知見が得られたので報告する。

2 スズ-粘土層間化合物は、ナトリウムモンモリロナイトを分散させた水溶液に、モル比でモンモリロナイト/ $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 \approx 2$  の割合に取る  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  の水溶液を加え、約1時間攪拌後メンブレンフィルター(0.2 $\mu$ )でろ過することによって得た。特に配向実験に用いた試料は、できただけ配向する方にゆとり時間をかけろ過した。穆斯バウアースペクトルの測定は、 $\text{Ca}^{117}\text{SnO}_3$  を線源として常法により行った。

3 得られたスペクトルの代表的な例を図1に示す。この図からわかるように、スペクトルには配向もしくはゴルダンスキー-カリヤギン効果を示すと思われる非対称性が観測された。非対称の程度は高温の方が大きくなっている。穆斯バウアーパラメーターは出発物質である

$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  のそれとは異なり、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{acac})_2$  や  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^+$  の値に近く、粘土中で  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  は  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$  として存在し、Snのまわりには  $\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{OH}$  基が配位した6配位構造をとっているものと推察できる。

次に穆斯バウアースペクトルのピーク強度の温度依存性を図2に示す。図からわかるように、ピーク強度比は温度の低いほど大きく、熱振動に対する異方向性が大きくなることがわかる。これはゴルダンスキー-カリヤギン効果と呼ばれ、1次元および2次元のポリマーにおいてよく観測されている。しかし、粘土は二次元の層状化合物で一般に配向しやすく、粉末試料でもその配向性が容易に取り除けたい。そこでそのことを確

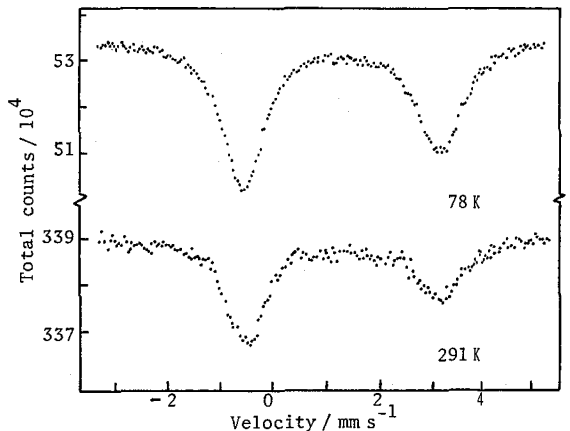


図1. 有機スズ-粘土層間化合物の穆斯バウアースペクトル

表1. ムスバウアーパラメーター

化合物	異性体比 mm/s	磁場分裂 mm/s
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	1.56	3.55
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ in clay	1.28	3.72
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{acac})_2$	1.13	4.00
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^{n+}$	1.37	3.90

\* Ref. from J. chem. Soc., A (1962), 1699

認するため、温度変化に用いた試料(●)とごまきだけ配向させた試料(○)について配向実験を行ない図3で示すような結果が得られた。温度変化で用いた試料でもピーク強度比に角度依存性が観測されたことより、図2のピーク強度比の温度依存性には、ゴルダンスキー・カリヤギン効果に加えて配向による強度比が存在しているものと結論できる。

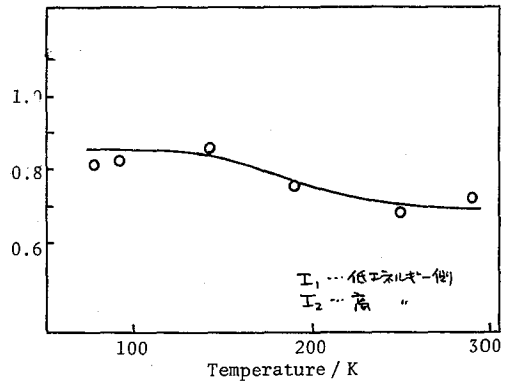


図2. ピーク強度比の温度依存性(78K).

次にゴルダンスキー・カリヤギン効果の原因を考えると、粘土層内で形成される(6配位化合物(モノマー)が層に対して垂直な方向と平行な方向で相互作用の程度が異なり、その結果振動に異方性を生じる場合と、層間において、OH基を介したポリマーが形成され、異方性を生じる場合の2通りが可能である。しかし図2の結果だけからだとはいえないので層間におけるゲストイオンの格子力学的性質を知るため、メスバウアースペクトルの温度依存性の実験を行った。その結果を図4に示す。メスバウアースペクトルの強度を支配する因子である無反跳分率は干ばい模型で近似でき、試料の厚さが薄い場合、干ばい温度、 $\theta$ と面積強度Aの関係は次式のようになる。

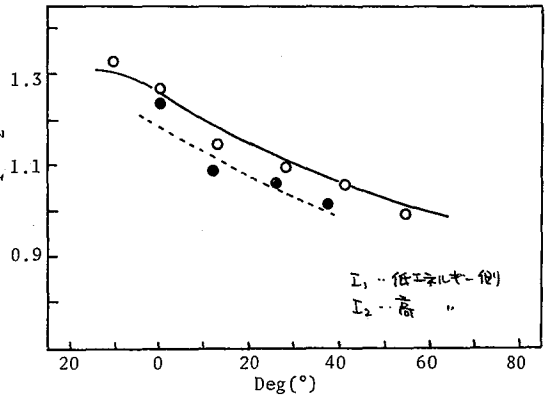


図3. ピーク強度比の角度依存性.

$$\frac{d \ln A}{dT} = - \frac{3E_0}{Mc^2 \theta^2}$$

上式においてMが分子量と見做すことができないため、未知数が2つに上って $\theta$ の値を求めることができず、そこで我々は、 $\ln A \propto (d/M)^{1/2}$ の関係から、 $\theta^2 M$ の値を分子量の力の定数 $d$ の1/2乗として導入した。図4の直線の傾きから上式を用いて $\theta^2 M$ の値を求めると $1.87 \times 10^6$ となり、この値は $(CH_3)_2SnCl_2$  ( $1.51 \times 10^6$ )、 $(CH_3)_2Sn(acac)_2$  ( $1.32 \times 10^6$ )に比較して大きく、 $(CH_3)_2SnO$  ( $1.84 \times 10^6$ )の値とほぼ同じであることから、 $(CH_3)_2Sn^{2+}$ イオンは粘土層間でポリマーに配向している可能性が大きい。

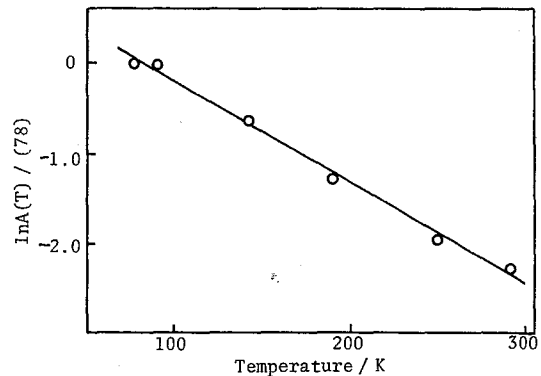


図4. メスバウアースペクトル強度の温度依存性.

- 1) 秋山, 片田, 佐野, 第33回錯塩化学討論会講演要旨集 3P B07 (1983).
- 2) 片田, 秋山, 佐野, 日本化学会第49春季年会講演予稿集I 3P28 (1984).

(広島大理) O市坡純雄 山口知晴

1 メスバウアー分光法により結晶格子中の異種原子の研究がこれ迄に多く行われていた。メスバウアー原子またはその放射性親核種をホストマトリックス中に導入し、吸収スペクトルまたは発光スペクトルを測定すると異種原子の位置、荷電状態、複合欠陥、周囲の局所的環境などに関して有用な知見が得られる。ハロゲン化アルカリやハロゲン化銀中の鉄やスズの実験が主として行われてきた。また、Fabricinyiらは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中にスズを導入して、不純物スズの濃度による $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のMorin転移の変化を観測している。<sup>1,2)</sup>一般にこれらの実験は微量のメスバウアー原子の濃縮同位体や放射性親核種を用いて行われる。しかし、非金属物質中の鉄やスズの溶解度は不明であり、また、化合物として導入しようとする不安定な固溶体を生じたり、局所的に微結晶を生じたりして結晶格子中への異種原子の導入は困難な場合が多い。本研究では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を試料として、その粉末結晶表面にスズを沈着せしめ、加熱溶解して拡散によって結晶格子中へ均一な導入を試み、メスバウアースペクトルによってその導入量や均一性を観測し、また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のMorin転移についても検討した。

2 スズの塩酸溶液を窒素気流中で蒸発乾固して得た無水塩化スズ(II) ( $8.4 \times 10^{-5}$  mol) を乾燥したエプーール (20 cm<sup>3</sup>) 中に溶かし、粉末の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  500 mg を加える。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は鉄粉 (特級, 片山化学) を濃硝酸に溶解し、蒸発乾固後 1000°C で 3 時間加熱して調製した。このものをメノウ製 vibrating mixer mill で粉砕し、-200 + 250 メッシュと -250 メッシュの 2 種類の試料につき実験を行った。溶液に超音波を当てて粉末を懸濁しながら還元剤 NaBH<sub>4</sub> を加えてスズを還元し粉末表面に沈着せしめた。反応終了後粉末をろ別し、脱泡水で充分に洗滌した後、アルコール、エーテルの順に洗滌した。試料は真空の石英アンブルに封入し、1000°C で 5 時間加熱後室温に急冷した。

メスバウアースペクトルは定加速型スペクトロメータを使用し、線源の<sup>57</sup>Coは室温で、試料は室温または液体窒素で冷却して測定した。パラメータは最小二乗法でスペクトルに computer-fit したローレンツ曲線から求めた。

3 Fig. 1 に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の粒子表面に沈着したスズと加熱処理した試料のメスバウアースペクトルを示す。沈着したスズの異性体シフトは 2.60 mm/s<sup>2</sup> で  $\beta\text{-S}_m$  の値と一致した。1000°C で 5 時間加熱後急冷した試料のスペクトルは室温と 93 K とで共に Fe<sup>3+</sup> の supertransferred hyperfine magnetic field によって充分に分解された磁気分裂の 6 本の吸収線が観測された。異性体シフトは 0.02 ~ 0.06 mm/s<sup>2</sup> で  $S_m^{4+}$  の値であり、磁場の強さは室温で 123 kOe, 93 K で 131 kOe であった。

純粋の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は Morin 転移温度 ( $T_M = 263\text{K}$ ) 以上では弱い強磁性を示し、以下の温度では反強磁性である。この Morin 転移温度は不純物に非常に敏感であることが Morin によって発見され、Ti<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup> などの不純物混入による

磁気構造の変化の研究が種々の方法を用いて行なわれている。不純物としてスズを混入した場合にスズのメスバウアースペクトルを測定すると  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶格子中に導入されたスズの量、スズ原子の占める位置、荷電状態、局所的環境などと共に磁気転移についても詳しい知見が得られて好都合である。磁気分裂のスペクトルから磁気転移に関する情報は次のようにして得られる。核スピン  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$  転移では磁気相互作用に対して四極子相互作用が非常に弱い場合には磁気分裂の各吸収線は  $|E|$  だけシフトする。

$$|E| = \frac{e^2qQ}{4} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) = \frac{\Delta_{12} - \Delta_{56}}{4}$$

ここで、 $\theta$  は磁軸と電場勾配の主軸とのなす角度、 $\Delta_{12}$  と  $\Delta_{56}$  とはそれぞれ  $\nu_1$  と  $\nu_2$  および  $\nu_5$  と  $\nu_6$  吸収線の間隔である。この式に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  中のスズの  $e^2qQ = 0.6 \text{ mm s}^{-1}$  の値を用いて  $\theta$  を求めると

$\theta_{293} = 64^\circ$ ,  $\theta_{93} = 63^\circ$  と室温と低温ではほぼ同じ値が得られた。Fabricichnyi は 88% 濃縮の  $^{119}\text{Sn}$  を 0.43 mol% の濃度に変化として水酸化鉄(III)と共沈し、 $900^\circ\text{C}$  に加熱して導入した試料のスズのメスバウアースペクトルから  $T > T_M$  では  $\theta = 25^\circ$ ,  $T < T_M$  では  $\theta = 63^\circ$ , また、 $T_M$  はスズ不純物濃度と共に低下すると報告している。<sup>2)</sup> 本研究の場合、導入したスズの濃度は 2.7 mol% であり、室温と 93 K における  $\theta$  の値は変化なく、Fabricichnyi の  $T < T_M$  の値と一致する。したがって 2.7 mol% のスズを含む  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は室温で既に反強磁性の物質に変化したものと思われ。このことは鉄のメスバウアースペクトル測定によっても検討の予定である。なお、本実験の結果既存の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末結晶中に 2.7 mol% のスズが均一に導入されたことがわかった。

#### 文献

- 1) P.B. Fabricichnyi, A.M. Babeshkin, A.N. Nesmeyanov, and V.N. Amichak, *Sov. Phys. Solid State*, **12**, 1614 (1971).
- 2) E.V. Lamykin, P.B. Fabricichnyi, A.M. Babeshkin, and A.N. Nesmeyanov, *Sov. Phys. Solid State*, **15**, 601 (1973).

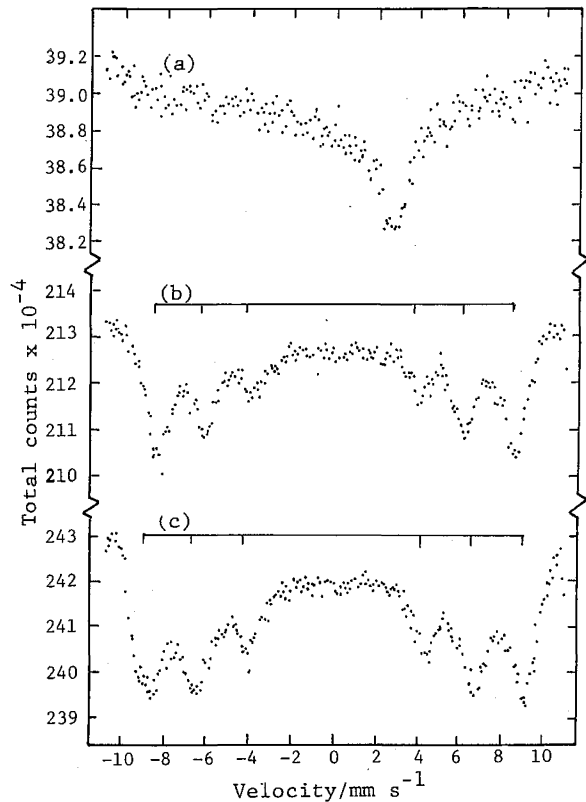


図1.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末表面に沈着したスズおよび  $1000^\circ\text{C}$  で加熱処理した試料のメスバウアースペクトル。(a) 沈着したスズ, 室温; (b) 加熱後, 室温; (c) 加熱後, 93 K.

## メスバウアー分光法によるゲルマン酸塩ガラスの構造研究

(九大理・都立大理) ○西田哲明・片田元己・高島良正

昨年の放射化学討論会ではスズを含む一連のゲルマン酸カリウムガラスの構造に関するメスバウアー分光法の測定結果についての報告を行った。<sup>1)</sup> すなわちゲルマン酸塩ガラスの構造は組成により大きく変動し、ガラス中の  $K_2O$  濃度が 16 モル%以下の領域では  $K_2O$  を導入することにより  $GeO_4 \rightarrow GeO_6$  の構造変化を信じ、16 モル%以上の  $K_2O$  を含むガラスでは  $GeO_6$  の生成に代って  $GeO_4$  中に非架橋酸素 ( $-O$ ) が生成されることを明らかにした。本研究ではこれらのゲルマン酸塩ガラスの低温におけるメスバウアー分光法の測定により、ガラス中の分子間の力の定数に関するパラメータ ( $\theta^2 M$ ) を求め、更に原子炉照射ならびに  $^{60}Co$ - $\gamma$ 線照射を行ない興味有る幾つかの知見を得ることができた。

## 〔実験〕

$x K_2O \cdot (100-x) GeO_2 \cdot 2 SnO_2$  の一般式で示されるゲルマン酸塩ガラス ( $x=10, 15, 20, 25, 30$ ) の調製は試薬特級の  $K_2CO_3, GeO_2$ , ならびに  $SnO_2$  の必要量を精秤し、良く混合後シリコニット電気炉中  $1200^\circ C$ , 2時間の熔融と溶融物の冷水による急冷により行なった。メスバウアー分光法の基準には  $BaSnO_3$  を用い、スペクトルの速度校正には金属鉄を用いた。原子炉照射は立教大学原子炉 ( $5 \times 10^{17} n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 炉内と線は  $1 \times 10^6 R \text{ hr}^{-1}$  程度) で6時間照射を、又  $^{60}Co$ - $\gamma$ 線照射は九州大学工学部の  $^{60}Co$ - $\gamma$ 線照射施設 ( $6 \times 10^5 R \text{ hr}^{-1}$ ) で167時間照射をいずれも室温付近で行なった。

## 〔結果と考察〕

低温 ( $70-290 K$ ) におけるメスバウアー分光法は室温のスペクトル同様、見かけ上はシングルピークで、異性体シフトの値が2次ドップラー効果の減少の為に若干大きくなっている点を除けば室温でのスペクトルと大差ない。ところでメスバウアー分光法の無反跳分率  $f$  の温度変化は Debye 近似により分子間の力の定数のパラメータ  $\theta^2 M$  と次の様な関係にあることが知られている。<sup>2)</sup>

$$\theta^2 M = \frac{3E^2}{kc^2} \left( \frac{-d \ln f}{dT} \right)^{-1}$$

ここで  $\theta$  は Debye 温度,  $M$  は質量,  $E$  はメスバウアー線の遷移エネルギー (スズの場合は  $23.9 \text{ keV}$ ),  $k$  は Boltzmann 定数,  $c$  は光速,  $T$  は温度である。試料が非常に薄い時は  $d \ln f / dT$  は  $d \ln A / dT$  で近似できるので ( $A$  は面積強度)、各測定温度における面積強度を温度に対してプロットし (図1)。直線の傾きから各試料の  $\theta^2 M$  の値を求めた (図2)。その結果  $K_2O$  濃度が 16 モル%以下の領域では、ガラス内の分子間力 ( $GeO_4$  ユニットや  $GeO_6$  ユニット間の結合の強さ) は  $K_2O$  濃度と共に増大し、16 モル%以上の  $K_2O$  を含む濃度領域では  $K_2O$  濃度の増加と共に分子間力は減少することを知った。この変化はガラス転移点の組成変化 (図3) と良い一致を示しており、ゲルマン酸塩ガラスではアルカリ酸化物の濃度が 16 モル%付近までは  $GeO_4 \rightarrow GeO_6$  の構造変化が起こり、それ以上の濃度領域では  $GeO_6$  の生成に代って  $GeO_4$

中に非架橋酸素が生成されるとする前回の結果<sup>1)</sup>と支持するものである。

これらのガラスの原子炉照射と<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線照射の結果、ガラス転移点は図3に示す様に20-120°C減少し16~17モル%付近に観測されていた極大点が消滅し、K<sub>2</sub>O濃度とは関係なく一定の値を示すことわかった。またメスバウースペクトルの四極分裂や半値幅についても、照射前に観測されていた16~17モル%付近での顕著な変化が照射により消滅し、これらのパラメータもガラスの組成に関係なく一定になることわかった。これらの結果からゲルマン酸塩ガラスは他の酸化物ガラス(例えばボウ酸塩ガラスやケイ酸塩ガラス)よりも熱中性子や $\gamma$ 線に対して鋭敏であり、照射によりガラス内の多くのGe-O結合が切断されポリマー(3次元網目構造)からモノマー(あるいはオリゴマー)へ構造が変化してゆくことが推定される。

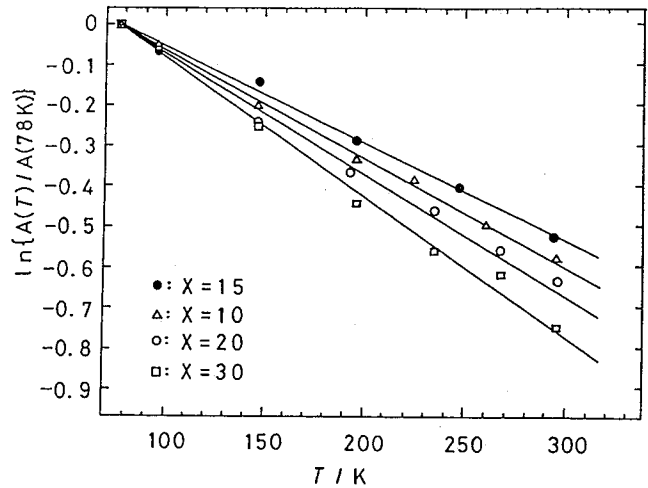


図1. メスバウースペクトルの面積強度の温度変化

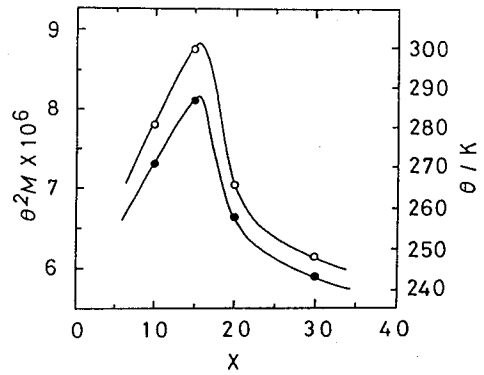


図2. 分子間の力の定数のパラメータ ( $\theta^2M$ )の組成変化 (○)

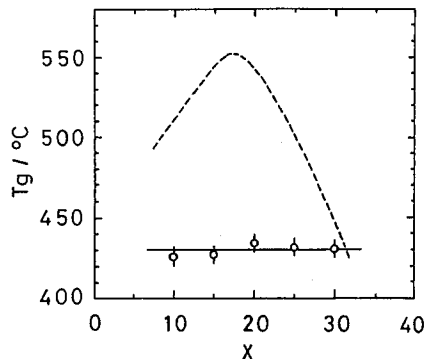


図3. ガラス転移点 ( $T_g$ )の組成変化;  $\gamma$ 線照射前(---),  $\gamma$ 線照射後(—○—)

### 引用文献

- 1) 西田哲明・高島良正・片田元己, 第27回放射化学討論会講演予稿集2C01, p.170 (1983).  
T. Nishida, M. Katada, and Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.
- 2) S. Matsubara, M. Katada, K. Sato, I. Motoyama, and H. Sano, J. Phys. (Paris), Colloq. C2, 40, 363 (1979).

(広島大理) ○平賀一弘 市坂純雄

1 メスbauer効果によってハロゲン化アルカリやハロゲン化銀中の微量の鉄やスズについて研究が行われている。 Meiselら<sup>1)</sup>はAgCl多結晶に濃縮<sup>119</sup>Snを0.05%以下の濃度で導入してそのメスbauerスペクトルを測定し、1本のシングレットの吸収線から、Snは $\text{Sn}^{4+}$ として陽イオン空孔と複合欠陥を形成して格子間に存在するモデルを提案した。 また、Efimovら<sup>2)</sup>はAgClおよびAgIに濃縮<sup>119</sup>Snを $5 \times 10^{18} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下の濃度に導入し、それらのメスbauerスペクトルからMeiselらと同じSnの状態を考えたが、また、 $\text{Sn}^{4+}$ が $\text{Ag}^+$  site において3つの陽イオン空孔と複合欠陥を形成した状態についても考察した。 一方、Lagunovら<sup>3)</sup>はAgClに種々の方法で濃縮<sup>119</sup>Snを0.15 wt.%の濃度に導入してメスbauerスペクトルを測定し、Meiselらが報告している $\text{Sn}^{4+}$ 状態のスペクトルはAgCl中の $\text{SnO}_2$ 粒子によるものと論じ、また、無酸素状態で<sup>119</sup>SnとAgClとの熔融物は $\text{Sn}^{2+}$ 状態のスペクトルを生ずることを報告している。 ハロゲン化銀中のSnの存在状態については十分的一致が得られていない。

本研究においては、粉末ハロゲン化銀に2.5 mol%のスズを導入してそのメスbauerスペクトルを測定し、ハロゲン化銀中のスズの状態を考察した。

2 スズの塩酸溶液を窒素気流中で蒸発乾固して得た無水塩化スズ(II) ( $8.4 \times 10^{-5} \text{ mol}$ )を乾燥したエタール ( $20 \text{ cm}^3$ )に溶解し、粉末ハロゲン化銀を $3.3 \times 10^3 \text{ mol}$ 加える。 粉末試料はハロゲン化銀(特級・片山化学)をモノウ製 vibrating mixer millで粉砕し、 $-150 + 200 \mu\text{m}$ 程度のもの、および硝酸銀(特級・片山化学)とハロゲン化アルカリとの溶液の反応で得た沈殿の粒子を成長させて、水洗し乾燥したものを用いた。 溶液を30°Cに冷却し、超音波を当てて粉末を懸濁し、還元剤 $\text{NaBH}_4$ を加えてスズを還元し、粉末表面に沈着せしめた。 反応終了後、粉末を窒素気流中で濾別し、脱泡水でよく洗い、順次、乾燥したエタール、エーテルで洗滌した。 この試料を硬質ガラスのアンブルに入れ、十分排気して封じ、300°Cに10時間加熱後、室温に急冷した。

メスbauerスペクトルは定加速度型スペクトロメータを使用し、線源の $\text{CaSnO}_3$ は室温に、試料は室温又は液体窒素で冷却して測定した。 パラメータは最小二乗法で computer-fit したローレンツ曲線から求めた。

3 図1にAgBr, 図2にAgIの粒子表面に沈着したスズおよび加熱処理後のメスbauerスペクトルを示す。 加熱処理前の試料では、沈着したスズの異性体シフトはAgIの場合は $2.20 \text{ mm s}^{-1}$ で $\alpha\text{-Sn}$ の値 $2.03 \text{ mm s}^{-1}$ に近い。 また、AgBrでは $2.34 \text{ mm s}^{-1}$ , AgClでは $2.51 \text{ mm s}^{-1}$ と、 $\beta\text{-Sn}$ に近い値が得られた。 これまでに同様にして得られたスズオルガノソルの異性体シフトは $\beta\text{-Sn}$ に一致した<sup>4)</sup>が、AgI



の場合に表面に沈着したスズが以相を示すのは、AgI粒子の表面の構造の影響を受けて、還元反応で析出するスズがエピタキシャル成長をしたためと思われる。

熱処理後の試料では、スペクトルは図1、図2に示すように、いずれの場合にもスズの吸収線のピーク位置は $\text{Sn}^{4+}$ に相当する位置であり、更に、小さな四重分裂が観測された。本研究において導入されたスズの濃度は2.5 mol%で、これまでに報告されている実験のスズの濃度と比較すると遙かに高い濃度であり、加熱処理は十分に排気したアンブル中に試料を封入して行っているので、Lagunovらによって報告されたような $\text{SnO}_2$ も生成する可能性は考えられず、スズは $\text{Sn}^{4+}$ としてハロゲン化銀の格子間に位置し、金屈イオンの空孔と複合欠陥を形成しているものと考えられる。このことは、異性体シフトが0と一致しないこと、および四重分裂を示すことにより確認され、 $^{57}\text{Fe}$ を用いて行われた同様の実験結果を参照すると、不純物 $\text{Sn}^{4+}$ の周囲のイオンおよび空孔の分布が立方対称でないことは妥当なものと考えられる。

#### 文献

- 1) W. Meisel, K. Hennig, and H. Schnorr, *phys. stat. sol.*, **34**, 577 (1969).
- 2) A. A. Efimov, S. I. Bondarevskii, P. P. Leregin, and V. T. Shipatov, *Sov. Phys. Solid State*, **12**, 743 (1970).
- 3) V. A. Lagunov and V. I. Polezenko, *Sov. Phys. Solid State*, **15**, 1210 (1973).
- 4) S. Ichiba, H. Ono, S. Kawasaki, S. Nakagawa, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2837 (1983).

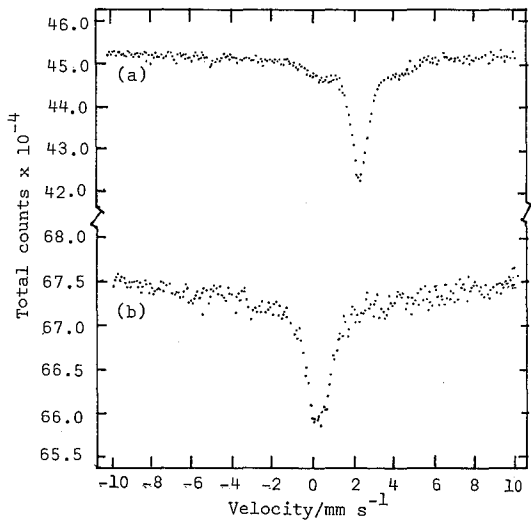


図1. AgBr:Snのメスbauer-スペクトル (93K).  
(a) 加熱処理前; (b) 加熱処理後.

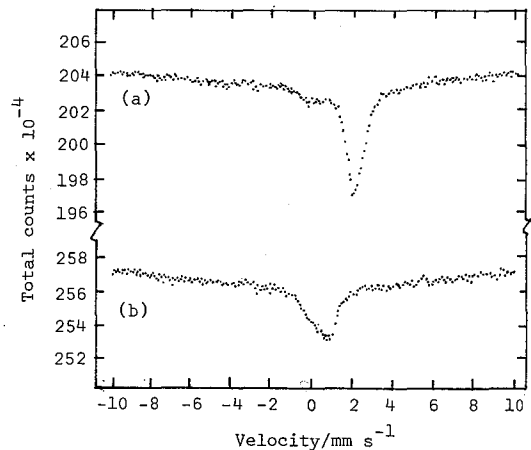


図2. AgI:Snのメスbauer-スペクトル (93K).  
(a) 加熱処理前; (b) 加熱処理後.

