

講演発表

第2日 10月14日(水)

第2日 10月14日(水)

核 反 応 2A01~2A03

放 射 化 分 析 2A04~2A14

ト リ チ ウ ム 2B01~2B11

溶 液 化 学 2B12~2B14

メスバウアー効果 2C01~2C14

(新潟大・理) ○工藤 久昭、堀越 裕三、谷川勝至、橋本 哲夫
(東北大サイクロ) 藤岡 学、篠塚 勉、田口 和博

〔序〕 低エネルギー荷電粒子 (-50 MeV) による核分裂においては、電荷分布はガウス型分布をしており、その中心電荷 (Z_p) は液滴模型で比較的良好に説明されている。一方、分布の幅 (σ) は核分裂する原子核および励起エネルギーには依存しないとされてきた。しかしながらこれは限られた質量領域についてのものがほとんどであり、全質量領域にわたっての詳細なデータは極めて乏しいのが現状である。これまで、電荷分布は主として (1)放射化学的に分離した後に測定するか、または (2)通常の質量分離装置を用いての測定によるものであった。これらの方法では、一般に分離に要する時間が長い短半減期の核種の測定は困難である。また (2)の方法においては元素の種類によってイオン化効率が異なり、特に高融点の元素に関してはそのイオン化が困難であるという欠点があった。一方、最近注目されているイオンガイド型同位体分離装置 (IGISOL) は通常の質量分離装置のようなイオン源をもっていないので、元素の種類による効率変化は少ないといわれている。本研究では、この同位体分離装置を用いて短半減期の核分裂生成物の測定を行なうことにし、核分裂片の電荷分布測定の可能性を検討した。

実験としては比較的データの揃っている $^{238}\text{U} + p$ の系を選んだ。

〔実験〕 実験は東北大学サイクロトロン、およびIGISOLにて行なった。東北大IGISOLの中心部分を Fig.1 に示す。質量分離の際のスキーマと標的室の間の電圧は -500V 、引き出し電圧は 45kV に行なった。質量校正には $^{16}\text{O}^+$ 、 $^{32}\text{O}_2^+$ および $A=88$ 、 141 を用いた。東北大IGISOLの詳細については参考文献1) に述べられている。標的核は $20 \text{ mg/cm}^2 \text{ nat U}$ を2枚 Fig.1(b) に示すように取り付けてある。照射および測定は、ビーム強度約 $2 \mu\text{A}$ で各質量数当たり約1時間行なった。核種の同定、定量は γ 線測定による。バックグラウンド軽減のため $\beta-\gamma$ 同時計測も併用した。

〔結果と考察〕 今回測定された核種の半減期は $1.5 \text{ s} (^{88}\text{Se}) - 76.3 \text{ h} (^{132}\text{Te})$ の範囲であった。質量分離能 ($M/\Delta M$) 約50に行なったが、このときの輸送効率は希土類元素で全生成量の約 10^{-5} であった。

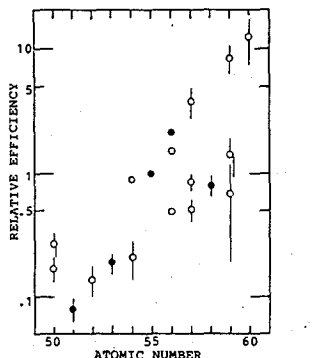
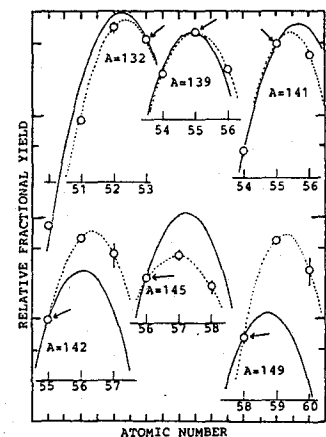
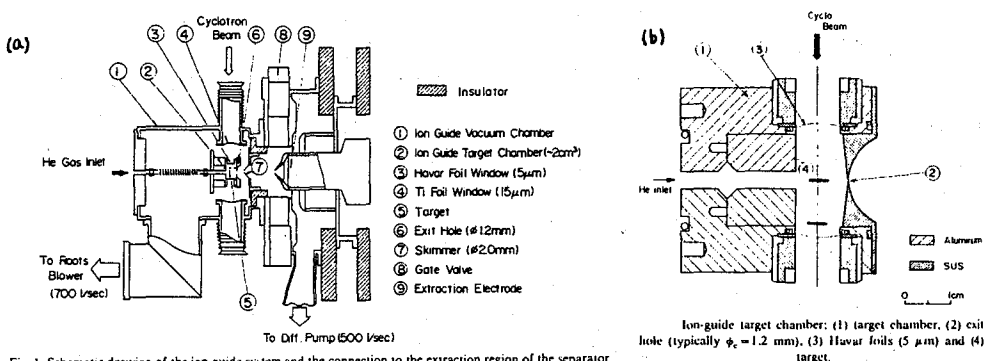
Fig.2 に得られた電荷分布の一部を示す。図中の点線は輸送効率が元素によって変わらないものとしたときのガウス曲線である。図より明らかなように質量数によって巾がかなり異なっていることがわかる。これは一般に言われている巾は質量数によって差がみられないということと矛盾する。そこで輸送効率が元素間でかなり異なるものとして、その輸送効率を見積もることとする。ガウス分布の巾 ($2\sigma^2=0.97$) および Z_p は参考文献2)、

くどう ひさあき、ほりこし ゆうぞう、たにかわ まさし、はしもとてつを、
ふじおか まなぶ、しのずか つとむ、たぐち かずひろ

3) より内挿によって求めた値を用い、複数の質量数に渡って測定された元素 (Sb、I、Cs、Ba、Ce等、Fig.2 の矢印で示した核種) を規格化の点としてガウス曲線を描いたのが Fig.2 の曲線である。得られた相対的輸送効率をFig.3 に示す。同じ元素でも効率がかなり異なっている。また希土類元素間でも効率が異なっている。これらの矛盾は主としてZpの見積り誤りの違いから生じるものと思われるが詳細については 18 MeV p + U の系も合わせて検討中である。

[参考文献]

- 1) M. Yoshii et al., Nucl. Instr. and Methods, **B26**, 410-418(1987).
- 2) H. Umezawa, S. Baba and H. Baba, Nucl. Phys. **A160**, 65-98(1971).
- 3) H. Umezawa, J. inorg. nucl. Chem. **33**, 2731-2743(1971).



STUDY ON CHARGE DISPERSION OF FISSION PRODUCTS BY USE OF IGISOL(1)

Faculty of Science, Niigata University, Hisaaki KUDO,
 Yuzo HORIKOSHI, Masashi TANIGAWA and Tetsuo HASHIMOTO
 Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center,
 Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA and Kazuhiro TAGUCHI

(新潟大・理) ○堀越裕三、工藤久昭、谷川勝至、橋本哲夫
 (東北大サイクロ) 藤岡学、篠塚勉、田口和博

【はじめに】 核分裂生成物の多くは短寿命であり、通常のISOLや放射化学的手法を用いた電荷分布の測定では、次々β壊変を繰り返し得られる長寿命核種の測定に限られるため、詳細な議論を行うには困難である。

今回は、短寿命核種まで測定でき、最近注目されているIGISOLを用い核分裂生成物の電荷分布を測定し、分布の中及びピーク中心を決定するパラメータについて検討を行った。実験は前の講演(2A01参照)に述べてあるが、現在までに E=13,18,24MeV, A=88,91,131,132,138,139,141,142,145,146,148,149 で収率が求められている。

Table.1核分裂片の生成収率

Nuclide	* ()内はパーセント誤差		
	24MeV	18MeV	13MeV
88Se	13.7(7.13)	12.7(4.98)	
88Br	36.1(3.24)	28.4(2.90)	
88Kr	33.1(19.3)	12.9(34.5)	
88Rb	19.7(12.3)	10.8(24.4)	
91Kr	5.30(9.05)	4.05(8.32)	
91Rb	179.(0.75)	146.(0.75)	
91Sr	123.(26.8)	141.(17.7)	
131Sn	5.95(3.31)	1.68(9.51)	
131Sb	45.5(5.46)	13.9(10.7)	
131Te	11.6(238.)		
132Sn	3.08(6.66)	2.57(11.2)	2.70(9.70)
132Sb	32.6(5.89)	52.3(2.84)	28.5(8.07)
132Te	261.(14.1)	276.(21.8)	115.(18.7)
132I	201.(4.95)	148.(8.16)	41.5(14.1)
138I	10.2(5.14)		
138Xe	96.4(2.71)		
138Cs	471.(12.3)		
139Xe	54.9(0.83)		
139Cs	140.(5.49)		
139Ba	61.9(8.81)		
141Xe	11.5(10.6)	15.7(9.20)	16.9(15.3)
141Cs	138.(2.27)	132.(2.63)	33.9(16.7)
141Ba	94.1(3.19)	55.5(5.82)	4.22(101.)
142Cs	2.91(6.80)	1.13(17.1)	4.53(8.73)
142Ba	18.9(3.99)	9.21(10.2)	18.7(7.02)
142La	11.1(26.9)	2.34(71.6)	6.31(61.9)
145Ba	9.73(5.72)		
145La	16.3(12.3)		
145Ce	8.00(17.4)		
146La	4.93(3.16)		
146Ce	8.91(5.58)		
146Pr	1.13(69.0)		
148Ce	0.96(15.6)		
148Pr	1.21(23.6)		
149Ce	1.41(13.8)	1.01(27.1)	1.22(14.7)
149Pr	22.6(2.98)	6.73(9.97)	7.92(11.3)
149Nd	6.48(30.8)	0.84(474.)	2.95(99.6)

【結果・考察】 Table.1は実験により得られた各種の収率であり、親娘関係の明らかなものは親からの壊変を補正してある。Targetウランの個数 N_0 、IGISOLの測定全体の効率 Y_i は補正せず $N_0 \sigma_n Y_n$ の形で表示した。得られた結果をTable.1に示す。IGISOLでの測定では、元素の違いによる効率 Y_i の違いが考えられるため同じ元素どうしの $N_0 \sigma_n Y_n$ の比をとり元素間の効率の差を除去した形で各パラメータの変化量を得る方法を用いた。

これまで核分裂片の電荷分布の中はエネルギーや分裂片の質量数により変化すると報告はなく、その変化について詳細な検討も加えられていない。電荷分布にガウス分布を仮定すると、エネルギー i, j で測定された核種 $n, m, k(m=n+1, k=n+2)$ に対して

$$1/C_i - 1/C_j = 1/2 \{ \ln(P_i^m/P_j^m) / (P_i^m/P_j^m) - \ln(P_i^m/P_j^m) / (P_k^k/P_j^k) \} \dots (1)$$

となり分布の中の逆数の差を求めることができる。この差を質量数に対してプロットしたものがFig.1である。個々の質量数に対して分布の中を見ると多少の差は見いだされたものの、多くは0付近に分布しており誤差を考慮すると分布の中がエネルギーと共に変化しているとは断言できない。また異なった質量数に対して(1)式を用いることにより質量数による中の差異を検討した。結果をTable.2に示す。 $1/C_{131} - 1/C_{132}$ の

ほりこし ゆうぞう、くどう ひさあき、たにがわ まさし、はしもと てつを
 ふじおか まなぶ、しのずか つとむ、たぐち かずひろ

データについては ^{131}Te が ^{131}Te のみの収率であるため中に差が生じたと考えられる。これに対し $A=139$ と 141 の間の中の間は大きく、 $C_{141}=1.0$ と仮定すると $C_{139}=0.643$ となり、これは分布巾が質量数により変化している可能性があることを示唆している。

次に Z_p の変化であるが、いま分布の中 C が一定であるとすると、 Z_p はエネルギー i, j , 核種 n, m に対して

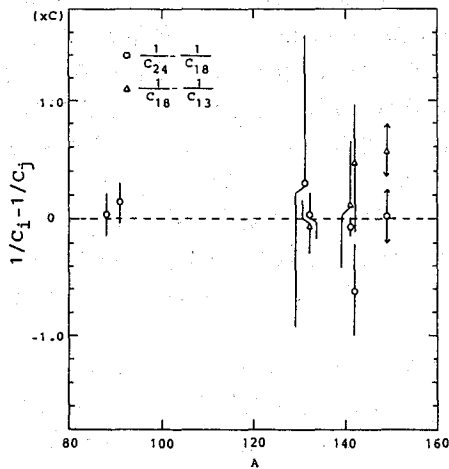
$$Z_{pi} - Z_{pj} = C/2 \{ \ln(P_i^n / P_j^n) / (P_i^m / P_j^m) \} \dots (2)$$


Fig. 1 $2\sigma^2$ とエネルギーの関係

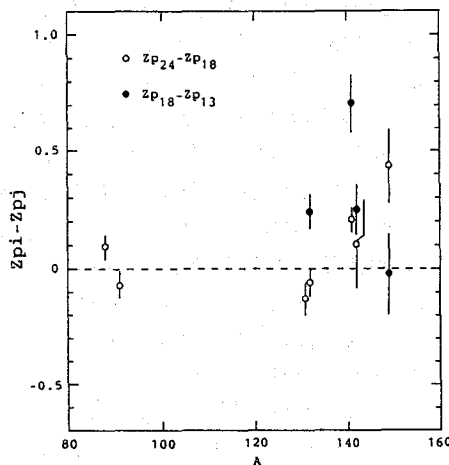


Fig. 2 Z_p とエネルギーの関係

Table. 2 $2\sigma^2$ と質量数の関係

24MeV	$\frac{1}{C_{131}} - \frac{1}{C_{132}} = 1.564 \pm 1.195$
18MeV	$\frac{1}{C_{131}} - \frac{1}{C_{132}} = 0.7245 \pm 0.2208$
24MeV	$\frac{1}{C_{139}} - \frac{1}{C_{141}} = -0.5553 \pm 0.0824$

となり分布の中 C を単位として変化量を得ることができる。これを質量数に対してプロットしたものがFig. 2である。エネルギー増加に対して全体的には Z_p が大きくなる傾向があるが、 $Z_{p24} - Z_{p18}$ の中にはエネルギー増加に対してわずかに減少しているものもある。

Table. 2において分布の中が質量数により変化することがありうる事が示唆されたがここでは一定とすると、異なる質量数 i, j に対して(2)式を用いることにより異なった質量数の間の Z_p の差を求めることができる。結果をFig. 3に示す。全体的には $0.6x C$ 程度を中心に分布しているが、これが事実であるとするとUCDモデルより得られる $Z_p = 93/239 \cdot A$ の傾き 0.39 には分布の中が 0.65 程度である必要がある。

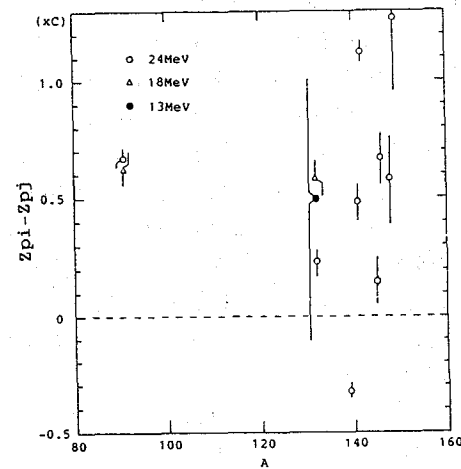


Fig. 3 Z_p と質量数の関係

STUDY ON CHARGE DISPERSION OF FISSION PRODUCTS BY USE OF IGISOL(2)

Faculty of Science, Niigata University, Yuzo HORIKOSHI,
 Hisaaki KUDO, Masashi TANIGAWA and Tetsuo HASHIMOTO
 Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center,
 Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA and Kazuhiro TAGUCHI

2A03

高速単色中性子による $^{14}\text{N}(n,x)^{10}\text{Be}$ 反応断面積の測定—大気における ^{10}Be 生成率の推定 (東大核研¹, 東大原セ², 東大理³, 日大文理⁴, 都立大理⁵)
 ○今村峯雄¹、柴田誠一¹、佐藤信吾¹、小林紘一²、吉田邦夫³、山下博³、永井尚生⁴、小林貴之⁵

はじめに 最近、大気中で宇宙線により生成する ^{10}Be をトレーサーとして宇宙線の強度変化に現れる太陽活動の変動や地球規模での降雪量の変動などが細かく調べられ、気候変動との関連など極めて示唆に富む情報が得られつつある。大気における核種生成はおもに2次宇宙線成分である中性子との相互作用による。ところが中性子による核反応断面積がよくわかっていないため、 ^{10}Be の生成率は大気にさらした乾板中のスター生成率あるいはチッ素と酸素のプロトンによる生成断面積を使って求められてきた。地表における ^{10}Be の沈積率から推定される ^{10}Be 生成率は計算値よりも高い値を与える。こうしたくい違いを明らかにするためチッ素および酸素からの中性子による ^{10}Be 生成率を測定することを計画した。地表における宇宙線2次中性子の微分エネルギースペクトル df/dE は $E^{-(1+\alpha)}$ で近似できる形をしており10-100MeVでは $\alpha \sim 0.2$ 、 10^2 - 10^3 MeVでは $\alpha \sim 0.5$ である。このため100MeV以下の中性子による励起関数が重要となる。我々は核研SFサイクロトロンにおいて $p+\text{Be}$ による準単色中性子発生装置を用いて中性子照射を行い生成した微量の ^{10}Be をAMSで測定し生成断面積を求めた。これまでに得られた $n+^{14}\text{N} \rightarrow ^{10}\text{Be}$ のデータについて報告する。

実験 準単色中性子発生装置はBeターゲットとこれを冷却し、かつ一次ビームを止めるための H_2O 層(循環水)から成る(鳥居ら、1987)。Beターゲットにプロトンを照射すると、比較的単色性のよい中性子が発生する。スペクトルは残留核 ^9Be のground及び励起レベル(2.36MeV)に対応して2つのピークとなるが、低エネルギー側のcontinuum部分は比較的少ない。中性子のピークエネルギーは $p+^9\text{Be} \rightarrow n+^9\text{B}$ 反応のQ値のため約2MeVプロトンエネルギーよりも小さくなる。実際には ^9Be ターゲットの厚みのため一次ビームのエネルギー損失に対応して幅のあるエネルギーとなる。20-35MeV-pに対しては1mm、40MeV-pに対しては2mm厚のBeターゲットを用いた。それぞれの照射条件での中性子スペクトルはプロトン反跳によるNE213スペクトロメーターで、測定し標準化されている(鳥居ら、1987)。中性子束及びスペクトルの絶対値をチェックするため、励起関数のよく分かっている $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ 及び $^{197}\text{Au}(n,2n)^{196}\text{Au}$ 反応を用い、Al、Auモニター箔を放射化して比較した。共に10%内で計算値と一致した。中性子照射はプロトン2-5 μA で約3~4時間行った。ターゲットにはVNを用いた。20MeV-p+Beでは NH_4NO_3 ターゲットについても行った。照射後ターゲットを硝酸で分解し、約140 μg の ^9Be 担体を加えBeを分離・精製した。AMS測定用試料は2-4%の ^{17}O でlabellingしたBeOをAg粉末と混合し、径1.5mmの小孔に充填した。

結果と考察 各々のピークエネルギー域、 j 、に対応する平均生成断面積 $\bar{\sigma}_j$ は次のように求めた。 ^{10}Be の全生成量を n_j とし、 f_{ij} をいくつかのエネルギー域に分割した時のエネルギー域、 i 、の中性子束とすると $n_j = N_T (\bar{\sigma}_j f_{jj} + \sum_{i \neq j} \bar{\sigma}_i \cdot f_{ij})$ 、これからunfoldingを行い反応断面積を求めた。Table 1とFig.1に結果を示す。Fig.1から明らかなように $p+^{14}\text{N} \rightarrow ^{10}\text{Be}$ の生成の励起関数と $n+^{14}\text{N} \rightarrow ^{10}\text{Be}$ のそれとは少なくとも100MeV以下では非常に異なっている。エネルギーが数百MeVとなると σ は似た値をとるようになると考えられる。

いまむらみねお、しばたせいいち、さとうしんご、こばやしこういち、よしだくにお、やましたひろし、ながいひさお、こばやしたかゆき

Table 1. Preliminary results of ^{10}Be production cross sections from nitrogen.

Peak neutron energy (MeV)	Peak to total (>11.2MeV) flux ratio	Target	σ (mb)	文献
12 - 18	1.00	VN	1.2+0.3	鳥居、上襄、大久保、中村； 原子核研究, 32(1987)89 F.Yiou and G.M.Raisbeck, PRL 29(1972)372
		NH_4NO_3	1.1+0.3	
17 - 23	0.73	VN	7.4+1.1	J.-L.Reyss et al., EPSL 53
23 - 28	0.71	VN	6.6+1.0	(1981)203
28 - 33	0.60	VN	7.0+1.3	
32 - 38	0.57	VN	4.9+0.8	

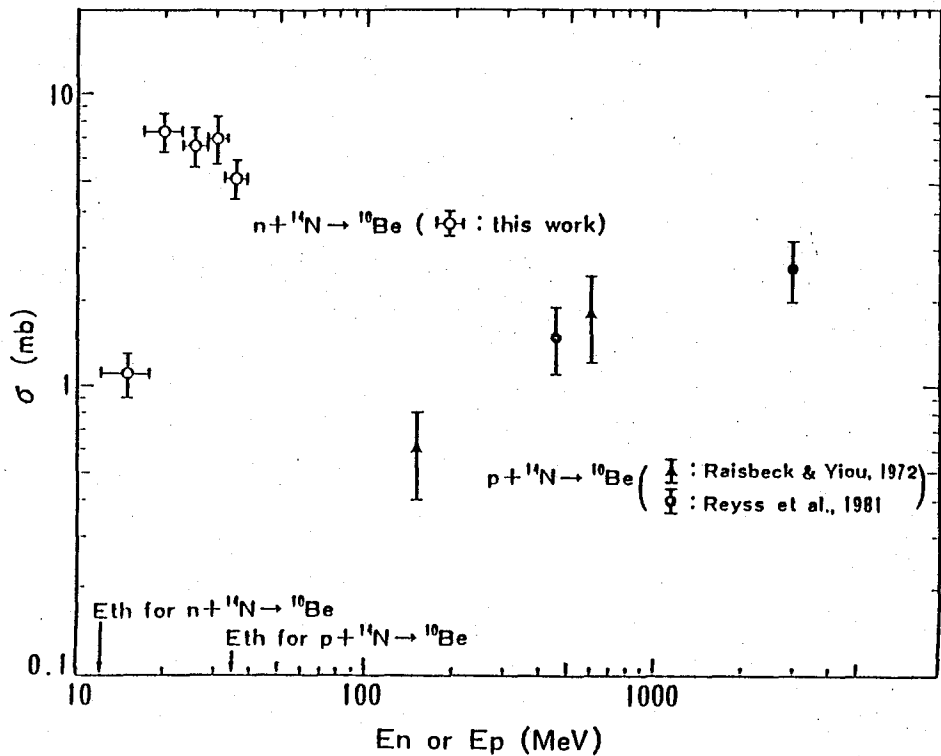


Fig.1. Production cross sections for ^{10}Be from ^{14}N .

PRODUCTION CROSS SECTIONS OF ^{10}Be FROM NITROGEN WITH PSEUDO-MONOENERGETIC NEUTRONS UP TO $E_n=38$ MEV : IMPLICATIONS FOR PRODUCTION RATE IN THE ATMOSPHERE

Inst. for Nuclear Study, Research Center for Nuclear Science and Technology¹ and Faculty of Science,² Univ. of Tokyo College of Humanities and Sciences, Nihon University

Mineo IMAMURA, Seichi SHIBATA Shingo SATO, Koichi KOBAYASHI¹, Kunio YOSHIDA², Hiroshi YAMASHITA² Hisao NAGAI

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ. Takayuki KOBAYASHI

AMSによる月表面岩石試料中の ^{10}Be の深度分布測定 - 10^7 年スケールでの太陽宇宙線エネルギースペクトルの再評価○永井尚生¹、今村峯雄²、小林紘一³、吉田邦夫⁴、本田雅健¹、山下博⁴、西泉邦彦⁵、C.P.Kohl⁵、J.R.Arnold⁵、R.C.Reedy⁶(日大文理¹、東大核研²、東大原セ³、東大理⁴、U.C.S.D.⁵、L.A.N.L.⁶)

【序】加速器質量分析 (AMS) は高感度の測定法として発展してきたが、高精度の測定法としても期待される。東京大学タンデム加速器における ^{10}Be (1.5×10^6 年)の測定精度は2-3%であり、かつての低バックグラウンド β 線測定の精度10%に比べかなり良い。従って高精度が要求される測定においてもAMSは重要である。本研究は太陽宇宙線 (SCR) によって月表面岩石上に生成する ^{10}Be の深度分布を精度良く測定することにより、SCRのenergy spectrumの情報を得ようとするものである。SCRのスペクトルはrigidity ($R=pc/Ze$) を使って $dJ/dR=J_0 \exp(-R/R_0)$ と近似されるが、 10^7 年スケールにおける効果は、 ^{53}Mn (3.7×10^6 年) 及び ^{26}Al (7.2×10^5 年) によって良く研究されており、 $J(>10\text{ MeV})=70 \text{ p/cm}^2/\text{sec}$, $R_0=100 \text{ MV}$ という値が得られている (この値は岩石のerosion効果の見積りに影響される)。 ^{10}Be は、 $^{16}\text{O}(p,x)^{10}\text{Be}$ のしきい値が34 MeVと高いので、SCRの高エネルギー成分の情報を与える。又、 ^{10}Be の場合はSCR効果が深部に現れるのでerosion効果の影響が小さい利点がある。

【実験】試料68815はアポロ16号で大型の岩塊表面から採取された。この試料の3面 (天頂角 A: 45° , B: 20° , C: 12°) について各々0-0.5, 0.5-1, 1-2, 2-4mmの試料をgrindingによって注意深く取り更にA(C)について4-8, 10-15mmの試料を得た。試料にはBe担体を加え、他の核種と共に分離した。 ^{26}Al , ^{53}Mn については既に報告されている。 ^{10}Be は東大タンデムにおいてAMS法で測定した。

【結果と考察】Table 1に結果を示す(深さは比重2.8で換算してある)。face BはAMS開発の初期の測定の為誤差が大きい。68815は照射年代 $2.04 \pm 0.08 \text{ My}$ であり、この為のundersaturationを補正してプロットすると、Fig.1に示す様になる。銀河宇宙線による計算値を差し引くとほとんどSCR成分はないことになる (<1 dpm/kg)。

Table 1. ^{10}Be in 68815

Fig.2にSCRによる ^{10}Be のprofileの計算値を示す。 ^{26}Al , ^{53}Mn のデータも総合して考えると $J(>10 \text{ MeV})=100 \text{ p/cm}^2/\text{sec}$, $R_0=70\text{ MV}$ が測定値を満足する。講演では他の可能性も含めて議論する予定である。

Depth (g/cm ²)*	FACE A	FACE B (dpm $^{10}\text{Be}/\text{kg}$)	FACE C
0 - 0.14	6.19 ± 0.21	7.28 ± 0.37	6.92 ± 0.24
0.14 - 0.28	6.75 ± 0.23	7.22 ± 0.65	6.47 ± 0.30
0.28 - 0.56	6.61 ± 0.18	7.24 ± 0.66	6.81 ± 0.20
0.56 - 1.12	6.81 ± 0.21	7.21 ± 0.32	7.07 ± 0.29
1.12 - 2.24	7.22 ± 0.21		
2.8 - 4.2	7.43 ± 0.53		

ながい ひさお、いまむら みねお、こばやし こういち、よしだ くにお、ほんだ まさたけ、やました ひろし、にしいずみ くにひこ、C.P.コール、J.R.アーノルド、R.C.リーディ

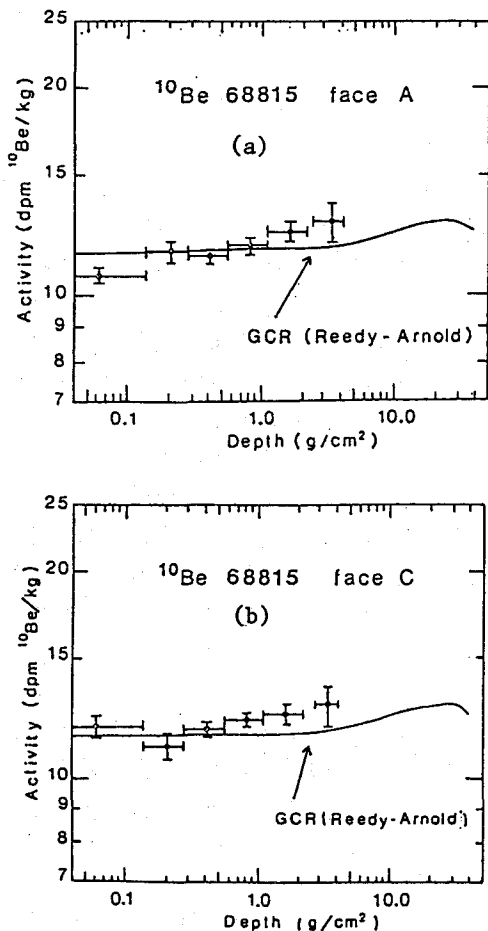


Fig.1. ^{10}Be production depth profiles in face A(a) and face C(b) of lunar rock 68815. Plotted values have been adjusted to saturation using the ^{81}Kr -Kr exposure age of 2.04 ± 0.08 My (Drozd et al., 1974). The curves are the calculated production profiles for galactic cosmic rays using the Reedy-Arnold model.

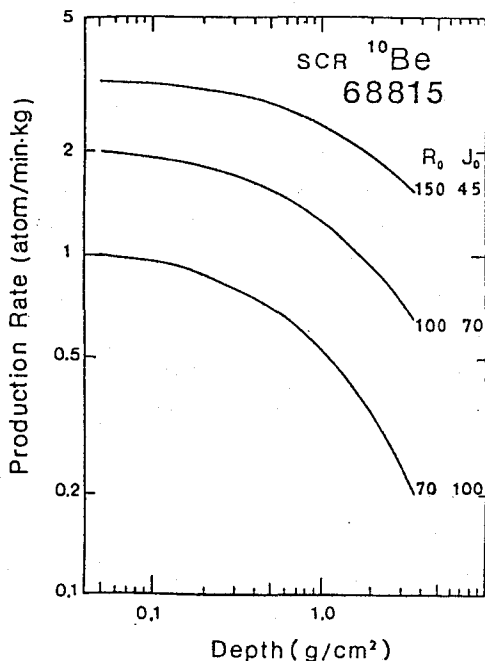


Fig. 2. Calculated solar cosmic rays production profiles for ^{10}Be in 68815 based on Reedy-Arnold model.

AMS MEASUREMENTS OF BE-10 DEPTH PROFILES IN LUNAR SURFACE ROCK - REEVALUATION OF SOLAR COSMIC-RAY SPECTRUM FOR PROTON IN THE LAST 10^7 YEARS

College of Humanities and Sciences, Nihon University, Hisao NAGAI, Masatake HONDA

Institute for Nuclear Study¹, Research Center for Nuclear Science and Technology² and Faculty of Science³, University of Tokyo, Department of Chemistry, University of California, San Diego, Los Alamos National Laboratory,

Mineo IMAMURA¹, Koichi KOBAYASHI², Kunio YOSHIDA³, Hiroshi YAMASHITA³, Kunihiko NISHIIZUMI, Candy KOHL, James ARNOLD, Robert REEDY

(NTT光エレクトロニクス研究所) ○米沢洋樹, 重松俊男

はじめに

陽子, α 粒子を用いる後方弾性散乱分析法は, 非破壊で, 表面から数 μm 程度の元素の定量および深度分布の測定が可能であることから, 電子材料, 特に半導体薄膜の分析に有用であると期待されている. 多くの場合, ラザフォード散乱の成立するエネルギー領域で行われる. 原子番号の小さい元素に比べ, 原子番号の大きい元素の散乱断面積大きいこと, また, 原子番号の小さい元素による散乱スペクトルは, 原子番号の大きい元素の散乱スペクトルに重なることから, 原子番号の大きい元素の分析に有効であった.

電子材料として研究されている薄膜は, 炭素, 窒化物, 酸化物などの原子番号の小さい元素と大きい元素の化合物であることが多い. これら薄膜の電気的特性と, 組成の関係を解明するためには, 原子番号の小さい元素を含む全構成元素の同時定量が不可欠になっている. 本法では, これまで検討されなかった6-8MeV領域の α 粒子を用いる後方弾性散乱分析法について検討し, 従来より1桁以上高感度の炭素, 酸素の定量を可能にしたので報告する.

実験

分析専用サイクロトロンで加速された α 粒子ビームを用いた. サイクロトロンより引き出された α 粒子ビームを, 四重極磁石で集束したのち, 偏向磁石で曲げ, 一定の距離をばなした一対のスリットを通し成形し, 分析試料に照射した. 散乱 α 粒子は, 表面障壁型シリコン検出器(厚さ1000 μm)を用い, 入射ビームに対して169度の角度で測定した. 全照射電荷量は, 照射電流を測定し, 積分して求めた.

散乱断面積測定用試料として, シリコン基板上に作製したCVD炭素膜および金(厚さ10nm)を蒸着したサファイアを用いた.

サイクロトロン

固定エネルギーのサイクロトロンのエネルギー可変化を検討した. 周波数シンセサイザーを用い加速周波数を可変にすると共に, サイクロトロンの磁場を調整し, 加速周波数30.3MHzから, 32.8MHzの範囲での α 粒子(6.6-7.8MeV)の加速を可能にした. ビーム径は1mmで, エネルギー半値幅が20keVにおいて10nA以上の電流をターゲット上で得た. 以後, この条件で実験を行った.

炭素, 酸素の散乱断面積

7MeV α 粒子によるサファイア(Al_2O_3)の散乱スペクトルを図1に, シリコン基板上に作製した炭素膜(厚さ73 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)の散乱スペクトルを図2に示す. いずれの場合も, 酸素, 炭素の散乱スペクトルの立ち上がりは, 弾性散乱として計算されるエネルギーと一致しており, かつ, この酸素, 炭素による散乱は, アルミニウム, シリコンによる散乱に比べ大きく, 共鳴弾性散乱であると考えらる. また, 図2のシリコンの散乱スペ

よねざわ ひろき, しげまつ としお

クトル上にある3.5 MeV付近の大きなピークは、シリコンの共鳴弾性散乱である。図3に、7.0 MeV付近の炭素、酸素の散乱断面積の測定結果を示す。図3の実線は、ラザフォード散乱断面積の計算値である。炭素の散乱断面積は、7 MeV付近で、また、酸素の散乱断面積は、6.95 MeV付近で極大となり、ラザフォード散乱に比べ約2桁大きい。このエネルギー領域では、原子番号の大きい元素の散乱断面積は、ラザフォード散乱とほぼ等しいことから、炭素、酸素の相対的検出感度が向上する。また、酸素の散乱断面積の半値幅は、約150 keVと比較的広く、半値幅内で、厚さ数百nmの薄膜の酸素の測定が可能である。これらの結果、6-8 MeV領域の α 粒子による共鳴弾性散乱は、薄膜試料の酸素、炭素の組成分析に極めて有用であるといえる。

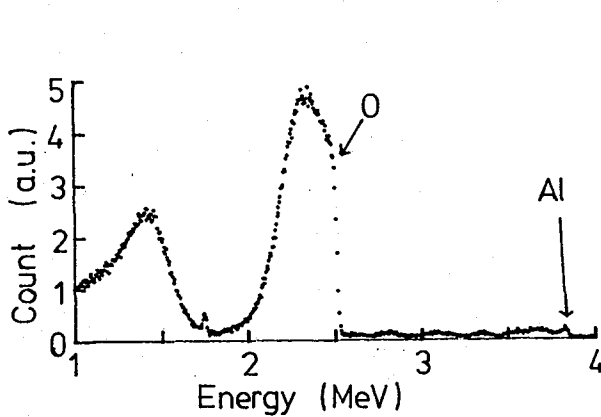


図1 サファイアの散乱スペクトル

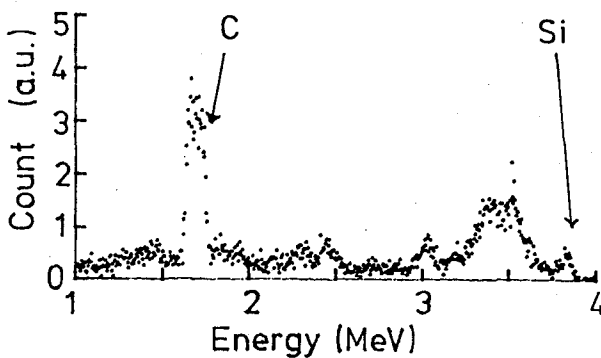


図2 炭素膜の散乱スペクトル

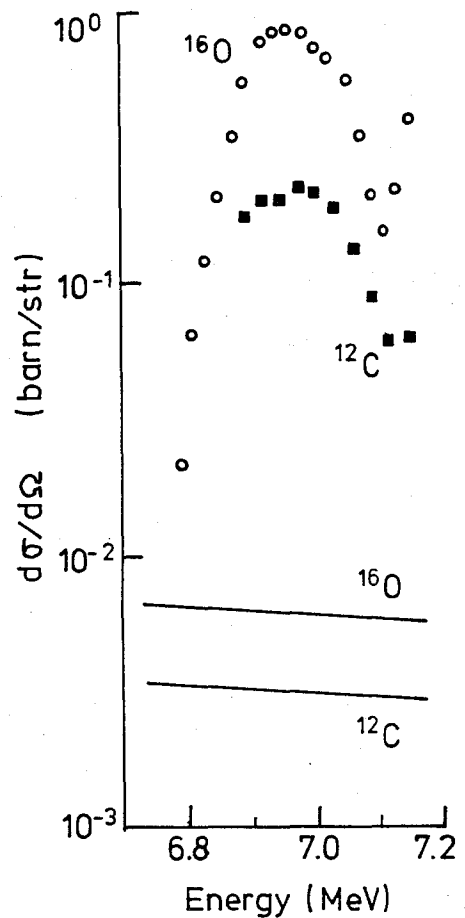


図3 散乱断面積

Alpha particle resonance elastic scattering analysis of light elements
 NTT Opto-electronics Laboratories, Hiroki YONEZAWA, Toshio SHIGEMATSU

(N T T光エレクトロニクス研究所) ○米沢洋樹, 重松俊男

はじめに

6-8 MeVの α 粒子をもちいる後方散乱分析法では, 炭素, 酸素の共鳴散乱現象が起こり, 炭素, 酸素の原子番号の大きい元素に対する相対感度が増加する[1]. また, 反跳水素を検出することにより, 水素の定量も可能であることから, 水素, 炭素, 酸素を含む薄膜の全構成元素の分析が可能である. さらに, α 粒子のエネルギーが大きいことから, 原子番号の大きい元素同士の識別能も向上する. ここでは, シリコン基板上に作製された, CVD炭素膜中の水素と炭素の原子数の比の決定, および, 酸化物薄膜の全構成元素の分析に応用した結果を報告する.

実験

分析専用サイクロトロンで加速された α 粒子線を用いた. ビーム径1 mm, 発散角0.1度以下に成形し, 試料を衝撃した. 照射電流は10 nAである. 散乱 α 粒子は, 入射ビームに対し169度の角度で表面障壁型シリコン検出器(厚さ1000 μ m)を用い測定した. また, 水素の分析では, 試料へ α 粒子の入射角を10度とし, 入射ビームに対して20度の角度で反跳水素を測定した. このさい, 厚さ36 μ mのアルミニウムフォイルを検出器の直前に挿入し, 試料により散乱される α 粒子を除去した.

分析試料は, ECR・CVD法でシリコン基板上に作製された炭素膜およびスパッタ法でサファイア基板上に作製された酸化物薄膜(Ba-Y-Cu-O系)である.

標準試料としては, 金(厚さ10 nm)を蒸着したサファイア, ポリエチレンテレフタレート膜(PET, $C_{10}O_4H_8$)を用いた.

CVD炭素膜の炭素と水素の原子数の比の決定

図1に7 MeV α 粒子衝撃による, CVD炭素膜(厚さ73 μ g/cm²)およびPET膜(厚さ298 μ g/cm²)の反跳水素のスペクトルを示す. CVD炭素膜の単位 α 粒子照射量当りの反跳水素イールドは, 照射量依存性がほとんどなく, この炭素膜中の水素は, α 粒子照射に対して安定であった. ここでは, PET膜の反跳水素イールドを標準として, 炭素膜中の, 水素を定量した.

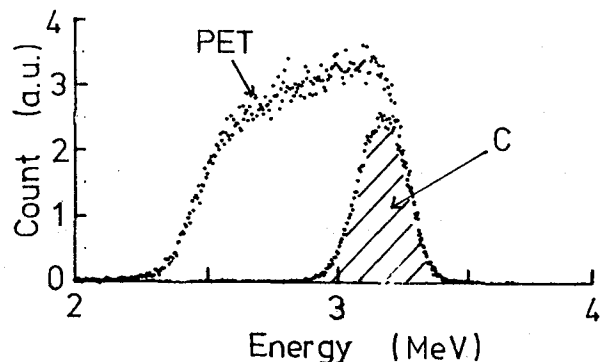


図1 水素の反跳スペクトル

よねざわ ひろき, しげまつ としお

炭素膜の実効膜厚は、炭素膜の後方散乱スペクトルのエネルギー幅の値から阻止能〔2〕の値をもちいて計算した。この炭素膜の水素と炭素の原子数の比は、0.48:1であった。また、膜厚計で測定した厚さを用いて計算される炭素膜の比重は1.6であり、グラファイトの比重より小さいことがわかった。この様に、共鳴弾性散乱法により炭素膜の実効厚さを定量することが可能になり、前方散乱法だけでは困難であった、炭素と水素の原子数比の決定を可能にした。

酸化物薄膜の組成分析

図2に7MeV α 粒子衝撃による、酸化物薄膜の後方散乱スペクトルを示す。照射エネルギーが大きいため、5-6.5MeV付近に銅、イットリウムおよびバリウムの散乱ピークが相互に分離されて測定される。また、酸素の散乱スペクトルは、アルミニウムの連続スペクトル上に現れるが、アルミニウムのバックグラウンドに比べ、酸素のピークは十分大きく、著しくS/N比が改善されている。酸化物薄膜と基板のサファイアの酸素による散乱境界は、スペクトル上にステップ状に現れ、明確に区別できる。以上の結果、酸素からバリウムまで4元素で構成される膜の全構成元素の分析が可能である。

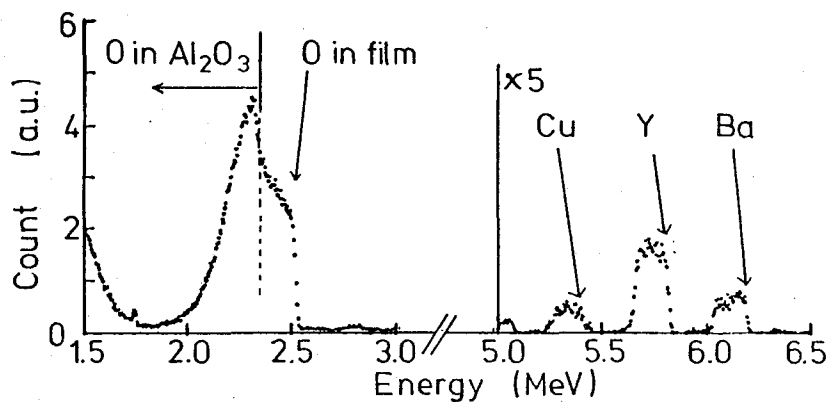


図2 酸化物薄膜の散乱スペクトル

〔1〕米沢、重松 第31回放射化学討論会予稿集

〔2〕C. F. WILLIAMSON, et. al, CEA-R3042

Analysis for carbon and oxygen by alpha particle resonance elastic scattering analysis

NTT Opto-electronics Laboratories, Hiroki YONEZAWA, Toshio SHIGEMATSU

2A07

タンデム加速器を用いる超微量放射性核種の検出(7)

○吉田邦夫¹、永井尚生²、今村峯雄³、小林紘一⁴、吉川英樹⁵、小林貴之⁶、
柴田誠一³、本田雅健²、山下博¹

(東大理¹、日大文理²、東大核研³、東大原子力セ⁴、共立薬大⁵、都立大理⁶)

はじめに 東大原子力センター(RCNST)のタンデム型イオン加速装置を利用した、高エネルギー質量分析法(AMS)では、従来の¹⁰Be、¹⁴Cに加え、²⁶Alの測定を開始したことを、昨年の本討論会で報告した。現在³⁶Clの測定を試みているが、各核種について、その後の経過と現状を報告する。

1. [¹⁰Be]

(測定感度等) 感度、精度等は表1に示す通りである。加速器へのビーム入射系の再調整により、ビーム透過率が向上しBe⁰⁻からのBe³⁺の透過率は従来の0.3-0.5%から1-1.5%に改善された。イオン化とイオン引出し効率は0.5%と推測されるので、検出効率は約5-7.5×10⁻⁵である。試料はBeOとして0.3mgあれば引出し電流0.2-0.4μAの、Be⁰⁻が得られる。しかし、0.1mg以下になるとかなり減少する傾向があり、0.1μA以下となることもある。試料が少ない時は、不純物の存在でイオンの出方が大きく左右される。過去一年のマシントイム約340時間で標準試料以外に85の未知試料の測定を行った。

(応用例)(1) 中性子及び高エネルギー光子による核反応断面積の測定(本要旨集)

(2) 月表面岩石中の宇宙線生成¹⁰Beの深度分布測定(本要旨集)

(3) 隕石中の宇宙線生成¹⁰Beのシステムティクス

(4) 宇宙塵中の¹⁰Be測定

(5) 溶岩試料; 島弧火山におけるマグマ発生機構の研究。-¹⁰Be/⁹Beが火山の海溝からの距離と共に減少する傾向が認められた。

(6) フォールアウト中の¹⁰Be測定

2. [¹⁴C]

(試料調製方法等) 人骨試料の処理・測定を重点的に行なった。縄文人骨については、抽出したコラーゲンを直接炭化することにより、信頼できるデータを得ることが出来るようになった。しかし、18,000年前後とされる人骨(沖縄・港川出土)は、コラーゲンの残存量が少なく、Beと同様に不純物の影響が大きく、安定で十分なC⁻ビームが得られていない。このような試料については、CO₂を経由する調製法を取らなくてはならないと考えている。CO₂経由の試料調製法は、現代炭素の汚染により、従来は3万年前後の測定が今回、還元剤として用いる金属マグネシウムの吟味を行ない、46,000年前後まで測定可能となっている。また学習院大学木越研究室で、β線計測法により年代決定されている木片について、直接炭化または、化学処理によりセルロースを抽出して測定した。2千年から3万年までの試料について得られた年代はよく一致していた。試料は、無定形炭素の形で1mg以下まで測定可能であるが、通常は約3mgを用いる。1年間のマシントイム約710時間で、標準試料以外に95試料の測定を行なった。

よしだくにお・ながいひさお・いまむらみねお・こばやしこういち・よしかわひでき・
こばやしただかゆき・しばたせいいち・ほんだまさたけ・やましたひろし

- (応用例) (1) 縄文人骨・港川人骨のコラーゲン抽出による測定
 (2) 火山ガス中の ^{14}C の測定
 (3) 泥炭及び火山噴出物中の木炭等の測定
 (4) 学習院大学での β 線計測法により年代決定されている試料のAMS測定

3. [^{26}Al]

^{10}Be ・ ^{14}C と同様なモニター法による ^{26}Al 測定の開発を行い、感度・精度を大巾に向上させることに成功した。モニター法による測定では、 $^{26}\text{Al}^-$ と同時に $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^-$ を加速し、 $^{16}\text{O}^{2+}$ をモニターして加速器の電圧安定化に利用すると共に、 $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^-$ から生成する $^{16}\text{O}^{2+}$ のモニター電流を用いて同位体比を求めている。安定した $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^-$ ビームを得るために、試料調製の際、精製した ^{26}Al 試料溶液に、濃縮 ^{10}B 溶液(91.8%)を加えている。表1に示すようにモニター法の採用により測定精度は30%(1986.10)から7%に向上した。また、加速器透過率が0.5%程度($^{27}\text{Al}^- \rightarrow ^{27}\text{Al}^{5+}$, 3.5 MV)から10%($^{27}\text{Al}^- \rightarrow ^{27}\text{Al}^{3+}$, 2.5 MV)と、約20倍高くなったので、加速器透過率に比例して検出感度も増大した。しかしながら、検出限界は、バックグラウンドのために、 5×10^{-13} 以下から 1×10^{-13} と5倍程下がっただけである。過去一年のマシントime約270時間で、標準試料以外に39の未知試料の測定を行った。実際の試料への応用としては、精度良く定量可能な同位体比が、 10^{-11} 程度であるので、測定した試料はすべて隕鉄及び隕石であった。用いた試料の量は1-10gであり、これにAl担体2mg程度加えた。測定試料は、 Al_2O_3 にして0.5-1mg程度あれば、20-30nA程度(最高80nA)の安定な負イオンビームが得られたが、これより少ない量では、負イオン電流が10nA以下と少なく、しかも不安定なビームしか得られなかった。

Table 1. Performance of the AMS Facility at RCNST

Element	Neg. Ion	Current nA	Charge State	Term. Volt.	Trans. Eff. %	Sensitivity [Reproducibility]
Be-10	BeO	1 - 10 (50-400)*	+3	3.5 MV	0.5 (0.2-1)	3×10^{-14} [3%]
C-14	C	0.1- 10 (.5-10uA)*	+3	3.0 MV	5.6 (1-10)	3×10^{-16} [2%] (>65000yr)
Al-26	Al	5 - 30 (10-60)*	+3	2.5 MV	10	1×10^{-13} [7%]

* Stable Nuclide Ion

ULTRASENSITIVE MEASUREMENTS OF RADIOACTIVE NUCLIDES BY TANDEM ACCELERATOR (7).

Faculty of Science, Institute for Nuclear Study¹,
 Nuclear Science and Technology²,
 University of Tokyo
 College of Humanities and Science,
 Nihon University
 Kyoritsu College of Pharmacy
 Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Kunio YOSHIDA, Mineo
 IMAMURA¹, Koichi KOBAYASHI²
 Hiroshi YAMASHITA
 Hisao NAGAI, Masatake
 HONDA
 Hideki YOSHIKAWA
 Takayuki KOBAYASHI

(近畿大・原研) ○近藤嘉秀

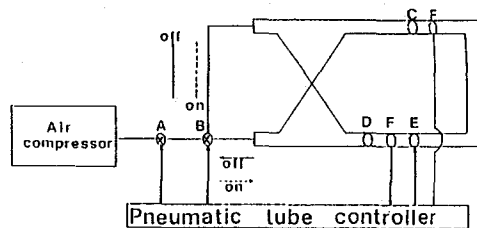
1. 目的

一般に、低出力の加速器を始め、低線束のRI等を放射化実験に利用する際には、生成放射能の収量不足が実験遂行上の大きな制約となることが多い。繰り返し放射化法によれば、測定系に蓄積される計数値は実験時間の経過に連れて増加する。この方法は幾つかの利点を有する。低線束線源を放射化分析に利用する場合には目的とする核種または元素に対する感度の改善が可能であり、その適用範囲の拡大に役立つものと思われる。そこで、14 MeV中性子に対するこの方法の適用性について調べるため、66種類の元素について実験を試み、感度を求めた。その結果について報告する。

2. 実験方法

照射試料: 実験には市販の粉末状の高純度試薬を用いた。試料容器は内径2 mm、外径4 mm、長さ15mmのポリエチレン管を用いた。この試料容器に1試料当たり15~200 mgの試薬を入れ、両端部を密封して照射試料とした。これらの試料とは別にSiとCを1対1の重量比に混合した照射中性子束のモニター用試料も作製した。

試料気送装置: 装置のブロック・ダイアグラムを下図に示す。実験には2ループの気送管を配した気送装置を用いた。気送管には内径5 mm、外径7 mm、長さ6 mの塩化ビニル管を用いた。一方のループの気送管には目的試料を、他方のループには中性子束モニター用の試料を各1個設定する。これらの試料を測定位置(D)近くに設けた試料交換器(E)に挿入する。空気圧縮機(日立, SOP-7S型)の圧縮空気圧により、一方のループの試料を照射位置(C)に、他方を測定位置に気送する。電磁弁(A), (B)の動作により、各試料位置は自動的に交互に入れ替わる、気送管制御器に設定した回数だけ放射化および測定が繰り返され、実験は終了する。このとき、試料は試料交換器に組み込まれたソレノイドの動作により、自動的に回収される。



A: 2port magnetic valve B: 5port magnetic valve
C: Irradiation position D: Measurement position
E: Sample changer F: Photosensor

照射および測定: 試料の照射には近畿大学・原研に設置された中性子発生装置 (Texas Nuclear, 9504型)のD-T 反応で発生する14 MeV中性子を用いた。発生装置は加速電圧105keV、平均ビーム電流約150~500 μ Aの条件で運転をした。試料中心と ^3H ターゲット間の距離は17.5mmとした。照射試料の誘導放射能は有効体積82.7 cm^3 のGe(Int)半導体検出器(Princeton Gamma-Tech)と2048 ch波高分析器(NAIG)により γ 線スペクトルを測定した。試料中心と検出器表面間の距離は3 mm厚の亚克力板を介して6.5 mmとした。

こんどう よしひで

3. 結 果

実験は放射化時間=測定時間=30秒(気送圧力3 kg/cm²), 試料輸送時間=0.5秒, 繰り返し回数=10回の条件で行った。実験中, 照射中性子束は10⁸~10⁹ n/cm²/sec間で変化をした。このため, 目的試料と同時に用いたモニター試料中の²⁸Siの(n,p)反応により生成した²⁸Alの1779 keVの光電ピーク面積計数値を用いて照射中性子束を10⁹ n/cm²/secに規格化した。この中性子束の放射化により得られた感度の中, 各元素を代表するものについて下表に示す。

Target nuclide	Abundance (%)	Reaction	Product	Half-life of product	γ -energy (keV)	Accumulated counts/mg	Sensitivity (mg)
B-11	80.2	(n, p)	Be-11	13.8 s	2125	3.91	2.2
F-19	100	(n, p)	O-19	27.1 s	197	604	0.14
Na-23	100	(n, α)	F-20	11.0 s	1633	262	0.032
Mg-26	11.0	(n, α)	Ne-23	37.6 s	439	16.5	2.2
Al-27	100	(n, p)	Mg-27	9.45 m	844	81.3	0.29
Si-28	92.2	(n, p)	Al-28	2.25 m	1779	330	0.019
P-31	100	(n, α)	Al-28	2.25 m	1779	195	0.033
Sc-45	100	(n, 2n)	Sc-44	3.93 h	511	23.5	1.9
Ti-46	8.0	(n, p)	Sc-46m	18.7 s	143	48.2	2.5
V-51	99.8	(n, p)	Ti-51	5.76 m	320	84.0	0.56
Cr-52	83.8	(n, p)	V-52	3.76 m	1434	58.4	0.19
Mn-55	100	(n, α)	V-52	3.76 m	1434	18.3	0.59
Fe-56	91.7	(n, p)	Mn-56	2.58 h	847	5.12	4.1
Ni-62	3.66	(n, p)	Co-62m	1.51 m	1173	1.54	13
Cu-63	69.1	(n, 2n)	Cu-62	9.78 m	511	635	0.069
Zn-64	48.9	(n, 2n)	Zn-63	38.5 m	511	53.8	0.82
Ga-69	60.0	(n, 2n)	Ga-68	1.14 h	511	221	0.20
Ge-76	7.7	(n, 2n)	Ge-75m	48.9 s	140	433	0.24
As-75	100	(n, p)	Ge-75m	48.9 s	140	63.5	1.6
Se-78	23.5	(n, 2n)	Se-77m	17.5 s	162	830	0.12
Rb-87	27.8	(n, 2n)	Rb-86m	1.02 m	556	250	0.11
Sr-88	82.6	(n, 2n)	Sr-87m	2.81 h	388	14.2	2.3
Y-89	100	(n, n')	Y-89m	15.7 s	909	510	0.063
Zr-90	51.4	(n, 2n)	Zr-89m	4.18 m	588	48.1	0.50
Mo-92	14.8	(n, 2n)	Mo-91m	1.07 m	511	21.2	2.1
Ru-102	31.6	(n, p)	Tc-102	5.3 s	475	4.93	5.9
Rh-103	100	(n, α)	Tc-100	16 s	540	0.72	33
Pd-108	26.7	(n, 2n)	Pd-107m	21.3 s	214	316	0.25
Ag-107	51.8	(n, 2n)	Ag-106	24.1 m	511	133	0.34
Cd-112	24.0	(n, 2n)	Cd-111m	48.7 m	245	47.9	1.3
In-113	4.28	(n, 2n)	In-112m	20.8 m	155	7.27	14
Sn-124	5.8	(n, 2n)	Sn-123m	40.1 m	160	13.4	7.0
Sb-121	57.3	(n, 2n)	Sb-120	15.8 m	511	141	0.31
Ba-138	71.7	(n, 2n)	Ba-137m	2.55 m	662	412	0.075
Ce-140	88.5	(n, 2n)	Ce-139m	56 s	754	553	0.041
Pr-141	100	(n, 2n)	Pr-140	3.39 m	511	1180	0.037
Nd-142	27.1	(n, 2n)	Nd-141m	1.03 m	757	165	0.15
Sm-144	3.1	(n, 2n)	Sm-143m	1.07 m	754	10.8	2.1
Tb-159	100	(n, 2n)	Tb-158m	10.9 s	110	66.1	1.9
Er-168	27.0	(n, 2n)	Er-167m	2.3 s	208	59.5	1.4
Hf-180	35.1	(n, 2n)	Hf-179m	18.7 s	217	394	0.24
W-184	30.7	(n, 2n)	W-183m	5.2 s	108	29.9	3.8
Hg-200	23.1	(n, 2n)	Hg-199m	42.6 m	158	27.8	4.2
Pb-208	52.4	(n, 2n)	Pb-207m	0.80 s	570	21.8	1.3

CYCLIC ACTIVATION ANALYSIS WITH 14-MEV NEUTRONS

Atomic Energy Research Institute, Kinki University, Yoshihide KONDO

(NTT電気通信研究所) 小林健二

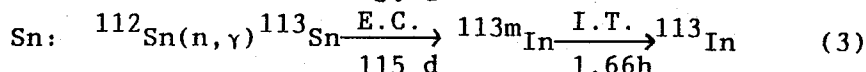
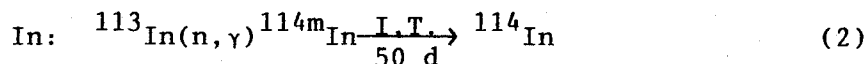
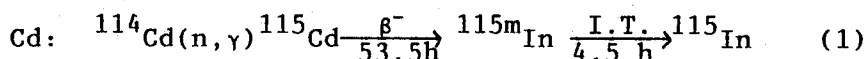
はじめに 中性子照射後の放射平衡で生ずる娘核種は、しばしば定量核種として用いられている。/1//2/ カドミウム、インジウム、スズは周期表第5 周期で隣りあう元素である。カドミウム、スズは、それぞれ、熱中性子照射後、 ^{115}Cd 、 ^{113}Sn を生じ放射平衡となり、カドミウムからは娘核種 ^{115m}In 、スズからは娘核種 ^{113m}In が生成される。従来、OBRUSNIKにより花こう岩中のインジウム、スズの2 元素だけが ^{114m}In と ^{113m}In を用いて定量されており、カドミウム、インジウム、スズの3 元素同時定量については報告されていない。/3/ 本研究では、インジウムの不足当量法を用い、NBS 標準試料中のカドミウム、インジウム、スズの同時定量を行ったので報告する。

実験

分析試料 NBS 標準試料のCoal Fly Ash(SRM-1633)、Spinach(SRM-1570)、Orchard Leaves(SRM-1571)を用いた。

中性子照射 分析試料および比較標準のCd(10 μg)、In(0.10mg)、Sn(10 mg)を同一の照射キャプセルに入れ、JRR-4 のS パイプ(熱中性子束: $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)で6 時間照射した。

定量核種 カドミウム、インジウム、スズの定量核種と γ 線エネルギーは各々 $^{115m}\text{In}(E=337\text{keV})$ 、 $^{114m}\text{In}(E=190\text{keV})$ 、 $^{113m}\text{In}(E=392\text{keV})$ であり、(1) 式~(3) 式の核反応で生成する。



NBS 標準試料中のカドミウム、インジウム、スズの定量

中性子照射後の分析試料は4 日間冷却し、 ^{115}Cd 、 ^{115m}In 、 ^{113}Sn 、 ^{113m}In の放射平衡を成立させるとともに、 $^{115}\text{In}(n, n) ^{115m}\text{In}$ で生じる ^{115m}In の放射能を減衰させた。分析試料にインジウム担体(0.50mg)、スズ担体(1.0mg)を加え、Spinach とOrchard Leavesは HNO_3 - H_2O_2 - H_2SO_4 で湿式灰化した。Coal Fly Ashは HF - H_2SO_4 で溶解後、 KHSO_4 でアルカリ溶解を行った。灰化、溶解した試料に1M-酒石酸ナトリウムを加え、 $\text{pH}=4.0$ とし過剰量のジチゾン-四塩化炭素でインジウムを抽出した。抽出相は3% KCNと4% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の $\text{pH}=9.0$ の溶液で洗浄後、0.1M- HNO_3 で逆抽出した。水相に10M-KCN 1mlと1M-酒石酸ナトリウム1mlを加え、 $\text{pH}=9.0$ とし、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ (1M=1 mol \cdot dm $^{-3}$)のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC) [In 100 μg と反応する試薬濃度]でインジウムを不足当量抽出した。インジウムの分離には40分間要した。比較標準についても分析試料と同一時間に分離を開始した。分析試料および比較標準の抽出相の γ 線をGe(Li)検出器と4096チャンネル波高分析器で $5 \times 10^3 \text{ sec}$ 測定し、 $^{115m}\text{In}(E=337\text{keV})$ 、 $^{114m}\text{In}(E=190\text{keV})$ 、 $^{113m}\text{In}(E=392\text{keV})$ のフォトピークの放射能を求めた。カドミウム、インジウム、スズの濃度は不足当量放射化分析の比較法で算出した。

こばやしけんじ

結果および考察 Table 1 にCoal Fly Ash, Spinach, Orchard Leaves中のカドミウム、インジウム、スズの定量値を示す。定量値は3-5 個の分析試料の平均値である。Table 1 より、カドミウム、インジウム、スズの定量値はNBS 保証値および文献値に一致し、インジウムの迅速な不足当量分離とGe(Li)検出器-4096チャンネル波高分析器での3 種類のγ線エネルギーを異にするインジウム核種のγ線測定により、カドミウム、インジウム、スズの3 元素同時定量ができることを見出した。

Table 1. Analytical results for cadmium, indium and tin in NBS SRM's

Element Sample	Cadmium/ $\mu\text{g g}^{-1}$		Indium/ ng g^{-1}		Tin/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	This work	Certified value and other authors	This work	Other authors	This work	Other authors
Coal Fly Ash (SRM-1633)	1.50±0.02	1.45±0.06 ⁴⁾ 1.5±0.2 ⁵⁾ 1.45±0.06 ⁶⁾	233±10	240±80 ⁵⁾ 270 ⁶⁾ 320±100 ⁷⁾	9.1±1.2	9.4±0.3 ⁵⁾ 10.9 ⁶⁾ 5.7±0.6 ⁹⁾
Spinach (SRM-1570)	1.42±0.095	(1.5) ⁴⁾ 1.6±0.3 ⁵⁾	1.2±0.06	1.2 ⁵⁾ 1.2±0.1 ⁸⁾	1.1±0.25	3.1 ⁵⁾
Orchard Leaves (SRM-1571)	0.11±0.011	0.11±0.01 ⁴⁾ 0.122±0.026 ⁵⁾	1.6±0.1	1.5±0.3 ⁵⁾ 1.6±0.1 ⁸⁾	0.39±0.03	0.3-4.1 ⁵⁾

文献

- /1/ K. Kudo, K. Kobayashi, T. Shigematsu, K. Fujinaga, J. Radioanal. Chem., 43, 187 (1978).
- /2/ T. Bereznai, Anal. Chim. Acta., 119, 175 (1980).
- /3/ I. Obrusnik, Talanta, 16, 563 (1969).
- /4/ U.S. National Bureau of Standards Certificate of Analysis SRM's 1633, 1570, 1571.
- /5/ E. S. Gladney, Anal. Chim. Acta., 118, 385 (1980).
- /6/ R. A. Nadkarni, Anal. Chem., 52, 929 (1980).
- /7/ J. M. Ondov et al, Anal. Chem., 47, 1102 (1975).
- /8/ K. Kobayashi, K. Kudo, J. Radioanal. Chem., 46, 265 (1978).
- /9/ H. Imura, N. Suzuki, Talanta, 47, 1102 (1975).

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CADMIUM, INDIUM AND TIN IN STANDARD REFERENCE MATERIALS BY SUBSTOICHIOMETRIC RADIOACTIVATION ANALYSIS

NTT Electrical Communications Laboratories, Kenji KOBAYASHI

(群馬大教養、群馬大工)海老原 充、○根本明彦、赤岩英夫

はじめに

高感度なインジウムの分析法としては、従来、表面電離型質量分析計による同位体希釈分析と、中性子放射化分析が主に用いられてきた。インジウムの中性子放射化分析では、半減期50日の ^{114m}In と、半減期54分の ^{116m}In の2つの核種の利用が可能である。本研究では地球化学的試料への適用を目的として、短半減期核種 ^{116m}In を利用した、高感度で、かつ効率的な分析法の確立をめざした。本法では迅速な分析と言う観点から $^{115}\text{In}(n, \gamma)^{116m}\text{In}$ なる核反応を利用したが、この核反応が熱外中性子に対して大きな共鳴積分値(2600バーン)をもつことに注目し、また、被曝線量を愛慮することなく照射後直ちにインジウムの放射化学的分離操作が出来るように、岩石試料をカドミウム・キャプセルに入れて原子炉中性子で放射化した。インジウムの放射化学的精製操作においては、イオン交換法と沈澱法を併用した。分析した試料は、日本地質調査所から配布されている標準岩石試料で、同一試料を何回か繰返し分析し、得られた分析値から定量値の正確さや精度を推定した。また、同一照射条件で非破壊分析を行い、破壊法と非破壊法の分析感度の比較をおこなった。

実験操作

(i) 粉末状標準岩石試料約50-100mgをひょう量し、ポリエチレン製容器(1ml)に封入した。比較標準試料は高純度金属インジウムから調整し、その一定量を石英管にとり、乾固・封入するか(run II)、あるいは濾紙上に滴下し、乾固後ポリ袋に封入した(run I、run III)。岩石試料と標準試料をカドミウム・キャプセルに入れ、立教大学原子力研究所原子炉(IRIGA II)回転試料だな(RSR)またはF孔で、10-30分間中性子照射を行った。

(ii) 照射後、直ちにインジウムの放射化学的分離操作を行った。試料をインジウムの担体(及び化学収率を求めるための放射性トレーサー ^{114m}In)の入ったジルコニウム製のつぼに移し、水酸化カリウムを用いてアルカリ溶融した。溶融後融塊を水に溶かし、水酸化物沈澱を遠心分離により分離した。沈澱を少量の塩酸に溶解し、アンモニアを用いてpHを2-3に調整したのち、溶液を陽イオン交換樹脂(Bio Rad AG50W-X8, 200-400mesh, 樹脂容量2.5ml)カラムに通した。1M塩酸-40%アセトン溶離液7.5mlでインジウムを溶離し、オキシ塩(run I)または硫化物(run III)沈澱としてインジウムを分離した。沈澱は濾紙上に捕集し、 γ 線測定を行った。また溶離液を直接ポリエチレン製容器に溶封し、液体のまま γ 線測定を行う方法も試みた(run II)。定量に当たっては、 ^{116m}In の放出する417keVの γ 線強度をGe半導体検出器を用いて測定

えびはらみつる ねもとあきひこ あかいわひでお

した。

(iii) インジウムの化学収率は再放射化法 (run I) または^{115m}Inを利用した放射性トレーサー法 (run II, run III) を用いて求めた。再放射化法では、試料をモニターと共に立教炉 RSR 照射孔で約5秒間照射し、生成した^{115m}Inのγ線強度を比較することにより収率を求めた。

結果と考察

いくつかの標準岩石試料に対するインジウムの定量値を表1にまとめた。表中には定量値のほかに計数誤差 (1σ)、照射条件、実験番号 (run I~III)、非破壊法による分析値、及び文献値も併

せて示した。同一試料に対する複数回の定量値はいずれも1σの計数誤差を越えるばらつきを示すものの、2.3-16%の精度で互いに一致した。文献値との比較ではJB-2を除いては大きな矛盾は認められなかった。これらの結果より、本分析法は岩石試料中の微量インジウムの定量法として満足すべきものであることがわかった。また1日(原子炉運転時間6時間)当り6試料以上の分析が容易であることから、本方法を地球化学的試料の分析に適用することは、充分可能であると考えられる。

表1. 定量値

sample	run#	RNAA		INAA		lit.*
		In/ppb	irrad.**	In/ppb	irrad.**	
JB-1	I	50.2±2.5***	A	68±31***	A	55
		54.5±1.5	A			
		52.1±0.9	A			
	II	43.4±0.8	A			
		64.0±4.0	A			
		61.9±1.5	A			
JB-1a	I	55.7±5.2	A	67±17	B	
		39.1±1.5	A			
	II	51.1±1.9	A			
		58.4±1.4	A			
JB-2	I	69.0±4.2	A	69±10	B	130
		50.0±1.9	A			
	II	77.7±1.8	A			
JB-3	I	65.6±0.7	A	60±8	C	78
		64.5±2.1	A			
	II	67.6±2.7	C			
JG-1	I	35.0±1.3	A			46
		36.3±1.9	A			
	II	38.8±1.9	B			
JG-2	III	19.0±2.9	B	23±5	C	
		20.0±1.3	B			
JA-1	III	45.9±1.7	B			
		49.8±1.6	B			
JGb-1	III	45.1±1.2	B			
		48.1±2.1	B			
JR-1	III	35.4±1.4	B	26±9	C	
		38.2±1.2	B			
JP-1	III	4.2±0.7	B			
		4.6±1.0	B			
JF-1	III	3.4±0.9	B			
		3.4±0.5	B			

*lit.: literature values
(A. ANDO et al., Geostand. Newslett., 11, in press).
**irrad.: irradiation condition
A; F21C(30min.) B; F21C(10min.) C; RSR(30min.)
***: counting statistics (1σ)

RAPID DETERMINATION OF TRACE INDIUM IN SILICATE SAMPLES BY EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Faculty of General Studies, Gunma University, Mitsuru EBIHARA
Faculty of Engineering, Gunma University, Akihiko NEMOTO, Hideo Akaiwa.

(立教大 原研, 立教大 理) 〇戸村 健児, 林 俊哉,
石森 達二郎

1. 緒言

放射性ルテニウムは核実験, 原子炉事故, 燃料再処理等により環境中にかなり大量に放出され, 海産物等広範囲の環境試料中の放射能濃度を測定され, その化学的挙動についても解明が少しづつ進められている。しかし, 環境中のルテニウムの安定同位体については適当な分析方法も確立されておらず, 高感度で信頼性のある分析法の開発が望まれている。為此は, 従来用いられてこなかった半減期 4.44 時間の ^{105}Ru を迅速に放射化学分離した後, Ge 検出器で 724 keV の γ 線を計数することにより, 低出力炉でも感度良くルテニウムを定量できるのではないかと考え, 検討を行った。また, 共存するウランからの核分裂生成物に由来する妨害の補正を少なくするために, 試料照射はカドミウムで包み, 熱中子で行った。

ここでは, 迅速放射化学分離操作を中心とした予備的検討の結果について述べる。

2. 核データ

中子放射化分析でルテニウムを定量するには表 1 のような 3 つの核反応が考えられる。2 時間中子照射した直後の各反応で生成する核種から放出される γ 線の計数率を表 1 に記した核データを用い計算すると ^{105}Ru の 724.2 keV γ 線を計数する方法が感度の面で格段に秀れていることがわかる。

表 1 ルテニウムの中子放射化分析に用いられる核データ

核反応	安定同位体 存在比 %	半減期	放射化断 面積 b	γ 線のエネルギーと 放出比 keV (%)	計数率係 γ/sec
$^{96}\text{Ru}(n,\gamma)^{97}\text{Ru}$	5.46	2.9 d	0.25	215.7 (86.0)	2.07
$^{102}\text{Ru}(n,\gamma)^{103}\text{Ru}$	31.6	39.35 d	1.30	490.7 (90.1)	4.85
$^{104}\text{Ru}(n,\gamma)^{105}\text{Ru}$	18.58	4.44 h	0.47	724.2 (46.7)	97.7

※ 1 μg のルテニウムを $1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ で照射した直後に 1 分間に放出される γ 線の計数

3. 試薬・測定装置等

ルテニウム標準溶液 (4.5 mg Ru/ml) は塩化ルテニウム結晶の 1 g を 1 N HCl に溶解した後, NaOH と $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化し, イタロールを反応生成した沈殿を遠心分離し, 7 ml の 6 N HCl に溶解し, 100 ml の水に希釈した。標準は Mg で金属に還元し秤量した。別に, SIGMA CHEMICAL Co. の原子吸光用 1,000 ppm 標準溶液も併用した。

照射は立教大学原子炉の F 照射孔 ($1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) または RSR ($5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で厚さ 1 mm の Cd 筒に入れ行った。ただし, 化学収率を非破壊放射化法で決定する際には Cd 筒を用いず, 裸で照射した。測定は EG&G ORTEC の Pure Ge (効率 10%) としくは

Princeton Gamma Tech (効率20%)とキヤンベラ 8100 もしくはNAIGのMCAを使用した。

4. 放射化学分離操作

生物灰化試料は照射後、 HNO_3 で分解した。岩石粉末試料は 2:1:1 KOH , K_2CO_3 , KNO_3 で融解し、水にリーチした。分解液を蒸留フラスコに移し、 H_3PO_4 と KMnO_4 を添加し、空気を吹き込みながら蒸留し、ガラスジョイントで2段に連結した24% NaOH 水溶液でルテニウムを捕集し、40管径径から分離した。 H_3PO_4 の添加は KMnO_4 の急激な分解を抑制する効果があると言われる。 H_3PO_4 の添加量と蒸留による回収率の関係を調べ、 H_3PO_4 の添加量を5mlとした。2つの捕集液を合せ、エタノールを添加し $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沈殿を遠心分離し、 HCl に溶解し、 Mg 粉末で金属ルテニウムに還元し、計数試料とする。生物灰ならびに岩石粉末試料に対する放射化学分離操作の大略を以下に示す。

生物灰 (5g)

5分程度照射、1時間放置
 Ru 担体 2ml を添加し、40ml の HNO_3 で加熱分解
 5ml H_3PO_4 , 5g KMnO_4 を加え、 100°C で蒸留
 24% NaOH (2段) に捕集
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スキヤベンディング
 5ml エタノールを添加、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を遠心分離、水洗
 7ml HCl に加熱溶解、50ml 1N HCl を加え、 Mg 粉末で金属 Ru に還元
 8線計数、再放射法による化学収率の決定

岩石粉末 (5g)

5分程度もしくは RSR で3時間照射
 La, Ce, Ru 担体を添加した 20g KOH , 10g K_2CO_3 , 10g KNO_3 でニルツ木にて融解
 水でリーチ、 NaClO を加え、遠心分離
 上澄液に La 担体、エタノールを加え、加熱し $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を遠心分離
 水と 2~3 ml HNO_3 を加え蒸留フラスコに移す、5ml H_3PO_4 , 5g KMnO_4 を加え、 100°C で蒸留

以下生物灰試料と同様に処理

5. 分析結果

ウランからの核分裂により生成する ^{105}Ru を補正するため、U と Ru の標準試料を同一条件で照射し計数した。その結果 1ppb U の存在は 0.0279 ppb Ru に相当する正の誤差を与えることがわかった。従って、海産生物について ^{239}U の 8線を LEPS で計数し、非破壊放射化学分析でウランを定量し、補正を行った。得られた結果を表2に示す。

表2 環境試料についての分析結果 ppb Ru

試料名	見かけの Ru 含有量	U 含有量	補正量	補正した Ru 含有量
モミジ貝	34±2, 21±1, 23±2	642	18	16±2, 3±1, 5±2
アサリ(殻)	3±1	53.4	1.5	1.5±1
プランクトン	32±2	859	24	8±2
アサリサリ	18±3	169	4.7	13±3
ハワイ玄武岩	19.3, 29.8, 18.6	—	—	—

EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF RUTHENIUM USING RU-105
 Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Kenji TOMURA
 Faculty of Science, Rikkyo University, Toshiya HAYASHI, Tatsujiro ISHIMORI

(京大・原子炉) 崔虎林 高田実弥 松下録治 小山睦夫

はじめに ハロゲン元素はホットアトム化学において古くから論議されているように、核反応に伴う化学反応や放射線化学反応により照射場において種々の化学変化を受ける。

放射化分析において特に問題となるのは上記諸反応において当該核種が揮発性の化合物に変換され試料容器壁を通じての拡散、試料移しかえる時の揮散、あるいは器壁への付着等により損失が生じたリクロソコンタミネーションが生じることである。これらの問題を回避するためには、試料を石英管に封入して照射することが望ましいが、多数の試料を分析する場合には試料作成、照射の簡便性のために有機ポリマーの容器で照射されることが多い。そこでポリエチレン容器に封入した試料を放射化分析した時のハロゲン元素の定量値の信頼性を検討する目的で、各種マトリックスにハロゲン標準液を添加し乾燥後ポリエチレンシートに封入し、照射後開封して試料を詰めかえ、ハロゲンの回収率を検討した。

また、NIES CRM SARGASSO、陸上植物等を用いて照射時間の影響を検討した。その結果、マトリックスとしては、ニトロセルローズフィルターが最もハロゲン保持性が悪し、セルローズアセテートフィルター、通常のセルローズ濾紙、アルミナ、活性炭の順に放射性ハロゲンの保持性が良好になって来る。無機塩や実試料の放射化分析およびヨウ素の γ 線放出率についても言及する。

実験

試料の作成: ニトロセルローズフィルター、セルローズアセテートフィルター、定量用濾紙、アルミナ粉末、活性炭粉末にKCl, KBr, KI, KI₂の標準溶液をハロゲン量として100~1000 μg 着臭し風乾したものを0.05 mm厚のポリエチレンシート封入しさらに0.1 mm厚のポリエチレンシートに二重に封入したものを照射試料とした。

照射: KUR圧気輸送管No.2又はNo.3を用いて30秒から20分間照射した。中性子線束は $\phi_{th} = 2 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\phi_{epi} = \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で照射位置における放射線量率は 10^7 rad/h に達する。

測定および計算: 照射後ただちに開封し、内容物を新しいポリエチレン袋に移したのを封入し、 γ 線スペクトロメトリーを行なった。定量は試料と同時にNa, Mnを照射しこれらフラックスモニターとして行なった。

結果

Table 1に照射時間、マトリックスの種類と各種ハロゲン元素の残存率の関係を示す。これから明らかのように、Clは20分までの照射時間およびマトリックス種類には関係なくほぼ定量的な結果を示すが、Brは照射時間が長くなれば残存率は低下の傾向を示し、Iではマトリックスがニトロセルローズの時に照射時間が長くなれば残存率はいさぎしく低下する。Table 2には、試料を封入したポリエチレンの二重袋について、夫々¹²⁸Iを測定しホットアトム効果による同位体分別を無視に付着ヨウ素量を求めた結果(1st)と

さのこりん, たかだじつや, まつしたろくじ, こやまあつお

これらを冷却したのち再照射して残留ヨウ素を求めた結果(2nd)を示す。第1回及び第2回目の照射による定量値に大きな差は見られなことから、ホットアトム同位体分別より放射線分解により無機形ヨウ素が試料マトリックスから遊離しポリエチレンに付着したこと及び、常温で気化逸散しやすい化学形が相対的に少ないことが分る。その他、耐放射線性ヨウ素マトリックス及びヨウ素のγ線分岐比についても述べる。

Table 1. Recovery of halogen elements in standard samples irradiated for different periods.

kind of matrix	irradiation time (min)	Cl ⁻ %	Br ⁻ %	I ⁻ %	IO ₃ ⁻ %
cellulose	1	101.3(2.7)	99.6(3.6)	92.1(2.2)	95.2(1.8)
acetate	20	95.9(2.0)	92.2(1.5)	58.6(1.8)	73.8(1.6)
nitro-cellulose	1	104.0(2.9)	90.0(4.8)	75.1(2.1)	94.3(2.0)
	20	99.0(2.4)	101.0(2.1)	31.7(1.7)	77.1(2.2)
cellulose	1	103.6(2.6)	102.5(2.3)	76.6(1.8)	100.0(1.8)
	20	97.4(2.1)	92.0(1.9)	73.0(1.7)	95.4(1.7)
alumina	1	--	--	92.2(2.5)	92.4(2.5)
	5			75.5(2.9)	94.5(2.8)
active carbon	1	--	--	100.9(2.3)	102.7(2.3)
	10	--	--	99.3(1.4)	101.9(1.4)

cellulose acetate: Sartrius filter, nitrocellulose: Millipore filter
 cellulose: Toyo filter C, alumina: Woelm neutral, Active carbon Shirasagi
 Cl⁻: 500 µg, Br⁻: 20 µg, I⁻: 100 µg, IO₃⁻: 100 µg as I⁻
 number in (): statistical errors expressed in %.

Table 2. Amounts of trapped iodine in polyethylene bags in which samples were sealed.

original chemical form	kind of matrix irradiation	cellulose acetate		nitrocellulose		cellulose	
		1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
I ⁻	outer bag	4.3(1.3)	4.0(3.0)	15.5(1.8)	12.9(2.7)	0.44(2.4)	0.38(6.5)
	inner bag	10.2(1.1)	8.6(3.1)	42.5(1.6)	37.8(2.5)	2.14(1.7)	2.15(3.9)
IO ₃ ⁻	outer bag	4.0(1.3)	3.4(3.5)	7.1(2.0)	4.2(3.5)	0.96(2.1)	0.86(4.8)
	inner bag	8.7(1.1)	6.5(3.2)	20.5(1.8)	11.7(3.2)	6.2(1.5)	6.5(2.9)

1st: first irradiation for 20 min.

2nd: second irradiation for 1 min. after cooling samples for more than three days.

unit of quantity: µg, amount of Iodine added in the matrices: 100 µg

number in (): statistical errors expressed in %.

PROBLEMS OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF HALOGEN ELEMENTS

Research Reactor Institute, Kyoto University, Korin SAI, Jitsuya TAKADA,
 Rokuji MATSUSHITA and Mutsuo KOYAMA

(東北大・理) ○飯原順次、伊澤郡蔵、大森巍、吉原賢二

【序】

原子の化学的状態の変化によって、その原子の放射するX線は影響をうける。これらはX線のエネルギーシフト・ピーク形状の変化またはピーク強度比の変化として観測されている。Valence Shell から内殻への遷移に伴うX線の場合には化学状態の影響を大きく受けるものと思われるが、まだ系統的な研究はほとんどなされていない。

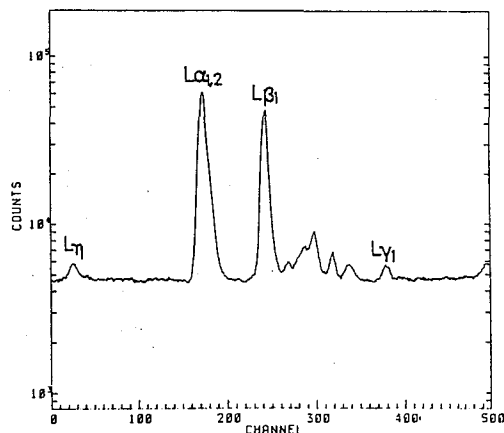
われわれの研究室では EC 及び IT 放射壊変の場合に発生するK X線の強度比が化学状態に影響されることを見いだした^{1,2)}。本研究では一歩進めてニオブ化合物のイオン照射の際のL X線強度比の化学的影響について検討した。ニオブの内殻遷移である $L\beta_1$ ($MIV \rightarrow LII$) を基準とし、Valence Shell から内殻への遷移である $L\gamma_1$ ($NIV \rightarrow LII$) の強度比を測定した。 $L\gamma_1/L\beta_1$ 強度比は化学結合の Ionicity の増加とともに減少する興味ある傾向を見いだしたので報告する。

【実験】

東北大学サイクロトロン・RIセンターで 11keV の電子線または 3MeV の陽子線をニオブ化合物に照射し、発生したX線をADPを分光結晶とするヨハンソン型結晶分光器を使用して測定した。測定を行ったニオブ化合物はNb 金属、 $NbSi_2$ 、 NbB_2 、 NbC 、 Nb_2O_5 である。Nb 金属は $10\mu m$ 厚の板、他の化合物は $0.3mm$ 厚 $13mm\phi$ のベレットに成型したものをターゲットとして使用した。得られたニオブ化合物のL X線スペクトルは、非線形最小二乗法によってピーク解析を行った。

【結果・考察】

図1に 11keV の電子線で照射して得られたニオブ化合物の代表的なL X線スペクトルとして $NbSi_2$ の場合について示す。図1に認められるピークのうち $L\beta_1$ 、 $L\gamma_1$ 、 $L\eta$ ($M I \rightarrow L II$) に着目、 $L\gamma_1/L\beta_1$ 、 $L\eta/L\beta_1$ 強度比を各々の化合物について求めた。

図1. $NbSi_2$ のL X線スペクトル(11keV e⁻)

いいはらじゅんじ、いざわぐんぞう、おおもりたかし、よしはらけんじ

図2にニオブ化合物に電子線を照射した場合の $L\gamma_1/L\beta_1$ 強度比と化学状態との関係を示した。化学状態を表す尺度として Pauling の電気陰性度から計算される Hannay, Smith の Ionicity を使った。 $L\gamma_1/L\beta_1$ 強度比と Ionicity との間には直線関係が認められ、Ionicity の増大にともなって強度比が大きく減少している。これと比較して内殻遷移の $L\gamma$ と $L\beta_1$ の強度比は Ionicity の値には関係なくほぼ一定の値を示した。Ionicity が大きな化合物ほどニオブと結合している原子の電気陰性度が大きい、つまりニオブの Valence Shell の電子密度が減少しているために $L\gamma_1/L\beta_1$ 強度比が減少したと考えられる。

3MeV の陽子線照射の場合についても検討中である。

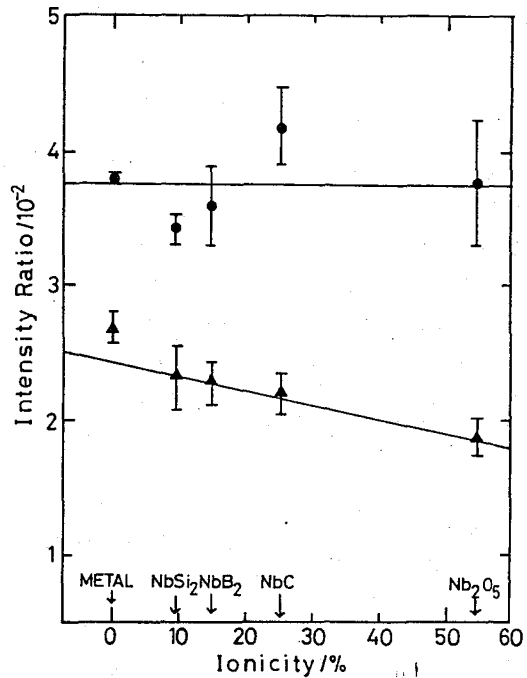


図2. ニオブ化合物の $L\gamma_1/L\beta_1$ 強度比
(11keV e⁻) ▲: $L\gamma_1/L\beta_1$
●: $L\gamma/L\beta_1$

【参考文献】

- 1) Y. Tamaki et al, Radiochem. Radioanal. Lett., 20, 255 (1975); 37, 39 (1979).
- 2) I. Yamoto et al, J. Chem. Phys., 84, 522 (1986).

INTENSITY RATIO OF LX-RAYS IN THE NIOBIUM COMPOUNDS

Faculty of Science, Tohoku University

Junji IIHARA, Gunzo IZAWA, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA

2A14 高エネルギー加速器の運転に伴うエアロゾルの生成について(2)

(高工研) 神田征夫 ○平 雅文 近藤健次郎 三浦太一

I. 緒言 高エネルギー物理学研究所 12 GeV 陽子シンクロトロン¹の運転時には、加速器周辺の空気は高エネルギー粒子に曝され、核反応によって多くの放射性核種が生成される。これまでの測定の結果、 ^7Be 、 ^{24}Na 、 ^{38}S などの誘導放射性核種は、硫酸を含有する非放射性エアロゾルに付着して平均粒径が $0.02\sim 0.03\mu\text{m}$ のエアロゾルとして空气中に浮遊していること、またこの非放射性エアロゾルは放射線の化学的効果によって空气中の二酸化イオウから生成されることを明らかにした。この非放射性エアロゾルは、上述のように誘導放射能の内部被曝を評価する上で不可欠な知見である放射性核種の存在状態に重大な関わりがあるだけでなく、その化学的性質から、加速器トンネル内の電磁石や装置類の腐食の原因ともなることから、それらの生成の様子や物理的性質を明らかにすることはきわめて重要である。

今回は、昨年秋に完成した電子陽電子衝突リング(トリスタン主リング)の運転に伴ってシンクロトロン放射光によってトンネル内に生成する非放射性エアロゾルについて、濃度及び粒径分布の時間変化を調べ、またオゾンの測定も併せて行った。

II. 実験 (1) 試料空気の採取 トリスタン主リングのトンネルのうちの曲線部の $1/8$ を対象とする空調排風設備(トンネル容積 5298m^3 の空気を $5900\text{m}^3/\text{時}$ の空調器で温度 30°C 、相対湿度 50% にコントロールして循環し、その一部を大気に放出)の還気ダクトから空気を $10\ell/\text{min}$ の流速で取り出し各種測定に供した。

(2) エアロゾル濃度及び粒径分布の測定 濃度は凝縮核測定器(CNC、Tsi社製 Model 3020)を用いて、また粒径分布はスクリーン型拡散バッテリー並びに静電式エアロゾル分級器(DMA、Tsi社製 Model 3932)とCNCとを組み合わせ測定した。

(3) オゾンの測定 紫外線吸収法(Dasibi社製オゾモニター 1003-AH)により測定した。

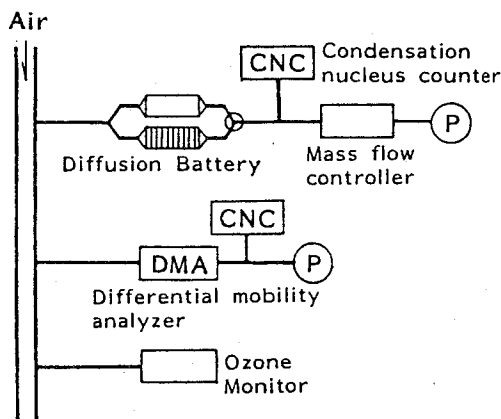


Fig. 1 Schematic diagram of measurements

III. 結果と考察 (1) エアロゾル生成及び濃度の時間変化

トリスタン主リングトンネル内のエアロゾル濃度は、運転停止時には $\sim 3 \times 10^3$ 個/ cm^3 であったものが運転時には Fig. 2 に示すようなビームの入射・加速サイクルによく対応した周期的な濃度の増加がみられ、エアロゾルの明らかな生成が認められた。ビーム電流が増加し、エネルギーが 2.6GeV に達すると同時にエアロゾル濃度は急激に増加し、およそ8分後に最大濃度 ($2\sim 3 \times 10^5$ 個/ cm^3) に達した。その後時間の経過と共に減少する傾向を示し、ビーム停止と同時に減少した。

かんだゆきお、 たいらまさふみ、 こんどうけんじろう、 みうらたいち

(2) 粒径分布 スクリーン型拡散バッテリーを用いて粒径分布の測定を行った。エアロゾルがバッテリーを通過する際、エアロゾル粒子は拡散、さえぎり等によってスクリーン上に沈着する。そのためバッテリーの入口で N_0 であった濃度が出口では N に減少する。この時のエアロゾル透過率 P (N/N_0) は次式で与えられる。

$$P = \exp \{-K (Q/D)^{-2/3} N_s\} \quad (1)$$

K : 用いるバッテリーによって決まる定数 Q : 流量 (ℓ/min) D : 拡散係数 (cm^2/s)
 N_s : スクリーンの枚数

実際のエアロゾル粒子は対数正規分布をしていることから (1) 式に粒度分布関数を導入する必要がある。実験では、 $Q = 10 \ell/\text{min}$ と一定にし、 N_s を変えて P を測定した。結果を Fig. 3 に示すが、この透過曲線を解析して幾何平均と幾何標準偏差を算出した。最大濃度を示す 8 分後ではエアロゾル粒子の幾何平均半径は $0.0072 \mu\text{m}$ 、40 分後では $0.0128 \mu\text{m}$ であり、シンクロトン放射光によって生成するエアロゾルは時間の経過と共に成長することが明らかになった。一方、運転停止時のエアロゾルは、運転によって生成するエアロゾルに較べて粒径は大きく $0.047 \mu\text{m}$ であった。また DMA を用いた粒径分布の測定も行ったが、バッテリーを用いた結果ときわめてよく一致した値が得られた。

(3) オゾンの生成及び濃度の時間変化

オゾン濃度もエアロゾルと同様にビームの入射・加速サイクルとよく対応した周期的な変化を示し、その最大濃度は 45ppb であった。またオゾン濃度の時間的変化の解析から、オゾンの生成速度は $0.15 \text{ppb}/\text{min} \cdot \text{mA}$ 、トンネル内の半減期は 29 分と見積られた。

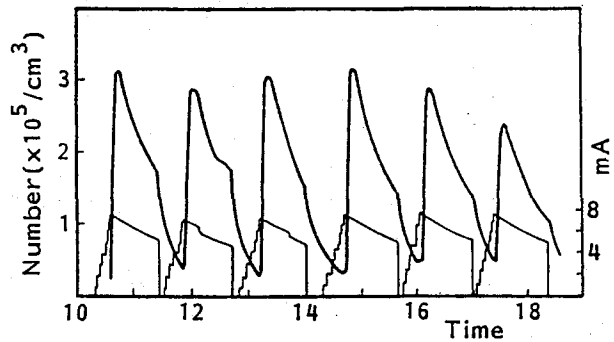


Fig. 2 Time profile of aerosol number concentration and beam current

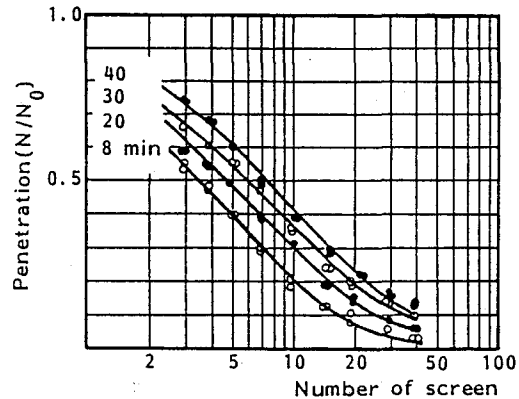


Fig. 3 Penetration of aerosol particles through the screen-type diffusion battery

FORMATION OF AEROSOLS IN HIGH ENERGY ACCELERATOR TUNNELS (2)

National Laboratory for High Energy Physics,
 Yukio Kanda, Masafumi Taira, Kenjiro Kondo, Taichi Miura

(新潟大・理)

橋本哲夫, ○野中雅史, 重富潤一, 酒井裕二

1. 天然水中のトリチウム(以下Tと略記)濃度は極低レベルであるため、精度よく測定するためには電解濃縮が必要である。その際問題となるのは、濃縮の目安となる β 値(Tの分離係数)が電極の材質や表面状態、処理法など様々な条件により大きく変動することであり、複数のセルを同一条件で電解しても β 値は必ずしも一致した値が得られないことが多い。それ故、濃縮率の補正として従来用いてきたT濃度既知の1~2個のセルからの β 値を全てのセルに適用する方法は、必ずしも正確な補正值とならない場合も考えられ、各セルについて β 値を求めることが必要である。そこで本研究では、電解の際Tとともに濃縮される重水素(以下Dと略記)に注目して、まず天然レベルからDを簡便にNMRで測定するとともに、これを電解濃縮の際のDの分離係数(α 値)評価に適用した。ついで、 α 値と β 値の関係をNi-Fe電極を用いて検討した。

2. Dは核スピン $I=1$ という性質から磁気モーメントをもちNMRによる測定が可能である。今回、図-1に示す試料管を用い、NMRでDの測定を行った。測定試料は30% LiNO_3 溶液として ^7Li によって内部ロックをかけ、外部標準として重水素化アセトン(Acetone-d_6)を封入したキャピラリーを試料管内に置き、 Acetone-d_6 とHDOのシグナルの相対積分強度からDの定量を試みた。相対積分強度とD濃度の関係を調べたところ図-2に示すように良好な直線関係が得られ、天然レベルの150ppmから1300ppm程度まで測定可能であることがわかった。測定での再現性は、ライトペンでの操作の都合上4%程度であったが、簡便なD測定法としてNMRは有効であると考えられたので、電解濃縮後の試料水のD濃度の測定に応用することにした。

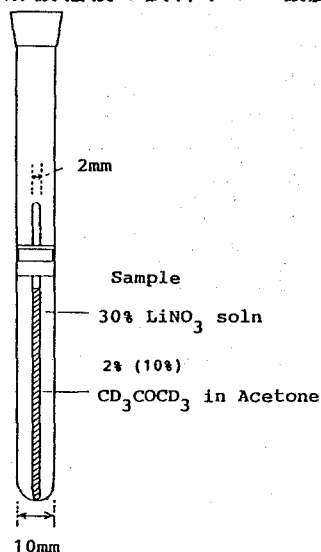


図-1 D濃度測定用
NMR試料管の模式図

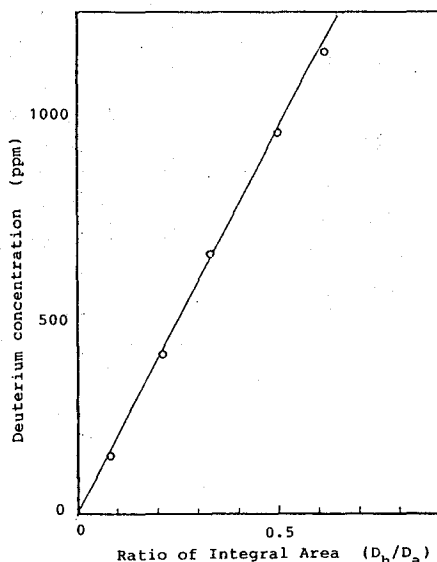


図-2 D濃度とアセトン、HDO由来の
NMR相対積分強度の関係

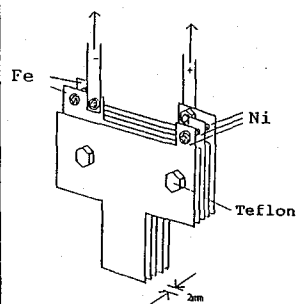


図-3 トリチウム
電解濃縮用
多極式電極

はしもとてつを, のなかまさふみ, しげとみじゅんいち, さかいゆうじ

3. Tの電解濃縮には図-3に示すNi-Fe多極式電極を使用しているが、特に陰極の表面状態は β 値に大きな影響を与えらるゝと考えられる。そこで陰極として用いるFe板を10N HClで一定時間処理したときの表面状態の変化を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図-4に示す。これまでの文献からすると、表面の凹凸が規則的に並んで見えるような状態の場合高い β 値が得られると考えられており、図-4の60秒処理した状態が適切と判断した。

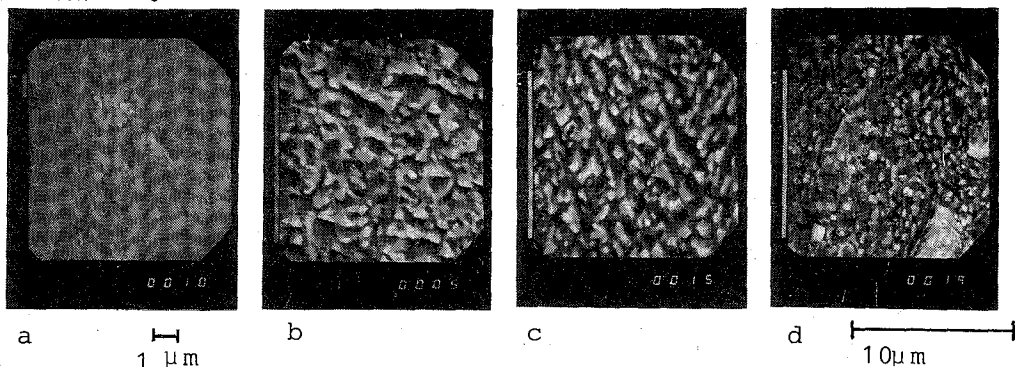


図-4 走査型電子顕微鏡でのFe板の表面状態

(28°C, 10N HClで処理) a) 処理なし b)30秒 c)60秒 d)120秒

このことから、10N HClで60秒処理したNi-Fe電極を使用することにし、Tを含む試料水600mlを1%NaOH溶液とした後、セル6本を直列につなぎ冷却温度4°C、電流密度0.1 A/cm²の条件下で約50~60mlまで電解を行った。電解後はCO₂ガスで中和した後蒸留を行い、T濃度については液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC-LB1)で200分測定し、 β 値を算出した。D濃度については、2で述べた方法によりNMRにて測定し、 α 値を算出した。

4. 表に得られた α 、 β 値の一例を示す。なお、NMRでの測定の再現性の面から α 値には4%程度の誤差があるものとした。 α 、 β 値を低下させる原因としては、温度による蒸発損失の影響や陰極表面へのNiの吸着を考慮しており、 α 値と β 値の間の関係はまだはっきりと見い出されていないため、現在再現性がよく高い α 、 β 値を得るための条件を引続き検討している。

表. Ni-Fe電極での分離係数

1987年8月 測定

Cell No.	V_0/V	α	β
1	12.98	7.73 ± 0.30	12.38 ± 0.12
2	13.01	8.01 ± 0.32	12.10 ± 0.12
3	12.96	6.27 ± 0.25	10.69 ± 0.11
4	12.93	6.04 ± 0.24	11.60 ± 0.11
5	13.04	6.06 ± 0.24	9.09 ± 0.08
6	12.90	6.45 ± 0.26	10.73 ± 0.10

文献 1) Tse, et al. : Anal.Chem, 52, 2445, (1980).

2) Tayler : IAEA, Vienna, STI/PUB/592, 303, (1981).

RELATIONSHIP OF ENRICHMENT FACTORS BETWEEN DEUTERIUM AND TRITIUM IN THE ELECTROLYTIC ENRICHMENT

Faculty of Science, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO, Masafumi NONAKA, Junichi SHIGETOMI and Yuji SAKAI

(京大RIセ, 京大医*, 京大原子炉**, ○青木 達, 栗原紀夫,
*山本啓一, **上野陽里)

1. はじめに 環境中のトリチウムは今後原子力施設および核融合炉研究の発展とともに増加が予想され, それに伴って日本人の体内トリチウムの増加も懸念される. したがって日本人体内トリチウムのバックグラウンドの値を明らかにしておくことは重要である. 日本人の新鮮死体から組織を入手して, 真空凍結乾燥を行い採取した水のトリチウムを組織自由水トリチウム (Tissue Free Water Tritium TFWT), 乾燥した組織を燃焼酸化して捕集した水のトリチウムを組織結合トリチウム (Tissue Bound Tritium TBT) としてそれぞれ測定した.

2. 実験 捕集した水は KMnO_4 , Na_2O_2 を加え蒸留したのち測定試料水とした. トリチウムの測定は試料水45mlと乳化シンチレーター (Scintisol EX-H)55mlをテフロンバイアル中で加温, 混合攪はんしたのち, 低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (Aloka LSC-LB1)で放射能測定した. 組織燃焼装置は百島ら¹⁾の作製した装置を参考に製作し, 酸素ガスの精製装置を付け加えた. (Fig.1)

3. 結果と考察 TFWTについては既に一部(8例)報告している²⁾が今回あわせて27例の測定を行ったので測定結果をTable1にまとめて示す. 試料番号別に平均を取ったトリチウム濃度を見ると環境水中のトリチウム濃度と同じ程度か少し高い. 臓器別に見ると多くの試料で腎の値が高いが, この原因についてはまだ解っていない.

TBTの測定結果をTable2に示す. 8504-liver, muscleと8524-liverの燃焼には高純度酸素ガス (テイサン OG-N45 $\text{O}_2 > 99.995\%$, $\text{CH}_4 < 0.5\text{ppm}$, $\text{H}_2 < 1.0\text{ppm}$) を使用した. 8524-lungの燃焼には精製装置を通した高純度酸素ガスを使用し (表中*印), chikinの燃焼には標準酸素ガスを用いた (表中**印). 何れの試料もTBT濃度が高くTBTのTFWTに対する比は10前後の高い値となった. TBTとTFWTの β 線エネルギースペクトルを比べると顕著な差は無く, 蛍光による寄与は少ないと考えられる. 酸素ガス中に含まれるトリチウムを除くため酸素ガスを酸化触媒に通じ CH_4 , H_2 を水の形にかえモレキュラーシーブでトラップを試みたが得られた結果に差はなかった. モレキュラーシーブより回収した水は高いトリチウム濃度を示した. TBTについては燃焼時にトリチウムの混入が考えられるので現在燃焼方法についで検討中である.

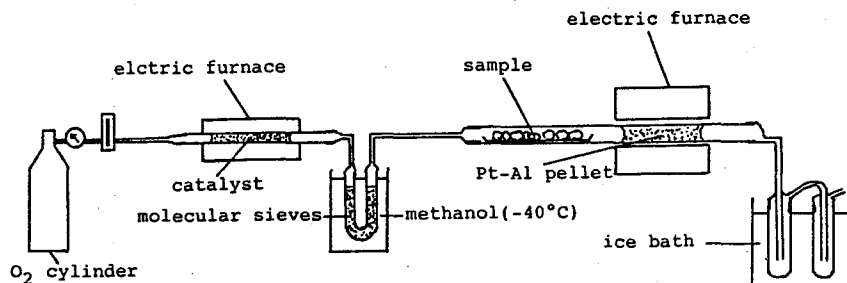


Fig. 1. Combustion apparatus.

おおきとおる, くりはらのりお, やまもとけんいち, うえのようり

Table 1. Tritium concentration in tissue free water of various tissues of Japanese bodies.

body sex age	concentration (pCi/l)						average
	brain	lung	liver	kidneys	muscle	spleen	
8430 f 27	70	83	72	78	—	—	76
8501 ■ 34	80	83	49	122	63	—	79
8502 ■ 2	65	52	58	69	—	—	61
8503 ■ 43	—	73	86	113	—	—	91
8504 f 19	—	67	55	67	52	—	60
8509 f 52	—	55	55	60	—	—	57
8515 f 7M	—	47	56	—	—	—	52
8517 ■ 25	—	78	38	47	—	—	54
8524 ■ 20	70	57	51	—	—	45	56
8526 ■ 36	—	—	33	—	—	70	52
8527 ■ 65	—	—	42	—	65	—	54
8528 f 77	—	84	113	263	—	—	153
8529 f 71	—	62	52	50	64	—	57
8530 ■ 70	—	59	47	278	—	—	128
8531 ■ 43	—	169	152	245	—	168	181
8603 ■ <1H	—	—	79	—	—	—	79
8604 ■ 2M	—	—	93	—	—	—	93
8605 f 37	—	45	39	124	—	—	69
8607 ■ 55	—	90	66	185	—	—	114
8608 ■ 46	—	82	78	143	—	—	101
8612 ■ 21	—	79	198	184	—	95	139
8622 f 49	—	195	157	—	—	132	161
8623 ■ 93	—	172	109	199	—	—	160
8626 ■ 54	—	141	79	361	—	—	194
8627 ■ 0	—	104	99	—	—	—	102
8628 f 22	—	—	88	212	—	—	150
8630 ■ 61	—	—	226	206	—	103	178
average	71	89	84	158	61	102	* 102

* average of all samples

Table 2. Comparison between tritium concentration of tissue free water tritium(TFWT) and that of tissue bond tritium (TBT). (pCi/l)

	TFWT	TBT	TBT/TFWT
8504 liver	55	750	14
muscle	52	600	12
8524 lung	57	* 450	7.8
liver	51	420	8.2
chicken	53	** 530	10

*,** see text for details

1) 百島, 井上, 高島: 第30回放射化学討論会予稿集 P.235(1986)

2) Ujeno, Y., Yamamoto, K., Aoki, T. and Kurihara, N.: Radiat. Protect. Dosimet., 16, P.181(1986)

TRITIUM CONCENTRATION IN VARIOUS ORGANS OF JAPANESE BODIES

Radioisotope Research Center, Kyoto University, Toru AOKI and Norio KURIHARA

Faculty of Medicine, Kyoto University, Keiichi YAMAMOTO

Research Reactor Institute, Kyoto University, Yowri UJENO

（九大工）○岡井富雄 （九大理）初村美佳，高島良正

1. はじめに

我々は九州大学構内で大気中トリチウムを水蒸気状（HTO）、水素状（HT）および炭化水素状（主にメタン状を表している。CH₃T）に分別測定して、現在の大気中トリチウムのバックグラウンドレベルおよびその濃度レベルの変動要因を調べている。昨年（1984年）の討論会では、1984年と1985年の大気中トリチウムの測定結果を比較して報告し、HTO濃度は22-86pCi/l-H₂O、HT濃度は0.95-1.90pCi/m³-air、CH₃T濃度は0.22-0.78pCi/m³-airの範囲で変動していることも報告した。このトリチウム濃度は、空気を4-5日間サンプリングして求めた結果であり、気圧配置や風向き等の気象概況に合わせてトリチウム濃度を測定すれば、トリチウム濃度の本来の変動幅や変動要因について判るはずである。従って、まず最初にサンプリングが容易な大気中湿分を1986年3月から気象概況に合わせて捕集してHTO濃度を測定し、気象概況とHTO濃度との関係を調べたので報告する。また、過去3年間（1984年、1985年および1986年）の大気中トリチウムの測定結果を比較して報告する。

2. 結果と考察

図1に一週間毎に測定した1986年の大気中トリチウム濃度および大気中湿分量を示す。HTO濃度（図1の上段）は、7月7-12日の26.2pCi/lから11月17-24日の84.6pCi/lまで変動しており、変動幅は過去2年間とほぼ同じであった。1986年3月から6月までHTO濃度が60pCi/lを越えた日の気象概況とHTO濃度を表1に示す。表1から、3月から6月にかけて大陸性高気圧に覆われて北風の時、HTO濃度は若干高くなることがわかる。次に、HTO濃度の最小と最大を記録した7月と11月の気象概況とHTO濃度との関係を表2、3に示す。7月の場合、4日以後は全般的に濃度は低く、北風であっても3月から6月のようにHTO濃度は高くなかった。8月も同じ傾向であった。これは、7月と8月が海洋性気団に覆われている為だと思われる。11月の場合、大陸性高気圧に覆われて北風で晴れの時HTO濃度は高く、11月19日は124.4pCi/lと1986年の最大の値を記録した。この測定結果から、①1986年の大気中HTO濃度は21.2pCi/lから124.4pCi/lまで変動したこと。②雨水中のトリチウム濃度が50pCi/l以下まで減少した現在でも、大気中HTO濃度は気象概況によって100pCi/lを越えることがあること。が明らかになった。

図1の中段はpCi/m³-airで表したトリチウム濃度で、黒丸はHTO濃度、黒四角はHT濃度、黒三角はCH₃T濃度を示している。HT濃度は9月8-14日が0.85pCi/m³と一番低く、5月12-15日が1.61pCi/m³と一番高かった。この値は、チェルノブイリ発電所事故（1986年4月26日）による放射能が福岡で最も多く検出された5月9日以後であることから、発電所事故の影響ではないかと考えられるが、1984年および1985年のデータでは1.6pCi/m³以上の値が数回測定されているので、結論は下せない。しかしながら、5月12-15日のHT濃度が1986年で一番高いということは、チェルノブイリ発電所事故との関連を考えると興味深いことである。

1984年、1985年および1986年の年平均トリチウム濃度を表4に示す。HTO濃度とCH₃T濃

おかいとみお はつむらみか たかしまよしまさ

度は3年間ともほぼ同じであったが、HT濃度は1984年と1985年が約 $1.3\text{pCi}/\text{m}^3$ であったのに対し、1986年は $1.08\text{pCi}/\text{m}^3$ とかなり小さくなった。測定方法に問題はなく、何故急に濃度が下がったのか現在のところ原因は不明である。

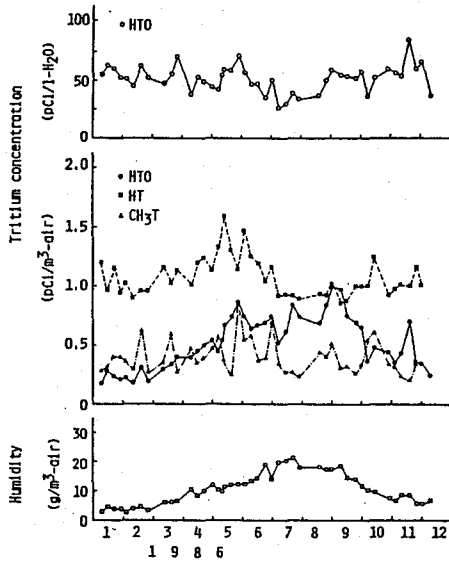


Fig.1 Tritium concentrations and absolute humidity in the atmosphere around the building of Faculty of Science, Kyushu University

表1 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気	気象状況	HTO濃度 (pCi/l)
1986				
3. 24	N	晴	降水なし	80.3
25	NNW	晴	降水なし	
26	NNW	晴	降水なし	
4. 23	NNW	晴	降水なし	60.8
24	NNW	晴	降水なし	
28	NNW	晴	降水なし	
29	N	晴	降水なし	69.1
5. 4	N	曇	降水なし	
14	NNW	晴一時雨	降水なし	64.6
16	NW	晴	降水なし	
17	N	晴	降水なし	78.7
18	N	晴	降水なし	
22	NNW	曇	降水なし	
23	NNW	晴	降水なし	66.1
24	NW	晴	降水なし	
26	NNE	曇時々雨	降水なし	97.3
29	N	雨	降水なし	
30	N	曇時々雨	---	61.2
6. 22	N	雨	大雨	
30	N	曇	降水なし	78.7

Table 4 Annual average concentrations of atmospheric tritium around the building of Faculty of Science, Kyushu University

表2 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気	気象状況	HTO濃度 (pCi/l)
1986				
7. 1	N	曇	降水なし	70.7
2	N	曇	降水なし	
4	NNW	曇時々雨	雨	36.6
7	NNW	雨	雨	35.2
8	SE	大雨	降水なし	21.2
9	NNW	大雨	時々雨	28.5
10	N	曇時々雨	時々雨	28.3
11	N	曇時々雨	曇時々雨	
14	SSW	曇時々雨	大雨	26.2
15	S	曇時々雨	時々雨	
17	NNW	曇	降水なし	36.0
23	N	曇	降水なし	39.6
28	NNW	晴	降水なし	40.7
30	N	晴	降水なし	25.4

表3 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気	気象状況	HTO濃度 (pCi/l)
1986				
11. 4	N	曇	降水なし	67.1
5	N	晴	降水なし	75.4
6	N	晴	降水なし	
7	ESE	曇	降水なし	49.4
10	W	晴	降水なし	55.6
11	NNW	晴	降水なし	70.2
13	SE	大雨	雨	28.3
17	NNW	曇	降水なし	93.3
18	NNW	晴	降水なし	79.8
19	NNW	晴	降水なし	124.4
20	NNW	晴	降水なし	54.1
21	N	曇	降水なし	67.8
26	N	曇	降水なし	56.1
27	N	晴	降水なし	

1984

	pCi/m ³ -air	TU
HTO	0.59 ± 0.34	15 ± 4
HT	1.27 ± 0.19	1.0 ± 0.2 × 10 ⁶
CH ₃ T	0.39 ± 0.14	4.0 ± 1.5 × 10 ⁴

1985

	pCi/m ³ -air	TU
HTO	0.55 ± 0.28	16 ± 4
HT	1.31 ± 0.26	1.0 ± 0.2 × 10 ⁶
CH ₃ T	0.38 ± 0.15	4.1 ± 1.5 × 10 ⁴

1986

	pCi/m ³ -air	TU
HTO	0.52 ± 0.22	16 ± 3
HT	1.08 ± 0.16	0.8 ± 0.1 × 10 ⁶
CH ₃ T	0.40 ± 0.14	4.1 ± 1.5 × 10 ⁴

TRITIUM CONCENTRATION OF DIFFERENT CHEMICAL SPECIES IN THE ATMOSPHERE

Faculty of Engineering, Kyushu University, Tomio OKAI
Faculty of Science, Kyushu University,

Mika HATSUMURA
Yoshimasa TAKASHIMA

(九大理) ○加治俊夫、百島則幸、高島良正

〔緒言〕

当研究室では、環境トリチウムの変動測定とその解析を継続して行っており、演者らはその中で特に水圏におけるトリチウムの挙動に着目している。これまでに、当研究室で開発した大容量電解濃縮装置を低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターと組合せて用い、海水及び湖水中のトリチウム濃度の深度プロフィールを精度良く求め重要な情報を提供してきた。

今回、東大海洋研より提供された日本近辺の海水試料を用いてトリチウムの深度分布測定を行ったところ、数千m以深の深層部や底層部に1TU以上の濃度が検出された。果してこれが従来の海水循環理論からは考えられない海水混合の速さを物語るものであるのか、その他の要因に基づくものであるのか検討中であるが、この興味ある現象について報告する。

〔方法〕

1. 試料

測定海水試料は、1984年の夏に行われた東大海洋研の白鳳丸による航海(KH84-3)のうち、太平洋側2測点、日本海側2測点(Fig. 1)においてサンプリングされた試料中59個を用いた。

以下に詳しい位置及びサンプリング日を示す。

太平洋	{	AN-1 (29°06'N, 142°51'E) 8/23-29 '84
	{	AN-4 (38°44'N, 144°09'E) 9/ 2- 3 '84
日本海	{	AN-7 (42°51'N, 138°07'E) 9/11-12 '84
	{	AN-16(38°17'N, 135°30'E) 9/16 '84

2. 測定

完全蒸留を行った試料水約550mlを電解濃縮用ガラスセルに入れ、過酸化ナトリウムを適量加えた。この後2.0℃の恒温槽中で16本のセルを直列に連結し、

ニッケル-軟鋼電極を用い電流密度100mA/cm²で電解液が約1/10量になるまで連続電解を行った。16本のセルのうち2本は濃縮率算定用の対照セルとし、バックグラウンド水(九大島原地震火山観測所の深井戸350mの水)に既知濃度のトリチウム水を加えた。

電解終了後無水塩化鉛を適量加え中和して再び完全蒸留を行い、100mlのテフロンバイアルにこの試料水40mlとNEN社製の乳化シンチレータAquasol II 60mlを加え、3日間放置後Aloka社製の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターLB-1で20分x50回測定を行った。

かじとしお、ももしまのりゆき、たかしまよしまさ

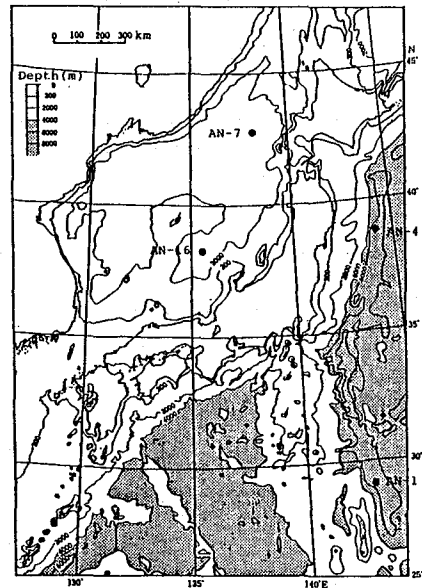


Fig. 1. Sampling locations.

【結果及び考察】

日本海の測点AN-7におけるトリチウム濃度の深度プロフィールをFig.2に示す。日本海では、2,000mまでのトリチウムの浸透がはっきりと確認でき、鉛直拡散・混合がかなり活発であることが示されている。また水深2,000m以深では濃度がほぼ一定で、わずかにトリチウムが存在していると見られる。これは日本海底層水の特性に関するT. Gamo and Y. Horibe¹⁾による、日本海の深さ1,000m以深の水が水深約2,000mを境界面として二つの水塊—上層部（深層水）と下層部（底層水）—より成るという推論を裏付けるデータであると考えられる。

次に、太平洋の測点AN-4におけるトリチウム濃度の深度プロフィールをFig.3に示す。太平洋のトリチウムは、1973-74年に行われたGEOSECSにおいても、また演者らの測定においても1,000mの深さまでしか到達が確認されていなかった。しかし、今回の測定では1,000m以深の部分で1TU以上の濃度が検出された（AN-7も同様）。これは、混合の速い大西洋や日本海では有り得るが、太平洋では従来の常識では全く信じ難い現象である。この現象を確認するために行った追試では、はっきりとした増加は認められなかったがトリチウムは幾分存在しているかに見られた。何れにしても、検出限界（本法では相対誤差50%時で約0.54TU）付近での推論であるため、他のデータの蓄積を待って判断しなければならない。

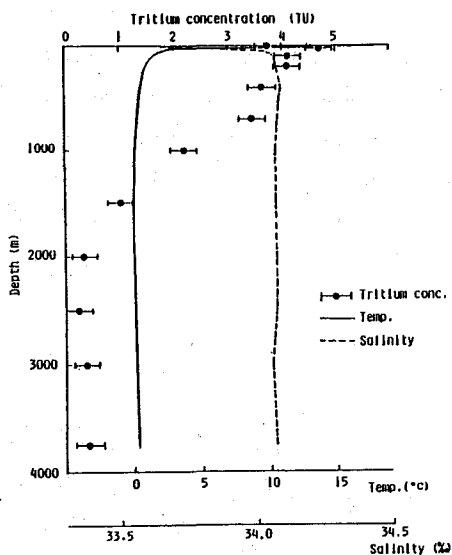


Fig. 2. Tritium concentration, temperature, and salinity vs. depth at station 7 (11-12 Sep. '84).

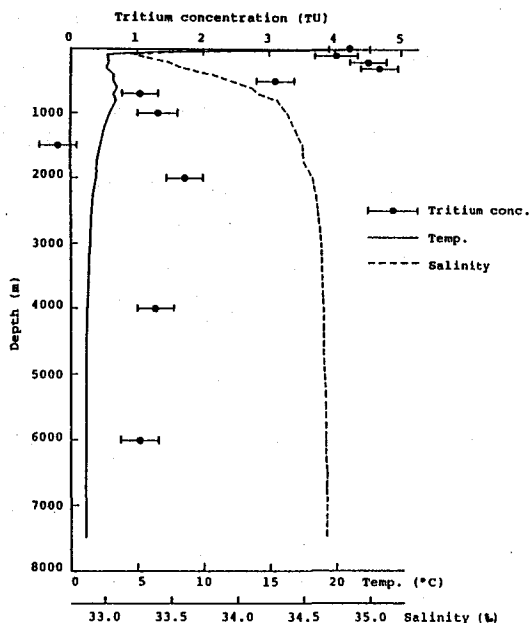


Fig. 3. Tritium concentration, temperature, and salinity vs. depth at station 4 (2-3 Sep. '84).

Reference

- 1) T. Gamo and Y. Horibe, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **39**, 220 (1983).

TRITIUM CONCENTRATIONS IN DEEP SEA WATERS

Faculty of Science, Kyushu University, Toshio KAJI, Noriyuki MOMOSHIMA, and Yoshimasa TAKASHIMA

(熊大・工) 岸川俊明

1. DT核融合実験装への多量のトリチウム(T)を導入する際には、Tプラントを含むプロセスでのTの装填量の計量・計測が必要である。本研究は、光量子測定によりTを計量すること、すなわちT壊変に伴い発生する内部制動放射線(IBR)、外部制動放射線(EBR)及び励起X線(EXR)を検出することにより高レベルTガスを連続・自動計測する技術開発を目的とする。

2. 測定装置は光量子発生部・装架部・検出部及び解析部より構成された。光量子発生部をFig. 1に示す。Tのモデル線源にT/Tiを用い、計測に及ぼす光量子発生部の各構成要素の影響を併発的光量子測定法¹⁾によりしらべた。実験のフローシステムをFig. 2に示す。モデル実験では光量子発生セル壁面B、メッシュM及び雰囲気ガスGが光量子発生の際の標的となる状態を取り扱った。発生光量子のうち低エネルギー成分の一部は窓材(Be 0.1mm厚)により減弱された。

3. β 壊変あたりのエネルギー $K(=E/m_0c^2) \sim k+dk$ の制動放射線発生の全確率は、

$$S_B(k)dk = \int_{1+k}^{W_0} dW_0 P(W_0) \sum_n^n [f_n \Phi_n(W_0, k) F_{An}(k)] dk \dots \dots \dots (1)$$

ここで $P(W_0)$: エンドポイントエネルギー W_0 の β 線スペクトルの分布関数、 $\Phi_n(W_0, k)$: 各制動放射過程(n-th過程)においてエネルギー k の光量子が放射される確率、すなわち制動放射確率関数、 f_n : n-th過程の制動放射の分率、 $F_{An}(k)$: n-th過程の制動放射における光量子透過補正項である。ただし厚いターゲット外部制動放射過程の場合は被積分関数 Φ にたたみ込まれているので $F_{An}(k)=1$ である。

同様に励起X線発生の場合、 β 壊変あたりのX線発生効率はX線の吸収端エネルギー $K_{x,ab}$ 以上の制動放射線に対して、

$$S_X(k)dk = S(k)_{k \geq K_{x,ab}} \sigma(k) F_{Ax} dk \dots \dots \dots (2)$$

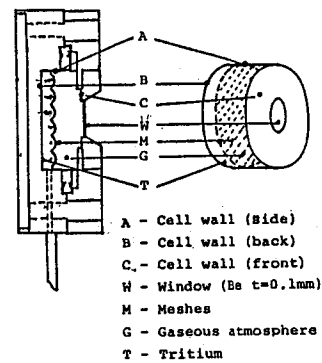
ここで $S(K)_{k \geq K_{x,ab}}$: 特性X線吸収端以上のエネルギーの制動放射線の壊変当り発生量、 $\sigma(k)$: 特性X線発生断面積、 F_{Ax} : ターゲットにおける特性X線透過補正項である。

IBRはEBRに比べて2桁程度小さい。又、EBRでは式(1)の Φ_{EB} は Z^2 に比例する。したがって光量子測定によるT計量の主要物理過程はEBRおよびEXRによる。このことから、ターゲット材料の選択が最も重要な因子であることが判る。

光量子によるT計量の感度(キュリー当りの計数率)は、式(1)および(2)から、 $S(E)dE = S_B(E) + S_X(E)dE$ とおくと、

$$\dot{N}/A = f_T G \int dE S(E) \epsilon(E) f_{WC}(E) f_{WD}(E) f_A(E) f_D(E) \dots (3)$$

3. 1) セル雰囲気圧力効果 セル雰囲気(実機では $^3H, ^2H, He$ 等、モデル実験では空気)は光量子に対して①EBR標的、②インコヒーレント散乱標的や③遮蔽体となる。計数率に及ぼす圧力効



Photon	Actual	Model
IBR	G(3H)	B($^3H/Ti$)
EBR	A, B, C, W, M, G	A, B, C, W, M, G
EXR	A, B, C, W, M, G	A, B, C, W, M, G

Fig. 1. Radiator cell.

きしかわとしあき

果 (70—700Torr) を調べた結果 ①～③の相乗効果が観察された。減圧および常圧時の相対計数率 $R_N(x_D)$ のディスクリミネータ応答から、セル壁面B以外の標的によるEBRおよびEXRの発生が確認 $[R_N(x_D) > 1]$ され、セル雰囲気による②、③の挙動が確認された(Fig.3)。

3.2) 金属メッシュの線径効果 セル内に金属メッシュ(Fig.1のM)配置した場合、それはEBR, EXR発生標的となるが、同時に光量子に対する部分的遮蔽体ともなる。このため配置の有効性を検討した。空間率 $r_s=0.006$ のメッシュ(SUS304線径0.05, 0.10mmおよびNi線径0.05, 0.10, 0.20mm)について各ディスクリミネーションレベルの相対計数率を線径に対してプロットしたが、いずれも曲線は一致し線径効果は認められなかった。

3.3) 金属メッシュの空間率効果 計数率の各ディスクリ成分 $\dot{N}(x_D)$ について、メッシュの有無による相対計数率 $R_N(r_s)$ を空間率 r_s に対してプロットすることによりメッシュの空間率効果を調べた。即ち①slope>1なら増感効果 (EBR, EXRの発生)、②slope<1なら減感効果 (EBR, EXRの発生に対しメッシュによる遮蔽及びインコヒーレント散乱効果大きい)。実験結果は発生光量子の各エネルギー成分とも②の場合に相当した(Fig.4)。又、低エネルギー成分を多く含む (x_D 値小)ほど傾きが小さかった。このことは、低エネルギー成分ほどメッシュによるインコヒーレント散乱を受け易いことを示した。

3.4) 結論 EBR, EXR発生効率を高めるためにはセル内を中空とし、セル壁面を高いZかつTに対する透過性の少ない材料で表面処理することが有効である。このような材料としてSUS316を金メッキ処理することが考えられる。この場合、 $Z_{Au}^2=6241$ でSUS($\bar{Z}_{SUS}^2=670$)の約10倍の効率を得られる。より高レベルTの計量は、セル容積、ディスクリミネーションレベルを変えることにより達成できると考えられる。

1) T.Kishikawa, J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., 85, 293(1984).

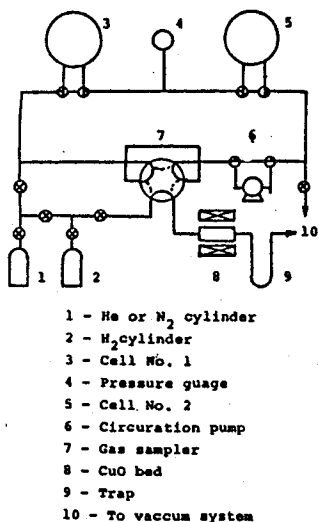


Fig. 2. Flow system.

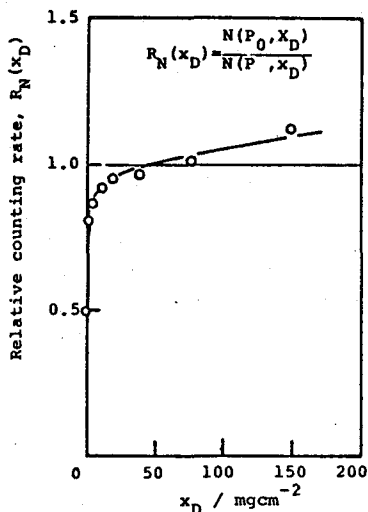


Fig. 3. Relative counting rate as a function of discrimination thickness.

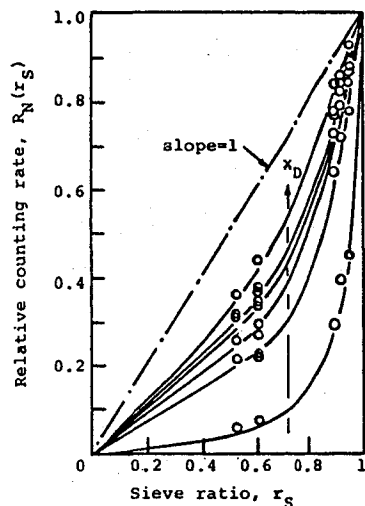


Fig. 4. Effect of sieve of meshes on counting rate.

TRITIUM METROLOGY BY PHOTON DETECTION - PHOTON RADIATOR.

Faculty of Engineering, Kumamoto University, Toshiaki KISHIKAWA

(九大理) 百島則幸、○長谷文昌、柳瀬直美、高島良正

(はじめに)

当研究室では環境中におけるトリチウムの動態を調べるため、各種環境試料についてトリチウム濃度の測定を行っている。今回植物がトリチウムの環境動態においてどのように関わっているかを知るために、植物によるトリチウムガスの酸化実験と一般環境で採取した腐葉のトリチウム濃度を測定したので報告する。

(実験1) 植物によるトリチウムガスの取り込み及びその酸化を調べるため、図1に示す装置によって植物(まさき)にトリチウムガスを曝露させた。まず約10 lのデシケーターの中に植物の葉を枝ごと入れた。その枝の切り口には水が十分供給できるように水に浸した綿をつけ、さらにラップで包んだ。次に注射器で二酸化炭素を約2-3%の濃度になるように注入した。トリチウムガスは含まれるHTO形のものを取り除くためにドライアイスラップを通して注入した。明暗の条件で実験を行うため、明実験の時は陽光ランプで光を照射し、暗実験の時はアルミホイルで全体を包んだ。デシケーター中のトリチウムガス濃度は電離箱によって、二酸化炭素濃度はIR分光器で分析した。一定時間曝露後、植物はすぐにその葉を切り取り真空凍結乾燥装置を用い、含有水を回収した。さらに組織中の交換可能なトリチウムと交換不可能なものを区別するために乾燥した試料を小さく粉碎し、バックグラウンド水に浸し再び真空凍結乾燥を行った。この操作を2回繰り返して交換可能なトリチウムを洗いだした。測定は試料水を8mlとNEN社の乳化シンチレーター(Aquasol 11) 12mlを20mlのテフロンバイアルに混合し、アロカの低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(LB-11)で測定した。

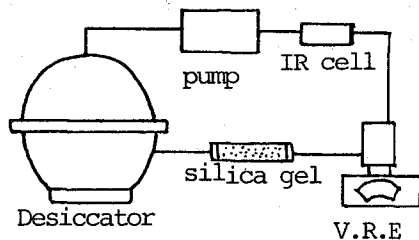


図1 Experimental apparatus

(実験2) 腐葉土試料は1986年10月、1987年2月、6月に海岸の松林で採取した。腐植の割合によって上からL-1~L-3の層に分けて分析した。L-1は褐色腐葉土でまだ松葉原形をとどめている層である。L-2は完全に腐植し黒褐色の腐葉土である。L-3は砂である。まず採取した試料は真空凍結乾燥装置を用いて含有水に含まれるトリチウム(TFWT)を回収した。次に乾燥させた試料を燃焼装置を用いて組織結合トリチウム(TBT)を水として回収した。回収した水は有機成分を含むので、これを分解するため活性炭、過酸化ナトリウム、過マンガン酸カリウムを加え、数回完全蒸留を行った。測定は試料水40mlと乳化シンチレーター60mlを混合し測定した。

ももしまのりゆき、ながたにふみよし、やなせなおみ、たかしまよしまさ

(結果と考察) 表1に曝露実験の結果及び条件を示す。電離箱の測定では、はっきりしたトリチウムガス濃度の減少は見られなかった。しかし、表1から明らかなようにいずれの場合も植物によるトリチウムガスの酸化がおこなっていることがわかる。また交換可能な組織中にもトリチウムが混入していることがわかった。

植物へのトリチウムの取り込みは次の式で表される。

$$T = Vd \cdot C \cdot A \cdot t$$

ここで T:トリチウム濃度 Vd:沈着速度

C:大気中のトリチウム濃度 A:葉の全面積 t:時間

TFWTの測定値から得られた沈着速度は $4.8 \times 10^{-8} \sim 3.9 \times 10^{-7}$ cm/sとなった。明条件の場合が暗条件の場合よりも沈着速度は若干高いようである。しかし土壌について報告されている値と比べると極めて小さい。

(実験2)表2に腐葉土の分析結果を示した。腐葉土のTFWT濃度はそこに生育している松の木から採取した松葉のTFWT濃度よりも高い。これらの値は雨水中のトリチウム濃度(約30pCi/l)よりも高い。この理由としては、腐葉中の微生物により大気中の水素に含まれるトリチウムが酸化的に取りこまれることが考えられる。またTBT濃度がTFWT濃度よりも高いことから微生物によりTBTがTFWTに変換されて高くなっているとも考えられる。これらのTFWTは雨水の浸透により深部へ移動すると考えられる。腐葉中のTBT濃度はそこに生育している松葉のTBT濃度よりも高い。このことは過去のトリチウム濃度の高い時に生長した松葉を含んでいることを示している。腐葉の分解は比較的ゆっくり行われていると考えられる。

表1 Experimental condition and result

	TFWT (cpm)	Wash 1	Wash 2	Vd (cm/s)	CO ₂ (%)	
A	135.8 ± 0.4	7.5 ± 0.1	3.8 ± 0.1	3.9×10^{-7}	3.1*	0.2**light
B	20.1 ± 0.2	2.7 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.0×10^{-7}	2.3	0.1 light
C	14.9 ± 0.1	3.0 ± 0.1	1.9 ± 0.1	4.8×10^{-8}	2.7	1.6 dark
D	9.8 ± 0.1	---	---	5.3×10^{-8}	2.2	2.1 dark
BG	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	2.6 ± 0.1	---	---	---
		*initial	**final			

表2 Tritium Concentration in Litter

	Oct. 1986		Feb. 1987		
	TFWT	TBT	TFWT	TBT	
*PN	13 ± 5	64 ± 6	21 ± 5	92 ± 6	*Pine needle
**DP	---	---	42 ± 6	80 ± 6	**Dead Pine needle
L-1	85 ± 5	107 ± 6	63 ± 6	102 ± 6	
L-2	89 ± 5	170 ± 6	37 ± 5	107 ± 6	
L-3	53 ± 5	---	40 ± 5	---	

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN ENVIRONMENTAL TRITIUM AND VEGETATION

Faculty of Science, Kyushu University,

Noriyuki MOMOSHIMA, Fumiyoshi NAGATANI, Naomi YANASE, Yoshimasa TAKASHIMA

(九大・理) 百島則幸、○永里良彦、高島良正

〔はじめに〕

原子力平和利用の進展及び核融合炉研究の発展に伴い、将来大量のトリチウムガスが環境中に放出されることが予想される。そこで、トリチウムガスの環境中での挙動を十分に把握しておくことが重要となってきた。トリチウムガスは種々の要因によってトリチウム水へ転換されるが、土壌もその一つである。土壌中には多くの微生物が存在するが水素バクテリア中に存在しているヒドロゲナーゼ酵素が、トリチウムガスの転換に重要な働きをしていると考えられている。

本研究では、土壌へのトリチウムガスの沈着速度を求めると共に酸化反応が酵素で媒介されていると考えMichaelis-Mentenの式による解析を試みた。

〔実験〕

土壌は2mmのふるいにかけて大きな石や有機物片を取り除いた。実験に用いた装置は図.1, 2に示した。図.1の装置を用いた実験は、以下のように行った。反応容器（表面積 5.3cm^2 、高さ20cm）に土壌を入れ数時間放置後、トリチウムガスを土壌上部の空気層に注入した。その後、空気層から定期的に一定量サンプリングし、電離箱（容積 1500cm^3 ）を用いて濃度の減少を測定した。電離箱への水の混入を避けるために試料空気はドライアイストラップを通して電離箱へ導入した。図.2の装置を用いた実験では、系内の空気を循環させながら濃度の減少を連続的に測定できるように作製した。空気中の放射能濃度は、自作の電離箱（容積 50cm^3 ）を用いて行った。また、反応容器の表面積（ 165cm^2 ）を大きくすることにより、短時間で反応が終了できるようにした。

土壌量、土壌の含水率、土壌温度、及び水素濃度がトリチウムの沈着速度に与える影響を調べた。含水率の異なる土壌は、凍結乾燥した土壌にそれぞれの含水率になるように調製した。

沈着速度（ V_d ）は次式から求められる。

$$V_d = V \cdot \ln(C_0/C) / (A \cdot t) \quad (1)$$

ここで、 C_0 はトリチウムガス初期濃度、 C は t 時間後のトリチウムガス濃度、 V は空間容積、 A は土壌表面積である。

また、Michaelis-Mentenの式は次式で与えられる。

$$V = -d[S]/dt = V_{max} \cdot [S] / (K_m + [S]) \quad (2)$$

ここで、 $[S]$ は基質濃度、 V_{max} は最大速度、 K_m はMichaelis定数である。

最適の K_m と V_{max} の値は(2)式を非線形の最小自乗法で解析することによって求めた。

ももしまのりゆき、ながさとよしひこ、たかしまよしまさ

〔結果と考察〕

図.3に、トリチウム濃度の時間変化の一例を示した。明らかに、時間と共にトリチウム濃度は減少し、土壌によりトリチウムガスが酸化されていることがわかる。また、縦軸を対数でプロットした場合、基質濃度が小さくなると時間に対して直線を与えることから、(2)式に従って変化していることがわかる。図.4に、土壌量と沈着速度の関係を示した。酵素反応から考えると、土壌量の増加と共に沈着速度が直線的に大きくなると考えられるが、図のように、ある土壌量（土壌の厚み）以上になるとほぼ一定になる。このことは、ある土壌の厚み以上になると拡散の影響を無視できなくなることを示している。図.5,6に、沈着速度と温度、及び含水率との関係を示した。最大の沈着速度を示す最適温度、最適含水率が存在している。これは、酵素反応に特有なものである。

代表的土壌について沈着実験を行い、土壌の種類による酸化速度の違いを調べた。また、それぞれの土壌について K_m と V_{max} の値を求め、その値について考察した。

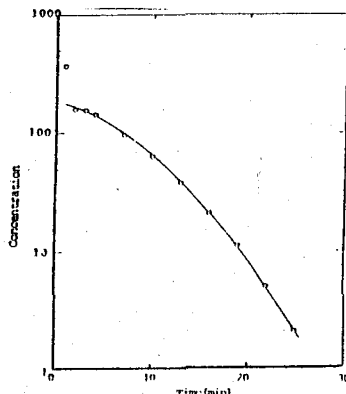
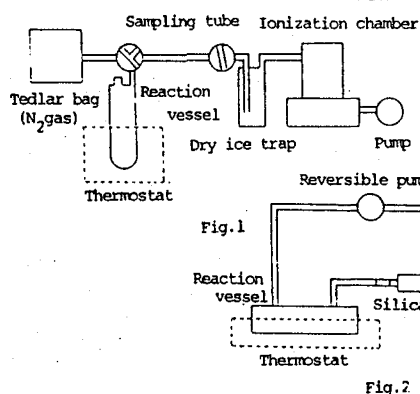


Fig. 3

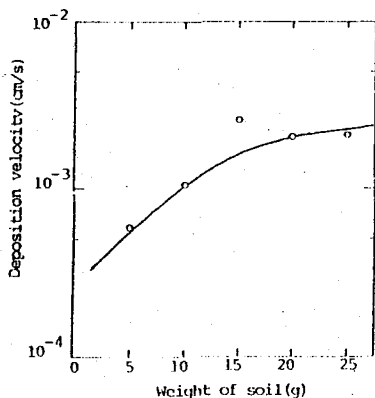


Fig. 4

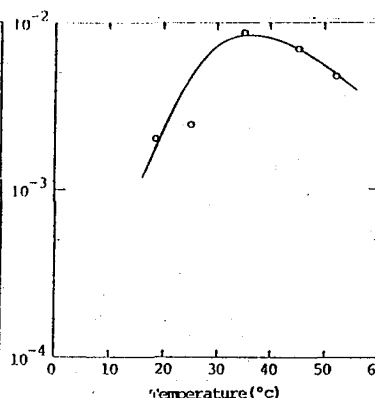


Fig. 5

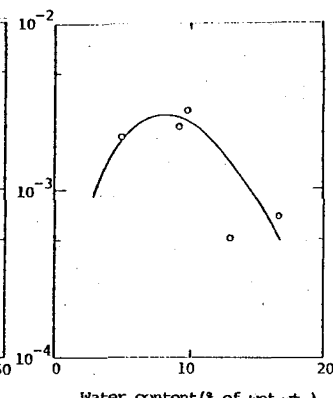


Fig. 6

MOLECULAR TRITIUM UPTAKE IN SOIL

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA,
Yoshihiko NAGASATO, Yoshimasa TAKASHIMA

（放医研・環境、*黒龍江省・放医研）○井上義和、*金試俠、岩倉哲男

【はじめに】

環境生態系での有機形または組織結合型³H（OBT）の動態（生成・消失過程など）が、³Hの環境安全研究に関する現在の重要課題の1つであると考えられる。この課題を環境試料分析により研究するためには、現在の環境レベル～50 pCi/l以上の感度を有する簡易なOBT測定法が望まれる。従来の酸化触媒を用いた高温燃焼法は、多量の試料を短時間（数時間）で燃焼できる利点を有するが、爆発的な燃焼や不完全燃焼を防ぐため熟練した技術と注意力を要し、常時監視する必要があった。また、装置は市販品も無く、自動化が困難であるため1日1人あたりの試料処理数は、～1個に限られた。そこでこれらの欠点を克服する測定法を検討した。

【実験と結果】

1. **計測法** 20mlガラスバイアル中で濃度既知³H水8mlとAQUASOL-2、12mlを混合し、液シンTRICARB 2000CA/LLで500分計測することにより、図1にしめすように約50 pCi/lまで精度良く計測できることが分かった。

2. **燃焼法** 図2に示すように、ヤナコの低温灰化装置LTA-154型（4燃焼室、最高高周波出力150W x 4）の燃焼室と真空ポンプの間にコールドトラップを挿入して用い、まず燃焼効率について検討した。

1) グルコース約2gを出力100W、O₂流量85ml/minで燃焼する時、5時間で（a）ほぼ定量的に燃焼し、（b）燃焼水は定量的に回収され、（c）燃焼室間の燃焼率の差は小さいことを確認した。

2) 20mlバイアル使用時の高感度測定には、8～10mlの水が必要であるので、粉碎した乾燥松葉を燃焼室当り1～4g用い効率の良い燃焼条件について検討した結果、（d）燃焼率は、O₂流量とともに増大するが、～100ml/min以上では一定になる。（e）燃焼速度(g/h)は、経過時間とともに低下する。（f）試料量を増加すると燃焼速度は低下するが、回収水量は増加する、ことなどが分かった。

3) 以上、出力、O₂流量を増加すると燃焼速度は増加し、試料量を増加すると回収水量も増加するが、燃焼ガス発生率の急激な増加のため、真空ポンプの排気能力が追いつかず真空度が悪くなりO₂プラズマが発生しなくなるので、それぞれの燃焼条件の増大にも限度があることが分かった。この段階では（5g/室）x 4燃焼室 = 20gの試料を1晩燃焼して約12gの水を回収するのに止どまった。

4) 次に図3に示すように、燃焼管の直径をヤナコの110mmから研究室製の65mmに減少させ、125Wで運転することにより出力密度を従来の0.073W/cm³から約3倍の0.21W/cm³に増加させ、表に示す燃焼条件で比較した結果、図4に

いのうえよしかず、ちんしーひゃ（きん しきょう）、いわくらてつお

示した様に燃焼室当り 10 g の試料を 80% 燃焼するために、従来の所要時間の 32 時間から 7 時間に短縮することが出来た。これは初期燃焼速度にして約 2.5 倍の改善を意味する。この結果、燃焼室当り 20 g の乾燥試料を 8 時間自動燃焼することにより、4 試料の燃焼水を各 10 ml 回収できる見通しがついた。燃焼水の純度は高く、 ^3H 濃度が低い場合のみ 1 回蒸留すれば十分であった。

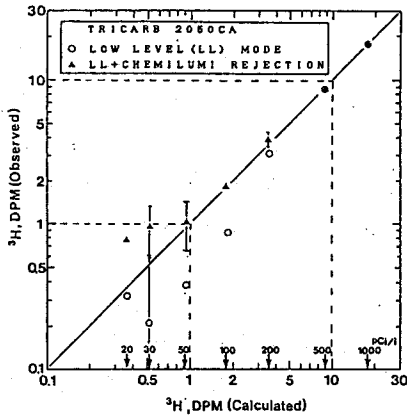


図 1↑ 水の ^3H 濃度の計算値と LSC 測定値の比較

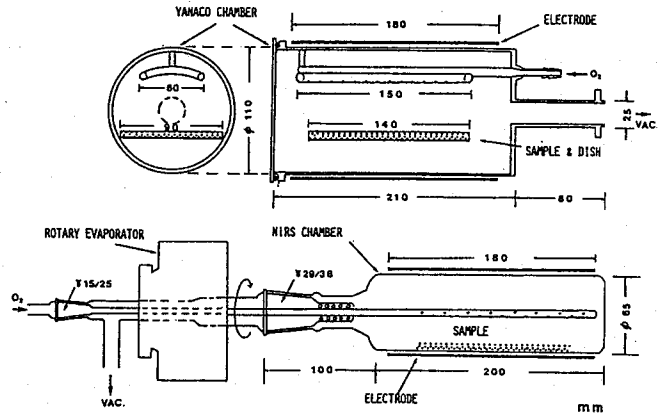


図 3↑ ヤナコ製燃焼管 (上) と研究室製 (下)

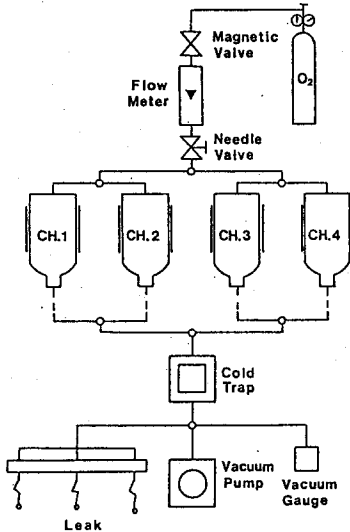


図 2↑ Cold trap 付き低温灰化装置

表 4→ 燃焼条件

データ No.	燃焼管径, 有効容積	出力, 出力密度	真空度 mmHg	O ₂ 流量 ml/min	松葉重量, g	回転率, 皿の有無
I	110 mm, 2.0 l	125 W, 73mV/cm ²	2-10	100	10	0rpm 皿無し
II	"	"	"	"	"	" 有り
III	65 mm, 0.70 l	125 W, 210mV/cm ²	0.4-1	125	10	連続回転 皿無し
IV	"	"	"	"	"	0.1rpm 皿無し

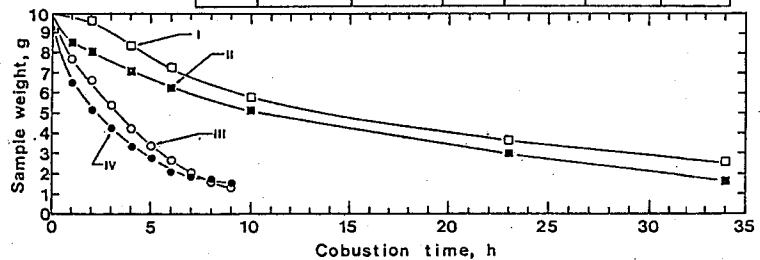


図 5↑ 燃焼速度の燃焼管径依存性

SIMPLE METHOD FOR DETERMINATION OF ORGANICALLY BOUND TRITIUM IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Environmental Health, National Institute of Radiological Sciences,
Yoshikazu INOUE, Tetsuo IWAKURA
Radiation Hygiene Heilongjiang Provincial Health and Anti-epidemic Station,
Harbin, People's Republic of China, Jin Shixia

2B09 樹木中のトリチウムの定量

(北陸大・薬、金沢大・LLRL) ○山田芳宗、*齋 幹夫、桐山典城、*上野 馨

【はじめに】

環境中に存在するトリチウムは殆どが水の形(HTO)で分布している。したがって、トリチウムは水を摂取して生活している動植物の体内にも水や有機物の形で存在し、その濃度は環境の濃度と深い関係にある。このことに着目すると、生物中に含まれるトリチウムを測定することによって、環境トリチウムレベルの地域的・時間的変動に関する知見を得ることが可能である。

樹木の場合、年輪毎の組織中に固定されているトリチウムは木の生育地域における年輪形成時の環境トリチウムレベルを、一方、組織自由水に含まれるトリチウムは現在の環境トリチウムレベルを反映していると考えられる。組織結合トリチウムを正確に測定するためには、樹木の代謝活動によって変化を受けない成分であるセルロースを、他の成分からいかにして分離するかが重要な課題である。そこで、まず、純粋なセルロースを迅速にしかも高収率で精製する方法について検討を加えた後、この方法を石川県辰口町で伐採した樹齢約 80 年の松の木に適用し、組織結合トリチウム濃度と組織自由水のトリチウム濃度との関係、またそれらと降水をはじめとする環境水中のトリチウムレベルとの相関について研究した。

【方 法】

直径 50cm 長さ 1m 程の松の幹を年輪毎に分離し、乾燥して得たチップ試料約 150g を 35 atm の水蒸気中で 2 分間反応させ爆砕した。得た残渣を EtOH で 1 時間抽出した後、酢酸酸性下で 0.6M-NaClO₂ を用いて処理し、次いで 17.5%-NaOH で処理を行って約 30~40g の α -セルロースを調製した。 α -セルロースはトリチウムフリー水で調製した 0.4M-HCl 中で煮沸し、 α -セルロース中の水酸基の水素原子をトリチウムフリーの水素原子と置換させた後、トリチウムフリー水で洗浄、乾燥し、Fig. 1 に示した装置を用いて焼灼した。30g の α -セルロースを焼灼することによって約 10ml の試料水を得た。試料水は、KMnO₄ を加えて 2 回蒸留し不純物を除去した後、液シン測定に供した。

測定試料は、試料水 10ml、トリチウムフリー水 30ml および乳化シンチレーター (Instagel) 60ml を 100ml テフロンバイアルに入れて混合し調製した。トリチウムの測定は、アロカ製低 B.G.液体シンチレーションカウンタ LB-1 を用いて 12°C の恒温下で 50 分計測を 20 回行って求めた。なお、クエンチング補正は外部標準線源チャンネル比法によった。

【結 果】

1) α -セルロースの調製方法

木材から α -セルロースを調製する方法は数種知られているが、いずれも非常に長時間の処理を必要とする。これはとくにリグニンの除去が困難なためである。そこで、従来の方法に爆砕操作を併用して処理時間を短縮することを試みた。この操作によって非セルロース成分の分離が容易となり、 α -セルロースの調製に要する時間を従来の約 1/5 以下の 3~5 時間とする

やまだよしむね、いとうみきお、きりやまのりき、うえのかおる

ことができた。爆砕条件としては反応圧力 35atm、反応時間 2min を設定した。反応圧力が高い場合にはセルロース繊維が微細化されるために収率が低下し、一方反応時間をこれより短くした場合にはセルロース繊維の分離が不十分で、続いて行う化学処理に時間がかかるためである。

2) 組織結合トリチウムと組織自由水のトリチウム濃度

1986と1987年に相当する年輪の α -セルロース中に含まれる組織結合トリチウムおよび組織自由水のトリチウム濃度の測定結果を、松葉(一年葉)の組織自由水や環境水の値とともに Table 1 に示す。樹木の幹の組織自由水は主として根から供給されるが、葉の組織自由水は大気中水蒸気との交換が著しいために、両者のトリチウム濃度には一般的に差があることが知られている。

ところが、測定した松の幹と葉の組織自由水のトリチウム濃度は殆ど同じ値を示し、しかも木の生育地点から約 20m 離れた地点で採取した湧水のトリチウム濃度ともほぼ同じレベルであった。この値は、近年における大気中水蒸気や降水の年平均トリチウム濃度よりかなり高く、これらの水には核実験由来のトリチウムが含まれていることを示している。これに対し、松の木周辺の採取した表面土壌中に含まれる水のトリチウム濃度は最近の降水濃度に近かった。これらを考慮すると、幹と松葉のいずれの場合も、水の主な供給源は、近くの湧水と起源を同じくする地下数mの位置に存在する地下水で、大気中水蒸気との交換による寄与は小さいと推定される。

一方、組織結合トリチウムと組織自由水のトリチウム濃度を比較すると、1986年ではほとんど同じだったが、1987年では前者は後者の約 1.5倍という高い濃度を示した。

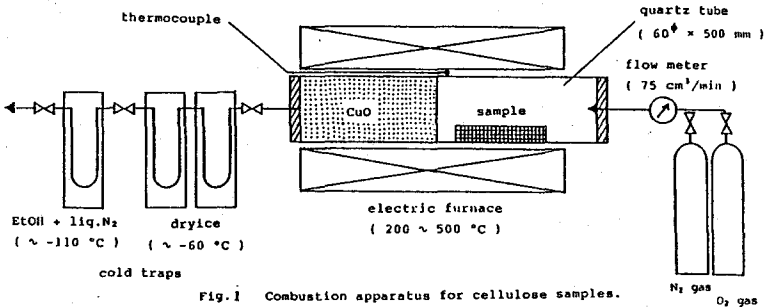


Fig. 1 Combustion apparatus for cellulose samples.

Table 1 Tritium concentration of environmental samples collected at Tatsunokuchi-machi of Ishikawa prefecture in Japan.

Sample	Sampling date	Tritium concn. (pCi/l)
Cellulose of pine tree (1987) (Tissue-bound tritium)	4 Apr. '87	97.4±4.9*
Cellulose of pine tree (1986)	4 Apr. '87	57.2±4.2*
Tissue-free water in pine tree (1987)	4 Apr. '87	63.3±5.0
Tissue-free water in pine needles (1987)	26 Jun. '87	61.9±5.1
Spring water found near the pine tree	26 Jun. '87	59.3±6.5
Soil water around the pine tree	26 Jun. '87	
Tedori river water	15 Dec. '86	29.6±3.8
Atmospheric vapor	—	41.9 A)
	—	29.2 B)
	—	46.6 C)
Precipitation	—	34.2 A)
	—	21.7 B)

*: corrected by a factor of 10/7 to obtain the original tritium concn.

A): annual mean value of 1984.

B): annual mean value of 1985.

C): annual mean value of 1986.

DETERMINATION OF TRITIUM IN TREE.

School of Pharmacy, Hokuriku University, Yoshimune YAMADA, Noriki KIRIYAMA

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University, Mikio ITOH, Kaoru UENO

(高工研)○ 三浦太一、 近藤健次郎、 神田征夫、 平 雅文

<緒言> 原子力利用及び核融合の研究が進むに連れ、トリチウムによる環境汚染問題の重要性が指摘され、天然水中のみならず大気、生物、土壤等多くの環境試料中のトリチウム濃度測定法の開発研究が行われている。しかしながら、高エネルギー宇宙線によって成層圏に生成されたトリチウム及び原子力施設から環境へ放出されたトリチウムが、どの様な経路で拡散し、環境中の最終的平衡関係に落ち着くのかはまだ十分判っていない。一方、高エネルギー加速器においては、一次あるいは二次高エネルギー粒子による主として空气中的酸素及び窒素の核破砕反応によりトリチウムが生成し、ガス状及び放射性エアロゾルとして加速器周辺空气中に存在している。従って、高エネルギー加速器周辺空气中のトリチウム濃度を化学形別に測定することは、高エネルギー加速器における放射線防護上重要であるばかりでなく、大気中に生成したトリチウムと大気との初期反応に関する知見を得るためにも興味を持たれる。我々は、高エネルギー物理学研究所の12 GeV PS (Proton Synchrotron) 周辺トンネル (EP-2) 中の空気及び環境大気中 (試料測定棟 ガス水モニター室) のトリチウム濃度を化学形別 (HTO、HT及び有機化合物) に測定比較したので報告する。

<実験> (1) 試料補集 トリチウム試料補集装置のブロック図を図1に示す。空气中的エアロゾル及びダスト成分をメンブランフィルターで除去した後、シリカゲルで水分を補集した。シリカゲル量は、EP-2の場合100g環境試料の場合200gを充填した。次に、ドライアイス-エタノールで冷却したステンレス製トラップで、 -76°C 以上のM. P. を持つ主として有機化合物を補集した。更に、 280°C に加熱したCuOで水素ガス成分を酸化し、ドライアイス-エタノールで冷却したU字管で補集した。サンプリングの流速は約 1.5 l/min でEP-2の場合約200l、環境試料の場合約 2.5 m^3 吸引した。

(2) 試料水の回収 シリカゲルに補集した水は、リボンヒーターで 110°C に加熱しヘリウムガスを流してドライアイス-エタノールトラップで回収した。ステンレス管及びU字管に補集した水は、EP-2の場合はアセトンで、環境試料の場合は低バックグラウンド水 (高萩鉱泉水) で洗いだし回収した。

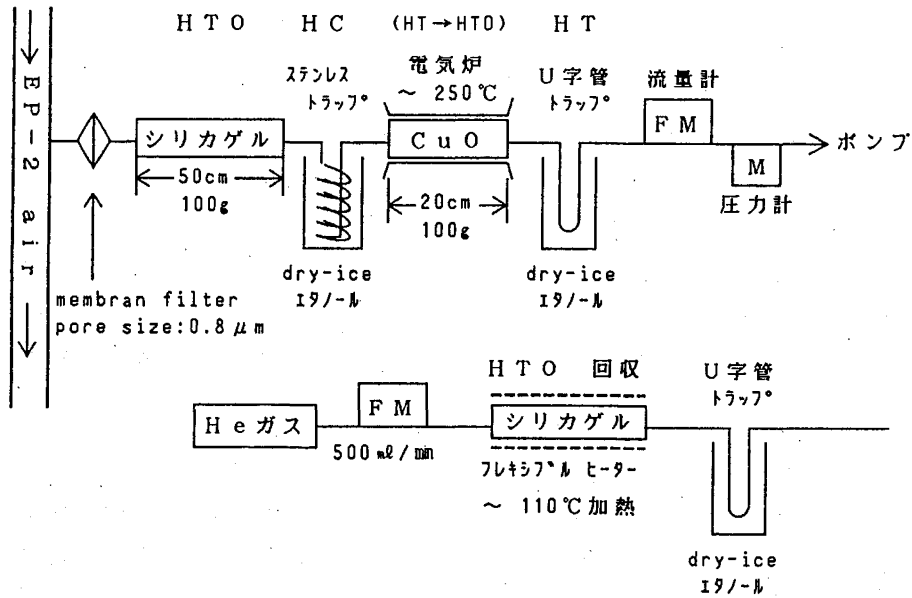
(3) 測定 (EP-2) HT及び CH_3T はアセトン2mlを加え、またHTOはアセトン2ml、試料水2~3mlにインスタゲルを加え全量16mlとし、液体シンチレーションカウンターで測定した。(環境試料) HTO成分は試料水40mlにアクアゾール60ml、他の二成分は低バックグラウンド水を加え試料を40mlとし、アクアゾール60mlを加え低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (Aloka LSC-LB1) で測定した。

<結果と考察>

表1に EP-2、環境試料中の化学形別トリチウム濃度を、 $\text{pCi/m}^3\text{-AIR}$ 単位で示す。第2トラップに補集されたトリチウムは、EP-2、環境試料ともバックグラウンドと有意な差はみ

みうら たいち、 こんどう けんじろう、 かねだ ゆきお、 たいら まさふみ

図 1 トリチウム補集装置系統図



られなかった。EP-2空気中のHTO濃度は環境中に比べ 10^4 倍、HTは 10^2 倍高い値を示している。またHTO濃度とHT濃度との比を比べると、環境試料が $HTO/HT=1.5$ であるのに対しEP-2空気中の比は約50と大きく、EP-2トンネル内で生成したトリチウムはほとんどがHTOの形で存在していることが判る。これは、EP-2トンネル内には放射線分解により生成したOHラジカルが高濃度で存在するためではないかと考えられる。今後EP-2トンネル内でのトリチウムと大気との初期反応を解明するために、トンネル内のラジカルの挙動を解明することが必要である。

また、現在ICRP, Pub 26に沿った障害防止法の見直しが進められており、化学形別に規制値が設けられ、トリチウムに関してはHTOがHTより約 10^4 倍厳しい規制となる。更に、大型ハドロン計画では加速器周辺空気中に生成するトリチウム濃度が非常に高くなると予想ささ、放射線防護の観点からも今後このようなトリチウム化学形の詳細な検討が必要である。

		HT (pCi/m ³)	HTO (pCi/m ³)	HC (pCi/m ³)
E P 1 2	1	209	1.15×10^4	BG
	2	230	1.09×10^4	BG
	3	208	9.93×10^3	BG
	4	164	7.62×10^3	BG
	5	245	1.20×10^4	BG
AV.		211	1.04×10^4	BG
環境大気		0.92	1.25	BG

表 1 EP-2 空気及び環境大気中のトリチウム濃度

CHEMICAL FORM OF TRITIUM IN AIR AROUND KEK 12 GeV PS BEAM LINE

National Laboratory for High Energy Physics,
Taichi MIURA, Kenjiro KONDO, Yukio KANDA, Masafumi TAIRA

(原研) ○正木 信行、平林 孝園、佐伯 正克

〔はじめに〕

材料表面への水素状トリチウム (HTまたはDT) の吸着、脱離挙動は、核融合炉第一壁材料及び燃料サイクル系構造材料の選定に当たって重要な問題となる。本報では、表面に安定な酸化膜を形成し、水素溶解度が非常に小さく、また近年多くの真空材料に使用されるようになってきたアルミニウム (Al) を対象に、表面への吸着および脱離挙動を、表面処理方法、接触時間、接触終了からの放置時間などの関数として調べた結果を報告する。

〔実験〕

純度99.99%のAl板 (田中貴金属製) 厚さ1mmを10mm×30mmに切断し、表面を0.1M NaOH溶液で化学研磨またはAr⁺スパッタし、150℃で真空排気 (~10⁻⁴Paまで) 後使用した。用いたDTガスの比放射能は18.4TBq/molである。13.3kPaのDTガスと試料を接触させた後、試料片を20分間真空排気 (3×10⁻⁴Pa) し、試料面に残ったトリチウム (T) を接触直後の吸着Tとした。接触終了後のT吸着量を調べるには、上述のように処理した試料をバイアルビン中で保存して使用した。吸着Tの脱離は0.1M NaOH溶液によるエッチングにより行った。

また、脱離後の水素状トリチウムの同位体分離を行うため、活性化アルミナ (10% MnCl₂添加) を充填したカラム (Cu:4mmφ×2m) を用い、液体窒素温度でガスクロマトグラフィを行い (キャリアガス: He, 流量30ml/min)、各同位体を電離箱によって測定した。

〔結果と考察〕

NaOH処理したAl表面へのT吸着量の、DTガスとの接触時間依存性を図1に示す。接触時間15日程度まではかなり急激な増加を示し、約2×10¹⁵原子/cm²に達する。さらに接触させると、吸着量の増加はゆるやかになり、約750日で8.5×10¹⁵原子/cm²に達する。Ar⁺スパッタ処理表面においても同様な傾向が見られるが、NaOH処理の場合よりも、吸着量が平均2倍大きい。接触時間が15日を越えて、吸着速度が遅くなると、その差は小さくなっていく。

脱離時の放出化学形を調べると、吸着速度の大きい接触期間では、水素状トリチウム (気相成分) が一定の割合 (NaOH処理Al:0.2%, Ar⁺スパッタAl:12%) で含まれている。接触時間が15日を越えると、NaOH処理Alではその割合が増加し、Ar⁺スパッタの場合には減少する。200日程度の接触時間では双方の割合とも数%になる。

Ar⁺スパッタ処理AlのT吸着量の増加 (特に気相成分の割合が大きい) は、水素分子の物理吸着によるものと推定される。Ar⁺スパッタによるAl表面上の水素分子の吸着サイ

まさき のぶゆき、ひらばやし たかくに、さえき まさかつ

トの増加を模擬するために、Al表面を研磨紙により機械的に研磨して、トラップサイトが増加するかを調べた。目の細かい研磨紙で磨いた試料ほど吸着量が大きくなる傾向が見られ、また逆に粗いもので処理した試料で気相成分の増加する傾向が見られた。表面粗さ計による測定から、研磨紙による傷は、目の粗いほど深くなり、傷と傷の間隔が長くなること明らかになった。

さらにNaOH処理とAr⁺スパッタでの吸着成分の脱離挙動の放置時間依存性を調べた。接触時間200日の試料を空气中で放置しておくとも6日程度で処理方法によらず約 2×10^{15} 原子/cm²の平衡に達する。この値は吸着初期の急激な増加の到達T吸着量に一致している。吸着Tの減少は特に気相成分に著しい。溶解時の気相成分の同位体分離の結果を見ると、NaOH処理AlではほとんどがHTである。一方、Ar⁺スパッタ処理Alの場合(図2)、吸着終了直後では80%がDTで放出されるが、1日後にはHTとDTの比が逆転し、気相成分量も減少した。本実験ではDTガスを接触させているので、分子状で物理吸着していればDT形で放出してくるはずである。上の結果は、NaOH処理Alでは化学吸着つまりDTは分解して吸着するが、Ar⁺スパッタ試料では、Ar⁺スパッタにより生じたサイトに分子状物理吸着していることを示している。

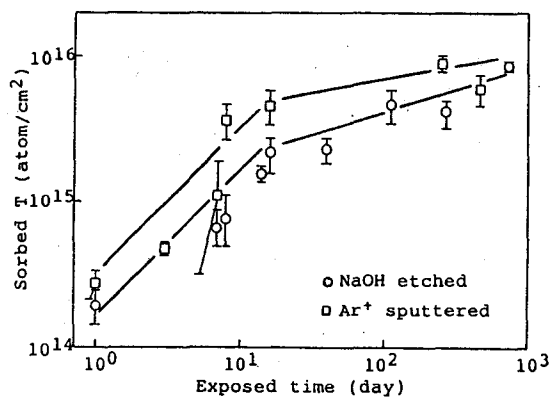


図1.T吸着量の接触時間依存性

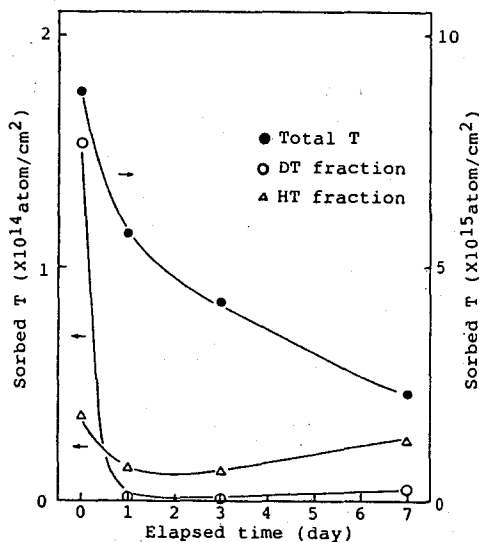


図2.Ar⁺スパッタ処理AlのT吸着量の放置時間依存性

ADSORPTION AND DESORPTION BEHAVIOR OF TRITIUM ON ALUMINUM SURFACE

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute
Nobuyuki MASAKI, Takakuni HIRABAYASHI, Masakatsu SAEKI

(金沢大・医短) 天野良平

〔はじめに〕 現在 ^{99m}Tc 核種は核医学診療における最も重要な核種である。その ^{99m}Tc は核分裂片 ^{99}Mo を使用した $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ ジェネレータよりミルキングにより供する。演者は ^{99m}Tc 溶離液の品質管理およびジェネレータカラムの廃棄の問題から、不純放射性核種の検討(核医学, 17, 601-603(1980))を行い、 β 線放射核種や α 放射体の評価に比べ、 ^{90}Sr および ^{99}Tc の評価がむずかしいことを経験した。一方、このno-carrier-added ^{99m}Tc は、標識薬剤のルーチン合成およびその体内分布の検査の上で、これまでその比放射能(^{99}Tc の存在)が問題にされるようなことはなかった。しかし、酵素反応やレセプター結合に関する微量で選択性の高い薬剤が開発されようとしている今日、簡便迅速な ^{99m}Tc の比放射能の測定・評価が必要と考えられる。また一方、 ^{99}Tc の分析に ^{99m}Tc を収束トレーサとして使用することも考えられている。この意味でも簡便な ^{99m}Tc 比放射能測定法が必要である。

本研究では簡便迅速に ^{99m}Tc と ^{99}Tc を測定するため、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の方法により、(1)過テクネチウム酸イオン($^{99m}\text{TcO}_4^-$, $^{99}\text{TcO}_4^-$)を不純放射性核種(^{99}Mo , ^{131}I , ^{103}Ru , ^{90}Sr (?)他)から、化学的に分離した。(2)254nmで $^{99}\text{TcO}_4^-$ を分光学的測定した。(1),(2)につき、分離条件、精度および感度の検討を行い、(3) ^{99}Tc の液体シンチレーション計数法による評価、と比較検討した。

〔実験〕 試料 ^{99m}Tc 溶離液は金沢大学核医学診療科で使用されている $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ ジェネレータより、生理食塩水で溶離したものを使用し、溶離液をそのまま使用するとき化学形は $^{99m}\text{TcO}_4^-$ と考えた。濃度既知の $^{99}\text{TcO}_4^-$ 溶液は、過テクネチウム酸アンモニウム水溶液を希釈し、市販の ^{99}Tc 標準溶液と液体シンチレーション法で校正し、調製した。HPLC分離 本体(LC-6A, 島津製)に、3ポンプインタフェース-ミキシングブロック(島津製)、紫外分光光度計検出器(島津製)、放射線検出器(ガスフロー-GM管自作)を連結し、254nm紫外線吸収と放射線検出により、HPLCクロマトグラムを得た。HPLCカラムに μ -bondapak C_{18} (ウォータース社製)を主に使用し、イオンの分離に有効と考えられるイオン対クロマトグラフィーを行った。溶離液の選択(組成, 濃度, 対イオンの選択), 溶離条件を実験的に決定した。不純放射性核種については、放射能強度が弱いので溶出液を分取後別に、Ge半導体検出器により測定した。さらに MoO_3 , ReO_4^- および UO_2^{2+} のHPLC挙動について、モリブデン酸アンモニウム結晶, 過レニウム酸アンモニウムおよび酢酸ウフニルの希釈水により検討した。

〔結果と考察〕 1) HPLC分離条件 検討したODS系カラムの中では、本実験には μ -bondapak C_{18} が適当であった。溶離液はアセトニトリル/0.04N CH_3COOH 水溶液/0.04N CH_3COONa 水溶液/0.5M水酸化テトランブチルアンモニウム(100/66/33/2)で流速は1ml/minで行った。水・アセトニトリルの混合比の変化20~70

あまの りょうへい

%で、緩衝液濃度変化(0.4N~0.02N)で、分離度に大きな変化はもたらさなかった。対イオンのテトラニブチルアンモニウムの濃度は大であるほうが有効であった。 2) HPLCクロマトグラム 実際の^{99m}Tcジェネレータ溶離液100μlのHPLCクロマトグラムの典型的例をFig 1に示した。保持時間3.2分のところに鋭いピークが観測された。放射線測定により^{99m}Tcのラジオクロマトグラムを観察すると、図のように保持時間3.2分となり、保持時間3.2分の254nmのUV吸収ピークは、⁹⁹TcO₄⁻を示していると考えられた。さらにこれを確認するために、可秤量⁹⁹TcO₄⁻の希釈溶液のHPLC分析を行い、比較検討した。3.2分の成分がTcO₄⁻の化学形であることがわかった。一方、不純放射種核種のHPLCラジオクロマトグラムは、その存在強度は低くガスフローGMでモニターできないので、0.5分間隔でフラクションを分取し、^{99m}Tc放射能減衰後不純物で短時間に計測できた⁹⁹Moのヒストグラムで表わした。不純物⁹⁹Moは^{99m}TcO₄⁻と分離されていることがわかる。モリブデン酸アンモニウムを使用した実験より、MoO₃⁻の保持時間は、1.9分であることより、⁹⁹Moの化学形は、MoO₃⁻の形であることが示唆された。なおReO₄⁻の保持時間は2.9分であった。

3) ^{99m}Tcジェネレータ溶離液の比放射能 市販のジェネレータ溶離液中の⁹⁹Tcは、濃縮などの化学操作を行わず100μlを本HPLC系に注入するだけでUV吸収で測定できることが判った。しかし、⁹⁹Tcの量はジェネレータの履歴によって大きく違っていた。Fig 1はメーカーより到着後の最初の溶離(14ml生理的食塩水)の一部を分析したもので⁹⁹Tcの量は比較的多かった。2回目以後の溶離では⁹⁹Tcはこの量の右程度であった。Fig 1の例で、^{99m}Tc/⁹⁹Tcは、4.54mCi / 5.7×10²μgより、ジェネレータ溶離時点で79.6mCi/μgとなった。

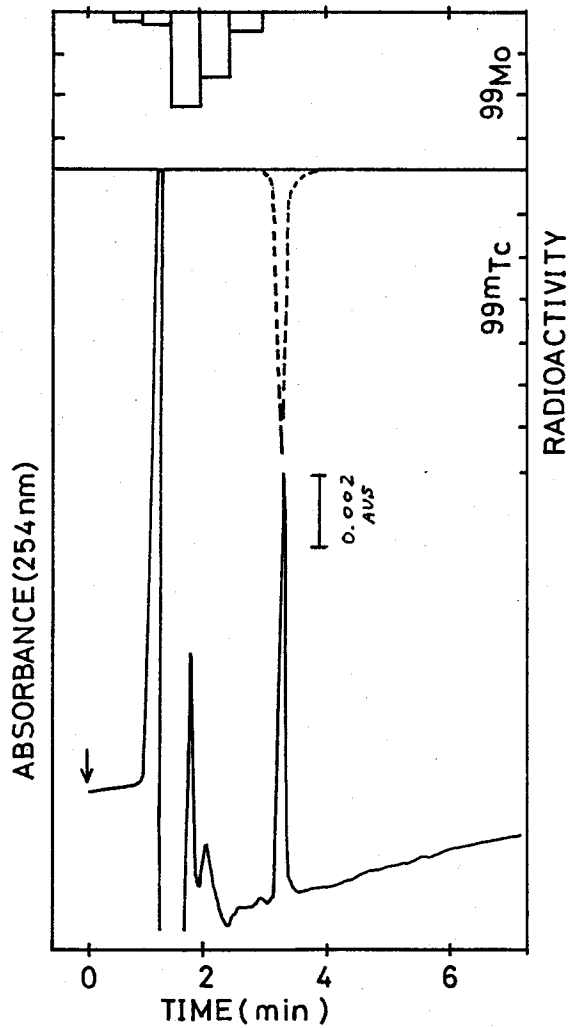


Fig 1

SPECIFIC ACTIVITY MEASUREMENTS OF ^{99m}Tc GENERATOR ELUENTS
The School of Allied Medical Professions, Kanazawa University
Ryohei AMANO

(東北大・理) ○橋本和幸, 大森 鏡, 吉原賢二

【緒言】

テクネチウムは^{99m}Tcを中心として核医学の分野で幅広く用いられ、その化学的性質から錯塩化学の分野でも興味が持たれている。そのため⁹⁹Tcの錯体化学が1980年代に入って急速に発展している。昨年の放射化学討論会では⁹⁹Tc(III)錯体合成に関して、⁹⁹Tc(III) - チオ尿素錯体を出発物質に用いた⁹⁹Tc(III) - β-ジケトン錯体合成について報告を行った。その中で、アセチルアセトン(Hacac)を用いた溶媒抽出法において水相のpHを1から4に変化させると高収率で有機相にテクネチウムが導けることを示した。そこで本研究ではその溶媒抽出挙動について詳しく検討を行ったのでこれを報告する。

【実験】

0.5Mチオ尿素/1M塩酸溶液に、⁹⁹TcO₄⁻溶液を加えて十分反応させた系に、所定濃度のアセチルアセトンのベンゼン溶液を加え、25℃においてマグネチック・スターラーでかくはんした。そして一定時間毎に両相より一定量とって放射能測定を行ってテクネチウム濃度の時間変化を求めた。この時、水相のpHを1M酢酸ナトリウム水溶液で変化させて抽出を行った。なお、⁹⁹Tcの放射能測定は液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

【結果および考察】

まず水相のpHを段階的に順次高くして(pH 0.3 - 1.0 - 4.6)抽出を行った。その結果pH 1まではテクネチウムはほとんど抽出されないが、pH 4.6にすると高収率で抽出された。図1にpHを4.6に調整してからの抽出時間と分配比との関係を示した。次に、水相のpHを最初から4~5に調整した時の抽出曲線を図2に示した。この場合は、分配比のlog値は0以下で図1に比べてかなり低い値である。しかも水相と有機相の界面に不溶物ができ、抽出時間が長くなると増加する傾向が観察された。これらの結果より、まず水相のpH 0 - 1で抽出を行い(予備抽出)、その後pHを4~5にして抽出を行う(本抽出)とテクネチウムを高収率で有機相へ抽出できることがわかった。したがって以下では、予備抽出と本抽出に分けてそのpH依存性、Hacac濃度依存性等について調べた。

pH依存性 [Hacac濃度は0.5M] : まず予備抽出時のpHの影響を見るために(a)pH 0, (b)pH 1および(c)pH 0で抽出後pH 1にして再抽出(pH 0 - 1)の3種について調べた。図3に示したように、本抽出での抽出曲線は大きく予備抽出時のpHに依存していることがわかった。次に、本抽出時のpHの影響についてpH 3.4, 3.9, 4.3, 4.8の4種について調べた。その結果、pHが高いほど初期段階で抽出されやすいことがわかったが、その影響の程度は小さい。

はしもとかずゆき, おおもりたかし, よしはらけんじ

Hacac濃度依存性 [本抽出時の pH は4.3] : Hacac濃度0.5, 0.2, 0.05, 0.02Mの4種について調べた。まず予備抽出時での影響を図4に示した。抽出曲線はHacac濃度に大きく依存しており、Hacac濃度が高いほど抽出されやすいことが分かった。次に、本抽出時での影響については、ほとんど認められなかった。

以上の結果より、予備抽出時での影響が大きいことが認められた。そこでこの原因を推定するために、まずテクネチウムを除いて予備抽出と同じ操作を行い、その水相に $^{99}\text{TcO}_4^-$ の0.5Mチオ尿素/1M塩酸溶液を加えて本抽出を行った。その結果、テクネチウムは有機相によく抽出された。したがって予備抽出においてテクネチウム錯体が変わるのではなく、Hacacとチオ尿素が反応しそれが本抽出に関与していると考えられる。

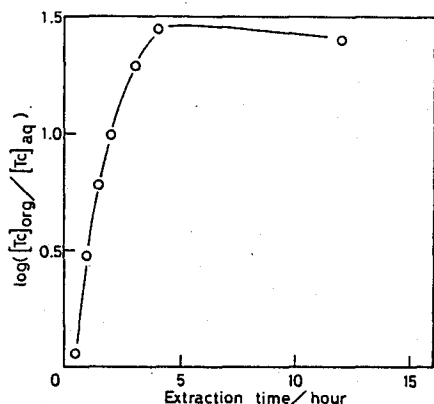


図1 抽出曲線 (pH 0.3 - 1.0 - 4.6)

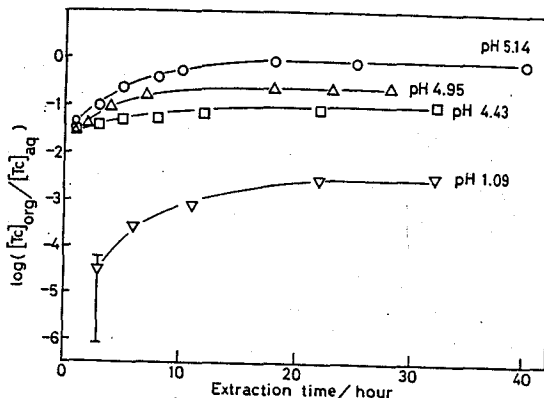


図2 抽出曲線 (pH 4 ~ 5)

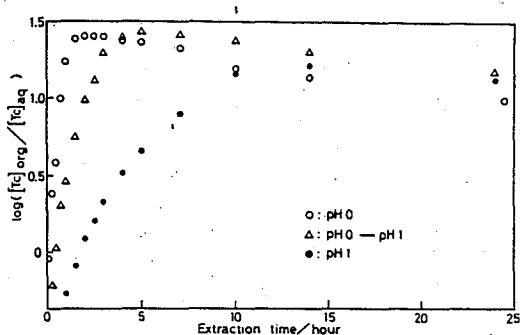


図3 予備抽出時での pH の影響

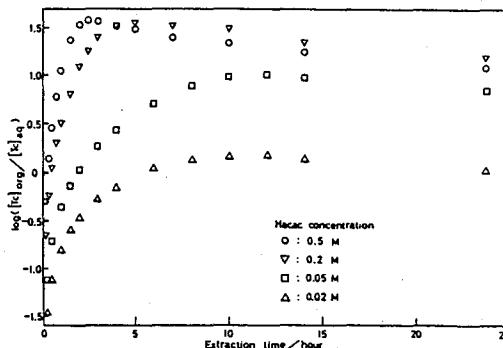


図4 予備抽出時での Hacac濃度の影響

SOLVENT EXTRACTION OF ^{99}Tc WITH ACETYLACETONE AND THIOUREA
 Faculty of Science, Tohoku University
 Kazuyuki HASHIMOTO • Takashi OMORI • Kenji YOSHIHARA

2B14

イオン交換法によるトレーサ濃度のビスマスの溶存状態の研究(その2)

(静岡大理) o菅沼英夫、小野甲之、波多江一八郎

【緒言】 これまでに、1モル過塩素酸塩、硝酸塩、および塩化物溶液中のトレーサ濃度のビスマスの溶存化学種は、ジチゾン- CCl_4 溶液を用いた逆抽出法により、かなり知見が得られている^{1,2)}。今回は以上の知見を補うために、前報に引き続き陽イオン交換法により、ビスマス化学種の電荷、およびビスマスと硝酸イオンならびに塩化物イオンとの錯形成定数を検討した。

【実験】

樹脂——Bio-Rad AG 50W-X8 (100-200 mesh) H-form を 1 M HCl と 1 M NaCl 溶液により Na-form とし風乾した。

^{210}Bi ——抽出法により、 ^{210}Pb - ^{210}Bi 硝酸溶液より ^{210}Bi をミルキングし、逆抽出して用いた。

試薬等——特級または分析級試薬をさらに精製することなく用いた。水は Milli-Q™ 装置により精製したものを用了。

共栓付き三角フラスコ(50 ml)に 30 ml の 1 M (H,Na)ClO₄ 溶液とごく少量の ^{210}Bi 溶液を入れ、それに約 1g の樹脂を加え、25 °C で振とうし、ビスマスの分配比を求めた。放射能の測定は液体シンチレーションカウンターで行った。

$$\text{分配比}(D) = \frac{\text{樹脂中の放射能(cpm/g)}}{\text{溶液中の放射能(cpm/ml)}} = \frac{(\text{加えた放射能}-\text{溶液中の放射能})(\text{cpm/g})}{\text{溶液中の放射能(cpm/ml)}}$$

【結果】 分配平衡成立に約3時間要したので、実験では5時間振とうした。トレーサ濃度の ^{210}Bi は $-\log[\text{H}^+] = 0 \sim 2$ で使用容器に吸着が認められなかったが、 $-\log[\text{H}^+] > 2$ ではかなり吸着が認められた。また樹脂への吸着速度に比較し脱着速度は緩やかであるが、イオン交換過程は可逆的であることが認められた。

〈勾配法による溶存ビスマス化学種の推定〉 ビスマスが過塩素酸塩溶液中で安定な錯陽イオンとして存在するならば、次式により電荷は容易に推定できる。

$$D = \frac{[\text{Bi}(\text{OH})_a(\text{ClO}_4)_b]^{3-a-b}_r}{[\text{Bi}(\text{OH})_a(\text{ClO}_4)_b]^{3-a-b}} = K_{\text{Na}^+} \frac{\text{Bi}(\text{OH})_a(\text{ClO}_4)_b^{3-a-b}}{[\text{Na}^+]_r / [\text{Na}^+]^{3-a-b}}$$

選択係数の一定性が成立する溶液では $\log D$ vs. $\log([\text{Na}^+]_r / [\text{Na}^+])$ から $3-a-b$ が得られるはずである。しかしビスマスに関しては、用いた溶液では Fig.1 に示したような曲線が得られた。この結果を Fig.2 を用いて説明する。溶液中には Bi^{3+} と $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ のみが存在すると仮定し、そして Fig.2 の……のようにその存在比が変化するものとする、 $\log D$ の変化は——のような曲線になる。すなわち、曲線が得られることは2種以上の化学種の存在を示すことになる。

次に、樹脂相の状態が一定になるように、水相の電解質濃度および組成を調節することによって、選択係数が一定となる溶液中のビスマスの電荷を次式に基づき推定した。

$$d \log D / d \log [\text{Na}^+] = -3 + m_{\text{OH}} + n_{\text{ClO}_4} \quad (m_{\text{OH}} : \text{ビスマス1原子に配位しているOH}^- \text{の})$$

すがぬま ひでお、おの こうじ、はたえ いつはちろう

平均数、 n_{ClO_4} : ビスマス1原子に配位している ClO_4^- の平均数)。得られた結果がFig.3に示されている。得られた勾配とビスマスの加水分解数¹⁾より、 $\log[H^+]=1$ では $[BiClO_4]^{2+}$ および $[Bi(OH)(ClO_4)]^+$ の存在が推定される。

〈Fronaeusの方法による安定度定数の推定〉 1 M $HClO_4$ と 1 M HNO_3 または 1 M HCl 溶液を混ぜ、それらのモル分率を変えて実験を行った。硝酸イオンの結果がFig.4であり、得られたデータに Fronaeusの方法を適用して得られた定数は $\log \beta_1=1.0$ と $\log \beta_2=1.6$ となった。塩化物イオンについては $\log \beta_1=2.4$ 、 $\log \beta_2=4.0$ 、 $\log \beta_3=5.0$ 、 $\log \beta_4=6.8$ が得られた。

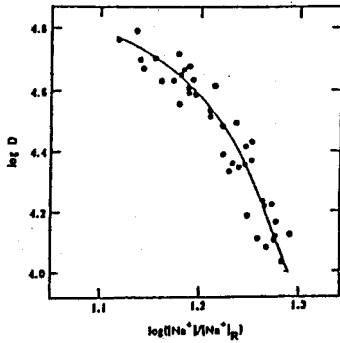


Fig.1 The dependence of the distribution ratio of bismuth on the $\log([Na^+]_r/[Na^+]_t)$ in $0.05 \text{ mol dm}^{-3} (H, Na)ClO_4$ ($1.4 < -\log[H^+] < 2.2$) solutions.

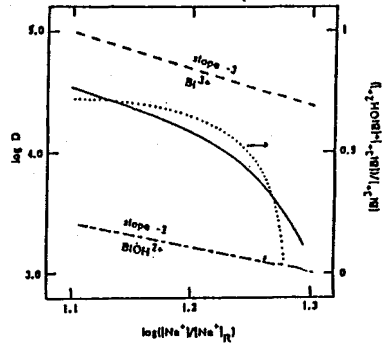


Fig.2 The resultant curve of the distribution ratio from two different charged species with the same central metal. The ratio of species changes as shown by -----.

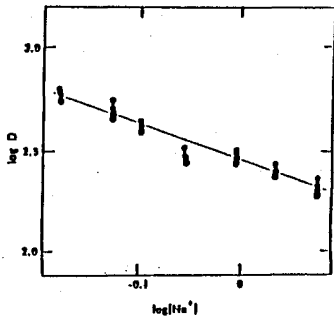


Fig.3 The dependence of the distribution ratio of bismuth on the hydrogen-ion concentration measured at a constant resin acidity.

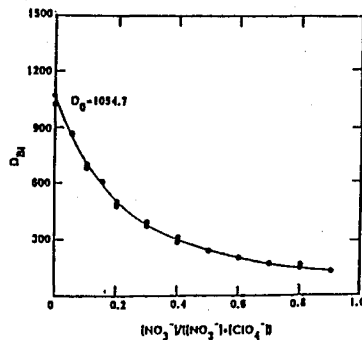


Fig.4 The effect of nitrate-ion on the distribution ratio of bismuth of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} (H, NO_3, ClO_4)$ solutions in the cation-exchange (Bio Rad AG 50W-X8 100-200 mesh).

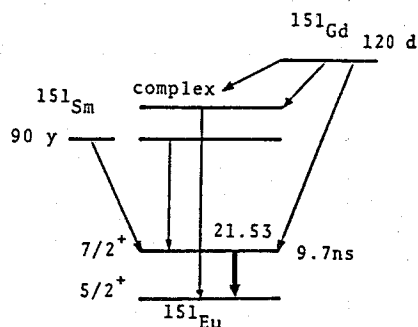
【References】 1) I. Hataye, H. Suganuma, H. Ikegami, and T. Kuchiki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1475(1982). 2) H. Suganuma, I. Shimizu, and I. Hataye, *ibid.*, 60, 877(1987).

CATION EXCHANGE STUDY OF BISMUTH IN TRACER CONCENTRATIONS (II).

Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University,
Hideo SUGANUMA, Kouji ONO, and Ituhachiro HATAYE.

(理研)○安部静子、安部文敏、岡田卓也、関沢尚*

我々は ^{119}Sb および ^{57}Co を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$ などの磁性酸化物に吸着させ、吸着状態および表面状態の発光メスbauer分光による研究を行なってきた。⁽¹⁻³⁾ここでは ^{151}Eu -メスbauer線源の一つである ^{151}Gd (図1)を製造し、これをイットリウム鉄ガーネット(YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)に吸着させ、発光メスbauerアースペクトルを測定し、 ^{151}Gd からEC壊変により生成する ^{151}Eu の化学状態や表面への吸着状態について得られた結果を報告する。

Fig. 1. Decay scheme of ^{151}Eu .

実験

理研サイクロトロンを用いて酸化ユウロピウムを16MeVのプロトンで照射し、 ^{151}Gd を製造した。陽イオン交換樹脂を用いてEuから ^{151}Gd を無担体分離した。溶離剤としてpH 3.9の 0.4 mol dm^{-3} $\alpha\text{-hydroxyisobutyric acid}$ ($\alpha\text{-HIBA}$)溶液をもちいた。 $\alpha\text{-HIBA}$ を除去した後 $^{151}\text{Gd}^{3+}$ イオンを中性溶液から室温でYIG粉末に吸着させた。 ^{151}Gd -YIGをろ取り P_2O_5 上で真空乾燥した。これを線源として、 $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ を吸収体として298, 78, 5Kで発光メスbauerアースペクトルを測定した。21.5keVのメスbauer γ 線はSi(Li)検出器で測定した。

結果と考察

YIGに吸着させた $^{151}\text{Gd}(\rightarrow^{151}\text{Eu})$ の発光メスbauerアースペクトルを図2に示す。298, 78, 5Kで得られたスペクトルのアイソマーシフト(Eu_2O_3 標準)は、それぞれ-0.51, -0.43, -0.46mm/sであった。これよりYIG表面に吸着した $^{151}\text{Gd}^{3+}$ のEC壊変により生成した ^{151}Eu は三価であり、二価の生成は認められなかった。スペクトルの半値幅は測定温度に関係なく4.0mm/sと一定であり、これは非磁性イオン Eu^{3+} の半値幅に等しいことから吸着した ^{151}Gd から生成した Eu^{3+} は反磁性であることを示している。基底状態にある三価のユウロピウムは反磁性であるが、ガーネットのdodecahedral siteのユウロピウムでは励起準位の寄与により磁性が生ずる。もし ^{151}Gd が表面近傍のdodecahedral siteに入っていれば、磁場による幅の広がりが生ずるものと考えられるが、得られたスペクトルにはほとんど広がりがみられないことから吸着した $^{151}\text{Gd}(\rightarrow^{151}\text{Eu})$ は、dodecahedral siteとは異なるサイトを占めているものと考えられる。

*現所属 千葉工大

あんべしずこ、あんべふみとし、おかだたくや、せきざわひさし

5Kで得られた発光スペクトルの面積の大きさを1とした時の各温度における面積比を図3に示す。これをEuIGの室温での値と比べるとかなりよい一致を示す。これは $^{151}\text{Gd}(\rightarrow^{151}\text{Eu})$ が比較的強くYIG表面に吸着していることを示している。400°Cで2時間加熱した ^{151}Gd -YIGのスペクトルは、as adsorbed ^{151}Gd -YIGのスペクトルとほとんど同じで、この加熱温度では ^{151}Gd は内部に拡散せずに未だ表面に留まっているものと考えられる。さらにYIGについて ^{57}Co を用いた同様の実験を行なっている。

文献

1. T. Okada, S. Ambe, F. Ambe, H. Sekizawa; *J. Phys. Chem.* 86, 4726 (1982).
2. F. Ambe, T. Okada, S. Ambe, H. Sekizawa; *J. Phys. Chem.* 88, 3015 (1984).
3. F. Ambe, S. Ambe, T. Okada, H. Sekizawa; In "Geochemical Processes at Mineral Surfaces"; J. A. Davis, K. F. Hayes Eds.; ACS Symposium Series No. 323, American Chemical Society: Washington, D.C. 1986; p 403.

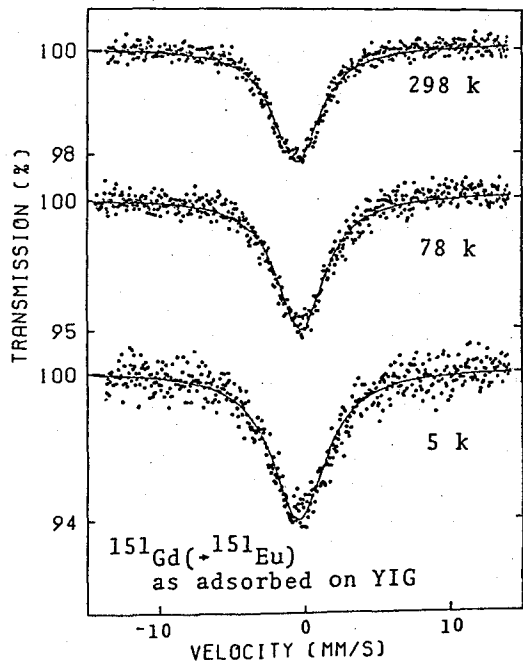


Fig. 2. Emission Mössbauer spectra of $^{151}\text{Gd}(\rightarrow^{151}\text{Eu})$ adsorbed on the surfaces of YIG at 298, 78, and 5 K.

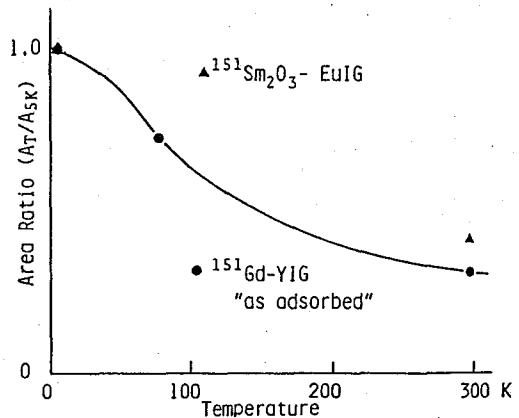


Fig. 3. Temperature dependence of the area ratio of ^{151}Gd emission Mössbauer spectra.

EMISSION MOSSBAUER SPECTRA OF ^{151}Gd ADSORBED ON YIG

The Institute of Physical and Chemical Research, Shizuko AMBE, Fumitoshi AMBE, Takuya, OKADA, Hisashi SEKIZAWA

我々はこれまで希薄な金属イオンの磁性酸化物表面における化学状態を知る上で、発光メスバウアー分光が有用なことを示して来た(1-3)。本研究ではスピネル型フェリ磁性酸化物 γ -Fe₂O₃ および NiFe₂O₄ に吸着した ⁵⁷Co²⁺ および ¹¹⁹Sb⁵⁺ の in situ および ex situ メスバウアースペクトルを測定し、substrate との磁氣的相互作用から、表面におけるそれらの金属イオンの状態を推定することを試みた。
実験 テフロン容器中で pH を調整した ⁵⁷Co²⁺ または ¹¹⁹Sb⁵⁺ の溶液に γ -Fe₂O₃ または NiFe₂O₄ の粉末を加え、十分攪はんしたのち、フェロシアン化カリウムまたはスズ酸バリウムを吸収体として in situ のメスバウアースペクトルを測定した。そのあと、試料粉末をろ取し、乾燥して ex situ のスペクトルを測定した。

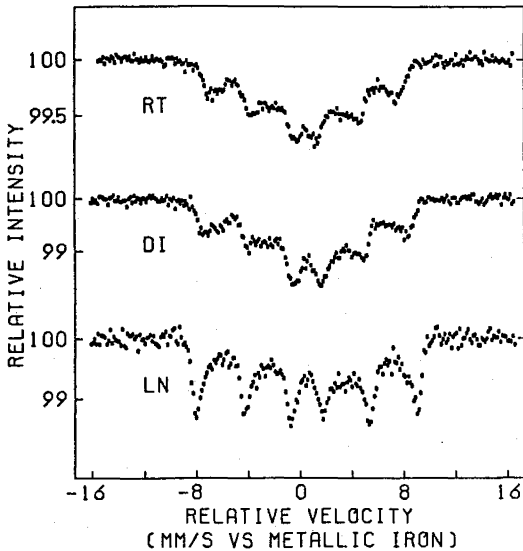


図2

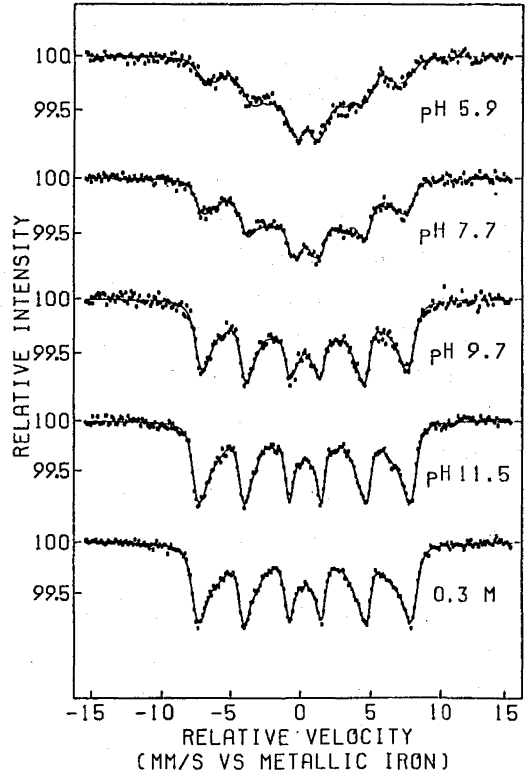


図1

結果と考察 図1に種々の pH で γ -Fe₂O₃ に吸着した ⁵⁷Co²⁺ の in situ スペクトル(室温)を示す。 α -Fe₂O₃ の場合と同様に、低 pH においては構造を持つ巾の広い線が、高 pH でははっきり分かれたセクステットが観察された。図2に示すように、低い pH においても、液体窒素温度ではセクステットに分かれる(in situ 測定、液相は凍結状態)。低い pH で吸着した試料の室温における ex situ スペクトルを図3(B)-(D)に示す(Aは in situ 測定)。Bはろ取してまだ wet な状態、

あんべふみとし・あんべしずこ・おかだたくや

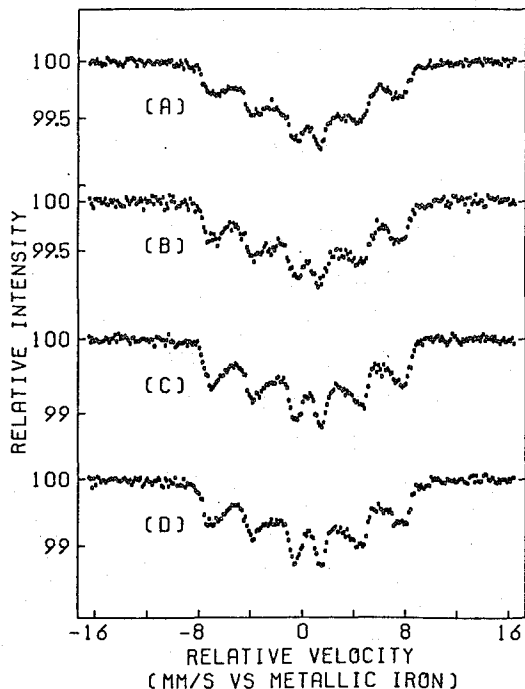


図 3

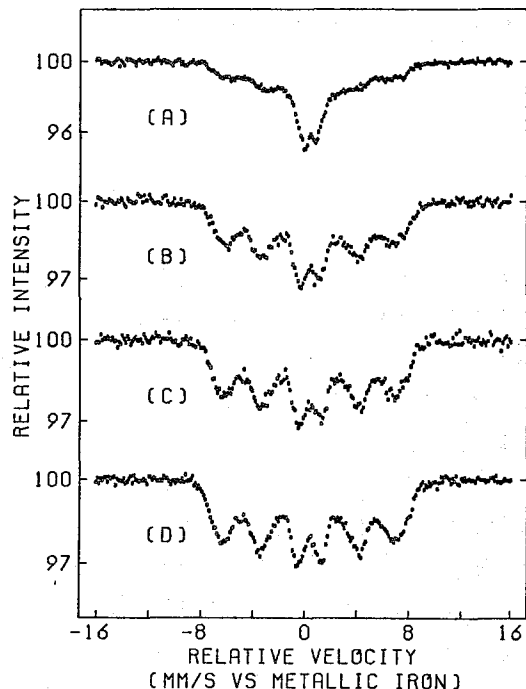


図 4

Cは 1 atm でシリカ上乾燥、Dは真空中五酸化リン上乾燥した試料のスペクトルである。これらの結果から、低い pH で観測された線形が溶液相の共存に由来するものではないことが結論される。

図 4(A)に示すように、 NiFe_2O_4 に吸着した $^{57}\text{Co}^{2+}$ は 0.3 M のアルカリ中でも常磁性のダブルレットが強く、substrate との磁氣的相互作用は巾の広い裾としてしか観測されない。しかし、この試料を水相と共に 98°C で加熱すると、(B) - (D)に見られるように、徐々にセクステットが現われる(B - 2 h, C - 6 h, D - 12 h)。すなわち、 98°C では表面で化学反応が起き $^{57}\text{Co}^{2+}$ が徐々に substrate の表層に取り込まれていくことがわかる。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および NiFe_2O_4 に吸着した $^{119}\text{Sb}^{5+}$ の場合は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とは異なり、pH 依存性が小さい。

これらの結果について検討する。

- 1) T. Okada et al., J. Phys. Chem., 86, 4726(1982).
- 2) F. Ambe et al., J. Phys. Chem., 88, 3015(1984)
- 3) F. Ambe et al., in "Geochem. Proc. at Mineral Surf.", ACS, 1986, p. 403.

IN SITU AND EX SITU EMISSION MOSSBAUER SPECTRA OF $^{57}\text{Co}^{2+}$ AND $^{119}\text{Sb}^{5+}$
 ADSORBED ON $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ AND NiFe_2O_4 SURFACES
 The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
 Fumitoshi Ambe, Shizuko Ambe, and Takuya Okada

2C03 凍結溶液および高分子シート中のアンチモン(Ⅲ)錯体のメスバウアースペクトルの測定

(東邦大・理) ○高橋 正, 大山 隆一, 竹田 満洲雄

われわれは、 ^{121}Sb メスバウアー分光法がアンチモン(Ⅲ)化合物の構造化学的研究に有効なことを示してきた¹。これまでの研究は、固体試料についておこなってきたが、その中には、固体状態と溶液状態で、アンチモン周囲の構造が異なる化合物がある。すなわち、プロモビス(エチルキサント)アンチモン(Ⅲ)、 $\text{Sb}(\text{exa})_2\text{Br}$ 、は5配位錯体のように見えるが、固体では、隣接分子の臭素原子が架橋した6配位錯体であり、二硫化炭素溶液中では、架橋が切れることがわかっている²。またトリス(ジエチルジチオカルバト)アンチモン(Ⅲ)、 $\text{Sb}(\text{Et}_2\text{-dte})_3$ 、についても同様な変化が起こると思われる。 $\text{Sb}(\text{Et}_2\text{-dte})_3$ も、固体では、隣接分子の硫黄原子が、アンチモン原子に弱く配位しており、二量体構造を取っていることが知られている³。この錯体も溶液中では、硫黄原子による架橋構造が解けるとと思われる。そこでこれらの錯体について、固体と凍結溶液のメスバウアースペクトルを比較し、構造の変化を検討することにした。また、錯体間の相互作用が弱くなることを期待して、高分子をマトリクスにした試料(これを高分子シートとよぶことにする)についてもメスバウアースペクトルを測定した。

【実験】

凍結溶液のメスバウアースペクトルの測定 凍結溶液のメスバウアースペクトルの測定のために試料ホルダーを作成した(図1)。急激な温度変化に耐え、メスバウアー γ 線の減衰が少ないよう、試料容器は、テフロンを用いて作成し、底の厚さは、 $\sim 1.5\text{mm}$ となるように加工した。また試料容器をできるだけ迅速に銅ブロックに装着できるように、図のような”はめ込み式”にした。この方法では試料容器を ~ 10 秒で固定することができた。天然組成で $7.5\text{mg}/\text{cm}^2$ のアンチモンを含む凍結キシレン溶液を調製して、既報のシステムで測定した。

高分子シートのメスバウアースペクトルの測定 高分子マトリクスとして、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。アンチモンにして 30mg となる量の錯体を 1.5ml のテトラヒドロフランまたはキシレンに溶解し、 1g のPMMA粉末に加え、 $\phi 2.3\text{mm}$ の容器中でPMMAを溶解、固化させた。キシレン溶液では、加熱が必要であった。PMMAが固化してから、容器からはずし、表面に付着した錯体を四塩化炭素で洗浄除去後、1週間以上空気中で乾燥させた。PMMAシートを、 $\phi 1.6\text{mm}$ のディスクに切出して($7.5\text{mgSb}/\text{cm}^2$ となっている)、メスバウアースペクトルを測定した。

【結果と考察】

1. 凍結溶液のメスバウアースペクトル 得られたスペクトルを図2に示す。図には、 $\text{Sb}(\text{Bu}^1_2\text{-dte})_3$ について、同濃度の固体

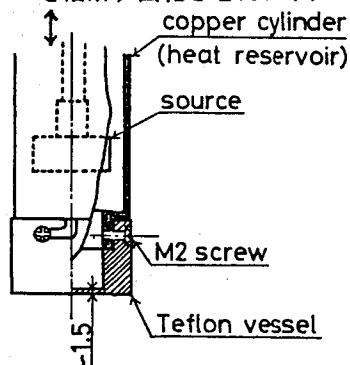


Fig. 1. Sample Vessel for Frozen Solution

たかはしまさし, おおやまりゅういち, たけだますお

試料のスペクトルも示した。Sb(Bu¹₂-dte)₃について、固体と、凍結溶液のスペクトルを比較すると、溶液中では、ピークがプラス側にシフトしているから、アンチモン原子周囲の構造が溶液中で変化していることがわかる。ピーク強度の違いは、一般に無反跳分率が、固体の方が大きいことを考えれば、理解できる。

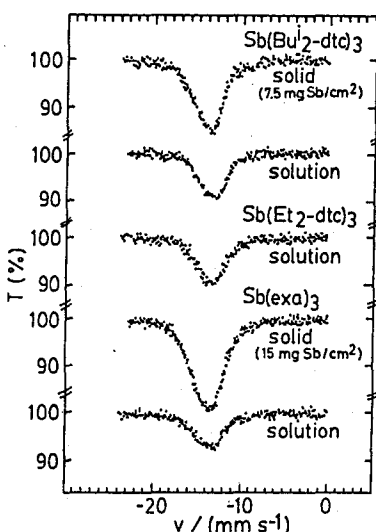


Fig. 2. Mössbauer Spectra of Sb(III) Complexes in Frozen Solution

スペクトルを解析してみると、いずれの錯体についても、凍結溶液中で

δ が増大し、 $e^2q_zQ_0$ もわずかながら増大する傾向があることがわかった。ところでわれわれは、 δ の増大は、s電子密度の減少 ($\Delta R/R$ は負)を、 $e^2q_zQ_0$ の増大は電場勾配の増大を意味し、いずれもアンチモン(III)化合物については、孤立電子対のp性の増大すなわち立体化学的な活性化で理解できることを、示してきた。この考え方によれば、Sb(Et₂-dte)₃の場合、溶液中で、錯体の孤立電子対がより立体化学的に活性になっていることがわかる。固体では、二量体を形成しているが、溶液中では、それがくずれ、アンチモン原子周囲のこみあい具合が減少したためであろうと推定している。Sb(Bu¹₂-dte)₃でも、Sb(Et₂-dte)₃とまったくおなじような構造変化が起こっていると思われる。Sb(exa)₂Brでも同様に、スペクトルの変化は、架橋構造が解けることによると考えられる。しかし δ と $e^2q_zQ_0$ の値は、6配位構造のものに近く、溶液中の構造が、5配位であると断定はできない。

2. 高分子シートのメスバウアースペクトル PMMA中のスペクトルを図3に示す。PMMA中でも、ピークは固体よりもプラス側にシフトし、その位置は凍結溶液の場合とほぼ同じ速度である。スペクトルの解析結果も溶液中の値に近いので、PMMA中でも、Sb(R₂-dte)₃の二量体構造はくずれ、溶液中と類似の構造を取っており、PMMAは錯体の構造に大きな影響を与えないことがわかる。このことは、PMMA中に錯体を分散させることにより、凍結溶液とおなじような情報が得られるという点から、興味深い。

- 参考文献 1) 大山, 高橋, 竹田, 第36回錯塩化学討論会 1BP10, 名古屋, (1987.10).
 2) R.W. Gable et al., Inorg. Chim. Acta, **74**, 15 (1983).
 3) C.L. Raston and A.H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1976**, 791.

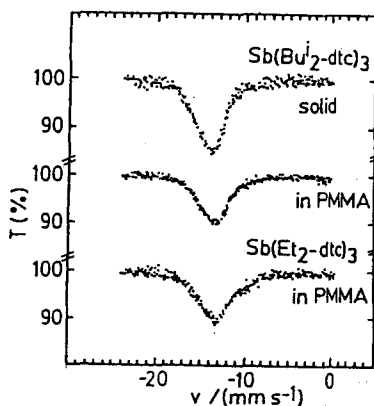


Fig. 3. Mössbauer Spectra of Sb(III) Complexes in PMMA Matrix.

MEASUREMENT OF MÖSSBAUER SPECTRA OF Sb(III) COMPLEXES IN FROZEN SOLUTION AND POLYMETHYL METHACRYLATE MATRIX

Faculty of Science, Toho Univ., Masashi TAKAHASHI, Ryuhichi OYAMA, Masuo TAKEDA

(東大・理、東理大・理*)

○ 大林千絵、佐藤春雄*、富永 健

[序] ^{119}Sn メスバウアー分光法を用いて固相有機スズ化合物の構造や結合についての研究が行われ、有益な情報が得られている。また、マトリックス単離(MI)メスバウアー分光法の歴史はすでに20年を過ぎたが、マトリックス単離 ^{119}Sn メスバウアー分光法に関しては、若干の無機スズ化合物について行われているにすぎない。我々は有機スズ(IV)化合物 $\text{R}_{(4-n)}\text{SnCl}_n$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Bu}, n=0, 1, 2$)にこの手法を初めて応用し、これらの化合物のマトリックス中での挙動およびその光化学反応について、赤外分光法を併用して解明を試みた。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ では、吸収の線幅が大きく増大する現象が観測された。この現象について、マトリックスガスと $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の混合比や導入速度、試料導入パルスの間隔等の試料調製の条件による影響を検討した。

[実験] 精製した $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ をあらかじめ Arと混合し、閉サイクルHe小型冷凍機により15Kに冷却した Alまたは CsI板上に導入し、マトリックス単離試料を調製した。Arと $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の混合比 [Matrix/Reactant : M/R]は、100を基準とし、混合比による影響を検討するため、マトリックスガスを加えない試料、及び M/R=10, 50の試料も用いた。試料導入はパルス法(PMI)で行い、導入速度はマトリックスガスにして $1.8 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/pulse}$ 、総導入量は Arで換算してほぼ同量とした。試料厚みは $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ にして $1.2 \sim 4.7 \text{ mg/cm}^2$ で、18Kでメスバウアースペクトルを測定した(Eiscint-MDF-N-5, $^{119}\text{mBaSnO}_3$ 線源)。アニーリングは32Kで24時間行った。また、比較のため $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の固体を液体窒素で急冷した後78Kで測定した。 $\text{R}_{(4-n)}\text{SnCl}_n$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Bu}, n=0, 1, 2$)の光化学反応については、赤外分光法(JASCO-A202, FT/IR-5M)をあわせて用いた。混合比は M/R=100とし、光源にはスブラジル製低圧水銀灯(184.9nm)を真空系に直接取り付け、空気中の酸素による吸収を避けて18Kで光照射した。光照射前後およびアニーリング後のスペクトルを18Kで測定した。

[結果と考察] $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ を液体窒素で急冷し凍結させて測定した固体のスペクトル(78K、試料厚み 4.7 mg/cm^2)、および、マトリックス単離試料のスペクトル(18K、M/R= ~ 100 、試料導入速度 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/pulse}$ 、パルス間隔60秒、試料厚み 1.43 mg/cm^2)では、異性体シフト(いずれも $\delta = 1.23 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)は、純 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 固相の文献値 ($\delta = 1.21 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)と誤差の範囲で一致した。線幅は、各々 $0.79, 0.84 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり、固体の線幅のほうが明らかに小さい。一般に測定温度が高く試料厚みが大きな場合に線幅は大きくなると考えられ、また、不活性ガスマトリックス単離試料では試料は固体よりも気体状態に近いので $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 分子のまわりの環境が均一と考えられるのに対し、逆の傾向を示した。まず隣接分子の影響の有無を検討するため、混合比をM/R=10, 50, 100と変えて実験を行った。これらの混合比では、均一な環境であればSn-Sn間の距離は各々約 7A, 12A, 16Aであり、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の間に Arが約 1, 3, 5原子入った状態に相当する。線幅は各々 $1.29, 0.83, 0.84 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、M/R=10の場合に大きくなった。32Kで24時間アニーリングした試料では線幅は減少し、混合比に依る差は消滅した。次に、導入速度による影響を検討した。混合比M/R=100で、導入速度を変えた際のスペクトルを図1に、各々の線幅のまとめを図2に示す。総導入量はほぼ同じである。導入速度が小さい試料ほど線幅は大きくなり、スペクトルの形状も

おおばやしちえ、さとうはるお、とみながたけし

ローレンツ形からはずれてくる。32Kアニーリング後は一定の線幅になった。パルス導入間隔を30秒に変えても線幅の変化はみられなかった。その他試料厚みや、吸収面積と線幅の関係について検討したが、各々相関はなかった。

以上の結果から、線幅は導入速度により大きく影響を受けることが明らかとなった。導入速度が大きい場合にはマトリックスの表面は常に暖められて融けた状態にあると推定され、そこで均質化されて線幅が小さくなると考えられる。また、これらのマトリックス単離試料をアニーリングすると、均質となるため、線幅は一樣に小さくなる。この仮定を確かめるため、試料導入パルスの間隔を変えて実験を行い、試料表面の温度上昇の影響を現在検討中である。一方、混合比の大小により線幅は多少影響を受けるが、1パルスの試料を凝固するのに必要な熱量の差異など検討する事項が多く、より多くの実験が必要であろう。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ をパルス状で導入すると線幅は急激に増加し、 $9.1\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる(図3-b)。これは、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の環境が一分子一分子相当異なることを示しており、試料調製時に規則性が皆無に近い状態で分子が凝縮するためと推定されるが、この値はあまりにも大きい。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 分子の構造は気相では正四面体構造をとるのに対し、固体では $\text{Sn}-\text{CH}_3$ 結合のうちの一つが短くなった構造であるため、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 単結晶では小さな四極分裂が生じて、線幅は大きくなる($0.95\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)とされているが¹⁾、このような構造上の差異によるのかどうか引続き検討中である。

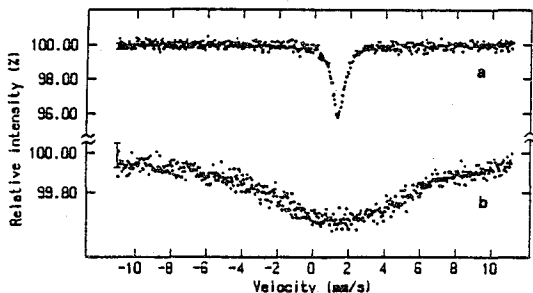


図3. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 固体の試料調製方法によるスペクトル変化

- a. 液体窒素で急冷, 78K, 試料厚み $4.7\text{mg}/\text{cm}^2$
- b. パルスで導入, 18K, 試料厚み $13.8\text{mg}/\text{cm}^2$
試料導入速度 $2.0 \times 10^{-7}\text{mol}/\text{pulse}$,

1) H. Schechter and R. Brener, Z. Phys. B, **63**, 83 ('86)

Mössbauer Study of Matrix-isolated Organotin Compounds

Faculty of Science, The University of Tokyo

Faculty of Science, Science University of Tokyo

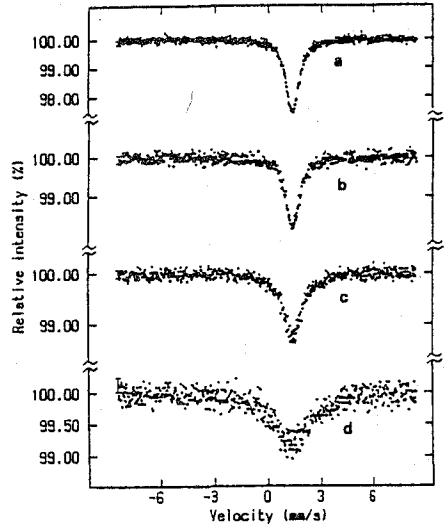


図1. 試料導入速度による形状の変化

($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/\text{Ar}$, M/R=100, 18K)

- | 試料導入速度 | 試料厚み |
|--|----------------------------|
| a. $1.1 \times 10^{-5}\text{mol}/\text{pulse}$ | $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ |
| b. $9.7 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{pulse}$ | $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ |
| c. $5.2 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{pulse}$ | $0.9\text{mg}/\text{cm}^2$ |
| d. $1.8 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{pulse}$ | $1.3\text{mg}/\text{cm}^2$ |

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 分子の構造は気相では正四面体構造をとるのに対し、固体では $\text{Sn}-\text{CH}_3$ 結合のうちの一つが短くなった構造であるため、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 単結晶では小さな四極分裂が生じて、線幅は大きくなる($0.95\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)とされているが¹⁾、このような構造上の差異によるのかどうか引続き検討中である。

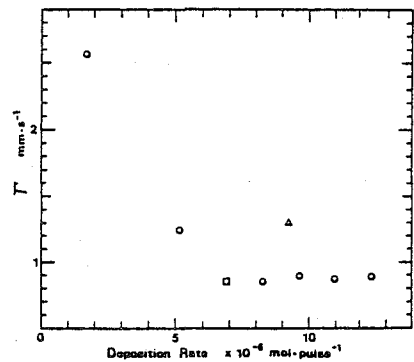


図2. 試料導入速度と線幅 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/\text{Ar}$, 18K)

- M/R=100
- M/R=50
- △ M/R=10

Chie Obayashi, Takeshi Tominaga

Haruo Sato

(広島大 理) ○大下浩之 山田康治 市坂純雄

1. 緒言

フェリ磁性体であるスピネルフェライトにおいては、カチオンの種類と占有する位置がフェライトの磁氣的、電氣的性質に大きく影響を及ぼす。そのメカニズムを明確にするために以前より広く研究が行われ、特にメスバウアー分光法は非常に有用な知見を与えている。

フェリ磁性体中、反磁性のスズをプローブとして導入すると、 ^{119}Sn メスバウアースペクトルはスズの隣接するカチオンからの *supertransferred hyperfine field (STHF)* によりゼーマン分裂を起し、一般には6重線のスペクトルを与え、得られる内部磁場の異性体シフトなどのパラメータの値からカチオンの分布に対する情報が得られる。またマトリックスの ^{57}Fe メスバウアースペクトルに比べ、環境に敏感で磁場の変化がダイナミックであるなど興味深い。本研究では、種々の比率でマンガン、マグネシウムフェライトの固溶体の試料を合成し、少量のスズを一定量ドーピングして、 ^{119}Sn メスバウアースペクトルを測定した。そして反磁性のMgイオンによるスズサイトの環境の変化について考察を行った。

2. 実験

マンガンフェライト、マグネシウムフェライト及びそれらの混合フェライト中へαスズの導入は従来のセラミック法に従った。すなわち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO 、 MgO 、 SnO_2 を適當な混合比になる様に精秤し、乳ぼちで良く混合したあと、 1000°C で10時間仮焼成を行った。さらに粉砕混合を行い、 1380°C で20時間焼成した後水中へ落下、急冷して調製した。

試料の同定は、粉末X線回折により行った。また ^{119}Sn メスバウアースペクトルは、線源の $^{119}\text{m}\text{CdSnO}_3$ は室温で、試料は室温、または液体窒素温度に冷却して測定を行った。

3. 結果と考察

粉末X線回折の結果、単相のスピネル構造に相当するピークだけが観測され、Mg濃度の増加に伴い、酸化物固溶体によく知られるVegard則に従って格子定数は減少した。

マンガン、マグネシウムフェライトはスピネル構造で、このうちMnイオンはAサイト、MgイオンはBサイトと優先的に占有することが知られており、正確なカチオン分布は焼成温度や冷却速度に大きく影響を受け複雑になっている。

本研究では、マンガンフェライトとマグネシウムフェライトの種々の比率における固溶体中の ^{119}Sn メスバウアースペクトルを298Kと93Kにおいて測定し、スペクトルの変化を得た (Fig.)。スペクトルは線幅の非常に広い2本のピークに見えるがLyubutinらによればBサイトを占有する4個のスズイオンはA、B両サイトのカチオンから、それぞれA-O-BのSTHF、B-Bの直接相互作用を受け、スズサイトでの超微細磁場を与えたと考えられる。スズサイトでの内部磁場の値 H_{Sn} は、線幅の広い6重線としてシミュレーションを行い、それとの比較から測定スペクトルにおける磁場の値を見積り、純粋なマンガン、およびマグネシウムフェライト中のそれぞれの値はBokovらの値に比べはば

おおしはるやま やすきこうじ いらばるみお

叙していると言えり。異性体シフトの値は、スペクトルを左右対称と仮定しピークを中心から求めた。この値は純粋なマンガンフェライト中での Lyubutinらの値よりわずかに小さい。²⁾

スズサイトの磁場はAサイトとBサイトの両方に依存しており、Shigematsuらによればスズに対してAサイトは正、Bサイトは負の寄与をすると報告されている。³⁾ Mgイオンの比率を増加に従い、逆スピネルの程度は増しFeイオンはAサイトを占有する傾向を示す様になる。このことはスズサイトの H_{Sn} を増加させることを予想させるが、本研究では H_{Sn} は減少する。従ってこの結果はMnイオンの減少が H_{Sn} の減少に大きく寄与することも示していると考えられる。

純粋なマンガン、マグネシウムフェライト中においてスペクトルが幅広い線幅を持つことは次の様に考えられる。Bサイトにスズが存在すると仮定すると、最近持するそれそれのAサイト、Bサイトの両方に存在するFeイオンとMnイオンが磁場に支配的に影響を及ぼすが、実際のイオン分布は理想的な正、逆スピネルでない限り二項分布に従っており、近似的にいくつかの種類の環境がそれぞれ確率で存在し、スズは各々から異なる磁場を受けたため H_{Sn} は分布した値を持つ様になり、 ^{119}Sn Xスパウースペクトルには線幅の広いスペクトルを与えたと考えられる。また異性体シフトの変化とスズサイトでの H_{Sn} の減少には何らかの相関があると考えられる。

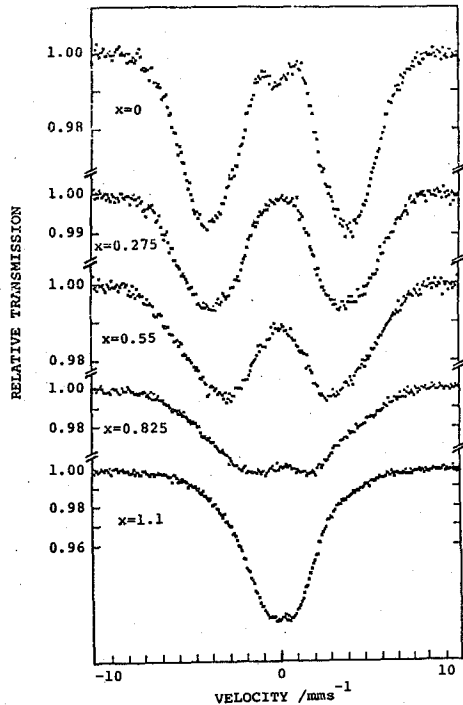


Fig. 119 ^{119}Sn Mössbauer spectra for the system $Mn_{1.1-x}Mg_xSn_{0.1}Fe_{1.8}O_4$ at 298 K.

Table ^{119}Sn Mössbauer parameters for the system $Mn_{1.1-x}Mg_xSn_{0.1}Fe_{1.8}O_4$.

x	Mn:Mg	I.S./mms ⁻¹ *		H_{Sn} /kOe	
		298K	93K	298K	93K
0	4:0	0.110		98	92
0.275	3:1	0.106	0.151	90	93
0.55	2:2	0.110	0.183	71	78
0.825	1:3	0.037	0.127	39	30
1.1	0:4	-0.003		15	22

* Relative to $BaSnO_3$.

文献

- 1) V.A. Bokov et al., *Sov. Phys. Solid. State*, **16**, 2364 (1975).
- 2) I. S. Lyubutin et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36**, 1006 (1974).
- 3) T. Shigematsu et al., *ibid.*, **48**, 689 (1980).

MÖSSBAUER EFFECT OF TIN IN THE FERRITE.
Faculty of Science, Hiroshima University,
Hiroyuki OHSHTA, Koji YAMADA, Sumio ICHIBA

2C06 ルテニウムのメスbauer分光学的研究(Ⅱ)

(都立大・理、理研¹) ○小林 義男、片田 元己、佐野 博敏、岡田 卓也¹、
浅井 吉蔵¹、坂井 信彦¹、安部 静子¹、安部 文敏¹

無水塩化ルテニウムには、 α -RuCl₃と β -RuCl₃とがあり、両者共に、Ru³⁺はCl⁻の歪んだ八面体の中心に位置し、その電子配置は、低スピン型4d⁵であることが知られている。Fletcher等は、磁化率の測定結果より、 α -RuCl₃は13 K以下で、 β -RuCl₃は870 K以下で、反強磁性を示したが、 α 、 β -formともに中性子回折では、反強磁性は認められなかったと報告している¹⁾。しかし、無水塩化ルテニウムに関するメスbauer特性は、 β -formのみ報告されているだけで²⁾、しかも、このスペクトルには、四極子分裂を示すダブルレットのみが現れており、先のFletcher等の磁化率の結果と矛盾している。本研究では、 α 、 β -RuCl₃についてメスbauer効果および磁化率の測定を行ったので、その結果を報告し、無水塩化ルテニウムの物理化学的特性について議論する。

メスbauer線源の調製は、前回の報告³⁾とほぼ同様であるが、今回は、⁹⁹Ru 97%濃縮の金属粉末を陽子照射に用いた。磁化率の測定は、Foner型vibrating-sample magnetometerを用いて、 α -RuCl₃については20 kOe、 β -RuCl₃については16 kOeまでの磁場を与え、室温から4 Kまでの温度範囲で測定した。

実験で用いた試料は、 α -RuCl₃については市販のものを使用した。が、 β -RuCl₃は、新しい方法により合成した。Ru₃(CO)₁₂を、乾燥した塩素ガス気流中で、4時間、360℃に加熱し、 β -formを得た。生成物のX線解析からは、未反応のカルボニルや α -RuCl₃、その他の塩化物などの不純物は検出されず、今までの合成方法に比べて、より簡便に、高い収率で β -RuCl₃を得ることができた。

線源、吸収体(α 、 β -RuCl₃)ともに液体ヘリウム温度に保持して得られたメスbauerスペクトルを、Fig. 1(a)、(b)にそれぞれ示す。吸収体の厚みは、 α -RuCl₃で1.02 g/cm²、 β -RuCl₃で0.34 g/cm²であった。 α -RuCl₃の磁化率は、Fletcher等の結果とよく一致し、120~300 Kの範囲では、Curie-Weissの法則に従った。一方、 β -RuCl₃では、測定した温度範囲では、Curieの法則に従うことが明らかになった。

メスbauerスペクトルの解析では、E2/M1 mixing ratioはKistnerの報告⁴⁾にならって、 $\delta^2 = 2.7$ を、基底状態(1g=5/2)と励起状態(1e=3/2)の四極子モーメントの比として、 $Q_e/Q_g = 2.84$ の値を、計算に用いた。磁気分裂だけが存在する場合は、左右対称の18本が、また、ある程度の大きさの電場勾配のみの場合は、非対称なダブルレットがメスbauerスペクトルとして得られる。 α -RuCl₃のメスbauerスペクトルでは、対称性の良い超微細構造を観測できた。これは、この化合物の⁹⁹Ruにおける、ある大きさを持つ磁場が存在し、電場勾配については無視できることを示している。実際に、電場勾配をゼロと考え、妥当な χ^2 値をもって、解析することができた。得られたメスbauerパラメータを、Table 1に示す。 σ は、典型的なRu³⁺の値と一致し、内部
こばやし よしお、かただ もとみ、さの ひろとし、おかだ たくや、あさい きちぞう、
さかい のぶひこ、あんべ しずこ、あんべ ふみとし

磁場の大きさは、209 kOe であった。このメスバウアー測定から、 α - RuCl_3 は、5 Kで磁氣的に配向することが明らかとなった。磁化率の温度依存性が、この結果を裏付けている。また四極子相互作用が認められなかったことは、層状構造をもつ α - RuCl_3 における Ru^{3+} 周囲の八面体が、あまり歪んでいないことを示している。

一方、 β - RuCl_3 のメスバウアースペクトルでは、非対称なダブルレットが現れており、明らかに軸対称な電場勾配の存在を示している。また、その磁化率は、Curie の法則に従い、4 K以上で常磁性であることが明らかとなった。この化合物における四極子相互作用は、歪んだ RuCl_6 八面体によって引き起こされていると考えられる。

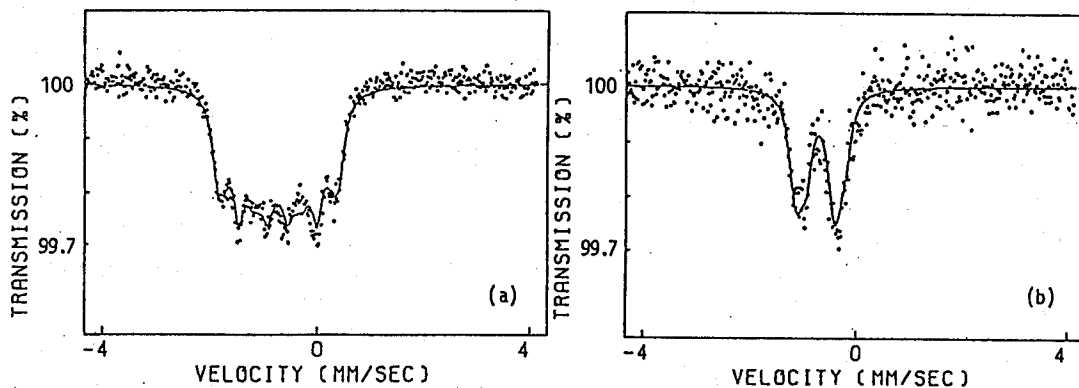


Fig.1. Mössbauer spectra at 5 K of (a) α - RuCl_3 and (b) β - RuCl_3 against the ^{99}Rh - Ru metal source at the same temperature ((a) a total of 5.4×10^7 counts per channel and (b) a total of 1.1×10^7 counts per channel)

Table 1

Mössbauer parameters for anhydrous ruthenium trichlorides

compound	δ (mm s^{-1}) ^a	$e^2qQ_e/2$ (mm s^{-1}) ^b	H_{hf} (kOe)	ref.
α - RuCl_3	-0.74	0	209	this work
β - RuCl_3	-0.71	0.75	0	this work
β - RuCl_3	-0.71	0.85	-	/2/

a; relative to ruthenium metal

b; the quadrupole splitting for the excited state

REFERENCES

- 1) J.M.Fletcher et al., J.Chem.Soc. (A) (1967)1038
- 2) C.A.Clausen et al., Chem.Phys.Lett. 8 (1971) 565
- 3) 第30回放射化学討論会要旨集 (1986) 2A07
- 4) O.C.Kistner, Phys.Rev. 144 (1966) 1022

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF RUTHENIUM COMPOUNDS (II)

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ., Yoshio KOBAYASHI,
Motomi KATADA and Hirotoishi SANŌ
The Institute of Physical and Chemical Research, Takuya OKADA,
Kichizou ASAI, Nobuhiko SAKAI, Shizuko AMBE and Fumitoshi AMBE

(東工大・総合理工) 松尾基え, ○小林孝彰

【序】 地球環境における種々の物質の挙動や起源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有用であるが、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。我々はこれまでに、非破壊でしかも *in situ* な状態分析法であるメスbauer-分光法を用いて、大気浮遊粉塵中の鉄の化学状態が、人類活動の影響によって変化することを確認した。¹⁾ 本研究では、さらに都市近郊河川の懸濁物について、⁵⁷Feメスbauer-分光法を適用することにより、人類活動の影響が鉄の化学状態の変化にどのように表われるかを検討した。

【実験】 a. 試料 東京都と神奈川県の流れ流れる多摩川において、その本流6ヶ所、支流4ヶ所で、ポリエチレン容器に河川水10ℓを採取し、遠心分離法により、孔径0.45μm、直径15cmのメンブランフィルター上に懸濁物を捕集した。分別した懸濁物は、窒素雰囲気中で乾燥後、濾紙ごと自作の試料ホルダーにマウントし、メスbauer-スペクトルの測定を行なった。また、同時に採取した河川水500mlを吸引ろ過し、懸濁物に含まれる元素のモル比を、X線マイクロアナリシスにより解析した。

b. 測定 メスbauer-スペクトルは、AUSTIN SCIENCE S600型スペクトロメーターに、30mCiの⁵⁷Co/Rhマトリクス線源を用いて、室温において測定した。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 M280H)によって行なった。

【結果及び考察】 表1に、多摩川及びその支流で採取した懸濁物中の各元素の相対濃度を、Al=100に対するモル比で示す。いずれの懸濁物も、その主成分はSi, Alであり、主に土壌粒子が起源となっていることがわかった。Mg, P, S, Mn, Feにおいて、下流ほどその相対濃度が大きくなっており、P, Sに関しては、主に生活排水による汚染と推定された。^{2), 3)} これらの試料と同時に採取した懸濁物の、⁵⁷Feメスbauer-スペクトルを図1に示す(本流のみ)。a~d(羽村, 八高線, 関戸, 上河原)に示された比較的上流部の懸濁物においては、常磁性3価($\delta = 0.24 \sim 0.36 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.65 \sim 0.72$

表1 懸濁物中の各元素の相対濃度 (Al=100 に対するモル比)

試料	河口からの距離(km)	Hg	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
多摩川本流	羽村	2	410	-	-	14	18	4	-	14
	八高線	5	360	-	4	14	12	3	-	16
	関戸	34	6	350	6	4	10	11	5	3
	上河原	25	6	460	9	4	13	12	2	6
	二子橋	18	9	440	11	5	15	11	2	4
	丸子橋	13	7	510	11	5	13	12	2	5
多摩川支流	秋川	-	350	-	3	15	7	1	-	12
	平井川	49	3	300	-	2	12	9	2	-
	浅川	48	9	230	1	2	22	6	4	1
	野川	18	8	500	49	16	17	27	2	24

まつおもとゆき, こばやしつかあき

mms^{-1}) 及び 2 個 ($\delta = 1.09 \sim 1.22 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.51 \sim 2.77 \text{ mms}^{-1}$) の鉄に対応するダブルレットが検出された。e~f (二子橋, 丸子橋) では、常磁性 3 個の鉄 ($\delta = 0.37 \sim 0.38 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.76 \sim 0.81 \text{ mms}^{-1}$) が主成分であり、2 個の成分は検出されなかった。これらのメスバウアーピークの相対面積及び $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を表 2 に示す。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の値は、多摩川本流, 支流の両方において、河口からの距離が減少するにつれて、明らかに減少している。溶存酸素量 (DO) が下流ほど小さいことから単純に考えると、下流ほど $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は大きくなると予想されるが、実際は逆で、単純に DO の値のみによって $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が決定されるものではないことがわかった。多摩川流域では下流ほど人口密度が高く、X線マイクロアナリシスの結果が示すように、多くの生活排水が流入することから、人類活動による何らかの影響が大きいほど、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が小さくなる可能性が示唆された。このような人類活動の影響と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の関係は、東京近郊で採取した大気浮遊粉塵のメスバウアースペクトルにも現われており、¹⁾ 今回の結果はこれと共通の傾向を示すものである。従って、これらの環境試料の、人類活動による影響の度合は、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を指標とすることにより評価できると考えられる。

- 1) 松尾・小林, 第30回放射化学討論会, 2A11 (1986)
- 2) 小林・松尾, 第5回環境科学合同研究発表会, 28番 (1986)
- 3) 松尾・小林, 第1回環境科学シンポジウム, 2D17 (1986)

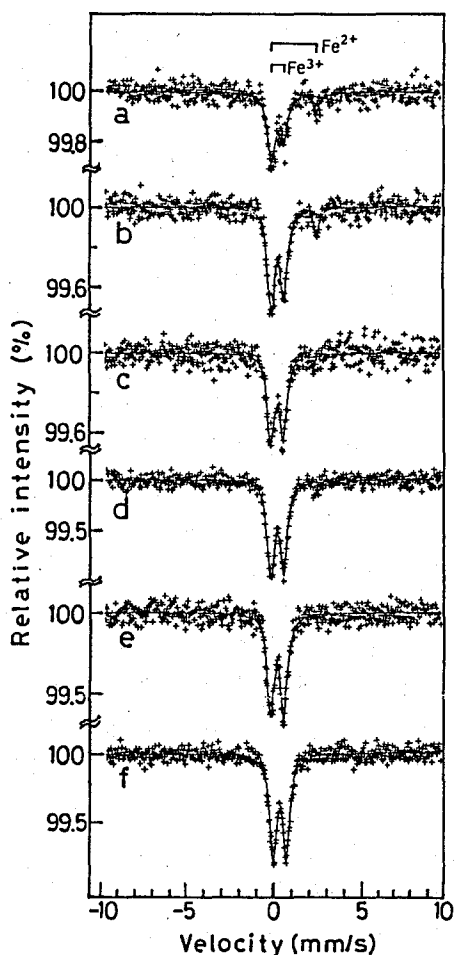


図1. 多摩川本流の懸濁物のメスバウアースペクトル
 a. 羽村 b. 八高線 c. 関戸
 d. 上河原 e. 二子橋 f. 丸子橋

表2. メスバウアーピークの相対面積(%)と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比

試料	河口からの距離(km)	溶存酸素(ppm)	Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
多摩川本流	羽村	53	76	24	0.32
	八高線	45	83	17	0.20
	関戸	34	93	7	0.08
	上河原	25	93	7	0.08
	二子橋	18	100	0	0.00
	丸子橋	13	100	0	0.00
多摩川支流	秋川	50	83	17	0.20
	平井川	49	89	11	0.13
	浅川	48	92	8	0.09
	野川	18	100	0	0.00

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF SUSPENDED SOLIDS IN RIVER WATER
 Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Motoyuki MATSUO, Takaaki KOBAYASHI

(都立大理) O片田元己、坂本直哉、中居進治、佐野博敏

1 我々はこれまでに、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$ で表される一連の化合物を合成し、 $n \geq 8$ の化合物では層状構造を有していること、また ^{119}Sn メスbauerアスペクトルの測定より、スペクトル強度の温度依存性がアルキル基鎖の分子運動に関連していることを見出した。¹⁾ 本研究では、それに関連して、 ^{57}Fe 核をプローブとしてアルキル基鎖の運動を検討するため、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_3[Fe(CN)_6]$ で表される一連の化合物を合成を試み、 ^{57}Fe -メスbauerアスペクトル、粉末X線回折およびDSCの測定を行った。

2 測定に用いた試料の合成は、水溶液および水-エタノール混合溶液中で $C_nH_{2n+1}NH_3Cl$ と $K_3[Fe(CN)_6]$ とを反応させて得た。同定は元素分析、IRスペクトル等により行った。粉末X線の結果から、 $n \geq 10$ の化合物では層状構造を有していると考えられる。DSCの測定は100-400Kの温度領域で昇温および降温の両モードで行った。メスbauerアスペクトルの測定は常法により ^{57}Co (Rh)を線源として液体窒素温度から室温までの領域で行った

3 DSCの測定において、図1に示すように $n=12$ の化合物ではアルキル基鎖の運動を示唆するような吸、発熱のピークが観測された。また昇温、降温を繰り返して行ったところ、1回目と2回目以降では吸、発熱量や吸、発熱ピークの本数が異なる等の現象が観測された。

$n=12, 14, 16$ で得られたメスbauerアスペクトルはダブルレットで窒素温度における四極分裂値はいずれも約 1.8 mms^{-1} であった。この値は $K_3[Fe(CN)_6]$ や $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$ の値に比べて大きく、上記化合物が層状構造をとるため $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオンの八面体型構造がかなり歪まされているものと推定される。また、分裂値が鎖長依存性を示さないことからこの歪みの原因は $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオンとアンモニウム部分との相互作用によるものと考えられる。

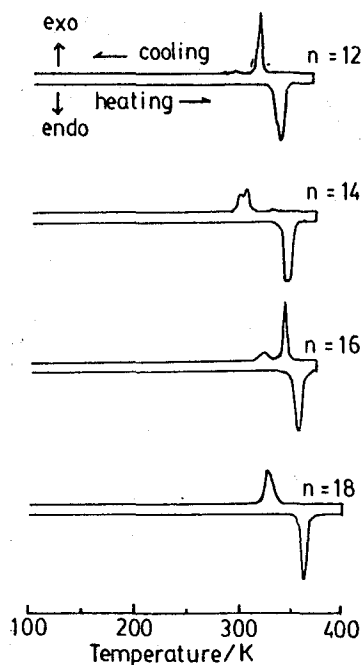


図1 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_3Fe(CN)_6$
型化合物のDSC図

かただもとみ、さかもとなおや、なかいしんじ、さのひろとし

$n = 12$ の化合物のメスバウアースペクトルの温度依存性を図 2 に示す。この図から分かるように室温に近づくにつれて直線から外れ、特に DSC の吸収ピークが観測された温度近傍で、その強度は急激に減少し、それ以上の温度ではスペクトル

の測定が不可能になった。その後測定温度を室温まで下げてもスペクトルが観測できず、スペクトルが再び観測可能になるまでに約 2 日を要した。このことは、高温相から低温相へ転移してもすぐには order しないで部分的には高温相の disorder 状態が保たれており、完全に order するまでに長時間を要するためと考えられる。

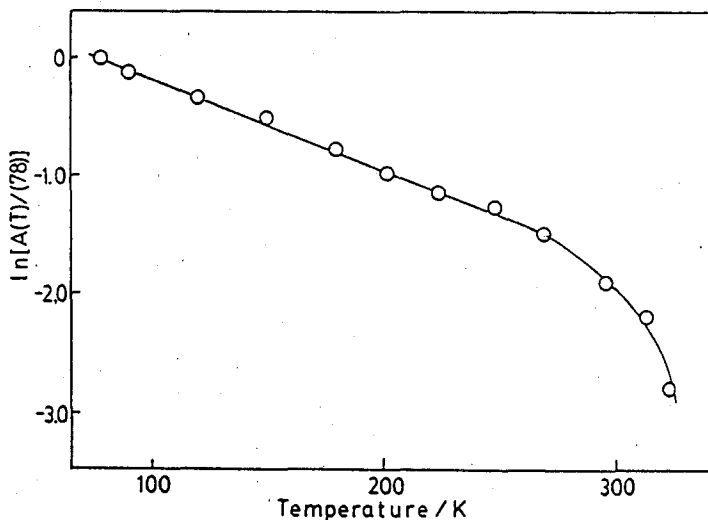
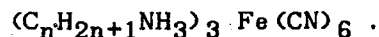


図 2 メスバウアースペクトルの温度変化

$n = 12$ について粉末 X 線の温度変化の測定を行ったところ、DSC の吸熱ピークに対応する温度付近で新たなピークが現れはじめ、323K では完全に新しい相に転移した。新しい相（高温相）の層間距離は 27.6 Å になり低温相に比べて約 6 Å 大きくなった。これはアルキル基鎖中の炭素 1 個当たりの伸び率に換算すると 0.5 Å になり、 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2SnCl_6$ の 0.2 Å に比べて 2.5 倍である。このことから $(C_{12}H_{25}NH_3)_3[Fe(CN)_6]$ の場合のほうは、アルキル基鎖の運動が激しくその結果、層間をより押し広げたものと考えられる。このことは、 $(C_{12}H_{25}NH_3)_3[Fe(CN)_6]$ ほうがの転移におけるエンタルピー、エントロピーが大ききことともよく一致している。

1) 片田ほか 第 30 回放射化学討論会講演予稿集 3A03 (1986)。

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE COMPOUNDS OF THE TYPE



Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Motomi KATADA,
Naoya SAKAMOTO, Shinji NAKAI, and Hirotoishi SANŌ

(都立大・理)○中居進治, 片田元己, 佐野博敏

1. イオン交換体である結晶性リン酸スズ $\delta_n(\text{HPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-}\delta_n\text{P}$) は、層状構造を有し、その層間に極性の大きいアミンなどの化合物の入った層間化合物を形成することが知られている。層間内のアミンは、ホストのリン酸基のプロトンを取り込みアンモニウムイオンとなり、*n*-モノアルキルアミンでは層間でアルキルアンモニウムの2層構造を形成する。*n*-モノアルキルアミンでは、リン酸スズに対する充填率がモル比で2:1と最も高い場合には、その層間距離の鎖長依存性 ($ad/\Delta n_c \approx 2.5 \text{ \AA}$) から、リン酸スズ層に対して 54° の傾きでアルキル鎖が傾いた構造をとっている。このようなリン酸スズ-*n*-アルキルアミン層間化合物についてメスbauer-スペクトルの温度変化の測定を行ったところ、スペクトルの面積強度の温度依存性が予備近似からはなれた特異的な曲線が得られた。この結果は、低温DSCおよび低温粉末X線回折の結果から層間でアルキル鎖の融解的現象が生じていることにより説明でき、このことはジアミン層間化合物などについての研究結果からも支持された。本研究では、この現象のより深い理解と側鎖の与える影響などについての情報を得る目的で、メチル基を α 位に有するアルキルアミンをゲスト分子とするリン酸スズ層間化合物を合成し、メスbauer-スペクトルの温度変化の測定などによる研究を行った。その結果を *n*-モノアルキルアミンのものとは比較検討することにより種々の知見が得られたので報告する。

2. 結晶性リン酸スズおよびリン酸スズ-アルキルアミン層間化合物は文献記載の方法を参考にして合成し、粉末X線回折と元素分析により同定した。メスbauer-スペクトルの測定は、 $\text{Ca}^{48}\text{SnO}_3$ 主線源として常法により行った。また、異性体シフトの値は BaSnO_3 を基準として示してある。

3. X線回折から求めた層間距離の主鎖の炭素数に対する変化を図1に示す。層間距離の主鎖に対する鎖長依存性は $ad/\Delta n_c \approx 1.5 \text{ \AA}$ になり、主鎖がリン酸スズ層に対して 29° の角度で傾いた構造をとっていることがわかる。元素分析の結果からリン酸スズに対する充填率はモル比で1.8:1となり、*n*-アルキルアミンに比べて小さな値をとっている。以上の結果を併せて考えると、アルキル鎖のパッキングは *n*-アルキルアミンに比べて約1.5倍密になっていると推定できる。

得られたメスbauer-スペクトルの代表的な例を図2に示す。また、室温でのパラメータを表1に示す。結晶性リン酸スズの異性体シフトの値と比較すると *n*-アルキルアミンの場合に見られた異性体シフトの増大が、 α 位にメチル基を有するアルキルアミン層

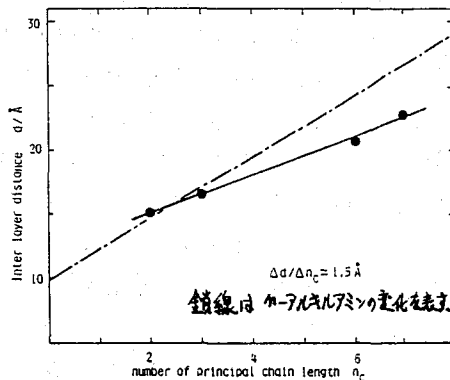


図1. 層間距離の鎖長に対する変化

なはいしんじ、おただもとも、そのひろとし

間化合物でも見られる。その傾向はその他の側鎖を有するアミンの例である2-エチルヘキシルアミンでも同様である。このことは、 δ_{n-0} 間のイオン結合性が弱められていることを示し、ホストのリン酸基のプロトンがアミンが取り込むことによってリン酸基の陰性度が下がり、たまためと解釈される。

格子力学的挙動についての知見を得るために行う温度変化による測定結果を図3に示す。メスバウアースペクトルの面積強度Aの温度依存性は、試料の厚みが薄い場合にはデバイ模型との関連から次式で表わされる。

$$d \ln A / dT = -3E_g^2 / Mck\theta^2$$

ここで、 E_g はメスバウアー遷移エネルギー、 M は有効質量、 k はボルツマン定数、 c は光速、 θ はデバイ温度であり、上式からデバイ近似が成り立つような場合には温度と面積強度の対数値が直線関係となることを期待できる。今回測定した側鎖を有するアルキルアミン層間化合物では、すべて直線からはずれているが、 n -アルキルアミンの場合において見られたような特異的な変化は見られな。また α 位にメチル基を含むアルキルアミン層間化合物での主鎖長を変えたことによる変化は、 n -アルキルアミンの場合の鎖長による変化と比べて小さく存在している。このことは層間内でのアルキル鎖のパッキングが密になることで、アルキル鎖のコンホメーション変化などの融解的現象が抑えられたことが考えられる。

1) Rodriguez-Castellon *et al.*

J. Chem. Soc., Dalton Trans 213 1985

2) 中居, 片田, 佐野 第29回放射化学討論会

2B08 (1985)

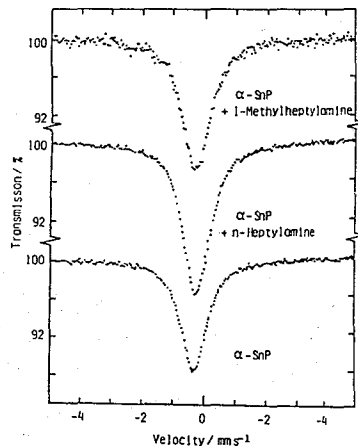


図2. メスバウアースペクトル (78K)

表1. メスバウアーパラメータ (78K)

Compound	$I. S / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$
α -SnP	-0.30	0.99
α -SnP-Ethylamine	-0.27	1.01
α -SnP-n-Hexylamine	-0.25	1.01
α -SnP-n-Heptylamine	-0.24	1.03
α -SnP-1-Methylethylamine	-0.26	1.07
α -SnP-1-Methylhexylamine	-0.26	1.08
α -SnP-1-Methylheptylamine	-0.26	1.08
α -SnP-2-Ethylhexylamine	-0.25	1.20

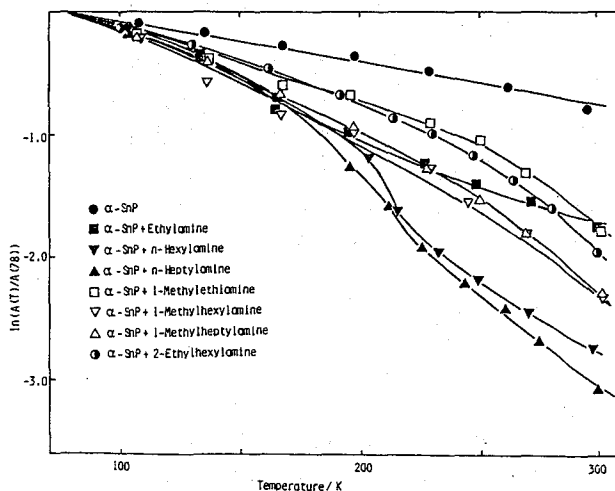


図3. メスバウアースペクトルの面積強度の温度依存性

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF CRYSTALLINE TIN(IV) HYDROGENE PHOSPHATE-ALKYLAMINE INTERCALATION COMPOUNDS (II)

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Shinji NAKAI, Motomi KATADA, and Hirotoishi SANO

(滋賀医大、京大RIセ・) ○小林隆幸、福村和子、
牧田知子、五十棲泰人・

従来金属表面にできた酸化物の研究は主としてメスバウアー分光法を用いてなされてきた。メスバウアー分光法には透過吸収法、散乱法などがあるが、前者は、表面状態の観測手段としては効率が悪いという欠点がある代わりに試料温度を変えた測定が容易であるという長所がある。一方、後者は表面状態の研究には比較的適した方法であるが、温度を変えて測定することが困難であった。この方法による信頼性のあるメスバウアースペクトルは現在までのところ液体窒素温度までである。ところが、表面酸化物は超微粒子であることが多く、また結晶構造もバルクのものとは異なっていることが多いために、液体窒素温度程度では磁性を示さないことがあり、その詳しい研究のためにはさらに低温での散乱法による実験が必要である。

このようなことを目的として最近液体ヘリウム温度近くで比例計数管を安定に作動させる技術が確立した⁽¹⁾。そこで本研究ではこの比例計数管を使い、金属鉄表面に生成する酸化物の形態を低温において調べた。

[実験]

表面をきれいにみがいた厚さ50 μ mの純鉄箔を0.1N HClで、続いて蒸留水で洗って真空乾燥させ、それをさらにアセトンでふいた。このようにして表面をきれいにした後、これを5%のNaCl水に200分間浸し、これを再び蒸留水で洗い、真空乾燥したものを試料として使った。この試料を使い、室温、80K、5Kに於て散乱メスバウアースペクトルを観測した。

[結果]

図1に得られたスペクトルを示す。(a), (b), (c)はそれぞれ室温、80K、5Kにおけるスペクトルである。図中の6本の細い共鳴線は基板の純鉄によるものである。表面酸化物による共鳴線の位置は図中に2ないし6本の線で示してある。またスペクトルより得られたパラメーターの値は表1に示してある。

これらから分かるように、室温及び

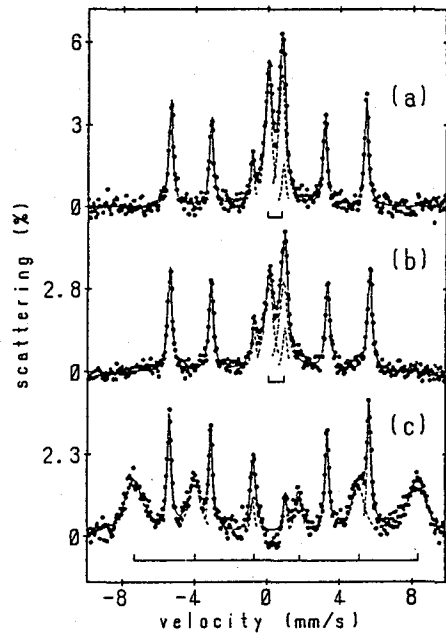


図1 室温(a), 80K(b), 及び 5K(c)におけるメスバウアー・スペクトル

こばやしたかゆき、ふくむらかずこ、まきたともこ、いそずみやすひと

Temp.	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	H.F. (kOe)
RT	0.38±0.01	0.73±0.01	---
80K	0.48±0.01	0.80±0.01	---
5K	0.49±0.01	-0.07±0.03	488

表 1

80Kでは酸化物による共鳴線は2本だけである。但し、80Kでは緩和現象によるものとみられる nonresonance base line の僅かな歪みが認められる。5Kでは磁気的分裂が見られるが、線幅はかなり大きい。これらの事から、この表面酸化物は超微粒子であろうと思われるが、その大きさは不明である。ただ、93 A, 77Kでの γ -Fe₂O₃ の内部磁場が483 kOe⁽²⁾ であるということを考えて、それより小さいものと思われる。また、酸素雰囲気中でAl箔上に50 Aの厚さで鉄を蒸着して作成した試料に関する実験⁽³⁾ で得られたパラメータの値は今回得られたものと非常に似ている。これらの事と、I.S.が0.4-0.5mm/sであるということからこの酸化物は大きさが数十Aの γ -Fe₂O₃ であろうと推定される。

References

- 1) Y. Isozumi, K. Kishimoto, R. Katano and H. Takekoshi, Rev. Sci. Instrum., **58**, 293(1987).
- 2) K. Haneda and A.H. Morrish, Phys. Lett., **64A**, 259(1977).
- 3) T. Fujii, Private communication

CEMS STUDY OF OXIDE ON IRON FOIL AT LOW TEMPERATURES

Department of Physics, Shiga University of Medical Science, Takayuki KOBAYASHI
 Kazuko FUKUMURA, Tomoko MAKITA
 Radioisotope Research Center, Kyoto University, Yasuhito ISOZUMI

(九大理) 西田 哲明・○猿 渡 説子・高島 良正

【緒言】 酸化ガリウムをベースとするガリウム酸塩ガラスは、紫外から赤外(8 μ m)までの幅広い範囲で光を透過する為、光メモリー材料として注目されている機能性材料である。従来から、このガリウム酸塩ガラスについては、少量の溶融物を超急冷する場合にのみ幾つかのガラスが得られることが知られていた。また、 B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 等の網目構成酸化物を含まなければ、通常の方法ではガラスは形成されないと考えられていた。ところが最近これらの網目構成酸化物を含まずに、しかも普通の冷却方法でガリウム酸塩ガラスが調製されるという報告がなされた。小久保ら¹⁻³⁾は Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、あるいは TiO_2 を含むアルカリガリウム酸塩ガラスあるいはアルカリ土類ガリウム酸塩ガラスを、電気炉中で溶融の後冷水で急冷する方法により調製した。このことから、酸化ガリウムはいわゆる単純ガラス形成酸化物ではなく、単独ではガラスを形成せず、適当な網目修飾酸化物、あるいは中間酸化物の存在によってガラスを形成する条件付ガラス形成酸化物であることが分かる。これらのガリウム酸塩ガラスの構造に関しては、これまでのところほとんど報告例がなく、僅かに上記のガラス¹⁻³⁾の赤外吸収の測定結果があるに過ぎない。それによると、 Ga^{3+} は主として4個の酸素により四面体的に囲まれていることが報告されている。そこで本研究では、メスバウァー用プローブとして10モル%の Fe_2O_3 を含む、一連のガリウム酸カリウムガラスを調製し、メスバウァースペクトルとDTA(示差熱分析)の測定を行った。その結果、構造に関する幾つかの知見を得たのでここに報告する。

【実験】 試薬特級の K_2CO_3 、 Ga_2O_3 、 Fe_2O_3 をバッチで2gになるように精秤し、乾いた N_2 気流中でめのう乳鉢を用いてよく混合し均一にした。混合した試薬は白金るつぽを用いて、電気炉中で1400 $^{\circ}C$ で2~7時間溶融し、直ちに氷水中へるつぽを浸すことにより急冷し、ガラス試料を調製した。得られた試料の色はいずれも茶褐色であり、透明であった。メスバウァースペクトルの測定は、10mCiの $^{57}Co(Pd)$ を線源とし、スペクトルの速度校正および異性体シフトの基準には金属鉄を用いた。DTAの測定は Al_2O_3 を基準として室温から1000 $^{\circ}C$ までの範囲で、昇温速度5 $^{\circ}C/min$ で行った。いずれの測定も粉碎したガラス試料について、乾いた N_2 気流中で行った。

【結果と考察】 メスバウァースペクトルは図1に示すような常磁性ダブルレットから成

にしだてつあき、さるわたりせつこ、たかしまよしまさ

り、酸化カリウム濃度が40～60モル%のガラスでは、ダブルレットは非対称になっている。これらのメスバウァースペクトルの異性体シフトはみかけ上、いずれも約 0.30 mm s^{-1} よりも小さいことから、ガリウム酸塩ガラス中の鉄イオンは主として4配位の Fe^{3+} として存在していることがわかる。このことから、ガリウム酸塩ガラスの骨格は、先の赤外吸収の測定結果¹⁻³⁾で示されたように、 Ga^{3+} を中心とする四面体により構成されていると結論される。またメスバウァースペクトルの非対称性は、4配位の Fe^{3+} の他に少量の八面体型6配位の Fe^{3+} の存在を示唆していると結論される。

一方これらのガリウム酸塩ガラスのDTA測定からは、ガラス転移温度(T_g)が $600 \sim 530 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲にあり、ガラス中の K_2O 濃度の増大と共に T_g

は減少することが明らかになった。以上の結果から、高アルカリガラスでは GaO_4 四面体中に非架橋酸素が生成され、さらに GaO_4 四面体の割合が増加していると結論される。

- 1) T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 518 (1986).
- 2) T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 337 (1986).
- 3) T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, *Proceedings of the XIth International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids* (Kyoto, 1987), in press.

MÖSSBAUER SPECTRA AND DTA OF SEVERAL GALLATE GLASSES CONTAINING A SMALL AMOUNT OF IRON AS A MÖSSBAUER PROBE

Faculty of Science, Kyushu University, Tetsuaki NISHIDA, Setsuko SARUWATARI, and Yoshimasa TAKASHIMA

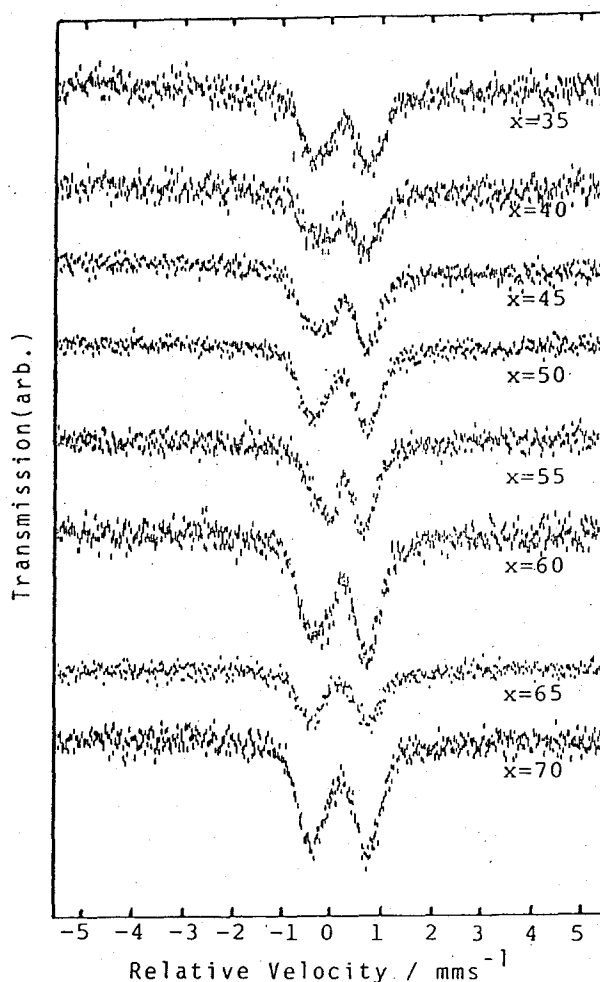


図1. ガリウム酸塩ガラス $x\text{K}_2\text{O} \cdot (90-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ のメスバウァースペクトル

(九大理) ○西田 哲明・猿渡 説子・高島 良正

五酸化バナジウムをベースとするバナジウム酸塩ガラスが、高い導電性を有するガラス半導体であることは周知の事実である。これらバナジウム酸塩ガラスの導電機構については、スモールポーロン・ホッピング理論を用いたMott等の詳細な研究結果が報告されている。これに対して、これらのガラスの構造については赤外吸収や中性子回折による若干の報告がなされているに過ぎず、それらの結果も互いに矛盾したものとなっている。本研究では5ないし10モル%の鉄イオンをプローブとして含む種々のバナジウム酸塩ガラスを調製し、それらのメスバウエースペクトルの測定と示差熱分析から短距離構造と中、長距離構造に関する結論を得たので、ここに報告する。

[実験] 一連のアルカリ(Li, Na, K)およびアルカリ土類(Mg, Ba)バナジウム酸塩ガラスは900~1000 °Cで1時間、リンバナジウム酸ガラスは1200 °Cで2時間、試薬特級の各試薬(アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩, H_3PO_4 , V_2O_5 , ならびに Fe_2O_3)を精秤し、混合したものを電気炉中で熔融することにより調製した。これらの試料は、すべて金属光沢を有する黒色のガラスであった。メスバウエースペクトルの測定と示差熱分析は、これらの試料を粉末にしたものについて行い、それぞれの基準物質としては金属鉄と Al_2O_3 を用いた。

[結果と考察] これらのバナジウム酸塩ガラスのメスバウエースペクトルは、すべて図1に示すような Fe^{3+} による1組の常磁性ダブルットのみから成っている。また異性体シフトの値は図2に示すように、すべて 0.4 mm s^{-1} よりも小さいことから、鉄イオンは四面体対称を有することがわかる。このことから、鉄イオンはガラス骨格を構成している、四面体対称のバナジウムイオン(V^{5+} ならびに V^{4+})と置換した位置に存在すると結論される。アルカリバナジウム酸塩ガラスの場合には、異性体シフトと四極分裂(図3)の両方の値がガラス中の酸化アルカリ濃度の増大と共に連続的に減少することから、鉄イオンやバナジウムイオンと酸素から成る四面体中には非架橋酸素が生成されることがわかる。これに対し、アルカリ土類バナジウム酸塩ガラスとリンバナジウム酸塩ガラスでは、異性体シフトの減少は観測されるものの、四極分裂の値は MgO , BaO , あるいは P_2O_5 濃度と共に逆に増大することが明らかになった(図3)。この四極分裂の増大は、これらのガラス中での鉄-酸素四面体やバナジウム-酸素四面体の対称性の低下を反映しており、このことからこれらの四面体中での非架橋酸素の生成は否定される。この四極分裂の顕著な組成依存性は、図4に示す示差熱分析から求めたガラス転移温度(T_g)の組成依存性と極めて良い一致を示している。図1や図2から分かるように、アルカリ土類酸化物

にしだてつあき、さるわたりせつこ、たかしまよしまさ

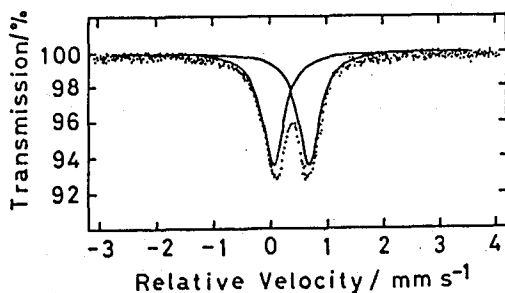


図1. 30Li₂O · 60V₂O₅ · 10Fe₂O₃ガラスの室温でのメスバウエースペクトル

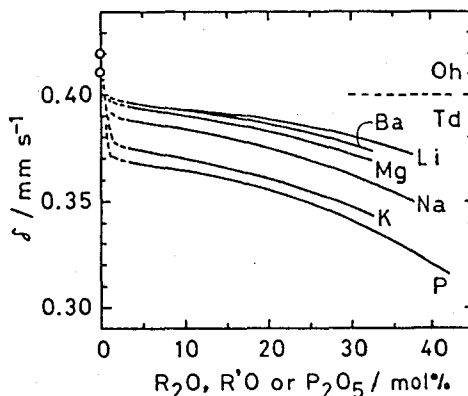


図2. 異性体シフト(δ)の組成依存性

あるいは五酸化リンを五酸化バナジウムマトリックスへ導入することによりバナジウムイオンの配位数は5から4へ減少している。にもかかわらず、図4に示すようにアルカリ土類バナジウム酸塩ガラスとリンバナジウム酸塩ガラスのガラス転移温度はアルカリ土類酸化物あるいは五酸化リン濃度の増加と共に顕著な増大を示していることから、ガラスの構造が次第に複雑かつ、密になっていることが結論される。以上の実験結果を総合すると、アルカリバナジウム酸塩ガラスでは、VO₅四角錐から成る層状のガラス骨格が、次第にVO₄四面体から成る1次元の鎖状構造へ変化すると結論される。これに対し、アルカリ土類バナジウム酸塩ガラスとリンバナジウム酸塩ガラスの骨格は、VO₅四角錐から成る層状の構造が次第にVO₄四面体から成る3次元網目構造へと変化してゆくと結論される。またアルカリバナジウム酸塩ガラスの短距離構造に関しては、酸化アルカリ濃度の増加と共に、四面体中に非架橋酸素が生成されると結論される。

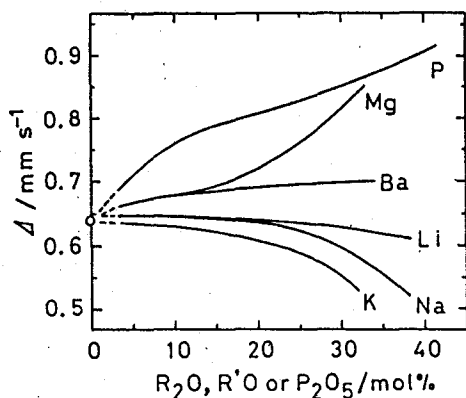


図3. 四極分裂(Δ)の組成依存性

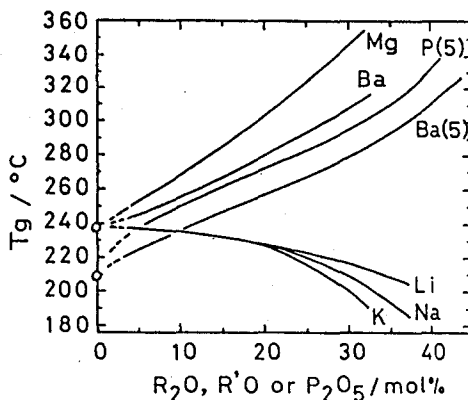


図4. ガラス転移温度(T_g)の組成依存性

STUDY ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTING VANADATE GLASSES HAVING CHAIN, LAYER, AND NETWORK STRUCTURES

Faculty of Science, Kyushu University, Tetuaki NISHIDA, Setsuko SARUWATARI, and Yoshimasa TAKASHIMA

(広島大理 *京大原子炉) ○藤岡弘知 山田康治 市城純雄 *酒井宏

1. 緒言

テルル化合物におけるX線バウアー効果の研究は、 ^{125}Te 吸収X線バウアースペクトルと ^{129}I 発光X線バウアースペクトルの両者の測定によって行うことができ、構造や化学結合に関して有用な情報を得ることができる。本研究では、 Te(VI) の化合物として Mg_3TeO_6 , Ca_3TeO_6 , $\beta\text{-TeO}_3$, また Te(IV) の化合物として MgTe_2O_5 , $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ を調製して両スペクトルを測定し、各化合物についてそれぞれのスペクトルを比較検討した。また、 Te(VI) 化合物では、発光スペクトルにおいて Te(VI) に相当する I(VII) のピークの外に異性体シフトの大きい吸収線が観測された。これらの吸収線の成因についても考察する。

2. 実験

Mg_3TeO_6 の試料は MgO と TeO_2 をモル比 3:1 に混合し、電気炉中 900°C で 24 時間加熱して得たもの (dry), アルカリ水溶液中に H_6TeO_6 を溶して沸騰させ、 MgSO_4 を加えて得たものを (wet) 調製した。 Ca_3TeO_6 は CaCO_3 と TeO_2 をモル比 3:1 に混合し、 Mg_3TeO_6 と同様にして合成した。 $\beta\text{-TeO}_3$ は H_6TeO_6 に濃硫酸を加えて封管し、 390°C で 15 時間加熱して得た。 MgTe_2O_5 , $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ は各々、 MgO と TeO_2 をモル比 1:2, 1:6 に混合し、前者については 680°C まで後者は 610°C まで段階的に昇温し、それぞれ 24 時間、60 時間加熱して得た。これらの試料は粉末X線回折により同定した。 ^{129}I 発光スペクトルの測定のための線源は各々試料 300 mg をポリエチレン容器に密封し、京大原子炉 (KUR) 中、圧気輸送管 (中性子束 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$) で 1 時間中性子照射して得た。測定温度は ^{129}I 発光スペクトルでは線源と Cu^{129}I 吸収体を共に 77 K に冷却し、 ^{125}Te 吸収スペクトルでは Cu^{125}I 線源と吸収体を共に 16 K に冷却した。

3. 結果と考察

図に $\text{Mg}_3\text{TeO}_6(\text{wet})$, Ca_3TeO_6 , $\beta\text{-TeO}_3$, MgTe_2O_5 , $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ の ^{129}I 発光スペクトルを示す。また、得られたパラメータの値を表 1 に示す。 $\text{Mg}_3\text{TeO}_6(\text{wet})$ の 77 K における発光スペクトルでは、 Te(VI) が β -壊変して生じた I(VII) に相当するシングルピークの強い吸収線と、高いエネルギー位置 (負の速度) に弱い吸収線が観測された。この弱い吸収線は、dry 法高純度の TeO_2 を用いて合成した試料、 Ca_3TeO_6 でも同様に観測された。これらの化合物は Pasternak⁵ が ^{129}I の室温におけるX線バウアー線源として報告している物質である。¹⁾ 彼らは ^{129}mTe を用いて $\text{Mg}_3^{129\text{m}}\text{TeO}_6$ 線源を合成しており、そのスペクトルには高エネルギー位置に吸収線は見られない。 Te(VI) 酸化物の $\beta\text{-TeO}_3$ の ^{129}I 発光スペクトルでは高エネルギー部に強い吸収線の観測されること報告されている。²⁾³⁾ この高エネルギー部の吸収線が Mg_3TeO_6 の弱い吸収線と同じ原因で起るのかどうかを検討するために $\beta\text{-TeO}_3$ の発光スペクトルを測定した。これまでの報告とよく一致するよいスペクトルが得られ、 $\beta\text{-TeO}_3$ の異常な吸収線は Mg_3TeO_6 よりさらに高いエネルギー位置、 -7.67 mm/s で起こり、吸収強度も I(VII) の吸収線と同程度に大きかった。したがって、 Mg_3TeO_6 の高エネルギー部の弱い吸収線は試料を

かけおかひるとも やまだこうじ いちばすみお さかいひるし

中性子照射した際の $^{128}\text{Te}(n,\gamma)^{129}\text{Te}$ 反応で生じた Te(IV) 種であると考えられる。なお、 $\beta\text{-TeO}_3$ の高エネルギー位置の吸収線は ^{129}Te の β -壊変の後置効果と考えられている。 Te(VI) の酸化物の化合物は (n,γ) 反応に対して不安定で、後置効果が現れることがわかった。

MgO-TeO_2 系では Mg_3TeO_6 の他に MgTe_2O_5 と $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ などの安定相が存在することが報告されている。表1に示したこれらの化合物の ^{125}Te 吸収スペクトルのパラメータの値は Te(IV) の酸化物の化合物の文献値⁹⁾の範囲内にある。文献により値はかなりばらついているから、文献値と比べて小さい値の差異を議論するには充分な注意が必要であるが、この2つの化合物のパラメータの値を比べると $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ の方が異性体シフトも四極分裂も大きな値を示し、より歪んだ酸素イオンの環境にある。このことは、 ^{129}I 発光スペクトルでもより大きい e^2qQ と η が得られて一致した。また、両者の異性体シフトは、酸素の配位が三角両錐の $\alpha\text{-TeO}_2$ (tetragonal)の値に近い。これらの化合物の構造に関する報告は見当たらないが、 $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ では酸化テルルのより複雑なユニットが形成されているものと思われる。

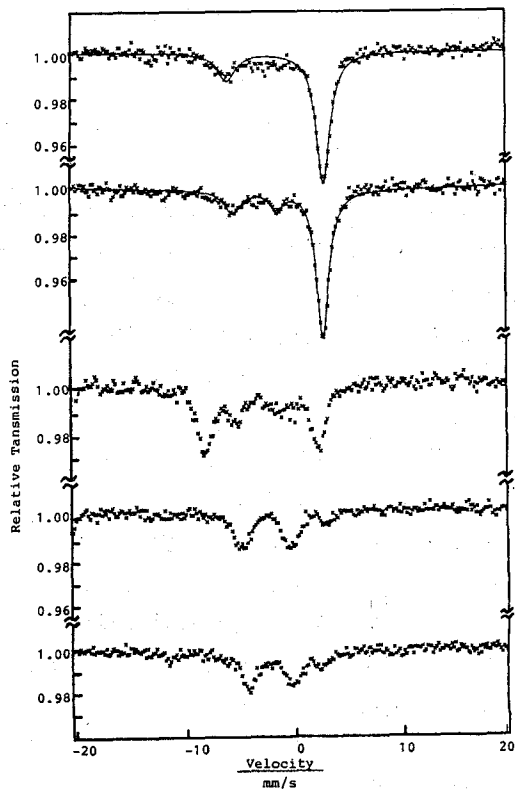


Figure ^{129}I emission Mössbauer spectra vs. Cu^{129}I at 77K.
A: wet- Mg_3TeO_6 , B: Ca_3TeO_6 , C: $\beta\text{-TeO}_3$, D: MgTe_2O_5 , E: $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$

Table 1 Mössbauer parameters of ^{129}I emission and ^{125}Te absorption spectra

Compound	^{129}I				^{125}Te		
	I.S. mm/s	e^2qQ MHz	η %	Γ mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Γ mm/s
Mg_3TeO_6	3.095	-	-	1.511	-1.149	-	7.587
Ca_3TeO_6	2.978	-	-	1.406	-1.060	-	7.586
$\beta\text{-TeO}_3$	2.677	-	-	1.454	-1.113	-	7.794
MgTe_2O_5	2.28	730	30	-	0.529	6.627	6.855
$\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$	2.60	733	40	-	0.745	6.935	6.537

- 文献
- 1) M. Pasternak et al., Nuc. Inst. Meth. Phys. Res., B4, 152 (1984).
 - 2) R. A. Lebedev et al., Radiochem. Radioanal. Letters, 5, 83 (1970).
 - 3) J. L. Warren et al., ibid., 7, 97 (1971).
 - 4) M. Takeda et al., J. Chem. Soc., 1975, 2207.

MOSSBAUER STUDY OF MIXED OXIDES OF TELLURIUM.

Faculty of Science, Hiroshima University, Hirotoyo KAGEOKA, Koji YAMADA, Sumio ICHIBA
Research Reactor Institute, Kyoto University, Hiroshi SAKAI

(京大 原子炉) ○酒井 宏 前田 豊

『目的』 我々はすでに前々回の放射化学討論会において、テルル酸化物ガラスの ^{129}Te 発光メスバウアー効果について発表し、ガラス中のテルル(β^- 崩壊してヨウ素)の構造や電子状態について討論した。¹⁾ 今回、 ^{125}Te のメスバウアー効果の測定に成功したので、その応用として、発光メスバウアースペクトルの測定に用いた同じ試料の ^{125}Te メスバウアースペクトルを測定し、発光スペクトルとの比較、検討をおこなったので報告する。

『実験』 試料のガラスは前回使用のものと同じであるので、調製法は文献¹⁾を参照されたい。 γ 線源は、 $\text{Na } ^{125}\text{I}$ (10 mCi) の NaOH 水溶液 (NEN社より購入) より $\text{Cu } ^{125}\text{I}$ 結晶を調製して用いた。 得られた $\text{Cu } ^{125}\text{I}$ はデバイ温度こそ低いものの、 ZnTe 標準吸収体 ($3\text{ mg } ^{125}\text{Te}/\text{cm}^2$) に対して、 6.53 ± 0.10 mm/sの半値幅で、後遺効果は観測されず、充分 γ 線源として使用に耐えるものであった。 メスバウアー効果の測定は、 γ 線源、吸収体試料共に16Kに冷却し、通常の透過法でおこなった。 共鳴 γ 線 (35.5 keV) は、 $\text{Xe}-\text{CO}_2$ 比例計数管により、5.8 keVのescaped peakを検出、計数した。 得られたスペクトルを最小二乗法で解析し、異性体シフト (δ)、四極子分裂 (2ϵ)、線幅 (2Γ) を求めた。

『結果および考察』 次頁に測定して得られたメスバウアースペクトルを示す。(a) は $\beta-\text{TeO}_2$ 結晶、(b) は14 mol% $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ガラス、(c) は30 mol% $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ガラスである。 ^{125}Te 核は基底状態が $1/2$ 、第1励起状態 (35.5 keV) が $3/2$ の核スピンを持つので、励起状態は四極子能率 (eQ) と電場勾配 (eq) との相互作用により2つのレベルに分裂する。 従って、図の2つのピークは四極子分裂によるものである。 図中の実線は最小二乗法による最適化曲線であり、求められた δ (ZnTe 標準吸収体に対する値)、 2ϵ 、 2Γ を表に示す。 比較のため ^{129}Te 発光メスバウアースペクトルより得られた δ (ZnTe 標準線源に対する値) e^2Qq 、 η 、 2Γ も併記した。

表より明らかなように、 δ の値は ^{125}Te 、 ^{129}Te 核共に、ガラス化することによりまた、 Li^+ イオン濃度が多い程減少している。 即ち、 Li^+ イオンの導入により、 Te 原子はよりnegativeに荷電している。 興味あることは、 $\delta(^{125}\text{Te})/\delta(^{129}\text{Te}) = 0.29$ とほぼ一定値になることである。 このことは、すでにWarrenら²⁾ によって指摘されているように、 ^{125}Te と ^{129}Te (β^- 崩壊して ^{129}I) が厳密に同じ格子中にあり、価電子である5sや5p電子が δ に及ぼす割合が同じであることを意味している。

さかいひろし まえだゆたか

一方、四極子分裂 (2ε 、 $e^2 Qq$) についてみれば、 ^{125}Te 核では、ガラス化することにより、また Li^+ イオン濃度が多い程増大しているが、 ^{129}Te 核では反対に減少している。これは、 ^{129}Te が β^- 崩壊して生成した ^{129}I がもとの ^{129}Te と同じ環境にないことを意味しており、異性体シフトからの結果と矛盾する。恐らく、生じた ^{129}I の電子状態は ^{129}Te のそれと大差ないが結合している酸素の構造が少し変わるためと考えられる。ガラスは非平衡状態にあり、各原子はストレスを受けているので、 β^- 崩壊により結合が切れ安定な位置におちつき、電子状態も変わると考えられるが、本実験で得られた結果は興味深い。

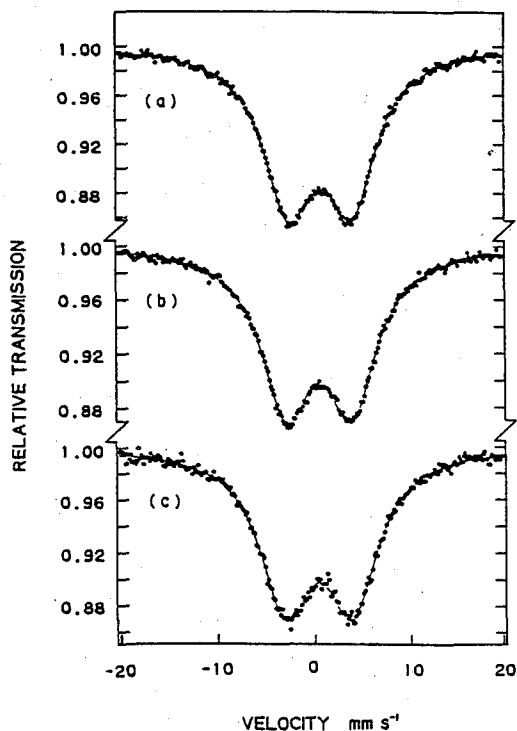


Table Mössbauer parameters of $\beta\text{-TeO}_2$ and its glasses at 16K

	^{125}Te			^{129}Te			
	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	2Γ (mm/s)	δ (mm/s)	$e^2 Qq$ (MHz)	η	2Γ (mm/s)
$\beta\text{-TeO}_2$ crystal	0.69	6.52	6.33	2.40	+793	0.46	1.18
14 mol% Li_2O - TeO_2 glass	0.56	6.84	6.31	1.97	+774	0.35	1.56
30 mol% Li_2O - TeO_2 glass	0.46	6.99	6.44	1.55	+743	0.30	1.66

『参考文献』

- 1) 酒井、Kang、前田、第29回放射化学討論会 予稿集 58 (1985).
- 2) J.L.Warren, C.H.W.Jones, and P.Vasudev, J.Phys.Chem., 75, 2867 (1971).

^{125}Te MÖSSBAUER EFFECT OF TELLURIUM(IV) OXIDE GLASSES

Research Reactor Institute, Kyoto University,
Hiroshi SAKAI and Yutaka MAEDA

