

講演発表

第2日 10月5日(木)

第2日 10月5日(木)

中間子化学・
ポジトロニウム化学 2A01~2A04

溶 液 化 学 2A05~2A06

熱 螢 光 2A07~2A09

放 射 能 測 定 2A10~2A13

メスバウアー効果 2B01~2B14

環 境 放 射 能 2C01~2C14

2A01

ヘキサシアノ錯体中の正ミュオンの挙動

(東大理) ○久保謙哉・三嶋謙二・山田泰史・富永健

・西山樟生・永嶺謙忠

【序】 演者らはこれまでに金属錯体中の正ミュオン(μ^+)の挙動の研究を、主として反磁性のコバルト錯体や種々の金属の β -ジケトン錯体などを対象として、 μ SR法(横磁場回転法、縦磁場緩和法、零磁場緩和法)によって行なってきた。その結果、アセチルアセトン程度の大きさの配位子を持つ室温の遷移金属の錯体では、ミュオニウム(Mu)は生成せず、 μ^+ は裸の μ^+ として存在し、中心金属から2Å付近を中心として動き回っていることを明らかにした。本研究では鉄やコバルトのヘキサシアノ錯体中での μ^+ の挙動を調べた。目的は、不飽和結合をもつ化合物では遊離のMuやMuラジカルを生成し易いことが知られているが、遷移金属のシアノ錯体でMuが生成するかどうかを明らかにし、また反磁性の錯体では零磁場緩和法によって μ^+ のサイトや錯体分子自身の回転などに関する知見が得られるので、これらの対称性の高い錯体での分子運動等についての情報を得ることである。

【実験】 μ SR実験は高エネルギー物理学研究所内にある東京大学理学部中間子科学研究センターの π 1ポート(表面 μ^+ ビーム)および μ 2ポート(後方 μ^+ ビーム)で行なった。市販の $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ と $K_3[Fe(CN)_6]$ 、合成した $K_3[Co(CN)_6]$ を試料として錠剤成型器で30mm ϕ にプレスし、低温実験ではヘリウムフロー型クライオスタットに取り付けて μ^+ ビームを照射した。零磁場の測定ではヘルムホルツコイルを用いて地磁気等の影響を補正し、試料付近の残留磁場を20mG以下にして実験を行なった。

【結果と考察】 室温の横磁場回転スペクトルから得られた反磁性 μ^+ (遊離のMuやMuラジカルなど、Muを含む常磁性化学種を形成していない μ^+)の入射した μ^+ に対する割合(P_D)は、 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ で0.57、 $K_3[Co(CN)_6]$ では0.46であった。これまでの研究結果で $Fe(acac)_3$ 、 $Co(acac)_3$ 、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ などの錯体で P_D が1.0であることからすると、シアノ基の効果によってMuを含む常磁性種が生成したとも考えられるが、 $K_3[Co(CN)_6]$ と同型の $K_3[Fe(CN)_6]$ では1.0という P_D が得られた。この理由は明らかではないが、中心金属がd軌道やf軌道に不対電子を持つ錯体は大きな P_D を示す傾向にあり($K_3[Co(CN)_6]$ と $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ は低スピンド⁶、 $K_3[Fe(CN)_6]$ は低スピンド⁵)、Muの生成には中心金属の電子状態も大きな影響を与えることがわかる。また $K_3[Fe(CN)_6]$ は図1に示すように P_D が低温でもまったく変化せず(12Kまで)、低温でのみ観測されるラジカル種を生成する $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ や $K_3[Co(ox)_3]\cdot 3H_2O$ とは大きく異なる挙動を示した。

これらの化合物中での反磁性の μ^+ のサイトについては次のような結果となった。室温での $K_3[Co(CN)_6]$ 中の μ^+ スピンの零磁場緩和スペクトル(図2)は、いわゆるホッピングのある久保-鳥谷部の緩和関数に従い、 μ^+ は⁵⁹Coの核磁気モーメントの作る磁場を感じながらその近くを運動していると考えられる(その他の核の磁気モーメントは⁵⁹Coに比べて無視できる)。 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ のスペクトルからは、 μ^+ スピンの緩和速度

くぼけんや みしまけんじ やまだやすし とみながたけし
にしやまくすお ながみねかねただ

は非常に遅いかほとんどゼロであり、この化合物中で大きな核磁気モーメントを持つのは ^1H のみなので、 μ^+ は ^1H から遠い所おそらく中心金属の近傍にあると考えられ、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ の結果と一致する。しかし、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の室温での横磁場回転スペクトル(図3)でも、 μ^+ スピンの緩和速度はほぼゼロである。この化合物は常磁性であるから、 μ^+ スピンは指数関数型の緩和スペクトルを示すはずで、同じ d^1 化合物の $\text{VO}(\text{acac})_2$ では緩和速度が $0.2\mu\text{s}^{-1}$

であることと比べて奇妙である。また低温でも緩和速度はほとんどゼロであり、低温では緩和速度が速くなっていく常磁性の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の結果との類似性もない。よく知られているように実験を行なった温度範囲では $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は常磁性であるが、入射した μ^+ が停止した付近の $\text{Fe}(\text{III})$ がすべて $\text{Fe}(\text{II})$ に還元されて、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が反磁性になるという可能性は考えられる。 P_D の問題も含めてこの化合物についてはさらに検討中である。

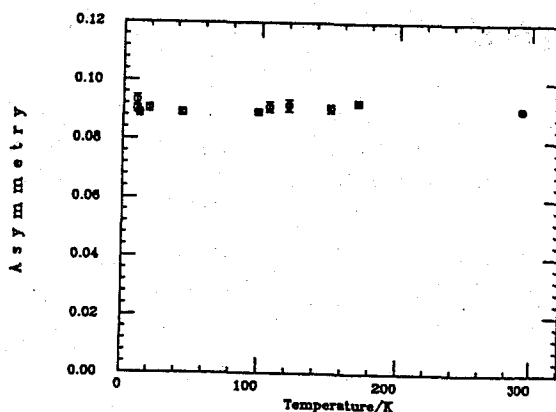


図1. 横磁場回転法で得られた $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ での反磁性ミュオン成分の振幅の温度依存性

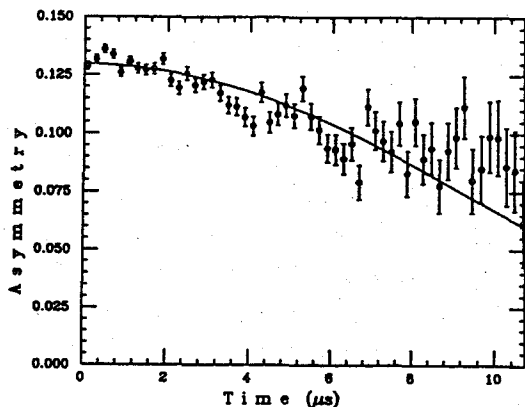


図2. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ でのミュオンスピンの零磁場緩和関数スペクトル(室温)

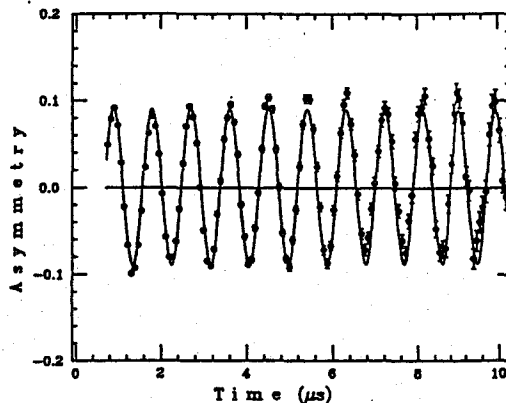


図3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ でのミュオンスピンの横磁場回転スペクトル(室温)

POSITIVE MUONS IN HEXACYANO METAL COMPLEXES

Faculty of Science, the University of Tokyo, M. Kenya KUBO, Kenji MISHIMA, Yasushi YAMADA, Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, Kanetada NAGAMINE

2A02 高純度 D₂/T₂ ターゲットのミュオン照射挙動

(原研¹・東大理²・理研³・山梨大工⁴) ○工藤博司¹・永嶺謙忠^{2,3}・
棚瀬正和¹・加藤岑生¹・梅澤 弘一¹・松崎禎市郎³・石田勝彦³・
西山樟生²・三宅康博²・坂元真一²・渡辺康²・岩崎雅彦²・鳥養映子³

1. 目的: 分子内核融合反応として知られているミュオン触媒核融合 (Muon Catalyzed Fusion; μ CF) は、電子の 207 倍の質量を有する負のミュオン (μ^-) が $(dt\mu^-)^+$ 分子イオンを形成し、d-t 間の距離が約 5×10^{-3} Å に接近することにより起こる (反応速度 $\lambda_r \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$)。D₂/T₂ 混合ガス系における μ CF サイクルを図 1 に示す。このサイクルが多数回発生することは知られているが、各ステップにおける反応率がミュオンの自由崩壊率 ($\lambda_0 = 4.55 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) に比べてどれだけ速いか、また α 付着率がどれだけ少ないかなどがエネルギー生産効率を決定する重要な因子となる。 μ CF サイクルにおける α 付着率を決定することを目的として行なった今回の実験で、D₂/T₂ ターゲット中でのトリチウムの挙動についても興味深い知見を得たので報告する。

2. 実験

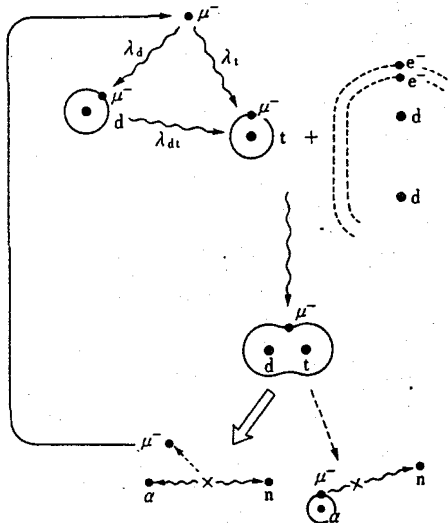
1) D₂/T₂ ターゲットの調製: 材料試験炉 (JMTR) で照射した⁶Li-Al合金を原研アイソトープ部のトリチウム製造試験装置 (TREX-II) で真空加熱し、約 0.15 g (1500 Ci) のトリチウムガスを抽出しウランベッドに捕集した。このトリチウムガスをアルミナ/MnCl₂ を充填材とするガスクロマトグラム法により 99% 以上に同位体濃縮し、崩壊生成物である³He を除去した後 D₂ ガス (同位体純度 97%) と混合して、300 ml の T₂ (800 Ci) を含む高純度 D₂/T₂ 混合ガス約 1 l を照射容器に充填し、溶接により密封した。ターゲットガスの純度はラジオガスクロマトグラフィーにより分析するとともに、ミュオン照射により発生するミュオン原子 X 線によっても不純物の無いことを確認した。

2) ミュオン照射: 照射容器中の高純度 D₂/T₂ 混合ガスを液体ヘリウムにより 20 K 以下に冷却し液化し、容積 1 ml の標的部に集めた後、KEK 内東大中間子科学研究センターにおいてパルス状 μ^- を合計 200 時間にわたり照射した。核融合中性子の崩壊時定数測定、中性子絶対数等の測定と $\mu\alpha$ からの X 線 (8.2 keV) 強度の同時測定などにより、巡回率と全損失率を求め α 付着率の決定を試みた。

3. 結果及び考察: 表 1 に、今回の実験で使用した高純度 D₂/T₂ 混合ガスの組成を示す。充填時の組成とミュオン照射後の分析値を比べてみると、不純物については充填後 115 日を経過してその崩壊生成物である³He の割合は大きく増加しているが、メタン等他の不純物の量に大きな変化は認められなかった。この³He の増加は、D₂/T₂ 混合ガスの液化等に影響を及ぼすが、照射途中で何度か気化と液化をくり返すことにより、液体 D₂/T₂ 中への³He の混入を最小限におさえることができた。

水素同位体組成については、充填時と照射後の値の間に大きな変化が認められた。すな

くどうひろし・ながみねかねただ・たなせまさかず・かとうみねお・うめざわひろかず・
まつざきていしろう・いしだかつひこ・にしやまくすお・みやけやすひろ・
さかもとしんいち・わたなべやすし・いわさきまさひこ・とりがいえいこ



わち、充填時における D_2 と T_2 の比は7 : 3であつたが、照射後の分析値では $D_2:DT:T_2=5 : 4 : 1$ となり、DT成分が大幅に増加した。この同位体組成変化は $D_2+T_2=2DT$ の平衡反応(300 Kにおける平衡定数は3.82)に起因するものである。 μCF 実験における D_2/T_2 ターゲット中でのトリチウムの挙動について考察する。

図1 μCF サイクル模式図

表1 D_2/T_2 ガスの組成

化学種		充填量 (ml)	成分比 (vol%)	
			充填時	照射後
水素同位体	H_2	0.05	0.004	<0.001
	HD	3.14	0.30	0.55
	HT	4.76	0.46	0.22
	D_2	713.45	69.29	48.8
	DT	13.74	1.33	40.0
	T_2	294.55	28.60	9.1
不純物	He	—	<0.02	1.3
	N_2	—	<0.006	<0.011
	O_2	—	<0.03	<0.043
	CH_4	—	<0.02	<0.02
	CO	—	<0.06	<0.03
		1029.7	100	100

MUON IRRADIATION BEHAVIOR OF HIGHLY PURE D_2/T_2 TARGET

Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute, Hiroshi KUDO, Masakazu TANASE, Mineo KATO, Hirokazu UMEZAWA, Faculty of Science, University of Tokyo, Kanetada NAGAMINE, Kusuo NISHIYAMA, Yasuo MIYAKE, Shinichi SAKAMOTO, Yasushi WATANABE, Masahiko IWASAKI, Institute for Physical and Chemical Research, Teiichiro MATSUZAKI, Katsuhiko ISHIDA, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Eiko TORIGAI

2A03 中間子原子の化学への応用 II

— アセチルアセトナト錯体における中間子捕獲比 —

(名大理、阪大理^a、高工研^b、京大工^c、追手門学院大^d) ○篠原 厚、
古川路明、斎藤 直^a、三浦太一^b、吉村喜男^b、今西信嗣^c、藤原一郎^d

【はじめに】 負中間子 (μ^- , π^- , ...) は物質中で静止すると、原子 (もしくは分子) に捕獲され、中間子原子を形成する。我々はこれまでに、簡単な化合物について、構成原子への π^- 捕獲比の変化から捕獲過程のメカニズムを調べ、この捕獲過程に物質の電子 (特に結合エネルギーが低い原子価電子) の状態が関与することを明らかにしてきた。このことは、中間子原子が化学結合や構造を研究するための新しいプローブにもなり得ることを意味する。そこで現在、この研究の次のステップとして、より複雑な系に対する測定・解析法の開発、及び簡単な系で捕獲率の説明にかなり成功している巨大中間子分子モデル (LMMモデル) の拡張を進めている。ここでは、この観点に立って測定した一連のアセチルアセトナト錯体の結果を報告し、配位子場や立体構造が π^- 捕獲に影響するかどうかを調べる。また、このような複雑な系への LMMモデルの拡張を試みる予定である。

【実験】 実験は高エネルギー物理学研究所の陽子シンクロトロンにある $\pi\mu$ チャネルで行なった。測定システムと方法はこれまでと同様で^{1, 2)}、カウンターテレスコープにより計数されるストップ π^- イベントとコインシデンスするスペクトルを Ge 検出器で測定してバイオンニック X 線スペクトルを得た。

測定実験は、87-13 サイクルと 89-1 サイクルの 2 回にわたり、一連の遷移金属のアセチルアセトナト錯体、及びアセチルアセトンについて、以下のような実験条件で行った。

*ビーム強度: $\sim 5 \times 10^4 \pi^-/\text{pulse}$ (at $\sim 5 \times 10^{11}$ ppp)、測定時間: 4~12h/試料

*試料: $M(\text{acac})_x$ 、 $[M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}]$ 、 $x=2$ or 3

$\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^2$ 厚、 $4 \times 8\text{cm}^2$ (87-13)、 $\sim 0.2\text{g}/\text{cm}^2$ 厚、 $\phi 4\text{cm}$ disk (89-1)

なお、アセチルアセトン中の酸素 (O) への捕獲に注目するため、試料はすべて乾燥し、特に結晶水を含むものは減圧加熱により脱水した。また、87-13 サイクルの結果から³⁾、空気による寄与や自己吸収による炭素 (C) のバイオンニック X 線強度の不確かさがかなり問題になることが分かったため、89-1 サイクルでは、より薄いセルフサポートのターゲットをヘリウムバッグ中で測定した。

【結果及び考察】 89-1 サイクルの測定では、ターゲットが薄くかつ小さいため十分な統計が得れず、ここでは空気の寄与を補正した 87-13 の結果と合わせた値を報告した。得られたバイオンニック X 線スペクトルの一例を図 1 に、捕獲比 (X 線強度比) を表 1 と表 2 に示した。

表 1 では、金属に配位している O に注目し、捕獲比 $R(\text{O}/\text{C})$ の中心原子及び配位数に対する変化を調べた。アセチルアセトン内の C は配位によりあまり影響を受けないと考えられるので、配位子場や立体構造が捕獲過程へ影響すればこの捕獲比に顕著に現われる。また、表 2 では、金属による捕獲が配位構造により変化を受けるかどうか分かる。しかし、今回の結果で

しのはらあつし、ふるかわみちあき、さいとうただし、みうらたいち、よしむらよしお、
いまにしのぶつぐ、ふじわらいちろう

は、誤差やばらつきを考えると大きな変化は見られないようである。X線強度比からでは(蛍光収率のデータのばらつきが大きい)ため捕獲比に換算は困難)、金属への捕獲も単純にZ則には従っていないようである。今後これらの解析を進め、特に立体構造(8面体と平面4配位)の金属による捕獲への寄与や、酸素の atomic charge の変化と捕獲比(O/C)との関係等を考察する予定である。

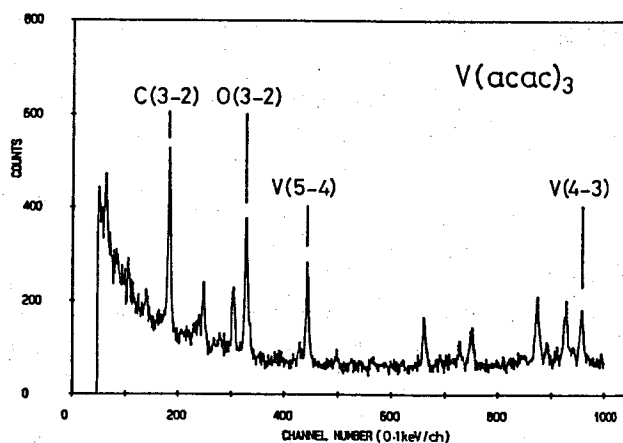


図1. バイオニックX線スペクトルの一例

表1. $M(\text{acac})_x$ における酸素への捕獲率の変化(X線強度比)

Ratio	x\M	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	acetylacetonone
[O/C]	3	0.90±0.05	0.93±0.09	0.82±0.04	0.72±0.07				0.87±0.06
	2			0.89±0.04		0.92±0.05	0.74±0.05	0.85±0.05	

注) M=CoではO(3-2)がCo(6-5)と重なるためOへの捕獲率が得られない

表2. $M(\text{acac})_x$ における金属への捕獲率の変化(X線強度比)

Ratio	x\M	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
[M/O]	3	2.80±0.25	2.58±0.24	2.98±0.17	3.90±0.37	-			
	2			3.19±0.18		-	2.76±0.17	3.63±0.27	3.30±0.36
[M/C]	3	2.55±0.32	2.70±0.27	2.47±0.14	2.96±0.25	2.97±0.21			
				2.92±0.16		2.67±0.19	2.49±0.28	2.70±0.15	2.80±0.18

【参考文献】

- 1) N. Imanishi, et al., Phys. Rev. A, 35, 2044 (1987); 37, 43 (1988).
- 2) N. Imanishi, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A261, 465 (1987).
- 3) 篠原ら、第32回放射化学討論会、2P06 (1988).

CHEMISTRY OF MESONIC ATOMS II - PION CAPTURE RATIOS IN SOME ACETYLACETONATO METAL COMPLEXES -

Faculty of Science, Nagoya University, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA
 Faculty of Science, Osaka University, Tadashi SAITO
 National Laboratory for High Energy Physics, Taichi MIURA, Yoshio YOSHIMURA
 Faculty of Technology, Kyoto University, Nobutugu IMANISHI
 Ottemon Gakuin University, Ichiro FUJIWARA

2A04 陽電子消滅によるゼオライト空孔のキャラクタリゼーション

東大 原子力研究総合センター 伊藤 泰 男

§ はじめに

陽電子消滅の大きな特徴は、空孔に敏感なことである。金属・合金では e^+ が格子欠陥やマイクロボイドに捕捉されて消滅する時に、その大きさ・数に関する情報をもたらす。絶縁体材料では、Ps (ポジトロニウム) が同じような情報をもたらす。一般的に云えば、空孔径が大きいほど Ps の寿命は長くなり、空孔の数が多いほどそのような成分の強度が大きい。この定性的な理解は「自由空間効果」として知られていたが、これを応用に導くためにはより定量的に理解しなければならない。ここでは、多孔性物質として良く知られている合成ゼオライトを材料に、空孔のキャラクタリゼーションとしての陽電子消滅がどのような特徴を持っているかを検討する。

§ 磁気クエンチングによる Ps の同定

ゼオライトの陽電子寿命スペクトルは少なくとも4つの成分からなる。寿命の長い成分が o-Ps によるものと推定されるが、このことを確認するために、磁気クエンチングの実験を行った。Ps には2つのスピン状態がありそれぞれ

$$o\text{-Ps} : (\text{三重項}) \quad |1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle \quad (1)$$

$$p\text{-Ps} : (\text{一重項}) \quad |0,0\rangle$$

と表される。今系に磁場をかけると磁気量子数 $m=0$ の状態が混合する。混合の程度は磁場とともに大きくなり、磁場内の o-Ps の消滅速度 λ_T' は次式で表される。

$$\lambda_T' = \lambda_T + \frac{1}{4} x^2 \lambda_s \quad (2)$$

λ_s , λ_T はそれぞれ p-Ps, o-Ps の固有の寿命, $x=B/36.5\text{kG}$ は Ps の内部磁場を単位として測った外部磁場の強さである。

時間分解能が十分良い場合 (case A), 混合した成分 $|1,0\rangle$ (消滅速度 λ_T') は磁場の影響を受けない $|1,1\rangle$, $|1,-1\rangle$ (消滅速度 λ_T) と分離されるので、長寿命成分の消滅速度は変化しないまま、強度が $2/3$ になるように見える。

時間分解能が十分でない場合 (case B), $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|1,-1\rangle$ が平均として観測され、寿命は

$$\tau = \frac{1}{3} \tau_T' + \frac{2}{3} \tau_T \quad (3)$$

となる。

実験結果を図1に示す。図中実線は case A に相当する場合の予測、点線は case B に相当する場合の予測である。第4成分の強度 I_4 は零磁場の値の $2/3$ に落ちているので case A に対応する結果になっている。第3成分の消滅速度 λ_3 は高磁場で(3)式にあてはまる結果になっている。このことから、第3, 第4成分はいずれも o-Ps によるものであると結論される。

§ 2つの o-Ps のサイト

第3, 第4成分の消滅速度を、ゼオライトの構造中にある最も大きい空孔の径に対してプロットすると図2を得る。

いとう やすお

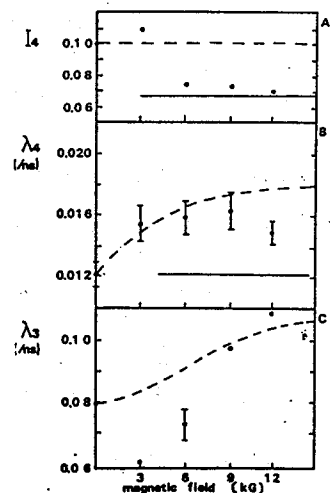


図 1

磁気クエンチング
の実験結果
(MS-5A)

λ_3 は空孔径に対して比較的良好な依存性を示し、しかもその関係は他の物質（有機化合物）について知られている関係（点線 a）に近い。このことから、第3成分は構造中にある最も大きい空孔（結晶内空孔と呼ぶことにする）の中にトラップされた o-Ps であると結論される。点線 a との一致は広範な物質について空孔の径と o-Ps の寿命との間に一般的な関係が成立するらしいことを示している。

一方、 λ_4 と空孔の径との間には相関が無いようである。寿命が極めて長いこととも考え合わせて、第4成分はより大きな空孔--結晶外空間--にある o-Ps に対応するものと考えられる。

§ 酸素の効果

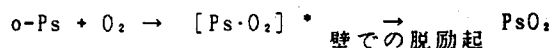
o-Ps は酸素と反応する。そこで結晶内空孔および結晶外空間に酸素を入れてやって o-Ps との反応を調べれば、空孔の性質についてより詳しい知見が得られる可能性がある。図3はこの目的で行った実験の結果である。一般的に酸素は o-Ps の強度を低下させると同時にその寿命をも短くするが、その作用の程度は ①相互作用の著しいもの、

②適度に相互作用するもの、

③あまり相互作用しないもの、の3つに分けられるようである。あまり相互作用をしないもの（ソーダライト、MS-3A）は結晶内空孔への通路の細孔径が小さいので、酸素が十分空孔に入っていないものと解釈される。適度に相互作用するもの（MS-5A、13X）は酸素が入っていくのに十分な細孔径を持っているものである。この場合 反応速度定数 k を

$$\lambda_i = \lambda_i^0 + k_i [O_2] \quad (i=3,4)$$

によって定義すると、 λ_3 と λ_4 に対して反応速度定数が異なっていて、 $k_3 \sim 4 \cdot k_4$ である。結晶内空孔での速度定数がより広い結晶外空間での速度定数より4倍大きいことは、前者では化合物形成反応



後者ではスピン交換反応

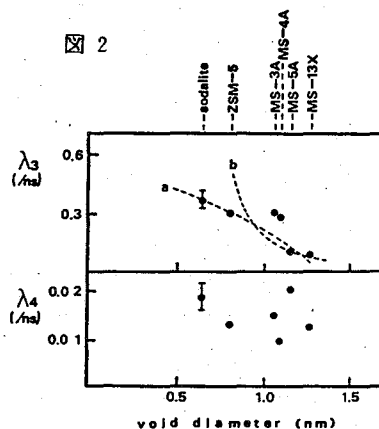


が起こっているとして説明できよう。

著しい相互作用をみせるもの（MS-4A）は酸素の吸着特性と関係していると推定しているが、詳細は検討中である。

Characterization of Synthetic Zeolites by Positron Annihilation
Research Center for Nuclear Science and Technology, Univ. of Tokyo,
Yasuo ITO

図2



o-Ps 消滅速度と
結晶空孔径の関係

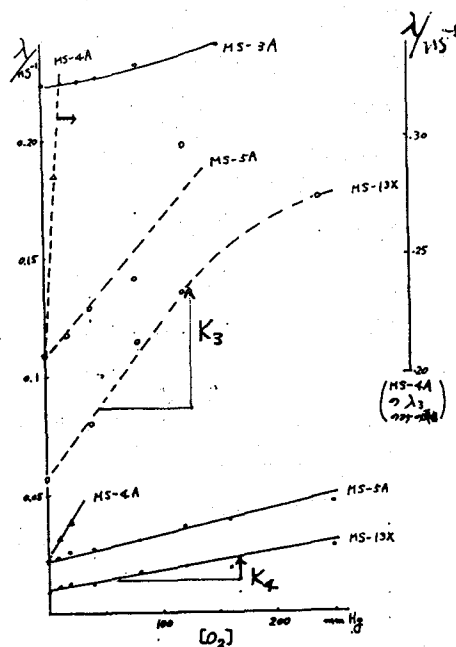


図3

種々のゼオライト中での
o-Ps と酸素の反応速度定数
実線は λ_4 、点線は λ_3

(原研)○橋本和幸, 本石章司, 松岡弘充

(東北大・理)大森 巍, 吉原賢二

【緒言】 近年、テクネチウム(Ⅲ)-チオ尿素錯体は、テクネチウム(Ⅲ)錯体合成の出発物質として用いられており、その反応性は一般に置換不活性であると考えられるテクネチウム(Ⅲ)錯体の反応性を検討する上にも興味を持たれる。そこで、テクネチウム(Ⅲ)-チオ尿素錯体とβ-ジケトンの代表であるアセチルアセトンとの反応を溶媒抽出法によって検討したところ、95%以上の高収率で水相から有機相へテクネチウムが導けることを示した(第31回放射化学討論会)。さらに、この反応はテクネチウム(Ⅲ)-チオ尿素錯体とアセチルアセトンが反応しているのではなく、アセチルアセトンとチオ尿素の反応によって生成したピリミジン誘導体である4,6-ジメチルピリミジン-2-チオンがテクネチウム(Ⅲ)-チオ尿素錯体と反応していることが確かめられた。そこで本研究では、さらにその抽出種の化学形を検討すると共に、表1に示した種々のピリミジン誘導体との反応について調べたのでこれを報告する。

【実験】 テクネチウム(Ⅲ)-チオ尿素錯体の合成: 0.5Mチオ尿素(tu) / 1M塩酸溶液に、 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 溶液を加えると $[\text{Tc}(\text{tu})_3]^{3+}$ が生成し赤褐色の溶液が得られる。この溶液を溶媒抽出に用いた。

溶媒抽出: チオ尿素錯体溶液と所定濃度のピリミジン誘導体の1M塩酸溶液を混合し、pHを1M酢酸ナトリウム溶液でイオン強度を1M塩化ナトリウムで調整して水相とした。有機相としてベンゼンを加え、25°Cにおいてマグネチックスターラーでかくはんした。そし

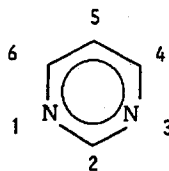


表1 使用したピリミジン誘導体

置換基の位置 No. 2 4 6	名称	略号
S ⁻ CH ₃ CH ₃	4,6-ジメチルピリミジン-2(1H)-チオン	Hdmpt
S ⁻ CH ₃ -	4-メチルピリミジン-2(1H)-チオン	Hmpt
S ⁻ - -	ピリミジン-2(1H)-チオン	Hpt
O ⁻ CH ₃ CH ₃	4,6-ジメチルピリミジン-2(1H)-オン	Hdmpt
O ⁻ - -	ピリミジン-2(1H)-オン	Hpo

はしもとかずゆき、もといししょうじ、まつおかひろみつ
おおもりたかし、よしはらけんじ

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。なお、 ^{99}Tc 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】 図1に、一定条件下〔ピリミジン誘導体濃度 0.03M (Hpoは0.05M) ; pH 4.3〕での抽出曲線の例を示す。S-誘導体 (Hdmpt, Hmpt, Hpt) を用いた場合はかなり抽出されているのに対して、O-誘導体 (Hdmpo, Hpo) を用いた場合はほとんど抽出されなかった。さらに、メチル基が多い方が抽出され易い傾向も見られた。

次に、ピリミジン誘導体の濃度依存性について調べた。抽出曲線は、ピリミジン誘導体濃度に大きく依存しており、濃度が高いほど抽出され易いことが認められた。そこで、これらの関係を抽出速度の面から検討した。図2に水相におけるTcの濃度変化すなわち初期濃度 ($[\text{Tc}]_0$) に対する抽出時間 t における濃度 ($[\text{Tc}]_t$) の対数值と抽出時間の関係を示した (Hdmptの場合)。抽出初期には、原点を通る直線関係が認められ、次式が成立している。

$$\ln ([\text{Tc}]_t / [\text{Tc}]_0)_{\text{aq}} = -k't$$

この関係は、Hmpt, Hptの場合にも認められた。さらに、 k' の値とピリミジン誘導体濃度の関係を図3に示した。いずれの場合にも傾き1の直線関係を示し、 k' はピリミジン誘導体濃度の一次に比例することが認められた。

pH依存性等についても調べ、抽出機構についてさらに検討を加えた。

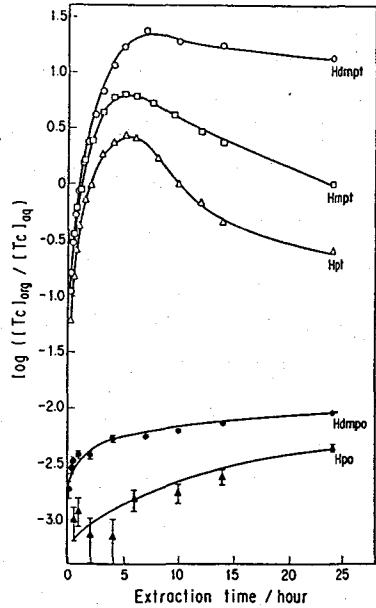


図1 抽出曲線

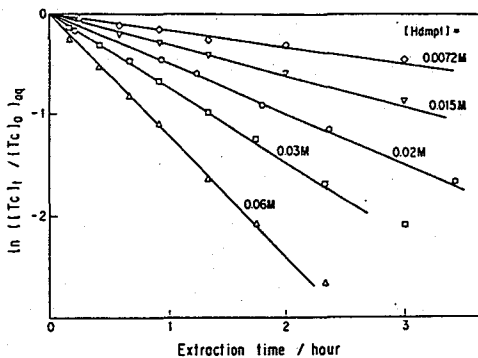


図2 $\ln ([\text{Tc}]_t / [\text{Tc}]_0)_{\text{aq}}$ と抽出時間の関係 (Hdmptの場合)

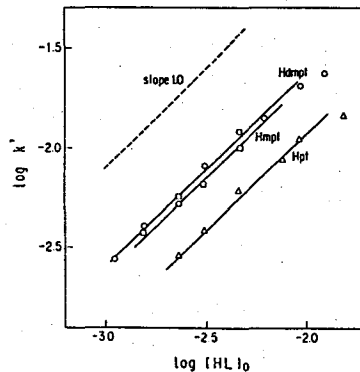


図3 k' とピリミジン誘導体 (HL) 濃度の関係

REACTION OF TECHNETIUM(III)-THIOUREA COMPLEX WITH PYRIMIDINE DERIVATIVES

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,

Kazuyuki HASHIMOTO, Shoji MOTOISHI, Hiromitsu MATSUOKA

Faculty of Science, Tohoku University, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA

2A06

トリス(アセチルアセトナト)-テクネチウム(III) および
ルテニウム(III)の塩基加水分解反応機構

(東北大理) ○ Abdul Mutalib、大森 嶺、吉原賢二

「緒言」

トリス(アセチルアセトナト)金属(III)錯体 $M(\text{acac})_3$ の配位子置換反応機構が、最近木戸らによって研究された[1]。置換反応では、(1)遊離の配位子の攻撃によりキレート分子中の一つの二座配位子の結合を切り、単座配位子として配位した中間体を生成する過程、(2)分子内プロトン移動および(3)配位子の解離が起こる。このうち(1)が律速と考えられている。また当研究室においてジクロロビス(アセチルアセトナト)テクネチウム(IV) $(\text{TcCl}_2(\text{acac})_2)$ およびクロロビス(アセチルアセトナト)オキソテクネチウム(V) $\text{TcOCl}(\text{acac})_2$ の塩基加水分解反応が研究された[2,3]。これらの反応機構としては、先ず水酸化物イオンによって塩化物イオンが解離し、その後二座配位子が遊離することが分かった。本研究では、ハロゲン化物イオンを配位子として含まないトリス(アセチルアセトナト)金属(III)について、塩基加水分解反応機構を検討した。金属イオンとして、テクネチウム(III)およびルテニウム(III)を選んだ。

「実験」

試薬は、すべて特級品を用い、また再留水を用いた。塩基加水反応速度は、分光光電光度法により求めた。所定濃度の $M(\text{acac})_3$ ($M=\text{Tc(III)}$ または Ru(III)) をエタノールまたはアセトニトリルに溶かし、水酸化ナトリウム水溶液を加えた。イオン強度は塩化ナトリウムを用いて 1.0 に調節した。温度は 25-53 °C の範囲で速度を求めた。一定時間毎に、 $M(\text{acac})_3$ 錯体の吸光度を測定し、錯体濃度の時間変化を求めた。さらに分解生成物について、クロマトグラフィーおよび電気泳動法によって検討した。

「結果および考察」

$\text{Tc}(\text{acac})_3$ および $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 錯体の塩基加水分解反応速度 R は、いずれも

$$R = k_{app}[M(\text{acac})_3] \quad (1)$$

と表わすことができる。さらに k_{app} を $[\text{OH}^-]$ に対してプロットすると、図 1 および 2 に示されているように、直線関係が得られた。したがって $\text{Tc}(\text{acac})_3$ および $\text{Ru}(\text{acac})_3$ の塩基加水分解反応では、見かけの反応速度定数 k_{app} は、

$$k_{app} = k[\text{OH}^-] \quad (2)$$

となる。しかし $\text{Tc}(\text{acac})_3$ 錯体では、水酸化物イオン濃度が 0.7 M 以上になると直線からはずれる傾向がある。得られた速度定数、 ΔH^\ddagger および ΔS^\ddagger の値を表 1 に示す。

ムタリブ アブドウル、おおもり たかし、よしはら けんじ

表1. $M(\text{acac})_3$ 錯体の塩基加水分解反応速度パラメータ

錯体	$k/M^{-1}s^{-1}$ (53 °C)	$\Delta H^\ddagger/kJ M^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/JK^{-1}M^{-1}$
Tc(acac) ₃	$(2.61 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	65.6	- 24.7
Ru(acac) ₃	$(3.02 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	74.1	-111.8

塩基加水分解反応速度定数は $Tc > Ru$ であり、配位子置換反応においても同様の傾向がみられた。Tc(IV) および Tc(V) β -ジケトン錯体の塩基加水分解反応においては、テクネチウムは最終的に過テクネチウム酸イオンになることが認められた。しかしテクネチウム(III) 錯体の塩基加水分解反応では、過テクネチウム酸イオンは検出されていない。そこで分解生成物を、ペーパークロマトグラフィー、イオン交換樹脂法および電気泳動法によって同定することを検討している。

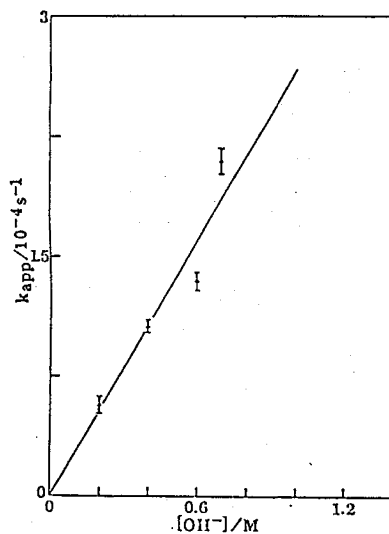


図1. k_{app} vs $[\text{OH}^-]$
Tc(acac)₃, $u=1$, 53 °C

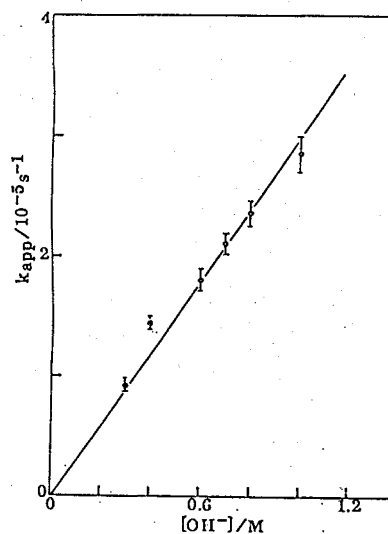


図2. k_{app} vs $[\text{OH}^-]$
Ru(acac)₃, $u=1$, 53 °C.

「文献」

1. H. Kido and Y. Hatakeyama, *Inorg. Chem.*, 27, 3623 (1988)
2. T. Omori, Y. Yamada, and K. Yoshihara, *Inorg. Chim. Acta*, 130, 99 (1987)
3. 吉原、大森、*Radioisotope*, 38, 80 (1989).

MECHANISM OF THE BASE HYDROLYSIS REACTIONS OF TRIS(ACETYLACETONATO)-TECHNETIUM(III) AND RUTHENIUM (III)

Faculty of Science, Tohoku University, Abdul MUTALIB, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA.

2A07

極微弱光瞬間分光システムを使った天然および人工石英からの熱蛍光スペクトルの観測

(新潟大・理) 橋本哲夫・○坂井 正・小嶋素志・中田睦洋

1. 天然石英における熱蛍光(TL)発光現象には、赤色・青色2種類と、吸収線量の増加に伴い赤色から青色に変化するような中間的なものがあり、赤色TLは火山噴出物起源、青色TLは深成岩起源、中間的なTLは α 線照射起源石英に由来することをこれまで報告してきた¹⁾²⁾³⁾。

今回は、このTL現象の赤色・青色発光の原因を追究するために、人工照射した天然石英およびその不純物残渣のみを抽出してドーピングした合成ガラスについて、微弱な熱蛍光量のスペクトル測定が可能なPMA(Photonic Multichannel Analyzer)システムを使用し観測したところ、大変興味深い結果が得られたので以下報告する。

2. 試料は起源既知の天然石英(数種類)と、典型的な赤・青色TL天然石英試料から不純物残渣のみを抽出、ドーピングシズルゲル法により合成ガラスを作製した。これらの石英およびガラス試料に、 ^{60}Co γ 線で既知線量(8.8kGy)照射したものを測定用試料とした。

これら試料からのTLスペクトルを、新たに我々の研究室が導入した極微弱な発光現象を三次元的(波長・強度・時間)に取ることが可能なPMA(Hamamatsu Photonics)を用いて測定した。PMAシステムは、回折格子を通して25mm幅の帯状に分光したスペクトルを、イメージングプレートで $10^3 \sim 10^5$ 倍にまで増幅し、512channelのフォトダイオードアレイ(PDA)でその光の強弱を検知し、任意時間毎にそのデータをPMAコントローラ側へ読み出すようになっている。コントロールパネルはEPSON 286CDで行い、スペクトルデータを100個以上記憶し、データ処理が可能である。雑音を除去するためPDAヘッドの冷却温度を -25°C とし種々の測定条件を調整した。測定には約50mgの石英試料を用い、ヒータの加熱は70Vに落とされた電源を用いて $30 \sim 400^\circ\text{C}$ まで(100秒間)の測定を行い、天然石英と不純物をドーピングした合成ガラスのスペクトルの変化を調べ比較することにした。

3. PMAシステムの使用により512chに分離したスペクトルを1秒毎に100個連続的に得ることが出来、その三次元分布を描くことが可能となった。これらの各スペクトルは、グローカウントから観察されるような測定時間による発光の増減を考慮することなく、ワライ状態でのスペクトル測定が可能という点に特徴を有している。

典型的な青色TLを示す天然石英と、その不純物残渣をドーピングした合成ガラスからの発光スペクトルの結果を抽出し図1(a),(b)に示す。天然石英は短波長側(480nm付近)のピーク(青色領域)のみを有するが、その不純物残渣をドーピングした合成ガラスからは、予想に反して長波長側に3個のピーク(565,605,651nm付近)からなる発光スペクトルを示した。

同様に赤色TL天然石英とその残渣をドーピングした合成ガラスからのスペクトルを観察したところ天然石英では長波長側(620nm付近)に幅広いピーク(赤色領域)を有しており、その不純物残渣をドーピングした合成ガラスからは図1(b)と同様な3個のピークを示す結果が得られた。

はしもとてつを・さかいただし・こじまもとし・なかだむつひろ

これらの結果から、 Al_2O_3 などの不純物残渣の不完全溶解が危惧され、またガラス合成時の酸化還元状態についても考慮して、残渣の完全溶解のためHCl溶液を用い、還元剤として $SnCl_2$ を加えて合成したものについても実験した。グローカーブ測定した結果の1例を図23に示す。この図から、不純物残渣の濃度が高い程TL発光が増加しており、還元剤を添加した合成ガラスの方が低温側に発光を増すことがわかった。

現在、ヒーターの等速昇温に関して位相制御回路を作製し、コンピュータでのPMAシステムの高性能化を図り、不純物残渣や希土類元素をドープした種々の合成ガラスについてスペクトル観察を行っている。

- 1) T.Hashimoto, A.Koyanagi, K.Yokosaka, T.Sotobayashi; *Geochem.J.*, **20**, 111-118 (1986), 2) T.Hashimoto, Y.Hayashi, A.Koyanagi, K.Yokosaka, K.Kimura; *Nucl.Tracks Radiat.Meas.*, **11**, 229-235 (1986), 3) T.Hashimoto, K.Yokosaka, H.Habuki; *Nucl.Tracks Radiat.Meas.*, **13**, No.1, 57-66 (1987)

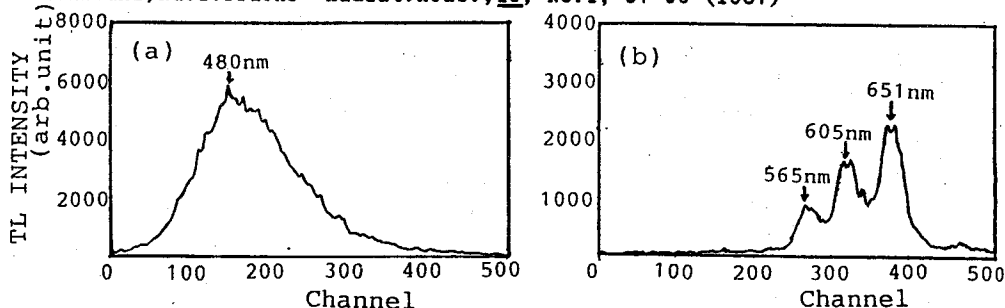


図1. 深成岩起源の天然石英(a)およびその不純物残渣をドープした合成ガラス(b)からのTLスペクトル (250°C付近のものを抽出)

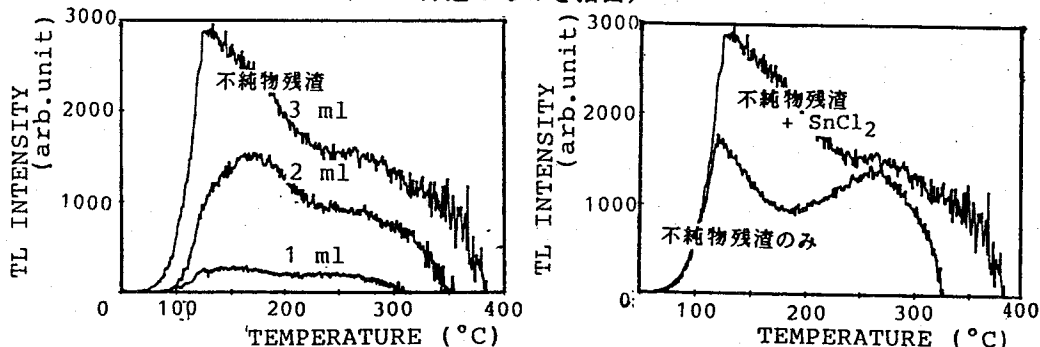


図2. $SnCl_2$ に不純物残渣の濃度を変え 図3. 不純物残渣に $SnCl_2$ を加えたとき
て加えたときのグローカーブの変化 (深成岩起源石英)

MEASUREMENTS OF THERMOLUMINESCENT SPECTRA FROM NATURAL AND SYNTHETIC QUARTZ USING PMA (PHOTONIC MULTICHANNEL ANALYZER) SYSTEM

Faculty of Science, Niigata University, Tetuo HASHIMOTO
Tadashi SAKAI, Motoshi KOJIMA and Mutsuhiro NAKADA

2A08 放射線照射鉱物と水との反応によるH₂ガス発生連続観測

(新潟大・理) 橋本哲夫、○高橋 敏、片桐秀明

1. ケイ酸塩鉱物摩砕時に鉱物中のSi-O-Si結合が切断され、電荷を持つ破断面が生じ、同時にラジカルが生成する。この破砕によってできたラジカルが水と反応すると水素ガスが発生する事が知られている¹⁾。このことは地殻変動に伴う岩石破壊と地下水との作用にも認められ、地震、噴火予知への利用が検討されている。

近年我々の研究室では石英粉末について放射線照射によって出来るラジカルも水との反応によって水素ガス発生をもたらすこと、また水素ガス発生量には石英粉末表面状態が深く関与していることを、ガスクロマト分析により見いだしている²⁾。今回は鉱物粉砕によってできたラジカルまたは、鉱物粉末への放射線照射によってできたラジカルと水との反応による水素ガス発生量の時間変化を、高感度水素ガスセンサーを用い連続的に計測することを目的とし実験を行った。

2. 水素ガスセンサーは、空気中の酸素がSnO₂セラミックスからなるn型半導体表面に吸着し、この酸素の水素ガスによる脱離から水素ガス濃度を電圧変化で検知することに基づいている。このセンサーを図1に示す今回の反応計測システムに組み込んだ。

試料としては石英、各種長石、雲母を用いた。石英については粉砕処理のみのもの、粉砕後、加熱処理し、粉砕によるラジカルを消去した後、⁶⁰Coγ線照射(8.8kGy)したもの、粉砕後未処理のまま照射したもの3種を用いた。また各種長石、雲母では粉砕処理のみのもの、粉砕後未処理のまま⁶⁰Coγ線照射(8.8kGy・88kGy)したもの3種を用い各処理鉱物と水との反応により水素ガス発生時間の依存性や水素ガス発生量のγ線量応答性についてその変動を調べた。

反応は石英粉末10g、各種長石、雲母粉末5gをそれぞれ純水5mlとともにガラス製容器に入れ、超音波攪拌下恒温槽で45℃に保ち、ローラーポンプで水素を含まない合成空気からなるキャリアーガス(N₂, O₂)を一定流量(5.8ml/min)で流しつつ、反応を行った。発生したガスは水素ガスセンサーに導き20秒おきに計測した。水素ガス量の較正には3ppmの水素ガスを含む合成空気を流すことにより行った。

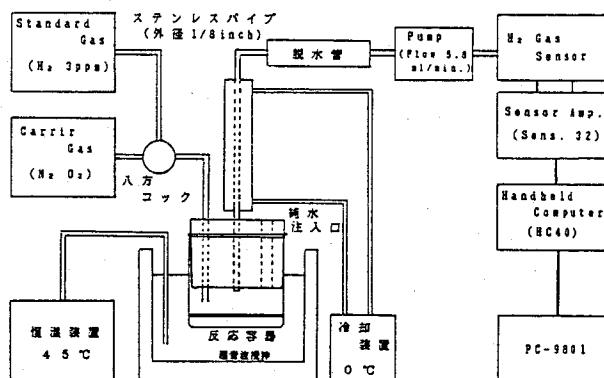


図1. 反応計測システム

はしもとてつを、たかはしさとし、かたぎりひであき

3. 石英試料(秋田県田沢湖産、火山噴出物起源、赤色TL石英、粒度60~100mesh)からの時間依存結果を図2に示した。この図から分かるように反応開始から2時間で最高値をとった後減少し、ほぼ8時間まで水素ガス発生が認められた。この傾向は他の鉱物試料でも同様であった。図中上部のグラフは図中の水素ガス発生量を、反応開始から積分した水素ガス体積を示している。これより粉碎のみ施した石英試料と比較すると、粉碎後未処理のまま γ 線照射した試料では1.5倍、粉碎後加熱処理し γ 線照射した石英試料では3.5倍の水素ガス発生量が観測された。

次に微斜長石(インド産、粒度60mesh以下)における結果を図3に示した。粉碎のみ施した微斜長石試料と比較すると、粉碎後未処理のまま8.8kGy γ 線照射した微斜長石試料では1.7倍、88kGy γ 線照射した試料では1.8倍の水素ガス発生が観測された。

以上の結果より、石英・微斜長石ともに γ 線照射により水を分解する部位が、粉碎のみに比べ増加することが分かった。また赤色TLを示す田沢湖産石英においては、粉碎後加熱処理することにより、その後の γ 線照射で活性部位が増加することが分かり、石英表面に吸着した酸素の役割が示唆された。しかしながら青色TLを示す、熱水起源石英からは γ 線照射に基づく水素ガス発生の有意の差はこれまでのところ認められていない。

また粉碎後2種の線量で γ 線照射した微斜長石では、水素ガス発生量に明かな γ 線量応答性があることが分かった。現在は重土長石、リシア雲母について水との反応による水素ガス発生の連続計測を行っている。

- 1) Kita et al, *Geochem. J.*, 14, 317-320(1980)
- 2) 橋本、高橋ら, *新潟大災害研年報*, 10, 95-106(1988)

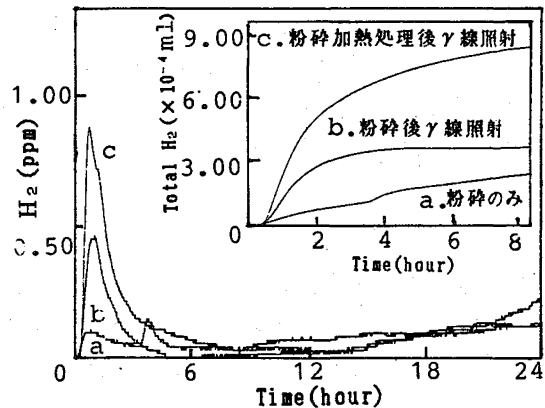


図2. H₂ガス発生の時間変化
石英(田沢湖産・赤色TL)粒度60-100mesh

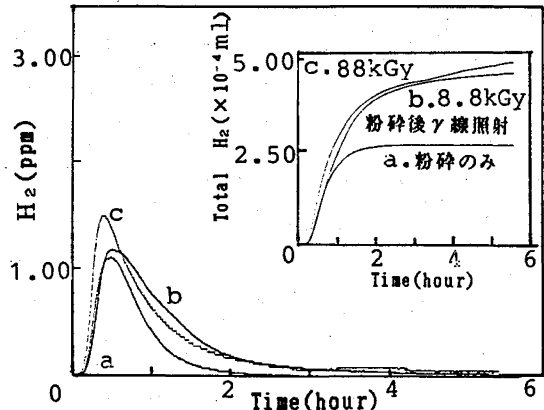


図3. H₂ガス発生の時間変化
微斜長石(インド産)粒度60mesh以下

CONTINUOUS MEASUREMENT OF H₂ GAS EVOLUTION BASED ON REACTION OF GAMMA-IRRADIATED NATURAL MINERALS WITH WATER.

Faculty of Science, Niigata University,
Tetsuo HASHIMOTO, Satoshi TAKAHASHI, Hideaki KATAGIRI

(新潟大理) ○橋本哲夫・中田睦洋・小嶋素志・坂井 正

1. 我々の研究室ではここ十余年に亘って天然・人工石英結晶やガラスおよび種々の鉱物からの熱発光(TL)現象について基礎的実験を行っている⁽¹⁾。これらの研究で、石英粒子の細粉化にともない、TLグロークーブが変化しているのが観察された。この原因解明のために天然及び人工石英単結晶(水晶)より切り出したX, Y, Zカット板間で、TLグロークーブおよび熱容量(比熱)変化測定を行った。その結果各カット片間には、両測定とも明かな差異が認められ不純物含量との関係が示唆された。

また南極で採取されたやまと隕石3種について、天然TLグロークーブを測定したところ、相互に大変異なった結果となったので、低温と高温側ピーク値の比からおおよその落年年代を評価してみた。

2. 天然水晶(Madagascar産、左水晶)を、X, Y, Z カット(約0.2~0.5mm厚)し、⁶⁰Coγ線で8.8kGy照射したものを分割し、約3~7mgを測定用試料とした。まず初めに光子計数を基本とするTL測定装置²⁾を用いて、1°C/secの昇温速度で各試料板についてグロークーブを測定した。ついで、同一石英薄片につき熱容量(比熱)の温度依存性を測定した。熱容量変化の測定は、光交流法比熱測定装置(真空理工KK, ACC-1型)で行った。微小石英試料片の片面をカーボンブラックでコーティングしその面に光を照射し、交流的に加熱した時、他の面に現れる微少な交流的な温度変化を検出して、熱容量変化を測定した。測定条件は、Arガス10torr封入下、2Hz、測定時間間隔5sec、昇温及び降温速度1°C/minで、特に830-860K(557~587°C)領域を詳しく測定した。

やまと隕石については、小片をめのう乳鉢で粉末状とし、約5mgを精秤してヒータ上に載せ、TLグロークーブを測定した。

3. 天然水晶(ほぼ100mm長)を先端部より、上・中・下に三分割し、上部のX, Y, Zカット片からのTLグロークーブと同一片からの熱容量変化を、図1-a. b. c.に示す。TLグロークーブは各カットにより強度・パターン共に著しく異なっている。発光強度は、Y>X>Zカットの順となっている。発光ピークはおおよそ190(低)、250(中)、310°C(高)の3種より成っており、Yカット片では強い低温ピークとやや弱い中温のピークと弱い高温ピークを形成しており、Xカットの同程度の強度からなる低温・高温ピークとは極端な違いをみせている。またZカットでは強度は極度に弱いものの低温と高温ピークのみを示している。これらの結果から、粉砕粒度のTLグロークーブ変化の主たる原因がカット面にあると考えた。

はしもとてつを・なかだむつひろ・こじまもとし・さかいただし

一方、熱容量変化からは、 α 型から β 型への石英の転移温度(846K, 573°C)付近でピークが現れる。Xカットでは昇温ピークは鋭いのに対して降温ピークは鈍く、Yカットでは更にこの傾向がより顕著である。Zカットでは低温側からなだらかな温度依存性がみられ、両ピークとも鈍く、X,Yカットとは明らかに異なっていた。人工水晶のYカット片からは、TL観察は不可能であったが、熱容量変化では昇・降温ピークともシャープだった。そこで、転移温度・昇温と降温ピークの形や値および温度差等とTLグローブカーブや不純物含量との相関の有無を検討している。

やまと隕石からのTLグローブカーブを図2-a.b.c.に示す。低温(215°C)と高温(300°C)のTL値の比から、落下年代はYamato791960 > 75097 > 791630の順に古いと見積られた。

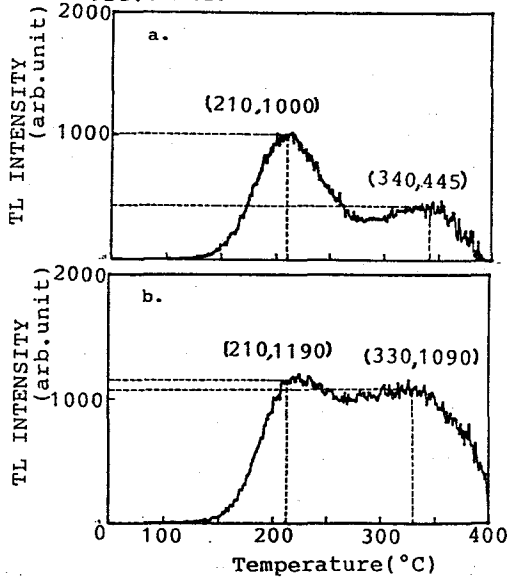


図-2 やまと隕石からのTLグローブカーブ(a-79163 L4, b-75097 L6, c-791960 eucrite)

(1)橋本哲夫、科学研究(一般研究B)報告書、(1989)。(2)I.Hashimoto et al.

J. Radioanal. Nucl. Chem., 102, 455-464(1986).

THERMOLUMINESCENT PROPERTIES OF NATURAL QUARTZ CRYSTAL AND THREE METEORITES

(YAMATO) FROM SOUTH POLE

Faculty of Science, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO, Mutsuhiro NAKADA,

Motoshi KOJIMA, Tadashi SAKAI

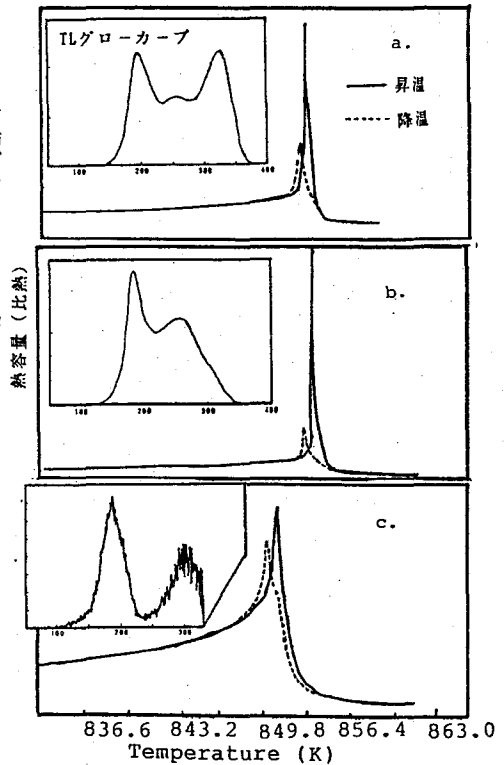


図-1 X(a),Y(b),Z(c)カット板からのTLグローブカーブと熱容量変化

2A10

長寿命核種 ^{138}La および ^{176}Lu の半減期測定

(金沢大・LLRL) ○小村 和久, 山本 政儀, 上野 馨

天然に存在する ^{138}La (存在度 0.09016%) は EC および β 線放出により, また ^{176}Lu (存在度 2.584%) は β 線放出により壊変する。これら核種の半減期は, 放射能測定のほか年代が既知の岩石中の娘核種の生成量をもとにする地質年代学的方法によっても求められている。

^{138}La の EC 壊変半減期は放射能測定による値は地質年代学的方法による値と矛盾しないが β 壊変の半減期は放射能測定によるものが 20~40% 長く その不一致について論争されている。放射能測定による方法では, 測定試料である酸化ランタンの空気中での不安定さや, β 壊変で放出される 789 keV γ 線の検出効率の求め方に問題があるといわれている。一方 ^{176}Lu の半減期は最近 Ge 検出器で得られた値だけをみても約 20% の違いがあり 自己吸収の補正や検出器の較正法に問題があるのではないかと考えられる。

本研究では, 測定器の較正と, 自己吸収の補正による不確かさを除くため, 目的核種から放出される γ 線と近いエネルギーを持ち, かつ放出率の良く分かっている標準線源を測定試料に加えて測定を行い, これを内部標準として半減期を精密に求めることを試みた。

【 ^{138}La の半減期】

酸化ランタン (La_2O_3 , 99.99%) を γ 線測定試料として用いた。酸化ランタンは空気中の水分や炭酸ガスを吸収して容易に水酸化物や炭酸塩を作るので, 購入した酸化物を使用する前に, あらかじめ電気炉で 1200°C に加熱して不純物を分解した後, その一定量を取り これに標準 γ 線源として KCl および放射平衡にある NBL の U 標準試料を加えて混合し, 油圧器で 50mm ϕ \times 20mm のディスク (80g) を作成した。空気の遮断と ^{222}Rn の散逸を防ぐため, クレナップとポリエチレンシートで 2重に封入して測定線源とした。 ^{214}Bi からカスケードに放出される γ 線のサムコインシデンス効果をできるだけ低く抑えるため, 検出器の表面より 10cm の位置に線源を置き, 相対効率 46% の Ge 検出器により 1週間から 10日間の γ 線測定を行った。

^{214}Pb と ^{214}Bi からの一連の γ 線より相対検出効率曲線を描き, ^{40}K からの 1461 keV の γ 線に対する検出効率でその高さを規格化することにより ^{138}La の 789 keV (β 壊変) と 1436 keV (EC 壊変) γ 線に対する検出効率を求めた。

^{214}Bi から γ 線に対するサムコインシデンス効果の補正と内部転換電子の放出 (789keV, E2 転移 0.34%; 1436keV, E2 転移 0.089%) に対する補正を行なうことにより ^{138}Lu の EC 壊変と β 壊変の半減期としてそれぞれ $(1.577 \pm 0.024) \times 10^{11}$ y および $(2.834 \pm 0.043) \times 10^{11}$ y を得た。これらの値より ^{138}Lu の全半減期は $(1.013 \pm 0.015) \times 10^{11}$ y と計算される。半減期の測定値を文献値とともに Table 1 に示す。

今回の測定法によって β 壊変の半減期はこれまでの値より短くなったが, 地質年代学的に求めた値とは なお 10% の開きがある。

【 ^{176}Lu の半減期】

酸化ルテチウム (Lu_2O_3 , 99.99%) を線源として用いた。1972 年の半減期測定の際には Brinkman の考案したサム・コインシデンス法により絶対測定を行ったが, 今回は ^{138}La の場合と同様, 酸化ルテチウムに既知量の KCl と NBL-U を加えて 35mm ϕ \times 8mm のディスク (20g) を作成し

こむらかずひさ, やまもとまさよし, うえのかおる。

クレラップとポリエチレンシートで2重に封入して線源とし46%のGe検出器および8cm²のGe-LEPSにより数日から10日間の γ 線測定を行った。¹⁷⁶Lu自身および内部標準のU系列核種からの γ 線のサムコインシデンス効果を低く抑えるため、検出器の表面より10cm (Ge測定)ないし5cm (LEPS測定)の距離に線源を置いて測定した。

U系列核種と⁴⁰Kからの γ 線より得た効率曲線から307と202 keV γ 線に対する効率を精度良く求めた。一方、内部転換電子放出の補正を行うため Rosel らの表よりこれらの γ 線に対する内部転換電子放出係数を内挿によって求めて補正を行い、¹⁷⁶Luの β 壊変の半減期として $(3.63 \pm 0.03) \times 10^{10}$ yを得た。サムコインシデンス法による測定も行ったが、この方法では以前の測定とほぼ同じ値となり、Brinkmanの方法そのままの適用には問題があるのではないかと考えられる。Table 2に測定結果を文献値とともに示す。

¹⁷⁶Luについては半減期のほか、88keV, 202keV, 307keV および 401keV γ 線のエネルギーの精密測定と、401keV γ 線の放出率の測定も行った。

Table 1. Partial half-lives of beta and EC decay and total half-life of ¹³⁸La.

Investigators	year	Method used	Half-life ($\times 10^{11}$ y)		Total
			Beta decay	EC decay	
Turhcinets & Pringle	1956	Gamma-NaI	2.4 \pm 0.2	2.1 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1
Glover and Watt	1957	Gamma-NaI	3.5 \pm 0.3	1.64 \pm 0.06	1.12 \pm 0.10
"		Beta	4.1 \pm 0.7		
De Ruyter et al.	1972	Gamma-NaI	2.83 \pm 0.04	1.66 \pm 0.02	1.04 \pm 0.014
Ellis and Hall	1972	Gamma-NaI	4.7 \pm 1.5	2.34 \pm 0.37	1.56 \pm 0.3
Marsol et al.	1972	Gamma-Ge	3.95 \pm 0.63	1.87 \pm 0.21	1.27 \pm 0.18
Cesana and Terrani	1977	Gamma-Ge	3.68 \pm 0.14	1.99 \pm 0.03	1.29 \pm 0.05
Taylor and Bauer	1979	Gamma-Ge			1.28 \pm 0.12
Sato and Hirose	1981	Gamma-Ge	3.02 \pm 0.14	1.56 \pm 0.05	1.03 \pm 0.02
Tanaka and Masuda	1982	Sm-Nd Sug.	2.69 \pm 0.24	1.51 \pm 0.10	0.94 \pm 0.06
Norman and Nelson	1983	Gamma-Ge	3.19 \pm 0.22	1.58 \pm 0.02	1.06 \pm 0.03
Nakai et al.	1986	Sm-Nd		1.67	
Dickin	1987	Sm-Nd Recom	3.01		
Tanaka et al.	1988	Sm-Nd	2.58		
Masuda et al.	1988	Sm-Nd	#2.50		
Present work	1989	Gamma-Ge	#2.834 \pm 0.043	1.577 \pm 0.024	1.013 \pm 0.015

Isotopic abundance of 0.09016 % is used for ¹³⁸La. All other values are calculated by using 0.089 %.

Table 2. Half-life of long-lived ¹⁷⁶Lu.

Investigator	year	Method used	Half-life ($\times 10^{10}$ y)
Sakamoto et al.	1967	NaI	5.0 \pm 0.3
Prodi et al.	1969	Liq.Sinti.	3.27 \pm 0.05
Boudin et al.	1970	Geochronol.	3.3 \pm 0.5
Komura et al.	1972	Ge & NaI	3.79 \pm 0.03
Norman	1980	Ge	4.08 \pm 0.24
Pachett et al.	1980	Geochronol.	3.53 \pm 0.14
Sguigna et al.	1981	Ge	3.59 \pm 0.05
Sato et al.	1983	Ge	3.78 \pm 0.02
Present work	1989	Ge	3.63 \pm 0.03

MEASUREMENT OF THE HALF-LIVES OF LONG-LIVED ¹³⁸La AND ¹⁷⁶Lu

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University,

Kazuhisa KOMURA, Fumikazu MIYASHITA, Masayoshi YAMAPOTO and Kaoru UENO

2A11

ニオブおよびモリブデン化合物における X 線強度の化学的効果：

L_{γ_1} , $L_{\beta_{2,15}}$ の比較

(東北大・理、宇都宮文星短大*) ○飯原順次、*伊澤郡藏、大森巍、吉原賢二

【序】

ニオブおよびモリブデンの L_{γ_1}/L_{β_1} が原子の化学的状態によって変化していることを昨年の放射化学討論会で報告した。この様な X 線の強度変化は価電子殻電子の遷移にともなって発生する X 線において顕著にみられる。ニオブおよびモリブデン原子の価電子殻は $N_{IV,V}$ 殻であることから、同じ $N_{IV,V}$ 殻電子の遷移にともなう $L_{\beta_{2,15}}(L_{III}N_{IV,V})$ においても $L_{\gamma_1}(L_{II}N_{IV})$ と同様の化学的効果が認められるはずである。

今回 $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ の強度比変化と化学状態の関係について L_{γ_1}/L_{β_1} と比較検討した。

【実験とデータ処理】

東北大学サイクロトロン・RI センターで 11keV の電子線をニオブおよびモリブデンの各種化合物に照射し、発生した X 線を ADP を分光結晶 [2d=10.648Å] とするヨハンソン型結晶分光器を使用して測定した。得られた L X 線スペクトルは、式 (1) に示す Voigt 関数を用いて非線形最小二乗法によりスペクトル解析を行い各ピークを分離し、その面積から L_{γ_1}/L_{β_1} , $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ を計算した。

$$C(X) = A \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(\alpha X'^2)}{(\Gamma_L/2)^2 + (X - X' - X_0)^2} dX' \quad (1)$$

$$\alpha = -\frac{1}{2\Gamma_G} \quad (2)$$

$C(X)$: チャンネル X の時の関数値 A : ピーク高

Γ_G : Gauss 関数の半値幅 (装置の分解能を表す)

Γ_L : Lorentz 関数の半値幅 (ピークのエネルギー幅を表す)

X_0 : ピーク中心チャンネル X' : ガウス関数の重みをつける積分変数

【結果と考察】

Voigt 関数によるスペクトル解析の結果を図 1 に示す。解析によって得られた測定器の分解能 (Γ_G) は 7eV 程度で、励起源である電子銃のスポットの状態によって若干変化している。しかし $L_{\alpha_1}, L_{\beta_1}$ などの半値幅 (Γ_L) はほぼ一定であった。

L_{γ_1}/L_{β_1} および $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ を表 1 に示す。誤差は繰り返し測定によって得られた標準偏差である。 $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ はニオブ、モリブデン化合物ともに L_{γ_1}/L_{β_1} よりも大きな値である。Scofield¹ の計算値ではニオブの L_{γ_1}/L_{β_1} が 2.47×10^{-2} 、 $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ が 2.70×10^{-2} であり、モリブデンの L_{γ_1}/L_{β_1} が 3.44×10^{-2} 、 $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ が 3.76×10^{-2} である。 L_{γ_1}/L_{β_1} は Scofield の計算値に近い値を示しているが、 $L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ では本研究の方が大きな値を示している。

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

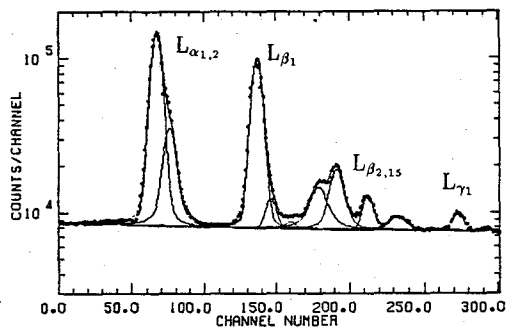


図 1: Voigt 関数を用いたピークフィッティング [Nb 金属]

表 1: ニオブおよびモリブデン化合物における $L_{\gamma_1}/L_{\beta_1}, L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$

化合物	L_{γ_1}/L_{β_1}	$L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$	化合物	L_{γ_1}/L_{β_1}	$L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$
	10^{-2}	10^{-2}		10^{-2}	10^{-2}
Nb 金属	2.92 ± 0.66	12.5 ± 0.3	Mo 金属	4.50 ± 0.01	5.74 ± 1.02
NbB ₂	3.21 ± 0.82	7.94 ± 2.12	Mo ₂ B	3.02 ± 0.70	7.76 ± 1.76
NbC	2.72 ± 0.87	12.0 ± 3.0	MoB	4.43 ± 1.19	3.60 ± 0.84
NbN	3.41 ± 0.83	13.7 ± 1.8	MoB ₂	5.03 ± 0.60	6.09 ± 2.05
NbO	2.65 ± 1.65	3.71 ± 1.80	Mo ₂ B ₅	2.52 ± 0.72	1.84 ± 0.47
Nb ₂ O ₅	2.34 ± 0.54	8.48 ± 1.23	Mo ₂ C	4.73 ± 1.15	4.93 ± 1.75
NbP	1.51 ± 0.38	9.40 ± 3.11	MoO ₂	2.96 ± 0.48	3.01 ± 1.38
NbSi ₂	2.75 ± 1.05	15.5 ± 1.8	MoO ₃	3.73 ± 0.48	4.42 ± 0.92
			MoSi ₂	4.14 ± 1.06	3.45 ± 2.51

$L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ は化合物によって大きく変化しており、その傾向は L_{γ_1}/L_{β_1} とよく似ている。このことは $L_{\gamma_1}/L_{\beta_1}, L_{\beta_{2,15}}/L_{\alpha_1}$ の変化は $N_{IV,V}$ 殻の電子密度の変化を反映したものであると考えられる。分子構造が似ている化合物について分子軌道計算を行い電子密度の変化を計算したところ、強度比変化と電子密度変化の間には相関関係がみられた。

【参考文献】

(1) J.H.Scofield, ATOMIC DATA NUCLEAR DATA TABLES 14,121(1974)

CHEMICAL EFFECT OF INTENSITY OF LX-RAYS IN THE NIOBIUM AND MOLYBDENUM COMPOUNDS: COMPARISON OF L_{γ_1} WITH $L_{\beta_{2,15}}$

Faculty of Science, Tohoku University,
Junji IIHARA, Gunzo IZAWA, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA

2A12

Ge 検出器の光電ピーク形状関数 ピーク形状のベース成分を形成する小角散乱波形関数

(熊大工) ○岸川俊明、広瀬 聡

1. 目的

ガンマ線の散乱現象のうち、後方散乱については良く知られているが、前方散乱、特に光電ピーク領域における小角散乱については殆ど解明されていない。演者等は、ガンマ線計測における事象分析により、小角散乱波形が光電ピーク形状関数の一成分であることを明らかにしたが¹⁻⁴⁾、ここでは、小角散乱波形関数を形成する物理的要因の解明を目的とし、このために必要なデータ平滑化法および解析領域決定法の開発を併せて行った。

2. 方法

標準線源(Ba-133, Cs-137, Eu-152)のガンマ線スペクトルは、純正Ge 検出器付き波高分析器を使用して得た。小角散乱のモデル材料にはパラフィン(円柱またはブロック)を、コリメータには鉛ブロックを用いた。

3. 結果および考察

(1) 修飾適応化平滑化法 従来広く使用されている多項式平滑化法(Savitzky-Golay法)は、ピーク波形が歪み、かつベース部分で十分な平滑化が得られない欠点を持つ。そこでピーク波形に歪を生じない修飾適応化平滑化法を開発した。即ち、測定チャンネル x における計数値 $m(x)$ の平滑値 $y(x)$ は次式で表された。

$$y(x) = a(x) \left[m(x) - m_{av}(x) \right] + m(x) \quad (1)$$

ここで、 $m_{av}(x)$ は局所平均であり、 $a(x)$ は適応化係数で次式で与えられる。

$$a(x) = 1 - s_N(x)/s_i(x) \quad (2)$$

ここで、 $s_N(x)$ は適応化分散であり、 $s_i(x)$ は局所分散である。得られた結果の一例を図1に示す。

(2) 光電ピーク解析領域(ROI)の決定法 適応化平滑化係数は、式2で示されるように0-1の値をもつ。そこで、 $a(x)$ が0である領域をROIの初期値とし、最確ピークチャンネルにおけるベース計数が最小となるよう領域を設定した。

(3) 小角散乱ガンマ線強度 ガンマ線の透過、後方散乱の問題にはモンテカルロ法が適用できる。ここでは、1個の光子が媒体に入射して生起する1ヒストリーとして捉えた。極微小角散乱問題を扱うことから、散乱角度は無視できた。媒体(厚さ l)を透過した小角散乱ガンマ線の全確率 $p_{SAS-A}(E_S, E, l)$ は、確率過程の事象分析より、

$$p_{SAS-A}(E_S, E, l) = \int_0^1 p(E_S, E, x) p_A(E_S, l, x) dx \quad (3)$$

で与えられた。ここで、 $p(E_S, E, x)$ は距離 $x \sim dx$ 間での小角散乱の確率、 $p_A(E_S, l, x)$

きしかわとしあき、ひろせさとし

は小角散乱線が透過する確率である。

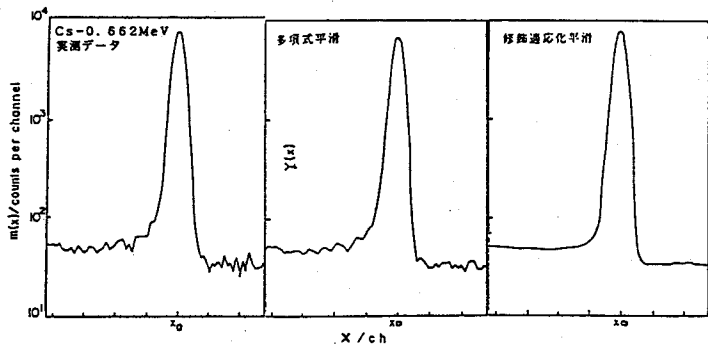
一方、相互作用率は、相互作用中心数 N 、相互作用確率及び光子束 $Q I_{\gamma}(E)$ の積で与えられるが、実験的には小角散乱計数値からも得られる。従って、小角散乱波形関数は次式で現された。

$$S(E, X_0) = N P_{SAS-A} (E, E, l) Q I_{\gamma}(E) \epsilon(E) t \quad (4)$$

ここで、 Q は線源の放射能、 $I_{\gamma}(E)$ は光子放出率、 $\epsilon(E)$ は検出効率、及び t は計測時間である。

(4) 小角散乱比 小角散乱比を小角散乱計数/光電ピーク計数比と定義すると、小角散乱比は理論的には、散乱媒体の原子番号及び厚さ、並びに小角散乱の全散乱吸収係数に対する割合に比例し、線源のガンマ線放出率及び計測のジオメトリに反比例する式が誘導された。標準線源によるモデル実験の結果は、この理論で良く説明できた(図2)。

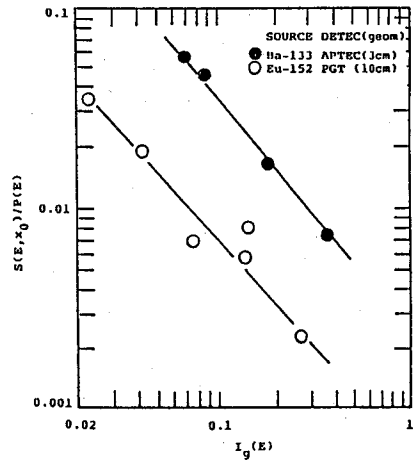
図1 ガンマ線スペクトルの平滑化法の比較(多項式平滑は5点法による)



参考文献

- 1) 岸川、第32回放射化学討論会講演予稿集p.242(1988)
- 2) 岸川、日本原子力学会昭和63年秋の大会p.I-87(1988)
- 3) T. Kishikawa, Second Karlsruhe Int'l. Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Tech., p.161(1989)
- 4) T. Kishikawa, Nucl.Instr. Meth. (to be published)

図2 小角散乱/光電ピーク比と線源のガンマ線放出率との関係



PHOTOPEAK PROFILE OF A Ge DETECTOR: SMALL-ANGLE-SCATTERING SHAPE FUNCTION OF A BASE COMPONENT OF THE PEAK PROFILE.

Faculty of Engineering, Kumamoto University,
Toshiaki KISHIKAWA and Satoshi HIROSE

2A13

TMAHを用いた液体シンチレーションカウンターによる 放射性ヨウ素の測定法

(都立大理・考廢化序工業)

○坂内公子、長 俊連、清水駿平、赤羽勲子、村上悠紀雄

[緒 言]

宇宙線生成核種である ^{129}I ($1.6 \times 10^7 \text{y}$) はまた核分裂によっても生成されるため、原子燃料再処理などの過程においても環境に放出される恐れがある。実際チェルノブイリの原子炉事故において短寿命の ^{131}I などと共に ^{129}I が環境に放出されていることが認められている。 ^{129}I は $1.6 \times 10^7 \text{y}$ と半減期が長いため環境での蓄積が予想される。またヨウ素は人体の必須元素であるため、食物などを通じて人体に摂取され、甲状腺等に蓄積される恐れがある。

一方人体に摂取したヨウ素の線量測定 (^{125}I を用いるとき) に用いられるファントムでは ^{125}I にかわり寿命が長く、性質の似ている ^{129}I が代替線源として用いられていること、また本研究は自然環境における ^{129}I の分離、定量を目的としており、実験環境の汚染を恐れることなどから予備実験には ^{125}I を用いておこなった。また半減期の短かい ^{131}I をも用いておこなった。試料が容易に分解し、均一な溶液をつくるにはTMAH (テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド) が有効なことはすでに報告 (第32回放射化学討論会、1989) した。予備実験では半減期の短かい ^{131}I を用いて PdI_2 とし分離し、比放射能を求めるのにIの秤量が容易におこなえなくはならぬ。また PdI_2 がある条件下でTMAHが容易に溶解するこがわかった。 ^{129}I は β^- 崩壊であるからローバックの液体シンチレーションカウンターによりかなり低レベルのものまで測定が可能ではなからいという考えから研究を開始した。したがって測定の基本条件として ^{129}I 単独の場合、 ^{129}I と ^{131}I が混在している場合等について検討していく必要がある。

[実 験]

① 測定試料の調製 : 使用したRIはいずれもdpsのわかっただけのスタート溶液を用いた。 PdI_2 の沈殿をつくり、分離型フィルターで分離した後、水、エタノールで洗いエーテル臭がなくなるまで紫外線ランプで乾燥後必要最少限のTMAHをもちいて溶解し20%含水液体シンチレーターにする。さらに水と乳化シンチレーターを加えてよく振とうし測定試料とした。この際必ず必要量の水を加えてから乳化シンチレーターを加えることによりケミカルミネッセンスの発生をおさえることができる。 PdI_2 沈殿の分離は PdI_2 が水にも、アルコール、エーテル等にも不溶であること、また後から水を加える必要があることなどから速く分離又はデカンテーションを繰り返す、または Pd 等を除去した方がいい場合もある。

② 乳化シンチレーターの検討 : 乳化シンチレーターはImStagel (Packard), ACS II (Amersham), JAERI-sol (厚研) を用い5%~90%水含有試料を作り

ほりうちきみこ、ちようとしつら、しみずしゅんぺい、あかばねいそこ、むらかみゆきお

本法で用いる試薬等との親和性を検討した。本研究で用いる試薬類と市販の臭化シニクレーターのみを検討したが、また充分でなく更に随行中である。

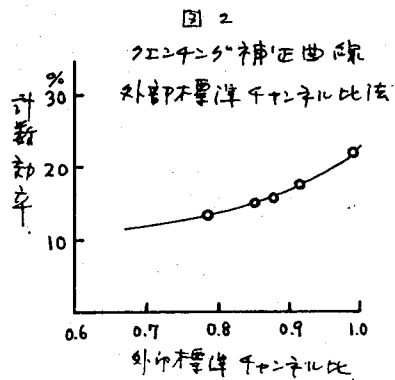
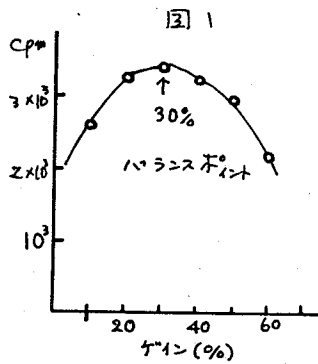
③ ケエンチン補正法の検討： PdI₂とTMAHで溶解した試料はかたまり強い黄色に着色しているため、有知なケエンチン補正法を検討することが必要で、チャンネル比法、外部標準線法、効率トレーサー法、種分分析法などについて検討をおこなった。
[結果および考察]

臭化シニクレーターに関しては Instagel が水 20~40%、ACS II が 20% におよび透明性・粘着性となり、その範囲で用いるのがよいことがわかった。但し黄色の着色には経目変化があるが3日間位は計数率は安定して半減期はしなやかに減衰する。それ以後は効率が悪くなって10日以上放置すると計数率が1/6~1/8に小さくなる。このカラーケエンチンゲ防止する方法は現在検討中である。またTMAHは非常にアルカリ性が強く試料中に残っていると臭化シニクレーターと反応してケミルミネッセンスを生ずる原因となる。これは Instagel で一番強く速く、ACS II, JAE RI-sol ではほとんど速くはなかった。ケミルミネッセンスの生じる場合には一昼夜放置し、ほい24時間後から測定をおこなうのは問題はない。

外部標準チャンネル比法をおこなうために測定最適条件を求めた。高圧電源一走下でウインド幅を50~1000に固定しgainを11回だけばかす測定しおゆるハロスポイントを取った。その試料の場合30%ゲインの位置がわかれた。そこでゲインを30%にして外部標準チャンネル比法で適用してケエンチン補正曲線を描いた。(図2)

従来生体試料等を可溶性剤で処理し、臭化シニクレーターを加えて測定する方法は¹²⁵Iや¹⁴C含有試料についていろいろおこなわれているが、その他の核種については定性的な検討である。本法は定量法として開発しようとする試みである。TMAHを用いてLSCで測定する方法はそのアルカリ性が強いよりケミルミネッセンスを起しやすいため、PdI₂, TMAHで溶解

せしめたPdI₂もカラーケエンチンゲを引起す原因となるため試料の調整はかたまりを減らすことが必要である。LSCは100%計数可能な測定器もあり条件を調整してLSCに於自然界の低レベル¹²⁵Iの測定法の開発を進めている。



MEASUREMENT OF RADIOACTIVE IODINE IN DIGESTED SAMPLES WITH TMAH BY LIQUID SCINTILLATION COUNTER

Dept. of Chem., Tokyo Metropol. University, Kimiko HORIUCHI, Research Laboratory Tama Chemical Comp Ltd., Toshitsura CHOH, Syunpei SHIMIZU, Isoko AKABANE, Yukio MURAKAMI

2B01

^{119}Sn メスバウアー効果によるマグネシウムフェライト中のカチオン分布

(広島大理) ○安藤 学、酒井 宏、山田康治、市城純雄

【緒言】

マグネシウムフェライト MgFe_2O_4 は室温において、 Mg^{2+} と半分の Fe^{3+} が八面体位置(Bサイトを)、残り半分の Fe^{3+} が四面体位置(Aサイトを)占める逆スピネル構造をとる。そのカチオン分布には温度依存性があることが知られている。すなわち、磁気的な転移点(650 K付近)以上では、温度の上昇に伴ってAサイトにも Mg^{2+} が占有すると考えられている。¹⁾

本研究は、 MgFe_2O_4 中にスズ(Bサイト占有性)をプローブとして導入することにより、スズの周囲の磁性イオン(Fe^{3+})および非磁性イオン(Mg^{2+})の影響を、 ^{119}Sn メスバウアー分光法で調べようとするものである。導入されたスズは非磁性イオンであるが、超交換相互作用により内部磁場を感じ、磁気分裂を起こす。従って Mg^{2+} のAサイトおよびBサイトの占有性が ^{119}Sn の内部磁場にどのように影響するかは大変興味深い。

【実験】

MgFe_2O_4 においてFeの一部をSnで置換し、電荷補償を考慮した組成 $\text{Mg}_{1.05}\text{Fe}_{1.9}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_4$ となるように、出発原料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MgO および SnO_2 を精秤しメノウ乳鉢でよく混合した。混合粉末を電気炉中にて 1100°C 、24時間仮焼成することによりスズを5%ドーブしたマグネシウムフェライトを得た。急冷試料は仮焼成粉末を 1300°C 、3時間焼結させた後ただちに水中へ落下させることにより調製した。アニール試料は焼結後、更に熱処理を行うことにより調製した。 ^{119}Sn メスバウアースペクトルは $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ を線源として室温で測定した。また粉末X線回折はNiフィルター付 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、スキャン速度 $1\sim 2^\circ/\text{min}$ で測定した。

【結果および考察】

粉末X線回折のパターンから 800°C 以上でアニールした試料以外はすべてスピネル単相になっている。このことからスズは固相反応によりスピネル構造の格子位置(Bサイト)にとりこまれたと考えられる。調製方法の違いによる格子定数の変化はなかった。急冷試料および $350^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ の各温度でアニールした試料の ^{119}Sn メスバウアースペクトルの一部を図1に示す。スペクトル(e)は、 1300°C から急冷した試料の室温におけるメスバウアースペクトルである。その急冷試料を種々の温度で24時間アニール後徐冷調製した試料の室温におけるスペクトルを(a)~(d)に示す。アニール温度は(a) 800°C 、(b) 700°C 、(c) 550°C 、(d) 350°C である。 800°C 以上でアニールするとスペクトル(a)でみられるように中心に SnO_2 による鋭いピークが現れる。これは格子位置にあったスズが再び SnO_2 として析出したためであると考えられる。X線回折パターンにもはっきりとしたピークが現れている。スペクトル(b)にもその一部が確認できることから、 700°C 付近から SnO_2 の析出は始まると考えられる。スペクトル(b)および(c)はスペクトル(a)よりブロードであり内部磁場は高磁場側に分布してい

あんどまなぶ、さかいひろし、やまだこうじ、いちばすみお

る。スズ(Bサイト)が感じる内部磁場は、酸素イオンを介したAサイトにある磁性イオンの影響を最も強く感じる事が知られている。²⁾従って500°C~700°CでアニールすることによりAサイトにあったMg²⁺がBサイトに移動する。すなわち、Fe³⁺がBサイトからAサイトに移動することにより¹¹⁹Snの内部磁場が増大したものと予想される。一方400°C以下でアニールした試料のスペクトル(d)はスペクトル(e)よりも鋭く、低磁場側に分布している。この現象を説明することは容易ではない。現在これらの試料の⁵⁷Feメスbauerスペクトルを測定する予定で、得られるFe³⁺の情報より明らかになるものと考えられる。

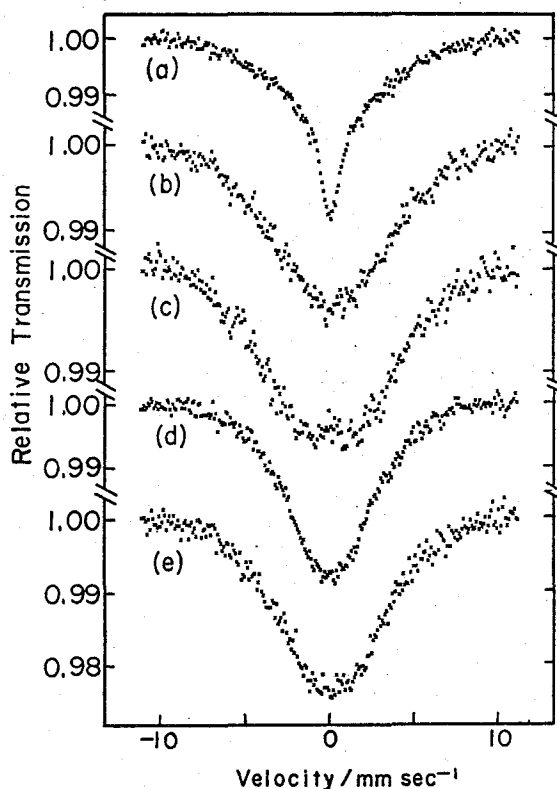


図1 Mg_{1.05}Fe_{1.9}Sn_{0.05}O₄の¹¹⁹Snメスbauerスペクトル

【参考文献】

- 1) E.De Grave, C.Dauwe, A.Govaert, and J.De Sitter, Phys. Stat. Sol. (b), 73, 527 (1976).
- 2) E.De Grave, A.Govaert, D.Chambaere, and G.Robbrecht, Physica, 96B, 103 (1979).

CATION DISTRIBUTION IN MAGNESIUM FERRITE STUDIED BY THE ¹¹⁹Sn
MÖSSBAUER EFFECT

Faculty of Science, Hiroshima University, Manabu ANDO, Hiroshi
SAKAI, Koji YAMADA, Sumio ICHIBA

(広島大・理) ○鳥菅修治 山田康治 市城純雄

1. 緒言 酸化鉄に異種カチオンを導入することによりその磁氣的、電氣的性質が変化することが知られており、その構造や物性についての研究が以前から行われている。Fe₃O₄とγ-Fe₂O₃は共に逆スピネル構造のフェリ磁性酸化物で、Fe₃O₄は酸化されてトポタキシャルにγ-Fe₂O₃へと変化するが、この変化では酸素の副格子は保たれたままであり、Bサイトの鉄イオンの一部が結晶粒子表面へ拡散すると考えられている。またより高温ではγ-Fe₂O₃はコランダム構造の反強磁性酸化物のα-Fe₂O₃へと転移する。これらのマトリックスの変化において不純物としてのスズの与える影響及びスズの環境の変化に興味を持たれ、前回Fe₃O₄へのスズの導入量の違いが酸化反応に影響を与えることを報告した¹⁾。さらに本研究でもFe₃O₄に湿式法によりスズを導入し¹¹⁹Snメスbauerスペクトルに加え粉末X線回折及び質量変化の測定を行い検討した。

2. 実験 Fe₃O₄へのスズの導入は前回同様鳥井らの報告²⁾による湿式法で行い、0、5、10、20 mol%の4種類のスズの濃度のFe₃O₄を調製した。試料はFe₃O₄を秤量ビン中にとり、空气中で種々の温度と時間で加熱した後、急冷して得た。なお加熱の前後の質量変化を計った。¹¹⁹SnメスbauerスペクトルはCa^{119m}SnO₃線源を用いて室温で測定を行った。また粉末X線回折は試料に内部標準としてSiを加え、Cu Kα線を用いて測定を行った。

3. 結果と考察 スズを導入したFe₃O₄は、粉末X線回折の測定結果よりスピネル相のみであり、またメスbauerスペクトルの測定結果からよりも従来のセラミック法により調製した試料と本質的には変わらないことを確認した。

図1にスズを5 mol%導入し100℃で、加熱時間を変化させた試料の¹¹⁹Snメスbauerスペクトル、またそれらよりヘッセらの手法²⁾を用いて解析した超微細磁場の分布及び(440)面の粉末X線回折の結果を示す。まず粉末X線回折の結果をみると、加熱時間の経過に従い連続的に格子定数が小さくなりFe₃O₄とγ-Fe₂O₃の固溶体を形成していることを示している。一方、¹¹⁹Snメスbauerスペクトルをみると、加熱時間の経過に従い低磁場側のγ-Fe₂O₃の成分が増加して行き、Fe₃O₄とγ-Fe₂O₃が混在しスペクトルはブロードになる。しかし超微細磁場の分布では明らかにFe₃O₄とγ-Fe₂O₃に相当する2つのピークがあり、分布が高磁場成分から低磁場成分へと粉末X線回折の結果と異なり不連続的に移行していく様子がみられ両成分が混在していることを示している。また20時間加熱後ではすでにFe₃O₄の成分が存在していない。この2つの結果の相違は、粉末X線回折が結晶粒子全体をみているのに対し、¹¹⁹Snメスbauerスペクトルではスズの周りの微視的な環境、すなわち酸素を介した最近接の磁性イオンに大きく影響を受けるスズの超微細磁場をみていることに起因していると思われる。

とばししゅうじ、やまだこうじ、いちばすみお

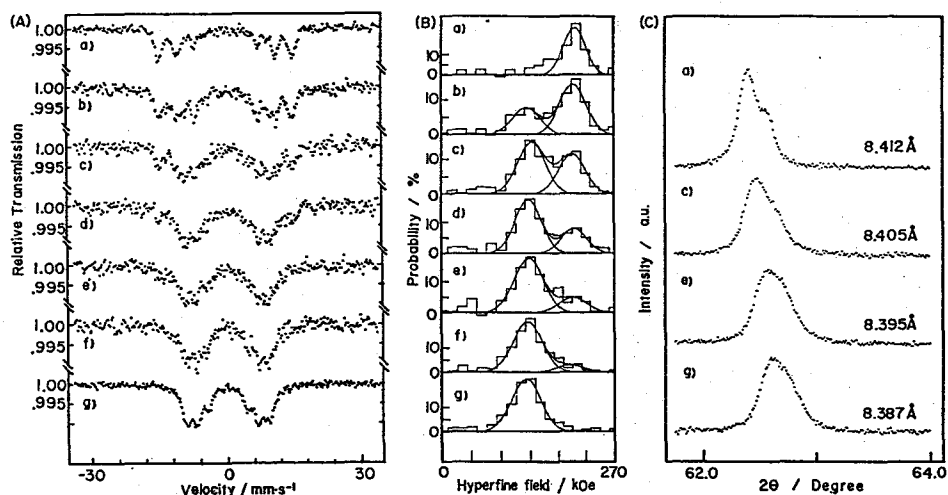


図1. $Fe_{2.95}Sn_{0.05}O_4$ 系の室温での ^{119}Sn メスbauerスペクトル(A)とその超微細磁場の分布(B)及び粉末X線回折パターン(C)
加熱温度 $100^\circ C$ 加熱時間 a)0h, b)0.5h, c)1h, d)3h, e)5h, f)10h, g)20h

図2にスズの濃度の変化による加熱温度 $100^\circ C$ での質量変化を加熱時間に対しプロットした。加熱時間の経過に従い質量が徐々に増加して行くが、同じ加熱時間であってもスズの濃度が増すと、質量の増加量が少なくなる傾向がみられた。またこのことは前回に報告したメスbauerスペクトルの解析結果においても同様の結果が得られている¹⁾。しかしながらスズを5 mol%導入した試料(図1. B)では $100^\circ C$ 20時間の加熱により、 ^{119}Sn メスbauerスペクトル的には Fe_3O_4 成分は存在していないにもかかわらず、図2. 2)においてはまだ質量増加の余地があり、完全に反応していないことを示している。この矛盾はスズの周りではすでに $\gamma-Fe_2O_3$ 的になっているにもかかわらず、まだ結晶粒子中には未酸化の部分、つまり Fe_3O_4 的な成分が存在していると思われる、さらに詳細な検討を加え報告する。

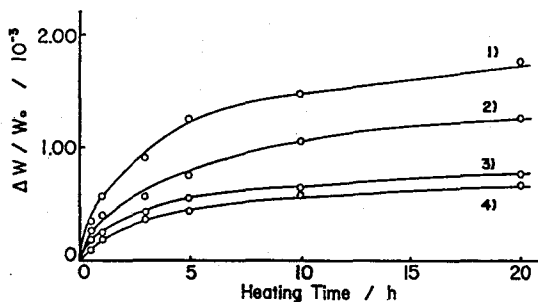


図2. 加熱時間と質量変化の関係
 Fe_3O_4 中のスズ濃度 1)0 2)5 3)10 4)20 mol%

- (参考文献) 1) 鳥背ら, 第32回放射化学討論会 2A06 (1988)
2) H.Torii, et al., Nippon Kagaku Kaishi 1980 24
3) J.Hesse, A.Rubartsch, J. Phys. E 7, 526 (1974)

^{119}Sn MOSSBAUER EFFECT IN THE OXIDATION PROCESS OF $Fe_{3-x}Sn_xO_4$ (2)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University
Shyuzi TOBASHI, Koji YAMADA and Sumio ICHIBA

2B03 トリヨードスズ(II)酸塩の電気伝導度と ^{119}Sn メスバウアー効果

(広島大理) ○松井 貴、山田康治、奥田 勉、市城純雄

【緒言】 トリハロゲノスズ(II)酸アニオン SnX_3^- はスズとヨウ素が3中心4電子結合をしている化合物であり、カチオンの変化によって、あるいは温度変化による相転移を伴い、その構造を変化させる。その結果、孤立した三角錐型の SnX_3^- から、ペロブスカイト型化合物のようにすべてのハロゲンが架橋し正八面体の SnX_6 のユニットを含むものまで種々の構造をとることが知られている。当研究室では種々のトリハロゲノスズ(II)酸塩を合成し、それらについて ^{119}Sn メスバウアースペクトル、ハロゲンのNQR、粉末X線回折等によりこの変化を研究してきた。その中で、黒色ペロブスカイト型構造を持つ化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 CsSnI_3 (高温安定相)は他のトリヨードスズ(II)酸塩と比べ、 ^{119}Sn メスバウアースペクトルの異性体シフトが予想外に小さく、また、異常に大きな電気伝導性を持つことがわかった。そこで本研究では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ と、同型の結晶である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ との一連の固溶体を合成し、これらについて ^{119}Sn メスバウアースペクトル及び電気伝導度の測定を行い、両者の間の関係について検討した。

【実験】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($X: 0\sim 1$)はよく精製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 SnI_2 及び PbI_2 をXに応じ、窒素雰囲気中乳鉢で良く混合した後、 200°C の電気炉で二週間加熱し合成した。試料の同定は粉末X線回折により行った。尚、格子定数は内部標準にSiを用い、立方晶の(400)面のピークで決定した。 ^{119}Sn メスバウアースペクトルは線源に $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ を用いて115Kにおいて測定した。また、電気伝導度については粉末サンプルをペレットにしたものを用い直流四端子法で77K~420Kの範囲で測定を行った。

【結果と考察】 試料は粉末X線回折によりXの全範囲にわたり一様に固溶していることを確認した。図1にこのX線回折パターンから求めた各々の固溶体に対する格子定数を示した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は典型的な立方晶ペロブスカイトの粉末パターンを示した。一方、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は ^{127}I -NQRの測定結果から、325Kの相転移点以上で立方晶ペロブスカイト構造になるが、それ以下の温度においては正方晶へわずかに歪んでいることがわかっている。そのため、 $X=0.6$ 以下においては $a=b=c$ であり格子定数が直線的に増加しているが $X=0.6$ を越えると(400)面のピークが1:2の強度比で

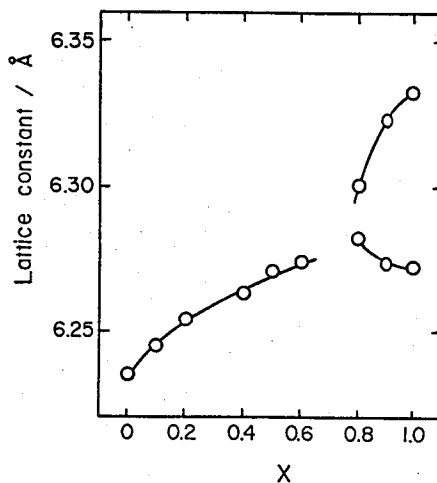


図1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ の格子定数

まっぴたかし、やまだこうじ、おくだつとむ、いちばすみお

分裂して $a = b \neq c$ となっている。また鉛の増加にともなって分裂の幅が大きくなっている。図2には直流四端子法を用いて測定した電気伝導度の温度変化を示した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は液体窒素温度において $60 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ という高い伝導度を示しており、これが温度の増加にともなって減少するという金属的な傾向を示している。一方、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は、温度の増加に伴って指数関数的に伝導度が増加しており半導体的である。一連の固溶体においては鉛の割合が大きくなるにつれて伝導度は小さくなり、温度依存性が大きくなっている。尚、室温付近で伝導度が急激な落込みを見せているがこれは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ における 325K での相転移の影響によるものであろう。図3には、 ^{119}Sn メスbauerスペクトルより求めた異性体シフトを X に対してプロットした。目下のところ $X = 0.6$ までの結果しか出ていないが、鉛の割合 (X) が増加するにつれて異性体シフトが直線的に増加している。この異性体シフトはスズの S 電子密度に密接に関係のあるパラメータであり、鉛の増加にともなって、スズサイトでの S 電子密度が増加していることがわかる。また、この直線を外挿していくと $X = 1$ においては異性体シフトが 4.00mm s^{-1} 以上になることが予想され、この値は伝導性をもたないトリヨードスズ(II)酸塩 (NH_4SnI_3 等) において測定された値と非常に近い。以上の結果から、この化合物における電気伝導性とスズの S 電子密度の間には、S.J.Clarkらが指摘しているように密接な関係があると考えられる。¹⁾

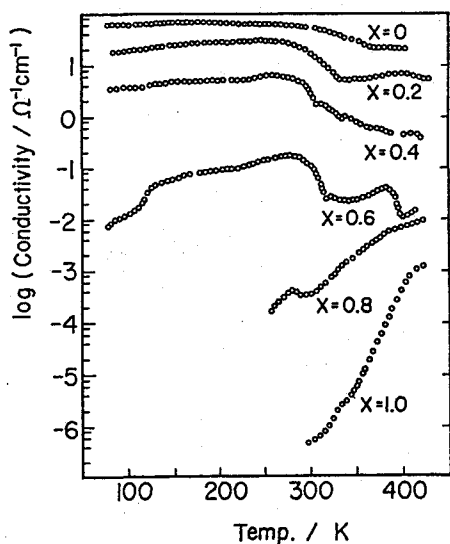


図2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ の電気伝導度の温度変化

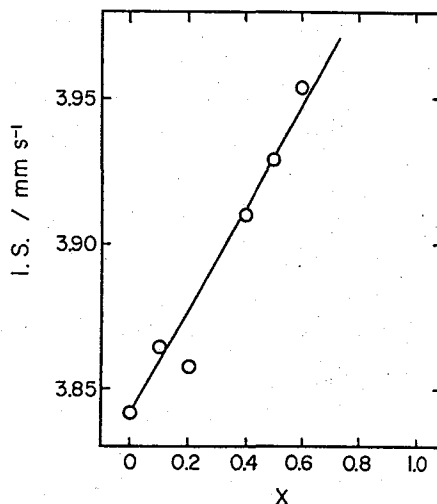


図3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ の異性体シフト

- 参考文献 1) S.J.Clark, C.D.Flint, J.D.Donaldson, J.Phys.Chem., 42, 133 (1981).
2) 山田、釣谷、奥田、市城 Chem.Lett., 1325, 1989.

CONDUCTIVITY AND ^{119}Sn MOSSBAUER EFFECT OF TRIIODOSTANNATE (II)

Faculty of Science, Hiroshima University

Takashi MATSUI, Koji YAMADA, Tsutomu OKUDA and Sumio ICHIBA

2B04 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnBr_6$ ($n=0, 2, 4$) のメスバウアー分光学的研究

(都立大理) 米山美景、○片田元己、佐野博敏

はじめに $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnX_6$ ($X=Cl, Br$) で表される一連の化合物は、 n の数により構造が変化し、相変化などの現象が観測される興味ある化合物群である。我々はこれまでに、 $X=Cl$ の場合について $n=0\sim 12$ の化合物を合成し、 ^{119}Sn のメスバウアースペクトルの測定、粉末 X 線回折および熱分析の測定を行い、 $n\geq 6$ の化合物は層状構造を有し、室温以上において層間距離が大きくなるような相転移が存在するを見いだした。また、これに関連してメスバウアースペクトルのスペクトル強度の温度依存性が、 n の数が大きくなるにつれて小さくなることがわかった¹⁾。さらに、 $n=2$ の化合物については 125 K の相転移近傍においてメスバウアースペクトルの面積強度が急激に減少することを見いだした²⁾。本研究では、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnBr_6$ ($n=0\sim 4$) の化合物について、示差走査熱量 (DSC) および ^{119}Sn -メスバウアースペクトル ($n=0, 2, 4$) の測定を行い、興味ある結果が得られたので報告する。

実験 測定に用いた試料の合成は $n-C_nH_{2n+1}NH_3Br$ と $SnBr_4$ を 2:1 のモル比に混合し、HBr 酸性のエタノール溶液から結晶として得た。化合物の同定は C、H、N の元素分析によって行った。DSC の測定は 100~400 K の温度領域で行い、メスバウアー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温度領域で行った。 $n=2, 4$ の試料については室温での測定が困難であった。

結果と考察 DSC の結果を図 1 に示す。いずれの化合物についても室温までに吸熱ピークが観測された。 $(NH_4)_2SnBr_6$ の 145 K における相転移については、これまでに比熱³⁾、NQR⁴⁾、NMR⁵⁾、ラマンスペクトル⁶⁾ などの測定からアンモニウムイオ

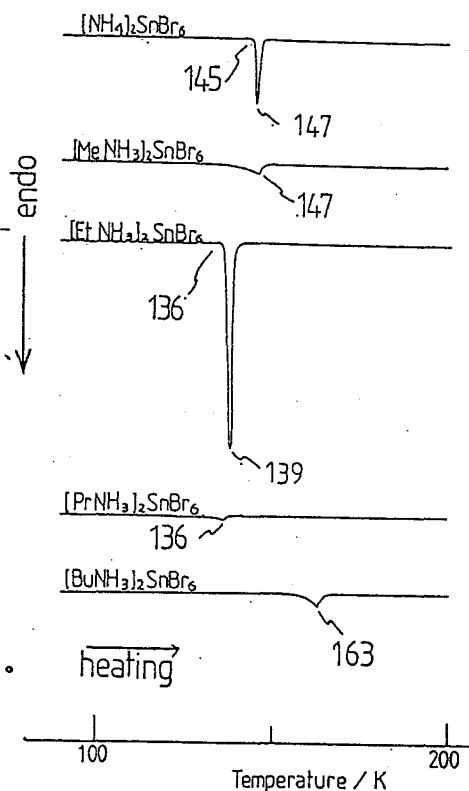


図 1 DSC 曲線

よねやまみかげ、かただもとみ、さのひろとし

ンの回転によるものと考えられている。(CH₃NH₃)₂SnBr₆についてもNQRの測定からメチルアンモニウムイオンの回転によるものと報告されている⁷⁾。

n = 2 ~ 3 の化合物についてはこれまで合成の報告はなく、n = 2 の場合にかなり大きな吸熱ピークが観測された。メスバウアースペクトルの温度依存性を図2に示す。(NH₄)₂SnBr₆の場合、145 Kの相転移に対して変化がなく測定温度範囲でほぼ直線であ

った。これはNQRやラマンスペクトルから示されたアンモニウムイオンの回転、それに伴って起こるSnBr₆²⁻イオンの再配向運動は、スズ原子の格子振動にほとんど影響を及ぼしていないこと意味している。一方、(C₂H₅NH₃)₂SnBr₆では、DSCにおいて観測された転移温度(136 K)近傍で急激に変化している。この転移は(C₂H₅NH₃)₂Sn-

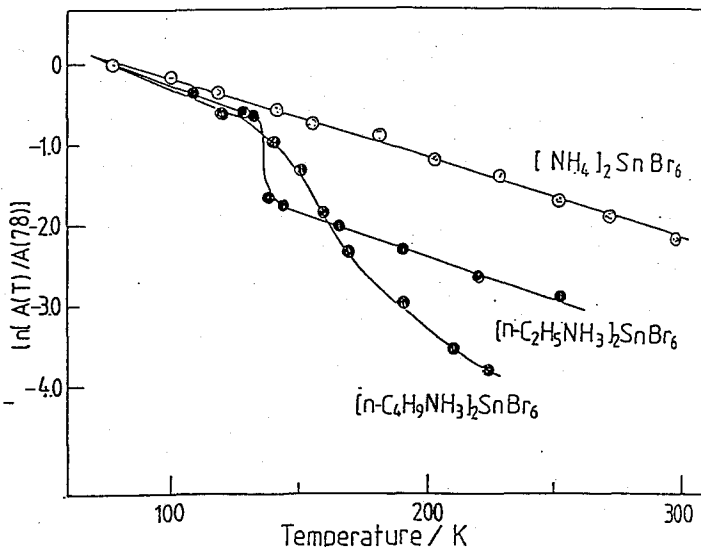


図2 メスバウアースペクトルの温度依存性

Cl₆のIRおよびX線構造解析の結果から、エチルアンモニウム基の秩序-無秩序転移であると考えられるが、SnBr₆²⁻イオンの格子振動に大きな影響を及ぼしていることがわかった。(C₄H₉NH₃)₂SnBr₆の面積強度の温度依存性は直線から大きく外れ、吸熱ピークが観測された163 Kあたりに変極点をもつような曲線を描いており、(C₂H₅NH₃)₂SnBr₆の場合とは異なり、かなり広い範囲で格子振動の状態が変化していると考えられる。

文献 1) 片田ほか 第30回放射化学討論会講演要旨集 3A03 (1986). 2) 片田ほか 第32回放射化学討論会講演要旨集 2A11 (1988). 3) R. G. S. Morfee et al., J. Phys. Chem. Solids 13, 132 (1960). 4) A. Sasane et al., J. Magn. Resonance 3, 76 (1970). 5) J.M. Strange and M. Terenzi J. Phys. Chem. Solids 33, 923 (1972). 6) Negita et al., Solid State Commun. 34, 949 (1980). 7) Y. Kume et al., J. Magn. Resonance 33, 331 (1979).

MOESSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF (C_nH_{2n+1}NH₃)₂SnBr₆ (n=0,2,4)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
Mikage YONEYAMA, Motomi KATADA, and Hirotoishi SANŌ

2B05

メスbauer分光法による酸素欠損ペロブスカイト $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-y}$ の研究

(東工大総合理工, Univ. of Leeds) O松尾基元, T.C. Gibb

【序】 一般式 ABO_3 (A = アルカリ土類・希土類, B = 遷移金属) で表わされる混合金属酸化物は、天然の鉱物ペロブスカイト ($CaTiO_3$) と類似の構造をとるため、ペロブスカイト化合物と呼ばれる。この構造は、遷移金属イオンを高い酸化状態で安定化することができ、又、陰イオン格子中に酸素欠損による空孔を巧く含むことができるため、大変興味深い。メスbauer分光法は、共鳴核周囲の第一配位圏にある原子配置及び共鳴原子の酸化数に極めて鋭敏であるため、メスbauer原子を含む物質の構造と結合の強力な研究手段となる。本研究では、 A サイトに Ba と La 、 B サイトに Fe を含むペロブスカイト化合物のメスbauerスペクトルを測定し、その構造と磁性についての知見を得たので、結果を報告する。

【実験】 a. 試料 すべての試料は固相反応法によって調製した。即ち、高純度の Fe_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 La_2O_3 粉末試薬を正確に秤量、十分よく混合した上で圧縮し、空气中で $1300^\circ C$ 、4~7日間加熱し、仮焼成した。この間に2回以上粉碎、混合をくり返した。次に、空气中で数日間アニールし、徐冷 ($25^\circ C/hr$)、液体窒素中での急冷等の熱処理を行なった。

b. 測定 調製された試料は、まず粉末X線回折パターンを測定し、一次評価を行なった。メスbauerスペクトルは、 $^{57}Co/Rh$ 線源を用いて、4.2~723 K の温度範囲で測定した。スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングを大型計算機によって行なった。

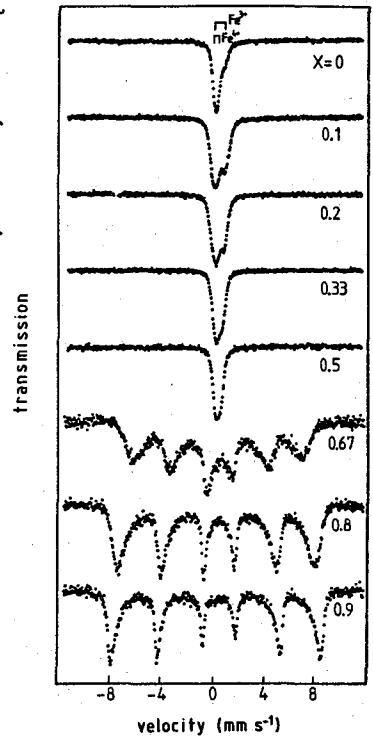


表 1. 各試料の酸素欠損値 y と X線格子定数 a

Slow-cooled			Quenched	
x	y	a (Å)	y	a (Å)
0	0.213	6H-hexagonal	0.487	Monoclinic
0.10	0.329	3.997	0.438	4.038
0.20	0.213	3.966	0.386	4.011
0.33	0.113	3.939	0.290	3.979
0.50	0.030	3.929	0.216	3.951
0.67	0.026	3.922	0.106	3.930
0.80	0.00	(3.92)	0.045	(3.92)
0.90	—	Orthorhombic	0.00	Orthorhombic

図 1. 徐冷した試料のメスbauerスペクトル

まつお もとゆき、てれんす しー ぎっぶ

【結果及び考察】 種々の Ba : La 比を持つ試料の、徐冷及び急冷処理後の酸素欠損値 δ と、X線格子定数 a を表 1 に示す。両端の試料 ($\alpha = 0, 0.9$) を除き、すべての試料は、単純な等軸晶系のペロブスカイト構造を示し、La 含有量が増加するにつれ、酸素欠損が減少し、格子定数も減少した。このことは、広い組成範囲にわたって、酸素欠損による空孔が陰イオン格子中に無秩序に存在することを示唆する。図 1 に、徐冷した試料の室温における Mössbauer アースペクトルを示す。 $\alpha \leq 0.5$ では、単磁性 3 価及び 4 価のダブルレットが見られ、これらの試料が、室温では混合原子価状態であることがわかった。 $\alpha = 0$ の試料 ($\text{BaFeO}_{2.787}$) を低温で測定すると (図 2)、約 140 K で磁気緩和による線中の広がりが見え始め、4.2 K では、内部磁場 49.0 及び 24.8 T の 2 組の磁気分裂 Sextet が観測された。異性体シフト、内部磁場の値より、これらの成分はそれぞれ、 Fe^{3+} 、 Fe^{5+} と推定された。この Fe^{5+} は、 Fe^{4+} の電荷が次のように局在化することによって生じたものと考えられる ($2\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$)。 $\alpha = 0.1 \sim 0.5$ の試料でも、磁気分裂開始温度は異なるが、4.2 K ではいずれも Fe^{3+} と Fe^{5+} への電荷の局在化が観測された。 $\alpha \geq 0.67$ の試料では、室温ですでに磁気分裂が見られたが (図 1)、スペクトルの形状から、 α の増加に伴い、磁気分裂開始温度が上昇することが推定された。

図 3 に、急冷した試料の室温における Mössbauer アースペクトルを示す。 $\alpha = 0$ では、四面体配位 (Tet) と八面体配位 (Oct) の Fe^{3+} が、ほぼ 1 : 1 の割合で見られ、空孔が規則配列した brownmillerite 構造 ($\text{ABO}_{2.5}$) によく一致した。 $\alpha > 0$ では、 α の増加に伴い、四面体配位の Fe^{3+} が減少するが、この度合は、酸素欠損の減少から予想される値よりも大きい。これは、結晶構造の変化に伴い、空孔が不規則配列になり、 Fe^{3+} の配位数が、6, 5, 4 配位の可能性が出てきたためと考えられる。 $\alpha = 0.33$ の試料での、3 成分フィッティングによるピーク面積比は、6, 5, 4 配位の確率計算値とよく一致した。

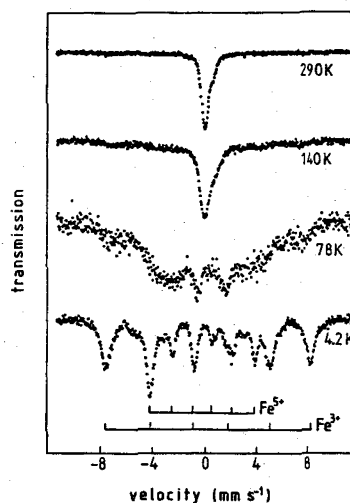


図 2. $\text{BaFeO}_{2.787}$ ($\alpha=0$) の Mössbauer アースペクトル

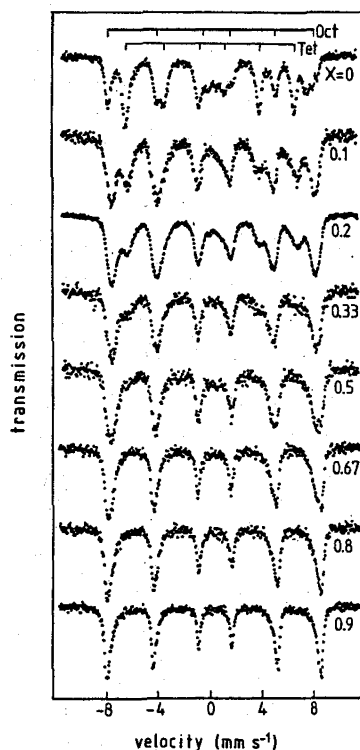


図 3. 急冷した試料の Mössbauer アースペクトル

A STUDY OF THE OXYGEN-DEFICIENT PEROVSKITE
 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$ BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology, Motoyuki MATSUO
 School of Chemistry, The University of Leeds, Terence C. GIBB

(阪大理、広大理) ○宮永清一、檜原昭男、安田 源、中村 晃、酒井 宏

はじめに：我々は、有機化合物と金属（無機化合物）の中間領域に位置する化合物群である“有機金属化合物”の新たな応用、素材としての用途開発の一端として、1) 有機金属化合物の導電材料としての利用、2) 有機金属錯体を出発原料とする新しい金属-炭素複合材料の合成といった2つの主題に関し研究を行なってきたが、その過程において ^{57}Fe -メスバウアー分光法は非常に有用な分析手段となった。その概要をここに報告する。

1) 有機金属化合物の導電材料としての利用

有機金属錯体は、金属元素を含むとはいえ、通常自由電子を持たない分子性結晶の絶縁体である。しかしながら我々はいくつかの錯体がハロゲンドーピングを施すことにより半導体となることを見出した。中でも $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3\text{-ジエン})$ 系の錯体は、数%のドーピングで 10^{-5} - 10^{-6} S/cm の導電性を示すようになる。フェロセン ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) のヨウ素ドーピングでは2価のFeが3価に酸化されてフェロセニウムイオン ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$) を形成するとともに、ポリヨウ素イオン (I_n^{\ominus} ; $n = 3, 5, 7, \dots$) が生じ、これが半導性をもたらすと提唱されているが、 $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3\text{-ジエン})$ 型錯体から $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3\text{-ジエン})]^{\oplus}$ のようなカチオン種が生成するとは考えにくく、またドーピング後の錯体のラマンスペクトル上にポリヨウ素由来のピークが全く認められない ($80 - 180 \text{ cm}^{-1}$) ことから、本系には全く別の導電機構が存在すると考えられる。

Fig. 1 に $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,4\text{-ジフェニル-1,3-ブタジエン})$ のドーピング前 (a) およびドーピング後 (b: $\text{I}_2/\text{Fe}=0.24 \text{ mol/mol}$; c: $\text{I}_2/\text{Fe}=0.51 \text{ mol/mol}$) のメスバウアー分光法を示す。鉄核種 A のメスバウアーパラメーター ($QS=1.621$, $IS=0.067 \text{ mm/sec}$) は典型的な 0 価の $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3\text{-ジエン})$ 錯体のものであり、また鉄核種 C は、 $\text{FeI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と容易に同定される (試料のマウント時に FeI_2 が吸湿して生じたと考えられる)。一方、核種 B ($QS=0.455$, $IS=0.196 \text{ mm/sec}$) については、 $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ ($QS=0.305$, $IS=0.063 \text{ mm/sec}$) に類似した 2 価の 6 配位錯体、 FeI_2-

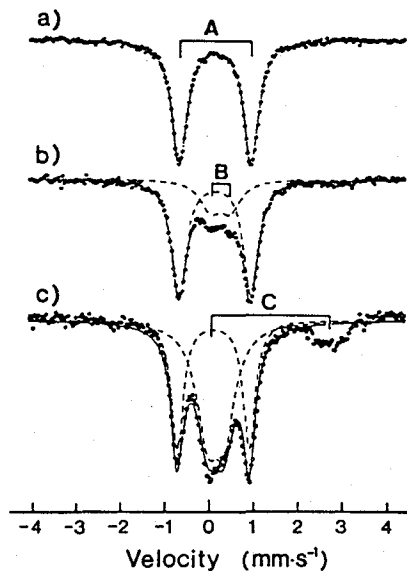
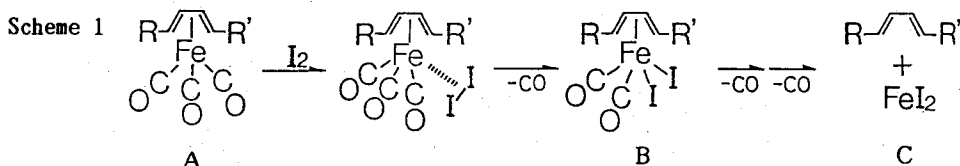


Fig. 1. ^{57}Fe -Mössbauer spectra of $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,4\text{-diphenyl-1,3-butadiene})$: (a) undoped, (b) $\text{I}_2/\text{Fe} = 0.24$, and (c) $\text{I}_2/\text{Fe} = 0.51$.

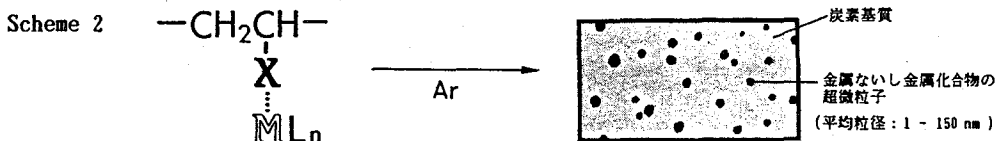
みやながせいいち、ひわらあきお、やすだはじめ、なかむらあきら、さかいひろし

(CO)₂(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)であろうと考えられ、赤外吸収スペクトルもこれを支持した。

以上より、Fe(CO)₃(1,3-ジエン)型の錯体ではヨウ素ドーピングによりScheme 1のように酸化反応が進行し、B種やC種単独では絶縁体であることを考えあわせると、これらが電荷移動錯体系を形成し導電性が発現しているものと思われる。

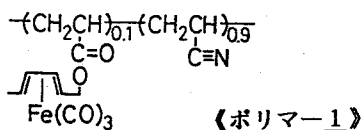


2) 有機金属錯体を出発原料とする新しい金属-炭素複合材料の合成



種々の高分子金属錯体を不活性気流下高温で焼成することにより、超微粒子金属が均一に分散した新炭素材が得られた (Scheme 2)。メスbauer分光法の適用は鉄化合物-炭素複合材のみに限られるが、合金超微粒子や複数の化合物粒子が混在するときの定量、粒径が数nm以下の微細な粒子を含む系の分析には有用な手段となる。

ポリマー 1 をアルゴン気流中で焼成する場合、900°CではFe₃C (セメントイト) の超微粒子を



含む炭素材が得られ、950から1200°Cにかけて次第にα-Feの割合が増大するが、1400°C焼成体では放冷後もγ-Feが一部残存 (約10%) している。

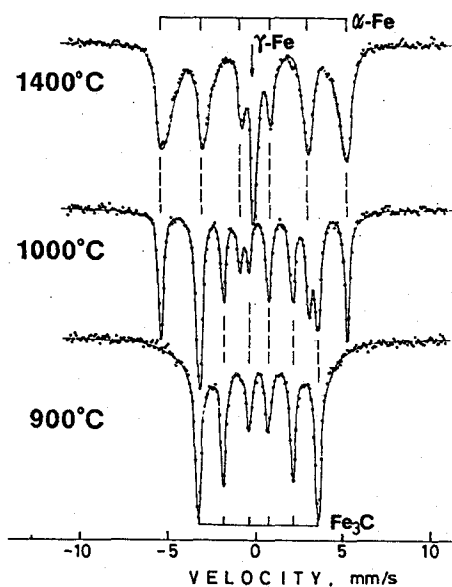


Fig. 2. Mössbauer spectra of the pyrolytic products of polymer 1.

Mössbauer Spectroscopy in Applied Organometallic Chemistry

Faculty of Science, Osaka University, Seiichi MIYANAGA, Akio HIWARA, Hajime YASUDA, Akira NAKAMURA, Faculty of Science, Hiroshima University, Hiroshi SAKAI

(九大理) 前田米蔵 ○宮本誠 大塩寛紀 高島良正

【目的】 スピントロニクス挙動を示す鉄(III)錯体は現在までに数十種に及ぶものが報告されており、そのスピン状態転移挙動の性質(磁氣的挙動の温度依存性、スピン状態交換速度など)は多様である。固体状態においてはスピン状態転移は協同現象的に狭い温度範囲で起こるものと広い温度範囲で起こるものに分けられるが、その違いは主として分子間相互作用への依存度が異なるためと考えられる。スピン状態転移が協同現象に大きく影響を受けることから、これまでの単核錯体に対する研究から多核錯体に対する研究も必要となってきた。そこで今回我々は、無定形の固体である錯体高分子をつくり、高分子化により錯体を囲む配位子連鎖、それらが構成するドメインの特性、及びそれらがスピン状態転移挙動にどう影響するかを調べることを目的として実験を行った。

【実験】 ここで選んだ多座配位子はアセチルアセトンとエチレンジアミン、サリチルアルデヒドとジプロピレントリアミンのシッフ塩基(それぞれ acen, salten とする)である。目的の錯体は上記の多座配位子をもつ錯体(Fe(acen)Cl, Fe(salten)Cl)に大過剰の配位高分子、及び NaBPh₄ を加えて得た。軸配位子としての配位高分子には ①Poly(4-vinylpyridine)(PVP) ②Poly(1-vinylimidazole)(PVI) ③Poly(octyl methacrylate-co-4-vinylpyridine)(POMP) ④Poly(octyl methacrylate-co-1-vinylimidazole)(POMI)の4種を用いて実験を行い、計8種の錯体高分子を得た。図1にPoly(4-vinylpyridine)(PVP)を軸配位子としたときの陽イオン種の構造を示す。

【結果と考察】 [Fe(salten)(PVP=4)]BPh₄ (PVP=4 は Poly(4-vinylpyridine)をモノマーに換算したときの鉄原子1個に対するモノマーの数である)の電子顕微鏡による観察では、その暗視野像に30~50 Å位の大きさで輝く斑点が観測され、その領域の制限視野回折像で回折パターンが得られた。このことから局所構造の均一な組織がありその部分が微小結晶になっている可能性が推定される。

スピン状態転移挙動を示す錯体高分子の磁気モーメントの温度変化におけるスピン状態転移の温度範囲は、一般の錯体では見られないぐらい広い温度範囲にわたっており、温度の下降につれて磁気モーメントはゆっくりと下降している。それに伴い錯体の色も赤紫から緑へと変化した。スピン平衡がこのように広い温度範囲で起こるのは錯体高分子の特徴として挙げられることで、一個一個の鉄原子の立体化学的環境が錯体を囲む配位子連鎖などのために異なるからであると考えられる。

いずれの錯体高分子のメスバウアースペクトルも吸収線

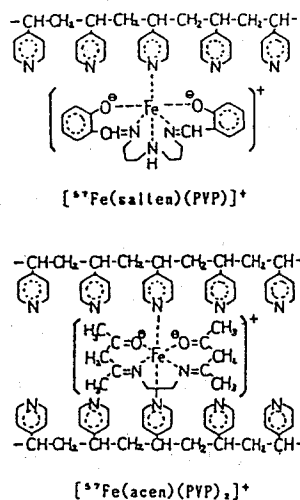


Fig. 1 General structure of [Fe(salten)(PVP)]⁺, [Fe(acen)(PVP)₂]⁺

まえだよねぞう、みやもとまこと、おおしおひろき、たかしまよしまさ

はブロードであるが、温度下降に伴い四極分裂値の大きい低スピン種のピークが強くなっている。一例として $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{PVP}=4)]\text{BPh}_4$ のメスバウアースペクトルの温度変化を図2に示す。スペクトルがブロードになっているのは、鉄サイトの立体構造が一つ一つ異なることを反映していると考えられる。しかし、223Kのスペクトルでは78Kのスペクトルに比べて低スピン種のスペクトルが非常にブロードになっており、四極分裂の減少もみられることからスピン状態転移速度がメスバウアーの観測時間 10^{-7} 秒と同じくらいであるためとも考えられる。図3は $[\text{Fe}(\text{acen})(\text{PVP}=3)_2]\text{BPh}_4$ のメスバウアースペクトルである。スピン状態転移は観察されるが、78Kのスペクトルをみても高スピン種のピークと低スピン種のピークが独立して現れていることより、一つのスピン状態の寿命はメスバウアースペクトルの観測時間より長いと考えられる。図4に示す $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{POMI})]\text{BPh}_4$ のメスバウアースペクトルは図2のスペクトルと同様の変化を示していることから、スピン状態の寿命は 10^{-7} 秒と同じかそれよりは短いと考えられる。

PVPを用いた錯体高分子(PVP系)とPOMPを用いた錯体高分子(POMP系)では構造的にはピリジン基の間にオクチルメタクリレートが存在するかないかの違いであるが、POMP系のは磁気モーメントの値が全般的に低く、かつ磁気転移の変化は緩やかになった。又、PVI系とPOMI系ではPVI系はスピン状態転移挙動を示さないのに対し、POMI系はどちらの錯体高分子もスピン転移挙動を示すという違いがみられた。

錯体を高分子化した場合のスピン状態転移挙動は単核錯体のものと比べて転移温度を広げる結果が得られた。このことは高分子化により分子間の相互作用が弱まり、協同現象的效果がうすれたためと推定される。

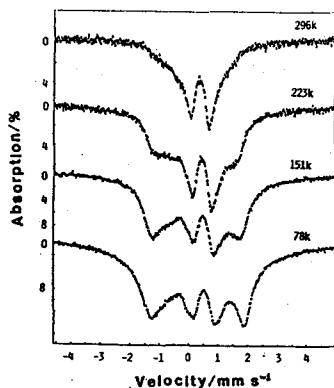


Fig. 2 Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{PVP}=4)]\text{BPh}_4$ at various temperatures

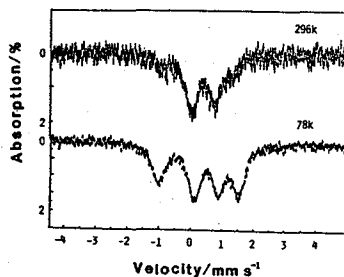


Fig. 3 Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{acen})(\text{PVP}=3)_2]\text{BPh}_4$ at 78K, 296K

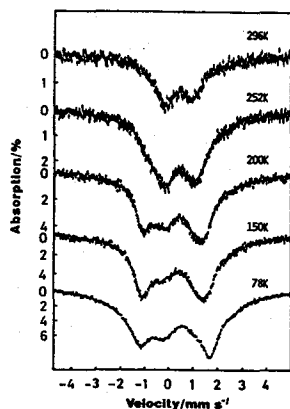


Fig. 4. Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{POMI})]\text{BPh}_4$ at various temperatures

SPIN CROSSOVER BEHAVIOR OF POLYMER-IRON(III) COMPLEXES

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyusyu University
Yonezo MAEDA, Makoto MIYAMOTO, Hiroki OSIO, Takashima YOSHIMASA

2B08

"Ship-in-Bottle" 法を用いたゼオライト細孔中のフタロシアニン鉄(II)の反応と存在状態

(東大理・東水大水産*) ○田中美徳・酒井陽一・葉袋佳孝・渡部徳子*・
富永 健

【序】ゼオライトに捕捉されたフタロシアニン鉄(II)(FePc)は、ヨードソベンゼンによるアルカンの酸化、シクロアルカンやアルキルベンゼンなどの酸化反応に触媒として有効であることが知られている。FePcをゼオライトに担持すると、FePcはより分散された状態となり、高い触媒活性をもつとみられる。ゼオライトに担持された酸化物の触媒などについては数多くの研究があるが、本研究でとりあげたFePc分子の様に安定な有機金属化合物についてはさらに研究が必要とされている。そこで、ゼオライト細孔中に捕捉されたFePc分子の反応性や化学的状态についてメスbauer-分光法などにより検討を加えた。

【実験方法】13Aの細孔をもつNaYゼオライト(UCC:SK-40)を担体として用いた。ノナカルボニル鉄と水より反応させた鉄カルボニル法と、イオン交換法とによりゼオライトに鉄を担持した(図1)。得られたFePc/ゼオライトまたはFePc(py)₂/ゼオライト(FePc(py)₂:FePcのピリジン付加物)は、⁵⁷Feメスbauer-分光法、ICP発光分光法、ESR、IRで同定した。さらにFePc(py)₂/ゼオライトに対しピリジン分子の脱離および付加反応を追跡した。

【結果および考察】NaYゼオライトは、一辺25Åの単位格子中に13Aの大きさを持つスーパーケージ(SC)を8つ持ち、ゼオライト細孔中にFePcが、3分子以上入るのは難しく、ゼオライト細孔中にあるFePc分子は十分分散された状態をとるとみられる。FePcおよびFePc(py)₂/ゼオライトの代表的なメスbauer-スペクトルを図2に示す。

イオン交換法では、ほぼ均一に鉄が担持されるが、鉄カルボニル法においては鉄がよりゼオ

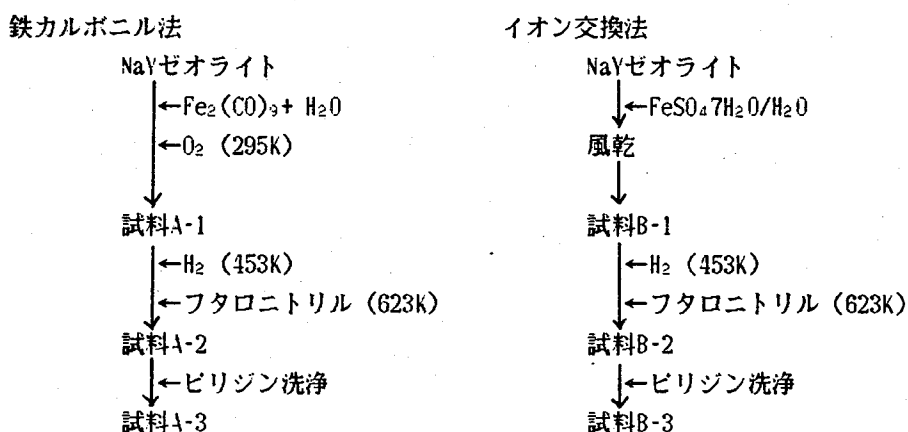


図1 FePcおよびFePc(py)₂/NaY の調製法

たなかみほ・さかいよういち・みないよしたか・わたなべとくこ・とみながたけし

ライト粒子の“表層”に凝集した状態であると考えられる。イオン交換法で得た試料(図2 a)では、平均して3から8個のSCにつき1個のFePc分子の状態が容易に得られた。このときのFePc/ゼオライトのメスbauerパラメーターは、多結晶のFePcと変わらず、大部分が配位力の強いピリジン分子を付加しない状態であった。イオン交換法によって鉄を担持して得たFePc分子は、ゼオライト細孔中で高分散な状態にあり、配位子に対し不活性であるとみられる。

一方、鉄カルボニル法により調製した試料は、担持量により大きく3つの状態をとった。平均で3から8個のSCに1 FePc分子が存在した場合は、主成分はFePc分子であった。1.3から2個のSCに1個のFePcまたはFePc(py)₂分子がある場合は、FePcのみか、またはFePc(py)₂が主成分となった(図2 b)。このbのFePc(py)₂については、真空加熱によりピリジンの脱離をさせたところ、多結晶のFePc(py)₂分子とほぼ

同条件で脱離し、ゼオライト中にFePc分子のみが生成していた。さらに大過剰のピリジンを加えたところ再びピリジンが付加した。このことから、FePc分子にピリジンが付加するためには、FePc分子がある程度に凝集することが必要と考えられる。1つのSC中にFePc分子が1以上ある場合は、FePc分子にピリジンが付加しない(図2 c)。しかし、一部のメスbauerスペクトルには、線幅に有意な広がりが見とめられた。

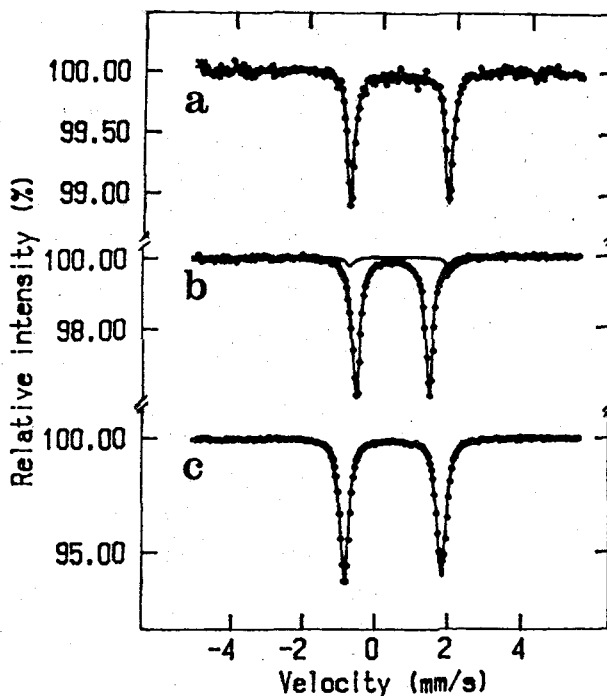


図2 78Kにおけるメスbauerスペクトル
 a) 1FePc/8SC (イオン交換法; 試料A-3)
 b) 6FePc/8SC (鉄カルボニル法; 試料B-3)
 c) 10FePc/8SC (鉄カルボニル法; 試料B-3)

REACTIONS AND CHEMICAL STATES OF PHTHALOCYANINEIRON(II) IN NaY ZEOLITE

Faculty of Science, The University of Tokyo, Miho TANAKA, Yoichi SAKAI,
 Yoshitaka MINAI, Takeshi TOMINAGA, and
 The Tokyo University of Fisheries, Tokuko WATANABE

2B09

群馬県西部新第三紀火山岩のメスバウアー分光学的研究
(都立大理、東邦大理*) 遠藤和豊、矢永誠人、為ヶ谷和美、
高橋 正*、竹田満州雄*、海老原 充、中原弘道

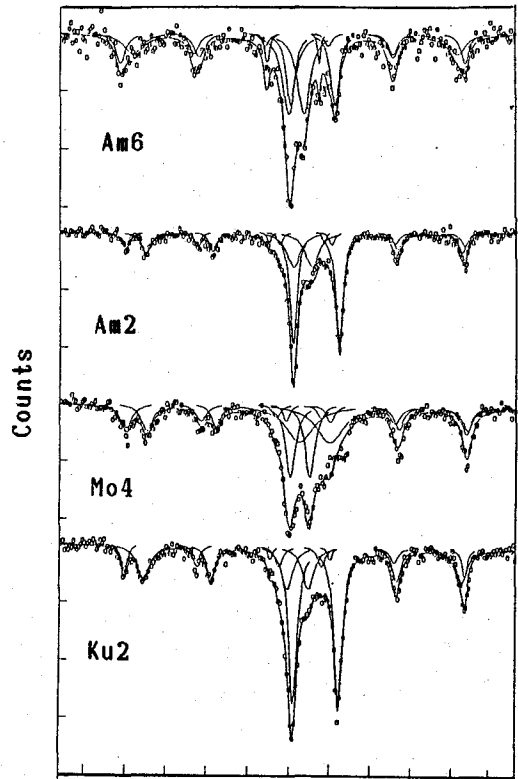
【はじめに】 群馬県西部から長野県にかけては新第三紀中新世以降の火山類が多量に存在することが知られており、その地質学的特徴はいままで多くの研究者によって記述されてきた。先の研究では、この地域の岩石試料を採取し、K-Ar法による年代測定と岩石の化学組成が求められている。化学組成は蛍光X線分析法と機器中性子放射化分析法で求められておりそれぞれ元素の分析値は良い一致をしている。試料の組成としては主成分のシリケートが SiO_2 として50-65%であり、鉄は FeO として4-8%含まれていることが報告されている。本研究では、メスバウアー分光法を用いて鉄の状態を測定して地質学的な情報との関連性を検討した。

【試料】 群馬県西部から長野県境にかけて、相間川流域、本宿、熊倉の3つの地域を選び、各々の地域から複数個の試料を採取した。試料番号は、採取場所ごとにつけられたものを用い、相間川流域(Am)、本宿(Mo)、熊倉(Ku)などでこれらは、層準、岩石名などが調べられている。今回はこれらのうちで地質学的に特徴のある試料をまず測定した。各々につき鉄として約6mgを含む試料を室温で測定し、相対強度の少ない成分については鉄として約20mgを一つの試料とした。メスバウアースペクトルはローレンツ関数により最小自乗をしてパラメーターを求めた。

【結果】 相間川流域の試料(Am1-12)のうち1,2,3,9,10,本宿(Mo1-6)のうち1,2,3,4,熊倉(Ku1-3)のうち1,2などを測定した。Am9-10は紅岩沢溶岩と呼ばれる同一溶岩から採取したもので複輝石あんざん岩からなる。磁性成分としてAm1,2,3はマグネタイト(Fe_3O_4)の存在が確かめられた。試料Am9-10のおもな磁性成分は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ によることが推定される。これは大峯火山の噴火によってもっとも強く熱的変質を受けた試料であり、顕微鏡により磁赤鉄鋼が観測されているのに一致する。

えんどうかずとよ、やながまこと、ためがやかずみ、たかはしまさし、
たけだますお、えびはらみつる、なかはらひろみち

本宿 (Mo1-6) 試料に関して地質の層序関係はMo1がもっとも下位にありMo4が上位にある。Mo3は暗灰色で斑状の黒雲母輝石安山岩で顕微鏡下では斜長石、輝石、黒雲母、角閃石、鉄鉱物などが見られ、黒雲母、角閃石は変質作用を受けてモンモリロナイト化している。いままで測定されたMo1,2,3,4についての特徴は磁気成分としてマグネタイトが共通して存在することと、いくつかの常磁性成分が存在することである。スペクトル上でマグネタイトに対する常磁性成分の面積強度比はAmやKuシリーズよりも大きい。これは、モンモリロナイト化によりシリケート中のいろいろなサイトに存在する常磁性 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} に対応しているものと推定される。熊倉の試料 (Kuシリーズ) は複輝石溶岩層から採取されたものである。メスバウアースペクトルはAmシリーズによく類似しており磁性成分としてマグネタイトが観測されている。測定された試料に関して常時性成分は複雑で現在の段階ではまだ必ずしも十分な解析結果にいたっていないが、熱的変質や風化による変質に対する有力な情報を与えてくれるものと思われる。



速度
室温でのメスバウアースペクトル
相間川流域 (Am6, Am2), 本宿 (Mo4),
熊倉 (Ku2)

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF VOLCANIC ROCKS ALONG AIMAGAWA RIVER,
MOTOJUKU, AND KUMAKURA, WESTERN GUNMA, CENTRAL JAPAN

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Kazutoyo ENDO,
Makoto YANAGA, Kazumi TAMEGAYA, Mituru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA;
Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University.

2B10 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系における ^{125}Te メスバウアー効果

(北大理・広島大理) 菊池 武、○酒井 宏

【緒言】酸化ビスマス Bi_2O_3 には4種の多形が存在し、そのうち高温で安定な δ 相は、酸素欠損型の蛍石構造をとり、高いイオン導伝性を示すため興味を持たれている。しかし、この δ 相は $730\sim 825^\circ\text{C}$ の温度領域においてのみ安定に存在し、低温では他の多形に転移してしまう。そこで、他の化合物を添加する事によって、 δ 相を室温にまで安定にもたらし試みが行われ、いくつかの成功例が報告されている。 $^{125}\text{TeO}_2$ は安定化剤として有用であるとの報告があるが、まだ不完全な状態図しかなく、ましてテルルの酸化数のついては未知である。そこで我々はまず、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系の相平衡図を作成、低温安定相の化合物の同定、 ^{125}Te のメスバウアースペクトルの測定を行った。またアルカリ土類金属の酸化物も $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の安定化剤としてよく知られている。そこで $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-TeO}_2$ の三成分系についても研究を行った。

【実験】 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系については、高純度試薬の $\text{Bi}_2\text{O}_3(99.9\%)$ と $\text{TeO}_2(99.9\%)$ を種々の割合に混合し、これを白金るつぼ中で $500\sim 700^\circ\text{C}$ で仮焼したものを出発物質とした。仮焼後の粉末は白金るつぼ中にて、目的とする温度で、大気中にて24時間反応させた。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-TeO}_2$ の三成分系についても、高純度の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 TeO_2 を用い二成分系の場合と同様な方法で試料を調製した。生成物はすべて粉末X線回折で同定した。電気伝導度の測定は、試料をおよそ 3mm 角、長さ 15mm に切り出し、Auペーストを用いて四端子法で測定した。測定温度範囲は $200\sim 700^\circ\text{C}$ である。 ^{125}Te のメスバウアー効果の測定は、 γ -線源として約 10mCi の Cu^{125}I 結晶を調製し、吸収体試料と共に 16K に冷却して行った。共鳴 γ 線(35.5keV)は Xe-CO_2 比例計数管により、 5.8keV 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。

【結果及び考察】 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系において、固相の平衡関係、及び示差熱分析に基づいて作成した相平衡図を図1に示す。高温安定型 Bi_2O_3 固溶体($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)については、 TeO_2 が $0\sim 40\text{mol}\%$ 、 $700\sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲で存在する(図中Fssで示す)が、その少し低温側では TeO_2 が $5\text{mol}\%$ 以下の組成では $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が、それ以上の組成では $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ 相が析出する。さらに低温になると(700°C 以下) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ とが共存する。この $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ 相は、 $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TeO}_2$ の組成物を約 820°C 以下に保つと容易に生成する。この相の ^{125}Te メスバウアースペクトルは図2のように1本線を示し、その異性体シフトの値は ZnTe に対して -0.97mm/s で明らかに Te(VI) として存在する。この化合物の熱天秤及び示差熱分析は図3の様に、 840°C で転移を示し重量変化が認められる。これは $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TeO}_2$ の組成を持つ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型固溶体への変化に伴う重量減少で、 δ 相ではテルルは Te(IV) で存在すると思われる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-TeO}_2$ 三成分系については、種々の高イオン導電性を示す相が見つかり、 ^{125}Te のメスバウアースペクトルよりテルルは Te(IV) あるいは Te(VI) で存在する。詳細は当日発表する。

きくちたけし、さかいひろし

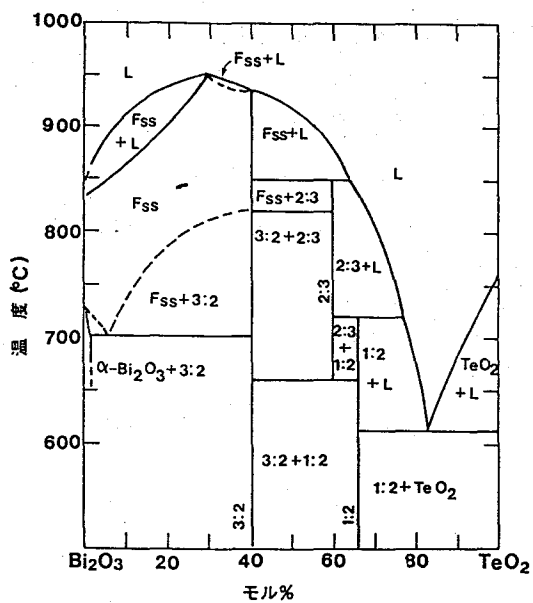


図1

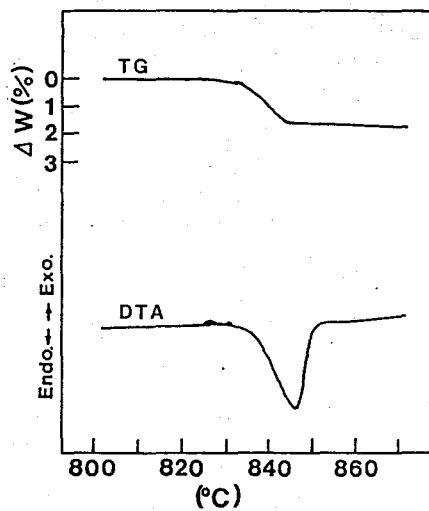


図3

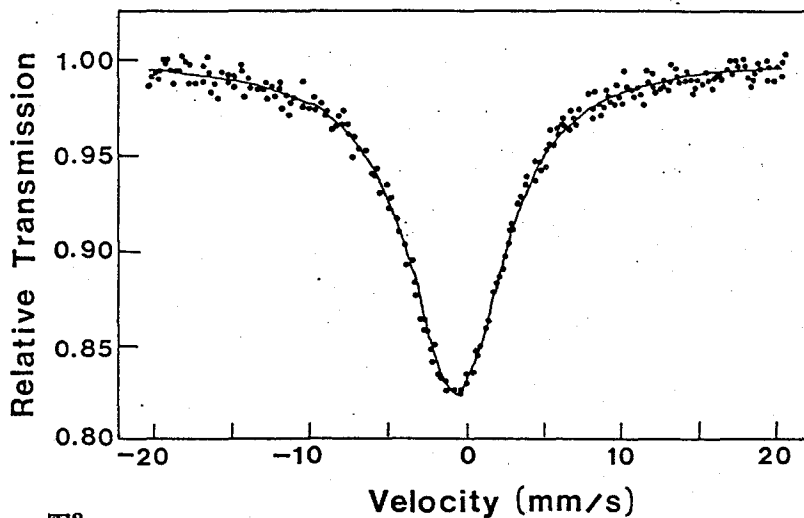


図2

1) R.K.Datta and J.P.Meehan, Z. Anorg. Allgem. Chem., 383, 328 (1971).

¹²⁵Te MOSSBAUER EFFECT ON Bi₂O₃-TeO₂ SYSTEMS

Faculty of Science, Hokkaido University, Takeshi KIKUCHI,
Faculty of Science, Hiroshima University, Hiroshi SAKAI

2B11

機能性テルル酸塩ガラスの骨格構造と σ 線照射効果

(九大理) 西田哲明・○ 山田美保・高島良正

TeO_2 を主体とするテルル酸塩ガラスは、ガラス転移温度が低く、屈折率や誘電率、あるいは熱膨張率が大きく、更に赤外領域において優れた光透過性を有するなどの優れた物性を持つことで注目を集めている。テルル酸塩ガラスの構造については、これまで動径分布関数を用いたX線回折や中性子回折と赤外吸収法により研究が行われ、同ガラスは歪んだ TeO_4 三方両錐により構成され、それらはエカトリアル位置に1個の孤立電子対を持つことが明らかになっている。本研究では、メスバウアープローブとして5 mol%の Fe_2O_3 を含む一連のテルル酸塩ガラスを調製し、メスバウアー分光法と示差熱分析(DTA)を用いて、鉄及びテルル原子の周りの立体配置(局所構造)を解明し、 TeO_2 マトリックスへ導入されたアルカリ酸化物及びアルカリ土類酸化物によってもたらされる構造変化と σ 線照射により生じる構造変化を解明する目的で実験を行った。

【実験】本研究では、 $x\text{R}_2\text{O} \cdot (95-x)\text{TeO}_2 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $x\text{R}'\text{O} \cdot (95-x)\text{TeO}_2 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示されるテルル酸塩ガラス($\text{R}=\text{K}$, $\text{R}'=\text{Mg}, \text{Ba}$)について実験を行った。ガラス試料は、試薬特級の K_2CO_3 , MgO , BaCO_3 , TeO_2 並びに Fe_2O_3 を用い、前者は750°Cで1-2時間、後者は750-850°Cで1-1.5時間熔融した後、氷水で急冷して調製した。メスバウアースペクトルの測定は、パラジウム箔に拡散させた ^{57}Co (10mCi)を線源として用い、スペクトロメータの速度校正及び異性体シフトの基準物質としては、 ^{57}Fe で濃縮した金属鉄箔を用いた。DTAの測定は、室温から600°Cまで昇温速度5°Cmin⁻¹で行い、ガラス転移温度(T_g)を決定した。また、 $x\text{K}_2\text{O} \cdot (95-x)\text{TeO}_2 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $x\text{MgO} \cdot (95-x)\text{TeO}_2 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラス($x=5, 25$)に $10^6, 10^7, 10^8\text{R}$ の σ 線を照射し、メスバウアースペクトル及びDTAの測定を行った。

【結果と考察】得られたメスバウアースペクトルはすべて、常磁性 Fe^{3+} イオンによるダブルレットピークから成り、異性体シフト(δ)の値は組成によらず、 $0.39 \pm 0.01\text{mm s}^{-1}$ 付近の一定値をとっている。異性体シフトの値が 0.40mm s^{-1} 以下の場合には、鉄イオンは4配位として、 0.42mm s^{-1} 以上の場合には6配位として存在することが報告されており、赤外吸収や中性子回折の結果も考慮すると、 Fe^{3+} イオンは4配位で、テルル酸塩ガラスのマトリックスである歪んだ TeO_4 三方両錐を構成する Te^{4+} イオンの位置に存在すると考えられる。メスバウアースペクトルの分裂幅に相当する四極分裂(Δ)は、図1に示すように、アルカリテルル酸塩ガラスでは R_2O 濃度

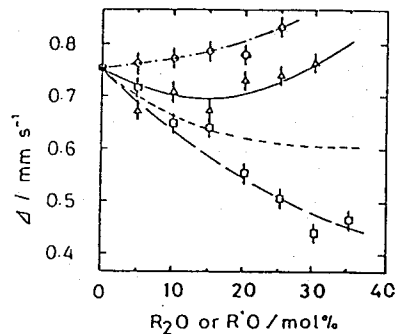


図1. 四極分裂の組成依存性
○: Mg系、△: Ba系、□: K系、---: Na系

にしだてつあき・やまだみほ・たかしまよしまさ

の増加と共に連続的に減少し、一方アルカリ土類テルル酸塩ガラスでは $R'O$ 濃度の増加と共に連続的に増加している。同様の現象が種々のバナジウム酸塩ガラスでも観測されていることから、アルカリテルル酸塩ガラスの骨格は、2次元から1次元へ変化し、アルカリ土類テルル酸塩ガラスでは2次元から3次元へ変化していると結論される。また、 Δ の値は R あるいは R' のイオンポテンシャル (Z/r) が大きいほど大きくなっている。図2は、ガラス転移温度 (T_g) の組成依存性を示しており、図1で示した Δ の組成依存性とよく一致した傾向を示している。図3は、 Δ と T_g の関係をプロットしたもので、これらの間には正の相関性があることがわかる。先に、西田らが行ったテルル酸ナトリウムガラス、バナジウム酸塩ガラス及びガリウム酸塩ガラスについても Δ と T_g の間には正の相関性があることがわかっている。図に示した直線関係より、酸化物ガラスの T_g は主に網目形成イオン (NWF) の酸素多面体、すなわち TeO_4 、三方両錐や VO_4 、及び GaO_4 、四面体の歪みの大きさにより決定されると考えられる。異なる NWF を有する酸化物でも、この関係が成り立つことは注目すべきことである。 γ 線照射後の δ は減少の傾向を見せており、テルル酸カリウムガラスよりテルル酸マグネシウムガラスの方が大きく減少している。これは、1次元よりも3次元の方が構造が複雑なので、OからFeへの電荷移動の確率が高く、Feの4s電子密度が大きくなるために、 δ が小さくなると考えられる。また、 Δ 及び T_g の値も γ 線照射により減少している。このことから、 γ 線照射により $Te-O$ 結合の切断が起こり、非架橋酸素 (NBO) が生成されるために、 TeO_4 (FeO_4) 三方両錐の対称性が向上すると結論される。

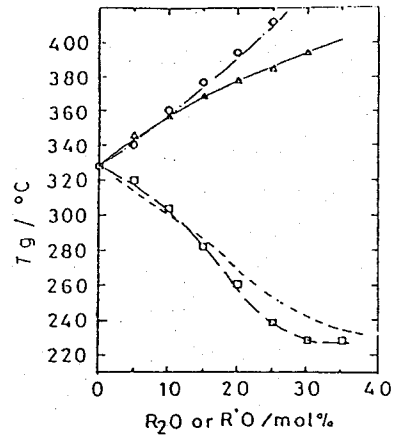


図2. ガラス転移温度の組成依存性
○: Mg系、△: Ba系、□: K系、---: Na系

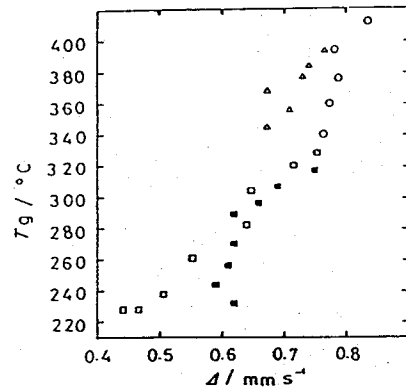


図3. ガラス転移温度と四極分裂の相関性
○: Mg系、△: Ba系、□: K系、■: Na系

SKELETON STRUCTURE AND γ -RAY IRRADIATION EFFECT OF HIGHLY FUNCTIONAL TELLURITE GLASSES.

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

2B12

機能性ガリウム酸塩ガラス及びアルミン酸塩ガラスの局所構造と γ線照射効果

(九大理) 西田哲明・○井手博史・高島良正

原子核によるγ線の共鳴吸収（メスバウアー効果）は、多くの固体物質の構造を解明する上で有効な手段である。とりわけガラスを始めとするアモルファス物質については、局所構造や化学結合に関する多くの情報が容易に得られる。ガリウム酸塩ガラスでは赤外領域（ $\sim 7\mu\text{m}$ ）において高い光透過性を持つことが明らかとなっている。アルミン酸塩ガラスもまた、可視から赤外領域（ $\sim 6.5\mu\text{m}$ ）にかけて高い光透過性を持ち、ガリウム酸塩ガラスと良く似た挙動を示すことが報告されている。構造の面からもガリウム酸塩ガラスとアルミン酸塩ガラスは類似していると報告されている。本研究では、メスバウアー分光法と示差熱分析（DTA）を用いて、それらの局所構造と骨格構造の解明を目的とし、また特にガラス骨格の局所歪みとガラス転移温度の関係に着目して実験を行った。

【実験】 $x\text{CaO} \cdot (90-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{BaO} \cdot (90-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ 並びに $x\text{CaO} \cdot (95-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示されるガラスは、試薬特級の各試薬（ CaCO_3 、 Ga_2O_3 、 BaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 並びに Fe_2O_3 ）を精秤し混合したものを電気炉中で 1400°C で熔融し、急冷することにより調製した。メスバウア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乾いた窒素気流中で行った。それぞれの基準物質として金属鉄と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。また、 10^8R までの ^{60}Co -γ線照射及びガラス転移温度付近でのアニーリング後の測定も併せて行った。

【結果と考察】本研究における典型的なメスバウアースペクトルは、図1に示されるようにいずれも四極ダブルレットピークより成っている。このことはガラスマトリックス中で常磁性の鉄が均一に分布していることを示している。またダブルレットの位置及び分裂幅は組成に依存していることが分かる。異性体シフト(δ)の値（ $0.16\sim 0.28\text{mm s}^{-1}$ ）は、 Fe^{3+} がいずれも酸素原子と共有結合性の強い四面体 FeO_4 を形成し、 GaO_4 あるいは AlO_4 四面体の置換サイトに存在することを示している。ガリウム酸塩ガラス及びアルミン酸塩ガラスの δ は類似した組成依存性を示し、両者の局所構造は極めて類似していることがわかる。またCaOあるいはBaO含量の増加に伴う δ の連続的な減少は、非架橋酸素の生成に伴うs電子密度の増加に起因するものと思われる。一方図2に示される四

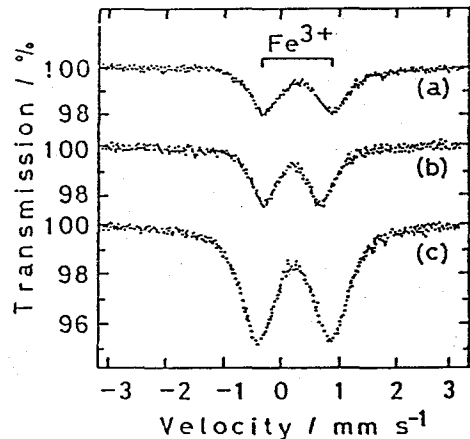


Fig.1. (a) $40\text{CaO} \cdot 50\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$, (b) $65\text{BaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$, (c) $55\text{CaO} \cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ のメスバウアースペクトル

にしだてつあき・いでひろし・たかしまよしまさ

極分裂(Δ)には顕著な組成依存性は見られず、ほぼ一定の値を示している。 Δ の値を比較してみると、ガリウム酸カルシウムガラスのほうがガリウム酸バリウムガラスよりも大きくなっている。これは酸素原子の隣に存在する Ca^{2+} と Ba^{2+} のイオンポテンシャル(Z/r)の違いによると考えられる($Z/r; \text{Ca}^{2+}=20.2\text{nm}^{-1}, \text{Ba}^{2+}=14.8\text{nm}^{-1}$)。またこれらのガラスのガラス転移温度(T_g)は580~771℃で、四極分裂(図2)と良く一致した組成依存性を示す。この両者の一致は Δ と T_g が共に網目修飾イオンと密接な関係を持つことを示している。図3には本実験のデータと他の酸化物ガラスの Δ と T_g の関係を併せて示している。図3から Δ が増加するに伴い、すなわち網目構成イオン(NWF)-酸素多面体の歪みが増加するに伴い T_g が増加することがわかる。このことは酸化物ガラスの T_g が主としてNWFの歪みによって決定され、 $T_g = a\Delta + b$ で表わされることを示している。尚酸化物ガラスの骨格に Fe^{3+} が存在する場合は a は $680^\circ\text{C s mm}^{-1}$, b は -180°C となる。この Δ と T_g の相関($T_g-\Delta$ 則)を更に詳細に観測するために、試料の γ 線照射及びアニーリングを行い、メスbauerアスペクトルとDTA測定を行った。アルミン酸カルシウムガラス及びガリウム酸カルシウムガラスに 10^8 Rまでの γ 線照射を行ったところ、前者ではほとんど照射効果は観測されなかった。これに対しガリウム酸カルシウムガラスでは γ 線照射に伴いガラス骨格の切断が起こることが明らかとなった。また $60\text{CaO} \cdot 35\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスについてアニーリングを行ったところ、 Δ に大きな変化が見られ、 760°C で300分のアニーリング後 Δ は 1.29mm s^{-1} から 1.61mm s^{-1} へと顕著に増加している。このことはアニーリングにより次第に酸素多面体の歪みが大きくなることを示しており、ガラス内に大きな構造変化が起こっていると考えられる。

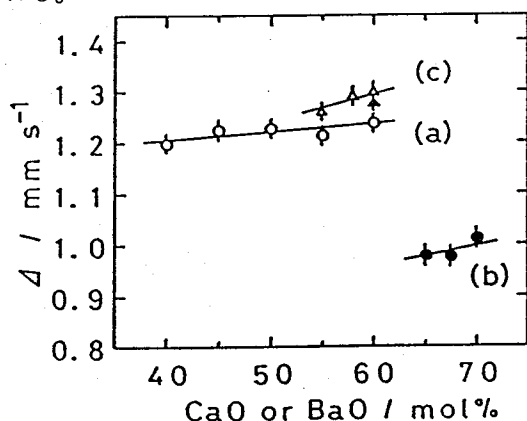


Fig.2. 四極分裂(Δ)の組成依存性 (a) $x\text{CaO} \cdot (90-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$, (b) $x\text{BaO} \cdot (90-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$, (c) $x\text{CaO} \cdot (95-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$

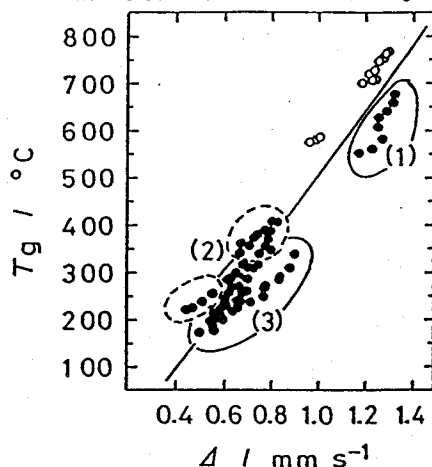


Fig.3. 酸化物ガラスの T_g と Δ の関係 ○本研究の結果 ●(1)ガリウム酸カリウムガラス (2)テルル酸塩ガラス (3)バナジウム酸塩ガラス

LOCAL STRUCTURE AND γ -RAY IRRADIATION EFFECT OF IR-TRANSMITTING GALLATE AND ALUMINATE GLASSES

Faculty of Science, Kyushu University, Tetsuaki NISHIDA, Hiroshi IDE, and Yoshimasa TAKASHIMA

2B13

メスバウアースペクトルの測定及び分子軌道計算による

^{121}Sb 核定数 $\Delta R/R$ の評価 (2)

(都立大・理、高工研*、東邦大・理**) ○矢永誠人、生田茂、
遠藤和豊、中原弘道、*三浦太一、**高橋正、**竹田満洲雄

< 緒言 >

第五周期の典型元素 (Sn, Sb, Te, I, Xe) には特異的にメスbauer核種が存在する。それらの元素では、d電子の影響をあまり受けることなく5s、5p電子の電子配置による結合性を検討することができる。このメスbauer原子の化学状態に関する情報を与える、重要なパラメーターである異性体シフト (δ) は、次式のように、

$$\delta = (4c/5E_{\gamma}) \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \} \quad \text{--- (1)}$$

原子核に関する量すなわち原子核の励起に伴う核電荷半径の増加の割合 ($\Delta R/R$) と、電子状態に関する量すなわち化学状態の違いに基づく原子核位置における軌道電子密度の線源と吸収体での差の積で表される。したがって、原子核位置での電子密度を定量的に議論するためには $\Delta R/R$ を精度よく求めることが必要になる。

本研究では、(1)式にしたがって、 ^{121}Sb についての $\Delta R/R$ の値を精度よく求めることを目的とし、いくつかのアンチモン化合物についてメスbauerアースペクトルの観測を行ってその異性体シフトの値 (δ) を求めるとともに、同じ化合物についてHartree-Fock法による分子軌道計算を行いアンチモン核位置での電子密度を求めた。

ところで、結晶状態で観測されたメスbauerアースペクトルから得られる異性体シフトの値は、必ずしもその分子そのものの電子状態を反映するものではないと思われる。従って、本研究では、各アンチモン化合物がほぼ単離されているであろうと思われる凍結溶液状態においてメスbauerアースペクトルの観測を行い、その異性体シフトの値を用いることとした。

< ^{121}Sb メスbauerアースペクトルの測定 >

本研究では、 $(\text{CH}_3)_3\text{SbF}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ 、 SbCl_3 、 SbBr_3 および SbCl_5 の5種類の化合物を用いた。これらの化合物について、溶媒にはジクロロエタンを用い、[化合物分子数] : [溶媒分子数] = 1 : 100~150となるように調整し、テフロン製のセルに入れ、液体窒素により急冷し凍結させた後、20Kまで冷却し、測定を行った¹⁾。

< 分子軌道計算 >

MO計算は、分子科学研究所電子計算機センター並びに理化学研究所電子計算機センターにおいて行った。プログラムHONDO5を使用し、Huzinagaraの最小(minimal) CGTO基底系を用いて構造最適化を行い、その構造においてStromberg et al. およびHuzinaga-Dunningによるdouble zeta-CGTO基底関数系を用いて核位置での電子密度を求めた。

やながまこと、いくたしげる、えんどうかずとよ、なかはらひろみち、みうらたいち、たかはしまさし、ただだますお

また、Hartree-Fock法では相対論的効果を考慮しないため、その補正を行った。その相対論的効果補正因子は、何種類かの電子配置について、HOND05により原子軌道計算を行ない、核位置での電子密度を求め、各電子配置について、Dirac-Fock法により相対論的に計算されたBandらによる結果との比を求め、それらを平均した値を用いた。

<結果>

凍結溶液のメスバウアースペクトルの観測により得られた異性体シフトの値を結晶での観測により得られたものとともに下の表にまとめた。結晶の SbCl_3 の値はジクロロエタン溶液及びクメン溶液の値に比べ、よりnegativeになっている。この異性体シフトの値は5P電子による遮蔽効果の減少により核位置での電子密度が高くなっていることを示しているが、これは SbCl_3 結晶中においてSb原子は8配位をとっており分子間のSb-Cl結合のため遮蔽効果が小さくなるためと考えられる²⁾。このことは、 SbCl_3 がジクロロエタン中及びクメン中でほぼ単離されていることを示していると考えられる。

MO計算により得られた核位置での電子密度の値を異性体シフトに対してプロットするとFig.1のようになる。この直線の傾きより、 $\Delta R/R$ の値は -10.2×10^{-4} と見積られた。

^{121}Sb Mössbauer Isomer Shifts	
Compound	IS/mm s ⁻¹
SbCl_3 /dichloroethane	-5.51 ± 0.03
SbCl_3 /cumene	-5.57 ± 0.03
SbCl_3 (crystalline)	-5.74 ± 0.03
SbBr_3 /dichloroethane	-5.61 ± 0.03
SbCl_5 /dichloroethane	5.13 ± 0.01
$(\text{CH}_3)_3\text{SbF}_2$ /dichloroethane	3.86 ± 0.03
$(\text{CH}_3)_3\text{SbF}_2$ (crystalline)	3.91 ± 0.04
$(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ /dichloroethane	2.84 ± 0.04
$(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ (crystalline)	2.80 ± 0.04

*Relative to InSb.

<文献>

- 1) 高橋 正 他、第31回放射化学討論会 2C03、福岡(1987年10月)。
- 2) A. Lipka, Acta Cryst., B35, 3020(1979)。

ESTIMATION OF THE VALUE OF $\Delta R/R$ FOR ^{121}Sb NUCLEUS BY MEANS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND MOLECULAR ORBITAL CALCULATION (2)

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Makoto YANAGA, Shigeru IKUTA, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA, National Laboratory for High Energy Physics, Taichi MIURA, Faculty of Science, Toho University, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA

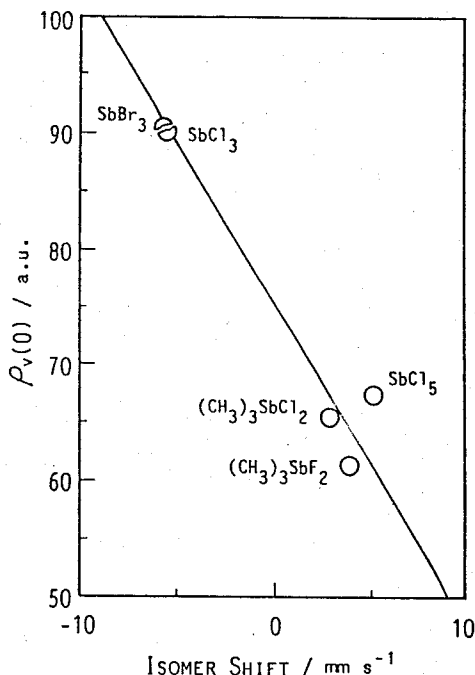


Fig.1 Relation between the computed valence electron densities at the antimony nucleus and the measured Mössbauer isomer shifts (relative to InSb).

2B14

^{99}Rh を親核とする ^{99}Ru の γ 線摂動角相関の測定
(理研) ○大久保嘉高、柳田保雄、安部文敏

1. はじめに

時間微分型 γ 線摂動角相関の測定は、超微細相互作用を研究するための一つの有効な手段である。 ^{111}In (半減期=2.8日)を親核とする ^{111}Cd の γ 線摂動角相関が、以下の事情等により、よく用いられてきた。

- a. 中間状態がスピン5/2を持ち、内部磁場及び電場勾配の両方を感じ得る。
- b. 中間状態が85nsという適当な長さの半減期を持つ。
- c. ^{111}In のEC崩壊によってできた ^{111}Cd の励起状態が、5/2⁺準位(245keV)を中間状態とするカスケード γ 線のみを放出するため、 ^{111}In の放射能を強くしても(約3MBq)、きれいな時間スペクトルが得られ、測定時間を短縮できる。
- d. ^{111}In が塩化物溶液として市販されている。

しかし、摂動角相関を固体物理及び化学に適用するためには、できうるかぎり、いろいろな元素に対して摂動角相関が測定できることが望ましい。Rhは、第8族遷移元素で、いろいろ興味ある化合物がある。 ^{99}Rh は半減期15日でECまたは β^+ 崩壊し、 ^{99}Ru の励起状態になる。それらの励起状態のあるものは、528keVまたは353keVの γ 線を放出して第1励起状態になる。第1励起状態は半減期20.5nsで90keVの γ 線を放出して基底状態になり、2つのカスケード γ 線の中間状態である。この中間状態はスピン3/2を持ち、まわりの電子系と磁気双極及び電気四重極相互作用をすることができる。中間状態の半減期が短いので ^{99}Ru の摂動角相関の測定には、一般に、時間分解能のすぐれたシンチレーション検出器を用いることが要求される。また、消滅 γ 線が528keVの γ 線と区別できない、消滅 γ 線のコンプトン連続スペクトルが353keV、90keVを含むエネルギー領域を覆うため、線源の放射能が強い(約1MBq以上)と、カスケード γ 線の間角度が180°の場合、時間スペクトルが乱される恐れがあり、線源の放射能を弱くする必要がある。本研究では、 ^{99}Rh を親核とする ^{99}Ru の γ 線摂動角相関を固体物理及び化学に適用することを目的とし、Ru金属中及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の ^{99}Rh に対して摂動角相関の測定を始めたので、その予備的結果を報告する。

2. ^{99}Rh を親核とする ^{99}Ru の γ 線摂動角相関の測定

a. ^{99}Rh の製造

^{99}Rh は、 ^{99}Ru (96.63at.%)をターゲットとして理研の160cmサイクロトロンで得られる12 MeV陽子ビームを照射して(p,n)反応で製造した。

b. $\alpha\text{-Fe}(\text{}^{99}\text{Rh})_2\text{O}_3$ の調製

^{99}Rh を含むRu金属を水酸化カリウム水溶液に溶かし、Ruを塩素で RuO_4 に酸化し、溶媒抽出で除去した。 ^{99}Rh を含む水溶液を酸性にし、 Fe^{3+} を含む溶液を加えた。水酸化アンモニウムを加えて、Rhを水酸化鉄とともに共沈した。遠心分離、デカンテーション、蒸留水による洗浄を数回行い、塩酸に溶解した。陰イオン交換樹脂でFe等の金属元素を除き、溶出液に Fe^{3+} を加え、水酸化アンモニウムを滴下してRhを水酸化鉄とともに共沈した。 P_2O_5 粉末を入れたデシケータ中、室温で減圧乾燥し、空气中750°Cで2時間焼成し、 $\alpha\text{-Fe}(\text{}^{99}\text{Rh})_2\text{O}_3$ とした。

おおくぼよしたか、やなぎだやすお、あんべふみとし

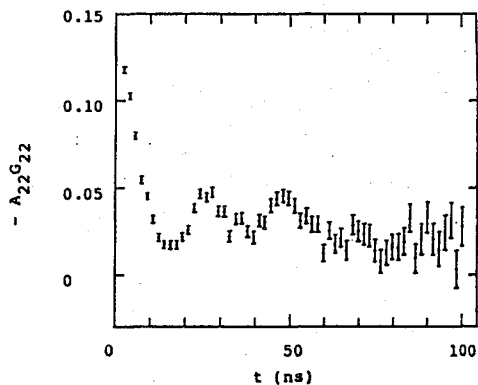
c. γ 線摂動角相関の測定

^{99}Rh を親核として ^{99}Ru の励起状態は $(1/2^+) \rightarrow (3/2^+, t_{1/2} = 20.5\text{ns}) \rightarrow (5/2^+, \text{g.s.})$ の遷移に伴う528-90keVカスケード γ 線と $(3/2^+) \rightarrow (3/2^+, t_{1/2} = 20.5\text{ns}) \rightarrow (5/2^+, \text{g.s.})$ の遷移に伴う353-90keVカスケード γ 線を放出する。それらの摂動角相関を2台の1.5 in $\phi \times 1$ in BaF_2 シンチレーション検出器を用いた装置で測定した。 BaF_2 検出器の時間分解能は、 ^{60}Co を用いて、約420 psであった。用いた線源の放射能は約0.37MBq以下であった。角相関は2つの γ 線間の角度が 90° と 180° の場合測定し、時間微分型摂動係数 $A_{22}G_{22}(t)$ を測定された時間スペクトルから次の式を用いて計算した。

$$A_{22}G_{22}(t) = 2[N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)] / [N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)]$$

ここで、 $N(180^\circ, t)$ 、 $N(90^\circ, t)$ は、それぞれ、2つの γ 線間の角度が 180° 、 90° 、時間間隔が t での、偶然同時計数を引いた、ある時間幅($\sim 2\text{ns}$)の同時計数である。528-90keVカスケード γ 線の摂動角相関の測定は、 BaF_2 検出器のエネルギー分解能では、528keVと511keVの γ 線を区別できないので、 180° の場合、時間スペクトルが乱されるということが認められた。353-90keVの対については、消滅 γ 線からの影響はほとんどなかった。

$^{99}\text{Ru}(3/2^+)$ は、 Ru 金属中では、ほとんど摂動を受けない、また $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中では、室温で軸対称の電場勾配と超微細磁場を受けることが結晶形から予想される。 Ru 金属中では、実際、目立った摂動がなく、 $A_{22}G_{22}(t=0)$ の値は約-0.14であった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中では、右図に示すような時間微分型摂動スペクトルが得られた。 $^{99}\text{Ru}(3/2^+)$ が、明らかに、摂動を受けていることを示す。これらの測定データは、予備的なものである。今後 BaF_2 検出器を4台にし、1回の測定で同時に8組の角相関(2つの γ 線間の角度が 90° の場合が4組、 180° の場合が4組)を得るようにし、効率よく測定データの精度を上げ、また $\alpha\text{-Fe}({}^{99}\text{Rh})_2\text{O}_3$ 試料の温度をNéel点(950K)を含めた広い範囲に取り、角相関の測定及び測定データの解析を行う予定である。



TDPAC spectrum of $^{99}\text{Ru}(3/2^+)$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ measured at room temp.

MEASUREMENTS OF γ -RAY PERTURBED ANGULAR CORRELATION FOR ^{99}RU USING ^{99}RH .

RIKEN, Yoshitaka Ohkubo, Yasuo Yanagida, and Fumitoshi Ambe

2C01 メタノール液シン法による現代大気中¹⁴Cの観測

(阪府放中研) ○柴田せつ子、川野瑛子、河村俊一、虎谷博一

最近の化石燃料大量消費による大気中炭酸ガスの増加は地球レベルの問題である。化石燃料の燃焼に起因するCO₂は¹⁴Cを含まないため大気CO₂の¹⁴C濃度を希釈する効果がある。大気CO₂¹⁴C濃度の地域差から化石燃料消費による炭酸ガス汚染状況把握が可能である。植物の¹⁴C濃度から大気CO₂の¹⁴C濃度変動を推定したいと考え、1982年秋収穫の米粒を全国29ヶ所の府県農事試験所より収集、米粒の¹⁴C濃度を測定し第24回理工学における同位元素研究発表会等で報告した。さらに1987年についても30ヶ所より米粒を収集、現在11ヶ所の測定を終了した。今回これらのデータから大気CO₂の $\delta^{14}\text{C} (= (A/A_0(\text{abs}) - 1) \times 1000)$ を求め地域変動及び経年変化を検討した。ここでAは米粒の¹⁴C濃度、A₀(abs)はNBSしゅう酸の¹⁴C濃度(1950年に換算)である。また海外についても13の地域より1987年産米粒を収集し検討した。¹⁴C放射能測定にはメタノール液シン法を用いた。米粒試料は糊がらを除去後炭化物としO₂-N₂混合ガスで燃焼、生成したCO₂をLiAlH₄による還元反応でメタノールに変換、NBSしゅう酸は湿式酸化によりCO₂とし同様の反応でメタノールとした。合成したメタノールは蒸留により精製後GC分析を行い測定に供した。試料メタノール6gは20ml低カリガラスバイアル中キシレンシンチレーターに溶かし全量17gに調製Packard社製 Tri-Carb460CD LSCで測定した。試料及びBG試料(市販スパークル用メタノールを

表1 大気炭酸ガスの $\delta\text{C}-14$ (国内, 1987年)

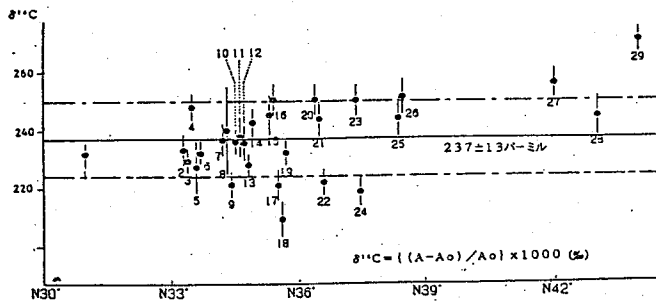
No. samp. site	1987 year		1987 year	
	dpm/gC(A)	dev.	$\delta\text{C}-14$	dev.
2 長崎	16.07 ± 0.08		192 ± 7	
9 大阪	15.89 ± 0.05		178 ± 4	
13 愛知	16.19 ± 0.08		201 ± 6	
14 静岡	16.07 ± 0.07		192 ± 5	
16 滋賀	16.12 ± 0.08		195 ± 6	
18 東京	15.72 ± 0.10		166 ± 7	
19 福井	15.97 ± 0.08		185 ± 6	
20 長野	16.06 ± 0.10		191 ± 7	
23 新潟	16.03 ± 0.09		189 ± 7	
28 北海道、中央	16.16 ± 0.11		199 ± 8	
沖縄	16.25 ± 0.07		205 ± 6	
平均及び標準偏差	16.05 ± 0.15		190 ± 11	

表2 大気炭酸ガスの $\delta\text{C}-14$ (国外, 1987年)

No. 産地国	N/S	Ao(abs)=13.483±0.018dpm/gC		$\delta\text{C}-14$	dev.
		dpm/gC(A)	dev.		
1 PHILIPPINES	N	15.92 ± 0.08		181 ± 6	
2 SRI LANKA	N	16.02 ± 0.10		188 ± 8	
3 USA	N	16.11 ± 0.10		195 ± 8	
4 USA	N	16.30 ± 0.09		209 ± 7	
7 BRUNEI	N	16.27 ± 0.09		207 ± 7	
10 MALAYSIA	N	16.22 ± 0.09		203 ± 7	
11 THAILAND	N	16.25 ± 0.08		205 ± 6	
12 COLOMBIA	N	16.21 ± 0.08		202 ± 6	
13 中国	N	16.14 ± 0.08		197 ± 6	
5 BRASIL	S	16.26 ± 0.09		206 ± 7	
6 INDONESIA	S	16.30 ± 0.08		209 ± 6	
8 TANZANIA	S	16.25 ± 0.07		205 ± 6	
9 FIJI ISLANDS	S	16.43 ± 0.07		218 ± 6	
平均及び標準偏差		16.20 ± 0.13		202 ± 10	

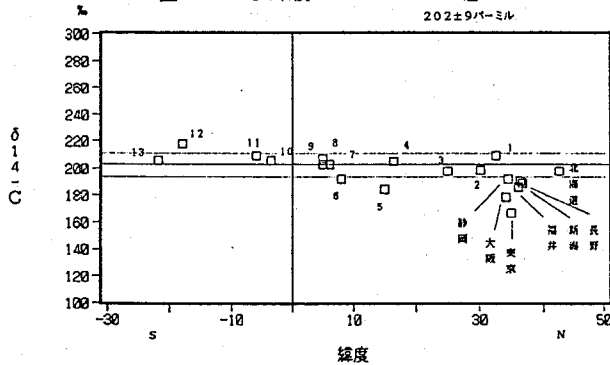
しばたせつこ、かわのえいこ、かわむらしゅんいち、とらたにひろかず

図1 1982年 日本各地の $\delta^{14}\text{C}$ (‰)



1 鹿児島	6 福岡	11 岡山	16 新潟	21 茨城	26 山形
2 長崎	7 奈良	12 兵庫	17 鳥取	22 栃木	27 北海道、道南
3 大分	8 香川	13 愛知	18 東京	23 新潟	28 北海道、中央
4 高知	9 大阪	14 群馬	19 福井	24 福島	29 北海道、上川
5 徳島	10 広島	15 長野	20 長野	25 宮城	

図2 87緯度S30~N40°の $\delta^{14}\text{C}$ 値



°からS30°の地域で米粒の ^{14}C 濃度、即ち $\delta^{14}\text{C}$ の値はほぼ均一と見なされる。1987年日本の $\delta^{14}\text{C}$ 平均値は世界の平均値に比較して低く、日本列島全体の化石燃料による炭酸ガス汚染の様子が伺える。図2に日本のデータを含む21ヶ所の $\delta^{14}\text{C}$ をグラフにした。北半球と南半球を比較すると北半球の $\delta^{14}\text{C}$ が若干低い傾向を示す。1960年代から1970年代には1950年代の大気圏核実験の影響で北半球が高い傾向があった。しかし1987年の測定結果はむしろ逆で北半球における化石燃料による汚染が進んでいることを示唆しているようである。

OBSERVATIONS OF MODERN RADIOCARBON VARIATIONS IN THE AIR BY METHANOL-LSC METHOD.

Osaka Prefectural Radiation Research Institute, Setuko SHIBATA
Eiko KAWANO, Shunichi KAWAMURA, Hirokazu TORATANI

試料と同一の条件で調製)は交互に100分測定を30回繰り返して各3000分測定した。図1に1982年日本各地の $\delta^{14}\text{C}$ の地域変動を示す。1982年産米粒の ^{14}C 濃度、及び $\delta^{14}\text{C}$ の平均値は各々 16.68 ± 0.17 dpm/gC、 237 ± 13 ‰-ミルであった。北海道27所が高く、東京大阪等の大都市で低い傾向が見られる。1987年の結果を表1に示すが、 $\delta^{14}\text{C}$ の平均値は 190 ± 11 ‰-ミルで5年間に約4%の減少であった。表2に同様にして求めた海外の結果を示す。米粒の ^{14}C 濃度及び $\delta^{14}\text{C}$ の平均値は各々 16.20 ± 0.13 dpm/gC、 202 ± 10 ‰-ミルで標準偏差は小さくN40

2C02 気相におけるラドン娘核種の物理化学的挙動

(高エネ研) ○近藤健次郎、沖 雄一、三浦太一、鈴木健訓、野口正晴

1、緒言 演者らはこれまでエアロゾルフリーの条件下で ^{222}Rn の娘核種である ^{218}Po の拡散係数を湿度の異なる3種の空気について拡散チューブを用いて求め H_2O が 1.5mg/l — 8.5mg/l の広い範囲でほぼ一定で $0.05\text{cm}^2/\text{sec}$ であることを示した。”unattached” ^{218}Po の直径を $3.8 \times 10^{-9}\text{cm}$ と仮定すると、気体分子運動論から予測される拡散係数は $0.1\text{cm}^2/\text{sec}$ で上記値はこれに比べかなり小さい。このことは、 ^{218}Po がそのイオンを含むクラスターのようなかなりmassiveな状態で存在していることを示唆した。 ^{218}Po の物理吸着、クラスター形成反応等は当然のことながら ^{218}Po の初期荷電状態に大きく依存している。しかしながら、これまで生成直後の荷電状態等に関する研究は少なく、Szucsら¹⁾は ^{220}Rn の娘核種である ^{216}Po の87%が中性原子として存在するとし、荷電状態の割合は非常に小さいとしている。一方Porstendorferら²⁾は ^{218}Po の約90%が+1の状態にあることを報告しており、両者の間に大きな相違がある。そこで本報告では種々のpure gas系において、平行平板型ラドンdecay chamberを用いて娘核種 ^{218}Po の荷電状態及び拡散係数について検討した。また併せて環境中の ^{218}Po についても同様の検討を行った。

2、実験 A: 真空ラインで高純度Ar、 C_2H_4 、 CH_4 、等の各種ガスと ^{226}Ra ($\sim 10\mu\text{Ci}$)を電着した白金板からエマネートしてくる ^{222}Rn を混合し平行平板型decay chamberに導入した。decay chamberは2枚のステンレス円板を5cmのテフロンspacerで区画したもので内容積は 2450cm^3 である。内面は鏡面仕上げされており、円板中央に4cmφの脱着可能なdiskがとりつけられるようになっている。ガスを導入した後所定の電圧をおよそ3時間印加した。

測定: 試料ガスを速やかに排気し、2枚のdiskを外して、disk面上に捕集された ^{218}Po を測定した。排気2分後に2台のsilicon surface barrier型検出器で5分間測定を行った。decay chamberに導入された ^{222}Rn 濃度は試料ガスの一部を電離箱(1.5l)で測定し求めた。

B: 環境中の ^{218}Po の荷電状態を調べるため、比較的ラドン濃度の高いEP-2トンネル(12GeVPS施設の一部)空気をdenuderに導いた。中心線と外側円筒管のあいだに30Vの電圧をかけ”unattached”な荷電状態の ^{218}Po を除去した。denuderのon、off時にフィルター(membrane filter, pore size ; $0.4\mu\text{m}$)に捕集された放射能を同様にSSDで測定しその差から荷電 ^{218}Po の割合を求めた。

^{226}Ra	$1.6 \times 10^{13}\text{y}$
↓	$\alpha : 4.78\text{MeV}$
^{222}Rn	3.82d
↓	$\alpha : 5.49\text{MeV}$
^{218}Po	3.05m
↓	$\alpha : 6.00\text{MeV}$
^{214}Pb	26.8m

こんどうけんじろう、おきゆういち、みうらたいち、すずきたけのり、のぐちまさはる、

なお"unattached"状態にある割合は500 mesh wire-screenを用いて、screenを用いた時のフィルターに捕集された ^{218}Po から求めた。

3. 結果及び考察 Ar- ^{222}Rn 系について得られた結果をFig. 1に示す。印加電圧0Vでは当然のことであるが拡散によって両極に捕集される ^{218}Po の割合はほぼ1であるが、約10V以上では陽極、陰極に捕集される ^{218}Po の割合はほぼ一定で、約92%が陰極に捕集されている。すなわち生成した ^{218}Po のうち負イオンとして存在する割合は非常に小さく、Porstendorferと同様の結果が得られた。一方 C_2H_4 では印加電圧200Vで陽極：陰極が約1：1.4でAr系の場合と大きな違いが認められた。これは生成した ^{218}Po 正イオンがその近傍に存在する負イオンと再結合することによるものと考えられる。しかし用いた試料ガスの違いによる負イオンの生成メカニズムやその関与する相互作用について不明な点も多く、試料ガスのelectron affinity, イオン化ポテンシャル等をパラメータとした詳細なデータの解析が必要である。この様な基礎的なデータの蓄積が特に環境中のラドン娘核種の挙動を考える上で重要で、中でも上記のような荷電状態に関する知見はエアロゾルへの付着やクラスター形成機構を理解する上で不可欠である。

一方EP-2トンネル空気中 ^{218}Po については、正イオンの割合は10~20%で、上記pure gas系の結果と大きな相違が認められた。また"unattached"成分の割合は0.1~0.35程度であった。

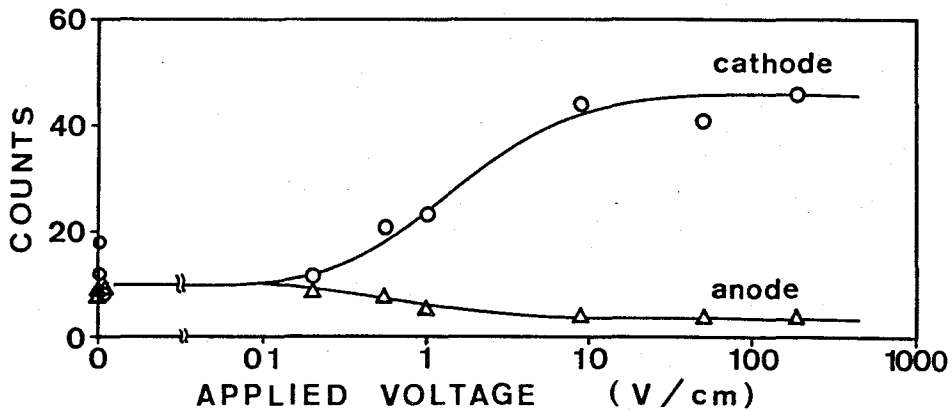


Fig. 1 Ar- ^{222}Rn において両極に捕集された ^{218}Po の放射能と印加電圧の関係(規格化したもの)

ref.

1) S.Szucs et al, Phys.Rev.Lett.,15(1965)163.

2) J.Porstendorfer, Health Phys.,15(1979)191.

PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR OF RADON-DAUGHTERS IN GAS PHASE

National Laboratory for High Energy Physics,
Kenjiro Kondo, Yuichi Oki, Taichi Miura, Takenori Suzuki,
Masaharu Noguchi,

2C03 ウラン鉱床周辺の地下水および地表水中のウラン同位体

(金沢大・理) 中西 孝、○浜 克宏

【はじめに】 地下水中のU濃度と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、地下水の起源、地下滞留時間、帯水層内存在量および帯水層の酸化・還元環境などを推定する上で1つの有用な手掛かりを与えると考えられている。さらに、ウラン鉱床およびその周辺における地下水と地表水中のU同位体の研究は、そのウラン鉱床が保存されてきた機作やUの再移動についての知見を与え、高レベル放射性廃棄物地層処分に関するナチュラル・アナログ研究の意味も持つと考えられている。しかし、そのような解析等には具体的にどのようなデータ・セットを取得すればよいのかは充分には分かっていない。また、地下水中のU同位体濃度は一般に低く(ppb以下)、時空間的に系統的に研究をしようとするれば、それに最も適したU分析法も必要であろう。

本研究では、岐阜県・土岐市～瑞浪市の月吉ウラン鉱床の調査坑内およびその周辺の地下水、地表水について、ウラン分析法の改良を行いながら、U同位体(^{238}U 、 ^{234}U)に関する予察データの取得を行った。

【実験】 1分析あたり1~200 lの地下水または地表水を採取し、孔径0.4 μm のニュークリポア・フィルタで懸濁物をろ別した後、塩酸と既知量の ^{232}U トレーサを添加、加熱し、キレート樹脂法(科技厅・ウラン分析法)または鉄共沈法によるUの一次濃縮、陰イオン交換樹脂カラム法によるUの精製、電着線源の α 線スペクトロメトリーを順次行って、 ^{238}U 、 ^{234}U を定量した。Uの一次濃縮において、キレート樹脂法(Na型、50~100 meshのChelex-100を使用)を適用したのは、試料量が3 lまでの時で、それ以上の試料量の場合および1~3 lの試料のいくつかについては鉄共沈法を適用した。なお、鉄共沈法においては、試料水に添加する鉄(Ⅲ)担体量によるU共沈率の変化を改めて検討した。また、陰イオン交換樹脂カラム法によるU精製については、操作時間の短縮と収率向上のために手順の改良を行った。さらに、上記の“採水→バッチ処理”法では、検体数が多くなると試料の採取、運搬、保管が容易でなくなり、また低流量の地下水を研究対象とすることも考えて、キレート樹脂カラムを用いる地下水Uの簡便な現場直接捕集法について予備実験を行った。

【結果と考察】 (1) 地下水中のU同位体定量のために、今回分析法に関するいくつかの改良等を行ったが、まずpH~2程度とした試料水を中和してUを鉄共沈するさいの鉄(Ⅲ)担体濃度については、100 mg/l-地下水 以上であればpHを8として得られる水酸化鉄(Ⅲ)にUはほぼ100%共沈することが分かった。また、鉄共沈の後、“イソプロピルエーテル/8M塩酸”系溶媒抽出法による鉄の抽出除去を行ってから陰イオン交換樹脂カラム法(8M HClでTh等を溶出、8M HCl - 0.1M HIで溶媒抽出で除去できなかったFeを溶出、0.5M HClでUを溶出)を行うと陰イオン交換の所用時間を2時間程度にでき、“鉄共沈-溶媒抽出-イオン交換-電着”の全操作を通じてのUの収率を平均80%程度に確保できるようになった。なお、 α 線スペクトル解析における誤差(^{228}Th ピークの ^{232}U ピークへのテーリング補正による)を小さくするために、キレート樹脂法でUの一次濃縮を行った場合にも、陰イオン交換樹脂カラム法によるUの精製(とくにThの除去)を行う必要があった。また、U電着線源に、methyl/n-butyl

なかにし たかし、 はま かつひろ

methacrylate copolymerの約100 ppm アセトン溶液を100 μ l 程度滴下・乾燥して薄膜コーティング ($\sim 3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚) を施すことによって、 α 線検出器の α 反跳核による汚染 (^{224}Ra など) をほぼ完全に防ぐことができた。

(2) キレート樹脂カラムによる地下水からのU直接捕集を検討した結果、捕集率は試料水のpH 4.8アルカリ度 (試料水中の HCO_3^- 濃度に関係) に強く依存することが分かった。すなわち、2 l の試料水を5 ml/minの流速で1 cm(ϕ) \times 4 cm(h) の樹脂床に通水した場合、アルカリ度0.228 meq/l ($[\text{HCO}_3^-] \sim 14 \text{ ppm}$) の地下水からは約99 %のUが樹脂に捕集されるのに対し、アルカリ度1.57 meq/l ($[\text{HCO}_3^-] \sim 96 \text{ ppm}$) の地下水では約60 %の低いU捕集率にとどまった (樹脂床の高さを3倍にしても殆ど効果なし)。従って、pH 4.8アルカリ度0.2 meq/l以下の試料水であれば、キレート樹脂カラムによるUの定量的現場捕集が可能と考えられる。

(3) 月吉鉱床周辺の地下水、地表水について現在までに得られたU同位体のデータをFig. 1にまとめて示す。種々の経歴の地下水があり、また1つの地下水採取位置でも地下水流路沿いの岩盤の変化等を反映していると思われる経時変化がみられた。

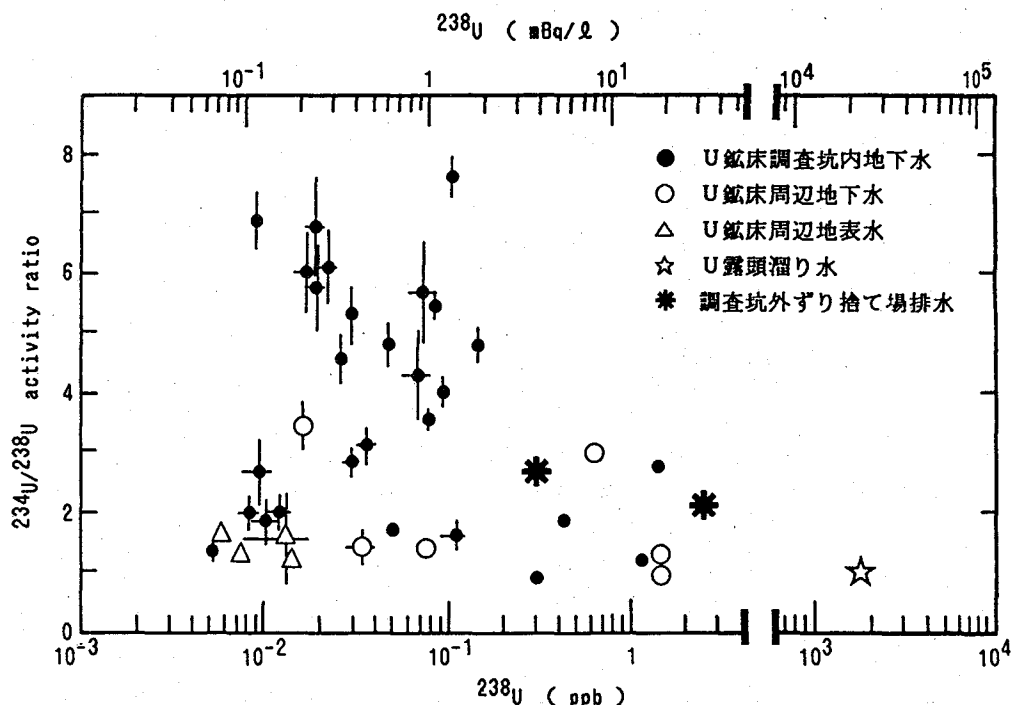


Fig. 1 Uranium concentration and activity ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in ground and surface waters from the area of Tsukiyoshi uranium mine.

URANIUM ISOTOPES IN GROUND AND SURFACE WATERS FROM THE VICINITY OF A URANIUM MINE

Faculty of Science, Kanazawa University
Takashi NAKANISHI, Katsuhiko HAMA

2C04 天然水中のU同位体比測定及び時間相関 (TIA) 法による

Th系列核種測定での改良

(新潟大・理) 橋本哲夫、○久保田知明、野口雅美

1. 天然水中の放射性核種の簡便定量を目的とし、まずU同位体は化学分析と α スペクトロメトリーを用い、U同位体の定量及びU同位体比の決定を行った。Th系列核種については、当研究室で開発改良した化学分析を伴わない時間間隔解析(TIA)法を用い¹⁾²⁾、時間データ取得法をハード面から改善してより信頼性あるデータを得ることに成功した。これらの方法を玉川温泉水に適用したので以下報告する。

2. (1)U同位体比測定: Uの捕集は最も一般的な $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈澱法によって行った。 ^{237}U をトレーサーとして用い、実際の天然環境水試料に近い形でU捕集の挙動を調べるため、 $2\mu\text{g/l}$ のU濃度の10l水溶液に Fe^{3+} を加え、アンモニア添加により約pH8.5に合わせ、生成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ により、溶存Uを共沈させ、遠心して集めた沈澱を、同一ジオメトリーで γ 線測定を行い、収率を求めた。

U収率は、 Fe^{3+} 量の増加とともに向上し、約20mg/l以上ではほぼ一定の値を示したので、以下の実験の Fe^{3+} 量は25mg/lとした。炭酸イオンの影響については、 HCO_3^- 溶存量の増加と共にU収率の急激な低下が見られた。

そこで、炭酸塩錯体の有無によりUが共沈現象を起こしたり、全く起こさなくなる性質を利用して、逆に多量の不純物を含む試料からのUの分離、精製をより容易に行うことを考えた。この方法を玉川温泉水試料10lについて適用した。

(2)TIA法によるTh系列核種測定での改良: 測定システムは低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(LSC)、MCA、タイムアナライザー、パソコンから構成されている。シンチレーター発光に伴うMCAのSCA出力からの信号をパソコンに入力し、事象の発生時間を全て記録する。測定後得られた時間データを時間間隔に変換することによりタイムスペクトルを計算する。これまでこの壊変事象の検出を、タイムアナライザー(CTCを用いた割り込み処理)を経て行っていたため、目的とする相関事象以外に、より短時間のランダム事象や妨害となる相関事象(例、 $^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po} \rightarrow$)も捉えられてしまっていた。その結果として、バックグラウンド成分が上昇し、目的核種の放射能値は真の放射能値に対して僅かながら少なくなる傾向が見られた。そこで今回、割り込み処理をさけるため、PC-98用市販ボードのタイマーカウンターモジュール(TIR-6(98)、4個のタイマーカウンターのうち2個を使用)を少々改造し、BASICプログラム(コンパイラ処理を施す)処理することにより、外部からの事象パルスの入力毎に1msecの分解能で時間測定が可能となった。1msec以下の時間間隔の組合せを無視することにより、偽の相関事象及びバックグラウンドが減少し、より信頼性高い放射能値を求めることが可能となった。

この方法を玉川温泉水試料について適用し、前回同様 ^{224}Ra 及び ^{228}Th の定量を試みた²⁾。温泉水の採取を上流から下流まで数地点において行い、試料水45mlとシンチレーター55mlの測定用試料についてTIA法を適用した。

はしもとてつを、くばたともあき、のぐちまさみ

3. (1)U同位体分析：不純物を多量に含む玉川温泉水においても60%以上の収率が得られ有効であることが確認された。源泉からの試料より得られた α スペクトルを図1に示した。このスペクトルからの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の放射能比は0.89と小さい値を示しており、これはわが国の温泉水では最も低い値である。このことは、玉川温泉がかなり特殊な環境にあることを示していると考えられ興味深い。

(2)TIA法とともに測定されたシンチレーションスペクトルを図2に示す。源泉からの試料は不純物濃度が高いためクエンチングによるスペクトルの低エネルギー側へのシフトが最も大きく見られた。よって、低エネルギー側 β 成分をカットするためのディスクリレベルとしては、源泉試料からの値を用いて行った。得られたタイムスペクトルを図3に示した。改良したTIA法により玉川温泉水中のTh系列核種（及び一部のU系列核種）の挙動を只今追究している。

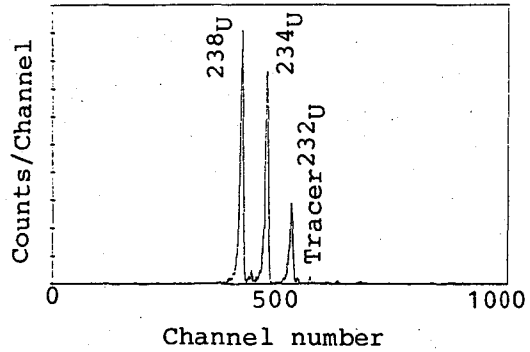


図1. 玉川温泉水からの α スペクトル

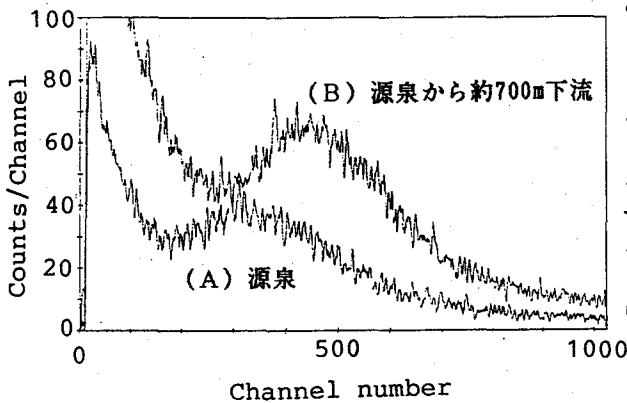


図2. 玉川温泉水からのシンチレーションスペクトル

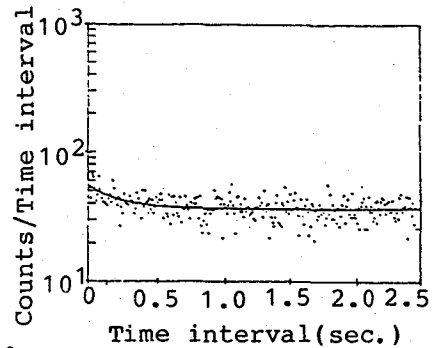


図3. 玉川温泉水からのタイムスペクトル

1) Hashimoto, Sakai: J. Radioana. Nucl. Chem., 印刷中

2) 橋本, 久保田: Radioisotope, 印刷中

DETERMINATION OF ACTIVITY RATIOS OF $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ AND Th-DECAY SERIES IN NATURAL WATERS USING A CONVENTIONAL CO-PRECIPIATION AND AN ADVANCED TIA (TIME INTERVAL ANALYSIS) METHOD.

Faculty of Science, Niigata University,
Tetsuo HASHIMOTO, Tomoaki KUBOTA and Masami NOGUCHI

(青山学院大理工) ○矢板 毅・木村 幹

【緒言】

我々は今までに山梨県増富鉱泉水中のウラン・トリウム壊変系列核種の分布について調べてきた。当鉱泉には数カ所の湧出口があり、主要イオン濃度や微量成分元素組成などそれぞれ特有の性質を示していることが明らかとなった。Fig. 1 に示したように主要イオン濃度などの結果からは希釈の効果が認められ、このことは地表付近において湧出している温泉水は、地下深部から定常的に供給される部分と地表付近で天水などのような必ずしも定常的でない部分の混合物であるということを示している。このような系においては程度の差はあるが、特に後者の定常的でない部分の影響によって温泉水の酸化還元的环境、pHなどの変化が認められることがある。

ウラン・トリウム壊変系列核種の分布には、あまり湧出地点間における関連性は見出せなかった。このことは非常に地理的に近い位置に存在している湧出口についても同様であり単に周囲の岩体の地域性を反映しているだけでは無く、他の要因が関与していると考えられる。そこで上で述べたような酸化還元的环境、pHの変化に対する壊変系列核種の分布についてみたところ同一地点の試料で Table. 1 に示したようにウラン含有量や同位対比に関連性を見出すことが出来た。このことはウランの酸化還元に伴う溶出の程度の変化によると考えられる。他の核種については有意な相関は認められなかった。本研究はこれらの事実を踏まえ、同一地点におけるこれら環境の変化にともなうウラン・トリウム壊変系列核種の分布、また特にウランについてはU (IV)、(VI) の存在度及びそれぞれの同位対比の変化に着目し、さらに詳しく考察を行なうことにした。

【実験】

試料は山梨県増富鉱泉の六ヶ所の湧出口より1987年7月から1989年7月までの間に数回採取した。

主要陽イオンについては非破壊放射化分析法および原子吸光法を、陰イオンは滴定法によりそれぞれ求めた。ウラン・トリウムについては陰イオン交換の後、溶媒抽出により分離精製し α スペクトロメトリーにより、特にウランは、試料採取の際、 Ti^{4+} 担体、塩酸ヒドロキシルア

やいた つよし、きむら かん

ミンを加えた後にクベロンによりU (IV)、(VI) の分離を行なった。ラジウムは娘核種の放出する γ 線を、ラドン、鉛-214は共に鉛-214の β 線を測定することによりそれぞれ定量を行なった。

【結果及び考察】

Fig.2 に示したようにU (IV) フラクションとU (VI) フラクションの $A(^{234}\text{U})/A(^{238}\text{U})$ は明らかに異なっている。これはそれぞれの酸化状態のウランの起源の違いかあるいは酸化還元的环境の変化に伴いウランが酸化されウラン同位体が等しく溶出する割合が高くなったためであると考えられる。

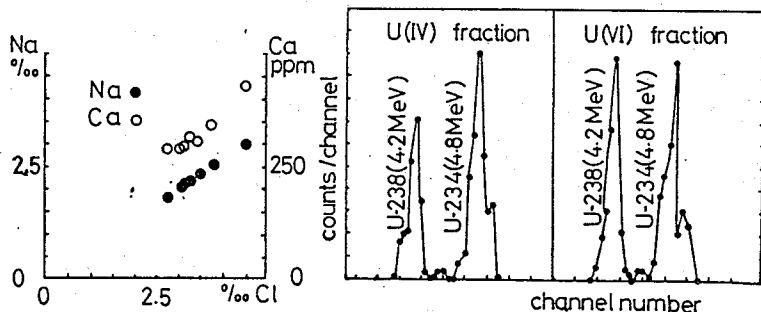


Fig.1 Relationship between Na, Ca and Cl

Fig.2 α -ray spectra of U(IV) and U(VI) in Masutomi spring

Table 1 Uranium contents, uranium activity ratios and sampling conditions

Sample name	U ($\mu\text{g/l}$)	$A(^{234}\text{U})/A(^{238}\text{U})$	Eh(mV)	pH	Water temp. ($^{\circ}\text{C}$)
Tsuganerou	1 0.22 \pm 0.02	1.0 \pm 0.1	103	6.71	25.7
	2 0.029 \pm 0.002	2.1 \pm 0.2	63	6.31	26.1
Tsugane-shita	1 1.52 \pm 0.06	1.01 \pm 0.04	105	7.19	22.0
	2 0.12 \pm 0.02	1.5 \pm 0.3	48	4.72	23.3

DISTRIBUTION OF URANIUM AND THORIUM DECAY SERIES NUCLIDES WITH THE ENVIRONMENTAL CHANGE OF SPRING WATERS

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,
Tsuyoshi YAITA, Kan KIMURA

2C06 低温海水からのプルトニウム、アメリシウムの鉄共沈

(金沢大・理) ○中西 孝、佐藤光吉

【はじめに】 海水中のPu濃度の定量は通常、20~250 lの試料への酸とトレーサの添加、共沈法による予備濃縮、化学分離・精製、電着線源のα線スペクトロメトリーの手順により行われる。海水からのPuの共沈濃縮では、水酸化鉄(Ⅲ)共沈がよく用いられる方法の1つである。我々は、外洋におけるPu濃度の深度分布測定のため、同一バッチの深層海水を用いて、分析海水量および共沈用鉄担体濃度の異なる条件でPu濃度定量の再現性のチェックも時々行っていたが、鉄担体濃度によりPu濃度の定量結果に差が生ずるらしいことに気づいた。その実例をTable 1に示す。鉄担体濃度が低い場合の方が高い場合よりも低いPu濃度を与える傾向がある。当初、その差は±3σの誤差(σはα線計数の標準偏差)を考えれば一致するとみなせる程度と考えていたが、看過できないことも知れないと考えるようになり、今回Amとも比較しながら海水からのPuの鉄共沈について再検討を行ってみた。

Table 1 Observed total concentrations of $^{239,240}\text{Pu}$ in seawaters: results of small-volume and large-volume analyses.

Sample	Temperature (°C) Water/Air	$^{239,240}\text{Pu}$ (μBq/l)	
		Small Volume Analysis	Large Volume Analysis
		[Fe/Water; W.T.*; I.E.T.**]	[Fe/Water; W.T.*; I.E.T.**]
AN- 1-396m	14.48/27.5	59.2±6.8 [300mg/20 l; 21.8°C; 9.5h]	45.4±4.9 [600mg/250 l; 23.7°C; 5.5h]
AN- 1-992m	3.78/27.5	16.9±2.6 [300mg/20 l; 21.6°C; 9.5h]	13.6±2.5 [600mg/247 l; 23.7°C; 5.5h]
AN- 7-400m	0.54/16.6	23.0±2.2 [300mg/19 l; 22.9°C; 9.5h]	15.3±1.9 [600mg/230 l; 14.5°C; 3.0h]
AN- 7-997m	0.29/16.6	18.6±3.4 [300mg/20 l; 22.9°C; 9.5h]	11.0±1.6 [600mg/240 l; 14.5°C; 3.0h]
CB-11-697m	6.58/25.8	38.1±4.1 [300mg/18 l; 20.9°C; 6.5h]	20.0±3.2 [600mg/210 l; 17.2°C; 5.5h]

* water temperature at the time of tracer addition

** isotopic-exchange time

【実験】 Table 1 のものも含めて、今回の実験に関係する海水試料は、東大海洋研・白鳳丸のいくつかの研究航海において採取したものである。すなわち、(a) 大量採水器(約250 l)を用いて採取された深度別海水のうち、Pu濃度が比較的高い海面下 300~1000 mの間の層のもので、20 l程度の分割試料と残りの大量試料の両方についてPu濃度の定量ができる場合のもの、及び(b) 北部北太平洋でポンプ採水した表層海水である。

各試料採取の数時間~約1日後、その既知量を塩酸でpH~2とし、水温を測定してから、 ^{242}Pu , ^{243}Am の各トレーサー及び共沈用鉄担体の各既知量を添加・攪拌し、2~10時間放置後、攪拌しながらアンモニア水でpH~8とし、水酸化鉄(Ⅲ)にPu及びAmを共沈濃縮した。Pu, Am

なかにし たかし、 さとう みつよし

を共沈した水酸化鉄を回収して（ここまでは船上操作）実験室に持ち帰り、鉄共沈を繰り返して海塩を除去した後、イソプロピルエーテル/8M 塩酸系溶媒抽出による鉄の抽出除去を行い、次いで陰イオン交換樹脂カラム法によるPu, Amの分離・精製、電着線源の α 線スペクトロメトリ-を順次行って $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am を定量した。

【結果と考察】 海水試料に添加する鉄担体の濃度により $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度の定量値が本当に変化するのかを同一バッチの海水を用いて検討した結果の1例をFig. 1に示す（水温 12.7°C 、同位体交換時間 2時間）。同一バッチの海水試料の分析にもかかわらず、鉄担体濃度により $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度定量値がかなり異なることがより明白になった。一方、 ^{241}Am ではそのような現象はあまりみられない。Table 1 及びFig. 1のデータから次のようなことが考えられる。海水試料に添加する ^{242}Pu トレーサ（3M 硝酸溶液）の多くはIV価であると考えられ、水酸化鉄（III）に比較的共沈し易いのにに対し、海水中の $^{239,240}\text{Pu}$ は、既に報告されている海水中Puの酸化状態の研究結果および我々の限外ろ過の結果（昨年度、本討論会で報告）等から、そのかなりの部分はV、VI価であると考えられ、水酸化鉄（III）への共沈率が相対的に低く、さらに海水中のPuとトレーサの同位体交換速度が我々の予想以上に遅く、鉄担体濃度が低いと海水中のPuよりもトレーサが優先的に共沈するという分別が起こり、鉄担体濃度が高ければ海水中の大部分のPuも共沈するようになるので分別の程度が小さくなるとすれば、Table 1 及びFig. 1の結果を理解できる。なお、我々の従来の実験では、海水100 ℓ に対して多くて1 g 程度（科技厅・プルトニウム分析法）の鉄担体しか添加しておらず、また同位体交換促進のための操作を特別には行っていなかったため、我々は海水中のPu濃度を低目に評価していた可能性がある。今回の結果から、我々は鉄担体の大幅の増量、適当な酸化・還元サイクルの繰り返し、試料の加温、継続的な攪拌などを今後行う必要があると考えている。一方、少量の鉄担体による1回目の共沈と大量の鉄担体による2回目の共沈により、海水中Puの酸化状態分布を評価することも可能かも知れない。

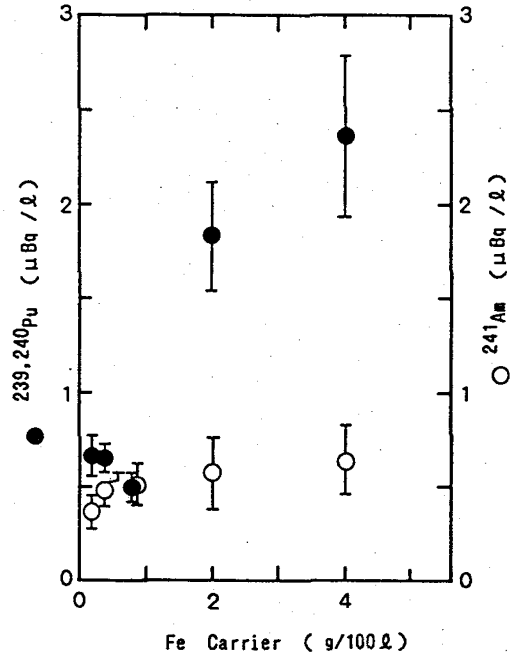


Fig. 1 A relation between concentration of Fe carrier (for iron(III) hydroxide coprecipitation) and observed total $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am concentrations in seawater (DR-25-0m).

IRON(III) HYDROXIDE COPRECIPITATION OF PLUTONIUM AND AMERICIUM IN COLD SEAWATER

Faculty of Science, Kanazawa University
Takashi NAKANISHI, Mitsuyoshi SATOH

(筑波大、*丸文株式会社)

○金 昌奎、高久雄一*、関 李紀、池田長生

【緒言】 イギリスの Sellafield 核燃料再処理工場より、Irish Sea に放出されている fission products や超ウラン元素などの放射性核種は、海水中を浮遊し海底土や河口の堆積物及び海藻などに移行することになる。

Sellafield 核燃料再処理施設からの放射性廃棄物の放出量は、1973年～1978年を peak として、だんだん減少してきていると報告されている。しかし施設周辺の環境における放射性核種の分布は、まだ高い濃度を示している。特に長半減期の超ウラン元素はその毒性や長期的な廃棄物の処理に伴う環境保全問題と関連して、Sellafield 再処理施設周辺の環境における放射性核種の分布に関する研究は、被曝線量の評価上重要であると考えられる。そこで本研究では、Irish Sea の海岸と河口の堆積物中の長半減期放射性核種の分布を調べた。

【実験】 試料は Irish Sea の周辺にある海岸と河口で24点を取り、分析目的とする核種によって1～30gを用いて分析を行った。 ^{237}Np の分離精製は、塩酸系(10M)と硝酸系(8M)と酢酸系(4M)での陰イオン交換法を組み合わせた方法で行った。分離精製した ^{237}Np は、直接 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) を用いて3回ずつ測定し、 ^{237}Np の標準試料で作った検量線を用いて定量を行った。プルトニウムとアメリシウムは、Yamato らの方法を用いて分離精製し、 α -spectrometry により測定を行った。

【結果】 ^{237}Np は、80%以上の化学収率が得られた。 ^{237}Np を分離精製するときPuを同時に溶離すると、図1に示すように ICP-MSでの測定では ^{237}Np の定量とともに $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の同位体比も測定が可能であった。

分析の結果は表1に示した。

放射性核種の濃度は採取地点の地形的差により変動はあるが Sellafield 再処理施設から遠くなるほど、減少している傾向が見られた。

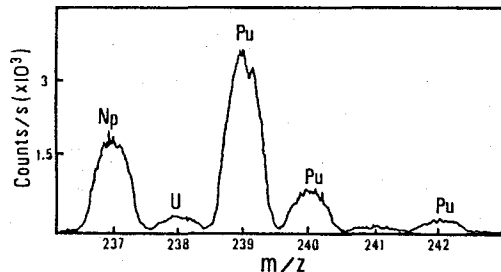


Fig. 1. Mass spectrum for ^{237}Np and $^{239,240}\text{Pu}$ in Irish sea sediment sample

きむ ちゃんきゅ、たかく ゆういち、せき りき、いけだ なおお

$^{238}\text{Pu} / ^{239,240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am} / ^{239,240}\text{Pu}$, $^{237}\text{Np} / ^{239,240}\text{Pu}$ の放射能比は例外的な場所もあるがそれぞれ、0.19~0.23、1.00~1.69、0.21~0.52%で分布しているということがわかった。 $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ の同位体比は0.20~0.23であった。

Table 1 Concentrations of ^{137}Cs , ^{237}Np , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in coastal and estuarine sediments in Irish sea (Bq/kg±SD)

Site no.	^{137}Cs	^{237}Np	$^{239,240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am
1	184±14	0.08±0.01	28.0±2.5	5.49±0.45	29.4±1.2
2	340±19	0.20±0.01	58.4±3.3	11.9±0.9	84.1±5.2
3	84±1	0.012±0.001	2.30±0.32	0.39±0.02	2.61±0.32
4	576±17	0.29±0.01	111±4	22.1±1.1	141±8
5	647±18	0.24±0.01	92.1±4.2	18.6±1.0	156±10
6	450±12	0.14±0.01	60.0±2.3	11.4±0.8	91.2±5.7
7	821±16	6.10±0.21	193±7	39.0±2.5	266±10
8	647±15	13.3±0.2	119±5	23.8±1.3	159±8
9	1166±17	0.69±0.04	240±9	50.9±3.4	334±18
10	360±12	0.16±0.01	64.0±3.0	12.4±1.3	101±6
11	393±13	0.081±0.001	33.2±1.8	6.75±0.76	41.4±3.1
12	548±15	0.19±0.01	81.0±3.4	15.6±1.1	114±7
13	345±12	0.09±0.01	37.8±1.8	7.33±0.79	53.2±3.9
14	469±13	0.27±0.01	163±7	34.7±2.3	249±15
15	1857±20	2.52±0.01	657±27	152±8	1077±43
16	1785±20	4.50±0.01	1589±50	365±21	1796±52
17	1711±19	4.36±0.06	1396±38	325±15	1894±53
18	702±18	4.36±0.09	999±23	234±12	1229±46
22	481±18	0.164±0.002	55.0±3.0	12.3±1.1	69.9±5.1
23	164±10	0.034±0.003	14.6±1.1	2.98±0.31	14.5±1.1
24	634±14	0.180±0.002	85.1±3.7	16.3±1.2	118±8
25	226±11	0.24±0.01	71.4±3.0	15.9±0.9	101±7
26	350±12	0.53±0.01	141±6	28.3±1.7	227±10
27	361±13	0.33±0.01	102±4	20.8±1.3	163±9

DISTRIBUTION OF ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ AND ^{241}Am IN COASTAL AND ESTUARINE SEDIMENTS IN IRISH SEA

Department of Chemistry, University of Tsukuba
Chang-Kyu KIM, Riki SEKI, Nagao IKEDA
Marubun Co.Ltd. Yuichi TAKAKU

【はじめに】 環境中のNp研究の一環として、これまでに低レベル ^{237}Np の分析・測定法を開発し、核実験に由来するフォールアウト ^{237}Np の土壌中の濃度レベルや湖底堆積物への沈積挙動を調べてきた。しかし、 ^{237}Np の濃度は極めて低く未解決の問題が多い。特に水圏における堆積物へのNpの沈積挙動は、この元素の酸化還元状態の違いによって大きく左右されるので非常に注目される。今回は、 ^{237}Np を比較的容易に検出できるIrish海の沿岸堆積物に着目し、Pu同位体および ^{241}Am と共に ^{237}Np を測定して、その沈積挙動をPuおよびAmの挙動と比較検討した。

【実験】 試料は1988年7月にFig.1に示す24地点で表層堆積物を注意深く採取したものをを用いた。各試料は風乾した後、その10gを秤取し、非破壊 γ 線スペクトロメトリーにより ^{137}Cs を定量した。その後、試料0.5~10gよりNp(トレーサー： ^{239}Np)を、試料0.5~3gよりPuとAm(トレーサー： ^{242}Pu , ^{243}Am)をそれぞれ化学分離・精製し α 線スペクトロメトリーで ^{237}Np , 239 , ^{240}Pu (^{238}Pu)および ^{241}Am を定量した。なお、 ^{241}Am との関係で ^{241}Pu もPu精製フラクションの一部を用いて、液体シンチレーションカウンターによる β 線測定により定量した。

【結果と考察】 堆積物中の ^{237}Np , 239 , ^{240}Pu および ^{137}Cs の濃度とSellafieldの廃液放出口からの距離との関係をFig.2に、また各核種の放射能比と距離との関係をFig.3に示す。 ^{237}Np 分析に必要な試料量が得られなかったNo.3とNo.20地点の試料を除く全ての試料で $0.08\sim 12\text{Bq/kg}$ の

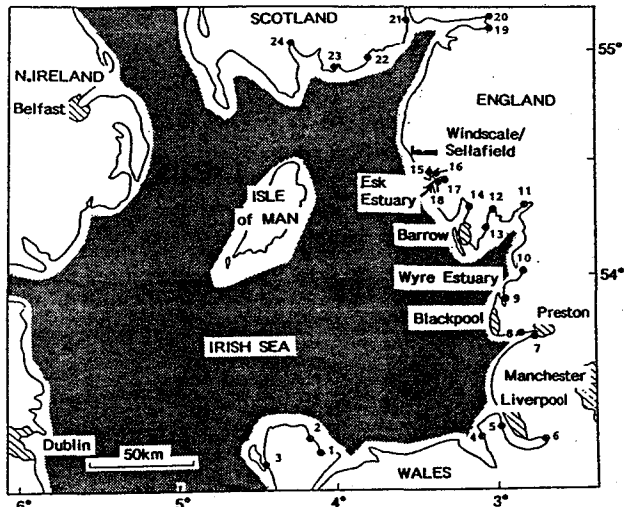


Fig.1 Sampling locations of sediments in the Irish Sea.

やまうちよしやす, やまもとまさよし, こむらかずひさ, うえのかおる,
いがらししゅういち, D.J.アシンダー

濃度範囲の ^{237}Np を検出した。 ^{237}Np のレベルは $^{239,240}\text{Pu}$ (2.3~1800Bq/kg) および ^{241}Am (2.7~2300Bq/kg)と比べてかなり低い。しかし、放出口近く(Esk湾)の ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ および ^{241}Am 濃度は昨年報告した福井県三方五湖のコア堆積物試料の表層部分で得たそれぞれの値7~10mBq/kg,3~5Bq/kgおよび1~2Bq/kgより約1000倍も高い。廃液放出口からの距離との関係を見ると、 ^{237}Np 濃度の分布は、その濃度が著しく高いNo.7およびNo.8地点(廃液放出口から約200km)を除いて $^{239,240}\text{Pu}$ の分布と比較的類似している。この2地点の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比はFig.3に示すように、他の地点の値 $(1.8\sim 4.2)\times 10^{-3}$ の10~20倍の 3.3×10^{-2} (No.7)と 8.7×10^{-2} (No.8)であった。SellafieldからIrish海に放出された ^{237}Np の放出量やその時間経過の詳細は不明であるが、1978~1979年の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比は約 1×10^{-2} であると報告されている。今回得た堆積物中の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比(No.7,8地点を除く)はこの値の1/3~1/5である。No.7,8地点の ^{237}Np が高い原因については検討中である。なお、堆積物中の ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ および ^{241}Am の存在状態を知る目的で種々の鉱酸による抽出実験を行ったので、その結果についても報告する。

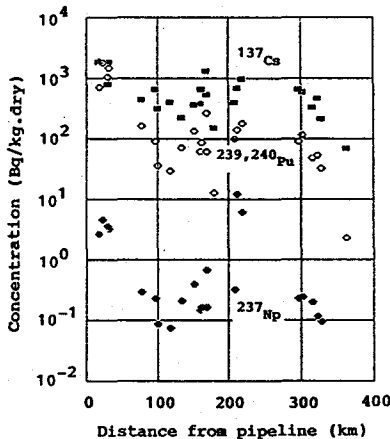


Fig.2 Relationship between ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs concentrations and distance from the Sellafield discharge source.

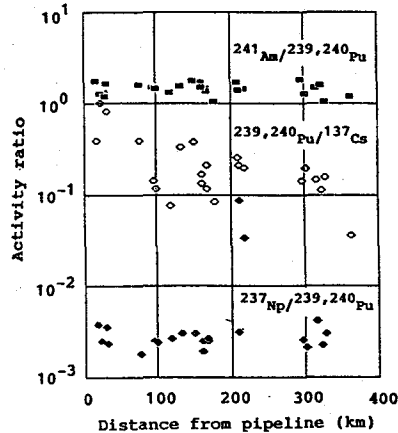


Fig.3 Relationship between $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$ and $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ activity ratios and distance from the Sellafield discharge source.

DISTRIBUTION AND BEHAVIOR OF ^{237}Np , Pu ISOTOPES AND ^{241}Am IN COASTAL SEDIMENTS FROM IRISH SEA.

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University,
Yoshiyashu YAMAUCHI, Masayoshi YAMAMOTO, Kazuhisa KOMURA, Kaoru UENO
Fukui Prefectural Institute of Public Health, Syuichi IGARASHI
North Wales University, D.J. ASSINDER

2C09 桜島とその周辺地域の大气および火山灰中の ^{210}Pb と ^{210}Po

(金沢大理LLRL) ○ 内田賢吾・小村和久・山本政儀・上野 馨

火山から放出される ^{210}Pb と ^{210}Po の測定例は少なく、この測定は、地球化学的にも保健物理学的にも重要と考えられる。そこで、現在活発に活動している桜島とその周辺地域の大气および火山灰試料中の ^{210}Pb と ^{210}Po の測定を行ない、非火山地域の値と比較した。

【試料】桜島に由来する大气中の ^{210}Pb と ^{210}Po を研究するため、1988年3月より鹿児島大屋上にハイボリュームサンプラーを設置しフィルター上に大气浮遊塵を、1989年3月よりアンダーセンハイボリュームサンプラーを設置し粒度別大气浮遊塵を採取した。さらに、桜島各地に降下した噴出直後の火山灰も採取し、測定に供した。

【実験】フィルター上に捕集した浮遊塵はその重量を測定後、 ^{210}Pb は低エネルギー光子スペクトロメーター (Ge-LEPS) による非破壊 γ 線測定により、 ^{210}Po は ^{209}Po を収率トレーサーとして加え HNO_3 -HF-HClO₄で分解、化学分離・精製後、銀板上に析出させSi検出器による α 線測定により定量した。また、一部の試料についてはUおよびTh同位体、 ^{226}Ra の測定も行った。比較のため、非火山地域の辰口(石川県)における大气中の ^{210}Pb と ^{210}Po の濃度の測定も上記と同様の方法で行った。また、火山灰試料については ^{210}Pb と ^{210}Po のほか、UおよびTh同位体と ^{226}Ra 、 ^{40}K の測定を行った。

【結果】Fig.1およびTable 1に、桜島周辺と辰口においてハイボリュームサンプラーで採取した大气浮遊塵中の ^{210}Pb と ^{210}Po の測定結果を示す。桜島周辺の ^{210}Pb と ^{210}Po の濃度は、2桁以上の大きな変動が見られた。 ^{210}Pb の濃度は辰口の値に比べて変動幅は大きい、平均値ではほぼ同じレベルになる。これに対し、 ^{210}Po の濃度と $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比は、辰口の ^{210}Po の濃度と $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比と比較して相当高く、特に桜島方向から風が吹いている時には高い $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比を観測した。 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が低い例もあったが、これは辰口の平均値とほぼ等しく、桜島火山の影響のないバックグラウンドレベルと考えられる。

火山灰中のU系列核種についてみると、 ^{210}Pb の濃度が親核種である ^{238}U や ^{226}Ra と比べかなり高くなっている(Fig.2)。 ^{210}Po の濃度はさらに高く、 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比は3.0~15にも達する。これは、火山ガスと共に大气中に放出された ^{210}Pb や揮発性の高い ^{210}Po が噴出直後に火山灰の表面に付着するためと考えられる。

うちだ けんご, こむら かずひさ, やまもと まさよし, うえの かおる

アンダーセンハイボリュームサンプラーで採取した粒度別の大気浮遊塵では、辰口の場合1.1 μ m以下の最も小さいフラクション中の ^{210}Pb と ^{210}Po の量が最も多く70~80%を占めたが、桜島周辺では ^{210}Pb はほぼ等しい結果が得られたが、 ^{210}Po では3.3-7.0 μ mのフラクションが最も高かった。これは、明らかに桜島の寄与を示すものである。火山活動により ^{210}Pb や ^{210}Po の粒径分布が変動すると思われる、その関係を明らかにすることが必要である。

このほか、 SO_2 放出量、 ^{210}Pb および ^{210}Po の放出量との関係を明らかにするため、桜島内のモニタリング地点で SO_2 の測定時に使用されたフィルター中の ^{210}Po の測定を試みている。

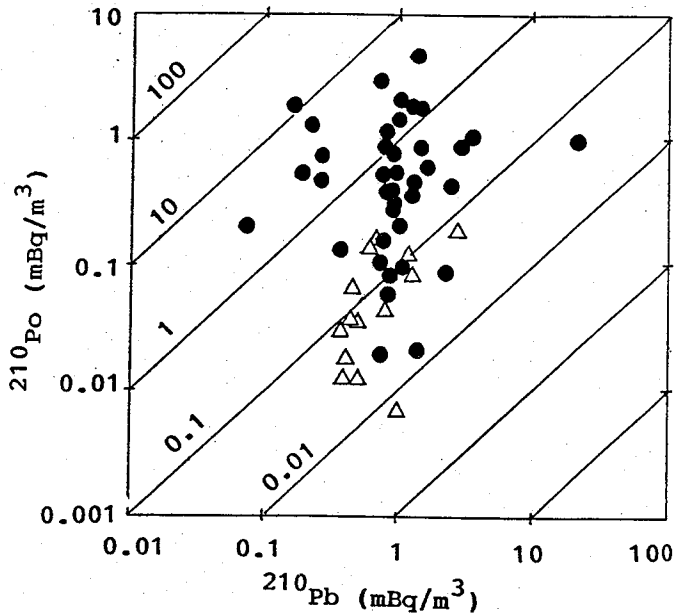
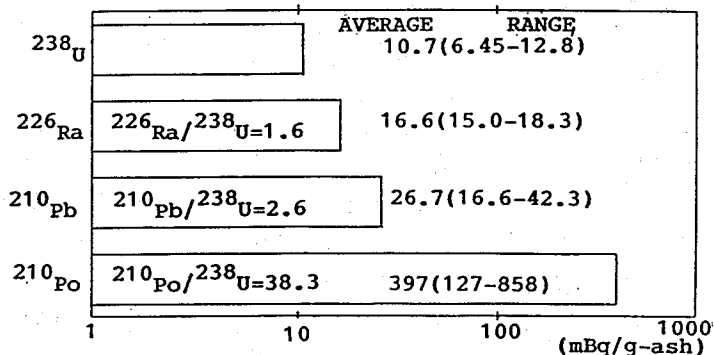


Fig.1 桜島(●)および辰口(△)の大気浮遊塵中の ^{210}Pb および ^{210}Po の濃度相関
斜線は放射能比をあらわす

Table 1 桜島周辺および辰口の ^{210}Pb および ^{210}Po の濃度(mBq/m³)

	^{210}Pb	^{210}Po	$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$
桜島	1.12(0.16~21.2)	0.62(0.02~4.75)	0.55(0.02~12.0)
辰口	0.75(0.28~2.60)	0.07(0.03~0.15)	0.09(0.01~0.14)

Fig.2 桜島火山灰中の ^{238}U 系列核種の平衡状態



CONCENTRATIONS OF ^{210}Pb AND ^{210}Po IN THE SURFACE AIR AND VOLCANIC ASH FROM MT.SAKURAJIMA
Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University
Kengo UCHIDA, Kazuhisa KOMURA, Masayoshi YAMAMOTO and Kaoru UENO

(九大R Iセ・九大理*) ○杉原真司、大崎 進、野村元成*、
高島良正*

〔はじめに〕

当研究室では、環境放射能の分布について、種々の試料に対して分析が行なわれているが、今回は、昨年に引続き、土壌について深度分布を測定した。通常あるいは事故等によって導入された放射性核種の挙動を予測するためのモデルを作成することを目的として、昨年は、まず人間活動による攪乱等の影響が少なく、均一な土壌の代表として福岡県の平尾台で採取した土壌を使用した。本年は、耕作土壌である水田において採取した土壌を使用した。1 cm 間隔で切断した試料について、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 等の天然又は人工の放射性核種をγ線スペクトロメトリー、 ^{90}Sr は、イオン交換法による分離後チェレンコフ測定、また、安定金属元素を中性子放射化分析により定量した。平尾台と水田のこれらの結果を比較し、元素の分布や移動の違いについて検討を行った。

〔方法〕

水田の土壌試料は、昭和63年11月に福岡県筑後市において長さ約90 cmにわたり採取した柱状土壌コアを使用した。柱状コアを約1 cm間隔で切断し乾燥させ、乳鉢で細かくすりつぶし測定試料とした。有機物含量は、試料の少量を分取し、400°Cの電気炉で加熱し、加熱前後の重量差から求めた。

放射性核種は、pureGe-LEPS及びGe(Li)半導体検出器を用いて測定した。放射化分析は、各試料約10 mgを石英管に封入し日本原子力研究所JRR-4(Tパイプ)で1時間照射した(熱中性子束 $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)。照射試料は冷却した後、γ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。比較標準としては、JB-1、JG-1を使用した。 ^{90}Sr は、塩酸抽出後、イオン交換法により分離し、 ^{90}Y を液体シンチレーション測定器を使用して、チェレンコフ光測定により求めた。

〔結果と考察〕

図1、2に ^{137}Cs 、 ^{210}Pb の深度分布を示す。 ^{137}Cs については、平尾台における分布を併せて示している。どちらの土壌においても、深さ20~30 cmまで分布している。未耕作土壌では、浅い部分で濃度が高く、パルス的に降下したと考えられる ^{137}Cs が下方に移動していることがわかるが、水田では、耕作による混合により、ほぼ一定の値を示している。しかし、約15 cm以深ではほぼ同濃度である。また、累積量も大きく異なり、農作物による吸収と表面水の移動による影響により減少していると考えられる。

すぎはらしんじ、おおさきすすむ、のむらもとなり、たかしまよしまさ

図2の ^{210}Pb は、定常的に地表に降下すると仮定し、Raからの寄与を差し引いている。 ^{210}Pb の分布においても、耕作により約15 cmまではほぼ均一である。図3は、平尾台土壌における ^{90}Sr の分布である。他の核種と異なり深部まで分布し、一部分は置換態で存在し移動していることがわかる。放射化分析によって定量した元素は、Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Sc, Tb, Th, Ybの各元素である。安定金属元素は、灌水条件等の変化により酸化還元状態に変動があると考えられるが深度に対してほとんど変化を示さず移動はあまり見られない。

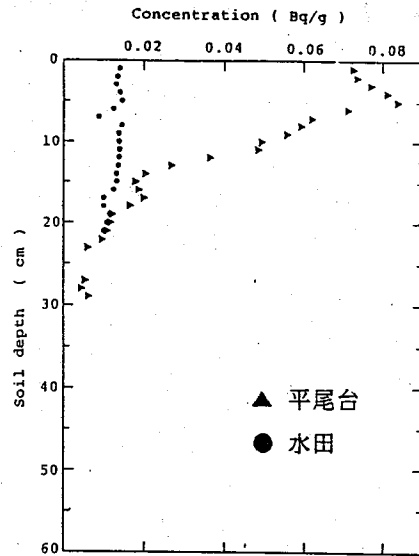


図1 ^{137}Cs の深度分布

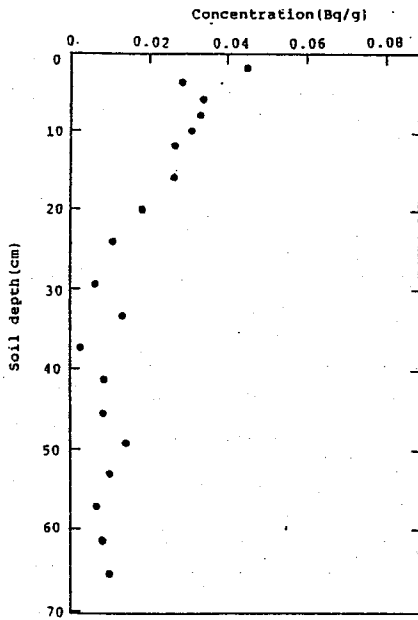


図3 ^{90}Sr の深度分布 (平尾台)

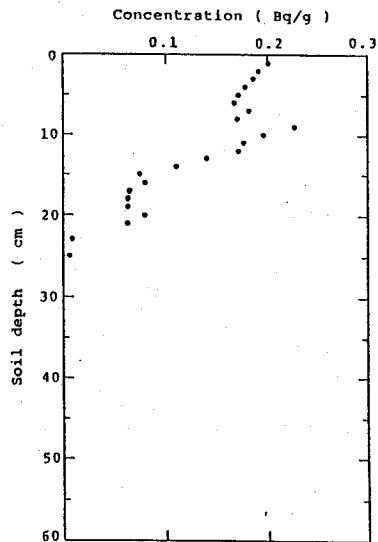


図2 ^{210}Pb の深度分布

DISTRIBUTION AND MIGRATION OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITIES IN SOILS

Radioisotope Center, Kyushu University, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI
Faculty of Science, Kyushu University, Motonari NOMURA, Yoshimasa TAKASHIMA

(九大理・ORN L) O百島則幸・E.A.Bondietti

(はじめに)

核実験由来の人工放射性核種は環境汚染という問題を引き起こしたが、自然現象を理解するための有用な放射性トレーサーとしての側面を持っている。森林生態系に対するフォールアウトは、直接森林土壌表面に降下するものと、樹冠のおもに葉にトラップされるものに大別できるが、何れにしてもこれらの降下物は数年後には森林土壌表面に蓄積されることになる。森林土壌、特に表層の腐葉土は森林生態系における元素サイクルで重要な位置を占めている。腐葉土は樹木の重要な栄養源であると共に、森林生態系における元素のリザーバーとして樹木と共に位置付けられる。

樹木中の陽イオンは、細胞壁のペクチン物質とのイオン結合あるいは塩として存在しているが、ペクチン物質に含まれるカルボキシル基は樹液中の陽イオンと平衡を保っていると考えられる。樹液中の陽イオンは土壌溶液中のそれと密接に関連していることが知られているので、基本的には年輪中に保持されている陽イオンは土壌溶液中の陽イオンに関係していると言える。しかし、樹木の根によるイオンの吸収は生物的過程であること、また辺材は十数年の年輪幅を持ち、しかも年輪間の水フラックスは異なっていると考えられることから、樹木中に観察された陽イオンの変化を土壌溶液の変化に対応して説明する為には、樹木中での陽イオンの分布と移動に関する基礎的な知見が必要である。

放射性降下物である ^{137}Cs と ^{90}Sr は森林生態系での元素サイクルの有用なトレーサーであり、樹木中での陽イオンの分布移動に関する情報を与えてくれると期待される。

(実験)

放射能分析は8種類の木について5-10年の年輪幅で行った。 ^{137}Cs は半導体検出器による γ 線測定、 ^{90}Sr は ^{90}Y の β 線測定で定量した。安定元素濃度は誘導結合プラズマ発光分析法と原子吸光法で定量した。

(結果と考察)

^{137}Cs は分析したすべての樹木において、年輪中で一様に分布しており地表への放射性降下物のパターンに対応した分布は示していない。セシウムは樹木中では微量元素に属し、必須イオンであるかどうかは不明である。しかし、比較的高濃度で存在するカリウムが年輪間で一様に分布していることから、カリウムのサイクルに取り込まれ挙動していると考えられる。アルカリ元素は年輪間を比較的容易に移動し再分布すると結論できよう。

^{90}Sr の分布は3種類に分類された。(1)フォールアウトパターン、(2)遅延フォールアウトパターン、(3)無フォールアウトパターンである。フォールアウトパターンは図1に示すように、樹木中の ^{90}Sr の比放射能(SA)が放射性降下物の地表への蓄積

ももしまのりゆき・ボンディエティ

パターンに対応しており、1960年代にピークを有する。分析した3種類の針葉樹すべてがフォールアウトパターンを示した。遅延フォールアウトパターンの ^{90}Sr (SA)は、フォールアウトパターンに似ているが1970年代にピークが存在する(図2)。広葉樹がこの型に属していたが、一部の広葉樹にはピークが見られず無フォールアウトパターンに分類された。ここでは紙面の都合上フォールアウトパターンと遅延フォールアウトパターンについて考察を進める。 ^{90}Sr (SA)ピークの時間的なずれは、森林土壌表面から根毛域までの移動速度の違いとして説明される。すなわち、針葉樹の根毛は森林土壌表層の腐葉層に集中していることから、降下した ^{90}Sr は腐葉層中のストロンチウムと比較的短時間に混じり合い樹木に取り込まれたと考えられる。一方、広葉樹の根は一般的に土壌深層まで進入することと、土壌のBase saturationが針葉樹林に比べると高いことが、遅延フォールアウトパターンを示す原因と考えられる。これらの事実は針葉樹林の方が元素サイクルが早いことを意味している。

^{90}Sr の地表への降下は1960年代前半に集中して起こったことから、パルスインプットと見なすことができる。1960年代以前の年輪中に ^{90}Sr が存在し、しかもピークに向かって緩やかな濃度上昇を示していることは、辺材中の各年輪の水フラックスが異なっていることを意味している。すなわち最も新しい年輪の仮導管あるいは導管は100%機能しているが、移行材(心材辺材境界)付近の年輪では0%と推定される。そして、樹木中のストロンチウムは仮導管あるいは導管が機能を失うと固定されることを示している。同じアルカリ土類であるカルシウムも植物中で動きにくいと考えられていることから、植物中のアルカリ土類元素は比較的移動しにくいと結論できよう。

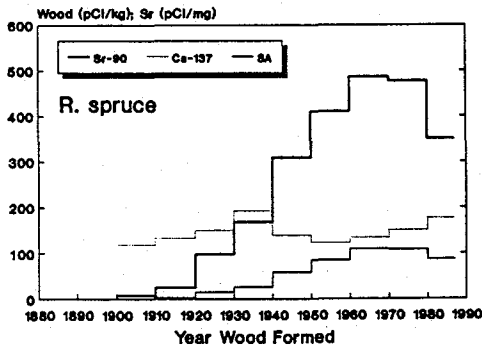


図1 ^{90}Sr と ^{137}Cs の放射能と
 ^{90}Sr の比放射能
R. spruce (とうひの仲間)

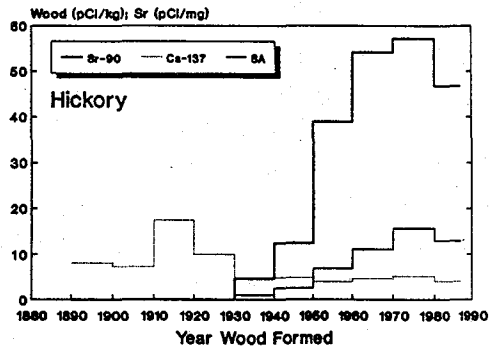


図2 ^{90}Sr と ^{137}Cs の放射能と
 ^{90}Sr の比放射能
Hickory (クルミ科の仲間)

RADIAL DISTRIBUTION OF ^{90}SR AND ^{137}CS IN WOOD XYLEM AND ITS SIGNIFICANCE FOR ELEMENTAL CYCLE IN FOREST ECOSYSTEM.

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA
Oak Ridge National Laboratory, E. A. BONDIETTI

2C12 表面障壁型 Si 検出器を用いた低バックグラウンド β 線測定器の特性と 環境試料への適用

(金沢大・LLRL) ○小村 和久, 宮下 文和, 山本 政儀, 上野 馨

環境中の低レベル β 放射体の測定を目的に, 表面障壁型 Si 検出器を主検出器とする低バックグラウンド β 線測定器を組立て, そのバックグラウンド (BKG) 特性, Plastic 検出器 または Ge 検出器による逆同時測定を行うとともに, 御母衣に設置した地下測定室において 宇宙線に由来する BKG の減少の効果を測定した. さらに ^{99}Tc , ^{60}Co , KCl , $\text{U} (^{234}\text{Pa})$ 等の β 線スペクトルを測定し検出効率をもとめ環境試料中の β 放射体の測定に必要な基礎データを得た.

【検出器の仕様と遮蔽条件】

主検出器 : 表面障壁型 Si 検出器, $300\text{cm}^2 \times 1\text{mm}$, 分解能 12keV at 624 keV

逆同時検出器 : (1) $50\text{cm} \times 50\text{cm} \times 5\text{cm}$ Plastic Scinti. (液シン用の Anti. を転用)

(2) $6.4\text{cm} \phi \times 6.3\text{cm}$ Ge (相対効率 46%, FWHM=1.88keV at 1.33MeV)

(3) $7.6\text{cm} \phi \times 7.6\text{cm}$ 井戸型 NaI(Tl), 井戸サイズ $5.1\text{cm} \phi \times 5.1\text{cm}$ (未使用)

遮蔽条件 : (1) Pb(10~15cm) (2) Pb+Cu(1.4cm)

(3) Pb+Cu+Hg(2~4cm) Plastic Scin. -の時 (4) Fe(20cm)+Hg(5cm) Ge-の時

地上測定 : 低レベル放射能実験施設 (天井のコンクリート厚 3 階分で ~50cm)

地下測定 : 御母衣地下発電所 (岐阜県白川村 牧, 地下深度 ~250m(水深 ~620m 相当))

【バックグラウンド特性】

遮蔽のない場合と (1)-(4) の種々の遮蔽条件下で Singles Spectrum [S], Anti-Coincidence Spectrum [AC] および Coincidence Spectrum [C] を測定した. 地下測定室では [S] 測定のみ行った. Noise Level は, 印加電圧 400V で ~70keV, 300V では ~50keV であった.

種々の遮蔽条件での BKG スペクトルの例を Fig.1 に $0.05\text{--}0.3\text{MeV}$ と $0.05\text{--}2.0\text{MeV}$ 領域の BKG を Table 1 に示す. Fig.1 の (b), (c) から分かるように検出器を地面と平行に向けて天頂に対する立体角を大きくし μ^- の通過距離を短くすると, 宇宙線 μ^- 起源の BKG のピークは低エネルギー側にシフトして, $100\text{--}300\text{keV}$ 領域の BKG が高くなるので注意が必要である.

地上測定では $0.05\text{--}0.3\text{MeV}$ の BKG は鉛だけの遮蔽で $1/25$, 銅を加えると $1/29$ に, 水銀を加えると $1/30$ に, Plastic Scinti. による逆同時計数で $1/39$ に下がった. 遮蔽条件が良く γ 線遮蔽も可能な配置で測定した Ge 検出器による逆同時計数では $1/83$ まで下がり, μ^- が μ^- flux が地上の約 $1/250$ の御母衣の地下測定室では逆同時計数なしでも $1/210$ の 0.089cpm まで下げることができ, 逆同時係数や地下測定室の利用が BKG の低減に極めて有効なことが分かった. 今回の逆同時計遮蔽の有効立体角が $1\text{--}1.5\pi$ 程度と小さいので, 井戸型 NaI 検出器を用いて遮蔽の有効立体角 3π 程度の測定を行えば, さらに低いレベルまで達成できる.

【各種 β 放射体の β 線スペクトルと検出効率】

Si 検出器による β スペクトルの測定例を Fig.2 に, 検出効率を Table 2 に示す. 測定は Linear で行なったが, β 線の最大エネルギーより核種同定を行えるようにパソコンにより対数変換して, 横軸を Log 目盛に変えて表示した. 直径 20mm の ^{60}Co (318keV), ^{40}K (1325keV) お

こむらかずひさ, みやしたふみかず, やまもとまさよし, うえのかおる

よび U (^{234}Pa , 2290keV) 線源に対する検出効率はそれぞれ 13%, 36%, 41% であり, 比較的高い値と言える。

実際の環境試料中の β 放射体の測定データについては, 学会のさいに発表できる見込みである。

【総合評価】

- (1) Si-, NaI-検出器(逆同時用)とも安価で 市販のモジュールを組み合わせればよく, 装置全体として比較的安価に組み立てることができる。
- (2) BKG は液シンよりは遥かに低く, 逆同時遮蔽を完全に行えば ピコベータ程度の BKG はそれほど困難なく達成可能であり, 地下測定室を利用すれば, さらに低い BKG が期待できる。
- (3) Noise Level はピコベータ($\sim 35\text{keV}$)よりやや高いが, 線源と検出器の距離を近くできるので, ^{99}Tc や ^{60}Co のように低エネルギーの β 放射体に対しても比較的高い検出効率を得られ, 高いエネルギーの β 放射体に対しては, 同等かそれ以上である。
- (4) エネルギー分解能 (2%) はピコベータ (16%)や液シンと比較して格段に良く, 核種の識別能も高いので, 低レベル β 放射体の測定に最も適した測定器の1つとなろう。

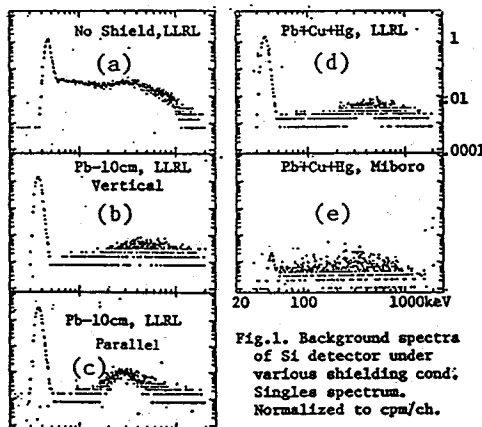


Fig.1. Background spectra of Si detector under various shielding cond.; Singles spectrum. Normalized to cpm/ch.

Table 1. Background of Si detector under various conditions.

Shielding condition	Detector Config-ration*	Counting Mode**	Energy region			
			0.05-0.3 MeV (cpm)	0.05-2.0 MeV (cpm)	ratio	ratio
[LLRL, ground level]						
No shield-1	P	S	18.76	1.00	24.41	1.00
" -2	V	S	14.42	0.77	19.98	0.82
Pb	V	S	0.71	0.037	1.89	0.077
Pb+Cu	V	S	0.63	0.034	1.72	0.070
Pb+Cu+Hg	P	S	1.21	0.064	2.47	0.101
	V	S	0.62	0.033	1.59	0.065
	V	AC-Pl.	0.48	0.026	0.77	0.032
Fe+Hg	P	S	1.40	0.075	2.61	0.107
	P	AC-Ge	0.226	0.012	0.48	0.020
[Miboro, 620 m.w.e. underground]						
Pb+Cu+Hg	V	S	0.089	0.0047	0.281	0.012

* P : Pararell to ground surface.
 V : Vertical to ground surface.
 ** S : Singles.
 AC-Pl.: Anti-coin. by Plastic. Scinti.
 AC-Ge : Anti-coin. by Ge-detector.

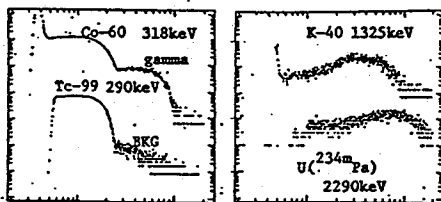


Fig. 2. Example of beta-ray spectra.

Table 2. Efficiency of Si detector. A 20mm diameter counting source was placed at 2mm from the surface of Si detector.

Nuclide	Half-Life (y)	Emax (keV)	Region (keV)	Efficiency (%)
^{60}Co	5.27	318	50-200	12.3
			50-320	13.8
^{40}K	1.28E9	1325	50-1300	36.1
Nat.U	4.48E9	2290	50-2000	41.2

CHARACTERISTICS OF LOW-BACKGROUND β -RAY SPECTROMETER USING SURFACE-BARRIER SI DETECTOR AND ITS APPLICATION TO ENVIRONMENTAL SAMPLES

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University,
 Kazuhisa KOMURA, Fumikazu MIYASHITA, Masayoshi YAMAMOTO and Kaoru UENO

2C13

環境中のTc-99の分析

(九環協、九大理) 松岡信明、○井上尚子、岡村正紀、
百島則幸、高島良正

1. はじめに

核燃料サイクル施設の立地に当たっては ^{99}Tc が重要なモニタリング核種になると考えられる。このため、当研究室では種々環境試料の ^{99}Tc 分析法を検討し、実試料の分析を行ってきた。これまでに日本近海の海水中 ^{99}Tc についてはおよそ $1 \times 10^{-4} \text{Bq/l}$ 程度であることが明らかになった。これらの濃度はきわめて低いが、海水中の $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ をみると 10^{-2} のオーダーで核分裂収率から予想される値と比べて2桁高い。本研究ではさらに海藻や浮遊粉じん試料について分析し、 $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ を調べた。海藻は長崎県で採取した。浮遊粉じん試料はチェルノブイリ原発事故後に福岡市で採取したものである。

2. 実験

海藻は採取後軽く水洗いし、 105°C で乾燥した後 450°C で灰化した。灰中の γ 核種をGe半導体検出器で測定し、2kg生相当の灰分について ^{99}Tc の系統分析を行った。浮遊粉じん試料については、ハイボリュームエアサンプラーで空気約 1440m^3 を吸引し、ガラスファイバー紙上に捕集したものをGe半導体検出器で γ 線測定を行い、その後 ^{99}Tc の系統分析を行った。

^{99}Tc の系統分析の概要をFig. 1に示す。操作の詳細はすでに報告した。¹⁾

3. 結果と考察

長崎県吉岐で採取した海藻(褐藻類)の ^{99}Tc 、 ^{137}Cs 濃度、濃縮係数および $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ をTable 1に示す。海藻中の ^{99}Tc 濃度はヨーロッパの核燃料再処理施設近海に生息する褐藻類について数十~数百Bq/kg生が報告されている。また、比較的汚染の少ないバルト海や汚染源から遠くはなれたアイスランドなどの褐藻類の濃度は $\sim 1 \text{Bq/kg}$ 程度である。今回の測定値はアイスランド等の褐藻類の濃度よりさらに小さい。以前に求めた九州沿岸の海水中 ^{99}Tc 濃度を基に濃縮係数を計算すると ~ 600 程度となる。褐藻類を使った実験室レベルの ^{99}Tc 濃縮実験では濃縮係数250~2500が報告されている。今回の結果はこれらと矛盾しない。しかし、ヨーロッパの実測値では濃縮係数 $\sim 10^5$ 程度が報告されている。この点については、ヨーロッパで実測された海藻と今回調査した海藻の種類が異なっていることによるのか、他の理由によるものか今後検討していく必要がある。

今回調査した褐藻類の $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ は $0.007 \sim 1$ と、かなりの幅を持っている。この比の違いは生物濃縮を含む ^{99}Tc と ^{137}Cs の挙動の差によるものと考えられる。

Falloutにおける $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ は 10^{-4} のオーダーであり、核燃料再処理施設工場からの排出液中の比は 10^{-2} のオーダーとされている。今回の測定値からは ^{99}Tc のほうが ^{137}Cs よ

まつおかのぶあき、いのうえなおこ、おかむらまさき、ももしまのりゆき、
たかしまよしまさ

り海藻に取り込まれやすいと推定される。

日本近海に到達する汚染物質において核種間の同位体比がどのようになっているか調べることは重要である。チェルノブイリ事故の浮遊粉じんにおける $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の実測値は 10^{-2} のオーダーであった (Table 2)。事故時の炉内の同位体比については詳しいことは分からないが、浮遊粉じん中の同位体比は核分裂収率から予想される値と比べると1桁高かった。

Table 1 Tc-99 and Cs-137 concentrations in seaweeds from Iki island(1988).

Sample	Concentration (Bq/kg wet)		Concentration factor		$^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ ratio
	Tc-99	Cs-137	Tc-99	Cs-137	
Umitoranoo	2.45E-02	0.034	247	91	7.28E-01
Hijiki	1.20E-03	0.182	12	492	6.59E-03
Arame	7.00E-03	0.084	71	227	8.33E-02
Iwahige	2.70E-03	0.169	27	457	1.60E-02
Ishige	5.78E-02	0.058	584	157	9.98E-01
Iroro	1.85E-02	0.030	187	80	6.27E-01

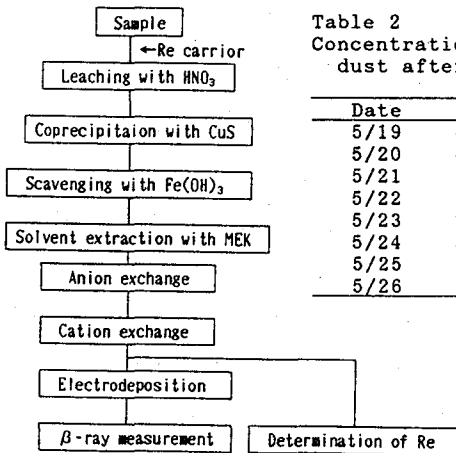


Fig.1 Analytical Flow for ^{99}Tc

Table 2 Concentrations(Bq/m³) of Tc-99 and Cs-137 in airborne dust after the Chernobyl reactor accident(1986).

Date	Tc-99	Cs-137	$^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$
5/19	4.40E-05	1.11E-03	3.96E-02
5/20	4.40E-05	6.29E-03	7.00E-03
5/21	2.20E-05	1.44E-02	1.53E-03
5/22	1.20E-05	5.18E-03	2.32E-03
5/23	2.40E-05	5.18E-03	4.63E-03
5/24	3.30E-05	5.92E-03	5.57E-03
5/25	3.80E-05	7.40E-03	5.14E-03
5/26	2.50E-05	1.37E-02	1.82E-03

1)馬田敏幸他, 第32回放射化学討論会講演予稿集, 1C12 (1988, 原研)

INVESTIGATION OF TECHNETIUM-99 IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Kyushu Environ. Eval. Assoc., Nobuaki MATSUOKA, Msaki OKAMURA,
Faculty of Science, Kyushu University, Naoko INOUE, Noriyuki MOMOSHIMA,
Yoshimasa TAKASHIMA

2C14

ICP-MSによる環境中の⁹⁹Tcの定量

(筑波大・化、丸文株式会社*)

○森田 重光、高久 雄一*、金 昌奎、大辻 真紀子、関 李紀、
池田 長生

【はじめに】 Tcは欠員元素のひとつで、安定同位体の存在しない元素である。この中で、⁹⁹Tcは²³⁵Uや²³⁹Npなどの核分裂によって6%という高い収率で生成される他、放射性医薬品として大量に使用されている^{99m}Tcからも生成される。この⁹⁹Tcの半減期は、 2.14×10^5 年と極めて長く、一旦環境中に放出されると、半永久的に存在することになり、将来、環境中に蓄積することが懸念されている。

従来、⁹⁹Tcの測定法としては、GM計数管、比例計数管を用いる方法が主流であるが、この場合、試料の作製が煩雑である上、測定にも長時間を要するという欠点がある。そこで本研究では、これらの点を改善するとともに、検出限界の向上を目指し、ICP-質量分析法(ICP-MS)による定量を試みた。

【実験】 まず、試料中の有機物を除くため450℃で6時間灰化した。その後、灰化試料中のTcは硝酸を用いて抽出し、硝酸系の陰イオン交換樹脂を通して無機物及び妨害核種の除去を行った(Fig.1)。ここまでの操作で、ほぼ大部分の無機物、妨害核種の除去ができるが、Fig.2-aを見てもわかるように質量数99に同位体を持つRuの除去が不完全である。そこで、Ruの除去を検討したところ、炭酸塩を加えてアルカリ性にした後に、シクロヘキサノンで抽出し、蒸留水に逆抽出するというBateらの方法が有効であることがわかり、その方法を応用した。以上の方法で分離濃縮した試料は、1M硝酸溶液にしてICP-MSに導入し、それぞれ3回ずつ測定した。

【結果】 シクロヘキサノンによる溶媒抽出を行った結果、Fig.2-bのようなスペクトルが得られた。質量数101と102にピークが無いことから、一連の操作により完全にRuが除去されていることがわかる。質量数100のピークはMoのものであ

もりた しげみつ、たかく ゆういち、きむ ちゃんきゅ、おおつじ まきこ、
せき りき、いけだ ながお

るが、Moはほとんどhydrideを生成しないため、 $^{98}\text{Mo H}^+$ の影響は無視できるものと考えられる。最後に、環境試料中の ^{99}Tc をICP-MSと液体シンチレーション測定法で定量した結果をTable 1に示す。いずれの値も液体シンチレーション測定法で定量した結果と誤差範囲で一致したことから、ICP-MSを用いた定量法の信頼性は高いものと考えられる。

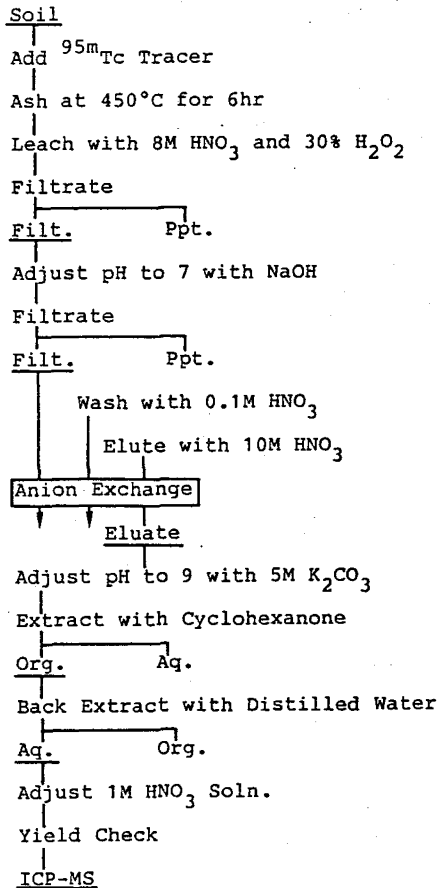


Fig.1 Analytical Procedure

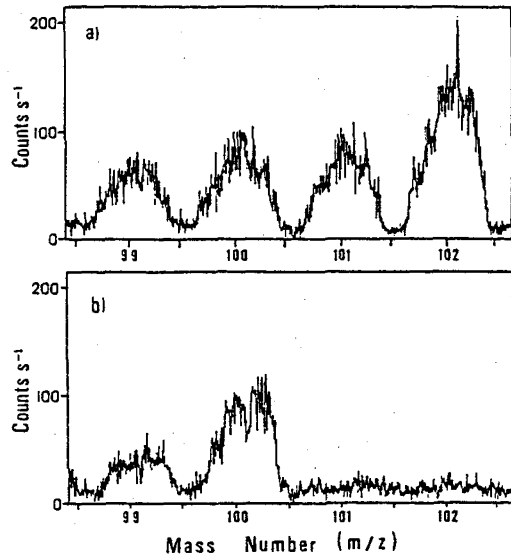


Fig.2 Mass Spectrum of Ravenglass Sediment
a) Before Separation
b) After Separation

Table 1 Contents of ^{99}Tc in Environmental Samples

Sample	Concentrations (Bq/kg, dry)	
	ICP-MS	Lig. Scinti.
Okuetsu (0-5cm)	0.33±0.03	0.31±0.06
Ravenglass sediment	70.2±5.2	68.1±1.7

DETERMINATION OF TC-99 IN SOME ENVIRONMENTAL SAMPLES USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Department of Chemistry, University of Tsukuba
Shigemitsu MORITA, Chang-Kyu.KIM, Makiko OTSUJI,
Riki SEKI, Nagao IKEDA
Marubun Co.Ltd. Yuichi TAKAKU

