

講演発表

第3日 10月6日(金)

第3日 10月6日(金)

メスバウアー効果 3B01~3B04

低温核融合 3B05~3B06

加速器とその応用 3B07~3B10

環境放射能 3C01~3C05

アクチノイド化学 3C06~3C10

3B01 金釘のさびの化学種と環境評価

(九大理) ○前田米蔵、松尾 豊、高島良正

【概要】 自然環境中で高度に腐食を受けた鉄釘の腐食生成物の化学形をメスbauerアースペクトルと粉末X線回折で分析し、生成物が鉄釘のおかれた自然環境をどのように反映しているかについて考察した。これまでもメスbauerアースペクトル、X線回折、IRなどを使用したいくつかのこの種の研究例が知られているけれども、それらはこれらの研究手段のいずれかのみを使用しているため腐食生成物を的確に捕らえていず腐食過程の機構に矛盾していることがある。この研究では特定の環境下における超微粒鉄粉の表面にできる初期腐食生成物を調べて鉄の腐食過程についても考察した。初期腐食生成物の研究にはCEMSがよく用いられているがCEMSでは表面から数百Åぐらいまでの深さ方向の情報である。一方微粉鉄を用いると表面から20Åぐらいまでの化学種を決定できる利点がある。

【実験1】 鉄釘のサンプルは海水の影響を受ける志賀の島の海岸で採取したもの（これをS1, S2とする）、地熱および火山性ガスの影響を受ける地獄で採取したもの（K1）、雨水に濡れない屋内で採取したもの（D1）の3種類である。鉄釘採取の条件として中心部に鉄の残っているものを選び、錆の部分全部をすり潰してサンプルとした。

【結果および考察1】 かくサンプルのメスbauerアースペクトルは296K, 200K, 78Kの3点で測定した。腐食生成物の磁気転移温度が異なることを利用してメスbauerアースペクトルから化合物の同定をした。しかし錆には超常磁性のFeOOHが含まれておりメスbauerアースペクトルからのみではすべての腐食生成物の同定は無理であった。とくにメスbauerアースペクトルでは無定形FeOOH、 γ -FeOOH、FeS₂の区別が難しくこれらの同定には粉末X線回折が有効であった。得られた結果を表1に示す。

すべてのサンプルに α および γ -FeOOHは含まれていた。S1, S2では β -FeOOHが、K1ではFe₃O₄、FeS₂が、D1ではFeO, α -Fe₂O₃、および多量のFe₃O₄が含まれているのが特徴であった。これらのサンプルに含まれている腐食生成物の特徴はそれらのサンプルのおかれていた環境をよく反映している。すなわち、雨に降られることのない屋内で錆びた釘は酸化物でとどまりオキシ水酸化物の含有量は少なく、いっぽう雨にうたれる環境

表1 鉄くぎの採取場所と観察された腐食生成物

| 採取場所 | 腐食生成物(多い順) | 備考 |
|------------|--|---|
| 志賀島(1)(S1) | α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , β -FeOOH, γ -FeOOH | 海水にふれる所 |
| 志賀島(2)(S2) | α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , β -FeOOH, γ -FeOOH | 海沿い |
| 地獄(K1) | α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , γ -FeOOH, FeS ₂ | SO ₂ , H ₂ Sを含んだ水蒸気, 熱風 |
| 屋内(D1) | Fe ₃ O ₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ , α -FeOOH, FeO, γ -FeOOH | 屋内 |

まえだよねぞう、まつおゆたか、たかしまよしまさ

で錆びたものは鉄釘の表面から深いところでもオキシ水酸化物まで加水分解が進んでいることを示している。また屋内で錆びたものにはFeOが含まれており、多量のFe₂O₃も存在することより錆の表面と内部では化学種が異なることも考えられる。K 1にFeS₂が含まれているのは微量ではあるがH₂Sにさらされているからであると推定される。

サンプルの化学分析をICPを用いておこなった。しかし釘に含まれる鉄以外の化学成分の含有量は少なく、組成の違いによる影響は小さいものと推定される。

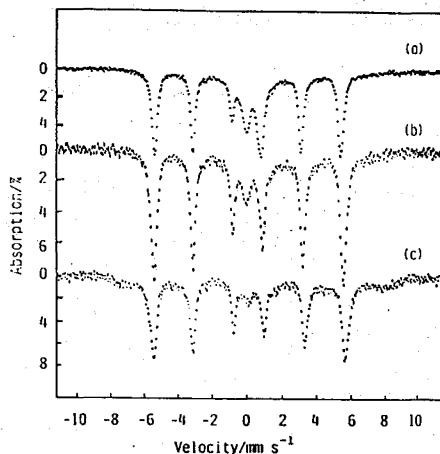


図1

【実験2】 磁性鉄粉（長さ1000Å、直径150Å）を0.3mol/lの酢酸ナトリ

25℃に保った0.3M NaCl水溶液中に20時間浸した微粉鉄のメスbauerアースペクトル (a) 296K (b) 200K (c) 78K

ウム水溶液、0.3mol/l塩化ナトリウム水溶液に4時間あるいは20時間浸したのち表面に形成した錆びの化学種をメスbauerアースペクトルを用いて調べた。

【結果と考察2】 α および β -FeOOHのネール点はそれぞれ393K、270Kであるので296Kと200Kでのメスbauerアースペクトルの変化から α -FeOOHと β -FeOOHの区別がつかずであるが図1に見られるようにその変化はみられない。これは生成したFeOOHが超微粒子になっているからである。そこで酢酸ナトリウム水溶液中で腐食させた釘のメスbauerアースペクトルと塩化ナトリウム水溶液中のそれと比較してみた。腐食生成物のスペクトルは中央に見られるダブルレットであるが296Kと200Kのダブルレットの吸収強度を比較すると酢酸ナトリウム水溶液中のものではダブルレットの吸収強度の温度変化はないが塩化ナトリウム水溶液中のものでは200Kでダブルレットの強度が減少している。この減少した分は磁気分裂した吸収になっているものと推定されるが吸収強度が弱くてスペクトルにはっきりあらわれていない。

いっぽう γ -FeOOHおよび無定形FeOOHの磁気転移温度は78K以下であり78Kではダブルレットのみを示す。

塩化ナトリウム水溶液中で腐食した錆の量は β -FeOOH > α -FeOOH > γ -FeOOHであり初期腐食生成物として β -FeOOHが存在することが確認された。いっぽう酢酸ナトリウム水溶液中で生成した腐食生成物の量は γ -FeOOH > α -FeOOHであった。

以上の腐食生成物のちがいは水溶液のpHに依存するものであり β -FeOOH以外はpH依存性で一応うまく説明できる。

CORROSION PRODUCTS OF NAILS AND INFLUENCE OF THEIR ENVIRONMENT

Faculty of Science, Kyushu University, Yonezo MAEDA, Yutaka MATSUO, Yoshimasa TAKASHIMA,

3B02

生物起源磁性体のメスbauer効果

(京大原子炉・広島大理・マードック大) ○前田 豊・酒井 宏・J. Webb

1. はじめに 生物にとって鉄は重要な金属イオンの一つであって、広く分布し、生体機能の発現に深くかかわっている。酸素担体、酵素として数多くの鉄タンパク質が存在する。また、材料としての鉄を貯蔵したり、運搬したりするフェリチン、ヘモシダリン、トランスフェリンもある。しかし、最近になって生体における鉄の役割につき再認識を迫られる事情がでてきた。それは走磁性細菌の発見に端を発する生物起源磁性体の存在である。走磁性細菌は菌体に単磁区性のマグネタイト(Fe_3O_4)の単結晶を数十個もっていることが知られている。このような生物起源のマグネタイトはどのように合成されるのであろうか。この疑問に答えるため、我々は鉄ミネラルをもつことで知られる貝類の歯をメスbauer効果で調べ、生物起源磁性体の合成過程に関する知見を得たので報告する。

2. ヒザラガイ 軟体動物門多殻類に属するヒザラガイは、舌の上に2列に並ぶ約70組の歯をもつ。根元の未熟な歯には、透明なタンパク状物質がつまっている。つづいて黒光りの物質からなる歯が並び、先端の方になると歯の背面が赤褐色の物質でおおわれてくる。この歯の鉄ミネラルを同定するためメスbauer測定を行った。図1は室温での測定結果で、新しい歯と完全に成熟した歯(使い古した歯)のスペクトルを、マグネタイトと比較して示してある。新しい歯には、常磁性成分がなく、強磁性成分のみで、化学量論的組成に近いマグネタイトである。しかし、古い歯では、マグネタイトのB位置の吸収強度が著しく減少し、同時に常磁性成分が混じってくる。この常磁性成分は70Kにネール点をもつレピドクロサイト($\gamma\text{-FeOOH}$)の可能性が強い。また、B位置成分の減少は、古くなると $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の酸化が進むことによると思われる。

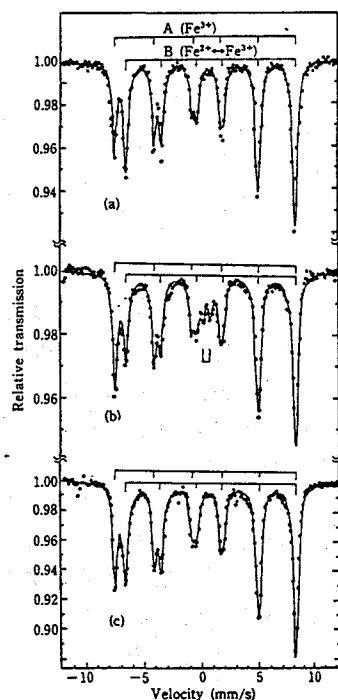


図1 鉄ミネラルの室温でのメスbauer・スペクトル。

- (a) マグネタイト。
- (b) ヒザラガイの完全に成熟した歯。
- (c) ヒザラガイの新しい歯。

まえだゆたか、さかいひろし、ジョンウエップ

3. ツタノハガイ 巻き貝類に属するツタノハガイも鉄ミネラルの歯をもつことで知られている。図2にマツバガイ (*Cellana nigrolineata*) の5~390Kのメスバウアー・スペクトルを示す。5Kでは内部磁場 502.5KG、四重極分裂 -0.25mm/sで磁気分裂線であるが、390Kでは0.50mm/sの四重極分裂線となる。従って、ツタノハガイの歯の鉄ミネラルは、365~370Kにネール点をもつ反強磁性のゲーサイト (α -FeOOH) であると考えられる。

4. まとめ 生物における鉄ミネラルの合成過程の研究は緒についたばかりであるが、次第に明らかになってきた。図3に示すように、鉄貯蔵タンパク質フェリチンに貯えられている鉄イオンは、必要なときトランスフェリンによって輸送され、含水鉄酸化物が先ず合成されると考えられる。このとき、イオン濃度など種々の条件によって α - β - γ -FeOOHやフェリハイドライド ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) の何れかになり、また更に脱水、還元を経て Fe_3O_4 が合成されることになる。ヒザラガイの歯では、 Fe_3O_4 までの合成が進行するが、歯が古くなると γ -FeOOHまでで合成は止まり、 Fe_3O_4 の一部は酸化されて γ - Fe_2O_3 になる。また、ツタノハガイの歯では α -FeOOHで合成は止まっていると考えられる。

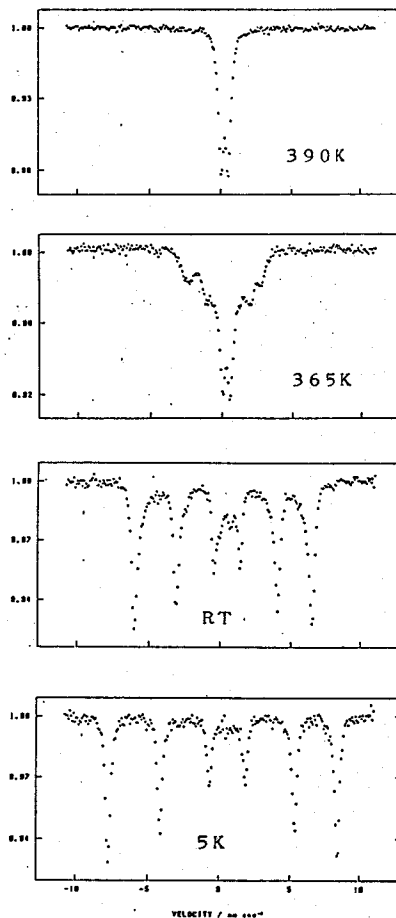


図2 マツバガイの歯のメスバウアー・スペクトル。

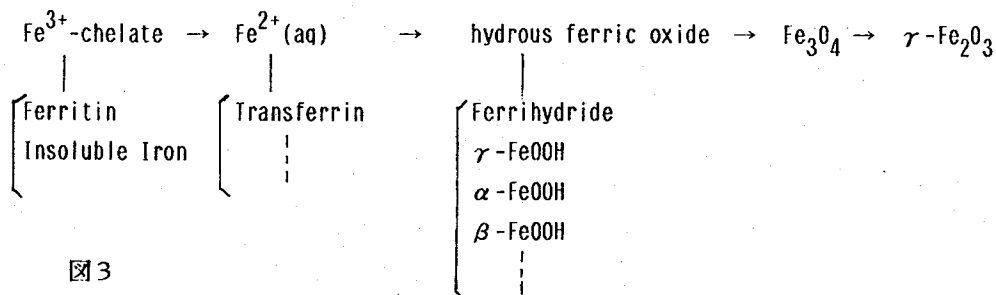


図3

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF BIOGENIC MAGNETIC MINERALS

Research Reactor Institute, Kyoto University, Yutaka MAEDA,
 Faculty of Science, Hiroshima University, Hiroshi SAKAI,
 School of Mathematical and Physical Sciences, Murdoch University, John WEBB

3B03

マイクロチャンネルプレートを使用したエネルギー
選別内部転換電子メスbauer分光器の改良とその応用

(東理大・理) ○三橋正充・佐藤春雄

〈序〉 内部転換電子メスbauer分光法 (CEMS) は固体表面層のメスbauer核の状態分析法として有用である。我々はすでに安定性および検出効率が良好なマイクロチャンネルプレート (MCP) を検出器として使用した常温および低温における散乱電子メスbauerスペクトルの測定と、MCPと簡単な構造の平行板型阻止電場方式電子分光器を組み合わせたエネルギー選別内部転換電子メスbauer分光器の試作について報告した¹⁾。本報ではエネルギー選別内部転換電子メスbauer分光器の改良によるノイズ低減によって、弱い線源でも⁵⁷Fe濃縮310SS箔の7.0keV以上のエネルギーを持つ散乱電子によるスペクトルの測定が可能となったことを報告する。また硫化水素水による鉄の腐食試料の表面層の状態分析への応用についても報告する。

〈実験〉 検出器には浜松ホトニクス社のF1094-23Sタンデム型マイクロチャンネルプレートを使用した。真空容器はターボ分子ポンプと油回転ポンプを用いて排気し、真空度は 10^{-5} Paを得た。測定には SEIKO 7800型 マルチチャンネルアナライザーおよび Wissel 1200型 メスbauerスペクトロメーターを使用した。阻止電場用グリッドへの高電圧の供給は SPELLMAN RHR30N 120/100型高圧電源を用いた。室温(298K)にて測定を行い、線源は96MBq(2.6mCi)の⁵⁷Co/Rhで、試料は⁵⁷Fe濃縮 310SS箔および硫化水素水による電着⁵⁷Fe箔の腐食試料を用いた。

〈結果および考察〉 1. MCPを用いたエネルギー選別内部転換電子メスbauer分光器の改良によるノイズの低減効果 7mm厚の鉛、1.5mm厚のアルミニウム、そして8mm厚の亚克力を組み合わせた外部シールドの使用は、真空容器内のシールドあるいは、銅を組み合わせたシールドよりも効果が高く、旧シールドに比較しノイズが約1/20に低減できたことがパルス波高 (PHA) スペクトルの測定から明らかになった。外部シールドの改良によるノイズの低減により、MCPに直接入射するX線および γ 線に起因するノイズの影響が大きかったことが明らかとなった。また阻止電場グリッド (タングステンメッシュ) の間隔を10mmから14mmと広げ、電子分光器のグリッド以外の部分の表面に高周波ワニスを塗布することにより高電圧による放電などに起因するノイズが減少した。図1 (a), (b) のスペクトル

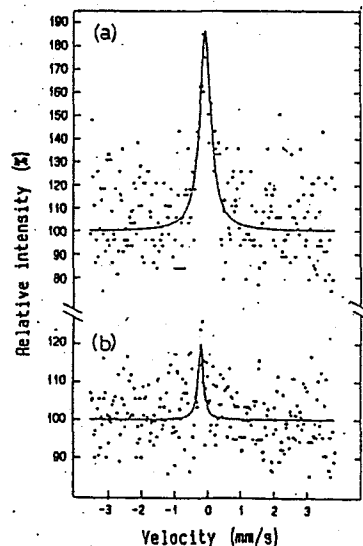


図1. ⁵⁷Fe濃縮310SS箔のメスbauerスペクトル
(a) 印加電圧 0V
(b) 印加電圧 7000V

みつはしまさみつ、さとうはるお

はそれぞれグリッドに0V, 7000V印加した ^{57}Fe 濃縮310SS箔のメスバウアースペクトルであり、測定時間はそれぞれ40分、5時間である。新たなノイズ低減対策により、96MBq(2.6mCi)の弱い線源による数時間の測定でもDCEMSの測定が可能であり、グリッドに7000V印加することにより20nm程度の最表面層のメスバウアースペクトルを得ることが可能となった。

2. 腐食試料表面層の状態分析 図2に反応時間1分~40時間の範囲における飽和硫化水素水による電着 ^{57}Fe 箔表面層の反応生成物の散乱電子メスバウアースペクトルを示す。反応時間1分(a)のスペクトルでは、金属鉄の6本のピークと中央のダブルレットの合計8本のピークが見られる。さらに反応時間5時間(b)のスペクトルではダブルレット、40時間(c)のスペクトルではシングレットピークが現れ、金属鉄の6本ピークは反応時間の増加にともない相対強度が減少した。図2.(a), (b)のスペクトルに見られるダブルレットピークの異性体シフトおよび四極分裂の値は、それぞれ $0.44\text{mm/s} \rightarrow 0.42\text{mm/s}$, $0.74\text{mm/s} \rightarrow 0.52\text{mm/s}$ と反応時間に伴い減少した。反応生成物の化学組成を $\text{Fe}^{(2+m)}\text{S}^{2-n}$ と仮定すると、反応進行に伴い異性体シフトの値が減少していることより3d電子密度の減少に対応してmの増加、そしてnも電気的中性を保つために増加すると思われる。また四極分裂の減少より、鉄原子のまわりの電荷の対称性の向上が推定される。以上のことから腐食反応の進行に伴い鉄の結晶格子中にイオウイオンが多く取り込まれ、イオウイオンの配置が安定していくと推定される。反応40時間の(c)スペクトルの測定から反応最終生成物は鉄の硫化物でシングレットを示すマッキナワイト Fe_9S_8 であると推定される。これらの腐食試料を用いて、エネルギー選別内部転換電子メスバウアースペクトルを測定したが、短時間の測定では良好なスペクトルは得られなかった。現在これらの腐食試料の最表面層の状態分析、およびこの測定装置を使用した表面層の光化学反応への応用を試みている。

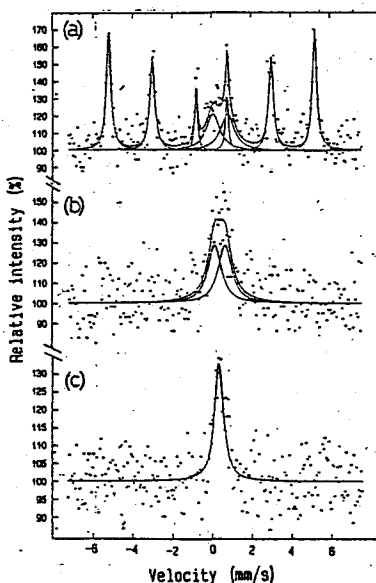


図2. 硫化水素水による電着鉄箔腐食試料のメスバウアースペクトル
(a) 反応時間 1分
(b) 反応時間 5時間
(c) 反応時間 40時間

〈文献〉 1) 三橋、佐藤 第32回放射化学討論会講演予稿集 3A07 (1988)

IMPROVEMENT AND APPLICATION OF A DETECTION SYSTEM WITH MICRO CHANNEL PLATE FOR ENERGY SELECTED CONVERSION ELECTRON MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Faculty of Science, Science University of Tokyo,
Masamitsu MITSUHASHI, Haruo SATO

(滋賀医大・京大RIセ*・京大化研**) ○小林隆幸、福村和子、
五十棲泰人*、片野林太郎**

鉄の表面にできた腐食は主として内部転換電子メスバウアー分光法(CEMS)によって研究されてきた。微粒子の集合である腐食物は超常磁性を示すので、そのメスバウアースペクトルは80Kにおいてさえも磁気分裂を示さない。従来80K以下でのCEMSは不可能とされてきたが、最近4.2K近傍で比例計数管を動作させる技術が開発された¹⁾。この研究では鉄表面に形成された腐食の6.3Kから300Kまでの磁気的性質をCEMSによって調べる。

50 μ mの鉄箔を4%、45 $^{\circ}$ Cの食塩水に一定時間浸すことにより二つの試料(試料Aは1時間、試料Bは3時間)を作った。酸素濃度を低くするために試料作成中、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。

図1、2に観測されたメスバウアースペクトルを示す。300Kにおいては0.35mm/s程のアイソマーシフト(I S)を持った常磁性のピークが α 鉄の6本のピーク以外に観測される。以前の我々の研究²⁾でも述べたようにI Sの値からこの腐食は γ Fe₂O₃の微粒子からなっていることが分かる。300Kで見られる四極子分裂は微粒子の超常磁性を表している。78K、6.3Kでのスペクトルの磁気分裂や歪みは超常磁性緩和によるものである。微粒子中での内部磁場分布が図3に示してある。6.3Kでも78Kでも、ある粒子は大きな内部磁場を持ち、あるものは小さな内部磁場を持っていることが分かる。このことは粒子の大きさにかんがりの分布があることを示している。しかも二つの試料の間には分布に本質的な違いが認められない。これは図4-6に示してある我々の以前の研究結果²⁾とは異なる。これらは、鉄箔を5%食塩水に室温で76分あるいは90分浸し、非常に湿度の高い85 $^{\circ}$ Cの空气中で1時間あるいは3時間加熱して作った試料に対する結果である。6.3Kでは磁場分布に差が見られないが、78Kでは内部磁場の弱い部分に違いが見られる。このことは、今回よりも多量に酸素を含んだ、非常に湿度の高い高温の空气中で成長した腐食では、試料がこの空気に触れている時間が長いほど粒子サイズの分布は大きいほうにシフトする、ということを示している。

今回の実験の結果、鉄表面で腐食が成長する際には、その鉄が浸されている溶液中での酸素濃度が腐食物を構成している微粒子の大きさに強い影響を持つということが分かった。

参考文献

- 1) Y. Isozumi, S. Kisimoto, R. Katano and H. Takekoshi, Rev. Sci. Instrum. **58**, 293 (1987).
- 2) T. Kobayashi, K. Fukumura, Y. Isozumi and R. Katano, Hyp. Int. **39**, 419 (1989).

こばやしとかゆき、ふくむらかずこ、いそずみやすひと、かたのりんたろう

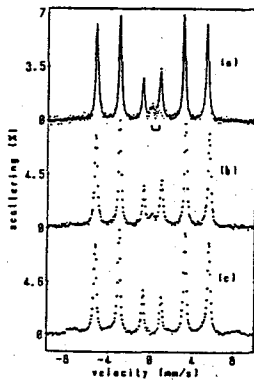


図1 試料A

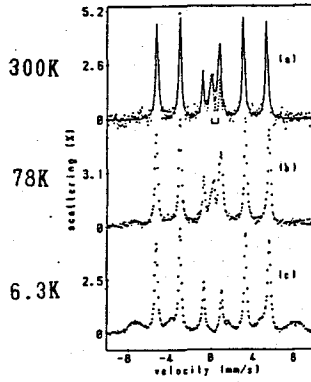


図2 試料B

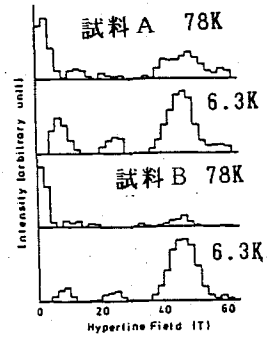


図3

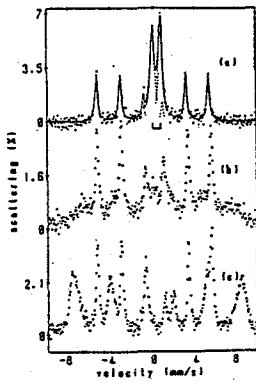


図4 1時間

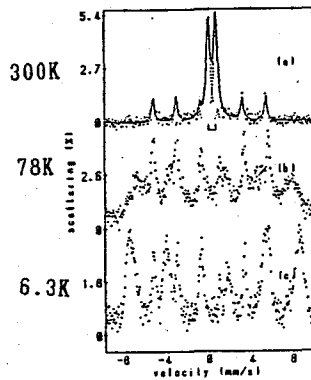


図5 3時間

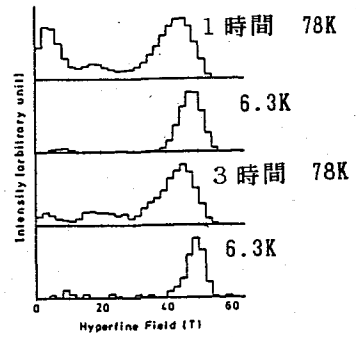


図6

MAGNETIC PROPERTIES OF CORROSION INVESTIGATED BY CEMS AT LOW TEMPERATURES NEAR 4.2K

Department of Physics, Shiga University of Medical Science, Takayuki KOBAYASHI, Kazuko FUKUMURA,

Radioisotope Research Center, Kyoto University, Yasuhito ISOZUMI, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Rintaro KATANO

3B05 電解電極中の水素重水素の定量と分布測定

(低温核融合に対する電極中水素の分析というアプローチ)

(理化学研究所) 矢野倉 実、谷畑 勇夫、荒谷 美智、南 正樹、

吉良 爽、中林 誠一郎、山形 定

【はじめに】

パラジウムと白金を電極として、重水を電解すると核融合反応が起こるという話は世界中の注目を集めている。我々は、この融合反応の検証を電極中の残留元素の分布測定から行なおうとしたところ、興味ある結果を得た。測定は理研重イオン線型加速器を用いた散乱分析法によった。その結果、表面処理による重水素のパラジウム中への取込みの阻害、真空加熱法によって重水素が原子比でほぼ1対1にパラジウム中へ取込まれること、さらに電解によって1.5倍もの重水素が取込まれることが分かった。

【水素の測定方法】

水素の測定は理化学研究所重イオン線型加速器を用いた反跳散乱分析で行なった。入射粒子としては60MeV、ビーム電流数十nAのアルゴンを用いた。入射粒子に対して30度に傾けられた試料表面から散乱ならびに反跳されてくる粒子のうち入射アルゴン、反跳パラジウムなど重粒子を15 μ mのアルミニウム箔膜中で停止させる。阻止能の違いによって箔膜を透過した水素、重水素などの軽元素に対しエネルギー分析と飛行時間分析を行なって各元素の量ならびに深度分布を決定した。この方法は、非破壊、多元素同時定量ならびに深度分布測定が同時に且つ比較的短時間で出来る優れた方法である。

【測定結果】

購入したパラジウム板の表面を清浄にする目的で濃硫酸を用いて洗浄した。その後LiODを含んだ重水中で白金を陽極として電解を行なった。電解後パラジウム中の水素を測定したところ、表面からパラジウム内部に向かって軽水素の拡散が見られるものの、重水素の存在は確認されなかった。対照実験として行なった電解前のパラジウムと軽水中で電解を行なったパラジウムの測定から洗浄により表面に水素が存在すること、軽水を電解すれば多量の水素の電極中への拡散が観測されることが分かった。

次に真空中で420度に過熱し、重水素ガスを入れ2時間放置後、室温まで徐冷した試料について測定した。図1に□で示すように、重水素とパラジウムの比はほぼ1対1となった。測定は数回繰り返して数nA約1時間の照射によっても重水素濃度が減少することのない事を確認した。次に同一試料を真空中に1週間放置したところ、原子比がおおよそ0.7まで減少した様子を●で示す。

さらに、重水素を真空加熱法によって重水素を導入したパラジウムを用い重水中で電解を行なった。その結果、重水素の原子比は1.5を超え、電極中に多量の重水素が導入されたことを図1の■△で示した。

【考察】

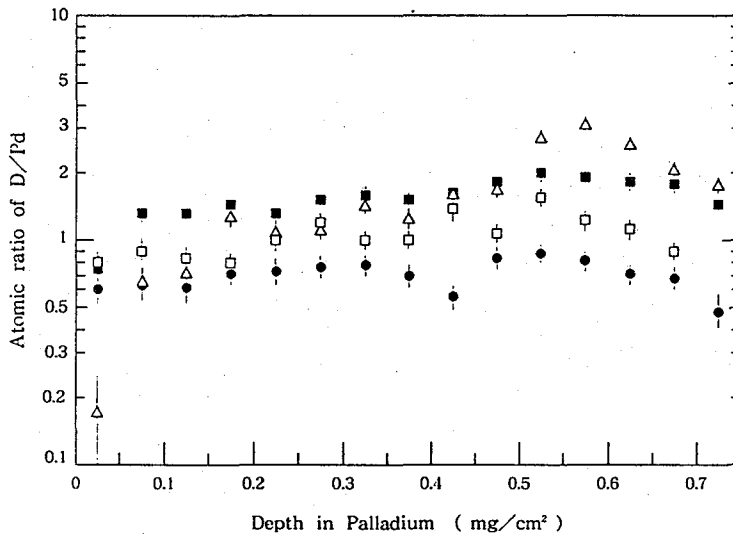
重水の電解において表面水素は何らかの大きな役割を果たしている。今回のように表面を濃硫酸で処理すると、その表面に水素が関与する膜を形成することになる。このような状態で電解を行なうと重水素がはじめにこのパラジウム表面の膜を透過しなければならず、重水素のパラジウム中への取込みに対する律速段階となる。この拡散が比較的遅いため、重水中で電解したにもかかわらず結果として取込まれる重水素の量が少なくなると考えられる。もし低温核融合がパラジウム中で起こるとするならば、このことは大変重要な結果である。

やのくらみのる、たにはたいさお、あらたにみち、みなみまさき、
きらあきら、なかばやしせいいちろう、やまがたさだむ

次に真空加熱法による重水素の導入は、水素を含む表面層の存在によって電解時に重水素のパラジウム中への取込みが阻害されることの防止と、熱拡散による重水素のパラジウム中への取込み量の推定を目的として行なわれた。結果は原子比ではほぼ1対1まで導入されることを示した。ただし、この1対1という状態は安定ではないようで真空中に保存すると原子比で3対2程度まで減少した。また、真空加熱によって重水素を導入したパラジウム表面には顕著な軽水素の堆積は認められなかった。そこでこの電極を用いて電解を行なったところ重水素は原子比でおおよそ1対1.5となった。これは多量の重水素がパラジウムの中に存在している事を示しているが、この条件において中性子の発生は観測されなかった。また、電解後の試料の保存状態による測定結果への影響を調べるために、電解後重水中に保存した場合(図1の■)と大気中に取り出し保存した場合(図1の△)で比較した。その結果保存状態による水素濃度の変化が見られるのは表面から0.2 μm程度である。これは重水素が表面から拡散によって大気中に逃げ出すためと思われる。本研究においては定量と深度分布測定を同時に行なえるため、試料の前処理および保存状態による測定への影響が詳細に追跡できた。

【結論】

パラジウム電極の表面状態によって重水素のパラジウム中への取込みに変化があることが分かった。そこで、真空加熱法によりあらかじめ重水素を導入したパラジウム電極を用いて電解を試みたところ重水素のパラジウムに対する原子比は1.5程度まで上昇したが、顕著な中性子の発生は観測されなかった。また、核融合反応に伴って生成が予想される三重水素ならびにヘリウム同位体については観測されなかった。しかしながら、この方法で測定したのはあくまでも電解後試料中に残存している水素重水素の量であって電解中の水素の量ではないことまた、中性子測定は宇宙線の遮蔽との競争で必ずしも満足すべき結果が得られていないことを考え、今後の研究につなげて行きたい。



QUANTITATIVE DEPTH PROFILING OF HYDROGEN ISOTOPES ANALYSIS IN ELECTRODE BY THE HEAVY ION RUTHERFORD SCATTERING

RIKEN Insutitute, Minoru YANOKURA, Isao TANIHATA, Michi ARATANI, Masaki MINAMI, Akira KIRA, Seiishiro NAKABAYASHI, and Sadamu YAMAGATA

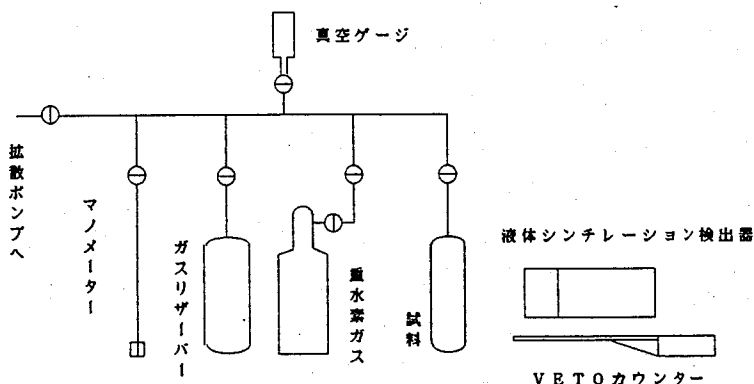
3B06 チタン-重水素系からの速中性子放出

(東北大・金研、東北大・核理研*)

○八木益男、塩川佳伸、原 光雄、佐藤伊佐務、三頭聰明、*榎本和義、*鈴木伸介

1. FleischmanおよびPons、あるいはJonesらの研究によって端を発した重水電解法による低温核融合に関する研究は、一方においてはNinnoらによるチタン-高圧重水素系からの中性子放出の確認(Frascati効果)およびMenloveらによるその再確認へと進展した。これら一連の報道に接し、われわれは(1)チタンの重水素化は高圧重水素ガスを必要としない、(2)発生する速中性子とそのエネルギースペクトルが測定されなければならない、(3)実験条件の選択、設置性は電解法より後者の方がすぐれている、との観点から、チタン-低圧重水素(1 atm)系からの速中性子放出の観測を、小型可搬型高分解能液体シンチレーション検出系を用いて試みることにした。

2. 試料としてはチタンスポンジとチタン粉末(20%)混合物を用い、その約200gを石英ガラス製アンプルに採取し試料とした。各試料はグリースレス・バルブおよび同ジョイントで構成された真空ラインで温度を変えて十分に脱ガス処理したあと、再び各種温度で1 atm重水素ガス(99.9%)を通してチタンと反応させ重水素化した。ついでこれら試料は液体窒素温度に冷却したあと、徐々に温度を上昇する等の操作で、常に非平衡状態が継続されるようにした。実験装置の



第1図 実験装置

概略は第1図に示したが、速中性子放出の観測は上記操作すべてにわたって実施できるようにした。

速中性子の検出は大型の液体シンチレーション検出器も利用できる状況にあったが、ここでは取って分解能、可搬性に優れた小型の検出器(直径5cm、厚さ5cm、NE-213 100cm³)を用いることにした。検出器への入射ガンマ線と速中性子の弁別はpulse shape discriminator(PSD)を用いるRise time discrimination法で行い、速中性子の検出領域は1.5~5 MeVの範囲に設定した。測定は自動測定装置を用い、測定時間は1x10³あるいは2x10³秒とし、測定系の安定性は²⁵²Cf標準線源を用いて常にチェックした。一方、中性子エネルギーの測定は上記検出中性子信号をゲートとしてADC信号と同時計数させることで試みた。

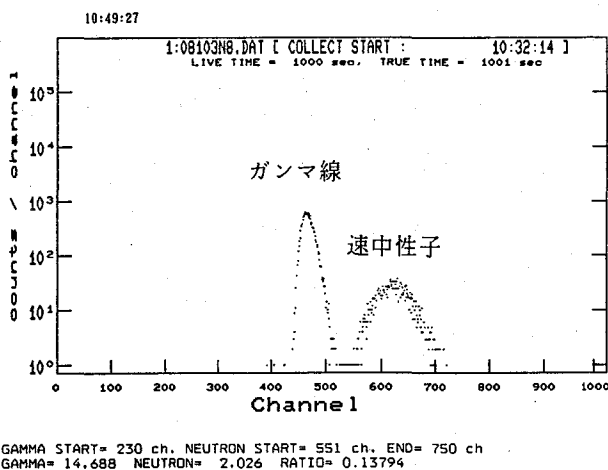
3. 低温核融合反応によって発生する中性子の測定系は、ノイズ対策が十分にとられた極めて安定性に優れた検出系で構成されていることが必須条件となる。われわれの用いた検出系は室温20±1.5℃、湿度50%以下で各種ノイズに妨害されることなく安定に作動した。²⁵²Cfを用いたガンマ線と速中性子の弁別は、第2図に示したように十分であり極めて高分解能であることを示した。また

やぎますお・しおかわよしのぶ・はらみつお・さとういさむ・みつがしらしあき・ますもとかずよし・すずきしんすけ

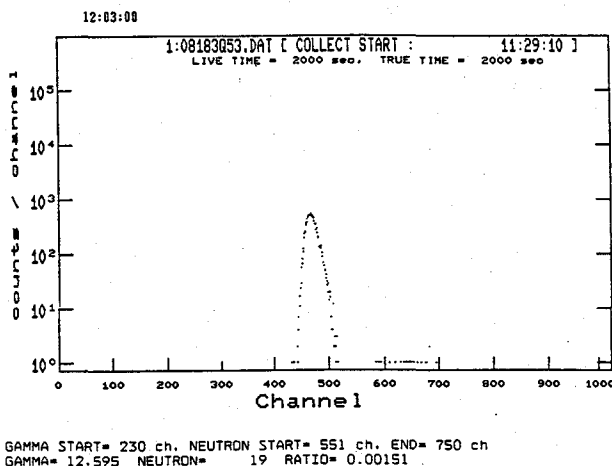
速中性子の自然計数は毎 10^3 秒当り 3.30 ± 1.00 前後で安定し、試料と同容積の ^{252}Cf 標準溶液を用いた、通常測定位置における計数効率、試料中心軸から6cmの位置で0.12%であった。第3図には実際試料における測定の一例を参考として示した。

試料の脱ガス処理温度および重水素化反応温度は、チタンの重水素化に著しい影響を与えた。例えば十分に脱ガス処理された試料の場合、重水素化のための重水素の消費量は 350°C 前後では TiD_2 形成のため莫大な量となる。しかし、速中性子の発生はこの重水素消費量には関係せず、金属表面反応によることを示唆した。また同時に、用いた石英ガラスアンプルの容器壁の影響も無視できないことを示した。用いたチタンスポンジおよび同粉末の表面積はBED法で測定し、それぞれグラム当り0.15および0.19 m^2 であることが判った。

液体シンチレーション検出器を用いたRise time discrimination法による低エネルギー速中性子のエネルギースペクトルの測定においては、宇宙線由来の高エネルギーガンマ線の弁別に難点があり避けることができない。用いた検出器では、この高エネルギーガンマ線と発生中性子のエネルギー検出領域の重複が認められた。そこで $30 \times 30 \times 1$ cm VETOカウンターを用いた非同時計数法で前者を消去することを試みた。2枚のVETOカウンターで検出器をはさめば理想的な消去が可能となるが、回路の不備から1枚だけにしたが、エネルギースペクトルの測定はかなり改善される結果を与えた。



第2図 ^{252}Cf 標準線源の測定



第3図 実際試料の測定例

FAST NEUTRON EMISSION FROM TITANIUM-DEUTERON SYSTEM

Institute for Materials Research, Tohoku University, Masuo YAGI, Yoshinobu SHIOKAWA, Mitsuo HARA, Isamu SATOH, and Toshiaki MITSUGASHIRA,

Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University, Kazuyoshi MASUMOTO and Shinsuke SUZUKI

3B07

^{95m}Tc の製造

(原研・アイソトープ部) ○松岡弘充、出雲三四六、反田孝美
永目論一郎、関根俊明、馬場澄子

1. はじめに

^{95m}Tc は電子捕獲および内部転換によって崩壊する。その半減期 ($T_{1/2} = 61$ 日) が適当であることと、崩壊に際し検出が容易な γ 線を放出するため、 ^{95m}Tc は ^{99}Tc の環境での挙動の研究や ^{99}Tc の核分裂生成物中からの単離の研究に ^{99}Tc に代えて用いられる有用な核種である。

演者らは ^{95m}Tc を ^{95}Mo (p, n) ^{95m}Tc 反応によって製造するための基礎データとして反応の励起関数を測定した。また、試験的製造を行なったので報告する。

2. 実験

2.1 ^{95}Mo (p, n) ^{95m}Tc 反応の励起関数測定

ターゲットは濃縮同位体 ^{95}Mo (96.47%)を用いて電着法により厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔に直径 $15\text{mm}\phi$ 、 $1\sim 3\text{mg}/\text{cm}^2$ の厚さに調製した。電着は、アセトン 5ml に対して電着量に応じて ^{95}Mo の懸濁液(100mg/ml) $20\sim 60\mu\text{l}$ と 1% KI溶液 $20\sim 30\mu\text{l}$ を添加混合し、電圧 500Vを印加して行なった。ビームモニターのCu箔と共にスタックターゲットを組み、原研タンデム加速器と大阪大学理学部サイクロトロンで陽子のエネルギー $5\sim 28\text{MeV}$ の範囲で照射した。

^{95m}Tc の γ 線(582KeV, 分岐比31.5%)をGe検出器で測定してその生成量を求め断面積を得た。

2.2 ^{95m}Tc の製造

濃縮同位体 ^{95}Mo (粉末)を約 $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で厚さ約 $760\text{mg}/\text{cm}^2$ 、直径 $15\text{mm}\phi$ にプレス成型した。これを原研タンデム加速器で陽子の入射エネルギー 14.8MeV 、電流 $1.2\mu\text{A}$ で 19 時間照射した。約一月間冷却したのち図-1に示した方法により ^{95m}Tc の分離精製を行なった。

3. 結果

励起関数の測定結果を図-2に示した。同じ反応の励起関数は、SKAKUN ら¹⁾によって報告されているが、陽子エネルギーの範囲が $4\sim 9\text{MeV}$ と限られていた。本実験により広い範囲の断面積が求められ、SKAKUN らのデータとも良い一致を示した。得られた励起関数から計算コード「OSCAR」²⁾により図-2に示したような Thick target yield曲線を求めた。

実際のThick target中の生成放射能を求めするため、ターゲットを溶かした水酸化アンモニウム溶液の一部を採って、Ge検出器で測定した。その結果、照射終了時の生成放射能として $480\mu\text{Ci}$ を得た。この値は、Thick target yield 曲線から求めた計算値($440\mu\text{Ci}$)と良く一致した。

まつおかひろみつ、いずもみしろく、そりたたかみ、
ながめゆいちろう、せきねとしあき、ばばすみこ

また、分離精製した ^{95m}Tc 最終製品の放射能は照射終了時に換算して $417\mu\text{Ci}$ であったので、本実験における化学的収率は、87%であった。

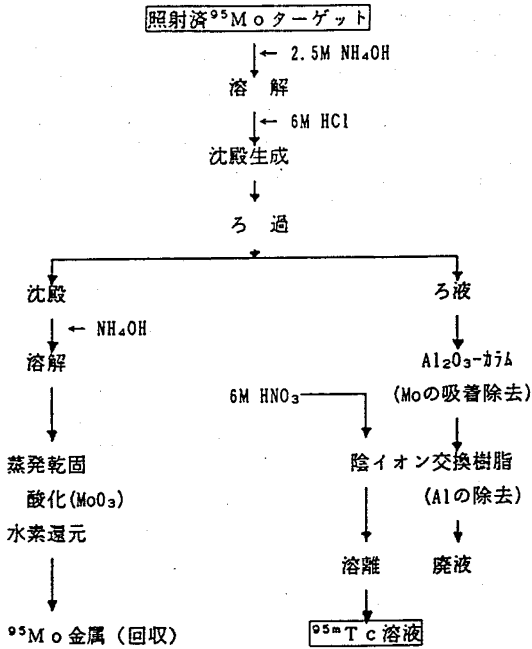


図-1 ^{95m}Tc の分離精製フローシート

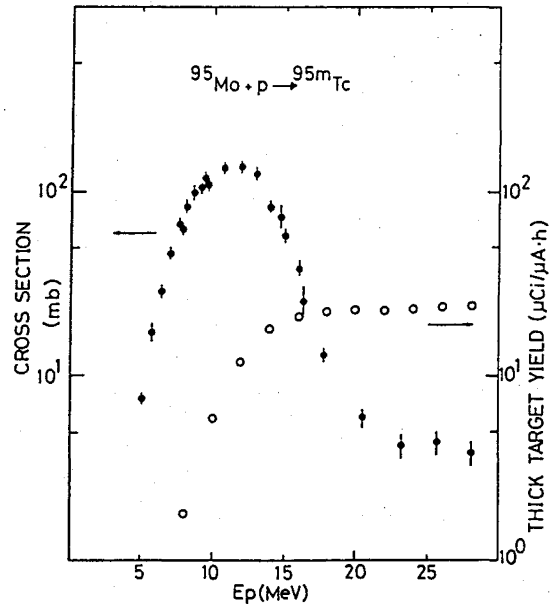


図-2 $^{95}\text{Mo}(p,n)^{95m}\text{Tc}$ 反応の励起関数と Thick target yield 曲線

References

- 1) K. HATA and H. BABA, JAERI-M 88-184 (1988).
- 2) E. A. SKAKUM et al., Sov. J. Nucl. Phys. 46, 28-39 (1987).

PRODUCTION OF ^{95m}Tc FROM ^{95}Mo TARGET IRRADIATED WITH PROTON BEAM.

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
Hiromitsu MATSUOKA, Misiroku IZUMO, Takami SORITA, Yuichiro NAGAME,
Toshiaki SEKINE and Sumiko BABA

3B08 ラザフォード散乱分析によるガラス中の陽イオン交換の測定

(北里大・衛生, 理研)^{*}○新沢 和裕, 荒谷 美智^{*}, 矢野倉 実^{*},
野崎 正

【はじめに】 ガラスを水に長時間露出すると、アルカリ金属が水素イオンで置換され、溶出してくることが知られており、この H 置換ガラスは D_2O が作用すれば容易に D 置換を受ける。また、H と D が固体内の表面付近に共存している場合、ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) により両者の深さ分布と存在量を同時に求めることが出来る。我々はこの現象を利用して、環境中の水に関する情報、特に砂漠における水分作用度の時間積分を求めるためのセンサーとして、D 置換ガラスの利用を開発しようとしている。種々の表面改質を施せば、この目的に適した性質を持つガラスが製作可能と考えて、ERDA を用いながら次ぎの実験に着手した：(1) D_2O 中におけるアルカリ金属の挙動の追跡、(2) D 置換ガラスの H_2O (液体, 気体) による $D \rightarrow H$ 交換 kinetics の測定、(3) D 置換ガラスの表面層のみを Ba 置換したときの $D \rightarrow H$ 交換 kinetics 変化の測定。

【方法】 (1) D, H 置換ガラスの製作：市販のソーダガラス、バイレックスガラス、リチウムガラスおよび多孔質ガラス (いずれも大きさ：約 19×9 mm, 厚さ：2mm 以下) をメタノール-水酸化カリウム溶液中で表面洗浄を行った後 (メタノール還流温度, 2 時間), ガラス製オートクレーブまたはガラス封管中で D_2O あるいは H_2O と共に種々の温度に加熱して、置換の進行を測定した。(2) H, D の測定は ERDA により、また表面付近の重金属は RBS (Rutherford Back Scattering) により同時測定した。加速器は RILAC (理化学研究所, Ar^{4+} : 50 MeV, 8 nA; Al absorber: $15 \mu m$) ならびにタンデム型ペレトロン加速器 (東工大, O^{4+} : 8 MeV, 20 nA; Absorber: Harber foil) を用いた。測定時間は約 10 ~ 15 分であり、加速ビーム, ターゲットおよび検出器の位置関係を Fig.1 に示した。

【結果】 種々のガラスチップを D_2O で加熱した結果、ソーダガラスが最も効率よく D と交換することがわかった (500 nm 程度の深さまで)。置換は温度により著しく変化し、低い温度 (100°C 以下) では置換は殆ど進行せず、また高い場合 (180°C 以上) ではガラス表面はかなり侵食されていた。センサー用 D 置換ガラスの作成に適した加熱温度は 135°C であり、時間と共に交換が進行するが 300 時間位で飽和に近づくことがわかった。Fig. 2 は D 置換ガラスを種々の温度で一定時間、 H_2O 中に浸した結果であり、D が減少するに従い、H が増加しており、60°C 以上では交換が顕著であった (Fig.3 に ERDA による H と D 分析の典型例を示す)。また水と

にいさわ かずひろ, あらたに みち, やのくら みのる, のぎき ただし

平衡にある水蒸気中においてもこの交換に大差は認められなかった。 Fig 4 は各温度における D→H との交換を見たものである。これから交換の活性化エネルギーは約 20 kJ と求められ、水あるいは飽和水蒸気においては、H (または D) のガラス内部における拡散が D→H 交換の律速段階となる場合が多いようである。

【水分量変化のモニターとして用いるためのセンサーの改質並びに今後の計画】

砂漠中における水の熱力学的活量 (蒸気圧) を知るためには、この量に直接依存した割合で D→H 交換が進むような系を作成するのが望ましい。 適当な化学物質による表面処理を施すことにより、D→H 交換の kinetics を制御できると考えて、このような表面改質法を探索中である。

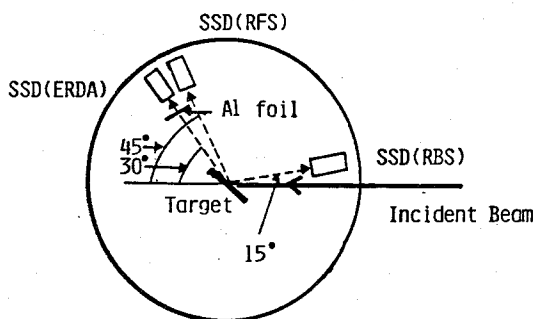


Fig.1. Detection system for H and D.

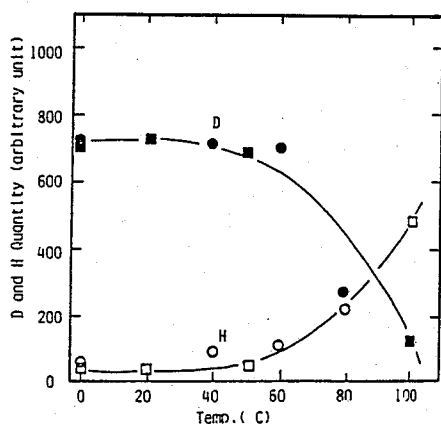


Fig.2. Relationship between D→H exchange at various temperatures.

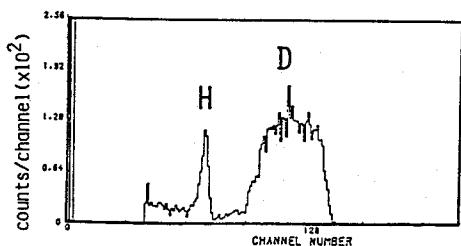


Fig.3. Typical ERDA spectrogram for H and D.

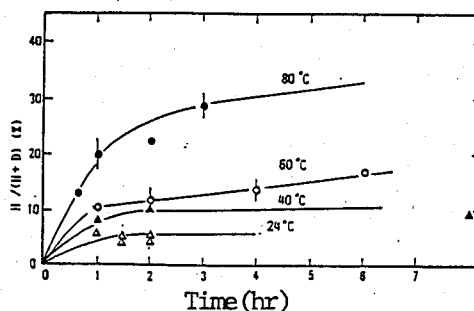


Fig. 4. D→H exchange with time at various temperatures.

RUTHERFORD SCATTERING ANALYSIS FOR EXCHANGE OF ENVIRONMENTAL WATER WITH D-SUBSTITUTED SODA-LIME GLASS.

Faculty of Hygienic Sciences, Kitasato University, Kazuhiro NIISAWA, Tadashi NOZAKI, IPCR, Michi ARATANI, Minoru YANOKURA

(広島大工) ○坂本浩基、田中慎二、広川健、西山文隆、木曾義之

1. RBS法は加速した粒子(He⁺など)を試料に照射し標的原子に衝突後、後方に散乱される粒子のエネルギースペクトルを解析して定性、定量分析を行なう方法で、同時に試料の厚さや厚さ方向の元素分布に関する知見が得られる特徴がある。(Rutherford Backscattering Spectroscopy)¹⁾

一方Tb-Fe、Tb-Co合金はその特異な磁気光学特性のため、薄膜化して光磁気記録媒体に使用する研究が進んでいるが、その組成や厚さなどが記録密度に影響することが知られている。演者らはスパッター法により製作された種々の厚さのTb-Fe、Tb-Co薄膜をRBS法並びにPIXE法を併用して組成分析を試みた所、両者は非常に良く一致した。

2. スライドガラスを基板とした薄膜試料を2MVで加速したHe⁺ビームで照射し、RBSスペクトルを測定した。なおPIXEスペクトルの測定には2MVで加速したH⁺ビームを用いた。試料は本学工学部磁気工学研究室で高周波スパッター装置(ULVAC 1104ES)を使用して作成された。測定にはVan de Graaff型加速器(日新ハイボルテージ製AN-2500型)および周辺装置を使用した。またスペクトル解析には演者らの解析プログラムPIXSを使用した。²⁾

3. 図-1にTb-Co薄膜について実測したRBSスペクトルとシミュレーションの結果を、図-2にPIXEスペクトルを示した。また表-1に解析結果を示した。

RBSスペクトルから組成比(N_{Tb}/N_{Fe})を求める場合1式のような近似式が使用できる。表1 a欄に示したように1式を用いて得られた組成比とPIXE分析の結果は良く一致した。

一方図-1のシミュレーションは別途スラブ法(多層分割法)¹⁾を使用して厳密な計算を行なったものである。その結果薄膜の厚さは0.24μmと算出された。RBSではスパッター時に取り込まれたAr、基板中のSi、O、Naなども検出されているが、

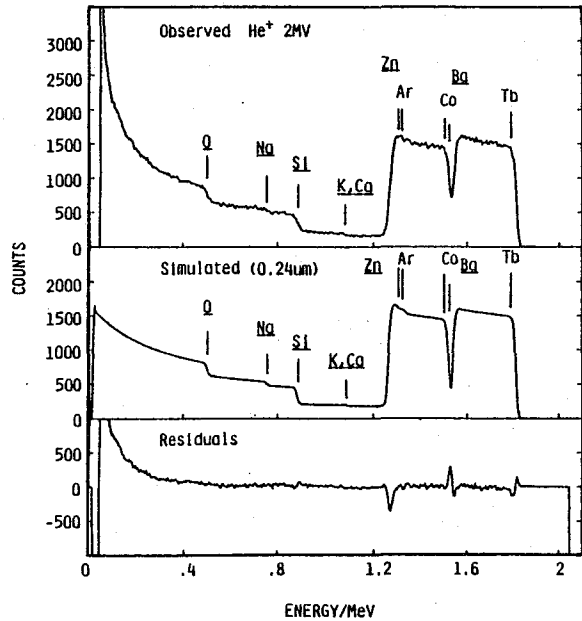


図-1

$$N_{Tb}/N_{Fe} = H_{Tb}/H_{Fe} \cdot (Z_{Fe}/Z_{Tb})^2 \quad (1)$$

さかもとひろき たなかしんじ ひろかわたけし にしまふみたか きそよしゆき

これらの元素はPIXE法では検出できない。逆にPIXEスペクトルでその存在が明かなBaおよびZnはRBS法では薄膜のスペクトルに重なり、厳密なシミュレーションを行って初めて存在が確認できた。

RBS法ではこのようにピークが重なった場合精度の高い分析が困難である。必要に応じて両者を適当に組み合わせる必要があると考えられる。

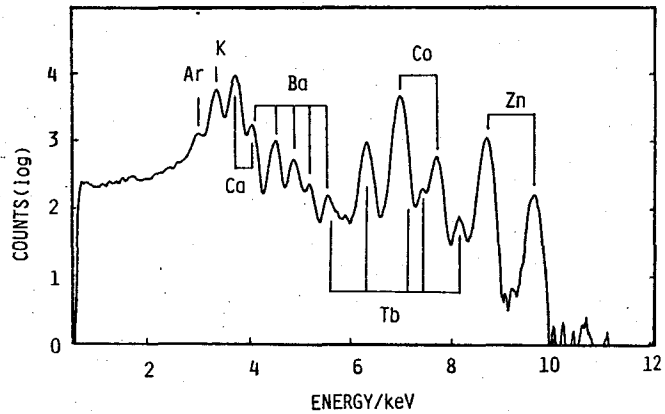


図-2

表-1 Tbを1とした場合のFe、Coの組成

| | PIXE | RBS | | |
|----|-------------|--------|---------|---------|
| | | a) 近似法 | b) スラブ法 | 厚さ (μm) |
| 1) | Tb-Fe 1:2.9 | 1:3.1 | 1:3.1 | 0.11 |
| 2) | Tb-Fe 1:4.6 | 1:5.5 | 1:5.5 | 1.09 |
| 3) | Tb-Fe 1:1.5 | 1:1.9 | 1:1.9 | 1.20 |
| 4) | Tb-Co 1:2.9 | 1:3.1 | 1:3.1 | 0.09 |
| 5) | Tb-Co 1:5.4 | 1:6.0 | 1:5.8 | 0.21 |
| 6) | Tb-Co 1:5.1 | 1:5.6 | 1:5.6 | 0.24 |

謝辞) 試料を御提供いただいた広島大学工学部磁気工学研究室の皆様へ感謝します。

文献

- 1) W.Chu, J.W.Mayer and Marc-A.Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, 1978
- 2) T.Hirokawa, F.Nishiyama, and Y.Kiso, Nucl. Instr. and Meth. B31(1988)525.

RBS ANALYSIS OF Tb-Fe FILM MADE BY RF SPATTERING
 Faculty of Engineering, Hiroshima University, Hiroki SAKAMOTO, Shinji TANAKA,
 Takeshi HIROKAWA, Fumitaka NISHIYAMA, Yoshiyuki KISO

3B10

IP-PIXE法によるAl中微量元素の分析

(広島大工) ○池田浩美、広川健、西山文隆、木曾義之

1. PIXE分析の前処理として等速電気泳動法(IP法)を使用し、Al中のGaなど微量成分の分析を試みた。PIXE法は加速したプロトンなどを試料に照射し内殻電離により発生する特性X線のスペクトルを解析して定性、定量を行う分析法である。非破壊で多元素同時分析が可能であるという利点があるが、X線分析で常に問題となる吸収効果などの影響により非破壊分析では精度の点で劣る事は否定できない。特に今回取り扱ったような多量のマトリックス中の微量元素の分析では数%以下の成分については分析困難で、適当な前処理が不可欠である。

等速電気泳動では分離された試料成分のゾーンが隣あって泳動している。更に各成分の濃度はリーディングイオンの濃度と試料の移動度により決定されるため、リーディングよりも濃い試料は希釈され、より薄い試料は濃縮される効果がある。ゾーン電気泳動や他のクロマトグラフィーと比較するとこれらの点は特徴的で、分取に使用すると界面での若干の混合が避けられない他は、無駄なフラクションが全くでない。また回収率は原理的には100%であり、分取した液滴はそのまま他の分析法の試料とする事ができる。

2. 図-1に演者らが製作した分取用IP装置の概略図を示した。試料はinjより注入し5mm管-2mm管で粗分離した後、1mm管でゾーンを整え、0.5mm管で分取する。分取には、微量シリンジポンプによるリーディング電解液のカウンターフローを使用しB3部で、ターゲットホルダー上に滴下させる(一滴約6 μ l)。試料注入から分取終了までに要する時間は約3時間である。

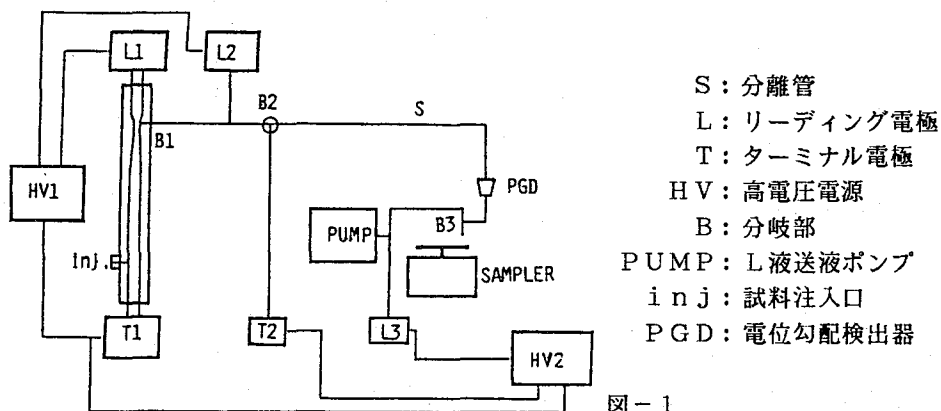


図-1

使用したリーディング電解液は19mMNH₄OH (KOH1mMを含む)で、イオン対形成剤として α -ヒドロキシイソ酪酸(HIB)を10mM添加し、緩衝剤として酢酸を使用してpH=4.8に調整した。ターミナル液としては10mM塩酸カルニチンを使用した。

試料としては市販のAl板を使用した。塩酸で溶解させた後、蒸発乾固させ、超純水に溶解させた。分取開始のマーカとしてアストラゾンピンクおよびトルイジンブルーをごくいけだひろみ、ひろかわたけし、にしやまふみたか、きそよしゆき

微量加えた。分取した試料はそのままデシケーター中で乾燥させ、ターゲットとした。PIXE分析には本学工学部のVan de Graaff型加速器（日新ハイボルテージ製AN-2500型）を使用した。

3. 使用した電解液条件でAlイオンはHIBとイオン対を形成して実効移動度が低下し、ターミナルイオンと同程度の実効移動度で電気泳動する。その結果多くの不純物イオンはAlの前にごく短いゾーンを形成する。試料270 μ gを分離分取して得られたPIXEスペクトルのうち、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、Pbなどのフラクシオンに相当する部分を図-2に示した。これらのフラクシオンの中でZnのK β の低エネルギー側に微量のGaの存在が予想された。そこでフラクシオンBについてGaを含まない状態でベストフィットした所、図-3のように残さにGaのK α 線が確認された。この量は6ngで、約20ppmに相当している。

その他の元素については使用した電解液系のバックグラウンドにかなりの量が含まれていていたため、定量するにいたっていない。本法ではこのように電解液調製に使用する試薬が問題で、現在高純度試薬を用いて検討を重ねている。

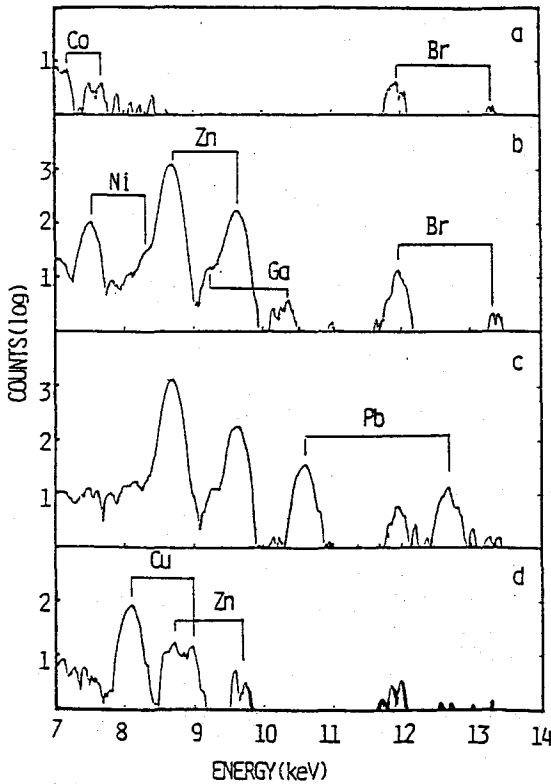


図-2

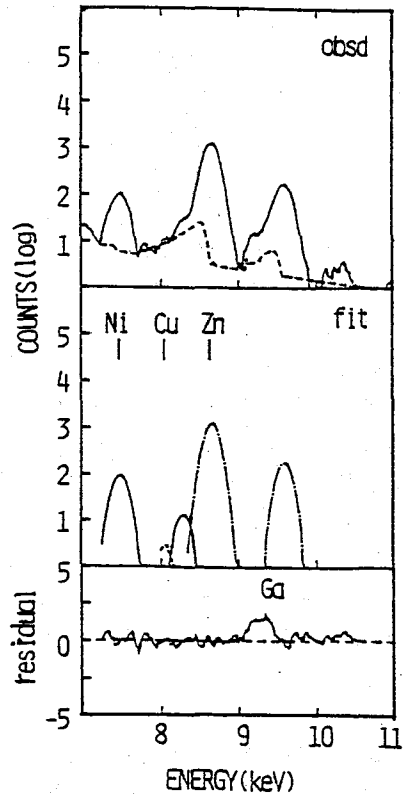


図-3

ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN Al BY IP-PIXE METHOD

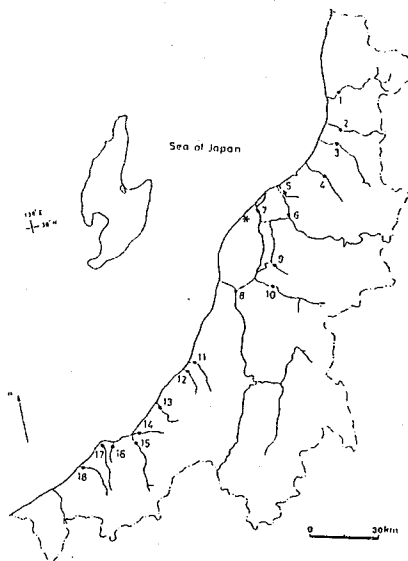
Faculty of Engineering, Hiroshima University, Hiromi IKEDA, Takeshi HIROKAWA,
Fumitaka NISHIYAMA, Yoshiyuki KISO

(新潟大・災害研, 新潟大・理*) ○仲川隆夫・佐藤 修・橋本哲夫*

1. 環境中のトリチウム (^3H) 濃度を把握するために, 1983~1988年に新潟県内で降水・河川水を, 1987年に中国で河川水・降水・地下水を採取し ^3H 濃度を測定した. 結果を報告する.

2. 降水は新潟市の新潟大学構内一日本海から1km程内陸で, 標高約25mの砂丘上に立地する一で1月毎に, 河川水は1986年の9月の晴れた日に新潟県内の主要河川で3回に分けて採水した(Fig. 1). 河川水の採水地点は, 予備調査の結果一信濃川河口から約60km上流までの6地点(中ノ口川を含む)で, 同じ日に採水した試料水の ^3H 濃度が計数誤差の範囲内で互いに一致した一にもとづいて, 河口の比較的近くで海水の影響をほとんど受けない地点とし, その河川を代表させた. 中国の試料水は, 1987年10~11月に四川省東部の万縣市から湖北省西部の宜昌市にかけての長江(揚子江)流域を中心に採取した.

^3H 濃度測定には, マルチチャンネルアナライザを接続した低バックグラウンド仕様の液体シンチレーションカウンタ(Aloka LSC-LB1)を用いた. 測定条件¹⁾は, 測定時間: 50分×10~20回, 検出効率補正: ESCR法およびコンプトンスペクトルのシフトを利用する重心法²⁾, バックグラウンド(BG)水: 新潟平野の深度約500mの深層地下水 (^3H 濃度: $48 \pm 38 \text{ Bq/l}$)である. 蒸留した試料水45mlとシンチレータ(Pico-Fluor LLT, Packard) 55mlを容量100mlのテフロンバイアルに取り混合後, 異常発光の影響を除去するために約12℃の冷蔵庫内で数日間放置したものを測定した. 本法による ^3H 濃度の検出限界は, BG水を測定した時の計数誤差(3σ)から算出すると, 500分測定の場合約0.6Bq/lとなる. 試料水は, 降水の一部を除いて, 主要溶存成分(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)を定量した.



3. 降水の ^3H 濃度: 1983年8月~1989年1月に新潟市 Fig. 1 新潟県の降水(*)と河川水で採取した降水の ^3H 濃度をFig.2に示す. この期間における ^3H 濃度は, 0.53Bq/lから2.71Bq/lの範囲内にあり, 1988年を除いた各年ごとの平均値(降水量を考慮しない)は減少するが, 計数誤差を考慮すると変動はほぼ一定の範囲内に納まり, 核実験以前の天然レベルに戻ったと考えられる.

河川水の ^3H 濃度: 新潟県内の河川水の ^3H 濃度をTable 1に示す. ①1986年9月の ^3H 濃度は0.91Bq/l~2.53Bq/l (平均 $1.48 \pm 0.46^{**} \text{ Bq/l}$)で, 1986年6~9月の新潟市における降水の濃度0.63Bq/l~1.79Bq/l (同期間の平均 $1.16 \pm 0.41^{**} \text{ Bq/l}$)に比べて幾分高く, 過去の高濃度の ^3H

なかがわたかお, さとうおさむ, はしもとてつを

を含む降水の影響が考えられる。②流域の地形学的特性と河川水の ^3H 濃度との関係を検討すると、流域平均幅 ^3H —流域面積を幹川長で割った値で、一般に大きな流域面積をもつ河川が大きな値を示す—の大きな阿賀野川や信濃川が、流域平均幅の比較的小さな河川に比べて、 ^3H 濃度が高くなる傾向が見られる。③相関分析を行うと、主要溶存成分(各イオン濃度)と ^3H 濃度との間には有意の相関が認められず、両者の間に一定の傾向を見出すことはできない。④1986年から1987年にかけて測定した阿賀野川の主要溶存成分を、1944年から1945年の調査結果⁴⁾と比較すると、過去40年間にそれらの濃度はほとんど変化していない。⑤以上のことは、河川水の大部分が降水そのものではなく、一旦地下水として貯えられた後に流出するために見られる現象で、河川水の ^3H 濃度や溶存成分が流域の帯水層の性質(規模、滞留時間、地質等)によって定まることを示唆する。

中国の環境水の ^3H 濃度: 1987年10月の河川水の ^3H 濃度は、長江本流では $3.40\sim 3.81\text{Bq/l}$ (平均 $3.71\pm 0.81^{**}\text{Bq/l}$, $n=4$), 長江支流では $1.74\sim 5.40\text{Bq/l}$ (平均 $3.14\pm 1.52^{**}\text{Bq/l}$, $n=4$), 降水の ^3H 濃度は $0.63\pm 0.26\text{Bq/l}$ と 1.78Bq/l であった。また、流域の地すべり地で採取した地下水・沢水の ^3H 濃度は $0.22\sim 6.73\text{Bq/l}$ (平均 $3.09\pm 1.18^{**}\text{Bq/l}$, $n=50$)であった。日本(新潟県や長野県内) ^3H 濃度と流域平均幅(B)³⁾で採取した環境水の ^3H 濃度と比較すると、降水はほぼ同レベルであるが、河川水・地下水等には全体として高濃度のものが多い。(**:標準偏差, n :標本数)

文献: 1) 仲川隆夫他: Radioisotopes, 38, 印刷中(1989)。2) 橋本哲夫他: Radioisotopes, 37, 545-551(1988)。3) 阪口 豊: 資源科学研究所彙報, 75, 61-72(1971)。4) 小林 純: 水の健康診断, 岩波新書(1971)

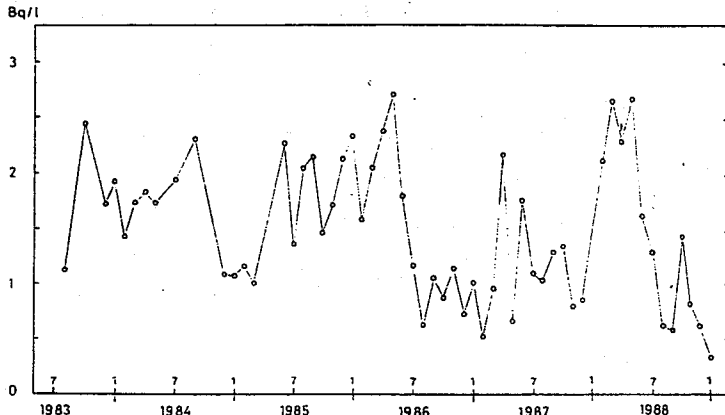


Fig. 2 新潟市における月別の降水中の ^3H 濃度変化

| 河川名 | ^3H (Bq/l) | B(cm) |
|----------|---------------------|-------|
| 1 三 面 川 | 1.08 ± 0.41 | 14.1 |
| 2 荒 川 | 1.39 ± 0.41 | 15.2 |
| 3 胎 内 川 | 1.48 ± 0.41 | 3.9 |
| 4 加 治 川 | 1.45 ± 0.41 | 9.0 |
| 5 新井郷川 | 2.09 ± 0.41 | — |
| 6 阿賀野川 | 1.89 ± 0.41 | 49.3 |
| 7 信 濃 川 | 2.16 ± 0.43 | 33.2 |
| 8 信 濃 川 | 1.96 ± 0.43 | 33.2 |
| 9 加 茂 川 | 1.52 ± 0.42 | — |
| 10 五十嵐川 | 0.95 ± 0.42 | — |
| 11 鯖 石 川 | 1.19 ± 0.43 | 7.5 |
| 12 鶴 川 | 1.35 ± 0.43 | — |
| 13 柿 崎 川 | 2.53 ± 0.43 | — |
| 14 保 倉 川 | 0.91 ± 0.42 | 9.7 |
| 15 関 川 | 1.11 ± 0.42 | 15.4 |
| 16 桑 取 川 | 1.17 ± 0.42 | — |
| 17 立 川 | 1.07 ± 0.44 | — |
| 18 能 生 川 | 1.38 ± 0.43 | — |
| 平 均 | $1.48\pm 0.46^{**}$ | — |

Table 1 新潟県内の河川水の

^3H 濃度と流域平均幅(B)³⁾で採取した環境水の ^3H 濃度と比較すると、降水はほぼ同レベルであるが、河川水・地下水等には全体として高濃度のものが多い。(**:標準偏差, n :標本数)

RECENT TRITIUM LEVELS OF PRECIPITATIONS AND RIVER WATERS

Research Institute for Hazards in Snowy Areas, Niigata University, Takao NAKAGAWA, Osamu SATO, Faculty of Science, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO

(九大工・九環協*・九大理**) ○岡井富雄・*松岡信明・**高島良正

1. はじめに

トリチウムによる被曝及び遺伝的影響の評価に当たっては、生体の組織自由水トリチウム (TFWT) だけでなく組織結合トリチウム (TBT) の測定が重要である。TBTの測定は真空凍結乾燥した試料を燃焼し、燃焼水をコールドトラップ法で回収して放射能測定している。従来、燃焼法として、酸素気流中高温下で試料を着火燃焼させ不完全燃焼成分は白金等の触媒を用いて燃焼を促進させる方法が行なわれている。この方法は大量の試料を短時間で燃焼できる利点もあるが、爆発的な燃焼や不完全燃焼を防ぐため熟練した技術と注意力を要し、燃焼状態をコントロールするため常時監視する必要がある。さらに、燃焼水中には相当量の有機成分が必ず存在するので、これを除去するために蒸留を4回以上行なわなければならない問題もある。これらの問題点を解消するため、近年分析化学等の分野で実用されている高周波誘導により酸素プラズマを発生させ有機物試料を低温下で灰化(燃焼)する方法を検討した。しかしながら、市販の装置は燃焼できる試料の量が数gと非常に少ない上、燃焼水が回収できる構造にはなっていない。現在の環境トリチウムレベルを考えた場合、TBTを測定するためには少なくとも100g程度の試料の燃焼が必要である。

本研究では以上の事を考慮して、酸素プラズマにより大量試料を燃焼しTBTを測定することを目的として、燃焼装置の製作及び燃焼条件の検討を行なったので、この結果について報告する。

2. 装置及び方法

燃焼装置の構成を図1に示す。装置は高周波電源(パール工業製PR-500型、発振周波数13.56MHz、最大出力500W)、マッチング回路、燃焼管(内径18cm、長さ50cm)、ピラニー真空計、コールドトラップ、流量計、真空ポンプ及び酸素ポンベより構成されている。真空ポンプと酸素ポンベ以外は全てステンレス製の架台に取付られている。燃焼管は高周波が外部に漏れるのを防ぐためのアルミニウムのシールドボックスで囲まれている

燃焼は次の手順で行なった。①真空凍結乾燥した試料を試料皿に乗せ燃焼管内にセットする。②真空ポンプで燃焼管及びコールドトラップ内を排気し、次に流量計を調節して酸素ガスを流して燃焼管内を適当な圧力(100-400Pa)に設定する。③高周波(進行波)の出力を徐々に上げて、最終的に450Wにする。この時反射波の出力が最小(ほぼ0W)となるようにマッチング回路で高周波の位相とシステム全体のインピーダンスを適宜調整しながら行なう。④この状態で負荷電極に挟まれた部分で酸素プラズマ(薄いピンク色)が発生し、試料の燃焼が始まる。燃焼中は二酸化炭素の放電色で燃焼管内が薄い青色を呈する。⑤燃焼水はドライア

おかいとみお、まつおかのふあき、たかしまよしまさ

イスで冷却したコールドトラップで捕集する。⑥燃焼が終了すると燃焼管内は薄青色が消え薄ピンク色を帯びるので、電源を切って燃焼水を回収する。

3. 結果及び考察

試料としてティッシュペーパー1gと松葉30gを用い、高周波を負荷する電極の形状、酸素供給流量（燃焼管内の酸素分圧）及び試料の燃焼温度等の条件を色々を変えて試料を燃焼し、最適な燃焼条件（①燃焼水中の有機成分量を少なくして蒸留を1回行なえば十分なようにする。②その状態で燃焼速度を出来るだけ速くする。）を調べた。酸素流量を50-800ml/minに変化させティッシュペーパー1gを燃焼させた所、燃焼管内の酸素分圧が300Paになるまでは酸素流量とともに燃焼速度は増加したが、400Paでは速度は低下した。このことより、管内の酸素分圧は300Paが最適だとわかった。次に、松葉を試料として試料の燃焼温度と燃焼水中の有機成分量の関係を調べた。有機成分量はUVスペクトルを190-300nmの範囲で測定して求めた。代表的な結果を図2に示す。140℃以下で燃焼した場合、燃焼水は1回蒸留を行なうだけで蒸留水と同じ純度が得られることがわかった。現在、これらの結果を基に100g程度の試料を燃焼することを目標として、装置及び装置の設定条件を検討している。また、肉及び毛髪等の燃焼の難しい試料についても最適な燃焼条件を調べて報告する予定である。

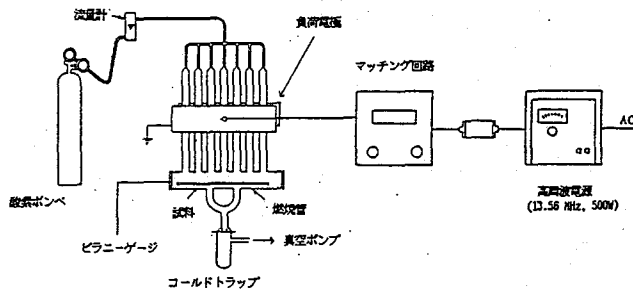


図1. 燃焼装置の構成

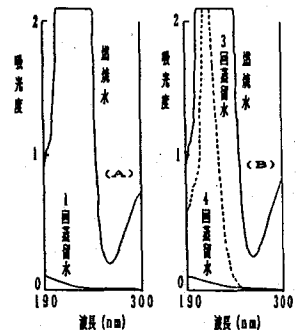


図2. 松葉燃焼水のUVスペクトル

(A) は140℃以下で燃焼

(B) は約180℃で燃焼

AN IMPROVED APPARATUS FOR COMBUSTION OF A LARGE QUANTITY OF SAMPLES WITH OXYGEN PLASMA.

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

3C03 海洋環境におけるトリチウムの挙動

(九大R Iセ・九大理*) ○加治俊夫、百島則幸*、高島良正*

〔緒言〕

当研究室では、将来の核融合エネルギー開発に伴う環境汚染が予想されるトリチウムの環境中での挙動を明らかにするため各種環境試料中の低レベルトリチウム濃度の測定を行っており、演者らはその中でも特に水圏におけるトリチウムの挙動に着目している。

今回は、地球規模での水循環系における最大のリザーバーである海洋中のトリチウムの挙動を更に明らかにするため、従来からの研究である太平洋におけるトリチウムの深度プロファイル測定に加え、海底土及び海藻中のトリチウム濃度(組織自由水型、組織結合同型)についても測定を試みたので、これらの結果について報告する。

〔方法〕

1. 試料

トリチウムの深度プロファイル測定を行った海水試料は、1985年8月に行われた東大海洋研の白鳳丸による航海(DELPHINUS)でサンプリングされた試料のうち2海域(DE-4, 44° 40'N, 177° 00'W)、(DE-7, 30° 00'N, 159° 50'W)の22試料である。

海底土試料は、1987年12月に長崎県橋湾の4点(平均水深36.5m)においてボックスコアサンプラーを用いて採取したものを混合して用いた。この時、表面海水についてもサンプリングを行った。

海藻は、1989年5月22日福岡県志賀島においてアナアオサ、イシゲ、イロロ、イワヒゲ、ウミトラノオ、タマハハキモク、ヒジキの7種類を湿重量で各1kg程度採取した。また、1989年6月4日長崎県壱岐島においてアラメ、イシゲ、イロロ、イワヒゲ、ウミトラノオ、タマハハキモク、ヒジキの7種類を同様に湿重量で各1kg程度採取した。

2. 測定

トリチウムの深度プロファイル測定用海水試料は、電気伝導度が100 μ S/cm以下になるまで完全蒸留を繰り返し適量の過酸化ナトリウムを加えた後既設の大型電解濃縮装置を用いて電解濃縮を行った。電解終了後は、適量の無水塩化鉛を加え中和して再び完全蒸留を行った。

海藻及び海底土中の組織結合同型トリチウム(以下TBT)は燃焼装置によって、海藻中の組織自由水型トリチウム(以下TFWT)は真空凍結乾燥法で、何れもコールドトラップによって回収した。回収水は、適量の過マンガン酸カリウム、過酸化ナトリウム、活性炭を加え残留有機物の分解を行い、UV測定で除去が確認されるまでこの精製法を繰り返した。

このようにして得られた測定用試料水は、100mlまたは20mlのテフロンバイアル中でPackard社製の乳化シンチレータPico-Fluor LLTと含水率50%で混合し、3日間放置後Aloka社製の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターLB 2で20分×50回測定を行った。

かじとしお、もしまのりゆき、たかしまよしまさ

〔結果及び考察〕

太平洋の測点DE-4におけるトリチウム濃度の深度プロフィールをFig. 1に示す。表層部はGEOSECS(1973年)での同一測点の測定値からほぼトリチウムの半減期に従って減衰しており、1,000m以深へのトリチウムの拡散も僅かに認められた。これに対し、DE-7では1,000m以深へのトリチウムの拡散は顕著に認められなかったが温度躍層付近の活発な混合が確認された。また、これまでの測定値を1989年1月1日に半減期補正して比較すると、表面海水中のトリチウム濃度はGEOSECS以来半減期に従って減少しており、緯度の増加に伴う表面海水中のトリチウム濃度の増加(いわゆる緯度効果)も過去10年間依然として存在することが認められた。

橘湾海底土の燃焼水中のトリチウム濃度は 3.25 ± 0.19 Bq/Lであった。これに対し海底土含有水及び表面海水中のトリチウム濃度(何れも電解濃縮法で測定)は、それぞれ 0.44 ± 0.04 、 0.48 ± 0.04 Bq/Lであった。単純に計算するとTBT/TFWT比は7.4にもなるが、TBT濃度測定時に考えられる残留有機物による影響か、果してそれらの影響を差し引いても実際にTBT濃度が高くなるメカニズムが存在するのかは、更にデータの蓄積を待って判断したい。海藻中のTBT、TFWT濃度は、測定中である。現在までに得られた結果を、Table 1に示す。

Table 1. Tritium concentrations in seaweeds

| Species | | TFWT (Bq/L) | TBT (Bq/L) | TBT/TFWT |
|--------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| IRORO | A* | 0.89 ± 0.14 | | |
| | B** | 1.30 ± 0.15 | 1.97 ± 0.15 | 1.52 ± 0.21 |
| IWAHIGE | A | 1.34 ± 0.15 | | |
| | B | 1.29 ± 0.14 | 1.00 ± 0.14 | 0.78 ± 0.14 |
| TAMAHAKIMOKU | A | 0.64 ± 0.14 | | |
| | B | 0.12 ± 0.13 | | |

*collected at Shikanoshima, Fukuoka Pref.

**collected at Iki, Nagasaki Pref.

BEHAVIOUR OF TRITIUM IN THE OCEAN

Radioisotope Center, Kyushu University, Toshio KAJI

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

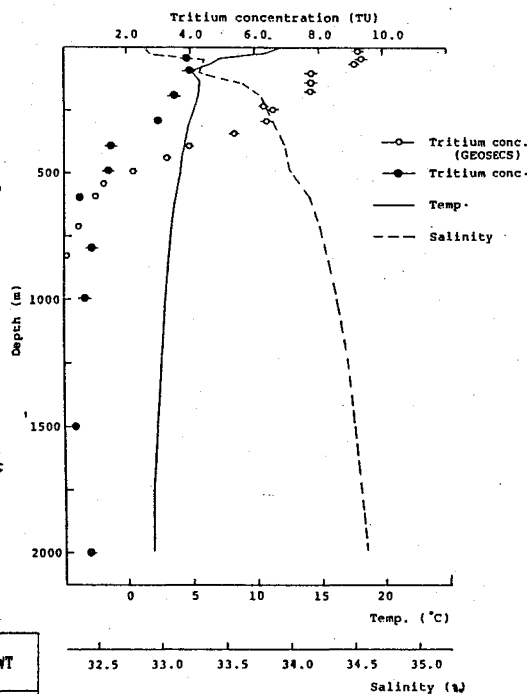


Fig. 1. Tritium concentration, temperature, and salinity vs. depth at DE-4 (44°40'N, 177°00'W, 17-19 Aug. '85) (Data of GEOSECS at the same location are plotted for comparison).

3C04

環境試料の¹²⁹IのTMAH-アルカリ分解法による垂注法(I)-酸化還元サイクルにおけるヨウ素のロスに関するトレーサー実験について
(多摩化学工業K.K., 北里環境科学センター*)

○清水駿平, 赤羽勤子, 長 俊連, 長 豊英, 村上悠紀雄*

〔背景と目的〕

宇宙線核種である¹²⁹I (1.6×10^7 y) は、また核分裂生成物でもある。従って、原子力の発展に伴い特に燃料再処理に際して環境中に流出する可能性がある。チェルノブイリ原子炉事故でもフォールアウトにはこの両者が他の核分裂生成物と共に認められている。

¹²⁹Iは、地上の安定ヨウ素と同じ地球化学的挙動をとり、人間にとっては必須元素であるため一部が食物連鎖により摂取され甲状腺に蓄積される。

従って、こゝらの点から環境試料(ミルク、食品も含めて)中のヨウ素の定量法をつくらうと考えた。

ヨウ素は、揮発しやすい化学性のために酸分解を用いることができない。公定法ではγ線スペクトロメトリーを主としているが、人体への影響を正しく判断する上でヨウ素の比放射能を測る必要がある。塩素の存在を考えるとPdとして分離するのがよい。PdCl₂, PdBr₂などは可溶性である。従って、試料の均一溶液をつくりPdとして分離する方法について種々の検討を加えることにし、トレーサー実験を¹²⁹Iを用いて行った。この目的を添ってTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシライド(CH₃)₄N⁺OH⁻)を用いて環境試料を分解することにした。本方法で、ヨウ素の損失は起こらないことは前回(第32回本学会講演番号P-11, 1C09)すでに報告した。

生体試料中のヨウ素は、有機化合物としてまた、種々の酸化状態(-I~+VII)での存在が予想されるので酸化還元サイクルを必要に応じて繰り返す必要がある。その際、アルカリ性においてもヨウ素の損失が少しでも起り得ることを認めたので、¹²⁹Iをトレーサーとして水耕培養し(I⁻ + ¹²⁹I)を吸収させ、これを削いて実験を行った。

〔実験〕

1) 水耕培養液を用いたカイワレトによるヨウ素のロス 上記の水耕培養を行ったカイワレトを室温において風乾しているとき相当のロスが起ることを認めた。

2) 放射能測定 γ線の測定には、CANBERKA社のγスペクトロメーターを用いチャンネル#384から#351を用いた。また、β線には、Aloka社製GM計数管を用いRaDEF標準線源にて校正した。少量の損失なので測定は、β線測定値により判定した。

3) 重量測定 トレーサー実験においても各試料は、必ずPdとして重量測定を行い比放射能を求めヨウ素のロスの判定の材料とした。

4) TMAHによる生体試料の分解 これは、すべてヨウ素臭素やトレス量の重金属の定量を行って分解の際、ロスのないことを標準試料を用いて確かめ報告している。

S. Shimizu, T. Cho, Y. Murakami, 5th International Workshop in Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology No.11 1988 p.72 - p.77

しみず しゅんぺい、あかはね いそこ、ちゅう としつら、ちゅう ふうひでむらかみ ゆきお。

なお、ICP-MSにより試料分解の際、TMAHを加えていてもドライアップ(水分が全く認めなくなるまで)したときI, Mo, Pbなどのロスが起ることを認めた。

5) 酸化操作 $I^- \rightarrow IO_3^-$ をアルカリ性において行うためNaClO (5% Active Chloride) 1.0mlを加え80℃位で加熱する。この際、加熱時間、放置時間をいろいろと変えてロスが起るか否かを認めた。

6) 還元操作 $IO_3^- \rightarrow I^-$ をアルカリ性において行うため15% $NaHSO_3$ 溶液を2.0ml加え80℃位に加熱する。酸化操作と同様に加熱、放置時間の検討を行った。

7) PdI_2 の生成 I^- 10 mgに対し Pd^{2+} 5 mgを加え、2N HNO_3 溶液でpH 10-12に調整し、沈澱を生成し、加熱し熟成させる。

8) PdI_2 試料調製 沈澱生成熟成後口皿し、0.1N HNO_3 溶液5.0ml, エタノール2.0ml, アセトン2.0mlで洗い水2-3回洗い赤外線ブド93℃位で20分間乾燥し冷却後重量を測定した。

9) 実験のアウトライン 10 mg I^- に対し水20ml, 5% TMAH 5.0ml, Pd^{2+} 5 mgを加え、酸化剤NaClO (5% Active Chloride) 1.0mlを加え80℃位で加熱し冷却後、還元剤15% $NaHSO_3$ 2.0ml加え80℃位で加熱を5分行う。冷却後、2N HNO_3 溶液でpH 10-12に調整し、 PdI_2 を加熱し生成熟成させ上記の如く口皿、乾燥して秤量後放射能を測定する。

[結果] アルカリ性溶液において酸化還元して PdI_2 として試料中のヨウ素を分離測定し

A *I標準溶液

| I mg | 酸化 | 還元 | 100% 数 | β 測定 cps |
|-------------------|----|----|-----------|-------------------|
| 9.8±0.21 (n=18) | - | - | - | 333.3±1.7 |
| 9.9±0.6 ~80℃ 5分 | 5分 | 5分 | 1 | 331.0±1.7 |
| 10.4±0.4 ~80℃ 15分 | 5分 | 5分 | 1 | 337.3±1.7 |
| 9.2±0.6 ~80℃ 5分 | 5分 | 5分 | 2 | 284.4±1.7 |
| 9.1±0.8 ~80℃ 15分 | 5分 | 5分 | 2 | 244.9±1.8 |

B *I標準溶液

| $I + IO_3^-$ mg | 酸化 | 還元 | 100% 数 | β 測定 cps |
|--------------------|----|----|-----------|-------------------|
| 20.4±0.15 (n=5) | - | - | - | 428±1.8 |
| 19.8±0.12 室温2時間 | 5分 | 5分 | 1 | 388.5±1.8 |
| 19.9±0.30 ~80℃ 5分 | 5分 | 5分 | 1 | 387.5±1.8 |
| 19.4±0.4 ~80℃ 15分 | 5分 | 5分 | 1 | 390.0±1.8 |
| 19.7±0.5 ~80℃ 30分 | 5分 | 5分 | 1 | 371.0±1.8 |

C

| | | | | |
|-----------------------|-----|-----|---|-----------|
| 20.1±0.3 ~80℃ 5分室温2時間 | 1 | 1 | 1 | 369.7±1.8 |
| 19.9±0.3 ~80℃ 5分 | 5分 | 5分 | 1 | 387.5±1.8 |
| 20.1±0.7 ~80℃ 5分 | 15分 | 15分 | 1 | 387.9±1.8 |
| 19.5±1.4 ~80℃ 5分 | 30分 | 30分 | 1 | 387.4±1.8 |

た。若干のロスが起るようでありGM計数管で注意し測定した結果を左にあげた。 I^- 標準溶液 (I^- 10 mg + ^{129}I) について15回の実験を行い9.8±0.21 mgで定量できた。しかし実験Bで示す如く明らかに6%にすぎないロスが起るようであり試料のドライアップ々激しく蒸気の出る加熱は望ましくない。又、酸化還元サイクル数を増やすとロスが大きくなるようである。なお、 IO_3^- を加えて行うときアルカリ性でも黄色味を呈し I_2 の生成を想像させられた。この際、 CCl_4 で抽出すると明らかに紫赤色を呈し I_2 が生成していた。カイワレブの場合、ヨウ素の化学態がはっきりしないので酸化還元サイクルを繰り返す必要も起るだろうか。これらの状態ではロスがあるようである。カイワレブにヨウ素の一定量 (I^- 10 mg + ^{129}I) を添加した実験では、実験例を示した(酸化還元サイクルI)表の値と比較して平均約6%程度のロスがみられた。なお、この実験は継続しており、この点を明らかにして報告する予定である。

DETERMINATION OF ^{129}I IN ALKALINE-DIGESTED ENVIRONMENTAL SAMPLES WITH TMAH I TRACER EXPERIMENT ON SUSPECTED LOSS OF IODINE OCCURED BY OXIDATION-REDUCTION CYCLE.

TAMA CHEMICAL K.K Kawasaki Laboratory, Shumpei SHIMIZU,
Isoko AKABANE, Toshitsura CHO, Tsurahide CHO,
Kitasato Research Center of Environmental, Yukio MURAKAMI

(地質調査所) ○ 金井 豊 ・ 坂巻 幸雄

1. はじめに

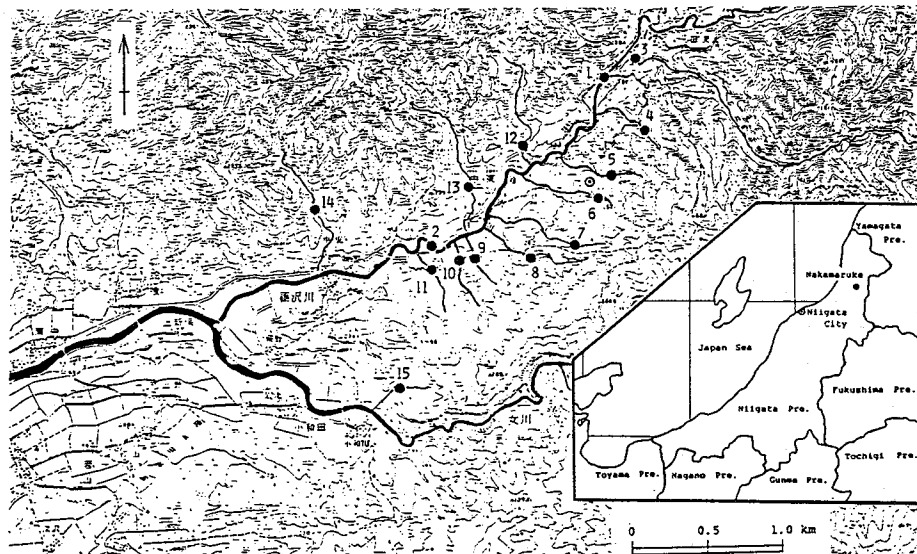
近年、高レベル放射性廃棄物の地層処分に絡み、ウランを廃棄物相似核種としてとらえる動きがあり、その鉱床の成因論や続成過程における挙動などに関心が高まってきている。筆者らは、ウラン鉱床に伴う種々の現象を物質・化学元素の移動という見地から解明するため、ウラン鉱床をはじめ、花崗岩地域、流紋岩地域などにおいて、水文地質学的な調査研究と同時に地球化学的な調査研究を行っている。

リン鉱床にウランが濃集することはよく知られており、鉱石中のウラン系列核種の研究は、小村他(1985)、高田他(1987)等がある。しかし、鉱床全体におけるウラン系列核種の挙動に関しては、未だに明らかにされていない。

新潟県岩船郡関川村中束地区における含ウランリン鉱床は、1960年原子燃料公社小国出張所(現 動力炉核燃料開発事業団)によって発見されてから、その鉱床の鉱床学的、地質学的調査が精力的に行われた。筆者らは、当地域を流れる沢水や河川水の水質調査の他、ウラン異常濃集点の露頭におけるウランの挙動を調べ、ウランの移動を示唆する結果を得たのでそれについて報告する。

2. 試料及び分析法

水試料採取地点を第1図に示した。藤沢川にて2点、藤沢川に合流する沢水及び支流から13点、女川支流から1点の合計16試料である。試料は500mlポリエチレンビン2本に取り、1本は一般水質分析用に、残りの1本は塩酸(1+1)を加え微酸性として実験室に持ち帰り、ウランの分析に供した。



第1図 試料採取地点

かない ゆたか ・ さかまき ゆきお

露頭試料採取地点は第1図に◎で示してある。林道沿いの切り崩し部分において約3 mにわたり、上位からA, B, C, D, E, F, G, Hとして岩石試料を採取した。試料は風乾後、指で軽くほぐしながらふるいでれきを分離し、それぞれ微粉碎して分析に供した。

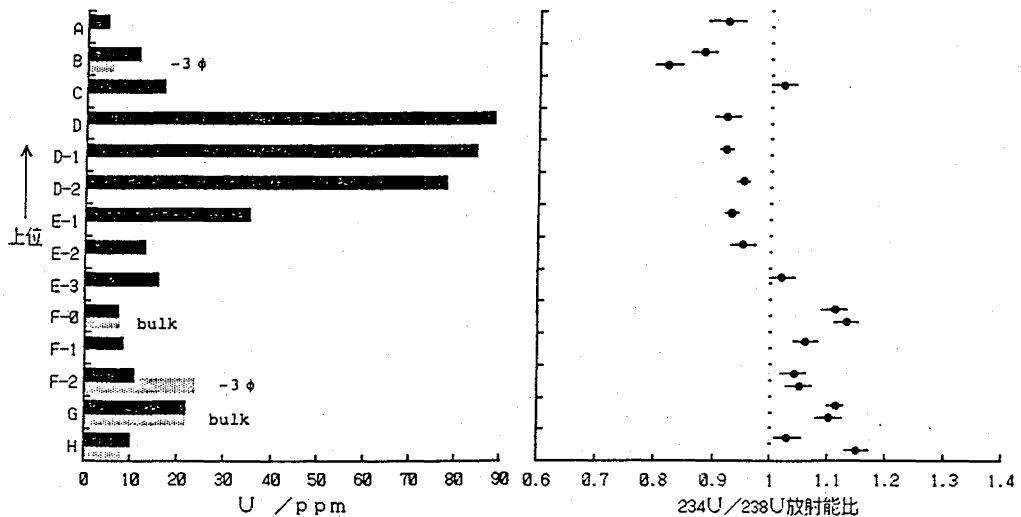
ウランはイオン交換法によって分離精製した後、固体蛍光法で定量し、また、ステンレス板に電着して α スペクトロメトリーにより $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を求めた。測定装置には、有効面積 600mm^2 のSSBを検出器としたORTEC社製 α スペクトロメータ576Aを用いた。

3. 結果と考察

調査地域の水質は、非炭酸アルカリの領域に集中しており、ほぼ類似した組成比であった。ウランは、調査域のほとんどの地点で検出されたが他の鉱床地域と比較すると低濃度であり、また、藤沢川東方の3地点で検出限界(0.01ppb)以下であった。

露頭におけるウラン濃度分布を第2図に示した。化学組成の特徴としては、ウラン濃度と P_2O_5 濃度との相関が高く、燐灰石にウランが濃集していることを裏付けている。ウランはD層の中粒アルコース砂層に一番濃集しているが、その上下近傍及びG層にも高濃度になっている。ウランが胚胎する釜杭層は海進初期の浅海性の堆積物であり、その燐灰石にウランが濃集したと考えられている。G層は幾らか細粒なためか比較的ウラン濃度が高い。また、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、E層までは1よりも小さく、F層からは逆に1よりも大きかった。以上のことから下層でウラン濃度が高いのは、ウランと燐灰石との結合力が当時の堆積環境によって変化した可能性もあるが、砂層の透水係数が高いことから陸地化後の地下水や天水の作用によるウランの移動があった可能性も考えられる。

現在、リン酸塩部分の分画、並びにU(IV)・U(VI)について検討中である。



第2図 露頭試料におけるウラン濃度分布と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比変化

BEHAVIOR OF URANIUM NUCLIDES IN THE PHOSPHORITE

Geological Survey of Japan, Yutaka KANAI, Yukio SAKAMAKI

3C06 β -ジケトンキレートを用いた化学気相析出法によるアクチナイド酸化物の合成

(東北大金研・金沢大医技短*) ○塩川佳伸・天野良平*・野村 晃・八木益男

3d電子と4f電子の特徴を合わせもつ5f電子を含むアクチナイド化合物の奇妙な振舞いに大きな関心が寄せられている。アクチナイド化合物は(1)元素を分離・精製した後酸化物の調製(2)酸化物から金属の調製、(3)金属を出発物質とした化合物の合成・結晶の育成という過程で合成されている。この方法は非放射性元素のそれと基本的には変わるものではなく、多量のアクチナイド元素を取り扱わざるを得ない。このため、トリウム・ウランを除けば、アクチナイドに関する研究が極微量の核種を放射線計測することで遂行可能な溶液化学、分析化学、核化学等の分野に偏りがちで、固体化合物の物理化学的な研究には特殊な施設・設備を必要とするため、その研究が活発に行われているとは言い難い。このような状況は人工放射性元素であるテクネチウムやプロメチウムでも同様である。

このような放射性元素の化合物の研究を進展させるためには、新たに少量の物質から化合物を合成し得る方法(マイクロテクニク)の開発が必要である。我々はマイクロテクニクの一つとして昇華性 β -ジケトンキレートを用いた化学気相析出(CVD)法について検討することとした。

CVD法は、目的とする化合物を構成する元素を含む単体又は化合物のガス同士の化学反応によって基板上に化合物を析出させる方法で、材料や半導体の分野で成膜技術として採用されているものである。CVD法では通常金属の原料ガスとして水素化物・塩化物・アルキル化合物等が用いられている。これに対して、本研究で原料ガスとして昇華性 β -ジケトンキレートに着目したのは、このキレートが放射性物質を扱うための基礎的なテクニックである沈澱法や溶媒抽出法により簡便に合成できるため、少量の元素を対象とできる点にある。このことは金沢大学の阪上教授らの行なった β -ジケトンキレートを用いた放射化学的研究から明かである。

原料ガスとして水素化物・塩化物・アルキル化合物等を用いたCVD法では様々な化合物の合成が報告されているが、 β -ジケトンキレートを用いた例は少なく透明導電性酸化物薄膜や高温酸化物超伝導体薄膜の合成等が知られているに過ぎない。そこでどのような化合物が合成可能なのかをトリウム(IV)・ウラン(VI)・ランタニド(III)を用いて明らかにすることとし、本研究では反応ガスとして酸素・水蒸気・硫化水素について検討した。本講演では β -ジケトンキレートと酸素及び水蒸気、次講演(3C07)で硫化水素を用いた結果について述べる。

【実験】 CVDの装置を次講演の要旨Fig.1に示す。磁性ポート上のキレートを180~250°Cでキャリアガスを流しながら昇華させ、これに反応ガスを混合して400~650°Cの高温部で反応させ石英ガラス基板(8x5mm, t=1mm)上に薄膜の生成物を得て、X線回折法により化合物を同定した。キャリアガスとして用いたアルゴン及び水素は活性化銅と五酸化リンによって酸素と水除去した。

しおかわよしのぶ、あまのりょうへい、のむらあきら、やぎますお

β -ジケトンキレートとして用いたジピバロイルメタン (dpm) キレートは金属イオンの水溶液に dpm のアンモニウム塩のアルコール溶液を加えて沈澱反応により合成し、真空昇華によって精製した。精製キレートの収率は Th (IV) で 70% 以上であった。

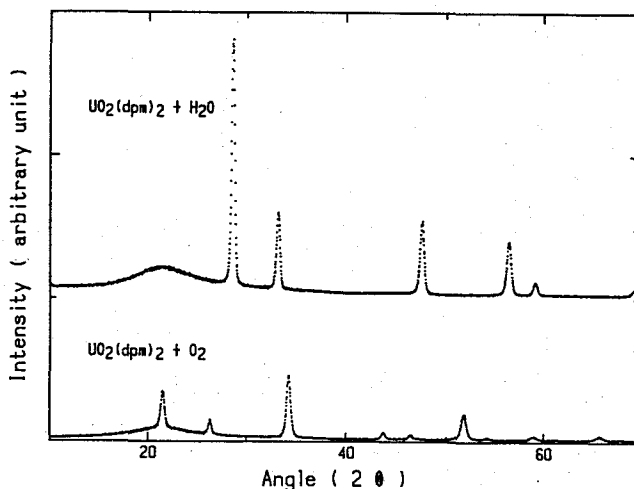
【結果及び考察】 1 回の実験では 10~30mg のキレートを用いたが、反応時間が 10~20 分と短いため実際に昇華した金属元素の量は数ミリグラム以下であると推定される。ウランの場合、基板に析出したのは約 80 μ g であり、基板のみを局部的に加熱できるように装置を改良すれば更に少量の元素から化合物の合成が可能であろう。従って、本法はマイクロテクニクとしての条件を備えていると言える。

(1) $Tm(dpm)_3$ と酸素又は水蒸気による反応：酸素による生成物は白色の薄膜であるのに対して、水蒸気によるそれは透明の薄膜であった。X線回折によれば両者は共に Y_2O_3 型の Tm_2O_3 であったが、前者の線幅は広く結晶粒が細かく反応が気相で起こることによると推定される。他方、後者では著しい配向性を持つ膜であった。このことは単結晶基板上でエピタキシャル成長によって特定の結晶軸方向に成長した薄膜の作成が期待できる。

(2) $Th(dpm)_4$ と酸素又は水蒸気による反応：酸素及び水蒸気による生成物は共に白色の薄膜であり、螢石型の ThO_2 であった。Tm の場合とは異なり回折線の線幅は共に広い反面、Tm の場合と同様水蒸気による生成物は著しい配向性を持つ膜であった。

(3) $UO_2(dpm)_2$ と酸素又は水蒸気による反応：酸素による生成物は黄緑色の薄膜であるのに対して、水蒸気によるそれは黒色の光沢を持つ薄膜であった。

その X 線回折パターンを図に示したが、前者は α' - U_3O_8 、後者は U_4O_9 と同定できた。ウラニル構造を持つ $UO_2(dpm)_2$ と水蒸気の影響によってウラニル構造を持たないとされている U_4O_9 が生成することは興味深い。



X-ray diffraction patterns of CVD products with $UO_2(dpm)_2$

PREPARATION OF ACTINIDE OXIDES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION USING β -DIKETONE CHELATES

Institute for Materials Research, Tohoku University, Yoshinobu SHIOKAWA, Akira NOMURA, Masuo YAGI,

School of Allied Medical professions, Kanazawa University, Ryouhei AMANO

3C07 β -ジケトンキレートを用いた化学気相析出法によるアクチナイド硫化物の合成

(金沢大医技短・東北大金研*) ○天野良平・塩川佳伸*・八木益男*

我々は、固体アクチナイド化合物合成のためのマイクロテクニクの一つとして、揮発性 β -ジケトンキレートを用いた化学気相析出(CVD)法を採用し、前講演でランタナイドおよびトリウム、ウラン酸化物の調製について述べた。本講演では、このマイクロテクニクをさらに発展させるために反応ガスに硫化水素を用いて硫化物の調製を行い、このテクニクについて経験を広げ、さらにイットリウム、ランタナイドおよびアクチナイド硫化物について興味ある知見が得られたので報告する。

【実験】原料の精製イットリウム、ランタナイド、ジルコニウムおよびトリウムジピバロイルメタンキレート ($Y(dpm)_3, Ln(dpm)_3, Zr(dpm)_4$ および $Th(dpm)_4$) は、前報と同じものを使用した。反応ガスとキャリアガス精製系およびCVD装置を Fig.1 に示す。反応ガス H_2S は五酸化リンにより水を、キャリアガス H_2 あるいは Ar は活性化銅法により酸素を、五酸化リンにより水を除去した。磁性ポート上にのせた精製キレート $Y(dpm)_3, Ln(dpm)_3, Zr(dpm)_4$ あるいは $Th(dpm)_4$ は、 $170\sim 230^\circ C$ (昇華温度)で加熱昇華させキャリアガス H_2 で運び、反応ガス H_2S と混合して高温部で反応させた。反応生成物は石英ガラス基板上に薄膜として得た。この際の反応温度としてはキレートガスの熱分解温度(キャリアガス雰囲気中での分解温度: 約 $600^\circ C$)以下で検討した。各反応系ともキャリアガス, 反応ガス流量および昇華温度, 反応温度を適当に選び、析出位置(温度)に留意して膜試料を得た。

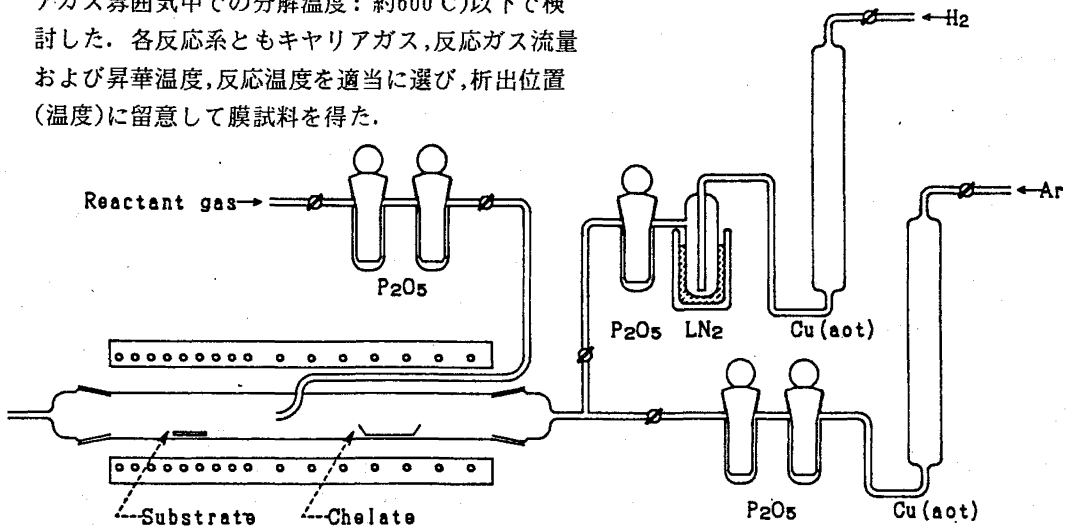


Fig.1 Schematic view of CVD apparatus

あまのりょうへい、しおかわよしのぶ、やぎますお

【結果と考察】 薄膜の生成の様子を観察してみると、硫化水素とのCVD反応で得る薄膜は、前報のランタニドおよびトリウム酸化物薄膜のように透光性に優れたものは少なく色調としては一般的に黄色～褐色になった。ユロピウムでの生成物は他に赤色～紫色の薄膜が観察された。また良好なX線回折パターンを得るには析出温度が重要であり、本系では一般的に高温側の方が結晶成長が良いことがわかった。

(1) $Y(dpm)_3$ および $Ln(dpm)_3$ との反応 : X線回折の結果、現在までに Y および Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の各キレートと H_2S 反応で、オキシ硫化物(Ln_2O_2S)の合成が確認された。特に重ランタニドでは明瞭なパターンが観測され、本CVD法で容易に結晶性の良いオキシ硫化物薄膜が作成されることがわかった。Sm, Lu キレートでの薄膜の結果を Fig.2 (a), (c) に示した。Nd, Gd キレートでもオキシ硫化物を示唆するX線回折パターンが観測された。La キレートではどの析出物もX線回折ピークが観測されなく、X線回折でオキシ硫化物を同定することができなかった。一方、Eu キレートの赤色～紫色の薄膜は、Fig.2 (b) に示すように一硫化物のEuSであった。

(2) $Zr(dpm)_4$, $Ce(dpm)_4$ および $Th(dpm)_4$ との反応 : Zr, Ce および Th キレートについて種々の反応条件下で検討しているが、現在までにX線回折で硫化物膜を観測していない。反応部(450-550°C)に析出するTh化合物は興味深い。黄色の析出物が混合ガス流の上流に、その下流(最も温度の高いところを中心)に褐色の析出物が観測される、これら2つの析出物にはともにThが存在(α 線スペクトロメトリーで確認)している。さらに化学的に黄色の析出物は希酸(塩酸, 硝酸)に溶解するが、褐色の析出物は溶解しないことがわかった。

X線のピーク強度が弱い場合やピークがまったく観測されない場合には in-situ の分析を行い、多くの場合イオウの存在が確認された。

X線のピーク強度が弱い場合やピークがまったく観測されない場合には in-situ の分析を行い、多くの場合イオウの存在が確認された。

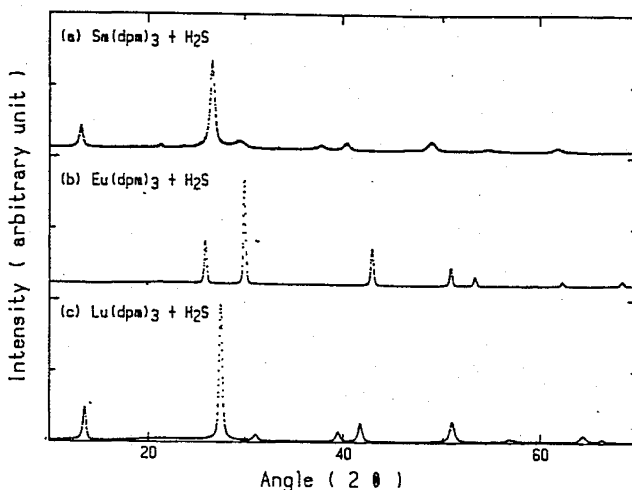


Fig.2 X-ray diffraction patterns of CVD products with $Ln(dpm)_3$

PREPARATION OF ACTINIDE SULFIDES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION USING β -DIKETONE CHELATES

School of Allied Medical Professions, Kanazawa University, Ryohei AMANO, Institute for Materials Research, Tohoku University, Yoshinobu SHIOKAWA, Masuo YAGI

(原研、都立大理*、カリフォルニア大バークレイ**)

○初川雄一、中原弘道*

H. L. Hall**, K. E. Gregorich**, D. C. Hoffman**

α 放射性核種の部分半減期を正確に求めることはアルファ壊変の研究にとって大変重要である。しかし、その短い寿命や生成の困難さ等の理由により正確な部分半減期が得られていない α 放射性核種は少なくない。本研究では迅速化学分離装置"ACCESS"を用いて作成した試料で α 線とKX線の測定を行い 247 、 248 Esのアルファ部分半減期を求めた。さらに得られた α 壊変部分半減期を新たに開発した α 壊変のSystematicsとの比較を行った。

Es同位体は $^{249}\text{Cf}(p, xn)^{250-x}\text{Es}(E_p = 23 \text{ MeV})$ 反応によって生成した。反応生成物はHe-jetにより運ばれ1.1 mlのガラスバイアル中に集められその後200 μ lの0.5M α -HIB (pH \sim 3.7)溶液で溶かし"ACCESS"⁽¹⁾に導入した。化学分離に使用したカラムはHamilton AG-50W x 12の陽イオン交換樹脂を2 x 10 mmのガラスカラムにつめた物でここへ試料溶液を入れ0.5M α -HIB (pH \sim 3.7)溶液で溶離した。あらかじめEsの溶離してくるFractionの位置を調べておき、そのFractionをPt板上に集め溶液を蒸発、乾燥させて α -X線線源とした。要した時間はカラム分離に3.5分間、試料の蒸発と灰化に約2分間であり、試料の溶解や"ACCESS"への導入、そして測定試料の交換等を含め照射終了時から測定開始まで10分間であった。三種類の測定を行った。はじめは、化学分離を行った同一の試料について4分間のX- γ 線測定と15分間の α 線測定を行った。この測定でCf K α -X線の強度と 247 Esと 248 Es、 249 Es (この試料では α 線の分解能が悪く 248 Es、 249 Esは分離できていない)の α 線グループの強度が得られた。次に、He-jetから直接Pt板上に試料を集めこれを焼いて良い α 線源を作り15分間の α 線測定を行った⁽²⁾。この試料では 248 Esと 249 Esは分離しておりこの測定より 247 Es、 248 Es、 249 Esの α 線の相対強度を得た。三番目の測定は、化学分離した試料についてCf K α -X線と 249 Esの379.5 keV γ 線の測定を2分間づつ15回、計30分間に亘って行った。得られたスペクトルをFig. 1に示す。 249 Esにおける379.5 keV γ 線とCf K α -X線との強度比はAhmadら⁽³⁾によって求められており、この比からFig. 1のCf K α -X線中の 249 Esの寄与を見積もることができる。観測されたCf K α -X線の全ピーク面積から 249 Esの寄与を差し引いた後に、半減期解析を行なった。(Fig. 2参照) この解析で、用いた 248 Es、 249 Esの半減期は、それぞれ $41 \pm 2 \text{ min}$ ⁽⁴⁾、 $4.55 \pm 0.26 \text{ min}$ ⁽²⁾である。一般に 248 Esの半減期は $28 \pm 5 \text{ min}$ とされているが、最近のLiら⁽⁴⁾の研究で41 minと21 minの半減期をもつ2つのIsomerの存在が示唆されている。本研究では21 minのisomerを α 線、 γ 線の両方のスペクトル中に見いだすことができなかつたため、今回の実験条件では、21 minのisomerの生成は無視できるものとした。したがってCf K α -X線の半減期解析では 248 Esの半減期として $41 \pm 2 \text{ min}$ を使った。この結果、照射終了時の α 線、K α -X線の強度が 247 Es、 248 Es、 249 Esそれぞれに対して得られた。このうち 249 Esでは、 $\alpha / \text{K}\alpha\text{-X}$ の比⁽³⁾が得られておりこの値を基にして α 線、X線検出器の検出効率の比を求め、 247 Es、 248 Esの α 線の分岐比を得た。

得られた α 線の分岐比はそれぞれ 248 Esでは $0.26 \pm 0.02\%$ 、 247 Esでは $4.1 \pm 0.6\%$ であった。

はつかわゆういち、なかはらひろみち、H. L. ホール、K. E. グレゴリッチ、D. C. ホフマン

この結果を新たに開発した α 壊変の関係式、

$$\text{Log}T = A \times (\text{Ad}/\text{Ap}Q\alpha)^{1/2} \{ \arccos \sqrt{X - \sqrt{X(1-X)}} \}$$

$$A = 1.411Z + 1788/Z - 50.19$$

$$X = .4253Q(1.5874 + \text{Ad}^{1/3})/Zd$$

Ad, Ap, Zd, Z; 娘核、親核の質量数、原子番号

を使って ^{247}Es , ^{248}Es の Favored Transition について評価を行い、その Hindrance Factor を求めた。得られた Hindrance Factor はそれぞれ ^{248}Es では 16.6, ^{247}Es では 5.6 であった。

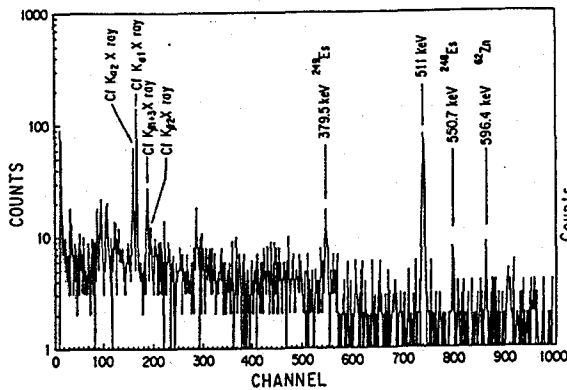


Fig. 1

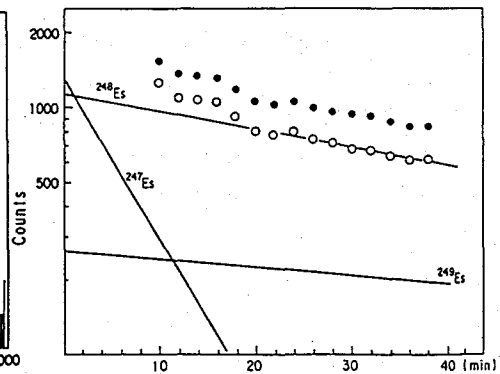


Fig. 2

Figure captions

Fig.1 The γ ray spectrum of the chemically purified sample measured for 2 min. The measurement was started from 9 min after the irradiation.

Fig.2 The decay curve of Cf $K\alpha$ X rays. Closed circles are total photo peak area of Cf $K\alpha$ X rays. Open circles are the photo peak area subtracted the contribution of ^{248}Es . Solid lines are the results of decay analysis for each components.

References

- (1) H.L. Hall et. al, LBL Nuclear Science Division Annual Report 1986-87
- (2) Y. Hatsukawa et. al, 第32回放射化学討論会要旨集1A12, to be published in Nucl. Phys. A
- (3) I. Ahmad et. al, Phys. Rev C12, 218(1976)
- (4) W.X. Li et. al, LBL, Nuclear Science Division Annual Report 1983-1984, 52

Alpha partial halflives of 247 , ^{248}Es

Japan Atomic Energy Research Institute, Yuichi HATSUKAWA, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Hiromichi NAKAHARA, Department of Chemistry, University of California at Berkeley, H.L. HALL, K.E. GREGORICH, D.C. HOFFMAN

(フロリダ州立大) ○葉袋佳孝*・Gregory R. Choppin

*現在東大理

1. フミン質は水圏や土壌・堆積物などに存在し、フルボ酸・フミン酸・フミンなどに分類される無定形の有機物高分子である。これらの物質はカルボン酸基などの金属イオンと錯形成する部位を持つため、地球表層での種々の元素の挙動に影響を及ぼしていることが知られている。最近では、アクチノイドについても、その環境中での挙動にフミン質が影響を及ぼしている可能性が指摘されている。

フミン酸はフルボ酸に比べて錯形成能が大きく、また、フミンとは異なり水に可溶(酸性域を除く)なため、アクチノイドの挙動に与える影響がより大きく多様にわたると考えられている。しかし、フミン酸は分子量にも広い範囲の分布を持つ高分子の混合物であり、化学的には極めて複雑な物質である。このため、種々の抽出剤などを用いてフミン酸を分画し、これを対象に研究を進めることが試みられている。本研究では、限外口過によりフミン酸を分子量の異なる分画に分け、各分画についてアメリカシウム(III)との錯形成定数を測定した。フミン酸には市販品もあるが、この多くは泥炭などから抽出されたと推定されており、環境に存在するフミン酸とは異なった性質を持つ可能性がある。このため、湖沼堆積物から抽出した水生のフミン酸と市販品との比較も試みた。

2. フロリダ州タラハシ市ブラッドフォード湖の堆積物からフミン酸を抽出した。抽出剤には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。塩酸を加えて沈殿させたフミン酸をさらに精製し、実験に供した(試料名、LBHA)。また、同様の方法で精製された市販のフミン酸(Aldrich社)も実験に用いた(試料名、ALHA)。これらの試料を水酸化ナトリウム水溶液に溶解した後、限外口過膜を用いて分画した。各試料は ^{13}C -NMR(solid), IR, UV-visなどによりキャラクタリゼーションした。また、酸塩基滴定により交換プロトン容量を求めた。試料を一価の弱酸とする単純なモデルにより滴定曲線を解析し、みかけの pK_a 及びフミン酸の解離度(α)を算出した。アメリカシウム(III)との錯形成定数の測定には ^{241}Am をトレーサーとする溶媒抽出法を用いた。抽出剤はDEHPである。1:1及び1:2錯体の存在を仮定して分配係数の試料濃度に対する依存性からみかけの錯形成定数を算出した。酸塩基滴定及び溶媒抽出の条件はイオン強度 0.1 (NaClO_4)、温度 25°Cであった。

3. 堆積物から得られた水生フミン酸(LBHA)の ^{13}C -NMRスペクトルと市販フミン酸(ALHA)のスペクトルは明らかに異なり、芳香族骨格を構成する炭素によるピークの相対強度などに違いがみられた。また、LBHA、ALHAいずれの場合にも、分子量の異なる各分画によって、カルボン酸基の炭素に帰属されるピークの強度などスペクトルに変化がみとめられた。このピークの強度は分子量の減少に伴って増加する傾向を示したが、酸塩基滴定でもカルボン酸基の量に同様の変化がみられた。赤外スペクトルには明瞭な違いはみとめられなかったが、LBHAとALHAではフミン酸を構成する高分子骨格が相違すること、また、分画に依っても違いがあることが推定された。

みない よしたか・グレゴリー ショパン

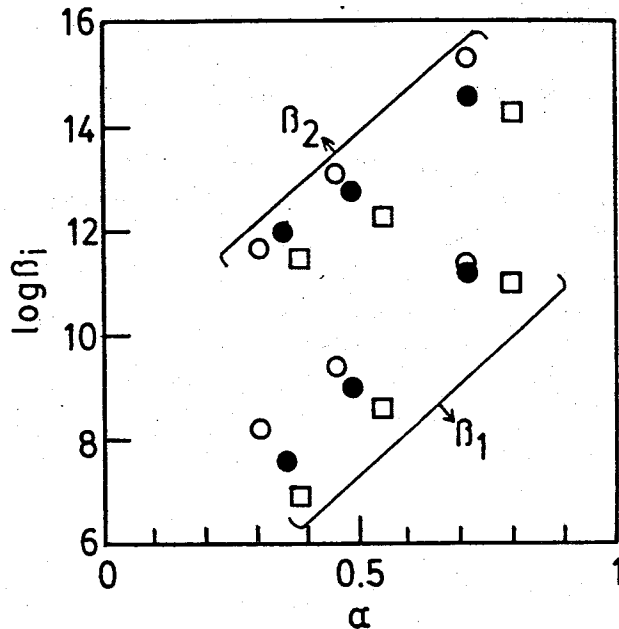


図1. アメリウム(III)と分子量別に分画されたフミン酸(LBHA)の錯形成定数。
 (●) - 分画前, (○) - 分子量 300K<, (□) - 分子量 1K-5K.

滴定曲線からはカルボン酸基のプロトン容量とともにみかけの pK_a が求められるが、これにも分子量分画により違いがみられた。例えば、 $\alpha=0.5$ での pK_a は、LBHAでは分子量 300K< で 4.8、分子量 1K-5K で 4.4、ALHAでは分子量 300K< で 6.0、分子量 1K-5K で $pK_a=4.3$ であった。このような変化は、静電的な相互作用によるアクチノイドとフミン酸の錯形成にも、錯形成定数の違いとして現れることが予測される。

アメリカシウム(III)とフミン酸とのみかけの錯形成定数はフミン酸の濃度(解離したカルボン酸基の濃度として eq/l で表す)に対する分配係数の逆数の変化から算出した。この逆数はフミン酸の濃度の二次関数であり、1:1 錯体及び1:2 錯体の生成が推定される。LBHA について得られた錯形成定数の一部を図1に示す。同一の試料では、錯形成定数の対数は α に対して単調に増加している。このような関係は滴定曲線から得られたみかけの pK_a の変化にもあらわれ、高分子電解質の静電的相互作用による錯形成に特徴的な現象である。分子量別の分画間について錯形成定数の値を比較すると、錯形成定数は分子量の低下に伴って減少する傾向が認められる。これは前述した pK_a の変化とも対応している。このような錯形成定数の変化は、フミン酸に比べて平均分子量が小さいフルボ酸がフミン酸にくらべて極めて低い錯形成定数を持つこととも関係があると思われる。

Characterization of Aquatic Humic Acid and its Binding with Americium(III)
 (Florida State Univ.)

Yoshitaka MINAI* and Gregory R. Choppin

*On the leave from Univ. of Tokyo.

（静大理・フロリダ州立大*）○菅沼英夫、G. R. Choppin*

【緒言】 ユーロピウムイオンとフッ素イオンはそれぞれハードイオンであるので、イオン性相互作用をするの例として知られている。Choppin 等¹⁾および Baisdenn 等²⁾はそれらの化学種の水溶液中の熱力学的データを報告している。そして、また Choppin 等¹⁾はそれらの錯体についてクーロン相互作用を仮定し、誘電率、イオン強度、その他のパラメーターをふくむ Münze³⁾ 式を適用した自由エネルギーの計算値と実験値の一致を得ている。しかし、溶液の誘電率のかわりに実験値に合うように有効誘電率用いられている。そこで、本研究ではイオン強度 0.1の水-メタノール混合溶媒を用いて、溶液の誘電率を変化させたとき、ユーロピウムイオンとフッ素イオンとの相互作用の変化（安定度定数、自由エネルギー、エンタルピー、エントロピー、結合距離）を調べることを目的として HDEHP-トルエンを用いた逆抽出法で行われた。

【実験】（試薬等）HDEHP は銅塩の沈澱を作ることにより精製したものを使用した。^{152,154}Eu は濃過塩素酸と濃硝酸の溶液に溶解し、蒸発乾固し、薄い過塩素酸に溶解した後HDEHP-トルエンに抽出された。その他の試薬は試薬特級をさらに精製することなく用いた。

（抽出操作等）水相の 0.1 mol (H, Na)ClO₄, F in (H₂O, CH₃OH) と有機相の HDEHP (^{152,154}Eu) -トルエンの入ったバイアルを恒温槽の中でしんとうし、分配平衡成立後に両相の放射能、そして水相のフッ素イオン濃度および水素イオン濃度が電極を用いて測定された。行われた実験の範囲においてはしんとう後にメタノールを含む水相と有機相の体積の変化は無視できるほどであった。また、水相は混合溶媒系であるので、フッ素イオン濃度測定においてはメタノールのモル分率の異なる系ごとに標準試料を作り、それを基にして濃度を測定した。さらに、一連の溶媒抽出においては水素イオン濃度（[H₃O⁺] + [CH₃OH₂⁺]）一定での分配比の解析が必要である。しかし水相のメタノールのモル分率一定の一連の実験において水素イオン濃度一定の水相を調製することは非常にむずかしいので、フッ素イオンを含まない水相の pH 値を基準値として、フッ素イオンを含む溶液についてははそれからの変動として補正した。この変動値の算出にはメタノールが存在することによりガラス電極による水素イオン濃度測定におよぼした影響を補正する式を誘導して使用した。

【結果と考察】 得られたユーロピウムとフッ素イオンとの一次の安定度定数は水溶液相の誘電率の低下（メタノールの割合増大）につれて増大し、誘電率が 60 以下ではその値がほぼ一定になった (Fig. 1)。0.1 mol (H, Na)ClO₄ in H₂O と 0.1 mol (H, Na)ClO₄ in (H₂O, CH₃OH) における EuF^{2+} 生成に伴うエンタルピーおよびエントロピー変化が調べられた。その結果後の方が値が大きいことが解った。

（Munze の式による結合距離の推定）安定度定数から得られた自由エネルギー、溶液の誘電率、イオンの電荷数等の数値を代入して結合距離を算出した。その結果溶液の誘電率の減少と

すがぬま ひでお、 G. R. ショパン

ともに結合距離が長くなった。これは先のエンタルピーの実験結果と異なるほか、Shannon⁴⁾の Eu^{3+} と F^- のイオン半径の和より全て計算値が小さくなるので、用いた溶液の誘電率が適切でないか、または Münze の式が十分でないことを示している。

(選択溶媒をもとづく有効誘電率を利用した結合距離の推定) Eu^{3+} のストークスのイオン半径は大きい。従って混合溶媒系においてもその溶媒和殻は大きいと推定される。水とメタノールはドナー数がほぼ等しいので、 Eu^{3+} の周りの溶媒分子の数は溶液中にメタノールの割合が増加してもほとんど変わらないと推定される。有効誘電率として混合溶媒中の Eu^{3+} の選択溶媒和 (Tanaka 等⁵⁾ データを利用) を考慮した誘電率を用い、そして Eu^{3+} の溶媒和殻の中には Eu^{3+} 、 F^- 、 H_2O およびメタノールのみで、 Eu^{3+} と F^- の間の相互作用は静電的であると仮定して結合距離を計算した (Fig. 2)。得られた結果は溶液中のメタノールの割合の増加にともなって距離は短くなり (エンタルピーの結果と矛盾しない)、Shannon⁴⁾ のそれぞれのイオン半径の和に近づくことが示された。

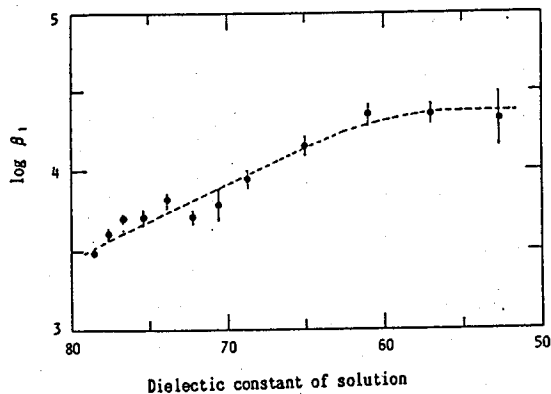


Fig. 1 The dependence of $\log \beta_1$ on the dielectric constant of mixed solvent.

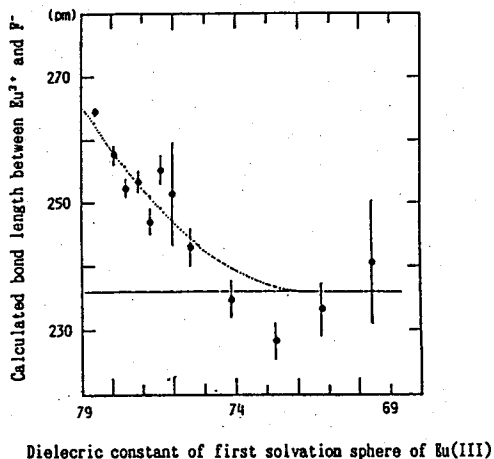


Fig. 2 The dependence of the value of bond length calculated by Born equation on the dielectric constant derived from the data of first solvation sphere around $\text{Eu}(\text{III})$ obtained by F. Tanaka et al⁵⁾.

【文献】 1) G. R. Choppin and P. J. Unrein, "Transplutonium Elements", Eds. W. Muller and R. Linder, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976). 2) P. A. Baisden, P. M. Grant, W. F. Kinard, and R. A. Torres, *Inorg. Chim. Acta*, **128**, 127 (1987). 3) R. Münze, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 661 (1972). 4) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976). 5) F. Tanaka, Y. Kawasaki, and S. Yamashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1083 (1988).

SOLVENT EXTRACTION STUDY OF Eu^{3+} - F^- INTERACTION IN MIXED SYSTEM OF H_2O AND CH_3OH .

Faculty of Science, Shizuoka University, Hideo SUGANUMA,
Department of Chemistry, Florida State University, Gregory R. CHOPPIN

