

講演発表

第3日 9月28日(水)

重陽子ビーム照射による固体内核融合の研究

(東北大核理研、東北大理*、東北大サイクロ**) ○大槻勤、笠木治郎太、
平賀正之*、石井慶三**

【はじめに】

重陽子ビームを用いた金属中で生じる各種低エネルギー核反応の報告は少なく、反応の種類やその断面積についての研究は新しい知見をもたらすことが期待される。核反応を理解するには放出されるエネルギースペクトル、反応断面積、放出粒子の角度分布等の実験データは核反応に関する重要な情報を与える。低エネルギー重陽子ビームを用いてビーム照射時に金属中で生じる各種核反応を解析し、固体金属内での核融合を調べる目的として、我々は入射重陽子のエネルギー90 keVから150 keV領域で各種金属中でどのような核反応が起こっているか、放出粒子のエネルギースペクトルや反応断面積に関して調べた。また特に、金属中での $D+D \rightarrow p+T$ 反応の断面積は重陽子がどれだけ濃縮されるのかを示す良い目安となることに注目し、種々の金属について $D+D \rightarrow p+T$ 反応を利用して重陽子の吸蔵度も調べたので報告する。

【実験】

東北大理学部化学科の Cockcroft-Walton 型加速器を用いて、種々の金属に重陽子ビームを照射し、そのときに放出される荷電粒子の測定を行なった。荷電粒子の測定は ΔE - E 法を用いることにより粒子の同定を可能にした。NIM規格モジュールにより ΔE と E の同時計測を行ない、CAMACシステムを用いてデータを収集した。当初は重水素吸蔵金属といわれるTi金属について、重水素を吸蔵させたTiD_xを用いて重陽子を照射し、 $D+D \rightarrow p+T$ 反応のエネルギースペクトル測定やそれ以外の核反応の可能性を調べる実験を行なった。その後、重陽子を吸蔵させていない金属、たとえば金、白金、ジルコニウム、銅、アルミニウム等について、重陽子を照射することによる重陽子吸蔵を利用した $D+D \rightarrow p+T$ 反応の断面積測定を行なった。これら一連の実験についても ΔE - E 法により反応粒子の粒子識別を行なった。

【結果及び考察】

チタン金属で最初に重陽子を吸蔵させた試料について重陽子を照射した結果では、 ΔE - E 法を用いた測定により陽子が検出されると同時に α 粒子も検出された。図1に測定された ΔE - E の二次元スペクトルを示す。縦軸が ΔE 検出器でのエネルギー損失、横軸が E 検出器で測定された残りの全エネルギーに対応する。この α 粒子の校正は ²⁴¹Am の標準線源を用いて行なった。また、チタン中の不純物の可能性も検討したが、現在のところその可能性は否定されている。また、各種金属、たとえば金、白金、ジルコニウム、銅、アルミニウム等の重陽子を含まない金属に重陽子照射することにより直接重水素を吸蔵させ、核反応の断面積を調べる実験では、上記のような金属で全く $D+D \rightarrow p+T$ の断面積がことなることがわかった。このことは重水素をどれだけ吸蔵できるか金属に

よって全く異なっていることを示す。驚いたことには、重水素吸蔵金属といわれているチタン金属よりも金や白金の方が $D+D \rightarrow p+T$ 反応の断面積が大きく、金や白金の方が重水素を吸蔵しやすいことが考えられる。現在、これら一連の実験を続行中であるが、さらにkeVオーダーから100 keVオーダーまでの反応断面積を求める実験を計画中である。今回は特に α 粒子放出のメカニズムについてと、各種金属中での $D+D \rightarrow p+T$ 反応の断面積の違いについて報告したい。

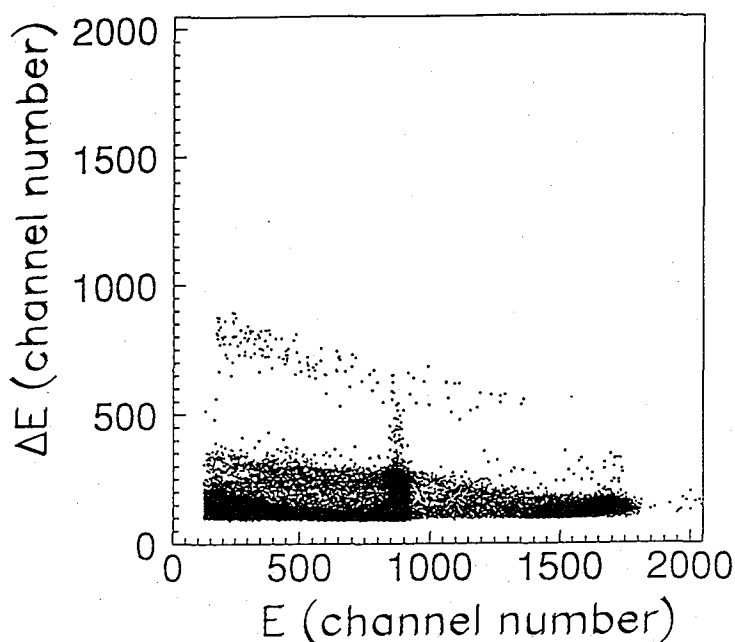


図1. TiDxを150keVの重陽子ビーム照射における ΔE -Eカウンターテレスコープで測定した荷電粒子の ΔE -E 2次元スペクトル。 ΔE の低チャンネル側は陽子であるが、ディスプレイニネータを用いてカットしてある。横軸の1400-1800ch、また、 $(\Delta E, E)$ で $(250, 850)$ の部分はそれぞれ陽子のパイルアップを示す。 α 粒子は ΔE で600-900chに分布している。

STUDY OF NUCLEAR FUSION IN METALS WITH DEUTERON BOMBARDMENT

Tsutomu OHTSUKI, Jrota KASAGI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku Univ.

Masayuki HIRAGA, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku Univ.

Keizo ISHII, Cycrotron Radio-Isotope Center, Tohoku Univ.

Energetic charged particles have been measured in the bombardment with deuteron of 100 keV region on highly deuterated Ti and several metals by meand of ΔE -E method. Reaction cross section for $D(D, p)T$ in several metals will be compared and anomalous α particles emissions will be discussed for bombardment of deuterated Ti.

アルカリ性重水電気分解における核的・化学的究明

(都立大理¹、大妻女子大社会情報²、北里大衛生³、理研⁴) ○宮本真哉^{1A}、
末木啓介¹、藤井政俊¹、千葉雅美¹、中原弘道¹、白川利昭²、小林貴之³、
矢野倉実⁴、荒谷美智^{4B}

§はじめに§

常温核融合の検証実験を行い、これまでも本討論会において発表を行ってきた¹⁾²⁾。それらと新しく得られたデータをまとめて、常温核融合の真偽について考察する。

§実験§

Fig.1に電気分解に用いたセルの概略図を示す。セル全体をデュワー瓶に入れ、セルのまわりには銅管を巻き、水を流して水流の出入口の温度差を測定して電解中に生じる過剰熱の有無を測定した。電流値や陰極電位値の変化による過剰熱発生の有無とPd陰極中におけるLi、H、Dの深度分布への影響を調べるため、電気分解は、定電位電解、定電流電解をTableに示すようにそれぞれ行った。Pd陰極中でのLi、H、Dの深度分布と濃度を調べるため、電解を行ったPd陰極にそれぞれ理化学研究所の線形加速器(RILAC)を用いて加

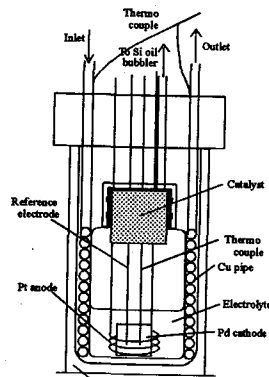


Figure 1 The cell for electrolysis
RIKEN A1 course

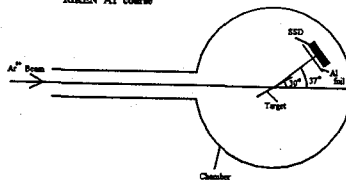


Figure 2 The setup for ERDA

Table : Conditions of electrolysis and results of measurements of excess heat.

MRUN	Time(h)	Mode*	Cathode voltage(V)	Currents(A)	Charge(C)	INPUT(MJ)	OUTPUT(MJ)
01	140.3	P	-0.8 - -1.31	0.037 - 0.625	2.47X10 ⁵	1.090	1.082 ± 0.073
03	214.4	P	-0.8 - -1.25	0.030 - 0.002	1.64X10 ⁴	-	-
04	182.8	P	> -2.15	1.100 - 0.400	4.03X10 ⁵	-	-
05	261.9	P	-2.65 - -3.32	1.130 - 0.146	1.87X10 ⁵	1.659	1.654 ± 0.112
07	287.2	G	-2.62 - -3.37	0.40	4.14X10 ⁵	2.921	2.921 ± 0.196
08	549.2	G	not measured	0.40	7.91X10 ⁵	-	-
09	957.7	G	-3.03 - -4.37	0.40	1.38X10 ⁵	10.25	10.37 ± 0.705
10	48.0	G	not measured	0.60	1.04X10 ⁵	-	-
11	72.0	G	-3.85 - -6.53	0.40	1.04X10 ⁵	-	-
12	28.8	G	-5.16 - -7.14	0.99	1.03X10 ⁵	-	-

* : P and G mean Potentiostat and galvanostat, respectively.

速した 51 MeV、60 MeV Ar⁸⁺ビーム約 10 nA を Al コース（散乱層の概略図を Fig.2 に示す。）にて照射し、反跳して出てくる Li、H、D のエネルギーと頻度を測定した。実験ごとに、反跳粒子を測定するための表面障壁型 Si 検出器 (SSD) の立体角を調べるため、SSD と試料の間にある Al 箔を取り外して Pd によってラザフォード前方散乱 (RFS) される Ar を測定した。SSD のエネルギー校正のためには、LiH に Ar⁸⁺ビームを照射した。

§ 結果 §

過剰熱測定の結果を Table に示す。電気分解による過剰熱発生は見られていない。また、Fig.3 に H と D、Fig.4 に Li の深度分布を一例を示す。全ての Pd 陰極について、Li の侵入が見られ、D / Pd 比については、常温核融合の発生条件とされる 0.8 以上を表面付近で満足していることが分かった。

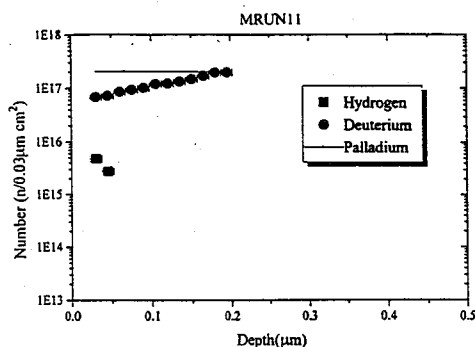


Figure 3 : Depth profile of deuterium and hydrogen

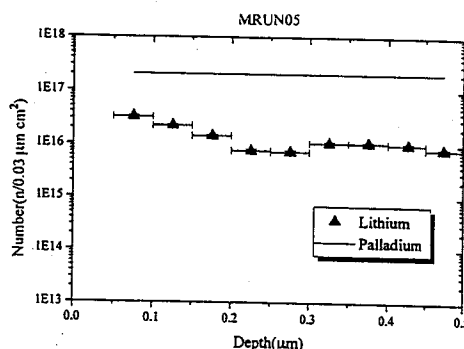


Figure 4 : Depth profile of Lithium.

§ Reference §

- 1) 第 36 回放射化学討論会（1992、東京）2A15
- 2) 第 37 回放射化学討論会（1993、金沢）2A13

Nuclear and chemical study of electrolysis of alkali heavy water solution with Pd cathode.

Shinya Miyamoto^{1A}, Keisuke Sueki¹, Masatoshi Fujii¹, Masami Chiba¹, Hiromichi Nakahara¹, Toshiaki Shirakawa², Takayuki Kobayashi³, Minoru Yanokura⁴ and Michi Aratani^{4B}, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.¹, Dept. of Social Information Proceeding, Otsuma women's Univ.², School of Hygienic Science, Kitasato Univ.³, RIKEN⁴

Measurement of excess heat were conducted during electrolysis of alkali heavy water solution with Pd cathode. No excess heat were observed within the uncertainty of 6.8%.

Depth profile and concentration of Pd cathode were measured by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) after electrolysis. All of the Pd cathodes have Li and D / Pd ratio were about 1 near the surface.

(Nuclear Engineering Lab., Toshiba co. A, Institute for Environmental Science B : Present address)

有機液体2成分系における負パイ中間子転移と化学状態

(名大理¹・阪大理²・愛知医大³・信州大教⁴・高工研⁵)○室山俊浩¹・篠原 厚¹・村田千裕¹・古川路明¹・斎藤 直²・横山明彦²・小島貞男³・村松久和⁴・三浦太一⁵

【はじめに】

負中間子が水素原子に捕獲されると、核へ吸収される過程のほかに、他の中間子原子軌道に転移する水素特有の過程 (transfer過程) が存在している。われわれのグループでは、パイ中間子水素原子の挙動や、負パイ中間子の転移が他原子への捕獲機構に与える影響について実験を行っている。これまでの実験では、分子外への転移過程のメカニズムを調べるために、含水素化合物 (C_6H_{12} , C_6H_6) と非含水素化合物 (CCl_4 , CS_2) を任意の割合で混合した系で π X線と2 γ 線の測定を行い、異なった化学系の炭素への転移速度 (transfer rate, Λ_c) が異なる結果を得ている^{1,2)}。今回は、含水素化合物同士の混合系の測定を行い、これまでに行われている2成分系の結果と合わせて、転移過程への化学的な影響についてより詳しい考察を行う。

【実験】

実験は高エネルギー物理学研究所12GeV陽子シンクロトロン π μ チャンネルで行った。 π X線の測定にはLEPSを、荷電交換反応で生成する π^0 が崩壊して生成する70MeVの2本の γ 線の測定には鉛ガラスチェレンコフカウンターを使用した。測定チェンバー内はヘリウムで置換し、空気起源のバックグラウンドを除去している。試料はベリリウム製のホルダー ($70 \times 55 \times 5$ mm³) に入れて測定した。ベンゼン、シクロヘキサンへ捕獲された π^- は炭素の π X線強度から、また、水素に捕獲された π^- は、2 γ 線を測定して求めた。

測定条件は次の通りである。

*ビーム強度 $\sim 2.5 \times 10^4$ π / pulse

*測定時間 2~5 時間

*試料 $C_6H_{12}:C_6H_6$ 7種濃度

【結果及び考察】

今回の系ではベンゼン、シクロヘキサンともに π X線は炭素しか測れないので、強度から直接各分子への捕獲率を出せない。そこで、各濃度でのX線強度比 $C(4-2)/C(3-2)$ を求め、その濃度依存性からベンゼン、シクロヘキサンの捕獲比 ($K_{C_6H_6}/K_{C_6H_{12}}$) を求めた。しかし、ベンゼン、シクロヘキサンのX線強度比は10%程度しか変わらないので、この方法では、かなり大きな誤差でしか求められない。この値を用いて各濃度でのベンゼン、シクロヘキサンへの捕獲率を求めた。水素への捕獲率をベンゼンへの捕獲率に対してプロットした (Fig. 1)。水素への捕獲率は、下にたわんだ曲線を描いている。この結果は、我々がこれまでの実験で得たベンゼン炭素の Λ_c がシクロヘキサン炭素のそれよりも大きいという結果 (Table 1)と矛盾しない。今後は、いままでに得られた Λ_c の違いを、分子の構造や化学的状態の違いなどで説明を試み、含水素化合物への捕獲機構について、捕獲初期過程での分子への捕獲率の違いなどとともに説明を試みる。

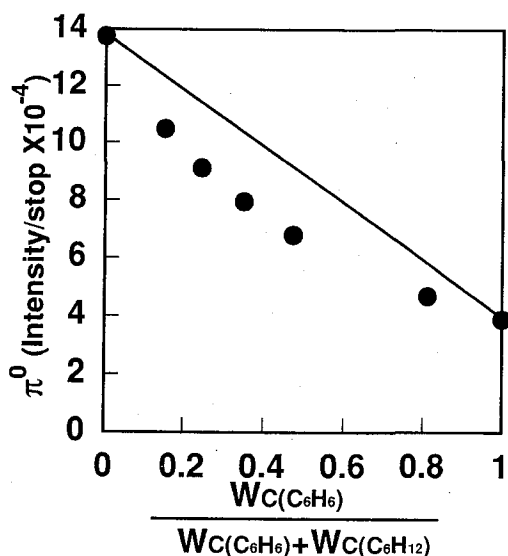


Fig. 1 Capture rate of hydrogen as a function of the capture fraction of benzene in the $C_6H_{12}+C_6H_6$ mixtures. The solid line represents the expected value if the transfer rate of carbon in benzene agrees with that in cyclohexane.

Table 1 Transfer rates for carbon of benzene and cyclohexane.

$\Lambda_c(C_6H_{12})$	$\Lambda_c(C_6H_6)^{2)}$
1.3 ± 0.8	2.5 ± 1.2 (CCl ₄ 系)
	2.7 ± 1.2 (CS ₂ 系)

[References]

- 1) 室山ら, 第37回放射化学討論会, 2A11 (1993).
- 2) 室山ら, 日本化学会第67春季年会, 4B8 35 (1994).

TRANSFER PROCESS IN NEGATIVE PION CAPTURE BY BINARY SYSTEMS OF LIQUID ORGANIC COMPOUNDS AND ITS RELATION TO CHEMICAL STATES

Toshiharu MUROYAMA, Atsushi SHINOHARA, Chihiro MURATA, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Tadashi SAITO, Akihiko YOKOYAMA, Faculty of Science, Osaka University

Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University

Hisakazu MURAMATSU, Faculty of Education, Shinshu University

Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

Both 2γ -rays from π^0 decay and pionic X-rays were measured in the mixtures of $C_6H_{12}+C_6H_6$. Dependence of the capture rate of hydrogen atoms on the capture fraction of benzene atoms indicates the difference between the transfer rate of carbon of benzene and that of cyclohexane. The chemical effects of the transfer process will be discussed from a comparison of the transfer rates obtained in this experiment and previous work for the $(C_6H_{12}, C_6H_6)+(CCl_4, CS_2)$ systems.

炭素同素体におけるパイオニック X 線強度の変化

(阪大理¹・名大理²・高エ研³) ○斎藤 直¹・篠原 厚²・三浦太一³
 室山俊浩²・横山明彦¹・古川路明²・馬場 宏¹・吉村喜男³

負電荷をもつ粒子は、陽電荷をもつ原子核の量子的束縛条件におかれたとき、電荷半径など原子核の電磁氣的諸性質のよいプローブとなる。負ミューオンや負パイオンが、その質量の大きさのために原子核に接近でき、さらに多粒子原子の煩わしさから逃れることができるという好条件を備えているので、この目的のために使われてきた。高エネルギー反応で生成したこれらの負粒子を物質に入射すると、減速して構成原子に捕獲される。原子捕獲過程は、原子核の陽電荷に大きく支配されているが、また原子の周辺に存在している価電子などの束縛の弱い電子によっても影響されることが知られてきた。捕獲後の負粒子は、X線あるいはオージェ電子を放出して軌道間をカスケード遷移して行く。ミューオニック X 線やパイオニック X 線の系列内相対強度にも捕獲過程が影響を及ぼすことがわかってきた。これらのことから、 μ^- や π^- は物質の化学状態についてのプローブとしても使え、さまざまな中間子化学的な実験が行われてきた。われわれは、炭素の同素体を選んでそれらのパイオニック X 線スペクトルの測定を行い、物質中の原子の外殻電子状態と X 線強度との相関を詳しく調べようと考えた。

実験は、高エ研12GeV陽子シンクロトロン²の2次ビームコース $\pi\mu$ チャンネルで行った。静止パイオン事象の検出は、カウンターテレスコープで行い、それに同期したパイオニック X 線の検出には、低エネルギー光子スペクトロメータ (LEPS) 2台を用いた。また、荷電交換反応 ($\pi^-p \rightarrow \pi^0n$) による π^0 消滅 γ 線も、鉛ガラスチェレンコフ検出器 [1] で測定し、水素不純物の評価に用いた。測定試料は、市販品を真空中で加熱して脱水処理した後、ベリリウム製またはアルミニウム製容器に入れた。炭素繊維は、接着剤をアセトンに溶解した後、同様の処理をした。測定は、ヘリウム気流中で各試料8-32ks間おこない、主要なものは2回以上繰り返した。不純物は、炭素原子との間で π^- の転移を起こし、炭素のパイオニック X 線強度に影響を与えたり、スペクトルを歪ませる恐れがあるので注意する必要がある。パイオニック X 線スペクトルを調べて、不純物は問題にならないことがわかった。また、 π^0 事象から水素または水の混入も問題にしなくてよいことがわかった。

炭素のパイオニック X 線では、ライマン系列は原子核との強い相互作用によって線幅が拡大するとともに、絶対強度も静止パイオンあたり7.6%に低下する [2]。今回の実験では、バルマー系列のパイオニック X 線に注目して、3-2 遷移 [絶対強度 52.2%] に対する高次の遷移 ($n-2$, $n=4, 5, 6$) の相対強度として求めた。結果は Table 1 に示すとおりである。ポリエチレンは参考のためにのせた。

グラファイトを基準に考えていくと、ダイヤモンドでは高次の遷移の強度が減少している。これは、ミューオニック X 線のライマン系列で見られた傾向と同じである [3]。全く反対の傾向を示したスス (カーボンブラック) について測定されたミューオニック X 線とは対照的に、われわれのカーボンブラックについてのパイオニック X 線測定の結果は、グラファイトと差がないものであった。ミューオニック X 線におけるススとグラファイトとの差異は、表面に存在している水素原子からの疑似中性子 (μp) としての転移によるものであると推論されている。水素原子の寄与が無視できることを π^0 測定から示した本実

Table 1. Relative intensities of the measured pionic Balmer X-rays normalized to 1000 (3-2) X-rays. The quoted errors include only statistical ones.

Sample	Transition	4-2	5-2	6-2
Diamond (natural)		140.4 ± 0.9	24.1 ± 0.6	4.9 ± 0.4
Fullerenes (C ₆₀ /C ₇₀)		168.4 ± 1.6	33.5 ± 0.9	9.0 ± 0.6
Graphite		152.2 ± 1.5	29.4 ± 0.7	6.6 ± 0.5
Carbon black		157.0 ± 1.9	27.1 ± 1.1	6.3 ± 0.6
Carbon fiber		241.2 ± 2.8	27.2 ± 1.4	7.4 ± 0.9
Charcoal		184 ± 11	35 ± 5	13 ± 4
Glass-like carbon		153.8 ± 1.7	29.3 ± 1.1	6.0 ± 0.6
Polyethylene		208 ± 5	49 ± 4	12 ± 3

験において、カーボンブラックとグラファイトが同じ結果を与えたことから、ミュオンニック X 線についての先の解釈が妥当であったと支持できる。また試料の粒径依存性は、物質表面の不純物の量の差異として理解できる。さらにミュオンニック X 線とパイオンニック X 線の相対強度は、 μ^- と π^- の原子捕獲と同様に同じ様相を示すといえる。ガラス状カーボンもグラファイトにきわめて近い相対強度を与えた。ガラス状カーボンやカーボンブラックは微視的にグラファイト構造を持つものである。それ以外の試料はフラーレンを含めて、高次の遷移が増加する傾向を示す。活性炭では、活性基の影響があると見ることができ、炭素繊維の異常な増加については再検討を要する。相対 X 線強度から、フラーレンなどにおいては π^- は原子捕獲時に低角運動量の軌道に入ることが多いと推測できる。相対 X 線強度の測定結果と電子状態との相関についてさらに検討を加えて、討論に供したい。

References

1. N. Imanishi et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A261**, 465 (1987).
2. A. Shinohara et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B84**, 14 (1994).
3. H. Schneuwly et al., Phys. Rev. A **27**, 950 (1983).

VARIATION OF PIONIC X-RAY INTENSITIES MEASURED IN CARBON ALLOTROPES

Tadashi SAITO,¹ Atsushi SHINOHARA,² Taichi MIURA,³ Toshiharu MUROYAMA,²

Akihiko YOKOYAMA,¹ Michiaki FURUKAWA,² Hiroshi BABA,¹ and Yoshio YOSHIMURA³

¹ Faculty of Science, Osaka University, ² Faculty of Science, Nagoya University, and ³ National Laboratory for High Energy Physics

Pionic X-ray spectra were measured for carbon allotropes: diamond, graphite, and fullerenes, as well as carbon materials: carbon black, carbon fiber, charcoal, and glass-like carbon. Significant differences were found among the samples in the relative intensities of the Balmer-series lines. This is attributed to the atomic capture process of negative pions under influence of the outmost-electron environment of the capturing carbon atoms.

T O F 装置開発のための薄膜シンチレーターの応答特性の考察

(阪大理・京大炉*) ○高宮幸一・箱田照幸・井上貴和・斎藤 直
横山明彦・高橋成人・馬場 宏・中込良廣*

[はじめに]

核分裂の機構を検証する有用な手法として、核分裂片の飛行時間を測定する T O F 法 (飛行時間測定法) がある。我々はアクチノイド核種の核分裂機構を高い精度で検証するために、薄膜シンチレーターを用いた T O F 法での測定装置の開発を試みた。しかし薄膜シンチレーターの特性についての詳しい報告はこれまでほとんどなされていないので、今回我々が開発した装置を用いてその特性について検討を行ったので報告する。

[実験および考察]

我々が開発した T O F 装置では、スタート時刻検出器として穴のあいた半円柱のルサイトで薄膜シンチレーターをはさんで (F i g. 1)、光電子増倍管 (P M) で上下から固定したものを用い、ストップ時刻検出器として薄膜シンチレーターを円柱形のルサイトの底面にはり P M の表面に固定したものを用いている。スタート用の薄膜シンチレーターは、プラスチックシンチレーター (N E 1 0 2) を酢酸エチルと酢酸 n-アミルの溶液に溶解したものを水面に滴下し乾固して作成するが、薄膜シンチレーターの厚さは正確にコントロールすることができない。しかし解析の段階での補正のためには、作成した薄膜シンチレーターの厚さを知る必要がある。そこで我々は薄膜シンチレーターでの α 線のエネルギーロスを利用した測定を行うことにした。実験には、 ^{241}Am の α 線を用い、既知の厚さの薄膜シンチレーターを通過した際のエネルギーロスを測定した。この結果を F i g. 2 に示す。この実験結果から薄膜シンチレーターの厚さとエネルギーロスとの間には近似的に 1 次の関係が成り立ち、次式のように表されることが分かった。

$$\Delta E = 0.705 \times d + 11.9$$

ただし、 ΔE は α 線のエネルギーロス (k e V)、 d は薄膜シンチレーターの厚さ ($\mu\text{g cm}^{-2}$) を表している。

また薄膜シンチレーターの時間特性について調べるために、ストップ用の薄膜シンチレーターの厚さとその系で得られた飛行時間の関係について調べた。線源としては ^{252}Cf を用い 7 0 c m の距離を通過するのにかかった時間を求めた。この結果から薄膜シンチレーターが厚くなるほど核分裂片が到着してから検出されるまでの時間が長くなり、また同じ厚さの薄膜シンチレーターでも通過する粒子によって反応時間に違いがでることが分かった。

以上の結果をもとに ^{252}Cf の自発核分裂について 2 v 測定を行った。スタート用には約 $25 \mu\text{g cm}^{-2}$ 、ストップ用には $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ の薄膜シンチレーターを用いた。約 2 5 0 時間の測定で約 1 5 万のイベントを集積することができた。この実験で得られた時間分解能は約 3 0 0 p s であり、以前我々が行ったストップ時刻検出器にシリコン表面障壁型検出器を用いた 2 v - 2 E 測定¹⁾ に比べよりよい分解能で測定することができた。

Reference

1) 箱田ら 日本化学会第67春季年会予稿集 (1994) p. 270

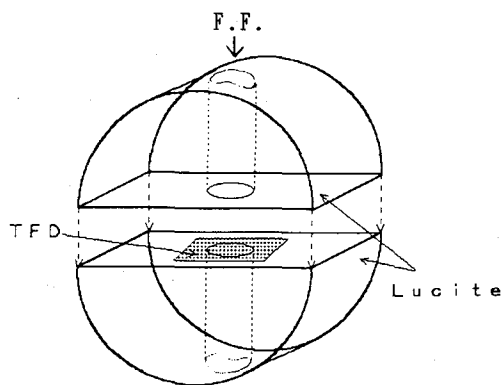


Fig.1 Thin film detector sandwiched between two lucite light guides. Fission fragments pass through the hole in the center of the light guides.

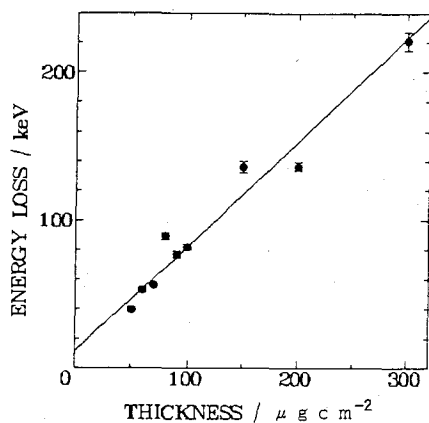


Fig.2 Energy loss of α particles (^{241}Am) as a function of the thickness of TFD.

RESPONSE OF THIN FILM DETECTOR FOR THE TIME-OF-FLIGHT MEASUREMENT

Koichi TAKAMIYA, Teruyuki HAKODA, Takakazu INOUE, Tadashi SAITO
Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI, and Hiroshi BABA, Faculty of Science,
Osaka University

Yoshihiro NAKAGOME, Research Reactor Institute, Kyoto University

Time-of-Flight measurement with thin film detectors (TFD) has an advantage of its good time response. In order to make an experiment of 2v measurement using TFD as both start and stop detectors, we have discussed the response characteristics of TFD. We have measured the energy of α particles that pass through TFD, and obtained the relationship between the thickness of TFD and the energy loss of α particles. We also discussed the time response of TFD. TFD has faster time response as the thickness of TFD decreases.

Si半導体検出器を用いた低バックグラウンドβ線測定器の特性

(金沢大LLRL) 小村和久・○山崎誠二・山本政儀・上野馨

【はじめに】

環境試料中のβ線放出核種を測定するため種々の検出器が用いられている。低バックグラウンド測定を考慮した場合、Si半導体検出器はバックグラウンド特性、分解能共に優れている上比較的安価に組み立てることが出来るので実用性の高い測定器と言える。本研究では、以前に当研究室で開発したSi検出器を主検出器とするβ線測定器に改良を加え、さらに宇宙線起源のバックグラウンドが地上の約1/200になる尾小屋に設置した地下測定室においても測定を行ない地上レベルでの測定との比較を行なった。

【検出器システム】

主検出器

以前用いたSi検出器は有効面積 300 mm² 厚さ1000 μm のもので、検出器のハウジング材の汚染と思われるCo-60の存在が認められた。バックグラウンドを十分下げられなかったため、今回は有効面積 300 mm² 有効厚み 500 μm の雑音の低いSi検出器 (PIPS) を購入しGe 検出器による測定で放射能汚染がないことを確認した検出器を用いて実験を行なった。

用いたSi検出器の形状と仕様をFig.1 に示す。

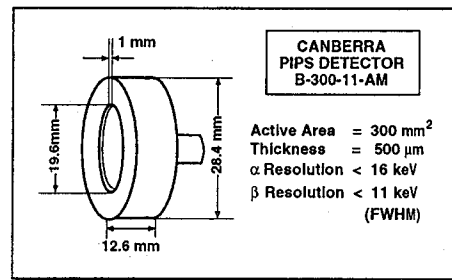


Fig.1 Specification of PIPS detector

遮蔽

遮蔽には遮蔽材によるPassiveな遮蔽と、通常の遮蔽では除きえない宇宙線の寄与を低減するため井戸型NaI(Tl) シンチレーション検出器による逆同時計数を行なった。基本遮蔽には、市販の鉛ブロックで15 cm 厚さの遮蔽を行ない、これを出発点として無酸素銅・水銀・鋳造後 100 年以上経過し鉛-210含有量の極めて低い鉛等により内部遮蔽の効果を調べた。

一方、Active遮蔽としてはSi検出器が十分入る2'φ x 2'の大きさの井戸を持つ3'φ x 3'のNaI(Tl) 検出器を用いて種々の条件下で測定を行ない最適条件を求めた。

いくつかのテストを重ねた結果、波高分析器内蔵の入力端子を使用する逆同時計数や同時点逆同時計数のモジュールよりも、多入力装置 (TENNELEC社: TC-306 Multiplexer Router) の方が漏れの少ない逆同時計数を行なえることがわかった。(Fig. 2)

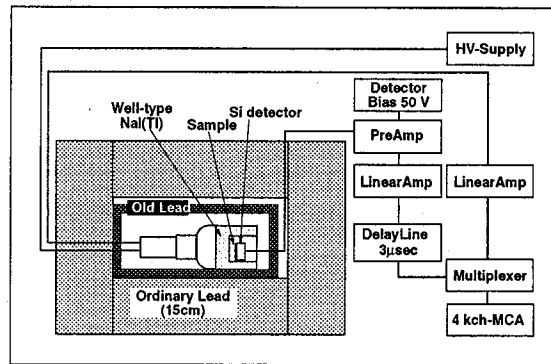


Fig. 2 Block diagram of low background β-ray spectrometer

【バックグラウンド計数】

Si 検出器の直径が 19.6 mm しかないのでバックグラウンド計数は比較的 low、遮蔽なしの状態でも約 20 cpm 前後である。また遮蔽材による差は比較的小さくどの遮蔽材を内部遮蔽に用いても1桁は下げられることが分かった。Ge 検出器の遮実験で最も低いバックグラウンドが得られた条件、すなわち、15 cm 厚さの市販鉛の内側に 2.5 cm 厚の古い鉛による遮蔽が Si 検出器の場合にも有効なことを確かめた。

50-2000 keV のエネルギー領域のバックグラウンド計数として 1.72 cpm を得た。さらに逆同時計数による宇宙線寄与を減らすことにより 0.088 cpm までバックグラウンド計数を低減することができた。これは、以前到達した 0.228 cpm の約 1/3 である。

Fig. 3 に遮蔽なし、15 cm の市販鉛による基本遮蔽に 2.5 cm 厚の古い鉛による内部遮蔽および井戸型 NaI(Tl) 検出器による逆同時計数のもとでのバックグラウンドスペクトルを示す。

【種々の線源の測定】

この検出器の検出特性とエネルギー分解能をチェックするため Rb-87 (β^- 壊変, $E_{\beta\max} = 272$ keV), Tc-99 (β^- 壊変, $E_{\beta\max} = 292$ keV), K-40 (β^- 壊変, $E_{\beta\max} = 318$ keV), Cs-137 [Ba-137m] (β^- 壊変, $E_{\beta\max} = 512, 1170$ keV $\cdot 17 E_0 = 656, 624$ keV), Bi-207 (EC壊変, $17 E_0 = 482, 554, 976, 1048$ keV) について β 線スペクトルの測定を行った。

Fig. 4 と Fig. 5 に得られた β 線スペクトルの例を示す。内部転換電子のスペクトルを除けば β 線スペクトルは一般に連続であり高エネルギー側に裾をひくため、横軸は対数に取ってある。これにより β 線のエンドポイントを明瞭に知ることができる。

感度を示す指標となる Figure of Merit (FOM) を $FOM = (\text{検出効率})^2 / (\text{BG計数率})$ として比較すると、低バックグラウンド β 線測定器として知られている市販の PICO-BETA に比べ 10 - 20 倍の FOM が得られ、以前報告した Si 検出器システムと比べても 1.2 から 2 倍高い FOM を得ることが出来た。

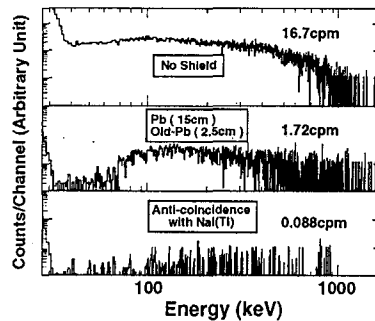


Fig.2 Background spectra of Si-detector

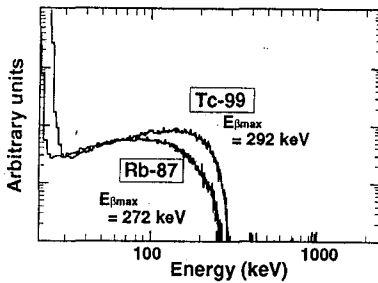


Fig.3 Beta-ray spectra of Tc-99 and Rb-87

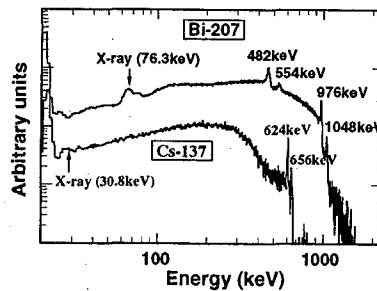


Fig.4 Beta-ray spectra of Bi-207 and Cs-137

CHARACTERISTICS OF LOW BACKGROUND BETA-RAY SPECTROMETER USING Si SEMICONDUCTOR DETECTOR

Kazuhisa KOMURA, Seiji YAMAZAKI, Masayoshi YAMAMOTO and Kaoru UENO
LLRL, Kanazawa University

Background characteristics of Si-detector with 300 mm² of active area and 0.5 mm thick have been investigated under various shielding conditions. Passive shielding by 15cm thick ordinary lead and 2.5cm thick old-lead gave lowest background of 1.72 cpm. Further improvement was obtained by applying anti-coincidence shielding using well-type NaI(Tl) detector. Background count rate of 0.088cpm was obtained for 50-2000keV of energy region.

Detection efficiency and energy resolution of the Si-detector have been measured by β -ray emitting nuclides such as Rb-87, Tc-99, Cs-137 and Bi-207. Figure of Merit (FOM) of the this system was found to be 10 to 20 times higher than commercial low background β -ray detector such as PICO-BETA.

“液シン用” ガラスバイヤルへのアイソトープの吸着と除染

(東大アイソトープ総合セ) ○ 野川憲夫・巻出義紘

【緒言】

バイオサイエンスのみならず多くの研究分野において、液体シンチレーションカウンタは頻りに利用されている。測定に使用されるガラスバイヤルの数はぼう大であることから、再利用されることが多い。ガラスバイヤルの洗浄方法としては、手洗い、除染剤希釈液への漬け置き、洗浄機を用いるなど種々の方法があるが、確実に簡便な除染方法は未だ確立されていない。本研究では、数種のアイソトープ標識化合物の種々の条件におけるガラスバイヤルへの吸着の程度を明らかにし、その除染方法について検討した。

【実験】

20mLの“液シン用”ガラスバイヤル(Wheaton、バイヤル)に10mLのACS II液体シンチレータ(Amersham)を予め入れておき、これに液体シンチレーションカウンタ(LSC)の計数値が約1700cpsになるよう水で希釈した5~10 μ Lの ^3H 、 ^{14}C 、 ^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{45}Ca の標識化合物水溶液を添加攪拌し、室温で放置した。用いた標識化合物は、[methyl- ^3H] Thymidine (Amersham)、D-[U- ^{14}C] Fructose (Amersham)、 $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ (原研)、 $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}] \text{dCTP}$ (Amersham)、 $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ (原研)、 $^{45}\text{CaCl}_2$ (DuPont)である。

2週間後、液体シンチレータ溶液を除き、メタノール洗浄、湯洗の後、Neodisher FTアルカリ洗剤(久保田商事)の100倍希釈液への24時間漬け置き洗浄、またはSCAT 20X-PF(第一工業製薬)の10(~40)倍希釈液への24時間漬け置き洗浄を行い、さらに全自動洗浄機(Miele、G7733)による洗浄(洗剤はNeodisher A8アルカリ洗剤で、洗浄温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、すぎ温度70 $^{\circ}\text{C}$)を行った。さらに上記の方法で優れていた洗浄方法により再生したバイヤルについて、再利用の場合の洗浄方法について調べた。SCAT 20X-PFの10倍希釈液への24時間漬け置き洗浄、またはNaOH水溶液(pH12.2)への漬け置き洗浄、あるいは全自動洗浄機による上記条件での洗浄を並行して行った。各洗浄過程における除染効果の測定は、自然乾燥後のバイヤルに10mLのACS IIを入れ、放射能をLSC(Packard、TRI-CARB 4530、2000CA/

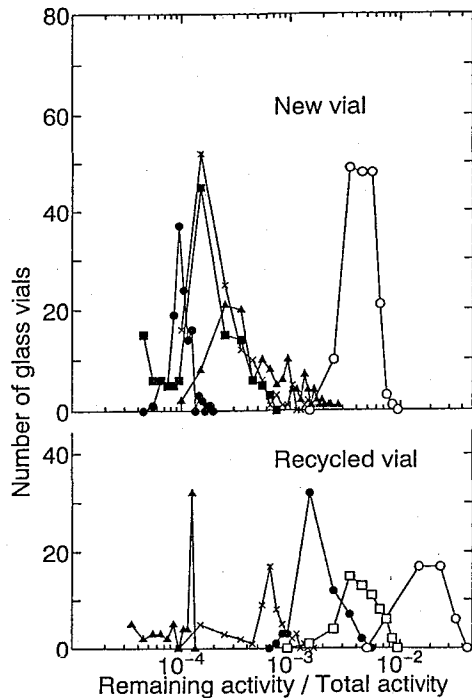


Fig.1 Remaining activity on glass wall after alcohol and water washing for each compound:

- [methyl- ^3H] Thymidine,
- D-[U- ^{14}C] Fructose,
- $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$, □ $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}] \text{dCTP}$,
- × $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$, ▲ $^{45}\text{CaCl}_2$.

LL,2200CA) で1試料につき10分間測定した。

【結果および考察】

湯洗後、バイヤルに残存する放射能を測定した結果、新品のバイヤルより、再生したバイヤルに多く吸着することがわかった (Fig. 1)。

これは、洗浄によりガラス表面が吸着に対してより活性になったことによると考えられる。

新品のバイヤルでは、Neodisher FTアルカリ洗剤の100倍希釈液またはSCAT 20X-PFの10倍希釈液への24時間漬け置き洗浄により残留放射能を 10^{-4} 以下にまで、かつバックグラウンドの計数誤差範囲にまで取り除くことができた。再生バイヤルについて、湯洗後、SCAT 20X-PFの10倍希釈液またはNaOH水溶液にそれぞれ24時間漬け置き洗浄した場合、全自動洗浄機により1回洗浄をした場合の残留放射能を各化合物ごとにバックグラウンドの計数誤差に対してプロットした結果をFig.2に示す。全自動洗浄機によれば十分洗浄できることがわかった。さらに24時間の漬け置きをおこなうと、SCAT 20X-PFでは除染できたのに対し、市販洗浄液とpHが同じNaOH水溶液では十分な除染効果が見られなかった。

なお、カクテルのpHの違いによる吸着と洗浄への影響を調べるために、ACS IIに酢酸またはエタノールアミン・メタノール水溶液を加えると、液体シンチレータが弱酸性または中性であると、弱アルカリ性の場合に比べて吸着量が少なく(ただし $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{dCTP}$ を除く)、かつ除染し易くなった。

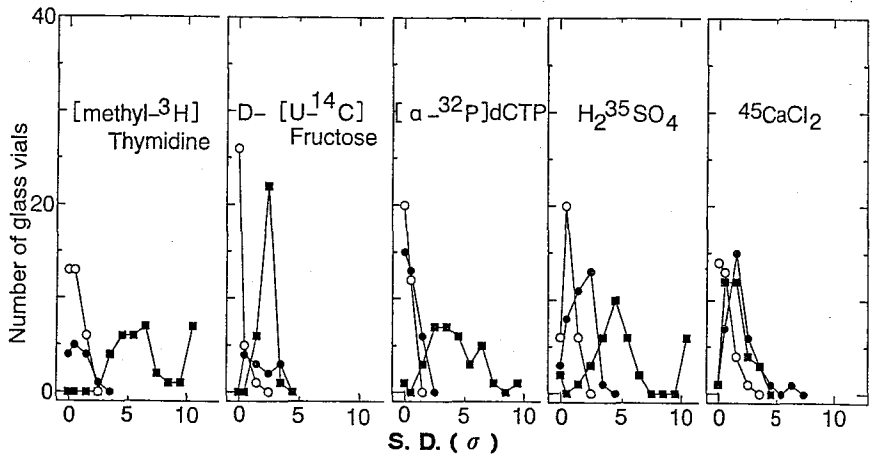


Fig.2 Remaining activities on glass wall for several labelled compounds against the background counts in recycled vials by each cleaning method:
● SCAT 20X-PF, ■ NaOH aq. (pH 12.2), ○ Miele Disinfector.

ABSORPTION AND DECONTAMINATION OF SEVERAL RADIOISOTOPE COMPOUNDS ON LSC GLASS COUNTING VIALS

Norio NOGAWA, Yoshihiro MAKIDE, Radioisotope Center, The University of Tokyo

Effective decontamination methods for used LSC glass vials were developed. Method 1: Methyl alcohol washing followed by immersion in 1:100 diluted Neodisher FT or 1:10 diluted SCAT 20X-PF for more than 2 days. Method 2: Methyl alcohol washing followed by Miele disinfectant (with Neodisher A8; 80°C). Amount of absorbed radioactivity on the glass wall was less for the counting cocktail being neutral or acid than alkaline.

液体-固体可逆形シンチレータを用いた液体ラジオクロマトグラフ
放射能検出器

(慈恵医大、東京医歯大*、原研**)

○瀧上誠、藤井張生*、油井多丸**、矢野倉美恵子*

(緒言)

パラフィンシンチレータとガラスファイバ支持体を利用した液体ラジオクロマトグラフ・放射能検出器を開発した。パラフィンシンチレータは温度を適当に制御することにより液体から固体へと可逆的に変化させることができ、このため、クロマトカラムからの液体溶出試料を固体支持体上に固定化できる。従来、クロマトカラムから溶出する微量放射能試料の放射能測定には、フローセル方式が用いられてきたがこの方法にはメモリー効果によるバックグラウンド計数の上昇など多くの問題点が指摘されてきた。本方式はこれらの問題点の多くを解消できる特徴を有する。

(装置)

パラフィンシンチレータは、PPO(10g), bis-MSB(1.0g), Paraffin(670ml), p-Xylene(330ml)の混合体である¹⁾。装置は試料調製系および測定系から構成される(図1)。試料調製において、カラムから溶出する試料は連続的にテープ状の支持体に注がれ、毛管現象により支持体上に広がる。この試料は一定速度で移動し、乾燥後、液体状(70°C)のパラフィンシンチレータが滴下される。数秒後には試料を覆ったシンチレータは室温に下がって固化するので、試料は溶出順序に従って固定された帯状の測定試料となる。

シンチレーション検出系は、2つのスリット間を上記の帯状試料が一定速度で通過する構造であり、それぞれのスリットには光電子増倍管の光電面が密着して設置されている。2本の光電子増倍管からの出力パルスは同時計数回路等を介して最終的に計数率としてチャート上に記録される。

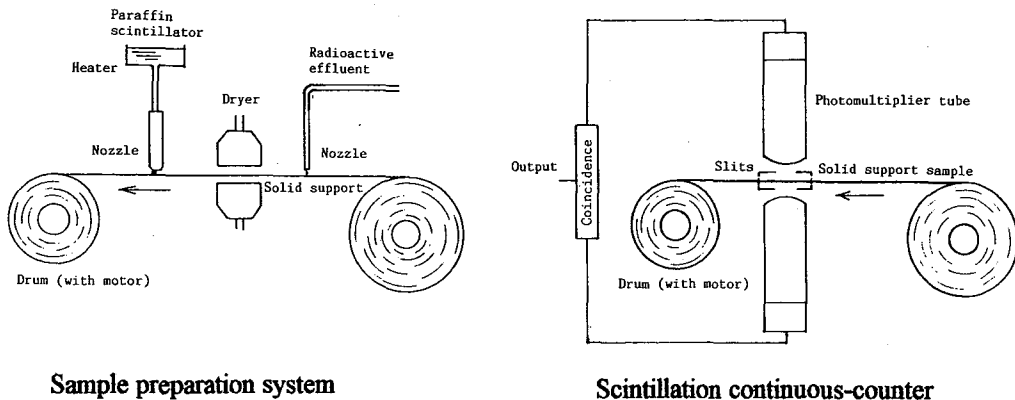


Fig. 1 Illustration of apparatus.

(実験および結果)

本法の有効性を ^3H 、 ^{14}C 、 ^{32}P 等を用いて調べ、フローセル方式と比較検討した。R Iピークの分解能の良否は検出器として最も基本的な条件であり、本法では試料調製のさいに支持体の移動速度を大きくすることによりR Iピークの分解能を向上させることができる(図2)。一方、フローセル方式ではセルの容積により分解能が決定される。放射能検出器の計数効率は ^3H 、 ^{14}C について、それぞれ15%、85%以上、また、R Iピークの検出限界値は、それぞれ、2 Bq、0.5 Bq程度である。本法は、1) BGのメモリー効果がない、2) 測定試料の再測定、保存が可能、3) 高精度の定量、4) 試料の取扱、廃棄物処理が容易、などの特長がある。

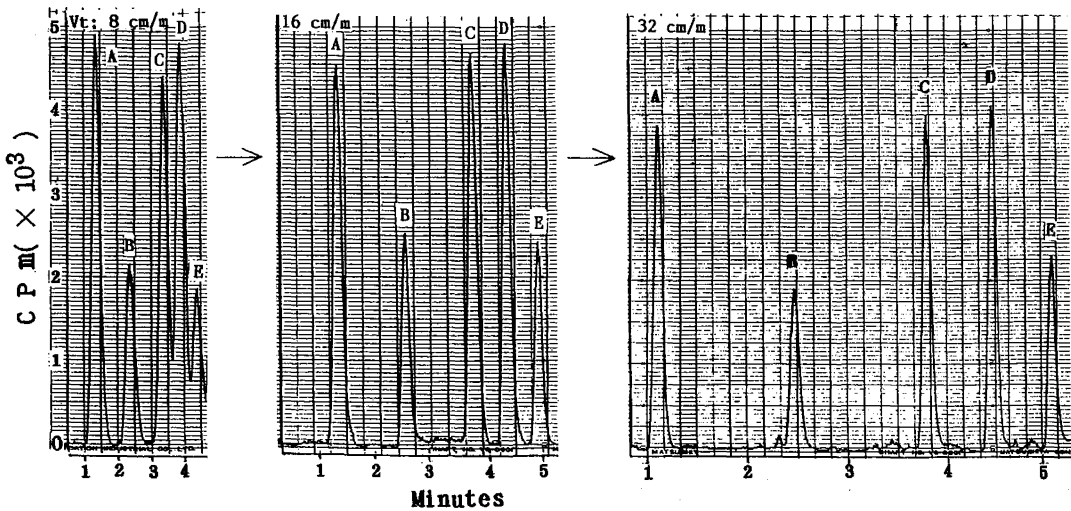


Fig. 2 Preparative radiochromatograms for ^3H sample.

REFERENCE

1) H. FUJII and M. TAKIUE, Appl. Rad. Isot. 40, 495 (1989).

RADIATION DETECTOR FOR LIQUID RADIOCHROMATOGRAPHY ANALYSIS USING A LIQUID-SOLID REVERSIBLE SCINTILLATOR

Makoto TAKIUE, Haruo FUJII*, Tamaru ABURAI** and Mieko YANOKURA*.

Jikei University School of Medicine, Tokyo Medical and Dental University,

**Japan Atomic Energy Research Institute.

A new continuous radiation monitoring system for a liquid radiochromatography analysis has been developed, which utilizes a paraffin scintillator and a solid support tape. In sample preparation, radioactive effluent is continuously dropped on a glass fiber tape, and, then, melting paraffin scintillator is added. In this process, the effluent sample to be measured is solidified on the support and holds the sequence in the elution. For measurement of the prepared sample, a specialized scintillation continuous-counter has been constructed.

混合溶媒（メタノール／水）系における Tm^{3+} と Cl^{-} の間の生成定数に関する研究

（静岡大理）○加藤敏文・菅沼英夫・大森巍

《緒言》

これまでに、イオン強度が1の混合溶媒（メタノール／水及び DMSO／水）系における Am^{3+} と Cl^{-} との間の生成定数 (β_1) の値を求めてある。また混合溶媒（DMSO／水）系の Eu^{3+} と Cl^{-} との間の β_1 も求めてある。アメリカシウムのメタノール／水系ではメタノールのモル分率 (X_s) が約0.1までは β_1 はわずかに減少し続けるが、さらにメタノールの X_s が大きくなると ($X_s=0.4$ まで) β_1 の値は増えた。DMSO／水系では DMSO の X_s が大きくなると β_1 は減少を示した。生成定数には定義の上では負の値はないが、分配挙動に基づき算術の上からは DMSO／水系では X_s が大きくなると数値が負の値をとるようになった。一方、ユウロピウムの DMSO／水系では β_1 の値が DMSO の X_s の増加とともに段階的な減少を示した。このように今までの結果は、塩化物イオンとの β_1 は外殻電子構造が同じ場合 ($s^2 p^6$)、陽イオンのイオン半径と溶媒の性質により X_s の増加によって種々の変化を示した。

そこで本研究では、同じ外殻電子構造をとり、 Am^{3+} 及び Eu^{3+} より硬いイオンである Tm^{3+} の Cl^{-} との間の β_1 を求め、メタノールの X_s の増加に伴う β_1 の変動の様子を調べることを目的に行った。さらに β_1 の値の変動の理由について考察を試みた。

《実験》

^{170}Tm は日本原子力研究所で製造したものを使用した。ビス（2-エチルヘキシル）リン酸 (HDEHP) は銅塩で精製したものを使用した。 $^{170}Tm^{3+}$ -HDEHP を含んだトルエン相を有機相とし、過塩素酸と過塩素酸ナトリウムを用いてイオン強度1のメタノール／水を水相とする $TmCl^{2+}$ の生成定数を求める逆抽出実験を $298 \pm 1K$ の恒温槽で行った。抽出後に水相の水素イオン濃度を調べた。

β_1 ($=TmCl^{2+}/\{[Tm^{3+}][Cl^{-}]\}$) は次の (1) 式を用いて最小自乗法により求めた。

$$D_0/D - 1 = \beta_1 [Cl^{-}] + \beta_2 [Cl^{-}]^2 + \dots \quad (1)$$

《結果と考察》

求めた β_1 の値を、用いた混合溶媒の X_s に対してプロットしたものが図1に示してある。 X_s の増加とともに β_1 の値が大きくなることを示している。この結果は今までに行われているアメリカシウムとユウロピウムの結果とは異なった傾向を示している。そこで混合溶媒（メタノール／水）中において Tm^{3+} と Cl^{-} との間が静電的相互作用で説明されると仮定して、次に示す Münze¹⁾ の式より両イオン間の距離を推定した。

$$RT \ln \beta_1 = - \frac{N_A e^2 Z_{Tm^{3+}} Z_{Cl^{-}}}{\epsilon d_{Tm-Cl}} - RT \ln 55.5 - RT \sum \ln f \quad (2)$$

Z: イオンの電荷, d_{Tm-Cl} : イオン間距離, $\ln f$: 活量係数に関する項

(2) 式による計算では、混合溶媒中の比誘電率の値によって求まるイオン間距離の値が直接影響を受ける。そこでバルク中の X_S に対応する比誘電率と、菅沼等によって推定されているトリウムイオンの第一溶媒和圏の溶媒和組成 (I_S) に対応する比誘電率の両方について計算を行った。その結果は図2に示してある。

計算により結果得られたイオン間距離は、トリウムイオンと塩化物イオンのイオン半径の和 (2.80 Å) よりも大きく、両イオンの間に水が1分子入ったもの (5.60 Å) と考えると、その距離よりも小さくなった。この結果についてさらに考察を進めている。

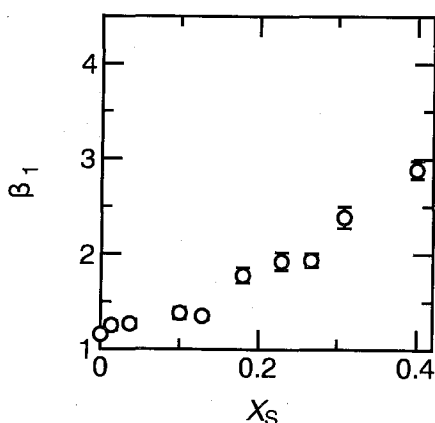


Fig.1 β_1 vs. mole fraction of $CH_3OH(X_S)$ in mixed (CH_3OH/H_2O) solvents.

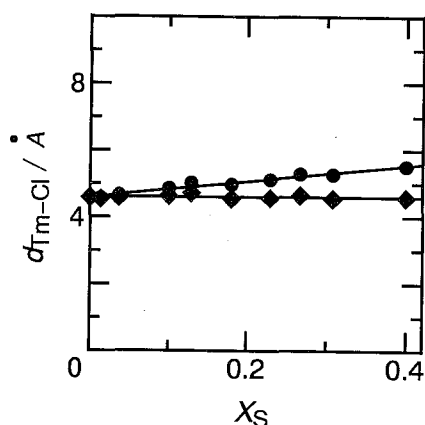


Fig.2 Calculated distance (d_{Tm-Cl}) vs. X_S .

● : dielectric constant in bulk.
◆ : dielectric constant estimated based on I_S .

References

1. R.Münze, *J.Inorg.Nucl.Chem.* **34** (1972) 661.

STUDIES ON THE STABILITY CONSTANTS BETWEEN Tm^{3+} AND Cl^- IN MIXED ($CH_3OH + H_2O$) SOLVENTS.

Toshifumi KATOH, Hideo SUGANUMA, and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

Determination of stability constants (β_1) between Tm^{3+} and Cl^- in mixed (CH_3OH/H_2O) solvents was carried out at 298K at ionic strength 1, using the solvent extraction technique. The values of β_1 increased with an increase in the mole fraction of CH_3OH . The distance between Tm^{3+} and Cl^- in mixed solvents was estimated based on Münze equation.

放射性ヨウ素の化学的挙動：逆抽出

(阪大理) ○民谷由紀子・矢野大作・高橋成人・馬場 宏

【はじめに】

低濃度領域におけるヨウ素の水相-有機相間の分配比は、既知の化学平衡から計算された値よりもかなり小さくなる。このような挙動はトレーサーレベルのヨウ素がヨウ素分子 I_2 以外の化学種を生成するためであることを報告してきた¹⁾。本研究では逆抽出を行い、有機相に抽出されたヨウ素化学種の性質を調べた。

【実験】

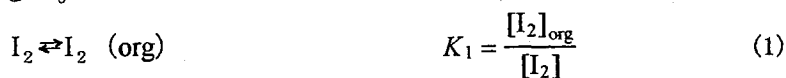
(^{131}I トレーサー溶液) 日本アイソトープ協会より入手した $Na^{131}I$ (キャリアーフリー) を 0.2M NaOH/1mM Na_2SO_3 溶液に溶解した。

(溶媒抽出) ^{131}I トレーサー溶液とヨウ素キャリアー溶液を 1.4M HNO_3 /0.1M H_2O_2 溶液に加え酸化した後水相と同量の二硫化炭素に抽出した。抽出後の有機相 $1cm^3$ を取り出し様々な pH に調製した水相への逆抽出を行なった。逆抽出には、様々な濃度の水酸化ナトリウム溶液と市販の pH 緩衝溶液を用いた。分配比 D および逆抽出時の分配比 D_{back} は各相より $0.5cm^3$ ずつ取り出し、それぞれの放射能強度を NaI (Tl) シンチレーションカウンターで測定することによって算出した。

【結果と考察】

ヨウ素の硝酸-二硫化炭素間の分配比 D と逆抽出時の分配比 D_{back} を図 1 に示す。キャリアーフリー状態では D_{back} にほとんど pH 依存性は見られない。

水相-有機相間の分配を考える際に特にヨウ素濃度が高い場合には一般にヨウ素のトリハロゲンイオンの形成と加水分解反応が問題になってくる。抽出を考える時には、(1)ヨウ素分子の水相-有機相間の分配平衡、(2)トリハロゲンイオンの生成、(3)ヨウ素の加水分解を考慮する必要がある²⁾。



すなわちヨウ素分子 I_2 の分配比 D' は、

$$\begin{aligned} D' &= \frac{2[I_2]_{\text{org}}}{2[I_2] + 3[I_3^-] + [I^-] + [HOI]} \\ &= \frac{[I_2]_{\text{org}}}{\frac{[I_2]_{\text{org}}}{K_1} + \left(1 + \frac{2K_2[I_2]_{\text{org}}}{K_1}\right) \left(\frac{K_3[I_2]_{\text{org}}}{[H^+](1+K_2[I_2]_{\text{org}})}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4) \end{aligned}$$

で与えられる。

図1では水酸化ナトリウム溶液濃度、用いたpH緩衝溶液の種類によって分配挙動に違いが見られる。高濃度から低濃度領域にわたって、生成するヨウ素化学種の分配を考慮することにより分配挙動を定量的に説明することを試み、得られた結果について詳しく報告する。

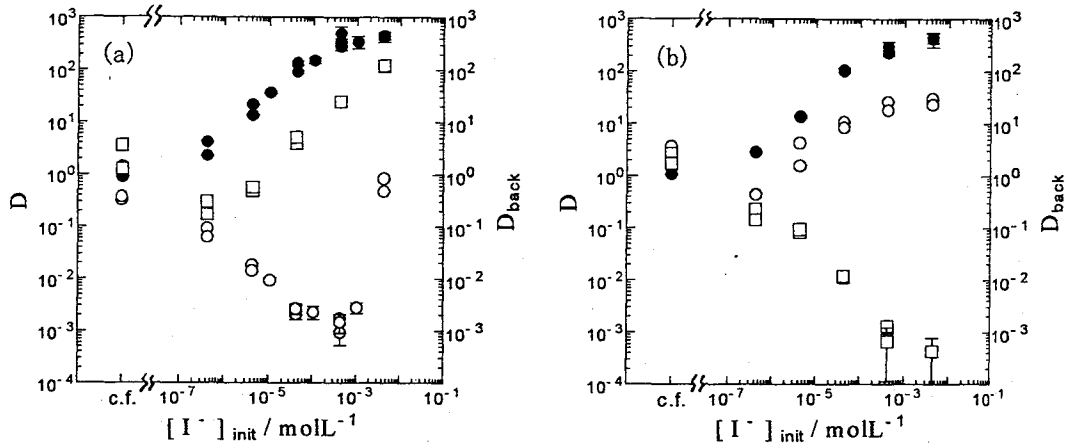


Fig. 1. Distribution ratios of iodine as a function of the total concentration :

- (a) (●) extraction in the $\text{HNO}_3\text{-CS}_2$ system ; (○) back-extraction into 5mM NaOH ;
 (□) back-extraction into 0.2mM NaOH.
 (b) (●) extraction in the $\text{HNO}_3\text{-CS}_2$ system ; (○) back-extraction into pH 4 buffer solution ;
 (□) back-extraction into pH 7 buffer solution.

References

- 1) 民谷ら、第37回放射化学討論会講演予稿集 3A07(1993) ; 矢野ら、第37回放射化学討論会講演予稿集 3A08(1993).
- 2) M. L. Good et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 196(1956).

CHEMICAL BEHAVIOR OF RADIOIODINE : BACK-EXTRACTION

Yukiko TAMIYA, Daisaku YANO, Naruto TAKAHASHI and Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

Solvent extraction behavior of radioiodine between carbon disulfide and nitric acid was studied. At low concentration levels the unknown chemical species of iodine was extracted into the organic phase. The distribution ratio of back-extraction did not depend on pH. The observed drastic change in the distribution ratio was concluded to be due to the shift of chemical equilibrium of iodine.

La(dpm)₃錯体の気相化学反応

(新潟大理) ○田村啓子・古越靖武・登坂容子・工藤久昭・橋本哲夫

【はじめに】

重アクチニド元素及び超アクチニド元素はほとんど全て短寿命核種であり、扱える量も少なく、その化学的性質はほとんど知られていない。これらの元素の化学的性質の研究には、気相反応を用いた熱クロマトグラフ法が有望視されている。そこで、その基礎的実験として、気相化学反応を研究することを目的とした。

アクチニド元素はランタニド元素にその化学的性質が類似していることが予想されるため、本研究ではランタニド元素を用い、気相化学反応の実験を行った。これまで、我々の研究室では²⁵²Cf自発核分裂生成物と錯形成試薬であるdipivaloylmethane(dpm)との反応により生成されるdpm錯体を用いた熱クロマトグラフ法の研究が行われてきた。しかし、実際にこれらの元素がdpmと気相中で迅速に化学反応を起こし錯形成が進行するかどうかは、確かめられていなかった。そこで、気相におけるランタニド元素と錯形成試薬との反応性を調べるために、ガスクロマトグラフ-質量分析器を用い、研究を行ったので報告する。

【実験】

気相反応の研究に用いた装置をFig.1に示す。反応室をガスクロマトグラフと質量分析器の間のガスクロマトグラフオープンの中に設けた。この反応室はガラス製であり、中にヒーターを置き、試料を加熱できるようにした。試料として用いたランタニド元素は、質量スペクトルが解析しやすいように、存在比の大きな安定同位体が1種類のみのLaとした。

まず、La(dpm)₃を合成し、それを用いて質量スペクトルにおけるLa(dpm)₃の分子イオンピークが観測しやすい条件、特に分解生成物ピークが小さくなる条件を検討した。

次に、実際に気相において、LaCl₃とdpmが置換基交換反応により、La(dpm)₃が生成されるかどうかを検討した。

【結果と考察】

まずはじめに、合成したLa(dpm)₃錯体を用いて、種々の条件下で質量スペクトルにおける分子イオンピーク観測のための最適条件を検討した結果、イオン化室、セパレーターの温度は200℃及び250℃、イオン化法についてはイソブタンを用いた化学イオン化法が

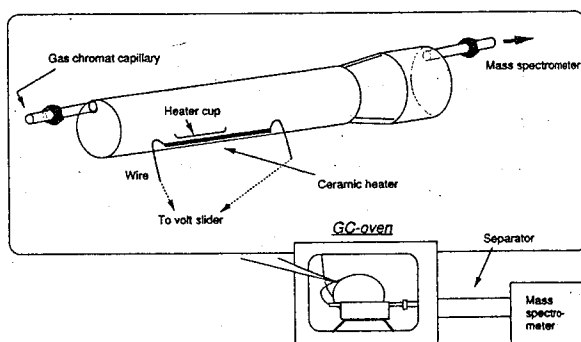


Fig.1 Schematic diagram of reaction chamber for gas phase reaction.

適当であると分かった。この条件で測定した質量スペクトルをFig.2に示す。Fig.2から、分解生成物ピークが小さくなり適した条件であることが分かる。しかしながら、錯形成試薬であるdpmのみのピーク強度が大きくなっていることの原因については考察中である。

核反応ではLaイオンを対象としているが、今回は揮発性の LaCl_3 を用い、反応室のヒーター上で気化させ、ガスクロマトグラフキャピラリーからのdpm蒸気との置換基交換反応の実験を行った。この気相化学反応を行ったときの質量スペクトルをFig.3に示す。Fig.3において、 $\text{La}(\text{dpm})_3$ 錯体の分子イオンピークがわずかであるが、観測されたことから、気相化学反応が起こっていると確認できた。また、中間生成物と考えられる $\text{La}(\text{dpm})$, $\text{La}(\text{dpm})_2$ の質量ピークは観測されなかったため、気相反応においても $\text{La}(\text{dpm})_3$ が、 $\text{La}(\text{dpm})$ や $\text{La}(\text{dpm})_2$ より安定であると考察された。現在、気相化学反応が効率良く起こる条件を検討中であり、気相化学反応におけるランタニド元素の化学的挙動、熱クロマトグラフ法への適応に関して報告する。

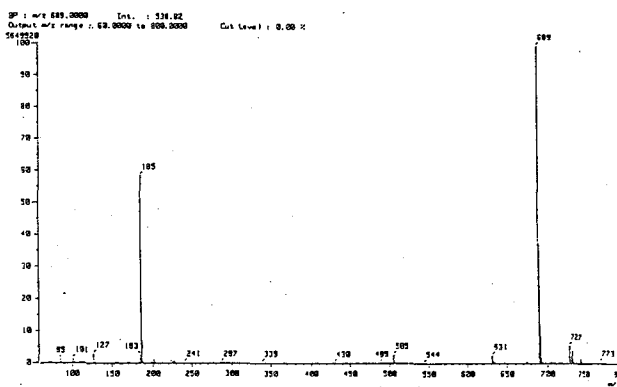


Fig.2 Mass spectrum of $\text{La}(\text{dpm})_3$.

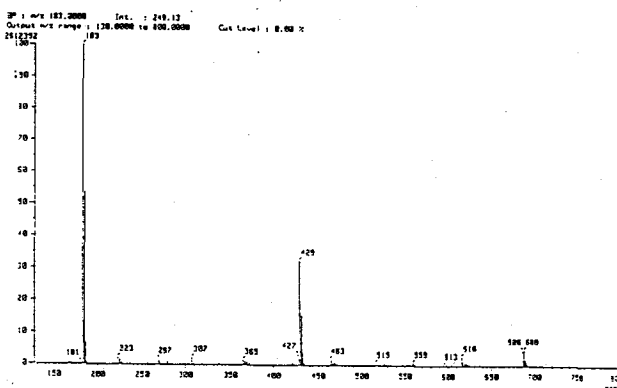


Fig.3 Mass spectrum of gas phase reaction products.

参考文献

- 1) Kent J.Eisentraut, Robert E.Sievers, J. Am. Soc., 87, 5254 (1965)
- 2) 古越ら 第37回放射化学討論会 2A06 (1993)

GAS PHASE CHEMICAL REACTION OF $\text{La}(\text{dpm})_3$

Keiko TAMURA, Yasutake FURUKOSHI, Yokko TOSAKA, Hisaaki KUDO and Tetsuo HASHIMOTO, Faculty of Science, Niigata University

For the investigation of chemical properties of heavy and trans actinides, a gas phase rapid chemistry was studied. As a preliminary experiment, the gas phase reaction of lanthanum chloride and dipivaloylmethane were investigated with the gas chromatograph-mass spectrometer.

テクネチウムとフミン酸の反応 (2) —トレーサー濃度領域のテクネチウムについて—

(東北大理) ○関根 勉、浅井宣道

【緒言】

テクネチウム-99は半減期が21万年と長い β 放射体であり、大気中の核爆発実験や核燃料再処理施設からの放出により環境中に広く分布することとなった。その長い半減期のため、一旦放出されたテクネチウムは将来にわたって残存するだけでなく、水圏で非常に動きやすい性質を有するため、核廃棄物の処理処分に関しても重要な核種となっている。テクネチウムは7価の過テクネチウム酸として広いpH領域において安定に存在するが、深部地下水など還元雰囲気下においては4価に還元され水和酸化物を形成すると言われている。一方、環境中にはフミン酸などの無定形有機ポリ酸が広く存在し、多くの金属イオンの挙動に影響を与えることが知られているが、テクネチウムとの反応を調べた研究は少ない。演者は、第36回放射化学討論会においてTc-99とフミン酸の反応をスズ(II)の還元により調べた結果、沈殿としてテクネチウム—フミン酸錯体が得られること、またその錯体は高いpH条件(pH10程度)では解離し、酸化されて過テクネチウム酸にもどることなどを報告した。今回は、Tc-95mを用い、低濃度領域についてフミン酸(Gohy 573、ドイツ・ゴアレーベン産)との錯形成について検討した結果について報告する。

【実験】

東北大学サイクロトロン-ラジオアイソトープセンターの40MV AVF サイクロトロンを用い、モリブデン金属箔の重陽子照射($Ed = 24 \text{ MeV}$)によってTc-95m(半減期61d)を得た。Tc-95mはMEK(メチルエチルケトン)抽出、及びTPAC(テトラフェニルアルソニウム塩化物)抽出(クロロフォルム溶液)を併用しモリブデンから分離した。フミン酸との反応は、種々のフミン酸濃度条件下、還元剤として添加するスズ(II)量による影響や溶液のpHによる影響等について調べた。試料中のTc-95m量は約10000Bqで、テクネチウム濃度としては 10^{-11} M 程度とした。添加するスズ及びフミン酸の量はテクネチウムの量に対して大過剰となるため、スズとフミン酸の錯形成により沈殿が生じる。これを遠心分離によって沈降させ、上澄み中のTc-95mを測定することによりテクネチウムの挙動を調べた。またゲルクロマトグラフィーによる成分分離を行い、溶存テクネチウム化学種を調べた。

【結果と考察】

過テクネチウム酸($^{95m}\text{TcO}_4^-$)とフミン酸の混合溶液(pH4)に、還元剤としてスズ(II)を加えると、直ちに茶褐色の沈殿を生じた。これは溶液中にマクロ量存在するスズとフミン酸の錯形成によるもので、スズ添加量を増加させると上澄み中のフミン酸の量は徐々に減少する。これに伴いTc-95mも沈殿中に見いだされることが観察されたが、溶液のpHを11程度にして放置すると再溶解することを確認した。

Fig.1 には、テクネチウム濃度及び添加スズ量を一定とし、フミン酸濃度を変化させた場合に見いだされるテクネチウム化学種の分布を示す。テクネチウムのフミン酸錯体は、溶液中及びスズのフミン酸錯体の沈殿中に見いだされ、その分布の仕方はフミン酸濃度の変化に対して複雑に変化していることがわかる。これは、マクロ量生成するスズ—フミン酸錯体の沈殿量に対応しているためで、微量存在するテクネチウム—フミン酸錯体は共沈することが明かとなった。沈殿中及び溶液中のフミン酸量、及びTc-95m量の比は、

$$\log\left(\frac{((\text{Tc})_p + (\text{Tc})_s)}{(\text{Tc})_s}\right) = D \cdot \log\left(\frac{((\text{HA})_p + (\text{HA})_s)}{(\text{HA})_s}\right) \quad (1)$$

に従う。添え字 s は溶液中、p は沈殿中の量を表わし、D は定数である。このプロットは Fig.2 のようになり、D は 1 に近い値を示した。すなわち、トレーサー量存在するテクネチウムはフミン酸と錯生成し、マクロ量のスズ—フミン酸沈殿の生成する割合に対数比例して共沈することを示している。

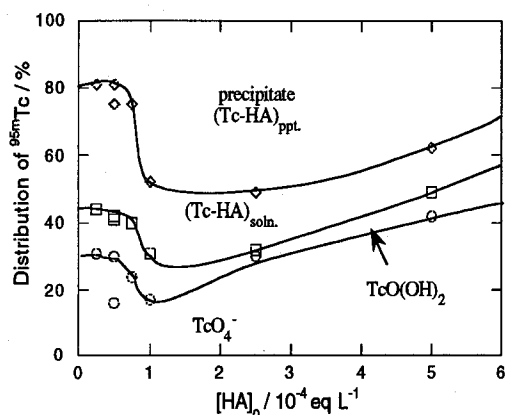


Fig.1. Distribution of Tc species.

$[\text{Sn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{NaClO}_4] = 0.1 \text{ M}$
pH 4.

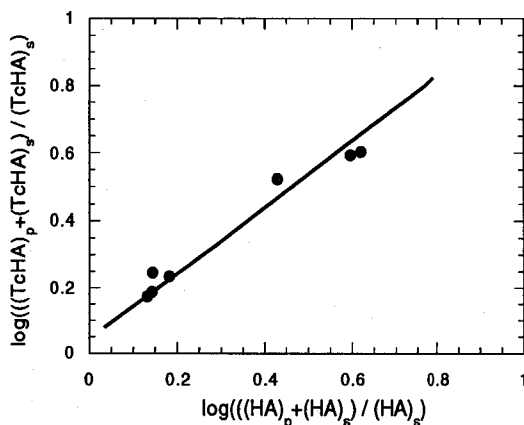


Fig.2. Logarithmic distribution of Tc-HA complex between the precipitate and the supernatant.

COMPLEXATION OF Tc WITH HUMIC ACID : BEHAVIOR OF Tc IN TRACER AMOUNT Tsutomu SEKINE and Nobumichi ASAI, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University

Complexation of technetium with well characterized humic acid (HA) was investigated on tracer scale of technetium in the presence of Sn(II) as a reductant. Formation of Tc-HA complex was observed in both the solution and the Sn-HA precipitate. The distribution of Tc-HA between the supernatant and the precipitate showed a logarithmic relation, suggesting the occurrence of coprecipitation of Tc-HA associated with the formation of Sn-HA precipitate.

テクネチウムニトリドコアをもつ EDTA 錯体等の合成

(東北大理・東北文化学園*) ○可児 祐子・高山 努・関根 勉
吉原 賢二*・工藤 博司

【序】

強い π 結合性を有するニトリド配位子は、テクネチウムを高酸化数に安定に保つことができるため、+5、+6 価の酸化数をもつテクネチウムニトリド化合物が種々合成されている。この合成の際、出発物質となる $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]^-$ は、水溶液中で単量体、 μ -オキソ二量体、ジ(μ -オキソ)二量体となりうることが報告されており¹⁾、合成条件によっては酸素架橋された化合物が生成する。演者らは、EDTA とその類似化合物である EDDA を配位子としてアセトン中で錯体合成を行い、得られた化合物についてその性質を調べた。

【実験】

合成には、Amersham 製の $^{99}\text{TcO}_4^-$ を用いた。出発錯体の $\text{Na}[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$ は、 TcO_4^- と NaN_3 を濃塩酸中 70 °C で 15 分加熱攪拌し、その後溶媒を留去して得た。これをアセトンに溶解し、EDTA あるいは EDDA 水溶液を加え、EDTA の場合は赤紫色の、EDDA では紫色の沈殿を得た。沈殿は濾過後アセトンで洗浄し、減圧下で乾燥した (収率 EDTA 錯体 : 55 %、EDDA 錯体 : 65 %)。EDTA 錯体は水に易溶で、EDDA 錯体はやや可溶であった。EDTA 錯体は過塩素酸ナトリウム水溶液から精製した。

得られた錯体について、赤外、紫外可視吸収スペクトルを測定した。また、元素分析と比放射能の測定より、C、H、N、Tc の各元素の組成を調べた。さらに、0.05 M 過塩素酸ナトリウム溶液中 (pH 4、11) で濾紙電気泳動を行い、水溶液中での挙動を調べた。

【結果と考察】

錯体の赤外吸収スペクトルは $\text{Tc}\equiv\text{N}$ 結合と $\text{C}=\text{O}$ 結合の存在を示し、これらの錯体は $\text{Tc}\equiv\text{N}$ コアとカルボキシル基を持つ配位子からなることを確認した。また、水溶液の紫外可視吸収スペクトルでは、EDTA 錯体は 504 nm に、EDDA 錯体は 556 nm に強い吸収を示した。

比放射能の測定と元素分析の結果より、EDTA、EDDA 錯体のいずれにおいても $\text{Tc}\equiv\text{N}$ コアと配位子が 1 対 1 の組成比を与えることがわかった。さらに電気泳動による挙動を調べると、EDTA 錯体は水溶液中では陰イオンのみの存在を示した (Fig.1.a)。一方、EDDA 錯体では pH 4 において中性成分と陰イオン成分の 2

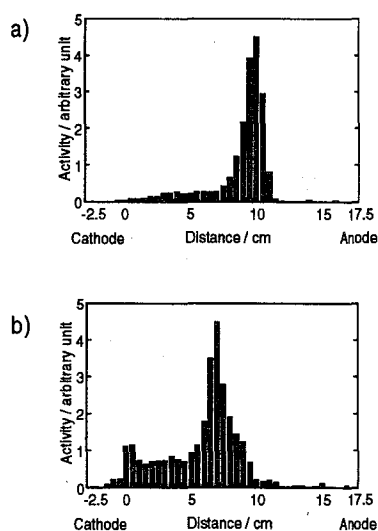


Fig. 1. Electrophoresis of TcN-complexes.
0.05M NaClO_4 (pH 4), 500V, 3h
a) TcN-EDTA, b) TcN-EDDA

種の存在を認めた (Fig.1.b) ほか、pH 11 の溶液ではこの中性成分が減少することが観察された。EDDA 錯体は単核構造では陰イオンになり得ないため、二つの $Tc \equiv N$ コアが一つの酸素で架橋された μ -オキシの構造 (Fig.2.b) をとることが考えられる。この時 EDDA 錯体の電荷は中性だが、溶液中ではニトリド基のトランス効果によりトランス位に配位したカルボキシル基の結合が切れ、そこに水酸化物イオンが配位して陰イオンが生成すると考えると、電気泳動の結果が理解できる。

また、EDTA 錯体が μ -オキシの構造 (Fig.2.a) をとるとき、EDDA 錯体より大きな負電荷を持つと予想されるが、これは EDTA 錯体の方が泳動距離が長いという電気泳動の結果と一致する。

これらの実験結果から、今回合成した錯体は $Na_4[Tc_2N_2(\mu-O)(edta)_2] \cdot 5H_2O$ 、 $[Tc_2N_2(\mu-O)(edda)_2] \cdot 5H_2O$ という組成をもつ μ -オキシ錯体であると結論した。

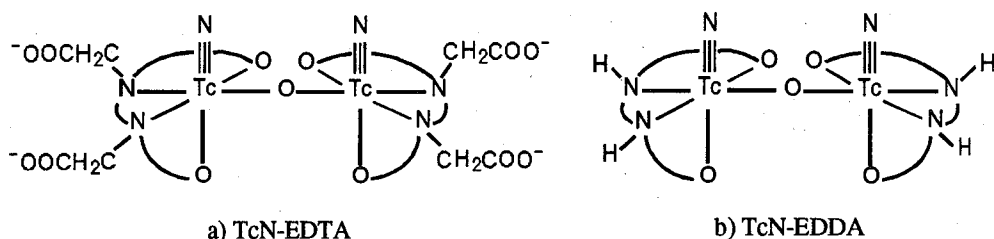


Fig. 2. Possible structure of a) TcN-EDTA and b) TcN-EDDA .

References

- 1) J. Baldas, J.F. Boas, Z. Ivanov and B.D. James, *Inorg. Chim. Acta*, **204**, 199 (1993).

SYNTHESIS OF NITRIDOTECHNETIUM COMPLEXES WITH EDTA AND EDDA

Yuko KANI, Tsutomu TAKAYAMA, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA*, Hiroshi KUDO,
Faculty of Science, Tohoku University ; *Tohoku Culture School

Nitridotechnetium complexes with EDTA and EDDA, $Tc^{VI}N$ -EDTA and $Tc^{VI}N$ -EDDA, were synthesized by the substitution reactions starting from $TcNCl_4^-$ in acetone-water solution. The products were characterized by UV-vis absorption spectroscopy, IR spectroscopy, elemental analysis and electrophoresis. The results suggest that these complexes have μ -oxo dimeric form.

4 座シッフ塩基を含むニトリドテクネチウム錯体の合成

(東北大理) ○高山 努・可児 祐子・関根 勉・工藤 博司

【序】

人工の放射性元素であるテクネチウムは、その同位体である ^{99m}Tc が核医学診断のために多用されているが、応用面が先行し、基礎化学的な研究は立ち遅れている。我々のグループでは、長半減期の同位体である ^{99}Tc を用いて新規なニトリドテクネチウム化合物を合成し、その性質を研究している。ニトリドテクネチウムコア ($\text{Tc}\equiv\text{N}$) は、オキソテクネチウムコア ($\text{Tc}=\text{O}$) と比較して、加水分解に対して安定であるだけでなく、置換反応においてもその安定性が確かめられている。さらにニトリド配位子の強力な π 結合が、錯化合物の性質に与える影響も興味を持たれる。また、本報告における配位子であるシッフ塩基は、テクネチウムに配位して、中性、親油性の化学種となり、脳血流測定剤としての利用が期待される。これを配位子としたオキソテクネチウム錯体はすでに合成されているが¹⁾、ニトリドテクネチウム錯体についてはまだ例がない。そこで今回はシッフ塩基を配位子とした錯体の合成をめざした。

【実験】

配位子となるシッフ塩基 H_2salpd ($\text{N,N}'$ -プロパン-1,3-ジイルピス(サリチリデンイミン) (Fig. 1)) はサリチルアルデヒドとプロパンジアミンの縮合反応により合成した。出発錯体である $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ (テトラフェニルアルソニウムテトラクロロニトリドテクネート (VI)) は Baldas ら²⁾ の方法により、過テクネチウム酸とアジ化ナトリウムを濃塩酸中、加熱攪拌した後、テトラフェニルアルソニウム塩として得た。このようにして得た $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ と 5 倍過剰の H_2salpd をエタノール中室温で 1 時間攪拌することで配位子交換反応を進行させた。この際、溶液の色は赤橙色から暗緑色、さらに暗赤褐色へと変化した。生成したテクネチウム化学種はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、単離した。得られた結晶について、紫外可視吸収および赤外吸収スペクトル、元素分析などによりその性質を調べた。

【結果と考察】

反応溶液の一部をシリカゲル薄層クロマトグラフィーにより展開すると、Fig. 2 のような放射能分布が得られ二種類のテクネチウム化学種が存在することがわかった。また電気泳動の結果から、テクネチウム化学種の電荷はいずれも中性であることがわかった。生成量の多い Rf 値 0.45 の化学種に注目し、これを分離した。カラムクロマトグラフィーにおいては、過剰な配位子が溶離され、つづいて赤褐色のテクネチウムを含むフラクションが得られる。このフラクションの溶媒を留去し、赤褐色の結晶を得た。この結晶の赤外吸収スペクトル

ルには、1614 (C=N)、1533 (ベンゼン環)、1072 (Tc≡N)、750、736 (1,2-二置換ベンゼン環) cm^{-1} などの吸収が現れており、この化合物が Schiff 塩基が配位したニトリドテクネチウム錯体であることが判明した。

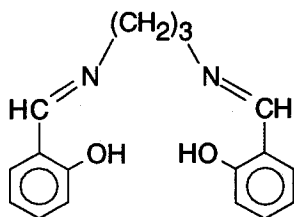


Fig. 1. N,N'-propane-1,3-diylbis(salicylideneimine), H_2salpd .

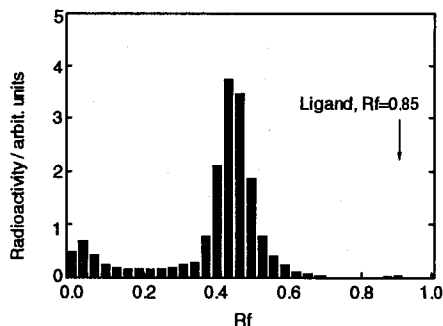


Fig. 2. Radioactivity distribution of the reaction mixture in TLC (Benzene : ethanol = 9 : 1).

References

- 1) J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman and G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2395 (1984).
- 2) G. Bandoli and M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2505 (1984).

SYNTHESIS OF NITRIDOTECHNETIUM COMPLEX WITH QUADRIDENTATE SCHIFF-BASE LIGAND

Tsutomu TAKAYAMA, Yuko KANI, Tsutomu SEKINE and Hiroshi KUDO, Faculty of Science, Tohoku University

A Nitridotechnetium complex with a Schiff base ligand (N,N'-propane-1,3-diylbis(salicylideneimine), H_2salpd) was synthesized by the substitution reaction starting from $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ in ethanol solution. The reaction mixture contained two technetium species. One of them was separated by column chromatography and characterized by IR spectroscopy, UV-vis absorption spectroscopy and elemental analysis. The results suggest that the Schiff base ligand coordinates to a nitridotechnetium core as a quadridentate ligand.

無担体 ^{188}Re を用いた ^{188}Re -MDP 錯体の合成

(原研・BATAN, Indonesia *) ○橋本和幸, Sri Bagiwati *

出雲三四六、小林勝利

【はじめに】

レニウム-186, 188は、その核的性質 (^{186}Re : 半減期3.78d, 137keVの γ 線, 1.08MeV (max) の β 線 / ^{188}Re : 半減期17.0h, 155keVの γ 線, 2.12MeV (max) の β 線) から診断と治療が同時にできる核種として注目されている。また、レニウムはテクネチウムと同じ族 (7族) に属しており、その化学的性質については、テクネチウムとの類似点も多く、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 同様、幅広い利用が期待されている。

わが国で使用される $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 調製用試薬 (Cold kit) のうち、骨の診断に関する試薬 (二リン酸類) が、全体の45%程度 (1992年度) を占めている。特に、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -methylene diphosphonate ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MDP) は、骨疾患に加えて、脳腫瘍あるいは脳血管障害の診断に有効な放射性医薬品として幅広く用いられている。Re-MDP標識化合物の合成については、 ^{185}Re (n, γ) 反応によって製造される ^{186}Re (担体を含む) を用いて、M. Eisenhut¹⁾が報告している。しかしながら、無担体の放射性レニウムによる二リン酸誘導體 (MDP, HEDP等) の標識については、今のところ、報告例がない。

そこで、本研究では、 $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ ジェネレータから得られる無担体の ^{188}Re を用いて、Re-MDP標識化合物の合成条件の検討を詳しく行い、その最適条件を決定すると共に、担体を含む場合との違いについて、比較検討した。

【実験】

 $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ ジェネレータの調製

三酸化タングステン $^{188}\text{W}_2\text{O}_7$ (^{188}W 濃縮度: 99.79%) の粉末約50mgを石英アンプルに封入し、所定のアルミニウムキャプセルに密封後、日本原子力研究所JRR-3のHR-1孔 (熱中性子束: $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) にて、7日間照射を行った。

照射済みターゲット (W_2O_7) は1M水酸化カリウム溶液で加熱溶解し、室温で放置した。その後、塩酸溶液を用いて、pHを約2に調整し、あらかじめ0.01M HClにより調製したアルミナカラム (14mm I.D. \times 100mm L: BIO-RAD, AG-4, 100-200 mesh) に添加した。さらに、0.9% NaCl溶液約40mlでカラムを洗浄し、ジェネレータとした。 ^{188}Re の溶出は、0.9% NaCl溶液約40ml (流速: $\sim 2 \text{ ml/min}$) により行った。溶出された ^{188}Re の化学形は、ペーパークロマトグラフィー (Whatman No.1/0.9% NaCl溶液) により調べた。得られた ^{188}Re 溶液 ($8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5 \text{ Bq/ml}$) は、そのままMDP標識実験に用いた。

 ^{188}Re -MDP標識化合物の合成

MDPは、SIGMA社製のMethylenediphosphonic acid trisodium salt tetrahydrateを用いた。標識実験は以下に示す手順で行った。MDPにpH調整用の溶液 (HCl, NaOH)、酸化防止剤水溶液 (アスコルビン酸、ゲンチシン酸、クエン酸)、塩化スズ溶液および ^{188}Re 溶液を加え、反応溶液のpHを測定し、30分間室温で放置した。反応条件によっては、溶液が白濁することがあり、その場合は、分析の直前にろ過 ($0.45 \mu\text{m}$) した。 ^{188}Re -MDP, $^{188}\text{ReO}_2$ 及び未反応の $^{188}\text{ReO}_4^-$ の各割合は、シリカゲル薄層クロマトグラフィー (Merck No. 5735

／メチルエチルケトン) およびペーパークロマトグラフィー (Whatman No. 1 / 0.9% NaCl 溶液) による分析から求めた。TLC およびペーパークロマトグラフィーは、適当な長さに分割後、その放射能分布を求めた。

【結果】

還元剤である塩化スズの濃度、反応時間、酸化防止剤の添加、pH、担体の添加などの反応条件を変化させて、Re-MDP の標識率変化を調べた。その一例として、標識率の pH 依存性を図 1 に示す。標識率は、大きな pH 依存性を示しており、最適な pH としては、0.6~0.8 であることがわかった。このようにして、他の反応条件についても検討した結果、無担体の場合、最適条件下で、85~89% の標識率が得られた。また、担体添加の効果が見られ、担体濃度 0.02mg Re/ml の場合は、92% 前後、0.2mg Re/ml の場合は、95% 前後と、無担体の場合より高い標識率が得られた。

得られた Re-MDP 標識化合物の pH 変化に対する安定性について図 2 に示す。無担体の場合、安定性はそれほど高くなく、pH を 3~4 にあげると、標識率は 50% 程度に下がった。担体を含む場合は、無担体の場合より安定性が高く、pH 4 にあげても、80% 以上の標識率が得られた。

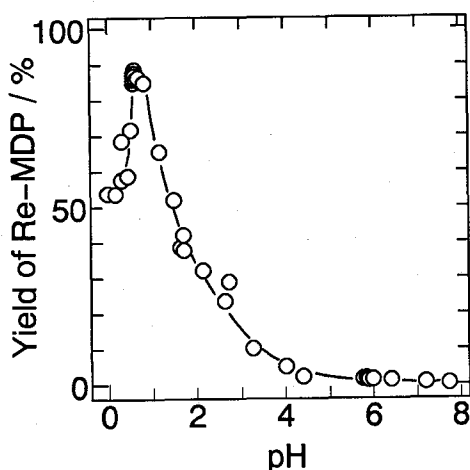


Fig.1 Influence of pH on yield of Re-MDP

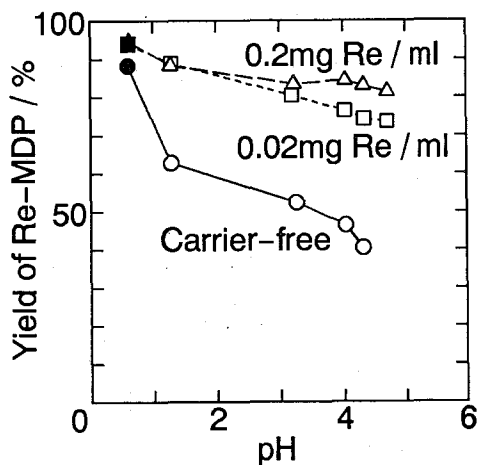


Fig.2 Influence of pH on stability of Re-MDP

Reference 1) M. Eisenhut, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33, 99(1982).

SYNTHESIS OF ¹⁸⁸RE-MDP COMPLEX USING CARRIER-FREE ¹⁸⁸RE

Kazuyuki HASHIMOTO, Sri BAGIAWATI *, Mishiroku IZUMO, Katsutoshi KOBAYASHI
Japan Atomic Energy Research Institute, * BATAN (Indonesia)

The synthesis of rhenium-MDP complex using carrier-free Re-188 from a W-188/Re-188 generator was investigated. Dependence of the yield of Re-MDP upon concentration of stannous chloride, reaction time, antioxidant, pH, temperature, ionic strength and carrier was examined. Under optimum conditions, the yield of Re-MDP was 85-89% using carrier-free Re-188 and 92-95% using carrier-added Re-188. Furthermore, the stability of Re-MDP at different pH was studied.

ピリジンによるテクネチウムの抽出形態の研究

(青学大理工) ○成田弘一・斎藤裕子・原川裕章・木村 幹

【はじめに】

テクネチウムの分離法のうち、ピリジンを用いた過テクネチウム酸イオンの抽出は、アルカリ水溶液から高い分配比が得られるという特徴があり、放射化されたケイ酸塩鉱物等のアルカリ溶融後のテクネチウム抽出法として用いられてきた。

これまでこの抽出系に関する詳しい研究はなされていない。しかし、このようなNドナー型原子を持つ抽出剤の研究は近年注目されている分野である。そこで本研究ではその抽出形態を調べるために、まずテクネチウムの分配比について抽出剤濃度及び水酸化ナトリウム水溶液濃度の依存性を調べた。

【実験】

テクネチウムのトレーサーは、中性子照射した三酸化モリブデンを濃アンモニア水に溶解後、過酸化水素水で完全に酸化し ($^{99m}\text{TcO}_4^-$)、塩酸で液性を約pH 6に調整した後、アルミナカラムに吸着させ、作成されたテクネチウムジェネレーターよりミルキングしたものを用いた。ミルキング溶液の放射化学的純度はGe半導体検出器により確認した。

抽出実験は、予備平衡をした有機相と0.2 mlのトレーサーを含む水相5 mlとを恒温槽中で振とうし遠心分離の後、有機相と水相をそれぞれ等量ずつ採取し、 ^{99m}Tc の γ 線をNaI(Tl)シンチレーション検出器で測定しテクネチウムの分配比を求めた。まず、ベンゼンで希釈することによりピリジンの濃度を変え、6 M水酸化ナトリウム水溶液から抽出を行ない、続いて水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変えてベンゼン中30 vol.%のピリジンへ抽出を行なった。

【結果および考察】

Fig. 1は、6 M水酸化ナトリウム水溶液からピリジンの濃度を変えて抽出を行なった際の分配比の変化を示したグラフである。これより得られた直線の傾きは各温度において約8であり、このことより一個の過テクネチウム酸イオンの抽出に約8のピリジン分子が関与していると推定される。また、過テクネチウム酸イオンは-1価のイオンであるので、対イオンとしてはナトリウムイオンが考えられる。そこで抽出分配比の水酸化ナトリウム水溶液濃度依存性を調べたところ (Fig. 2)、水酸化ナトリウム水溶液濃度が4 M付近までは、その濃度の増加とともに分配比も上昇しているが、その後は上昇しなくなった。これは過テクネチウム酸イオンと水酸化物イオンの間の競争に依るものが考えられるが、現在検討中である。また、抽出分配比の温度依存性については、

抽出温度が高いほど分配比は小さくなった。

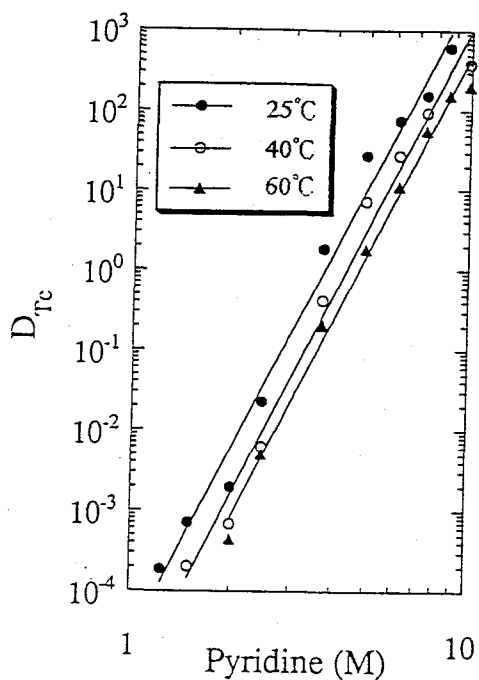


Fig.1 D_{Tc} as a function of pyridine concentration.

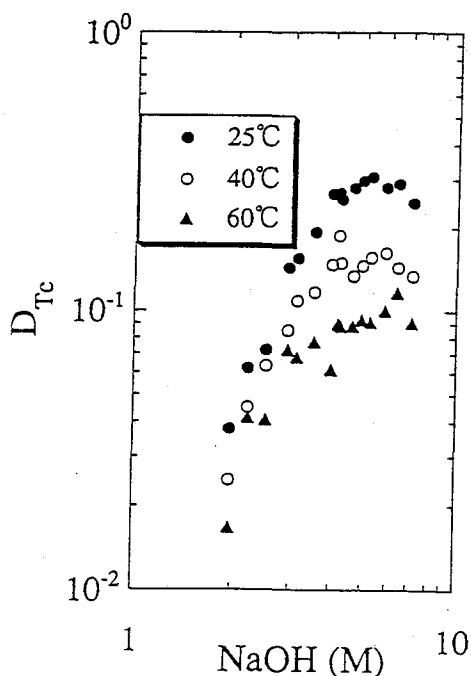


Fig.2 D_{Tc} as a function of NaOH concentration

STUDY ON EXTRACTION FORMATION OF TECHNETIUM WITH PYRIDINE

Hirokazu NARITA, Yuko SAITO, Hiroaki HARAKAWA, Kan KIMURA
Aoyama Gakuin University, College of Science and Engineering

The solvent extraction properties of technetium from sodium hydroxide solution by pyridine in benzene were studied at 25, 40, 60°C. The distribution ratios of technetium increase with slope 8 as a function of pyridine concentration. It suggests that technetium makes an extraction complex with 8 molecules of pyridine.

TBPを用いた尿からのテクネチウムの溶媒抽出

(原研) ○渡辺 智・橋本和幸

【緒言】

^{99m}Tc は核医学において広く使用されており、その使用量は年々増加している。 ^{99m}Tc は、半減期6 hで核異性体転移により ^{99}Tc になる。 ^{99}Tc は、半減期が 2.1×10^5 yと非常に長いことから環境への放出は最小限にする必要がある。本研究では、尿からのテクネチウムの回収の基礎的な知見を得るため、塩酸-TBP抽出系において、尿に過テクネチウム酸イオンを加えたときのテクネチウムの溶媒抽出挙動を調べた。また、このときのテクネチウムの化学形をペーパークロマトグラフィーにより調べた。

【実験】

溶媒抽出

塩酸-TBP抽出系において塩酸濃度、尿濃度及び放置時間を変化させたときのテクネチウムの分配比を調べた。尿試料溶液1 mlに所定濃度の塩酸1 ml、 ^{99m}Tc トレーサー溶液50 μl を加え、5分から120分間放置後、TBP 2 mlを加えて25°Cで抽出した。遠心分離の後、水相および有機相を1 mlずつ採取し、 ^{99m}Tc の γ 線をNaI(Tl)シンチレーション検出器で測定しテクネチウムの分配比（有機相中のテクネチウム濃度/水相中のテクネチウム濃度）を求めた。

ペーパークロマトグラフィー

溶媒抽出と同様の手順により試料溶液を調製し、この試料溶液5 μl をWhatman No. 1またはWhatman DE81にスポットし、それぞれ0.3 M塩酸または2 M塩酸で展開した。乾燥した後、1 cmの幅で切り、 ^{99m}Tc の γ 線をNaI(Tl)シンチレーション検出器で測定し、クロマトグラムを作製した。

【結果および考察】

塩酸濃度とテクネチウムの分配比との関係をFig. 1示す。実験したすべての濃度において尿を加えた場合のほうが尿を加えない場合よりも分配比が低くなることがわかった。尿濃度とテクネチウムの分配比との関係をFig. 2示す。尿濃度の増加によりテクネチウムの分配比が減少することがわかった。Fig. 3には放置時間とテクネチウムの分配比の関係を示した。尿を加えた場合には、尿を加えない場合に比べて放置時間経過に伴いテクネチウムの分配比は大きく減少することがわかった。Whatman DE81によるペーパークロマトグラフィーの結果をFig. 4に示す。 $R_f=0.2$ のピークは TcCl_6^{2-} と思われ、過テクネチウム酸イオンは尿及び塩酸の存在下で還元されると考えられる。この尿の効果をさらに詳しく調べるため、Whatman DE81を用いて塩酸濃度、尿濃度及び放置時間を変化させたときについてさらに検討を加えた。

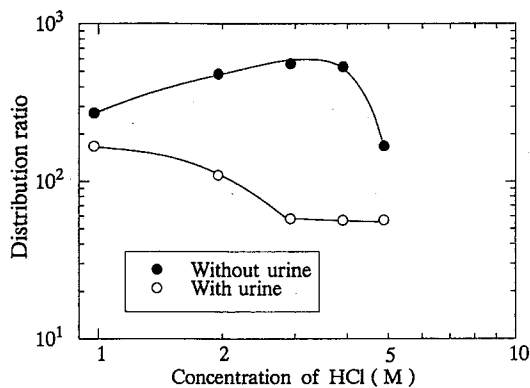


Fig. 1 Distribution ratio of technetium as a function of HCl concentration in HCl-TBP system.

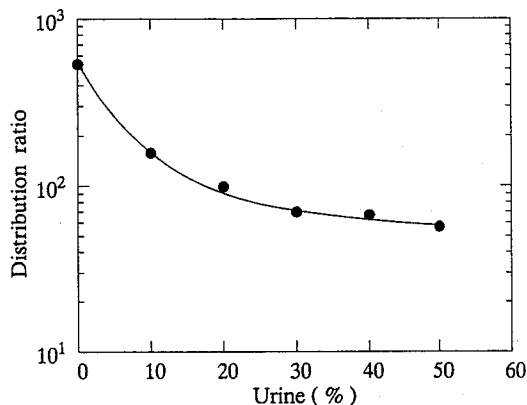


Fig. 2 Distribution ratio of technetium as a function of urine concentration in HCl-TBP system.

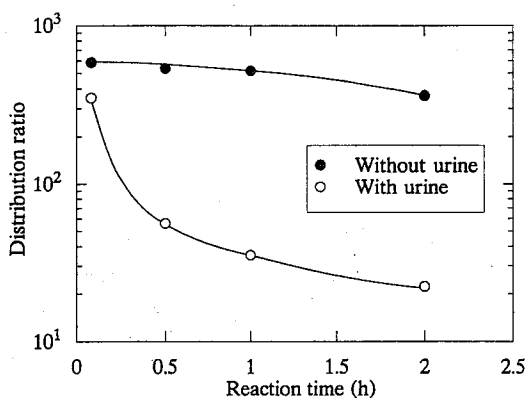


Fig. 3 Distribution ratio of technetium as a function of reaction time in HCl-TBP system.

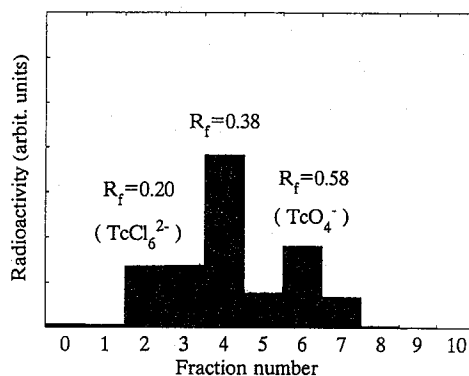


Fig. 4 Chromatogram of technetium with urine on Whatman DE 81 with 2 M HCl as a developing solvent.

SOLVENT EXTRACTION OF TECHNETIUM IN URINE WITH TBP

Satoshi WATANABE and Kazuyuki HASHIMOTO

Japan Atomic Energy Research Institute

Solvent extraction behavior of technetium in urine with TBP was investigated. Distribution ratio of technetium was determined as a function of HCl concentration, urine concentration and reaction time. It was found that distribution ratio of technetium with urine was smaller than that without urine at each concentration of HCl, and that distribution ratio gradually decreased with an increase of urine concentration and reaction time. The chemical forms of technetium in urine were investigated by paper chromatography. Pertechnetate was reduced in the presence of urine and HCl.

TPACによる過テクネチウム酸イオンの溶媒抽出機構(2)

(静岡大理) ○朝比奈千枝・菅沼英夫・大森 巍

【緒言】

テトラフェニルアルソニウム塩化物(TPAC)は、沈殿剤および溶媒抽出試薬として広く用いられており、TPACによる過テクネチウム酸イオンの溶媒抽出機構については、当研究室でこれまで検討してきた(第37回放射化学討論会)。その際、過テクネチウム酸の酸解離定数 K_a は、

$$K_a = [H^+][TcO_4^-]/[HTcO_4] \quad (1)$$

として表され、 $K_a=10.5\pm 4.2$ という値を得た¹。これに対し、これまで 0.5 ± 0.2^2 , 0.63^3 という値が報告されている。本研究では、 TcO_4^- のTPAC抽出法を再検討し、過テクネチウム酸の酸解離定数を正確に求めることを目的とした。

【実験】

過テクネチウム酸アンモニウムは Radiochemical Centre (Amersham) より入手した。テトラフェニルアルソニウム塩化物(DotiteTPAC)および他の試薬は特級品をそのまま使用した。TPACの分配比は、所定濃度のTPACを含む水相と、50%(v/v)クロロホルム-50%(v/v)n-ヘキサン混合溶液とを2時間25°Cで振り混ぜて求めた。水相のイオン強度は、塩酸および塩化ナトリウムで1.0に調整した。平衡に達した後、両相から一定量とり、分光光度法によってTPACの濃度を求めた。過テクネチウム酸イオンの分配比も同様にして、 $2.1\times 10^{-8}M$ の過テクネチウム酸イオンを含むTPAC水溶液と、クロロホルム、n-ヘキサン混合溶液とを25°Cで2時間振り混ぜた。両相の⁹⁹Tcの放射能を液体シンチレーションカウンターで測定して分配比を求めた。

【結果および考察】

分光光度法によって求めたTPACの分配比 D_R を水素イオン濃度に対してプロットすると図1のようになる。このように D_R がTPACの初期濃度に依存することから、有機相中で二量体が形成されると考えた。その重合定数 K_{dim} は、

$$K_{dim} = [(RCI)_2]_o / [RCI]_o^2 \quad (2)$$

のように表される。水相中における反応の平衡定数

$$K_1 = [R^+]_a [Cl^-]_a / [RCI]_a \quad (3)$$

$$K_2 = [RCI \cdot H^+]_a / [RCI]_a [H^+]_a \quad (4)$$

および有機相中の重合定数を考慮にいれて、分配比 D_R について式を導いた。ここで、RCIはTPACを、添字のoおよびaは有機相および水相を意味している。そして、それを基に curve fitting 法によりTPACの分配定数($=[RCI]_o/[RCI]_a$)および K_{dim} , K_2 を決定した。なお、 K_1 は文献⁴をもとに0.24という値を用いた。

$D_0 = 0.055 \pm 0.002$, $K_{\text{dim}} = 5300 \pm 200$, $K_2 = 1.05 \pm 0.04$
 過テクネチウム酸の水相での解離定数 K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_a [\text{TcO}_4^-]_a}{[\text{HTcO}_4]_a} \quad (5)$$

を考慮し、抽出定数 K を導入すると、過テクネチウム酸イオンの分配比 D_{Tc} は次式のように表される。

$$D_{\text{Tc}} = K \left(\frac{[\text{RCI}]_0}{[\text{Cl}^-]_a} \right) \left\{ \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]_a} \right\} \quad (6)$$

ここで $[\text{RCI}]_0$ は TPAC の分配平衡により求められるから、(6) 式を変形して $D' = D_{\text{Tc}} [\text{Cl}^-]_a / [\text{RCI}]_0$ とおいて $1/D'$ を $[\text{H}^+]$ に対してプロットすれば K および K_a を求めることができる。

図2に示されている $1/D'$ と $[\text{H}^+]$ との関係から、

$$K = (1.41 \pm 0.12) \times 10^5 \quad \text{および} \quad K_a = 2.09 \pm 0.18$$

と求められた。

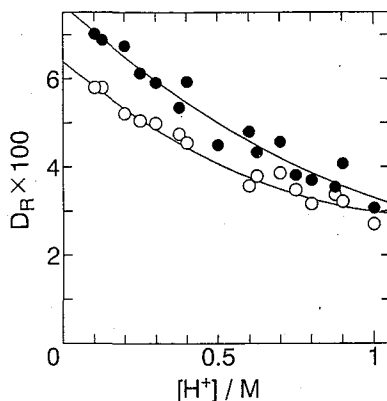


Fig.1. A plot of D_R against $[\text{H}^+]$ at 25°C

$I = 1.0$ (HCl+NaCl)

○ : $[\text{TPAC}]_i = 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

● : $[\text{TPAC}]_i = 2.0 \times 10^{-3} \text{M}$

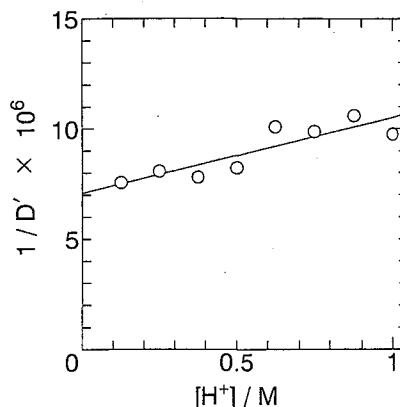


Fig.2. $1/D'$ vs. $[\text{H}^+]$ at 25°C

$I = 1.0$ (HCl+NaCl)

References

1. T. Omori, Y. Muraoka, H. Suganuma, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **178**, 237, (1994).
2. C. L. Rulfs, R. F. Hirsch, R. A. Pacer, *Nature*, **199**, 66, (1963).
3. K. H. Lieser, R. N. Singh, *Radiochim. Acta*, **32**, 203, (1983).
4. J. S. Fock, Z. Hugus, E. B. Sandell, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 243, (1969).

SOLVENT EXTRACTION MECHANISM OF PERTECHNETATE WITH TETRAPHENYL-ARSONIUM CHLORIDE (2)

Kazue ASAHINA, Hideo SUGANUMA and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

A systematic study of the extraction of pertechnetate with tetraphenylarsonium chloride (TPAC) in chloroform containing n-hexane from aqueous solutions was carried out at 25°C at ionic strength 1.0. On the basis of the fundamental parameters governing the distribution equilibrium of TPAC, the dissociation constant of pertechnetic acid was determined to be 2.09 ± 0.18 .

合成 Fe 置換フッ素雲母のメスバウアスペクトル(3)

(信州大教育・*信州大工) ○三澤雅志・村松久和・北島罔夫*

【緒言】

粘土を構成する鉱物の一つである雲母は、電気絶縁体や車の塗装など工業材料として今日広く使われている。さらに膨潤性、耐熱性などの特徴を持つ雲母を人工的に合成しようという試みがなされてきている。フッ素雲母は結晶構造的には四面体層、八面体層、四面体層、層間域といった重なり方をしており、遷移金属固有の性質を持つマイカセラミックスの性質を探る一環として、昨年度まで四配位位置と六配位位置に Fe^{2+} と Fe^{3+} を置換したフッ素雲母の合成を行い、合成した雲母の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の置換位置や置換の様子をメスバウア分光法などを用いて測定してきた^{1), 2)}。本研究では雲母の層間域に Fe の導入を試み、合成された雲母をメスバウア分光法を用いて測定した。

【実験】

層間域への Fe の導入はイオン交換により行った。 Fe^{3+} を導入した雲母は、ホストとなる雲母を 0.1mol/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液 450ml 中で 60 分間イオン交換を行い分離する。これを 3 回くり返す。その後蒸留水を使い洗浄し、できた試料を Fe^{3+} -Mica とする。 Fe^{2+} を導入した雲母は、ホストとなる雲母を 0.2mol/l の FeSO_4 水溶液 (pH=3.0 に調整した Ar バブリング処理水を使用) 450ml 中で 30 分間イオン交換を行い分離する。これは酸化を防ぐため 1 回のみ行う。その後 pH=3.0 に調整した Ar バブリング処理水を使い洗浄する。できた試料を Fe^{2+} -Mica とする。その 2 つの試料を Glycerol 中で 1.5 時間環流し、エタノールを使用して分離、洗浄を行う。そして 12 時間風乾しさらに 60℃ で 12 時間真空乾燥する。できた試料をそれぞれ $\text{Fe}^0(3+)\text{-Glycerol-Mica}$ 、 $\text{Fe}^0(2+)\text{-Glycerol-Mica}$ とする。その試料を Ar 雰囲気中 500℃ で 1 時間加熱処理を行い、できた試料をそれぞれ $\text{Fe}^0(3+)\text{-Mica}$ 、 $\text{Fe}^0(2+)\text{-Mica}$ とする。得られた 6 種類の試料について ^{57}Co を線源としてメスバウア測定を行った。

【結果と考察】

まず、イオン交換を行ったばかりの試料 Fe^{3+} -Mica (Fig.1-a) では Fe^{3+} のピークがそのまま現れた。しかし、I.S. は四面体層に置換した Fe^{3+} とほとんど同じであった。一方 Fe^{2+} -Mica (Fig.1-b) は一部 Fe^{2+} のピークが現れているがそのほとんどが先と同じ Fe^{3+} のピークであった。 Fe^{2+} が酸化されないよう Ar バブリング処理を行った蒸留水を使用し、またイオン交換を 1 度に制限したにも関わらず、 Fe^{3+} に酸化されてしまっていることがわかる。次に $\text{Fe}^0(3+)\text{-Glycerol-Mica}$ (Fig.2-a)、 $\text{Fe}^0(2+)\text{-Glycerol-Mica}$ の試料では Fe^{3+} のピークの他に Fe^{2+} のピークが現れている。これは Glycerol で環流を行うことにより、 Fe^{3+} が還元され Fe^{2+} が現れてきたと考えられる。また Fe^{2+} の I.S. は六面体層に置換した Fe^{2+} とほとんど変わらなかった。そして加熱処理を行った $\text{Fe}^0(3+)\text{-Mica}$ (Fig.2-b)、 $\text{Fe}^0(2+)\text{-Mica}$ の試料では Fe^{3+} のピーク及び Q.S. の大きい Fe^{2+} のピークの面積強度はほとんど変わっていないが、Q.S. の小さい Fe^{2+} のピークの面積強度は加熱処理したことにより大きくなっている。

今回と同様にイオン交換によって層間域への銅の導入を試みたときの SEM では、層間域に置換していると思われる銅の粒子が現れていた。しかし、今回の方法で層間域に導入された Fe イオンは Fe への還元が不十分で、一部分は Fe まで還元されているのかもしれないが、大部分は Fe^{2+} のままで存在していると思われる。

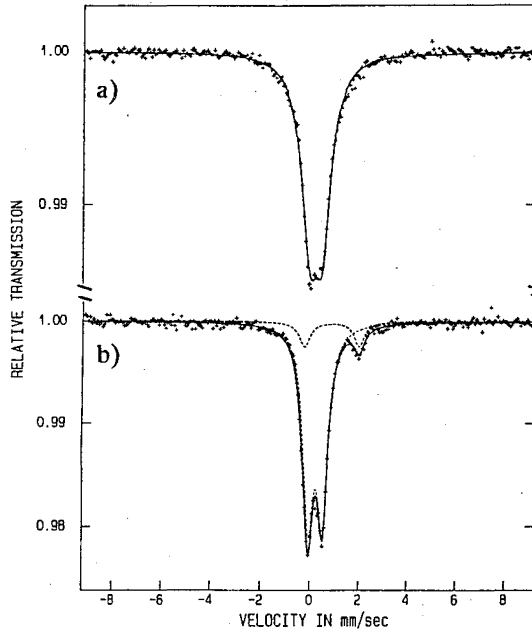


Fig.1 Mössbauer spectra of
a) Fe^{3+} -Mica, b) Fe^{2+} -Mica

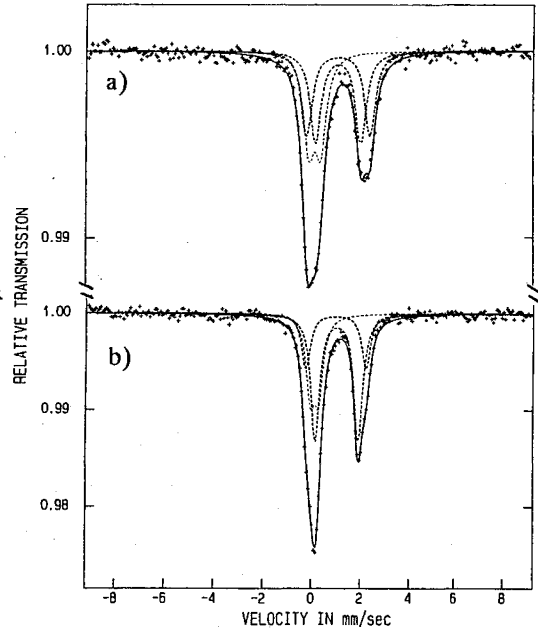


Fig.2 Mössbauer spectra of
a) $Fe^0(3+)$ -Glycerol-Mica
b) $Fe^0(3+)$ -Mica

【参考文献】

- 1) 村松ほか、第 36 回放射化学討論会（都立大）、1B05、(1992)
- 2) 三澤ほか、第 37 回放射化学討論会（金沢大）、2B13、(1993)

MÖSSBAUER SPECTRA OF SYNTHETIC Fe-FLUOROMICAS(3)

Masashi MISAWA, Hisakazu MURAMATSU, and Kunio KITAJIMA

Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University

**Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University*

Mössbauer spectra of synthetic Fe-fluoromicas have been measured. An ion-exchange method was used for introducing Fe ions into interlayers of the host mica. The samples were refluxed with glycerol for 1.5 hours, and heated at 723K in Ar atmosphere. Mössbauer spectra of final products showed three doublets which are attributed to Fe^{3+} and two chemically different Fe^{2+} ions, respectively.

大気浮遊粒子中の超常磁性成分の粒径分布

(東工大 総合理工) ○小林孝彰・松井茂樹 (東大 教養) 松尾基之

【緒言】大気浮遊粒子をサイズごとに分けずに一括捕集しその ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定すると、常磁性2価、常磁性3価および磁性成分のほかに超常磁性効果を示す粒子が存在することがこれまでいくつか報告されている。しかし超常磁性効果は粒径が約10nm以下の粒子について見られる現象であるのに対して、大気浮遊粒子重量の粒径分布では一般にサブミクロン領域より大きい粒子が大部分を占めることが知られており、大気浮遊粒子に超常磁性効果が見られる理由は自明でない。そこで本研究では、大気浮遊粒子を分級捕集しそのメスバウアースペクトルを測定することによって、大気浮遊粒子中の鉄に超常磁性効果が見られる理由について検討した。

【実験方法】アンダーセン型ハイポリウムサンプラーを用い、東工大長津田キャンパス内の10階建ての研究棟屋上と国道246号線沿道で大気浮遊粒子を分級捕集した。メスバウアースペクトルの測定は室温(300K)と液体窒素温度(80K)とでAustin Science社製S-600を用いて行った。スペクトルの解析はパソコンを用いてローレンツ形フィッティングを行う常法に従ったが、磁気分裂セクステットの解析にあたっては、一般に大気浮遊粒子における磁性体の組成は複雑で半値幅にも広がりが見られること、および得られたスペクトルのS/N比がよくないことを考慮して複数の酸化物を識別しようとはしなかった。

【結果と考察】10階建ての研究棟の屋上で分級捕集した大気浮遊粒子のうち7.0~3.3 μm の粒径範囲の試料について、室温(300K)と液体窒素温度(80K)におけるメスバウアースペクトルをFig. 1に示す。いずれの温度においても2組のダブルレットと1組のセクステットが見られた。そのうちの内側のダブルレットは、メスバウアーパラメーターの値から常磁性3価の鉄(Fe^{3+})、外側のダブルレットは常磁性2価の鉄(Fe^{2+})、磁気分裂成分については主としてヘマタイトからなると判定された。各成分の相対面積を測定温度ごとに求めると、どの粒径においても測定温度を下げることによって常磁性3価の鉄の相

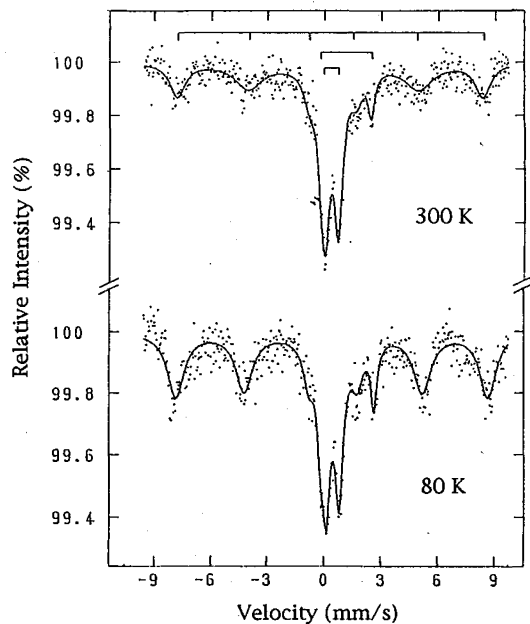


Fig.1 Moessbauer spectra of the airborne particles collected at the roof of a building of ten stories; size range 7.0~3.3 μm .

対面積が減少し、その分だけ磁性成分が増えていた。このように粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の大気浮遊粒子に含まれる鉄に超常磁性効果が見られるということは、メスバウアー効果からみれば 10nm 領域のサイズの鉄の化学種が幾何学的なサイズとして数 μm 程度の浮遊粒子に含まれていることを示している。

従来の研究において、分級していない浮遊粒子試料のメスバウアースペクトルが超常磁性効果を示した場合、燃焼などの人間活動の寄与が原因でありうるということが指摘されてきた。この燃焼などの化学反応によって大気中に放出される粒子は、一般に重量濃度で表した大気浮遊粒子の粒径分布においてサブミクロン領域にピークを持つことが知られているのに、今回分級捕集した試料ではサブミクロン領域の粒子に鉄がほとんど含まれていなかった。このことは、超常磁性成分がその生成時の粒径を維持して浮遊しているのではなくより大きな浮遊粒子に付着している可能性を示唆している。このような付着が起るかどうかを次のようにして検討した。相対面積が温度によらない Fe^{2+} の起源は土壌粒子の主としてケイ酸塩鉱物である。もし、浮遊粒子中に必ず存在する土壌粒子の表面に超常磁性を示す超微小粒子が付着していれば、測定温度を 300K から 80K に変えたときの Fe^{3+} の相対面積の変化量（これは磁気分裂セクステットの変化量と絶対値が等しい）と Fe^{2+} の相対面積との比は、土壌粒子に付着している超微小粒子中の鉄含量の土壌粒子中の鉄含量に対する割合を表すことになる。Table1にこの比の値を示す。

超常磁性成分の面積/常磁性 Fe^{2+} の面積の値は、粒径が小さくなるほど大きくなっている。もし土壌粒子への超微小粒子の付着が土壌粒子の粒径によらず単位面積当

Table 1 Ratios of superparamagnetic Fe to paramagnetic Fe^{2+} area for different sizes of airborne particles.

particle size (μm)	S(superparamag. Fe^{3+})/S(paramag. Fe^{2+})	
	on building top	along route 246
>7.0	0.86	0.24
7.0~3.3	1.20	0.41
3.3~2.0	1.50	0.52

り同じように起こるとすれば、土壌粒子の粒径が小さくなるほどその比表面積が大きくなるためTable1にみられる粒径依存性が生じると考えられる。

SIZE DISTRIBUTION OF SUPERPARAMAGNETIC COMPONENT IN AIRBORNE PARTICLES

Takaaki KOBAYASHI¹, Shigeki MATSUI¹ and Motoyuki MATSUO²

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology¹,
College of Arts and Sciences, The University of Tokyo²

⁵⁷Fe Moessbauer spectra have been measured, at room and liquid nitrogen temperatures, of airborne particles collected using a five-stage high volume air sampler. Ratios of the superparamagnetic component area to paramagnetic Fe^{2+} increased with a decrease in size of particles, suggesting that the superparamagnetic components adhered to soil particles.

大気浮遊粒子中の超常磁性成分の分離の試み

(東工大総合理工) 小林孝彰・○長谷川大輔

【緒言】 ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて大気浮遊粒子に含まれる鉄の状態分析を行うと、常磁性2価、3価とヘマタイトなどの磁性成分の他に超常磁性成分が検出されることはよく知られている。超常磁性効果は粒径10nm以下の磁性体に見られる現象であるから、このことはメスバウアー分光学的には粒径10nm以下であっても幾何学的には粒径が μm オーダーの粒子として振る舞う成分が大気浮遊粒子中に存在するということを意味している。このような性質をもつ鉄の起源としてひとつにはさびが考えられるが、鉄さびの磁性成分と大気浮遊粒子の磁性成分はメスバウアーパラメータが一致しない。一方、われわれは土壌粒子中の常磁性2価に対する超常磁性成分の割合は粒径が小さくなるにつれて大きくなることを見出し、土壌粒子を主体とする粗大粒子の表面に超常磁性成分が付着している可能性を指摘した。いずれにせよ浮遊粒子中の鉄を化学状態ごとに分離することができれば起源についての理解が進むと考え、大気浮遊粒子をヘキサンの懸濁させ超音波処理をした後にろ過することによって超常磁性成分を分離することができるかどうかを検討した。

【実験方法】 大気浮遊粒子はアンダーセン型ハイボリュームエアサンプラーを用いて東工大長津田キャンパス内で5段階に分級捕集した。このうちの粒径 $7.0\mu\text{m}$ 以上の粒子についてメスバウアースペクトルの測定を室温(300K)と液体窒素温度(80K)でAustinScience社製S-600を用いて行った。スペクトルの解析はパソコンを用いたローレンツ形フィッティングにより行った。次にこの粒子をヘキサン中で超音波処理し、孔径 $65, 25\mu\text{m}$ のメッシュと $5.0\mu\text{m}$ のヌクレポアフィルターをセットしたテフロン製ろ過装置によりろ過した。ろ液は孔径 $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルターでさらにろ過してろ液中の鉄を回収し、各フラクションのメスバウアースペクトルを300Kと80Kで測定した。また、処理前後の浮遊粒子中のケイ素と鉄の計数率をXRFから求めた。

【結果と考察】 ろ別に先立ってヘキサン超音波処理後ただちに真空蒸留によりヘキサンを除去する操作の前後でメスバウアースペクトルを測定した結果をTable 1に示す。ヘキサン超音波処理をしても大気浮遊粒子中の鉄の化学状態が変わらないとみてよいことがわかる。次に、ろ液中の鉄は量が少なくそのメスバウアースペクトルを測定してもピークがほとんど現れなかった。粒径 $7.0\mu\text{m}$ 以上の浮遊粒子、約400mgを処理する前のメスバウアースペクトルをFig. 1に、処理前後の各化学形の鉄の相対面積をTable 2に示す。この表にはXRFにより求めた浮遊粒子中のケイ素と鉄の計数率および両者の比の値も示してある。ろ過装置の器壁などへの付着物を肉眼では確認できなかったが、土壌粒子に由来するケイ素の計数率からみて12%程度が未回収と考えざるをえない。鉄はやや多い16%程度が失われたことになる。もしすべての化学状態の鉄が均等な割合で

回収されたとすれば、ろ紙上の残渣中の鉄の各成分の相対面積は処理前と変わらないはずであるが、実際には処理前後で等しくない。たとえば超常磁性成分は処理前には12%であったのに、回収されたフラクションの超常磁性成分は8%に減少していた。本報告で用いたヘキサン超音波処理とろ別という方法によって超常磁性成分が失われやすい状態に変化したことがうかがえる。

Table 1. Moessbauer spectroscopy relative area of iron components in untreated and treated airborne particles

Airborne particles	T/K	Relative area / %			
		Fe(II)	Fe(III)	Fe(M)	Fe(M)*1)
Untreated	300	15±1	50±1	36±1	12±1
	80	14±1	37±1	48±1	12±1
Treated	300	14±1	49±1	37±1	11±1
	80	15±1	37±1	48±1	11±1

1) superparamagnetic component

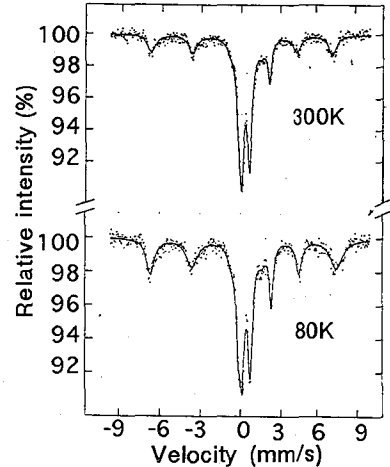


Fig. 1 Mössbauer spectra of untreated airborne particles (>7.0 μm)

Table 2. Moessbauer spectroscopy relative area of iron components and counting rate in XRF analysis of Fe and Si in untreated and treated airborne particles

Airborne particles	T/K	Relative area / %				Counting rate ²⁾ /cps		
		Fe(II)	Fe(III)	Fe(M)	Fe(M)*1)	Si	Fe	Fe/Si
Untreated	300	14±1	50±1	36±1	12±1	360±6	5277±37	14.5±0.3
	80	14±1	38±1	48±1	12±1			
Treated / on filter	300	13±1	45±1	42±1	8±1	315±4	4424±35	14.0±0.2
	80	13±1	37±1	50±1	8±1			
in filtrate	300	—	—	—	—	2±0	26±1	13.0±0.5
	80	—	—	—	—			

1) superparamagnetic component

2) corrected for incident X-ray intensity using standard sample (dogtooth violet+hematite)

—;no detected

ATTEMPT TO SEPARATE SUPERPARAMAGNETIC COMPONENT IN AIRBORNE PARTICLES

Takaaki KOBAYASHI and Daisuke HASEGAWA, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Airborne particulate matter collected by a high volume sampler has been ultrasonically rinsed with hexane followed by filtration using 65 and 25 μm screens. Comparison of ⁵⁷Fe Moessbauer spectra of the airborne particles before and after this treatment showed decrease in superparamagnetic component during the treatment in which a fraction of superparamagnetic component separated from soil particles may have been preferentially

セレン酸鉄(II)化合物への14MeV中性子照射効果

(原研・昭薬大*) ○中田正美・正木信行・佐伯正克・荒殿保幸・
池田裕二郎・遠藤和豊*

(緒言)

^{57}Co で標識したセレン酸コバルト5水塩、1水塩及び無水塩の発光メスバウアースペクトルでは、結晶水の数によりFe(III)の生成率に差がみられ、セレン酸鉄5水塩及び1水塩への γ 線照射では、両者にほとんど差が見られないと報告されている¹⁻³)。本研究では、14 MeV中性子を照射することにより、試料内部で核反応を起こさせた結果と、発光メスバウアースペクトル及び γ 線照射の結果との比較検討を試みた。

(実験)

セレン酸鉄5水塩及び1水塩は、Ref. 1の方法により合成し、X線回折測定とメスバウアースペクトル測定により確認した。試料をそれぞれポリエチレン、厚さ50 μm のAu及びAl箔で包み、これら全体をポリエチレンで包み照射用試料とした。14MeV中性子は、原研東海研究所FNS(Fusion Neutronics Source)において、室温で照射した。照射量は、6.8及び 5.3×10^{15} n/cm² ($^{93}\text{Nb}(n,2n)^{92m}\text{Nb}$ モニター、1日10時間 \times 15日間)であった。また、それぞれの試料内の ^{75}Se ($^{76}\text{Se}(n,2n)^{75}\text{Se}$)の γ 線測定により、照射量及び試料は均一に照射されていることを確認した。メスバウアースペクトルは、常法に従って室温で測定した。

(結果及び考察)

得られたメスバウアースペクトルの一部をFig. 1に示す。5水塩、1水塩共に照射後Fe(III)が観測できた。6.8 $\times 10^{15}$ n/cm²照射した時、相対面積強度は、5水塩ではAu箔で包んだ試料で $8.6 \pm 2.9\%$ (Fig. 1(b))、ポリエチレンで包んだ試料で $7.5 \pm 1.4\%$ (Fig. 1(c))であった。また、1水塩ではAu箔の方が $8.8 \pm 1.8\%$ (Fig. 1(e))、ポリエチレンの方が $9.3 \pm 2.3\%$ (Fig. 1(f))であった。ポリエチレンから

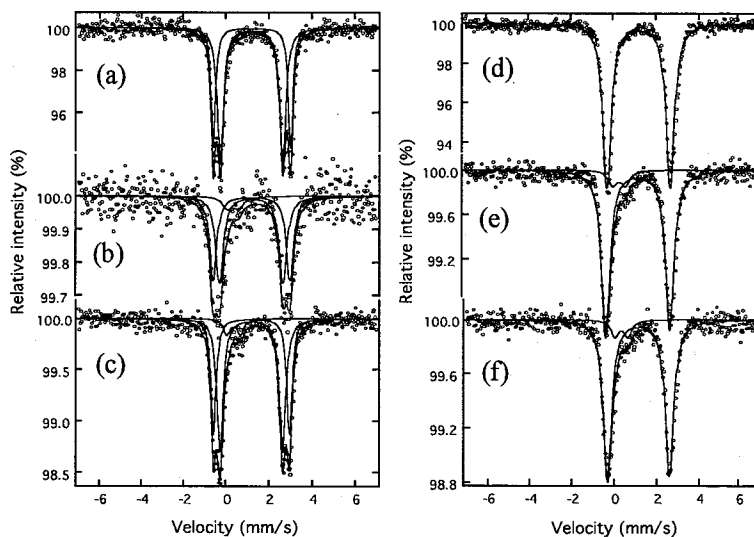


Fig. 1 Mössbauer spectra of $\text{FeSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ irradiated by 14 MeV neutron up to 6.8×10^{15} n/cm²

(a)-(c) $\text{FeSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (e)-(f) $\text{FeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (a)(d)before irradiation, after irradiation (b)(e)covered with Au foil and (c)(f)covered with polyethylene

はじき出された水素の影響を考慮して、Au箔などで包んだが、反跳水素の影響は見られなかった。⁵⁷Coで標識したセレン酸コバルト5水塩、1水塩及び無水塩の発光メスバウアースペクトルでは、Fe(III)の生成率に結晶水の数による依存性が見られ、それぞれ90.7%、80.9%及び54.5%であった¹⁾。しかし、14MeV中性子照射では、結晶水の数によるFe(III)の生成率に差が見られなく、 γ 線照射の場合と類似した傾向を示した。セレン酸鉄5水塩及び1水塩への γ 線照射では、両化合物とも照射量にともないFe(III)の生成量が増加し、結晶水数の差に

よる明確な違いは見られなかった。発光メスバウアースペクトル法では、壊変した原子自身が情報を持っているので、壊変した原子の周囲の構造、セレン酸鉄では特に結晶水がFe(III)の生成量に大きく寄与しているのに対し、 γ 線照射では、鉄原子と結合している原子がFe(III)の生成量に大きく寄与していると考えられる。さらに、14MeV中性子照射では、(n,2n)、(n,p)、(n, α)などの核反応によって、鉄原子と直接結合していない原子もFe(III)の生成量に寄与し得ると考えられる。主な核反応をTable 1に示す。結晶水中の水素のはじき出しの反応断面積は約650mbであり、反応断面積が特別大きいわけではないので、結晶水の数による差が見られなかったと考えられる。

References

- 1) Y. Watanabe, M. Nakada, K. Endo, H. Nakahara and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 2790(1990).
- 2) J. Ladrière, J. C. Krack and D. Apers, J. Phys., C2, 434(1979).
- 3) 中田、佐川、佐伯、荒殿、遠藤、中原、日本化学会第65春季年会 3A1 11(1993).

IRRADIATION EFFECTS OF 14 MeV NEUTRON FOR IRON SELENATE COMPOUNDS

Masami NAKADA, Nobuyuki M. MASAKI, Masakatsu SAEKI, Yasutuki ARATONO and Yujiro IKEDA, Japan Atomic Energy Research Institute

Kazutoyo ENDO, Showa College of Pharmaceutical Sciences

FeSeO₄·5H₂O and FeSeO₄·H₂O were irradiated by 14 MeV neutron. Fe(III)-species were observed by Mössbauer spectroscopy after 14 MeV neutron irradiation up to 6.8 and 5.3X10¹⁵ n/cm² at room temperature. Relative area intensity of Fe(III) in FeSeO₄·5H₂O was close to that in FeSeO₄·H₂O. This tendency was similar to the case of γ ray irradiation, and different to that of emission Mössbauer spectroscopy for cobalt selenate labeled with ⁵⁷Co.

Table 1 Nuclear Reactions and Cross-sections by 14MeV neutron

Target nucleus	Reaction	Cross-section(mb)
⁵⁴ Fe	(n,p)	350
⁵⁶ Fe	(n,2n)	461
⁷⁶ Se	(n,2n)	944
⁷⁸ Se	(n,2n)	800
⁸⁰ Se	(n,2n)	680
⁸² Se	(n,2n)	1008

(Nuclear Data Standards for Nuclear Measurements, Technical Reports Series No.273, IAEA(1987))

NiAs型プニクタイトの ^{57}Fe メスバウアー分光

(電通大電子物性) ○中村仁、浅井吉蔵、山田修義
(理研) 小林義男、安部文敏

【序論】3d遷移金属とプニクトゲンからなる1:1の金属間化合物はその結晶構造のほとんどがNiAs型、もしくはMnP型のいずれかであるにも関わらず、非常に多彩な磁性を示すことが知られている。¹⁾これらの中で強磁性を示すものはMnAs、MnSb、MnBiだけである。これまで我々はプニクトゲン中唯一のメスバウアー核種である ^{121}Sb に注目し、強磁性体MnSbを中心として3d遷移金属アンチモナイドの ^{121}Sb メスバウアー分光による研究を行ってきた。²⁾

強磁性体MnSbはその飽和磁化、キュリー温度はそれぞれ $3.5\mu\text{B}/\text{Mn}$ 原子、589Kであるが、Mn-rich側に固溶域をもち、その固溶域内で磁性が変化する。この化学量論組成からずれた Mn_{1+x}Sb ではその過剰のMnはNiAs型結晶構造の格子間位置にランダムに入り、またそれ自身が非磁性でありながら隣接する正常格子位置Mnの磁気モーメントを減少させることが中性子回折の実験から分かっている。またこの格子間位置に他の3d遷移金属元素が入った場合も同様の効果を与えることがCr、Fe、Coについて報告されている。³⁾我々は格子間位置にMn、Feの入った化合物について、非磁性原子Sbの原子核が感じる超微細磁場を測定し、その超微細磁場が隣接する磁性原子からのその磁気モーメントの大きさに比例したtransferred fieldであるとして、中性子実験から提案されたモデルと矛盾無く説明できることを示した。²⁾これらの金属間化合物の磁性を理解する上で、格子間位置原子が重要な役割を果たしていることは明らかであり、この格子間位置原子に関する直接の情報を得る目的で今回、格子間位置にFeの入った試料と、これと比較する目的で同じNiAs型結晶構造で反強磁性を示す Fe_{1+x}Sb について、 ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行なった。 Fe_{1+x}Sb は正常格子位置のFe原子がc面内で三角構造をとり($T_N \sim 105\text{K}$)、格子間位置のFe原子が更に低温($\sim 20\text{K}$)で反強磁性的にオーダーすることが中性子回折により知られている。⁴⁾

【試料作成と磁化測定】 MnFe_xSb 試料は $0.053 \leq x \leq 0.222$ の範囲で、Mn flake (99.9%)、Fe sheet (99.99%)、Sb shot (99.999%)をAr雰囲気中でアーク溶解して作成した。粉末X線回折及び磁化測定より試料は全て単相のNiAs型構造であることを確認した。 Fe_{1+x}Sb 試料はFe粉末(99.99%)、Sb粉末(99.999%)を原料として真空中 1100°C で3時間焼成後、徐冷して作成した。粉末X線回折及び磁化測定の結果試料は $0.15 \leq x \leq 0.25$ の範囲で単相であることが確認され、また磁化測定から、低温での格子間位置Feの反強磁性転移温度が組成xの増加に伴って高くなることが分かった。

【 ^{57}Fe メスバウアー分光】

i) MnFe_xSb : 80Kでのスペクトルはいずれの試料も磁気的分裂を示しており (Fig.1)、その分裂幅はxの増加に伴って減少する。得られた超微細磁場の値はバルクの磁化の大きさにほぼ比例しており、Feの超微細磁場には周囲のMn原子からのtransferred fieldが寄与していると考えられる。また今回得られた超微細磁場の値(50~80kOe)は、以前の $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.12}\text{Sb}$ における中性子実験で得られた格子間位置Feの磁気モーメント約 $1\mu\text{B}$ か

ら推測される値よりも小さい。

ii) Fe_{1+x}Sb : 室温でのメスバウアースペクトルはダブルレットであり、組成の違いによる顕著な差は観測されなかった。8Kでは組成によらず一定の磁気的分裂が観測され、超微細磁場の値は約100kOeであった。この8Kでのスペクトルは正常格子位置Feの成分が主であり、格子間位置のFe原子は正常格子位置のFe原子の磁気モーメントの大きさには影響を及ぼしていないことを示す。また超微細磁場の温度依存性は組成 x により異なり(Fig.2)、これは格子間位置Fe原子が正常格子位置のFe原子の磁気的結合を弱め、 T_N を低下させているとして理解される。

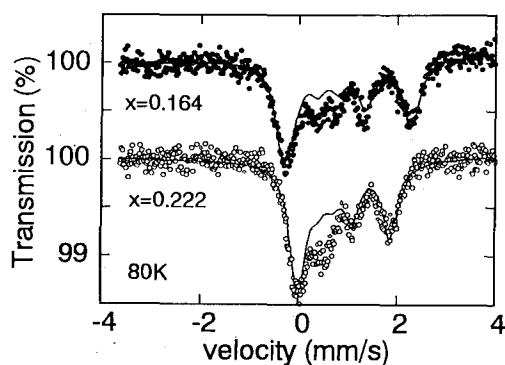


Fig.1 ^{57}Fe Mössbauer spectra of MnFe_xSb at 80 K.

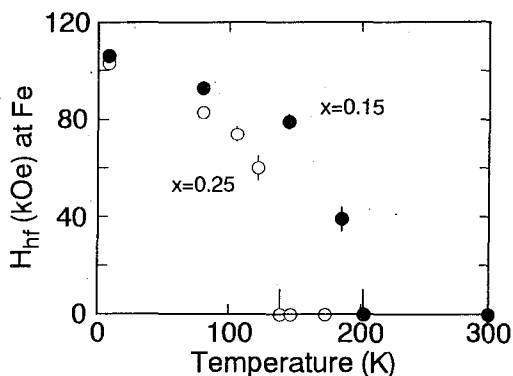


Fig.2 The temperature dependences of H_{hf} at normal sites Fe in Fe_{1+x}Sb .

【参考文献】

- 1)望月,加藤; 固体物理, **21**(1986)627.
- 2)中村他; 第37回放射化学討論会(1993)講演予稿集,p106.
- 3)Y. Yamaguchi and H. Watanabe; J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980)435.
- 4)Y. Yamaguchi and H. Watanabe; J. Phys. Soc. Jpn. **34** (1973)58.

^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy of 3d Transition-metal Pnictides with NiAs Type Crystal Structure

Jin NAKAMURA, Kichizo ASAI, Nobuyoshi YAMADA, Dept. Appl. Phys. Chem., The Univ. Electro-Commun.

Yoshio KOBAYASHI, Fumitoshi AMBE, The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN)

^{57}Fe Mössbauer spectra were measured on ferromagnetic MnFe_xSb and antiferromagnetic Fe_{1+x}Sb in order to investigate the magnetism of the interstitial Fe atoms and their influence on neighboring Mn or Fe atoms on the normal sites. The effect of the interstitial Fe atoms are as follows; 1) In MnFe_xSb , the magnetic moment of Mn atoms decreases, and 2) in Fe_{1+x}Sb , the magnetic moments of Fe atoms on the normal sites do not change, but their magnetic ordering temperature remarkably decrease.

フェロセン系高分子錯体の ^{57}Fe メスバウアースペクトル(東邦大理・群馬高専^b・東海大開発工^c・東大物性研^d)○赤對一郎、高橋正、竹田満洲雄、太田道也^b、中山勉伸^b、
大谷杉郎^c、野沢清和^d、木下實^d

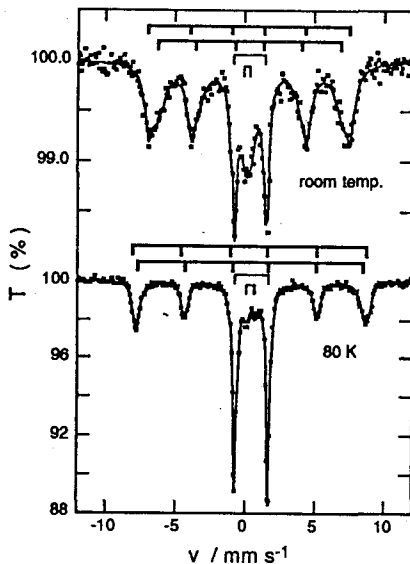
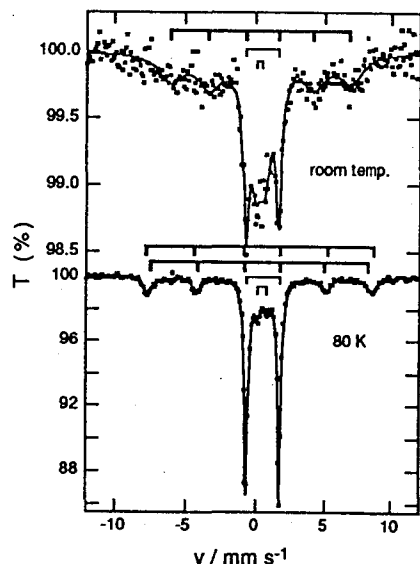
最近太田らは、ピレン (Py) とフェロセンカルボキシアルデヒド(FCA)を縮合して得られる樹脂 (Py/FCA) とその電荷移動錯体が、室温でも強磁性的な挙動を示すことを見出した。昨年の本討論会では Py/FCA とその電荷移動錯体の ^{57}Fe メスバウアースペクトルについて報告した。その後 FCAのみでも縮合することやフェロセン (Fc) と FCA から樹脂が得られることがわかった。また Py/FCA の合成条件によっては、強磁性的挙動を示さない樹脂 (Py/FCA non-mag) が得られた。今回はこれらの化合物の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを報告する。

〔実験〕 メスバウアースペクトルは $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を線源として、70~100mg の試料について 80 K と室温で測定した。測定には Wissel 社製の MDU-1200 と DFG-1200 を用いた。解析はメスバウアパラメータを変数としておこなった。

〔結果と考察〕 得られた FCA/FCA と Fc/FCA のスペクトルを図 1 と図 2 に示す。FCA/FCA と Fc/FCA はいずれも Py/FCA と同様に室温でも磁気分裂をもつ化学種を含んでいる。室温での磁気分裂は Fc/FCA や Py/FCA では必ずしも明瞭でないのに対し、FCA/FCA では明瞭でありしかも線形から 2 成分存在することがわかる。この点では FCA/FCA のスペクトルは、Py/FCA の電荷移動錯体、例えば Py/FCA-TCNQ に類似している。FCA/FCA と Fc/FCA は、Py/FCA の場合と異なり起源がよくわからない

高スピン

Fe(II)化学種が明瞭には観測されないことも特色である。またいずれの樹脂も低温にすると、内部磁場の大きさが増大し、同時に線幅が狭くなって磁氣的秩序が発達する。

Fig. 1 ^{57}Fe Mössbauer spectra for FCA/FCAFig. 2 ^{57}Fe Mössbauer spectra for Fc/FCA

いっぽう室温で磁石に反応しない Py/FCA non-mag のスペクトルはアズレンを含む樹脂 Az/FCA に類似しており、20 Kまで磁気分裂は観測されなかった。

解析の結果スペクトルは3種類のサイトA, C, Dから成り立っていることがわかった。80 Kでのメスbauerパラメータを表にまとめた。パラメータの値からみて、Aはフェロセン核部分、Dは磁気秩序にないフェロセニウム核に帰属できる。磁性成分C1、C2の異性体シフトは0.41~0.47 mms⁻¹(80 K)であり、フェロセニウム化合物の報告値とほぼ一致する。またフェロセニウム化合物の四極分裂は小さいことが知られているが、磁性成分C1、C2のεは解析的にほぼ0 mms⁻¹であり、磁性化学種を磁氣的秩序状態にあるフェロセニウム核に帰属できると考えられる。しかしながら不純物としてγ-Fe₂O₃が存在する可能性もある。γ-Fe₂O₃はδ=0.49、ε=-0.19 mms⁻¹、H_n=54.1 T、Fe(CO)₅の赤外レーザー光分解で生成するγ-Fe₂O₃の超微粒子(粒径50~100Å)ではδ=0.50、ε=-0.04 mms⁻¹、H_n=47.0 T(20K)と報告されている。我々が測定した樹脂ではεがほとんど0 mms⁻¹であることや、一般にγ-Fe₂O₃は穏和な条件では生成しにくいことなどを考えると、γ-Fe₂O₃が混入している可能性は低いと思われる。なおこれらの磁性化学種の内部磁場の大きさは、Py/FCA およびその電荷移動錯体のものと同じ程度である。討論会では、これらの樹脂のピクリン酸錯体についても報告する。

Table 57Fe Mössbauer parameters at 80 k

resin	site	δ* (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	H _n (T)	2Γ (mms ⁻¹)	relative area (%)
FCA/FCA	A	0.53	2.37		0.30	44
	C1	0.47	-0.00†	51.9	0.45	18
	C2	0.42	0.01†	50.0	0.61	27
	D	0.45	0.65		0.58	11
Fc/FCA	A	0.53	2.38		0.30	60
	C1	0.46	0.00†	50.9	0.42	9
	C2	0.41	0.01†	48.6	0.90	17
	D	0.47	0.67		0.58	14
Py/FCA non-mag	A	0.53	2.36		0.28	62
	D	0.47	0.73		0.52	29
	G	0.28	0.36		0.38	9

*relative to Fe foil at rt, † values for magnetic species are given, as those of ε (=e²qQ(1-3cos²θ)/8)

57Fe MÖSSBAUER SPECTRA FOR THE COORDINATION POLYMERS CONTAINING FERROCENE.

Ichiro SHAKUTSUI, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University,
 Michiya OTA, Katsunobu NAKAYAMA, Gunma College of Technology,
 Sugio OTANI, School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University,
 Kiyokazu NOZAWA, Minoru KINOSHITA, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

57Fe Mössbauer spectra show the presence of ferromagnetic species with δ=0.41-0.47 mms⁻¹, ε ≈ 0.0 mms⁻¹, and H_n=49-52 T in the polymers derived by the condensation of ferrocenecarboxyaldehyde(FCA), and of FCA and ferrocene.

FeNi(CN)₄層状ホストアニリン包接体の⁵⁷Feメスバウアースペクトル

(東邦大理) ○北澤 孝史・高橋 正・竹田 満洲雄

プルシアンブルーをはじめとして、金属錯体においてシアノ基は架橋配位子として挙動することができるので、多様な連続多次元構造が展開されている。[1] たとえば、Cd(CN)₂・G包接体では、ホスト骨格はカドミウム原子はすべて四面体4配位構造をとりシアノ基はカドミウム原子間を架橋しており、位相学的にSiO₂クリストバライトと同様な構造をとる。[2] X線構造解析による金属錯体におけるシアノ基の配向の決定は、炭素と窒素の原子構造因子が近い値をとることから、古くからの問題である。プルシアンブルー型化合物のシアノ基の配向については、主に⁵⁷Feメスバウアー分光法により研究されている。[3,4] Cd(CN)₂・G包接体のシアノ基の配向については、固体-¹¹³CdNMRにより不完全なdisorder状態にあることが明らかになっている。[5] 今回、平面4配位Ni(II)と八面体6配位Ni(II)からなるホフマン型包接体Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄・2Gの八面体6配位Ni(II)をFe(II)に置き換えたアニリン包接体について主に⁵⁷Feメスバウアー分光法により特性評価した。

〔実験〕 アニリン包接体は、等モルのモル塩(NH₄)₂Fe(SO₄)₂・6H₂OとK₂[Ni(CN)₄]・H₂Oを含む水溶液にアンモニア水とクエン酸を加えることによりpHを調製し、アニリンを水溶液に接触させ数日冷蔵庫に静置することにより得た。⁵⁷Feメスバウアースペクトルは、⁵⁷Co(Rh)を線源として、Wissel社製のMDU-1200とDFG-1200を用いて室温で測定した。異性体シフトは室温での鉄箔を基準に表した。

〔結果と考察〕 Fig.1に示すように、母液のpHにより3種のアニリン包接体が生成しており、すべてのアニリン包接体の鉄イオンは2価の高スピンである。シアノ基の炭素末端が配位していると低スピンとなり、窒素末端が配位すると高スピンの期待されると考えられる。すでに単結晶X線構造解析と⁵⁷Feメスバウアースペクトルで特性評価した1,4-ジオキサン包接体Fe(II)(H₂O)₂Ni(II)(CN)₄・2C₄H₈O₂ [6]の例と同様にアニリン包接体のシアノ基の配向はFe(II)-NC-Ni(II)であると考えられる。比較的高いpH(8-10)の母液から得られるアニリン包接体Iは、四極子分裂(Δ)が1.44 mm s⁻¹の1サイトからなり、Fe(II)イオンは4個のシアノ基の窒素と2個のNH₃の窒素が配位している。アニリン包接体Iは、元素分析と粉末X線回折パターンより、既知のFe(NH₃)₂Ni(CN)₄・2C₆H₅NH₂ [1]と同定できる。比較的低いpH(5-6)の母液から得

られるアニリン包接体 III は、 Δ が 2.42 mm s^{-1} の1サイトからなり、 Δ 値はIよりも大きくなっており、 $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_2\text{Ni(II)(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ の Δ 値(2.56 mm s^{-1})に近い。 ^{57}Fe メスバウアースペクトル、赤外スペクトルおよび元素分析より、Fe(II)イオンは4個のシアノ基の窒素と2個の H_2O の酸素が配位していると考えられる。中間のpH(6-8)の母液から得られるアニリン包接体IIは、少なくとも2サイトを持ち、一方はIと同様であり他方はIIIと同様である。IIについては、連続2次元ホストに FeN_6 と FeN_4O_2 のサイトが同時に存在するか、IとIIIの混合物である、両者の可能性がある。

合成条件から考えて、比較的低いpHでは、 NH_3 よりも NH_4^+ の形が多くなり鉄に NH_3 が配位するよりも H_2O が配位しやすくなると考えられる。

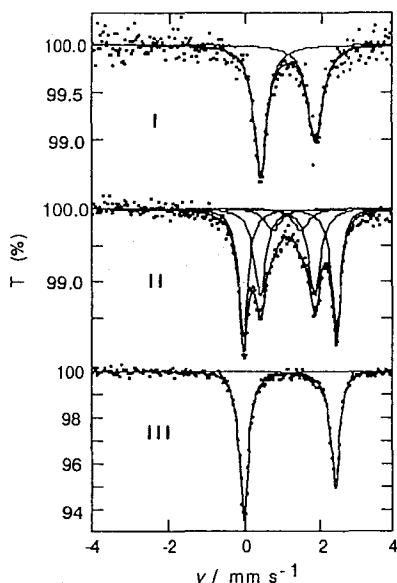


Fig.1 ^{57}Fe Mössbauer spectra of aniline clathrates at RT. I, pH 8-10; II, pH 6-8; III, pH 5-6

References

- [1] T. Iwamoto, "Inclusion Compounds," vol.1, Chapt.2, Academic Press, London(1984); "Inclusion Compounds". vol.5, Chapt.6, Oxford University Press, Oxford(1991).
- [2] T. Kitazawa et al., *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, 1994, 1029.
- [3] A. Ito et al., *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 3579.
- [4] M. Takeda et al., *J. Phys.(Paris)*, 1974, C6-339.
- [5] S. Nishikiori et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 8590.
- [6] T. Kitazawa et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 244, 331.

^{57}Fe Mössbauer Spectra of FeNi(CN)_4 Layered Host Aniline Clathrates

Takafumi KITAZAWA, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

We measured the ^{57}Fe Mössbauer spectra of three types of aniline clathrate compounds with two-dimensional layered host consisting of iron(II) tetracyanonickelate(II). The types of the aniline clathrate compounds depend on the pH of the mother aqueous solution containing equimolar of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2[\text{Ni(CN)}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. The Mössbauer spectra for the three clathrates indicate that all the iron(II) atoms are in high-spin states, implying the coordination of cyanide ion is Ni-CN-Fe.

酸化鉄微粒子の磁性

(滋賀医大、岡山大工*) 福村和子、中西章夫、
藤井達生*、○小林隆幸

【緒言】

酸化鉄微粒子の物性は低温でcollective magnetic excitationや超常磁性のため、バルクの物質とは大分異なった様子を示す。物質表面につくられた微粒子は転換電子メスバウア一分光法 (CEMS) によって調べられることが多いが、一般的には低温でのCEMS測定が行われていず、磁性の研究が困難であった。さらに、微粒子が物質表面に直接つくられた場合にはその物性が基板物質の影響を受けないかという疑問も生じる。これらの疑問や問題を解決するため、アルミ箔とMgO単結晶上につくった酸化鉄微粒子の磁性を低温でのCEMSによって調べる。

【実験】

アルミ箔またはMgO(100)面に、酸素雰囲気中で ^{57}Fe を蒸着してそれぞれ3.0nm、1.2nmの厚さの酸化鉄の膜をつくった。MgO(100)の場合には蒸着中、基板を250℃に加熱した。これらの試料に対して、ガス封入型の比例計数管を使い、15-300Kの温度範囲でのCEMSスペクトルをとった。

【結果および考察】

15Kでのスペクトルより試料物質は酸化物の結晶であり、また温度変化がcollective magnetic excitationや超常磁性緩和現象の存在を示していることから (Fig.1) 微粒子であると言える。室温のスペクトルからは微粒子の表面及び内部からの寄与を分離し、その直径 R を評価した。内部磁場の温度変化 (Fig. 2) から微粒子の異方性エネルギー K やblocking temperature T_b などの評価も行った。その結果、アルミ上の微粒子は $R=3.7\text{ nm}$ 、 $K=0.87\times 10^5\text{ J/m}^3$ 、 $T_b=71\text{ K}$ 、またMgO上の場合、 $R=3.5\text{ nm}$ 、 $K=2.4\times 10^5\text{ J/m}^3$ 、 $T_b=94\text{ K}$ であった。微粒子の直径は余り変わらないにも関わらず、異方性エネルギーに大きな違いが現れたのは、酸化鉄格子中への

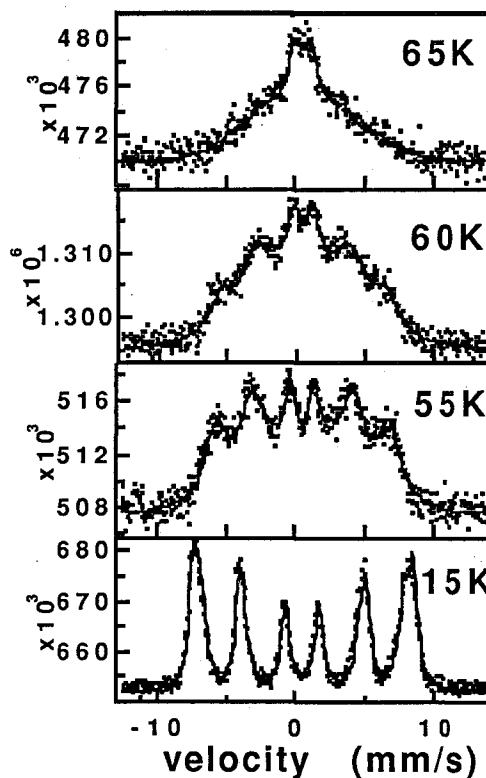


Fig. 1. Spectra of iron-oxide small particles on Al.

マグネシウムイオンの拡散による表面異方性の増加が原因であろう。このように微粒子が物質表面上で形成される場合には、その磁性は基板物質の影響を受けることがある、と言える。

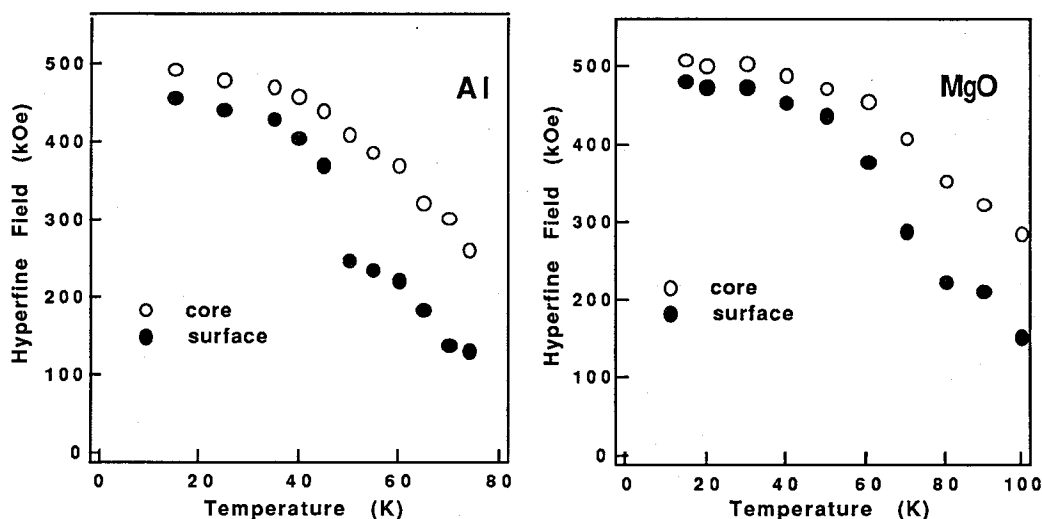


Fig. 2. Hyperfine fields of the magnetic components. The black and open spots represent the hyperfine fields on the surface and in the core of particles, respectively

MAGNETIC PROPERTIES OF IRON-OXIDE SMALL PARTICLES

Kazuko FUKUMURA, Akio NAKANISHI, Tatsuo FUJII and Takayuki KOBAYASHI
Shiga Univ. Med. Sci. and Faculty of Eng., Okayama Univ.

Magnetic properties of small particles of iron oxides on an aluminum foil and a single crystal of MgO are studied with conversion electron Mossbauer spectroscopy (CEMS) at low temperature. The average thickness of the oxide layers is 3.0 nm on aluminum and 1.2 nm on MgO. The CEMS spectra are observed at 15-300 K with a gas-filled proportional counter which was developed in our laboratory. The hyperfine fields in the surface layer and in the core of the particles are separated. The diameter and magnetic anisotropy energy constant are 3.7 nm and $0.87 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, and 3.5 nm and $2.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, respectively, for small particles on aluminum and MgO. The large difference in the anisotropy constants of small particles on aluminum and MgO is attributed to the enhanced surface anisotropy which may be caused by diffusion of magnesium ions into the lattice of iron oxide. The superparamagnetic blocking temperatures of these particles are 71 and 94 K, respectively.

長鎖アルキル基をもつ二核フェロセン誘導体の 混合原子価状態 (IV)

(広大理) 中島 覚、○中崎 真介、酒井 宏

【緒言】長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体三ヨウ化物は層構造をとっており、その層間距離は、アルキル基の炭素数が偶数のものについては、再結晶時の条件によって長短二種類が存在し、奇数のものについては長めのものだけが存在する。さらに中心鉄の原子価状態は、層間距離が短いものは温度に依存する原子価の平均化を示すのに対し、層間距離が長いものは温度に依存しない混在型の原子価状態をとることが報告されている。¹⁾今回は炭素数が9、8、7の長鎖アルキル基を有する試料を用いて、層間距離と原子価状態の関係を比較検討した。

【実験】1,1"-ジノニル (C=9)、1,1"-ジオクチル (C=8)、1,1"-ジヘプチル (C=7) ビフェロセンは、以前報告された合成方法²⁾により合成し、¹H NMRにより同定した。またそれらの三ヨウ化物は、n-ヘキサン中化学量論的にヨウ素を用いて酸化して得た。さらにその一部をジクロロメタンから0°Cで再結晶した。粉末X線回折パターンは室温でCu K α 線を用いて測定した。⁵⁷Feメスバウアースペクトルは、⁵⁷Co (Rh) を線源とし、80~298Kの温度範囲で測定した。得られたスペクトルは最小自乗法で解析し、異性体シフト値および四極子分裂値を求めた。なお異性体シフト値は純鉄基準とした。

【結果と考察】粉末X線回折パターンは低角度領域に強い回折を示し、これまでの報告¹⁾を参考にして、この指数を(001)と考えて層間距離を計算した。この結果をこれまでの報告と合わせて図1に示す。アルキル基が短くなると(002)、(003)の指数の回折がはっきりしなくなる傾向が認められたが、今回の試料はすべて長めの層間距離のラインに乗っていることがわかる。図2に炭素数8のヘキサンから得られた試料のメスバウアースペクトルの温度変化を示す。低温では鉄の2価と3価を示す2組のダブレットが観測され、それが温度の上昇に伴ってお互いに近づき、いわゆる融合型の原子価状態の平均化を示している。また、炭素数8のジクロロメタンから再結晶して得られた試料も、同様の融合型の原子価状態の平均化が観測された。この結果は、前回までの報告と異なっている。つまり、炭素数が10以上の場合、アルキル基の炭素数が偶数で層間距離が短いものだけが原子価状態の平均化を示すという報告に対し、炭素数が8の試料は、長めの層間距離をとるにもかかわらず原子価状態の平均化を示した。一方、炭素数が9、7の試料についてはいずれも80~298Kの温度範囲で2組のダブレットが観測され、温度に依存しない混在型の原子価状態をとる。これは前回の報告¹⁾、すなわち炭素数が奇数の場合は長めの層間距離をとり、混在型となるという結果に一致する。炭素数が8の場合、(002)、(003)の指数が他の試料と比べて非常に小さく、現在、炭素数が8の場合の結晶構造と混合原子価状態との関係は検討中である。

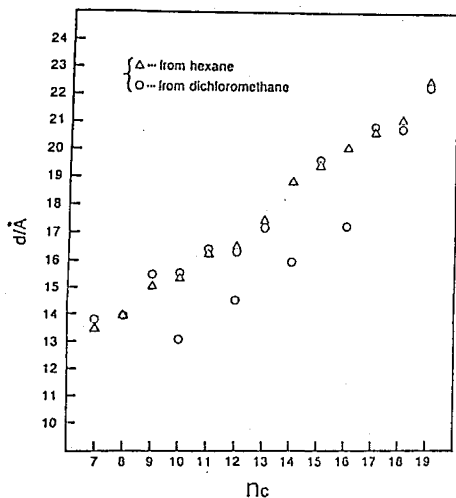


Fig.1. The dependence of inter-layer distances on numbers of carbon atoms in the alkyl chain.

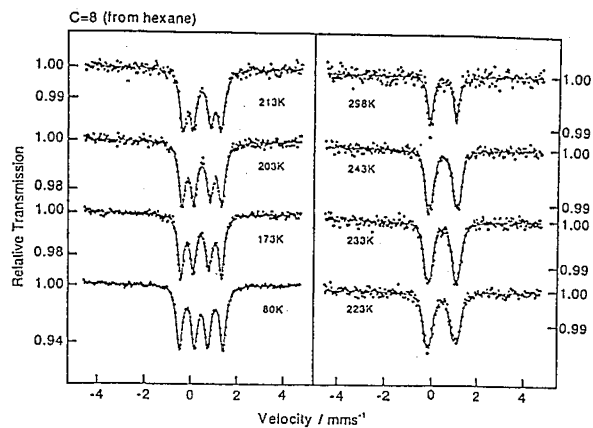


Fig.2. Variable temperature Mössbauer spectra of 1,1'''-dioctylbiferrocenium triiodide obtained from hexane.

【文献】

- 1) 中島、上木、西村、酒井、第37回放射化学討論会講演予稿集、2B08 (1993).
- 2) S.Nakashima and H.Sano, *Hyperfine Interactions*, **53**, 367 (1990).

MIXED-VALENCE STATES OF BIFERROCENIUM TRIIODIDES WITH LONG ALKYL CHAIN (IV)

Satoru NAKASHIMA, Shinsuke NAKAZAKI and Hiroshi SAKAI, Faculty of Science, Hiroshima University

X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy have been applied to 1,1'''-dinonyl -, 1,1'''-dioctyl - and 1,1'''-diheptylbiferrocenium triiodides which possess longer inter-layer distance. The first and the third compounds indicate a trapped-valence state in the temperature range of 80 to 298 K. The second compound exhibits a valence detrapping depending on temperature.

長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体の相転移

(広大理、京大原子炉*) ○中島 覚、上木 裕、酒井 宏、前田 豊*

【緒言】長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体三ヨウ化物は長短二種類の層間距離を持つ結晶構造を取り、その混合原子価状態はその二種類の結晶で大きく異なる。今回、この二種類の結晶間で相転移が起きること、そしてその混合原子価状態もそれと共に変わることを明らかにした。さらに、その相転移の際、対アニオンの電子状態がどう変わるかを ^{129}I メスバウアー分光法により明らかにし、その混合原子価状態との関係を検討した。

【実験】試料の合成、粉末X線回折及び ^{57}Fe メスバウアースペクトルの測定は通常の方法により行った。 ^{129}I メスバウアースペクトル測定用の試料は放射性ヨウ素 (^{129}I) を30%含むヨウ素を化学量論的に用いてヘキサン中で酸化し、さらにジクロロメタンから氷水中 0°C で再結晶を行った。次にこの試料を 40°C で1時間放置し、完全に相転移を起こさせたのち、ただちに16Kに急冷し ^{129}I メスバウアースペクトルを測定した。 ^{129}I メスバウアースペクトルの測定は $^{66}\text{Zn}^{128}\text{Te}$ をKUR圧気輸送間で1時間照射して線源を得、試料と共に16Kに冷却して行った。

【結果と考察】1',1'''-ジデシルビフェロセニウム三ヨウ化物の室温での粉末X線回折を図1に示す。低角度領域に等間隔に回折が見られ、層構造となっていることが分かる。 0°C で再結晶して得た試料(低温相, LT phase)は短めの層間距離を、これを 40°C で20分間アニールして得た試料(高温相, HT phase)は長めの層間距離を取る。また高温相は 0°C で一晩放置しても少ししか低温相に戻らなかった。このように高温相も容易にクエンチできることが分かった。

それぞれの相の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを図2に示す。低温相では Fe^{II} と Fe^{III} の区別がつかず平均原子価状態であり、これは210K付近で融合型の平均化を示す。一方、高温相ではそれぞれの鉄が区別できる混在原子価状態である。このように温度上昇と共に原子価状態の混在化が観測されたのは1',1'''-ジドデシルビフェロセニウム三ヨウ化物^{1,2)}に続いて2例目である。また Fe^{III} 部分の面積強度が Fe^{II} 部分に比べて大きくなっていることから、 Fe^{III} 部分と対アニオンである I_3^- との相互作用が Fe^{II} 部分と I_3^- に比べて大きいことが推測された。

それぞれの ^{129}I メスバウアースペクトルを図3に示す。低温相では二種類のヨウ素 (I_1

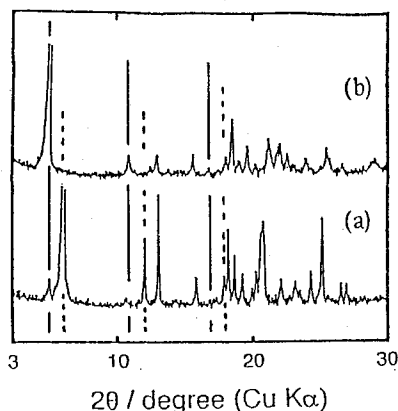


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of 1',1'''-didecylbiferrocenium triiodide for (a) LT phase and (b) HT phase.

及び I_c)が存在し、それぞれの成分の面積強度比は $I_a:I_b=1:2$ であった。非対称パラメータも0であることから、三ヨウ化物イオンは直線上に並んでおり、非常に対称性がよい[I-I]であることが示唆された。一方、高温相では三種類のヨウ素(I_a, I_{b1}, I_{b2})が存在し、それぞれの成分の面積強度比は $I_a:I_{b1}:I_{b2}=1:1:1$ であった。非対称パラメータが0であることから三ヨウ化物イオンは直線上に並んでいるものの、[I-I·I]というように非対称となっていることが示唆された。

このように長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体において、長短二種類の層間距離を持つ結晶間で相転移を起こすこと、そしてその混合原子価状態も変わることが分かった。また、温度に依存しない混在原子価状態を示す場合、対アニオンは非対称であり、一方原子価状態の平均化が見られる場合、対アニオンの対称性も良い。

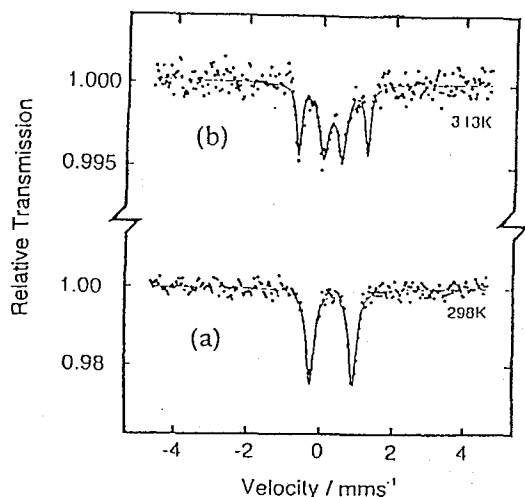


Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of 1',1'''-didecylbiferrocenium triiodide for (a) LT phase and (b) HT phase.

【文献】

- 1) 中島、上木、酒井、第43回錯体化学
討論会講演要旨集、1B09 (1993).
- 2) 中島、上木、西村、酒井、第37回
放射化学討論会講演予稿集、2B08 (1993).

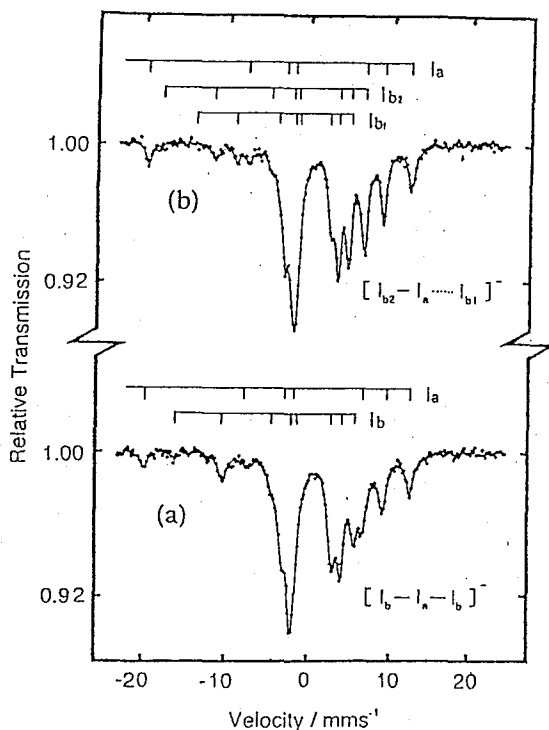


Fig. 3. ^{129}I Mössbauer spectra of 1',1'''-didecylbiferrocenium triiodide for (a) LT phase and (b) HT phase.

PHASE TRANSITION OF BINUCLEAR FERROCENE DERIVATIVES WITH LONG ALKYL CHAIN

Satoru NAKASHIMA, Yutaka UEKI, Hiroshi SAKAI and Yutaka MAEDA*, Faculty of Science, Hiroshima University, *Research Reactor Institute, Kyoto University

It has been revealed that the triiodide salt of 1',1'''-didecylbiferrocene exhibits a phase transition near 40°C and the electronic states of two iron atoms transform from averaged- to trapped-valence state accompanying the phase transition. The phase transition is associated with the change of the symmetry of monocation and triiodide anion in the salt.

芳香族置換基を有する二核フェロセン誘導体の メスバウアースペクトル

(広大理) 中島 覚、○堀 明則、酒井 宏

【緒言】二核フェロセン誘導体の一電子酸化物の混合原子価状態は、分子間相互作用の影響を大きく受けることが知られている。今回、置換基として α -及び β -ナフチルメチル基を有する二核フェロセン誘導体を用い、対アニオンとして I_3^- 及び PF_6^- を用い、それらの混合原子価状態を、 ^{57}Fe メスバウアー分光法と粉末X線回折法を併用して検討した。

【実験】試料の合成、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルおよび粉末X線回折の測定は通常の方法を用いて行った。三ヨウ化物は、クロロホルム中で化学量論的にヨウ素を用いて得た。また PF_6^- 塩は、文献¹⁾を参考にして、化学量論的にp-ベンゾキノンと HPF_6 を用いて得た。また化合物の同定は、 1H NMRおよび元素分析により行った。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルは、室温から80 Kの温度範囲で測定した。得られたスペクトルは最小自乗法で解析し、異性体シフト値および四極子分裂値を求めた。なお異性体シフト値は純鉄基準とした。

【結果と考察】1',1'''-ビス(α -ナフチルメチル)ビフェロセニウム $^+I_3^-$ のメスバウアースペクトルより、調製後すぐの試料は Fe^{II} と Fe^{III} が独立に観測される混在原子価状態であり、この試料を室温で1ヶ月放置すると Fe^{II} と Fe^{III} が区別できない平均原子価状態となった。この変化とともに粉末X線回折も変化していることから、構造変化のために混合原子価状態が変わったものと考えられる。調製後1ヶ月放置した試料のメスバウアースペクトルを図1に示す。顕著な温度変化は認められず、80 Kでも平均原子価状態を示していることは興味深い。 β -誘導体の三ヨウ化物では、平均原子価状態から混在原子価状態への温度変化が観測された。しかしながら80 Kでも完全な混在原子価状態ではなかった。

1',1'''-ビス(α -ナフチルメチル)ビフェロセニウム $^+PF_6^-$ のメスバウアースペクトルを図2に示す。温度に依存しない混在原子価状態であることが分かる。また、その強度の温度依存性は、 Fe^{II} 部分と Fe^{III} 部分で異なることが分かった。 β -誘導体の PF_6^- 塩も同様にメスバウアースペクトルは混在原子価状態を示し、両試料とも三ヨウ化物とは全く違う挙動を示した。

以上より、1',1'''-ビス(α -及び β -ナフチルメチル)ビフェロセニウムの混合原子価状態は対アニオンの効果を顕著に受けること、さらに置換基の微妙な違いも混合原子価状態に影響を与えることが分かった。なお、 α -誘導体三ヨウ化物の安定相と準安定相の

違い及びそれが混合原子価状態に与える影響については現在検討中である。

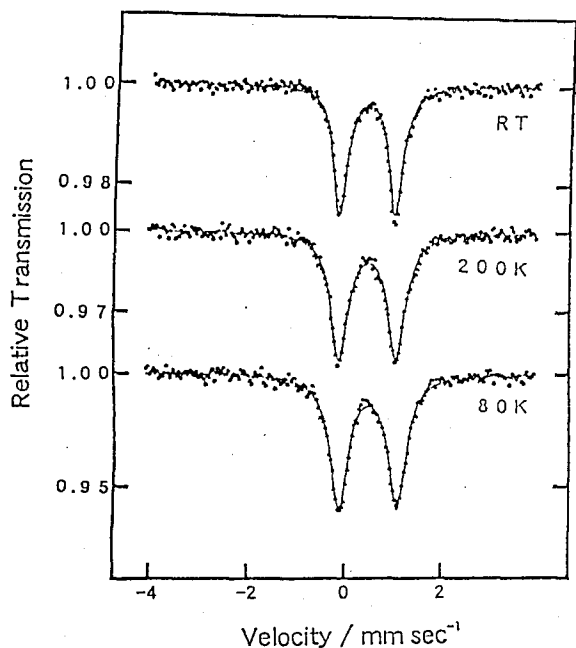


Fig.1. ^{57}Fe Mössbauer spectra of 1',1'''-bis(α -naphthylmethyl)biferrocenium triiodide after standing at room temperature for 1 month.

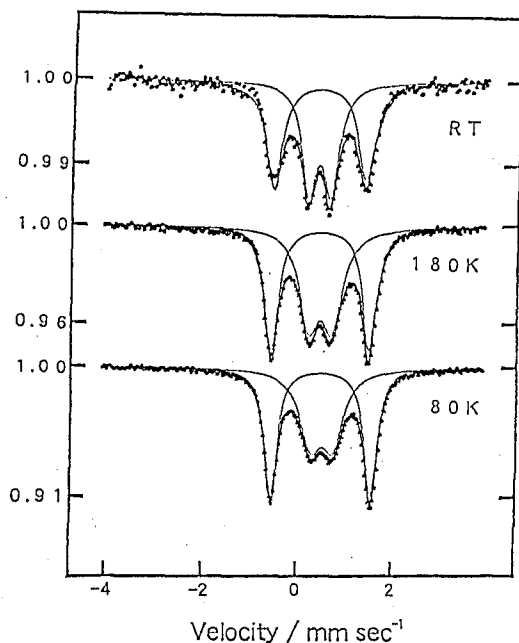


Fig.2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of 1',1'''-bis(α -naphthylmethyl)biferrocenium hexafluorophosphate.

【文献】

- 1) R. J. Webb, S. J. Geib, D. L. Staley, A. L. Rheingold, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5031 (1990).

MÖSSBAUER SPECTRA OF BINUCLEAR FERROCENE DERIVATIVES WITH AROMATIC SUBSTITUENT

Satoru NAKASHIMA, Akinori HORI and Hiroshi SAKAI, Faculty of Science, Hiroshima University

Remarkable counter anion effects on the mixed-valence states are investigated in 1',1'''-bis(α -, β -naphthylmethyl)biferrocenium salts. It is also reported that the mixed-valence state of 1',1'''-bis(α -naphthylmethyl)biferrocenium triiodide changes in the solid state in accordance with a transformation of crystal structure.

発光メスバウアー分光法による $[^{57}\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の混合原子価状態の研究

(理研) ○佐藤琢真 安部文敏

<序論> 我々はこれまでに、 $^{57}\text{Co}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ 壊変で生じる鉄原子の混合原子価状態を三核コバルト-鉄錯体 $[\text{Co}(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})\text{O}(\text{carboxylato})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ を対象に研究してきた。¹⁾この錯体は、同一のカルボン酸配位子をもつ、対応する三核鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})\text{O}(\text{carboxylato})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ と結晶形が同一であり、生成した ^{57}Fe 原子は、対応する鉄錯体と良く似た原子価平均化を示すことを報告してきた。最近、三次元の分子間水素結合を有する、三核シアノ酢酸鉄錯体の混合原子価状態が報告されており、分子間の水素結合を介した強い分子間相互作用が原子価平均化に大きな影響を与えていることが示されている。²⁾今回は、対応する三核シアノ酢酸コバルト-鉄錯体について、一部 ^{57}Co で標識し、 ^{57}Fe 原子の原子価状態を発光メスバウアー分光法により研究した結果について報告する。

<実験> $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ は、過剰量の塩化コバルトを含んだシアノ酢酸ナトリウム水溶液に塩化第二鉄水溶液を加え放置することにより得た。発光メスバウアースペクトルは、通常の方法により、 ^{57}Fe 濃縮ステンレススチールを吸収体に用いて測定した。速度軸は金属鉄基準である。単結晶X線構造解析は室温で行なった。

<結果と考察> 図1に $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の分子図を示す。空間群はR3(六方晶形)であり、格子定数、原子位置共に、鉄錯体とほとんど同一であり、鉄錯体同様に三次元の分子間水素結合が存在する。また、金属原子平面に垂直で中心酸素原子を通る三回対称軸があり、コバルトと鉄原子がdisorderしていることが分かる。図2には、一部 ^{57}Co で標識した $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の発光メスバウアースペクトルを示した。8Kにおいては、鉄二価と三価のダブルレットが分離して観測される。温度の上昇と共に、二価と三価のピークは融合してゆくが、この温度変化は、鉄錯体の吸光メスバウアースペクトルとは、やや異なっている。鉄錯体では、125 K以下では局在型のスペクトルが、135 K以上では平均型の一組のダブルレットとなり、125-135 Kの間に大きな線形の変化が起こることが報告されている。²⁾ 296 Kでの発光スペクトルは、鉄錯体の132 Kのスペクトルとよく似ており、鉄錯体ほど十分な平均化状態には達していないと考えられる。

これまで我々は、種々の三核コバルト-鉄錯体について研究してきた。平均化を示す錯体の場合には、発光スペクトルの温度変化は吸光スペクトルと良く一致しているが、これらの錯体では、シアノ酢酸錯体ほどの強い分子間相互作用はない。シアノ酢酸錯体の場合には、周囲の分子の静的な原子価状態 $(\text{Co}(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III}))$ が、分子間水素結合を介して、壊変原子(分子)の原子価状態に影響を及ぼしていると考えられる。

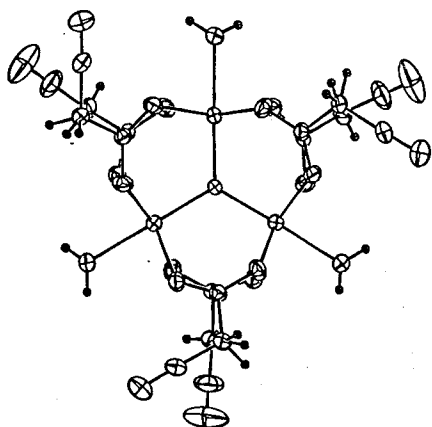


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$.

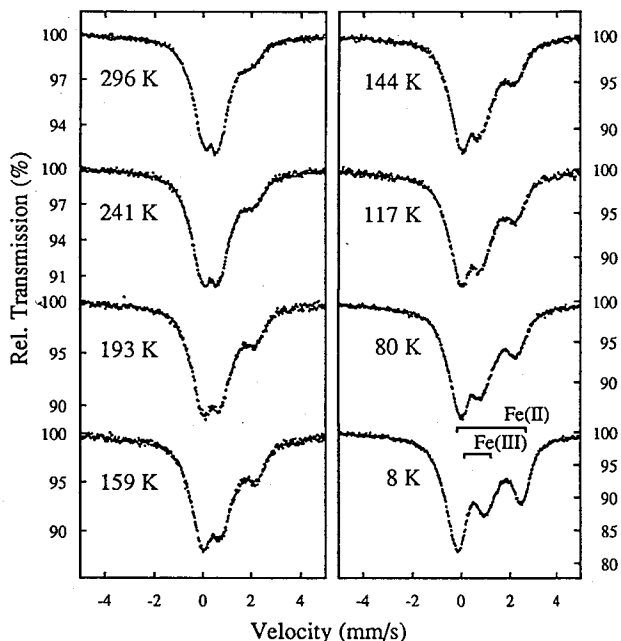


Fig. 2. Emission Mössbauer spectra of ^{57}Co -labelled $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$.

References

- 1) T. sato et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **173**, 107 (1993).
- 2) T. Nakamoto et al., *Chem. Lett.*, **1993**, 1463.

MIXED-VALENCE STATES OF ^{57}Fe ATOMS PRODUCED AFTER $^{57}\text{CO}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ DECAY IN ^{57}Co -LABELLED $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Takuma SATO and Fumitoshi AMBE

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Mixed-valence states of ^{57}Fe atom produced after $^{57}\text{CO}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ decay in ^{57}Co -labelled $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ were studied by emission Mössbauer spectroscopy. Single crystal X-ray structure of the cobalt-iron complex shows an isomorphous structure to $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$. Temperature dependence of the emission Mössbauer spectra of the cobalt-iron complex is different from that observed in the absorption Mössbauer spectra of the triiron complex. The results indicate that intermolecular interactions working through intermolecular hydrogen bonding networks affect the mixed-valence states of the decayed atom.

レーザーアブレーションにより生成した鉄原子の
低温マトリックス中のメスbauerアースペクトル

(東大理) ○前川 哲也・山田 康洋・富永 健

【緒言】

レーザーアブレーションによる蒸発は、通常の方法でできないような物質も気化することができ、金属鉄をアブレーションすると高密度励起によって生じるさまざまな電子状態をもった鉄原子を得ることができる。これらの不安定な化学種をマトリックス単離法により捕捉し、メスbauer分光法で鉄原子の電子状態を観測することを目的として装置の製作と測定を行った。

ここでは、高出力のエキシマレーザー光によって蒸発（レーザーアブレーション）させた ^{57}Fe 原子を20Kの不活性マトリックス（アルゴン、窒素）中に単離し、メスbauerアースペクトルを測定したので報告する。

【実験】

本研究で使用した装置の測定部の断面を図1に示した。エキシマレーザー（Lambda Physic社製 EMG 101 MSC:KrF）からのパルス光（出力70mJ、波長248nm、くり返し20Hz、パルス幅20ns）をレンズ（ $f=200\text{mm}$ ）により集光して、 ^{57}Fe 濃縮した金属鉄をアブレーションし、鉄原子を蒸発させた。生成した鉄原子を、外部から連続的に導入されたマトリックスガス（アルゴンまたは窒素）とともに、20Kに冷却したAl板の表面に凝集した。このようにして得られたマトリックス単離試料をメスbauer分光法により測定した。

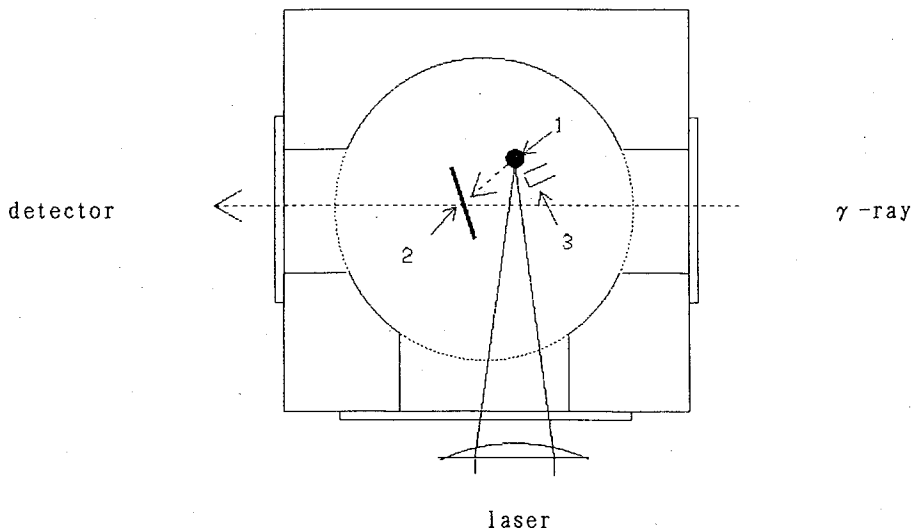


Fig.1 Cross sectional view of the chamber.
1. ^{57}Fe metal 2. Al foil(20K) 3. Matrix gas nozzle

なお、マトリックス生成時間は、窒素の場合は12時間であるが、アルゴンの場合は γ 線の透過率が下がり、メスバウアースペクトルが困難となるため、2時間にとどめ、試料量を少なくした。マトリックスガスの導入速度は0.4mmol/h、鉄・マトリックスガスの混合比はFe:Ar=1:900、Fe:N₂=1:1000である。

【結果および考察】

図2に代表的なメスバウアースペクトルを示す。マトリックスガスにアルゴンを用いた場合(a)と窒素を用いた場合(b)のいずれも、一般のバルクの鉄で見られるような磁気分裂成分はみられず、ダブルットの吸収を示す。このことから、レーザーアブレーションにより生成した鉄原子は、マトリックス中に単離していることが示される。アルゴンマトリックス中でのスペクトルのメスバウアーパラメータはIS=+0.45mm/s、QS=1.06mm/sであった。

ブロードな吸収は、マトリックス単離された⁵⁷Fe原子と考えられる。これまでに報告されている加熱炉を用いて気化させたFe原子のメスバウアーパラメータとの比較から、中性のFe原子(3d⁶4s², IS=-0.75mm/s)ではなく、⁵⁷Fe⁺(3d⁶4s)に近い値をとっている。四極分裂をもつのでダイマー(Fe₂)とも考えられるが、四極分裂の値が小さすぎる。小さな四極分裂はマトリックスの効果のためと考えられる。

鉄/マトリックスガスの混合比の条件などを変えて測定を行っている。

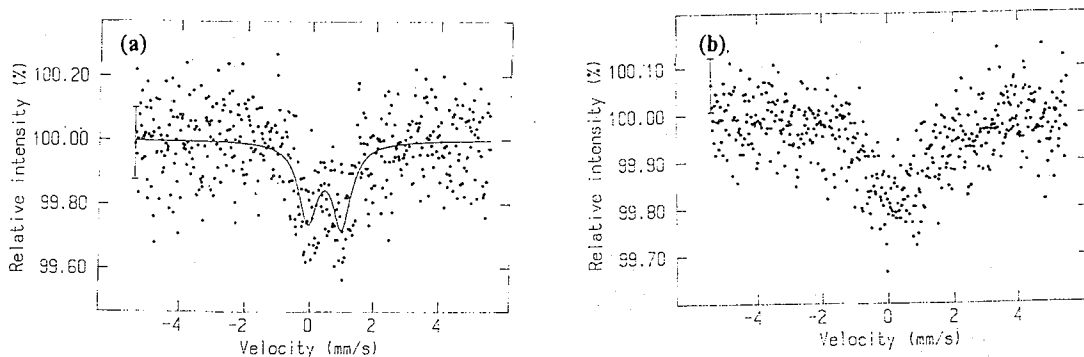


Fig. 2 Mössbauer Spectra of Iron in Matrix
(a)Ar (b)N₂

THE MÖSSBAUER STUDY ON IRON ATOM PRODUCED AS ISOLATED
IN LOW TEMPERATURE MATRIX BY LASER ABLATION
Tetsuya MAEKAWA, Yasuhiro YAMADA, and Takeshi TOMINAGA,

School of Science, University of Tokyo

Mössbauer spectra of iron atoms produced by laser ablation in low temperature matrix were measured. Doublet peaks were observed in the spectra. It was suggested that Fe atoms were isolated in matrix gases.

⁵⁷Feメスbauer分光法によるグラファイト担持Fe-Pd酸化物
および金属微粒子のキャラクタリゼーション

(東大理) ○大塚博史、薬袋佳孝、富永 健

1. はじめに

グラファイトなどの担体に担持された鉄などの金属微粒子には触媒活性を示すものがあることが知られている。これらの金属微粒子の存在状態を知ることは触媒作用の解明に重要である。また、その調製過程における存在状態の変化についての知見を得ることは、新触媒の調製方法を開発する上で重要と考えられる。本研究では、グラファイト担持Fe-Pd二元系触媒ならびにその前駆体であるFe-Pd酸化物に対してメスbauer分光法を適用して、触媒調製過程における鉄の存在状態の解明を試みた。鉄-白金族元素の金属微粒子に関しては調製条件により合金となる場合と、合金とならない鉄と白金族元素単体が混ざった状態となる場合があるとする研究例が報告されている。パラジウムは鉄との間に二種類の金属間化合物FePd, FePd₃と、Pd 90%以上での合金の存在が知られており更に多様な存在状態が考えられる。メスbauer分光法は不均一系触媒のような複雑な物質系についても反応ガスの共存下で対象とする元素の局所構造等に関する情報を選択的に与えることから触媒などのキャラクタリゼーションに最も適した手法の一つであると考えられる。

2. 実験方法

鉄(III)及びパラジウム(II)の硝酸塩水溶液をグラファイト担体に含浸させた後、加熱して溶媒を除去した。300°Cで2時間空气中で加熱焼成した後、水素気流によって還元した。鉄の担持量(担持量;0.1-4%)、Fe-Pd系でのFe/Pd比(Fe:Pd;1:0-1:9)、還元温度を変えて、焼成前後、還元後に293K及び77Kでメスbauerスペクトルを測定した。

3. 結果および考察

還元前の試料には超常磁性の鉄(III)のダブルレットの吸収がみられた。グラファイト担持の酸化鉄では小担持量の試料で線幅の広い磁気分裂成分の吸収が現れた。Fe/Pd比を変えて調製した還元前の試料のメスbauerスペクトルについてみると、Fe/Pd比が小さくなるにつれて線幅が狭いⅢ価の磁気分裂成分の吸収の強度が増加した(Fig. 1)。この磁気分裂のピークは焼成前にはほとんど見られず、焼成後に現れた(Fig. 2)。この磁気分裂成分の相対強度と調製条件との関係等については検討を続けている。

担体に対して鉄0.5重量%(Fe/PdEW比 1)を担持した試料を水素気流中で373K、573K、673Kで還元しメスbauerスペクトルを測定した(Fig. 3)。373Kで7時間還元した試料は超常磁性の酸化鉄が還元されつつあり、Ⅱ価の鉄の吸収が現れた。磁気分裂成分はほとんど還元されなかった。超常磁性の金属鉄の生成の可能性もあるが、この条件では比較的大きな酸化鉄の粒子は還元されなかったと思われる。573Kおよび673Kで還元した試料はⅢ価の磁気分裂の吸収が見られなくなり、330KGの磁気分裂の吸収が現れた。金属間化合物FePdが生成した可能性もある。さらに調製条件を変えて、生成物分布の変化について検討する予定である。

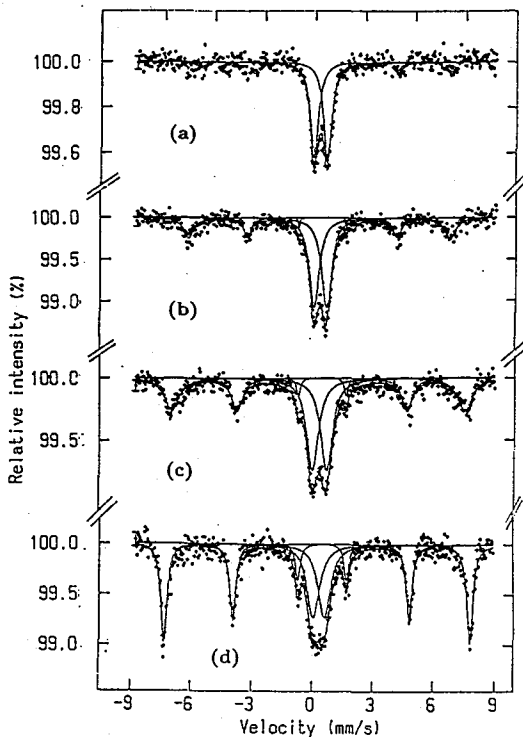


Fig.1 Moessbauer spectra at 293K of the graphite-supported palladium- iron oxides. Pd / Fe molar ratios : 0 (a); 1 (b); 3.3 (c); and 10 (d).

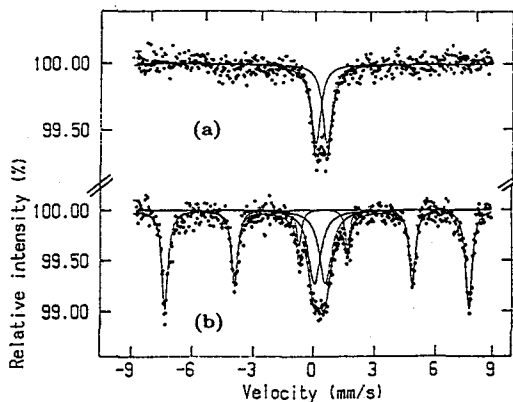


Fig.2 Moessbauer spectra at 293K of Fe-Pd fine particles on graphite before (a) and after (b) calcination.

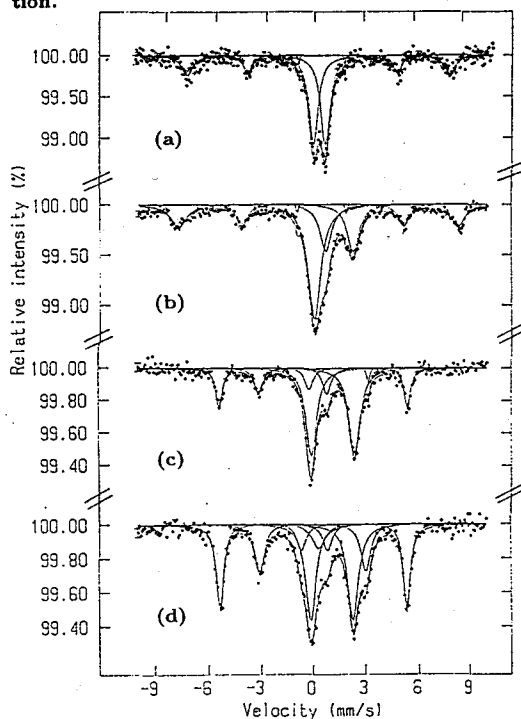


Fig.3 Moessbauer spectra at 293K of Fe-Pd fine particles on graphite (a) and its products reduced at 373K (b), 573K (c), and 673K(d)

Moessbauer characterization of graphite supported fine particles of Fe-Pd oxides and metals

Hiroshi OHTSUKA, Yoshitaka MINAI and Takeshi TOMINAGA, School of Science, University of Tokyo

Graphite-supported Fe-Pd catalysts and their precursors prepared by the impregnation method were characterized by Fe-57 Moessbauer spectroscopy. The spectra indicated that the preparation condition (e.g., reducing temprature), Fe/Pd ratio, and the metal loading influenced the size and composition of oxide and metal particles on graphite.

メスbauer分光法による
低温マトリックス単離した鉄錯体の光化学反応の研究

(東大理) ○柴長 泰明・山田 康洋・富永 健

【序】

低温マトリックス単離法は、不安定な活性化学種を長時間、高濃度で測定でき、光化学反応の解明に有効である。ここでは、さまざまな光化学反応が知られている $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (テトラカルボニルビス(シクロペンタジエニル)二鉄(I)) をマトリックス単離し、その光化学反応機構の解明や、反応中間体の検出を行った。 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ の溶液中での多くの光化学反応がすでに報告されているが、不安定な反応中間体は直接測定されていない。低温マトリックス単離した試料の光化学反応の測定は反応機構の解明に有効であるだけでなく、不安定化合物の合成にも応用されることが期待される。

【実験】

装置は真空装置、閉サイクルヘリウム冷却装置、マトリックスガス導入系、試料導入用の小型電気炉から構成される。電気炉により加熱(90-105°C)気化した $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ を窒素マトリックスガスと混合し、20KのAl板上に捕捉して、マトリックス単離試料を得た。さらにこの試料に超高圧水銀灯による光照射(250-380nm)を行った。ただし、光反応が均一に起こるように加熱気化と同時に光照射した。アニーリングによる変化や、マトリックスガス導入量などのマトリックス生成条件による差など、さまざまな条件での光化学反応をメスbauer分光法により観測した。

【結果と考察】

図1に、窒素マトリックス単離された $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ の20Kでのメスbauerスペクトルを示す。得られたメスbauerパラメーター ($IS=0.47 \text{ mm/s}$, $QS=1.93 \text{ mm/s}$) は、一般に知られている固体 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (77K) の値と異なり、マトリックス中では分子間の相互作用がなく、鉄原子の周囲の環境が異なることが示された。さらに、250-380nmの紫外光照射により新たな生成物のピークが観測された(図2, 図3)。これらの生成量は、試料の濃度に依存している。光照射後の試料(図3)を24時間31Kに昇温し、20Kで測定したのが図4である。アニーリングにより一部の光反応生成物が安定な化合物に変化したと考えられる。 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ は溶液中では2種の構造をもつことが知られているが、

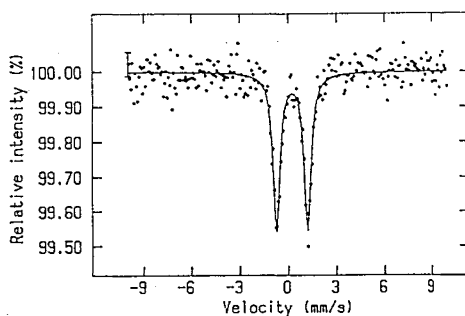


Fig 1
Mössbauer spectra of
 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ isolated
in N_2 matrix
(sample: $\text{N}_2=1:260$)

その99%がCOの橋かけの構造をとってこれに由来する吸収をもつ。光照射(350nm)によりFe-Fe結合電子の $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移がおり、 $^*Fe(CO)_2Cp$ ラジカルや橋かけのCOを3つもつ化学種が生成すると推定される。これらの実験で、このような不安定な反応中間体が観測され、その生成量はマトリックス内の分散状態やマトリックス内での反応性に依存すると考えられる。さらにマトリックス生成条件やアニーリングによる変化を観測し、反応生成物の帰属を行う。

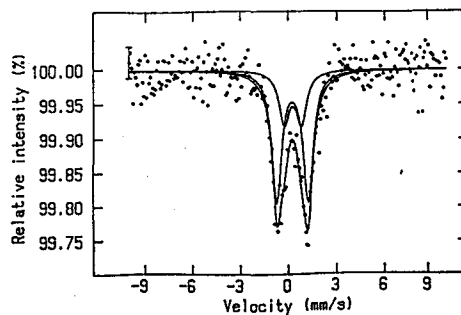


Fig 2
Mössbauer spectra of
[CpFe(CO)₂]₂ after
photo-irradiation
(sample:N₂=1:250)

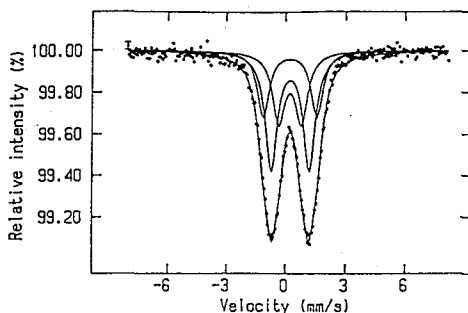


Fig 3
Mössbauer spectra of
[CpFe(CO)₂]₂ after
photo-irradiation
(sample:N₂=1:180)

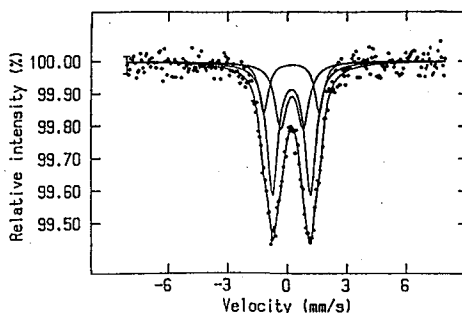


Fig 4
Mössbauer spectra of
[CpFe(CO)₂]₂ after
annealing at 31K
(sample:N₂=1:180)

MÖSSBAUER STUDY ON PHOTOCHEMISTRY OF IRON COMPLEX ISOLATED IN LOW-TEMPERATURE MATRIX

Yasuaki EINAGA, Yasuhiro YAMADA, and Takeshi TOMINAGA

Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo

We studied the photochemistry of an iron complex [CpFe(CO)₂]₂ by Mössbauer spectroscopy. Unknown species were produced after photo-irradiation(250-380nm) of the complex isolated in low temperature N₂ matrix.

メタロセン誘導体における反跳原子の固体化学反応 (2)

-βシクロデキストリン包接による影響-

(東北大理、東北文化学園*)○山口巖、松江秀明、関根勉、
吉原賢二*、工藤博司

1. はじめに

演者らは固相における反跳反応の特性を理解する目的で、種々のメタロセン(MCp₂)錯体を対象にホットアトム反応の研究を行ってきた。メタロセンをβ-シクロデキストリン(β-CD)に包接させターゲットとすると、メタロセンとして標識される収率は、もとの核反応で得られる平均反跳エネルギーに対し、メタロセンの中心金属の違いによらず一本のなめらかな曲線上に並ぶことが分かった。また反跳を受けたメタロセン分子がβ-CD内孔より跳び出す過程(分子ロケット反応)が新たに認められた。メタロセンとしてRuCpCp'タイプの誘導体を用いると *RuCp₂、*RuCpCp' などの生成割合より反応の機構についてより詳しい情報が得られる。前講演ではこれらルテノセン誘導体自身をターゲットとした場合の標識収率について見られる規則性について述べたが、本発表ではさらにβ-CDに包接させた場合の特性について報告する。

2. 実験

用いたメタロセン誘導体は中心金属がRuで、アセチル基、ブチリル基などのアシル基を置換基にもつルテノセン誘導体である。ルテノセン誘導体-β-CD包接体はHaradaらの方法で合成した¹⁾。これらβ-CD包接体のホスト-ゲスト比の決定は¹H-NMR、元素分析、放射化分析により行った。制動放射線照射及び熱中性子照射については前講演と同じである。照射後の試料はキャリアとなるルテノセン及び二置換ルテノセン誘導体を加えた後、少量のDMFに溶解後、ベンゼンでメタロセン成分を抽出し、遠心分離によりCDを沈殿として除去した。ベンゼン相はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより各メタロセン誘導体成分を分離した。各成分の放射能測定はGeまたはGe(Li)半導体検出器と4k波高分析器により行った。

3. 結果及び考察

Table 1 にいくつかのルテノセン誘導体で得られた標識収率と、そこから見積もった(ジェミネート再結合+置換反応)収率及びランダム再結合反応収率を示す。反応生成物にはランダム再結合した成分が見出され、'分子ロケット'反応が起きていることを示している。またいずれの場合においてもメタロセンマトリックス中の場合に比べて標識収率が大きく減少していることが分かる。これはβ-CDの導入により各ルテノセン誘導体分子が希釈され、反跳原子が反応相手分子内部に侵入する確率がメタロセンマトリックスの場合に比べて低くなったことと、β-CDの壁による遮断効果によるものと考えられる。また(n,γ)反応の場合には(ジェミネート再結合+置換反応)が優勢であるが、(γ,n)反応の場合にはランダム再結合反応の方が優勢であることが分かる。特にルテノセン誘導体の

側鎖が伸びると(γ, n)反応の場合にはほとんどランダム再結合反応しか起こらないことが明らかとなった。

Table 1. The results of hot atom reaction.

Target (RuCpCp')	Nuclear reaction	Yield / %			
		RuCp ₂	RuCpCp'	Gem. + sub.*	Random**
Acethyl (in β -CD)	(γ, n) ⁹⁷ Ru	0.59±0.01	3.30±0.05	2.12±0.05	2.36±0.04
	(n, γ) ⁹⁷ Ru	0.47±0.03	6.13±0.10	5.19±0.12	1.88±0.12
	(γ, n) ⁹⁷ Ru	0.12±0.01	0.59±0.02	0.35±0.03	0.48±0.04
	(n, γ) ⁹⁷ Ru	0.13±0.01	2.11±0.06	1.85±0.06	0.52±0.04
Propionyl (in β -CD)	(γ, n) ⁹⁷ Ru	0.77±0.05	3.48±0.22	1.94±0.24	3.08±0.21
	(n, γ) ⁹⁷ Ru	0.72±0.06	4.66±0.15	3.23±0.18	2.87±0.22
	(γ, n) ⁹⁷ Ru	0.23±0.05	0.71±0.11	0.25±0.15	0.94±0.19
	(n, γ) ⁹⁷ Ru	0.18±0.06	1.10±0.61	0.74±0.62	0.72±0.23
Octanoyl (in β -CD)	(γ, n) ⁹⁷ Ru	0.43±0.07	2.36±0.11	1.50±0.19	1.71±0.30
	(n, γ) ⁹⁷ Ru	0.30±0.03	3.45±0.55	2.86±0.55	1.19±0.12
	(γ, n) ⁹⁷ Ru	0.07±0.02	0.18±0.04	0.04±0.05	0.27±0.08
	(n, γ) ⁹⁷ Ru	0.08±0.02	1.30±0.12	1.13±0.12	0.33±0.06

* Geminate recombination + substitution reaction yield.

** Random recombination reaction yield.

Reference

1) A. Harada, Y. Hu, S. Yamamoto and S. Takahashi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1988, 729.

SOLID STATE CHEMICAL REACTIONS OF RECOIL ATOMS IN METALLOCENE DERIVATIVES(2) : EFFECT OF INCLUSION BY β -CYCLODEXTRIN

Iwao YAMAGUCHI, Hideaki MATSUE, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA* and Hiroshi KUDO
Faculty of Science, Tohoku University ; Tohoku Culture School*

Hot atom reactions induced by high energy bremsstrahlung and thermal neutron irradiation were studied in β -cyclodextrin(β -CD) inclusion compounds containing ruthenocene derivatives. Prominent decrease of the labeling yield was observed for inclusion compounds. The random recombination was observed even when a metallocene molecule was isolated in a cavity of β -CD. The occurrence of molecular rocket reaction was suggested.

メタロセン誘導体における反跳原子の固体化学反応 (1)

—マトリックス中の分子密度の影響—

(東北大理、東北文化学園*)○山口巖、松江秀明、関根勉、

吉原賢二*、工藤博司

1. はじめに

当研究室では有機金属化合物として代表的なメタロセン (MCp_2) とその β -シクロデキストリン包接化合物を対象に、その中心金属の固相における反跳反応を系統的に研究してきた。昨年度の放射化学討論会では数種類の RuCpCp' 型のルテノセン誘導体をターゲットとした場合に生成する標識 $^*\text{RuCp}_2$ 及び $^*\text{RuCpCp}'$ の収率からジェミネート再結合、置換反応、ランダム再結合という三つの反応収率を求め、それぞれの収率成分の反跳エネルギー依存性、 β -シクロデキストリンによる包接効果を議論した。今回さらに数種類のルテノセン誘導体について調べたところ、単位体積あたりに含まれる分子の数 (分子密度) と標識収率との間に相関関係があることを見出したので報告する。

2. 実験

用いた化合物は Ru を中心金属とし、プロピオニル基、オクタノイル基などのアシル基を置換基にもつルテノセン誘導体である。これらは常法に従い合成、精製し、元素分析、IR スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより同定した。制動放射線照射は、東北大学理学部原子核理学研究施設の電子 LINAC を用い ($E_{\text{max}}=50$ MeV、電流 $100\ \mu\text{A}$)、スweepマグネットによる未転換電子除去下、約 7 時間の冷却照射を行った。熱中性子照射は日本原子力研究所の JRR-2、-3、-4 炉の気送管で 2 分間、ドライアイス冷却照射を行った。照射後の試料はキャリアとなるルテノセン及び二置換ルテノセン誘導体を加えてベンゼンに溶解後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離を行った。各成分の放射能測定には Ge または $\text{Ge}(\text{Li})$ 半導体検出器と 4k 波高分析器を用いた。ルテノセン誘導体の密度はピクノメーターにより測定した。

3. 結果及び考察

Fig.1 に (γ, n) 反応によるルテノセン誘導体における標識収率の分子密度依存性を示す。ルテノセン誘導体の置換基がかさ高くなればなるほど、すなわち分子密度が小さくなるほど標識収率が減少する傾向が見られた。 (γ, n) 反応の場合にはその反跳エネルギーは十数 keV にもなるので、生成した反跳原子がルテノセン誘導体として標識される過程には、中心金属の置換反応あるいはランダム再結合反応が考えられる。

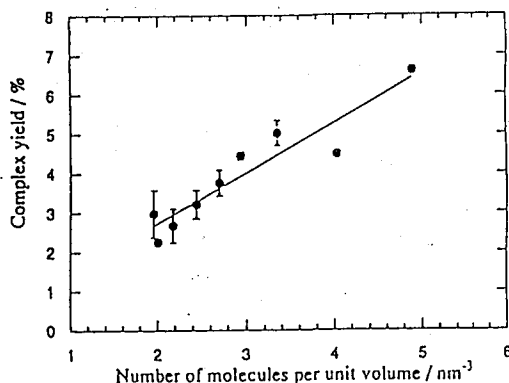


Fig.1. Molecular density dependence of complex yield for γ -irradiated ruthenocene derivatives.

そこでまず反跳原子の反応する相手分子内部への侵入確率として置換反応成分を表現することを考えた。各ルテノセン誘導体を球であると仮定し、分子密度から平均分子間距離 R を求めた。次に反跳原子を中心とした半径 R の球面を考えその球面上に存在する衝突有効断面積を考えた。この有効断面積はルテノセン誘導体のルテノセン骨格部分に侵入する有効面積とし、一つのルテノセン誘導体分子が有する衝突有効断面積は置換基によらず一定値 a であると仮定した。半径 R の球面上に存在する分子数を n とすると、衝突有効断面積は $n \cdot a$ で与えられることになる。したがって反跳原子が相手分子内部に進入する確率は $na/4\pi R^2$ で与えられる。 $na/4\pi$ は一定値とみなされるから、この確率は R^{-2} に依存する。 Fig.2 に (γ, n) 反応での置換反応収率、 Fig.3 にランダム再結合反応収率の R^{-2} に対する依存性を示す。(ジェミニート再結合+置換反応)では標識収率の R^{-2} に対する依存性が見られたが、ランダム再結合反応でははっきりとした依存性を見出すことはできなかった。さらに反跳エネルギーの低い (n, γ) 反応の結果についてもあわせて報告する。

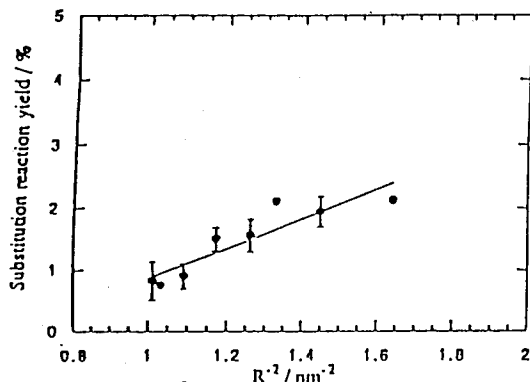


Fig.2. R^{-2} dependence of substitution reaction yield for γ -irradiated ruthenocene derivatives.

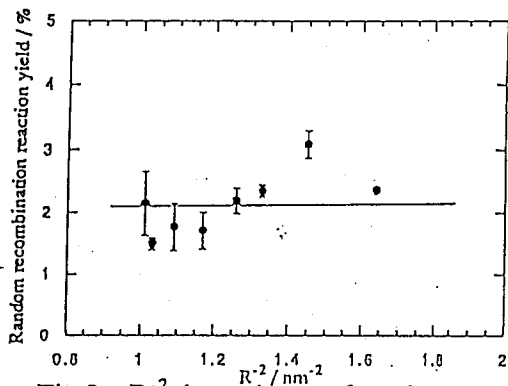


Fig.3. R^{-2} dependence of random recombination reaction yield for γ -irradiated ruthenocene derivatives.

SOLID STATE CHEMICAL REACTIONS OF RECOIL ATOMS IN METALLOCENE DERIVATIVES (1) :
EFFECT OF MOLECULAR DENSITY IN THE MATRIX

Iwao YAMAGUCHI, Hideaki MATSUE, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA* and Hiroshi KUDO
Faculty of Science, Tohoku University; Tohoku Culture School*

Hot atom reactions induced by high energy bremsstrahlung and thermal neutron irradiation were studied in ruthenocene derivatives. The labeling yield as ruthenocene derivatives after the nuclear reactions increased with an increase of molecular density of the target compounds. The reaction mechanisms are discussed.

水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合系固相における反跳現象 (続)
 (筑波大化) 荘司 準

【序】

水溶性金属ポルフィリンは、その置換基により溶液中で陽イオンとなるもの、陰イオンとなるもの、さまざまであるが、+4価となるものと-4価となるもの水溶液を合すると、1:1組成の会合体が無定型の沈澱として得られる。演者は、これを微視的均一性の高い二成分系固体試料とみて、一般に調製が困難な混晶に代えて、単成分系では得られない情報を求めて、ここしばらく反跳現象研究のための試料としてきた。引き続き、 $[M(\text{TMPyP})][M'(\text{TPPS})]$ ($\text{TMPyP} = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphine, $\text{TPPS} = \text{tetra}(p\text{-sulfophenyl})\text{porphine}$; $M, M' = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$)系に着目しているが、今回は、この会合体を制動放射線照射した際、光核反応によって常に高い収率で生成する ^{67}Cu と、この照射の際、この系に機械的混合によって加えた金属Cuの粉末から打ち込まれる ^{64}Cu の挙動をとらえることを試みた。

【実験】

- 1) 試料の調製 各成分錯体は、無金属配位子を購入し、過剰の高純度金属塩との還流により中心金属を導入して得た。イオン会合体は陰陽両成分イオンの水溶液を合し、半日以上放置して、生成する会合体の沈澱を濾取した。得られた成分錯体、会合体とも適当な溶媒をさがして溶解し、再沈澱させたものを用いた。このようにして調製した会合体試料にその約2倍当量の高純度(99.99%)Cu粉末を加え、めのう乳鉢ですり混ぜて照射試料とした。
- 2) 照射 東北大学理学部原子核理学研究施設の電子ライナックを利用して、制動放射線照射を行った。電子の加速エネルギーは50 MeV、電流値150-170 μA で、試料を冷窒素気流で -130°C 程度に冷却しつつ、約10時間照射した。この際未転換電子はスィープマグネットで除去した。
- 3) 化学分離 照射した混合試料を、各中心金属に対応する金属イオンと Cu^{2+} を(場合によっては、錯体イオンをも)担体として含む水冷した混合溶媒(3M $\text{NH}_4\text{Cl} - 1\text{M}$ γ -ブチロラクトン:3:1:4)に加え、Cu粉末以外の部分を溶かし、残ったCu粉末はG-4ガラスフィルターで濾別した。濾液について、イオン交換法とジエチルジチオカルバミン酸塩による沈澱法を併用して、湿式分離を行い、各錯体成分を分離した。
- 4) 放射能測定 半導体検出器-PHA-計算機のシステムにより、 γ 線スペクトルから、各錯体フラクション中の目的核種を定量した。

【結果と考察】

着目している $[M(\text{TMPy})][M'(\text{TPPS})]$ ($M, M' = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$)系では、異なる中心金属をもつ会合体の場合、制動放射線照射でもまた熱中性子照射でも、生成した $^{*}\text{Zn}$ は、対になっているCd-錯体の中心金属を容易に置換し、 $^{*}\text{Zn}$ の錯体収率はCd-錯体フラクション中の方がもともとのZn-錯体フラクション中よりもずっと高い。一方、 $^{*}\text{Cd}$ にはそのような特異性は全く見られず、もともとのCd-錯体フラクション中により多く存在する。これは、Cu粉末を共存させると否とに関係ない一般的事実であり、結合を切った反跳種 $^{*}M$ が別の位置で錯形成をする際の化学的性質の差(配位子との親和性の差)に由来すると判

断し得る。 制動放射線照射の場合は、生成核種としてこの他に $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$ 反応による ^{67}Cu の収率が高く、今回は特に共存させた Cu 粉末からこの会合系に打ち込まれた $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$ 反応による ^{64}Cu の存在がある。 今回の混合系の、中心金属が異なる会合体の場合の *M についての錯体収率を、Table 1 にしめす。 これは光核反応に伴う結

Table 1. Complex Yields (%)

Sample	[Zn(TMPyP)] [Cd(TPPS)]		[Cd(TMPyP)] [Zn(TPPS)]	
	M(TMPyP)	M(TPPS)	M(TMPyP)	M(TPPS)
^{67}Cu	1.9 ± 0.23	76 ± 1.7	43 ± 1.9	2.1 ± 0.32
^{64}Cu	0.6 ± 0.35	30 ± 1.6	13 ± 1.4	0.56 ± 0.31
^{69m}Zn	1.7 ± 0.71	29 ± 3.9	50 ± 6.5	1.0 ± 1.4
^{65}Zn	2.4 ± 1.5	26 ± 3.2	53 ± 5.5	8 ± 2.5
^{115}Cd	0.24 ± 0.13	4.0 ± 0.33	0.12 ± 0.10	0.27 ± 0.10

果であるから、生成核種は大きな反跳エネルギーをもち、結合を切るとび出した飛程の先での反応によるものである。 ^{115}Cd の場合を除き、*Cu, *Zn とともに全て Cd-錯体側のフラクションによく入る。 すなわち、*Cu, *Zn は、錯体生成の際中心金属の Zn を置換するより、中心金属の Cd を置換する方がずっと容易で、確率高く起きる。 このことは、固相内では、Cd-錯体は Zn-錯体に比べ、いずれの場合でもより不安定であることを示していると言える。 *Cu は反跳時には周囲に Cu-錯体は無く、落ち着き先として二者の内より置換の容易な、より不安定な Cd-錯体側を選ぶのであろう。 ^{67}Cu と ^{64}Cu では、会合体系内で生成するのと、遠い系外から飛び込んでくるの差はあるはずであるが（当然系内の個数は前者がずっと多い）、錯体収率での一般的傾向は、同様である。 この会合系で M, M' = $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ としてみると、中心金属が異なる場合でも、生成核種のどちらかが常に相手側の錯体フラクションに多く入ると言うこのような特異現象は見られない。

RECOIL PHENOMENA IN WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN ION ASSOCIATES IN THE SOLID PHASE (CONTINUED)

Hitoshi SHOJI, Department of Chemistry, University of Tsukuba

Recoil behaviours of central metal atoms were investigated in bremsstrahlung-irradiated water-soluble metalloporphyrin ionassociates [M(TMPyP)] [M' (TPPS)] (M, M' = $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) in the solid phase. This time much attentions were paid to the behaviours of ^{67}Cu formed through $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$ reaction together with those of ^{64}Cu introduced from the mechanically mixed Cu powder to the system.

書籍に含まれる放射能

(東大理) ○小橋浅哉

書籍は、図書館等においては、多量に室内に存在し、他の物質と同等に環境を構成するものとして重要である。しかし、書籍中の放射能については、研究例が1例¹あるのみで、十分な研究は行われていない。本研究では、わが国で製造された書籍に含まれる放射能の濃度を測定し、発行年との関係等を調べ、書籍に含まれる放射能の原因について考察を行ったので報告する。

<実験>

試料 わが国において今世紀になって製造・発行されたA5判で厚さ 30 ± 3 mmの書籍約60点を試料とした。

ガンマ線スペクトロメトリー 書籍試料は、厚手のポリエチレン袋に二重に密封し、測定試料とした。 ^{226}Ra と ^{222}Rn の放射平衡を確保するため、密封後1か月間放置した。100cm³ゲルマニウム半導体検出器を装備したガンマ線スペクトロメーターにより、各試料とも約3日間測定した。天然の系列放射性核種 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 及び ^{228}Th については、放射平衡にある娘核種から放出されるガンマ線により、天然放射性核種 ^{40}K 及びフォールアウト核種 ^{137}Cs については、それぞれ1461keV、662keVガンマ線により定量した。

エックス線回折及びフロログルシン呈色反応 エックス線回折により、書籍用紙に含まれる填料等の物質の同定を行った。また、フロログルシンによるリグニンの呈色反応により、書籍用紙の製造原料として機械パルプが使用されているか否かについて調べた。

<結果及び考察>

結果 測定の結果、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{40}K 及び ^{137}Cs の濃度は、それぞれ、0-6.4、0-11.2、0-11.3、1-103、0-3.9 Bq/kgの範囲であった。 ^{228}Ra 及び ^{137}Cs については、その濃度を棒グラフで表し書籍の発行年順に並べたものを図1及び2に示す。 ^{226}Ra の濃度と ^{228}Ra の濃度には、明らかな相関が認められた。 ^{228}Th の濃度は、同じトリウム系列に属する ^{228}Ra の濃度と誤差の範囲で一致していた。このことは、トリウム系列の親核種である ^{232}Th を含めたトリウム系列が書籍試料中で放射平衡になっていることを示している。 ^{40}K の濃度は、 ^{226}Ra 及び ^{228}Ra の濃度と相関が認められたが、試料間の差が大きかった。図2を見ると明らかなように、 ^{137}Cs は、1950年代後半から検出され、1960年代半ばにピークがある。 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 及び ^{40}K についても、その濃度は、時代とともに変化していることがわかる(図1)。

天然放射性核種の源 書籍用紙の80-90%は、パルプである。書籍用紙のパルプは、木材を原料としている。木材中に含まれる ^{226}Ra 及び ^{228}Ra の濃度は、一般には0.01pCi/g (0.37 Bq/kg)程度である。試料は、化学パルプのみを使用しているものが大部分であったが、機械パルプを使用しているものもあった。機械パルプは木材をほとんどそのまますりつぶして、化学パルプはセルロースを精製して製造されるので、パルプ中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra の濃度は、0.37Bq/kg程度かそれより低いと考えられる。測定した大部分の書籍中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra の濃度は、パルプ中の濃度より一桁以上大きいので、これらの書籍中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra の主たる起源が、パルプにあるとは考えられない。書籍試料におけるトリウム系列

核種の平衡も書籍の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 放射能の主たる原因がパルプでないことを示している。

書籍用紙のパルプ以外の部分のほとんど(10-20%)は填料である。填料は、紙の平滑性、白色度、不透明性向上のために使用されるもので、わが国では、書籍用紙用としては、ヨウロウ石、カッ石、カオリン、石灰岩等が使用されてきた。これらの鉱物(岩石)は、木材

材に比べて ^{226}Ra 及び ^{228}Ra を多く含有する。したがって、書籍中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 放射能の主たる原因は、填料と推定される。書籍中の ^{40}K についても、放射能の主たる原因は、填料と推定された。エックス線回折による書籍用紙に含まれる鉱物の同定の結果から、書籍中の天然放射性核種の濃度の時代的变化は、填料の種類の変遷及び随伴鉱物の種類によることがわかった。フォールアウト核種 ^{137}Cs の源地球規模の ^{137}Cs の降下は、1950年代から始まり、1960年代前半に降下量のピークがあることが知られている。本研究の書籍中 ^{137}Cs 濃度と発行年の関係は、そのパターンに似ている。

木材中の ^{137}Cs の濃度の報告例では、概ね0.1-10Bq/kgの範囲にある。放射能のレベルから判断すると、 ^{137}Cs は、書籍用紙の原料となった樹木に由来するものと推定できる。

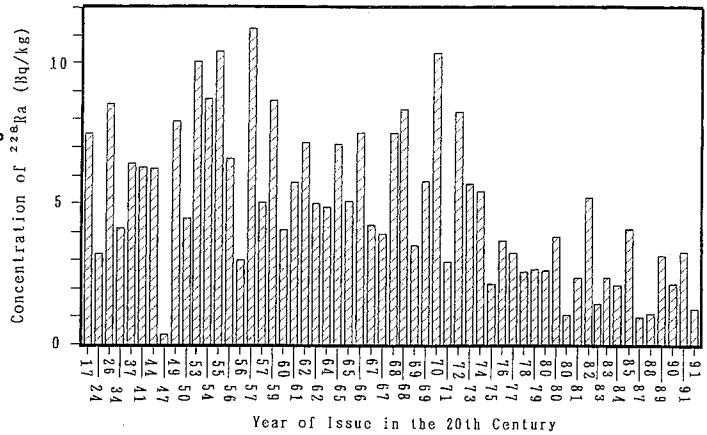


Fig. 1 Concentration of ^{228}Ra in Books

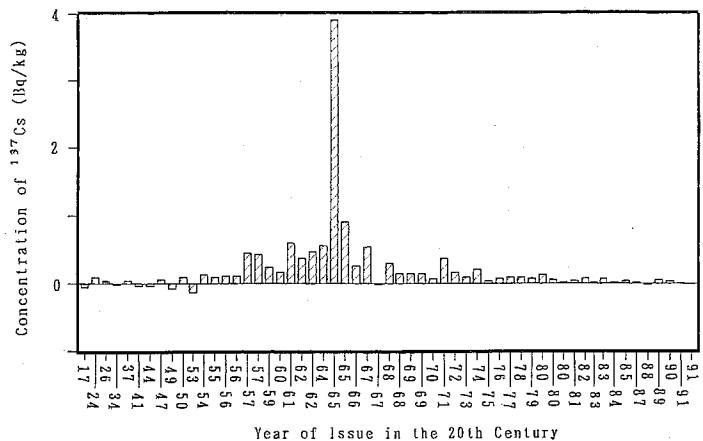


Fig. 2 Concentration of ^{137}Cs in Books

References

1. B.Y.Lalit and V.K.Shukla, Health Physics, 47, 447(1984).

RADIOACTIVITY IN BOOKS PRODUCED IN JAPAN

Asaya KOBASHI, School of Science, University of Tokyo

Radioactivity in books produced in Japan in the 20th century were determined by gamma-ray spectrometry. ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{40}K and ^{137}Cs were detected and their concentration ranges were 0-6.4, 0-11.2, 0-11.3, 1-103 and 0-3.9 Bq/kg, respectively. The main source of the natural radionuclides may be filler, while that of ^{137}Cs may be wood.

関東地方及び伊豆諸島で採取したマイマイ殻の中性子誘起即発 γ 線分析
(東大教養・原研*¹・東大原総セ*²)

○大野 渉・松尾基之・高野穆一郎・米沢仲四郎*¹・澤幡浩之*²

【はじめに】

中性子誘起即発 γ 線分析法(PGA)は、1) 機器中性子放射化分析法(INAA)では分析が困難なB、Si等の軽元素の測定が可能である、2) 特定有害物質に指定されているCdを高感度で分析できる、3) 試料の誘導放射能が低く、同分析法で使用した試料を他の分析法で再使用することが可能である、といった特長を持つ非破壊多元素同時分析法である。陸生の貝であるマイマイは、移動範囲が限られているため、生息地域の環境を反映する生物指標となると考えられる。本研究では、従来、微量成分についての情報が乏しいマイマイ殻の成分中から、環境指標として使用できる可能性のある元素を見いだすことを目的とし、同法を適用した結果、興味深い知見を得ることができたので報告する。

【実験】

①試料：マイマイは、人間活動による影響をあまり受けていない地域として伊豆諸島、亜鉛精錬工場のある群馬県安中市、及びそれらの中間的地域として、神奈川県茅ヶ崎市において採取した。また、土壌からマイマイ殻への元素の濃縮等を調べるために、マイマイ採取地点の土壌も併せて採取した。マイマイ殻は、有機体部と分離後、水で洗浄し土などの不純物を除去した後、メノウ乳鉢で粉末状にしたものを110℃で乾燥した。土壌試料は一週間風乾した後、メノウ乳鉢で粉末状にした。また、比較検討のために、マイマイ殻と同じ主成分(CaCO₃)を持つ石灰岩の標準試料(地質調査所、JLs-1:split 5; position 11)を分析した。両試料及び石灰岩標準試料は100~400mgをペレット状に成型(ϕ 10mm~13mm)後、FEPフィルムに熔封し実験に供した。

②測定方法：中性子誘起即発 γ 線分析は、日本原子力研究所東海研究所、JRR-3M冷中性子ビームガイドに設置された分析装置を用いて行った。即発 γ 線の測定はHe雰囲気中で3600~7200s行い、米沢らによる単位ビーム当たりの各元素ごとの γ 線計数値より試料中の元素含有量を求めた。また、必要に応じて(Ca・Srの定量値)、石灰岩標準試料の参考値をスタンダードとして用いて定量値を計算した。

【結果及び考察】

表1にマイマイ殻と石灰岩標準試料の分析結果を示す。今回の分析からマイマイの殻はほぼ純粋な炭酸カルシウムであり、不純物としてB、Sr、Cd等を含むことが分かった。石灰岩標準試料と比較すると、石灰岩中には殆ど含まれていないホウ素がマイマイ殻では比較的多く含まれるのが興味深い。しかしながらホウ素は石灰岩の種類によっては多量に含まれることが報告されており、どのような地球化学的・環境化学的意味を持つのか判断するのは難しいと思われる。また、今回、重金属元素のCdが検出されたが、Cdは特定有害物質に指定されている元素でもあり、環境化学的に重要な意味を持つ。同元素はイオン半径がCaと殆ど同じなので、炭酸カルシウム中に取り込まれることは十分考えられることである。マイマイ殻中のCd含有量が、生息地域の環境(例えば、土壌のCd汚染)を反映していれば、マイマイ殻中のCd量は、環境指標として使えることになる。表2に、

マイマイと同時に採取した土壌試料の分析結果を示す。土壌中にCdが殆ど含まれない地域のマイマイ殻中には、土壌と比べて低濃度のCdが含まれるのに対し、土壌中に比較的多く含まれる地域のマイマイ殻中ではCdが濃縮される傾向があると考えられる。土壌中のCd濃度とマイマイ殻中のCd濃度の間の相関係数は、0.898と高く、マイマイ殻中のCdが環境指標となる可能性を示唆している。今後さらに、分析データの数を増やし正確な知見を得るために、よりCd濃度の高いと思われる地域で試料の採取を行うとともに、マイマイが食していると考えられる植物を直接採取し分析する予定である。その際、Cdに対して感度が良いという特長を生かして、中性子誘起即発γ線分析法を継続して利用していく予定である。

Table 1
The Composition of Snail Shells

Sample	Ca	B	Sr	Cd
	%			
Annaka1	40.6	1.58	356	2.91
Annaka2	38.9	2.36	395	1.10
Chigasaki	39.1	2.42	301	0.247
Niijima	40.2	2.72	389	0.144
Miyake1	39.2	1.05	326	0.070
Miyake2	35.0	2.18	294	0.226
Hachijo	39.0	2.12	361	0.121
Limestone (JLs-1)	39.5	0.45	285	0.329

Table 2
The Composition of Soil Samples

Sample	Ca	B	Sr	Cd
	%			
Annaka1	2.78	18.7	-	1.94
Annaka2	3.52	18.2	-	0.804
Chigasaki	2.32	17.3	-	<0.1
Niijima	0.696	11.2	-	<0.1
Miyake	6.07	16.9	-	0.567
Hachijo	5.43	14.3	-	0.589

NEUTRON-INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS OF SNAIL SHELLS COLLECTED FROM THE KANTO DISTRICT AND THE IZU ISLANDS

Wataru ONO, Motoyuki MATSUO, Bokuichiro TAKANO, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo
Chushiro YONEZAWA, Japan Atomic Energy Research Institute
Hiroyuki SAWAHATA, Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Land snails, confined to relatively limited areas throughout their lifetime, can be a good biological indicator which reflects the environment of their habitats. Neutron-induced prompt gamma-ray analysis has been applied to snail shells in order to find out indicator elements which would enable us to monitor human impacts on the environment. The snail shell is composed mainly of CaCO_3 with inclusions such as B, Sr, Cd. Cadmium is supposedly replacing calcium in the shell since their ionic radii are proximate. The correlation coefficient between Cd in the shell and Cd in the soil ($r=0.898$) suggests that cadmium in the snail shell will probably serve as the environmental indicator of the areas the snails inhabit.

種々の磁器及びその原材料における放射能

(九大RIセ、九大理) ○杉原真司、大崎 進、百島則幸、前田米藏

【はじめに】

日常生活で使用している磁器や陶器を非破壊でガンマ線スペクトロメトリーにより測定した。対象とした核種は、U、Th系列とK-40である。これらの陶磁器は、全国各地で製作されその原材料も異なるため核種濃度はその地域の原材料の特性が現れる。このことから、陶磁器の産地又は原材料の変化を推定することができるのではないかと、今回は九州、特に有田で作られているものを対象に測定した。古磁器や土器の元素分析は、数多く行われ地域による元素分布についてのデータもみられるが、今回は非破壊で測定を行うことに着目した。同時に、代表的な陶石、陶土についても測定した。陶石は、主に鉄の含量によって等級がつけられ、鉄含量が多い等級の低い陶石は、酸処理により脱鉄が行われることもある。陶石を酸処理すること及び陶土にすることによる影響並びに焼成による影響についても考察した。

【実験】

試料は、主に有田産といわれている市販の磁器とその他数カ所の陶器及び現在有田で主に使用されている肥前町で作られた陶土とその原料の天草陶石である。試料を非破壊で測定容器にいれGe半導体検出器で測定した。U系列はBi-214の609keV、Th系列はAc-228の910keVを測定した。測定条件の違いを補正するため、K-40 (1460keV) との比をとり、またエネルギーによる自己吸収の違いも補正した。2等の陶石について塩酸により表面を処理し、酸処理による変化を測定した。黄色に変色している陶石表面を削り、メスパワー分光法により鉄の状態を、また陶石については、x線回折により鉱物の同定を同時に行った。

【結果と考察】

測定結果を図1に示す。U/KとTh/Kの比がほぼ1の線上にのる部分と線より下の部分に大きく分けられる。線より下の部分はすべて現在の有田のものである。有田の磁器で線上にあるものは、ノリタケと萬泉であり陶土が異なっていることを示している。線上には、その他に萩焼や薩摩、小石原のような陶器があり、産地が異なる。この比が一定であることは、岩石や土壌における一般的な傾向を示していると考えられる。線より上にある1点は、中国の元時代の古磁器である。図2に陶石、陶土の測定結果を示す。陶石は、ほぼ同じ比をとるが2等のみ大きくずれている。この2等の表面を酸で処理すると特上と同じ比になり、Uの方がThよりも流出しやすく表面に存在していると考えられる。これらの陶石を使用して作った陶土はすべて陶石よりもグラフで右上に位置し、製土工程中にKが相対的に多く除かれたためである。以前は、天草陶石ではなく、地元の泉山産の陶石を使用していた。泉山の陶石は、比が1の線上にあり、この陶石から陶

土を作ると同様に右上に移動すると考えると、泉山の陶石で作られたと考えられる古磁器が陶石の右上にあることと一致する。焼成による変化はみられなかった。

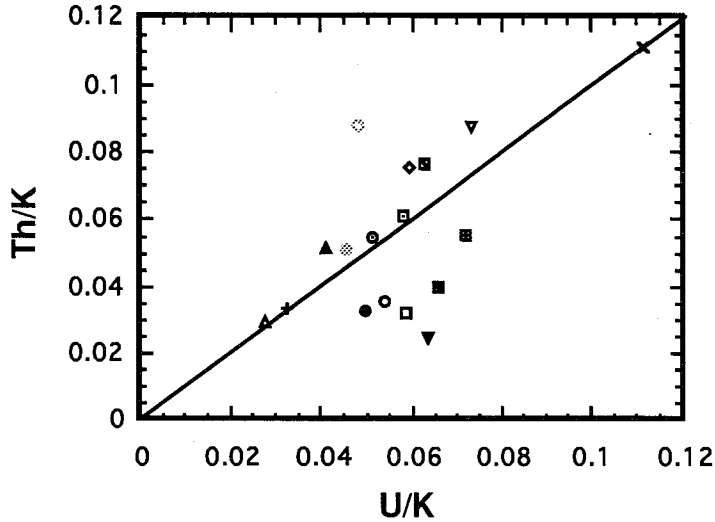


Fig. 1 (Th/K)-(U/K) in the porcelain

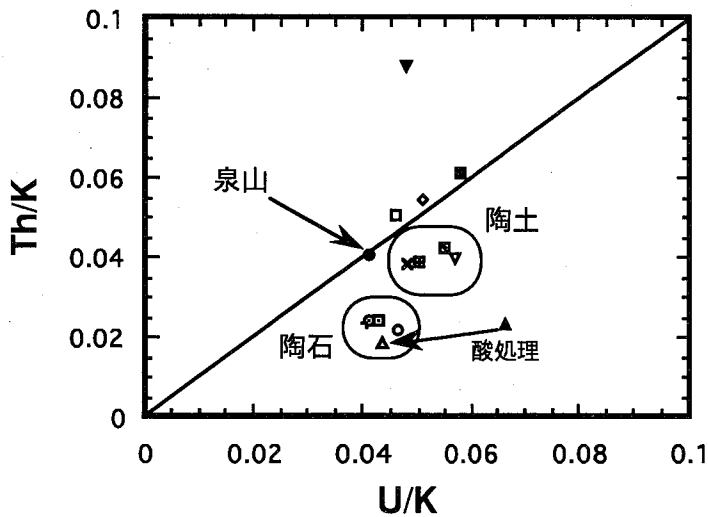


Fig. 2 (Th/K)-(U/K) in the porcelain stone and clay

RADIOACTIVITY IN VARIOUS PORCELAINS AND MATERIALS

Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI, Radioisotope Center, Kyushu University

Noriyuki MOMOSHIMA, Yonezo MAEDA, Faculty of Science, Kyushu University

The radioactivities in the porcelains and materials were measured by non-destructive Ge gamma-ray spectrometry. The place of production and the change of materials were suggested by the Th/K and U/K ratios.

台湾環境の試料中の³H含有量調査研究

(台湾中原大学化学系) ○黄金旺, 邱顯二

【緒言】

台湾の人口密度は世界一と言っても過言ではありません。この地域に三箇所の原子力発電所があり、全部六基の原子炉が運転している。放射線による汚染が、一般民衆に対して深く関心を持っている。トリチウムは放射線環境汚染の一つの指標であるから、それを環境試料である近岸の海水、井水、温泉水、松葉と榕樹葉の³H含有量を分析し、汚染程度を明らかにした。また、松葉と榕樹葉の³H含有量が一致しているの、この榕樹が東南アジアに良く成長しているから、その葉を利用して放射線汚染の一種の指標にすることができます。

【実験】

1. 試料採取 : 試料の採取に研究用原子炉、原子力発電所の附近とその他の地域に分けました。海水、井水、湖泊水、温泉水、松葉と榕樹葉を採取した 総計 76 個のサンプルがあります。表 1 はサンプリングの地点と数を示している。

2. 前処理と測定^{1,2} : 樹の葉は低温真空蒸留してから、野見山理化製の電解濃縮法で濃縮し、水は最初 0.45 filter で濾過してから樹の葉と一緒に濃縮して、Packard 2550 LSCでトリチウム濃度を測定しました。

Table 1. Sampling points and numbers

	Near Nuclear Power Plants	Others
Ser water	6	18
Well water	6	18
Reservoir water	-	8
Hotspring water	1	5
Pine Needles	5	1
Banyan Tree	7	3

【結果および考察】

1. 海岸附近の海水中の³H含有量は 0.114 ~ 5.250 Bq/ℓ、原子力発電所附近は、0.237 ~ 5.250 Bq/ℓ、その他は 0.5 Bq/ℓ 以下であり明らかに原発附近の³Hが高いと知りました。
2. 井水の³H含有量は 0.302 ~ 2.261 Bq/ℓ、原発附近は 0.821 ~ 2.261 Bq/ℓ、その他は 1.9 Bq/ℓ 以下であり、原発附近が高い。
3. 湖泊の³H含有量は 1.765 ~ 2.758 Bq/ℓ、高い山の湖泊は循環性が悪いいため、³H含有量が高い。

4. 温泉水の ^3H 含有量は 0.618 ~ 2.394 Bq/ℓ、炭酸性の温泉水が硫酸性の温泉水より一寸 ^3H が高い。
5. 松葉の ^3H 含有量は 1.157~2.582 Bq/ℓ、原発附近の ^3H 含有量は、1.639 ~ 2.582 Bq/ℓ、其の他は 1.157~1.218 Bq/ℓ 原発附近が高い。
6. 榕樹葉の ^3H 含有量は 0.723~5.389 Bq/ℓ、原発附近の ^3H 含有量は、1.448 ~ 5.389 Bq/ℓ、其の他は 0.723 ~ 1.418 Bq/ℓ、原発附近が高い。

松葉と亜熱帯によく成長している榕樹葉の ^3H 含有量が一致していることを見つけた。この榕樹葉の ^3H 含有量について、東南アジアの原発附近の放射線汚染の指標物として、利用できると思います。図 1 は松葉と榕樹葉の ^3H 含有量の比較です。

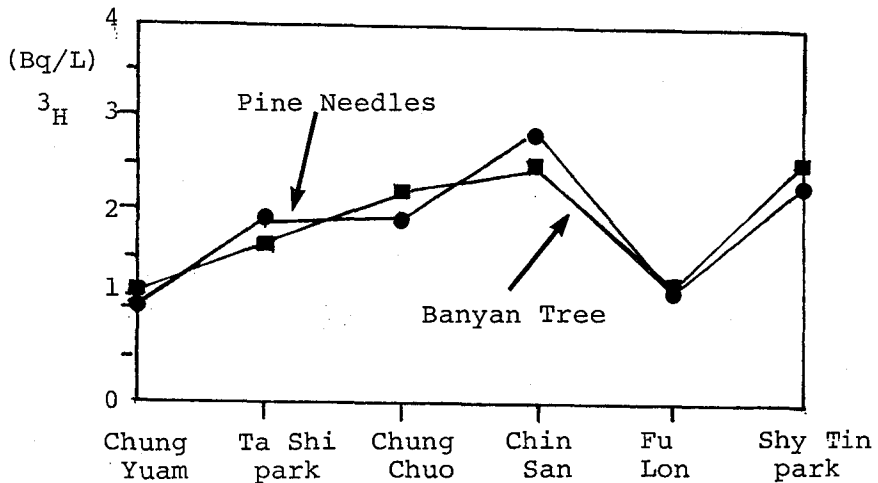


Fig 1. Comparison of ^3H contained in Pine Needles and Banyan Tree

References

- 1) Y. Takashima ets, Tritium in Pine Needles and its Significant sources in the Environment, Appl. Radiat. Isot., 38, 255-261, 1987.
- 2) T. Kaji ets, Low-level tritium Measurement Using Electrolytic Enrichment Technique, Men, Fac. Sci., ser. Kyushu Univ., C. 14, 269-276, 1984.

STUDY ON THE ENVIRONMENTAL SAMPLES CONTENT OF TRITIUM IN TAIWAN

Chin-wang HUNG, Shean-Ell CHIUN, Department of Chemistry, Chung Yuan Christian University, Taiwan

Study on the Environmental Samples at coast Seawater, Well water, Reservoir water, Hotspring water and Tissue Free water of Pine Needles and Banian leaves content of Tritium in Taiwan. Those low-level tritium measurements using electrolytic enrichment, near nuclear power plants of environment samples are the content tritium which is levels are more than other areas.

ICP-MS による海水中の⁹⁹Tcの測定

(九大理工、九環協^{*}) ○ムハマドサヤド、百島則幸、前田米蔵、
高島良正^{*}

【はじめに】

⁹⁹Tcは半減期(2.14x10⁵年)が長く、酸化性的雰囲気では7価還元性的雰囲気では4価で存在している。海洋環境中で⁹⁹Tcは移動しやすいと言われていることから、再処理施設などから放出された後の環境動態の把握が重要になっている。本研究ではフォールアウト起源の⁹⁹Tcの分析データを得ることを目的とした。

ICP-MSは定量及び定性分析法としてきわめて低検出限度、高分解能、高精度、短測定時間及び同時多元素分析能力の特徴を持っている。本研究では海水中の⁹⁹Tcの測定をICP-MSで行う分析法と沿岸海水の分析結果を報告する。また、海水試料⁹⁹Tc/¹³⁷Csについても報告する。

(実験)

海水試料1993年1月-2月と7月-8月に福岡市近郊の津屋崎沿岸において表面海水を採取した。海水試料の分析は図1にしたがって行った。500lの海水に0.1 g Fe³⁺ I⁻¹を加え、塩酸でpH3とした。ピロ亜硫酸カリウム(1g I⁻¹)を加え、約30分間還元した後水酸化ナトリウムでpH9として4価のテクネチウムを水酸化鉄に共沈させた。一晚放置後上澄みと沈殿に分離した。分離した水酸化鉄は酸で溶解後、新しい海水を入れ還元、共沈操作を繰り返し、大量の海水からテクネチウムを濃縮した。

実験室で水酸化鉄は塩酸と過酸化水素で溶解した後、水酸化ナトリウムでpH9として7価に酸化したテクネチウムと鉄を分離した。遠心分離で回収した上澄みは塩酸でpH3としFe³⁺とピロ亜硫酸カリウムを加え、上に述べた還元共沈操作を行い試料体積を減容した。テクネチウムはMEK抽出、陰イオン交換(Dowex 1x8, 100-200mesh)、陽イオン交換(Dowex 50Wx8, 100-200mesh)で精製した。⁹⁹Tcは誘導結合プラズマ分析装置(ICP-MS)で測定した。収率トレーサーとして^{95m}Tcを用い、回収率はGeで測定した。

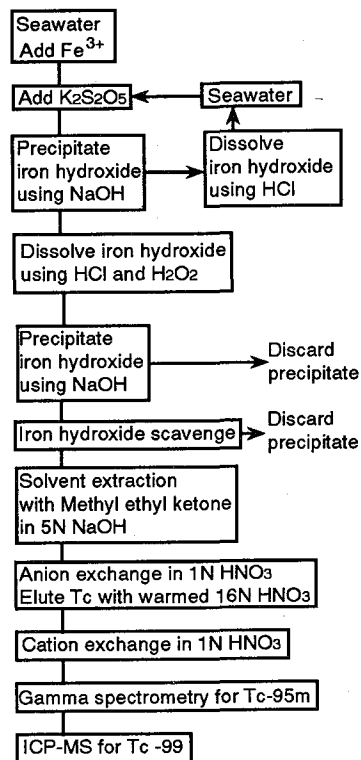


Fig. 1. Analytical Procedure for Tc-99

【結果及び考察】

津屋崎沿岸海水中の⁹⁹Tc濃度と¹³⁷Cs濃度の測定結果を表1に示す。⁹⁹Tc濃度は1.0-7.4 μBq l⁻¹の範囲であった。夏季の測定結果は約1.0 μBq l⁻¹であり、夏季と冬季の⁹⁹Tc濃度に大きな変化は見られなかった。津屋崎沿岸海水中の⁹⁹Tc濃度は核燃料再処理工場の廃液が放出されているIrish海と比べると極めて低い。同時に測定した津屋崎沿岸海水の¹³⁷Cs濃度は約3.7と3.9 mBq l⁻¹であった。これより津屋崎沿岸海水中の⁹⁹Tc/¹³⁷Cs比は2.7x10⁻⁴であった。²³⁵U及び²³⁹Puの核分裂収率、核実験後の経過時間を考慮して

求めた⁹⁹Tc/¹³⁷Csの理論値である 2.8×10^{-4} と今回の結果はよく一致している。このことは海洋環境中でテクネチウムとセシウムは同じように挙動していることを示唆している。

Table 1. Concentrations of ⁹⁹Tc and ¹³⁷Cs in coastal seawater collected in Fukuoka, Japan and ⁹⁹Tc/¹³⁷Cs activity ratio

Sample	Collection Date, 1993	Concentration		Sample Volume (l)	Analytical Yield (%)
		⁹⁹ Tc (mBq l ⁻¹)	¹³⁷ Cs (mBq l ⁻¹)		
TSU93-1	Jan. 27-29	7.4±2.1		1390	52.2±1.1
TSU93-2	Jan. 27-29	1.1±0.6		1390	44.0±0.8
TSU93-3	Feb. 1-8	3.3±1.0		2750	47.1±1.0
TSU93-4	Feb. 1-8	1.1±0.3		2750	54.7±0.9
TSU93-5	Jul. 19-22	1.0±0.2		1375	45.2±0.4
TSU93-6	Jul. 19-22	1.0±0.2		1375	35.6±0.3
TSU93-7	Jul. 23-Aug.2	1.1±0.2		2750	25.1±0.2
TSU93-8	Jul. 23-Aug.2	1.0±0.2		2750	34.9±0.3
TSU93-CS1	Jul. 19- 22		3.7±0.2	150	90.7±0.4
TSU93-CS2	Jul. 23-Aug.2		3.9±0.3	300	81.3±0.4
<hr/> ⁹⁹ Tc/ ¹³⁷ Cs (x10 ⁻⁴) <hr/>					
	Jul. 19- 22	2.7±0.6			
	Jul. 23-Aug.2	2.7±0.6			

DETERMINATION OF ⁹⁹Tc IN COASTAL SEAWATER BY ICP-MS

Muhamad SAYAD, Noriyuki MOMOSHIMA, Yonezo MAEDA, Yoshimasa TAKASHIMA*, Faculty of Science, Kyushu University, *Kyushu Environmental Evaluation Association

Techneium-99 has a long half-life (2.14×10^5 y), and exists in two different oxidations state, +7 and +4 under aerobic and anaerobic conditions. Concentrations of ⁹⁹Tc were determined by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on coastal seawater in the general environment in Japan. Techneium was enriched on iron hydroxide by repetitive coprecipitation method from large volume of seawater, and separated from impurities by solvent extraction and ion-exchange techniques. The concentrations of ⁹⁹Tc were from 1.0 to 7.4 μBq l⁻¹. Concentrations of ¹³⁷Cs determined on the same water were 3.7 and 3.9 mBq l⁻¹. The activity ratio ⁹⁹Tc/¹³⁷Cs calculated was 2.7×10^{-4} . This ratio was very close to the value expected for fallout from nuclear test.

森林生態系内における放射性降下物の分布

(九大理・九大農*1・九大RIセ*2) ○田川祐子・井倉洋二*1・
杉原真司・大崎進*2・前田米藏

【緒言】

大気中に存在する天然放射性核種の多くはエアロゾルに付着し、挙動を共にする。やがてエアロゾルは雨や重力の作用により地上に降下するが、このとき樹木などの葉面上にトラップされるものもあり、これらもまた雨、風、落葉などの作用により除去されて放射性核種は土壌や河川、地下水などへ移動する。本研究においてはこのような移動経路の一部である森林生態系に注目し、森林内に降下した宇宙線生成核種である ^7Be (半減期53.29日) と、 ^{222}Rn の壊変生成物である ^{210}Pb (22.3年) および ^{210}Po (138日) の分布を調べた。スギ、リター、森林内土壌、雨水等を試料として採集し、上記核種の放射能測定を行い、放射能濃度および $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ の放射能比より平均滞留時間を求め、森林生態系内での放射性核種の挙動を追跡する。

【実験】

試料は九州大学農学部附属粕屋演習林内のスギ人工林より採集した。スギは比較的若い木を1本すべて試料とし、葉(枝を含む)、幹、根の部分に分けた。土壌試料は50cm四方の面積で深さ1cm毎に採集した。この区画内の土壌表層のリター(落葉枝)および下草も採集した。雨水試料は森林の外での雨と、樹冠に捕捉され通過した樹間降水(Through fall)を採集した。

^7Be と ^{210}Pb については試料を110℃で乾燥させた後、土壌は2.0mmのふるいを通し、スギ、リター等の植物試料はさらに450℃で直接灰化して0.35mmのふるいを通してプラスチックバイアルに密封し、また雨水は蒸発乾固させ、Ge半導体検出器により24時間(約80000秒)のγ線測定を行った。 ^{210}Po については、土壌および植物は乾燥試料を、雨水はγ線測定後の試料を、硝酸および過酸化水素等を用いて有機物の酸分解をした後、 ^{208}Po をキャリアーとしてスパイクして銀板に沈着させ、Si半導体検出器によりα線測定を行い、 $^{210}\text{Po}/^{208}\text{Po}$ 比により放射能濃度を求めた。

【結果と考察】

1994年5月に採集した試料の測定結果について以下のような結果が得られた。スギの葉および枝は、樹冠の上層と下層に二分し、さらに成長年次毎に分けて測定を行った。 ^7Be 、 ^{210}Pb および ^{210}Po の放射能濃度を Table 1 に示した。 ^7Be は ^{210}Pb と ^{210}Po ほどの差はないが、3核種ともに下

Table 1 Concentration of radionuclides in the leaves and twigs of Japanese cedar.

Sample	Concentration / mBq g ⁻¹ dry wt.					
	^{210}Pb		^{210}Po		^7Be	
	High	Low	High	Low	High	Low
1-2 yr.	81.31	171.1	39.12	65.44	34.14	98.05
3 yr.	99.71	144.1	49.14	58.21	32.11	65.99
4-5 yr.	90.05	171.8	37.53	63.62	37.07	80.31
6-7 yr.	131.35	172.3	46.36	54.78	54.20	68.61

Table 2 Concentration of radionuclides in the rain samples.

Sample	Concentration / mBq L ⁻¹		
	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	⁷ Be
Through fall	456.4	86.32	280.1
Rain	162.7	2.557	75.73

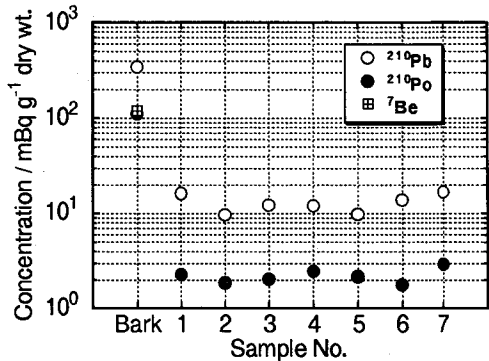


Fig.1 Concentration of radionuclides in the annual tree rings of Japanese cedar.

層部が上層部より高い濃度を示している。これは雨や風などの物理的作用により核種が上層部から下層部へ移動し保留される効果と、地表面からの再浮遊による影響が考えられる。特に ²¹⁰Pbと²¹⁰Poについては後者の影響が⁷Beより大きいと思われる。成長年次毎については古い枝ほど濃度は高くなることが予想されていたが、今回の測定結果においては有意な差は見られなかった。スギの樹幹は樹皮とその内側の木質部分の年輪毎に分け、外側の年輪から順に番号を付けた。Fig.1に示すように放射能はほとんど樹皮の部分に見られ、⁷Beは樹皮以外の部分には検出されず、根からの吸収もないと考えられる。²¹⁰Pbと²¹⁰Poについては年輪毎の違いも見られなかった。根の部分も樹皮と木質部分に分けて調べたが、²¹⁰Pbと²¹⁰Poは樹幹と同レベルの放射能濃度を示し、⁷Beは皮の部分にも検出されなかった。雨水については1994年7月に採集し、Table 2のような結果が得られた。いずれもThrough fallの濃度が3~34倍も高く、雨による樹冠に捕捉された放射性降下物の洗浄効果の大きいことがわかる。²¹⁰Po/²¹⁰Pb比より得られた平均滞留時間は、スギの葉および枝では104~284日であった。同様に求めた大気中のエアロゾルの場合には20~30日といわれるが、それと比較した場合かなり長めの値であり、葉面上での滞留時間の長さを示唆していると言える。

DISTRIBUTION OF RADIOACTIVE DEPOSITION IN A FOREST ECOSYSTEM

Yuko TAGAWA, Youji INOKURA*¹, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI*², Yonezo MAEDA
 Faculty of Science, Kyushu University, *¹Faculty of Agriculture, Kyushu University,
 *²Radioisotope Center, Kyushu University

Distribution of natural radionuclides ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po and ⁷Be in a forest ecosystem transferred from atmosphere with aerosol was surveyed. These radionuclides were measured in Japanese cedar, forest soil and rain samples were determined, and the mean residence time of aerosol was estimated from the activity ratio ²¹⁰Po/²¹⁰Pb. On the basis of these data the behavior of these radionuclides in the forest was discussed.

スギ年輪中の ^{90}Sr と ^{137}Cs の分布と挙動(京大RIセ^{*1}、森林総研^{*2}、京大農^{*3}、奈良教大^{*4})○青木 達^{*1}、岡田直紀^{*2}、片山幸士^{*3}、長友恒人^{*4}

【はじめに】

演者らは、樹木年輪中の放射能濃度の変動を調べ、その値から過去の環境放射能濃度レベルを推定する試みを行ってきた。樹木年輪中の元素量と生育環境中の元素量を関連付けるためには、樹幹内での元素の挙動や、蓄積のされ方などを知る必要がある。今回、長崎原爆の影響を受けた地域に生育したスギと原爆の影響を受けていない地域に生育したスギについて、その樹幹中に含まれる ^{90}Sr と ^{137}Cs の濃度と挙動を調べた。

【実験】

長崎原爆の“黒い雨”の降雨域である長崎市西山地区に生育したスギ(樹齢 85年、辺心材境界1970-1971年、1990年採取)と原爆の影響を受けていない京大農学部附属和歌山演習林に生育したスギ(樹齢 45年、辺心材境界1972-1974年、1986年採取)を試料として用いた。和歌山産スギおよび長崎産スギについて測定結果の一部はすでに報告している^{1, 2)}。それぞれ樹幹を2年輪ごとに細片化した後、灰化して半導体検出器用いて ^{137}Cs の γ 線を測定した。 γ 線測定後、発煙硝酸法でSrを精製分離して、 ^{90}Sr の β 線測定を行った。

【結果と考察】

生育年輪に沿って乾燥樹木重量当たりの ^{137}Cs 濃度を求めると辺材域で低く、心材部分では高い値を示す。しかし、栄養元素でありCs取り込みの元と考えられるKに対する ^{137}Cs の比($^{137}\text{Cs}/\text{K}(\text{Bq/g})$)をとると図1に示すように長崎産スギも和歌山産スギも辺材、心材全体にわたって大きな変動はない。長崎産スギで1945年以前に ^{137}Cs が検出されており、片山らがすでに報告している³⁾ようにCsが心材部分でも移動していることが確かめられた。図1の結果から長崎産スギに原爆の影響は見いだせなかった。和歌山産スギの $^{137}\text{Cs}/\text{K}$ はバラツキが大きい平均して長崎産スギの値に比べ高かった。

$^{90}\text{Sr}/\text{Sr}(\text{Bq/mg})$ 比を図2に示す。 $^{90}\text{Sr}/\text{Sr}$ はいずれのスギも心材部で中心に向かい減少していくが、和歌山産スギの比の方が長崎産スギの値に比べ高い値を示した。長崎産スギで1924-1925年輪にピークがみられた。生育年輪数からいえば長崎に原爆が投下された1945年より20年以前に相当する。この20年の差は、1945年当時辺材域が20年程度ありSrは辺材部分を移動し、心材形成時に固定されたものと推定される。

$^{137}\text{Cs}/\text{K}$ 比と $^{90}\text{Sr}/\text{Sr}$ 比のいずれも原爆の影響を受けていない和歌山産スギのほうが、長崎産スギの値に比べ高くなった。この結果だけみれば、長崎より和歌山の方が大気圏内核実験のフォールアウトの影響を大きく受けているようにみえるが、それぞれ1試料ずつなので、今後試料数を増やし地域差の有無を確かめていく予定である。

- 1) 岡田ら、第38回日本木材学会大会研究発表要旨集 (1988)
- 2) 青木ら、第29回理工学における同位元素研究発表会要旨集 p.116(1992)
- 3) 片山ら、Radioisotopes, **35**,636(1986)

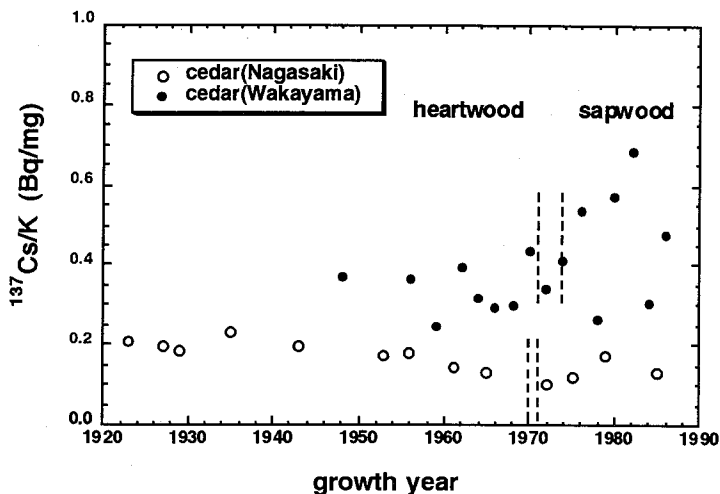


Fig. 1. Distribution profiles of $^{137}\text{Cs}/\text{K}$ ratio from center out in stem.

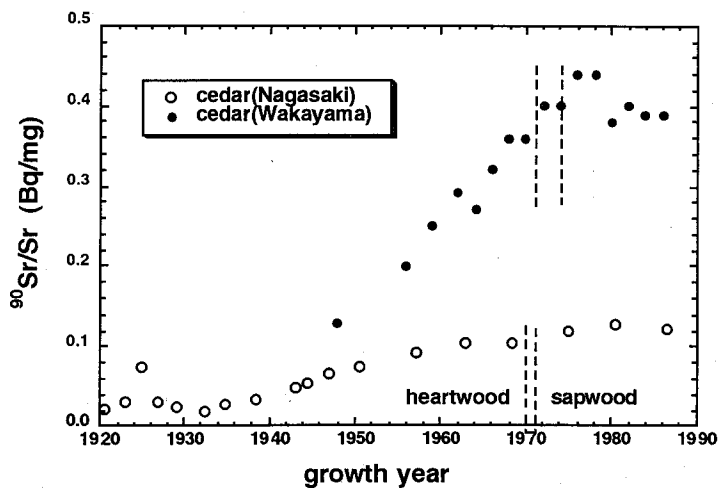


Fig. 2. Distribution profiles of $^{90}\text{Sr}/\text{Sr}$ ratio from center out in stem.

DISTRIBUTION AND BEHAVIOR OF ^{90}Sr AND ^{137}Cs IN THE TREE RINGS OF JAPANESE CEDAR (*Cryptomeria japonica* D. Don)

Toru AOKI¹, Naoki OKADA², Yukio KATAYAMA³, and Tsuneto NAGATOMO⁴

¹Radioisotope Research Center, Kyoto University, ²Forestry and Forest Products Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry & Fisheries, ³Faculty of Agriculture, Kyoto University, ⁴Department of Physics, Nara University of Education

The ratio of ^{90}Sr to stable strontium and ^{137}Cs to potassium in the tree rings of Japanese cedars from Nagasaki and Wakayama were determined. The ratio of ^{90}Sr to stable strontium along a radial direction of each cedar decreased from outside to inside. The ratio of the cedar from Wakayama was higher than that of the other cedar. A clear peak of the ratio which was due to the black rain from the Nagasaki atomic bomb was observed in the 1924-1925 rings of the cedar from Nagasaki. The ratio of ^{137}Cs to potassium of the cedar from Wakayama was higher than that of the cedar from Nagasaki.

環境中でのアクチノイド(Ⅲ)とフミン酸の錯生成

—カルシウムイオン及びマグネシウムイオンの影響—

(東大理¹・原研²) ○高橋 嘉夫¹・葉袋 佳孝²・木村 貴海²目黒 義弘²・富永 健¹

【序】環境中に広く分布する腐植物質は、金属イオンと安定な錯体を生成する場合、金属イオンの移行挙動に大きな影響を与えると考えられている。これまで我々は、アクチノイド(Ⅲ)とフミン酸との錯生成について研究を進め、水圏でのアクチノイド(Ⅲ)の溶存状態としてフミン酸錯体が重要なこと[1]、粘土鉱物などの固相が存在した場合、アクチノイド(Ⅲ)はフミン酸錯体として固液間に分配されること[2]を示してきた。これらの結果から、フミン酸との錯生成が放射性廃棄物処分にも係る重要な環境プロセスであることを示してきた。これらの研究では、実験及び溶存化学種の計算に際して、pH、支持電解質濃度及び共存配位子(炭酸イオン、水酸化物イオン)の影響について考慮した。本研究ではこれに加えて、多価陽イオン Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の影響を実験的に調べ、これまでの結果を再評価した。

【実験】水田土壌より抽出・精製したフミン酸を実験に供した。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} がmM程度存在した場合のフミン酸の溶解度を求め、沈殿が生成しない濃度領域での錯生成定数の測定ならびに粘土鉱物への吸着実験を²⁴¹Amあるいは¹⁵²Euトレーサーを用いて実施した。錯生成定数の測定は溶媒抽出法によった[1]。固相への吸着実験ではカオリナイトを用いた[2]。金属イオンの分配比を放射能測定により求めた。イオン強度(I)は NaClO_4 で調節した。

【結果・考察】環境中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} がアクチノイド(Ⅲ)及びフミン酸の挙動に与える影響についての実験から①～③の結果が得られた。①フミン酸の溶解度が減少する。②フミン酸-アクチノイド(Ⅲ)錯体の錯生成定数がみかけ上減少する。③カオリナイトへのフミン酸の吸着量が増大する。

①フミン酸の溶解度の減少 添加塩を変えた場合、 $\text{Na塩} \ll \text{Mg塩} < \text{Ca塩}$ の順でフミン酸の沈殿が多く生成した。これは、それぞれの陽イオンとフミン酸との錯生成の強さに対応している。沈殿と溶液間のEu(Ⅲ)の分配はフミン酸の分配に比例したため、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の存在によりフミン酸が沈降する場合には、アクチノイド(Ⅲ)も同様の挙動をとるとみられる。

②フミン酸-アクチノイド(Ⅲ)錯体の錯生成定数の減少 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の共存は、抽出剤であるジエチルキリン酸のEu(Ⅲ)に対する抽出特性に影響を与えなかった。このため、錯生成定数は既報[1]と全く同様の方法で測定することができた(図1)。Na塩を用いた場合に比べ錯生成定数はみかけ上減少し、その減少の度合いは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の濃度と共に増大した。これは、Euトレーサーに比べ過剰に存在する Mg^{2+} 、 Ca^{2+} がフミン酸の錯生成サイトを占めると共に、これがフミン酸分子とEu(Ⅲ)との間に働く静電引力を遮蔽する為と考えられる。Ca塩を用いた場合にMg塩よりも減少の度合いが大きいのは、Ca-フミン酸錯体の安定度がMg-フミン酸錯体より大きい為と考えられる。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} とフミン酸の錯生成の影響を考慮すると、環境中でのアクチノイド(Ⅲ)-フミン酸錯体の錯生成定数は陸水を想定した系(pH=7, I=0.02, $[\text{Mg}^{2+}] = 0.2(\text{mM})$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.2(\text{mM})$)で6桁、海水を想定した系(pH=8, I=0.7, $[\text{Mg}^{2+}] = 0.06(\text{M})$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.01(\text{M})$)で10桁みかけ上小さくなることが示された。この減少分を考慮して、陸水や海水の系でアクチノイド(Ⅲ)の溶存状態に占めるフミン酸錯体、加水分解種、炭酸錯体、リン酸錯体等の割合をそれぞれの平衡定数より求めた。この結果、アクチノイド(Ⅲ)の溶存種として、陸水中ではフミン酸錯体が主であるが、海水中では

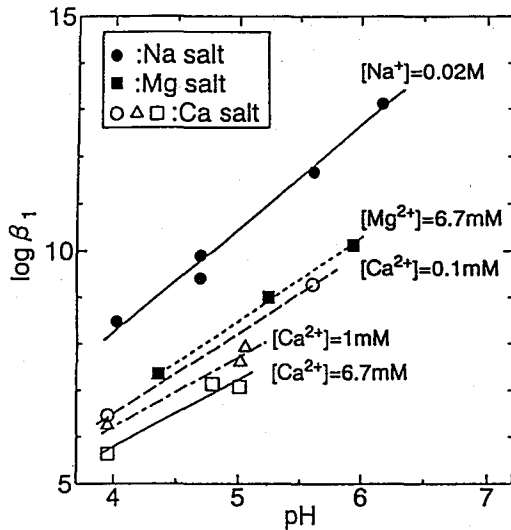


Fig.1 Influence of Mg^{2+} and Ca^{2+} on apparent stability constant of Eu(III)-humate. (total ionic strength : 0.02)

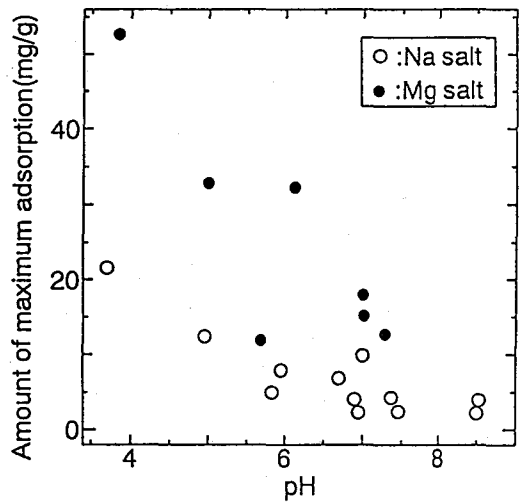


Fig.2 Mg^{2+} influence on amount of maximum adsorption of humic acid on kaolinite. ($[Mg^{2+}]$: 6.7mM; total ionic strength: 0.02)

炭酸錯体とフミン酸錯体が同程度に重要であることが推定された。

③カオリナイトへのフミン酸の吸着量の増大 Mg^{2+} が存在した場合、フミン酸のカオリナイトへの飽和吸着量は増大した(図2)。これは、 Mg^{2+} の錯生成によるフミン酸分子の負電荷の減少によるとみられる。陸水中のように、アクチノイド(III)-フミン酸錯体が安定で、アクチノイド(III)の固液分配がフミン酸の固液分配と一致すると考えられる場合には、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} によりアクチノイド(III)はより固相・コロイド相へ分配されると推定される。

以上の結果から、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は不溶性の腐植物質の生成と共に粘土鉱物表面の腐植物質の吸着を促進することが示された。アクチノイド(III)-フミン酸錯体が安定に存在する場合には、これらの不溶性の腐植物質にアクチノイド(III)が吸着されると考えられる。

[1] Y.Takahashi, Y.Minai, Y.Meguro, S.Toyoda, T.Tominaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 186 (1994) 129. [2] 高橋,薬袋,木村,目黒,富永、第37回放射化学討論会要旨集, (1993) 295.

COMPLEXATION BETWEEN ACTINIDE(III) AND HUMIC ACID IN THE ENVIRONMENT : INFLUENCE OF CALCIUM AND MAGNESIUM IONS

Yoshio TAKAHASHI¹, Yoshitaka MINAI¹, Takaumi KIMURA², Yoshihiro MEGURO, and Takeshi TOMINAGA², School of Science, the University of Tokyo¹ and Japan Atomic Energy Research Institute²

Millimolar amount of Ca and Mg ions in the environment may influence the environmental behavior of trace amount of actinide(III). Calcium and magnesium ions may apparently reduce the stability of actinide(III)-humate especially in seawater where both carbonate and humate may be dominant dissolved species of actinide(III). Divalent ions may also enhance the precipitation of humic substances and the adsorption on kaolinite, leading to fixation of actinide(III) on mineral particles and colloids covered with humic substances.

中性子誘起即発ガンマ線分析法及び ICP 質量分析法による ペルシャ湾岸環境試料の多元素定量

(原研東海, *IAEA-MEL) ○米沢 伸四郎, 星 三千男, 立川 圓造,
M. S. Baxter*, P. P. Povinec*, K. McKay*, J. W. Readman*, S. W. Fowler*

1 はじめに

湾岸戦争(1990~1991年)の際の原油流出及び原油火災によりペルシャ湾岸地域の環境汚染が問題となっている。IAEA モナコ海洋環境研究所(IAEA-MEL)ではペルシャ湾岸地域の海洋環境調査を行っており、湾岸戦争の際の原油流出及び原油火災によるペルシャ湾岸地域の汚染について戦後いち早く明らかにしてきた¹。さらにその後、汚染物質及び原油の化学及び同位体組成などから、フィンガープリント法により汚染源を特定する研究が行われている。このフィンガープリント法による汚染源の特定のためには、原油及び汚染物質の正確なキャラクタリゼーションが必要となる。汚染物質及び原油中の元素分析は、できるだけ多くの元素を正確に定量するため、多くの元素に対して比較的高感度な ICP 質量分析法(ICP-MS)、ICP-MS では分析が困難な軽元素の分析に有効な中性子誘起即発 γ 線分析法(PGA)及び機器中性子放射化分析法(INAA)により行われている。本発表では、ペルシャ湾岸地域で採取した環境試料及び原油試料の PGA 及び ICP-MS による多元素分析についての中間報告を行う。

2 分析方法

中性子誘起即発 γ 線分析: 二枚貝(軟体部)及び海洋堆積物の場合、試料(100~200 mg)をペレット状(直径 13 mm)に成型後、FEP フィルムに熔封した。原油試料の場合、試料(50~100 mg)を濾紙(12×12 mm)に浸み込ませ、FEP フィルムに熔封した。試料を JRR-3M 冷中性子及び熱中性子ビームガイドに設置した即発 γ 線分析装置にセットし、He 中で 500~50000 s 即発 γ 線スペクトルを測定した。試料の各元素の γ 線計数値と各元素の比較標準試料の γ 線計数値と比較し、試料中の元素含量を求めた。

ICP 質量分析: 二枚貝(軟体部)及び海洋堆積物の場合、試料(約 250mg)を量り取り、硝酸(二枚貝)又は硝酸+フッ化水素酸(海洋堆積物)を加え、マイクロ波加熱分解法により分解し、2%硝酸溶液とした。原油試料の場合、試料(約 500 mg)を量り取り、Tetralin, Triton X-100 を加え、試料を乳化させた後 2%硝酸で一定容とした。各試料溶液に内標準として In を添加し(In 濃度 50 ppb)、ICP 質量分析装置(VG Elemental Plasmaquad PQ2)で各元素の定量を行った。

3 結果及び考察

二枚貝、堆積物及び原油中の多元素分析: 環境試料及び原油の正確なフィンガープリントを作成するため、PGA 及び ICP-MS によりペルシャ湾岸地域で採取した二枚貝(軟体部)、海洋堆積物及び各種原油中の元素組成分析を行った。PGA において二枚貝試料では H, B, Na, S, Cl が、堆積物では H, B, Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Sm, Gd が定量され、原油中では S のみが定量された。ICP-MS において二枚貝及び堆積物では V, Ag, Cd, Pb, U 等 23 元素、原油では V, Cd, Pb, Bi, Th, U 等 26 元素が定量された。PGA 及び ICP-MS による分析値の正確さは標準物質の分析により確認した。各種原油試

料中の元素組成のプロットを Fig. 1 に示す。二枚貝（軟体部）及び堆積物の元素組成についても同様のプロットを行い、汚染源の推定を行った。

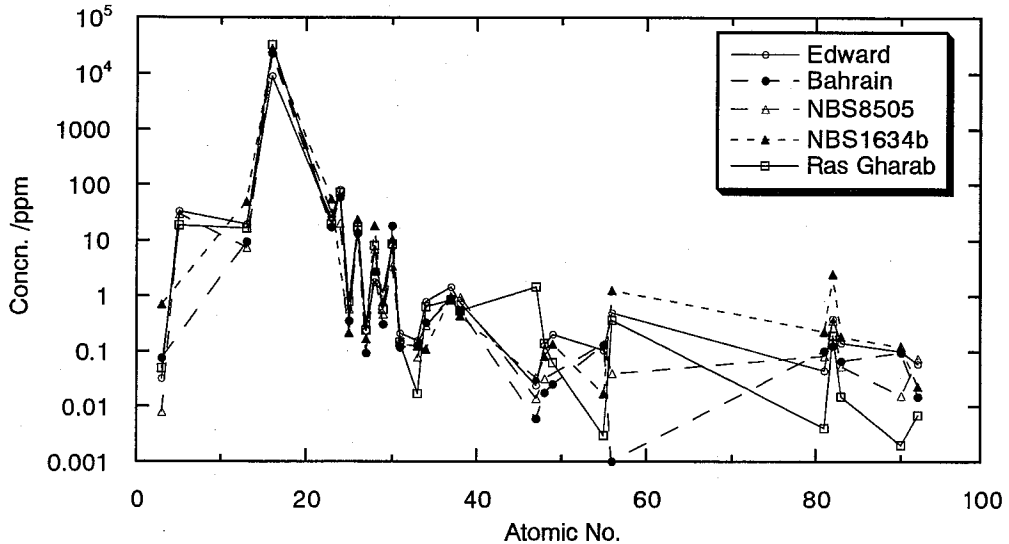


Fig.1 Elemental composition of the oil samples

サンゴによる汚染履歴の分析：サンゴは炭酸カルシウムの骨格組織中に周囲の環境状況を残しながら、木の年輪の様に成長していくことが知られており、年代別にサンプリングしたサンゴの骨格組織の組成分析により、成育する海洋環境の汚染履歴を調べることができる。ペルシャ湾で採取したサンゴ（*Porites lutia*）を湾岸戦争前後の年代別にサンプリングし、PGAにより分析を行った結果、Ca, H, B, Na, Cl, Cd, Srが定量された。

Sの同位体分析：PGAにより原油中のSを比較的高いS/N比で検出ができること、及びPGAは同位体分析法としても有効であること等から、PGAによるSの同位体分析についても検討を行った。

Reference 1. J. W. Readman et al., *Nature*, **358**, 662 (1992).

MULTICOMPONENT ANALYSIS OF GULF ENVIRONMENTAL SAMPLES BY NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS AND ICP-MASS SPECTROMETRY

Chushiro YONEZAWA, Michio HOSHI, Enzo TACHIKAWA, Murdoch S. BAXTER*, Pavel P. POVINEC*, Keith MCKAY*, James W. READMAN*, Scott W. FOWLER*, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), *IAEA Monaco Marine Environment Laboratory (IAEA-MEL)

A multiparameter approach of "fingerprinting" oils of different types is being applied to marine samples from the post-war Persian Gulf. In a collaboration between IAEA-MEL and JAERI, complementary techniques such as neutron-induced prompt γ -ray analysis (PGA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are being used for multi-element fingerprinting. Thirteen elements such as B, Al, Si, S and 23 to 26 elements such as V, Cr, Ni, Zn, Ba, Pb, Th, U were determined in the Gulf oil and environmental samples by the PGA and ICP-MS, respectively.

深海底堆積物中のPu-239, 240とAm-241

(金沢大理) ○ハク, M. A. ・中西 孝

【はじめに】

長半減期の超ウラン核種が外洋において海水中からどのような過程と時間スケールで深海底に除去されるかを明らかにすることは、地球化学的観点や放射線影響の観点から重要と考えられる。我々は、海水中のPuとAmについて、濃度分布測定による循環動態の解析と限外ろ過法による物理化学的形態に関する研究を行ってきたが、海水柱中でのPuとAmの物理化学的形態と挙動に関係する重要な知見の一部は深海堆積物中にも当然存在すると考えられる。

そこで今回、深海堆積物中のPuとAmについての研究を始めた。まだ少数の試料しか分析していないが、海水柱中のPuとAmの深度分布からある程度予想された結果を得たので、ここに報告する。また、その分析の過程で、海水試料や陸土や湖底・沿岸海底堆積物の場合とは異なった分析上の問題が深海堆積物の場合に生じたのでそれも合わせて報告する。

【実験】

本研究で用いた深海堆積物は、1988年の東大海洋研・白鳳丸及び淡青丸の研究航海の際に、北部北太平洋、ベーリング海でボックスコアラ（50cm×50cm×50cm）で採取された試料から分取したサブコア（10cmφまたは10cm×10cm、長さ<50cm）である。船上でサブコアを1～5cm間隔で深さ別に分け、ポリエチレン容器に封入して持ち帰り、マンガノジュールを取り除いてから乾燥し・粉碎した。なお今回は、表層試料についてのみPuとAmの定量を行った。1分析あたり5～50gの乾燥粉末試料を用い、conc. HNO₃のみによる煮沸法、conc. HNO₃による煮沸の間にH₂O₂を滴下する方法、アルカリ熔融法の3種の操作を適宜組み合わせる試料処理を行った。また、トレーサーの添加法については、処理前に添加する方法と処理後の溶出液に添加する方法を試みた。PuとAmの陰イオン交換樹脂カラム法による分離・精製の骨子は我々が海水試料に対して適用してきた方法¹⁾と同じであるが、その前の段階で、conc. HCl 溶液からのシリカの析出・除去、NaOH添加による鉄共沈でAl等の溶解除去、及びイソプロピルエーテルによるFeの抽出除去などを行ってまず主要元素からPuとAmを分離した。精製されたPuとAmの各フラクションを電着し、α線スペクトロメトリーにより^{239, 240}Pu, ²⁴¹Amを定量した。

【結果と考察】

深海堆積物中のPuの定量において、Al等の除去の操作中に水酸化物沈殿を長時間濃アルカリ溶液中に置くと、Puの化学収率が低下する傾向を示すことが分かった。しかし、収率の高低によらず、Pu電着線源上には他のα放射体や著しい自己吸収をきたすような元素はほとんどなく、分析操作上の問題点は比較的少なかった。一方、Amの定量においては、主要元素除去後に数回の陰イオン交換樹脂カラム法によるAmの分離・精製を海水の場合と同様に行ったが、²²⁷Acからの分離が不十分で²²⁷Acの娘核種がα線スペクトロメトリーによるAmの定量を妨害することが分かった。土壌試料や沿岸堆積物に比べて、深海堆積物中には相当多量の²²⁷Acが含まれているためにこのような問題が顕在化したと考えられる。そこで、文献記載のAmとAcの相互分離法をトレーサー実験も加えて種々検討した結果、銀触媒存在下でのAmの過硫酸アンモニウムによる酸化とフッ化物沈殿へのAcの共沈除去や陽イオン交換樹脂カラム法が比較的有効であることが分かった。ただし、酸化-フッ化物共沈法は酸化還元に関与する元素（Mnなど）

が共存すると効果は低下する。その点、陽イオン交換樹脂カラム法は、0.5 M HCl 溶液をカラムに導入し、0.5 M HCl 及び 2 M HClによるカラム洗浄 (Mn, Fe, Al等流出) の後、conc. HCl 溶離でAmフラクションを得、その後さらに従来のメタノール系の陰イオン交換樹脂カラム法で精製することによってAcの問題はほぼ解決された。

深海堆積物中のPuとAmはconc. HNO₃煮沸のみでは溶出が不十分で溶出の再現性も低かった。一方、conc. HNO₃-H₂O₂煮沸では約80%のPuと約90%のAmが溶出する。しかし現在のところ、conc. HNO₃-H₂O₂煮沸処理の残渣をさらにアルカリ溶融し、全Pu・Am量を定量している。

深海堆積物表層中の^{239, 240}Pu と ²⁴¹Am の蓄積量の定量値をFig. に示す。堆積物中の濃度値には海域による堆積速度の違いも反映されるため、海域間のPu, Am沈降挙動の差を考察するにはあまり適切な指標とはならないと考えられる。なお、Fig.中の蓄積量の値は表層試料の分析結果のみに基づくもので、全蓄積量ではない。しかし、陸域の近くやアラスカ湾沖でPu, Amの蓄積量が高い傾向がみられる。今回の結果で注目されるのは、Am/Pu 放射能比である。ほとんどの観測点でその放射能比が 0.3 (=陸土中のAm/Pu 放射能比) をはるかに上回っており、海水柱中でPuよりもAmの除去が進んでいることが明確になった。

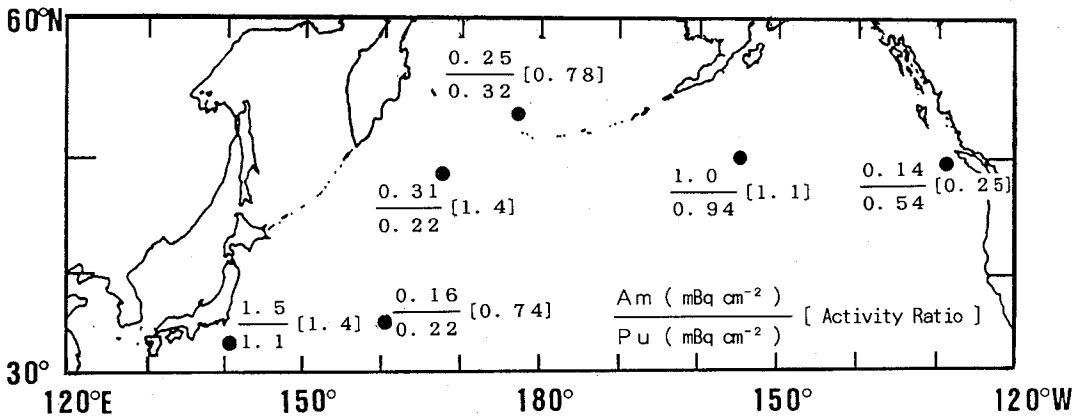


Fig. ^{239, 240}Pu and ²⁴¹Am inventories in the surface layer of deep-sea sediment

Reference

- 1) T. Nakanishi, M. Satoh, M. Takei, A. Ishikawa, M. Murata, M. Dairyoh and S. Higuchi, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **138**, 321(1990).

^{239, 240}PU AND ²⁴¹AM IN DEEP-SEA SEDIMENT

Mohammad Azizul HAQUE and Takashi NAKANISHI, Faculty of Science, Kanazawa University

Fallout ^{239, 240}Pu and ²⁴¹Am were measured using deep-sea sediments from the northern North Pacific. The inventories of ^{239, 240}Pu and ²⁴¹Am in the surface layer of the deep-sea sediments were 0.22 - 1.1 mBq cm⁻² and 0.14 - 1.5 mBq cm⁻², respectively. The activity ratios of ²⁴¹Am/^{239, 240}Pu in the sediments were higher than 0.3 (the ratio for global fallout). This suggests that Am is settling in preference to Pu, i.e. these nuclides follow different pathways for their vertical transport in the open ocean water column. Effective decontamination of Ac from Am fraction was achieved by cation exchange column method.

海底マンガンの堆積物の化学組成と成長速度

○小林貴之・海老原充¹・田中佐喜・田中里枝・野崎正
(北里大衛生・都立大理¹)

はじめに

海底にその存在が知られているマンガンの堆積物の化学組成を知ることは過去から現在までの海洋化学情報を得ることになる。また堆積物の成長速度を知ればさらに詳しい情報を得ることができると考えられる。本報告では非破壊による中性子放射化分析およびICP-MSより得られた希土類元素の化学組成データと¹⁰Beの測定によるマンガンの成長速度について報告する。

実験

試料は日本海産のものと同太平洋産のものを用いた。日本海産マンガンの堆積物試料004(試料厚み30mm、採取地点北緯38度43.4分、東経135度21.6分、水深1900~1120m)は東京大学海洋研究所から、太平洋産マンガンの堆積物試料D858(厚み80mm、採取地点小笠原諸島東方150~600kmの小笠原海台周辺、北緯25度18.9分東経143度54.8分水深1515m)は地質調査所より提供されたものを用いた。それぞれに層構造が認められたので、日本海産試料は12層に、太平洋産試料は5層に分割した。試料はめんの乳鉢で粉砕後秤量した。

放射化分析は、サンプル約40mgをポリエチレン袋に封入し、立教大学原子力研究所TRIGA-II型原子炉Fリングで約6時間照射した。照射後冷却時間を変え非破壊で数回高純度Ge半導体検出器を用いてγ線測定を行い、希土類元素を中心に定量した。

ICP-MSによる測定は試料を硝酸に溶解後、横川アナリティカルシステム社製PMS-2000を用いて測定を行なった。

¹⁰Be濃度の測定は日本海産試料7層について行った。化学操作は試料約500mgに担体を加えた後酸分解した。その後EDTAでマンガンをマスクしベリリウムをアセチルアセトン抽出し、陽イオン交換樹脂を用いて精製した。これにアンモニアを加え水酸化ベリリウムとし、H₂¹⁷Oを加え、真空中で加熱し酸化ベリリウムを得た。銀粉と酸化ベリリウムを1:1の体積比で混合し銅製のホルダーに詰めたものをソースとし、東京大学原子力研究総合センターに設置されていた旧タンデム型加速器を用いて加速器質量分析を行った。加速電圧は3.5MVで行いガスアブソーバと表面障壁型半導体検出器を用いて測定した。Beの化学収率はセイコー電子工業社製SPS-7000を用いICP-AES法で求めた。

結果・考察

化学組成についてのデータは Allendeとの比を取った。日本海産マンガンクラスト0-4mm部分(1-A)、10-15mm部分(3)および太平洋産マンガンクラスト30-45mm部分(B-3)のデータをFig.1に示す。全体的に軽希土類元素から重希土類元素にわたって減少傾向があり、CeとEuに関しては異常が認められる。また日本海産試料においては上層の方が希土類元素全般に含有量大きいことがわかった。

Beに関する化学収率は60~40%であった。Fig.2に ^{10}Be の濃度と日本海産マンガンクラストの厚みの関係を示す。この図からわかるようにマンガンクラスト内部と表面で成長速度が変化した可能性が考えられる。 ^{10}Be 濃度は表層が0.11dpm/kg、内部で0.015dpm/kgであり、この値は太平洋産マンガノジュールより1桁以上少なかった。

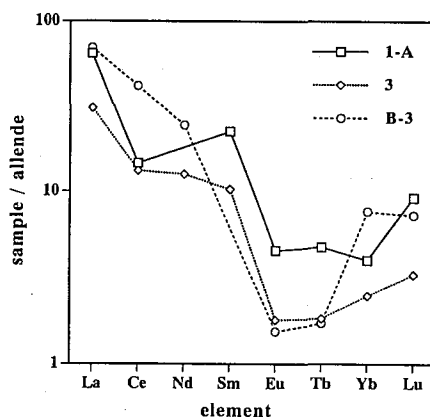


Fig. 1 Chondrite normalized REE patterns for different ferromanganese crusts.

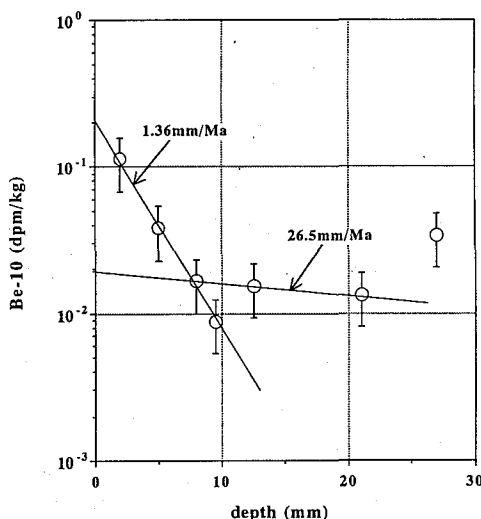


Fig. 2 Be-10 profile in crust from the Sea of Japan.

Chemical composition and growth rate of ferromanganese crusts.

○Takayuki KOBAYASHI, Saki TANAKA, Rie TANAKA, Tadashi NOZAKI, School of Hygienic Sciences, Kitasato Univ.

Mitsuru Ebihara, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.

The concentration profile of ^{10}Be and chemical composition have been measured in two ferromanganese crusts, one each from the Sea of Japan, the Pacific Ocean. Trace elements compositions of ferromanganese crusts were determined quantitatively by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis. The ^{10}Be concentration in crusts was measured by the accelerator mass spectrometry at RCNST, University of Tokyo.

気相におけるラドン娘核種 (^{214}Pb , ^{214}Bi) の中性化過程の研究

(高エネ研) ○三浦太一 沖雄一 沼尻正晴
鈴木健訓 近藤健次郎

1. 緒言 自然環境中のラドン及びその娘核種の挙動を理解する上で、 ^{222}Rn の娘核種である ^{218}Po (RaA)、 ^{214}Pb (RaB) 及び ^{214}Bi (RaC) の物理化学的性質を調べることは、非常に重要であり、これまで様々な観点から研究が進められている。特にラドン娘核種の荷電状態は、ラドン娘核種のフリー成分比、ラドン娘核種による放射性エアロゾルの粒径分布及び拡散係数等に影響を及ぼす重要なパラメーターである。大気中において ^{222}Rn が α 崩壊して生成する ^{218}Po は、生成直後は正の電荷を持っているが、大気中の分子、イオン等との相互作用により電気的に中性化していく。中性化の速度は、大気電場、大気中の湿度及び二酸化窒素等の影響を受けることが知られているが詳細はわかっていない。

演者らはこれまでに、各種高純度ガス中におけるラドン娘核種 (主として ^{218}Po) の中性化速度について検討し、生成直後の非常に早い段階での中性化過程とmsオーダーの遅い中性化過程が存在すること、前者の過程において中性化される ^{218}Po の割合は、メタン、エチレン等の有機ガス及び二酸化窒素等の活性なガス中では大きく、希ガス、窒素等の不活性なガス中では小さいことを解明し、 ^{218}Po に関して早い段階で中性化される割合、遅い過程における中性化速度及びその濃度依存性について報告した。またこれらの値に関して、 ^{218}Po と ^{214}Pb 及び ^{214}Bi では違いがあることを報告した。本討論会では今まで測定されていない ^{214}Pb 及び ^{214}Bi に関しての、早い段階で中性化される割合及び遅い過程における中性化速度について定量的に解析し、 ^{218}Po との違いを含め中性化過程について議論する。

2. 実験 ^{226}Ra 線源から成長してくる ^{222}Rn と、希ガス、メタンガス、二酸化窒素等の各種高純度ガスを混合し、平行平板型 decay chamber に導入した。この chamber は2枚のステンレス円盤を5cmのテフロン spacer で区画したもので、内容積は 2450cm^3 である。円盤中央に4cm ϕ の脱着可能な小型円盤が取り付けられている。ガス導入後、両円盤間に0.3 ~ 3000Vの電圧を印加した。ラドン及び娘核種の放射平衡が成立後試料ガスを速やかに排気し、両極の脱着可能な小型円盤上に捕集された ^{218}Po 及び ^{214}Po の α 線を表面障壁型Si検出器で測定した。測定は、試料採取2分後から500秒間及び12分後から500秒間の2回行った。得られた計数値を ^{214}Bi 及び ^{214}Po の濃度は等しいと仮定し減衰特性に従い解析し、陽極及び陰極に捕集された ^{218}Po 、 ^{214}Pb 及び ^{214}Bi の各濃度を定量した。decay chamber に導入した ^{222}Rn 濃度は、約 1.0Bq/cm^3 であり試料ガスの一部を電離箱で測定し定量した。decay chamber に導入した試料ガスのガス圧はすべて760Torrである。試料ガス中及び試料ガスを chamber 内に導入する際に混入する不純物は、主として実験室内大気であり、合わせて数十ppmと見積られる。

3. 結果及び考察 図1にメタンガス中における測定結果の一例を示す。縦軸は、陽極に捕集された各元素の放射能の2倍を両極に捕集された放射能で除した値であり、 ^{218}Po の場合は中性原子の割合を表している。電極に捕集された ^{218}Po の α 崩壊により ^{214}Pb がガス中に反跳されなければ、 ^{214}Pb 及び ^{214}Bi についても ^{218}Po と同じ結果を与える。しかし図1に示すように、 ^{214}Pb 及び ^{214}Bi の値はデータにばらつきはあるが同じ傾向を示しているが、 ^{218}Po の結果とは大きな違いが認められた。これは、一旦電極に捕集された ^{218}Po の α 崩壊によりガス中に反跳した ^{214}Pb はその荷電状態に従い両電極に捕集されるが、その電荷状態が、 ^{218}Po と ^{214}Pb で違っていることを示している。特に高印加電圧で違いが大きいことは、早い段階で中性化される割合が両者で大きく違っていることを示している。

陰極及び陽極に捕集された ^{214}Pb 濃度から中性化速度 ($K: \text{s}^{-1}$) 及び早い中性化過程が終わった時点における正電荷を持った ^{214}Pb の割合 (f) の解析は、 ^{218}Po の場合と同様¹⁾に行ったが、図1の結果を基に反跳される ^{214}Pb の割合は50%、また ^{214}Bi は反跳されないと仮定して計算した結果の一部を ^{218}Po の場合も合わせて表1に示す。

二酸化炭素及びアルゴンガス中では、 ^{218}Po と ^{214}Pb で中性化速度は近い値を示しているが、 f の値が違っている。一方メタンガス中では両者とも違っている。これらの違いについては現在検討中であり、他のガス中における値とともに討論会において議論する。

Table 1. Charged fraction of ^{218}Po & ^{214}Pb at the recoil path (f) and neutralization rate of charged ^{218}Po & ^{214}Pb

gas	nuclide	f	$K (\text{s}^{-1})$
Ar	^{218}Po	0.77 ± 0.06	0.64 ± 0.07
Ar	^{214}Pb	0.96 ± 0.05	0.87 ± 0.10
CO_2	^{218}Po	0.75 ± 0.06	0.61 ± 0.07
CO_2	^{214}Pb	0.96 ± 0.05	0.68 ± 0.07
CH_4	^{218}Po	0.21 ± 0.03	0.95 ± 0.36
CH_4	^{214}Pb	0.88 ± 0.09	2.27 ± 0.31

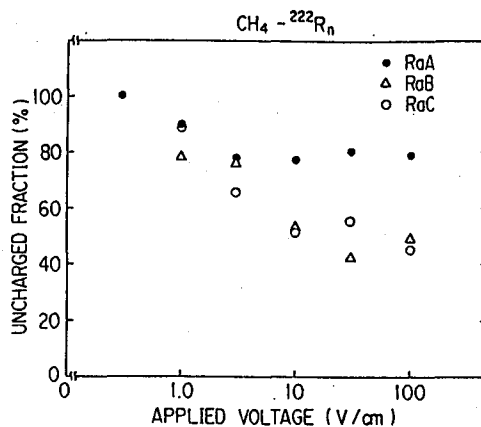


Fig. 1 Neutralization rate of ^{218}Po , ^{214}Pb & ^{214}Bi in the CH_4 gas vs applied electric field.

<参考文献>

- 1) 三浦ら 第37回放射化学討論会要旨集 p. 266 (1993)

STUDY ON NEUTRALIZATION PROCESS FOR RADON-DAUGHTERS (^{214}Pb & ^{214}Bi) IN GAS PHASE
Taichi MIURA, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Kenjiro KONDO
National Laboratory for High Energy Physics

Neutralization processes for ^{218}Po , ^{214}Pb and ^{214}Bi ions were investigated in various gas systems. The neutralization rate for positive ^{214}Pb ions was nearly equal to that for ^{218}Po , while the f value for those ions was somewhat larger than that of ^{218}Po .

無担体核種を含む放射性エアロゾルの発生とその生成機構

(高エネ研) ○沖 雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、三浦太一、神田征夫、
近藤健次郎

【緒言】 高エネルギー陽子加速器施設においては、その運転に伴う放射化によって、ビームダクトやマグネットなどの加速器構造体に、 ^3H からターゲット核種に至る、多種類の無担体核種を含む放射性核種が残留放射能として生成している。このため修理等で、放射化された構造体の一部に溶断などの加工をする場合には、発生する放射性エアロゾルを作業者が吸入し、複数の核種によって内部被曝をする危険性がある。演者らは、これらの多種類の核種を含むエアロゾルに関する基礎的な知見を得るために、陽子加速器施設で放射化させた金属板を試料として、溶断などの小規模の作業を実際に行い、発生した放射性エアロゾルの粒径等を分析してきた。¹⁾

この過程でエアロゾルの粒径についてわかったことは、放射性核種を含むエアロゾルは、基本的にはマトリックスの金属元素の粒径分布に従うものが多いが、無担体核種の中には、マトリックス元素と異なる粒径分布を持つものがあること。また、たとえ同じ核種であっても異なったマトリックス元素中に存在していれば、同じ粒径分布となるとは限らない、ということであった。放射性エアロゾルの生成は、放射性核種やマトリックス元素の、融点、沸点、蒸気圧といった元素としての物理的性質のみならず、マトリックス元素と放射性核種との相互作用（例えば、溶融したマトリックス元素中の放射性核種の拡散や溶解度など）が影響を与える可能性も示唆された。

我々は高温炉を用いることにより、厳密に実験条件を制御できる系で放射性金属エアロゾルを発生し、分析することを計画した。本討論会ではその第1報として、実験が比較的容易な低沸点金属を対象として放射性エアロゾルを発生させ、粒径分布を測定した結果について主に述べる。

【実験】 試料：試料は粒状の鉛、亜鉛等であり、純度は99.999%以上のものを用いた。これらを高エネルギー物理学研究所にある12GeV陽子シンクロトロンの遅いビーム取り出し施設(EP1, EP2)内でターゲットの近傍に置き、1~4サイクル(20~80日)照射し、均一に放射化させた金属試料を作製した。

実験装置およびエアロゾルの発生：用いた炉はエアロゾルサンプリング用に設計した、真空・雰囲気両用の高温炉である。炉体は直径約20cm、長さ50cmの透明石英管を、水冷されたSUS製フランジで上下から支える構造であり、炉内中央部にルツボが設置されている。高周波誘導加熱方式で加熱され、生成したエアロゾルは、上部フランジ中央のサンプリング口からサンプリングできる。Fig.1に今回用いた装置の基本的な構成を示した。ルツボから発生する金属エアロゾルは、炉体の下部フランジの3箇所からmass flow controllerにより均一に導入された気流によって、low pressure impactorに導かれて捕集と粒径分画とが行われる。また、エアロゾル個数のモニターのために、CNC(condensation nucleus counter)を使用した。今回の実験ではルツボとして、あらかじめAr雰囲気中で十分に空焼きを行った鉄ルツボを使用した。この場合、ルツボ自身が高周波により発熱し、内容物を溶融させ

ることになる。

主な実験条件は、Pb: Ar 雰囲気、ルツボ温度 700 ~ 1000°C、Zn: Ar 雰囲気、ルツボ温度 400 ~ 600°C である。加熱前、加熱中の炉内の圧力をマンメータで測定し、大気圧が維持されていることを確認しながら加熱を行った。Ar の流量は 24l/min (炉内 面速度: 76cm/min) である。また、エアロゾルのサンプリング時間は数分 ~ 1 時間程度であった。

【結果】 使用した low pressure impactor (東京ダイレック製、LP-20) は、Ar ガス、24l/min の条件では、空気力学的粒径で 0.06 μ m ~ 12.4 μ m まで 11 段階に粒径を分画することができる。分析結果の一部として Fig.2 に、Pb を 700°C で加熱した際の安定 Pb の重量基準の粒径分布の例を示す。0.6 ~ 0.7 μ m にピークを持つ単分散のエアロゾルが捕集された。また放射性核種としては、Pb 中の ²⁰²Tl、Zn 中の ⁵⁴Mn 等が分析されており、これらの粒径分布についても詳述する予定である。

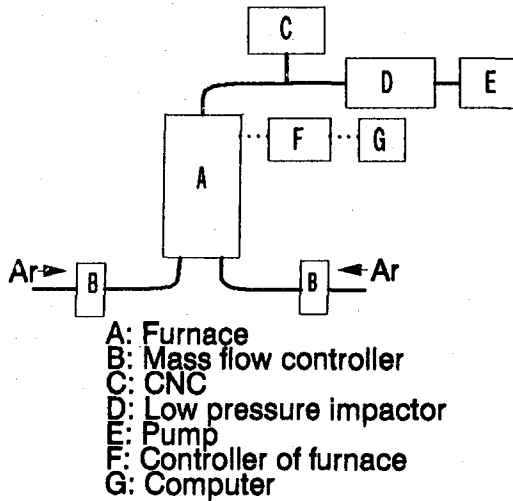


Fig.1 A schematic diagram of the aerosol sampling

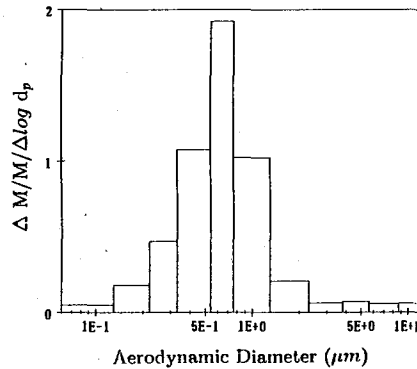


Fig.2 Particle size distribution of stable Pb

- 1) Y.Oki *et al.*, Appl. Radiat. Isot., 45(5), 553-562 (1994).

GENERATION AND FORMATION MECHANISM OF RADIOACTIVE AEROSOLS CONTAINING CARRIER-FREE NUCLIDES

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Taichi MIURA, Yukio KANDA, and Kenjiro KONDO. National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

Particle sizes of radioactive nuclides were investigated for the aerosols generated by heating the Pb and Zn shots activated in a high energy proton synchrotron. The aerosols showed lognormal distributions. The distribution patterns of carrier-free radioactive nuclides were compared with those of stable matrix elements.

大阪における大気炭酸ガス¹⁴C濃度の経年変化

(阪府大附研) ○柴田せつ子・川野瑛子

緒言

大気中の核実験由来¹⁴C濃度は緩やかな減少傾向にあるが、近年化石燃料大量消費により加速されることも予想される。また原発からの¹⁴C放出も無視できない。我々はこれまでに日本各地で生育した米粒の¹⁴C濃度を測定してきた。その結果米粒¹⁴C濃度は産地人口密度と相関することを知った¹。本報告は大気CO₂の経年変化の観察とともに米粒¹⁴C濃度と大気CO₂¹⁴C濃度の関係を検討することを目的として1985年から1993年の9年間大阪府立大学付属研究所で行った大気CO₂¹⁴C濃度の連続測定、研究所圃場その他大阪府下で生育した米粒¹⁴C濃度の測定について報告する。

実験

米籾は籾殻を取り除いて炭化後、N₂-O₂混合ガスで燃焼、続いてLiAlH₄還元反応によりメタノールとした。大気CO₂は月単位で捕集することとし地上約1.5mの位置に採取口を設けた。試料空気は1l/minの流速で2N、NaOH溶液800mlに通気、CO₂を捕集した。NaOH溶液に吸収したCO₂はBaCO₃として単離後HClO₄溶液によりCO₂に分解、米粒と同様LiAlH₄還元反応によりメタノールとした。NISTしゅう酸は湿式酸化によりCO₂とし同様の方法でメタノールとした。¹⁴C測定にはパッカー社製液体シンチレーションカウンタートライカーブ460CDおよび2250CAを用いた。

結果と考察

表1に大阪府立大学付属研究所圃場(Sk-1)同大学農学部(Sk-2)、大阪農技センター(羽曳野、Hb)、大阪農技センター能勢農場(No)大阪府美原町(Mi)で生育した米粒の¹⁴C濃度を示す。1993年能勢産米粒は他の地域産に比較して若干高く僅かな地域差を示唆する。1950年代後半から1960年代の大気圏核実験により大気CO₂¹⁴C濃度は自然レベルの約2倍に増加した。表1、羽曳野農技センター1964年産米粒の¹⁴C濃度にその様子が伺える。

米粒¹⁴C濃度は8月の大気CO₂¹⁴C濃度と最も高い相関を示した。しかしその¹⁴C値は8月大気CO₂の値に比較して0.977 ± 0.018と低く、これは稲の炭酸同化における同位体分別効果に依るものと考えられる。

図1に米粒 Delta ¹⁴C、図2に大気CO₂ Delta ¹⁴Cの経年変化を示す。Delta ¹⁴Cは自

Table 1. ¹⁴C contents in rice grains (mBq/gC).

Sk-1	Sk-2
1981 283.8 ± 2.3	1990 251.8 ± 0.8
1982 274.5 ± 1.0	1991 254.7 ± 1.2
1983 270.6 ± 1.0	1992 244.2 ± 0.9
1984 270.1 ± 1.2	Hb
1985 278.1 ± 1.1	1964 409.2 ± 1.0
1986 265.5 ± 1.2	1981 281.5 ± 1.2
1987 264.8 ± 0.9	1990 256.0 ± 1.4
1988 264.5 ± 1.3	1991 253.9 ± 1.1
1989 262.6 ± 1.1	1992 249.4 ± 0.8
1991 252.2 ± 1.4	1993 245.4 ± 0.9
1992 246.9 ± 1.1	Mi
1993 246.7 ± 0.8	1992 249.4 ± 0.8
No	1993 245.5 ± 0.8
1993 252.5 ± 1.0	

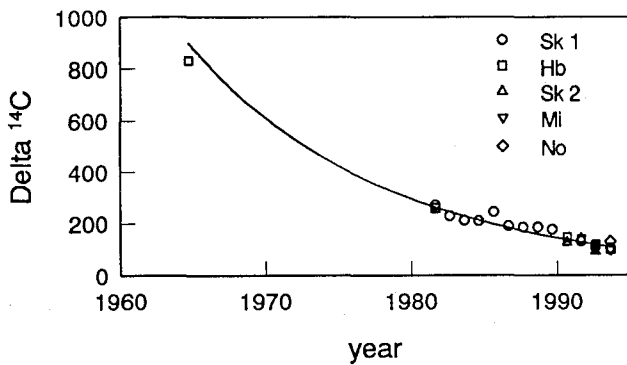


Fig. 1. ^{14}C in rice grains.

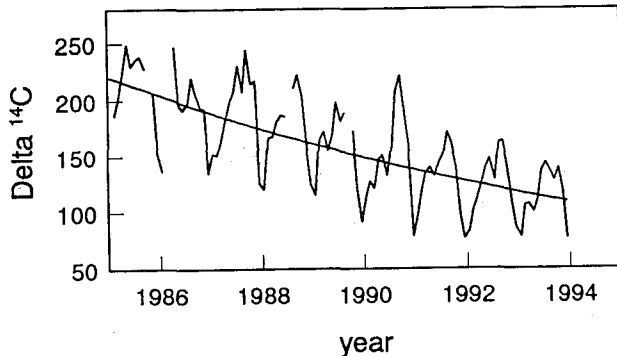


Fig. 2. ^{14}C in atmospheric CO_2 .

米粒 ^{14}C 濃度はさらに正確な大気 CO_2 ^{14}C 濃度の指標となる。化石燃料大量消費による影響は検出されなかった。引き続き測定を続けたい。

図2において大気 CO_2 Delta ^{14}C は冬季低く夏期高い型の明瞭な季節変動を示す。このような季節変動は都市部に顕著に見られる傾向である²。

Reference

- 1 S. Shibata, E. Kawano, *Appl. Radiat. Isot.* 45, 815 (1994)
- 2 I. Levin, J. Schuchard, B. Kromer, K. O. Munnich, *Radiocarbon* 31, 431 (1989)

^{14}C OBSERVATION IN ATMOSPHERIC CO_2 IN OSAKA.

Setsuko SHIBATA, Eiko KAWANO, Research Institute, University of Osaka Prefecture

^{14}C observation in atmospheric CO_2 at our institute (1985–1993) and in rice grains harvested at our institute and other several sites in Osaka (1964–1993) was reported. The half life of delta ^{14}C was calculated as 9.6 – 8.8 years from ^{14}C observation. Delta ^{14}C in atmospheric CO_2 clearly show seasonal variation with low value in winter and high value in summer.

然レベル ^{14}C 濃度からのズレを示す値で次式から求めた。AoxはNIST標準しゅう酸より求めた modern carbon ^{14}C 濃度である。同位体分別の補正は行って無い。

$$\text{Delta } ^{14}\text{C} = \frac{(^{14}\text{C}(\text{Sample}) - \text{Aox})}{\text{Aox}} \times 1000 \%$$

米粒 (Sk-1、Hb) Delta ^{14}C 減少率は1964年から1982年の19年間では平均約3.4%。/y、1982年から1993年の11年間では平均11.7%。/yであった。一方、大気 CO_2 Delta ^{14}C の1985年から1993年9年間の減少率は平均12.6%。/yとなり同時期の米粒から得た値とほぼ一致した。指数関数近似より求めた Delta ^{14}C の半減期は大気 CO_2 の場合8.8年(1985–1993)、米粒では9.6年(1964–1993)となり両者ほぼ一致した。

以上米粒 ^{14}C 濃度は夏期大気 CO_2 ^{14}C 濃度をほぼ正當に反映しているが、同位体分別効果の補正により

大気・海洋における放射性クリプトンの溶解平衡

(静岡大理) 鈴木 款

「緒言」

大気中の放射性クリプトン⁸⁵は半減期10.8年で、ウラン、プルトニウム等の核分裂により生成し、その大部分は原子力施設、特に核燃料再処理工場あるいは軍事施設から放出される。大気中に放出されたクリプトン(Kr-85)は海水への溶解と放射性壊変以外には大気中での除去プロセスはほとんどない。大気中の放射性クリプトン濃度は増加の一途をたどっている。著者は1979年以降、日本の各地(札幌、仙台、筑波、東海村、大阪、福岡)、太平洋上の空気中のクリプトン⁸⁵の濃度を測定している。大気中の放射性クリプトンは地球規模で移流拡散しており、その蓄積と影響評価が重要な問題となっている。そのため、の一つとして、海水中に溶解する放射性クリプトン濃度の測定から、大気中における放射性クリプトンの滞留時間を決める必要がある。しかしながら、海水中のクリプトン⁸⁵の測定は大気中の測定に比べて低濃度のため非常に難しい。ここでは、海水中の放射性クリプトン濃度の測定とその結果、大気中の放射性クリプトン濃度との関係から大気中の放射性クリプトンの海水への除去率について報告する。

「研究方法」

海水および大気の試料は中部・西部熱帯太平洋海域において、1989年と1990年に観測船「なつしま」により採取された。

海水中のクリプトン⁸⁵は海水200lを空気に触れないように注意して、採取し、200lの密閉容器に保存する。図-1に示す、シャワー式のガス抽出装置により、海水をポンプで循環させながら、海水中のクリプトンを抽出する。抽出したクリプトンは-95度Cに冷却した活性炭入りのステンレスコイルに捕集する。大気中の放射性クリプトンの分離と同様に、捕集した試料を再び、液体窒素で冷却した活性炭上にクリプトンを捕集する。低温蒸留およびガスクロマト

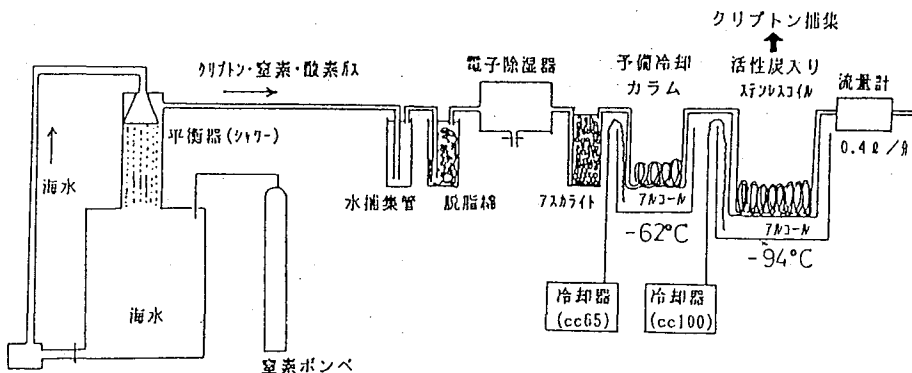


Fig.1 A new extraction system of Kr-85 from sea water

グラフ法により、完全に酸素、窒素を分離し、クリプトンだけを液体窒素で冷却した珪藻土に捕集する。減圧下でクリプトンを液体窒素で冷却したシリカゲルを充填したガラスバイアル瓶に移し、2.2 mlのトルエンベースの液体シンチレーターに溶解する。クリプトンの放射能は低バックグラウンド液体シンチレーション計測器を用いて行った。測定効率は86%、測定誤差は±5%以内、操作の収率は91±5%である。

「結果および考察」

図2に160°Wと160°Eの赤道における海水中の放射性クリプトンの鉛直分布を水温と硝酸の分布と共に示した。160°Wにおけるクリプトン85の濃度は表面で0.96 nCi・l⁻¹であり、表層の混合層(100m)内ではほぼ同じである。深さと共に減少し、300mでは0.38 nCi・l⁻¹である。一方、160°Eでは、表面のクリプトン85濃度は0.82 nCi・l⁻¹、260mでは0.5 nCi・l⁻¹である。

図3に同年の大気中の放射性クリプトンの濃度の測定結果を示した。海水中と大気中の放射性クリプトンの濃度の関係を比較するために、比放射能を計算した。海水中の安定なクリプトン濃度として4.9 x 10⁻⁵ ml/lを、大気中の濃度として、1.14 pCi/mlを用いる。160°Wでは海水中では19.6 pCi・ml⁻¹、大気中では22.4 pCi・ml⁻¹とわずかに海水が低いことがわかる。この海水と大気中の放射性クリプトンの濃度差に大気・海洋間の交換係数から大気から海水への放射性クリプトンの移行量を計算することができる。それらの結果も報告する。

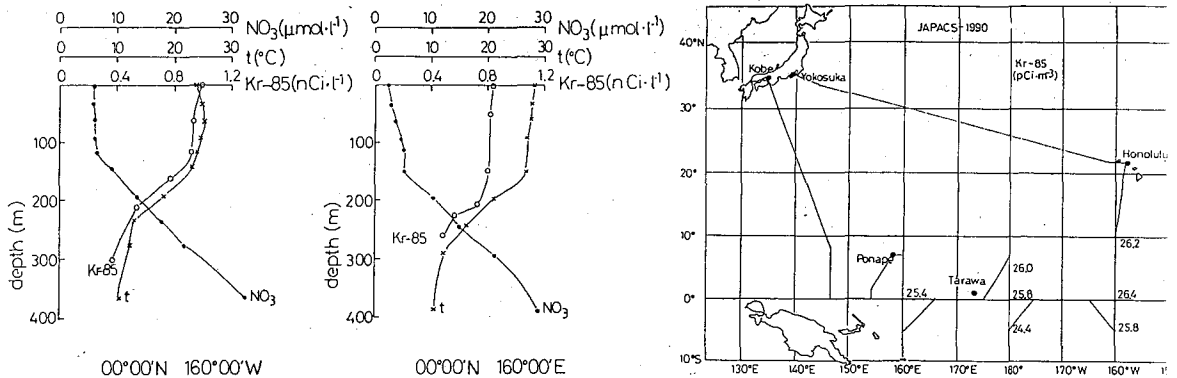


Fig. 2 Vertical profiles of Kr-85 in seawater Fig.3 Distribution of Kr-85 in the atmosphere

INVASION OF RADIOACTIVE KRYPTON INTO THE OCEAN FROM ATMOSPHERE

Yoshimi SUZUKI

Cocentratations of Kr-85 in sea water and air were measured in the tropical Pacific Waters using a new extraction method of Kr-85 from sea water. Concentration of Kr-85 in surface sea water is 0.96 nCi・l⁻¹ at 160°W, and is a little lower than that in the atmosphere.

海洋への大気浮遊塵降下量 — 環境プルトニウムによる評価 —

(金沢大理) ○柴 由美子・中西 孝

【はじめに】

1945～80年に行われた大気圏内核実験により、Pu-239,240 (以下Puと略記)は地球環境中に遍く分布することになった。核爆発の際に大気中に直接放出されたPuの大気圏内での滞留時間は、1年以下から約5年までと評価されているが、大気圏内核実験が行われなくなってから10年以上経過した現在でも、わずかではあるがPuが大気中から地球表面に降下し続けている。これは、一旦陸上に降下したPuが土壌粒子とともに再浮遊しているためと考えられている。従って、今日の大気中に存在するPuは陸起源再浮遊物質のトレーサーになりうると考えられる。

一方、外洋表層水中のPu濃度の経年変化や外洋海水柱中のPu濃度の深度分布の測定結果によれば、フォールアウト最盛期に降下したPuの大部分は、海面下数100mのPu濃度極大層とそれに深に存在し、海洋表層の混合層中でのPuの滞留時間は4～10年と見積もられている。従って、現在及び今後の表層海水中のPu濃度は、その採水前の4～10年間のPu降下状況のみならず大気浮遊塵の降下状況も反映していると考えられる。

そこで本研究では、近年の表層海水でPu濃度 ($x \text{ Bq cm}^{-3}$) と大気浮遊塵中のPu濃度 ($y \text{ Bq mg}^{-1}$) を測定し、海洋表層の混合層の深さ ($z \text{ cm}$) と混合層中でのPuの平均滞留時間 ($t \text{ yr}$) の推定値を用いることにより、海洋への大気浮遊塵降下率 ($xz/y \text{ t mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) の評価を試み、他の研究者による評価結果と比較して、我々の評価法の問題点を検討した。

【実験】

本研究で分析した表層海水試料は、東大海洋研・白鳳丸のKH-92-4次研究航海(1992年;西部太平洋,タスマン海等)で採取したものである。1分析あたり250ℓの海水を、ろ過を一切施さずに船上でトレーサ添加・共沈処理を行った後、我々の研究室に持ち帰ってPu並びにAm(Am-241)の化学分離・精製(陰イオン交換樹脂カラム法)、電着線源の調製、α線スペクトロメトリーを行い、Pu-239,240(Pu)並びにAm-241(Am)を定量した。大気浮遊塵試料は、1993年の4～9月に金沢大学の角間キャンパスの地上約20mでアンダーセン・ハイボリウム・エアサンプラーを用いて粒径別に採取し、テフロン捕集板から剥し取った既知重量の浮遊塵をHNO₃-HF分解の後、海水試料に準じてPu並びにAmの分離・定量を行った。

【結果と考察】

大気浮遊塵中Pu濃度の測定結果をFig. 1に示す。浮遊塵の粒径が小さくなるにつれてPu濃度が高くなるという結果から、このPuは浮遊塵の表面に吸着しているものであると推論される。また、浮遊塵の粒径と浮遊塵中Pu濃度の相関には大きな季節変動が現れていないので、現在の大気中Puの発生源は浮遊塵の発生源とかなり密接な関係にあることを示唆すると考えられる。この大気浮遊塵中Puが再浮遊起源であることをさらに裏づける一つの証拠はAm/Pu放射能比であると考えられるが、Amの定量結果はまだ得られていない。なお、大気中の浮遊塵濃度(mg m^{-3})は4月初めの黄砂飛来期に最も高く、4月から9月にかけて次第に減少していた。

一方、西部太平洋、タスマン海等で採取した表層海水中のPu濃度は、0.84～3.5 nBq cm⁻³で、南半球の低緯度海域で低く、北半球の低緯度海域と南半球の中緯度海域で相対的に高かつ

た。なお、Am/Pu放射能比は0.09~0.45であった。

1988年に海水を採取した北部北太平洋，ベーリング海と今回上記の結果を得た海域の各観測点について，各表層海水中のPu濃度，大気浮遊塵中のPu濃度及び z/t の推定値 ($10^4 \text{ cm}/10 \text{ yr}$) を用いて，各観測点への大気浮遊塵降下率を評価してみた (Fig. 2)。ただし，表層海水中のAm/Pu放射能比が約 0.3 (= 土壌中のAm/Pu放射能比) を示さない観測点については，その表層海水中にPu濃度の高い亜表層水が混入していて本評価法的前提に適合しないなどのことが考えられ，今回は評価対象から一応除外している。また，今回の評価に用いた大気浮遊塵中のPu濃度は，永久浮遊塵 (粒径 $< 1 \mu\text{m}$) 的で飛程の長い粒径 $1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の浮遊塵中のPu濃度の平均値 $17 \mu\text{Bq mg}^{-1}$ を用いた。我々の評価結果は，他の研究者によるそれ (Fig. 2 欄外の値) に比べ，ほぼ同レベル~4倍と高めの傾向がある。このような傾向を示す理由として，表層海水中のPuには10年以上前に降下したものがまだ幾分か含まれる可能性や，実際にPuを担って海洋に降下している浮遊塵には我々がまだ測定していない $1.1 \mu\text{m}$ 以下の粒径のもの (Pu濃度はさらに高いと予想される) も含まれることなどが考えられる。しかし，大気圏内核実験が今後なければ，本評価法に適合する条件が一層整うと考えられる。

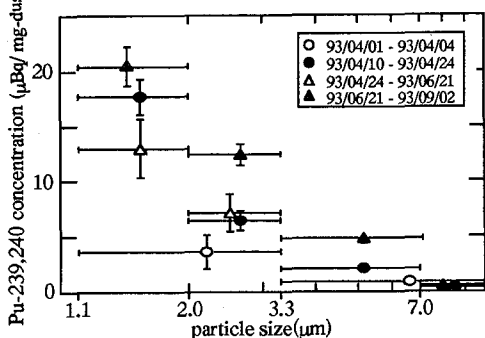


Fig. 1 $^{239, 240}\text{Pu}$ in airborne dust

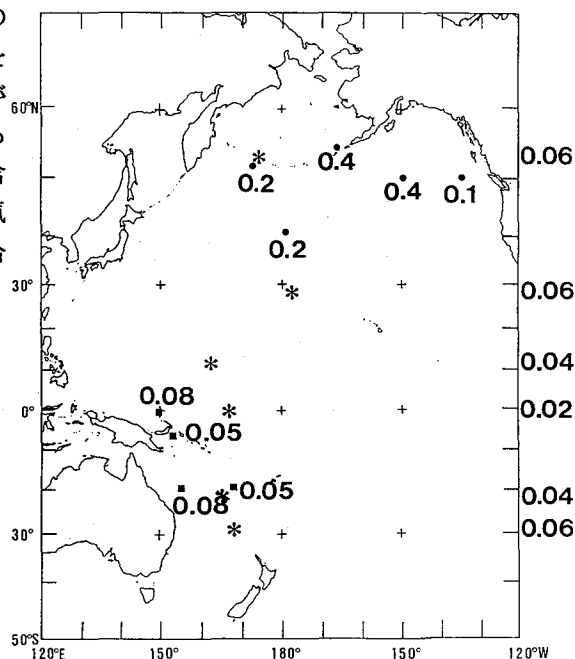


Fig. 2 The estimated mineral aerosol fluxes ($\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) to the Pacific region

ESTIMATION OF AIRBORNE-DUST FLUXES TO THE OCEAN BY USING ENVIRONMENTAL PLUTONIUM AS A TRACER

Yumiko SHIBA and Takashi NAKANISHI, Faculty of Science, Kanazawa University

Mineral aerosol input fluxes of $0.05 - 0.4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ were estimated in the Pacific by using environmental $^{239, 240}\text{Pu}$ as a tracer of airborne dusts. Parameters used in the estimation were $^{239, 240}\text{Pu}$ concentrations in surface seawaters (Bq cm^{-3}); $^{239, 240}\text{Pu}$ concentrations in airborne dusts (Bq mg^{-1}); estimated residence time of $^{239, 240}\text{Pu}$ in surface mixed layer of the Pacific (yr); and the depth of the surface mixed layer (cm). The estimated mineral aerosol input fluxes to the Pacific were up to about 4 times higher than those by other methods; the present method may be suitable for the estimation of the average flux of mineral aerosols to each sea area of the oceans for several years.

降下物試料中のテクネチウム-99の分析法に関する研究

(放医研) ○田上恵子・内田滋夫

[はじめに]

人工放射性核種であるTc-99 ($T_{1/2}=21$ 万年) は、 ^{235}U や ^{239}Pu からの核分裂収率が約6%と比較的高く、また、環境中における主な化学形である過テクネチウム酸 (TcO_4^-) は、環境中を移行しやすいと推測されることから、環境放射能安全研究の上で重要な核種の一つであると言える。そこで、Tcの環境挙動を明らかにするために、環境試料中の ^{99}Tc の定量が試みられてきた。しかし、降下物についてはほとんど測定されていない。この試料は固形物と雨水が混在しているため、Tcの定量には他の環境試料と異なる前処理法を要すると考えられる。一方、長半減期核種の測定法に関しては、従来法より検出限界が低い誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が利用されつつある。ICP-MSにより ^{99}Tc を測定する場合、この方法の特性を活かし、従来法とは異なった分離・分析法を検討する必要がある。本研究では、最近、五十嵐ら (気象研) が環境放射能測定用の標準物質として利用するために調整した降下物試料を用い、ICP-MSによる降下物中の ^{99}Tc 分析法に関する基礎的実験を行なった。

[実験方法]

実験1. 降下物試料の濃縮・乾固によるTcの損失

入手した降下物試料は蒸発・乾固されているが、この過程におけるTcの損失に関するデータはない。そこで茨城県那珂湊市において採取した降下物に、トレーサーとして $^{95\text{m}}\text{TcO}_4^-$ (Du Pont社製) を加え、蒸発・乾固を行い、この過程におけるTcの揮散の有無を検討した。同時に、Tcを測定対象元素として試料を調整する際に、どのような試薬の添加がTcの揮散を抑制するか検討するため、1Nに調整した硝酸、塩酸、水酸化ナトリウム、アンモニア水を、それぞれ濃縮した試料水10mLに対し1mL添加し、これらをホットプレート上 (70~80°C) で乾固した。

実験2. 硝酸による加熱抽出法および燃焼装置による揮散捕集法におけるTcの回収率

降下物試料からTcを分離する方法として、次の2つを検討した。使用した降下物試料にはトレーサーとして $^{95\text{m}}\text{Tc}$ を添加し、一晩以上放置した。

- 1) 硝酸による抽出：ビーカーに入れた降下物試料に4Nの硝酸を加え、時計皿で覆い、90°Cで3~4時間加熱。そのまま室温まで冷却後、ろ過を行ない、ろ液から溶媒抽出 (triethylamine (TOA) 及びcyclohexanone) でTcを分離。
- 2) 燃焼装置による揮散・捕集¹⁾：1試料につき酸素気流下で950°C、3時間加熱、捕集液中にTcを回収。捕集液からcyclohexanoneによる溶媒抽出を行なってTcを分離。

[結果及び考察]

(実験1) 降下物試料を加熱によって約1/100にまで濃縮した場合でもTcの損失は認められていない²⁾。しかし、降下物試料を蒸発・乾固した場合、Tcは可溶性の高い TcO_4^- から化学形が変化することにより、試料中から損失する可能性がある。実験1におけるTcの回収率を表1に示す。降下物試料に試薬を添加せずそのまま濃縮した場合 (Control) 約94%の回収率が得られ、純水試料を同様に処理した結果と比べるとTcの損失は少なかった。これは降下物試料中に

含まれる多量元素の効果と考えられる。また、試薬を添加したものについては、硝酸を添加した場合を除いてTcは揮散しにくい化学形の塩を形成し、この程度の低い温度においては、Tcの損失はほとんどないと予想されたが、無添加のときよりも高い回収率を得ることはできなかった。

(実験2) 乾固した降下物試料からTcの分離に関するそれぞれの回収率を表2に示す。揮散・捕集法による回収率は77%であり、硝酸抽出法(61%)よりも高い値を示した。硝酸抽出液と比べて、燃焼装置で揮散・捕集した溶液は共存元素が極めて少ないため、分離操作が簡便であると同時に高い回収率を得ることができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、降下物試料を提供していただいた五十嵐康人博士(気象研究所地球化学研究部)に感謝の意を表します。

References

- 1) 田上、内田：第37回放射化学討論会、金沢、1993. 10.
- 2) K. Tagami and S. Uchida, 5th Internat. Conf. on Low-level Measurement of Actinides and Long-lived Radionuclides in Biological and Environmental Samples, Aomori, 1994.7.

SEPARATION METHOD FOR TECHNETIUM-99 IN RAIN AND DRY FALLOUT SAMPLES

Keiko TAGAMI and Shigeo UCHIDA, Division of Radioecology, National Institute of Radiological Sciences

Due to difficulty of technetium-99 analysis, data are insufficient for discussing its behaviour in the environment. In this study, we focused on a separation method for determination of ⁹⁹Tc in rain and dry fallout samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Technetium loss was investigated when the sample was evaporated to dryness on a hot plate. Then two separation methods from dried-up samples, extraction by nitric acid solution and volatilization with a combustion apparatus, were studied for measurement by ICP-MS.

Table1 Recovery of Tc in concentrated rain and dry fallout sample solutions during evaporating to dryness.

Sample	Recovery (%)				
	Control	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₄ OH
1	94	69	95	83	93
2	93	75	89	96	87
3	95	72	97	98	87
Average	94±1	72±3	94±3	92±8	89±4
Disilled water	77	87	94	99	94

Table 2 Comparison of Tc recoveries (%) by two separation methods.

Sample	Extraction with 4N nitric acid solution	Volatilization with a combustion apparatus
1	66	73
2	65	82
3	58	78
4	55	75
Average	61±5	77±4

天然放射性核種をプローブとする地下水の挙動研究
- 手取川扇状地 -

(金沢大LLRL) ○山本政儀・指物和彦・小藤久毅
小村和久・上野 馨

【はじめに】

地下水は古くから生活用水及び農業用水、そして近年は工業用水として広く利用されており、今後もその重要性は変わらない。しかし地下水需要の増大による過剰な揚水、水田や農地の減少に伴う表層からの水の供給の低下などによって、今までの間保たれてきた地下水系のバランスが崩れることも考えられる。また有害物質による地下水の汚染、揚水地域での地盤沈下などが現実の問題となっている。このため地下水・環境保全という観点から、水量、水位、汚染、移動、滞留時間など地下水の挙動に関する研究が益々重要になってきている。

これまで Na^+ , K^+ , Cl^- などの溶存イオン物質、あるいは ^3H , ^{14}C , ^{222}Rn などの放射性核種を指標にした地下水の水文学的研究が報告されているが、特に放射性核種については ^3H または ^{222}Rn のみの断片的な研究がほとんどであり、他の放射性核種をも含めた包括的な研究は少ない。

手取川は全国的にみて中規模の河川(流域面積 809 km^2 , 全長 73.2 km) であり、典型的な扇状地を形成し豊富な地下水を涵養している一方、地下水の一部に塩水化の傾向(左岸地域)が見られ、地球化学的にみて意義のある地域である。ここでは石川県も地下水の流動解析や継続的な水質の調査を実施しており、水質についての豊富なデータがある。

本研究では、手取川扇状地(左岸)地域をフィールドにして、地下水に存在する天然放射性核種 [^{238}U (^{234}U), ^{226}Ra (^{228}Ra), ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^3H] 濃度の分布の全体像を通して、地下水の挙動について考察することを目的とした。

【実験】

試料水の採水は、Fig.1 に示す手取川河口(左岸)地域の ● 印 No.1~No.16 の井戸から行った。これとは別に左岸地域の地下水の周辺からの寄与を考察するために、手取川、梯川の河川水、両河川の中流付近の井戸及び海水からも採水を行った。採水を行った井戸は、その大部分が深さ $30\sim 60 \text{ m}$ 付近の砂礫層内にストレーナ(地下水の取り入れ口)を持ち、同一の帯水層内から揚水していると考えられる。

これらの試料中の放射性核種は以下のようにして定量した。 ^{222}Rn と ^3H はそれぞれトルエン抽法、蒸留法により液体シンチレーションカウンターで、 ^{226}Ra (^{228}Ra) は

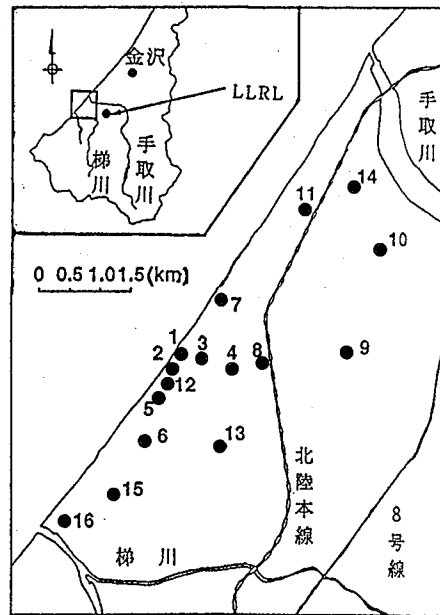


Fig.1 試料採水地点

BaSO₄共沈法による分離精製後1ヶ月経ってから放射平衡となった娘核種をGe検出器で、²³⁸U(²³⁴U), ²¹⁰Poは化学分離精製後α線スペクトロメトリーで、²¹⁰Pbは他核種から分離3ヶ月後に成長した娘核種の²¹⁰Poをα線スペクトロメトリーでそれぞれ定量した。

【結果と考察】

手取川河口(左岸)地域の²³⁸U濃度は、手取川の近傍では低く(約0.1 mBq/l)、南に行くに従って高く(約2 mBq/l)なる傾向がある。²³⁴U/²³⁸U放射能比は1.1~1.7であり²³⁸U濃度のような顕著な傾向は見られなかった。一方、半減期3.8日の不活性ガスで地下水中に地表水の100倍以上存在する²²²Rnの濃度については、手取川の近傍では高く(約25 Bq/l)、南に行くに従って低く(約5 Bq/l)なる傾向を認めた。²²⁶Ra濃度はCl濃度にほぼ比例しており、塩水化が進行している地域で高い値(約10 mBq/l)を示した。²¹⁰Po, ²¹⁰Pb濃度は0.1 mBq/lから17.0 mBq/lであり、²¹⁰Po/²¹⁰Pb放射能比は手取川の近傍で0.1~0.3という低い値となり、これより南では1前後であった。³Hは検出限界以下であった。

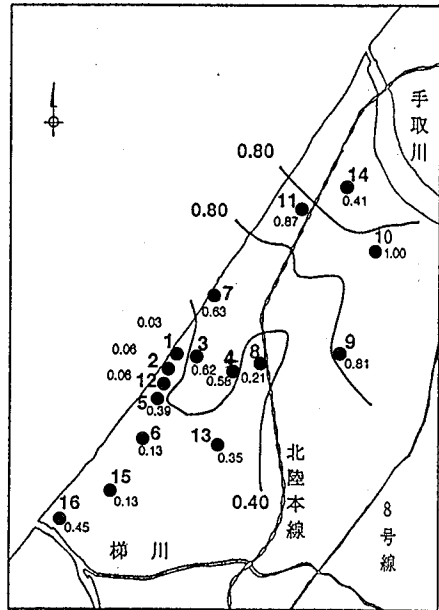


Fig.2 濃度ベクトル内積法によるNo.10を基準(1.00)とした相関数の分布状況

得たデータを基に濃度ベクトル内積法を用いて、この地域の地下水の起源、流動、混合などの定量的な考察を試みた。その解析結果の一部を Fig.2 に示す。濃度ベクトル内積法による解析結果より、手取川水系の影響力が左岸地域の北部で非常に強く、かなり南にまで勢力が及んでいることがわかった。これに対して梯川水系の影響力は南部では強いがそれより北では急に弱くなっており、両河川の間中部の地下水は手取川からの寄与のほうがかなり大きいことがわかった。この結果は石川県が行ってきた解析結果と矛盾しない。

以上のことから、複数の天然放射性核種を組み合わせて地下水の挙動を解析するというアプローチが有効であることがわかった。

RADIOCHEMICAL STUDY ON THE BEHAVIOR OF GROUNDWATER IN THE TEDORI FAN, ISHIKAWA

Masayoshi YAMAMOTO, Kazuhiko SASHIMONO, Hisaki KOFUJI, Kazuhisa KOMURA and Kaoru UENO, Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University

Natural radionuclides of the uranium and thorium decay series of ground and river waters in left side area of the mouth of Tedori Fan, Ishikawa, have been measured to serve as an aid to identify sources and movement of groundwater in aquifers in the Fan. The Cl contents in groundwaters from this area have been gradually increasing. The ratio matching calculation method of analytical data was used for estimating potential genetic relationships among ground waters.

