

講演発表

第3日 10月4日(水)

(東大RI総合セ・千葉大薬*) ○野川憲夫・大橋國雄*・巻出義紘・
宮沢 香*・百瀬静香*・森川尚威

〔緒言〕

^{186}Re は、原子炉を利用し $^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}$ 核反応により製造され、137keV(8.6%)の γ 線、1.08MeVmaxの β 線などを放出し半減期が90.6hで、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ と周期表の同族の元素である。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は主に141keVの γ 線を放出し半減期が6.01hで、多種類の錯体が放射性医薬品として画像診断等に汎用されている。 ^{186}Re は、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ と同様な γ 線による診断に加えて、 β 線による治療効果が期待されている。しかし、 ^{186}Re の化学反応性は、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ と相違する点が多く、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 用錯体形成キットと反応しない。本研究では、 ^{186}Re -HMDP(methane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate)の標識合成条件と生成標識錯体および生体内投与の際の緩衝液中の安定性を検討した。なお、本研究は日本原子力研究所アイソトープ研究委員会、アイソトープ製造・標識専門部会が推進する「レニウムに関する研究」の一環である。

〔実験〕

1. HMDPキットの調製：Arでバブリングした水500mLに、HMDP約1gとゲンチシン酸約0.6gを溶解し、これに $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 約0.6gの0.01M塩酸溶液を加えた。この溶液を分取し、それぞれに酢酸ナトリウムの飽和水溶液を加えてpHを1.2~5.0に調整後、凍結乾燥し、pHの異なる数種類のキットを調製した。粉末状のキットは冷暗所に保存した。

2. 標識合成：キット10mgを入れたミニバイアルに ^{186}Re 水溶液(比放射能 3.5-0.3 MBq/mL)0.25mLを加え、湯浴中(90℃以上)で20分間または60分間加熱した。放冷後、反応液の組成をTLC、PCおよびARG、 γ -counterなどで分離・定量し、反応収率を求めた。

3. 安定性試験： ^{186}Re -HMDP反応液を室温に放置した場合と、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)および正常マウス血清(37℃)にそれぞれ混合して放置した場合の安定性を経時的に調べた。

〔結果と考察〕

1. 反応収率：pHを2~3に調整したキット10mgに対して、Re量が多くなるに従い反応収率が高まり、 $4.8 \mu\text{g/mL}$ (モル比(Re/HMDP):約1/1500)より濃くなると98%以上を示す(Fig. 1)。収率は、キットのpHが高くなると低下し、加熱時間が20分間から60分間に長くなるとほぼ定量的に進行した。

2. 安定性：pHが2.1と2.9のキット10mgに $4.8 \mu\text{g Re/mL}$ の ^{186}Re 水溶液を加えて、20分間加熱して得た反応液は、24時間室温に放置した後も90%以上の ^{186}Re -HMDPが確認された。

20分間加熱した反応液を、緩衝液に10%溶解し、室温に放置した場合の ^{186}Re -HMDPの安定性をFig. 2に示す。混合後の5分間に標識錯体の分解が認められるが、その後はおおむね安定している。pH2.1のキットを用いた場合のほうが、 ^{186}Re -HMDPの安定性はより勝っている。また、60分間加熱して標識合成した ^{186}Re -HMDPのほうが、20分間の加熱で標識合成したものより、安定性が上回っている(Fig. 3)。

60分間加熱した反応液中の ^{186}Re -HMDPは、反応液の10%濃度緩衝液を正常マウス血清に

10%溶解し、37°Cで24時間放置しても、85%以上が確認された。

これらの結果は、 ^{186}Re -HMDPの生物体内への投与が可能であることを示している。

〔謝辞〕

本実験に使用した ^{186}Re は、日本原子力研究所との協力研究で供給されたものであり、製造開発担当者に謝意を表す。また、HMDPの使用に際して、ご協力いただいた日本メジフィジクス社に謝意を表す。

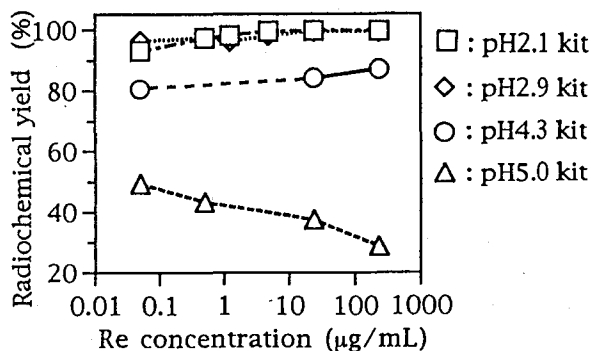


Fig.1 Dependence of radiochemical yield of ^{186}Re -HMDP on kit-pH and Re concentration.

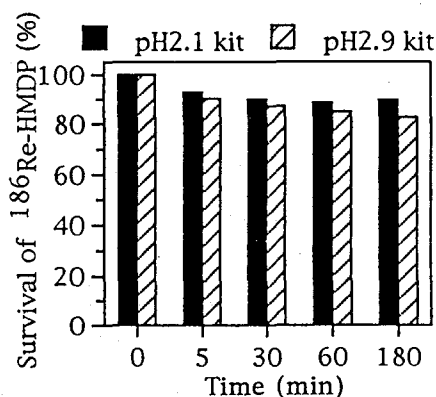


Fig.2 Stability dependence of ^{186}Re -HMDP in a sodium acetate buffer on kit-pH. (Re concentration : $4.8\mu\text{g/mL}$, reaction time : 20 min)

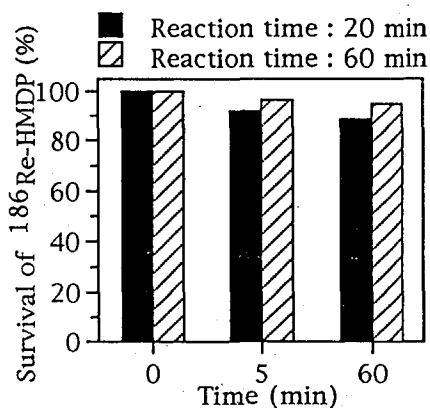


Fig.3 Effect of reaction time on stability of ^{186}Re -HMDP in a pH5 sodium acetate buffer. (Re concentration : $4.8\mu\text{g/mL}$, kit-pH : 2.1)

PREPARATION OF ^{186}Re -(METHANE-1-HYDROXY-1,1-DIPHOSPHONATE)

Norio NOGAWA, Kunio OOHASHI*, Yoshihiro MAKIDE, Kaori MIYAZAWA*, Shizuka MOMOSE*, Naotake MORIKAWA, Radioisotope Center, The University of Tokyo; Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University*

Synthetic conditions of ^{186}Re -HMDP were investigated. HMDP kits were prepared in various pH conditions and followed by heating in aq. HReO_4 solutions. The stability of obtained ^{186}Re -HMDP was confirmed in sodium acetate buffers and in a normal mouse serum. Optimum conditions for ^{186}Re -HMDP synthesis are presented.

3A02

レニウム-フリルジオキシム錯体の生成反応

(静岡大理) ○池田 潔・菅沼英夫・大森 巍

【緒言】

^{99m}Tc 標識錯体と共に近年 ^{188}Re 標識錯体が β 放射薬品として注目を集め、レニウム錯体について関心もたれている。また、 ^{99m}Tc を使用したBATO錯体も臨床で使用されており¹⁾、ジオキシム錯体への関心も高まっている。そこで昨年、フリルジオキシム(FDO)を配位子として使用してレニウムの分光光度定量を確立し、放射化学討論会で報告した。今回はレニウム-フリルジオキシム錯体の溶媒抽出機構についてさらに検討した。また、抽出化学種を同定するために錯体を合成し単離し、IRスペクトルやUVスペクトルの解析によりレニウム-フリルジオキシム錯体の組成を決定し、その生成反応の解明を試みた。

【実験】

フリルジオキシムはドータイト試薬を使用し、他の試薬は全て特級品をそのまま使用した。溶媒抽出に関しては昨年報告した方法で行った²⁾。錯体の合成は、過レニウム酸アンモニウム 0.05 g を水 25 ml に溶かし、それに 5 M HCl を 19 ml 加え、塩化スズ(II) 1 g/10 ml 1 M 塩酸溶液 5 ml を加え、フリルジオキシム 1 g/20 ml アセトン溶液を加えた。そして、最後に水 31 ml を加えて、100 ml として行った。この混合溶液を2日放置した後、沈殿を濾過し放置乾燥させた。再結晶はクロロホルム-n-ヘキサンより行った。さらに沈殿をクロロホルムに溶かし、シリカゲルカラムに通し精製した。単離した錯体のUVスペクトル及びIRスペクトル(KBr錠剤法)を測定した。

【結果および考察】

有機相(クロロホルム)におけるレニウム-フリルジオキシム錯体の 530 nm における吸光度の塩酸濃度依存性のグラフを図1に示す。図1よりレニウム錯体は酸濃度の増加に伴って増加し、また正抽出及び逆抽出によっても同一の結果が得られたことから、分配平衡が成立していることがわかる。この結果とE.N.Treher^{3,4)}らの文献から有機相及び水相間の分配平衡における水素イオン濃度依存性が(1)式のように表されると仮定した。



有機相に抽出された化学種を $[\text{ReCl}(\text{fdoH})_2(\text{fdoH}_2)]^0$ として、その吸光度を A する。図1において酸濃度が高くなったときに一定になる吸光度を A_0 とすると(1)式より(2)式が導かれる。(2)式の左辺を水素イオン濃度に対してプロットした結果を図2に示す。

$$\frac{A}{A_0 - A} = \frac{[H^+]}{K} \quad (2)$$

図2は直線性を示しており、(2)式の妥当性を示している。

一方、合成し単離したレニウム-フリルジオキシム錯体はさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、529 nmに吸収極大をもつフラクションを得た。レニウム錯体の収率は23%であった。レニウム-フリルジオキシム錯体のクロロホルム溶液を塩酸濃度を0~2.0 Mに変化させた水相で溶媒抽出し、有機相の吸光度を測定すると水相の水素イオン濃度が増加するにつれ有機相の吸光度も増加する傾向にあった。

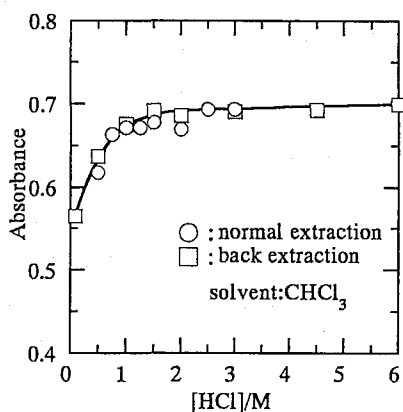


Fig. 1 Dependence of the absorbance of Re-FDO complex in the organic phase on $[HCl]$
 $[ReO_4^-] = 2.0 \times 10^{-5} M$; $[FDO] = 3.7 \times 10^{-3} M$
 $[HCl]_1 = 1.0 M$; $[SnCl_2] = 4.4 \times 10^{-2} M$

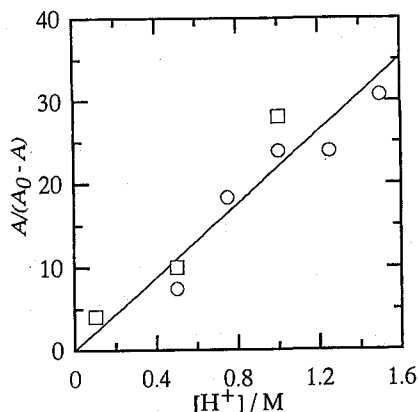


Fig. 2 $[H^+]$ vs. $A/(A_0 - A)$
 ○ : normal extraction
 □ : back extraction

References

1. W. A. Volkert, T. J. Hoffman, C. Roth, M. Corlija and R. A. Holmes, *Radiochimica Acta.*, 63, 205(1993).
2. 池田, 菅沼, 大森, 第38回放射化学討論会講演予稿集, p.209(1994).
3. E. N. Treher, L. C. Francesconi, J. Z. Gougoutas, M. F. Malley, and A. D. Nunn, *Inorg. Chem.*, 28, 3411(1989).
4. S. Jurisson, L. Francesconi, K. E. Linder, E. Treher, M. F. Malley, J. Z. Gougoutas, and A. D. Nunn, *Inorg. Chem.*, 30, 1820(1991).

FORMATION REACTION OF RHENIUM-FURILDIOXIME COMPLEX

Kiyoshi IKEDA, Hideo SUGANUMA and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

Rhenium-furildioxime complex can be formed by the reduction of perrhenate with tin(II) chloride in the presence of furildioxime. Rhenium-furildioxime complex is extracted into the organic phase and the distribution ratio is affected by $[H^+]$. Rhenium-furildioxime complex was also synthesized and its purification was carried out by using a silica gel column chromatography.

(静岡大理) ○長崎 和, 菅沼英夫, 大森 巍

【緒言】

テクネチウム(VII)の還元過程を含まないテクネチウムの定量法として、トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)イオン(Fe(phen)₃²⁺)が陰イオンとイオン対を形成し、これが有機相に抽出される¹ことを利用して、Fe(phen)₃²⁺と TcO₄⁻とのイオン対をニトロベンゼンに抽出し、516 nm における吸光度を測定する方法について検討してきた^{2,3}。抽出機構を解明するために、過塩素酸イオンやヨウ化物イオンについても併せて検討した。さらに⁵⁹Feをトレーサーとして加え、Fe(phen)₃²⁺の分配比を求めることによってこのイオン対抽出機構について検討した。

【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。その他の試薬はすべて特級品をそのまま使用した。

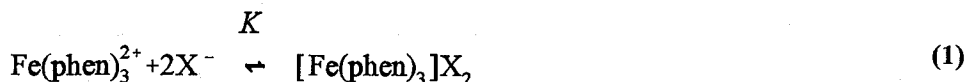
過テクネチウム酸イオンまたは過塩素酸イオン(<1.2×10⁻⁴ M)を含み、o-フェナントロリンを過剰に加えて調製した 4.0×10⁻⁵ M の Fe(phen)₃²⁺ 水溶液 5 cm³ にニトロベンゼン 5 cm³ を加えて、25°C で210分間振り混ぜた。水相のpHは 0.0025 M リン酸塩緩衝液を用いて6.2に調整し、またイオン強度は硫酸ナトリウムを用いて0.3に調整した。両相が平衡に達した後、有機相の516 nm における吸光度を分光光度計で測定した。

次に、陰イオン(<8×10⁻⁵ M)を含み、⁵⁹Feをトレーサーとして加えた 4.0×10⁻⁵ M の Fe(phen)₃²⁺ を用いて同様の手順で抽出を行った。分配平衡に達した後に、両相から一定量とり、NaI(Tl)γ線スペクトロメータを用いてそれぞれの⁵⁹Feの放射能を測定し、Fe(phen)₃²⁺の分配比を求めた。

【結果および考察】

最初に加えた過テクネチウム酸イオン濃度に対する、ニトロベンゼン相に抽出された錯イオン対の吸光度を図1に示した。吸光度は水相に最初に加えた過テクネチウム酸イオン濃度に比例して増加していき、過テクネチウム酸イオン濃度が Fe(phen)₃²⁺ 濃度の2倍となる点で当量点に達する。当量点を超えると吸光度は一定値を示した。この結果は過テクネチウム酸イオン濃度が Fe(phen)₃²⁺ 濃度の2倍量を超えない限り、過テクネチウム酸イオン濃度の分光光度定量が可能であることを示している。また過塩素酸イオンについても同様の結果が得られた。

Fe(phen)₃²⁺錯体と陰イオン(X⁻)との間には次の(1)式の平衡が成り立っていると仮定する。



ここで下線は有機相を示す。(1)式における抽出定数 K は次式で表せる。

$$K = \frac{[\text{Fe(phen)}_3 \cdot \text{X}_2]_o}{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_a [\text{X}^-]_a^2} \quad (2)$$

ここで添字の a および o はそれぞれ水相及び有機相を示している。またこの時の $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の分配比 D は次式で表される。

$$D = [\text{Fe}]_o / [\text{Fe}]_a = [\text{Fe}(\text{phen})_3 \cdot \text{X}_2]_o / [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_a \quad (3)$$

(2)式を基に、図1に示されている有機相における $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TcO}_4)_2$ の吸光度と TcO_4^- の濃度の関係を curve fitting 法により解析し、抽出定数として $K = 2.0 \times 10^{12}$ 、モル吸光係数として $\epsilon = 11,700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ という値を得た。

次にイオン対抽出機構を検討するため ^{59}Fe をトレーサーとして用い $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の分配比 D を放射化学的に求めた。初めに過テクネチウム酸イオンと似た挙動を示す過塩素酸イオンを用いて実験した。過塩素酸イオンの初濃度に対する $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の分配比 D を図2に示した。

$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の分配比の測定から、この抽出機構の妥当性について、現在検討している。

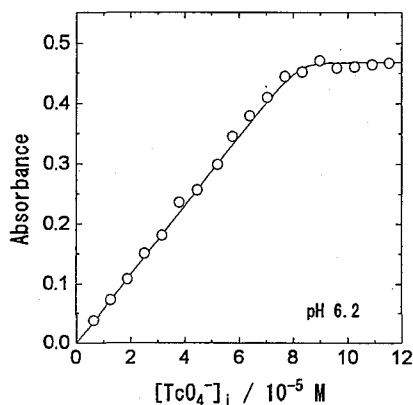


Fig. 1. Absorbance vs. $[\text{TcO}_4^-]_i$
 $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_i = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$
 —: Calculated
 $(K = 2 \times 10^{12}, \epsilon = 11,700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

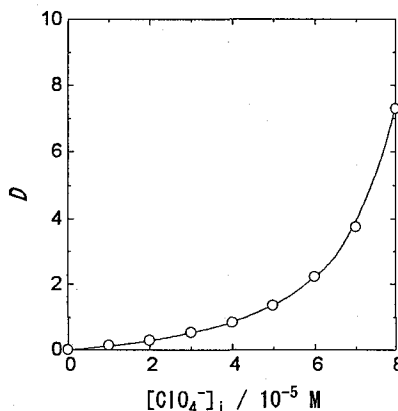


Fig. 2. D vs. $[\text{ClO}_4^-]_i$
 $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_i = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$

References

- 1.山本, 分析化学, 21, 418, (1972).
- 2.大森, 渡邊, 菅沼, 第37回放射化学討論会講演予稿集, p.76 (1993).
- 3.長崎, 菅沼, 大森, 第38回放射化学討論会講演予稿集, p.207 (1994).

A NEW METHOD FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PERTECHNETATE WITH TRIS(1,10-PHENANTHROLINE)IRON(II) (3)

Kazu NAGASAKI, Hideo SUGANUMA and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

The extraction behavior of tris(1,10-phenanthroline)iron(II) with pertechnetate, perchlorate and iodide into nitrobenzene was investigated by means of spectrophotometric method. Its mechanism was also studied using ^{59}Fe as a tracer.

(静岡大理) ○朝比奈千枝・菅沼英夫・大森 巍

【緒言】

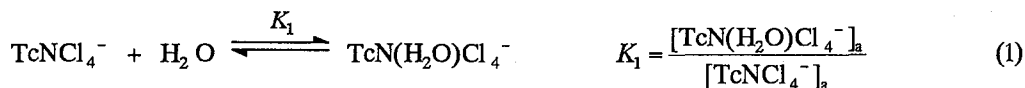
強い π 結合性を有するニトリド配位子は、テクネチウムを高酸化状態で安定に保つことができるため、+5、+6 価の酸化数をもつテクネチウムニトリド化合物が合成されている。この合成の際、出発物質として用いられる $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]^-$ は、水溶液中で複雑な化学的挙動をすることが知られている¹⁾。本研究ではテトラフェニルアルソニウム塩化物(TPAC)を用いる逆抽出法により、 $[\text{TcNCl}_4]^-$ の溶媒抽出挙動について調べた。

【実験】

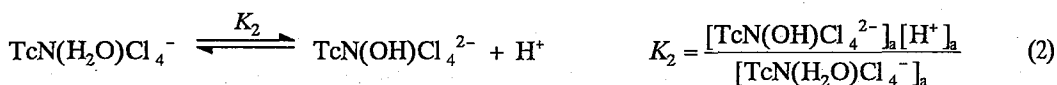
過テクネチウム酸アンモニウムは Radiochemical Centre (Amersham) より入手した。テトラフェニルアルソニウム塩化物(Dotite TPAC) および他の試薬は特級品をそのまま使用した。 $[\text{TcNCl}_4]^-$ は Baldasら²⁾の方法により、過テクネチウム酸とアジ化ナトリウムを濃塩酸中で加熱して得た。溶媒抽出は $[\text{TcNCl}_4]^-$ を含む水相と、同量のクロロホルムを振りまぜ平衡に達した後、有機相から一定量を取りだした。次にイオン強度が一定で、水素イオン濃度を変化させた水相と 25°C で 2 時間振りまぜることにより逆抽出を行なった。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】

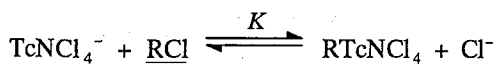
放射能測定によって求めた、逆抽出におけるテクネチウムの分配比 D_{Tc} を水素イオン濃度に対してプロットすると図1のようになった。このように D_{Tc} が水素イオン濃度に依存することを考慮し、抽出機構に関する平衡式を検討した。まず $[\text{TcNCl}_4]^-$ の6番目の配位位置に溶媒である水分子が配位すると考えると、



と表され、さらに $\text{TcN}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4^-$ からプロトンが解離する反応は



となる。次に $[\text{TcNCl}_4]^-$ の抽出定数 K とすると



$$K = \frac{[\text{RTcNCl}_4]_o [\text{Cl}^-]_a}{[\text{TcNCl}_4^-]_a [\text{RCl}]_o} \quad (3)$$

ここで、RClはTPACを、添字のaおよびoは水相および有機相を意味している。これらの反応を考慮すると、テクネチウムの分配比 D_{Tc} は次式のように表される。

$$D_{\text{Tc}} = \frac{[\text{RTcNCl}_4^-]_o}{[\text{TcNCl}_4^-]_a + [\text{TcN}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4^-]_a + [\text{TcN}(\text{OH})\text{Cl}_4^{2-}]_a}$$

$$= \frac{K[\text{RCl}]_o [\text{H}^+]_a}{[\text{H}^+]_a + K_1[\text{H}^+]_a + K_1K_2} \quad (4)$$

$[\text{RCl}]_o$ はこれまでの研究³⁾により計算によって求めることができる。そして、これを基にして非線形の最小二乗法より

$K = 7.90 \times 10^5$ $K_1 = 4.74 \times 10^{-2}$ $K_2 = 3.56 \times 10^1$
と求められた。

References

1. J. Baldas and J. F. Boas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2585 (1988).
2. J. Baldas, J. Bonnyman and G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2395 (1984).
3. T. Omori, Y. Muraoka and H. Suganuma, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **178**, 237 (1994).

SOLVENT EXTRACTION BEHAVIOR OF TETRACHLORONITRIDOTECHNETATE(VI) ION WITH TETRAPHENYLARSONIUM CHLORIDE

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

The extraction behavior of tetrachloronitridotechnetate(VI) ion was studied in detail with tetraphenylarsonium chloride (TPAC) at 25 °C at ionic strength 1.0. By a nonlinear least squares method, the extraction constant of tetrachloronitridotechnetate was determined to be 7.90×10^5 .

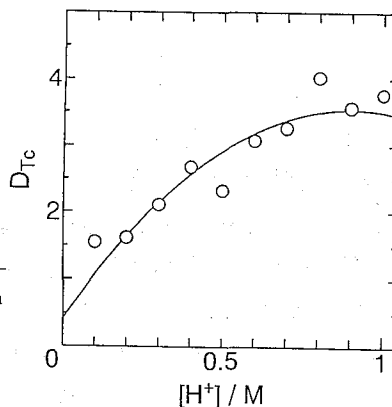


Fig. 1 D_{Tc} vs. $[\text{H}^+]_o / [\text{H}^+]_a$
 $[\text{TPAC}]_i = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
 Solid line was calculated by Eq.(4).

(東北大院理) ○高山 努・可児祐子・関根 勉・工藤博司

【序】

ニトリドテクネチウム錯体は、その核となる窒素-テクネチウム結合の安定性から、非常に興味深い性質を示す化合物であり、これまでに酸化数 V、VI、VII 価の錯体が得られている。昨年の放射化学討論会では、四座シッフ塩基配位子をもつニトリドテクネチウム錯体 $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{salen})]$ (1) [salen: N,N'-ethylenebis(salicylideneimine)] などの合成について報告した。この化合物は、配位子交換と中心金属の酸化数の変化 (VI 価から V 価) の 2 つの過程を経て生成する。この生成過程においてテクネチウムの還元が配位子交換と同時に起こるのか否かは不明であり、ニトリドテクネチウム錯体の配位子交換にともなう還元反応の一般的理解のためにも興味をもたれる。そこでこの化合物の生成過程に着目し、還元を受ける前の中間錯体 $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}(\text{salen})\text{Cl}]$ (2) の単離に成功した。本報告では、錯体 (1)、(2) の性質と生成過程について報告する。

【実験】

中間錯体 (2) は、 $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ を出発錯体として、当量の H_2salen 配位子とエタノール中 0 °C で 1 時間攪拌することにより合成した。反応液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、溶媒を留去して暗緑色の結晶を得た (収率 22%)。得られた結晶については元素分析および IR スペクトルを、溶液については UV-vis および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルなどによりその性質を調べた。

【結果】

暗緑色結晶の元素分析結果は 実験値 C, 46.03; H, 3.29; N, 10.16; Tc, 23.67% (計算値 C, 46.34; H, 3.41; N, 10.13; Tc, 23.87%; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{TcCl}$) となった。これより、この錯体がニトリドテクネチウムコアと salen 配位子が 1 : 1 で結びついた化合物であることがわかる。IR スペクトルの結果から TcN 結合の伸縮振動吸収 1032 cm^{-1} を確認した。これは、(1) の TcN 結合の伸縮振動吸収波数 1077 cm^{-1} と比較して低波数であり、ニトリド配位子のトランス位に配位した塩化物イオンの影響であると考えられる。紫外可視吸収スペクトルでは、短波長側 (<600nm) で V 価の (1) と VI 価の (2) のスペクトルは類似しているが、

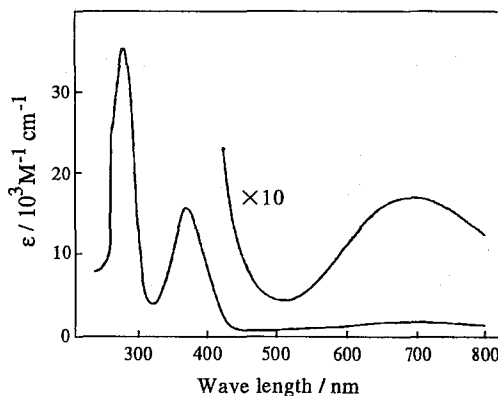
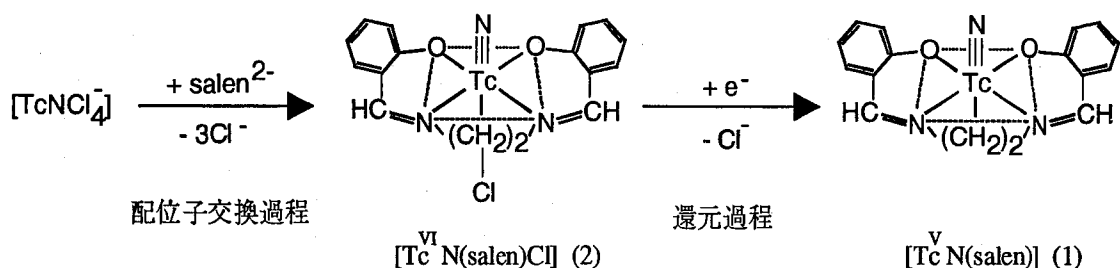


Fig. 1 UV-vis spectrum of $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}(\text{salen})\text{Cl}]$ (2) in ethanol.

長波長側で (1) にはみられない吸収 690 nm ($\epsilon = 841 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) を (2) に確認した (Fig. 1)。この吸収は VI 価から V 価への還元反応が進行するにつれて消失することから $\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Tc}$ の電荷移動吸収と帰属される。また、Evans 法により測定した錯体の磁化率は 1.53 B.M. であり、中心金属であるテクネチウムの酸化数が VI であることがわかった。これにより、この錯体が VI 価のテクネチウム八面体型錯体 $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}(\text{salen})\text{Cl}]$ であることが判明した。したがって、 $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ を出発錯体とした salen との反応では、まず配位子交換が起こり、次にテクネチウムの還元が起こるといった二段階の過程を経て $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{salen})]$ が生成すると結論できる (Scheme 1)。



Scheme 1. Formation of $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{salen})]$ complex.

Synthesis of nitridotechnetium complexes with tetradentate Schiff base ligand and the reduction process of central metal

Tsutomu TAKAYAMA, Yuko KANI, Tsutomu SEKINE and Hiroshi KUDO, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

Nitridotechnetium complexes with Schiff base ligands, $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{salen})]$ and $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}(\text{salen})\text{Cl}]$, were synthesized by a substitution reaction starting from $[\text{AsPh}_4][\text{TcNCl}_4]$ in ethanol solution. The technetium complexes were characterized by IR, UV-vis absorption, and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy as well as elemental analysis. The $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{salen})]$ complex is formed successively by the coordination of the Schiff base ligand to the nitridotechnetium core and the reduction of $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}(\text{salen})\text{Cl}]$.

(東北大院・理) ○可児祐子、高山努、猪俣慎二、関根勉、工藤博司

【序】

テクネチウム錯体の化学は、主に核医学の分野における放射性医薬品としての利用を目的とした研究により発展してきた。PnAO (propylene amine oxime, Fig. 1) を配位子としたオキソテクネチウム (TcO) 錯体 $\text{Tc}^{\text{V}}\text{O-PnAO}$ は、1984年に初めて報告され、¹ 局所脳血流測定剤としての利用が検討されている。一方、テクネチウム-窒素三重結合 ($\text{Tc}\equiv\text{N}$) をもつニトリドテクネチウム (TcN) 錯体は、その加水分解や置換反応に対する安定性から近年注目されており、新しい放射性医薬品としての適用も期待されている。これまで、種々の TcN 錯体が合成され、構造解析がなされているが、ニトリド基の強い π 供与性により生じる構造的な特徴は錯体化学的にも興味深い。また、同じ配位子をもつ TcO 錯体と TcN 錯体の構造を比較することは、その性質の違いを理解する上でも重要である。本研究では、PnAO 配位子をもつニトリドテクネチウム錯体 $[\text{}^{99}\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{pnao})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$ を合成し、その構造を決定した。Tc^VO-PnAO 錯体の構造との比較を含め報告する。

【実験】

配位子 PnAO と出発錯体の $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ は文献の方法で合成した。^{2,3}

錯体 $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{pnao})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$ は、 $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ と PnAO の配位子置換反応により合成した。 $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ の CH_2Cl_2 / エタノール (3:1) 溶液を 40 °C に加熱し、PnAO のエタノール溶液を加え、40 °C に保ったまま 30 分かしくはんした。このとき、溶液の色はピンクから黄色に変化した。その後溶媒を留去し、残さを水に溶かして不溶物をろ別した後、 NaBPh_4 の水溶液を加え BPh_4 塩として結晶を得た。水およびエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥した。アセトン/エタノール (1:1) 溶液中で再結晶を行った。収率は 74 % だった。

得られた結晶について、IR スペクトルと ¹H-NMR の測定、元素分析および X 線結晶構造解析を行った。

【結果と考察】

IR スペクトルから、結晶中には $\text{Tc}\equiv\text{N}$ 三重結合が存在することを確認した。また、元素分析値から、錯体は $\text{TcN}:\text{PnAO}:\text{BPh}_4 = 1:1:1$ の組成比となっており、一価の陽イオンであることがわかった。

錯体中の陽イオン $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{pnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$ の ORTEP 図を Fig. 2 に示す。この陽イオンは歪んだ八面体構造で、PnAO 配位子の四つの N 原子がエクアトリアル位に、ニトリド配位子とアクア配位子がアキシャル位に位置する。テクネチウム原子は、PnAO 配位子の四つの N 原子がつくる平面からニトリド基側に 0.399 Å のところに位置する。

$\text{Tc}\equiv\text{N}$ 三重結合の長さは 1.610(5) Å で、これまで報告されている TcN 錯体の中では平均的な距離であった。ニトリド基のトランス位に位置するアクア配位子までの距離 (Tc-O3) は

2.481(4) Å とかなり長い、これはニトリド基の強いトランス影響 (trans influence) によるものである。

PnAO 配位子の二つのオキシムの酸素間距離は 2.720(5) Å で、これはオキシムの水素が一つ外れて形成する分子内水素結合 (O...H...O) の存在を示す。O1...O2 距離は、TcO 錯体や他の遷移金属の PnAO 錯体と比較してかなり長い。

Tc-N4 および Tc-N5 結合距離は、それぞれ 2.094(4) と 2.113(4) Å で、TcO 錯体の同部分の結合距離と比較して長い。これは、TcO 錯体と TcN 錯体ではアミンの窒素の配位形式が異なり、TcN 錯体の方がアミンの窒素とテクネチウムとの相互作用が小さいためである。

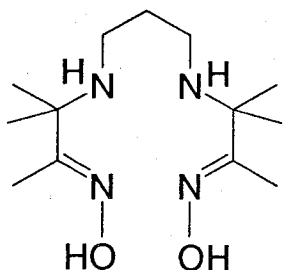


Fig. 1 Propylene amine oxime
PnAO.

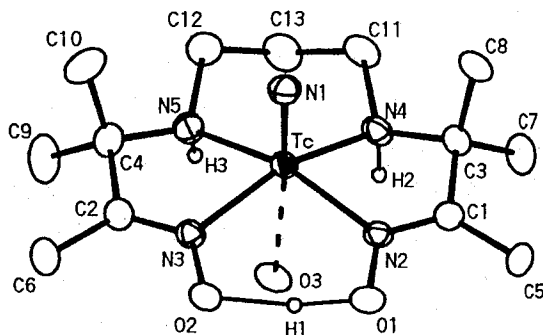


Fig. 2 ORTEP view of the complex cation
[Tc^VN(pnao)(H₂O)]⁺.

References

- 1 D. E. Troutner, W. A. Volkert, T. J. Hoffman, and R. A. Holmes, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35**, 467 (1984).
- 2 J. M. Lo and K. S. Lin, *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1139 (1993), S. Jurisson, K. Aston, C. K. Fair, E. O. Schlemper, P. R. Sharp, and D. E. Troutner, *Inorg. Chem.*, **26**, 3576 (1987).
- 3 J. Baldas, J. Bonnyman, and G. A. Williams, *Inorg. Chem.*, **25**, 150 (1986).

Synthesis and structural determination of nitridotechnetium complex with amine oxime ligand (PnAO)

Yuko KANI, Tsutomu TAKAYAMA, Shinji INOMATA, Tsutomu SEKINE, and Hiroshi KUDO,
Graduate School of Science, Tohoku University

A nitridotechnetium complex with the amine oxime ligand PnAO (propylene amine oxime), [99Tc^VN(pnao)(H₂O)][BPh₄], was synthesized and its structure was determined by X-ray crystallography. The coordination around technetium atom is the distorted octahedral, and the technetium atom is placed at 0.399 Å toward the nitrido ligand from the least-squares plane defined by the four N basal atoms of PnAO. The intramolecular hydrogen bond is formed between two oxime oxygen atoms (O...H...O) of PnAO.

[緒言]

近年、放射性核種の環境中への放出が問題となっているが、中でも長寿命核種の一つである ^{99}Tc (半減期 21 万年) については将来的にもその蓄積が懸念され、環境中での移行解析の必要性が高い。テクネチウムはVII価の過テクネチウム酸イオンが最も安定であり、水圏において非常に高い移動度を有するが、深部地下水中等還元性雰囲気下ではIV価の水和二酸化物になるといわれている。しかしながら、フミン酸との錯形成や懸濁粒子等への吸着あるいはコロイドの形成等、不明な点が多く残されており、テクネチウムの水圏における移行挙動を解明するためには、その化学状態に関して知見を得る必要がある。

演者らは低濃度におけるテクネチウム化学種の分析法を確立し、これらを明らかにしていくことをめざしているが、今回は最も代表的な化学種である過テクネチウム酸イオンの選択的な分離を考え、フェロイン {トリス (1,10-フェナントロリン) 鉄(II)イオン: $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ } とのイオン対抽出を基礎的に検討した。また、抽出したフェロイン・過テクネチウム酸イオンの検出にレーザー光音響法を適用し、より低濃度における検出・定量を検討した。

[実験]

^{99}Tc は過テクネチウム酸イオンのアンモニア溶液として Radiochemical Centre Amersham より購入したものをを用いた。その他の試薬は特級品をそのまま使用した。

イオン対抽出においては、過テクネチウム酸イオンおよびフェロインの初濃度の異なる水相 5 ml に酢酸緩衝液を 0.1 M となるように加え、pH を 4.4 に調整した。ここに有機相としてニトロベンゼン 5 ml を加え、25 °C で 3 分間攪拌した。両相が平衡に達した後、過テクネチウム酸イオンについては放射能測定、フェロインについては吸光度測定およびレーザー光音響測定により、有機相への抽出量とその当量関係を調べた。

[結果と考察]

過テクネチウム酸イオンとフェロインとのイオン対抽出は図 1 のように表される。

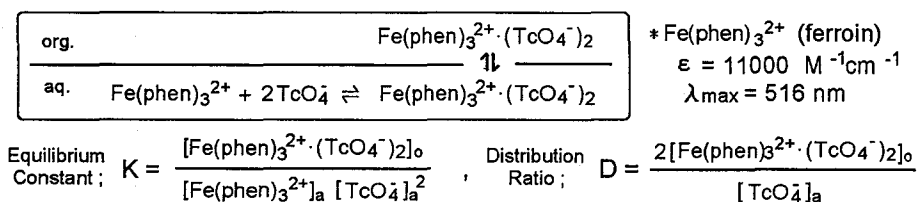


Figure 1. Ion pair extraction of pertechnetate with ferroin.
(a; aqueous phase, o; organic phase)

本法の特徴は、過テクネチウム酸イオンがフェロインと共に選択的に抽出され、フェロインに由来する 516 nm の強い吸収を吸光光度法あるいはレーザー光音響法で測定することによって、低濃度の過テクネチウム酸イオンのみを定量しようとするものである。したがって図 1 に示すような当量関係が抽出時に保持される必要がある。そこで、種々の初濃度の組み合わせにおいてこの抽出系を検討したところ、フェロインに対し過テクネチウム酸イオンが当量または過剰ぎみの時、1 : 2 の割合で良好に抽出されることが分かった。また、このとき得られた分配比 D の値より、平衡定数 K を $5 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}$ (25 °C) と決定した (図 2)。また、より低濃度の過テクネチウム酸イオンを対象とした場合 ($\sim 10^{-8} \text{ M}$) には、抽出後の有機相のフェロイン濃度をレーザー光音響法により求め、この値より D を決定したが、このときも同様の平衡定数が与えられた。すなわち、このイオン対抽出系が幅広い濃度範囲において成立することを確認した。

ニトロベンゼン中のフェロイン濃度に対する光音響シグナル強度を図 3 に示す。図に示したようにシグナル強度はフェロイン濃度に比例する。その適用範囲は広く、光音響法の有用性が示された。また検出限界は 10^{-8} M 程度であった。

さらに、過テクネチウム酸イオンを含む溶液にスズ(II)を還元剤として不足当量加え、テクネチウムIV価の水和二酸化物を混在させた試料に本抽出法を適用した。その結果、溶液中の過テクネチウム酸イオンのみが定量的に抽出されることがわかり、本法の適用性が確認された。

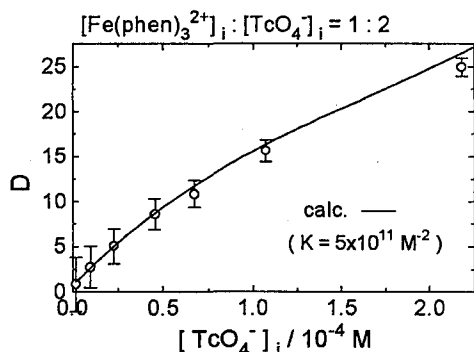


Figure 2. Distribution ratio of TcO_4^- .

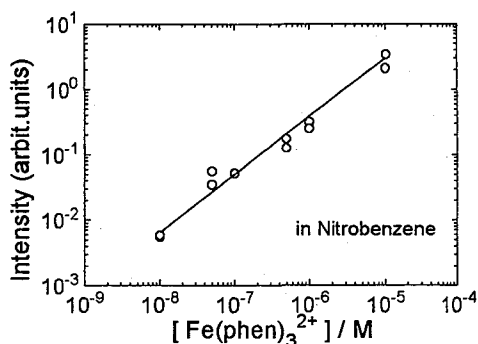


Figure 3. The intensity of photoacoustic signal against concentration of ferrioxine.

Speciation of technetium in aqueous media : Ion pair extraction of pertechnetate with ferrioxine and its sensitive determination by laser induced photoacoustic spectroscopy

Saiko NAITO, Tsutomu SEKINE, Hiroshi KUDO, Graduate School of Science, Tohoku University

Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

The selective determination of pertechnetate was examined by means of the ion pair extraction with ferrioxine ($\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$) into nitrobenzene for speciation of technetium in environment. The equilibrium constant for the ion pair formation was determined as $5 \times 10^{11} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ (25 °C). The detection limit of technetium attained was $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in combination with the laser induced photoacoustic spectroscopy.

(原研) ○渡辺 智・橋本和幸

【緒言】

^{99m}Tc は核医学において診断用放射性医薬品として幅広く用いられており、その使用量は年々増加している。 ^{99m}Tc は、半減期6h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。 ^{99}Tc を環境に放出する前に回収する方法として、尿からの回収が考えられる。我々は、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、過テクネチウム酸イオンを尿に加えたときの塩酸-TBP抽出系の抽出挙動を調べている。昨年は、塩酸-TBP抽出系において、尿が存在するとテクネチウムの分配比は低下すること、その分配比の低下は過テクネチウム酸イオンの還元起因していること等を明らかにした。今回は、テクネチウムの分配比と抽出時のテクネチウムの化学形との関係について更なる考察を行い、TBP相に抽出されるテクネチウムの化学形について検討を行った。

【実験】

溶媒抽出

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、30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。また、比較対照として尿試料溶液1 mlの代わりに純水1 mlを使用したものも同時に行った。

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 DE81にスポットし、2 M塩酸または67%メタノール/2 M塩酸で展開した。また、抽出後の有機相も同様に5 μl をWhatman DE81にスポットし、67%メタノール/2 M塩酸で展開した。乾燥した後、1 cmまたは0.5 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に、4 M塩酸系における試料溶液のペーパークロマトグラフィーの結果をFig. 2に示す。分配比の結果 (Fig. 1) から、尿を加えた場合の塩酸濃度4 Mでのテクネチウムの分配比は約60であり、抽出率に換算すると約98%となる。一方、試料溶液のペーパークロマトグラフィーの結果 (Fig. 2) から、 TcO_4^- は僅かしか存在していないことがわかる。このことから、TBP相には、 TcO_4^- だけではなく TcCl_6^{2-} 等の還元種も抽出された可能性が考えられる。そこで、抽

出後のTBP相中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で調べた。Fig.3にTBP相のペーパークロマトグラフィーの結果を示す。TBP相には、 TcO_4^- だけではなく、 $TcCl_6^{2-}$ 等の還元種も存在していることがわかる。以上のことから、塩酸-TBP抽出系においては、 TcO_4^- よりも分配比は低いながら、 $TcCl_6^{2-}$ 等の還元種もTBP相にかなりの割合で抽出されることが明らかになった。

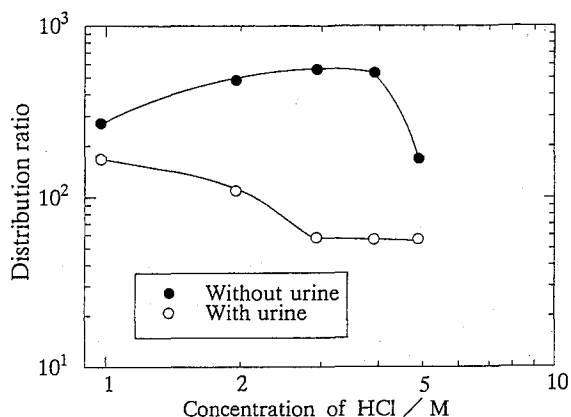


Fig.1. Distribution ratio of technetium as a function of HCl concentration in HCl-TBP system.

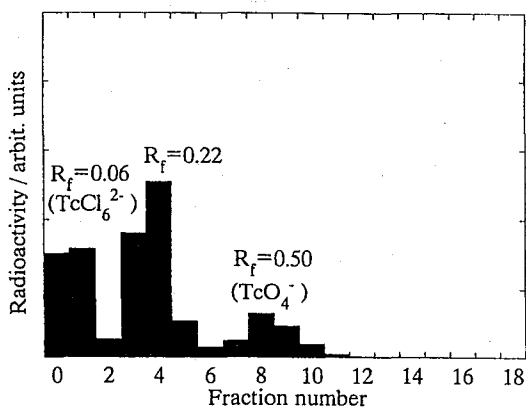


Fig. 2. Chromatogram of technetium in sample solution on Whatman DE 81 with 67% methanol / 2 M HCl as a developing solvent.

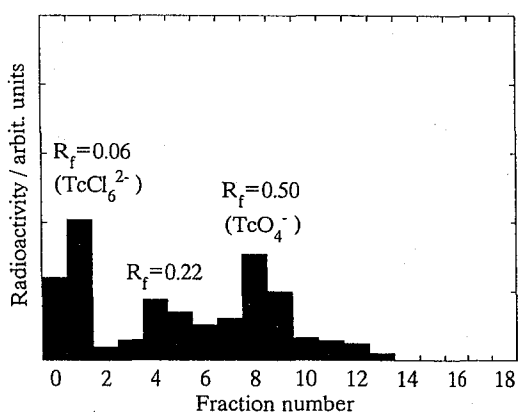


Fig. 3. Chromatogram of technetium in TBP on Whatman DE 81 with 67% methanol / 2 M HCl as a developing solvent.

SOLVENT EXTRACTION OF TECHNETIUM IN URINE WITH TBP (2)

Satoshi WATANABE and Kazuyuki HASHIMOTO

Japan Atomic Energy Research Institute

Distribution ratio of technetium in the HCl-TBP system containing urine was determined as a function of HCl concentration. The distribution ratio with urine in 4 M HCl was about 60 (recovery 98%). The chemical forms of technetium in urine sample solution were investigated by paper chromatography. The fraction of TcO_4^- was much less than 98%. To make sure that the reducing species such as $TcCl_6^{2-}$ were extracted in TBP, the chemical forms of technetium in TBP were investigated by paper chromatography. It was found that the reducing species such as $TcCl_6^{2-}$ was quantitatively extracted in TBP.

(東大院工) ○長崎晋也、田中知

【緒言】 金属イオンの地下水コロイドへの吸着は、擬似コロイド形成という形を通して金属イオンの地層中移行挙動に重大な影響を及ぼすことが予想されている。モンモリロナイト微粒子は地下水中に存在する無機系地下水コロイドの1種であり、Am(III)などのアクチニドイオンと結合し擬似コロイド化することが知られている。また、高レベル放射性廃棄物地層処分場における掘削影響領域へのベントナイトの流出を考えた場合には、モンモリロナイト微粒子は当該領域における主要なコロイド粒子であると考えられる。本報では、3価のアクチニドの擬似コロイド形成挙動解明のために、加水分解反応が無視できるpH = 4において、Na型モンモリロナイト微粒子へのAm(III)ならびにその模擬物質としてのランタニド(以下Ln) (III)の吸着挙動を検討した結果を報告する。また、あわせてLn(III)の吸着に及ぼすNaイオンとCaイオンの影響も報告する。

【実験方法】 固相試料としては、Na型およびCa型に飽和させた高純度のモンモリロナイト試料(月布産、CEC = 107.5 meq/100 g)を、試料 [g] : 純水 [ml] = 1 : 2となるように液相中で分散させた後、0.45 μmのフィルターにより濾過し、その濾液を用いた。吸着イオンとしては、アクチニド元素としてCMPOによる抽出・逆抽出操作により精製した²⁴¹Am溶液を添加直前にポアサイズ2 nmのウルトラフィルターで限外濾過して用いた。また、ランタニド元素としてNdCl₃、EuCl₃、GdCl₃を用いた。Eu試料については、¹⁵²Euをトレーサ量使用した。実験は全て大気開放系で25℃で行った。試料の保管は暗室で行った。

(1) 吸着実験：濾液にAm溶液あるいはLn試料を添加し、pH = 4に調整した後、吸着平衡に達するまで2週間振とうした。振とう後、遠心分離して、2 nmのウルトラフィルターで限外濾過し固液を分離した。液相中のAmおよびEu濃度をGe半導体検出器あるいは2πガスフロー検出器により、またLn濃度をアルセナゾIIIによる吸光分光分析により測定し、吸着分配係数を求めた。AmとLn初期濃度は 1×10^{-5} Mであり、イオン強度はNaClで0.04 ~ 0.64 Mに調整した。

(2) NaイオンとCaイオンの影響：Na型モンモリロナイト濾液とCa型モンモリロナイト濾液のイオン強度を、それぞれNaClとCaCl₂で0.01 Mおよび0.1 Mに調整し、 1×10^{-4} ~ 8×10^{-3} Mに調整されたLnの吸着率を測定した。測定方法は上述した方法と同様であった。

【結果と考察】 (1) 吸着実験：吸着分配係数KdのNaCl濃度依存性をFig.1に示す。NaCl濃度が小さい領域では、log Kdがlog [NaCl]に比例し、NaCl濃度が増加するに従いKdが減少することがわかる。吸着反応を $m\text{Na}^+ + \text{Am}^{3+} (\text{Ln}^{3+}) = m\text{Na}^+ + \text{Am}^{3+} (\text{Ln}^{3+})$ とすると(上線は固相吸着種を示す)、平衡定数をKeqとして $\log Kd = -m \cdot \log [\text{Na}^+] + \log (\text{Keq} \cdot \text{CEC}^m)$ と表される。各Kd値から高NaCl濃度領域の一定値を差し引いて、

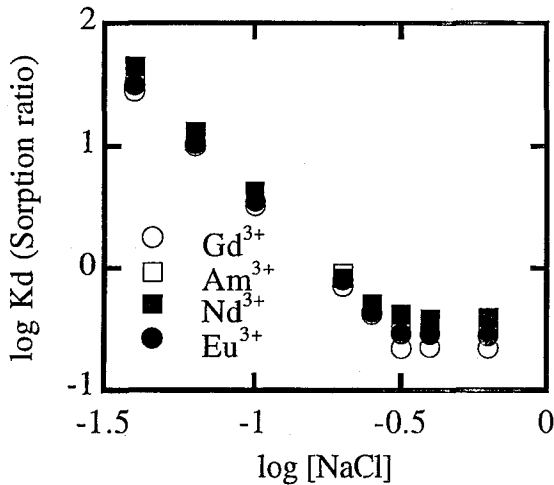


Fig.1 Dependence of Sorption ratio of Am and Lanthanides on NaCl Concentration

改めてNaCl濃度に対してプロットした結果から、直線の勾配はAmおよびLn全てに対してほぼ3となった。このことは、Na型モンモリロナイト微粒子に対しても、AmやLnの吸着反応はイオン交換反応であり、その化学量論性はモンモリロナイト塊の固相同様に1:3であることを示している。一方、高NaCl濃度領域では、Kdの値がNaCl濃度に依存せず一定となること、そしてその値がGd < Eu < Am < Ndの順になった。この順番は水和の自由エネルギーの順番と逆になっており、3価のアクチニドおよびランタニドのモンモリロナイトへの吸着の親和性は

吸着イオンの水和挙動と密接な関係があることが示された。

(2) NaイオンとCaイオンの影響：3種類のLnの吸着等温線を求めた結果、被覆率はLn濃度とともに急速に増加するが、吸着サイトが完全に飽和するより以前にプラトーを示すことがわかった。吸着量はLn間の違いよりもイオン強度による影響が大きく、また、NaイオンよりCaイオンの方が高イオン強度下で強くLnの吸着が抑制されることがわかった。NaあるいはCaとLnとの間での吸着選択比は、イオン強度などが同一条件であればランタニド間に大きな違いはなかった。ラングミュア型等温線でフィッティングした結果、非常によく実験結果と一致し、イオン交換反応であることが支持された。

Sorption of Americium(III) and Lanthanides(III) onto Na-Montmorillonite

Shinya NAGASAKI, Satoru TANAKA

Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo

Sorption of Am^{3+} and lanthanides (Ln) ions onto Na-montmorillonite particles ($< 0.45 \mu\text{m}$) was studied. In the low Na^+ concentration region, $\log K_d$ (sorption ratio) for all ions decreased linearly with $\log [\text{Na}^+]$ and the slope of each line was approximately three, indicating that the ion exchange stoichiometry of Na^+ for Am^{3+} and Ln^{3+} was 1 : 3. In the high Na^+ concentration region, K_d was found to be constant and specific for Am^{3+} and each Ln^{3+} . Coverage of sorption sites by Ln^{3+} depended more significantly on ionic strength than on sorbate ions. Sorption of Ln^{3+} onto montmorillonite particles was found to obey the Langmuir-type isotherm, indicating that the sorption can be explained by ion exchange process.

1. 緒言

多種の放射性同位元素を含むマルチトレーサーを用いることにより、多くの元素についての知見が同時に同一条件のもとに得られ、物理的、化学的挙動の比較をすることができる。このマルチトレーサーを用いて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着および脱着の時間変化、pH依存性、温度依存性を調べた。

2. 実験方法

銀箔を135MeV/nucleonの¹⁴Nで1時間照射したのち硝酸に溶解し、次に塩酸により銀をAgClとして除去しマルチトレーサー溶液(0.1mol/dm³ NaCl)を得た。吸着の時間変化の実験ではマルチトレーサー溶液のpHを3.4および8.4に調節した後 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加え、23、33、43、53°Cで振とうした。pH3.4では2分毎、pH8.4では5分毎にけん濁液の一部をとり遠心分離を行い、その上澄み液の γ 線をGe半導体検出器で測定した。

また、吸着のpH変化を調べるためpH2のトレーサー溶液に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加え、NaOH水溶液でpHを2~12に調節した後1時間振とうした。脱着のpH変化を調べるためにトレーサー溶液に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加え、NaOH水溶液でpH12に調節し、30分および12時間振とうした後、塩酸を加えpHを2~10に下げ、それぞれ室温で1時間振とうした。これらを遠心分離して上澄み液の γ 線を測定した。

3. 結果と考察

< 吸着の温度および時間変化 >

観測された金属元素(Na, Sc, Ga, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)について、ほとんどの元素は振とう時間と共に吸着率が高くなり、約1時間で平衡に達した。そして温度が高いほど吸着率は高く、平衡に達する時間も速かった。これらの結果から吸着は化学的吸着であると考えられる。一例としてNb(pH3.4)とZr(pH8.4)の吸着の時間変化を図1に示す。

< 吸着および脱着のpH変化 >

Ga, Se, Zrの吸着および脱着のpH変化を図2に示す。吸着曲線と脱着曲線はRu, Rh, Pdをのぞく全ての元素についてほぼ一致した。これは1時間で吸着平衡が成立することを示している。

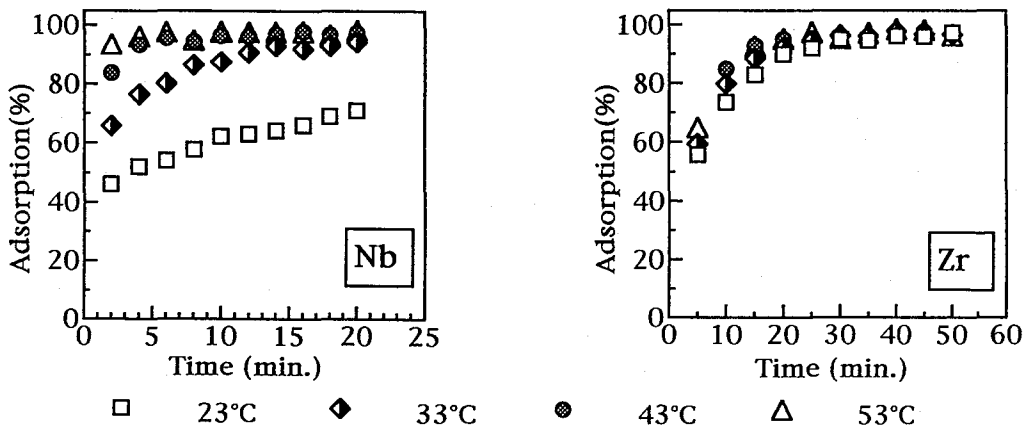


Fig.1 The adsorption kinetics of Nb(V) and Zr(IV) onto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ru、Rh、Pdはそれぞれ複雑な吸着挙動を示した。Ruは低pHからのpH変化において中性付近で高い吸着率を示したが、高pHからのpH変化では約10%であった。Pdは低pHからと高pHからのpH変化とではそれぞれ吸着挙動が異なった。Rhは高pHで長時間振とうした後pHを下げた場合は吸着率が高く、脱着しにくいことが示された。

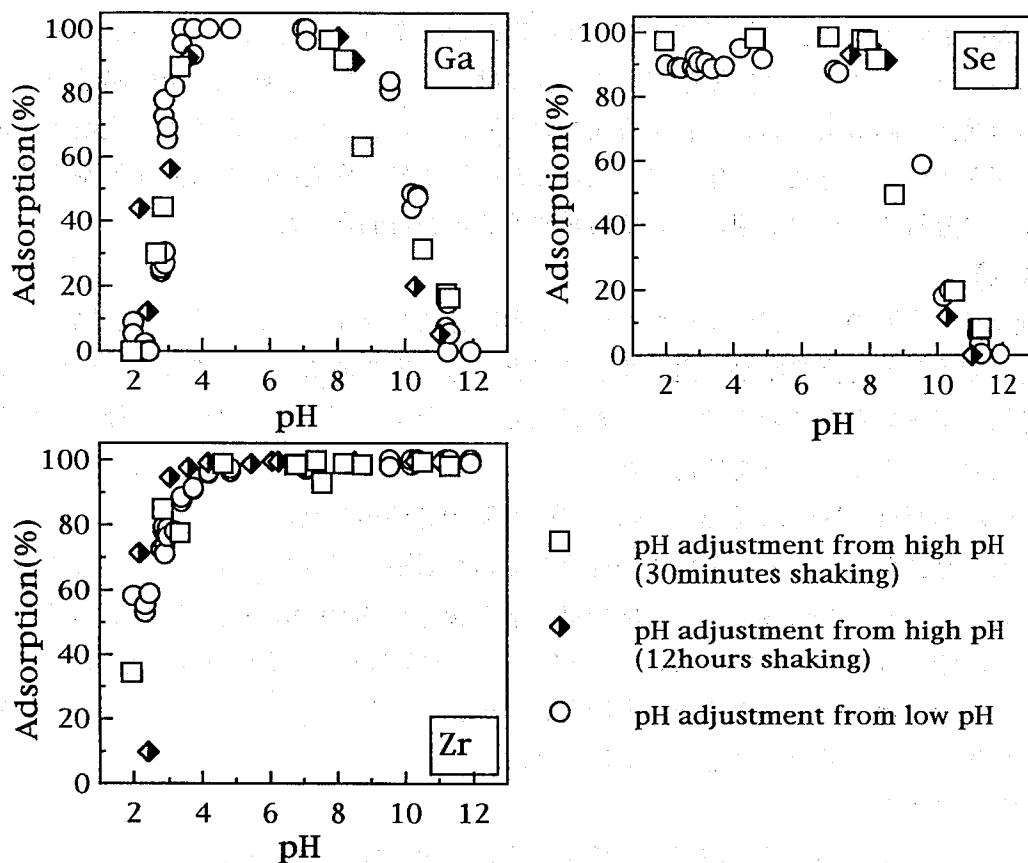


Fig.2 The pH dependence of adsorption of Ga(III),Se(IV),Zr(IV) onto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

STUDY OF ADSORPTION OF METAL IONS ON $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ USING A MULTITRACER
Maki IWATA^{1,2}, Shizuko AMBE¹, Yoshihide IJIMA^{1,2}, Masako IWAMOTO¹,
Haruka MAEDA¹, and Fumitoshi AMBE¹, The Institute of Physical and
Chemical Research(RIKEN)¹, Toho University².

We have investigated the adsorption of metal trace elements on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The adsorption kinetics and the pH dependence of adsorption and desorption of the elements, Na,Sc,Ga,As,Se,Sr,Y,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh, and Pd,was simultaneously determined using a multitracer solution($0.1\text{mol}/\text{dm}^3\text{NaCl}$) separated from an Ag target irradiated by a $135\text{MeV}/\text{nucleon}$ ^{14}N beam. Characteristic adsorption behavior of each element was obtained under strictly identical conditions.

3A11

マルチトレーサーによる強酸性樹脂 Nafion のイオン交換吸着と
その分析化学への応用

(青学大理工^{*1}・理研^{*2}) ○関口明子^{*1}・伊藤直弥^{*1}・古里直久^{*1}
斎藤裕子^{*1}・木村 幹^{*1}・前田はるか^{*2}・安部静子^{*2}・安部文敏^{*2}

【はじめに】

Nafion 樹脂は強酸性の樹脂で、フッ化炭素の骨格を持ち、官能基にスルホン酸基を有するパーフロイオン交換樹脂である。我々はこれまでに、塩酸系、過塩素酸系、フッ化水素酸系、硝酸系において各金属元素の分配比を求め、各系でのイオン交換吸着の特徴を明らかにしてきた。今年度はこれらの系に加え臭化水素酸系での分配比を求め、さらにその分析化学への応用について検討することを目的とした。

【実験】

理化学研究所のリングサイクロトロンで製造されたマルチトレーサーは、同一の実験条件下で異なる元素の挙動を追跡するのにとても有用である。従って多くの元素の分配比を同時に求めるのに最適である。本研究では、金ターゲットに照射した後、化学分離されたマルチトレーサーを使用した。

Nafion 樹脂は、Du Pont 社製、Nafion-501 NR-50を使用した。

あらかじめ各臭化水素酸濃度で予備平衡にした樹脂 (50~120 mesh) 2~3g を 50 ml ポリエチレン製ビンに取り、各濃度の臭化水素酸を 6.9 ml 加えた。これにマルチトレーサー溶液を 0.1 ml を加え、振とう器を用い、25℃で約75時間振とうした。振とう後、吸引濾過して樹脂と溶液とを濾別し、それぞれのγ線スペクトルデータから核種を同定後ピーク面積から分配比を算出した。

【結果と考察】

今回得られたアルカリ金属元素、希土類元素、白金族元素の分配比のデータの一部を Fig. 1 に示す。両対数目盛で、縦軸に分配比、横軸に臭化水素酸濃度の値をプロットすると、アルカリ金属元素では約-1、希土類元素では約-3の傾きが得られた。したがってこれらの元素は、Nafion樹脂のスルホン酸基と、それぞれの価数にしたがってイオン交換反応を行っていると考えられる。

次に、白金族元素であるが、本実験ではルテニウム、イリジウム、白金の分配比はそれぞれ異なった傾向を示した。

現在、この結果に着目し、かつ今まで得られた各系での結果をふまえ、白金族元素の分離が可能であるかを検討していく予定である。

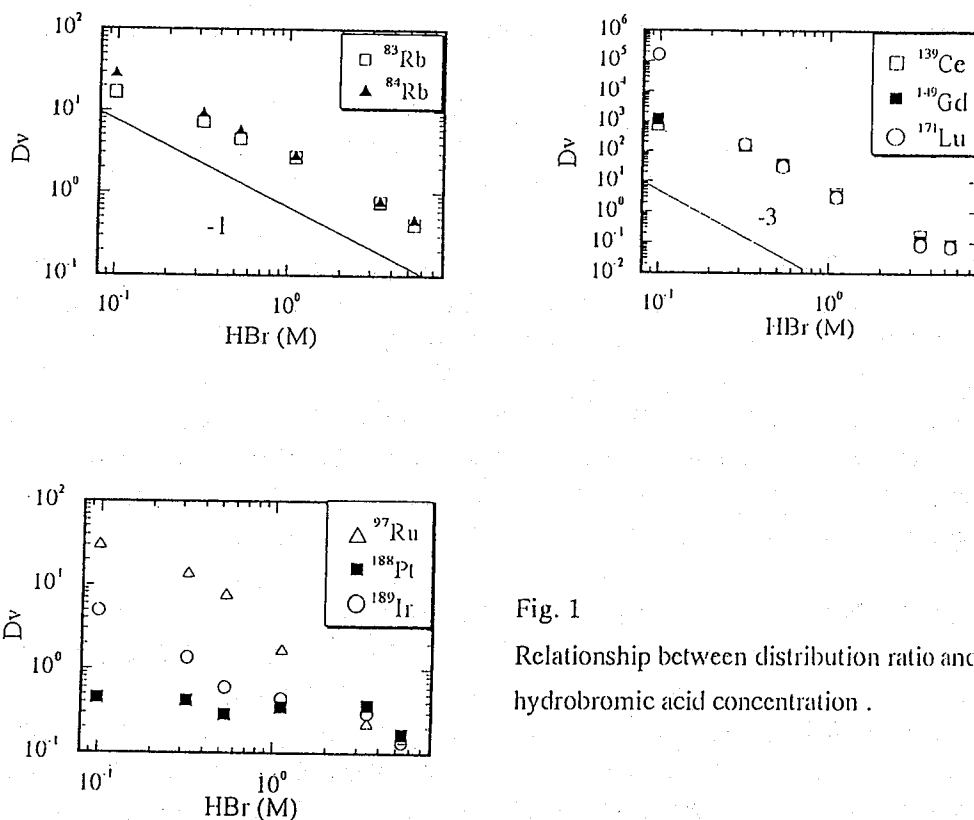


Fig. 1
Relationship between distribution ratio and hydrobromic acid concentration .

MULTITRACER STUDY ON THE ION EXCHANGE ADSORPTION OF VARIOUS ELEMENTS ON SUPERACID RESIN NAFION AND ITS ANALITICAL APPLICATION
Akiko SEKIGUCHI, Naoya ITO, Naohisa FURUSATO, Yuko SAITO and Kan KIMURA
Aoyama Gakuin University, College of Science and Engineering
Chiharu MAEDA, Shizuko AMBE and Fumitoshi AMBE
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Ion exchange behavior of superacid Nafion resin was clarified in hydrobromic acid solution using a multitracer . The multitracer was prepared with irradiated Au target and purified from the target material . Distribution ratios of alkali metal, Rb, and rare earth elements, Ce, Gd, Lu, decreased with slopes of the valence number on log-log plotting as hydrobromic acid concentration increased. However, distribution ratios of platinum group metals were somewhat different . These data together with the previous data suggest a possibility of analytical application.

(阪府大先端科学研¹、株ネオス中央研究所²)○朝野武美¹、柴田せつこ¹、川野瑛子¹、河村俊一¹則武 勲²、上田勝彦²、鮫島貞一郎²

緒言 ハイテク科学産業での金属材料の利用において、金属表面の環境中の不純物による汚染に関する問題は重要な研究課題である。最近、電子分光法をはじめとする各種の表面分析機器が普及し、金属表面の組成分析や吸着種の状態分析などに用いられているが、金属表面の不純物の吸着、脱離現象の研究には、ラジオアイソトープをトレーサーとして用いる放射分析法は検出感度、定量性、データ解析の容易さにおいて優れている。本研究では、mCiオーダーの放射性ガスを安全に取り扱う技術を確認させるとともに、清浄な金属表面（アルミニウム板、銅板）を ^{14}C の CO_2 ガスと空気の混合気体に曝露したときの、金属表面に対する炭酸ガスの吸着特性を ^{14}C をトレーサとして調べた。

実験

【放射性試料】 ^{14}C -安息香酸標準試料、 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 標準試料、 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 1 mCi、 ^{14}C の CO_2 1 mCi (55 mCi/mmol) X 4 本を用いた。 ^{14}C の CO_2 ガスを用いる予備実験には、所定量の $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ と HClO_4 の反応により発生させたものを用いた。

【 ^{14}C の放射能測定】金属表面の ^{14}C の CO_2 はGMカウンター(1.5 mg/cm²厚)で測定した。 ^{14}C に対するGMカウンターの計数効率を ^{14}C -安息香酸を用いて求めた。 ^{14}C の CO_2 は通気式電離箱及び NaOH 水溶液/HIONIC-FLUORを用いるLSCによって、また $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 粉末はCab-0-Sil /トルエンシンチレーターLSCを用いるLSCで測定した。

【装置】本装置はガラス製の真空系である。ガス吸着部分は1.9 lのセパラブルフラスコを利用した。フラスコへの ^{14}C の CO_2 ガスの導入は、ガス容器を接続するか、またはガスサンプルロック式シリンジを用いて行った。金属表面への吸着実験の後、セパラブルフラスコに残った ^{14}C の CO_2 ガスは、チューブポンプを用いるガス循環法により、 NaOH 水溶液が入った3連のガス吸収瓶に吸収させた。装置内のガスの放射能測定は、シリンジによるガス採取法と電離箱への直接導入法で行った。

【金属板表面への ^{14}C の CO_2 の吸着】 ^{14}C の CO_2 吸着には、室温/Air、室温/ N_2 及び105°C/ N_2 下の3種類の条件下で洗浄された銅板及びアルミニウム板(40X60X1 mm)を用いた。 N_2 雰囲気中でこれらの金属試料(3X3=18枚)をセパラブルフラスコにセットして、脱気の後、セパラブルフラスコへ ^{14}C の CO_2 (1 mCi)及び空気(約760 mmHg)を順次導入し、吸着を開始した。ガス吸着はすべて室温中で行った。

結果と考察

【 ^{14}C の CO_2 の除去】 NaOH 水溶液による ^{14}C の CO_2 ガスの除去に関する予備実験において、つぎのような結果を得た。1) CO_2 /Air混合物と5Nの NaOH 水溶液を用いて、ガス圧の変化から、炭酸ガスの吸収速度を調べた。炭酸ガスの NaOH 水溶液への吸収に、20-30分間を要することがわかった。2) 0.2Nの NaOH 水溶液を用いて、pHを測定したところ、第1吸収瓶と第2吸収瓶にほとんどの CO_2 ガスが吸収されることがわかった。3) ^{14}C の CO_2 /Air混合物と5Nの NaOH 水溶液を用いて、 ^{14}C の CO_2 の吸

収を調べたところ、第1吸収瓶、第2吸収瓶と第3吸収瓶でおおよそ99.9%の $^{14}\text{CO}_2$ が除去されることがわかった。

【金属板表面への $^{14}\text{CO}_2$ の吸着】

吸着時間（15分、1時間、24時間、96時間）と共に、 $^{14}\text{CO}_2$ の吸着量は増加し、96時間後の放射能は、アルミニウム板では23000cpm/5cm²、銅板では11000cpm/5cm²を示した（図1）。アルミニウム板では洗浄条件によって吸着量が異なり、室温/N₂下洗浄のものは105°C/N₂下洗浄のものより $^{14}\text{CO}_2$ の吸着量が5倍ほど多かった。 $^{14}\text{CO}_2$ は徐々に脱離し、数日間で吸着量は1/2になった。1dpm当たりの炭素原子数（ 1.15×10^{10} /dpm）から、アルミニウム及び銅表面にそれぞれ 8×10^{14} 個及び 4×10^{14} 個/cm²（吸着時間：96時間）のCO₂分子が吸着していると算定され、固体表面の原子数（ 10^{15} /cm²程度）に近い値が得られた。

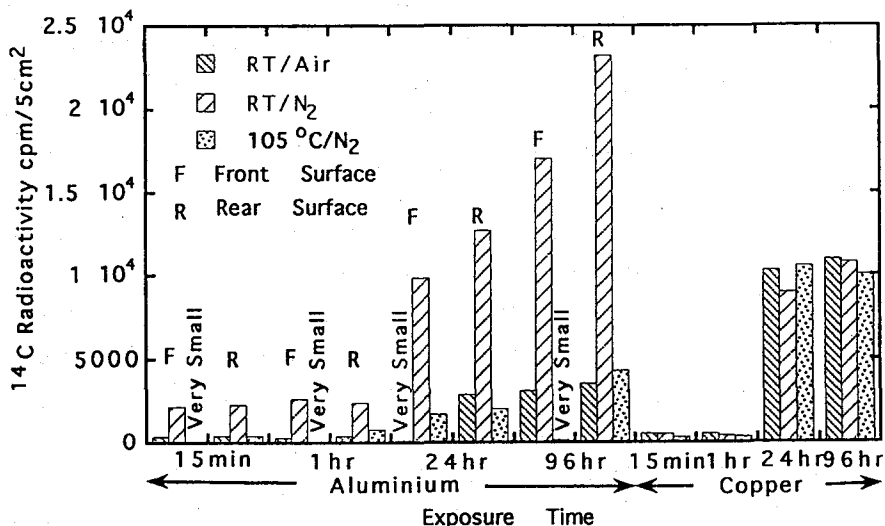


Fig.1 Amount of ^{14}C radioactivity on aluminum and copper metal surface immediately after interruption of $^{14}\text{CO}_2$ gas adsorption.

A STUDY OF CHARACTERISTIC OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION ON METAL SURFACE WITH USE OF C-14 AS A TRACER

Takeyoshi ASANO, Setsuko SHIBATA, Eiko KAWANO, Syunnichi KAWAMURA, Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture, Isao NORITAKE, Katsuhiko UEDA, Teiichiro SAMESHIMA, Central Research Laboratory of NEOS Co. Ltd.

A characteristic of CO₂ gas adsorption on aluminum and copper metal surface was studied with use of ^{14}C as a tracer. In a preliminary experiment, a technique of safety handling of radioactive $^{14}\text{CO}_2$ gas of the order of mCi was established. The metal surface was exposed to a gas mixture of $^{14}\text{CO}_2$ and air at room temperature and 1 atm. Amount of CO₂ gas adsorbed on aluminum and copper surfaces differed one another, and was the order of 10¹⁴ molecules/cm² which was similar to the number of metal atoms (about 10¹⁵/cm²) of the surface.

はじめに

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの放射性核種の移行研究において、我々は、地層処分条件下における核種の溶解度を熱力学データを用いて平衡論により予測している。その際、正確な熱力学データの整備が必要となる。しかし、現段階においては、アクチニド元素等については、実験の困難さから必ずしも信頼性の高い熱力学データが整備されているわけではない。そこでデータの少ないものについては、理論的手法により熱力学データを推定し、核種の移行研究に適用するという方法を考えている。本研究においては、加水分解定数推定的手法としてUnified Theory⁽¹⁾を取り上げ、実測された溶解度との比較を行うことにより、その適用の妥当性について検討した。対象とする元素として、高レベル放射性廃棄物中含有量が多く、三価のアクチニド元素のアナログでもあるサマリウムを取り上げ、その水酸化物の溶解度を測定することとした。

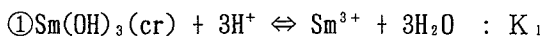
実験及び結果

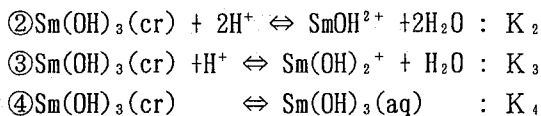
水酸化サマリウムの合成及び溶解度測定は、気相中の二酸化炭素の混入により炭酸塩が生成するのを防ぐため、CO₂濃度を1 ppm以下に制御した雰囲気制御グローブボックス内で行った。10⁻³ M-SmCl₃水溶液にNaOH水溶液を添加しpHを12に調整し、70°Cで12時間以上沈澱を熟成させて水酸化サマリウムを合成した。沈澱を固液分離・洗浄し、自然乾燥させた。乾燥後、X線回折分析装置(XRD: 薙リカ製RINT2000システム)を用いて結晶性の水酸化サマリウムSm(OH)₃(cr)であることを確認した。

溶解度測定は、平衡状態の確認のため液相中のサマリウム濃度が未飽和と過飽和の両実験条件から行った。未飽和条件では、脱気した脱イオン水にNaClO₄を添加してイオン強度を0.1に調整し、pHを4-12に調整して初期溶液とした。初期溶液にSm(OH)₃(cr)約20mgを加え、pHを再調整後14-100日間静置した。過飽和条件では、未飽和側と同様にpH5-12に調整した初期溶液にSmCl₃水溶液を添加してサマリウム濃度を10⁻³ Mに調整し、pHを再調整後28-106日間静置した。浸漬期間中は時々振とうした。未飽和・過飽和両条件とも所定期間浸漬後、限外ろ過フィルター(分画分子量10,000:7ドパテック(株)製 USY-1)により固液分離を行った。サマリウムの添加から固液分離までを通して、実験系の温度は24~27°Cであった。分離後の固相はXRDにより同定を行い、液相は誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS: Fisons(株)製 PQ2)によりサマリウムの定量を行った。固相は未飽和・過飽和とも浸漬期間が短い試料には非晶質のSm(OH)₃(am)が見られたが、浸漬期間が長くなるにつれて結晶質のものへと変化していった。このため、Sm(OH)₃(cr)を溶解度制限固相として解析を行うこととした。浸漬後の固相がSm(OH)₃(cr)であった試料の溶解度のpH依存性をFig. 1に示した。

加水分解定数の算出

Fig. 1によると、水酸化サマリウムの溶解度はpHに依存し、傾きは-3~0であった。そこで、Sm(OH)₃(cr)の加水分解反応を以下のように推定した。





これらの反応により生成した液相化学種の
 総和が総サマリウム濃度であるとして、以
 下の式を導出した。

$$[\text{総Sm濃度}] = [\text{a}_{\text{H}^+}]^3 K_1 / \gamma_3 + \frac{[\text{a}_{\text{H}^+}]^2 K_2 / \gamma_2 + [\text{a}_{\text{H}^+}] K_3 / \gamma_1 + K_4}{\dots} \quad (1)$$

ここで、 K_i は上記反応式で定義される平衡
 定数、 γ_j は Debye-Huckel 式から計算され
 る j 価の液相化学種についてのイオン強度 0.1, 25°C のときの活量補正係数である。実測値
 に最小二乗法を用いて、(1) 式をフィッティング することにより平衡定数 K_1, K_2, K_3, K_4 を算出
 した。導出した平衡定数を Table 1 に、それぞれの化学種の寄与を Fig. 1 に点線で示した

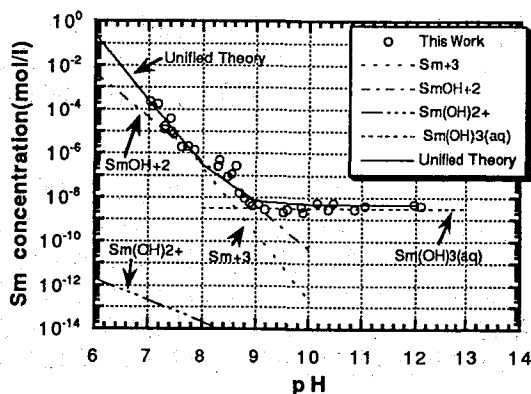


Fig.1 Solubility of $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ as a function of pH

Table 1 The formation constants for $\text{Sm}(\text{III})$ hydrolysis

Reaction	This Work		Unified Theory
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\log K_{\text{SP}}$	16.4	—
$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log \beta_{11}$	-7.2	-8.24
$\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log \beta_{12}$	-21.7	-16.48
$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	$\log \beta_{13}$	-24.9	-24.72

考察

得られた結果と Unified Theory から予測された生成定数との比較を行った。これによ
 ると $\log \beta_{13}$ はほぼ一致しているが、 $\log \beta_{12}$ はかなり異なっている。これは $\log \beta_{11}$ の予
 測値との差の影響と考えられ、上記反応②③が競合していることが推測された。そこで一
 連の加水分解反応①～④をセットとして扱い、 $\log K_{\text{SP}}$ には本研究の値を用いて予測した
 溶解度との比較を行ったところ、Fig. 1 に実線で示すように実測値と一致した。これによ
 り Unified Theory の $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ の溶解度予測への適用が可能であることが確認された。
 参考文献(1) P. L. Brown, R. N. Sylva, J. Ellis : J. Chem. Soc., Dalton Trans., 723(1985)

Sm(III) hydrolysis constants and solubility product of samarium hydroxide.

— Availability of the Unified Theory. —

Sanae Shibutani, Tomoki Shibutani, Hideki Yosikawa, Mikazu Yui

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai Works.

The development of thermodynamic data base is needed for performance
 assessment of the geological disposal system for high level radioactive waste.
 Solubility measurements of samarium hydroxide were carried out under anaerobic
 condition, $\text{Ar} > 99.99\%$ ($\text{P}_{\text{CO}_2} < 1\text{ppm}$, $\text{P}_{\text{O}_2} < 1\text{ppm}$) : temperature, 24 ~ 27°C : ionic
 strength, $I = 0.1$: pH = 4 ~ 12.5. The experimental result of the solubility of
 $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ agrees well with estimated values from the unified theory.

【緒言】

近年、核燃料サイクルの高度化に伴い3価ランタノイド及びアクチノイドに対する抽出剤として二座配位アミド化合物(ジアミド)が注目されている。ジアミドはTBPなどのリン化合物に比べ焼却処理が容易で二次的廃棄物を生じない点で非常に優れており次世代の抽出剤として有望であると考えられる。そこで本研究ではジアミドによる硝酸溶液からのランタノイドの抽出特性及び抽出メカニズムを明らかにするために、抽出分配比の抽出剤濃度依存性を調べ、次にNMR, IRを用いて構造論的研究を行った。

【実験】

1. 抽出剤

ジアミドは和光純薬製N,N'-ジエチル-N,N'-ジブチル-2-(ペンタデカン)プロパン-1,3-ジアミド(純度95%)を用いた。

(Fig.1)

2. 抽出実験

約 10^{-5} Mのランタノイドを含む硝酸溶液にそれと等容積のジアミド-クロロホルム溶媒を加え298Kで20分間振とう、

10分間遠心分離を行った。分離した有機相は純水を加え同様の操作で二回逆抽出をした。両相の金属濃度をICP-MS(Fisons社製VG PQ Ω)で測定し分配比を求めた。

3. NMR, IR測定

NMR測定はVarian Unity 400 Plusで行った。溶媒の希釈剤としてCDCl₃を用いた。

IR測定はKRS-5セルを使用し島津製作所社製FTIR-4200で行った。

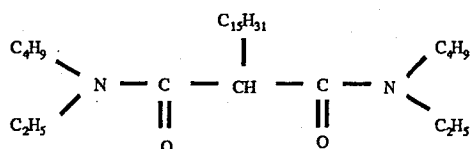


Fig.1 Structure of N,N'-diethyl-N,N'-dibutyl-2-(pentadecane)propane-1,3-diamide

【結果及び考察】

4M硝酸溶液からのランタノイド抽出における抽出剤濃度依存性を調べた結果をFig.2に示す。抽出剤濃度の増加にともない3~4の傾きで分配比が上昇しており、ランタノ

イドイオンは抽出の際、3~4個のジアミドが配位すると推測される。またこの結果をもとに横軸に原子番号をとり縦軸に分配比をとったグラフをFig.3に示す。原子番号の増加(イオン半径の減少)とともに分配比は減少しており緩やかなテトラド効果もみられる。この点については現在検討中であ

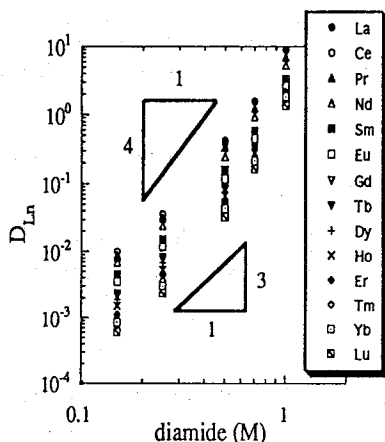


Fig.2 D_{Ln} as a function of diamide concentration

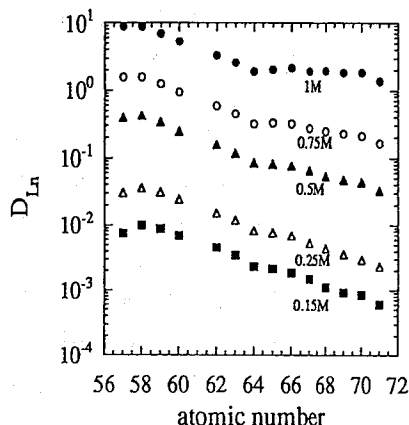


Fig.3 D_{Ln} as a function of atomic number

る。

NMR測定ではDEPT及びH-H COSY、C-H COSYといった2次元スペクトルの測定からジアミドのC-13スペクトルの帰属を行った。帰属したスペクトルの結果を Fig.4に示す。

抽出前後におけるジアミドのC-13 1Dスペクトルにおいて、ピーク位置及び線幅に顕著な変化が認められるのはカルボニル基(C2,3)、それには含まれたメチン基(C1)そして窒素原子についているメチレン基(C4,5,12,13)である。

例えばランタン抽出後の試料におけるカルボニル基のピークはフリーのジアミドのものより低磁場へシフトしており、223Kでの測定ではそのピークが2本に分かれそれぞれフリーと錯化したものとに帰属された。ゆえに、フリーおよび錯化ジアミドは、室温ではfluxionalな環境にあるといえる。

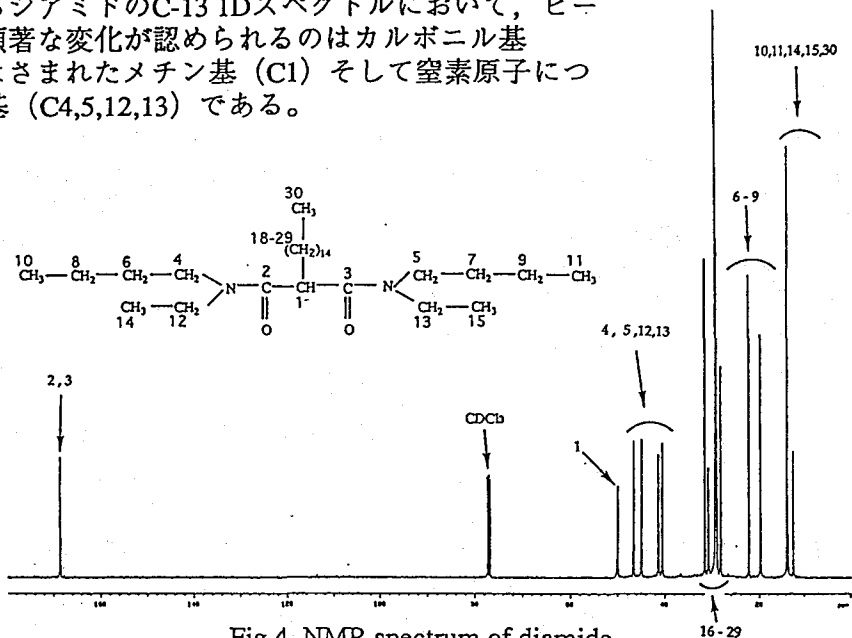


Fig.4 NMR spectrum of diamide

IR測定においては、 1635cm^{-1} 付近にみられるフリーのカルボニル基ピークとともに各抽出試料では約 20cm^{-1} 低波数側の 1615cm^{-1} 付近に錯化したジアミドのカルボニル基のピークが観測された。さらに 1030cm^{-1} 付近及び 1410cm^{-1} 付近に硝酸イオンのピークも観測された。以上の分光結果より構造について議論する。

Structural study of lanthanide complexes in diamide extraction system

Hirokazu Narita, Kan Kimura

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

Tsuyoshi Yaita, Shoichi Tachimori

Japan Atomic Energy Research Institute

The structure of the extracted lanthanide(III) - diamide complexes was investigated by the distribution method, NMR and IR spectroscopy. From the slope analysis, the coordination number of diamide was 3 or 4. All the ^{13}C NMR peaks could be assigned to each diamide carbons by DEPT, H-H COSY and C-H COSY measurements. The IR peaks based on the carbonyl stretching shifted to low wave number, indicating that the diamide coordinates to lanthanides(III) by the carbonyl group.

(原研) ○矢板 毅・館盛勝一

はじめに

ランタノイド・アクチノイド(III)抽出のため、様々な有用抽出剤の検討が為されている。なかでも、CMPO、DPDOに代表されるような有機リン系抽出剤は、その分配比も高くすでに有効性がアメリカ、ロシアのグループにより示唆されており、TRUEXのようなプロセスの開発も進んでいる。他に、フランスのグループを中心としてアミド系二座配位抽出剤の開発が行われている。アミドの特長としては、その廃棄物処理の簡便さなどが特に注目されているが、一般にリン酸系抽出剤に比べその抽出分配比は低く、単独で用いる場合には必ずしも十分でない。リン酸系抽出剤においては、すでに我々のグループにおいて疎水性の高い、大きな陰イオンを添加することで分配比の向上が起きることを見いだしており、アミド化合物に対してもこの利用の可能性を指摘している。そこで本研究は、アミド化合物に対し有効であるジカルボリドの協同効果について報告し、その抽出メカニズムについて検討した結果について報告する。

実験 1. 分配比測定 0.2 mol dm⁻³ジアミド (前講演と同様の物質) を含む混合溶媒 (ニトロベンゼン：四塩化炭素=6：4 容量比) に種々の量のジカルボリド (0~0.05 mol dm⁻³) を添加した溶液を抽出溶媒とし、種々の硝酸濃度の水溶液に¹⁵⁵Eu³⁺、²⁴¹Am³⁺をトレーサーとして加えた溶液からこれら元素の抽出を行った。抽出条件は、T = 298 K、振とう時間30分、遠心分離10分 (3000 rpm)で行った。

2. 磁気緩和による分子運動の検討 NMR測定は、Varian社製 Unity 400 plus を使い、¹¹B, ¹³C, ¹H および⁵⁹Coを (共鳴周波数約128, 100, 400 および 95 MHz / 9.4 T)で行った。緩和時間は、inversion recovery法を用いて行った。

結果と考察

Fig.1にジアミドによるAm (III) および Eu (III)抽出系におけるジカルボリド

([C₂B₉H₈Cl₃)₂Co] ; 以下CCDと略す) 添加による分配比の変化を示す。これより明らかなように、CCDの添加に従って分配比の増大が認められた。この増大は、CCD、ジアミド単独で用いた場合の合計より明らかに高い分配比を示しており (例えば0.05 mol dm⁻³ CCD, 1 mol dm⁻³ 硝酸溶液からの抽出で50倍)、明らかに協同効果が認められる。これは、カウンターイオンの硝酸がCCDに置き換わることにより達成されたと考えられる。

CCDの¹¹B NMRスペクトルは、コバルトの電子スピンに由来する常磁性緩和により線幅の広幅化が認められた。ランタン抽出系およ

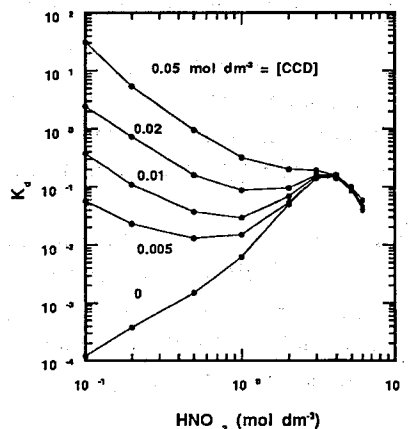


Fig. 1 Effect of dicarboride on the distribution coefficient of Americium in the diamide extraction system.

び標準溶液ジカルボリドの ^{11}B NMRスペクトルは、スペクトルの形状およびシフトにほとんど違いが認められなかった。これは、他の常磁性ランタノイドにおいても同様の結果が得られ、さらにBB-COSYスペクトルにおいてもホウ素間のカップリングなどは観測されなかった。得られたFIDにおいて、緩和の速い成分をゲートオフし、フーリエ変換した結果、最も緩和の長いものは約 -2ppm (ほう酸基準) であることがわかり、これは、コバルトから最も距離の離れたホウ素に由来するピークであると考えられる。このピークにおける縦緩和時間 T_1 の測定を行った結果をFig.2 に示した。主な緩和機構は、核四極子緩和であり以下のような式で表現できる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{100} \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar} \right)^2 \tau_c$$

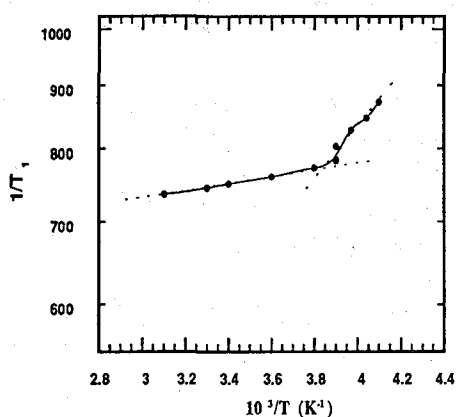


Fig. 2 Variation of the relaxation time at several temperature.

ここで、 eq は、電場勾配、 eQ は核四極子モーメント、 τ_c は、CCDの回転の自己相関時間である。本図の結果のような曲線が得られた原因としては、CCD分子の安定性を考えるとこれは殆どが、回転相関時間の変化に帰着できる。CCDの運動状態は、 $T=263\text{K}$ 付近で大きく変化する。 $T=263\text{K}$ 以上において、回転の活性化エネルギーは 0.64J/mol であった。このとき、抽出系においても全く同じ値が得られたことから、抽出に対して大きな影響をもたらすものの、抽出された金属とは、少なくとも第一配位圏では相互作用しておらず、完全に有機溶媒中で解離して存在していることを示唆している。

Synergistic Effect of Dicarbollide on The Extraction of Lanthanides (III) and Actinides (III) with Diamide from Nitric Acid Solution.

Tsuyoshi YAITA and Shoichi TACHIMORI
Japan Atomic Energy Research Institute

Synergistic effect of dicarbollide on the extraction of lanthanides (III) and actinides (III) with diamide were studied. When the dicarbollide were added into the extraction system, the distribution ratios of these elements significantly increased, compared with the sum of the extraction by using each extractant alone. As a results of slope analysis, the synergistic effect results from the replacing the nitrate ion of the extraction complexes with dicarbollide. According to the comparison of the activation energy for the rotational interaction time, the dicarbollide did not interact with these elements within the first coordination sphere, indicating that extraction complexes in the organic phases would dissociate into the ions.

【序】フミン酸との錯生成はアクチノイド(Ⅲ)、ランタノイド(Ⅲ)の環境挙動に影響を与える因子として重要である。我々はフミン酸錯体の性質を調べるため、同様に高分子電解質であるポリカルボン酸とランタノイド(Ⅲ)との錯生成について研究を進めてきた[1]。これらの錯体の大きな安定度は高分子電解質としての性質によると考えられるが、構造化学的見地からの裏づけは十分とはいえない。ユウロピウム(Ⅲ)のf-f遷移の蛍光寿命より、溶存錯体中のユウロピウム(Ⅲ)の第一水和圏に水和した水分子の数を求めることができる[2]。本研究では、フミン酸と類似の性質を持つポリカルボン酸錯体中の金属イオンの配位環境について調べる為、レーザー誘起蛍光法をポリカルボン酸-ユウロピウム(Ⅲ)の系に適用した。

【実験】ポリマレイン酸(PMA: $-\text{[CH}(\text{COOH})\text{]}_n-$)、ポリアクリル酸(PAA: $-\text{[CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{]}_n-$) (平均分子量: 2000、250000; 以後PAA(2000), PAA(250000))をEu(Ⅲ)と混合し、1日以上放置して平衡とした。支持電解質には過塩素酸ナトリウムを用いた。エキシマ(XeCl)レーザー励起色素レーザー(395nm)でEu(Ⅲ)を励起し、615nmの発光を光電子増倍管により測定して蛍光寿命を求めた。Eu(Ⅲ)とポリカルボン酸の錯生成定数は溶媒抽出法[3]により測定した。

【結果・考察】Eu(Ⅲ)-ポリカルボン酸錯体のみかけの錯生成定数は、フミン酸錯体と同様に解離度と共に増大し、支持電解質濃度と共に減少した。これは、多数の解離基を一分子中に含むポリカルボン酸と金属イオンとの静電相互作用に基づく高分子電解質モデルにより説明される。得られた錯生成定数より、以下の実験系でのポリカルボン酸錯体の生成を確認した。

水溶液中のEu(Ⅲ)の蛍光寿命(τ (ms))は、配位した水のOH振動へのエネルギー移動による消光に大きく影響される為、Eu(Ⅲ)の残存水和数($\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$)と関係付けられる($\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}=1.07\tau^{-1}-0.62$) [2]。pH、支持電解質濃度(C_s)、Eu(Ⅲ)濃度と配位子(L)濃度(当量カルボキシル基濃度: eq/l)の比($R(L/Eu)$)、錯体濃度及び他の配位子(L')の添加量を変えて $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ への影響を調べた。**pHの影響** Fig.1にポリカルボン酸錯体中のEu(Ⅲ)の水和数のpH依存性を示した($[L]=0.036\text{eq/l}$ で $[\text{Eu}]=1.8\text{mM}$, $R(L/Eu)=20$ または $[\text{Eu}]=0.18\text{mM}$, $R(L/Eu)=200$)。ポリカルボン酸との錯生成により $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ はpH=3付近で急激に減少した。R(L/Eu)=200では $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ はpHと共に減少し、pH=6ではPAA(2000)錯体中で約3となった。これは、ポリカルボン酸の解離が進むと共に、より多くのカルボキシル基とEu(Ⅲ)が相互作用することを示している。Eu(Ⅲ)の全配位数を9とし[2]、 $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ と配位子の占める配位数との和がこれに等しいとすると、PAA(2000)のEu(Ⅲ)に対する配位数はpH=6ではみかけ上約6となる。これは、ポリカルボン酸がEu(Ⅲ)を包み込むように錯体を生成していることを示している。また、PMA錯体中ではPAA錯体中に比べ $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ は大きくなり、PAA錯体中で高分子全体からのカルボキシル基の寄与がより大きいと考えられる。なお、プロピオン酸(Fig.1)、マロン酸、コハク酸のEu(Ⅲ)錯体に占める各配位子の配位数は錯生成定数より推定される配位数と一致した。

R(L/Eu)の影響 $10 \leq R(L/Eu) \leq 200$ の範囲で $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ はR(L/Eu)と共に減少した(PMAではpH=6以上で減少)。R(L/Eu)が小さくなるとEu(Ⅲ)はポリカルボン酸により包み込まれた形で存在すると考えられる。 **C_s の影響** ポリカルボン酸の解離度 α を一定とすると、 C_s の増加と共に $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ が減少する傾向がみられた(Fig.2: $R(L/Eu)=200$, $[\text{Eu}]=0.18\text{mM}$, $\alpha=0.7$)。添加陽イオンはカルボキシル基間の反発力を弱め、ポリカルボン酸はより屈曲した構造となる

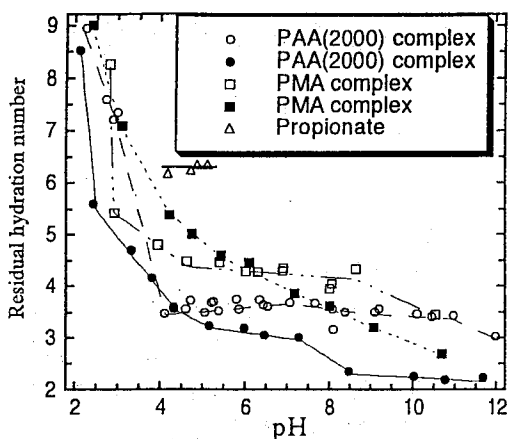


Fig.1 pH dependence of residual hydration number of Eu(III) in PAA, PMA, or propionate complex.
 (○□△: R(L/M)=20, [Eu]=1.8mM;
 ●■: R(L/M)=200, [Eu]=0.18mM)

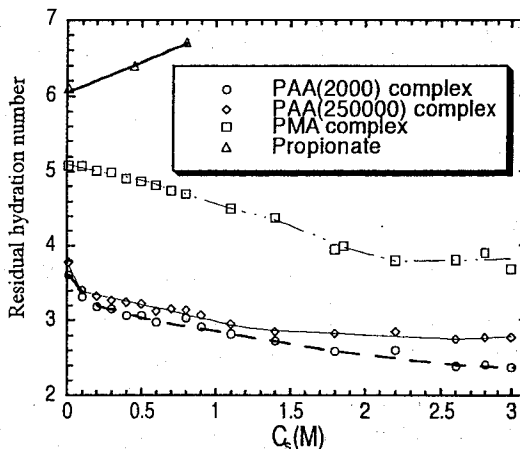


Fig.2 C_s dependence of residual hydration number of Eu(III) in PAA, PMA, or propionate complex (R(L/Eu)=200, [Eu]=0.18mM).

と考えられる。その結果、より多くの水和水が排除されたとみられる。 C_s の影響はPAA錯体に比較してPMA錯体で中より大きく表れた。これは、PMA錯体中では配位子間の反発力がより大きく、遮蔽効果がより強く表れたためと考えられる。錯体濃度の影響 $0.045\text{mM} \leq [\text{Eu}] \leq 1.8\text{mM}$ の範囲で錯体濃度を変化させて NH_2O を測定した (Fig.3)。PMA、PAA(250000)錯体中(R(L/Eu)=20)で NH_2O は [Eu]と共に減少したが、これは溶存高分子錯体の凝集によるとみられる。L' (酢酸、プロピオン酸)の添加 酢酸、プロピオン酸 (濃度1M、L'/L=40)を添加した場合と無添加の場合 ($C_s=1\text{M}$)とで NH_2O を比較した(R(L/Eu)=200, [Eu]=0.18mM)。特にPMA錯体中で NH_2O の減少が顕著であり、酢酸やプロピオン酸との混合配位子錯体の生成が確認された。PMA錯体中のEu(III)はPAA錯体中に比べ配位子に十分包み込まれていないと考えられる。

以上のように、ポリカルボン酸はEu(III)を包み込むように錯生成することが明らかとなった。このような錯体構造がポリカルボン酸錯体の大きな安定度に寄与しているためと考えられる。配位子として類似の性格を持つアミン錯体についても同様のことが考えられる。

-参考文献- [1]薬袋、桑原、目黒、富永、第36回放射化学討論会講演要旨 (1992) p.182. [2]T.Kimura, G.R.Choppin, J.Alloys and Compounds, 213/214 (1994) 313. [3]Y.Takahashi, Y.Minai, Y.Meguro, S.Toyoda, T.Tominaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 186 (1994) 129.

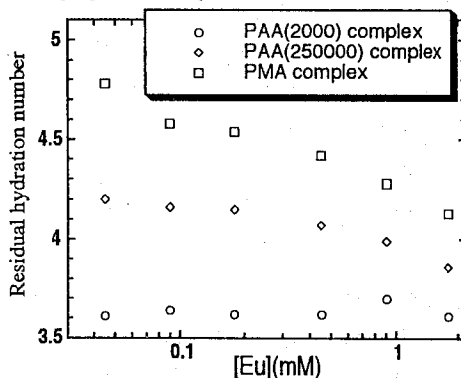


Fig.3 Dependence of residual hydration number of Eu(III) in PAA or PMA complex on the concentration of the complex (R(L/Eu)=20).

LASER-INDUCED LUMINESCENCE STUDY ON THE DISSOLVED STATE OF EUROPIUM(III) IN THE POLYCARBOXYLATE COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTIONS
 Yoshio TAKAHASHI, Takaumi KIMURA*, Yoshiharu KATO*, Yoshitaka MINAI, Takeshi TOMINAGA, University of Tokyo and Japan Atomic Energy Research Institute*

Dependences of residual hydration number of Eu(III) in polycarboxylate complexes on pH, supporting salt concentration, etc. were obtained through the measurement of luminescence lifetime. These dependences showed that Eu(III) was encapsulated in a polycarboxylate ligand molecule in the complex. Such structure may be related to the high stability of the polycarboxylate complexes.

「緒言」

同位体交換平衡における同位体効果の大きさは、同位体の質量差に依存する（いわゆる質量依存）とされてきたが、水素同位体交換平衡について理論的に詳細に検討したところ、質量差に依存しないこともあることが明らかになった¹⁻³。このことが他の元素の同位体交換平衡でも起こるかどうか興味が持たれる。そこで今回は酸素分子と2原子酸素化合物（MO）間の酸素同位体交換平衡の同位体効果について理論的に検討してみた。

「計算」

酸素分子（¹⁶O₂）とMO間の¹⁶O-¹⁷O、¹⁶O-¹⁸O、¹⁶O-¹⁹O交換反応の平衡定数KとMO分子の力の定数、Mの質量、温度の関連を、Mの質量が5-250、温度が50-2000Kという条件で、統計力学に基づいた数値解析によって求めた。そしてどのような条件のもとで異常同位体効果を示すか明らかにした。また、分光学的データの分かっているMO分子についてこれらの反応および¹⁶O-¹⁵O交換反応のKを、同様に統計力学に基づいて求めた。

「結果」

同位体効果は、Mが¹⁶Oより重い場合にはMO分子の力の定数がO₂のそれよりも小さいときに、また軽い場合には大きいときに、異常を示すことがあることが明らかになった。

¹⁶O-¹⁷O、¹⁶O-¹⁸O、¹⁶O-¹⁹O交換反応の平衡定数、K67、K68、K69の間に、K67=K68、K67=K69、K68=K69が成立するときの温度（Mass independent Fractionation Temperature（MIF温度））及びクロスオーバー温度は、Mが¹⁶Oより重い場合には

MO分子の力の定数が大となると高くなり、軽い場合には逆に低くなった。実際に分光学的データの分かっているMOについて、平衡定数を計算してみると、異常同位体効果を示すものがあった。そのうちBO、PO、GeO、ZrO、NbO、HfO、TaO、WO、IrO（図-1及び表

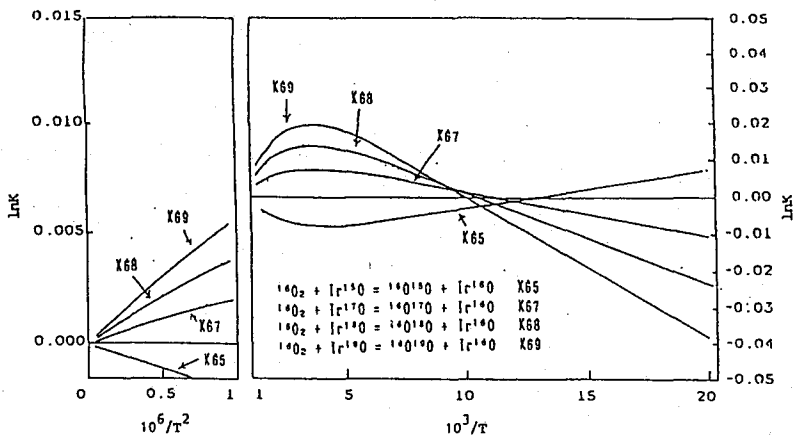


Figure 1. $\ln K$ for the Oxygen Isotope Exchange Reactions $^{16}\text{O}_2 + \text{Ir}^*\text{O} = ^{16}\text{O}^*\text{O} + \text{Ir}^{16}\text{O}$ vs. $1/T^2$ (left), $1/T$ (right). *O = ¹⁵O, ¹⁷O, ¹⁸O, ¹⁹O

ー1)、ThOはMIFとクロスオーバーの両方を示した。

MIFあるいはクロスオーバーのみを示す交換平衡は存在しなかった。また、SiO、AsO及びPtOでは低温領域で平衡定数がほぼ一定になる平衡が見いだされた。このような異常同位体効果は理論的には、酸素と水素だけに限らず他の元素についても見いだされる可能性がある。

本研究は平成7年度科学研究費補助金(07804033)によって行われた。

- 1) M. Kotaka, M. Okamoto, and Jacob Bigeleisen, J. Amer. Chem. Soc., 114, 6436(1992).
- 2) 小高正敬、第38回放射化学討論会講演予稿集、137-138(1994)。
- 3) 小高正敬、日本地球化学会年講演要旨集、162(1994)。

Table 1 Equilibrium Constants (K67 and K68) and the Ratio for Oxygen Isotope Exchange Reactions between O₂ and IrO

T(K)	lnK67	lnK68	lnK68/lnK67
50.0	-0.0105	-0.0234	2.23
80.0	-0.0017	-0.0050	2.94
90.4	0.0000	-0.0015	∞
95.6	0.0007	0.0000	0.00
101.1	0.0014	0.0014	1.00
150.0	0.0051	0.0092	1.80
200.0	0.0069	0.0128	1.86
300.0	0.0075	0.0142	1.89
500.0	0.0055	0.0104	1.89

Anomalous Isotope Effects in Oxygen Isotope Exchange Equilibria

Masahiro KOTAKA

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

A theoretical study of the anomalous isotope effects on the equilibrium constants(K65, K67, K68, K69) of ¹⁶O - ¹⁸O, ¹⁸O - ¹⁷O, ¹⁶O - ¹⁸O, ¹⁸O - ¹⁹O oxygen isotope exchange reactions between ¹⁶O₂ and diatomic oxides(MO) has been carried out on a basis of statistical mechanics.

When MO was BO, PO, GeO, ZrO, NbO, HfO, TaO, WO, IrO(Figure 1 and Table 1) or ThO, the equilibrium constants showed the anomalous isotope effects, and had the mass independent fractionation(MIF) temperatures which held K67=K68, K67=K69, K68=k69, etc., and cross over temperatures.

The MIF and cross over temperatures increased with the M-O force constant when the atomic mass of M was above 12. On the contrary, these temperatures decreased with the force constant when the atomic mass was below 12.

The anomalous isotope effects can theoretically occur in some isotope exchange equilibria of any other elements, not restricted to those of oxygen and hydrogen¹⁻³⁾.

(新潟大工) 今泉 洋, ○湯本嘉恭

1. 緒言

これまでに不均一系において種々の無機、有機化合物の水素同位体交換反応を観測し、それらの反応性を速度論的な見地から明らかにしてきた。その際、この交換反応に用いた物質が持つ水素原子の数は、交換反応に関与できるものが一つであるか、もしくは複数であっても同一とみなすことができた(例えば、ジカルボン酸など)。そこで、本研究においては同一分子中に異なる二種の官能基を持つ物質の反応性を明らかにするため、固液系において、*m*-アミノフェノール(同一分子中にOH基とNH₂基とを持つ(以下、*m*-Apと略記する))とヒドロキシル基をトリチウムで標識したポリ(ビニルアルコール)(PVA(T))との間の水素同位体交換反応を観測し、得られた観測データとA²-McKayプロット法とを用いてそれぞれの官能基の反応性を明らかにすることにした。

2. 実験

固体試料物質としてPVA(T)を用い、液体試料物質として*m*-Apを1,4-ジオキサソに溶解し、濃度が0.500 mol·l⁻¹になるように調製したものをを用いた。上記の固体試料と液体試料との間の水素同位体交換反応を50, 60, 70, 80 °Cの各々について観測した。

3. 結果

70 °Cにおける比放射能の経時変化を図1に示す。以前の報告^{1) 2)}から、フェノールのOH基の反応性とアニリンのNH₂基の反応性とは、差があることがわかっている。そこで、本研究で使用した*m*-Apの持つOH基とNH₂基とは、互いに反応性に差があると予想できる。そのため、反応開始後、OH基とNH₂基とが共に反応して、初めにOH基の反応が平衡に達し(図1の(A))、その後、NH₂基の反応が平衡に達する(図1の(B))と考えた。そこで、まずNH₂基のみが反応に関与する場合の速度定数をA²-McKayプロット法で求め、次にNH₂基の反応量を差し引き、OH基の速度定数をA²-McKayプロット法で求めた。このときのA²-McKayプロットを図2に示す。この図における直線の傾きがこの反応におけるそれぞれの官能基の速度定数(*k*)を示す。このようにして得られた各温度での*k*を、活性化エネルギー(*E_a*)と共に表1に示す。また以前得られたフェノールとアニリンの*k*と*E_a*も併せて示した。以上のことから次のことが定量的に明らかになった。

- 1) 50 ~ 80 °Cにおいて*m*-Apの官能基の反応性は、(-OH) : (-NH₂) = 1.5 : 1.0 である。
- 2) 同一官能基について*E_a*を相互比較すると、(*m*-Ap(OH)) < (Phenol), (*m*-Ap(NH₂)) > (Aniline) である。
- 3) A²-McKayプロット法を使って、異なる二種の官能基を持つ物質の反応性を明らかにできる場合がある。

Table 1 Rate constants (k) and activation energies (E_a) for the materials

	k / h^{-1}				E_a kJ·mol ⁻¹
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	
m -Ap(k_{OH})	0.95	1.5	3.0	4.4	50
m -Ap(k_{NH_2})	0.63	1.0	2.1	3.4	55
Phenol	1.3	2.3	2.6	5.0	55
Aniline	0.44	0.87	1.5	2.8	59

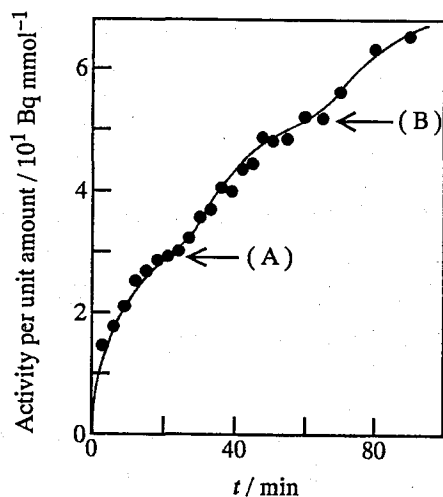


Fig.1 Activity per unit amount of m -aminophenol vs. time for the reaction between m -aminophenol in dioxane solution and PVA(T) at 70 °C.

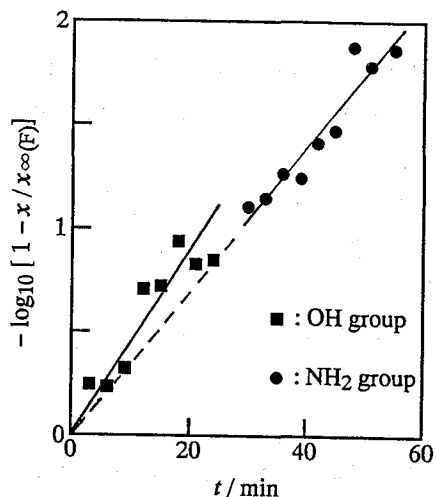


Fig.2 A'' -McKay plots for the groups at 70 °C.

(参考文献)

- 1) Imaizumi, H., Sugawara, J., Okada, M.: Radiochim. Acta 55, 215-218(1991).
- 2) Imaizumi, H., Sasaki, T., Okada, M.: ibid. 49, 53-55(1990).

Comparison of the Reactivity of Hydroxyl Group and Amino Group in a Material.

(Use of the Hydrogen-Isotope Exchange Reaction)

Hiroshi IMAIZUMI, Yoshiyuki YUMOTO

Faculty of Engineering, Niigata University

The hydrogen-isotope exchange reaction (liquid-solid reaction) between m -aminophenol in 1,4-dioxane and poly(vinyl alcohol) labeled with tritium has been observed at 50 ~ 80 °C. The reaction was analyzed with both the A'' -McKay plot method and data obtained, and the rate constant for each group has been obtained. The followings have been clarified comparing these rate constant with each other. (1) The degree of the effect of OH group on the reactivity of m -aminophenol is larger than that of NH_2 group in the range of 50 to 80 °C. (2) The reactivity of the materials having two different kinds of functional groups can be analyzed with the A'' -McKay plot method.

(新潟大工) 今泉 洋, ○山内 薫

1. 緒言

これまでに、トリチウムがプロチウムと入れ替わる様子を定量的に明らかにするため、固気系及び固液系で起こる水素同位体交換反応を観測し、さまざまな物質が持つ官能基の反応性を速度論的見地から明らかにしてきた。本研究では、平均重合度2000のトリチウム標識ポリ(ビニルアルコール)(以下、PVA₂₀₀₀(T)と略記)と各種一置換ベンゼンチオールとの間の水素同位体交換反応を固液系で観測し、その結果をA'-McKayプロット法で解析することにより、それらチオールの反応性を速度論的に明らかにすることを目的とする。

2. 方法

PVA₂₀₀₀(T)と未標識の液体試料物質との間で起こる水素同位体交換反応(固液反応)を、50℃～90℃で観測した。試料物質には、*p*-(または*m*-)クロロチオフェノール、*p*-メトキシベンゼンチオール、*p*-ニトロチオフェノールを選び、それぞれを*p*-キシレンに溶解し、一定濃度(0.500 mol·l⁻¹)になるように調製したものを液体試料として用いた。

3. 結果

上記の固液反応の観測値を基に、A'-McKayプロットを作成し、各温度における各種一置換ベンゼンチオールの速度定数(*k*)を求めた。また、得られた*k*を使って、Arrheniusプロットを作成し、その活性化エネルギー(*E*_a)を求めた(表1)。この表には、比較のため以前明らかにされたベンゼンチオール¹⁾と*p*-(または*m*-)トルエンチオール²⁾の*k*と*E*_aも含まれている。この表と以前報告された各種芳香族化合物の*E*_aとから、次のことが明らかになった。1) 反応温度が高いほど、各物質の反応性は大きい。2) 温度によって促進される各種一置換ベンゼンチオールの反応性の割合は、官能基による差があまりなく、また、他の芳香族化合物の反応性についても同じことがいえる。(即ち、*E*_aに大きい差が認められない)。

さらに、「各種一置換ベンゼンチオールの置換基がその物質の反応性に及ぼす影響」の温度

Table 1 Rate constants (*k*) and activation energies (*E*_a) for benzenethiol and several monosubstituted benzenethiols

Material number	Substituent	<i>k</i> / h ⁻¹					<i>E</i> _a / kJ·mol ⁻¹	Substituent constant
		50℃	60℃	70℃	80℃	90℃		
1	H ¹⁾	1.3	2.7	4.6	6.1	12	51	0.00
2	<i>p</i> -OCH ₃	0.61	—	1.7	—	5.3	52	-0.27
3	<i>p</i> -CH ₃ ²⁾	0.63	1.4	3.0	4.5	9.2	63	-0.17
4	<i>m</i> -CH ₃ ²⁾	0.79	1.7	3.5	4.9	10	61	-0.069
5	<i>p</i> -Cl	2.1	5.8	6.2	12	19	50	0.23
6	<i>m</i> -Cl	2.2	—	7.0	—	21	55	0.37
7	<i>p</i> -NO ₂	5.9	—	16	—	47	50	0.78

依存性を示すため、50℃、70℃及び90℃におけるHammettプロットを作成した(図1)。その結果、これらの直線の相関係数は全て1%有意の条件を満たしており、従って、一置換ベンゼンチオールの反応性はHammett則に従うと推定でき、この直線の傾きがこの反応の反応定数(ρ)と考えて差し支えない。これらの図から得られた ρ を、以前得られた ρ と共に表2に示す。この表から、水素同位体交換反応における一置換ベンゼンチオールの ρ の温度依存性はかなり小さいことがわかる。また、これらの物質の ρ は、すべて正の値であることから、各種一置換芳香族化合物の反応は電子求引性の置換基によって促進されることがわかる。

Table 2 Reaction constants (ρ) for the reaction

Reaction constant (ρ)	Temperature / °C				
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
benzenethiol	0.97	—	0.83	—	0.83
phenol	2.4	2.4	2.1	2.3	2.1
benzaldehyde	—	—	1.3	—	—
aniline	—	—	1.1	—	—

1) 今泉 洋, 松田 秀和, 日化, 1993, 1024-1028.

2) H. Imaizumi, E. Watanabe, J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., 188, 33-41(1994).

Temperature Dependence of the Reactivity of Monosubstituted Benzenethiols in Hydrogen-Isotope Exchange Reaction

Hiroshi IMAIZUMI, Kaori YAMAUCHI

Faculty of Engineering, Niigata University

In order to reveal the temperature dependence of the reactivity of monosubstituted benzenethiols, the hydrogen-isotope exchange reaction (liquid-solid reaction) between one of several monosubstituted benzenethiols dissolved in *p*-xylene and poly(vinyl alcohol) labeled with tritium was observed at 50°C ~90°C. The rate constants for these materials have been obtained with the *A'*-McKay plots based on the respective data obtained. The followings have been clarified comparing these rate constants with each other. 1) The reactivity of these materials increases with temperature. 2) The temperature dependence of the reactivity is nearly equal for these materials. 3) It seems that the reactivity of monosubstituted benzenethiols follows the Hammett's rule, and can be enhanced with an electron-withdrawing substituent.

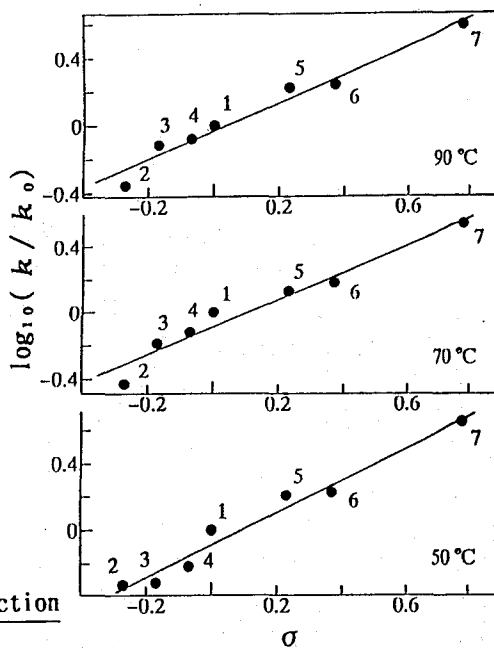


Fig.1 Hammett plots for monosubstituted benzenethiols

(東大理) 山田康洋・角野浩史・富永 健

序 レーザーアブレーションを用いたレーザー蒸発法は、通常の方法では気化できないような高融点の物質でも容易に気化することができ、固体表面加工や固体試料の蒸発・蒸着などに有効な手法であるが、レーザー光によってつくられる高エネルギー密度の反応場中での固体試料表面の挙動や、それによって生じる微粒子やクラスターの生成過程に関する知見は十分ではない。我々は、これまで蒸発が容易な金属錯体を対象として、低温マトリックス中での無機化合物の光化学反応の解明や、不安定化学種の合成を行ってきた。この低温マトリックス単離法を用いれば、レーザー蒸発によって生じる様々な微粒子を直接に捕捉することができ、メスbauer分光法による観測が可能となる。ここでは、金属鉄のレーザー蒸発により生成する鉄微粒子や鉄原子について、その生成条件や低温マトリックス中での拡散・凝集などの挙動、さらにこれら金属微粒子の化学反応について報告する。

実験 ^{57}Fe の金属ブロックをターゲットとして、KrFエキシマレーザー(Lambda Physic EMG101MSC)からの光(248nm, 200mJ/pulse, 20ns)をレンズ($f=150\text{mm}$)により集光して照射した。このレーザー蒸発によって生成する鉄微粒子を、Arガスと共に、閉サイクルヘリウム冷凍機により17Kに冷却したAl板上に凝縮させた。このとき、デジタル遅延パルス発生器(Stanford Research Systems DG-535)により、レーザーパルス光に同期させて電磁バルブを開閉し、Arマトリックスガスをパルス状に導入した。メスbauer測定は $^{57}\text{Co/Rh}$ を線源として、透過法により測定した。

結果と考察 一般に、金属表面を強力なレーザー光で照射すると、光を吸収した金属表面の高温場で、まず金属微粒子や大きなクラスターが生成し、ひきつづきそれらの過剰エネルギーの放出過程で解離が起り、最終的には原子となると考えられている。ここで得られたメスbauerスペクトル上にも様々な鉄微粒子による吸収がみられ、その生成比は試料の混合比、1パルス当たりの導入量、パルス間隔などのマトリックス単離試料の生成条件によって変化した。これは、レーザー蒸発直後の解離過程の変化によるものではなく、むしろマトリックス中での拡散・凝集過程の差によるためと考えられる。

Fig. 1, 2, 3 に、1パルス当たりの導入量、混合比をほぼ一定とし、パルス間隔のみを変化させた場合のメスbauerスペクトルを示す。どの試料でも大きな鉄粒子に帰属される磁気分裂成分の吸収が観測され、そのメスbauerパラメータは室温での金属鉄のパラメータと一致する。また、Fig. 3 には粒径の小さな金属鉄微粒子に起因する、超常磁性による緩和した吸収がみられる。この他、モノマー ^{57}Fe ($\delta=-0.75\text{mm/s}$) や $^{57}\text{Fe}_3$, $^{57}\text{Fe}_4$ などのクラスターによるダブルット ($\delta=0.5\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=1.3\text{mm/s}$) の吸収も同時に観測されている。パルス間隔が短い場合には、マトリックスガスの導入・凝縮に伴うマトリックス生成面の温度上昇のために、鉄微粒子がマトリックス生成時に拡散・凝集し、クラスター成分の強度比が鉄単原子に比べて大きくなっている。それに対し、パルスの導入間隔が長いとガス導入後に十分に冷却され、試料が十分に分散された状態でマトリックス単離試料が生成するので鉄単原子が捕えられるようになると考えられる。高温金属鉄蒸気を用いた同様なマトリックス単離法によるメスbauer測定でも、鉄原子や Fe_3 のメスbauerパラメー

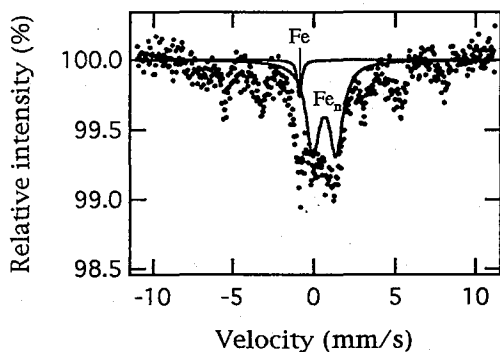


Fig. 1
Mössbauer spectrum of Fe in Ar matrix at 20K
Fe/Ar=1/330; pulse interval is 0.5s

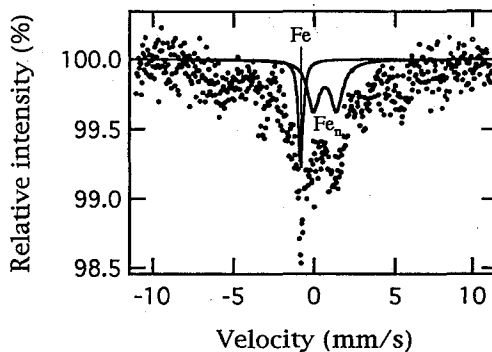


Fig. 2
Mössbauer spectrum of Fe in Ar matrix at 20K
Fe/Ar=1/320; pulse interval is 2.0s

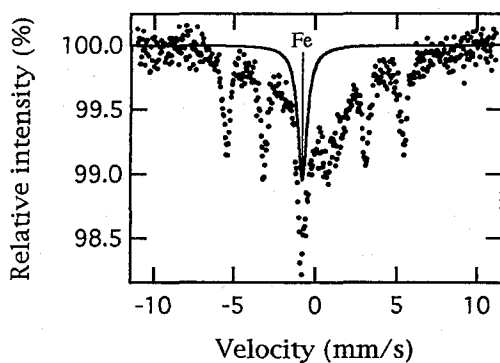


Fig. 3
Mössbauer spectrum of Fe in Ar matrix at 20K
Fe/Ar=1/210; pulse interval is 5.0s

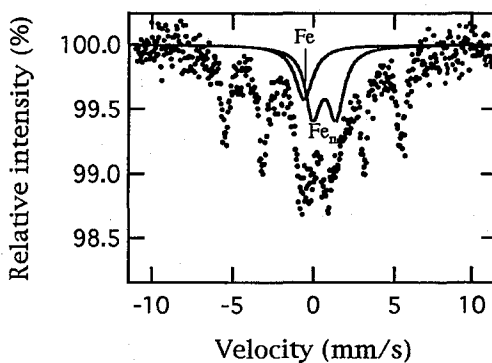


Fig. 4
Mössbauer spectrum of Fe in Ar matrix at 20K
Fe/Ar=1/210; After annealing for 21hr at 32K

タが報告されており、我々の測定値とほぼ一致しているが、 Fe_2 ($\delta = -0.14 \text{ mm/s}$ 、 $\Delta E_Q = 4.05 \text{ mm/s}$) はレーザー蒸発法による観測では検出されなかった。

次に、アニーリングによる効果を検討した。Fig. 3 の試料を32Kに21時間昇温し、その後20Kに戻して測定したのが Fig. 4 である。マトリックス試料のアニーリングによって、鉄原子による吸収の減少と、それに伴うクラスターによる吸収の増大がみられ、マトリックス中で鉄原子が拡散し、クラスター成長したことが分かる。比較的サイズの大きな微粒子による磁気分裂成分の強度はほとんど変化せず、拡散・凝集は鉄原子などのサイズの小さなものについて顕著である。

現在、レーザー蒸発法により生成した鉄微粒子の CH_3 や O_2 との反応生成物の測定や、分子軌道計算を用いた検討を行っている。

The Mössbauer Study on Iron Particles Produced by Laser Vaporization

Yasuhiro YAMADA, Hirochika SUMINO, and Takeshi TOMINAGA

School of Science, University of Tokyo

Metallic iron was vaporized by KrF excimer laser, and the iron particles were isolated in low temperature Ar matrices. Mössbauer spectra show that ^{57}Fe single atoms and small clusters (Fe_3 or Fe_4) as well as large particles were trapped in the matrices. Their yields were found to be influenced by the deposition methods.

(東大理・武蔵工大原研*) ○薬袋佳孝・西村理恵子・岡田往子*・平井昭司*・富永 健

1. 火成岩中に含まれる酸化鉄鉱物の多くは部分的に酸化されたマグネタイト (Fe_3O_4) 等である。多くの場合チタンを結晶格子中に含み、 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ の三成分から成る固溶体として存在する。この三成分系における酸化鉄鉱物の組成はマグマ中の酸素濃度、温度、圧力、チタンや鉄の含有量などにより決定される。このため、酸化鉄鉱物の組成や鉱物組み合わせはマグマの性質や成因を明らかにする上で重要とされている。しかし、これについての情報を得るためには化学組成、磁気測定、格子定数測定 (X線回折) などの方法を組み合わせて用いる必要がある。メスバウアースペクトル法を用いることにより、 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 三成分系における酸化鉄鉱物の組成や各鉱物の相対的な割合についての情報を非破壊的に得ることができる。このため、酸化鉄鉱物の簡便で正確なキャラクタリゼーションの手法として注目される。既に火山岩や火山灰などへの応用が試みられ、"fingerprint" としてのメスバウアースペクトルの有用性が示されてきた。本研究では、本邦各地 25 地点より採取された代表的な砂鉄試料についてメスバウアースペクトルを測定し、"fingerprint" としての応用の可能性を検討するとともに、スペクトルから酸化鉄鉱物の成因についての情報を得ることを目的とした。

2. 本邦各地 25 地点より採取した砂鉄試料についてメスバウアースペクトルを測定した。約 100 mg の粉末試料を 2 cm^2 の円盤型試料ホルダーに詰め、スペクトル測定に供した。 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 密封線源 (740MBq) を用い、オースチン社製 S-600 メスバウアースペクトロメータで透過スペクトルを室温にて測定した。得られたスペクトルはローレンツ関数の重ね合せとして非線形最小二乗法 (YOTARO コード) により解析した。解析には数値演算プロセッサを装着した NEC PC-9801 型パーソナルコンピュータを用いた。一部の試料については、液体窒素温度での測定も行なった。

3. 国東 (大分県) の砂鉄試料のメスバウアースペクトルを図 1 に示す。室温のスペクトルには二組の磁気分裂成分と高スピン 4 配位の鉄 (II) に依る四極分裂成分がみられた。液体窒素温度でのスペクトルにおける磁気分裂成分の吸収位置との比較から、この試料の磁気分裂成分は主にマグネタイトに帰属された。吸収位置の温度変化はフェルベーター転移によるものとみられる。マグネタイトは逆スピネル構造をとり、鉄は二種類のサイトに分布する。メスバウアースペクトルにみられた二種類の磁気分裂成分はこれに対応したものとみられる。内側の吸収は鉄 (II) と鉄 (III) の混合原子価状態にある鉄に対応しており、マグネタイトが化学量論的である場合には、外側の吸収と内側の吸収の吸収面積比は 1:2 となる。しかし、得られたスペクトルについてみると、この吸収面積比はこれより大きい値をとっている。これはマグネタイト中の混合原子価状態の鉄が部分的に酸化されていることを示している。マグネタイトはこれが完全に酸化されたマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と連続的に固溶体を作るので、試料中のマグネタイトは部分的に酸化された状態にあることを示唆する。高スピン 4 配位の鉄 (II) の吸収についてはイルメナイト (FeTiO_3) に帰属された。また、室温のスペクトルにはベースラインにみかけの湾曲がみとめられた。ベースラインの形状の温度変化から超常磁性を示すマグネタイト微粒子の存在が推定された。これは、チタノマグネタイトが高温酸化して、イルメナイトとマグネタイトが生成する際に、イルメナイトがマグネタイト粒子を細分化する形で析出したためと考えられる。

これに対して、足摺 (高知県) の砂鉄試料のスペクトルには三組の磁気分裂成分がみられた (図 2)。この磁気分裂成分の内、内部磁場の小さい二成分はマグネタイトに近いメスバウアースペクトルパラメーターを示した。内部磁場の大きい磁気分裂成分についてはヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と帰属された。このように、砂鉄のメスバウアースペクトルには産地による相違がみられ、"fingerprint" としての有用性が期待される結果を得ることができた。

しかし、25 試料全体について見ると、その多くは、チタノマグネタイト系列 ($\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 系列)

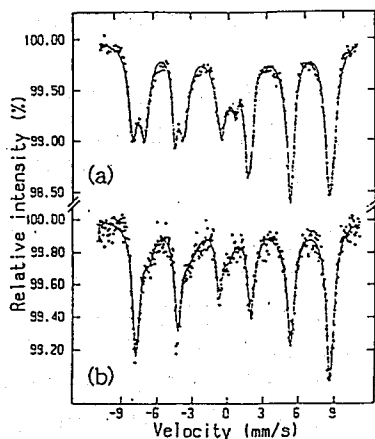


Figure 1. Mössbauer spectra at 293K (a) and 78K (b) of the iron sand from Kunisaki, Oita Prefecture

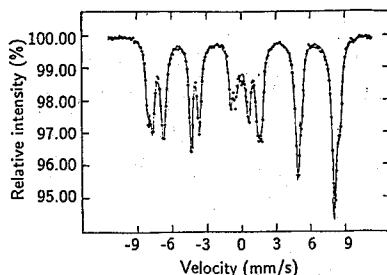


Figure 2. Mössbauer spectrum at 293K of the iron sand from Ashizuri, Kochi Prefecture

の固溶体が結晶化時に高温酸化され、マグネタイトとイルメナイトが析出したものであることがわかった。両者の割合は高温酸化前のチタンマグネタイト中のチタン含有量に依存すると考えられる。我が国の花崗岩はチタン含有量によって磁鉄鉱系とチタン鉄鉱系に大別されているが、これを鉱物組み合わせからみると、マグネタイトとイルメナイトの含有割合の大小に対応することとなる。メスバウアースペクトルから得られた両者の含有割合は砂鉄の起源と考えられる産地近傍の花崗岩の岩系と良く一致した。砂鉄中の鉄の存在状態は花崗岩の生成条件を反映していると考えられる。

以上のように、砂鉄のスペクトル成分の多くは $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ の三成分系で表されるチタンを含む酸化鉄鉱物に帰属された。メスバウアースペクトルが砂鉄の"fingerprint"として有用であることが示された。また、砂鉄の母岩とみられる花崗岩の成因に関する情報もスペクトルから得られる可能性が示された。

Mössbauer Spectra of Iron Sands from Japan

Yoshitaka MINAI, Rieko NISHIMURA, Yukiko OKADA*, Shoji HIRAI*, and Takeshi TOMINAGA
School of Science, University of Tokyo

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology*

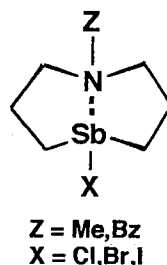
Mössbauer spectra of the iron sands from 25 sites in Japan were recorded to elucidate the formation mechanism of the iron ore. The spectra indicated that the compositions of the iron oxide minerals in $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ solid solution system varied with location of the samples. This demonstrates that the Mössbauer spectrum can be used as a "fingerprint" of the iron sands. The mineralogical compositions may depend on the formation condition of the granite faces near the sampling locations.

(東邦大・理) ○前田正樹,北澤孝史,高橋正,竹田満洲雄

(東大・原総七) 澤幡浩之,伊藤泰男

(Johannes Gutenberg大) Elmer Bräu, Martin Dräger

最近、Bräuらにより金属-炭素結合を有するアンチモン(III) 8員環化合物Sb[(C₃H₆)₂NZ]X (SbC₂NZ₂Xと略記; Z=Me, Bz X=Cl, Br, I)が合成された。SbC₂NMe₈Clの構造解析からSb…Nの相互作用が示唆されている。我々は¹²¹Sbと¹²⁷Iメスバウアースペクトルを用いて、これらの化合物中のアンチモンとヨウ素の電子状態についての検討を行なうことを目的に研究をはじめた。また、今回新たにSbC₂NMe₈Iについての構造解析も行なった。



【実験】

今回研究をおこなった化合物は、文献記載もしくはその模倣によって合成した。¹²¹Sbメスバウアースペクトルは、Ca^{121m}SnO₃(16.3MBq)を線源として15mgSb/cm²の試料を20Kに冷却して測定した。¹²⁷Iメスバウアースペクトルは、Mg₃^{127m}TeO₆(1.5GBq)を線源として30mg 1/cm²の試料を20Kに冷却して測定した。メスバウアースペクトル線源は、Mg₃¹²⁶TeO₆(189mg)を原研JRR-3のBR-1照射孔で1サイクル(20日)照射して作成した。SbC₂NMe₈IのX線構造解析は、AFC5S(理学電機)で測定した回折データについてTEXSANを用いて解析した。

【結果と考察】

Fig. 1にSb[(C₃H₆)₂NCH₃]Iの分子構造を示す。本質的にX=ClのSbC₂NMe₈Clと同じ分子構造をもち、主な結合距離と結合角は、Sb-I=3.004(1)Å, Sb-C(1)=2.164(7)Å, Sb-C(6)=2.150(7)Å, Sb-N=2.370(6)Å, I-Sb-C(1)=90.2(2)°, I-Sb-C(6)=87.7(2)°, I-Sb-N=160.9(1)°, C(1)-Sb-C(6)=100.4(3)°である。Sb-Iの距離はPh₃Sb^VI₂でのアキシアルの3中心4電子結合を形成しているSb-Iの距離(平均2.878Å)よりも長い、Ph₄Sb^VIにおけるイオン性が強いSb-Iの距離3.370(2)Åよりも短く、またSbI₃のSb-Iの平均3.10Åよりも短い。Sb-Nの結合距離やX-Sb-Nの結合角は、SbC₂NMe₈ClのSb-N=2.385(2)Å, Cl-Sb-N=161.8(2)°とかわらない。Sb-Nの距離は、またEDTA錯体[Sb(Hedta)]·2H₂OのSb-Nの平均2.347Åよりもやや長い。

Fig. 2に得られた¹²¹Sbメスバウアースペクトルパラメータのうち、 δ と $|e^2qQ|$ の関係を示した。今回測定した化合物はすべて負の e^2qQ の値を示し、非対称定数(η)は、0.54~0.69と比較的大きい。Sb^{III}化合物としては負の e^2qQ の値はめずらしく、これまでに(CH₃)₂SbClやTolSbL, [SbL₂]で報告されているのみである。参考のために、これらの値もFig. 2にプロットしてある。(CH₃)₂SbClやTolSbLは、2つの電子供与的な原子団と1つの電子吸引性のハロゲンをもつが、今回測定した化合物もSb-N結合の寄与があまり大きくなければ、それらと同じ電子的特色をもつといえる。[Sb^{III}L₂]は孤立電子対をエクアトリアル面内にもつ擬三方両錐構造をとるが、これはR₃SbX₂の e^2qQ が負になるのと同じ理由で $e^2qQ < 0$ となる。今回の8員環化合物もSb-N結合を含めれば[SbL₂]と同様な擬三方両錐構造とみなすことができ、 e^2qQ が負になることが説明できる。このように、Sb…Nの相互作用の有無に関係なく e^2qQ が負となることが説明できる。どちらがよいモデルなのかは現在検討中である。

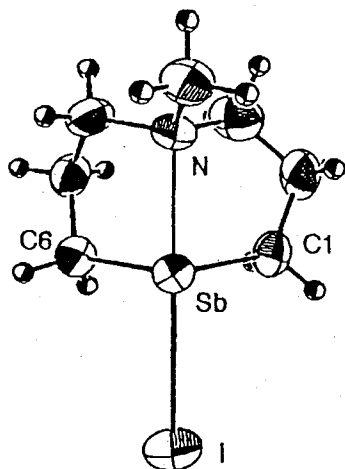


Fig. 1 Molecular structure of $\text{Sb}[(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{NCH}_3]\text{I}$

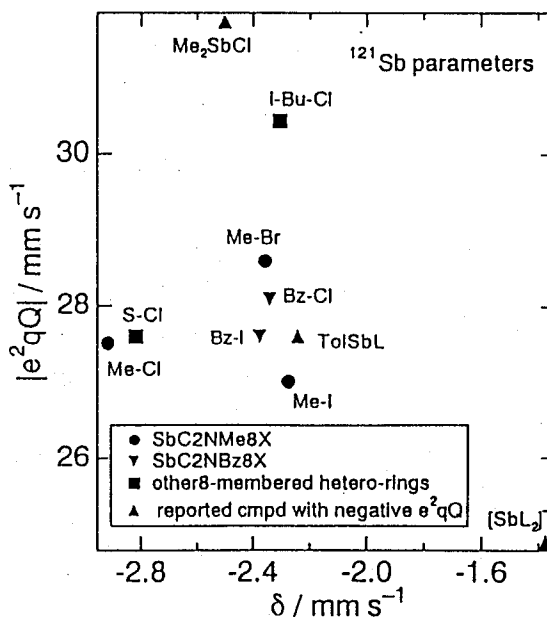


Fig. 2 Relation between the values of isomer shift and quadrupole coupling constant for Antimony-121

$\text{SbC}_2\text{NZ}_8\text{I}$ ($\text{Z}=\text{Me}, \text{Bz}$) の ^{127}I メスバウアーパラメータをTable 1に示す。表にはSb-I結合方向をZ軸とし、 p_x, p_y 軌道は結合に関与しないと仮定して求めたヨウ素原子の価電子のポピュレーションも示している。8員環化合物の $5p_z$ 軌道のポピュレーションは、イオン性が強いSb-Iを持つ Ph_4SbI よりも小さいものの、3中心4電子結合を持つ Ph_3SbI_2 (I-Sb-I)やでの Tol_2SbLI (O-Sb-I)の $5p_z$ のポピュレーションよりは大きい。このことは、ヨウ素原子はかなりアンチモン原子の電子を引いていて、N-Sb-Iの3中心4電子結合があるにしてもかなり偏った電荷分布をしていることを示唆している。

Table 1 The valence electron populations of iodine atom estimated from the Mössbauer parameters

compound	N_s	N_x	N_y	N_z	N_{total}	$Z(\text{I})$
$\text{SbC}_2\text{NMe}_8\text{I}$	1.98	2.00	2.00	1.75	7.73	-0.73
$\text{SbC}_2\text{NBz}_8\text{I}$	1.99	2.00	2.00	1.74	7.73	-0.73
Ph_3SbI_2	1.99	2.00	2.00	1.60	7.59	-0.59
Me_3SbI_2	1.99	2.00	2.00	1.61	7.60	-0.60
$\text{Tol}_2\text{SbLI}^*$	1.98	2.00	2.00	1.56	7.54	-0.54
Ph_4SbI	1.99	2.00	2.00	1.83	7.82	-0.82

* $\text{L}=[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$

Antimony-121 and Iodine-127 Mössbauer Spectra of Eight-membered Heterocyclic Antimony(III) Compounds

Masaki MAEDA, Takafumi KITAZAWA, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

Hiroyuki SAWAHATA, Yasuo ITO,

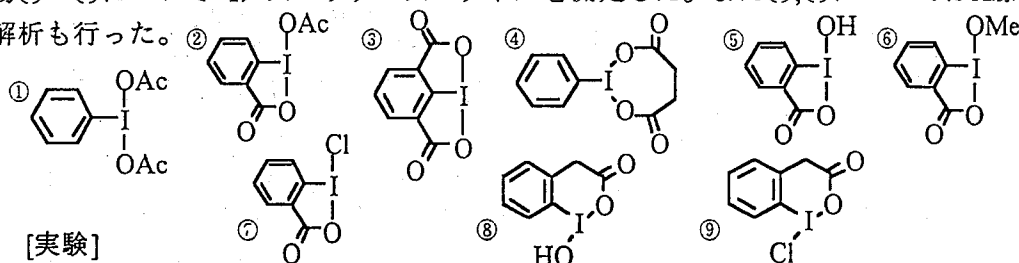
Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Elmer Bräu, Martin Dräger, Institute for Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry,

Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany

Antimony-121 and Iodine-127 Mössbauer spectra of eight-membered heterocyclic antimony(III) compounds were obtained at 20K. The structure and bonding of antimony and iodine atoms and the 1,5-transannular interaction between antimony and nitrogen atom were discussed based upon the Mössbauer spectra. Crystal structure of $\text{Sb}[(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{NCH}_3]\text{I}$ was described.

典型元素の化合物で、原子価軌道にオクテット則を超える電子が存在する化合物を超原子価化合物と呼び、その特異な構造や反応性が注目されている。我々はヨウ素の超原子価化合物について ^{127}I メスバウアー分光法によりヨウ素原子の電子状態について研究してきた。中心元素であるヨウ素周りに類似の配位子を持つ化合物に注目し、構造の違いがヨウ素の電子状態に及ぼす影響を研究するため、カルボン酸を配位子として持つ化合物①～⑨について ^{127}I メスバウアースペクトルを測定した。また②,③についてはX線構造解析も行った。



[実験]

^{127}I メスバウアースペクトルの測定は、日本原子力研究所のJRR-3の炉心照射で作成した $\text{Mg}_3^{127}\text{mTeO}_6(1.6\text{GBq})$ を密封して線源とし、Austin Science社製 S-600メスバウアースペクトロメーターにより20Kにて測定を行った。スペクトルはTransmission-integral法で解析し、異性体シフトの値は20KのKIを基準に表した。

[結果と考察]

Fig.1に示すように②,③はT字型の分子構造をもっている。ヨウ素と配位子の結合距離にはそれほど大きな差はみられないが、O-I-Oのアピカル方向の結合角度が①では 167.1° 、②で $163.8(1)^\circ$ 、③で $154.9(1)^\circ$ となっており、カルボン酸配位子がベンゼン環とキレート配位するごとに歪みが大きくなっている。また②はOAcのカルボキシル酸素が同一分子内のヨウ素と $\text{I-O}=2.864(4)\text{\AA}$ でsecondary bondingを形成している。この様式は①の二つのOAcと同じ様式である。この他に隣接分子のカルボキシル基とのsecondary bondingもあるので、ヨウ素周りは $\text{ICO}_2^{\text{short}}\text{O}_2^{\text{long}}\text{E}_2$ 型(E=孤立電子対)となっている。これに対して③ではキレート結合しているカルボキシル酸素原子は、隣接分子のヨウ素と $\text{I-O}=3.156(3)\text{\AA}$ でsecondary bondingをし二量体構造となっている。また結晶水の酸素とも $2.732(3)\text{\AA}$ で結合していて、 $\text{ICO}_2^{\text{short}}\text{O}_2^{\text{long}}\text{E}_2$ 型の配位構造を持っている。

メスバウアーパラメーターとTownes-DaileyとPerlow-Perlowの取り扱いをして求めた価電子のポピュレーションをTable.1にまとめた。いずれの化合物も大きな正の四極子結合定数(e^2qQ)を示すが、これは面外方向の軌道すなわち p_z 軌道が孤立電子対となり満たされているからである。非対称定数(η)が大きいのはヨウ素の p_y 軌道の電子が、電気的に陰性な酸素原子に引かれているからである。なお、Townes-Daileyの取り扱いに際しては

secondary bondingの影響を無視し、 p_z 軌道上のポピュレーションを2と仮定した。また軸はI-C結合方向をx軸に、O-I-O方向をy軸に取った。

①,②,③を比べると e^2qQ はこの順に大きくなっており、キレート環が0,1,2と増えると、より電子が酸素原子に引かれていくことがわかる。また①と④を比べれば、キレート環の大きさは異なるがやはりキレートを形成した④の e^2qQ が大きく、この方がよりヨウ素の電子を引いている事がわかる。⑤と⑧,⑦と⑨の関係は、キレート環の員数が5と6の違いであるが e^2qQ の値から見て、6員環よりも5員環の方が電子を引くことがわかる。②,⑤,⑥,⑦を比べると、O-I-X結合におけるXの置換効果が検討できるが、 e^2qQ や N_y の値を比べると⑦>②>⑤>⑥で、XがCl,OAc,OH,OMeの順に電子が引かれなくなっている。これはXの電気的な性質からの予想と一致している。

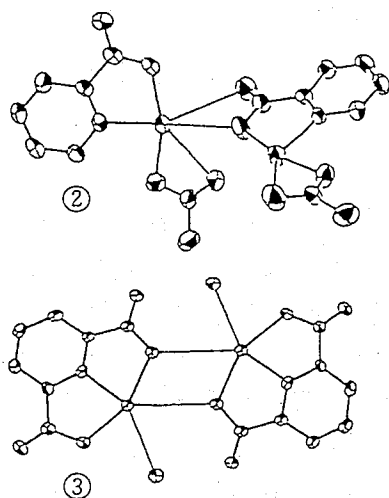


Fig.1 Intermolecular contact in ② and ③

Table.1 Iodine-127 Mössbauer parameters at 20K and valence electron populations for Iodine(III) complex

compound	δ (mm/s)	e^2qQ (mm/s)	η	N_s	N_x	N_y	N_z	N_{total}	Z_1
①	-0.94	53.8	0.84	1.95	1.22	0.61	2.00	5.78	+1.22
②	-0.88	54.3	0.79	1.93	1.19	0.61	2.00	5.73	+1.27
③	-0.93	56.3	0.88	1.93	1.19	0.53	2.00	5.65	+1.35
④	-0.93	55.1	0.80	1.94	1.18	0.59	2.00	5.71	+1.29
⑤	-0.86	53.4	0.72	1.93	1.18	0.66	2.00	5.77	+1.23
⑥	-0.83	52.0	0.72	1.93	1.20	0.69	2.00	5.81	+1.18
⑦	-0.98	54.7	0.79	1.96	1.18	0.60	2.00	5.74	+1.26
⑧	-0.91	52.1	0.77	1.95	1.22	0.68	2.00	5.84	+1.16
⑨	-0.92	53.3	0.77	1.95	1.20	0.64	2.00	5.79	+1.21

Values of isomer shift are given relative to KI

^{127}I MÖSSBAUER SPECTRA AND CRYSTAL STRUCTURES OF IODINE(III) COMPLEXES WITH CHELATING CARBOXYLATO LIGANDS

Tomohiro YOSHINAGA, Takafumi KITAZAWA, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA

Faculty of Science, Toho University

Hiroyuki SAWAHATA, Yasuo ITO, Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Iodine-127 Mössbauer spectra of Iodine(III) complexes having chelating carboxylato ligands such as benzoato-C,O (ba^2) and isophthalato-C,O,O' (ipa^3) ligand were obtained at 20K using a 1.6GBq $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$. The Mössbauer parameters were interpreted in terms of chelating effect and the electronic nature of the ligands. Crystal structures of I(ba)OAc and I(ipa) were determined by X-ray structure analysis.

(東邦大理) ○北澤孝史・五味祐二・高橋 正・竹田 満洲雄

ホフマン型包接体は、二次元金属シアノ錯体がホスト層を形成し、ベンゼン等の有機分子がゲストとして層間に包接されているよく知られている包接化合物である。一般式は、 $\text{M}(\text{II})(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{II})(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ or Cd ; $\text{M}' = \text{Ni, Pd}$ or Pt)で表され、平面4配位 M' と八面体6配位 M が架橋シアノ基により網目状に連結している。シアノ基の炭素末端は平面4配位 M' に配位しており、アンモニアが八面体6配位 M から層間に突き出ており、そのすきまにベンゼン等のゲスト分子が包接されている。ホフマン型包接体のホスト層のアンモニアをピリジンに置き換えると層状錯体

$\text{M}(\text{II})(\text{py})_2\text{M}'(\text{II})(\text{CN})_4$ が得られる。我々は、 ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて、八面体6配位金属が鉄で平面4配位金属がニッケルであるホフマン型包接体および関連化合物について研究してきた[1,2]。今回、 $\text{Fe}(\text{II})(\text{py})_2\text{Ni}(\text{II})(\text{CN})_4$ が、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの温度依存性よりスピנקロスオーバー錯体であることが明らかになったので報告する。

[実験] ピリジン錯体は、等モルのモール塩 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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を約6に調製し、ピリジンを気体拡散法により水溶液に接触させることにより得た。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルは、 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を線源として、Wissel社製のMDU-1200とDFG-1200を用いて室温 - 78 K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] 単結晶構造解析より、 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の構造(図1)は $\text{Cd}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の構造[3]と同形であり、ピリジンはゲストではなく配位子として鉄に配位している。隣接層は、ピリジンがアンモニアより大きな配位子であるので、ホフマン型包接体(図2)とは異なり隣接ホスト層がずれている。鉄は、4個のシアノ基の窒素末端と2個のピリジンの窒素原子が配位している。ピリジン錯体は、スピנקロスオーバー錯体として有名な $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ ($\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$)と同様に鉄に6個の窒素原子が配位している。 $\text{Fe-N}(\text{py})$ 2.208(7) Å, $\text{Fe-N}(\text{CN})$ 2.155(5) Åであり異常ではない。図3に示すようにメスバウアースペクトルの温度依存性より、スピנקロスオーバー錯体であることがわかる。室温から220 Kまでは、2価の高スピンであり、170 K以下では2価の低スピンである。170 Kから220 Kの間は高スピンと低スピンの混在している。またマイナー成分として、合成中および乾燥中の空気酸化によると考えられる Fe^{3+} が存在している。ベンゼン包接体 $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ は、メスバウアースペクトルより、室温と78 Kともに高スピンである。このことより、鉄イオンに配位しているアンモニアとピリジンの違いが、スピנקロスオーバー挙動に関連していると考えられる。本ピリジン錯体は、二次元錯体ポリマーであり、かつスピנקロスオーバーを示す興味ある化合物である。

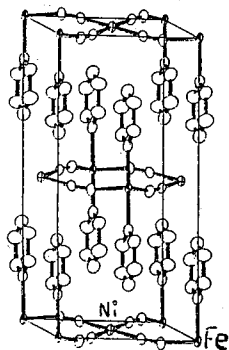


Fig.1. Structure of $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

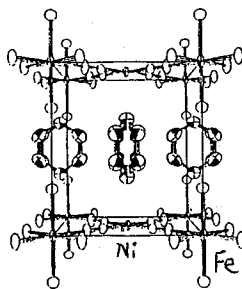


Fig.2. Structure of $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

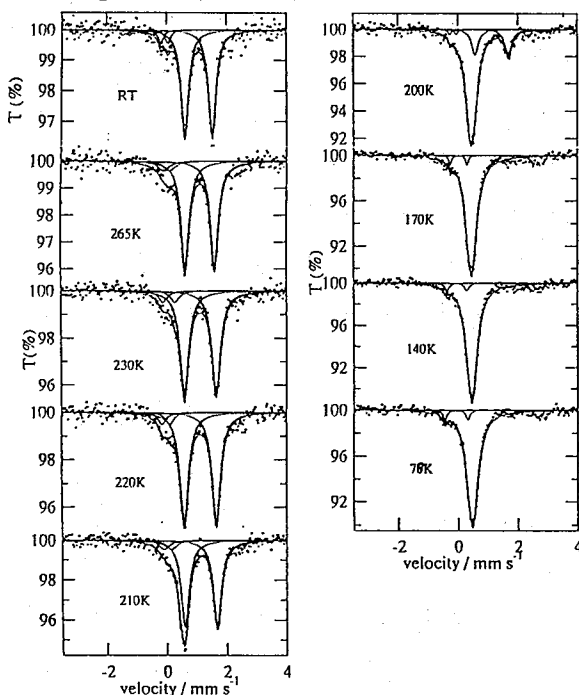


Fig.3. Mössbauer spectra of $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ at various temperatures.

- [1] T. Kitazawa, M. Fukunaga, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 244, 331.
 [2] T. Kitazawa, Y. Sato, M. Takahashi and M. Takeda, *J. Phys. Chem. Solids*, in press.
 [3] D. Ülkü, *Z. Kristallogr.*, 1975, 142, 271.

Temperature Dependence of ^{57}Fe Mössbauer Spectra for Two-dimensional Coordination Polymer Spin-Crossover Complex $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

Takafumi KITAZAWA, Yuji GOMI, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA,
 Faculty of Science, Toho University

Temperature dependent ^{57}Fe Mössbauer spectra for $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ show that iron(II) spin state changes from a paramagnetic state to a diamagnetic state when temperature is lowered.

3B06

混合原子価鉄錯体が示す分子内電子移動の速度論的解析

(都立大理・昭和薬大薬・大妻女子大) ○中本忠宏・片田元己・

北川 進・遠藤和豊・佐野博敏

① ^{57}Fe -メスバウアー分光法は $10^{-8}\sim 10^{-7}$ 秒程度の固有時間スケールを有し、観測核の原子価間の電子交換速度に応じて局在原子価や、平均化されたスペクトルを示す。電子交換速度が固有時間スケールと同程度の場合にはスペクトルの広幅化が見られ、そのような場合の一般的なスペクトルの形はWickmanらによって与えられている。その結果に基づいた理論スペクトルとのフィッティングにより、電子交換速度を決定することが可能である。しかし、実際にはこのような計算により電子移動速度の決定が成功した例は多くなく、混合原子価三核カルボン酸鉄錯体についてもほとんど例がない。今回は原子価局在化 \leftrightarrow 非局在化に基づく相転移が詳細に調べられている混合原子価シアノ酢酸鉄錯体、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ について、緩和モデルによるフィッティングを試みた。

② この錯体のメスバウアースペクトルは低温で2価と3価が区別できる局在原子価状態を示すが、128.2 K (T_c) で原子価非局在化相転移が起こり、129 K以上では平均原子価状態に帰属される1種類のダブレットを示すようになる。錯体の296 Kにおける構造を図1に示したが、3つの鉄サイトはすべて等価であり、135 Kとの間で構造に大きな変化がないことが確かめられている。しかし、 T_c 以上でメスバウアースペクトルには、緩和現象によるとみられる線幅後退が観測されているので、電子移動速度は徐々に速くなっているものと思われる。そこで T_c 以上のスペクトルについては等価な3つの状態間の交換(図2左)を仮定したシミュレーションを行った。交換が起こるサイトが等価な場合には従来通りの3サイトモデルにより、1種類の $\text{Fe}^{\text{II}}\leftrightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}}$ での交換について考えればよい。一方転移点以下では原子価の局在化に伴い Fe_3O 三角形は歪み、正三角形から二等辺三角形へと変化する。この場合明らかに3つの鉄サイトが非等価であるため、従来通りの計算は理にかなわない。本錯体の低温における構解析(100 K)、および熱容量測定などから、相転移点上下における相の模式図は図2の様であり、相転移点以下では図の確率 p が0から徐々に1/3に近づくと考えられる。そこで三つのパイロニック状態の確率をエントロピー変化から見積り、構造が2等辺三角形であることから2種類の鉄サイトを仮定し、それぞれの鉄サイトに異なる Fe^{II} 、 Fe^{III} の確率を与えて緩和スペクトルを計算し、その

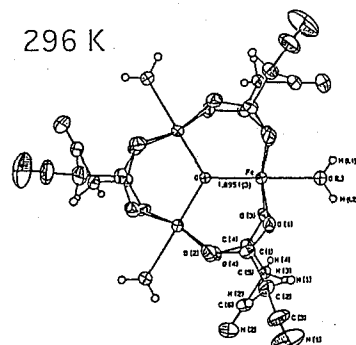
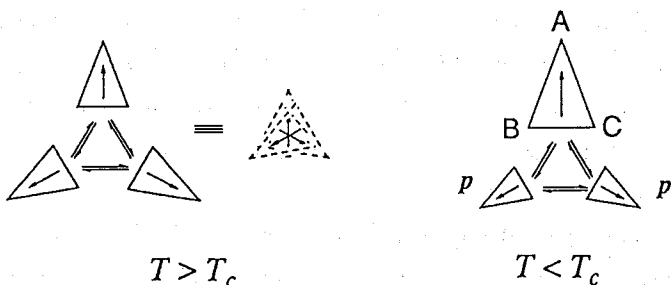


Fig. 1. ORTEP plot.



$$Fe_A = (1-2p)Fe^{II} + 2pFe^{III}$$

$$Fe_{B,C} = pFe^{II} + (1-p)Fe^{III}$$

Fig. 2.

足し合わせによるフィッティングを試みた。緩和スペクトルの計算はいずれの場合にも Wickman の式を使用し、小さな四極分裂値を得るために Fe^{II} と Fe^{III} で ΔE_Q の符号が逆転するものとし、それぞれ非対称定数 η は 0 と仮定した。また、観測自然幅 ($2\tau_N^{-1}$) は 0.25 mm/s に固定した。

3 図 3 には $T > T_c$ におけるフィッティングを示した。この錯体の場合 T_c 以上では、Lorentz 型で一種類のダブルレットとして解析できるまでに平均化が進んでいるため、線幅がフィッティングの鍵となる。実測のスペクトルの非対称を模すために、ダブルレットのそれぞれの成分に異なる係数を乗じた。このシミュレーションにより求めた各温度での分子内電子移動速度を図中に示した。この 4 つの緩和時間によるアレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは約 4 kJ/mol であり、同様の構造を持つ錯体について過去に求められた値と同程度である。 $T < T_c$ の場合については講演で述べるが、いずれの側も相転移近傍のスペクトルはフィッティングできなかった。これは温度のゆらぎによる影響などが主な原因であると考えられる。

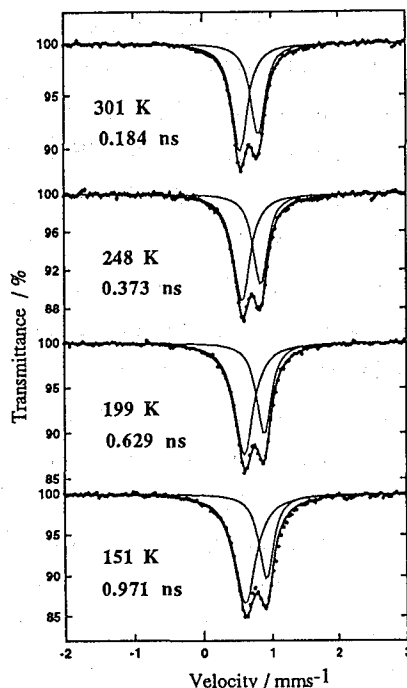


Fig. 3. Mössbauer spectra.

KINETIC ANALYSIS FOR INTRAMOLECULAR ELECTRON TRANSFER IN MIXED-VALENCE IRON COMPLEX
Tadahiro NAKAMOTO, Motomi KATADA, Susumu KITAGAWA, Kazutoyo ENDO, Hirotohi SANŌ

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University; Showa College of Pharmaceutical Sciences;
School of Social Information Studies, Otsuma Women's University

Temperature-Dependent Mössbauer spectra of the mixed-valence trinuclear iron cyanoacetate complex, $[Fe_3O(O_2CCH_2CN)_6(H_2O)_3]$, which shows a valence-detraping phase transition at 128.2 K (T_c), were challenged for the interpretation in terms of relaxation model. The spectra were fitted by using the general spectrum line shape given by Wickman. The rate of intramolecular electron transfer is estimated to be $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ at $T < T_c$ and $\sim 10^9\text{-}10^{10} \text{ s}^{-1}$ at $T > T_c$, and the barrier to the intramolecular electron transfer is estimated to be $\sim 4 \text{ kJmol}^{-1}$ at $T > T_c$.

3B07

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

R.B.Lanjewar⁺, S.Kawata, S.Kitagawa and M.Katada*

Radioisotope Research centre, Tokyo Metropolitan University,

A series of substituted pentacyanoferrate(II) of the type $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ where L= tert.butylamine, di-sec-butylamine, triamylamine, pyrazole, pyrazine, pyrrole and 2-cyano pyridine have been synthesized and their thermal behaviour have been investigated with the aid of Mössbauer, XRD and TGA-DTG-DTA. Mössbauer spectrum of these complexes exhibits well resolved quadrupole doublet $\Delta E_Q=0.71-0.84 \text{ mms}^{-1}$ at room temperature. The isomer shift (δ) values are within $0.00\pm 0.02 \text{ mms}^{-1}$ suggesting no significant change in s- electron density at the Fe nucleus. Characteristic IR frequencies corresponding to $\nu(\text{CN})$ and $\nu(\text{Fe-CN})$ observed at $2050\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ and $570\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ respectively except pyrazine and tert butylamine substituted complexes where three $\nu(\text{CN})$ bands were observed. Reflectance spectra show two characteristics bands at $\sim 25,000$ and $20,000 \text{ cm}^{-1}$ assigned to ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_2$ and ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow \text{E}(1)$ transitions. It is expected that the band position the transition ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_2$ is hardly affected by the variation in the axial amine ligand other transition, ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow \text{E}(1)$ may vary with the type of ligand¹. A linear correlation is obtained between the isomer shift and tetragonal distortion caused by ligand L .

All complexes start decomposing at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ yielding residual weight 15.5-18.5% in the temperature range $900-950 \text{ }^\circ\text{C}$. In all cases decomposition occurs in multiple stage as evidence be the number of DTG peak. In the first stage, fast decomposition occurs upto $200 \text{ }^\circ\text{C}$ and later it slows down in different stages. In first stage water molecules are lost and probably cyanogen gas may be released. Mössbauer spectra of substituted pentacyanoferrate(II) complexes heated at 150 and $300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3hrs exhibit an asymmetric doublet that may be resolved into singlet and doublet. It suggests the formation of two different sites of Fe presumably due to partial decomposition². In later case the water molecules and ligand may be released. When the complexes heated at higher temperatures, complex spectra are obtained which can be resolved into two or three sextets. These may be corresponding to the formation of mixed metal carbide phase alongwith magnetite Fe_3O_4 . The XRD patterns also show these products.

The Joint use of thermal techniques, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction allowed us to study the thermal decomposition of substituted pentacyanoferrate(II) from room temperature to $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Three to four differentiated stages have been found in pentacyanoferrate(II) complexes: dehydration, ligand removal and oxidation- reduction.

+ On leave from A.N.College,Anandwan, INDIA

Table 1. Mössbauer parameters for substituted pentacyanoferrate(II) and its thermal decomposition products.

Complex Na ₃ [Fe(CN) ₅ L] x H ₂ O L=	Temp (°C)	Isomer shift, δ (mms ⁻¹)	Quadrupole splitting, ΔEQ (mms ⁻¹)	H _{eff} (kOe)	Possible products
(s-C ₄ H ₉) ₂ NH	25	0.02	0.71	-	-
	300	0.13	0.89	-	-
		-0.07	-	-	-
	500	0.25	0.04	220	Fe ₃ C
		-0.07	-	-	-
	800	0.27	0.07	490	Fe ₃ O ₄ (A)
		0.68	0.04	459	Fe ₃ O ₄ (B)
		0.37	0.47	-	NaFeO ₂
		0.32	0.03	501	Fe ₃ O ₄ (A)
	950	0.66	0.02	456	Fe ₃ O ₄ (B)
0.49		0.50	-	α-NaFeO ₂	
(C ₅ H ₁₁) ₃ N	25	0.00	0.74	-	-
	300	0.22	0.74	-	-
		-0.07	-	-	-
	500	0.29	0.04	495	Fe ₃ O ₄
		-0.06	-	-	-
	700	0.00	0.00	332	α-Fe
		0.25	0.04	492	Fe ₃ O ₄ (A)
		0.70	0.02	461	Fe ₃ O ₄ (B)
		0.36	0.46	-	α-NaFeO ₂
	950	0.36	0.16	517	α-Fe ₂ O ₃
0.32		0.01	495	Fe ₃ O ₄	
C ₃ H ₄ N ₂ (Pyrazole)	25	0.01	0.78	-	-
	300	0.22	0.79	-	-
		-0.04	-	-	-
	500	0.31	0.02	495	Fe ₃ O ₄ (A)
		0.69	0.00	460	Fe ₃ O ₄ (B)
	700	0.60	0.36	-	α-NaFeO ₂
		-0.02	0.02	330	α-Fe
	950	0.19	0.01	208	Fe ₃ C
		-0.00	0.00	330	α-Fe
	C ₄ H ₄ N ₂ (Pyrazine)	25	-0.01	0.84	-
300		0.29	0.75	-	-
		-0.06	-	-	-
500		0.30	0.01	499	Fe ₃ O ₄ (A)
		0.40	0.07	438	Fe ₃ O ₄ (B)
700		0.44	0.25	-	-
		0.00	0.01	330	α-Fe
950		0.40	0.13	517	α-Fe ₂ O ₃
		0.01	0.70	-	-
t-C ₄ H ₉ NH ₂		25	0.01	0.70	-
	150	0.05	0.85	-	-
		-0.06	-	-	-
	350	0.20	0.77	-	-
		-0.06	-	-	-
	600	0.19	0.00	209	Fe ₃ C
		0.39	0.12	519	α-Fe ₂ O ₃
	900	0.04	0.02	333	α-Fe
		0.29	0.05	490	Fe ₃ O ₄ (A)
		0.74	0.04	465	Fe ₃ O ₄ (B)

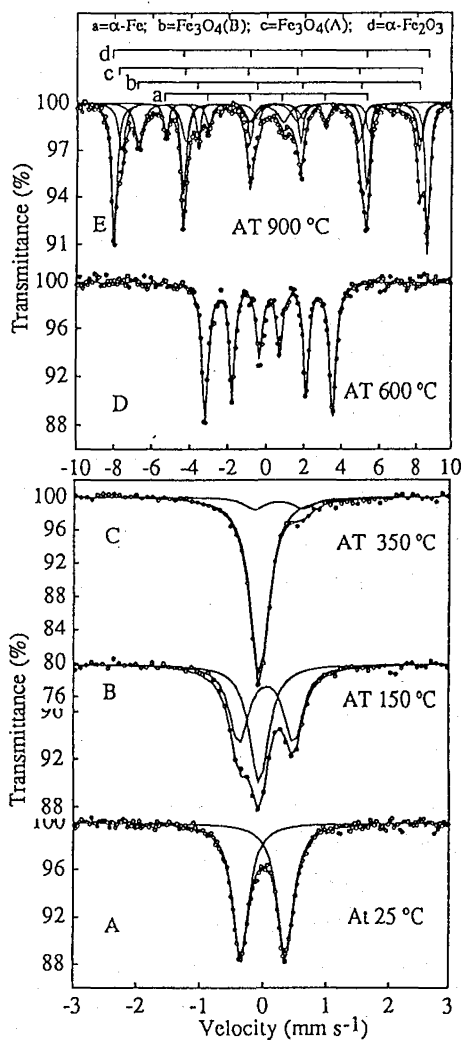


Fig.1. Mössbauer spectra of tert-butylamine substituted pentacyanoferrate(II) complex at (A) room temperature and and after heating at (B) 150 °C, (C) 350 °C, (D) 600 °C and 900 °C for 3 hrs.

References

1. S.S..S.Borges et al, Polyhedron, **13** (1994) 1015.
2. J.I.Kunrath et al, Thermal Anal., **14** (1978) 253;
An.Quim., **77** (1981) 307.

(都立大理) ○名和達彦、熊谷 等、川田 知、北川 進、片田元己

【はじめに】

希土類元素は、原子番号の増加にともない、連続的にその化学的性質が変化する。したがって同一錯体で希土類元素を変えることによる分子内、分子間の結合状態の変化を調べることは、希土類元素の錯体に関する新たな知見を得る方法として有効であると考えられる。本研究では、混合金属錯体である希土類元素のヘキサシアノ鉄(III)酸塩 ($\text{LnFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n=5$ ((La,Ce)), $n=5$ $\alpha 4$ ((Pr,Nd)), $n=4$ ((Sm-Lu))) を取り扱った。この錯体はX線構造解析の結果から、希土類元素と鉄がCN基を架橋配位子とした三次元ポリマー構造を有し、軽希土側では希土類元素に3つの水分子が、重希土側では2つの水分子が配位している。また希土類元素にはNで配位している。これら一連の錯体に対して ^{57}Fe メスバウアー分光学的研究を行ったところ軽希土と重希土で四極分裂の温度依存性に差があることがわかった。また、低温DSCやTG-DTAの測定を行い、相転移などの存在や脱水過程について検討したので合わせて報告する。

【実験】

試料の合成は、文献記載の方法¹⁾によって行った。メスバウアースペクトルの測定は $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を線源として常法により行った。各錯体は室温で測定を行ったが、室温で四極分裂を示さないLa,Ce錯体に対しては、低温(85K)から室温の間の温度領域で測定した。DSCの測定は、基準物質としては、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、降温時は2.5K/min.で、昇温時には5.0K/min.の速度で行った。

【結果及び考察】

これら一連の錯体のうちで La^{2+} 、 Ce^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Gd^{2+} 、 Ho^{2+} についてはすでにメスバウアースペクトルの測定が行われており、これらの結果と我々の結果はよく一致していた。Fig.1.に、PrからLu錯体のイオン半径に対する室温での四極分裂の値のプロットを示す。プロットは直線関係を示し、

ランタノイド収縮によるイオン半径の減少にともない、四極分裂の値が増加している。このことは、イオン半径の減少が、Ln-NC-Fe結合を通じて、鉄周りの対称性を悪くさせていると考えられる。

Fig.2.に、La,Ce錯体の低温から室温の間の四極分裂の温度変化の値を示す。La錯体は、260K付近に、またCe錯体は、それよりも低温側で、急激な変化が観測され

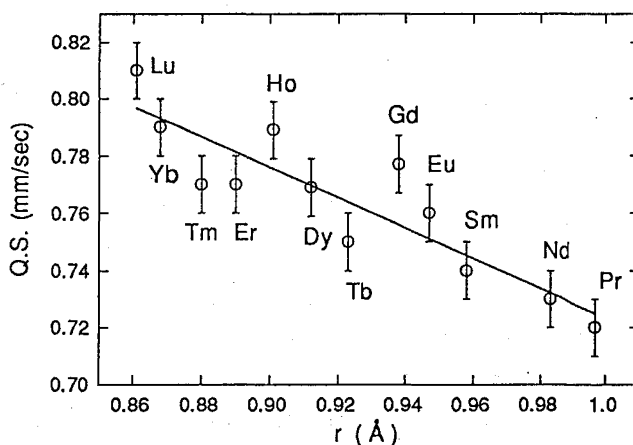


Fig.1. Quadrupole splitting versus the radii of the rare-earth ion.

相転移が示唆される。いずれの場合も室温では四極分裂の値は0になり、他の希土類錯体の場合と異なっている。このことは、 FeC_6 八面体が対称的で歪んでいないとする、 $\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のX線構造解析の結果ともよく一致している。Fig.3. に示した La, Ce 錯体の DSC 曲線も同様の温度付近で熱異常が観測され、何らかの転移の存在を示唆している。低温での結晶構造が決定されていないため、詳細なことは不明であるが、低温での四極分裂の値を $\text{NdFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のそれ (1.10mm/sec) と比較するとかなり小さく、低温でもともと対称性のよかった鉄周りは相転移後対称性がさらによくなっている。この転移は、LaやCeに配位している水分子の分子運動と関連しているのではないかと考えられる。

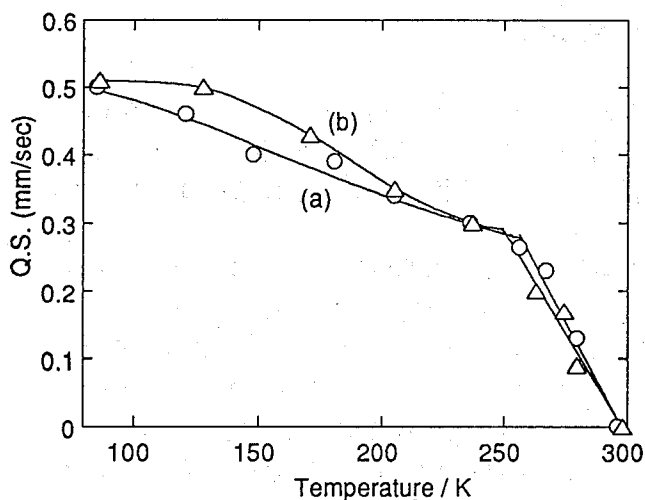


Fig.2. Temperature dependence of quadrupole splitting for (a) $\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{CeFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

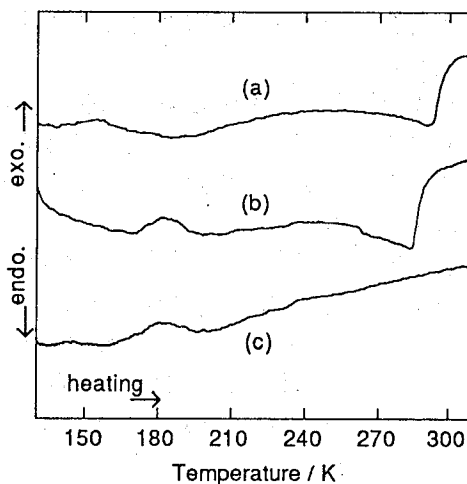


Fig.3. DSC curves for (a) $\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{CeFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and (c) $\text{EuFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

References

- 1) W. Prandtl and S. Mohr, Z. Anorg. Allgem. Chem., 236 (1938).
- 2) E. Reguera and J. Fernández-Bertrán, Hyperfine Interactions, 88 (1994).
- 3) Takafuni Kitazawa, Masashi Takahashi, and Masuo Takeda, Hyperfine Interactions, 84 (1994).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE-EARTH IRON COMPLEXES

Tatsuhiko NAWA, Hitoshi KUMAGAI, Satoshi KAWATA, Susumu KITAGAWA, and Motomi KATADA.

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Rare-earth ferricyanides were studied by Mössbauer spectroscopic technique, DSC and TG-DTA. A linear correlation was obtained between quadrupole splitting and radii of outer rare-earth cation except La and Ce ferricyanides. The quadrupole splitting decreases with the increase of the radii of outer cation due to the lower symmetry of the iron(III) site. Anomaly of the low temperature dependences of quadrupole splitting show that the phase transition exist for La and Ce ferricyanides respectively.

(生命研) ○飯島誠一郎、水谷文雄 (物質研) 野村 明

【はじめに】

形状、粒径の揃った磁性体微粒子を作製する試みとして、細孔性の球形シリカゲルをベースとし、このものに酸化鉄を担持させる方法が考案されている¹⁾。先に我々は、この”磁性多孔質体”中に γ - Fe_2O_3 が生成すること、また担体として使用したシリカゲルの細孔径に応じて超常磁性を示唆するメスバウアースペクトルが得られることを報告した^{1, 2)}。今回、合成法を改良して得られた試料³⁾についてメスバウアースペクトルを測定したところ、さらに明確な超常磁性挙動が確認された。

【実験】

クエン酸を含有させた微小球形シリカゲル(富士シリシア化学)をエタノール中に入れ硝酸鉄で処理した。乾燥後、アルミナ製ボートにとり、 400°C に加熱した石英管中で窒素を送りながら一時間加熱したものを試料とした。異性体シフトは鉄箔を基準とした。

【結果と考察】

各種細孔径(D)のシリカゲルを用いて調製した試料の298KにおけるメスバウアースペクトルをFigs.1a~1gに示した(a, b, c, d, e, f, gは、それぞれ $D = 3, 7, 10, 15, 30, 50, 80\text{nm}$ のシリカゲルを用いた試料のスペクトル)。Dが3nmの場合には、3価高スピンの鉄由来のシャープなシングルダブレットを与えた(異性体シフト=0.36mm/s、四極分裂=0.92mm/s)(a)。Dを大きくしていくと線幅の広がり認められ(b, c)、Dが10nmを越えると、ダブレットの両側に”wing”が観測されるようになった(d, e)。さらに、Dが50nm以上になると、磁気分裂構造(sixtet)が現れた(f, g)。以上述べた試料によるスペクトルの差異は、使用したシリカゲルの細孔径がこれら試料中に生成する γ - Fe_2O_3 の粒径を規制しており、Dの大きいものほど大きな粒径を与えることを示している。微粒子は超常磁性体として挙動しており、Dの大きなシリカゲルを用いた場合ほど微粒子の熱ゆらぎが小さくなるため、よりはっきりとした磁気緩和、あるいは磁気分裂がメスバウアースペクトルに現れるものと考えられる。超常磁性挙動であることをさらに確認するために、 $D = 50\text{nm}$ の試料について、78Kでメスバウアースペクトルを測定したところ、Fig.1hに示したように、熱ゆらぎの減少から予想される明確な磁気分裂スペクトルが得られた。78Kでの内部磁場の大きさは510kOeであり、バルクの γ - Fe_2O_3 (~520kOe)と同程度であった。また、粒径分布により、強度的には小さいが常磁性成分も残っていることも認められた。前回報告した²⁾空気中で加熱して得た試料においては、室温では磁気緩和(磁気分裂)スペクトルは得られておらず、粒径等に調製方法による違いもあることが分かる。

- 1)野村他、第7回日本吸着学会研究発表会講演要旨集、p131(1993)。
- 2)飯島他、日本化学会第69春季年会、3B227(1995)。
- 3)野村他、第8回日本吸着学会研究発表会講演要旨集(1994)。

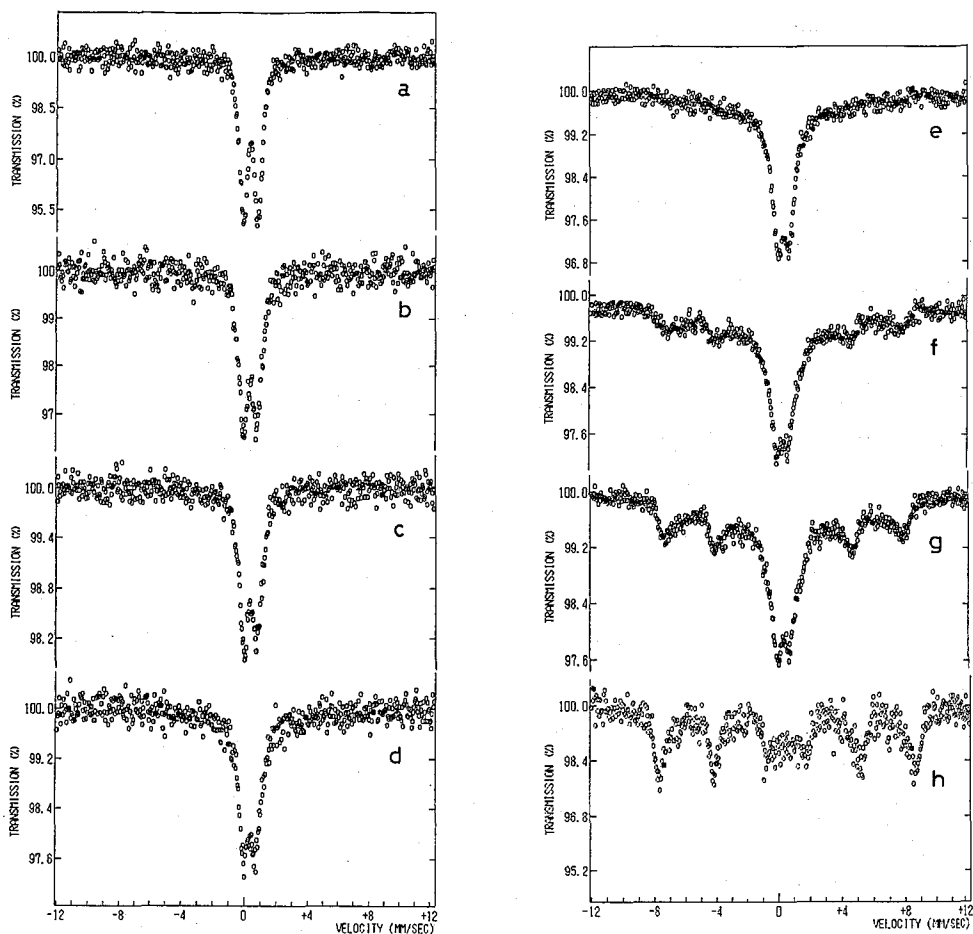


Fig. 1. Moessbauer spectra at 298 K of the iron oxides supported on porous silica gel of the pore diameter of (a) 3, (b) 7, (c) 10, (d) 15, (e) 30, (f) 50 and (g) 80 nm, and (h) Moessbauer spectrum at 78 K of the iron oxides supported on porous silica gel of 50 nm pore diameter.

Superparamagnetic behavior of the iron oxides supported on porous silica gels
 Seiichiro IJIMA, Fumio MIZUTANI
 National Institute of Bioscience and Human-Technology
 Akira MONURA
 National Institute of Materials and Chemical Research

Superparamagnetic behavior was observed in the ^{57}Fe Moessbauer spectra of the iron oxides supported on porous silica gels. The spectral shapes depending on the pore diameter indicated that the pore diameter controls the particle size of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formed on the support.

3B10 球状シリカ上のフェロセンのメスバウアー分光法による研究

(東大教養・東理大理*) ○角谷敏樹・松尾基之・佐藤春雄*

【序論】シリカ上の鉄化合物の吸着状態を研究することは、シリカの表面化学において非常に興味が持たれる。我々は以前より、メスバウアー分光法を用いてシリカゲル上に担持したフェロセンおよびフェロセン誘導体の吸着状態を研究している^{1)~3)}。その結果、フェロセンはそのシクロペンタジエニル環の π 電子とシリカゲルのシラノール基との相互作用により吸着し、またアセチルフェロセンはアセチル基とシラノール基の相互作用によって吸着が起こることがわかった。しかし、シリカゲルは多孔質であり、細孔の分子ふるい効果のため、吸着機構は複雑なものとなる。そこで本研究では、細孔がない球状シリカのアエロジルを吸着媒として選び、その表面に担持したフェロセン(Fc)について、メスバウアースペクトルおよびFT-IRスペクトルによりその吸着状態を検討した。また、アセチルフェロセン(AFc)、1,1'-ジアセチルフェロセン(DAFc)を担持した試料についても吸着状態を検討した。

【実験】担持試料は、Fc66.0mgを溶媒(CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , シクロヘキサン)に溶解し、各溶液を脱気した後、乾燥した360mgのアエロジル380(比表面積: $380\text{m}^2/\text{g}$)を含浸し、溶媒を真空排気することにより除去して得た。また、AFcおよびDAFcは、 CH_2Cl_2 に溶解した後同様の操作を行い、担持試料とした。以後の操作はすべて高純度窒素ガス雰囲気中で行った。

メスバウアースペクトルは、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ を線源として、Wissel社製1200型スペクトロメーターを用いて、78Kから室温の温度範囲で測定した。異性体シフトは室温での鉄箔を基準とした。FT-IRスペクトルは、Perkin Elmer社製1720X型スペクトロメーターに拡散反射装置をセットし、KBr粉末で4wt.%に希釈した試料を高純度窒素ガス雰囲気中室温で測定した。

【結果と考察】IRスペクトルより、アエロジルを真空中850°Cで乾燥すると、水素結合したシラノール基を除去でき、孤立シラノール基のみが残存し、Fcが孤立シラノール基へ吸着することがわかった。Fig. 1に各溶液より調製した試料のメスバウアースペクトルを示した。Fcをシリカゲルに担持した試料では245K以上で吸収は認められなかったが²⁾、アエロジルに担持した試料ではピーク強度はかなり小さいが、295Kにおいても吸収が観測された(Fig. 1(a), (c), (e))。これらの試料の異性体シフトと四極分裂の値は、固体のFc(Fig. 1(h), (i))と比較して大きな差は認められなかった。しかし、ピーク強度および半値幅は吸着試料と固体では大きく異なった。試料中のFcの量は、 CHCl_3 より調製した試料(31.0mg)に比べ CH_2Cl_2 より調製した試料(25.4mg)のほうが少なかったが、ピーク面積は CH_2Cl_2 より調製した試料(Fig. 1(a), (b))のほうが大きかった。これは、 CH_2Cl_2 より調製した試料のFcのほうがアエロジルに強く吸着していることを示している。また、半値幅は CHCl_3 より調製した試料のほうが大きく、この試料のFcの吸着状態は均一ではないことがわかる。シクロヘキサンより調製した試料(Fig. 1(e), (f))の吸収は小さいが、これはアエロジル上に吸着しているFcの量が少ない(10.6mg)ことによるものと思われる。即ち、非極性溶媒は真空排気で容易に除去され、高真空になった後Fc分子の脱離が起こり、Fcが減少したと考えられる。 CCl_4 より調製した試料のFcの量(15.4mg)は、シクロヘキサンより調製した試料に比べ多いが、78Kにおいても吸収が認められず(Fig. 1(g))、この試料のFcは非常に動きやすい状態にあると考えられる。

また、Fcとアエロジルの混合試料（①Fcとアエロジルを別々に γ 線の向きに並べた試料，②Fcとアエロジルを混合した試料，③②に圧力をかけディスク状にした試料）を調製し，アエロジルによる γ 線の吸収の程度，混合と吸着の違いを調べた。Fig. 2にこれらの試料のメスバウアースペクトルを示した。並べた試料（Fig. 2(a), (b)）のピーク強度は固体のFcにくらべかなり小さく，アエロジルによりメスバウアー γ 線が減弱され，非メスバウアー γ 線が相対的に増加した結果と推定される。混合した試料（Fig. 2(c), (d)）の吸収は更に小さく，295Kでは吸収は認められなかった。この試料中のFcは動きやすい状態にあると考えられる。混合した後ディスク状に成形した試料（Fig. 2(f)）では，78Kにおいて強い吸収が確認できた。また， CH_2Cl_2 より調製した試料のピーク面積と比べると同程度であり，Fcはアエロジルに吸着することによって強く固定されることがわかった。

Fig. 3にアエロジルに担持したAFCおよびDAFcのメスバウアースペクトルを示した。異性体シフトおよび四極分裂の値は，それぞれ固体のAFC，DAFcの値と大きな差はなく，ほかの化合物に変化することなくアエロジル上に吸着していると考えられる。しかし，ピーク強度は両方の試料ともかなり小さく，アエロジル上のAFCおよびDAFcのFc部分は動きやすい状態にあると考えられる。

【参考文献】1)H. Sato, *Hyperfine Interactions*, **1990**, 57, 2089.
2)H. Sato et al., *ibid.*, **1991**, 69, 783. 3)H. Sato et al., *ibid.*, **1994**, 93, 1985.

Mössbauer Spectroscopic Study of Ferrocene Adsorbed on Spherical Silica Powders

Toshiki KAKUTANI and Motoyuki MATSUO

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo,

Haruo SATO

Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo,

The adsorption state of ferrocene and ferrocene derivatives on spherical silica powders was investigated by Mössbauer and IR spectroscopy. The hydrogen-bonded Si-OH groups were removed by dehydration at 1123K, and isolated silanol groups remained on the silica surface. Ferrocene adsorbed on spherical silica powders with isolated silanol groups. This adsorption involved an interaction between the π electrons of the cyclopentadiene ring of ferrocene and the isolated silanol groups of spherical silica powders. The Mössbauer peak areas of these samples decreased considerably with increasing measurement temperature. Mössbauer studies of the mixture of finely ground ferrocene and spherical silica powders and pressed disks of the mixture were also performed.

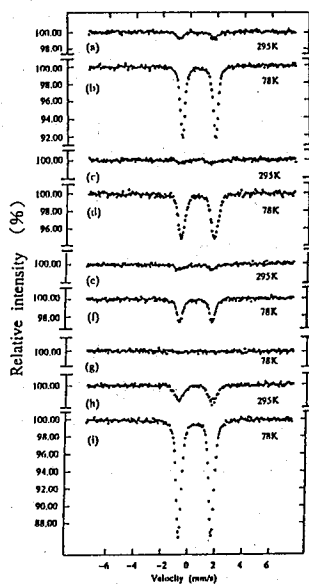


Fig. 1 Mössbauer spectra measured at 295 and 78K of ferrocene adsorbed on AEROSIL380 from (a), (b) a CH_2Cl_2 solution, (c), (d) a CHCl_3 solution and (e), (f) a cyclohexane solution (g) a CHCl_3 solution, and (h), (i) ferrocene(solid)

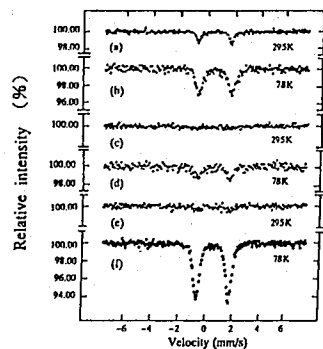


Fig. 2 Mössbauer spectra measured at 295 and 78K of well-ground ferrocene and AEROSIL 380 (a), (b) separate layers of ferrocene and AEROSIL 380, (c), (d) a mixture and (e), (f) a pressed disk

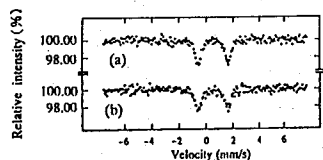


Fig. 3 Mössbauer spectra measured at 78K of (a) acetylferrocene and (b) 1,1'-diacetylferrocene adsorbed on AEROSIL 380

1. はじめに

重金属元素は動物及び植物に対して毒性と必須性を持つため、土壤中での重金属元素の行動を理解することは重要な課題である。土壤中での重金属元素の行動は主として土壌粒子と土壌溶液との間の固液界面反応によって決定されるため、固液界面での重金属元素の化学状態に関する情報が不可欠である。しかし、固液界面を分析する手段が少ないことから、土壌粒子表面に吸着された重金属元素の化学状態に関する情報はほとんど得られていないのが現状である。本研究では、土壤中に最も多く存在する重金属元素である鉄の土壌粒子表面での化学状態をメスバウアー分光法により明らかにすることを目的とした。そのため、2価及び3価の鉄イオンを土壌粒子表面のモデルとして用いた無定形アルミノケイ酸塩の表面に吸着させ、そのメスバウアースペクトルを測定した。

2. 実験方法

本研究で用いた無定形アルミノケイ酸塩は、Al:Siのモル比が1になるように共沈法で合成したものである。合成したアルミノケイ酸塩の粉末X線回折スペクトル及びDTA曲線は、この物質がアロフェン様の無定形アルミノケイ酸塩であることを示した。

吸着実験は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 Fe^{3+} については空気中で Fe^{2+} については窒素雰囲気下で行った。30 mmol/lの FeCl_2 、及び FeCl_3 水溶液200 mlに1 gのアルミノケイ酸塩を懸濁させ1時間攪拌した。その後固相を遠心分離で集め、蒸留水で洗浄後アクリルホルダーに湿ったままの状態で封入し、80 Kでメスバウアースペクトルの測定を行った。比較試料として、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿、 FeCl_2 、 FeCl_3 水溶液のメスバウアースペクトルもそれぞれ80 Kで測定した。

3. 結果及び考察

図1に測定したメスバウアースペクトルを、表1に得られたメスバウアーパラメーターを示す。無定形アルミノケイ酸塩に吸着された Fe^{2+} のスペクトル(図1 b)は、 FeCl_2 水溶液及び $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のスペクトル(図1 a, c)と類似しているが、パラメーターの値はそれぞれ少しずつ異なっている。無定形アルミノケイ酸塩に吸着された Fe^{2+} の異性体シフト及び四極分裂の値は FeCl_2 水溶液のものと類似しており、このことから Fe^{2+} は無定形アルミノケイ酸塩表面でアコ錯体に近い形で吸着されていると推定される。

一方、無定形アルミノケイ酸塩表面に吸着した Fe^{3+} のスペクトル(図1 e)は FeCl_3 水溶液のものとは異なり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のスペクトル(図1 f)と類似したダブルレットを示す。しかし、四極分裂の値は水酸化物の沈殿に比べて大きな値になっている。このことは固相表面に吸着する際、 Fe^{3+} の周りの配位状態がアコ錯体のそれと比べて異なっていることを示している。竹田ら¹⁾の測定値では、無定形アルミノケイ酸塩の一種であるアロフェンの格子中のAlを置換した Fe^{3+} イオンの異性体シフトの値は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の値よりも大きい値を示している。本研究で得られた無定形アルミノケイ酸塩表面での Fe^{3+} の化学状態は、竹田らによって得られた格子のAlを置換している Fe^{3+} の化学状態に類似している。以上から、無定形アルミノケイ酸塩表面で Fe^{3+} は格子中の Fe^{3+} に近い形の内圏錯体を形成しているものと考えられる。

本研究の結果、無定形アルミノケイ酸塩表面で Fe^{2+} 、 Fe^{3+} イオンはそれぞれ異なった形

Table 1. Mössbauer parameters at 80K of ferric and ferrous ions adsorbed on amorphous aluminosilicate together with reference materials.

Substance	Parameter	
	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta E_{\text{q}}(\text{mm/s})$
FeCl ₂ aq	1.367±0.002	3.256±0.004
Fe ²⁺ adsorbed	1.385±0.004	3.278±0.008
Fe(OH) ₂	1.280±0.001	3.078±0.002
FeCl ₃ aq	0.51 ±0.02	-0.07 ±0.04
Fe ³⁺ adsorbed	0.465±0.002	0.767±0.004
Fe(OH) ₃	0.448±0.001	0.654±0.002

で吸着されていることがわかった。すなわち、Fe²⁺は主として静電的に吸着されているのに対しFe³⁺は内圏錯体を形成していると考えられる。このことは、土壤中で2価の鉄が移動性であり、3価の鉄が非移動性であるという事実に対応している。今後、固液界面での鉄の化学状態についてXAFS (X-Ray absorption Fine Structure) 法による実験結果と併せてさらに検討するつもりである。

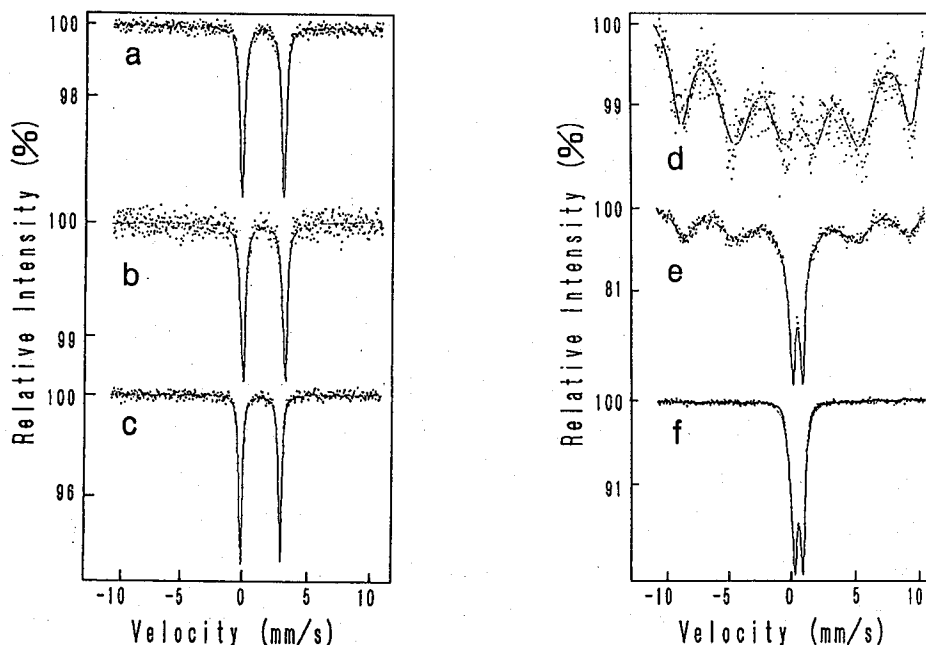


Fig. 1. Mössbauer spectra for ferrous ions a) in FeCl₂ aquatic solution, b) adsorbed on amorphous aluminosilicate, c) in Fe(OH)₂ precipitate, and ferric ions d) in FeCl₃ aquatic solution, e) adsorbed on amorphous aluminosilicate, f) in Fe(OH)₃ precipitate.

1) Takeda M., Matsuo M. and Tominaga T. Radiochem. Radioanal. Lett., 41(1971)1.

A STUDY ON ADSORPTION STATES OF FERROUS AND FERRIC IONS ON AMORPHOUS ALUMINOSILICATE Akane MIYAZAKI, Motoyuki MATSUO

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

Chemical states of ferrous and ferric ions adsorbed on amorphous aluminosilicate have been studied by Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer parameters of ferric ion adsorbed on the surface of amorphous aluminosilicate indicated that the ion has a similar structure with a ferric ion which was found in amorphous mineral, allophane by replacing Al³⁺ in lattice. On the other hand, the ferrous ion was assumed to be adsorbed on the surface by electric force mainly.

(九大理) ○西田 哲明

これまで西田らは、少量の Fe^{3+} や Sn^{4+} が酸化物ガラス中で四面体を形成し、ガラス骨格を構築する網目形成イオン (NWF) と置換することをメスバウアー効果や赤外分光法を用いて明らかにし、以下に示す実験則¹⁻³⁾を見出している。

1) ガラス転移温度 (T_g) が Fe^{3+} の四極分裂 (Δ) の大きさに比例する。すなわち FeO_4 四面体やNWF- O_4 四面体の歪みが大きくなると T_g が高くなる。($T_g - \Delta$ 則と命名)

2) 化学結合の強さを反映するデバイ温度 (θ_D) が280 K以上になる。

3) 放射線照射を行うと、主として共有結合によりガラス骨格を構築している酸素から Fe^{3+} へ電子移動が生じ、鉄が還元 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) される。 Sn^{4+} が骨格を構成する場合には、放射線照射により酸素から Sn^{4+} へ電荷移動が生じ5s-電子密度が増大する。その結果 δ (異性体シフト) が大きくなる。これに対して鉄やスズがイオン結合により骨格の隙間 (八面体位置) に網目修飾イオン (NWM) として存在する場合には、デバイ温度が270 K以下になり、放射線照射を行うと鉄が酸化 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) される。¹⁻³⁾ 本討論会ではこれらの一般則を紹介し、併せて機能性材料として注目されているタングステン酸塩ガラスとケイ酸塩ガラスについて最新の研究成果を報告する。

[実験] 試薬特級の Na_2CO_3 、 WO_3 および $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を精秤し、よく混合したものを電気炉中1000°Cで2時間熔融し、これを氷水で急冷することによりタングステン酸ナトリウムガラス、 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (99-x)\text{WO}_3 \cdot ^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を調製した。ケイ酸カリウムガラス、 $x\text{K}_2\text{O} \cdot (99-x)\text{SiO}_2 \cdot ^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ は試薬特級の K_2CO_3 、 SiO_2 および $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合物を1200~1300°Cで2時間熔融し同様に調製した。いずれの場合においても白金るつぼを用いて熔融を行った。ガンマ線照射は $1.8 \times 10^3 \text{ Gy h}^{-1}$ 程度の ^{60}Co 線源を用いて室温で行った。 ^{57}Fe -メスバウアー効果の測定は定加速度法により室温以下の温度で行い、線源としては10 mCiの $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ を、異性体シフトの基準物質としては金属鉄($\alpha\text{-Fe}$)を用いた。赤外 (FT-IR) 吸収スペクトルの測定はKBr法を用いて室温で行った。DTAは標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、5~20°C min⁻¹の昇温速度で測定を行った。

[結果と考察] タングステン酸塩ガラスのメスバウアースペクトルは $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ によるダブルレットと $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$ による弱いダブルレットにより構成される。 ^{60}Co - γ 線照射により Fe^{2+} の割合が増加する(17.2→23.9→27.0→30.8→37.0%)ことから、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ と $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$ は骨格を構築する $\text{W}^{6+}(\text{Oh})$ の位置に存在することが分かった。⁴⁾ 低温メスバウアー効果の測定からは、大きな θ_D の値(580 K)が得られることから、この結論をよく支持している。そこで T_g を Fe^{3+} の Δ に対してプロットすると、良好な直線関係が得られ、直線の傾きは260°C/(mm·s⁻¹)であった。 Fe^{3+} が四面体のNWFと置換する場合には直線の傾きは極めて大きな値、680°C/(mm·s⁻¹)となる¹⁻³⁾

ことから、 $260\text{ }^{\circ}\text{C}/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$ の値は、 Fe^{3+} が八面体のNWF位置に存在することを反映している。

ケイ酸塩ガラスのメスバウアースペクトルは Fig. 1 に示すように $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ によるダブルレットと $\text{Fe}^{2+}(\text{Td})$ による弱いダブルレットから成り、後者の面積強度は K_2O 濃度を10モル%から50モル%ま

で10モル%単位で増加させたとき、 $20.4 \rightarrow 13.0 \rightarrow 9.2 \rightarrow 6.2 \rightarrow 2.2\%$ と減少した。従って、鉄は四面体のNWFと置換した位置に存在すると予想される。そこで T_g -vs.- Δ プロットを行うと Fig. 2 に示すように傾きが $680\text{ }^{\circ}\text{C}/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$ の直線が得られ、この予想とよく一致している。

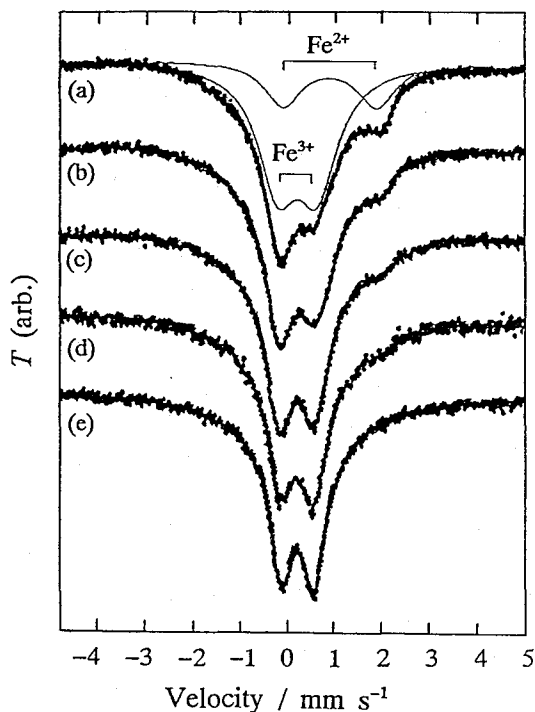


Fig. 1. ^{57}Fe -Mössbauer spectra of $x\text{K}_2\text{O}\cdot(99-x)\text{SiO}_2\cdot^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses; (a) $x=10$, (b) $x=20$, (c) $x=30$, (d) $x=40$, (e) $x=50$.

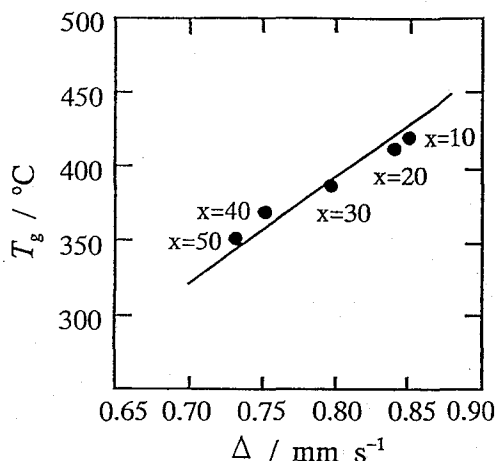


Fig. 2. Glass transition temperature (T_g) plotted against the quadrupole splitting (Δ) of Fe^{3+} in $x\text{K}_2\text{O}\cdot(99-x)\text{SiO}_2\cdot^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses.

- References** 1) T. Nishida, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **182**, 451–476 (1994). 2) T. Nishida, *Hyperfine Interactions*, **95**, 23–39 (1994). 3) T. Nishida, *J. Non-Cryst. Solids*, **177**, 257–268 (1994). 4) T. Nishida, M. Suzuki, S. Kubuki, M. Katada, and Y. Maeda, *J. Non-Cryst. Solids*, in press.

Application of the Mössbauer Effect to the Non-Crystalline Material Chemistry
Tetsuaki NISHIDA, *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University.*

Mössbauer effect becomes a very powerful tool for studying the local structure of highly functional non-crystalline materials such as tungstate glass, vanadate glass, and silicate glass. A linear relationship, named a " T_g - Δ rule", exists between the glass transition temperature, T_g , and the quadrupole splitting, Δ , of Fe^{3+} doped in glasses. When the Fe^{3+} is covalently bonded to the oxygen atoms in the framework, irradiation of the oxide glasses with ^{60}Co γ -rays results in a reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} and the Debye temperature, θ_D , exceeds 280 K.

(九大理) ○久富木 志郎・西田 哲明・前田 米藏

【緒言】

酸化ガリウム(Ga_2O_3)を網目形成酸化物として含むガリウム酸塩ガラスは赤外-可視領域で高い光透過性を持ち、結晶化によりその性質が顕著に減少することから「相変化型光メモリー材料」としての利用が期待されている。結晶化によるガラスの赤外透過能と局所構造の相関は不明な部分が多く、この点に関して詳細な知見を得ることは非常に興味深い。これまでの研究から、ガリウム酸カルシウムガラスは結晶化温度(T_c)付近での熱処理、レーザーおよび⁶⁰Co- γ 線照射により異なるメカニズムで結晶化することが明らかになった。^{1),2)} 本研究ではNishidaによって見出された「 $T_g-\Delta$ 則」³⁾を用いて、鉄を含むガリウム酸カルシウムガラス中の鉄イオンの占有サイトと局所構造の変化を明らかにする目的で、⁵⁷Fe-メスバウアー分光法、FT-IR分光法および示差熱分析(DTA)を用いた研究を行った。

【実験】

ガリウム酸カルシウムガラス($60 CaO \cdot (40-x)Ga_2O_3 \cdot x Fe_2O_3$ および $40 CaO \cdot (60-x)Ga_2O_3 \cdot x Fe_2O_3$ ガラス)は試薬特級の $CaCO_3$ 、 Ga_2O_3 、 Fe_2O_3 を0.5 gまたは1.0 gバッチで秤量し、よく混合したものを白金るつぼに入れ、電気炉中1550°Cで2~3時間熔融後、氷水で急冷して調製した。 $x=1$ の組成のガラス試料は濃縮鉄(⁵⁷Fe₂O₃, ⁵⁷Fe = 96.03%)を用いて調製した。メスバウアースペクトルの測定はPd箔に10 mCiの⁵⁷Coを拡散したものを線源として用いて行った。またアイソマーシフトの基準物質として金属鉄箔を用いた。赤外吸収スペクトルの測定は通常のKBrペレット法を用いて行なった。DTAの測定は、25~900°Cの温度範囲で全ての試料について重量を30 mg、昇温速度を15°C・min⁻¹として行った。また、温度の標準物質として $\alpha-Al_2O_3$ を用いた。

【結果と考察】

今回調製を行った $60 CaO \cdot (40-x)Ga_2O_3 \cdot x Fe_2O_3$ ガラスは $x=0\sim30$ の組成範囲でガラス化することが確認された。得られたガラス試料の色は、鉄含量の増加に伴い褐色から黒色に変化した。Fig.1には $60 CaO \cdot (40-x)Ga_2O_3 \cdot x Fe_2O_3$ ガラスについて x の値を1, 5, 10, 15, 20, 30と変化させたときのメスバウアースペクトルを示した。得られたスペクトルについて一組のダブルレットで解析を行った結果、アイソマーシフト(δ)の値は鉄含量の増加と共に $0.20 \rightarrow 0.19 \rightarrow 0.20 \rightarrow 0.21 \rightarrow 0.22 \rightarrow 0.24 (\pm 0.01)$ mm s⁻¹と増加した。このことはガラス試料中で鉄イオンは3価で FeO_4 四面体を形成しており、鉄含量が増すことによりガラス中の Fe^{3+} の4s電子密度が減少することを示している。また四極分裂(Δ)の値の鉄含量の増加に伴う減少($1.35 \rightarrow 1.26 \rightarrow 1.24 \rightarrow 1.21 \rightarrow 1.19 \rightarrow 1.17 (\pm 0.02)$ mm s⁻¹)は、鉄イオン濃度の増加によりガラス中の FeO_4 四面体の歪みが小さくなることを示している。これらのガラス試料についてDTAの測定を行ったところ、鉄含量の増加に伴う結晶化ピーク温度(T_c)およびガラス転移温度(T_g)の低下(T_c : $801 \rightarrow 764 \rightarrow 738 \rightarrow 720 \rightarrow 710 \rightarrow 700 (\pm 2)$ °C, T_g : $735 \rightarrow 700 \rightarrow 670 \rightarrow 651 \rightarrow 640 \rightarrow 619 (\pm 5)$ °C)が観測された。無機ガラスにおいて T_g と Fe^{3+} の Δ との間に成立する直線関係($T_g-\Delta$ 則)は以下に示す式で表される³⁾。

$$T_g = a\Delta + b \quad (1)$$

(1)式で直線の傾きを示す a の値が680°C/(mm s⁻¹)程度と大きい場合には Fe^{3+} はガラス骨格を形成する網目形成イオン(network former)の位置に存在し、また a の値が35°C/(mm s⁻¹)程度と小さい場合には Fe^{3+} はガラス骨格の隙間に網目修飾イオン(network

modifier)と置換して存在することが報告されている。60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃ ガラスについて得られたT_gとΔの値から直線の傾きを求めたところ 645 °C / (mm s⁻¹) となった。この結果60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃ガラス中でFe³⁺は network former であるGa³⁺イオンのサイトに置換して存在すると考えられる。Fig. 2には同じガラスの赤外吸収スペクトルを示した。鉄含量の増加と共にGaO₆八面体のGa—O伸縮振動に帰属される500 cm⁻¹付近の吸収強度は減少しており、GaO₄四面体のGa—O伸縮振動に帰属される650 cm⁻¹付近のピークは低波数側にシフト(662→654→654→638→638→630 cm⁻¹)していることが分かった。従って、GaO₄四面体のGa—O間の結合は鉄イオンがガラス中に導入されることより緩やかになるものと考えられる。このことはガリウム酸カルシウムガラスの結晶化の活性化エネルギーが鉄イオンを含有することにより低下する実験事実とよく一致している¹⁾。以上の結果から60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃ガラス中で鉄イオンはガラス骨格中に存在し、その濃度が高くなるとガラスの短距離構造に影響を及ぼすことが分かる。

一方、組成の異なる40 CaO · (60-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃ガラスはこれまでのところx=0~30の組成範囲でガラス化が確認された。得られたガラス試料についてDTAおよびメスバウアーの測定を行ったところ、これまでの結果からは60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃のガラスの場合と同様に鉄含量の増加に伴うT_gの低下およびΔの値の減少が観測された。このガラスについてもT_g-Δ則から鉄イオンの占有サイトと短距離構造を明らかにし、組成による構造変化について詳細に検討を行う。

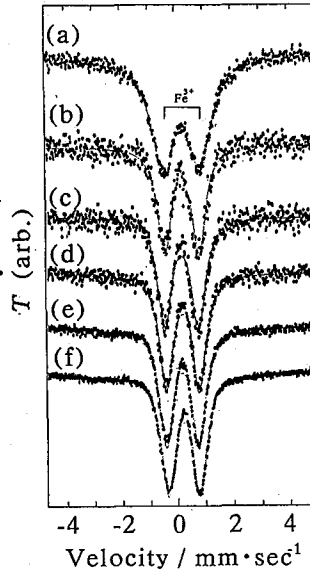


Fig.1 Mössbauer spectra of 60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃ glasses; (a) x=1, (b) x=5, (c) x=10, (d) x=15, (e) x=20, and (f) x=30.

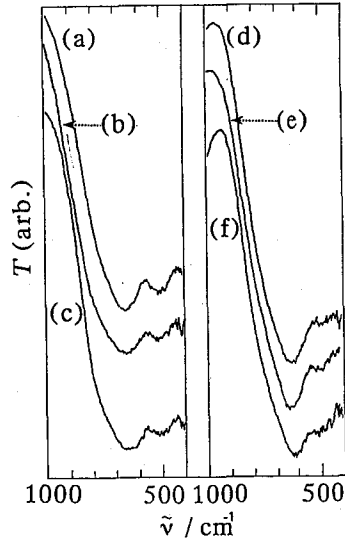


Fig.2 FT-IR absorption spectra of 60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃ glasses; (a) x=1, (b) x=5, (c) x=10, (d) x=15, (e) x=20, and (f) x=30.

【参考文献】

- 1) S. KUBUKI, T. NISHIDA, and Y. MAEDA, 第38回放射化学討論会講演要旨集(静岡), 2B04 (1994)
- 2) T. NISHIDA, S.KUBUKI, and Y. TAKASHIMA, *J. Non-Cryst. Solids*, **177** (1994), 193-199.
- 3) T. NISHIDA, *J. Non-Cryst. Solids*, **177** (1994), 257-268.

VERIFICATION OF T_g-Δ RULE AND EVALUATION OF THE CRYSTALLIZATION MECHANISM IN FUNCTIONAL GLASSES

Shiro KUBUKI, Tetsuaki NISHIDA and Yonezo MAEDA, Faculty of Science, Kyushu University

Structures and crystallization mechanism of IR-transmitting calcium gallate(60 CaO · (40-x)Ga₂O₃ · x Fe₂O₃) glasses have been investigated by differential thermal analysis (DTA), ⁵⁷Fe-Mössbauer and FT-IR spectroscopy. Mössbauer spectra consist of a doublet, which indicates that the Fe³⁺ion forms distorted tetrahedra. Along with the increase in the Fe₂O₃ content, a simultaneous decrease in the glass transition temperature(T_g) and the quadrupole splitting(Δ) of Fe³⁺was observed, as the linear relationship is generally observed between T_gandΔ of Fe³⁺in several oxide glasses. It was concluded that Fe³⁺ ion substituted for Ga³⁺ion as a network former in every gallate glass.

3B14 ヒザラガイの歯舌に濃集した鉄の状態分析

(東大教養)○沼子千弥、松尾基之、(東理大理)中井 泉、
(放医研)石井紀明、(東大教養)高野穆一郎

【緒言】 生物界には、特定の元素を特定の組織に濃集する、いわゆる生体濃縮現象がしばしば観察される。例えばホヤが高濃度のバナジウムを血液中に濃集することは有名であるが、ヒザラガイ類は硬組織である歯の中に鉄を高濃度に濃集し、さらにその歯が磁性を持つという点でユニークな存在である。

ヒザラガイ (Photo. 1) は、鉄を濃集した歯を基底膜という有機質の舌の上に約 70 対保持しており、これらをあわせて歯舌と呼ぶ (Photo. 2)。実際に摂餌に使用されるのはその先端の数列のみで、この歯が磨耗すると次々に新しい歯が口の中に押し出されてくる。このため、ヒザラガイの体内では常に新しい歯が形成され、口に至るまでに徐々に成熟を受けるが、この時歯の色が、褐色、灰色、赤色、黒色と変化してゆくことが報告されている。本研究では濃集されている鉄の化学形の歯の成熟に伴う変化を明らかにし、ヒザラガイの歯への鉄の濃集メカニズムを解明することを目的に、メスバウアー分光法と放射光を利用する X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を適用し非破壊状態分析を行った。

【実験】 メスバウアー、XAFS のいずれの測定にも、顕微鏡下で色ごとに分類したヒザラガイの歯をそのままポリエチレン袋に封入したものを試料として用いた。また比較のため、金属鉄、Pyrite(FeS_2)、Magnetite(Fe_3O_4)、Goethite($\alpha\text{-FeOOH}$)、Lepidocrocite($\gamma\text{-FeOOH}$)、Hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、Maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) など組成・構造が既知である標準試料をヒザラガイの歯と同様の条件で測定を行った。メスバウアー測定は室温と液体窒素温度の条件下で行い、試料は非破壊で用いた。XAFS 測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-7C において、Lytle 型検出器を用いた蛍光法で行った。

【結果及び考察】 Fig. 1 に室温で測定したヒザラガイの歯のメスバウアースペクトルを示す。褐色、灰色、赤色、黒色の 4 種類の歯のうち形成初期の褐色のものは鉄の含有量が低くスペクトルを得ることができなかったため、他の 3 つについて比較を行った。

最小自乗カーブフィッティングの結果、いずれの歯のスペクトルも 2 組の sextet と 1 組の doublet からなることがわかった。これらのうち sextet は、メスバウアーパラメータの値より Magnetite と同定された。また常磁性 3 価の doublet の相対量は灰色から赤色、黒色と歯が成熟するに従って増加してゆくことが明らかとなった。この常磁性 3 価の鉄の成分の化学形については、現在検討中である。

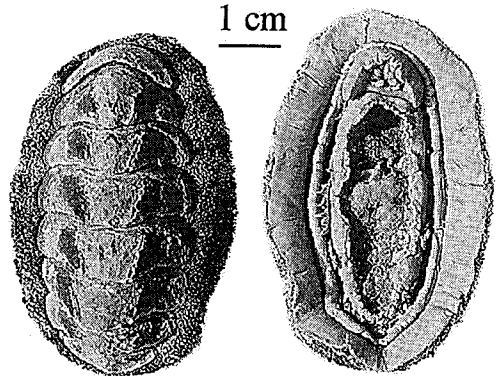


Photo. 1 The shape of chiton

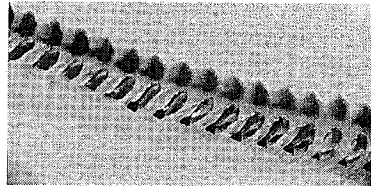


Photo. 2 Teeth on radula of chiton

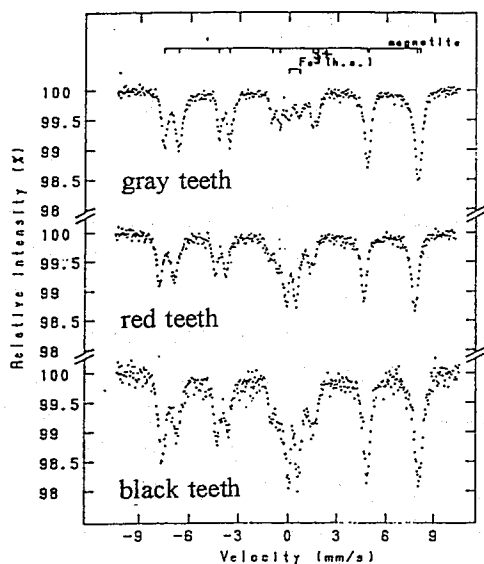


Fig. 1 Mössbauer spectra of teeth of chiton.

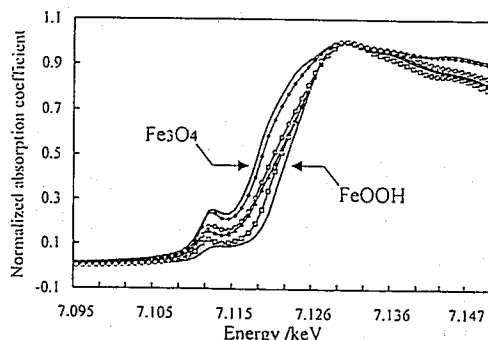


Fig. 2 Fe-K XAFS spectra of teeth of chiton, Fe_3O_4 , and γ - $FeOOH$
 □ : immature brown teeth
 ◆ : gray teeth
 ○ : red teeth
 ▲ : mature black teeth

次に4種類の歯と Fe_3O_4 及び常磁性3価の鉄化合物である γ - $FeOOH$ の Fe-K XAFS スペクトルを Fig. 2 示す。歯のスペクトルにはその成熟度によりケミカルシフトがみられた。一般に XAFS に現れるスペクトルのケミカルシフトは吸収原子の酸化状態を反映し、価数が高くなるほど高エネルギー側にシフトする。これより歯の形成初期に相当する褐色の歯では鉄の価数が最も高く Fe^{3+} の状態で存在することが分かった。また次の成熟段階の灰色の歯では Fe_3O_4 の状態に近くなり、その後赤色、黒色と再び酸化になっている。以上の結果より次のようなヒザラガイの歯への鉄の沈着プロセスを推察した。

- 1) 形成初期に相当する褐色の歯 : 鉄の沈着量はごく微量で、すべて3価で存在する。
- 2) やや成熟を受けた灰色の歯 : 歯に含まれている鉄のうち90%近くが Magnetite、10%が常磁性3価の鉄として存在する。
- 3) 中間の成熟度の赤い歯 : Magnetite に対して常磁性3価の鉄の成分が増加して、全体の25%になる。
- 4) 完全に成熟した黒い歯 : Magnetite が増加し、常磁性3価の鉄の成分が全鉄に対して20%になる。

The Characterization of Iron Accumulated in the Teeth on the Radula of Chiton

○ Chiya NUMAKO¹⁾, Motoyuki MATSUO¹⁾, Izumi NAKAI²⁾, Toshiaki ISHII³⁾, and Bokuichiro TAKANO¹⁾

- 1) Department of Chemistry, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo
- 2) Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo
- 3) Division of Marine Radioecology, National Institute of radiological Sciences

It has been known that chitons accumulate iron in their teeth at high concentration. The variation of chemical form of iron was investigated by Mössbauer and XAFS techniques. The Mössbauer spectra of teeth divided from their color showed two component in each group of teeth, that is, magnetite and paramagnetic ferric substance. Interestingly, the paramagnetic ferric substance increased with maturation. The XAFS spectrum of teeth at early stage of maturation indicated that iron is accumulated as Fe^{3+} species into the teeth.

<はじめに> 河口域底質中では、海水や人為起源の硫酸イオンが硫酸還元菌によって還元され、悪臭原因物質の一つである硫化水素を発生する。鉄はこの硫化水素を硫化鉄(FeS)として固相に固定するが、多摩川底質中からは硫化鉄よりさらに安定なpyrite(FeS₂)が実際に検出されており、常温無機的には生成が困難なpyriteが、自然界の穏和な条件下でどのようなプロセスによって生成するのか、地球化学的、環境化学的に興味深い。Pyriteが水溶液から直接核形成により生成することは、速度論的にも考えにくく¹⁾、始めに非晶質の硫化鉄が沈澱した後、溶液中の硫黄化学種との反応でpyriteに変化するという報告もある²⁾。そこで本研究では、硫酸還元菌が硫酸イオンから硫化物イオンまでの還元の途中に、様々な中間酸化状態の硫黄化学種を生成することに着目し、それらがどのようにpyrite化反応に関与しているかを追求するため、硫酸還元菌の培養実験を行い、中間生成物をメスbauer一分光法を用いて分析することにより、興味深い知見が得られたのでその結果を報告する。

<実験> 多摩川河口域底質中から単離した硫酸還元菌を、嫌氣的条件下30℃で培養した。培地には乳酸、硫酸イオンなどの栄養分その他、鉄イオン濃度が40~200ppmとなるように硫酸鉄(II)を加えた。次に、培養期間がそれぞれ1~10日間の各段階で、培養液中に生成した沈澱を遠心分離後、凍結して反応を止めた。この固体試料を空気を通さないパウチ袋に密封し、液体窒素温度における⁵⁷Feメスbauerスペクトルを測定した。

<結果及び考察> 通常、硫酸還元菌の培養には鉄イオンを40ppm含む培地を用いるため、メスbauer測定用には鉄濃度が小さすぎ、1週間の測定で十分に質の良いスペクトルを得ることはできなかった。この点を改善するためには、培地中の鉄の濃度を上げる必要があるが、実際に鉄濃度を上げることにより菌の増殖速度に悪影響がないかどうかを検討した。Fig. 1に鉄の濃度を変えた時の菌量増加速度の変化の様子を示す。鉄濃度が通常の5倍の200ppmでも、菌の増殖には影響がないことがわかった。そこで、以後の実験にはこの濃度を適用した。

Fig. 2に培養期間の異なる各試料のメスbauerスペクトルを示す。3日間培養した試料(Fig. 2b)では、培地中の沈澱(Fig. 2a)とほぼ同じ high spin Fe³⁺のダブレットを示し、反応がほとんど進んでいないことがわかる。これに対し、5日間培

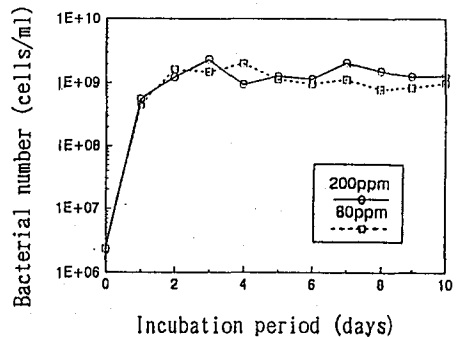


Fig.1 Growth rate of bacterial number

養の試料(Fig. 2c)では何組かのセクステットが重なり合ったスペクトルが得られた。これらの試料にXAFS法(X-ray absorption fine structure)を適用した結果、Fe核の最近接元素はSである、すなわち固体試料は鉄の硫化物と見なせることが確認された。一方、無菌的な条件で、鉄と硫化物イオンから無機的に生成される非晶質硫化鉄は、ダブルットを示す。このことから、硫酸還元菌により生成された硫化物イオンと、鉄が反応して得られた生成物は、非晶質硫化鉄とは明らかに異なる物質であることがわかった。メスバウアースペクトルの形状から、この物質は pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$, Fig. 2e)など不定比組成で知られる硫化物の結晶と推定されるが、メスバウアーの結果のみからこれを同定することは難しいため、X線回折や組成分析の方法を検討している。

また、9日間培養の試料(Fig. 2d)は5日間の試料(Fig. 2c)と同様のスペクトルを示し、変化は見られなかったが、さらに長期間培養した試料を現在継続して測定中である。

<参考文献>

- ¹⁾ M. A. A. Schoonen and H. L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1495(1991)
- ²⁾ R. E. Sweeney and I. R. Kaplan, *Economic Geology* 68, 618(1973)

Mössbauer Spectroscopic Study on Chemical Changes of Iron Compounds with the aid of Sulfate-Reducing Bacteria

Miyako KAWAKAMI, Motoyuki MATSUO, Kenji SUGIMORI*

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

*Toho University School of Medicine

The Mössbauer spectra were measured for reaction products formed in incubation experiment of sulfate-reducing bacteria, which were isolated from estuarine sediment of the Tama River. The spectrum of the sample incubated for 3 days showed a doublet, indicating that no sulfiding reaction had proceeded. After 5 days' incubation, the shape of spectrum changes to sextets. This product had a different chemical form from amorphous iron sulfide produced by inorganic reaction between ferrous and sulfide ions.

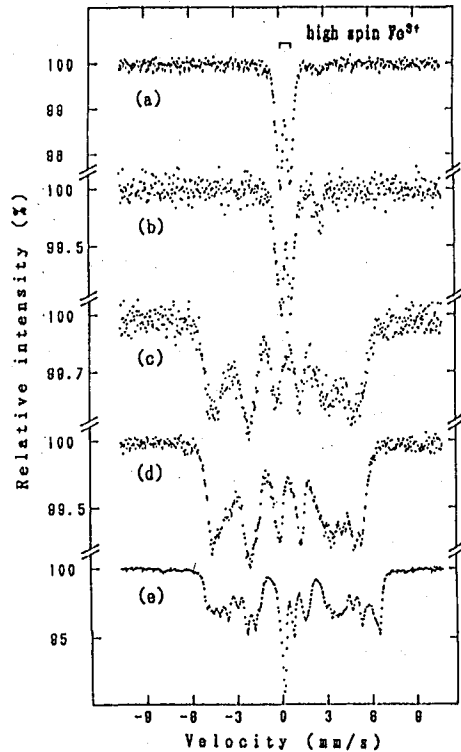


Fig. 2 Mössbauer spectra of (a) medium, products of incubation for (b) 3 days, (c) 5 days, (d) 9 days, and (e) pyrrhotite.

(滋賀医大 物理)

○中西章夫, 福村和子, 小林隆幸

【はじめに】

現在、酸性雨は世界的な環境問題の1つになっている。本研究では、酸性雨によって作られた錆の特性を調べるために、酸性雨と同程度の SO_4^{2-} を含む水溶液を作り、その溶液を鉄箔上に垂らし蒸発させることによって、鉄箔上に錆を作成した。そして、このようにして作成された腐食生成物を、鉄箔ごと比例計数管の内部に装着し、15 Kから室温までの間で温度を変化させて、内部転換電子メスバウアースペクトルを測定した。メスバウアースペクトルの温度変化を調べることによって、腐食生成物の化学種、粒径などを調べた。

【実験】

硫酸をイオン交換水で希釈することによって、 3 mg/l の SO_4^{2-} 水溶液を作った。この水溶液 $0.5 \sim 1.0 \text{ ml}$ を鉄箔上に垂らし、その鉄箔をシリカゲルの入ったデシケターの中に入れ、空气中又は低酸素雰囲気 ($99.8\% \text{ N}_2 + 0.2\% \text{ O}_2$) 中で水溶液を蒸発させた。そして、それぞれの場合で生成された腐食生成物の特性の違いを調べた。

内部転換電子メスバウアースペクトルの測定には、比例計数管を使用した。カウンターガスとしては、室温では $98\% \text{ He} + 2\% \text{ CH}_4$ を、低温では H_2 を用いた。

【実験結果及び考察】

空气中で蒸発させた試料 (Sample A) のスペクトルを Fig.1 に、低酸素雰囲気中で蒸発させた試料 (Sample B) のスペクトルを Fig.2 にそれぞれ示す。両方のサンプルとも、15, 16 Kの低温では3本の sextet が観測され、内部磁場の強度よりそれぞれ、 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ 及び基板の鉄であることが分かった。また、sextet の強度より Sample A では、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が Sample B では $\alpha\text{-FeOOH}$ が主に生成されており、さらに、基板の鉄の強度との比較により、Sample Aの方が Sample B より腐食生成物の層が厚いことが分かった。Sample A の場合の腐食生成物の内部磁場の温度変化を Fig.3 に示す。腐食生成物は微粒子であると考えられるので、S.Mørup らによる collective magnetic excitation モデルが適応できる。内部磁場の強度 (H) は温度 (T) の関数として次の式で与えられる。

$$H = H_0 \left(1 - \frac{kT}{2KV} \right)$$

H_0 , k , K , V は、それぞれ、飽和磁化、ボルツマン定数、磁気異方性定数、粒子の体積である。Fig.3の直線部分の傾き及び0 Kにおける縦軸との切片より、 H_0 , KV の値を求めた。結果を Table.1 にまとめる。 $\alpha\text{-FeOOH}$ の KV の値が2つのサンプルの間で大きく異なっていることが分かった。このことは、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒径が異なっていることを示している。

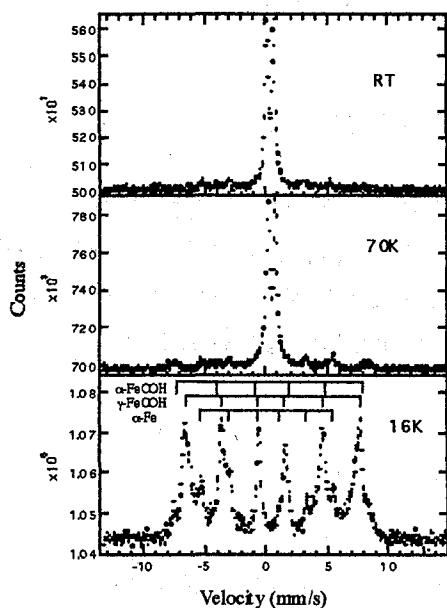


Fig.1. CEMS spectra of Sample A.

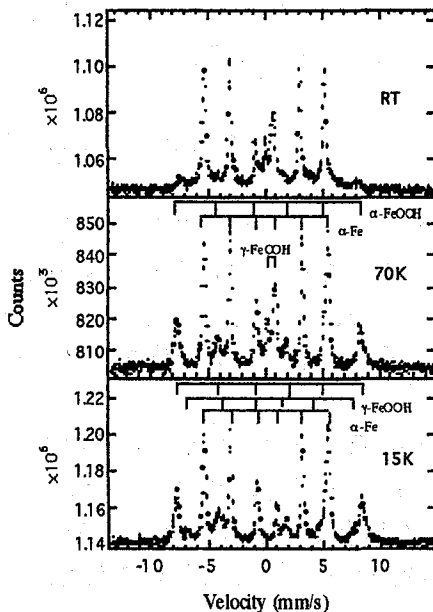


Fig.2. CEMS spectra of Sample B.

Table 1. H_0 and KV of the samples.

	Sample A		Sample B	
	γ - FeOOH	α - FeOOH	γ - FeOOH	α - FeOOH
H_0 (kOe)	454.8	504.3	456.0	502.8
KV (J)	5.29×10^{-21}	2.12×10^{-20}	5.39×10^{-21}	4.02×10^{-20}

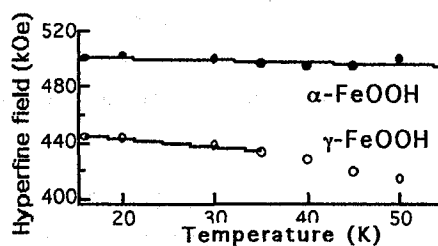


Fig.3. Temperature dependence of the hyperfine fields of Sample A.

CEMS study of corrosion product by acid sulfate water.

Akio NAKANISHI, Kazuko FUKUMURA and Takayuki KOBAYASHI

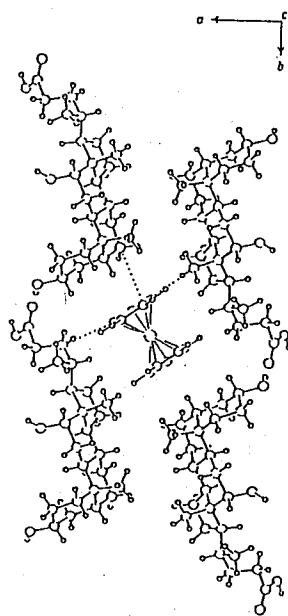
Department of Physics, Shiga University of Medical Science

CEMS was used to study corrosion products by acid water. A drop of the acid water is put on an iron foil and the foil is kept at RT. During the evaporation of the water, corrosion products are formed. From the CEMS spectra, it is found that the corrosion product mainly consists of α -FeOOH or γ -FeOOH.

(広大理、広大RIセ*、甲南大理**) ○中下光頼、中島 寛*、酒井 宏**

【序文】チオ尿素-フェロセン包接体のゲスト分子の動的過程の研究において、メスbauer分光法の果たした役割は大きい。本研究では、包接化合物のホスト分子としてデオキシコール酸 (DCA)、ゲスト分子としてフェロセン及びアザフェロセンを用いて、包接格子中におけるゲスト分子の運動を、メスbauer分光法により検討した。

【実験】測定に用いたフェロセン-DCA包接化合物は、メタノール溶媒中にフェロセン：DCAを1：2の割合で溶解させた後、室温で放置し自然乾燥することにより得られた。この結晶は粉末X線回折パターンにより、DCAのチャンネル内にフェロセンが入った包接化合物であると同定された。アザフェロセンは文献¹⁾の方法に従って合成し、¹H NMRを用いて同定した。アザフェロセン-DCA包接化合物の調製はフェロセンの場合と同様におこなった。⁵⁷Feメスbauerスペクトルの測定は、⁵⁷Co(Rh)を線源とし、80～350 Kの温度範囲でおこなった。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。

Fig.1²⁾ Crystal structure of DCA-ferrocene complex.

【結果と考察】フェロセン-DCA包接化合物の構造は、図1で示したようにDCA分子でつくられるチャンネル内にフェロセンが包接されたものである。フェロセンはそれ自身5回軸まわりの回転運動をしていることが知られている。³⁾さらに、フェロセン-DCA包接化合物ではフェロセンの5回軸まわりの回転運動に加えて、その5回軸から18°傾いて回転する歳差運動が室温近傍で見られることが報告されている。⁴⁾

図2-aに、フェロセン-DCA包接化合物のメスbauerスペクトルの低エネルギー側のピークに対する高エネルギー側のピークの面積強度比を示す。80から280Kまでは1の値でほとんど変化せず、対称性の良いスペクトルを示すが、室温近傍で高エネルギー側の面積強度が急激に増加しているのがわかる。これはNMRの結果を考え合わせると、歳差運動の始まりに伴い、フェロセンの運動に異方性が生じたためであると考えられる。

次に、図2-bに四極子分裂値の温度変化を示す。80Kでは 2.38 mms^{-1} であり、通常のフェロセンの値であるが、室温近傍では歳差運動に伴って減少することが確認された。これはフェロセンが傾いて回転するために電場勾配テンソル (V_{zz}) が減少したものと考えられる。

以上の結果から、DCA包接化合物中でのこの歳差運動の研究は非常に興味深く、アザフェロセン-DCA包接化合物の場合と比較検討しながら詳細を明らかにする予定である。

【文献】

- 1) K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, and W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.*, 1, 471 (1964).
- 2) K. Miki, N. Kasai, H. Tsutsumi, M. Miyata, and K. Takemoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 545 (1987).
- 3) A. Kubo, R. Ikeda, and D. Nakamura, *Chem. Lett.*, 1497 (1981).
- 4) F. Imashiro, N. Kitazaki, D. Kuwahara, T. Nakai, and T. Terao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 85 (1991).

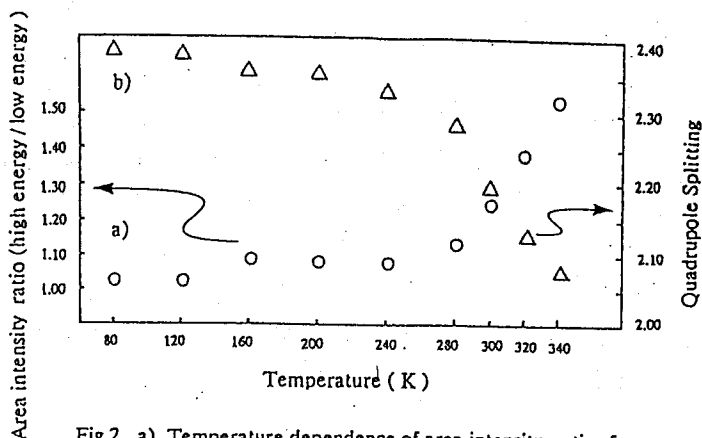


Fig.2 a) Temperature dependence of area intensity ratio of high energy peak to low energy peak in Mössbauer spectra. b) Temperature dependence of quadrupole splitting.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON DYNAMIC PROCESS OF ORGANOMETALLIC INCLUSION COMPOUNDS

Mitsuyori NAKASHITA, Satoru NAKASHIMA*, Hiroshi SAKAI**, Faculty of Science, Hiroshima University, *Radioisotope Center, Hiroshima University, **Faculty of Science, Konan University

The dynamics of metallocenes in deoxycholic acid were investigated by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. It was thought that the changes in area intensity ratio and quadrupole splittings are due to the rotation of ferrocene on a cone with a half-angle of 18° .

【緒言】アザフェロセンは、フェロセンのシクロペンタジエニル環のCHの一つがNでおきかわった構造をしており、その物理化学的特性をフェロセンと比較することは興味がある。今回、アザフェロセンの酸化過程、およびチオ尿素包接化合物中での動的挙動を ^{57}Fe メスbauer分光法、粉末X線回折法を用いて研究し、フェロセンの場合と比較、検討した。

【実験】アザフェロセンの合成は、文献の方法¹⁾ によって行い、 ^1H NMRで同定した。アザフェロセンの酸化はヘキサン中ヨウ素を用いて行った。また、アザフェロセン-チオ尿素包接化合物はエタノール溶液から窒素雰囲気下で蒸発濃縮することにより得た。

粉末X線回折パターンは室温でCuK α 線を用いて測定した。 ^{57}Fe メスbauerアスペクトルは、 ^{57}Co (Rh) を線源とし、80~323 Kの温度範囲で測定した。得られたスペクトルを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】アザフェロセンのメスbauerパラメータは文献値²⁾ とよく一致していた。この値はフェロセンの値に近く、鉄の電子状態はお互いによく似ていると考えられる。アザフェロセンのヨウ素塩の ^{57}Fe メスbauerアスペクトルを図1に示す。80 Kではフェロセン型のダブレットが主であり、一部フェリシニウム型のダブレットが共存している。温度上昇と共に、フェリシニウム型のダブレットの相対強度が大きくなっていくことがわかる。この結果は鉄が酸化された場合と窒素が酸化された場合の二種類の鉄が存在していることを示唆し、興味深い。

次に、チオ尿素包接化合物中のアザフェロセンの動的挙動を検討した。アザフェロセン-チオ尿素包接化合物の粉末X線回折パターンはフェロセン-チオ尿素の場合と類似しており、同形であると考えられた。温度可変 ^{57}Fe メスbauerアスペクトルより、包接格子中のアザフェロセンの分子運動が起こり始める温度がフェロセンの場合と比較して高温であることがわかった。これは、アザフェロセンのシクロペンタジエニル基に導入されている窒素原子と包接格子を形成しているチオ尿素との間の相互作用によって、包接格子中のアザフェロセンの分子運動がフェロセンの場合と比較してより強く制限されていることを意味している。

以上のように、アザフェロセンの物理化学的特性は興味深く、さらに検討を重ねていく予定である。

【文献】

- 1) K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, and W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 471 (1964).
- 2) R. D. Ernst, D. R. Wilson, and R. H. Herber, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1646 (1984).

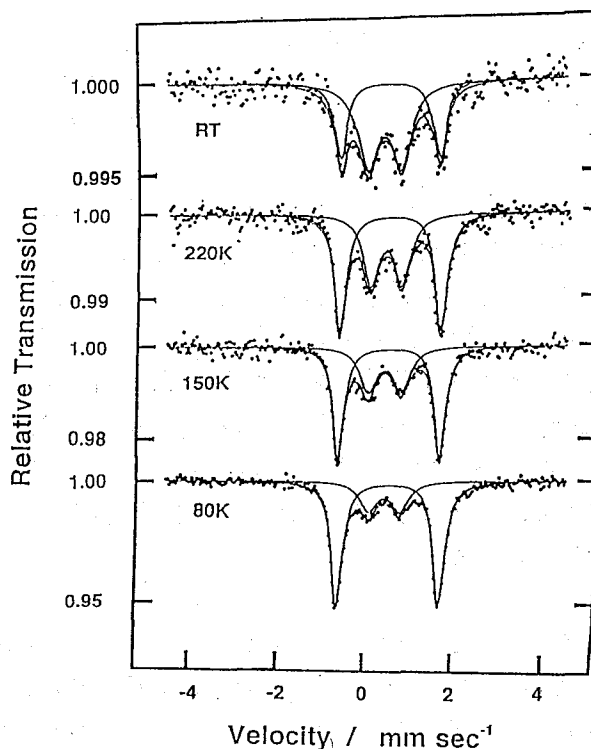


Fig.1 ^{57}Fe Mössbauer spectra of azaferrrocene-iodine salt.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF AZAFERROCENE AND AZAFERROCENE-THIOUREA CLATHRATE

Takahiko KITAO, Hitomi INAMURA, Satoru NAKASHIMA*, Hiroshi SAKAI**, Faculty of Science, Hiroshima University, *Radioisotope Center, Hiroshima University, **Faculty of Science, Konan University

The oxidation process of azaferrrocene and the motion of azaferrrocene in thiourea were investigated by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction. The significance of nitrogen atom in azaferrrocene was suggested in its physicochemical properties.

【はじめに】無機層上化合物にイオンあるいは低分子有機化合物のインターカレーションに関する研究はすでに数多く行われており、イオン交換能、触媒機能、化合物の熱的性質など新しい性質が注目されている。これまで、 γ -リン酸ジルコニウム (γ -ZrP) に α -ジイミン鉄(II)錯体をインターカレーション化合物についてメスバウアースペクトルの温度に対する面積強度の変化から格子力学的パラメーターを求めた。¹⁻³⁾

本研究ではモンモリロナイト-鉄(II)ジイミン錯体インターカレーション化合物の合成、メスバウアースペクトルの測定よりインターカレーションの状態とスペクトル強度の温度依存性からインターカレーション化合物の層間における格子力学的挙動について γ -ZrP と比較検討した。

【実験】 α -ジイミン鉄(II)錯体: $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Fe}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-Phen})_3](\text{ClO}_3)_2$ の合成は文献にしたがった。錯体のモンモリロナイトへのインターカレーションは100 mlのアンフル瓶中で懸濁法でおこなった。フェナンスロリン錯体の場合を例に示す。500 mgのモンモリロナイトと79mgの $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を60°Cのメタノール約60 mlに懸濁した。懸濁時間は4日間とした。生成物は温度が下がらないうちにすばやくろ過した。60°Cのメタノールで十分洗浄した後、シリカゲルデシケータ中に保存した。粉末X線回折パターンはマックスサイエンス社製M03XHFを用いて測定した。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{Mon}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Mon}$ 化合物ではモンモリロナイトの層間距離12.7Åに相当する回折ピークは完全に消失しており、あらたに18.9Å, 17.5Åにピークが観測された。メスバウアースペクトルは⁵⁷Co(Rh)(370 MBq)(室温)に対して82Kから315Kまで測定した。

【結果】モンモリロナイトのメスバウアースペクトルはFe(II) 2成分、Fe(III) 1成分が観測された。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, および $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ をインターカレーションした試料のメスバウアースペクトルには $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ あるいは $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に帰属される低スピンFe(II) と別に高スピンFe(II)の成分が観測された。高スピンFe(II)についてはモンモリロナイト中に存在する成分とインターカレーションにより錯体の一部が変化した成分が考えられるが、室温で測定する限りその区別はあきらかではない。図1にはモンモリロナイトに $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ をインターカレーションした化合物, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{Mon}$, および γ -ZrP にインターカレーションした $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\gamma\text{-ZrP}$ (既報, ref.3) の異性体シフト (IS) の温度変化を示した。図1に示したようにゲストがMonでも γ -ZrPの場合でも温度に対するISの変化 (dIS/dT)は大きくは異ならない。しかし、ISの値は異なっている。これはイ

インターカレーション化合物中で鉄錯体はモンモリロナイトの四面体 SiO_4 構造と γ -ZrPの四面体 PO_4 構造の酸素原子とイオン結合的に作用しており、 SiO_4 と PO_4 ユニットの分極の違いで説明される。図2には $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の低スピンFe(II)のスペクトルの相対面積強度の温度変化を示した。デ바이モデルに基づいて図2の各々の直線の傾から格子力学パラメーター、 $\Theta^2 M$ を求めると $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ 1.27×10^6 , $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} / \gamma$ -ZrP 2.31×10^6 , $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} / \text{Mon}$ 2.02×10^6 となりインターカレーションにより $\Theta^2 M$ の値は大きくなるが、モンモリロナイトと γ -ZrPゲストでは大きな違いは見られなかった。

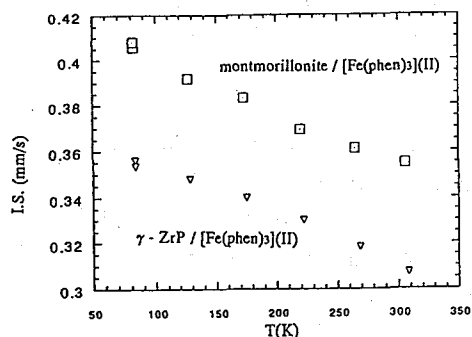


Fig. 1 Temperature dependence of the isomer shifts of low spin Fe(II) on the Mössbauer spectra of γ -ZrP/ $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{II})$ and montmorillonite/ $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{II})$.

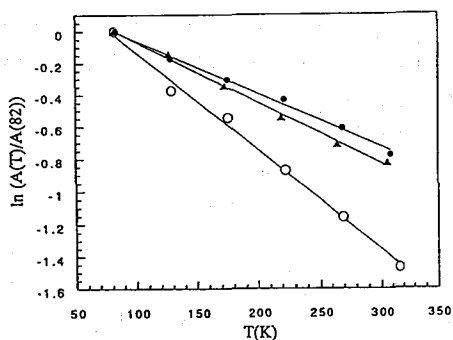


Fig. 2 Temperature dependence of the absorption area of low spin Fe(II) on the Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, γ -ZrP/ $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{II})$ and montmorillonite/ $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{II})$.

【参考文献】

- 1) 斉藤育子、本田智香子、遠藤和豊、神崎 愷、日本分析化学会第43年会講演予稿集、1L12 (福岡：1994.10)
- 2) 斉藤育子、本田智香子、遠藤和豊、神崎 愷、日本薬学会第115年会講演予稿集【B3, 14-3】(仙台：1994.3)
- 3) K.Endo, I.Saito, C.Honda, Y.Kanzaki, and M.Katada, Mossbauer spectroscopic study of α -diimine Fe(II) complexes intercalated into γ -zirconium phosphate (submitted to Inorg.Chim. Acta)

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF α -DIIMINE Fe(II) COMPLEXES INTERCALATED INTO MONTMORILLONITE

Kazutoyo ENDO¹, Tadahiro NAKAMOTO², Satoru OKAZAKI¹, Ikuko SAITO¹, Chikako HONDA¹, Yasushi KANZAKI¹, Motomi KATADA²,

1) Showa College of Pharmaceutical Sciences, 2) RI Center, Tokyo Metropolitan Univ.

The α -diimine Fe(II) complexes such as $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-Phen})_3]^{2+}$ were intercalated into montmorillonite. The lattice dynamics of the intercalation compounds were investigated by the temperature dependence of the area intensity on the Mossbauer spectra. A linear relationship was established between $\ln [A(T)/A(82)]$ and the absolute temperature. From the slope, the $\Theta^2 M$ values, derived from Debye approximation of lattice vibration, were evaluated and compared with those observed for the intercalate into γ -ZrP.

金沢大 LLRL 小村和久・○山崎誠二・上野 馨

はじめに

極低レベルの放射能の測定では、検出効率の向上とバックグラウンドの低減が重要である。当研究室では、バックグラウンドの一因である宇宙線寄与成分を除くため、小松市尾小屋町の旧銅鉾山跡トンネルを利用して、極低レベル放射能測定室を建設中である。今回は、地下測定室の現状を報告するとともに新規購入の相対効率93%の同軸型 Ge 検出器、有効面積 28cm²の Ge-LEPS およびβ線測定用 Si 検出器を地下測定室に持ち込み、地上でのバックグラウンドと比較した結果について報告する。

尾小屋の現状

1993年6月に一部崩落し通りにくくなっていたが、1995年3月より4月にかけて小松市による復旧工事が行われ、崩落地点の土砂排出と、崩落危険個所の復旧と保全を行った。また、復旧に伴い車両の乗り入れが可能となったため同軸型 Ge 検出器、Ge-LEPS、及び約5トンの遮蔽材を持ち込んだ。現在、Ge 検出器、Ge-LEPSによるγ線測定、Si 検出器によるβ線測定が可能である。また、トンネル内の風温風速、ラドン濃度についても継続して測定している。

検出器

今回測定に用いた同軸型 Ge 検出器及び Ge-LEPS は仏国 URISYS 社製の極低バックグラウンド仕様の検出器で、同軸型 Ge 検出器は 79.6mmφ x 80.9mm の Ge 結晶 (有効体積 379 cm³) で相対効率 93% のものである。一方 Ge-LEPS は 59 mmφ x 20 mm (有効面積 28 cm²) のものである。Si 検出器は昨年報告した米国 Canberra 社製の 19 mmφ x 0.5mm の PIPS 検出器である。

バックグラウンド計数

[Ge 検出器] LLRL と尾小屋 (地下) における同軸型 Ge 検出器のバックグラウンドスペクトルを Fig.1 に主 (地上) 要ピークの計数率を Table 1 に示す。遮蔽条件は LLRL、尾小屋ともほぼ同一であり、通常の鉛 10~15cm による基本遮と古い鉛 2.5~5cm による内部遮蔽を施した。100 - 2800 keV のバックグラウンド計数は LLRL で最も低かった 41.7cpm (遮蔽なしの 1/540) に対し、水深換算 270m の尾小屋では約 1/40 (遮蔽なしの 1/15000) の 1.41 cpm まで低減した。

Fig. 1 から分かるように地下測定の効果はエネルギーの高いほど大きい。尾小屋では宇宙線と遮蔽材や検出器構成材との核反応による ^{75m}Ge や ^{207m}Pb の γ 線ピークは地上での 1/50 以下になった。尾小屋トンネル内のラドン濃度は LLRL の室内レベルより僅かに高い程度で平均 19Bq/m³ しかないので、ラドン・トロン娘核種のバックグラウンドピークは地上と同レベルであった。

Table 1 から分かるようにデュワー瓶から蒸発した窒素ガスを検出器周辺に導入してラドン・

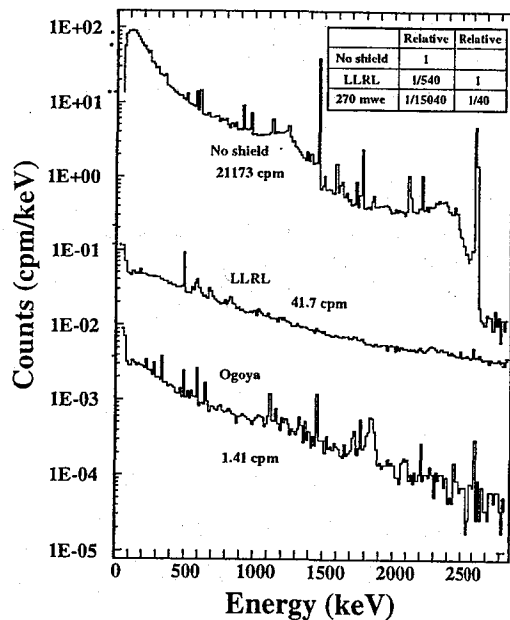


Fig. 1 Background spectra of 93% coaxial Ge detector.

トロン の 追 出 し を は か る こ と に よ り ^{214}Pb と ^{214}Bi の 寄 与 が $1/4 \sim 1/9$ に, ^{212}Pb と ^{208}Tl の 寄 与 が 約 $1/2$ に 低 減 し た. 検 出 感 度 は 地 上 測 定 に 比 べ 1 桁 近 く 向 上 し, 1 日 に 数 カ ウ ン ト の ピ ーク 計 数 が あ れ ば 10,000 分 測 定 で ピ ーク を 形 成 す る.

遮 蔽 な し と LLRL 及 び 尾 小 屋 で 遮 蔽 を 行 っ た と き の Ge - LEPS の γ 線 スペ ク ト ル を Fig. 2 に 示 す. 10 ~ 500 keV の 積 算 計 数 は 地 上 で 達 成 し た 13cpm の 約 $1/20$ に 相 当 す る 0.675cpm と す る こ と が で き た. Table.2 に 主 な ピ ーク の 計 数 率 を 示 す.

[Si 検 出 器] 尾 小 屋 で の 地 下 測 定 に よ り 50 - 300 keV 領 域 の バ ッ ク グ ラ ウ ン ド は シ ン グ ル モ ー ド で は 地 上 で の 約 $1/8$ の 0.08cpm ま で 減 少 し た が 7.6 cm ϕ x 7.6 cm の 井 戸 型 NaI(Tl) 検 出 器 と の 逆 同 時 計 数 モ ー ド で は, 期 待 に 反 し 地 上 で の 約 $1/2$ の 0.04 cpm に し か 減 少 し な か っ た. 主 な 原 因 は 逆 同 時 用 NaI(Tl) 検 出 器 の 構 成 材 に 含 ま れ る 天 然 核 種 の 汚 染 と 取 り 扱 い 不 備 に よ る Si 検 出 器 の 汚 染 に よ る も の で あ る.

Table 1 Background of 93 % Ge at LLRL and Ogoya lab. (270mew).

- * : peak was not observed due to high background continuum.
- ** : peak was not observed by 1Msec(12days) measurement.

Table 2 Background of Ge-LEPS at Ogoya.

Energy (keV)	Nuclide	Peak Count	
		cph	error
46.5	Pb-210	0.40 \pm 0.07	
72.8	Pb-KX	0.64 \pm 0.08	
75.0	Pb-KX	1.15 \pm 0.11	
77.1	Pb-KX	0.08 \pm 0.02	
84.9	Pb-KX	0.55 \pm 0.08	
87.5	Pb-KX	0.28 \pm 0.05	
238.0	Pb-212	0.19 \pm 0.05	
511.0	Annihil.	0.38 \pm 0.07	
583.0	Tl-208	0.14 \pm 0.05	
661.0	Cs-137	0.41 \pm 0.06	

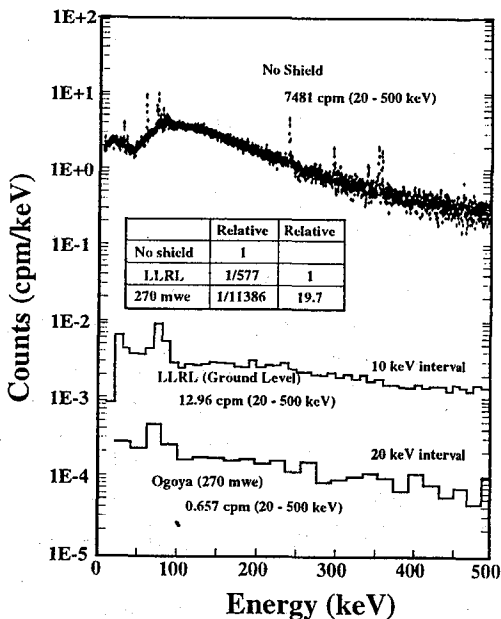


Fig. 2 Background spectra of Ge-LEPS detector.

Energy (keV)	Nuclide	Background Count					
		LLRL		Ogoya Lab (270 mwe)			
		Ground Level		Before N ₂ Flush	After N ₂ Flush		
		cph	error	cph	error	cph	error
U - Series							
295	Pb-214	0.54 \pm 0.18		0.87 \pm 0.13		0.10 \pm 0.04	
352	Pb-214	1.02 \pm 0.24		1.55 \pm 0.16		0.26 \pm 0.05	
609	Bi-214	1.00 \pm 0.18		1.26 \pm 0.14		0.30 \pm 0.05	
1120	Bi-214	No peak*		0.38 \pm 0.07		0.11 \pm 0.02	
1765	Bi-214	No peak*		0.29 \pm 0.06		No peak**	
Th - Series							
239	Pb-212	0.89 \pm 0.12		0.41 \pm 0.12		0.22 \pm 0.05	
338	Ac-228	No peak*		No peak**		No peak**	
583	Tl-208	0.22 \pm 0.12		0.22 \pm 0.07		0.10 \pm 0.03	
911	Ac-228	No peak*		0.35 \pm 0.07		0.10 \pm 0.02	
969	Ac-228	No peak*		0.11 \pm 0.05		0.07 \pm 0.02	
2615	Tl-208	0.70 \pm 0.24		0.17 \pm 0.04		0.17 \pm 0.03	
Other Peaks							
140	Ge-75m	3.40 \pm 0.31		No peak**		No peak**	
199	Ge-75m	5.79 \pm 0.43		0.14 \pm 0.07		0.14 \pm 0.07	
570	Pb-207	2.33 \pm 0.38		0.13 \pm 0.05		0.11 \pm 0.03	
662	Cs-137	0.34 \pm 0.11		0.76 \pm 0.10		0.37 \pm 0.05	
1173	Co-60	0.34 \pm 0.13		0.29 \pm 0.07		0.17 \pm 0.04	
1332	Co-60	0.32 \pm 0.16		0.22 \pm 0.06		0.20 \pm 0.04	
1461	K-40	1.09 \pm 0.19		0.82 \pm 0.11		0.76 \pm 0.06	

PRESENT STATUS OF OGOYA UNDERGROUND LABORATORY AND BACKGROUND CHARACTERISTICS OF Ge AND Si DETECTORS

Kazuhiisa KOMURA, Seiji YAMAZAKI, Kaoru UENO : LLRL, Kanazawa University

Background characteristics of 93% coaxial Ge, 28cm² planar type Ge-LEPS and 3cm² Si detectors have been investigated at Ogoya underground laboratory (270mwe). Remarkable reduction of background due to radon and thoron daughters was observed by intruding exhaust N₂ gas into detector space. Background of coaxial Ge was reduced to 1.41 cpm for 100 - 2800 keV region, which corresponds to 1/40 of lowest value at ground level and that of Ge-LEPS to 0.675 cpm for 10 - 1000 keV region, which is about 1/20 of corresponding value at ground level. On the other hand, background of Si detector was reduced 1/8 of ground level under singles mode and only 1/2 under anti-coincidence mode.

[はじめに] イギリスの Irish 海は Sellafield 核燃料再処理工場からの廃液中に含まれる放射性核種によって汚染されている。一般環境では放射能レベルが低く測定が困難な ^{237}Np も比較的容易に測定が可能である。

海洋に放出された放射性核種は溶存成分及び堆積物粒子に吸着した状態で周辺海域に分散してゆく。以前、Irish 海沿岸の表層堆積物中の超ウラン元素が Sellafield 再処理工場からの距離に対して濃度が指数関数的に減少することを明らかにしたが、本研究では放出口から周辺海域への放射性核種の輸送機構を解明するために Irish 海沿岸の 9 地点より堆積物コアを採取し ^{137}Cs 、 ^{237}Np 、Pu 同位体及び ^{241}Am を測定し、これら核種の輸送機構についてコア中の蓄積量の点から相互に比較・検討した。

[試料及び測定] 試料採取地点を Fig. 1 に示す。1994 年 10 月 13 日に Irish 海沿岸 9 地点でプラスチックパイプ (直径 3 cm) を 0.5 ~ 1 m の深さに挿入することによって堆積物コア試料を採取した。各コアについて、全量をまとめて風乾した後粉碎・混合したものを測定用試料とした。放射能測定については試料 20 g または 60 ~ 70 g を用いて、非破壊 γ 線スペクトロメトリーにより ^{137}Cs 及び ^{241}Am を定量した。その後試料 5 ~ 50 g よりネプツニウム及びプルトニウムを化学分離・精製して α 線スペクトロメトリーにより ^{237}Np 、 ^{238}Pu 及び $^{239,240}\text{Pu}$ を定量した。また ^{237}Np の濃度が非常に低い試料については ICP 質量分析法により定量した。 ^{241}Pu についてはプルトニウムフラクションの一部を用いて液体シンチレーションカウンターにより定量した。

[結果と考察] 堆積物中の ^{137}Cs 及び $^{239,240}\text{Pu}$ の蓄積量と Sellafield 再処理工場からの距離との関係を以前に測定した Esk 川河口 (1988 年及び 1990 年に採取、3 本) 及び Ribble 川河口 (1988 年及び 1990 年に採取、3 本) のデータも含めて Fig. 2 に示した。 ^{137}Cs 及び $^{239,240}\text{Pu}$ の蓄積量は放出口からの距離がよく似た地点間でもばらつきが大きいが、いずれの核種も距離と共に蓄積量が指数関数的に減少することを確認した。また ^{137}Cs 、 ^{238}Pu 、 ^{241}Pu 及び $^{239,240}\text{Pu}$ に

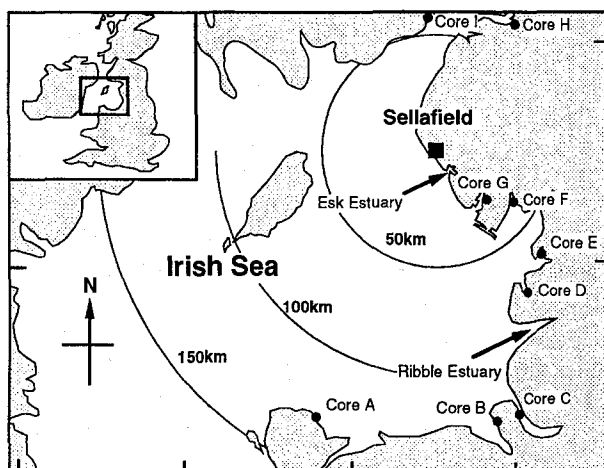


Fig. 1 Location of sampling site.

対する放射能比と距離との関係を Fig. 4 に示したが、 $^{137}\text{Cs}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比が距離と共に指数関数的に増大することを確認した。 $^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比は距離に対してほぼ一定で、これらのことは、蓄積量の面からも海水中で保存性のセシウムと非保存性のプルトニウム及びアメリシウムでは、放出口から周辺海域への輸送に関して異なる挙動をとることを示している。 ^{237}Np については現在測定・解析中であり、蓄積量の点から輸送機構について検討・発表する予定である。

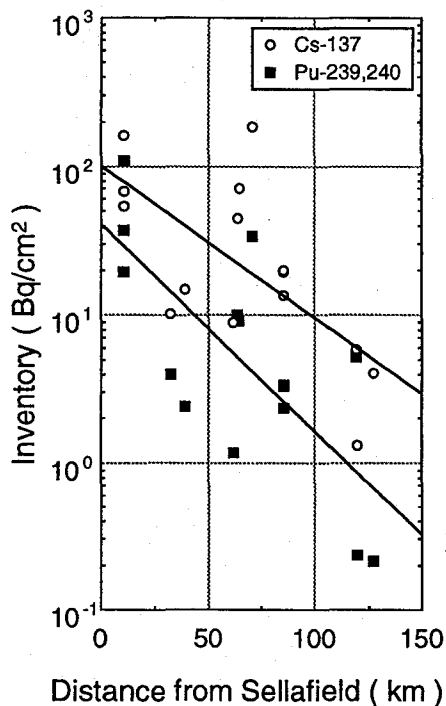


Fig. 2 Relationship between the ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ inventories and the distance from Sellafield.

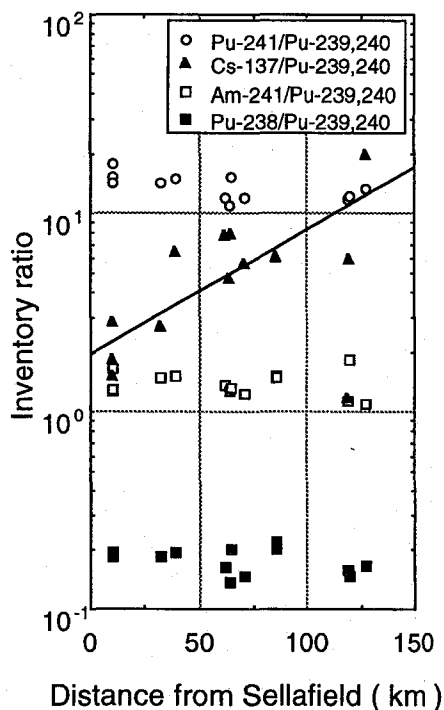


Fig. 3 Relationship between the inventory ratios of measured nuclides and the distance from Sellafield.

Transport mechanism of transuranium elements in the sea area around Sellafield

Jun KUWABARA*, Masayoshi YAMAMOTO*, Kazuhisa KOMURA*, Kaoru UENO*, David J. ASSINDER**

*Low Level Radioactivity Lab., Kanazawa Univ., Japan

**North Wales Univ., England

Radionuclides such as Cs-137, Np-237, Pu-238, 239, 240, 241 and Am-241, which are discharged from the BNFL Sellafield plants into the Irish Sea, in the sediment cores taken from British coastal area of the Irish Sea, have been measured. Obtained inventories of these nuclides indicated the decreasing trend with distance from Sellafield plant. The trend of Cs-137/Pu-239,240 ratio had exponentially increasing with distance. On the other hand, Pu-238/Pu-239,240, Pu-241/Pu-239,240 and Am-241/Pu-239,240 ratios were nearly constant with distance. These results suggest the difference of behavior between cesium (conservative) and plutonium and americium (non-conservative) on the transport from discharge point to the other sea area.

3C03 1995年2月18日落下の根上隕石の宇宙線生成核種

(金沢大 LLRL・金沢大理) ○小村和久、宮本ユタカ・中西 孝・坂本 浩

根上隕石の落下状況

わが国で確認された 44 番目の隕石である根上隕石は 1995 年 2 月 18 日夜半に石川県根上町の民家前に駐車中の乗用車のトランク上に落下した L6 型の石質隕石である。トランクの鉄板との衝突のさいに多数の破片に分裂した。隕石は明るい灰白色を呈しており約 1mm 厚の溶融皮殻に覆われている。トランク上から回収された最大破片は幅 6.5cm、高さ 4.0cm、長さ 6.0cm の大きさの扁平な 3 軸不等楕円体で質量は 325g であった。このほかにトランク内から 39g、29g、19g の小破片と 1g 以下の細片が回収され、回収された総重量は 420g であり、大気圏突入時の質量は約 500g と推定される。隕石の確認は 2 月 20 日夜に金沢大学理学部地学教室に持ち込まれてはじめてわかったものである。

火球の目撃情報から根上隕石は Fig. 1 に示す落下コース をたどって 2 月 18 日の 23 時 55 分頃に落下したと考えられている。隕石は L6 型で肉眼ではコンドリュールの確認さは困難であった。

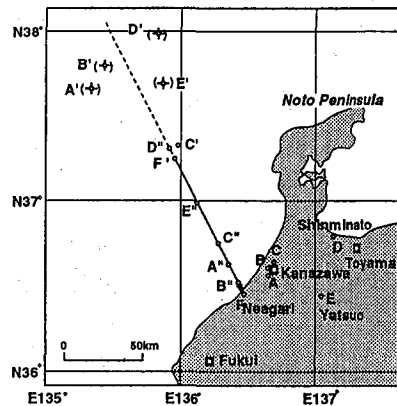


Fig. 1 Flight pass of Neagari meteorite based on witness information.

放射能測定

宇宙線生成核種の濃度は宇宙線による照射年代や落下直前の宇宙線強度等の情報を与えることから、可能な限り早期の放射能測定が望まれる。国立科学博物館との協議により 39g の小片と 325g の大片的放射能測定は金沢大が担当する事になった。小片は低レベル放射能実験施設(辰口町)の 93%Ge 検出器を用いて 2 月 21 日 14 時(落下 62 時間後)から、大片は放射化学研究室(金沢市内)の 101%Ge 検出器を用いて 21 日 23 時 56 分(落下 72 時間後)から第一回目の測定を開始した。その後 3 月から 4 月にかけて金沢と辰口で大片的の繰り返し測定を行い、6 月 11 日(落下 112 日目)より旧尾小屋鉾山脈のトンネル内に設置した地下測定室に移した 93%Ge 検出器で ^{60}Co の検出を目的とする測定が行われた。

Fig. 2 に落下後 72 時間目から 2.7 日測定のスเปクトル(金沢)を、Fig. 3 に辰口で 4 月 6 日からの 11 日測定のスเปクトルと尾小屋地下測定室で 6 月 11 日から 12 日間測定して得られたスเปクトルを比較して示す。Fig. 2 に見られるように半減期 2.44d の $^{44\text{m}}\text{Sc}$ (272keV)をはじめ ^{51}Cr (320keV), ^7Be (478keV), ^{58}Co (811keV), ^{54}Mn (835keV), ^{56}Co (847keV), ^{46}Sc (889keV), ^{52}Mn (744, 936keV), ^{48}V (984, 1311keV), $^{44\text{g}}\text{Sc}$ (1157keV), ^{22}Na (1275keV), ^{26}Al (1808keV) が検出されている。Fig. 3 (a), (b) は十分に遮蔽した 93%Ge 検出器による地上測定及び尾小屋での地下測定で得たスเปクトルである。この図から分かるように地下測定によるバックグラウンド低減の効果は明らかであり、 ^{60}Co が検出されたほか、 ^{26}Al , ^{214}Bi (1764keV), ^{208}Tl (2614keV) のピークがなど地上測定に比べてはるかに検出し易くなっている。尾小屋で 10 日間の γ 線測定によりピーク計数が 4cpd あれば検出可能である。

モックアップ線源作成と γ 線検出効率の測定

比重 3.24 の根上隕石に対する γ 線の検出効率を求めめるため、模擬線源の作成法を検討した。既知濃度の放射性核種を含む材料には U, Th, K を比較的多量含む陶芸用の粘土(湿状態での比重 1.8)を使用した。隕石の比重を確保するため金属ニッケル粉、金属鉄粉、鉄工所から入手した鉄屑、真鍮屑、銅片など様々な物質を粘土と混合して比重 3.2 を得る試みをした。模擬試料を作成の容易さ

と物理的・化学的安定性を考慮して、線状の酸化第二銅 (Cupric Oxide, Wire) を粘土の質量の2倍量添加する方法を開発した。

石膏で作った隕石雌型に上記方法で作成した粘土と酸化第二銅の混合物を詰め込んで根上隕石と同型・同大でほぼ同質量の模擬線源を作成し、これを用いて検出効率を求めた。

隕石、模擬線源ともにGe検出器に密着して測定したので、複数の γ 線をカスケード放出する核種ではサム効果の補正が必要である。この補正は模擬線源に含まれる ^{214}Bi と ^{208}Tl からの γ 線のサム効果の割合と目的核の壊変様式を考慮して行った。測定結果

根上隕石中のU, Th, K濃度と隕石の落下直後に補正した宇宙線生成核種の測定結果をTable 1に示す。 ^{26}Al , ^{22}Na , ^{54}Mn 等の核種はL型隕石でこれまで報告されている値の範囲にあったが、短半減期核の生成量が低いことから落下直前の地球近所の宇宙線フラックスが低かったことが伺える。 ^{60}Co 濃度は地下測定の限界値に近い1dpm/kgしかなく、宇宙空間彗星の隕石のサイズがかなり小さかったためと考えられる。なお岡山大長尾啓介教授による希ガスの同位体組成の測定により根上隕石の宇宙線照射年代として4500万年が得られている。

Table 1. Radioactivity of Neagari Meteorite

Nuclide	Half-life	Neagari Met.1	Neagari Met.2
		325g sample (dpm/kg)	39g sample (dpm/kg)
Be-7	53.3 d	75 ± 7	63 ± 8
Na-22	2.60 y	48.7 ± 1.3	51 ± 4
Al-26	0.71 My	49.3 ± 1.5	50 ± 4
Sc-44m	2.44 d	6 ± 3	18 ± 4
Sc-46	84 d	6.9 ± 0.6	5 ± 2
V-48	16 d	9.8 ± 2.3	12 ± 5
Cr-51	27.7 d	62 ± 13	56 ± 8
Mn-52	5.8 d	18 ± 3	
Mn-54	312 d	42 ± 1	50 ± 3
Co-56	77 d	5.8 ± 0.4	13 ± 1
Co-57	272 d	6.6 ± 0.8	
Co-60	5.26 y	1.0 ± 0.6	
K-40	1280 My	1526 ± 17	1464 ± 37
K (%)	1260 My	0.082 ± 0.003	
U (ppm)	4470 My	0.012 ± 0.001	
Th (ppm)	14000 My	0.048 ± 0.004	

Fig. 2
 γ ray spectrum of Neagari meteorite Measured : Feb. 22-25 1995. Full spectrum and region of interest.

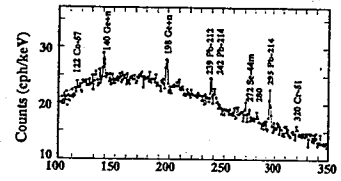
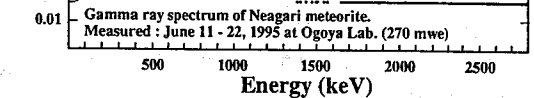
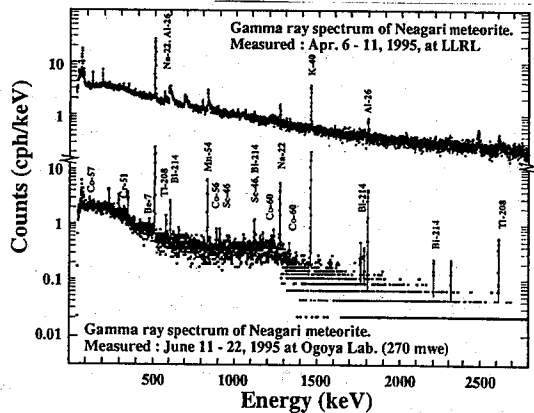
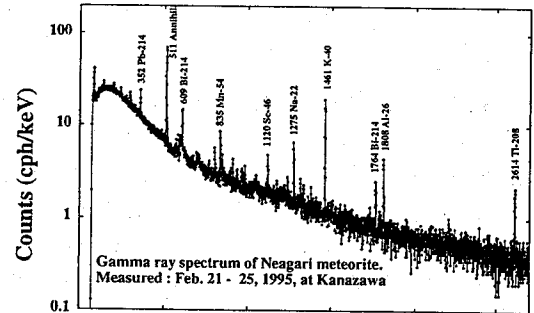
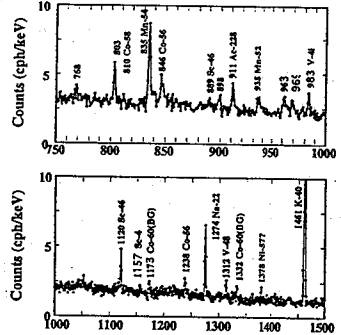


Fig. 3
 γ ray spectrum of Neagari meteorite Measured at ground level and Ogoya Lab.



COSMIC-RAY INDUCED RADIONUCLIDES IN THE NEAGARI METEORITE FELL IN FEBRUARY 18, 1995

Kazuhiya KOMURA, LLRL, Kanazawa University; Yutaka MIYAMOTO, Takashi NAKANISHI and Koh SAKAMOTO : Faculty of Science, Kanazawa University

Neagari meteorite fell on the trunk of a car in February 18, 1995 is a L6 type chondrite. About 420g of fragments (largest one is 325g) were recovered. Non-destructive measurement of cosmic-ray induced radionuclides in the meteorite were started 62 hr and 72 hr after fall using 2 large volume Ge detectors. Concentration of 12 cosmic-ray induced radionuclides and primordial U, Th and K in the meteorite were determined.

(金沢大理) ○ハク M. A., 村松真文, 中西 孝

【はじめに】

我々は、大気圏内核実験に伴って海洋にもたらされたPu-239, 240 (以下Puと略記) がどのような過程と時間スケールで海水中から深海底に除去されるのかを明らかにするための研究を続けてきている。昨年度の本討論会では、深海堆積物表層のPuとAmについての研究から、PuとAm-241 (以下Amと略記) とで海水柱中から海底への移行挙動に差があることを報告した (ハク・中西, 第38回放射化学討論会予稿集, 3C10(1994))。

今回、東部北太平洋とベーリング海の観測点について、海面から海底堆積物内部にわたってのPuとAmの分布データと海底堆積物の堆積速度等のデータをそろえることができ、他の研究者のセディメントトラップ研究によるPu, Amの沈降フラックスのデータも参照して深海堆積物中のPu, Amの分布を支配している現象や海面にもたらされたPuがどのような時間スケールで海底に到達したかの知見を深めることができたのでここに報告する。

【実験】

今回Pu, Am等の定量結果を示す試料は、1986年と1988年の東大海洋研・白鳳丸の研究航海の際に東部北太平洋、ベーリング海で採取されたものである (Fig. 1)。なお、海水中のPu, Am濃度のデータは既に発表済である (T. Nakanishi et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 138, 321 (1990); T. Nakanishi et al., Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific, in press, TERRAPUB, Tokyo (1995))。今回新たにPu, Amのデータを得た深海堆積物は、ボックスコアラー (50cm×50cm×50cm) で採取されたものである。このボックスコア試料からサブコア (10cmφまたは10cm×10cm, 長さ<50cm) を分取し、船上で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った。乾燥・粉碎し、1分析あたり5~25g (乾) の試料にPu-242並びにAm-243トレーサーを既知量 (各3 mBq) 添加してからアルカリ熔融法で全分解を行った。沈殿法や溶媒抽出法によりまず主要元素からPuとAmを分離した後、陰イオン交換樹脂カラム法によって分離・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 $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{241}Am を定量した。なお、上記の陰イオン交換樹脂カラム法ではAmフラクションからの ^{227}Ac (娘核種が ^{241}Am の測定を妨害) の分離除去は不完全であるので、α線スペクトロメトリーの直前にAmフラクションの精製と電着を行い、妨害核種が多量に成長する前に測定を終えた。

また、10~20g (乾) の堆積物試料のγ線スペクトロメトリーと低エネルギー光子スペクトロメトリーによりPb-214 (←Ra-226←Th-230), Ac-228 (←Th-232), Th-234 (←U-238), Pb-210をそれぞれ測定し、Th-230ex (放射平衡量以上) / Th-232並びに放射平衡量以上のPb-210 (Pb-210ex) の

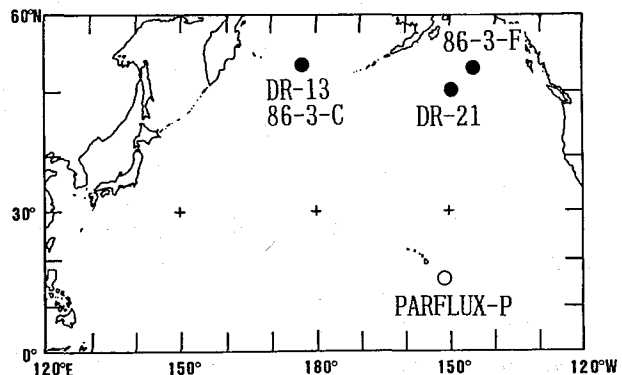


Fig. 1 The locations of sampling stations.

深度分布を求め、堆積速度等を求めた。

【結果と考察】

海面から堆積物内部にわたるPuの深度分布の測定結果をFig. 2に示す。Amのデータが得られている場合はそれも合わせて示してある。さらに、海水柱中及び海底堆積物柱中のPuとAmの蓄積量の評価値をTable 1にまとめた。これらの海底堆積物中のTh-230ex/Th-232は、上部約10 cm層ではほとんど変化が無く、約10 cm以深でのみ深さとともにほぼ指数関数的に減少していた。約10 cm以深でのTh-230ex/Th-232の減少率から評価した平均堆積速度の値もTable 1に示す。1~3 mm/kyの堆積速度にもかかわらず、堆積物上部の約10 cmで放射平衡量以上のPb-210(半減期22.3年)とPu, Amが検出されたので、これら3核種それぞれの深度分布から堆積物上部の混合係数を求めてみた結果、DR-13ではPb-210とPuのいずれでも約0.1 cm²/y, Amで約0.05 cm²/yとなった。このことから、堆積物の上部約10 cmは生物によって攪乱されていることが結論される。一方、Table 1の結果は、海面から堆積物内部にわたって存在するPu総量の内の約15%が既に堆積物層に存在していることを示している。この堆積物中のPu全部が同じように沈積したのか否かを明らかにするために、観測点PARFLUX-P(Fig. 1)でのセディメントトラップ実験で評価されたPuの沈降フラックスの値(H.D.Livingston & R.F.Anderson, Nature, 303, 228 (1983))を参照して解析を行った。その結果、セディメントトラップに捕捉されるような粒子とともに海底に到達したPuは堆積物中のPuの約30%に過ぎず、残りの約70%のPuは大気圏内核実験後の比較的短期間の間に速やかに海底に到達したものと推定される。

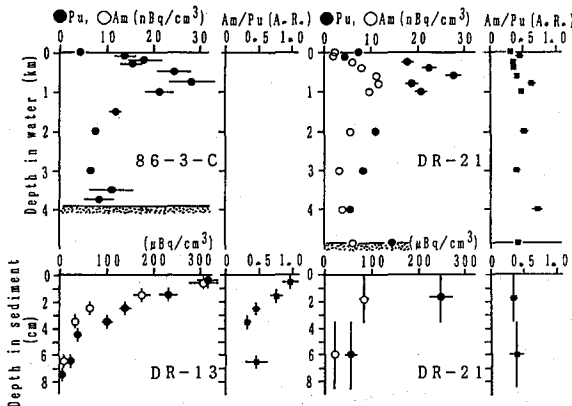


Fig. 2 The vertical profiles of ^{239, 240}Pu and ²⁴¹Am in the North Pacific.

Table 1 ^{239, 240}Pu and ²⁴¹Am inventories, sediment mixing coefficient (for top 10 cm) and sediment accumulation rate in the North Pacific

	DR-13, 86-3-C		DR-21, 86-3-F		PARFLUX-P	
	Pu	Am	Pu	Am	Pu	Am
inventory in water column (mBq/cm ²)	4.8 _s *	-----	5.0 _z 7.2 _z	2.82 _s	7.77	---
inventory in sediment (mBq/cm ²)	0.87 _z	0.60 _z	1.1 _z	0.40 _z		
mixing coeff. (cm ² /y) (²¹⁰ Pb: 0.1)	0.1	0.05	---	---		
flux in water column (μBq/cm ² /y)	(11)		(14)		18	11
accum. rate (mm/ky)		3		1		

* 4.8_s=4.8 ± 0.3

PU-239,240 AND AM-241 PROFILES IN THE EASTERN NORTH PACIFIC WATER AND SEDIMENT COLUMNS

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

The vertical profiles of ^{239, 240}Pu and ²⁴¹Am were measured in water and sediment columns in the North Pacific. The sediment mixing coefficient for top ~10cm was estimated from Pu, Am and excess ²¹⁰Pb profiles to range from 0.05 to 0.1 cm²/y. On the basis of a comparison of the ^{239, 240}Pu inventory in sediment with the data of Pu settling flux measured in the Equatorial North Pacific water column, ^{239, 240}Pu in the sediment is considered to be delivered by pulse input (~70%) and continuous input (~30%).

(金沢大理) ○柴 由美子, ハク M. A., 中西 孝

【はじめに】

大気圏内核実験により大気中に直接放出されたPu-239, 240 (以下Puと略記) 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 (UNSCEAR (1982)), 大気圏内核実験が行われた1945~80年から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。そして, 最近の大気中に存在するPuについて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おり, 最近の海洋への風送塵降下率をこのような再浮遊Puをトレーサーとして評価する方法を我々は提案したりしている (柴・中西, 第38回放射化学討論会講演予稿集, 3C16 (1994))。しかし, 最近の大気中のPuが本当に再浮遊起源であるとはまだ確認されていない。

そこで, 1993年以降に採取した風送塵についてPu濃度とAm-241 (以下Amと略記) 濃度を測定し, 大気中のPuは再浮遊起源であるのか否かをAm/Pu放射能比に基づいて明らかにする目的で本研究を行った。

【実験】

本研究で分析した風送塵試料は, 金沢大学理学部キャンパス (36° 32' N, 136° 42' E, 海拔 105 m) の地上約20 mに設置したアンダーセン・ハイボリウム・エアサンプラーを用いて粒径別に採取した (1.1 μm 以下の塵埃は石英繊維フィルター (205mm×255mm) に捕集; 1.1~2.0 μm , 2.0~3.3 μm , 3.3~7.0 μm , 7.0 μm 以上の4画分の塵埃はテフロン捕集板 (305mm ϕ) に捕集)。1993年の4月から本研究のための風送塵採取を始め, 1分析試料あたりの採取期間 (処理大気量) は, とりあえず約2日 (1,619 m^3) ~約73日 (58,621 m^3) とした。各粒径画分ごとにテフロン捕集板から塵を剥し取って石英繊維ろ紙の小片 (約200 mg, 恒量) に移し, 110 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥・秤量の後, テフロン製蒸発皿中で石英繊維ろ紙ごと塵埃を HNO_3 -HFで分解し蒸発乾固した。蒸発残渣にPu-242並びにAm-243トレーサーの既知量 (各 1.5 mBq) と8M HNO_3 を添加し, H_2O_2 によるPuの酸化状態調整の後, 陰イオン交換樹脂カラム法によりPuとAmを化学分離・精製した。精製されたPuとAmをそれぞれ電着線源に調製して α 線スペクトロメトリー (3~10日間の測定の繰り返し) を行い, Pu-239, 240とAm-241を定量した。なお, 石英繊維フィルターに捕集された1.1 μm 以下の画分の分析はまだ行っていない。

【結果と考察】

本研究の風送塵採取期間 (Fig. 1) において, 粒径1.1 μm 以上の風送塵の大気中濃度は, 黄砂の飛来が激しい時期とその後の約3月間において約55~18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と変動し, それ以外の時期では5~12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で変動していた。また粒径1.1 μm 以上の風送塵中には, 1.1~2.0 μm のものが9~19 wt%, 2.0~3.3 μm のものが9~17 wt%, 3.3~7.0 μm のものが21~30 wt%, 7.0 μm 以上のものが40~61 wt%の各割合で含まれていた。

今回の分析に供した風送塵の量は1試料あたり15~392 mgで, その中に含まれるPuとAmの絶対量のレベルはそれぞれ20~300 μBq , 10~100 μBq であった。測定レベルがこのような低いために α 線計数の統計誤差が大きく, さらにPuの α スペクトルにおいてもAmの α スペクトルに

おいてもPo-210（以下Poと略記）の妨害が認められることが多く（Pu-239,240ピークへのPoピークのテイリング，Am-243ピークへのPoピークの重なり），PuとAmの定量結果の信頼性を高めるために1度測定した電着試料を再精製，再々精製して測定を繰り返す必要があった。なお，テフロン捕集板上の塵埃スポットに対して直接 α 線スペクトロメトリーを行った結果，1分析試料あたりに含まれるPoの量は数10 mBqであることが分かったが，Pu並びにAmの電着線源に含まれるPoは分析試料自身から来たものか分析操作中の汚染によるものかは目下不明で，今後Poの由来を明らかにし分析操作を再検討する必要がある。また，今日の風送塵中に含まれるPu並びにAmをまず30%以下の統計誤差で定量するには，今回分析したものの少なくとも3倍量の試料を採取・分析する必要があると考えられる。

このように，今回の風送塵中のPuとAmの定量研究にはさらに工夫すべき点が多いが，Pu，Am定量上の問題点を考慮してチェックを重ねた結果のみをFig. 1に示す。定量誤差（ α 線計数の統計誤差に起因）が大きい，風送塵の粒径が小さくなるにつれてPu濃度とAm濃度が高くなるという傾向があり，このPuとAmは塵埃の表面に吸着しているものであると推論される。風送塵の粒径と風送塵中Pu，Am濃度の相関に季節変動があるのか否かについてはまだ言及できない。風送塵中のAm/Pu放射能比の値は誤差が非常に大きい，陸土や湖沼堆積物中のPu，Amについての報告値に基づく現在のAm/Pu放射能比の予想値（0.3-0.4）が今回の結果の誤差の範囲に含まれていると考えることは可能で，風送塵中のPuは再浮遊起源と推論される。さらに付帯誤差の小さな測定値を蓄積する必要がある。

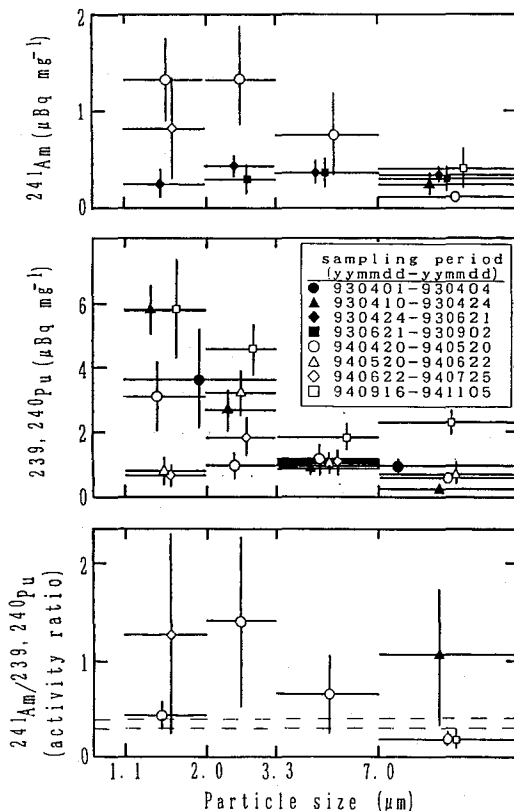


Fig. 1 Concentrations of $^{239, 240}\text{Pu}$ and ^{241}Am and $^{241}\text{Am}/^{239, 240}\text{Pu}$ activity ratio in airborne dust.

PU-239,240 AND AM-241 IN AIRBORNE DUST

Yumiko SHIBA, Mohammad Azizul HAQUE and Takashi NAKANISHI

Faculty of Science, Kanazawa University

Plutonium-239,240 and ^{241}Am were determined in airborne-dust samples collected every 2-73 days using a five-stages Andersen-type high-volume air sampler at Kanazawa University in the years 1993 and 1994. The amounts of the nuclides in 15-392 mg of airborne dust ranged from 20 to 300 μBq ($^{239, 240}\text{Pu}$) and from 10 to 100 μBq (^{241}Am). On the basis of a comparison of the $^{241}\text{Am}/^{239, 240}\text{Pu}$ activity ratio obtained in the airborne dust samples with that in surface soil, $^{239, 240}\text{Pu}$ in the recent airborne dust is considered to be attributable to resuspension of the fallout nuclides which once fell on the ground.

(名大理) 古川路明

1. はじめに 発電用原子炉の運転中に生成し、使用済核燃料中に長期間にわたって残存する放射性核種は、原子力発電の長期影響を考える際に重要である。ふつうは、1000年程度保管した際に残る放射能が話題になっているが、この期間は ^{90}Sr および ^{137}Cs の減衰を意識しているの、その後に残る放射能に関する議論が不足気味である。ここでは、1000年経過後に核燃料中に残る核分裂生成物および超ウラン元素の量に関する考察の概要を述べ、その処分方法に関する基礎的な事項について議論する。

2. 使用済核燃料の中に残存する放射性核種 使用済核燃料中の核分裂生成物の量は、燃料中のエネルギー発生量がわかれば、計算できる。生成量の精密な計算もおこなわれているが、ここではEisenbud¹⁾、Pigford²⁾、Choppin、Rydberg³⁾に基づき原子炉からの取り出し直後および1000年後の核分裂生成物の残存量を求め、Table 1に示した。半減期が10年を超える核種は珍しく、1000年後に問題になる核種の数多くない。そのままふつうの物質としての廃棄はできないが、保管の際に問題になることは少ない。

核燃料中の超ウラン元素は、主として ^{238}U の中性子捕獲によって生じる。 $(^{237}\text{Np}$ については、 ^{235}U からの生成も考えられる。)多重中性子捕獲が問題になるので、生成量は原子炉の運転条件によって影響を受けるが、 ^{96}Cm までの生成が重要で、 ^{97}Bk 以後の元素の生成量はきわめて小さい。Table 2にPigford²⁾に基づいた1000年後の超ウラン元素の量を示した。長寿命核種が比較的多く、全てが α 線放射体であるので、長期保管後は核分裂生成物より影響が大きいことは確実である。1000年後でもかなり多量の放射性核種が残る。このような放射性核種が残った状態で長期保管をおこなうには、綿密な注意を必要とする。

3. 核廃棄物の処分方法について 高速増殖炉の技術を完成させ、プルトニウムを新たな核燃料として利用するのが日本におけるふつうの考え方である。その際に、プルトニウム以外の超ウラン元素を別途に分離して処分するとの発想は一応は理にかなっているが、そのために要する新たな化学操作を考えると、得策とはいえない。また、化学分離後に強力な陽子加速器からの中性子による捕獲反応を利用して短寿命核種に変換し、処理しようとする「消滅処理」は非現実的であり、「机上の空論」に過ぎない。このような計画を企画し、その実現を夢見することは、厳に慎むべきである。「もんじゅ」の開発経過からみても、高速増殖炉の実用化の可能性は遠ざかりつつあると見るのが妥当であろう。結局のところ、このような廃棄物は、確実な記録を残して地中に保管する以外の道は取りえまい。

このような超ウラン元素は数百万年後には、長寿命の ^{237}Np 、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th などとなり、放射能毒性は減少し、さらに数千万年経てば ^{237}Np も崩壊してしまうが、この期間は、我々が想定する期間としては、あまりにも長すぎる。

- 1) M. Eisenbud, "Environmental Radioactivity" 3rd Ed., Academic Press (1987).
- 2) T. H. Pigford, Ann. Rev. nucl. Sci., 24 515 (1974).
- 3) G. R. Choppin, J. Rydberg: Nuclear Chemistry: Theory and Applications, Pergamon Press (1979).

Table 1 Fission products in the spent fuel.
(Low enriched uranium (originally 3.3% ^{235}U) after 33000Mwd/t burnup.)

Nuclide	Half-life (year)	Decay mode	Activity* (GBq/t)	Activity** (GBq/t)
^{79}Se	$\leq 6.5 \times 10^4$	β^- , no γ	14.5	14.4
^{93}Zr	1.53×10^6	β^- ($\rightarrow ^{93\text{m}}\text{Nb}$)	74	74
^{90}Sr	29.1	β^- ($\rightarrow ^{90}\text{Y}$)	2.2×10^6	$\sim 4 \times 10^{-4}$
^{99}Tc	2.11×10^5	β^-	530	530
^{107}Pd	6.5×10^6	β^- , no γ	4.1	4.1
^{126}Sn	$\sim 1.0 \times 10^5$	β^- ($\rightarrow ^{126\text{m}2}\text{Sb}$ 67%)	20	20
^{129}I	1.57×10^7	β^-	1.4	1.4
^{135}Cs	2.3×10^6	β^- , no γ	10.7	10.7
^{137}Cs	30.1	β^- , no γ	3.4×10^6	$\sim 1 \times 10^{-3}$

* : Activities shortly after the discharge of the fuel from the reactor.

** : Activities 1000 years after the discharge of the fuel from the reactor.

Table 2 Nuclides of transuranium elements in the spent fuel.
(Low enriched uranium (originally 3.3% ^{235}U) after 33000Mwd/t burnup.)

Nuclide	Half-life (year)	Decay mode	Activity** (GBq/t)	Activity*** (GBq/t)
^{237}Np	2.14×10^6	α	20	20
^{238}Pu	87.7	α	1.87×10^5	69
^{239}Pu	24100	α	2.19×10^4	2.12×10^4
^{240}Pu	6560	α , (SF)	3.18×10^5	2.86×10^5
^{242}Pu	3.73×10^5	α , (SF)	91	91
^{241}Am	433	α	-***	3.17×10^4
$^{242\text{m}}\text{Am}$	141	α	271	2.0
^{243}Am	7380	α	1.17×10^3	1.07×10^3
^{243}Cm	29.1	α , (EC)	269	0
^{244}Cm	18.1	α	2.69×10^4	0

* : Activities shortly after the discharge of the fuel from the reactor.

** : Activities 1000 years after the discharge of the fuel from the reactor.

*** : Mostly present as ^{241}Pu , and will convert to ^{241}Am by beta decay.

ON THE LONG TERM STORAGE OF SPENT FUEL FROM THE OPERATION OF POWER REACTORS.

Michiaki Furukawa

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

The radwaste from the operation of power reactors should be stored for more than 1000 years, considering high alpha emitters concentrations. I will discuss on options of the future radwaste disposal, such as (1) Storage of the fuel without further processing, (2) Reprocessing of the fuel followed by the burning of Pu in breeder reactors, (3) Reprocessing and burning of long-lived nuclides including transuranium elements by high-intensity neutron induced reactions.

(高エネ研) ○沼尻正晴、鈴木健訓、沖 雄一、三浦太一、近藤健次郎

1 序

高エネルギー物理学研究所 (KEK) では、KEK内に陽子ビームライン及びニュートリノビームラインを建設し、以下のようなニュートリノビームを用いた実験を計画している。陽子シンクロトロン (PS) から陽子ビームを取り出し、標的に衝突させてパイ中間子を作る。パイ中間子は前方に収束されて飛び出し、約200mの長さの空間 (ニュートリノビームライン) でミュニュートリノに崩壊する。反応しなかった陽子や崩壊しなかったパイ中間子等は崩壊領域の終端でビームダンプに吸収させる。ニュートリノのみが、KEKから250kmの距離にある神岡鉱山に建設中のスーパーカミオカンデに到達し、その一部は装置内で反応して観測される。[1]

このニュートリノビームラインの約200mの崩壊領域の遮蔽体としては、土が用いられる予定である。土遮蔽体は二次粒子 (主に中性子) によって放射化し放射性核種が生成するので、加速器運転に伴う土中の放射性核種の種類及び放射能をあらかじめ予想する必要がある。放射能を予測するための方法としてはモンテカルロシミュレーションによる計算 (たとえばLAHET計算コード [2]) がある。しかし、核種の生成量算出には生成断面積のデータや中性子分布が必要であるが、これらの基礎データが実験や計算によって確立されているわけではない。そのため、実際にビーム実験を行い測定データから計算コードを検証する必要がある。具体的には、陽子ビームを標的 (たとえば鉄) に照射し生成した中性子等の二次粒子を土体系 (たとえば $1 \times 1 \times 1 \text{ m}^3$) に照射する実験を予定している。今回の測定は、本実験で有益なデータを得るための必要とされる陽子数 (ビーム強度)、土試料体系の大きさなどを見積もるために行った。

土中に生成する核種の中には、雨水によって遮蔽体から移動する可能性がある。特に ^3T 、 ^{22}Na は、移動しやすい核種と考えられるため、これらの核種を中心に述べる。また、ビームラインは地下10mまで傾斜をもっており、地層 (地質) の違いによる放射化の相違も重要となる。

2 実験の方法と結果

イ) 土試料 (埋土層) と銅をPSの北カウンターホール内のEP1ビームライン室に置き、ターゲットからの距離を変えた4カ所で二次粒子を照射した。銅による放射化検出器によって中性子束密度を見積もり土中の放射能と比較した。土中の放射能測定は、トリチウムについては、土試料を蒸留して得たHTOを液体シンチレータで測定した。その他の核種はGe検出器で γ 線を測定することにより放射能を測定した。また、Au箔による熱中性子束の測定も行った。銅中には様々な核種が生成するが、ここでは、 $\text{Cu}(n, sp)^{59}\text{Fe}$ と $\text{Cu}(n, sp)^{58}\text{Co}$ 反応から20MeV以上の中性子束密度 Φ を求めた。中性子密度 Φ との ^3T 、 ^7Be 、 ^{22}Na 生成量との比較を図1に示す。これらの関係は、本実験に必要な入射陽子数 (二次中性子数) 及び標的と土体系の大きさを決定するために重要である。

ロ) ニュートリノビームライン建設予定場所をボーリングし、地表から地下10mまでの地層の試料を得た。土の試料は、以下の6カ所である。A:埋土層[0-1.0m]、B:関東ローム層[1.0-2.8]、C:常総粘土層[2.8-4.8]、竜ヶ崎砂礫層(D:砂層[4.8-6.8]、E:粘土層[6.8-8.3]、F:砂層[8.3-])。これらの試料をPSの東カウンタホールEP2ビームラインを用いて a) 12GeV陽子を照射し、また b) ビームラインから約1m離れた位置で二次粒子を照射した。12GeV陽子のビーム強度は 1.2×10^{11} ppsであった。b)における20MeV以上の中性子束密度は、 $7.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ であった。この実験は、本実験で用いる地層の土から他の地層の放射能を見積もるためである。土質(深さ)による ^{22}Na 生成量の違いを図2に示す。a)とb)のどちらの場合でも、ほぼ同じ傾向を示し、生成量は平均の値から±20%以内に分布している。

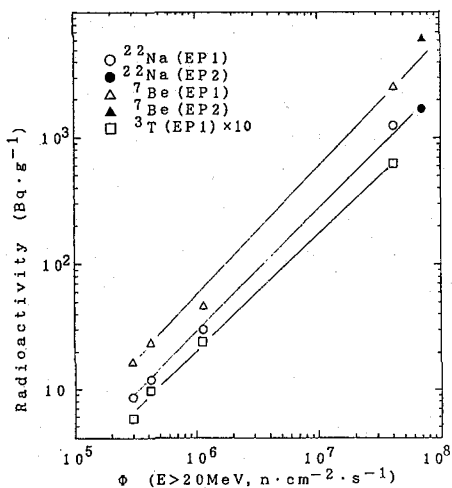


Fig. 1. Neutron flux vs saturated radioactivity.

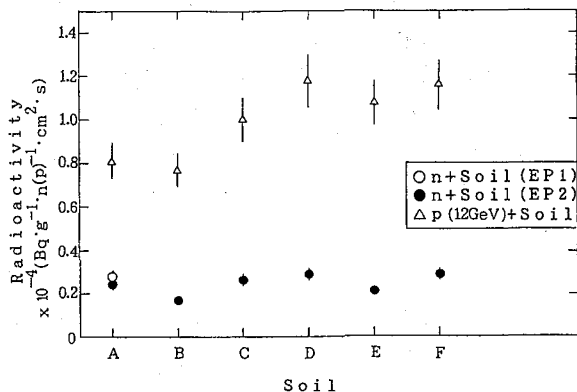


Fig. 2. Soil samples vs Induced radioactivity.

Reference

- [1]たとえば 中村健蔵「つくばのニュートリノを神岡でみる」ハリエイ Vol. 10, p47 (1995).
 [2]R. E. Prael and H. Lichtenstein, Los Alamos report LA-UR-89-3014 (1989).

Evaluation of Radioactivity of the Earth Shielding at the High Energy Accelerator

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

The Irradiation experiment of the soil samples was performed by using 12GeV proton Synchrotron in order to estimate the residual radioactivity in the earth shielding of neutrino beam line. The relation between induced radioactivities in the soil and secondary particle (neutron) fluxes was obtained.

(高エネ研) ○沖 雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、神田征夫、近藤健次郎

【緒言】 原子炉・加速器施設においては、放射化した金属等が加熱され、放射性エアロゾルを発生する事例が見られることがある。この中には小・中規模なものでは、放射化した機器の修理・加工に伴う切削・溶断作業で放射性ヒュームが発生するというようなものから、施設全体のデコミッショニングなどの工事、大規模なものでは原発事故に至るまで種々の事例が含まれる。発生する放射性エアロゾルは、保健物理的観点からは吸入摂取した際の内部被曝が懸念され、その粒径や化学形等の情報が内部被曝線量の評価などのために求められている。これらの放射化金属には、多くの場合、無担体に近い形で存在する放射性核種が含まれており、マトリックスの金属がエアロゾルとなる際にどのような形でエアロゾル粒子中に取り込まれるのかは興味ある問題である。例えば、粒子中に核種が均一に近い形で分散している場合と、あるいは表面近くに濃縮している場合とでは、放射性エアロゾルの生成機構が明らかに異なると同時に、保健物理的観点からは、吸入摂取した際の体液への溶出挙動や放射性核種の体内残留の半減期等に影響を与える可能性も考えられる。

本報では昨年引き続き、放射化した金属試料を高周波炉を用いて加熱・溶融し、発生したエアロゾルを粒径別に捕集し分析した結果を報告する。試料としては高エネルギー陽子加速器内で放射化させ、核破碎反応等により複数の放射性核種が生成している金属試料を用いた。

【実験】 実験装置: 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、高周波誘導加熱方式で加熱される。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。るつぼ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、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。炉の温度制御は熱電対あるいは放射温度計を用いて行った。impactor としては、捕集体の迅速な交換に有利なように新たに設計した”ひきだし方式”の low pressure impactor(東京ダイレック製、LP2015J)などを用いた。

試料: 試料は細片状の鉄、アルミニウム等であり、純度は99.99%以上のものを、必要に応じて精製して用いた。精製は上述の実験装置を用いて、蒸気圧の高い不純物元素をエアロゾルとして除去する方法で行った。例えば鉄の場合には高純度 Ar 中で約1000℃に加熱し、CNCにより不純物エアロゾルの発生と、減少・除去を確認しながら精製を行った。これらの金属試料を真空包装した上で、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上のEP1ビームライン室のターゲットの後方に置き、1~4サイクル(20~80日)照射して、均一に放射化された金属試料とした。

エアロゾルの発生: 金属試料は炉内中央部に設置したるつぼ内で加熱したが、試料が鉄の場合にはマグネシアるつぼ、また他の金属の場合には純鉄るつぼを用いた。るつぼはあらかじめ Ar 雰囲気中で十分に空焼きを行ったものを使用した。鉄試料の場合は試料自身

が、他の金属の場合にはるつぼが高周波により加熱されて試料金属が溶融し、エアロゾルを発生する。主な実験条件はAr気流中で加熱を行い、Arの流量は、23.1ℓ/min(炉内面速度: 74cm/min)、エアロゾルのサンプリング時間は10数分～1時間程度であった。

【結果】 使用したlow pressure impactor(LP2015J)は、Arガス、23.1ℓ/minの条件では、空気力学的粒径で0.06μm～15μmまで15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未だ予備的な結果ではあるが、鉄試料を1400°Cまで加熱し溶融した場合に発生したエアロゾルの重量基準の粒径分布をFig.2に示した。また放射性核種としては²²Naや⁵⁴Mnが分析されており、これらの粒径分布についても報告する予定である。

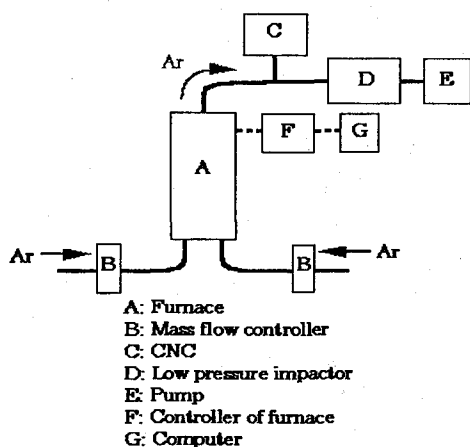


Fig.1 A schematic diagram of the aerosol sampling

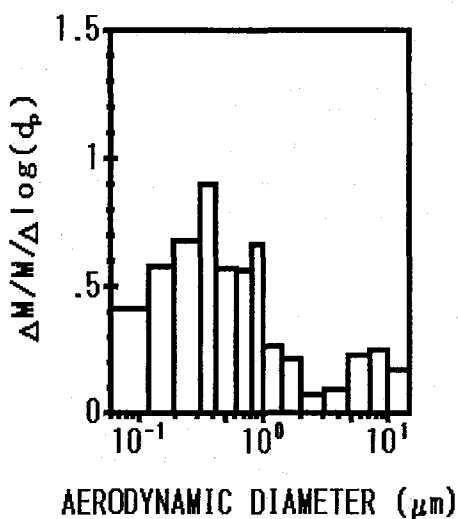


Fig.2 Particle size distribution of stable Fe

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

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, 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 iron samples 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.

(九環協・九電総研・九大理・前原市教委)

○松岡信明・川村秀久・佐伯國夫・小池正実・百島則幸・岡部裕俊

【目的】 わが国で発掘される古代青銅器の主成分は銅、錫および鉛である。山崎¹⁾および馬淵²⁾はこれら青銅器中の鉛の同位体比を分析すると試料ごとに特徴的な値を示し、これを解析すれば青銅器原料の産地推定が可能であることを示した。たとえば横軸に $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比、縦軸に $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比をとって分析値をプロットすると、青銅器の製作年代によって特徴的な分布を示し、このことによって原料産地の推定が行える。

青銅器原料の産地推定を行う場合、分析値の正確さはもとより、より高精度の分析法が求められる。従来青銅器の鉛同位体比の分析に用いられてきた表面電離質量分析法は、青銅器中の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を $\pm 0.03\%$ 程度の誤差で分析できる³⁾。しかし、表面電離質量分析法は試料の前処理が非常に複雑であり、多大の労力を要する。さらに、このような高精度装置を備えている施設は国内には少なく、気軽に考古学試料の鉛同位体比分析を行える状況ではない。

一方、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は近年装置の小型化、低価格化がすすみ、試料の前処理が簡単であることなどから環境調査等への適用が進んでいる。ICP-MSは濃度の定量に加えて同位体比の分析も可能であるが、現在一般に普及している四重極型質量分析計を備えた装置は、いくつかの理由で表面電離質量分析法に比べて同位体比分析の精度が劣る。従って、ICP-MSで青銅器の鉛同位体比分析を行うに当たっては事前にこの点を評価しておく必要がある。

本研究では、市販のICP-MSで鉛同位体比の分析を行った場合の精度および真値からの偏差を評価し、その上で前原市出土の2面の青銅鏡の鉛同位体比分析を行った。

【方法】 ICP-MS装置は横河アパリティカルシステムズ PMS2000型をTable 1の条件で使用した。

鉛同位体比分析の精度および正確さを評価するため、鉛同位体比分析用の標準試料であるNIST SRM-PB-981 (重量1gの鉛の棒線) から鉛濃度 $1.3\sim 130\mu\text{g l}^{-1}$ の1M硝酸溶液を調製し、これを精度および正確さの評価に用いた。10回の繰り返し分析の平均値で正確さを、標準偏差で精度を評価した。

鉛同位体比の分析に供した青銅器は、福岡県前原市東真方1号墳および立石1号墳出土の青銅鏡である。青銅鏡表面から微量の錆(さび)をテフロン製分解瓶にとり、硝酸2mlおよび塩酸4mlを加えて密栓し、110℃のホットプレート上で1時間加熱した。加熱終了後、分解瓶の蓋を開け、さらに加熱して溶液を蒸発乾固させた。残さを1M硝酸に溶解し100ml定容とした。この溶液の鉛濃度をフレイムレス原子吸光法で定量し、

この結果によって溶液中の鉛濃度が $100\mu\text{g l}^{-1}$ 以下になるように1M硝酸で希釈した。希釈した溶液、SRM-PB-981から調製した標準溶液および操作ブランク溶液の鉛同位体比をTable 1の

Table 1 Operating conditions of ICP-MS

ICP Plasma	
RF power	
Foward	1210W
Reflected	3W
Gas flow rate	
Coolant gas	15.0 l min ⁻¹
Auxiliary gas	1.0 l min ⁻¹
Carrier gas	1.0 l min ⁻¹
Solution uptake	0.16 ml min ⁻¹
Sample cone	Copper
Skimmer cone	Copper
Mass spectrometer	
Type	Quadrupole
Integration time	2.5 s/isotope
Number of integration	10/isotope
Number of analysis	10/sample

条件で繰り返し10回分析し、平均値および標準偏差を得、これらの結果から青銅鏡の鉛同位体比を計算した。

【結果と考察】 鉛濃度を $1.3\sim 130\mu\text{g l}^{-1}$ の範囲で変化させたときに得られる同位体比の変動係数をFig. 1に示す。濃度を高くすると同位体比の誤差が小さくなるが、検出器保護の観点から鉛濃度 $200\mu\text{g l}^{-1}$ 以上の溶液をICP-MSに導入することは出来ない。本研究では、数 $10\mu\text{g l}^{-1}$ の溶液を調製して導入することとした。

前原市出土青銅鏡の鉛同位体比分析の結果をFig. 2に示す。これらの結果は、全操作ブランクおよびSRM-PB-981を同時に分析して、バックグラウンドの補正を行いさらに標準物質に規格化したものである。規格化のための補正係数はSRM-PB-981のNIST推奨値と実測値の比で求めるが、ほとんど $0.995\sim 1.005$ の範囲である。

以上の結果から、市販のICP-MSによって $0.2\sim 0.4\%$ の変動係数で青銅鏡の錆の鉛同位体比分析が行えることがわかった。また、標準物質の同時分析によってSRM-PB-981に規格化された同位体比が得られる。本法は、精度面で表面電離質量分析法に一桁劣るが、繰り返し分析の平均値を採用することによって、考古学的評価に十分耐えうる同位体比を与えると考える。

文献1) 山崎一雄他: 日化, 1978, 1112

文献2) 馬淵久夫: 考古学のための化学10章, 馬淵・富永編, p. 157 (1981), 東大出版会

文献3) 馬淵久夫: 新しい研究法は考古学になにをもたらしたか, p. 188 (1989), クバプロ

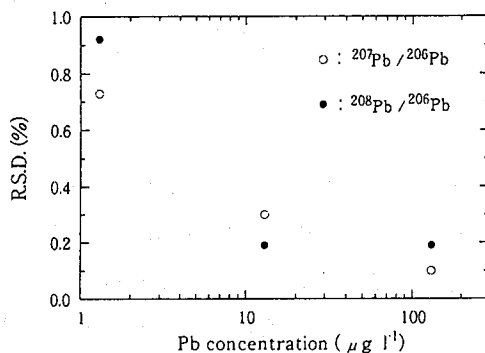


Fig. 1 Relationship Between the precision and the Pb concentration in the analysis of Pb isotope ratios by ICP-MS.

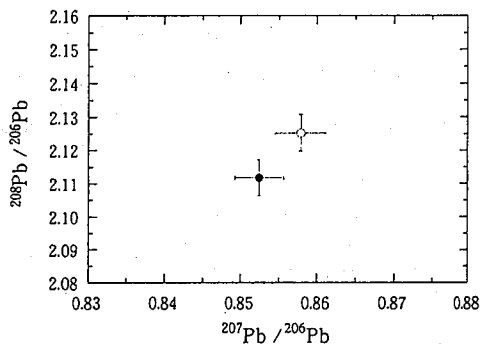


Fig. 2 Lead isotope ratios of the ancient mirrors excavated from Maebaru-city, Fukuoka Pref.
○: mirror from Higashi-Makata No. 1 mound
●: mirror from Tateishi No. 1 mound

Application of ICP-MS to the analysis of Pb isotope ratios in an ancient bronze mirrors
Nobuaki MATSUOKA, Hidehisa KAWAMURA, Kunio SAEKI, Masami KOIKE*, Noriyuki MOMOSHIMA** and Hirotohi OKABE***

Kyushu Environmental Evaluation Association, *Kyushu Electric Power Co., Inc.,

Kyushu University, *Maebaru Municipal Office

The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios in ancient bronze mirrors were measured using ICP-MS. The sample solution for ICP-MS was prepared by dissolving the rust of mirror in the mixture of hydrochloric and nitric acid. ICP-MS analyses of the sample solution were repeated 10 times under adequate conditions, in consequence the relative standard deviation of $0.2\sim 0.4\%$ was obtained for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios. In addition, the simultaneous analysis of standard solution enabled us to normalize the isotope ratios in a bronze mirror to the NIST standard.

(日立・電開本、原研・東海*)

○ 深澤哲生・河村文雄・池田孝志、木原武弘*・藤根幸雄*・前田充*

【はじめに】

水溶液中における ^{237}Np （半減期210万年）等の超ウラン元素の挙動を解明するため、光音響分光法により低濃度のNpを原子価状態ごとに定量する技術を開発している。光音響法は、蛍光法より感度は劣るものの、蛍光法の適用できるイオンが限られているのに対し、吸光法の適用できるイオンに幅広く適用でき、しかも吸光法より高感度であるという特徴を有している。3種類の分光法を比較してFig. 1に示す。今回、主に模擬物質を用いた実験で、Npを高感度で測定できる見通しを得たので報告する。

【実験】

実験に使用したNp核種は ^{237}Np であり、Npの模擬物質には可視領域及び近赤外領域に吸収を有するNd及びYbを使用した。光音響分光装置は光源、セル、信号処理系からなり、光源はパルス発振のアレキサンドライトレーザ、波長調整にはラマンセルとプリズムを用いた。光音響セルはFig. 2に示すフロー式のセルを用いた。セル中心に入射したレーザ光により励起されたイオンからの圧力波を、圧電素子で検知するように構成されている。また、信号処理には光音響信号の特定部分だけを積算できるボックスカー積分器を使用した。

【結果と考察】

Npの吸光スペクトルをFig. 3に示す。700nmから1250nmの間に比較的モル吸光係数の高いピークが存在している。光音響法の場合、レーザ光の波長を測定対象イオンの吸収波長に一致させる必要がある。今回、Np(IV)の750nmの吸収とNp(V)の980nmの吸収に着目し、それぞれNd(III)とYb(III)を模擬物質としてレーザ光波長を調整し、実験した。

これらの波長領域では水による吸収があるため、バックグラウンドの補正が重要となる。水の吸収の比較的小さい750nmにおいては、サンプル溶液とリファレンス溶液とを交互に測定し、バックグラウンドを補正することにより、Fig. 4に示すような良好な検量線が得られた。通常の吸光光度法の検出限界値と比較して、約2桁低濃度のNdが測定できることが分かった。

また、水の吸収の比較的大きい980nmにおいては、同様の方法で測定したところ良好な検量線が得られなかった。これはレーザ光の経時変動が原因であることが分かったため、1本のレーザ光を2分割してサンプル溶液とリファレンス溶液に同時に入射して測定し、バックグラウンドを補正した。その結果、近赤外領域で水による高い吸収がある場合においても、Yb(III)を吸光光度法より2桁程度高感度で測定できることが分かった。

以上の基礎的な検討及び共存物質の影響を評価することにより、レーザ誘起光音響分光法を用いて超ウラン元素等の放射性核種を、原子価状態ごとに高感度で測定できる見通しを得た。

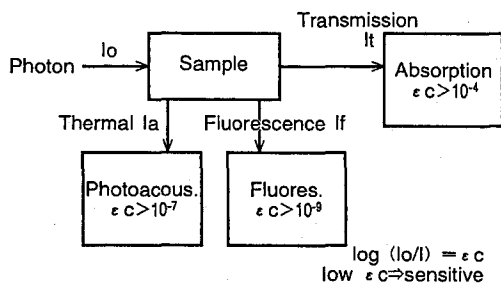


Fig.1. Comparison of spectroscopies.

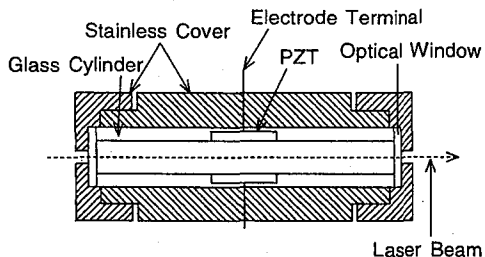


Fig.2. Overview of photoacoustic cell.

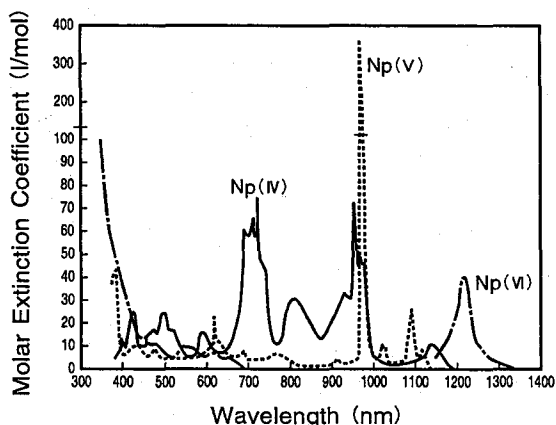


Fig.3. Absorption spectra of Np ions.

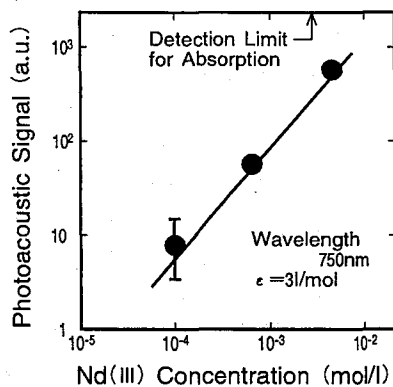


Fig.4. Calibration curve for Nd(III).

References

- 1) R.Klenze and J.I.Kim, *Radiochimica Acta*, **44/45**, 77 (1988).

SPECIATION OF NUCLIDES IN SOLUTIONS BY PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

Tetsuo FUKASAWA, Fumio KAWAMURA, Takashi IKEDA, Takehiro KIHARA*, Sachio FUJINE*, Mitsuru MAEDA*, : Power & Industrial Systems R&D Division, Hitachi, Ltd., *Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Speciation method for low concentration of transuranium elements has been investigated by using laser induced photoacoustic spectroscopy and simulated lanthanide ions. Trivalent Nd and Yb could be measured at two orders lower concentrations compared with ordinary absorption spectroscopy by subtracting the effect of water absorption. Thus the photoacoustic spectroscopy was found to have potential characteristics for the speciation of dissolved elements in different valence states.

即発 γ 線のドップラー拡がりによる、高エネルギー ${}^7\text{Li}$ に対する
阻止能の化学的・物理的効果の研究

(大同工大¹、原研東海²、東大原セ³)

○酒井陽一¹、米沢仲四郎²、松江秀明²、澤幡浩之³、伊藤泰男³

【緒言】 ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ 反応から生成する寿命 $1.05 \times 10^{-13}\text{s}$ の ${}^7\text{Li}$ は478keVの γ 線を放出し ${}^7\text{Li}$ に壊変する。この478keV-即発 γ 線は通常の γ 線と著しく異なった線形(線幅)を示す。これは(n, α)反跳を受けた ${}^7\text{Li}$ (初期反跳エネルギー、840keV)が運動しながら γ 線を放出することによるドップラー拡がり効果に起因する^{1, 2)}。即発 γ 線線形は物質中での ${}^7\text{Li}$ の減速過程、すなわち阻止能を反映する。したがって γ 線線形は物質の物理的・化学的状態の情報をもつ。本研究では阻止能に対する種々の効果を γ 線線形から検討した。

【方法】 原研JRR-3Mに設置された即発 γ 線分析装置^{3, 4)}を用い、ホウ素、ホウ素化合物、ホウ素化合物の溶液をターゲットとして、即発 γ 線を測定した。気体 BF_3 の圧力は900Torrであった。ホウ酸水溶液の濃度は4wt%であり、ホウ酸トリエチルの有機溶液の濃度は1vol%であった。測定した478keV-即発 γ 線スペクトル線形を既報^{1, 2)}の方法で解析した。解析(フィッティング)により求めたものは、スペクトル強度に対応するパラメータと減速定数と呼ばれるパラメータDである。Dは ${}^7\text{Li}$ の減速の時定数の逆数であり、物質に特有の値となる。寿命内の ${}^7\text{Li}$ の運動エネルギー領域を考慮すると、減速に対しては電子阻止能の寄与のみが重要であり、 ${}^7\text{Li}$ の速度の時間変化は(1)式で表される。

$$v(t) = v_0 \exp(-Dt) \quad \text{---(1)}$$

v_0 は ${}^7\text{Li}$ の初速度、 $4.8 \times 10^8\text{cm/s}$ である。ここで求められる減速定数(実験値)を D_{FIT} と記述する。一方、減速定数Dは、荷電粒子と物質との相互作用を取り扱ったLindhard-Scharff-Schiott⁵⁾の理論(LSS理論)を適用し計算によっても求めることができる(D_{LSS} , 計算値)。化合物に対しては組成原子の阻止能に加成性(Bragg則)があるとした。

【結果と考察】 得られた D_{FIT} と D_{LSS} をTable 1に示す。減速定数Dは 10^{12}s^{-1} のオーダーであり、 ${}^7\text{Li}$ の壊変定数($9.5 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$)と比較的近い値となっている。このことがドップラー拡がり観測される本質的な理由である。

Table 1. The degradation constants of ${}^7\text{Li}$ experimentally obtained (D_{FIT}) and theoretically calculated (D_{LSS}). The D values are in a 10^{12}s^{-1} unit.

Sample	D_{FIT}	D_{LSS}	Sample	D_{FIT}	D_{LSS}
BF_3 (900Torr)	0	0.0027	$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in CS_2	0.95	0.79
B	2.57	2.54	in $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	1.13	1.46
B_4C	2.61	2.70	in n- C_6H_{14}	0.88	1.09
TiB_2	2.90	2.70	in c- C_6H_{12}	0.97	1.23
H_3BO_3	1.48	1.58	in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1.09	1.35
H_3BO_3 in H_2O	1.22	1.31			

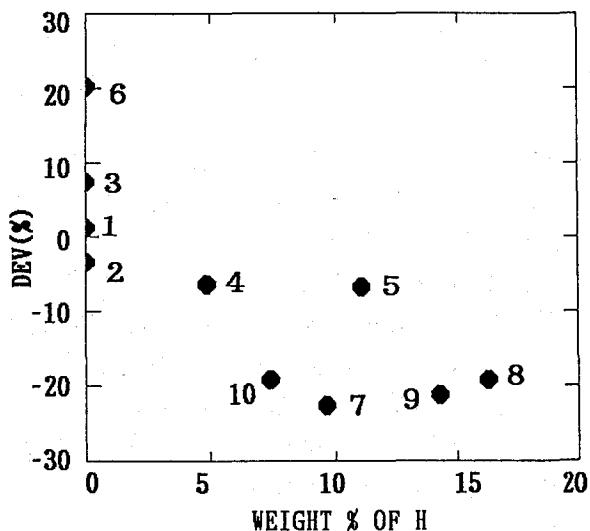
気体試料 BF_3 中では、実験値、計算値から、 ${}^7\text{Li}$ の寿命内の減速は極めて小さいことがわかる。単体B、 B_4C においては、 D_{FIT} と D_{LSS} の一致は比較的良くLSS理論で阻止能が再現できることが示されている。他のホウ素化合物、溶液試料では、 D_{FIT} と D_{LSS} の間に大きな差異が認められる。差異(DEV)を(2)式のように定義し、試料の水素重量%に対してプロットしたところ、Figure 1に示す相関が得られた。

$$\text{DEV}(\%) = (D_{\text{FIT}} - D_{\text{LSS}}) / D_{\text{LSS}} \cdot 100 \quad \text{---(2)}$$

溶液試料に対しては溶媒分子の水素重量%を横軸の値とした。水素の割合が大きいほど DEV(%)は負の方向にずれていく、すなわち、LSS理論+ Bragg則による予測より小さくなっていくことが示された。

Figure 1.

Dependence of the percentage deviation of D_{FIT} from D_{LSS} on the weight percentage of hydrogen for B(1), B_4C (2), TiB_2 (3), H_3BO_3 (4), H_3BO_3 in H_2O (5), $B(OC_2H_5)_3$ in CS_2 (6), in $C_2H_4(OH)_2$ (7), in $n-C_6H_{14}$ (8), in $c-C_6H_{12}$ (9), and in $C_6H_5CH_2OH$ (10).



- 1). Y. Sakai, C. Yonezawa, M. Magara, H. Sawahata, Y. Ito, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 353, 699 (1994).
- 2). Y. Sakai, C. Yonezawa, H. Matsue, M. Magara, H. Sawahata, Y. Ito, Radiochimica Acta, in press.
- 3). C. Yonezawa, A. K. Haji Wood, M. Hoshi, Y. Ito, E. Tachikawa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 329, 207 (1993).
- 4). C. Yonezawa, Analytical Science, 9, 185 (1993).
- 5). J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, 1 (1963).

STUDY OF CHEMICAL AND PHYSICAL EFFECTS ON STOPPING POWERS FOR ENERGETIC 7Li BY ANALYZING DOPPLER BROADENING OF PROMPT γ -RAY

Yoichi SAKAI, Chushiro YONEZAWA, Hideaki MATSUE, Hiroyuki SAWAHATA, Yasuo ITO
Daido Institute of Technology, Japan Atomic Energy Research Institute,
University of Tokyo

The prompt γ -rays at 478 keV of 7Li produced in the ${}^{10}B(n, \alpha){}^7Li$ reaction were measured for various boron samples. The observed Doppler broadening energy spectra were analyzed to evaluate the degradation constants (D_{FIT}) of 7Li reflecting the stopping powers of the matters. The D_{LSS} , calculated according to the LSS theory and the Bragg rule, was compared with the D_{FIT} . The differences between D_{FIT} and D_{LSS} were used as a measure of the chemical and physical effects on the stopping powers for 7Li moving in matters.

3C12* ¹¹¹Inを用いた特性X線干渉法による 1 分子層光活性物質の構造変化計測

(日立基礎研*¹, 東北大金研*²) ○佐々木裕次*¹, 鈴木芳生*¹, 富岡安*¹,
高橋三幸*², 佐藤伊佐務*²

【緒言】我々はラジオアイソトープ(RI)からの単色放射線(特性X線)を用いたロイド鏡型の干渉現象により、RI原子の基準(基板)面からの位置をnm精度で決定することに成功し[1]、最近ではそのタンパク質膜への適用[2]も試みてきた。今回は、本計測法により構造変化するような分子膜を作成し、RI原子を用いてnm精度の構造変化の計測を実現した。

【原理】観測される干渉縞は、RIからの直接光と平坦基板で全反射した反射光により発生する(図1)。この干渉縞は全反射現象を利用しているため、取り出し角 θ_t (Fig.1)が単色(検出)X線の全反射臨界角 θ_c 以下の場合に現れる。従って、かなり狭い領域のみに干渉縞が現れる。この干渉縞は、RI原子とサンプル基板との距離に依存するため、Z(Fig.1)なる距離が干渉縞の計測により求められる。

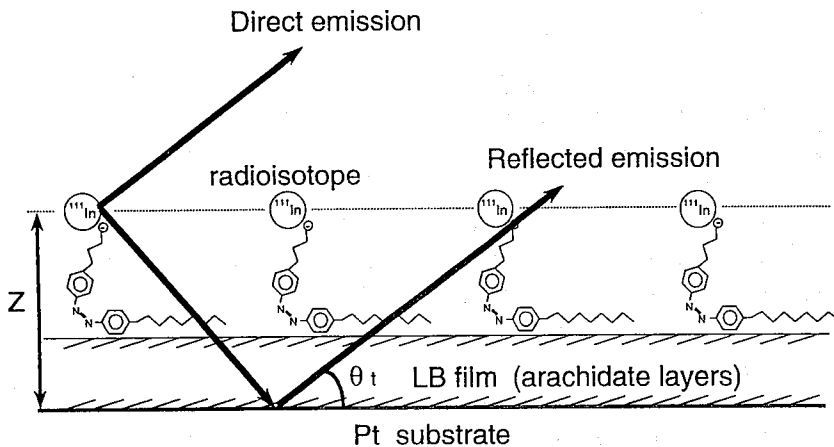


Fig.1 Model of interference phenomena and cross-sectional view of the sample (azobenzene derivative monolayer)

【実験】アゾベンゼン誘導体に¹¹¹In (370MBq/ μ g)をラベルし、ラングミュア(L)膜とし白金基板表面に移し取った。その際のパッキング圧は10mN/mとかなり余裕のあるパッキング状態とした。実験で用いたサンプル断面図をFig. 1に示す。検出器は、検出器前方にスリットをつけた半導体検出器を用いた。成膜後¹¹¹Inからの245keVの γ 線を用いて定量し、6MBq¹¹¹Inが単分子層内にラベルしていることを確認した。アゾベンゼン誘導体は、紫外光によりトランス状態からシス状態に構造変化するが、本実験では、水銀ランプを単色フィルターを通して照射しながら計測した。また、元のトランス状態へ戻すには10分程度蛍光灯を照射して遷移させた。また、このサンプル系におけるシス→トランス変化は、UV-可視吸収スペクトルにより確認済みである。

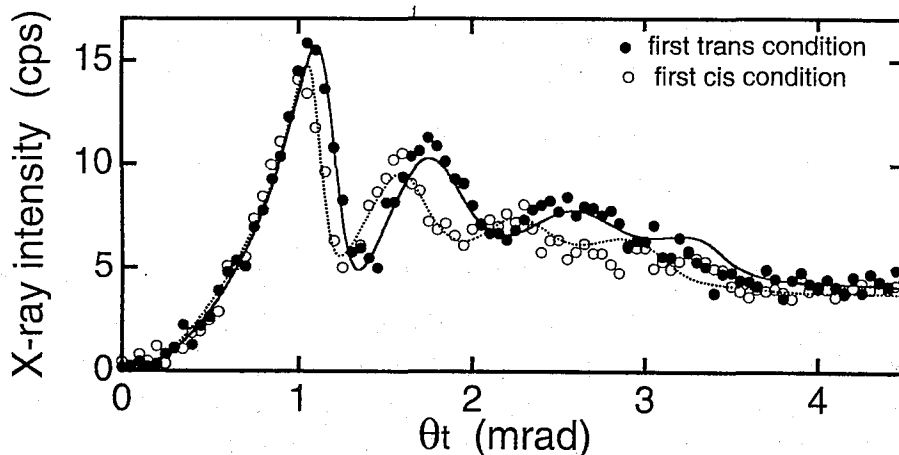


Fig. 2 Measured angular distribution (closed circles) and theoretical pattern (lines) of x-rays from In-111 labeled azobenzene derivative monolayer in the first trans and cis conditions.

【結果及び考察】 特性X線干渉パターンと理論計算とのフィッティングにより最初のトランス状態と最初のシス状態における¹¹¹In原子の位置及び分布幅はそれぞれ $z=24.4\pm 0.5\text{nm}$, $\delta z=4.9\pm 0.4\text{nm}$ 、 $z=30.6\pm 0.5\text{nm}$, $\delta z=6.2\pm 0.6\text{nm}$ と求めることができた。トランス状態からシス状態へ構造変化した結果、¹¹¹In原子の位置が、5.6nm程度高くなり、分布幅も1.3nm程度広がっていることがわかった。この変化は、予想された変化よりもかなり大きい。また、このトランス→シス遷移を2度、3度と繰り返し行い、その干渉縞を解析した結果、¹¹¹In原子の位置がトランス状態からシス状態へ構造変化した際に¹¹¹In原子の位置が高くなる傾向は同じであるが、その変化量が徐々に小さくなっていき、分布幅も若干狭くなっていくことが確認された。この現象は、光照射によるアニーリング効果によるものと考えられる。

以上のように分子中に挿入された¹¹¹In原子の壊変により放出された単色X線によるロイド鏡型の干渉現象を用いて、¹¹¹In原子とPt基板表面との距離を求めることにより分子自身の構造変化をトレースできた。

- 【参考文献】 [1] Y. C. Sasaki et al. Phys. Rev. B50, 15516 (1994),
[2] Y. C. Sasaki et al. Anal. Science 11, 545 (1995)

OBSERVATION OF NANOMETRE-LEVEL STRUCTURAL CHANGES WITH RADIOACTIVE TRACER

Yuji SASAKI, Yoshio SUZUKI, Yasushi TOMIOKA, Mitsuyuki TAKAHASHI,*
Isamu SATOH*

Advanced Research Laboratory, Hitachi Ltd.

* Institute for Materials Research, Tohoku University

We have measured the trans-cis structural changes with the interference effect of electron-capture x-rays from In-111 labeled azobenzene derivative monolayer.

1. 緒言

ガンマ線エネルギーは核種の励起状態を示す重要な特性であるが、常用のエネルギー校正法により構築されたエネルギーチェーンに偏りのあること [1] が報告されて以来、その再構築が急務となっている。演者等は、HPGe 検出器付き波高分析器を用いるガンマ線エネルギーの測定において、装置関数に畳み込まれた正規分布のセントロイドがエネルギー校正の校正位置であり、光電ピーク波形の極大を示す位置（ピーク位置）はエネルギーを代表しないことをすでに明かにしている。ピーク位置は線源強度や測定の幾何学的条件によって変動する。その要因の一つにベータ線に起因する制動放射に基づくランダムサミング (RS) のあること [2] を演者等はすでに報告している。本研究では、他の RS 要因の探索および光電ピーク波形抽出のためのベース差し引き法の再検討を目的とした [3]。

2. 実験

測定系には通常のHPGe 検出器付きスペクトロメータのほか、原研の JRR-3M 中性子ビームガイドに設置されている HPGe/BGO 検出器付き 多モードスペクトロメータ (PHA-1 : 0~4 MeV コンプトン低減、PHA-2 : 3~11 MeV コンプトン低減、PHA-3 : 3~11 MeV ペアおよび PHA-4 : 0~12 MeV シングルモード) を用いた。モデル線源には EC 線源 (^{54}Mn) および β -IT 線源 (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$) を用いた。模擬単色線源には精密パルサー (BNC 社製 PB-4) を使用した。

3. 結果および考察

(1) ランダムサミング RS とは、検出器に入射した目的の単色光子と測定系の分解時間内にランダムに入射した光子との同時計数と定義する。サミング事象には RS の他にコインシデンスサミング (CS) があるが、後者は単色光子がカスケード・クロスオーバーの関係にあるとき出現する。一方 RS には、Case 1 : 目的の単色光子と同時入射した連続光子とのサミングおよび Case 2 : 目的の単色光子と同時入射した単色光子の検出器内コンプトン効果による事象とのサミングがある。

(2) ランダムサミング Case 2 の証拠 連続光子を伴わない線源として EC 線源 (^{54}Mn) を取り上げた。両線源とも高計数率で測定すると目的光子の全エネルギーピークの高エネルギー側にランダムサミングによる半連続領域が出現した。一方図 1 に示すように、目的光子 (^{54}Mn -835 keV) のエネルギーの 2 倍以上の波高を与えるようにパルサー電圧を設定した模擬信号を導入すると、パルス信号波形の高エネルギー側にもランダムサミングによる半連続領域が Pulser 波高+835のサム位置まで出現した。この様な

現象は β -IT 線源 (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$) についても認められた。しかしこの場合、 ^{137}Cs の制動放射と $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の遷移との間には同時関係がない。したがって Case 2 に起因した。

(3) ランダムサミング波形のモデル化 光電ピーク位置 x_{PP} またはパルスピーク位置 x_{PL} から x_j にある連続部の計数の比 $n_{\text{PP}}/n_{\text{PL}}$ が一定であった。この事実とサミング計数の一般的な関係 $n_s = 2t_b n_A n_B$ の関係から、計数の補正法の検討を試みた。また、リニアアンプのユニポーラー波形のサム波形の形成に基づいてピーク近傍のランダムサミング入射信号波形のモデル化を試みた。その結果、モデル波形は短、中、長領域の指数関数モデルの和で近似できた。

(4) 光電ピーク波形の把握 全エネルギーピーク部分の形状は、装置関数と同一波形の光電ピーク波形およびRS 波形を含む多様なベース成分波形で構成されている。一方、ベース成分波形のパラメータにはいずれも装置関数のセントロイドを含んでいる。したがって、波形解析において、ベース成分を事前に差し引くことは適切でない。

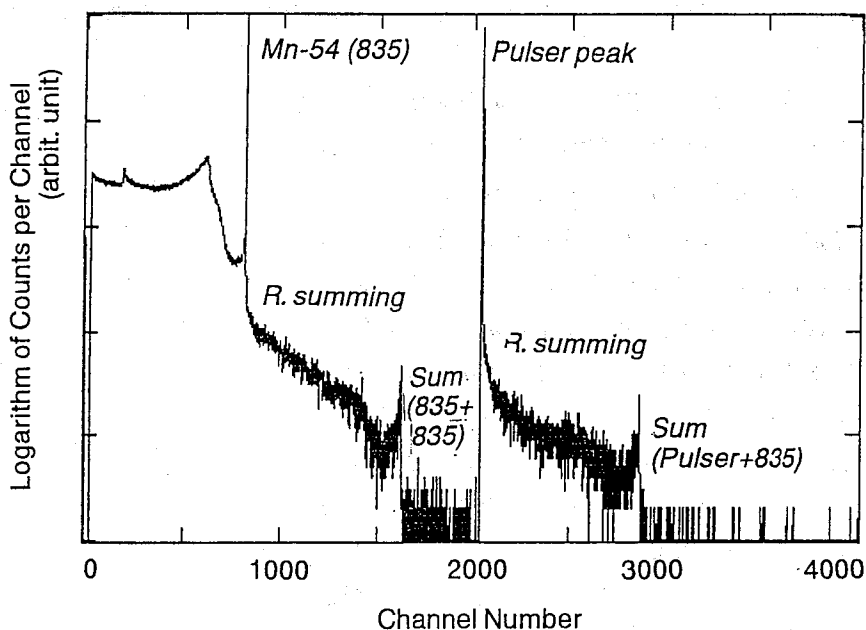


図1 マンガン54のガンマ線とパルス信号の同時収録スペクトル

参考文献

- [1] T. Kishikawa, J. Nucl. Sci. Tech., 28 (1991) 487.
- [2] T. Kishikawa, K. Nishimura, S. Noguchi and Y. Nonaka, Appl. Radiat. Isot., 44 (1993) 1389.
- [3] T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue and H. Sawahata, Int. Symp. on Radionuclide Metrology and its Applications, Paris, France, 15-19 May 1995; Nucl. Instrum. and Meth. in press.

EFFECT OF RANDOM SUMMING ON FULL ENERGY PEAK SHAPE

Toshiaki KISHIKAWA

Faculty of Engineering, Kumamoto University

Appearance of the random summing shape on a right hand shoulder of full-energy photopeak shape was examined by co-acquisition of the precision pulser signals, which are model signals of the monoenergetic photon of interest, and an EC decay source (^{54}Mn) or a β -IT transition source (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$). An empirical functional modelling has been made for the region close to the peak.

(東京医歯大、慈恵医大*、原研**)

○藤井張生、瀧上誠*、名竹孝志*、油井多丸**

(緒言)

β 線エネルギーの比較的大きい核種の放射能測定には液体シンチレーション測定装置を用いたチェレンコフ測定が有効である。この方法はチェレンコフ媒体として水を使用できるため試料調製が容易であるが、液体シンチレーション測定に比較して計数効率が低い。このため屈折率の大きい媒体の使用、波長変換体の添加など計数効率の改善に関する報告は多いが、放射能決定の測定精度についての研究は極めて少ない。このため、本研究ではチェレンコフ測定の計数効率に影響を及ぼす、色クエンチング、チェレンコフ光の散乱現象について調べ、クエンチング補正法による放射能決定の信頼性について検討した。

(実験)

チェレンコフ測定では光の散乱現象および色クエンチングにより計数効率に変化する。

チェレンコフ光は方向性をもって放出されるが、測定試料に濁りが生じたり、あるいは、測定バイアルとしてプラスチックを使用すると、散乱現象によりチェレンコフ光の方向性が減弱し、計数効率が複雑に変化する。計数効率を決定し放射能を求めるためのクエンチングの補正法として試料チャンネル比 (SCR) 法およびスペクトル重心 (SIS) 法を用いることができる (図1)。このさい、色の違いによる補正曲線の差はみられないが、ガラスバイアルでは光散乱体の存在により、補正曲線が変化する。このため、放射能決定のさい、散乱体の存在する試料をガラスバイアルで測定すると大きな誤差を生じる。しかしながら、プラスチックバイアルでは、散乱体が存在しても補正曲線は変化しないので正確な放射能が決定できる。

(結果および考察)

放射能既知の ^{32}P および $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ 測定試料を用い、クエンチング補正法により求め

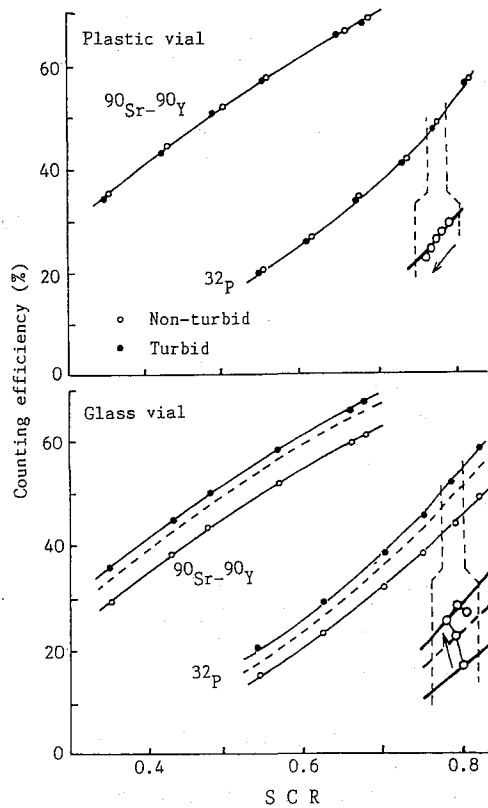


Fig. 1 Color quench correction curves of SCR method.

た測定結果では、ガラスバイアルを用いた場合、散乱体を含む試料については期待値と比較してそれぞれ18%、12%以上の過大評価となった(表)。その他の場合には期待値とよい一致がえられた。個々の放射能値に対する標準偏差は計数值、クエンチングに依存し誤差伝播式から導きだすことができる(図2)。なお、プラスチックバイアルではガラスバイアルと異なり自然放射性核種⁴⁰Kが含まれていないのでバックグラウンド計数がかなり低くなる。

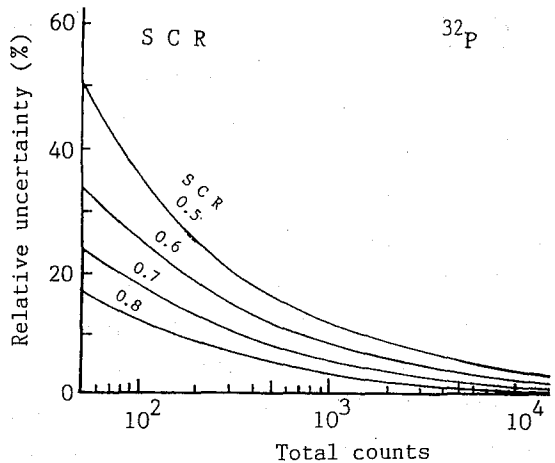


Fig. 2 Relationship between total counts and relative uncertainty.

Table Comparison of results obtained from this study with reference value ($\times 10^3$ dpm).

Nuclide	Vial material	Method	Non-turbid sample	Turbid sample	Reference value
³² P	Plastic	SCR	7.99 ± 0.03 *	7.95 ± 0.05	7.96 **
		SIS	8.03 ± 0.03	7.79 ± 0.05	
	Glass	SCR	7.96 ± 0.04	9.43 ± 0.06	
		SIS	7.95 ± 0.04	9.60 ± 0.11	
⁹⁰ Sr- ⁹⁰ Y	Plastic	SCR	6.73 ± 0.01	6.72 ± 0.03	6.70
		SIS	6.82 ± 0.02	6.81 ± 0.03	
	Glass	SCR	6.82 ± 0.02	7.60 ± 0.03	
		SIS	6.78 ± 0.02	7.51 ± 0.05	

* Average value of 10 samples with various color quenching
Turbid material: 0.3 mL milk in 15 mL water

** Uncertainty (sigma): ± 3%

RELIABILITY OF ACTIVITY DETERMINATION BY CHERENKOV MEASUREMENT

Haruo FUJII, Makoto TAKIUE*, Takashi NATAKE* and Tamaru ABURAI**

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

**Japan Atomic Energy Research Institute.

Cherenkov counting efficiency varies with color quenching and sample turbidity. The activity in a plastic vial can be determined accurately with a color quench correction technique, regardless of the presence or absence of turbidity in a sample. On the other hand, the error of the measured activity in a glass vial becomes large with the increase in sample turbidity due to the dissimilarity of the quench correction curves for non-turbid and turbid samples.

3C15

液体シンチレーションカウンタ由来パルス α/β 波形弁別と 時間間隔解析法 (TIA) を用いた微弱 α 放射体の検出定量

(新瀨大・理) 橋本哲夫、○福山直人、米山裕美子、岩橋貴志、
手代木泰浩

<1> はじめに

時間間隔解析法 (Time Interval Analysis Method、以下TIA法) を液体シンチレーションカウンタから発生する放射壊変由来のパルスに適用し、パルス-パルス間の時間間隔の統計処理により、様々な混合核種に由来するランダムなパルス時系列の中から相関事象 (Th系列: $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow (T_{1/2}=145\text{ms})$ 、Ac系列: $^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{215}\text{Po} \rightarrow (T_{1/2}=1.78\text{ms})$) を選択的に抽出計測し、Th系列及びAc系列の極微弱な α 放射体の定量を行なう方法についてこれまで検討を行ってきた¹⁾。

このTIA法による検出効率を向上させるためには、バックグラウンド事象に対する相関事象の割合を多くすることが最も効果がある。その手段としてRaの化学分離、得られるパルスに低エネルギー側の閾値を設けて除くLLD法 (Lower-Level Discrimination)、そして α 線と β/γ 線を弁別し α 線のみ由来するパルスを得る波形弁別法 (Pulse Shape Discrimination、以下PSD法) が有用であることを見いだしてきている。本研究ではこのTIA法の検出効率をさらに向上させるためこれらを組み合わせ、検出効率が最大となる条件について検討した。また、Th系列とAc系列のそれぞれの相関事象を同時に測定・解析するために、測定器からのパルスの発生時間を測定するためのタイマー/カウンタに従来よりも時間分解能の高いモジュールを導入し、その方法について検討を行ったので以下報告する。

<2> 実験方法

試料には ^{222}U (Th系列)、 ^{231}Pa (Ac系列) 溶液を用い、必要なら適宜混合し、それをRa用抽出シンチレーター (ETRAC RADAEX_a) によって抽出したものを測定試料とした。また、測定装置は液体シンチレーションカウンタ (ORDELA, 8100AB)、マルチチャンネルアナライザ、タイマ/カウンタモジュールを内蔵したパーソナルコンピュータから構成されている。

<3> 結果と考察

図1にPSD法適用の有無による ^{223}Ra からの液体シンチレーションスペクトルの変化を示す。PSD法の導入により β 連続スペクトル成分が除去され、相関事象率 (相関事象数/全事象数) が向上していることが分かる。さらにLLD法を用い、閾値の上昇に対する相関事象数と相関事象率の変化の様子を図2に示す。相関事象ではない ^{223}Ra を除くことによって相関事象率が増加し、検出効率が向上していることが分かる。

TIA法により時間間隔を求めると、相関事象以外のパルスは時間間隔に対して一様の分布を示すのに対し、相関事象は指数関数的に減少する成分になる。Ac系列とTh系列では相関事象の娘の半減期が2オーダー異なるため、同時に測定・解析するには時間分

解能が追いつかず、これまではパーソナルコンピュータを2台用いるなどして別々に測定・解析する必要があった。しかし、時間分解能の高いタイマーモジュールを新たに開発したことにより同時測定が可能となり、double exponentialによるフィッティングで実用に耐える結果が得られた。

Reference

1) T. Hashimoto, N. Fukuyama, Y. Yoneyama et al., *Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, (in press)

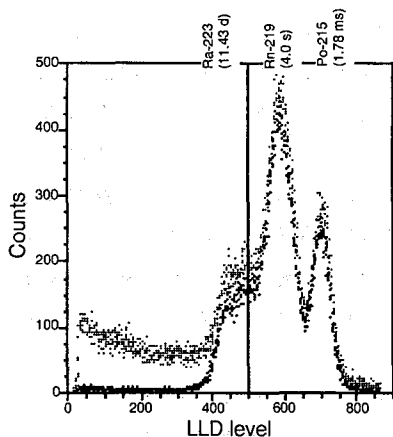


図1 PSD法適用の有無による²²¹Raからの液体シンチレーションスペクトルの変化

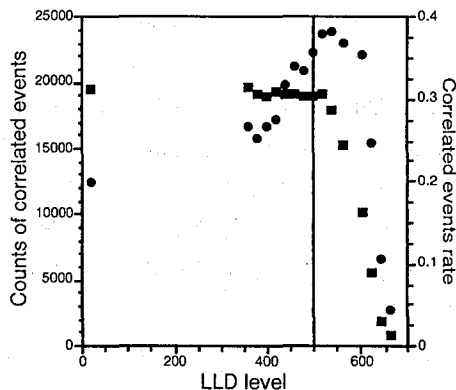


図2 LLD法の閾値の上昇に対する相関事象数■と相関事象率●の変化

Determination of α -Emitters Using Time Interval Analysis Incorporated with α / β -Pulse Shape Discrimination in Liquid Scintillation Counting Method

Tetsuo HASHIMOTO, Naoto FUKUYAMA, Yumiko YONEYAMA, Takashi IWAHASHI, Yasuhiro TESHIROGI, Faculty of Science, Niigata University

For the determination of radionuclides, time interval analysis (TIA) of pulse events has been successfully applied to the selective extraction of the correlated decay events, ²²⁰Rn-²¹⁶Po (Th series) and ²¹⁹Rn-²¹⁵Po (Ac series), by means of a liquid scintillation counter system combined with a personal computer system.

Concerning the higher detection sensitivity, several methods, including chemical separation of Ra, lower level discrimination (LLD) of pulse height on a multi channel analyzer and pulse shape discrimination (PSD), have been investigated to enhance of the objective correlated event rates.

Finally, simultaneous determination of Ac-series and Th-series in natural decay series has been accomplished by fitting double exponential function along with the utilization of a new timer / counter module. Respective correlated events belonging to Ac-series and Th-series could be verified to be determined simultaneously even in the concomitant samples with radioactivities.

(原研) ○ 臼田重和

1. 序 論

アクチノイド溶液のインラインモニター用検出器を開発する目的で、複数のシンチレータから構成されるホスウィッチによる放射線の同時計測法を検討している¹⁾⁴⁾。立上り時間の遅い α 線計測用のZnS(Ag)、立上り時間の速い β 線及び速中性子(n_i)計測用の有機シンチレータ(アントラセン等)、その中間の立上り時間を持つ γ 線計測用の無機シンチレータ(NaI(Tl)等)を組み合わせ、波形弁別手法を用いて同時計測を行った¹⁾²⁾。また、熱中性子(n_{th})を計測するには、⁶Liガラス(NS8)を組込んだ波高弁別手法の併用が有効であった³⁾。さらに、光学フィルターによりZnS(Ag)からの蛍光の透過特性を変えれば、その出力パルスの波形及び波高をある程度制御できることを見出したので、ホスウィッチへの適用が期待できる⁴⁾。本発表では、利用可能なシンチレータの立上り時間特性を整理し、現在までに得られた波形及び波高弁別結果をまとめる。また、光学フィルターを利用し弁別特性を高めた結果を述べるとともに、その原因を探る。

2. 実験方法

用いたシンチレータとその形状をTable 1に示す。液状又は潮解性のものは、上下両面を光学ガラス又はアクリルで封入した。スチルベンはtrans-スチルベン粉末を溶融し結晶化したものである。光学フィルターとして、ND(Neutral density)、シャープカット及びバンドパスフィルターを用いた。 α 、 β 、 γ 線及び中性子計測のために、²⁴⁴Cm、¹³⁷Cs、²⁵²Cf等の線源を使用した。

3. 結果及び考察

できるだけ同一条件で観測されたシンチレータの立上り時間をTable 1に示す。この結果から、立上り時間の異なるZnS(Ag)とNE102Aを組み合わせれば α 線と β (γ)線の、またZnS(Ag)と β/n_i の波形弁別が可能なアントラセンを組み合わせれば α 、 β (γ)線及び n_i の同時計測が可能であることがわかる。Fig. 1はZnS(Ag)とアントラセンにNS8を組込んで得られた²⁴⁴Cm、¹³⁷Cs及び²⁵²Cfの立上り時間スペクトルである。アクチノイド取扱い時に観測される α 、 β (γ)線、 n_i 及び n_{th} の全てが同時に測定できた。各ピークの見分け度は、FOM(Figure of merit)値により表わされている。

一方、NDフィルターを用いると、蛍光の透過量がコントロールできるので、波高調整に有効である。また、シャープカット又はバンドパスフィルターを用いると、ZnS(Ag)の立上り時間をある程度遅く又は速くすることができる⁴⁾。Fig. 2にシャープカットフィルターの適用例を示す。この例では、 α 及び β (γ)ピークの見分け度が改善された(FOM: 4.5 \rightarrow 5.2)。ZnS(Ag)の蛍光減衰時間は200 nsとされているが、我々は減衰時間の異なる複数の発光成分の存在を確認した⁵⁾。波長領域の異なる複数の発光成分が存在するため、このような波形制御が可能になったと思われる。

今後、ZnS(Ag)の発光特性を詳細に調べるとともに、様々な目的に合致したホスウィッチを構築し、アクチノイドを対象としたモニター検出器として実用化を目指す予定である。

1) S. Usuda et al., J. Nucl. Sci. Technol., **31**, 73 (1994); 2) idem, Nucl. Instr. Methods, A **340**, 540 (1994); 3) S. Usuda, ibid., **A356**, 334 (1995); 4) 臼田他, 原子力学会 秋の大会 予稿集, p. 317, 1994; 5) 伊藤他, ibid., p. 318, 1994.

Table 1 Rise time of output pulse of various scintillators under the same conditions (the figures in parentheses indicates the FWHM of each peak, unit: ns).

Scintillator [Form]	α	$\beta(\gamma)$	n_f	n_{th}
ZnS(Ag) [10 mg·cm ⁻² , ϕ 2"]	429 (19)	—	—	—
NE102A* [ϕ 2" \times 5 mmt]	194 (5.5)	186 (5.4)	191 (10)	—
Anthracene [ϕ 2" \times 10 mmt]	213 (6.7)	187 (2.7)	207 (8)	—
Stilbene [ϕ 3 mm, thin]	236 (18)	187 (9)	226 (11)	—
NE213** [ϕ 2" \times 10 mmt]	—	179 (3)	186 (9)	—
BC501A** [ϕ 2" \times 10 mmt]	—	184 (11)	213 (16)	—
NaI(Tl)*** [ϕ 2" \times 10 mmt]	—	296 (11)	—	—
CsI(Tl)*** [ϕ 2" \times 10 mmt]	417 (16)	594 (57)	—	—
BGO [ϕ 2" \times 10 mmt]	326 (22)	338 (33)	—	—
NS8**** [ϕ 2" \times 5 mmt]	276 (19)	262 (34)	—	276 (18)
KG-2**** [ϕ 2" \times 10 mmt]	276 (27)	253 (42)	—	276 (26)

*Plastic; **Liquid; ***Deliquescent; ****⁶Li glass (Li: 7.5wt %, ⁶Li: 95~96 %).

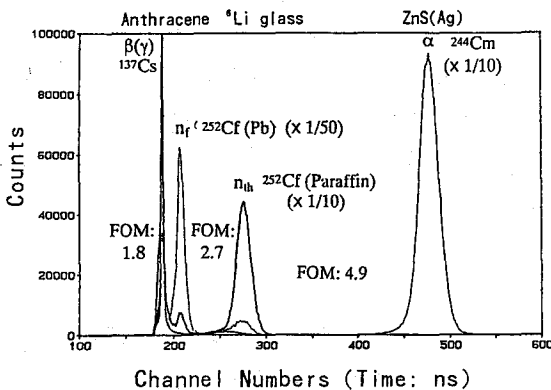


Fig.1 Rise-time spectra of α , $\beta(\gamma)$, n_f and n_{th} observed with ZnS(Ag)/anthracene/NS8 phoswich.

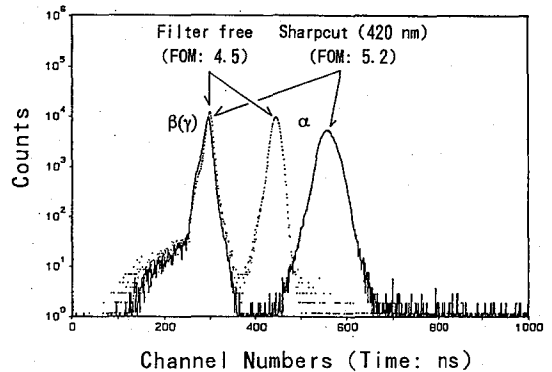


Fig.2 Effect of a sharpcut filter on a rise-time spectrum observed with ZnS(Ag)/NaI(Tl) phoswich.

DEVELOPMENT OF PHOSWICH DETECTORS FOR SIMULTANEOUS RADIATION COUNTING

Shigekazu USUDA, Japan Atomic Energy Research Institute

With the aim of simultaneous counting of various radiations emitted from actinides, phoswich detectors have been developed by combining scintillators, such as ZnS(Ag) for α , anthracene for β and fast neutrons, NaI(Tl) for γ and/or ⁶Li glass for thermal neutrons. The simultaneous counting was achieved by using pulse-shape discrimination.

In addition, optical filters, such as ND, sharpcut and bandpass, were found to be effective for pulse-height and pulse-shape control of ZnS(Ag), which would have plural emission components with different decay times. Then, the filters were used to improve the discrimination properties of the phoswiches. The devised phoswich detectors have a bright prospect of applying to an actinide monitor.

1. はじめに

絶縁性白色鉱物が放射線照射されるとその電離作用により電子とホールに別れ、一部がバンドにおける禁制帯中にそれぞれ捕捉蓄積される。励起源として熱を用いて捕捉電子とホールを再結合させる熱ルミネッセンス以外に、励起源に光を用い、照射の際に観察される光励起ルミネッセンス (OSL: Optically Stimulated Luminescence) の研究が注目を集めている。長波長域の励起光で短波長域の天然蓄積ルミネッセンスが観察できれば、このOSLにより過去の鉱物の蓄積吸収線量が評価できる。応用分野としてのOSL年代評価法は、長石鉱物中の捕捉電子の光感受性部位が堆積の際に太陽光ブリーチングにより消失し、堆積後天然放射線により再び生長する事を利用している。OSL年代測定法は熱ルミネッセンス年代測定法の適用が困難であった河川・湖底・海底土等の堆積物に対する年代測定を可能としているため幅広い利用が期待されている。またOSLは鉱物種により異なった性質を示すことも知られており、照射・検出測定波長域の選定により各種鉱物を年代付けできれば、年代値をクロスチェックできる可能性がある。今回は、これまでに行ってきた実験の結果と、新たにダイオードレーザーを用いて長石薄片から観察されたOSL現象の基礎的研究の結果を報告する。

2. 実験方法

試料は福島県塙産花崗岩、福島県石川郡産微斜長石を用いた。岩石標本を切り出し、厚さ約1mmに薄片化して表面をアルミナおよびダイヤモンドの粒子研磨剤で鏡面化した。これら薄片試料のうち数枚に、X線および⁶⁰Co (KURRI) を線源としたγ線を既知線量照射した。まず、既知線量の放射線を照射した花崗岩薄片へハロゲンランプ光を照射して光励起リン光カラー写真 (PIP: Photo Induced Phosphorescence) を得、この結果をもとに市販のOSL Reader (Model GS-250 Molecular Imager, Bio-Rad Lab. Inc.; Hercules, C) により花崗岩試料に対して910nmのダイオードレーザーを0.1×0.1mmスポットで照射し、570nm域を0.4msずつ測定することにより花崗岩薄片中のOSL発光分布を得た¹⁾。次に、より定量化を目指すために、我々の研究室で組み立てた830nm, 40mWおよび780nm, 30mW出力の2種のダイオードレーザーを励起源とし、PMT (HAMAMATSUR585S) を検出部とする光子計数装置からなるOSL測定装置により、照射線量に対するOSLの成長等、いくつかの基礎的な実験を行った。

3. 結果および考察

910 nmのレーザー走査により鉱物薄片からのOSL発光分布を、世界に先駆けて観察できた¹⁾。この結果から赤外域の光を励起源としたときの発光分布は花崗岩中の長石部位の分布と一致することが見いだされた。そこで、レーザーダイオードからの830 nm赤外線を励起光とし、既知線量の放射線を照射した微斜長石に照射した際の可視光域のルミネッセンス強度の時間変化を調べたのが図1である。その20~70 sec域を積算して得られたOSL値が、図2のように吸収線量に対して指数的に増加する結果が観察された。これにより、この微斜長石の場合ではOSLの発光強度は6000Gy付近で飽和に達する傾向が見られ、捕捉電子の寿命と近似式の直線性を考慮し、100万年前後がOSL年代測定の上限值であることが示唆された。

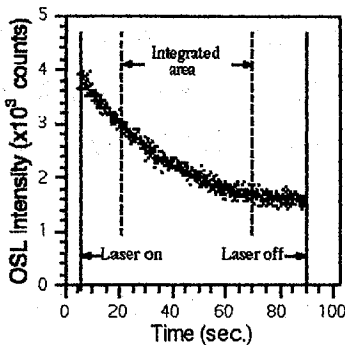


Fig. 1 OSL decay curve from microcline slice.

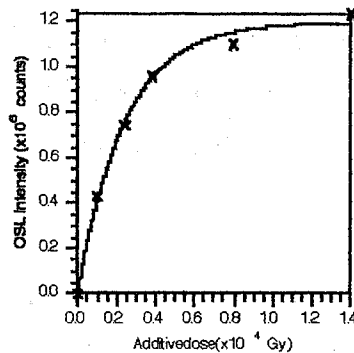


Fig. 2 OSL growth curve of microcline followed by addition of X-ray.

1) Hashimoto, Notoya, et al., Radiat. Measur., 24, 227-237(1995)

BASIC STUDY OF OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE FROM NATURAL ROCK SLICES

Tetsuo HASHIMOTO, Shin NOTOYA, Noriyuki SUGAI¹⁾, Hiroto HASE²⁾, Youko MIYATAKE³⁾, ¹⁾Dept. of Chem., Facul. of Sc., Niigata Univ., ²⁾KURRI, ³⁾Dept. of Mech. Eng., Facul. of Eng. Sc., Osaka Univ.

The radiation-induced luminescence from minerals has been studied. Among these luminescence phenomena, a great emphasis has been paid on optically stimulated luminescence (OSL) because of OSL-dating applicability to sediment layers. OSL arises from optically induced versatile recombination of charges (hole and electrons) which have been trapped to two metastable sites in the crystal lattice when ionizing radiation was exposed. For the basic studies on the OSL, 2-D distribution of OSL emission from granite slices was observed using the OSL reader with 570 nm band pass filter and excitation by 910 nm photodiode laser. It was confirmed that the OSL pre-irradiated microcline slices was grown exponentially with additive dose using 830nm, 780 nm diode laser.

1.はじめに

電離放射線を照射された絶縁性白色鉱物からは、燐光であるアフターグロー、光励起ルミネッセンス、熱ルミネッセンス等の各種ルミネッセンスが観察される。我々の研究室では、これらルミネッセンスのうちのいくつかをカラー写真画像として観察することを可能とし、報告してきた^{1,2)}。本研究では、白色鉱物を多く含む二種類の花崗岩の薄片を試料とし、各々同一の岩石薄片を用いてアフターグロー (AG)、光励起燐光 (PIP) のカラー画像観察を行ない、特に強い発光を示す長石部分の相互比較を Electron Probe Microanalyzer (EPMA) からの長石類の同定に基づいて行なった。また、長石鉱物単体でも同様なルミネッセンス観察実験を行ない花崗岩中の長石からの結果と比較した。

2.実験

試料は、福島県塙産花崗岩、Na、Caを豊富に含む斜長石試料としてブラジル産曹長石、長野県上田市産中性長石、北海道後志産灰長石、Kを豊富に含むカリ長石試料として福島県石川郡産微斜長石を、各々厚さ約1mmの薄片試料を切り出し、平滑な面を出した。試料に対して、蛍光X線発生装置にて約900GyのX線を照射し、照射直後にカラー写真用フィルム (ISO 100) の感光面に直接5~10秒押し当てることによりAGのカラー画像撮影を行った。その後、AGが観察されなくなるまで室温放置し、可視光を励起光としてPIP (秒オーダーの寿命成分) のカラー画像観察を行った。撮影方法はAGと同様であり光曝時間は20秒で、フィルム (ISO 400) への露光時間は100秒とした。花崗岩試料においては、EPMAを用いて鉱物中の元素 (Na、Ca、K) 同定により長石成分の分類を行なった。また、微斜長石については、X線照射後直ちにフォトンカウンターを用いてAGの減衰を観察した。

3.結果及び考察

花崗岩薄片からのAG、PIPのカラー画像の結果は、それぞれの長石成分由来の強いルミネッセンスの発光パターンにおいて、非常に類似していることが確認された。一方石英成分からは比較的微弱な青色のルミネッセンスパターンを得ており、我々の研究室で

のこれまでの結果と一致していた^{1,2)}。また、EPMAによる鉱物に含まれる元素同定の結果を基にして花崗岩薄片中の長石を同定し、個々の長石との間のルミネッセンスの発光色を比較したところ、お互いに非常に良い一致を示していた。これら長石のAGの発光色は斜長石系列ではNaの含有量が高い曹長石は黄色に、Caの含有量が高くなっていく中性長石、灰長石は赤色に発光することが確認され、Kを多く含有する微斜長石では青色に発光することが確認されたことから、AGやPIP観察により長石類の判別が可能であることが示唆された。さらに、下図のようにルミネッセンスカラー画像より得た結果を基にし、可視光域で微斜長石のAGの減衰の観察したところ半減期は175秒前後であることが確認された。

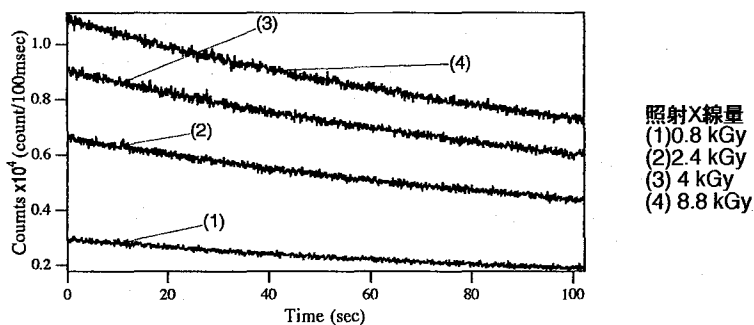


Fig. AG decay curves of microcline

Reference

- 1) Hashimoto et al., *Radioisotope*, 44, 379 (1995)
- 2) Hashimoto et al., *Radiat. Measur.*, 24, 227 (1995)

SOME LUMINESCENCES COLOR IMAGES FROM ROCK SLICES IRRADIATED WITH X-RAYS

Tetsuo HASHIMOTO, Toshihiko ARIMURA, and Miki TANAKA, Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University.

Some radiation-induced luminescences from granite and feldspar slices are observed as color images such as after-glow (AG) and photo-induced phosphorescence (PIP) color images. The intense color image of granite slice were mainly derived from feldspar constituents identified into potassium feldspar and plagioclase although the quartz constituent emit faint blue luminescence on the basis of elemental analysis by means of electron probe microanalyzer (EPMA). These color luminescence images of granite were compared with the results of the individual feldspar specimens.

1. はじめに

放射線照射に由来する熱ルミネッセンス（以下TLと略）やアフターグロー（以下AGと略）等の各種ルミネッセンスは石英などの絶縁性白色鉱物に広く観察される。これまでに、平板状の双晶である日本式双晶についての研究を行い、放射線照射直後のAG観察(AGCI)や、TLカラー画像観察(TLCI)の結果から双晶の接合面を境に中央部分と周辺部分とで著しく異なった発光特性を有していることを見いだしてきた¹⁾。この発光特性の違いはAl不純物の濃度が中央部分に少なく、周辺部に多い結果と明らかな相関性を有していた。すなわち、EPMA測定による1000ppm以上のAl不純物を含んだ周辺部分は、数百ppmまでの中央部分とはカラーセンター、AG、TLなどの特性が大幅に異なっていた。

これら日本式双晶からの放射線誘起現象の差異の原因を解明するため、線量応答性を調べるとともに熱処理による日本式双晶のTL発光特性の変化を観察し、発光機構などについて考察を行った。

2. 実験

長崎県奈留島で産出された日本式双晶を平板状にスライスした後、接合面を境に2片に分割しかつ各々を中央部分と周辺部分に分けた。その片方からの2小片にX線を照射し、熱処理前のAGCI及びTLCIを行った。これらの画像とEPMAによる各種不純物の分布との比較を行った。次に、もう片方から得た2小片に熱処理(1000°C、50h)を行い、同様にAGCI、TLCIを観察し、熱処理前の発光特性からの変化を比較した。

3. 結果と考察

熱処理前の日本式双晶からカラーセンターは中央部分に顕著であり、AGCIは中央部分で青色、周辺部で燈色の発光を、TLCIからは中央部分で強い青色TL(BTL)、周辺部分で弱い赤色TL(RTL)が観察された。これらのパターンはEPMAから得られたAl不純物分布パターンとの間に相関性を有していた。Alの少ない中央部分とAlの多い周辺部分とでは生成の際の条件が異なっていたことが示唆された。即ち、日本式双晶は単純な接触双晶ではなく、結晶生成の初期に比較的Al濃度の高い熱水から核となる中央部分が最初に結晶析出したあと、より高濃度のAl熱水から双晶の周辺部分が結晶化したと考えられた¹⁾。

日本式双晶の中央部分と周辺部分からのTL発光特性の違いをより詳しく調べるために、X線の照射線量を変化させTL発光の線量応答性を調べた結果、Fig. 1に示すようにAl不

純物の少ない中央部分がX線照射線量に対する成長が大きく、Al不純物の多い周辺部分が応答勾配が小さいという、Al濃度と線量応答関係に負の相関が得られた。

この双晶に熱処理を行ったところ、中央部分はより強いカラーセンターの着色が見られ、AGは強い青色発光に変化した。TL発光は中央部分では熱処理前よりも強いBTL強度と熱処理前には見られなかったRTLへの変化が観察された。また、周辺部分ではBTLが200°C付近のピークを低温側に移動し、高温側ではほとんど発光を示さない結果となった。BTLセンターとしてAlホールが関係していることが分かっているので、このようなTL発光特性の変化はAl不純物だけでは説明できない。そこで、中性子放射化分析などの元素分析では検出できない結晶中のOH基、もしくは水が関与しているのではないかと考え、双晶に対しIR測定を行った。その結果、熱処理をした試料ではFig. 2に示すように3500cm⁻¹付近のOH基のピークが消失していた。以上から、Al不純物の多い部分では結晶中のOH基がTL発光の原因であるAlセンターの生成を阻害しており、熱処理により水として放出されることで発光特性がTL増加方向へ変化すると考えられた。

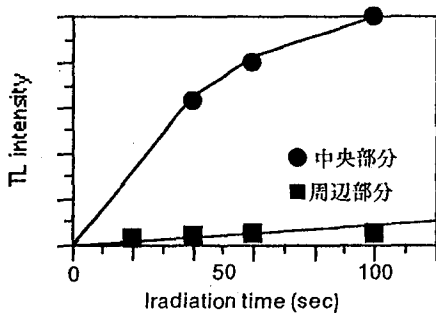


Fig.1 日本式双晶の周辺部分と中心部分の線量応答性

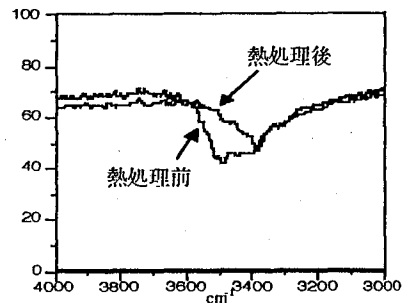


Fig.2 日本式双晶の周辺部分からのIRスペクトル

1) Hashimoto, Takahashi, et al., *Radioisotopes*, **44**, 379 (1995)

Comparison of Al-impurity Patterns with Some Luminescence Colour Images from X-ray Irradiated Japanese Twin (Quartz)

Tetuo HASHIMOTO, Eiji TAKAHASHI, Tetsu OJIMA.

Faculty of Science, Niigata University.

It is known that X-ray or γ -ray irradiation introduces colour centers and after glow (AG) emission as phosphorescence in insulating minerals such as quartz, along with thermoluminescence (TL) by heating. Since the impurity Al has been considered to play an important role in these luminescence phenomena, Al contents were mapped by EPMA in order to search any correlations. Japanese twin affected by thermal annealing treatment was found to change significantly TL and AG properties. It is revealed that OH groups also play meaningfully quenching role concerning some luminescence colour patterns.

