

# 講演発表

第3日 10月24日(木)

# 3A01

## La(dpm)<sub>3</sub>錯体の気相化学反応

(新潟大理) ○金子哲也・田村啓子・古越靖武・登坂容子・工藤久昭

### 【はじめに】

重アクチニド元素及び超アクチニド元素はほとんど全て短寿命核種であり、扱える量も少ないために、その化学的性質はあまり知られていない。このような短寿命の重元素核種の化学的性質の研究を行う場合、迅速な化学分離が必要であり、その一つとして気相反応を応用した熱クロマトグラフ法がある。アクチニド元素はその化学的挙動がランタニド核種に似ていると予想されるため、これまでわれわれの研究室では、錯形成試薬dipivaloyl-methane(dpm)を用いた熱クロマトグラフ分離により、<sup>252</sup>Cfの自発核分裂片をランタニド核種の供給源として用い、まずランタニド核種について熱クロマトグラフ分離の研究を行っている。その基礎的研究としてマスクロマトグラフー質量分析器を用いて気相におけるランタニド元素と錯形成試薬との反応性を調べてきた。すでにランタンを用いてその錯形成が進行することは確かめられており、今回その反応性についてさらに検討したので報告する。

### 【実験】

本研究で用いた装置をFig.1に示す。この装置は、dpm 蒸気発生部、反応室、そして反応生成物を検出するための質量分析器で構成されている。

核反応生成物のガスジェットによる輸送を考え試料にはLaCl<sub>3</sub>を用い、塩素原子とdpm分子の置換がどのように進行しているかを検討した。

キャリアーガスであるHeガスはdpm 蒸気発生部を通り、反応室内に導入される。この反応室はガラス製であり、内部にはLaCl<sub>3</sub>が蒸着されたガラスフィルターまたはガラスウールが取り付けられている。ここでの反応生成物はそのままHeガスによって質量分析器に運ばれ、分子イオンピークの同定が行われる。

dpm 蒸気発生部では、Heガスの流量を2つの流量計を用いて調節することにより、dpm の蒸気量を調節できるようにしてある。また反応室はガスクロマトグラフオープン内に設けてあり、反応室の温度制御ができるようにした。

まずLaCl<sub>3</sub>を付着させたガラスフィルターを用いて気相反応が効率よく起きる条件を検討し、またガラスフィルターの代わりにより接触面積の大きいガラスウールを用いても実験を行った。さらに気相反応が温度にどのように影響されるかを調べるために、反応室の昇温速度を変化させて実験を行った。

### 【結果と考察】

合成したLa(dpm)<sub>3</sub>錯体を用いて、質量スペクトルにおける分子イオンピーク観測のための最適条件を検討し、最もフラグメンテーションが少ないような条件下で置換基交換反応の実験を行った。

LaCl<sub>3</sub>を用いて錯形成試薬であるdpmとの反応性を検討したところ、Fig.2に示すように反応生成物と考えられる塩素が一つ置換されたLaCl<sub>2</sub>(dpm) ( m/z = 391 ),二つ置換されたLaCl(dpm)<sub>2</sub> ( m/z = 540 ),三つ置換されたLa(dpm)<sub>3</sub> ( m/z = 691 )のピークが観測され、置換基交換反応が起こっていることが確認された。そのピーク面積から、各分子の検出効率がすべて等しいと仮定するとdpmとClの置換は段階を経て進行しており、特にCl 2原子がdpmに置換されると速やかにもう1原子も置換されることが推測された。

また、反応室の昇温速度が10°C/min(100°C - 250°C)の場合と15°C/min(100°C - 200°C、200°C以降は3°C/min)の場合とで比べると後者はより低い温度で反応生成物が検出される。このことからこの気相反応が温度に依存していることが示唆される。

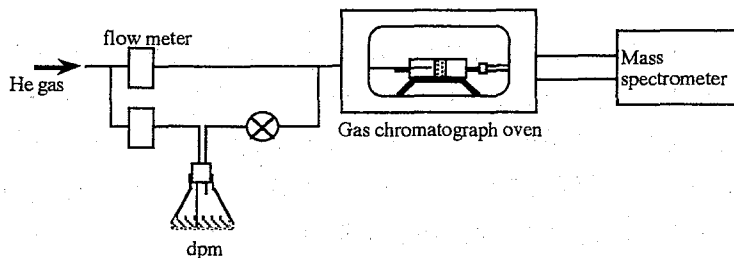


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for gas phase reaction. The reaction chamber was located between the dpm vapor generator and the mass spectrometer.

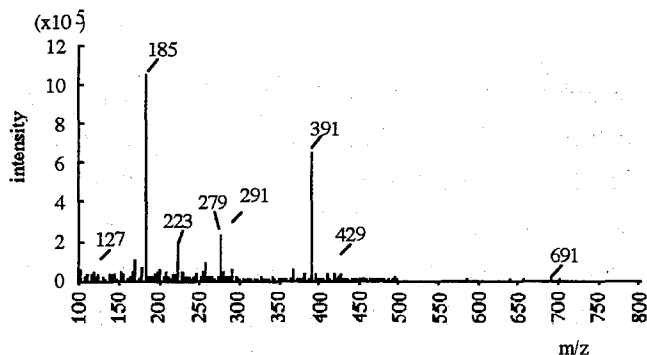


Fig. 2. Mass spectrum of the gas phase reaction. Lanthanum chloride was affixed on glass filter by vacuum evaporation. The temperature of reaction chamber was elevated from 100°C to 250°C at heating rate of 10°C/min.

参考文献

1)田村ら 第39回放射化学討論会 1C04 (1995)

GAS PHASE CHEMICAL REACTION OF La(dpm)<sub>3</sub>

Tetsuya KANEKO, Keiko TAMURA, Yasutake FURUKOSHI, Yohko TOSAKA, and Hisaaki KUDO, Faculty of Science, Niigata University

For the investigation of chemical properties of heavy and trans actinides, a gas phase rapid chemistry was studied. As a preliminary experiment, the gas phase reaction of lanthanum chloride and dipivaloylmethane were investigated by use of a gas chromatograph-mass spectrometer. The substitution products of LaCl<sub>2</sub>(dpm), LaCl(dpm)<sub>2</sub> and La(dpm)<sub>3</sub> were ascertained.

## 3A02

混合溶媒 (DMSO/水) 中の  $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  の相互作用についての研究

(静岡大理・東北大金研\*) ○中村光弘・菅沼英夫・佐藤伊佐務\*・大森 巍

### 【緒言】

$^{147}\text{Nd}$  は原子番号 60 番の  $4f$  軌道元素であるが、 $f$  軌道元素の性質に関しては  $d$  軌道元素ほどはよく知られておらず、そのためランタノイドイオンの諸性質に関しては未知な点が多い。そこで、ランタノイドイオンの溶液内での反応を明らかにするために、 $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  の第一次塩化物錯体の生成定数 ( $\beta_1$ ) の値を非プロトン性ドナー溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) と水の混合溶媒中で求めた。混合溶媒 (DMSO/水) 中の DMSO のモル分率を変化させたときの  $\beta_1$  の変動の様子を調べ、過去に当研究室で得られている他の  $f$  軌道元素や混合溶媒 (メタノール/水) を用いた場合の値と比較して、そこから溶液化学的情報を得ることを目的として研究を行った。

### 【実験】

$^{147}\text{Nd}$  は日本原子力研究所で製造したものを放射性核種として使用した。ビス (2-エチルヘキシル) リン酸 (HDEHP) は銅塩から生成し、これをトルエンに溶解したものを抽出剤として使用した。イオン強度を 1 に調整した水と DMSO の混合溶媒を水相、 $^{147}\text{Nd}$  を含むトルエン相を有機相として逆抽出法により  $\beta_1$  を求めた。今回行った実験条件では、トルエン相への水および DMSO の移動は無視できるほどで、抽出化学種には影響がないということが確かめられている。抽出後に分配比の値を補正するために水相の水素イオン濃度を pH メーターを用いて測定した。 $\beta_1$  は次の (1) 式から最小自乗法により求めた。

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

### 【結果と考察】

得られた  $\beta_1$  の値と用いた混合溶媒中の DMSO のモル分率 ( $X_s$ ) の関係が 図 1 に示してある。 $X_s < 0.21$  の範囲では  $X_s$  の増加と共に  $\beta_1$  の値は減少したが、 $X_s > 0.21$  の範囲では逆に増加した。この  $\beta_1$  の変化は、水に比べて DMSO の陽イオンへの溶媒和能力の高さによる効果が現れていると考えられる。

混合溶媒中の  $X_s$  を変化させると溶媒中の比誘電率が変化する。そこで、今回用いた  $X_s$  の比誘電率の値を実験的に求め、Münze の式<sup>1)</sup>を用いて混合溶媒中の  $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  の間のイオン間距離 ( $d_{\text{Nd-Cl}}$ ) の値を計算により求めた。イオン強度 1 の水溶液中では  $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  の相互作用の大部分は溶媒共有イオン対であると推定されている。<sup>2)</sup>

$d_{\text{Nd-Cl}}$  の計算結果を 図 2 の ● で示した。 $d_{\text{Nd-Cl}}$  の値は  $X_s$  の値 ( $X_s < 0.21$ ) と共に増加して

おり、これは溶媒共有型イオン対である  $\text{Nd}^{3+}$  および  $\text{Cl}^-$  の間に DMSO 分子が入ってきたためであると考えられる。一方、 $X_s > 0.21$  では接触イオン対の存在が推定される。混合溶媒（メタノール/水）を用いた場合の  $d_{\text{Nd-Cl}}$  値（図 2 の○）と比較するとその増加の程度が急激であり、DMSO 分子の  $\text{Nd}^{3+}$  への溶媒和能力の高いことを示している。

今までに行われている他の  $f$  軌道元素 ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ) の結果と比較しながら発表を行う予定である。

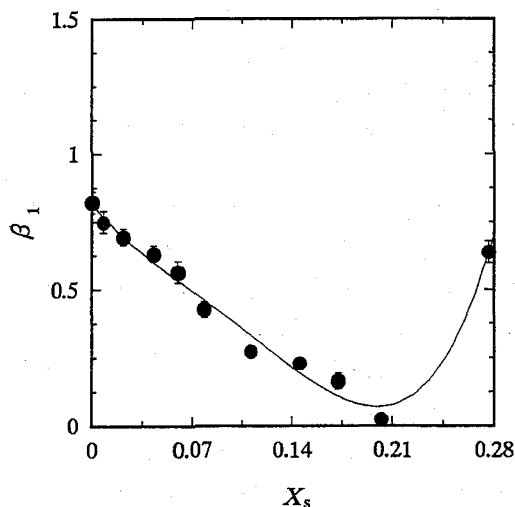


Fig. 1  $\beta_1$  vs. mole fraction of DMSO in mixed solvent (DMSO +  $\text{H}_2\text{O}$ )

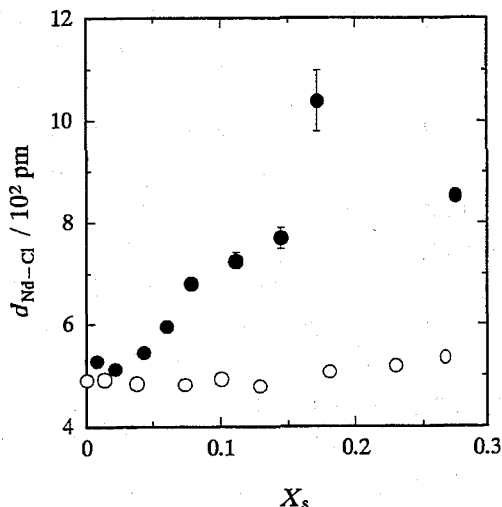


Fig. 2 Calculated distance between  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Cl}^-$  ( $d_{\text{Nd-Cl}}$ ) vs.  $X_s$

● : (DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ ) system  
○ : (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ) system

#### Reference

- 1) R. Münze, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 661 (1972).
- 2) G. Johansson and H. Yokoyama, *Inorg. Chem.*, **29**, 2460 (1990).

### STUDY ON THE INTERACTION BETWEEN $\text{Nd}^{3+}$ AND $\text{Cl}^-$ IN MIXED (DMSO + $\text{H}_2\text{O}$ ) SOLVENT SYSTEM

Mitsuhiro NAKAMURA, Hideo SUGANUMA, Takashi OMORI (Faculty of Science, Shizuoka University) and Isamu SATOH (Institute for Materials Research, Tohoku University)

The stability constants ( $\beta_1$ ) for the formation of  $\text{NdCl}_2^{2+}$  were determined in a mixed (DMSO +  $\text{H}_2\text{O}$ ) solvent system at  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  ionic strength using a backward solvent extraction technique. It is supposed from the variation of  $\beta_1$  against the mole fraction of DMSO in the bulk solution ( $X_s$ ) that most of the interaction between  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Cl}^-$  in  $X_s < 0.21$  is mainly due to the formation of a solvent-shared ion-pair, while in  $X_s > 0.21$  a contact ion-pair would also be present.

## 3A03

溶液内におけるランタノイド-二座配位有機リン化合物錯体の構造  
(原研) ○矢板 毅・館盛勝一

**緒言** ランタノイド(Ⅲ)やアクチノイド(Ⅲ)は、有機リン系あるいはアミド系二座配位化合物と強く錯形成をすることから、これらの元素に対する分離のプロセスに応用されている。特に、CMPO(カルバモイルフォスフィンオキシド)、DPDO(ジフォスフィンジオキシド)およびDA(ジアミド)は核燃料再処理の分野において重要な化合物である。我々のグループは、近年これらの金属に対し有用な抽出剤開発の一環として、ランタノイド-二座配位化合物の構造決定および電子状態の解析を行い、これらの基礎のもとに分子を設計するという分子設計手法の開発を行っている。また、これら金属と様々な配位子との化学結合の解明は、それら元素の持つ4f、5f電子が関与した化学結合の理解の観点で重要である。本研究は、それらの観点に基づき、溶液内における錯体構造の決定を行ったのでこれについて報告する。溶液内においては錯体は、分子運動や溶媒との相互作用などが存在し、固体状態に比べてダイナミックな環境にあるといえる。それゆえ、得られる構造はいわゆる平均的構造である。溶液内の錯体構造を決定するには、一般的にX線あるいは中性子散乱の動径分布関数を用いる方法、EXAFSおよびNMRなどによる方法がある。本研究においては、検出限界などを考慮して、EXAFSおよびNMRを用いて解析を行った。

**実験** 本実験で用いた配位子は、CMPO(carbamoyl phosphine oxide), DPDO(tetra p-tolylmethylene diphosphine dioxide; TTMDPDO と tetraoctylmethylene diphosphine dioxide; TOMDPDO)およびTBPとである。ランタノイドに対する親和性はTTMDPDO>>TOMDPDO>CMPO>>TBPの順であることが既に報告されている。まずはじめに、金属濃度に対して過剰量の抽出剤をエタノール中に溶解し、NMRのピーク面積の比較により(-243~-213K)ランタノイドと配位子との錯体中の比率(Ln(Ⅲ)・nL, nの決定)を行った。およそ、すべての配位子がランタノイド1に対して2~3個が配位することが分かった。試料は、エタノール中にて硝酸あるいは塩化ランタノイド水溶液(LnX<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O (Ln=Nd~Lu, X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>あるいはCl<sup>-</sup>)濃度1に対して約3倍のモル数を加え、室温にて約1昼夜反応させた。このようにして作成された溶液を、ポリエチレン袋に封入し、適当な試料の厚さになるようにテフロンスペーサーを用い、EXAFSスペクトルを測定した。EXAFSスペクトルは、高エネ研PFのBL27Bにおいて、室温にて測定した。解析は、k空間あるいはR空間におけるカーブフィットのみを用いる一般的な解析方法と多重散乱や球面波を考慮するFEFF(ab initio計算)を用いる方法とを併用した。

**結果と考察** 得られた結果の中でHo塩錯体の動径構造関数の例をFig.1に示した。約2 Å付近に見られる大きなピークは、主に配位子(P=O, C=O)、硝酸イオン(O<sub>2</sub>NO)および水(OH<sub>2</sub>)などの酸素によるものであり、位相シフトを考慮するとおよそ2.38~2.42 Åであることがわかった。また硝酸塩系において特徴的なピークとして、酸素から約0.5 Å離れたところに認められるピークが、硝酸イオンの窒素に基づくものである。また、

それよりさらに約0.7Å離れたところにあるピークが、フォスホリル基やカルボニル基に基づくピークである。また硝酸イオン系においてみられるさらに数Å離れた位置に存在するピークは、硝酸イオンの非配位の酸素

(O=NO<sub>2</sub>)である。硝酸イオンについて、カーブフィッティングから得られた存在比はHoイオン近傍からの酸素 (O<sub>2</sub>NO) : 窒素 : 酸素 (O=NO<sub>2</sub>)が 2 : 1 : 1であったことから硝酸イオンは、二座配位で結合していることが分かる。TTMDPDO-硝酸イオン系錯体について非配位の硝酸イオンに基づくピークがやや内側に存在する傾向を示している

という構造をとっている。また、単座であるTBPのフォスホリル酸素とリンは明らかに二座配位系配位子と比べ、中心金属から離れたところに位置しており金属-配位子間結合が長くなっていることが分かった。このことは、二座配位化合物と単座化合物の配位の強さに依存しているとも考えられる。

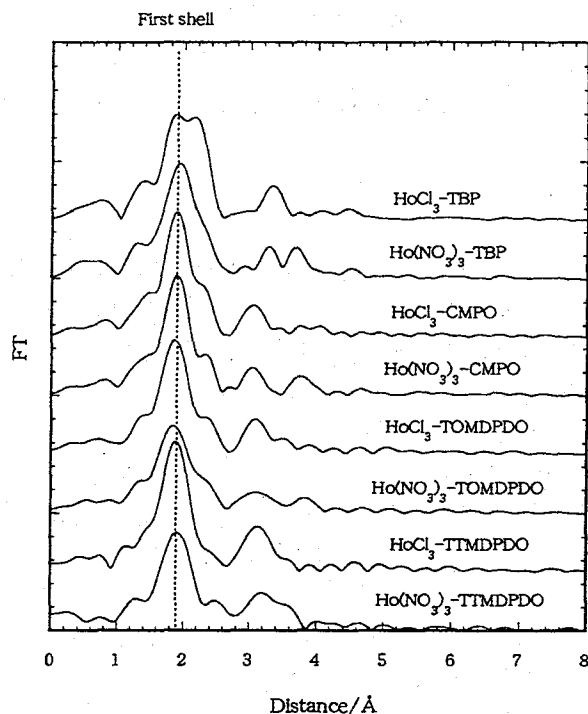


Fig.1 Ho錯体の動径構造関数  
(ただし位相補正はしていない)

## STRUCTURE OF THE BIDENTATE ORGANOPHOSPHORUS LIGAND-LANTHANIDE COMPLEXES IN SOLUTION

Tsuyoshi YAITA and Shoichi TACHIMORI

*Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)*

Structure of the bidentate organophosphorus ligand-lanthanide complexes were determined by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) in solution. In case of the bidentate ligand complexes, the distance of donor oxygen of ligand from the center metal ranged from 2.38 to 2.42 Å, and the phosphorus of ligands and the non coordinative oxygen of nitrate ion located at further about 1.2~1.8 Å from the standpoint of the radial distribution function. In contrast, for monodentate ligand, the oxygen of TBP was at 2.56 Å, indicating that monodentate ligand would coordinate to lanthanides more weakly than bidentate one.

# 3A04

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の Tc(VI) から Tc(V) への還元反応

(東北大院理) ○ 瀧田 滋・高山 努・関根 勉・工藤博司

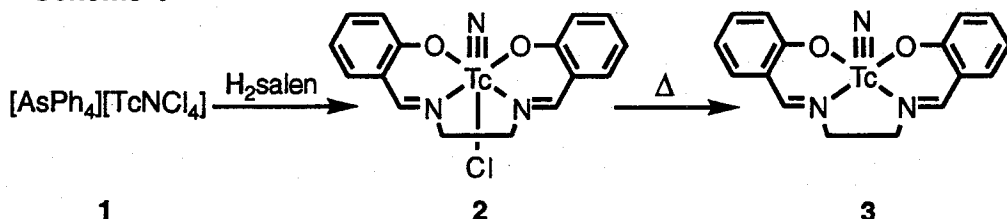
## 【序】

ニトリドテクネチウム錯体は、強い  $\pi$  電子供与体であるニトリド配位子 ( $N^3-$ ) の影響により、中心金属のテクネチウムが高酸化状態 (V, VI, VII) で安定化される。VI 価の代表的な出発錯体  $[TcNCl_4]^-$  から、配位子交換反応によってニトリドテクネチウム錯体を合成する際に、テクネチウムの酸化数が VI 価から V 価へと還元されやすい傾向がある。この還元機構の解明は、テクネチウムの酸化数を制御する上で重要である。演者らは、 $[AsPh_4][TcNCl_4]$  **1** と四座シッフ塩基配位子 ( $H_2salen$ ) との配位子交換反応によって、VI 価の錯体  $[TcN(salen)Cl]$  **2** と V 価の錯体  $[TcN(salen)]$  **3** の単離に成功し、その性質について昨年放射化学討論会で報告した<sup>1,2)</sup>。今回は、錯体 **2** から **3** への還元過程に着目し、サイクリックボルタンメトリーによって各錯体の電気化学的性質を調べた。また、配位子に電子供与性の置換基を導入することによって酸化還元電位に変化が見られたので、それについても報告する。

## 【実験】

錯体 **2** は出発錯体 **1** と当量の配位子 ( $H_2salen$ ) をエタノール中、室温で 10 分間攪拌後、シリカゲルカラムで分離精製し、エタノール溶液から再結晶により得た。緑色の錯体 **2** をエタノール中で加熱すると溶液の色が褐色に変化した。溶媒を留去後、エタノール溶液で再結晶を行い、褐色の錯体 **3** を得た (Scheme 1)。

Scheme 1



サイクリックボルタンメトリーによる測定は、支持電解質の濃度を 0.1 M、試料濃度を 1 mM とし、作用電極にグラッシーカーボン電極、対極に白金電極、参照電極に飽和甘こう電極 (SCE) を用いて、20 °C で行った。

## 【結果】

サイクリックボルタンメトリーによる測定の結果、錯体 **2** は +0.43 V (vs. SCE) に Tc(VI) / Tc(V) に対応する可逆な一電子酸化還元波を示した (Fig. 1)。この値は、出発錯体 **1** の還元電位 +0.17 V (vs. SCE) と比べより正の電位である。このことから、錯体



2 がより還元されやすい性質をもつことがわかる。また、四座 Schiff 塩基配位子  $H_2salen$  のベンゼン環に電子供与性のアルキル基 (*t*-Bu 基) が置換された配位子 [bu<sub>2</sub>salen: N,N'-ethylenebis(3,5-di-*tert*-butylsalicylideneimine)] を用いて得た Tc(VI) 錯体もまた、錯体 2 と同様に可逆な一電子酸化還元波を示したが、その酸化還元電位は +0.34 V (vs. SCE) であった。これは、電子供与性の置換基によって中心金属 (Tc) の電子密度が増加するため、電子不足な VI 価の状態を安定化し、より還元されにくくなったためと解釈することができる。すなわち、配位子がより電子供与性になるにつれ、ニトリドテクネチウム錯体は VI 価の状態により安定化される。

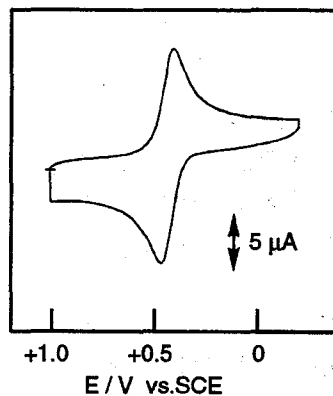


Fig. 1 Cyclic voltammogram of 2 in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-MeOH ; scan rate 50 mV · s<sup>-1</sup>.

#### References

- 1) 高山、可児、関根、工藤、第 38 回放射化学討論会講演予稿集、p.241 (1994) .
- 2) 高山、可児、関根、工藤、第 39 回放射化学討論会講演予稿集、p.229 (1995) .

#### REDUCTION PROCESS FROM Tc(VI) TO Tc(V) OF NITRIDOTECHNETIUM(VI) COMPLEXES WITH TETRADENTATE SCHIFF BASE LIGANDS

Shigeru FUCHITA, Tsutomu TAKAYAMA, Tsutomu SEKINE and Hiroshi KUDO  
Graduate School of Science, Tohoku University

Electrochemical properties of [Tc<sup>VI</sup>N(salen)Cl] and [Tc<sup>VI</sup>N(bu<sub>2</sub>salen)Cl] have been studied by cyclic voltammetry. Cyclic voltammograms of both complexes in methanol containing 0.1 M NaClO<sub>4</sub> showed a reversible reduction wave corresponding to the reduction of Tc(VI) to Tc(V) at +0.43 V vs. SCE for [Tc<sup>VI</sup>N(salen)Cl] and at +0.34 V for [Tc<sup>VI</sup>N(bu<sub>2</sub>salen)Cl]. The difference in the reduction potential is attributed to the electron-donation from *t*-Bu.

(東北大院理) ○押切 忍・高山 努・関根 勉・工藤博司

### 1. はじめに

窒素との三重結合を有するテクネチウム錯体では、そのニトリド配位子の強い  $\pi$  結合性が錯体の構造と性質に大きな影響を与えており、錯体化学において非常に興味深いところである。本研究では、三座配位子の 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) をもつニトリドテクネチウム錯体を合成し、溶液中における錯体の挙動について調べた。

### 2. 実験

出発錯体となる trans-[Tc<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] は Baldas ら<sup>1)</sup>の方法により合成した。この出発錯体と当量の terpy をベンゼン中、室温で 24 時間かくはんしたところ、黒紫色の沈殿を得た。沈殿は、ろ過後多量のベンゼンで洗浄し、減圧下で乾燥した(収率 54.7%)。合成した錯体について、赤外吸収スペクトル、元素分析、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル及び紫外可視吸収スペクトルを取得した。

### 3. 結果及び考察

合成した錯体の赤外吸収スペクトルには Tc≡N 結合と terpy に由来する吸収が 1049 cm<sup>-1</sup> と 1600-1550 cm<sup>-1</sup> にそれぞれ見られ、錯体は Tc≡N コアと terpy からなることを確認した。また、元素分析の結果から、Tc≡N : terpy : Cl = 1 : 1 : 2 の組成比を与えることが分かった。さらに、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル (Fig.1) において、特に 6, 6'' 位のプロトンの化学シフトは 9.30 ppm に現われ、遊離の terpy と比較して低磁場側にシフトした。これは、錯体内の 6, 6'' 位のプロトンが terpy 及び Tc≡N の双方による非遮蔽効果を受けるためであり、terpy がニトリド配位子の cis 位に配位していることを意味する。これらの結果により、今回合成した錯体は cis-[Tc<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(terpy)] (Fig. 2) であることが判明した。

一方、極性溶媒中での cis-[Tc<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(terpy)] の化学種の変化について <sup>1</sup>H-NMR スペクトル及び紫外可視吸収スペクトルを用いて調べた。その結果、terpy がニトリド配位子の cis 位から trans 位へ異性化するという変化は見られなかった。また、この錯体は負電荷のカウンターイオン (BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) と反応して沈殿を生じ、これらの沈殿の元素分析の結果より、錯体が溶液中で +1 価の陽イオンに変化していることが判明した。このことから、cis-[Tc<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(terpy)] は極性溶媒中においてニトリド配位子の trans 位に存在する Cl<sup>-</sup> が外れ、溶媒分子が配位するあるいは空位となる機構が推定できる。

以上の実験結果を構造の類似した錯体 cis-[Os<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(terpy)]<sup>+</sup><sup>2)</sup> と比較すると、cis-[Tc<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(terpy)] は極性溶媒中でニトリド配位子の trans 位に存在する Cl<sup>-</sup> が

外れるという同様の性質を示した。しかし、オスミウム錯体で報告されている cis-trans 異性変化が起こらないことが分かった。

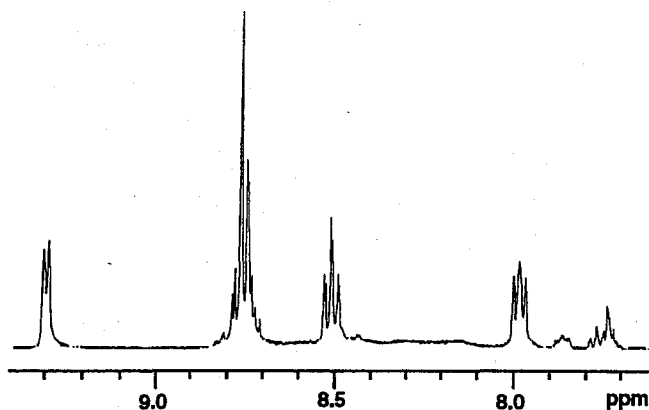


Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of  $\text{cis-}[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{terpy})]$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$

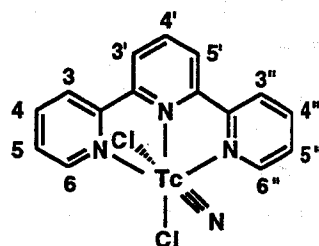


Fig. 2 Possible Structure of  $\text{cis-}[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{terpy})]$

#### References

- 1) J. Baldas, J. Bonnyman, and G. A. Williams, *Inorg. Chem.*, **25**, 150 (1986).
- 2) D. S. Williams, G. M. Coia, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **34**, 586 (1995).

#### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{cis-}[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{terpy})]$

Shinobu OSHIKIRI, Tsutomu TAKAYAMA, Tsutomu SEKINE, and Hiroshi KUDO,  
Graduate School of Science, Tohoku University

A nitridotechnetium complex with a 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) was synthesized by the substitution reaction starting from  $\text{trans-}[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . The product was characterized by IR spectroscopy, elemental analysis,  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy and UV-vis absorption spectroscopy. The results suggest that the terpy ligand coordinates at the cis positions of the nitrido technetium core, indicative of  $\text{cis-}[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{terpy})]$ .

# 3A06

## TBPによるヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンの溶媒抽出

(原研) ○渡辺 智・橋本和幸

### 【緒言】

$^{99m}\text{Tc}$ は核医学において広く使用されている核種である。 $^{99m}\text{Tc}$ の核異性体転移により生成する $^{99}\text{Tc}$ は、半減期が $2.1 \times 10^5$  yと非常に長いことから、一度環境へ放出されると蓄積される一方である。我々は、テクネチウムの尿からの回収の基礎的研究として、尿に過テクネチウム酸イオンを加えたときの塩酸-TBP抽出系の抽出挙動を調べてきた。昨年はペーパークロマトグラフィーを用いてTBP相の化学形を調べることにより、過テクネチウム酸イオンだけではなくテクネチウムの還元種(ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンなど)もかなりの割合でTBP相に抽出されることを明らかにした。今回は、マクロ量の $^{99}\text{Tc}$ を用いてヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンを合成し、塩酸-TBP抽出系に加えたときのテクネチウムの分配比について検討を行った。

### 【実験】

#### ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2(^{99}\text{TcCl}_6)\}$ の合成

$^{99}\text{Tc}$ 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)より入手した。ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸アンモニウムは、過テクネチウム酸イオン溶液及び塩化アンモニウムを濃塩酸に加え、数時間加熱還流を行なうことにより合成した<sup>1)</sup>。反応液を濃縮してヘキサクロロテクネチウム(IV)酸アンモニウムの結晶を析出させ、ろ別後、6M塩酸で洗浄して試料とした。化学形の確認は、紫外可視分光法及びWhatman No.1及びWhatman DE81によるペーパークロマトグラフィーにより行った。

#### 溶媒抽出

ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸アンモニウムを所定濃度の塩酸に溶解し、予備平衡済みのTBPを加えて恒温振とう水相により25°Cで抽出した。遠心分離の後、水相及び有機相中の $^{99}\text{Tc}$ の $\beta$ 線を液体シンチレーションカウンターにより測定し分配比(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。なお、ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンは、濃塩酸中または暗室ではアクア化を起こさないが、希塩酸中または光によりアクア化を起こすことが知られている<sup>2)</sup>。そこで必要に応じて光を遮断して実験を行った。

### 【結果及び考察】

はじめに抽出時間について検討を行った。光を遮断して1 Mから5 M塩酸-TBP抽出系において、抽出時間を10分から3時間まで変化させたときのテクネチウムの分配比を調べた。Fig. 1にテクネチウムの分配比の抽出時間依存性を示した。すべての塩酸濃度で分配比は抽出時間にもなつて徐々に増加することがわかった。ここで、抽出時間は10分でも十分であると考えられ、10分以後の分配比の増加は、ヘキサクロロテクネチ

ウム(IV)酸イオンのアクア化によるものと思われる。そこで抽出時間としては、ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンのアクア化を最小限に押さえ、かつ十分有機相に抽出されることを考慮して10分と定めた。なお、過テクネチウム酸イオンの場合は、10分間の抽出で抽出平衡に達する。Fig. 2にテクネチウムの分配比の塩酸濃度依存性を示した。実験を行った塩酸濃度範囲では、ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンを用いた場合のテクネチウムの分配比は、過テクネチウム酸イオンを用いた場合のテクネチウムの分配比よりも小さい結果が得られた。したがって、ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンそれ自身の分配比は過テクネチウム酸イオンよりも小さいと考えられる。

本研究ではさらに、ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンのアクア錯体の分配比についても検討を行った。

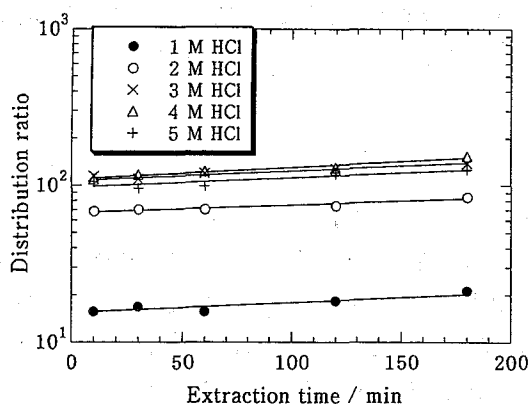


Fig. 1. Distribution ratio of technetium as a function of extraction time in HCl-TBP system.

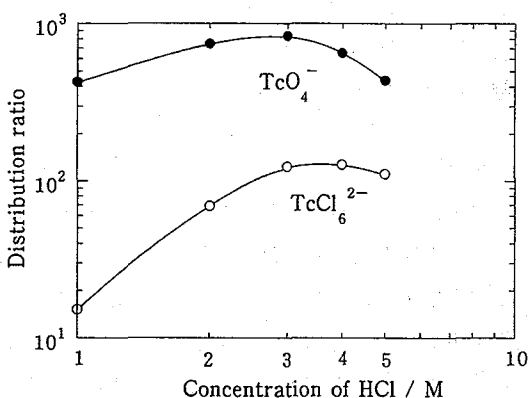


Fig. 2. Distribution ratio of technetium as a function of HCl concentration in HCl-TBP system.

#### References

- 1) Eakins J. D., Humphreys D. G., Mellish C. E.: J. Chem. Soc., 6012 (1963).
- 2) Kanchiku Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 2831 (1969).

#### SOLVENT EXTRACTION OF HEXACHLOROTECHNETATE(IV) ION WITH TBP

Satoshi WATANABE and Kazuyuki HASHIMOTO

Japan Atomic Energy Research Institute

The solvent extraction behavior of hexachlorotechnetate(IV) ion was studied in the HCl-TBP system. The distribution ratio of technetium was determined as a function of HCl concentration. The distribution ratio of technetium using hexachlorotechnetate(IV) ion was lower than that using pertechnetate. It is concluded that the distribution ratio of hexachlorotechnetate(IV) ion itself is smaller than that of pertechnetate. Furthermore, the distribution behavior of the aqua complexes of hexachlorotechnetate(IV) ion in this system was also investigated.

## 3A07

### TPAC によるテトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオンの 溶媒抽出挙動(2)

(静岡大理) 朝比奈千枝・菅沼英夫・○大森 巍

#### 【緒言】

Tc≡N 骨格をもつテクネチウムニトリド錯体は、その安定性および化学的性質から、数多くの錯体が合成されている。この合成の際に出発物質として利用されるテトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオン ( $[\text{TcNCl}_4]^-$ ) は、テトラフェニルアルソニウム塩化物(TPAC)を用いると、クロロホルムに抽出されることを第 39 回放射化学討論会で報告した<sup>1)</sup>。しかしこの実験で用いたテトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオンの濃度が  $10^{-5}$  M 以下であったために、水相における吸収スペクトルの測定から複雑な加水分解反応を示す  $[\text{TcNCl}_4]^-$  に関する詳細な情報を得ることができなかった。本研究では溶媒抽出後の水相の吸収スペクトルから、テクネチウム錯体の水相における挙動を解析し、溶媒抽出機構を確立することを目的とした。

#### 【実験】

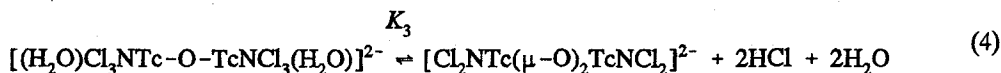
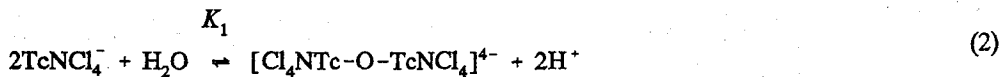
過テクネチウム酸アンモニウムは Radiochemical Centre (Amersham) より入手した。テトラフェニルアルソニウム塩化物 (Dotite TPAC) および他の試薬は特級品をそのまま使用した。テトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオンは、Baldas らの方法<sup>2)</sup> により、過テクネチウム酸とアジ化ナトリウムを濃塩酸中で加熱して得た。溶媒抽出は、予め  $[\text{TcNCl}_4]^-$  のみを TPAC によりクロロホルムに抽出した後、この一定量とイオン強度を一定にした所定濃度の塩酸を含む水相とを  $25^\circ\text{C}$  で 2 時間振り混ぜる逆抽出法により行った。両相の  $^{99}\text{Tc}$  の放射能を液体シンチレーションカウンタで測定して、テクネチウムの分配比  $D_{\text{Tc}}$  を求めた。また水相および有機相の可視スペクトルを分光光度計により測定した。

#### 【結果および考察】

テトラクロロニトリドテクネチウム(VI)酸イオンの TPAC によるクロロホルム相と水相との間の分配平衡は



のように表すことができる。ここで  $K$  は抽出定数、 $\text{RCl}$  は TPAC、下線は有機相を示す。しかし、図 1 に示すように、テクネチウムの分配比  $D_{\text{Tc}}$  は、水素イオン濃度の減少とともに減少していることから、 $[\text{TcNCl}_4]^-$  の加水分解反応を考慮する必要がある。図 2 に示されているように、逆抽出後の水相における吸収スペクトルから、 $[\text{TcNCl}_4]^-$  の 395 nm の吸光度の減少は、540 nm における吸光度の増大に対応している。 $[\text{TcNCl}_4]^-$  は  $[\text{TcOCl}_4]^-$  と較べると水溶液中では安定であるが、酸濃度の低下に伴って加水分解反応を引き起こすことが知られている。Baldas ら<sup>3)</sup>によれば、 $[\text{TcNCl}_4]^-$  の加水分解によっていくつかの酸素で架橋した二量体が生成し、これらの化学種の生成反応は次のようにまとめられている。



これらの化学種のうち、540 nm に吸収極大をもつのは  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3\text{NTc-O-TcNCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  である。また 557 nm に吸収極大をもつ  $[\text{Cl}_4\text{NTc-O-TcNCl}_4]^{4-}$  の存在は、図 2 から認められなかった。したがって、この塩酸濃度領域においては、 $[\text{TcNCl}_4]^-$  と  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3\text{NTc-O-TcNCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  との間で平衡が成立しており、さらに塩酸濃度が 0.2 M 以下になると、 $[\text{Cl}_2\text{NTc}(\mu\text{-O})_2\text{TcNCl}_2]^{2-}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$ ) も生成することが示唆される。

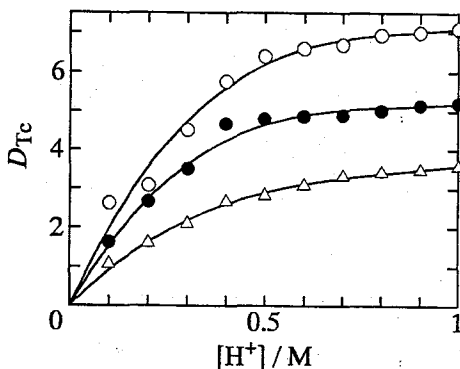


Fig. 1. Dependence of  $D_{\text{Tc}}$  on  $[\text{H}^+]$   
 $I=1.0$ ,  $25^\circ\text{C}$

- :  $[\text{RCl}]_i = 9.2 \times 10^{-4} \text{ M}$
- :  $[\text{RCl}]_i = 6.9 \times 10^{-4} \text{ M}$
- △ :  $[\text{RCl}]_i = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

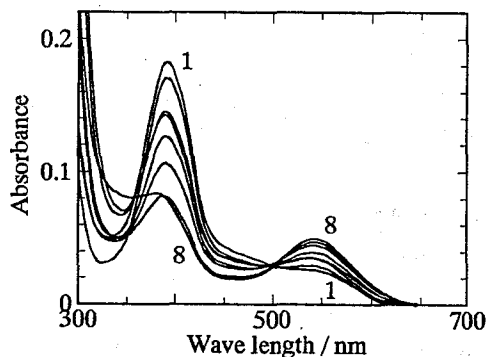


Fig. 2. Spectral change in the aqueous phase after backextraction

- 1 :  $[\text{H}^+] = 0.9 \text{ M}$
- 2 :  $[\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}$
- 3 :  $[\text{H}^+] = 0.7 \text{ M}$
- 4 :  $[\text{H}^+] = 0.6 \text{ M}$
- 5 :  $[\text{H}^+] = 0.5 \text{ M}$
- 6 :  $[\text{H}^+] = 0.4 \text{ M}$
- 7 :  $[\text{H}^+] = 0.3 \text{ M}$
- 8 :  $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$

The spectra were normalized to be a constant  $[\text{Tc}]_{\text{a, total}}$ .

#### References

1. 朝比奈, 菅沼, 大森, 第39回放射化学討論会予稿集(1995), 新潟大学, p.227.
2. J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2395(1984).
3. J. Baldas, J. F. Boas, S. F. Colmanet, Z. Ivanov, G. A. Williams, *Radiochim. Acta*, **63**, 111(1993).

#### SOLVENT EXTRACTION BEHAVIOR OF TETRACHLORONITRIDOTECHNETATE(VI) ION WITH TETRAPHENYLARSONIUM CHLORIDE(2)

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

The extraction behavior of tetrachloronitridotechnetate(VI) ion was further studied with tetraphenylarsonium chloride at  $25^\circ\text{C}$  at ionic strength 1.0. Spectrophotometric study revealed that an equilibrium between  $[\text{TcNCl}_4]^-$  and  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3\text{NTc-O-TcNCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  is established in the aqueous phase. When the concentration of HCl is less than 0.2 M, formation of  $[(\text{TcNCl}_2)_2(\mu\text{-O})_2]^{2-}$  was suggested.

# 3A08

## 中性子照射テトラフェニルアルソニウム・クロリドを用いる モリブデンの不足当量抽出

(NTT基礎総研) ○ <sup>しげまつ</sup>重松 <sup>としお</sup>俊男

### 1. はじめに

不足当量分析法では比較標準や分析試料など複数の試料に不足当量の試薬が等しく加えられ、化学反応を利用して目的元素の一部一定量が分離される。その際、試薬を標識して用いると例えば反応に関わる試薬と目的元素の抽出挙動や生成化合物に関わる詳細な情報が得られると考えられる。さらに不足当量分析では定量の度に操作にともなう誤差が正しく把握される分析が期待できる。試薬の放射能計測が必要になるが、 $\gamma$ 線スペクトロメトリを用いると目的元素と試薬の放射能が同時に計測できる上、解析も容易である。ここでは組成にヒ素を含むテトラフェニルアルソニウム・クロリド (TPAC) に熱中性子を照射し標識した TPAC ( $^{76}\text{As}$ ) を用いた。

一方、TPAC は  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  をモリブデン (Mo) から選択的に分離する試薬として用いられている。それに対し、著者は TPAC が KCl/HCl 緩衝液 (pH1~2) 中で Mo と反応し 1,2-ジクロロエタンに不足当量抽出されることを報告した [1]。その後、 $^{99}\text{Mo}$  トレーサ溶液に過酸化水素水を共存させるか否かにより不足当量抽出条件が大きく異なり 2 通りの反応が起こっていることを明らかにした。ここではその詳細を TPAC ( $^{76}\text{As}$ ) を用い得られた知見を含めて報告する。

### 2. 実験

TPAC ( $^{76}\text{As}$ ) 溶液： ドータイトの TPAC を原研原子炉で 2 分中性子照射し、蒸留水に溶解、 $(1-10) \times 10^{-2}\text{M}$  の濃度に希釈した。得られた水溶液はとりあえずベンゼンを加え振り混ぜて洗浄し使用した。TPAC ( $^{76}\text{As}$ ) の紫外分光スペクトル (吸収波長; 264nm) を測定すると共に未照射の TPAC で希釈する不足当量分析により目安の濃度を求めた。

$^{99}\text{Mo}$  トレーサ溶液： 試薬特級のモリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  を中性子照射し蒸留水に溶解後 30% 過酸化水素水の  $50 \mu\text{l}$  を加えて赤外線ランプで加熱し煮沸して過酸化水素を分解した。その後アンモニア水を加えて加熱して蒸発乾固し、蒸留水に溶解、必要に応じて 30% 過酸化水素水の  $50 \mu\text{l}$  を加えて 0.1-0.5M の濃度に希釈した。

抽出： $^{99}\text{Mo}$  トレーサ溶液に KCl/HCl 緩衝液及び TPAC ( $^{76}\text{As}$ ) 溶液を加えて 10ml とし、所定の時間放置した後、10ml の 1,2-ジクロロエタンを加えて振り混ぜた。液-液分離後、有機相及び水相の 4.0ml を取り、Ge 検出器で  $^{76}\text{As}$  ( $E_\gamma = 558.9\text{keV}$ ) 及び  $^{99}\text{Mo}$  ( $738.9\text{keV}$ ) の放射能を測定するとともに水相の pH を測定した。

### 3. 結果及び考察

抽出平衡に要する時間： Mo 及び TPAC 濃度がそれぞれ 5.9mM、2mM の pH2 の溶液に 1,2-ジクロロエタンを加え、振り混ぜ時間を 1~30 分の間で変化させて Mo を不足当量抽出した。過酸化水素水が共存しない  $^{99}\text{Mo}$  トレーサ溶液に TPAC を加えると白色沈澱が生じ、また振り混ぜ時間は 30 分を要した。一方、過酸化水素水が共存する溶液では沈澱



は現われず、1分の振り混ぜ時間で抽出平衡に達した。

Moの不足当量抽出の再現性： Mo濃度が0.010~0.2mMの溶液に0.02mMのTPACを加えて検討した。TPAC ( $^{76}\text{As}$ )による抽出では有機相の $^{99}\text{Mo}$ 及び $^{76}\text{As}$ 放射能はMo担体量に比例して増加した。当量点に達した後のMoの抽出量は担体量の増加に関わらず一定であったが、 $^{76}\text{As}$ 放射能は増加する傾向がみられた。この理由は不明である。ただし過酸化水素水の濃度が増すと増加の程度が減少する結果は得られた。

不足当量抽出のpH領域： Mo濃度が9.9mMでpHが異なるKCl/HCl緩衝液にTPACを加え不足当量抽出の最適pH領域を求めた。TPAC ( $^{76}\text{As}$ )を用いた結果を図1に示す。 $^{76}\text{As}$ と $^{99}\text{Mo}$ 放射能の曲線の傾向は実験誤差の範囲で一致した。また不足当量抽出の再現性で現われた $^{76}\text{As}$ 放射能のみが増加する傾向は見られなかった。この場合pH2.3付近で $^{99}\text{Mo}$ 放射能が最高値を示した。

結論： KCl/HCl緩衝液 (pH1-2) 中で2通りの反応が起こることを明らかにした。また中性子照射TPAC ( $^{76}\text{As}$ )をMoの不足当量抽出に適用し検討を進めた。一部、Moの不足当量抽出域で、 $^{76}\text{As}$ 放射能が増加する傾向が見られた。今後はTPAC ( $^{76}\text{As}$ )の精製法を含め検討していく。

文献 [1] 重松：第38回放射化学討論会要旨集 (1995) p75

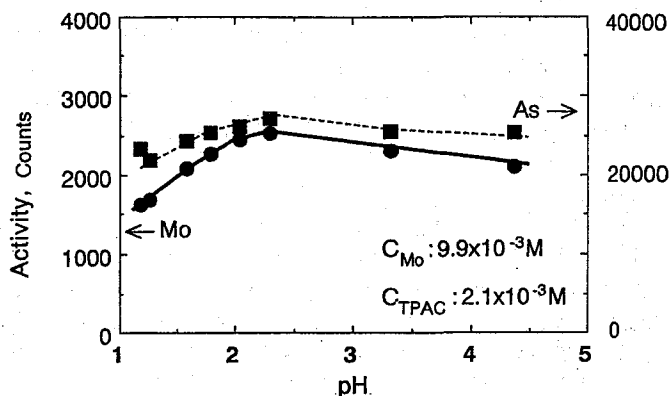


Fig.1 Effect of pH on substoichiometric extraction of molybdenum

## SUBSTOICHIOMETRIC EXTRACTION OF MOLYBDENUM WITH TETRAPHENYL ARSONIUM CHLORIDE LABELED BY NEUTRON IRRADIATION

Toshio SHIGEMATSU, NTT Science and Core Technology Laboratory Group

Substoichiometric extraction of molybdenum with TPAC and TPAC ( $^{76}\text{As}$ ) labeled by neutron irradiation has been examined. TPA-Mo compound in KCl/HCl buffer solution (pH1-2) was extracted into 1,2-dichloroethane. The substoichiometric conditions such as the reproducibility and the effect of pH were determined in detail using  $^{99}\text{Mo}$  tracer solutions one of which contains hydrogen peroxide. It becomes clear that two types of reaction takes place between TPAC and Mo in KCl / HCl buffer solution.

substoichiometric extraction of molybdenum · TPAC labeled with  $^{76}\text{As}$  by neutron irradiation  
· KCl/HCl buffer solution

# 3A09

## 高塩基性水溶液中におけるウラン(VI)の加水分解種およびヒドロキソ炭酸錯体の測定

(京大炉・阪大工) 山村朝雄・○北村 暁・森山裕丈・西川佐太郎  
小椋正道・長谷博友

### [序論]

アクチニド(VI)イオンは、塩基性水溶液中では加水分解種や炭酸錯体を形成することが知られているが、これら化学種の同定や生成定数に関しては不一致も多く見られる。その原因のひとつとしては、これまでの  $\text{NpO}_2^{2+}$  での研究[1]から、ヒドロキソ炭酸錯体のような混合配位子錯体の形成があることが考えられる。また、 $\text{MO}_2(\text{OH})_3$  の形の加水分解種の安定度定数に関しては、研究例が少なく、特にこの化学種が支配的となる高塩基性領域での研究はほとんどない。以上の点をふまえて、 $\text{NpO}_2^{2+}$  と化学的性質の類似している  $\text{UO}_2^{2+}$  に関して、溶存化学種の研究を行うことにした。

ウランについては、室温で安定である固相 schoepite の性質がよく知られている[2]ことから、よく同定されている固相との平衡状態を作り出すことが可能である。これを利用して、高塩基性領域での溶解度を測定した。また、ウラン(VI)の様々な加水分解種、炭酸錯体などが発光を示すことが知られており、溶存化学種の同定に利用されている。ここでは、高塩基性領域で支配的な化学種の発光の観測についても試みた。

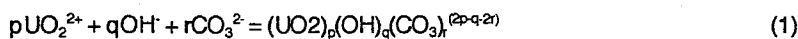
### [実験]

メルク社製  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  から出発して精製を行い、 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  水溶液を調製した。過飽和法の実験ではこの水溶液を用い、不飽和法(固相からの溶解)では、過塩素酸水溶液よりすでに知られている方法[2]に準じて schoepite  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$  を合成した。イオン強度、 $-\log[\text{H}^+]$ 、全炭酸濃度の調整には、それぞれ  $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  を用いた。試料溶液をポリプロピレン製チューブに調整し、 $25 \pm 1$  °C の恒温震蕩器で一定時間震蕩することにより平衡に到達させた。今回の実験条件では、濾液中ウラン濃度はフィルターの孔径に依存しなかったため、分画分子量  $10^5$  のミリポアフィルターの濾液を溶解成分であると定義した。溶液の酸濃度  $-\log[\text{H}^+]$  の測定に用いたガラス複合電極は、参照電極として  $\text{NaClO}_4 | \text{NaCl}, \text{NaClO}_4 | \text{AgCl}, \text{Ag}$  を用い、Gran プロットにより酸濃度に対する補正を行った。溶液中のウラン濃度および全炭酸濃度は、それぞれ ICP 質量分析装置 HP4500、全有機体炭素計(島津製作所製)により測定した。炭酸ガスの影響を排除する目的で作業は Ar ガス雰囲気中で行った。固相試料の同定は X線粉末回折法により行った。

### [結果と考察]

得られた溶解度曲線の一部を Fig.1 に示す。残差二乗和を指標として解析したところ、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_5$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  の4成分系として解析された。解析時には、固相として  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$  ( $\log K_{sp} = -22.4$ ) を仮定した。 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  に対する安定度定数は  $\log \beta = 16.9$  ( $I=0.5$ ) とすでに報告されている値  $\log \beta = 16.94$  ( $I=0$ )[3] と一致しているものの、 $\text{UO}_2(\text{OH})_5$  に対する値は  $\log \beta = 18.5$  とこれまでに報告されている値  $\log \beta = 22.26$ [4] よりかなり小さく、むしろ  $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$  に対して報告されている値 19.61[1] に近いものとなっている。この違いは、従来の研究では加水分解種がかならずしも支配的ではない中性から弱塩基性領域で測定が行われていることに起因する可能性がある。 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^0$  に対して決定された安定度定数は  $\log \beta < 18.5$  ( $I=0.5$ ) であり、 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  に対する値 20.21[1] に比べると若干小さな値となっている。ここで、(pqr)種の錯形成反応(1)式に対する安定度定数  $\beta_{pqr}^0$  は、平衡濃度比  $\beta'_{pqr}$  により(2)式により表される。 $a_i$ 、 $\gamma_i$  はそれぞれ1種の活量および活量係数である。

現在、ウラン(VI)が光励起に対して発光を示すことを利用して、高塩基性領域で支配的なこれらの化学種の発光の観測についても検討を進めている。



$$\beta_{pqr}^0 = \frac{a_{pqr}}{(a_{\text{UO}_2^{2+}})^p (a_{\text{OH}^-})^q (a_{\text{CO}_3^{2-}})^r} = \beta'_{pqr} \cdot \frac{\gamma_{pqr}}{(\gamma_{\text{UO}_2^{2+}})^p (\gamma_{\text{OH}^-})^q (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^r} \quad (2)$$

$$\beta'_{pqr} = \frac{[(pqr)]}{[\text{UO}_2^{2+}]^p [\text{OH}^-]^q [\text{CO}_3^{2-}]^r} \quad (3)$$

- [1] H. Moriyama et al., *Radiochim. Acta*, 69, 49(1995).  
 [2] M.E. Torroero et al., *Radiochim. Acta*, 66/67, 29(1994).  
 [3] I. Grenthe et al., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, NEA/OECD, North-Holland, Amsterdam (1992).  
 [4] A. Sandino et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 4135(1992).

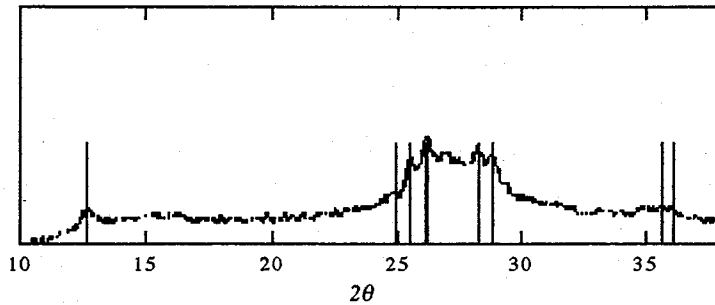


Fig. 1 X-ray powder diffraction diagram obtained with Cu K $\alpha$  for schoepite used as the solubility limiting solid phase in this study, compared with the data from ASTM No. 18-1436.

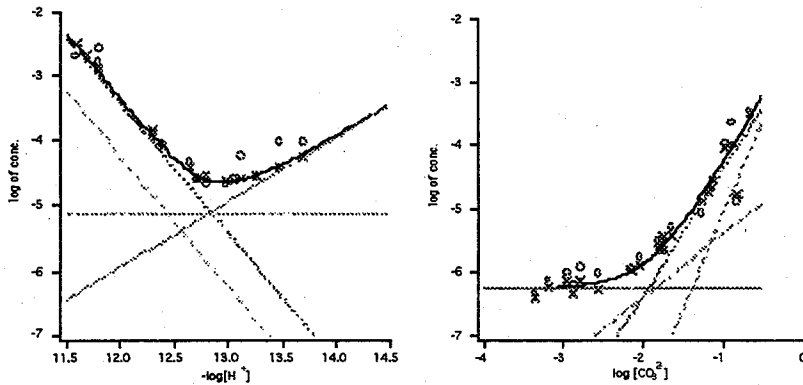


Fig. 2 Solubility curves of uranium(VI) in the systems of (a) total carbonate concentration of  $0.11 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $I=0.5$ ) and (b)  $-\log[\text{H}^+]=12.15$  ( $I=1$ ). Solid and dotted curves are solubility curves and concentration curves fitted for the open circles.

#### MEASUREMENTS OF HYDROLYSIS SPECIES AND HYDROXOCARBONATO COMPLEX OF U(VI) IN HIGHLY BASIC SOLUTION.

(Research Reactor Institute, Kyoto University) Tomoo YAMAMURA, Hirotake MORIYAMA, Sataro NISHIKAWA, Seido OGURA and Hirotomoto HASE

(Faculty of Engineering, Osaka University) Akira KITAMURA

The stability constants of the hydrolysis species  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  and hydroxocarbonato complex  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$  produced in highly basic solution were measured by the solubility method. The measurements were performed by both undersaturation method where the limiting solid phase was schoepite  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  and oversaturation method. The ionic strength of the media was set to both  $I=0.5$  and  $I=1$ . The solubility curves obtained in this study were analyzed by assuming four components  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  and  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$ . The detection of the emission from the U(VI) species existing in highly basic solution was also attempted.

# 3A10

## 無担体 $^{188}\text{Re}$ を用いた $^{188}\text{Re}$ -HEDP 錯体の合成とその安定性

(原研アイソトープ部) 橋本和幸

### 【はじめに】

レニウム-186, 188は、中～高エネルギーの $\beta$ 線を放出し、さらにイメージングに適した $\gamma$ 線を放出すること ( $^{186}\text{Re}$ : 半減期3.78d, 1.08MeV (max) の $\beta$ 線, 137keVの $\gamma$ 線 /  $^{188}\text{Re}$ : 半減期17.0h, 2.12MeV (max) の $\beta$ 線, 155keVの $\gamma$ 線) から診断と治療が同時にできる核種として注目されている。また、レニウムはテクネチウムと同じ族(7族)に属しており、その化学的性質については、テクネチウムとの類似点も多く、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 同様、幅広い利用が期待されている。演者は、第38及び39回放射化学討論会において、 $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  ジェネレータから得られる無担体の $^{188}\text{Re}$ を用いたメチレンジホスホン酸(MDP)及びジメルカプトコハク酸(DMSA)の標識条件について報告し、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の標識条件とはかなり異なることを明らかにした。今回はMDPと同じジホスホン酸の誘導體であるHEDP(1-ヒドロキシエチレンジホスホン酸)を用いて、骨がんの疼痛緩和薬としての利用が期待されている $^{188}\text{Re}$ -HEDP錯体の合成条件の検討を詳しく行った。さらに、得られた $^{188}\text{Re}$ -HEDP錯体のpH変化及び希釈に対する安定性についても調べた。得られた最適合成条件及び安定性について、 $^{188}\text{Re}$ -MDP錯体の結果と比較検討を行った。

### 【実験】

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

三酸化タンゲステン $^{186}\text{WO}_3$  ( $^{186}\text{W}$ 濃縮度: 99.79%)の粉末約20-50mgを石英アンブルに封入し、所定のアルミニウムキャプセルに密封後、日本原子力研究所JMT R (熱中性子束:  $2.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )にて、26日間照射を行った。

照射済みターゲット( $\text{WO}_3$ )は2M水酸化ナトリウム溶液で加熱溶解後、塩酸溶液を用いて、pHを約2に調整し、あらかじめ0.01M HClにより調製したアルミナカラム(10mm I.D.  $\times$  60mmL: BIO-RAD, AG-4, 100-200 mesh)に添加した。さらに、0.9% NaCl溶液約40mlでカラムを洗浄し、ジェネレータとした。 $^{188}\text{Re}$ の溶出は、0.9% NaCl溶液(流速: 約2 ml/min)により行った。得られた $^{188}\text{Re}$ 溶液( $9 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5 \text{ Bq/ml}$ )は、そのままHEDP標識実験に用いた。

#### $^{188}\text{Re}$ -HEDP 錯体の合成

HEDPは、岸田化学製の1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, 1-hydrateを用いた。標識実験は以下に示す手順で行った。HEDP水溶液にpH調整用の溶液(HCl, NaOH)、アスコルビン酸水溶液(酸化防止剤)、 $^{188}\text{Re}$ 溶液及び塩化スズ(II) ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶液を加え、反応溶液のpHを測定し、4~6時間室温で(または、沸騰水中30分間)静置した。 $^{188}\text{Re}$ -HEDP,  $^{188}\text{ReO}_2$ 及び未反応の $^{188}\text{ReO}_4^-$ の各割合は、シリカゲル薄層クロマトグラフィー(Merck No. 5735/アセトン)及びペーパークロマトグラフィー(Whatman No. 1/0.9% NaCl溶液)による分析から求めた。なお、 $^{188}\text{Re}$ の放射能分布は、イメージスキャナー(AMBIS-100)により求めた。

### 【結果】

還元剤である塩化スズ(II)の濃度、反応温度、反応時間、HEDPの濃度、pH及び担体

の添加などの反応条件を変化させて、 $^{188}\text{Re}$ -HEDPの標識率変化を調べた。その一例として、標識率のpH依存性をFig.1に示す。HEDPはMDPの場合と違って、かなり広いpH範囲で高い標識率が得られた。しかしながら最適なpHとしては両者とも差はなく、0.7付近であることがわかった。このようにして、他の反応条件についても検討した結果、無担体の場合及び担体を含むいずれの場合も、最適条件下では、95%以上の高い標識率が得られた。

次に、得られた $^{188}\text{Re}$ -HEDP錯体のpH変化及び生理食塩水による希釈に対する安定性について調べた。結果の一例をFig.2に示す。その結果、担体を含む場合の方が無担体の場合よりも安定性が高いことが認められた。さらに、担体を含む $^{188}\text{Re}$ -HEDP錯体では、錯体合成時の反応条件（pH及び反応温度）によっても安定性が異なることが認められ、沸騰水中で合成した錯体の方が室温で合成した錯体よりも安定であった。無担体の場合は、そのような効果は認められなかった。また、 $^{188}\text{Re}$ -HEDP錯体と $^{188}\text{Re}$ -MDP錯体の安定性はほぼ同程度であることがわかった。

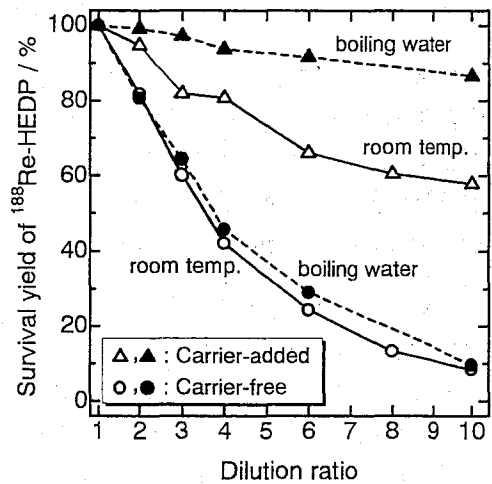
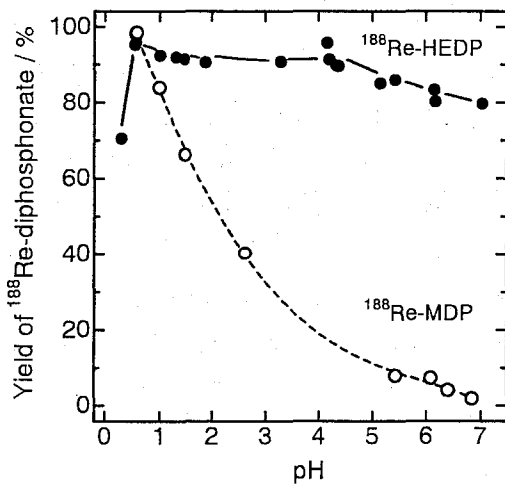


Fig.1 Influence of pH on yield of  $^{188}\text{Re}$ -HEDP using carrier-free  $^{188}\text{Re}$ .

Fig.2 Effect of dilution with saline on stability of  $^{188}\text{Re}$ -HEDP.

## SYNTHESIS OF $^{188}\text{Re}$ -HEDP COMPLEX USING CARRIER-FREE $^{188}\text{Re}$ AND ITS STABILITY

Kazuyuki HASHIMOTO, Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute

The synthesis of rhenium-HEDP complex using carrier-free  $^{188}\text{Re}$  from a  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generator was investigated. Dependence of the yield of  $^{188}\text{Re}$ -HEDP upon the concentrations of stannous chloride and HEDP, reaction time, pH, temperature and adding the carrier was examined. Under optimum conditions, the yields of  $^{188}\text{Re}$ -HEDP were more than 95% for carrier-free as well as carrier-added  $^{188}\text{Re}$ . The stability of Re-HEDP against pH change and dilution with saline was also studied.

# 3B01

短寿命 RI を用いる TDPAC による分子磁性体の研究

(理研<sup>1</sup>、電通大<sup>2</sup>、京大原子炉<sup>3</sup>) ○大久保嘉高<sup>1</sup>、安部静子<sup>1</sup>、  
岡田卓也<sup>1</sup>、中村 仁<sup>1</sup>、安部文敏<sup>1</sup>、浅井吉蔵<sup>2</sup>、米田淳郎<sup>2</sup>、  
川瀬洋一<sup>3</sup>、上原進一<sup>3</sup>

1. はじめに 昨年に引き続き、分子磁性体であるシュウ酸系の混合金属錯体  $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}; \text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4$ ) とその関連物質に  $^{117}\text{Cd}$  (半減期 2.4 h) あるいは  $^{111}\text{mCd}$  (半減期 48.6 m) を導入し、壊変の結果生成する  $^{117}\text{In}$  あるいは  $^{111}\text{Cd}$  の時間微分型ガンマ線摂動角相関 (TDPAC) の測定を行ったので、その結果を報告する。また、強誘電体  $\text{LiNbO}_3$  に対しても TDPAC の測定を行ったので、その結果も併せて報告する。 $\text{M} = \text{Fe}$  と  $\text{Ni}$  の分子磁性体はそれぞれ 43 K、28K 以下でフェリ磁性体である。 $\text{LiNbO}_3$  はイルメナイト型構造をとる。 $^{117}\text{In}$  と  $^{111}\text{Cd}$  の中間状態のスピンはそれぞれ 3/2、5/2 であり、半減期は 60 ns、85 ns である。

2. 実験  $^{117}\text{Cd}$  あるいは  $^{111}\text{mCd}$  を含む試料の調製および TDPAC の測定を京大原子炉実験所で行った。分子磁性体およびその関連物質の試料の調製法については前回の予稿に記述したので省略する [1]。 $\text{LiNbO}_3$  の場合、 $^{116}\text{CdO}$  あるいは  $^{110}\text{CdO}$  の熱中性子照射後、放射性核種を含むカドミウム酸化物を炭酸リチウム、酸化ニオブと混合し、空气中 1100°C で焼成して調製した。Li に対して Cd を 0.5 mol% 含む。

3. 結果と考察 前回と同様、再度行った実験でも 4 K で 2 種の分子磁性体中のプローブ核位置ではっきりとした超微細磁場は観測されなかった。TDPAC スペクトルから見積もった超微細磁場の値は高々 5 kOe と小さい。電場勾配による特徴的な摂動がはっきりと確認されたのでプローブ核は  $\text{M}(\text{II})$  の格子位置にあると結論できる。キュリー温度が比較的高いので、個々の近接する  $\text{Fe}^{3+}$  からの supertransferred magnetic field は大きい、それらの和は相殺して小さい可能性もある。

表 1 に  $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_3$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )、シュウ酸塩 ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) および  $\text{LiNbO}_3$  中  $^{117}\text{In}$  と  $^{111}\text{Cd}$  の TDPAC スペクトルから得られた 4 K もしくは室温での電気四重極角振動数  $\omega_Q$ 、電場勾配の非対称パラメーター  $\eta$ 、 $\omega_Q(^{117}\text{In})$  と  $\omega_Q(^{111}\text{Cd})$  の比を示す。ただし、 $\omega_Q(^{117}\text{In})$  を求める際、 $\eta = 0$  と仮定した。今回は電気四重極角振動数の比のみに注目する。

$^{117}\text{In}$  の価数が +3 であり、プローブ原子の周囲のイオンによる電場勾配の大きさが  $^{117}\text{In}^{3+}$  と  $^{111}\text{Cd}^{2+}$  に対して同じであると仮定すると、この比は 2.1 と 2.8 の間の値をとると見積もられる [2]。 $\text{LiNbO}_3$  について比は 2.2 で上記の仮定は正しいと考えられる。しかし、表 1 に示したその他の系での比はどれも  $\text{LiNbO}_3$  に対する 2.2 より大きい。特に、 $\{\text{NBu}_4[\text{Cd}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_3$  については 7.0 と非常に大きい。 $^{117}\text{Cd}^{2+}$  が  $^{117}\text{In}$  に崩壊する際、イオンの価数の変化により周りの構造緩和が大きいのが原因であると考えられるが、 $^{117}\text{In}$  の価数が +3 でない可能性も否定できない。

Table 1. Results of analysis of TDPAC spectra of  $^{117}\text{In}$  and  $^{111}\text{Cd}$  in various oxalates and in  $\text{LiNbO}_3$ .

$\{\text{NBu}_4[\text{M(II)}_{0.98}\text{Cd(II)}_{0.02}\text{Fe(III)(ox)}_3]\}_{3\infty}$					
M		$^{117}\text{In}$ ( $\leftarrow$ $^{117}\text{Cd}$ )	$^{111}\text{Cd}$ ( $\leftarrow$ $^{111\text{m}}\text{Cd}$ )	ratio	
		$\omega_Q$ ( $\eta$ is set to be 0)	$\omega_Q$	$\eta$	
Cd	4 K	66.1 (Mrad/s)	9.5	0.5	7.0
Fe	4 K	62.7	20.3	0.2	3.1
Ni	4 K	97.6	27.0	0.7	3.6
$\text{M(II)}_{0.98}\text{Cd(II)}_{0.02}\text{C}_2\text{O}_4$					
M		$^{117}\text{In}$ ( $\leftarrow$ $^{117}\text{Cd}$ )	$^{111}\text{Cd}$ ( $\leftarrow$ $^{111\text{m}}\text{Cd}$ )	ratio	
		$\omega_Q$ ( $\eta$ is set to be 0)	$\omega_Q$	$\eta$	
Cd	293 K	46.7 (Mrad/s)	10.0	0.5	4.7
Fe	4 K	98.5	25.8	0.9	3.8
Ni	293 K	96.9	25.9	0.8	3.7
$\text{Li}_{0.995}\text{Cd}_{0.005}\text{NbO}_3$					
		$^{117}\text{In}$ ( $\leftarrow$ $^{117}\text{Cd}$ )	$^{111}\text{Cd}$ ( $\leftarrow$ $^{111\text{m}}\text{Cd}$ )	ratio	
		$\omega_Q$ ( $\eta$ is set to be 0)	$\omega_Q$	$\eta$	
	4 K	67.4 (Mrad/s)	30.0	0.0	2.2

#### References

- [1] 大久保 他、第 39 回放射化学討論会講演予稿集 (新潟) (1996) P63.  
 [2] F. D. Feriok and W. R. Johnson, Phys. Rev. 187, 39 (1969).

#### TDPAC STUDIES ON METAL-COMPLEX FERRIMAGNETS

Yoshitaka OHKUBO,<sup>1</sup> Shizuko AMBE,<sup>1</sup> Takuya OKADA,<sup>1</sup> Jin NAKAMURA,<sup>1</sup>  
 Fumitoshi AMBE,<sup>1</sup> Kichizo ASAI,<sup>2</sup> Atsuro YONEDA,<sup>2</sup> Yoichi KAWASE,<sup>3</sup> and  
 Shin-ichi UEHARA<sup>3</sup>

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),<sup>1</sup>

The University of Electro-Communications,<sup>2</sup>

Research Reactor Institute, Kyoto University<sup>3</sup>

Hyperfine interactions of  $^{117}\text{In}$  arising from  $^{117}\text{Cd}$  and of  $^{111}\text{Cd}$  arising from  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  in  $\{\text{NBu}_4[\text{M(II)}\text{Fe(III)}(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  ( $\text{NBu}_4^+$  = Tetra(n-butyl)ammonium Ion,  $\text{ox}^{2-}$  = Oxalate Ion,  $\text{M}$  = Fe, Ni, Cd), in metal oxalates, and in  $\text{LiNbO}_3$  were studied with TDPAC. The ratios of the electric quadrupole frequency at  $^{117}\text{In}$  to that at  $^{111}\text{Cd}$  for the organometallic compounds are compared to the ratio for  $\text{LiNbO}_3$ .

## 3B02

### 陽電子消滅法による高分子材料の空孔分布

(高エネ研、総研大\*、東大原総センター\*\*、住友化学・精化研\*\*\*)  
○鈴木健訓、沖雄一、沼尻正晴、三浦太一、近藤健次郎、大島永康\*、  
伊藤泰男\*\*、林利明\*\*\*、中村 宏\*\*\*

#### 【はじめに】

陽電子消滅(PA)が高分子材料の特性解析に応用されるようになり久しく、最近ではその有用性が次第に認知されつつある。高エネルギー陽電子は材料中で減速し、自由陽電子として消滅するか或いはポジトロニウム(Ps)を形成し消滅する。高分子材料中の陽電子消滅では、大抵の場合Psを形成するため、長寿命のオルソ-Ps(o-Ps)に着目し、寿命測定を行うのが一般的である。この際にPsの寿命は高分子材料の化学構造等により影響を受けることに注意を要する。

寿命測定から寿命と強度が得られるが、Psが高分子間に存在する空孔に捕捉された場合には寿命スペクトルは3成分に分解でき、o-Psの長寿命成分は第3成分の寿命( $\tau_3$ )とその強度( $I_3$ )として表わされる。一般的に、 $\tau_3$ と $I_3$ は空孔の大きさとその数に対応すると考えることができるが、Ps生成や消滅に影響を与えるような化学構造や高分子構造がある場合は単純には対応していない。陽電子消滅法の利点は、 $\tau_3$ が空孔の大きさを反映しており、簡便な方法で直接原子・分子レベルの大きさを持つ空孔に対応する値を測定できることにある。本報告では高分子材料の空孔分布について、ビスフェノールAジシアネート(Bisphenol A Dicyanate、以下BADCyと略す)樹脂の硬化過程と硬化状態の異なる試料を用いて説明する。

#### 【実験】

BADCyの融点は79°Cであり、室温では粉末である。硬化の過程において、試料は粉末から液体を経て固体になる。一般にモノマーの原料から重合して高分子材料を得る場合、室温から硬化温度まで加熱し、一定時間保持して、室温に冷却する。モノマーの原料に重合反応を促進する促進剤を加えると低い温度で短時間で重合できるが、反応の過程が複雑になるので、ここではBADCyの樹脂のみを用いている。粉末の試料を内径10mmの試験管に入れ、この中にNa-22の線源を封入し、PAの実験を行った。硬化温度は150°Cに設定し、約10分で室温30°Cからこの硬化温度に加熱した。空孔分布の変化はMELTプログラム[1]を使用して求めた。

#### 【結果と考察】

室温から10分で150°Cの硬化温度に加熱し、この温度に保持した場合の $\tau_3$ と $I_3$ について図1に示した。48時間後から23~25時間毎に、3時間室温に戻しており、これは150°Cで一定時間硬化させた試料と比較するために行った。 $\tau_3$ は2時間後に減少し4時間後に上昇してピークに達して再び減少するという複雑な変化を示している。このような硬化の過程を225時間持続した時の寿命の分布を図2に示す。MELTプログラムから3成分が得られ、パラ(p)-Psや自由電子消滅に対応する分布は単寿命側に見られるが、長寿命の第3成分はo-Psの消滅に



関係している。o-Psの寿命から空孔の大きさを求めることができ、第3の分布は高分子間に存在する空孔の分布と考えることができる。第3の分布のみを適当な時間についてまとめたのが図3である。粉末の状態では電子親和力等の化学効果が大きくPs生成は抑制されており、寿命の分布は空孔の分布には対応していない。加熱し150°Cに保持したとき約30時間までは2.6ns付近に分布しており、この付近は液体の状態にある。さらに硬化が進み網目状に高分子構造が発達した状態では、2.2ns付近に分布し寿命が短くなることが分かる。

Fig.1  $\tau_3$  and  $I_3$  during polymerization of Bisphenol-A Dicyanate. A temperature control was also shown.

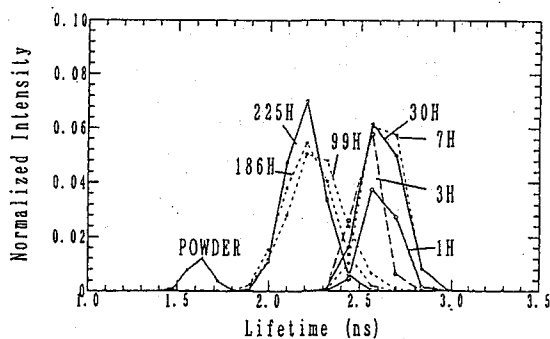
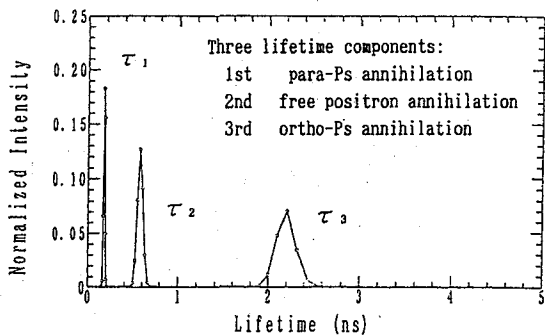
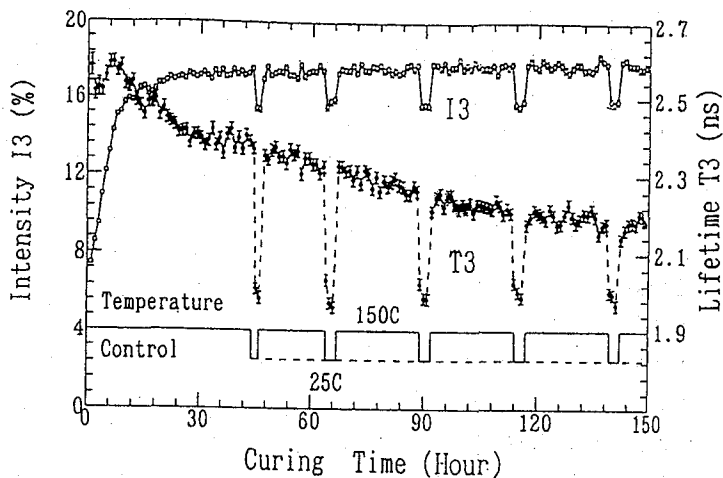


Fig.2 Distribution of three components

Fig.3 Distribution of  $\tau_3$

Reference [1] A.Shukla, M.Peter and L.Hoffman, NIM, Phys. Res. A335('93)310

#### FREE VOLUME DISTRIBUTION DURING POLYMERIZATION OF BISPHENOL-A DICYANATE

Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO,  
National Laboratory for High Energy Physics,

\*Nagayasu Oshima, The Graduate University for Advanced Studies,

\*\*Yasuo ITO, RCNST, The Univ. of Tokyo,

\*\*\*Toshiaki HAYASHI, Hiroshi NAKAMURA, Fine Chemicals Research Lab., Sumitomo Chem.

A positron annihilation lifetime (PAL) technique has been applied to study free volume distribution during the polymerization of Bisphenol-A Dicyanate (BADCy) (Fig.1) using MELT program. Three components were obtained (Fig.2) and the long-lifetime distribution was shown in Fig.3 for the different polymerization time.

# 3B03

金属中のホウ素から生成する ${}^7\text{Li}$ の減速定数

(大同工大、原研東海\*、東大原セ\*\*)

○酒井陽一、米沢仲四郎\*、松江秀明\*、澤幡浩之\*\*、伊藤泰男\*\*

【緒言】  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ 反応により生成する ${}^7\text{Li}$ の478keV-即発 $\gamma$ 線線形は、 $(n, \alpha)$ 反跳によるドップラー広がりをもつ。物質中で生成した ${}^7\text{Li}$ は媒質の原子との衝突によりエネルギーを失うが、減速の時定数と ${}^7\text{Li}$ の寿命(0.1ps)がコンパラブルなタイムスケールである。減速過程は媒質の元素組成、密度に大きく依存するので、ドップラー広がりをもつ $\gamma$ 線線形は物質によって多様な線形、線幅を有することになる。我々は既に、 ${}^7\text{Li}$ の減速の時定数の逆数を減速定数Dとして定義し、多様な線形をこの1つのパラメータで数式的に表されることを示した<sup>1)</sup>。今回は、金属および単体中に希釈されたホウ素から生成する ${}^7\text{Li}$ の減速定数を測定し、原子番号依存性、LSS理論による計算値との比較などについて検討したので報告する。

【実験】ホウ素、炭素(グラファイト)、アルミニウム、ケイ素、鉄、コバルト、鉛における ${}^7\text{Li}$ の減速定数を測定した。炭素、アルミニウム、鉛については試料に含まれる微量不純物のホウ素を利用した。鉄、コバルトでは、それぞれ、ホウ素合金を作製した。ケイ素については、シリコンウエハ表面に蒸着されたホウ素を試料とした<sup>2)</sup>。即発 $\gamma$ 線の測定はJRR-3MのPGA装置を用いて行った。

【結果と考察】 測定された478

keV-即発 $\gamma$ 線スペクトルを図1に示す。これらのデータを既報<sup>1)</sup>

(本討論会、講演番号1P09参照)

の式にあてはめ、減速定数Dを求めた( $D_{FIT}$ )。またDはLSS理論によっても算出することが出来る<sup>1)</sup>( $D_{LSS}$ )。得られた $D_{FIT}$ と $D_{LSS}$ を表1にまとめた。

単体における $D_{LSS}$ は次のように与えられる。

$$D = \delta N$$

$\delta$ は減速係数と呼ばれ、単位体積中に原子が1個あったときの ${}^7\text{Li}$ の減速定数である。Nは単位体積中の原子数、すなわち原子密度である。 $\delta$ はLSS理論にしたがい、 ${}^7\text{Li}$ の場合に対して計算することでき、そのZ

(原子番号)依存性は図2(a)のようになる。 $\delta$ は基本的にはZの増加と共に増加する。単体(金属)におけるNのZ依存性は(b)である。

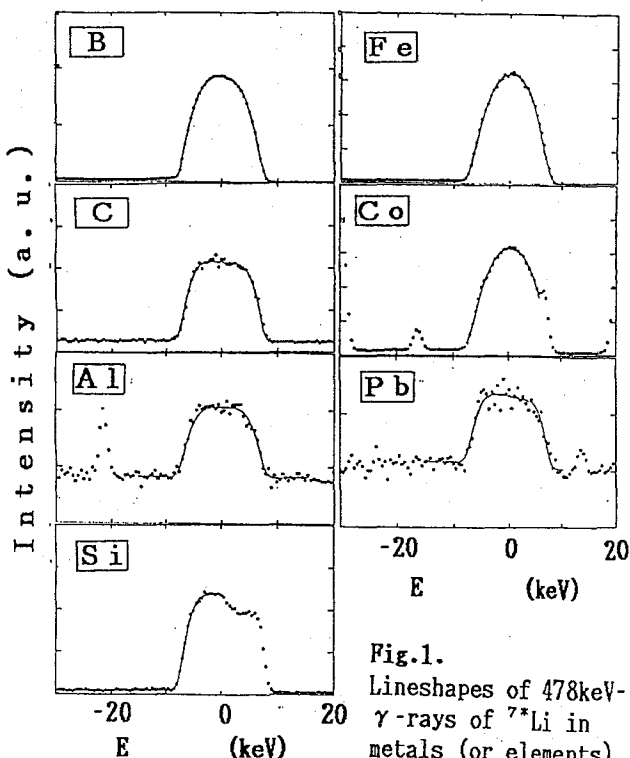


Fig.1. Lineshapes of 478keV- $\gamma$ -rays of  ${}^7\text{Li}$  in metals (or elements)

Table 1.  $D_{FIT}$  and  $D_{LSS}$  in a  $10^{12} s^{-1}$  unit

Metal(Element)	Sample form	$D_{FIT}$	$D_{LSS}$
B	Chemical reagent	2.57	2.55
C (graphite)	Chemical reagent	1.72	2.46
Al	Cooking foil	1.93	1.62
Si	B coated Si wafer	1.53	1.37
Fe	Alloy	2.99	2.67
Co	Alloy	3.02	2.88
Pb	Metal for shield	1.62	1.22

$\delta$ と $N$ の積が図3(c)の実線である。図中の●は、それぞれの金属(単体)における $D_{FIT}$ である。即発 $\gamma$ 線線形測定・解析により得られた減速定数の $Z$ 依存性はLSS理論から予測される傾向によく合っている。

ホウ素蒸着シリコンウエハ試料はNTT境界研の米沢、重松両先生に提供いただいた。ホウ素/鉄、ホウ素/コバルト合金の作成においては大同工業大学神保睦子博士の協力をいただいた。ここに謹んで謝意を表する。

- 1) Y. Sakai, C. Yonezawa, H. Matsue, M. Magara, H. Sawahata, Y. Ito, *Radiochim. Acta*, 72, 45 (1996)
- 2) Y. Sakai, C. Yonezawa, H. Matsue, H. Sawahata, Y. Ito, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 207, 275 (1996)

#### DEGRADATION CONSTANTS OF ${}^7\text{Li}$ PRODUCED IN METALS

Yoichi SAKAI<sup>1)</sup>, Chushiro YONEZAWA<sup>2)</sup>, Hideaki MATSUE<sup>2)</sup>, Hiroyuki SAWAHATA<sup>3)</sup>, Yasuo ITO<sup>3)</sup>

Daido Institute of Technology<sup>1)</sup>, Japan Atomic Energy Research Institute<sup>2)</sup>, Univ. of Tokyo<sup>3)</sup>

The Doppler-broadened prompt  $\gamma$ -rays at 478 keV from  ${}^7\text{Li}$  produced in metals or elements were measured. By analyzing the lineshapes, the degradation constants  $D$  of  ${}^7\text{Li}$  were evaluated. It was proved that the  $D$  values for B, C, Al, Si, Fe, Co, and Pb depend on the atomic number as expected from the LSS theory.

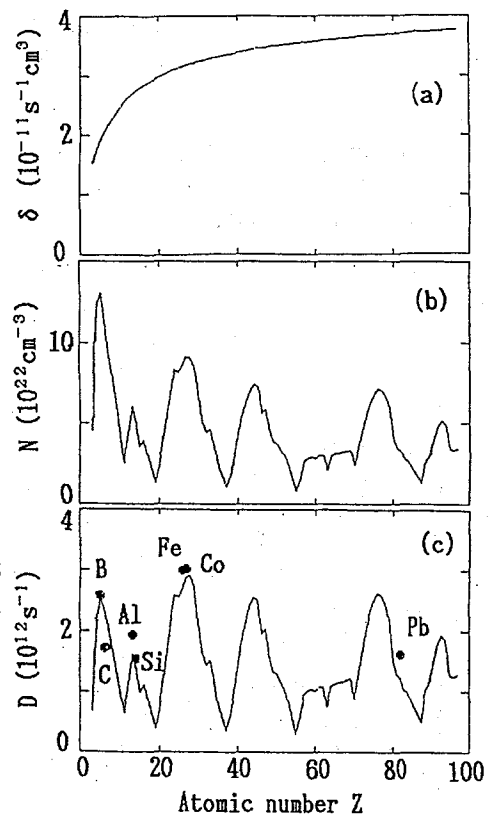


Fig.2. Z-dependencies of (a) degradation coefficient ( $\delta$ ) (b) atomic density ( $N$ ) (c) degradation constant ( $D$ )

## 3B04

Co<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>(acac)<sub>3</sub>系での正ミュオンの挙動

(東大理) ○久保謙哉・田村大・富永健・西山樟生・永嶺謙忠

序 金属アセチルアセトン錯体 (M(acac)<sub>n</sub>) は、室温における反磁性ミュオンの収率 P<sub>D</sub> の違いから大きく二つのグループに分類される。M が Cr, Mn, Fe 等の常磁性錯体はすべて P<sub>D</sub> が 1.0 で遊離のミュオニウムやミュオニウムラジカルなどの常磁性ミュオン種は観測されない (仮に B 型の錯体と呼ぶ)。これに対して、M が Al, Ga などの反磁性錯体では P<sub>D</sub> は 0.2 から 0.3 程度であり主にミュオニウムラジカルが観測される (A 型)。我々はスピントクロスオーバー錯体の実験などから、B 型の錯体では錯体中の不對電子スピンのために  $\mu$ SR スペクトル上では常磁性ミュオン種が反磁性ミュオンとして観測される可能性を示した。しかし Co(acac)<sub>3</sub> は P<sub>D</sub> = 1.0 だが反磁性の錯体であり、上述のようには解釈できず、金属アセチルアセトン錯体中のミュオンのとる化学形について統一的な説明はできていない。また Fe(acac)<sub>3</sub> と Al(acac)<sub>3</sub> の混晶系では不對電子スピンのために P<sub>D</sub> は成分比以上に Fe(acac)<sub>3</sub> に影響されるが、Co<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>(acac)<sub>3</sub> でも同様に Co(acac)<sub>3</sub> 濃度が Al(acac)<sub>3</sub> 濃度より P<sub>D</sub> に大きく影響する傾向が認められた。今回さらに Co(acac)<sub>3</sub> の影響を検討するために A 型の Ga(acac)<sub>3</sub> との混晶系で実験を行った。Fe は Z=26、Co は Z=27 のため Z=13 の Al よりも Fe や Co の方が阻止能が大きく、Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>(acac)<sub>3</sub> や Co<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>(acac)<sub>3</sub> では正ミュオンが Al(acac)<sub>3</sub> よりも Fe(acac)<sub>3</sub> や Co(acac)<sub>3</sub> の近傍に停止しやすいという可能性も考えられたが、Ga は Z=30 で Co よりも阻止能は大きい。

実験 Ga(acac)<sub>3</sub> と Co(acac)<sub>3</sub> は通常の方法で合成し Ga(acac)<sub>3</sub> はベンゼンから再結晶し Co(acac)<sub>3</sub> はアルミナカラムで精製した。適当量のそれぞれの錯体を熱ベンゼンに溶解し、この熱溶液を激しく攪拌しながら急速に石油エーテルを注ぐことにより混晶を析出させた。 $\mu$ SR 測定は東京大学理学部付属中間子科学研究センターの  $\mu$ 1E ポートで行い、一部の試料についてはヘリウムフロー型クライオスタットを用いて室温から 4K の間の温度変化を調べた。また比較のために x=0.2 と 0.5 については錯体粉末の機械的混合物を作り  $\mu$ SR スペクトルを測定した。

結果と考察 室温での横磁場回転スペクトルから求めた P<sub>D</sub> と混晶の組成の関係を Fig.1 に示す。図から明らかなように、粉末の機械的混合物の P<sub>D</sub> は両端の Ga(acac)<sub>3</sub> と Co(acac)<sub>3</sub> を結ぶ直線上にあるが、混晶では P<sub>D</sub> の変化は上に凸になり Co(acac)<sub>3</sub> の影響が大きい。また零磁場ミュオンスピン緩和速度は、neat な Ga(acac)<sub>3</sub> では  $1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  の指数関数型だが、混晶ではどれも Co(acac)<sub>3</sub> と同様にガウス関数型であり、その緩和速度は Co 濃度によらず  $2.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  だった。これは混晶系での正ミュオンの化学形やサイトが Co(acac)<sub>3</sub> 中のそれと同じであることを示唆する。金属アセチルアセトン錯体中で正ミュオンスピンのガウス関数型の緩和の原因となるのは錯体中の原子核のスピン磁気モーメントであり、今の系では主として <sup>1</sup>H (2.8  $\mu_N$ )、<sup>59</sup>Co (4.6  $\mu_N$ )、<sup>69</sup>Ga (2.0  $\mu_N$ 、同位体存在度 69%) と <sup>71</sup>Ga (2.6  $\mu_N$ 、31%) である。Co と Ga の磁気モーメントの大きさがかなり異なるにもかかわらず、混晶系でのスピン緩和速度が neat な Co(acac)<sub>3</sub> と等しいことから、反磁性ミュオンとして観測されるミュオンは、(1) 熱エネルギー化した後 Co(acac)<sub>3</sub> に捉えられ主として <sup>59</sup>Co の核磁気モーメントによってスピン緩和するか、または (2) 中心金属原子の核磁気モーメントの

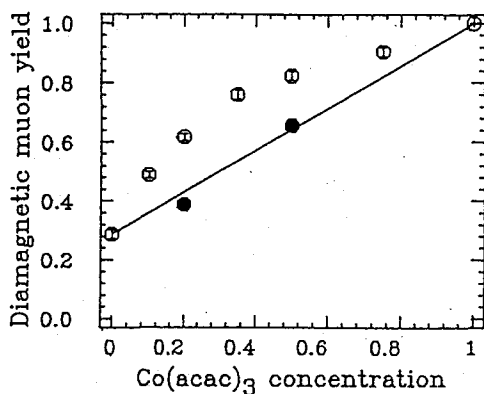


Fig. 1. Diamagnetic muon yield in  $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{acac})_3$  system.   
 ○:solid solution, ●:mechanical mixture.

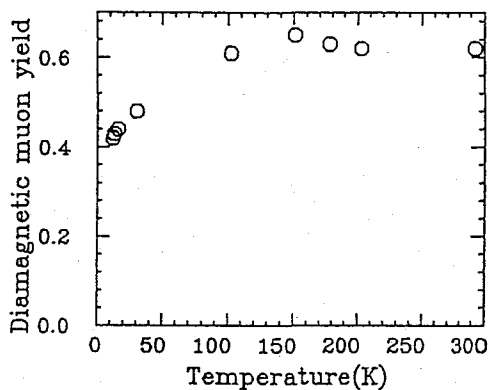


Fig. 2. Temperature dependence of diamagnetic muon yield in  $\text{Co}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}(\text{acac})_3$ .

寄与が $^1\text{H}$ からの寄与に比較して小さな配位子近傍に存在していると推定される。ただし零磁場スピン緩和関数のみでは反磁性ミュオンのうち存在量が数%以下の化学種については議論が難しく、特に  $P_D$  そのものが小さい  $x=0.3$  以下で  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  中と同じ指数関数型のミュオンスピン緩和を示す化学種が存在しないとは断定できない。しかしいずれにしても  $\text{Co}(\text{acac})_3$  は体積分率以上に常磁性ミュオン種の形成を抑制することができる。

Fig.2 に  $\text{Co}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}(\text{acac})_3$  での反磁性ミュオンの横磁場回転振幅の温度依存性を示す。数十 K 付近で振幅は大きく変化し、 $P_D$  低温では小さくなる。低温のみ安定なミュオニウムラジカルなどの常磁性ミュオン種が生成しているが、キャラクタリゼーションはまだ充分ではない。低温での  $P_D$  の減少は  $\text{Co}(\text{acac})_3$  や  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  など反磁性  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体で共通にみられた傾向だが、 $\text{Al}(\text{acac})_3$  ではこのような傾向は見られず、室温から 6K まで反磁性ミュオンの収率は一定であり、 $\text{Ga}(\text{acac})_3$  でも同様と考えられる。このことから混晶中の正ミュオンの化学形は  $\text{Co}(\text{acac})_3$  と類似していると推定される。

$\text{Co}(\text{acac})_3$  中の反磁性ミュオンについては、電荷をもった裸の正ミュオン ( $\mu^+$ ) であるか、反磁性のミュオニウム化合物であるかに関する情報を得るために電場を印加した時の緩和関数の変化の観測を試みている。

#### POSITIVE MUONS IN $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{acac})_3$

M. Kenya KUBO, Dai TAMURA, Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, Kanetada NAGAMINE

School of Science, University of Tokyo

$\mu\text{SR}$  spectra of  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$  and five mixed crystals of them were observed over temperature range from 4K to 293K.  $\text{Co}(\text{acac})_3$  influenced diamagnetic muon yield more greatly than  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ . Independence of the Gaussian muon spin relaxation rate on the  $\text{Co}(\text{acac})_3$  concentration suggested the chemical form and the site of the positive muons in the mixed crystals were closely similar to those in neat  $\text{Co}(\text{acac})_3$ .

# 3B05

液相におけるパイ中間子水素原子の挙動に関する考察

(名大理<sup>a</sup>・阪大理<sup>b</sup>・KEK<sup>c</sup>) ○室山俊浩<sup>a</sup>・篠原厚<sup>a</sup>・斎藤直<sup>b</sup>・

横山明彦<sup>b</sup>・三浦太一<sup>c</sup>・古川路明<sup>a</sup>

## 【はじめに】

負パイ中間子が水素原子に捕獲された時、原子核に吸収される過程とは別に、他の原子の中間子原子軌道に負パイ中間子が転移する過程 ( $\pi^-$  transfer過程) が存在することが知られている。この転移過程についてこれまでに様々な研究が行われてきている。我々のグループでも、この転移過程に注目して、含水素化合物 ( $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_6$ ) と非含水素化合物 ( $CCl_4$ ,  $CS_2$ ) を任意の割合で混合した系について、負パイ中間子の捕獲について測定を行い、化学的な状態の異なる原子では転移速度が異なるという結果が得られている。

今回は、今まで発表してきた結果に加え、定量的な捕獲モデルや原子カスケード計算などの結果と比較し、パイ中間子転移過程全体の機構の解明をめざす。

## 【解析】

含水素化合物 (分子1) と非含水素化合物 (分子2) の混合系の解析により、転移先の原子の化学的な状態、及び、最初に捕獲される水素原子の化学的な状態の違いが転移過程に与える影響が求められる。

この系の解析において、それぞれの分子への捕獲率をどう求めるのが問題となっている。混合比をそのまま捕獲比として解析を行った例があるが、この場合、異なる分子への捕獲率が等しいという条件になるため、その方法をそのまま受け入れられない。ここでは、巨大中間子分子モデル (LMMモデル) に基づいて、次のような式を仮定した。

LMMモデルに基づくと、Z原子への捕獲率  $W_z$  は、

(1)各分子に捕獲率  $k_z$  で捕獲

(2)分子内で捕獲率各原子に捕獲

の2段階に分けて考えることができる。(1)の過程はモル分率に比例すると以下のように表される。

$$\frac{W_c}{W_c(C_1=0)} = \frac{k_1 C_1}{k_1 C_1 + k_2 (1 - C_1)} = \frac{C_1}{C_1 + \alpha (1 - C_1)}$$

ここで、 $W_c$ :炭素原子への捕獲率、 $C_1:m_1/(m_1+m_2)$ 、 $m_2:1\text{cm}^3$ あたりのZ分子の数、 $k_z$ :Z分子への捕獲率、 $\alpha:k_2/k_1$ である。この式に基づいて、パイオニックX線の強度比の変化から捕獲比  $\alpha$  を求めた。その結果をTable 1に示す。パイ中間子の分子への捕獲は、より電子の数が多い分子対して起こりやすい。よって、分子中の電子数の比をとることで、捕獲比を類推することができる。ここでは、分子中の全電子が捕獲過程に関与するとした場合と、結合エネルギーがあるエネルギー以下の電子のみが捕獲過程に関与すると仮定した場合の値を示すこの値もTable. 1に示す。

これらの値を比較すると、実験から求めた捕獲比と結合エネルギーが低い電子のみを考慮して求めた捕獲比とが近い値を示していることがわかる。ここで求めた  $\alpha$  を用いて、前の報告1)で示した改訂巨大中間子分子モデルに基づいて水素原子から各原子への転移速度を求めた。その結果をTable 2に示す。

パイ中間子水素原子から転移してくる $\pi^-$ の角運動量分布は、最初からその原子に捕獲された $\pi^-$ のそれに比べると低い方に偏っている。低い角運動量を持った $\pi^-$ が増えると、高い軌道からの遷移が増大する。そこで、原子カスケード計算を用いてパイオニックX線強度パターンが転移によってどの程度変化するのかを、アルコール、カルボン酸系の結果と比較することにより見積もる。

我々は、今までの議論を総合してパイ中間子転移過程の全体的なモデルの構築をめざしている。講演では、いままで得られた結果について述べる。

Table 1 Comparison between the experimental and model calculation values of capture ratio

	experimental value	full	cut off
$C_6H_{12}+CCl_4$	$0.870 \pm 0.012$	1.542	0.889
$C_6H_6+CCl_4$	$0.145 \pm 0.016$	1.762	1.067
$C_6H_{12}+CS_2$	$0.528 \pm 0.010$	0.792	0.444
$C_6C_6+CS_2$	$0.604 \pm 0.006$	0.905	0.533

Table 2 List of  $\Lambda_c$ ,  $\Lambda_{c1}$ ,  $\Lambda_s$ , and  $a_{\gamma'}$  obtained from the model analysis. The values in the Italics were fixed in the fitting process.

	$\Lambda_c$ ,	$\Lambda_{c1}, \Lambda_s$ ,	$a_{\gamma'}$
$C_6H_{12}+CCl_4$	$1.7 \pm 0.2$	$8.5 \pm 0.1$	<i>0.14</i>
$C_6H_6+CCl_4$	$3.5 \pm 1.2$	<i><math>8.5 \pm 0.1</math></i>	$0.16 \pm 0.05$
$C_6H_{12}+CS_2$	$1.7 \pm 0.2$	$7.5 \pm 0.1$	<i>0.14</i>
$C_6C_6+CS_2$	$3.2 \pm 1.2$	<i><math>7.5 \pm 0.1</math></i>	$0.15 \pm 0.03$

【参考文献】

- 1) 室山ら, 第39回放射化学討論会要旨集 2A02(1995)

ON THE BEHAVIOR OF PIONIC HYDROGEN ATOMS IN LIQUID PHASE

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

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

Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

We wish to establish the details on the behavior of pionic hydrogen atoms in liquid phase by comparing the experimental results and model calculations.

The capture rates for ( $C_6H_{12}, C_6H_6$ ) and ( $CCl_4, CS_2$ ) are obtained in the two component system from the results of pionic X-ray patterns by the LMM model. The transfer rates for carbon, sulfur, and chlorine atoms are calculated with this capture rates. The cascade calculations are used to obtain the information on the effects of transfer process to the change of pionic X-ray patterns.

## 3B06

### Fe-C 系超微粒子のメスバウアースペクトル

(大同工大) ○深谷隆志 岩間三郎 酒井陽一 大下一政

#### はじめに

$\alpha$ -Fe 微粒子を  $\text{CH}_4$  と Ar の混合ガスの低温プラズマで熱処理することにより、Fe-C 系の微粒子が得られる。<sup>1)</sup> 生成される Fe-C 系は  $\alpha$ -Fe、炭素固溶の  $\gamma$ -Fe(オーステナイト)、および  $\text{Fe}_3\text{C}$  であり、プラズマを励起するマイクロ波電力および  $\text{CH}_4$  含有量等の因子によってそれらの相対量が制御できる。この相対量を求める方法として X 線回折法を用いることも可能であるが、ピーク位置が複雑に重なることによる困難を伴う。<sup>1)</sup> 今回は、このように化学種の異なる鉄微粒子の混合物のメスバウアースペクトルの測定から、それらの相対量を求めることを試みた。また、その結果から本方法による Fe-C 系超微粒子の生成過程についても考察する。

#### 実験

試料作製装置は、 $\alpha$ -Fe 微粒子を生成するチャンバーと、 $\alpha$ -Fe 微粒子を外気にさらすことなくプラズマ処理できるマイクロ波プラズマ加熱部からなる。<sup>2)</sup> プラズマ加熱部へは微量の  $\text{CH}_4$  を含む高速の Ar 気流 (流速 30m/sec) に乗って  $\alpha$ -Fe が輸送され、約 70msec の間プラズマ加熱された。この時、Ar の流量 3 l/min を一定とし、混合する  $\text{CH}_4$  量を 0~1.5vol.% の間で変化させて種々な Fe-C 系超微粒子の試料を作製した。

メスバウアー測定用には試料粉体をろ紙の上に糊で固めたものを、また X 線回折用にはガラス基盤上に堆積させたものを使用した。

#### 結果

測定したメスバウアースペクトルを Fig.1 に示す。キャリアガス中に含まれる  $\text{CH}_4$  の含有量が増えるにつれて、 $\alpha$ -Fe のみ(a)から、 $\alpha$ -Fe と  $\gamma$ -Fe の混合物(b)、さらに  $\text{Fe}_3\text{C}$  も加わった複雑なスペクトル(c)、(d)、となることがわかる。これら 3 相のスペクトルの面積強度比から求めた鉄化学種の相対生成率と  $\text{CH}_4$  の含有量の関係を Fig.2 に示した。 $\text{CH}_4$  含有量を増加させていくと  $\alpha$ -Fe の相対生成率が急激に減少し、0.5vol.% 付近で約 10% になった。さらに  $\text{CH}_4$  含有量を増加させても、相対生成率は変化しなかった。一方、 $\gamma$ -Fe の相対生成率は  $\alpha$ -Fe の減少とともに増加していき、 $\text{CH}_4$  含有量が 0.5 から 1.0vol.% で約 70% を示し、1.0 vol.% を超えると減少し、1.5 vol.% のときには約 50% になった。 $\text{Fe}_3\text{C}$  は、 $\gamma$ -Fe の相対生成率がプラトーを示す  $\text{CH}_4$  含有量 0.5vol.% 以上で検出され、0.5~1.0vol.% の間で 20~30% を示した。さらに  $\text{CH}_4$  量が増すと  $\text{Fe}_3\text{C}$  が増加傾向を示し、 $\gamma$ -Fe の減少傾向と相補的な関係を与えた。

$\alpha$ -Fe 粒子の平均粒径は 0.1 vol.% の  $\text{CH}_4$  含有量の場合に約 60nm、0.3 vol.% の場合に 26nm と  $\text{CH}_4$  の増加につれて粒径が小さくなる傾向を示した。一方、 $\gamma$ -Fe 粒子の平均粒径は  $\text{CH}_4$  量に関わらずほぼ 15nm であることが X 線回折からわかった。

#### References

- 1) 早川、岩間：平成四年度電気関係学会東海支部連合大会 予稿集 p159(1992).
- 2) K.Hayakawa and S.Iwama : J.Cryst.Growth 99 (1990) 88.



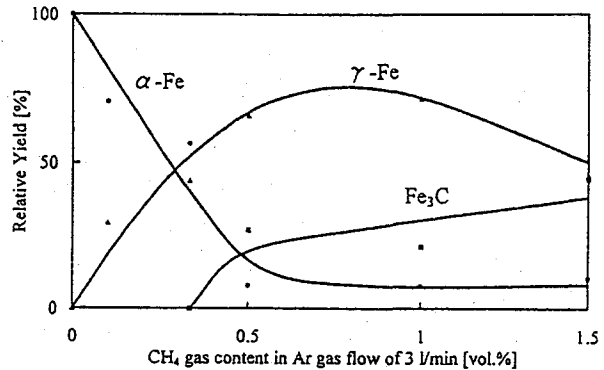
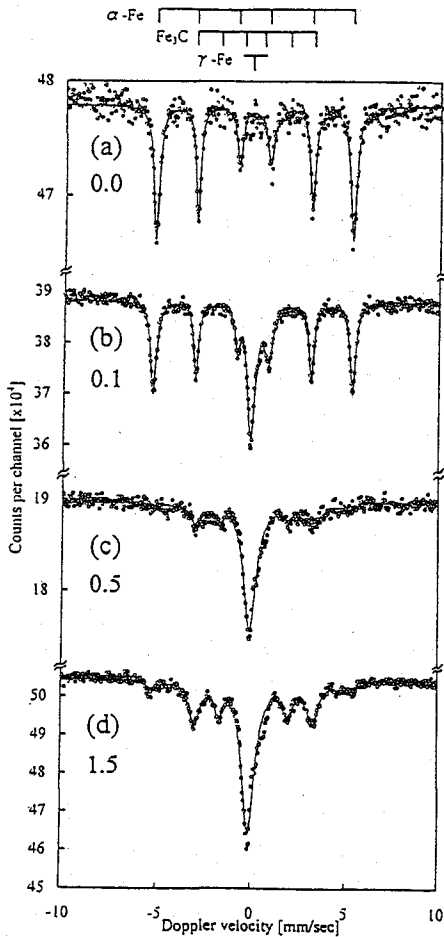


Fig.2 Relative yield of three phases of  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe and  $\text{Fe}_3\text{C}$  against  $\text{CH}_4$  gas content in Ar flow.

Fig.1 Mossbauer spectra of ultrafine particles of Fe-C system. Numerals in the figure represent the relative amount [vol.%] of  $\text{CH}_4$  to Ar.

## MOSSBAUER SPECTRA OF ULTRAFINE PARTICLES OF Fe-C SYSTEM

Takashi FUKAYA, Saburo IWAMA, Yoichi SAKAI, Kazumasa OSHITA

Daido Institute of Technology

Ultrafine particles of Fe-C system were prepared by passing  $\alpha$ -Fe particles through an Ar gas plasma which include  $\text{CH}_4$ . The thus processed particles show a mixture of  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe and  $\text{Fe}_3\text{C}$ , in general. Mossbauer spectroscopy was adopted to determine the relative amount of these phases. The constituent phases and the relative amount of those depend remarkably on the  $\text{CH}_4$  content in Ar gas flow. Without  $\text{CH}_4$  in Ar gas flow, the only phase of  $\alpha$ -Fe was detected. The decrease of  $\alpha$ -Fe accompanied by the increase of  $\gamma$ -Fe becomes more remarkable with increasing the relative amount of  $\text{CH}_4$  in Ar gas. The relative amount of  $\gamma$ -Fe shows a plateau of about 70% at  $\text{CH}_4$  content of 0.5~1.0 vol.%.  $\text{Fe}_3\text{C}$  is detected when the  $\text{CH}_4$  content exceeds 0.5 vol.%. The relative amount of  $\text{Fe}_3\text{C}$  increases up to 40% at the  $\text{CH}_4$  content of 1.5 vol.%, accompanying the decrease of  $\gamma$ -Fe down to 50%.

# 3B07

## メスバウアー分光法によるレーザー蒸発した鉄微粒子の反応の研究

(東大理) ○山田康洋・富永 健

**序** 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、金属単原子・微粒子を得る有効な手法である。しかし、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これら金属単原子・微粒子の反応については十分に知られていない。われわれは、レーザーアブレーションを用いた新しい反応や未知化学種の検出を目的として、真空中で生成した反応生成物を低温マトリックス単離してメスバウアー分光法により測定する手法を開発し、これまでに、レーザー蒸発した鉄単原子・微粒子の生成条件や低温マトリックス中での拡散・凝集などの挙動について報告した。ここでは、レーザー蒸発により生成した鉄単原子・微粒子を、蒸発直後に反応ガスと作用させて得られる生成物のメスバウアースペクトルについて報告する。

**実験**  $^{57}\text{Fe}$ 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マトリックスガスあるいは反応ガスをパルス状に導入した。メスバウアー測定は $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ を線源として、透過法により測定した。

**結果と考察** レーザー蒸発した鉄微粒子(原子数が5個以下程度のクラスター)をそのまま不活性なArガスと混合し、冷却面に捕捉した場合には、バルクの鉄による磁気分裂成分の他、鉄単原子Fe、ダイマー $\text{Fe}_2$ 、クラスター $\text{Fe}_n$ ( $n=3,4,5$ )成分が観測され、その生成比は混合比・導入量・パルス間隔などのマトリックスの生成条件によって変化した。つぎに、Arマトリックスガス中に $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ などの反応ガスをあらかじめ混合して導入することによって、レーザー蒸発された鉄単原子の反応をしらべた。

Arマトリックスガス中に $\text{O}_2$ を混合した場合には、様々な未知化学種(A, B, C, D)による吸収が見られた。パルス導入間隔などのマトリックス生成条件をほぼ一定として、酸素の混合比を変化させたところ未知化学種の生成量に変化が見られ、低濃度ではA, Bが主に生成するが高濃度ではC, Dが生成した。また17Kで測定したマトリックス単離試料を30Kに昇温後、再び17Kで測定したところ、メスバウアースペクトルが変化し、Bの減少とAの増大が見られた。アニーリングによって不安定な化学種がより安定な化学種に変化すると考えられる。生成した4種の化学種(A, B, C, D)のメスバウアーパラメータをTable 1に示す。これらの化学種の生成条件や分子軌道計算による結果をあわせて、Aは $\text{FeO}_2(^7\text{A}_1)$ 、Bは $\text{FeO}(^5\Delta)$ と帰属した。これらAとBでは、FeとOの結合はイオン結合的であり、異性

Table 1. Mössbauer parameters of the species isolated in low temperature matrices (17K)

species	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)
Fe	-0.77	-
$\text{Fe}_2$	-0.12	4.05
$\text{Fe}_n$	0.54	1.36
A	0.38	0.97
B	0.34	2.41
C	-0.62	2.74
D	-0.60	0.74
E	0.78	-
F	-0.66	2.02

体シフトの値も鉄単原子に比べて大きくなっているが、CとDはその異性体シフトの値が鉄単原子の値と近いことからO<sub>2</sub>分子と共有結合的に結合する化学種であると考えられる。CはFeにO<sub>2</sub>がside-onで結合する構造を仮定すると分子軌道計算とメスbauerパラメータの実測値が一致する。さらに、N<sub>2</sub>Oを反応ガスとした場合には、得られるのはAとBのみであり、N<sub>2</sub>OがO原子の供給源であり、O<sub>2</sub>分子を直接供給しないことを考え合わせると、これらの帰属と矛盾しない。

次に、N<sub>2</sub>でも同様の実験を行い、その反応をしらべた。マトリックスガス中のN<sub>2</sub>の混合比を変化させた場合のスペクトルを Fig 1 に示す。最もN<sub>2</sub>混合比が小さい場合(c)には、バルクの鉄、鉄単原子Fe、ダイマーFe<sub>2</sub>、クラスターFe<sub>n</sub>のみが観測され、純粋なArをマトリックスとした場合と同じである。N<sub>2</sub>混合比が大きくなると(b)、単原子FeやダイマーFe<sub>2</sub>にかわって新しい成分Eが現れる。Arを混合せずに純粋なN<sub>2</sub>をマトリックスとした場合にはさらにEは増大しFが新たに生成する。一般にN<sub>2</sub>は不活性で、ほとんど反応しないと考えられるが、このようなレーザー蒸発直後の鉄原子・鉄微粒子は高エネルギーを持つため、N<sub>2</sub>分子の分解などを引き起こし、反応が進むと考えられる。Fig 1cのマトリックス単離試料をアニーリング(30K、30時間)し、メスbauerスペクトルの変化をみたところ、鉄単原子による吸収の消滅とともにクラスターFe<sub>n</sub>と成分Eによる吸収の増大がみられ、Fig 1bと同様のメスbauerスペクトルが得られた。

現在、これらの未知の鉄窒化物E,Fの帰属を、分子軌道計算による解析とあわせて検討中である。さらに、CH<sub>3</sub>I、SF<sub>6</sub>などのハロゲン供給源となる反応ガスとの反応についても実験を行っている。

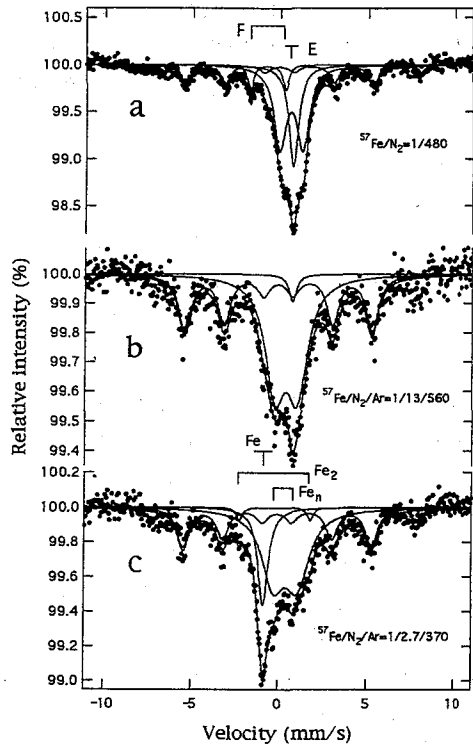


Fig. 1 Mössbauer spectra of laser evaporated Fe in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> - Ar mixture (17K); the molar ratio are indicated in the figure

## THE MÖSSBAUER STUDY ON CHEMICAL REACTIONS OF IRON ATOMS AND CLUSTERS PRODUCED BY LASER VAPORIZATION

Yasuhiro YAMADA and Takeshi TOMINAGA

School of Science, University of Tokyo

Highly energetic iron atoms and clusters produced by laser evaporation react with variety of molecules to form novel compounds which are not obtainable in ordinary conditions. Laser-ablated iron fine particles were isolated in low-temperature Ar matrices, and their chemistry was studied by means of Mössbauer spectroscopy.

## 3B08

$^{133}\text{Cs}$  の 81 keV 準位における有効核電荷半径の測定 (II)

(信州大教・高エネ研<sup>A</sup>・原研<sup>B</sup>・静岡大理<sup>C</sup>・東大核研<sup>D</sup>)

○田中栄司・石井寛子・村松久和・三浦太一<sup>A</sup>・小泉光生<sup>B</sup>・長 明彦<sup>B</sup>・  
関根俊明<sup>B</sup>・矢永誠人<sup>C</sup>・藤田雄三<sup>D</sup>・小俣和夫<sup>D</sup>

### 【緒言】

メスバウア効果における異性体シフト ( $\delta$ ) は次式で与えられる

$$\delta = (4/5) \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \Delta \rho(0)$$

ここでの  $\Delta R$  は、 $\Delta R = R_e - R_g$ , 即ち核の励起状態の電荷半径 ( $R_e$ ) と基底状態の電荷半径 ( $R_g$ ) の差であり、 $\Delta \rho(0)$  は、線源と吸収体の間における核位置での電子密度の差である。

化学結合状態の違いは主に最外殻電子の電子配置によって特徴づけられ、内殻電子密度は変化しないと考えれば、M1 遷移では内部転換は主に s 電子で起こることから、 $\Delta \rho(0)$  は最外殻電子 P の強度の変化として現れてくる。そこで様々な金属中に、プローブとなるメスバウア核種を打ち込み、同一試料を用いて、異性体シフト  $\delta$  をメスバウア効果から、 $\Delta \rho(0)$  を  $\beta$  線スペクトロメータを用いた内部転換電子測定から求めれば、 $\Delta R/R$  を決定することができる。それにより原子核位置における電子密度の絶対値を決定でき、異性体シフトを定量的に理解することが可能になる。

今回、Cr、Al、Mo をホストとして実験を行ったので、前回の報告<sup>1)</sup> と併せて検討したので報告する。

### 【実験】

日本原子力研究所高崎研究所の同位体分離装置を使い、加速電圧 20 kV、室温にて  $^{133}\text{Xe}$  ( $T_{1/2} = 5.25\text{d}$ ) を金属中にインプランテーションし、線源を作製した。イオン源には、イギリスの Amersham 社から購入した少量の fission xenon を含む  $^{133}\text{Xe}$  ガスを用い、ターゲットには高純度の Cr、Al、Mo の金属フィルムを使用した。

内部転換電子測定は、東京大学原子核研究所の中心軌道半径 75cm、二重収束  $\pi\sqrt{2}$  型空芯  $\beta$  線スペクトロメータで行った。焦点面検出器には、同時に 4~6% の電子運動量領域を測定することができる SWPC (Single Wire Proportional Counter) に複数のスリットをかけたマルチスリット型 SWPC を使用した。

解析には、Standard Profile 法を用いた解析ソフト「ACSEMP」を使い、各準殻の強度比を求めた。

### 【結果及び考察】

Al ホスト中にインプランテーションされた  $^{133}\text{Xe}$  からの内部転換電子のうち、L 殻、M 殻、及び N、O + P 殻の内部転換電子スペクトル及び解析結果を Fig. 1 に示した。得られた運動量分解能は ~0.045% であった。今回の測定から、インプランテーション効率が上がり、強い線源の作製が可能になったので、分解能、統計の向上が見られたが、P 殻内部転換電子と O 殻内部転換電子を分離して測定することはできていない。化学結合状態の変化は最外殻電子の電子配置に反映されることを考慮すると P 殻内部転換電子を精度よく分離して測定する必要があるが、前回の報告<sup>1)</sup> のように Leuven 大学での研究<sup>2)</sup> によると、

$^{133}\text{Cs}$  の異性体シフトは、ある種の金属で異常に大きいことが報告されており、このことは、異性体シフトが単純に  $6s$  電子密度の増減だけでないことを示唆していると考えられる。よって、 $N_1$  内部転換に対する  $O$  殻と  $P$  殻の内部転換の強度比  $[(O+P)/N_1]$  に現れる化学効果を調べることから、 $\Delta R/R$  の決定を試みた。これまでに測定できた  $\text{Mo}^*$  (安定  $Xe$  の同時注入により、バブルの生成が考えられる試料) と今回測定した  $\text{Cr}$  及び  $\text{Al}$ 、 $\text{Mo}$  についての内部転換電子測定の結果と、メスバウア測定からの異性体シフト<sup>3)</sup> より、初期的な値として  $\Delta R/R \sim +1 \times 10^{-4}$  が導かれた。

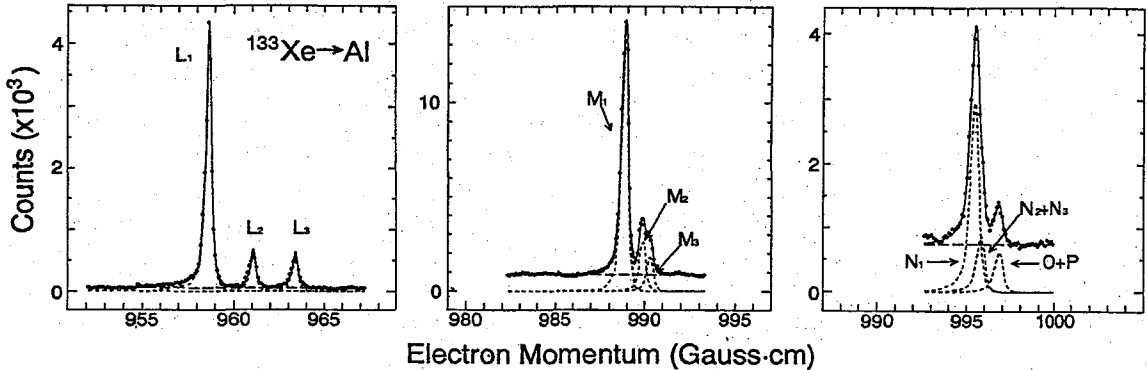


Fig. 1. The L-, M- and N, O+P-conversion lines of the 81keV transition in  $^{133}\text{Cs}$  (in Al).

The solid curves indicate the result of least-squares fittings using the conversion-line shapes shown by broken curves.

#### References

- 1) 田中ら、第39回放射討論会講演予稿集、2P18(1995)
- 2) I. Dézsi, H. Pattyn, E. Verbiest and M. Van Rossum, Phys. Rev. B39(1989)6321.
- 3) 石井ら、第40回放射討論会講演予稿集、1P10(1996)

#### DETERMINATION OF THE CHANGE OF NUCLEAR CHARGE RADIUS DURING THE 81 keV TRANSITION OF $^{133}\text{Cs}$ ( II )

Eishi TANAKA, Hiroko ISHII, Hisakazu MURAMATSU, Faculty of Education, Shinshu University

Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

Mitsuo KOIZUMI, Akihiko OSA, Toshiaki SEKINE, Japan Atomic Energy Research Institute

Makoto YANAGA, Faculty of Science, Shizuoka University

Yuzo FUJITA, Kazuo OMATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo

The internal conversion electrons of the 81keV transition in  $^{133}\text{Cs}$  were measured with the  $\pi/2$  iron-free  $\beta$ -ray spectrometer at INS (University of Tokyo). The source samples in this work were prepared by implantation of  $^{133}\text{Xe}$  using the electromagnetic isotope separator of JAERI at Takasaki.

The momentum resolution was about 0.045%. From a correlation between the isomer shifts and the conversion-line intensity ratios in the outershells, an estimated value of  $\Delta R/R$  for the Mössbauer transition was deduced.

## ウラン化合物のメスバウアー分光による研究

(阪大基礎工、原研先端研<sup>1</sup>、阪大理<sup>2</sup>)○筒井智嗣、中田正美<sup>1</sup>、正木信行<sup>1</sup>、佐伯正克<sup>1</sup>、  
芳賀芳範<sup>1</sup>、山本悦嗣<sup>1</sup>、大貫惇睦<sup>1,2</sup>、那須三郎

【はじめに】 近年重い電子系の超伝導物質としてウラン化合物が注目されている。また、ウラン化合物の中には超伝導と磁性というこれまで共存しないといわれてきた2つの性質を、同時に持つ物質が存在することがわかってきている。しかしながら、ウラン化合物の物性についてはまだ明らかにされていない部分が多く、原子核の超微細構造からその物性について調べられたという例は少ない。我々はウラン化合物の物性を探る手段としてメスバウアー分光を用い、特にその磁性を知ろうとしている。ウラン化合物のメスバウアー分光測定、特に<sup>238</sup>Uメスバウアー分光測定に関しては線源中に極微量に含まれる<sup>241</sup>Puが壊変した<sup>241</sup>Amの放出する $\gamma$ 線により、そのメスバウアー $\gamma$ 線が検出しにくいと報告されている。これを克服するために、過去の測定においては線源のPuO<sub>2</sub>を化学処理し、<sup>241</sup>Amを取り除き測定を行っていた。本研究で用いる予定のPuO<sub>2</sub>線源は密封線源であるために化学分離をすることが困難である。そこで、PuO<sub>2</sub>線源のエネルギースペクトルのシミュレーションを行った。また、強磁性体であり、UとFeのラーベス相の金属間化合物であるUFe<sub>2</sub>の<sup>57</sup>Feメスバウアー分光測定を行い、その磁性について調べた。本発表では、これらの結果について報告する。

【実験】 UFe<sub>2</sub>はX線回折測定で単相であることが確認された多結晶試料をアルゴン気流中で粉碎し、<sup>57</sup>Feメスバウアー分光測定用試料とした。測定は室温からキュリー温度以下までの温度範囲で行った。また、<sup>238</sup>Uメスバウアー分光測定用線源の $\gamma$ 線エネルギースペクトルのシミュレーションはメスバウアー線源として用いる<sup>242</sup>Puとほぼ等しいエネルギーの $\gamma$ 線を放出する<sup>210</sup>Pbと、線源中の不純物として問題となる<sup>241</sup>Amを模擬線源として用いて行った。エネルギースペクトルのシミュレーションに用いた検出器はSEIKO EG & G社製LO-AXであり、その分解能は5.9 keVで0.300 keV、122 keVで0.585 keVである。

【結果及び考察】 UFe<sub>2</sub>の<sup>57</sup>Feメスバウアー分光スペクトルの温度変化をFig. 1に示す。キュリー温度以下のスペクトルは2成分で解析を行うことができた。得られた超微細相互作用からFeの磁気モーメント及び電場勾配の主軸の方向が<111>方向であることが明らかとなった。また、<sup>238</sup>Uメスバウアー分光測定用線源のエネルギースペクトルのシミュレーション結果をFig. 2に示す。(a)は線源中に0.01%含まれる不純物全てが<sup>241</sup>Puであるとし、かつ全量が<sup>241</sup>Amに壊変しているとして、(b)はその半分の0.005%が<sup>241</sup>Amであるとし、さらに分枝比、内部転換係数などを考慮して合成したスペクトルである。(a)では<sup>241</sup>Amから放出される59.536 keV  $\gamma$ 線と同じ縦軸のスケールではメスバウアー $\gamma$ 線を想定した<sup>210</sup>Pbからの46.5 keV  $\gamma$ 線をピークとしてはほとんど検出することができない。(b)では46.5 keV  $\gamma$ 線のピークはわずかながら検出することができることが明らかとなった。また、(c)、(d)に示すこれらの縦軸を10倍したエネルギースペクトルからは46.5 keV  $\gamma$ 線は59.536 keV  $\gamma$ 線のピークと完全に分離して観測することができることが明らかとなった。このことから、<sup>238</sup>Uメスバウアー分光に用いる44.91 keV  $\gamma$ 線は十分検出することが可能

であり、化学分離なしでメスバウアー分光測定用線源として利用できると結論付けた。

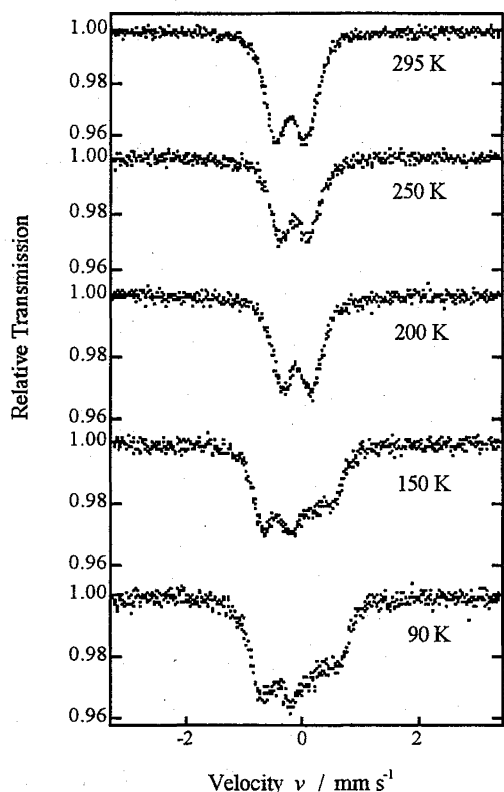


Fig. 1.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of  $\text{UFe}_2$ .

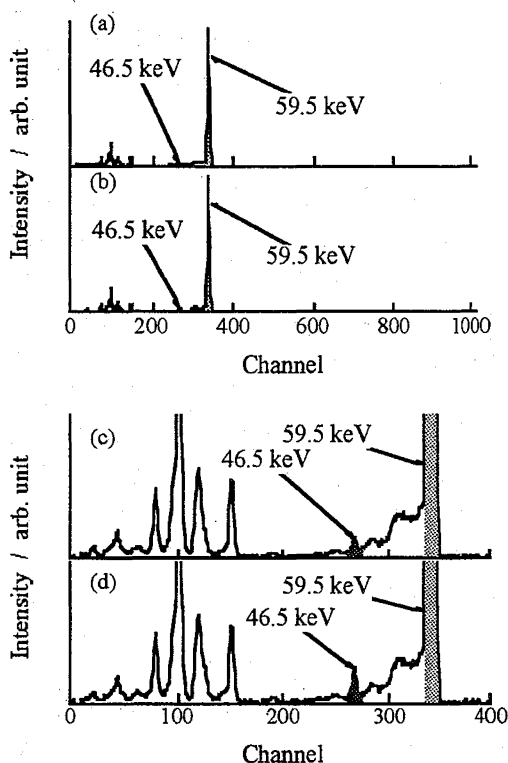


Fig. 2. Composite  $\gamma$ -ray energy spectra of  $\text{PuO}_2$  source for  $^{238}\text{U}$  Mössbauer spectroscopy.

(a) In the case of 0.01 %  $^{241}\text{Am}$  impurity included in the  $\text{PuO}_2$  source.

(b) In the case of 0.005%  $^{241}\text{Am}$  impurity included in the  $\text{PuO}_2$  source.

(c) The composite  $\gamma$ -ray spectrum magnified the scale of (a) 10 times.

(d) The composite  $\gamma$ -ray spectrum magnified the scale of (b) 10 times.

## MÖSSBAUER STUDY OF URANIUM COMPOUNDS

Satoshi TSUTSUI, Masami NAKADA<sup>1</sup>, Nobuyuki M. MASAKI<sup>1</sup>, Masakatsu SAEKI<sup>1</sup>,

Yoshinori HAGA<sup>1</sup>, Etsushi YAMAMOTO<sup>1</sup>, Yoshichika ONUKI<sup>1,2</sup> and Saburo NASU

Faculty of Engineering Science, Osaka Univ., <sup>1</sup>Advanced Science Research Center, JAERI,

<sup>2</sup>Faculty of Science, Osaka Univ.

As a part of Mössbauer study of uranium compounds, we investigated the magnetic properties of  $\text{UFe}_2$  by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy. In addition, the energy spectra of  $\gamma$ -ray from the  $\text{PuO}_2$  source for  $^{238}\text{U}$  Mössbauer spectroscopy are simulated with standard sources of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{241}\text{Am}$ . According to these composite spectra, the source which we will use for  $^{238}\text{U}$  Mössbauer spectroscopy can be enabled to apply uranium compounds without chemical separation of  $^{241}\text{Am}$ .

## 3B10

高レベル廃棄物の地層処分に関する研究  
一水との接触による人工バリア物質中の鉄化学形態の変化一  
(昭和薬大・動燃) ○遠藤和豊、外角直樹、武田淳子、蛭沼利江子、  
楠戸伊緒里、吉川英樹

【はじめに】地層処分で地下水が進入したときに起こりうる事態についてこれまでいろいろな方面から検討されている。これらの中でベントナイトは地下水がはじめに接触する人工バリアでありオーバーパックの地下水による腐食、変質を理解するためには、ベントナイト自体の地下水に対する反応を明確にすることは極めて大切なことである。ベントナイトの地下水との反応はすでに精力的に行なわれており、いくつか重要なことが明らかになっている。オーバーパック材料としての鉄の腐食に伴う地下水の化学組成を研究することは重要である。本研究では、接触する地下水と鉄材料に着目し、地下の低酸素条件を模擬した窒素雰囲気下でベントナイト共存下及びベントナイト非共存下での鉄粉と水溶液の反応実験を行ない、水溶液のpH及びEhの経時変化を測定するとともに腐食生成物についての分析をおこなった。本報告はメスバウアー分光法を用いた鉄の化学状態の測定結果を報告する。また、ベントナイト自体の水による浸漬の結果も併せて報告する。

【実験】本実験では三津和化学薬品製の純度99.5%鉄粉を使用した。ベントナイトにはクニミネ工業製クニピアF（鉱物組成：モンモリロナイト約99%、石英約0.5%、方解石約0.5%）を用いた。ベントナイト共存下での実験では鉄粉とベントナイトを重量比1:1で均一に混合した。鉄粉及び鉄粉-ベントナイト（1:1）試料は、真空脱気した後、窒素雰囲気（ $O_2$ 濃度<1ppm）のグローブボックス中に1週間放置して粉体中の酸素を除去した。鉄粉-ベントナイト-溶液（蒸留水、人工海水）は、鉄粉-ベントナイト（1:1）で鉄粉-溶液比が2 ml/gおよび10 ml/gのものを各1試料ずつ、鉄粉-溶液（蒸留水、人工海水）で鉄粉-溶液比が1 ml/gおよび10 ml/gのもの各1試料ずつ調整した。

それぞれの試料は窒素雰囲気中でポリエチレン袋に入れ二重封入し、さらにアクリル板と接着剤で密封した。鉄粉を蒸留水中で浸漬させた試料（No. 1）、鉄粉を人工海水で浸漬させた試料（No. 2）、鉄粉とベントナイト（クニピアF）を1:1に混合し、蒸留水中で浸漬させた試料（No. 3）、鉄粉とベントナイト（クニピアF）を1:1に混合し、人工海水中で浸漬させた試料（No. 4）についてメスバウアースペクトルを測定した。

【結果と考察】No.1の試料中には $\alpha$ -Fe（純鉄）が主成分であり、腐食により表面に生成する $Fe(OH)_2$ や $FeOOH$ のような化合物の存在が予想されるがメスバウアースペクトルでは、これらの化学種に帰属されるピークは観測されなかった。しかし、スペクトルから明らかのように純鉄より内部磁場の大きい2成分の内部磁場からなるマグネタイトが相対面積強度12.2%で観測された。No. 2の試料ではXRDにより微量のマグネタイトの存在が確認されているが、メスバウアースペクトルでも、はっきりとその存在を示すことができた。No.3, 4の試料についてはXRDで同定可能な腐食生成物は観測されていない。No.3の試料



については見かけ上純鉄のスペクトルである。しかし、純鉄のスペクトルを差し引いたスペクトルはわずかながらマグネタイト、あるいはヘマタイトの存在を示唆する。予想される腐食生成物としては、マグネタイト、ヘマタイト、ゲータイト、レピドロサイト、水酸化鉄(II)、水酸化鉄(III)、シデライト、パイライト、緑錆I ( $3\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、緑錆II ( $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{FeSO}_4$ )などが挙げられるが、純鉄に対して腐食生成物の相対的な量が少ないため本法では現在のところ観測されていない。試料No. 4の鉄粉とベントナイト(クニピアF)を1:1に混合し、人工海水中で浸漬させた試料のスペクトルは純鉄に帰属される6本の磁気分裂とともに二価二成分、三価一成分が観測されるが、これらはクニピアFの成分と考えられる。脱気蒸留水と人工海水を比べると温度、時間など条件を同じに設定した場合、前者の方がマグネタイトが現れ易い傾向にある。一方、ベントナイト(クニゲルV<sub>1</sub>、クニピアF)の水との接触により鉄は一部分酸化されることがメスバウアースペクトル測定から明かになった。

さらに、地下水の化学組成の変化に影響を与える要因の一つとしてオーバーパックから溶出される成分の鉄について研究されている。ベントナイト(クニゲルV<sub>1</sub>)と大気条件下で反応した溶液はpH10程度であるが時間とともに、減少した。また、pHの減少とともにNa<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、炭酸(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)濃度の増加が観測されている。はじめのpHの増加はNa-スメクタイトのNa<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>のイオン交換反応と方解石(CaCO<sub>3</sub>)の溶解反応により上昇するものと考えられている。また、浸漬時間が長く(一週間以上)になるとpHが減少する事実についてはクニゲルV<sub>1</sub>に含まれている黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)の酸化反応であることが実験的に示されている。

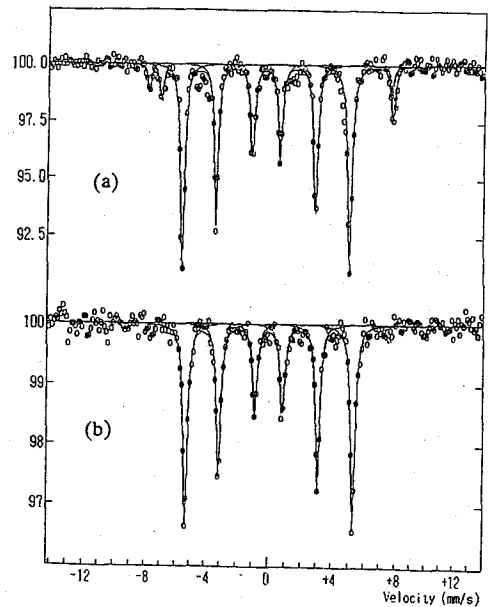


Fig. 1 Mosbauer spectra of iron powder immersed in distilled water (a) and synthetic sea water (b).

**STUDIES ON GEOLOGICAL DISPOSAL OF HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE — CHANGE OF CHEMICAL STATES OF IRON IN ENGINEERED BARRIER MATERIALS IN THE PRESENCE OF WATER**—*Showa College of Pharmaceutical Sciences, Kazutoyo ENDO, Naoki SOTOGAKU, Junko TAKEDA, Rieko HIRUNUMA; Power Research and Nuclear Fuel Development Cooperation, Iori KUSUDO, Hideki YOSHIKAWA*

Chemical states of iron in engineered barrier for geological disposal of waste were examined by means of Mossbauer spectroscopy. The samples were iron powder and iron powder-bentonite (1:1) mixture and were immersed in distilled water or synthetic sea water. The Mossbauer spectra indicated that magnetite appeared as corrosion products in the sample immersed in distilled water, and that it appeared to a lesser extent in the sample immersed in synthetic sea water under the same condition.

## 3C01

### 琵琶湖におけるウランの地球化学 —堆積物・湖水間の U の移行挙動—

(金沢大・理・LLRL、滋賀県琵琶湖研究所\*)

○小藤久毅、山本政儀、横田喜一郎\*、吉田義久、小村和久

【はじめに】湖沼における U の循環過程に関する研究は、U 系列核種を湖水中の物質移動のトレーサとして利用するための基礎としてのみならず、富栄養化等による湖沼の酸化還元環境の変化が微量元素の動態に与える影響を予測する上でも重要である。著者らは琵琶湖水及び流入河川水中の U 濃度を定期的に測定しており、湖水中の U 濃度の水平・垂直分布が季節的に変化していることを見出した<sup>1)</sup>。3-BOXモデルを用いた湖水中の U 収支計算から、この変動は河川水の温度躍層以浅での停滞、懸濁物への溶存 U の移行、湖底からの U の溶出速度の地域的及び時間的な差によると考えた。本研究では粒子沈降に伴う湖水中 U の堆積物への除去量、及び湖底から湖水中への溶出量の推定、更に U 溶出のメカニズムを明らかにするために、堆積物中の粒子表面及び間隙水中の U の深度分布を測定した。U は酸化還元環境により挙動が大きく変化するため、同時に堆積物中の Fe, Mn 分布についても測定した。

【実験】琵琶湖研究所“はっけん号”により図1に示す各地点でKK式採泥器を用いて10~20cmの柱状堆積物試料を採取した。直上水を採取後、直ちに堆積物を1~2cm間隔で切断し、N<sub>2</sub> 雰囲気下で遠心分離した。上清を孔径0.45 μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液を間隙水試料とした。堆積物切断からろ過操作終了まで15分以内に行った。遠心管に残った堆積物については一部を分取し 0.02M HNO<sub>3</sub> + 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (80°C, 2.5h) で粒子表面成分を抽出(可溶成分)した後、残渣を HF+HNO<sub>3</sub> +HClO<sub>4</sub> で全分解した(全分解成分)。各成分中の U, Fe 及び Mn 濃度は ICP-MS (PMS-2000) で測定した。ICP-MS の感度変化に対する補正のために内部標準として <sup>209</sup>Bi (U 較正用) 及び <sup>59</sup>Co (Fe, Mn 較正用) を添加した。Fe 測定では ArO<sup>+</sup> の干渉を避けるため <sup>57</sup>Fe を計測した。ICP-MS による誤差は4回測定での標準偏差で5%以内であった。

【結果と考察】可溶成分の抽出による堆積物重量の減少率及び可溶・全分解成分中の U, Fe 及び Mn 濃度を図2に、間隙水試料の結果を図3に示す。図2に示すように乾泥に対する重量比が平均約7%である可溶成分中に全 U の25-30%が存在しており、このことから湖水中において U が沈降粒子へ移行していることが示唆される。地点C8, C10 の可溶成分中の U 濃度は平均1.2 μg/g-dry であった。この値及び北湖の堆積速度(平均約40 mg/cm<sup>2</sup>y<sup>2)</sup>)を用いて湖水から堆積物への U フラックスを試算すると約0.05 μg/cm<sup>2</sup>y であった。また図3の間隙水中の U 濃度はいずれの地点においても直上水よりも高く、堆積物表面付近では U は堆積物から湖水中へ溶出していると考えられる。溶出速度の推定及び酸化還元に伴う U の移行挙動については現在検討中である。

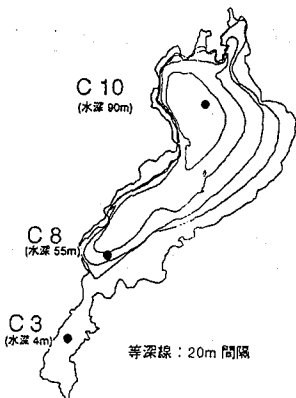


図1 試料採取地点 (1996年6月及び7月)

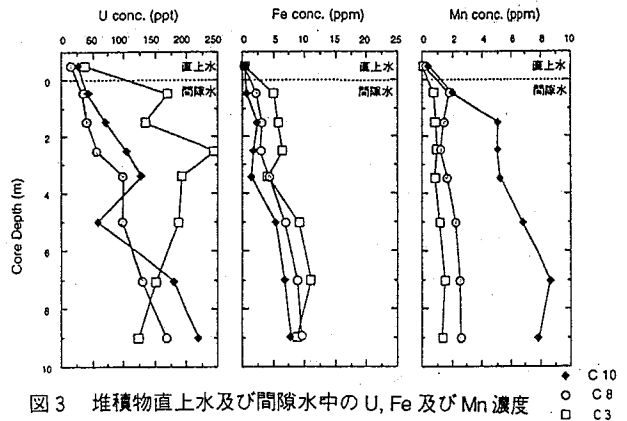


図3 堆積物直上水及び間隙水中のU, Fe及びMn濃度

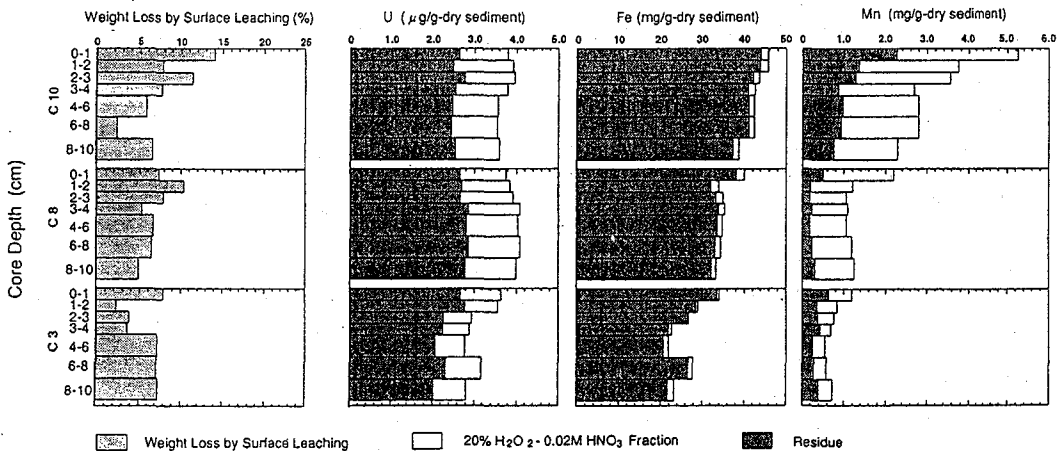


図2 0.02M HNO<sub>3</sub> + 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>抽出による堆積物重量の減少率及び可溶・全分解成分中のU, Fe及びMn濃度

- 【参考文献】 1) 小藤久毅ほか：1995年度地球化学会年会講演要旨集 11P15 (1995)  
 2) 吉田義久ほか：第40回放射化学討論会講演要旨集 2C10 (1996)

Geochemistry of Uranium in Lake Biwa : Behavior of Uranium in Sediment and Interstitial Water  
 Hisaki KOFUJI, Masayoshi YAMAMOTO, Kiichirou YOKOTA\*, Yoshihisa YOSHIDA,  
 Kazuhisa KOMURA

Low Level Radioactivity Lab., Kanazawa Univ., \*Lake Biwa Research Institute

The vertical profiles of U in sediment and interstitial water of the Lake Biwa has been studied to evaluate the removal of U from water and/or dissolution of U from bottom sediment. The interstitial water was collected by centrifugation under nitrogen. Wet sediment was subjected to the treatment of leaching with 0.02M HNO<sub>3</sub> with 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and complete decomposition with HF + HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>. Concentration of U in each fraction was measured together with Mn and Fe by ICP-MS. As a result, removal flux of U from water in northern lake was estimated to be about 0.05  $\mu\text{g U/cm}^2\text{y}$ , by using U concentration of sediment leach (0.02M HNO<sub>3</sub> with 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and sedimentation rate obtained by <sup>210</sup>Pb method. Furthermore, higher level of U in the interstitial water than in the overlying water suggested the dissolution of U from sediment to overlying water.

## 3C02

### 大気中での飛程が長い土壌粒子塵中のPu-239,240濃度

(金沢大理) 柴 由美子・古谷奈己・ハク M. A.・○中西 孝

#### 【はじめに】

河川や大気を通してさまざまな陸起源物質が海洋へ供給され、海洋表層における生物生産や海洋系内の物質循環に大きな影響を与えている。

我々は、大気大循環に乗って土壌粒子塵が外洋域に昨今どのように運ばれているかの平均的な実態を把握するための一つの方法として、フォールアウトPu-239,240(以下Puと略記)を土壌粒子塵のトレーサーとする方法も有効と考えられることに気付き、若干の試行研究を行って有望な見通しを得た(Nakanishi *et al.*, 1995). そして、この方法の信頼度をさらに高めるための研究の一環として、我々は大気浮遊塵中のPu濃度に関するデータの取得・蓄積に取り組んできている。

今回、粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以上の大気浮遊塵についての昨年度までの研究(柴・ハク・中西, 第39回放射化学討論会予稿集, 3C05(1995))に引き続いて、粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の大気浮遊塵についてのPuの分析と中性子放射化分析による土壌粒子成分の見積を行い、大気中での飛程が長い(永久浮遊塵的な)土壌粒子塵中のPuの昨今の濃度レベルに関する若干のデータを得たので、ここに報告する。

#### 【実験】

**試料:** 本研究で分析した大気浮遊塵試料の採取には、金沢大学理学部キャンパスの地上約20mに設置したアンダーセン・ハイボリウム・エアサンプラー(流速  $0.566\text{ m}^3\text{ min}^{-1}$ )を用いた。多段・多孔式インパクト一部で粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以上の大気浮遊塵粒子が分画分離され、さらに石英繊維フィルターで粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の大気浮遊塵が捕集される。今回分析したのは、1993年4月から1995年9月の間に採取した(1採取期間は約2日～約72日間)粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の画分である。

大気浮遊塵( $\leq 1.1\mu\text{m}$ )を捕集した各石英繊維フィルター(255 mm×205 mm)を浮遊塵捕集部とマージン部に切り分け、それぞれの部分の面積と単位面積あたりの質量から捕集された浮遊塵量(秤量値)を求めた。次に浮遊塵捕集部とマージン部それぞれの任意箇所から1cm×1cmの切片を16枚ずつ切り出して中性子放射化分析用の試料とし、浮遊塵捕集部の残りをPu分析用とした。

**AlとFeの中性子放射化分析による土壌粒子成分の見積:** 各石英繊維フィルターの浮遊塵捕集部についての放射化分析用切片(1cm×1cm)16枚を8枚/組に二分の後、各組を秤量して短時間照射用(Al定量)と長時間照射用(Fe定量)とした。マージン部(ブランク)についても同様に照射用試料を調製した。各試料を比較標準とともに立教大原子炉で照射し、AlとFeを放射化定量した(気送管で2分間照射→Al定量, 回転試料棚で12時間照射→Fe定量)。浮遊塵捕集部の照射試料中のAl量とFe量についてブランクの補正と‘Pu分析用試料/放射化分析用試料’分取比の補正等を行ってPu分析用試料中のAl量とFe量を算出し、さらに土壌粒子塵の元素組成は地殻の平均元素組成(Alは8 wt%, Feは5 wt%)に等しいと仮定して、Pu分析用試料中の土壌粒子性浮遊塵量(見積)に換算した。

**Puの定量:** 浮遊塵捕集部のPu分析用部分にPu-242トレーサーの既知量(約1.5 mBq)を添加して $\text{HNO}_3\text{-HF}$ による分解を行い、陰イオン交換樹脂カラム法によって分離・精製したPuフラクションの電着線源を $\alpha$ 線スペクトロメーターで測定してPu-239,240を定量した。

### 【結果と考察】

今回のAlの放射化定量ではブランクの補正によって大きな付帯誤差がつく結果になったので、Fe定量によってのみ大気中での飛程が長い(永久浮遊塵的な)浮遊塵中の土壌粒子成分の見積を行った。Feの放射化定量に基づいて見積もった土壌粒子成分の量を浮遊塵の秤量値と比較した結果、今回分析した大気浮遊塵(粒径 $\leq 1.1\mu\text{m}$ )中に土壌粒子成分が含まれる割合は3.6 wt%~22 wt%(平均 10%)であることが分かった。

今回分析した程度の量(60~419 mg)の大気浮遊塵( $\leq 1.1\mu\text{m}$ )中に含まれるPu量は、検出限界(約 0.04 mBq)以下~0.2 mBqであった。Pu定量値と上記のように見積もった土壌粒子成分の量から‘土壌粒子成分中のPu濃度’を算出した。その結果を Fig. 1 に示す。なお、Fig. 1 には、粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以上の‘浮遊塵中のPu濃度’についての測定結果(昨年度までの結果、土壌粒子成分の見積なし)も示した。Puの定量が可能であった今回の浮遊塵試料の分析結果から、大気中での飛程が長い(永久浮遊塵的な)土壌粒子成分中のPu濃度の範囲として $1\sim 11\mu\text{Bq mg}^{-1}$ が見積もられた。 $7\mu\text{Bq mg}^{-1}$ という値を用いて1980年代の北部北太平洋への土壌粒子塵( $\leq 1.1\mu\text{m}$ )フラックスを見積もった結果、約 $1\text{ mg cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ となった。この見積結果は、太平洋の9測点でのセジメントトラップ実験によって測定されている土壌粒子沈降フラックス $0.02\sim 2\text{ mg cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ とは矛盾しない。

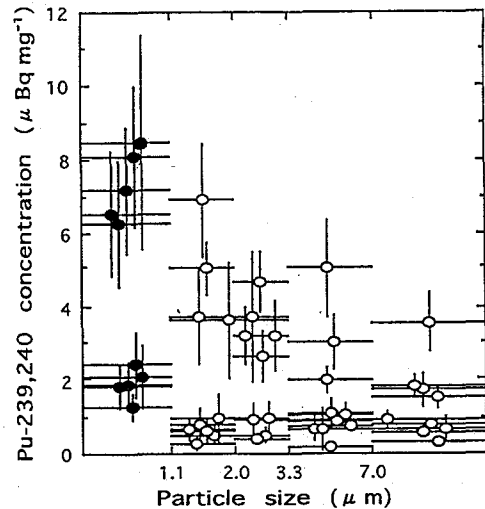


Fig. 1 The concentration of Pu-239,240 in mineral aerosol (*i.e.* soil dust)( $\leq 1.1\mu\text{m}$ ) and in air-dust ( $\geq 1.1\mu\text{m}$ ).

### Reference

T. Nakanishi *et al.*, Estimation of mineral aerosol fluxes to the Pacific by using environmental plutonium as a tracer, *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, Eds. H. Sakai and Y. Nozaki, TERRAPUB, Tokyo, 15-30(1995).

### Pu-239,240 IN PERMANENTLY FLOATING MINERAL AEROSOL

Yumiko SHIBA, Nami FURUTANI, Mohammad Azizul HAQUE and Takashi NAKANISHI  
Faculty of Science, Kanazawa University

In order to determine the concentration of Pu-239,240 in permanently floating mineral aerosol, air-dust (particle size  $\leq 1.1\mu\text{m}$ ) samples collected in Kanazawa in 1993-1995 were subjected to the determination of Pu-239,240 and to the neutron-activation analysis of Al and Fe, where the latter analysis was carried out to determine the content of mineral aerosol (*i.e.* soil dust) in the air-dust sample. The concentration of Pu-239,240 in soil dust (particle size  $\leq 1.1\mu\text{m}$ ) were in a range from 1 to  $11\mu\text{Bq mg}^{-1}$ .

(明治大理工) ○齊藤 敬・佐藤 純

### 1. 緒言

火山岩などからウランを分離する従来の操作では、硝酸アルミニウムを塩析剤として大量に用いる溶媒抽出が行われている。硝酸アルミニウム中には微量のウランが含まれていて、しかも放射平衡になっていないことが多い<sup>1)</sup>。そこで、「抽出クロマトグラフ物質」を用いる新しい分離法によってウランを分離することを試みている。

硝酸アルミニウムへ非平衡のウランが汚染する原因を調査するためにボーキサイトと硝酸アルミニウムおよび硝酸アルミニウム製造の前段階の化合物である水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウムについて含まれているウランの同位体の放射能比の測定を行った。

### 2. 実験操作

ボーキサイトに関しては、硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸で酸分解を行い陰イオン交換樹脂 (Dowex 1-X8) と Eichrom 社製の抽出クロマトグラフ物質 "U/TEVA・Spec." を利用してウランの分離を行った。

硝酸アルミニウムと水酸化アルミニウムからのウランの分離は、U/TEVA・Spec. と陰イオン交換樹脂利用してウランを硝酸溶液として分離した。

アルミン酸ナトリウムからのウラン分離は、トリオクチルアミンを用いてアルミン酸ナトリウムの硫酸溶液からウランを抽出し、硝酸溶液に逆抽出した。

分離したウランは、ステンレス皿に電着させた後、 $\alpha$ 線スペクトロメータで計測を行った。

### 3. 結果と考察

結果を Table 1, 2 に掲げる。

2つの産地からのボーキサイト試料についての  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$  放射能比は、0.99 から 1.07 であり、両産地からのボーキサイトはともに放射平衡に達していると考えられる。

硝酸アルミニウム中の  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$  放射能比は、0.98 から 1.28 であった。金井の報告<sup>1)</sup>にある硝酸アルミニウム中の  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$  放射能比は、1.22 から 4.29 で、本報で観測された値よりかなり大きな値であるが、放射非平衡である点においては共通している。

水酸化アルミニウムは、工業的には硝酸アルミニウムの原料である。水酸化アルミニウム中のウラン同位体の放射能比は 1.18 から 1.37 で、硝酸アルミニウムの値の範囲内であるか、もしくはやや大きい値である。

アルミン酸ナトリウムは、バイヤー法ではボーキサイトとカセイソーダとの反応で溶液中に溶け出す物質であるが、試薬の製造では水酸化アルミニウムにカセイソーダを反応させるか、アルミナを酸化ナトリウムで溶融させて作っている。アルミン酸ナトリウムについての放射能比は 1.00 から 1.33 で、製造会社によって放射平衡に近いものと水酸化アルミニウムの値に近いものとに分かれた。これは製造法の違いによるものと考えられる。

Table 1  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in bauxite samples

Location		$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$
Bauxite A	No.1	$0.99 \pm 0.02$
	No.2	$1.02 \pm 0.04$
	No.3	$1.00 \pm 0.04$
	No.4	$1.01 \pm 0.03$
Bauxite B	No.1	$1.07 \pm 0.04$
	No.2	$1.07 \pm 0.04$
	No.3	$1.00 \pm 0.03$
	No.4	$0.98 \pm 0.04$
	No.5	$1.01 \pm 0.04$

満田らは<sup>2)</sup>、武蔵野台地内の地下水中のウランの  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$  放射能比が 1.00 から 5.01 であると報告している。地下水中のウランの量はごく微量であるが、バイヤー法では水は大量に使用されているので、水酸化アルミニウムを製造する過程で放射非平衡の地下水の混合があれば、ウラン同位体の放射非平衡や放射能比のばらつきを説明ができると考えられる。

#### 4. 参考文献

- 1) 金井 豊: 分析化学, 41, T83 (1992).
- 2) 満田 伯 他: 地球化学, 17, 103 - 108 (1983).

Table 2  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$  activity ratios in several Al-reagents

Maker	Al-reagent	$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$
A	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$1.27 \pm 0.06$
B	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$1.23 \pm 0.08$
C	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	No.1 $0.98 \pm 0.08$
		No.2 $1.18 \pm 0.10$
D	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	No.1 $1.20 \pm 0.07$
		No.2 $1.28 \pm 0.05$
A	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.36 \pm 0.04$
B	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.20 \pm 0.03$
C	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.37 \pm 0.03$
D	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.18 \pm 0.03$
E	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.25 \pm 0.04$
A	$\text{NaAlO}_2$	No.1 $1.00 \pm 0.07$
		No.2 $1.05 \pm 0.05$
B	$\text{NaAlO}_2$	$1.33 \pm 0.03$
C	$\text{NaAlO}_2$	$1.29 \pm 0.02$

#### $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ACTIVITY RATIOS OF U IN BAUXITE AND Al-REAGENTS.

Takashi SAITO and Jun SATO ( Department of Industrial Chemistry, School of Science and Technology, Meiji University )

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in 2 bauxite samples and several aluminum reagents were determined.  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$  activity ratios in bauxite samples were in radioactive equilibrium, while uranium in aluminum reagents was not in equilibrium ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0.98 - 1.37). Large amount of groundwater containing uranium in disequilibrium used in the production process (Byer's process) of aluminum reagents may be responsible to the disequilibrated uranium in aluminum reagents.

## 時間分解レーザー誘起蛍光分析によるウラン (VI) イオン 検出に及ぼす塩化物イオンの影響

(東大院工) ○長崎晋也・田中 知・鈴木 篤之

(F Z R) Gerhard GEIPEL・Gert BERNHARD・Heino NITSCHKE

### 【序】

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する安全評価の結果、超長期的な放射線の毒性を支配する核種の代表がウランならびにその娘核種であることが明らかにされる一方、原子力発電開発の進展に伴いウラン (U) 鉱山採掘後、さらには濃縮・転換・加工工程から発生するUの処理・処分・再利用の問題が近年クローズアップされつつある。また、旧東ドイツ・ザクセン州内にあるU鉱山の場合、Aue-Schlema-Alberoda一カ所で約 $4 \times 10^7 \text{ m}^3$ の採掘残渣が残されており、そこからの漏出水には高濃度のUと硫化物イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が含有されている。風化作用の進行に伴いUならびに娘核種の移行が問題となりつつある。放射性廃棄物問題ばかりではなく環境修復の観点からも、Uの地下水における化学挙動の解明が不可欠であると考えられる。Uの化学挙動を明らかにする場合、Uがどのような化学形で存在するかを理解することが重要である。U(VI) 化学形測定の有効な手法の一つに時間分解レーザー誘起蛍光分析法 (TRLFS) がある。しかし、U(VI) の蛍光分析にあたっては、溶液中に共存する塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) によるクエンチングの影響が無視できず、クエンチングの効果を考慮した化学形同定が必要となる。しかし、 $\text{Cl}^-$  によるクエンチングの影響は必ずしも明らかにされていない。そこで本研究では、U(VI) の蛍光寿命に及ぼす $\text{Cl}^-$  によるクエンチングの影響を検討することを目的とした。

### 【実験方法】

#### (1) $\text{Cl}^-$ による $\text{UO}_2^{2+}$ 蛍光のクエンチング係数評価

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  を、蒸留水に添加し、pH を U(VI) の加水分解反応が無視できる  $\text{pH} = 2$  に、また  $\text{Cl}^-$  濃度を  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  から  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  の範囲に、それぞれ  $\text{HClO}_4$  ならびに  $\text{NaCl}$  を用いて調整した。イオン強度は  $I = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ) とした。本研究では、2度の蒸留操作を行った後 MilliQ 蒸留装置でさらに蒸留操作を加えた蒸留水を用いた。

#### (2) $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ 錯体の蛍光に及ぼす $\text{Cl}^-$ の影響評価

(1) の実験と同様な操作により溶液を調整した。但し、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いて  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  と  $2 \times 10^{-1} \text{ M}$  に調整するとともに、 $\text{Cl}^-$  濃度は  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  から  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  の範囲で調整を行った。また、イオン強度は  $I = 1 \text{ M}$  とした。

蛍光分析には、Nd-YAG レーザでポンピングされた OPO (Optical Parametrical Oscillator) レーザを用いた。レーザーパワー (約  $0.3 \text{ mJ}$  /パルス;  $10 \text{ Hz}$ ) は Optical Energymeter で測定し、レーザーパワーの揺らぎによる蛍光強度の変動を校正した。レーザーの励起波長は  $266 \text{ nm}$  とし、 $304.3 \text{ nm}$  から  $722.8 \text{ nm}$  の波長における蛍光強度を、 $-30^\circ \text{C}$  に冷却した Gated Diode Array を用いて  $0.6 \text{ nm}$  の波長分解能で測定した。この際 Delay Generator により蛍光の時間変化測定の制御を行った。取得した蛍光強度は、FZR にて開発されたプログラムを用いて解析し、蛍光の寿命などを評価した。

測定は全て大気開放系で行い、溶液温度は  $20^\circ \text{C}$  に制御するとともに、5回の繰り返し測定を通して再現性の確認と誤差評価を行った。



## 【結果】

### (1) Cl<sup>-</sup>によるUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>蛍光のクエンチング係数評価

Fig. 1に濃度  $1 \times 10^{-3}$  MのCl<sup>-</sup>を含む試料から得られたUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の蛍光強度の時間変化の結果を示す。Cl<sup>-</sup>が共存しない場合におけるUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の蛍光寿命(約1.5 μs)と比較して、時間とともに急速に蛍光強度が減少している様子がわかる。これらの実験結果から、蛍光寿命のCl<sup>-</sup>濃度依存性を評価した結果がFig. 2である。Cl<sup>-</sup>濃度が  $5 \times 10^{-3}$  Mまで非常に良い直線性が得られていることがわかる。この勾配からCl<sup>-</sup>によるクエンチング係数を  $2.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と評価した。

### (2) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>錯体の蛍光に及ぼすCl<sup>-</sup>の影響評価

Cl<sup>-</sup>を含まないU(VI) - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶液系における蛍光分析ならびに熱力学計算より、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度  $2 \times 10^{-2}$  Mならびに  $2 \times 10^{-1}$  MにおけるU(VI)錯体はそれぞれUO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、ならびにUO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>であることから、これらの寿命をそれぞれ評価した。さらに、後者の条件ではUO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>も形成され始めるため、その寿命の評価も現在試みているところである。

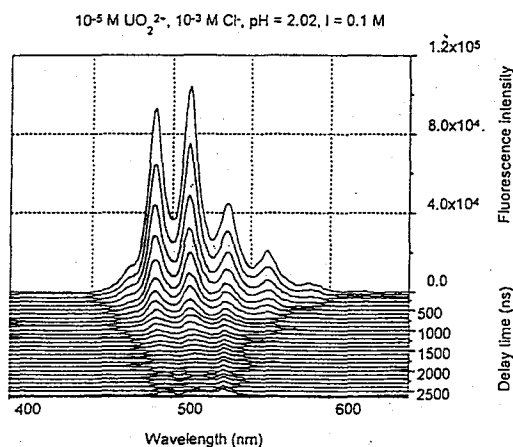


Fig.1 2-D TRFLS spectra for a solution of  $10^{-5}$  M UO<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> +  $10^{-3}$  M NaCl

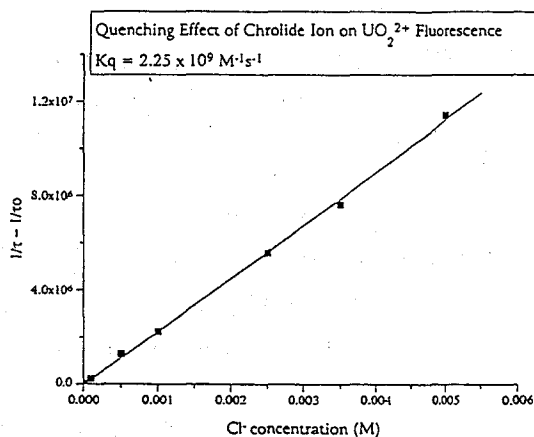


Fig. 2 Dependence of lifetime on Cl<sup>-</sup> concentration

## EFFECT OF CHLORIDE ION ON URANIUM(VI) DETECTION WITH TIME-RESOLVED LASER-INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

Shinya NAGASAKI<sup>1</sup> · Satoru TANAKA<sup>1</sup> · Atsuyuki SUZUKI<sup>1</sup> ·

Gerhard GEIPEL<sup>2</sup> · Gert BERNHARD<sup>2</sup> · Heino NITSCHKE<sup>2</sup>

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

2 Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für Radiochemie

The effect of chloride ion on U(VI) fluorescence was investigated with time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy in UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - Cl<sup>-</sup> system and in UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Cl<sup>-</sup> system. We determined the quenching coefficient of Cl<sup>-</sup> for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> as  $k_q = 2.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  under the condition of pH = 2 and ionic strength of 0.1 M. We also measured and predicted the speciation of U(VI) in the sulfate system, and determined the quenching coefficients of UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

(高エネ研) ○三浦太一・高原伸一・穂積憲一・平 雅文・神田征夫・  
近藤健次郎

### 1 はじめに

高エネルギー物理学研究所では、高エネルギー陽子加速器運転に伴い、ビームライン内空気中や電磁石等の冷却水中に、高エネルギー粒子と空気中の酸素及び窒素或いは冷却水中の酸素との核破砕反応によりトリチウム ( $^3\text{H}$ ) が生成する。生成したトリチウムは、最終的には法及び本所の管理基準以下の濃度であることを確認し、トンネル内空気は大気中に放出され、また冷却水は公共下水道に放流され安全に管理されている。また極低レベルではあるが、陽子加速器周辺の土壌中にもトリチウムが生成していると予測される。

上記のことを考慮し高エネ研では、放出されたトリチウムが周辺環境にどの程度のレベルで存在するか、またそのレベルが自然界のトリチウム濃度と有意な違いがあるかどうかを検討するため、1982年に本所敷地内に環境放射能観測用井戸を設置し、1983年以後定期的に本所地下水及び周辺河川水等のトリチウム濃度を、また1990年以降は、 $\gamma$ 線放出核種についても同様に定期的に採水し、その放射能濃度を測定している。

### 2 測定場所及び測定頻度

高エネ研敷地内の地下水については、6本の環境放射能監視用井戸及び調整池（これらは全て本所の放射線管理区域外に位置している）で春と秋の年2回採水し、また周辺環境水については、本所の東西を流れる桜川及び小貝川、東側に位置する若森池、さらに本所の南東に位置する霞ヶ浦土浦ヨットハーバー及び美浦村木原地区霞ヶ浦湖岸の計5カ所で春に採水し、トリチウム濃度を測定した。本所敷地内で採水している地下水は、全て第2帯水層に含まれる地下水である。

採取した環境水は、濾過した後、試料水200～300mlに飽和量の過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) を加えて蒸留精製した。蒸留した試料水40mlに乳化シンチレーター (Aquasol-2: NEN社製) 60mlを加え100mlとし、テフロンバイアル中でよく攪拌した。恒温槽で試料を12時間以上50℃に加熱し、測定試料中の気泡を取り除いた。24時間以上冷却後、アロカ社の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (LSC-LB1) を用いて50分、10回測定を5回繰り返した。バックグラウンドの測定は、乳化シンチレーター (Aquasol-2) 100mlの試料を用いて行った。採取した環境水の内、本所敷地内の2～3カ所の地下水及び2～3カ所の周辺環境水については、濾過した後低バックグラウンドゲルマニウム半導体検出器を用い $\gamma$ 線測定を行った。

また主要溶存成分 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) をイオンクロマトグラフ法により定量した。

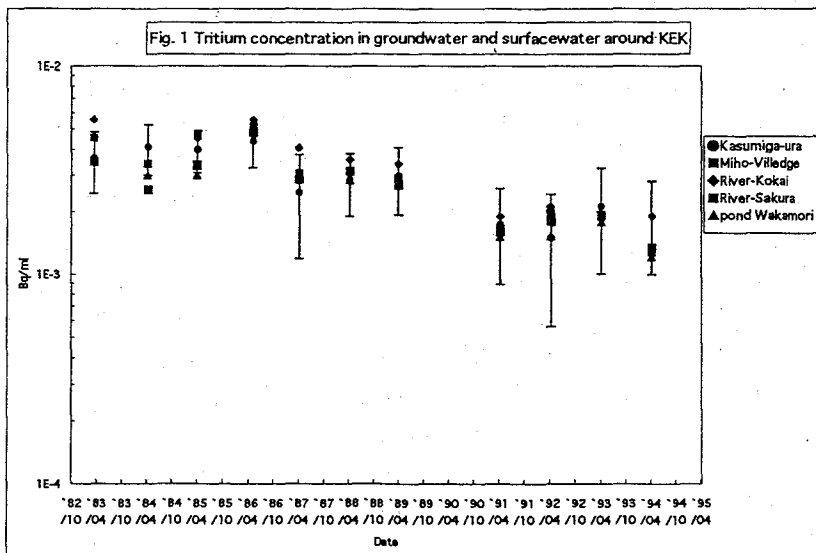
### 3 測定結果

高エネ研周辺環境水中のトリチウム濃度の経年変化を図1に示す。誤差が30~70%と大きい、周辺環境水中のトリチウム濃度は、概ね1980年代前半の  $4 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$  から最近の  $1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$  へと約10年の半減期で緩やかに減少している。また本所敷地内地下水中のトリチウム濃度も、周辺環境水中のトリチウム濃度と同レベルであり、同様の減少傾向を示している。

本所では、バックグラウンドとして無トリチウム水ではなく液体シンチレーターのみの試料を用いているため、やや高めではあるが、本所敷地内の地下水及び周辺環境水中のトリチウム濃度がほぼ等しいことから、本所の高エネルギー陽子加速器運転に伴う本所周辺環境水中トリチウム濃度の上昇は、認められないと考えている。

環境水の $\gamma$ 線測定においては、天然放射性同位元素(U系列、Th系列及び $^{40}\text{K}$ )以外の放射能は、検出されなかった。

主要溶存成分 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) については変動が大きい、トリリニアダイアグラム及びヘキサダイアグラムでは、環境水として異常な値は検出されなかった。詳細については討論会で報告する。



### SURVEY OF TRITIUM CONCENTRATION IN THE ENVIRONMENTAL WATER IN AND AROUND THE SITE OF THE NATIONAL LABORATORY FOR HIGH ENERGY PHYSICS

Taichi MIURA, Shin-ichi TAKAHARA, Ken-ichi HOZUMI, Masafumi TAIRA, Yukio KANDA and Kenjiro KONDO

National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

The concentrations of tritium and  $\gamma$ -ray emitters have been measured for both groundwater and surface water in and around the site of the National Laboratory for High Energy Physics on every year. The concentrations of tritium were approximately  $1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$ , which were of an ordinary environmental level observed in Japan.

## 宍道湖における鉛-210の分布

(地質調査所)○金井 豊・井内美郎・山室真澄

## 【はじめに】

環境中の放射性核種の一つである鉛-210(Pb-210,  $^{210}\text{Pb}$ )は、ウラン系列に属する半減期22.3年の $\beta$ 壊変核種で、海底堆積物や湖沼底質等比較的新しい(~100年)堆積物の堆積速度の算出に利用されている。演者らは湖沼・海域の環境保全・水域保全のためには堆積環境を知ることが不可欠と考え、その一環として諏訪湖底質や新潟沖の大陸棚堆積物等の堆積速度を調査してきた<sup>1)・2)</sup>。その結果、堆積速度は場所により大きな相違のあることが示され、二次元的な調査の必要性が強く示唆された。今回、富栄養化した汽水湖である宍道湖を調査するにあたり、定間隔で底質試料を採取した。採取されたコア試料中の鉛-210の放射線強度を測定して堆積速度を算出すると同時に鉛-210の分布状況も調べ、その地球化学的な挙動について検討した。また、人工放射性核種であるセシウム-137(Cs-137,  $^{137}\text{Cs}$ )の分布についても併せて検討した。

## 【試料採取と測定方法】

底質コアの採取は、1994年10月に地質調査所製簡易軽量採泥器を用いて約2km間隔で行われた。試料採取位置をFig. 1に示した。採取したコア試料は1cm間隔に分割して、乾燥後微粉砕した。粉末試料約4gをナルゲン社製スクリュウキャップ付き遠沈管に封入して約1ヶ月静置し、Pb-210, Pb-214, Cs-137, K-40等の放射線強度を測定した。

放射線測定装置には前報<sup>1)</sup>のシステムの他に、低バックグラウンド仕様の米国ORTEC社製井戸型ゲルマニウム半導体検出器(GWL-120230-S)を検出器とし、コンピュータ制御されたSEIKO EG&G社製スペクトラムマスター92Xによるデータ収集システムを使用した。このシステムでは鉛115mm・鉄材(陸奥鉄)48mm・カドミウム2mm・無酸素銅20mm・アクリル5mmで順次内張りされた遮蔽体内にL字型の検出器が設置されている。測定時間はおおよそ1~4日間である。各核種の放射線強度の算出には、46.5keV(Pb-210), 352keV(Pb-214), 661.6keV(Cs-137), 1461keV(K-40)の $\gamma$ 線を使用した。試料の形状によって各ピークの検出効率が変化するので、それぞれのピークに試料厚みによる補正係数をシステムごとに求めて補

正した<sup>3)</sup>。Pb-210およびPb-214から過剰鉛-210(Pb-210ex:  $[\text{Pb-210}] - [\text{Pb-214}]$ )を算出し、過剰鉛-210の対数の深度に対する傾きから平均堆積速度を求めた。また、堆積物中のCs-137が1963年に最大になることを用いて、同様に平均堆積速度を算出した。

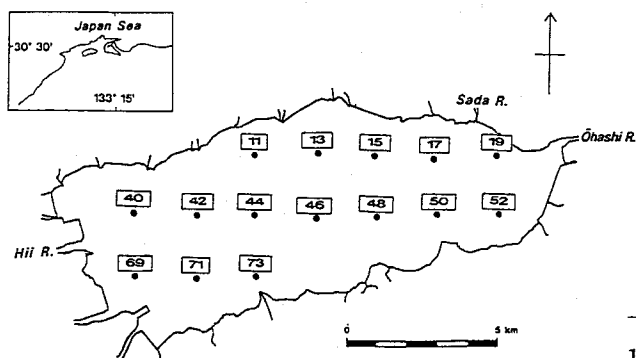


Fig.1 Sampling locations at the lake Shinji ('94 Oct.)

1) 金井・池原, 地調月報, 46, 269 (1995).

2) 金井ほか, 地調月報, 46, 225 (1995).

【結果および考察】

穴道湖は、西岸にある斐伊川から淡水が、東岸の大橋川から高塩分水が供給される平均水深4.5m、最大水深6.4mの汽水湖である。コア中の過剰鉛-210の深度分布は、指数関数的に減少するパターン（試料番号：11, 13, 15, 17, 40, 44, 48, 50, 73）、表層が擾乱を受けているパターン(19, 69, 71)、表層が極度に低濃度でなおかつ表層のCs-137放射線強度が最大となるパターン(46, 52)、全くランダムな分布(42)等、さまざまであった。コア上部での堆積速度は、西側で大きく(0.25g/cm<sup>2</sup>/y)東側で小さい(0.1g/cm<sup>2</sup>/y)傾向を示し、中央部および南部は小さかった(≤0.05g/cm<sup>2</sup>/y)。この結果から、西岸の斐伊川から堆積粒子が供給され堆積されていることが明らかとなった(Fig. 2)。Pb-210の積算値であるインベントリーは堆積速度と正の相関を示し(相関係数R=0.807)、表層でのフラックスとも相関を有していた(R=0.956)。また、Cs-137のインベントリーとも相関があった(R=0.777; Fig. 3)。これらのことから、Pb-210やCs-137は堆積粒子に伴って堆積している。しかし、堆積粒子中のPb-210濃度およびCs-137濃度はばらつきが大きいことから、湖水中の懸濁粒子は均質に分布してはいないものと考えられる。一方、表層での堆積粒子中のPb-210濃度はCs-137濃度と正の相関を有しており(R=0.755)、粒子に対する吸着の程度は両者の間で一定の関係にあるものと推定された。

3) 金井, Radioisotopes, 42, 169 (1993).

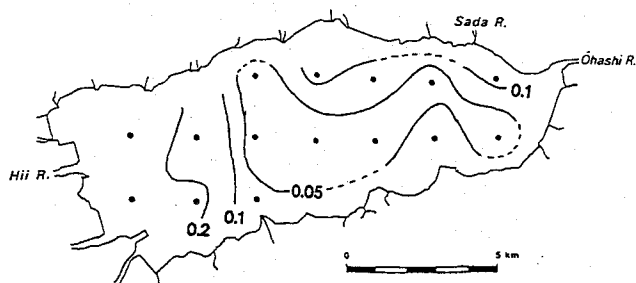


Fig.2 Rate of sedimentation (g/cm<sup>2</sup>)

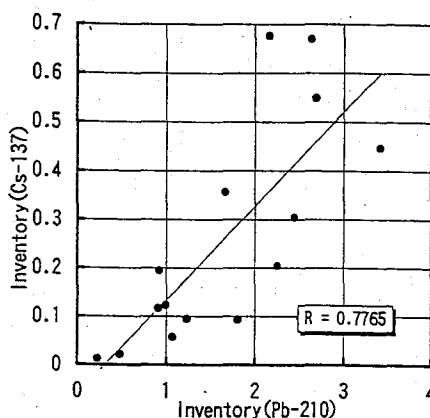


Fig.3 Correlation between inventories of Pb-210 and Cs-137

DISTRIBUTION OF LEAD-210 AT THE LAKE SHINJI

Yutaka KANAI, Yoshio INOUCHI, and Masumi YAMAMURO

Geological Survey of Japan

The activities of Pb-210 and Cs-137 in 15 bottom sediments at the lake Shinji were measured using the well-type Ge detectors, and the sedimentary environment, the rates of sedimentation, and the geochemical behaviors of Pb-210 and Cs-137 were studied. The sedimentation rates at the western area were large, while those of eastern area were small, indicating that the sediment particles were supplied from the Hii river that flows into the lake. The inventories of Pb-210 were in a positive correlation with the sedimentation rates, the fluxes at the sediment surface, the inventories of Cs-137. The fact that the concentrations of Pb-210 in the surface sediments were in a positive correlation with those of Cs-137 suggests that they were adsorbed by the particles, though their concentrations were not constant and the particles in the lake were not homogeneous.

液体シンチレーションスペクトロメーターを用いた $\alpha$ - $\alpha$ 連続壊変時間  
間隔解析法(TIA)による温泉沈殿の放射性核種分析

(新潟大理)○米山裕美子・福山直人・岩橋貴志・橋本哲夫

1. 液体シンチレーションによる $\alpha$ 線の計測はほぼ100%の検出効率であり、他の $\alpha$ 計測と比較すると効率が大変良いが、分解能が劣るために有効な測定法とはなりえなかった。しかし、近年 $\alpha$ 線と $\beta/\gamma$ 線を波形弁別し $\alpha$ 線由来パルスのみを測定する波形弁別- $\alpha$ 液体シンチレーションスペクトロメーター(PSD- $\alpha$ LSC)が開発され、分解能が向上し、 $\alpha$ 線の液体シンチレーションスペクトル観察も行えるようになった。その結果、環境試料中の天然放射系列のU, Th系列の簡便定量が可能となった。

また、私共は液体シンチレーションカウンターを用いて、壊変パルスの発生した時間間隔を解析することで、短寿命核種の連続 $\alpha$ 壊変を相関事象として他のランダムな壊変から抽出を行う時間間隔解析法(Time Interval Analysis, TIA)を行ってきた。測定対象の連続壊変は、Th系列： $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow (T_{1/2}=145\text{ms})$ 、Ac系列： $^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{215}\text{Po} \rightarrow (T_{1/2}=1.78\text{ms})$ 、Np系列： $^{221}\text{Fr} \rightarrow ^{217}\text{At} \rightarrow (T_{1/2}=32\text{ms})$ である。

PSD- $\alpha$ LSCとTIA二つの方法を組み合わせることによって、一回の測定で試料中の天然放射性3系列の検出が可能となろう。

また、Np系列の $^{225}\text{Ra}$ をトレーサーとして使用し、約20日間のクーリング後に収率も求めることが可能であると考えられる。

そこで今回、温泉沈殿試料についてRa抽出を行い3系列同時測定を試み、従来のシリコン表面障壁型検出器(SSB)での $\alpha$ スペクトロメトリーの結果と比較した。

## 2. 実験

試料は玉川温泉沈殿物である。多硫化アンモニウムでSを除去した沈殿を、アルカリ溶融で全溶解しトレーサー $^{229}\text{Th}$ を加えた。TBP溶媒抽出でRaフラクションをとり、 $\text{BaSO}_4/\text{RaSO}_4$ として共沈させRaを精製し、沈殿物を炭酸塩に置換し溶解させた。

液体シンチレーション測定用の試料は、Ra抽出シンチレーター(ETRAC, RADAEX $\alpha$ )で抽出し、 $\alpha$ 液体シンチレーションカウンター(ORDELA, PERALS Spectrometer 8100AB)で測定を行った。マルチチャンネルアナライザーでスペクトルを観察するとともに、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でパルス発生時間を記録しTIA解析をした。

$\alpha$ スペクトロメトリー用の試料は、Cy-DTA陽イオン交換で精製し、ステンレス板に電着をし、 $\alpha$ -スペクトロメーター(EG&G, 576A)でスペクトルを測定した。

試料調製直後にU, Th, Ac系列検出のために1回測定をし、約20日後に再び測定をしてNp系列の放射能強度を求め、収率補正をおこなった。

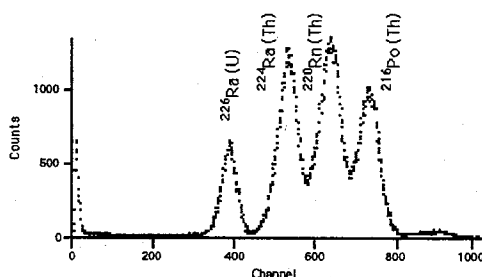


Fig. 1 Pulse height spectrum of LSC from Tamagawa travertine sample No. 12.  
Sample was measured 1 day after Ra extraction.  
Measurement time; 50000 sec.  
PMT; 500V, PSD level; 2.5, gain; 10  
MCA LLD level; 20

### 3. 結果と考察

Fig. 1に示すように、抽出直後の液体シンチレーションスペクトルではU, Th系列についてRaとそれ以降の核種の顕著なピークで解析を行うことが可能である。またAc系列に関しては強度が弱いためにピークが現れてこない。そこで、TIA法を行い放射能強度を求めた。これら二つの解析法を併用することで、沈殿中の壊変系列間の放射能比を求めることが出来た。18日後に測定したスペクトルが、Fig. 2である。このように、Np系列のピークはU系列のピークと重なっているため、ピーク解析が困難となるのでTIA解析を行った。しかし、トレーサーとして使用したNp系列の相関事象の半減期は、Ac系列の10倍、Th系列の1/5であり、TIA解析では両系列の存在が問題となるが、クーリングの間にAc, Th系列が減衰し妨害とはならず、化学収率を求めることが出来た。収率補正を行い試料の各系列の放射能強度を求めた。

液体シンチレーションより得られた結果は、上記の手順で測定したSSBによる $\alpha$ スペクトロメトリとの結果と良い一致を示し、トレーサーを使用して $\alpha$ 液体シンチレーションスペクトルとTIA法を併用することで定量が出来ることが分かった。また、LSCの高検出効率を考慮すると、微弱な天然レベルの放射能も測定が可能であると評価できる。

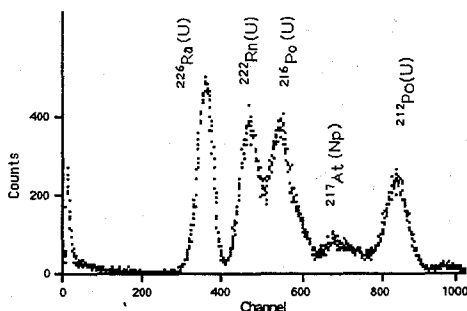


Fig.2 Pulse height spectrum of LSC from Tamagawa travertine sample No.12.  
Sample was measured 18 days after Ra extraction.  
Measurement time; 50000 sec.  
PMT; 500V, PSD level; 2.4, gain; 10  
MCA LLD level; 20

## DETERMINATION OF RADIOACTIVITIES IN TRAVERTINES USING OF THE TIME INTERVAL ANALYSIS ALPHA - ALPHA SUCCESSIVE DECAYS COMBINED WITH ALPHA LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETER

(Faculty of Science, Niigata University) ○Yumiko YONEYAMA, Naoto FUKUYAMA, Takashi IWAHASHI, Tetsuo HASHIMOTO

Liquid scintillation has given high efficiency for alpha particle detection, in spite of poor  $\alpha$ -energy resolution. Recently, alpha liquid scintillation spectrometer combined with pulse shape discrimination (PSD- $\alpha$ LS) was developed, and the PSD- $\alpha$ LS has been recognized as a useful method for alpha spectrometry. With relatively high resolution, it can be used to identify both U and Th series.

We have developed a delayed coincidence method, called a Time Interval Analysis (TIA); this TIA-method has been successfully applied to selective determination of the correlated  $\alpha$ - $\alpha$  decay events,  $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow$  (Th-series),  $^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{215}\text{Po} \rightarrow$  (Ac-series) and  $^{221}\text{Fr} \rightarrow ^{217}\text{At} \rightarrow$  (Np-series), from other random events in LSC.

The simultaneous determination of three natural decay series has been tried by combination of both TIA and PSD- $\alpha$ LS analysis methods; strong peaks of U, Th-series were determined by  $\alpha$ -LS spectrum, while Ac-series were determined by the TIA-method.  $^{225}\text{Ra}$  of Np-series were used as yield tracer by applying the TIA-method about 20 days after Ra extraction.

Finally, some radio activities determined in travertine samples were compared with the results of silicon surface barrier detector.

## 上層大気のトレーサーとしてのBe-7

(気象研地球化学)

○五十嵐康人・広瀬勝己・宮尾孝・青山道夫

## はじめに

Be-7は大気試料にごく普通に見い出される半減期約54日の宇宙線生成核種であり、478 keVの放出 $\gamma$ 線により容易に検出・定量できる。計算によれば、大気中生成率は高度とともに上昇し、中緯度域では15-20 kmで最大となり、また地表近傍では大気上層部のおよそ1/100と小さい。大気中濃度は、生成、輸送および除去の速度により決まるが、滞留半減期が長いいため成層圏での濃度が大きい。したがって、Be-7は上層大気のよいトレーサーとなる。また、H-3、C-14と異なり、ガス状ではなくエアロゾル態で存在するため、エアロゾルの除去過程について研究する際にも有力な手段となる。エアロゾル除去過程について知る目的で、降水中の主要イオン成分の沈着量とBe-7の沈着量とを比較したところ、春と秋に、Be-7と降水酸性成分の硫酸イオンとのあいだに相関性があることを見出した。本報告では、この相関が意味するものを考察し、あらためてBe-7が上層大気のトレーサーとして重要であることを述べる。

## 方法

茨城県つくば市の気象研究所観測露場において、大型水盤により毎月降水ならびに降下塵をあわせ採取した。採取試料を蒸発乾固して、Ge半導体検出器を用いてBe-7を定量し(月間試料)、月間降水量を求めた。また、降水中のイオン成分の観測目的で、1991年から個別または日毎に降水を採取した。1992年2-12月に気象研究所構内で毎日採取した試料につき、月間試料と同様の手法でBe-7を定量した(日別試料)。試料中の主要イオンの $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度はイオンクロマトグラフィーにより定量した。気象研と同一構内にある高層気象台で観測された降水量をもとに、イオン成分の月間および日別降水量を求めた。

なお、1986-90年の $\text{SO}_4^{2-}$ 沈着量は同じつくば市にある農業環境技術研究所のデータを引用した。

## 解析結果および考察

Fig.1にBe-7と $\text{SO}_4^{2-}$ との沈着量の比較を示す。季節変動のパターンを比べるために、沈着量は年平均値に対して標準化している。春季と秋季に沈着の極大がよく一致することがわかる。この相関があくまで平均値なのか、個別の降水事象においても成立しているのかを知るために、1992年の日別試料について相関を調べた(Table1)。示した数値はスピアマン順位相関係数で、検体数90における95%信頼度の係数値は0.205である。Be-7と $\text{SO}_4^{2-}$ の相関係数はイオン成分全体の中から最大であり、両者の関係は個別事象につき成立することがわかった。降水中の $\text{SO}_4^{2-}$ には海塩由来成分とそれ以外の成分(nssで表わす。主に $\text{SO}_2$ の酸化に由来し、人為起源と見なせる。)とがある。 $\text{Na}^+$ の量と海水中での両イオンの比をもとに推定したnss- $\text{SO}_4^{2-}$ の全沈着量に占める割合は約90%であり、Be-7はnss- $\text{SO}_4^{2-}$ と相関していると思われる。類似の観測研究を文献サーベイしたところ、南北極域の氷柱に含まれるBe-10とnss- $\text{SO}_4^{2-}$ とが火山静穏期によく相関するという興味深い報告があった。成層圏には、ユング層と称されるnss- $\text{SO}_4^{2-}$ エアロゾルの層があり、放射性Beは大気上層部でnss- $\text{SO}_4^{2-}$ エアロゾルに一定の割合で付随しているかに思われる。しかし、単純な収支や $\text{SO}_2$ およびnss- $\text{SO}_4^{2-}$ の鉛直分布からすれば、沈着量のうちのごくわずかのnss-



SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が成層圏を起源とするのみであり、何かほかに、成層圏/対流圏大気交換および対流圏での化学に関係するメカニズムがあると思われる。このメカニズムを次のように仮定すると、問題を矛盾なく説明できそうである；

成層圏/対流圏大気交換→成層圏よりのO<sub>3</sub>の対流圏への流入→オキシダント生成→SO<sub>2</sub>の酸化→O<sub>3</sub>と同時流入した「Be-7で標識されたnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>エアロゾル」の成長→降水による沈着。

つまり、Be-7の量は成層圏由来オキシダント量に比例し、他方nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の生成量はこのオキシダント量に比例するために、見かけ上Be-7とnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関が成立しているという仮説である。この新たな仮説の証明には、さらに詳細な観測研究などが必要であり、その際Be-7は成層圏エアロゾルのトレーサーとして活用できる。このように、Be-7は酸性雨などの地球環境問題へのアプローチの手段として重要である。

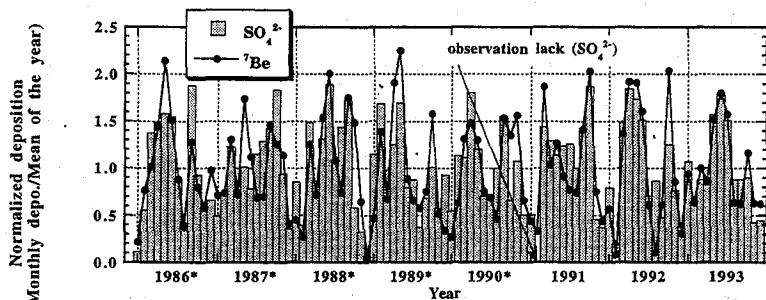


Fig. 1 Seasonal variation in <sup>7</sup>Be and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> deposition (\* SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> data are from Okamoto et al., 1992)

Table 1 Matrix of Spearman correlation coefficients for the ions and Be-7 in the 1992 precipitation samples (February to December, n=97)

	H+	Na+	NH4+	K+	Ca2+	Mg2+	Cl-	NO3-	SO42-	Be-7.
H+	1.000									
Na+	0.515	1.000								
NH4+	0.799	0.722	1.000							
K+	0.705	0.864	0.837	1.000						
Ca2+	0.577	0.774	0.803	0.824	1.000					
Mg2+	0.603	0.951	0.800	0.910	0.834	1.000				
Cl-	0.649	0.935	0.828	0.914	0.806	0.956	1.000			
NO3-	0.868	0.592	0.874	0.762	0.763	0.678	0.686	1.000		
SO42-	0.870	0.737	0.944	0.887	0.799	0.820	0.836	0.893	1.000	
Be-7	0.806	0.705	0.792	0.805	0.660	0.774	0.800	0.778	0.839	1.000

### Be-7; A GOOD TRACER FOR THE STRATOSPHERIC AIR

○Yasuhito IGARASHI, Katsumi HIROSE, Takashi MIYAO and Michio AOYAMA.

Meteorological Research Institute

A strong correlation between depositions of cosmogenic Be-7 and one of the acidic species, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, observed at MRI, Tsukuba is described. Be-7 is apparently from the upper atmosphere, however, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> did not have the same origin. To interpret this phenomena, a new hypothesis of the enhanced SO<sub>2</sub> oxidation by the stratospheric oxidants intruding to the troposphere together with Be-7 bearing nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aerosol is proposed.

## 3C09

中性子放射化分析による富士川水系におけるバナジウムの起源  
と挙動の研究

(山梨県環境研<sup>1</sup>、大同工大<sup>2</sup>、立教大原研<sup>3</sup>)

○輿水達司<sup>1</sup>、酒井陽一<sup>2</sup>、大下一政<sup>2</sup>、戸村健児<sup>3</sup>

### 〔はじめに〕

演者らは天然水・水道水中のバナジウムの濃度を前濃縮中性子放射化分析法により高感度で簡便に分析する方法を既に報告し、水試料中のバナジウム濃度が採取地域により変動の大きいことを示した。その結果、水道水・地下水・河川水中のバナジウムは化学的に安定なバナジン酸イオンとして存在し、その濃度は地層・火山噴出物などの地球化学環境を強く反映していることを報告した。<sup>1)</sup>

それらの結果の一例として、本州中央部各地の水道水では、富士山周辺域のバナジウム濃度が著しく高いことが認められた。また、富士山周辺の湧水、その湧水を使用していると思われる市販の飲料水でも同様に高いバナジウム濃度が得られた。これらは富士山およびその周辺に分布する地層や噴出物の化学的性質との関係で理解された。

今回演者らは、甲府盆地に発し南方の駿河湾に至る富士川水系の河川水に含まれるバナジウムにつき放射化分析による定量を試みた。

### 〔実験〕

試料水500-1000mlにつき前濃縮を行った上で、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型炉の気送管で100秒間照射、数分間の冷却後、Ge検出器による100秒間の $\gamma$ 線測定を行った。使用した中性子捕獲反応は $^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V}$  (半減期、3.75分) であり、1434 keVの光電ピークを分析線とした。

### 〔試料採取地域の地質および分析結果〕

甲府盆地西側には白亜紀-第三紀の堆積岩を基盤にして、第三紀の海成火山岩類や甲斐駒花崗岩体が分布している。花崗岩体としては、このほかに盆地北部から東部をとりまき“甲府花崗岩体”が発達している。これら花崗岩体を覆って、盆地北部では鮮新世-更新世の安山岩類、更に第四紀のデイサイト質火山岩の活動があった。また、盆地北西の八ヶ岳火山は主として安山岩質の噴出物である。

概ね以上の地質系統で構成される甲府盆地の富士川水系には釜無川、笛吹川、荒川などが知られる。今回のバナジウム分析値はこれら河川の上流域に分布する岩石の化学的特徴を反映している。なお、富士川の下流域においてバナジウムの高い値

が得られた。これは富士火山噴出物（特に新富士期噴出物）を通過した水が東方より富士川に合流したためと考えられる。

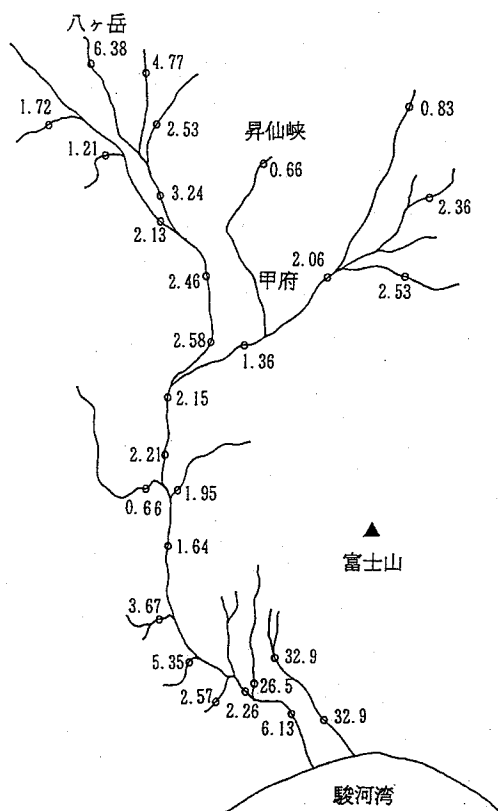


Fig. Vanadium concentrations in river water at various locations along the Fujikawa River

1) 酒井陽一、大下一政、戸村健児、輿水達司、分析化学 43, 919 (1994)  
 GEOCHEMICAL ORIGIN AND BEHAVIOR OF VANADIUM IN WATER ALONG THE FUJIKAWA RIVER BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Satoshi KOSHIMIZU, Yoichi SAKAI, Kazumasa OHSITA and Kenji TOMURA,  
 Yamanashi Institute of Environmental Sciences, Daido Institute of  
 Technology, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

Vanadium was determined by preconcentrational neutron activation analysis for the water samples along the Fujikawa River. This report describes the relation of vanadium contents in river waters to geochemical environments in the area of the Fujikawa River.

# 3C10

$^{64}\text{Cu}$ と $^{66}\text{Cu}$ を分析核種とする中性子放射化分析による  
降水中の銅の定量とその比較

(立教大原研、大同工大\*) ○戸村健児、酒井陽一\*、大下一政\*、奥水達司

【緒言】 降水中の銅の濃度は数ppbから数百ppbの範囲である。中性子放射化分析(NAA)のためには前濃縮を必要とする。我々はオキシンを補助剤とする活性炭への吸着を利用し、定量的に濃縮する方法を報告した<sup>1)</sup>。分析核種としては $^{66}\text{Cu}$ (半減期5.1m)を利用してきたが、 $^{64}\text{Cu}$ (半減期12.7h)も利用できる可能性がある。本研究においては、同じ試料を2つの分析核種を用いて中性子放射化分析し、両者の比較を行った。

【実験】 降水試料を0.45 $\mu\text{m}$ メンブランフィルターで口過した後、500-1000mlをとり酢酸を加え、pH4付近とした。0.1%オキシシエタノール溶液を加え、10分間かくはんした後、50mgの活性炭を懸濁させ30分間かくはんした。活性炭を口別、風乾し、口紙ごとポリエチレン袋に溶封し照射試料とした。中性子照射は立教大学原子力研究所のTRIGA-II型炉で行った。 $^{66}\text{Cu}$ -NAAの場合には、気送管で100秒間の照射、数分間のクーリング後、100秒間の $\gamma$ 線測定を行った。分析線は1039keVの光電ピークである。 $^{64}\text{Cu}$ -NAAにおいては、回転試料棚で6時間照射、1日間のクーリング後、600秒間の測定を行った。分析線は511keVの光電ピークを用いた。511keVは $^{64}\text{Cu}$ 以外の核種からも放出される可能性がある。本実験系においては、 $^{24}\text{Na}$ からの寄与だけが妨害になることが判明した。同一条件で $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を照射・測定し、 $^{24}\text{Na}$ から放出される511keVと1369keVの光電ピークの強度比を測定した。この強度比を用いて、実試料の511keVのうちの $^{24}\text{Na}$ の寄与を算出し、差し引いた。試料におけるNaの起源は活性炭中の不純物、水試料からの取り込みなどが考えられる。 $^{64}\text{Cu}$ は低い放出率(0.48%)ではあるが1346keVの $\gamma$ 線をだす。これからの銅の定量も試みた。

【結果と考察】 図1に名古屋市で採取した雨水、およびそれに既知量の $\text{Cu}^{2+}$ を添加した試料を $^{64}\text{Cu}$ -NAA(511keV)と $^{66}\text{Cu}$ -NAA定量値の相関を示す。測定点は傾き1の直線上に近く、両方の方法で定量的に分析が可能であることを示している。

表1に実試料に対する定量値をまとめた。付記した誤差は、計数値の統計誤差に由来するものである。白水町の雪水で $^{64}\text{Cu}/1346\text{keV}$ -NAAによる分析値がやや大きく異なっている以外は、よく一致しているといえる。

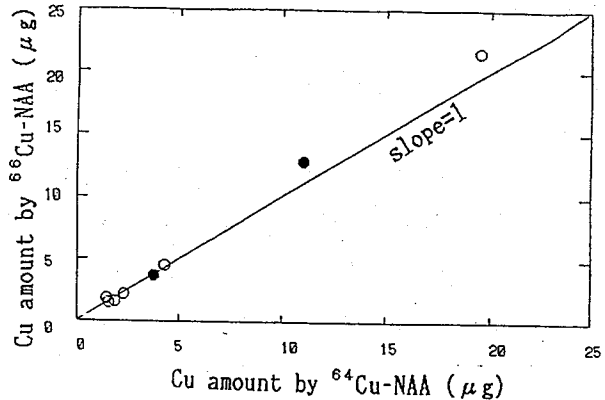


Fig.1. Correlation between the Cu amounts ( $\mu\text{g}$ ) determined by  $^{64}\text{Cu}$ -NAA and  $^{66}\text{Cu}$ -NAA for rain water in Ubakoyama, Nagoya City(○) for the above rain water to which a known amount of  $\text{Cu}^{2+}$  was added (●).

Table 1. Cu concentrations (ppb) in water samples

Water	Date	Location	$^{66}\text{Cu}$ -NAA	$^{64}\text{Cu}$ -NAA(511)	$^{64}\text{Cu}$ -NAA(1346)
Snow water	12. 25. 1995	Hakusui-cho Nagoya City	10 $\pm$ 1	11.6 $\pm$ 0.1	17 $\pm$ 2
Snow water	12. 25. 1995	Nagoya Stadium Station	515 $\pm$ 30	522 $\pm$ 2	461 $\pm$ 16
Snow water	12. 25. 1995	Ubakoyama Nagoya City	26 $\pm$ 2	28.5 $\pm$ 0.2	26 $\pm$ 3
Snow water	12. 25. 1995	Yatomi-cho Ama-gun	13.3 $\pm$ 0.7	not measured	
Tap water	12. 3. 1995	Tennoji Osaka City	7.3 $\pm$ 0.8	7.9 $\pm$ 0.1	8 $\pm$ 3

誤差を比較したとき、 $^{64}\text{Cu}$ の511keVによる定量に対してが最も小さくなることがわかる。同一時に降った雪水（12. 25. 1995, 早朝、採取）中のCu濃度を比較する。白水町は名古屋市の南端、ナゴヤ球場駅は中心、姥子山は東端、弥富町は名古屋市の西の市境の近くに位置する。大気汚染の指標となるかという狙いで行ったサンプリングであった。ナゴヤ球場駅のホームで採取した雪水では、非常に高いCu濃度を示した。これは電車の架線からのCu汚染によると考えられ、降水中のCu濃度は試料採取場所の局所的な条件に大きく影響されることが推察される。

- 1). 酒井、大下、戸村、興水、第32回理工学における同位元素研究発表会(7. 1995, 東京)  
酒井、戸村、大下、興水、日本化学会第70春季年会(3. 1996, 東京)

#### DETERMINATION OF TRACE COPPER IN PRECIPITATION WATER BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS USING $^{64}\text{Cu}$ AND $^{66}\text{Cu}$ NUCLIDES

Kenji TOMURA<sup>1)</sup>, Yoichi SAKAI<sup>2)</sup>, Kazumasa OHSHITA<sup>2)</sup>, Satoshi KOSHIMIZU<sup>1)</sup>

Institute for Atomic Energy, Rikkyo Univ.<sup>1)</sup>, Daido Institute of Technology<sup>2)</sup>

Preconcentrational neutron activation analysis (NAA) was applied to determination of trace copper in precipitation water, in which copper was collected on the surface of activated carbon before the irradiation. As the analytical nuclides,  $^{66}\text{Cu}$  ( $T_{1/2}=5.1\text{m}$ ) and  $^{64}\text{Cu}$  ( $T_{1/2}=12.7\text{h}$ ) were used and compared, showing that the analytical errors were smaller in the  $^{64}\text{Cu}$ -NAA using a 511keV-photopeak. The interfering contribution to a 511 keV-photopeak from  $^{24}\text{Na}$  was estimated and subtracted in the  $^{64}\text{Cu}$ -NAA.

The first part of the report discusses the importance of maintaining accurate records of all financial transactions. It emphasizes that proper bookkeeping is essential for the success of any business, as it provides a clear picture of the company's financial health and helps in identifying areas for improvement. The report also highlights the need for regular audits and the use of reliable accounting software to ensure the accuracy of the data.

In the second part, the author explores various strategies for managing cash flow effectively. This includes maintaining a healthy margin of safety, negotiating favorable payment terms with suppliers and customers, and carefully monitoring the company's working capital. The report suggests that businesses should aim to reduce their accounts receivable cycle and delay their accounts payable as much as possible without damaging their relationships.

The third section focuses on budgeting and forecasting. It explains how a well-defined budget can serve as a roadmap for the company's financial future, allowing management to make informed decisions about resource allocation. The report stresses the importance of regularly reviewing the budget and adjusting it as market conditions change. Additionally, it provides tips on how to create realistic forecasts based on historical data and current market trends.

Finally, the report concludes by discussing the role of financial reporting in decision-making. It notes that clear and concise financial statements are crucial for communicating the company's performance to stakeholders, including investors, creditors, and tax authorities. The author encourages businesses to adhere to industry standards and to provide transparent reporting to build trust and ensure long-term success.

# ポスター発表

第3日 10月24日(木)

ポ  
ス  
タ  
発  
表  
|  
1  
月  
2  
日

# 3P01

$^{252}\text{Cf}$ の自発核分裂における核分裂生成物の核異性体生成比の測定

(新潟大理) ○長沢和美・斉藤里栄・工藤久昭

## 1.はじめに

これまで、原子核分裂の機構について様々な観点から調べられてきたが、未だにその詳細は解明されていない。演者らは、原子核分裂の前後で保存される物理量の一つである角運動量に着目して、分裂時の情報を得る試みを行ってきた<sup>1)</sup>。

今回の実験では、 $^{252}\text{Cf}$ の核分裂生成物の中から $^{152}\text{Pm}(4,1+)$ に着目した。 $^{152}\text{Pm}$ は非対称分裂の重いほうのピークに位置しており<sup>3)</sup>、質量数130前後に見られる対称分裂と非対称分裂の混在には無関係であり、また閉核の効果はない。

## 2.実験

$\text{AlCl}_3$ ペレットに核分裂生成物を捕集した後、無担体の迅速陰イオン交換分離<sup>2)</sup>により、希土類元素の分離を行った。溶離剤としては、 $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ を用いた。この分離により、短寿命核種が迅速に分離でき、希土類元素の相互分離が可能であると報告されている。

また、良質な線源の調製ができる。核種の

同定、定量は、高純度Ge半導体検出器 **A=152**

(相対効率120%)を用いた $\gamma$ 線スペクトロメトリーによった。さらに、目的核種の独立収率を得るために親核種からの流れ込みの補正を行った。照射時間、測定時間は、それぞれ、1時間、5-10分とした。

半減期が短かく放射能強度が弱いため、同じ条件で繰り返し実験を行い、得られたスペクトルを積算し統計制度を向上させた。 $^{152}\text{Pm}$ の壊変図をFigure1.に、イオン交換の流れ図をFigure2.に示す。

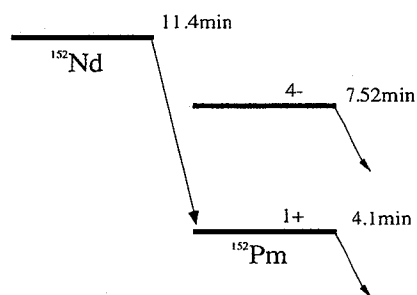


Figure 1. Partial decay scheme of 152-chain

## 3.結果と考察

今回の実験により、 $^{152}\text{Pm}(4,1+)$ の核異性体生成比は $1.11 \pm 0.72$ と得られた。希土類の分離はイオン交換分離を用いたのだが、分離に要した時間は、15-20分であり、また積算回数も少なかったためエラーが大きいが、現在、さらに分離時間を短縮させ、かつより良い分離のための条件を検討中である。

$^{252}\text{Cf}$ からの分裂直後の核分裂片は励起エネルギーが高い状態にあり、そこから核分裂片は中性子や $\gamma$ 線を放出して脱励起し、スピン分布を変化させる。得られた実験データが、次式のような統計分布に従うものとして解析を行った。



$$P(J) = P_0(2J+1) \exp\{-J(J+1)/J_{\text{rms}}^2\} \quad J_{\text{rms}} = \langle J^2 \rangle^{1/2}$$

実験で得られた核異性体生成比は二次分裂片のものであるので、統計模型GROGI-IIコードを使用して一次分裂片のスピンド分布パラメーター( $J_{\text{rms}}$ )を見積ることとする。

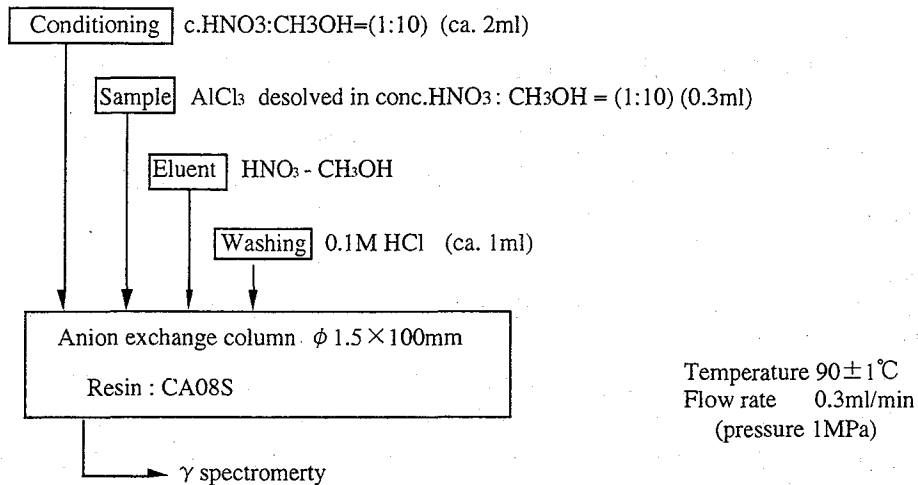


Figure 2. Anion exchange chromatography

<参考文献>

- 1) H.Kudo, R.Saito and M.Oda : Radiochimica Acta 69,145-148 (1995)
- 2) S.Usuda : JAERI 1315 (1988)
- 3) L.K.Peker : Nucl. Data Sheets 58, 93 (1989)

THE MEASUREMENT OF ISOMERIC YIELD RATIO OF FISSION PRODUCT IN SPONTANEOUS FISSION OF  $^{252}\text{Cf}$

Kazumi NAGASAWA, Rie SAITO, Hisaaki KUDO

Faculty of Science, Niigata University

The isomeric yield ratio of  $^{152}\text{Pm}$  was measured in spontaneous fission of  $^{252}\text{Cf}$ . The separation of promethium isotopes was performed by carrier-free anion exchange chromatography with the  $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  eluent. The initial spin distribution of fission fragments were assumed to be a statistical distribution. The de-excitation process were calculated with modified GROGI-II code and the obtained preliminary isomeric yield ratio was converted to the initial angular momentum.

## 3P02

カウンター法による $^{238}\text{U} + \text{p}$  反応系における核分裂機構の研究

(阪大理<sup>1</sup>・原研<sup>2</sup>・都立大理<sup>3</sup>・東大理<sup>4</sup>) ○中西 潔<sup>1</sup>・高宮幸一<sup>1</sup>

井上貴和<sup>1</sup>・横山明彦<sup>1</sup>・斎藤 直<sup>1</sup>・馬場 宏<sup>1</sup>・西中一朗<sup>2</sup>・塚田和明<sup>2</sup>

大浦泰嗣<sup>2</sup>・永目論一郎<sup>2</sup>・趙 宇亮<sup>3</sup>・谷川勝至<sup>4</sup>

### 【序】

アクチノイド核種の核分裂では、低エネルギーと適度の励起状態とでその様相が変化することが知られている。 $^{238}\text{U}$  の陽子励起核分裂において励起エネルギー 14MeV 付近で核分裂の様相が変化することが予想され<sup>1)</sup>、これまで放射化学的手法により調べてきた<sup>2)</sup>。今回はカウンター法により質量分布、運動エネルギー分布を求めて、この問題を異なる側面から調べた。

### 【実験】

実験は日本原子力研究所のタンデム型加速器 R-1 コースに設置されている直径 120cm の大型散乱槽で行った。

実験は一对のシリコン表面障壁型検出器 (SSBD) を用いた 2 重エネルギー (2E) 法と、スタート側の TOF 信号検出器にカーボン箔 ( $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) と Micro Channel Plate を組合せたタイプを使用し、片方のストップ側の TOF 信号検出器には立体角の大きな 2 次元位置感応型の並行板アバランシュ・カウンター (PPAC) を配置し、もう片方のストップ側の TOF 信号検出器の後方には SSBD を置き、分裂片の運動エネルギーを TOF とは別に独立して測定出来るようにした 2 重速度 1 エネルギー測定 (2V1E) 法とで行った。ターゲットは 2E 法の時は  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$  厚の炭素箔上に蒸着した  $110\mu\text{g}/\text{cm}^2$  厚の  $\text{UF}_4$ 、2V1E 法の時は  $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$  厚の炭素箔上に蒸着した  $120\mu\text{g}/\text{cm}^2$  厚の  $\text{UF}_4$  をそれぞれ用いた。分裂片の速度及び SSBD のエネルギー較正には  $^{127}\text{I}$  ビームと Ag, In 及び Bi のターゲットを用いた弾性散乱で行った。

2E 法では陽子の入射エネルギー 8.1 と 10.6MeV の 2 点、2V1E 法では 11.5, 12.7, 14.5 と 16.0MeV の 4 点で行った。

### 【結果】

2E 法で行った陽子の入射エネルギー 8.1 と 10.6MeV はそれぞれ励起エネルギー 13.4 と 15.9MeV に相当する。実験結果は即発中性子の補正<sup>3),4)</sup>を加えることによって、初期核分裂片質量についての値とした。測定された質量分布と質量毎の全運動エネルギー (TKE) 分布の平均値とその励起エネルギーの変化による差を Fig1,2 に示した。従来から言われているように、質量分布においては励起エネルギーが増加するにつれて、対称領域の収率が増え、質量数 132 とその対にあたる 107 のあたりでの収率が減少した。また質量毎の全運動エネルギーの平均値は全体として減少する傾向にあるが、質量数 132 とその対にあたる 107 あたりでその減少量が特に大きいことが分かった。今回は現在解析中の 2V1E 法の結果と合わせて、これらの変化が以前より言われてきたように単に励起エネルギーの増加に伴って連続的に起こるものか、励起エネルギー 14MeV の上下で異なったものとなるのかを考察する。

### 文献

- 1) H.Baba *et al.*, Nucl. Phys. **A175**(1971) 177

2) 横山ら、第39回放射化学討論会予稿集 (新潟) (1995) p.169

3) J. Terrell, Phys. Rev. **127**(1962) 880

4) M. Strecker *et al.*, Phys. Rev. **C41**(1990) 2172

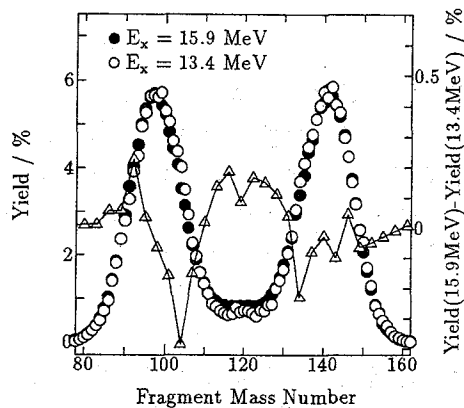


Fig 1: Mass yield distribution. Open triangles represent increases of yield as the excitation energy increases.

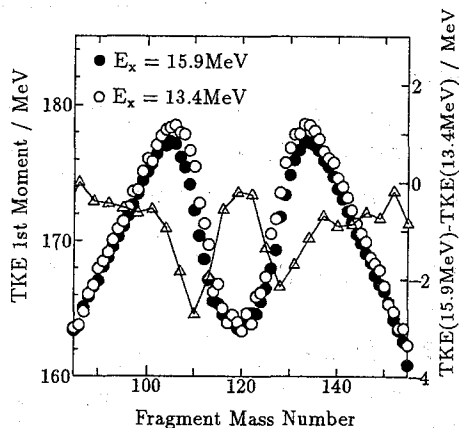


Fig 2: TKE 1st Moment. Open triangles represent increases of energy as the excitation energy increases.

## STUDY OF PROTON INDUCED FISSION OF $^{238}\text{U}$ BY COUNTER METHOD

Kiyoshi NAKANISHI<sup>1</sup>, Koichi TAKAMIYA<sup>1</sup>, Takakazu INOUE<sup>1</sup>, Akihiko YOKOYAMA<sup>1</sup>

Tadashi SAITO<sup>1</sup>, Hiroshi BABA<sup>1</sup>, Ichiro NISHINAKA<sup>2</sup>, Kazuaki TSUKADA<sup>2</sup>

Yasuji OURA<sup>2</sup>, Yuichiro NAGAME<sup>2</sup>, Yuliang ZHAO<sup>3</sup> and Masashi TANIKAWA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Osaka University

<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Research Institute

<sup>3</sup>Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

<sup>4</sup>School of Science, University of Tokyo

We studied the fragment mass and kinetic energy distributions in the fission of  $^{238}\text{U}$  around 14 MeV excitation energies by Double-Energy method and double-TOF method. The experiment was carried out at R1 course of the JAERI tandem accelerator. Differences in the mass distribution and the mass dependence of the mean total kinetic energy distribution were observed around  $A = 132$  as excitation energy changes. We will focus discussion on the change of fission mechanism as the excitation energy changes.

# 3P03

## $^{241}\text{Am}$ の中性子捕獲断面積の測定

(原研) 篠原伸夫, ○初川雄一, 畑健太郎, 本石章司, 小林勝利,  
河野信昭, 棚瀬正和

### [緒言]

近年核燃料サイクルや長寿命アクチノイドの消滅処理への関心が高まるにつれて主要アクチノイド以外のマイナーアクチノイドの核データの整備, 信頼性の向上が求められている。マイナーアクチノイドの原子炉中でのビルトアップにおける重要な反応の1つに $^{241}\text{Am}$ の中性子捕獲がある。本研究では $^{241}\text{Am}$ を原研研究炉(JMTR)で照射した後, 試料中に生成した $^{242}\text{Cm}$ の量を測定することにより中性子捕獲断面積を求めた。

### [実験と結果]

アメリカシウム試料中に存在するアクチノイド不純物の精製にはイオン交換法を使用した。試料の純度は $\alpha$ ,  $\gamma$ 線測定から99.999%以上であることを確認した。これを高純度アルミ板(直径12mm, 厚さ0.5 mm)上に直径5mmに電着した<sup>1)</sup>。電着した $^{241}\text{Am}$ の量はカドミウムシールド用として94 kBq, カドミウムシールド無しの試料として36 kBqであった。照射に際して0.504% -Co/Al合金と0.061% -Au/Al合金のワイヤーを中性子フラックスモニターとしてアメリカシウム試料と共に照射した。アメリカシウム試料とフラックスモニターはそれぞれカドミウム容器に入れたものと, そうでないものの2種類を用意しJMTRにおいて4日間照射した。そして熱中性子捕獲断面積と共鳴積分の測定を行った。中性子束は $1 \times 10^{14} \text{n/cm}^2 \text{s}$ であった。

図-1に中性子照射終了後の $^{241}\text{Am}$ 試料の $\alpha$ スペクトルを示す。スペクトル中に観測された $^{242}\text{Cm}$ の $\alpha$ 線は $^{241}\text{Am}(n, \gamma)^{242}\text{Am}$ 反応により生じた $^{242}\text{Am}$ からの $\beta$ 壊変によるもので, この $\alpha$ 線の強度から $^{241}\text{Am}(n, \gamma)^{242}\text{Am}$ 反応の断面積を求めた。スペクトル中における $^{242}\text{Cm}/^{241}\text{Am}$ の放射能比はGP法<sup>2)</sup>によって求めた。 $^{242}\text{Am}$ には半減期の違う2つのアイソマーが存在し, それぞれの半減期は16.01hr( $^{242g}\text{Am}$ ), 141yr( $^{242m}\text{Am}$ )であり, 長半減期の $^{242m}\text{Am}$ は内部転換で $^{242g}\text{Am}$ になり $\beta$ 壊変をへて $^{242}\text{Cm}$ に変わる。この $^{242m}\text{Am}$ を生成する中性子捕獲断面積を求めるために一度 $\alpha$ 線測定を行った試料を再びイオン交換法により化学分離してキュリウムを取り除き $^{242m}\text{Am}$ から生じる $^{242}\text{Cm}$ の成長曲線(図-2)の解析を行った。この値に基づいて化学分離前の $^{242}\text{Cm}$ への $^{242m}\text{Am}$ の寄与(ほとんど無視し得る値)を補正して $^{242g}\text{Am}$ を生成する中性子捕獲断面積を得た。得られた結果を下の表に示す。発表では文献値及び計算結果との比較から得られた評価について報告する。

	熱中性子断面積 ( $\sigma_0$ )	共鳴積分 ( $I_0$ )
$^{241}\text{Am}(n, \gamma)^{242g}\text{Am}$	$60.6 \pm 2.5$ barn	$211 \pm 12$ barn
$^{241}\text{Am}(n, \gamma)^{242m}\text{Am}$	$590 \pm 26$ barn	$1092 \pm 42$ barn

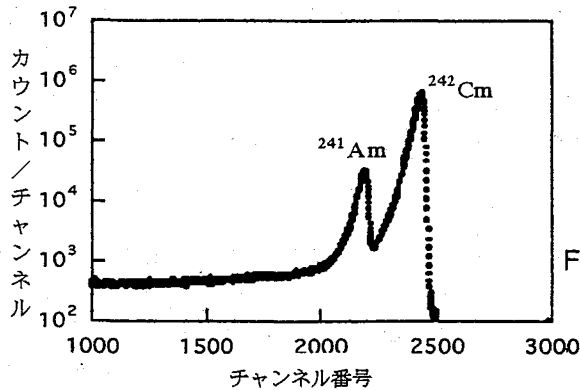


Fig.1 Alpha spectrum of neutron irradiated  $^{241}\text{Am}$  sample.

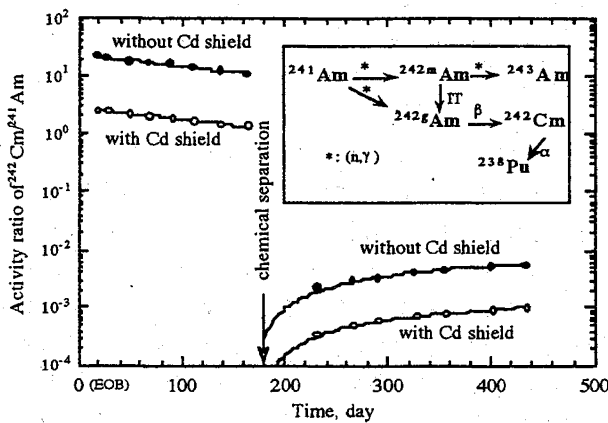


Fig.2 Decay and Growth Curves of  $^{242}\text{Cm}$ . Intensity of  $^{242}\text{Cm}$  was normalized as activity ratios of  $^{242}\text{Cm}/^{241}\text{Am}$ .

## References

- 1) N. Shinohara and N. Kohno, *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 41(1989)
- 2) S. Umemoto, *Radiochim. Acta* **8**, 107(1967).

## Neutron Capture Cross Section of $^{241}\text{Am}$

Nobuo SHINAHARA, Yuichi HATSUKAWA, Kentaro HATA, Syouji MOTOISHI, Katsutoshi KOBAYASHI, Nobuaki KOHNO, Masakazu TANASE  
Japan Atomic Energy Research Institute

The actinide isotopes produced together with the fission products cause severe problems in waste management. One of the important reactions in the built-up of the minor actinides is the neutron capture of  $^{241}\text{Am}$ . However there is still discrepancy for the adsorption cross sections of  $^{241}\text{Am}$  leading to the production of  $^{242\text{m}}\text{Am}$  and  $^{242\text{g}}\text{Am}$ . In this study, highly-purified  $^{241}\text{Am}$  samples were irradiated in JMTR (Japan Material Testing Reactor). The thermal neutron capture cross section and the resonance integral of  $^{241}\text{Am}$  and the isomeric ratios have been radiochemically measured. The obtained data are compared with evaluated values.

## 3P04

### 中間エネルギー領域の $^{14}\text{N}+^{165}\text{Ho}$ 反応系および $^{40}\text{Ar}+^{141}\text{Pr}$ 反応系における運動量移行

(阪大理<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>・名大理<sup>3</sup>・愛知医大<sup>4</sup>) 向 和彦<sup>1</sup>・横山明彦<sup>1</sup>  
森本真哉・○斎藤 直<sup>1</sup>・馬場 宏<sup>1</sup>・大久保嘉高<sup>2</sup>・篠原 厚<sup>3</sup>  
室山俊浩<sup>3</sup>・古川路明<sup>3</sup>・小島貞男<sup>4</sup>

【はじめに】 クーロン障壁近傍の低エネルギー領域においては、入射重イオンは衝突した標的核と大きな断面積で完全融合して複合核を形成する。入射エネルギーが増加すると、入射粒子の一部分しか標的核と融合しない不完全融合反応が顕著になってくる。入射粒子から生成核への運動量移行は、これらの2つの反応機構によって大きく異なるので、そのことを利用した両反応の競争に関する情報を得ることができる。これまでわれわれは、10 MeV/uから100MeV/uの中エネルギー領域における完全融合反応と不完全融合反応の競合に注目して研究を行ってきた[1]。この競合は、Leray[2]によって系統づけられているが、われわれの実験した系ではその枠内には収まらず、入射粒子依存性が見られた。それを詳しく検討するために行った前回の $^{14}\text{N}+^{165}\text{Ho}$ 反応系での反応生成物の角度分布測定を、今回は $26\text{MeV/u}^{40}\text{Ar}+^{141}\text{Pr}$ 反応系について行い、これまでの実験結果と合わせて考察する。

【実験】 実験は、これまで報告した[1]のと同様に理研リングサイクロトロンE3bコースで行った。標的には、 $0.02\text{mg/cm}^2$ 厚の炭素膜の上に電子ビーム蒸着した $0.12\text{mg/cm}^2$ 厚のプラセオジウム金属箔を用いた。これを、反応生成物捕集用のマイラー膜で囲んで真空槽中に置き、 $26\text{MeV/u}^{40}\text{Ar}$ ビームで3.5h照射した。照射後、7分割したマイラー膜の $\gamma$ 線スペクトロメトリを行い、反応生成物の角度分布を得た。質量数44-161の99核種(半減期1h-80d)を同定定量することができた。その角度分布を再現するモンテカルロ計算から、反応生成物の反跳速度を求めた。

【考察】 代表的な生成核についての今回の実験結果を、Table 1にこれまでの結果とともに示す。いずれの系でも生成核が複合核から離れるほど反跳速度が減少する傾向がみられる。反跳速度は、入射エネルギーあるいは入射粒子の質量の増加につれて減少していることがわかる。それらの傾向は、実験方法によらないが、絶対値は実験に強く依存している。Thick-target-thick-catcher法では、同一生成核への異なる反応経路を弁別することができないので反跳飛程を総体的に取り扱うことになる。その欠点を克服するために行った角度分布測定では、ビーム軸方向では生成核を捕集できないために完全融合の測定には不利となる他、角度分布再現のためのモンテカルロ計算においても簡単な反応様式しか考慮できなかったなど、いずれの実験方法にも問題を残したままである。

不完全融合反応をよく記述すると考えられているWilczynskiら[3]の和則模型を用いて平均反跳運動量を計算した。この模型は、入射粒子の部分が標的核に取り込まれる断面積を軌道角運動量毎に求めるものである。角運動量について積分すれば、各質量毎の不完全融合断面積が得られ、それに移行運動量を掛ければ系全体の平均値が求められる。それを複合核形成(完全融合)の場合の移行運動量に規格化して、測定値、Leray[2]に従った経験値とTable 2で比較する。特に、 $^{40}\text{Ar}$ などの重い重イオンの反応は、入射粒子の分解を考慮した不完全融合反応模型でよく記述できるといえる。

Table 1. Recoil velocities and recoil momenta obtained from the thick-target  
 -thick-catcher ( $T^3C$ ) method and angular distribution measurements.

Nuclear reaction system	$E_{proj}$ (MeV/u)	$T^3C$ method			Angular distribution meas.		
		Product	$\beta_1$	$P_1$ (Gev/c)	Product	$\beta_1$	$P_1$ (Gev/c)
$^{14}N + ^{165}Ho$	35	$^{160m}Ho$	0.006	0.98	$^{160}Er$	0.0022	0.33
		$^{106m}Ag$	0.018	1.9	$^{111g}In$	0.0072	0.74
$^{14}N + ^{165}Ho$	70	$^{160m}Ho$	0.0037	0.60	$^{160}Er$	0.0015	0.23
		$^{106m}Ag$	0.015	1.6	$^{110B}In$	0.0062	0.63
$^{40}Ar + ^{141}Pr$	25(T)	$^{139m}Nd$	0.011	1.4	$^{138m}Pr$	0.0026	0.34
	26(A)	$^{111g}In$	0.019	1.9	$^{111g}In$	0.0052	0.54

Table 2. Comparison of averaged recoil momenta with model estimates.

Nuclear system	$E_{proj}$ (MeV/u)	$\langle P_1/P_{CN} \rangle$	Systematics[2]	Sum rule model[3]
$^{14}N + ^{165}Ho$	35	$0.49 \pm 0.06$	0.68	0.16
$^{40}Ar + ^{141}Pr$	25 [4]	$0.19 \pm 0.02$	0.73	0.09

#### 【文献】

- [1] 向ら、第38回放射化学討論会予稿集（静岡、1994）p.37；向ら、第39回放射化学討論会予稿集（新潟、1995）p.167。  
 [2] S. Leray, J. Phys., **C4**, 275 (1986).  
 [3] J. Wilczynski et al., Nucl. Phys., **A373**, 109 (1982).  
 [4] H. Kusawake et al., Radiochim. Acta, **69**, 65 (1995).

#### MOMENTUM TRANSFER IN THE REACTION SYSTEMS OF $^{14}N + ^{165}Ho$ AND $^{40}Ar + ^{141}Pr$ AT INTERMEDIATE ENERGIES

Kazuhiko MUKAI<sup>1</sup>, Akihiko YOKOYAMA<sup>1</sup>, Shinya MORIMOTO<sup>1</sup>, Tadashi SAITO<sup>1</sup>, Hiroshi BABA<sup>1</sup>, Yoshitaka OHKUBO<sup>2</sup>, Atsushi SHINOHARA<sup>3</sup>, Toshiharu MUROYAMA<sup>3</sup>, Michiaki FURUKAWA<sup>3</sup>, and Sadao KOJIMA<sup>4</sup>, *Graduate School of Science, Osaka University<sup>1</sup>, Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Nagoya University<sup>3</sup>, and Aichi Medical University<sup>4</sup>*

Complete and incomplete fusion reactions were studied by a nuclear chemical method for the reactions of lanthanoid nuclei induced by heavy ions with energies of several tens MeV/u. Angular distributions for the medium-mass products were measured with Ge spectrometers. Deduced recoil momenta of the products, together with the previous results, were discussed to describe the completeness of fusion reaction. It was found that the averaged recoil momenta were rather well accounted for by calculations based on a sum rule model by Wilczynski et al.

# 3P05

## クーロン障壁透過率から計算される α放射体の半減期について

(共立薬大)○本間義夫・村瀬裕子・繁田恵子

### 【緒言】

許容転移のβ放射体のKurie plotが低エネルギー部で直線性を示さないことから(第39会放射化学討論会)<sup>1)</sup> Gamov-Gurney-Condonの理論によるα放射体の半減期が実測値と異なることが示唆される。何故なら、Kurie plotを構成するFermi関数はクーロン障壁透過率に相当するからである。

本研究ではGamovらの理論より、ウラン系列およびトリウム系列のα放射体のクーロン障壁透過率を求め、その半減期を計算し、実測値と比較検討した。検討の結果この理論は、<sup>222</sup>Rn、<sup>220</sup>Rn、<sup>216</sup>Poなどの例外を除けば、一般にα放射体半減期の大凡の値を予見し得るものの、正確な計算値を与えないことが示された。

### 【計算及び結果】

α粒子のクーロン障壁透過率(トンネル透過率)Pは、一般に

$$P \doteq \exp(-\gamma)$$

$$\gamma = \frac{2}{\hbar} \int_R^b [2M_0 \left( \frac{zZ_0e^2}{r} - Q \right)]^{\frac{1}{2}} dr$$

で表される。ここで、 $M_0 = \frac{M_\alpha M_D}{M_\alpha + M_D}$ 、 $M_\alpha$ はα粒子の質量、 $M_D$ はα崩壊後の娘核種の質量、 $Z_0$ はその原子番号、 $z$ はα粒子の原子番号、 $R$ は娘核種の核半径、 $b$ は核中心から測った引き返し点(turning point)までの距離である。したがって、

$$\gamma \doteq \frac{2\pi zZ_0e^2}{\hbar v} - \frac{4}{\hbar} (2zZ_0e^2M_0R)^{\frac{1}{2}}$$

また、その崩壊定数λは

$$\lambda \doteq \frac{v}{2R} \exp \left[ -\frac{4\pi Z_0e^2}{\hbar v} + \frac{8}{\hbar} (Z_0e^2M_0R)^{\frac{1}{2}} \right]$$

となり、半減期 $T_{1/2}$ が計算される。(Table 1 および Table 2)。

### 【検討】

Table 1およびTable 2に示すように、クーロン障壁透過率を用いて計算した結果と実測値は、比較的短い半減期の核種(<sup>222</sup>Rn、<sup>220</sup>Rn、<sup>216</sup>Poなど)については比較的良く一致しているが、それ以外の半減期が長い核種、極めて短い核種については一致しない。(16E(U-E)/U<sup>2</sup>を考慮すれば多少改善されるが、根本的な解決策とは言いがたい。)

以上のようにWKB近似に基づくクーロン障壁透過率は、言い替えるとトンネル効果は、α崩壊の半減期、β崩壊におけるFermi関数のみならず、半導体におけるトンネル現象、ある種の化学反応等の説明に重要な役割を果たしている。それ故、さらに厳密、詳細



な検討が必要であろう。

Table 1. The half-life of  $\alpha$ -emitters of the uranium series calculated based on the Gamov-Gurney-Condon theory.

Nuclide	Calculated half-life	Experimental half-life*
$^{228}\text{U}$	$6.68 \times 10^{10}\text{y}$	$4.46 \times 10^9\text{y}$
$^{226}\text{Ra}$	$1.31 \times 10^4\text{y}$	$1.60 \times 10^3\text{y}$
$^{222}\text{Rn}$	14.3 d	3.8235 d
$^{218}\text{Po}$	51.8 m	3.05 m
$^{214}\text{Po}$	$6.87 \times 10^{-5}\text{s}$	$1.64 \times 10^{-4}\text{s}$

\* Table of Isotopes, 7th Edition.

Table 2. The half-life of  $\alpha$ -emitters of the thorium series calculated based on the Gamov-Gurney-Condon theory.

Nuclide	Calculated half-life	Experimental half-life*
$^{232}\text{Th}$	$3.27 \times 10^{11}\text{y}$	$1.41 \times 10^{10}\text{y}$
$^{228}\text{Th}$	11.87 y	1.910 y
$^{224}\text{Ra}$	12.35 d	3.66 d
$^{220}\text{Rn}$	114.5 s	55.3 s
$^{216}\text{Po}$	0.130 s	0.145 s
$^{212}\text{Po}$	$3.95 \times 10^{-6}\text{s}$	$3.04 \times 10^{-7}\text{s}$

\* Table of Isotopes, 7th Edition

【文献】

- 1) 本間他、第39回放射化学討論会講演予稿集、2P54(1995)

THE HALF-LIFE OF  $\alpha$ -EMITTERS CALCULATED BASED ON BARRIER PENETRATION FACTOR

Yoshio HOMMA, Yuko MURASE and Keiko HANDA

Kyoritsu College of Pharmacy

The half-life of  $\alpha$ -emitters of the uranium and the thorium series was calculated based on the Gamov-Gurney-Condon theory and compared with that obtained experimentally. The results show that the theory does not generally permit precise calculation of the half-life of  $\alpha$ -emitters with several exceptions such as  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  and  $^{216}\text{Po}$ .

## 3P06

### 放射化学的方法による未知核種 $^{236}\text{Am}$ の同定

(原研アイソトープ・都立大理)○大浦泰嗣・塚田和明・初川雄一・

大山健志・趙 宇亮・末木啓介・篠原伸夫・西中一朗・畑 健太郎・

永目諭一郎・市川進一

【はじめに】 アメリシウム元素には  $^{232}\text{Am}$  から  $^{247}\text{Am}$  まで14の同位体が知られている。そのほとんどは1950年代までに同定されており、最近  $^{235}\text{Am}$  が放射化学的方法により同定された[1]。現在  $^{233}\text{Am}$  と  $^{236}\text{Am}$  が未同定のまま残されている。

中性子不足核種である  $^{236}\text{Am}$  は理論的に半減期9-30分でEC壊変すると考えられ[2]、Hallによりその同定が試みられた[3]。彼は  $^{237}\text{Np}(\text{}^3\text{He}, 4n)$  反応で生成する  $^{236}\text{Am}$  をイオン交換法により迅速化学分離し、その特性X線の測定により半減期  $3.73 \pm 0.28$  分を得た。しかしながら、測定された核種の質量数は実験的に同定されていない。

我々は昨年[4]に引き続き、質量数を実験的に決定できる方法により  $^{236}\text{Am}$  の同定を試みた。すなわち、反応で生成した  $^{236}\text{Am}$  を含むAmフラクションを迅速に化学分離し、その娘核種である  $^{236}\text{Pu}$  の  $\alpha$  線を測定した。その結果  $^{236}\text{Am}$  の同定に成功したので報告する。さらにガスジェット結合型同位体分離装置による同定も試みたが、その結果は別に報告する[5]。

【実験方法】  $^{236}\text{Am}$  は  $^{235}\text{U}(\text{}^6\text{Li}, 5n)$  反応により生成した。Al箔に電着した  $^{235}\text{U}$  (約  $5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、同位体純度93%) を日本原子力研究所タンデム加速器により47 MeVに加速した  ${}^6\text{Li}$  で30分照射した。ビーム電流は150 pAであった。照射後AmフラクションをHDEHPを用いた溶媒抽出法により迅速(約10分)に化学分離した。約2週間後娘核種を含むPuフラクションを陰イオン交換法により精製し、その  $\alpha$  線を測定した。

半減期を求めるため照射を7回(Run1 - 7)行い、各Runで照射時間を一定にして照射終了後からAmを化学分離する時間( $T_{\text{sep}}$ )を変化させた。この  $T_{\text{sep}}$  に対する  $^{236}\text{Pu}$  の放射能の変化から  $^{236}\text{Am}$  の半減期を求めた。

【結果と考察】 図1に例として  $T_{\text{sep}} = 11.42$  分であるRun-2試料中で観測されたPuの  $\alpha$  線スペクトルを示す。  $^{236}\text{Pu}$  の起源として  $^{236}\text{Am}$  の娘核種以外に(i)照射中に生成した  $^{236}\text{Pu}$ 、(ii)  $^{236\text{m}}\text{Np}$  ( $T_{1/2} = 22.5\text{h}$ ) の娘核種、が考えられる。(i)の寄与を評価するためにAm分離の際に  $^{242}\text{Pu}$  トレーサーを加えた。AmフラクションへのPuの混入率は0.14 - 0.042%であり、(i)の寄与は無視し得る。(ii)の寄与は直接評価できなかったが、  $^{239}\text{Np}$  を用いたトレーサー実験によりNpのAmフラクションへの混入率は0.1%以下であることを確認した。

図2に  $T_{\text{sep}}$  に対する  $^{236}\text{Pu}$  放射能  $A_{\text{Pu}}$  の変化を示す。  $A_{\text{Pu}}$  は  $T_{\text{sep}}$  の増加とともに指数関数的

に減少している。  $T_{\text{sep}}=82.72$ 分であるRun-7では $^{236}\text{Pu}$ は現在のところ検出されていないことおよび前述したトレーサー実験の結果より、 $^{236\text{m}}\text{Np}$ による寄与はほとんどないと考えられる。

以上より、 $^{236}\text{Am}$ の存在を確認し、その半減期は $9.7 \pm 3.7$ 分であることがわかった。

【参考文献】

1. J.Guo et al., Z. Phys. A355, 111 (1996).
2. T.Tachibana *et al.*, Prog. Theor. Phys. 84, 641 (1990); M.Hirsch *et al.*, Atomic Data and Nuclear Data Tables 53, 165 (1993).
3. H.L.Hall, LBL-27878(Ph.D. Thesis) (1989).
4. 大浦他, 第39回放射化学討論会 1A12 (1995).
5. 大山他, 第40回放射化学討論会 2A05 (1996).

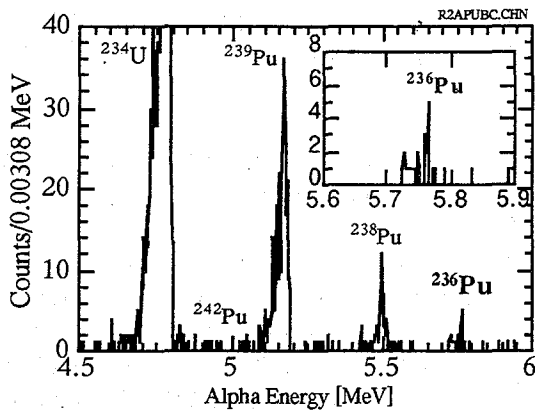


Fig.1 Alpha spectrum of Pu obtained at Run-2 for 12 days.

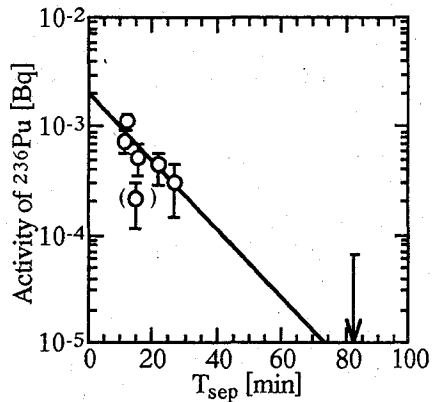


Fig.2 Variation of the activity of  $^{236}\text{Pu}$  as a function of  $T_{\text{sep}}$ , corresponding to the decay curve of  $^{236}\text{Am}$ .

RADIOCHEMICAL IDENTIFICATION OF  $^{236}\text{Am}$ .

Yasuji OURA, Kazuaki TSUKADA, Yuichi HATSUKAWA, Takeshi OHYAMA\*, Yuliang ZHAO\*, Keisuke SUEKI\*, Nobuo SHINOHARA, Ichiro NISHINAKA, Kentaro HATA, Yuichiro NAGAME, and Shin-ichi ICHIKAWA.

Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute and Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University\*.

We have measured the half-life of the unknown isotope  $^{236}\text{Am}$ , produced via the  $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$  reaction. A rapid radiochemical treatment was employed for separating the americium fraction. From the observed  $\alpha$ -rays from  $^{236}\text{Pu}$ , which is a daughter of  $^{236}\text{Am}$ ,  $^{236}\text{Am}$  with a half-life  $9.7 \pm 3.7$  min was identified.

# 3P07

ヨードベンゼンジアセテート類  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCH}_n\text{X}_{3-n})_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n = 1 - 3$ ) の  $^{127}\text{I}$  メスバウアースペクトル  
 (東邦大理・東大原セ\*) ○高橋 正・中島則男・竹田満洲雄・  
 澤幡浩之\*・伊藤泰男\*

われわれはヨウ素やアンチモンの超原子価化合物の構造と結合について、 $^{121}\text{Sb}$ や $^{127}\text{I}$ メスバウアー分光法を用いて研究してきた。最近、三方両錐型のアンチモンの超原子価化合物  $\text{R}'_3\text{SbL}_2$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}; \text{L} = \text{アルコール性配位子 OR}$ ) について、アピカル方向の結合  $\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$  が  $\text{R}$  によって著しく、かつ系統的に変化することを見出した。同様のことは、 $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCR}')_2$  や  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCR})$  の  $^{121}\text{Sb}$  および  $^{119}\text{Sn}$  メスバウアーパラメータについて報告されている。今回はアンチモン化合物のとの比較を念頭において、ヨードベンゼンジアセテート類  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_n\text{X}_{3-n}; \text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) を取り上げ、その置換基による  $\text{I}-\text{O}$  結合の変化について検討した。

## 実験

試料は、 $\text{PhICl}_2$  の加水分解によって得た  $\text{PhIO}$  と  $\beta$ -ハロゲン酢酸をベンゼン中で反応させたのち、粗生成物をベンゼンから再結晶して得た。

$^{127}\text{I}$  メスバウアースペクトルは、既報のように自作の  $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$  メスバウアー線源 (1.6 GBq) を用いて、吸収体厚み約  $60 \text{ mg/cm}^2$  の試料を 20 K で測定して得た。線源の駆動速度はレーザー干渉計を用いて測定し、20 K での鉄箔の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを測定して校正した。

## 結果と考察

代表的なスペクトルとして  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  と  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  を Fig. 1 に示す。ヨウ素 (III) 化合物に特徴的な、四極相互作用によって大きく分裂したスペクトルが得られた。Table 1 に得られたメスバウアーパラメータをまとめた。Table には、T 字型をした  $\text{ICO}_2$  配位平面の面外方向を z 軸に取り、 $5p_z = 2.0$  と仮定して見積もったヨウ素の価電子のポピュレーションもまとめた。ヨウ素原子上の電荷  $Z$  も Table に示した。

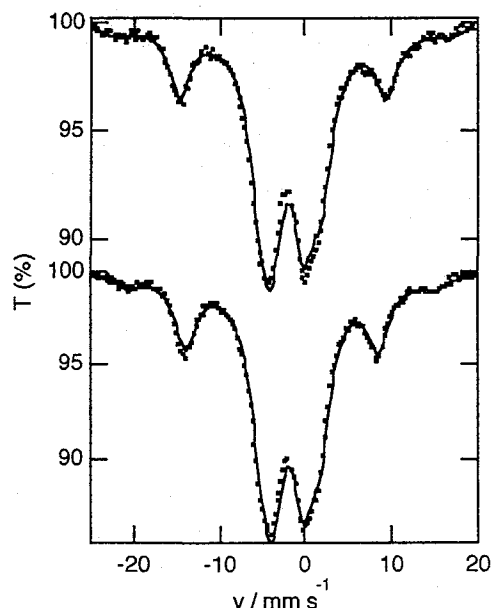
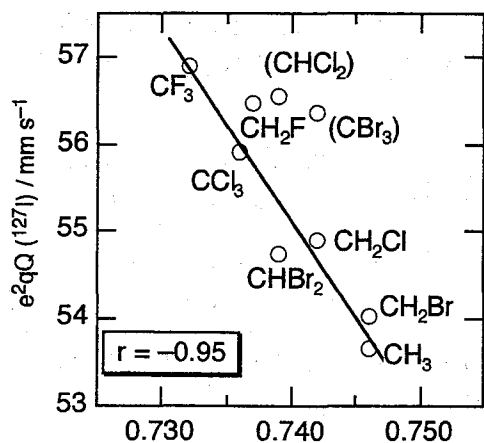


Fig. 1  $^{127}\text{I}$  Mössbauer spectra for  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  (top) and  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (bottom) at 20 K.

わずかであるが、置換基によるスペクトルの違いが観測された。メチル基の水素が  $\text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$  に置換されていくと、またハロゲンの数が増えるほど、四極結合定数 ( $e^2qQ$ ) が大きくなり、同時に異性体シフトが減少 (負に大きく) する傾向が見られる。これは酢酸のメチル基の置換基効果を反映しているとして説明できる。確認のために、ハロゲン酢酸の水素原子の Mulliken ポピュレーションを MO 計算から求めて、これと四極結合定数の関係を Fig. 2 にプロットした。データに問題がありそうな  $\text{R} = \text{CBr}_3$  と  $\text{CHCl}_2$  を除外して、ポピュレーションと  $e^2qQ$  の相関係数を求めると、 $-0.95$  であった。ところで  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$  では結晶構造が明らかになっており、分子間に存在する secondary bonding の形式は異なっている。置換基効果が観測されることは、このような secondary bonding は二次的な影響しか与えないことを示している。

当然のことであるが、Table 1 中のヨウ素の価電子のポピュレーションにも置換基効果が観測される。 $\text{O}-\text{I}-\text{O}$  結合軸方向の  $p_x$  軌道のポピュレーション  $N_x$  だけでなく、 $\text{I}-\text{C}$  結合方向の  $N_y$  にも見られることは、主には  $\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$  結合が完全に直線ではなく  $160^\circ$  程度になっている



Mulliken population of carboxylic hydrogen atom

Fig. 2 Correlation of  $e^2qQ(^{127}\text{I})$  and Mulliken population of carboxylic hydrogen atom of  $\text{R}_2\text{CO}_2\text{H}$

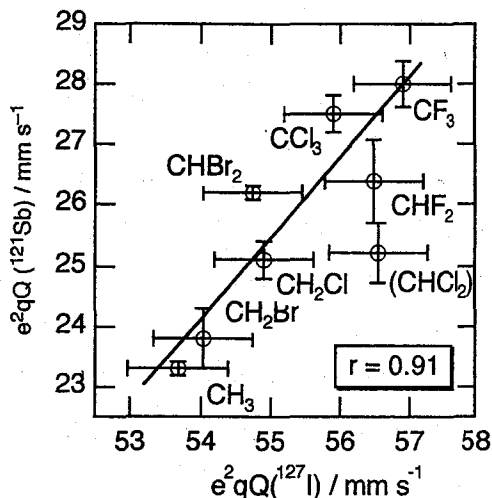


Fig. 3 Plot of  $e^2qQ(^{121}\text{Sb})$  for  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$  against  $e^2qQ(^{127}\text{I})$  for  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CR})_2$ . The straight line was constructed by least squares.

Table 1  $^{127}\text{I}$  Mössbauer parameters and valence electron populations for  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CR})_2$

R	$\delta$ $\text{mm s}^{-1}$	$e^2qQ$ $\text{mm s}^{-1}$	$\eta$	$N_s$	$N_x$	$N_y$	$N_z$	$N_l$	$Z_l$
$\text{CH}_3$	-0.92	53.6	0.83	1.95	0.61	1.21	2.00	5.77	1.23
$\text{CHF}_2$	-1.00	56.5	0.91	1.95	0.51	1.20	2.00	5.67	1.33
$\text{CF}_3$	-0.92	56.9	0.88	1.93	0.51	1.18	2.00	5.62	1.38
$\text{CH}_2\text{Cl}$	-0.87	54.9	0.90	1.92	0.55	1.22	2.00	5.70	1.30
$\text{CHCl}_2$	-1.02	56.5	0.89	1.96	0.51	1.20	2.00	5.67	1.33
$\text{CCl}_3$	-0.93	55.9	0.92	1.94	0.52	1.22	2.00	5.67	1.33
$\text{CH}_2\text{Br}$	-0.85	54.0	0.91	1.92	0.58	1.24	2.00	5.73	1.27
$\text{CHBr}_2$	-1.01	54.7	0.93	1.97	0.55	1.24	2.00	5.75	1.25
$\text{CBr}_3$	-0.95	56.4	0.89	1.94	0.52	1.20	2.00	5.65	1.35

ためと思われるが、O-I-O結合とI-C結合はヨウ素原子を介して相互作用が存在する可能性もある。

Fig. 3には $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ の $^{121}\text{Sb}$ の $e^2qQ$ との関係を示している。ここでも良好な相関関係がみられ、O-I-OとO-Sb-Oの二つの超原子価結合は、本質的には類似していることを示している。なお二つの間の関係式は、 $e^2qQ(^{121}\text{Sb})/\text{mm s}^{-1} = -47.2 + 1.32 e^2qQ(^{127}\text{I})/\text{mm s}^{-1}$ で表され、直線は原点を通らない。これは二つの四極結合定数は、酢酸配位子だけで決まるわけではないからである。

#### $^{127}\text{I}$ MÖSSBAUER SPECTRA FOR IODOBENZENE DIACETATES, $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCH}_n\text{X}_{3-n})_2$ (X = F, Cl, Br; n = 1-3)

Masashi TAKAHASHI, Norio NAKAJIMA and Masuo TAKEDA; Faculty of Science, Toho University

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

Iodine-127 Mössbauer spectra of  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CR})_2$  (R =  $\text{CH}_n\text{X}_{3-n}$ ; X = F, Cl, Br) were measured at 20 K. The change in the spectra was interpreted by a substituent effect. A good correlation between the values of  $^{127}\text{I}$   $e^2qQ$  for  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CR})_2$  and those of  $^{121}\text{Sb}$   $e^2qQ$  for  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$  was found.

〈序論〉 Fe(II)のフェナントロリン (誘導体) 錯体(過塩素酸塩)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]$ ,  $[\text{Fe}(2\text{-Cl-phen})_3]$ は、室温以下ではそれぞれ、低スピン( $t_{2g}^6$ )、高スピン( $t_{2g}^4 e_g^2$ )状態であり、また、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]$ は、熱励起によるスピントロソオーバー現象を示す。ギュートリッヒらは、これらに対応するCo(II)錯体 (一部 $^{57}\text{Co}$ で標識) をメスバウアー $\gamma$ 線源に用いた発光メスバウアースペクトルの測定から興味ある現象を見出ししている。<sup>1,2)</sup>  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Phen})_3]$ は、 $^{57}\text{Co}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ 壊変により、形式的には低スピン錯体に対応することになる。しかし、その発光メスバウアースペクトルは温度に依存した変化を示す。

4.2Kでは、高スピン状態の $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 原子が多く生成し、温度の上昇に伴い低スピン状態の成分が増加していく。一方、 $[\text{Co}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]$ の場合には、室温まで $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 高スピン状態にあることが示される。 $[\text{Co}^{\text{II}}(2\text{-Cl-phen})_3]$ は、壊変後も高スピン状態を示す。

この低スピン型、スピントロソオーバー型錯体の壊変後に生じる高スピン状態には、

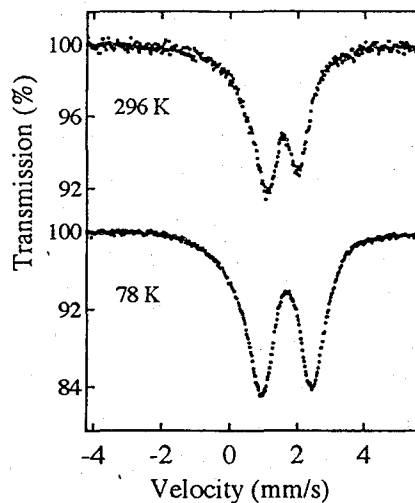
- 1) 基底電子状態 (配位環境の変化による配位子場強度の減少、after effect)
- 2) 励起電子状態 (配位環境の変化なし)

が考えられる。ギュートリッヒらは、スピントロソオーバー錯体におけるLIESST効果との類似から高スピン化学種の生成を、NIESST (核壊変誘導励起スピン状態補足) として捉えることを提唱している。しかしながら、発光メスバウアースペクトルの線幅のブロードニングにみられる様な環境の乱れや、FeとCoのイオン半径の違いなど、LIESST効果と対応しない点も多い。そこで我々は、二次元高分子スピントロソオーバー錯体である $[\text{Fe}(\text{II})(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{II})(\text{CN})_4]$ について、EC壊変後のスピン状態について研究している。

〈実験〉  $^{57}\text{Co}$ -標識 $[\text{Co}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ は、以下の方法で合成した。 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 水溶液と $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を混合して得られた白色のスラリーを、クエン酸およびトリメチルジアミンを加え溶かす。この溶液をピリジン蒸気中に数日間放置し、得られた粉末をろ過後水で洗浄し、空気乾燥した。ここで得られた粉末をクライオスタットに取り付けメスバウアー線源として使用し、 $^{57}\text{Fe}$ 濃縮ステンレススチールを吸収体に用いた。発光メスバウアースペクトルの速度軸は、金属鉄基準である。

<結果> 図に、 $^{57}\text{Co}$ -標識  $[\text{Co}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の発光メスバウアースペクトルを示す。対応する鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ は、78Kでは低スピン状態であるが<sup>3)</sup>、発光メスバウアースペクトルから、生成 $^{57}\text{Fe}$ の大部分がFe(II)高スピン状態にあることがわかる。

78Kのスペクトルでは、低速度側の吸収の強度が若干大きいことが視認できるが、その差は室温においてさらに大きくなる。そこには、Fe(III)低スピン、Fe(III)高スピン、あるいは、Fe(II)低スピン成分が関与するものと考えられる。



Emission Mössbauer Spectra of  $^{57}\text{Co}$ -labelled  $[\text{Co}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

#### 参考文献

- 1) P. Gülich et al., *Hyperfine Interactions*, **84**, 447 (1994).
- 2) P. Gülich et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2024 (1994).
- 3) 第39回放射化学討論会 (新潟)、講演予稿集pp267.

#### Spin States of $^{57}\text{Fe}$ -atoms produced in two-dimensional polymer of Fe(II) spin-crossover complex

Takuma SATO • Fumitoshi AMBE • Takafumi KITAZAWA<sup>A</sup> • Masuo TAKEDA<sup>A</sup>  
(RIKEN, Faculty of Science, Toho University<sup>A</sup>)

Emission Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Co}$ -labelled  $[\text{Co}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  have been measured at 78 K and 296 K. The spectra show high-spin Fe(II) resonances beside a small fraction of other electronic states, whereas the corresponding iron (II) compound is known to exhibit thermally induced spin-crossover behavior.

## 3P09

スピנקロスオーバーを示す $[\text{Ni}(\text{II})(\text{CN})_4\text{Fe}(\text{II})]$ ユニットを持つ2次元ポリマー錯体の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトル

(東邦大理) ○北澤孝史, 江口美砂子, 高橋正, 竹田満洲雄

$\text{Fe}^{2+}$ イオンが八面体の配位子場に置かれたとき, 強い配位子場では $(t_{2g})^6$ の低スピン型に, 弱い配位子場では $(t_{2g})^4(e_g)^2$ の高スピン型になるが, この二つの状態が交差する配位子場では, 温度, 圧力, 光等によってスピנקロスオーバーが起こる。スピנקロスオーバー鉄錯体については, メスバウアー分光法により有益な情報がえられ, その多様なスピン転移挙動が明らかにされている[1]。一方, 平面4配位の $\text{Ni}^{2+}$ と八面体6配位の $\text{Fe}^{2+}$ とが架橋シアノ基により連結した $[\text{Ni}(\text{II})(\text{CN})_4\text{Fe}(\text{II})]$ ユニットを持つ2次元ポリマー錯体(Figure 1)は,  $\text{Fe}^{2+}$ から層の上下に突き出ている軸配位子を変化させることにより系統的に化合物を構築し, メスバウアー分光法等により系統的に研究していくには適した系である[2]。軸配位子にピリジン分子を用いたホフマン-ピリジン錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ は, 高温では $\text{Fe}^{2+}$ が高スピンを示し低温では, 低スピンを示すスピנקロスオーバー挙動を示し, 転移温度は170-210 Kである[3]。また, 軸配位子に水分子あるいはアンモニア分子を用いたホフマン類似包接体においては,  $\text{Fe}^{2+}$ は低温においても高スピンである。今回軸配位子のピリジンを, ピリジン環にメチル基がついた2-ピコリン(2-pico), 3-ピコリン(3-pico), 4-ピコリン(4-pico)に置き換えた錯体 $\text{Fe}(\text{pico})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ を合成し,  $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルを測定したので報告する。

### [実験]

3種のピコリン錯体は, 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5に調製し, ピコリ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。 $^{57}\text{Fe}$ 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DFG-1200とMDU-1200を用いて室温および80Kで測定した。異性体シフトは室温での鉄箔を基準に示した。

### [結果と考察]

3種のピコリン錯体 $\text{Fe}(\text{pico})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ についての単結晶結晶構造解析より, 鉄は4個のシアノ基の窒素末端と2個のピコリンの窒素原子が配位している。隣接層の位置関係は, ピリジン錯体と同様に底心構造による対称操作により隣接ホスト層がずれている。3-pico錯体は, 2-pico錯体と同様に斜方晶系であるに対して, 4-pico錯体は, py錯体と同様に単斜晶系である。2-pico錯体および4-pico錯体は, そのメスバウアースペクトルより, 室温および80 Kともに高スピンであった。2-pico錯体,  $\text{IS} = 1.12 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{QS} = 2.17 \text{ mm s}^{-1}$  (RT);  $\text{IS} = 1.23 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{QS} = 2.17 \text{ mm s}^{-1}$  (80 K); 4-pico錯体,  $\text{IS} = 1.08 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{QS} = 0.59 \text{ mm s}^{-1}$  (RT);  $\text{IS} = 1.18 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{QS} = 0.92 \text{ mm s}^{-1}$  (80 K)。

3-pico錯体では, Figure 2 に示すように, 室温では高スピンのみであったが, 80 Kに



おいては、高スピンと低スピンがおよそ4:3の比となっており、スピントロクロオーバーがまさしく起こっている。磁化率測定からも、2-pico錯体および4-pico錯体は、スピントロクロオーバー挙動を示さないが、3-pico錯体はスピントロクロオーバー転移が70K から120 Kの間で起こっており[4]、メスバウアースペクトルの結果と一致している。今回、軸配位子を変化させることにより、錯体の磁気挙動が大きく変化することが示された。

#### References

[1]佐野博敏, 片田元己 「メスバウアー分光基礎と応用」, pp159-170, 学会出版センター(1996). [2]T. Kitazawa, Y. Sato, M. Takahashi and M. Takeda, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1073-1078 (1996). [3]T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki. *J. Mater. Chem.*, **6**, 119-121 (1996). [4]北澤, 江口, 高橋, 竹田, 榎本, 宮崎, 榎, 第70春季年会, 2F208(1996).

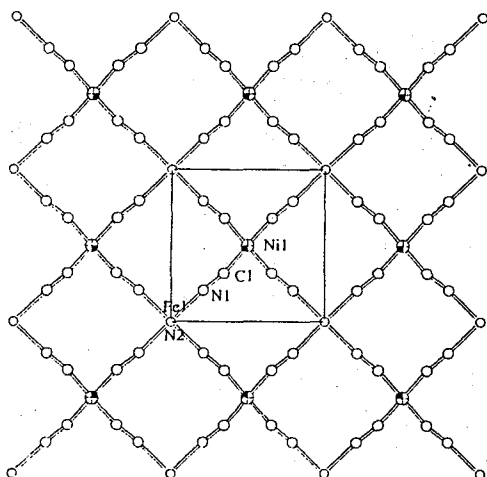


Fig. 1. Structure of  $\text{Fe}(\text{3-pico})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  normal to the layer. The  $\text{N}_2$  atom is the N atom of 3-picoline. The other atoms of 3-picoline are omitted.

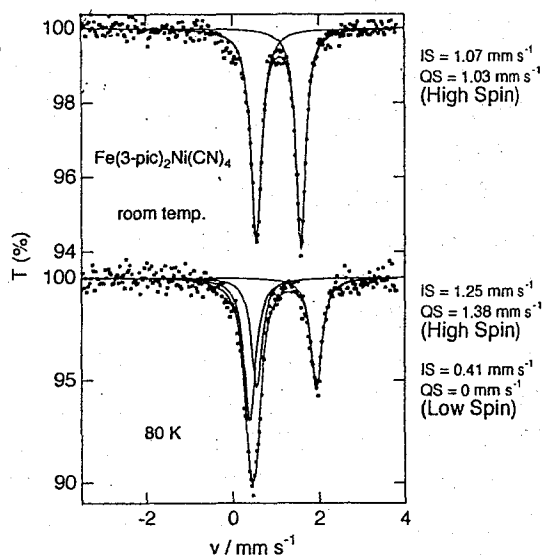


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $\text{Fe}(\text{3-pico})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

### MÖSSBAUER SPECTRA FOR THE SPIN-CROSSOVER TWO-DIMENSIONAL POLYMER COMPLEXES WITH $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Fe}]$ UNIT.

Takafumi KITAZAWA, Misako EGUCHI, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA  
Faculty of Science, Toho University,

The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra show that the iron(II) spin state of  $\text{Fe}(\text{3-picoline})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  changes from paramagnetic to diamagnetic when temperature is lowered, while those of  $\text{Fe}(\text{2-picoline})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  and  $\text{Fe}(\text{4-picoline})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  do not.

## 3P10

### 水酸化ネプツニウム(IV)及び水酸化ネプツニル(V)の メスバウアー分光法による研究

(原研) ○中田正美・正木信行・佐伯正克・山下利之

(はじめに) Npの化学的性質を研究する手段として、 $^{237}\text{Np}$ メスバウアー分光法は有効である。固体試料では非破壊で多くの情報を得ることができ、溶液試料でも凍結することによって測定可能である。Np化合物の合成は、グローブボックス中で行う必要があるが、 $^{237}\text{Np}$ メスバウアー $\gamma$ 線が約60keVあるため、試料をアルミニウムなどの金属容器に密封し、グローブボックス外での測定が可能である。 $^{241}\text{Am}$ の半減期は433年であり、 $^{241}\text{Am}$ 金属線源では、室温で照射損傷のアニールができるので、長期間使用可能である。

本発表では、 $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (以後Np(IV)) 及び $\text{NpO}_2(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (以後Np(V)) を合成し、メスバウアースペクトルを測定した結果について報告する。

(実験) Np(V)及びNp(IV)の合成は、すべてグローブボックス中で行った。購入した $\text{NpO}_2$ に硝酸と少量のフッ化水素酸を加え、さらに加熱することにより溶解した。この時、Npは6価に酸化されているので、過剰のKIを加え5価に還元した。遊離したヨウ素をろ過し、ろ液にアンモニア水を加えた。できた沈殿をろ過し、よく洗浄し、乾燥させたものをNp(V)試料とした。Np(V)を硝酸で溶かし、ヒドラジンとアスコルビン酸を加え4価に還元し、アンモニア水を加えた。できた沈殿をろ過し、よく洗浄し、乾燥させたものをNp(IV)試料とした。メスバウアースペクトルは、昨年放射化学討論会で報告した試料容器、 $^{241}\text{Am}$ 線源及びクライオスタットを用いて温度変化させて測定した。速度校正はレーザーを用い、速度基準は $\text{NpO}_2$ の文献値(I.S.: $-6.10\text{mm/s}$ )を用いて $\text{NpAl}_2$ 基準に換算した。

(結果及び考察) Np(V)のメスバウアースペクトルをFig.1 (a)5.2K,(b)40Kに示す。(a),(b)共に四極子分裂約80mm/s、磁気分裂約90mm/sを持ったスペクトルが観測された。(b)の線幅(約11mm/s)は、(a)(約7mm/s)よりも広く、磁気緩和が起こっているためと考えられる。(b)では、スペクトルの中央付近に(a)では見られなかったブロードな吸収が観測された。これは、試料合成時に不均化反応により生成した4価の水酸化物の吸収、または磁気緩和によるスペクトルの変化の可能性などが考えられる。Np(IV)のメスバウアースペクトルをFig.2 (A)5.1K,(B)40Kに示す。(A),(B)共に四極子分裂だけからなる成分と四極子分裂及び磁気分裂を持つ成分に解析できた。現在、さらに詳しく検討中であるが、Np(V)で見られたブロードな吸収の面積強度などの温度依存性は、Np(IV)の温度依存性とは異なることから、Np(V)の測定温度に対するスペクトルの変化は、磁気緩和による可能性が高い。

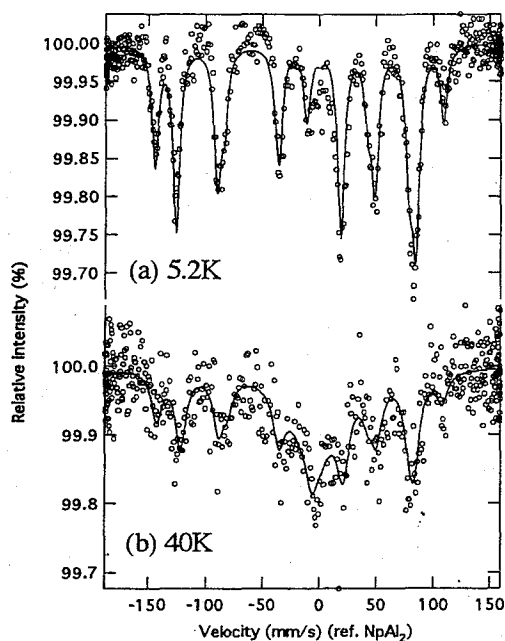


Fig. 1. Mössbauer spectra of  $\text{NpO}_2(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  at (a) 5.2 K and (b) 40K.

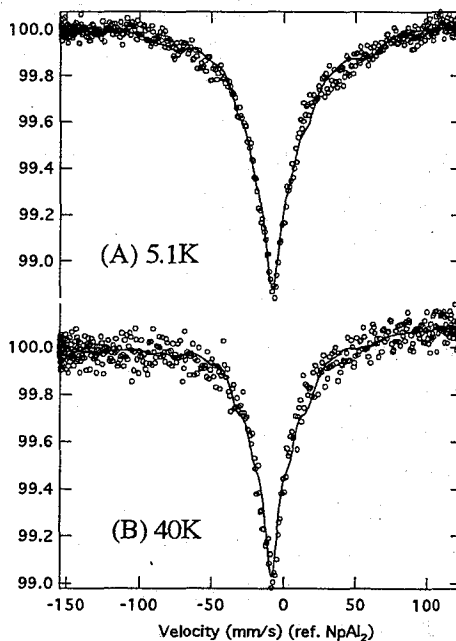


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $\text{Np}(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  at (A) 5.1 K and (B) 40K.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF  $\text{Np}(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  AND  $\text{NpO}_2(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 Masami NAKADA, Nobuyuki M. MASAKI, Masakatsu SAEKI, Toshiyuki YAMASHITA  
 Japan Atomic Energy Research Institute

$\text{Np}(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NpO}_2(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  were synthesized in a globe box.  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer spectra of both compounds were measured using specially designed sample holder and cryostat at low temperature. The temperature range was 5 K to 90 K. Two components of absorption lines were observed for the spectrum of  $\text{Np}(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . One is absorption line with quadrupole splitting, the other is that with quadrupole splitting and magnetic splitting. For  $\text{NpO}_2(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , the magnitude of quadrupole splitting and magnetic splitting are about 80 mm/s and 90 mm/s at 5 K. It is possible that the magnetic relaxation phenomenon was caused at 40 K.

# 3P11

## 鉄鉱物のメスバウアースペクトル

### —鉄鉄原料としてのキャラクタリゼーション

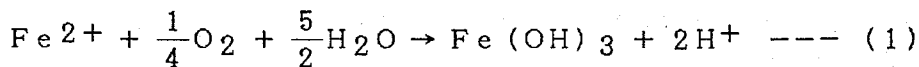
(大同工大) ○酒井陽一、横井時秀、大下一政

【諸言】 現代製鉄においては、機械的な採掘が可能である大規模な鉄鉱床からの鉄鉱石を製鉄原料としているが、古代、中世においては身近に得られる鉄鉱物資源を利用していたと考えられている。愛知県知多郡武豊町の丘陵のすそには「赤水」と呼ばれる鉄濃度の高い地下水が湧き出す地点が多くある。これは湧き出たときは無色であるが空気酸化し赤い沈殿物を生成する。これは「赤泥」と呼ばれ、湧水の滞留の状態によって大量に沈積し容易に採取できる。横井はこの赤泥の製鉄原料としての可能性、あるいは古代・中世において実際に使用された可能性に着目した。その実証として、横井は赤泥を原料として小規模・簡易製鉄を行ってきている。本研究ではメスバウア一分光法により、これらの鉄鉱物／沈殿物のキャラクタリゼーションを行い、製鉄史の解明に寄与することを目的とした。また小規模製鉄過程の生成物の化学状態についても検討を行った。

名古屋市天白区で産出する「鬼板」と呼ばれる縞状褐鉄鉱も赤泥と同様な役割を担ってきたのではないかと横井は推測する。鬼板中の鉄の化学状態についてもメスバウア一分光法により検討した。

【実験】 採取した鉄鉱物、沈殿物、製鉄過程における生成物のメスバウアースペクトルを室温で通常の方法で測定した。ドップラー速度軸の基準は純鉄である。

【結果と考察】 採取した赤水中に生成した赤褐色沈殿物（赤泥）を赤水との共存のまま測定したメスバウアースペクトルを図1 aに示す。これは水酸化鉄(III)の状態であると判定できる。次の化学反応式での生成が推測される。

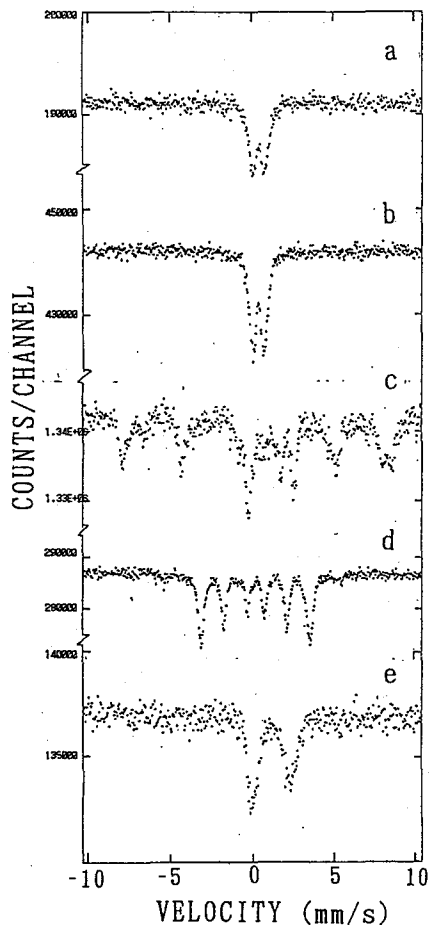


すなわち、含鉄地層を通過する地下水に水溶性の $\text{Fe}^{2+}$ が溶けだし地表に運ばれる。湧出後は空気中の酸素による酸化を受け不溶性の水酸化鉄(III)「赤泥」に変化したという過程である。図1 bは赤泥を天日乾燥した試料のスペクトルである。これは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは超常磁性状態（微粒状）の $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 、ゲータイトなどの可能性が考えられる。乾燥赤泥を薪火で予備加熱（煤焼）した試料のスペクトルが図1 cである。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、ヘマタイトによる磁気分裂ピークが主成分であるが、高スピン型 $\text{Fe}^{2+}$ の存在もはっきりと認められている。煤焼赤泥を簡易小型炉中で木炭を用いて加熱還元した生成物の試料のスペクトルが図1 d, eである。dは生成物の銀灰色の金属状の部分、eは表面に付着した黒色部分で鉄滓（あるいは「のろ」）と呼ばれる部分を選別して測定したものである。dのスペクトルに示された磁気分裂幅から金属状生成物は銑鉄と呼ばれる $\text{Fe}_3\text{C}$ 、セメントイトであることが判明した。銑鉄はさらなる脱炭素過程を経て鋼鉄、純鉄に加工される原材料でもあるが、鋳物の原料（鋳鉄）として利用できるものである。このように、古代あるいは中世の人々にとっても可能であったと思われる手法で、また簡単に入手できたと推測される赤泥を用いて銑鉄が生成できたことの知多半島製鉄史上の意味は大きいと思われる。eの鉄滓は高スピ

ン型 $Fe^{2+}$ の状態が主成分であることが明らかである。愛知県小牧市狩山戸遺跡の古代製鉄炉跡と推測された場所から発掘された黒色ガラス状物質のメスバウアースペクトルの測定も行ったが、図1 eと同様の高スピン型 $Fe^{2+}$ を示した。これは発掘物が鉄滓であった可能性を示唆し、古代製鉄炉の存在の傍証となるであろう。

Fig. 1:

- Mossbauer spectra at room temperature of  
 (a) "Akadoro" with "Akamizu"  
 (b) air-dried "Akadoro"  
 (c) pre-heated "Akadoro"  
 (d) cast iron produced from "Akadoro"  
 (e) by-product of cast iron.



MOSSBAUER SPECTRA OF IRON ORES;

CHARACTERIZATION AS RAW MATERIALS FOR PRODUCTION OF CAST IRON

Yoichi SAKAI, Tokihide YOKOI, Kazumasa OHSHTA

Daido Institute of Technology

Cast iron was produced in a small scale using the iron ores obtainable easily such as "Akadoro" and "Oni-ita" in Aichi Prefecture, which followed the methods in the ancient ages. The Mossbauer spectra of iron ores, products, and by-product were measured in order to characterize as raw materials for production of cast iron.

# 3P12

## 酸化鉄を含むガリウム酸塩ガラスの結晶化と赤外透過性および磁性との相関

(九大理) ○久富木 志郎・西田 哲明・前田 米藏

### 【はじめに】

酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )や酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を主成分とするガラスは赤外—可視領域において高い光透過性を有し、結晶化により赤外透過率が定量的に減少することから、光メモリー材料等の応用が期待される。また酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を含有するガラスは磁性材料としての応用が期待される。当研究室の西田らは最近、アルミン酸塩ガラスは比較的高濃度の酸化鉄を含有しても均一にガラス化し、結晶化により磁性が変化する(常磁性→反強磁性)ことを見出した<sup>1)</sup>。同様の効果はガリウム酸塩ガラスでも期待される。そこで本研究では比較的高濃度の酸化鉄を含有するガリウム酸カルシウムガラスの結晶化に伴う構造、赤外透過性および磁性の相関を明らかにする目的で、メスバウアー分光法、赤外吸収(FT-IR)法、示差熱分析(DTA)、X線回折(XRD)および磁化率の測定を行った。

### 【実験】

鉄を含有するガリウム酸カルシウム( $60\text{CaO} \cdot (40-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $40\text{CaO} \cdot (60-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ )ガラスは試薬特級の $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ をそれぞれ秤量し、電気炉中 $1550^\circ\text{C}$ で2~3時間溶融後、氷水で急冷することにより調製した。熱処理は試料調製に用いた電気炉を用いて結晶化温度( $T_c$ )付近の適当な温度で空気中で行った。 $^{57}\text{Fe}$ —メスバウアースペクトルの測定は通常の定加速度法により室温で行った。線源としてPd箔に拡散した線量10 mCiの $^{57}\text{Co}$ を用い、異性体シフト( $\delta$ )の基準物質として金属鉄( $\alpha$ -Fe)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った。粉末X線回折(XRD)の測定はCu-K $\alpha$ 線により走査速度2 deg min<sup>-1</sup>で行った。DTAの測定はガラス試料30 mgを白金セルに入れ、室温~900°Cの温度範囲で、昇温速度を2~15°C min<sup>-1</sup>に設定して行った。温度の基準物質としては $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。磁化率の測定は80~300Kの温度範囲で8 kGの磁場中でFaraday法により行った。

### 【結果と考察】

今回研究対象とした $60\text{CaO} \cdot (40-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスでは $x=0\sim 20$ の範囲でガラス化し、結晶化温度( $T_c$ )は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度の増加に伴い低下することが既に確認されている<sup>2)</sup>。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度の増加に伴うガラスの結晶化に要する活性化エネルギー( $E_a$ )の変化を調べるためにDTA法(Kissinger plot)を用いて $E_a$ を求めた。Kissingerの式は次のように表される。

$$\ln(T_c^2/\alpha) = E_a/RT_c + \text{const.} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha$ は昇温速度、 $R$ は気体定数である。その結果、 $1 \leq x \leq 10$ の範囲では $E_a$ の値は6.0 eV程度であるのに対し $15 \leq x \leq 20$ の範囲では5.0 eV程度であることが分かった。従って酸化鉄を含むガリウム酸塩ガラスは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度が高い場合と低い場合で結晶化機構が異なるものと考えられる。これまでの研究で得られた、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度の低い試料の結晶化機構に関する結果<sup>3)</sup>と比較を行うために、 $60\text{CaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスについて700°Cで熱処理を行った。Fig.1にこのときのメスバウアースペクトルを示す。ガラスのスペクトルは $\text{Fe}^{3+}$ の四面体に帰属される対称的なダブルレットから成っており( $\delta = 0.22 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 1.22 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0.61 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ )、50分間熱処理を行ったところで四極分裂の値が異なる2種類のダブルレットが得られた( $\delta = 0.16 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta =$

$1.57 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$   $\Gamma = 0.37 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ , および  $\delta = 0.17 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 0.81 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$   $\Gamma = 0.25 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ 。70分以降の熱処理から得られたメスバウアーパラメータには顕著な変化は見られなかった。このことから、 $60\text{CaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$  ガラス中の  $\text{Fe}^{3+}$  は熱処理で結晶相中の2種類のサイトに分かれて存在することが分かる。熱処理後の試料についてXRD測定を行った結果、主として  $\text{CaGa}_2\text{O}_4$  ( $\text{CaO} / \text{Ga}_2\text{O}_3 = 1$ ) 相と  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  ( $\text{CaO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.5$ ) 相が析出していることが分かった。同じガラスの熱処理前後の試料について磁化率測定を行ったところ、熱処理前の試料の有効磁気モーメント ( $\mu_{\text{eff}}$ ) の値は  $1.89 \text{ BM} \sim 2.23 \text{ BM}$  であったのに対し、熱処理後の試料の値は  $1.65 \text{ BM} \sim 2.03 \text{ BM}$  と全体に低下した。これは熱処理で析出した  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  相中の  $\text{Fe}^{3+}$  間に反強磁性的相互作用が現れたことが原因であると思われる。同じガラスについて赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{GaO}_4$  四面体と  $\text{GaO}_6$  八面体の  $\text{Ga}-\text{O}$  伸縮振動に帰属されるブロードな吸収が  $646 \text{ cm}^{-1}$  と  $516 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。熱処理時間の経過に伴い、これまで  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度の低いガリウム酸塩ガラスの結晶化で観測された吸収バンドに加えて  $\text{FeO}_4$  四面体の  $\text{Fe}-\text{O}$  伸縮振動に帰属される吸収が  $588 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。 $40\text{CaO} \cdot (60-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ガラスについても同様の実験を行い、析出する結晶相の構造と磁性および光透過能の相関について詳細な検討を行う予定である。

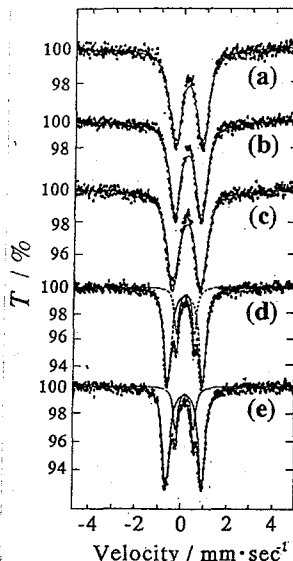


Fig.1 Mössbauer spectra of  $60\text{CaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass annealed at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  for (a) 0, (b) 10, (c) 30, (d) 50, and (e) 70 min.

#### 【参考文献】

- 1) 西田ら、第33回理工学における同位元素研究発表会講演要旨集(東京)、p.37 (1996)
- 2) 久富木ら、第39回放射化学討論会(新潟)講演予稿集、pp.283-284 (1995)
- 3) T. Nishida *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2**, 733 (1992).

### CORRELATION BETWEEN THE MAGNETISM AND THE IR-TRANSMITTANCE OF THE CRYSTALLIZED CALCIUM GALLATE GLASSES CONTAINING IRON

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

Structure and crystallization mechanism of IR-transmitting calcium gallate ( $60\text{CaO} \cdot (40-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) glasses have been investigated by  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer, FT-IR, X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA), and magnetic susceptibility measurements. By using the Kissinger plot in the DTA study, it is revealed that the activation energy for crystallization decreased from 6.2 eV to 4.8 eV along with the increase of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration. Two doublets of  $\text{Fe}^{3+}$  were observed in the heat treated  $60\text{CaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass. In addition to the well-resolved peaks of  $\text{Ga}-\text{O}$  stretching vibration attributed to  $\text{GaO}_4$  tetrahedra and  $\text{GaO}_6$  octahedra, an  $\text{Fe}-\text{O}$  stretching vibration of  $\text{FeO}_4$  tetrahedra was observed at  $588 \text{ cm}^{-1}$  in FT-IR absorption spectra of crystallized  $60\text{CaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass. The effective magnetic moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) was lowered by the heat treatment of  $60\text{CaO} \cdot 25\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass, due to the precipitation of  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  phase.

# 3P13

## Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>に於ける<sup>57</sup>Feメスバウアー一分光

(理研・金材研<sup>A</sup>) °岡田卓也・北澤英明<sup>A</sup>・中村 仁・小林義男・菅原 健・安部文敏

### [はじめに]

長谷等<sup>1)</sup>によりCuGeO<sub>3</sub>において無機化合物では初めてのスピンパイエルズ転移が起る事が見いだされて以来、CuGeO<sub>3</sub>は大いに注目され様々の研究が行われている。スピンパイエルズ転移はCuGeO<sub>3</sub>のような一次元スピン系において、格子点に局在した常磁性スピンのひとつおきに反強磁性のペアを作り非磁性的な基底状態になるときに起こる。それで転移温度T<sub>sp</sub>より低温では磁化の値が減少する。この転移にはスピン・格子相互作用を通して格子変形も伴う。CuGeO<sub>3</sub>の置換効果の研究としてはCu<sup>2+</sup>と非磁性イオンZn<sup>2+</sup>との置換によりT<sub>sp</sub>の降下及びZn<sup>2+</sup>量の増加に伴い反強磁性相の出現等の興味ある研究<sup>2)</sup>が行われている。また磁性イオンの置換効果の研究<sup>3)</sup>もなされているが、ここではCuの一部を磁性イオンのFeで置換したCu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>系において反強磁性相の出現及びその微視的磁性を調べるために<sup>57</sup>Feメスバウアー測定と磁化測定を行った。

### [実験]

粉末試料(x=0.005, 0.01, 0.03)は空气中1000°Cで十日間の焼成と徐冷で得られた。X線回折からは単相であるが、x=0.03の試料はメスバウアー測定より室温で既に内部磁場を示す成分があった。この成分はCuGeO<sub>3</sub>の中に固溶していないと考えられる。メスバウアー測定とSQUIDによる磁化測定は室温より2 Kまで行った。アイソマーシフトは金属鉄を基準とした。

### [結果と考察]

図1に磁場0.1TでのCu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>の磁化の温度変化を示す。図1-aはx=0.005の試料の磁化である。室温より極めてゆっくりと温度変化してきた磁化が14 K付近から急激に減少する。これはCuGeO<sub>3</sub>その物の磁化の温度変化<sup>1)</sup>と良く似た傾向を示している。また磁場中冷却(FC)及び零磁場中冷却(ZFC)された磁化は共に同じ値を示す事もCuGeO<sub>3</sub>と同様である。x=0.01と0.03(図1-b, c)の磁化はより低温で増加する。これは常磁性のFe成分よりくる。磁化の温度変化より求めたT<sub>sp</sub>はx=0.005の試料では14 Kであり、x=0.01では13 Kであった。CuGeO<sub>3</sub>中でCu<sup>2+</sup>と非磁性イオンZn<sup>2+</sup>との置換によりT<sub>sp</sub>は大きく減少する(x=0.01で2 Kの降下<sup>2)</sup>)がFeの置換ではあまりT<sub>sp</sub>は減少していない。図2に室温でのx=0.005のメスバウアースペクトルを示す。このスペクトルはほぼ三つのダブレットより成っている。主にFeは3価であるが、2価のもの(-20%)も存在する。CuGeO<sub>3</sub>においてFeの価電子状態は2価がバランスの取れた値であるが、空气中1000°Cの焼成条件では3価に成りやすい。しかしほぼ20%のFeがCuGeO<sub>3</sub>中で電気的に安定な2価の状態にあることを示している。室温でのx=0.01のメスバウアースペクトルはx=0.005のものと同様であるが、図3に示すように室温より2 Kまでメスバウアー測定を行った結果、30 K付近よりFe<sup>3+</sup>の一部が内部磁場を持ち始める事が分かった。しかし、T<sub>sp</sub>の前後でメスバウアーパラメーターの変化はほとんど観測されなかった。

### 参考文献

- 1) M. Hase et al.: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3651.
- 2) M. Hase et al.: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 4059.
- 3) S. B. Oseroff et al.: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 1450.



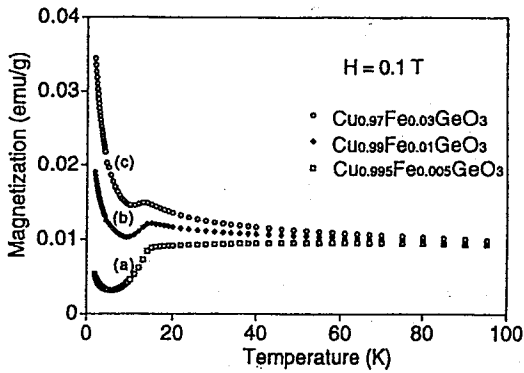


Fig. 1 Magnetization curves of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeO}_3$  ( $x = 0.005, 0.01$  and  $0.03$ ) with spin-Pierls transition around 14 K.

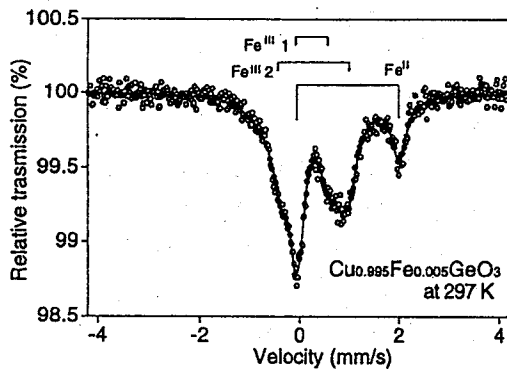


Fig. 2  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum ( $x=0.005$ ) at room temperature which consists of three components.

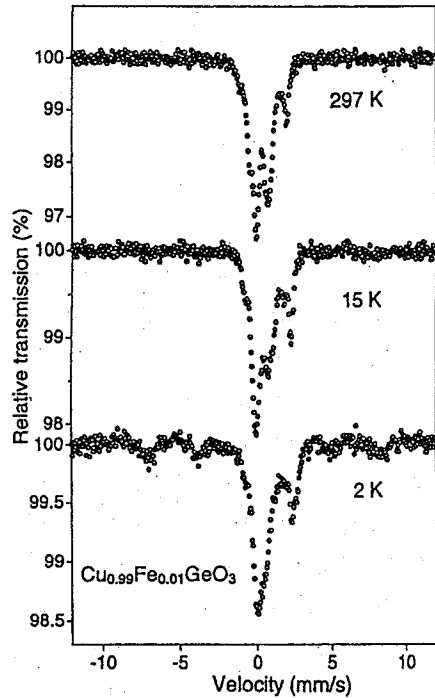


Fig. 3 Typical Mössbauer spectra ( $x=0.01$ ) at various temperatures. One component ( $\text{Fe}^{\text{III}} 1$ ) of the spectra orders antiferromagnetically below 30 K.

### $^{57}\text{Fe}$ MÖSSBAUER SPECTROSCOPY of $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeO}_3$

Takuya OKADA · Hideaki KITAZAWA<sup>A</sup> · Jin NAKAMURA · Yoshio KOBAYASHI · Takeshi SUGAWARA · Fumitoshi AMBE

(The Institute of Physical and Chemical Research · National Research Institute for Metals<sup>A</sup>)

$^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and magnetic studies of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeO}_3$  ( $x=0.005$  and  $0.01$ ) with spin-Pierls transition at low temperature were made at various temperatures. Mössbauer spectrum ( $x=0.005$ ) at room temperature consists of three components. First and second ones (area ratio: 60+20 %) come from high spin  $\text{Fe}^{3+}$  ions and the third one (20%) from low spin  $\text{Fe}^{2+}$  ions. We found the first component of Mössbauer spectra ( $x=0.01$ ) becomes antiferromagnetic around 30 K. However, no Mössbauer parameters ( $x=0.01$ ) change appreciably near spin-Pierls transition temperature.

# 3P14

## Cu<sub>1-x</sub><sup>61</sup>Ni<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における巨大超微細磁場と四極子分裂の相関

(理研、日立 MSRDA、金材研 B)

○中村 仁、岡田卓也、野呂良彦 A、小林義男、北澤英明 B、安部文敏

スピネル型結晶構造 A サイト (四面体位置) に入った Ni<sup>2+</sup> イオンは B サイト (六面体位置) に入った場合に比べ非常に大きな超微細磁場 ( $H_{hf}$ ) を感じることがわかっている。関沢らは NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中の <sup>61</sup>Ni メスbauer 分光により  $|H_{hf}|=450\text{kOe}$  という値を得た。1) この値は通常の B サイトの Ni<sup>2+</sup>(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の核の感じる  $H_{hf}$  の値 (~100kOe) に比べはるかに大きく、また Freeman & Watson による Ni<sup>2+</sup> の Fermi 接触項の値 (-270kOe) と比較しても理解しづらい。この大きな超微細磁場の起源については以前から軌道角運動量  $L_z$  によるものとして解釈され、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が結晶歪み ( $cla$ ) > 1 であり軌道角運動量が消失していないということとも相補的に理解されてきたが 2,3,4)、Gütlich らは  $H_{hf}$  の符号が負であるという軌道角運動量起源説を否定する結果を報告 5) しており、未だ議論の余地が残されている。

岡田らはこの巨大超微細磁場の起源を明らかにするために様々のスピネル型酸化物中での A サイト Ni<sup>2+</sup> の <sup>61</sup>Ni メスbauer 分光を行ない、A サイト Ni<sup>2+</sup> の  $H_{hf}$  が  $cla$  と直線関係にあることを示した。そして、この結晶歪みから配位子場理論に基づき大きな軌道角運動量が残ることも説明した。6) 今回最大の  $H_{hf}$  の値が得られている Cu<sub>1-x</sub><sup>61</sup>Ni<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系においてさらに測定を行ない ( $x=0.1, 0.5, 0.8$  and  $0.9$ )、また以前のデータも含めて電場勾配パラメータ ( $e^2qQ_{\eta}$ ) を求め  $cla$  を通じた  $H_{hf}$  との間の相関を求め解釈を行なった。

<sup>61</sup>Ni メスbauer 分光は、理研 AVF サイクロトロンにおいて  $\alpha$  粒子 ( $E=25\text{MeV}$ ) を用いて  $^{58}\text{Ni}(\alpha, p)^{61}\text{Cu}$ 、 $^{58}\text{Ni}(\alpha, n)^{61}\text{Zn} \rightarrow ^{61}\text{Cu}$  反応により線源を作成し、線源、吸収体共に液体 He 温度に冷却して測定した。

Fig.1 に典型的な <sup>61</sup>Ni メスbauer スペクトルを示す。Ni 濃度の少ない試料 ( $x=0.1$ ) ではスペクトルは大きな磁気分裂を示し、 $H_{hf}$  の大きさは ~790kOe であった。一方、 $(b)x=0.9$  のスペクトルでは  $H_{hf}$  の大きさは ~510kOe である。岡田らの以前の研究から  $cla < 1$  の時、Ni<sup>2+</sup> のスピンは  $c$  軸方向、 $cla > 1$  の時はスピンは  $c$  面内が安定であると考えられている。今回のメスbauer スペクトルの解析では、電場勾配の主軸の方向 ( $c$  軸方向) とスピンの方向は 0 または 90° で固定して行なった。

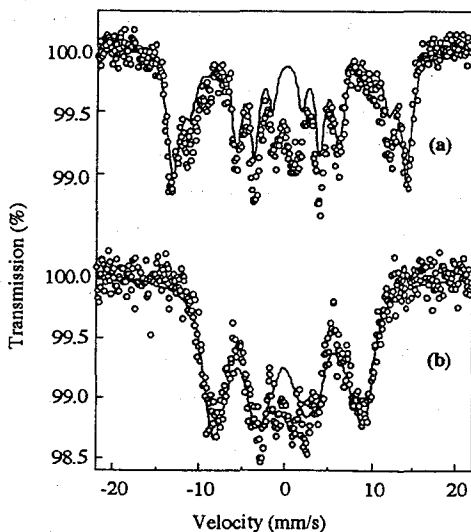


Fig.1 <sup>61</sup>Ni Mössbauer spectra of Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at liq. He temperature; (a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.9$ .

得られたメスバウアーパラメータを Table1 に示す。↑ はそれぞれスピンの c 軸方向、c 面内にあることを意味する。また Ni<sup>2+</sup> の原子核の感じる H<sub>hf</sub> は核外不対電子の双極子磁場 (H<sub>dip</sub>) を無視すると Fermi 項 (H<sub>core</sub>) と軌道角運動量項 (H<sub>L</sub>) の 2 項で表わせる。

Table1. Derived Mössbauer parameters and lattice distortion (c/a) of

Cu <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> at liq. He temperature.						
	H <sub>hf</sub> (kOe)	e <sup>2</sup> qQ <sub>g</sub> (mm/s)	θ (degree)	c/a	スピン	
Cu <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	790	-0.40	0	0.92	↑	
Cu <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	780	-0.33	0	0.94	↑	
Cu <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.8</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	630	-0.48	0	0.97	↑	
Cu <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	510	+0.91	90	1.03	→	
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	450	+0.92	90	1.04	→	

H<sub>core</sub> を一定値 (-200kOe) として H<sub>hf</sub> を軌道角運動量の期待値 <L<sub>z</sub>><sub>av</sub> で表わすと、

$$H_{hf} = H_L + H_{core} (+H_{dip})$$

$$= 810 \langle L_z \rangle_{av} - 200$$

となる。比例係数 810 は共有結合の効果、平均のイオン半径 <1/r<sup>3</sup>><sub>av</sub> の経験的な値を用いて求められたものである。さらに電場勾配パラメータ e<sup>2</sup>qQ<sub>g</sub> についても

$$e^2qQ_g = -8.14 \times 10^{-2} [3 \langle L_z^2 \rangle_{av} - L(L+1)]$$

とかける。-8.14 × 10<sup>-2</sup> も経験的な数値である。

c/a から期待される <L<sub>z</sub>><sub>av</sub>、<L<sub>z</sub><sup>2</sup>><sub>av</sub> を求め Fig.2 を得た。スケールには経験的 factor が入ってはいるが、実験結果を非常によく再現することがわかる。今回の研究で、バルクの結晶歪みから得られる軌道角運動量を用いて超微細磁場だけでなく電場勾配まで併せて理解できるという、この系での重要な知見が得られた。

#### 参考文献

- 1) H. Sekizawa, T. Okada, S. Okamoto and F. Ambe, *J. Phys. (Paris)* **32** (1971) C1-326.
- 2) J. Göring, *Z. Naturforsch.* **26a** (1971) 1929.
- 3) J.C. Love and F.E. Obenshain, *AIP Conf. Proc.* **18** (1973) 513.
- 4) J. Göring, W. Wurtinger and R. Link, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 269.
- 5) P. Gütlich, H. Rummel and H. Spiering, *J. Phys. (Paris)* **41** (1980) C1-185.
- 6) T. Okada, Y. Noro, Y. Kobayashi, H. Kitazawa and F. Ambe, *Phys. Lett. A* **209** (1995) 241.

## CORRELATION BETWEEN HUGE HYPERFINE MAGNETIC FIELD AND QUADRUPOLE SPLITTING AT JAHN-TELLER Ni<sup>2+</sup> ION IN Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Jin NAKAMURA · Takuya OKADA · Yoshihiko NORO<sup>A</sup> · Yoshio KOBAYASHI · Hideaki KITAZAWA<sup>B</sup> · Fumitoshi AMBE

(RIKEN, Hitachi M.S.R & DA<sup>A</sup>, National Res. Inst. for Metals<sup>B</sup>)

The hyperfine magnetic field (H<sub>hf</sub>) and electric field gradient (EFG) at <sup>61</sup>Ni<sup>2+</sup> in chromite-spinels Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were measured by <sup>61</sup>Ni Mössbauer spectroscopy. We found both H<sub>hf</sub> and EFG are in relation to a lattice distortion c/a. The observed values of H<sub>hf</sub> and EFG are well reproduced using unquenched orbital angular momentum of Ni<sup>2+</sup> ion with a lattice distortion.

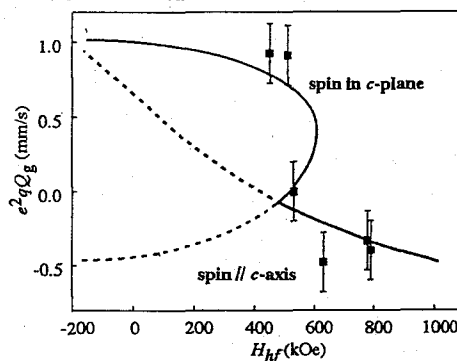


Fig.2 H<sub>hf</sub> vs e<sup>2</sup>qQ<sub>g</sub> curve. The solid line means simulated ones.

# 3P15

## 筑波大タンデムを用いた $^{36}\text{Cl}$ 測定法の開発

(筑波大 AMS グループ) ○宮崎紀彦・関 李紀・馬場隆行・船矢仁奈・高橋 努・皆倉輝志・長島泰夫・池田龍一

天然に存在する塩素には $^{35}\text{Cl}$ と $^{37}\text{Cl}$ の2種類の同位体があるが、宇宙から絶え間なく降り注いでくる宇宙線によって放射性核種の $^{36}\text{Cl}$ がわずかに生成される。 $^{36}\text{Cl}$ は半減期が約30万年と非常に長く、崩壊の際に放出する $\beta$ 線の計数法では測定が困難である。加速器質量分析 (Accelerator Mass Spectrometry:AMS) は、微量の核種を高エネルギーのイオンビームにして他の核種と分離し、目的の核種を直接計数する事ができる方法であるため、1mg程度の塩素試料と、2~3時間で測定が可能となる。そのため、貴重な試料等の測定ができるようになった。AMSは他にも、環境科学、海洋科学、水文学、地質学など、その応用は諸分野にわたっている。

筑波大 AMS グループは、筑波大のタンデム型静電加速器を用いて、 $^{36}\text{Cl}$ や $^{41}\text{Ca}$ などの測定をするための装置の製作や試料の調製などを行っている。本報告では、 $^{36}\text{Cl}$ の測定法に関してほぼ実用段階に入った経緯について報告する。

$^{36}\text{Cl}$ 測定には、 $\text{AgCl}$ とグラファイトの粉末を混合し、イオン源から塩素と炭素のビームを出す。入射電磁石で質量36にビームを選択すると、 $^{36}\text{Cl}^-$ 以外に、 $^{12}\text{C}_3^-$ の分子ビームが加速管に入射する。加速管の中心部にある荷電変換膜により、分子はその結合を切られ、負のイオンは電子をはぎ取られて正のイオンになる。様々な電荷のイオンのうち、塩素の電荷と炭素の電荷の比が3:1になるような組み合わせを選択することによって、加速管を出た後の分析電磁石をほぼ同じ軌道で通過させることができる。そのため、加速管を出るビームのうち $^{36}\text{Cl}^{9+}$ と $^{12}\text{C}^{3+}$ を分析電磁石で選択する (Fig.1)。

この $^{12}\text{C}^{3+}$ ビームを用いてスリットコントロールを行い、加速器のターミナル電圧を安定に制御することができる。しかし、炭素のビームが塩素と一緒に検出器に入ると検出器を壊してしまうので、 $^{12}\text{C}^{3+}$ ビームが検出器に入らないように加速管の後に荷電変換膜を置き、塩素と炭素について電荷の比が3:1になり得ない $^{36}\text{Cl}^{13+}$ を電磁石で選択することにより、炭素の

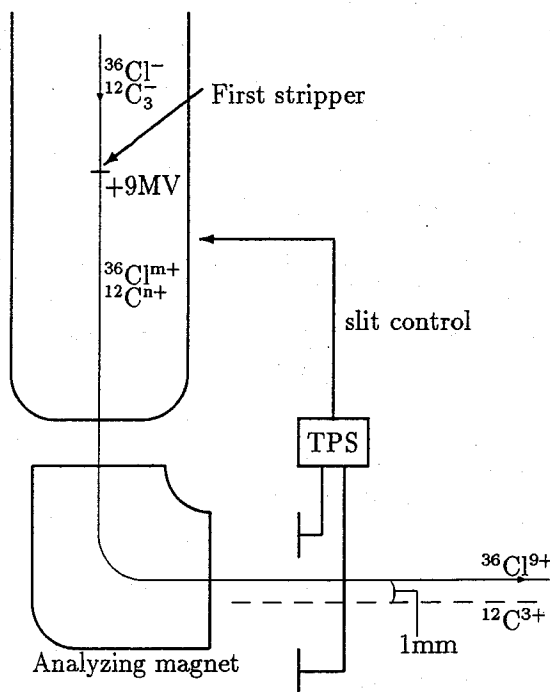
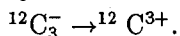


Fig1:Slit control system of molecular pilot beam



ビームが検出器に入らないようにしている。

また、 $^{36}\text{Cl}$  の測定には、等しい質量の  $^{36}\text{S}$  が  $^{36}\text{Cl}$  と同じビームコースを通るのでこの影響を軽減することが重要である。これを除去するために、現在は原子番号の差を利用してガスカウンターでのエネルギー損失による分離をしている (Fig.2)。しかし、根本的な解決のためにはイオン源のターゲットコーンや試料の調製法について検討する必要がある。ターゲットコーンについては、Cu の表面に Ta を被せたものや、Ca を蒸着したものについて検討し、Cu よりも優れていることが確認できた。試料については、NaCl を精製して最終的に AgCl の測定試料の形とする方法を検討している。

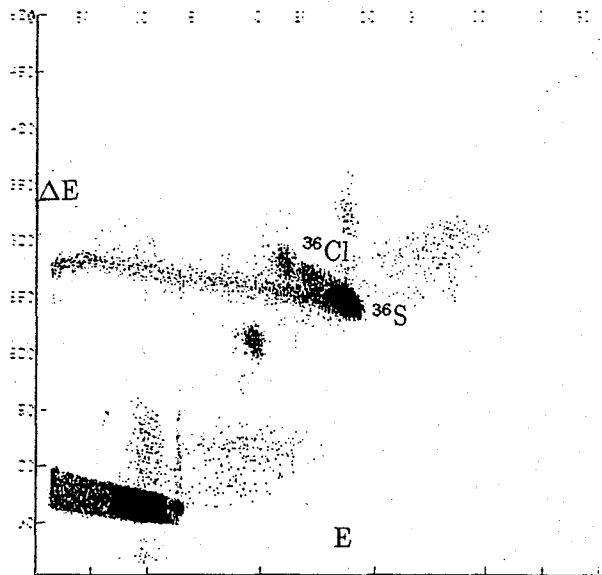


Fig.2.  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{36}\text{S}$  of E -  $\Delta$ E 2D map.

#### DEVELOPMENT FOR $^{36}\text{Cl}$ MEASUREMENT USING TANDEM ACCELERATOR AT UNIVERSITY OF TSUKUBA.

Norihiko MIYAZAKI · Riki SEKI · Takayuki BABA · Nina FUNAYA · Tsutomu TAKAHASHI · Terushi KAIKURA · Yasuo NAGASHIMA · Ryuichi IKEDA

AMS Group of University of Tsukuba

Accelerator Mass Spectrometry (AMS) system has been constructed at the tandem accelerator center of University of Tsukuba. The system is controlled precisely with a "molecular pilot beam" method which has been introduced as a very excellent way. We have been compared the various method of target preparation for  $^{36}\text{Cl}$  samples.

## 3P16

土壤微生物の関与した大気-土壤系での分子状トリチウムの環境動態

(九大理、九大工\*、九大RI\*\*)

○柿内秀樹・百島則幸・前田米藏・岡井富雄\*・杉原真司\*\*・

大崎進\*\*

### 【はじめに】

植物中の有機結合型トリチウム濃度は、木から直接採取した葉と比べると土壤表面に蓄積しているリター(枯れ葉)や、その下に位置するヒューマス(腐葉)では高いことが知られている。その原因として土壤表面の土壤微生物により大気中の水素やメタン(比放射能が環境水より3桁から4桁高い)が酸化されていることが昨年度までの研究から示唆されている。比放射能の高い大気中の分子状トリチウム(HT、またはT<sub>2</sub>)が土壤表面で微生物の作用により水に酸化されると局所的に比放射能の高いトリチウム水が生成する。この水を用いて増殖した微生物の存在がリターやヒューマスのトリチウム濃度レベルを上昇させていると考えられる。また、比放射能の高い大気中の分子状トリチウムを直接取り込んだ微生物が存在することも考えられる。今回は実験室内において環境試料に対してトリチウムガス、トリチウム水のばく露を行い、トリチウムガスの酸化率およびトリチウム水の有機物組織への取り込みを評価する。

### 【実験】

Fig. 1 に示す装置を用いてトリチウムガス(T<sub>2</sub>)をサンプル(砂、リター、ヒューマス)に対してばく露を行う。この時、砂、ヒューマスは200 meshのふるいで粒径を揃え、リターはホモジナイザーで粉碎したものをを用いた。サンプルの乾燥を防ぐためシリカゲルに十分の水を担持させたものにガスを通過させてガスに水分を付加してばく露チャンバーに導入する。サンプルに含まれている、あるいは生成したトリチウム水は付加した水分と蒸発平衡になりガス中へ拡散する。このトリチウムを含んだ水蒸気をHTO trapに捕捉し、そのトリチウム濃度の時間変化をモニタリングする。ばく露終了後サンプルを乾燥させサンプル中の含有水を回収する。さらに乾燥させたサンプルは洗浄を数回繰り返した後、乾燥させ全自動試料燃焼装置(ASC-113 Aloka)を用いて燃焼水を回収し有機結合型トリチウムの評価を行った。本実験ではまずトリチウムガスを用いずにトリチウム水だけを用い各サンプルに対して約 $5.5 \times 10^5$  dpm付加、ラベリングして実験を行った。この時含有水中のトリチウム濃度の経時変化を調べるため、途中でサンプルの一部を回収、その濃度を測定した。

### 【結果と考察】

トリチウム水のみを用いてばく露を行ったとき、HTO trapに捕捉されたトリチウム濃度は一定の割合で上昇した。経過時間が1日目から7日目までの含有水中トリチウム濃度は種類によらずどのサンプルも一樣に比放射能にすると約600 dpm/ml-waterから約400 dpm/ml-waterへと減少した。またこのとき砂の有機結合型トリチウムは検

出できなかった。リター、ヒューマスの有機結合型トリチウムはそれぞれ1dpm/mg-sample程度であり、これは微生物の増殖の際に有機結合型トリチウムとして取り込まれたものであると考えられる。

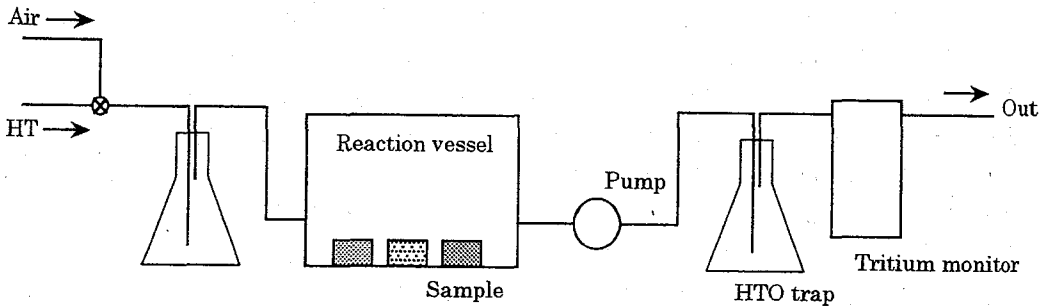


Fig. 1 Experimental apparatus for HT oxidation by soil.

## OXIDATION OF MOLECULAR TRITIUM BY MICROBIAL IN THE ENVIRONMENTAL SOIL SYSTEM

Hideki KAKIUCHI, Noriyuki MOMOSHIMA, Yonezo MAEDA, Tomio OKAI\*, Shinji SUGIHARA\*\*, and Susumu Osaki \*\*

Faculty of Science, Kyushu University, \*Faculty of Engineering, Kyushu University, \*\*Radioisotope Center, Kyushu University

The organically bound tritium concentration in litter and underlying humus layers on the ground are higher than that in the live plants. Specific Activities of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> in the atmosphere are 3 and 5 orders of magnitude higher than that of environmental water, respectively. Microbial on the soil surface is supposed to oxidize the atmospheric CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> to water and produce tritiated water with very high specific activity compared to ambient soil water. To examine that phenomenon, at first, the environmental samples (sandy soil, litter, and underlying humus) were exposed to tritiated water in the closed system. 7 days after concentrations of organically bound tritium in litter and underlying humus were slightly increased, but that of sandy soil was not.

# 3P17

## 土壌の酸化還元状態変化とTcの挙動について

(放医研) ○田上恵子、内田滋夫

【はじめに】 Tcは-1価から+7価までの複数の酸化状態をとるが、そのうち最も安定なものは、+4価と+7価である。酸化的雰囲気下においては $TcO_4^-$ の陰イオンとして存在するため、環境中においてTcは移動しやすく、植物へ吸収されやすいことが指摘されている。一方、還元状態が発達しやすい水田土壌においてはTcが土壌に収着される可能性がある。これはTcが還元されて移動性の高い $TcO_4^-$ から $TcO_2$ 等の化学形になるためと考えられる。しかし、水田は常に湛水されているわけではなく、稲の栽培期間以外は乾燥され、酸化的雰囲気になる。Tcの挙動に関し、還元的雰囲気下において土壌に収着されたTcが、酸化的雰囲気下においてどのような挙動をするのかまだ解明されていない。本報告では、湛水条件にすることによりTcを土壌に収着し、さらにこの土壌を乾燥後、いくつかの抽出剤を用いて選択的に土壌の画分を抽出し、土壌の酸化に伴うTc抽出量の経時変化について検討した。

【実験】 土壌試料は灰色低地土と黒ぼく土の2種類を用いた。各土壌試料は400 gずつ2つのプラスチック容器に分取し、一方にはブドウ糖を2 g混合し、計4試料を作成した。各試料に $^{95m}TcO_4^-$  (Dupont社製、2000 dpm/mL) 600 mLを静かに添加し、フタをして暗所に静置した。表層水を採取してTcの吸着の程度を確認後、表層水をとりどりのぞき、表層土壌約2 cmを分取した。採取した土壌試料は乾燥機に入れ60°Cで1日乾燥を行った後、室温にて保存した。乾燥開始後から、Tcの抽出実験を開始した。用いた溶液は、0.05 M塩化カルシウム (CA)、0.5 M酢酸 (AA)、及び酸性シュウ酸アンモニウム溶液 (AO) である。各試料から土壌をプラスチック容器に採取し、CA及びAAは風乾土壌ベースで2gに対し溶液40 mL、AOは1gに対し75 mL添加した。これらを振とう機で16時間150 rpmで振とう後、遠心分離 (2000 rpm、10分間) を行い、上澄み液を採取し、 $^{95m}Tc$ の濃度をNaIシンチレーションカウンターで測定を行った。

【結果および考察】 湛水期間中の表層溶液中のTc濃度と酸化還元電位 (Eh) の経時変化をFig. 1に示す。Tcの濃度は採取時の濃度と添加時の濃度との比で示した。還元状態が発達するの

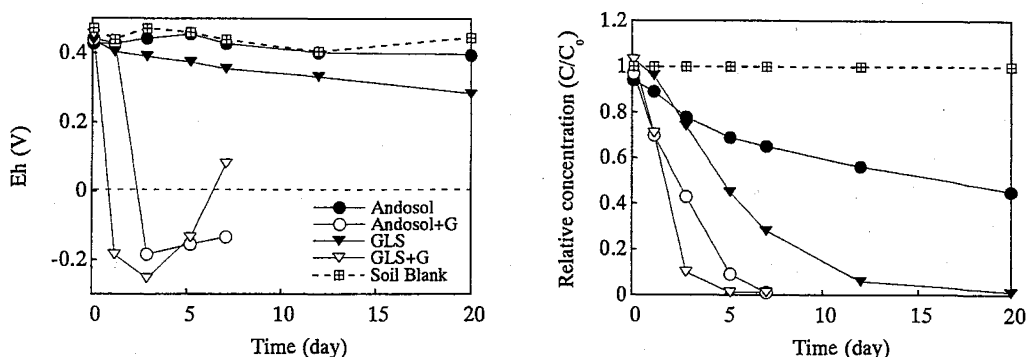


Fig. 1 Time dependence on relative concentration of Tc and Eh of the surface solutions.



伴い、Tcの表層溶液中の濃度が減少した。また、ブドウ糖を添加したものは土壌の種類によらず、還元状態が発達する速度及びTcが減少する速度が速かった。これはブドウ糖を添加により土壌微生物活動が活性化され、還元状態の発達が促されたためと考えられる。ブドウ糖を添加しない場合、灰色低地土では徐々に還元化が進んだが、黒ぼく土は著しいEhの低下が見られなかった。

この試料を乾燥し、CAにより抽出した結果をFig. 2に示す。CAによる抽出される画分はイオン交換画分である。Fig. 1に見られるようにブドウ糖を添加した両試料、および灰色低地土の表層水中のTc濃度はほぼ0になったが、CA抽出によるTcの初期抽出量は10%程度であった。その後、土壌は酸化状態においたが、Tcの溶出は顕著ではなく、約80日経過した時点で20%程度であり、10%程度の増加のみであった。AAおよびAOによる抽出結果はここには示さなかったが、AAはCAと同様の抽出率であり、AOは約80日の乾燥期間中ほぼ一定の値であった。すなわち、土壌に収着したTcは急速に化学形をかえず、土壌に収着されたまま安定して存在している可能性が示唆された。詳細については発表時に示す予定である。

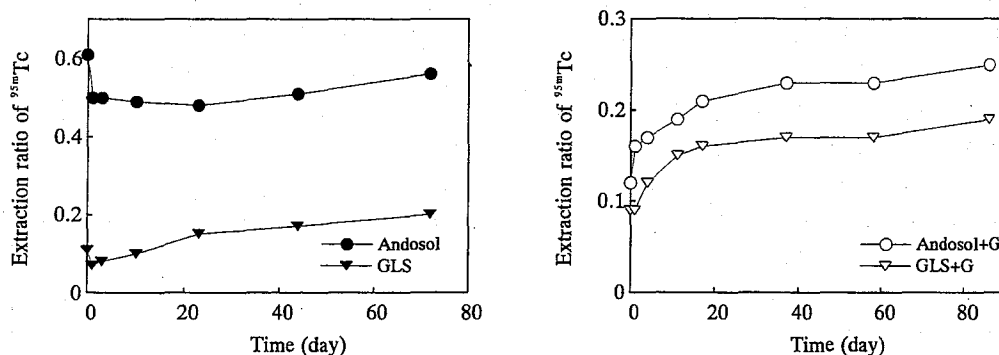


Fig. 2 Time dependence on Ca-exchangeable Tc in the air-dried soil samples.

## THE EFFECT OF SOIL REDOX CONDITIONS ON THE BEHAVIOUR OF TECHNETIUM

Keiko TAGAMI and Shigeo UCHIDA

Environmental and Toxicological Sciences Research Group, National Institute of Radiological Sciences

Technetium behaviour in soil depends upon its chemical form. Under aerobic conditions, Tc has a high geochemical mobility and bioavailability, however, under anaerobic conditions, it changes to a low soluble form, such as  $\text{TcO}_2$ . In this study, a radiotracer experiment was carried out to clarify the redox condition effects on Tc behaviour in soil. At first, each soil sample was waterlogged with a  $^{95m}\text{TcO}_4^-$  solution to decrease the redox potential of each sample. After that, the surface solution was removed and the soil samples were air-dried. The Tc in the soil samples were extracted with three reagents: 0.05M  $\text{CaCl}_2$ , 0.5M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and acid oxalate solution. The amount of Tc in each extractant was not increased immediately with time. This suggested that there is the possibility of the existence of stable Tc compounds in waterlogged conditions.

# 3P18

## 深海底堆積物中のPu-239,240蓄積量

(金沢大理) ○ハク M. A. ・ 中西 孝

### 【はじめに】

海洋にもたらされたフォールアウト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ているかを明かにするために、我々は海水柱と深海堆積物柱について、Puの深度分布および蓄積量の測定を行ってきた。

今回、昨年度(ハク・中西, 第39回放射化学討論会予稿集, 3C04(1995))に引き続いて、北太平洋とその隣接海の深海堆積物についてPuの深度分布および蓄積量の測定を行い、海水柱中のPu蓄積量のデータ等も用いて海水柱中をPuを担って沈降する粒子の平均沈降速度と平均粒径に関しての一次近似的な解析を行ったので、ここに報告する。

### 【実験】

今回までにPuの分析データを得た海底堆積物試料は、東大海洋研の白鳳丸並びに淡青丸による1984年・1988年の研究航海において北部北太平洋、日本海、ベーリング海で採取したものである(Fig. 1)。ボックスコーラー(50cm×50cm×50cm)で採取された堆積物からサブコア(10cmφまたは10cm×10cm角、深さ<50cm)を分取して船上で1~5cm間隔で深さ別に切り分け、乾燥・粉碎して保存していた試料を逐次今回の分析に供した。1分析あたり5~25gの乾燥試料について、Pu-242トレーサーを既知量(約3 mBq)添加してからアルカリ溶融法で全分解を行い、沈でん法と溶媒抽出法による主要元素の分離除去の後、陰イオン交換樹脂カラム法によってプルトニウムの分離精製を行った。精製されたプルトニウムフラクションを電着線源に調製し、α線スペクトロメトリーによりPu-239,240を定量した。

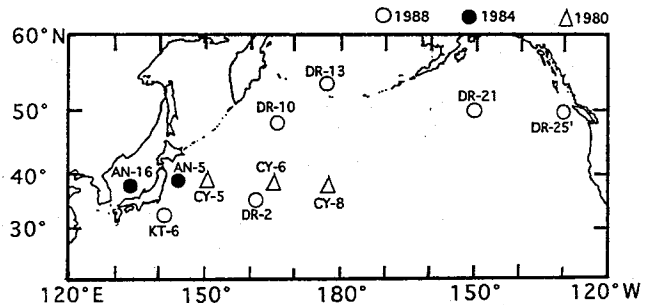


Fig. 1 The locations of sampling stations.

### 【結果と考察】

深海堆積物中のPu濃度は、今回までに分析したいずれの試料においても、表層部で最も高く堆積物中の深さとともに減少する深度分布パターンを示した。深海堆積物の平均堆積速度は数mm ky<sup>-1</sup>であり、また深海底にPuが蓄積し始めてから50年程度以下であるにもかかわらず、Puは堆積物の表面から(8~30cm)の深さの部分にまで分布していた。したがって深海堆積物の上部は相当活発な生物活動によって攪乱されているので、Puがほとんど検出されなくなる深さまでPuの分析を行わないと、深海堆積物柱中のPu蓄積量の評価を誤ることになる。

今回までに我々がPuの深度分布を測定し終えた深海堆積物コア8試料(Fig. 1のCY-5, -6, -8を除く)について、Pu深度分布のデータに基づいてPu蓄積量を求めた結果、7試料で1~3 mBq cm<sup>-2</sup>の範囲にあり、1試料(相模舟状海盆のKT-6)で6 mBq cm<sup>-2</sup>であった。また、これらの海底堆積物上の海水柱(海面~海底直上)についてのPu蓄積量の測定値(3~14 mBq cm<sup>-2</sup>)も用いて{海

底堆積物柱中Pu蓄積量/(海水柱中Pu蓄積量+海底堆積物柱中Pu蓄積量)を計算した結果、海面から堆積物内部にわたって存在する全Puのうちの8~40%(外洋で8~18%, 陸地が比較的近い海域で22~40%)が堆積物中に移行済みであることが分かった。

次に、海水柱-堆積物間におけるPuの分布が上述の測定結果のような状態に至った過程について、単純化したモデルを仮定して解析を試みた。このモデルでは、Pu降下が最も激しかった1963年において、試料採取時における(海水+堆積物)系内の全Pu蓄積量( $A_0$ ,  $\text{mBq cm}^{-2}$ )はまだ海面に存在し、以後、海面のPuは一定フラックスの沈降粒子にスカベンジされ(海水-沈降粒子間でのPuの分配比一定を仮定)、沈降粒子は一定速度( $s$ ,  $\text{m y}^{-1}$ )で各測点の水深( $z$ ,  $\text{m}$ )の海水柱中を沈降して海底に到達したと仮定している。このモデルの関係式  $\ln(A_0/A) = (s/z)(t - z/s)$  に測定値等を当てはめて、まずPuをスカベンジした粒子の平均沈降速度  $s$  ( $\text{m y}^{-1}$ )を推定した。なお、 $A$  ( $\text{mBq cm}^{-2}$ )は試料採取時の海水柱中のPu蓄積量、 $t$  (y)は1963年から試料採取時までの経過時間である。この平均沈降速度の推定値を用い、また沈降粒子の密度( $\rho$ )を仮定して(有機性粒子で  $1.14 \text{ g cm}^{-3}$ , 粘土粒子で  $2.46 \text{ g cm}^{-3}$ )ストークスの関係式により沈降粒子の平均粒径を推定した(Fig. 2, この図には他の研究者によるCY-5,-6,-8におけるデータから導いた値も加えてある)。今回のモデルおよび種々の仮定の性格上、ここで推定した平均沈降速度と平均粒径は上限値であるので、今回の解析の結果、Puを担った沈降粒子の平均沈降速度は $400 \text{ m y}^{-1}$ 以下で平均粒径は $17 \mu\text{m}$ 以下ということになる。

今後さらにPuを担って沈降する粒子のキャラクタリゼーションを行う予定である。

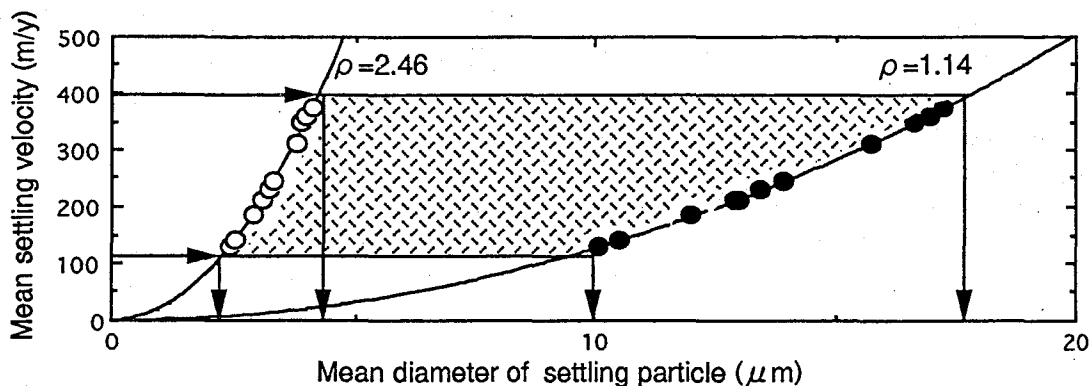


Fig. 2 The estimated mean settling velocity and mean diameter of particles which carry down Pu in seawater column.

#### Pu-239,240 INVENTORY IN DEEP-SEA SEDIMENT

Mohammad Azizul HAQUE and Takashi NAKANISHI

Faculty of Science, Kanazawa University

The inventory of Pu-239,240 was measured in deep-sea sediment. On the basis of a comparison of the Pu-239,240 inventory in sediment with that in overlying seawater column, mean settling velocity was estimated of particles which carry down Pu from water column to sea bottom. From the value of estimated mean settling velocity of Pu-carrier in seawater, the mean diameter of the Pu-carrier was then estimated to be less than  $17 \mu\text{m}$ .

# 3P19

Cs-137, Be-7を用いた林地土壌の移動・侵食の推定

(金沢大学理<sup>A</sup>・名古屋大学農<sup>B</sup>・愛知教育大学教<sup>C</sup>・

三重県林業技術センター<sup>D</sup>)

○浜島靖典<sup>A</sup>・竹中千里<sup>B</sup>・恩田裕一<sup>B</sup>・古田実<sup>C</sup>・神谷義久<sup>C</sup>・野々田稔郎<sup>D</sup>

## はじめに

既に農地, 牧草地では, 天然に存在する放射性核種のCs-137, Be-7を用いて土壌の侵食・移動の測定が行われはじめている[1]。これらの研究は, ほとんど, 攪乱を受けていない土壌表面から推定される全降下量と, 調査地での測定値との差から侵食・堆積量を評価する方法に基づいている。近年, 複数の核種の放射能比から流出土壌の起源の推定も行われはじめている[2]。一方, 林地では, 樹冠の影響を受け, Cs-137, Be-7が均一に分布していないため, 森林内土壌の侵食, 移動土砂量の詳細な研究は行われておらず, その実体が充分把握されているとは言いがたい。本研究では, 森林内土壌移動・侵食の推定を, 放射性核種を用いて行えるかどうかの基礎的な検討をした。

## 試料採取・処理・放射能測定

三重県林業試験場実習林(三重県一志郡白山町)の人工ヒノキ林, 天然アカマツ林で, 表面分布用試料(腐葉土層, その下の層約80地点), 尾根から谷に向かって深度分布用試料(表面から20cmまでのコア試料, 3系列15地点)を採取した。試料は風乾後10meshのふるいが通るよう粉碎, 110度で12時間乾燥後測定容器に入れ(約8cmφ×2cm, 約60g), 高計数率Ge半導体検出器で1~3hr測定した。試料の形状, 測定位置を同じにし, cps/kgで評価した。

## 結果と考察

### 検出核種

林地土壌試料中にも天然放射性核種の他に, 1960年代の核実験に由来するCs-137(半減期30.2年)が容易に検出(特に表層試料)された。また降雨後採取した一部の表層試料には, 宇宙線によって生成されるBe-7(半減期53.3日)が認められたが, 検出できない試料も多数あった。

### 表面分布

図1に示すように, 樹幹周りのCs-137の分布は一樣ではなかった。①~⑥は腐葉土層が無く, 比較的濃度が低い。⑦~⑩では木の根本ほど濃度が高く, 樹幹流の影響を受けていた。また, 下層植生や林冠の閉鎖度など様々な影響も受けており, 森林土壌の侵食の評価は出来なかった。

### 深度分布

図2に, 尾根(1-1)から谷(1-5)のCs-137の深度分布を示す。侵食を受けていないと思われる地点(1-1)では, 表層から下層に向かって指数関数的に減少していた。(減少の度合いは牧草地[2]とは異なる。)一方, 土壌が侵食された地点(1-3, 1-4の表層)では, 深度分布に変化が見られた。ここでは, 表層が侵食され, その上にCs-137濃度の低い土壌が堆積していると思われる。

Be-7は0~2cmの表層にのみ検出され, 牧草地と同じく[2], 急激に減少していると思われる。深度分布を明らかにするには, 更に薄い層の分布を測定しなければならない。

以上より、Cs-137の深度分布は、60年代以降の侵食推定の良い指標になることが分かった。一方、Be-7は最近の侵食推定の指標になりうるが、測定はかなり困難である。

検討課題・問題点

①表面分布が一様ではないので試料の採取地点の検討、②深度分布の形から侵食の推定を行う必要があるが、侵食を受けていない地点の深度分布が、指数関数的でない場合、推定をどのように行うか、③濃度(cps/kg)の評価方法、④Be-7の深度分布は、表層から急激に減少していたので、試料の採取が特に困難、等、まだ検討課題も多い。

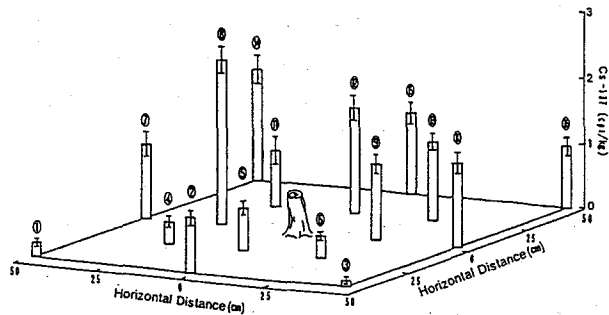


Fig.1 Surface profile of Cs-137.

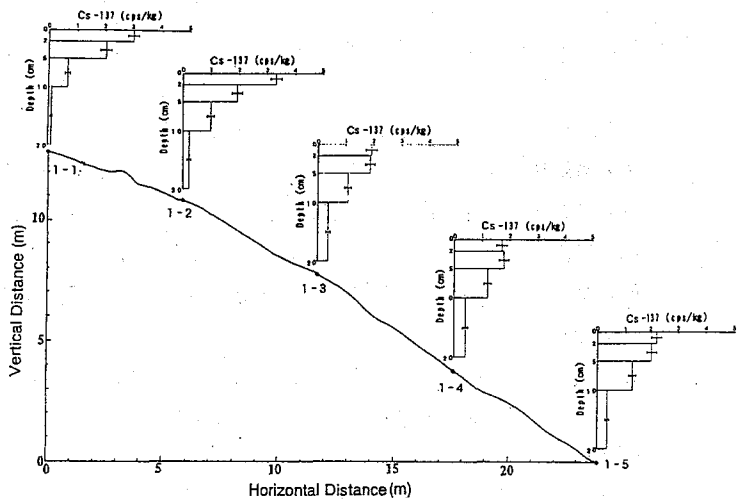


Fig.2 Depth profiles of Cs-137.

文献[1]D. E. Walling and T. A. Quine, *Land Degradation & Rehabilitation*, 2, 161 (1990)の総説参照。

[2]P. J. Wallbrink and A. S. Murray, *Hydrological Processes*, 7, 297(1993).

ESTIMATION OF FOREST SOIL LOSS AND TRANSPORT USING Cs-137 AND Be-7

Yasunori HAMAJIMA, Faculty of Science, Kanazawa University.

Chisato TAKENAKA, Yuichi ONDA, School of Agricultural Science, Nagoya University.

Minoru FURUTA, Yoshihisa KAMIYA, Aichi University of Education.

Toshirou NONODA, Mie Prefectural Forestry Research Center.

Gamma-rays of forest soil samples were measured with high efficiency and low background Ge detector to estimate net soil loss and transport. Cs-137, Be-7 and natural radionuclides were found in all of surface and core samples. Radioactivities of Cs-137 and Be-7 in normal core samples were decreased exponentially from surface, contrast to other natural nuclides, but those at soil eroded site were not shown in profile of exponential decrease.

# 3P20

イメージングアナライザを用いた岩石試料中の天然放射能分布

(日大文理<sup>1</sup>、大妻女子大<sup>2</sup>、昭和薬大<sup>3</sup>)

○小林貴之<sup>1</sup>、堀内公子<sup>2</sup>、遠藤和豊<sup>3</sup>

## 【はじめに】

天然に存在する岩石のうちU, Thを含有するフェルグソン石、トール石やベタフォ石等は放射性岩石として知られている。これらの岩石ではU, Thが一様に存在しているのではなく、一部が他の元素と置換していたり、微粒を含有しているものなど多種類のものが存在する。したがって二次元による放射能分布を調べることにより、さまざまな知見が得られると考えられる。また北投石のように母岩上に成長していくような岩石に関しても、その成長速度を推定する上からも放射能分布測定は重要と考えられる。このような二次元の放射能分布測定に関しては最近、注目を浴びているイメージングアナライザー法が利用されはじめている。この方法は従来のフィルムを用いるオートラジオグラフィ法とは異なりイメージングプレート上に測定試料を置き入射放射線によって作られた潜像をレーザービームで走査することにより、輝尽性発光として読み出す二次元位置検出型放射線測定機である。

本法は従来のフィルムを用いた方法より感度がよく、データがデジタルで得られること。また使用プレートの再利用も可能で、分解能も100 $\mu$ m程度得られる。

## 【実験】

本実験で測定対象とした岩石試料はTable 1に示す通りである。

まず岩石試料に含まれる核種を非破壊で高純度ゲルマニウム半導体検出器を用い、直接 $\gamma$ 線測定を行った。

イメージングアナライザは富士フィルム社製バイオイメージングアナライザ BAS2000IIを用いた。試料は薄片にせず直接一般測定用およびトリチウム測定用プレート上に置いた。暴露時間は約20分とし、直ちにデータを取り込んだ。データ収集時のパラメータはSensitivity 10000, Latitude 4, Size 20 $\times$ 40, Gradation 1024, Resolution 100 $\mu$ mを用いた。

Table 1	sample list
Hokutolite	(Ba, Pb) SO <sub>4</sub>
Pyrochlore	8[(Ca, Na) <sub>2</sub> (Tb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O, OH, F)]
Betafite	(U, Ca, Yt, Ce, Pb) (Nb, Ti, Ta) <sub>2</sub> (O, OH) <sub>7</sub> (?)
Thorite	4[ThSiO <sub>4</sub> ]
Uranothorite	4[Th, U SiO <sub>4</sub> ]
Annanite	2[(Ca, R) <sub>2</sub> (Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al) <sub>3</sub> O · OH · Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · SiO <sub>4</sub> ]
Uranophane	2[Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 6H <sub>2</sub> O]
Zircon	4[MSiO <sub>4</sub> ], M=Zr, Th, U, REE
Fergusonite	8[ABO <sub>4</sub> ] A=Y, Er, Ce, U, Th B=Nb, Ta, Ti

### 【結果】

岩石中のウラン系列の分布は  $^{214}\text{Pb}$ (242, 295, 352keV) をトリウム系列の分布は  $^{208}\text{Tl}$ (2614keV) を用いてガンマ線測定の結果から求めた。Figure 1 にトリチウム測定用プレートを用いた Uranothorite のイメージングプレート像上で幅2mmで5個所のROI領域を設定した結果を示した。横軸は分布位置(mm)を示し、縦軸は暴露放射能に比例した発光強度(PSI)である。この図からわかるように岩石の放射線分布は一様でない。岩石を目視し、比較したところ PSI が高いところはガラス質で他の部分とは異なる鉱物組成であった。このようにイメージングアナライザを用いることにより簡便に岩石試料の放射能分布について知見が得られることがわかった。

ウラン系列、トリウム系列それぞれの分布を  $^{208}\text{Tl}$ (1.81MeV) や  $^{214}\text{Bi}$ (3.26MeV) のβ線を適当な遮蔽体でカットすることにより求めることを試みたが、厚い試料ではプレート接触面より上部からの放射線や遮蔽体からの二次電子や制動放射線により疑似感光、いわゆるカブリにより位置精度の良い二次元データは得られなかった。

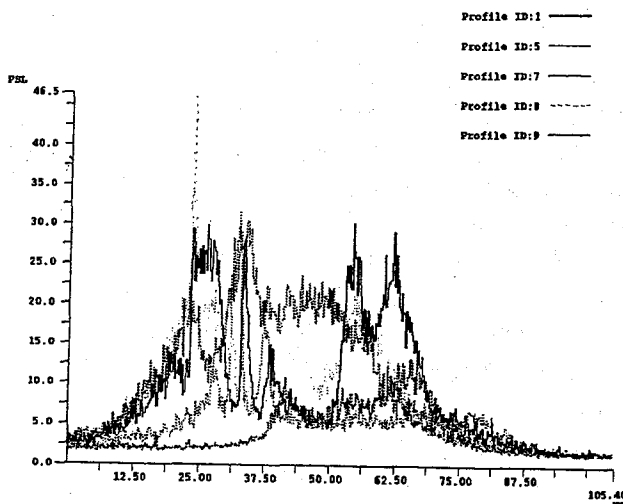


Figure 1 Profile of ROI.

### NATURAL RADIOACTIVE DISTRIBUTION IN SEVERAL ROCKS MEASURED WITH AN IMAGING ANALYZER.

Takayuki KOBAYASHI, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ.,

Kimiko HORIUCHI, Dept. of Environmental Information Sciences., School of Social Information Studies, Otsuma Women's Univ.,

Kazutoyo ENDO, Showa College of Pharmaceutical Sciences.

Autoradiography for the distribution of radionuclides in several rocks was studied using an imaging analyzer, and was compared with the bulk  $\gamma$ -ray activities.

The samples used in this study were Hokutolite, Pyrochlore, Betafite, Thorite, Uranothorite, and Annanite. The result indicated that the distribution of radio nuclides is larger in glass composition than in other parts. An attempt to discriminate the energy of  $\beta$ -rays with Al or Pb plates was unsuccessful because of the effects of the secondary electrons and / or bremsstrahlungs.

# 3P21

本邦河川中の $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ および $^{239}\text{Pu}$ の分布

(青学大理工) 斎藤裕子・西村幸洋・北田善則・〇戸谷 輝

長谷川将彦・原川裕章・古里直久・木村 幹

(はじめに)

日本各地の河川水中の人工放射性核種の濃度についての研究は今までも多数報告されているが、本研究では特定の河川で地点を定め長期間にわたり採取した試料、また気象研究所において過去10年間に採取された日本各地の河川の試料を分析し地域的な特徴、経年的な変化を踏まえて、挙動および分布を考察し検討した。

(試料と分析法)

河川水は、Fig. 1に示すように神通川、那珂川、多摩川、富士川で地点を定め、また日本各地として石狩川、信濃川、利根川、天竜川、木曾川、吉野川、旭川そして筑後川で表面流水を採取し、約100~200 kgを試料とし分析を行った。

$^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  及び  $^{239}\text{Pu}$  の定量は各々、科学技術庁「放射性ストロンチウム分析法」、「放射性セシウム分析法」、「Am, Pu 逐次分析法」に基づき、各所に改良を加えて行った。

(結果と考察)

$^{137}\text{Cs}$  については、どの年代およびどの河川についても検出限界に近く、定量を行うのが困難であった。また、誤差が非常に大きいため、各試料間での比較を行うのも難しく、従ってこれらの値のばらつきに有意の差はなく、その値はほぼ一様であるとみなせる。一方、 $^{90}\text{Sr}$  に関しては誤差が小さく、これらの値に地域的な特徴が反映されているものと思われる。

神通川と那珂川における $^{90}\text{Sr}$ および $^{137}\text{Cs}$ の放射能濃度の経年変化を見るために、過去15年間に当研究室で得られたデータと比較したものを示す。Fig. 2、Fig. 3は、それぞれ神通川における $^{90}\text{Sr}$ および $^{137}\text{Cs}$ の経年変化を示す。神通川の $^{137}\text{Cs}$ については、1986年にチェルノブイリの事故による急激な増加が見られた。それ以降はどの三地点においても顕著な増加は見られずほぼ横ばいで定常状態となっている。 $^{90}\text{Sr}$ に関しては、上室、宮村の地点では、ゆるやかな減少傾向を示しており、この先、現在の定常状態が続くと仮定すれば、あと数年で河川水中の $^{90}\text{Sr}$ の濃度はほぼ0~1 (mBq/kg)の範囲で定常状態となるであろう。神通第一ダムの地点では、他の二つの地点と比べて経年変化が異なり1990年付近で急激に増加している。これは、このサンプリング地点が、二つの支流の合流地点であり流れのないダムであるため、流れ込んだ $^{90}\text{Sr}$ が河川底土に蓄積していたためと思われる。ここでFig. 2より神通川の三地点における $^{90}\text{Sr}$ の見かけ上の半減期を求めると、宮村：5.46年、上室：3.56年、神通第一ダム：8.85年となり実際の

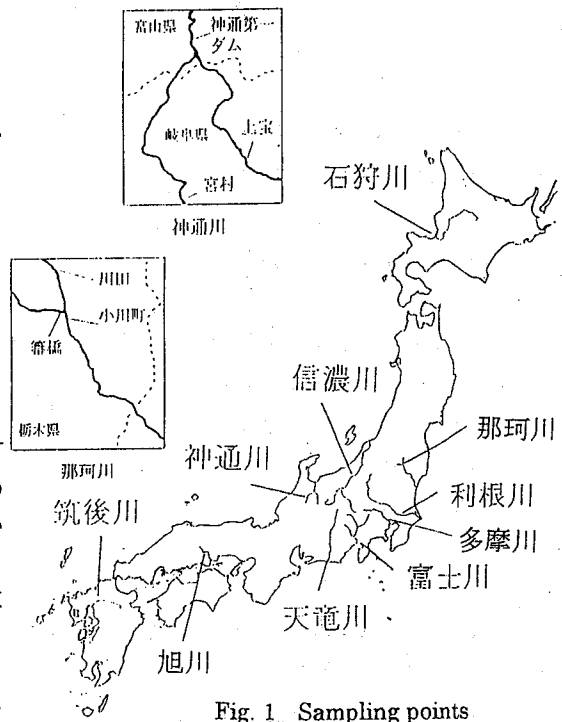


Fig. 1 Sampling points



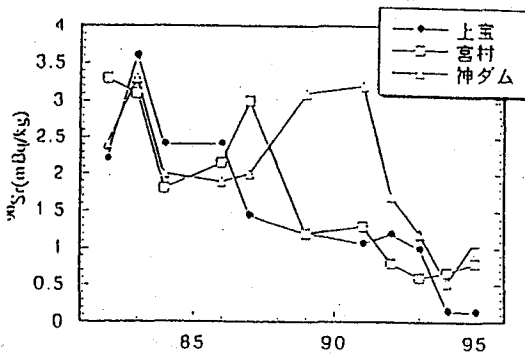


Fig. 2 Annual variation of the concentration of  $^{90}\text{Sr}$  in the Jinzu river

$^{90}\text{Sr}$ の半減期 28.8年と比べてもかなり小さく、 $^{90}\text{Sr}$ は $^{137}\text{Cs}$ と異なり、いまだ定常状態にはなっていないと思われる。

$^{90}\text{Sr}$ が減少傾向を示しているにもかかわらず $^{137}\text{Cs}$ がどの年代、どの地域においてもさほど変わらない値を示している原因として、両核種の土壌に対する吸着力の差が挙げられる。 $^{137}\text{Cs}$ は $^{90}\text{Sr}$ と比べて強く土壌に吸着するため、河川水中に移動する割合が少ない。

河川水中の $^{239+240}\text{Pu}$ の定量結果をTable 1に示す。プルトニウムに関しては、個々の河川における統計的あるいは経年的な考察はできない。しかし、我が国が属する、北半球における中緯度地帯における、フォールアウトからの河川への寄与についての見解が得られると思われる。

本研究により示された $^{239+240}\text{Pu}$ の値の平均値は、Table 1より $2.3 \pm 0.4 (\mu\text{Bq/kg})$ となり、1967年に三宅等により示された、日本の河川水中に含まれる $^{239+240}\text{Pu}$ の平均値 $51.8 (\mu\text{Bq/kg})$ と比較すると、かなり低い値になっている。これはプルトニウムの河川環境への供給が減少したためだと思われる。

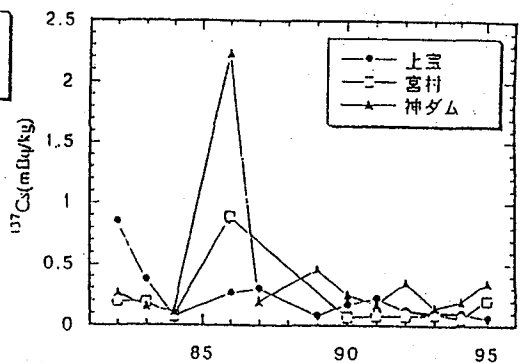


Fig. 3 Annual variation of the concentration of  $^{137}\text{Cs}$  in the Jinzu river

河川名	採取年度	$^{239+240}\text{Pu}$ ( $\mu\text{Bq/kg}$ )	化学収率 (%)
石狩川	1987	$4.5 \pm 0.7$	57.7
	1992	$3.3 \pm 0.5$	69.3
天竜川	1990	$2.5 \pm 0.5$	55.1
	1991	$1.5 \pm 0.4$	54.7
富士川	1989	$0.9 \pm 0.3$	64.5
	1990	$2.1 \pm 0.4$	66.4
利根川	1985	$1.6 \pm 0.6$	20.0
	1987	$1.3 \pm 0.2$	100.0
信濃川	1990	$4.9 \pm 0.5$	89.8
筑後川	1993	$1.6 \pm 0.4$	58.4
神通川	1995	$1.6 \pm 0.3$	65.4
平均値		$2.3 \pm 0.4$	

Table 1 The concentration of  $^{239+240}\text{Pu}$  in the rivers in Japan.

DISTRIBUTION OF  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  AND  $^{239}\text{Pu}$  IN RIVER WATER OF JAPAN.  
 Yuko SAITO, Yukihiro NISHIMURA, Yoshinori KITADA, Teru TOTANI, Nobuhiko HASEGAWA, Hiroaki HARAKAWA, Naohisa FURUSATO, Kan KIMURA  
 College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

$^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239}\text{Pu}$  in the river water samples collected at the same sites for a long term by our laboratory and collected in the last decade by Meteorological Research Institute were determined, and the distribution and behavior of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239}\text{Pu}$  were discussed in relation of the local feature and annual variations.

## 3P22

水溶性シンチレーションカクテル剤を用いる地下水中のラドンの定量

(静岡大理) 大野敦史・吉岡潤江・○矢永誠人・長谷川罔彦

### 【はじめに】

地下水中のラドン濃度の変動が、地震予知の手段として知られている。東海大地震の発生が十数年以前に警告がだされた。このような事態から、1981年から我々の研究室では、静岡県下約60ヶ所の地下水中のラドン濃度を主としてIM泉効計による測定を継続してきた。水中のラドン濃度の測定に関して種々な方法がある。その代表的なものは、ラドンに対して溶解度が極めて高いトルエンを溶媒として用いたトルエン抽出法やIM泉効計等が使用されている。ところが、最近、試料水の保持量の高い水溶性シンチレーションカクテルがでまわり、試料水とこの液体シンチレータと試料を前処理することなく直接混合できるようになった。そこで、このカクテル剤を用いて、地下水中のラドンの濃度を測定する直接法の開発の検討を行ない、トルエン抽出法およびIM泉効計を用いた際の測定結果との比較を行なってみた。なお、実際の地下水中のラドン濃度を、直接測定法で行なった結果についても報告する。

### 【実験方法】

ラドンの試料水として、静岡大学構内の井戸(深さ 200 m)の源水を用いた。直接測定法は、容量100 mlのテフロン製バイアルに、採取した試料水50 mlと液体シンチレータ(Packcard社: ULTIMA-FLOM) 50 mlを前処理なしでそのまま混合し、測定試料とした。試料を4時間以上放置して、ラドンとその娘核種との間に放射平衡が成立したのち、低バックグランド液体シンチレーションカウンタにより、積分計数法を用いて測定時間50分で測定した。トルエン抽出法ならびにIM泉効計法については、従来の方法に準拠して行なった。

### 【結果と考察】

直接測定法によって、試料の計数率の減衰を調べた結果、その半減期は3.75日となり、ラドン( $^{222}\text{Rn}$ )の半減期3.82日とほぼ一致した。ラジウムの標準溶液を用い、積分計数法によって放射能のほぼ100%が測定できることを確認した。液体シンチレーション法による測定では、水は弱いクエンチャーであり、計数率に影響する。試料の含水量と計数率との関係を調べた。含水量30%から70%の範囲においては、白濁や二層分離を起こさず、均一で透明な相であった。Fig.1に示すように、計数率は、ほぼ一定であり、含水量の変化に測定値が影響を受けないことがわかった。ラドン濃度と試料中の溶存成分の濃度の影響を調べた。試料中に塩化ナトリウムの濃度を変化して添加し、測定を行なったところ塩化ナトリウムの濃度が0.6%以上になると、試料は二層分離を起こし、濃度の増加にともない計数率は減少した。塩化ナトリウムの濃度が0.6%以下では試料は単一の相を示し、計数率は一定であった。

直接法による静岡大学の井戸水中のラドン濃度は、 $18.5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ 、また同時刻に採水した試料をトルエン抽出法およびIM泉効計法による測定で行なった。それぞれのラドン濃度は、 $19.8 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $47.6 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。直接測定法とトルエン抽出法で行なった測定値は、ほぼ一致したがIM泉効計法の値は大きく異なった。このことは、IM泉効計の代用標準に問題があったためと考えられる。

静岡県下48ヶ所の地下水中のラドン濃度をIM泉効計法と直接測定法で行なった際の測定値の相関を示したのがFig. 2である。両者の測定値は一致しないが、比例関係を示す直線性があり、相対的には一致していると考えられる。

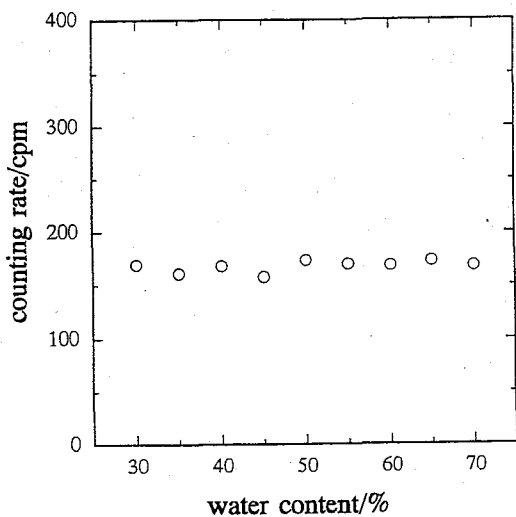


Fig. 1. Dependence of counting rate on water content

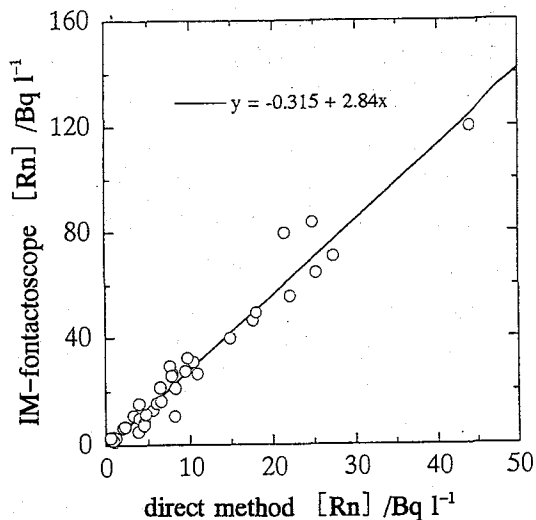


Fig. 2. Relationship of radon concentration in groundwater using an IM-fontactoscope and direct methods

## DETERMINATION OF RADON IN GROUNDWATER USING A WATER SOLUBLE SCINTILLATION COCKTAIL

Atsushi OHNO, Hiroe YOSHIOKA, Masato YANAGA, and Kunihiko HASEGAWA  
Radiochemistry Research Laboratory, Shizuoka University, Shizuoka, 422

Studies have been made for developing a reliable method for determination of radon in groundwater using a water soluble scintillation cocktail (ULTIMA-FLO M, Packard).

In this report, the following matters for studies were considered: (a) influence of water contents and solute for measuring radon, (b) measurement of radon by the direct method, and (c) compare the direct method with IM-fantactoscope method.

(大阪薬大) ○ 木村捷二郎、佐藤晋一、秋田美穂、上田陽子

[はじめに]

液体シンチレーション計数法で天然濃度レベルのトリチウム（以下、 $^3\text{H}$ ）を測定する際、何等かの前濃縮を行うことが望ましい。実験室規模における濃縮には、電解法が確實簡便であり、これまで、多くの研究者によってアルカリ電解質添加液用の種々の電解セルが開発されてきた。さらに、近年、S.P.E. (Solid Polymer Electrolysis) と呼ばれる固体重合体電解質のHTO濃縮への利用が試みられている。この方法ではコンパクトな装置で蒸留水を直接電解できること、発生するガスを別々に回収できるなどの利点を有しているが、装置の冷却が難しく、蒸発による損失が大きい。また、装置が高価である。本発表では、これらの長短所を考慮に入れ、演者らの研究室で採用しているアルカリ電解質添加方式の小容量電解濃縮セルの特性と設計時の注意点、および環境水を含めた極低濃度レベルの $^3\text{H}$ 測定システム全体への利用例について述べる。

[電解濃縮法による $^3\text{H}$  (HTO) の濃縮理論]

アルカリ電解質添加または固体重合体電解質を用いた電解濃縮のいずれにおいても、濃縮効果はつぎのように表せる。つまり、セル内における試料水中のプロチウム (H) と $^3\text{H}$  (T) の濃度変化比の比例係数を $\beta$  (濃縮係数) とすると、

$$(\Delta\text{H}/\text{H}) = \beta (\Delta\text{T}/\text{T}) \quad \text{----- (1)}$$

両辺を積分し、 $t = 0$ の時のプロチウムと $^3\text{H}$ の濃度を $\text{H}_0$ および $\text{T}_0$ とすると、

$$(\text{H}/\text{H}_0)^\beta = (\text{T}/\text{T}_0) \quad \text{----- (2)}$$

濃縮操作前後の試料水の液量比 $\text{V}/\text{V}_0$ はプロチウム比 $\text{H}/\text{H}_0$ とほぼ等しいので、濃縮操作前後の $^3\text{H}$ の濃度をそれぞれ $\text{C}$ および $\text{C}_0$ とすると、次式のようになり、

$$(\text{V}/\text{V}_0)^\beta = (\text{H}/\text{H}_0) = (\text{T}/\text{T}_0)^\beta = (\text{CV}/\text{C}_0\text{V}_0)^\beta \quad \text{----- (3)}$$

したがって、

$$\beta = \ln (\text{V}/\text{V}_0) / \ln (\text{CV}/\text{C}_0\text{V}_0) \quad \text{----- (4)}$$

となり、 $\beta$ は(4)式から求め得る。また、これを変形すると、

$$\ln (\text{C}/\text{C}_0) = [(1/\beta) - 1] \ln (\text{V}/\text{V}_0) \quad \text{----- (5)}$$

となる。すなわち、 $\beta$ を実験的 (3~20) に求めておけば、液量比 $\text{V}/\text{V}_0$ から $^3\text{H}$ の濃縮倍数 $\text{C}/\text{C}_0$ を知ることができる。また、濃縮効果について、 $\beta$ より $^3\text{H}$ の回収率 (または、保持率)  $\text{R} = (\text{CV}/\text{C}_0\text{V}_0)$  で評価する方がより実用的な場合もある。

一方、電解された水素ガス中の $^3\text{H}$ 濃度は原水のそれよりも低く、これを回収することによって $^3\text{H}$ 濃度の低い水を作り得る。ここで、電解ガスが全量水として回収されると仮定し、回収水中の $^3\text{H}$ 濃度を $\text{C}_\text{T}$ とすると、電解前後の $^3\text{H}$ の mass balanceから

$$\text{C}_0\text{V}_0 = \text{C}_\text{T} (\text{V}_0 - \text{V}) + \text{CV} \quad \text{----- (6)}$$

となる。(3)式を(6)式に代入すると、

$$(C_T/C_0) = [1 - (V/V_0)^{-\beta}] / [1 - (V/V_0)] \quad \text{----- (7)}$$

となる。つまり、 $^3\text{H}$ の濃度低減比 $C_T/C_0$ の値も試料水量比 $V/V_0$ から求まる。

[実験および装置]

$^3\text{H}$ の測定条件をTable 1のように設定し、濃縮前の初期試料液量を100ml、濃縮度 $>5$ 倍と決定した。濃縮セルおよび電極は Fig-1に示すとおりである。濃縮処理時にはこのセルを5本、 $5^\circ\text{C}$ の恒温水槽に並べ、電氣的に直列に結線して直流電源に接続し電気分解する。

Table 1 Factors and conditions for tritium measurement

Sample	; Environmental water and hydrate component in food (Tritium conc.; $>0.5\text{Bq/L}$ )
Detector	; Low level LSA Tri-carb 1050
Counting vial	; 20ml (sample water 8~10ml)
" accuracy	; relative error $\sim\pm 20\%$
" time	; 4~24hr
Back ground	; 3.40cpm (Tritium range)

[処理条件および効果]

通電流値と電解の速度の関係はファラデーの法則から算出され、電流を大きくすればより早くなるが、濃縮効果（または、回収率）は低くなる。これらは電極板の材質にも左右され、Fe電極を用いるとNiに比べてより広い電流密度条件で高い回収比を示す。しかし、電氣的腐食が激しいので陽極に用いられない。また、セル内の温度分布は試料水の蒸発による $^3\text{H}$ の損失に大きく影響し、発熱量に対してセルの冷却をどのようにバランスさせるかも $^3\text{H}$ の濃縮効果損失を左右する大きな因子である。

その他、通電時の熱的特性、HTO濃縮特性、さらに適用例として、

- ① 環境中の極低レベルの $^3\text{H}$ 測定のための前濃縮とこれを組合せた一連の操作手順ならびに測定精度の解析
- ② BG測定用の無 $^3\text{H}$ 水製造システムへの利用

等については発表時にその詳細を述べる。

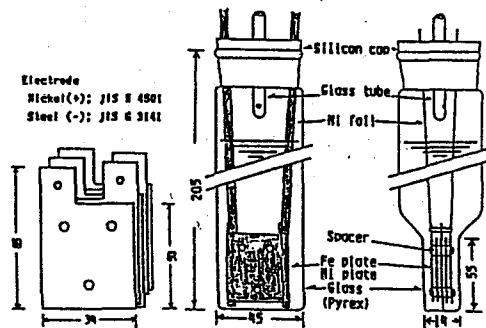


Fig.1 Construction of multi plate electrode and cell

FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SMALL ELECTROLYTIC CELL FOR TRITIUM ENRICHMENT AND APPLICATIONS TO TRITIUM MEASUREMENT IN ENVIRONMENT

Syojiro KIMURA, Shinichi SATHO, Miho AKITA and Yoko UEDA

Osaka University of Pharmaceutical Sciences

Fundamental theory of tritium (HTO) enrichment by electrolytic method and attentions on design of electrolysis cell are explanated. And for example, a small electrolytic cell (capacity: 100ml) with multi plate electrode (Ni & Fe) (effective surface area:  $63\text{cm}^2$ ) which is designed for measurement of tritium concentration of environmental level and its application are presented.

# 3P24

## MODEL STUDY OF EFFECT OF ACID RAIN ON TRACE ELEMENT ADSORPTION ON SOIL BY THE MULTITRACER TECHNIQUE

(RIKEN) Haifang WANG, Shizuko AMBE, Noburu TAKEMATSU and Fumitoshi AMBE

### INTRODUCTION

Recently, various effects of acid rain have been reported as worldwide serious problems. One important problem is the disturbance of adsorption equilibrium of elements in the soils, which affects the uptake of elements by plant. However, there was no study on the effect of acid rain on the adsorption of a number of elements under an identical experimental condition. The multitracer technique enables us to obtain the information of many trace elements under the same experimental condition. In this work, the effect of acid rain on the adsorption of 11 elements on kaolin and a soil was studied in a model batch system.

### EXPERIMENTAL

A multitracer (Be, Sc, Mn, Fe, Co, Zn, Se, Rb, Sr, Y and Zr) in a carrier- and salt-free state was prepared from an Ag target irradiated in the RIKEN Ring Cyclotron. It was stored in a  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  solution. Two kinds of simulated acid rains,  $H_2SO_4$  solution and rain water, were used over a pH range of acid rain adjusted with  $H_2SO_4$  or NaOH. Kaolin and a soil were used as adsorbents, because kaolin is the simplest clay and can be a significant component of soils. The ratio of quantity of solid to that of liquid was 30 mg/ml. The suspension containing the multitracer was shaken at room temperature until the system reached equilibrium. After centrifugation, supernatant solutions were withdrawn and their pH value and gamma ray spectrum were measured. The adsorption percentage of each nuclide was obtained by computing the gamma ray intensities at the given energy before and after adsorption with the correction for decay.

### RESULTS AND DISCUSSION

#### 1. Adsorption kinetics on kaolin and the soil

The results showed that the adsorption of all metal cations studied on kaolin increased notably in the beginning, and reached equilibrium after 1-2 days. However, the adsorption of Se, as  $SeO_3^{2-}$ , increased slowly along with the shaking time, and needed 3-4 days to reach equilibrium. For the soil, the adsorption showed a tendency similar to that for kaolin, but 6 days was required for equilibration.

#### 2. The effect of pH on adsorption on kaolin

The relationship between adsorption and solution pH was partly shown in Figure 1. In the pH range studied, the adsorption of elements was strongly dependent on the pH values. The adsorption of Be, Mn, Co, Zn and Sr increased sharply at pH 3.0-4.0. For Y and Rb, the adsorption increased gradually as the pH increased, and the adsorption of Y reached 100% at pH higher than 4.0. Sc, Zr and Fe gave high adsorption yields even in the acidic pH range, amounting to almost 100% at pH 4.0. No significant difference in the cation adsorption was observed

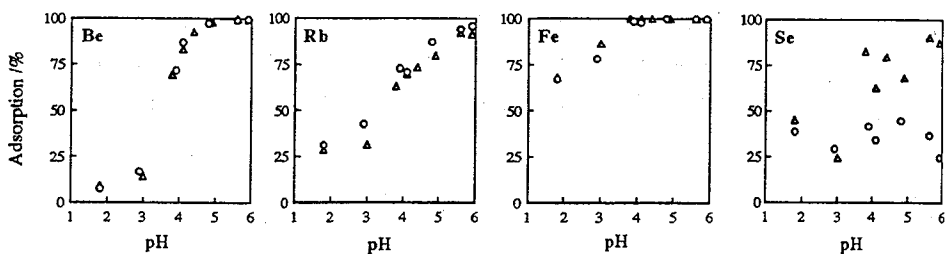


Fig. 1. The effect of pH of model acid rain on adsorption on kaolin.  
(open circle: in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, open triangle: in rain water.)

between the two kinds of model rain water, even though the expected adsorption percentage in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution should be higher than that in the rain water owing to the presence of many cations in the rain water competing for the adsorptive sites. This indicates that the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution can be used to simulate acid rain water in the case of cationic elements. However, the anionic Se showed a unique adsorption behavior. The adsorption of Se from the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution showed almost constant value in the pH range studied, while the adsorption from the rain water was much higher in the range of pH >3.0 and almost same in the range of pH <3.0. The results suggest that SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> has a great influence on the adsorption of SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Therefore, HCl was used instead of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. However, the result was the same as that of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. This means that the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> does not affect the adsorption of Se.

### 3. The effect of pH on adsorption on the soil

Except for Rb and Se, the effect of pH of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions on the adsorption of other 9 elements on the soil was similar to that on kaolin. For Rb, the increase of adsorption percentage on the soil with the pH was smaller than that on kaolin. The large difference appeared in the adsorption of Se between the soil and kaolin; much higher adsorption of about 90% below the pH of 5.0, and a slightly decrease in the adsorption above the pH of 5.0. This decrease of adsorption with the increase of pH is predicted theoretically for anionic elements.

### 4. The desorption of trace elements from kaolin and the soil

The desorption of trace elements with 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution from kaolin and the soil on which trace elements had been adsorbed from solutions at different pH was examined too. It was found that the desorption distribution ratios of every element were almost in the same extent irrespective of the conditions. It was difficult for Se and Zr to be desorbed from kaolin, whereas it was much easy for Be, Mn and Y. The desorption of Se, Zr, Rb and Sc from the soil was much difficult, but much easy for other elements.

From our results, we may conclude that acid rain reduces the retention of various cationic elements in soils. This results in the lack of trace elements in soils and the enrichment of trace elements in ground waters.

# 3P25

機器中性子放射化分析法および中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析法  
による遠洋深海チャート層の分析

(東大院総合)○久保健一・松尾基之 (東工大理)磯崎行雄  
(原研)米沢伸四郎・松江秀明 (東大原総セ)澤幡浩之

## 【はじめに】

発表者らはこれまで、古生代/中生代境界（以下P/T境界と略記する）直後に遠洋深海で堆積したチャート層中の鉄の化学状態について研究を行ってきた。メスバウアー分光法を用いた測定の結果、チャート中の全鉄に対する2価鉄の割合（以下 $Fe^{2+}$ 比と略記）は、境界直後の堆積層で100%を示し、その後徐々に減少して10~30%の値に収束することが分かった。このことは、P/T境界頃の海洋底が非常に還元的事であったこと、そしてその後酸化的な状態に回復したことを示すものと考えられた。しかしながら、海水という複雑な系においては、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 以外にも種々の酸化還元反応が同時に進行している。そして個々の酸化還元反応が互いにリンクし、対象とする系内で平衡が達成されて初めて、海水の酸化還元電位を定量的に推定する意味がある。従って、海洋水の酸化還元環境が変化したことを実証し、さらにその時の酸化還元電位を推定するためには、(1)他の元素からも酸化還元環境の変化が読み取れること、(2)それらの示す酸化還元電位が、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ から示される電位を含めて矛盾しないこと、が必要である。そこで今回は鉄以外の元素について分析を行った。酸化還元条件の変化は、元素の価数を変化させると同時に、沈殿や溶出を通じて固相中の各元素の量を変化させる。したがって、種々の元素についての層ごとの分布パターンから、堆積時の酸化還元環境が推定できる。以上の目的で、放射化分析による多元素同時定量を行い、各元素の層ごとの分布パターンを明らかにした。

## 【実験】

分析法としては、機器中性子放射化分析法(INAA)および中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析法(PGA)を用いた。INAAは立教大学の原子炉を、またPGAは原研JRR-3Mのコールドビームを使用してそれぞれ行った。試料としては、P/T境界直前の試料として丹波帯篠山地域から、またP/T境界直後の試料として美濃帯犬山地域から、それぞれ遠洋深海性のチャートを採取し、新鮮な部分を取り出した上で、粉末にしたものを使用した。

## 【結果および考察】

INAAおよびPGAにより、23元素についての定量値を得た。それらのうち、Al, Ti, K, Thなど陸源砕屑物に由来し、かつその挙動が酸化還元条件に影響されない元素の分布は互いに高い相関を示した。これは、砕屑物の供給源が時代を通じて一定であったことを示している。一方、Fe, U, S, Mnなど、挙動が酸化還元条件に敏感な元素は全く異なる分布を示した。これは、酸化還元反応による沈殿や溶出によって堆積物への付加や除去が為された結果と考えられ、海水の酸化還元環境が変化したことを示すものと理解される。

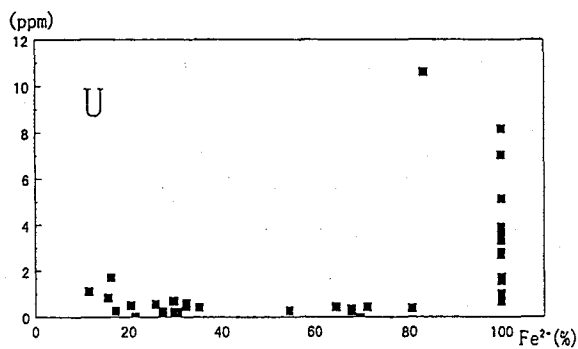


Fig.1 Uranium abundance plotted against  $Fe^{2+}$  ratio.



次に、Fig. 1, 2, 3にそれぞれU, S, Mnの量を $Fe^{2+}$ 比に対してプロットした結果を示す。Fig. 1, 2からは、堆積物へのU, Sの付加は鉄が全て2価に還元された状況でのみ起こっていること、逆にFig. 3からは、Mnの付加は $Fe^{2+}$ 比が30%以下で起こっていることが分かる。一般にUは、 $UO_2^{2+} \rightarrow UO_2$ の還元反応により、またSは、 $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$ で生じた $H_2S$ がFe等の金属イオンと反応した結果それぞれ固相に取り込まれると考えられている。またMnは、 $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$ と酸化されて固相に取り込まれると考えられている。熱力学的に求められた標準酸化還元電位を比較すると、 $SO_4^{2-}/H_2SO_3$  (0.17v) <  $UO_2^{2+}/U^{4+}$  (0.33v) <  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (0.771v) <  $MnO_2/Mn^{2+}$  (1.23v)の順であるから、S, Uが還元され始めるのはFeが全て2価に還元されてからであり、またMnが酸化され始めるのはFeがほぼ全部3価に酸化されてからであるという上記の結果は互いに矛盾しないこと

が分かる。このことは、これら4つの反応の酸化還元電位を用いて、古海水の酸化還元電位を一定の範囲内に限定できることを示している。したがって、今後さらに多くの元素について測定を行い、制約条件を増やしていくことで、古海水の酸化還元電位をより正確に推定できる可能性がある。

#### INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS AND NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS OF DEEP-SEA PELAGIC BEDDED CHERT SAMPLES

○Ken-ichi KUBO<sup>1</sup>, Motoyuki MATSUO<sup>1</sup>, Yukio ISOZAKI<sup>2</sup>, Chushiro YONEZAWA<sup>3</sup>, Hideaki MATSUE<sup>3</sup>, Hiroyuki SAWAHATA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, <sup>3</sup>Japan Atomic Energy Reserch Institute, <sup>4</sup>Reserch Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

INAA and PGA were applied to the Permian and Triassic chert samples as multi-element analysis. Distribution patterns of redox-sensitive elements, quite different from those of non-sensitive elements, insisted that redox condition of the seawater had changed around P/T boundary. Relationships between relative amount of  $Fe^{2+}$  and abundances of U, S and Mn were in good agreement with thermodynamical data.

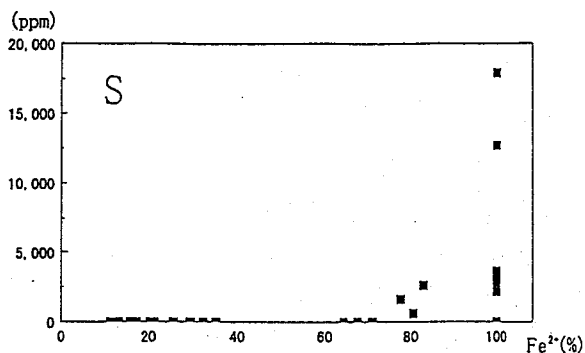


Fig. 2 Sulphur abundance plotted against  $Fe^{2+}$  ratio.

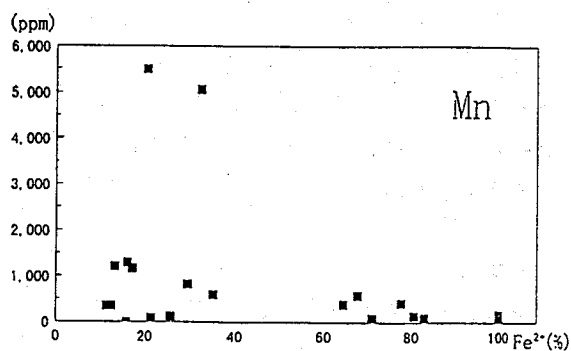


Fig. 3 Manganese abundance plotted against  $Fe^{2+}$  ratio.

# 3P26

レーザー光音響法を用いるコロイド粒子の測定とその成長過程の研究  
(東北大院理) ○内藤彩子・関根 勉・工藤博司

## 【 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  $^{99}\text{Tc}$  (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。テクネチウムはⅧ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ことが知られている。逆に深部地下水中等ど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が、コロイドの形成や懸濁粒子等への吸着あるいはフミン酸との錯形成など、不明な点が多く残されている。

演者らはテクネチウムの水和二酸化物コロイドに対してレーザー光音響法による測定を行うため、コロイド粒子として研究例の多い金コロイドについて光音響シグナルの測定および TEM 観察を行い、コロイド溶液に対する光音響シグナルの基礎特性を調べた。さらに、そのテクネチウムの水和二酸化物コロイド測定への適用についても検討した。

## 【 実験 】

金コロイドの調製は Chow らの方法<sup>1)</sup>に基づいて、 $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  クエン酸溶液および  $4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  塩化金酸溶液各々 5 ml を混合し、60 °C で攪拌した。2つの溶液を混合した時間を  $t = 0$  とし、反応溶液の光音響シグナル (励起光波長 500 nm) の経時変化をとった。この際、分画分子量 10,000 のマイクロフィルターを用いて限外ろ過を行うことによりコロイドの生成量を調べるとともに、TEM 観察によって粒子径の時間変化を調べた。また、充分時間が経過した後のコロイド溶液に NaCl を加え、イオン強度を増加することにより粒子凝集を促進させた。

テクネチウムコロイドについては  $\text{SnCl}_2$  を用いて  $\text{TcO}_4^-$  を還元し、pH やイオン強度などの条件を変化させながらその生成の様子を調べた。

## 【 結果と考察 】

金コロイドの反応溶液は無色から黒紫色を経て次第に赤紫色へと変化するが、同時に反応溶液の光音響シグナル強度も増加し (Fig.1)、混合後 4 時間ほどで一定になった。この溶液中に存在する金コロイド粒子を TEM により調べたところ、コロイドの粒子径が反応時間とともに数 nm から数十 nm へと成長していることがわかった。すなわち、金コロイド粒子の生成及び成長に伴って光音響シグナルが変化するという知見を得た。

光音響シグナルは物質の光吸収に基づくものであるため、希薄溶液においてはコロイド粒子の濃度および光吸収断面積に比例すると考えられる。したがって、得られた溶液中のコロイド粒子の光音響シグナルの時間変化とこの粒子濃度および光吸収断面積を対応させることにより、粒子サイズの時間変化すなわちコロイドの粒子生成過程を追跡することができる。

金コロイド粒子の光吸収断面積は Mie 散乱理論により評価した (Fig.2)。粒子径約 120 nm まで光吸収は単調に増加し、その後は減少することが分かる。TEM 観察及び限外ろ過により粒子径と粒子濃度を求めた結果、光音響シグナルの粒子サイズ依存性は Fig.2 に示した変化とよく一致することが分かった。イオン強度を増加し粒子をさらに凝集させた場合 (~数百 nm) においてもこの関係は保たれ、コロイド粒子の測定法として光音響法が有用であることが示された。

金コロイドについて得た結果とともに、テクネチウムの水和二酸化物コロイドに関して得た知見についても報告する。

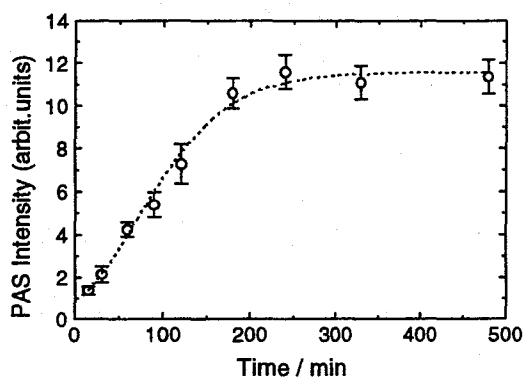


Figure 1. The intensity of photoacoustic signal of Au sol against the reaction time.

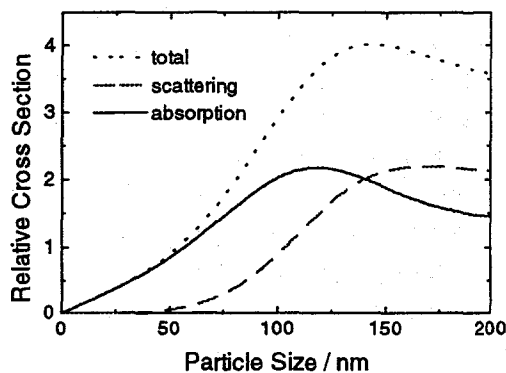


Figure 2. Relative cross section of Au colloid at 500 nm against the particle size.

#### Reference

- 1) M. K. Chow *et. al.*, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **165**, 97 (1994)

#### DETECTION OF COLLOID PARTICLES AND MEASUREMENT OF ITS GROWTH PROCESS BY LASER INDUCED PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

Saiko NAITO, Tsutomu SEKINE, Hiroshi KUDO, Graduate School of Science, Tohoku University  
 Detection of colloid sol by the LPAS (Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy) was examined. The photoacoustic signals increased in the solution in which Au colloids were forming and growing. The colloid particle size was measured by TEM, and the particle concentration was determined by ultrafiltration. The change of the photoacoustic signals corresponded to the optical absorption cross section calculated by the Mie theory.

# 3P27

## 安息香酸の位置選択的水素同位体交換反応 II

(千葉大薬・分析センター\*) ○長谷川秀昭・関 宏子\*・大橋國雄

### 1. はじめに

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の存在下に芳香族カルボン酸、酸アミド、アニリド等とトリチウム水（或いは重水）との間で起こる水素同位体交換反応は、極めて高い選択性をもってそれらの化合物のオルト位で起こる。これまでわれわれの研究室では、反応液の組成、反応温度及び反応時間等一定の反応条件下で上記のような種々の化合物をこの交換反応によりトリチウム化し、その位置選択性を確認し、T-for-H 交換率に対する置換基の電子効果や立体効果を明らかにしてきた。今回は安息香酸とそのリチウム塩に対して触媒の量など反応条件の一部を変化させ、それに伴う T-for-H 交換率の変化を求め、重水との反応の結果についても検討することによりこの反応について新しい知見を得たので報告する。

### 2. 実験

安息香酸或いは安息香酸リチウム 1.2 mmol と  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  は 10 mg ~ 237 mg の間の所定量を DMF 3 ml と HTO 0.6 ml の混合液に溶かし、105~107 °C で 11 時間加熱した。反応後の安息香酸の分離・精製、比放射能の決定および反応の位置選択性の確認等はすでに報告した通りに行った<sup>1,2)</sup>。重水との反応も上記と同様な条件で行い、分離・精製した安息香酸は、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C について NMR スペクトルを測定した。<sup>1</sup>H-NMR は、JEOL GSX-500 型(500 MHz)を用い、<sup>13</sup>C-NMR は JEOL GSX型(125MHz)を用いて測定し、内部標準物質には TMS を用いた。

### 3. 結果と考察

これまで行ってきた種々の化合物のトリチウム化の反応において、反応の基質に対する塩化ロジウム(III)のモル比として 1/2 を採用してきた。実験の部に記した規模の反応液では、その量は 0.6 mmol, 158 mg である。この組成液下での反応で比放射能を比べてみると、安息香酸に比べ反応液中でカルボキシラートイオンを与え易いリチウム塩のほうが約 3 倍程度多くトリチウム化され易いことが分かる。同様な結果はすでにナトリウム塩の場合でも観察されている。さらに、安息香酸メチルはこのトリチウム化を受けないことから<sup>1)</sup>、この水素同位体交換反応におけるカルボキシラートイオンの重要な役割が示唆され、観察される位置選択性は、塩化ロジウム(III)触媒に安息香酸イオンが配位すること  $[\text{PhCOO}^- \rightarrow \text{塩化ロジウム(III)}]$  によって始められるという機構に基づいて説明されてきた<sup>1,2)</sup>。Fig.1 に  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の量に対する [<sup>3</sup>H] 安息香酸の比放射能のプロットを示す。 [<sup>3</sup>H] 安息香酸の量を示す横軸の全領域にわたって安息香酸より安息香酸リチウムの方が比放射能は高い値を示し、しかも両プロットは際だった傾向の違いを示した。詳しい機構については明かではないが、これは安息香酸リチウムの場合には塩化ロジウム(III)が 30mg の時にすでに  $\text{PhCOO}^- \rightarrow \text{塩化ロジウム(III)}$  が飽和に達し、安息香酸の場合には  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の量が 237 mg の時にもなお、その増加とともに  $\text{PhCOO}^- \rightarrow \text{塩化ロジウム(III)}$  が増加し続けていることを示唆するものと考えられる。Table 1 に <sup>1</sup>H- および <sup>13</sup>C-NMR スペクトルから得られた重水との交換反応の D-for-H 交換率並びに  $d_0$ 、 $d_1$ 、 $d_2$  体の割合を示す。前者については安息香酸と安息香酸リチウムとの間でトリチウム水の場

台と定性的に一致する結果が得られた。これらの NMR データに基づいて反応機構についてさらに考察する。

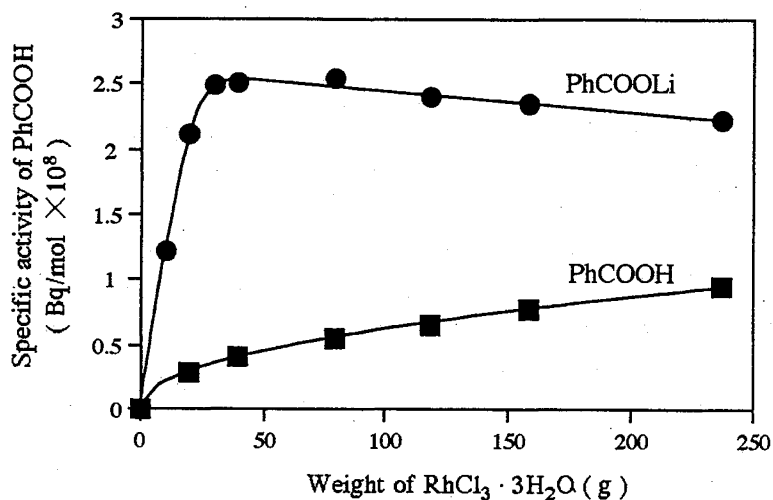


Fig. 1 Plot of specific activity vs. amount of RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Table 1 Deuterium labeling ratio and distribution of d<sub>0</sub>, d<sub>1</sub>, and d<sub>2</sub> compounds

run No.	compound	RhCl <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O (mg)	labeling ratio (%)		d <sub>0</sub> (%)	d <sub>1</sub> (%)	d <sub>2</sub> (%)
			( <sup>1</sup> H NMR)	( <sup>13</sup> C NMR)			
(1)	PhCOOLi	39	90	89	0	23	77
(2)	PhCOOLi	158	85	81	5	28	67
(3)	PhCOOLi	6	39	41	44	30	27
(4)	PhCOOH	158	50	48	41	23	36

#### References

1. K. OOHASHI et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 155, 65(1991)
2. T. SAITO et al., Radioisotopes, 30, 596(1981)

#### REGIOSELECTIVE HYDROGEN ISOTOPE EXCHANGE REACTION IN BENZOIC ACID II

Hideaki HASEGAWA, Hiroko SEKI\*, and Kunio OOHASHI, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University and Chmical Analysis Center, Chiba University\*

Benzoic acid and lithium benzoate were tritiated by exchange with tritiated water in the presence of rhodium(III) chloride. Under such conditions tritium was introduced into positions ortho to the carboxyl group with a high degree of regioselectivity. The variation of the extent of tritium incorporation to the substrate compounds with the amount of rhodium(III) chloride was examined to confirm the reaction mechanism. NMR data from similar exchange reactions with deuterium oxide added further information to the mechnism.

(動燃<sup>1</sup>・CSD<sup>2</sup>・三菱重工<sup>3</sup>) ○小平秀樹<sup>2</sup>、油井三和<sup>1</sup>、牧野仁史<sup>1</sup>、  
根山敦史<sup>2</sup>、北尾秀夫<sup>3</sup>、立川博一<sup>3</sup>、片岡伸一<sup>3</sup>

### 1. 目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、ガラス固化体表面のアクチノイド放射性元素の溶解度は、性能評価における内側境界濃度を規定する上で重要となる。この溶解度を制限する要因としては、地下水のpH、酸化還元電位、イオン濃度、溶解度制限固相の結晶状態等がある。溶解度制限固相の結晶化は、環境温度、時間、放射線効果等に依存し、溶解度に大きな影響を与える。本研究では、放射線効果に着目し、崩壊による $\alpha$ 線のエネルギー、半減期、半減期の異なる同位体元素の存在比をパラメータとして核種の自己照射によるはじき出し数の変化を放射線損傷コードを用いて検討し、自己照射の溶解度制限固相の結晶化への影響を評価した。

### 2. 解析・評価手法

放射線損傷の計算手法を分類するとモンテカルロ法、完全動力学法、二体衝突近似法等がある。本解析では、アクチノイド元素を対象とするため、 $\alpha$ 粒子のような軽粒子で、5MeV以上の高い入射エネルギーを扱う必要がある。本研究では、照射効果量一般について広範な適用性をもつLindhard理論に基づく古典的手法により解析を行った。

本解析で用いた放射線損傷解析コードE-DEP-1<sup>1)</sup>は、入射エネルギーEの $\alpha$ 粒子が固体中に侵入し、任意の侵入位置xにおいて、入射粒子が固体中に与えたエネルギー(損傷エネルギー)分布及び、固体中に与えた全損傷エネルギーを計算する。自己照射によりはじき出しの影響を受けた原子数(はじき出し数)の時間変化は、コードで得られた $\alpha$ 粒子の全損傷エネルギー及び半減期、はじき出しエネルギーの情報により評価した。

### 3. 予察解析

本研究で採用した解析方法の適用性を確認することを目的として、<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>、<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>の溶解度試験及び溶液中の固相と液相の分析について記載されたDr. Raiらによる文献データ<sup>2)3)</sup>と解析値の比較を行った。まず、はじき出しエネルギー(E<sub>d</sub>)をパラメータとし、前述2種類の固相について1年間のはじき出し数の変化を解析した。次に半減期によるはじき出し数の感度を把握することを目的とし、短半減期の<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>と長半減期の<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>についてそれぞれ長期間(1~1万年)の解析を行った。更に長半減期と短半減期の2種類のプルトニウムの同位体存在比率によるはじき出し数の感度を把握することを目的とし、PuO<sub>2</sub>について短期間(1年)の解析を行った。

### 4. 結果及び考察

解析の結果、<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>は、E<sub>d</sub>=50eVとした場合、単位体積当たりのすべての原子が約1年ではじき出しの影響を受けることに対応して、Dr. Raiらの文献によれば<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>が、初期の結晶状態から比較的早く非晶質になり、1266日まで非晶質が維持される。<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>は、<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>に比べてはじき出し数が約4桁少なく、非晶質に変遷する効果が少ないことを示している。一方、Dr. Raiらの文献では非晶質の<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>Oが短期間で結晶状態に変遷し、

この状態が270日間維持され非晶質化の傾向が見られない。これは、解析で得られたはじき出しが少ないことと整合性がとれている。長期間(1~1万年)の解析結果は、Fig-1に示すように、 $^{238}\text{PuO}_2$ は、100年程度で原子のはじき出し数が飽和するのに対し、 $^{237}\text{NpO}_2$ のはじき出し数は、1万年以降も増加の傾向にある。Fig-2は、同位体元素の存在比による影響度を示しており、短半減期と長半減期の $\text{PuO}_2$ 混合比率が異なることにより、はじき出し数は1桁~6桁の差が生じ、混合比率が固相の結晶状態の変化に大きく影響する。

### 5.まとめ

$^{238}\text{PuO}_2$ は、短期間(1年~100年)で、はじき出しが顕著となるため、短期間で固相が非晶質に変化する可能性があるが、 $^{237}\text{NpO}_2$ は、長期間(100年~1万年)に渡り徐々にはじき出しが起こるため、はじき出しの結晶化への影響は小さい。また、短・長半減期核種を含む酸化物は、微量な短半減期核種が溶解度制限固相の結晶化に大きく影響する傾向を示す。

### 6.参考文献

- 1) Irwin MANNING et al., Computer Physics communication vol.7 pp.85-94(1974)
- 2) Dhanpat Rai and Jack L. Ryan, Radiochimica Acta 30 pp.213-216 (1982)
- 3) Richad G. Strickert, Dhanpat Rai and Robert W. Fulton, American Chemical Society "Geochemical Behavior of Radioactiv Waste" pp.135-145 (1984)

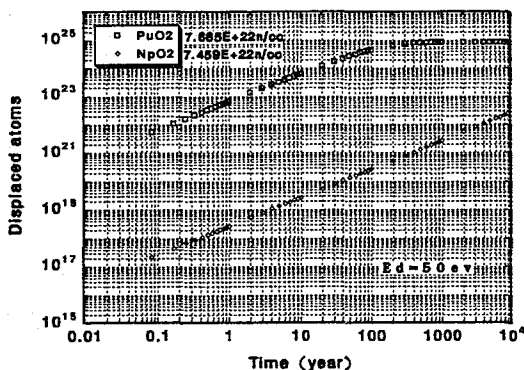


Fig-1 Long time dependence of displaced atoms

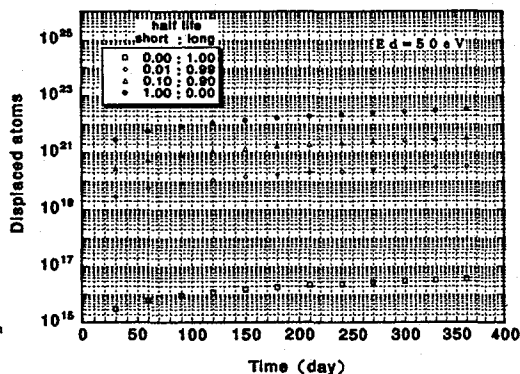


Fig-2 Short time dependence of displaced atoms

## PRELIMINARY ANALYSIS ON RADIATION EFFECT FOR CRYSTALLIZATION OF SOLUBILITY LIMITING SOLID PHASE.

Mikazu YUI and Hitoshi MAKINO, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Hideki KODAIRA and Atsushi NEYAMA, Computer Software Development Co., Ltd.

Hideo KITAO, Hirokazu TATIKAWA and Shin-ichi KATAOKA, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

In this study, we have performed a preliminary analysis on self irradiation effect on crystallization of solubility limiting phase of actinoid oxide for high level radioactive waste disposal.

## 3P29

アミノオキシムを配位子とするニトリドテクネチウム (V) 錯体の構造  
(東北大院理) 可児祐子・○高山 努・関根 勉・工藤博司

### 【序】

アミノオキシムを配位子とする遷移金属錯体では、一般にオキシム間に分子内水素結合が形成される。昨年の放射化学討論会では、プロピレンアミノオキシム (PnAO) を配位子とするニトリドテクネチウム (V) 錯体の合成とその構造について報告した。<sup>1)</sup> この錯体  $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{pnao})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$  も他の遷移金属-PnAO 錯体と同様、オキシム間に分子内水素結合を有するが、オキシムの酸素間距離は  $2.720 \text{ \AA}$  とこれまで報告されている遷移金属-PnAO 錯体の中で最も長いことを明らかにした。<sup>2)</sup>

本研究では、分子内水素結合距離に影響を与える要因を探るため、ジアミン間のアルキル鎖の長さが異なるアミノオキシム配位子、ブチレンアミノオキシム (BnAO) とエチレンアミノオキシム (EnAO) を用いて錯体を合成し、構造の変化を検討した。

### 【実験】

錯体は、ジクロロメタン/エタノール (3:1) 溶液中 ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) で、それぞれの配位子と出発錯体  $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  との配位子交換反応により合成した。

BnAO を配位子とした場合、3時間かくはんすると溶液の色は黄色に変化した。その後溶媒を留去し、残さを水に溶解して不溶物をろ別し、 $\text{NaBPh}_4$  の水溶液を加え、黄色沈殿を得た。再結晶は、アセトン/エタノール溶液から行った (収率 79%)。

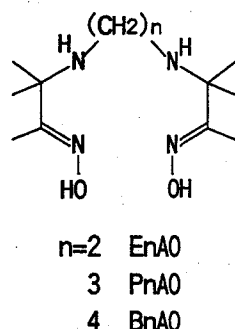
EnAO を配位子とした場合、溶液は赤褐色に変化した。1時間かくはんした後溶媒を留去し、残さを水に溶解して不溶物をろ別した。この溶液を SP-Sephadex C-25 陽イオン交換カラムに通し、 $0.05 \text{ M}$  塩化ナトリウム溶液で溶離した淡赤色フラクションに  $\text{NaBPh}_4$  水溶液を加え、淡赤色沈殿を得た。再結晶はメタノール溶液から行った (収率 50%)。

それぞれの錯体について、赤外吸収スペクトルおよび  $^1\text{H-NMR}$  を測定した。

### 【結果と考察】

BnAO を配位子としたニトリドテクネチウム錯体 (以下  $\text{TcN-BnAO}$  と示す) は、元素分析により  $[\text{TcN}(\text{bnao})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$  の組成をもつことを確認した。また、EnAO を配位子としたニトリドテクネチウム錯体 ( $\text{TcN-EnAO}$ ) は、陽イオン交換の溶離挙動から 1 価の陽イオンであると推定した。

$\text{TcN-BnAO}$  の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルでは、錯体  $[\text{TcN}(\text{pnao})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$  ( $\text{TcN-PnAO}$ ) と同じようにメチル基に由来する一重線が三本観測された (Table 1)。これより、 $\text{TcN-BnAO}$  は  $\text{TcN-PnAO}$  と同様、 $C_s$  対称をもつ構造であることがわかった。また、IR スペクトルにおいて  $\text{TcN-BnAO}$  の分子内水素結合の吸収  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$  が  $1758 \text{ cm}^{-1}$  にあり、 $\text{TcN-PnAO}$  での吸収 ( $1686 \text{ cm}^{-1}$ ) より高波数であることから、 $\text{TcN-BnAO}$  の分子内水素結合距





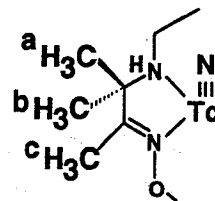
離は TcN-PnAO より短く、他の遷移金属錯体との比較によりその距離を 2.4~2.5 Å であると推測した。TcN-EnAO の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルでは、メチル基に由来する一重線が六本観測された (Table 1)。このことから、TcN-EnAO の構造は TcN-PnAO や TcN-BnAO とは対称性が異なることがわかった。また、11 ppm にオキシムの水酸基に由来するシグナルが観測され、TcN-EnAO は溶液中では分子内水素結合を形成していないことが示唆される。

このような配位子のアルキル鎖の違いによる錯体の構造の変化は、ニトリド配位子の強い  $\pi$  電子供与性に起因すると考えられる。

Table 1.  $^1\text{H-NMR}$  chemical shift data (ppm) for methyl protons\*.

	TcN-PnAO	TcN-BnAO	TcN-EnAO
-bCH <sub>3</sub>	1.53	1.50	1.36
			1.51
-aCH <sub>3</sub>	1.65	1.61	1.55
			1.58
-cCH <sub>3</sub>	2.17	2.17	2.03
			2.17

\* 90 MHz, in CD<sub>3</sub>CN (vs. TMS)



## References

- 1) 可児、高山、猪俣、関根、工藤、第 39 回放射化学討論会予稿集、p.231 (1995).
- 2) Y.Kani, T.Takayama, S.Inomata, T.Sekine, and H.Kudo, *Chem.Lett.*, 1059 (1995).

## STRUCTURES OF NITRIDOTECHNETIUM COMPLEXES WITH AMINE OXIME LIGANDS

Yuko KANI, Tsutomu TAKAYAMA, Tsutomu SEKINE, and Hiroshi KUDO

Graduate School of Science, Tohoku University

Two nitridotechnetium complexes with amine oxime ligands, BnAO and EnAO, were synthesized and characterized by infrared spectroscopy and  $^1\text{H-NMR}$ . The structure of BnAO complex is almost the same as that of  $[\text{TcN}(\text{pnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$ , the structure of which was determined by x-ray crystallography. The IR spectra suggested that the intramolecular hydrogen bond distance in BnAO complex was about 0.2 Å shorter than that in PnAO complex. The EnAO complex showed different patterns in  $^1\text{H-NMR}$ , suggesting different structures. Differences in structures of these three complexes are ascribed to the strong  $\pi$  electron donating ability of nitrido ligand ( $\text{N}^{3-}$ ).

# 3P30

## ヘキサキス(チオウレア)レニウム(III)イオンの加水分解反応

(静岡大理) ○湯浅真彦、菅沼英夫、大森 巍

### <緒言>

各種の酸化数の Re 錯体を合成する際には、通常、目的の配位子を含む塩酸溶液中で  $\text{ReO}_4^-$  をスズ(II)で還元する直接還元法がとられている。ただ、この方法では、いくつかの酸化状態の Re 錯体が同時に合成される可能性がある。Re と化学的性質の似た Tc の場合、安定な  $\text{TcO}_4^-$  から III 価の錯体を合成するとき、はじめに、チオ尿素(tu)を配位子とした  $[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  を合成し、それを出発物質として様々な錯体が合成されてきている。そこで、今回、Re-tu 錯体が Re(III)錯体合成のための出発物質としての可能性を調べるために、 $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  を合成し、その加水分解反応機構を明らかにすることを目的とした。

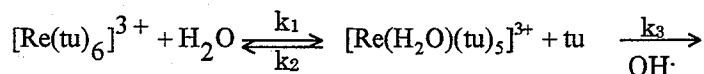
### <実験>

**$[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  の合成** : Morpurgo の方法<sup>1)</sup>に従い、0.08 mmol の過レニウム酸アンモニウムと 4.0 mmol のチオ尿素を 2 M の塩酸に溶かし、あらかじめ 2 M の塩酸に溶かしておいた 5 mmol の塩化スズ(II)を素早く混ぜ、約 20 分間放置することで茶色の  $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  の結晶を得た。これを濾過し、得られた結晶を 2 M 塩酸で洗浄した後、デシケーター内で乾燥させた。

**$[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  の加水分解反応** : pH とチオ尿素の濃度を変えた水溶液中での  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  の吸収スペクトルの経時変化を 25 °C において測定した。このときの水溶液のイオン強度は NaCl で 1.0 に調整した。測定には、島津自記分光光度計 UV-2200 を用いた。

### <結果と考察>

Tc(III)-tu 錯体については、tu が過剰に存在する pH2~4 の条件では安定に存在することが既に分かっている。Re についてもほぼ同様で、tu が大過剰に存在する pH3 以下の水溶液中では安定に存在し、図 1 および 2 に示すように tu 濃度の減少と、pH の増加に伴い  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  が早く分解されることが分かった。図 1 および 2 にみられるように、 $\ln(A_t - A_\infty)$  vs. 時間のプロットが直線を示さないこと、および、 $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  の分解は過剰の tu の存在によって抑制されることから、 $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  の加水分解反応は、次式のように表されるものと考えられる。tu 濃度の減少により早く  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  が分解されることから加水分解が以下の反応で起こっていると考えられる。



ここで、 $k_3$  以下の反応は、tu と  $\text{H}_2\text{O}$  が続けて置き換わると考えられる。pH が大きいほど早く  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  が分解されることから、これとほぼ同時に  $\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{H}^+$  がはずれると考えられる。

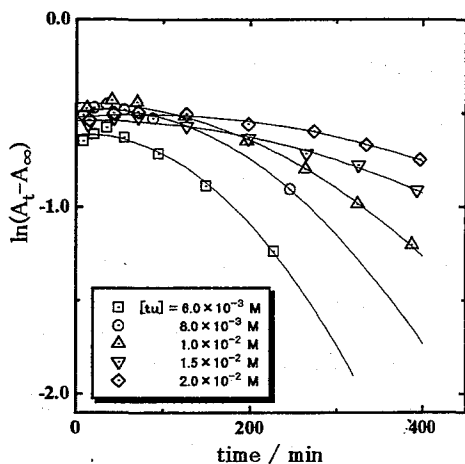


Fig.1. Relation between the absorbance of  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  and reaction time at various thiourea concentrations  
 $[\text{Re}(\text{tu})_6^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $\text{pH} = 4.8$   
 $I = 1.0(\text{NaCl})$   
 $25^\circ \text{C}$

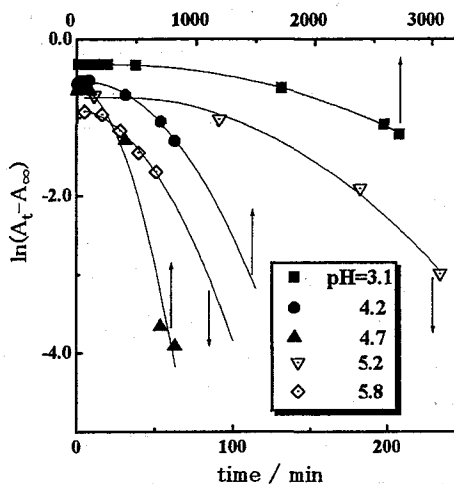


Fig.2. Relation between the absorbance of  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  and reaction time at various pH  
 $[\text{Re}(\text{tu})_6^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{tu}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$   
 $I = 1.0(\text{NaCl})$   
 $25^\circ \text{C}$

Reference

1. L.Morpurgo, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 169(1968).

HYDROLYSIS REACTION OF HEXAKIS(THIOUREA)RHENIUM(III) ION

Masahiko YUASA, Hideo SUGANUMA, Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University.

$[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  can easily be formed by the reduction of perrhenate with tin(II) chloride in the presence of excess thiourea. Absorbance of  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  in the aqueous solution was measured at various thiourea concentrations and pH. The stability of  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  depends on the thiourea concentration and pH.  $[\text{Re}(\text{tu})_6]^{3+}$  was stable in high thiourea concentration and low pH.

# 3P31

## 放射化学的手法によるEuフラレンの研究

(都立大学理・新潟大院自然)

○山内 崇・遠藤正朗・秋山和彦・末木啓介・菊池耕一  
・中原弘道・赤坂 健

### ○はじめに

Euを含む金属フラレンの空気中での存在に関する報告はまだない。従ってEuフラレンは他の希土類フラレンと比較しても生成量が少ないか、または化学的に異なる性質を示すと考えられる。放射化学的手法によるEuの定量は感度が高く、微量のEuを定量することができるので、Euフラレンが存在すれば見つけ出せる可能性がある。そこで金属フラレンを合成する一般的な手法であるアーク法を用いてEuフラレンの合成を試みた。できたススから溶媒抽出した試料を中性子放射化した後、HPLCで展開し $\gamma$ 線を測定することで生成したEuフラレンの各溶出ピーク成分の定量を行った。また陽イオンFAB-MASSを用いて各成分の質量同定を試みた。

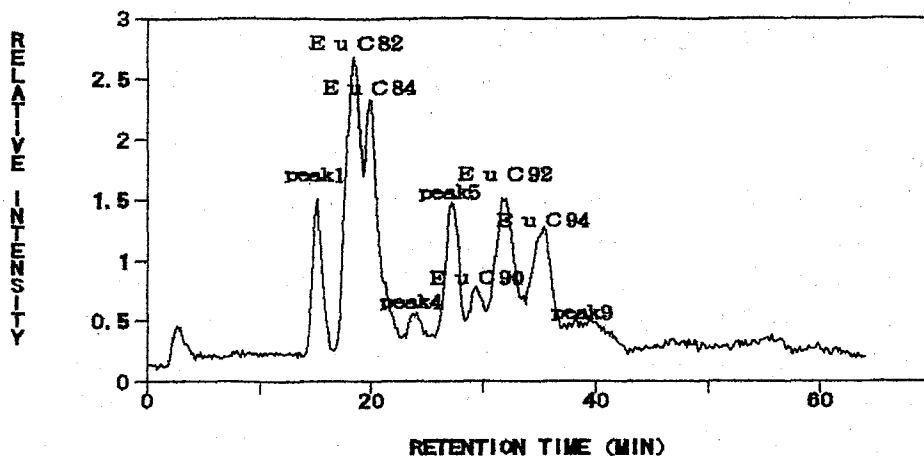
### ○実験

いろいろな重量比でEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む炭素棒を作成し、これらの炭素棒を400 TorrのHe中に配置し、40Aの電流を流してアーク放電させた。できたススを回収しトリクロロベンゼンを溶媒に用いて半日還流した後に5Cのろ紙でろ過した。残留物は二硫化炭素で洗浄した。ろ液を蒸発させて粗フラレンとした。得られた粗フラレンをトルエンに溶解し、展開液をトルエンとしてHPLC(カラム: Buckyprep20\*250mm, 流速3.2ml/分)に通して、C<sub>60</sub>を取り除いた。C<sub>60</sub>を取り除いた粗フラレンとC<sub>60</sub>を取り除かなかった2種類の試料を立教原研のF孔で6時間中性子照射した。放射化した試料は二硫化炭素にとかし、メンブランフィルターでろ過した。蒸発乾固させた後に展開液をトルエンとしてHPLC(カラム: Buckyprep4.6\*250mm, 流速1.5ml/分)に通して分離した。HPLCの分離状況はオンラインでUVとNaI(Tl)の両方をプローブとして調べた。そしてさらに一分間隔で分画し、 $\gamma$ 線測定器を用いて<sup>152m</sup>Euの $\gamma$ 線を測定しEu量を定量した。さらにEuの放射能測定によってEuの存在が確認されている分離ピークの部分は、FAB-MASSを用いて質量同定を行った。

### ○結果

照射したトリクロロベンゼン抽出物にEuの放射能が存在していた。またHPLCで展開を行ったものを放射能測定すると、図1に示すようにいくつかのピークがみられた。このことは複数のEuフラレンが存在することを示唆している。またこれらのピークを分画してFAB-MASSにかけると、図1に記したようにEuC<sub>82</sub>やEuC<sub>84</sub>に相当することがわかった。LaC<sub>82</sub>と比較するとEuC<sub>82</sub>の分離位置は異なっているが、このことは金属を内包している炭素ケージのC<sub>82</sub>が異なる価数を持つことを示しているのかもしれない。また炭素棒中の炭素量とEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の混合比を7倍まで変えて、各Euフラレンの生成量の変化を調べたが、表1に示すように混合比にあまり依存していないようであった。この結果はLaフラレン生成の状況と異なるので、LaとEuフラレンの生成状況をさらにくわしく調べれば、金属フラレン生成機構の解明につながるかもしれない。

FIG. 1



Relative intensities of  $\gamma$ -rays observed on-line by a NaI(Tl) versus HPLC retention time.

TABLE 1

Amount of each Eu fullerene produced (PPM) from a graphite rod containing Eu with various atomic ratios, Eu/C.

C:Eu	PEAK1	EuC82	EuC84	PEAK4	PEAK5	EuC90	EuC92	EuC94	PEAK9
200:1	1.5	7.4	7.9	1.5	4.9	1.6	6.9	7.4	3.4
135:1	2.9	8.2	7.3	1.4	4.0	2.0	6.1	4.9	2.7
80:1	3.3	4.5	8.4	1.8	4.4	2.8	8.4	7.9	4.8
50:1	0.3	6.6	11.1	1.6	5.8	3.1	9.5	9.2	4.5

PPM is based on the amount of the Eu species found in the crude.

#### STUDY OF Eu FULLERENES BY RADIOCHEMICAL METHOD

(Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University and Graduate, Niigata University)

Takashi YAMAUCHI, Masaaki ENDOU, Kazuhiko AKIYAMA,  
Keisuke SUEKI, Kouichi KIKUCHI, Hiromichi NAKAHARA,  
Ken AKASAKA

The crude fullerenes produced by arc-discharge of a Eu containing graphite rod was irradiated in a reactor and the species of Eu metallofullerenes present were separated by a HPLC column and identified by a cation FAB/MS. Five kinds of Eu metallofullerenes were separated and identified for the first time. Dependence of their production yields on the Eu/C atomic ratio in the graphite rod was examined, and found almost nil. Characteristics of Eu fullerenes are compared with those of La fullerenes.

(都立大理・新潟大院自然\*)

○秋山和彦・末木啓介・菊地耕一・中原弘道・赤坂健\*

## &lt;はじめに&gt;

金属フラーレンは、新しい物質の構成単位として近年注目されており、電子スピン共鳴や質量分析法など様々な研究がなされてきた。しかし、金属フラーレンをアーク放電法で生成する場合はこれまで、主に単一の金属酸化物を混合した炭素棒を用いて行われており完全に同一条件下で作成された複数のフラーレンを比較することは不可能であった。今回の実験では放射化分析法を用いることにより複数の核種を同時測定することが可能になった。これにより複数のランタノイド金属酸化物を加えた炭素棒を用い完全に同一条件下で数種の金属フラーレンを作成することが可能となり、これを熱中性子放射化分析法を用いて各フラーレンの HPLC 溶離曲線を作成し、溶離挙動の違いを調べた。また、いくつかの溶出ピーク部分を分画し、FAB-MS を用いて質量スペクトルの測定を行った。さらに、この手法は極微量しか存在しない金属フラーレンを定量することができるので、各元素ごとの生成量を調べ、同一条件下での生成量の違いを確認した。

## &lt;実験&gt;

複数のランタノイド金属酸化物を混合した炭素棒を He 雰囲気下、圧力 400Torr、直流電流 40A でアーク放電し、生じたすすを回収して 1,2,4-トリクロロベンゼンで一晩還流した。これをろ過してクルードと呼ばれるフラーレンの粗抽出物を得た。さらに、このクルードを HPLC (カラム:Buckyprep waters 10mmφ×250mm 展開液:トルエン) に展開し C<sub>60</sub> を取り除き、乾固した試料を立教大学原子力研究所 TRIGA II 型原子炉 (熱中性子束  $1.5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>·sec) で熱中性子照射を 6 時間行った。照射後この試料を持ち帰り、HPLC (カラム:Buckyprep waters 4.6mmφ×250mm 展開液:トルエン) に展開して 1 分毎に分画した後、これを各分画を高純度 Ge 半導体検出器で  $\gamma$  線測定を行い核種の同定を行った。

## &lt;結果&gt;

$\gamma$  線測定の結果から得られたランタノイド 14 種の HPLC 溶離曲線を図に示す。この溶離曲線は大きく分けて 2 つのグループに分類できる。1 つは La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu を含むもの (La タイプ) で La@C<sub>82</sub> と同じ保持時間に溶出ピークを持つものである。もう一つは Sm, Eu, Tm, Yb, を含むもの (Eu タイプ) で Eu に非常に類似した溶離曲線を持つものである。また、これら同一のグループで保持時間の同じ溶出ピークは互いに化学的に類似したものであると思われる。このことから La と Eu について、放射化した La, Eu をトレーサーとして用い各溶出ピークを分取し FAB-MS を用いて質量スペクトルの測定を行った。その結果 La の溶出ピーク (①~④) は① La@C<sub>74</sub>、② La@C<sub>80</sub>、③ La@C<sub>82</sub>、④ La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> であり、また、Eu については溶出ピーク (①~⑤) は、

講演番号 3P31 の質量スペクトル測定の結果と同一であった。さらに、生成量は、前者 (La タイプ) と後者 (Eu タイプ) で大きく異なることが確認された。

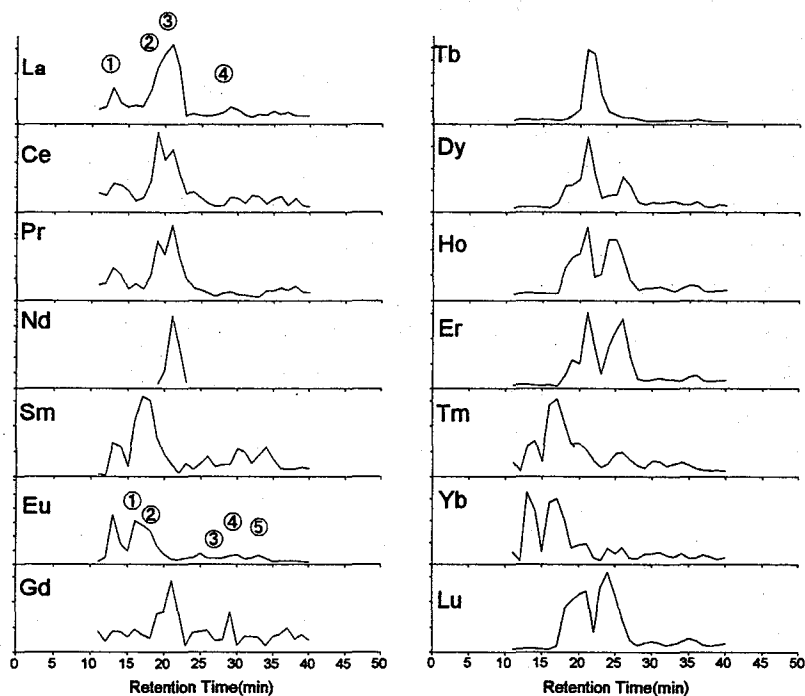


Fig.  
HPLC elution curves of lanthanoid fullerenes for 14 elements  
Column: Buckyprep waters 4.6mm  $\phi$   $\times$  250mm  
Eluent: Toluene Flow Rate: 1.5ml/min

## STUDY OF ENDOHEDRAL LANTHANOID FULLERENES

Kazuhiko AKIYAMA Keisuke SUEKI Kouichi KIKUCHI Hiromichi NAKAHARA  
Takesi AKASAKA\*

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Graduate School of Science and  
Technology, Niigata University\*

By neutron activation analysis, simultaneous measurements and determinations of trace amounts of various metallofullerenes are possible. The fullerenes were produced by carbon arc method using rods consisting of various lanthanoid oxides and graphite. Using those activated metals as tracers, HPLC elution curves of lanthanoid fullerenes for 14 elements could be obtained. HPLC behaviors of Eu, Sm, Tm, and Yb containing fullerenes were found quite different from those of other elements which behaved similarly to La.

## 3P33

### 核的手法を用いた放射性フラレーンの生成 (III)

都立大理 ○末木啓介・菊地耕一

東北大核理研 大槻勤・榎本和義

東北大金研 三頭聰明

原研 永目論一郎

[はじめに]

$C_{60}$ や $C_{70}$ のフラレーンに関する研究の中で生体内での微量フラレーンの生理的挙動などに関心が寄せられている。今までに、フラレーンを $^{11}C$ で標識化することに成功した<sup>1)</sup>。 $^{11}C$ で標識する方法として2種類の方法を用いた：(1)  $^{12}C(\gamma, n)^{11}C$  反応によってフラレーンから電子線加速器で生成する制動放射線による照射で製造する方法、(2)  $^{11}B(p, n)^{11}C$  や  $^{14}N(p, \alpha)^{11}C$  で放射性核種をサイクロトロンを用いて生成し反跳法によってフラレーン骨格に導入する方法。反跳法による放射性核種のフラレーン骨格への導入は、あらたにヘテロ分子の導入など多くの興味を与えた<sup>2)</sup>。そして、長寿命核種である $^{14}C$ によるフラレーン骨格への導入の可能性も示した。 $^{14}C$ を1 mCi用いて通常のフラレーンと同様にアーク法で製造する報告はすでにある。しかし、この方法は放射性の核種の取り扱いを含めて難しいものがあると考えられる。本研究では、反跳法の応用として $^{14}N(n, p)^{14}C$  反応を用いてフラレーンの標識化を試みた。

[実験]

原子炉照射：約10 mgの $C_{60}$ および $C_{70}$ を二硫化炭素に溶かし、チッ化アルミニウムの粉末を加えて懸濁させ均一に混合して、乾固してアルミニウム箔で包み、石英管に真空封入した。その試料を原研のJRR4およびJMTRを用いて中性子照射した。照射後、二硫化炭素または1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)を用いて溶解し、ミリポアフィルターを用いて不純物を取り除いた。トルエン-ヘキサン(7:3)混合溶媒に溶解して、パッキークラチャーカラムを用いてHPLC展開を行った。1分毎に分取した試料に液体シンチレーションのカクテルを加えて液体シンチレーションカウンター(LSC)で $\beta$ 線測定を行った。

[結果と考察]

照射試料を $CS_2$ やTCBで溶解した結果、どの場合でも元の $C_{60}$ および $C_{70}$ に比べて量が少なくなっている。特に、原研JMTRで5日間照射した試料に関してはまったくフラレーン試料が二硫化炭素に不溶な物質に変わっていた。他の試料に関しても可溶できるフラレーンの量が当初の数分の1から数十分の1になっている。これは可溶性でない物質への変化が多量に行われていると考えることができる。また、二硫化炭素には可溶でもトルエンには不要な成分が多く存在している事実も $C_{60}$ で確認されより難溶性の物質への変化が認められた。これらのことは、 $^{11}C$ の標識化ではほとんど問題にならなかった放射線(中性子やガンマー線)の影響が強く現れているものと考えられる。しかし、これらの結果がフラレーンを破壊しているのか重合などによる新しい物質への変化を与えているのかは現在のところ不明であり、今後の検討課題としていきたい。

溶解できた物質をパッキークラチャーカラムを用いてHPLC展開した。UV検出器で得られたHPLCの溶離曲線には $C_{60}$ と $C_{70}$ の各々の溶出位置に吸収を観測したのでそのままの物



質が残っていることは確認された。LSC を用いた HPLC の溶離曲線は図に示すようになった。 $C_{60}$  では、 $^{14}\text{C}$  で行われた溶離挙動に似ており、 $^{14}\text{C}$  での標識化が可能であることを示した。 $C_{60}$  と  $C_{70}$  の混合試料の場合にも同様な結果が得られた。 $C_{70}$  では、放射能が弱いために 2 番目のピークを完全に確認するにはいたっていない。今回の実験では、原研 JRR4 と原研 JMTR 照射で中性子の量などに 10 倍以上の違いがあったにもかかわらず、得られた放射性試料の放射エネルギーは 2-3 倍程度しかなかった。このことは、先に述べた放射線の影響によるフラーレンの変化との競争によってラベル化に限界がある可能性を示した。

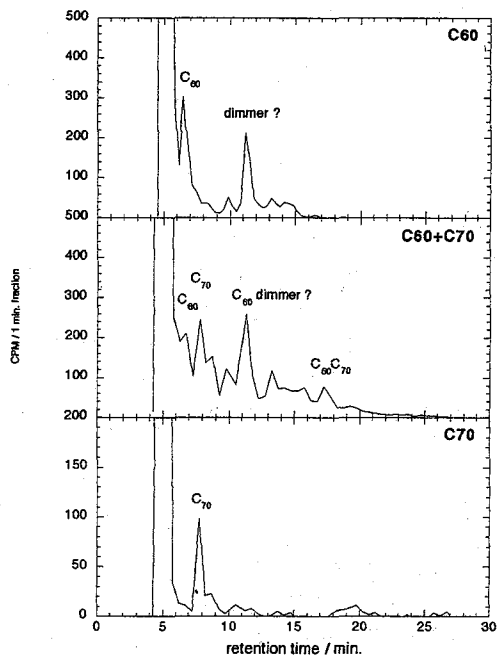


Figure Radiochromatogram of radioactive fullerenes labeled with  $^{14}\text{C}$ .

#### 参考文献

- 1) T. Ohtsuki et al., J. Am. Chem. Soc. 117, 12869 (1995),  
榎本和義ら、第 39 回放射化学討論会予稿集 105 (1995).
- 2) 大槻勤ら、第 39 回放射化学討論会予稿集 107 (1995).

PRODUCTION OF RADIOACTIV FULLERENES USING NUCLEAR REACTIONS(III)  
 KEISUKE SUEKI, KOUICHI KIKUCHI, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.,  
 TSUTOMU OHTSUKI, KAZUYOSHI MASUMOTO, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku  
 Univ.,  
 SATOAKI MITSUGASHIRA, Research of Material Science, Tohoku Univ.,  
 YUICHIRO NAGAME, Japan Atomic Energy Research Institute.

The radioactive  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes labeled with  $^{14}\text{C}$  were produced by  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  reaction at the JRR4 and JRTM nuclear reactor. But the specific activities of fullerenes labeled with  $^{14}\text{C}$  had constant value without the irradiation dose of neutron, because the radiation effect in the reactor caused to change fullerenes.

# 3P34

マルチトレーサーを用いるモノアミド抽出剤による貴金属元素抽出

(青学大理工・茨大理\*・原研\*\*・理研\*\*\*)○伊藤直弥・斎藤裕子・木村 幹・成田弘一\*・矢板 毅\*\*・館盛勝一\*\*・安部静子\*\*\*・安部文敏\*\*\*

## 【緒言】

モノアミド抽出剤は化学的安定性が高く、リン酸系の抽出剤とは異なり放射性廃棄物処分時において完全焼却が可能なことから、現在再処理工程で用いられているTBP(リン酸トリブチル)に替わる抽出剤として注目されている。我々のグループでは、有用抽出剤の設計の一環として、抽出分配比が抽出剤のどのような特性に支配されているかを明らかにする目的で、さまざまな構造を持つアミド化合物に対して、注目する金属の抽出分配比測定、抽出錯体に対する分光法、分子軌道法を用いた電子状態の解析を行っている。

## 【実験】

### 1. 抽出剤

用いた抽出剤は、計5種のモノアミド( $R_1$ の $n$ が4,6で $R_2$ の $n$ が7のもの、それぞれDBOA, DHOAと、 $R_1$ の $n$ が8で $R_2$ の $n$ が3,5,7のもの、それぞれDNOBA, DNOHA, DNOOA)とTBPである(Fig.1)。いずれもドデカンにより希釈し1M濃度とした。

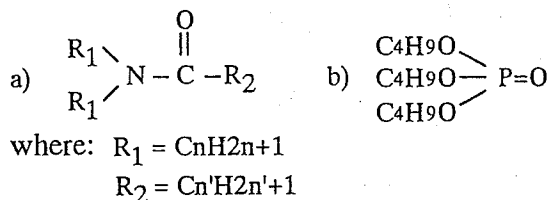


Fig.1 Structure of a) N,N-dialkyl aliphatic amides and b) TBP.

### 2. 抽出実験

理化学研究所で製造され化学分離されたマルチトレーサー溶液を使用し、各濃度の硝酸溶液と予備平衡済みの等容積の抽出溶媒によりミキサーを用い抽出を行った。その後遠心分離を行い、有機相および水相の $\gamma$ 線スペクトルを解析することにより分配比を求めた。

### 3. 分子軌道計算および吸収スペクトルの測定

抽出実験に用いた抽出剤および類似抽出剤の分子軌道をMOPACにより計算し、それぞれのHOMOエネルギーを求めた。さらに、金属-抽出剤系錯体の電子吸収スペクトルの測定を行った。

## 【結果と考察】

3M硝酸溶液からの各金属抽出におけるモノアミド抽出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図に示したような傾きで分配比が上昇していることが分かった。また、比較対照として同様にTBPに関して行ったところモノアミドとTBPではその傾きにそれほどの差がないことが分かった。従って各金属が抽出される際、両抽出剤ともその金属への配位数はほぼ等しいことが示唆される。

分子軌道計算の結果をFig.3に示す。この図から今回使用したアミドでは置換基の炭素数の増加にともないHOMOエネルギーが減少する傾向が得られた。このことは金属-アミド間のHOMO-LUMO gapが置換基の炭素数の増加にともなって大きくなっていることを示している。ゆえに炭素数の増加にともなって金属-アミド間の結合における軌道間相互作用が小さくなり、イオン結合的性質を帯びる傾向にあることが示唆される。

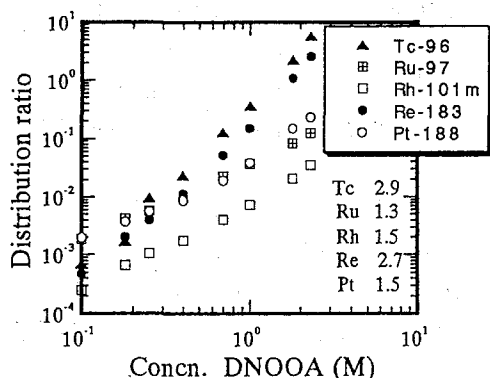


Fig.2 Distribution as a function of amide concentration.

Ru-アミド錯体に対する電子吸収スペクトルの結果をFig.4に示す。用いたアミドはR<sub>2</sub>の変化系列の3錯体について測定された。スペクトルでは、電荷移動遷移(CT)に帰属される250~300nm帯のピークと400~600nm帯のd-d遷移に帰属されるピークが観測された。CTのピークは炭素数の変化にともなって減少する傾向を示し、DNOOA錯体では観測されなかった。このことは先に記したように炭素数の増加にともなってイオン結合的性質を帯びた結果として起こったことであると示唆している。

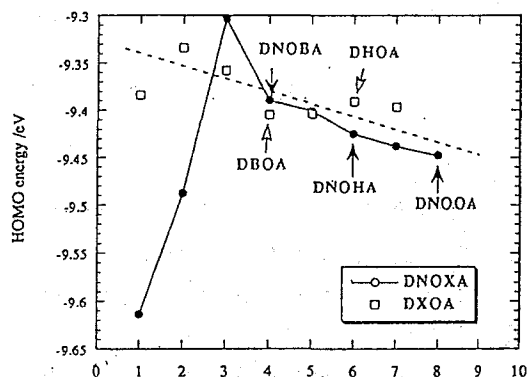


Fig.3 Relationship between carbon number of alkyl group and HOMO energy.

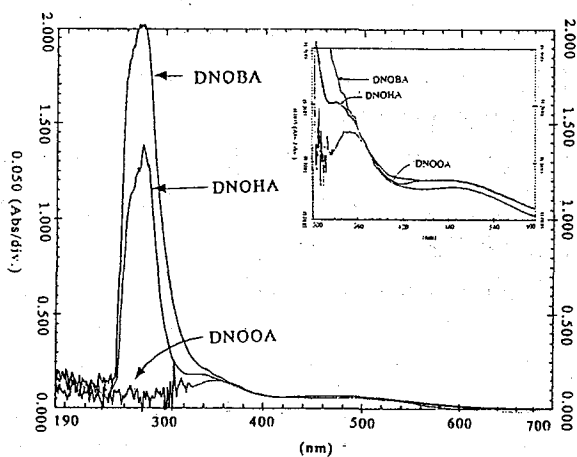


Fig.4 Electronic absorption spectrum of Ru-amide complex.

#### MULTITRACER STUDY ON EXTRACTION OF NOBLE METALS WITH N,N-DIALKYL ALIPHATIC AMIDES.

( College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University. \*Faculty of Science, Ibaraki University. \*\*Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI). \*\*\*The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) ).

Naoya ITO, Yuko SAITO, Kan KIMURA, Hirokazu NARITA\*, Tsuyoshi YAITA\*\*, Syouichi TACHIMORI\*\*, Shizuko AMBE\*\*\*, Fumitoshi AMBE\*\*\*.

The substituent effect of several N,N-dialkyl aliphatic amide for the extraction of noble metals from nitric acid solution were elucidated by multitracer method. Furthermore, the MO calculations for these compounds and the measurements of absorption spectra for Ru-these amides complexes were also carried out to comprehend their electronic structure. From these results, we concluded that the substituent effect of the extraction behavior of noble metals possibly depends on the chemical bond properties between the metals and extractants.

(理研<sup>1</sup>・東邦大<sup>2</sup>) ○屋鋪一尋<sup>1,2</sup>・片山 修<sup>1,2</sup>・前田はるか<sup>1</sup>・榎本秀一<sup>1</sup>・尾崎卓郎<sup>1</sup>・安部静子<sup>1</sup>・安部文敏<sup>1</sup>

## 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る。本研究では主に、希土類元素を含むマルチトレーサーを用いて、HDEHP(リン酸ジ(2-エチルヘキシル))支持液体膜に対する元素の透過傾向を、様々なpH条件において調べ、個々の元素の最適な透過条件を求め、これらの元素を分離する事を目標とした。

## 2. 実験方法

## 1) マルチトレーサー溶液の調製

金板をターゲットとして135 MeV/核子の<sup>14</sup>Nで約2日間照射し、化学処理して希土類元素を含むマルチトレーサーを調製した。本研究で使用したマルチトレーサーには9核種 (<sup>46</sup>Sc, <sup>88</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb, <sup>175</sup>Hf, <sup>139</sup>Ce, <sup>143</sup>Pm, <sup>146</sup>Gd, <sup>169</sup>Yb, <sup>172</sup>Lu) が含まれていた。

## 2) 支持液体膜の調製

HDEHPとデカリンを秤量瓶中で体積比1:1で混合し、この溶液中に直径2.2 cmの多孔性テフロン膜を浸し、2昼夜放置して得た支持液体膜を使用した。

## 3) 透過実験

受容相は0.5 mol/dm<sup>3</sup>の塩酸 20cm<sup>3</sup>とし、供給相は塩酸及びアンモニアでpHを1, 2, 3, 4, 5に調製したマルチトレーサー溶液 80cm<sup>3</sup>とした。Fig. 1. に示すように供給相はマグネチックスターラーで攪拌を行い、受容相はマイクロチューブポンプによって循環させ、途中に一定量貯えるポリエチレン容器をはさみ連続的にGe半導体検出器で3600秒毎に測定をし透過率の時間変化を調べた。透過率は透過実験前後の供給相から5cm<sup>3</sup>ずつ、実験後の受容相から5cm<sup>3</sup>を採取し、それぞれGe半導体検出器で20000秒測定した値から計算した。

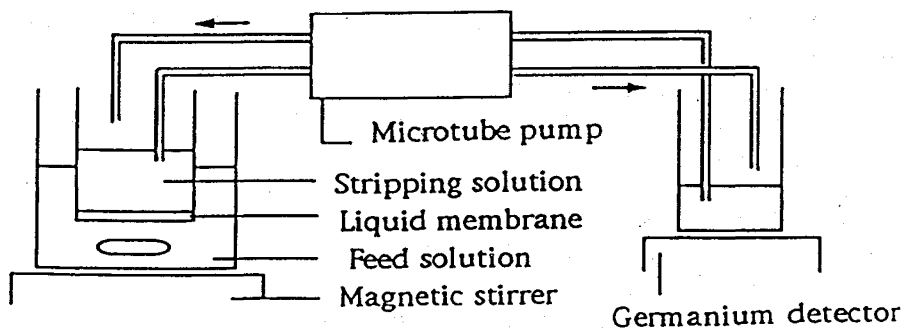


Fig.1. Experimental apparatus

### 3. 結果と考察

pH 1.4 の時のCe,Pm,Gd,Ybの透過率の時間変化をFig. 2. に示す。4 元素の中でCeは最も透過が速く10時間でほぼ100%透過した。Pmの透過はCeより若干遅いが、ほぼCeと同じ透過傾向を示した。Gdは時間と共に直線的に透過が進行し、20時間で80%透過した。Ybの透過は最も遅く20時間で10%が透過したにすぎない。他の元素(Sc, Zr,Nb,Hf,Lu )は透過しなかった。

供給相のpHを変化させた際のCeの透過を Fig. 3. に示す。CeはpH 1.4 において透過が100%であり、pHが高くなるに連れて透過率は低い値をとる。希土類元素の透過挙動は元素により異なるpH依存を示した。これより、これらの元素はHDEHP-デカリン支持液体膜による分離が可能であると考えられる。

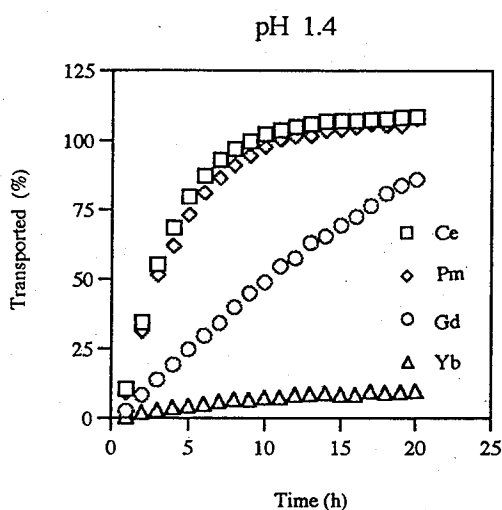


Fig.2. Relation between permeation and time. (Feed solution: pH 1.4 HCl.)

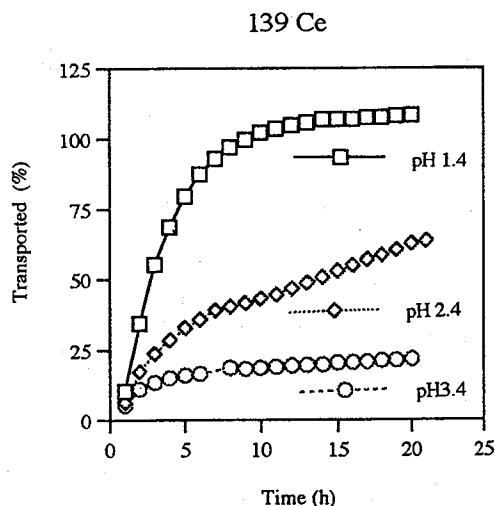


Fig.3. Plot of Ce permeation vs time at various pH in the feed solution.

## MULTITRACER STUDY ON PERMEATION OF RARE EARTH ELEMENTS THROUGH A SUPPORTED LIQUID MEMBRANE

(The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)<sup>1</sup> · Toho University<sup>2</sup>)

○Kazuhiro YASHIKI<sup>1,2</sup> · Osamu KATAYAMA<sup>1,2</sup> · Haruka MAEDA<sup>1</sup> ·

Shuichi ENOMOTO<sup>1</sup> · Takuo OZAKI<sup>1</sup> · Shizuko AMBE<sup>1</sup> · and Fumitoshi AMBE<sup>1</sup>

We have investigated permeation of rare earth elements by means of the supported liquid membrane (HDEHP/n-decalin). The pH dependence of permeation rate of the elements, <sup>46</sup>Sc, <sup>88</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb, <sup>175</sup>Hf, <sup>139</sup>Ce, <sup>143</sup>Pm, <sup>146</sup>Gd, <sup>169</sup>Yb, and <sup>172</sup>Lu, was simultaneously determined using a multitracer solution separated from an Au target irradiated by a 135 MeV/nucleon <sup>14</sup>N beam. Characteristic permeation behavior of each element was obtained under strictly identical conditions.

# 3P36

## マルチトレーサーを用いた固液吸着挙動の多元素同時解析 (2)

— 非イオン性高分子吸着体および繊維状活性炭 —

(放医研・理研\*) ○柴田貞夫・野田 豊・安部静子\*・岩本正子\*・

前田はるか\*・安部文敏\*

### 【はじめに】

非イオン性高分子吸着体や活性炭はある種の無機錯陰イオンに対して特異な吸着挙動を示すことが知られており、放医研ではこの現象の解明と放射化学分析への応用を目的として研究を行ってきた。<sup>(1, 2)</sup> 理研のリングサイクロトロンで製造されるマルチトレーサー<sup>(3)</sup>は、その特質により能率的に多数の無機イオンについての固液吸着挙動を調べることを可能にした。これまでに種々の金属箔をターゲットとして調製されたマルチトレーサー溶液を用いて元素の非イオン性高分子吸着体および繊維状活性炭への分配係数の塩化物イオン濃度依存性について報告してきた。<sup>(4)</sup> 今回は臭化物イオン濃度依存性についてのデータを得たので報告する。

### 【実験】

マルチトレーサー溶液は、理研リングサイクロトロンで照射した金および亜鉛から調製した。<sup>(5)</sup> マルチトレーサー溶液中の放射性核種は Ge 半導体検出器で測定し、MS-DOS ファイルに取り込まれたγ線スペクトルデータを、ワークステーション上の BOB コードを用いて解析し、γ線のエネルギーと半減期から核種を同定した。吸着体として用いた非イオン性高分子吸着体は Amberlite XAD-7 を、メチルアルコール、塩酸、水、水酸化ナトリウム、水の順で洗い使用した。繊維状活性炭としては、Kynol ACF 1605-15 を、塩酸、水、水酸化ナトリウム、水の順で洗い、60°Cで乾燥して使用した。

分配係数 (Kd) は次のようにして求めた。即ち、予め臭化物イオンの濃度を調整した臭化水素酸または臭化リチウム溶液 (pH ~2) にマルチトレーサー溶液を加え、この溶液 10 cm<sup>3</sup> を 20 cm<sup>3</sup> 広口ポリプロピレン瓶に取り、精秤した吸着体を加えて室温で振り混ぜた。上澄液のうち 5 cm<sup>3</sup> をピペットを用いて振とうに用いたものと同型の容器に移しこれを「フラクション s」、残った溶液と吸着体を「フラクション r」とし、両者のγ線スペクトルを測定した。ある核種に相当するγ線エネルギー領域のスペクトルのピーク面積をそれぞれ A<sub>s</sub>、A<sub>r</sub>、吸着体の重量を w g、溶液の容量を V cm<sup>3</sup> とすると、その核種の Kd は次の式で算出できる。

$$Kd = \frac{(A_r - A_s)}{2 \times A_s} \times \frac{V}{w}$$

### 【結果と考察】

マルチトレーサー溶液中に含まれ、吸着挙動の解析が出来た元素は以下のものである。

Zn ターゲット : Na, Mg, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga

Au ターゲット : Sc, V, Mn, Co, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, In, Sb, Te, Ba,

Ce, Pm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Ir, Pt

各吸着体における元素の分配係数に対するの臭化物イオン濃度依存性は、これまでに得られていた塩化物イオンの濃度依存性に関する結果と類似したものであった。すなわち、Na、Mg および K は実験した臭物イオン濃度の範囲ではこれらの吸着体にはほとんど吸着しないことがわかった。また、Fe や Ga 等のクロロ錯陰イオンの生成に伴って分配係数が急増する元素は、臭化物イオンの増加により同様にブロモ錯陰イオンの生成が関係している挙動を示した。なお、臭化物イオンは塩化物イオンに比べて大きいため、錯陰イオンの分配係数は大きくなり、裸のイオンの場合には小さくなる傾向があるように見うけられた。

現在 pH 測定領域での吸着挙動の研究を計画中である。

#### 【参考文献】

- (1) 渡利他：日本原子力学会誌, 1984, 26, 384
- (2) 柴田他：RADIOISOTOPES, 1990, 39, 226
- (3) S. Ambe et al：Chem. Lett., 1991, 149
- (4) 柴田他：第38回放射化学討論会, 1994
- (5) 柴田他：第39回放射化学討論会, 1995

### SIMULTANEOUS ANALYSIS ON SOLID-LIQUID ADSORPTION BEHAVIOR OF VARIOUS ELEMENTS USING RADIOACTIVE MULTITRACER (2) -- NON-IONIC MACRO-RETICULAR COPOLYMER AND ACTIVATED CARBON FIBER --

Sadao SHIBATA \*<sup>1</sup>, Yutaka NODA \*<sup>1</sup>, Shizuko AMBE \*<sup>2</sup>, Masako IWAMOTO \*<sup>2</sup>,  
Haruka MAEDA \*<sup>2</sup>, Fumitoshi AMBE \*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup> National Institute of Radiological Sciences

\*<sup>2</sup> The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The adsorption behavior of elements on a non-ionic macro-reticular co-polymer and an activated carbon fiber is studied simultaneously in bromide solutions using radioactive multitracer prepared by irradiation of metal foil with a heavy ion beam. These behaviors are compared with the previous results obtained in chloride solutions.

