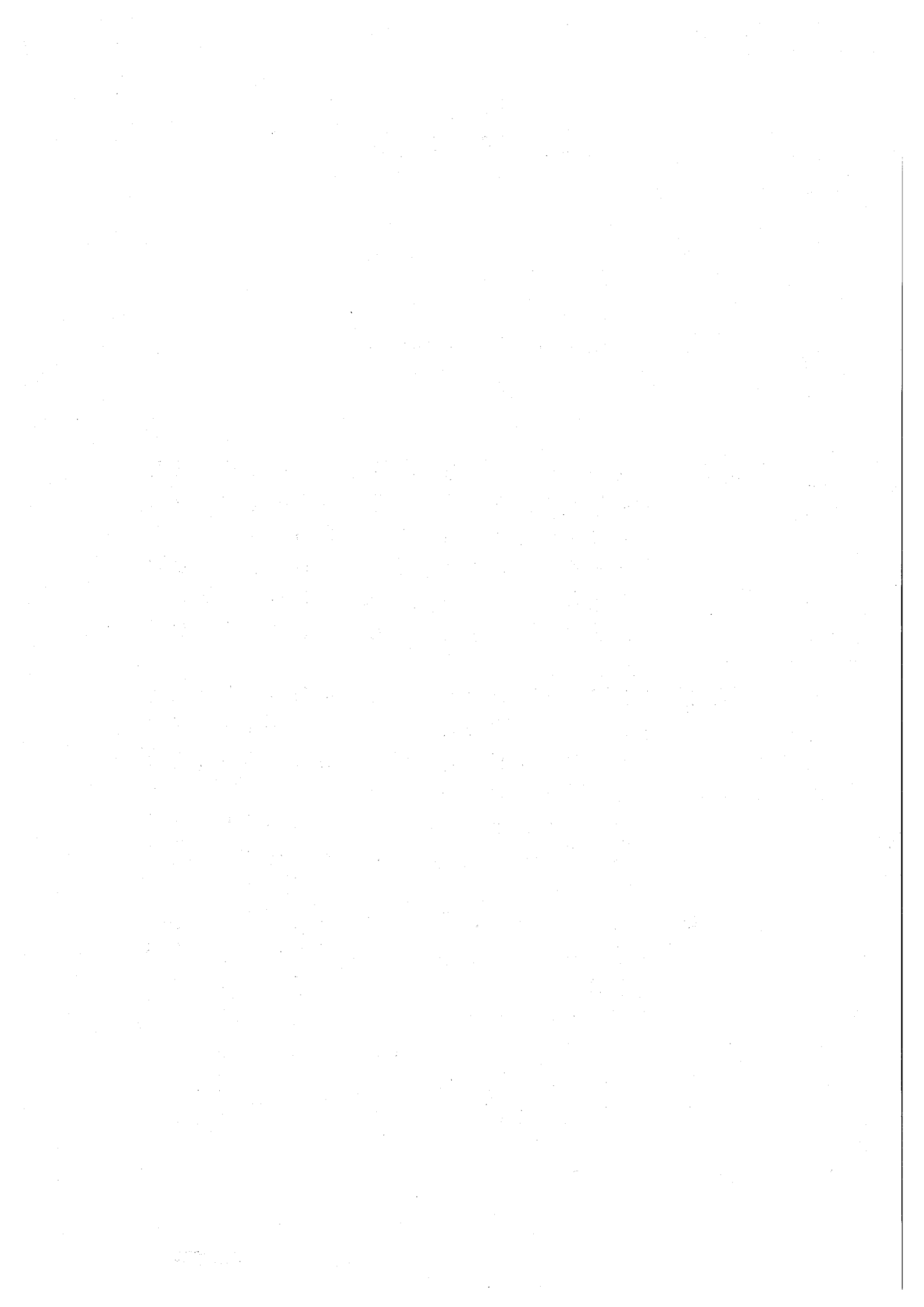


講演発表

第1日 9月23日(月)

A会場	1A01~1A05	9:20~10:35
	1A06~1A08	10:45~11:30
	1A09~1A13	13:00~14:15
	1A14~1A15	14:30~15:00
	1A16~1A19	15:00~16:00
	1A20~1A22	16:15~17:00
B会場	1B01~1B05	9:20~10:35
	1B06~1B08	10:45~11:30
	1B09~1B13	13:00~14:15
	1B14~1B16	14:30~15:15
	1B17~1B21	15:15~16:30
	1B22~1B23	16:45~17:15
C会場	1C01~1C03	9:20~10:05
	1C04~1C05	10:05~10:35
	1C06~1C07	10:45~11:15
	1C08~1C12	13:00~14:15
	1C13~1C16	14:25~15:25
	1C17~1C19	15:35~16:20
	1C20~1C22	16:20~17:05



104 番元素ラザホージウムを模擬した同族元素 Zr ならびに Hf のフッ化水素酸系における陰イオン交換挙動

(理研, 原研先端基礎¹, 阪大院理²) ○羽場宏光, 塚田和明¹, 浅井雅人¹, 秋山和彦¹, 豊嶋厚史^{1,2}, 西中一朗¹, 市川進一¹, 永目諭一郎¹

[はじめに] 近年, 重い極限領域における原子の電子状態に関する情報を得ることを目的として, 超アクチノイド元素の化学的性質を調べる研究が脚光を浴びている. 我々のグループでは, これまで原研タンデム加速器を用いて 104 番元素ラザホージウム(Rf)の HCl 系並びに HNO₃ 系における陰イオン交換挙動を調べ, Rf が周期表上の 4 族に位置付けられることを確認してきた[1]. 一方, GSI 並びに Mainz 大との協力研究の下, PSI の Philips Cyclotron を用いて 0.01~0.5M HF 系における Rf の陰イオン交換実験を行い, 予備的ながら Rf の分配係数(K_d)の HF 濃度変化が Hf と異なるという興味深い結果を得ている[2]. 本研究では, より高い HF 濃度領域へ実験を拡張するため, Rf の同族元素である Zr と Hf の放射性トレーサーを用いて以下に述べる基礎実験を行った.

[実験] 原研タンデム加速器から得られる p ビームを用いて $^{89}\text{Y}(p,2n)$ 並びに $^{175}\text{Lu}(p,n)$ 反応によってそれぞれ ^{88}Zr (83.4d) 並びに ^{175}Hf (70d) を製造した. これらのトレーサーを用いて, 陰イオン交換樹脂 (MCI GEL CA08Y) に対する K_d 値をバッチ法により 0.17~26.1M の HF 濃度範囲で測定した.

短寿命核 ^{261}Rf (78s) を模擬したオンライン実験を行うため, Ge と Gd の混合標的を用いて $^{nat}\text{Ge}(^{18}\text{O},xn)$ 並びに $^{nat}\text{Gd}(^{18}\text{O},xn)$ 反応によってそれぞれ ^{85}Zr (7.86min) と ^{167}Hf (2.05min) を同時に合成した. 標的から反跳分離された ^{85}Zr と ^{167}Hf を He/KCl ガスジェットによって迅速イオン交換分離装置 AIDA[1]へ輸送し, 2 分間の捕集後, 6~18M HF で溶液化しながら陰イオン交換カラム (1.6mm ϕ × 7.0mm; 1.0mm ϕ × 3.5mm) に注入した. 溶離液は 8 フラクシオンに分取し, 樹脂に残存した Zr と Hf をすべて溶離するため最後に 4M HCl を流した. ^{85}Zr と ^{167}Hf の定量は, Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーによって行った.

[結果と考察] バッチ実験で得た Zr と Hf の K_d 値は互いに等しく, HF 濃度 ([HF]) の増加とともに急激に減少する. [HF] > 1M の範囲では, $\log([\text{HF}])$ 対 $\log(K_d)$ プロットの傾きは -3 であり, $[\text{MF}]^3$ で表される五角両錐構造の化学種の存在が推測される. この系で Rf の K_d 値を測定し, Zr 並びに Hf の結果と比較することから, Rf の化学種やイオン半径に関する情報を引き出せる.

AIDA を用いて測定した ^{85}Zr 並びに ^{167}Hf の溶離曲線の一部を Fig. 1 に示す. Zr と Hf の溶離挙動は互いに等しく, バッチ実験の結果に矛盾しない. また, 溶離曲線のピーク液量 V_p から $K_d = (V_p - V_0)/m_r$ 式 (V_0 : カラム間隙水量, m_r : 樹脂重量) を用いて得られる K_d 値は, バッチ実験で得た K_d 値に良く一致する. ^{261}Rf の実験では, HF 溶液と 4M HCl の 2 フラクシオンをそれぞれ約 300 μL 分取し, 樹脂への吸着率を測定する. 今回得た Zr と Hf の溶離曲線から吸着率と K_d 値との関係が得られ, この関係から Rf の K_d 値を求めることができる. 最近, 我々のグループでは 2~14M HF 系における Rf の吸着率測定に成功した. 詳細は次の発表[3]で報告する.

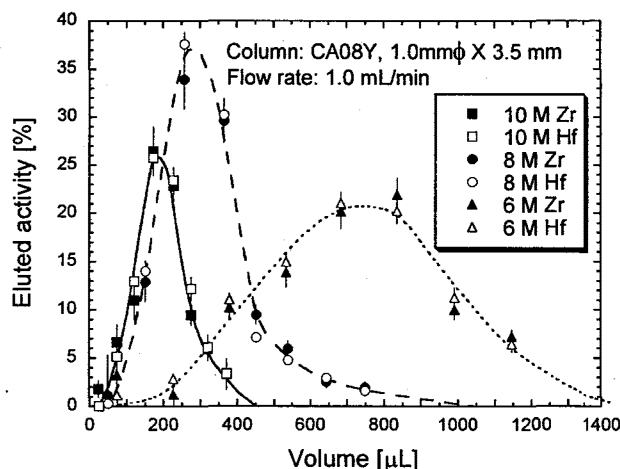


Fig. 1. Elution of ^{85}Zr and ^{167}Hf with 10, 8, and 6 M HF.

[参考文献] [1] Haba *et al.*: J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 143 (2002)., [2] Strub *et al.* GSI Scientific Rep. 2000, 168 (2001)., [3] 塚田ほか, 本討論会 1A02.

Anion exchange behavior of Zr and Hf in hydrofluoric acid

-Model experiments for chemical characterization of element 104, rutherfordium-

HABA, H., TSUKADA, K., ASAI, M., AKIYAMA, K., TOYOSHIMA, A., NISHINAKA, I., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y.

フッ化水素酸系におけるラザホージウムの陰イオン交換挙動

(原研¹, 理研², 阪大院理³, 新潟大理⁴, 筑波大化⁵, 都立大院理⁶,
徳島大医⁷, 金沢大理⁸, 金沢大院自然⁹)

○ 塚田和明¹, 羽場宏光², 浅井雅人¹, 豊嶋厚史^{1,3}, 秋山和彦¹, 西中一朗¹,
市川進一¹, 永目諭一郎¹, 中原弘道¹, 安田健一郎¹, 宮本ユタカ¹, 金子哲也^{1,4},
平井利幸^{1,4}, 小野佐和子⁴, 後藤真一⁴, 工藤久昭⁴, 重川充³, 篠原厚³, 末木啓介⁵,
大浦泰嗣⁶, 阪間稔⁷, 釣賀直哉⁸, 木下哲一⁹, 村江卓哉⁹, 菊永英寿⁹, 横山明彦⁸

【はじめに】 超アクチノイド元素のような重い原子系では、電子軌道に対する相対論効果により化学的性質が周期性からずれると理論的に予測されている[1]。いくつかの実験報告は周期性からのずれを指摘しているが十分な議論は行われていない[2]。我々は104番元素ラザホージウム (Rf) のHCl系並びにHNO₃系における陰イオン交換挙動を調べ、Rfが周期表第4族に位置付けられることを確認してきた[3]。一方、GSI並びにMainz大との協力研究では薄いHNO₃/HF混合系の陽・陰イオン交換分離実験および0.01~0.5M HF系の陰イオン交換分離実験を行いRfの分配係数(K_d)のHF濃度依存性がHfと異なるという興味深い結果を得ている[4, 5]。本研究では濃いHF濃度に着目しRf並びにHfの陰イオン交換分離実験を行い、基礎実験[6]で得た情報を基に同族のHfおよびZrと比較した。

【実験】 原研タンデム加速器において²⁴⁸Cm(¹⁸O, 5n)反応で²⁶¹Rf(半減期78秒)を、¹⁵⁴Gd(¹⁸O, 5n)反応で¹⁶⁷Hf(同2.05分)を同時に合成し、He/KClガスジェットにより迅速イオン交換分離装置(AIDA)に搬送した。2分間の捕集後、約300μLの2~14M HFで溶液化し、強塩基性陰イオン交換樹脂(MCI GEL CA08Y)を充填した小型カラム(1.6mmφ×7.0mm; 1.0mmφ×3.5mm)に導入し、その溶出液を第1試料とした。次に、4M HClで樹脂に吸着したRfおよびHfを溶出し第2試料とした。両試料を蒸発乾燥後、²⁶¹Rfおよび娘核種²⁵⁷Noが放出するα線並びに¹⁶⁷Hfが放出するγ線をそれぞれ観測した。

【結果と考察】 化学収率50~80%のもと、各濃度条件で本操作を数百回繰り返し(6~28時間)、Rfの崩壊に伴うα線を(両試料合わせて)15~40事象観測した。両試料の測定から得られた²⁶¹Rfと¹⁶⁷Hfの放射能比から、両元素の陰イオン交換樹脂への吸着率を求めた。Fig.1にHF濃度に対する両元素の吸着率を示す。図のようにRfの吸着挙動は同族のHfと明らかに異なる。羽場らの報告[6]にあるように、ZrおよびHfは本条件化で同じ挙動を示すと共に[M₇]³⁻で表される五角両錐構造であることを推測させるが、本実験結果が示す吸着挙動の違いは、Rfが同族のHfなどと異なる化学種をとることを期待させる。

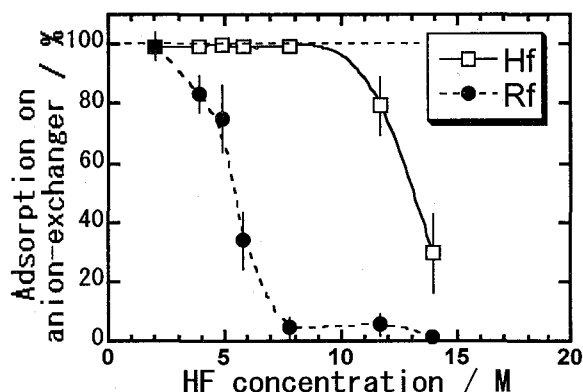


Fig. 1. Adsorption ratio as a function of HF concentration.

【参考文献】 [1] Fricke et al.: Phys. Lett. 30B, 317 (1969). [2] Kratz: *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner and Gupta, World Scientific, Singapore, (1999), p.129. [3] Haba et al.: J. Nucl. Radiochem. Sci. 3, 143 (2002). [4] Strub et al., Radiochim. Acta 88, 265 (2000). [5] Strub et al.: GSI Scientific Rep. 2000, 168 (2001). [6] 羽場ほか, 本年会 1A01.

Anion-exchange behavior of rutherfordium in HF media

TSUKADA, K., HABA, H., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., AKIYAMA, K., NISHINAKA, I., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., NAKAHARA, H., YASUDA, K., MIYAMOTO, Y., KANEKO, T., HIRAI, T., ONO, S., GOTO, S., KUDO, H., SHIGEKAWA, M., SHINOHARA, A., SUEKI, K., OURA, Y., SAKAMA, M., TSURUGA, N., KINOSHITA, N., MURAE, T., KIKUNAGA, H., YOKOYAMA, A.

Rf(Z=104)を模擬したIV族元素塩化物の
オンライン等温ガスクロマトグラフ挙動

(新潟大理, 原研, 理研, 阪大院理)○金子哲也, 塚田和明, 秋山和彦,
浅井雅人, 羽場宏光, 豊嶋厚史, 小野佐和子, 平井利幸, 後藤真一, 市
川進一, 永目諭一郎, 工藤久昭

【はじめに】ラザホージウム (Rf, Z=104) のハロゲン化物は同族元素のZr, Hfと同様に高い揮発性を持つとされている。これまでにその塩化物の揮発性について $Zr \cong Rf > Hf$ であるとの報告がされており¹, 相対論効果に起因すると言われている。しかしながら、マクロ量でのZr, Hf塩化物の昇華エンタルピーにはほとんど差はなく, 報告されたトレーサー量での揮発性の違いについては疑問が残る。そこで、我々は等温ガスクロマトグラフ装置を開発し、Rfの基礎実験としてZrおよびHfの塩化物の揮発性について検討した。

【実験】実験は、日本原子力研究所タンデム加速器実験施設にて行った。加速器照射にて $^{89}\text{Y} (p,n) ^{89m}\text{Zr}$ または $^{nat}\text{Ge} (^{16}\text{O}, xn) \text{Zr}$, $^{nat}\text{Gd} (^{16}\text{O}, xn) \text{Hf}$ 反応でZr, Hfトレーサーを合成し、実験に用いた。核反応で生成された放射性核種は、He/KClガスジェットシステムにより連続的に化学分離に供される。分離装置は目的元素を塩素化するための反応室、一定温度に保たれた分離カラムおよび揮発生成物を捕集するコールドトラップとから成り、すべて石英製である。KClエアロゾルとともに反応室に導入された核反応生成物は、ただちに塩素化剤 CCl_4/Cl_2 混合ガスによって塩素化され、その揮発性に応じて等温カラムを通過し、コールドトラップに捕集される。 γ 線の検出はコールドトラップを高純度Ge半導体検出器で測定することにより行った。

【結果と考察】分離の結果、直接・間接的に生成される希土類元素を除くことができた。このことから分離に塩化物を用いることで、Rf実験時の α 線検出の際に妨害となるアクチノイド元素を除去できることが確認できた。等温カラム温度に対するZr, Hfの収率の変化を図1に示す。曲線は、理想直線クロマトグラフ輸送の微視的モデル²をもとにしたMonte Carlo計算による。図からわかるように、ZrとHfは同様の挙動を示した。また、このときの吸着エンタルピーは、ともに約70 kJ/molであった。このことから、石英表面に対する吸着脱離挙動はZr-Hf間で大きな差はなく、マクロ量からの挙動の予想に反しないものであることが確かめられた。

[1] Kadkhodayan, B., et al.: *Radiochim. Acta* **72**, 169 (1996).

[2] Zvara, I.: *Radiochim. Acta* **38**, 95 (1985).

On-line Isothermal Gas Chromatographic
Behavior of Chlorides of Group IV elements as a
model experiment of Rf(Z=104)

KANEKO, T., TSUKADA, K., AKIYAMA, K., ASAI, M., HABA, H., TOYOSHIMA, A., ONO, S.,
HIRAI, T., GOTO, S., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., KUDO, H.

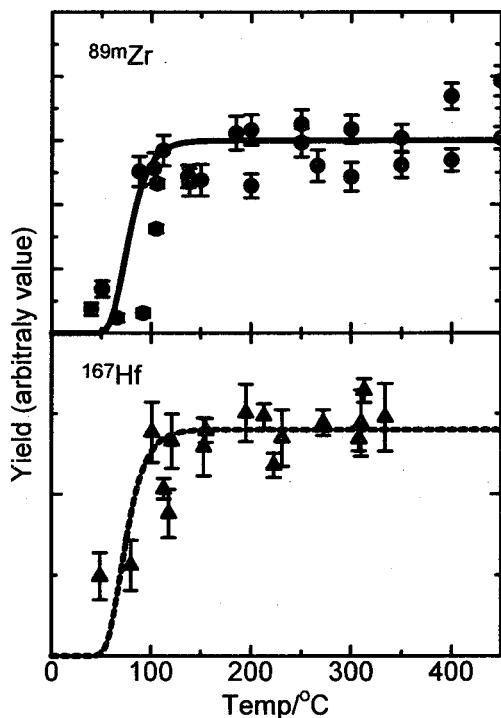


図1 塩化剤として Cl_2/CCl_4 を用いたときの、等温カラム温度に対する ^{89m}Zr および ^{167}Hf の収率の変化。曲線はMonte Carlo計算による。

ノーベリウム(III)の陽イオン交換挙動に関する研究

(阪大院理¹, 原研先端研², 理研³, 新潟大⁴)○豊嶋厚史^{1,2}, 塚田和明², 重川充¹, 羽場宏光³, 浅井雅人²,
秋山和彦², 西中一朗², 市川進一², 永目諭一郎², 谷勇氣¹,
長谷川浩子¹, 金子哲也^{1,4}, 平井利幸^{1,4}, 篠原厚¹

Brüchleらは α -ヒドロキシイソ酪酸(α -HIB)溶液中におけるメンデレビウム(Md)(III)とローレンシウム(Lr)(III)の陽イオン交換挙動を調べ、分配係数とイオン半径の系統性から Lr(III)のイオン半径が拡大していると報告した[1]. この特異な現象を詳しく検証するには両者の中間に位置するノーベリウム(No)のイオン半径を測定する事が重要となるが、No は水溶液中で No(II)として存在するため、これまで同様の手法によって No(III)のイオン半径は得られていない. そこで、酸化過程を加えた α -HIB 溶液系での陽イオン交換実験から No(III)のイオン半径を求める事を計画している. これまでに Ce(III) \rightarrow Ce(IV)の酸化電位が No のそれに近い事から[2], ^{139}Ce トレーサーを利用して酸化条件を決定した. 本研究では、 ^{255}No を模擬して重ランタノイド元素(Tm, Er, Ho, Dy, Tb)の短寿命核種を用い、イオン半径導出の基礎データとしてそれらの陽イオン交換挙動を調べたので報告する.

実験は原研タンデム加速器施設において行った. それぞれ $^{nat}\text{Eu}(^{12}\text{C},xn)$, $^{nat}\text{Sm}(^{12}\text{C},xn)$, $^{nat}\text{Nd}(^{12}\text{C},xn)$ 及び $^{nat}\text{Nd}(^{12}\text{C},pxn)$ 反応により生成した ^{160}Tm , ^{155}Er , ^{150}Dy 及び ^{152}Tb を He/KCl ガスジェットにより搬送し、またガスジェット捕集中に成長する ^{156}Ho を用い、迅速イオン交換分離装置(AIDA)によりイオン交換を行った. 10 分間捕集した生成物を約 70°C の 1.0 M 過ヨウ素酸溶液 200 μl に溶解して陽イオン交換カラム(1.6 mm ϕ \times 30 mm)に導入し、0.5 M 酢酸緩衝溶液 800 μl を流してカラム内の pH 調製を行った後、 α -HIB 溶液並びに過ヨウ素酸と α -HIB の混合溶液の 2 種類を用いてランタノイド元素を溶離した. その溶離液を 9~20 フラクションに分取し、Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーによって溶離曲線を作成した.

Fig.1 からわかるように 2 種類の溶離液に対して、溶離位置から求めた分配係数(K_d 値)と 6 配位のイオン半径[3]には、○の Tm を除くと、ほとんど同じ傾きの直線関係が確認でき、酸化過程を経た両方の条件下において実験が可能である事が示された. しかしながら、No の溶離位置は Md と Lr の間であると予想され、それぞれに対応する Er と Ho の溶離位置の差は本条件下では不十分であった. 今後、さらに分離度のよい条件で No の実験を行う事が必要である.

【参考文献】 [1] W. Brüchle *et al.*: Inorg. Chim. Acta **146**, 267 (1988).

[2] R. J. Silva *et al.*: J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3405 (1969).

[3] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.18, North-Holland(1994).

Study of cation exchange behavior of nobelium(III)

TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., SHIGEKAWA, M., HABA, H., ASAI, M., AKIYAMA, K., NISHINAKA, I., TANI, Y., HASEGAWA, H., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., KANEKO, T., HIRAI, T., SHINOHARA, A.

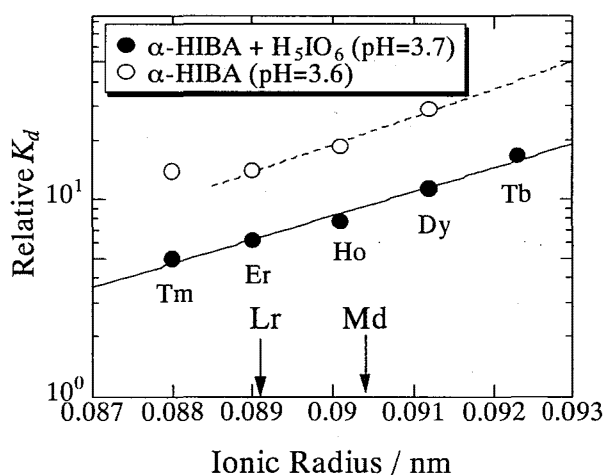


Fig.1. Relationship between K_d values and ionic radii for tripositive lanthanide ions.

バークリウム及びノーベリウムのイオン化・同位体分離

(原研, 理研¹, 徳島大医², 都立大院理³, 広島大院工⁴, 名大工⁵, 筑波大化⁶)
 ○浅井雅人, 塚田和明, 市川進一, 永目諭一郎, 西中一朗, 秋山和彦, 豊嶋厚史,
 長 明彦, 羽場宏光¹, 阪間 稔², 大浦泰嗣³, 小島康明⁴, 柴田理尋⁵, 末木啓介⁶

重元素の崩壊核分光実験では生成断面積の非常に小さな目的核種をその他の妨害核種から迅速に分離し測定することが重要である。我々はこれまで原研タンデム加速器に付設されたガスジェット結合型オンライン同位体分離装置 (ISOL) を用いて、 $^{233,235}\text{U}(^6\text{Li}, \text{xn})^{233-236}\text{Am}$, $^{237}\text{Np}(^6\text{Li}, \text{xn})^{237,238}\text{Cm}$ 反応で生成されるアメリシウム及びキュリウム同位体の EC/ α 崩壊核分光実験を行ってきた [1]。本 ISOL は、ガスジェットで運ばれてきた核反応生成物を表面電離型イオン源で +1 価にイオン化し、30 kV で加速したのち分析電磁石で単一の質量数のみを選択し測定装置へ導く。妨害核種のほとんどない線源が得られるだけでなく、核種の質量数を確実に同定することができる。また半減期 1 秒程度の核種まで測定可能である。ただし主にイオン化効率の低さから分離効率が低いのが欠点である。

本研究では、キュリウムよりも重いアクチノイド同位体の崩壊核分光実験の可能性を探るため、ISOL を用いてバークリウム及びノーベリウムのイオン化・同位体分離を行い、分離効率を測定した。バークリウムは $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, \text{X})^{250}\text{Bk}$ (半減期 3.2 時間) 反応で合成し、ガスジェット搬送のみの場合と ISOL で分離した場合とで観測された γ 線の強度を比較し、イオン化・同位体分離の効率として 2.2% を得た。ノーベリウムは $^{248}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 4\text{n})^{257}\text{No}$ (半減期 25 秒) 反応で合成し、観測された α 線と生成断面積から全分離効率 0.46% という値を得た。全分離効率のうちガスジェット搬送効率が約 50% であり、残りをすべてイオン化効率と見なして単純化すると、バークリウム及びノーベリウムのイオン化効率はそれぞれ 2.2%, 0.9% となった。

表面電離型イオン源によるイオン化効率は元素のイオン化ポテンシャルに大きく依存し、キュリウムよりも重いアクチノイド元素ではイオン化ポテンシャルが高く、効率が大幅に低下すると予想されていた。イオン化ポテンシャルの値から Langmuir の式 [2] を用いて計算されるアメリシウム、バークリウム、ノーベリウムのイオン化効率はそれぞれ 1.4%, 0.5%, 0.06% である。アメリシウムのイオン化効率は 0.6% と測定されていたので、今回のバークリウム及びノーベリウムのイオン化効率は予想外に大きな値であった。イオン化効率の大きさは、イオン化ポテンシャルだけでなく蒸気圧とも密接に関係していることが知られており [3]、今回の特にノーベリウムの高いイオン化効率はそれを反映しているとも考えられる。

この結果を受けて、バークリウムについては $^{239}\text{Pu}(^6\text{Li}, 4\text{n})^{241}\text{Bk}$ 反応を用いて EC 崩壊核分光実験を行い、未知核種 ^{241}Bk の半減期を 4.6(4) 分と決定した。ノーベリウムについては ^{257}No の内部転換電子測定により娘核の励起準位のエネルギー、スピン・パリティを決定し、中性子数 152-162 領域の Nilsson 軌道のエネルギーや順序から超重元素領域の殻構造を実験的に明らかにする計画である。

[1] M. Asai et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. **3** (2002) 187.

[2] R. Kirchner, Nucl. Instrum. Methods **186** (1981) 275.

[3] Y. Kawase et al., Nucl. Instrum. Methods, B **26** (1987) 341.

Ionization and On-line Mass-separation of Berkelium and Nobelium Isotopes

ASAI, M., TSUKADA, K., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., NISHINAKA, I., AKIYAMA, K., TOYOSHIMA, A., OSA, A., HABA, H., SAKAMA, M., OURA, Y., KOJIMA, Y., SHIBATA, M., SUEKI, K.

(原研) 市川 進一

日本原子力研究所東海研究所 (JAERI) と高エネルギー加速器研究機構素粒子原子核研究所 (KEK) は、研究協力の覚え書きに基づき、タンデム加速器施設に於ける短寿命核加速実験計画を開始した。この計画は、原研タンデム加速器で加速された陽子や各種重イオンと標的との反応で短寿命核 (RNB) を生成しつつオンライン同位体分離器で質量毎に分離し、荷電増幅後、線形加速器群で 0.1 から 8 MeV/u まで加速し様々な研究に供するものである。

加速器施設は、既存のタンデム加速器、オンライン同位体分離器、荷電増幅器、線形加速器群 (SCRFQ-linac、IH-linac、Pre-booster-linac、SC-linac) から構成される (表-1 参照)。ここで、荷電増幅器と、Pre-booster-linac は新設し、SCRFQ-linac、IH-linac は KEK から移設し用いる。また、線形加速器の調整ならびに、タンデム加速器とは独立して安定核ビームの供給を可能にする、外部 ECR イオン源を新設する。

加速を予定している RNB は、ウランの陽子誘起核分裂で生成する中性子過剰核並びに核子移行反応で生成する比較的軽い短寿命核等である。2004 年度には、加速エネルギー 1.09 MeV/u までのビーム加速と利用を開始し、引き続き、Pre-booster-linac の新設を図り、8 MeV/u までの RNB 並びに外部 ECR イオン源から供給される安定核ビームの加速を計画している。

Table 1: Some parameters of the facility

Tandem	terminal voltage	18 MV
	primary beam	p (3 μ A), heavy ion
JAERI-ISOL	mass resolving power	1200
	injection energy to linac	2.1 keV/u
	ion sources	surface ionizer, FEBIAD, ECR
Charge breeder	ECR:frequency, power	18 GHz, 1.3 kW
Linac complex	acceleration energy	0.14-7.66 MeV(variable)
	duty	100% ($A/q < 16$)
		30% ($A/q = 29$)
SCRFQ-linac	frequency, energy	26 MHz, 178.4 keV/u ($A/q < 29$)
IH-linac	frequency, energy	52 MHz, 0.14-1.09 MeV/u ($A/q < 10$)
Pre-booster-linac	frequency, energy	130 MHz, 1.09-2 MeV/u ($A/q < 7$)
SC-linac	frequency, energy	130 MHz, 2-5.05 MeV/u ($A/q = 7$)
		2-7.66 MeV/u ($A/q = 4$)

JAERI-KEK joint RNB project
 ICHIKAWA, S.

JAERI-KEK Joint RNB Project 用 ISOL イオン源の開発
(原研、高エネ研) 長 明彦、松田 誠、市川進一、塚田和明、
浅井雅人、鄭 淳讚、片山一郎

はじめに

JAERI-KEK 短寿命核加速実験を見据え、2 次ビーム生成 ISOL 用イオン源の開発を進めている。この短寿命核実験施設では、短寿命核の生成には重イオン核融合反応、核子移行反応並びに陽子誘起ウラン核分裂反応などを用いることを計画している。生成した短寿命核は、元素特性に合わせて開発中の表面電離型イオン源、低圧アーク放電型(FEBIAD)イオン源でイオン化する。

実験

JAERI-KEK 短寿命核加速実験施設で具体的に実験に供与することを目的に、これまでに核融合反応による ^{111}In の生成分離、二重魔法数核 ^{132}Sn 近傍核研究の基礎実験としての Sn 元素の分離、核子移行反応による ^8Li , ^{18}F , ^{20}F の生成分離を行った。

短寿命核の生成と分離に用いる標的/イオン源には、核反応で生成する極微量の目的核を高い効率でイオン化できることと同時に、標的からの拡散とイオン源内壁でおきる元素の脱着過程の速度が半減期に相応した速さであることが要求される。Li 及び F 元素の輸送効率を含めた全効率及びイオン源からの放出時間を測定するために、タンデム加速器から ^7Li ビーム、 ^{19}F ビームをそれぞれ ISOL イオン源に入射し、再イオン化/分離して電流測定を行った。同時に核子移行反応で生成する ^8Li , ^{18}F , ^{20}F を測定した。

^7Li の実験では 60 MeV 150 p-nA で核子移行反応のターゲット兼捕獲材としてイオン源内に設置した Ta 箔、グラファイト、窒化ボロンをそれぞれ照射した。図 1 に ISOL によって分離された ^7Li ビームの電流値によって測定した 2500K におけるイオン源からの放出時間を示す。イオン源からの放出時間は、2、3 成分からなりグラファイトでは速い成分($\tau=1.1$ s)での放出が多い。 ^7Li の全効率をタンデム加速器からの ^7Li 入射電流に対する ISOL 分離された ^7Li 電流で計測し、5~7%程度の効率であることがわかった。

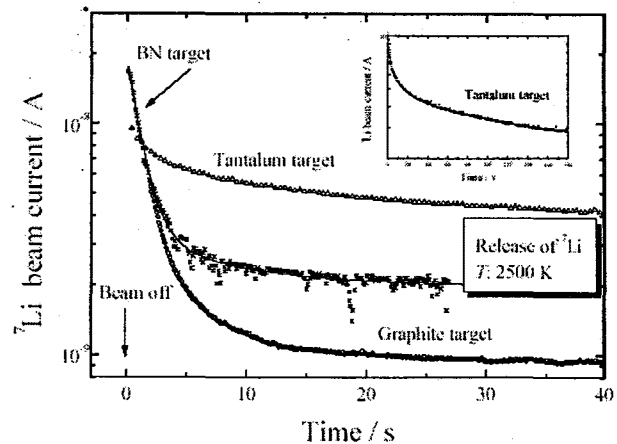


Fig.1. Release profiles of ^7Li .

Development of Ion Sources for JAERI-ISOL in JAERI-KEK Joint RNB Project

OSA, A., MATSUDA, M., ICHIKAWA, S., TSUKADA, K., ASAI, M.,

JEONG, S. C., KATAYAMA, I.

核破碎中性子源に用いられる重元素の 12 GeV 陽子による

生成核断面積の測定 (2)

(高エネ研) ○沼尻正晴、三浦太一、鈴木健訓、近藤健次郎

【はじめに】

陽子加速器を用いた大強度中性子源の建設計画が国内及び欧米各国で進められている。これらの計画で用いられる高エネルギー核破碎中性子源のターゲットとしては、効率的な熱除去の観点から Pb/Bi や Hg が考えられている。しかし、重元素の高エネルギー陽子による生成核断面積の測定値は、現在ほとんどない。この様な背景から演者らは高エネルギー加速器研究機構(高エネ研)の 12 GeV 陽子を用いて照射実験を行ない、Ge 検出器によりガンマ線スペクトルを測定し、生成核の断面積を求めた。実際のターゲットの形状等は、二次中性子等を考慮した計算コード等を用いて設計が行われるが、今回求めた実験結果は計算コードを検証するために有用と考えられる。

【実験方法】

照射実験は、高エネ研の 12 GeV 陽子シンクロトロン施設の北カウンターホール内にある EP1 ビームラインで行なった。標的としては、酸化水銀(粉末、厚さ 89 mg/cm²)と酸化水銀と酸化アルミニウムの混合物(厚さはそれぞれ 67 mg/cm²、40 mg/cm²)を用いた。酸化アルミニウムは、酸化水銀の厚さを確認するために用いた。入射陽子数(ビーム強度)は、SEC(二次電子検出器)及びモニター箔(AI)中の ⁷Be、²²Na の収量と放射化断面積から求め、 $(4.9 \pm 0.3) \times 10^{14}$ 個であった。

【測定結果】

照射直後から6ヶ月にわたり Ge 検出器でガンマ線を測定し、水銀から生成する核種の生成核種の断面積を求めた。測定結果の一例として、5種の生成核種について他のエネルギーに対する断面積[1]とともに図1に示す。

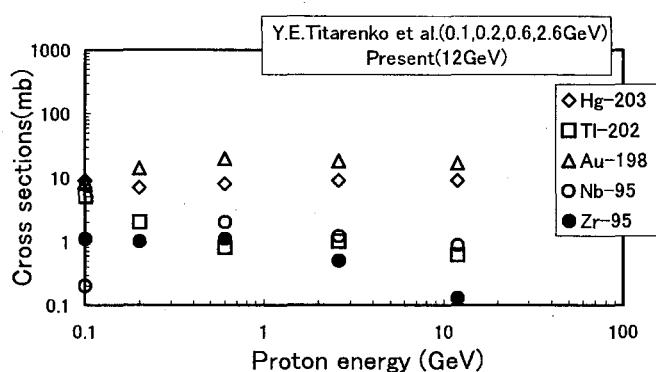


図1 生成断面積の入射陽子エネルギー依存性

参考文献

1) Y.E. Titarenko et al., Proceedings of Shielding Aspects of Accelerators, Targets and Irradiation Facilities - SATIF 5, pp.165-174, Paris, France 18-21 July, (2000).

Measurement of production cross sections for 12 GeV proton reaction with Hg target used as spallation neutron source.

NUMAJIRI, M., MIURA, T., SUZUKI, T., KONDO, K.

中性子過剰核の β 線最大エネルギーの測定

(原研、名大院工、広大、京大炉)

○市川 進一、柴田 理尋、末松 倫、小島 康明、谷口 秋洋
浅井 雅人、長 明彦、秋山 和彦、永目 諭一郎

安定領域から離れた原子核の半減期、質量は、原子核の安定性やその存在限界を理解するのに重要な情報を与える。我々は、ウランの陽子誘起核分裂で生成する中性子過剰希土類核を対象に、オンライン同位体分離による未知核種の探索を進め、8つの新核種の発見とその半減期を決定した [1-4]。しかしながら、その崩壊エネルギー (Q_β 値；崩壊前後の質量差に相当する) や詳しい崩壊図式を明らかにするには至っていない。そこで、崩壊に伴い放出される γ 線と β 線をすべて検出すれば、崩壊図式が未知の核種でも Q_β 値を決定できることに着目し、全吸収検出器 [5] によるこれら核種の Q_β 値測定を開始した。

全吸収検出器は、2台のBGOシンチレーター (それぞれ $12\text{ cm}^\phi \times 10\text{ cm}^t$) から構成される。BGO検出器のエネルギー分解能は、それぞれ、662 keV の γ 線に対して14%、15%である。全吸収検出器の効率は、2つのBGOの表面間を3mm離して設置すると、検出器間の中心に置かれた線源から放出される8 MeVの単色 β 線、 γ 線に対し、90%、75%と評価された。これより、崩壊に伴い放出される全放射線を計測することができ、得られたスペクトルの最大エネルギーが Q_β 値を示す。

実験は、日本原子力研究所タンデム加速器施設に設置されたオンライン同位体分離器を用いて行った。まず、全吸収検出器のエネルギー較正を、 Q_β 値が精度よく決定されている、 $^{91-93}\text{Rb}$ 、 $^{139-141}\text{Cs}$ 、 $^{142,143,144}\text{La}$ 、 ^{148}Pr により行った。検出器で求めた β 線のend point channelと Q_β 値とは、3 MeVから8 MeVまで、誤差50 keVで良い直線関係を得た。引き続き、 ^{158}Pm 、 ^{159}Pm 、 ^{159}Sm 並びに ^{166}Tb を対象に測定を行い、その Q_β 値を初めて決定した。決定した Q_β 値は、Audi [6]らの評価値と良い一致を示した。

文献

- [1] M. Asai et al., J. Phys. Soci. Japan 65 (1996) 1135.
- [2] S. Ichikawa et al., Phys. Rev. C 58 (1998) 1329.
- [3] M. Asai et al., Phys. Rev. C 59 (1999) 3060.
- [4] S. Ichikawa et al., in contribution to ENAM 2001 conference.
- [5] M. Shibata et al., Nucl. Instr. Meth. A 459 (2001) 581.
- [6] G. Audi and A. H. Wapstra, Nucl. Phys. A 595 (1995) 409.

Q_β determination of fission products with a total absorption detector without decay scheme

Ichikawa, S., Shibata, M., Suematu, O., Kojima, Y., Taniguchi, A., Asi, M., Tsukada, K., Osa, A., Akiyama, K., Nagame, Y.

極低励起核異性体 Th-229m の α 壊変

(金沢大院自然, 金沢大理¹, 東北大金研・大洗², 東北大核理研³, 京大炉⁴, 阪大院理⁵) ○菊永英寿, 木下哲一, 横山明彦¹, 中西孝¹, 三頭聰明², 原光雄², 大槻勤³, 結城秀行³, 高宮幸一⁴, 笠松良崇⁵, 篠原厚⁵

Th-229 には, 非常に低いエネルギーを持った核異性体が存在すると予言されていた。現在, Th-229 の基底状態 ($+5/2[633]$) と第一励起状態 ($+3/2[631]$) のエネルギー差は詳細な γ 線スペクトロメトリーにより 3.5 ± 1.0 eV と決定され現在に至っている。Th-229m の場合, 核の励起エネルギーが最外殻電子の束縛エネルギー (5.9 eV) よりも低く内部転換電子の放出が起こりえないので壊変過程は核異性体遷移 γ 線放出 (M1 遷移), 電子架橋機構 (electron bridge mechanism, EBM) が主となり, EBM の起こりやすさは核外電子の状態に依存する。それゆえ Th-229m は化学状態により半減期が変化すると期待され, 化学の立場から見ても興味深い核種であるといえる。

本研究グループでは α 壊変を観察することにより Th-229m が検出できると考え, Th-230(γ, n)Th-229m 反応および Th-232($\gamma, p2n$)Ac-229-(β^-)Th-229m 反応で Th-229m を製造し, その α 線スペクトルを観察することにより Th-229m を検出しようと実験を行ってきた。これまで Th-232($\gamma, p2n$)Ac-229-(β^-)Th-229m 実験では核反応でできたアクチニウムを精製し, その壊変によって生成したトリウムを再び精製したものを線源にして測定していた。しかしこの方法では Ac-229 からできるすべての Th-229m を測定に用いることができず, また, Th-229m の寿命が極端に短い場合に対応できない。そこで今回は, Ac-229 を分離して, そこから成長する Th-229m 検出しようと実験を行った。

約 500 mg の Th-232 ターゲットを内径 8 mm の石英るつぼに詰めて石英管に封入し, 27 MeV に加速された電子線による制動放射線を 0.5-1.0 mm 厚の白金コンバーターの後方約 15 mm の位置で水冷下約 1 時間照射した。照射後のトリウムを硝酸に溶解し, HDEHP を用いた溶媒抽出および硝酸系の陰イオン交換でアクチニウムを精製した。その後, アクチニウムを 50 μ g のサマリウムと共沈させテフロン製の孔径 0.25 μ m のフィルター(直径 30 mm)にろ過

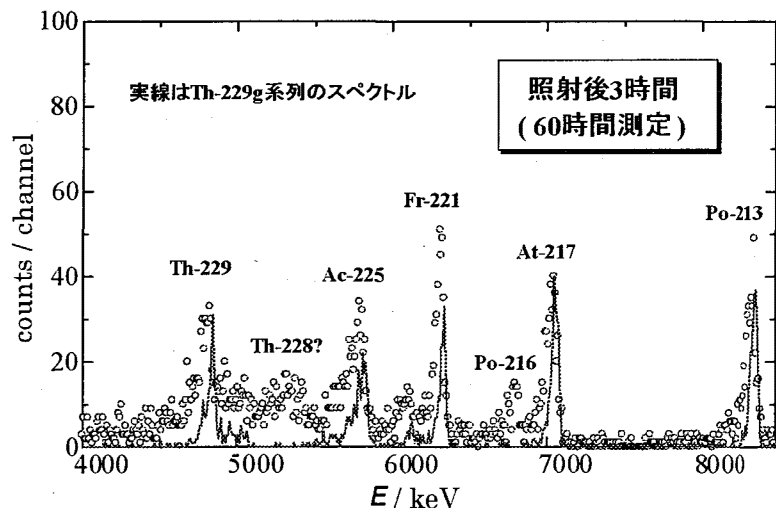


図 1. Ac-229 実験のスペクトル

し, 乾燥して α 線源を作成した。照射終了 3 時間後に測定を開始したスペクトルを図 1 に示す。Th-229 系列のピークが認められるが娘の放射能を考えると Ac-225 以下の核種は Th-229 が壊変してできたものとは考えにくい。この Ac-225 系列の起源はまだ確認されていない。本報告では, この実験の追試の他, Th-230(γ, n)Th-229m 実験の追試の結果およびターゲットから反跳する核反応生成物を集めて測定する実験の結果を合わせて報告する。

Alpha-decay from the nuclear isomer of Th-229 with extremely low excitation energy
KIKUNAGA, H., KINOSHITA, N., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T., MITSUGASHIRA, T., HARA, M., OHTSUKI, T., YUKI, H., TAKAMIYA, K., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A.

^{228}Ra を用いた $^{229\text{m}}\text{Th}$ の生成とその崩壊特性の研究(阪大院理¹、京大炉²、東北大金研・大洗³)○笠松良崇¹、木村博和¹、高宮幸一²、二宮和彦¹、八津川誠¹、
柴田誠一²、山名元²、大久保嘉高²、三頭聰明³、篠原厚¹

【はじめに】 ^{229}Th の原子核には、非常に励起エネルギーの低い核異性体 $^{229\text{m}}\text{Th}$ が存在すると考えられており、 $^{230}\text{Th}(\text{d,t})$ 散乱実験や ^{233}U の崩壊 γ 線の精密測定により、スピン、回転準位や、励起エネルギーなどの情報も報告されている。この $^{229\text{m}}\text{Th}$ は、励起エネルギーが極端に低く、内部転換が禁止されるため、電子架橋機構という軌道電子が関与した脱励起が主に起こると予測されている。また、その際、関与できる電子が最外殻電子であるため、化学形に対する崩壊機構の変化が期待されている。

これまでに ^{233}U が α 崩壊して生成した ^{229}Th 試料の光子測定、 $^{230}\text{Th}(\gamma, \text{n})^{229}\text{Th}$ 反応や、 $^{232}\text{Th}(\gamma, \text{p}2\text{n})^{229}\text{Ac}$ 反応を利用した $^{229\text{m}}\text{Th}$ の生成と α 崩壊の観測を行なってきた。今回、我々は、非常に純度の高い ^{229}Th 線源が得られる手法として、 $^{228}\text{Ra}(\text{n}, \gamma)^{229}\text{Ra} \rightarrow ^{229}\text{Ac} \rightarrow ^{229\text{m}}\text{Th}$ という反応により $^{229\text{m}}\text{Th}$ の生成を試み、光子測定と α 線測定を行なった。

【実験】 ^{228}Ra ターゲット試料は、 ^{232}Th 試料 (約 32g) から放射平衡にあるものを水酸化物沈殿法により化学分離して用意した。ただし、テスト照射の結果、Na が多量に含まれていることが判明したため、0.1M TTA 0.01M DB18C6-Di-chloro Benzene 溶液にて Ra を溶媒抽出することにより Na を除いた。

照射は、京大原子炉にて 5MW、中性子束 2.8×10^{13} n/s で 40 分間行なった。 ^{228}Ra ターゲットは、2 つ作成し、それぞれ約 $0.55 \mu\text{g}$ 、 $3.0 \mu\text{g}$ であった。照射後、一方の試料は、 ^{229}Ac の生成を確認するため γ 線測定を行い。もう一方の試料は、1M HDEHP-Benzene による溶媒抽出により Th、Ra から Ac を化学分離した。この試料をさらに 2 等分し、一方を水酸化物のサマリウム共沈線源として α 線測定を行った。他方は、 ^{229}Ac の半減期が約 1 時間であることから、約 3 時間その崩壊を待ち、その後、8M 硝酸系の陰イオン交換法により Th だけを分離して光子測定線源とした。 α 線測定は、Si の半導体検出器を用い、光子測定には低バックグラウンド光電子増倍管を用いた。

【結果】 γ 線のスペクトルからは、 ^{139}Ba などの妨害により ^{229}Ac のピークを定量することはできなかった。 α 線測定の結果、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ の α 線として期待されたエネルギー領域には、 ^{212}Bi の大きな α ピークのテイルが重なり、 α 線ピークは観測できなかった。光子測定に関しては、少ない計数率ではあるが約 9 時間で減衰する成分を観測した。

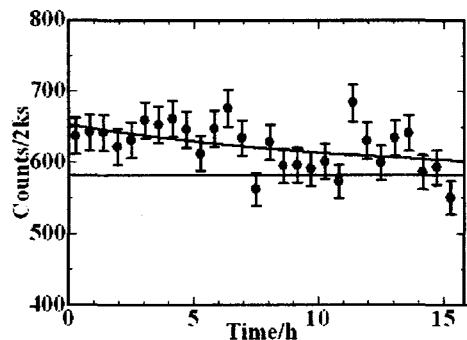


Fig. 1. Result of photon measurement.

Production and decay property of $^{229\text{m}}\text{Th}$ using $^{228}\text{Ra}(\text{n}, \gamma)^{229}\text{Ra}$ reaction

KASAMATSU, Y., KIMURA, K., TAKAMIYA, K., NINOMIYA, K., YATSUKAWA, M., SHIBATA, S., YAMANA, H., OHKUBO, Y., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

$E_n < 6.5 \text{ MeV}$ における $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数測定

京大院工¹、京大炉²、高エネ研³、歴博⁴、理研⁵、東大RIセ⁶、東北大院工⁷
 ○太田由土行¹、高宮幸一²、柴田誠一²、柴田徳思³、伊藤寛³、今村峯雄⁴、
 上養義朋⁵、野川憲夫⁶、馬場護⁷、岩崎信⁷、松山成男⁷

【緒言】 銅の速中性子照射による核反応のひとつである $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数測定を中性子エネルギー1.77~6.48MeVの領域において行った。この反応の励起関数は、原子炉や加速器の材料である銅の放射化の見積もりや、広島原爆で放出された速中性子線量の見積もりに用いられる。しかしながら、広範囲における実験結果が乏しく統計モデル計算値(ENDF/B-VI, JENDL-3.3)の間にも差異がみられる。また、過去に本研究室で行った実験においても再現性のある結果が得られていない。その原因としては照射に用いた銅試料(外形8cm)の幾何学的なずれが考えられ、シミュレーション計算により数ミリの位置の違いで最大10%程度の影響があることがわかった。そこで、本実験で幾何学的に精密な照射を行う工夫をして $E_n=1.77\sim 6.48\text{MeV}$ において中性子照射を行い、 $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ で生じた ^{63}Ni の生成量を β 線測定により定量し励起関数を求めた。今回の結果は、前回の学会で発表したものに新たらしい結果を加えたものである。

【実験と結果】 中性子照射は東北大学 FNL の 4.5MV ダイナミトロンを用いて行った。照射に用いた銅球は外形 11cm、厚さ 0.3cm の中空で、ビーム軸との角度が 7.5° 毎に 24 分割したものを、その中心に配置した重水素を吸蔵した Ti ターゲットに d ビームを照射し、 $\text{D}(d,n)$ 反応により生じた速中性子で 35 時間 19 分照射を行った。照射の際に、Ti ターゲットを正確に配置するためにテレスコープを用い、位置がずれないようにアルミニウムの支持台を用いるなどして細心の注意を払った。照射した銅試料中に生成した ^{63}Ni と ^{60}Co をそれぞれ化学操作により分離した。 ^{63}Ni の生成量は、東京大学 RI センター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を用いて ^{63}Ni から放出される β 線を測定し定量した。 ^{60}Co は京都大学原子炉実験所の Ge 半導体検出器を用いて定量した。中性子フルエンスはモニター反応として $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ を用いて求めた。また、 $^{12}\text{C}(d,n)$ によって生じる低エネルギー中性子の補正を行った。今回行った実験のデータ解析により得られた予備的結果を Fig.1 に示す。

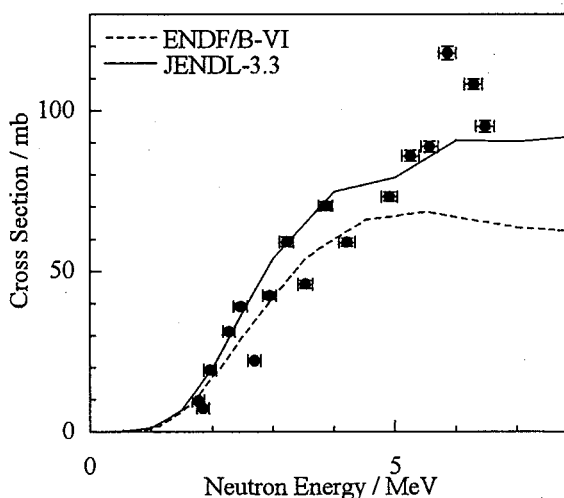


Fig. 1 Excitation function of $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$. Circles shows results of this work. Solid and dashed lines show theoretical results.

Measurement of Excitation Function of $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ at $E_n < 6.5 \text{ MeV}$

OHTA, Y., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., SHIBATA, T., ITOH, Y., IMAMURA, M., UWAMINO, Y., NOGAWA, N., BABA, M., IWASAKI, S., MATSUYAMA, S.

中高エネルギー光核破碎生成核の放射化学的手法による収率測定

(高エネ研¹, 日大院総², 都立大院理³, 金沢大院自然⁴, 金沢大理⁵, 京大炉⁶, 東北大核理研⁷, 金沢大理⁸, 理研⁹, 金沢大医¹⁰, 日大文理¹¹, 東大原セ¹²) ○松村 宏¹, 阿瀬貴博², 大浦泰嗣³, 菊永英寿⁴, 横山明彦⁵, 高宮幸一, 柴田誠一⁶, 大槻 勤, 結城秀行⁷, 坂本 浩⁸, 羽場宏光⁹, 鷺山幸信¹⁰, 永井尚生¹¹, 松崎浩之¹²

約1000MeVまでのエネルギー領域において, 光子は, 主に巨大共鳴, 準重陽子共鳴, (3,3)共鳴により原子核に吸収される。そして, その結果起こる核反応により大小様々な核が生成する。光で誘起される核反応は, ハドロン誘起の核反応とは初期過程がまったく異なり, その違いが核反応の終状態に与える影響は大変興味深い。この様な観点から, 我々は光核反応における最大の出口チャンネルである核破碎反応の残留核の収率測定を放射化学的手法により行っている。本研究では, これまで蓄積してきた様々な標的核における光核破碎収率データ^[1,2]に加えて, 東北大核理研の電子ライナックから得られる最大エネルギー $E_0=200\text{MeV}$ の制動放射線を¹⁹⁷Au標的に照射して起こる核破碎生成核の収率データを追加した。¹⁹⁷Au標的は, 我々のグループの反跳特性による光核破碎の研究でも2nd stepにおける運動エネルギー T に理論計算との不一致が見られた標的である^[3]。得られた収率値は5個の未知パラメータを持つRudstamの経験式^[4]に当てはめて, 荷電分布や質量収率を得た。例として図1に得られた質量収率曲線をPICA3/GEMによる理論計算値と共に示した。標的近傍の生成核で理論計算値の過大評価, 標的遠方で過小評価の傾向が見られた。本発表では周期表全体にわたる標的核, 様々な E_0 におけるこれまでの蓄積データと共に総合的に光核破碎反応について議論する。

参考文献

- [1] S. R. Sarkar *et al.*, *Radiochim. Acta* **55**, 113 (1991). [2] H. Matsumura *et al.*, *APSORC2001 2P02* (2001). [3] H. Haba *et al.*, *Radiochim Acta* **88**, 375 (2000). [4] G. Rudstam, *Z. Naturforsch.* **21a**, 1027 (1966).

Yield measurements of photospallation products at intermediate energies by radiochemical technique
MATSUMURA, H., AZE, T., OURA, Y., KIKUNAGA H., YOKOYAMA A., TAKAMIYA K., SHIBATA S., OTSUKI T., YUKI H., SAKAMOTO K., HABA H., WASHIYAMA K., NAGAI H., MATSUZAKI H.

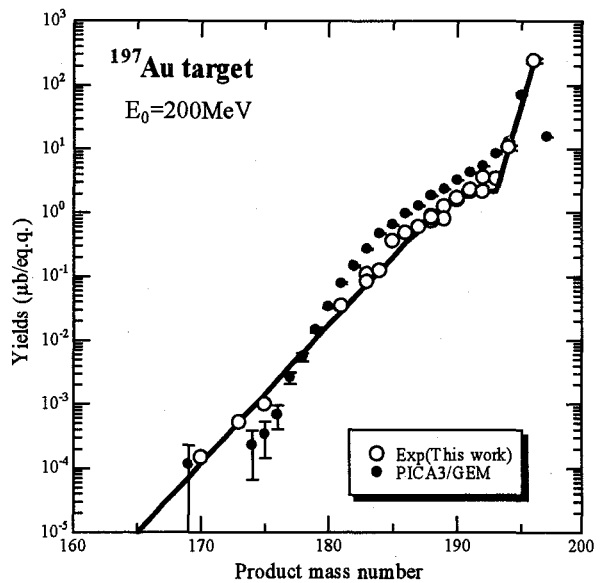


図1 ¹⁹⁷Au標的核の質量収率曲線
(○・実線: 実験値, ●: PICA3/GEM)

k_0 法を利用した RNAA — 岩石試料中の微量ハロゲン元素定量の試み —

(東大原総七、都立大院理) ○尾寄 大真、海老原 充

はじめに

k_0 標準化中性子放射化分析法(k_0 法)は標準試料を必要とせず、分析試料の γ 線スペクトル中に検出されるすべての核種についての定量が可能という特徴を持つ。この特徴を生かし、これまでは非破壊中性子放射化分析(INAA)法に対して適用されてきた。一方で標準試料の作成が困難な元素の放射化学的中性子放射化分析(RNAA)法に対しても適用可能と考えられる。本研究ではその適用例としてハロゲン元素を取り上げた。ハロゲン元素は放射化分析で比較的感度の高い元素群であるものの、岩石試料中のハロゲン元素を INAA 法で分析するのは困難であり、化学分離が必要とされる。ただし、揮発性の高さゆえ試薬の取り扱いが難しく、特にヨウ素については標準溶液の乾固時や中性子照射中の温度上昇による揮散が危惧されている。そのような標準試料の取り扱いの煩雑さを k_0 法を適用することにより回避することを試みた。

実験

試料として産業技術総合研究所地質調査総合センター(旧地質調査所)の標準岩石試料 JR-1、2 及びこれまでの分析結果が豊富である Allende 隕石を用いた。中性子照射は日本原子力研究所 JRR-4 気送管照射設備(3.5MW 運転時、 $n_{th}=3.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)にて 1 分あるいは 2 分間行った。10~15 分の冷却後、アルカリ溶融により試料を分解、融成物を水に溶解し、水酸化物沈殿を除去した。その後、ヨウ素を PdI_2 として、さらに塩素・臭素を銀塩として沈殿分離した。化学分離操作の収率は再放射化法により求めた。再放射化法を含めたすべてのデータは SAMPO90、KAYZERO、SOLCOI により解析した。

結果・考察

本研究による k_0 法、比較法双方による分析結果を文献値とともに Table 1 に示した。どちらの結果とも文献値とほぼ一致しており、これまで報告してきた比較法だけではなく k_0 法による分析も十分有用であることがわかった。現状で塩素・臭素の検出限界はそれぞれ 10ppm、40~50ppb と岩石試料に対しては十分であるが、ヨウ素のそれは 40~50ppb と岩石試料に対して必ずしも十分とは言いがたい。感度を向上させるためには照射時間をのばすことが考えられるが、ヨウ素標準試料の中性子照射中の揮発を防ぐため照射キャプセルにドライアイスを入れており、その保持時間はほぼ 2 分で、ヨウ素の感度を上げるべくこれ以上照射時間をのばすことは標準試料を必要とする比較法では難しい。その点において、標準試料を必要としない k_0 法ではさらに照射時間をのばして、ヨウ素の検出限界を下げるのが可能であると思われ、今後の検討課題としたい。

Table 1 Analytical results for halogens in standard rocks and meteoritic samples

sample	Cl (ppm)		Br (ppm)		I (ppb)	
	比較法	k_0 法	比較法	k_0 法	比較法	k_0 法
JR-1	1042± 44	1040± 28	2.29± 0.05	2.26± 0.04	100± 22	99± 29
<i>literature</i>	990		2.30		75	
JR-2	916± 38	930± 26	1.61± 0.03	1.59± 0.04	70± 11	72± 14
<i>literature</i>	1000		2.20		72	
Allende 1	305± 13	313± 9	1.81± 0.03	1.77± 0.03	177± 18	154± 18
Allende 2	295± 12	291± 7	1.16± 0.02	1.15± 0.02	1950± 60	1862± 57
<i>literature</i>	316, 265		1.54, 1.52		160	

Errors are due to counting statistics (1σ).

RNAA coupled with the k_0 -method - An attempt of determining trace halogens in rock samples -
OZAKI, H., EBHARA, M.

k₀標準化放射化分析法を用いたメダカの実験(熊大・院・自然¹、熊大・理²)○松下力示¹、百島則幸²はじめに

k₀標準化放射化分析法(以下 k₀法)は、近年ヨーロッパを中心に盛んに利用されている分析法の一つである。この分析法の特徴は、目的元素毎の比較標準試料を用いずに多元素同時分析を簡便に行えるということがあり、環境分析のような未知多元素分析において非常に期待されている。

当研究はメダカに含まれる金属元素を河川における重金属汚染、あるいは河川水の特徴付ける生物指標として利用することを目的としている。今回は k₀法によるメダカの実験法の確立を目指した。メダカを試料として用いる理由は、成体になってもあまり大きくならないため丸ごと一匹の実験が可能で、東北以南の広範囲に分布しサンプリングが比較的容易であるということがある。当研究では熊本県を代表する3河川である緑川、菊池川、白川の水系にサンプリングポイントを定めた。緑川、菊池川水系ではメダカ(*Oryzias latipes*)を、白川水系ではカダヤシ(*Gambusia affinis*)をサンプリングした。カダヤシは外観がメダカに似ており、エサや生息域もよく似た外来種である。

分析法

メダカ及びカダヤシを2001年7月から11月までと2002年4月から6月まで毎月1回サンプリングした。メダカをろ紙に包みシリカゲルを入れたデシケーター内で5日間乾燥させた。乾燥メダカはポリエチレン袋に3重に封入し、原子炉の照射条件のモニタである金とジルコニウムと一緒に照射した。放射化分析は日本原子力研究所東海研究所の原子炉JRR-4の低出力100kWで行った。照射実験は2001年と2002年に行ったが、2001年は1時間及び2時間照射、一方、2002年は1時間及び5時間照射を実施した。測定は冷却時間を変えて、Ge-半導体測定システム(TD-ASC)で各試料3回行った。その後、解析ソフト(SAMPO-90, KAYZERO/SOLCOI)で解析した。

結果と考察

冬場(12月~3月)はメダカを見つけることはできなかった。2002年の緑川と白川水系のサンプリングでは4月にはじめて個体が確認され、5月にはほとんど確認することができなかったが、6月には小さいメダカが採取された。2002年4月のメダカの平均乾重が約50mg/1匹であったのに対し2002年6月のメダカは約7.5mg/1匹であったことから5月頃に孵化したメダカが含まれていると考えられる。一方、菊池川水系では6月にも比較的大きいメダカが採取された。

k₀法によって6元素(Na, K, Mn, Sr, Br, Zn)が定量できた。各元素の濃度範囲は Na($4.2 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^4$ mg/kg)、K($1.2 \times 10^4 \sim 4.8 \times 10^4$ mg/kg)、Mn($2.3 \sim 1.0 \times 10^2$ mg/kg)、Sr($7.1 \times 10 \sim 1.8 \times 10^2$ mg/kg)、Br($2.8 \sim 4.5 \times 10$ mg/kg)、Zn($8.7 \times 10 \sim 7.4 \times 10^2$ mg/kg)であった。メダカの乾燥重量と元素濃度の間には有意な相関は見られないことから、これらの元素は成長による濃縮等はないといえる。したがって元素濃度の月変化も特に見られていない。異なる水系に生息していたメダカの元素濃度にも特に違いは見られていない。

Element analysis of medaka by instrumental neutron activation analysis with the k₀-standardization method. MATSUSHITA, R., MOMOSHIMA, N.

中性子放射化分析法による海藻中のヒ素、ヨウ素、臭素の定量

(石巻専修大) 福島 美智子

(ダルハウジー大) Keila Isaac-Olive, Amares Chatt

日本のこれまでの食文化では多様な海藻を摂取するが、欧米諸国の多くの国では食文化の違いから、ヨウ素を必要量摂取するためかなりの努力を必要とする。近年、有用なヨウ素源として海藻は海外で注目され、サプリメントとして服用する人たちも増えてきたようである。そこで日本で日常的に摂取されているワカメ、ノリ、ヒジキなどの海藻に含まれる全ヨウ素濃度、およびヒトにとって吸収可能と思われるヨウ素濃度を分析した。また、一般にハロゲン元素は生体内でほぼ同様の挙動をとると考えられているため、臭素についても同様に分析した。さらに、海藻はヒ素を比較的高濃度で含んでいるため、ヒ素の分析も行った。

[実験]

ヨウ素および臭素の定量はカナダ、ダルハウジー大学の研究用原子炉施設 SLOWPOKE-2 においてエピサーマル中性子放射化分析で行った。粉末試料 0.2–0.5 g をポリエチレン容器に二重に封入し、 $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の中性子密度で 1–30 分間照射を行った。3 分間の冷却後、アンチコインシデンス γ 線測定装置で 5–30 分間の γ 線測定を行った。各元素の標準溶液を同様に照射測定し、I-128 ($T_{1/2}=24.99 \text{min}$, 442.5keV) および Br-80 ($T_{1/2}=17.68 \text{min}$, 616.3keV) のカウント数から定量値を得た。ヒ素の定量は同量の試料を 3 時間中性子照射後、6–8 日間冷却後に 1–8 時間の測定を行い、As-76 ($T_{1/2}=26.4 \text{h}$, 559keV) の γ 線を用いて行った。

吸収可能と思われるヨウ素濃度を得るために、以下のような実験を行った。すなわち、Prosky(AOAC)法の一部を海藻に適用し、 α -アミラーゼ、プロテアーゼ、続いてアミログルコシダーゼで海藻を疑似的に消化した。未分解物およびエタノール中から沈殿させた水溶性食物繊維を乾燥して照射することで得られたヨウ素濃度を吸収不可能な分と考え、全ヨウ素濃度の差から吸収可能なヨウ素濃度を算出した。

[結果]

分析方法の信頼性を確認するため 4 種類の標準物質をヨウ素および臭素を分析し、ヨウ素については保証値と非常によく一致した。臭素については保証値が与えられていないが、参考値と一致し、エピサーマル中性子放射化分析法の信頼性が確かめられた。海藻の分析結果については当日述べる。

Determination of As, I, and Br in edible seaweeds by neutron activation analysis

FUKUSHIMA, M., ISAAC-OLIVE, K., CHATT, A.

Determination of Arsenic in Groundwater and Foodstuffs using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)

(INST, Bangladesh Atomic Energy Commission,¹ Dept. of Physics, SUST, Bangladesh,² Graduate School of Sci., Tokyo Metropolitan Univ.³) ○Sk. A. Latif¹, M. A. Halim¹, M. N. Chowdhury¹, K. Naher¹, M. A. Hafiz¹, R. U. Miah¹, F. U. Ahmed¹, M. A. Islam,² M. I. Hossain,² and M. Katada³

Health related environmental research using nuclear techniques of speciation of trace and ultra-trace element pollutants has a great potential in relation to human health. Bangladesh is now facing a crucial problem about arsenic (As), which contaminates our environment. Up to 90% of the Bangladesh population of 120 million prefer to drink groundwater. Until the discovery of arsenic in groundwater in 1993, tube-well water was recommended as safe for drink. But now tube-wells water of most of the districts in Bangladesh is polluted by As. To save millions of people from being attacked by different types of cancer all tube-wells providing arsenic polluted water must be identified and marked immediately. Recently, it is reported that vegetables and crops are also highly contaminated by As. Field test kits can detect high levels of As in groundwater but are typically unreliable at lower concentrations. Moreover, reliable arsenic data are needed for the designing of arsenic mitigation. In this regard Neutron Activation Analysis (NAA) is a strong analytical method by which we can determine arsenic in the ppb-level of groundwater and foodstuffs with high accuracy. To assess the potential sources of As, a parallel study of groundwater, surface water, soils and foodstuffs collected from different districts of Bangladesh were conducted using Instrumental Neutron Activation Analysis. The results can be used to investigate the sources of arsenic, controls on their mobilization and to establish a more cost-effective plan for the removal of arsenic from groundwater. In this study, 100 µl of each water sample and standard reference material for As 3103a and 1643d from NIST were used. About 50 mg of each soil, foodstuff and IAEA standards Soil-5, Pepperbush, Citrus leaves were used for irradiation. The samples and standards were simultaneously irradiated at 3 MW TRIGA Mark-II Research Reactor, Savar, Dhaka. The irradiations were performed using 250 kW (RSR, thermal flux: $6.25 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) for 2.5 hours. After irradiation these samples and standards were measured for gamma-ray spectrometry using a HPGe detector (relative effi. 25%). The peak area of 559.3 keV emitted from ⁷⁶As was used for the determination of As concentration. The detection limit of As determined under the present experimental conditions was $7.8 \pm 0.6 \text{ ng/g}$. The standard reference material 1643d was used to evaluate this method. The results are in good agreement ($\pm 10\%$) with the certified values. Groundwater samples collected from northwestern part of Bangladesh were highly contaminated (21-2761 µg/L, WHO: drinking water limits, 10 µg/L). Whereas the surface water was free from arsenic contamination. Arsenic was detected only in two foodstuffs (Arum: Colocasia esculenta) of Comilla district. High concentration of As in arum 23.75 µg/g and 2.6 µg/g may be due to its direct exposure to the tube-well water. Instrumental Neutron Activation Analysis is an efficient technique to determine arsenic in ground water as well as in foodstuffs.

軽度の亜鉛欠乏が生体内微量元素濃度に及ぼす影響

(静岡大・理) ○小木貴憲・川本有美・前津仁美・小池真理子・
大山拓也・野口基子・菅沼英夫・矢永誠人

【緒言】 必須微量元素の1つである亜鉛は、様々な酵素反応に関与し種々の生理作用を示す。亜鉛の欠乏は、亜鉛酵素の活性を低下させ、成長遅滞、皮膚障害、味覚・嗅覚障害、性腺機能の低下などの症状を引き起こすことが知られている。現代では、偏食や食品添加物に囲まれた食生活により、誰もが亜鉛不足状態に陥りやすいと言われている。このことから、亜鉛不足状態での臓器中の微量元素濃度を調べることは、亜鉛の摂取不足が生体に及ぼす影響を知るうえで重要である。これまで我々は、マウスをモデル動物とし、食餌中の亜鉛濃度が1 µg/g未満、30 µg/gである2種の飼料（亜鉛欠乏餌、対照餌）を与えて飼育し、それらマウスの各臓器中の微量元素濃度を調べてきた。本研究では、亜鉛濃度が3 µg/g、7 µg/gの飼料を与えて飼育したマウスについての分析も行い、亜鉛欠乏餌、対照餌の二種と比較することにより、実際の食生活で起こりうる軽度の亜鉛不足状態における微量元素の挙動について検討した。

【実験】 8週齢のICR系雄マウスを4群に分け、上述した4種の餌とミリポア水を与え、3週間の飼育を行った。飼育期間終了後、主な臓器および組織を摘出、秤量後、凍結乾燥して分析試料とした。熱中性子照射は日本原子力研究所JRR-3またはJRR-4にて行った。HPGe半導体検出器を用いてγ線スペクトロメトリーを行い、12元素(Na、Mg、Cl、K、Ca、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb)を定量した。またPIXE分析法により血漿中の亜鉛濃度の測定を行った。

【結果・考察】 肝臓、腎臓および精巣中の亜鉛濃度は、4群間に有意な差を認めることはできなかった。他方、骨と膵臓では4群間の亜鉛濃度に明らかな差がみられ、食餌中の亜鉛濃度の低下に伴って低下していた。

Fig. 1は膵臓中の亜鉛およびコバルトの濃度変化を示したものである。餌中の亜鉛濃度の低下に伴い、膵臓中の亜鉛濃度は低下し、逆にコバルト濃度は増加した。また血漿中の亜鉛濃度は、餌中の亜鉛濃度の減少に伴い低下していた。これは、亜鉛を積極的に取り込もうとした影響を受け、亜鉛やコバルト濃度がそれを反映した挙動を示したと考えている。

体重や外見には変化が見られなかったが、臓器中での微量元素濃度には差を生じていたことから、軽度の欠乏であっても生体に影響があることを示唆する結果となった。

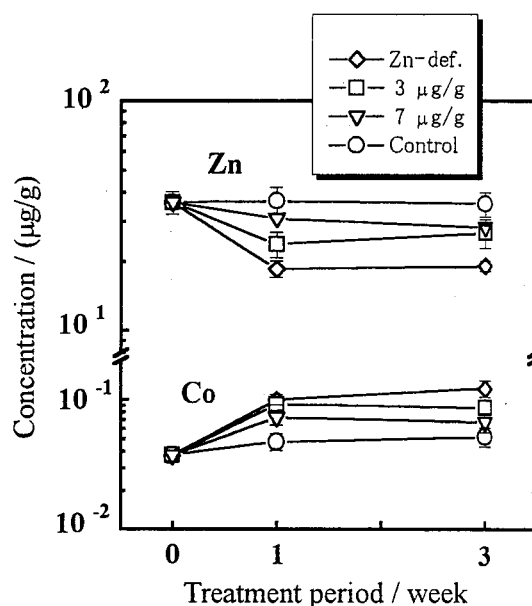


Fig. 1 Concentrations of Zn and Co in pancreas

Effects of slight zinc deficiency on concentrations of trace elements in organs and tissues of mice
OGI, T., KAWAMOTO, Y., MAETSU, H., KOIKE, M., OHYAMA, T., NOGUCHI, M.,
SUGANUMA, H., YANAGA, M.

亜鉛欠乏マウス肝細胞の各画分における微量金属の分布

(静岡大理¹、理研²)○大山拓也^{1,2}・小池真理子¹・小木貴憲¹・川本有美¹・前津仁美¹・菅沼英夫¹・野口基子¹・石川勝利¹・蛭沼利江子²・榎本秀一²・矢永誠人¹

【緒言】

近年、微量元素の摂取不足が原因と思われる様々な症状が報告されている。その中でも特に亜鉛は若い世代を中心に摂取不足が指摘されており、日本においても亜鉛の欠乏が原因と思われる味覚の減退が問題となっている。我々は、亜鉛の欠乏が種々の微量元素の挙動に与える影響について検討するために、機器中性子放射化分析法を用いて、亜鉛欠乏マウスの各臓器・組織中の種々の金属元素濃度を分析してきた。その結果、亜鉛欠乏マウスでは対照マウスと比べて、全ての臓器および組織においてコバルト濃度が上昇し、さらに肝臓、脾臓、大腿骨、精巣では鉄、マンガン濃度の上昇も認められた。^{1,2)} 生体内において、金属は主にタンパク質と結合することによって種々の生理作用を示すことから、本研究ではタンパク質などの合成に深く関わっている肝臓に着目し、肝細胞の各成分中の金属濃度を分析することによって、亜鉛の欠乏と生体内の金属挙動の関係について更なる検討をおこなうこととした。

【実験】

3週齢または8週齢のICR系マウス(雄)を二群に分け、一方には亜鉛欠乏餌およびミリポア水を、また他方には対照餌(亜鉛欠乏餌に亜鉛を添加したもの)およびミリポア水を与えて飼育した。3週間後に肝臓を摘出し、遠心分離法により細胞画分をおこない、核画分、ミトコンドリア画分、ミクロソーム画分および可溶性画分の4つの画分に分離した。各画分を凍結乾燥した後、それぞれの全量または一部を精秤し、ポリエチレン袋に二重封入して照射試料とした。日本原子力研究所(JRR-3M)または京都大学原子炉実験所(KUR)において試料および標準試料(NIST SRM 1577b Bovine Liverなど)に熱中性子照射をおこない、γ線スペクトロメトリーによる金属濃度の定量をおこなった。

【結果】

本実験ではNa、Mg、Cl、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、SeおよびRbの10元素を定量することができた。亜鉛濃度は3週齢および8週齢から亜鉛を欠乏させた場合のいずれにおいても、肝臓全体では対照群との間に有意な差を認めることはできなかった。しかし核画分、特に3週齢から亜鉛を欠乏させたマウス肝臓の核画分では有意にその濃度が減少した。コバルトは3週齢および8週齢のいずれの場合でも、亜鉛を欠乏させたマウス肝臓のすべての画分においてその濃度が上昇しており、特に可溶性画分での濃度上昇が顕著であった。鉄濃度は3週齢から亜鉛を欠乏させたマウスのミクロソーム画分で著しく増加していた。マンガンおよび銅も3週齢から亜鉛を欠乏させたマウス肝臓中での濃度が上昇していたが、顕著に濃度の増加が認められた画分は可溶性画分であり、鉄の場合とは異なっていた。

1) M. Yanaga et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **243**, 661-667(2000).2) M. Yanaga et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**, 255-259(2000).

Subcellular distribution of trace elements in livers of Zn-deficient mice

OHYAMA T., KOIKE M., OGI T., KAWAMOTO Y., MAETSU H., SUGANUMA H., NOGUCHI M., ISHIKAWA K., HIRUNUMA R., ENOMOTO S., YANAGA M.

放射化学的中性子放射化分析法による隕石・岩石中の微量 Mo と W の定量
(都立大院理¹・筑波大化²)○本橋健晴¹, 末木啓介², 大浦泰嗣¹, 海老原充¹

Mo と W は地球化学的には親鉄元素に分類され、地殻岩石・球粒隕石試料中のこれらの濃度は非常に微量である。そこで、ケイ酸塩鉱物中での微量 Mo と W の放射化学的中性子放射化分析法による定量操作法を検討した。

まず、放射性トレーサーを用いて HF 系での陰イオン交換法¹⁾による化学分離法を検討した。図 1 に示すように HF 濃度を 0.1~10M まで変化させたところ、どの HF 濃度でも Mo, W 等 Cr 以外の元素は樹脂に吸着したままであった。Cr は HF 濃度が上がるほど溶出し、10M ではほとんど (≦1%) 樹脂に吸着しないことが分かった。1M HF 系で樹脂に吸着した後、HCl を流した場合、W は HCl 濃度が 8M 未満では溶離しやすいことが分かった。以上より、イオン交換による操作は、10M HF で Mo と W を吸着させ、12M HCl でカラムを洗浄し、3.5M HNO₃+5%H₂O₂ で溶離することとし、岩石試料に適用した。

試料 60~80mg を日本原子力研究所 4 号炉 S パイプで 6 時間照射し、一日冷却後以下の操作を行った。Na₂O₂ と NaOH にてアルカリ融解をし、上澄みを HF 系にてイオン交換を行った。HNO₃+H₂O₂ での溶離液をそのまま γ 線測定した。

収率は ICP-AES で求め、20~70%であった。⁵¹Cr は Allende サンプルで~1/700 まで除いたが、まだコンプトン散乱で Mo の検出の妨害となっているので、分離操作を改良中である。

W の定量値は文献値と一致したが、Mo は文献値より大きくなった。これは、²³⁵U(n, f)⁹⁹Mo による寄与と考えられ、U の文献濃度を用いて計算により補正したところ、文献値とほぼ一致した Mo 濃度が得られた。現在、核分裂生成物の一つである ¹³¹I を用いて、²³⁵U(n, f)⁹⁹Mo の補正が実験的に可能かどうか検討している。

表 1 Mo 定量値 (ppm)

試料	定量値	文献値	U 濃度	補正後
JB-1a	3.3	1.57	1.57	1.1
JG-1a	7.3	0.45	4.69	0.64
JA-1	1.88	1.59	0.34	1.39
JP-1	0.056	0.087		
Allende	1.57	2.5		

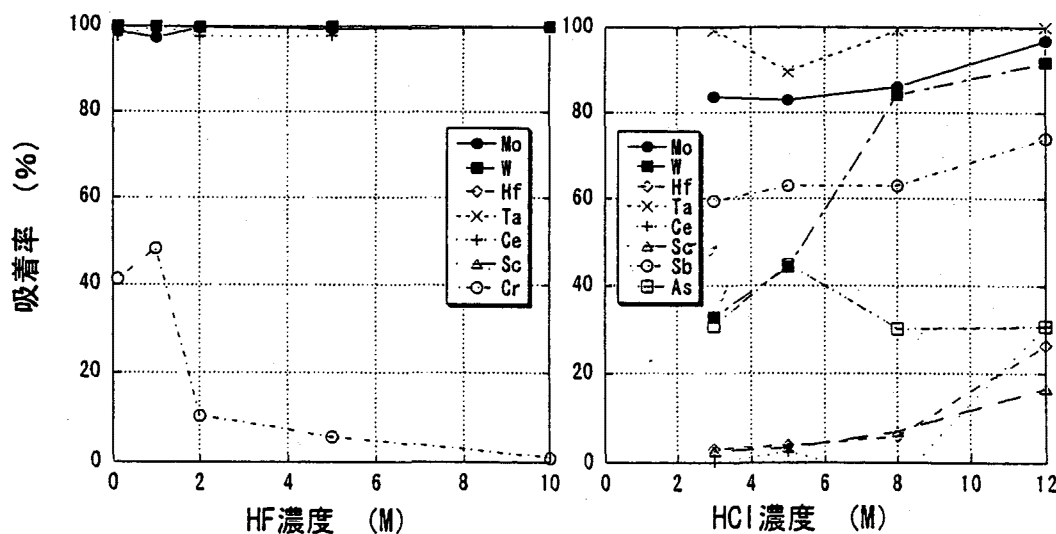


図 1 陰イオン交換樹脂における挙動

参考文献

- 1) 藤本 京子, 志村 眞 分析化学 50(2001), 175-182

Radiochemical activation analysis of trace Mo and W in geochemical and cosmochemical samples

MOTOHASHI, T., SUEKI, K., OURA, Y., EBIHARA, M.

ICP-MSによる岩石、隕石試料中の微量トリウムおよびウランの定量方法の検討：RNAA との比較

(都立大院理¹、原研²) ○柴 剣宇^{1,2}、宮本ユタカ²、齋藤陽子²、大浦泰嗣¹、海老原 充¹、間柄正明²、桜井 聡²、臼田重和²

<はじめに> 地球ならびに太陽系惑星におけるアクチノイドの挙動を検討することを目的として、岩石や隕石中に含まれる極微量のトリウム(Th)とウラン(U)の含有量およびU同位体比を誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いて高精度で分析する方法の開発を目指している。今回は、そのために必要となる試料のマトリックスからのThとUの分離・精製方法を検討した。またRNAAの定量値と比べたので、その結果について発表する。

<実験> 本研究に用いた試料は、産業技術総合研究所地質調査総合センターより配布された岩石標準試料、JP-1、JB-2など合計10試料である。微量ThとUの定量は次のように行った。(i)ICP-MS：粉末試料約30mgを硝酸およびフッ化水素酸を加えてマイクロウェーブ分解プロセッサで加圧分解して溶解した。これを蒸発乾固し、残さを7M硝酸で溶解した。これを、あらかじめコンディショニングしたムロマック1×8、CI型樹脂に吸着させた。さらに、マトリックス元素を除去するために、7M硝酸2CVで樹脂を洗浄した。樹脂に吸着したThとUは10CV超純水と10CV-1M硝酸で溶離させた。この溶出液を蒸発乾固した後、0.3M硝酸に溶解し、ICP-MS(横河アナリティカルシステムズ Agilent 7500)にて測定を行った。この分離操作における回収率は、試料を酸分解乾固後、残さを0.3M硝酸に溶解してICP-MSで定量した結果と比較して求めた。(ii)RNAA：約30mg粉末試料をアルミホイルに封入後、原研東海研究所のJRR-4にて6時間照射した。次に、アルカリ融解を行い、陰イオン交換、共沈と電着による放射化学的分離法で精製し、 α 線および γ 線スペクトルを測定した¹⁾。

<結果と考察> 分離操作を行っていない試料のデータと比べ、化学収率を評価した(表1)。異なるタイプの岩石標準試料を用いて、ICP-MSで定量したが、分離操作の有無による定量値に差が見られないので、ほぼ100%のThとUが回収できたことがわかった。また、RNAAのデータおよび推奨値ともよく一致している。この方法は岩石の種類が違って、定量的な結果が得られた。したがって、岩石中や隕石中の微量ThとUの定量分析に利用できると思われる。

表1 分離操作の有無による定量値の比較

試料	Th				U			
	分離操作有*	分離操作無*	RNAA**	推奨値	分離操作有*	分離操作無*	RNAA**	推奨値
JB-2/ppm	0.30±0.02	0.31±0.01	0.25±0.02	0.35	0.146±0.015	0.149±0.010	0.172±0.009	0.18
JG-2/ppm	30.6±2.4	30.8±2.4	34.7±0.4	31.6	11.8±0.9	11.9±0.6	12.8±0.4	11.3
JP-1/ppb	13.1±0.5	13.0±0.5	13±1	12	11.9±0.1	12.1±0.1	12±1	12

*：ICP-MSの誤差は5回実験の標準偏差(1 σ)；**：RNAAの誤差は計数誤差(1 σ)

1) Chai et al., J. Nucl. Radiochem. Sci., Suppl., 2, p.150 (2001)

Determination of trace thorium and uranium in geochemical and cosmochemical samples by ICP-MS: Comparative study with RNAA

CHAI, J.Y., MIYAMOTO, Y., SAITO, Y., OURA, Y., EBIHARA, M., MAGARA, M., SAKURAI, S., USUDA, S.

多重ガンマ線分析法による高感度多元素同時定量の応用

-古代中国青銅器の分析-

(原研) ○初川雄一、篠原伸夫、藤暢輔、大島真澄

ガンマ線の同時測定を用いた多重ガンマ線分析法を中性子放射化分析法と組み合わせることにより高感度の元素定量法を開発してきた^{(1)・(3)}。今回多重ガンマ線分析法を利用し、古代中国製の青銅器の微量元素分析を行ったので報告する。分析した試料は殷代(紀元前1500年頃から紀元前1050年頃)の青銅器で有蓋の酒器(図-1)であり、この底部を削ることにより41.208mgの粉末を採集した。照射は原研・研究炉において短(5秒)・中(15分)・長時間(8時間)の3種類の照射を同一の試料に対して行いそれぞれ異なる半減期を有する核種の分析を試みた。特に主要成分であるCuからの生成する⁶⁴Cu(半減期12.7時間)からの妨害が少なくなるように測定を行った。原子炉における中性子照射後に試料は詰替えられ多重ガンマ線分析装置 GEMINI において多重ガンマ線の同時測定を行った。定量は同時に照射した照準試料のガンマ線強度との比から得た。また測定時に Ge 検出器やデータ収集系において発生するデッドタイムの補正は測定試料と同時に¹³³Baの標準線源を測定しそのピークの数え落としから見積もった。得られた2次元マトリクス解析により Ca, Sc, Ti, Fe, Mn, Co, Cu, As, Se, Br, Mo, Ag, Cd, Sb, Sn, Cs, Ba La, Ce, Gd, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Ir, Au, Th, U.の29元素の検出、定量に成功した。

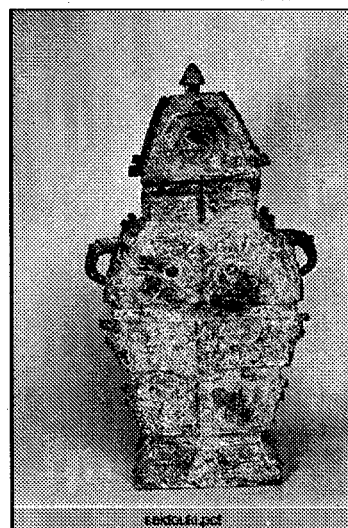


図-1 分析に用いた古代中国の青銅器

文献

- (1) Y. Hatsukawa, et al., J. Radioanalyt. Nucl. Chem. **248**, (2001) 121-124,
- (2) Y. Hatsukawa et al. Nucl. Instr. Meth. **A482** (2002) 328-333,
- (3) Y. Toh et al., Health Phys., **83** (2002), 110-113

Application of high sensitive determination by using multiparameter coincidence method

-Analysis for an ancient Chinese bronze vessel-

HATSUKAWA, Y., SHINOHARA, N., TOH, Y., OSHIMA, M.,

制動放射線照射により生成するテクネチウム(IV)酸化物 ナノ粒子の特徴と生成過程

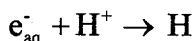
(東北大院理、東大院工*) ○関根 勉、成島秀樹、工藤博司、鈴木崇雄、
Mingzhang Lin*、勝村庸介*

【はじめに】過テクネチウム酸イオン ($^{99}\text{TcO}_4^-$) を含む水溶液に放射線を照射するとテクネチウム(IV)酸化物 ($^{99}\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) のコロイド粒子が生成する。従来、テクネチウムについては、単体や化合物のコロイドの報告はなく、また放射線によってコロイドが生成する過程にも興味を持たれる。その生成過程および物性研究は無機化学的に重要であるだけでなく、近年注目されているナノ粒子の機能性発現研究にも深く関連する。本発表では、 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 水溶液の放射線照射により生成するコロイド粒子の特徴と生成過程について報告する。

【実験】照射には、東北大学原子核理学研究施設の LINAC から得られる制動放射線 ($E_{\gamma, \text{max}} = 30$ MeV、パルス幅 $3 \mu\text{s}$ 、パルス繰返し数 $27 \sim 300$ pps) を用いた。 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 水溶液 ($10^{-2} \sim 10^{-6}$ M) は Ar ガスで飽和し、ポリプロピレンバイアルに封入してターゲットとした。吸収線量はセリウム線量計を用いて評価した。照射試料の分析では、限外ろ過、紫外可視吸収測定によりコロイド生成量を求め、透過型電子顕微鏡により粒径観察を行った。

【結果と考察】 TcO_4^- 水溶液の制動放射線照射により生成した $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ コロイドは、 $15 \sim 80$ nm の大きさで、一つのコロイド粒子は多数の微小粒子 (約 2 nm) の集合体であり、アモルファス構造であることがわかった。

図 1 に、ターゲット水溶液中に残存する TcO_4^- 量を吸収線量に対して示した。硫酸を添加して水溶液の pH をあらかじめ $1 \sim 2$ としておくとコロイドの生成が見られないのに対し、pH 3 以上ではコロイドが生成し TcO_4^- 量が減少した。これは $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ から $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生成する還元過程において、水の放射線分解で生成する水和電子 (e_{aq}^-) が重要な役割を果たしていることを示す。すなわち、酸性水溶液中では、



の反応により e_{aq}^- が H に置き換えられてしまうために TcO_4^- の還元は直接

寄与しないからである。逆に、酸性水溶液中でより多く生成する H は TcO_4^- を還元しないことがわかる。また、 e_{aq}^- の捕捉剤である亜酸化窒素 (N_2O) ガスや酸素ガスをあらかじめターゲット水溶液に飽和しておくともコロイドの生成が見られないが、この事実も e_{aq}^- が TcO_4^- の還元に関わっていることと合致する。

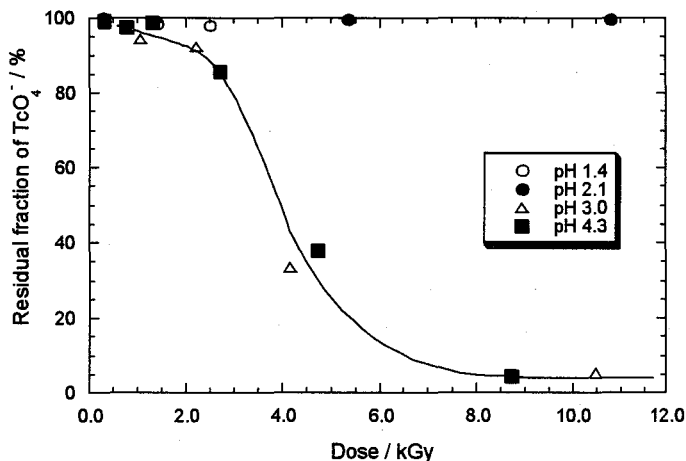


図1. 水溶液中に残存する $^{99}\text{TcO}_4^-$ の割合
[$^{99}\text{TcO}_4^-$] $_{\text{initial}} = 10^{-4}$ M, 照射温度 $17 \pm 3^\circ\text{C}$

A formation process and characterization of technetium(IV) oxide colloids by bremsstrahlung irradiation of an aqueous solution of pertechnetate

SEKINE, T., NARUSHIMA, H., KUDO, H., SUZUKI, T., LIN, M., KATSUMURA, Y.

salen 型 Schiff 塩基配位子をもつテクネチウム(IV)錯体
[TcCl₂(dmsalen)]の結晶構造

(東北大院理) ○高山 努, 関根 勉, 工藤 博司

以前, 我々は[Tc^VNCl₂(PPh₃)₂]と salen 型 Schiff 塩基配位子 H₂dmsalen の反応による[Tc^VN(dmsalen)]の合成について報告した。この反応では副生成物の存在が確認されていたが, 生成量が少ないためその化学形は明らかではなかった。今回, 反応条件を変えることで, その副生成物の収量を増やし, 化学形を同定したので報告する。

反応は以下の手順で行った。[Tc^VNCl₂(PPh₃)₂]と 3 倍当量の H₂dmsalen をベンゼンとエタノールの混合溶媒中, 60°Cで 24 時間攪拌した。反応混合物を濃縮後, 生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタンを流すとまず目的の化合物を含む紫色のフラクションが, 続いて未反応の H₂dmsalen, [Tc^VN(dmsalen)]の順で溶出した。紫色のフラクションを濃縮して濃紫色の粉末を得た。この濃紫色粉末をジクロロメタン溶液から再結晶し, X 線構造解析用の良好な単結晶を得た。

濃紫色の生成物の IR スペクトルでは, Schiff 塩基配位子に由来する吸収のうち $\nu(\text{C}=\text{N})$ が 1610 cm⁻¹に, $\nu(\text{C}-\text{O})$ が 1288 cm⁻¹に現れる。しかし, [Tc^VNCl₂(PPh₃)₂]や [Tc^VN(dmsalen)]では 1070 cm⁻¹ 付近に観測される $\nu(\text{Tc}\equiv\text{N})$ に由来する吸収は確認できなかった。この結果はニトリド配位子を持たない化合物の生成を示唆する。

X 線結晶構造解析より, この錯体は 6 配位の八面体構造で, ニトリド配位子は存在せず, 代わりに 2 つのクロロ配位子をもつことが判明した。クロロ配位子はトランス配座を取っており, Tc-Cl 結合距離は 2.35 Å である。また, salen 型配位子はテクネチウムに対して N₂O₂ 型の平面四座配位をしていることが明らかになった(Fig. 1)。salen 型配位子の Tc-N 結合および Tc-O 結合距離はそれぞれ 1.96 Å と 2.06 Å である。また, この錯体の生成反応においてはニトリド配位子の脱離機構の存在が予想できるが, それについても検討する。

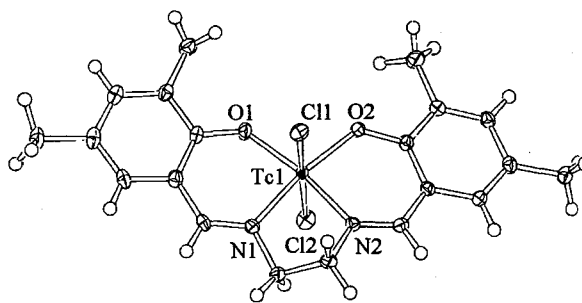


Fig. 1 [TcCl₂(dmsalen)]の構造

Crystal structure of technetium(IV) complex [TcCl₂(dmsalen)] with salen type Schiff base ligand

TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KUDO, H.

架橋アルキル鎖にベンジル基を導入した salen 型 Schiff 塩基を配位子とする新規ニトリドテクネチウム(V)錯体の合成

(東北大院理) ○阿部優子, 高山努, 関根勉, 工藤博司

【序】 salen 型 Schiff 塩基配位子に生理活性分子と結合可能な置換基を導入することにより二官能性配位子の開発が可能になる。しかし、置換基の導入はテクネチウムとの反応性の変化や錯体形成時の異性体生成の可能性がある。その詳細を明らかにするため、架橋アルキル鎖にベンジル基を導入した $H_2benzylsalpn$ および $H_2nitrobenzylsalpn$ を合成し、これらの配位子をもつニトリドテクネチウム錯体を合成した。今回は異性体の生成比および構造の違いについて検討する。

【実験】 $H_2benzylsalpn$ および $H_2nitrobenzylsalpn$ 配位子は、マロノニトリルとベンズアルデヒドを原料とした多段階の反応を経て得たジアミンに、2当量のサリチルアルデヒドを反応させて合成した(Fig. 1)。これら2種類の配位子と $[TcNCl_2(PPh_3)_2]$ をジクロロメタン中で2時間還流し、錯体を合成した。反応生成物(混合物)をシリカゲルカラムで分離し、それぞれの化合物について 1H NMR を測定した。

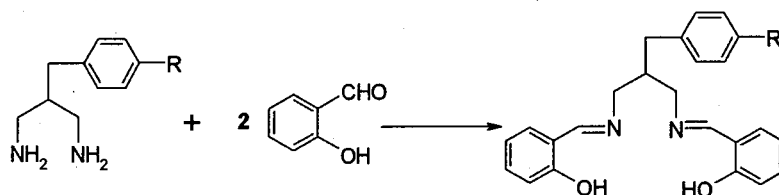


Fig. 1 $H_2benzylsalpn$ (R = H)および $H_2nitrobenzylsalpn$ (R = NO_2)の合成

【結果と考察】

$H_2benzylsalpn$ および $H_2nitrobenzylsalpn$ はそれぞれ黄色油状物として得られ、 1H NMR の結果から目的の配位子であることを確認した。 $[TcNCl_2(PPh_3)_2]$ と配位子の反応生成物をシリカゲル TLC で分析した結果、性質の類似した2種類のテクネチウム錯体が2:3の比率で生成した。この混合物の 1H NMR スペクトルでは、2つのイミド基上のプロトンが等価なシグナルとして現れた。この結果は salen 型配位子が平面4座配位していることを支持する。また、ベンジル基のメチレンプロトンのシグナルが2種類存在し、その強度比は TLC で確認した錯体の存在比とほぼ一致した。この結果は、これら2種類の化学種が $TcN-benzylsalpn$ 錯体の異性体であることを示唆する。

Synthesis of novel nitridotechnetium(V) complexes of salen type Schiff base ligands with benzyl group

ABE, Y., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KUDO, H.

ベンジル基をもつプロピレンアミンオキシム(PnAO)を配位子とするニトリドテクネチウム(V)錯体の合成

—*syn* と *anti* 異性体の生成—

(東北大院理) ○森元康明, 高山努, 関根勉, 工藤博司

【序】プロピレンアミンオキシム(PnAO)配位子に置換基を導入することにより二官能性配位子の開発が可能である。しかし、置換基を導入する際に複数の異性体が生成する可能性がある。そこで本研究では、異性体の生成機構、異性体生成比および異性体の構造の違いを検討するため、置換基としてベンジル基、*p*-ニトロベンジル基および *p*-アミノベンジル基をもつ PnAO について、ニトリドテクネチウム錯体を合成し、その構造を明らかにした。

【実験】3種類の配位子について、 $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ とジクロロメタン、エタノールおよび水の混合溶媒中で、NaOHで中和しながら30分攪拌し、ニトリドテクネチウム錯体を合成した。得られた錯体の異性体生成比および構造を $^1\text{H NMR}$ により解析した。ベンジル基をもつ PnAO の錯体では良好な単結晶を得たので、X線結晶構造解析により構造を決定した。

【結果と考察】 $^1\text{H NMR}$ より、3種類の配位子ともテクネチウムに平面四座配位し、二種類の異性体がほぼ1:1の比で生成したことを確認した。ベンジル基をもつ錯体のX線結晶構造解析より、二種類の異性体はそれぞれ、ベンジル基が PnAO の4つの窒素原子で定義されるエクアトリアル平面に対してニトリド配位子と同じ側をむいた *syn* 異性体と、その反対側をむいた *anti* 異性体であることが判明した。両異性体とも図に示す構造をとり、エクアトリアル平面からニトリド配位子の方へテクネチウムが浮き上がった、ゆがんだ正八面体構造であることが判明した。

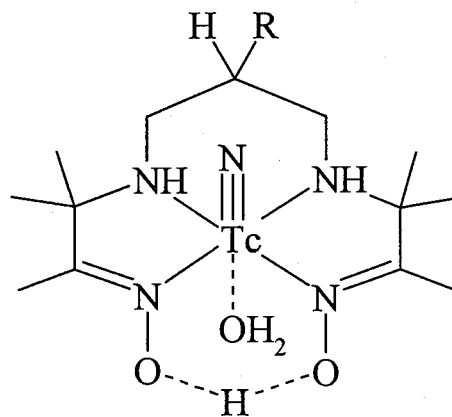


図. $[\text{TcN}(\text{PnAO-6-R})(\text{H}_2\text{O})]^+$ の構造

$\text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}, -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

Synthesis of nitridotechnetium(V) complexes of propylene amine oxime (PnAO) with benzyl group —Production of *syn* and *anti* isomers—

MORIMOTO, Y., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KUDO, H.

超臨界流体クロマトグラフィーLi 同位体分離における
移動相の組成が分離に与える影響

名大 ○渡辺 武志 富岡 修 榎田 洋一 山本 一良

1. 緒言 固定相にクリプタンド(2B,2,1)樹脂, 移動相に超臨界二酸化炭素(SF-CO₂)と LiCl メタノール溶液の混合流体を用いたクロマトグラフィーLi 同位体分離では, 移動相中の SF-CO₂ の割合を変化させることで, Li イオンの樹脂への吸着や同位体分離に影響を与えると考えられる. そこで温度, 圧力を一定にし, 移動相中の SF-CO₂ の割合を変化させて実験を行った.

表 1 実験条件

実験方法	Breakthrough法
カラム	ステンレス製カラム 内径0.8 cm, 長さ100 cm
樹脂充填率	0.366
温度	313 K
圧力	10 MPa

2. 実験 実験条件を表 1 に, 実験装置図を図 1 に, 実験条件を表 1 に示す. 圧力は背圧制御装置にて制御し, 温度は恒温水を流すことで一定に保った. まず充填塔に水を送液することで樹脂を再生し, 次に SF-CO₂ とメタノールの混合流体を送液し水と置換した. その後 SF-CO₂ と LiCl メタノール溶液の混合流体を送液し圧力 10 MPa で展開した. 充填塔より溶出してくる混合流体は大気圧に戻すことで CO₂ とメタノール溶液に分離し, メタノール溶液のみをフラクションコレクタにて分取した. 試料の LiCl 濃度は原子吸光計 (HITACHI Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer Z-6100), Li 同位体比は ICP 質量分析計 (Finnigan MAT 製 ELEMENT-S) で測定した.

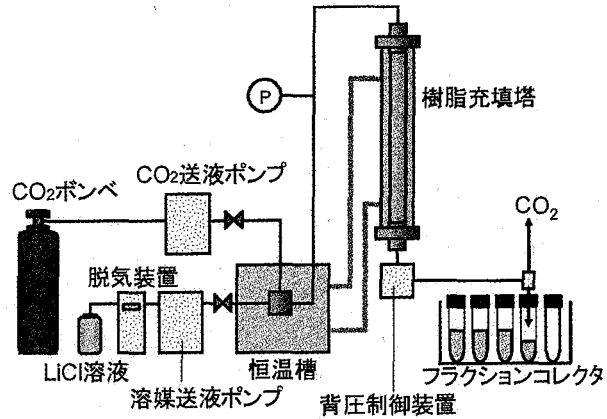


図 1 実験装置図

3. 結果と考察 ⁷Li が濃縮, ⁶Li が減損した溶液が先に溶出してきたことから, ⁶Li が樹脂側に濃縮したことが確認できた. 図 2 に移動相中の CO₂ のモル分率と吸着容量, 濃縮係数の関係を示す. 濃縮係数は CO₂ のモル分率が増えると減少する傾向が見られた. 吸着容量は CO₂ のモル分率によって変化した. これは移動相中の CO₂ の量によって溶媒和が変化し, LiCl とクリプタンド樹脂との吸着の挙動が変化したためと考えられる.

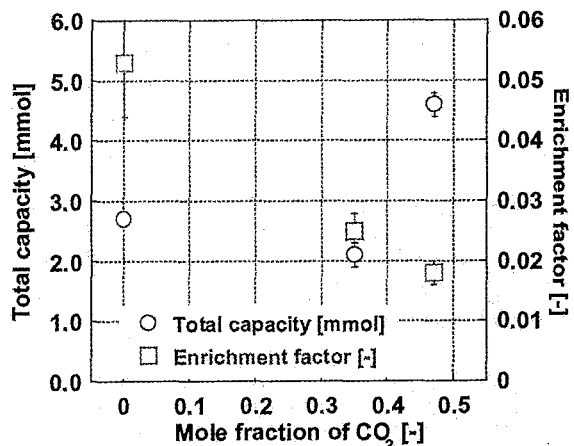


図 2 実験結果

Mobile Phase of Supercritical Fluid Chromatography for Lithium Isotope Separation
WATANABE, T., TOMIOKA, O., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I.

Variable temperature Mössbauer spectroscopic studies of new oxo-centered trinuclear mixed valence iron dicarboxylic acid complexes.

(Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○D. Afroj, M. Katada.

Introduction:

Oxo-centered trinuclear mixed valence iron complexes have special interest for their important role to investigate the intramolecular electron transfer phenomena in mixed valence systems. We reported the first iron dicarboxylate complex of this type.¹ The iron fumarate complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ showed a temperature dependent valence delocalization process without phase transition, which contains a large number of solvated water molecules (~ 19). On the other hand, another dicarboxylate complex iron malonate $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ showed a trapped valence state of high spin Fe(III) and Fe(II) from low temperature to room temperature which is a non-solvated complex.² In this study we have prepared two new mixed valence complexes, iron isophthalate and iron mesaconate both of which also showed temperature dependent valence detrapping process without any phase transition.

Experimental:

Mixed valence iron isophthalate complex was prepared as follows. 1.662 g (0.01 mol) of isophthalic acid and 0.772 g (~ 0.02 mol) of NaOH was dissolved in 60 ml of water. The pH of the solution was about 5. A solution of 1.988 g (0.01 mol) of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in about 15 ml water was added to the acid solution under nitrogen. Nitrogen flow was stopped after 2 hrs and the solution was kept covered. Firstly brown precipitate was formed which gradually changed to black. Black crystals of iron mesaconate were obtained by maintaining the same molar ratio of the reagents and keeping the solution at low temperature.

Results and discussion:

Variable temperature Mössbauer spectroscopic studies of iron isophthalate complex showed a temperature dependent valence delocalization process. At liquid nitrogen temperature two quadrupole split doublets were observed. The more intense one corresponds to high spin Fe(III) with IS value 0.56 mm/s and QS value 0.84 mm/s. The less intense one is that of Fe(II) with IS value 1.28 mm/s and QS value 1.50 mm/s. The area ratio of the two doublets is 1.9:1, which is very close to the theoretical value (2:1) of an oxo-centered trinuclear mixed valence iron complex. With increasing temperature the rate of intramolecular electron transfer also increases and the two doublets move together to become a single doublet. At room temperature the spectrum showed an asymmetric doublet. The IS and QS values are consistent with the average valence state of Fe(III) and Fe(II). The asymmetry of the doublet arises probably due to the presence of small amount of Fe(III) impurity. Perhaps the complex oxidized partially during the measurement. From DSC measurement no phase transition was observed and TG-DTA study suggests that the complex contains some solvated water molecules. From Mössbauer spectroscopy, DSC and TG-DTA studies similar phenomena were observed for iron mesaconate.

References:

- 1) D. Afroj, M. Katada, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 251, No. 3(2002)493.
- 2) D. Afroj, M. Katada, J. Radioanal. Nucl. Chem., (in press).

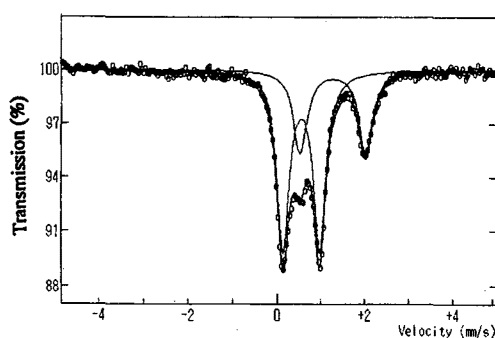


Fig. Mössbauer spectrum of iron isophthalate at liq. N_2 temperature

【緒言】我々はこれまでに、ホウバナジン酸塩ガラスではアルカリリッチな低融性ガラスの作成が可能であること、また、メスバウアースペクトルの測定から異性体シフト(IS)の値はバナジウム由来で、四極分裂(QS)の値は従来のガラスとは全く逆の傾向を示すことを明らかにした。しかしその機構がいったいどのようにして形成されるかは不明である。そこで今回はフォーマーに二酸化ホウ素の代わりに酸化ゲルマニウムを加えたガラス形成を行い、ホウバナジン酸塩ガラスとの違いを検討するとともに、ホウ素とゲルマニウム及びバナジウムの三成分系ガラスも作成しその相違について考察した。

【実験】 V_2O_5 - GeO_2 二成分系(以下 VGe ガラス)及び B_2O_3 - V_2O_5 - GeO_2 三成分系はその高い粘性のため、従来のアイロンプッシュ熔融急冷法ではガラスを作成することが出来なかった。そこでこれらの系については氷浴急冷法を用いた。まず原料物質をよく攪拌したあと 1000°C で3時間電気炉中で熔融、その後室温まで急冷した。¹⁾ 各々ガラスとなった成分に対して α -酸化鉄を 5mol% から 10mol% までの濃度で添加し同様に熔融、急冷した。粉末 X 線回折(XRD)の測定を行い、ガラスとなった試料についてのみメスバウアースペクトル及び TG-DTA 測定を行った。

【結果と考察】V-Ge 二成分系では Ge 濃度が 40mol% 以上でガラス形成が可能であり、また α -酸化鉄を 10mol% 加えても同様の範囲でガラス形成が可能であることが判明した。次にバナジウムとゲルマニウムの濃度を等しくしてこれにアルカリを加えてみたところ、Li 系で 40~50mol%、Na 系で 30~50mol%、K 系で 20~50mol% という極めて高濃度アルカリ含有ガラスの作成が可能であること、及び α -酸化鉄 5mol% を加えても同様の範囲でガラス形成が可能であることが判明した。Fig.1 に $40Li_2O \cdot 60VGe$ ガラスの DTA 曲線を示す。260°C 付近に結晶化ピークが見えるのがわかる。これはこの系においてもバナジウムの影響が強く出ていることを示唆している。次に二酸化ホウ素と五酸化バナジウムの濃度を等しくした、Ge-VB

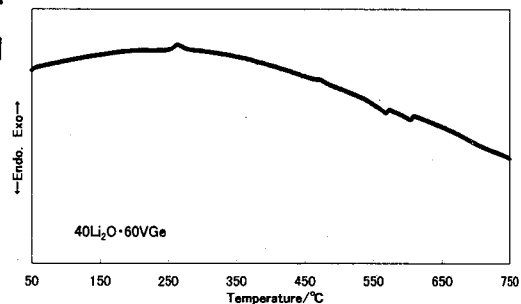


Fig.1 $40Li_2O \cdot 60VGe$ ガラスの DTA 曲線

ガラス三成分系では、Ge 濃度が 60mol% 以上でガラス形成が可能であることが判明した。しかしこの系では、 α -酸化鉄を加えると一部結晶化してしまいガラス形成させることが出来なかった。そこでこれらの系に酸化スズを徐々に濃度をあげてガラス作成を行ってみたが、やはり一部結晶化してしまいガラス形成させることが出来なかった。現在全ての系についてメスバウアースペクトルを測定中である。

参考文献

- 1) Angelo. Montenero et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **180**, 54 (1994).

Synthesis and Characterization of Borate-Vanadate glasses(2)

TACHIBANA, H., KATADA, M.

(慶大理工¹・東理大理²・KAST³)○栄長泰明¹・神武正紘¹・秋津貴城¹・山田康洋²・佐藤治³

【序】 光照射により磁気特性、金属のスピン状態のスイッチングが可能な固体物質の開発が盛んに行われている。このような光スイッチング機能発現のために、これまでにプルシアンブルー類似体を基本にした分子設計^{1,2}、分子間相互作用を利用できる配位子を用いる分子設計³、などの戦略が用いられてきた。しかし、まだこのような光機能をもつ材料開発は限られており、新たな設計指針の提示が必要となっている。本研究では、このような現象を示す新しい戦略としてマトリックス単離、分散した系について検討する。特に、高分子膜中におけるその効果と可能性について検討すると同時に、その基礎的評価を行う。

【実験】 高分子マトリックスとしてPMMA (ポリメタクリル酸メチル) を用い、このアセトン溶液に、 CCl_4 を加え、さらにフェロセン (Cp_2Fe) を溶解した溶液を作製する。室温でこの混合溶液をガラス基板上にキャストすることにより、PMMA中に分散させた Cp_2Fe 試料を作製した。光照射にはキセノン灯を用い、ガラスフィルターにより紫外・可視光照射を行った。光照射前後の試料の評価は、主に紫外・可視吸収スペクトル、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの測定により行った。その際、試料の ^{57}Fe による濃縮合成、閉サイクルヘリウム冷凍機による試料の温度制御も行った。

【結果と考察】 CCl_4 溶液中の Cp_2Fe は、紫外光照射により CCl_4 と Cp_2Fe の電荷移動遷移の励起による酸化反応が起こりフェリシニウムイオン ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$) となることが知られている。本研究で作製したPMMAマトリックス中の Cp_2Fe に、低温 (8K) で紫外光照射を行うと、溶液中での光化学反応と同様に、 CCl_4 と Cp_2Fe の電荷移動遷移の励起による酸化反応が起こり、フェリシニウムイオン $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ が生成する。これは、光照射2時間後のメスバウアースペクトルが Fe^{III} (低スピン)を示す新たな1本ピーク (I.S. = 0.53 mm/s) を現すことから確認できる。しかし、この固相においては、さらに光照射を続けると (10時間)、メスバウアースペクトルには $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ の他に新たな2本ピーク (I.S. = 0.90 mm/s, Q.S. = 1.94 mm/s) が観測される(図)。この成分はメスバウアーパラメータより Fe^{II} (高スピン)をとることがわかる。我々による低温マトリックス中における同様な測定の考察⁴などからも、生成した化学種は、高スピン状態をとる Cp_2Fe の異性体であると同定できた。さらに、SQUIDによる磁化率測定を行ったところやはり光照射によるスピン量の増大が観測でき、この手法が、新たな光誘起スピン転移実現の戦略として有効であることが示された。

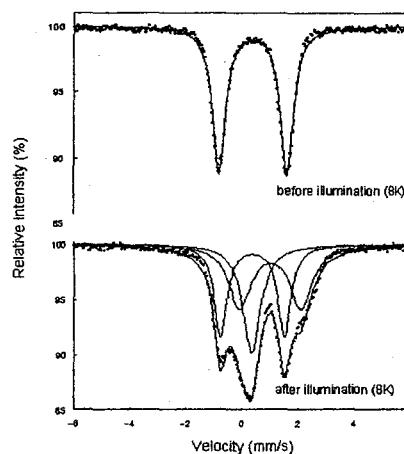


Figure. ^{57}Fe Mössbauer spectra of ferrocene in PMMA before and after illumination.

1. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).
2. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **38**, 4405 (1999).
3. S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
4. Y. Einaga, Y. Yamada, T. Tominaga, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **218**, 97 (1997).

Photo-induced Spin Transition of Ferrocene in PMMA Matrix.
EINAGA, Y., KOTAKE M., AKITSU T., YAMADA Y., SATO O.

Fe(II)-Fe(III)混合原子価スピנקロスオーバー錯体の
メスバウアー分光法による研究

(産総研) ○飯島誠一郎、水谷文雄
(熊本大理) 生田有一、大出水 誠、松本尚英
(岡山大理) 砂月幸成、太田弘道、小島正明

1. はじめに

イミダゾール基を含む三脚型配位子を有する鉄錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}]\text{X}_3$ にアルカリ溶液を添加することにより、混合原子価錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]\text{X}_2$ が得られる¹⁾。この化合物は、二次元層状構造²⁾を持つスピנקロスオーバー錯体として興味深い。今回、メスバウアー分光法を適用することにより、 $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, NO_3^- のそれぞれの塩について、 Fe^{II} 、 Fe^{III} サイトごとのスピנקロスオーバー挙動に関する知見が得られた。

2. 結果と考察

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトルを図1に示した。78Kでのスペクトルは、 Fe^{II} 低スピン($\delta = 0.42$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.32$ mm/s)、 Fe^{III} 低スピン($\delta = 0.19$ mm/s, $\Delta E_Q = 1.84$ mm/s)の2成分からなる。昇温するとまず Fe^{II} サイトのスピントランスが始まり、250 Kで Fe^{II} 高スピン($\delta = 1.04$ mm/s, $\Delta E_Q = 1.81$ mm/s)への転移はほぼ完了した。さらに昇温して室温付近になると Fe^{III} サイトのスピנקロスオーバーを示す Fe^{III} 高スピンの吸収が認められるようになった。 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}] \cdot (\text{NO}_3)_2$ の場合も、昇温に伴って、 Fe^{II} サイト、 Fe^{III} サイトの順で逐次的にスピנקロスオーバーが起ることを確認した。ただし、転移温度は BF_4 塩よりも20 K程度低く、また、急冷時と徐冷時で低スピン/高スピン比が異なる”凍結”の効果が低温部で顕著であった。2種類の塩の挙動の差異について結晶構造等から検討を加えている。

1) 砂月他、第52回錯体化学討論会、1e-B04 (2002)。

2) I. Katsuki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 629 (2002)。

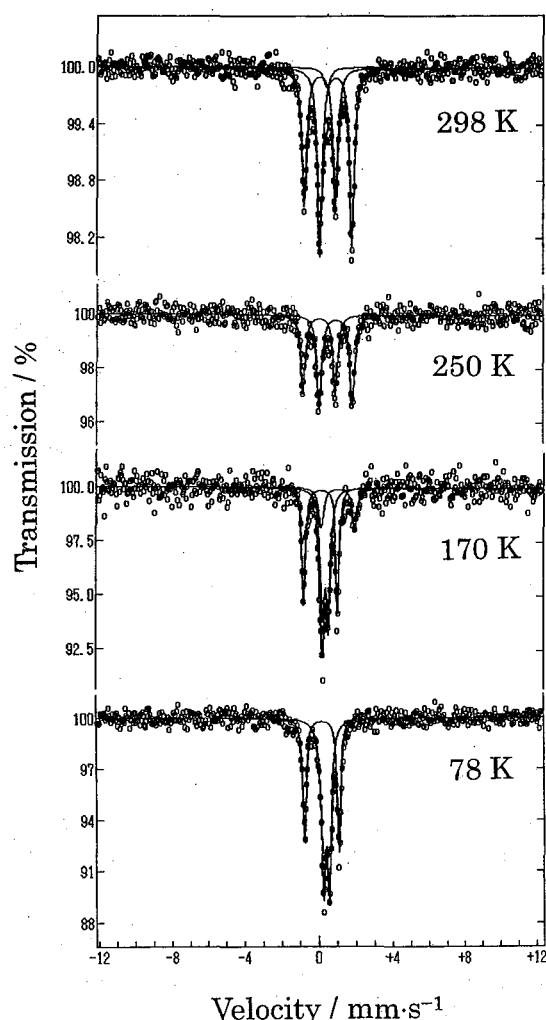
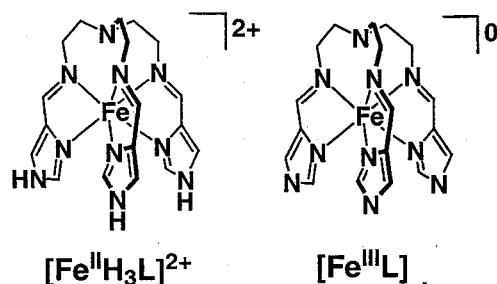


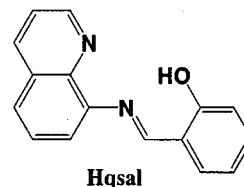
図1 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトル

Mössbauer Spectroscopic Study of Spin-Crossover Fe(II)-Fe(III) Complexes
IIJIMA, S., MIZUTANI, F., IKUTA, Y., OIEMIZU, M., MATSUMOTO, N.,
SUNATSUKI, Y., OHTA, H., KOJIMA, M.

(九大院理) ○速水真也、川原貴佳、前田米藏

<序> 現在まで我々は光スイッチング分子デバイスを構築する上で、“強い分子間相互作用の導入”が重要な設計指針となることを提言してきた。光スイッチング分子の開発において、スイッチング分子としてスピントロニクスオーバー錯体などが考えられる。最近、光分子スイッチング素子として LIESST 錯体が注目されており、鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$ での“light-induced excited spin-state trapping”(LIESST)現象の観測に成功した。この化合物は緑色光を照射すると 100 K 以下の温度範囲で低スピン状態から高スピン状態へと光誘起スピン転移挙動を示す。一般的にそのような化合物はスピン転移挙動が急激であり協同効果が大きく、非常に大きな熱的ヒステリシスを示す。大きなヒステリシスを示す化合物はそのヒステリシスループ内で双安定状態が存在し、スイッチング分子としての応用も考えられる。今回我々は、鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}$ (1)が LIESST 現象を示すことを観測し、その磁氣的性質および光磁気特性を詳細に検討した。

<実験> 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}$ (1)は元素分析及び単結晶構造解析の結果より合成できているものと考えられる。今回合成した錯体について X 線構造解析、磁化率、メスバウアースペクトルの測定を行い、磁氣的挙動を検討した。光実験に関しては SQUID 中光ファイバーを通じて Xe ランプを用いてサンプルに光照射を行った。またカットフィルターを用いることにより、照射波長の制御を行った。



<結果と考察> 今回合成した鉄(III)錯体 **1** は温度に依存したスピントロニクスオーバー挙動を示した。錯体 **1** に対する有効磁気モーメントの値は低温で約 1.87 B.M. であり、温度の上昇に伴い $T_{1/2\uparrow}=215$ K と 282 K で急激に低スピン状態から高スピン状態へと 2 段階でスピン転移した。400 K で有効磁気モーメントの値は 6.16 B.M. であり、高スピン種に帰属することができる。温度の下降に伴い $T_{1/2\downarrow}=212$ K で急激に高スピン状態から低スピン状態へと転移し、元の低スピン状態へと戻った。また 5 K で低スピン状態のサンプルに 830 nm の光を照射し磁化率測定を行った結果、磁化の増加が観測された。これは光照射によって光誘起準安定高スピン状態になったことに対応している。またこの光励起された高スピン状態のサンプルに 550 nm の光を照射すると元の低スピン状態に戻る可逆 LIESST 効果の観測に成功した。さらにメスバウアー分光法を用いて同様に光照射実験を行ったところ、830 nm の光で高スピン状態のピークが観測された。今回我々は、鉄(III)LIESST 化合物 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}$ (1)のメスバウアー分光法による LIESST 挙動の観測について詳細に議論する。

Construction and optical property for photo-induced spin transition compound

HAYAMI, S., KAWAHARA, T., MAEDA, Y.

多核化配位子を用いた鉄(II)LIESST化合物の合成と性質

(九大院理、分子研)

○川村一徳、速水真也、井上克也、前田米藏

〈緒言〉 温度や圧力に依存して低スピン状態あるいは高スピン状態をとるスピנקロスオーバー化合物はこれまで数多くの研究がなされてきた。さらにこの中のいくつかは、低温で光を照射することによって低スピン状態から準安定高スピン状態へとスピン転移する LIESST 現象が発見されている。鉄(II)LIESST 化合物はその多くが単核錯体であり、多核錯体において LIESST 現象を示す化合物はわずかである。そこで本実験では、多核化配位子を用いて鉄(II)化合物の合成を行い LIESST 現象の観測を行うことを目的としている。

〈実験〉 今回の実験では Fig.1 に示した *N,N'*-bis(2-pyridylmethylidene)-1,5-diiminonaphthalene (bpn) および *N,N'*-bis(2-pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane (bpe) を配位子に用い [Fe(bpn)(NCS)₂] (1) と [Fe(bpe)(NCS)₂] (2) を合成した。得られた化合物はメスバウアー分光法および SQUID を用いて光磁気特性を測定した。

〈結果と考察〉 化合物 1 および 2 は温度に依存したスピנקロスオーバー挙動を示した。2 の 300K と 80K におけるメスバウアースペクトルを Fig.2 に示す。2 は 300K で低スピン状態 (I.S.=0.29mm/s, Q.S.=0.83mm/s) と高スピン状態 (I.S.=1.24mm/s, Q.S.=2.83mm/s) に帰属できるピークを示し、高スピン種は 32% だった。一方 80K では低スピン状態 (I.S.=0.44mm/s, Q.S.=0.84mm/s) と高スピン状態 (I.S.=1.49mm/s, Q.S.=3.62mm/s) に帰属できるピークを示し、高スピン種は 26% だった。この変化は磁化率の変化と一致する。さらに SQUID による磁化率測定の結果、化合物 1 および 2 は 5K で光照射による磁化の増大が観測され、LIESST 挙動を示しているものと考えられる。磁化率の値は熱緩和した後、温度の上昇に伴い本来のスピン転移挙動を示した。本発表では鉄(II)LIESST 化合物の磁気特性について報告する。

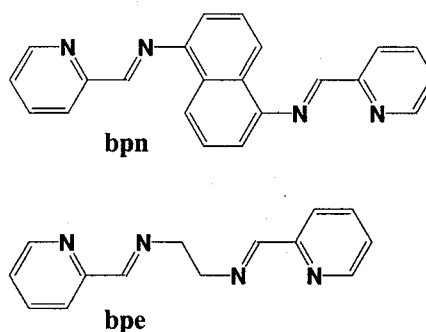


Fig.1 配位子 bpn および bpe の構造

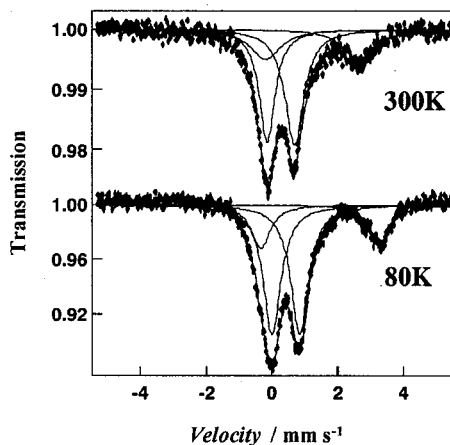


Fig.2 300K と 80K における 2 のメスバウアースペクトル

Synthesis and properties of LIESST iron (II) polynuclear compounds

KAWAMURA, K., HAYAMI, S., INOUE, K., MAEDA, Y.

(九大院理, KAST) ○ Juhász Gergely, 速水真也, 佐藤 治, 前田米藏

Thermally driven spin transition from a 2T_2 low-spin (LS) state at low temperature to a 6A_1 high-spin (HS) state at an elevated temperature for iron(III) compounds has been studied for a long time. The investigation of the long-lived excited states and the intersystem crossing in SC coordination compounds can help us in the design of new molecular switching materials, as one of the most important properties needed for the switching devices is the bistability in certain temperature region.

The coordination compound $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ (**1**), where Hqsal is an abbreviation for N-(8-quinolyl)salicyl-alimine, has a two-step spin-crossover transition with a hysteresis (see Fig. 1). This hysteresis is due to the strong intermolecular interactions of the qsal ligands.

The compound **1** was investigated by Mössbauer spectroscopy. At low temperatures a doublet with typical IS and QS parameters of iron(III) LS state is observed, however at room temperature the component for the HS state has a broad spectrum. Although the $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ relaxation is generally fast in the case of iron(III) coordination complexes due

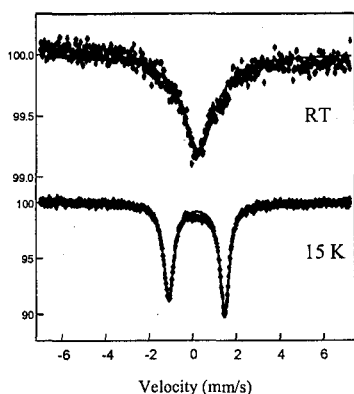


Figure 2. Mössbauer spectra of **1** at 300 K and 15 K

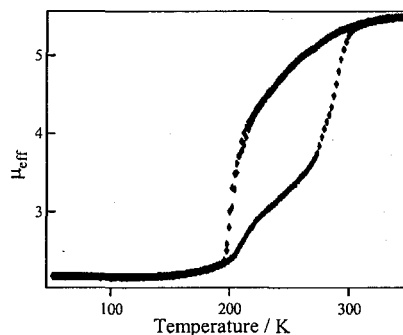


Figure 1. The μ_{eff} vs. T for **1**

to a nonadiabatic-multiphonon relaxation between the HS and LS states, the hysteresis loop shows that the both the LS and HS states are bistable. The line-broadening is also observed in the spectra of pure HS compound $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$ (**2**), which is also an argument against a $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ relaxation type origin of the line broadening.

In order to investigate the role of intermolecular interactions on the observed relaxation, the Mössbauer spectra for Al diluted compounds (i.e. a part of the Fe(III) content of the sample was exchanged to Al(III)) were also measured and evaluated.

(広島大R Iセ、広島大院理¹) ○中島 覚、西川友統¹、奥田 勉¹

1. はじめに

ベンゼン環を複数有する誘導体に鉄原子を複数導入できれば、メスバウアー分光法を用いてサイト間の相互作用の研究が可能となる。これまで、ターフェニルに FeCp^+ , FeCp^{*+} を導入し、*o*-, *m*-, *p*-の構造の違いからターフェニルの電子密度が異なり、 FeCp^+ や FeCp^{*+} が両サイドのベンゼン環に導入されたり、あるいは中央のベンゼン環に導入されることが分かった。本研究では、四回反軸を持つテトラフェニレンを配位子として用い、そこに FeCp^+ , FeCp^{*+} をそれぞれ導入した錯体の合成を試み、それぞれの構造や電子状態の違いを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

アレーン錯体は、サドル構造を持つテトラフェニレンに対してフェロセン、塩化アルミニウム、アルミニウム粉末を加え、ヘキサン中 80℃で 24 時間還流し、還流後、ヘキサフルオロリン酸を加えて合成した。メスバウアースペクトルの測定は通常の方法により行った。

3. 結果と考察

FeCp^+ を導入した系では、マススペクトルより単核錯体として得られることが分かった。四回反軸を持つにも係わらず単核錯体を得られたのは興味深い。また、¹H NMR において Cp 環、及び鉄原子に配位したベンゼン環 (α 及び β 位) とともに二種類の吸収が観測された。現在のところ、サドル構造を取るテトラフェニレンに対して FeCp^+ が外側に導入された誘導体と内側に導入された誘導体の共存を考えている。この錯体に対する 80K でのメスバウアースペクトルは一種類のダブルットのみを示し、異性体による違いは観測されなかった。そのメスバウアーパラメータも $[\text{BenzeneFeCp}]^+\text{PF}_6^-$ やターフェニル錯体に比べ、顕著な違いは見られなかった (表)。表より、 Cp^* 錯体の Q.S.値は Cp 錯体に比べて小さいことが分かる。これは Cp^* のメチル基の電子供与性のため、Fe の $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} の電子からテトラフェニレン部分への逆供与が増加したためと考えられる。

Table. Quadrupole splitting values at 80 K for FeCp^+ and FeCp^{*+} type complexes

Ligand	FeCp^+	FeCp^{*+}
tetraphenylene	1.68	1.49
<i>o</i> -terphenyl	1.68	1.41
<i>m</i> -terphenyl	1.68	1.38
<i>p</i> -terphenyl	1.66	1.38
benzene	1.65	1.40

(mm s⁻¹)

Study on Arene Complex of Tetraphenylene

NAKASHIMA, S., NISHIKAWA, T., OKUDA, T.

電氣的に陽性な金属と重い p ブロック元素からなる化合物は Zintl 化合物と呼ばれ、その構造や結合について興味を持たれている。本研究ではジルコニウム-アンチモン系金属間化合物に注目した。ジルコニウム-アンチモン系金属間化合物中では、アンチモンはジグザグ鎖や直線鎖、2次元シート構造など多様な構造を取る事が知られており、これらの構造中でのアンチモンの原子価状態に興味を持たれるからである。本研究は、 ^{121}Sb メスバウアースペクトルを用いてこれらの構造中のアンチモンの電子状態について知見を得る事を目的に行なった。

試料の合成は、化学量論比のジルコニウム粉末とアンチモンを真空封入後、電気炉を用いて加熱し行なった。試料の同定には粉末 X線回折を用いた。 ^{121}Sb メスバウアースペクトルは線源($\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$)及び吸収体(15 mg Sb cm^{-1})共に 12 K に冷却して測定した。

^{121}Sb メスバウアースペクトルは、Figure に示したように化合物によってかなり変化している事がわかる。 Zr_5Sb_3 では 1 サイトで解析できたが、 ZrSb_2 、 Zr_2Sb_3 では 2 サイトでなければフィッティングが良好でなかった。 Zr_5Sb_3 の結晶構造解析によると、 Zr_5Sb_3 中のアンチモンは 1 サイトであり、最短のアンチモン原子間の距離は 345 pm と長い。このことは、アンチモンはイオンの、独立している事が示されている。

Zr_5Sb_3 の異性体シフト(δ : InSb 基準)の値は 1.22 mm s^{-1} で、 K_3Sb^3 ($\delta = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$)などに近いこともこれを支持している。 ZrSb_2 (*Pnma* 型)には結晶学的に 2 サイトのアンチモンが存在しており、メスバウアースペクトルでも鎖状のアンチモン($\delta = -1.73 \text{ mm s}^{-1}$)とイオンのアンチモン($\delta = -0.21 \text{ mm s}^{-1}$)の 2 サイトが確認された。 Zr_2Sb_3 は結晶構造が未知であるが、 δ の値を当研究室においてこれまで測定してきた他の Zintl 化合物の値と比較を行なったところ、イオンのアンチモン($\delta = 0.82 \text{ mm s}^{-1}$)と、鎖状のアンチモン($\delta = -1.58 \text{ mm s}^{-1}$)が共存している事が示唆された。以上のように、結晶構造に対するメスバウアースペクトルの有用性が示唆された。

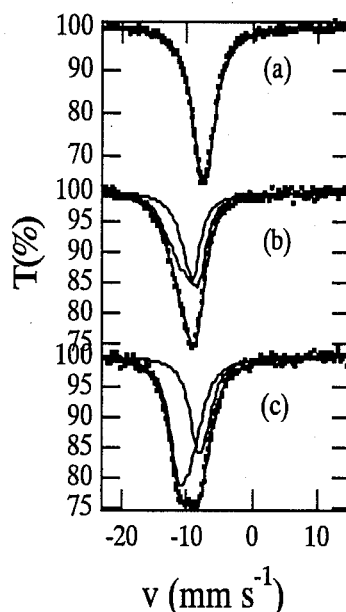


Fig. ^{121}Sb Mössbauer spectra for Zr-Sb Zintl phases at 12 K. (a) Zr_5Sb_3 ; (b) ZrSb_2 ; (c) Zr_2Sb_3 .

^{121}Sb Mössbauer spectra for some zirconium antimonides

KITADAI, K., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M.

メスバウアー分光法を用いた腐食鉄板の状態分析による大気環境
モニタリング

(東大院総合) ○池田堅一郎、久野章仁、松尾基之

【緒言】大気中に暴露された鉄板は、時間の経過と共にその表面に腐食物質が生成される。この現象は、大気中に含まれる NO_x や SO_x などの腐食性ガス、浮遊粉塵、水蒸気が原因となっており、一般に大気腐食と呼ばれている。工場に代表されるような鉄鋼構造物は、大気腐食によって大きな被害を受けるため、金属の防食技術の向上という観点から、これまでに盛んに研究が進められてきた。その中で、大気環境と腐食物質の種類との間の関係が報告されている。本研究ではこのことに着目し、一定期間大気中に暴露された鉄板表面の腐食生成物の分析によって、大気環境をモニタリングすることを試みた。

【実験】あらかじめ 120 番の耐水布ペーパーで研磨しておいた純度 99.5 % 厚さ 0.1 mm の鉄板(ニラコ社製)を 20 mm × 20 mm に切断し、アセトンで十分洗浄した。雨水による影響を除去するため、底を切り取った小型のポリ容器(高さ 70 mm 直径 40 mm)中に前述の鉄板を吊るし、屋外に設置した。また同時に、設置場所における大気汚染物質量を見積もるために、30 mm × 30 mm のアルカリろ紙(ろ紙を 40 % K_2CO_3 溶液に浸した後、乾燥させたもの)も、ポリ容器内に吊り下げておき、スルファニルアミド及びクロラニル酸バリウムにより NO_2 、 SO_3 量の定量を行った。本研究では、主として東京都内において、都市部・郊外・山間部・臨海部から数箇所を選び、モニタリングポイントとすることにした。そして 2 週間後これを回収し、散乱電子メスバウアー分光法(CEMS)により、鉄板表面に生成された腐食生成物の分析を行った。

【結果及び考察】得られた鉄板の表面を、CEMS により分析したところ、地金である純鉄(Fe)のセクステットと、腐食生成物に由来する 3 価の鉄(Fe(III))のダブルットが見られた(Fig. 1)。そこで、それぞれのサンプルについて Fe(III)/Fe の値を求めたところ、その設置場所によって大きく異なることが分かった(Fig. 2)。Fig. 2 において、馬込のサンプルは、交通量の多い環状 7 号と第 2 京浜とが交わる交差点付近に設置したものであるが、他のサンプルに比べ Fe(III)の割合が著しく大きいことが分かる。これに対し、奥多摩に設置したサンプルは Fe(III)の割合が小さい。また、交通量の大小を反映する NO_2 量は、川崎以外の場所においては Fe(III)/Fe の値とほぼ同様の挙動を示していることから(Fig. 2)、Fe(III)量と自動車排気との間に関係があるものと判断された。しかしながら、川崎での値に見られるように、交通量が多いにもかかわらず、Fe(III)量が少ないという場所も見られるため、自動車排気以外の別の要因についても現在検討中である。

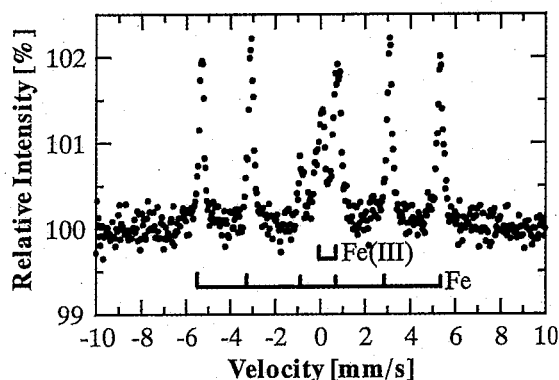


Fig. 1 2週間大気に暴露した鉄板の CEMSスペクトル(臨海部)

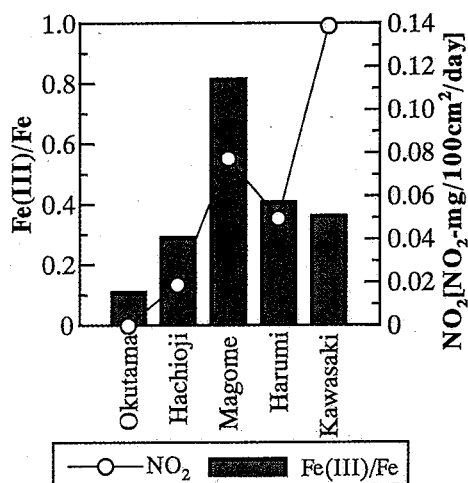


Fig. 2 Fe(III)/Fe値及び NO_2 量

Monitoring of the atmospheric environment using the state analysis of corroded iron plates by Moessbauer spectroscopy

IKEDA, K., KUNO, A., MATSUO, M.

in-situ メスバウアー分光法による水溶液中での
鉄の腐食生成物のキャラクタリゼーション

(大同工大) ○酒井陽一、大下一政、吉田真由美

緒言

^{57}Fe メスバウアー分光法は鉄の非破壊状態分析が可能であり、鉄の腐食生成物のキャラクタリゼーションに対する強力な実験手段のひとつである。腐食過程は表面から内部に進行する。したがって腐食の初期においては、生成物は基板の鉄に比較すれば少量である。そのため、表面、表層に対してのみ感度をもつ内部転換電子散乱メスバウアー分光法が有効に適用されてきた。生成物を掻きとって試料とし、透過メスバウアー分光法を用いるという方法もある。あるいは、腐食を基板鉄に対し十分な量まで進行させれば、そのまま透過法で測定できる。本研究ではスチールウールを”基板”鉄として用い、水溶液中に浸したまま (in-situ で) 腐蝕生成物の透過メスバウアースペクトルを測定することを試みた。

実験方法

スチールウールは平均の太さが約 $40\mu\text{m}$ である市販のものを用いた。スチールウール 95mg を 1.5cm 四方の形とし、2cm x 5cm の長方形のポリエチレン袋に入れた。約 3ml の純水、NaCl 水溶液 (0.6M)、あるいは NaNO_3 水溶液 (0.6M) を注入した。ポリエチレン袋は密封せず開放状態にした。メスバウアースペクトル測定は 925MBq の ^{57}Co (Rh) 線源を装着したトポロジクス・システムズ社製分光器を用いて、 20°C で行った。測定時間は 1 日であった。スペクトルのドップラー速度軸の基準は純鉄 ($\alpha\text{-Fe}$) である。

結果

図 1 に純水と NaNO_3 水溶液に浸したスチールウールの in-situ ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。基板の $\alpha\text{-Fe}$ に対して、相対的に十分な量の腐食生成物が浸漬後数日~数十日のタイムスケールで観測されている。純水、 NaNO_3 溶液とも、浸漬時間の経過とともに、ダブルットの常磁性 Fe^{3+} 化学種とセクステットのマグネタイト (Fe_3O_4) の生成が見られている。常磁性 Fe^{3+} は異性体シフト、四極分裂の解析値から $\gamma\text{-FeOOH}$ であると判定された。腐食の進行速度は NaCl 水溶液 = $\text{H}_2\text{O} > \text{NaNO}_3$ 水溶液であった。

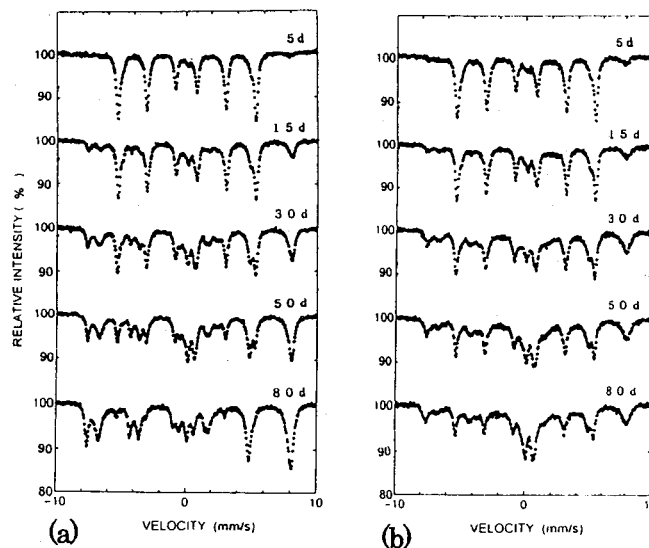


図 1. 純水(a)と 0.6M- NaNO_3 水溶液(b)中のスチールウールの in-situ ^{57}Fe メスバウアースペクトル (室温): スペクトル右上は経過日数

Characterization of corrosion products in iron in aqueous solutions by in-situ Mössbauer spectroscopy

SAKAI, Y., OHSHITA, K., YOSHIDA, M.

(甲南大・理工) ○高尾知広・遠山有二・藤井敏司・酒井 宏

【はじめに】 昨年の本討論会において、2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (H₂DHBQ) および 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (chloranilic acid: H₂CA) を配位子とする遷移金属錯体のXRDおよびメスバウアースペクトルの測定から、錯体の構造と中心金属の電子状態との関係について報告した。今回は、H₂CAの塩素原子を臭素原子やヨウ素原子で置換した2,5-dibromoおよび2,5-diiodo-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (H₂BAおよびH₂IAと略す) を配位子とする鉄および亜鉛錯体について、XRDおよびFe-57メスバウアースペクトルより錯体の構造と電子状態との関係を明らかにし、DHBQ錯体やCA錯体と比較する。

【実験】 H₂BAおよびH₂IAの合成は、H₂DHBQの酢酸懸濁液にそれぞれ臭素および一塩化ヨウ素の酢酸溶液をゆっくり加え、攪拌下で一昼夜放置した。得られたオレンジ色の生成物を吸引ろ過、酢酸で洗浄後アセトンにより3回再結晶を行い、47%、46%の収率で純粋なH₂BA及びH₂IAを得た。さらに、それらのアルコール溶液にNaOHを加え、ナトリウム塩として沈殿させた。金属錯体は窒素雰囲気下、加熱したH₂BAおよびH₂IA(あるいはそれらのナトリウム塩)水溶液にそれぞれの金属硫酸塩水溶液を等モル加え、沈殿生成物として得た。亜鉛-鉄混合錯体はZnSO₄-FeSO₄(2:1)混合水溶液を用いて調製した。

【結果と考察】 今回調製したFe-BAおよびFe-IA錯体のXRDパターンをFig. 1に示す。比較のためFe-DHBQおよびFe-CA錯体のXRDパターンも掲げた。Fe-BA錯体のXRDパターンは、Fig. 1より明らかなように、2分子の水がcisに配位したジグザグ構造をもつFe-CA錯体のそれに極めてよく似ている。また、Fig. 2に示したメスバウアースペクトルにおいても、Fe-BA錯体とFe-CA錯体の異性体シフト(I. S.)および四極子分裂(Q. S.)は誤差の範囲内で一致する。これらの結果から、Fe-BA錯体はジグザグ構造をもつ高分子錯体で、配位結合の強さ(共有結合性)もCA錯体と同程度である。一方、Fe-IA錯体においてはそのXRDパターン、メスバウアースペクトル共、CA錯体やDHBQ錯体と一致しない。しかし、種々の溶媒に不溶であることや、配位子:Fe²⁺=1:1であることから、他の錯体と同様架橋した高分子錯体を形成しているに違いない。メスバウアースペクトルのI. S. やQ. S. の値がCA錯体のそれらより少し小さいのは、配位結合の共有結合性が少し強いのではないかと考えられる。いずれにしても、単結晶を作成し構造解析を行う必要がある。DHBQやCAの亜鉛錯体は、それぞれの鉄錯体と同形でXRDパターンはよく一致していた。しかしZn-BA錯体はFe-BA錯体のXRDパターンと異なり、むしろ2分子の水がtransに配位した直線構造をとるZn-DHBQ錯体のXRDパターンに近い。Zn-Fe(2:1)-BA錯体のメスバウアースペクトルもFe-DHBQ錯体のそれに近く、Zn-BA錯体はFe-BA錯体と異なった構造をとることが明らかになった。

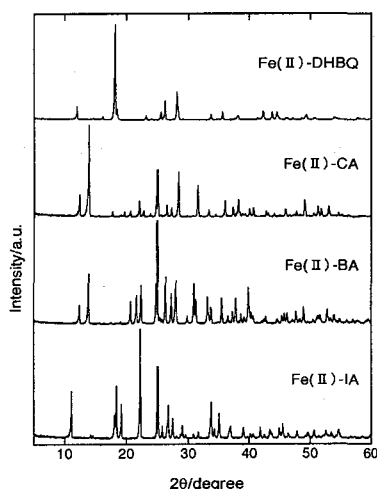


Fig.1 XRD patterns of a series of the [Fe(L)(H₂O)₂](H₂O) complexes (L=DHBQ, CA, BA, IA) at room temperature.

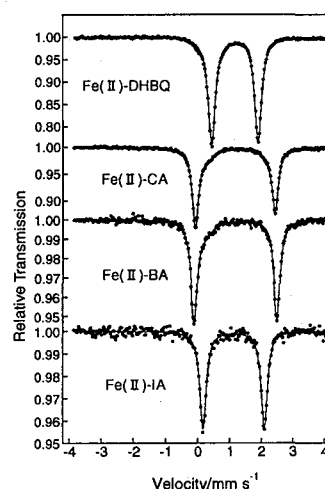


Fig.2 Mossbauer spectra of a series of the [Fe(L)(H₂O)₂](H₂O) complexes (L=DHBQ, CA, BA, IA) at room temperature.

Mössbauer Spectra of Transition Metal Complexes with Dihydroxybenzoquinone Derivatives TAKAO, T., TOUYAMA, Y., FUJII, S., SAKAI, H.

【はじめに】ジハイドロオキシベンゾキノン誘導体 (Fig.1) は両サイドに配位原子を持ち、金属イオンと架橋した高分子錯体を形成する。DHBQ の鉄および亜鉛錯体は 2 分子の水が *trans* に配位した直線状の構造をとり、CA の鉄および亜鉛錯体は *cis* に配位したジグザグ状の構造をとる。これらの錯体の Fe-57 メスバウアースペクトルにおいて、前者が室温で異性体シフト (I.S.) = 1.16 mm/sec、四極子分裂 (Q.S.) = 1.47 mm/sec であるのに対し、後者は室温で I.S. = 1.16 mm/sec、Q.S. = 2.53 mm/sec である。鉄イオンの配位環境の違いにより四極子分裂の値が大きく異なっている。その違いを詳しく検討するため Mn^{2+} や Cu^{2+} をドープした亜鉛錯体について ESR スペクトルを測定し、ESR パラメーターと構造との関係についての知見を得た。

【実験】配位子 H_2DHBQ および H_2CA は市販品を再結晶して用いた。これらの配位子の水溶液に窒素雰囲気下で等量の $ZnSO_4$ 水溶液 (数%の $MnSO_4$ または $CuSO_4$ を添加) を加えることにより錯体を沈殿として得た。得られた錯体を XRD パターンによって同定し、ESR スペクトルを室温および液体窒素温度で測定した。

【結果と考察】得られた EPR スペクトルを Fig.2 および Fig.3 に示す。 Mn^{2+} の電子配置は d^5 、全軌道角運動量 $L=0$ 、全電子スピン $S=5/2$ で基底項は 6S である。軌道角運動量が 0 であることより ESR における g 値の異方性は示さない。 Mn^{2+} の対象性が良いと、 Mn^{2+} の核スピン $I=5/2$ であることより 6 本のピークが一組観測され、 Mn^{2+} を添加した DHBQ 亜鉛錯体の ESR スペクトルはこれにあたる。6 本のピークが 2 組観測されているのは配位環境が異なった Mn^{2+} が二種類存在すると考えられる。一方 Mn^{2+} の対称性が悪くなると、零磁場分裂を起こすので 6 本のピークが 5 組観測され、 Mn^{2+} を添加した CA 亜鉛錯体はこれにあたり、このスペクトルから Mn^{2+} は対称性が悪い配位環境にあると考えられる。 Cu^{2+} の ESR スペクトルについて、 Cu^{2+} の電子配置は d^9 、全電子スピン $S=1/2$ であり、基底項は 2D である。よって零磁場分裂を起こさない。スピン軌道相互作用により、 g 値の異方性が生じ、低磁場側の g 値が g_{\parallel} で高磁場側の g 値が g_{\perp} となる。得られたスペクトルでは、 $g_{\parallel} > g_{\perp}$ であるので、 dx^2-y^2 の軌道が基底状態となる。Fig.3 で示した銅を添加した DHBQ 亜鉛錯体と CA 亜鉛錯体は両方とも平面四角形に近い構造をとっている。平面四角形に近い構造をとる時 g_{\parallel} と g_{\perp} からそれぞれ 2 を引いた差が 4 倍となる。DHBQ 亜鉛錯体はこれに従うが、CA 亜鉛錯体はこれに従わない。よって、CA 亜鉛錯体中の Cu^{2+} は DHBQ 亜鉛錯体中の Cu^{2+} と比べて平面四角形からの歪みを示している。

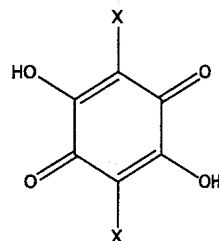


Fig.1 X=H DHBQ
Cl CA

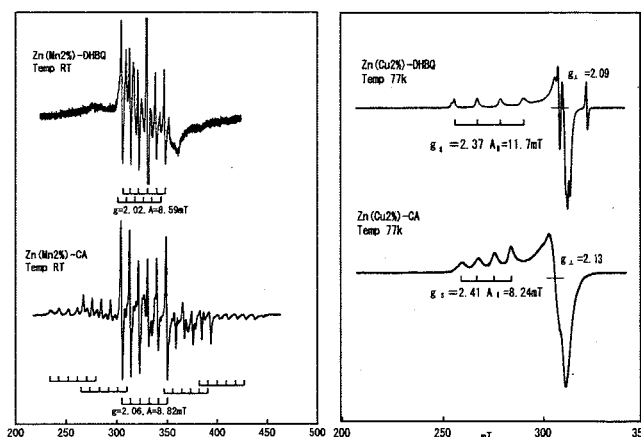


Fig. 2

Fig. 3

Electromagnetically Induced Transparency (EIT) for nuclear gamma radiation via nuclear level-crossing on FeCO_3 single crystal

Hisakazu Muramatsu^{1,2}, Stijn Gheysen², Katrien Vyvey², Romain Coussment²,
Jos Odeurs², and Rustem Shakhmuratov^{2,3}

¹*Shinshu University, Nagano-shi, Nagano 380-8544, Japan*

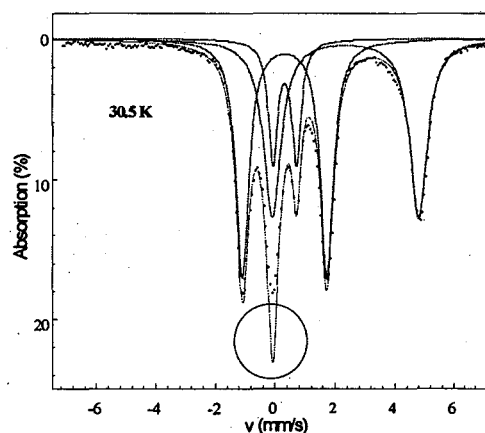
²*Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Leuven, B-3001 Belgium*

³*Kasan Physico-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

Electromagnetically induced transparency (EIT) has been successfully demonstrated under different experimental conditions: in conditions wave and pulsed regimes, with atomic and molecular gases, with solids doped by rare-earth ions and semiconductor quantum wells, for different wavelengths ranging from optics to microwaves. Although it is more difficult to deal with gamma radiation than with optical radiation, a few coherent effects for gamma rays have been predicted. Recently interesting proposals have been discussed to obtain lasing for gamma rays by utilizing coherent effects. In this report we present the first steps towards a proof-of-principle experiment, demonstrating EIT with gamma radiation for the Mössbauer effect in the mineral siderite FeCO_3 using the level-crossing technique.

The experiments were performed by using a conventional Mössbauer setup, including a source of gamma radiation ($^{57}\text{CoRh}$), an absorber of FeCO_3 cleaved on the $\{1014\}$ faces and a detector. The absorber FeCO_3 is ferromagnetic below 38.3 K, which means that the hyperfine field can be varied by changing the temperature. Besides the magnetic hyperfine field, the Fe^{2+} nucleus in the crystal is subjected to a large axially symmetric electric field gradient (EFG), which results in a well-resolved quadrupolar doublet. If the magnetic field is collinear with the EFG axis, the axial symmetry is preserved and the m -states are eigenfunctions of the total nuclear Hamiltonian if the z -axis is chosen along the symmetry axis. In the case that the EFG axis is non-collinear with the magnetic field direction, on the other hand, the axial symmetry of the stationary system is broken and if it is small, the symmetry-breaking part can be regarded as a small perturbation, which will only change the eigenstates of the Hamiltonian near a level crossing field. At these crossing fields the eigenstates of the total Hamiltonian are no longer pure, and this doublet of mixed levels fulfills all the conditions to obtain complete destructive interference in the gamma transitions.

From the analyses of a series of Mössbauer spectra taken at different temperatures, we determine that at 30.5 K the states $|3/2, -3/2\rangle$ and $|3/2, 1/2\rangle$ cross and are mixed. Two of the absorption lines ($m=-1/2 \leftrightarrow m=-3/2$) and ($m=-1/2 \leftrightarrow m=1/2$) merge into one single line. Even when we have not applied an external magnetic field, the Mössbauer spectra already show a reduced absorption around the level crossing temperature. A possible explanation would be the existence of inhomogeneities in the crystal inducing a mixing interaction, bringing us in the EIT regime.



MURAMATSU, H., GHEYSEN S., VYVEY, K., COUSSMENT R., ODEURS J., SHAKHMURATOV, R.

SiC 中に打ち込まれた高エネルギー水素同位体の化学的挙動に関する研究

(東大 RI セ¹、名大院工²、東北大院工³、静岡大院理工⁴、東大院工⁵)
 ○大矢恭久¹、河合圭吾²、森田健治²、飯沼恒一³、奥野健二⁴、
 田中 知⁵、巻出義紘¹

1.はじめに

SiC は低放射化や高熱伝導性等の特徴を有しているため、将来の核融合炉での第一壁や構造材料の候補の一つとして有望視されている。核融合炉の安全性評価の観点から SiC における水素同位体の滞留・放出挙動を解明することは重要な課題のひとつであるとともに、ホットアトム化学の観点からも興味深い。本研究では SiC 中に高エネルギーで打ち込まれた重水素の滞留、放出挙動について弾性反跳粒子検出法(ERD)を用いて調べ、昇温脱離法(TDS)による結果と比較するとともに質量平衡方程式を用いた解析を行った。

2.実験

SiC は旭硝子製の β -SiC を用いた。あらかじめ 1123 K で真空焼鈍を行い、残留水素を取り除いた後、4 keV D_2^+ イオンをイオンフラックス $8.0 \times 10^{17} \text{ ions m}^{-2}\text{s}^{-1}$ でフルーエンス $1.1 \times 10^{22} \text{ ions m}^{-2}$ まで飽和注入し、そのときの水素同位体濃度変化について ERD 法を用いて測定した。その後、SiC 試料に対して等時加熱実験または等温加熱実験を行い、SiC 中の重水素濃度変化を調べた。

3.結果・考察

図 1 に重水素を飽和注入した SiC 試料への等時加熱における ERD による滞留量減少曲線と TDS スペクトル[1]を併せて示した。等時加熱実験の結果より、重水素の放出過程としては 3 過程 (第 1 ステージ: 450 K 付近、第 2 ステージ: 700 K 付近、第 3 つのステージ: 900 K 付近) ありと考えられる。TDS スペクトルの放出ピーク解析の報告[1]より第 2 ステージ、第 3 ステージ

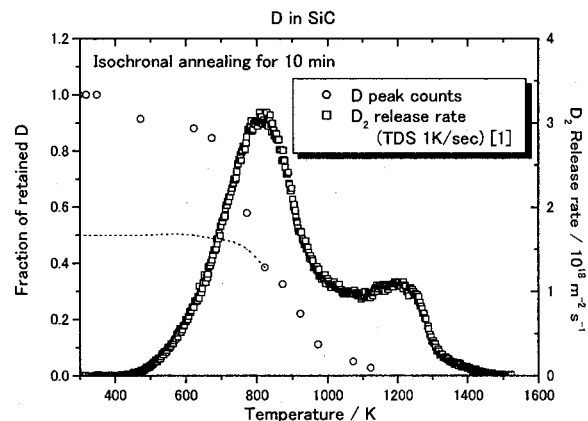


図1 SiC中に滞留した重水素の等時加熱による滞留量変化とTDSスペクトル

はそれぞれ Si または C からの水素の放出であると考えられる。第 1 ステージは SiD_2 や SiD_4 のような化合物からの放出と考えられる。また、573 K と 773 K において等温加熱実験を行い、水素の放出挙動を調べた。これらの結果を説明するために質量平衡方程式を用いて解析を行なった。 K_1 、 C_0^C 、 Σ_{dc} 、 Σ_T をそれぞれ、動きうる水素の再結合定数、炭素の捕獲密度、脱捕獲断面積、捕獲断面積とすると、実効的な分子再結合定数は $(\Sigma_{dc}/\Sigma_T)^2 K_1^2 / C_0^C$ と表され、実験結果より 7.3×10^{-5} と決定した。

[1] T. Sugiyama et al., J. Nucl. Mater., in press.

Chemical behavior of energetic hydrogen isotopes implanted into SiC

OYA, Y., KAWAAL, K., MORITA, K., IINUMA, K., OKUNO, K., TANAKA, S., MAKIDE, Y.

非環状配位子ポリエチレングリコール類のガドリニウム錯体の構造と ^{155}Gd メスバウアースペクトル

(東邦大理) ○西村健、高橋正、竹田満洲雄

希土類錯体が高い配位数をとり、多様な結晶構造をとることは良く知られている。一方鎖状構造のポリエチレングリコール (PEG) は、金属イオンをとりまくように環状に配位する特徴を持っている。この点で PEG はクラウンエーテルと類似しているが、クラウンエーテルよりも柔軟なので、容易に高配位構造を構築することが期待される。そこで我々は PEG の希土類錯体に興味を持つに至った。

本討論会ではポリエチレングリコール $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$; EOn と略記, $n = 2, 4, 5$ およびポリエチレングリコールジメチルエーテル $[\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]$; nGly と略記, $n = 2, 3, 4$ を配位子とする、Gd (III) 錯体の硝酸塩及び過塩素酸塩の結晶構造と ^{155}Gd メスバウアースペクトルについての研究を報告する。硝酸塩では、2Gly、3Gly、EO4、EO5 の錯体に関して、過塩素酸塩では EO5 錯体について単結晶構造解析を行った。

硝酸塩では、PEG 中の酸素原子の数は異なる(3~6)が、Gd (III) はすべて 10 配位であった。すなわち NO_3^- の配位様式が変化すること(単座、二座、非配位)で 10 配位を保っている。また EO4 錯体 $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{EO4})]$ (10 配位) と既報の La 錯体 (11 配位) との配位数の違いは、イオン半径の違いで誘起されているが、Gd-O(EO4) の平均結合距離は 254 pm で、La 錯体の平均結合距離 265 pm と比べて、イオン半径の減少(25 pm)から予想されるほどは減少していない。これは距離を広げることで小さなイオン半径に配位子が対応していることを示している。一方 EO5 錯体の過塩素酸塩 $[\text{Gd}(\text{EO5})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3$ では Gd (III) は水 3 分子が配位した 9 配位で、 ClO_4^- は対イオンとして存在していた。これは NO_3^- と ClO_4^- の配位力の違いを反映している。

EO4 錯体、EO5 錯体 $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2(\text{EO5})](\text{NO}_3)$ の硝酸塩において ^{155}Gd メスバウアースペクトルを測定した。 e^2qQ は EO4 錯体で 3.53 mm s^{-1} 、EO5 錯体で 4.34 mm s^{-1} となり、これは Gd 周りの配位構造の違いが電場勾配に影響していると説明できる。

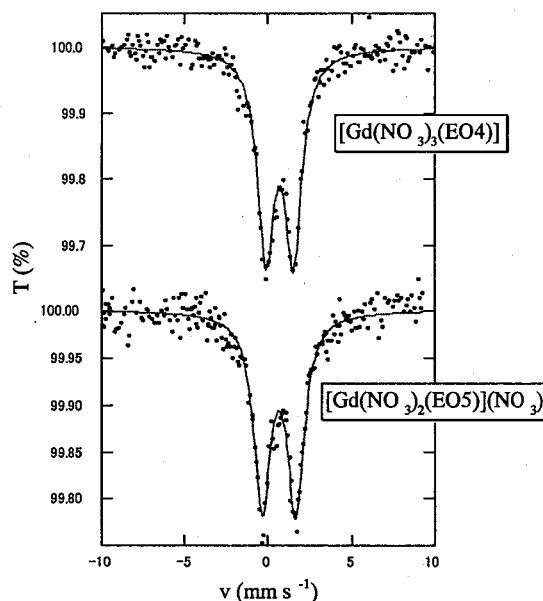


Fig. ^{155}Gd Mössbauer spectra at 12 K for polyethylene glycol complexes

^{155}Gd Mössbauer spectra and crystal structures of Gd(III) complexes with polyethylene glycols

NISHIMURA, T., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M.

(阪府大先端科学研)○朝野武美

【はじめに】民間の一研究所の放射線施設の管理区域内で、4月4日、法令で使用が認められている放射性液シン有機廃液焼却装置において、排気系の小規模な爆発事故が起った。新聞報道では、解説を含めた教育的な報道記事は少なく、一部の新聞記事では、放射線障害防止法に基づく研究への非密封RI利用研究までも批判された内容であった。数社の新聞記事の中から、今回の事故の報道の不適性について述べ、適切な記事、報道の在り方について考察する。

【記事の不適性】

- 1) 見出し語「放射性廃棄物施設で爆発」や「放射性物質を扱うとは」は、大規模な施設の事故や法律違反を思わせる様な見出しになっている。
- 2) 爆発が起きた装置の正式名が記述されていなく、「放射性物質を含む廃棄物を燃やした燃焼ガスを排気するもの」「放射性廃棄物を燃やす装置がある部屋」などと記述されている。名称が正確でないため、報道に誤解を与える。
- 3) 文科省の説明で、理解し易い状況説明がなく、曖昧な「限度を超えるような被ばくはない模様だ」と記述され、限度を超えるような被ばくが予測されるかのような表現である。
- 5) 大きな事故を連想するような市防災対策室の言葉、「放射能が漏れたと云う情報は入っていないため、今のところ避難の呼びかけなどをしていない」と記述されている。
- 6) 放射性液体シンチレーター有機廃液焼却装置の規模を考慮すれば、過剰な表現とも云える「廃液燃焼施設で放射性物質の処理作業をしていた」と記述されている。

【適切な記事、報道の在り方】放射性物質の利用は原子力基本法で定められている平和利用に基づくものであり、科学者は人々の生活が豊かになることを願って研究をしている。研究の成果が社会に貢献していることを知らせなければならない。人々の好奇心を煽るような見出しを避けて、冷静で、社会の利益になる教育的な語句の使用が欲しい。住民の言葉について、「全く物騒な話、廃液などが漏れていたら大変だ」は事情も知らないで述べた無責任な意見であり、慎重な報道が望まれる。市防災対策室からの記事について、国の避難命令の基準(EPZ)を考慮して、責任ある慎重な扱いが求められる。

【まとめ】今回のような不適性な報道に至った要因として、1) 報道内容に対するマスコミ側の責任、2) 記事執筆者の不十分な取材、3) 放射線取扱い事業所の報道の影響等に対する意識不足、報道体制の不備が考えられる。また国側において、発表記事について国民に不安を残さないような論理的な、分かり易い表現が欲しい。国民に信頼されるRIを用いた研究の推進のために、専門家と国が一体となって、マスメディアに対して、放射線・放射能に対する正しい理解を求める努力が必要であり、社会人や学生のために、放射線・放射能に対することがらを正しく評価できる教育が望まれる。

No Aptitude of Some Newspaper Accounts for An Accident in RI Utilization Facility.

ASANO T.

「原子力半島」などの用語について

(NPO法人エッグ・(財)環境研*) ○村林久美子・荒谷美智*

1. はじめに テレビや新聞でみかける「原子力半島」という言葉は、どこの半島を指しているのだろうか？ 地元紙の投稿欄に「おそらく下北半島のことだと思うが、原子力半島という呼称はいやだ。みんなはおかしいと思わないのか。どんなメリットがあり、子どもたちになんと説明すればよいのか。地図にも載っていないではないか。」とあった。例えば、九州を「シリコンアイランド」と呼ぶように地域の産業の特徴によってつけられた呼称は「特区」であることを示し、その産業による経済の活発な様子を覗わせるものだが、青森県に於いて「原子力半島」では、原子力船むつに始まり、次々と原子力施設の建設が進む中、国内外で起こる数々の原子力関連の事故が負のイメージで報道され、国から一方的に押し付けられた感が強い。少なくとも、日本におけるエネルギー政策の要の地という認識や誇りはこの投書から伺えない。これらの用語について検討したことを報告する。

2. 実践と結果 投書をもとに背景を知るべく文献調査と聞き取りをした。1969年5月、国によるむつ小川原地域の開発が決定し、1983年12月8日、中曽根康弘首相が総選挙遊説のため青森市で発した「下北半島を原子力基地に」という号令と共に翌年から原子力関連施設建設が次々と決まって行く様子が「原子力半島」という言葉の形成になったと思われる。当時の状況を表わす文献には「原子力半島」をはじめ「下北・プルトニウム半島」などの用語が見られる。住民は豊かな生活の夢を国策であるハイテク開発に託すが、雇用が増えず出稼ぎが減ることはなかった。その時代から現在までを知る地元住民に先の投書を読んでもらい感想を尋ねた結果、概ね原子力半島とは下北半島だと認識していた。体験的な、原子力=原爆、という嫌悪感、高レベル廃棄物の一時貯蔵が永久貯蔵になるかもしれないという先入感、昨今の飛行機墜落事故やテロへの対応の不安感、風評被害などマスコミの表現方法からくる言葉アレルギーと受け取れるものなどが大半である。一方で、夏に冷たく美味しい水を飲む「贅沢」、スイッチ一つで部屋を明るくする電気の「贅沢」に感謝しながら日々の生活を送る人々は一様に、無知ほど怖いものはないのだから、と積極的に環境問題や放射線などの知識を深める必要性を挙げていた。それによって原子力への不安が減少したという。

3. 考察 住民自らが誇りと自負を以って下北半島を「原子力半島」と呼んでいたら違和感がなかっただろうか。また「エネルギー半島」ではどうか。過去に開発によって生活を振り回された感、地元住民からはすでに見受けられない。それを教訓にするようなように自ら関心を持って勉強している。確実な安全の先にある「安心」は国や行政、企業によってではなく、もはや住民以外には創り出せない、ということに自身が気付いてきている。単なる日本の辺境ではない、近隣諸国をも視点に入れたエネルギーの重要拠点として、また次世代の新エネルギー技術の情報発信地として半島を自ら育てていく姿勢が伺える。かつて日本を「豊葦原瑞穂国」と称したのは、その時代のハイテク産業だった稲作による社会の発展をみずから称えた表現と考えられる。遠からず住民自ら誇れる半島の呼称が見出されるであろう。

Newspaper terms such as “the nuclear power peninsula”

Murabayashi, M., Aratani, M.

名大 清水 亮介 富岡 修 榎田 洋一 山本 一良
原研 吉田 善行

1. 緒言 超臨界流体を用いた金属の抽出分離では、金属は抽出剤との錯体として回収される。この錯体から金属を電解還元を利用して回収することを検討するための基礎研究を行なった。*n*-ドデカンに界面活性剤である AOT(sodium bis(2-ethylehexyl) sulfosuccinate) を溶解して逆ミセルを作成し、ミセルの粒径と数密度および系の電気伝導度を測定した。電気伝導性の得られた系については、サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて電位-電流曲線を測定し、ミセルに Cu^{2+} を取り込んだ系において電気分解による Cu への還元反応を確認した。

2. 電気化学的特性の測定 *n*-dodecane 10 ml に AOT 2.44 g を溶解した溶媒中に、硝酸濃度と Cu^{2+} 濃度の異なる水溶液を逆ミセルとして取り込んだ。このミセルの粒径を DLS-7000(Otsuka Electronics Co.) にて、電気伝導度を MPC227(Mettler Toledo Co.) で測定した。測定結果を図 1, 2 に示す。粒径は *W* に対して対数的に増加し、電気伝導度には、ピークが存在した。電気伝導性は、粒径値及びミセルの数密度に関係があり、硝酸濃度や Cu 濃度など系の組成により異なる。

3. CV による電位-電流曲線の測定 高い電気伝導性をもつ系について、Potentiogalvanostat HZ-3000(Hokuto Denko Co.) を用い、サイクリックボルタンメトリーによる電位-電流曲線を測定した。0.1 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を取り込んだ系での結果を図 3 に示す。-0.1 V において、 Cu^{2+} から Cu への還元反応による Pt 電極への Cu の析出を確認した。

4. 結言 AOT 逆ミセル系において硝酸濃度及び Cu 濃度を制御することで、ミセルが支持電解質の役割を担い、電解還元を行なえることがわかった。またミセル中に 0.1 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を取り込んだ系から電解還元により Cu を回収することに成功した。

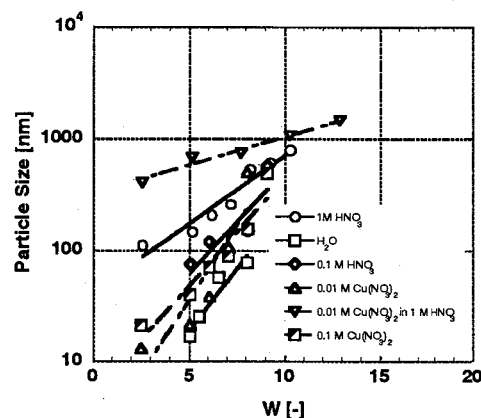


図 1 粒径測定結果

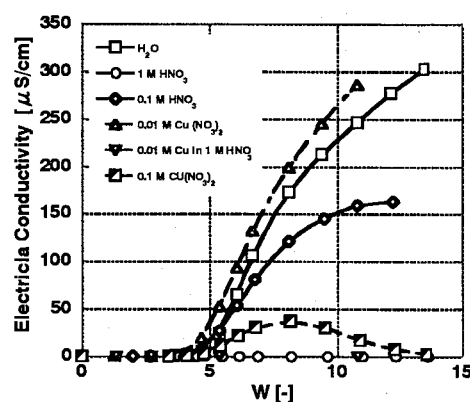


図 2 電気伝導度測定結果

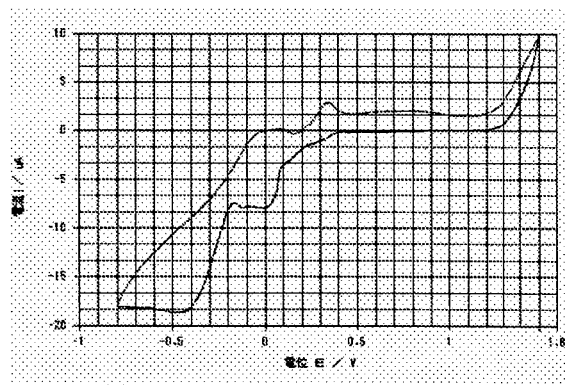


図 3 CV による電位-電流曲線測定結果

Electric reduction of valuable metals in AOT reverse micelles

SHIMIZU, R., TOMIOKA, O., YOSHIDA, Z., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I.

(名大) 富岡 修, 榎田 洋一, 山本 一良

1. **緒言** 超臨界二酸化炭素に TBP 硝酸錯体を溶解させて作用させることにより, ウランやランタニドのような重金属を抽出できることがわかっている. この超臨界流体抽出技術は放射性物質の処理に適用可能であり, ウラン抽出時の最適なプロセス条件を探る場合には, 超臨界 CO₂ と TBP 硝酸ウラニル錯体 UO₂(NO₃)₂·2TBP との相平衡データは重要な因子となる. TBP 硝酸ウラニル錯体の超臨界 CO₂ 中の溶解度を実測し, 相平衡データとして系統的に整理した. ここでの相平衡データとは, 一定温度で超臨界 CO₂ と TBP 硝酸ウラニル錯体の混合物の圧力を上昇していったときに, 2相で存在した混合物が1相になるときの温度, 圧力および組成のことである.

2. **実験** 実験に用いた相平衡アナライザーシステム(米国ターデザイン株式会社, PEA-30mL HT)の構成図を図1に示す. 相平衡アナライザーシステムは PC で制御できる容量 240 cm³ シリンジポンプと内蔵攪拌器付きの 30 cm³ の容量可変の高圧観測セル(ベッセル)で構成されている. シリンジポンプは入口側のポンプ圧を可変容量型高圧容器の作動圧力まで加圧する働きをし, ポンプ作動圧力にしたあと, 弁を開くことで CO₂ がベッセルに送り込まれる. ベッセルの作動温度とセルのピストンの前後動速度を必要な値に選択し, システムのビデオ出力を監視することにより, TBP 硝酸ウラニル錯体の露点を観測し, そのときの温度と圧力を記録した.

3. **結果と考察** ウラン濃度が 0.5 M および 1 M である TBP 硝酸ウラニル錯体と超臨界 CO₂ の 323 K における相平衡データの一例を図2に示す. 例えば, 混合物中の TBP のモル分率が 0.03 の付近で 1 相になるために最も高い圧力が必要であり, このときに必要な圧力は錯体中のウラン濃度が高いほど大きくなることが明らかになった. これ以上の圧力では 2 流体はあらゆる割合で溶解しあうことがわかった. 今後はさらに他の温度, 錯体組成を追加し, 系統的なデータの収集を図る必要がある.

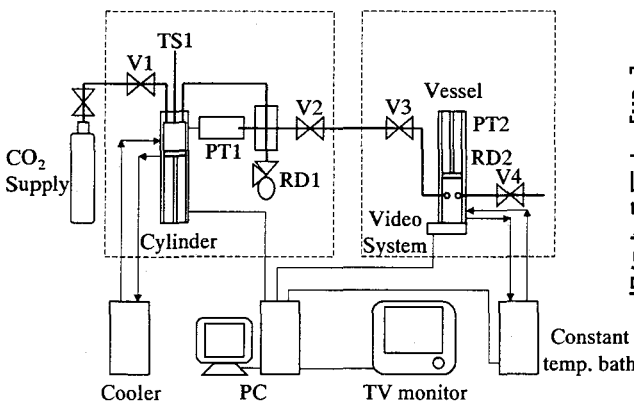


図1 相平衡アナライザー構成図
V1; 弁, RD; 破裂盤, TS; 温度センサ,
PT; 圧カトランスデューサ

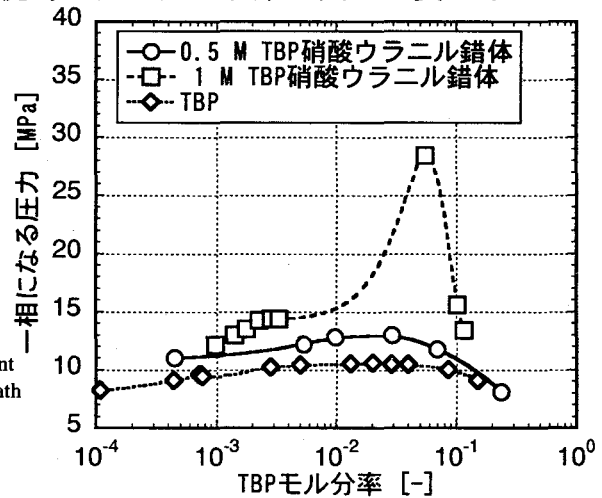


図2 CO₂ と TBP 硝酸ウラニル錯体の混合系状態図

Solubility of uranyl nitrate-TBP complex in supercritical CO₂
TOMIOKA, O., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I.

ろ紙電気泳動法による3価4f, 5fブロック元素イオンの分離のための基礎研究

(静岡大院理工¹, 静岡大理², 東北大金研³)○石井康雄¹, 矢永誠人², 菅沼英夫², 佐藤 伊佐務³

【緒言】 3価の4fと5fブロック元素の相互分離は困難であるが、長寿命 α 核種の核変換技術確立のためには解決されることを期待されている課題である。その課題に対して、溶媒抽出法、イオン交換法等によって3価の両ブロック元素イオン分離の試みがなされている。

fブロック元素イオンは硬いイオンである。そのため、硬い配位子で4fと5fブロック元素イオンの化学的挙動に大きな差を生み出すことは困難の状況にある。近年、軟らかい配位子で両5fブロック元素イオンの化学的挙動に差をつくる研究がすすみ、良い結果が得られている。

本研究では溶媒和現象と弱い相互作用（溶媒共有型イオン対や溶媒分離型イオン対）を利用して、4fと5fブロック元素イオンの相互分離の可能性を探ることを目的にして行われた。

【ろ紙電気泳動装置と放射線測定装置】

^{152}Eu をトレーサーとして使用し、装置を組み立てて印加電圧、泳動時間等を変化しながら泳動実験を行った結果、以下に述べる装置及び操作が有効であることが判った。

(a) 電気泳動装置：概略は図1に示してある。市販の電気泳動装置に、RIを含む液を指定された位置に1 μl づつ滴下したろ紙をガラス板で挟んで置き、ろ紙の両端を泳動溶媒槽に浸けた。250Vの電圧で60分間泳動を行った。このときジュール熱により温度が上昇するので、ろ紙の下方にアルミ製の冷却板を置き、これに冷却装置で冷やされた冷媒（アルコール/水）を通して10 $^{\circ}\text{C}$ を越えないようにした。温度は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に制御された。

(b) 放射線測定装置：概略は図2に示してある。電気泳動したろ紙を乾燥した後、薄いポリエチレン製の袋に入れこれをスライダに固定した。ろ紙とスライダは滑らかにステージ上を移動する。検出窓に1mm幅のスリット入りのアルミ遮へい板を取り付けた検出器（GM管）が放射能検出部に設置されており、この下をろ紙が通過したときに各位置における線量率（放射能強度）を位置の情報と共にPCに取り込んだ。

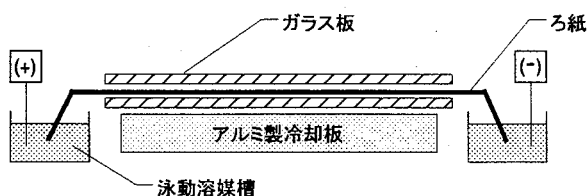


図1 電気泳動装置略図

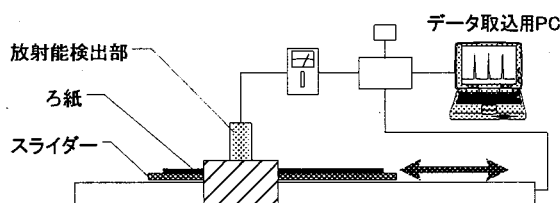


図2 放射線測定装置略図

【泳動実験の結果】 0.1M HClO_4 を含み、 NaClO_4 でイオン強度を変えた水および水/メタノール混合溶媒溶液の泳動溶液（泳動溶媒槽溶液）を用いて、トレーサ濃度の $^{152,154}\text{Eu}$ と ^{241}Am のろ紙電気泳動実験を行った。泳動溶液のイオン強度が0.1から1の間ではJones-Doles経験則に従わず、両元素の泳動速度はイオン強度に依存を示さなかった。混合溶媒中のメタノールモル分率が10%を越え、イオン強度1.1においては、泳動速度に $^{152,154}\text{Eu}$ と ^{241}Am の分離可能な差があらわれた。

Study on the separation of trivalent actinoids from trivalent lanthanoids using electrophoresis

ISHII, Y., YANAGA, M., SUGANUMA, H., SATOH, I.

フミン酸存在下での Am(III) および Eu(III) のヘマタイトへの吸着

— イオン強度の影響 —

北大院・工 ○桜木智史 佐藤正知 小崎 完
 東北大金研・大洗 三頭聰明 原 光雄 鈴木吉光

【緒言】放射性廃棄物処分の安全評価上、超ウラン元素の移行挙動の解明が重要である。天然有機物であるフミン酸は、金属イオンと錯形成するとともに鉱物へ吸着するため、金属イオンの鉱物への吸着挙動に影響を与える。一般にその影響は、低 pH 領域で吸着量を増加させ、高 pH 領域で減少させることが知られている。我々は地下水環境に着目し、フミン酸存在下でのカオリナイトに対する Am(III) などの吸着に与えるイオン強度[1]やカルシウムイオン[2]の影響を調べてきた。本研究では、カオリナイトと表面電荷特性の大きく異なるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) に対する Am(III) と Eu(III) の吸着に与えるイオン強度の影響を調べた。

【実験】窒素雰囲気下で、イオン強度 0.05~0.5 M、フミン酸濃度 0 または 10 ppm、固液比 1.0 g/dm^3 のヘマタイト懸濁液を調製し、Am(III) または Eu(III) を加えた。懸濁液の pH を 10 から 4 まで徐々に低下させ、そのつど分取した。温度 298 K にて振とうさせ、平衡到達後、遠心分離により固液分離を行い、固相および液相の放射能を、さらに液相の pH を測定した。また、同様の条件下でヘマタイトに対するフミン酸の吸着率を測定した。

【結果と考察】図 1 にフミン酸が存在しない条件下で、ヘマタイトへの Am(III) の吸着率を示す。吸着率は pH とともに増加し、イオン強度の影響は見られなかった。図 2 にフミン酸存在下でのヘマタイトへの Am(III) の吸着率を示す。イオン強度 0.5 M では広い pH 領域においてほとんどの Am(III) がヘマタイトへ吸着した。イオン強度の低下とともに、pH 5 以上において吸着率が減少した。このような傾向は Eu(III) についても認められ、また、ヘマタイトに対するフミン酸自身の吸着挙動に類似していた。Am(III) の吸着挙動を、Am(III) とフミン酸の錯形成挙動を合わせた線形モデルにより考察する。

【参考文献】

- [1] Sakuragi, T. et al., Chem. Lett., 2002, 656.
 [2] Sakuragi, T. et al., J. Nucl. Sci. Technol. (in press).

Sorption of Am(III) and Eu(III) by Hematite in the Presence of Humic Acid: Effects of ionic strength.
 SAKURAGI, T., SATO, S., KOZAKI, T., MITSUGASHIRA, T., HARA, M., and SUZUKI, Y.

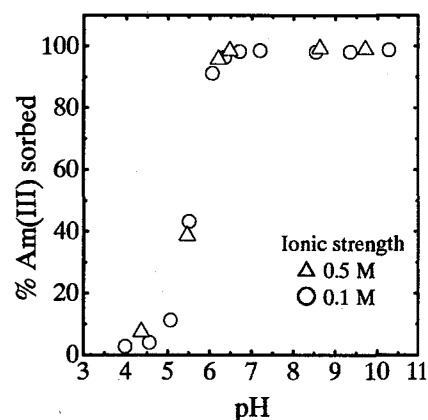


図 1 フミン酸が存在しないときのヘマタイトに対する Am(III) の吸着率

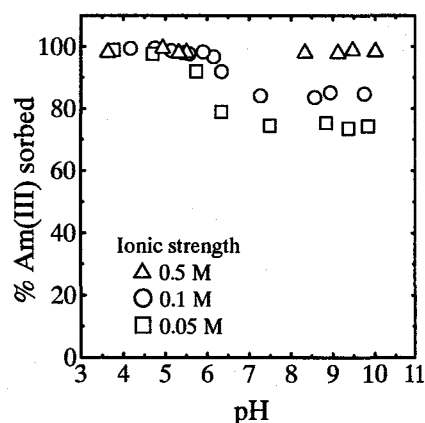


図 2 フミン酸存在下 (10 ppm) でのヘマタイトに対する Am(III) の吸着率

アルカリ性水溶液中における Np(IV)の炭酸錯体生成

(サイクル機構¹・検査開発(株)²) ○北村暁¹, 小原幸利²

【はじめに】 高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を行うにあたっては、放射性核種の地中移行挙動を明らかにすることが必要とされている。深地層中が還元環境であることから、ネプツニウム(Np)の支配的な酸化状態は4価であると予想されているが、Np(IV)の溶解度や錯生成に関する情報は十分であるとはいいがたい。本研究では、Np(IV)の炭酸錯体(もしくはヒドロキソ炭酸錯体)の熱力学データの取得を目的とした溶解度測定を実施している。その一部はすでに発表している[1]が、本発表では特に、高アルカリ性水溶液中における溶解度測定と支配溶存化学種の決定、およびポリマーの影響の考察を中心に報告する。

【実験】 実験は過飽和法で行った。5価のNp-237の酸性溶液(初期Np濃度: $10^{-5} \sim 10^{-3}$ M)から出発し、イオン強度(I)を0.5~2.9 M ($M \equiv \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)に、 $\text{pH}_c (= -\log [\text{H}^+])$ を8~13に、全炭酸濃度(C_T)を $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-1}$ Mに調整し、還元剤として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を添加した水溶液を $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ で振とうした。イオン強度の調整には NaClO_4 、全炭酸濃度の調整には NaHCO_3 もしくは Na_2CO_3 を用いた。一定期間振とう後、水溶液の pH_c および酸化還元電位(E_h)、 C_T 、溶存Np濃度の測定を行った。溶存Npは、分画分子量 5×10^3 から孔径 $0.45 \mu\text{m}$ までのフィルターを通過した成分と定義し、一部の試料についてそのフィルター孔径の影響を調べた。また、Npの酸化状態を確認することを目的として、TTA(テノイルトリフルオロアセトン)-キシレン溶液による溶媒抽出を行った。実験は、アルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

【結果と考察】 $I = 2.9$ M、 $\text{pH}_c = 12.9$ におけるNp溶解度(孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通過したもの)の全炭酸濃度(C_T)依存性を、図1に示す。溶存Np濃度のフィルター孔径依存性は、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ から分画分子量 5×10^3 までのフィルターによる逐次ろ過を行った限りでは見られなかった。図1において、全Np($[\text{Np}]_T$)およびTTAに抽出されたNp($[\text{Np}(\text{TTA})]$)のいずれのプロットも、 $\log C_T$ に対して傾き2の直線を示すことがわかる。このことから、これまで明確になっていなかった支配的な溶存化学種の炭酸イオン配位数は、2と決定される。また、 $[\text{Np}]_T$ と $[\text{Np}(\text{TTA})]$ とを比較すると、 $[\text{Np}(\text{TTA})]$ が全体の数%程度しかないことがわかる。しかしながら、図1の結果における E_h (対標準水素電極)は、いずれの試料についても試験期間中-0.5 V以下を維持していたことから、TTAに抽出されなかった90%以上のNpが酸化した(すなわち5価になった)とは考えにくい。したがって、 $[\text{Np}]_T$ と $[\text{Np}(\text{TTA})]$ の差は、本実験においてNp(IV)のポリマーが存在していることを示唆している。よって、Np(IV)の溶解度評価には、 $[\text{Np}]_T$ を用いることが妥当と考えられる。

これらの結果をもとに、弱アルカリ性溶液におけるデータを含めて、これまでに取得してきた実験結果の見直しを行った。併せて、各イオン強度におけるNp(IV)炭酸錯体(もしくはヒドロキソ炭酸錯体)の見かけの平衡定数を再度決定することを試みた。ここで得られる平衡定数はポリマーを含んだものであることから、モノマーとしてのNp(IV)溶存種について、溶解度および平衡定数を決定するための手法を検討中である。

【参考文献】

[1] Kitamura, A., Kohara, Y.: JNC TN8400 2001-006(2001); J. Nucl. Sci. Technol., in press.

Carbonate complexation of Np(IV) in alkaline solutions
KITAMURA, A., KOHARA, Y.

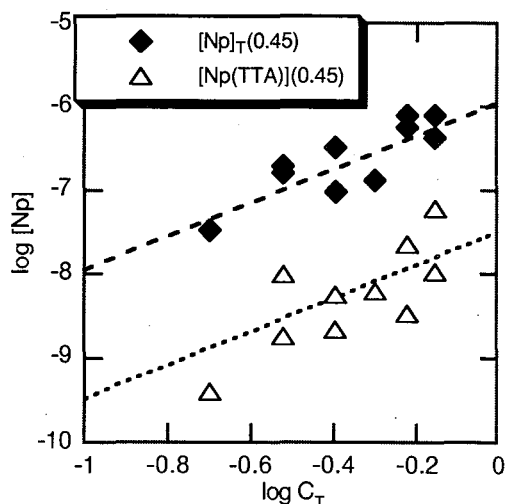


図1 Np溶解度の全炭酸濃度依存性
($I = 2.9$ M, $\text{pH}_c = 12.9$)

トリウムフラーレンの構造について

(原研、筑波大、都立大、東北大)

○秋山和彦、末木啓介、塚田和明、羽場宏光、浅井雅人、
市川進一、菊地耕一、大槻勤、永目諭一郎、片田元己、
中原弘道

軽アクチノイド元素の物理・化学的な性質が同じ f ブロック元素であるランタノイド元素とは異なり遷移金属元素と類似していることは良く知られている。我々はこれまでにトリウム (Th) からアメリシウム (Am) までの軽アクチノイド元素について金属フラーレンの合成を行ってきた。[1-3] これら軽アクチノイド原子を内包した金属フラーレンの高速液体クロマトグラフ (HPLC) 溶離挙動はウラン (U)、ネプツニウム (Np)、プルトニウム (Pu)、Am ではセリウム (Ce) を内包したフラーレンと非常に類似しており、一方、Th、プロトアクチニウム (Pa) については Ce や U 等とは全く異なっていた。U 及び Th フラーレンの TOF/MS 測定から主生成物は前者では Ce などと同様の $M@C_{82}$ (M は金属原子) であり、後者では $M@C_{84}$ であることが分かった。[2,3] また、内包された原子の酸化状態は $U@C_{82}$ や $Th@C_{84}$ の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定、および、HPLC 溶離挙動の類似性から U、Np、Pu、Am についてはランタノイド元素の Ce 等と同様 3 価であることを示し、一方、Th、Pa では 4 価であると推測される結果を得た。[3] これまでに単離されている金属フラーレンでは $M@C_{82}$ タイプのフラーレンが主な化学種であり、内包された金属原子の酸化数も 3 価又は 2 価のものしか確認されていない。しかし、Th の金属フラーレンではこれまでに比べ多価の酸化数を持った金属原子を内包し、なおかつ、 C_{84} ケージが特異的に安定化されており、この金属フラーレンの持つ電子状態や分子構造には非常に興味を持たれる。本研究では ^{13}C -NMR 測定から $Th@C_{84}$ の分子構造に関する知見を得たので報告する。

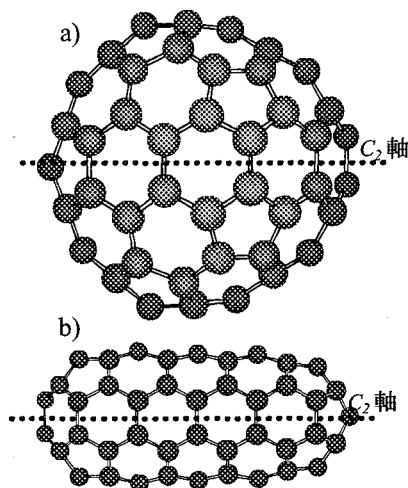


図 1. ^{13}C -NMR によって同定された C_{84} の分子構造: $Th@C_{84}$ のケージ構造は a) 又は b) であると推測される。

^{13}C -NMR 測定に用いた $Th@C_{84}$ はアーク放電により生成したススから二硫化炭素 (CS_2) を用いて抽出を行い、トルエンを展開溶液として 5PB 及び Buckyprep カラムを用いた 2 段階 HPLC 分離により単離を行った。これを CS_2 に溶解し、内部標準として重テトラクロロエタン、緩和剤としてクロムアセチルアセトナトを加えた後、周波数 125MHz で ^{13}C -NMR 測定を行った。

得られた ^{13}C -NMR スペクトルから $Th@C_{84}$ 由来と考えられるシグナルは 11 本 (うち 1 本は半強度) 観測された。 C_{84} フラーレンには五・六員環の組み合わせにより 51593 種類の構造異性体が存在する。これらの構造異性体の中で観測されたシグナル本数と一致する五・六員環の組み合わせを持つ異性体は図 1 に示した D_{2d} 対称の 2 種類であった。また、この C_{84} に内包されている Th 原子は $Th@C_{84}$ の自身の対称性から考えると対称中心に局在、又は図に示した C_2 分子軸上に非局在していると推測される。

参考文献

1. K. Akiyama et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 181 (2001).
2. K. Akiyama et al., *Nanonetwork Materials*, AIP Conf. Proc. 590 (AIP, New York 2001), p. 437.
3. K. Akiyama et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 151 (2002).

Structural Study of Th Metallofullerene

AKIYAMA, K., SUEKI, K., TSUKADA, K., HABA, H., ASAI, M., ICHIKAWA, S., KIKUCHI, K., OHTSUKI, T., NAGAME, Y., KATADA, M., NAKAHARA, H.

アクチノイド金属フラーレンの HPLC 溶離挙動

(原研¹、筑波大化²、都立大院理³、阪大院理⁴)秋山和彦¹、○末木啓介²、塚田和明¹、羽場宏光¹、豊嶋厚史^{1,4}、浅井雅人¹、市川進一¹、菊地耕一³、永目諭一郎¹、片田元己³、中原弘道³

【はじめに】金属内包フラーレンについてはアルカリ土類、希土類、第4族が既にその存在を確認されている。マルチトレーサーを用いた実験では第5族の存在の可能性も示唆してきた¹⁾。また、アクチノイドについても Th から Am までの元素について放射性同位体を用いた実験から合成できることを明らかにし²⁾、トリウムとウランについては既にその主生成分子種の物性についても検討してきた³⁾。今回は、アクチニウム元素について放射性トレーサーを用いて内包フラーレンを合成し、その主生成物の HPLC 挙動を検討したので報告する。

【実験】アクチニウムの放射性トレーサーとしては陰イオン交換樹脂に吸着している ²²⁹Th (約 100kBq) から ²²⁵Ra と一緒に ²²⁵Ac を取り出した。この試料から陽イオン交換樹脂を用いてさらに Ra から分離したトレーサーを用いた。原料となる炭素棒は既に報告してあるような方法でトレーサーを導入し、専用の合成槽内で He 雰囲気下でアーク放電法によって合成した¹⁾。CS₂ を用いて合成槽から取り出し、口過を行って抽出物を得た。トルエン溶媒に可溶成分について Buckyprep と 5PBB の2種類の固定相に対してトルエンで展開し分画した試料を試料皿上で乾固してα線測定を行い溶離曲線を得た。

【結果と考察】2種類の固定相の HPLC 溶離挙動からどちらも主に一種類の生成物と考えられるピークが観測された。このことからアクチニウム元素は他のアクチノイド元素同様に内包フラーレンを生成する。どのような分子種が生成したのかを溶離位置から検討すると、2つの固定相での溶離位置を今までに検討された分子種とともに図に示した。5PBB は一般的にそのフラーレンケージ上のπ電子の数と強い関係があることが示されており、今回の溶離位置はπ電子が 84-86 程度であることを示している。Ac が通常3価であると考えると他のアクチノイド元素 (U, Np, Am) やランタノイド元素の M@C₈₂ とほぼ同じ位置であることから Ac@C₈₂ である可能性が高い。しかし、Buckyprep での溶離位置は既存の La@C₈₂, U@C₈₂ よりもかなり早く溶出する。これらの結果から、①は Ac@C₈₂ が生成したがそのケージは今までに知られているケージと異なる場合、②は同じケージであるが内包金属がケージに及ぼす影響が他の物と異なる場合、③は全く違うケージに入っている場合、など考えられる。トレーサー量しか得られない分子種なので HPLC 溶出挙動から考察を進めて報告する予定である。

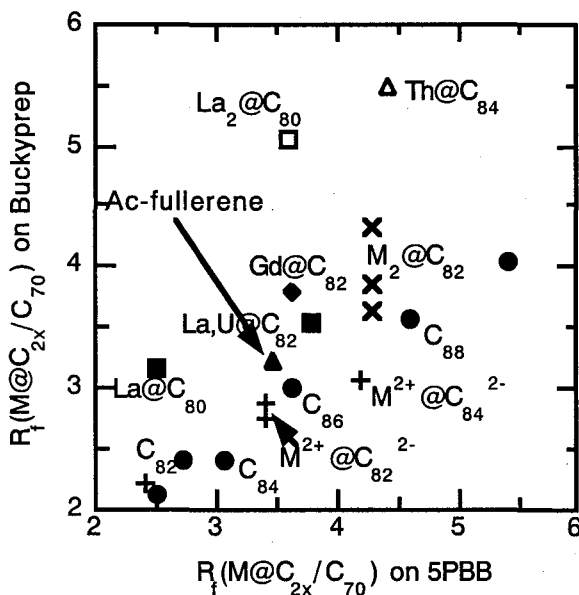


図1 2種類の固定相の溶離相関

- 1) K. Sueki, et al., *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 140-144.
- 2) K. Akiyama, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 181-182.
- 3) K. Akiyama, et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 3 (2001) 151-154

HPLC behavior of actinoids metallofullerenes

AKIYAMA, K., SUEKI, K., TSUKADA, K., HABA, H., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., ICHIKAWA, S., KIKUCHI, K., NAGAME, Y., KATADA, M., NAKAHARA, H.

(原研¹ 東北大院工²) ○桐島陽^{1,2} 木村貴海¹ 栢山修² 吉田善行¹

1. 緒言 高レベル放射性廃棄物が処分される地層中では、地下水が高温・高圧状態となる場合も起こりうる。この状態では水の密度、誘電率、イオン積などが常温・常圧状態と異なるため化学反応挙動に大きな差異が生じる可能性があり、このような系でのアクチノイド化学の研究は地層処分の安全評価の観点からも非常に重要である。しかし、実験的検討の難しさから高温高圧条件での溶液化学研究は少なく、基本的な錯生成、加水分解、酸化還元反応でも未だ不明な部分が多い。本研究では高温高圧系での基礎的研究として、錯生成の挙動解明や熱力学モデルの検証などを目的とし、20~150 °C, 0.1~40 MPa の条件で U(VI) のリン酸錯体生成挙動を時間分解レーザー誘起蛍光分光法を用いて検討した。

2. 実験 試料溶液は、 $[U(VI)]_{tot.} = 5 \times 10^{-5} M$, $[PO_4^{3-}]_{tot.} = 0.1 \sim 0.003 M$, $I = 0.5 M$ (NaClO₄ + HClO₄), pH = 0.9 ~ 2.1 に調製した。高温高圧用実験装置は、光学セル、ヒータ、温度コントローラ、HPLC ポンプ、背圧制御装置などで構成した。光学セルの材質はハステロイであり、3つのサファイア窓を持つ。この窓と光ファイバーを介して蛍光スペクトルおよび蛍光寿命(τ_{obs})の測定を行った。エキシマ (Xe Cl) /色素レーザーからのパルス光 (波長 400 nm) により U(VI) 試料を光励起し、スペクトルをマルチチャンネル光検出器で測定し、波長 (512 nm) における蛍光寿命を光電子増倍管とデジタルオシロスコープで測定した。

3. 結果と考察 文献[1][2]より得た U(VI) -リン酸系の各安定度定数を温度補正 (DQUANT Eq. [3]) した値を用いて各温度における化学種分布を計算した。これより pH = 1 付近では温度の上昇に対して化学種分布はほぼ変化せず、溶存化学種として UO_2^{2+} , $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2(H_2PO_4)_2$ の3種が予想された。この条件で 20~150 °C までの各温度で蛍光を測定したところ、配位子濃度とともにスペクトルは長波長側へシフトし、寿命には異なる3成分が検出された。蛍光寿命の温度依存性を Fig.1 に示す。計算結果との比較から寿命の短い順に UO_2^{2+} , $UO_2H_2PO_4^+$, および $UO_2(H_2PO_4)_2$ と同定された。Fig.1 より評価した 20 °C, 40 MPa における蛍光寿命と活性化エネルギーは3つの化学種について、それぞれ $2.3 \pm 0.6 \mu s$, $45.1 \pm 0.5 kJ/mol$; $15.4 \pm 5.0 \mu s$, $47.8 \pm 0.7 kJ/mol$; $94.6 \pm 14.0 \mu s$, $48.1 \pm 0.3 kJ/mol$ であった。

[1] Chemical Thermodynamics of Uranium, NEA-TDB, OECD (1992)

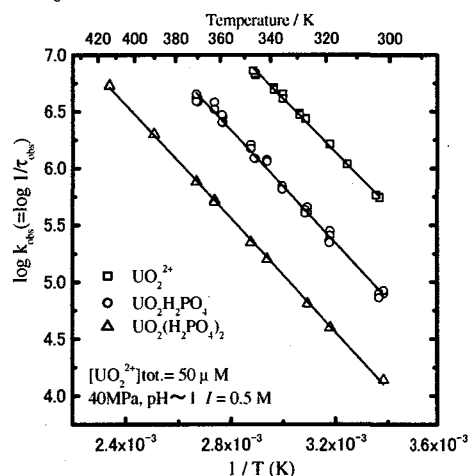
[2] J. Mathur, Polyhedron, **10**, 47 (1991) [3] H. C. Helgeson, J. Phys. Chem., **71**, 3121 (1967)

Fig.1 Temperature dependence of the decay constants of the uranyl(VI) ion and the phosphate complexes.

Complex formation of uranium (VI) with phosphate ion in aqueous solution at high temperatures and pressures

Kirishima, A., Kimura, T., Tochiyama, O., Yoshida, Z.

ウラニル結合の共鳴ラマン効果

(原研 東海研究所) 曾我 猛

【1】 概要 硝酸、酢酸および塩化ウラニル化合物 ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 UO_2Cl_2 、 $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$) をジメチルスルホオキシド ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) 溶液中でウラニルの $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Phi_g$ 電子遷移 (510-450 nm) に共鳴させてラマンスペクトルを測定した。得られたウラニルの全対称伸縮振動の共鳴ラマン効果の励起プロファイル電子吸収スペクトルの変換理論に基づいて解析した。共鳴ラマン効果の大きさと U-O 結合距離の変化の関係および電子励起状態でウラン原子に配位子から移行してくる電子数の変化の知見を得た。

【2】 共鳴ラマンプロファイル O-U-O 全対称伸縮振動のラマン線 ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$) の散乱相対強度を励起線の波長 (ω) にたいしてプロットして共鳴ラマンプロファイルを得た ($\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ -DMSO の場合を図-1 に示す)。全対称振動モードのラマン散乱強度 ($\text{REP}(\omega, \omega_a)$) は電子吸収スペクトル ($\sigma(x)$) の変換論と光学理論から、禁制準位への共鳴の場合は、次のように表される⁽¹⁾。

$$\text{REP}(\omega, \omega_a) = K |\phi(\omega) + \phi(\omega - \omega_a)|^2$$

ここで、 $\phi(\omega)$ は電子吸収スペクトルの形の Hilbert 変換で次のように表される。

$$\phi(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma(x)}{x(x-\omega)} dx + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega}$$

これらの式を用い、電子励起状態 ($^1\Phi_g$) での O-U-O 全対称伸縮振動の振動数 (ω_a) を計算した。

【3】 結果 振動の基準座標解析で求めた U-O 伸縮振動の力の定数から U-O 結合距離およびウラニルに移行してくる電子密度の励起による変化をもとめた。これらの配位子 (L) 依存性を図-2 に示した。電子励起による結合距離とウランへの電子の移動量には比例関係が成立し、 $\text{NO}_3 > \text{CH}_3\text{COO} > \text{Cl}$ の順で増加していた。すなわち、 NO_3 が配位した場合が変化が大きく、励起でウラニル結合がより弱くなっていると考えられる。また電子的励起による結合距離の増加が大きいウラニルは大きな共鳴ラマン効果を持つことが示された⁽²⁾。

【4】 文献 (1) T. Soga, Spectrochimica Acta, A57 (2001) 1767.

(2) T. Soga, J.Nucl.Sci.Tec., (2002) in press.

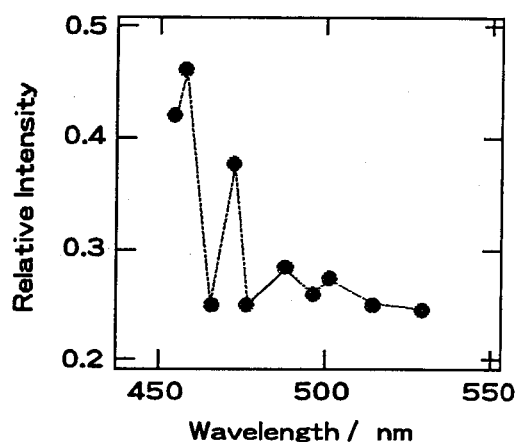


図-1 $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ -DMSO の共鳴ラマンプロファイルの実験値。

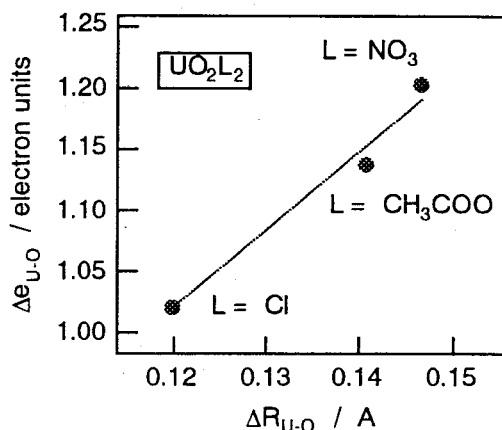


図-2 電子的励起によるウラニルの結合距離 ($\Delta R_{\text{U-O}}$) と電子密度の変化 ($\Delta e_{\text{U-O}}$) の関係。

The resonance Raman effect of uranyl bond.
SOGA, T

プロピオン酸ネプツニル(V)の合成とその性質

(原研・ロシア科学アカデミー*) 中田正美、中本忠宏、
山下利之、正木信行、N.N. Krot*, ○佐伯正克

1. 緒言 ネプツニウムは、3価から7価までの5つの原子価状態を、液相及び固相において維持することの出来るまれな元素である。大気中で最も安定な状態は5価であるが、 $(O=Np=O)^+$ の型をとり、実質的に1価として挙動するので、化合物を作り難いと考えられていた。しかし、'61年に Sullivan 等が、過塩素酸溶液中で $Np(V) \cdot U(VI)$ 間の錯形成を見いだしてから、多くの他金属イオンとの錯形成に関する研究が活発に行われるようになった。

'84年にキュリー研究所の Pages 等により、 $Np(V)$ のメリディック酸錯体が合成され、その中に $(O=Np=O)^+$ の2量体が確認されて以来、 $Np(V)$ 錯体合成の研究は活発化した。他の原子価状態に比べると研究実績はまだ少ない。 $Np(V)$ のギ酸、酢酸、安息香酸との錯体は既に報告されているが、プロピオン酸(P.A.)錯体に関する報告はない。本報では、一連のカルボン酸錯体に関する構造及び諸性質の系統的变化に関する興味から合成を試みたプロピオン酸ネプツニル(V)について報告する。

2. 実験 NpO_2 を硝酸に溶解後、ほぼ乾固するまで濃縮、蒸留水に溶解し所定の濃度とした。この溶液から一定量を分取し、 $NaNO_2$ で5価に還元後、 NpO_2OH を沈殿分離し、希硝酸で注意深く溶解し、ほぼ中性の5価溶液とした。この溶液に、P.A.、プロピオン酸アンモニウム或いはプロピオン酸セシウム溶液を加え、加熱し濃縮することにより、各種のプロピオン酸ネプツニル(V)を得た。

3. 結果と考察 $Np(V)$ の希P.A.溶液の吸収スペクトルは、980nmに $Np(V)$ 溶液特有の強い吸収を示すが、P.A.の濃度の上昇とともにこの吸収は長波長側へシフトし、錯形成が起こっていることを示した。吸収変化には同一吸収点が現れず、溶液中には二つ以上の錯体が形成されていることが示唆された。P.A.イオン濃度が0.05-0.2Mでは、結晶水数1と2の2種類の $NpO_2OOC C_2H_5$ が、0.5M以上では複塩 $M(NpO_2)_2(OOC C_2H_5)_3 \cdot H_2O$ ($M=Cs, NH_4$)が単離された。しかし、純粋なNa複塩は合成できなかった。

以下は $NpO_2OOC C_2H_5 \cdot H_2O$ (I)を中心に述べる。Iは1007nmにピークを持つ非対称の吸収を示し、錯体中のNp周りの酸素配位は5方両錐型と予想される。非対称性はNpに2サイトあることを暗示している。また、赤外吸収スペクトルには、 $(O=Np=O)^+$ 間の結合(CCB)に特有の約 730 cm^{-1} の吸収が認められる。Iのメスバウアスペクトルは磁気分裂を伴ったもので、異性体シフトの値は -19.3 mm/s であり、典型的7配位化合物であることを示した。しかし、2成分への解析が出来るほど2つのサイトの化学環境は違っていないことも明らかになった。

Synthesis and Properties of Neptunium(V) Propionates

NAKADA, M., NAKAMOTO, T., YAMASHITA, T., MASAKI, N.M., KROT, N.N., SAEKI, M.

希土類元素の相互分離の検討

(東工大原子炉研) ○池田 篤史、 相田 昌男
鈴木 達也、 藤井 靖彦

1、緒言 現行の核燃料再処理で用いられている“PUREX法”は、使用済み核燃料中のU、Puを高効率で回収でき、U、Puの有効利用の観点からは有用な手法である。しかし、使用済み核燃料中に含まれる長寿命放射性核種(LLFP)を核種変換によって短寿命化する事を考えた場合、核種変換のターゲットとなる核種を使用済み核燃料中から群分離、相互分離する必要がある、上記の“PUREX法”ではこれらの分離操作は困難である事が予想される。

使用済み核燃料中にはTRU核種であるAmやCm、FPである希土類元素が含まれており、これらの核種を群分離、相互分離する事は、上述の核種変換の観点からは非常に重要な課題である。本研究の目的は、希土類元素、アクチノイド元素(特にAm、Cm)の群分離、相互分離の手法として陰イオン交換樹脂を用いた溶離クロマトグラフィー法を適用し、その分離機構を研究する事でより効率的な分離条件を検討する事にある。

前回の発表(第45回放射化学討論会、3P48)では、ピリジン型陰イオン交換樹脂(シリカ担持型)を用いた塩酸-メタノール混合溶媒系での溶離クロマトグラフィーにおいて、アクチノイド元素(Am、Cm)と希土類元素(Ce、Eu、Tb)との群分離が可能である事を報告した。今回は、各元素の相互分離の検討として、希土類元素の溶離クロマトグラフィーを溶媒組成等を変化させて行なったので報告する。

2、実験 希土類元素(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Lu)約0.1 mmolを含んだ塩酸-メタノール混合溶液10 cm³を、三級ピリジン型陰イオン交換樹脂(シリカ担持型)が詰まったPYREX製ガラスカラム(Φ1cm、樹脂高50cm)に導入し、流出液を2.5 cm³毎で採取、流出液中の各元素濃度をICP発光分光分析装置で測定した。以上の操作を溶媒組成、カラム温度、流速等を変化させて行い、相互分離現象が発現するかを検討した。

3、結果 25 °C、流速25 cm³/hにおいて、溶媒組成を変化させて行なった実験の結果をFig. 1に示す。5.9 mol/dm³-HCl / 30 %-MeOH(以下5.9 / 30 %)の溶媒組成においては、希土類元素の相互分離現象は観察されなかった。一方、塩酸濃度を高くした8.2 / 30 %の溶媒組成においては、溶離曲線における各元素のピークは元素毎に分かれ、相互分離現象が確認された。メタノール濃度を高くした5.9 / 50 %の溶媒組成においても同様の相互分離現象が確認された。以上の結果から、相互分離現象の発現は、塩酸濃度、メタノール濃度の両方に依存し、各溶媒濃度が高い溶媒組成において発現する事がわかった。また、分離現象が発現した8.2 / 30 %の溶媒組成において、流速を15 ~ 90 cm³/hに変化させて溶離実験を行った所、どの流速においても溶離曲線の形状に変化は見られなかった。さらに、カラム温度を50 °Cに変化させた所、分離現象は確認されたが、いくつかの元素の溶離曲線にピークの重なりが見られ、相互分離は難しくなる事がわかった。

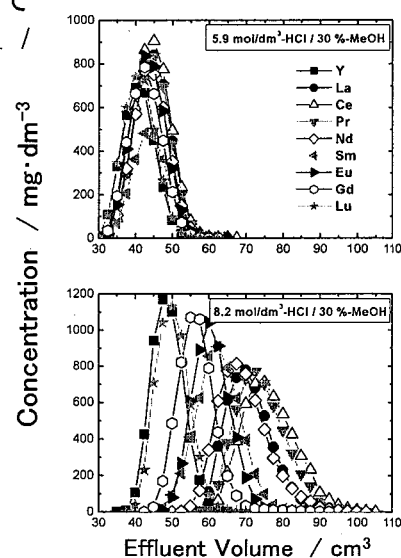


Fig. 1 Elution curves of lanthanides by using tertiary pyridine type anion exchange resin in hydrochloric acid-methanol mixed media at 25 °C.

“Elution chromatography separation of lanthanides by using anion exchange resin”

○ IKEDA, A., AIDA, M., SUZUKI, T., FUJII, Y.

超臨界二酸化炭素リーチング法による固体試料からのウランの分離

(原研、茨大院理工¹、名大院工²、(株)神戸製鋼所³) ○目黒義弘
磯修一、吉田善行、扇柳仁¹、榎田洋一²、山本誠一³

【緒言】ウラン化合物で汚染した固体、いわゆる“ウラン廃棄物”からウランを分離回収する方法の開発が急務である。そこでは大量の試料に適用でき、かつ二次廃棄物の発生量が少ない方法が要求される。ウラン廃棄物中には²³⁸Uの娘核種である²³⁴Thが共存するため、ウランとトリウムを一括して分離することが望ましい。また、環境試料中のウラン分析においては、大量の試料から極微量のウランをトリウムなどと分別して分離濃縮する。近年、演者らは超臨界CO₂を媒体として用いて固体から金属を直接抽出する方法(超臨界CO₂リーチング(SFL)法)¹⁾を開発した。同法は試料中への超臨界CO₂の浸透性が高いことから、高効率で迅速な抽出が可能であるという得難い利点を有する。加えて大量の固体試料に適用できる、抽出物とCO₂媒体を迅速かつ完全に分離できる、酸浸出や溶媒抽出を必要としないなどの利点も有しており、固体からのウランの分離、濃縮法として有望である。本研究では、硝酸-TBP錯体を反応剤として混合した超臨界CO₂を用いるSFL法を、固体中のウランの分離濃縮に適用することを目的として、ウラン及び娘核種として共存するトリウムの分離挙動を調べた。

【実験】 **装置** 既法²⁾と同様な抽出容器、恒温槽、回収容器、シリンジポンプ等で構成するSFL装置を用いた。 **試薬** 模擬試料A; 100 mg UO₂又はU₃O₈粉末と50 g海砂(20~30 mesh)を混合して調製した。模擬試料B; 100 mg U(VI)を含む硝酸溶液を8 gアルミナ製多孔質ブロック(45 x 15 x 7 mm)に含浸させた後、空气中、950℃で4時間加熱して調製した。硝酸-TBP錯体; 当量の70%硝酸とTBPを30分間振り混ぜた後、TBP相を分取して調製した。硝酸-TBP錯体の組成は、硝酸; 4.5 mole、TBP; 3 mole、水; 1 moleであった。 **SFLの原理** UO₂及びU₃O₈は、抽出容器内で超臨界CO₂中に溶解している硝酸-TBP錯体と反応する。反応剤として加えた硝酸-TBP錯体は、(i)酸化物へのプロトン供与、(ii)4価ウランの酸化、(iii)UO₂(NO₃)₂(TBP)₂錯体の生成の素反応を促進する。ウランTBP錯体を超臨界CO₂を通じて洗い出し、常圧の回収容器内で気化するCO₂からウランTBP錯体を析出、回収する。 **操作** ①ウラン酸化物の溶解; 抽出容器(50 ml)に固体試料を採り、60℃に保つ。これに硝酸-TBP錯体2.2 mlを含む超臨界CO₂を導入し、15 MPaで150分間静置する。②ウランTBP錯体の回収; ①に引き続き抽出容器を通して20 MPaの超臨界CO₂を流速8 ml/minで75分間流す。超臨界CO₂を常温常圧に保った回収容器に導き、ウランTBP錯体を回収する。

【結果と考察】SFL(2サイクル)法で模擬試料Aを処理した結果、試料中の99%以上のUO₂及びU₃O₈を分離回収でき、試料中に残存するウランは0.2%以下であることがわかった。ウランの溶解速度はCO₂中に加える硝酸-TBP錯体の濃度の増加及び錯体中の硝酸/TBP比の増加とともに大きくなった。とくに同比が1以上の錯体を用いたとき速度が顕著に増加した。模擬試料BをSFL(1サイクル)法で処理した。処理前後の試料についてγ線スペクトルを測定した。²³⁵Uからの186 keV及び²³⁴Thからの93 keVのγ線の強度から、90%以上のウラン及び70%のトリウムが分離除去されることがわかった。(約100 mg Uを含む試料中のトリウム量は1 pg程度である。)試料Bの様な多孔質構造の試料からのウラン及びトリウムの分離には、試料中あるいは超臨界CO₂媒体中での物質輸送を促進する圧力パルス重畳法の適用が効果的であることを確かめた。

1) Tomioka, O. et al. (2001) *J. Nucl. Sci. Technol.* **38**, 461-2.

2) Meguro, Y. et al. (1996) *Radiochim. Acta*, **75**, 185-91.

Separation of uranium from solid samples by supercritical carbon dioxide leaching method
MEGURO, Y., ISO, S., YOSHIDA, Z., OUGIYANAGI, J., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO S

ウラン・トリウム系列核種の反跳現象による放射非平衡について

日本分析セ ○森本隆夫、伴場滋、篠田芳晴、石川清正
新潟大理 橋本哲夫

1. はじめに

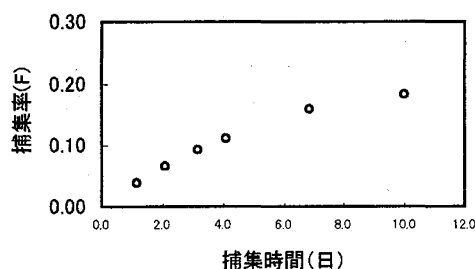
天然放射性壊変系列核種の非平衡状態を調べることは、環境中の放射性核種の挙動把握に役立つ。環境試料中のウラン、トリウム系列核種の非平衡状態の例としては陸水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 等の放射能比が1以上の値を取ることで知られている。本研究では、この非平衡となる原因の一つとして考えられているホットアトム現象としての α 反跳原子の物理的及び化学的挙動について注目している。今回は、 ^{226}Ra または ^{232}U (^{228}Th) の電着線源 (いずれも子孫核種を含む) から α 反跳により放出される娘諸核種を種々の材質の捕集板に真空中で捕集し、反跳現象について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

^{226}Ra 及び ^{232}U (^{228}Th) はともにイソプロパノール溶媒からの分子電着法²⁾で作製した薄膜状の線源を使用した。捕集板には、無機材質の石英、ステンレス、有機合成物のポリスチレンなどを選択した。電着線源表面と捕集板の直接の接触をさけるため、これらに、直径5mmの穴をあけたスペーサ (厚さ約0.1mm) を介した。これを約1.3Paの減圧容器内に静置し、捕集板に数日間照射した。この捕集板を α 線スペクトロメータにより測定し、反跳により放出された核種の放射能強度を求めた。

3. 結果と考察

^{232}U (^{228}Th) 線源 (トリウム系列) は調製後、数ヶ月経過しており、その強度は ^{228}Th で約百 $\text{Bq}/3.14\text{cm}^2$ で、この壊変生成核種である ^{224}Ra をはじめ、 ^{220}Rn や ^{216}Po が共存している。この線源を用いて、ステンレス鋼に反跳原子を捕集した。



$$F = \frac{A_2}{A_1^0 (1 - e^{-\lambda t})}$$

F : 捕集率
 A_1^0 : 線源中の ^{228}Th
 A_2 : 捕集材中の ^{224}Ra
 λ : ^{224}Ra の壊変定数
 t : 捕集時間

参考文献

- 1) Hashimoto, T., Radioisotopes, 43, 212 - 223 (1994)
- 2) Parker, W., Nucl. Instr. Methods, 16, 355-357 (1962)
- 3) Hashimoto, T. et al., Nucl. Instr. Methods, 150, 509-515 (1978)

Basic studies of radioactive disequilibrium in U and Th decay series using electrodeposited sources

MORIMOTO, T., BANBA, S., SHINODA, Y., ISHIKAWA, K., HASHIMOTO, T.

この捕集材を測定した結果、 ^{224}Ra をはじめ、 ^{220}Rn や ^{216}Po を検出した。線源中の ^{228}Th と捕集材中の ^{224}Ra の放射能強度比を ^{224}Ra の捕集率 (F) とし、その経時変化を図に示した。捕集率は捕集時間とともに徐々に増加するが、 ^{224}Ra の半減期との関係から、十数日を経過するとほぼ一定の値となり、次の関係式³⁾が成り立つことを確認した。他の材質の捕集材を用いて、同様の実験を行い、捕集率を求めた。結果は表に示すように、ステンレス鋼と同程度の値を得た。引き続き、 ^{226}Ra 線源を用いて、 ^{222}Rn の捕集についても報告する予定である。

捕集材	捕集率
石英	0.18 ± 0.01
ポリスチレン	0.16 ± 0.01

湖底堆積物中のウラン同位体組成と堆積環境 -富士五湖河口湖-

(金沢大 LLRL¹, 金沢学院大², 山梨県環境科学研³) ○山本政儀¹, 清水丈史¹,
坂口 綾¹, 佐々木圭一², 奥水達司³, 小村和久¹

はじめに： ウランは通常の酸化環境水では 6 価のウランイオン(UO_2)²⁺として炭酸イオンなどと錯体を形成し安定に溶存する。しかし、嫌氣的条件下で生成した堆積物や天然炭質物を多く含む岩石に高いウラン含量を示すものが多いことから、還元環境、たとえば硫化水素を含む水中のような場合、ウランは大部分 4 価に還元され沈積するとされている。

筆者らは、数年前から富士五湖の堆積物を用いた人間活動の影響も含む環境変動解析研究を進めている。(富士山周辺には比較的狭い地域に面積、水深、周辺環境を異にする 5 つの湖、富士五湖が点在しており、湖沼型も貧栄養湖(西湖、本栖湖)、中栄養湖(山中湖)、富栄養湖(精進湖、河口湖)と多彩である。全て淡水系の堰止湖で、流域の人間活動は異なっている)。この中で、富栄養湖の河口湖で採取した堆積物コア試料のみの結果ではあるが、とくにウラン同位体組成、 $^{234}U/^{238}U$ 放射能比が 1.10-1.58 まで大きく変化することが観測された。ここでは、 ^{210}Pb , ^{137}Cs による堆積速度、堆積物組成等も交えて、このウラン比の変動に絡む要因を検討し、湖底堆積物中のウラン同位体比が湖沼の湖底環境変遷の指標(具体的には、底層水の還元環境の有無など)として有用か否かを議論したい。

実験：本研究で扱う試料は、2000 年 10 月に河口湖の 5 地点で採取したコア試料 (5.4cm ϕ 、深さ 30-40 cm) 湖底堆積物である。表層から 1.5cm 間隔で切断し、乾燥粉碎した。各コア試料(A,B,C,D,E)について 1-2 g を用いて先ず γ 線スペクトロメトリー (尾小屋地下測定室) を実施(^{210}Pb , ^{137}Cs)した。その後、試料の一部を用いて、波長分散型蛍光 X 線分析及び中性子放射化分析を実施し、主成分、微量成分を定量した。U (^{238}U , ^{234}U) は、Th (^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th) も含めて、試料の全分解 (HNO_3 -HF 分解 \rightarrow Na₂CO₃ 溶解) 後 α 線スペクトロメトリー により各同位体量及び同位体比を求めた。また、U の逐次抽出分析 (H₂O₂ (0.05M HCl), 6M HCl, 残渣の全分解) も実施した。

結果：図 1 に 3 地点(B,C,E) のコア堆積物から得た ^{238}U 量(放射能)と $^{234}U/^{238}U$ 比(放射能比)を比較して示した。C,B,E 地点の ^{238}U 量はそれぞれ 13.8(\pm 1.2), 11.0(\pm 1.4), 8.4(\pm 0.8) Bq/kg-dry で採取地点で大きく異なり、いずれも深さとともに変動する。

$^{234}U/^{238}U$ 比は全体として 1.11-1.59 まで変動し、Point-E では表層部から深さを増すとともに、その比が次第に低下する傾向を示す。湖水の ^{238}U 濃度は、約 0.1mBq/L で、 $^{234}U/^{238}U$ 比は 1.6 と非常に高い。E 地点の堆積物についての逐次抽出分析では、H₂O₂ (0.05M HCl) 抽出成分中の $^{234}U/^{238}U$ 比は大部分 1.45-1.58 を示し湖水のその比に近い。湖水中の U が湖底に沈積していることは明白である。

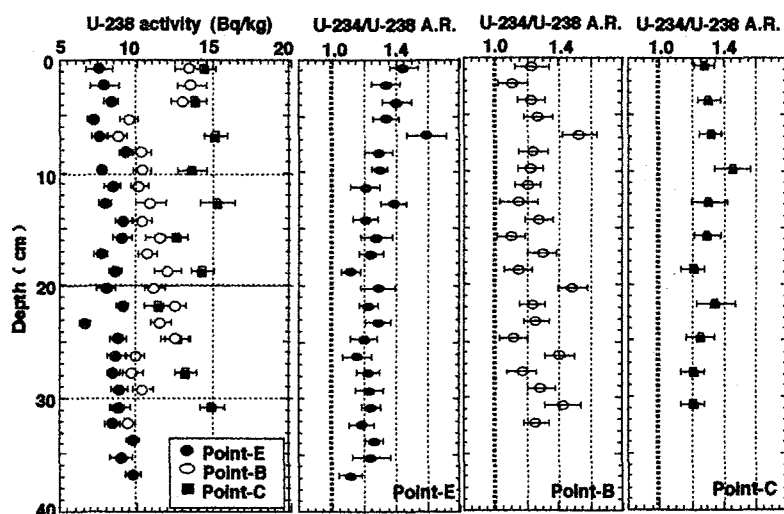


図 1 河口湖の 3 地点からの湖底堆積物中の ^{238}U 濃度と $^{234}U/^{238}U$ 放射能比の深度分布

Uranium Isotopic Composition in Lake Sediment and Sedimentary Environment - Lake Kawaguchi in Fuji-Goko., Masayoshi YAMAMOTO, Takeshi SHIMIZU, Aya SAKAGUCHI, Keiichi SASAKI, Satoshi KOSHIMIZU and Kazuhisa KOMURA

磷酸肥料におけるウラン非平衡の検出

(立教大理) ○阿部琢也、朝山直寛、風間研一、佐々木研一

1. はじめに

農業・園芸等で使用される化学肥料である過磷酸石灰肥料には、ウランが磷酸ウラニル塩などの形で、測定可能量存在する。我々は、土壤中に含まれる肥料由来のウランの濃度を測定するにあたり、市販の過磷酸石灰肥料のウラン濃度を化学分離法及び α 線スペクトロメトリーにより測定したところ、ウラン系列の ^{234}U / ^{238}U の放射能比が約 8 にも達する大きな非平衡がみとめられ、この系で ^{234}U の半減期 (25 万年) に比べてはるかに近い過去にウラン同位体の出入りがあったことが示唆された。そこで、同肥料について種々の抽出条件における ^{234}U と ^{238}U の非平衡を測定し、その成因を考察した。

2. 実験

過磷酸石灰肥料を乾燥後、カラムを用い、一定量の水 (5 回)、0.1 M 塩酸、8 M 塩酸により順次ウランを抽出し、それぞれの抽出液を 8 M 塩酸溶液とした。また不溶残渣は一部を耐圧テフロン容器に移し、フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸を加え、電気炉中約 180°C で 4 時間加熱し、溶液とした。この溶液を蒸発乾固後、8 M 塩酸に溶解した。

これらの 8 M 塩酸溶液を陰イオン交換樹脂カラムに通しウランを吸着させ、8 M 塩酸により希土類、トリウム等を洗い流した。ウランを水で回収し、クロム (II) で四価に還元し、三頭らによるフッ化サマリウム共沈法によりウランの α 線測定用資料を調整した¹⁾。すなわち、水抽出溶液にサマリウム標準溶液 (サマリウム担体 0.5~1 mg) とフッ化水素酸を加え、フッ化サマリウムを沈殿させ、ウランを共沈させた。沈殿をマイクロフィルターでろ過し、真空デシケーター中で乾燥後、シリコン検出器を用いて真空中で α 線スペクトロメトリーを行った。

3. 結果と考察

代表的な α 線スペクトルを図に示す。これは 8 M 塩酸抽出後の不溶残渣をフッ化水素酸等で分解抽出した試料のスペクトルである。 ^{234}U / ^{238}U 放射能比は 8.1 ± 1.6 に達した。一方、その他の、水、0.1 M 塩酸、8 M 塩酸による抽出溶液から作成した試料についての平均の ^{234}U / ^{238}U 放射能比は 1.00 ± 0.02 であった。回収したすべての U についての ^{234}U / ^{238}U 放射能比は 1.7 ± 0.1 であり、 ^{234}U の約 50% がフッ酸溶解のフラクションに存在するなど、一般的に磷灰石について報告されている結果とは異ったが、これは肥料製造工程と関係している可能性がある。

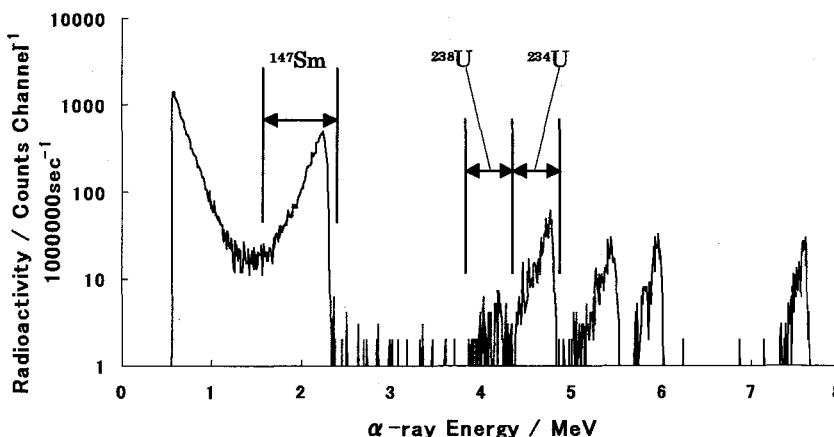


図 8 M 塩酸抽出残渣をフッ化水素酸等で加熱分解した溶液からの試料の α 線スペクトル

参考文献

1) T. Mitsugashira et al., *Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry*, **239**, 345-349 (1999).

Detection of U-disequilibrium in phosphate fertilizer
 ABE, T., ASAYAMA, N., KAZAMA, K., SASAKI, K.

時間間隔解析法を用いた環境試料中
 長半減期核種の迅速定量法
 (サイクル機構東海^{*1}、新潟大理^{*2})
 植頭康裕^{*1}、橋本哲夫^{*2}

1. はじめに

原子力発電所及び核燃料サイクル施設内の放射線管理及び環境放射線監視において天然に存在するラドン等の壊変生成物の影響を迅速に除去し、目的核種の濃度を正確に評価することは、放射線防護上極めて重要である。特に α 放射体であるプルトニウム (Pu) は β 線、 γ 線核種に比べ生体組織に対する影響が大きく、極めて微量の吸入で内部被ばく線量が法令の限度を超えてしまうことから、これを取り扱う再処理施設や MOX 燃料加工施設では、空気中の放射能をいかに迅速に定量するかが大きな課題となっている。

そこで、検出器へのパルスの入射時間を解析し、ラドン (Rn) やトロン (Tn) の壊変生成物のような短半減期核種と Pu 等の長半減期核種の定量を弁別する手法について考察した。

2. 実験

時間間隔解析には、隣接する時間間隔のみを解析する隣接時間間隔解析 (Single Time Interval Analysis : STA $M P(t) dt = M[\alpha_t \cdot (\lambda + C) \cdot \exp[-(\lambda + C) \cdot t] + \alpha_b \cdot C \cdot \exp(-Ct)] dt$) 法と任意の測定時間 (Fixed Time) 内の全パルス時間間隔を解析する多重時間間隔解析 (Multiple Time Interval Analysis : MTA $M P(t) dt = M[\alpha_t \cdot \lambda \cdot \exp(-\lambda t) + C] dt$) 法がある。これら時間間隔解析法の環境試料の定量への最適条件を求めめるため、確率式中の全計数値 $M=5000$ 、Rn・Tn 壊変生成物の発生率 (α_t) を全体の 20%、Pu の計数値 (C) を 0.2cps として相関事象対象 ($\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ の $t_{1/2}$ 部分) を 0.1m 秒から 100m 秒まで変化させ解析した。

3. まとめ

上記実験の結果、環境中の Pu 等の測定においては、STA 法では 1m 秒程度までの半減期の核種を相関事象として減算が可能であり、一方、MTA 法であれば 100m 秒程度の半減期核種の減算が可能であることが確認できた。

また、STA 法であれば、Pu 等長半減期核種の定量上限は、2cps 程度であり、MTA 法であれば、ランダム事象は水平な定数であるため、定量上限値はないことを確認した。MTA 法における Pu の定量下限値は $6 \times 10^{-9} \text{Bq/cm}^3$ 程度と試算できた。

以上のことから、大気浮遊塵中の Pu の初期スクリーニングには、STA 法が適しており、Pu の計数値が 2cps を超える場合には MTA 法が適していることが分かった。また、このスクリーニングにおいて、Pu が検出された場合に、詳細調査として既存の溶媒抽出法や陰イオン交換法等放射化学分析を行うことにより、迅速かつ精度の高いモニタリングが実施できる。

Rapid Determination Method using Time Interval Analysis for Long Lives in Environmental Samples

UEZU Y and HASHIMOTO T

韓国濟州道のエアロゾルの鉛同位体比と起源推定

呉潤根^{1),2)}, ○川村秀久³⁾, 天日美薫³⁾, 松岡信明^{3),4)}, 前田米蔵²⁾

1) 濟州大, 2) 九大理, 3) (財) 九環協, 4) 九大工

【はじめに】

鉛同位体比は発生源試料に固有であることから、鉛の環境動態を探る指標になることが知られている。本研究では、韓国濟州道で採取したエアロゾル試料と大気中鉛発生源試料の鉛同位体比を測定し比較することにより、エアロゾル試料中鉛の起源推定を試みた。また、越境汚染の可能性について考察を加えた。

【実験】

エアロゾル試料を、濟州市庁と濟州大で、2002年の4/8~17の期間に5試料採取した。サンプリングにはローボリュームエアサンプラーを用い(流量:約300 L/min, 採取時間:約4時間)、エアロゾル試料をメンブランフィルター上に捕集した。また、大気中鉛発生源と思われる試料として、土壌、焼却灰および自動車排出粒子を選定し採取した。これらの試料を、マイクロウェーブ分解法により完全分解した後、1M 硝酸溶液に溶解することにより測定試料(約20ppb)を調製した。測定には四重極型 ICP-MS (Model 4500, Hewlett Packard)を用い、測定結果を NIST SRM981 で補正することにより鉛同位体比($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)を決定した¹⁾。

【結果と考察】

図1は、エアロゾル試料と発生源試料の鉛同位体比を示している。エアロゾル試料の鉛同位体比は、4/16に採取された1試料とそれ以外の4試料(4/8, 9, 10, 17)とは異なっていた。4/16の試料の値は、焼却灰($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の順に、0.860, 2.101)や自動車排出粒子(順に、0.866, 2.104)の値に近い値、局地的発生源がエアロゾル中鉛の起源である可能性が高いと考えられる。しかし、4/16以外の4試料の値は、今回選定した発生源試料の値とは異なり高い値を示しているため、それら以外の発生源からの寄与が大きいと考えられた。

ところで、韓国気象庁の発表によると、4月は黄砂の飛来が確認されている(黄砂の飛来は、目視、衛星写真、気象データおよびPM10濃度により総合的に判断されている)。そこで、黄砂の飛来日と高い鉛同位体比を示す4試料のサンプリング日との関係について調べた。4/8~17の期間に黄砂の飛来が確認された日は、4/8~10, 13~14および17の六日間であり、その他の日には確認されていない。高い鉛同位体比を示す4試料の採取日は黄砂飛来日に重なることから、これらの日では黄砂中鉛がエアロゾル中鉛を支配していた可能性が強く示唆される。

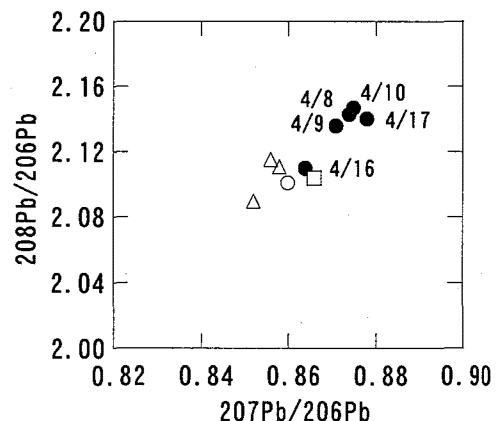


Fig.1 Lead isotope ratios of aerosols and source materials.

● Aerosols □ Vehicle exhaust
○ Fly ash △ Soil

1) Kawamura, H., Tagomori, H., Matsuoka, N., Takashima, Y., Tawaki, S., Momoshima, N. (1999) *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 242, 717-720.

Lead isotope ratios and source identification of aerosols collected at Jeju, Korea
OH, Y., KAWAMURA, H., TENNICH, Y., MATSUOKA, N., MAEDA, Y.

(熊大院自然) ○草野祐也、西尾宗馬、(熊大理) 豊嶋孝浩、百島則幸

【はじめに】

大気中に存在する ^7Be や ^{210}Pb などの放射性核種はエアロゾルに付着してエアロゾルと挙動をともにしている。そこで、エアロゾルの挙動を調べるために、これらの放射性核種の分析が広く行われている。当研究室では熊本大学構内で大気エアロゾル、降水及び降下物のサンプリングを行い、放射能を分析しエアロゾルの挙動解明を行っている。大気中エアロゾルの除去過程において、特に降雨による湿性沈着の効果が大きいことから、降雨の形態と降下物中及びエアロゾル中の放射能との関係を明らかにすることは重要である。今回はエアロゾル及び降水中の放射能について報告する。

【実験】

降水試料は、熊本大学理学部総合研究棟屋上（地上 35.8m）にてポリエチレン製容器（受水面積：0.78m²）を用いて採集した。降水試料は採取後、不溶物を濾別（5C、ADVANTEC）し、溶存イオンを陽イオン及び陰イオン交換樹脂（POWDEX：PCH 35g/dry、PAO 35g/dry、Graver Company）により捕集した。このろ紙及び樹脂を乾燥後、 γ 線スペクトロメトリー（GAMMA-XTM、EG & G[®] ORTEC[®]）により ^7Be 及び ^{210}Pb を定量した。

エアロゾル試料は10日毎にハイボリュームエアサンプラー（HV-1000F、柴田科学）を用いて流速 650 L/min で石英繊維ろ紙上に捕集し、 γ 線スペクトロメトリーにより ^7Be 及び ^{210}Pb を定量した。

【結果】

2001.6.6～2002.4.1 の期間に採取した 35 サンプルについて降水中の放射能を測定した。降水中の ^{210}Pb と ^7Be の放射能濃度は、それぞれ 14.2～672.0 mBq/L、117.0～2931.2 mBq/L であり、降下量は、それぞれ 0.1～32.0 Bq/m²/sample、1.8～156.7 Bq/m²/sample であった。pH は 4.6～6.6 で特に低い pH の雨は観測されなかった。降水量は 4.1～175.2 mm であったが、各降水試料について降水量と降水中の放射能との関係を比較すると、 ^7Be と ^{210}Pb はともに降水量が多くなるとその放射能濃度は低くなる傾向が見られた。2001.11.6～2002.6.14 の期間に採取した 20 サンプルについてエアロゾル中の放射能濃度を測定した。エアロゾル試料中の ^{210}Pb と ^7Be の放射能濃度は、0.5～1.7 mBq/m³、2.6～5.7 mBq/m³であった。各サンプリング期間の降水量は 0～120.3 mm であったが、降水量とエアロゾル中の放射能との関係を比較すると、降雨量の増加に伴い放射能濃度が減少する傾向が見られた。このように降水及びエアロゾル中の放射能濃度が降雨量の増加により減少する傾向は、大量に雨が降ることで大気中のエアロゾル量が減少し、wash out の効果が減少している可能性があることを示している。

RADIOACTIVITY OF ATMOSPHERIC AEROSOL AND DEPOSITION IN KUMAMOTO CITY
KUSANO, Y., NISHIO, S., TOYOSHIMA, T., MOMOSHIMA, N.

最近の降下物中 ^{137}Cs と大陸起源エアロゾルとの関連
 (宮城県原子力セ¹、福岡県保健環境研²、新潟県放射線
 監視セ³) ○石川陽一¹、嵯峨京時¹、檜崎幸範²、
 山崎興樹³、田邊廣和³

【はじめに】一般に、最近時々降下物試料に検出される ^{137}Cs は主に周辺土壌からの再浮遊起因であると考えられている。しかし、Igarashiら¹⁾は最近その原因のひとつとして大陸起源エアロゾルの可能性を提唱した。2000年春期にはその明らかな兆候と思われる現象がみられ、演者らはその結果について一部発表した²⁾。本研究では、更にデータを蓄積して検討した結果を報告する。

【方法】宮城県、新潟県及び福岡県で月間降下物を採取した。福岡県と宮城県ではハイボリューム・エアサンプラーを用いて数日間隔で大気浮遊じんを採取した。試料を前処理後、Ge半導体検出器で放射能を測定した。

【結果と考察】Fig.1に1986年1月から2002年3月までの ^{137}Cs の月間降下量の時間的変動を示す。1986年春期の大きなピークはチェルノブイリ事故由来の ^{137}Cs を示す。その後 ^{137}Cs 降下量は急速に減少したが、1996年頃までは約0.03~約0.5 Bq/m²程度の範囲で比較的頻繁に検出された。以降、1999年末まではほとんど検出されなくなったが、2000年以降は主に春期を中心に、再び頻繁に検出されるようになった。2000年以降には我が国においてアジア大陸起源のエアロゾル(黄砂)が頻繁に観測されるようになった。その時の浮遊じん試料中には明らかに通常のバックグラウンドよりも高い濃度の ^{137}Cs (数 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$)が検出されたことなどから、この時期の降下物に検出された ^{137}Cs は主に大陸起源エアロゾルに起因するものと考えられた。

- 1) IGARASHI, Y., AOYAMA, M., HIROSE, K., MIYAO, T., YABUKI, S.,
Water, Air and Soil Pollution, 130, 349-354 (2001).
- 2) 石川陽一, ほか, 日本保健物理学会第35回研究発表会, 仙台 (2001年5月).

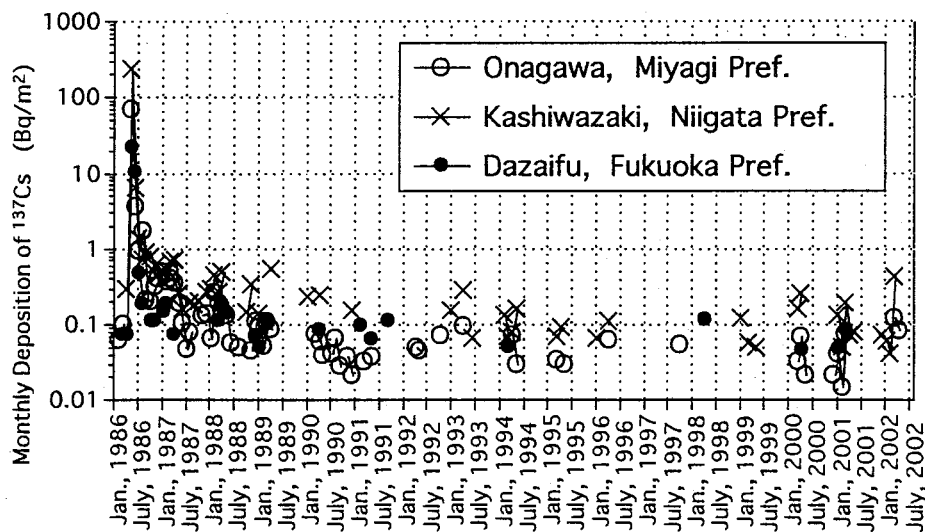


Fig.1 Comparison of Temporal Changes of Monthly Deposition of ^{137}Cs during January 1986-March 2002.

^{137}Cs in Recent Fallout Samples in Relation to the Asian Continent Aerosols.

ISHIKAWA, Y.P¹, SAGA, K¹, NARAZAKI, Y.², YAMAZAKI, K.³, TANABE, H.³

降雨時の大気中 Be-7、Pb-210 の濃度変化

(九大院理、九大 RI*) ○亀田周二、杉原真司、大崎進*、前田米蔵

【はじめに】

エアロゾルは太陽放射を散乱・吸収することにより、地球の放射収支に大きな影響を及ぼしている。またエアロゾルは雲の凝結核として働き、雲の消長にも大きな影響を与えているため、地球温暖化予測においてその挙動には大きな関心が持たれている。大陸の傍に位置する福岡では、アジア大陸に発生源を持つエアロゾル粒子の影響を大きく受けていると考えられる。宇宙線生成核種である Be-7 および土壌起源核種である Pb-210 は、大気中のエアロゾルに吸着し、その挙動を供しているため、エアロゾルのトレーサーとして用いられている。本研究では、降雨時の短期間における Be-7、Pb-210 の大気中濃度の時間変化及び降雨中濃度の時間変化を測定することにより、福岡における降雨量などの気象学的要因が大気中のエアロゾル除去に与える影響を推定した。

【実験】

試料は福岡市東区の九州大学アイソトープ総合センター屋上にて採取した。大気中濃度の測定用の大気試料は、ハイボリュームエアサンプラーを用いてフィルター上に採取(流速 $1\text{m}^3/\text{min}$ 、約6時間)した。降雨中濃度の測定用の降雨試料は、トレイ(面積約 5m^2)を用い降雨を分取した。得られた大気試料は定型にプレスし、降雨試料は蒸発乾固させた後、それぞれ HPGe 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーにより Be-7 および Pb-210 の定量を行った。

【結果と考察】

大気中の Be-7、Pb-210 濃度はともに、降雨開始時より減少し、降雨終了時から上昇する傾向を示した (Fig.1)。このことは Be-7、Pb-210 が吸着した大気中のエアロゾルが降雨により大気中から除去され、降雨終了後に降雨前の状態へと回復していくことを示している。降雨試料から得られた降雨量 1mm あたりの Be-7、Pb-210 の降下量 (mBq/m^2) は、降雨が続くにつれて減少していく傾向が見られた (Fig.2)。このことは、rainout による降下量は降雨中ではほぼ一定と考えることができるため、降雨開始時においては washout が大気中のエアロゾル除去において支配的であることを示している。また降雨終了時からの大気中 Be-7、Pb-210 濃度の変化についても考察を行った。

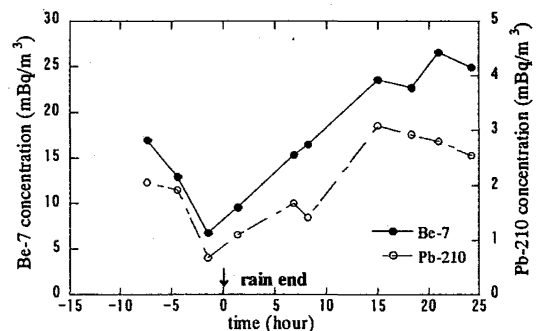


Fig.1 Variations of Be-7 and Pb-210 concentrations in atmosphere on a rain event

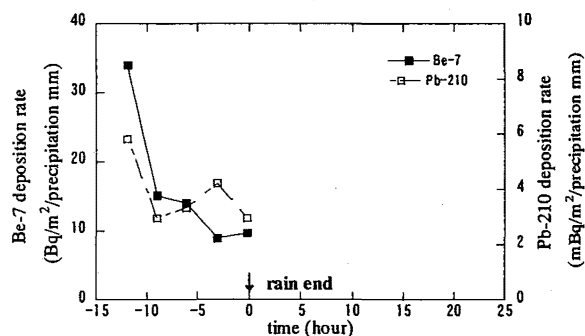


Fig.2 Variations of Be-7 and Pb-210 deposition rates on a rain event

Variations of Be-7 and Pb-210 concentrations in atmosphere on rain events

Kameda, S., Sugihara, S., Osaki, S., Maeda, Y.

環境放射能による森林、草原への乾式降下量の測定

(九大院理* 九大RI**)

○丸田竜生* 杉原真司* 大崎進** 前田米蔵*

【はじめに】エアロゾルや硫黄化合物の地表への降下には雨による湿式降下がかなりの量あるが、乾式降下も大きく寄与していると考えられる。乾式降下による生態系への汚染物質の流入などの重要性はよく知られている。しかし実際の草原や森林などへの乾式降下量の測定は雨などで降下した量の見積もりが難しく大変困難であり、人工物を用いて乾式降下量を測定し実際量を推定するが、表面の濡れなど実際とは相当異なると考えられる。 ^{212}Pb は ^{220}Rn の系列核種で半減期10.6時間と短いので約2日以内の履歴しか濃度に反映しない。よって3日程度雨が降らなければ、天然のエアロゾルを用いて ^{212}Pb の測定を行い草原や森林などへの乾式降下量の測定が可能となる。

また日本の国土の約7割は森林に覆われているため、森林における物質移動を明らかにすることは全生態系にとっても重要である。そこで森林生態系によるエアロゾルの除去システムを解明するために、草原および森林における環境放射能を用いた乾式降下量の測定を行った。

【実験と結果】九州大学農学部附属演習林で半年以上自然のままに放置されていたと思われる草原において、一定面積に植生している植物とその下の土壌コアを採取した。同時期にHigh Volume Air Samplerを用いて大気中のエアロゾルの採取を行った。植物は乾燥させ灰化して、土壌は乾燥させて γ 線測定試料とした。九州大学アイソトープ総合センターの屋上に水盤、空盤、ろ紙による人工草原を置き、四季毎に雨の降らない2、3日間で試料を採取した。エアロゾルも同時に採取し、それぞれ処理を行い γ 線測定試料とした。その結果、沈着速度は $0.1\text{--}2\text{cm s}^{-1}$ で、おおよそ草丈に比例した。

九州大学農学部附属演習林のマテバシイ林において、林冠から6試料、林床から2試料及びHigh Volume Air Samplerを用いて大気中のエアロゾルの採取を行った。また同演習林の杉林から1本の木を選び、枝15本に1本の割合で5本枝を切り落とし試料とした。同時に林床から2試料および大気中のエアロゾルの採取を行った。それぞれのサンプルは処理を行いGe半導体検出器を用いて10800秒測定を行った。得られた ^{212}Pb の γ 線スペクトルデータから238KeVのエネルギーピークを読み取った。乾式降下速度 $[\text{Vd}](\text{cm s}^{-1}) = \text{植物濃度}(\text{Bq cm}^{-2} \text{s}^{-1}) / \text{大気濃度}(\text{Bq cm}^{-3})$ として求めた。結果はマテバシイでは2001年9月では 0.87cm s^{-1} 、2002年2月では 2.27cm s^{-1} 、2002年3月の杉では 0.50cm s^{-1} となった。

Measurement of dry deposition rates on grasslands and forests by use of environmental radioactivities

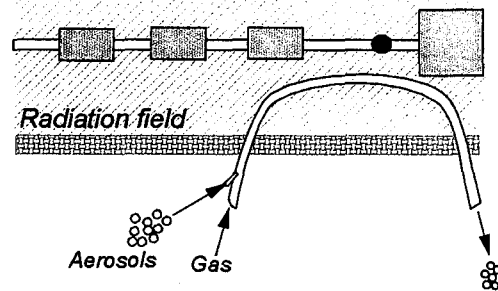
Maruta, M. Sugihara, S. Osaki, S. Maeda, Y.

放射性エアロゾルを利用する放射線量測定を試み

(京大炉) ○沖 雄一、高宮幸一、柴田誠一

【緒言】高エネルギー大強度加速器時代が到来し、加速器トンネル内の放射線量を的確にモニターする必要性が増している。これは、加速器内の機器がより強い放射線に曝されるからであり、また、運転時のビームロスを直ちに検出しないと、放射化により作業者がアクセスできない高線量場が容易に発生してしまうからである。このため、様々な放射線測定手段、とりわけ、高線量域まで測定でき、なおかつ短時間の変化を検出できる手法の開発が求められている。本報では、エアロゾルを用いた新しい線量測定法の可能性について述べる。この方法は、放射線場に設置した配管内に外部からエアロゾルを導入して放射線で照射した後、回収し、エアロゾルの放射化又は物性変化を指標として、放射線量等を評価しようとするものである。今回は研究の背景ならびに理論的な検討を中心に報告する。

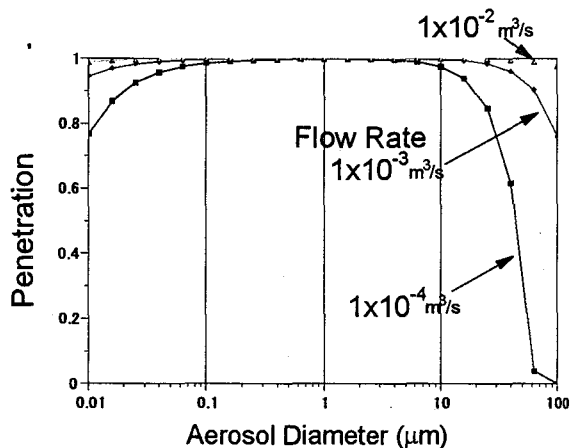
【原理】従来より、金属箔や、各種の固体線量計(たとえばコバルトガラスやアラニン線量計など)をビームライン近傍に設置して照射し、放射線の強度やエネルギーに関する情報を得ることがよく行われている。本法は、簡単に言えば、これらを微粒化したものである。発生させた微粒子をエアロゾルとして放射線場に到達させた後、回収することによって、従来不可能であった、運転を中断せずに試料を回収することや、常に線量等をモニターし続けることが可能となると思われる。右に示したのが本法の概念図である。加速器トンネルの外で発生させたエアロゾルは、放射線場を通過するように配置された配管を通り、再びトンネルの外に導かれる。それぞれのエアロゾル粒子には、配管を通過する間に遭遇するすべての放射線の積分情報が蓄積されることになる。照射後、トンネル外に戻ってくるエアロゾルをサンプリングし、エアロゾルの種類により、放射能測定やESR測定等を行う。



エアロゾルを利用する線量測定概念図

【実験条件の検討】サンプリング時のエアロゾル濃度を最適化するために、エアロゾルの粒径と、配管内のエアロゾル流速および配管の長さの検討をまず行った。一般に流速が遅いほど、また配管が長いほど、拡散や重力沈降の機構により管壁への沈着が起こり、配管を通過してくるエアロゾル個数は減少する。エアロゾル粒子を球形、配管内の流れを層流と仮定し、透過率の計算を行ったところ、右図に示すように、往復20m程度の配管では、本法にとり理想的な、エアロゾルの90%以上が配管を透過する粒径範囲は0.1~10 μm であることがわかった。

さらに現在、エアロゾルの材質ならびに最適粒径のエアロゾル粒子の発生法等を検討しており、発表の際に総合的に議論する予定である。



エアロゾルの配管透過率
(配管を断面が一辺4cmの正方形で長さ20m、エアロゾル粒子の密度を10 g/cm³と仮定した場合)

An Attempt to Measure Radiation Doses Using Radioactive Aerosols
OKI, Y., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S.

