

講演発表

第2日 10月2日(水)

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

1909

1910

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

1990

1991

1992

1993

1994

1995

1996

1997

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

2026

2027

2028

2029

2030

2031

2032

2033

2034

2035

2036

2037

2038

2039

2040

2041

2042

2043

2044

2045

2046

2047

2048

2049

2050

2051

2052

2053

2054

2055

2056

2057

2058

2059

2060

2061

2062

2063

2064

2065

2066

2067

2068

2069

2070

2071

2072

2073

2074

2075

2076

2077

2078

2079

2080

2081

2082

2083

2084

2085

2086

2087

2088

2089

2090

2091

2092

2093

2094

2095

2096

2097

2098

2099

2100

第2日 10月2日(水)

加速器とその利用 2A01~2A14

アクチノイド化学(1) 2A15~2A17

メスバウアー分光法(2) 2B01~2B10

天然放射能・環境
放射能(2) 2B11~2B17

放射化分析(1) 2C01~2C15

(京大京研)

藤原一郎

1. 緒言。原子核励起状態をいさげ核構造を研究する目的で *m-beam* γ 線スペクトルの測定がよく行はれているが、これに用いられるターゲットは安定な同位元素がほとんどで、放射性同位元素が使用されている場合は稀である。鉛の同位元素の場合安定で最も重いものは ^{208}Pb である。これに対して中性子数の2コ多い ^{210}Pb が使用できればより中性子過剰の領域で研究が可能となり、かなりの新しい領域での研究が期待される。しかし ^{210}Pb は半減期22.3年のRIでウラン系列に属し、娘核・孫核として ^{210}Bi , ^{210}Po が生長してくる。特に ^{210}Po は強い放射体である。 ^{210}Pb それ自身は1mgが76mCiであるが、 ^{210}Po が平衡していることを考慮に入れて、安全取扱いを確立した上でターゲットの作成を行うことが必要である。さらに *m-beam* γ 線の測定のためにはbackingの材料から放出される γ 線の影響を少なくしなければならない。これらのことを考慮して ^{210}Pb 10mCiを0.1 μ 厚Ni箔上に電着させてターゲットを作成し、サイクロトロンの α 線照射して $^{210}\text{Pb}(\alpha, 2n)^{212}\text{Pb}$ 反応で生成した ^{212}Po の *m-beam* γ 線の測定を行った。その結果このターゲットが *m-beam* γ 線の実験に充分使用し得ることが明らかになったので、ターゲット作成方法と照射の結果について報告する。

2. 実験 英国 Amersham 社より購入した ^{210}Po 10mCi (3M HNO_3 溶液5ml) を塩化ビニールシート製のほとんど気密のグローブバックの内部をマイルターを通して吸引して、ヤン减压に保ちながら、その中で解封し、ビーカーに移して5Wのヒーターをとりつけた、小さなホットプレートで2時間かけてゆつくり蒸発乾固した。残渣を硼フッ酸0.33M, NH_4F 0.11M pH4.0の電解液0.6mlに溶かし Fig. 1に示すような電解槽に0.1 μ 厚Ni箔で42 μ 厚の銅のbackingを有するもの1.5 \times 1.5cmをとりつけて陰極とし、白金線を陽極として、PbをNi面上に電着させた。電着中電圧は3.8V、電流は0.03A (電流密度0.15A/cm²) に保ち、電着時間は30分であった。電着後10mm中の窓のステンレス鋼の枠にとりつけ、トリクロ酢酸0.073Mを含む2.2Mのアンモニア水に15分浸してエッチングしてbackingの銅を取り去った。Pbの電着は5mm中であるので周辺部5~10mmは0.1 μ (80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)のNi薄膜によって支持されている。これはビームが枠のステンレスを照射して強い γ 線を発生しないための配慮である。46.5keVの ^{210}Pb の γ 線で測定してほぼ全量の ^{210}Pb が電着していた。Pbの重量は260 μg でこの中 ^{210}Pb は130 μg 厚さでは650 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で ^{206}Pb , ^{208}Pb が含まれていて、 ^{206}Pb が ^{210}Pb の次いで多い。このターゲットを理化学研究所のサイクロトロンの α ビームで照射してまず $^{210}\text{Pb}(\alpha, 2n)^{212}\text{Pb}$ 反応の励起関数として、30MeVが γ - γ coincidence

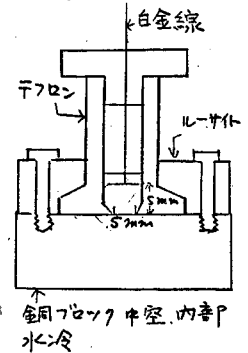


Fig. 1 電解槽

γ線の角度分布の測定に最も適していることがわかった。そこでGe(Li)を -70° - 132° 及び 90° に置いてγγ-coincidenceの測定を行った。その結果の一例をFig. 2に示す。この実験で新しく114, 276, 360, 432, 846及び868keV

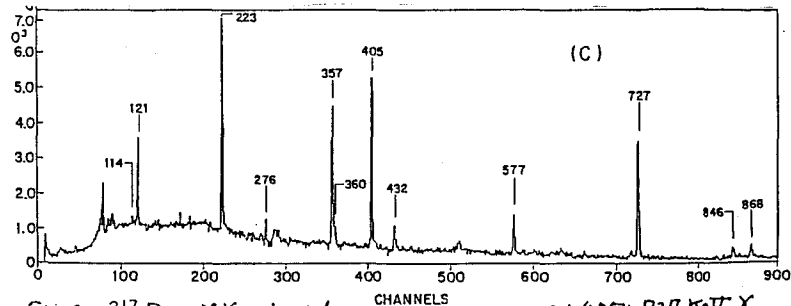


Fig. 2 ^{212}Po のγγ coincidence スペクトル. 223+405+727 keV γ線をゲートとしたもの。

のγ線が ^{210}Po に属することがわかった。これらの測定結果に基づいてFig. 3に示すように ^{212}Po のLevel Schemeを2884 keVまで拡張することができた。スピンプリキーは角度分布とsystematicsから定められている。

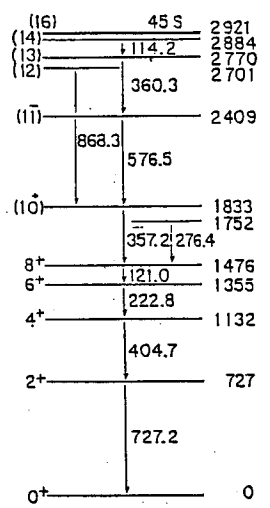


Fig. 3 ^{212}Po の Level Scheme

3. 議論. 以上に述べたように, Ni 薄膜上に電着して作成した ^{210}Pb のtargetは充分in-beam γ線の測定に使用できることがわかった。使用したNi 薄膜は米国C.G.A社製のものでエッチングしてしらべるとかなりペンホールが認められる。しかしこれは直接ターゲットの作成や照射実験のさまたげにはならない。この薄膜は化学的にも弱いと考えられるが, ターゲットはシリカゲル乾燥器中で2年間無事であった。ターゲット周囲のNi 薄膜の部分は ^{210}Po のα線と照射のスプッタリングで段々薄くなり, ついに破壊する。その間に数回の照射を行ってターゲットの寿命は2年ぐらいで考えられる。ターゲットは取扱いに対しては意外に丈夫で特運びや取付けでは普通は破壊しない。照射測定の際 ^{210}Pb の46.5keVのγ線と ^{210}Bi β崩壊からのbremsstrahlungがbackgroundとして最も妨害が大きいので

Ge(Li)の前に厚さ1mmの鉛の吸収板をとりつけた。Niのbacking, Pbの不純物からのγ線はもちろん妨害となるが, γγ coincidenceを用いれば完全に妨害を除去することができる程度である。得られた ^{212}Po のLevel schemeは理論計算や同じisotoneと比較して考案した。 ^{212}Po は $^{209}\text{Bi}(d, p)$, $^{208}\text{Pb}(^7\text{Li}, t)$, $^{208}\text{Pb}(^{18}\text{O}, ^{14}\text{C})$ 及 t などの反応でも製造できるが, 生成断面積が小さく, かわしい研究はできなかった。 ^{210}Pb ターゲットは更に各種の重イオンで照射して新しい領域での研究が期待されるが, 特に中性子過剰のビームでの照射が効果的で, $^{210}\text{Po} + ^{14}\text{C}$ 反応が特に期待されていて, 近くブルックハブン研究所へ運んで実験する予定である。

文献
M. Sugawara, Y. Gono, Y. Ishikawa, M. Fukuda and I. Fujiwara
(to be published in Nuclear. Physics)

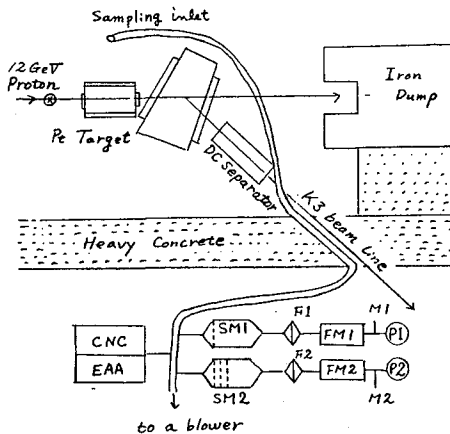
いさろう じじあ

(高工研) ○近藤健次郎, 村松久知, 神田征夫, 高原伸一

§ 緒言 : 演者らは KEK 12 GeV PS 運転時に加速器トンネル内空气中に主として核破砕反応で生成する種々の放射性核種の挙動について検討してきた。 ^7Be , ^{28}Mg , ^{24}Na 等生成核種の大部分は放射性エアロゾルとして存在し, その粒径はおよそ $0.03 \mu\text{m}$ であった。この放射性エアロゾルの生成は主として radiation induced reaction によって生成したサブミクロン領域の非放射性エアロゾル (大部分が SO_2 の酸化による硫酸エアロゾル) への生成核種への付着によって説明されたが, これら放射性エアロゾルの粒径分布, その生成メカニズムは周囲の非放射性エアロゾルの物理化学的諸因子に大きく依存していることを明らかにした。

一方近年内部被曝の観点から大きな問題となっている空気中のラドン娘核種についても予備実験を行い, 内部被曝を評価する上で重要な因子となる f -値 ($\text{RaA} (^{218}\text{Po})$) のうちエアロゾル化していない割合) が周囲の非放射性エアロゾル個数濃度に大きく依存していることを示した。

今回はこれまでと同様ラドン濃度が比較的高い加速器トンネル内空気について, 非放射性エアロゾルの分布に大きな違いがある加速器運転時及び停止時におけるラドン娘核種 ($\text{RaA} (^{218}\text{Po})$, $\text{RaB} (^{214}\text{Pb})$, $\text{RaC} (^{214}\text{Bi})$) の挙動について検討した。特にこれら娘核種エアロゾルの粒径分布, その生成メカニズムについて報告する。



FM1,2: flow meter, M1,2: manometer

図1 Schematic diagram of measurement.

§ 実験 : 1. サンプリング: KEK 12 GeV PS ビームライン (EP2-C) のターゲット上方約 2.5 m の採取口からサンプリングした空気をブロアポンプで測定ステーションまで導き, その一部を測定に供した。サンプリングはポンプ P1, P2 によって行い, 流量は 16.0 l/min (圧力補正) で 20 分間サンプリングした。なお加速器運転時のビーム強度は, $0.6 \sim 1.4 \times 10^{12} \text{ ppp}$ であった。

2. 粒径分布測定: トンネル内空气中のラドン娘核種の粒径分布は mesh screen type 拡散箱を用いて行った。使用した mesh screen filter は 500 mesh (ステンレス) のものを SM1 は常時 1 枚の filter からなり free 成分を除去するためのものである。フィルタ-

こんどう けんじろう, むらまつ ひさかず, かんた せいお, たかはら しんいち

(F1)にはほぼ100%エアロゾル化した娘核種が捕集される。一方SM2では mesh screen filterの枚(N)E2~170枚に変え、透過してくる娘核種をフィルター(F2)で捕集し、Nとフィルターの娘核種の放射能濃度の関係(透過曲線)から、Fuchs法によって各娘核種の r_g (geometric mean radius)を求めた。

3. 放射能測定 : サンプリング終了後1.5分or2分後、及び20分後にそれぞれ10分間 Si surface barrier type SSD でフィルターに捕集されたラドン娘核種の α 線を測定した。2回の測定による RaA, RaC' からの α 測定値の解析から、放射性エアロゾルとして存在している RaA, RaB, RaC の濃度を算出した。

4. 非放射性エアロゾルの個数濃度及び粒径分布の測定 : トンネル内非放射性エアロゾルの個数濃度は凝縮核測定器(CNC)で、また粒径分布は静電式エアロゾルアナライザ-(EAA)で測定した。

§ 結果及び考察 : beam on, off 時のトンネル内空気中の非放射性エアロゾルの粒径分布の測定例を図2に示した。~0.02 μ m以下のサブミクロン領域の個数濃度に顕著な違いがあることがわかる。一方図3に RaA の透過曲線を示す。両者 (beam on 及び off 時の) の間に明らかな違いがあり粒径分布が異なることを示している。しかし beam off 時の RaA, RaB, RaC 及び beam on 時の RaB, RaC についてはその粒径分布はほぼ同じで r_g がおよそ 0.07~0.09 μ m であった。RaA について上記のような粒径分布の違いが認められたことは、図2に示すような微小粒子への付着につづく凝縮生長があり、RaA の半減期が3分と短く、上記分布はこの生長途中の粒径分布を示しているものと考えられる。このように従来のラドン娘核種濃度の放射非平衡の知見に加え、そのエアロゾル分布にも周囲の条件によって違いがあることが示された。

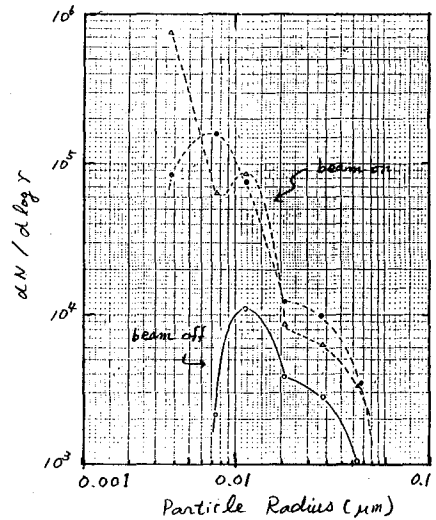


図2. 非放射性エアロゾルの粒径分布

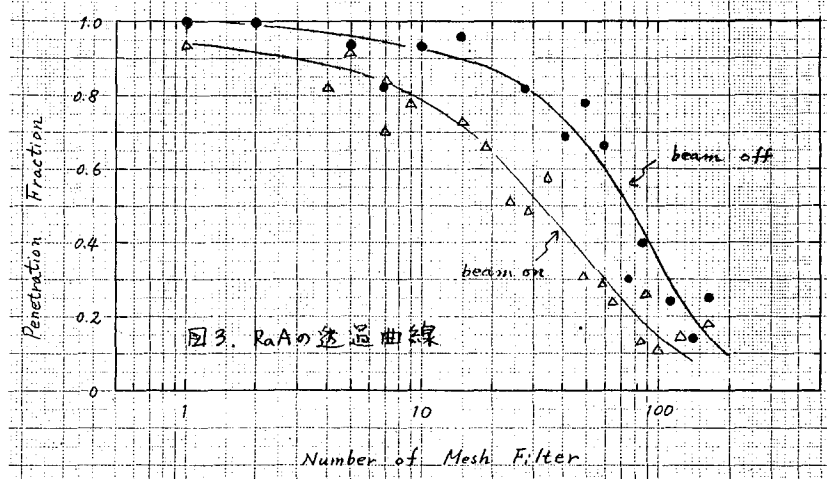


図3. RaAの透過曲線

【緒言】 昨年の討論会において著者らは、加速器周辺空気中の radon-daughters の挙動についていくつかの知見を報告した。¹⁾ 大気中に放出された Rn から α あるいは β 崩壊によって生成する Rn-daughters は、初期にはいわゆるホットアトムとして周囲の空気分子と相互作用を行い、その一部は周囲のエアロゾルに付着し放射能エアロゾルとして存在している。今回測定を行った KEK12GeV-PS の EP-2 (遅いビーム取り出し施設) トンネルは、普通コンクリート、重コンクリート、黄鉄鉱等で放射線しゃへい施設された容積 $\sim 6000 \text{ m}^3$ の場所で、外気と比べて Rn 濃度が高いところでもある。また、一般のトンネル等とちがひ陽子シンクロトロン運転時に加速器構造体等に生成した放射能核種からの放射線によって、空間線量率が非常に高い場所で特に中間子発生用ターゲット近傍では数 R/h に達している。このような環境下での Rn-daughters の挙動は、自然界での挙動との比較において興味もたれると同時に、近年注目されている Rn-daughters による内部被曝線量の評価における基礎データとして重要であると思われる。

今回は昨年に引き続き Rn-daughters の free 成分 (エアロゾル状態でない成分) の割合 (f-値) の測定、陽子シンクロトロン運転時の Rn-daughters の存在状態についての測定を行った。

【実験】 放射能エアロゾルの捕集：

KEK12GeV-PS の EP-2 の K3 target (Pt) の上方 $\sim 1.5 \text{ m}$ の空気採取口よりグローブで測定ステーションに導いた。試料空気はエアポンプを用いて $\sim 15 \text{ l/min}$ の流速でメンブランフィルター (ポアサイズ: $0.65 \mu\text{m}$) を通してエアロゾルの捕集を行った。

Rn-daughters の放射能濃度の測定：30 分間のサンプリングの後、フィルター上に捕集された Rn-daughters から α 線を Si-surface barrier 型検出器を用いて α -スペクトルの測定を行った。測定はサンプリング終了後の 2 分、20 分にそれぞれ 10 分間行った。(図 2 参照) 得られた計数値の解析から空気中の RaA, RaB, RaC の濃度を算出した。

free 成分の測定：粒径が小さく、拡散

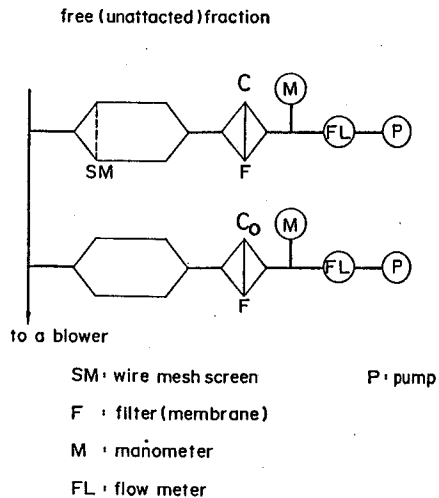


図 1. Schematic diagram of measurement.

むらまつひさかず・こんどうけんじろう・かんだゆきお・たかほらしんいち

定数の大きなfree成分がwire mesh screen (SM)に効率良く捕集されることを利用して図1に示すようなset-upでfree成分の割合を測定した。すなわちwire mesh screen (500 mesh, 1枚)でfree成分が除去された残りがF1(C)に捕集され、F2(C₀)では全Rn-daughters (free成分+エアロゾル状態の成分)が捕集されるのでfree成分の割合は(1-C/C₀)として求まる。α線の測定はF1, F2のfilterと2台のSSDを用いて同時に計測し、routerを用いて2分割されたMCAメモリーに記録した。

【結果】EP-2空気中でのRaA, RaB, RaCの存在割合は、Proton beam on時とoff時を比較すると、on時の方がRaAの存在割合が高い傾向にあった。これはbeam-on時には、粒径の小さな非放射性エアロゾルが多量に生成し、RaAがこれらのエアロゾルに付着することによって壁などに付着する割合が減り、気中にとどまる割合が増加するためと推察される。free成分の割合はエアロゾル数濃度 $10^3 \sim 10^4$ 個/cm³の範囲で約5~20%であったが、エアロゾル数とfree成分の割合との相関については現在解析中である。beam-on時の放射性エアロゾルのαスペクトルを図3に示したが、Rn-daughters以外のαピークが認められた。E_α ≈ 4 MeV及びT_{1/2}よりPt-target起源の¹⁵⁰Dy (E_α = 4.23 MeV, T_{1/2} = 7.2 m), ¹⁵¹Dy (E_α = 4.07 MeV, T_{1/2} = 17.3 m)と思われるが詳細は検討中である。

文献

- 1) 近藤, 村松, 高原, 才28回放射化学討論会要旨集(1984), 2A15

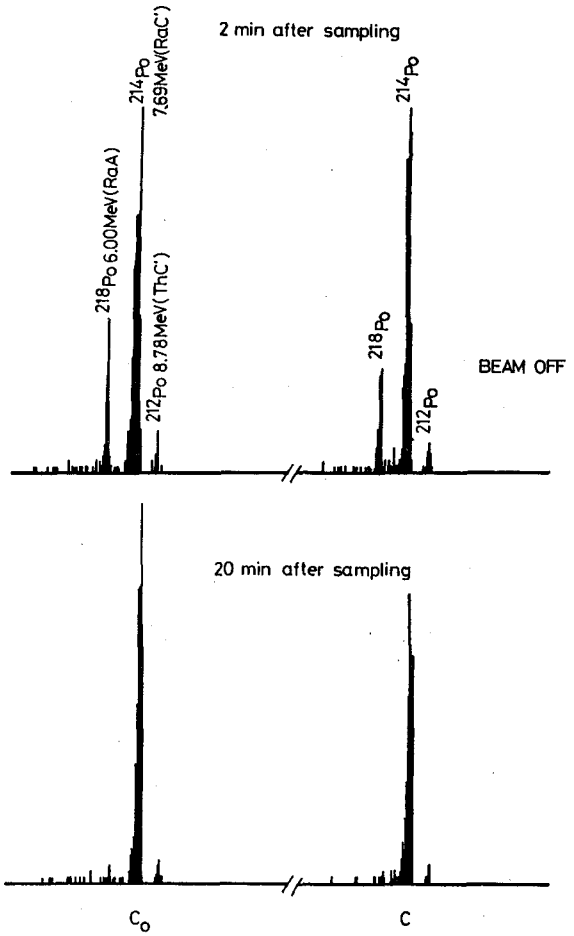


図2. Typical alpha-ray spectra of radon daughters collected on the membrane filter. (beam-off)

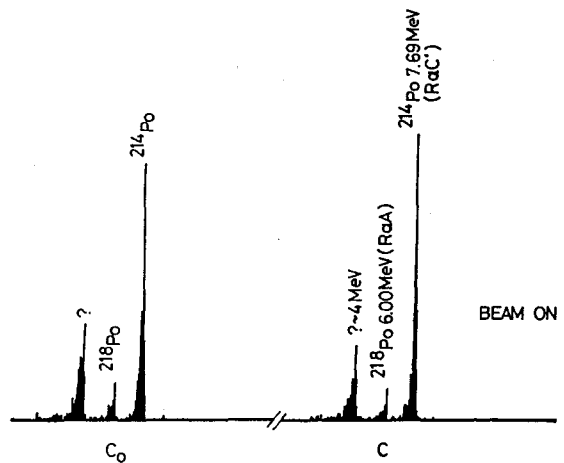


図3. Typical alpha-ray spectra of radioactive aerosols collected on the membrane filter. (beam-on)

2A04

炭素、ホウ素の同時荷電粒子放射化分析

(理研)野崎正 伊東芳子 大久保嘉高

(日本分析セ)〇木村敏正 福嶋浩人

緒言 GaAs中の不純物の一つである炭素は、電気的に活性な元素と考えられており、その定量法の確立は、半導体分野において重要なことである。これまで、二次イオン質量分析法¹⁾、スパークソース質量分析法²⁾、フーリエ変換赤外線分光光度法³⁾、フォトルミネッセンス法⁴⁾、非破壊荷電粒子放射化分析法⁵⁾等が試みられているが、これらの方法は分析感度または分析値の信頼性において不十分な点がある。ここでは、化学分離を含む荷電粒子放射化分析法について述べる。また、この方法は、同一試料中のホウ素の定量も同時に行える。

炭素の定量には、 $^{12}\text{C} (^3\text{He}, \alpha) ^{12}\text{C}$ の核反応を利用することが多いが、ここでは、 $^{12}\text{C} (d, n) ^{13}\text{N}$ の核反応を利用した。これは、現在主流となっている液体封止引上げ(LEC)法により製造するGaAs中には、ホウ素が多量に含まれており、 $^{10}\text{B} (^3\text{He}, pn) ^{12}\text{C}$ の核反応が、炭素の定量を防げるからである。ホウ素の定量には、 $^{10}\text{B} (d, n) ^{11}\text{B}$ 及び $^{10}\text{B} (d, 2n) ^{12}\text{C}$ の核反応を利用した。

実験 加速器は、理研160cmサイクロトロンを使用した。厚さ0.5-2mmのGaAsウェーハに、8 MeVの重陽子をビーム電流 $2\mu\text{A}$ で10分間照射した。照射済みウェーハの表面を、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (3:1:1)の溶液で $10\mu\text{m}$ エッチングした。ウェーハを破碎後、銅粒と混ぜ石英ボートに入れ、ヘリウム気流中で高周波融解した。図1に示すようにヘリウムガスを、加熱した酸化銅カラム、アスカライトカラム、冷却したモレキュラーシープ5Aカラムに導き、 ^{12}C をアスカライトに、 ^{13}N をモレキュラーシープ5Aに、それぞれ吸着させた。

分離捕集した ^{13}N は、それらの陽電子消滅ガンマ線を、一對のBGOシンチレータを用いるコインシデンス法により測定した。 ^{12}C は、井戸型NaIで測定した。比較標準試料として、炭素にはグラファイトを、ホウ素には B_2O_3 を、それぞれ用いた。

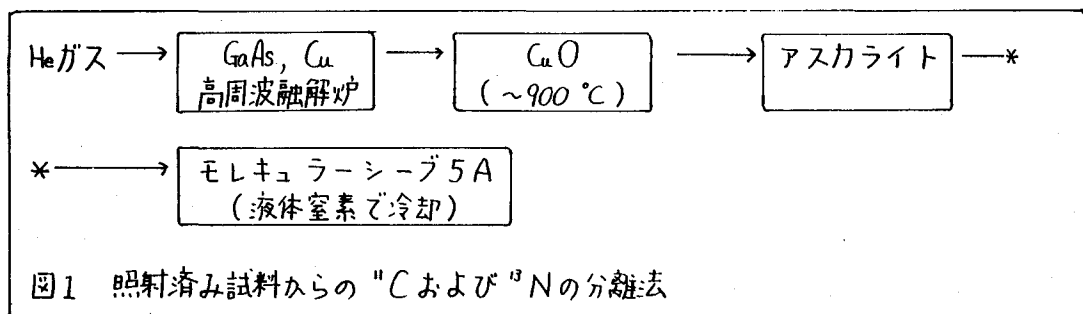


図1 照射済み試料からの ^{12}C および ^{13}N の分離法

照射後の分離精製過程における ^{13}N 及び ^{12}C の回収率等は、それぞれ $^{16}\text{O} (p, d)$ のぞきただし・いとよしこ・おおくぼしたか・まむらとしまむ・ふくしまひると

^{13}N 及び ^{14}N (p, α) ^{12}C の核反応で生成させた ^{13}N 及び ^{12}C を、GaAs中に反跳イオンランテーションした試料を用いて、調べた。

結果 ^{13}N をイオンランテーションしたGaAsを用いて調べた。モレキュラーシーブ5 Aでの ^{13}N の捕集率は、満足すべき結果であった。 ^{12}C も、この試料融解のさいヘリウム気流中に放出され、ヘリウムの流量を適正にしておけば、定量的にアスカライトカラムに捕集されることが、知れた。

5種類のGaAs (A-E)を、本法により2-4個分析した結果を、表1に示す。これらは、各々の製造過程から、炭素及びホウ素の含有量が、同一種類ではほぼ同じと推定される試料である。表中の値の差が、元素の偏在によるものか、分析法によるものかは、現在検討中である。また、得られた値は、赤外線分光光度法により得た値と比べ、数分の1と低い。

試料の種類		分析値 ($\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)			
A	炭素	2.3×10^{16}	2.8×10^{16}	2.2×10^{16}	1.6×10^{16}
	ホウ素	2.6×10^{17}	3.6×10^{17}	5.4×10^{17}	3.8×10^{17}
B	炭素	7.7×10^{15}	6.3×10^{15}	2.6×10^{15}	3.9×10^{15}
	ホウ素	2.2×10^{16}	1.6×10^{16}	9.0×10^{15}	7.0×10^{15}
C	炭素	5.4×10^{15}	1.5×10^{15}	1.9×10^{15}	—————
	ホウ素	2.4×10^{16}	1.1×10^{16}	1.8×10^{15}	—————
D	炭素	2.6×10^{15}	1.4×10^{15}	1.2×10^{15}	—————
	ホウ素	2.0×10^{16}	1.6×10^{16}	1.1×10^{16}	—————
E	炭素	2.4×10^{15}	1.3×10^{15}	—————	—————
	ホウ素	2.7×10^{15}	1.4×10^{15}	—————	—————

本分析法で、照射終了から ^{12}C 及び ^{13}N を分離し各々の放射能を測定開始するまでに要した時間は、約20分であった。定量下限値は、炭素及びホウ素とも、 $2 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。

文献

- 1) Y. Honma and Y. Ishii, J. Vac. Sci. Technol., A 3(2), 356 (1985).
- 2) 柴田ら, 応物学会春季講演会要旨集, p. 755 (1985).
- 3) M. R. Brogel, et al., J. Phys., D, Appl. Phys., 11, 1331 (1978).
- 4) M. Tajima, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L277 (1982).
- 5) M. Valladon, et al., J. Radioanal. Chem., 58, 169 (1980).

(北里大学衛生、理研^{*)}。新沢 和裕 野崎 正[†] 嶋 幸

[はじめに] ^{14}C や ^{14}C は H_2/N_2 あるいは $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ 等の雰囲気中でマイクロ波放電を行うと、これら標識炭酸ガスは効率よく還元され、シアン化水素や二酸化炭素となることが見出されている。¹⁾ このようにマイクロ波放電によって二酸化炭素が還元されることは標識二酸化炭素を出発原料とすることにより、目的標識化合物合成のための有用な反応中間体を生成することができる。事実、非放射性二酸化炭素と炭化水素との放電反応によってアルデヒド類が生成することが知られている。

我々は本討論会に於いて ^{14}C とエチレンとの放電反応について報告してきた。²⁾ このような反応系から得られる典型的なガスクロマトグラムをFig.1に掲げる。Fig.1から明らかなように放射性二酸化炭素の反応(A)では反応生成物のパターンは極めて単純であるが、通常の化学反応量を用いた場合は多くの種類の生成物を与えている。

前回までの報告では放射性二酸化炭素の場合の反応生成物をシクロプロパン等としてきたが、更に詳細な同定の結果、これらはアセチレンおよびプロパンと判明した。これら生成物のうちプロパンは直接には有機合成反応に用いることは出来ないが2位のC-H結合エネルギーの低さに着目して、光化学反応等により反応性のある化合物に転換することは可能である。アセチレンについては既知のようにその用途は広範である。

今回は本放電反応により生成するアセチレンおよびプロパンの生成過程を、通常の化学量を用いることにより明らかにすることを目的としている。

[実験] 1. 反応試料: 二酸化炭素、エチレンおよびヘリウム(いずれも純度99.99%以上高千穂商事から購入した。)、このうち二酸化炭素およびエチレンは単蒸留して用いた。

2. 放電反応: 予めヘリウムにより種々の比率に希釈した反応ガスをガス溜めに調製しておき、これを所定の圧力にして、flow systemにより流した。flow systemの流速の調整はニードルバルブにより行った。2450Mzのマイクロ波放電は(装置: Raytheon PGM-10)必要によりcavity部分を冷却した。反応ガスの流速および反応に消費されたエチレンは反応時間から決定した。

3. 生成物の分析および収率の決定: 生成物の同定および定量はシリカゲルをカラムとするFIDガスクロマトグラフにより行なった。収率の決定は反応に用いた二酸化炭素の量がエチレンに比し1/10程度小ため消費されたエチレンの量を基準として定めた。

[結果および考察] 放電反応では放電領域に種々のionic, excitedおよびradical speciesが生成することが知られている。これらspeciesの識別のためには反応条件を種々変えて、これらの変化による生成物の収率の変化を調べる方法が有効である。

にいさわ かずひろ のざき ただし たき こう

これらの結果をFig.2-5に示した。アセチレンおよびプロパンの生成は $^{14}\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}$ の系に12MHzの高周波放電を行っても生成しないことを我々は既に見出している。Fig. 2および3は流速の相違による生成量の変化を調べたものであるが、いずれもある速度からその収率は減少している。これらのことはプロパンの生成速度がアセチレンのそれよりも著しく大きいことを示唆している。またプロパンを生成するための前駆体の生成量は約1/3であると考えられる。これはそれぞれの最大の収率の比較から推察される。

Fig.4に示したincident powerによる収率の減少はこれらの生成物を与える前駆体が大きなエネルギーを吸収した電子あるいはこれによってイオン化や励起した原子や分子等により分解するためであると考えられる。更にスカベンジャーの添加効果、圧力依存性等を検討し、反応に關する活性種について報告する。

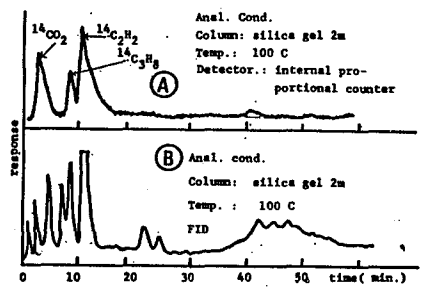


Fig. 1 Typical gas-chromatogram of reaction products.
A: $^{14}\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}$ system, B: $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}$ system.

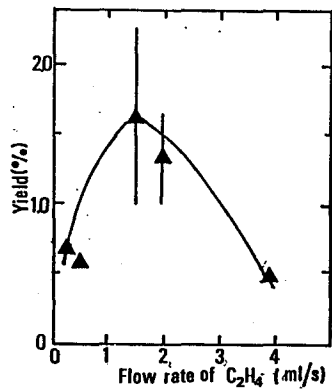


Fig. 2. Relationship between yield of C_2H_2 and flow rate of C_2H_4 .
Incident Power: 32 W, reaction pressure: 2.66 kPa

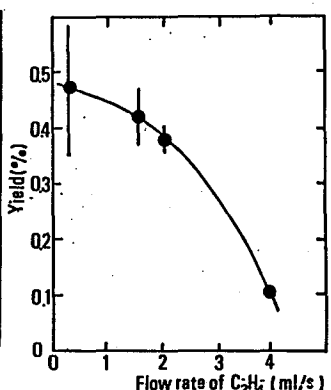


Fig. 3. Relationship between yield of C_3H_8 and flow rate of C_2H_4 .
Incident power: 32 W, reaction pressure: 2.66 kPa

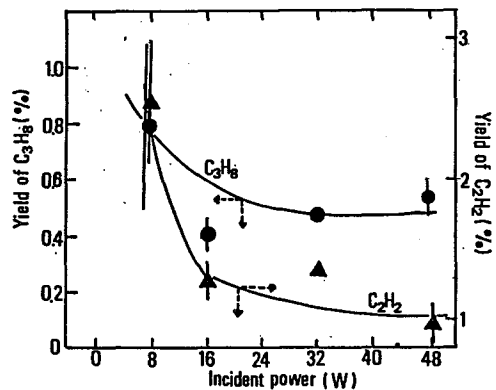


Fig. 4. Incident power vs. yield of C_3H_8 and C_2H_2 .
Reaction pressure: 2.66 kPa, flow rate: 1 ml/s.

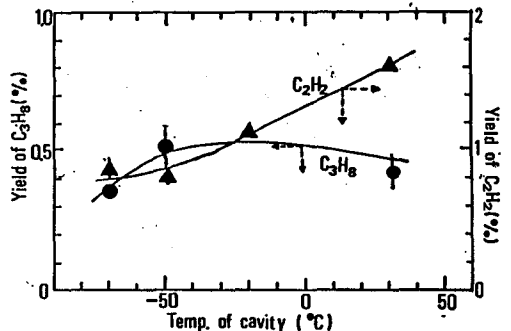


Fig. 5. yield of C_2H_2 and C_3H_8 vs. temperature of the cavity zone. Incident power: 32 kPa, reaction pressure: 2.66 kPa, flow rate: 1 ml/s.

- 1) Niisawa et al., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 35,29 (1984).
- 2) 新沢等、第28回放射化学討論会、甲南大学、1984

(理研) 野崎正, 伊東芳子

1. 緒言

金属や半導体材料中の不純物窒素は極微量存在しても材料の性質に大きな影響を与える場合がある。材料中の微量窒素の定量にいくつかの方法があるが、感度が不足したり、表面汚染や操作中の汚染が問題になったり、短寿命の RI を分離測定する必要がある等、問題が多い。¹⁾ また、窒素の放射性トレーサーとしては半減期10分の ^{13}N が最長寿命である。われわれは固体科学における窒素の溶解度や拡散係数をしらべるため、 ^{15}N (天然存在比 0.365%) をトレーサーとして用い、 $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ (^{18}F : 半減期 110m), $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C} \rightarrow ^{12}\text{C} + \gamma$ (4.44 MeV), $^{15}\text{N}(d, n)^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O} + \gamma$ (6.13 MeV) の諸反応により、放射化定量する方法が大変有効であると考えた。そこで、(1) $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ 反応の励起関数と Thick Target Yield を測定し、(2) 他の2つの反応とともに分析感度や、深さ分布測定の際の適用可能な深さと分解能について考察し、また、(3) 現在、半導体ケイ素中の窒素の溶解度と拡散係数を測定中である。

2. $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ 反応の収率測定

市販の $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (濃縮度: $30.2 \pm 0.05\%$) を粉末とし、沈降法によりアルミニウム箔上に附着させて、励起関数測定用の Stacked Target を作成した。この反応は $E_{th} = 8.1$ MeV で、約 22 MeV 以上の入射エネルギーでは $^{16}\text{O}(\alpha, d)^{18}\text{F}$ 反応がおこることが知られている²⁾ のでこれを考慮しながら入射エネルギーとターゲット全厚みを適当に変化させて数回励起関数の測定をおこなった。同時に $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ を銀剤として Thick Target Yield も測定した。

3. $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ 反応の感度

測定結果を図1, 2に示す。図2は $^{15}\text{N}_2$ をターゲットとしたときの値に換算してあり、図1の結果から算出した値も記入してある。この値は $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ 反応の Thick Target Yield とほとんど同じである。²⁾ したがって多くのマトリックス中の 1 PPb までの ^{15}N が定量可能であり、 ^{14}N ではこの感度はどの方法でも到達できない。

4. 窒素の深さ分布測定に関する考察

我々は適当に選定した厚みと中のアブソーバーのセットを入射ビームの進路中で回転させ、 $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ 反応の放射化率を試料中の深さによらず均一にし、Step-Etching と組合せて、 $60 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の深さまでの酸素の深さ分布を測定したことがある。³⁾ 同様に $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ 反応により $30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ までの ^{15}N の深さ分布が測定できる。また、理研の線型加速器で加速した ^{15}N を用い、よく知られている $\text{H} + ^{15}\text{N} \rightarrow ^{12}\text{C} + \gamma$ (4.44 MeV) 反応や、新しい試みである $\text{D} + ^{15}\text{N} \rightarrow ^{16}\text{O} + \gamma$ (6.13 MeV) の反応により、表面附近(数ミクロン以内)の水素の深さ分布や重水素の高感度定量をおこなってきた。^{4, 5)} この逆反応を利用し(3 MeV 以下の p や d による照射)、

のざきたゞし, いたうよしこ

表面附近の ^{15}N の深さ分布や高感度定量ができることはあきらかである。p照射では分解能は20 nm程度まで期待できるが感度は10 ppm程度である。d照射では感度は100 ppb附近まで達するが、分布測定はStep-Etchingが必要となる。これらの方法を併用して、試料の表面附近と内部における窒素の溶解度や、とくに拡散係数が測定でき、深さによりこれらの値が変化するかどうかが調べることが大変有意義であると考えている。

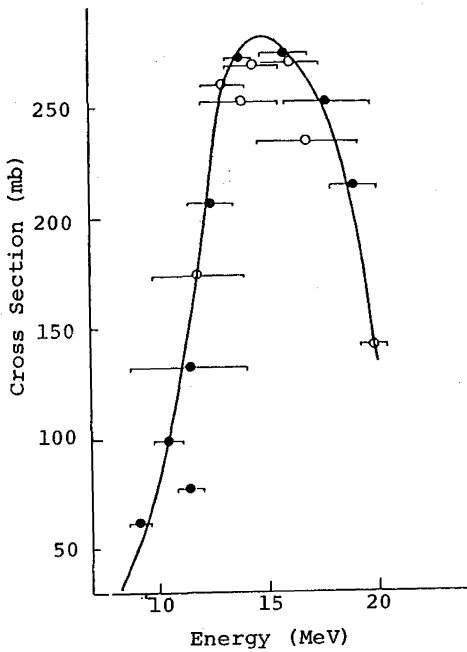


Fig. 1 Excitation Function for the $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ Reaction.

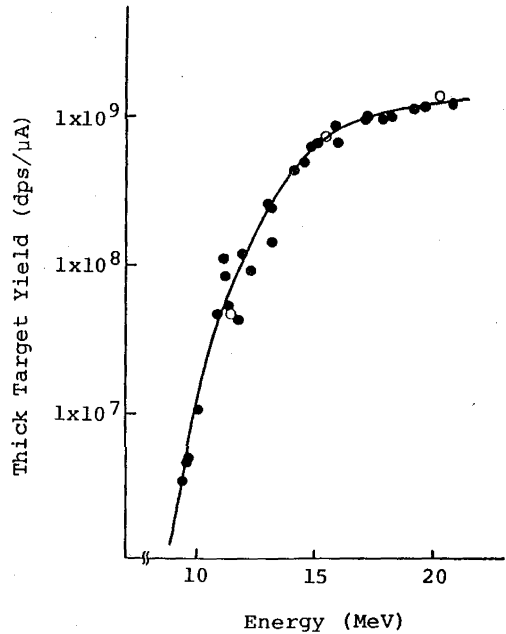


Fig. 2 Thick Target Yield for the $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ Reaction.

● : Observed. ○ : Calculated from The Excitation Function.

文献

- 1) T. Nozaki et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2685 (1966).
- 2) T. Nozaki et al., Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 25, 393 (1974).
- 3) Y. Itoh and T. Nozaki, J. Radioanal. Chem., 70, 329 (1982).
- 4) S. Hayashi et al., IPCR Accel. Progr. Rep. 17, 106 (1983).
- 5) S. Hayashi et al., Nucl. Inst. Meth., in press.

(理研) ○葉袋佳孝*・安部静子・野崎正

*現在、東大理

1. はじめに

アルミニウムはクラーク数も大きく、岩石圏や土壌などの主成分元素の一つである。しかし、水圏や生物圏での存在度は低く生体では微量元素の部類に属し、生体での役割や挙動、あるいは、生体への移行過程については十分明らかになってはいない。これらの点を解明することを目的として、我々はトレーサーとして用い得る可能性のあるアルミニウムの R I である Al-29 のサイクロトロンによる製造と担体無添加のトレーサーの調製に関する研究を開始した。¹ その後、放射化学分離に関する改良を行なうとともに、土壌へのアルミニウムの吸着の挙動やラットへの注入後のアルミニウムの各臓器への移動過程の追跡などについて応用を試みた。

Al-29 は半減期 6.6m で β^- 崩壊する短寿命の R I である。他にトレーサーとして利用し得る R I には Al-26, Al-28 があるが、前者は極めて長半減期のため、生体ごとに核医学的利用には不向きであり、一方、後者は半減期が 2.2m と短く追跡し得る現象に時間的制約が厳しいという欠点がある。また、高放射能の無担体 R I の製造がこれらの核種では難しいという点も指摘される。Al-29 は加速器による α 照射で $^{26}\text{Mg}(\alpha, p)^{29}\text{Al}$ 反応により無担体の R I が容易に製造し得、生体へのトレーサーとしての利用の可能性がこれらの R I のなかで最も有望な核種である。

2. 実験

Mg 箔をターゲットとして理研 160cm サイクロトロンにより α 照射を行ない Al-29 を製造した。典型的な照射条件は、 α 線入射エネルギー 40MeV 電流 $3\mu\text{A}$ である。照射条件は他の副反応も含めた励起関数及び thick target yield を考慮して設定した。ターゲットは塩酸で溶解したのち、溶媒抽出などの放射化学的分離法により、Al-29 を Mg や副生する他の R I から分離した。土壌への吸着の実験には、代表的な我が国の土壌(水田土と森林土)を用いた(表 1)。これらの土壌に Al-29 水溶液を加え一定時間振とうした後、遠心分離により分離された液相の放射能を測定した。溶液の pH やフッ素、リン酸などの添加量を変えて、同様に実験を行ない、これらの影響について検討した。ラットには静脈注射により、Al-29 を注入した後、各臓器を取り出して放射能を測定した。²

3. 結果と考察

A. 化学分離法の改良 化学分離は水酸化物コロイドとしてセルロースに吸着させる水酸化物吸着法とアセチルアセトン錯体とし

て溶媒抽出する方法を採った。放射化学的純度や収率の比較から、前者は Mg の混入を考慮する必要がない場合には有利であるが、将来の核医学的利用を考えると、溶媒抽出法は高純度の R I が得られる点で有利である。このため、溶媒抽出法について

表 1. 吸着実験に用いた土壌試料(農環技研結田康一氏提供)

記号	土壌(母材)	採取地
A	福井褐色森林土(第三紀緑色凝灰岩)	福井市内雑木林
B	福井褐色低地土(同上)	同隣接水田
C	栃木黒ボク土(火山灰)	宇都宮市内赤松林
D	栃木多湿黒ボク土(同上)	同隣水田

更に検討を加えた。まず、分離の前段にMBKやTBPによる溶媒抽出で放射化学的不純物であるGa-68を除去する操作を加えた。この操作を加えない場合には、照射終了後1時間半強でGa-68の放射能がAl-29よりも強くなる。また、有機相に抽出されたAl-29の逆抽出による回収を試みた。従来は溶媒を減圧蒸留により除去した後、昇華してAl-29の単離精製を行ってきたが、逆抽出法により、簡便な操作で収率や純度を維持したまま実験が可能となった。これは将来、分離操作の自動化を行なう場合に重要となろう。

B. アルミニウムの土壌吸着 土壌と混合かくはんした溶液中のAl-29の残存率の測定結果の一部をpHの変化とともに表2に示す。残存率は溶液の最初のpHや土壌の種類によって、著しく異なる値を示した。いずれの試料についても最初のpHが低い場合に残存率は高くなる傾向にあること、土壌からの金属イオンなどの溶出によるpHの経時変化と残存率とはよく対応していることから、アルミニウムは水酸化コロイドとして吸着されているとみられる。しかし、ほぼ同じpHでも土壌の種類により残存率は著しく異なる。これは、アルミニウムと錯形成し得る土壌中の可溶性有機物などの量やアルミニウムを吸着する土壌の無機物や有機物の状態の違いを反映しているとみられる。

KFの添加によりpHは高くなったが、残存率はpHほど変化せず逆に吸着されにくくなる傾向を示した土壌もあり、錯形成が吸着に重要な要因であることを示した。また、リン酸イオンでも同様の添加効果がみられた。土壌の性質と吸着機構との関係について、更に検討を加えている。

C. ラットの臓器への移動過程の追跡 結果の一部を図1に示す。注射液のpHなどを変えて、臓器分布の時間変化を追跡した。

表2. Al-29の吸着への溶液のpHの影響

試料	経過時間(分)				
	0	4	8	13	20
A	100 (2.1)	36 (2.6)	36 (2.7)	34 (2.8)	30 (2.8)
	100 (3.7)	10 (4.4)	8 (4.9)	6 (4.4)	5 (4.9)
B	100 (2.2)	7 (2.9)	6 (3.0)	5 (3.1)	3 (3.2)
	100 (3.7)	2 (5.2)	2 (4.3)	1 (4.9)	1 (4.5)
C	100 (2.1)	94 (2.9)	92 (3.0)	89 (3.3)	83 (3.3)
	100 (3.9)	20 (4.8)	11 (4.8)	6 (4.9)	5 (4.9)
D	100 (2.2)	19 (4.1)	9 (4.2)	4 (4.3)	3 (4.5)
	100 (3.9)	1 (5.6)	0.5 (5.8)	0.4 (5.7)	0.3 (5.7)

数値の上段は溶液中のAl-29の残存率(%), 下段は溶液のpH。

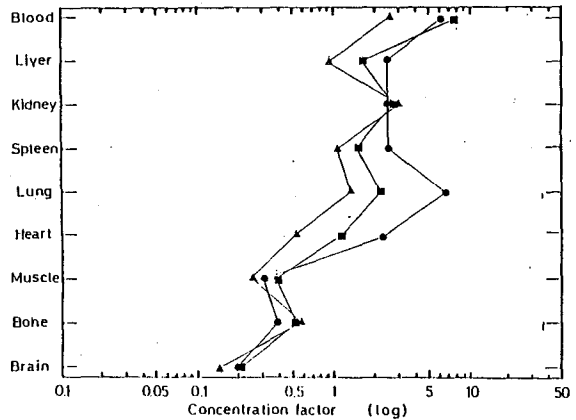


図1. ラットに投与されたAl-29の臓器分布
投与後1 min (■), 5 min (●), 15 min (▲)

References

1. 葉袋他、第26回放射化学討論会IR15(1982)
2. この部分については、放医研井上、入江、福士氏らの多大な協力をえた。

(東大理・理研*) ○久保謙哉 葉袋佳孝 野崎正* 富永健

緒言 生体には種々の微量元素が含まれているが、その必須性や生体内での挙動機能等には未解明の部分が多い。RIをトレーサーとして用いる放射化学的手法は、極微量の物質の分布を *in situ* で測定することができるため、生体中の微量元素の挙動に関して、個体内での変化を非破壊的に追跡でき、また無担体であれば、系の擾乱を必要最小限にとどめることができるなどの点から特に有用である。Ti, Geなどは生体中での役割が不明の元素であり、トレーサーとして適当なRIも得られていない。演者らはさきにTiのトレーサーとして $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$ 反応によって ^{45}Ti ($T_{1/2}=3.09\text{h}$)を製造し、無担体での化学分離法を確立したが¹⁾今回これをトレーサーとして植物の根からのTiの吸収とその挙動の解明の研究に応用し、いくつかの知見を得たので報告する。またGeのトレーサーとして $^{69}\text{Ga}(p,n)^{69}\text{Ge}$ 反応により ^{69}Ge ($T_{1/2}=39\text{h}$, EC 64% + β^+)を調製し、励起関数の測定、無担体での化学分離法を確立し、Tiと同様にGeの吸収実験を行なった。さらに、 $^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}$ 反応で ^{48}V ($T_{1/2}=16\text{d}$)を作り化学分離を行なった。

実験 ^{45}Ti Sc_2O_3 をターゲットとし、理研サイクロトロンで12 MeV pを照射し、塩酸系からオキシゲンで抽出し最終的には ^{45}Ti -クエン酸錯体を得た¹⁾。この溶液に3~4葉期のキュウリの根を浸し、 ^{45}Ti が吸収される様子を、葉基部にコリメートした検出器で、葉面に分布する放射能を測定することにより追跡した。溶液中の共存イオンや光湿度など周囲の環境が ^{45}Ti の吸収速度に及ぼす影響を検討し、また蒸散量や根からの吸水量と ^{45}Ti の吸収量を同時に測定し、水とTiの動きの関連を調べた。さらに、 ^{45}Ti を吸収させた葉を液体窒素で凍結後粉碎し、種々の溶媒と振盪して ^{45}Ti の抽出を試みた。

^{69}Ge まず製造の条件を検討するため、stacked foil法で励起関数を測定した。ターゲットはAlはく上に Ga_2O_3 ($^{nat}\text{Ga}: ^{69}\text{Ga} 60.1\%, ^{71}\text{Ga} 39.9\%$)を沈降させて作り、12 MeV pを照射し、0.511 MeV 消滅 γ 線を計数して ^{22}Na 標準線源との比較により反応断面積を求めた。トレーサー実験用の ^{69}Ge は、 Ga_2O_3 ターゲットから GeCl_4 (bp 84°C)を蒸留して分離した。ターゲットを12 M HClに溶解加熱して GeCl_4 を蒸留、水冷した CCl_4 にトラップし、蒸留水で ^{69}Ge を抽出した。水相に多量に共存する Cl^- は、 AgNO_3 水溶液を加えて AgCl としてろ別し、 H^+ 型の陽イオン交換樹脂を通して過剰の Ag^+ を除去して全体を硝酸溶液とした。加熱して硝酸をとばし、容器を水で洗うことにより ^{69}Ge の水溶液を得た。この水溶液を用いてTiと同様にキュウリの根からの ^{69}Ge の吸収を調べた。

^{48}V Ti板をp照射して ^{48}V を製造した。このTi板を14 M HFに溶解し、HClを加えてKClとホウ酸により F^- を KBHF_4 としてろ別し塩酸系とした後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え、 CHCl_3 で ^{48}V を有機相に抽出し、塩酸酸性の過酸化水素水で逆抽出、 ^{69}Ge と同様に溶液をとばし、水に再溶解して ^{48}V の水溶液を得た。

結果と考察 ^{45}Ti 約0.5ppmのTi-クエン酸錯体を担体として加えても、 ^{45}Ti の吸収に変化

くぼけんや みないよしたか のぎきただし とみながたけし

を与えなかった。また溶液全体を Hoagland の水耕液に近い組成にしても明らかな違いはみられなかった。実験途中で溶液の放射能濃度を変化させると、ほぼそれに見合う ^{45}Ti の吸収速度の変化が現われた。根からの吸水量と ^{45}Ti の吸収量を同一個体で追跡すると、図1のように、両者はよく似た変化を示した。蒸散量とも同様な傾向がみられ、水の動きと ^{45}Ti の動きが密接に関連していることが示唆された。NaCN を溶液に加えることを同様に試みた。CN⁻ は根の呼吸を阻害し、根からの能動吸収を抑制し、物理的な吸収のみを残すことが知られている。溶液の CN 濃度を 10^{-3}M および 10^{-4}M にした結果、 ^{45}Ti の吸収に明白な変化はみられず、キュウリの根からの ^{45}Ti の吸収は、水の吸上げに伴う非積極的なものであることを示すとみられる。粉碎した葉の中の ^{45}Ti は、圧搾して絞り出された液中のものを除いて、酢酸エチル、エタノール、水、0.01M HCl、0.1M HCl いずれにも抽出されず、硫酸酸性の過酸化水素水によるみ抽出されたことから、吸収された ^{45}Ti は、かなり強固に細胞組織と結合していることがわかった。 ^{69}Ge 励起関数(図2)は、12 MeV 付近で極大になるとみられ、また $^{69}\text{Ga}(p,n)^{69}\text{Ge}(T_{1/2}=285\text{d})$ 反応のしきいエネルギーが約 12 MeV であることから、 ^{69}Ge の製造には、約 12 MeV の p が適当と考えられる。化学分離の収率は約 80% であり、残りは主として照射によって塩酸に難溶性となった Ga_2O_3 に含まれていた。3 統電気泳動の結果から、得られた溶液中の ^{69}Ge は電気的に中性で、その溶存状態は $\text{H}_2^{69}\text{GeO}_3$ と推定される。 ^{45}Ti と同様にこの溶液にキュウリの根を浸し、 ^{69}Ge の吸収をみた。図3に葉の放射能の時間変化を示す。 ^{45}Ti と同じく、 ^{69}Ge も根から吸収され、すみやかに葉にまで分布することがわかる。5ppm までの GeO_2 担体の添加は、 ^{69}Ge の吸収に影響を及ぼさず、また NaCN の添加も明らかな違いを与えなかった。Ti と異なり粉碎した葉から ^{69}Ge は容易に水で抽出される傾向を示し、取り込まれた ^{69}Ge は、細胞組織と結合することなく、溶存しているものと推定される。

^{48}V V についても同様の実験を進めている。

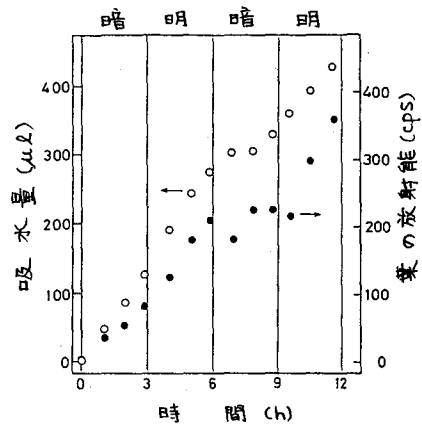


図1. 吸水量(○)と ^{45}Ti の吸収量(●)の時間変化。3時間毎に照明を暗→明→暗→明と変化させた。

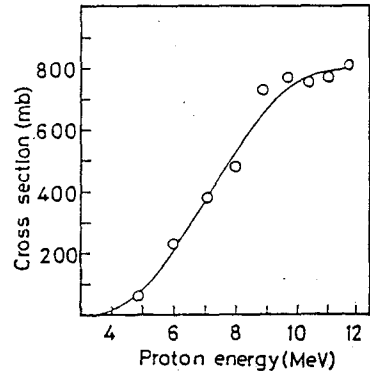


図2. $^{69}\text{Ga}(p,n)^{69}\text{Ge}$ 反応の励起関数

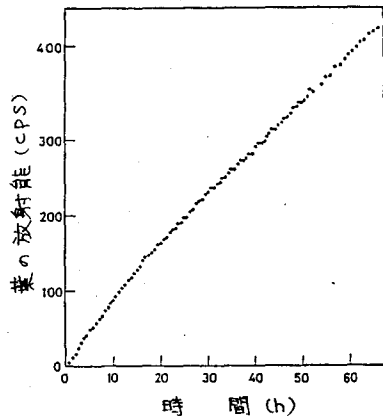


図3. キュウリによる ^{69}Ge の吸収

1) 久保ら 日化第50春季年会(1985,4月,東京)

重イオンプローブラザフォード後方散乱のショットキーバリアダイオード製造工程への応用

(理研・日本電気) ○伊藤信之 池田和子 矢野倉 実

林 茂樹 邱 芥 永井尚生 荒谷美智 河野 功 野崎 正

1 はじめに

ショットキーバリアダイオードは、半導体と金属の仕事関数の差を利用して、金属-半導体界面に整流接触を形成する構造をもったダイオードで、半導体デバイスとしては、その界面の状態が電気的特性を決定づける要素となっている。製造工程においては、半導体表面の清浄度や、金属被膜後の熱処理条件等の相違による界面近傍の金属層の状態を、電気的特性と対応をとって把握しておくことが重要な点である。

本研究では、重イオンプローブラザフォード後方散乱法による界面近傍の金属層の分析を行い、電気的特性との対比を試みたので報告する。

2. 実験

実験に用いたサンプルの構造とショットキーバリアダイオードの一般的なバンドダイアグラムを図1(a),(b)に示す。半導体基板はシリコン(Si)で、金属層としては、モリブデン-白金-アルミニウム系(Mo-Pt-Al系)を選んだ。ここでショットキーバリア形成のためのMoは、スパッタリングにより被膜しその上に、Mo-Pt-Alを蒸着によって被膜している。サンプルの金属層と熱処理条件を表1に示す。

金属層の分析に用いた重イオンプローブラザフォード散乱法の測定系を図2に示す。重イオンの照射は、理研リニアックを使用し、入射粒子は $^{14}N^{2+}$ (~19MeV)を用いた。試料は、直径1mの散乱槽中心に、入射ビームに対して90°の角度に設置し、検出器の角度は157°とした。

表 1

	Metal	Heat treatment
No.1	Si-Mo Pt Al	—
2	"	350°C 30 min
3	Si-Mo Pt	—
4	"	350°C 30 min

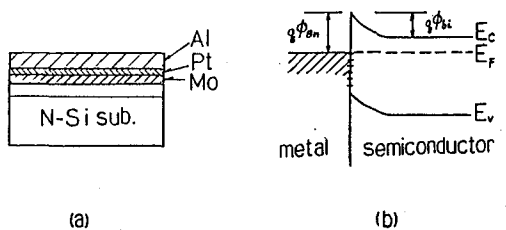


図 1.

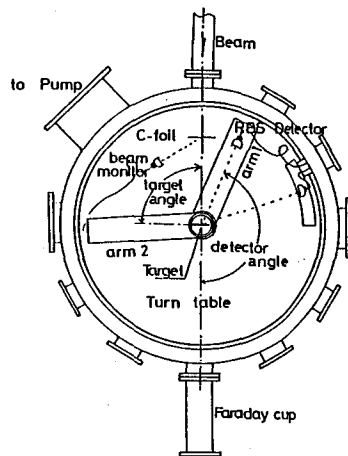


図 2.

いとうのぶゆき・いけだかずこ・やのくらみのち・はやししげき・ちゅうちい
ながいみさお・あらたにみち・こうのいさお・のぎまただし

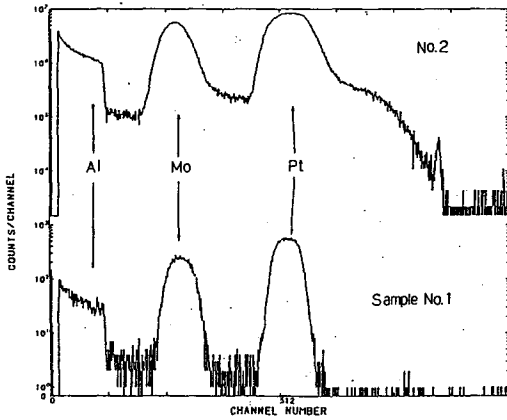


図 3.

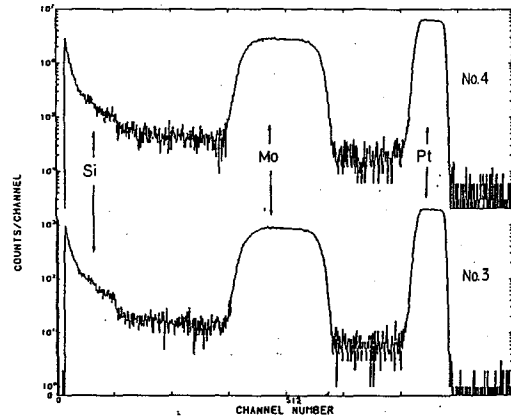


図 4.

3. 結果と考察

サンプル No.1 と 2、及び 3 と 4 の後方散乱スペクトルを図 3, 4 に示す。前者は、実際のデバイスとほぼ同じ層構造で Al 層の厚さを $2\mu\text{m}$ 程度としており、後者は分析用として Al のないサンプルを測定した結果である。この結果から、金属層は MoPt のみの場合、熱処理による変化はほとんどおこっていないが、Al 層を重ねることにより Pt 層は $2\mu\text{m}$ の Al 層を通り抜け表面にまで達しており、また Mo 層も Al 側に動いているため、系としては複雑な組成となっていることがわかった。一方このような熱処理をすることにより、デバイスの特性としては、図 5 に示すように、逆方向のリーク電流が全体に減少し、改善されている。これは Al 層による影響を受けない程度でしか Si と Mo の界面が改善された結果と考えられる。熱処理温度をさらに上げるとバイアス電圧の低いところでは、リーク電流が減るが、降伏電圧付近になると増大する結果も得られており、金属層はさらに複雑になっていることが予想される。

以上の結果をまとめると、重イオンプローブ RBS により、Mo と Pt のスペクトルをよく分離し層状態の変化を観察した結果、デバイスとしては電気的特性が改善されているが、複雑な層となっていることが判明した。またデバイスの製造工程としては、Al 層の影響と特性の関係が微妙なところがあり、特性改善の最適熱処理温度の層状態を把握しておくのが有効な手段であることがわかった。

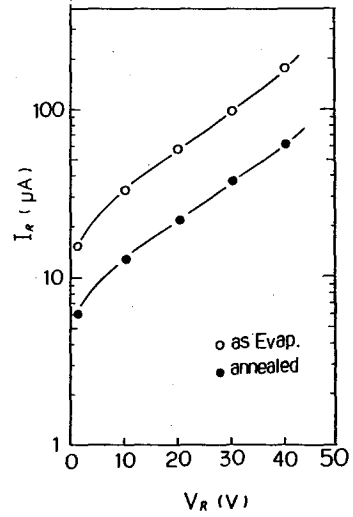


図 5.

(理研・日大文理・小松電子・山口日本石英)の永井尚生、荒谷美智、林茂樹、邱介、野崎正、矢野倉実、河野功、久保井収、八金吉文、林瑛

〔序〕

固体中の水素分析に対し、重イオンによるラザフォード散乱を用いる反跳水素測定法が有効であることは、すでに報告した¹⁾。今回は、この方法を高純度物質に適用し、検出限界を求めるところを目的として実験を行なった。

〔実験〕

重イオンの照射は、理研リニアックを用いて行なった。 $^{40}\text{Ar}^{+}$ イオンを50 MeV前後に加速し、ビーム電流30~50 nAで15分~2時間測定を行なった。試料を1 μm散乱槽の中心に、入射ビームに対し30°前後の角度をなすように置き、反跳粒子を2台の半導体検出器で測定した。1台は、Hの検出用として37~40°に置き、 Si 、 Ar 等の粒子を除去するために Al 吸収板(20 μm)を使用した。他の1台は、この検出器の10°後方に置き、反跳 Si 粒子を測定してビーム量のモニターを行なった。

〔検出限界〕

この水素分析法は、ラザフォード散乱断面積が大きいので、原理的にはかなり高感度である。例えば、通常の測定条件では、反跳水素のシグナル1個に対応する水素量は、 $10^{12} \sim 10^{13}$ atoms/cm²であり、厚みを1 μmとすれば、 $10^{16} \sim 10^{17}$ atoms/cm³ 又は10~100 wt.ppb (比重2~3)に相当する。現実には、いくつかの要因によりバックグラウンドを生ずるので、検出感度は低くなる。

その要因について検討してみると、まず、自然計数については、半導体検出器による粒子の測定では、γ線測定の場合と異なり、極めて少なく、無視できる。次に、主成分原子等の他の反跳粒子及び同時に散乱された入射粒子がバックグラウンドとなるが、適当な厚みの吸収板を用いることにより妨害の除去が可能である。バックグラウンドを生ずる可能性が最も高いのは、表面に吸着した水素の存在である。表面からの反跳水素は最もエネルギーが高く、また表面の水素濃度も高い、そのためスペクトル上では最も高エネルギー側に、高いピークとなって現われる。このピークが、散乱等により低エネルギー側にテールリングすることが考えられる。図1に、

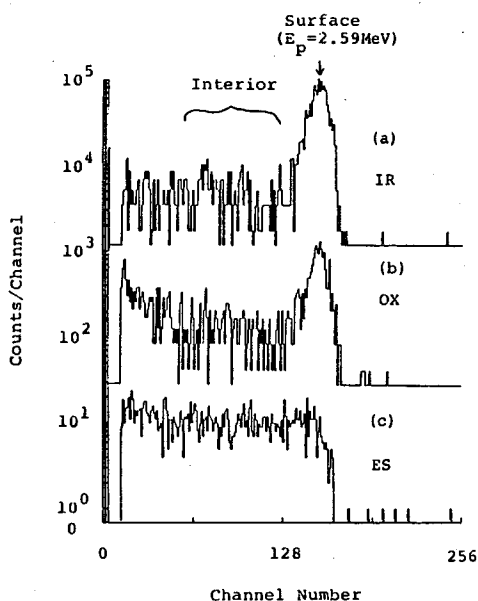


図 1

ながいひさお、あらたにみち、はやししげき、ちゅうちい、のぎきただし、やのくらみのる、こうのいさお、くばいおさむ、やつるぎよしふみ、はやしあきら

内部の水素含有量と表面水素量の比が異なる石英ガラス3種のスペクトルを示す。これらは (a) IR、(b) OX, (c) ES の順に内部の水素含有量が多くなっているが、(b)、(c) の様に内部の水素含有量が多い場合には、表面水素の影響は無視できるが、(c) の様な低濃度の場合には、表面水素の影響を受けることが考えられる。そこで表面水素の影響を調べる為に、高純度ケイ素板表面を酸化して表面水素量を変化させた試料4種(水蒸気酸化: H₂O 12 nm, 34 nm, CVD: 13 nm, 20 nm)及び高

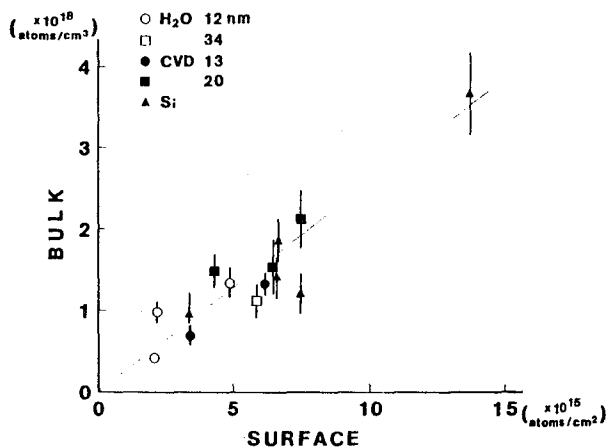


図 2

純度ケイ素板について測定を行なった。その結果、図2に示す様に、表面と内部の水素量の間に比例関係が存在することが明らかになり、表面水素量 10^{16} atoms/cm² の存在が、見かけの内部水素含有量 $(2.6 \pm 0.7) \times 10^{18}$ atoms/cm³ を与えることがわかった。このため、検出限界は、表面水素量に左右されることになるが、大部分の試料では、表面水素量が 10^{16} atoms/cm² 以下であるので、少なくともそれに相当する水素含有量、約 1 wt. ppm 程度であれば、検出可能であると考えられる。

表 1

[石英ガラス中の水素]

石英ガラス3種類 (ES, IR, OX, Art, Nat) についての測定結果を表1に示す。いずれも、表面水素によるバックグラウンドの補正を行っていないので、水素含有量の少ない試料 (IR, Art, Nat) の正味の値は、表の値とかなり異なる可能性がある。

Sample	Bulk Hydrogen		Surface Hydrogen
	($\times 10^{18}$ atoms/cm ³)	(wt. ppm)	($\times 10^{15}$ atoms/cm ²)
ES	124 ± 4	94 ± 3	—
	122 ± 1	93 ± 1	—
IR	5.2 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.2 ± 0.2
	12.1 ± 0.6	9.1 ± 0.8	2.6 ± 0.7
	4.3 ± 0.3	3.6 ± 0.3	4.3 ± 0.1
	3.5 ± 0.3	2.7 ± 0.3	2.8 ± 0.1
	5.0 ± 0.5	3.8 ± 0.4	3.5 ± 0.1
OX	19.2 ± 1.5	14.5 ± 1.1	5.0 ± 0.3
	18.3 ± 2.5	13.8 ± 1.8	10.0 ± 0.7
	89 ± 1	68 ± 1	—
Art.	4.6 ± 1.2	3.5 ± 0.9	4.6 ± 0.5
	3.4 ± 0.4	2.6 ± 0.3	10.3 ± 0.3
Nat.	3.7 ± 1.9	2.8 ± 1.4	3.1 ± 0.7
	4.0 ± 0.4	3.0 ± 0.3	9.6 ± 0.3

1) 永井他 第26~28回放射化学討論会 (1982~1984)

耐放射線デバイスの強化メカニズム解明へのリニアックの応用

(理化学研究所) 矢野 倉 実・邱 齊・○ 荒谷 美智
永井 尚生・河野 功・野崎 正

近年の半導体集積回路、とりわけMOS・LSIの発展には目ざましいものがあるが、そうした発展を可能ならしめている技術の一つに、シリコン熱酸化膜の高度化がある。

酸化膜の組成や欠陥（酸化膜中及びSi/SiO₂界面における結合状態、あるいは酸化膜形成によって界面に誘起されるストレス等）、酸化膜中の不純物（アルカリ金属や重金属、ハロゲン元素等）、BT（電圧印加・高温）ストレス等が一般にデバイスの特性に大きな影響を与える。このため、酸化膜中に含まれる不純物、とりわけ軽元素（水素、炭素、窒素、酸素等）の正確な組成の分析は、素子開発に不可欠な技術要素となっている。

軽元素の中にあっても、水素の存在が ①他元素の拡散に影響を与える、②酸化膜の電氣的直流特性（ V_B ）やSi/SiO₂界面の電氣的性質への影響が確認されているにもかかわらず、正確な分析方法が確立されていないことから、その濃度、分布制御技術も進展をみるに至っていない。

我々は、最近のラザフォード散乱法によるアモルファスシリコンや石英中の水素濃度測定の高度化に着目し、これを更に薄膜かつ低濃度であるシリコン熱酸化膜の評価への応用を試みた。このような測定では高エネルギーイオンビームが必要であり、そのため当研究所（理研）に設置されている国内最大級の大型加速器 — リニアック — を用いて、耐放射線デバイスのプロセスによる強化のメカニズムの解明を図った。耐放射線強化デバイス作製の最も効果あるプロセス条件は、低温（800℃～900℃）ゲート酸化・低温熱処理 — すなわち低温プロセスにあることが確認されており、この強化メカニズム解明を進めていく上で、水素の挙動の評価が不可欠であると推察されたからである。

本実験において留意したことは、①表面吸着層（汚染及び吸着水分層）をなるべく少なくする、②測定データの上で、表面位置を容易に判別できるようにする — ことであつた。そのため試料は、<図1>に示す如く、酸化膜表面に金属薄膜層（ここではアルミニウム真空蒸着膜）を被着した。<図2>は、同一試料をシリコンカウント数 8.5×10^4 及び 2.05×10^5 で測定したデータを重ね合せたものである。これらから、測定時間が長くなることによって起こるわずかな温度上昇は、アルミニウム蒸着膜に含まれる少量水素を含め、全体にわたって水素の分布を変化させないことも確認した。

<図3>は850℃水素燃焼酸化法にて、膜厚1600Åの熱酸化膜を形成した試料、及び同試料を窒素中1000℃、60分アニールした試料の測定データである。Si/SiO₂界面近傍の水素分布に違いがみられる。<図4>は両試料を、印加電圧5Vで 1×10^6 rad ガンマ線照射した結果である。照射前に比べ、水素分布が著しくSi/SiO₂界面に偏在している。

やのくら みのもる・ちゅう ちい・あらたに みち・ながい ひさお・こうの いさお
・のざき ただし

これらのことから、放射線（ガンマ線）照射による酸化膜中の結合解離反応について、次のようなモデルを想定した。

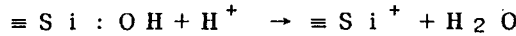
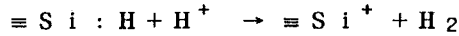
[STEP 1] 放射線により電子・正孔対が発生する。



[STEP 2] 正孔が結合エネルギーの最も弱い Si-H 結合を解離させる。

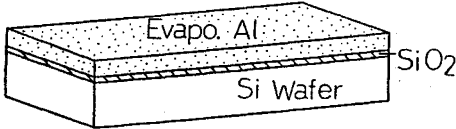


[STEP 3] H^+ が電界によりドリフトしながら、その過程で結合エネルギーの比較的小さな Si-H, Si-OH 結合を解離させる。

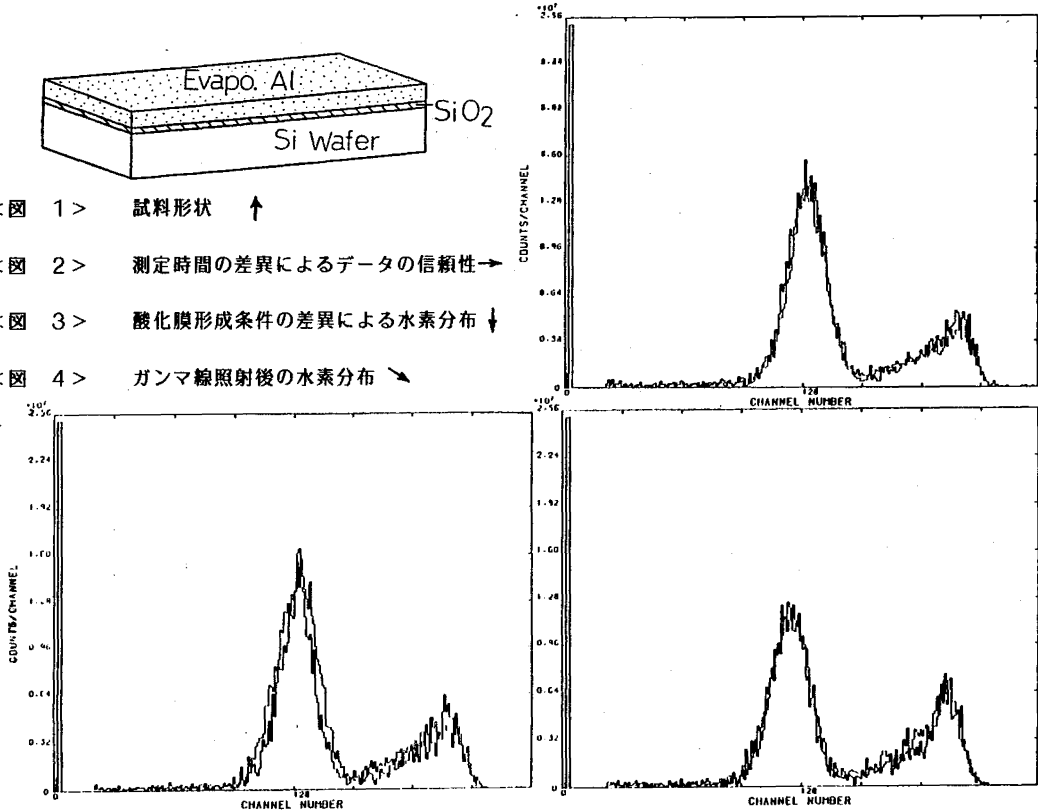


このような反応が酸化膜内部で起これば固定電荷発生となり、Si/SiO₂ 界面では界面準位が生成されることになる。耐放射線強化プロセスのメカニズムは、従って酸化膜中の水素濃度、とりわけ結合の弱い Si-H 結合の存在量を小さくして放射線照射時に生成する [H^+] 量を少なくし、Si/SiO₂ 界面では遷移領域を小さくして安定な界面を形成し、かつストレスの小さな界面を形成しているのではないかと推論している。

本研究の目的とするメカニズム解明をさらに確たるものとするには、濃度分布データをより詳細に求めることが必要であると共に、赤外吸収法などの結合の変化の解析が併せ必要であると考えている。なお分析試料は（株）東芝・半導体技術研究所より提供を受けた。



- <図 1> 試料形状 ↑
- <図 2> 測定時間の差異によるデータの信頼性 →
- <図 3> 酸化膜形成条件の差異による水素分布 ↓
- <図 4> ガンマ線照射後の水素分布 ↘



2A12

アルミニウムと酸化アルミニウム中への水素分子イオン注入の
分子種依存性

(京大京研) ○今西信嗣, 福村卓也, 大橋成介, 宮本伸一,
岩崎又衛

高速分子イオンを固体に入射すると、即時に解離して、中性あるいは荷電した個々の粒子にわかれ、それぞれ粒子は、互いに独立に振舞うと考えられている。本報では、 H_2^+ や H_3^+ 分子イオンを Al や Al_2O_3 に注入して、そのトラップング効率の分子種依存性の有無を実験的に調べた。この問題は、水素-空位結合等の物理トラップングや水素-酸素結合のような化学トラップングの機構を調べるうえで興味ある対象である。

水素を注入する薄膜として、 $10\mu m$ 厚 Al 箔 (純度 99.99%) と、これと同質の Al 箔の両面を陽極酸化法により、厚さ $0.2\mu m$ の Al_2O_3 層といたものを用意した。これらの薄膜をイオン注入用の真空槽に入れ、 $10^{-6} Pa$ の高真空に排気した後、 $110^\circ C$ に加熱して、2時間保持し、ベークアウトした。その後試料を $83 K$ に冷却し、 H_2^+ および H_3^+ 分子イオンを注入した。この際、核子当りのエネルギー ($10 keV/A$)、毎秒当りの入射水素原子回数 ($5.4 \times 10^{14} H/s \cdot cm^2$) およびフルエンス ($1.2 \times 10^{19} H/cm^2$) を与えた。

これら水素を注入した試料を $83 K$ に保ち、エネルギー $2.13 MeV$ 、ビーム電流 $3 \sim 4 nA$ の H^+ イオンビームを試料に入射し、 $2000 \sim 4000$ 秒間散乱水素-反跳水素の同時スプレトルを測定した。つづいて、水素を注入していない TiN 試料と同様に測定し、バックグラウンドをとり除いた。

次に試料温度を $83 K$ から所定の温度まで上げ、同様の測定を 2-3 回繰り返した。さらに段階的に温度を上げながら一連の操作を試料温度 $375 K$ まで行なった。バックグラウンドは適宜測定した。

測定試料中の水素量の定量的ため、試料と同質の $10\mu m$ 厚 Al 箔の表面を $68.3 \mu g/cm^2$ 厚のポリビニールアセテートで覆った標準試料を作成し、同様の測定を行なった。これより水素の検出率 $3.40 \times 10^{-14} / cm^2 \mu C$ を得た。

表 1 に H_2^+ および H_3^+ 分子イオンを Al および Al_2O_3 に注入した際にトラップされた水素原子濃度およびそれぞれのトラップング効率を示す。この結果から、 H_3^+ イオンの方が H_2^+ イオンに較べ、トラップング効率が高い。表 1 図は、アニーリング温度の関数として表わした水素の残留率である。 H_2^+ 、 H_3^+ イオンとも、Al 試料の場合、トラップされた水素のうち約 50% が $370 K$ で逃げている。しかし、 Al_2O_3 試料の場合には、 $375 K$ でも 60% は残留している。

Bugeat と Ligeon¹⁾ は、Al の場合、水素原子は空位にトラップされ、 $3 \times 10^{14} \sim 10^{16} H/cm^2$ の低フルエンスでは、 $300 K$ で移動し、検出することを観測している。本

いまいしのおつぐ、ふくらたぐや、おあはししげゆき、みせもとしんち。
いかわりまたえ

実験の高フルエンスでは、200 K以下で移動放出がはじまっている。この温度は、多重空位の移動温度である180 Kに対応している。このことから Al の場合、水素原子は、空位クラスターに結合しているといえる。

Table 1. Trapping efficiencies for the implantation of H_2^+ and H_3^+ molecular ions into Al and Al_2O_3

Sample	Implanted ion	Hydrogen atoms trapped per cm	Percent trapping efficiency	Ratio of trapping efficiencies
Al	H_2^+	2.7×10^{17}	2.2 ± 0.4	0.085
	H_3^+	7.1×10^{17}	5.9 ± 1.1	0.23
Al_2O_3	H_2^+	6.8×10^{17}	5.7 ± 0.4	0.22
	H_3^+	3.1×10^{18}	26 ± 6	1

Mean values of 2 to 3 runs. Measured at a temperature of 83 K following the bombardments of the H_2^+ and H_3^+ molecular ions at the fluence of $1.2 \times 10^{19} H/cm^2$.

このようなトラッピング効率の分子効果を説明する模型はない。そこでここでは定性的にその可能性を検討する。実験結果は、空位クラスターと単一水素原子の結合エネルギーは、空位クラスターと水素クラスター間の結合エネルギーに較べ、小さいことを示している。 H_2^+ や H_3^+ の分子イオンは、固体に入射すると、それぞれ水2と3個の粒子にこわれる。この際、H原子がある小さい領域で、たとえ化学的に結合していても、ある集団を形成する確率は、 H_3^+ の方が H_2^+ の場合より大きく、その比は、単純統計では3である。この値は、Alについてのトラッピング効率比の実験値2.7に近い。この水素集団が多重空位にトラップされると考えられる。

Al_2O_3 の場合は、最終的にはH原子はO原子に化学的にトラップされると考えられるが、この場合も、Alと同様一度空位クラスターと水素クラスター間の結合を経ているのではないかと考えられる。

1) J. P. Bugeat and E. Ligeon, Phys. Lett. 71A, 93 (1979).

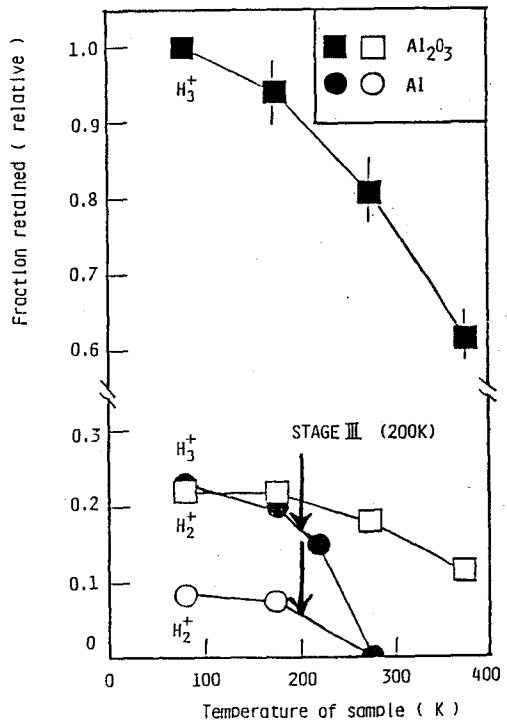


Fig.1 Release of hydrogen from sample.

(広島大理)・山田康治 石路裕二 市城純雄

(広島大工) 西山文隆 広川 健 木曾美之

1 緒言

PIXE法 (Particle Induced X-ray Emission) は微量の多元素同時定性定量分析法として、触媒、環境物質、生体系試料などの分析に今後広く応用されることが期待される。我々は今回石油精製用の使用済触媒の分析を行う目的で粉末試料の分析のための薄膜の標的の調製法ならびに定量のための標準物質の混入について検討したので報告する。

2 実験

試料： 使用済触媒は Al_2O_3 を担体とした粉末であり、定性および定量実験を行うためには、均一な厚さと組成の標的を調製する必要があるのである。そのためにサンプルはボールミルでよく粉碎し、コロジオンを加えたアルコール溶媒中に超音波洗浄器でよく分散させた。これを図1に示すような遠心器用セルに移し 3300 rpm で 90分間沈降させた。¹⁾ なお定量分析のための内部標準として Y_2O_3 (99.9999%) を添加した。バツキングにはマイラー (2.5 μ m) 及びルミラー (1.5 μ m) を使用し、試料の厚さは約 1mg/cm² であった。

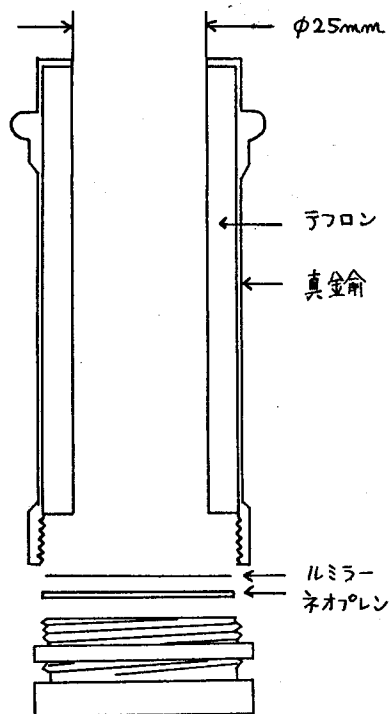


図1 遠心器用セル

測定： PIXE測定にはバンデグラフ型静電加速器 (日新ハイボルテジ, AN-2500型) を使い、プロトンを 2.5 MV で加速し標的に照射した。ビームの径は 4mm であり、10 μ C のプロトンを照射した。なお X線の計数率を約 400 cps と低くおさえるため照射電流は 10mA 前後であった。X線の測定には pure Ge の半導体検出器 (分解能 5.9keV で 180eV) とマルチチャンネルアナライザを使用した。

3 結果及び考察

図2にバツキングとしてルミラーを用いた場合の使用済触媒のスペクトルを示す。マイラーに比べ不純物のピークも少なく制動放射による低エネルギー側のバツクグラウンドも減少している。しかし 3.4~3.7 keV (150ch) 付近にルミラーに含まれていると思われる Ca, K の弱いピークが見られる。検出された元素はその特性 X線 K_{α} , K_{β} 線より、図2に示すように V, Fe, Ni, Zn, Y, Mo であり、原子番号の大きい Y, Mo に対しては 1.9~2.3 keV に L 系列のピークも現れている。なお Y_2O_3 は内部標準として 0.332mg/cm² 添加してある。異なる厚さの試

やまだこうじ・いしづゆうじ・いちばすみお・にしやまふみたか・ひろかわたけし
まきよしゆき

料の標的を同様に調製し、それぞれの対応するピーク面積強度を縦軸横軸にとりプロットすると原点を通る直線が得られ、その傾きは3%以内におさまっていた。このことは、粉末性サンプルに対しこの方法が均一で再現性のある標的の調製法であることを示している。内部標準を用いて定量分析を行う場合、定量すべき元素の量 W は次の式で表わされる。

$$W = \left(\frac{MN}{M_S N_S} \right) \left(\frac{\delta_S \varepsilon_S}{\delta \varepsilon} \right) W_S$$

ここで M は原子量 N はピークのカウント数 δ は X線発生断面積 ε は検出効率であり添字 S は内部標準元素のものである。この式の右2項は種々の元素に対しあらかじめ決定しておく必要がある。この式より明らかのように、内部標準の量が定量値の精度を左右することになる。固体サンプルであるので溶液と異なり、微量の内部標準を直接

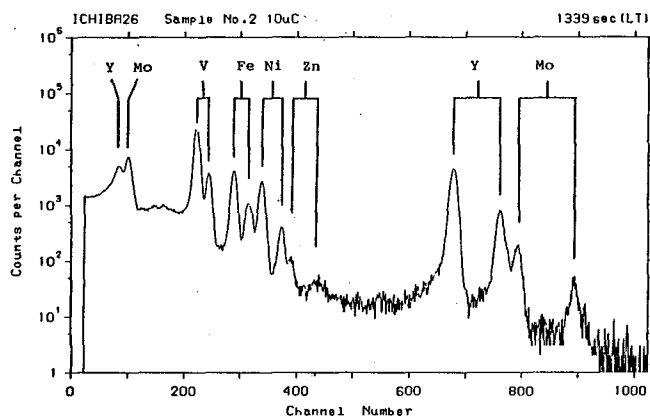


図2 使用済触媒のPIXEスペクトル

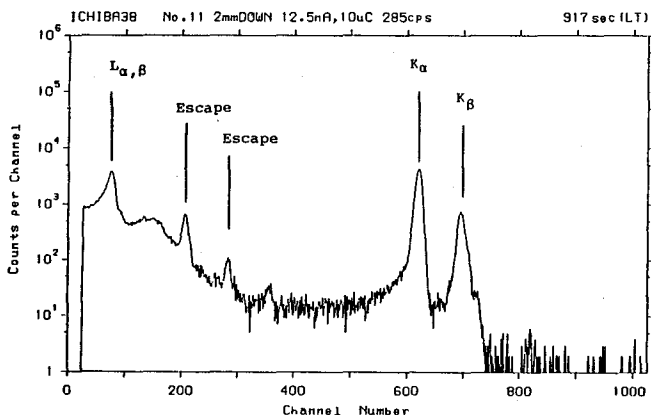


図3 pure Ge 検出器で測定した Y_2O_3 のPIXEスペクトル

精確に秤量する必要があり、また標的上での均一性が問題である。そこで内部標準として用いた Y_2O_3 のみでその均一性と検量線について実験を行った。用いた Y_2O_3 は 99.9999% であり、Ge 検出器を用いた場合のバックグラウンドについての特徴も同時に調べるができる。図3は Y_2O_3 のPIXEスペクトルで 1.9, 14.9, 16.7 keV に $L_{\alpha}, K_{\alpha}, K_{\beta}$ が観測され、さらに Ge 検出器を用いたためのエスケープピークが Y の K_{α}, K_{β} 線の 9.8 keV 下に現れている。8.7 keV のピークについては現在検討中である。Y の K_{α} 線のピーク面積を Y_2O_3 の厚さに対してプロットすると Y_2O_3 の厚さが 0.3 mg/cm^2 以下の場合には直線からのずれが大きくなり、また均一性にも問題があることが明らかになった。計算機プログラムによるスペクトルの解析についても準備を行っている。

文献

- 1) A. J. Houdayer et al, Nucl. Instr. and Meth., 202, 487 (1982).

(東大理 日大文理 東大核研 東大原セ) ○吉田邦夫 永井尚生 今村峯雄 小林紘一 宮沢健一 本田雅健 柴田誠一 山下 博

はじめに 東大原子力研究総合センター(RCNST)のタンデム型イオン加速装置を用いる高エネルギー質量分析法は、第25-27回放射化学討論会(1981-1983)¹⁻³で報告したように、1982年に¹⁰Be試料の測定を開始した。しかし、1983年2月の地震で加速器の真空漏れを生じ、約2年間加速器の運転を停止していたが、最近復旧し再度利用可能となった。

¹⁰Beの測定に関しては、運転停止前の状況が完全に回復できたことを確認したので、今回新たに¹⁴Cの測定を試み、これに成功したので報告したい。

測定系 RCNSTタンデムは、その復旧作業に伴い、いくつかの改良・整備が行われたが、加速器質量分析法(AMS)に関係する主な点は次の通りである。

- 1). Csスプッター負イオン源(HICONEX 834)を直線コースに移設。
 - 2). stripperガスをタンクガス(N₂+CO₂)からArに変更。
 - 3). 振分け電磁石と静電デフレクターの間に、Q電磁石(ダブレット)を設置。
- このうち3)は、ビーム形状を理想的にするのに効果があり、ビームモニターから検出器までのビーム透過率がこれまでの $\epsilon=0.55-0.85$ から >0.80 となった(¹⁰Be)。

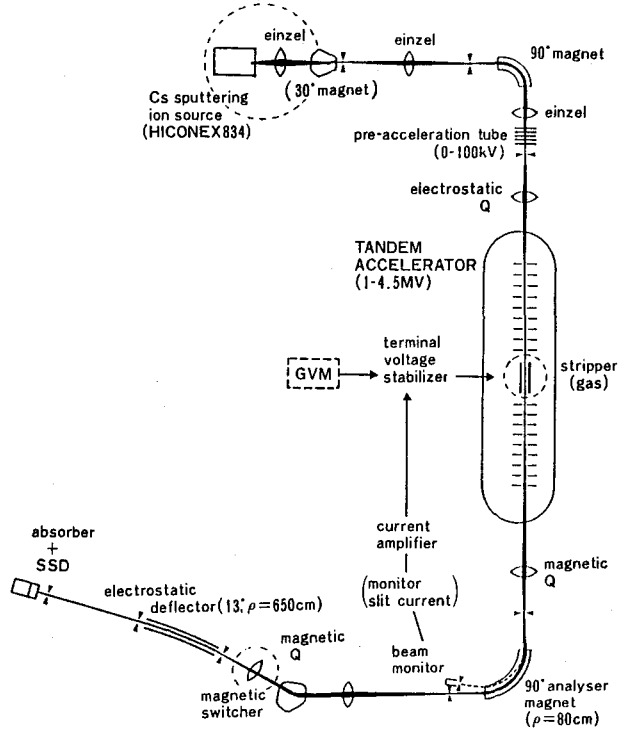


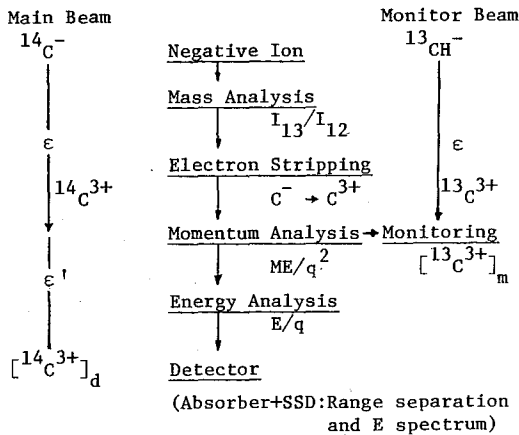
Fig.1. Schematic diagram of the AMS system at RCNST. Modifications in the instrumentation are indicated by the dotted circles.

¹⁰Be測定法の最大の特徴は、ビーム・モニタ法であった。これはモニター・ファラデーカップで¹⁰Be電流を測定すると同時に、スリット電流を電流アンプで増幅しスリット・フィードバックにより加速電圧の安定化をはかる方式である。¹⁴C測定でこれと同じ方式をとるには次のような方法が考えられている。

- 1). ¹⁴C ¹⁴N⁻ (m/e=28) 加速.
モニター・ビーム: ¹³C ¹⁵N⁻.
- 2). ¹⁴C⁻ (m/e=14) 加速.
モニター・ビーム: ¹³C H⁻.

しかし、1)の方法の場合[ガスアプソーパー+SSD]検出器系では¹⁴Cと¹⁴Nが分離できず2)の方法で¹⁴Cの測定を行った。¹⁴Cの測定 炭素試料は、¹⁴C標識グルコースを蒸し焼き炭化したもの(¹⁴C/¹²C $\sim 10^{-9}$)および木炭それぞれ約1mgを銀粉(200mesh)

よしだくにお ながいひさお いまむらみねお こばやしこういち みやざわけんいち
ほんだまさたけ しばたせいいち やましたひろし



$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_s = \left(\frac{[^{14}\text{C}^{3+}]_d}{[^{13}\text{C}^{3+}]_m}\right) \cdot (1/\epsilon') \cdot R_H$$

where $R_H = [\text{CH}^-]/[\text{C}^-] = (I_{13}/I_{12}) \cdot [^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}]$

Fig. 2. Principles of the internal beam monitor method for ^{14}C .

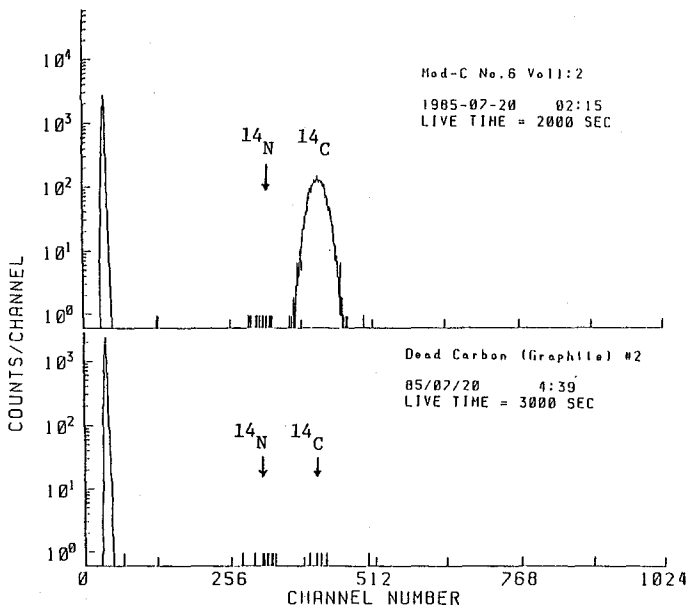


Fig. 3. Energy spectra of $^{14}\text{C}^{3+}$ after the absorber.

と混合し、試料ホルダー中央部
1.5mmφ にプレスし、マウントし
た。

Dead Cとしてはグラファイト・コ
ーンを用いた。HICONEX834を用い
たback focus法により $m/e=14$ で
0.2-1.8nA が得られた。

測定系については、まず $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$
を加速して $^{14}\text{N}^{3+}$ により調整し、
更に ^{14}C 標識試料でモニター・フ
アラデーカップ位置の微調整を行
った。(モニター位置を変えて
Rate meterにより ^{14}C ビームを
check)

$^{14}\text{C}^{3+}$ は前述の検出器系で測定し
たが、 $m/e=14$ 加速の条件下では、
混在する $^{14}\text{N}^{3+}$ は極めて少なく、
両者は完全に分離できることが
わかった (Fig. 3). $^{14}\text{C}^{3+}$ の測定
と同時にモニター・ファラデーカ
ップにより $^{13}\text{C}^{3+}$ の測定を行った。
 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比は Fig. 2 の式で得ら
れる。ここで ϵ' は、ビーム透過率
で、 $\epsilon' > 0.90$ である。また I_{12} 、
 I_{13} はイオン源でのイオン電流を
示し、現在は $^{14}\text{C}^{3+}$ 、 $^{13}\text{C}^{3+}$ 測定
の前後に測定している。

^{14}C 標識化合物および、木炭試
料 (modern Carbon) については、
再現性 < 5% が得られ、dead C と思
われるグラファイト試料の測定に
より検出限界は $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} < 1 \times 10^{-14}$
であった。

- (1). 今村他 放射化学討論会
(第25回) 講演予稿集(1981)
p. 12
- (2). 同上 (第26回) " (1982)
p. 44
- (3). 同上 (第27回) " (1983)
p. 8
- (4). Imamura et al., Nucl. Instr.
Meth. B5(1984)211.

(東北大・工) 井上 泰, 杉山 修, 小坂 伊知郎

〔緒言〕

現行の核燃料再処理法である Purex 法で実現される酸化還元条件は、ネプツニウムについては微妙であり、4~6価が混在してしまう。これら各原子価の TBP に対する分配が異なるため、ネプツニウムは再処理工程の各フラクションに混入してしまい、現行の再処理法の重要な問題の一つとなっている。この問題を解決するためには、溶液中で起る酸化還元反応の平衡及び反応速度についての知識を得ることが必要不可欠である。

演者らは、特に $Np-O$ 結合の切断を伴うため遅いとされている 5 価から 4 価への還元反応速度に着目し、ウラン-プルトニウム分離工程での使用が考えられているヒドロキシルアミンの塩酸塩を還元剤として用いて検討した。実験は、錯生成の影響が少ない過塩素酸溶液について行い、ネプツニウム、ヒドロキシルアミン、水素イオン各濃度に対する反応速度の依存性を調べた。

〔実験〕

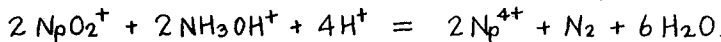
^{237}Np は TTA 及び MIBK を用いた溶媒抽出法により精製し、その全量は β ガスフロー・カウンターによる α 放射能の測定により求めた。

$Np(VI)$ 保存溶液は、精製した ^{237}Np 溶液に濃過塩素酸溶液を加え、湿塩しなると蒸発濃縮し、1N-過塩素酸溶液で溶解することにより調製した。

還元反応の追跡は分光光度法により行い、975nm の $Np(V)$ ピークにより $Np(V)$ 濃度を定量した。予め測定温度まで加温した $Np(VI)$ 溶液及び還元剤溶液をふたつき試験管中で混合し、この時刻を $t=0$ とした。各時刻で ~ 3 ml を分取し、水冷した後、これを光路長 1cm のガラス製セルに移し、吸収スペクトルも測定した。本実験の条件では、 $Np(VI)$ は速やかに $Np(V)$ に還元され、 $Np(VI)$ 特有のピークは観察されなかった。

〔結果〕

ネプツニウムの還元反応は、反応が完全に進行するとすれば



の形の化学量論に従うと考えられる。還元反応は、室温、少量の還元剤では定量的に進行しないため、本実験では $70^\circ C$ 、還元剤大過剰の条件で反応を追跡した。

Fig.1 は、 $\log\{[Np(V)]/[Np(V)]_0\}$ を時間に対してプロットしたものである。還元剤濃度が高い場合には、反応は $Np(V)$ の濃度に対して 1 次となっているが、還元剤濃度が低くなると、プロットは直線からずれており、時間の経過と共にこのずれは大きくなっている。プロットが直線を示している $[NH_3OH \cdot HCl] \geq 0.8 \text{ mol/l}$ の場合については、還元反応は、

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k_0 [Np(V)]$$

に従うとして、みかけの速度定数 k_0 を求めることができる。 k_0 の塩酸ヒドロキシルアミン

いのうえ やすし, とちやま おさむ, こまか いちろう

濃度に対する依存性は1.6次であった。同様にして求めた k_0 の水素イオン濃度に対する依存性をFig. 2に示す。水素イオンに対するみかけの反応次数は1.9であった。これから求めた反応速度の実験式は

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k[Np(V)][NH_2OH \cdot HCl]^{1.6}[H^+]^{1.9}$$

$$k = (6.8 \pm 0.36) \times 10^{-2} \text{ mol}^{-3.5} \text{ l}^{3.5} \text{ min}^{-1} \text{ at } 70^\circ\text{C}$$

となつた。Koltunovら⁽²⁾は同様の還元反応速度を硝酸溶液中で硝酸ヒドロキシルアミンを用いて検討し、次の結果を得ている。

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k[Np(V)][NH_3OH^+][H^+]^{1.65}$$

$$k = (4.54 \pm 0.09) \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2.65} \text{ l}^{2.65} \text{ min}^{-1} \text{ at } 92^\circ\text{C}, \mu = 4$$

本実験で観測された反応速度は、これに比べるとかなり大きい。これらの違いや反応速度の $[Np(V)]$ 依存性の1次からずれる点については、更に詳細な検討が必要である。

(1) F.L. Moore, Anal. Chem., 29, 941 (1957).

(2) V.S. Koltunov and M.F. Tikhonov, Radiokhimiya, 19, 620 (1977).

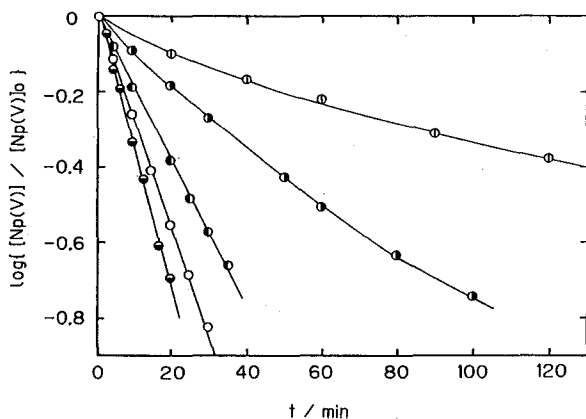


Fig. 1 反応速度のヒドロキシルアミン濃度に対する依存性

at 70°C , $[H^+] = 1.011 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
 $[NH_2OH \cdot HCl] / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = \Phi: 0.25,$
 $\bullet: 0.5, \circ: 0.8, \circ: 1.0, \bullet: 1.2$

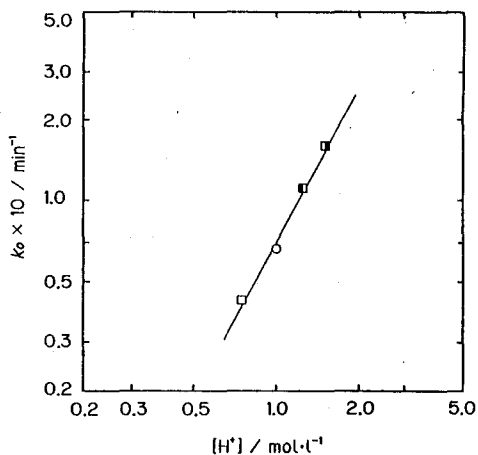


Fig. 2 k_0 の水素イオン濃度依存性

at 70°C , $[NH_2OH \cdot HCl] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
 $[H^+] / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = \square: 0.758, \circ: 1.011,$
 $\blacksquare: 1.264, \blacksquare: 1.517$

ベンゾイルピラゾロンと四級アルキルアンモニウムをもちいる
 $Np(V)$ の溶媒抽出

(東北大・工) 井上 泰・ 枋山 修・ 黒木 有一

ネプツニウムは水溶液中では5価の NpO_2^+ として安定に存在する。このイオンは有機溶媒によって抽出されにくく、有効な溶媒抽出系は少ない。我々は既に、 $Np(V)$ を抽出するのに、TTAと共にメチルトリオクチルアンモニウム(MTOA)¹⁾や1,10-フェナントロリン、TOPO²⁾を用いると有効であることを報告してきたが、今回TTAに代わるべき試薬として1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン(HPMBP, HP)を用い、これとMTOAによる協同効果抽出系について検討したので、ここに報告する。

(実験) $Np(V)$ は²⁴³Amからミルキング³⁾して得た²³⁹Npを水にとがして、5価として用いた。四級アルキルアンモニウムであるMTOAはドータイト製カブリコート(塩化物, QCl)をそのままベンゼンで希釈して用いた。HPMBPは3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンと塩化ベンゾイルよりJensenの方法⁴⁾に従って合成、再結晶したものをを用いた。抽出はふた付試験管中で体積比を1:1として30分間振とうし、分配比は各相の放射能より算出した。水相のpHは一定量のニコチン酸(HA)に適当に水酸化ナトリウムを加えて調節した。

(結果) $Np(V)$ の分配に対するpHおよび試薬濃度の影響をFig.1~Fig.3に示す。Fig.1に示されるようにHPMBPを用いればTTA系よりもより低いpHで $Np(V)$ を有効に抽出できる。これはHPMBP(pKa=4.09)ではTTA(pKa=6.23)に比べてより低いpHで解離アニオンが供給される為と考えられる。

$\log D$ の変化はpHに対しては、勾配が2から1よりやや小さい値にまで変化している。また $\log [QCl]_i$ に対しては、 $[QCl]_i < [HP]_i$ の時には1よりやや大きい正の勾配をもつが、 $[QCl]_i$ が $[HP]_i$ より大きくなると $\log D$ はゆるやかに減少している。一方 $\log D$ の $\log [HP]_i$ に対する変化はかなり広い範囲で1よりやや大きい勾配を示している。これらの変化の特徴は、TTA(HT)とM

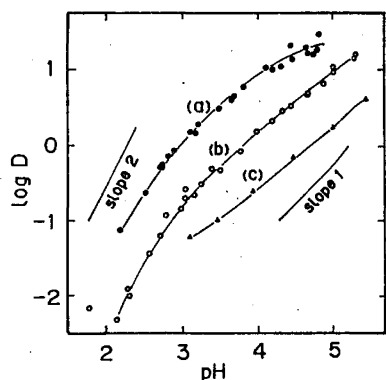


Fig. 1 Effect of pH on the distribution of $Np(V)$ (a) $[HP]_i = 1.0 \times 10^{-2}$, $[QCl]_i = 5.0 \times 10^{-3}$, $[HA]_i = 1.0 \times 10^{-2}$ (b) $[HP]_i = 4.0 \times 10^{-3}$, $[QCl]_i = 2.0 \times 10^{-3}$, $[HA]_i = 1.0 \times 10^{-2}$ (c) $[HT]_i = 1.3 \times 10^{-2}$, $[QCl]_i = 3.0 \times 10^{-3}$

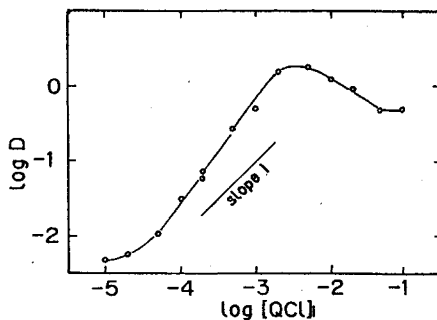
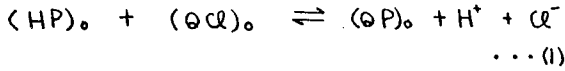


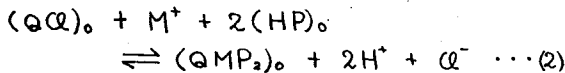
Fig. 2 Effect of $[QCl]_i$ on the distribution of $Np(V)$ $[HP]_i = 4.0 \times 10^{-3}$, $[HA]_i = 1.0 \times 10^{-2}$, pH 4.0

いのうえ やすし・とちやま おさむ・くろき ゆういち

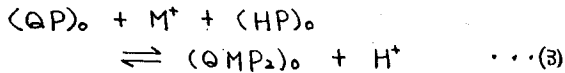
TOAによりNp(V)を抽出する際に観察されるものとよく似ており、TTA系の場合と同様、四級アンモニウムであるMTOAがHPMBPと次のような相互作用をしていると考えようまく説明できる。



この平衡はpHおよび各試薬濃度に依存するもので、この平衡が左にずれている場合には、 $[QCl]_i \approx [QCl]_o$, $[HP]_i \approx [HP]_o$ となり、 NpO_2^+ (M^+)の抽出は



で表わされる。一方(1)の平衡が右にずれている場合には、 $[HP]_i > [QCl]_i$ の時は $[QCl]_i \approx [QP]_o$, $[HP]_o \approx [HP]_i - [QCl]_i$ となり、抽出平衡は



の形で示される。 $\log D$ のpHに対する勾配の変化は、pHの変化に伴い、(1)の平衡がずれて、抽出が(2)から(3)式の形に従うようになるとして説明できる。またFig. 2で $[QCl]_i$ が $[HP]_i$ より高くなると分配比が減少していることも、相互作用により $[HP]_o$ が減少している為として説明できる。

ベンゼン中にHPMBPとMTOAをとかし、水相と振とうした後の有機相のHPMBPの紫外吸収スペクトルを得たのがFig. 4である。スペクトルは試薬濃度、pH、塩濃度により変化しており、HPMBPがMTOAと相互作用していることが明らかに示されている。

- 1) Y. Inoue, O. Tochiyama and I. Oda, J. inorg. nucl. Chem., 41, 1375 (1979)
- 2) Y. Inoue and O. Tochiyama, Radiochim. Acta, 31, 193 (1982)
- 3) C. W. Sill, Anal. Chem., 38, 802 (1966)
- 4) B. S. Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 1668 (1959)

いのうえ やすし ・ とちやま おさむ ・ くらき ゆういち

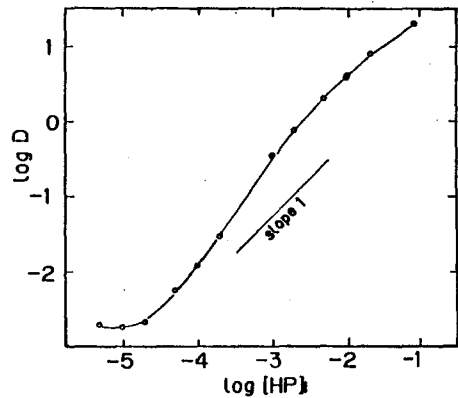


Fig. 3 Effect of [HP] on the distribution of Np(V) $[QCl]_i = 2.0 \times 10^{-3}$, $[HA]_i = 1.0 \times 10^{-2}$, pH 4.0

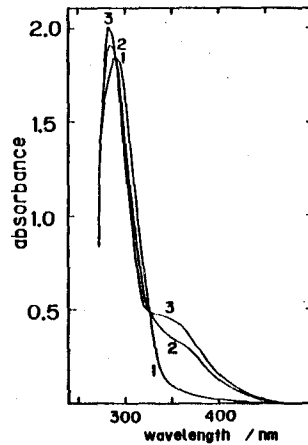


Fig. 4 Effect of capriquat on the spectrum of HPMBP (1.0×10^{-4}), $[NaCl]_i = 1.0 \times 10^{-2}$

curve	$[QCl]_i =$	pH
1	0	
2	6.0×10^{-4}	4.38
3	6.0×10^{-3}	5.79

(原研) ○白田重和 篠原伸夫 (都立大) 吉川英樹

〔緒言〕

前日、重イオン核反応によって合成される超Pu元素を迅速かつ定量的に分離し、さらにα線スペクトル測定のためのソースを直ちに調製する方法として、酸-アルコール混合溶液と溶離液として用いた陰イオン交換分離を高温(≦90℃)加圧下で行う方法が、特にすぐれていることを報告した¹⁾。酸-有機溶媒混合溶液中のイオン交換挙動についての研究は古くから行われてきたが、これらは主に室温におけるデータであり、有機溶媒の沸騰を超える程の高温でのイオン交換は今まで行われていない。

今回は、超Pu元素及び希土類元素の相互分離が可能は硝酸-メタノール系について、超Pu元素の陰イオン交換挙動が温度依存性であることを確かめ、高温での酸-アルコール双方の濃度依存性を詳細に調べ、この系での最も効果的な超Pu元素の相互分離法を見出した。

塩酸-メタノール系陰イオン交換挙動については、前回希土類元素が吸着性を示した²⁾のに対し、酸濃度が0.5M以上、メタノール含量が80%を超えると超Pu元素のみが樹脂に吸着することを報告した。AmのKd値はCmのそれよりわずかに大きく(±2倍)、CfのそれはCmより約3倍大きい。これらの結果をもとに、希土類元素及びAm・CmからCf及びFmフラクシオンを連続分離する方法と、この系におけるFm及びBkの吸着性について検討した。

〔実験方法〕

三菱化成製陰イオン交換樹脂MCI GEL CA08Y及びCA08S(架橋度:8%, 粒径:23.5±4及び11.5±2μ)を、内径±又は1.5mmφのフッ素樹脂製チューブに充填し、両端を石英ガラスウールで固定してカラムとした。イオン交換樹脂は、塩酸又は硝酸及びメチルアルコールでよく洗った後、90℃で乾燥し、その重量を求めた。

沸騰を超える溶媒中のイオン交換分配係数Kdを決定するために、カラム法のみが可能である。超Pu元素の分離係数SはCmを±とした相対値を示した。分離の分解能Rは、2つの成分のピーク位置の差をそれぞれの途中の和で割ったものとして求めた。

より高濃度の硝酸濃度を得るため、発煙硝酸を用いた。混合溶液中の酸濃度は、全体の濃度であり、有機溶媒の濃度は容量パーセントを示した。

トレーサーは、²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm, ²⁵²Cfその他、⁴He+²⁴⁴Am反応で生成した²⁴³Bk(T_{1/2}=4.5h)及び¹⁶O+²³⁸U, ¹²C+²⁴²Pu反応で生じる²⁵⁰Fm(T_{1/2}=30min)を用いた。

その他の実験方法は前回と同じであった。

〔硝酸-アルコール系陰イオン交換挙動〕

0.1M HNO₃-90% CH₃OH溶液中の超Pu元素等の分離係数の濃度依存性を図1に示す。温度が高くなる程、Sは±に近づき相互分離がしにくくなることを示す。しかし、実際に

うすだしげがす・しのはらのびお・よしかわひでき

は、温度が高くなる程イオン交換平衡に早く達する為P-7の中は小さくなり理論段数も大きくなるので、分解能Rは向上した。

90°CにおけるU, Am, Cm及びCfの吸着性について硝酸濃度とメタノール含量を変えて調べた(図2)。硝酸濃度・メタノール含量が共に高くなる程吸着性が増し、又分解能も大きくなった。このことは小容量のカラムを使用しても、高分解能の相区分離が可能であることを意味する。図3に溶離液±MnO₃-95%CH₃OH溶液、5イオン交換樹脂CA08S 11.4 mgを使用した場合のクロマトグラムを示す。

【塩酸-アルコール系陰イオン交換挙動】

この系の超Pu元素の吸着性は、メタノールよりエタノールの方が高くしかも蒸発しにくいので、少量のLi(ターゲット物質)及びAl(キャッチャーフェイル)を少量の王水で溶解した後、その約10倍量のエタノールを添加し試料溶液とした。図4に示す順に溶離すると、アルカリ・アルカリ土類・希土類元素・Am・Cm及び少量のLi, Alから数滴の溶出液中に95%以上のCfが溶出できた。

残直もほとんどなく良質のαソース迅速に調製することができた。

FmはCfとほぼ同様の挙動を示したので、この方法はFm及びCfの迅速分離法としてすぐれている。

3価Bkは、高濃度のClイオン中での陰イオン交換挙動の特徴(例えば3MHCl, 高濃度LiCl)を示して、Am・CmとCf・Fmの溶離位置の中間に溶出した。

【文献】

1) 白田重和, 才28回放射化学討論会予稿集p111(1984).

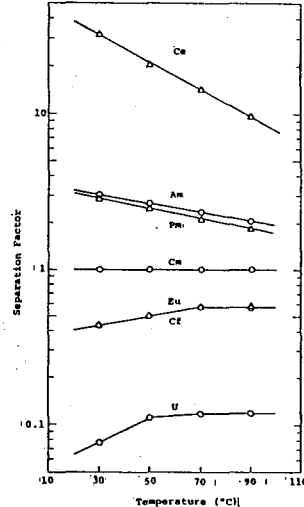


Fig. 1 Temperature-dependence of the Separation Factors Expressed Relative to Ca (Flow=90)
Column Bed: 1 mm x 5 cm
Resin: CA08S (24 mg)
Eluent: 0.1MNO₃-90 CH₃OH
Flow Rate: 5-10 cm/min

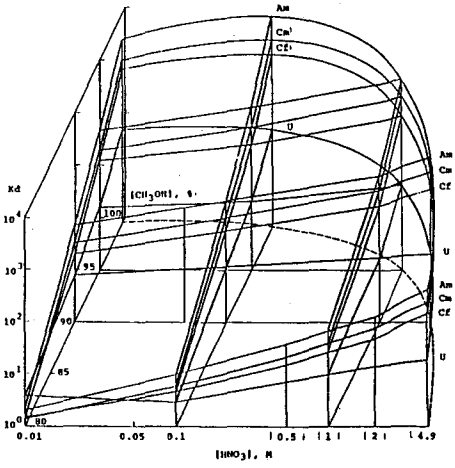


Fig. 2 Absorbability of U, Am, Cm and Cf on Anion Exchange Resin in Nitric Acid-Methyl Alcohol Mixed Solvents.

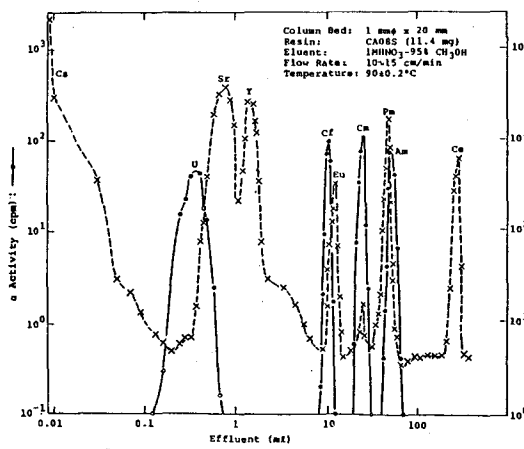


Fig. 3 Typical Chromatogram of the Transplutonium Elements and Some Other Elements at 90°C and at 10-20 cm/min.

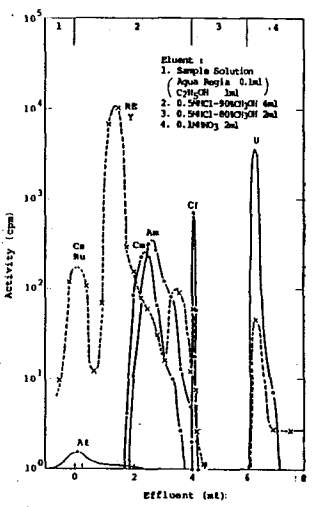


Fig. 4 Separation for Concentrated Cf Fraction from Am, Cm and RE with Hydrochloric Acid-Alcohol Mixed Solvents.
Column Bed: 1.5mm x 14cm
Resin: CA08R (0.25ml)
Flow Rate: ~13 cm/min
Temperature: 90-93°C

ヒ素(Ⅲ)およびビスマス(Ⅲ)錯体で希釈したアンチモン(Ⅲ)錯体の ^{121}Sb メスバウアースペクトル
(東邦大 理)○大山隆一 高橋 正 竹田満洲雄

1 緒言 我々は ^{121}Sb のメスバウアー効果の化学への応用の一つとして、孤立電子対を有するアンチモン(Ⅲ)錯体の構造化学への応用をとり上げ、一連の研究を進めてきた¹⁾。その結果、エチレンジアミン四酢酸錯体、酒石酸錯体、シュウ酸錯体、ジチオカルバマト錯体等について、異性体シフト(δ)は極めて大きな範囲にわたって変化し、この変化は Sb(Ⅲ) 原子周囲の配置—孤立電子対を含む SbX_6E (五角両錐, 八面体 $\text{SbX}_3^{\text{short}}\text{X}_3^{\text{long}}\text{E}$ 型), SbX_4E (三方両錐), SbX_3E (四面体)等に関係づけられることが明らかになった。また, δ と四極子結合定数(e^2qQ)の相関も見い出されたが、これは孤立電子対の軌道の立体化学的活性度(軌道のs性, p性の相対的な割合と関係する)で説明されることがわかってきた。

今回は、アンチモン錯体を、アンチモンと同族のヒ素またはビスマスの錯体で希釈した際に期待されるアンチモン原子周囲の構造変化(孤立電子対も含めて)が、 ^{121}Sb のメスバウアースペクトルにどのように反映するかを調べる目的で、ジエチルジチオカルバマト錯体⁵⁾をとり上げ以下の実験を行った。ここでとり上げた $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ は $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ と結晶学的に同形であるが⁶⁾、 $[\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ ⁷⁾とは同形でないことが、既に報告され、またそれぞれの分子構造も明らかにされている。

2 実験 試料の合成 $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ ($\text{M}=\text{Sb}$, Bi)は文献の方法⁵⁾により、 $\text{M}=\text{As}$ は類似の方法により合成した。即ち MCl_3 と二硫化炭素を石油エーテルに溶かし、ドライアイス—アセトン混合物で -80°C に冷やしながらいエチルアミンを加え、4時間還流煮沸して得られた錯体を四塩化炭素で再結晶し、一昼夜減圧乾燥した。次に Sb(Ⅲ) 錯体と Bi(Ⅲ) 錯体又は As(Ⅲ) 錯体のモル比が10/1, 5/1, 1/1, 1/5および1/10の混合物を、四塩化炭素—クロロホルム(5:1)の混合溶液に溶かし、減圧濃縮で固体を析出させた。これを 60°C で乾燥して試料とした。これらの試料について、融点や粉末X線回折スペクトルの測定を行い、また、金属の蛍光X線分析を行った。

^{121}Sb のメスバウアースペクトルの測定 $\text{Ca}^{2+}\text{SnO}_3$ 線源と、上で合成した試料を20Kに冷却して、既報の方法⁹⁾でメスバウアースペクトルの測定を行った。測定には、 Sb(Ⅲ) 錯体を As(Ⅲ) 錯体で希釈したものでは2~3日、 Bi(Ⅲ) 錯体で希釈したものでは Bi(Ⅲ) の含量にもより、3日($\text{Sb/Bi}=10$)から14日($\text{Sb/Bi}=1/10$)を要した。得られたスペクトルは、トランスミッションインテグラル法により解析した。

3 結果および考察 $[(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ ($x=0, 0.09, 0.17, 0.5, 0.83, 0.91, 1$)錯体について、融点は $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ ($x=0$)の123-125 $^\circ\text{C}$ から $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ ($x=1$)の173-175 $^\circ\text{C}$ まで、途中の x の値において、単調に増大し、しかもその溶融幅は1~3 $^\circ\text{C}$ で、かなりシャープであった。また、X線回折パターンのいくつかを図1に示すが、これらは、混晶が得られていることを示している。得

おおやま りゅういち・たかはし まさし・たけだ ますお

られたメスバウアースペクトルを、図2に示す。上は純Sb(III)錯体、ついでSb/Bi=10/1($x=0.09$), 5/1($x=0.17$), 1/1($x=0.5$), 1/5($x=0.83$)および1/10($x=0.91$)のように、Sb(III)錯体が、次第に希釈される順に並べた。 x が増大するに伴い、ピークの重心がマイナス側にシフトしていることがわかる。カーブフィッティングにより得られた δ と e^2qQ の値を図3に示す。 x の増大に伴いは純Sb(III)錯体の値から著しく減少している。 e^2qQ には多少減少する傾向がみられるものの、その変化は少ない。

^{121}Sb の δ の減少は、原子核位置のs電子密度の増大、即ち“5s孤立電子対”のs軌道性の増大(言い換えれば立体化学的活性の減少)を意味している。従って、ここで観測された δ の変化は、Sb(III)錯体をBi(III)錯体で希釈することにより、孤立電子対の立体化学的活性が減少したことを示している。このように、(1)基本的にはSb $S_{3ort}^{short}S_{3om}^{long}E$ 構造⁶⁾をとるSb(III)原子周囲の構造が、希釈によりわずかに変化していること、および(2)Sb(III)原子がBi(III)錯体類似の構造をとったときに予想されるメスバウアーパラメータが得られたことは興味深い。

一方、 $[(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ ($x=0\sim 1$)に関しては融点の溶融幅は3°Cで、やはりシャープであったが、 x の変化に伴う融点変化の規則性は見い出されなかった。また、メスバウアースペクトルの δ は、純Sb(III)錯体に比べ、As(III)錯体で希釈すると、わずかにながら、プラスの方向にシフト、即ち孤立電子対のs軌道性の減少(立体化学的活性の増大)することが認められた。

文献 1)竹田, 高橋, 第28回放射化学討論会(1984年, 10月, 神戸), 2)竹田, 第39回錯塩化学討論会(1984年, 10月, 長岡), 3)大山, 高橋, 竹田, 第22回理工学における同位元素研究発表会(1985年, 7月, 東京), 4)Takeda, Takahashi, Ohyama and Nakai, Internat. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect (1985, 9, Leuven), 5)Manoussakis and Karayannidis, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **6**, 71 (1970), 6)Raston and White, J.C.S. Dalton, 791 (1976), 7)Raston and White, J.C.S. Dalton, 2425 (1975), 8)竹田, 堀川保屋野, 第21回理工学における同位元素研究発表会(1984年, 7月, 東京)

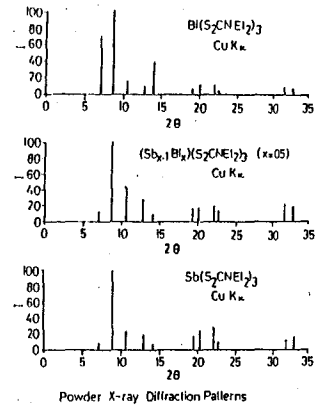
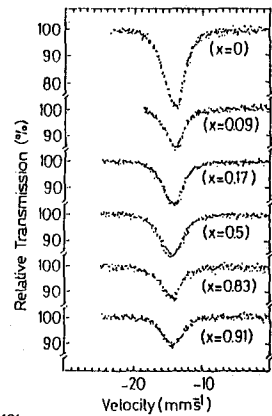
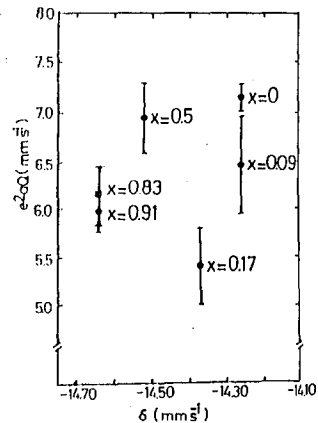


図 1



^{121}Sb Mössbauer Spectra of $[(\text{Sb}_{x-1}\text{Bi}_x)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$

図 2



Relation between Isomer Shift (δ) and Quadrupole Splitting (e^2qQ) for $[(\text{Sb}_{x-1}\text{Bi}_x)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$

図 3

^{121}Sb メスバウアー分光法によるアンチモン(III)錯体の熱分解反応の研究

(東邦大理) 高橋正 小島豊 竹田壽州雄

^{121}Sb メスバウアー分光法の特色は、異性体シフトがアンチモン原子の酸化数やアンチモン原子周囲の構造に極めて敏感なことである。このため ^{121}Sb メスバウアー分光法は、アンチモン原子の酸化還元や構造変化をとともなう複雑な反応の研究に有用である。

われわれは、すでに $\text{M}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の熱分解反応を、本法を用いて研究した。¹⁾メスバウアー分光法から、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が 280°C 付近で還元的に分解し、真空中ではアンチモン原子が+IIIから0になる可能性があることを示した。そこで我々は、アンチモン(III)原子のこのような還元がほかの錯体でも起こるかどうかを検討するため、カルボキシル基を配位子とする錯体の熱分解反応を、 ^{121}Sb メスバウアー分光法を用いて研究することにした。今回は、エチレンジアミン四酢酸(H_4edta)と酒石酸(H_4tart)を配位子とするアンチモン(III)錯体の熱分解反応について報告する。

【実験】 試料: $[\text{Sb}(\text{Hedta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}[\text{Sb}(\text{edta})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, n=2; \text{M} = \text{Na}, n=3$) は Özer と Bogucki の方法により合成した。 $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{tart})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (吐酒石) は、市販品(知光)をそのまま用いた。

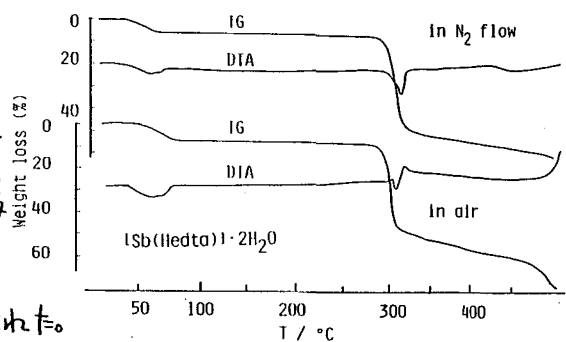
測定: 熱分析は、理学電機 Thermoflex 8002 を用いた。粉末X線回折は、理学電機 Geigerflex RAD-IA により、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて測定した。

^{121}Sb メスバウアー分光法の測定は、既報の方法によりおこなった。線源($\text{Ca}^{121}\text{SbO}_3$)と試料(15 mg Sb cm^{-2})を同サイクル冷凍器で 20K に冷却して、スペクトルを測定した。速度の測定には、レーザー干渉計(Austin Science)を用いた。

【結果と考察】 錯体の熱分析に関しては、いずれの錯体も類似したTG-DTA曲線を示した。一例として、 $[\text{Sb}(\text{Hedta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のTG-DTA曲線を図1に示した。

空气中、窒素気流中とも、3段階の重量減少がある。第1段階は、結晶水の脱離にとともなる吸熱的質量減少である。第2段階の急激な質量減少は、配位子の分解である。EDTA錯体の場合、この反応は窒素気流中では2段階で進行する。いっぽう空气中では、分解反応のほかに、分解生成物と酸素の反応が同時におこることがDTA曲線からわかる。DTAから求めた配位子の分解温度は、 $[\text{Sb}(\text{Hedta})] < \text{Na}[\text{Sb}(\text{edta})] < \text{吐酒石} < \text{Li}[\text{Sb}(\text{edta})]$ であった。

第2段階の分解生成物の赤外スペクトルを測定したところ、熱分解の雰囲気に関係なく、どの分解生成物にもEDTA分子や tart^{4-} の吸収がなく、配位子の分解が確認できた。 $\text{M}[\text{Sb}(\text{edta})]$ と吐酒石の熱分解生成物では、 1400 cm^{-1} 近傍に炭酸イオンの吸収が観測された。


 図1 $[\text{Sb}(\text{Hedta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のTG-DTA曲線

たかはしまさし・こじまゆたか・たけだますお

分解生成物の色は次のとおりであった；EDTA錯体は空気中で分解すると茶かっ色，窒素気流中では黒色，吐瀉石は，空气中，窒素気流中とも黒色であった。

空气中の第3段階は，発熱的質量減少であり，分解生成物は白色に変化した。これに対し，窒素気流中では，連続的に重量が減少した。分解生成物の色は，黒色であった。

熱分析の結果，空气中と窒素気流中とでは，異なる熱分解生成物がえられることがわかった。そこでメスバウアースペクトルは，空气中と真空中で焼成した試料について測定した。錯体のinherentな熱分解反応は，真空中の熱分解生成物に反映されると考えられる。われわれの目的もこれを明らかにすることにあるから，以下の考察は，真空中，320℃の熱分解生成物に限定する。なお空气中，320℃の熱分解生成物のメスバウアースペクトルには， -11 mm s^{-1} 近傍に二つ以上の化学種からなる混合物と考えられる吸収(EDTA錯体，吐瀉石)と 0 mm s^{-1} 付近にSb(V)による吸収(EDTA錯体)が観測された。

$\text{Na}[\text{Sb}(\text{edta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を例として，図2に熱分解生成物のメスバウアースペクトルを示した。真空中の熱分解生成物には， -11 mm s^{-1} 近傍の吸収のみが観測された。この吸収は，出発物質とくらべてスペクトルが対称的であり，線幅が狭い。ほかのEDTA錯体，吐瀉石の熱分解生成物についても，おなじ形状のスペクトルがえられた。

真空中の熱分解生成物の -11 mm s^{-1} 近傍の吸収についてtransmission integral法($\eta=0$ を仮定)による解析結果を表に示した。 -10.8 mm s^{-1} という異性体シフト(δ)の値は，分解生成物がSb(0)とSb(III)の両方の可能性があることを示唆する。しかしSb(III)とすると，ここでえられた配位子結合定数($e^2q_0q_g$)の値は，われわれが明らかにしてきた δ と $e^2q_0q_g$ の関係を満足しない。したがってSb(0)と考えられる。そこで金属アンチモン粉のメスバウアースペクトルを図2に合せて示した。真空中の熱分解生成物のスペクトルは，金属アンチモンと類似している。パラメータも金属アンチモンのものに近く，これが金属アンチモンである可能性はかなり高い。

この点を確認するため， $\text{M}[\text{Sb}(\text{edta})]$ の真空中の熱分解生成物の粉末X線回折を測定した。図3に示したように，熱分解生成物は，金属アンチモンと同一の回折線を示した。これにより，熱分解生成物中に金属アンチモンが含まれることが確認できた。 $[\text{Sb}(\text{Hedta})]$ ，吐瀉石の熱分解生成物についても，メスバウアースペクトルから判断して，金属アンチモンが生成していると考えるのが合理的である。

以上のように，カルボキシル基をもつ配位子のアンチモン(III)錯体の真空中の熱分解において，金属アンチモンが生成することが明らかとなった。

文献(1) 菅橋ほか，第22回理工学，3a-II-11 (1985)；(2) J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 4143 (1971)。

	δ	$e^2q_0q_g$	2Γ
	± 0.1	± 0.5	± 0.1
$\text{ISb}(\text{Hedta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-10.86	2.7	2.9
$\text{LI}[\text{Sb}(\text{edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-10.79	4.1	3.0
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{edta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-10.79	3.3	2.5
$\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{tart})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-10.74	-0.4	3.1
antimony (powder)	-10.95	0.0	2.6

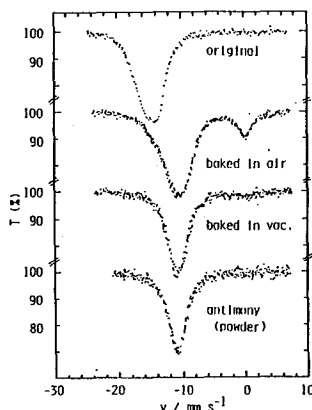


図2 熱分解生成物(真空中)のメスバウアースペクトル ($\text{Na}[\text{Sb}(\text{edta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

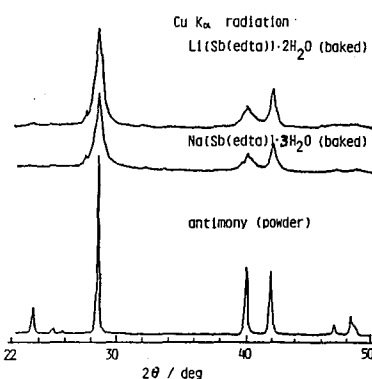


図3 熱分解生成物(真空中)の粉末X線回折パターン

(大 理) ○前田 米蔵, 北崎 賢次, 大塩 寛紀,
高島 良正

目的: 下記に示す化合物 $[Fe(gns)_2]NCS$ は 298 K で再結晶するとスピノクロスオーバー錯体を得られる。この錯体の磁化率の温度変化を測定すると、有効磁気モーメントに 70 K の温度ヒステリシスを示す化合物が得られた。一斉に、この錯体を 280 K で再結晶すると低スピン化合物が得られる。しかし、この化合物はしだいに高スピン化合物に変化していく。時間アニリング(等温で)によってできた高スピン化合物はスピノクロスオーバーの性質を示す。以上の現象についてどんな変化が起っているかを明らかにする。

錯体の合成: $[Fe(gns)_2]NCS$ は γ -アミノキリンとサリチルアルデヒドの縮合 Schiff-base を配位子とした錯体で、Collins¹⁾ の文献に従って合成した。再結晶するときのメタノール溶媒の温度を変えることにより 2 つの異性体を作りわけることができる。

結果: 298 K で再結晶したサンプル(サンプル A とする)の有効磁気モーメントの温度変化を測定し、 $M_{eff}^2 = (1-x)M_L^2 + xM_H^2$ (x は高スピンアイソマーの割合、 M_L, M_H はそれぞれ低スピン、高スピンアイソマーの有効磁気モーメント)の関係式を利用して求めた $x (= F(HF))$ とメスバウアー吸収面積より求めた $F(HF)$ の値を図 1 に示す。メスバウアースペクトルの温度変化を図 2 に示す。これらの図

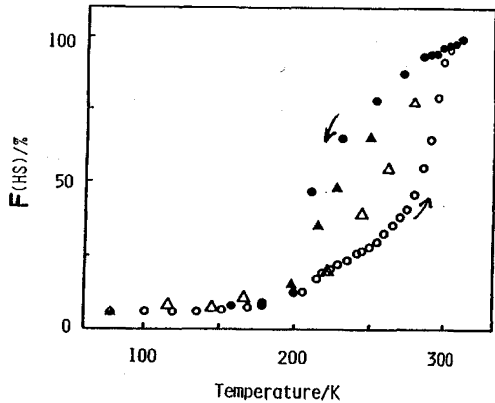
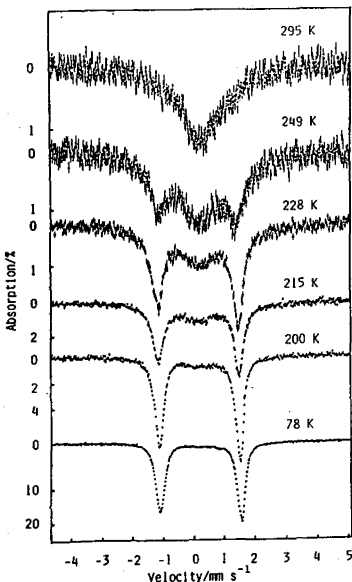


図 1. 磁化率およびメスバウアースペクトルより求めた高スピンアイソマーの割合の温度変化 (Δ, \blacktriangle はメスバウアーより, \circ, \bullet は磁化率より)



よりサンプル A はスピノクロスオーバー錯体でありヒステリシスが 70 K あることが明らかとなった。

280 K で再結晶したサンプル(サンプル B とする)の $F(HF)$ を同様にして求めた。その結果を図 3 に示してあるが、高スピンアイソマーの割合が時間とともに増大していく様子がわかる。また図 3 では、サンプル B を調製後 3 日, 5 日, 14 日経過したあと

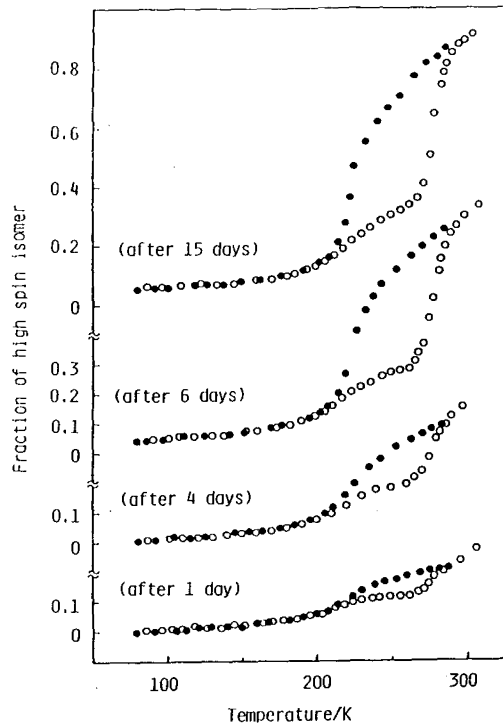
図 2. サンプル A のメスバウアースペクトルの温度変化。測定は降温過程でおこなった。

まえだ よねぞう, きたざき けんじ, おおしお ひろき, たかしま よしまさ

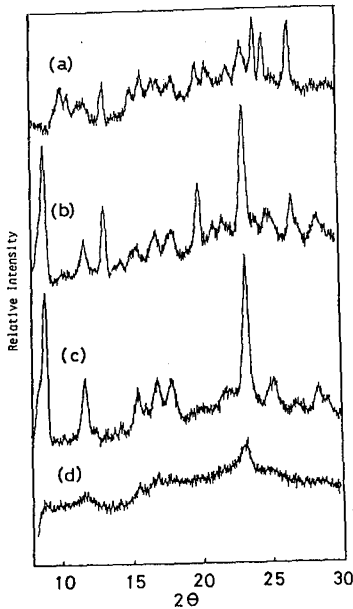
の有効磁気モーメントを測定し F(HF) を求めた結果の温度変化を示してある。この図より再結晶直後は低スピン状態にあるが日時経過とともに高スピンアイソマーが生成し高スピンアイソマーはスピンクロスオーバーの性質を示すことがわかる。サンプルAで見られた70KのヒステリシスはサンプルBの調製直後にも見られることは注目すべきであろう。

図4にサンプルBの粉末X線回折パターンの経時変化を示す。サンプルAとサンプルBは明らかに結晶型が異なり、サンプルBは不安定相にありサンプルAの結晶相にしたいに転移していく様子がわかる。

図4の(d)はサンプルBをめのう乳鉢ですりつぶした試料の回折パターンであるがピークがブロードになり結晶性が悪くなっているものと推察される。このときサンプルの色もグリーンからブルーに変化し低スピンから高スピン状態に変化したことがわかる。図3



Temperature dependences of the fraction of high-spin isomer for $[\text{Fe}(\text{anc})_2]\text{NCS}$
 (●): decreasing temp, (○): increasing temp



結論:

サンプルA

の低スピン状態でのX線データがないので、サンプルAの低温相とサンプルBの低スピンアイソマーの結晶相が同一かどうかは不明である。

サンプルの結晶型は再結晶するときの温度によって決まる。70Kほどの温度ヒステリシスは確かに存在するが、その他に転移反応の速度が関係しているようである。

図4. サンプルBの粉末X線回折パターンの経時変化

(a): 試料調製直後, (b) 1日後, (c) 3日後

(d) サンプルBをめのう乳鉢ですりつぶしたもの

1) R.C. Dickinson, W.A. Baker, Jr, and R.C. Collins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1531 (1977)

(東大理) ○佐藤春雄 富永 健

〈序〉メスバウアー分光法は、鉄やスズ化合物の光化学反応による酸化状態および構造の変化を追跡できる一つの有用な手段である¹⁾。しかし固相における光化学反応では、反応は光の透過しやすい表層より起こるため、試料全体の情報を与えるγ線吸収メスバウアー分光法より、試料表面を状態分析できる散乱電子メスバウアー分光法および断面分析内部転換電子メスバウアー分光法がより有効である^{2), 3)}。また室温における光照射では光反応初期過程に続いて二次反応が起こる可能性があり反応を複雑にする。低温において光照射そして生成物の測定を行えば、光反応の初期過程の生成物を観測できる可能性がある。

以上の観点から我々は低温において光化学反応を研究するための散乱電子メスバウアースペクトル測定用システムの開発を試みた。我々は既にHe-CO混合ガスを用いた低温用比例計数管の開発⁴⁾およびセラミック半導体二次電子増倍管を用いた20Kでの散乱電子メスバウアースペクトルの測定⁵⁾について報告した。本報ではHe-COガスを用いた低温用比例計数管およびクライオスタットの光化学反応研究用への改良について報告する。また低温における散乱電子メスバウアー分光法の光化学反応への応用を試みた。

〈実験〉後述の改良した検出器を用いAustin S-600型およびElsincit MDF-N-5型メスバウアースペクトロメーターにより測定した。線源は15mCi ⁵⁷Co/Rhを使用し、試料には⁵⁷Fe濃縮310ppm箔および $K_3[{}^{57}\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を使用した。

〈結果および考察〉 1. He-CO低温用比例計数管の改良

図1に比例計数管およびクライオスタットの全体図を示す。

図2および図3は比例計数管の背面図と側断面図である。

比例計数管は箱型(40×30×18mm)のアルミ製で11.5mmφのγ線入射窓を持ち、アノードは0.02mmφのタンゲステン線を入射側の壁より6mm離し(アクリル支持棒で固定した。アクリル棒の弾力により、77.3Kにおいてもアノードはたるまなかった。

次に本実験における検出器の改良点を述べる。

a. 試料を低温において直接光照射可能に改良

可視光が透過するようにクライオスタットの外側の窓(図1-A)は1.8mm厚の透明アクリル板をバイトンリングで固定した。また低温(77.3K)になる内側の窓(図1-B)は100μm厚の透明テロンフィルムをインジウム線ガセットを使用して固定した。比例計数管の窓は0.02mmφのタンゲステン線をテロンフィルム上に1mm間隔で平行に張り使用した(図1-C, 図2)。

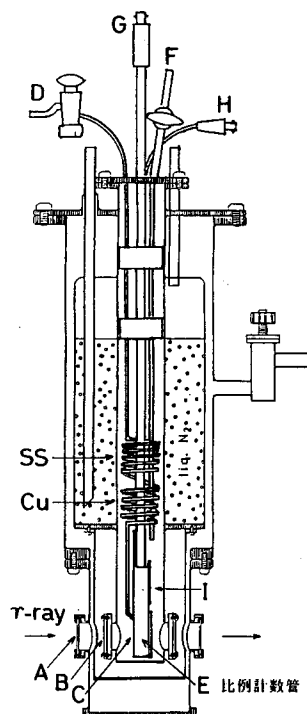


図1 比例計数管およびクライオスタットの全体図

さとうはるお・とみながたけし

b. 計数ガス封入式よりガスフロー式への変更

計数ガス封入式では液体窒素の減少すなわち液面の低下により、計数管位置におけるガス濃度が増加しガス増幅率が低下するため、長時間の測定が困難であった。計数ガスフロー式では計数ガスは図1-Dより導入され、ステンレス管および銅管によって冷却され比例計数管(図1-E)を通り図1-Fより排出される。計数ガスは液体窒素の量によらず常に1気圧であり、ガス増幅率は一定で長時間の安定した測定が可能である。

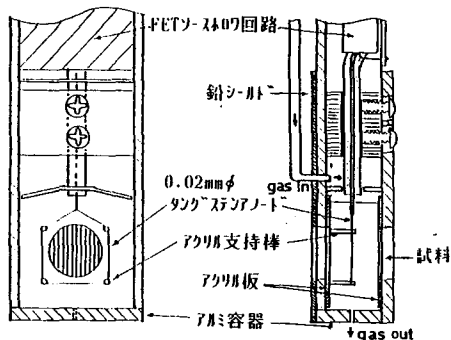


図2 比例計数管の背面図 図3 比例計数管の側断面図

c. 信号および高圧ケーブルの材質とその接続方法およびコネクタの位置の変更

高圧、信号、電源ケーブルは温度勾配のある部分にステンレス線を使用し、両側に銅線を銀ろう付けしたものをテフロン管で絶縁した。信号ケーブルはアルミ蒸着マイラーでシールドした。高圧および信号ケーブルの接続にはBNC-HVコネクタを使用し、クライオスタットの上面フランジより10cm以上離して固定した(図1-G, H)。この改良により高圧が3000Vでも放電せずノイズが低減した。

d. FETソースフォロワインピーダンス変換回路の採用

比例計数器のアノードは高インピーダンスであり、長いシールド線を使用するとその容量のため信号パルスの減衰が著しくノイズとの弁別が困難になる。この観点からインピーダンス変換回路を検出器の直上に設置した(図1-I)。金属酸化電界効果トランジスタ(MOS FET)、金属皮膜抵抗およびフィルムコンデンサを使用した回路(図4)は77.3Kにおいても動作しS/N比が向上した。

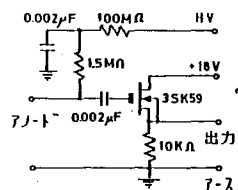


図4 FETソースフォロワイン回路

2. 改良型He-CD低温用比例計数管による測定とその光化学反応への応用の試み

改良型検出器において、He-CDガス流量20ml/minでHV2700Vで使用した結果77.3Kで長時間安定したPHAスペクトルが得られた。⁵⁷Fe濃縮310SS箔では77.3Kで図5-aのような良好なスペクトルが得られた。散乱法では表層の鉄原子を観測するため吸収法(図5-b)に比較し(試料の有効厚みが小さく半値幅は半分である。K₃[⁵⁷Fe(C₂O₄)₃·3H₂Oは単位体積における⁵⁷Fe原子が少なく計数率は15000cpmであった。出発物質のメスbauerスペクトルは得られたが、超高圧水銀灯では照射した試料では解析可能なスペクトルは得られなかった。現在長時間の測定および計数率向上のための改良を検討中である。

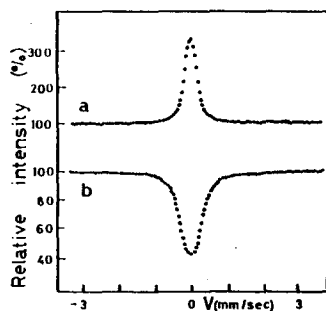


図5 310SSのメスbauerスペクトル

a 散乱法 b 吸収法

<文献>

- 1) H. Sato and T. Tominaga, Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, 1402 (1979)
- 2) T. Tominaga and H. Sato, Radiochem. Radioanal. Lett., **33**, 53 (1978)
- 3) M. Matsuo, H. Sato and T. Tominaga, Radiochim. Acta, **35**, 227 (1984)
- 4) H. Sato, S. Shirai, M. Matsuo and T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., **54**, 273 (1982)
- 5) H. Sato, Y. Yamada, M. Matsuo and T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., **54**, 261 (1982)

1. 低温マトリックス単離した化学種のメスバウアースペクトルからは、電子状態・構造・分散状態に関する情報が得られ、不安定化学種や、低温における反応・合成の研究に重要な知見を与える。我々は、低温における無機化合物の光化学反応の解明や、新しい不安定化合物の合成を目的として、マトリックス単離した化学種のメスバウアー測定装置を試作し、すでに β -ジケトナト鉄錯体のマトリックス中での光化学反応や、拡散・凝集による分散状態の変化について報告した¹⁾。また、鉄ペンタカルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の N_2 マトリックス中での紫外光による光分解および N_2 や C_2H_4 との反応について調べ、 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ などの不安定化学種や、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{N}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ などの生成物のメスバウアースペクトルを測定した²⁾。本報では、 ^{57}Fe 濃縮した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いて、種々なマトリックス(N_2 , Ar, SF_6 , CH_4)中で光照射し、新しい反応生成物を見出したので報告する。

2. ^{57}Fe 濃縮した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は文献により、 $^{57}\text{Fe}(\text{OH})_3$ を Al_2O_3 、 CuO と共に水素還元した後 CO と高温高压(200°C, 300気圧)で反応させて合成した。0°Cに冷却した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ をノズルから導入し、別のノズルから導入したマトリックスガス(N_2 , Ar, SF_6 , CH_4)と混合後、閉サイクルHe小型冷凍機により20Kに冷却したアルミニウム板上に捕集し、マトリックス単離試料を調製した。光源には超高压水銀灯を用い、フィルターにより250~410nmの光を石英ガラス窓を通して試料を照射した。アクリル樹脂窓を通して透過法によりメスバウアースペクトルを測定し、ローレンツ関数の線型結合として解析した。

3. 20Kの N_2 マトリックス中に単離した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ に紫外光照射した試料のメスバウアースペクトルを図1に示す。混合比 $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{N}_2=1:530$ で毎分 3.5×10^{-4} molを導入し生成した試料に紫外光(0.045mW)を15分間照射したものが図1aである。すでに報告した不安定化学種 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ²⁾の他にダブルレットを示す新しい化学種が2種(A: $\delta=0.07$ mm/s, $\Delta E_Q=1.78$ mm/s, B: $\delta=0.13$ mm/s, $\Delta E_Q=1.14$ mm/s)見出された。さらに15分間光照射すると、Aの吸収が顕著に増大する。(図1b)この試料を30Kに昇温し、6時間アニーリングした後再び20Kで測定したものが図1cである。アニーリングによって $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、Aは減少し、Bと $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が増大する。 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ はアニーリングにより、解離した CO と再

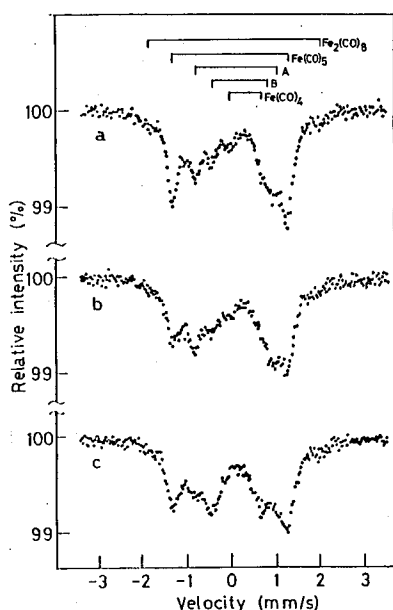


図1. 毎分 3.5×10^{-4} molで導入し生成した N_2 マトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のメスバウアースペクトル(20K, $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{N}_2=1:530$)
 a. 250~410nm (0.045mW)の光を15分間照射, b. 30分間照射, c. 30Kで6hrアニーリングした試料

やまだやすひろ・さとうはるお・とみながたけし

結合し、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ となることまで報告したが、同様に A と CO の再結合で B が生成すると思われる。

同じ混合比 ($\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{N}_2=1:540$) で導入速度を遅く (毎分 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$) して試料を生成し、光照射を 30 分間行なって得たスペクトルを図 2a に示す。 $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ は現れず、A, B のみが生成する。導入速度が速い場合には、一般にマトリックスは失透しやすく、分散状態は均一でないと考えられる。また、高濃度 (混合比 $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{N}_2=1:140$) の試料を同じ速度 (毎分 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$) で導入し、同じ条件で光照射しても $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ は見られず、A, B の生成量は低濃度に比べて少なくなる。光反応生成物の収率は、マトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の濃度だけでなく、マトリックスガスの導入速度 (マトリックス生成速度) によっても影響を受けることが明らかとなった。これらの試料を 30 K で 6 時間程度アニーリングすると、A の減少と B の増大が見られるが、さらに 5 日間アニーリングを行っても B は減少せず安定である。他のマトリックス中 (Ar , SF_6 , CH_4) でも A, B は生成するのでマトリックス (N_2) との反応生成物ではないと考えられ、A, B はそれぞれ $\text{Fe}(\text{CO})_{m-1}$, $\text{Fe}(\text{CO})_m$ ($m=2$ or 3) と推定される。

20 K の Ar , SF_6 , CH_4 マトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ に紫外光照射を行なって得られたメスバウアースペクトルを図 3 に示す。 Ar , SF_6 では Y 線の透過率が小さいので、天然同位体存在比の鉄の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ では、メスバウアースペクトルの測定は困難であるが、 ^{57}Fe 濃縮した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を使用することにより良好なスペクトルが得られた。これらのマトリックス中でも、 N_2 マトリックス中での光反応と同様な化学種 ($\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, A, B) が生成した。さらに濃度、導入速度などの条件をかえて検討中である。

- 1) Y. Yamada, Y. Minai, H. Sato, T. Tominaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., **87**, 359 (1984)
- 2) Y. Yamada, Y. Minai, H. Sato, T. Tominaga, *ibid.*, in press

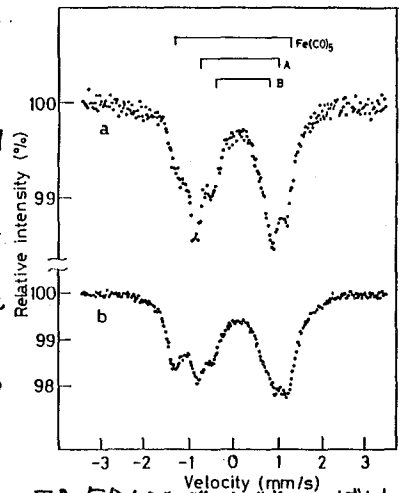


図2. 毎分 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ で導入し生成した N_2 マトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (20 K)
a. $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{N}_2=1:540$ 30分間照射
b. $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{N}_2=1:140$ 30分間照射

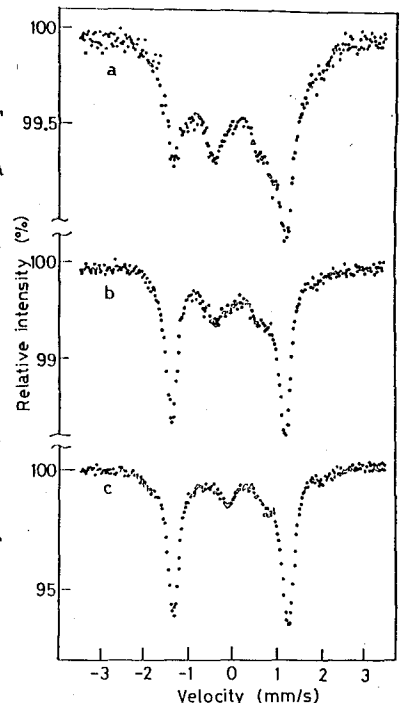


図3. 後のマトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ に 30 分間紫外光照射した試料 (20 K)
a. $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{Ar}=1:310$
b. $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{SF}_6=1:170$
c. $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CH}_4=1:430$

(東大理)〇武脇隆彦, 加藤修司, 巻出義敏, 雷永健

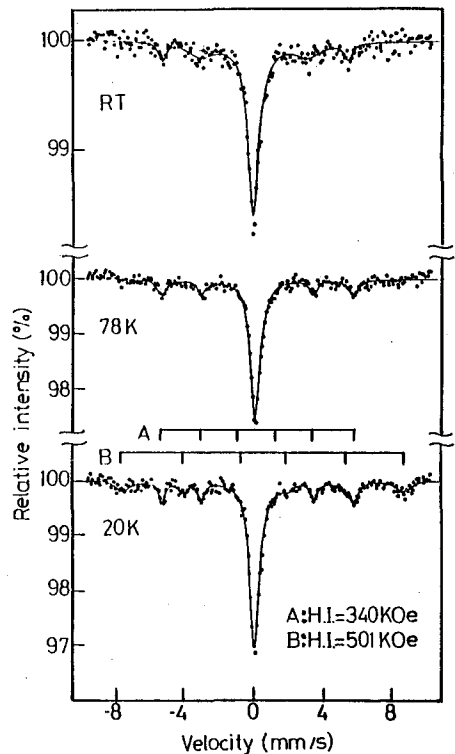
〔はじめに〕 気相にある有機金属化合物を光分解し、固体を析出させるCVD (Chemical Vapor Deposition) では、励起の方法 (照射波長、強度、パルス幅、照射ジオメトリー) や試料の組成、圧力を変える事により、異なる反応、あるいは異なる生成物が得られる可能性がある。我々は気相にある鉄化合物をレーザーあるいは水銀灯で照射し、生成する固体をメスbauer分光法、顕微鏡観察、赤外、紫外可視分光法、X線回折などで分析し、そのギャラクタイゼーションを試みている。蒸気圧の高い鉄ペンタカルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の超高圧水銀灯の紫外光 (250-400 nm) による光分解では $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ や $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が生成する事を確認した。アルゴンイオンレーザー (514 nm) を石英板上に集光照射すると、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ から金属光沢をもった針状の金属鉄を析出させる事ができた。CO₂ レーザー発振域 (9-11 μm) における $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の赤外吸収は極めて弱く、パルス発振のCO₂ レーザーによる赤外多光子解離は起きなかった。しかし、レーザー強度を上げると、ブレイクダウン (誘電破壊) が起き反応した。本報告では、種々の照射条件下、このブレイクダウンによる $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の反応を追跡し、生成物を主としてメスbauer分光法で同定、ギャラクタイゼーションを行った結果を中心に報告する。

〔実験方法〕

真空ラインにより精製した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を Pyrex ガラス製照射用十字型セル (10 cm X 5 cm) に 15-20 ton 導入した。TEA CO₂ レーザー (Lumonics 103) からのパルス光 (パルスエネルギー 0.5 J、パルス幅 100 ns、繰返し速度 0.5 Hz) を BaF₂ レンズ (焦点距離 7.5 cm) で集光し、KBr窓を通してセル中央部に照射した。二成分系の場合には照射セルに予め $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を導入し、次いで O₂、Ar、NH₃、SiF₄ などを 10-40 ton 導入し混合した後に光照射した。赤外分光光度計でセル中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の残存量をモニターした。析出した生成物はグローブボックス中の窒素雰囲気下で取扱い、メスbauer、X線回折、顕微鏡観察用の試料を調製し、分析した。

〔結果と考察〕

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 15 ton を集光した CO₂ レーザーパルス光 (10P(20), 944 cm⁻¹, 焦点強度 約 800 J/cm²) で 100 パルス照射し、残ったガス (主として CO)

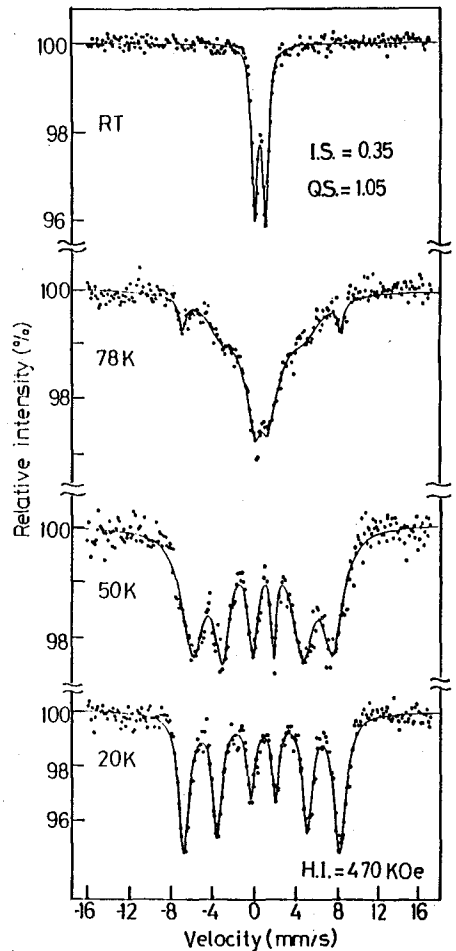


(図1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のブレイクダウンにより生成した鉄化合物のメスbauer分光法

〇たけわたしたかひこ, かとうしゅうじ, まきでよしひろ, とみながたけし

の排気、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の再導入、照射を繰返した。焦点付近がブレイクダウンにより青白く発光し、生成した微粒子がセル内を飛散するのが観測された。100パルス照射により $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は80%程度分解した。析出した生成物はメスバウアー分光法、X線回折法(試料をガラスキャピラリーに封入)により、金属鉄である事を確めた。そのメスバウアースペクトルを図1に示す。超常磁性による0 mm/s付近のシングルピークは20Kにおいても強度がほとんど変わらず、生成した金属鉄は超微粒子である事がわかった。その直径は数十Å程度と推定される。さらに室温でも磁気分裂を示す鉄(内部磁場340 kOe)も少量生成しており、また、20Kのスペクトルからカルボニルの酸素に由来する酸化鉄(内部磁場501 kOe)も生成している事がわかった。一方、 CO_2 レーザー発振域に強い吸収をもつ SiF_4 を増感剤として混合し、9P(36), 1032 cm^{-1} の平行光で照射した結果、類似のメスバウアースペクトルが得られ、同様に金属鉄微粒子が生成する事がわかった。

$\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{O}_2$ 混合系 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 15 μm に O_2 30 μm を混合し、10P(20), 944 cm^{-1} で集光照射すると、連鎖反応的に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が分解した。その後 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が完全に消失するまで照射を続け、さらに $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と O_2 導入および照射を繰返した。この場合、圧力やレーザー光強度、セルの管壁の状態により、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成する場合と、より激しい反応でセル全体が黄色く発光して Fe_3O_4 が生成する場合とがあった。前者の場合のメスバウアースペクトルを図2に示す。室温では超常磁性によるダブレットのみが観測され、78Kで磁気分裂があらわれはじめた。20Kにおいては左右対称な6本ピークとなり、生成したものが数十Åの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の超微粒子である事がわかった。20Kにおけるその内部磁場470 kOeは通常の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べて少し小さい事、また50Kのスペクトルが特異な線形を示している事は、生成した酸化鉄が超微粒子である事や、粒度分布や異方性エネルギーの効果があらわれていると思われる。一方、激しい反応で、 Fe_3O_4 が生成した場合のメスバウアースペクトルは常温でも磁気分裂を示す成分と超常磁性のダブレットが見られ、78Kにおいては後者もほぼ完全に磁気分裂した。これらの結果から Fe_3O_4 の粒度は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成時に比べて大きくかつ種々の粒度のものが生成していることがわかった。



(図2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と O_2 の混合系の CO_2 レーザー照射により生成した鉄化合物のメスバウアースペクトル

(広島大理) ○市坂純雄 勝村昌史
(京大原子炉) 酒井宏 前田豊

1 我々はこれ迄に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に8.1 mol%迄のスズを加えて真空の石英アンブルに封入し加熱反応させた後急冷した試料の ^{119}Sn メスバウアースペクトルを測定し、酸化鉄中におけるスズの存在状態を観測した。その結果、スズは Sn^{4+} として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の酸素原子の間の格子間位置を占め Fe^{3+} の超微細磁場を受けて磁気分裂を示すが、スズの添加量によって超微細磁場は変化し、また、加熱温度によっても反磁性の酸化スズの相に分離することを見出した。¹⁻³⁾ 本研究ではこれらスズを導入した酸化鉄試料の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定し、酸化鉄ホストマトリックスがスズの導入によってどのように変化しているかを観測したので報告する。

2 スズを導入した酸化鉄試料の調製法は既報の通りである。^{1,2)} 即ち、新しく調製した塩化スズ(IV)をエタノールに溶解し、酸化鉄の粉末を加えて超音波によって分散させ、水素化ホウ素ナトリウムを加えてスズを粒子表面に還元析出せしめる。エタノールを除き粉末をよく洗滌した後石英アンブルに真空密封し、5時間加熱後急冷して試料を得た。メスバウアースペクトルの測定はロジウムマトリックス中の ^{57}Co 線源は室温で、試料吸収体は室温または液体窒素、液体ヘリウムで冷却して行った。

3 Fig. 1に2.7 mol%スズを導入した酸化鉄のスペクトルを示す。(a)は原料の酸化鉄のスペクトルであるが吸収線の面積比で24%の鉄が硝酸による溶解の際未反応で残っていることがわかった。(b)はスズ導入後の室温におけるスペクトルで1種の6重線であり、パラメータの値を表1に示す。(c)は同じく77Kにおけるスペクトルで2種の6重線の重なりであった。このスペクトルのパラメータの値の算出は困難であり大凡の値を表1に示す。 ^{119}Sn のメスバウアースペクトルからこの試料中ではスズは Sn^{4+} として存在し 123 ± 0.2 (室温)の超微細磁場を受けて磁気分裂を示し $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の格子間位置に存在するものと推定されたが、表1の ^{57}Fe の室温のパラメータの値も $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の値とほぼ一致する。一方、77Kにおけるスペクトル

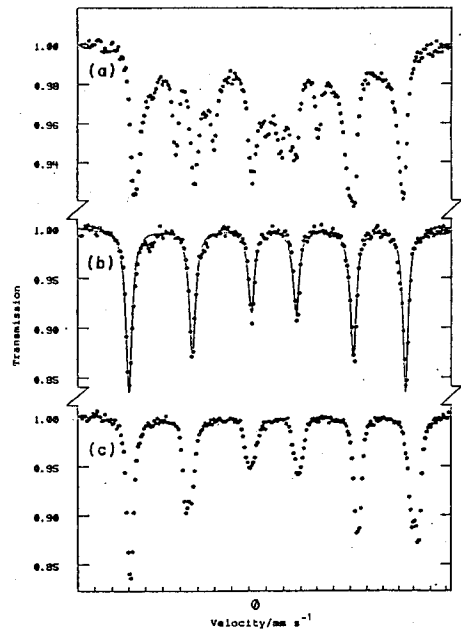


図1. 2.7 mol%のスズを導入した酸化鉄のメスバウアースペクトル: (a) 酸化鉄, 293 K; (b) 293 K; (c) 77 K.

いちばすみお・かつむらまふみ・さかいひろし・ままだゆたか

ルは2種の重なりとなることから、鉄原子は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と侵入型固溶体を生じて酸素原子の間の格子間位置の八面体空を占め、室温では伝導電子は完全にスピンスピン分極した d -バンド中を移動しているが、液体窒素温度では電子は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{2+} と格子間位置の鉄原子とに局在化して2種の鉄原子が区別されるようになるものと思われる。

5.4 mol%のスズを導入した場合にはスズは Sn^{4+} で210 kOeの超微細磁場を受けてマグネサイト、 Fe_3O_4 、中に存在することが推定されたが表1の ^{57}Fe のパラメーターの値はこの予測と一致して Fe_3O_4 の値とよく一致する。したがって導入されるスズの量が増すとホストの酸化鉄は Fe_3O_4 に還元され、スズ原子は鉄原子と共に Fe_3O_4 の酸素原子の間の八面体空を占めるものと思われる。

8.1 mol%のスズを導入した場合のスペクトルを図2に示す。(a)は室温におけるスペクトルで Fe_{1-x}O 、 Fe_3O_4 およびクロロ鉄(II)酸塩のスペクトルの重なりと考えられる。液体窒素温度のスペクトル(b)および液体ヘリウム(c)は共に複雑であり、Wüstite、 Fe_{1-x}O が $[\text{Fe}^{2+}]_{1-2x}^{\text{octa}} [\text{Fe}^{3+}]_{2x-x}^{\text{octa}} (\text{Fe}^{3+})_x^{\text{tetra}} [\square]_{x+x}^{\text{octa}} \text{O}^{2-}$ と書かれる構造に対応するものと思われる。クロロ鉄(II)酸塩は SnCl_2 を NaBH_4 で還元する際に生じた残存 NaCl が反応して生じたものと思われる。

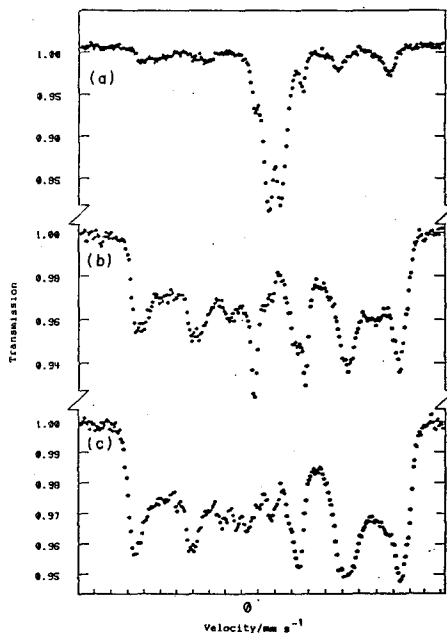


図2. 8.1 mol%のスズを導入した酸化鉄の Mossbauer-スペクトル: (a) 293 K; (b) 77 K; (c) 4 K.

表1. スズを導入した酸化鉄の ^{57}Fe Mossbauer-パラメーター

Sn doped (%) and heating temperature (K)	T K	δ mm s ⁻¹	Δ mm s ⁻¹	H kOe
2.7% at 973	297	0.329	-0.353	514
	77	0.503	0.344	533
		1.015	-1.024	514
5.4% at 973	297	1.116	2.989	
		0.421	0.016	492
		0.616	0.037	450
	77	0.306	0.15	522
		0.704	0.006	482

文献

- 1) S. Ichiba and T. Yamaguchi, Chem. Lett., (1984), 1681.
- 2) 市坂純雄, 山口知晴, 第28回放射化学討論会講演予稿集 1C13 (1984).
- 3) 市坂純雄, 勝村昌史, 日本化学会第50春季年会講演予稿集 I 2H30 (1985).

1. イオン交換体である結晶性リン酸スズ $\text{Sn}(\text{HPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-SnP}$)は、層状構造を有し、その層間に極性の大きいアミンなどの化合物の入り、層間化合物を形成することが知られている。¹⁾層間内のアミンは、ホストのリン酸上の水素原子ヒアミノ基で結合して、アンモニウムイオンと類似の形となり、モノアミンでは2層構造が形成されている。残り層間の異なる直鎖アルキルアミンの入り、異なる層間距離を有するリン酸スズ-アルキルアミン層間化合物を合成し、¹¹⁹Snのメスbauerスペクトルの温度変化を行い、種々の知見を得たので報告する。

2. 結晶性リン酸スズおよびリン酸スズ-アルキルアミン層間化合物は文献記載の方法をもとに合成し、粉末X線回折により同定した。層間距離は、002面から与えられる面間隔より求めた。その値を表1に示す。メスbauerスペクトルの測定は、 $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ を線源として常法により行った。異性体シフトの値は BaSnO_3 基準で示してある。

3. 得られたスペクトルの代表的な例を図1に示す。結晶性リン酸スズ中のスズ原子は酸素原子と結合した6配位構造をとっていると考えられ、このことは異性体シフトの値からも支持される。さらに異性体シフトの値が負に値していることより、かなりイオン結合性が強いものと考えられる。また、結晶性リン酸スズとリン酸スズ-アルキルアミン層間化合物で異性体シフトの値を比較すると、後者の方がわずかに大きい値を示している。このことは、アミンが挿入されることにより $\text{Sn}-\text{O}$ 結合のイオン結合性が弱められ、即ち層間化合物においてホストのリン酸中のスズは電子受容体として働き、ゲストのアミンは電子供与体として作用していることを意味している。

格子力学的挙動についての知見を得るために行、温度変化による測定の結果を図2, 3に示す。メスbauerスペクトルの面積強度Aの温度依存性は、試料の厚みが薄い場合デバイ模型との関連から次式で表わされる。

$$\frac{d \ln A}{dT} = -\frac{3E_D}{Mc^2k\theta^2}$$

ここで、 E_D はメスbauer遷移エネルギー、 M は有効質量、 k はボルツマン定数、 c は光速、 θ はデバイ温度であり、上式からデバイ模型として扱える物質では

なかいしんじ・かただもとみ・このひろとし

層間化合物	層間距離Å
$\alpha\text{-SnP}$	7.9
$\alpha\text{-SnP} + n\text{-Butylamine}$	19.5
$\alpha\text{-SnP} + n\text{-Heptylamine}$	26.6
$\alpha\text{-SnP} + n\text{-Octylamine}$	28.9
$\alpha\text{-SnP} + n\text{-Dodecylamine}$	39.6

表1. リン酸スズ-アルキルアミン層間化合物の層間距離

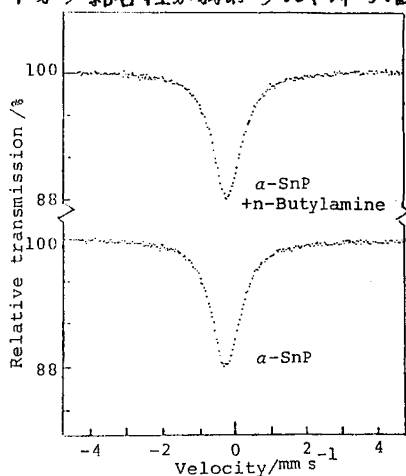


図1. メスbauerスペクトル、78K

温度と面積強度の対数が直線関係となることを意味している。図2において、直線関係をもつものは結晶性リン酸スズだけであり、アルキルアミンを挿入することによ、てもはやデバイ模型として扱えなくな、てくることを示唆している。また、*n*-ドデシルアミンを除く *n*-ブチルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンの長さが異なる3種類のアルキルアミンの挿入した化合物においては、78Kから300Kの温度範囲内で面積強度の急激な変化がみられた。その開始温度はアルキル鎖が長くなるにつれて高温側にシフトし、面積強度の変化量も増加する傾向が見られた。ドデシルアミンを挿入した層間化合物の場合、オクチルアミンなどに見られた曲線は得られなかったが、300K以上の温度範囲でこの現象が生じて同様な変化が起こることが期待される。

異性体シフトの温度依存性は、図3に示すように試料の差による変化は特になく、面積強度の温度依存性のみに変化が観測された。このことは、既に述べたように、層間に挿入されたアルキルアミンの構造、すなわち二重層を形成していることと密接に関連しているものと推測される。78Kから300Kまでの示差走査熱量測定では、一次転位などの大きな潜熱を伴う変化を観測することはできなかった。今後さらに、X線粉末写真回折を低温部で測定することなどにより、この現象を詳しく解析する予定である。

層間化合物	ΔS (mms ⁻¹)
α -SnP	-0.30
α -SnP + <i>n</i> -Butylamine	-0.25
α -SnP + <i>n</i> -Heptylamine	-0.24
α -SnP + <i>n</i> -Octylamine	-0.23
α -SnP + <i>n</i> -Dodecylamine	-0.24

表2. メスバウアーパラメーター (78K)

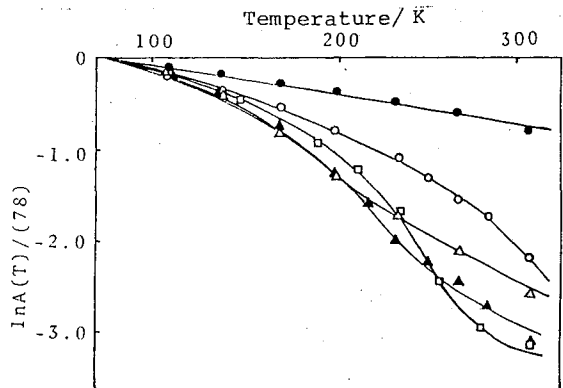


図2. 面積強度の温度依存性

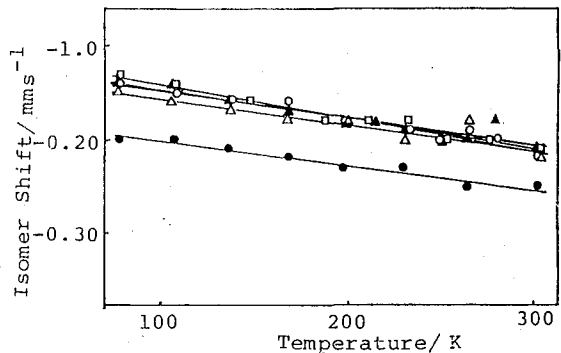


図3. 異性体シフトの温度依存性

- α -SnP
- △ α -SnP + *n*-Butylamine
- ▲ α -SnP + *n*-Heptylamine
- α -SnP + *n*-Octylamine
- α -SnP + *n*-Dodecylamine

文献

- 1) Rodriguez-Castellon, E.; Brague; Rodriguez-Garcia, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 213 (1985)
- 2) E. Michel and A. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B*, 22, 1100 (1967)

¹⁵¹Euメスバウアー分光法によるユーロピウム化合物の電子状態に関する研究(第5報)凍結水溶液におけるEu(II)の光酸化反応
(東大理 放送大*) 〇山内 繁 渡部徳子* 島永 健

〈序〉近年ランタニド元素の化合物は物性、反応性などの面から注目され、さまざまな分野で研究が行なわれている。ランタニド元素は一般に3価の状態でのみ安定であるが、Sm, Eu, Yb の3元素は例外的に2価の酸化状態でも比較的安定に存在する。中でもEuの場合は特に安定で、水溶液中でも2価の状態を保ち得る。一方、Eu²⁺イオンは水溶液中で250および320 nmに4f-5d遷移と見なされる吸収を有し、これを光励起することによりEu²⁺→Eu³⁺の酸化反応が起ることが知られている。水溶液中におけるこの光酸化反応は水素分子の発生を伴うため、主に効率のよい光エネルギーの変換を目的として研究が行なわれてきた。しかし、Eu²⁺の光酸化および水素発生機構は、まだ、完全に解明されてはいない。これまでに著者は、光酸化速度に影響を及ぼす因子や光反応により生じる不安定な化学種を調べるため、Eu(II)とEu(III)と容易に識別できる¹⁵¹Euメスバウアー分光法を用いて、主に塩酸凍結溶液中でのこの光酸化反応を検討し、報告した¹⁻³⁾。本報では、過塩素酸凍結溶液系についても検討し、塩酸系との比較を試み、また、Eu²⁺→Eu³⁺の酸化速度と発生する水素の関係を調べるため、ESR法を用いて光照射により各凍結溶液中に生成した水素原子を測定し、この反応のしくみについて考察した。

〈実験〉Eu(II)凍結溶液は市販のEu₂O₃ (99.9%)を酸に溶解し、アルゴンガスで脱気した後、亜鉛アマルガムで還元し直ちに凍結して調製した。超高压水銀灯を光源に用い、照射波長は色ガラスフィルターにより選択した。メスバウアースペクトルの測定には島津MEG-2メスバウアー分光器を用い、EuF₃と異性体シフトの基準とした。線源には200 mCiの¹⁵¹SmF₃を使用した。スペクトルは各成分の吸収を1本のローレンツ曲線と仮定して解析した。ESRスペクトル(X-band)はJES-FE1X型分光器を用いて測定した。光照射および各スペクトルの測定はいずれも液相窒素温度で行なった。

〈結果と考察〉図1にガラス状態にしたEu²⁺-HCl-LiCl凍結溶液のメスバウアースペクトルを示す。Eu²⁺の線幅は固体のEu(II)化合物に比べ非常に大きくなっているが、これは凍結溶液内での分散状態が均一で、Eu²⁺-Eu²⁺間の距離が長くなったため⁸S_{7/2}の電子配置を有するEu²⁺に磁気緩和現象が現われたことによる。このような現象はEu²⁺-HBr-LiBrおよびEu²⁺-HClO₄-NaClO₄凍結溶液においても観測され、ガラス状態になっていない場合とは明らかに異なったスペクトルが得られた。従って、メスバウアースペクトルから凍結溶液内におけるEu²⁺の分散状態を判断することができる。図1のようにガラス状態のEu(II)凍結水溶液に超高压水銀灯(λ≧300 nm)を照射すると光酸化が起り、Eu(III)の吸収が増大するが、我々はこの吸収の面積強度から、種々の凍結水溶液についてEu²⁺→Eu³⁺の光酸化速度の比較を行なった。図2で

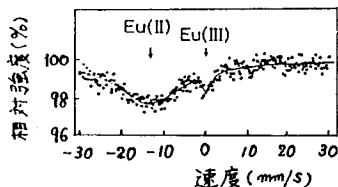
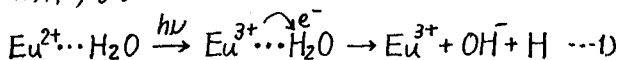


図1 Eu²⁺-HCl-LiCl凍結溶液のメスバウアースペクトル(77K)

やまうちしげる・わたなべとくこ・とみながたけし

は、水素イオン濃度の異なる塩酸および過塩素酸凍結溶液において $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ の光酸化速度を比較した。塩酸凍結溶液では水素イオン濃度とともに酸化速度も減少しているが、過塩素酸の場合は水素イオン濃度の影響は殆んど認められない。このことは、水素イオンが光酸化に直接は関与していないことを示唆するものと考えられる。また、塩酸に比べ過塩素酸での酸化速度が大きくなっているが、この結果は Eu^{2+} に Cl^- が配位すると仮定して、次のように解釈できる。すなわち、光励起により次式のような酸化が起り、配位水が分解する。



従って、 Eu^{2+} に H_2O のみが配位する過塩素酸に比べ、塩酸凍結溶液では Cl^- も配位するため、1個の Eu^{2+} に対する配位水の数は減少し、そのため、光励起による配位水への電子移動の確率も低下するものと考えられる。ただし、 Eu^{2+} に Cl^- が配位することの実験的証拠は、まだ得られていない。

図3に光照射後の $\text{Eu}(\text{II})$ 塩酸および過塩素酸凍結溶液の ESR スペクトルを示す。いずれのスペクトルにも水素原子が観測されているが、図3-bでは ClO_4^- から生じたと考えられるラジカル種の吸収も現われている。図4には照射による水素原子の生成量と、その後の減少を示した。照射は約8分ごとに10秒ずつ4回行なった。水素原子の生成量に対する水素イオン濃度の影響は、塩酸、過塩素酸凍結溶液とも光酸化速度の場合と同様の傾向をもつ。しかし、水素原子の生成量は酸化速度とは逆に、塩酸系の方が明らかに大きくなっている。これは、過塩素酸凍結溶液では1)式に続く反応が速かに進行し、水素原子が反応して図3-bに示すラジカル種が生成するため、見かけの生成量が少なくなるものと考えられる。現在、過塩素酸凍結溶液中に生成するラジカル種の同定や、水素原子の消滅の機構についても検討を進めている。

1) S. Yamauchi, et al, J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 93, 237 (1985).

2) 山内, 薬袋, 富永, 才49回 日本化学会春季年会, 東京 (1984. 4).

3) 山内, 薬袋, 富永, 才28回放射化学討論会, 神戸 (1984. 10).

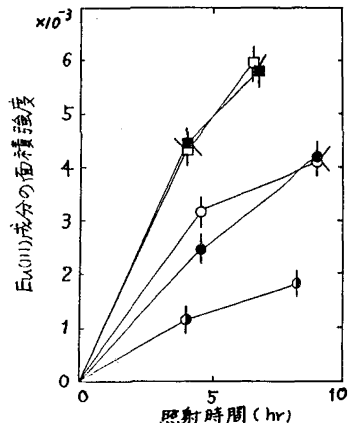


図2 凍結溶液中の水素イオン濃度による光酸化速度の変化

- : Eu^{2+} -HCl (6M)-LiCl (1M)
- : Eu^{2+} -HCl (1M)-LiCl (5M)
- : Eu^{2+} -HCl ($\sim 10^{-3}$ M)-LiCl (6M)
- : Eu^{2+} -HClO₄ (1M)-NaClO₄ (7M)
- : Eu^{2+} -HClO₄ ($\sim 10^{-3}$ M)-NaClO₄ (8M)

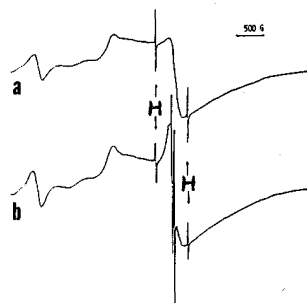


図3 光照射後の $\text{Eu}(\text{II})$ 塩酸および過塩素酸凍結溶液の ESR スペクトル (77K)

- a: Eu^{2+} -HCl (1M)-LiCl (5M), 10秒照射
- b: Eu^{2+} -HClO₄ (1M)-NaClO₄ (7M), 60秒照射

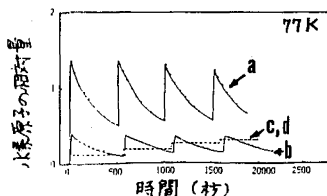
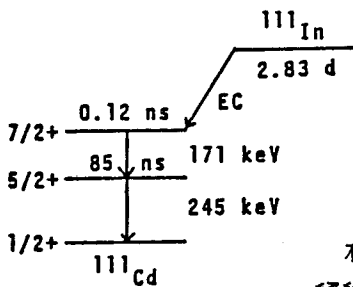


図4 照射による水素原子の生成量とその後の減少

- a: Eu^{2+} -HCl (1M)-LiCl (5M)
- b: Eu^{2+} -HCl ($\sim 10^{-3}$ M)-LiCl (6M)
- c: Eu^{2+} -HClO₄ (1M)-NaClO₄ (7M)
- d: Eu^{2+} -HClO₄ ($\sim 10^{-3}$ M)-NaClO₄ (8M)

(理 研) ○安部文敏・浅井吉蔵・安部静子・関沢 尚



1. 5線のTDPAC (時間微分核動角相関) の化学的
 応用はメスバウアー分光に比していすずるしく遅れてい
 るが、特に測定がもっとも容易な $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ (左図)
 については、一般にEC遷移の after-effects がいすず
 るしく、時間ス
 パクトルをボけて
 有用な化学的情報が
 絶縁体ではほとんど見

られないとされてきたが、われわれは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 にドープした ^{111}In について、高温測定により、
 after-effectsのないデータを得、ついでこれを
 出発点として after-effects により固体中に生成
 した欠陥について興味ある情報をえられることを
 示した(1)。本研究ではこれをうけてインジウ
 ムのもっとも基本的化合物と云うべき酸化物、
 In_2O_3 をとりあげた。 $^{111}\text{In}_2\text{O}_3$ については
 古くから研究が行われており、1964年に Salo-
 mon は 280°C における測定を行い、室温では
 after-effects のためにほとんど見られない異方
 性の周期性がかなり回復していることを見出し、
 単一の ω_0 に10%の分布を仮定して解析できると
 報告した(2)。一方1983年に Göttingen のグル
 プは同じく $^{111}\text{In}_2\text{O}_3$ について測定を行い、
 実には 14K においても同期的な異方性を示すス
 パクトルを發表した(3)。このように、酸化物のよ
 うな基本的な系について矛盾した報告がなされて
 いるのはいかんなくあり、われわれは十分に
 吟味した材料について、注意深い測定と精密な解
 析を行い、混乱した現状に終止符を打つこととし
 た。

2. 金属インジウム (5m) を c. HCl に溶解した
 のち希釈した溶液に ^{111}In を加え、 NH_3aq で
 中和して水酸化インジウムを沈殿させた。逐次分

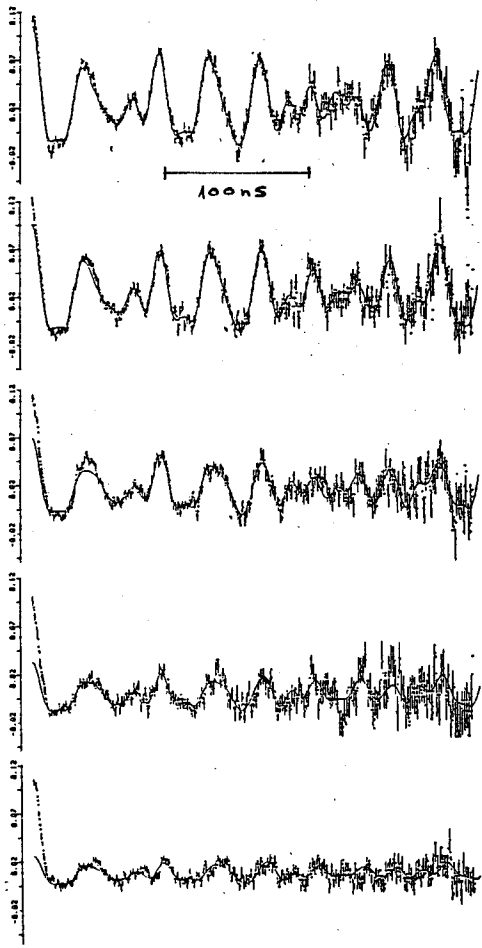


図1. $\text{In}_2\text{O}_3 - ^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ の
 TDPACスペクトル。上より 400°C 、
 300°C 、 200°C 、 100°C 、
 室温。

あんべのみとし・あさりきすぞう・あんべしずこ・せきざわみさし

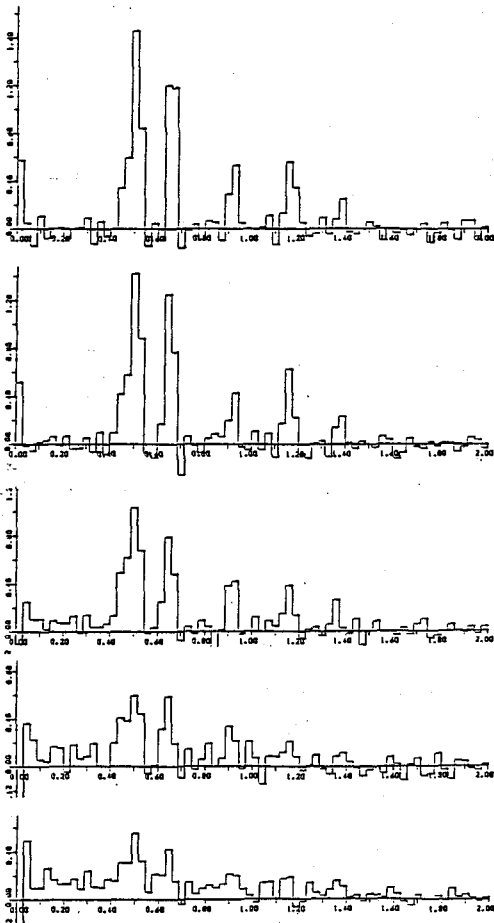


図2. TDPACスペクトル(図1)のフーリエ変換の結果

のサイトにあるものとして解析した結果が図1の曲線で、673 Kでは実験値とよく一致を示しているのに対して、温度の低下と共にズレが大きくなっていく。これは図2から明らかになるように ω_a が after-effects により分布をもったため、この分布を考慮した解析が現在進行中である。

本実験の結果から考えて、Salamanca 材料には問題はなかったが、測定の時間範囲が小さく、解析において In_2O_3 の結晶構造への配慮がなかったことが残念である。しかし20年以上前に 280°C までとは異なる高温測定を試みた先駆的業績は十分評価されなければならず、一方 Göttingen グループのデータは材料の焼成温度が低かったために元々材料中にある種の欠陥があり、これを scavenger として利用したのではないかと想像され、これは放射線などにより材料中に適当な欠陥を導入すれば低温でも明らかな TDPAC スペクトルがえられる可能性を示唆しているとも云えよう。

- (1) K. Asai 他, J. Phys. Soc. Japan, 53, 4109 (1984). (2) M. Salamanca, Nucl. Phys., 54, 171 (1984). (3) H. Uhrmacher 他, Hyp. Int., 15/16, 445 (1983).

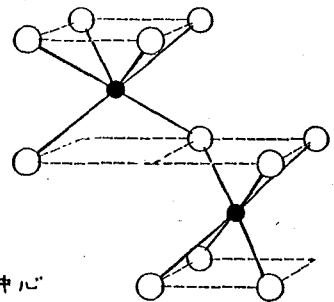
糖・真空乾燥ののち、 1100°C で1h 焼成して酸化物とした。測定は約 $100\mu\text{Ci}$ の試料について、2台の NaI 検出器を用い、 90° 、 180° の位置で交互に行った。

3. えられた TDPAC を図1に示す。y 軸は

$$R(t) = \frac{N(90^\circ, t) - N(180^\circ, t)}{N(90^\circ, t) + N(180^\circ, t)}$$

を示す。図に見られるように、高温では明りょうな異方性が続くのに対し、室温では急速に弱体化していることがわかる。これらのデータのフーリエ変換の結果を図2に示す。高温では明らかに5つのピークが見とめられる。

In_2O_3 は立方晶系に属し、希土類元素の酸化物の c 型と同じ構造をもつ。 In^{3+} のサイトは右図に示すように2種類あり、



それぞれ In^{3+} を中心にもつ立方体の頂角8のうち6を O^{2-} が占めている。したがって、" In が5 E 配位で生成する" InO_5 も少くとも2種の化学形として存在することが推定される。そこで上のフーリエ変換の結果を参考として、 In_2O_3 マトリックス中に生成した " InO_5 " 2種

2B11

海水中放射性核種の *in situ* 捕集法

(日本分析セ) ○樋口英雄, 野中信博 (原子力環境整備セ)

出原重臣, 伊藤芳弘, 清水茂行 (株・日油技研) 加島正治
笠貫登

1. はじめに

原子力施設周辺の環境放射能モニタリングに於いて, 海水, 海産生物, 海底土等の海洋環境試料分析は重要である。海水中の放射性核種を分析する場合, 多量の海水を採取し, 実験室へ搬入して処理する方法が一般に行われているが, この方法では運搬, 実験室規模などに制約があり非効率的である。このような観点から本研究では, 深層海水中の放射性核種の捕集・濃縮を採水現場で行うことを目的とし, ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{144}Ce 等の捕集にアクリル繊維上に二酸化マンガン (MnO_2) を固定した捕集材, ^{137}Cs の捕集にアクリル繊維上にフェロシアン化コバルト・カリウム塩 (KCFC) を固定した捕集材を開発し, この基礎実験については, 本討論会で逐次報告してきた。今回は, 実際に相模湾上の深度 100 m における捕集実験を行い, また放射性核種を捕集した捕集材からの ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{144}Ce 等の分析を行ったので, その結果について報告する。

2. 海中捕集実験

2.1 捕集材の製作 アクリル繊維 (MnO_2), アクリル繊維 (KCFC) の作製方法は, 第27, 第28回放射化学討論会の要旨集に記載してあるので省略する。また陽イオン交換樹脂・Dowex 50W-X8 (50~100 mesh) は, Na^+ 型として使用した。

2.2 捕集装置の製作 捕集装置の概略を図-1に示す。各部の材質は防錆と軽量化の観点より, アルミ合金, 樹脂等を使用し深度 6000 m に耐える構造で製作した。外寸法は, 800×700×1500 mm であり, 重量は水中で 80 kg, 空中で 220 kg である。

2.3 捕集実験 相模湾中央部 (北緯 35 度 10 分, 東経 139 度 20 分) 作業船はオーシャンビーナス号 (483t) で行った。実験操作は, 捕集材を捕集筒に詰め, 捕集装置に取り付けた後, 海水中 (深度 100 m) に沈め運転を開始し, それぞれの時間 (実験 No1~No5) が終了したら引き揚げる。

2.4 結果と考察 実験結果を表-1に示した。作動時間を 22分~217分と変化させた時の通過水量は, 146 l~1670 l であった。またその時の流量は 8.0~9.5 l/分であり運転は正常であった。ただ実験 No5 は作動時間が長かったためバッテリーが減少し No1

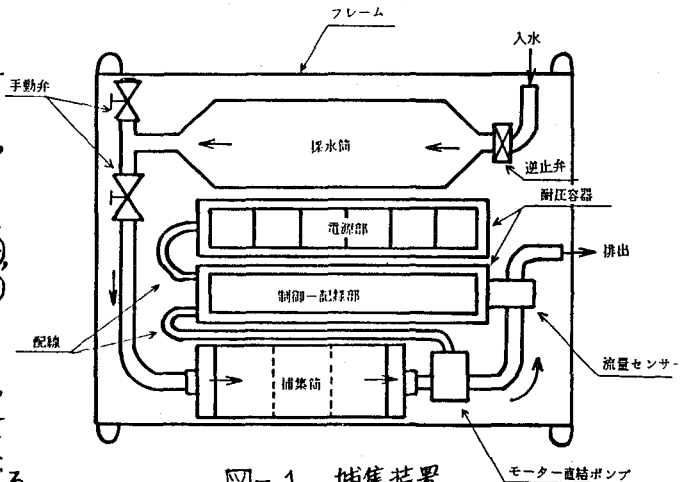


図-1 捕集装置

ひぐちひでお, のなかのぶひろ, いずはらしげおみ, いうよしひろ
しみずしげゆき, かしままさじ, かさぬきのぼる

~No3と比較して流量が低下した。実験完了後の捕集材の色状、形状および装置等には異常は認められなかった。

表-1 海中捕集実験の結果

実験 No.	捕集材名		作動時間 (分)	全通過 海水量 (ℓ)	水消 水量 (ℓ)	有効通過 海水量 (ℓ)	流量 (ℓ/分)	水温 (℃)	pH
	上 段	下 段							
1	繊維 (MnO ₂)	繊維 (KCFC)	22	2086	626	146.0	9.5	12.3	8.05
2	繊維 (MnO ₂)	繊維 (KCFC)	37	3492	626	286.6	9.4	12.5	8.06
3	繊維 (MnO ₂)	繊維 (KCFC)	67	6272	626	564.6	9.4	12.6	8.08
4	陽イオン交換樹脂	陽イオン交換樹脂	37	3197	626	257.1	8.6	12.8	8.10
5	繊維 (MnO ₂)	繊維 (KCFC)	217	17325	626	1669.9	8.0	13.0	8.20

3. 捕集材中の放射性核種の定量

3.1 アクリル繊維(MnO₂)、アクリル繊維(KCFC) 乾燥・灰化後、繊維(MnO₂)は濃硝酸で分解後、測定容器に移した。また繊維(KCFC)は、直接、測定容器に詰めGe検出器で測定、定量した。

3.2 陽イオン交換樹脂 樹脂を3M塩酸で容離後、以下は「放射性ストロンチウム分析法」(昭和58年改訂科学技術庁)に準じた。

3.3 結果と考察 結果を表-2に示した。繊維(MnO₂)には、海水約1670ℓ通しても核種は検出されなかった。また繊維(KCFC)には、¹³⁷Csが検出され、その濃度は0.1 pCi/ℓ程度であり、最近の環境レベルと思われる。また通過水量を146ℓ~1670ℓと段階的に変化させた時の¹³⁷Csの濃度は一定であり100%近く捕集できた。陽イオン交換樹脂で⁹⁰Srの結果は、17%の捕集率が得られその濃度は約0.080 pCi/ℓであった。

表-2 分析結果

実験No.	捕集材	有効通過 海水量(ℓ)	[pCi/ℓ]							
			⁵⁴ Mn	⁵⁹ Fe	⁶⁰ Co	⁶⁵ Zn	¹⁰⁶ Ru	¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	⁹⁰ Sr
1	MnO ₂ (①-①)	146.0	**	**	**	**	**	**	**	—
	KCFC (①)		—	**	17±0.6	**	**	0.12 ±0.006	**	—
2	MnO ₂ (②-①)	286.6	**	**	**	**	**	**	**	—
	KCFC (②)		—	**	18±0.6	**	**	0.10 ±0.004	**	—
3	MnO ₂ (③)	564.6	**	**	**	**	**	**	**	—
	KCFC (③)		—	**	16±0.6	**	**	0.11 ±0.002	**	—
4	陽イオン交換樹脂	257.1	—	—	—	—	—	—	—	0.077 ±0.014
	陽イオン交換樹脂		—	—	—	—	—	—	—	0.082 ±0.012
5	MnO ₂ (⑤-①)	1669.9	**	**	**	**	**	**	**	—
	KCFC (⑤)		—	**	15±0.6	**	**	0.10 ±0.001	**	—

・①: pCi/繊維 (KCFC) で示し、繊維 (KCFC) 自体に含まれていた。

備考: 分析結果の表示は、計数値がその計数誤差の3倍を超えるものについては有効数字2桁以下、それ以下のものについては**で示し、誤差は計数誤差のみを示した。

海藻中の放射性核種濃度の年変化

(九大理) ○百島則幸 高島良正

当研究室では、環境放射能の研究の一環として、海藻中に含まれる放射性核種濃度の測定を行っている。今回はこの9年間の分析結果について報告する。

〔試料採取及び測定〕 福岡市の志賀島で1976年より毎年5月末にサンプリングを行っている。又、1978、1979年は長崎県対馬で、1980年以降は長崎県壱岐で試料採取を行ってきた。これらの地点での採取は、志賀島サンプリング後一週間以内に行うようにしている。又、試料採取は毎年同一地点で行う様になっている。採取する海藻の種類は生育状況で変わるが、同一種をなるべく採取するように心掛けている。表1に分析した海藻の種類を示す。海藻は生重量で4kg以上採取し、乾燥、灰化後、灰をプレス成形しGe(Li)半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーを行った。測定に供した灰は生重量で3～5kgに相当している。

表1 分析した海藻の種類

No	種類
1	イシゲ
2	ヒジキ
3	イロロ
4	イワヒゲ
5	ウミトラノオ
6	アナアオサ
7	アラメ

〔結果と考察〕 多くの天然放射性核種と人工放射性核種がすべての海藻から検出された。しかし、検出された人工放射性核種の種類には大きな年変化が観察された。

表2 海藻に検出された人工放射性核種

年	志賀島 (76~80)、対馬 (78、79)、壱岐 (80~84)
1976	Cs-137
1977	Cs-137、Zr-95、Ce-144、Ce-141、Ru-103、Ru-106、Mn-54
1978	Cs-137、Zr-95、Ce-144、Ru-106、Mn-54
1979	Cs-137
1980	Cs-137
1981	Cs-137、Zr-95、Ce-144、Ce-141、Ru-103、Ru-106、Mn-54
1982	Cs-137
1983	Cs-137
1984	Cs-137

志賀島では、1977、1978、1981年の試料に多くの核種が検出されたが、それ以外の年は¹³⁷Csのみであった。一方、1978年の対馬、1981年の壱岐の試料にも多くの核種が検出されたが、その他の年は

志賀島同様¹³⁷Csのみであった。検出された人工放射性核種と採取年を表2に示す。これらは核分裂生成物であり、核施設の影響のない2地点で同一時期に検出されたことより、核実験による汚染と考えられる。図1に中国核実験の行われた時期を示す。海藻に多くの人工放射性核種が検出された年の直前に核実験が行われていることがわかる。特に汚染が大きかった年は、1977と1981年であったが、中国は1976年11月(第21回)と1980年10月(第26回)に比較的大きな核実験を行っている。第26回の核実験のフォールアウトは翌年の7月まで大気中ダストに検出され、長期間降下が続いたことがわかっている。海藻は春に生育することから、生育期にフォールアウトにさらされたことになり、それが大きな汚染をもたらしたと考えられる。更に、1978年と1979年に採取した試料の分析結果は生育期のフォールアウトが汚染の大きな原因であることを示している。中国は1978年3月(第23回)と1978年12月(第25回)に20KT程度の核実験を行った。これらの核実験によるフォールアウトは短期間で終了したことが松葉の分析からわかっている。第23回の核実験は海藻の生育期であり、そのため多くの核種が1978年の海藻には検出されたと考えられる。しかし、第25回は生育期の直前あるいは初期であるため、海藻への直接的

ももしま のりゆき たかしま よしまさ

な降下がなく汚染が生じなかったと考えられる。

図1に $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ 比の年変化を同一種について示す。全体的に比は減少しており、 ^{137}Cs 濃度の減少を示している。大きな核実験が行われた直後でも比の上昇が見られないことより、この9年間の核実験によってもたらされた ^{137}Cs の量は、それ以前の核実験によってすでに海水中に供給されていた量に比べれば極めて少ないことがわかる。

海藻中の $(\text{Cs}/\text{K})_S$ は海水中の $(\text{Cs}/\text{K})_W$ と次の様な関係がある。

$$(\text{Cs}/\text{K})_S = (\text{Cs}/\text{K})_W \cdot R \quad \text{--- (1)}$$

Rは分別係数であり、海藻がCsとKを取り込む時の弁別を表している。海水中で ^{137}Cs がCsと同じ挙動をしているとすれば、

$$(^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})_S = (^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})_W \cdot R \quad \text{--- (2)}$$

が成立する。(1)と(2)式から次式が得られる。

$$(^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})_S = (^{137}\text{Cs}/\text{Cs})_W / (^{40}\text{K}/\text{K})_W \cdot (\text{Cs}/\text{K})_S \quad \text{--- (3)}$$

この式は海藻中の $(^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})$ と (Cs/K) には直線関係があり、その傾きは海水中のCsとKの比放射能の比で表わされることを意味する。図2に海藻中の $(^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})$ と (Cs/K) の関係を示す。Cs濃度は放射化分析で求めた。最小二乗法で求めた傾きは 630 ± 140 であり、海水中の $(^{40}\text{K}/\text{K})$ 比を用いて海水中の $(^{137}\text{Cs}/\text{Cs})$ を求めれば $0.53 \pm 0.12 \text{ pCi}/\mu\text{g Cs}$ となる。この時期の志賀島の海水中の ^{137}Cs 濃度は $0.19 \pm 0.04 \text{ pCi}/\ell$ であったので、海水中のCs濃度は $0.36 \pm 0.11 \mu\text{g}/\ell$ となる。この値は直接海水を分析して求められた値とよく一致している。

図2中の破線は、海水中の $(^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})$ 比を示しており、この線より上に位置する種類、例えばイシゲ、イワヒゲはCsをKより選択的に取り込むことを意味しており、下に位置するヒジキは逆であることを意味している。

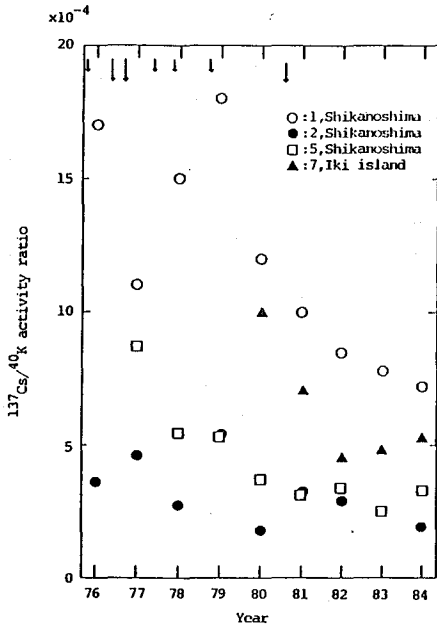


図1. 海藻中の $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ 比の変化
中国核実験は↓で示している。図中の
サンプリングポイントの前の数字は種
類を示す。数字は表1と対応している。

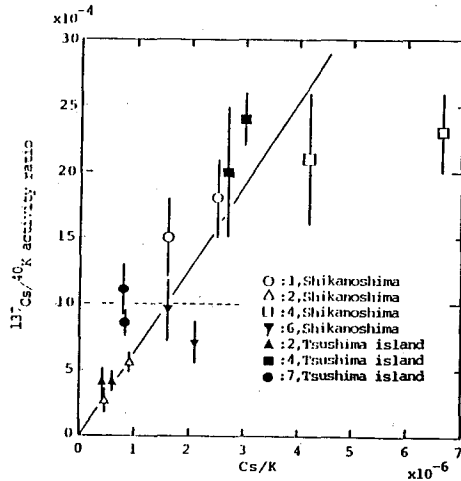


図2. 1978年と1979年に採取した海藻の
 $(^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K})$ と (Cs/K) の関係

(丸環協, 九大理*) ○松岡信明 白石直典 高島良正*

〔緒言〕 ^{210}Pb 法及び ^{137}Cs 法によって底質の堆積速度を測定する方法は既に確立された観があり、本討論会でも、内陸湖や内湾、あるいは小規模のダム湖についての研究報告がなされている。^{1), 2), 3)}

ところで、ダムを管理する上で、ダム湖の堆積速度を把握することは重要な課題であり、このためいわゆる深淺測量(主として音響測定)が定期的を実施される。しかし、深淺測量は、直接的な土砂の流入による堆積(動的堆積)を測定するものであり、土粒子の自然な沈降による堆積(静的堆積)を測定するものではない。ダムの管理上直接重要な因子は動的堆積速度であるが、静的堆積速度も間接的には重要な因子である。

本研究では、ダム湖の静的堆積速度測定における、 ^{210}Pb 法及び ^{137}Cs 法の有効性や適用範囲を検討するため、基礎的検討を行った。

〔方法〕研究対象として、宮崎県一ツ瀬川水系の一ツ瀬ダム(有効貯水量2億トン)を選んだ。ダム湖は、最大幅約800m、全長約20kmもあり、水深は下流で100m、上流で50mである。水面より30mまでの貯水を発電用に利用しており、これが有効貯水量に相当する。ダム湖の概略と測定地点を図1に示す。

底質(柱状試料)の採取はグラビティコアサンプラーを使用して行った。採取した試料はアクリル製採泥管のままドライアイスで冷凍保存して実験室に持ち帰った。試料は、解凍後アクリル管から出し、4cm毎に切断して、110°Cに設定した乾燥器中で約8時間乾燥した。この過程において含水率を測定した。乾燥した試料15gをプラスチック製測定容器にとり、LEPSで ^{210}Pb を、Ge(Li)検出器で ^{137}Cs を、それぞれ測定した。 ^{226}Ra に起因するsupported ^{210}Pb の補正は、Ge(Li)検出器のデータより得られる ^{214}Bi の測定値で行った。その他、強熱減量(JIS K0102)、土粒子のX線回折及び土粒子の比表面積(Brunauer-Emmett-Taylor法)等の測定も行った。放射能は、土粒子の単位表面積当たりの強度で評価した。

〔結果〕各地点の静的堆積速度の測定結果を表1及び表2に示す。また ^{210}Pb 及び ^{137}Cs の深層部の変化の例を図2に示す。

ダム湖の下流域(No.0, No.1及びNo.2地点)では、 ^{210}Pb 法及び ^{137}Cs 法の両法が適用可能であり、結果もよく一致した。深層部の ^{210}Pb は、どの地点も高い濃度を示したが、これは、ダム完成後しばらくの間は、貯水中の ^{222}Rn 濃度が高かったためであると推定される。

中流域(No.5及びNo.7地点)では、下流域に比べて静的堆積速度が大きくなり、 ^{210}Pb 法による評価が困難であるか、あるいは精度が低下する。また動的堆積の影響が認められるので、 ^{137}Cs 法によって静的堆積速度を評価した場合、過大評価となった。

上流域(No.21及びNo.30地点)では、動的堆積が支配的であるため、 ^{210}Pb 法や ^{137}Cs 法による静的堆積速度の評価は困難である。図3にNo.30地点のX線回折測定の結果を示す。

まつおかのぶあき・しらいしなおすけ・)かしまよしまさ

たが、石英のピークとともに、中・下流域ではほとんど観察されない長石のピークがみられる。従って、このような地点の底質は、風化の進行していない土粒子が動的堆積によって搬入されたものがほとんどであると推定される。

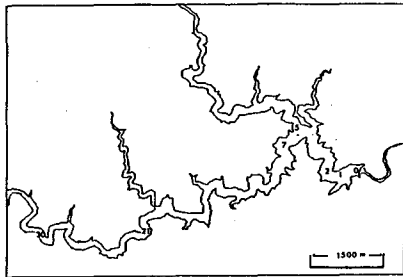


図1 びわ湖の概略

表1 ^{137}Cs 法による一ツ瀬ダムの堆積速度

地点	堆積速度	
	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$)	($\text{cm}\cdot\text{y}^{-1}$)
No. 0	0.445	0.89
No. 1	0.385	0.89
No. 2	0.460	1.06
No. 5	1.484	2.85
No. 7	1.626	3.12
No. 21	—	—
No. 30	—	—

表2 ^{210}Pb 法による一ツ瀬ダムの堆積速度

地点	堆積速度	
	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{y}^{-1}$)	($\text{cm}\cdot\text{y}^{-1}$)
No. 0	0.437	0.87
No. 1	0.330	0.76
No. 2	0.511	1.18
No. 5	0.696	1.34
No. 7	—	—
No. 21	—	—
No. 30	1.477	1.76

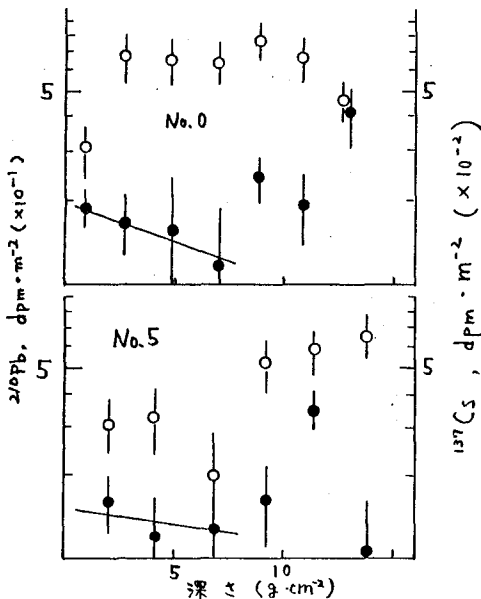


図2 ^{210}Pb と ^{137}Cs の濃度変化

○ ^{137}Cs
● ^{210}Pb

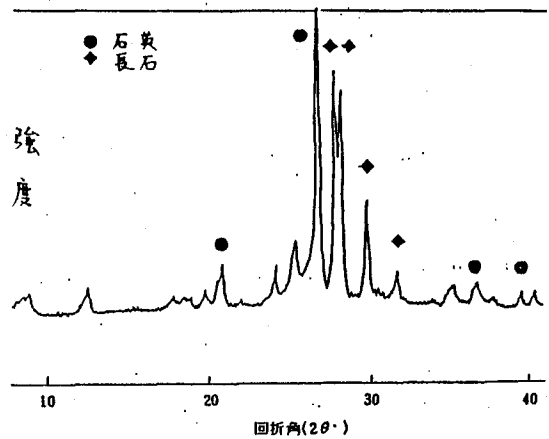


図3 X線回折測定 (No. 30)

【文献】1) 恵和子, 第21回放射化学討論会, 2B11 (1977)

2) 片平善晴他, 第25回放射化学討論会, 2C04 (1981)

3) 杉原真可他, 第27回放射化学討論会, 3B04 (1983)

湖底漏出水中のラドン及び微量元素

(老生大理, 大阪教育大, 北里大衛生)の堀内公子,
小林正雄, 村と徳記雄.

【緒言】琵琶湖の湖底から地下水が湧出していることは水収支の面から言われている。この地下水の検知定量を放射化学的手法によりおこなうことを企図した。前回報告した如く、揚子によりラドン含量に差異のあることを認めた。また天水→地下水(自噴水、湧水)→淡水(川水、湖沼)又は温泉の湧出の過程において次第に水質が形成されといく更態を解明することの必然性も感じた。これらに対してラドンの定量を従来のトリエン抽出-液体シンチレーションカウンターによる方法の他、水中におけるラドンの定量をトラップによる方法(heavy duty cup法)により試みた。また起源を異にする水について、放射化学分析などにより漏出地下水の指示元素となり得る微量元素を求めようとしている。

【実験及び結果】試料としては近江附山の琵琶湖湖水、漏出地下水、湖岸にある湧水、自噴泉のほか、東京、岐阜、福井、富山、長野などの湧水、自噴泉についてラドン含量、その他の定量をおこなった。

シーパーシメータを湖底に設置し約1ヶ月放置後、脱気したポリエチレン袋を排水口に取付け一定時間おいて回収する。捕集した水を漏出地下水と呼ぶ。水質様より漏出速度を求め、水温、PH、電導度等を測定する。別に1ℓをサイホンでポリ瓶に移し、ラドンを抽出し、液体シンチレーションカウンターにより積分計数法で測定した。試料によっては崩壊曲線の解析により T_m の定量も行なった。(K. Horinuchi 他 J. Radioanal. Chem. 52 275 (1979))

また別にこの試料水より蒸発残渣(110°C ER)を席法に従い定量した。

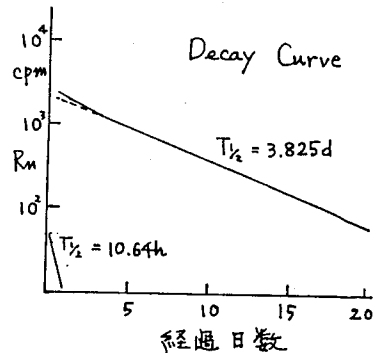
湖水、漏出地下水中 R_n は特定研究班が2年余継続的に測定をのり付けて来た。他の研究者による席法化学成分の定量結果とラドン含量から漏出地下水と湖水とは明らかな差異が認められる。湖水の平均値はER: 93.7 mg/l, EC: 100.8 $\mu S/cm$, R_n 含量 $6.03 \pm 0.83 \times 10^{12} Ci/l$ である。漏出地下水とERの関係を図2に示した。図から漏出地下水に二つの性格があるようにみえる。これは前年度に指摘したように漏出地下水とラドン含量に正、負の相関があることに関連があり、漏出地下水としての起源が異なる、即ち、被圧地下水とそうでない地下水であろうと推定される。

図3にSt5の漏出水の漏出速度、ラドン含量及びこの近江から500m離れた自噴井のラドン含量の季節変化を示した。三者とも極めて近似的な変動を示して居り、ラドンを指標として被圧地下水をみることの有効性が示されている。

またSt5で湖岸に直交する軸と汀線から沖合45m(水深12m)にシーパーシメータを10隻余設置して漏出地下水を採取し、ラドン含量を測定した。汀線と沖合では漏出速度にかなり差があり、その分布型はラドン含量の分布型とよく一致している。沖合では漏出速度は汀線より小さくなるが、ラドン含量は逆に大きくなり、汀線付近とは漏出地下水の性格が異なることを示唆している。

この漏出地下水を捕集する時設置した15月店土中の R_a の

ほりうち きみ二、二ばせし、まてお、ふらかみ、ゆきお



崩壊によるラトンの寄与が考えられる。そこで湖底土を炭酸分解し、Caを定量した。その結果からみて、設置時間から二のような量のラトンの混入の恐れのないことがわかった。別に硫酸アミル抽出分析法によりUの定量もおこなって二の二を合わせて報告する。

	蒸発残渣 mg/L	電気伝導度 μS/cm	^{222}Rn $\times 10^3 \text{ Ci/L}$
琵琶湖 涌出地下水 I	258.6~87.1	252~76.0	421~7.3
II	172.7~72.4	150~78.2	36.3~2.7
湖水(平均)	93.7	100.8	6.03
自噴水	84.3~75.2	54.0~49.4	2049~325
湧水	81.4~64.4	64.8~46.4	1750~395
その他 自噴水	169~39	171~115	926~274
湧水	97	126	482

表1. Rn, ER, EC 測定結果

次に現在は潜水によりシーホーシメータの設置、採水を行なっているが、潜水が来ないもっと深所における涌出地下水の検出を可能にするためにフラン採水法に用いられているヘビーデューティーカップ法による水中ラトンの定量を試みた。水トラック法によるもので10気圧以上に耐えられるスチロール製カップの底に水トラック用フィルムを貼り鉛の重りをつけて水中につり下げ、浮子をつけて目印とし、一定時間放置(この場合5~7日)後引き上げる。ピット管と数分、一定の関係式よりラトン含量を算出する。定長5cmおこなった予備試験の結果

表2 ヘビーデューティー型カップ法によるラトンの定量結果

設置場所	離岸距離	水深	トラック数/mm ²	涌出地下水中のラトン ($\times \text{pCi/L}$)
St. 5 SM-5	24 m	3 m	292.5	102.8 \pm 3.3
SM-10	28	8	231.8	294.5 \pm 4.7
SM-13	39	11	421.8	881.7 \pm 6.0

を表2に示した。ラトン含量の測定が可能なので10m深で500m間隔にカップを水中に吊り下げた。データは70日セッションであり、その結果は後に報告する。

次に天水→地下水(自噴泉、湧水)→淡水(川、湖沼)又は温泉の過程において次に法形成を增加し氷塊が形成されていく。しかも水の性格によりその組成は著しく変わってくる。このために50種近くの起原の異なる(しかし水文学的にはよく知られている)水試料を採集して湖底涌出地下水と同様な定量を試みた。その結果は表1、図3に示した如くである。ラトンはこれらの水の起原を知る上に重要な指標となることがわかった。天水より若干の法形成を增加し氷塊が形成されると共にラトン含量が高くなる。そして氷塊が形成されるとラトン含量が小さくなる。これは川水や湖水になると ER 93.7, EC 100.8, Rn 6.03 というように小さくなる。

一方温泉については予くのものについては法形成 ^{222}Rn よりラトン含量ははるかに多量に存在することを報告してきた。これらの問題については後述を述べたい。

次に涌出地下水を含め氷塊形成の過程においてよい指標となる微量元素を欠かすために放射化学分析をおこなった。現在進行中であるが、微量法形成の何がどの指標としようかについて報告する。

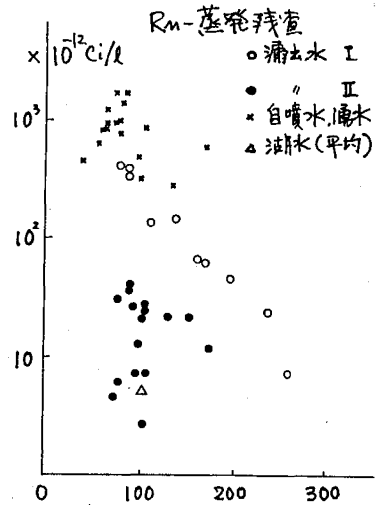


図2 蒸発残渣 (mg/L)

図3 涌出地下水、自噴水中ラトン含量の季節変化 (St.5)

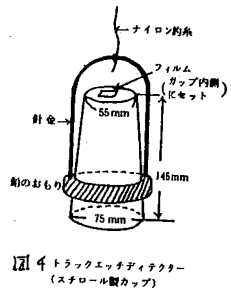
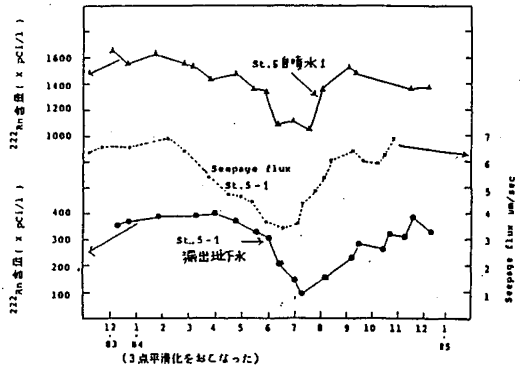


図4 水トラック装置 (スチロール製カップ)

2B15

ポータブル液体シンチレーション測定器による 火山ガス中のトロン・ラドンの定量(2)

(都立大 理) 山下京子・吉川英樹・矢永誠人・
堀内公子・遠藤和豊・中原弘道

<はじめに>

天然放射性核種である ^{222}Rn (ラドン)とその同位体である ^{220}Rn (トロン)は、地熱水・温泉水・噴気等とともに大気中に放出される。火山及び温泉に関して水中のラドン濃度は過去に数多く報告されているが、噴気ガス中のトロン・ラドン濃度に関する報告例は少ない。そこで、水中ばかりでなく、ガス中のトロン・ラドン濃度を測定することも、地球化学・環境科学の上では重要なことであると考えられる。

前回では、温泉水とともに噴気している温泉ガスのラドン・トロンの定量法及び、湧出点に水相が存在しない噴気ガスの迅速なガス採取法について報告した。その際、半減期が55.4秒と短いトロンの定量のために、現地へ持ち運べるポータブル液体シンチレーション測定器を用いた。今回は、このポータブル液体シンチレーション測定器を用いて、更に他の地点に於いてラドン・トロン濃度を定量するとともに、それぞれのサンプリング地点でのガスの化学組成分析も行った。又、 ^{220}Rn (トロン)の娘核種である ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10.64$ h)を液体シンチレーション測定器で測定する方法を試みた。これにより、温泉ガス中のトロン濃度を ^{212}Pb の濃度からクロスチェックできると考えられる。これらを含め、ガス中及び水中のラドン・トロン濃度をいくつかの角度から考察し報告する。

<実験>

- ラドン、トロンの定量：ガスの採取法及び測定法に関しては、前回と同様の方法を行った。¹⁾²⁾
- ガスの化学組成分析：二口注射筒に5 ml/lの水酸化カリウム溶液20mlをとり、一定量の温泉ガス又は噴気ガスを導いた。酸性ガスを吸収した水酸化カリウム溶液を100 mlにメスアップし、酸性ガス成分を次の様に定量した。二酸化炭素は微量拡散分析法により、又、塩化水素は于オシアン酸水銀吸光度法により塩化物イオンとして定量した。二酸化硫黄と硫化水素は、両方とも硫酸イオンに酸化し、硫酸バリウム重量法により全硫黄として定量した。³⁾⁴⁾
- ^{212}Pb の定量：1 lの真空採気びんにあらかじめ、 Pb^{2+} のキャリアを含む0.2N HClを15 ml入れ、減圧しておく。噴気ガス又は温度

の高い温泉ガスではFig.1の様に直接真空採気びんを接続し、冷却しながら採集する。温度の低

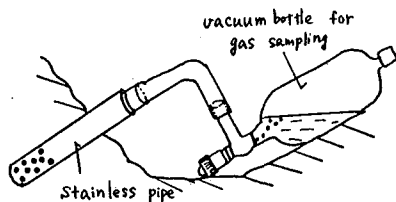


Fig.1 Sampling Method of Fumarole Gas

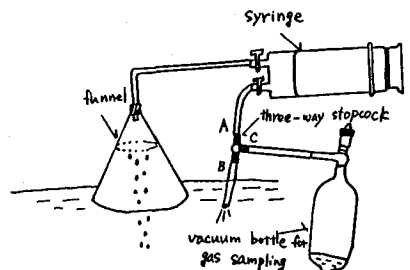


Fig.2 Sampling Method of Spring Gas

- やました まさこ、おしかわ ひろみ、やんが まこと
ほりうち まゆみ、えんとう かずと、ほらほら ひろみら

い、もしくは、水蒸気の少ない温泉がガスでは、出てくるガスを集めるために二口注射筒の先に三方コックを付け、その先に真空採気びんを接続した。(Fig.2) ガス採集用のロータに既に溜っているガスを三方コックのA-B方向で捨ててから、一定量の真空採気びんにかスを集める。この際、三方コックから大気が混入しない様、Bの先にチューブを付け、これを水の中に入れておいた。前者のかす量の確認は、ガス採取後の重量の変化(主に凝縮水による)より計算した。トロンはほぼ完全に崩壊する様に、真空採気びんをかす採取後少くとも10分間放置した。温泉がガスには硫化水素が含まれているため、これにより現殿するPbSを吸引し過し、最少限の6N.HClで現殿を考かした。これをバイアルに受け、シンチレーターとしてインスタケルを用い、測定試料とした。

<結果>

箱根・坊主地獄、五衛門地獄を数回ずつ、ラドン・トロン量を測定し経時変化を調べた。ラドン量にはあまり変化がみられなかった。

五衛門地獄のトロン量は1.0~3.1nCi/lとバラツキがみられるが、これはトロン量が少なかったため測定バラツキも少し含まれていると思われる。又、前回より新たに、草津温泉、北海道有珠岳、九州・霧島の手洗温泉と栗野岳温泉を測定した。ラドン・トロンの測定結果はTable 1に示す。草津温泉・有珠岳ではトロン量が非常に少なく、測定限界の1nCi/l以下であった。小松地獄、栗野岳温泉の八幡地獄、前野地獄ではTn/Rn比が大きいはかりでなく、トロン量も多く測定された。手洗温泉ではラドン量が非常に高く測定された。ガス分析、²¹⁰Pbについては、現在、分析・解析中である。

<参考文献>

- 1) 吉川他 第28回放射化学討論会講演予稿集 3B01 (1984)
- 2) 吉川他 第27回放射化学討論会講演予稿集 2B19 (1984)
- 3) 小沢 分析化学 11 (1968) 395
- 4) 明野 地熱 10 No.1 (1973) 13

Table 1
DETERMINATION OF Rn-220 AND Rn-222 CONCENTRATION IN VOLCANIC GASES

採集地	年月日	温度 (°C)	濃度 (nCi/l)		Tn/Rn 比
			Tn	Rn	
箱根温泉 坊主地獄	84-9-10	94.5	4.0	1.9	2.1
	85-4-15	95.0	4.0	2.5	1.6
	85-6-07	76.5	6.4	2.0	3.2
箱根温泉 五衛門地獄	84-9-10	88.0	2.3	1.5	1.6
	85-2-02	87.5	3.1	1.4	2.2
	85-4-15	91.0	2.5	1.6	1.5
草津温泉 霧生河原	85-6-07	94.5	1.0	1.3	0.8
	85-8-13	95.0	N.D.	0.74	-
草津温泉 湯畑	84-6-14	82.5	N.D.	0.29	-
北海道 有珠岳 噴気孔-1	85-6-27	648	N.D.	0.34	-
	2 85-6-27	704	N.D.	0.65	-
九州 九重 小松地獄-1	85-8-03	94.5	302.1	18	17
	2 85-8-03	33.5	1050	35	30
	3 85-8-03	90.0	1300	48	27
九州 霧島 手洗温泉	85-8-05	98.0	53	76	0.7
九州 霧島 栗野岳温泉 八幡地獄-1	85-8-05	86.0	99.4	11.3	8.8
	2 85-8-05	74.5	270	8.5	33
九州 霧島 栗野岳温泉 うま平湯	85-8-05	49.8	N.D.	15.2	-
九州 霧島 栗野岳温泉 前野地獄	85-8-05	43.0	114	12.0	9.5

N.D.: 測定限界以下

2B16

水の浄化過程における天然放射性核種の挙動
(新潟大・理) ○橋本哲夫、丸山敦子、渡辺順一、工藤久昭
外林 武

1. 天然水中の天然放射性核種の挙動を調べることは、通常の化学的な元素分析のみでは得られない動的な情報を把握出来るため学問的な興味があるのみならず、核エネルギー使用増加にともなう予期出来ない環境の汚染に対する事前対策としても今日重要になって来つつある。生活水としての水道水は、食餌や飲料として直接体内への放射性物質のとり込みとも関連しており、水道水の浄化過程における天然放射性物質の除去過程を調査することは意味あることと思われる。我々の研究室では、ここ数年に亘って天然水中の放射性核種の挙動を調べて来ており、 MnO_2 付着ミリポアフィルターにより捕集した放射性核種の直接α-スペクトル測定から、約 200dpm/l の ^{214}Pb , ^{214}Bi (^{222}Rn) が井戸水に含まれていることを報告した¹⁾。一昨年度より水道水の浄化過程における天然放射性核種の主たる除去に、発生土が重要な役割を果たしていることに注目して来た²⁾。沈殿凝集剤としての PAC (ポリ塩化アルミニウム) からフロックとして得られる発生土は、汚泥や金属元素の捕集除去のみならず、 U , Th など天然放射性核種も共沈させることが考えられるため、発生土中のこれら核種の分離定量法を確立するとともに、一昨年に引き続いて昨年度の月毎の含有量や放射能比の変化を調べてみた。更には最終浄水作用として効果のある MnO_2 付着石英砂についても U , Th の吸着量を求めたところ、 U の場合全く完全にはこれら水道水浄化系では除去され得ず、極微量水道水に混入している可能性が示唆された。そこで浄水操作前後の U の含量変化を調べ、除去効率を見積もってみることにした。

2. 発生土として、信濃川および阿賀野川より採水している新潟市水道局の鳥野野および阿賀野浄水場からそれぞれ毎月採取した。水分を遠心分離により除去したあと $120^\circ C$ のオーブン中で一晩乾燥した発生土粉末を 1g 精秤し分析試料とした。 U , Th の分析には 7N HNO_3 溶液の加温下でのリーチングを行ない、収率トレーサー (^{232}U - ^{230}Th) を添加のあと浮遊し、予備実験結果をもとに、 U のみの分析のためには MIBK - $Ca(NO_3)_2$ - EDTA 系で、 U , Th の同時分析には酢酸エチル - $Al(NO_3)_3$ 系で抽出を行ない、引き続き陰イオン交換樹脂柱を通して、 Th , U を単離したあと、後者についてはイソプロピルエーテルで完全に Fe^{3+} を除去したのち、ステンレス板上に電着し、これを換源として α-スペクトロメトリーを行なった。 MnO_2 付着砂についても発生土とほぼ同様な分析操作を用いた。

一方河川水や水道水からの U の捕集には、円錐状の特製容器に 200ml の試料水を採取し、既知量 (17dpm) の ^{232}U を添加後、 C , HCl 300ml を加えて酸性にした状態で一昼夜放置し CO_2 フリーとしたのち、 Fe^{3+} として 500mg を添加混合した。ついで C , NH_4OH 溶液を添加して pH をほぼ 8 に整え、この状態で 2 日間放置し、 $Fe(OH)_3$ の沈殿の生成沈下を行っ

おはしもとつを・まるやまあつこ・わたなべじゅんいち・くどうひさあき・
そとばやしだけし

た。その後用錐容器下部より $Fe(OH)_3$ 沈殿を含む水を集め、遠心分離により $Fe(OH)_3$ を集めた。 $Fe(OH)_3$ 沈殿をHFを含む混酸で溶解し、更に加熱し含まれるSiを完全に除去したフラクションについて、前述の発生土処理と同様な分析手法でUの分離および定量を行なった。共沈法による捕集以外に、水道水からのUの捕集に純水製選イオン交換樹脂柱を用い、陰、陽各イオンとして存在するU量と同位体比も調べてみた。

3. 鳥屋野および阿賀野浄水場より得たU含量と、 $^{234}U/^{238}U$ 比の昨年度における月毎の変化を図1-(a)(b)に示す。U含量は、鳥屋野に比較してやや阿賀野浄水場からの発生土の方が高目の値を示しているものの、ほぼ1~3ppmの範囲にある。この値はPAC自身から混入する可能性のある最大U量のほぼ10倍であると見積られ、かつ原水と水道水のU含量の比較結果とから発生土含有のUを全て原水としての河川由来のものとして良いことが分かった。しかしながら一昨年見られたU含量に独自の季節変動は、ここでは観察されておらず、また発生土のLi含量とU含量との相関関係は見られなかった。その他原水のpH、硬度、有機物含量など発生土中のU含量との関係を調べたが、必ずしも明瞭な相関関係は見られず、天然放射物質の存在状態の複雑さがかげえる。次に MnO_2 付着石英砂に吸着されたU含量と同位体比をまとめたものを表1に示す。鳥屋野、阿賀野試料についてのU同位体比はほぼ図1と一致しており河川水由来のUが吸着していることがわかる。一方問屋、野中の試料は、地下水を水源とする浄水場から得たものであり、地下水系のU同位体比は一般に高い値を示すことが知られているが、ここでの結果も前二者に比較して明らかに高いU同位体比を与えている。浄水の最終過程での MnO_2 -付着砂に原水由来のUが吸着しており、T_{1/2}同位体が必ずしも検出されないことは、Uの方が除去され難いことを示唆している。従って水道水への極微量のUの混入も考えられるので、 $Fe(OH)_3$ 共沈法とイオン交換法によりUを捕集し、同定定量を行なった。共沈法を用いて原水と水道水のU含量を同時に行なったところ、原水含有Uの12%程度は、浄水過程でも除去されず水道水に含まれたままであることが分かった。イオン交換樹脂柱による捕集結果からは、水道水には、ほぼ同程度($\approx 4 \times 10^{-3} \mu g U/l$)の陽および陰イオン状態でUが存在していることが確認出来た。

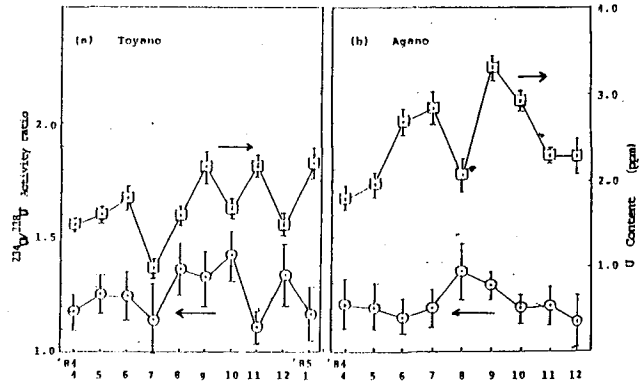


図1. 発生土付着Uおよび同位体比の月毎変化

ここで観察されておらず、また発生土のLi含量とU含量との相関関係は見られなかった。その他原水のpH、硬度、有機物含量など発生土中のU含量との関係を調べたが、必ずしも明瞭な相関関係は見られず、天然放射物質の存在状態の複雑さがかげえる。次に MnO_2 付着石英砂に吸着されたU含量と同位体比をまとめたものを表1に示す。鳥屋野、阿賀野試料についてのU同位体比はほぼ図1と一致しており河川水由来のUが吸着していることがわかる。一方問屋、野中の試料は、地下水を水源とする浄水場から得たものであり、地下水系のU同位体比は一般に高い値を示すことが知られているが、ここでの結果も前二者に比較して明らかに高いU同位体比を与えている。浄水の最終過程での MnO_2 -付着砂に原水由来のUが吸着しており、T_{1/2}同位体が必ずしも検出されないことは、Uの方が除去され難いことを示唆している。従って水道水への極微量のUの混入も考えられるので、 $Fe(OH)_3$ 共沈法とイオン交換法によりUを捕集し、同定定量を行なった。共沈法を用いて原水と水道水のU含量を同時に行なったところ、原水含有Uの12%程度は、浄水過程でも除去されず水道水に含まれたままであることが分かった。イオン交換樹脂柱による捕集結果からは、水道水には、ほぼ同程度($\approx 4 \times 10^{-3} \mu g U/l$)の陽および陰イオン状態でUが存在していることが確認出来た。

表1. MnO_2 付着石英砂中の吸着U

浄水場	U含量ppm	$^{234}U/^{238}U$
鳥屋野	1.22 ± 0.05	1.14 ± 0.03
阿賀野	0.24 ± 0.01	1.34 ± 0.08
問屋	0.13 ± 0.01	1.53 ± 0.14
野中	0.42 ± 0.03	2.26 ± 0.12

よりUを捕集し、同定定量を行なった。共沈法を用いて原水と水道水のU含量を同時に行なったところ、原水含有Uの12%程度は、浄水過程でも除去されず水道水に含まれたままであることが分かった。イオン交換樹脂柱による捕集結果からは、水道水には、ほぼ同程度($\approx 4 \times 10^{-3} \mu g U/l$)の陽および陰イオン状態でUが存在していることが確認出来た。

- 1). T. Hashimoto, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 92(2), 407-414 (1985).
- 2). 橋本哲夫他, 第28回放射化学討論会, 1A06 (1984) 甲南大学

(東邦大理)〇高田 稔 斎藤信房 (明治大工)佐藤 純

はじめに わが国にリン酸肥料の原料として輸入されているリン鉱石中には、相当な量のウランが含まれていることが知られている。我々は、世界各地より産出するリン鉱石中に含まれる放射性核種の分析を、 γ 線スペクトロメトリー及び α 線スペクトロメトリーを用いて行ない、その結果を報告してきた。^{1),2)} 一連の測定から、フロリダ産リン鉱石について、砂状リン鉱石中にペレット状リン鉱石のまざったもの (Table 1-A, No. 5, 6, 8) が、より多くのウランを含むことがわかった。今回、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石を分けて、 γ 線スペクトルを測定したので、その結果を報告する。

実験 フロリダ産リン鉱石 (No. 5, 6, 8) を9メッシュ (2mm) のふるいにかけて、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石に分けた。次に、それぞれを80-170メッシュに粉砕して、ポリプロピレン製容器につめ、Ge半導体検出器を用いて、5日間 γ 線スペクトルを測定した。 ^{238}U は ^{234}Th の63.2 keV, ^{226}Ra は ^{214}Bi の609 keV, ^{210}Pb は ^{210}Pb の46.5 keV, ^{232}Th は ^{228}Ac の911 keVの γ 線を用いて、それぞれ定量を行なった。

また、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、リン鉱石を王水で分解後、酢酸エチル抽出、陰イオン交換法によりウランを分離し、ステンレス鋼製試料皿に電着して、Si(Au)半導体検出器を用いて、 α 線スペクトルを測定して求めた。

結果及び考察 結果は、Table 1-A, 1-Bに示す通りである。ただし、カッコ内の数字は、誤差を示す。また、No. 1-4, 5a, 6a, 8aは砂状リン鉱石、5b, 6b, 8bはペレット状リン鉱石、No. 9の形状は不明である。

Table 1-Aから、フロリダ産リン鉱石では、ウラン系列核種は、ほぼ放射平衡にあると考えられる。また、ウラン含有量に対して、トリウム含有量が著しく少なく、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \geq 1$ であることから、フロリダ産リン鉱石中のウランは、海水などの天然水に由来すると考えられる。さらに、ペレット状リン鉱石を含むNo. 5, 6, 8では、ウラン含有量が多いことがわかる。

Table 1-Bに、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石を分けて、測定した結果を示した。この表から、ペレット状リン鉱石は、砂状リン鉱石より、ウラン含有量が多く、トリウム含有量が少ないことがわかる。

Fig. 1に、フロリダ産リン鉱石中の $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比とウラン含有量の関係を示した。この図から、ペレット状リン鉱石は、砂状リン鉱石より大きい $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比をもち、全体としては、 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比が大きい程、ウラン含有量が多い傾向がみられる。

以上のような、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石の相異点は、リン鉱石の起源物質、生成時及び生成後の環境の違いに起因すると考えられるが、これについては、さらに、これらのリン鉱石の組成を調べて、考察する予定である。

たかだみのる・さいとうのぶさ・さとうじゅん

Table 1-A. Analytical Results of Floridan Phosphorites

No.	U-238 ($\times 10^{-6}$ g/g)	Ra-226 ($\times 10^{-12}$ g/g)	Th-232 ($\times 10^{-6}$ g/g)	U-234 U-238	Ra-226 U-238	Pb-210 U-238
1.	71(3)	24(2)	< 11	1.03(1)	0.99(6)	1.03(9)
2.	71(3)	24(2)	< 13	1.02(1)	1.01(6)	1.04(9)
3.	76(3)	26(2)	< 16	1.04(1)	1.00(6)	1.04(9)
4.	70(3)	24(2)	< 18	1.03(1)	1.02(6)	1.05(9)
5*	102(4)	34(3)	< 7	1.02(1)	0.99(6)	1.03(9)
6*	103(4)	33(3)	< 5	1.01(1)	0.96(5)	1.00(9)
7.	79(3)	26(2)	< 13	1.02(1)	0.97(6)	1.02(9)
8*	93(3)	32(2)	< 10	1.02(1)	0.97(6)	1.01(9)
9.	76(3)	26(2)	< 12	1.02(1)	0.98(6)	1.00(9)

*: Containing pelletal phosphorites

Table 1-B. Analytical Results of Sandy and Pelletal Phosphorites from Florida

No.	U-238 ($\times 10^{-6}$ g/g)	Ra-226 ($\times 10^{-12}$ g/g)	Th-232 ($\times 10^{-6}$ g/g)	U-234 U-238	Ra-226 U-238	Pb-210 U-238
5-a.	85(3)	29(2)	< 9		1.01(6)	1.00(9)
5-b.	116(4)	38(3)	< 3		0.98(6)	1.00(9)
6-a.	88(3)	29(2)	< 6		0.95(5)	0.96(9)
6-b.	111(4)	36(3)	< 5		0.97(6)	0.96(9)
8-a.	86(3)	28(2)	< 10		0.96(5)	0.99(9)
8-b.	117(4)	38(3)	< 5		0.96(5)	0.94(9)

a; Sandy phosphorites (-9mesh)
b; Pelletal phosphorites (+9mesh)

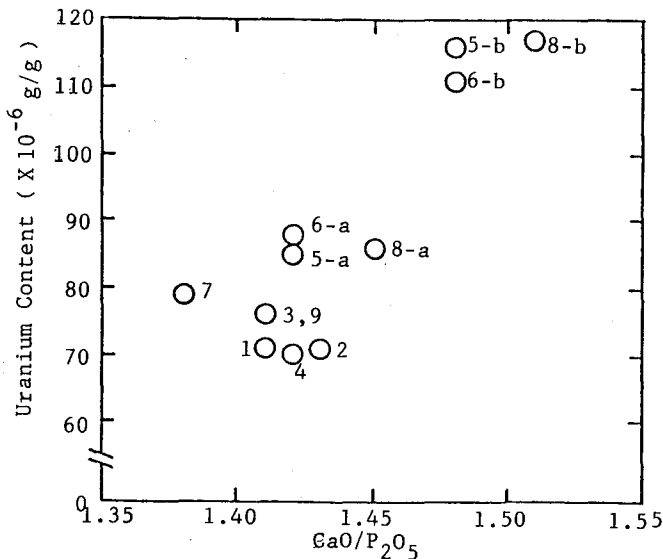


Fig.1 Relationship between CaO/P₂O₅ Ratio and Uranium Content in Floridan Phosphorites

参考文献

- 1) 高田, 竹田, 斎藤, 小橋;
第21回理工学における同位元素
研究発表会要旨集, 3a-III-9
(1984)
- 2) 高田, 竹田, 斎藤, 佐藤;
第22回理工学における同位元素
研究発表会要旨集, 3a-III-9
(1985)

放射化分析のための γ 線スペクトロメトリー
(GAMA-IVシステム)の開発

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟, 松本妃代, 平井昭司

1. はじめに

機器中性子放射化分析法 (INAA) は高感度な分析法のひとつとして, 環境試料等の微量元素の分析に活用されており, 今後ますますその応用範囲が拡大されていくものと思われる。武蔵工業大学原子力研究所ではTRIGA-II型原子炉を所有しており, これと直結した放射化分析のための γ 線スペクトル自動分析システムを1975年以来開発製作してきた。初期のGAMA-Iシステム¹⁾はデータ収集用と解析用の2台のミニコンピュータ (日本データゼネラルNOVA-01) を中心に構成されている。以後, 1978年と1983年とにマイクロプロセッサを用いた γ 線スペクトル収集専用のGAMA-IIとGAMA-IIIシステムを開発した。さらに, GAMA-Iシステムは製作後10年を経過し, 老朽化してきたため, 新たに測定から解析までをオンラインで行うシステムを開発することになった。

今回開発したGAMA-IVシステム (応用光研工業編製作) は収集部にパーソナルコンピュータ (ソードM343) を用い, 解析部にスーパーミニコンピュータ (日本データゼネラルECLIPSE MV/4000, 32ビット) を用いており, GAMA-I同様, 収集部と解析部はオンラインで結ばれており, 高性能な分析システムになっている。

2. スペクトル収集部

Fig.1にGAMA-IVシステムの全体のブロック図を示す。収集部は先に開発したGAMA-IIIシステム²⁾とCPU, キャラクタディスプレイが異なる以外はほとんど同じ仕様になっている。データ収集は, 8192チャンネルで21ビット/チャンネルとし, データ20ビット (最大約100万カウント) とマーカー1ビットの構成でDMA (Direct Memory Access) モードで収集される。収集領域は, 1/1の他に1/2または1/4単位で分割収集も可能で, さらにアンチコンプトンスペクトル測定の際に, コインシデンスとアンチコインシデンスのスペクトルを同時に収集できる。このスペクトルデータを収集する24kバイトのメモリユニットを3組有しており, プログラムで切り換えることができる。

データ収集中は3台のディスプレイに全体のスペクトル, 部分拡大スペクトル及び操作・測定条件が同時に表示される。拡大スペクトルの拡大部分は全スペクトル中に輝度表示され, かつキャラクタディスプレイに拡大部分の始めと終わりのチャンネルが表示される。さらに部分拡大ディスプレイでは, チャンネルを任意に移動できる連続した3チャンネルのサーチ・マーカーが輝度表示され, その中央チャンネル番号と, 輝度表示された3チャンネルのカウント数がやはりキャラクタディスプレイに表示される。キャラクタディスプレイは, 40文字×25行のカラー表示であり, スペクトル情報と測定条件などが表示される。また測定中は1秒毎の不感時間率がディスプレイに表示される。

測定条件の設定, データ転送などの操作は制御プログラム (コンバイラ型BASIC言語, 一部アセンブラ言語) により管理される。収集データにはスペクトルのほかに256バイトか

すずき しょうご, まつもと きさよ, ひらい しょうじ

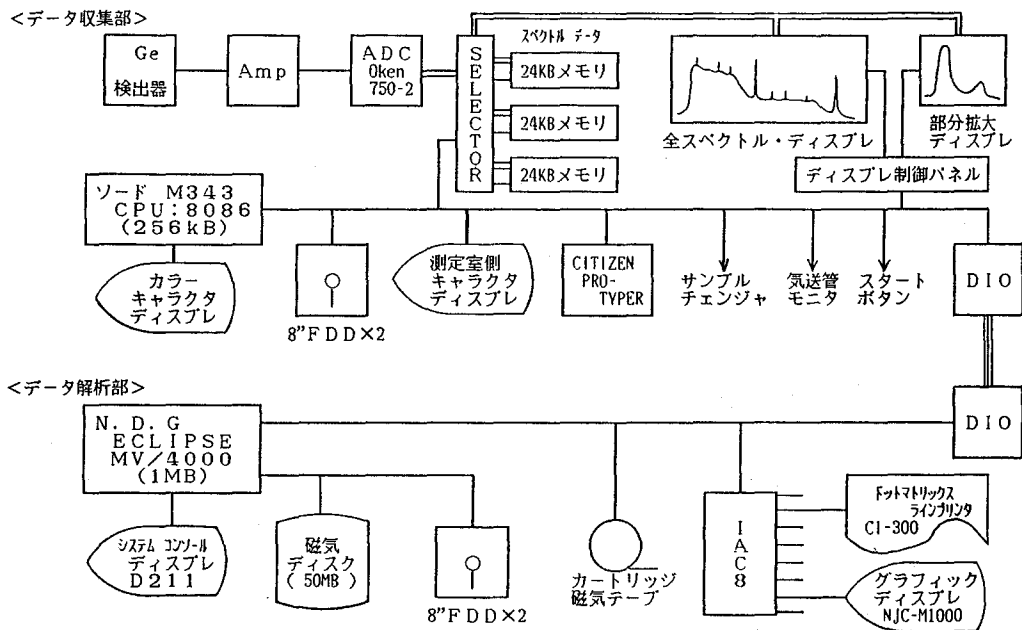


Fig. 1 GAMA-IV システム ブロック図

ら成るラベルが付加される。ラベルには測定条件，測定開始・終了年月日時分秒，True Time, Live Time (1/100秒単位, 8桁) が自動的に記録され，さらにキーボードより照射終了時刻，試料名が記録される。このラベルはキャラクタディスプレイに表示されるとともに検出器室側（操作部と検出器部とは別々の部屋に設置されている）のキャラクタディスプレイにも同時に表示され，これを確認することによって試料の取換えや測定条件の誤設定を防止する。測定されたスペクトルとラベルは解析部へ24ビットパラレル転送で送られる。

3. スペクトル解析部

解析部のスーパーミニコンにはコンソールディスプレイ，磁気ディスク（50Mバイト），カートリッジ磁気テープ，8インチフロッピーディスクユニット2台，グラフィックディスプレイ及びドットマトリックス・ラインプリンタがついている。8インチフロッピーディスクはGAMA-IIIや他の γ 線スペクトロメトリーからスペクトルデータを受け取るために用いる。磁気テープは磁気ディスクのバックアップ用を使用する。

γ 線スペクトルの解析プログラムはFORTRAN 77で書かれており，先に開発したコンパイラ型BASIC言語を使ったパーソナルコンピュータによる解析プログラム³⁾と同じアルゴリズムを用いており，ピークサーチから，最小二乗法によるピーク面積の計算，核種の定性，半減期補正などが行われて，定量値がppm単位で求められる。解析中のグラフィックディスプレイには，現在解析しているピークの付近が表示される。解析結果とスペクトルはプリンタにより出力される。今後，解析部の端末機を増設し，複数のスペクトルを同時に解析することが出来るようにする予定である。

文献 1) Y. Murata, et al.: J. Radioanal. Chem., 36 (1977) 525.

2) 鈴木章悟，飯島伸一，平井昭司：第27回放射化学討論会要旨集（1983）38.

3) 鈴木章悟，平井昭司：Radioisotopes, 34 (1985) 155.

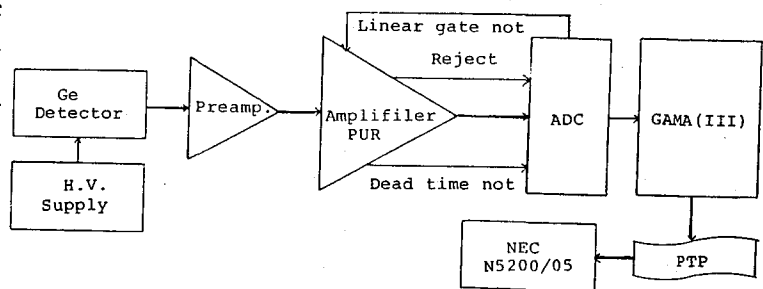
(武蔵工大 原研) ○平井昭司 鈴木章悟

1. はじめに

放射化分析法において、試料をどのような照射源で放射化しても、その後の γ 線スペクトロメトリーを行う際に注意しなければならない点がある。そのひとつに生成放射能が高く、計数率が高い状態で γ 線測定する場合の注意がある。このような状態で γ 線スペクトロメトリーを行うと、パルスバイルアップによる数え落とし、不感時間率の増大による数え落とし等が生じ、真の値より低い誤差の多い結果になってしまう。通常、このような結果を避けるために、主に①試料量ならびに照射量を調整する②冷却期間を設ける③試料と検出器とのジオメトリーを調節するなどの配慮を行う。しかしながら、注目する放射化した核種の半減期が短く、試料に含有する注目する元素量が少なく、化学的分離・濃縮操作を行わないで γ 線測定する場合、上記の配慮を行わないで、止むを得ず高計数率の状態でも測定しなければならない。本研究では、このような状態におけるパルスバイルアップによる計数の数え落としの補正方法ならびに不感時間率・半減期の補正方法を検討した。分析は、ムラサキイガイ(国立公害研:環境標準試料)中のバナジウム、Bovine Liver(NBS:標準試料)中のセレン、ピッチ中のアルミニウムについて行った。

2. γ 線スペクトロメトリー

パルスバイルアップによる計数の数え落としの補正のため、リニアアンプにライブタイム補正とパルスバイルアップを排除する機能(PUR)をもつCanberra Model 2020 アンプを γ 線測定システム(図1)に使用した。また、本システムの中心をなす波高分析器は、我々が開発したシステム(GAMA-III)である。本システムでは、 γ 線測定中に1秒間毎に不感時間(DT)率を表示し、かつ、メモリーに収納し、測定後、紙テープにその内容を出力し、正確な不感時間率、半減期の補正が行えるようになっている。 γ 線ピークの解析は、出力された紙テープのデータをフロッピーディスクに書き換え、パーソナルコンピュータ(NEC:N5200/05)により行った。

図1 γ 線測定システム

ひらいしろうじ・すずきしろうじ

3. 結果と考察

PURの性能を調査するため、弱い放射能を持った鉄試料に⁵⁷Cs線源の放射能強度を変化させながら、鉄試料中のγ線ピーク面積がどれだけ変化し、かつ、補正できるかを調べたのが図2である。図から明らかなように不感時間率の増大すなわち高計数率になっても、PURを作動させた場合には、注目するγ線ピーク面積はほぼ一定の値を保っていることが判る。しかしながら、線源が同一の強さであっても、表示される不感時間率の値は異なっている。これは、PUR機器の動作原理に依存するものである。

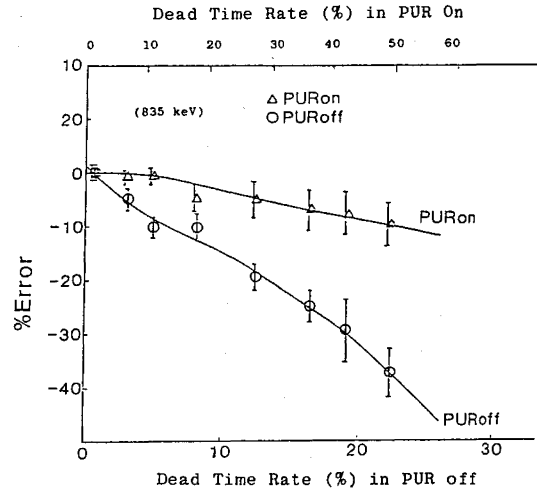


図2 PURの性能

次いでムラサキガイ、Bovine Liver、ピッチの試料をを武蔵工大炉の気送管(熱中性子束: $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で放射化した後、²⁴Na、³⁶Clの多い中の⁵¹V、³⁶Na、³⁵Cl、²⁶Alの多い中の⁷⁵Se、⁵²V

表1 PUR OFF とONとによるBovine Liver中のセレン

の多い中の²⁶Alの検出・定量を行った。その結果を表1、表2に示す。いずれの結果もPURを働かせてγ線測定をした方が、計数の数え落としも少なく、定量値が高くなっている。

PUR OFF				PUR ON			
CT (sec)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (ppm)	CT (sec)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (ppm)
20	101	5- 4	1.02	20	69	6- 6	1.02
40	101	4- 4	0.92	40	101	10- 9	1.03
20	299	11-10	0.68	20	203	15-13	0.91
40	302	10- 8	0.83	40	200	14-12	1.05
20	307	12- 9	0.70	20	302	23-18	0.79
40	304	10-10	0.70	40	299	20-18	0.78
20	200	9- 7	0.80	20	203	16-13	1.00
40	203	7- 7	0.83	40	200	16-13	0.83
20	299	11- 8	0.82	20	304	24-18	0.84
40	302	10- 9	0.79	40	307	19-16	0.93
Average			0.81±0.10	Average			0.92±0.10

表2 PUR OFF とONとによるピッチ中のアルミニウム

PUR OFF				PUR ON			
CT (min)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (mg/g)	CT (min)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (mg/g)
2	10	21-14	4.6	2	13	52-30	5.7
4	13	19- 6	5.4	4	10	32- 9	6.1
6	10	10- 8	5.8	6	10	22-13	6.1
14	31	8- 5	6.3	14	34	13-10	6.1
Average			5.5±0.7	Average			6.0±0.2

(京大原子炉) ○小山睦夫 松下録治 高田実弥

1. はじめに

元素ごとの標準を用意しないで、中性子フラックスあるいは中性子スペクトルを評価し得る小教元素より成るモニターを試料と同時に照射し、照射、冷却、測定条件等の実験上のデータと壊変定数、熱中性子断面積、レゾナンスインテグラル、γ線分岐比、同位体存在度等の核定数を用いて検出し得る全ての元素の定量を行なう方法は簡便で人間の間違いの機会も少なく、得られる情報は最も多い。しかし、核定数は全ての核種について真の値に近い訳ではないので誤差の原因の大半はこれに帰せられると云って良い。核定数の内容を検討すると、単純な比例定数として扱えるものと、やや複雑な関係を示す定数に分けられる。前者には、γ線分岐比や同位体存在度があり、また良質な熱中性子場で照射する場合には熱中性子断面積もこのカテゴリーにはいる。壊変定数やレゾナンスインテグラルは比例定数として扱えない。これらの定数のうち壊変定数と同位体存在度は、放射化分析の目的のためには充分の正確さと精度を持っている。その他の定数の正確さがここで問題となる。実際の分析においては、比例定数的に扱える定数の不正確さを補正するためには問題の核種には経験的に得られた補正係数を掛けておけば、その原因を追求しなくても分析データとしては充分でありうが、かぶり一般的に用いられている定数である以上、可能な限り真に近いデータを求めておくことも意義があると思われる。

2.

中性子のスペクトルを考慮すれば、測定されたγ線の強度と元素量との関係は次式によって示される。

$$W = AM / C_n C_e n U_0 \hat{\sigma}$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 (g + rS)$$

ここで、 W : 元素重量, A : 測定された放射能強度, M : 原子量, $\hat{\sigma}$: 実効断面積, σ_0 : 2200m/sec 中性子に対する断面積, g : $1/v$ からのずれ(多くの核種は近似的に1), r : スペクトルインデックス ϕ_{epi}/ϕ_{th} , S : レゾナンスインテグラルと σ_0 の比に關係するパラメータ, n : 中性子密度, U_0 : 2200m/sec

C_e は、照射時間、冷却時間、特定のエネルギーのγ線に対する検出器の検出効率等の実験上の補正項および定数を含み、 C_n にはアボガドロ数、同位体存在度、γ線の分岐比が含まれているものとする。中性子スペクトルに対する補正は、実効断面積 $\hat{\sigma}$ を用いて行なわれすが、良質なサーマルカラムで照射した時には、 r が充分小さくなるため $\hat{\sigma} = \sigma_0 g$ となり、熱中性子断面積も比例定数として扱える。

3. 実験

用いた照射設備は、KUR重水および黒鉛サーマルカラム(金Rcd < 1/5000)、および圧気輸送管 $Pm-1$, $Pm-2$, $Pm-3$ (金Rcd 6~7) である。γ線の検出効率はアマージウム

こやまむつお まつしにりくじ にかたじつや

から購入した $1 \mu\text{Ci}$ 混合線源を用い、高エネルギー側では ^{24}Na 1368 keV γ 線を内挿し補外した。

モニターとして、Cr, Co, Au, U, Na, Mn 等我々の経験上も核定数が正確な核種を用いた。元素標準は全て溶液を用い、ミリポアフィルターにモニター標準溶液とともに着床した。これは、中性子フラックスおよびスペクトルの照射カプセル内での変化を補正するためである。

4. 結果

我々が現在用いている核データファイルは、中性子断面積は IAEA の Handbook, γ 線の分岐比は Table of Isotopes を主として収集している。この様なデータファイルを用いたとき、元素標準採取量と計算値が 20% 以上異なる核種は、 ^{115}Cd , ^{127}I , ^{175}Yb , ^{175}Hf であった。 ^{82}Br は、試料の化学環境、照射時間によって変化する場合が多いが、Ce や I と同様ハロゲン元素の性質として、放射線効果やフォトリソグラフィ効果によって揮発性成分が生成し、ポリエチレン封入し程度では揮散損失が起る場合が多いからである。当然今回問題となるヨウ素についても同様の現象が起るが、我々はポリエチレンに I_2 をドープした場合、耐放射線性が著しく向上し、照射中の揮発損失は一切認められないことを見出したことおよびヨウ素の放射化は 1 分以内の短時間照射で充分であることのために、ヨウ素の問題には逢着しない。ヨウ素に対するこの様な問題は SN 値が可能性があるとと思われる。

Table 1. Thermal cross sections and resonance integrals of ^{115}Cd , ^{127}I and ^{175}Yb .

Isotope	Product	σ_0	RI or I
^{114}Cd	^{115}Cd	0.30	21
^{127}I	^{128}I	6.2	150
^{174}Yb	^{175}Yb	65	31

Table 2. γ -ray energies and their abundances of ^{115}Cd , ^{128}I and ^{175}Yb

Isotope	E keV	Abundance (ref.)	(recommended)
^{115}Cd	231.0	0.0085	
	260.8	0.022	
	336.2	0.501	
	492.1	0.105	
^{128}I	527.7	0.339	
	442.9	0.16	0.12
	526.5	0.096	0.0116
^{175}Yb	969.4	0.024	0.0029
	113.4	0.174	0.0405
	282.5	0.028	0.0656
	396.4	0.060	0.135

さて、Table 1 には断面積と、Table 2 には γ 線のエネルギーと分岐比を示した。これらの核の分岐比が一般的にカスケードで γ 線が放出される場合には、測定時にサムピークの出現に注意する必要があるが、我々の測定は 10cm 以上線源をばねしているため、サムピークへの流れ込みは無視できる。 ^{128}I の場合には、 γ 線の相対強度の測定データには新しいものが報告されているが、絶対測定は 1950 年代の Wu によるものしかない。 ^{175}Yb についても絶対測定は古いデータしかなく、Table 2 に示した recommend 値は、我々が種々の中性子場での放射化率を測定し、 γ 線分岐比に問

題があると結論づけられた上で測定計算したデータである。 ^{115}Cd については断面積も分岐比のいふゆえに原因があるかは結論づけられないが、断面積が間違っている可能性が高い。

(金沢大・理) ○青田尚美・千田賢一・橋本忠篤・深澤拓司・
 浜島靖典・坂本 浩

〈序〉 日本地質調査所(GSJ)発行の標準岩石試料について、希土類元素を中心に中性子放射化法(NAA)と蛍光X線法(EDAX)を用いた分析を行ってきた。これまで、旧試料(JB-1, JG-1)の推奨分析値の再検討を行い、新試料については、約30の元素を定量した。今回は、核分裂飛跡法(F.T.法)と ^{239}Np 法により、まだ定量していなかったUの濃度を定量し、また、原子炉におけるNAAでは難点のあるAl, Siについて、14 MeV中性子放射化による分析を試みた。これらの方法と共に新しく得た結果を、既に得られている別の方法による結果と比較しつつ報告する。

〈試料〉 GSJ旧試料: JB-1(北松浦玄武岩), JG-1(沢入花崗閃緑岩)

GSJ新試料: JA-1(安山岩・箱根), JB-2(玄武岩・三原山), JB-3(青木ヶ原玄武岩), JGb-1(斑いれ岩・福島県), JR-1(流紋岩・和田峠・小泉郡)
 JR-2(流紋岩・和田峠・諏訪市), JP-1(橄欖岩・北海道様似郡), JA-2(安山岩・香川県), JG-2(苗木花崗岩), JF-1(長石・長野県木曾郡),
 JB-1a, JG-1a(上記JB-1, JG-1の再調製)

〈ウラン分析〉 (1) F.T.法 標準岩石試料11種について、メノウ乳鉢で再粉後減圧デシケータ中で一夜乾燥後秤量し、原子炉用高純度ガラスaitをホルダーとし、600°C, 1hr γ -線の白雲母検出器を用いて、京大原子炉圧気輸送管 No. 2 ($\phi_{\text{in}} = 3 \times 10^{15} \text{ m} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で各2, 15, 30分間の照射を行い、放射能冷却後、マイカを46% HFでエッチングし、T.Vカメラ付顕微鏡で各試料のトラック密度を計数した。

(2) NAA法 F.T.法でウランの偏在によるものと思われるクラスターの生じたもの。また、ウラン濃度の高い試料について、100~200 mg を秤取し、ポリエチレン管に密封、上と同じ原子炉位置で30分照射した。適当な冷却後、 ^{235}U (m, β^-) ^{239}Np による ^{239}Np を ^{237}Np L-サーヒヒにもに化学分離し、Ge(Li)-2KPHAを用いる β 線スペクトロメトリーを行い、定量した。収率は、 ^{237}Np の娘核種である ^{233}Pa の成長を測定することによって求めた。

両法ともに、ウラン濃度は、同時照射したJB-1(1.8 ppm)との比較により求めた。

〈Al, Si分析〉 上記の標準岩石試料14種について約70 mg を秤取し、金沢大学RIサブセンター・14 MeV中性子発生装置で付属気送管を用いて、ビームモニターのAl板ヒヒにもに5分間照射を行い、 ^{28}Si (m, p) ^{28}Al , ^{27}Al (m, p) ^{27}Mg による ^{28}Al ($T_{1/2} = 2.24 \text{ min}$) ^{27}Mg ($T_{1/2} = 9.46 \text{ min}$) をGe(Li)-2KPHAを用いる β 線測定で定量し、クロマト用の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 混合物を用いた校正曲線を基に濃度を求めた。測定は、照射後30 sec. 以内に開始しAl板 (^{27}Mg 844 keV, 1014 keV) と試料 (^{28}Al , 1779 keV, ^{27}Mg 844 keV, 1014 keV) を交互に200 sec. 測定をくり返し、 $T_{1/2}$ を確認しつつ定量した。

〈結果と考察〉 (1) ウラン分析 F.T.法, NAA法により求めたウラン濃度を、表1に示した。

あおたなおみ・せんだけんいち・ほしもとたであつ・ふかエわたくじ・ほまじまやすり
 さかもとこう

F. T.法(表1)では
2(2回), 15, 30分の照
射を試みたが, JG-1,
JG-1a, JB-2, JG-1b,
JP-1以外は, 統計誤
差1%以内で一致し
た。JG-1, JG-1aの
15分は, クラスタ
ーによる数え落としが
原因と考えられる。
JB-2の15分の高い値
は原因不明である。
JP-1, JG-1bは低濃
度のためばらつきが
大きい。NAA法で

表1. ウラン分析結果

irrad.	Fission Track Method					NAA	Compiln. ³⁾
	2min.	2min.	15min.	30min.	mean		
JG-1	3.43 28	3.07 30	1.88 9		3.26 25	3.31 14	3.3
JA-1	0.42 5		0.41 3	0.40 1	0.40 2		0.35
JB-1 _a	1.70 17	1.94 17	1.94 10		1.89 14	2.02 8	
JB-2	0.17 2		0.27 2	0.14 1	0.15 2		0.17
JB-3	0.59 6		0.55 4	0.61 2	0.60 4		0.31
JG-1 _a	3.83 29	3.52 28	2.72 12		3.67 22	1.92 9	
JG-1 _b	0.08 1		0.10 1	0.18 1	0.12 6		2.7
JP-1	0.024 8		0.006 2	0.017 2	0.012 10		
JR-1	8.43 53	8.52 59	9.07 35		8.81 38	7.40 2.03	8.8
JR-2	11.3 7	10.0 7	10.9 4		10.8 7	10.6 3.2	9.8

注: 下段は誤差を示す。

は化学収率が低か、ため、誤差大となっているが、JG-1a以外はF. T.法と良い一致を示している。JG-1aのうち高いは、化学収率が極端に低いと思われる。JG-1bとJB-3は、参考値とちがった値を示したが、本研究内では一致している。

(2) Al, Si分析 JB-1, JG-1をそれぞれ6回ずつ照射、定量し、平均値を求めた結果を示したのが表2である。

表2. Al, Si分析結果

	Al ₂ O ₃ (%)		SiO ₂ (%)	
	This w.	Compiln. ⁴⁾	This w.	Compiln. ⁴⁾
JB-1	14.93±1.10	14.51±0.21	47.58±1.18	52.23±0.44
JG-1	16.86±1.18	14.23±0.21	71.87±1.75	72.28±0.46

いずれも誤差3%以内では推奨値と一致した値が得られた。

この方法は、短時間(1回当たり照射5分、測定約30分)で行うことができ、妨害ピークもなく、同じ試料をくり返し照射できる。照射回数を増やすことにより、精度を高めることが可能である。現在、この方法による全試料の定量を検討中である。

なお、他の元素の新しい分析値についても言及する予定である。

- 1) 坂本 浩他, 第27回放射化学討論会講演予稿集, 1B12, (1983).
M. Ebihara et al., *Anal. Sci.*, (1985, in press).
- 2) 葉袋佳孝他, 第29回放射化学討論会講演予稿集, P07, (1985).
- 3) 安藤 厚他, 日本地球化学会年会要旨集, 2C10, (1983).
- 4) A. Amdo et al., *Geochem. J.*, 8, 175 (1974).

(奈良教育大, 島根大・理) 〇三辻利一 伊藤晴明 黒瀬雄士
杉直樹

1 演者らは長年わかって、全国の窯跡出土須恵器を分析して来た。その結果、引き出され結論の一つは、フオッサマグナ辺りから東側の窯跡出土須恵器は西側のものよりもRb量が少ないということである。粘土を高温焼成しても、化学特性は変動しないことが確かめられているので、このことは東日本の粘土はRb量が少ないことを意味する。このことから、演者は東日本は西日本に比べて地球化学的Rb量が少ないことを示していると考えた。そうであれば、東日本の岩石にもRb量は少ないはずである。このことを確かめるために、同一種類の岩石を全国的に分析し、そのRb量を比較してみる必要がある。その岩石として、二次的な岩石である水成岩や変成岩ではなく、マグマから直接生成する火成岩が適している。しかも、全日本をわけて、比較的多く散在する花崗岩類の分析がこの研究に最適であると考えた。このような訳で、全日本の花崗岩類の地球化学的研究が始まった。既に、演者らは福井県敦賀半島の花崗岩がRb-Sr分布図上で一定の化学特性を示すことを確かめた¹⁾。それから、花崗岩は不均一系とはいえる、多数サンプリングして分析すれば、各地の花崗岩の化学特性を調べることもできると推察した。特別なサンプリングと分析方法を要なくとも、通常のバルク分析で、全国の花崗岩に関する情報が得られると考えた。ここでは全日本の代表的な花崗岩を蛍光X線分析して結果をついて報告するとともに、一部、放射化分析して結果をついても報告する。

2. 比良山、階上岳の花崗岩は三辻らが採集した。また、東北、中部地方、九州各地の花崗岩は伊藤が、また、一部は大塚有立大、政増田康之氏が採集した。試料は粉末にして蛍光X線分析で、Ca, Fe, Rb, Srを定量した。また、京大原子炉で放射化分析により、LaとScを定量した。

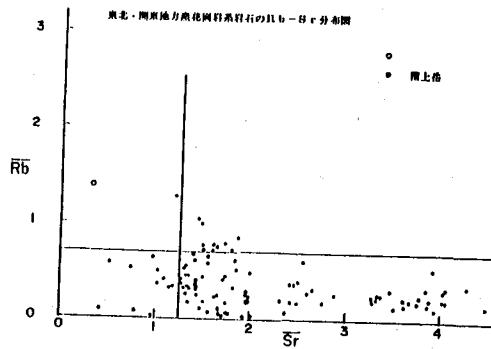
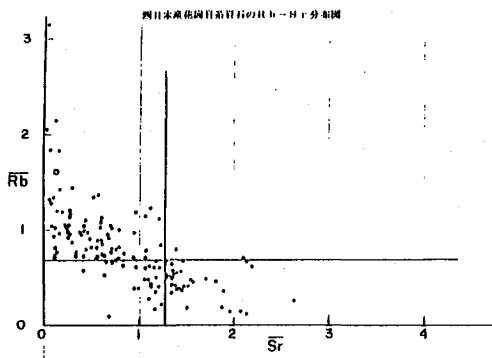
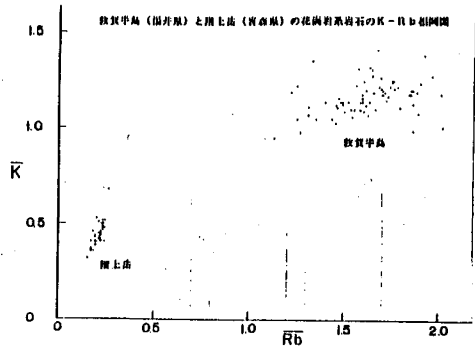
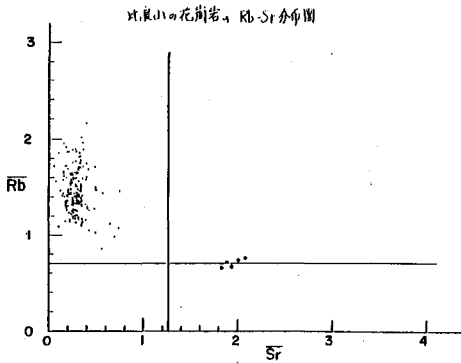
3. この研究の大切な点の一つは花崗岩は不均一系であるから、一つの山塊ごとの程度のばらつきがあるが、常にチェックしておく必要がある。まず、はじめに、比良山でサンプリングした多数の試料のRb-Sr分布図を図1に、また、青森県階上岳の花崗岩のRb-Sr分布図を図2に示す。西日本の花崗岩も東日本の花崗岩も一つの山塊ではある程度のばらつきはあるものの、各々一定のRb, Sr特性をもつことが明らかになった。

次に、朝鮮半島から九州、中国、近畿地方の西日本の花崗岩のRb-Sr分布図を図3に示す。また、関東、東北地方の花崗岩のRb-Sr分布図を図4に示す。両図を比較すると、明らかになり西日本の花崗岩はRb量が大きく、逆に、Sr量が少ない。東日本の花崗岩はこれと対照的な特徴をもつことが分かる。つまり、全日本の花崗岩は一枚岩のように同じ化学特性をもっていないからである。少なくとも、西日本型と東日本型の2型式の花崗岩があることが明らかになった。このことは日本列島の構成に大きな係りをもつ点であるが、何故

みつひとしかず・いとうはるあき・くろせゆうじ・すぎなおき

このようなこととなるのか目下のところは説明はつかない。K₂O, この問題は今後、日本列島の成因を説明する上K₂O大きな手掛りを与えることであろう。

文献 三辻利一, 圓尾好宏: X線の進歩, 才16集 P.77 (1984)



迅速化元素分離に伴う中性子放射能分析法による岩石中のウラン含量

(群馬大学教養・立教大原研)の藤元厚光・戸村健児・増谷民雄

序 岩石試料中のウランは地球化学的に多量の情報を与える重要な元素の一つであり、その存在は各種分析法によって積極的に求められてきた。しかしウランを濃縮して測定する岩石や鉱物を別として、たとえは代表的火山岩の一つである玄武岩中のウランの量はppm以下の以下ウラン分析法には適用できず方法が限られてきて、質量分析法による同位体希釈分析、マイクロン・トラップ分析、中性子放射能分析法(NAA)等の高感度分析法が一般的に用いられる。これらのうち、NAAが最も広く用いられてきたが、これはある程度(マトリックス元素は30ppm、おおよそ1ppm)以上のウラン含有量の定量には非破壊分析が適用でき、その簡便さによることも大きい。この非破壊NAA(INAA)はウラン含有量が小さく存在し他元素種類による妨害が少なくない、信頼性の高い分析データを得ることは難しい。この場合、放射能測定による分離に伴うNAA(RNAA)法が有効な分析法となる。

ウランのRNAA法としては、 $^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$ の反応で生じる ^{239}Np ($t_{1/2} = 2.35\text{d}$)を用いる方法と、 $^{235}\text{U}(n, f)$ で生じる核分裂片(たとえは ^{149}Ba)を用いる方法が一般的である。このうち前者は半減期が長い核種を用いて線スペクトロメトリを行うため、中性子束を低くするために感度を上げることができ、照射後しばらく放置した後に元素分離を行う点において余裕を持った実験を行うことができる。しかし反面、結果が得られるまでに日時を要するという点も大きい。本研究ではウランの含量に ^{238}U の (n, γ) 反応で生じる ^{239}U ($t_{1/2} = 23.5\text{min}$)を用いる方法を検討した。この方法は使用核種の半減期が短いために短期間で結果が得られるが、照射後に目的元素(ウラン)の迅速な元素分離を要する。この方法が岩石中のウランの分析に適用し、どの程度の精度が得られるかを、また方法自体の感度はどの程度であるかを検討した。

実験 今回分析対象としたのは、日本地質調査所及び米地質調査所に配布されている標準岩石と火山岩試料である。粉末状試料を50-200mg程度包紙に包み、ポドミウムαキャプセルに入れて、立教大原原子力研究所Triga II型原子炉の回転試料棚(RSR)で約30分中性子照射した。このときウラン試料(U_3O_8)から調整した標準試料も同時に照射した。照射後、直ちに試料を、あらかじめウランの塩化を乾固してあるジリコニウム錯ループに押し、過酸化ナトリウム(と水酸化ナトリウム)でアルカリ溶解した。冷却後溶解固形物をろ過し、アンモニアで水酸化物を沈殿させ、上澄みを集めた。水酸化物を硝酸(1:1)で溶解し、ウランの溶媒抽出操作を行った。ウランを含む水層に、Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D-2-EHPA)とTri-n-octyl-phosphine oxide (TOPO)のクロレンジ液を加える有機層を加え、ウランを水層から有機層に抽出した。水層を、有機層を硝酸-硝酸アンモニウム水溶液で洗浄後、有機層に炭酸ナトリウム水溶液を加えてウランを水層に逆抽出した。有機層を、水層に

及びはらみつる・とむらじんじ・またたににみお

charcoal を加えて口過し、口液に濃硝酸を加えて加熱した。最終的にオキレン(メタノール溶液)を加えて、ウランをオキレン塩として沈殿させた。このウラン-オキレン塩を口液上に捕集し、乾固したウランを線スペクトロメトリで行った。

ウランの定量には²³⁹U の放射する 74.7 keV のγ線強度を低エネルギー用光子検出器を用いて測定することにより行なった。ウランの化学分離に伴う同元素の化学率は再放射法により求めた。

通常、二試料を同時に照射し、化学分離操作も平行して行なった。ウランの化学分離に要する時間は約 60 分、一試料当り 600 秒間測定を行なった。

結果 Fig. 1 に今回分析した標準岩石試料のうち、JA-1 と JB-1 の二試料のγ線スペクトルを示した。この図では目的とする²³⁹U のγ線、74.7 keV 付近のみを示しているが、ウラン含有量の多い試料では他に同種放射線を出す 43.5 keV のγ線ピークもスペクトル上で認められる。試料は測定器に行き着く前に、試験で測定しており、計数の数値差(いわゆる dead time)はほとんど 0% である。不純物として同定されたものは ^{116m}In ($t_{1/2} = 54.2 \text{ min}$) のみで、上記化学分離操作はウランの放射化学的分离には極めて有効な方法であることを判った。なおこの化学操作でインジウムの変動については今後調べ予定である。

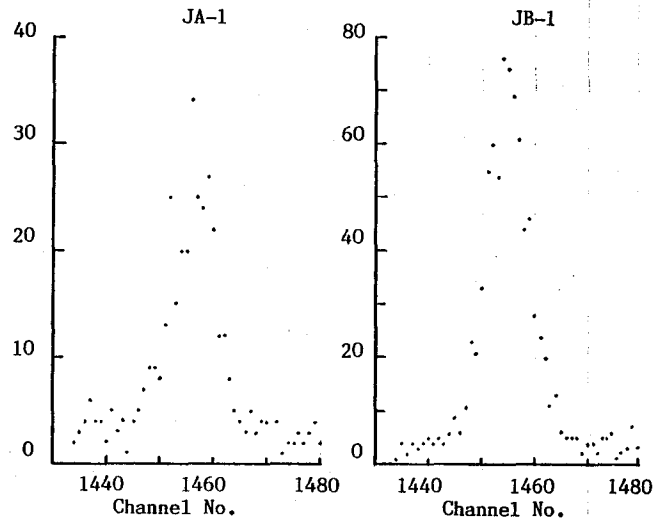


Fig. 1 JA-1 と JB-1 のγ線スペクトル²³⁹U の放射する 74.7 keV のγ線ピーク付近のみを示した。使用した検出器は ORTEC 社製の低エネルギー光子検出器で、CANBERRA 社製 MCA (モデル 40) に接続して用いた。一試料当り 600 秒間計測を行なった。

Table 1 に分析結果の一部を示した。JB-1 は JB-1a 再調整試料で、同一照射試料を分割して測定した。

Table 1 analytical results for uranium in standard rocks.

sample name	amount used (mg)	uranium (ppb)	counting statistics (1σ, %)	chemical yield	literature value (ppb)
JA-1	97.9	281	7.9	0.504	350
JB-2	101.4	185	12.4	0.410	170
JB-1a	110.4	1620	7.8	0.110	
		1800	4.1	0.323	
JB-1	110.4	1950	4.3	0.325	1800

河口堆積物の堆積過程と金属元素の鉛直分布

(九大RIセ、九大理) ○杉原真司 大崎 進 古川良太
百島則幸 高島良正

1. はじめに

土壌や堆積物中での元素の分布と挙動の解明は、環境汚染物質等の移動を考える場合重要である。海底土や湖底土における、放射性核種や各種金属元素を用いての堆積過程や分布の研究は数多く行われているが、これらの放射性核種や金属元素の分布に影響を与えるものは、堆積がおこった状況やそれら元素の存在状態である。堆積環境が変わると、堆積速度や堆積する粒子の組成の変化及びそれに伴う含有成分の変化が見られ、大きな混合等がなければその変化は土壌中に保存される。

本研究では、試料として海底土、湖底土と比べて堆積過程の変動が大きい河口堆積物を用い、河口の堆積状況と堆積速度や元素の分布との関係について調べた。金属元素については多元素が同時に定量可能な中性子放射化分析を適用した。

2. 方法

試料としては、昭和59年7月に福岡市多々良川河口で採取した柱状コア(150 cm)を用いた。柱状コアは1 cm間隔に切断し、乾燥させた後、乳鉢で細かく砕いた。乾燥前後に重量を測定し乾燥減量を求めた。放射性核種は、 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K を、pureGe-LEP S及びGe(Li)半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーにより定量した。測定用試料は細かく砕いたコアをプラスチック容器(底面積19.63 cm²)に入れて作製した。中性子放射化分析は、各試料の約40 mgを短時間用に、約4 mgをサイクル照射用に分取し、ポリエチレン袋、石英管にそれぞれ封入し照射用試料とした。照射はJRR-2で1分、2分(5.4×10^{13} n/cm²·sec)、サイクル(3×10^{13} n/cm²·sec)の照射を行った。標準試料としては、JB-1を用いた。照射試料は短時間照射では照射後速やかに、サイクル照射では約2ヶ月間冷却後、γ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。

3. 結果と考察

柱状コアのサンプリング地点は、引潮の時表面が露出するところであり、川岸から20 m程離れている。河口は、昭和45年に埋め立て工事が行われ、現在の川幅になっている。乾燥減量は大きく分けて表面から6.5 cmまでとそれより深い部分で異なり、表面の部分は深い部分に比べて粒子が小さく乾燥減量が多い。

^{210}Pb は、unsupported Pbの値である(図1)。 ^{210}Pb の深度分布においても、乾燥減量と同様の現象が見られ、堆積過程の変化が考えられる。又深さ40 cm前後に大きな変化がみられる。さらに深さ30 cmを境にして傾きが異なり2つの堆積過程があったことを示している。すなわち表面から30 cm位までと30 cmから6.5 cmまでは異なった堆積速度を持ちそれぞれ2.4 cm/年、3.2 cm/年となる。この堆積速度から計算すると深さ30 cmは、河口の埋め立ての時期すなわち昭和45年に相当する。

気象研究所報告によると ^{137}Cs の降下量のピークは福岡で1963年である。 ^{137}Cs の分布のピークは、50~60 cmにかけて見られるが、それより浅い所においても拡がりが見られる(図2)。約55 cmにおける ^{137}Cs のピークは、 ^{210}Pb の分布から求めた堆積速度から計算すると1963年となり一致した結果が得られた。

放射化分析により定量した元素は、短時間照射から、Mn, Na, K, Al, Ti, Mg, V, Laの8元

すぎはらしんじ・おおさきすすむ・ふるかわりょうた・ももしまのりゆき・
たかしまよしまさ

素、サイクル照射から、Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Zn, Zr の 12 元素である。図 3 に Co, Cs, Fe の深度分布を示す。定量した元素に対して、試料相互の関連性を求めるために、濃度相関マトリックス法を適用し相関を求めた。試料相互での相関は、隣接した深さの試料間では高い相関が得られたが、深さ 15 cm、30 cm、40 cm 付近に相関の低下が見られ堆積過程の変化が推測される。次に元素間では、Co, Fe, Cs, Eu, Tb, Sc の各元素間で高い相関性が見られ、堆積土壤中での各元素の存在状態が類似していることを示している。

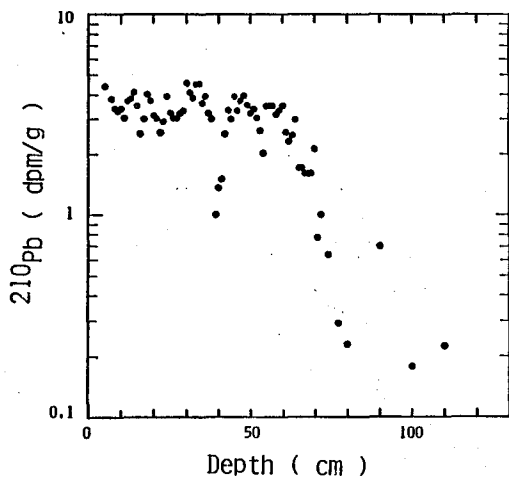


図1 ^{210}Pb の深度分布

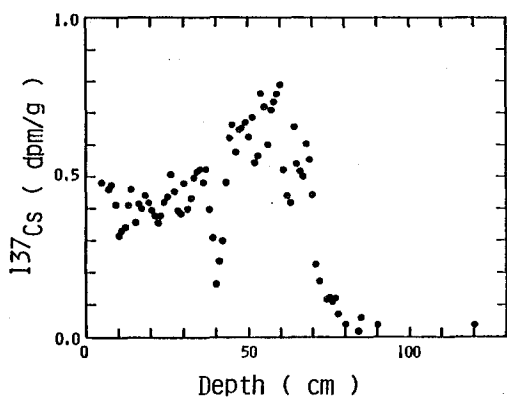


図2 ^{137}Cs の深度分布

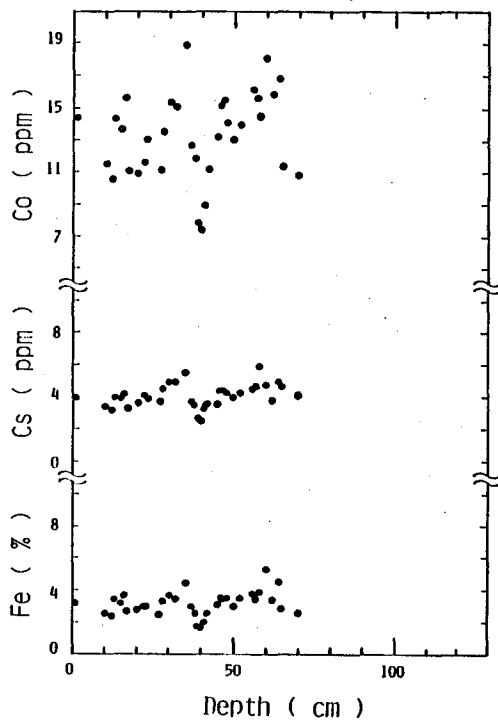


図3 Co, Cs, Feの深度分布

(東大理) 石橋純一郎*・○葉袋佳孝・松本良・富永健

*現在、東大海洋研

1. はじめに

海洋底堆積物の化学組成は堆積物の起源を反映しており、堆積環境の推定やその時間的、空間的な変化の研究に重要な知見を与える。特に、微量元素の存在度は重要と考えられるが、信頼すべきデータは必ずしも多くなく、さらに研究が必要とされている。演者らはこの点に着目し、太平洋の種々の海域の海洋底堆積物について、非破壊放射化分析法による微量元素の定量を行い、地球化学的にも興味ある結果を得て来た。最近、日本近海の堆積物について放射化分析を行い、微量元素の存在度に海域による違いが見いだされたので、これについて報告する。

日本近海の堆積物は、東大海洋研、地質調査所などの国内の研究機関の他に、国際深海掘削計画 (IPOD) などにより国外の研究船によっても多数の試料が採取されている。これは、日本列島付近の海洋底が、海洋プレートの沈み込みに伴う様々な地質学的現象により生成したと考えられており、地球科学的に興味を持たれているためである。堆積物の化学組成はこれらの研究に重要なデータを提供すると考えられる。また、陸上の堆積物や堆積岩の化学組成を比較することにより、島弧堆積物の成因に関する知見も得られると期待される。このような目的で日本近海の堆積物の化学組成についての研究が進められているが、微量元素のデータは少くさらにデータの蓄積が必要な現状にあり、中性子放射化分析で比較的容易に定量できるランタニドなどの含有量のデータは特に重要とされている。

2. 実験

試料は東大海洋研白鳳丸のピストンコア試料ならびにIPODで採取された掘削コア試料である。試料採取地点を図1に示す。ピストンコア試料については、コア上端より0.5, 1 mの部分から分析試料を採り、上部の酸化層による影響を避けた。掘削試料ならびにピストンコア試料の一部については様々な深さから試料を採り組成の変化を追跡した。

試料を風乾後、粉碎して、非破壊放射化分析や蛍光X線分析に供した。放射化分析は立教大炉および武蔵工大炉で試料を照射した後、半導体検出器により γ 線スペクトルを測定して行なった。中長寿命法では東大アイソトープ総合センターの半導体検出器を使用した。蛍光X線分析はRigaku IKF-3064を用い、波長分散法により、分析を行なった。

3. 結果と考察

(1) 海域による化学組成の違い

ピストンコアで得られた表層堆積物の化学組成には、海域による相違がみとめられた。図2に日本海、日本海溝、

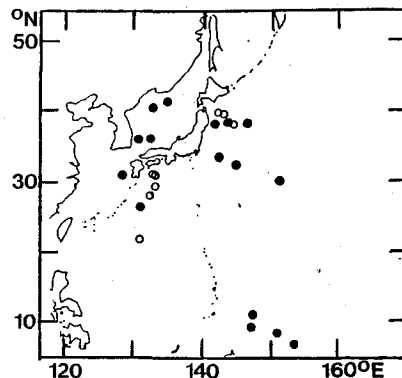


図1. 試料採取地点

- ピストンコア試料
- 掘削コア試料

北西太平洋、東海陸棚、フィリピン海盆、東マリアナ海盆の表層堆積物の分析結果の一部を示す。日本海と日本海溝の堆積物を比較すると、日本海で Rb, Th, Cs, Ta の含有量が大きいのにに対して、Sc は逆の傾向を示す。また、REE パターン（図3）にも傾きに相違がみとめられる。日本海で含有量の大きい Rb などの元素はいずれも Large Ion Lithophile (LIL) であり、花コウ岩などの大陸地殻を代表する岩石中に多く含まれる。これに対して、Sc は鉄とともに玄武岩や安山岩などに多く含まれる。日本海溝の堆積物は、風送あるいは河川などからの流入によって供給された東北日本からの陸源砕せき物や日本列島の種々の火山からの火山灰などが主成分と考えられる。日本海の堆積物にみられるLILの濃集は、日本海の堆積物が主として大陸地殻に起源をもつ物質によって構成されており、島弧からの供給はこれに比較して少ないことを示しているとみられる。

しかし、北西太平洋では日本海溝の堆積物に比べてLILはやや高い含有量を示し、むしろ、地域的に遠い日本海の堆積物に近くなる。この結果は日本列島の地殻からの寄与が日本海溝付近の比較的島弧に近い領域に限られており、北西太平洋では大陸からの風送によるとみられる成分の寄与が大きいとすることにより解釈される。しかし、Scの含有量は依然として高いことから、島弧からの火山灰の寄与は及んでいとみられる。各海域での堆積物の組成の違いについても検討を進めており、例えば日本海の中でも大陸からの寄与の大小が地域によって異なるとみられる結果が得られている。

(2) 柱状試料での化学組成の変化と地史

日本海溝（三陸沖）の DSDP 柱状試料 (Leg 87, Site 584 など) の分析から Miocene と Pliocene の間で多くの微量元素（特にLIL）の含有量が変わることが見いだされた。REE パターン（図4）にもこの間で明らかに違いがみとめられた。Miocene 以前の試料の組成は南海トラフなどの堆積物と類似しており、この頃までは四国沖から堆積物粒子が海流などにより三陸沖まで運ばれていたことを示唆する。

また、基盤岩の直上の堆積岩からはCeの負の異常がみとめられ、プレート運動を考慮すると、東太平洋海嶺の堆積物にみられる同様の負の異常との関係が注目される。

南海トラフの試料についての結果も報告する予定である。

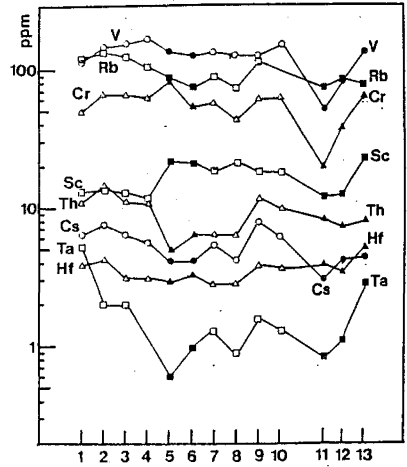


図2. 各海域の表層堆積物の微量元素含有量
(1-4, 日本海; 5-6, 日本海溝; 7-10, 北西太平洋; 11, 東海陸棚; 12, フィリピン海盆; 13, 東マリアナ海盆)

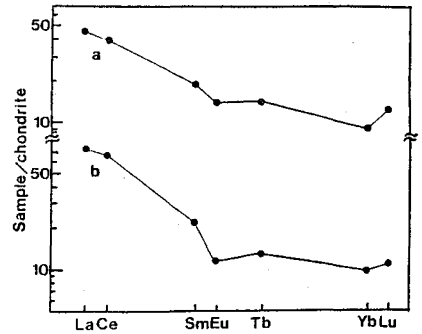


図3. 日本海溝 (a. KH81-3-30) と日本海 (b. KH68-2-25-2) の堆積物のREEパターン

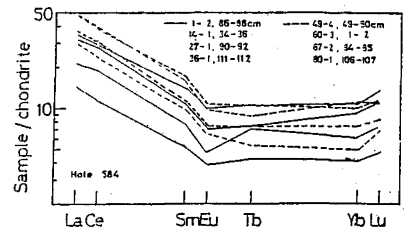


図4. Leg 87, Site 584 の堆積物のREEパターン
—— Pliocene 以降
- - - - Miocene 以前

(東大理)○豊田和弘、中村裕二、脇田 宏

序 Mn-noduleや岩石試料中のInやCdの含有量は低く、精度のよい測定例は少ない。 ^{115}In と ^{114}Cd の中性子吸収断面積はそれぞれ、157 barn、0.32 barnと大きく、微量のInとCdを定量するには、放射化分析法が適している。しかし $^{116\text{m}}\text{In}$ の半減期は54.12分と短いため、迅速な化学分離法が必要である。我々はまず比較的InとCdの含有量の多いMn-noduleについて、InとCdの分析をおこなった。また、分析法の検証のため、いくつかの標準岩石についても分析を行ない結果を比較した。

実験 Mn-nodule約50 mgをInとCdの標準溶液とともに立教大学原子炉F孔で30分間照射し、5分間冷却した後、化学分離をおこなった。放射化した試料を担体と完全に混合し、硝酸と過酸化水素水で分解し、過マンガン酸カリウムでマンガンを沈殿させ、除去する。塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液でpHを10とし、Inの水酸化物とCdのアンモニア錯体をつくり、CdとInを分離する。水酸化物をHClで溶解し、Znの金属末による還元反応により、Inの金属を分離する。これをHBrで溶解し、イソプロピルエーテルで抽出、6NHClによる逆抽出をおこない、水酸化物としてInを分離し、硝酸に溶解後定容し、 γ 線スペクトロメトリーにより、 $^{116\text{m}}\text{In}$ (0.417, 1.09, 1.29 MeV)を測定した。化学収率は分取した溶液についてCu-PAN指示薬によるEDTA滴定により求めた。収率は60-70%で、化学分離に要する時間は約1.5時間であった。

一方、Cdの分離精製については、アンモニア錯体のCdを硫化物として分離後、塩酸で溶解し、pH2で硫化物として再沈殿する。それを溶解し、2NHCl溶液にしてCu担体(10 mg)を加え、CuSを分離する。液相中のCdを硫化物として沈殿後、3NHCl溶液とし、陰イオン交換樹脂(Dowex 1-X10)のカラムに通す。3NHCl 20 mlと0.1NHCl 40 mlで洗い、3Nアンモニア水30 mlでCdを流出する。Fe 5 mgを加え、酢酸アンモニウム鉄の沈殿とともにInを除去した後、Cdを硫化物として沈殿分離、塩酸で硫化水素を完全に除去し、10 mlに定容する。溶液8 mlにシンチレーター液(INSTA-GEL)12 mlを加え、ゲル化する。試料は直ちに液体シンチレーションカウンターで β 線測定を行った。Cd分離後は、 ^{115}Cd の娘核種である ^{115}In ($^{115}\text{Cd} \rightarrow ^{115}\text{In} \rightarrow$)のbuild-upが起こり、 $^{115}\text{Cd} - ^{115}\text{In}$ は平衡に達する。測定値のbuild-up、及び、半減期測定より放射化学的純度を確かめた。Cd溶液の一部はCu-PAN指示薬をもちいて、EDTA滴定法により、求めた。収率は60%で、分離に要する時間は約5時間であった。

標準岩石中のCdの濃度はMn-noduleに比べ1-2桁低いため、約0.5 gの標準岩石とInとCdの標準液を長時間照射(12h)した。2日間冷却後、再び短時間照射(30

とよだ かずひろ、なかむら ゆうじ、わきた ひろし

min - i h) を行なった。放射化した試料は過酸化ナトリウムによるアルカリ熔融した後、塩化アンモニウムとアンモニウム水を加えて、I n と C d を分離した。以後は Mn-nodule で用いた化学分離法と同一方法によった。

結果 表 1 にいくつかの海域で得られた代表的な Mn-nodule の I n と C d の測定結果を、表 2 に標準岩石 (B C R - 1、A G V - 1、J B - 1) 中の I n と C d の測定結果を文献値とともに示した。本研究の標準岩石の値は文献値とよく一致した結果が得られた。Mn-nodule については、いずれの海域でも I n は 0.1-0.4 ppm、C d は 2-11 ppm と大差のない値であった。

この方法で、立教炉の 1 日 6 時間の運転で、6 - 8 個の試料について定量が可能であり、I n、C d とともに 100 ppb 以下の試料についても表 2 のように、よい精度で定量できることがわかった。

- 表 1 -

採取地点	サンプル No.	I n (ppm)	C d (ppm)
マリアナトラフ	K H 84-1-19- 1	0.19 ±0.01	2.2 ±0.1
小笠原 海島	K H 84-1-3-606	0.40 ±0.02	6.0 ±0.2
マリアナ 海山	K H 80-3-25B-033	0.21 ±0.01	11.0 ±0.4
シャツキー海影	K H 80-3-19B-449	0.25 ±0.01	7.4 ±0.3
カロリン 諸島	K H 80-3-31A-01	0.13 ±0.01	3.3 ±0.1
天皇 海山	K H 68-3-9-7B	0.31 ±0.02	9.1 ±0.3

- 表 2 -

	I n (ppm)		C d (ppm)	
	This work	Lit.(1)	This work	Lit.(1)
B C R - 1	0.083 ±0.003	0.79,0.94,0.95	0.087 ±0.004	0.12(0.04-0.16)
A G V - 1	0.050 ±0.002	0.64,0.66	0.091 ±0.003	0.075,0.089,0.115
J B - 1	0.052 ±0.002		0.105 ±0.003	0.103(Lit.2)

Lit.(1):J.Flanagan(1976) Descriptions and Analysis of Eight New USGS Rock Standards Lit.(2):A.Ando (1984) ぶんせき p597

(京大原子炉・京大理・極地研)の小山睦夫 神山寿吉 藤井理行

1. はじめに

極地にて南極氷床中に存在する諸元素の濃度は、NaやClのようなより小さな成分といえどもppbのレベルである。したがって他の微量成分はそれより3~4桁低濃度であると考えられる。このような濃度レベルの水試料を取扱うときには、汚染、容器への吸着損失等考慮すべきものは多々存在する。幸い氷床コアは、低温で凍結保存されているので、保存期間中はこれらの問題は重大ではないと思われる。しかし、目下の所、氷の多量分析する方法がないので、融解-濃縮、場合によっては口過等の操作が必要である。

今回は、バックグラウンドをあらかじめ調べ、相対的に汚染や吸着損失が少なくなる器具を用い、フロンベンチ内で口過濃縮を行なって放射化分析のための試料作製を試みた。上述の諸問題が解決されているわけでは無いが、南極氷床、ネパール、中国興地の氷河降雪試料にどのような元素が検出され、今後それらを調べて行くときの方法上の問題や、大気圏を通過する物質移動あるいは物質をトレーサーとして大気循環の問題等に、検出される元素がどのような意味を持つかを考えるための予備的検討である。なお、参考までに日本の山岳地帯で採取した積雪試料についても比較のために述べる。

2. 実験

南極氷床コア試料は、JARE-21, 区102.5(標高2,212m)のコアである。これを適当な長さで切断し、極地研のクラス100のフロンベンチ中で蒸留水により表面を約1cm以上溶解し、テフロンビーカーに入れて蒸発濃縮した。一部のコア試料については溶解後Nuclepore Filter (pore size 0.45 μ m)で口過し、粒子成分と分離した。蒸発濃縮水は、最後に清浄なポリエチレン皿中(ϕ 30mm)で乾固し放射化分析試料とした。その他ネパール山岳氷河(標高約5000m, 1983年名大木園樋口、渡辺ら採取)、中国ナムナニ山氷河(標高約5000m, 日中共同登山隊採取1984年)、志賀高原(標高約2000m 1983年)等の試料はそれぞれ5Lポリエチレンボトルに採取した凍結状態では持ち帰らなかつた。

3. 結果

Table 1にはナムナニ山の、Table 2には南極氷床コアの放射化分析結果を示す。ここに示すデータは全てポリエチレン皿バックグラウンドとして含まれているものがあるいは検出されたとしても2桁少ない元素を選んだ。ここには記載していないが、ネパールの氷河試料にもAgが検出されるものがあり、南極氷床ではかなりの頻度でAgが検出される。その他、Zn, Cd, As等相対的に揮発性元素が多く含まれる。高山や南極では地殻成分の寄与が少なく、S/N比が向上し高層大気圏まで上昇し得る程度微粒子となっている揮発性元素が雪によってスカベンジされることによると思われる。ナムナニ山氷河試料のHgについては試料採取時採取後の汚染の可能性を検討したが、説明のつく原因は見当らなかつた。本年度も登山隊が採取しているので、ダブルチェックを待つべきである。

ニヤまむつお かみやまこうさちら おじいよしゆき

Table 1. Neutron Activation Analysis of Glacial Ice at The Mount Namnani.

Sample	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Sc	Ce
Nam-1	45.5	153	1.76	0.305	106	100	0.50	0.30	370	0.045	0.29
Nam-2	41.4	32.2	0.082	0.023	64.0	194	1.10	0.13	40	3.1×10^{-5}	0.02
Nam-3	31.8	nd	0.102	0.028	61.3	226	nd	0.25	40	9.3×10^{-5}	0.02

Sample	Sm	Hf	Th	U	V	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	Ag
Nam-1	0.026	0.006	0.054	0.063	0.26	0.27	3.38	134	0.040	1.25	nd
Nam-2	2.8×10^{-4}	nd	nd	nd	nd	0.007	0.037	nd	nd	0.044	0.008
Nam-3	4.2×10^{-4}	nd	nd	nd	nd	0.012	0.027	nd	nd	nd	0.011

Sample	Hg	As	Sb	Ta	Cl	Br	Se
Nam-1	42.9	0.14	0.012	0.0137	7.00	0.018	0.42
Nam-2	0.18	0.044	0.002	nd	176	1.22	0.008
Nam-3	0.10	0.033	0.003	nd	162	1.56	0.10

Concentration Unit: ppb (10^{-6} g/1 liter water)

Sample: Nam-1 is the particulates collected on a sheet of Nuclepore filter by filtrating 1.25 liter ice water.

Nam-2 is the dried up residue by evaporating 5 liter filtrate of ice water.
 Nam-3 is the dired up residue by evaporating 5.5 liter ice water which was not filtered.

Table 2. Trace Elements in Ice Cores Taken in The Vicinity of The Mizuho Station in Antarctica.

Element	Na	Al	Fe	Cr	Mn	Sc	As	Sb	Zn	Cd	Ag
Sample	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
14-P	0.41	1.5	nd	0.093	0.014	4.1×10^{-4}	0.21	0.0031	0.19	nd	0.032
17-P	1.2	1.0	2.3	0.15	0.014	1.7×10^{-4}	0.19	0.0042	0.21	nd	0.058
3-P	1.9	4.0	nd	0.015	6.8×10^{-4}	nd	nd	0.019	12.8	nd	nd
6-P	1.1	3.2	12	0.043	6.6×10^{-4}	3.2×10^{-4}	nd	0.004	17.7	nd	nd
9-P	1.7	3.5	1.7	nd	nd	3.6×10^{-4}	nd	0.007	5.6	nd	nd
3-F	95	1.8	nd	0.74	0.16	6.9×10^{-4}	nd	nd	0.84	0.23	nd
6-F	64	nd	nd	0.14	0.19	5.5×10^{-4}	nd	nd	0.79	0.37	nd
9-F	36	0.01	2.1	0.05	0.06	nd	nd	nd	nd	0.07	nd

-P: particulates, -F: filtrates.

Concentrations given here are based on water volumes of ice samples.
 Filtration was performed with Nuclepore Filter of 0.45μ m pore size.

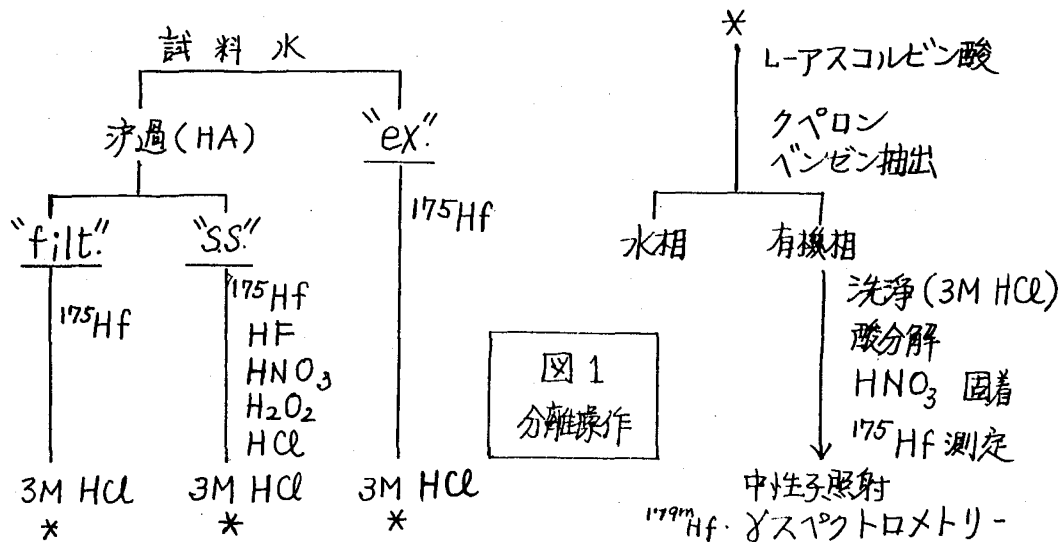
(青学大理工)上野 隆 渡岡泰成 二見幸子 ○斎藤裕子
平尾良光 木村 幹

天然水中のハフニウムを定量してその分布を調べ、この元素の地球化学的挙動を明らかにすることを目的として実験を行った。ハフニウムの地球化学試料中の含量については、地殻の平均含量として 5.3 mg/kg など岩石圏で $0.3 \sim 6 \text{ mg/kg}$ の値がある。一方天然水中では、淡水平均 10 ng/l の値がある。したがって天然水試料について正確な値を求めるためには、当然検出限界が ng/l 以下にまで達する方法が望まれる。

定量法として放射化分析を採用する場合、通常 1 l の試料は照射できないから、ハフニウムの濃縮が必要となる。濃縮では、できるだけ多くの元素を共沈などにより濃集して機器放射化分析によることも考えられる。この場合は半減期 42.4 日 の ^{181}Hf を測定することが多い。いまハフニウムの存在量を $1 \times 10^{-9} \text{ g}$ とし、同位体存在比 35.22% 、 (n, σ) 反応断面積 14 バーンの ^{180}Hf を標的核種として $5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ の中性子束密度で 1 週間(80 時間)の照射を行う場合を想定すると、照射終了時の放射能として 44 Bq の値を得る。共存する長寿命核種の放射能の程度は未知であり、精度よく測定できるかどうか明確でない。またこの長期照射では試料を石英管に封入しなくてはならず、一回に照射できる試料数は制約を受ける。ハフニウムの放射化分析に利用されるもう一つの核種、存在比 27.1% 、 (n, σ) 核反応断面積 50 バーンの ^{178}Hf の場合は、生成する $^{179\text{m}}\text{Hf}$ の半減期 18.7 秒 であり容易に飽和放射能値に達づく。 $\text{Hf } 1 \text{ mg}$ 、 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ で、 23 Bq の飽和放射能値を与える。半減期が短いから測定は迅速に開始しなくてはならない。また共存物質の影響を避けるため、試料の濃縮にさいしてはハフニウムに特異的かつ簡易な反応を利用してあらかじめ分離する方法を採用することが考えられる。このようなことから、クペロンによる抽出分離による放射化前の予備濃縮を行い、 $^{179\text{m}}\text{Hf}$ を測定核種とすることにした。

天然水試料においては、 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径の濾紙を用いて懸濁する粒子状部分と溶存部分に分けて測定することはふつうに行われている。またさらに、同位体交換・抽出部分の測定、chelex樹脂を用いる分離、限外濾過による分画、これらと定量操作との組合せなどにより、存在状態の解明の緒を探ることが行われている。今回も2~3の部分について、それぞれハフニウムを分離定量することとした。分離操作の概略を図1に示す。ルテチウムをサイクロトロンで陽子照射することにより $^{175}\text{Lu}(p, n)^{175}\text{Hf}$ 反応でつくった高比放射能の ^{175}Hf の一定量を加えて、各部分について収率を求めている。

うへのたかし・はまおかやすなり・ふたみゆきこ・さいとうゆじこ・ひらおよしみつ・きむらかん



得られた結果の一部を表1に示す。温泉中では、ハフニウムはSS部分よりfilt.部分に多い傾向にある。また試料水に収率トレーサーを直接添加、3M塩酸酸性として抽出を行った"ex"部分とfilt.部分とはほぼ等しい値となった。

表1 天然水中のハフニウム含量

試料水	pH	水温(°C)	部分	(収率%)	含量(ng/l)
[温泉水・熱水]					
大丸温泉('84-11-7)	6.1	70.8	filt.		6.4±1.9
			SS.		2.1±0.9
			ex.		6.2±1.9
大沼 I	7.7	95.5	filt.	78±2	5.1±1.5
			SS.	82±2	3.9±1.1
II	7.4	92.6	filt.	59±2	7.8±1.6
			SS.	62±2	2.1±1.1
[河川水]					
多摩川登戸('84-5-23)	5.6	16.0	filt.		2.7±1.4
			SS.		2.9±1.6
			ex.		3.5±1.7

限外濾過と放射化学分析法による都市排水中の微量元素の調査・研究

(東了研)。松崎良之, 山崎正夫, 下川和成, 永塚澄久

1. はじめに. 放射化学分析法は多くの元素に対して検出感度が高く, 非破壊多元素同時定量が可能であるなどの利点があり, 環境調査のための分析手段として広く利用されてきている。一方, 河川水などの天然水中に溶存する微量元素は種々の物理・化学的形態で存在することが知られている。水圏における微量元素の挙動や水生生物に対する毒性等を正しく評価するため, これらの元素の存在形態を簡便に分析する手段の確立が強く求められている。そこで, 限外濾過法を利用した粒径分画法により, 微量元素を予め粒径別に分離し, 放射化学分析を実施することにより, その存在形態を直接的に明らかにする方法の検討を試みた。

2. 方法. 限外濾過を利用した粒径分画法の原理については, 昨年度の討論会(第28回)で詳しく報告した。今回も, 東洋濾紙 UK-200 (分画分量 2×10^5), UK-10 (同 10^4), UH-1 (同 10^3) および UH-05 (同 500) の4種類のウルトラフィルターを用いて河川水(都市排水)の微量元素を粒径別に分画した。各分画液について放射化学分析を行い, 微量元素の粒径分布を明らかにすることにより, その存在形態を推察した。

3. 河川水試料. 試料水は多良川の中・下流域における流入する都市排水(主として都市小浜川)から4ヶ所を選び採取した。

4. 結果. 都市排水(A)の分画結果の一例と多良川本流の河川水(B)と比較して表1に示した。表に示した値は都市排水は4ヶ所, 多良川本流は2ヶ所の分画結果の平均値である。調査項目は表1に示したものを合わせて6主成分・35元素であった。表1から明らかになるように都市排水と多良川本流との間に, 分画結果の大きな差異は認められなかった。

アルカリおよびアルカリ土類元素は大部分が粒径の小さな溶存種(一価あるいは二価の陽イオン)として分画され, アルカリ土類元素の一部(約30%)はより粒径の大きな溶存種(錯体化合物)としても存在することが判った。

遷移元素のうち, Feは大部分がコロイド状態で溶存し, V, Mnは小さな無機イオン形での溶解が主体であった。Co, Ni, Znは小さな無機イオン形と錯体化合物とに二分された。

軽希土類元素はFeと同様に主としてコロイド状態で溶存するが, 重希土類元素は錯体を形成し, その溶解が支配的であった。

As, Se, Sb, W, Ir, Uなどの元素群は小さな無機イオン形と錯体化合物とに分画されたが, Sbは前者の, Se, W, Ir, Uは後者の形態に優先的に分画された。

たにぎまよしゆき・ゆまぎままきあ・しもがわといなり・ながつがすみこ

(単位: $\mu\text{g}/\text{l}$)

Element		> MW 10^4 (colloids)	MW 10^4 -500 (larger dis- solved species)	< MW 500 (smaller dis- solved species)	Sum total
Rb	(A)	0.21(4.1)	0.34(6.1)	4.99(89.8)	5.54
	(B)	0.11(3.9)	0.20(6.4)	2.87(89.7)	3.18
Sr	(A)	10(5.5)	53(29.3)	118(65.2)	181
	(B)	4(2.8)	44(31.0)	94(66.2)	142
V	(A)	0.22(6.2)	0.66(18.7)	2.65(75.1)	3.53
	(B)	0.18(8.5)	0.29(13.7)	1.65(77.8)	2.12
Fe	(A)	43(71.7)	14(23.3)	3(5.0)	60
	(B)	27(79.4)	5(14.7)	2(5.9)	34
Ni	(A)	1.24(8.6)	8.55(59.3)	4.62(32.1)	14.41
	(B)	0.09(1.7)	3.35(63.3)	1.85(35.0)	5.29
As	(A)	0.031(4.5)	0.285(41.6)	0.369(53.9)	0.685
	(B)	0.062(9.9)	0.341(54.4)	0.224(35.7)	0.627
Se	(A)	0.014(10.2)	0.073(53.3)	0.050(36.5)	0.137
	(B)	0.015(15.2)	0.062(62.6)	0.022(22.2)	0.099
La	(A)	0.008(66.7)	0.001(8.3)	0.003(25.0)	0.012
	(B)	0.012(63.2)	0.005(26.3)	0.002(10.5)	0.019
Lu	(A)	0.024(8.1)	0.257(86.8)	0.015(5.1)	0.296
	(B)	0.002(12.5)	0.013(81.3)	0.001(6.2)	0.016

表 1. 都市排水および河川水中に存在する微量元素の
分析結果 (カッコ内の値はパーセンテージ)。

(A): 都市排水 4ヶ所の平均

(B): 多良川本流 2ヶ所の平均

1. はじめに

放射化分析法のように大型の装置を必要とする分析法は、単に日常分析に利用するだけでなく、むしろ標準物質の保証値の決定といったより高い精度と正確さを必要とされる分析においてその存在意義を発揮すべきであろう。演者らは以上のような観点から、試料調製、照射および測定といった放射化分析の各操作で含まれる系統誤差の要因を除くことのできる定量法の開発を行なってきた。このなかで、内標準法は試料に定量目的元素を一定量添加したものを比較試料とするために、マトリックス効果が相殺でき、さらに試料内の定量目的元素以外の元素を内標準にして照射線量をモニターするために、試料に照射された線量を正確に求めることができるという特徴を持つ。本法は環境試料のように組成が複雑な試料に含まれる微量元素の定量を行なう場合には、とくに有効な定量手段となることが期待される。すでに、本法は国立公害研究所配布のPepperbush¹⁾やPond Sediment、米国NBS配布のEstuarine SedimentおよびIAEA配布のLake Sedimentの光量子放射化分析²⁾に適用されており、新しい定量法として既に確立したといえよう。

この内標準法の定量式は以下のように与えられる。すなわち、定量目的元素を x g 含む試料に、 y g 添加したものを比較試料とし、試料とともに照射後、定量目的元素と内標準元素から生成する放射能の比(通常は γ 線ピーク面積比)を試料(R)と比較試料(R*)について測定すれば、未知量 x g は $x = y / [(R^*/R) - 1]$ と非常に簡便な式で求めることができる。

そこで、本研究では上記以外の環境標準試料について、内標準法による光量子放射化分析法を適用し、微量15元素の同時定量を実施したので報告する。

2. 実験

試料はカナダNRC配布のMarine Sediment MESS-1、BCSS-1、IAEA配布のSoil-5およびNBS配布のRiver Sedimentを選んだ。定量目的元素はAs、Ba、Cu、Co、Cr、Cs、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、Y、ZnおよびZrである。あらかじめ乾燥後、精秤した試料約1gに各元素の標準溶液の一定量と4N硝酸を加え、攪拌しながらテトラエチルシリケートを加えてゲル化させた。ゲルは電子レンジおよび電気炉で乾燥させたのち、直径10mmのペレット状に成型した。また、未処理の試料も添加試料と同様に成型した。

照射は加速エネルギー30MeV、平均電流約150 μ Aの電子線を厚さ2mmの白金板で制動放射に転換して行なった。試料は石英管に封入し、白金板後方10~15cmの位置で3時間照射した。照射後、各試料はアルミニウム箔で再包装し、マイクロ・ロボットを利用した自動測定装置を用いて γ 線測定を行なった。生成核種からの γ 線をSN比良く検出するため、約1~5時間、3~4日、7~10および3~4週間後の4つの測定期間に分けて測定を繰り返した。

ますもと かずよし、 やぎ ますお

3. 結果と考察

内標準元素には、環境試料中の主要成分であるNa(^{22}Na)、Mg(^{24}Na)、Ca(^{43}K)、Ti(^{46}Sc 、 ^{47}Sc 、 ^{48}Sc)、Mn(^{54}Mn)およびFe(^{56}Mn)の6元素を選んだ。括弧内はこれらの元素から生成する核種である。これらの核種は半減期が数時間から年のオーダーのものまでであるため、いずれの測定期間においても複数の核種からの γ 線を内標準ピークに利用することができた。異なる内標準ピークによって得られた各元素の定量値の相対標準偏差はいずれも3%程度で有意差は認められなかった。このように、複数の元素を内標準にすることは、利用した内標準元素の妥当性を相互にチェックしあうことになり、より正しい照射線量の評価を行なうことを可能にした。また、定量目的元素からの γ 線と内標準元素からの γ 線を同時に測定することは、試料と添加試料との測定条件の差異など、測定時の誤差要因を相殺するうえで非常に有効であった。

ここでは、Table 1 にBCSS-1の定量結果を例として示す。Ba、PbおよびSbは γ 線ピークのSN比が悪く、4個の試料での値は10%以上のばらつきを示した。CsおよびNbをそれぞれ ^{132}Cs (668keV)および $^{92\text{m}}\text{Nb}$ (934keV)を利用して定量する場合の、Iからの ^{126}I (663keV)、Feからの ^{52}Mn (936keV)のピークの重なりによる妨害は、いずれも同時に放射される他の γ 線を使って補正した。また、Crを ^{51}Cr を利用して定量する場合の、Feからの $^{56}\text{Fe}(\gamma, \alpha n)$ ^{51}Cr 反応による妨害はあらかじめその程度を求め、補正した。NRC CがReliable Valueとして示した値との一致は良かった。また、本実験でのYとZrの値は参考値に比べて低い値を示した。

以上のように、光量子放射化分析ではZr、YおよびNbのように他の分析法ではあまり分析されることのない元素を含めて多数の微量元素の定量が可能であり、環境試料の分析に活用できることが示された。また、内標準法を適用することは、照射線量の補正を容易にし、線量補正での誤差を除くうえで有効であることが実証された。さらに、試料と比較試料とで主要な組成が一致しているために、等しい条件で γ 線ピークの評価ができることになり、ピーク解析の際の系統誤差を避けるうえでも有効であることが示された。しかし、 γ 線の重なりや核反応の妨害は本定量法によっても解決できず、これらは個々の妨害を正確に評価し、補正を施すことが従来法と同様必要とされた。

Table 1. Concentrations of trace elements in BCSS-1. ($\mu\text{g/g}$)

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Presented	
As	11.6	9.4	10.7	10.1	10.5 \pm 0.9	11.1 \pm 1.4	*a
Ba	280	340	240	250	280 \pm 50	(330)	*c
Ce	66.8	55.5	56.6	59.4	59.6 \pm 5.1	(70)	*c
Co	14.3	12.6	12.3	13.4	13.2 \pm 0.9	11.4 \pm 2.1	*a
Cr	145	131	123	130	132 \pm 9	123 \pm 14	*a
Cs	3.3	2.9	2.9	3.0	3.0 \pm 0.2	4	*b
Nb	14.2	14.0	14.0	14.1	14.1 \pm 0.1	(14)	*c
Ni	59.1	58.8	59.1	55.6	58.2 \pm 1.7	55.3 \pm 3.6	*a
Pb	18	20	21	24	21 \pm 3	22.7 \pm 3.4	*a
Rb	90.4	90.2	87.9	87.6	89.0 \pm 1.5	(80)	*c
Sb	0.64	0.39	0.45	0.29	0.44 \pm 0.15	0.59 \pm 0.06	*a
Sr	117	105	106	109	109 \pm 5	96	*b
Y	23.0	20.5	21.5	22.0	21.8 \pm 1.2	(50)	*c
Zn	136	128	118	129	128 \pm 7	119 \pm 12	*a
Zr	208	224	237	203	218 \pm 16	(350)	*c

*a : Reliable Value, *b : Information Value,

*c : Semiquantitative analysis by solid source mass spectrometry.

1) M.Yagi, K.Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. (A), 83(1984)319.

2) K.Masumoto, M.Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. (A), to be published.

【目的】 最近、低バックグラウンド液体シンチレーション測定法の進歩に伴い、軟 β 放出核種の検出精度が大幅に改善され、数pCi/lの低レベルトリチウムの測定が可能となった。これを利用して、ある地域の水理学的知見を得るなどの地球化学的研究を行ったが、さらに熱中性子照射による核反応 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ ($\sigma=945\text{barn}$)によって生じるトリチウムを上記の測定法で測定し、環境試料水中のリチウム(存在比: ${}^6\text{Li}=7.52\%$, ${}^7\text{Li}=92.48\%$)を放射化定量する方法について検討し、実際の環境試料水についての応用も試みた。なお、宇宙線や原子炉漏洩中性子にリチウム化合物をさらし、それから生成したトリチウムを測定し、中性子の積算線束量に関する情報が得られる可能性がある。そのため Li_2CO_3 粉末を用いてその基礎的検討を行った。

【方法】

(1) トリチウムの液体シンチレーション測定

蒸留操作を行った試料水10mlにトリチウムフリー水30mlを加え、それに乳化シンチレータ(Instagel)60mlを混ぜアロカ製低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタLSC-LB1で計測した。トリチウム濃度が極低レベルの試料は、電解濃縮した。クエンチング補正は外部標準線源チャンネル比法により行った。

(2) リチウムの放射化定量

環境試料水(有馬温泉水、南極Vanda湖水)および既知濃度の Li_2CO_3 溶液各25mlをテフロンバイアルに入れて密栓し、近畿大学原子炉中央照射孔で13時間照射した。試料の周囲には、 Eu_2O_3 粉末及びAu箔を数ヶ所にはり付け、中性子束の分布を測定した。照射済試料は1ヶ月間放置して、同時に生成した短寿命核種の減衰を待った。これらの試料をそれぞれ2つに分け、一方はそのまま、他方は蒸留操作を行った後、液体シンチレーション法によりトリチウムを測定した。

(3) 中性子の測定

Li_2CO_3 粉末0.2g及び2.0gを近畿大学原子炉で照射するとともに18.5gをテフロンバイアルに入れて密栓し宇宙科学研究所の気球に乗せ高度30kmで2日間宇宙線中性子にさらした。各試料に、それぞれトリチウムフリー水20ml(18.5gは水100ml)を添加し、生成したトリチウムを水としてとり出した(0.2g粉末試料は完全に水に溶解したが、他の2つは水に溶解しきらなかった)。得られたトリチウム水は、蒸留操作を行った後液体シンチレーション測定を行った。

【結果】

(1) 環境水トリチウム濃度による水理学的研究

一例として、金沢市小立野地区における研究成果を図1に示した。この地域の地下水中のトリチウム濃度は、地表面より深さ50~90m周辺で急激に上昇し、10~22年前の核実験

さかのうえ まさのぶ, やまだ よしむね, かとう いわお, いたう みきお

由来の高トリチウム水の影響がうかがわれる。さらに、トリチウム濃度は深くなるにつれて減少し、-150mの深さでは液体シンチレーション測定の本水としても利用可能な極低レベルの水が得られた。

(2) リチウムの放射化定量

結果を図2に示した。中性子束の測定結果 1.5×10^7 n/cm²secを用いて算出した生成トリチウムの計算値と実測値は、ほぼ一致し、(標準溶液では、蒸留操作による差は小さい)水溶液中で生じたトリチウムのほとんどは水の形に変換されたことが明らかとなった。一方、トリチウム生成量と溶液中のリチウム含有量の間には比例関係が認められ、これから有馬温泉水と南極Vanda湖水中のリチウムは、それぞれ19.4mg/l, 16.8mg/lと定量された。

(3) 粉末Li₂CO₃による中性子の測定

原子炉照射Li₂CO₃粉末中に生じたトリチウムの実測値と計算値との比は、それぞれ0.74 (0.2g試料)及び0.14 (2.0g試料)と水溶液の場合よりもいずれも低かった。これはLi₂CO₃粉末を水に溶かす時のトリチウムの散逸や、生成したトリチウムが水に溶解しなかったLi₂CO₃中に固定されていることを反映していると思われる。宇宙線中性子にさらしたLi₂CO₃粉末に対するトリチウムの(実測値/計算値)比を0.14と仮定すると、宇宙線中性子束は、 1.4×10^3 n/cm²secと見積られる。

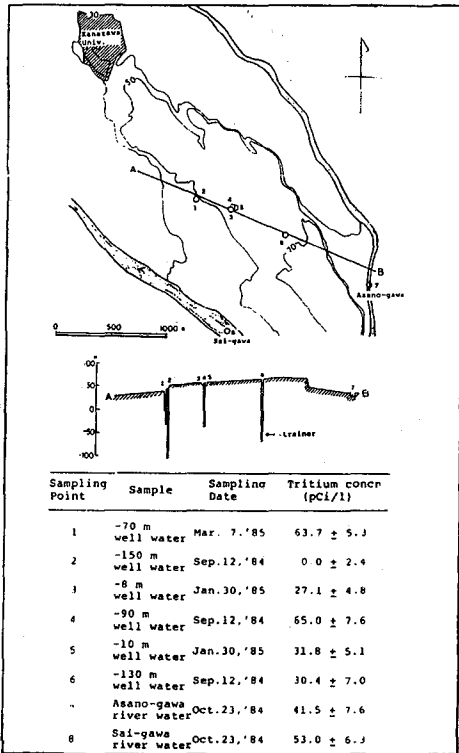


図1 金沢小立野地区とその周辺のトリチウム濃度

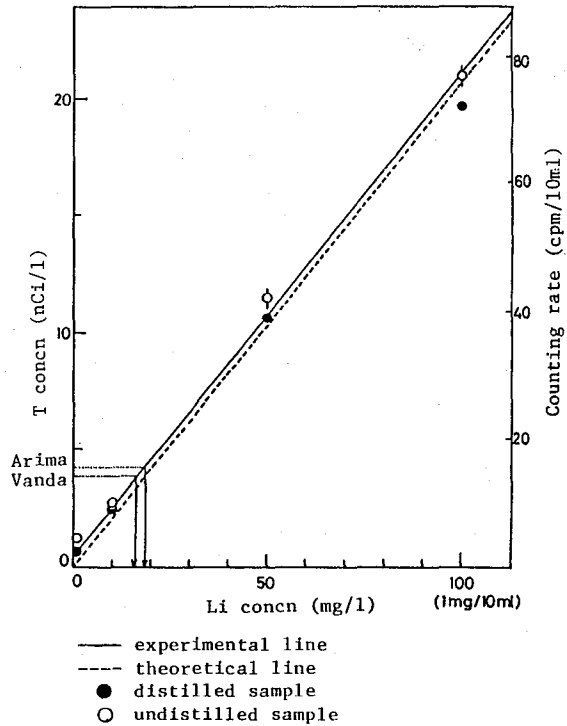


図2 Li濃度と生成T濃度との関係

(NTT 茨城研究所) 〇米沢洋樹・鹿野弘二・重松俊男

1. はじめに フッ化物ガラスファイバーは、石英ファイバーに比べ、伝送損失を一層低減できる材料として注目されている。低損失ファイバーの作製には、不純物が吸収損失および散乱損失に及ぼす影響を定量的に把握する必要がある。著者らは、すでに、希土類元素を定量し、それら濃度と伝送損失の関連を報告している。ここでは、分析が困難なため検討が遅れている酸素を、茨城電気通信研究所に設置した放射化分析専用小型サイクロトロンを用いて定量した。酸素の高感度分析には、 $^{16}\text{O} (^3\text{He}, \alpha) ^{18}\text{F}$ 反応があるが、マトリクス・フッ素の妨害反応 ($^{19}\text{F} (^3\text{He}, \alpha) ^{18}\text{F}$) を考慮して、 $^{18}\text{O} (p, n) ^{18}\text{F}$ 反応を用いた。以下に得られた結果を述べる。

2. 実験

(1) 試料 フッ化物ガラスは 昇華精製原料の 31.68 mol% BaF, 3.84 mol% GdF₃, 60.48 mol% ZrF₄ および 4.00 mol% AlF₃ を、乾燥アルゴン雰囲気中で溶融、作製した。酸素添加試料では、Gd₂O₃を加え、また、水蒸気雰囲気中で溶融した試料も作製した。分析試料は、寸法が 20 x 20 mm² あるいは 15 mm² のガラスブロックで厚さを 0.5 ~ 1 mm にスライスし、両面を鏡面研磨した。標準試料は溶融石英である。

(2) プロトン照射 プロトン照射は小型サイクロトロンで行った。マトリクス・フッ素との $^{19}\text{F} (p, d) ^{18}\text{F}$ 反応の Q 値は -8.21 MeV であり、この反応をなくすため、および速中性子の妨害反応 ($^{19}\text{F} (n, 2n) ^{18}\text{F}$) をさけるため、16 MeV (加速周波数, 47 MHz) と固定の加速エネルギーを 7 MeV (同, 31.3 MHz) に調整し、使用した。フッ化物ガラスは急激な温度変化に弱く、破損をさけるため、照射中試料前面をヘリウムガス、後面を水で冷却するとともに、電流値は 0.4 μA とした。照射後、試料を希硝酸で表面エッチングし汚染を除いた。

(3) 放射能測定 ^{18}F の陽電子消滅 γ 線は、NaI(Tl)-Ge(Li) 検出器を用いる同時計数装置で測定した。同時計数信号はマルチチャンネルスケーラで計数した。酸素濃度は、溶融石英を比較標準試料として、average cross section 法により算出した。

3. 結果と考察

3.1 マトリクス放射能の低減 フッ化物ガラス・マトリクスから生成する主な放射性核種を表 1 に示す。短寿命核種の ^{134}La , ^{136}La 放射能は照射後、約 3 時間 (^{18}F の半減期 = 110 min) で減衰する。また、 ^{92m}Nb の放射能も同時計数装置による測定で著しく低減することができる。

表 1 マトリクス放射能

核反応	半減期	崩壊形式
$^{134}\text{Ba} (p, n) ^{134}\text{La}$	6.67 m	$\beta^+/\text{EC}, \gamma$
$^{136}\text{Ba} (p, n) ^{136}\text{La}$	9.9 m	$\text{EC}/\beta^+, \gamma$
$^{96}\text{Zr} (p, n) ^{96}\text{Nb}$	23.35 h	β^+, γ
$^{92}\text{Zr} (p, n) ^{92m}\text{Nb}$	10.15 d	EC, γ

よねざわ ひろき・しかの こうじ・しげまつ としお

^{96}Nb 放射能の妨害を調べるために、種々のプロトン照射エネルギーで熔融石英および金属ジルコニウム板を照射し、 ^{18}F 生成量と ^{96}Nb 生成量の比を求めた。結果を図1に示す。6.5 MeV プロトン照射では $^{18}\text{F}/^{96}\text{Nb}$ 比が34である。一方、4.5 MeV 照射では、20に達し酸素定量には低エネルギーのプロトン照射が有効である。

3.2 酸素の定量 フッ化物ガラスの酸素定量では、エッチ後のプロトンエネルギーが5 MeV の条件で照射を行った。

(1) 試料内の酸素の分布 9 mm 厚のガラスブロックを8分割し、表面を除く3試料(両端, 中央)について酸素を定量した。酸素濃度を表2に示す。平均値の相対標準偏差は9.4%であり、同一ガラスブロック内では比較的均一に分布している。

(2) 酸素濃度と散乱損失 酸素が光散乱損失に及ぼす影響を明らかにするため、作製したガラスロットの一部を放射化分析に、残りをファイバにして散乱損失を求めた。表3に種々の条件で作製したガラス中の酸素濃度と散乱損失の関係を示す。乾燥アルゴン雰囲気で作製した試料には約300 ppmの酸素が含まれている。水蒸気雰囲気で作製した試料では600 ppmと酸素濃度は増加し、2200 ppmの酸素添加試料では2480 ppmの定量結果を得た。後者では、乾燥アルゴン雰囲気で作製した試料に300 ppmの酸素が含まれることを考慮すれば、定量値は添加量と良く一致している。また、酸素濃度の増加に伴い、散乱損失も増加しており、酸素が散乱損失と深く関係していることがわかる。

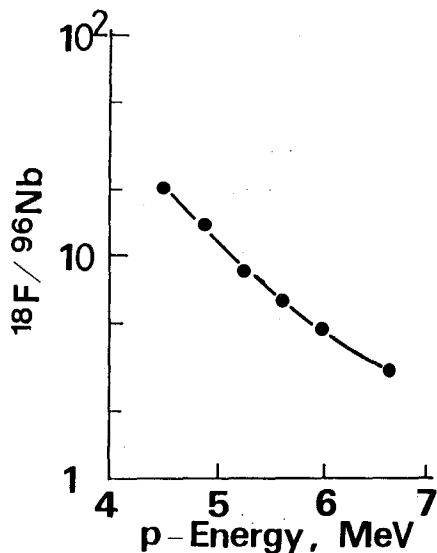


図1 $^{18}\text{F}/^{96}\text{Nb}$ のプロトンエネルギー依存性

表2 酸素濃度分布

試料	酸素濃度 (ppm)
1 (端)	350
2 (中央)	290
3 (端)	320
平均値	320 ± 20

表3 酸素濃度と散乱損失

試料	酸素濃度 (ppm)	散乱損失 ³⁾ (dB/km)
1 酸素添加	2460	447
2 水蒸気雰囲気	600	94
3 乾燥A雰囲気	390	63
4 〃	380	34
5 〃	310	30
6 〃	390	12

1) 米沢他, 第19回理工学における同位元素研究発表会要旨集 p68 (1982)

2) S. Mitach et al. Electron Lett., 18 (1983) 170

3) S. Mitach et al. To be published.

