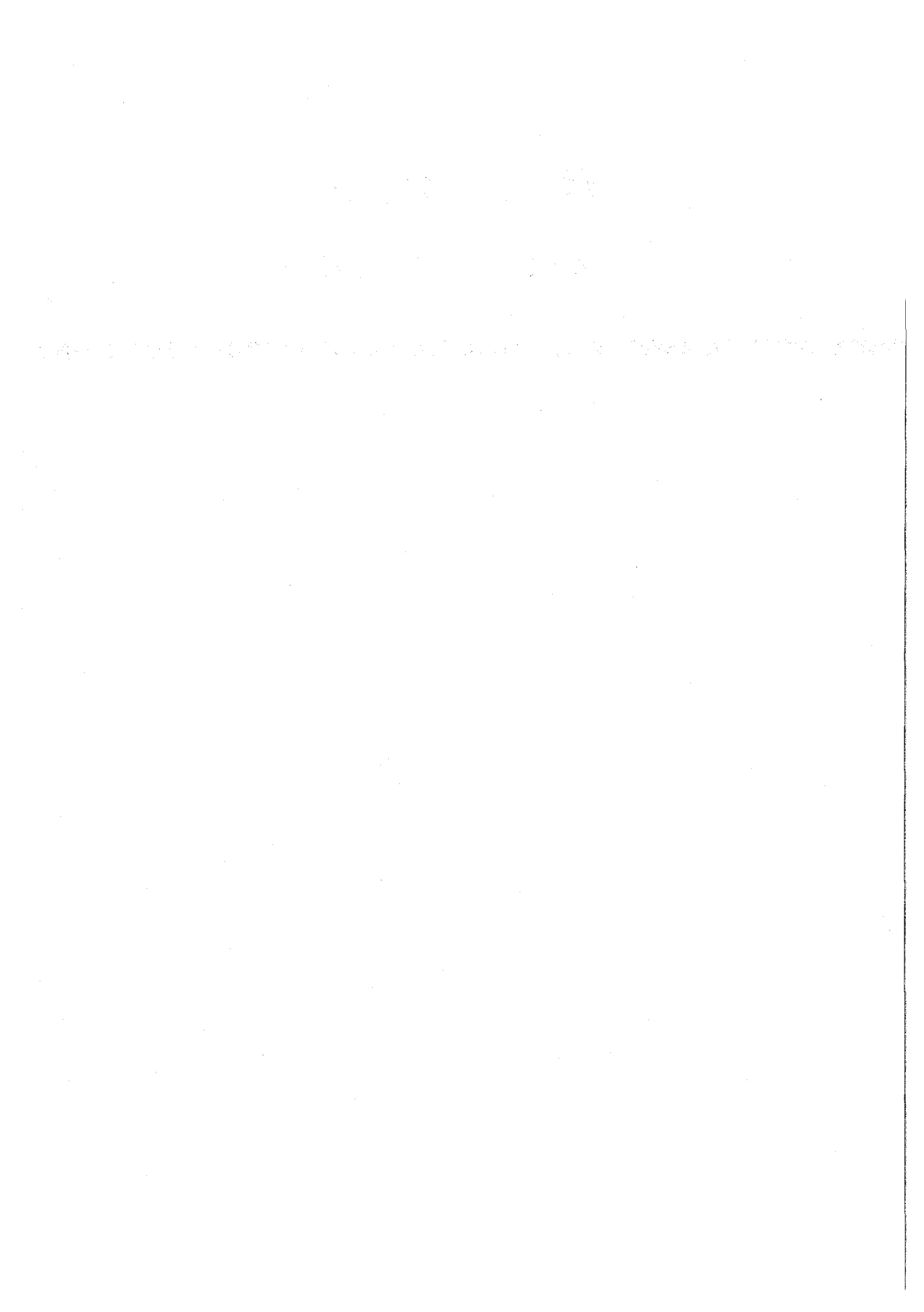


講演発表

第3日 10月5日(水)



第3日 10月5日(水)

メスバウアー効果 3A01~3A11

高燃焼度燃料 3B01~3B04

アクチノイド 3B05~3B11

放射化学分析 3C01~3C05

放射能測定 3C06~3C11

3A01

メスバウアースペクトルの測定及び分子軌道計算による

^{121}Sb 核定数 $\Delta R/R$ の評価

(都立大・理、高工研*、東邦大・理**) ○矢永誠人、生田茂、
遠藤和豊、中原弘道、*三浦太一、**高橋正、**竹田満洲雄

<緒言>

メスバウアー分光学における異性体シフトの測定により、化合物内の原子核位置における電子密度を定性的に議論した研究は数多く報告されているが、定量的に議論した研究例は少ない。このメスバウアー原子の化学状態に関する情報を与える、重要なパラメーターである異性体シフト (δ) は、次式のように、

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \}$$

原子核に関する量すなわち原子核の励起に伴う核電荷半径の増加の割合 ($\Delta R/R$) と、電子状態に関する量すなわち化学状態の違いに基づく原子核位置における軌道電子密度の線源と吸収体での差の積で表される。したがって、原子核位置での電子密度を定量的に議論するためには $\Delta R/R$ を精度よく求めることが必要になる。

第五周期の典型元素には特異的にメスバウアー元素が多く存在し (Sn 、 Sb 、 Te 、 I 、 Xe)、また d 電子の影響をあまり受けることなく 5s、5p 電子の電子配置による結合性を検討することができる。 ^{119}Sn および ^{125}Te については、以前に、異性体シフトと最外殻およびその一つ内殻の内部転換係数の相対強度比を同一試料について測定することにより、 $\Delta R/R$ の値を求めた^{1,2)}。本研究では、 ^{121}Sb についての $\Delta R/R$ の値を精度よく求めることを試みた。

<原理>

今回、 ^{121}Sb の $\Delta R/R$ を求めるために、次の(1)、(2)の二つの方法を用いることにした。

- (1) 異性体シフトの測定と、分子軌道計算により求めたアンチモン核位置での電子密度を用いる方法
- (2) スズまたはテルル化合物およびそれらと等電子配置となるアンチモン化合物について、の異性体シフトの値とそれらの化合物のついて分子軌道計算により得られた核位置での電子密度、およびスズまたはテルルの $\Delta R/R$ の値を用いる方法

これら二つの方法では、すでに過去に $\Delta R/R$ についてのいくつかの報告値はあるが、そこで用いられた異性体シフトの値は結晶状態にあるものの値であって、必ずしも分子についての異性体シフトの値とは限らない、等の問題があり信頼できるものではないように思われる。この問題の解決のために、アンチモン化合物については凍結溶液状態においてメスバウアースペクトルを測定して得られた異性体シフトの値を用いた。また、

やながまこと、いくたしげる、えんどうかずとよ、なかはらひろみち、みうらたいち、たかはしまさし、ただだますお

スズおよびテルル化合物についての異性体シフトの値は、希ガスマトリックス中で測定された文献値^{3, 4)}を用いた。

<化合物の調整と¹²¹Sbメスバウアースペクトルの測定>

アンチモン化合物として、SbF₃、SbCl₃、SbBr₃、SbF₅、SbCl₅を用いたが、これらは、市販のものを必要に応じて精製して用いた。

凍結溶媒での測定では、[化合物分子数] : [溶媒分子数] = 1 : 100 (約0.1mol/l) となるように調整し、既報の方法で測定した⁵⁾。

<分子軌道計算>

分子軌道計算は、分子科学研究所電子計算機センターにおいて、HITAC M-680H (日立) により行なった。計算には、Hartree-Fock法に基づくプログラムHONDO5//MONSTERGAUSSを使用した。基底関数として、Huzinagaによる最小 (minimal) CGTO基底系を用いて構造最適化を行い、その最適化した構造において核位置での電子密度を求めた。また、比較のため、基底関数系としてStromberg et al.およびHuzinaga-DunningによるDZ(double zeta)-CGTO基底関数系を用いての計算も行い検討した。

本研究で用いたプログラムHONDO5は、相対論的効果は考慮されていないため、その補正を行なう必要がある。その相対論的因子は、何種類かの電子配置について、HONDO5により原子軌道計算を行ない、核位置での電子密度を求め、これらとDirac-Fock法により相対論的に計算されたBandらによる結果との比を用いた。アンチモンについては、最小CGTO基底系では、2.96という値を得た。

<文献>

- 1) H. Muramatsu et al., *Hyp. Int.*, **20**, 305(1984).
- 2) T. Miura et al., *Hyp. Int.*, **30**, 371(1986).
- 3) H. Micklitz, *Hyp. Int.*, **3**, 135(1977); A. Schichl et al., *Chem. Phys.*, **20**, 371(1977).
- 4) P. H. Barrett et al., *Phys. Rev. B*, **12**, 1676(1975).
- 5) 高橋 正 他、第31回放射化学討論会 2C03、福岡 (1987年10月)。

ESTIMATION OF THE VALUE OF $\Delta R/R$ FOR ¹²¹Sb NUCLEUS BY MEANS OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY AND MOLECULAR ORBITAL CALCULATION

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Makoto YANAGA, Shigeru IKUTA, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA, National Laboratory for High Energy Physics, Taichi MIURA, Faculty of Science, Toho University, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA

(東邦大・理、東大・原セ*) ○生澤 英典, 高橋 正, 竹田 満洲雄,
高野 武美*, 伊藤 泰男*

—序— ヨウ素のメスバウアー効果は、 ^{127}I と ^{129}I の二つの核種について知られている。 ^{127}I は ^{129}I と比較して、メスバウアー γ 線のエネルギーが高いため低温での測定が必要であること、線幅が広くスペクトルの分解能が悪いこと等不利な点があり、その研究も ^{129}I に比較するときわめて少ない。しかし、 ^{127}I は安定同位体であるから、試料の取扱が ^{129}I (放射性)よりも楽であること、また線源として比較的長寿命の $^{127\text{m}}\text{Te}$ (109d)を使うことができるなどの利点がある。我々は、日本原子力研究所のJRR-2を用い線源を作成し、さきに報告¹⁾した低温メスバウアー・スペクトル測定装置を用いることにより、 ^{127}I メスバウアー・スペクトルの測定に成功したので、その方法と得られたスペクトルのいくつかを報告する。

—線源の作成— エンリッチした ^{66}Zn (99.0%,CEA)と ^{126}Te (98.6%,ORNL)を用いて $^{66}\text{Zn}^{126}\text{Te}$ を調製した。前処理として、 ^{66}Zn は塩酸の希薄溶液とアセトンで洗浄し、 ^{126}Te は減圧昇華精製を行った。 ^{66}Zn 58.9mg, ^{126}Te 107.4mgを精秤し、石英管の中に減圧($1.8 \times 10^{-4}\text{Pa}$)封入してから、 1100°C で1時間加熱して、 ZnTe を合成した。なお、封入に際して空隙を少なくするために、石英管の内径と同径の石英棒をいれてから封入すると、生成した ZnTe が塊となり回収がたやすくなった。こうして得られた $^{66}\text{Zn}^{126}\text{Te}$ を、照射用高純度石英管に減圧封入し、照射用アルミキャプセルに入れてから、JRR-2のVT-1照射孔(熱中性子束 $2 \times 10^{14}\text{ n cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$)で1サイクル(12日間)照射した。生成した $\text{Zn}^{127\text{m}}\text{Te}$ は、 26.7mCi と計算された。これを二ヶ月間冷却してから、封管のまま 700°C で1時間アニリングした後、開封し乳鉢でよく粉碎した。直径が $\sim 15\text{ mm}$ となるように広げ、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔にはさみ、さらにその外側を同質のアルミニウム箔でつつんだ。これを線源ホルダーに固定し、外側をさらにアルミニウム箔でつつみ、最後にアラルダイトでコーティングした。この線源の γ 線スペクトルを測定したところ、 $^{126\text{m}}\text{Te}$ のほかわずかに ^{127}Te 、 $^{123\text{m}}\text{Te}$ 、 ^{66}Zn が検出されたが、メスバウアー・スペクトルの測定には問題とならなかった。Fig. 1に純ゲルマニウム検出器をもちいて測定した低エネルギー領域の γ 線スペクトルを示す。TeのX線がかなり強く、エスケープピークやサムピークがみられた。サムピーク(54.67keV)は、メスバウアー γ 線($^{127\text{m}}\text{Te}$ の57.60keV)に近いところに観測されたが、半導体検出器を用いてメスバウアー・スペクトルを測定したので両者を分離することができ、問題とはならなかった。なお、このサムピークは1半減期を過ぎた頃には、強度が弱くなりほとんど観測されなくなった。

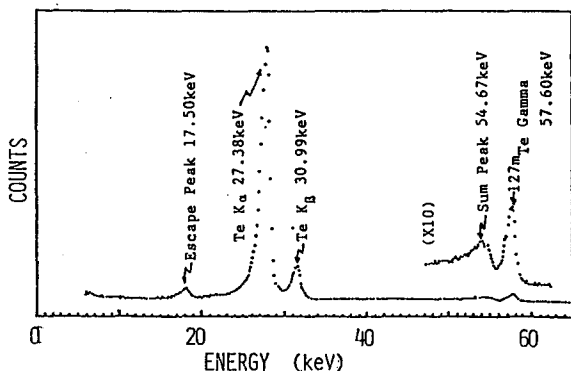


Fig. 1 Energy Spectrum of $\text{Zn}^{127\text{m}}\text{Te}$ Mössbauer Source.

いげざわひでのり、たかはしまさし、たけだますお、たかのたけみ、いとうやすお

—スペクトルの測定— 測定は大学開放研のメスバウアー分光器 (Austin Science S-600 スペクトロメーター, 半導体検出器, クライオミニD型冷凍機からなる) をもちいた。線源, 試料とも 20 K に冷却した。試料は, 30 及び 50 mg I cm⁻² となるようにした。試料により異なるが質のよいスペクトルを得るには, 5 日~1 週間程度の測定を要し, 1 チャンネルあたり (512 チャンネル使用) 20~30 万カウントまで積算した。

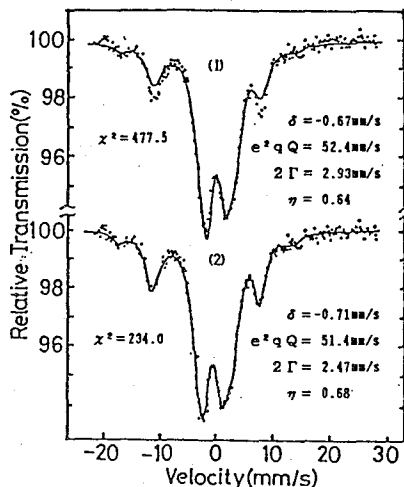


Fig. 2 Mössbauer Spectrum of 4-Bromoiodobenzene Dichloride at 20 K.

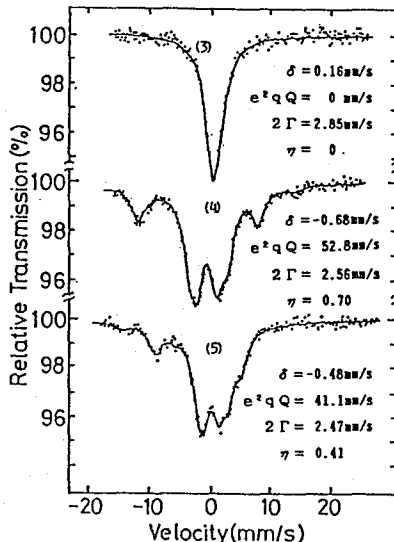


Fig. 3 Mössbauer Spectra at 20 K.

—解析— ¹²⁷I の核スピンは基底状態で 5/2, 第一励起状態は 7/2 であるから, γ 線の遷移は 12 本 ($\eta = 0$ のときは 8 本) 観測されることになる。また励起準位の寿命は短く, $W_0 = 2.47$ mms⁻¹ であるので各遷移は分離されずに観測される。試料, 線源の厚さが薄いときには, 12 本の遷移をローレンツ関数の

和(SOL)で近似することも

可能であるが, 厚さが増すと SOL 近似では強度の弱い遷移を under estimation することになり, 吸収厚みを考慮にいたした解析が必要になる。Fig. 2 には SOL 近似によるもの (1) と, transmission integral 法による (2) 解析の結果を示しているが, SOL 近似ではフィティングの程度が悪いことが確認できる。そこで transmission integral 法を用いて解析を行った。測定したうちのいくつかのスペクトルを, Fig. 3 に示す。(3) は KI のスペクトルで, ヨウ素の周囲は球対称で電場勾配が存在せず, 対称な 1 本のピークとなっている。異性体シフトの値は既報²⁾の値 0.16 と一致している。また線幅 2Γ は 2.85 mms⁻¹ であり, 自然幅 2.47 mms⁻¹ より広いものの Birchall らの報告値³⁾ 3.06 mms⁻¹ より狭く, 満足できる線源であるといえる。また (4) と (5) はそれぞれ Cl-Ph-I-Cl₂ と (Cl-Ph-I-Ph) Br のスペクトルで, ヨウ素の周囲が球対称ではなくなるため分裂のあるスペクトルを示している。(4), (5) ではスペクトルの形状は $e^2qQ > 0$ であることを示しているが, eQ は負であるので, $e q_z (= V_{zz})$ は負であることがわかる。分裂は (4) の方が大きく e^2qQ がより大きいことがわかるが, これは, (4), (5) の分子構造の違いを反映していると考えられる。詳細については, 別途報告の予定である⁴⁾。

(参考文献) 1) T. Takano et al., *Radioisotopes*, **29**, 29, (1980). 2) W.T. Krakow et al., *Phys. Rev.*, **B23**, 449 (1981). 3) J. Batchelor et al., *J. Chem. Phys.*, **77**, 3383 (1983). 4) 生澤ら, 第 38 回錯塩化学討論会, 3BP16. 徳島 (1988)

MEASUREMENT OF ¹²⁷I-MÖSSBAUER SPECTRA OF IODINE COMPOUNDS

Faculty of Science, Toho University, Hidenori IKEZAWA, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA,
 Research Center of Nuclear Science and Technology, University of Tokyo,
 Takemi TAKANO and Yasuo ITO

3A03

ルテニウムのメスバウアー分光学的研究 (Ⅲ)

(東京都立大理) ○小林義男、片田元己、佐野博敏

(理研) 岡田卓也、浅井吉蔵、坂井信彦、安部静子、安部文敏

Fe-3d遷移金属-Siからなる3成分金属間化合物について、磁化測定、 ^{57}Fe メスバウアー分光法や中性子回折などにより遷移金属の局在磁気モーメントや磁気構造等の研究が行われている。最近、3d遷移金属をルテニウムで置換した新しい磁性材料が報告されたが¹⁾、その物理化学的性質はまだ明かとされていない。今回我々はルテニウムと鉄を含む2種類の金属間化合物 $\text{Ru}_x\text{Fe}_{3-x}\text{Si}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) および $\text{Ru}_x\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}$ ($x=1.0, 2.0$) を合成し、その磁気的性質を明らかにするためにメスバウアー分光 (^{99}Ru , ^{57}Fe , ^{119}Sn) と磁化測定を行ったので、その結果を報告する。2種類の金属間化合物は、Fig. 1 に示す f.c.c. DO_3 型の結晶構造、いわゆるホイスラー構造をとり、その単位格子は、A、B、C、Dの site (以下、[A]等と記す) をもち、[A]と[C]は磁気的にも化学的にも等価である。マトリックスの Fe_3Si では、[A、C]と[B]にFe [D]にSiが位置する。

まず、Ru、Fe、SiまたはSnそれぞれ純度4N以上の粉末を $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ となるように混合し、ペレット状に加压成型したものをアルゴン雰囲気アーク炉で均一に熔融してボタン型インゴットを得た。これを、石英管に真空封入 (2×10^{-6} torr) し、アニール (Si系は 800°C で170 hr, Sn系は 700°C で40 hr) をし、Si系についてはアニール後室温水でクエンチを行った。メノウ乳ばちで粉砕後、真空電気炉 (2×10^{-6} torr) で再度アニール (Si系は 600°C で30hr, Sn系は 860°C で93hr) を行い、試料とした^{1, 2)}。

^{99}Ru メスバウアー測定は、従来の我々の方法と同様である³⁾。また、磁化測定は、Foner型vibrating-sample magnetometerで行った。

$\text{Ru}_x\text{Fe}_{3-x}\text{Si}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) X線回折から求めた格子定数 a は、 Fe_3Si での 5.653\AA から x 値に比例して増加することが示された。磁化測定では、この4試料の中で、 $x=0.5, 1.0$ は、共に室温で自発磁化が観測された。

77Kで測定した ^{57}Fe メスバウアースペクトルを、Fig. 2 (a)に示す。 $x=1$ では、室温ですでに強磁性を示すことから予想されるように、室温と77Kで測定したスペクトルにはあまり変化がなかった一方、 $x=2$ では、室温で1本であったスペクトルが、77Kでは内部磁場による磁気分裂が観測された。2つの77KでのスペクトルともFeは、[A、C]にあるFeと[B]にあるFeの2成分で解析することができ、磁場分布では $x=2$ の時220kOeと290kOeにピークがみられ、 $x=1$ では220kOeに幅広のピークが観測された。

また、5Kにおける ^{99}Ru メスバウアースペクトル (Fig. 2 (b)) は、 ^{57}Fe メスバウアースペクト
こばやし よしお、かただ もとみ、さの ひろとし、
おかだ たくや、あさい きちぞう、さかい のぶひこ、あんべ しずこ、あんべ ふみとし

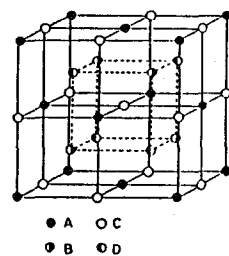


Fig.1 Unit cell of the Heusler alloy

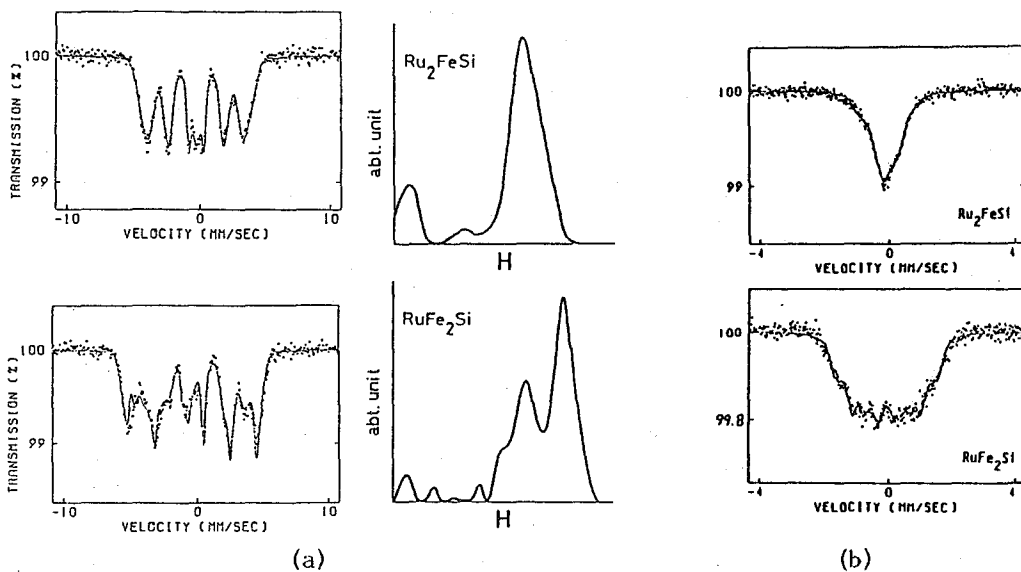


Fig. 2 Mossbauer spectra of $Ru_xFe_{3-x}Si$ (a) against $^{57}Fe(Rh)$ source at 77K and (b) against $^{99}Ru-Rh$ metal source at 5K

ルでのRu濃度変化と比較すると、Ru濃度と共に著しい変化を示した。特に、室温で磁性を示した試料では、強磁性体である Fe_3Si マトリックス中に不純物として入ったRuが、Feの局在磁気モーメントに起因する大きな超微細磁場を受けるためであると思われる。スペクトルの解析結果より、超微細磁場はそれぞれの合金について2成分からなり、各々の大きさはRu濃度に対して直線的に減少する傾向がみられた。 Fe_3Si では[A、C]の最近接配位圏(1nn)には4個のFe[B]と4個のSi[D]があり、[B]の1nnには8個のFe[A、C]がある。Ruの超微細磁場が、1nnのFeに由来するというモデルにたつて実験結果を考察すると、RuがFe[A、C]またはFe[B]を置換することにより、Ruの超微細磁場は2成分存在し、かつ $H_{hf}(Ru[B]) > H_{hf}(Ru[A、C])$ となることが定性的に説明できた。

$Ru_xFe_{3-x}Sn$ ($x=1.0, 2.0$) この2種類の合金 $RuFe_2Sn$ と Ru_2FeSn は、Si系合金とは異なり室温で両者とも自発磁化を示した。この系についても、メスバウアースペクトルと磁化率測定の結果よりSi系と比較して考察する。

REFERENCES

- 1) V.S.Patil, R.G.Pillay, A.K.Grover, P.N.Tandon and H.G.Devare, Solid State Commun., 48(11), 945 (1983)
- 2) R.G.Pillay, R.Nagarajan and P.N.Tandon, J.Physique, C2-218 (1979)
- 3) Y.Kobayashi, M.Katada, H.Sano, T.Okada, K.Asai, N.Sakai, S.Ambe and F.Ambe, Hyp. Int., 41, 487 (1988)

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF RUTHENIUM COMPOUNDS (III)

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ., Yoshio Kobayashi, Motomi Katada and Hirotooshi Sano

The Institute of Physical and Chemical Research, Takuya Okada, Kichizou Asai Nobuhiko Sakai, Shizuko Ambe and Fumitoshi Ambe

(九大理・広大工*) 西田哲明・○井手博史・前田米蔵・那須弘行*
高島良正

超伝導セラミックスに関する構造研究はX線回折や中性子回折を用いて行われている。それによると超伝導セラミックスは斜方晶系から成り、平面4配位の CuO_4 (Cu(1)サイト)と底面がくぼんだ CuO_5 四角錐 (Cu(2)サイト) から成る酸素欠損三重ペロブスカイト構造を有する。一方それらの導電機構の解明はまだ行われていない。本研究ではガラス及びセラミックス等の無機化合物の構造研究を行う上で極めて有効な手段であるメスバウアー分光法を用い、メスバウアー用プローブとして少量の $^{57}Fe_2O_3$ を含む幾つかの超伝導セラミックスを調製し、それらの局所構造並びに導電機構の解明を目的として実験を行った。

【実験】試料の調製は、試薬特級の Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 並びに Fe_2O_3 を精秤し、完全に均一に混合した後、アルミナるつぼを用いて電気炉中 約 $900^\circ C$ で5時間焼結した。冷却後 $200 kg\ cm^{-2}$ の圧力をかけ直径8mm、厚さ2mmのペレットにした後 約 $900^\circ C$ で35時間焼結した。その後、直ちに $900^\circ C$ から $200^\circ C$ まで10時間にわたって冷却し、目的の試料を得た。それぞれの試料について室温でメスバウアースペクトルの測定を行った。また $X=0.025$ の試料については室温から78Kまでのメスバウアースペクトルの測定を、 $X=0.05$ の試料については ^{60}Co - γ 線照射後のメスバウアースペクトルの測定も併せて行った。抵抗率は直流四端子法を用いて測定し、DTAの測定は室温から $900^\circ C$ の温度範囲で昇温速度 $5^\circ C\ min^{-1}$ で行った。

【結果と考察】図1にメスバウアースペクトルを示す。得られたスペクトルはすべて3組のダブルレットから成り、最大の四極分裂を示すダブルレット (a) は Y層と Ba層間のくぼんだ四角錐中の Cu^{2+} (少量の Cu^{3+} を含む Cu(2)サイト)と置換した Fe^{4+} による吸収に帰属される。次に大きなダブルレット (b) は Ba層間で平面四配位の Cu^{3+} (少量の Cu^{2+} を含む Cu(1)サイト)と置換した Fe^{3+} による吸収に、また最も内側の小さなダブルレット (c) は Cu(1)サイトの Cu^{3+} と置換した Fe^{3+} と類似の環境下で、歪んだ四面体を構成している Fe^{3+} の吸収に帰属される。各試料の抵抗率を測定したところ、 T_c は $X=0.025$ のとき72K、 $X=0.05$ のとき60Kであった。このことから超伝導セラミックス中の鉄イオンの濃度が高くなるにしたがって T_c は低下することがわかる。また磁化率の測定からも T_c 付近で常磁性から反磁性への転移がみられる。これは抵抗率の温度依存性と極めてよく一致している。鉄イオン濃度の増加と共に T_c が減少する原因は、鉄の導入により酸素 (O(4)) の変位が起こり、それによって底面がくぼんだ CuO_5 四角錐の底面の平面性が低下する為と考え

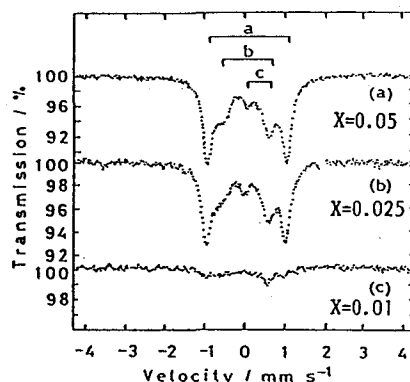


図1 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-8}$ のメスバウアースペクトル

にしないでつあき、いでひろし、まえだよねぞう、なすひろゆき、たかしまよしまさ

られる。DTA曲線は極めてブロードな発熱ピークから次第に吸熱ピークへと変化している。これはそれぞれ酸素の吸収と放出に対応している。DTA測定から斜方晶系(発熱過程)から正方晶系(吸熱過程)への相転移温度は670°C付近であることが推測される。次に $X = 0.05$ の試料について 10^8 Rまでの ^{60}Co - γ 線の照射を行ったところ、異性体シフト及び四極分裂の値には大きな変化は見られなかった。これは鉄イオンの周囲の局所構造および化学結合は γ 線照射の影響をほとんど受けていないことを示唆している。ところが図2に示した γ 線量に対する各ピークの面積強度の変化を見ると、ダブルレット(b)の面積強度のみが減少し、それに伴いダブルレット(a)とダブルレット(c)の強度が増加している。これは、 γ 線照射によりCu(1)サイトを含む一次元の CuO_4 チェーンの切断が優先的に生じることを示している。一方 $X = 0.025$ の試料について78Kから室温までのメスバウアースペクトルの測定を行ったところ、3つのダブルレットの面積強度は図3に示す様な温度依存性を示した。特にダブルレット(b)の吸収強度は温度変化に伴い著しく減少している。これに対してダブルレット(a)とダブルレット(c)の強度はほとんど一定である。ダブルレット(b)の傾きから得られたデバイ温度(θ)は330Kである。この比較的小さい θ の値は平面4配位の CuO_4 が一次元のチェーンを構成していることと良く一致する。これに対し、ダブルレット(a)の傾きから得られたデバイ温度は740Kとなり、底面がくぼんだ CuO_4 四角錐から成る2次元の層状構造に良く対応している。この比較的高いデバイ温度は、くぼんだ CuO_4 面から成る2次元の層状構造が超伝導に関与することを示唆している。ダブルレット(c)の傾きから得られたデバイ温度は1010Kとなり、温度にほとんど依存しない。一方100K以下では、面積強度はいずれの場合もほぼ一定になっている。異性体シフトの値も同様の温度依存性を示している。このことからY-Ba-Cu-O系において、くぼんだ CuO_4 平面の原子振動が温度の低下にもかかわらず凍結され、その際フォノンと電子のカップリングが容易になることが超伝導発現の主たる原因の一つであると結論される。

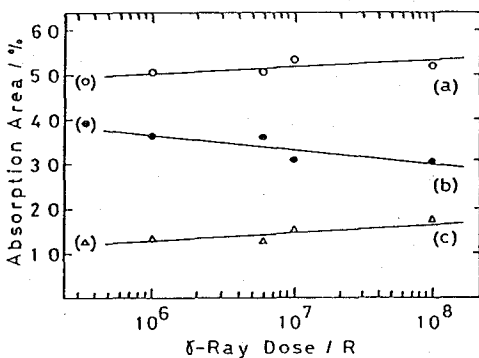


図2 γ 線量に対する吸収強度(面積強度)の変化 ○:ダブルレット(a), ●:ダブルレット(b), △:ダブルレット(c)

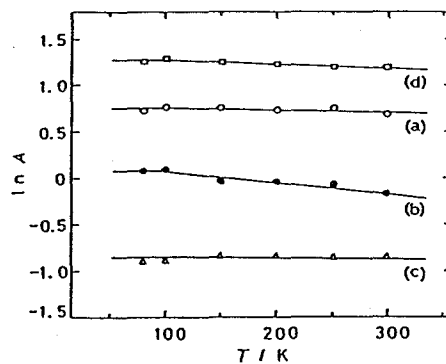


図3 吸収強度(面積強度)の温度依存性 ○:ダブルレット(a), ●:ダブルレット(b), △:ダブルレット(c), □:全体の合計(a+b+c)

MÖSSBAUER SPECTRA OF SUPERCONDUCTING $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ CERAMICS

Faculty of Science, Kyushu University, Tetsuaki NISHIDA, Hiroshi IDE, Yonezou MAEDA, and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Engineering, Hiroyuki NASU

(広島大理・京大原子炉*) ○蔭岡弘知・山田康治・市城純雄・酒井宏*

(緒言) 前回の放射化学討論会では、4価と6価のテルル酸化物について¹²⁹I発光及び¹²⁵Te吸収メスbauerスペクトルを測定し、酸化物中のテルルの電子状態、化学結合および(n, γ)後遺効果について発表した¹⁾。今回は、MgO-TeO₂系化合物に焦点を絞り、組成比の異なるTe(IV)化合物、MgTe₆O₁₃、MgTe₂O₅、Mg₂Te₃O₈を調製して¹²⁹I発光メスbauerスペクトルを測定し、また、それぞれの結晶と同じ組成の(MgO含有量14.3, 33.3, 40.0 mol%)テルライトガラスも調製し同様の実験を行い、これらの組成比の異なる化合物中のテルルの電子状態と酸素との結合の変化について、また、テルライトガラスと結晶性酸化物との相違について検討を行った。

(試料の調製と実験) マグネシウムテルル酸化物は、それぞれの割合でMgOとTeO₂を混合し電気炉中で加熱(420~630°C, 48~120h)することによって合成した。これらの結晶性化合物は、それぞれ固有の粉末X線回折パターンをもつことから同定を行った。²⁾ テルライトガラスの調製はTeO₂とMgOを混合し白金坩堝に入れて加熱、融解し氷水中に落下して急冷して行い、顕微鏡、粉末X線回折法および示差熱分析によりガラスであることを確認した。¹²⁹I発光メスbauer線源は、試料を固形化密封しKUR圧気輸送管NO.1で一時間照射することにより得られ、スペクトルの測定はCu¹²⁹I標準吸収体に対して、両者を16Kに冷却して行った。得られたスペクトルから最小二乗法によりメスbauerパラメータを求めた。また、これらの化合物についてはKBr錠剤法による赤外吸収スペクトルの測定も行った。

(結果と考察) 結晶性化合物の¹²⁹I発光メスbauerスペクトルを図1に、テルライトガラスのスペクトルを図2に示す。これらにはTe(VI)化合物に見られたような(n, γ)反応による後遺効果は見られない。¹²⁹I発光メスbauerパラメータ(表1)において、結晶のもので異性体シフトはMgOの割合が増加するにつれ減少する傾向にある。これはテルル酸アニオンの負電荷がカチオンMg²⁺の増加とともに酸素の位置に局在化するためであると考えられ、Teの電子密度を減少させていると思われる。四極分裂は減少する傾向がみられるが、Mg₂Te₃O₈はMgTe₂O₅より大きな値をとっている。この両者の間にはTeの環境に大きな変化があると思われる。これらの構造のうち、MgTe₂O₅とMg₂Te₃O₈の構造はTrömelにより粉末X線回折法によって決定されている^{2), 3)}。これらの化合物では、Te-O間の距離が遠いもの、近いもの、中間のものに分類すると大きくTeO₄とTeO₃のユニットの組合せから成ると考えることができる。赤外吸収の結果とも合わせて、MgTe₂O₅は2つのTeO₃ユニットからMg₂Te₃O₈はTeO₄と2つのTeO₃のユニットの組合せから成っている。(図3)さらに、α-TeO₂はTeO₄ユニットから成っており四極分裂の値についてはこれらの化合物を構成するユニットの組合せの結果によるものと考えられる。一方、テルライトガラスの¹²⁹I発光メスbauer

かげおかひろとも・やまだこうじ・いちばすみお・さかいひろし

ウアーパラメータにおいて、異性体シフトと四極分裂の値はMgOの増加に従い、結晶のものに比べ連続的に減少する。TeO₂は、それ自身ではガラス化せず修飾酸化物を導入することでテルライトガラスとなる。その構造については、Mgを囲むTeO₄とTeO₃のユニットによる三次元網目構造をとっていると考えられる。このことは、結晶の場合と異なって、MgO量の増加に対しTeO₄とTeO₃のユニットの存在の割合が連続的に変化し、このことがメスバウアーパラメータの減少に関係していると考えられ、テルライトガラスのガラス化条件とも関連していると考えられる。

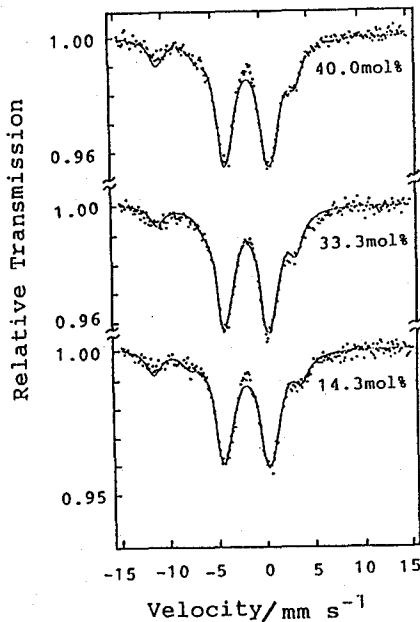
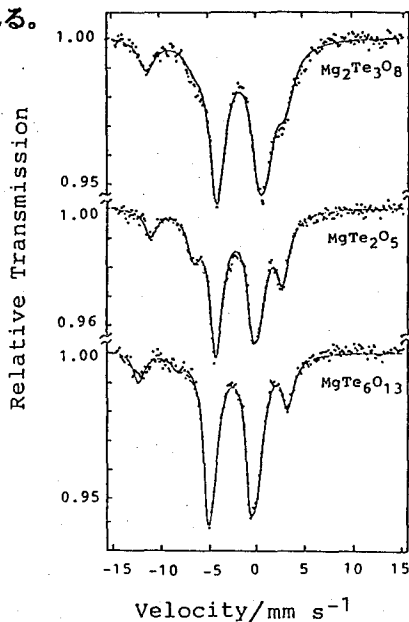


図.1 結晶性化合物の¹²⁹I 発光メスバウアースペクトル

図.2 テルライトガラスの¹²⁹I 発光メスバウアースペクトル

表.1 MgO-TeO₂系の¹²⁹I 発光メスバウアーパラメータ

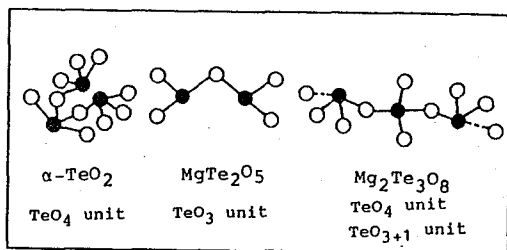


図.3 結晶性化合物の構造ユニットモデル

Compound	δ^* mm/s	e^2qQ/h MHz	2Γ mm/s	η
MgTe ₆ O ₁₃	2.35	779	1.33	0.39
MgTe ₂ O ₅	1.95	703	1.62	0.23
Mg ₂ Te ₃ O ₈	1.66	758	1.88	0.19
14.3%glass	2.00	765	1.80	0.42
33.3%glass	1.67	732	1.82	0.33
40.0%glass	1.58	726	1.88	0.28

* Relative to ZnTe source.

- 1) 藤岡、山田、市城、酒井、第31回放射化学討論会 予稿集 2C14 (1987) .
- 2) M.Trömel, Z.anorg.allg.Chem, **378**, 238(1970) .3) M.Trömel, Z.anorg.allg.Chem, **418**, 141(1975) .
- 4) J.Leciejewicz, Z.fur Krist, **116**, 345(1961) .

MÖSSBAUER STUDY OF CRYSTALLINE COMPOUNDS AND GLASSES IN THE SYSTEM MgO-TeO₂ .

Faculty of Science, Hiroshima University, Hirotoyo KAGEOKA, Koji YAMADA, Sumio ICHIBA
Research Reactor Institute, Kyoto University, Hiroshi SAKAI

3A06

イオン伝導性と半導性が共存するバナジン酸塩ガラスの メスbauer スペクトルと電気伝導度

(九大理) ○西田哲明・井手博史・酒井 彰・八木駿郎・高島良正

原子核による γ 線の共鳴吸収(メスbauer効果)は多くの固体物質の構造を解明する上で有効な手段である。とりわけガラスを初めとするアモルファス物質については局所構造や化学結合、磁性、相転移等に関する多くの情報が容易に得られる。五酸化バナジウムをベースとするバナジン酸塩ガラスはガラス半導体として知られており、 V^{4+} から V^{5+} への電子の連続的なホッピングにより導電性(半導性)が発現する。一方ハロゲン化銀起源の Ag^+ を含む多くのガラスは、電場印加のもとで Ag^+ の移動に起因するイオン伝導性を有する。西田らは半導性を有する幾つかのバナジン酸塩ガラスとイオン伝導性を有するホウ酸塩ガラスの各々については、既に構造と電気伝導度の相関性を明らかにしている。そこで本研究では一定量(40モル%)の AgI とプローブとして1モル%の $^{57}Fe_2O_3$ を含む幾つかのバナジン酸銀ガラスを調製し、メスbauerスペクトルと示差熱分析(DTA)により、半導性とイオン伝導性が共存するこれらのガラスの構造を明らかにした。また AgI を含まず、10モル%の Fe_2O_3 のみをメスbauer用プローブとして含む一連のバナジン酸銀ガラスの調製も併せて行い、組成変化に基づくこれらのガラスの骨格構造の変化を明らかにした。その結果これらのガラスの電気伝導度の組成依存性から、バナジン酸銀ガラスの導電性はガラス骨格の構造に大きく支配されることを明らかにした。

【実験】 $40AgI \cdot xAg_2O \cdot (59-x)V_2O_5 \cdot 1^{57}Fe_2O_3$ ならびに $xAg_2O \cdot (90-x)V_2O_5 \cdot 10Fe_2O_3$ で示されるガラスは、試薬特級の各試薬(AgI , Ag_2O , V_2O_5 並びに Fe_2O_3)を精秤し、混合したものを電気炉中で $900^\circ C$ で1時間熔融し、その後直ちに氷水で急冷することにより調製した。これらの試料は、すべて金属光沢を有する黒色のガラスであった。この方法により、 AgI を含む系では $20 \leq x \leq 35$, AgI を含まない系では $5 \leq x \leq 45$ の範囲でガラスの調製が可能となった。メスbauerスペクトルの測定と示差熱分析は、これらの試料を粉末にしたものについて乾いた窒素気流中で行い、それぞれの測定における基準物質としては金属鉄と $\alpha-Al_2O_3$ を用いた。電気伝導度の値は小さなブロック状のガラス試料の両面に電極を装着し、室温で直流抵抗を測定することにより求めた。

【結果と考察】 これらのバナジン酸銀ガラスのメスbauerスペクトルは、組成や鉄イオン濃度とは無関係にいずれも四面体型の Fe^{3+} による吸収のみから成っている。このことから V^{5+} あるいは V^{4+} は、アルカリバナジン酸塩ガラスやアルカリ土類バナジン酸塩ガラスの場合と同様、 VO_4 四面体の形でガラス骨格を構成していることがわかる。¹⁻³⁾ またプローブとして導入した鉄イオンはバナジン酸銀ガラスの構造には本質的な影響を与えず、 V^{5+} あるいは V^{4+} と置換した位置に存在していることがわかる。図1には AgI を含むガラスの異性体シフトと四極分裂の組成依存性を、また図2には $xAg_2O \cdot (90-x)V_2O_5 \cdot 10Fe_2O_3$ ガラスの四極分裂の組成依存性を示している。先に行ったアルカリバナジン酸塩ガラスの場合と同様、網目修飾酸化物(ここでは Ag_2O)の割合が増すにつれて、四極分裂の値は次第に

にしだてつあき、いでひろし、さかいあきら、やぎとしろう、たかしまよしまさ

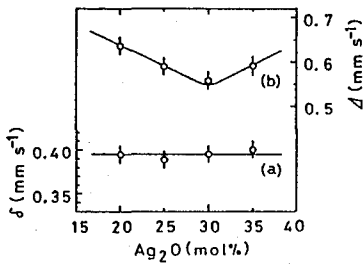


図1. $40\text{AgI} \cdot x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (59-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの (a): 異性体シフト並びに (b): 四極分裂の組成依存性

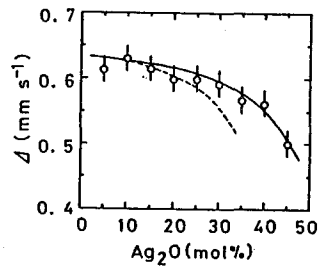


図2. $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (90-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの四極分裂の組成依存性

減少している。このことから バナジン酸銀ガラスの骨格は 本来の 2次元の層状構造から 1次元の鎖状構造へと次第に変化していることがわかる。¹⁻³⁾ 図1 (b) に示した四極分裂の値は Ag_2O 濃度が 30モル%で極小を示している。この組成は $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5 = 1$ のメタ組成に相当し、 $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (90-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスにおける Ag_2O 濃度 45モル%に該当する。従って 図1 (b) の四極分裂の極小は $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5 = 1$ 以上で、ガラスの骨格構造が再び複雑化し、架橋度が増すことを示唆している。このことはメスバウエースペクトルの半値幅の組成依存性や 図3 に示すガラス転移温度 (T_g) の組成依存性においても観測されている。すなわち $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5 = 1$ 以上で ガラスの骨格構造はメタ組成における 1次元の鎖状構造から 3次元の網目構造へ変化すると考えられる。 $40\text{AgI} \cdot x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (59-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの電気伝導度の測定を行ったところ、図4 に示すように $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5 = 1$ で電気伝導度が極小を示している。このことから Ag^+ によるイオン伝導よりも V^{4+} による電子伝導の方が、ガラス骨格の構造変化の影響を より大きく受けていることがわかる。

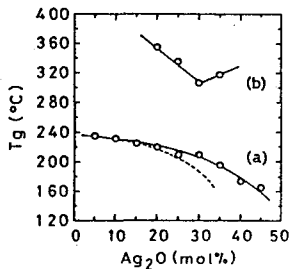


図3. ガラス転移温度の組成依存性 (a): $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (90-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$, (b): $40\text{AgI} \cdot x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (59-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$

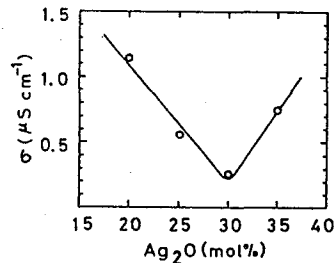


図4. $40\text{AgI} \cdot x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (59-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの電気伝導度の組成依存性

References

- 1) T. Nishida and Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, 941 (1987).
- 2) T. Nishida et al., J. Non-Cryst. Solids, **95/96**, 241 (1987).
- 3) T. Nishida et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, 2343 (1988).

MÖSSBAUER SPECTRA AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF IONIC CONDUCTING AND SEMICONDUCTING VANADATE GLASSES

Faculty of Science, Kyushu University, Tetsuaki NISHIDA, Hiroshi IDE, Akira SAKAI, Toshirou YAGI, and Yoshimasa TAKASHIMA

〈序〉 内部転換電子メスbauer分光法 (CEMS) は固体表面層のメスbauer核の状態分析法として有用である。我々はすでに安定性および検出効率が良好なマイクロチャンネルプレート (MCP) を検出器として使用した常温および低温における散乱電子メスbauerスペクトルの測定とその応用について報告した¹⁾。メスbauer γ 線照射により固体試料から放出される内部転換電子のエネルギーは固体内を通過する際に減衰されるため、内部転換電子のエネルギーを選別してメスbauerスペクトルを測定することにより断層分析が可能であり、この手法のための円筒鏡型電子分光器を用いた装置の試作について報告した²⁾。本報ではMCPと簡単な構造の平行板型阻止電場方式電子分光器を組み合わせたエネルギー選別内部転換電子メスbauer分光器の試作について報告する。

〈実験〉 検出器には浜松ホトニクス社のF1094-23Sタンデム型マイクロチャンネルプレートを使用した。真空容器はターボ分子ポンプと油回転ポンプを用いて排気し、真空度は室温で 10^{-5} Paを得た。測定には SEIKO 7800型 マルチチャンネルアナライザーおよび Wissel 1200型メスbauerスペクトロメーターを使用した。阻止電場用グリッドへの高電圧の供給は SPELLMAN RHR30N 120/100型高圧電源を用いた。室温 (298K) にて測定を行い、線源は6mCiの $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ で、試料は ^{57}Fe 濃縮310SS箔を使用した。

〈結果および考察〉 1. MCPを用いたエネルギー選別内部転換電子メスbauer分光器の試作 図1に試作した阻止電場方式電子分光器を示す。阻止電場用グリッドには線径0.02mmのタングステンの金網 (100mesh/in²) を用いた。2枚のグリッドの間隔は10mmとし、スペーサーにテフロンの円筒を使用して、アクリルネジで固定した。試料側のグリッドは接地し、MCP側のグリッドに負の高電圧を供給してグリッド間に阻止電場を形成した。グリッドの有効径は

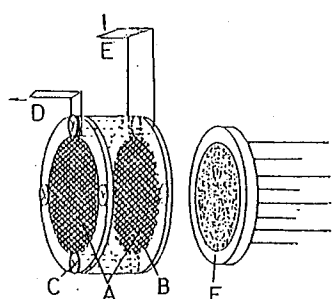


図1 阻止電場方式電子分光器

A: タングステンメッシュ B: テフロンスペーサー
C: アクリルネジ D: 接地 (アース)
E: 高電圧端子接続 F: MCP

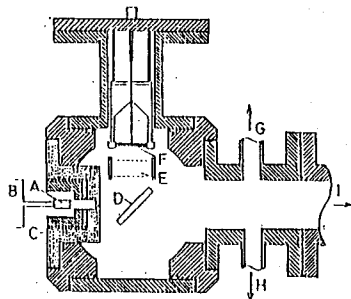


図2 測定用真空容器内配置図

A: 線源 B: 駆動機 C: シールド D: 試料
E: 阻止電場用グリッド F: MCP
G, H: 真空計へ I: ターボ分子ポンプへ

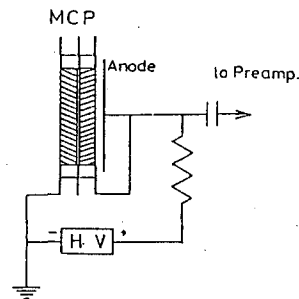


図3 MCPの結線図

みつはしまさみつ、さとうはるお

25mmφとして、MCP有効径20mmφより大きくすることにより効率の減少を抑え、均一な電場を生じるように2枚のグリッド面は平行に固定した。図2には測定用真空容器内の配置図を示す。MCPは電子以外にもγ線、X線に感度をもつため、γ線入射部分以外には鉛、アルミニウム、そしてアクリルによるシールドを取り付けた。試料面はγ線入射方向に対して45°に配置し、阻止電場用グリッドはMCPの前面に配置した。図3にMCPの結線図を示した。バイアス電圧は2000Vで使用した。

2. 試作分光器による測定 図4に310SS箔のメスバウアースペクトルを示す。グリッドを設置していない装置のスペクトルと比較して、図4 aのスペクトルの効率およびS/N比はMCPと試料の距離の違いとグリッドによる測定電子の減少により低下している。図4 bのスペクトルは6500Vの高電圧をグリッドに印加して、6.5keV以上のエネルギーの散乱電子により得られたメスバウアースペクトルであり、測定時間は2時間である。図4 cは6800Vを印加し、3時間の測定で得られたスペクトルである。図4 b, cのスペクトルは高電圧の印加により、aのスペクトルに比べるとS/N比が低下し、散乱電子の低エネルギー成分が電子分光器により除去されていることが明らかである。ノイズは7000V以下の高電圧の印加によりほとんど変化は認められなかったが、7000V以上で増加した。ノイズの原因として、122keVおよび136keVのγ線の光電効果による高エネルギー電子、MCPへの直接入射X線およびγ線によるノイズ、電気放電によるノイズ電子などが考えられる。現在ノイズの発生源に関し調査中であり、S/N比を向上させるため装置の改良を検討している。

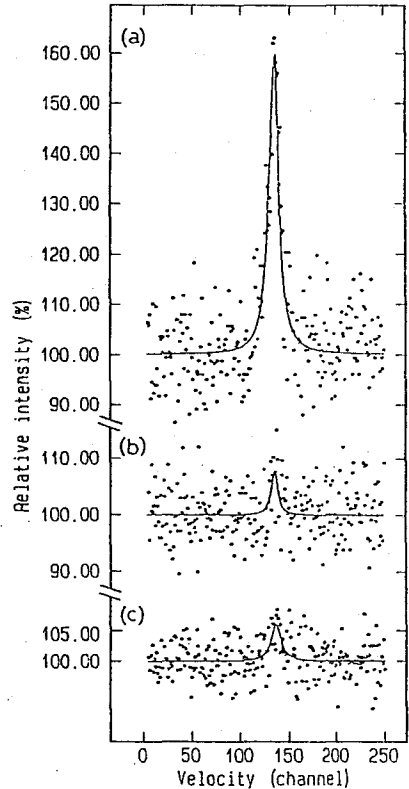


図4 試作分光器による
メスバウアースペクトル
a: グリッド印加電圧0V (1hr)
b: 印加電圧6500V (2hr)
c: 印加電圧6800V (3hr)

<文献>

- 1) 佐藤春雄他 第30回放射化学討論会講演予稿集 2A06 (1986)
- 2) H.SATO, et.al., J.Appl.Radiat.Isot, 34(4) 709-712 (1983)

A NEW DETECTION SYSTEM WITH MICRO CHANNEL PLATE
FOR ENERGY SELECTED CONVERSION ELECTRON MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Faculty of Science, Science University of Tokyo,
Masamitsu MITSUHASHI, Haruo SATO

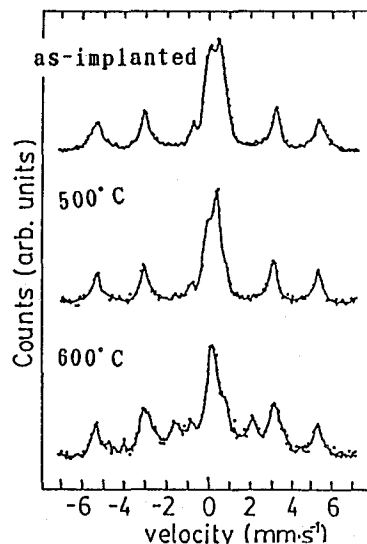
(新日鐵, 東大工*) 藤浪真紀, 橋口栄弘, 大坪孝至, 氏平祐輔*

1. 緒言 加速したイオンを材料表面に注入し表面の特性を改質することが近年盛んでありかつそのイオン照射された表面層の状態を解明することは材料の実用化において不可欠である。一般に打ち込むイオンのエネルギーは10keVから数100keVでありその侵入深さは100nm前後になりCEMSの観測範囲に適合しているため注入層の生成物同定や構造解析に応用されている。イオン照射は原子のミキシングや原子の強制的な固溶をもたらすためイオンが打ち込まれた領域では準安定相や非晶質相がしばしば形成される。鉄にほう素, 炭素, けい素, リンを高濃度 ($5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 以上) 注入した場合は非晶質相が形成されるとTEMによって確認されている。一方窒素イオンの注入では結晶質の Fe_2N や Fe_4N が生成している。この生成条件は鉄と注入原子の原子半径比と

WIGNER-SEITZ セルにおける境界での電子密度の化学ポテンシャルの比によって決まる。本実験ではSiとPを鉄へ注入した層の構造や生成物とその熱的变化の様子を ^{57}Fe CEMSによって解析し、他の非晶質作成法によって作られたものと比較することを目的とした。

2. 実験 各メタロイドイオンは鋼上に蒸着された多結晶鉄に注入された。イオン注入は東ドイツのドレスデンにあるZentralinstitut für Kernforschung der Akademie der Wissenschaftenで行われた。注入エネルギーは50kV, 注入量は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ と $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ である。CEMS測定には $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 以上の注入量が必要とされる。注入中は試料温度が上昇しないように冷却された。また注入された試料は 1.0^{-3}Torr の真空中で様々な温度で30分間アニールされた。CEMSスペクトルは定加速度モードで室温で測定され、転換電子はガスフロー型比例計数管によって検出された。

3. 結果と考察 ◎Si注入鉄 Figs. 1と2にSiを $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ と $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 鉄に注入した試料のCEMSスペクトルを示した。as-implanted試料のスペクトルは両者とも常磁性ピークと基板の $\alpha\text{-Fe}$ による6本ピークからなっておりそれ以外の強磁性ピークは観察されなかった。 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 注入した試料においてそのスペクトルはFe-Siの多層膜にイオンビームミキシングして作成した非晶質FeSi合金に類似している。ただしブロードな磁気分裂ピークはみられずSi濃度がかなり高くなっていると思われる。LSS理論によれば50kVでSiを注入した場合その平均侵入深さは30.5nm, 標準偏差は13.4nmとなる。注入量が多いときは必ずしもこの理論が成り立つわけではないがいずれにしても表面ごく薄い層にSiが濃縮しているため常磁性ピークのみ

Fig. 1 Si^+10^{18} implanted iron

ふじなみまさのり, はしぐちよしひろ, おおつぼたかし, うじひらゆうすけ

が観測されていると考える。450°Cの加熱によりFeSiが生成し500°CでFe₃Siに変態した。またほう素や炭素の注入の時には高温での加熱後分解が起こりほう素や炭素の表面への拡散が観測されていたがSiでは分解せず安定に存在していた。より高濃度の $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 注入した場合に四極子分裂の幅が増加し α -Feの面積比が変化しないことからFeの最近接原子がSiで取り囲まれた非晶質相が形成されていると思われる。500°Cで加熱した際のスペクトルは α -と β -FeSi₂による常磁性ダブルットピークからなっていた。600°CでFe₃Siに変態したがその分解は起こらなかった。

◎P注入鉄 Fig. 3にPを $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 注入した試料のCEMSスペクトルを示した。注入量が $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ の場合でもスペクトルはほとんど同じであり飽和した状態となっていた。このことからスペクトル中心付近の常磁性ピークはSiの場合と同様に最近接原子がPによって囲まれた状態にあるFe原子によるものと思われる。結晶化は450°Cで起こりFe₂Pが生成し、500°CでFe₃Pに変態していく。650°C加熱でFe-P化合物は分解しピーク強度は減少していく。

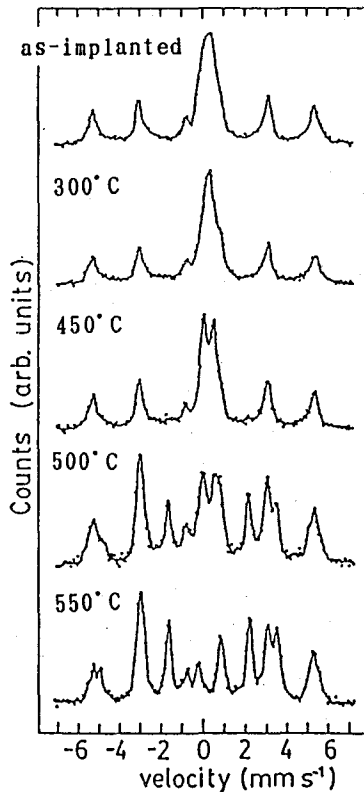


Fig. 2 Si+ 5×10^{17} implanted iron

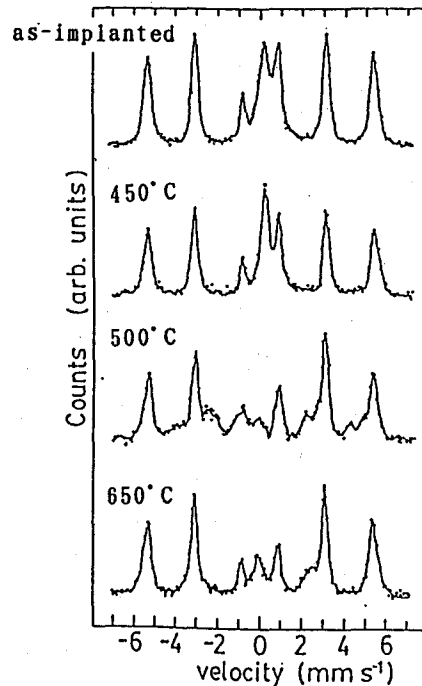


Fig. 3 P+ 10^{18} implanted iron

STUDY ON THE IMPLANTED IRON BY CEMS

Nippon Steel Corp., Masanori FUJINAMI, Yoshihiro HASHIGUCHI, Takashi OHTUBO
Univ. of Tokyo, Yusuke UJIHIRA

3A09

耐熱藍藻 *Synechococcus vulcanus* Copeland の吸収および

発光 ^{57}Fe メスバウアースペクトル

(理研)

安部静子

1. はじめに

鉄は植物の生命維持および成長に極めて大事なはたらきをしている。植物による鉄の吸収、運搬、貯蔵および鉄の関与する酵素による反応において、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化還元反応がおきていると考えられているが、直接 *in vivo* でこの反応を観測することは困難である。メスバウアー分光法は非破壊状態分析法であり、植物中の鉄の状態や機能の解明に有用である。そこで我々は種々の植物中の鉄の化学状態をメスバウアー効果により研究した。⁽¹⁻⁴⁾特に大豆において成熟および発芽過程における種子中の鉄の二価の割合が成熟種子に比べて増大することを見出した。⁽⁴⁾ここでは藍藻を用いた ^{57}Fe 吸収メスバウアー効果および ^{57}C o発光メスバウアー効果の研究について報告する。ここで用いた藍藻は 55°C で最も良く生育し、6時間の培養で二倍に増加する。藍藻は大豆、ホテイアオイ、トマトなどと異なり形態が小さいので培養しながら *in vivo* 測定ができる利点がある。

2. 実験

藍藻に $^{57}\text{Fe}^{3+}$ (2.9 mg) および $^{59}\text{Fe}^{3+}$ をEDTA錯体として投与した。2日で40%の鉄が藍藻に取り込まれた。 ^{57}Fe を含む藍藻について *in vivo*、凍結状態、乾燥状態でのメスバウアー効果を測定した。 ^{57}C oは投与後4箇月で50%の吸収が見られた。これについても *in vivo* および凍結状態でのメスバウアースペクトルを測定した。

3. 結果と考察

えられた ^{57}Fe -メスバウアースペクトルを図1に示す。最初線巾の等しい一組のダブルレットを仮定して解析した。図1(a)のフィッティングは良好であるが、(b)-(d)ではフィッティングがうまくいかなかった。そこで線幅の等しい二組のダブルレットを仮定して解析した。(a)の *in vivo* スペクトルは(b)-(d)のスペクトルと異なりダブルレットの切りこみが小さく、また吸収強度も小さい。このダブルレットのアイソマーシフト (IS) は 0.40 mm/s 、四極分裂 (QS) は 0.72 mm/s であり六配位の高スピン三価の鉄に帰属される。二価の鉄に相当するピークは観測されなかった。

藍藻を凍結して測定すると(b)に示す吸収の大きなスペクトルになる。またこれを乾燥して室温、液体窒素で測定すると、それぞれ(c)、(d)に示すスペクトルになる。凍結状態と乾燥状態でのスペクトルはほとんど同じである。これらのメスバウアーパラメーターは鉄に酸素あるいは酸素と窒素が六配位していることを示している。植物中には種あべしずこ

々の鉄化合物が存在していると考えられるが、その中でも量的に大でありまた無反跳分率の大きなものがメスバウアー吸収を与えているため比較的単純なスペクトルがえられたものと思われる。生体物質について今までにえられたデータをもとに考察したところ、このメスバウアーパラメーターは鉄貯蔵蛋白質である ferritin のそれにもっともちかいと考えられる。

^{57}Co を投与した藍藻の *in vivo* スペクトルを室温で測定したがメスバウアー発光ピークは観測されなかった。これを液体窒素で凍結して測定した結果、二つの大きなピークとショルダーピークが見られた。二組のダブルレットを仮定して得られた大きなダブルレットの値はすでに報告されている ^{57}Co -dicyanocobalamin や ^{57}Co -cyanocobalamin の発光メスバウアーパラメーターとほぼ同じであり、鉄は三価の low spin 状態にある。他方の小さなダブルレットは鉄に N が六配位した $\text{Fe}(\text{II})$ 化合物のパラメーターに近い。ビタミン B_{12} (シアノコバラミン) はコバルトを含有しており、コバルトには五個の N と CN の C で配位している。これらの結果からコバルトは藍藻にとりこまれたのちビタミン B_{12} の生合成に利用された可能性が考えられる。 ^{57}Co で標識された種々のコバラミンでは一組のダブルレットしか観測されていないが、藍藻試料では鉄の二価、三価に相当するピークが観測された。これは藍藻中のビタミン B_{12} が生化学反応に関与していることと関係があるものとおもわれる。

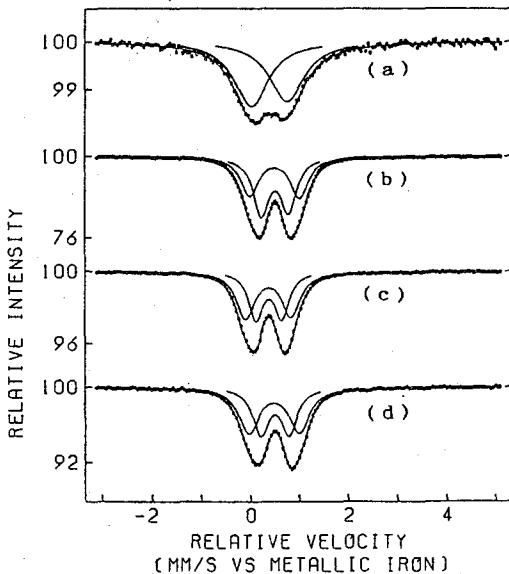


図1 藍藻中のメスバウアースペクトル
(a) *in vivo* (RT), (b) 凍結 (LN)
(c) 乾燥 (RT), (d) 乾燥 (LN)

LITERATURE CITED

1. Ambe, S.; Ambe, F.; Nozaki, T. *Appl. Radiat. Isot. Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part A* 37, 131(1986).
2. Ambe, S.; Ambe, F.; Nozaki, T. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 36, 7(1985).
3. Huang, Z. W.; Ambe, S.; Ambe, F.; Nozaki, T. *Appl. Radiat. Isot. Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part A* 37, 947(1986).
4. Ambe, S.; Ambe, F.; Nozaki, T. *J. Agric. Food Chem.* 35, 292(1987).

ABSORPTION AND EMISSION ^{57}Fe MOSSBAUER SPECTRA OF CYANOPHYTA, SYNECHOCOCCUS VULCANUS COPELAND

The Institute of Physical and Chemical Research (KIKEN) Shizuko AMBE

3A10

遅延同時計数メスバウアー分光法による

^{57}Co 標識セレン酸コバルト(II)の研究

(都立大・理, 高工研*) ○中田正美、渡辺裕夫、三浦太一

遠藤和豊、中原弘道、佐野博敏

【緒言】 これまで ^{57}Co で標識したヨウ素酸コバルト(II)、フッ化コバルト(II)について γ , γ 遅延同時計数メスバウアー分光法及びX, γ 同時計数メスバウアー分光法を用いて、EC壊変に伴う化学的後遺効果について研究してきた¹⁾⁻²⁾。 γ , γ 遅延同時計数メスバウアー分光法は時間的知見を得ることができ、特に短寿命化学種の時間的情報を得られるという点で優れている。セレン酸鉄は、2価で安定に存在し、3価では一般には存在しない。また、セレン酸鉄(II)に ^{60}Co 線源により γ 線を照射すると放射線効果を起こし亜セレン酸鉄(III)の生成が報告されている³⁾。今回は、それらの詳しい情報を得るために、 ^{57}Co で標識したセレン酸コバルト(II)を線源として γ , γ 遅延同時計数メスバウアースペクトルを測定したので、その結果を報告する。

【実験】 ^{57}Co で標識した炭酸コバルト(II)6水和物に、セレン酸水溶液を加え、さらにエタノールを加え沈澱させることによりセレン酸コバルト(II)5水和物を合成した³⁾。示差熱・熱重量分析及び、X線回折により5水和物であることを確認した。これをもとに、さらに油浴上190℃に加熱することにより1水和物とし、それを線源とした。また、窒素置換したグローブボックス内で水酸化鉄(II)に、セレン酸水溶液を加え、さらにエタノールを加え沈澱させることによりセレン酸鉄(II)5水和物を合成し、示差熱・熱重量分析及び、X線回折により確認した。遅延同時法を用いて異なった時間領域についてメスバウアースペクトルを測定した。吸収体として ^{57}Fe 濃縮310-ステンレススチール箔を用いた。得られたスペクトルは、Fe(II)、Fe(III)としてGaussian最小自乗法により解析した。

【結果】 1) 時間積分メスバウアースペクトル： ^{57}Co で標識したセレン酸コバルト(II)5水和物と1水和物の発光メスバウアースペクトルを比較すると5水和物はほとんどFe(III)成分である。これは、 H_2O が放射線効果によりOHラジカルを生じ、 ^{57}Fe に対し酸化剤として働いていることを示している。

なかだまさみ、わたなべやすお、みうらたいち

えんどうかずとよ、なかはらひろみち、さのひろとし

2) 時間微分メスバウースペクトル: 1水和物の時間分割 γ , γ 遅延同時計数メスバウースペクトルをFig.1に示す。測定した時間窓は、a) Time Integral, b) 0-35 ns, c) 35-60 ns, d) 77-123 ns, e) 125-180 ns, f) 180-302 ns。 γ , γ 遅延同時計数メスバウースペクトルを解析すると、0-35nsの時間領域では他の時間領域に比べFe(II)の相対面積比が大きい。また、半値幅は、設定した時間窓より算出した平均時間から予想されるものより広い。これは、EC壊変直後では短寿命Fe(II)化学種がより多く存在していたと考えることができる。そのほかの時間領域ではFe(II)とFe(III)の面積比はほぼ一定で、それぞれ約20%、80%であり、Time Integralの値と大きくは異なる。さらに、EC壊変の際に放出されるX線との同時計数スペクトルを測定した結果、Fe(II)の線幅が広がっている。壊変に伴うX線放出過程ではAUGER過程に較べてラジカル生成が少なく、Fe(II)が多く生成しているものと推定される。これは、時間積分の5水和物の結果を併せて考えると矛盾しないと思われる。

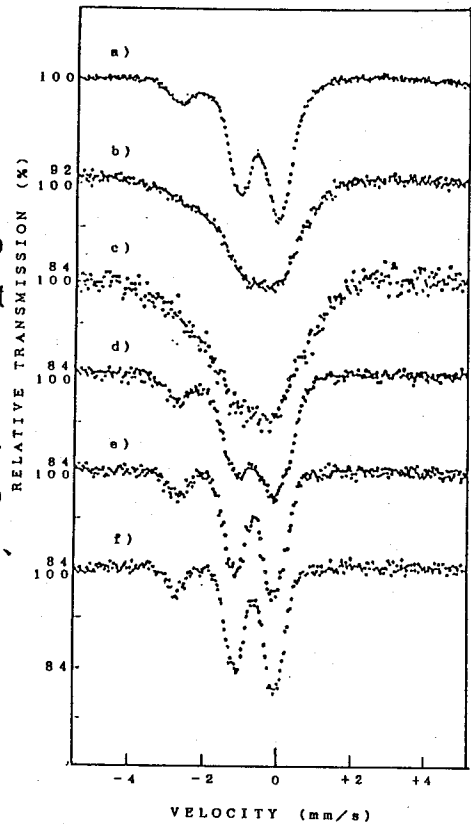


Fig.1 Time integral and time differential Mössbauer spectra of $^{57}\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

【参考文献】

- 1) Y.Watanabe, K.Endo, and H.Sano, Bull.Chem.Soc.Jpn., 61, 2785(1988).
- 2) 渡辺、遠藤、佐野 第31回放射化学討論会講演予稿集、108(1987).
- 3) J.Ladrière, J.C.Krack, and D.Apers, J.Physique, 40, C2-434(1979).

INVESTIGATION OF ^{57}Fe -SPECIES IN ^{57}Co -LABELED COBALT SELENATE USING DELAYED COINCIDENCE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
 Masami Nakada, Yasuo Watanabe, Kazutōyo Endo, Hiromichi Nakahara, Hirotoishi Sano
 National Laboratory for High Energy Physics, Taichi Miura

(理研、千葉工大*) 浅井 吉蔵、○安部 文敏、安部 静子、岡田 卓也、
*関沢 尚

¹¹¹Cd(\leftarrow ¹¹¹In) は γ 線摂動角相関により超微細相互作用が調べられる代表的な核種であるが、絶縁体中では ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd の電子捕獲 (EC) 壊変の後遺効果により観測される超微細相互作用は通常著しく分布している。この後遺効果は物質中での ¹¹¹Cd の本来の超微細相互作用を乱し、ないしは消し去るものとしてこの核種の構造化学や物質の電子 (基底) 状態の研究への応用を著しく制限するものであるが、一方で EC 壊変で作られる励起状態の Cd イオンの様相やその基底状態への緩和に関する知見をもたらすものとして興味ある現象で、 γ 線摂動角相関はその機構を明らかにする有力な手法である。又、磁性物理の観点から ¹¹¹Cd(\leftarrow ¹¹¹In) γ 線摂動角相関をみると、¹¹¹Cd は化合物磁性体中で通常 2 価の反磁性イオンとなりその観測される超微細磁場は大部分が周囲の磁性イオンから supertransfer される磁場 (STHF 磁場) であるという特徴がある。

本研究は、代表的な絶縁性の磁性体である α -Fe₂O₃ 中で ¹¹¹Cd(\leftarrow ¹¹¹In) γ 線摂動角相関の測定を行い、hot atom chemistry の観点から重要である ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd EC 壊変後遺効果を明らかにすると同時に、¹¹¹Cd のうける STHF 磁場からこの磁性体中での磁気的相互作用に関する知見を得る事を目的として行われた。この研究に関しては、以前 preliminary な結果¹⁾ を発表した¹⁾ が、今回角相関スペクトルの最終的な解析を行ったので報告する。試料作製、 γ 線摂動角相関の測定方法は以前の報告を見られたい。

測定は 85 K から 987 K の温度範囲で行ったが、後遺効果のスペクトルへの現れ方の違いから次の 3 つの温度範囲に分けることができる。

1) $T > 700$ K

ネール温度 ($T_N = 950$ K) 以上の $T = 987$ K では角相関スペクトルは軸対称な電場勾配のみ、 T_N 以下の各温度では軸対称な電場勾配の他に電場勾配の主軸に垂直な方向の超微細磁場でよく解析出来た。[Fig. 1(a), (b)] この温度領域での特徴は、観測された電場勾配、磁場に分布が全く見られない事であった。これらの実験事実から、¹¹¹Cd(\leftarrow ¹¹¹In) は α -Fe₂O₃ 中では Fe³⁺ を置換して入っている事、この測定温度領域では EC 壊変の後遺効果は観測されない事がわかった。

2) 300 K $< T < 700$ K

この温度領域の角相関スペクトルは基本的には上の温度範囲におけると同様軸対称な電場勾配と電場勾配の主軸に垂直な方向の超微細磁場で解析できたが、スペクトルの周波数成分に分布がみられ、この周波数の分布は電場勾配の大きさ、もしくは電場勾配の主軸と磁場のなす角度 θ に分布が

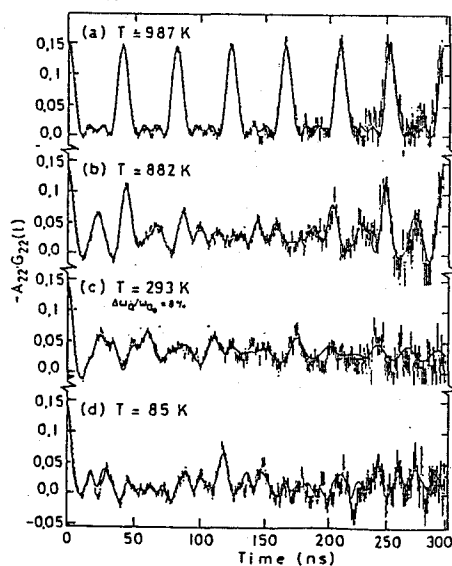


Fig. 1 Representative TDPAC spectra of ¹¹¹Cd in α -Fe₂O₃.

あさいきちぞう、あんべふみとし、あんべしずこ、おかたたくや、せきざわひさし

あるとして説明できた。[Fig. 1(c)] これらの分布は単一の Gaussian で近似できその中は温度と共に減少し 700 K ではほぼ 0 となった。(Fig. 2) この超微細相互作用の分布は EC 壊変の後遺効果によるものと考えられ、観測された温度変化は EC 壊変の結果生じ後遺効果の原因となる ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) の励起状態の寿命が温度上昇と共に減少するとして定性的に説明できた。

3) 85 K < T < 230 K

Morin 温度以下のこの温度領域では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の Fe^{3+} の磁化が $\langle 111 \rangle$ 方向を向くのに伴い角相関スペクトルは基本的には軸対称な電場勾配と電場勾配の主軸に平行な方向の超微細磁場で解析できたが、2) の温度範囲においてと同様にスペクトルの周波数成分に分布がみられた。[Fig. 1(d)] 但し、この分布は単一の Gaussian で近似できる電場勾配の大きさ、もしくは角度 θ の分布では説明できず、スペクトルは次式で表される様に時間と共に振幅の減少する $G_{22}(t)$ の振動部分 (core を除いた部分) $G_{22}^{\circ\circ}(t)$ と 時間に依存しない core 部分 $G_{22}^{\circ\circ\circ}$ の和で表された。

$$G_{22}(t) = [(1-f) + f \cdot \exp(-\lambda t)] \times G_{22}^{\circ\circ}(t) + G_{22}^{\circ\circ\circ}$$

f , λ の値は各々約 0.57, $(14\text{ns})^{-1}$ でこれらの値に系統的な温度変化は見られなかった。この式の物理的意味は現在検討中であるが、注目すべき事は core value はよく保たれている事、言い替えれば、EC 壊変後遺効果によって乱された超微細相互作用が static であるがごとく見える事である。

今回の研究で、後遺効果の機構のある面が明らかになる一方で、摂動角相関の化合物磁性体研究への応用に関しては、後遺効果がある場合においても超微細磁場と電場勾配(の平均)の値は極めて精度よく求めることができると云う重要な事が明らかになった。右図に ^{111}Cd における超微細磁場と電場勾配の温度変化を示す。電場勾配の大きさはほぼ一定であるが、超微細磁場は広い温度範囲で同物質中の ^{57}Fe の超微細磁場に比例して変化している事がわかる。Morin 温度における不連続を含め観測された ^{111}Cd の超微細磁場(主たる部分は STHF 磁場)の出現機構をこの物質中での Fe^{3+} 間の超交換相互作用との関連に於て考察中である。1) K. Asai, F. Ambe, S. Ambe, T. Okada, and H. Sekizawa: XII International Hot Atom Chemistry, Yamanakako, May (1987).

TDPAC STUDY ON THE HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) IN $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

The Institute of Physical and Chemical Research, *Chiba Institute of Technology
Kichizo ASAI, Fumitoshi AMBE, Shizuko AMBE, Takuya OKADA, and *Hisashi SEKIZAWA

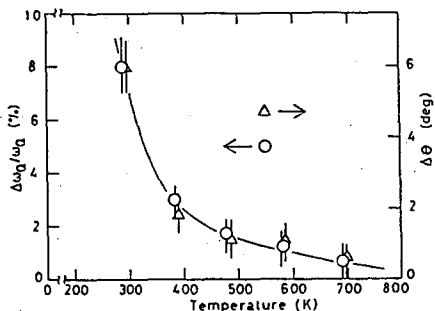


Fig. 2 Temperature dependence of the width of the distribution of EFG or of the angle θ .

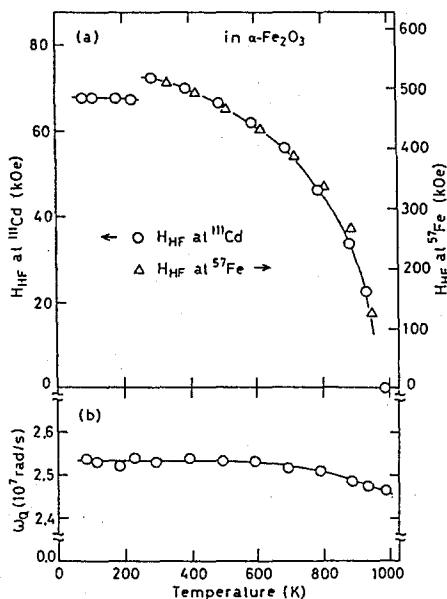


Fig. 3 Temperature dependences of the hyperfine magnetic fields and EFG at ^{111}Cd in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3B01

使用済燃料溶解不溶性残渣の分析

(原研) ○安達武雄、郡司勝文、武石秀世、木村貴海

【序】核燃料再処理溶解プロセスで発生する不溶性物質には、Mo, Tc及び Ru, Pd, Rhなどの白金族元素を主成分とする難溶性合金、燃料体の剪断にともなう微片、被覆管の外側面に腐食生成物として付着しているクラッドなどがある。核分裂生成物から成る難溶性合金の微粒子は燃料の燃焼が進むにつれその量が増大し、再処理の清澄及び抽出工程においてフィルターの目づまり、除染係数の低下、配管類の腐食など厄介な問題を引起すにもかかわらず、使用済燃料の溶解に関する定量的なデータはほとんどないのが現状である。そのため、燃焼度約 7,000~39,000 Mwd/tまでの使用済燃料を用いて硝酸による溶解を行い、生じた不溶性残渣の性状を調べる分析を進めている。分析法として、 γ 線スペクトロメトリー、X線回折 (XRD)、X線マイクロアナライザー (XMA)、質量分析、ICP発光分光分析 (ICP-AES)、 α 線スペクトロメトリーなどを用いた。この中で破壊分析のため、①テフロン製耐圧容器による不溶性残渣の高温高压溶解法、② Ru の蒸留分離-同位体希釈質量分析法 (IDMS)¹⁾、③溶媒抽出分離-液体シンチレーション法による Tc の定量法、④ICP-AES による Mo, Tc, Rh, Pd などの定量法、を開発した。一連の溶解試験は継続中であり、今回はこれまでに得られた不溶性残渣量、成分分析、成分相の同定結果を模擬使用済燃料 (5 ~ 30 % FIMA, 1 % FIMA=9,600 Mwd/t) について得られた結果²⁾と比較して述べる。

【実験】

試料：被覆管付 UO₂ ペレットを約 3 mmの厚さにダイヤモンドカッターで切断(2~3 g UO₂)。

溶解：燃料は4 M 硝酸 30 mlを加えHeガスを通気しながら100℃で約 2時間加熱した。

不溶性残渣は塩酸と硝酸の混酸(9:1)をテフロン製耐圧容器中で180℃、20時間加熱した。

溶解以後の不溶性残渣分析フローシートを図1に示す。

【結果と考察】

①不溶性残渣重量

図2に燃焼度39,000Mwd/tまでの燃料について得られた不溶性残渣量(初期ウラン量に対する重量%)と燃焼度との関係を示す。ほぼ直線的に増加している。5 %FIMA模擬使用済燃料での残渣量は酸素ポテンシャル及び熱処理温度で変化するが0.2~0.3%の範囲にあった。

【あだち たけお、ぐんじ かつぶみ、たけいし ひでよ、きむら たかうみ】

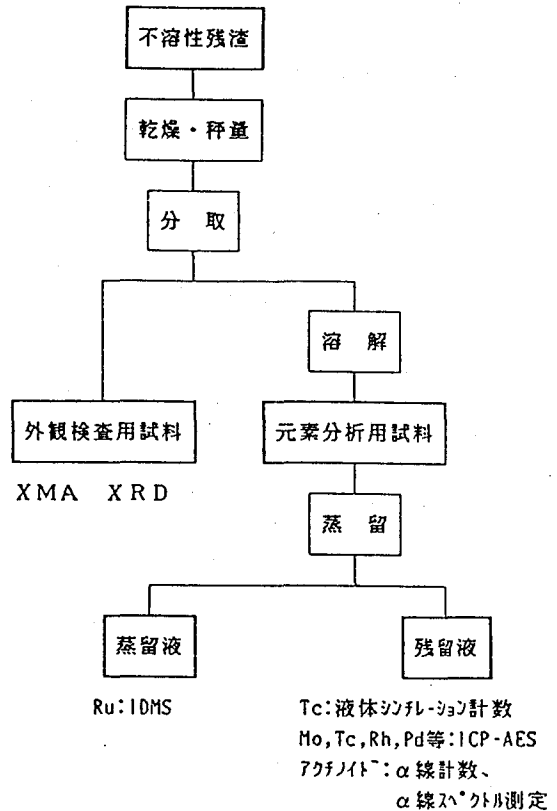


図1 不溶性残渣分析フローシート

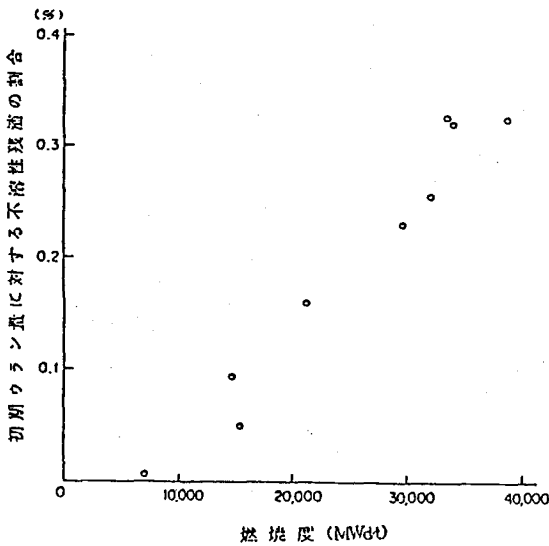


図2 不溶性残渣量と燃焼度の関係

②元素組成

分析対象元素は、いわゆる金属性析出物 (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)、クラッド (Cr, Fe, Ni)、燃料切断時に混入する被覆管構成成分またはFP (Zr, Sn) 及び超ウラン元素の中で最も多量に存在するPuである。それらの中で主成分である金属性析出物における元素組成を図3に示す。20,000MWd/t以上の試料でRuの割合が徐々に増加しその分だけMoが減少しているように見える。これは燃焼にともなう酸素ポテンシャルの増加により金属として存在するMoの割合が減少することと、²³⁹Pu核分裂数の増加によるRu生成量の増加のためと考えられる。模擬使用済燃料でも酸素ポテンシャルの増加と共に不溶性残渣中のMoモル分率の減少が見られた。

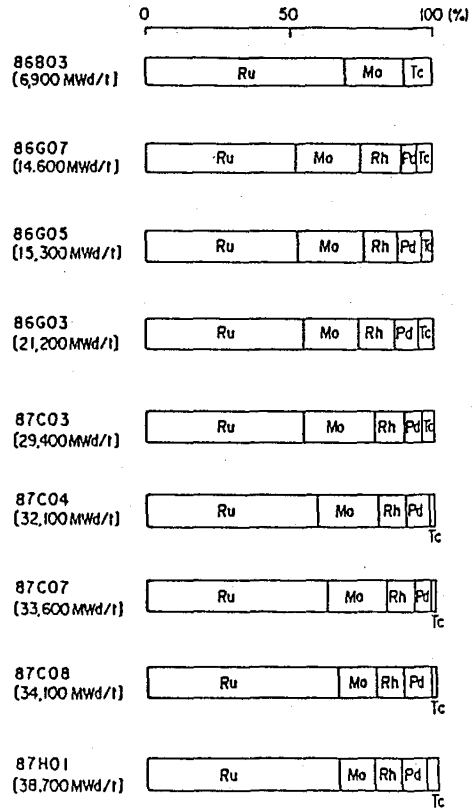


図3 不溶性残渣における金属性析出物中の元素組成

③XRDによる成分相の同定

全ての試料でほとんど同位置に回折線が認められ、六方晶系であるRu合金(ε相)のデータと一致した。5% FIMA模擬使用済燃料ではε相のみが測定されたが、より燃焼度の高い試料では、燃料ペレット中にε相とα相(Pd合金)、不溶性残渣中にε相とσ相(Mo₅Ru₃)が測定された。

(文献) 1) K. Gunji et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 118(1987)225. 2) T. Muromura et al., J. Nucl. Mater. 151(1988)318, T. Adachi et al., ibid, to be published.

(この報告は、科学技術庁から日本原子力研究所への委託研究として実施した「高燃焼度燃料再処理試験研究」の成果の一部についてまとめたものである。)

ANALYSIS OF INSOLUBLE RESIDUE IN SPENT NUCLEAR FUEL

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
Takeo ADACHI, Katsumi GUNJI, Hideyo TAKEISHI, Takaumi KIMURA

(原研) ○佐藤 忠、平林孝園、佐川千明、川村 亘、
吉田伸彦、正木信行、佐伯正克

はじめに

軽水炉における燃料被覆管は、核燃料、核分裂生成物等を燃料棒内に閉じ込める働きをするばかりでなく、構造上も重要な役目をするものであり、その健全性および照射挙動は広く研究されている。

使用済核燃料被覆管(ハル)は、Purex法による再処理において燃料ペレットが硝酸に溶解された後、他の燃料ピン構成物と共に高放射性金属廃棄物として残る。ハル中放射性核種の濃度、特にアクチノイド濃度はハルを放射性廃棄物として処分する際、 α 放射性廃棄物として処分するか、 β - γ 放射性廃棄物として処分するかを決定する上で重要である。またハル内の放射性核種分布は、ハルを除染処理により低放射能化する為に必要な基礎データである。しかし、ハル中の γ 線放出核種以外の放射性核種について、その含有量および分布を測定した例は少ない。

本報では、ハルを内側面より段階的に溶解し、その中の核分裂生成物、放射化生成物、アクチノイドおよびトリチウムの濃度分布を求めた結果を報告する。

方法

燃料溶解試験により生じたリング状ハルを切断して試験片とし、秤量、 γ 線測定、 α 線放射能表面密度測定を行った後、試験片の内側面を除く他面をエポキシ樹脂でコーティングし、メサベール溶液により内側面から段階的に溶解した。この時放出するHT状トリチウムは、HTO状に変換して捕集し、定量した。ハルの段階的溶解で得た各溶解液について、 γ 線測定、ICP発光分析、トリチウム測定を行ない、さらに各溶解液中のアクチノイド、 β 線放出核種、および微弱 γ 線放出核種をイオン交換法により分離し、 α 線スペクトロメトリーなどにより測定した。また別の試験片を1000℃に加熱し、放出するトリチウム量を求めた。

結果と考察

ハル内側面および外側面の α 線放射能表面密度を燃焼率の関数とし

さとうただし、ひらばやしたかくに、さがわちあき、かわむらわたる、よしだのぶひこ、まさきのぶゆき、さえきまさかつ

て図-1に示す。ハル内側面では、 α 線放射能表面密度が燃焼率の3乗に比例して増加するが、外側面では、燃焼率にほぼ比例して増加する。両側面におけるアクチノイドの付着機構の差によるものと思われる。

ハル内部における放射性核種の分布を図-2に示す。ハル内側面より10 μ mまでの深さに、98%以上の核分裂生成物が分布するが、ジルカロイ中の微量不純物から生成するCo-60およびSnから生成するSb-125はハル中に均一に分布する。ハル中のトリチウムは、燃焼率が高くなると不均一に分布する。

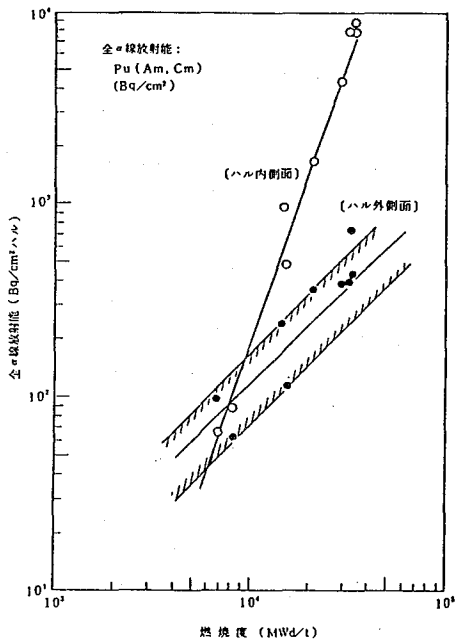


図-1 ハル内側面及び外側面の全 α 線放射能

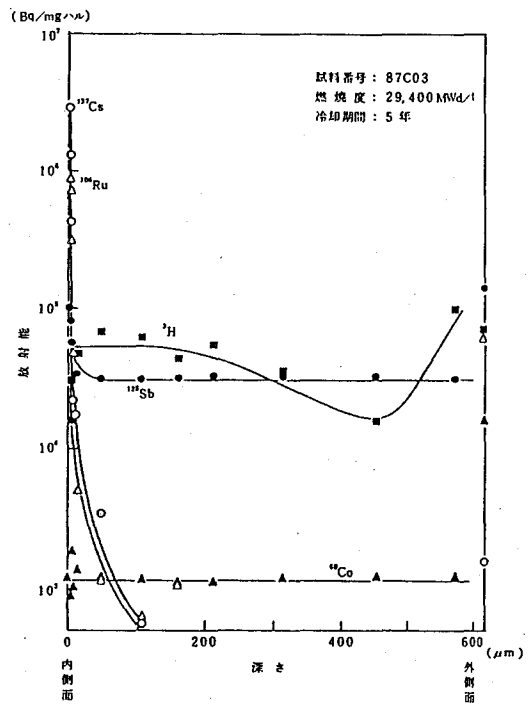


図-2 ハル中における放射性核種の分布

この報告は、科学技術庁から日本原子力研究所への委託研究として実施した「高燃焼度燃料再処理試験研究」の成果の一部についてまとめたものである。

DISTRIBUTION OF RADIOACTIVE NUCLIDES IN CLADDING OF SPENT NUCLEAR FUEL

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
 Tadashi SATO, Takakuni HIRABAYASHI, Chiaki SAGAWA, Wataru KAWAMURA,
 Nobuhiko YOSHIDA, Nobuyuki M. MASAKI, Masakatsu SAEKI

3B03

使用済燃料の溶解液、不溶性残渣及び被覆管の γ 線放出核種分布

(原研) ○鈴木敏夫、伊藤光雄、中原嘉則、大貫守、*間柄正明、**椿崎仙市

[はじめに]

核燃料再処理の溶解時における放射能分布を明らかにするために、燃焼度約 7,000 ~ 39,000 Mwd/t の PWR 使用済燃料を用いて溶解試験を実施して、溶解前(燃料ペレット+被覆管)及び溶解後(溶解液、不溶性残渣、ハル(被覆管))の各試料について γ 線スペクトル測定を行い、 ^{106}Ru 、 ^{125}Sb 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 、 ^{154}Eu 等の分布を調べた。

[測定]

燃料棒を長さ 3mm に切断して得た試料(約 3 g)をガラス製バイヤル瓶に入れ、使用済燃料- γ 線スペクトル自動測定解析システム(AUGASS-SF)¹⁾を用いて γ 線スペクトル測定を行った。その後、4M硝酸 30ml(液温約 100℃)中で約 2 時間溶解し、得られた各試料に対して、 γ 線スペクトル測定を行った。ここで、溶解液は全量の約 1/1500 を分取した試料を、不溶性残渣及びハルは、得られた全量を測定試料とした。

[結果と考察]

一例として、燃焼度 33,600 Mwd/t の試料における放射能分布を表 1 に示す。放射能は、照射終了後 5 年の時点に換算して、ウラン 1 g 当たりの放射能の量として示した。さらに放射能分布(%)は、溶解前の放射能を 100% として表した。この表から ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 及び ^{154}Eu は、ほぼ 100% 溶解液に存在することがわかる。これに対して、 ^{106}Ru は本溶解条件では、約 60% が溶解液に、約 40% が不溶性残渣に存在した。 ^{144}Ce は約 80% 以上が溶解液に存在すると考えられる。また、これらの核種は微量ではあるがハルにも存在し、核分裂の反跳によるものと考えられる。核分裂生成物の他に被覆管に含まれる Sn の放射化により生成する ^{125}Sb は、溶解液の他に、ハル(被覆管)に約 10%、不溶性残渣に約 7% が存在している。

次にこれらの核種について、溶解前試料の放射能に対するハル中の放射能の割合と燃焼度の関係を図 1 に示す。図から ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 及び ^{154}Eu は燃焼度と共に、0.1% から 0.2% と徐々に増加しているのがわかる。 ^{106}Ru は約 0.3% で一定しており、燃焼度に対する変化は、あまり見られない。 ^{60}Co 及び ^{125}Sb は燃焼度が増加するにつれて減少する傾向にある。これらの傾向はいずれの場合も溶解時におけるハルへの吸着、核分裂の反跳等を考慮しても、今のところ説明できない。

(この報告は、科学技術庁から日本原子力研究所への委託研究として実施した「高燃焼度燃料再処理試験研究」の成果の一部についてまとめたものである。)

すずきとしお、 いたうみつお、 なかはらよしのり、 おおぬきまもる、 まがらまさあき、
つばきざきせんいち * (現在は名大工)、 ** (現在は三菱重工(株))

表 1 PWR使用済燃料溶解における放射能分布

燃焼度 33,600 MWd/t : 燃料冷却期間 : 5年

核種	溶解前試料中の放射能(Bq/g-U)	放射能分布 (%)		
		溶解液	不溶性残渣	ハル
Ru - 106	6.6(1) E 8	62	40	0.33
Sb - 125	8.0(6) E 7	76	7.3	9.4
Cs - 134	1.08(1)E 9	102	0.015	0.16
Cs - 137	3.67(4)E 9	100	0.017	0.16
Ce - 144	5.7(2) E 8	≥ 80	≈ 0	0.13
Eu - 154	1.39(1)E 8	103	0.011	0.16

注) 1.23(4)E 5は、 $(1.23 \pm 0.04) \times 10^5$ を示す。

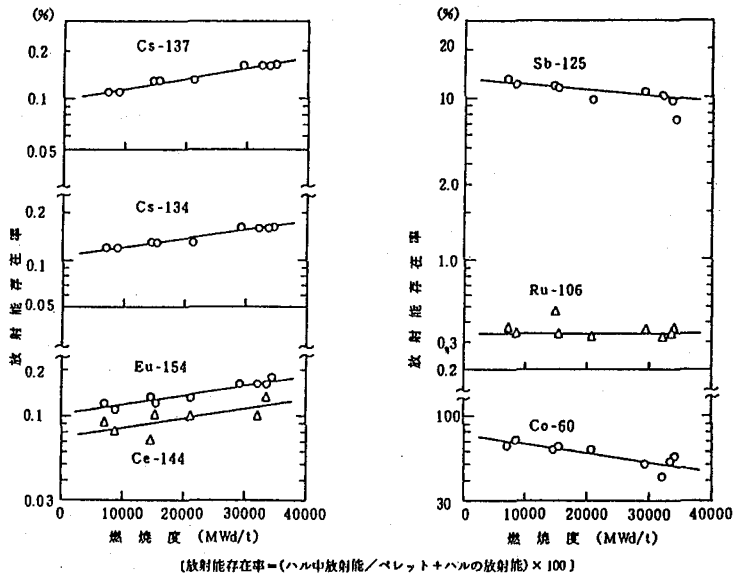


図1 ハル中の放射能の割合と燃焼度の関係

1) 鈴木、間柄、岡下 : 日本原子力学会 [昭62年会] 要旨集 (F16) 及び
第8回 核物質管理学会年次大会論文集 [研究発表20] (1987)

DISTRIBUTION OF GAMMA-EMITTING NUCLIDES AMONG THE DISSOLVED SOLUTION, INSOLUBLE RESIDUE AND HULL OF PWR SPENT FUELS .

Japan Atomic Energy Research Institute , Toshio SUZUKI , Mitsuo ITO ,

Yoshinori NAKAHARA , Mamoru ONUKI .

Present Address, * , ** , Faculty of Engineering, Nagoya University, Masaaki MAGARA.*
Mitsubishi Heavy Industry Ltd., Sen-ichi Tsubakizaki.**

3B04 使用済燃料における同位体相関

(原研) ○中原嘉則、河野信昭、郡司勝文、園部 保、高野秀機

〔はじめに〕 核燃料を原子炉で燃焼させるとその燃焼の程度に応じ、 ^{235}U 及び ^{238}U の減少、 ^{236}U の生成の他に超ウラン元素(TRU)及び核分裂生成物(FP)等多彩な同位体が蓄積する。これらの各種同位体の蓄積・減少の間の関係、あるいは、同位体と核燃焼の状況を表すパラメータ(例えば燃焼率)との間の関係を同位体相関という。

使用済燃料中のこれらの各種同位体の実測値に基づく種々の相関関係は、対象とする核燃料の照射特性の把握、実測値の整合性のチェック及び各種同位体の蓄積あるいは、減少量の推定等に応用されている。

使用済燃料における各種同位体の相関関係は、一方では、炉物理理論に基づく計算から構築することができる。この場合には、計算結果の妥当性が常に問題となる。

本報告は、その妥当性を明らかにするために、PWR使用済燃料の分析によって得られたU、TRU及びFPの各元素量及び同位体組成の実測値と燃焼計算コードによる計算値を燃焼率(%FIMA; Fission/Initial Metal Atomの百分率)との相関関係から比較・検討したものである。

〔計算値〕 燃焼計算コードは、ORIGEN2¹⁾及びSRAC-FPGS²⁾の2つを使用した。ORIGEN2は、主として再処理プラント及び廃棄物処理処分に係わる設計及び研究のための基礎データを提供することを目的としてORNLにおいて開発されたコードである。一方、SRAC-FPGSは、高燃焼炉心及びTRU消滅専焼炉の概念設計の一環として原研において作成されたコード・システムであり、核データはJENDL-2をベースとしている。

〔実測値〕 U(^{232}U を除く)、Pu(^{238}Pu を除く)及びNdの各同位体量及び同位体組成比は、同位体希釈法による質量分析、 ^{232}U 、 ^{237}Np 、 ^{238}Pu 及び超プルトニウム元素の同位体は α 線スペクトルにより定量した。更に、 ^{186}Ru 、 ^{125}Sb 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 及び ^{154}Eu については、各燃料試片の γ 線スペクトルにより求めた。燃焼率は、 ^{148}Nd 及びPu/U比の値から計算した。全ての实測値は、使用済燃料の冷却期間を5年として規格化した。

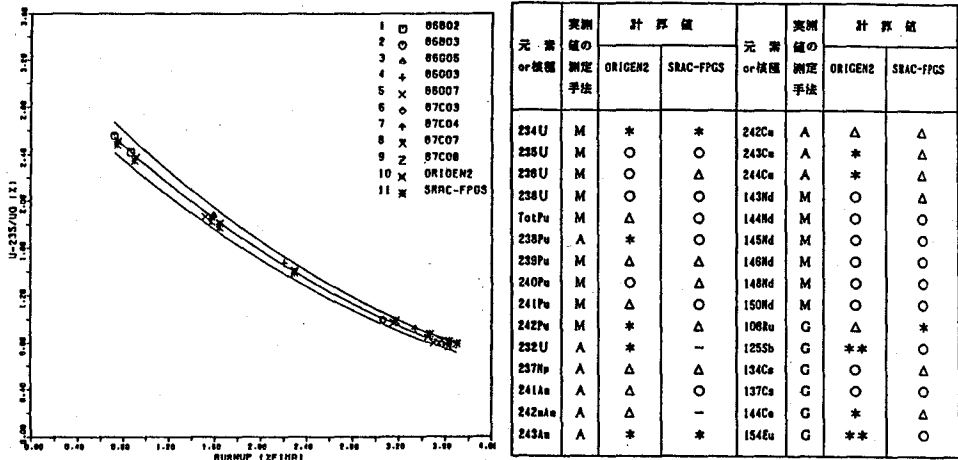
〔結果と考察〕 実測値と計算値との比較の一例を図に示す(^{235}U の場合)。横軸は燃焼率(%FIMA)、縦軸は表に示す核種もしくは元素の生成量を取り、約0.7~3.6%の範囲にある各燃焼率に対する9点の実測値の最少二乗法で求めた中心曲線と計算値を比較した。比較結果の要約を以下の表に示す。

ORIGEN2の計算結果では、 ^{235}U 及びNd同位体の生成量は、その実測値と非常によい一致を示した。これらは、核分裂数に直接影響される同位体である。しかし、Puの生成量は、燃焼率のほぼ全範囲において低い値となっている。Pu生成量の計算結果が低いためにPu同位体

なかはら よしのり、 こうの のぶあき、 ぐんじ かつふみ
そのべ たもつ、 たかの ひでき

の中性子捕獲反応により生成する超アクトイド元素の同位体量も同様に低い傾向がみられた。また、 γ 線放出FPである ^{125}Sb 及び ^{154}Eu においては、かなり高い値となっている。

一方、SRAC-FPGSの計算結果は、 ^{125}Sb 、 ^{154}Eu も含め全体的に大きな食い違いは見られなかったが、 ^{240}Pu 、 ^{186}Ru 及び ^{134}Cs において低い傾向が見られた。また、Nd同位体中の ^{143}Nd 及び ^{145}Nd 同位体は、燃焼率とともに高くなる傾向が見られ、これらは、いずれも他のNd同位体に比して中性子捕獲断面積が大きい同位体である。



表中の○は、中心曲線に対して±5%以内で一致しているものを表す。

△は、中心曲線に対して±10%以内で一致しているものを表す。

*は、中心曲線に対して±10%以上離れているものを表す。

**は、中心曲線に対して±50%以上離れているものを表す。

-は、計算結果のないものを表す。

Mは、同位体希釈法による質量分析を表す。

A及びGは、各々 α 線及び γ 線スペクトロメトリを表す。

この報告は、科学技術庁から日本原子力研究所への委託研究として実施した「高燃焼度燃料再処理試験研究」の成果の一部についてまとめたものである。

参考文献

- 1) A.G. CROFF, "ORIGEN2-A Revised and Updated Version of the Oak Ridge Isotope Generation and Depletion Code," ORNL-5621, Oak Ridge National Laboratory(1980).
- 2) K. TAKANO et al., Private Communication (1988).

ISOTOPE CORRELATION IN SPENT NUCLEAR FUEL

Japan Atomic Energy Research Institute

Yoshinori NAKAHARA, Nobuaki KONO, Katufumi GUNJI, Tamotu SONOBE, Hideki TAKANO

3B05

PuO₂ - UO₂ 固溶体の電気伝導率測定

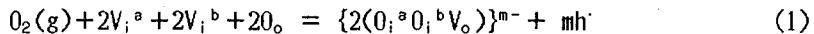
(名大・工) 内藤奎爾、辻利秀、阿部真博、山本哲也、佐藤昌己、○安藤和秀
(原研・東海) 山下利之、大内金二、藤野威男

【序】 高速炉やブルサーマル炉用燃料として使われているウラン・プルトニウム混合酸化物(MOX)の熱力学的データは、炉内での燃料照射挙動を明らかにする上で不可欠である。酸素ポテンシャルは、高温における燃料と被覆管との化学的相互作用や燃料中でのFPの存在状態を評価する際に重要な物性値であるが、この量は結晶中の点欠陥や複合欠陥と密接な関係にある。

そこで Pu_yU_{1-y}O_{2+x} 系の欠陥構造に関する知見を得るために、y 値の異なる試料を調製し、電気伝導率の酸素分圧依存性並びに、組成一定のもとでの電気伝導率の温度依存性を調べた。

【実験】 Pu_yU_{1-y}O_{2+x} 試料は、イオン交換法によって精製したプルトニウム硝酸溶液とウラン硝酸溶液とを、y = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 となるように混合してつくった。混合溶液を蒸発固化したのち、空气中 1073 K で仮焼し、原料粉末とした。次にその粉末を 6mm φ のペレットに成形し、これに 0.3mm φ の穴を 4 個直線状にあけたのち、電極として Pt-20%Rh 線を挿入し、高周波加熱炉に入れ、真空中 1673 K で約 3 時間焼結し、測定試料とした。酸素分圧の調整は CO/CO₂ 混合ガスの混合比を変えることにより、10⁻¹³ ~ 10^{-1.5} Pa の間で制御した。また、試料近傍の酸素分圧は、低酸素分圧領域 (< 10⁻³ Pa) ではチタン酸バリウム、高酸素分圧領域 (> 10⁻³ Pa) では酸化コバルトを用いて、所定の値であることを確認した。試料の電気伝導率は簡易直流 4 端子法により測定した。

【結果および考察】 Pu_yU_{1-y}O_{2+x} (y = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5) 試料の電気伝導率の酸素分圧依存性を図 1 に示す。10⁻⁵ Pa 以上の高酸素分圧領域では、いずれの y 値の試料でも電気伝導率は酸素分圧と共に増加した。この領域での酸素分圧に対する電気伝導率の勾配は、y = 0.05, 0.1, 0.2 の各試料についてそれぞれ 1/2.2, 1/3.0, 1/4.1 となる。この勾配の変化を説明するために、UO_{2+x} に対して提唱されている Willis の複合欠陥が MOX 固溶体中にも生成していると考えれば、反応は次の式のように表される。



ここで V_i^a は格子間空孔、O_i^a は格子間酸素、O_o は格子位置の酸素、h[·] はホール、V_o は酸素空孔、{2(O_i^aO_i^bV_o)}^{m-} は -m 価にイオン化した複合欠陥である。

電気的中性条件 [h[·]] = m{2(O_i^aO_i^bV_o)}^{m-} と質量作用の法則から、このホールによる電気伝導率 σ は次のように表される。

$$\sigma \propto [h^{\cdot}] = C P_{O_2}^{1/(m+1)} \quad (C \text{ は定数}) \quad (2)$$

ないとうけいじ、つじとしひで、あべまさひろ、やまもとてつや、さとうまさみ、あんどうかずひで、やましたとしゆき、おおうちきんじ、ふじのたけお

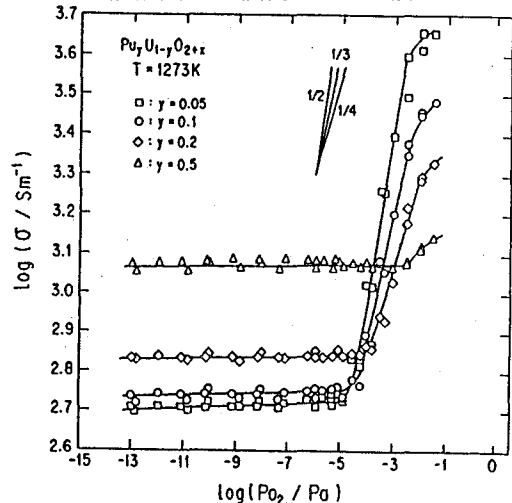


図 1 電気伝導率の酸素分圧依存性

ここで、 P_{O_2} は酸素分圧である。上記の実験値の勾配は $y = 0.05, 0.1, 0.2$ の各組成で $1/2, 1/3, 1/4$ に近いことから、それぞれ1価、2価、3価にイオン化した複合欠陥が支配的であると考えられる。

次に、酸素分圧 $10^{-2.5}$ Pa での電気伝導率の温度依存性を図2に示す。図2には、石井ら¹⁾による UO_{2+x} ($x = 0.01, 0.10$) と、松井ら²⁾による U_4O_{9-z} の電気伝導率の値も共に示した。 $y=0.5$ 以外の場合、曲線は UO_{2+x} や U_4O_{9-z} と同様、2つの変曲点をもって温度とともに減少する(タイプ1)が、 $y = 0.5$ の場合には、はじめは急速に減少するが、変曲点以後、勾配はゆるやかになる(タイプ2)。

タイプ1の曲線における高温側の変曲点については、 UO_{2+x} に対して石井らが提案したような MO_{2+x} 単相領域から $(MO_{2+x} + M_4O_{9-z})$ 2相領域への相転移¹⁾の可能性と、 U_4O_{9-z} に対し見い出されたような秩序・無秩序にもとづく MO_{2+x} 単相領域内での2次の相転移²⁾の可能性がある。一方、タイプ2の曲線の変曲点以下では、不純物伝導が支配的であると思われる。

Aronson ら³⁾が UO_{2+x} のホッピング機構について提唱した式を MOX 系に適用すれば次の式が得られる。

$$\sigma = (\sigma_0/T)(2x)(1-y-2x) \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

ここで、 E_a は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $2x$ と $1-y-2x$ はそれぞれ U^{5+} と U^{4+} の濃度である。高温領域での $\log \sigma T$ の $1/T$ 外挿値は、(3)式が成り立てば $\log\{2\sigma_0 x(1-y-2x)\}$ に等しい。従って、これを $\log\{2x(1-y-2x)\}$ に対してプロットすれば、勾配は1になるはずである。実際、タイプ1の場合、勾配が約1の直線上にのることから、(3)式によるホッピング機構が成り立っているものと考えられる。また、 $\log \sigma T$ vs. $1/T$ の勾配から求めた高温領域の活性化エネルギーは、 $y = 0.05, 0.1, 0.2$ に対し、各々 $0.31, 0.33, 0.37$ eV であった。これらの値の $y=0$ への外挿値は、Aronson らによる UO_{2+x} に対する値 0.3 eV³⁾ と良く一致する。タイプ2の高温領域での活性化エネルギーは 0.65 eV であった。この場合、 U^{4+} と U^{5+} に加えて Pu^{3+} と Pu^{4+} のホッピングが寄与している可能性がある。

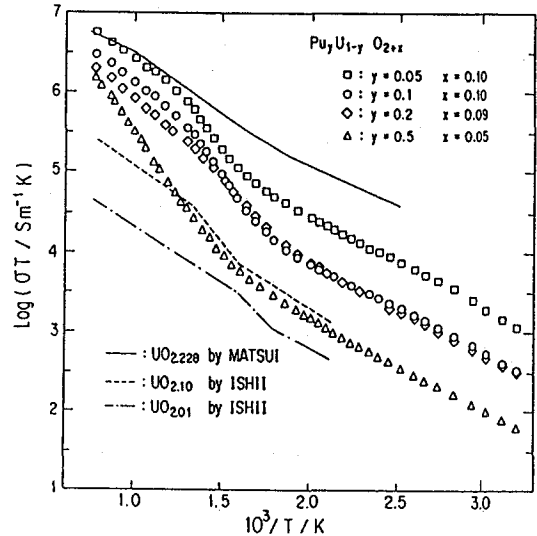


図2 電気伝導率の温度依存性

- 1) T. Ishii et al., J. Nucl. Mater. 36 (1970) 288
- 2) T. Matsui et al., J. Nucl. Mater. 48 (1973) 58
- 3) S. Aronson et al., J. Chem. Phys. 35 (1961) 1382

ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENT OF $PuO_2 - UO_2$ SOLID SOLUTIONS

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Keiji NAITO, Toshihide TSUJI, Masahiro ABE, Tetsuya YAMAMOTO, Masami SATO, Kazuhide ANDO

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Toshiyuki YAMASHITA, Kinji OHUCHI, Takeo FUJINO

(東北大・金研) ○塩川佳伸、八木益男

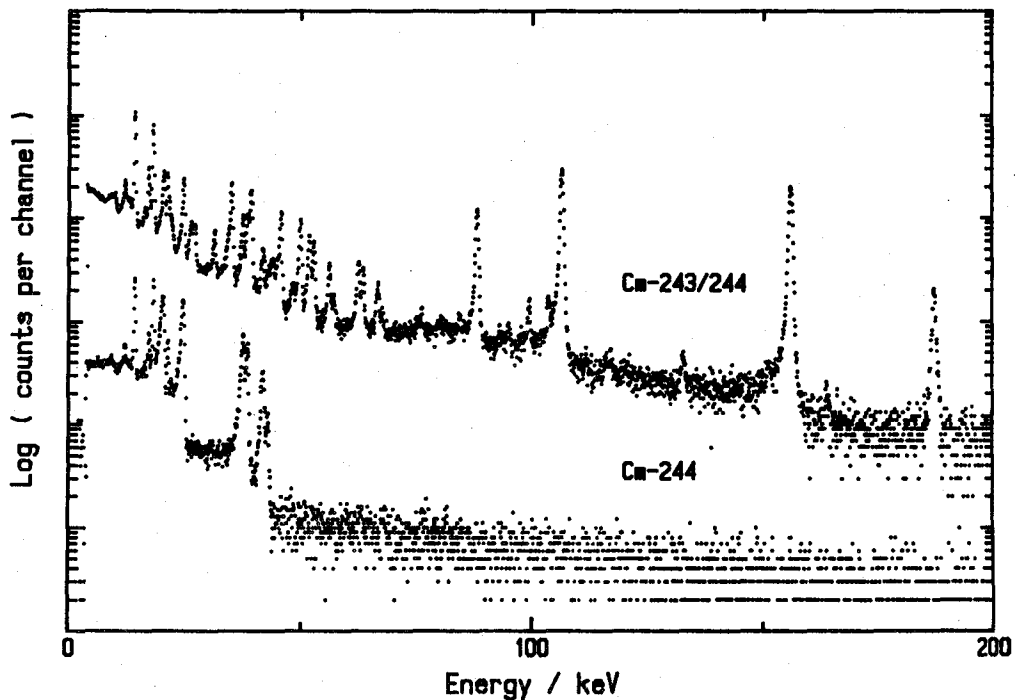
アクチニド核種の同定や定量は α 線スペクトロメトリーにより行われてきたが、そのエネルギー分解能は最良でも10keV程度のため問題点も少なくない。一方、アクチニド核種の γ 遷移では内部転換電子の放出率が高く、内部転換電子を優れたエネルギー分解能で測定できるならば、 α 線スペクトロメトリーでは本質的に困難であった核種の同定や定量が可能になると考えられる。 Cm-243 と Cm-244 は共に α 放射体で、その主な α 線のエネルギーは Cm-243 では5.786MeV(73%)と5.742MeV(11%)、 Cm-244 では5.805MeV(76%)と5.763MeV(24%)である。また Cm-243 では γ 線測定が可能であるが Cm-244 では γ 線の放出率は極めて低い(43keV 0.025%)。このため Cm-243 と Cm-244 の同位体比を直接測定する方法として α 線及び γ 線スペクトロメトリーは適切でない。

演者らは前回の放射化学討論会では42keV電子で0.5keV(FWHM)のエネルギー分解能をもつ内部転換電子測定装置の製作と、その Pu-239 と Pu-240 の同位体比測定を試みほぼ満足できる結果が得られることを報告した。また、第29回放射化学討論会では内部転換電子による Cm-243 と Cm-244 の同位体比測定を試み、100keV以上のエネルギーを持つ Cm-243 のピークは観測できたのに対して、当時の装置ではエネルギー分解能が不十分なため Cm-244 のピークはほとんど観測できなかつたことを報告した。そこで今回は新しい装置で改めて Cm-243 と Cm-244 の同位体比測定について検討することを試みた。

[実験] 本装置では Si(Li) 検出器のn側から直流結合で信号を取り出しp側から放射線が入射するため、その表面と接地されている測定試料の間には検出器の印加電圧-1500Vに等しい電位差が生ずる。この電位差のため電子は1.5keV低エネルギー側に観測されるので、 Cm-244 の 43-L_I (19.7keV), 43-L_{II} (20.55keV), 43-L_{III} (24.8keV)電子は $\text{Pu-L}\beta$ 線(18.1keV), $\text{Pu-L}\gamma$ 線(21.6keV)とオーバーラップして観測される。そこで本研究では測定試料に-1500Vの電圧を印加し検出器表面(p側)と同電位とし、このオーバーラップを回避した。

[結果及び考察] 図に試料(Cm-243/244 , total $2.53 \pm 0.03\text{KBq}$)と Cm-244 ($3.25 \pm 0.05\text{KBq}$)の内部転換電子スペクトルを示す。 Cm-244 の $43\text{-L}_{I,II}$ と 43-L_{III} は Cm-243 のピークや Pu-Lx 線とオーバーラップせずに観測されている。内部転換電子の測定は現在も継続中であるが、これまでの結果によれば、 Cm-244 の 43-L_{III} の強度の比較から試料中の Cm-244 は $1.73 \pm 0.05\text{KBq}$ と算出され、 Cm-243 の量を仮に全量からの差として求めると $0.80\text{k} \pm 0.06\text{Bq}$ 、

しおかわよしのぶ、やぎますお



Conversion electron spectra of Cm-243/244 and Cm-244

Cm-243の放射能割合 $N_3=A_3/(A_3+A_4)$ (A_3, A_4 は試料中のCm-243, 244の放射能強度)は 0.32 ± 0.02 となった。

Cm-243は5.992MeV以上の α 線を放出(13.98%)し、Cm-244の α 線とはオーバーラップしないため、これらの放出率とカウント数及び全カウント数からもCm-243の割合 N_3 を求めることができる。その結果は $N_3=0.307 \pm 0.007$ で内部転換電子の測定とも一致した。更に試料にCm-244を a_4 加えて調製した添加試料のCm-243の割合 $N_3'=A_3/(A_3+A_4+a_4)$ と、ここで得られた割合 N_3 との間には $1/N_3' - 1/N_3 = a_4 / A_3$ の関係があり、この式の右辺は添加量 a_4 と内部転換電子測定から得られたCm-243の量 A_3 から評価できる。ここでは添加量 $a_4=865 \pm 12$ Bqとし、 $N_3'=0.231 \pm 0.005$ を得た。上式の左辺の値は 1.07 ± 0.12 で、右辺の値 1.08 ± 0.08 とよく一致することからCm-243の5.992MeV以上の α 線放出率の値は信頼できるものであろう。しかし、現在測定中の内部転換電子の結果(Cm-243, Cm-244の定量)を待たないと最終的な結論は下せない。

THE DETERMINATION OF THE ISOTOPIC RATIO Cm-243 TO CM-244 BY INTERNAL CONVERSION ELECTRON SPECTROMETRY

Institute for Materials Research, Tohoku University

Yoshinobu SHIOKAWA, Masuo YAGI

(東北大金研、フロリダ州立大*) ○佐藤伊佐務、G.R.Choppin*

緒言 放射性廃棄物の貯蔵施設からの漏洩等によるマイグレーションの基礎的な研究の一つとして、ウラニルイオン (UO_2^{2+}) とケイ酸 ($Si(OH)_4$) との錯体生成について、溶媒抽出法により検討した。シリカ (SiO_2) は地殻のかなりの部分を占めており、これが水に溶解するとケイ酸となる。河川水および海水には、ケイ酸は SiO_2 に換算してそれぞれ 5~35 ppm および 2~10 ppm 含まれている¹⁾。ケイ酸と金属イオンとの反応については、Hazelら²⁾ によって最初に調べられた。彼らは、鉄(III)、アルミニウム、およびクロム(III)化合物をケイ酸と混合したところ、溶液の pH が減少することを見出した。これは、ケイ酸が金属イオンと反応し、水素イオンが遊離したためと推論された。次に、鉄(III)とケイ酸との反応^{3, 4)} が吸光光度法により詳しく調べられ、その反応定数が求められた。また、ウラニルイオンとケイ酸との反応も吸光光度法により実験され⁴⁾、その反応定数が概算された。これらの実験では、いずれも過飽和のケイ酸溶液が使用されている。今回の実験でも過飽和領域での使用であったが、ケイ酸の重合等には充分注意をはらった。

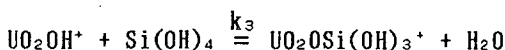
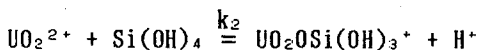
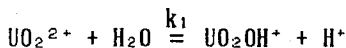
実験 ウランのトレーサとして ^{233}U を使い、TTA を抽出剤とした溶媒抽出法によりウラニルイオンとケイ酸の反応を調べた。ケイ酸はポリエチレン容器にケイ酸ナトリウム 9 水和物を取り、水で溶解し、さらに過塩素酸で中和し pH 2.5 として調製した。この溶液中のケイ酸の濃度は 0.083 M (SiO_2 として 5000 ppm) である。調製後ただちに 4 ml 分取し、すでにウラン溶液、過塩素酸ナトリウム、および水酸化ナトリウム溶液の入っているガラスバイアル瓶に入れ、5 ml の水溶液相を調製した。水溶液相はケイ酸 0.067 M (SiO_2 として 4000 ppm)、pH 3.2~5.6、イオン強度 0.2 である。20 分間放置した後、バイアル瓶に 5 ml の 2.5×10^{-3} M TTA/ベンゼン溶液を導入し、20 分間しんとうして抽出した。遠心分離機により二相を分離した後、各相より 0.5 ml ずつ分取し、液体シンチレーションカウンタで α 線を計数し分配比を求めた。また、残りの水相の pH を測定した。一方、ケイ酸の入っていない過塩素酸水溶液からのウランの抽出についても全く同様の実験をおこなった。

次に、酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いて水溶液中の pH を一定とし、ケイ酸の濃度を変化させ、ウランの分配比がどのように変化するかを調べた。このとき用いた抽出剤は TTA と DBM である。

結果および考察 イオン強度 0.2 の過塩素酸溶液 (○) およびケイ酸溶液 (●) からのウラニルイオンの抽出挙動は、図 1 に示してある。図中の上部の曲線は、過塩素酸溶液中からの

さとういさむ、G. R. ショパン

ウラン抽出のデータを最小自乗法でフィッティングしたものである。ケイ酸溶液からのウランの分配比は、pH4.5~5.0で極大となる。ケイ酸溶液中において、ウラニルイオンは次の様に反応すると考えられる。



TTAを抽出剤とする溶媒抽出において、抽出種は $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ のみと仮定すると、分配比は以下の様に表すことができる。

$$\begin{aligned} D &= \frac{[\text{U}]_{\text{org. total}}}{[\text{U}]_{\text{aq. total}}} \\ &= \frac{[\text{UO}_2(\text{TTA})_2]}{[\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{OH}^+] + [\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+]} \\ &= \frac{[\text{UO}_2(\text{TTA})_2]}{[\text{UO}_2^{2+}] \left(1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + \frac{k_2[\text{Si}(\text{OH})_4]}{[\text{H}^+]} + \frac{k_3[\text{Si}(\text{OH})_4]}{[\text{H}^+]} \right)} \end{aligned}$$

同様に、過塩素酸溶液中からのウラニルイオンの抽出の分配比(D_u')を定義し、 $(D_u/D_u')-1$ の値を求め、 k_1, k_2, k_3 の大きさ等を検討した結果、pH3~5では $k_2 = (3.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ という値が得られた。図1の下部の曲線は $k_2 = 3.6 \times 10^{-3}$ をもとに計算して得られたものである。

ケイ酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液からのウランの抽出挙動についても検討し、この溶液中で存在する種に関する知見が得られた。

参考文献

- 1). Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, 1979, p13.
- 2). H. Hazel, R. U. Stock, Jr. and M. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 71(1949)2265.
- 3). W. J. Weber, Jr. and W. Stumm, J. Inorg. Nucl. Chem., 27(1965)237.
- 4). R. A. Porter and W. J. Weber, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 33(1971)2443.

A STUDY OF COMPLEX FORMATION OF URANYL WITH SILICIC ACID

Institute for Materials Research, Tohoku University, Isamu SATOH

Department of Chemistry, The Florida State University, Gregory R. CHOPPIN

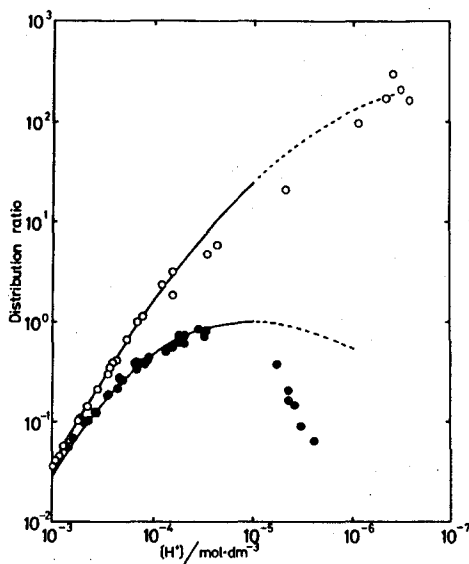


図1、ウラニルイオンの抽出
(○):過塩素酸溶液からの抽出
(●):ケイ酸溶液からの抽出

(東大・理) ○小橋浅哉、富永 健

(原研・東海) 星 三千男、米沢伸四郎、佐伯正克

人造のアクチノイドは、既に核実験等の結果環境中に存在している。アクチノイドによる環境汚染は、将来核廃棄物の処理等により増大することが懸念されており、アクチノイドの環境化学はますます重要となってきている。アクチノイドの環境中での挙動を理解し予測するためには、その環境中での化学状態を知る必要がある。特にプルトニウムは、III価～VI価の4種類の酸化状態をとりうるので、その環境中での酸化状態の解明が求められている。本研究は、環境水試料中のPu(III)とPu(IV)の分離定量法を開発する手始めとして同じアクチノイドで化学的に安定なAm(III)とTh(IV)の分離について検討した。

〈実験〉 アメリシウム及びトリウムトレーサーとして、 ^{241}Am 及び ^{234}Th を使用した。 ^{241}Am の測定は液体シンチレーション法により、 ^{234}Th の測定は井戸型NaIシンチレーション計数器により行なった。溶媒抽出法の検討 ポリエチレン製バイアルに塩酸または緩衝溶液を入れ、トレーサー溶液を加えた後、水溶液と同体積の0.2Mのテノイルトリフルオロアセトン(TTA)またはジベンゾイルメタン(DBM)のベンゼン溶液を加え、振とうした。振とう後、水相と有機相の一部を取り、その中のトレーサーの濃度を決定し、抽出率を求めた。吸着法の検討 ポリエチレン製バイアルに0.001～0.01Mの塩酸とトレーサー溶液を入れた。シリカゲル(ワコーゲル300)を加えて5時間振とう後、上澄液の一部を取ってその中のトレーサーの濃度を決定した。吸着剤を入れた前と後の溶液中のトレーサーの濃度の比較から吸着率を計算した。

〈結果と考察〉

吸着法 吸着剤の量の溶液量に対する比を10g/lとした場合の結果を図1に示す。この条件では吸着剤の添加による溶液のpH変化はほとんどなかった(<0.05)。図に示すように、塩酸酸性でTh(IV)がシリカゲルに強く吸着されるのに対し、Am(III)はほとんど吸着されない。10g/lの条件は、例えば水試料100lに対し1kgのシリカゲルを用いるということであり、実用可能な条件である。実験結果は、バッチ法によって完全にではないが、環境水試料中のアクチノイド(III)とアクチノイド(IV)の分離ができることを示唆している。

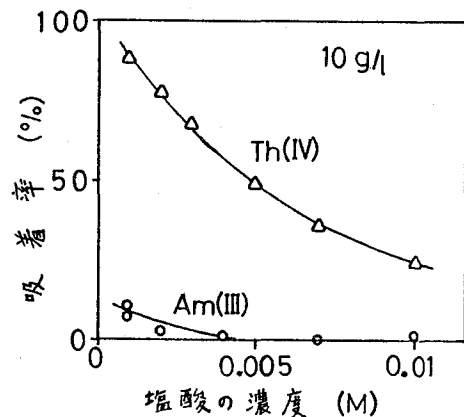


図1 シリカゲルによるAm(III)とTh(IV)の吸着

こばしあさや、とみながたけし、ほしみちお、よねざわちゅうしろう、さえきまさかつ

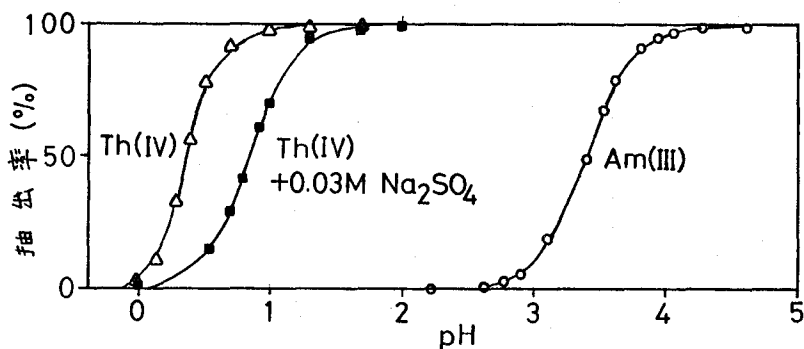


図2 TTAによるAm(III)とTh(IV)の抽出

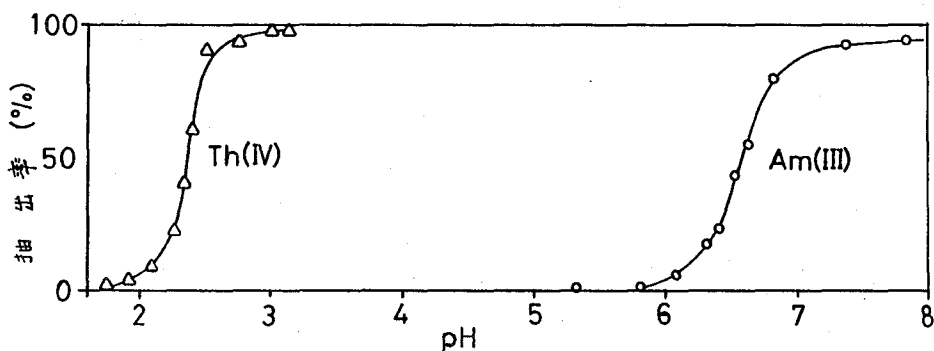


図3 DBMによるAm(III)とTh(IV)の抽出

溶媒抽出法 結果を図2と3に示す。これらの図からわかるように、TTA、DBMのいずれを用いてもAm(III)とTh(IV)の分離は可能である。 ^{234}Th と ^{241}Am の回収率についても検討したが、TTAを用いてAm(III)とTh(IV)の分離を行う場合、ほぼ100%の回収率が得られると考えられる。DBMを用いる場合は、TTAの場合より高いpHで分離が行われるため、容器への吸着による損失が予想される。

硫酸イオンは、天然水中に相当含まれている。特に海水には、約0.03M含まれている。アクチノイド(IV)は、硫酸イオンとの錯生成定数が大きいので、硫酸イオンによって抽出が妨害される可能性がある。そこで硫酸イオンの抽出率への影響を調べた。図2に示すように、硫酸イオンのない場合よりpHを高くしなければ抽出率は100%とならず、明らかに硫酸イオンによる抽出の妨害の効果が観察された。

SEPARATION OF ACTINOID(III) AND ACTINOID(IV) BY SOLVENT EXTRACTION AND ADSORPTION.

Faculty of Science, University of Tokyo, Asaya KOBASHI, Takeshi TOMINAGA
Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
Michio HOSHI, Chushiro YONEZAWA, Masakatsu SAEKI

(原研) ○木村貴海、吾勝常勲

1. 緒言

抽出クロマトグラフ法による硝酸系でのアクチニド元素と核分裂生成物(FP)の分離及びアクチニド元素の相互分離の研究を進めている。前々回に報告したTBP/XAD-4樹脂によるU, Np, Pu, Am及びFPの相互分離¹⁾に続き、今回はIII価のアクチニド元素(Am, Cm及びCf)を対象に、抽出剤に二座配位中性有機リン化合物の一つDHDECMP(Dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylene-phosphonate)を選び、III価のイオンの樹脂(DHDECMP/XAD-4)への抽出挙動及びカラムによる分離条件を検討した結果を報告する。

2. 実験

DHDECMP/XAD-4の調製:市販のDHDECMPには不純物、とくに硝酸低濃度領域における逆抽出に影響を及ぼす酸性物が含まれる。そこで樹脂の調製に先立ち、DHDECMPを6 M HCl-20 % CH₃OHと室温で2日間接触させた後、0.5 M NaOH-20 % CH₃OH及び水で洗浄した。その結果、Amの分配比は文献値とよく一致し酸性物が除去されたことを確認した。次にこのDHDECMPと保持体のAmberlite XAD-4及び水の3相を数時間攪拌した後、20 % CH₃OHで洗浄後乾燥した。この方法により最大保持量(1.13 g DHDECMP/g XAD-4)以下で任意のDHDECMPを含む樹脂の調製が可能である。

試料溶液及び定量: ²⁴¹Am、²⁴⁴Cm及び²⁵²CfのトレーサーとCe³⁺の硝酸溶液を使用した。アクチニド元素はα線計数及びα線スペクトロメリーで、CeはICP発光分光分析で定量した。

分配比の測定: 分配比K_dはバッチ法で、 $K_d(\text{ml/g}) = [(C_0 - C)/C] \cdot (V/M)$ により求めた。ここで、C₀: 初期濃度、C: 平衡後の濃度、V: 溶液体積、M: DHDECMP/XAD-4樹脂量である。

赤外吸収スペクトルの測定: DHDECMPなどの液体試料はKRS-5(TlBr+TlI)板に挟んで測定した。DHDECMP/XAD-4などの固体試料は乾燥後、KBr錠剤法を用いて測定した。

溶離曲線の測定: DHDECMP/XAD-4(100-130 mesh)をガラス管(6 mmφ)に充填し両端を石英ガラスウールで固定しカラムとした。溶離液はマイクロチューブポンプで流速を一定にして供給し、流出液はフラクションコレクターに分取し定量した。

3. 結果及び考察

III価のイオンの抽出挙動

Ce及びAmの抽出挙動を分配比の測定により調べ、次の結果を得た。①抽出剤濃度(DHDECMP in DHDECMP/XAD-4)依存性を調べた結果、0.5から5 M HNO₃でCeのslopeはほぼ3.0であった。一方、3 M HNO₃でAmのslopeは2.7であった。これらはIII価のイオンの抽出にDHDECMPが3分子関与することを示している。②NO₃⁻濃度を一定にしてH⁺濃度依存性を調べた結果、1 M NO₃⁻でAmのslopeは-0.18であった。NO₃⁻濃度を1から5 Mへ変化させるとCeのslopeは-0.19から-0.28に変化した。これらはDHDECMPへのHNO₃の付加反応がIII価のイオンの抽出反応に競合するためと考えら

きむらたかうみ、あかつじょうくん

れる。③H⁺濃度を1 Mで一定にしてNO₃⁻濃度依存性を調べた。酸の付加によるfreeな抽出剤濃度の減少とⅢ価のイオンの硝酸錯体生成の影響を補正するとCe及びAmのslopeはそれぞれ2.9及び2.7であった。以上の結果は、Ⅲ価のイオンのDHDECMP/XAD-4への抽出挙動が溶媒抽出の場合と同様の反応、 $M^{3+} + 3NO_3^- + 3DHDECMP = M(NO_3)_3 \cdot 3DHDECMP$ 、で説明できることを示している。

一方、赤外吸収スペクトルの測定により、freeなDHDECMP(溶媒抽出法)及びDHDECMP/XAD-4(抽出クロマトグラフ法)でのDHDECMPの状態及び3 M HNO₃からのHNO₃とCeの抽出挙動を比較し、次の結果を得た。①両抽出系でのDHDECMPのP=0及びC=0結合の伸縮振動による吸収はそれぞれ1250及び1640 cm⁻¹で一致した。②両抽出系でのHNO₃の抽出において、P=0結合の波数の変化は-30 cm⁻¹で一致したが、C=0結合の変化は共に見られなかった。③両抽出系でのCeの抽出において、P=0及びC=0結合の酸素とCeの相互作用による波数の変化はそれぞれ-50及び-40 cm⁻¹で一致した。さらに、Ceと結合するNO₃⁻の対称及び非対称の伸縮振動による吸収がそれぞれ1300及び1450 cm⁻¹に見られた。これら4つの吸収の強度はCe濃度にはほぼ比例した。この結果は、Ceの抽出が両抽出系においてほぼ同様であるという分配比測定の結果と定性的に一致する。

Am、Cm及びCfの溶離挙動

表1に溶離液1 M HNO₃、温度25 °Cで、溶離液の流速及び樹脂のDHDECMP保持量を変えて、Am、Cm及びCfの溶離曲線を測定した結果を示す。この結果から、①分離係数は流速の影響をあまり受けないが、分解能は流速の減少により向上する。②流速が一定のとき、DHDECMP保持量が多いほど分離係数及び分解能は良い。③No.4の条件下で、AmとCm及びAmとCfはそれぞれ分解能1以上、すなわち相互汚染約1 %で相互に分離される。ただし、CmとCfの分離は困難である。などが明らかになった。

表1. Am, Cm及びCfの溶離における溶離液の流速及びDHDECMP保持量の影響

No.	カラム*1)	流速 (ml/cm ² min)	分配比(Kd)			分離係数(S)*2)		分解能(R)*3)	
			Am	Cm	Cf	Am/Cm	Am/Cf	Am/Cm	Am/Cf
1	A(12 g)	0.10	2.72	2.05	—	1.33	—	0.508	—
2	A(12 g)	0.037	2.76	2.05	—	1.35	—	0.839	—
3	B(4 g)	0.11	5.38	3.53	3.45	1.52	1.56	0.759	0.815
4	B(4 g)	0.027	5.75	3.88	3.60	1.48	1.60	1.16	1.37

*1) 保持量: A, 0.5 g DHDECMP/g XAD-4; B, 1 g DHDECMP/g XAD-4. *2) $S(2/1) = Kd(2)/Kd(1)$.

*3) $R(2/1) = (V_2 - V_1)/(W_1 + W_2)$: V, 最大流出点; W, ピークの1/e幅.

1) 木村寛海, 吾勝常勲; 第30回放射化学討論会 P04 (1986).

SEPARATION OF ACTINIDE ELEMENTS BY EXTRACTION CHROMATOGRAPHY(II)

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
Takaumi KIMURA, Johkun AKATSU

(原研東海、*京大化研) °吉田善行、青柳寿夫、*木原壮林

はじめに ウラン、ネプツニウム、プルトニウムは酸性溶液中で3価から6価までの多くの酸化状態をとり、酸化状態は酸化還元や不均化反応によって容易に変動する。したがってこれらイオンの溶液化学的挙動は極めて複雑である。その挙動を把握し制御するには、イオンの酸化還元、不均化、及び両者を左右する錯形成反応等に関する知見が不可欠であるが、溶液化学的基礎データは十分でない。その主たる原因は、存在状態や量が刻々と変化する溶液中の目的イオン種を選択的にかつ迅速に検出する手段、あるいはそのような不安定な目的イオン種を純粋に含む溶液を調製す手段等が限られていることにある。

本研究では、迅速かつ定量的であるという特色を持つカラム電極電解法により酸溶液中の各種酸化状態にあるウラン、ネプツニウム、プルトニウムイオンの電解挙動を調べた。特に不安定イオン種を同電解法で調製しその電解挙動の検討を可能とした。

実験 カラム電極はグラッシーカーボン繊維(東海カーボン社製GC-20、径 $\sim 11\mu\text{m}$)作用電極、多孔性バイコールガラス管の電解隔膜、白金線対極及び銀-塩化銀(SSE)参照電極などで構成される¹⁾(図1)。目的イオン(濃度C)を含む試料溶液を矢印の方向に一定の流速fで流しながら、作用電極電位を一定の速度vで走査し電流-電位曲線を記録する。また、溶液中のイオンの酸化状態を調整するには、一定電位に保持した作用電極を通して溶液を流し、目的とする酸化状態のイオン種を含む流出液を得る。2~3数個の電極を直列に連結し、前置した電極で酸化状態の調整を、また後置した電極で目的イオン種の電流-電位曲線の測定を行う。カラム電極電解においてクーロメトリックな電解が進行している時、電極を流れる電流Iと電極反応に含まれる電解電子数nとの間には次式(1)が成り立つ。

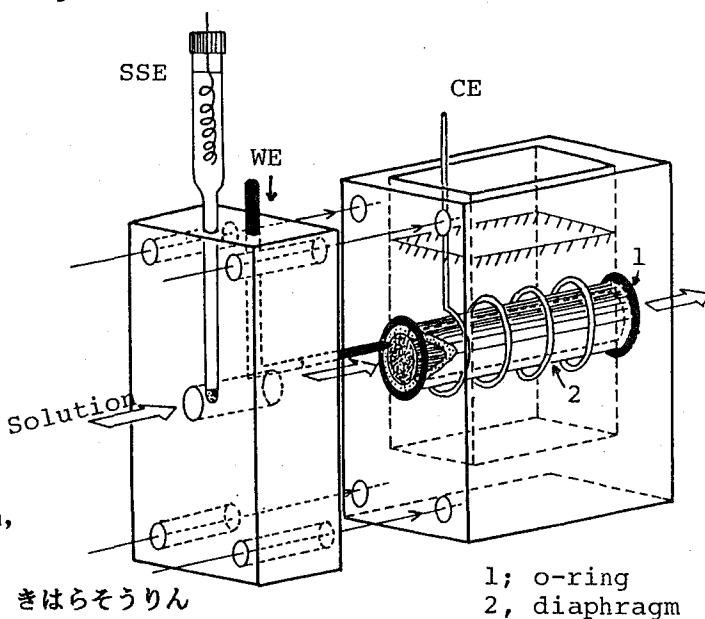
$$I = nFfC \quad (1)$$

回転 GC-20ディスク電極による測定では、北斗電気(株)社製回転電極HR-103などを用いた。

¹⁾H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara, Anal. Chem., 1987, 59, 400.

よしだぜんこう、あおやぎひさお、きはらそうりん

Fig.1 COLUMN ELECTRODE



1; o-ring
2, diaphragm

結果・考察

プルトニウムイオンの酸化還元反応：カラム電極法で記録した各種酸溶液中の Pu(VI), (V), (IV), 及び(III)イオンの酸化還元による電流-電位曲線を図2に示す。縦軸には(1)式と電流値から計算した n の値をとった。

Pu(VI)/(V)の酸化還元；反応は可逆で、酸化還元波の半波電位は f 及び溶液の水素イオン濃度 [H⁺] に依存しない。リン酸が共存すると半波電位は負にずれるが (図中 ⇨ 印) これは Pu(VI) とリン酸解離種との錯形成による。酸濃度が高い溶液中では Pu(VI) → (V) の還元波に対応する n は 1 より大きいが、これはカラム電極内で Pu(V) が不均化し Pu(VI) を生ずるためである。

電極反応式； $\text{PuO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$ (2)

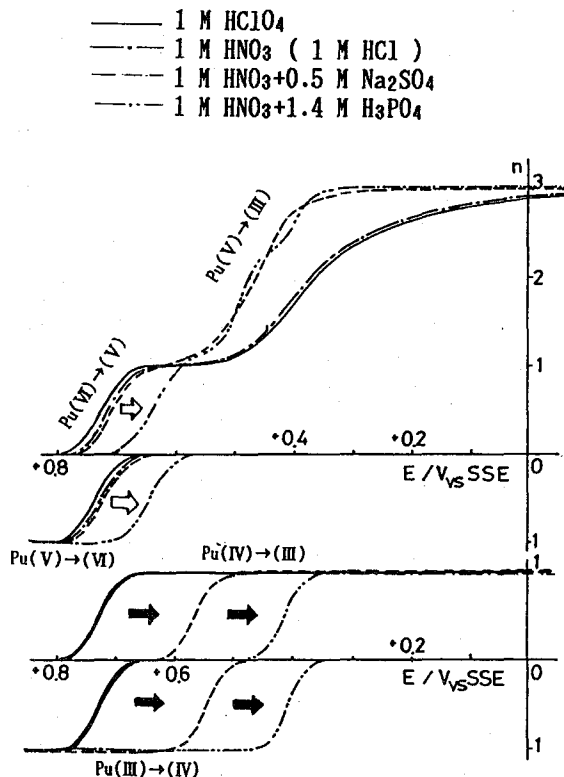
Pu(IV)/(III)の酸化還元；反応は可逆で、半波電位は f 及び [H⁺] に依存しない。硫酸、あるいはリン酸イオンが共存すると Pu(IV) が錯形成するため、Pu(IV)/(III)の半波電位は

負に移行し (図中 ⇨ 印)、半波電位のこれら共存イオン濃度への依存性からその錯形成定数を見積ることができる。電極反応式； $\text{Pu}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$ (3)

Pu(V) → (IV)の還元；多くの場合、Pu(V)の(IV)への還元が起る電位は(3)式の還元が進むのに十分に負であるため、Pu(V)は2電子波を与えて(III)に還元される。Pu(V) → (IV)反応は非可逆なので、Pu(V) → (III)の還元電位は f の増加とともに負に移行する。[H⁺]あるいは共存する硫酸イオン濃度が増すと Pu(V)の(III)への還元は可逆性を増し、半波電位が正に移行する。Pu(IV)が錯形成によって強く安定化されるリン酸溶液中では Pu(V) → (IV)、Pu(IV) → (III)のほぼ1電子ずつの逐次還元波が観測される。回転ディスク電極で記録した Pu(V) → (III)による電流-電位曲線の解析から、Pu(V)を還元して生じる Pu(IV)のイオン種として PuO_2^{2+} が存在し得ることが示唆された[(4)式]。また生成した PuO_2^{2+} は速やかに Pu^{4+} に分解する[(5)式]ことも明らかになった。電極反応式； $\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{PuO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ (4)、 $\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$ (5)

ウラン、ネプツニウムイオンの酸化還元反応：同様にして各イオン種の酸化還元、不均化、錯形成反応等を調べた。3元素の結果を対比しそれらの類似性と特殊性とを明らかにする。

図2 REDOX OF PLUTONIUM ION in



ELECTROCHEMICAL REACTION OF ACTINIDE IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS (I) REDUCTION AND OXIDATION OF URANIUM, NEPTUNIUM, AND PLUTONIUM IONS IN ACIDIC MEDIA.

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Zenko YOSHIDA, Hisao AOYAGI, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Sorin KIHARA

3B11 水溶液中アクチノイドの電気化学反応

(II) 中性溶液中の微量ウランのグラッシーカーボン電極上への電解析出

(原研東海)〇青柳寿夫、吉田善行

はじめに 溶液中のアクチノイドイオンとりわけ4価イオンは極めて容易に加水分解する¹⁾。従って酸濃度が0.1~0.01 M 以下の水溶液中でのアクチノイドイオンの存在状態を明らかにするには加水分解反応及び後続の水酸化物沈殿形成に関する基礎データが必要である。しかし、アクチノイドの希薄溶液中で生成する加水分解生成物の吸着挙動や沈殿挙動に関する系統的な研究は少ない。本報告では、中性付近の水溶液中でU(VI)を還元して生成するU(IV)-加水分解生成物の各種固体電極上への析出挙動を明らかにする。さらに同電析反応を利用する溶液中の微量ウランの捕集法についても述べる。なお、ウランの捕集法としては溶媒抽出法や各種吸着樹脂を用いる方法があるが、容量が小さい、共存する他イオンによって分配平衡が変動する、等の問題点も指摘されており、新しい原理の捕集法の開発が必要である。

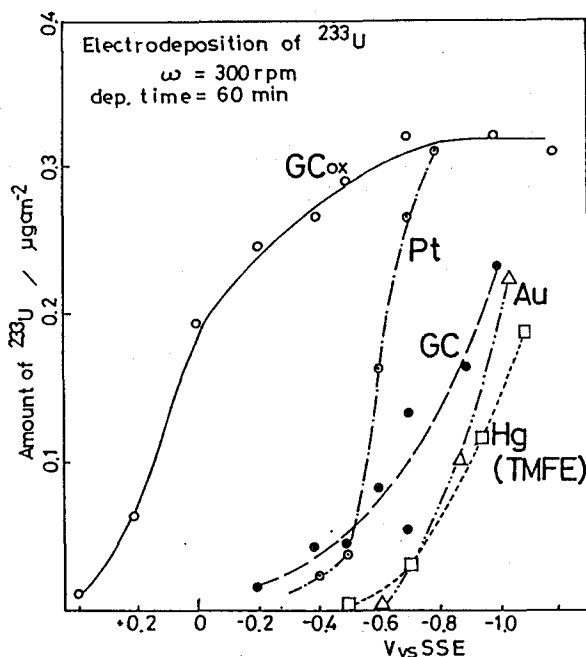
実験 (i)グラッシーカーボン (GC)、白金、金、水銀等のディスク電極を用いて、 10^{-3} M U(VI)を含む溶液中でウランの酸化還元による電流-電位曲線を測定した。(ii) 10^{-8} Mレベルのウランの電解析出実験では、 ^{233}U (98.3%)をトレーサーとして用い、定電位電解法により電解電位と析出ウラン量との関係曲線を求めた。溶液中のウランの電解捕集に関する実験では、GC繊維を作用電極材とするカラム電極(前講演、3B10参照)を通してウランを含む試料溶液を送液しながら定電位電解し、ウランの捕集効率と電解電位や溶液流速との関係曲線を得た。捕集したウランを1 M HNO_3 で溶離回収し、ICP発光分光分析法で定量した。電解には銀-塩化銀(飽和KCl)参照電極及び白金対極を用いた。

結果・考察

10^{-4} ~ 10^{-3} M U(VI)を含む0.5 M Na_2SO_4 溶液(pH 5.8)中、回転GCディスク電極(3000 rpm)で記録した電流-電位曲線から、① U(VI)は-0.1Vより負電位でU(V)に、さらに-0.45Vより負電位でU(IV)に還元される、② 生成したU(IV)は電極表面で速やかに加水分解し電極に析出する、③比較的高濃度のU(VI)溶液中からのウランの析出挙動は電極材質の影響を殆ど受けないこと等が明らかとなった。

1)青柳ら、日本化学会誌、1984,1249.

あおやぎひさお、よしだぜんこう



5×10^{-8} M U(VI) (^{233}U) を含む 0.5 M Na_2SO_4 溶液 (pH 5.8) を電解質溶液として、各種材料の回転ディスク電極を用いる定電位電解法で得た電解電位-ウラン析出量曲線を図1に示した。研磨した直後のGC電極あるいは金、水銀電極上へは -0.6~-0.8 V より負電位でウランの析出が起る。白金電極を用いた場合に、-0.6V 付近での析出量が他の電極を用いた時のそれより多い。なお、この電位領域の白金電極上では水素発生が同時に進む。

GCディスクを 0.5 M Na_2SO_4 中、+1.65~+1.80 V で10分以上電解し、引き続き -1.0 V で数分間電解し (このように処理したGCを GC_{ox} と書き表す)、これを電極として用いて同様な電位-析出量曲線を記録した。 GC_{ox} 電極ではウラン水酸化物の析出電位が大きく正に移行するとともに析出量が増加する。このようにウランの析出が促進されるのは、電解処理によってGC表面上に形成された種々の官能基を含む酸化被膜がウラン水酸化物分子と強く結合するためと考えられる。 GC_{ox} を調製するのに -1.0 V での還元処理を要すること、あるいは白金電極表面で水素発生が起る電位領域で析出量が増すこと等を考え合わせると、上記促進効果は電極表面の水素原子とウラン水酸化物に含まれる酸素原子との強い化学結合力に起因すると推定できる。

上述と同様にして酸化処理したGC繊維を作用電極とするカラム電極を用いてウランの希薄水溶液からの捕集実験を行った。-0.70 V に電位を保持したカラム電極を通して各種試料溶液 (pH 5.0 \pm 0.2) を種々の流速で流しながらウランを電解捕集した。捕集したウランは 1 M HNO_3 10 ml を電極内に流し溶離回収した。結果を下の表に掲げる。

Sample solution ¹⁾ (μ)	Flow rate/l min ⁻¹	Amount of U	
		taken/ μ g	found/ μ g
1.13×10^{-7} M UO_2^{2+} (0.2)	0.002	5.4	5.6
	0.010	5.4	5.6
	0.020	5.4	5.3
	0.030	5.4	5.3
	0.040	5.4	5.6
1.13×10^{-6} M UO_2^{2+} (0.1)	0.020	27	27
1.13×10^{-7} M UO_2^{2+} (0.2)	0.020	5.4	5.5
1.13×10^{-8} M UO_2^{2+} (2.0)	0.020	5.4	5.8
1.13×10^{-8} M UO_2^{2+} (5.0)	0.040	13.5	13.0
2.26×10^{-9} M UO_2^{2+} (10)	0.040	5.4	7.4

Sea Water ²⁾ (2.0)	0.010	—	5.7, 6.2, 6.4

1) 0.5 M Na_2SO_4 + acetate buffer (pH 5.0 \pm 0.2)

2) buffered at pH 5.0 \pm 0.2 with acetate buffer

ELECTROCHEMICAL REACTION OF ACTINIDE IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS (II) ELECTRODEPOSITION OF URANIUM IN NEUTRAL AQUEOUS SOLUTION ONTO GLASSY CARBON ELECTRODE.

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Hisao AOYAGI,
Zenko YOSHIDA..

(東北大・核理研、金研*) ○ 榎本和義・武藤正勝・八木益男*

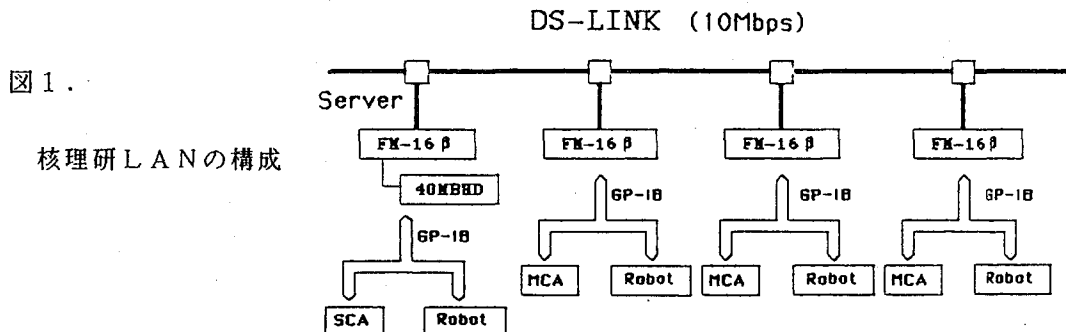
1. はじめに

東北大核理研の放射化学実験室では、1984年からマイクロ・ロボット、パソコンおよび放射線測定器の組み合わせによる自動測定システムを実用化し¹⁻³⁾、共同利用に供してきた。現在、4システムが稼働中であり、学内のサイクロトロン・R Iセンター、理学部および金研で稼働中もしくは準備中であるものを含めると、年内には全部で10システムになる。このように、低価格、汎用のマイクロ・ロボットを利用したシステムは容易にかつ即座に様々な形状の測定試料、各種の測定条件に対応した自動測定システムとして役立つことが実証されてきたといえる。

そこで、本実験室では次のステップとして放射化分析支援システムの実現にむけて準備を開始することにした。市販の分光器などの開発では、ほとんどがメーカーサイドでこのようなシステムが開発されはじめたが、放射線計測の分野に関してはそのような試みはあまりなく、実験者自身による研究が必要であると思われる。今回は、各自動測定システムをローカルエリア・ネットワークにより結び、各種測定、解析プログラムのメンテナンスの軽減化、測定データ等のデータベース化を可能にしたので、ここにシステムの構成とその特徴などを中心に報告する。

2. ローカルエリア・ネットワークの構成

ローカルエリア・ネットワークは現有の富士通製FM-16β 4台をDS-LINKで接続したものである。その構成を図1に示す。1台はファイル・サーバとし、20MBハードディスク2台を接続している。ここに、各種ソフトやデータが蓄積される。のこり3台をワークステーションとし、測定器、ロボットとはGP-IBで接続されている。マイクロ・ロボットは三菱電気製ムーブマスターRM-101が3台、RM-501が1台で、これらはM C Iエンジニアリング製UIO-488Cを介して、GP-IBに接続される。マルチチャンネル・アナライザーはN A I G製Eシリーズ、キャンベラ製シリーズ40および35+である。また、カウンター・スキャナはN A I G製のものである。全ての機器が組み合わせが自在であるために、個々の研究目的に合った測定方式を簡易、迅速に組み立てることができる。



ますもとかずよし・むとうまさかつ・やぎますお

DS-LINKは いわゆるバス方式のLANでEthernetの富士通規格であり、同軸ケーブルで結ばれ、伝送速度は10Mbpsである。このように伝送速度が高速であるためファイルアクセス速度はハードディスクからの読み出し速度に依存することになり、自身のフロッピー・ディスクへの読み書き速度よりも速くなり、大量のデータ交換も容易になる。また、数台のワークステーションでは伝送データの衝突の可能性は殆どなく、各ステーションがそれぞれハードディスクを所有しているような感覚で利用できる。

3. ソフトウェア

ネットワーク・ソフトはMS-NetworksでMS-DOS(V.3.1 L20)、CPMGR、DSLINK Driver上で動く。使用言語はFBASIC-HG である。その他、サーバー内の各種言語やアプリケーション・ソフトを使用することも可能である。

各ワークステーションには立ちあげ用のディスクがあるだけで、起動すると自動的にネットワークへの接続が行われたのち、メニューが表示され、番号を選択することにより、それぞれのプログラムをサーバーから読み込み実行することになる。現在、用意されているプログラムはロボットティーチング、N A I Gおよびキャンベラのマルチチャンネル・アナライザーのリモート制御、ロボットを使った自動測定・解析そして放射化分析用の解析・定量などである。このように、ユーザーはワークステーション使用にあたって、ネットワークを全く意識する必要がないようになっている。

FBASIC-HG は15階層までのサブプログラム化が可能であり、メニューをはじめ、全てのプログラムがモジュール化されている。このため、プログラムのメンテナンスでは目的のサブプログラムを変更するだけで、それを利用している各種プログラムは全て最新のものにバージョンアップされる。このことはユーザーにも便利であるとともに、メンテナンスの負担が非常に軽減される。また、ユーザー独自の制御手順や解析方法を取入れたプログラムを作る場合にも、それに対応する部分のサブプログラムだけを作ればよく、開発時間が非常に短縮できる。

4. まとめ

以上のように、LANの実現によって、ラボラトリーオートメーション化は一段上のステップに踏み出すことができた。次の課題は、これまでに蓄積されてきた知識を測定や解析のプログラムに組み込むこと、およびそのための判断材料となる核データ、スペクトルデータ、試料データなどをデータベース化することで、より使い易いシステムにしていきたいと考えている。

- 1) 榎本ら : 第28回 放射化学討論会, P04 (1984).
- 2) 榎本ら : 第28回 放射化学討論会, P14 (1986).
- 3) Yagi et al. : J. Radioanal. Nucl. Chem., A, 98(1986)31.

A PROPOSAL OF NETWORK SYSTEM FOR ACTIVATION ANALYSIS

Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University,
Kazuyoshi Masumoto, Masakatsu Mutoh, Institute for Material Research,
Tohoku University, Masuo Yagi

(NTT光エレクトロニクス研究所) ○鹿野弘二, 重松俊男

1 はじめに

荷電粒子放射化分析法は、荷電粒子が物質中で電離損失によりエネルギーを失い、生成放射能が深さ方向で分布を持つため、濃度の算定にはなんらかの補正を必要とする。この解析法としては、数値積分(NI)法¹⁾、Average Stopping Power (ASP)法²⁾、Average Cross Section(ACS)法³⁾がある。演者らは、これまで飛程のみで濃度算出が可能なACS法を用いてきたが、この方法では分析試料と比較標準試料の平均原子番号が異なると濃度の見積りに系統誤差を生ずる⁴⁾。本研究では、ACS法と解析に励起関数、阻止能を必要とするNI法、ASP法を相互比較し、より簡便で正確な解析法を求めた。これら結果を炭素を例に報告する。

2 荷電粒子放射化分析の解析法

分析試料中の軽元素濃度(C_x)は比較標準試料の濃度を C_s とすると次式より算出される。

$$C_x = C_s \left(\frac{A_x}{A_s} \right) \left(\frac{I_s}{I_x} \right) \left(\frac{S_s}{S_x} \right) F,$$

A: 生成放射能, I: 電流値,

R

R

S: 飽和係数, R: 飛程

$$F = \left[\int_0^R \sigma(X) dX \right]_s / \left[\int_0^R \sigma(X) dX \right]_x$$

積分項を含むF値は表1の解析法により算出される。NI法は励起関数 $[\sigma(E)]$ と阻止能 (dE/dX) から数値積分によりF値を得る方法で、煩雑な計算を必要とするが、最も正確である。ASP法は励起関数(ASP法-EF)あるいはThick Target Yield $[A_0(E_i)]$ (ASP法-TTY)から平均エネルギー (E_m, E_m^{act}) を求め、平均エネルギーでの阻止能の比でF値を算出する。一方、ACS法は入射エネルギー (E_i) の飛程の比でF値を求める(ACS法-1)。この場合、しきい値 (E_T) を考慮する場合(ACS法-2)もある。

3 結果と考察

表2に、GaAs中の炭素分析 $[^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}]$ を例に、励起関数⁵⁾、阻止能⁶⁾、飛程⁶⁾、また、実測のThick Target Yieldを使用し、種々の解析法でF値を算出した結果を示す。NI法で算出したF値は E_i が3.00, 5.6および8.77MeVと増加するにしたがって0.4643, 0.5034, 0.5362に増大する。この値を基準に、他のF値を算出し、比較、検討した。ASP法-EFで求めた E_m は E_i に対し、それぞれ、2.086, 3.088, 4.461MeVである。得られたF値はNI法の値といずれも誤差0.48%以内で一致した。ASP法-TTYで算出した E_m^{act} は E_i が3.00MeVで1.978MeV, 5.6MeVで2.993MeVと E_m に比べて3~5%低い。一方、F値はNI法と比較して3.00MeVで1.39%低いものの、5.6MeVでは0.18%以内で一致した。なお、ACS法では、ACS法-1と $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ 反応の $E_T =$

しかのこうじ, しげまつとしお

0.33MeVを考慮したACS法-2でF値を算出した。得られた値はEiが3.00MeVでいずれもNI法より6~8%低い。しかし、Eiの増加にともない誤差は減少し、8.77MeVで誤差0.45%以内で一致した。以上の結果から、測定が容易なThick Target Yieldを用いるASP法-TTYは簡便でかつ系統誤差が少なく、有効な解析法と思われる。

表1 種々の解析法

解析法	F 値
NI法	$\{ \int \sigma(E) [1/(dE/dX)] dE \}_s / \{ \int \sigma(E) [1/(dE/dX)] dE \}_x$
ASP法	$(dE/dX)_x / (dE/dX)_s$ at E_m or E_m^{act}
-EF	$E_m = [\int \sigma(E) E dE] / [\int \sigma(E) dE]$
-TTY	$E_m^{act} = E_i / \{ 1 + [E_i / A_0(E_i)] \int [A_0(E) / E^2] dE \}$
ACS法-1	$R_s(E_i) / R_x(E_i)$
-2	$\Delta R_s / \Delta R_x$ $[\Delta R = R(E_i) - R(E_r)]$

表2 F値の算出

解析法	F 値*		
	3.00MeV	5.60MeV	8.77MeV
NI法	0.4643	0.5034	0.5362
ASP法-EF	0.4648 (-0.26%)	0.5051 (+0.34%)	0.5388 (+0.48%)
-TTY	0.4595 (-1.39%)	0.5025 (-0.18%)	—————
ACS法-1	0.4297 (-7.79%)	0.4931 (-2.05%)	0.5338 (-0.45%)
-2	0.4395 (-5.69%)	0.4987 (-0.93%)	0.5372 (+0.19%)

* () の値はNI法との相対偏差

文献

- 1) C. Vandecasteele, J. Radioanal. Chem., 57(1980)12, 2) K. Ishii, Nucl. Inst. Meth., 150(1978)213, 153(1978)503, 3) E. Ricci, Anal. Chem., 37(1965)742, 139(1967)794, 4) 鹿野, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(1988)455, 5) M. Clemenson, Anal. Chem., 52(1980)175, 6) C. F. Williamson, CEA-R3042

CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS OF CARBON

NTT Opto-electronics Laboratories
Koji SHIKANO, Toshio SHIGEMATSU

(理 研) ○荒谷美智、 矢野倉 実
(東大核研) 菅井 勲
(山梨大電) 長田昭平、 加藤 一

はじめに

ラザフォード散乱現象は、アルファ壊変現象の発見と密接に関連しており、壊変に際して放出される高エネルギーヘリウム原子核の、より重い原子核(雰囲気ガスの)との衝突による跳ね返り(後方)または逸れ(前方)として見出され、加速器によるイオンビームが、たやすく用いられるようになってからも、プロトンまたはヘリウムイオンのような軽イオンの後方散乱として広く応用されてきた。この軽イオンプローブ後方散乱は、軽元素中の重元素に対しては有効であるが、より重いマトリックス中の軽元素の問題、軽元素と重元素が同時に関与する問題、複数の重元素が係わる問題、等に対しては有効ではない。近年、各種重イオン加速器の発展により重イオンビームの使用が容易になり、より拡張された重イオンプローブラザフォード散乱が、後方散乱(HIRBS)あるいは前方散乱(HIRFS)、前方反跳(HIRFR、またはERDA:弾性反跳検出分析)、等として行われるようになった。

方法および装置

上記の方法は、それぞれ独立の方法として別々に行われているが、それは、多くの場合一つの検出器により、必要最小限の真空槽内で、固定したジオメトリーで行われることによる、と考えられる。検出器の有限の大きさや検出効率も考慮すると、1検出器あたり試料面を見込む角は、1m(直径)散乱槽では10度、75cm(直径)散乱槽では15度となることからこの程度の大型散乱槽では16個ないし12個の検出器で全方向(2 π)の粒子をとらえることができる、とわれわれは考えた。しかしながら、測定回路やデータ処理の制約もあり、実際には、4検出器、場合によつては3検出器で充分足りることがわかった。すなわち、前方に2個、後方に2個ないし1個検出器を配置すれば充分である。

理研重イオン線型加速器からの50 MeVアルゴン(4+)イオンビームを2mm \times 2mmにしてイオン電流10~20 μ Aで、試料面をビームに対して30度で照射し、上記検出系で全方向の粒子を検出する。検出器としては表面障壁型シリコン検出器を用いた。試料は東京大学原子核研究所ターゲット準備室で作製した。

あらたに みち、 やのくら みのる、 すがい いさお、 おさだ しょうへい、
かとう はじめ

試料および測定

試料としては、ダイヤモンド構造の炭素自己支持膜の作製を最終目的とした多層膜、炭素/塩化ニッケル/石英ガラスの系を用いた。石英ガラス上に、微量の塩化ニッケル(剥離剤)を蒸着した後、炭素を蒸着する。石英ガラスを50度きざみで600度までの各温度で加熱すると、炭素の膜質変化にはよいが、塩化ニッケルも変化(化学変化および場所の移動、拡散すなわち分布変化)して剥離剤の役目をしなくなる。また、各層にはあらかじめ微量の水分が含まれていると考えられるが、加熱処離による水素、酸素の変化も問題である。これらのことから、ニッケル、塩素、珪素、酸素、炭素、水素について全方向散乱による多核種同時分布測定を行った。測定時間は1試料あたり10~15分である。

結果と考察

炭素84nm、塩化ニッケル68nmの試料についての結果を表1に示す。

表1. 炭素/塩化ニッケル/石英ガラス試料に含まれる水素原子数と含有率

温度	表面	炭素	塩化ニッケル	石英ガラス
室温	2.5E16	3.2E16	5.8E15	5.3E15
		3.8 %	2.6 %	1.3 %
250度	3.3E17	2.6E17	4.2E16	3.4E16
		24.5 %	28.4 %	8.0 %
300度	1.3E17	2.0E16	2.8E15	5.8E16
		2.4 %	3.7 %	12.9 %
350度	1.2E17	3.8E16	4.2E15	7.6E16
		4.5 %	5.3 %	16.3 %
400度	4.4E16	2.2E16	2.6E15	3.8E15
		2.7 %	3.7 %	1.0 %

表1で、表面というのは炭素の表面、また、石英ガラスというのは、石英ガラスの表面層127nmを意味する。これらの値は、炭素の膜質、膜の剥離しやすさと関連していると考えられるが、基板について検討中である。

SIMULTANEOUS MULTINUCLIDE DEPTH PROFILING BY MEANS OF ARGON PROBE RUTHERFORD SCATTERING.

RIKEN(Inst. Physical/Chemical Research), Michi ARATANI, Minoru YANOKURA. Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo, Isao SUGAI. Faculty of Electric Engineering, Yamanashi University, Shyohei OSADA, Hajime KATO

(放医研) ○湯川雅枝、湯川修身、喜多尾憲助

【緒言】

食品中に存在する微量元素を摂取するとき、食品中での存在形態が、腸管吸収率や体内残留率、有害金属の毒性発現に影響することが知られている。今回、食品中の微量元素の化学形に関する情報を得ることを目的として、二三の食品の超遠心分離や高速液体クロマトグラフィーによる分子サイズ別分離を行い、各フラクション中の微量元素をPIXE分析することを試みた。

【方法】

試料として、市販の牛乳およびそれをそれを原料として作られたヨーグルトを用いた。牛乳はそのまま、ヨーグルトはホモジナイズして、遠心管に適量秤取し、28000回転で一時間冷却遠心(2℃)した。分離された各層はスチロールびんに分取し、秤量した。

遠心分離された各層中の元素を分析するため、凍結乾燥後、残留固形分をアラルダイトにまぜこみ、アルミフオイル上に固定してPIXE分析した。PIXE分析の困難なMgに関しては試料を湿式灰化して原子吸光分析により定量した。

遠心分離された画分のうち、水溶性の画分についてはゲル浸透高速液体クロマトグラフィーにより分子量別分取を行った。用いた装置は日立L-6000インテリジェントポンプでカラムは東ソ-製TSK-GEL SW2000であり、フォトダイオードを用いた日立三次元クロマト装置により分離過程の紫外吸収(200-360 nm)をモニタした。試料負荷量は数100 μ lで分離は0.15 M-KClを含む10mM Tris-HCl緩衝液(pH 7.5)により流速1 ml/minで行った。溶離されてくる溶液は一分毎にフラクションコレクターに採取し、凍結乾燥後、アルミフオイル上にアラルダイトを用いて固定しPIXE分析に供した。又、PIXE分析における定量の比較標準を得るため、各フラクション中のKを蛍光分析した。

【結果と考察】

牛乳を超遠心分離すると四層に分かれ、第一層はクリーム状の脂肪層で全体の約4.5%、第二層が最も容量が大きく、水溶性で全体の76%を占めていた。第三層は量が少なく第二層との分取が困難であったため、正しい比率は求められなかったがほぼ7%であり、最下層のペレットは11%であった。それぞれの層をPIXE分析した結果が図-1に示してある。この結果から、第二層の水溶性フラクションにはK、Cl、Brなどイオン性の元素がおおく、Zn、Feなどは最下層のペレットに多いことがわかった。

水溶性のフラクションに関してゲル浸透クロマトグラフィーを行った結果が図-2に示してある。横軸に溶出時間、縦軸に吸収波長を示し、その吸収強度を等高線表示してある。これらによると蛋白質の存在を示すと思われる280 nmの吸収ピークが12分、15分、16.5分附近と21分附近にあることがわかった。その他、295 nmに吸収ピークをもつフラクションが21.5分に溶出してくる。

これらの全フラクションについて元素分析を行った結果、Ca、Mgは26分附近にピークがあり、少量ながらZnは17分と26分附近に、Feは24分附近にピークがあることがわかった。Znを含む17分附近のフラクションは分子量はほぼ20000と推定され、金属結合蛋白質である可能性がある。26分附近に溶出するCa、Mgのピークは267 nmに吸収をもつ低分子であると考えられる。

ヨーグルトの水溶性フラクションについても液体クロマトグラフィーを適用すると、蛋白質と思われる280 nmに吸収を示すピークが二本と293 nmに吸収を示すピーク一本とが検出された。FeやZnは全フラクションにわたってほとんど検出されず、CaとMgが293 nmの吸収ピークを示すフラクションで検出されたが非常に小さな分子であると想像された。

なお、遠心分離された牛乳の最下層ペレットはカゼインがその主成分と思われるが、Ca、P、Znを多く含んでいる。この画分については8M尿素溶液に溶かして液体クロマトグラフィーにかけられ蛋白質の大きなピークが一本だけ検出され、カゼインであることを裏づけた。

以上の結果から、PIXE分析を超遠心分離及び高速液体クロマトグラフィーと組み合わせることにより、食物中の微量元素がどのような分子種と共存しているかを明らかにすることが可能であることがわかった。

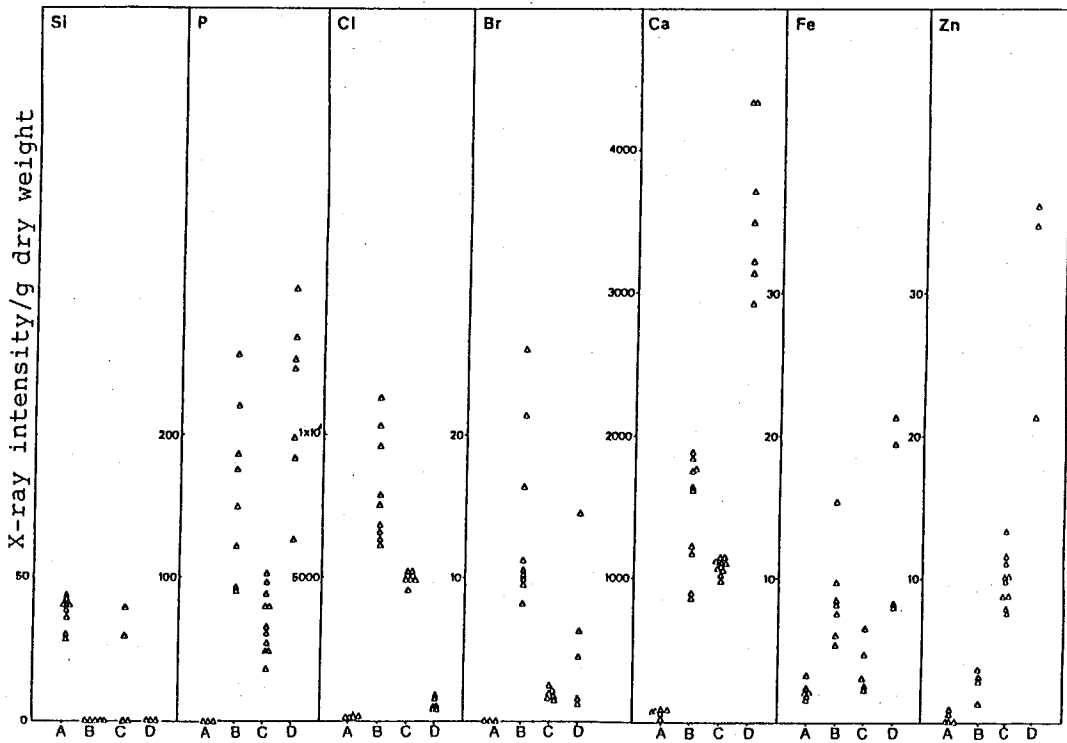


Fig.1 Relative contents of elements in each layer of fractionated cow's milk by ultracentrifugation (A:Top layer B:Second layer C:Third layer D:Bottom layer).

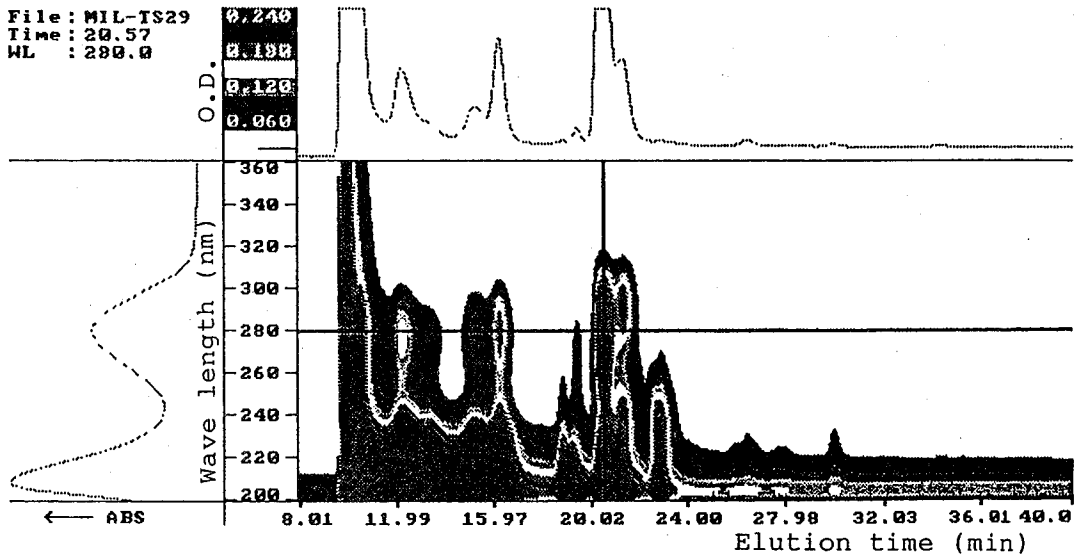


Fig.2 Gel permeation chromatograph of cow's milk by HPLC.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN FOOD USING PIXE ANALYSIS.

National Institute of Radiological Sciences,
Masae YUKAWA, Osami YUKAWA and Kensuke KITAO.

3C05

光電ピーク形状関数(1) 確率事象分析に基づく形状関数の導出および最尤推定法によるパラメータの推定

(熊大・工) 岸川俊明

1. 目的

半導体検出器が実用化されて、既に20年近くなるが、光電ピーク形状関数は未だに解明されていない。このため様々な近似関数が提案されているが、何れも図形解析の域を出ていない。そこで、光子検出・測定過程における確率事象分析に基づき、光電ピーク形状関数を導出し、最尤推定法によりパラメータの推定を試みた。

2. 方法

ピーク形状の形成に寄与する諸事象集合の分析は、それらの確率過程の属性把握によった。最尤推定法におけるピークパラメータの最尤推定値は逐次法により求めた。ピーク形状関数のベース成分のパラメータの推定は、最小二乗推定法によった。混合線源(^{133}Ba - ^{137}Cs - ^{60}Co)による標準スペクトルは、原研・R I原子炉研修所のGeシステム2により得た^{*)}。

3. 結果および考察

3. 1. 事象分析

ピーク形状を形成する計数パルス集合は、光電ピーク、小角散乱、及びコンプトン散乱の部分集合より成り、互いに排反事象であった。従って、全事象が起こる確率には、加法定理が成り立った。このうち、光電ピークを形成する計数パルス集合は、検出器への光子の入射、電子-正孔対の生成、電荷出力の誘起、増幅パルス整形、AD変換の後、計数パルスのメモリーへの格納の諸過程における部分集合の合併である。また、部分集合、①検出器への複数光子の同時入射(ランダムサミング)、②電子-正孔対の生成、③電荷担体のトラッピング(ランダムエスケープ)、④電子回路における雑音発生諸事象による確率過程は、互いに依存しない独立事象であった。従って、光電ピーク形成の確率には、乗法定理が成り立った。

3. 2. ピーク形状関数

ピーク形状関数は、光電ピーク波形関数 $P(x, E)$ およびベース成分である小角散乱関数 $S(x, E)$ とコンプトン連続成分 $C(x)$ により表された。即ち

$$F(x, E) = P(x, E) + S(x, E) + C(x) \quad (1)$$

$$P(x, E) = n_0 \int_x^\infty \int_{-\infty}^\infty \exp\left\{-\frac{(v-u-\mu)^2}{2\sigma_{\text{stat}}^2}\right\} \cdot \frac{(\lambda_0 E)^{v-x}}{(v-x)!} \exp(-\lambda_0 E) \cdot \exp(-\lambda_s u) du dv \quad (2)$$

$$S(x, E) = s_0 \int_{-\infty}^0 \sigma_s(s, E) F(x_F - s, E) ds \quad (3)$$

$$C(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 \quad (4)$$

ここで、 x はチャンネル、 n_0 、 μ 、 σ_{stat} は正規分布の、それぞれ、ピーク値、中央チャンネル、および標準偏差、 λ_s 及び λ_0 はそれぞれランダムサミング係数及びランダムエスケープ係数、 E は入射光子のエネルギーであり、 s_0 は小角散乱分率、 $\sigma_s(s, E)$ は小角散乱断面積及び x_F は最確ピーク位置である。

3. 3. スペクトル解析

(1) 光電ピークスpectルの解析結果の一例を図1に示す。

(2) ランダムエスケープ事象は、キャリア(電子または正孔)が電極に到達する前に捕

きしかわとしあき

獲中心にトラップされる現象であり、式(2)の第2項および図2に示すようにポアソン分布で表された。 λ_0 はキャリアトラッピング確率 p および電子-正孔対生成エネルギー ε の積である。 $\lambda_0 = 1 \text{ eV}^{-1}$ であった。従って、 $\varepsilon = 3 \text{ eV}$ として、 $p = 0.33$ が得られた。(3)光電ピーク波形関数における各事象の重畳を模型的に図3に示す。 $x_0 = \mu$ である。

(4)得られた各光電ピークの正規分布の標準偏差の最尤推定値 σ_{est} 及び光電ピークのFWHMを図4に示す。電子-正孔対生成の標準偏差 σ は σ_{est} 及び電子雑音の標準偏差 σ_{en} の二乗差の平方根より得られた(図4)。 $\sigma^2 = F \varepsilon E$ の関係からファノ因子 $F = 0.1$ が得られた。

*)野口正安氏(原研・RI原子炉研)の好意によりデータの提供を受けた。

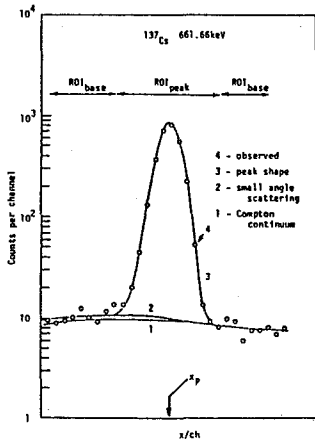


図1 光電ピークの一例

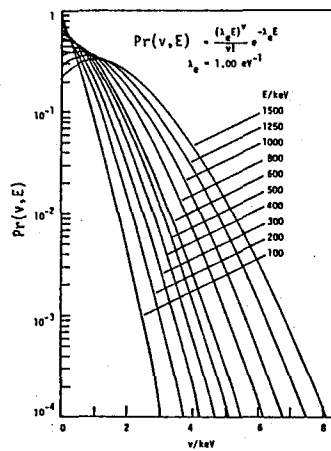


図2 ランダムエスケープの確率分布

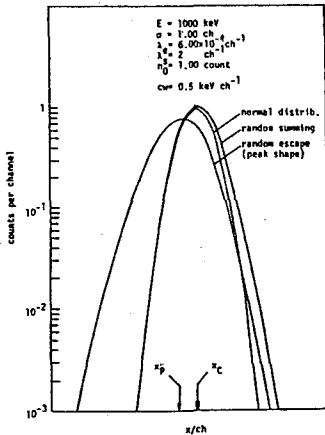


図3 光電ピーク波形関数のモデル

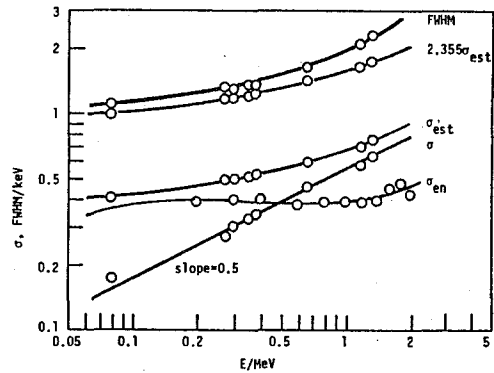


図4 標準偏差及びFWHM曲線

PHOTOPEAK SHAPE FUNCTION (1) FORMULATION BASED ON STOCHASTIC EVENT ANALYSIS AND PARAMETER ESTIMATION BY MAXIMUM LIKELIHOOD ESTIMATE METHOD

Faculty of Engineering, Kumamoto University, Toshiaki KISHIKAWA

○寺井邦雄, 藤井幸一, 藤原勉,¹⁾山睦夫,²⁾中沢正治
(島根衛公研,¹⁾島根大農,²⁾京都大原子炉,³⁾東京大工)

1) はじめに

1986年4月26日のソ連チェルノブイリ原子力発電所事故で、¹³¹I, ¹³⁷Cs, ¹³⁴Csが8000 km離れた日本にも降下したことは知るところである。これら3核種は、食物連鎖により、草から動物、動物から人間へと移行することは明らかである。今回チェルノブイリ由来のこれら3核種の付着した餌から動物、人間への移行および畜産の食物連鎖に関する実態調査を行い、興味深い結果を得たので報告する。

2) 調査および実験

調査は松江市およびその近郊で行った(当地方の原乳の放射能は、当時国内で最高値であった)。調査した動物は、乳牛、山羊、綿羊である。動物に与えた生草は、放射能を検出され始めた直後から1か月間定期的に採取し、上記3核種を定量した。動物の飼育、給餌方法は以下のようにした。

畜舎内 : 生草(最大5割混合)と配合飼料

放牧 : 生草又は冠水した河原の生草

畜舎内 : 乾草又は生草(最大7割)と乾草(生草を3日間天日干したものを)

試料中の核種の定量は、生あるいは乾燥物を直接γ線スペクトロメトリー(高純度Ge検出器付き)により行った。乳および尿中の¹³¹Iの計測は、陰イオン交換樹脂にI⁻を吸着させその樹脂を計測した。また、牧草、動物の糞中の安定Cs, Iの定量は放射化分析(京大炉)により行ない、I量については塩化パラジウム沈澱法により回収した。

3) 結果と考察

Fig. 1に生草中の核種濃度を示す。調査開始してから測定までに冠水4回の河原の濃度は、冠水しない一般の平地に比較して約5倍高い値を示している。今回調査を行った流域面積(9/14.88 km²)の広い松江市近郊の河川では、上流域に降下した放射能は流出により、河口近くの河原を一般平地より一層汚染させ、そこでの放射能汚染が約5倍に達することを示しており、当時この河原で放牧された乳牛の原乳中の¹³¹I濃度が国内で最高であった理由が解明できた。生草中の¹³¹Iと¹³⁷Cs濃度の交点は6月11~12日であるが、山羊乳中および山羊乳飲用者の尿中の両核種の交点は6月18~19日であり両者には約1週間のずれが見られる。Fig. 2に、④生草を餌として与えた山羊、⑤冠水した河原で放牧している乳牛、⑥畜舎内で生草(最大5割)を混合した配合飼料を与えている乳牛のそれぞれの乳に含まれる¹³¹Iの経日変化を示す。これにより⑤/⑥=6, ④/⑥=3から④/⑤=1/2が導ける。またFig. 2は河原に放牧していた牛を畜舎に移し、生草(最大5割)混合の配合飼料を与えた結果、¹³¹I濃度は1/3~1/4に減少すること、松江市での原乳中の¹³¹I濃度が最高になったのは5月14~15日であったことも示している。Fig. 3は山羊の1日当り搾乳総量当りの放射能総量を示すが、Fig. 1の雑草(生草)中の放射能濃度の経日変動パターンと全く同じ

てらいくにお、ふ、い、こう、い、ち、ふ、じ、わ、つとむ、こ、や、ま、お、つ、お、な、が、ご、わ、ま、さ、は、る

であることがわかる。Fig. 4は市販乳および山羊乳を飲用している男性の尿中の ^{131}I の経日変化を示す。人尿の経日変動パターンは原乳の変動パターンと酷似していることがわかる。山羊乳飲用者の尿は、 ^{131}I 濃度が高く、しかも乳を比較的経常的に多量(毎日約500ml)に飲んでいる状況下では体内に入る ^{131}I 濃度と尿中の ^{131}I 濃度が同じであること、また、この人が2日間飲用をやめると尿中 ^{131}I 濃度が約1割低下すること、また、 ^{131}I 濃度の高い山羊乳を1回だけ(350ml)飲用した人に対する調査によれば、2日間で約1割の ^{131}I が尿中に排出されるという結果もFig. 4は示している。

その他動物、および人の血液中の ^{131}I 濃度、畜舎内で1か月間給餌に注意した緬羊、山羊の糞、尿、血液中の ^{131}I 、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs の3核種の経日変動について、給餌された乾草(イタリアンライグラス)、および緬羊、山羊の糞中の安定 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs について報告する。

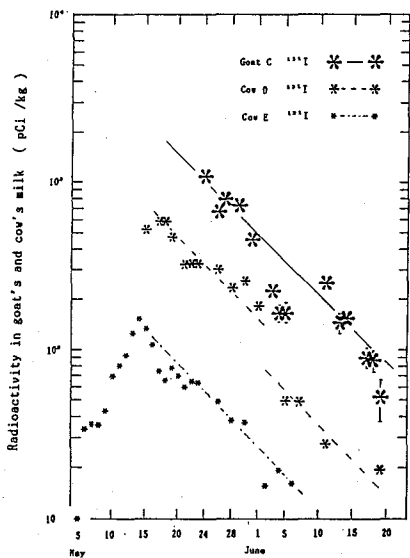


Fig. 2 Change of radioactivity with passage of time

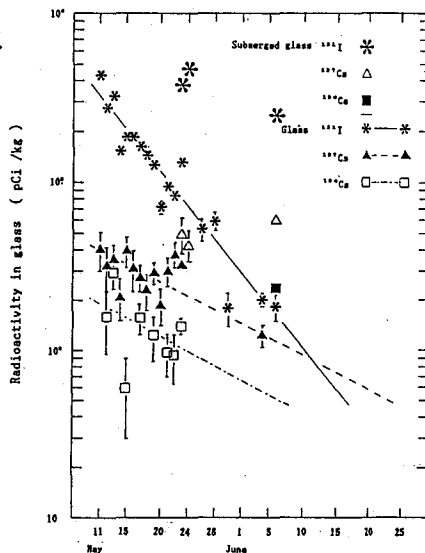


Fig. 1 Change of radioactivity with passage of time

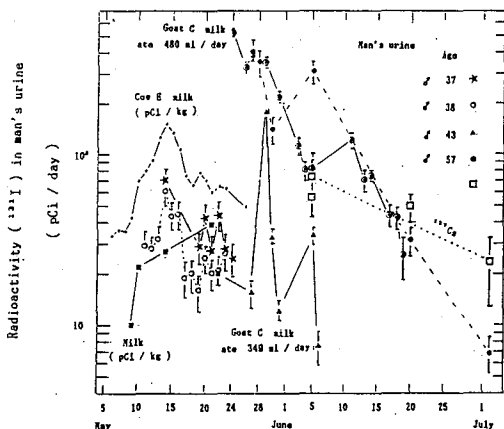


Fig. 4 Change of radioactivity with passage of time

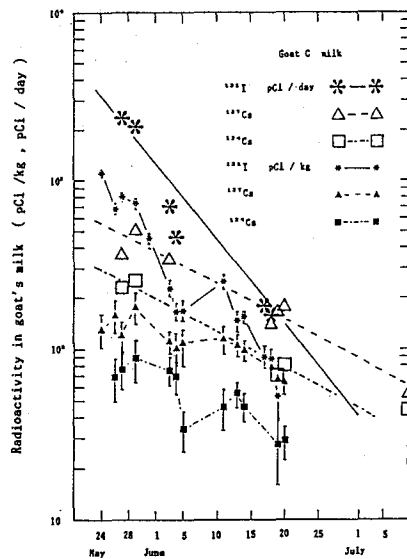


Fig. 3 Change of radioactivity with passage of time

TRANSFERRING OF RADIOACTIVE NUCLIDE ORIGINATED FROM CHERNOBYL IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Shimane Public Health Institute, Shimane Univ.¹, Kyoto Univ.², Tokyo Univ.³

Kunio TERAJ, Koichi FUJII, Tutomu FUJIHARA¹, Mutuo KOYAMA², Masaharu NAKAZAWA³

3C07 ウラン標準試料の放射平衡の状態と低エネルギー γ 線の放出率の測定

(金沢大学LLRL) ○小村 和久, 山本 政儀, 上野 馨

非破壊 γ 線測定によるウランの定量では、通常 ^{238}U 系列核種が放射平衡にあるとして、放出率の大きい娘核種 ^{214}Pb や ^{214}Bi からの γ 線を測定することが多い。この場合、標準試料としてウラン系列核種が放射平衡にあるNBL(米国New Brunswick Lab.)発行のウラン標準試料を用いれば、その放射能比から容易にウランが定量出来る。ウラン標準試料として種々のものが発行されているがこれらの試料が正しく放射平衡にあるかどうかの検討がされているかどうかは不明である。

本研究ではNBLのウラン標準試料NBL No.42-1, No.42-2, No.42-3, No.42-4, No.6-A, No.102-A, No.103-A, No.104-Aの他IAEAのウラン標準試料S2, S3, およびS4, 英国Harwell研究所の1 α 法による年代測定のための標準試料であるウラニナイトについて、ウラン系列核種の放射平衡の状態を詳しく検討するとともに、 ^{238}U (49keV), ^{234}U (53keV), ^{230}Th (67keV, 144keV) および ^{226}Ra (186keV)からの低エネルギー γ 線の放出率を測定した。

【測定】上記試料の γ 線測定には2つのGe-LEPS(15cm²X0.7cm FWHM=0.6keV at 5.9keV, および8cm²X1cm FWHM=0.35keV)と2つの同軸型Ge検出器(相対効率47.5% FWHM=1.86keVおよび31.2% FWHM=1.92keV)を用いた。各ウラン試料はNaCl粉末とよく混合し、ウラン濃度を0.1%以下とした後、その30gをとり、油圧器で直径5cmに成形し、サランラップで包んだ後、0.05mm厚のポリエチレンシートに封入して線源とした。測定は線源を検出器のBeまたはAlエンドキャップ上の密着させ、数時間から3日間行った。

絶対的に信頼出来る線源がないため、放射平衡の度合を求める標準試料としてウラン濃度の高いNBL No.42-1(4.04 \pm 0.04%)を用い、これとの放射能比を測定した。 ^{230}Th の定量には67keV γ 線を ^{226}Ra の定量には186keV γ 線による直接法と ^{214}Pb からの242, 295, 352keV γ 線, ^{214}Bi からの609, 1120.1764keV γ 線による間接法を、また ^{210}Pb の定量には46keV γ 線を用いた。なお186keV γ 線による直接法の場合には ^{235}U からの185.7keV γ 線の寄与を差し引いた正味の計数を用いた。

一方、ウラン系列核種からの低エネルギー γ 線の放出率の測定にはNBL No.42-1, Harwellウラニナイトおよび試薬の酸化ウラン(U_3O_8)を用いた。30g線源に対する検出効率は ^{210}Pb (46keV, 4.05%) ^{234}Th (63keV, 3.827%, 93keV, 5.41%), ^{235}U (144keV 10.9%, 186keV 57.5%)および ^{214}Pb (242keV, 295keV, 352keV)を用いて求めた。検出効率と放出率の計算には ^{235}U および ^{238}U の同位体存在度および半減期として0.7202%, 7.037 $\times 10^8$ yおよび99.275%, 4.468 $\times 10^9$ yを用いた。測定は主要ピークの計数誤差が0.2~0.4%となる様1~3日間行った。

こむらかずひさ, やまもとまさよし, うえのかおる。

【結果】NBLおよびIAEA発行のウラン標準試料およびHarwellウラニナイトの放射平衡の測定結果をTable 1に、ウラン系列核種からの低エネルギー γ 線の放出率をTable 2に示す。NBL No.42-1を基準にとるとNo.42-2, No.42-3, No.42-4, No.6-AおよびHarwellウラニナイトは ^{230}Th , ^{226}Ra (直接法), ^{210}Pb 比ともに放射平衡であったがNo.102-A, No.103-A, No.104-Aでは ^{226}Ra が約5%不足状態であった。IAEA試料は一般に非平衡で、中でもS3は著しく娘核種が不足している。間接法による ^{226}Ra の値はNBL No.6-AとHarwellウラニナイトを除いてすべて不足状態である。これはポリエチレンシートに二重に封入しても変化がなく、 ^{222}Rn の損失では説明出来ない差である。

Table 1. Activity ratios of the uranium series nuclides in the NBL and IAEA reference materials and Harwell uraninite. (mean value of two measurements)

Sample	Uranium content (%)	$^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (46 keV)	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (67 keV)	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ (186 keV)	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ (^{214}Pb)	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}^*$ (^{214}Pb , ^{214}Bi)
NBL No.42-1	4.04	1.000 ± 0.003	1.000 ± 0.015	1.000 ± 0.006	1.000 ± 0.003	1.000 ± 0.003
NBL No.42-2	1.99	0.992 ± 0.006	0.990 ± 0.028	1.007 ± 0.020	0.966 ± 0.006	0.972 ± 0.006
NBL No.42-3	1.07	0.999 ± 0.007	0.992 ± 0.023	0.996 ± 0.019	0.950 ± 0.007	0.955 ± 0.008
NBL No.42-4	0.52	0.996 ± 0.007	1.004 ± 0.026	1.002 ± 0.014	0.961 ± 0.006	0.958 ± 0.007
NBL No.6-A	53.5	0.990 ± 0.006	1.005 ± 0.022	1.002 ± 0.007	1.022 ± 0.006	1.013 ± 0.009
NBL No.102-A	0.1025	1.023 ± 0.007	1.013 ± 0.021	0.947 ± 0.011	0.901 ± 0.005	0.903 ± 0.009
NBL No.103-A	0.0499	1.033 ± 0.007	0.991 ± 0.032	0.948 ± 0.008	0.903 ± 0.006	0.904 ± 0.009
NBL No.104-A	0.0099	1.021 ± 0.013	1.030 ± 0.041	0.944 ± 0.023	0.896 ± 0.011	0.888 ± 0.009
IAEA S2	0.265	1.040 ± 0.008	0.973 ± 0.026	1.000 ± 0.010	0.939 ± 0.006	0.932 ± 0.009
IAEA S3	0.354	0.855 ± 0.006	0.954 ± 0.031	0.903 ± 0.012	0.765 ± 0.006	0.757 ± 0.009
IAEA S4 †	0.318	1.006 ± 0.009	1.020 ± 0.028	0.981 ± 0.012	0.864 ± 0.006	0.870 ± 0.008
Harwell Uraninite 74		1.002 ± 0.005	0.990 ± 0.016	0.993 ± 0.005	1.041 ± 0.005	1.042 ± 0.006

* measured by ordinary Ge detector.

Table 2. Abundance of low energy gamma-rays emitted from the uranium series nuclides.

Gamma-ray energy	Nuclide	Abundance* (%)	Literature values (%)
49 keV	^{238}U	0.059 ± 0.002	0.055(1), 0.08(2), 0.075(3)
	^{227}Ac	0.389 ± 0.009	[^{227}Ac (8.86%±0.409% nat.)]
53 keV	Equilibrium	0.448 ± 0.010	[^{238}U + ^{227}Ac]
	^{234}U	0.156 ± 0.004	0.119(1), 0.18(2)
	^{214}Pb	0.932 ± 0.018	1.10(1), 2.20(4)
67 keV	Equilibrium	1.088 ± 0.018	[^{234}U + ^{214}Pb]
	^{230}Th	0.465 ± 0.011	0.378(1), 0.47(2), 0.40(3), 0.381(4), 0.37(5)
144 keV	^{230}Th	0.091 ± 0.005	0.048(1), 0.045(4)
	Equilibrium	0.743 ± 0.015	[^{230}Th + ? + ^{235}U (10.9%±0.502% nat.) + ^{223}Ra (3.26%±0.150% nat.)]
186 keV	^{226}Ra	3.686 ± 0.058	3.28(1), 3.70(2), 4.0(3), 3.90(4), 3.3(5)
	Equilibrium	6.334 ± 0.099	[^{226}Ra + ^{235}U (57.5%±2.648% nat.)]

* weighted mean of 4 measurements.

(1) Reus and Westmeier. (2) Yokoyama and Nguyen. (3) Erdtmann and Soyka.

(4) Smith and Wollenberg. (5) Lederer and Shirley.

RADIOACTIVE EQUILIBRIUM STATES OF THE URANIUM SERIES NUCLIDES IN THE URANIUM STANDARDS AND ABUNDANCE OF LOW ENERGY GAMMA-RAYS EMITTED FROM THE URANIUM SERIES NUCLIDES

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University

Kazuhisa KOMURA, Masayoshi YAMAMOTO and Kaoru UENO

(静岡大、理) ○佐藤健二、長谷川紈彦

[はじめに]

過去におけるチェレンコフ光の測定では、核種における β 線計数効率と β -maxとの関係¹⁻²、溶媒における計数率の変化、波長変換体による計数率の増加などが工夫されてきた。計数効率については実験値に対する理論値の計算が行われ³屈折率による計数率の増加は、しきい値の減少によると説明されてきた。しかし、理論値は実験値と大きな開きがあり、屈折率による計数率の増加についてもしきい値の減少による増加分の数的計算は行われていない。FrankとTammの式で示されるしきい値を中心に考えられてきた理論値に対し、本研究では測定器である液体シンチレーションカウンターの計数限界と屈折率の増加におけるチェレンコフ生成光子数の増加に視点をあてて実験値の解釈を試みた。チェレンコフ光における低い計数効率、屈折率の変化に対する計数効率の実験値に数的計算から近い値を得たので報告する。

[実験]

放射性核種はNew England Nuclear Corp. USAから得た。 β 線のエネルギーが0.7~3.5 Mevの核種を使用した。チェレンコフ光の測定には液体シンチレーションカウンター(Aloka, LSC-1000)を用いた。測定バイアルは20mlのガラスバイアルを用い、サンプル量は10mlとした。放射性核種のエネルギー領域の測定にはシンチレーターカクテルとしてシンチゾールを用い放射性核種を含む水溶液との体積比は、0.1:10とした。

[結果と考察]

チェレンコフ光の計数効率の計算のために、各エネルギーの1個の β 線によるチェレンコフ生成光子数を計算した。Table 1. のcal. 1はFrankとTammの理論式から計算された単位長さ(1cm)あたりの生成光子数であり、cal. 2は水中での飛程距離を考慮した光子数である。

Table 1. チェレンコフ生成光子数

エネルギー (KeV)	屈折率 1.33		1.36	1.38	1.40
	cal. 1	cal. 2	cal. 2	cal. 2	cal. 2
265	1.98	0.001	0.357	0.889	1.59
275	22.3	0.083	0.731	1.43	2.29
285	41.1	0.295	1.22	2.09	3.09
295	58.6	0.626	1.82	2.84	3.99
300	66.9	0.833	2.16	3.26	4.47
310	82.6	1.33	2.90	4.15	5.50
315	90.1	1.61	3.31	4.63	6.04
320	97.3	1.91	3.73	5.12	6.60
330	111	2.59	4.64	6.17	7.78
340	124	3.35	5.63	7.30	9.03
350	136	4.19	6.69	8.49	10.3
360	148	5.10	7.82	9.74	11.7
615	308	44.2	51.3	56.0	60.4

さとうけんじ、はせがわくにひこ

Table 2. ^{204}Tl のエネルギー分布

β 線エネルギー (keV)	%		%		%
220~230	2.01	400~410	0.49	580~590	
230~240	1.91	410~420	0.42	590~600	
240~250	1.86	420~430	0.35	600~610	0.0006
250~260	1.67	430~440	0.29	610~620	0.0006
260~270	1.67	440~450	0.26	620~630	
270~280	1.49	450~460	0.20	630~640	
280~290	1.50	460~470	0.15	640~650	
290~300	1.28	470~480	0.11	650~660	0.0006
300~310	1.27	480~490	0.09	660~670	
310~320	1.17	490~500	0.06	670~680	
320~330	1.14	500~510	0.05	680~690	0.0006
330~340	1.00	510~520	0.02	690~700	0.0006
340~350	0.92	520~530	0.01	700~710	
350~360	0.83	530~540	0.006	710~720	0.0006
360~370	0.80	540~550	0.006	720~730	
370~380	0.75	550~560	0.003	730~740	
380~390	0.66	560~570	0.001	740~750	
390~400	0.55	570~580	0.0006	750~760	

屈折率 1.33 におけるチェレンコフ ^{204}Tl 計数効率 は 6.4% 程度であるが、これはエネルギー分布を高エネルギー側から低エネルギー側に単純積算した場合 β 線のエネルギー 340~360 keV の領域に相当する。(Table 2) Table 1 より β 線エネルギー 340~360 keV のチェレンコフ生成光子数は 3.4~5.1 個である。その平均値である 4.3 個を液体シンチレーションカウンタによるチェレンコフ計数限界とした時の各屈折率に対して求めた計数効率の値を Table 3 に示す。Table 3 において屈折率が増加するに従って計算値と実験値との差が大きくなっている。これは、 β 線エネルギーが低くなるほど、チェレンコフ生成光子数が減少する (Table 1) ため同時計数による計数率が悪くなるためと考えられる。

Table 3 チェレンコフ計数効率の計算値と実験値

屈折率	チェレンコフ計数限界 β 線エネルギー (keV)	計数効率 (%)		
		計算値	実験値	計算値 - 実験値
1.36	320~330	9.17	8.2	0.97
1.38	310~315	10.34	8.9	1.44
1.40	295~300	12.89	10.4	2.49

[参考文献]

- (1) Int. J. Radiat Appl. Instrum R. H. Elrick and R. P. Parker 19, 263 (1968).
- (2) Int. J. Radiat Appl. Instrum W. J. GELSEMA, C. L. DELIGNY 26, 443 (1975).
- (3) Anal. Chem H. H. Ross. 41, 1260 (1969).

(慈恵医大, 東京医歯大*) 濱上 誠, 石竹 孝志, *藤井 張生

1. 緒言

液体シンチレーション測定法は, ^3H , ^{14}C など純β放出体の放射能測定法として確立されている。しかしながら, 現在の液体シンチレーション測定装置には, 核種を判定する能力を持たないので, あらかじめ, 核種を測定条件の中に設定しなければならぬ。このため, 環境測定試料などのように, 核種が未知の場合には他の方法で核種を判定する必要がある。この場合, 測定試料のシンチレーション・パルス波高分布から核種を判定することは, フェンチングによりパルス波高分布が変化するため困難なことが多い。このような問題を解決するため, 本研究では, 液体シンチレーション測定法における二重比法を利用した核種判定法を考案した。

2. 実験

測定試料の液体シンチレーション・パルス波高分布はフェンチングが強くなるに従って低波高側に変位する。このため, 高エネルギーβ放出体の場合でも, 強いフェンチングを有する場合には, 低エネルギーβ放出体のパルス波高分布と重なり, 両者をパルス波高分布だけから判別することは困難である(図1)。

測定試料のフェンチングを定量的に表現する指標として, 試料のパルス波高分布の変位を用いる方法(SCR法, SIS法)および, 外部からγ線を照射し, コンプトン電子によるシンチレーション・パルス波高分布の変位を用いる方法(ESCR法, SIE法)がある。おのおのの核種のフェンチング標準試料を用いて, 例えば, SIEとSISの関係を作成すると, 図2に示すように, 測定核種のβ線エネルギーにより異なる一義的な関係が得られる。そこで, 未知試料のSIEおよびSISの関係をプロットすると, 対応する標準曲線へのfittingから核種を判定することができる。図より明らかのように, 試料のフェンチングが強くなると, 二重比プロットは曲線に沿って, SIE, SIS値の低い方に移動する。また, 測定試料のSIS値はSIE値と異なり, 試料の計数値に依存する。このため, 試料の計数値が低い場合には, 測定時間を長くとり, また, バックグラウンドの補正が必要となる。

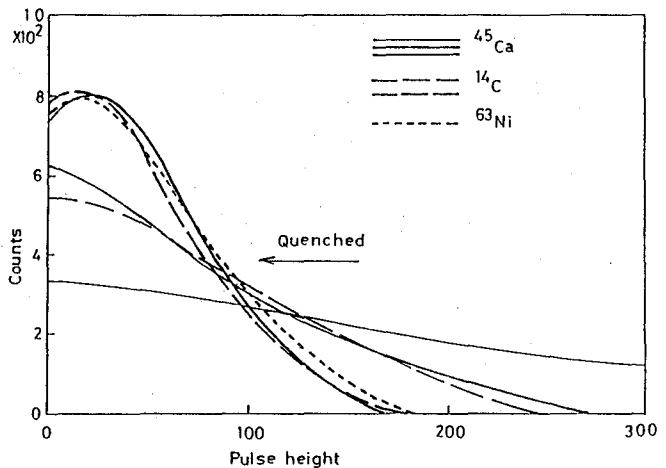


図1

たきうえまんと 石竹孝志 藤井張生

3. 結果および考察

本法の有効性は、核種および放射能既知の試料を用いて確かめた(表1)。本法をコンピュータ処理機能の助けによりフエンゲン補正法と結びつけることにより、核種を判定するだけでなく、同時に放射能を決定することが可能となる。

不均一分散試料等については、二重比プロットが標準曲線からはずれることが知られている。このため、本研究では、これらの試料についても、ある程度、核種の判定を可能にするため、判定基準に中を持たせた。すなわち、試料の二重比プロットと二重比曲線との縦軸の差 ΔS に対する曲線上の縦軸 S を求め、 $\Delta S/S$ が 0.05 とする領域をそれ以外の核種の判定領域として設定した(図2)。

利用者には装置に核種に関する設定を行う必要がなく、単に、測定時間を設定するだけでよい。なお、 ^{14}C (β_{max} : 0.16 MeV) と S (0.17), ^{32}P (0.25) と S (0.26) などのように β 線エネルギーの近い核種については、判定に用いる二重比曲線が全く同一であるため、両者を区別することは不可能である。

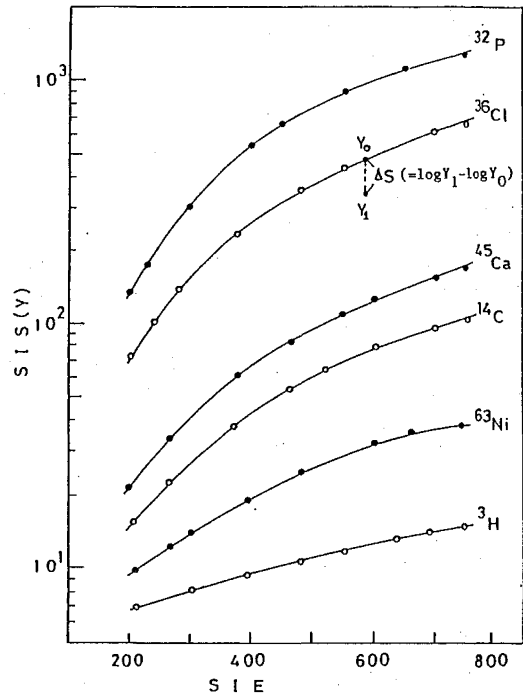


図2
表1

No	Min	Nuc	dpm	cpm	SIE	SIS
1	10.0	^{45}Ca	31491	29382	486	91.3
2	10.0	^{45}Ca	2931	2744	512	103.1
3	10.0	^{14}C	42178	39015	699	102.2
4	10.0	^{14}C	4082	3699	509	64.0
5	10.0	^{63}Ni	46514	34002	478	25.2
6	10.0	^{63}Ni	3687	2780	521	26.5
7	10.0	^{32}P	58083	57038	475	707.4
8	10.0	^{32}P	3744	3669	756	1296.0
9	10.0	^3H	131566	52235	513	12.2
10	10.0	^3H	13619	5475	520	11.8
11	10.0	^{36}Cl	61789	60697	713	697.6
12	10.0	^{36}Cl	5858	5718	514	421.8

NUCLIDE IDENTIFICATION OF β -EMITTER BY LIQUID SCINTILLATION TECHNIQUE

Jikei University School of Medicine, Makoto TAKIUE, Takashi NATAKE
Tokyo Medical and Dental University, Haruo FUJII

(金沢大・医技短) 天野良平

〔はじめに〕

今日 ^{99m}Tc は核医学診療における最も重要な核種である。現在 ^{99m}Tc は核分裂片 ^{99}Mo を使用した $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ ジェネレータよりミルキングにより供される。演者は ^{99m}Tc 溶離液の品質管理および廃棄の問題から、混入不純物核種の検討(核医学, 17, 601-603, (1980))さらに前回の本討論会で標題目の第1報として、($^{99}\text{Tc} + ^{99m}\text{Tc}$)の全量を高速クロマトグラフィーによる分光学的方法により迅速定量し、ジェネレータ溶離液の比放射能 $^{99m}\text{Tc}/\text{Tc}$ を評価した(第31回放射化学討論会 2B 12)。この高速クロマトグラフィーは分光学的に測定するため、 ^{99m}Tc 生存中でも Tc 量が測定できるという迅速性の点で優れているが、正確度や感度の点で劣っていた。比放射能の測定という点では、 ^{99m}Tc が減衰後 ^{99}Tc を測定する方法が最も良いと考えられた。

今回 ^{99m}Tc の定量を液体シンチレーション計数法で行う方法を検討し、実際のジェネレータ溶離液の比放射能を評価した。

〔実験〕

試料 ^{99m}Tc 溶離液は金沢大学核医学診療科で使用されている $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ ジェネレータより、生理食塩水で溶離したものを使用した。溶離液をそのまま使用するとき ^{99m}Tc の化学形は $^{99m}\text{TcO}_4^-$ と考えた。濃度既知の $^{99}\text{TcO}_4^-$ 溶液は、過テクネチウム酸アンモニウム水溶液を希釈し、市販の ^{99}Tc 標準溶液と液体シンチレーション法(効率トレーサ法および外部線源によるフェンチン補正法)で校正し、調製した。

液体シンチレーション計数法による方法 (1)、溶媒抽出分離後液体シンチレーション計測を行う方法: ^{99m}Tc 放射能が十分測定できるときに、溶離液の一部(2~5 ml)を、100 ml 用分液ロートに入れ、次に 80 ml の 6 N H_2SO_4 を加え混合、さらに予備平衡した 5 ml の TBP を加えた。さらに 5% KMnO_4 水溶液を一滴ずつ滴下し水相のピンク色に保たれるのを確認し、溶媒抽出を行った。有機相(3.5-4 ml)を分取し、その一部既知量をガラスあるいはポリエチレンの 20 ml 用液体シンチレーションバイアル瓶に入れ(このとき ^{99m}Tc の放射能を γ 線を利用して測定し Tc の化学収率の補正に利用)、その後、このバイアル瓶に 20% SnCl_2 濃塩酸溶液 200 μl 加え、さらに液体シンチレーションカクテルを加えよく攪拌し、一週間程度 ^{99m}Tc の減衰を待ち、計測した。(2)、直接溶離液を液体シンチレーション計測する方法: 一般に ^{99m}Tc 溶液中には親核種 ^{99}Mo の漏出がまめがれないまた ^{131}I などの不純物核種の混入が観測されることがあるので、溶離液の主放射能成分が ^{99}Tc と考えられるようになるまでには、少なくとも 40 日程度減衰放置しておく必要があった。放置後溶離液 1 ml をとり、ガラスあるいはポリエチレンの 20 ml 用液体シンチレーションバイアル瓶に入れ、その後液体シンチレーションカクテルを加えよく攪拌し計測した。

あまの りょうへい

溶離液の比放射能測定 金沢大学校医学診療科の使用済の $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータ(有効使用期間は検定日から2週間であるが、1週間程度しか使用していないもの)より約10 mlを生理食塩水によりミルキングすることにより、試料溶離液を得た。溶離間隔を変化させた。溶離後ただちに $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は電離箱(アロカ社製キュリメーター、校正済)で測定し、 ^{99}Tc は液体シンチレーション法で測定した。これより比放射能 $^{99\text{m}}\text{Tc}/\text{Tc}$ を算出した。実際に、数個のジェネレータにつき溶離間隔を変化させ比放射能を測定した。最初の実験では検定日(正午300 mCi)より7日4時間34分を経過したジェネレータにつき溶離間隔を5通りに変え溶離した。すなわち0.53時間後(溶離番号4)、その後74.10時間後(同6)、その後0.97時間(同8)、その後21.52時間後(同10)、その後1.97時間(同12)の比放射能を実験的に求めた。

[結果と考察]

溶媒抽出-液体シンチレーション法(LSC-extraction)と直接-液体シンチレーション法(LSC-direct)の比較 比較的 ^{99}Tc の量の多いと考えられる同じ溶離液を使用して検討した。その結果LSC-extraction法による計数値は、15日減衰した後LSC-direct法により計数値よりは必ず低値を示したが、55日後のLSC-direct法の計数値とは誤差の範囲内で一致した。

測定した溶離液の ^{99}Tc 量は、ミルキング間隔により異なるが10~2000 dpm/mlの範囲であった。1回の試料作成に1 mlの溶離液を使用するとき、低濃度の ^{99}Tc 試料については低バックグランドの液体シンチレーションカウンターを使用した。

溶離パターンによる比放射能の変化 溶離間隔が長くなれば蓄積する ^{99}Tc 量が減少するので、溶離間隔が短い方が比放射能が高くなる。今回実際に溶離間隔を変えた実験でも下表に示すように確かめられた。下表には同時に理論的に考えられる値を理論値として示した。さらに理論値の比放射能と実験値の比放射能の比Rも示した。Rの変化を他のジェネレータについても算出したが、大体 $R > 1$ となった。 $R > 1$ の再現性と系統性を現在検討中である。

ジェネレータ溶離液の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の比放射能				
Elution No.	Interval (hr)	実験値の比放射能		R
		$^{99\text{m}}\text{Tc}/\text{total Tc}$ (mCi/ μg)	理論値の比放射能 $^{99\text{m}}\text{Tc}/\text{total Tc}$ (mCi/ μg)	
4	0.53	3.24×10^3	4.42×10^3	1.36
6	74.10	2.39×10^2	3.88×10^2	1.62
8	0.97	2.00×10^3	4.32×10^3	2.16
10	21.52	1.25×10^3	1.22×10^3	0.98
12	1.97	1.82×10^3	4.09×10^3	2.25
		experimental	theoretical	

3C11

液体シンチレーションスペクトロメータによる α 放射体の空気ルミネッセンススペクトルの測定

(共立薬大、慈恵医大、原研・RI原子炉研修所) 本間義夫、村瀬裕子、
滝上 誠、油井多丸

緒言 滝上らは1975年に ^{210}Po 、 ^{241}Am からの α 粒子と空気との相互作用に基づくルミネッセンスのスペクトルを測定した。一方、演者らは、 ^{222}Rn の液体シンチレーションスペクトロメータによる測定中、そのスペクトルの低エネルギー部に立上がる信号を見出し、その原因究明を行っていた。検討の結果、その原因は液体シンチレータ上部の空気層に分配する ^{222}Rn およびその娘核種によるルミネッセンスであるとの結論に達した。 ^{222}Rn 、 ^{220}Rn など気体の α 放射体の測定にあたっては、従来、空気層に存在するこれらの核種およびその娘核種の測定値への寄与は全く考えられていない。従って本報告では、 α 放射体による空気ルミネッセンスを市販の液体シンチレーションスペクトロメータで測定し、そのピーク、end-point、空気ルミネッセンス法による計数効率などを明らかにし、また、低レベル軟ベータRI測定への影響について検討する。

実験 測定器 アロカLSC-3500液体シンチレーションスペクトロメータ(1024チャンネルMCA2台を内蔵)を用い、低エネルギー範囲(1~20 keV)および通常のエネギー範囲(1~500 keV)を同時にスペクトル測定した。また、空気ルミネッセンスのend-pointの測定には対数増幅器をもつBeckman LS 5801液体シンチレーションスペクトロメータを用いた。

試料 ^{210}Po : RaDEFよりイオン交換分離した ^{210}Po 9×10^4 dpm/0.1 mL 6.7 N HNO_3 、

^{238}U : 硝酸ウラニル 0.025 g/0.1 mL H_2O 、

^{241}Am : $8 \times 10^4/2$ N HCl

を、バイアル底部中央に蒸発乾固したものを空気ルミネッセンス測定に用いた。

^{222}Rn : $^{226}\text{RaCl}_2$ の上層空気層より分離した ^{222}Rn をバイアルに封入、3.5h経過したものを
用いた。(以下、Air sampleと略記)

上記試料は、空気ルミネッセンス測定後、 H_2O 0.5 mL に振とう溶解し、6 mLのInsta-gelを、さらに6 mLの液体シンチレータ(4 g PPO/L トルエン)を加え(以下、LS sampleと略記)、再び液体シンチレーションスペクトロメータによる測定を行った。

結果および検討 Fig. 1に結果の一部を示す。(A)はアロカLSC-3500、(B) Beckman LS 5801によるルミネッセンススペクトルである。空気ルミネッセンスは2.4 keVにピークをもち、end-point 約18 keVの非対称型をしている。

Fig. 2に同一試料のLS sampleのスペクトルを示す。(A)はアロカLSC-3500、(B)はBeckman LS 5801によるルミネッセンススペクトルである。スペクトル解析を行いそれぞれの核種のdpmを求め、これとFig. 1の結果より空気ルミネッセンス法の計数効率を求めた。 ^{241}Am 、

ほんまよしお、むらせゆうこ、たきうえまこと、あぶらいたまる

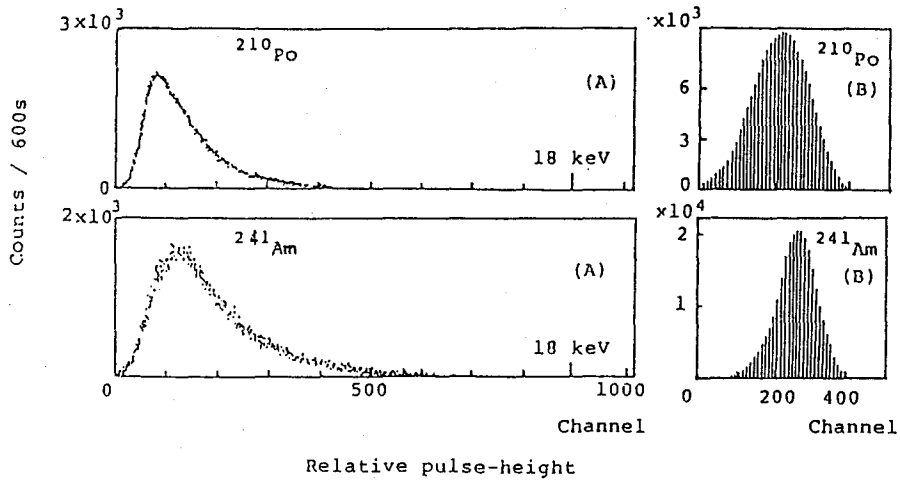


Fig. 1. Pulse-height spectra for the Air sample.

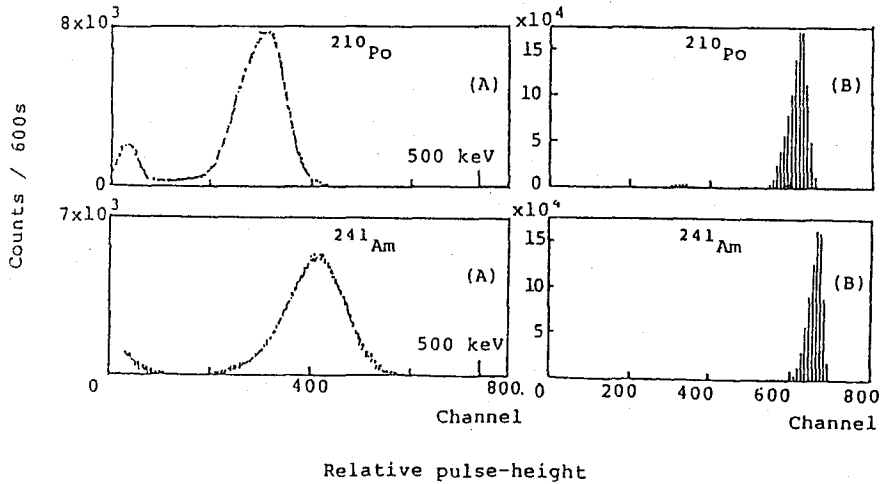


Fig. 2. Pulse-height spectra for the LS sample.

^{210}Po の場合、 $33.0 \pm 0.11\%$ 、 $32.6 \pm 0.07\%$ であり、試料がバイアル内に均一に分布している ^{222}Rn の場合は $42.0 \pm 0.2\%$ であった。

また、空気ルミネッセンスのスペクトルが $0 \sim 18 \text{ keV}$ の極めて低エネルギーの部分に存在することは、 ^3H 、 ^{14}C などの軟ベータR Iの液体シンチレーションスペクトロメータによる測定に際して、もし液体シンチレータ上部の空気層に、気体状の α 放射体 (^{222}Rn 、 ^{220}Rn など)が存在すると、特に低レベルの場合は誤差の原因となる可能性がある。

DETERMINATION OF AIR LUMINESCENCE SPECTRA FOR ALPHA-EMITTERS WITH LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETERS.

Kyoritsu College of Pharmacy, Yoshio HOMMA, Yuko MURASE
 Radioisotope Center, The Jikei University School of Medicine, Makoto TAKIUE
 Radioisotope and Nuclear Engineering School, JAERI, Tamaru ABURAI

