

講演発表

第2日 10月2日(火)





A会場(202号室) 2A01~2A17

B会場(203号室) 2B01~2B17

C会場(320号室) 2C01~2C17

(原研、動燃*、名大・工**) 関根 俊明、初川 雄一

○小林 勝利、原田 秀郎*、渡邊 尚*、加藤 敏郎**

1. はじめに

$^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$ 反応による熱中性子捕獲断面積については、僅かにStupegiaによる報告があるのみであったが¹⁾、最近演者らは同じ反応について実験し、Stupegiaの値の約2.3倍の値(0.250 ± 0.013 b)を報告した²⁾。反応における共鳴積分が大きい場合、中性子スペクトルの違いによりこのような差が生じたことも考えられるので、異なった中性子スペクトルのもとで ^{137}Cs 試料を照射することにより、熱中性子捕獲断面積と共鳴積分を測定した。

2. 実験

約0.4 MBqの $^{137}\text{CsCl}$ 溶液3 μl をポリエチレン製小瓶に入れ、蒸発乾固して溶封後、フラックス・モニター(Co/Al、Au/Al合金、モリブデン線)とともにカプセルに封入し照射試料とした。原研のJRR-4の気送管でカドミウム遮蔽筒に入れられない場合、入れた場合について2分から10分間照射した。照射後、2-3 mlの希釈食塩水を加え、約30秒間セシウムイオンを水10 mlを含む20 mgのゼオライトに吸着させた。吸引濾過後、食塩水-アセトン洗浄で ^{24}Na 、 ^{38}Cl などの放射化物を除去した。濾紙を赤外ランプで乾燥し、マイラ-膜で包み測定試料とした。 ^{138}Cs の生成量が少ないので検出器表面から測定試料までの距離は5 cmとし、高純度Ge検出器(相対効率:90%)で測定した。計数効率、市販の標準線源を用いて校正しその系統的な不確かさを除き、測定誤差を2.5% (67%信頼限界)と見積もった。

3. 結果と考察

Fig. 1は ^{137}Cs 試料をカドミウム遮蔽筒に入れられない場合並びに入れた場合について得られた γ 線スペクトルを示す。後者の場合 ^{138}Cs の生成量は減少するが、いずれも1436 KeVピークから ^{138}Cs の放射能($\lambda_2 N_2$)を求めた。 ^{137}Cs の原子数を N_1 とすると照射t時間後では、 $\lambda_2 N_2 = N_1 \cdot R \cdot [1 - \exp(-\lambda_2 t)]$ である。ここでRは1原子当たりの反応率で、Westcottの表示法によれば $R = n v_0 \cdot \hat{\sigma}$ で与えられる。 $n v_0$ は熱中性子と熱外中性子を含む中性子密度nと速度 $v_0 = 2200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の積である。速度 v_0 のときの反応断面積を σ_0 とすると、良く熱化された中性子による反応の実効断面積 $\hat{\sigma}$ は $\hat{\sigma} = n v_0 \cdot \sigma_0 [g G_{th} + r(T/T_0)^{1/2} \cdot s_0 G_{ep}]$ と表すことができる。gと s_0 はそれぞれ熱中性子領域と熱外中性子領域における断面積の1/v法則からのずれを表す因子である。 s_0 は $s_0 = (2\pi^{-1/2}) \cdot (I_0'/\sigma_0)$ で与えられ、ここに I_0' は1/v成分を差し引いた共鳴積分である。

せきねとしあき、はつかわゆういち、こばやしかつとし、はらだひでお、わたなべひさし、かとうとしお

G_{th} と G_{epi} は熱中性子と熱外中性子とに対する自己遮蔽を補正する因子であり、 $r(T/T_0)^{1/2}$ は中性子スペクトルにおける熱外中性子の割合を表す。カドミウム遮蔽をした場合も同様に反応率 R' が求められる。 $^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$ 反応については g 、 G_{th} 、 G_{epi} は1に近いと考えられるので、 R と R' の比から s_0 を求めた。この結果、 $s_0 = 1.09 \pm 0.30$ 、 $\sigma_0 = 0.253 \pm 0.022$ b および $I_0' = 0.24 \pm 0.07$ bを得た。熱中性子捕獲断面積は前回の報告値²⁾と良く一致した。カドミウムのカットオフ・エネルギーを0.5 eVとして、共鳴積分 $I_0 = I_0' + 0.45 \cdot \sigma_0 = 0.36 \pm 0.07$ bを得た。

得られた共鳴積分は、ENDF/B-V(1984)の評価値0.499 bに近いが、JENDL-3 (1988)の値0.680 bとはかなりの隔りがある。

得られた共鳴積分は、ENDF/B-V(1984)の評価値0.499 bに近いが、JENDL-3 (1988)の値0.680 bとはかなりの隔りがある。

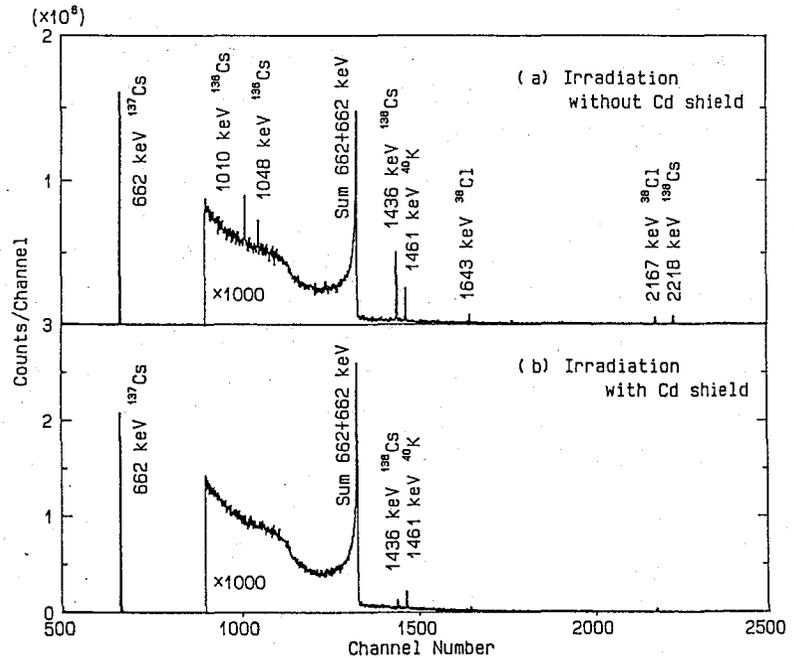


Fig. 1 Gamma-ray spectra of neutron-irradiated ^{137}Cs samples.

- 1) Stuepgia, D. C.: J. Nucl. Energy, A12, 16 (1960).
- 2) Harada, H., Watanabe, H., Sekine, T., Hatsukawa, Y., Kobayashi, K., and Katoh, T.: J. Nucl. Sci. Tech., 27, 577 (1990).
- 3) Westcott, C. H., Walker, W. H. and Alexander, T. K.,: Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, United Nations, New York, 16, 70 (1958).

MEASUREMENT OF THE THERMAL NEUTRON CROSS SECTION AND RESONANCE INTEGRAL OF THE REACTION $^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$

Toshiaki SEKINE, Yuichi HATSUKAWA, Katsutoshi KOBAYASHI Japan Atomic Energy Research Institute.

Hideo HARADA, Hisashi WATANABE Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corp. Toshio KATOH Department of Nuclear Engineering, Nagoya University.

(阪大理、理研*、名大理**) ○舩分宏昌、斎藤 直、高橋成人、
馬場 宏、大久保嘉高*、篠原 厚**

【はじめに】

中重核より重い融合核は、互いに競合する核分裂または粒子蒸発によって崩壊するが、後者の断面積 σ_{ER} は、ある特定の入射エネルギーを越えると、次式のように、エネルギー E に逆比例すると予測される¹⁾。

$$\sigma_{ER}(E) = \pi \alpha^2 \sum_{L=0}^{L_{FR}} (2L+1) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu E} (L_{ER}+1)$$

ここで、 L_{ER} は蒸発残留核を生成する臨界角運動量である。実験的にも、金より重い融合系では上の関係が確かめられている。しかし、金より軽い領域では、Bass模型²⁾から推定される融合断面積から核分裂断面積の測定値を差し引いて得た粒子蒸発断面積は、上記のエネルギー依存性から外れてしまう。そこで、上の関係式を直接調べる目的で、 $^{40}\text{Ar} + ^{141}\text{Pr} \rightarrow ^{181}\text{Ir}$ の系で、放射化学的手法により様々な入射エネルギーにおける残留核の生成断面積を求める実験を行なった。

【実験】

理化学研究所リングサイクロトロン(RRC) E3コース落送球照射装置で、ビームエネルギー 10MeV/u、26MeV/u および 95MeV/u の ^{40}Ar を用いて実験を行なった。95MeV/u でのターゲットスタックは、不完全融合反応からの反跳エネルギーの小さい生成核を捕集するために、ターゲット (6.8mg/cm²厚 Pr箔) の前方に 1.5mg/cm²厚のアルミニウム箔を置き、それを透過した生成物を反跳エネルギーの大きさで弁別するために、1.5mg/cm²厚のアルミニウム箔 2枚をさらに前方に置き、全体を 22.5mg/cm²厚のカーボン箔ではさんだものを使用した。照射後、すべてのホイルを分離して、捕集した核反応生成物を Ge 半導体検出器を用い非破壊のまま γ 線測定を行なった。他のエネルギーの実験も適宜スタックを変更し、ほぼ同じ方法で行なった。

【結果と考察】

図1に、入射エネルギー 24.8MeV/u および 23.5MeV/u- ^{40}Ar で得た粒子蒸発断面積³⁾ と Zankらの測定値⁴⁾ を、Bass模型の計算値とともに示す。我々のデータは、理論的に予測される値よりも大きな値を示しており、粒子蒸発断面積はエネルギーに対して逆比例していない。この理由としては、前平衡粒子蒸発による角運動量の持ち出し等の効果により、上の関係式が成り立たなくなるか、または、不完全融合反応に由来する成分が混合している可能性も考えられる。さらに、95MeV/u- $^{40}\text{Ar} + ^{141}\text{Pr}$ の核反応生成物の断面積と、それぞれのホイルの捕集率を図2に示す。核反応生成物の断面積は、典型的な核破碎反応の描像を示している。また、核反応生成物の捕集率より、反跳エネルギーの大きな成分、つ

くさわけひろあき、さいとうただし、たかはしなると、ばぼひろし、おおくぼよしたか、しのはらあつし

まり、融合反応か核分裂反応に由来する成分は検出限界以下であった。完全融合反応が起きた場合に与えられる励起エネルギーは核子当たり16MeVとなり、原子核が持ちうる励起エネルギーの限界をはるかに越えたため、完全融合反応が起きていないと思われるが、実験結果は不完全核融合反応の存在も否定しているように見える。これは、核の相転移⁵⁾の可能性との関連において興味ある知見である。また、完全融合反応が圧倒的に優勢だと考えられる低エネルギーでの実験結果は現在解析中である。これら全ての実験結果をあわせて低エネルギーから中高エネルギーまでの広いエネルギー範囲にわたっての核反応機構について考察を加える。

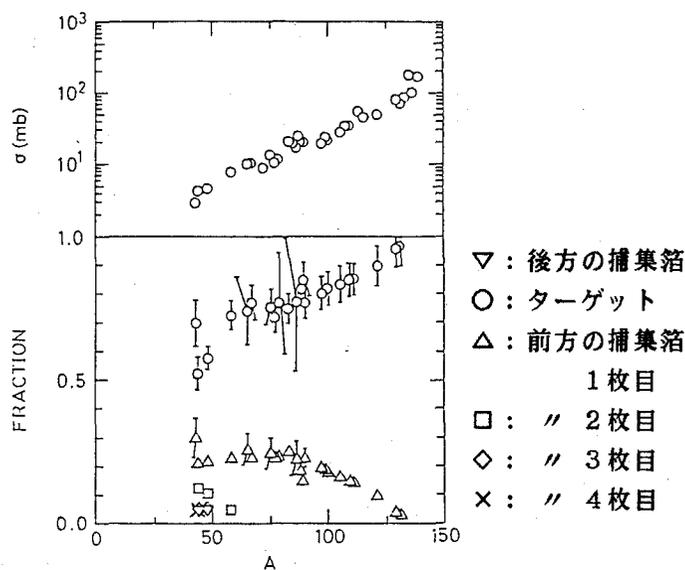
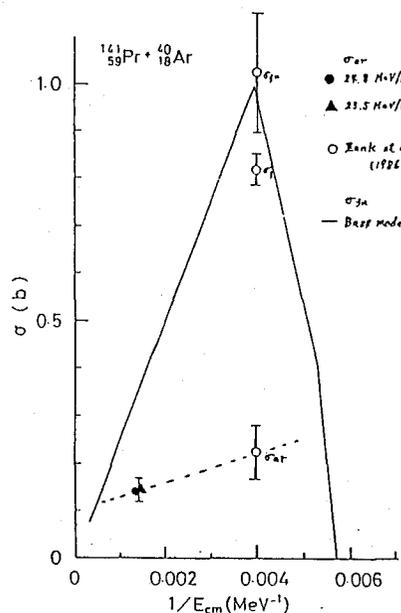


図1 蒸発残留核生成断面積

図2 生成核種の断面積(上図)と捕集率(下図)

【文献】

- 1) S. Baba et al., Z. Phys., **A331**, 53 (1988).
- 2) R. Bass, "Nuclear Reaction with Heavy Ions", Springer-Verlag, Berlin (1980).
- 3) 舩分ら、日本化学会第58春季年会講演予稿集(横浜、1990年4月) p. I-846.
- 4) W. P. Zank et al., Phys. Rev. **C33**, 519 (1986).
- 5) G. Klotz-Engmann et al., Phys. Lett. **B187**, 245 (1987).

ANGULAR-MOMENTUM EFFECT IN HEAVY ION-INDUCED FUSION REACTIONS

Hiroaki KUSAWAKE, Tadashi SAITO, Naruto TAKAHASHI, Hiroshi BABA,
Faculty of Science, Osaka University.

Yoshitaka OHKUBO, The Institute of Physical and Chemical Research
Atsushi SHINOHARA, Faculty of Science, Nagoya University.

(阪大・理、オレゴン州立大*、スタドヴィク中性子研**、チャルマース工科大***、ミシガン州立大+) ○横山明彦、W. D. ラヴランド*、K. アレクレット**、J. O. リーリエツイン***、D. J. モリセイ+

中エネルギー原子核衝突の研究は、低エネルギー領域において優勢な平均場効果と高エネルギー領域において優勢な核子-核子相互作用の間の遷移的状態について知ることが期待できる点に興味深い。特に重イオン核反応におけるターゲットフラグメンテーション生成物は、反応の動力学的研究に有用な、ビーム軸方向への運動量移行や、生成物の質量収率分布などの情報を与える。重核ターゲットの場合の反応生成物はターゲットの質量数 A_t との比によって大まかに分類され、 $A_t/3$ 以下の intermediate mass fragment (IMF)、 $2A_t/3$ 以上の質量を持つ heavy residue (HR)、その間の領域の核分裂片 (FF) に分けられる。これらの生成物の様相が入射粒子の大きさによってどのように変わるかに興味を持ち、データが少なくかつ比較的大きな入射粒子である ^{129}Xe を選んで実験を行った。

実験は、ミシガン州立大学国立超伝導サイクロトロン研究所の K800 サイクロトロンにおいて放射化学的手法で行った。ターゲットスタックは $37.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 厚の C 箔 (後方) と $15.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 厚の C 箔 (前方) で両側をはさんだ $24.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 厚の ^{197}Au 箔から作製した。スタックを $22.7\text{MeV}/A$ ^{129}Xe ビームで照射した。ターゲット中央でのエネルギーは $20.7\text{MeV}/A$ である。ビーム強度は照射中ファラデーカップで測定した。全粒子数は 7.3×10^{13} であった。照射後、各フォイル中に捕獲された放射性核種からの γ 線を Ge 半導体検出器によって測定定量した。

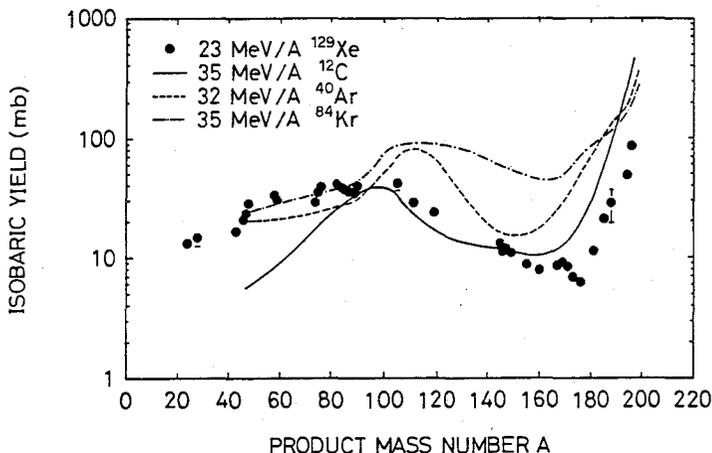


図1 $^{197}\text{Au} + 35\text{MeV}/A$ ^{12}C , $32\text{MeV}/A$ ^{40}Ar , $35\text{MeV}/A$ ^{84}Kr 及び $23\text{MeV}/A$ ^{129}Xe の同重体生成分布。

よこやまあきひこ、W. D. ラヴランド、K. アレクレット、J. O. リーリエツイン、D. J. モリセイ

測定された各核種の生成断面積から得た独立生成分布を積分した同重体生成分布を図1に示した。分布はスムージングを施してある。同図において同じターゲットに対して、同様のエネルギーでより軽い入射粒子との衝突の場合のデータ¹⁾をプロットしてある。これらの分布中では同様のHRの分布がすべての系について見られる。また、FFの分布の幅が入射粒子の大きさが大きくなるにつれ増大している。特にAu-Xe衝突においてはF分布が広がってIMF分布と一体化しているように見える。

次に反跳に関するデータから反応の動力的情報を抽出するため、実験室系において生成物の最終的なエネルギーを $V_{lab} = V + v_{\parallel}$ と記述できるとする。ここで v_{\parallel} は初期の反応過程において生成物が得た前方への速度、 V はその後粒子放出等の脱励起の過程において生成物が得た速度である。求められた v_{\parallel} と V を図2と図3に各々示した。両図は両速度共に質量数に対して同様の傾向を持ち、絶対値も互いに近いことを示している。 v_{\parallel} の傾向は、比較的重い生成物が周辺的な反応によって生成し、軽い生成物はより中心的な反応によって生成することを意味している。図3においては質量数210の核種の核分裂を仮定した反跳速度を計算してデータと比べているが、傾向に関しての類似性は認められるものの実験値は大きく計算を下回る。これは反応機構が単純な核分裂ではなく、いくつかの異なる過程が寄与した結果と思われる。

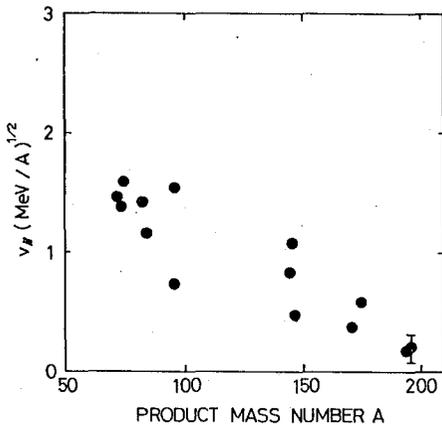


図2 反跳速度 v_{\parallel} の質量数依存性。

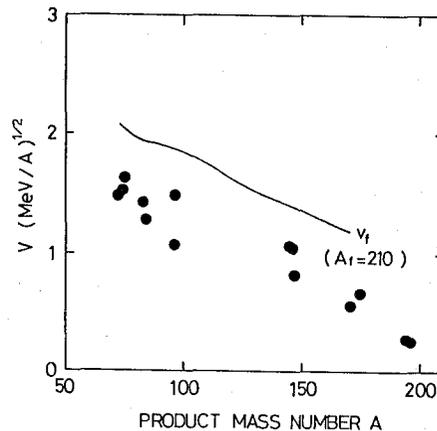


図3 反跳速度 V の質量数依存性。 v_f は核分裂の場合の計算値。

参考文献1) W. Loveland et al., Nucl. Phys. **A471** (1987) 175c.

TARGET FRAGMENTATION MECHANISMS IN INTERMEDIATE ENERGY Au-Xe COLLISION

Akihiko YOKOYAMA, Faculty of Science, Osaka University

W. D. Loveland, Oregon State University

K. Aleklett, Studvik Neutron Research Laboratory

J. O. Liljenzin, Chalmers University of Technology

D. J. Morrissey, Michigan State University

(名大理, 愛知医大¹, 阪大理², 理研³, 東大核研⁴) ○古川路明, 谷口
 勇仁, 成田 緑, 篠原 厚, 小島貞男¹, 斎藤 直², 艸分宏昌², 大久
 保嘉高³, 安部文敏³, 柴田誠一⁴

【はじめに】 中間エネルギー重イオン (10MeV/u - 200MeV/u) によって誘起される核反応の研究は, 近年さかんに進められているが, 核反応の様相を概観するのに必要な実験結果はきわめて少なく, その複雑な反応機構を明らかにするにはさらに多くの研究が必要である。最近稼働した理化学研究所のリングサイクロトロンはこのエネルギー領域の重イオンを加速できる世界有数の加速器であり, このような研究で得られる成果は核反応に関する理解を深めるのみならず, 二次ビームを用いる原子核の研究およびR Iの利用に新たな局面を開くのに役立つと期待できる。核反応研究の面では, 入射粒子のエネルギーが核子のフェルミ運動のそれと同程度になるため, 様々な反応機構の競合, 中間子発生をともなう場合の特徴など解明を待つ問題が多い。また重いターゲット核の照射のときにみられる核分裂と他の反応過程の関わり, 軽い核の生成するフラグメンテーションの収率の測定など, これまでに多くの研究結果が蓄積されている陽子誘起反応との比較も興味深い。

本研究では, 一種類の入射粒子によって広い範囲の質量数のターゲット核を照射した際の核反応を取り扱う。なるべく多くの反応生成物の生成断面積を放射化法によって測定し, 重イオン核反応についての基礎データを提供し, 反応機構に関する情報を得ることを目的とする。ここでは, 現在までの実験結果の中で 95Mev/u-⁴⁰Ar イオン照射による実験結果を報告する。

【実験】 照射は理化学研究所リングサイクロトロン・E3bコースでおこなった。ターゲット核としては天然の同位体組成が100%に近い²⁷Al, ⁵¹V, ⁹³Nb, ¹⁶⁵Hoおよび¹⁹⁷Auを選んだが, 従来実験結果が多い天然のCuターゲットについても照射した。ターゲットの照射は, RI製造のために開発された落送球照射システムを利用しておこない, 照射済みのターゲットは30秒以内にホット・ラボに送り込まれた。通常ターゲットとして10-30μm厚の金属箔と2, 3枚のAlキャッチャー=フォイルから成り立つターゲット=スタックをつくり, ⁴⁰Arビームによって照射した。表1に照射条件を示したが, 平均ビーム電流は10-15nAであった。ターゲット箔から前後のキャッチャー=フォイルに移る放射能の量の測定から生成核の平均飛程を求めるThick target - thick catcher法による測定もおこなわれた。照射終了後, 直ちにスタックを分解してガンマ線スペクトロメーターで約1日間測定し, 名古屋に持ち帰った後は非破壊のまま約3ヶ月間測定を続けた。スペクトル=データはフロッピー=ディスクに保存し, BOB76γ線解析コードによってピーク解析を進め, 解析結果はパーソナルコンピュータに送り, ソーティング, 壊変曲線の解析, 核種の同定などをおこなった。

ふるかわみちあき, たにぐちゆうじん, なりたみどり, しのはらあつし, こじまさだお,
 さいとうただし, くさわけひろまさ, おおくぼよしたか, あんべふみとし, しばたせい
 いち

【結果及び考察】 図1に実験結果の例として、VおよびNbターゲットに対する生成核種の収率分布を示した。この結果に荷電分布についての情報を適用して質量分布曲線に変換すれば、各ターゲット核毎の質量分布を相互に比較できる。討論会の当日には、他のターゲット核の実験結果を質量分布のとして報告し、平均飛程の測定結果から運動量移行量を導きだして反応機構に関する議論をおこなう予定である。

表1 照射条件 (BEAM $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 95MeV/u)

標的	照射時間 (h)	総カレント (nC)
Ho	1.003	57914.8
Nb	1.483	79128.1
Au(short)	0.1183	10794.8
Au(long)	1.218	65846.7
V	0.9522	31605.2

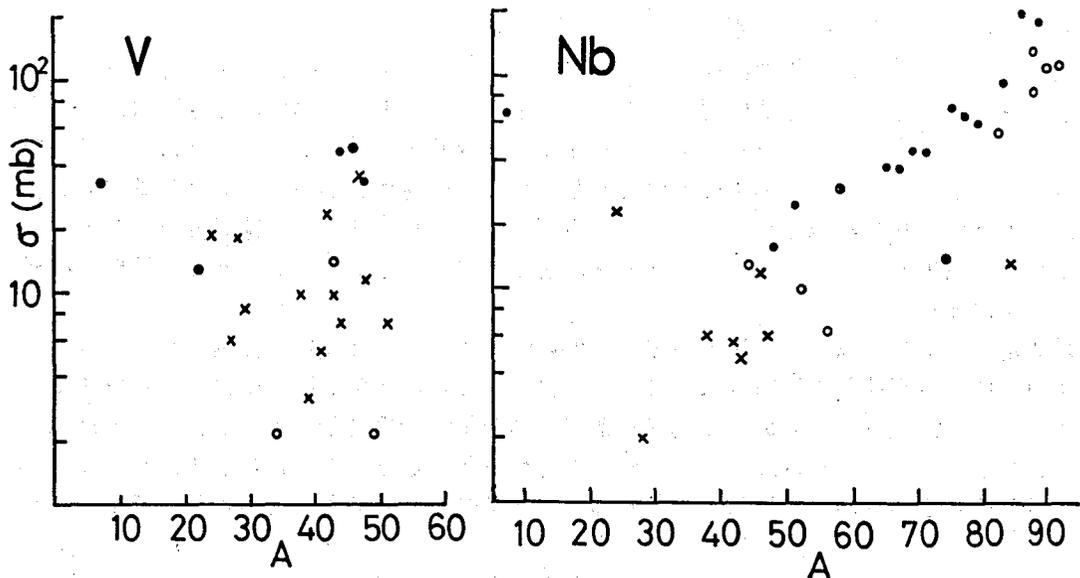


図1. V, Nbターゲットの 95MeV/u- ^{40}Ar 照射の際の収率分布 (×は中性子過剰核に対する収率, ○は中性子不足核に対する部分収率, ●は中性子不足核に対する累積収率, ⊙は独立収率を示す。)

YIELDS OF NUCLEAR REACTION PRODUCTS INDUCED BY 95 MEV/U- ^{40}Ar IONS

Michiaki FURUKAWA, Eugen TANIGUCHI, Midori NARITA, Atsushi SHINOHARA
Faculty of Science, Nagoya University

Sadao KOJIMA, Aichi Medical University

Tadashi SAITO, Hiromasa KUSAWAKE, Faculty of Science, Osaka University

Yoshitaka OHKUBO, Fumitoshi AMBE, RIKEN Institute

Seiichi SHIBATA, INS, The University of Tokyo

(名大理、愛知医大¹、阪大理²、理研³、東大核研⁴) ○篠原 厚、
谷口勇仁、成田 緑、古川路明、小島貞男¹、斎藤 直²、舩分宏昌²、
大久保嘉高³、安部文敏³、柴田誠一⁴

【はじめに】 中間エネルギー重イオン (10MeV/u~200MeV/u) による核反応は、最近盛んに研究されているが、その反応機構に関しては未知の点が多い。特に、入射エネルギーが核子のフェルミ運動程度になるため、エネルギー変化に対する反応機構の移り変わりや、フラグメンテーションの機構に興味をもたれるところである。また、系統的な生成物の収率等の基礎的データもまだ少ない状態である。

本研究は、前講演¹⁾と同様に、中間エネルギー領域において、広範囲の反応系・エネルギーにわたり放射化法で反応生成物の断面積を測定し核反応の基礎データとすること、及び収率や運動量移行量等の系統的变化から反応機構に関し情報を得ることを目的としている。本講演では、現在まで行った実験のうちCuターゲットに対するビーム・エネルギー依存性の見地から実験結果を報告する。

【実験】 照射実験は理化学研究所リングサイクロトロン・E3bコースで行った。方法は前講演¹⁾と同様で、落送球照射システム^{2, 3)}を使って、1~2枚の25 μ m厚のCu金属フォイルと2~3枚のAlキャッチャーフォイルから成るターゲットスタックに、 ${}^{14}N$ 及び ${}^{40}Ar$ ビームを照射した。表1にその条件を示した。照射後、ターゲットは非破壊のまま約3カ月間 γ 線測を測定した。スペクトルデータは、BOB76 γ 線解析コードでピーク解析し、結果をパーソナルコンピュータに送り、ソーティング、decay解析、核種同定等を行った。

【結果及び考察】 図1に一例として、26MeV/u- ${}^{40}Ar + Cu$ 反応で観測された核種について得られた断面積を質量数(A)に対しプロットした。また、図2には、キャッチャーフォイルへ移行した放射能の比から求めた生成物の平均飛程を示した。これから定性的に、ビームエネルギーが高くなると同じ生成物でも反跳がかなり小さくなる、すなわち反応時における運動量移行が小さいことが分かる。さらに図1と対応させてみると、低エネルギー

表1. Cuターゲットに対する照射条件 (R4は前講演¹⁾と同じ)

実験	BEAM	エネルギー (MeV/u)	照射時間 (h)	総カレント (nC)
R 1	${}^{14}N^{7+}$	135	0.2931	26307.6
R 2	${}^{40}Ar^{13+}$	26	1.008	734395.2
R 3	${}^{14}N^{7+}$	35	1.009	425356.6
R 4	${}^{40}Ar^{13+}$	95	1.333	99640.1

しのはらあつし、たにぐちゆうじん、なりたみどり、ふるかわみちあき、こじまさだお、
さいとうただし、くさわけひろまさ、おおくぼよしたか、あんべふみとし、しばたせいいち

ーでは、ターゲット近辺の生成物の反跳が大きく、fusion もしくは dumped collision 的
 反応からくる生成物が含まれていることが分かる。講演では、荷電分布を考慮し個々の断
 面積から質量分布曲線をを求め、そのビーム質量・エネルギーに対する系統的变化を調べ
 る。さらに今後、反応系を増やし、反跳のデータから導出した運動量移行量も併せて、反
 応機構を考察してゆく予定である。

図1. 生成反応断面積
 の一例。

○: 累積収率
 △: 独立収率

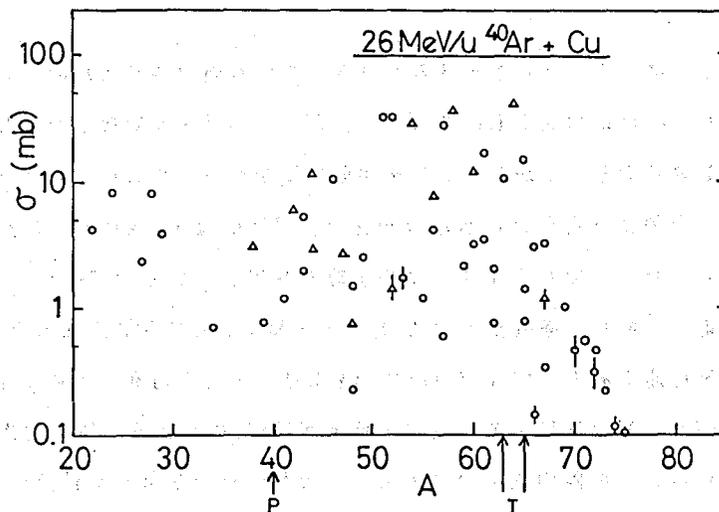
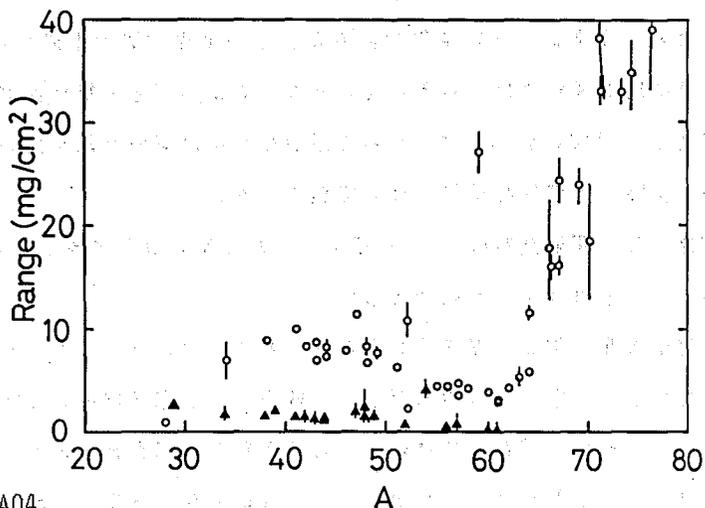


図2. 生成物の反跳飛程。

○: 26MeV/u-⁴⁰Ar
 ▲: 95MeV/u-⁴⁰Ar



【参考文献】

- 1) 古川 ら, 本講演要旨 2A04.
- 2) 古川 ら, 日本化学会第59春季年会 3F537 (1990).
- 3) M. Yanokura, et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. 22, 150 (1988).

HEAVY-ION REACTIONS OF COPPER WITH INTERMEDIATE ENERGY ¹⁴N AND ⁴⁰Ar IONS

Atsushi SHINOHARA, Eugen TANIGUCHI, Midori NARITA, Michiaki Furukawa,
 Faculty of Science, Nagoya University
 Sadao KOJIMA, Aichi Medical University
 Tadashi SAITO, Hiromasa KUSAWAKE, Faculty of Science, Osaka University
 Yoshitaka OHKUBO, Fumitoshi AMBE, RIKEN Institute
 Seiichi SHIBATA, INS, The University of Tokyo

(追手門学院大経済, 東北大サイクロトリ*, 東大理**, 動燃***)

○藤原一郎, 山寺 亮*, 程塚正敏*, 中村尚司*, 柴田誠一**, 加瀬 健***

はじめに 1. 高レベル放射性廃棄物の消滅処理処分のための基礎データとして $^{137}\text{Cs}(\gamma, n)^{136}\text{Cs}$ 反応の反応断面積のデータが光子の巨大共鳴吸収を含むようなエネルギーの範囲で必要になる。しかし、これを実験的に求めるためには、安定同位元素をターゲットとする場合のようなわけには行かない。 ^{137}Cs は $1\mu\text{g}86.8\mu\text{Ci}$ の放射能を持ちほとんど100%で 611KeV の γ 線を放出している ^{137}Cs のマクロ量を γ 線で照射して核反応で生成した極微量の ^{137}Cs をその γ 線によって検出しようとしても ^{137}Cs の妨害によって不可能である。 ^{137}Cs から ^{136}Cs を分離することは化学的には不可能であるが、唯一 $^{137}\text{Cs}(\gamma, n)^{136}\text{Cs}$ 反応での放出中性子が ^{136}Cs に与える反跳を利用して分離することが考えられる。この際中性子のエネルギーはたかだか 2MeV 付近にピークのあるマクウエル布と考えられ、 ^{136}Cs の反跳エネルギー 15KeV となり飛程は $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度と推定される。非常に小さい飛程であるが、この飛程の間で生成した ^{136}Cs の $1/4$ がターゲット外に出て捕獲箔に捕らえられると考えてよい。電子線型加速器での制動放射線の強度を考えて、 $^{137}\text{Cs}(\gamma, n)^{136}\text{Cs}$ 反応の断面積を核反応の反跳を用いて決定できると考えて行なった実験の予備的な結果について報告する。

実験 2. 照射試料は ^{137}Cs を購入しアルミ箔に真空蒸着して作成した。 ^{137}Cs の $50\sim 80\mu\text{Ci}$ を直径 1cm に蒸着した。

照射は東北大学原子理学研究所の電子線で白金コンバーターを照射し発生した制動放射線で照射した。電子線は磁石を用いて除去した。電子線のエネルギーは 60MeV , 45MeV であった。試料は捕獲箔を着けて照射し、捕獲箔のみを王水にかしセシウムの担体を加えて、テトラヘニールボレートで沈殿させ、沈殿を硝酸と硫酸で溶解して、硫化アンチモンと水酸化鉄の沈殿によって精製し、再度テトラフェニールボレートによって沈殿させて測定試料とした。

測定は、純Ge検出器を用いて行なった。

ふじわらいちろう, やまでらあきら, ほとずかまさとし, なかむらしょうじ,

しばたせいいち, かせけん

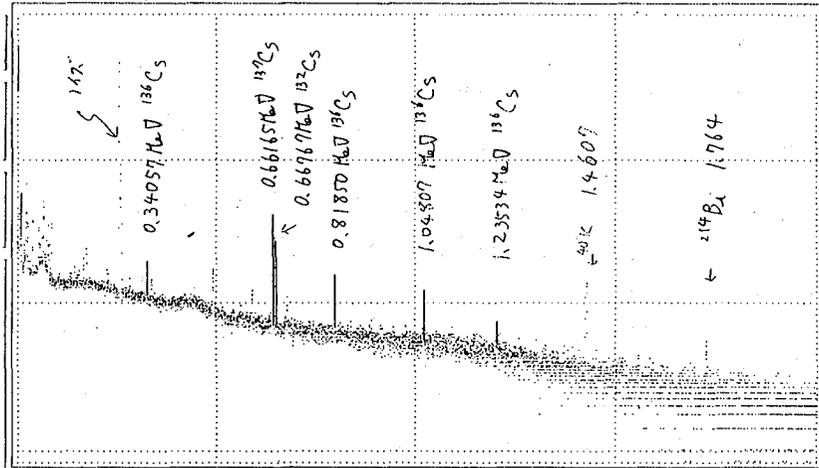


Fig.1 An example of γ -spectrum of a cesium sample separated from catcher foil chemically.

一例として捕獲箔から化学分離したセシウム試料の γ 線スペクトルをFig.1に示す ^{136}Cs の818.1048.1235KeVの γ -線が測定されている。 ^{132}Cs の668KeVの γ -線が測定されていて $^{133}\text{Cs}(\gamma, n)^{132}\text{Cs}$ 反応によるもので、購入した無担体 ^{137}Cs nに安定な ^{133}Cs が含まれていることを示している。このような反跳を利用する反応断面積の測定では、反跳による分離の効率を決める必要があるが、 ^{133}Cs を用いて試料の厚みを変化させて反跳の効率を測定すると再現性が非常に悪く、これでは反応断面積を決定することはできない。そこで、内部標準ることにした。一つのセシウム試料中の ^{136}Cs と ^{136}Cs の比をとると、

$$A(136) = \frac{N(137)\sigma(137)(1 - \lambda^{(136)t})}{A(132) - N(133)\sigma(133)(1 - \lambda^{(132)t})}$$

$$A(132) = N(133)\sigma(133)(1 - \lambda^{(132)t})$$

括弧の中の数値はセシウムアイソトープの質量数をしめす、Aは放射能、Nはターゲット核の数、 σ は反応断面積、 λ は崩壊定数

無担体 ^{137}Cs に含まれる ^{133}Cs の量が分かると $\sigma(137)/\sigma(132)$ がきまる。これを決定するために、 ^{137}Cs 100 g μC 当り ^{133}Cs を2 μg を加えて、無担体のものと同時に照射して、はじめから無担体 ^{137}Cs に含まれていた ^{133}Cs の量を決めた。。

A DETAMINATION OF $^{137}\text{Cs}(\gamma, n)^{136}\text{Cs}$ REACTION CROSSSECTION USING THE RECOIL

Ichiro FUJIWARA, School of Economics, Otemon-Gakuin University, Akira YAMADERA, Masatosi HODOZUKA, Syouji NAKAMURA Cycrotron-RI center, TOHOKU UNIVERSITY, Seichi SIBATA, INS, Ken KASE PNC

(愛知医大) ○小島貞男

(名大理) 成田 緑, 篠原 厚, 古川路明

【はじめに】 低エネルギー陽子照射によりニッケルターゲット中に生成される ^{58}Ni の励起関数についてはいくつかの報告がある。しかし ^{58}Ni (p, p2n) 反応のしきい値よりも低いエネルギー領域における ^{58}Ni (p, t) 反応の励起関数を報告している論文はほとんどみられない。本研究では (p, t) 反応のしきい値 (14.2MeV) から40MeVにわたる範囲における ^{58}Ni の生成核反応断面積の測定を行なった。また ^{58}Ni の半減期および γ 線分岐比の精密測定を行なった。

【実験】 陽子照射は東京大学原子核研究所SFサイクロトロンを用いて行い、入射陽子のエネルギーは22, 30および40MeVとした。ターゲットは市販のニッケル金属箔 (10~50 μm) を用い、照射エネルギーの減弱にはアルミ箔を利用し、“Stacked foil technique”により励起関数を求めた。ビーム電流は0.3~0.5 μA とし、通常総電気量は200~500 μC であった。照射されたターゲット中の ^{58}Ni の定量はゲルマニウム検出器を用いた γ 線スペクトロメトリにより行なった。その際の検出効率は γ 線標準線源 (LMRI) を利用し、決定した。また40MeV陽子により総電気量12nCの照射を行なったターゲットスタック中の1枚のニッケル箔 (陽子エネルギー: 37MeV) を、照射から3週間経過した時点で、化学処理し、ニッケルを分離、精製した。化学分離は陰イオン交換樹脂 (AG1, BIO-RAD) を用いた塩酸系陰イオン交換法で行ない、ジメチルグリオキシム沈澱法により精製し、半減期および γ 線分岐比の測定用試料とした。 γ 線測定は約2カ月間継続して行なった。 ^{58}Ni から放出される158.4, 480.4および811.9keVの γ 線のピークの経時変化から半減期を求めた。 γ 線分岐比の決定には ^{58}Ni とその娘核種 ^{58}Co との関係を利用した。化学分離後の時間tにおける ^{58}Ni と ^{58}Co の γ 線ピークの計数率をそれぞれ C_{Ni} , C_{Co} とし、それらの γ 線分岐比を f_{Ni} , f_{Co} 、検出効率を ϵ_{Ni} , ϵ_{Co} とする。それぞれの壊変定数を λ_{Ni} , λ_{Co} とすると、計数率の比は $C_{Ni}/C_{Co} = (f_{Ni}/f_{Co}) \cdot (\epsilon_{Ni}/\epsilon_{Co}) \cdot (\lambda_{Co} - \lambda_{Ni}) / \lambda_{Co} \cdot \exp(-\lambda_{Ni}t) / \{ \exp(-\lambda_{Ni}t) - \exp(-\lambda_{Co}t) \}$ となる。 γ 線検出効率の誤差を小さくするため、エネルギーが近い ^{58}Ni の811.9keVおよび ^{58}Co の846.8keVのピークを選び、 f_{Ni} を求めた。他のエネルギーの γ 線の分岐比は811.9keVピークとの比より求めた。

【結果と考察】 得られた半減期は 6.10 ± 0.01 日であり、文献値¹⁾と非常によく一致した。得られた各 γ 線の分岐比は表1に示した。158.4および1561.8keVの分岐比は文献値に比べやや小さい値となっているが、その他のエネルギーではほぼ一致している。970.3keVのエネルギーを持った γ 線がわずかに観測されており、その計数値は158.4keVと811.9keVとのサムピークでは説明しきれず、現在強度比について詳細な検討を行なっている。 ^{58}Ni の生成核反応断面積を図1に示した。断面積の計算は元素を基準に行い、測定値は記号で示してあり、曲線はALICE CODEによる計算値である。表2に ^{58}Ni の生成核反応のしきい値を示した。また図中に ^{58}Ni (p, t) 反応のしきい値と ^{58}Ni (p, p2n)

こじまさだお, なりたみどり, しのはらあつし, ふるかみちあき

反応のしきい値を矢印で示した。30~40MeVの範囲における励起関数は文献値²⁾とほぼ一致しており、計算値との不一致は⁵⁸Niが“Double magic”核であることによると考えられる。(p, p2n)反応のみならず(p, dn)反応のしきい値より低いエネルギー領域においても⁵⁸Niの生成が観測されていることから、これは(p, t)が主な生成核反応であると考えるのが妥当であろう。また複合核からのt放出では説明がつかないことから、二中性子ピックアップ反応によると考えられる。

表1. ⁵⁸Niのγ線分岐比

エネルギー (keV)	分岐比	文献値 ²⁾
158.4	0.929±0.041	0.988±0.001
269.5	0.347±0.015	0.356±0.014
480.4	0.362±0.012	0.356±0.015
750.0	0.477±0.016	0.499±0.025
811.9	0.865±0.021	0.875±0.043
1561.8	0.124±0.008	0.141±0.014

表2. ⁵⁸Ni (p, x) ⁵⁸Ni 反応のしきい値

核反応	しきい値 (MeV)
p, p2n	22.8
p, dn	20.6
p, t	14.2

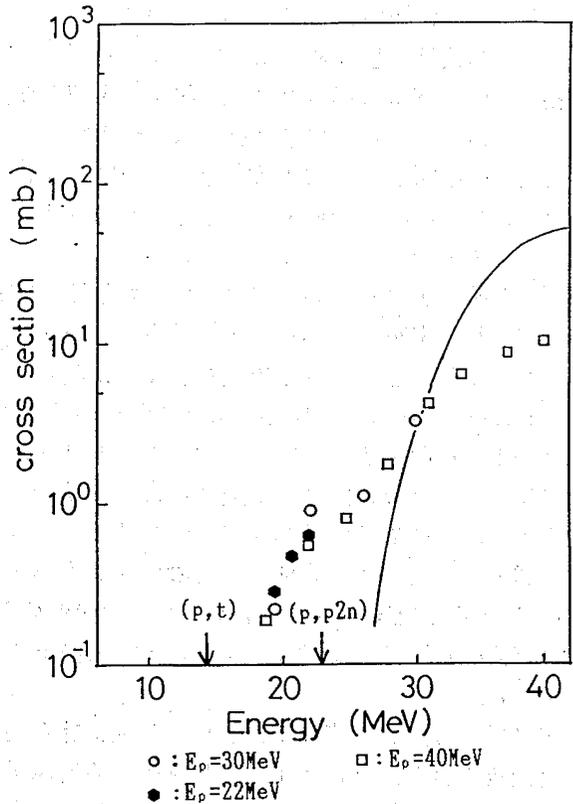


図1. ⁵⁸Ni (p, x) ⁵⁸Ni の励起関数

- 1) D.O.WELLS et al., Phys. Rev. 130, 1961(1963)
- 2) L.E.SAMUELSON et al., Phys. Rev. C7, 2379(1973)
- 3) S.TANAKA et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2419(1972)

EXCITATION FUNCTION FOR ⁵⁸Ni(p,t)⁵⁶Ni REACTION AND DECAY OF ⁵⁶Ni

Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University
 Midori NARITA, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA,
 Faculty of Science, Nagoya University

(名大・理、愛知医大*) ○成田 緑、篠原 厚、
古川路明、小島貞男*

《はじめに》 我々が地球上で入手できる代表的な地球外物質は、隕石・宇宙塵である。これらの中にはニッケルが地球上の物質に比べてたくさん含まれており、宇宙線の照射により、長寿命同位体 ^{59}Ni ($T_{1/2}:8\times 10^4$ 年)、 ^{63}Ni (100年)が生成する。宇宙線の強度やこれらの核種の生成断面積が判れば、隕石などの中での生成量を推定でき、地球外物質が秘めている惑星の形成過程や太陽系・宇宙の変遷などについての情報に近づくことが出来る。しかし、これらの核種は γ 線を出さず、また比放射能が小さいため測定しにくく、今までに生成断面積の報告はない。本研究では、ニッケル・コバルト箔に陽子を照射することにより、これらの核種を生成し、測定をすることを目的とし、過去2回^{1a) 1b)}発表した結果もふまえて考察する。

《実験》 陽子の照射は、東京大学原子核研究所SFサイクロトロンで計4回行った。それぞれの実験の条件を表1に示す。ターゲット物質は天然の同位体組成を持つニッケル・コバルト箔と、 ^{60}Ni 濃縮同位体を電着したものをういアルミニウム箔を吸収体とする STACKED FOIL TECHNIQUE により励起関数を求めた。照射された試料はゲルマニウム半導体検出器を利用する γ 線スペクトロメトリーにより核種の同定と定量を行った後、濃硝酸に溶かし、塩酸系陰イオン交換法により鉄・コバルト・ニッケルを相互分離した。ニッケルと鉄についてそれぞれジメチルグリオキシム沈澱法と水酸化物沈澱法で精製し、アンミン錯体・ホスファト錯体として液体シンチレーション計数法^{2) 3)}で測定した。また、前回^{1b)}からの懸案となっていた ^{59}Ni の半減期を確認するため、立教大学原子炉 (TRIGA III RSR照射孔) で、コバルトを中性子流束のモニターとして、 ^{58}Ni 濃縮同位体を中性子照射した。

《結果・考察》 液体シンチレーション計数法で得られた結果から、 ^{55}Fe 、 ^{59}Ni の励起関数を図1, 2に示す。 ^{55}Fe は、照射陽子のエネルギーが違う実験値同士もよく一致しており、信頼し得る結果である。 ^{59}Ni の入射陽子のエネルギーが低い部分については、実験上の問題もあり、現在検討している。

前回^{1b)} ^{59}Ni について提示した問題点は、①液体シンチレーション計数法で測定するときに、 ^{59}Ni と ^{63}Ni のピークが重なりあい、測定誤差が大きくなること。② ^{59}Ni の検出効率の決定法。③ ^{59}Ni の半減期の不確かさ。の3点である。このうち、②の検出効率は、エネルギーの近いX線を放出する ^{55}Fe の標準溶液で代用して決定している。 ^{54}Mn 、 ^{65}Zn なども ^{59}Ni と近いエネルギーのX線を放出するので、これらも用いて検出効率の決定をしていく予定である。また、③の確認をするために、 ^{58}Ni 濃縮同位体を中性子照射をして ^{59}Ni を生成し同様の放射能測定を行い、間接法⁴⁾によって半減期を求めたが、およそ 7×10^4 年となり、文献値との有意な差は認められなかった。さらに、①

なりたみどり、しのはらあつし、ふるかわみちあき、こじまさだお

については、LEPSを用いてのX線の測定についても検討している。得られた結果をもとに、宇宙空間物質内でのこれらの核種の生成について考察する。

表1 照射条件

実験回数	照射陽子の エネルギー(MeV)	ターゲット	照射時間	トータル カルト(mC)	備考
1	40	ニッケル コバルト	4.5h 13.85h	7.2 18	
2	30	ニッケル ニッケル コバルト	18.5m 5.99h 9.43h	0.5 8.5 15	モニター (Al, Nb, Au, Co) ^{60}Ni を含む
3	40	ニッケル ニッケル	5.9h 6.0m	12 0.211	
4	22	ニッケル コバルト	19.57m 12.94h	0.500 24.2	

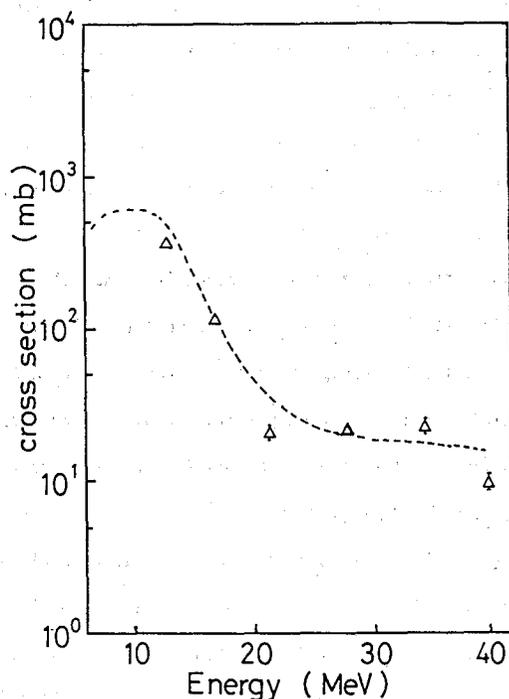
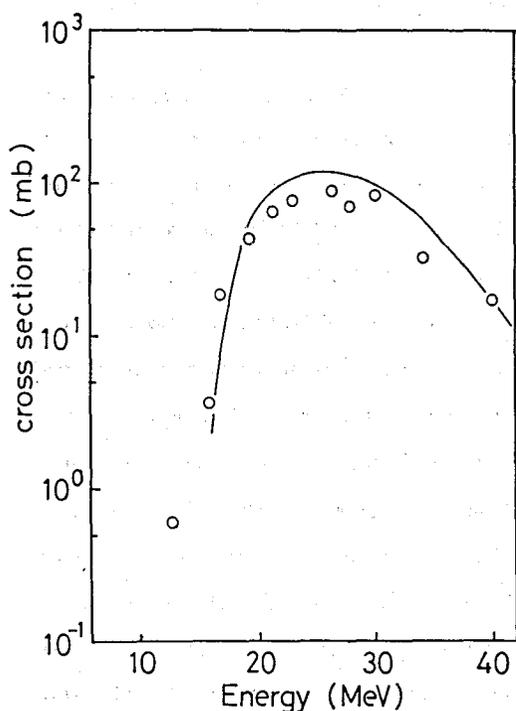


図1 $^{59}\text{Co}(p, \alpha n)^{55}\text{Fe}$

図2 $^{59}\text{Co}(p, n)^{59}\text{Ni}$

(いずれも、記号は実験値を、曲線は ALICE CODE による計算値を示す)

- 1a) 第32回放射化学討論会1A09(1988) b) 第33回放射化学討論会1A13(1989)
- 2) S.Kojima and M.Furukawa, Radioisotopes, 34, 72 (1985)
- 3) S.Kojima and M.Furukawa, J.Radioanal.Nucl.Chem.Lett., 95, 323 (1985)
- 4) A.R.Brosi, et.al., Phys.Rev., 81, 391 (1951)

FORMATION CROSS SECTIONS OF ^{59}Ni , A COSMIC-RAY INDUCED NUCLIDE

Midori NARITA, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA,
Faculty of Science, Nagoya University
Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical
University

中高エネルギー光核反応のシステムatics 1. 反応タイプとターゲット (金沢大理¹, 東大核研², 名大理³, 追手門学院大⁴)
 O.S. R. サーカー¹, 川口浩一¹, 桐瀬 彰¹, 深沢拓司¹,
 吉田 学¹, 坂本 浩¹, 柴田誠一², 古川路明³, 藤原一郎⁴

Introduction This work concerns the systematics of isotopic distribution of reaction products of photospallation yields of ^{51}V , ^{59}Co , $^{63+65}\text{Cu}$, ^{89}Y , ^{127}I , ^{133}Cs , ^{139}La and ^{197}Au . Features of isotopic yields are discussed by investigating such individual type of reactions as (γ, xn) , (γ, pxn) --- $(\gamma, 12pxn)$ as a function of E_0 and target mass, A_t .

Experimental Irradiation was performed in the energy range of 30-1050 MeV at LNS of Tohoku University and at INS of University of Tokyo. The residual products were determined through gamma-ray spectroscopy subsequent to suitable chemical separation, wherever necessary. Details of experimental and irradiation were similar to those reported previously[1,2,3].

Results and Discussion In fig. 1a and 1b the yield distributions from (γ, xn) and $(\gamma, 2pxn)$ reactions respectively, of the eight targets at $E_0=1000$ MeV, as examples, are compared as a function of number of emitted neutrons, x . The curve drawn in the figures, except for straight parts for (γ, xn) reactions at $x \leq 4-5$, are obtained from the least-squares fitting of Rudstam CDMD and/or IDED formula to the precursor decay corrected yields as obtained from the method to be presented in the next paper (part-II). The yield distribution of (γ, xn) products for lighter targets appears to be different from those of the heavier targets though an orderly change of the distributions with increase of target mass is observed, that is, the distribution patterns become systematically, with some exceptions described below, broader and favor high-neutron emissions for heavier targets. General yield patterns for $(\gamma, xnyp)$ types of reactions for $1 \leq y \leq 12$ look rather similar to each other and to the second component of the (γ, xn) reaction. The peak locations (x at peak) increase linearly (fig 2.) and the peak heights decrease exponentially (fig 3.), with the increase of y , more rapidly for larger A_t . It is remarkable that the yield patterns of neutron-magic targets behave aberrantly from those of non neutron-magic targets. For example, the profiles of neutron-magic ^{51}V locates at a little heavier target side when compared with those of ^{59}Co and $^{63.7}\text{Cu}$ which is prominent at higher neutron multiplicity. The yield distribution of ^{133}Cs and ^{127}I are almost indistinguishable but the yield distribution of ^{139}La are anomalous in comparison with those of ^{127}I and ^{133}Cs . These situations were observed at all E_0 . Other features including isomer yield ratio will also be considered.

S. R. サーカー, かわぐちこういち, くぬぎせあきら, みかさわたくじ,
 よしだまなぶ, さかもとこう, しばたせいいち, ふるかわみちあき, ふじわらいちろう

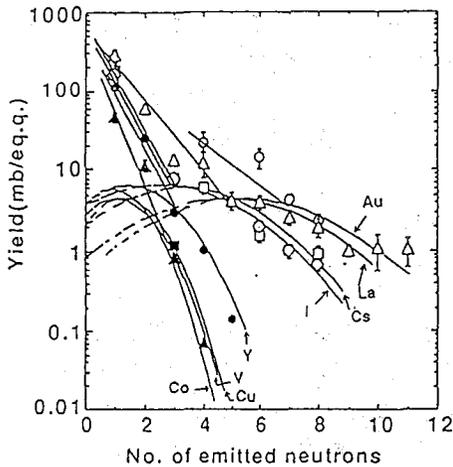


Fig 1a. Isotopic distribution from (γ, xn) reaction: (Δ)Au, (\circ)La, (\square)Cs, (\diamond)I, (\bullet)Y, (\blacktriangle)Co, (\blacksquare)V

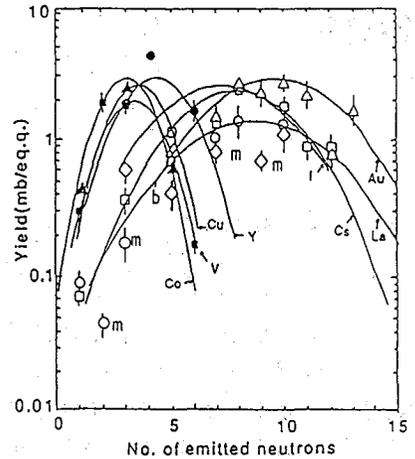


Fig 1b. Isotopic distribution from $(\gamma, 2pxn)$ reaction. For symbols see caption to fig 1a. m and b denote metastable state and b state.

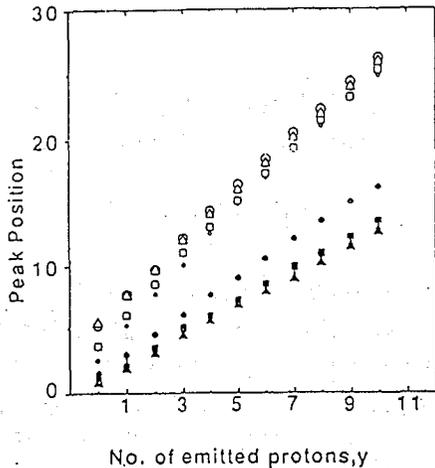


Fig 2. Variation of peak position as a function of y : (+)Cu, for the rest symbols see caption to fig 1a.

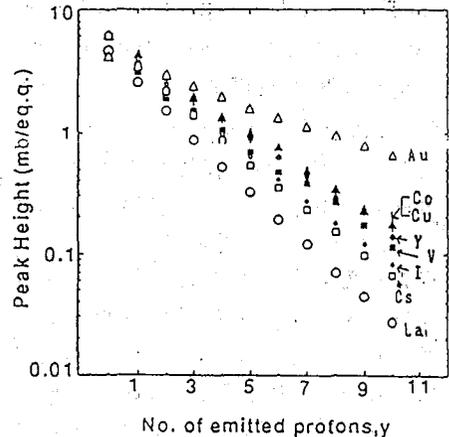


Fig 3. Variation of peak height as a function of y , for symbols see also caption to fig 2.

References

1. K. Sakamoto et al., Nucl. Phys., A501(1989)693.
2. K. Sakamoto et al., Phys. Rev., C42(3), Sept. Issue(1990).
3. Kanazawa group, Procs. of 25th-31st Symp. of Radiochem. (1981-1987).

SYSTEMATICS OF PHOTOSPALLATION AT INTERMEDIATE ENERGIES 1-Type of reactions and targets.

Samir Ranjan SARKAR, Kouichi KAWAGUCHI, Akira KUNUGISE, Takuji FUKASAWA,
 Manabu YOSHIDA, Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, Kanazawa University
 Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, University of Tokyo
 Kichiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University
 Ichiro FUJIWARA, School of Economics, Ottemongakuin University

2A10

中高エネルギー光核反応のシステムatics 2. 経験式について

(金沢大理¹, 東大核研², 名大理³, 追手門学院大⁴)

○川口浩一¹, S. R. サーカー¹, 梶瀬 彰¹, 深沢拓司¹,
吉田 学¹, 坂本 浩¹, 柴田誠一², 古川路明³, 藤原一郎⁴

【序】 核破碎反応の同位体収率や荷電分布を表すRudstamの経験式[1]

$$\sigma(Z, A) = \frac{\bar{\sigma}_{PR}^{2/3}}{1.79(e^{PA} T^{-1})} \exp[PA - R|Z - SA + TA^2|^{3/2}] \quad \dots(1)$$

は陽子や重イオンなどによる核破碎で生成の ($A_t - 4$) 以下の核種の生成断面積を良く ($\times 2$ 内) 再現した。JonssonとLindgren[2]は、この式に含まれる5つのパラメータの値を次のようにすることで光子(制動放射線)による核破碎に適用できることを示した。即ち

$$\bar{\sigma} = [(-0.81 \pm 0.04) + (0.184 \pm 0.006) \ln E_0] A_t^{(1.13 \pm 0.07)} \text{ mb/eq.q.} \quad \dots(2)$$

$$P = (1460 \pm 730) E_0^{(-0.81 \pm 0.11)} A_t^{(-0.89 \pm 0.09)}, E_0 < 600 \text{ MeV} \quad \dots(3)$$

$$P = (7.66 \pm 2.64) A_t^{(-0.89 \pm 0.09)}, E_0 \geq 600 \text{ MeV} \quad \dots(3')$$

$$R = d' A^{-e'}, d' = 11.8 \pm 3.0, e' = 0.45 \pm 0.07 \quad \dots(4)$$

$$S = 0.57 \pm 0.03 \quad \dots(5), T = 0.0009 \pm 0.0007 \quad \dots(6)$$

より良く実験を再現するパラメータを決定するために、我々が測定してきた反応収率に対しRudstamの式を非線形最小二乗法によって当てはめ、5つのパラメータについてエネルギー及びターゲット依存性を再検討した。

【実験データ】 1. の講演で述べた⁵¹V, ⁵⁹Co, ⁸⁹Y, ¹²⁷I, ¹³³Cs, ¹³⁹La, ¹⁹⁷Auのデータを用いた。

【結果と考察】 図1に⁵⁹Coターゲットの場合の制動放射線の最大エネルギー $E_0 = 1000 \text{ MeV}$ における生成物の分布を示す。実線は非線形最小二乗法によるfittingの結果である。5つのパラメータのうち、全非弾性衝突断面積 $\bar{\sigma}$ を $\log E_0$ の関数として図2に、 E_0 一定とし A_t の関数($\log \bar{\sigma} - \log A_t$)として図3に示す。Jonssonらと同様 $E_0 \geq 100 \sim 200 \text{ MeV}$ でそれぞれがよい直線となり、勾配も同じであるが高い値を示す。

$$\bar{\sigma} = [(-0.85 \pm 0.05) + 0.195 \ln E_0] A_t^{1.14} \text{ mb/eq.q.} \quad \dots(7) \text{ とした方がよい再現性を示す。}$$

図4に質量収率曲線の傾きを決める P を E_0 の関数として示す。 P はJonssonらと同じく $E_0 \leq 600 \text{ MeV}$ までは急減し、 $E_0 \geq 600 \text{ MeV}$ で一定となるが、必ずしも一致しない。 $E_0 > 600 \text{ MeV}$ における P の平均値を A_t に対してプロットすると図5のようになる。Jonssonらのように1つの式で表すには大きな幅をつけなければならない。現在 A_t を4つの区間に分け、 $A_t < 50$ 及び $\sim 80 < A_t < 150$ に対しては

$$P = (1025 \pm 125) E_0^{-0.915} A_t^{-0.643}, E_0 < 600 \text{ MeV}, P = (3.0 \pm 1.0) A_t^{-0.643}, E_0 \geq 600 \text{ MeV} \quad \dots(8)$$

$50 \leq A_t \leq 70$ 及び $150 \leq A_t$ に対しては

$$P = (825 \pm 90) E_0^{-0.859} A_t^{-0.768}, E_0 < 600 \text{ MeV}, P = (3.6 \pm 0.4) A_t^{-0.768}, E_0 \geq 600 \text{ MeV} \quad \dots(8')$$

とした。しかし今後の検討を要し、データの蓄積が望まれる。

かわぐちこういち, S. R. サーカー, くぬぎせあきら, ふかさわたくじ,
よしだまなぶ, さかもとこう, しばたせいいち, ふるかわみちあき, ふじわらいちろう

R, S, Tはエネルギー及びターゲットへの依存性はなく、S, Tは(5), (6)とほぼ同じとしてよい。Rは(4)の代わりに $R=d'A^{-e}$, $d'=160$, $e'=1.04 \pm 0.11 \dots$ (9)とした方がよい。

図6に荷電分布の最大収率を示す残留核の $(N/Z)_p$ 比をターゲット核の $(N/Z)_t$ 比に対してプロットし、ハドロン核破碎の場合と比較して示す。カスケード過程の終わりでは残留核の N/Z 比はターゲット核の N/Z 比に等しい。光核破碎では残留核の励起エネルギーが低いので、蒸発過程で放出される中性子数が少なく、 $(N/Z)_p$ 比は大きくなる。

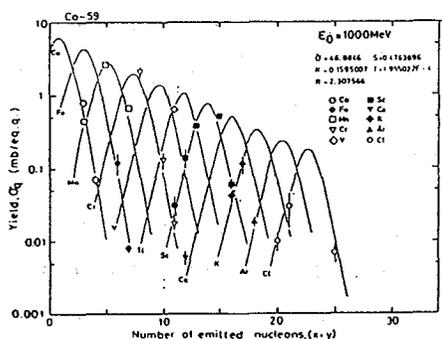


図1 ^{59}Co の光核破碎生成物の収率分布

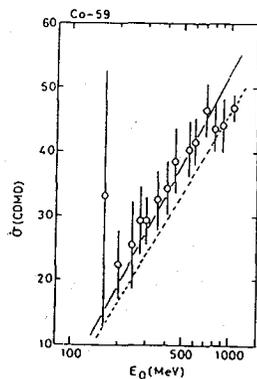


図2 σ_T のエネルギー依存性

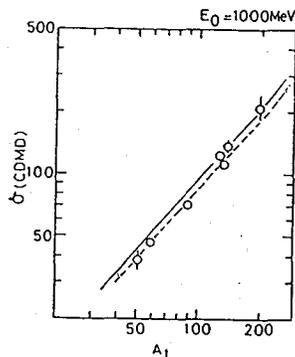


図3 σ_T のターゲット依存性

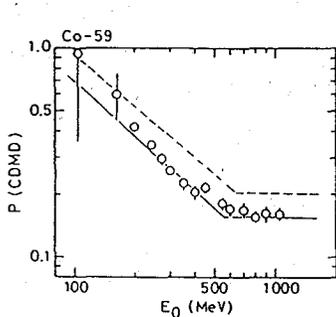


図4 P のエネルギー依存性

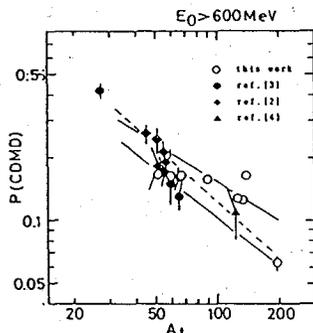


図5 P のターゲット依存性

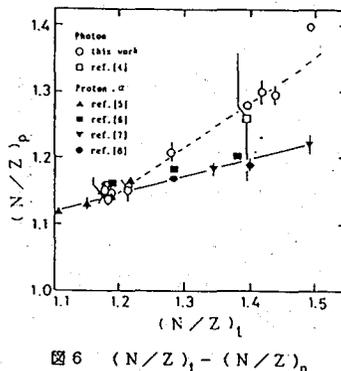


図6 $(N/Z)_p - (N/Z)_t$ のターゲット依存性

[1] G.Rudstam, Z. Naturf., 21a (1966) 1027.

[2] G.G.Jonsson and K.Lindgren, Phys. Scripta, 15 (1977) 308.

[3] Jonsson and Lindgren, Phys. Scripta, 7 (1973) 49.

[4] Jonsson and Persson, Nucl. Phys., A153 (1970) 32.

[5] Asano et al. Phys. Rev., C28 (1983) 1718.

[6] T.H.Ku et al. Phys. Rev., C16 (1977) 1984.

[7] Kaufmann, Phys. Rev., 129 (1963) 1866.

[8] N.T. Porile et al., Phys. Rev., 133 (1964) 8310.

SYSTEMATICS OF PHOTOSPALLATION AT INTERMEDIATE ENERGY 2. EMPIRICAL EQUATION

Kouichi KAWAGUCHI, Samir Ranjan SARKAR, Akira KUNUGISE, Takuji FUKASAWA, Manabu YOSHIDA, and Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, Kanazawa University
 Seiichi SHIBATA, Institute of Nuclear Study, University of Tokyo
 Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University
 Ichirou FUJIWARA, School of Economics, Ottemon-gakuin University

(東大核研¹・日大文理²・東大原セ³・金沢大理⁴・名大理⁵・追手門学院大⁶)
 ○柴田誠一¹・今村峯雄¹・永井尚生²・小林紘一³・坂本 浩⁴・古川路明⁵・藤原一郎⁶

【はじめに】 昨年まで、光核反応による軽い核 $^{7,10}\text{Be}$ の生成収率の測定結果について報告してきたが、その過程で、それら軽核の生成反応機構について光核反応と比較すべき陽子からの軽核の生成断面積のデータが必ずしも十分でないことがわかった。そこで、9年前に高エ研の陽子シンクロトロンからの 12GeV 陽子で照射した試料を筑波大グループの好意で譲り受け、Al から Au に至る各種ターゲット中の ^{10}Be の加速器質量分析法による測定を開始した。また、 ^{26}Al については光核反応との比較という意味では必ずしも適当ではないが、陽子によるその生成断面積は宇宙化学的に重要なものもあり、そのような場合は併せて測定した。今回は、Al ターゲットからの ^{10}Be 、 ^{26}Al 、Cu からの ^{10}Be について結果を報告する。

【実験】 照射は高エ研の 12 GeV 陽子シンクロトロンにより、1981 年 12 月に行われた。試料は各ターゲットにつきフォイル 3枚を 1組とし、モニター用の Al から質量数の軽い順に重ねてスタックとされた。照射時間は 10 分で、ターゲット中に生成した γ 線の測定は 3枚のうち真ん中のフォイルについて行われた。 $^{27}\text{Al}(p, 3pn)^{24}\text{Na}$ モニター反応により求められた照射における総陽子数は 1.57×10^{14} であった。(実験の詳細は文献 1 を参照のこと。)

この照射試料を譲り受け、このうちまず Al ($5.20\text{mg}/\text{cm}^2$)、Cu ($9.06\text{mg}/\text{cm}^2$) ターゲットについて加速器質量分析用の試料を調製した。即ち、それぞれを、Be キャリアー $200 \mu\text{g}$ を加えた後、塩酸、硝酸に溶解し、1N HCl 溶液として陽イオン交換法により Be フラクションを分離し、Al ターゲットについては更に Al フラクションを回収した。各フラクションについて、昨年の報告²⁾と同様の方法で精製し、真空中で焼いて酸化物とし銀粉と混合して加速器質量分析用の測定コーンにつめて試料とした。

【結果と考察】 測定の結果得られた同位体比を次に示す。

$$\text{Al ターゲット } ^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 3.625 \pm 0.528 (x 10^{-12})$$

$$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 3.154 \pm 0.213 (x 10^{-12})$$

$$\text{Cu ターゲット } ^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 4.359 \pm 0.663 (x 10^{-12})$$

この結果から次に示す生成断面積が求められた。

$$\text{Al } \sigma(^{10}\text{Be}) = 2.47 \pm 0.36 \text{ mb}, \quad \sigma(^{26}\text{Al}) = 20.1 \pm 1.4 \text{ mb}$$

$$\text{Cu } \sigma(^{10}\text{Be}) = 4.14 \pm 0.63 \text{ mb}$$

Al からの ^{10}Be 、 ^{26}Al 生成断面積を、これまでに報告された文献値³⁻⁵⁾とともにそれぞれ図 1, 2 に示す。今回得られた生成断面積はこれ迄の報告から予想される励起関数の傾向に良く一致しているように思われる。

しばたせいいち・いまむらみねお・ながいひさお・こばやしこういち・さかもとこう・ふるかわみちあき・ふじわらいちろう

昨年、光核反応の場合、 ^{10}Be の生成収率は Al から Cu ヘターゲットの質量増加とともに小さくなることを報告²⁾したが、この実験では逆に Cu の方が Al の場合より ^{10}Be の生成断面積が大きくなることわかった。これは、昨年報告した光子と陽子とではターゲットに持ち込み得るエネルギーの限界が違っており、光子の場合の方が小さいという結論とも矛盾しない。

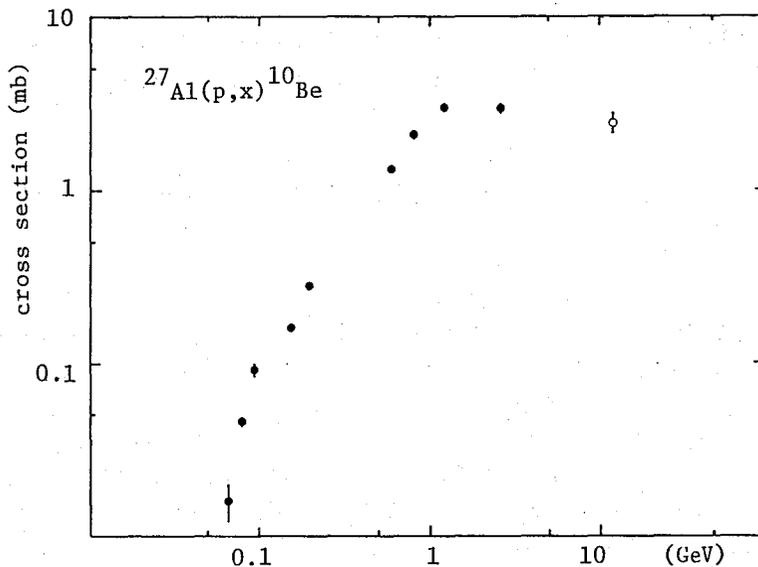


Fig. 1. Excitation function for $^{27}\text{Al}(p,x)^{10}\text{Be}$ (O - this work, ● - ref.3)

【文献】 1) T. Asano et al., Phys. Rev. C28 (1983)1718. 2) 柴田ら、第33回放射化学討論会 (1989)要旨集p.33. 3) B. Dittrich et al., Proc. 5th AMS Conf. (1990) and Radiochim. Acta(1990) in press. 4) M. Furukawa et al., Nucl. Phys. A174(1971) 539. 5) R. J. Schneider et al., Nucl. Instr. and Meth. B29(1987)271.

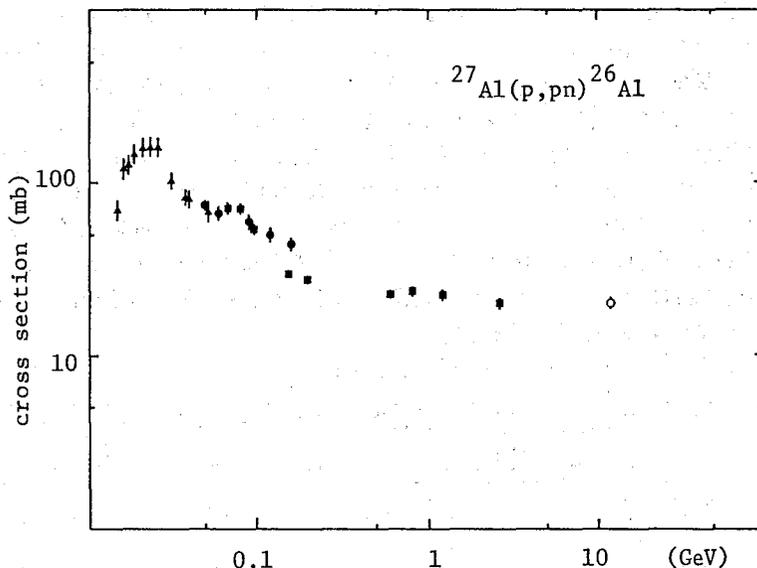


Fig. 2. Excitation function for $^{27}\text{Al}(p,pn)^{26}\text{Al}$ (O - this work, ▲ - ref.4, ● - ref.5, ■ - ref.3)

AMS MEASUREMENTS OF FORMATION CROSS SECTIONS OF ^{10}Be AND ^{26}Al BY 12GeV PROTONS
 Seiichi SHIBATA, Mineo IMAMURA, Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo
 Hisao NAGAI, Coll. of Humanities and Sci., Nihon Univ.
 Kohichi KOBAYASHI, Res. Center for Nucl. Sci. and Tech., Univ. of Tokyo
 Koh SAKAMOTO, Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kanazawa Univ.
 Michiaki FURUKAWA, Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ.
 Ichiro FUJIWARA, Otemon-gakuin Univ.

2A12

加速器質量分析によるEn=38MeVまでの $^{16}\text{O}(n,x)^{14}\text{C}$ 及び $^{28}\text{Si}(n,x)^{26}\text{Al}$ 反応励起関数の測定

(東大核研、日大文理¹、東大原セ²、東大理³、東大宇宙線⁴、東北大RI⁵) O今村峯雄、永井尚生¹、高島光晴¹、柴田誠一、小林紘一²、吉田邦夫³、大橋英雄⁴、上養義朋、中村尚司⁵)

[はじめに] 長半減期核種 ^{10}Be , ^{14}C および ^{26}Al は岩石の主要鉱物である石英中でいずれも地上の宇宙線二次中性子による生成率が高く岩石の年代測定(表面照射年代)に有効な核種と目される。Nishiizumiら(1989)は最近、石英中の ^{26}Al , ^{10}Be 及び $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ 比を用いて岩石の年代測定が実際に可能であることを氷河に削られた岩石試料の測定によって示した。 ^{14}C についても最近A. Jull (1990)らがその測定に成功している。 ^{14}C , ^{26}Al のペアは年代測定にとって非常に興味深いので、これら ^{14}C , ^{26}Al の高エネルギー中性子による生成の励起関数を求めて地上における生成率を見積ることを目的として実験を行なった。

[実験] 1. ターゲット 高純度の石英及びシリコン(板状)を用いた。これらをAl, Au の flux monitor と共に中性子照射した。 2. 準単色中性子照射 En= 38MeVまでの高エネルギー中性子を $^9\text{Be}(p,n)^9\text{B}$, $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ 反応を用いて発生させ、前方0°方向10-20 cmの位置で照射した。 3. ターゲットからの $^{14}\text{CO}_2$ 及び ^{26}Al の分離 石英ガラスを50メッシュ以下に砕き図1に示すような装置を使い900°Cで1時間加熱し、まず $^{14}\text{CO}_2$ または ^{14}CO を抽出する。次に、金属マグネシウムを700°Cで5時間加熱して無定形炭素に還元する。担体として大理石または方解石結晶を用いた。 ^{26}Al のほうは SiO_2 又はSiを $\text{HF}+\text{HNO}_3$ に溶解しアンモニアによる沈殿を2回行なって Al_2O_3 として回収した。 4. AMS 東大原子力総合センターの4 MVタンデムで $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 同位体比を測定した。

[結果及び考察] 得られた結果を表1及び2に示す。 ^{14}C の担体として大理石を用いたときブランクの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は 3×10^{-14} という値を示し、補正が大きい場合があった。方解石を用いたときは 1×10^{-14} であった。 ^{14}C , ^{26}Al とも同一エネルギーでの複数の測定値間の一致はよかった。これらのデータ及び中性子エネルギー分布からピークエネルギーでの生成断面積を unfolding を行なって求めた結果が表1、2の最後から2列目の値及び図2、3である。 ^{14}C の生成ピークは(n, ^3He)の反応チャンネルに相当すると思われるやや予想外に大きい。これらの励起関数と高エネルギー側での予測値とから地上での SiO_2 中での生成率について計算した結果を示す予定である。

Table 1. Results of the $^{16}\text{O}(n,x)^{14}\text{C}$ reaction

E _p (MeV)	Proton Intensity (coulomb)	Peak Neutron Flux (10^{11}cm^{-2})	Target Wt. (g SiO_2)	CO ₂ Carrier (mg)	AMS		Cross Section (mb)	Remarks
					$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (10^{-14})	^{14}C I (10^6 atoms)		
p-Be neutrons								
22.5	0.0258	1.00	1.574	5.4	1.08±0.21	< 0.78	0.25	E _n =17.0-20.7 MeV
27.5	0.0692	4.73	0.809	6.3	5.71±0.32	8.4±1.2	1.24±0.20	E _n =22.0-25.8 MeV
30	0.0716	18.8	0.206 0.210	6.9 5.9	11.09±0.61 12.29±0.58	27.9±2.3 27.3±1.9	4.29±0.35	E _n =25.0-28.1 MeV
37.5	0.0215	1.73	0.788	5.2	5.41±0.32	5.9±1.3	1.46±0.51	E _n =33.0-35.8 MeV
p-Li neutrons								
30	0.0209	2.82	1.669	5.6	15.2 ±0.70	39.0±2.0	4.14±0.23	E _n =26.4-28.1 MeV
35	0.0352	5.03	0.183 0.355	4.5 4.0	5.14±0.41 5.00±0.41	4.3±1.0 7.5±1.0	2.16±0.30	E _n =31.6-33.1 MeV

いまむらみねお、ながいひさお、たかばたけみつはる、しばたせいいち、こばやしこういち、よしだくにお、おおはしひでお、うわみのよしとも、なかむらたかし

Table 2. Results of the $^{nat}\text{Si}(n,x)^{26}\text{Al}$ reaction

E_n (MeV)	Proton Intensity (coulomb)	Peak Neutron Fluence (10^{11}cm^{-2})	Target Wt. (g Si)	Al Carrier (mg)	AMS		Cross Section (mb)	Remarks
					$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ (10^{-12})	^{26}Al (10^7 atoms)		
p-Be neutrons								
40	0.0362	5.99	0.415(SiO_2)	0.525	10.8 \pm 0.65	12.64 \pm 0.76	24.2 \pm 1.5	$E_n = 33.0\text{--}38.2$ MeV
	0.0170	3.10	1.185(Si)	0.920	9.54 \pm 0.74	19.57 \pm 1.52		
37.5	0.00226	0.182	1.341(Si)	0.672	0.60 \pm 0.068	0.90 \pm 0.10	17.9 \pm 3.3	$E_n = 33.0\text{--}35.8$ MeV
35	0.0341	2.49	0.400(SiO_2)	0.519	2.80 \pm 0.27	3.24 \pm 0.31	16.3 \pm 2.0	$E_n = 30.0\text{--}33.2$ MeV
	0.0371	11.5	0.233(Si)	1.023	3.36 \pm 0.38	7.67 \pm 0.87		
32.5	0.0420	3.40	0.366(SiO_2)	0.264	3.04 \pm 0.56	1.79 \pm 0.33	6.28 \pm 0.44	$E_n = 27.0\text{--}30.7$ MeV
	0.0427	3.46	2.874(Si)	0.963	5.17 \pm 0.24	11.10 \pm 0.52		
30	0.0716	5.90	0.223(Si)	1.028	0.38 \pm 0.17	0.87 \pm 0.39	1.18 \pm 0.60	$E_n = 25.0\text{--}28.1$ MeV
p-Li neutrons								
35	0.0352	5.03	0.0933(Si)	0.686	1.33 \pm 0.16	2.03 \pm 0.24	20.2 \pm 2.4	$E_n = 31.6\text{--}33.1$ MeV
35 (without Li target)	0.0298	--	0.0927(Si)	0.628	< 0.015	< 0.02	--	--

1) Corrected for the blank.

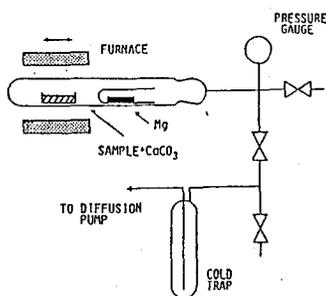


Fig.1. A schematic illustration of $^{14}\text{CO}_2$ extraction-reduction apparatus used for SiO_2 target.

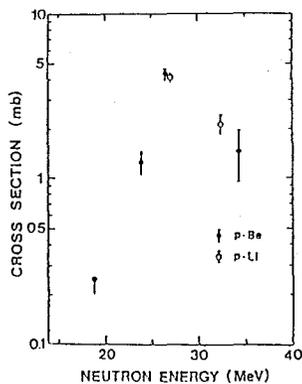


Fig.2. Experimental excitation function of neutron-induced cross sections for ^{14}C production on oxygen.

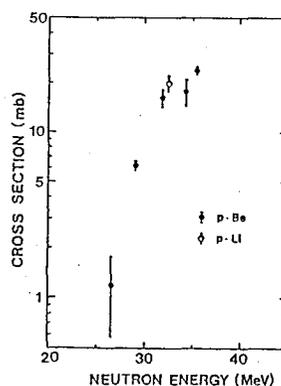


Fig.3. Experimental excitation function of neutron-induced cross sections for ^{26}Al production on natural silicon.

MEASUREMENTS OF EXCITATION FUNCTIONS FOR THE $^{16}\text{O}(n,x)^{14}\text{C}$ AND $^{28}\text{Si}(n,x)^{26}\text{Al}$ REACTIONS UP TO $E_n=38\text{MeV}$ BY ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY

Mineo IMAMURA, Sei-ichi SIBATA, Yositomo UWAMINO, Inst. for Nuclear Study, Univ. of Tokyo

Hisao NAGAI, Mituharu TAKABATAKE, Coll. of Humanities and Sciences, Nihon Univ.

Koichi KOBAYASI, Res. Center for Nucl. Science and Technology, Univ. of Tokyo

Kunio YOSIDA, Faculty of Science, University of Tokyo

Hideo OHASI, Inst. for Cosmic Ray Res., University of Tokyo

Takasi NAKAMURA, Cyclotron Radioisotope Center, Tohoku Univ.

(東工大^a、理研、ゲッチンゲン大^b、電通大^c) 旭耕一郎^a、足立寛^a、
奥野広樹、○大久保嘉高、中村隆司、稲辺尚人、久保敏幸、岩本正子、
八木栄一、小林義男、蔵純平、吉田敦、中村仁、安部文敏、石原正泰、
W.-D. Schmidt-Ott^b、浅井吉蔵^c

1. はじめに

中間エネルギー重イオン反応から得られる不安定核ビームは従来生成の困難であった核種の生成を可能にするばかりでなく、こうして得られる不安定核は、適当な条件のもとでスピン偏極・斉列しており、物質試料にインプラントすることにより、微視的プローブとして物質科学に応用できる。本研究は、物性における重要性および生成・分離の容易さの観点から、これまで利用されたことのない短寿命酸素核 ^{13}O ($I\pi = 3/2^-$, $T_{1/2} = 8.9\text{ms}$, $Q\beta^+ = 16.743\text{ MeV}$)を生成・収集して偏極・収量の最適条件を調べ、金属・酸化物にインプラントし、酸素位置の内部場の測定、緩和時間の測定を行うことを目的とする。この4月に ^{13}O の収率・偏極・磁気能率の測定を試みたが、偏極・磁気能率の値を得るまでには到らなかった。実験方法、問題点について述べる。

2. 実験方法

^{13}O は、理研のリングサイクロトロンで得られる $135\text{MeV/nucleon } ^{16}\text{O}$ を ^{197}Au ターゲット (386mg/cm^2)に照射して、projectile fragmentとして生成した。放出される

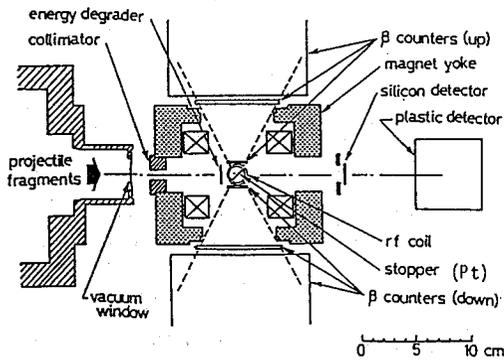


Fig. 1. Experimental setup used to measure the spin polarization through observation of β -ray asymmetry.

^{13}O を核種分離装置RIPS (RIKEN Projectile Fragment Separatorの略称)によって他核種より分離し、RIPSの第三焦点(F3)に集束させた。有限角への放出粒子を収集するため、RIPS上流のビームスインガーにより ^{16}O ビームを ^{197}Au ターゲットに斜め入射させた(2° および 4°)。F3においたPt試料(1mm厚)に分離した ^{13}O をインプラントした。 ^{13}O は、大きな非対称係数($A = 1$)を持つ高エネルギー β 線を放出するので、 β 線をプラスチックシンチレーション検出器で観測すること

により偏極の測定を試みた。図1に偏極を測定するのに用いた測定系を示す。インプラントされた核の偏極を保持するために58.3mTの静磁場をその方向が反応面に垂直になる様にPt試料にかけた。なお、Pt試料は、室温でPt中の ^{12}B に対するスピン-格子緩和時間が1

あさひこういちろう、あだちみのる、おくのひろき、おおくぼよしたか、
なかむらたかし、いなべなおひと、くぼとしゆき、いわもとまさこ、やぎえいいち、
こばやしよしお、くらじゅんべい、よしだあつし、なかむらじん、あんべふみとし、
いしはらまさやす、うおるふでいたしゆみっとおっと、あさいきちぞう

秒を越える長い時間であると報告されているので、 ^{13}O の場合にも用いた。Pt試料のまわりに置かれたrfコイルにより、静磁場と垂直に振動磁場をかけた。スピンプリップを引き起こし、偏極の向きを逆転させるために、振動磁場の振動数を期待される ^{13}O に対するラーモア振動数を横切る様にsweepした(核磁気共鳴における断熱通過法)。 ^{16}O ビームはパルスビームで36msのサイクルに18msオンになる。残り18msのビームオフの最初の3msにrfがかけられ、続く15msに β 線の測定が行われた。

偏極Pの核から放出される β 線の角分布は

$$W(\theta) \simeq 1 + AP\cos\theta$$

で与えられる。ここで θ は β 線の運動方向と偏極のなす角度である。 $^{13}\text{O}_{g.s.}(3/2^-) \rightarrow ^{13}\text{N}_{g.s.}(1/2^-)$ 遷移に対する非対称係数が1であるのでoff-resonanceサイクルでの β 線計数のup/down比は

$$[U/D]_{\text{off}} = (1+P)/(1-P)$$

であり、on-resonanceサイクルでの β 線計数のup/down比は

$$[U/D]_{\text{on}} = (1-P)/(1+P)$$

である。2重比 $R = [U/D]_{\text{off}}/[U/D]_{\text{on}}$ から偏極Pは

$$P = (R^{1/2}-1)/(R^{1/2}+1)$$

と求められる。またon-resonanceに対応するrf周波数から $^{13}\text{O}_{g.s.}$ の磁気能率が決められる。

3. 中間結果と問題点

^{13}O の収量があまり小さくならない程度に、また副生成物である ^{12}N がかなりの割合でRIPSのF3に混じってこないようにという束縛条件のもとで、収集する ^{13}O の運動量とrf周波数を変化させて2重比Rが1からずれる場所を探したが見つける事ができなかった。 ^{12}N に関しては磁気能率が測定されており、それに対応するrf周波数のところに最大の偏極が $-1.81 \pm 0.31\%$ であると観測された。これは、本実験の主研究者である旭らによって $^{14}\text{N} + \text{Au} \rightarrow ^{12}\text{B} + \text{X}$ (^{14}N : 40MeV/nucleon, $\theta_{\text{c}}=5^\circ$) の場合に観測された最大の偏極が15%であったのと較べるときわめて小さい。 ^{16}O のエネルギーが高いほうが ^{13}O の収量は大きい、偏極は低いエネルギーの時と較べて小さいのかもしれない。また、Pt試料は、Bに対してはスピン-格子緩和時間が1秒を越える長い時間であるが、N、Oに対しては電子準位密度の計算によれば2から3桁短い時間である可能性がある。次回の実験では、 ^{16}O のエネルギーを70MeV/nucleonに下げ、また試料としてAl、Cu、Ptを用いる予定である。

MATERIAL SCIENCE USING SPIN POLARIZED UNSTABLE LIGHT NUCLEI AS PROBES

Koichiro ASAH, Minoru ADACHI, Dep. Appl. Phys., Tokyo Inst. Technol.

Hiroki OKUNO, Yoshitaka OHKUBO, Takashi NAKAMURA, Naohito INABE,

Toshiyuki KUBO, Masako IWAMOTO, Eiichi YAGI, Yoshio KOBAYASHI, Junpei KURA,

Atsushi YOSHIDA, Jin NAKAMURA, Fumitoshi AMBE, Masayasu ISHIHARA, RIKEN

W.-D. SCHMIDT-OTT, Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Kichizo ASAI, Fac. Technol., Univ. Electro-Commun.

重イオン照射によりAuターゲット中に生成した
マルチトレーサーの減圧加熱分離

(理研) ○岩本正子 小林義男 陳紹勇 大久保嘉高
安部静子 矢野倉実 安部文敏

【序】 トレーサー技術はごく一般的な方法として広く普及しているが、適当な核種でこれまでの加速器では製造しにくい元素も少なくない。理研のリングサイクロトロンで重イオンビームにより多数の核種が同時に生成する特徴を生かし、放射化学的手法によるマルチトレーサーの製造法を確立することをめざし、その第一段階のひとつとして、Auターゲット中に生成した核種の減圧加熱法による分離を試みた。

【実験】 照射は理研のリングサイクロトロンE3室に設置してある落送管方式RI製造用照射装置を使用した。この装置は比較的寿命の短いRIを製造し、遠隔操作により重力を利用して照射実験室直下にあるホットラボに送る一連の操作ができるよう設計設置された装置である(図1)。

落送球と称するホルダーは、図2に示すような構造をしたアルミニウム製の中空の球で、これにターゲットとして箔状の金属をとりつけたものを複数個用意して、図1のBの部分に詰め一個ずつAの照射位置に送り込む。照射後、Eの位置で電離箱により放射能を計測し、適当な強さであればそのまま真下の

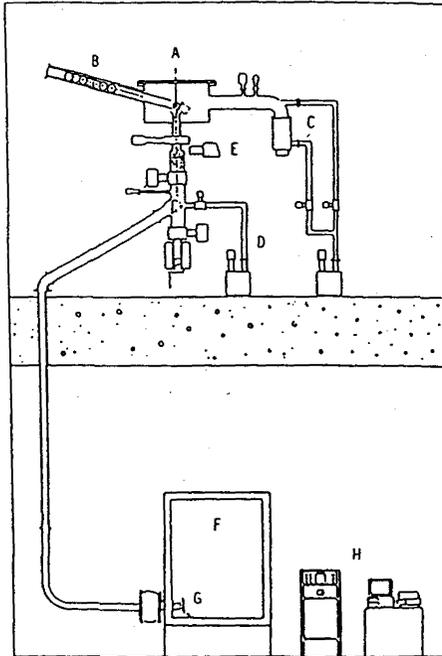


図1 The whole layout of the 'falling ball' irradiation system. A: irradiation chamber, B: stand-by holder tube for the balls, C: vacuum system for the chamber, D: vacuum system for the transport tube, E: radiation monitor (ionization chamber), F: hood, G: end station for the ball, H: control system.

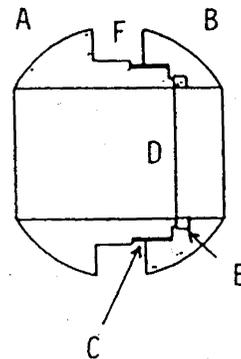


図2 The 'falling ball' A,B: The separable two parts of the ball, C: screw groove, D: targets foil, E: suppression ring, F: groove for guide

いわもとまさこ こばやしよしお ちんしょうゆう おおくぼよしたか あんべしずこ
やのくらみのる あんべふみとし

ホットラボにあるフードまで落下移動させG位置のフランジを開けて落送球を取り出し次の処理に移る。今回の実験ではターゲットとして50 μ m, 24枚+20 μ m, 3枚のAu箔をセットし¹⁴Nビーム(135MeV/u, 100nA)で約5分照射した。

図3に示すように、石英管にAu箔を入れ10⁻²Torr程度に減圧しながら、電気炉中で約1時間高温に保ってRIを追い出し、水冷したコールドフィンガーにトラップさせた。加熱温度は、500 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 900 $^{\circ}$ C, 1050 $^{\circ}$ Cとし、加熱温度によるちがいを調べた。

つぎにコールドフィンガーを酸溶液に漬けて、トラップされている元素を溶出させ、Ge(Li)半導体検出器で γ 線を測定した。酸溶液は1:1硝酸、濃塩酸、王水等について行い溶け出す元素に差がみられるかどうかを調べた。得られたスペクトルは、M780コンピュータを用いて γ 線解析プログラムBOBにより解析を行った。

【結果と検討】 Au箔の照射後17時間の γ 線スペクトルを図4に示す。一回の照射により生成するRIの種類は多く、又短い照射時間(5分)でも中半減期(数日)のものも生成することがわかった。主なRIは、¹⁴⁷Gd($T_{1/2}$:1.59d)、¹⁹⁶Au(6.18d)、¹⁹⁴Au(1.65d)、¹⁸²Re(12.7h)等である。

又、加熱温度1050 $^{\circ}$ Cの場合のコールドフィンガーにトラップされた核種は¹⁸¹Re(20h)、¹⁵²Tb(17.5h)、^{195m}Hg(1.67d)、¹⁸²Re(12.7h)等である。

尚、測定したいろいろな場合の γ 線スペクトルは現在解析中であり、詳しい結果は当日報告する予定である。

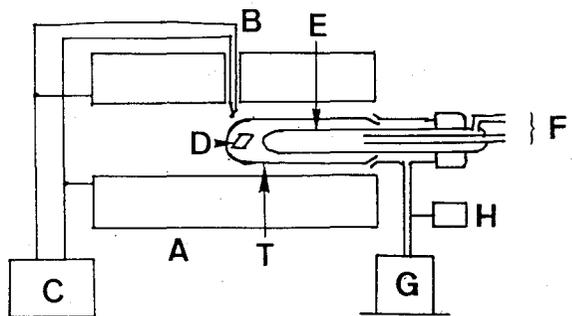


図3 Apparatus for Separation by Pumping and Heating; A:electric furnace B:thermocouple, C:temperature controller D:irradiated Au foil, E:cold finger F:cooling water, G:rotary pump H:pirani gauge, T:quartz tube

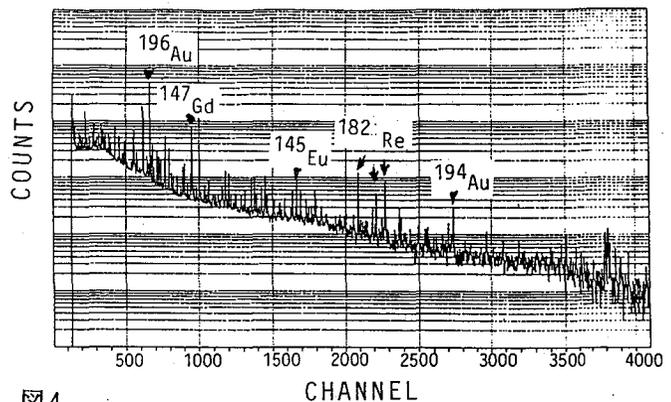


図4 γ -ray Spectrum of Au-foil after 17 hrs of EOB

Separation by heating under reduced pressure of multi-tracers produced in an target by heavy-ion irradiation

Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI, Shaoyong CHEN, Yoshitaka OHKUBO, Shizuko AMBE, Minoru YANOKURA, Fumitoshi AMBE, R I K E N

2A15

粘土鉱物、海洋堆積物及び鉄の酸化物に対する各種金属元素の吸着

(理研) ○陳 紹勇、安部 静子、大久保 嘉高、岩本 正子、

小林 義男、竹松 伸、安部 文敏

【緒言】 金属元素の海水からの除去には吸着現象が重要な役割を果たすと考えられている。海底への元素の輸送は主に生物起源の沈降粒子によって行われているが、最終的に海底堆積物となる。堆積物は粘土鉱物、マンガン及び鉄酸化物、腐植物質などによって構成されている。そこで、金属元素の海水からの除去機構を明らかにするためには、海底堆積物への元素の吸着を研究すると共に、粘土鉱物や鉄酸化物への吸着も調べる必要がある。本研究では理研のリングサイクロトロンで製造した放射性核種をマルチトレーサーとして、粘土鉱物（モンモリロナイトとカオリナイト）、水和酸化第二鉄、沿岸堆積物及び深海堆積物に対する金属元素の吸着を調べ、吸着分配係数を求めた。金属元素の吸着分配係数に基づいて、海洋における金属元素の海水あるいは間隙水からの除去機構を推論した。

【実験】 吸着剤として、2種類の粘土鉱物（モンモリロナイトとカオリナイト）、2種類の海底堆積物（沿岸堆積物と深海堆積物）及び水和酸化第二鉄を用いた。水和酸化第二鉄は特級試薬の α -F e_2O_3 を一旦HClに溶解した後、NaOHでpHを7.5にして調製した。

使用した各元素のマルチトレーサーは理化学研究所のリングサイクロトロンによって製造した。50 μ mのAu箔（20枚）を135MeV/uの ^{14}N で2.5時間照射し、王水でAu箔（2枚）を溶解した。減圧下で蒸発乾固し、濃HClで溶解した後、H $_2$ O $_2$ でAuのイオンを金属に還元した。金属状の金を濾過して除いた溶液を減圧下で蒸発乾固して、繰り返し溶解と還元を行った。最終的に担体・塩を含まない1mlのトレーサー溶液（6N HCl）を得た。

吸着実験は以下の手順により行った。8mlの人工海水を100mlのポリエチ瓶に入れ、10 μ lのトレーサー溶液を加えて、1N Na $_2$ CO $_3$ でpHを調節した。この溶液に吸着剤の懸濁液を添加し、人工海水で10mlにした後、再びpHを7.5に調節した。最終的な吸着剤の濃度として、0.01mg/ml、0.1mg/ml及び1mg/mlについて吸着実験を行った。25 $^{\circ}C$ の恒温で1時間振とう後、遠心分離（4000rpm、8分間）し、5mlの上澄み液を取って、Ge検出器で γ 線スペクトルを測定した。遠沈管に残った5ml溶液と吸着剤に対しても γ 線スペクトルを測定し、ポリエチ瓶の器壁への吸着など操作段階における損失を調べた。

吸着分配係数は次式により計算した：

$$Kd = (A_{ads}/m) / (A_{soln}/V) = (A_i - A_r) / A_r \times V / m$$

A_{ads} 及び A_{soln} ：吸着平衡時の吸着剤及び溶液中のある核種の γ 線放射能

V 及び m ：溶液の体積（ml）及び吸着剤の重量（g）

A_i 及び A_r ：吸着剤添加前及び吸着平衡後の溶液中のある核種の γ 線放射能

【結果と考察】 各種吸着剤に対するHf, Mo, Gd, In, Cu, Tm, Hg, Rh, Tb, Re, Ru, Lu, Eu, Zr, Agの吸着分配係数Kdを第1表に示す。元素により例外はあるが、一般的に吸着分配係数の順序は、水和酸化第二鉄>深海堆積物>モンモリロナイト \geq 沿岸堆積物 \geq カオリナイトであった。実験に用いた深海堆積物は赤粘土（red clay）と呼ばれるもので、約2%の鉄と0.5%のマンガンを酸化物として含んでいる。沿岸堆積物は粘土鉱物などのケイ酸塩鉱物で、

ちんしょうゆう あんべしずこ おおくぼよしたか いわもとまさこ
こばやしよしお たけまつのぶる あんべふみとし

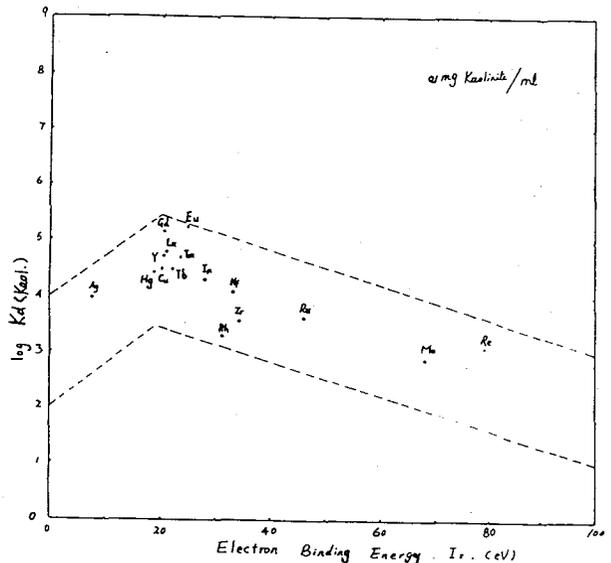
少量の有機物を含むが、鉄やマンガンなどの酸化物濃度は低い。モンモリロナイトのイオン交換容量はカオリナイトのそれよりも1桁程度高い。従って、海洋環境において、これらの金属元素を海水あるいは間隙水から除去する機構に水和酸化第二鉄が粘土鉱物（カオリナイトとモンモリロナイト）より重要な役割を果たしていると考えられる。Li (1981)によれば、海水中の酸素酸イオン形成元素の濃度は水和鉄酸化物、マンガン酸化物及び粘土鉱物へのそれらの吸着挙動によって支配されている。本研究において、Moの吸着分配係数は最も小さく、その他の元素よりも1~2桁低いという実験結果は、海水中のMo濃度が高い事実と一致する。

水和酸化第二鉄、カオリナイト、モンモリロナイト、深海堆積物及び沿岸堆積物に対する金属元素の吸着分配係数Kdの対数と電子結合エネルギーI_z (electron binding energy, I_z)を第2表に示す。また、第2表のlog Kd (Kaol.)とI_zの関係を第一図に示す。Li (1990)によれば、海洋における固体物質（海洋粘土、マンガン団塊及び海洋生物）中の元素濃度と海水中のそれとの比はイオンの電子親和力によって支配されている。すなわち、Na⁺からAl³⁺、Fe³⁺及びTh⁴⁺までの陽イオン元素に対しては、上記の濃度比はI_zと共に増加し、電荷数が3以上で海水中で酸素酸や水酸基錯体を形成し易い元素に対しては、濃度比はI_zの増大と共に減少する。本吸着実験に用いた元素の数がまだ少なく、統計的には問題があるが、第一図に示すように、吸着分配係数は、Li (1990)によって研究された海底堆積物と海水との間の金属の分配の測定結果と同じ傾向を示している。したがって、金属元素の吸着に関してはイオンの電子親和力が一つの支配的な因子になっていることが推論される。

第2表. 水和酸化第二鉄、カオリナイト、モンモリロナイト、深海堆積物及び沿岸堆積物に対する金属元素の吸着分配係数(Kd)の対数と電子親和力エネルギー (electron binding energy, I_z) *

	Fe(OH) ₃	Kaol.	Mont.	D. sediment	N. sediment	I _z (eV)
Y	5.42	4.70	4.81	5.19	5.03	20.5
Zr	4.96	3.55	3.93	4.05	3.73	34.3
Hf	5.03	4.07	4.34	4.33	3.65	33.3
Mo	3.81	2.87	-	2.74	-	68
Re	4.13	3.09	3.99	-	-	(79)
Ru	4.18	3.61	3.72	4.13	3.58	46(IV)
Rh	3.92	3.28	3.62	3.43	3.13	31.1
Cu	6.15	4.49	4.64	5.46	4.81	20.3
Ag	-	3.96	3.65	3.41	3.55	7.8
Hg	5.10	4.43	5.05	4.75	4.57	18.8
In	4.20	4.29	4.31	3.88	4.28	28.0
Bu	5.40	5.23	5.38	5.48	5.56	24.9
Gd	5.76	5.16	5.16	5.69	5.25	20.8
Tb	5.02	4.46	4.77	4.18	3.86	21.9
Tm	5.57	4.68	4.82	5.76	5.02	23.7
Lu	5.42	4.77	4.75	5.42	5.03	21.0

*吸着剤の濃度は0.1mg/mlである。



第1図 カオリナイトに対する金属元素の吸着分配係数の対数と電子結合エネルギー-I_z

ADSORPTION OF METAL ELEMENTS ON CLAY MINERALS, SEDIMENTS AND HYDRATED FERRIC OXIDE

Shaoyong CHEN, Shizuko AMBE, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI, Noburu TAKEMATSU, Fumitoshi AMBE, RIKEN

(高エネ研) ○沖 雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、三浦太一、
近藤健次郎

【緒言】 高エネルギー陽子加速器施設における特徴の一つに、残留放射能として非常に多種類の核種が生成することが挙げられる。ビームダクトやマグネットなどの加速器構造体には加速器の運転に伴って、 ^3H からターゲット核種に至る、非常に多種類の放射性核種が核破碎反応などにより生成する。このためもし修理などの目的で、放射化された構造体の一部に溶断や切削などの加工をする際には、発生する放射性エアロゾルを作業者が吸入し、複数の核種によって内部被曝をする危険がある。演者らは今回、これらの多種類の放射性核種を含むエアロゾルに関する基礎的な知見を得るために、陽子加速器施設で放射化させた金属板を試料として、実際に溶断などを行い、発生した放射性エアロゾルを粒径別に分析したので報告する。

合理的な内部被曝評価のためには、まず加工を行う構造体等に生成している放射性核種の種類と生成比などを把握しておくことが必要である。しかしながら、これらの情報はエアロゾル中の核種には直接反映されない場合が多い。特に溶断の場合には、切断される金属は、融解、蒸発、飛散、凝結、凝集などの種々の過程を経てエアロゾルとなるのであり、それぞれの過程で元素の物理・化学的挙動の違いが影響して、エアロゾル中と金属中とは放射性核種の存在比が異なることが考えられる。またこの金属試料は多種類の放射性核種が金属中で無単体として存在しているという特異な系であり、溶断する際には高温下における何らかの無単体挙動が関与する可能性もある。これらのことを考慮して、以下の実験を行った。

【実験】 照射： 通常加速器ビームライン室などで見られる、鉄、SUS304、黄銅などの金属あるいは合金を試料として選び、これらの丸棒（約100mm ϕ ）を15mm厚に切断して照射試料とした。これらを高エネルギー物理学研究所にある12GeV陽子シンクロトロン（遅いビーム取り出し施設（EP2））内でターゲットの近傍に置き、1～2サイクル（20～40日）照射した。

エアロゾルの捕集： 照射した試料の溶断は、最も一般的な方法であるArガスを用いるプラズマアーク切断で行った。また鉄の試料については、これに加えてアセチレンと酸素を用いるガス切断も行った。作業はSUS304製の専用のグローブボックス（容積 約0.3m 3 ）の中で行い、発生するエアロゾル（ヒューム）はロープレッシャーインパクタ（LP-20）などを用いて、粒径別に捕集した。溶断を行った時間は試料の材質によって異なるが、5秒

おきゆういち、ぬまじりまさはる、すずきたけのり、みうらたいち、こんどうけんじろう

～1分程度であった。なおLP-20では捕集されたエアロゾルは11 μm から0.06 μm （50%カットオフ値、空気動学的粒径）までの12のステージに分画される。また、安定元素の粒径分布に関するデータを得るために、照射していない、照射試料と同じ金属板を試料として同様の条件で溶断を行い、エアロゾルを捕集した。

分析： 照射試料については、各ステージの放射性核種をGe半導体検出器によって同定、定量した。また未照射の試料については、各ステージの元素分析を、原子吸光あるいはICP発光分析によって行った。

【結果】 SUS304をプラズマ切断した場合の結果を以下に述べる。ロープレッシャーインパクタにより求められた粒径分布の例を図1～2に示した。図1には主成分元素であるFe、Cr、Niの元素分析値を、全ステージの捕集量の合計に対してそれぞれ百分率で示した。Fe、Cr、Niともに粒径は非常に小さく、0.1 μm 以下に最大のピークを持つ分布であることがわかった。

照射から約2カ月を経過した試料を用いて実験した結果では、 ^{22}Na 、 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{56}Co 、 ^{57}Co 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co などの核種が同定された。放射性エアロゾルの粒径分布には複数のピークが認められる場合も多く、分布は単純ではないことがわかった。これらのピークはそれぞれ異なる化学形に対応する可能性もある。結果の一部を図2に示した。

SUS304に限らず、照射した金属板と、そこから発生するエアロゾルとでは、比放射能は必ずしも一致せず、比放射能の変化は、試料の材質及び核種の種類によって異なる傾向があることがわかった。また同じ核種であっても、粒径により比放射能が異なる場合が認められている。

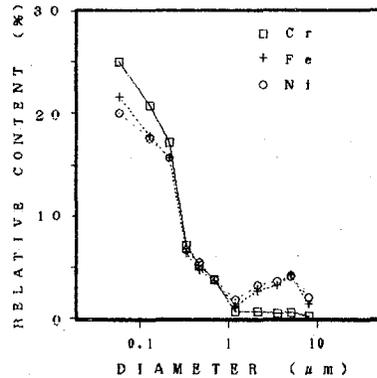


図1 主成分元素の粒径分布

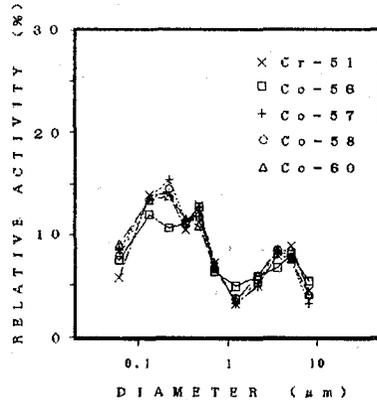


図2 放射性核種の粒径分布

BEHAVIOR OF RADIOACTIVE AEROSOLS FORMED IN WELDING AND MACHINING OF ACTIVATED MATERIALS

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

(高エ研) ○沼尻正晴、沖雄一、鈴木健訓、三浦太一、近藤健次郎

はじめに

高エネルギー陽子加速器では、ビームラインの周辺機器の放射線損傷が問題となっている。ビームライン周辺にはビームモニターなどの加速器の制御機器、電磁石、高エネルギー実験用の粒子検出器などがあり運転時に高放射線場に曝され、これら装置の放射線損傷が故障の主な原因の一つとなっている。加速器稼働時間や加速電流の増大とともに放射線損傷が今後一層大きな問題となるものと考えらる。放射線損傷の程度を評価するためには、これら機器の設置場所での吸収線量を知る必要がある。しかし、一般にビームライン室は広範囲のエネルギーを持つγ線、中性子、荷電粒子等を含む複雑な放射線場であり、吸収線量を評価することは非常に困難である。そこで、高エネルギー粒子の核破砕反応である $^{27}\text{Al}(x, x2p3n)^{22}\text{Na}$ で生成する ^{22}Na の量をから吸収線量を評価する方法を導入し、放射線管理上の観点から重要な吸収線量の概略値を求めることを試みた。また、本方法とフリッケ線量計など他の線量測定法との相互比較を行った。本方法を用いて高エネルギー物理学研究所の遅いビーム取り出しライン (EP2) 内各点の吸収線量を求めた。また、放射線場の解析のため、しきい値検出器による二次中性子束の測定を行った。

実験方法

吸収線量 D (Gy) を速中性子による反応である $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ (4 MeV < E_n < 20 MeV, ~0.2 mb) と高エネルギー成分による反応である $^{27}\text{Al}(x, x2p3n)^{22}\text{Na}$ ($E_0 > 20$ MeV, ~20 mb) とで求めたそれぞれのフルエンス Φ (n/cm²) から見積る方法が CERN で行われている。[1, 2] フルエンスの測定結果と同じ場所に置いたガラス線量計との比較から次の様な経験式が提唱されている。

$$D(\text{Gy}) = 6 \times 10^{-10} \Phi(^{32}\text{P}) + 5 \times 10^{-10} \Phi(^{22}\text{Na}).$$

今回は、 $\Phi(^{32}\text{P})$ と $\Phi(^{22}\text{Na})$ が同じくらいと仮定して次式の

$D(\text{Gy}) = 1 \times 10^{-9} \Phi(^{22}\text{Na})$ を用いて EP2 内各地点の吸収線量を求め、同時に照射した他の線量計による測定値と比較した。フリッケ線量計、コバルトガラス、塩化ビニル、ルーサイト線量計は照射後分光光度計を用いて各波長における吸光度の変化量から求めた。なお、 ^{60}Co によるγ線基準照射により、あらかじめ吸収線量と吸光度の変化量を求めておき、ビームライン室におけるこれら線量計の吸収線量を ^{60}Co equivalent な値として求めた。

また、EP2 内各地点における二次中性子束とエネルギースペクトルを放射化法によって測定した。測定に用いたしきい値検出器は、 $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$ (>20 MeV, $\sigma = 26.9$ mb)、 $^{27}\text{Al}(p, 2\alpha pn)^{18}\text{F}$ (>50 MeV, $\sigma = 6.3$ mb)、 $\text{Cu}(p, sp)^{52}\text{Mn}$ (>67 MeV,

ぬまじり まさはる、おき ゆういち、すずき たけのり、みうら たいち、
こんどう けんじろう

$\sigma=5.6$ mb)、 $^{27}\text{Al}(p,sp)^{27}\text{Be}(>400\text{MeV}, \sigma=8.3$ mb)、 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ ($n_{th}, \sigma=96$ b)である。Cu標的核では、 ^{52}Mn 以外の生成核種を用いた二次粒子束スペクトルを求めることを試みた。[3]

結果と考察

Al放射化法で求めた吸収線量は、EP2内ビームラインから約3m離れた遮蔽壁で $\sim 10^2$ Gy/サイクル(1サイクルは約10日間で、ビームラインに取り出された12GeV陽子は約 10^{18} 個に相当する)、ターゲット後方のビームダンプ付近、Qマグネット表面では、 $10^3 \sim 10^4$ Gy/サイクルであった。

しきい値検出器による二次粒子束の測定から、ターゲット周辺では高エネルギー粒子束の割合が大きく、ビーム方向下流で、400 MeV以上の高エネルギー二次粒子束として $\sim 10^6 - 10^7$ n/($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)程度であり、熱中性子はEP2内のどこでも $10^6 - 10^7$ n/($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)であった。

フリッケ線量計(適用範囲 $<10^3$ Gy)、塩化ビニル、コバルトガラス、ルーサイト線量計などの各種吸収線量測定法(^{60}Co 換算の線量)と相互比較を行った。これらは放射線による化学変化、着色センター等による吸収スペクトル変化量からその吸収線量を評価するものである。Al放射化法で求めた線量の値は、フリッケ線量計の値の $1/2 \sim 1/4$ であった。フリッケ線量計と塩化ビニルで求めた値はほぼ同じであった。コバルトガラスとの比較では波長によって値が変わる。ルーサイトについては 10^2 Gy以下では測定が困難であった。Al放射化法は ^{60}Co equivalentな吸収線量との比較では他の方法に比べ若干低めであるが放射線管理上の積分線量計としては一応使用可能と考えられる。

Al放射化法は、強放射線場に曝される加速器部品、電磁石等の吸収線量の目安を与える方法のひとつである。しかし、放射線の線質やエネルギーの違いによって放射線損傷の起こる機構や程度が異なるので、混合場での γ 線、中性子などのそれぞれに対する吸収線量を評価する必要がある。今後たとえば、中性子に対して変化が少なく γ 線に対して変化の大きいといわれているアパタイト等と組み合わせた中性子、 γ 線の線量評価のできる線量計の開発が必要である。

参考文献

- [1] K.Goebel and M.Nielsen, CERN Internal Report HP-69-69, (1969).
- [2] M.Hofert and M.Nielsen, CERN Internal Report HP-72-111,(1972).
- [3] J.T.Routti, Physica Scripta, Vol. 10, 107(1974).

EVALUATION OF ABSORBED DOSE USING Al-ACTIVATION METHOD AT A HIGH ENERGY PROTON ACCELERATOR

Masaharu Numajiri, Yuichi Oki, Takenori Suzuki, Taichi Miura,
Kenjiro Kondo, National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

2B01

^{57}Mn を線源核種とする ^{57}Fe の発光メスbauer一分光

(都立大理・東大理・理研) 中田正美・渡辺裕夫・遠藤和豊・中原弘道・佐野博敏・三嶋謙二・○久保謙哉・酒井陽一・富永 健・岩本正子・小林義男・浅井吉蔵・岡田卓也・坂井信彦・河野 功・安部文敏

^{57}Co を線源核種とする ^{57}Fe のメスbauer一分光は無数の研究例があるが、 ^{57}Fe のもうひとつの線源核種である ^{57}Mn については、1975年の Preston と Zabransky による Cr_2O_3 における $^{54}\text{Cr}(\alpha, p)^{57}\text{Mn}$ 反応の結果生成する ^{57}Mn についての報告(1)があるに過ぎない。われわれは ^{57}Mn から生成する高原子価の ^{57}Fe を検出することを最終目的として、 ^{57}Mn を線源核種とする一連の研究を開始し、前回の討論会において、Cr 金属・ Cr_2O_3 ・ CrO_3 中で $^{54}\text{Cr}(\alpha, p)^{57}\text{Mn}$ 反応で製造される ^{57}Mn の発光メスbauerスペクトルについて予備的な報告を行った。今回の報告では実験条件を種々改善して得た最終的データとその解釈とを述べる。

半減期 1.45 min の ^{57}Mn を線源核種としてメスbauerスペクトルを測定するためのターゲット輸送装置を設計・製作し、理研 160 cm サイクロトロン の #1 コースの直径 1 m の散乱槽中にセットした。種々の改良を加えた最終形を図 1 に示す。ターゲットは散乱槽の中心で 22 MeV の α 粒子によって照射される。ビームをシャッターで止めたあと、ターゲットは向きを変えつつ散乱槽の窓近くの測定位置に輸送される。測定後ターゲットは散乱槽の中心にもどされ、つぎの照射・測定のサイクルに入る。照射位置と測定位置の間の移動時間は 10 s 強である。照射によるターゲットの温度上昇は測定の時点では 10 度以下である。

ターゲットとして ^{54}Cr 濃縮 (96.78%) の Cr 金属・ Cr_2O_3 ・ CrO_3 について実験を行った。Cr 金属と Cr_2O_3 については市販品を用い、 CrO_3 は Cr^{3+} イオンを過酸化水素で酸化して得た。

照射は 22 MeV、約 200 nA の α 粒子によって各回 90 s 行った。メスbauerスペクトル測定は散乱槽の窓の外側に取り付けた bimorph piezoactuator 式メスbauerアトランスデューサ (2) によって吸収体を sine 駆動して行った。測定の精度を上げるため actuator には温調をほどこした。吸収体として 20 mm × 20 mm の ^{57}Fe 濃縮 (90.6%, 1 mg $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$) 310SS を用いて、各回 90 s 測定を行った。較正は金属鉄中に分散させた ^{57}Co を線源としてターゲットの測定位置に置いて行った。メスbauer γ 線の測定には Si(Li) 検出器を用いた。1 試料につき照射・測定を 2 - 3 日続けた。

得られたスペクトルを図 2 に示す。横軸の精度・統計誤差ともに前回報告の予備的データより飛躍的に改善されている。これらの結果について、核壊変の化学効果・マトリクスの性質の両面から議論する。

なかだまさみ わたなべやすお えんどうかずとよ なかはらひろみち さのひろとし
みしまけんじ くぼけんや さかいよういち とみながたけし いわもとまさこ こばやし
よしお あさいきちぞう おかだたくや さかいのぶひこ こうのいさお あんべふみとし

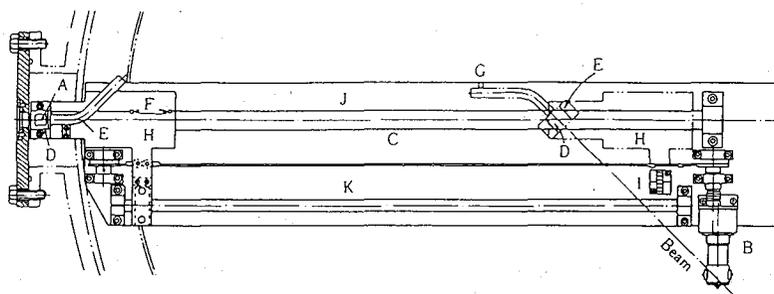


図1 ターゲット輸送装置. A: ターゲット、B: モータ、C: 駆動ワイヤ、D: ターゲットホルダー、E: ターゲット回転子、F: ばね、G: ボール、H: 移動ラック、I: リミットスイッチ、J: 主レール、K: 補助レール.

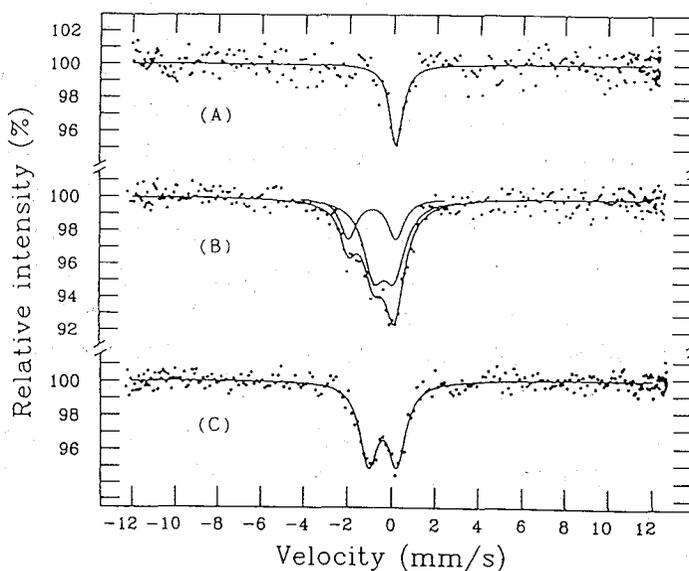


図2 (A) Cr 金属、(B) Cr_2O_3 、(C) CrO_3 中において $^{54}\text{Cr}(\alpha, p)^{57}\text{Mn}$ 反応で生成する ^{57}Mn の発光メスbauerアスペクトル. 異性体シフトは金属鉄基準.

Ref. (1) R. S. Preston and B. J. Zabransky, Phys. Lett., 55A, 179(1975).

(2) N. Sakai, Hyperf. Inter., 42, 1165(1988).

Emission Mossbauer Spectroscopy of ^{57}Fe with ^{57}Mn as the source nuclide.

Masami Nakada, Yasuo Watanabe, Kazutoyo Endo, Hiromichi Nakahara, and Hirotoishi Sano, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

Kenji Mishima, Kenya Kubo, Youichi Sakai, and Takeshi Tominaga, Faculty of Science, the University of Tokyo.

Masako Iwamoto, Yoshio Kobayashi, Kichizo Asai, Takuya Okada, Nobuhiko Sakai, Isao Kohno, and Fumitoshi Ambe, the Institute of Physical and Chemical Research

2B02

^{99}Rh を線源核種とする $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 ^{99}Ru のガンマ線摂動角相関
と発光メスbauer分光

(理研、電通大*) ○大久保嘉高、小林義男、柳田保雄、岩本正子、
安部文敏、浅井吉蔵*

1. はじめに

まず、時間微分型 γ 線摂動角相関法を実際用いた ^{99}Ru ($\leftarrow^{99}\text{Rh}$) を例にとって簡単に説明する。発光メスbauer分光法については本講演の次の講演で説明される。

^{99}Rh は半減期15日でECまたは β^+ 崩壊し、 ^{99}Ru の励起状態になる。それらの励起状態のあるものは、528keVまたは353keVの γ 線を放出して第一励起状態になる。第一励起状態は半減期20.5nsで90keVの γ 線を放出して基底状態になり、2つのカスケード γ 線の間状態である。2つのカスケード γ 線の角度分布は等方的でない。検出器1が最初の γ 線を捕らえた時、線源と検出器1を結ぶ軸に対して中間状態はいわば偏極しており、2番目の γ 線はこの軸に対して180°方向より90°方向に置かれた検出器2に捕らえられやすい。中間状態はスピン3/2を持ち、まわりに電子系があると、その系と磁気双極および電気四重極相互作用をする。こうして中間状態のスピンは磁場と電場勾配の強さに応じた振動数で歳差運動をし、角相関が時間とともに変化する。この変化が中間状態の半減期と同程度の時間内に起こる場合、中間状態の磁気能率、電気四重極能率が測定されているので、角相関の時間変化を観測することによって逆に内部磁場、電場勾配の大きさを測定することができ、中間状態のまわりの構造についての知見を得ることができる。本研究は、 ^{99}Rh を線源核種とする ^{99}Ru のガンマ線摂動角相関と発光メスbauer分光を固体物理および化学に適用することを目的とし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の ^{99}Ru に対して測定を行ったので、その予備的結果を報告する。なお、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の ^{99}Ru は、Néel点(950K)以下で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が反強磁性であるので、超微細磁場を感じ、また結晶形から軸対称の電場勾配を感じる。Néel点以上では軸対称の電場勾配のみを感じる。

2. ^{99}Rh を線源核種とする ^{99}Ru のガンマ線摂動角相関と発光メスbauerの測定

^{99}Rh の製造および $\alpha\text{-Fe}({}^{99}\text{Rh})_2\text{O}_3$ の調製については第33回放射化学討論会予稿集、162(1989)に記述しているので省く。前回の報告の場合と違って、今回は4台の1.5 in $\phi \times 1$ in BaF_2 シンチレーション検出器を用いて353-90keVの摂動角相関を測定した。4台の検出器と1台の時間-波高変換器で同時に8組の角相関(2つの γ 線の間角度が90°の場合が4組、180°の場合が4組)が得られる。 BaF_2 の時間分解能は、 ^{60}Co を用いて、約400psであった。時間微分型摂動係数 $A_{22}G_{22}(t)$ を測定された時間スペクトルから次の式を用いて計算した。

$$A_{22}G_{22}(t) = 2[N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)] / [N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)]$$

ここで、 $N(180^\circ, t)$ 、 $N(90^\circ, t)$ は、それぞれ、2つの γ 線の間角度が180°、90°、時間間隔

おおくぼよしとか、こぼやしよしお、やなぎだやすお、いわもとまさこ、あんべふみとし、あさいきちぞう

が t での、偶然同時計数を引いた、ある時間幅(~ 2 ns)の同時計数である。測定温度は、約10Kから1023Kにわたる。

図1 aに77K、293K、473K、673K、873K、973Kで測定した $A_{22}G_{22}(t)$ と図1 bにそれらの温度での $A_{22}G_{22}(t)$ から計算した周波数分布を示す。973Kで測定した時間スペクトルから四重極周波数が、またNéel点より低い温度で測定した時間スペクトルから四重極周波数とラーモア周波数が、求められ、さらにそれらから電場勾配と磁場の大きさが計算される。 α - Fe_2O_3 中のFeの格子位置として、1種類のサイトしかないが、図1 bの973Kで測定された周波数分布は、 α - Fe_2O_3 中のRhの位置として、2種類のサイトがあることを示す。紙面の都合で図示しないが、発光メスbauerのスペクトルも同じ事を示す。図1 bの周波数分布においてピークにかなりの広がりがあるので、873K以下のデータには電気四重極相互作用による四重極分裂が見られない。摂動角相関で得られた磁場の温度変化については、解析中である。

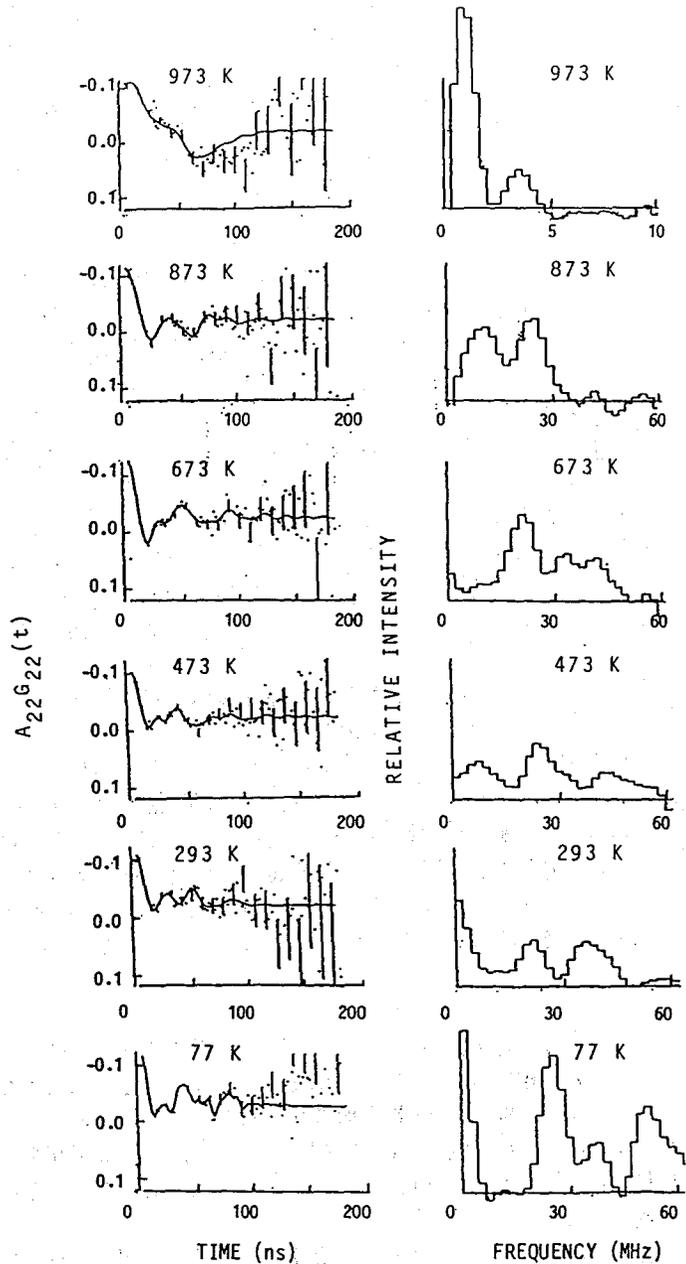


Fig.1. Time-differential PAC spectra (a) and their frequency distributions (b) of $^{99}\text{Ru}(3/2^+)$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ measured at below and above its magnetic transition temperature.

MEASUREMENTS OF γ -RAY PERTURBED ANGULAR CORRELATION AND EMISSION MÖSSBAUER EFFECTS FOR ^{99}Ru IN $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ USING ^{99}Rh AS A SOURCE NUCLIDE.

Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Yasuo YANAGIDA, Masako IWAMOTO, Fumitoshi AMBE, RIKEN

Kichizo ASAI, Fac. Technol., Univ. Electro-Commun.

2B03

^{99}Rh を線源核種とする Fe_3O_4 中 ^{99}Ru のガンマ線摂動角相関と
発光メスバウアー分光
(理研、電通大*) 大久保嘉高、○小林義男、原沢薫、岡田卓也
安部文敏、浅井吉蔵*

1. はじめに

線源を試料とした発光メスバウアー分光を観測することで、固体中の超微量原子の電子状態やメスバウアー準位に至るまでの核壊変に伴って起こる原子核の反跳や核外電子状態の乱れによる化学状態の変化を知ることができる。さらに、時間微分型 γ 線摂動角相関法(TDPAC)も合わせて測定することは、 ^{99}Ru 核のようなLiq. He温度付近でしかメスバウアー共鳴を示さない原子核について、温度変化も観測できるという利点がある。

本講演では、先の講演で述べた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (^{99}Rh)を真空加熱して調製した Fe_3O_4 (^{99}Rh)について、低温(Liq. He温度)でこれを線源とした発光メスバウアー分光およびそれ以上の温度での γ 線摂動角相関の測定結果とこれらから得た知見について報告する。

マグネタイト Fe_3O_4 は、 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_4\text{O}_4$ のイオン配列の逆スピネル型構造を有し、四面体位置(A site)の Fe^{3+} のスピンの八面体位置(B site)の Fe^{3+} と Fe^{2+} のスピンは互いに反対向きの配列をとり、キュリー温度が858Kのフェリ磁性体である。

2. ^{99}Rh を線源核種とする ^{99}Ru の γ 線摂動角相関と発光メスバウアー分光の測定

a. Fe_3O_4 (^{99}Rh)の調製

先に調製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (^{99}Rh)を白金ボートにいれ、コールドフィンガー付石英管中でロータリーポンプによる真空減圧下1150°Cで2時間加熱して、 Fe_3O_4 (^{99}Rh)とした。コールド実験からのX線解析と調製した試料の ^{57}Fe メスバウアー吸収スペクトルより、 Fe_3O_4 であることを確認した。真空加熱の際の ^{99}Rh の試料外への拡散は、出発物質となる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の焼成温度(750°Cまたは900°C)に大きく依存しており、900°Cで焼成した試料からの方が拡散が少なかった。このことから、焼成温度が高くなることで、 ^{99}Rh の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 格子の Fe^{3+} への置換がより強固になることが示された。

b. γ 線摂動角相関と発光メスバウアー分光の測定と結果

γ 線摂動角相関はフッ化バリウムをシンチレータとする4カウンター方式で、また発光メスバウアー分光は濃縮 ^{99}Ru 金属を吸収体としてそれぞれ測定した。図1(a)に77K、293K、673Kで測定した γ 線摂動角相関のパターンと、図1(b)に各温度におけるそれらの周波数成分を示す。 γ 線摂動角相関スペクトルは、 ^{99}Ru 核が超微細磁場を受ける場合、ラーモア周波数 ω_L と $2\omega_L$ に周波数成分を持つ。

図2(a)に Fe_3O_4 (^{99}Rh)を線源として5Kで測定した発光メスバウアー分光スペクトルを、図2(b)に Fe^{3+} イオンの持つ局在磁気モーメントに起因する ^{99}Ru 核の感じる内部磁場分布の解析結果を示す。メスバウアー分光スペクトルは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (^{99}Rh)を用いた場合と比較すると単純な形の内部磁場を示し、その大きさは磁場分布より130kOe程度であると見積られた。メスバウアーパラメータI.S.と e^2qQ は、それぞれ-1.09mm/s、0.08mm/sであるとしてfittingを行った。

これらの結果より、フェリ磁性体 Fe_3O_4 中の ^{99}Ru の物理的・化学的状態について議論、考察をする。

おおくぼよしとか、こばやしよしお、はらさわわかおる、おかだたくや、あんべふみとし、あさいきちぞう

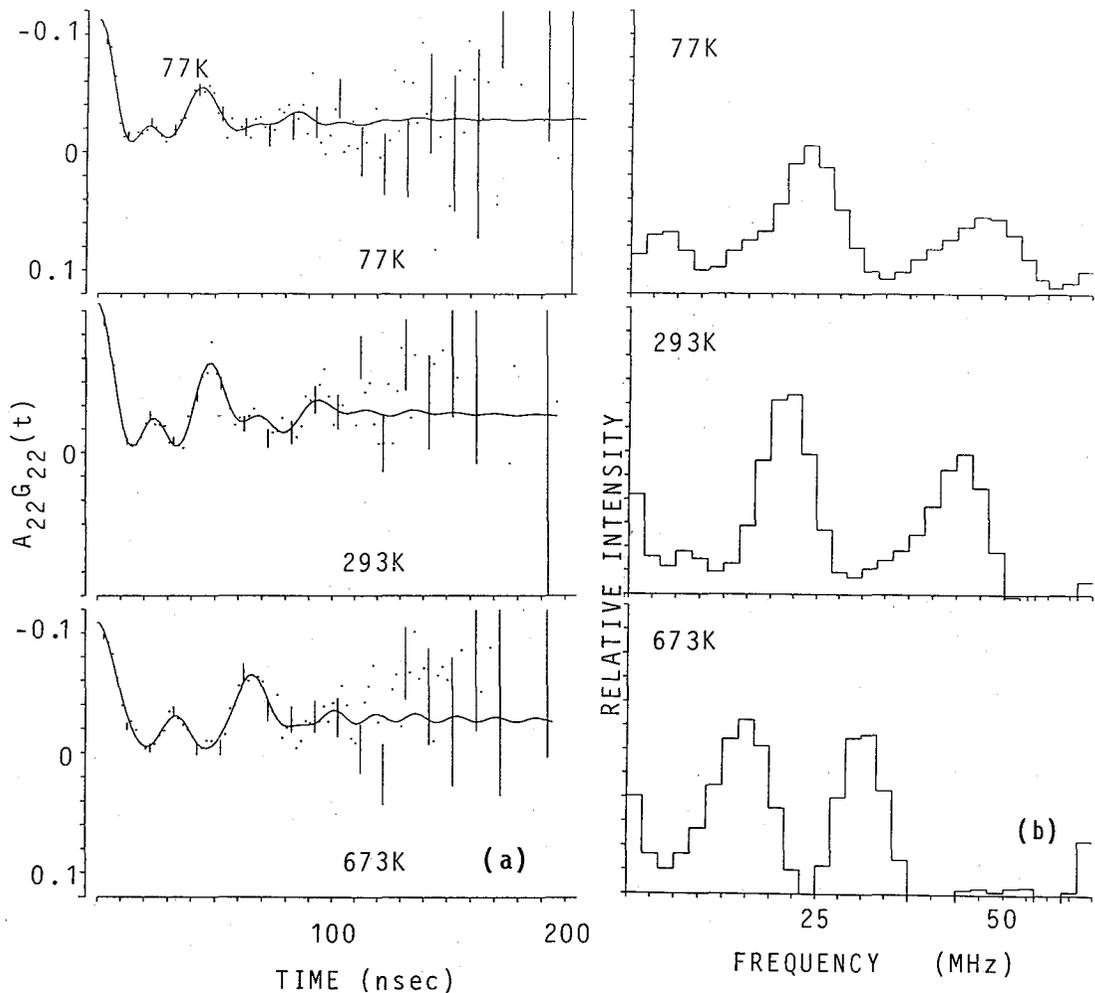


図1. (a)77K、293K、673Kにおける Fe_3O_4 中 ^{99}Ru のTDPACスペクトルと(b)周波数成分の分布

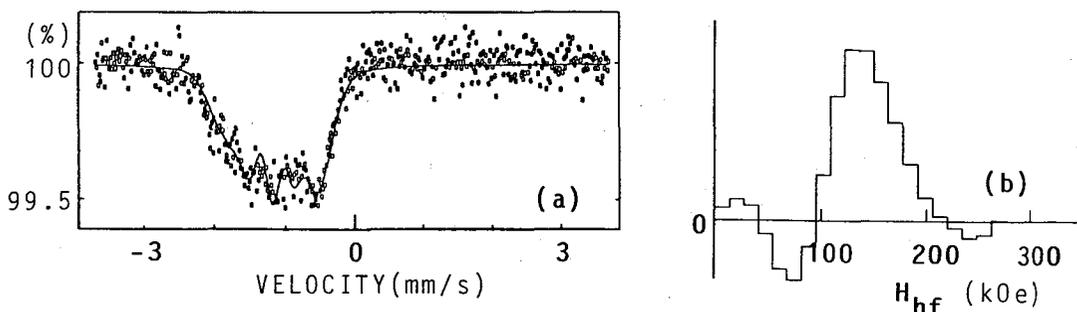


図2. (a)5Kにおける Fe_3O_4 中 ^{99}Ru の発光メスバウアースペクトルと(b)内部磁場の分布

TIME DIFFERENTIAL γ -RAY PERTURBED ANGULAR CORRELATION AND EMISSION
MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF ^{99}Ru IN Fe_3O_4 USING ^{99}Rh AS THE SOURCE NUCLIDE.

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),
Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Kaoru HARASAWA, Takuya OKADA, and Fumitoshi AMBE.
The University of Electro-Communications, Kichizo ASAI.

(都立大・理) ○中田正美、為ヶ谷和美、遠藤和豊、中原弘道

【緒言】 これまで、 ^{57}Co で標識したコバルト化合物中で、EC壊変に伴う化学的後遺効果により生成する ^{57}Fe 不安定化学種について、 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研究してきた。¹⁾⁻⁴⁾

普通の発光メスバウアー分光法で得られたスペクトルは、 ^{57}Fe のメスバウアー励起準位の寿命、すなわち144nsの時間情報を含んでいる。しかし、 γ 、 γ -遅延同時計数メスバウアー分光法を用いることにより、数百ns迄の時間的推移を観測することができる。また、X、 γ -同時計数メスバウアー分光法を用いることにより、EC壊変後脱励起過程として引き続き起こるX線放出とオージェ電子放出の競合する過程を区別したスペクトルを得ることができる。本研究で用いた、X、 γ -遅延同時計数メスバウアー分光法とは、上記2つの同時計数法を合わせた方法で、X、 γ -同時計数メスバウアー分光法と同様に6.4KeVのX線と14.4KeVの γ 線を同時計数し、 γ 、 γ -遅延同時計数メスバウアー分光法と同様に時間分割したスペクトルを測定する方法である。

本研究では、試料として ^{57}Co で標識した臭素酸コバルト(II)を用い、X、 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報告する。

【実験】 合成した臭素酸コバルトは、粉末X線回折測定により確認した。線源の強度を約370k Bq (10 μCi)とし、同時計数メスバウアースペクトル測定用の試料とした。発光メスバウアースペクトルを測定するときの吸収体は、 ^{57}Fe 濃縮SUS310ステンレススチール箔を用いた。X、 γ -遅延同時計数メスバウアースペクトルの測定は、ファースト・スロー・コインシデンス法を用いた。

【結果・考察】 図1に ^{57}Co 標識 $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の a) X、 γ -同時計数メスバウアースペクトルと b) 普通の発光メスバウアースペクトルを示した。 ^{57}Fe (II)の相対面積強度比は、a) 26.3%、b) 19.7%であった。これは、 ^{57}Co 標識 $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾や $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁾と同様の結果が得られた。X線放出過程よりオージェ電子放出過程の方が内殻に空孔をつくるのでより高酸化状態になりやすい。さらに、試料が $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であることから結晶水の影響が大きいこと、つまり、壊変した原子

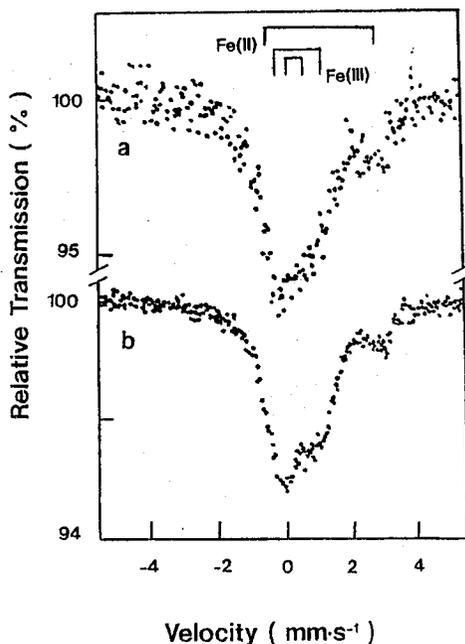


図1 $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の a) X、 γ -同時計数 b) 普通の発光メスバウアースペクトル

なかだまさみ、ためがやかずみ、えんどうかずとよ、なかはらひろみち

の近傍にある結晶水が放射線分解し、OHラジカルを生じ、生成した $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 化学種に対して酸化剤として働いたと考えられる。

図2に ^{57}Co 標識 $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の a) ~c) X, γ -遅延同時計数メスバウアースペクトルと d) 普通の発光メスバウアースペクトルを示した。 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ の相対面積強度比は、a) 45.9%、b) 27.1%、c) 20.2%であり、時間とともに減少していく傾向がみられた。EC壊変により生成した $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 化学種の不安定な成分が、 $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ 化学種に酸化されていく過程を示していると考えられる。また、 γ , γ -遅延同時計数メスバウアースペクトルを測定したところ同様な傾向を示したが、 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ の相対面積強度比は、小さな値であった。しかし、 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ の平均寿命に関してはだいたい同じ値が得られた。このことより、X線放出とオージェ電子放出過程による緩和時間の差はみられなかった。

今後、もしX線放出とオージェ電子放出過程で緩和時間が異なれば、この方法で観測できるはずである。さらに、X, γ -遅延同時計数メスbauer分光法では $t=0$ の時間は、ほぼEC壊変直後とみなしてよいが、 γ , γ -遅延同時計数メスbauer分光法では、 $t=0$ は122KeVの γ 線を放出した時となり、第二励起準位の寿命約10nsのあいまいさを持つことになる。まだ、現段階では時間分解能が約8nsあるが、今後良くしていくことにより壊変直後の状態を観測していくことは可能であると考えられる。

【参考文献】

- 1) Y. Watanabe, K. Endo and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2785 (1988)
- 2) Y. Watanabe, M. Nakada, K. Endo, H. Nakahara and H. Sano, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 136(4), 257 (1989)
- 3) Y. Watanabe, M. Nakada, K. Endo, H. Nakahara and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn (in press)
- 4) M. Nakada, Y. Watanabe, K. Endo, H. Nakahara and H. Sano, Radiochim. Acta (submitted)

INVESTIGATION OF ^{57}Co -LABELLED $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ USING COINCIDENCE TECHNIQUE

Masami NAKADA, Kazumi TAMEGAYA, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

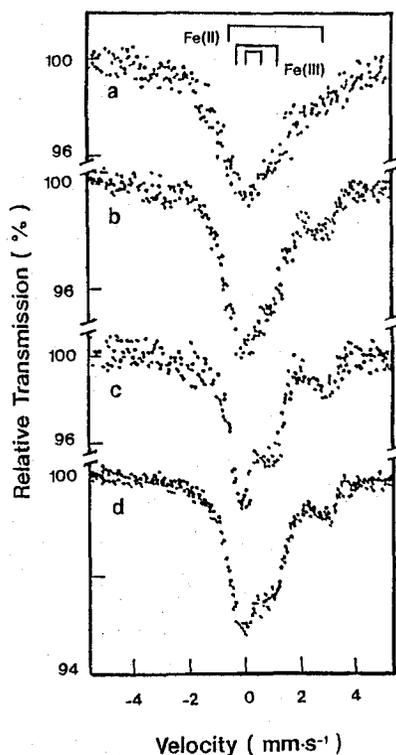
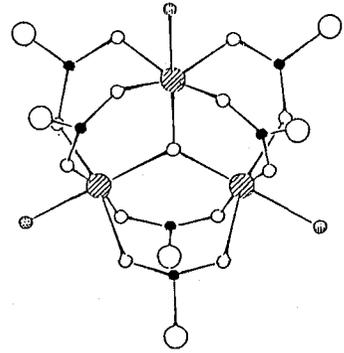


図2 $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の a) ~c) X, γ -遅延同時計数 d) 普通の発光メスバウアースペクトル
a) 0~69 ns b) 29~126 ns
c) 121~383 ns

(都立大理 原研*) ○佐藤琢真 石下貴代美 片田元己 中田正美
遠藤和豊 佐野博敏 荒殿保幸* 佐川千明* 佐伯正克*

<序論> 我々はこれまで、 ^{57}Co で標識した三核コバルト-鉄錯体の ^{57}Co EC-壊変後に生成する ^{57}Fe 原子の化学状態を蛍光メスbauer分光法を用いて研究してきた。^{1,2)} 三核コバルト-鉄錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の蛍光メスbauerスペクトルは、対応する三核鉄錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の吸光メスbauerスペクトルと同様に、原子価の平均化に基づく温度変化を示す。すなわち、低温では、鉄二価と三価の "混在原子価状態" を示すが、温度の上昇と共に両成分は融合してゆき、室温では二価と三価の中間の "平均原子価状態" を示す。このことは、EC-壊変で生成した ^{57}Fe 原子が三核鉄錯体の骨格を保持しており、三つの鉄原子を結ぶ結合を通じての電子移動が起こっていることを示している。今回は $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ にコインシデンスメスbauer分光法を用いて、122 KeV γ 線放出後の混合原子価状態の時間変化について研究した。



● Fe ○ O ● C ⊙ L
○ CH₃

<実験> ^{57}Co -標識 $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の合成は以前報告した通りである。 γ , γ -コインシデンスメスbauerスペクトルは、約 50 μCi の線源試料を、ファーストスロウコインシデンス法を用いて、0-50 nsec, 50-150 nsec, 150-300 nsec の時間領域で測定した。液体窒素温度の測定には、標識試料をクライオスタット内に保持し、ステンレススチール吸収体を室温で駆動させた。速度軸は α -Fe を基準にしてある。

<結果と考察> 図1に $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ のコインシデンスメスbauerスペクトルを示す。スペクトルは、ランダムコインシデンスの成分を除き、最小二乗法によりガウス型線形で解析した。表1にメスbauerパラメーターを示した。78Kでは、生成した ^{57}Fe 原子と隣接する二つの鉄原子間での電子交換速度が、それぞれの寿命より

表1 コインシデンススペクトルのメスbauerパラメーター

time window	I.S.(mm/s)			Q.S.(mm/s)		AREA(%)	
	Fe(III)	Fe(II)	Fe(av)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
0-50 nsec	0.48	1.28	0.50	1.03	2.20	58	42
50-150 nsec	0.48	1.28	0.52	1.03	2.20	62	38
150-300 nsec	0.48	1.28	0.51	1.03	2.20	57	43

さとうたくま、いししたきよみ、かただもとみ、なかだまさみ、えんどうかずとよ、さのひろとし、あらとのやすゆき、さがわちあき、さえきまさかつ

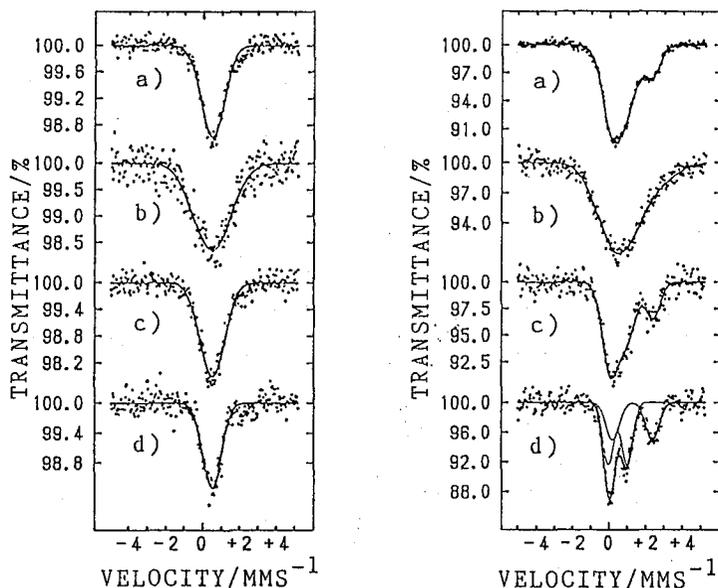


図1 $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ のコインシデンスメスバウアースペクトル R.T. 左図、78K 右図、時間領域 a) non-coincidence b) 0-50 nsec c) 50-150 nsec d) 150-300 nsec 78Kの b) c) d) は、同一の I.S. Q.S. 値で解析した。

遅い混在原子価状態であるが、室温では、I.S.のほぼ等しいシングルピークで解析される平均原子価状態を示しており、温度の上昇により電子移動速度が増加し、それぞれの寿命より速い電子交換が起きていることがわかる。0-50 nsecの早い時間領域においても平均化現象が起きていることは、EC-壊変により生じた ^{57}Fe 原子は、第一励起準位の初期にはすでに三核鉄錯体の骨格を保持しており、隣接する二つの鉄原子との間で電子交換を行っていることを示している。

References

1) 佐藤琢真他 第33回放射化学討論会講演予講集 1809 (1989).

2) T. SATO et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 144, 195 (1990).

INTRAMOLECULAR ELECTRON TRANSFER AFTER ^{57}Co EC-DECAY
IN TRINUCLEAR COBALT-IRON COMPLEXES.

Takuma SATO, Kitomi ISHISHITA, Motomi KATADA, Masami NAKADA,
Kazutoyo ENDO, Hirotoishi SANNO, Faculty of Science, Tokyo
Metropolitan University

Yasuyuki ARATONO, Chiaki SAGAWA, Masakatsu SAEKI, Japan Atomic
Energy Reserch Institute

(理研、オーデンセ大) ○中島 覚・安部文敏・H. Toftlund

【はじめに】 金属錯体の電子状態(酸化状態、スピン状態)はその構造に大きく依存する。生体内ではタンパク質中に含まれる遷移金属イオンの配位環境を変化することにより不安定な電子状態を安定化している場合が多い。このような観点から三脚型配位子を有する金属錯体を研究することは大変興味深い。最近では三脚型配位子としてトリス(ピラゾリル)ボランを用いてメトヘムエリトリン¹⁾、オキシヘモシアニン²⁾等のモデル化合物が合成されており、現在活発に研究されている。このように、三脚型配位子を有する錯体の研究は生物無機化学とも密接な関係があり、更なる展開が期待される。

今回、三脚型配位子としてトリス(ピコリル)アミン(tpa)、トリス(ルチジル)アミン(tla)、トリス(ピラゾリル)メタン(tpm)(図1)を用い、それらのFe^{II}錯体の電子状態について主としてメスバウアー分光法を用いて検討したので報告する。

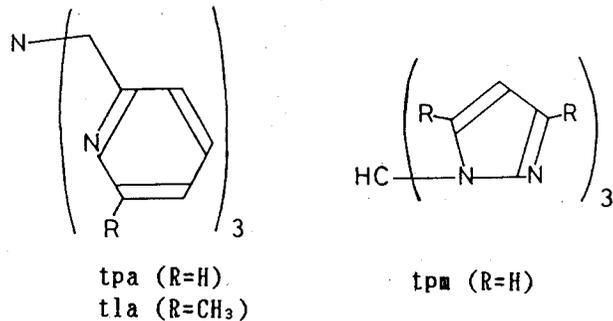


図1. 配位子の構造

【実験】 tpaはピコリルクロライドとジピコリルアミンより、

tlaはルチジルククロライドからルチジルアミンを合成し、このルチジルアミンとルチジルククロライドより、tpmはプロモホルムとピラゾールよりそれぞれ得た。それぞれ再結晶を行い、純度をNMRを用いて確認した。これらを配位子とするFe^{II}錯体は窒素雰囲気中、Fe(ClO₄)₂·6H₂Oから得た。Fe(tpm)₂(PF₆)₂はFe(tpm)₂(ClO₄)₂からNH₄PF₆を用いて得た。全ての錯体の元素分析値は計算値とよく一致した。メスバウアースペクトルの測定は通常の方法を用いて行い、線形をローレンツ型としてカーブフィットした。

【結果と考察】 メスバウアーパラメータを表1にまとめた。代表的なスペクトルを図2に示した。

Fe(tpa)(NCBH₃)₂はメスバウアーパラメータより78Kで低スピンであることがわかる。室温では低スピン成分のΔEq値が小さくなり、この低スピン成分と更に約35%の高スピン成分が観測された。これはFe(tpa)(NCS)₂がスピנקロスオーバー現象を示すこととよく一致する³⁾。一方、Fe(tla)(NCS)₂はメチル基の電子供与の効果にもかかわらず78Kでも高スピンであった。これはtlaのメチル基の立体障害のためにNCSがFeに配位しにくくなり、配位子場が弱くなったためと考えられる。

なかしま さとる、あんべ ふみとし、ハンス トフトルント

Fe(tpm)₂(ClO₄)₂は水：アセトニトリル = 1 : 1 混合溶媒中19120cm⁻¹ (ε = 56)に吸収(¹T₁ ← ¹A₁)を示した。この値は陰イオン配位子であるトリス(ピラゾリル)ボランのFe^{II}錯体の値と等しい⁴⁾。中性配位子であるにもかかわらず、同じ構造の陰イオン配位子と同程度の配位子場強度を持つことから、tpmの場合Feとのπ-π相互作用の効果の重要性が推測される。このように比較的大きな配位子場強度を反映して、Fe(tpm)₂(ClO₄)₂、Fe(tpm)₂(PF₆)₂とも296Kでは低スピンであった。またそれらのメスバウアーパラメータにおいて、顕著な対アニオンの効果は観測できなかった。

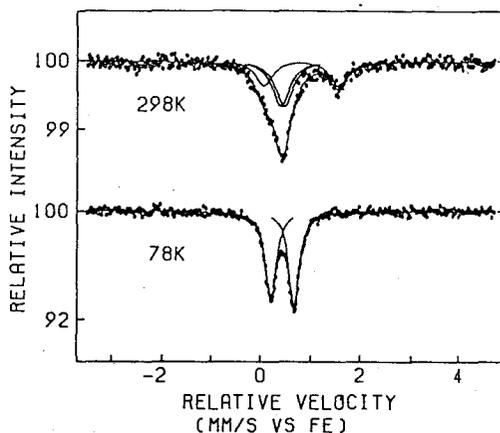


図2. Fe(tpa)(NCBH₃)₂ のメスバウアースペクトル

表1. メスバウアーパラメータ

Compound	Temp./K	δ^a /mm s ⁻¹	ΔE_Q /mm s ⁻¹
Fe(tpa)(NCBH ₃) ₂	296	0.43	0.07
		0.81	1.49
Fe(tla)(NCS) ₂	296	0.43	0.46
		1.03	1.91
Fe(tla)(NCS) ₂	78	1.14	2.35
		0.38	0.22
Fe(tpm) ₂ (ClO ₄) ₂	296	0.38	0.22
Fe(tpm) ₂ (PF ₆) ₂	296	0.38	0.23

a) Relative to metallic iron foil.

【文献】

- 1) W. H. Armstrong et al., J. Am. Chem. Soc., **106**, 3653(1984).
- 2) a) N. Kitajima et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 151.
b) N. Kitajima et al., J. Am. Chem. Soc., **111**, 8975(1989).
- 3) F. Højland et al., Acta Chem. Scand., **A37**, 251(1983).
- 4) F. Grandjean et al., Inorg. Chem., **28**, 4406(1989).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON FE^{II} COMPLEXES LIGATED WITH TRIPOD-LIKE LIGANDS

Satoru NAKASHIMA, Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Hans TOFTLUND, Department of Chemistry, University of Odense

(九大理・分子研*) 前田米蔵 ○宮本誠 大塩寛紀*
高島良正

【目的】 我々の研究室では、これまでに多くのスピングロスオーバー鉄錯体を合成し、そのスピン状態転移挙動の性質(磁氣的挙動の温度依存性、スピン状態交換速度など)を磁化率、メスバウアー分光法、EPRなどの測定により研究してきた。固体状態におけるスピン状態転移は協同現象的に狭い温度範囲で起こるものと広い温度範囲で起こるものに分けられるが、その違いは主として分子間相互作用への依存度が異なるためと考えられる。スピン状態転移は分子の配列に大きく影響を受けると予想されることから、これまでの単核錯体に対する研究から多核錯体に対する研究も必要となってきた。そこで今回我々は、前回に引き続き無定形の固体である錯体高分子をつくり、高分子化により錯体を囲む配位子連鎖、それらが構成するドメインの特性、及びそれらがスピン状態転移挙動にどう影響するかを調べることを目的として実験を行った。

【実験】 前回は軸配位子を高分子化させることにより合成した配位高分子に、4座、5座のFe(III)錯体を配位させることによりペンダント型の錯体高分子を得た。今回はキレート平面配位子を高分子化させ、それに軸配位子を配位させることにより錯体高分子を合成した。目的の錯体はまず配位高分子を2個のサリチルアルデヒドがメチレン基及びスルホン基で架橋された形をもつ5,5'-methylene-bis-salicylaldehyde, bis-salicylaldehyde-5,5'-sulfone と適当なアミンとの重合反応により合成し、この配位高分子の錯体に軸配位子として種々の単座、2座、配位高分子を配位させることによりスピングロスオーバー錯体の合成を試みた。用いたアミンは、エチレンジアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントetraミン、o-フェニレンジアミンなどである。

【結果と考察】 合成した錯体高分子のなかで溶液状態においてスピングロスオーバー挙動を示したのは5,5'-methylene-bis-salicylaldehydeとジプロピレントリアミン、トリエチレントetraミンとのシッフ塩基(それぞれ poly(salten), poly(sal₂trien) とする)を配位高分子として用いたときであった。その他のアミン及びBis-salicylaldehyde-5,5'-sulfoneを用いてつくった配位高分子ではあらゆる鉄化合物、軸配位子、溶

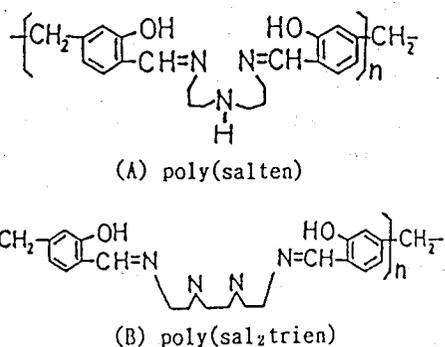


図1. (A)poly(salten), (B)poly(sal₂trien)の構造式

まえだよねぞう、みやもとまこと、おおしおひろき、たかしまよしまさ

媒を使ってもスピントロクロスオーバー錯体の合成は出来なかった。図1に poly(salten), poly(sal₂trien)の構造式を示す。

(1) poly(salten)系 軸配位子にイミダゾール、ピリジンなどの単座配位子、2座配位子である1,3-ジ-4-ピリジルプロパンを用いたときには、DMF溶液中で Fe 原子数に対してこれらの配位子が大過剰量存在すれば、溶液の色が液体窒素温度で赤紫から青緑へと変化することからスピン平衡が起こっていると考えられる。しかしこの溶液にNaBPh₄を加え、大量のエーテルを加えて得た固体状態の錯体高分子はいずれの軸配位子を用いた場合でもスピン平衡は観察されなかった。溶液状態においてスピン平衡を示し固体状態では示さなかった原因は、平面配位子がメチレン基で架橋されて高分子化しているため固体状態では構造的な制約が大きく無理が生じるためと考えられる。溶液中では溶媒が個々の錯体の周りに存在することで低スピン状態への配位子の再配列が可能であるが、固体状態では構造上の問題のため再配列が不可能になっているためと考えられる。そこで次に軸配位子に高分子であるPVP (poly(4-vinylpyridine))を用いて錯体を合成した。PVPをFe原子数に対して約30倍量加えることで固体状態においてもスピン平衡を示す錯体が合成できた。これはPVP鎖がpoly(salten)鎖と複雑に絡み合うことで構造的な無理が生じるのを緩和しているため、あるいは配位していない4-vinylpyridineが個々の錯体を取り囲んでいるためこれらがあたかも溶媒の働きをし、ある程度溶液中の状態が再現できているからと考えられる。この錯体高分子の磁気モーメントの値は温度の下降につれてゆっくりと下降した。

(2) poly(sal₂trien)系 poly(sal₂trien)はそれ自身で6座配位子であり Fe(III)とは1:1の錯体となり、DMF溶液中でスピン平衡を示す。しかしこの錯体も poly(salten)系の場合と同様に固体状態ではスピン平衡を示さない。そこでこの錯体では前述と同じ理由で配位能をもたないPVA (polyvinyl alcohol 分子量約2000)と共に沈殿させることでスピン平衡を固体状態で実現した。以上述べた通り平面配位子を高分子化させて合成した錯体高分子では、単核や2核あるいはペンダント型の錯体高分子と比べて配位構造の複雑さ、さらに高次の配位子連鎖が絡んでくるために固体状態のスピントロクロスオーバーを示す錯体高分子を合成することが極めて困難であった。それに今回は平面配位子をメチレン基やスルホン基で架橋したため配位子間の距離が短かすぎたことも大きな要因である。今後は配位子間の距離をもっと伸ばしたもので架橋しマトリックスを含まないものの合成を試みる。

SPIN CROSSOVER BEHAVIOR OF POLYMERIC IRON(III) COMPLEXES

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University
Yonezo MAEDA, Makoto MIYAMOTO, Yoshimasa TAKASHIMA
Institute of Molecular Science, Hiroki OSIO

(概要) スピנקロスオーバー鉄(III)錯体は高スピン状態と低スピン状態間のスピン遷移に伴う電子的緩和がメスバウアースペクトルの観測時間(1X10⁻⁷s)に比べて速い系と遅い系があることが知られている。速い系に属する化合物は珍しく、上記錯体は速い系に属しておりそのスピン遷移の機構に興味もたれる。

(1) 上記錯体のメスバウアースペクトルの温度変化を測定してスピン転移の速さをシュミレーションによって求めた。

(2) 上記錯体の結晶構造を低スピン状態と高スピン状態で決めて分子構造の変化がスピン転移とどのように関係しているかをもとめた。

(実験) 試料は通常の方法で合成した。(参1) 単結晶はメタノールから蒸発法により作った。試料の78K、290Kでの磁気モーメントはそれぞれ2.09, 4.63 B.M.である。メスバウアースペクトルの温度変化を図1に示す。反射強度の測定は理学AFC-5を用い290および140Kで行った。陽イオンのORTEP図を図2に示す。結晶データ: 290K: C₁C₃₂H₃₀FeN₄O₆, M=657.91, 空間群 I 4₁/a, a=b=27.965(6), c=15.525(4) Å, α=β=γ=90.00°, Z=16, V=12140(5) Å³, R=5.0%, wR=6.1%。

140K: 空間群 I 4₁/a, a=b=27.456(9), c=15.400(4) Å, α=β=γ=90.00°, Z=16, V=11608(5) Å³, R=4.4%, wR=4.3%。

(結果と考察) 磁気モーメント及びメスバウアースペクトルの温度変化からこの試料はスピנקロスオーバー錯体であると結論される。高スピン状態の磁気モーメントを5.60 B.M.とすれば290Kで高スピン状態にある割合は63%と推定される。メスバウアースペクトルには遷移温度領域で高スピン状態および低スピン状態に帰属される4本の吸収は観測されず、この領域で観測される吸収は高スピン状態と低スピン状態の電子状態をそれぞれの占有率で時間平均したものであると考えられる。そこでこの緩和スペクトルにシュミレーションを試みて緩和時間を求めた。その値を図中に示している。またこの値をもとに高スピン状態⇌低スピン状態間の平衡定数を求めて活性化エネルギーを求めると28 KJ/(mol·K)=2400 cm⁻¹となった。この値はシュミレーションを行うためにいくつかの仮定をおいているのでかなりの補正が必要であるが、今までいくつかの錯体にたいして求められている値

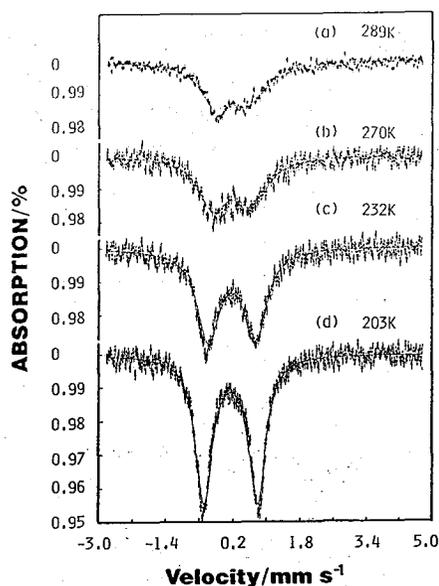
([Fe(acpa)₂]PF₆にたいして840 cm⁻¹、Fe[HB(pz)₃]にたいして1700 cm⁻¹)と同じくらいである。高スピン状態および低スピン状態での分子構造には大きな違いはなく、低スピン状態でモル体積が減少しているだけである。陽イオンにたいする

まえだよねぞう・たかしまよしまさ・おおしおひろき・とりうみこうしろう

ORTEP図を図2に示す。鉄イオンは N_4O_2 でかこまれた6配位構造の中心に配置しており、Oの配置はcisになっている。これと類似した構造を有する $[Fe(acpa)_2]PF_6$ でもOの配置はcisである。しかし両者の四極分裂値はおおきく異なっておりこの差は鉄原子のまわりの配位構造の違いよりは5個のd軌道への電子配置の違いによると考えられる。esrスペクトルがacpa錯体では観測されるがbzpa錯体では観測されないこともこのことと関連していると考えられる。

結合距離 $Fe-O$ は1.921-1.908Å (290-140Kで)、 $Fe-N$ (ピリジン)は2.074-1.976Å、 $Fe-N$ (イミン)は2.017-1.920Åであり、低スピン状態ではそれぞれ0.013, 0.098, 0.097Å短くなっている。結合距離の縮小に伴う鉄イオンの回りの立体障害を $Fe-O1-C9$, および $Fe-O2-C25$ の結合角の変化により防いでいる。

この錯体を含めてシッフ塩基の FeN_4O_2 錯体では電子スピン状態の転移速度の速い例が多いが、 $Fe-O-C$ が温度により容易に変化し得ること、つまり鉄イオンの回りの再配置の容易さがその原因のひとつであろう。勿論配位子場がクロスオーバーポイントにあり、熱力学的には低スピン状態と高スピン状態とのエネルギー差が小さいことも必要である。



$$\tau_h = 0.68 \times 10^{-7} s$$

$$\tau_h = 0.11 \times 10^{-6} s$$

$$\tau_h = 0.13 \times 10^{-6} s$$

$$\tau_h = 0.17 \times 10^{-6} s$$

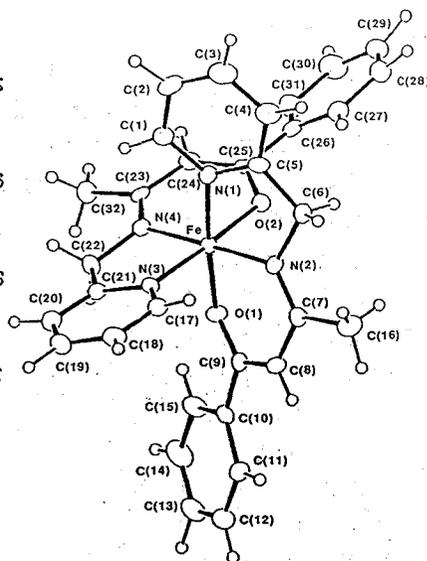


図1. $[Fe(bzpa)_2]ClO_4$ の Mössbauer Spectra

図2. $[Fe(bzpa)_2]^{2+}$ のORTEP図

1) Maeda, Y.; Tsutsumi, N.; Takashima, Y. Inorg. Chem. 1984, 23, 2440.

SPIN-CROSSOVER BEHAVIOR AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[Fe(bzpa)_2]BPh_4$

Yonezo MAEDA, Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University, Hiroki OSHIO, Koshiro TORIUMI, Institute for Molecular Science

〔緒言〕 7配位のエチレンジアミン四酢酸(H_4edta)錯体, $M[Fe(edta)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$)とこれらの加熱脱水により生ずる6配位の $M[Fe(edta)]$ のメスバウアースペクトルは, 前者で異性体シフト(δ)が大きいことと四極分裂ピークの吸収強度比が両者で逆転するという特徴をもっている¹⁾. 6配位錯体では正の速度側のピークの方が強度が弱く, 線幅が広い. EDTA錯体のメスバウアーパラメーターの理解を深める目的で, EDTAの窒素原子間の炭素鎖を長くして6員環キレートとなりうるトリメチレンジアミン四酢酸(H_4trdta)の鉄(III)錯体を合成し, そのメスバウアースペクトルを測定した. その結果, 水溶液から得られた $M[Fe(trdta)] \cdot nH_2O$ は6配位構造を有し²⁾, 対応する6配位EDTA錯体との間にピークの形状に違いがあることが認められた.

〔実験〕 錯体は水酸化鉄(III)に H_4trdta を反応させた後, $MOH(M=Na, K)$, $M_2CO_3(M=Li, Rb, Cs)$ またはアンモニア水でpHを4.8-5.5に調整して, アセトンを加えて沈殿させた. 生成物は $M[Fe(trdta)] \cdot 3H_2O$: $M=Li$ (1), Na (2); $K[Fe(trdta)] \cdot H_2O$ (3); $M[Fe(trdta)] \cdot 0.5H_2O$: $M=K$ (4), Rb, Cs (5), NH_4 (6)であった. とくにK塩については赤褐色針状の1水和物(3)と淡黄色フレーク状の0.5水和物(4)が得られた.

〔結果と考察〕 室温のスペクトルを図1に示す(K塩は3). 特に非対称な吸収を示すNa塩について, スペクトルの温度変化を図2に示す. いずれもスピンスピン磁気緩和によると思われる幅の広い, 四極分裂による2本ピークを示している. 吸収ピークの形をローレンツ型と仮定してcurve fittingにより得られたパラメーターを表に示す. ここで,

添字1は負の速度側のピークを示し, Γ は全半値幅, A は吸収ピーク面積を表わす. 表の中でNa塩の δ の値は他のものとかげはなれ, Na塩については上の仮定が正しくないことを示している. しかし, 後述のNa塩の A の計算では, このようにして得られた Γ と I (吸収強度)の値を用いることは妥当である.

δ の値は, TRDTA錯体が6配位錯体であることを示す. 室温の ΔE_Q は $0.9-1.2$ ms^{-1} で $M[Fe(edta)]$ の $1.1-1.3$

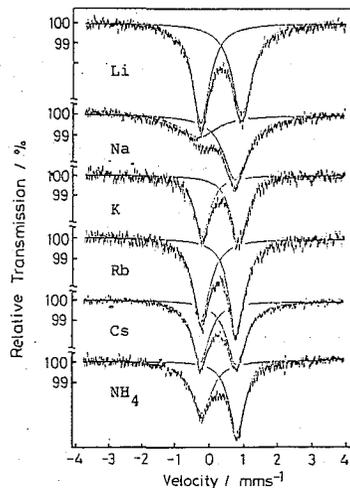


Fig. 1. Spectra at RT of TRDTA complexes.

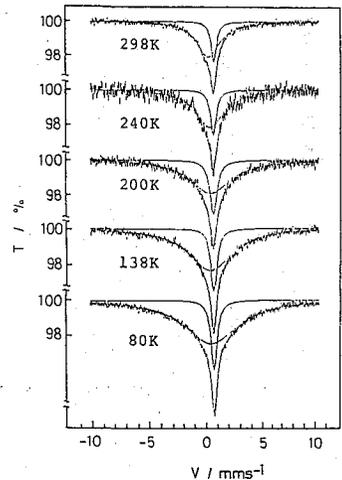


Fig. 2. Spectra of $\tilde{2}$ ($M=Na$).

ただだますお, さいとうゆうこ, おさきぼうみなこ, すぎもとはるこ, たかはしまさし

Table Mössbauer parameters of iron(III)-TRDTA complexes

	298 K					200 K					80 K				
	δ	ΔE_Q	Γ_1	Γ_2	A_1/A_2	δ	ΔE_Q	Γ_1	Γ_2	A_1/A_2	δ	ΔE_Q	Γ_1	Γ_2	A_1/A_2
1	0.35	1.16	0.72	0.76	1.02	0.41	1.18	0.75	0.73	1.04	0.46	1.20	0.73	0.73	0.98
2	0.51	0.48	2.52	0.59	3.67	0.58	0.27	4.41	0.79	3.40	0.62	0.25	5.69	0.67	5.24
3	0.34	0.97	0.67	0.61	1.08	0.39	1.08	0.68	0.71	0.95	0.43	1.07	0.66	0.69	0.94
4	0.34	0.96	0.64	0.56	1.06	0.38	0.99	0.64	0.60	0.97	0.43	0.99	0.65	0.58	1.00
5	0.32	1.03	0.62	0.68	0.90	0.36	1.00	0.59	0.92	0.73	0.42	1.03	0.64	0.75	0.94
6	0.37	0.90	0.81	0.61	1.18						0.43	0.98	0.78	0.59	1.01

mm s^{-1} より小さい。これはTRDTA錯体はEDTA錯体より鉄(III)原子のまわりの対称性が若干よくなっていることを示している。 ΔE_Q にはほとんど温度変化は認められない。

Γ の値については、Na塩を除いたTRDTA錯体はEDTA錯体の場合より一般に小さい。これは、磁氣的に相互作用する錯イオン間の距離を反映しているためと思われる。 $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ を示すのは2, $\Gamma_1 > \Gamma_2$ は3(高温型), 4, 6およびRb塩(室温で $\delta = 0.33$, $\Delta E_Q = 1.02$, $\Gamma_1 = 0.61$, $\Gamma_2 = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$ および $A_1/A_2 = 0.96$)である。反対に、 $M[\text{Fe}(\text{edta})]$ と同様の $\Gamma_1 < \Gamma_2$ のピーク形状を示したものは少なく、5[おそらく3(低温型)と1も該当]がそうである。5の電場勾配の符号は $M[\text{Fe}(\text{edta})]$ と同様であると推定される。

80Kのスペクトルの面積強度($A = A_1 + A_2$)で規格化したAの対数の温度依存性を図3に示す。Li塩とNa塩については、温度と強度の対数が80Kから室温に至るまで直線関係にあり、デバイ模型が成立しているとしてよい。傾きから θ^2/M (θ はデバイ温度, M は有効質量)はそれぞれ 2.6×10^6 , 1.8×10^6 , また θ はそれぞれ78K, 63Kと求められた。従ってLi塩の方が分子間結合が強いといえる。K塩の3(Li, Na塩と同一の温度目盛で示す)と4(温度を右に60Kずらして表してある)の面積強度の対数は一つの直線上になく、二つの直線から合成されるような曲線上にある。

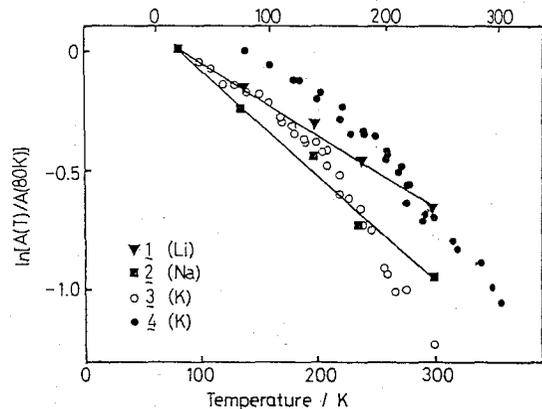


Fig. 3. Temperature dependence of abs. area.

- [参考文献] 1) M. Takeda, *Hyperfine Interactions*, **28**, 737 (1986).
2) 高橋, 相原, 菅野, 阿曾, 竹田, 第40回錯体化学討論会, 金沢 (1990).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF ^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTRA FOR IRON (III)-TRIMETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID COMPLEXES

Masuo TAKEDA, Yūko SAITO, Minako OZAKIBOH, Haruko SUGIMOTO and Masashi TAKAHASHI, Faculty of Science, Toho University

2B10

$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SmX_6$ ($X=Cl, Br$) 型化合物における
転移現象

(都立大理) 川田 知、米山美景、〇片田元己、佐野博敏

はじめに $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SmX_6$ ($X=Cl, Br$) 型化合物には、相転移するものが多いことが知られているが、その機構や類型については必ずしも分かっていない。本研究では、これまでのメスbauer分光法による研究に加えて、低温粉末X線回折法による研究を試み、いくつかの知見が得られたので報告する。

実験 測定に用いた試料は $n-C_nH_{2n+1}NH_3X$ と SmX_4 ($X=Cl, Br$) を2:1モル比に混合し、HXエタノールあるいは水溶液から結晶として得た。化合物の同定は、C, H, N元素分析によって行った。DSCの測定は100~400Kの温度領域で行われ、メスbauerアースペクトルの測定は常法により、 $^{57}Co(Rh)$ を線源として液体窒素温度から室温までの領域で行った。低温粉末X線回折はマックサイエンス社製の低温用温度可変装置を用い、液体窒素温度から室温までの温度領域において測定した。ターゲットにはCuを用い、40kV、200mAの測定条件で行った。

結果と考察 図1に $(C_2H_5NH_3)_2SmCl_6$ の各温度での粉末X線の回折図を示す。 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SmX_6$ は熱測定の結果125Kにおいて転移することが分かっており、この温度はKomuroらの報告しているラマンスペクトルの結果ともよく一致している。さらにメスbauerアースペクトルの低温から高温側への測定において、スペクトル強度が大きく減少した温度とも一致している。²⁾ メスbauerアースペクトルにおいて、スペクトルの強度が減少したことは、格子点におけるスズ原子の平均乗変位が大きく変わったことを示唆しており、このことは、転移点においてスズの位置が大きく変化したことを意味している。

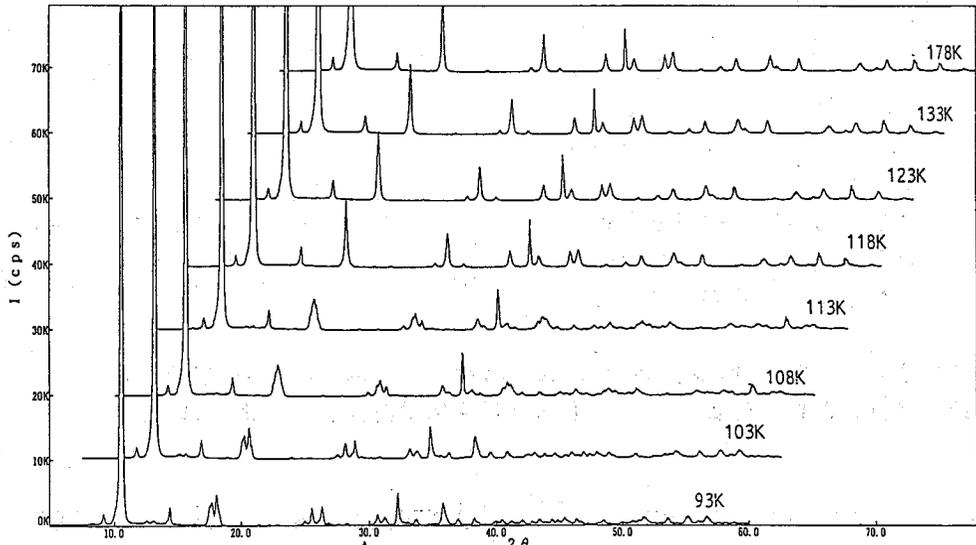


図1. $(C_2H_5NH_3)_2SmCl_6$ の粉末X線回折図の温度変化

かわらさとし、よねやまみかづ、かたてもとみ、さのひろとし

図1において、178Kから118Kまでの回折図は高温相のものとしてあり、113K以下には互に徐々に変化するが、103Kでは完全に低温相の回折図に一致している。温度制御はエレクトロニクス程度の精度であるが、転移温度が他の方法により得られたものより約10K低くはなっている。これは恐らく試料温度と制御室における温度が一致してはいないために起ったものと考えられる。したがってこの転移現象は他の方法において見いだされたものと同じのものと考えられ、粉末X線回折によっても転移現象がとらえられることになる。

何々のピークの測定については現在進行中で、それが完全に測定できればピークが分裂したり、あるいは合併して二つのピークが合体したりすることなどの現象から、 SnCl_6^{2-} イオンや $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)^+$ イオンの相対的関係や運動性についてより詳細な情報が得られる。

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_6$ についても測定し、123~118Kにかけて回折図が変化していることが分かった。この温度は熱測定やXスパウアーヌボクトルの温度変化の測定から得られた136~139Kにおける転移温度と一致している。温度が低いのは塩化物の場合と逆で理由と同じことが考えられる。臭化物の場合も塩化物の場合とは異なる反射面からピークが変化しており、同じ機構で転移が起っているものと推定される。

$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$ では、~230K付近において回折図に変化が観測され、熱測定においておおよそに観測された熱異常のピーク温度とはほぼ一致した。その他、100K付近に相転移があると報告されている $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2\text{SnCl}_6$ についても測定したが、この系ではその温度付近において粉末X線の回折図に変化は見いだすことができなかった。したがってこの転移は結晶系を変化させない転移であると推定される。

その他の化合物についても現在測定中で、データが蓄積できればXスパウアーヌボクトルの温度変化のデータと比較でき、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{SnX}_6$ 型化合物における転移の機構や類型についてより詳細な知見が得られるものと期待できる。

文献

- 1) O. Knop et al., *Can. J. Chem.*, **61**, 1620 (1983).
- 2) 片岡ほか 第32回放射化学討論会講演要旨集 2411 (1988).

A phase transition in $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{SnX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) compounds

Satoshi KAWATA, Mikage YONEYAMA, Motomi KATADA, Hirotoishi SANŌ, Tokyo Metropolitan University

2B11

ルテノセンハロゲン付加物の ^{99}Ru メスバウアー分光

(理研) ○小林義男、岡田卓也、安部文敏

(都立大理) 渡辺正信、片田元己、佐野博敏

1. はじめに

これまでに渡辺らは、ビフェロセンやフェロセニルルテノセンを HgCl_2 、 SnCl_4 と反応させ、Fe-HgおよびFe-Sn化学結合を含む HgCl_2 付加物あるいは SnCl_4 付加物の生成することを、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの結果から明らかにした。さらに、フェロセン、ルテノセン、フェロセニルルテノセン、ビフェロセンとビルテノセンを HgCl_2 、 SnCl_4 、 I_2 、 Br_2 などと反応させ、その生成物の ^{13}C -CP-MAS NMRスペクトルを観測し、その結果から、ルテノセンではいずれの付加物の場合でも、大きい低磁場シフト($\Delta\delta$)が見られ、このシフトはRu-Hg、Ru-Sn、Ru-I、Ru-Brの化学結合に基づくものであると報告した。^{1, 2, 3)}

しかし、これらの結果は、ルテニウムを取り囲む周囲の状態からの情報であり、ルテニウムイオン自身からの直接の知見ではない。

そこで、本研究ではルテノセンとそのハロゲン付加物にある ^{99}Ru イオンの原子価状態と化学状態を解明するために、我々がこれまでに行ってきた ^{99}Ru -メスバウアー分光を応用したのでその結果について報告する。

2. ルテノセンハロゲン付加物の合成

試料に用いたルテノセンハロゲン付加物は、 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}]\text{I}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}]\text{BF}_4$ であった。

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}]\text{PF}_6$ (X=Cl, Br)は、ルテノセンをベンゼンに溶解し、これに $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ (あるいは $\text{FeBr}_3 + \text{HBr}$)を加え十分に攪拌した後、水層に飽和 NH_4PF_6 水溶液を加え、 0°C で約10時間放置して結晶を得た。 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}]\text{I}_3$ は、ルテノセンを四塩化炭素に溶解し、過剰量のヨウ素を加え、アセトニトリルから再結晶をして得た。 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}]\text{BF}_4$ は、先に合成した $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}]\text{I}_3$ をニトロメタンに溶解し、 AgBF_4 を加え、ここで沈殿する AgI を濾過し溶液を蒸発乾固後、ジクロロメタン+エーテル溶液から再結晶をして得た。

3. ^{99}Ru メスバウアースペクトルの測定

^{99}Ru メスバウアー分光に用いた線源 ^{99}Rh は、理研旧160cmサイクロトロンで、濃縮 ^{99}Ru 金属(97%)を陽子照射($\sim 12\text{MeV}$)し、(p, n)反応により調製した。吸収体のルテノセンハロゲン付加物はそれぞれ約8gを使用した。線源、吸収体ともに液体ヘリウム温度に保持し、1試料につき約3週間測定した。

4. 結果

得られた ^{99}Ru メスバウアースペクトルを図1に示す。 ^{99}Ru メスバウアー分光では、電場勾配のみによる分裂の場合、それぞれ3本の遷移からなる非対称のダブルレットがスベ

こばやしよしお、おかだたくや、あんべふみとし、わたなべまさのぶ、かただもとみ、さのひろとし

クトルに現れるが、得られたスペクトルには、典型的な四極分裂による1組のダブルットが観測された。四極分裂の大きさは、Br付加物とCl付加物ではニュートラルなルテノセンに比べて約2倍となり、またI付加物でも広がっている傾向が見られた。一方、I.S.の値もルテノセンに比べ、ルテノセンハロゲン付加物はいずれもプラス側に変化した。

これらメスバウアー分光で得られた結果とNMRスペクトルから、Ruイオンの化学状態について、同形のフェロセン付加物と比較しながら考察する。

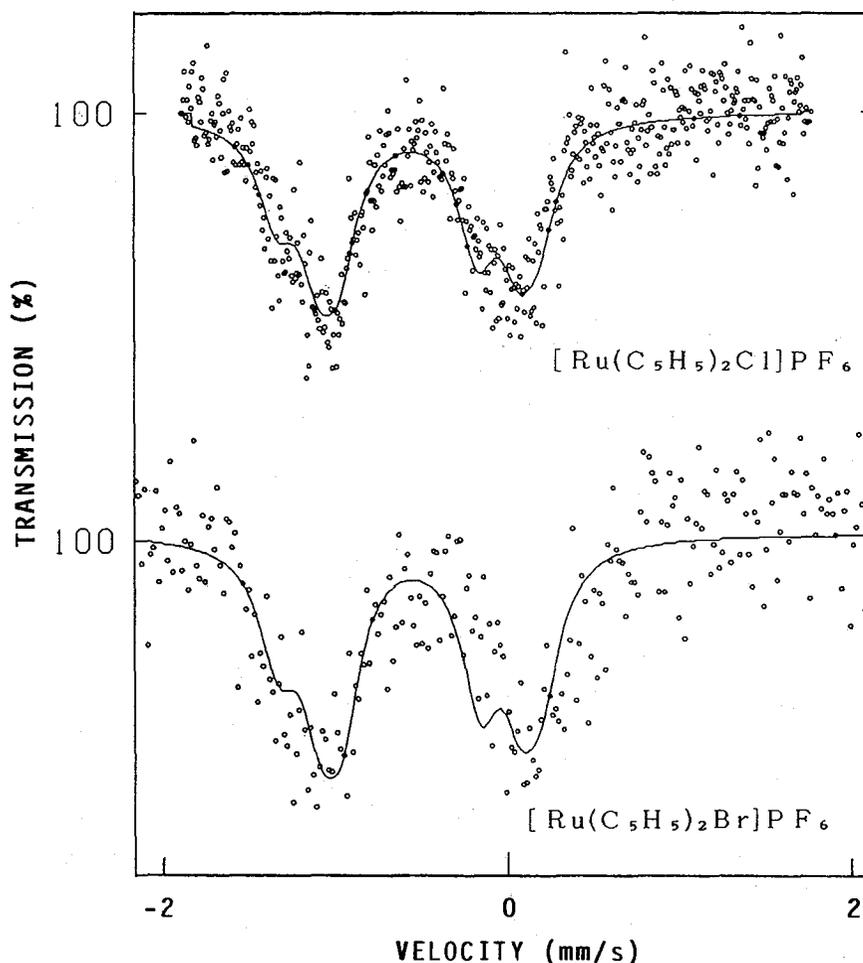


図1. 5 KにおけるCl付加物とBr付加物の⁹⁹Ruメスバウアースペクトル

REFERENCES:

- 1) M. Watanabe, I. Motoyama, and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2103 (1986)
- 2) M. Watanabe, I. Motoyama, and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2109 (1986)
- 3) M. Watanabe, K. Sato, I. Motoyama, and H. Sano, Chem. Lett., 1775, (1983)

⁹⁹Ru MOSSBAUER SPECTROSCOPY ON HALOGEN ADDUCTS OF RUTHENOCENE DERIVATIVES
The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN), Yoshio KOBAYASHI,
Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE.

Tokyo Metropolitan Univ., Masanobu WATANABE, Motomi KATADA, Hirotoishi SANO.

(東理大・理) ○阿久津理子, 池浦広美, 佐藤春雄

【序】 固体表面上に吸着した分子の存在状態及び化学的挙動を知ることは触媒化学などの見地から重要であり、興味深い。我々は既にシリカゲル表面上に担持させたフェロセン($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)の存在状態、化学反応性及び光化学反応の、メスバウアー分光法及び拡散反射紫外可視分光法による研究を報告した。本研究ではフェロセン、アセチルフェロセン及び1-1'ジアセチルフェロセンの存在状態の相違によるメスバウアー共鳴強度の変化に着目し、鉄をプローブとしてメスバウアー分光法により吸着状態を検討した。またシリカゲルと担持分子との相互作用を詳しくみるために、FT-IR及び紫外可視分光法も併用し研究した。

【実験】 富士デヴィソン製のフジ・シリカゲルA(表面積 $650\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.36\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔直径 22\AA)を100~200meshに粉碎し、 180°C で3時間乾燥した。フェロセン、アセチルフェロセン及び1-1'ジアセチルフェロセンのベンゼン溶液にシリカゲルを窒素雰囲気下でそれぞれ30分浸しなじませた後、真空乾燥して試料を調整した。メスバウアー分光器は、Wissel 1200型スペクトロメーターを用い、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ を線源として各試料共85K~298Kの間の種々の温度で測定を行った。速度軸は純鉄を基準とした。ただしこれらの物質は固体では安定であるがシリカゲル上に担持させると空気酸化されやすくなるため、メスバウアースペクトル測定に用いる専用の密閉型サンプルホルダーを制作し測定に用いた。さらにこれらの試料のFT-IR、紫外可視及び拡散反射スペクトルの測定を行なった。

【結果と考察】 シリカゲルに担持させたフェロセン及びアセチルフェロセンのメスバウアースペクトルの温度による変化を図1、2にそれぞれ示した。

フェロセンをシリカゲルに担持した試料を、窒素中で試料ホルダーに密閉しメスバウアースペクトルを測定すると、室温では図1に示したように吸収が認められなかった。しかし温度を下げると2価の鉄のdoubletの吸収が出現した。このピークの相対強度は温度の低下に伴い増加した。アセチルフェロセンをシリカゲルに担持した試料もフェロセンを用いた場合と同様に室温では吸収が認められず、低温では2価の鉄のdoubletの吸収が観測された(図2)。一般に温度の上昇に伴いメスバウアー核の平均自乗変位が増大するため無反跳分率が低下し、ピーク強度が減少する。フェロセンを担持した試料では250Kで吸収が認められたのに対し、アセチルフェロセンを用いた試料では120Kにおいても吸収が認められなかった。このことからシリカゲルに担持した場合、フェロセンに比べアセチルフェロセンでは鉄原子の平均自乗変位が大きく無反跳分率が小さいことが明らかになった。メスバウアーパラメーター及びFT-IRの結果よりフェロセンはシクロペンタジエニル環の π 電子とシリカゲル表面上のシラノール基の-OHとの相互作用で結合していると推定されるが、アセチルフェロセンはフェロセンとは異なった相互作用によってシリカゲル上に担持されていることが示唆される。一つの可能性として、アセチルフェロセンのアセチル基の酸素($>\text{C}=\text{O}$)がシラノール基の-OHと水素結合しており、シクロペンタジエニル環及び鉄原子はアセチル基を介してシリカゲルに吸着し、鉄原子の揺らぎが増加して平均自乗変位がかなり大きくなっ

あくつのりこ いけうらひろみ さとうはるお

ていることが考えられる。

また空気中ではシリカゲルに担持したフェロセンは速やかに酸化される。一部酸化された試料のメスバウアースペクトルを測定すると、室温では3価の鉄のsingletの吸収のみで、78Kではそれに加えて2価の鉄のdoubletの吸収が認められた。フェロセンは酸化されてフェリシニウムイオンを生じ、それがスペクトルに観測されたのであると考えられる。フェロセン(Fe^{2+})は室温で吸収が現れず、フェリシニウムイオン(Fe^{3+})では現れるということは、両者の吸着状態に大きな違いがあることを示唆している。フェロセンは前述したようにシクロペンタジエニル環の π 電子により吸着している可能性が大きい。フェリシニウムイオンではイオン結合していることが考えられる。フェロセンの酸化が進行するにつれてシラノール基の吸収が減少することがIRスペクトルより明らかであり、フェリシニウムイオンは水素解離によって生成した Si-O^- とのイオン結合で吸着していることが示唆された。

アセチルフェロセンを担持した試料においても、酸化されると室温で3価の鉄の吸収が現れた。これよりアセチルフェリシニウムは、アセチルフェロセンについて考えたようなアセチル基を介した吸着ではなく、フェリシニウムイオンと同様にイオン結合による吸着をしている可能性が示唆された。またフェリシニウムイオンでは鉄の3価の吸収はsingletであったのに対し、アセチルフェリシニウムではdoubletであった。アセチルフェロセンはシクロペンタジエニル環にアセチル基が結合しているため対称性が低く電場勾配が大きく、 Fe^{3+} においても四極分裂が認められたのであろう。

フェロセンのアセチル基の置換による効果を系統的に研究するため、現在1-1'ジアセチルフェロセンをシリカゲルに担持した試料について研究中であり、またシリカゲルの種類による吸着状態の変化なども検討中である。

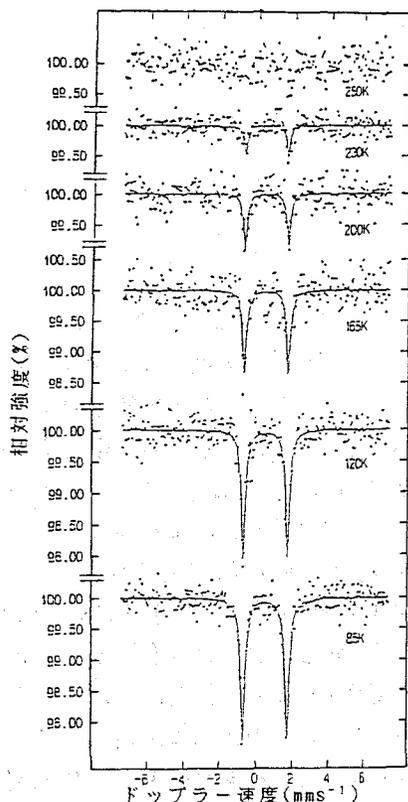


図1 フェロセンをシリカゲルに担持した試料のメスバウアースペクトル

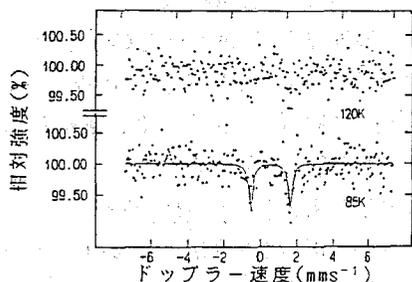


図2 アセチルフェロセンをシリカゲルに担持した試料のメスバウアースペクトル

A MÖSSBAUER STUDY OF THE CORRELATION BETWEEN ADSORPTION STATE AND RESONANCE EFFECT MAGNITUDE IN FERROCENE SUPPORTED ON SILICA GEL
Faculty of Science, Science University of Tokyo,
Noriko AKUTSU, Hiromi IKEURA, Haruo SATO

2B13

アルカリ金属イオン交換Y型ゼオライト細孔中に捕捉された
フタロシアニン鉄(II)のピリジン反応性

(東大理・東水大水産*) ○田中美穂・葉袋佳孝・渡部徳子*・富永 健

【序】 NaYゼオライト細孔中(細孔の大ききさ13.7Å)に捕捉されたフタロシアニン鉄(II)(FePc)(分子径13Å)の一部は、大過剰のピリジン存在下でもピリジン付加物(FePc(py)₂)とならない。これは、細孔中でピリジンを付加するに十分な空間的ゆとりを有するFePcのみがFePc(py)₂となるためと考えられる。従って、ゼオライト細孔の大ききさを変化させれば、FePcに対するピリジンの反応性が大きく変化することが予測される。NaYゼオライト細孔中に捕捉されたFePcはアルカンなどの酸化触媒として機能することが最近知られたが、このような触媒活性にも細孔の大ききさの違いが影響を及ぼしている可能性がある。本研究では、ゼオライト細孔の大ききさをK⁺、Rb⁺イオン交換により制御し、捕捉されたFePcのピリジンとの反応性の変化をメスバウアー分光法などにより検討した。

【実験】 NaYゼオライト(UCC SK-40)中のNa⁺イオンをK⁺およびRb⁺イオンと交換し、アルカリ金属イオン交換Y型ゼオライトを得た。このY型ゼオライトにノナカルボニル鉄(Fe₂(CO)₉)と水を反応させて鉄を担持し、室温で空気酸化した。水素処理後、フタロニトリルと反応させ、さらにピリジン洗浄した。得られたゼオライト中のFePcまたはFePc(py)₂のキャラクタリゼーションを⁵⁷Feメスバウアー分光法、ESRで行った。イオン交換率などはICP発光分光法で求めた。

【結果と考察】 NaYゼオライト
Fe₂(CO)₉担持量0.33g/(NaYゼオライト1g)の場合のメスバウアースペクトル(図1-a)の2組の吸収のパラメーターは、IS=0.48mm/s, QS=2.62mm/s(FePc)とIS=0.32mm/s, QS=1.96mm/s(FePc(py)₂)であり、多結晶状態のパラメーターと一致した。吸収面積比より求めたFePc(py)₂/(FePc+FePc(py)₂)はこの試料では0.86であっ

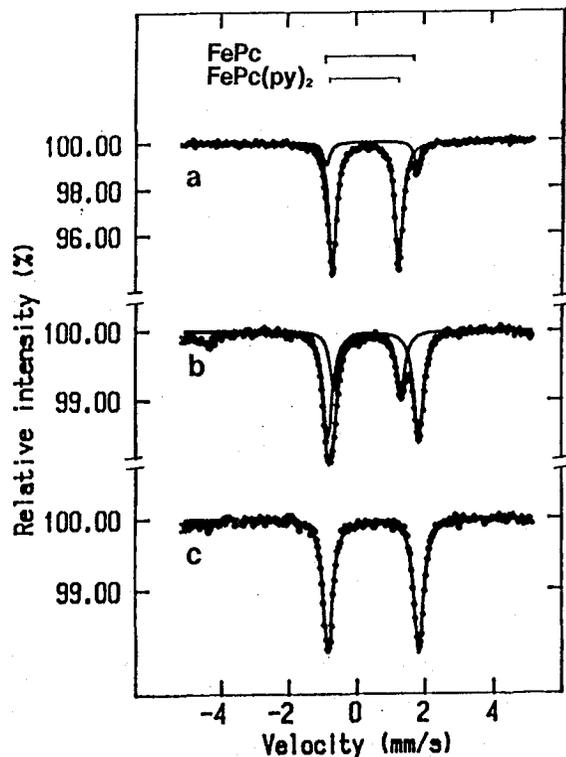


図1 ゼオライト細孔中に捕捉されたFePcとFePc(py)₂のメスバウアースペクトル(78K)
a:NaYゼオライト b:KYゼオライト
c:RbYゼオライト

たなかみほ・みないよしたか・わたなべとくこ・とみながたけし

た。ESRからはFePc(S=1)のシグナル($g=6$)の線幅より鉄イオン間の距離を推定することができる。この場合、FePcの鉄イオンは集合状態にあった。ゼオライト細孔中でFePcが分散している場合、FePc(py)₂が生成するとみられる。このようなFePc(py)₂が生成し易い条件で試料を調製したが、FePc(py)₂/(FePc+FePc(py)₂)には試料ごとによりばらつき(0.80±0.12)がみられた。この場合、1細孔中に含まれる平均鉄原子数は0.95±0.31であった。同じ調製条件でも、試料調製中の鉄の移動などの微妙な変化が、FePc(py)₂の生成量に影響すると考えられる。

KY, RbYゼオライト NaYゼオライトと同一の実験条件で試料を調製した。KYゼオライトの場合のメスバウアースペクトル(図1-b)にもFePcおよびFePc(py)₂の吸収がみられるが、

FePc(py)₂の生成量は、NaYゼオライトと比較して明らかに小さい。また、ゼオライト細孔中に含まれる鉄原子の数は、僅かに多く、これは未反応の酸化鉄の存在によって鉄原子数が過剰に見積られているためと考えられる。RbYゼオライトの場合(図1-c)にはFePc(py)₂の生成量はNaYやKYゼオライトと比較して少量であった。

まとめ NaYゼオライトとアルカリ金属イオンとの交換は13Aの細孔表面のサイトで選択的に起こることが知られている。したがって、イオン交換されたY型ゼオライトの細孔の大きさはNaY>KY>RbYの順に小さくなっている。図2にNa, KおよびRbのイオン半径に対するFePc(py)₂/(FePc+FePc(py)₂)の変化を示した。試料の間にばらつきはみられるものの、明らかにイオン半径が大きくなる(細孔の大きさは小さくなる)につれてFePc(py)₂の生成量は少なくなっている。担持された鉄の状態も考慮すべき点ではあるが、細孔の大きさが捕捉されたFePcのピリジン反応性を決定する重要な要因とみられる。

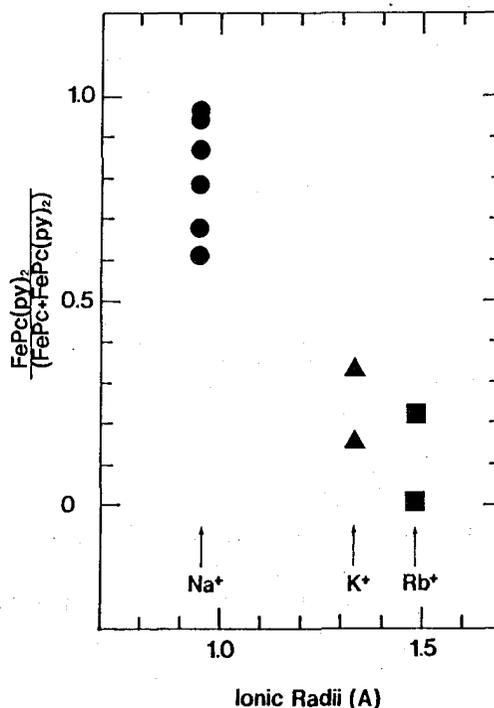


図2 イオン半径に対するFePc(py)₂/(FePc+FePc(py)₂)の変化

REACTIVITY OF PYRIDINE TO PHTHALOCYANINEIRON(II) ENCAPSULATED IN Y-TYPE ZEOLITE EXCHANGED BY ALKALI METALS

Miho TANAKA, Yoshitaka MINAI, Takeshi TOMINAGA, Faculty of Science, The University of Tokyo, and
Tokuko WATANABE, The Tokyo University of Fisheries

(九大理・九大工*)前田米蔵、○野田陽介、岡井富雄*、高島良正

【序論】

Y型ゼオライトは鉄を担持させると炭化水素の異性化反応の触媒能を示すことが確認されている。担持された鉄はゼオライトの表面に鉄酸化物粒子として存在し、その粒径が小さいほど触媒能が高いということが以前当研究室で行われた研究により明らかになっている。このことから、より小さな粒径の鉄酸化物をゼオライトの表面に調製することでさらに高い触媒能が得られると考えられる。ところで、一般にアルコール性水酸基の多くは配位子として働かないが、ポリビニルアルコール(PVA)は鉄及びその他の金属イオンと安定な水溶性錯体を形成することが知られている。このPVA-Fe(III)錯体は水溶液中pH3.5以上の条件でFe(OH)₃のクラスターをPVAが疎水的に取り囲む形の構造を取っており、またそのクラスターの粒径は20Å以下であるとの報告がなされている¹⁾。このことに着目し、PVA-Fe(III)錯体をもちいてゼオライトの表面に出来る限り小さな粒径の鉄酸化物粒子を調製し、生成した鉄酸化物の⁵⁷Feメスバウアースペクトルによるキャラクタリゼーションをおこなったので報告する。

【実験】

色々と検討した結果、以下の条件で試料の調製を行った。PVA(1.1g)を蒸留水(20ml)に溶解させ、この溶液に硝酸鉄(1.0g)を蒸留水(5ml)に溶解させて加えた。この混合溶液を70°Cで3時間加熱攪拌した後、水で冷却し、Y型ゼオライトLZY-82(2.0g)を蒸留水(5ml)に懸濁させて加えた。この加熱の際、溶液の色は黄褐色から赤褐色へと変化した。これに0.1~0.4 mol l⁻¹のアンモニア水を加えてpH7に調節すると褐色のゲル状生成物が得られた。このゲル状の生成物を3000rpmで30分間遠心分離し、100°Cで乾燥した後、500°Cで2時間焼成して試料とした。同様の調製法をもちいて、硝酸鉄の代わりに塩化鉄(0.67g)をもちいた試料も調製した。また焼成の前、途中および後の鉄酸化物の化学種の変化を追跡するために、⁵⁷Feをドーブした試料も調製した。この試料は各試薬の量を1/10、蒸留水の量だけ1/3にして調製を行い、ゲル状の生成物を100°Cで乾燥させて300°C、500°Cで焼成し各段階で試料を得た。

【結果と考察】

硝酸鉄をもちいて調整した試料のメスバウアースペクトルを図1に示す。298Kにおけるスペクトルに磁気分裂のピークが現れており、

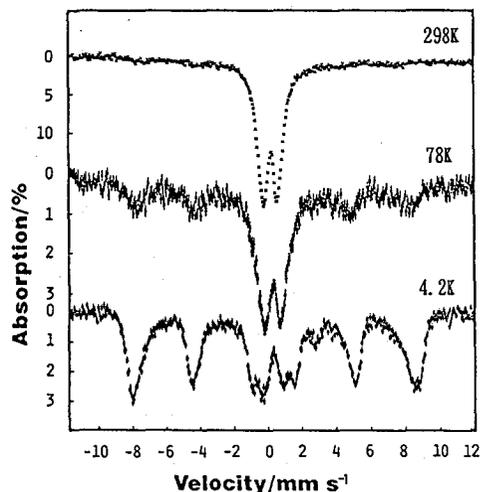


図1. 500°Cで2時間焼成した試料のメスバウアースペクトル

ままだよねぞう、のたようすけ、おかいとみお、たかしまよしまさ

このことからすでに粒径約100Åの鉄酸化物粒子が存在している事が過去における電子顕微鏡をもちいた研究などとの比較から経験的にわかる。次に4.2Kにおけるスペクトルの磁気分裂ピークをみると、半値幅が0.95~1.55 mm s^{-1} と比較的大きく、四極分裂値も0.181 mm s^{-1} と0に近いことから、生成した鉄酸化物の化学種は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であると考えられる。また中央にゼオライトの交換基に結合したと考えられるFe(III)とFe(II)の常磁性ダブルットのピークがみられ、すべての鉄が鉄酸化物粒子としては存在していないことを示している。100°Cで乾燥させただけの試料のメスバウアースペクトル図2には298K、78Kともに磁気分裂のピークが全く現れておらず、存在する鉄酸化物の粒径がかなり小さいことを意味している。また4.2Kにおけるスペクトルにはゼオライトの交換基に置換している常磁性Fe(III)のダブルットピークが見られず、この段階では鉄はすべて水酸化物またはオキシ水酸化物として存在しており、ゼオライトの交換基には置換していないと考えられる。次に300°Cで焼成した試料のメスバウアースペクトルを図3に示す。78KにおいてFe(II)のダブルットピークが現れてきており、鉄酸化物の一部が還元されていることがわかる。ところで、4.2Kにおけるスペクトルを見ると、中央に小さな常磁性Fe(III)のダブルットピークが見られる。これは300°C付近でゼオライトのアンモニウム基が分解し、鉄酸化物の一部がゼオライトの交換基と置換反応を起こしたためと考えられる。また図1との比較により300°C以上の焼成によって、鉄酸化物粒子の凝集が起こっていることがわかる。

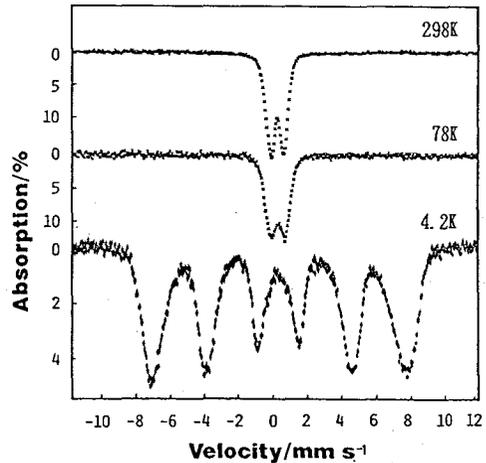


図2. 100°Cで乾燥させた試料のメスバウアースペクトル

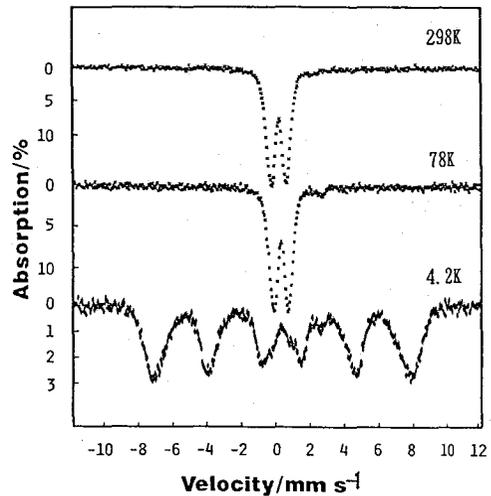


図3. 300°Cで焼成した試料のメスバウアースペクトル

¹⁾ H. Yokoi, K. Yagishita and Y. Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 3(1990)
 CHARACTERIZATION OF SUPERFINE IRON OXIDES ON ZEOLITE SURFACE
 PREPARED IN POLYVINYLALCOHOL-WATER SOLUTION.
 Faculty of Science, Kyushu University, Yonezo MAEDA, Yosuke NODA and
 Yoshimasa TAKASHIMA
 Faculty of Engineering, Kyushu University, Tomio OKAI

2B15

光メモリー材料としての酸化ガラスの構造、赤外線透過能および
 γ 線照射効果

(九大理) 西田 哲明・○山田 美保・市居 朋子・高島 良正

TeO_2 をベースとするテルル酸塩ガラスは、高屈折率や高誘電率に加えて優れた赤外線透過性やガラス転移温度が低いことで知られており、優れた光メモリー材料としての期待が寄せられている。また Ga_2O_3 と Al_2O_3 をベースとするガリウム酸塩ガラスとアルミン酸塩ガラスも同様に可視から赤外にかけて高い光透過性を有し、構造と物性の両面に共通した特徴を持っている。本研究では、メスバウアープローブとして数mol%の Fe_2O_3 を含む一連の高度機能性ガラスを調製し、メスバウアースペクトル法、示差熱分析(DTA)および赤外分光法を用いて、これらのガラスの局所構造を明らかにし、さらに赤外線透過能を明らかにした。また γ 線照射により生じる構造、ガラス転移温度(T_g)および赤外線透過能の変化についても研究を行った。

【実験】 $x\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (95-x)\text{TeO}_2 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示されるリンテルル酸塩ガラスは、試薬特級の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 TeO_2 ならびに Fe_2O_3 を精秤し、混合したものを電気炉中、 850°C で1時間溶融した後、氷水で急冷して調製した。 $60\text{CaO} \cdot 35\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスおよび $60\text{CaO} \cdot 39\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスは同様に、 $1400\sim 1550^\circ\text{C}$ の溶融により調製した。メスバウアー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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。赤外吸収スペクトルはKBr錠剤法により $400\text{--}4300\text{cm}^{-1}$ の領域で測定した。 10^8R までの ^{60}Co - γ 線照射は、 $5 \times 10^5\text{R/h}$ の線量率で常温で行った。また結晶化温度(T_c)およびガラス転移温度(T_g)付近でのアニーリングによる透過率の変化についても実験を行った。

【結果と考察】本研究で調製したガラスのメスバウアースペクトルは、図1に示すように常磁性 Fe^{3+} によるダブルレットピークから成っている。図2に示したリンテルル酸塩ガラスの異性体シフト(δ)の値は、 P_2O_5 濃度が低い場合には $0.39 \pm 0.01\text{ mm s}^{-1}$ 付近の値をとり、 P_2O_5 濃度が高い($\text{P}_2\text{O}_5 \geq 28\text{ mol}\%$)場合には $0.42 \pm 0.01\text{ mm s}^{-1}$ 付近の値をとっている。異性体シフトの値が 0.40 mm s^{-1} 以下の場合には、鉄イオンは4配位として、また 0.42 mm s^{-1} 以上の場合には、6配位として存在することが報告されている。¹⁾ またアルカリテルル酸塩ガラスおよびアルカリ土類テルル酸塩ガラスでは、 Fe^{3+} は4配位で、テルル酸塩ガラスのマトリックスを構成する歪んだ TeO_4 三方両錐中の Te^{4+} の位置に存在することが報告されている。²⁾ 一方、西田らが先に行ったリン酸塩ガラスの研究では、鉄イオンは6配位で網目修飾イオンとして存在することが報告されている。³⁾ リンテルル酸塩ガラスの四極分裂(Δ)は、 P_2O_5 濃度が25 mol%以下ではほぼ一定の値をとるが、25 mol%以上になると急激に減少している。また線幅の値も P_2O_5 濃度が25 mol%で極小値をとっている。更にDTA測定からは P_2O_5 濃度が28 mol%以上になるとリン酸塩ガラス相の T_g を示す新たなピークが現れる。以上の結果

にしだてつあき・やまだみほ・いちいともこ・たかしまよしまさ

から、 P_2O_5 濃度が25 mol%以下の領域ではテルル酸塩ガラスとしての構造が優勢であり、 P_2O_5 濃度が25 mol%以上の領域ではリン酸塩ガラスとしての構造が優勢になると考えられる。図3は $95TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスをバルク(板状)のまま熱処理した時の時間変化に対する透過率の変化を、赤外透過スペクトル(挿入図)とともに示したものである。透過端は 1700 cm^{-1} ($5.9\ \mu\text{m}$) でほぼ一定であるが、透過率はアニーリング時間とともに減少している。また $60CaO \cdot 35Al_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスと $60CaO \cdot 39Ga_2O_3 \cdot 1Fe_2O_3$ ガラスの透過端はそれぞれ 1780 cm^{-1} ($5.6\ \mu\text{m}$) と 1500 cm^{-1} ($6.7\ \mu\text{m}$) で、アルミン酸塩ガラスの透過率は T_g 付近でのアニーリングにより5.3%から3.8%へ減少し、ガリウム酸塩ガラスの透過率は6.5%から1.5%まで減少している。この透過率の減少は、アニーリングによりガラスの結晶化が起るためと考えられ、これらのガラスが情報の書き込みや消去が可能な、優れたメモリー材料であることを示している。 $60CaO \cdot 35Al_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスの赤外吸収スペクトルでは、結晶化により生成したマイエナイト(mayenite)相による吸収が 837 cm^{-1} に観測され、併せて 571 cm^{-1} にはガラス相内に新たに生成したFe-O-Fe結合による吸収が観測されている。ガラスの結晶化に伴って生じる、マイエナイト相の生成はメスバウアースペクトルでは、線幅の減少($0.65 \rightarrow 0.41\text{ mm s}^{-1}$) と四極分裂の顕著な増加($1.29 \rightarrow 1.67\text{ mm s}^{-1}$)の形で観測されており、 Fe^{3+} はマイエナイト相中でも Al^{3+} と置換している。

【参考文献】1) T.Nishida, J.Non-Cryst.Solids, 108, 87-98 (1989). 2) T.Nishida, M.Yamada, and Y.Takashima, J.Mater.Sci., in press. 3) T.Nishida, T.Shiotsuki, and Y.Takashima, J.Non-Cryst.Solids, 43, 115-122 (1981).

STRUCTURE, IR-TRANSPARENCY, AND THE γ -RAY IRRADIATION EFFECT OF OXIDE GLASSES HAVING AN OPTICAL MEMORY EFFECT

Tetsuaki NISHIDA, Miho YAMADA, Tomoko ICHII, and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

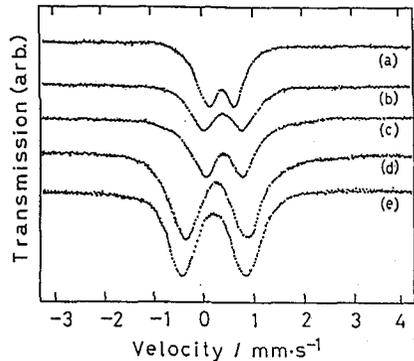


Fig.1. (a) $25K_2O \cdot 70TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$, (b) $25MgO \cdot 70TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$, (c) $25P_2O_5 \cdot 70TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$, (d) $50CaO \cdot 40Ga_2O_3 \cdot 10Fe_2O_3$, (e) $60CaO \cdot 35Al_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスのメスバウアースペクトル

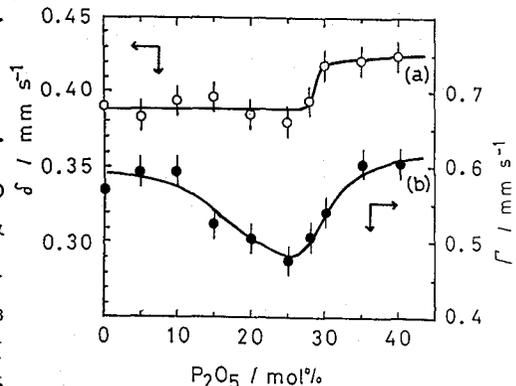


Fig.2. $xP_2O_5 \cdot (95-x)TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスの (a)異性体シフト並びに(b)線幅の組成依存性

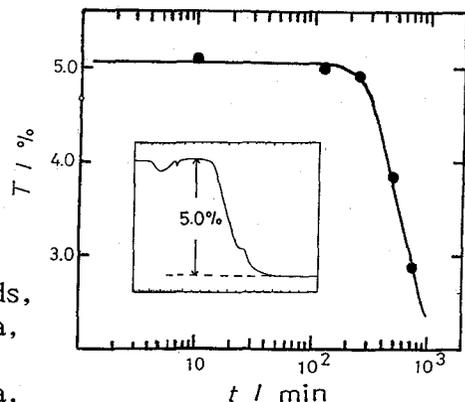


Fig.3. $95TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスのアニーリングによる透過率の変化

2B16

鉄を含むチタン酸塩ガラスおよびセラミックスの ^{57}Fe -メスバウアー
スペクトルとIRスペクトル

(九大理) ○西田 哲明、山口 康治、山田 美保、高島 良正

TiO_2 をベースとする多くの結晶はペロブスカイト構造(Ti^{4+} は6配位)を有することで知られている。それらは熱膨張率が低く、優れた誘電体としても知られている。これに対して、 TiO_2 をベースとする酸化物ガラスの構造と物性に関する研究はそれほど行われていない。赤外吸収スペクトルと光音響スペクトルを用いたチタン酸塩ガラスの研究では、4配位と6配位の Ti^{4+} が観測されており、両者の割合はガラスの組成に応じて連続的に変化することが報告されている。¹⁾ ガラスでは少量の金属イオン(例えば Fe^{3+} や Sn^{4+})を、ガラス骨格を構成しているイオン(例えば Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ti^{4+})と容易に置換できるので、メスバウアースペクトルの測定を通してガラス骨格の局所構造を知ることが可能となる。本研究では TiO_2 の一部を Fe_2O_3 で置換した $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系ガラスと $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 系セラミックスを調製し、メスバウアースペクトルと赤外吸収スペクトルの測定からそれらの局所構造を明らかにした。また $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系ガラス小片の赤外透過スペクトルの測定から、同ガラスは波長 $5.4\mu\text{m}$ (1850cm^{-1})までの赤外線をよく透過することを見いだした。

【実験】 $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの調製は、試薬特級の K_2CO_3 、 TiO_2 ならびに Fe_2O_3 を用いて行った。まずこれらの試薬の必要量を精秤し、よく混合後白金るつぼに取り、電気炉中 1400°C で2時間熔融後、氷水で急冷した。その結果、 $35\leq x\leq 60$ の範囲で褐色透明なガラス試料が得られた。一方 $x\text{CaO}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot5\text{Fe}_2\text{O}_3$ セラミックスは、同様に 1400°C で30分熔融後、電気炉中で徐冷することにより調製した。メスバウアースペクトルとDTAの基準物質としては、それぞれ金属鉄と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。また赤外吸収スペクトルの測定にはKBr法を用い、赤外透過スペクトルの測定にはガラス小片(薄片)をそのまま用いた。

【結果と考察】図1に $45\text{K}_2\text{O}\cdot50\text{TiO}_2\cdot5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスと $45\text{CaO}\cdot50\text{TiO}_2\cdot5\text{Fe}_2\text{O}_3$ セラミックスの室温でのメスバウアースペクトルを示す。ガラス試料の場合にはいずれも Fe^{3+} によるダブルレットのみであるが、セラミックス試料の場合には図1(b)に示すように Fe^{2+} による吸収も観測される。図1(a)からも分かるように、 $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラスの異性体シフトは $0.20\sim 0.23\text{mm s}^{-1}$ 程度である。このことから Fe^{3+} は4配位の Ti^{4+} と置換していることが分かる。図2に示したガラスの赤外吸収スペクトルで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による 542cm^{-1} の固有な吸収(図2(g))が観測されないことから、これらのガラスにおいて元素置換($\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Ti}^{4+}$)が起きていることが分かる。

図2で 880cm^{-1} と 640cm^{-1} に観測される二つのピークは、それぞれ TiO_4 四面体と TiO_6 八面体に帰属されるので、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ ボンドの長さは四面体を構成する $\text{Ti}^{4+}-\text{O}$ ボンドの長さと同程度であると考えられる。すなわち、 Fe^{3+} は Ti^{4+} と同様の振動状態にあり、 Fe^{3+} はあたかも Ti^{4+} であるかのような挙動をしていると言える。また図2からは、 K_2O 濃度が高くなる程 TiO_4 四面体の相対強度が高くなっていることが分かる。

にしだてつあき、やまぐちやすはる、やまだみほ、たかしまよしまさ

この $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスでは、 K_2O 濃度が高くなると異性体シフト、四極分裂 ($0.7\sim 0.8\text{ mm s}^{-1}$) のいずれも直線的に減少することから、 TiO_4 四面体中に非架橋酸素が生成していることが分かる。

図3には $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスのガラス転移温度 (T_g) を四極分裂に対してプロットしている。両者には直線関係が成立し、西田らが最近、酸化ガラスについて見いだした " $T_g - \Delta$ 則"²⁾ を良く支持する結果となっている。すなわち T_g はガラス骨格を構成する原子(ここでは Ti^{4+}) と酸素からなる多面体のひずみ(球対象からのずれ) に比例して、変化している。

$x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外透過スペクトルは、いずれの場合にも波長 $5.4\mu\text{m}$ (1850 cm^{-1}) に透過端が観測される。 $3\mu\text{m}$ (3330 cm^{-1}) 付近に水による吸収が観測されるが、その吸収強度は 200°C での熱処理により減少する。

$x\text{CaO}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ セラミックスの Fe^{3+} の異性体シフトはいずれの場合 ($5 \leq x \leq 50$) も 0.38 mm s^{-1} 程度の値をとり、四極分裂も 0.6 mm s^{-1} 付近で一定となっている。 Fe^{2+} の異性体シフトは 0.76 mm s^{-1} 付近でほぼ一定となっており、四極分裂は CaO 濃度の増加により 2.1 mm s^{-1} から 2.6 mm s^{-1} に増えている。またこれらのセラミックス試料では CaO 濃度の増加と共に Fe^{2+} の割合が直線的に増加 ($x=5$ のとき 7% で、 $x=50$ のときは 25%) している。この Fe^{2+} の増加は非架橋酸素の生成に伴い、酸素から Fe^{3+} への電子移動が生じるためと考えられる。

【参考文献】 1) T.Yoshimaru, Y.Ueda, K.Morinaga, and T.Yanagase, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 481-486 (1984). 2) T.Nishida, H.Ide, and Y. Takashima, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **63**, 548-553 (1990).

⁵⁷Fe-MÖSSBAUER SPECTRA AND IR SPECTRA OF TITANATE GLASSES AND CERAMICS CONTAINING IRON

Tetsuaki NISHIDA, Yasuharu YAMAGUCHI, Miho YAMADA, and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

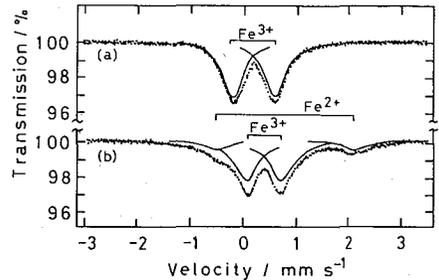


Fig. 1. $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラス(a)および $x\text{CaO}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ セラミックス(b) のメスバウアースペクトル

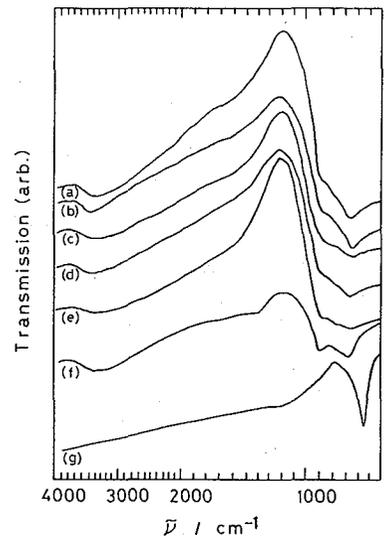


Fig. 2. $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの IR スペクトル; (a): $x=35$, (b): $x=40$, (c): $x=45$, (d): $x=50$, (e): $x=55$, (f): $x=60$. (g): Fe_2O_3

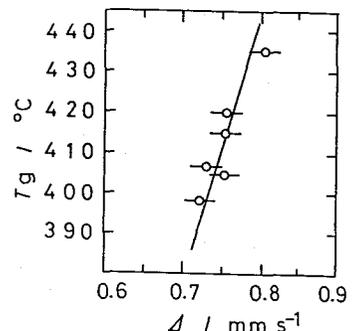


Fig. 3. $x\text{K}_2\text{O}\cdot(95-x)\text{TiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの T_g と四極分裂の相関

2B17

YBCO系超伝導セラミックスの ^{119}Sn -メスバウアー効果

—格子振動のソフト化と超伝導発現温度の相関—

(九大理、都立大理*) ○西田哲明、片田元己*

(近畿大九州工) 荒川 剛、松本泰國

西田らは一昨年(1987)の放射化学討論会(原研)で、 Fe^{3+} は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系酸化物超伝導体中で1次元のチェーンを構成するCu(1)サイトと、2次元面を構成するCu(2)サイトの双方と置換することを明らかにした。¹⁾ また $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線照射により、2次元のCu(2)サイトが超伝導に直接関与していることの確証を得た。¹⁾ 昨年(1988)の放射化学討論会(広島大)では、0.5%の ^{119}Sn を含む $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系酸化物超伝導体($y=0.15$)を調製し、 Sn^{4+} がCu(1)サイトとのみ置換することを明らかにした。²⁾ またメスバウアースペクトルの低温測定から、格子振動の大きさが一定になる温度(ソフト化温度)が超伝導の開始温度(オンセット温度=95K)とほぼ一致することを見いだした。このことから超伝導の発現は格子振動(フォノン)のソフト化と密接な相関があることを示した。本研究ではオンセット温度が60Kと48Kの $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_3\text{O}_{7-y}$ 系酸化物超伝導体($y=0.40$ ならびに 0.49)を新たに焼結—急冷法により調製し、低温におけるメスバウアースペクトルと電気抵抗の測定を行った。その結果上記の $y=0.15$ の場合と同様、格子振動のソフト化温度は各試料のオンセット温度と極めて良い一致を示していることを見いだした。これらのセラミックス試料に加えて、熔融—急冷法プラス熱処理により調製した $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_3\text{O}_{7-y}$ 系超伝導体についても同様の研究を行った。

【実験】異なるオンセット温度を示す、一連の超伝導セラミックスの調製は、試薬特級の Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO ならびに $^{119}\text{SnO}_2$ を用いて以下の要領で行った。(1)各試薬を精秤し、よく粉碎した後、 900°C で20時間加熱し、その後室温まで約6時間かけて冷却する。(2)これを粉碎した後、(1)の操作を繰り返す。(3)直径10ミリ、厚さ1ミリ程度のディスクに成型する。(4)オンセット温度が95Kの試料は、 920°C で20時間加熱し、その後 435°C まで6時間かけて冷却する。同温度で5時間加熱した後、室温まで冷却する。(5)これに対し、オンセット温度が60Kおよび48Kの試料は、 815°C および 900°C でそれぞれ20時間加熱後、液体窒素を用いて急冷する。またこれとは別に、上記のオンセット温度が95Kのセラミックス試料を 1400°C で10分間熔融後、急冷することにより新たに超伝導体の調製を行った。

メスバウアースペクトルの測定は室温から18Kの範囲で定加速度法で行い、線源として5mCiの $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ を用い、異性体シフトの基準物質としては BaSnO_3 を用いた。電気抵抗の測定はインジウムを電極として、四端子法により行った。また各試料の酸素欠陥量、 y はヨウ素滴定法により求めた。

【結果と考察】オンセット温度が95K、60Kならびに48Kを示す試料の電気抵抗の温度変化を図1に示す。図1(a)からオンセット温度が95Kの試料では、温度の低下と共に電気抵抗は直線的に減少し、93.0Kで抵抗ゼロになることが分かる。一方、図1(b)および図1(c)からは、温度の低下と共に抵抗が増大し(半導体的)、各オンセット温度(60

に)しだてつあき、かただもとみ、あらかわつよし、まつもとやすくに

Kおよび48K)以下で抵抗の顕著な減少が観測されている。超伝導が発現するオンセット温度は酸素欠陥量(y)と共に低下するが、オンセット温度が95K、60Kおよび48Kの試料の y はそれぞれ、0.15、0.40および0.49である。

図2には、各試料の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。いずれの場合にも吸収は非対称的で、高速度側に膨らみがある。スペクトルは中央のシングレット(4配位のCu(1))と弱い吸収強度を持つダブルレット(3配位のCu(1))との重なりとした場合が、最適のパラメータを与えてくれる。

図3にはメスバウアースペクトルの吸収(面積)強度の温度変化を示している。図3(a)では95-100K以下で面積強度が一定になっており、この変曲点は上記のオンセット温度(95K)と良く一致している。図3(b)の変曲点は60Kであり、図3(c)では45K付近に変曲点がある。これらの変曲点も上記のオンセット温度と極めて良く一致している。変曲点以下の温度では面積強度が一定になっていることから、超伝導の発現時において格子振動の大きさ(平均二乗変位)は一定となり、周囲の温度の影響を受けないことが分かる。また異性体シフトの値も、面積強度と同様の温度依存性を示すことから、格子振動の平均二乗速度も一定となることが分かる。このようにCu(1)サイトにおいて格子振動のソフト化が生じる温度とオンセット温度とが一致していることから、Cu(1)サイトの格子振動(フォノン)のソフト化が超伝導の発現と極めて密接な相関を持っていると結論される。オンセット温度の低下はCu(1)と結合する酸素原子(O(4))の変位に起因すると考えられる。

【引用文献】1) 第32回放射化学討論会講演予稿集3A04; T.Nishida, H.Ide, Y.Maeda, H.Nasu, T.Yagi, A.Sakai, and Y.Takashima, Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, 61-67 (1989).
2) 第33回放射化学討論会講演予稿集1B15; T.Nishida, M.Katada, and Y.Matsumoto, Jpn.J.Appl.Phys., 29, 259-263 (1990).

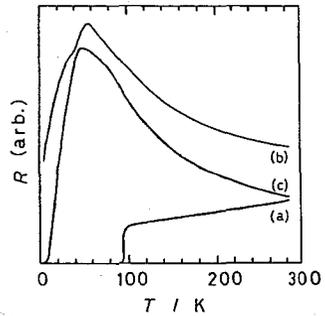


Fig. 1. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_3\text{O}_{7-y}$ の電気抵抗; (a): $y=0.15$, (b): $y=0.40$, (c): $y=0.49$

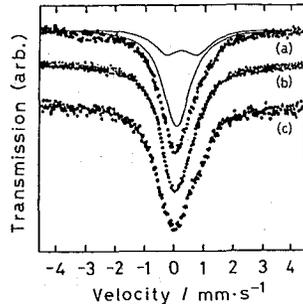


Fig. 2. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_3\text{O}_{7-y}$ の室温でのメスバウアースペクトル; (a): $y=0.15$, (b): $y=0.40$, (c): $y=0.49$

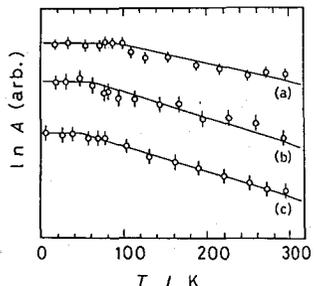


Fig. 3. メスバウアースペクトルの吸収強度の温度変化; (a): $y=0.15$, (b): $y=0.40$, (c): $y=0.49$

¹¹⁹Sn-MÖSSBAUER EFFECT OF SUPERCONDUCTING YBCO CERAMICS -CORRELATION BETWEEN THE SOFTENING OF LATTICE VIBRATION AND THE ONSET TEMPERATURE OF SUPERCONDUCTIVITY-
Tetsuaki NISHIDA, Faculty of Science, Kyushu University
Motomi KATADA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
Tsuyoshi ARAKAWA and Yasukuni MATSUMOTO, Faculty of Engineering, Kinki University in Kyushu

(金沢大・理) 中西 孝, ○濱 克宏, 炭谷幸伸

【はじめに】

地下水, 地表水, 海水などの天然水中の ppt~ppb レベルのウランの濃度と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を放射能測定により測定する場合には, 適当な方法によるウランの予備濃集をまず行ってから, 他の元素からの化学分離・精製と放射能測定を行う。その予備濃集操作では, 共沈法や捕集法が用いられる。我々は地下水, 地表水, 海水中のウラン濃度と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の測定をほぼルーチンに行ってきたが, そこでは鉄共沈法またはバッチ式かカラム式のキレート樹脂捕集法によってウランの予備濃集を行い, 陰イオン交換樹脂カラム法による分離・精製と電着線源の α 線スペクトロメトリーを行っている。ところが, ほとんど問題がないはずの方法で分析していても, 分析ミスをして著しく低いウラン回収率となることが時々ある。とくにウラン濃度が低い地下水試料に対して低いウラン回収率であると, 統計誤差のなるべく小さいデータを得ようとする上で問題となる。

そこで今回, まず予備濃集の段階に焦点を絞って, 低いウラン回収率をもたらすような分析ミスはどの操作条件で発生し易いかをさぐってみた。

【実験】

今回の検討のために用いた天然試料水は, 相対的に低アルカリ度であるが比較的ウラン濃度が高い地下水と, 地下水に比べて高アルカリ度である海水の2種である。それぞれ, 孔径0.4 μm のニュークリポアフィルターで懸濁物をろ別したものを1回の実験あたり1 ℓ ずつ使用した。pH2とした試料水の (i)煮沸の有無 と, (ii)鉄共沈法またはバッチ式キレート樹脂捕集法 (Na型のChelex-100, 50~100 meshを使用) でウランを予備濃集するさいのpH調整 を主な変数として, ウランの共沈または捕集挙動を調べた。すなわち, ろ過試料水中の全ウラン含量, 共沈または捕集された部分のウラン含量, 共沈または捕集後の上澄み中のウラン含量を定量し, 収支を確認しながら共沈または捕集のさいの固相/液相間でのウランの分配比を評価した。

【結果と考察】

鉄共沈法: pH2とした1 ℓ の試料水に対して10mgの Fe^{3+} を添加し, 地下水の場合は一且煮沸を行うが海水の場合は煮沸を行わないで, アンモニア水でpHを上げた場合の水酸化鉄(III)へのウランの共沈挙動を図1に示す。煮沸した地下水の場合, 7~9のpH範囲で高い鉄共沈分配比が得られた。一方, 煮沸操作を省いた海水ではpH6付近の狭い範囲でのみ比較的高い分配比を示すものの, その値は煮沸した地下水での最高値よりは低い。pH2とするが煮沸を省略した海水での共沈分配比のピーク領域は, 無電価の化学種 UO_2CO_3 が主要化学種であるpHに対応するので, pH2として加熱しなければ海水中の炭酸類を除去できないことを示している。なお, pH2の煮沸を省略した海水をpH10にすると比較的高い共沈

なかにしたかし, はまかつひろ, すみたにこうしん

分配比が測定されたが(図1), これはpH10でCaCO₃が沈殿するのでその効果と考えられる。煮沸を省略した高アルカリ度の試料水から収率よくウランを共沈させようとする場合には, CaCO₃も沈殿するpHとすればよいとも考えられるが, Caの存在はウランの分離・精製のためには好ましくない。鉄共沈法でウランの収率を低下させないキーポイントは共沈操作前の炭酸類の十分な駆出と共沈時のpHである。

キレート樹脂法: pH2で一旦煮沸した地下水1ℓに対し, 0.6g(乾重量)のNa型Chelex-100を添加してpH調整を行い, 2時間攪拌してウランをバッチ吸着させた場合の分配比(図2)は, pH3~7の範囲で相対的に高い値を示した。煮沸を省略した海水についての分配比は低めである。キレート樹脂法においては, バッチ吸着中にpHが若干上昇する

が, そのことによって極端に吸着分配比が低下することはないので, pH4でバッチ吸着を始めるのが安全であろう。

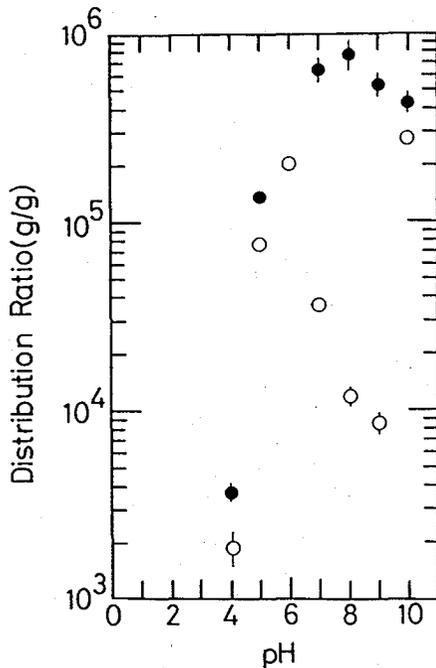


図1. 鉄共沈操作終了時のpHと天然水中ウランの共沈分配比*の関係。

- : 地下水; pH2で一旦煮沸してから共沈用pHに調整.
- : 海水; pH2とするが煮沸せずに共沈用pHに調整.

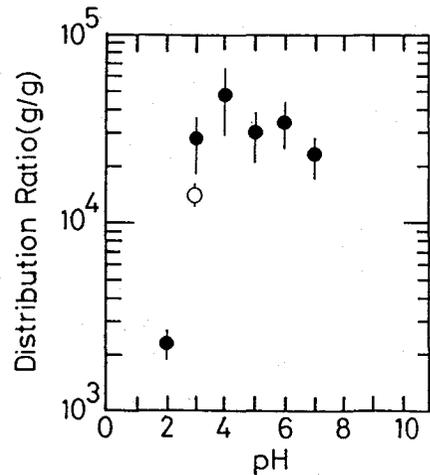


図2. 天然水中ウランのキレート樹脂への吸着分配比とpH(樹脂添加直後)の関係。

- : 地下水; pH2で一旦煮沸してから吸着用pHに調整.
- : 海水; pH2とするが煮沸せずに吸着用pHに調整.

* {水酸化鉄(III)中U濃度 [Bq/g]} / {上澄み中U濃度 [Bq/g]}

REEXAMINATION ON PRECONCENTRATION OF URANIUM IN NATURAL WATER

Takashi NAKANISHI, Katsuhiko HAMA and Kohshin SUMITANI

Faculty of Science, Kanazawa University

(九大理・九環協) 百島則幸・○井上尚子・松岡信明・高島良正

1. はじめに

⁹⁹Tcは高い核分裂収率(6.3%)と長い半減期(2.13×10^5 y)をもつため原子力施設などから放出後の環境動態の把握が重要になってきている。そこで、当研究室では各種環境試料中の⁹⁹Tc分析法を開発して分析を行ってきた。その結果、現在の日本沿岸海水及び海藻中の⁹⁹Tc濃度レベルは非常に低いものであることが明らかになった。低レベルに対応するため、分析法は複雑で大量の試料を取り扱う必要がある。

そこで、本研究は海藻の分析法の簡略化及び⁹⁰Srなどの他核種も分析できる系統的分析法の確立を目的とした。また、前処理として行っている乾式灰化でのTcの損失について検討を行った。

2. 灰化による⁹⁹Tcの損失

採取した海藻は軽く水洗いして105°Cで乾燥後、450°Cで2日間灰化処理を行っている。従来、灰化に伴うTcの損失は低いとみなし、考慮していなかった。しかし、信頼性の高いデータを得るには灰化操作に伴う損失を考慮しなければならない。

(1) 実験

乾燥した海藻を細かく粉碎し、⁹⁹Tcを含む溶液中で膨潤させた後再び乾燥して⁹⁹Tcで標識したアラメとイシゲの海藻試料を調製した。この標識海藻2gを磁製ボートに分取して灰化実験を行った。灰化は電気炉を使用し、灰化温度は400、450と500°C、及び灰化時間は24時間と48時間について検討した。灰化後、磁製ボートごと硝酸溶液に入れ加熱して⁹⁹Tcを抽出した。放射能は液体シンチレーションカウンターで測定した。

(2) 結果

⁹⁹Tcの回収率は海藻による違い及び灰化温度による違いは見られず、約90%であった(図1)。従って、灰化操作に伴う⁹⁹Tcの損失は約10%と見積られた。

2. 分析法の改良・検討

従来の分析法と現在検討を行っている分析法を図2、図3にそれぞれ示す。テクネチウムは安定キャリアが存在しないため、化学的性質が似ているReをキャリアとして使用する。従来法の分析法はCuS共沈濃縮操作でTcとReを硫化物として回収するため加熱など煩雑な操作が多い。また、溶媒抽出操作は水相に塩が大量に析出するという問題がある。

そこで4価のテクネチウムが水酸化鉄に効果的に共沈する性質を利用して、多量の塩が共存している海藻灰抽出液中からテクネチウムを分離する方法について検討を行った。

もしまのりゆき、いのうえなおこ、まつおかのぶあき、たかしまよしまさ

(1) 実験

現在検討中の系統分析法では、炭酸塩としてCa、Srを分離した溶液中はNaNO₃が多量に共存している。そこで、1 M及び3 Mの硝酸ナトリウム溶液に還元剤(K₂S₂O₅)、共沈剤(Fe³⁺)及び⁹⁹Tcを加えて実験を行った。30分攪はん後、pHを8に調整して水酸化鉄を生成させ、この水酸化鉄への⁹⁹Tcの共沈率を求めた。別に、⁹⁹Tcの代わりにReO₄⁻を含む硝酸ナトリウム溶液を調製し、Reキャリアーの挙動を調べた。ReはICP-AESで定量した。

(2) 結果

Tcは溶液に見られず、水酸化鉄に完全に共沈していることがわかった。しかし、Reは98%が溶液中に残り水酸化鉄にほとんど共沈しないことがわかった。したがって、溶液中のRe定量することにより、灰抽出から炭酸塩分離操作までの回収率を算定できる。そして水酸化鉄フラクションに再びReを加えことにより以後の分析操作のトレーサーとすることができる。多量の硝酸ナトリウムが共存する溶液中から効率よくTcを分離することができることから、従来のCuS共沈濃縮と溶媒抽出のステップが省略でき、分析法の簡略化が可能になると考えられる。

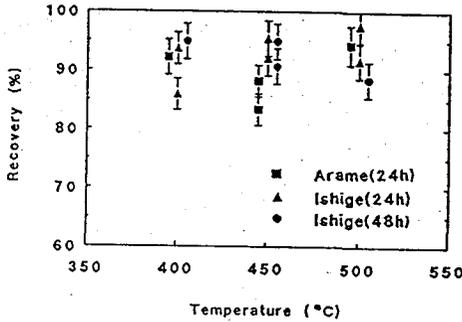


図1. 灰化時の⁹⁹Tc回収率

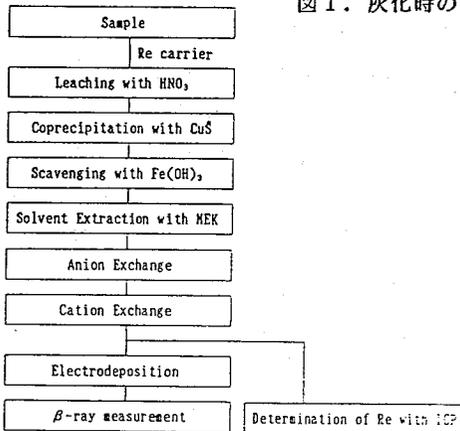


図2. 従来の海藻中の⁹⁹Tc分析法

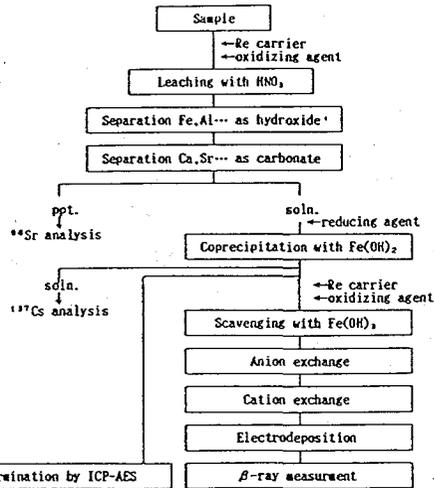


図3. 現在検討している海藻中の⁹⁹Tc分析法

ANALYTICAL PROCEDURE FOR ⁹⁹Tc IN SEAWEED

Noriyuki MOMOSHIMA, Naoko INOUE, Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

Nobuaki MATSUOKA, Kyushu Environ. Eval. Assoc.

(九大理) 百島則幸、○江藤一郎、ムハマド・サヤド、井上尚子、
高島良正

【はじめに】

⁹⁹Tcは半減期が長く(2.14×10⁵年)、酸化的雰囲気では7価、還元的雰囲気では4価で存在することから環境中での挙動が注目されている。壊変に伴い最大エネルギー0.292MeVのβ線のみを放出するので検出には放射化学分析が必要である。現在環境中に存在している⁹⁹Tcはほとんど大気圏内核実験に由来し、一般環境でのレベルはかなり低いため信頼性の高いデータを得るには大量の試料を分析することが要求される。

本研究では環境水中の⁹⁹Tc分析のため、大量の水試料から⁹⁹Tcを比較的短時間に濃縮できる方法の確立を目的とした。

【実験】

テクネチウムの化学形は酸化還元電位とpHで変わり、海水などの環境水中では7価の過テクネチウム酸イオンとして存在している。過テクネチウム酸イオンは吸着され難いが、4価のテクネチウムは水酸化鉄に共沈することからテクネチウムを4価に還元して水酸化鉄で共沈して回収する手法について研究した。ここでは還元剤としてピロ亜硫酸カリウムを使用し、海水について実験を行った。収率トレーサーとして⁹⁹Tcを用い、放射能は液体シンチレーション計測法で測定した。

まずイオン交換水を用いて還元剤の添加量に対する溶液のpHと酸化還元電位の変化を調べた。還元時間による⁹⁹Tcの回収率の変化を調べるため、海水に⁹⁹Tc、還元剤及び鉄を加えpH4で還元後、適当な時間毎にpHを9とし水酸化鉄を生成させ⁹⁹Tcを共沈させた。

最終的に⁹⁹Tc分析に供する水酸化鉄の量を余り多くしないため反復共沈濃縮法による予備濃縮について検討した。海水に鉄、⁹⁹Tc及び還元剤を加えてpHを4に調整し10分間還元した後pHを9として水酸化鉄を生成させた。約10分間放置して大部分の水酸化鉄を沈降させた後、ポンプで上澄み液と沈澱に分離した。分離した水酸化鉄は酸を加えて溶解後、新たに還元剤、⁹⁹Tcと新しい海水を入れ還元、共沈操作を繰り返した。この操作を7回繰り返し反復共沈濃縮法による予備濃縮を検討した。

【結果と考察】

ピロ亜硫酸カリウムの添加量の増加につれて酸化還元電位は低下して行くが、1.0g/l以上ではそれほど大きな変化は見られなかった(図1)。本研究ではピロ亜硫酸カリウム1.0g/l及びpH4を過テクネチウム酸イオンの還元条件と決めた。本条件下での⁹⁹Tcの回収率は98%と高く、またピロ亜硫酸カリウムを添加しない場合の回収率は0%、還元をpH8で行った場合は23.8%であることから、この還元条件の妥当性が支持される。

ももしまのりゆき、えとういちろう、ムハマド・サヤド、いのうえなおこ、たかしまよしまさ

過テクネチウム酸イオンの還元はピロ亜硫酸カリウム1.0g/lでpH4の条件できわめて速いことが図2よりわかり、還元時間は10分間で十分だということを結果は示している。

反復共沈濃縮法による ^{99}Tc の回収の様子を図3に示す。共沈操作を7回繰り返しても、その度に新たに添加した ^{99}Tc トレーサーは高い効率で回収されることが分かった。

この反復共沈濃縮法を用いれば、同じ鉄を用いて大量の試料水から ^{99}Tc を水酸化鉄に濃縮することができる。過テクネチウム酸イオンの還元及び生成した水酸化鉄の沈降に要する時間はそれぞれ10分間程度であり、硫化銅共沈法や陰イオン交換法に比べると操作時間を大幅に短縮することができる。また本法は加熱操作がないので現場で容易に実行することができる。

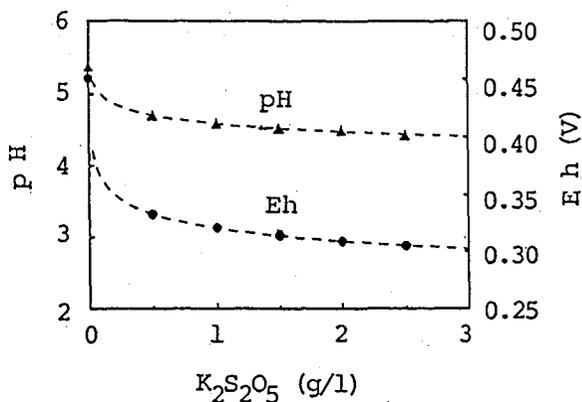


図1 還元剤添加量によるpHとEhの変化

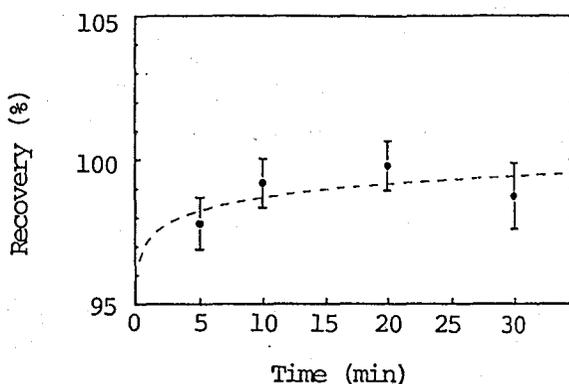


図2 還元時間による回収率の変化

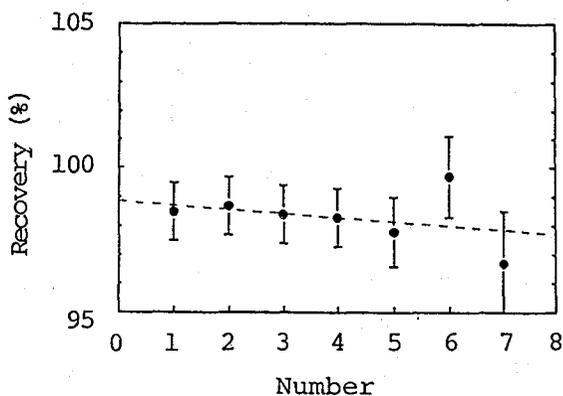


図3 反復共沈濃縮法での回収率

PROCEDURE FOR ENRICHMENT OF ^{99}Tc IN ENVIRONMENTAL WATER

Noriyuki MOMOSHIMA, Ichiro ETO, Muhammad SAYAD, Naoko INOUE, Yoshimasa TAKASHIMA

Faculty of Science, Kyushu University.

(九大R Iセ・九大理*) ○杉原真司、大崎 進、兵頭成俊*、
高島良正*

〔はじめに〕

当研究室では、環境放射能の分布について、種々の試料に対して分析が行なわれているが、今回も引き続き、土壌について深度分布を測定した。通常あるいは事故等によって導入された放射性核種の挙動を予測するためのモデルを作成することを目的として、本年は、全国的に分布している火山灰土「黒ボク土」を採取した。黒ボク土は、火山からの噴出物を母材とし急速な化学的風化の結果として、アロフェンやAl-腐植複合体を多量に含む耕作土壌であり、比表面積が大きく透水性、保水性、通気性に極めて優れている。採取した地点は、出来るだけ人間活動の影響がなく、耕作等が行われていない地点を選んだ。1 cm間隔で切断した試料について、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 等の天然又は人工の放射性核種を γ 線スペクトロメトリー、 ^{90}Sr は、イオン交換法による分離後チェレンコフ測定、また、安定金属元素を中性子放射化分析により定量した。

〔方法〕

土壌試料は、1989年11月に大分県九重町(九住山の北方約9 km)において深さ約80 cmにわたり採取した。柱状コアを約1 cm間隔で切断し乾燥させ、乳鉢で細かくすりつぶし測定試料とした。

放射性核種は、pureGe-LEPS及びGe(Li)半導体検出器を用いて測定した。放射化分析は、各試料約20 mgを石英管に封入し日本原子力研究所JRR-4(Tパイプ)で1時間照射した(熱中性子束 8×10^{13} n/cm²·sec)。照射試料は冷却した後、 γ 線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。比較標準としては、JB-1、JG-1を使用した。 ^{90}Sr は、塩酸抽出後、イオン交換法により分離し、 ^{90}Y を液体シンチレーション測定器を使用して、チェレンコフ光測定により求めた。

〔結果と考察〕

採取地点の地層分布は、表層から約27 cmまでが黒色の黒ボク層、その下に黒褐色の層が約10 cm、黄褐色の層が約8 cmある。この黄褐色の層は、主に火山砂による層でコラ層と呼ばれている層と考えられる。さらに採取した深さ約80 cmまでは黒色の均一な層がある。試料は、全体的に約70%前後の含水率を示し、有機物含量は上層部で固相の約40%にも達する。黄褐色の層は、固相率が40%以上と他の層に比べてち密である。また、上部にはスキヤササ等の草木の根が多い。

すぎはらしんじ、おおさきすすむ、ひょうどうなるとし、たかしまよしまさ

図1、2に ^{137}Cs 、 ^7Be 、 ^{210}Pb の深度分布を示す。 ^{137}Cs は、深さ約35 cmまで検出され、パルスの的に降下したと考えられる ^{137}Cs が下方に移動していることがわかる。 ^7Be は、約7 cmまで移動している。図2の ^{210}Pb は、定常的に地表に降下すると仮定し、Raからの寄与を差し引いている。 ^{210}Pb は約15 cmまで分布している。このように降下した核種は、ほぼ上層の黒ボク層に存在し、その分布は連続的であるので降下後に大きな変化がなく、移動の速度が計算できる。一方、 ^{90}Sr は、深部まで分布し降下後に一部が置換態として移動していると考えられる。これは、他の土壌と同じ分布である。

放射化分析によって定量した元素は、Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Na, Sc, Ta, Tb, Th, Yb, Znの各元素である。安定金属元素は、土壌層の変化による若干の変化がみられるが、深度に対してほとんど変化を示さず移動はあまり見られない。但し、Crについては表層で多く、その後減少しているため外部からの移動も考えられる。

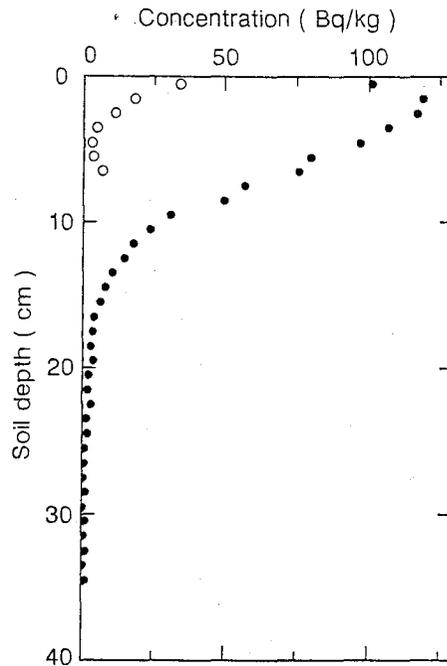


図1 ^{137}Cs (●)、 ^7Be (○) の深度分布

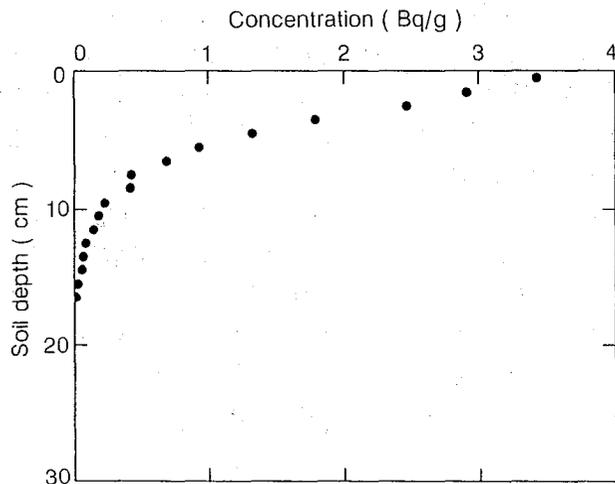


図2 ^{210}Pb の深度分布

DISTRIBUTION AND MIGRATION OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITIES IN SOILS (2)
 Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI, Radioisotope Center, Kyushu University
 Narutoshi HYODO, Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

(九大理・九大R I セ*)○兵頭成俊・高島良正・大崎 進*・杉原真司*

[はじめに]

核実験のfalloutによる環境汚染は1963年頃から顕著になり始め、土壤中のそれら放射性核種の移動は食物連鎖に関連して、我々の生活に密接に関係している。そこで、当研究室では環境放射能の分布について、種々の試料に対して分析が行われているが、今回は昨年同様、土壤中での放射性核種の分布を測定した。通常あるいは事故等によって土壤に導入された放射性核種の移動を予測する事を目的として、土壤中の天然放射性核種や幾つかの元素の分布や移動について研究した。前回は、人間活動による攪乱等の影響が少なく、均一な土壤の代表として福岡県の平尾台で採取した土壤を使用した。今回は、耕作土壤である水田において採取した土壤を用いた。1cm間隔で切断した試料について、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 等の人工又は天然の放射性核種の分布を調べ、また、比較的半減期の短い放射性核種で化学反応の影響が大きいと思われる ^{55}Fe 及び ^{59}Fe 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 等についての知見を得るために、土壤の化学分析を行い、Fe、Mn、Co、Zn等を5つの存在状態別に深度分布を調べた。さらに、土壤の物理的性質も測定し、平尾台と水田のこれらの結果を比較し、元素の分布の違いについて検討を行った。

[方法]

水田の土壤試料は、1988年11月11日、福岡県筑後市の水田において長さ70cmにわたり採取した柱状土壤コアを使用した。採取した土壤を1cm間隔で切断し、乾燥させた。これを乳鉢で細かくすりつぶして、重量を測定して土壤試料とした。また、別に採取した10個の100ml定量コアより、比重や三相分布、有機物含量、飽和透水係数、陽イオン交換容量、粒径組成を調べた。

放射能測定については、 ^{137}Cs や ^{210}Pb は γ 線放射体であるので、Ge(Li)半導体検出器と高純度Ge-LEPSを用いて測定した。 ^{90}Sr は塩酸抽出後イオン交換法により分離し、 ^{90}Y を液体シンチレーション測定器を使用して、チェレンコフ光測定により求めた。

Fe、Mn、Co、Zn、Ca、Mg、Srについては、分別溶解法により、それぞれ5つの存在状態(exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matter, residual)別に深度分布を調べた。

[結果と考察]

水田土壤は、上部30cmくらいまでは有機物を多く含んだ耕土であり、それ以深では粘土が多く、70cmより深いところでは細砂の割合が増加していた。また、植物の根が枯れ

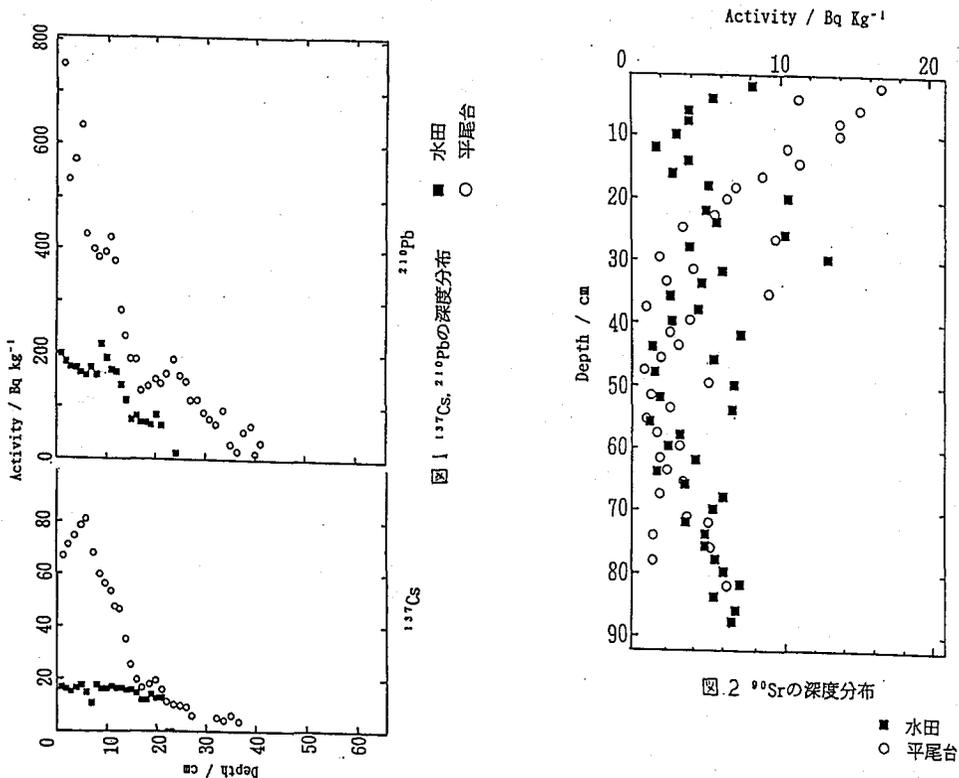
ひょうどうなるとし、たかしまよしまさ、おおさきすすむ、すぎはらしんじ

たと思われる亀裂がところどころに見られた。

図1に、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb の放射能の深度分布を示す。両核種とも水田では深さ15cmまでは耕作による混合のため一定となり、それ以深では減少している。未耕作土壤(平尾台)では、放射能が深度とともに減少しているのが分かる。また、水田と平尾台での累積放射能の違いは、水田ではCsやPbが肥料等の添加により分配交換を繰り返し、一部溶質となり、表面水とともに外部へ流れ出たのではないかと考えられる。 ^{137}Cs はパルス的に降下したと考え、平尾台では30年で40cm程移動しており、水田では25cmくらいまでしか移動していない。また、水田では ^{137}Cs も ^{210}Pb の放射能も深さ20数cmのところ急に低下していることより、この付近に水田の保水性を良くするためのすき床層があって、物質の移動を妨げていると考えられる。

図2は、 ^{90}Sr の放射能の深度分布を示す。SrはCsやPbに比べて易動性に富んでおり、深部まで分布しているのが分かる。

また、水田には特有の湛水期と落水期があり、金属の移動に大きく関与していることが言える。



DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN A RICE FIELD SOIL

Narutoshi HYODO, Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University
 Susumu OSAKI, Shinji SUGIHARA, Radioisotope Center, Kyushu University

(青山学院大・理工) ○矢板 毅・木村 幹

【序論】 天然水中のウラン、トリウム壊変系列核種の間には放射非平衡が存在する。これは、主としては岩石中に存在するそれぞれの元素(核種)の水に対する溶解度の差によると考えられる。しかし非平衡の程度は、天然水の水質や湧出までの時間など様々な要因に支配されるために湧出母岩が同じであっても異なることがある。演者らは、今までに山梨県増富鉱泉におけるウラン、トリウム壊変系列核種の分布¹⁾や環境変化に伴ったこれら核種の溶解性の変化²⁾などに着目し研究を行ってきた。当鉱泉は、山梨県北部に位置する花崗岩体と隣接した堆積岩地域(四万十層群)を湧出母岩とし、ラジウム、ラドン含有量については本邦において有数の鉱泉である。増富鉱泉の特徴としては高濃度の塩分を含み、古い水と考えられる深部水と若い水と考えられる天水起源の地下水との混合水である事などが挙げられる³⁾。ところで湧出母岩を増富鉱泉と同じにする温泉はいくつか存在するが、増富のような放射能泉は見出されていない。そこで本研究は増富鉱泉および湧出母岩が増富鉱泉と同じ温泉、周囲の堆積岩地域である温泉についてそれぞれ成因、溶存成分の比較をしつつウラン、トリウム壊変系列核種の分布について検討することにした。

【試料および実験】 試料は、Table 1 に示した通りである。

Table 1 Sampling conditions

No.	Sample name	Date	Temp. (°C)	pH	E _s (mV)	Cond. (μS/cm)	Type
1	Kouseiryô	1990.03.09	37.6	7.19	-81	1313	Na+Cl, HCO ₃
2	Nyûzawa	1990.03.09	20.8	6.76	16	937	Na+Cl, HCO ₃
3	Furôkaku-bol.	1990.03.09	29.3	6.62	-33	1200	Na+Cl, HCO ₃
4	Furôkaku-Iwaburo	1990.03.09	18.5	6.73	56	1096	Na+Cl, HCO ₃
5	Dairokuten-1	1989.11.09	20.4	6.41	7	752	Na+Cl, HCO ₃
6	Dairokuten-2	1990.03.09	19.9	6.39	8	834	Na+Cl, HCO ₃
7	Tsuganerô	1990.03.09	23.4	6.59	-35	1026	Na+Cl, HCO ₃
8	Togetsuan	1990.03.09	24.4	6.63	-110	1198	Na+Cl, HCO ₃
9	Kinsentô	1990.03.09	29.5	6.69	-34	982	Na+Cl, HCO ₃
10	Kuromori	1990.03.09	6.3	5.83	13	626	Na+Cl, HCO ₃
11	Furuyubô	1989.11.09	57.5	7.04	82	21.8	Na, Ca+Cl, SO ₄
12	Yôgai	1989.11.09	14.5	6.67	125	9.06	Na, K, Ca+Cl
13	Sakeishi	1989.11.09	20.9	8.74	124	12.1	Na+Cl, SO ₄
14	Iwashita-bol.	1989.11.09	28.1	8.31	155	22.6	Na+Cl, SO ₄
15	Iwashita-Reisen	1989.11.09	28.0	7.71	208	19.2	Na+Cl, SO ₄
16	Maki	1989.11.09	15.4	9.02	-379	16.7	Na+Cl, SO ₄
17	Yumura	1989.11.09	43.2	7.77	-339	295	Na, Ca+Cl
18	Tano	1989.11.09	20.9	8.97	-401	11.7	Na+Cl, SO ₄
19	Sagashio	1989.11.09	17.7	8.75	-60	9.20	Na+Cl, SO ₄
20	Kurobera	1990.07.16	13.0	3.15	-130	27.1	Ca+SO ₄

ウラン、トリウムおよびラジウムの分析方法は1988年度本討論会において報告したものと同様である。その他主要、微量成分組成は、ICP 発光分光分析法およびINAAにより、また一部陰イオンについては吸光光度法により求めた。

やいた つよし、きむら かん

【結果および考察】

1. ウラン含有量および同位体 ウラン含有量は、およそ0.001 から1.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ の範囲であった (Fig.1)。天水-深部地下水混合型であり³⁾炭酸イオンに富み弱酸性を示す増富鉱泉 (図中の●印) においては、広い濃度範囲にわたってウランの存在が認められ、さらにウラン含有量が低くなると放射能比($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)が高くなる傾向を示した。一方、天水型³⁾でアルカリ性を示す温泉 (図中の○印) においてはウラン含有量は低くほぼ一定であるが、放射能比は1 から3という値を示した。このことは、昨年度本討論会においてウランの溶出は、酸化的天水の混合によりウランが酸化され、促進されるとの報告をしたが、酸化的天水の混合に加えて豊富な炭酸イオンの存在や、pHなどの条件も大きな役割を果たしているものと考えられる。

2. トリウム含有量および同位体 トリウム含有量は、およそ0.001 から2 $\mu\text{g}/\text{l}$ の範囲であった。増富鉱泉では、トリウム同位体 (とくに ^{228}Th) が豊富に存在し、逆にそれ以外の温泉についてはウラン系列核種の ^{230}Th が豊富に存在し、トリウム系のトリウム同位体含有量は少ない傾向にあった。この結果については湧出母岩中の存在比などから現在検討中である。

3. ラジウム含有量および同位体 ラジウム (^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra) 含有量は、増富およびその周辺地域において最高で十数Bq/l程度の値を示した。特に塩濃度の高い温泉中に多いという傾向を示した。トリウム同位体同様にラジウムも増富ではトリウム系ラジウムが多く、それ以外の温泉においてはトリウム系ラジウムはあまり認められなかった。また増富鉱泉で ^{228}Ra - ^{226}Ra の関係において (Fig.2) 正の相関が認められた。 $A(^{226}\text{Ra})/A(^{228}\text{Ra})$ の値は溶液中および湧出母岩中の $A(^{230}\text{Th})/A(^{232}\text{Th})$ の値に近い値を示した。

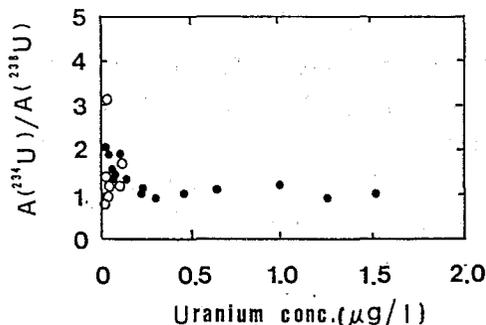


Fig.1 The relationship between uranium conc. and activity ratio of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
*The statistical errors were less than 10% for uranium activity measurements.

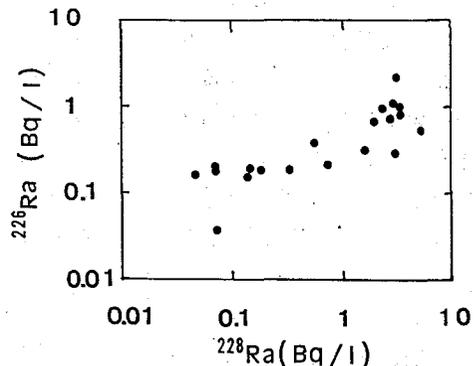


Fig.2 The relationship between ^{228}Ra and ^{226}Ra
*The statistical errors were less than 20% for ^{228}Ac , ^{214}Pb activity measurements.

参考文献

- 1) 矢板、木村 第32回放射化学討論会、1C01(1988)
- 2) 矢板、木村 第33回放射化学討論会、2C05(1989)
- 3) 矢板ら、1990年度日本地球化学会年会、1B06

THE TRANSFER OF URANIUM AND THORIUM DECAY SERIES NUCLIDES FROM GRANITIC AND SEDIMENTARY ROCKS INTO NATURAL WATER

College of Science and Engineering, Aoyamagakuin University

Tsuyoshi YAITA, Kan KIMURA

(青山学院大・理工) ○河村 裕二・斎藤 裕子・木村 幹

1. はじめに

近年岩石中の天然放射性核種の研究は使用済核燃料再処理に伴う放射性廃棄物の地層処分からかなり行われている。地下深部だけでなく地表での岩石の風化に伴う天然放射性核種の挙動を把握することは環境中での物質移動の観点から他の安定な元素の移動に関する重要な情報となる点からも興味深い。本研究では山梨県北巨摩郡須玉町増富鉱泉付近に露出した花崗岩とその近くの堆積岩を分析試料とし、この地域における岩石の風化に伴うウラン・トリウム壊変系列の核種および各元素の分布・移動について調べることを目的とした。

2. 実験

実験に用いた花崗岩の試料は直径約20 cmで表面がかなり風化したものを用いた。この岩石をダイヤモンドカッターで厚さ約5 cmの板状に切断しその中央部の一枚を外側から中央部にかけて約3 cmづつ段階的に分けたものを使用した。また、この岩石の近くの土壌についても合わせて分析した。堆積岩(四万十帯)はこの付近に露出した岩石とその土壌およびダム工事により削り出された風化していない岩石を使用した。試料はすべてめのう乳鉢で細粉化したものを用いた。

ウラン・トリウム同位体比は、試料約1 gを Na_2CO_3 とともに融解し、陰イオン交換および溶媒抽出により化学分離・精製後、おのおのステンレス板上に電着したものについて α 線測定を行って求めた。 ^{238}U および ^{232}Th はそれぞれ ^{239}U 、 ^{233}Pa を用い、その他の安定元素とともに非破壊中性子放射化分析法により定量した。試料のいくつかにおいて浸出したフラクション(2N HCl, 100℃, 20時間)のウラン・トリウム同位体比も求めた。

3. 結果

花崗岩風化土壌(No. 1)、風化した花崗岩の外側(No. 2)・中央部(No. 3)、風化した堆積岩(No. 4)、風化していない堆積岩(No. 5)の結果を次頁のFig. 1、Fig. 2に示した。今回分析した岩石の全分析および浸出したフラクションの両方において、 $A(^{234}\text{U})/A(^{238}\text{U})$ 、 $A(^{228}\text{Th})/A(^{232}\text{Th})$ はともにほぼ平衡値が得られた。また、その他の安定元素の中では、ウラン・トリウムと関係の深い希土類元素についてFig. 3に示すようにThとSmとの間に相関が見られた。

かわむらゆうじ、さいとうゆうこ、きむらかん

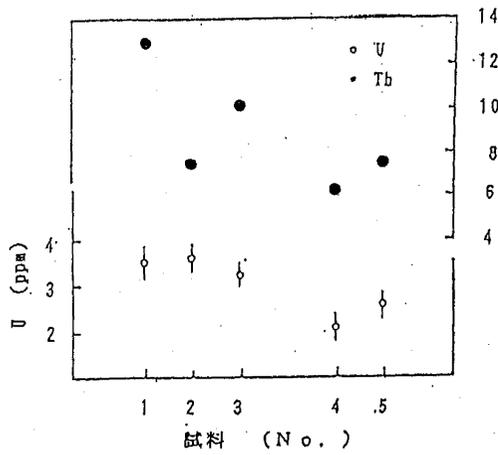


Fig. 1 各試料のU, Th濃度

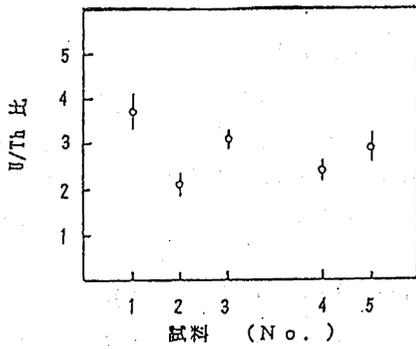


Fig. 2 各試料のTh/U比

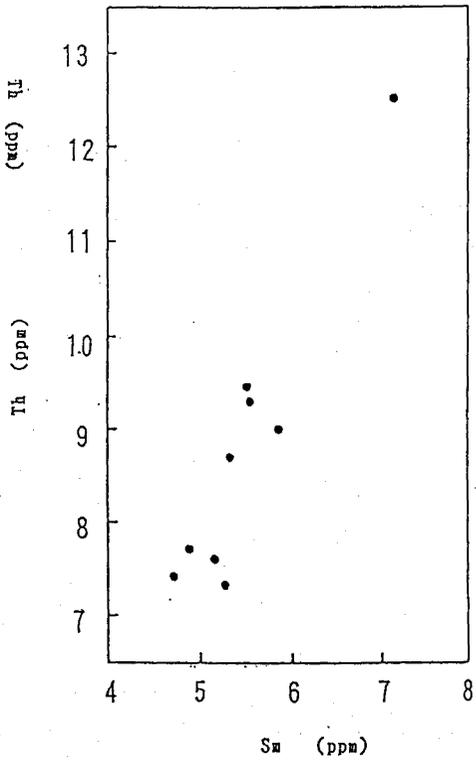


Fig. 3 花崗岩試料中のThとSm

MIGRATION OF URANIUM AND THORIUM IN WEATHERED ROCKS

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,
 Yuji KAWAMURA, Yuko SAITO, Kan KIMURA

(地質調査所) ○ 金井 豊 ・ 神谷 雅晴

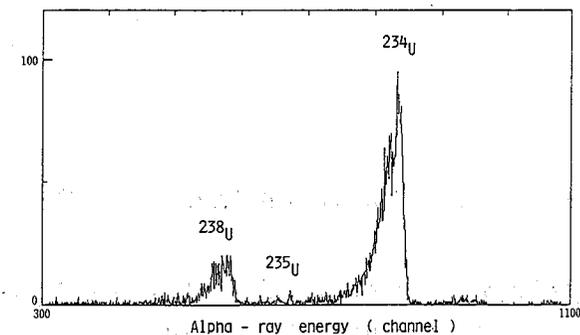
【はじめに】 近年、半導体技術のめざましい進展に伴い、半導体材料（例えばアルミニウム）に含まれている極微量のウラン・トリウムから放出される α 線によってメモリー状態が変化する、いわゆるソフトエラーが問題となってきている。一方、ウランの酢酸エチル抽出分離の際に多量に使用される硝酸アルミニウムにも、ウランが不純物として数ppb～10数ppbも含まれている（第1表）。また、ウランの同位体である ^{234}U と ^{238}U の間にも第1図及び第1表に示されているように大きな放射非平衡が認められている。このようにアルミニウム中の不純物として含まれているウランは、アルミニウムの鉱床であるボーキサイトに由来するものと考え、ボーキサイト鉱床でのウランの分布並びにその地球化学的な挙動について検討した。

【試料】 ボーキサイト鉱床を成因から分類すると、(a)ラテライトタイプ (b)カルストタイプ (c)堆積岩タイプとに分けることが出来る。本研究に使用した試料は、堆積成のボーキサイトであり、中国河南省焦作地域にある陽注鉱床から採取されたものである。試料の採取地点を第2図に示した。鉱床は、オルドビス紀の馬家溝層の石灰岩の上位に堆積した石炭紀の本溪層にあり、その上位を後期石炭紀の太原層の石灰岩・砂岩・頁岩互層が覆っている。馬家溝層から2試料、本溪層下部粘土層から5試料、本溪層高アルミナ質粘土層から3試料、本溪層アルミナ質粘土層から1試料の合計11試料である。試料は風乾後微粉碎してから分析に供した。

【分析法】 試料の一般化学組成は、試料を HCl 並びに HNO_3 - HClO_4 - HF で酸分解した後、ICP発光分光法及び原子吸光法によって可溶性成分を、また、 KOH でアルカリ溶融した後同様にバルク組成を分析した。ウラン・トリウムについては、 KOH 溶融後水酸化物共沈イオン交換分離によってウランとトリウムとを分離した後、ステンレス板に電着して α 線スペクトロメトリーによって分析を行った。

第1表 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中のウラン及び $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比

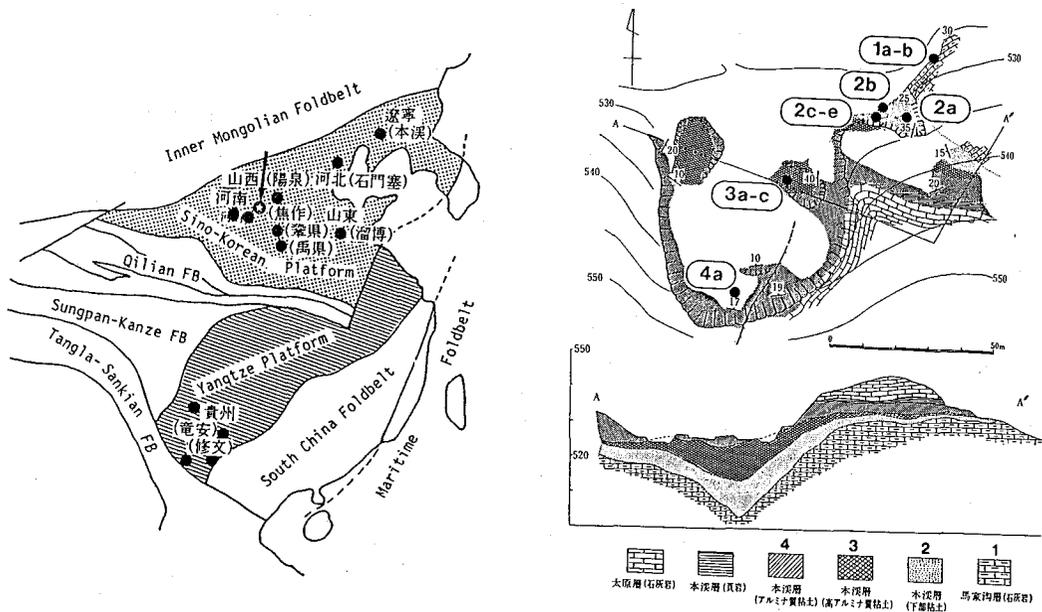
製品	U/ppb	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	
A社	No. 1	9.4	1.26 ± 0.02
	No. 2	2.2	1.48 ± 0.06
	No. 3	2.7	1.48 ± 0.11
	No. 4	2.7	2.29 ± 0.19
	No. 5	12.1	4.29 ± 0.18
B社	No. 1	9.6	1.22 ± 0.07
	No. 2	9.2	1.24 ± 0.06
C社	No. 1	0.9	1.50 ± 0.22
	No. 2	3.1	1.41 ± 0.15



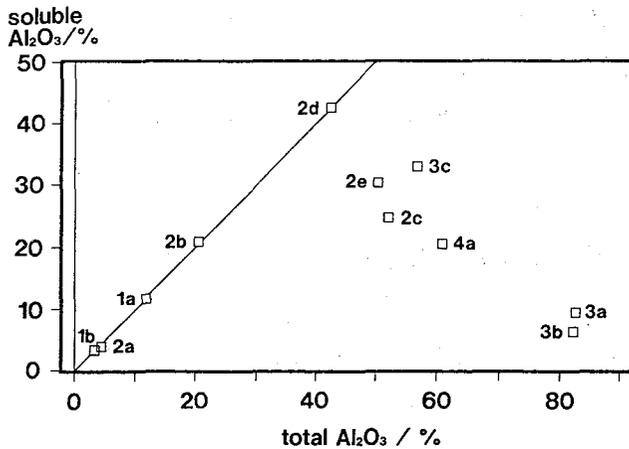
第1図 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 試薬に含まれるウランの α 線スペクトルの一例

かない ゆたか ・ かみたに まさはる

【結果と考察】 試料中のアルミニウム含有量と可溶性アルミニウムとの関係を第3図に示した。80%を越える高品位のボーキサイトもあるが、40%以上のところでは、不溶性の部分が多くなる。ボーキサイトの主成分鉱物は、Gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$)、Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$)、Diaspore ($\alpha\text{-AlOOH}$) であるが、後者ほど不溶性である。アルミニウム含有量の多い部分は Diaspore に富んでいると考えられる。各試料中のウラン含有量は、数ppmから30ppm程度であり、鉱体部分で濃縮が認められた。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、本溪層下部の一部で1近くであったが、上位では0.8程度となり、 ^{238}U と ^{234}U との間に放射非平衡が存在していた。当鉱床は堆積成のものであり、その後の続成・風化の過程で ^{234}U が移動・分別を生じ、欠乏していったものと考えられる。



第2図 中国河南省焦作地域陽注鉱床の産状と試料採取地点



第3図 全アルミニウム含有量と可溶性アルミニウム ($\text{HNO}_3\text{-HC10}_4\text{-HF}$ 分解) 含有量との関係

Uranium in bauxite deposits.

Yutaka KANAI and Masaharu KAMITANI (Geological Survey of Japan)

【はじめに】 英国のSellafield核燃料再処理工場からIrish海に放出されている放射性廃液は、周辺海域の環境汚染を少なからず引き起こしているが、一方では、超ウラン元素 (TRU) をはじめとする種々の放射性核種の海洋放出後の挙動を研究する唯一のフィールドを提供している。TRUについては、これまで $^{239}\cdot^{240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am を中心にレベルや分布、海水中での存在状態、懸濁物との相互作用、堆積物への移行・移動など多くの研究が行われてきたが、 ^{237}Np についてはほんの僅かの測定例のみであり、現在この元素の挙動解明が重要な研究課題となっている。

我々は長寿命放射性核種のリザーバーとしての沿岸堆積物中への ^{237}Np の沈積挙動を明らかにすることを主目的に、これまでにIrish海沿岸の表層堆積物中の ^{237}Np をPu同位体や ^{241}Am と共に測定し、それらのレベルや分布を比較検討してきた(昨年の本学会で発表)。測定当初、Npは酸化雰囲気中の海洋ではV価状態として安定に存在していると考えられているため、大部分III価で存在しているAmや、IIIからVIまでの種々の原子価状態をとりうるPuと比べて堆積物への移行が少なく、それ故、放出口からの距離と共に $^{237}\text{Np}/^{239}\cdot^{240}\text{Pu}$ 放射能比が増加することが期待された。しかし、放出口から約150km圏内で採取した堆積物については、Fig.1に示すように ^{237}Np 、 $^{239}\cdot^{240}\text{Pu}$ ともに 10^3 倍の濃度差があるにもかかわらず、その比は $(2\sim 4) \times 10^{-3}$ のほぼ一定した値であった。この値は、Sellafield再処理工場からの1978~1988年の年間放出量(1977年以前は不明)の $^{237}\text{Np}/^{239}\cdot^{240}\text{Pu}$ 放射能比、 $(9\sim 36) \times 10^{-3}$ の $1/4\sim 1/10$ である。

本研究は、これらの結果をより詳細に考察するために、高濃度の $^{239}\cdot^{240}\text{Pu}$ や ^{241}Am で汚染されているEsk Bayの河口から採取した堆積物コア試料について ^{237}Np 、 $^{239}\cdot^{240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am の深度分布と、 α -トラック法によるHot Particleの存在程度を検討した。

【実験】 試料は、1988年7月22日にEsk Bayの河口(放出口より約11km南の地点:sand marsh area)で採取した深さ25cmの堆積物コア試料(直径8.2cm)で表層1cmまでは0.5cm毎に、それ以深は1cm毎に切断し風乾したものを用いた(英 North Wales Univ.D.J.Assinderより譲受)。風乾試料を粉碎・混合後、30gを用いて非破壊 γ 線

ながいひでお、やまもとまさよし、やまうちよしやす、こむらかずひさ
うえのかおる、D. J. アシンダー

スペクトロメトリーにより ^{137}Cs を定量した。その後、試料2~20gよりNpを、試料0.5~3gよりPuとAmをそれぞれ化学分離・精製後、 α 線スペクトロメトリーで ^{237}Np 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu および ^{241}Am を定量した。その他、堆積速度について知見を得るために、 ^{210}Pb も(^{210}Po 成長法により)定量した(LEPSによる ^{210}Pb の直接測定は、 ^{241}Am が高濃度のため不可)。 α -トラック法については、各深さの試料20mgに20mlの蒸留水を加え、超音波で約2分間懸濁させた後、 $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルター(内径1.8cm)で濾過した。赤外線ランプで濾紙上の試料を乾燥後、CR-39を密着させ約7週間放置、エッチング(6.5M-NaOH $70\pm 2^\circ\text{C}$ 6時間)して、光学顕微鏡でトラックを観察した。

【結果と考察】 これまでに測定した堆積物コア試料の ^{237}Np 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am および ^{137}Cs の濃度の深度分布をFig.2に、また各深さの核種間の放射能比をFig.3に示す。これらの結果と、再処理工場からの放出量、さらにHot Particleの存在程度との関係について現在解析中である。

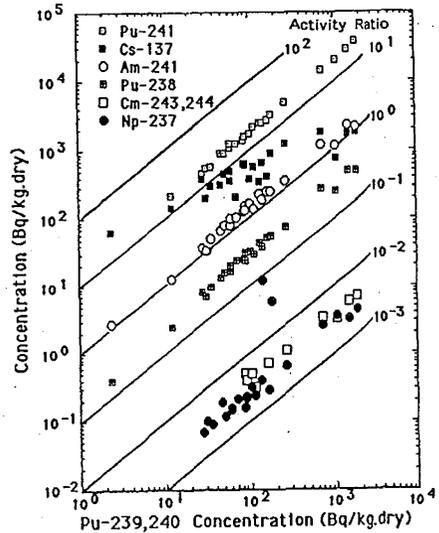


図.1 Irish海沿岸表層堆積物中のTRU濃度の関係

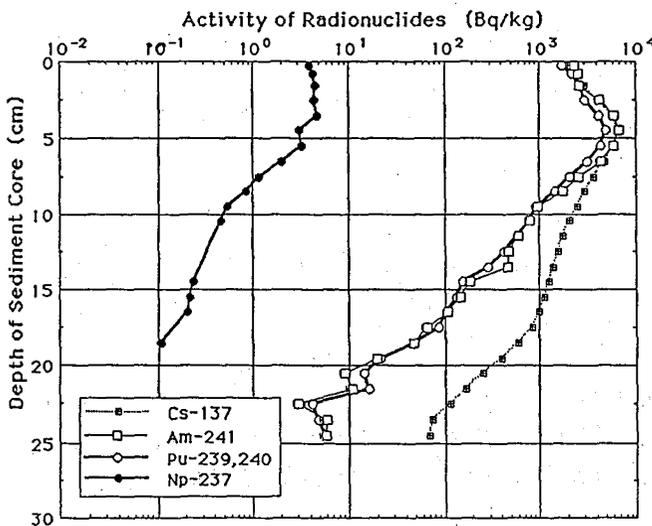


図.2 Esk Bay 河口の堆積物コア試料中のTRUの深度分布

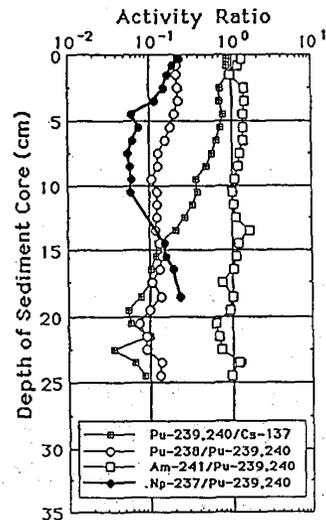


図.3 コア試料の核種間の放射能比

SEDIMENTARY BEHAVIOR OF ^{237}Np IN IRISH SEA

Hideo NAGAI, Masayoshi YAMAMOTO, Yoshiyasu YAMAUCHI, Kazuhisa KOMURA,
Kaoru UENO, Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University,
D.J. ASSINDER, North Wales University

(金沢大理 LLRL)○内田賢吾・小村和久・山本政儀・上野馨

【はじめに】 昨年の討論会では、桜島から放出される ^{210}Pb および ^{210}Po (以下 Pb、Po)の大気中の濃度とPo/Pb比およびこれらの粒径分布について報告したが、今回は鹿児島市役所の定点観測地点における SO_2 値と SO_2 測定器で使用したフィルターに捕集されたPoとの比較を行い、桜島からの年間のPo放出量を見積ったので報告する。比較のため、北海道の主要な4火山で採取した噴気凝縮水とイオウのPbとPoの測定も行った。

【試料と実験】 桜島周辺の SO_x および NO_x の観測地点(市役所、谷山、宥村、黒神)で、 SO_2 濃度測定器用テフロン製フィルター(半月に1回交換 濾過大気量;20~50 m^3)によって捕集されたPbとPoを定量した。フィルターからのPbとPoの抽出は硝酸、過塩素酸および過酸化水素を用いて行い、抽出液を乾固後0.5M HCl溶液より銀板上にPoを析出させ、Si検出器による α 線測定を行った。その後、電着残液に残っているPoを陰イオン交換法により除去し、約半年間放置し成長したPoよりPbを定量した。

北海道の有珠山、樽前山、十勝岳および雌阿寒岳からの噴気凝縮水(室蘭工大・安孫子勤氏採取)とイオウ昇華物(当研究室採取)のPbとPoの測定を行った。

【結果】 フィルターに捕集されたPb、Poと SO_2 の結果をTable 1に示す。 SO_2 とPoの間には見かけ上相関はなかったが、これはガス状の SO_2 と主として細かい火山灰上に付着しているPoの存在状態の違いにあると思われる。 SO_2 は風力や風向の影響を受け易く、Poよりも希釈効果を受け易いためであろう。

SO_2 とPoの関係から、鹿児島市および対照地域(辰口)の平均Pb、Po濃度、Po/Pb放射能比と SO_2 (観測値全てが桜島由来と仮定)および報告されている1日の SO_2 の放出量を用いて、桜島からの年間Po放出量を推定した。Po/ SO_2 は、1.6GBq/tとなり、Poの年間放出量は、 7×10^{15} Bq/y(1.9×10^5 Ci/y)と計算された。

この値は、Lambert ら(1979)の推定値(大気中への火山由来 Po の年間放出量; 2×10^{15} Bq/y)よりも1桁以上大きい。これは、Lambertらは直接噴煙や噴気ガスを採取しているのに対し、我々は桜島から5~10km離れた地点で採取しているため、大気による希釈を受けて火山から放出された時のPo/ SO_2 を十分反映していないためと考えられる。

Table 2に比較のため北海道の火山からの噴気凝縮水の測定結果を示す。Poや SO_4 の濃度は、噴気温度以外に各火山の特性も考慮する必要があるが、噴気温度が約560℃と最も高い有珠山では他の3火山よりもPo/ SO_4 が100~1000倍高く、桜島の約10倍高い値が得られた。

Table 3にイオウ昇華物の測定結果を示す。析出してからの経過時間や析出速度など不明の点もあるが噴気凝縮水に比べPo/S比が $1/10^4$ となり、Poはイオウと析出の際に異なる化学挙動をとるものと思われる。

うちだ けんご, こむら かずひさ, やまもと まさよし, うえの かおる

今回見積った桜島のPoの年間放出量は、空気による希釈効果の問題があり大きめとなったが、オーダー的には、Po/SO₂からの推定は可能と考える。桜島のPoの放出量を見積るのは、直接の試料採取を行えないため難しく、今後桜島の他試料からのイオウとPoの関係を明らかにしたい。

Table 1 桜島周辺の大気中SO₂と²¹⁰Poの関係

		²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	SO ₂			²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	SO ₂
		(mBq/m ³)	(mBq/m ³)	(ppm)			(mBq/m ³)	(mBq/m ³)	(ppm)
有村	88.10.31-12.1	0.61	0.03	0.0282	谷山	89.1.31-2.13	0.30	0.01	0.0017
	12.1-12.14	3.41	0.17	0.0002		2.13-3.1	0.27	0.07	0.0016
	12.14-12.26	0.76	0.04	0.0107		3.1-3.29	0.25	0.18	0.0022
	12.26-89.1.31	0.55	0.27	0.0070		3.29-4.28	0.21	0.14	0.0028
	89.1.31-3.1	0.29	0.25	0.0019	市役所	4.28-6.1	0.26	0.09	0.0022
	3.29-4.28	1.00	1.48	0.0121		6.1-6.30	0.34	0.06	0.0025
	4.28-6.1	0.44	0.21	0.0018		88.9.30-10.17	0.25	0.34	0.0028
	88.12.1-14	6.53	0.33	0.0002		10.17-11.1	0.53	0.03	0.0027
黒神	12.14-12.26	0.20	0.01	0.0011	11.1-11.14	0.33	0.04	0.0023	
	12.26-89.1.31	0.87	0.21	0.0014	11.14-11.30	0.49	0.02	0.0021	
	89.1.31-3.1	1.94	0.60	0.0018	11.30-12.26	0.04	0.00	0.0025	
	3.1-3.29	0.11	0.14	0.0023	12.26-89.1.17	0.69	0.03	0.0027	
	3.29-4.28	0.65	0.19	0.0025	89.1.17-1.31	0.22	0.01	0.0020	
	4.28-6.1	0.33	0.14	0.0048	1.31-2.13	0.06	0.07	0.0020	
	88.9.30-10.11	0.34	0.02	0.0028	2.13-3.1	0.08	0.08	0.0022	
	10.11-11.1	0.40	1.47	0.0016	3.1-3.13	0.07	0.06	0.0023	
谷山	11.1-12.1	0.28	0.01	0.0014	3.13-3.29	0.36	0.08	0.0018	
	12.1-12.26	0.33	0.02	0.0014	3.29-4.28	0.66	0.26	0.0040	
	12.26-89.1.17	0.30	0.02	0.0017	4.28-6.1	0.16	0.18	0.0033	
	89.1.17-1.31	0.66	0.03	0.0017	6.1-6.30	0.60	0.03	0.0018	

* 誤差は、20%以下

Table 2 火山ガスの噴気凝縮水中のSO₄と²¹⁰Poの関係

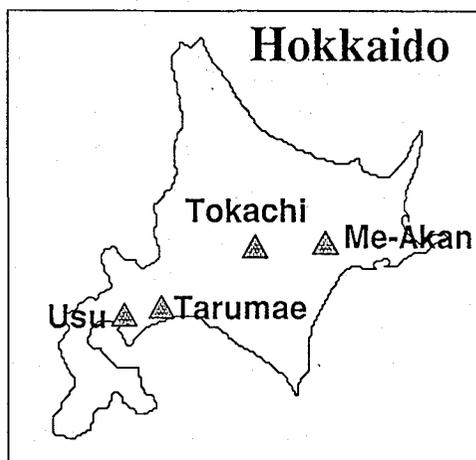
	pH	温度	SO ₄	²¹⁰ Po	Po/SO ₄
			(mg/l)	(mBq/l)	(GBq/t)
有珠山	1.45	557	76	0.73	9.60
樽前山	0.93	210	2560	0.21	0.09
十勝岳	0.71	328	6426	0.04	0.01
雌阿寒岳	0.92	256	2383	0.16	0.07

* Po/SO₂ = 1.5 × Po/SO₄

Table 3 火山ガスのイオウ昇華物中のSと²¹⁰Poの関係

試料数	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	Po/S
	(mBq/g-S)	(mBq/g-S)	(kBq/t-S)
有珠山	4	17.0	221
樽前山	6	3.7	8.2
十勝岳	5	3.7	2.7

* Po/SO₂ = 0.5 × Po/S



VOLCANIC DISCHARGE OF ²¹⁰Po

Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University

Kengo UCHIDA, Kazuhisa KOMURA, Masayoshi YAMAMOTO, Kaoru UENO

1. 緒言 自然環境中のラドン及びその娘核種の挙動を理解する上で、 ^{222}Rn の娘核種である ^{218}Po の物理化学的性質を調べることは、非常に重要であり、これまで様々な観点から研究が進められている。演者らは、先に空気中の湿度と ^{218}Po の拡散係数の関係を調べ、湿度が $1.5\text{mg/l}\sim 8.5\text{mg/l}$ の範囲において、拡散係数は $0.05\text{cm}^2/\text{s}$ で一定であること¹⁾を示した。これは、 ^{218}Po がフリーな状態ではなく、クラスター状態で存在していることを示唆している。このクラスター生成過程を解明するためには、 ^{218}Po の初期の物理化学的状態、とりわけ初期の荷電状態に関する知見を得ることが有用であると思われる。ところが ^{218}Po の初期荷電状態に関しては、Szucsら²⁾は87%が中性原子として存在すると報告しており、また一方Porstendorfer³⁾は90%が+1価の状態にあると報告しており、確かな結論は出されていない。演者らは、前回の討論会で各種の純ガス系における ^{218}Po の初期荷電状態及び拡散係数について報告した⁴⁾。しかし ^{222}Rn 線源の放射能が弱く、統計の良いデータが得られなかった。今回線源の放射能を強め、統計精度を上げて行った純ガス系における実験結果と、さらにイオン化ポテンシャルの違うガスを、不純物として純ガスに加えた系で行った実験結果についても議論する。

2. 実験 ^{226}Ra 線源からエマネートしてくる ^{222}Rn とAr、He、 CH_4 等の各種高純度ガスを混合し、図1に示す平行平板型decay chamberに導入した。このchamberは、2枚のステンレス円盤を、5cmのテフロンspacerで区画したもので、内容積は 2450cm^3 である。内面は鏡面仕上げされており、円盤中央に4cmφの脱着可能な小型円盤が取り付けられている。ガス導入後、両円盤間に0.3~1000Vの電圧を印加した。ラドン及び娘核種の放射平衡が成立後試料ガスを速やかに排気し、両極の小型円盤上に捕集された ^{218}Po の放射能を測定した。測定は、表面障壁型Si検出器で、 ^{218}Po のα線を測定することで行った。またdecay chamberに導入された ^{222}Rn 濃度は、試料ガスの一部を電離箱で測定し定量した。

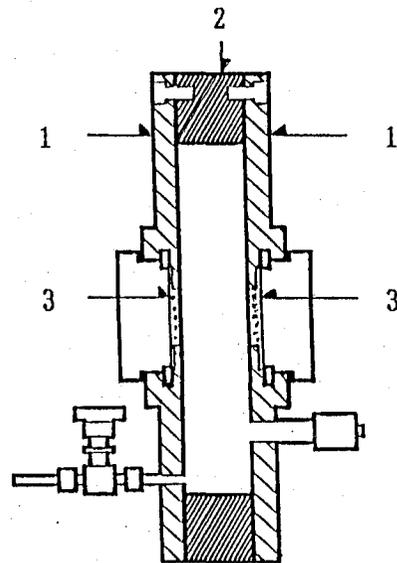


図1 Cross section of decay chamber
1: Stainless steel disc, 2: Teflon spacer, 3: Detachable stainless steel disc.

みうら たいち、おき ゆういち、ぬまじり まさはる、すずき たけのり、
こんどう けんじろう

3. 結果及び考察 空気- ^{222}Rn 系及び CH_4 - ^{222}Rn 系について得られた結果を図2に示す。横軸は、両極間に印加した電場勾配であり、縦軸は、chamberに導入した ^{222}Rn 濃度で規格化した小型円盤に付着した ^{218}Po の放射能である。両円盤間に電圧が印加されていない場合、中性及び帯電した ^{218}Po は、拡散により両円盤に均等に付着する。電圧を印加することにより陰極側円盤に付着する ^{218}Po が増加している。これは、混合空気(窒素79%及び酸素21%を混合したもの)及び CH_4 ガス中でプラスの電荷を帯びた状態にある生成直後の ^{218}Po が、陰極板に捕集されるためである。混合空気中では、 ^{218}Po の80%以上がプラスの電荷を帯びた状態で存在していると予想され、Porstendörferらと同様の結果を示している。しかし混合空気と CH_4 ガスで、印加電圧の増加に対する陰極側に付着する ^{218}Po の増加割合が大きく違っている。混合空気中では、200V以上の電圧を印加すると、陽極・陰極に捕集される ^{218}Po の割合はほぼ一定で、約93%が陰極に捕集されている。一方 CH_4 ガス中では、1000Vの印加電圧でも約60%しか陰極に捕集されておらず、Arガス中では両者の中間の結果が得られた。これは、 CH_4 ガス中では生成した ^{218}Po 正イオンが、負イオン、電子またはメタン分子と相互作用し短時間で中性化されたためと考えられる。このように ^{218}Po の初期荷電状態には、 ^{218}Po と周囲の物質との相互作用が重要な要因となるが、まだ十分な理解に至っていない。イオン化ポテンシャル等をパラメーターとし、他のガスについても同様の実験を行い、 ^{218}Po の初期荷電状態及び拡散係数について知見を得、周囲物質との相互作用について明らかにし、クラスター形成過程について議論する予定である。

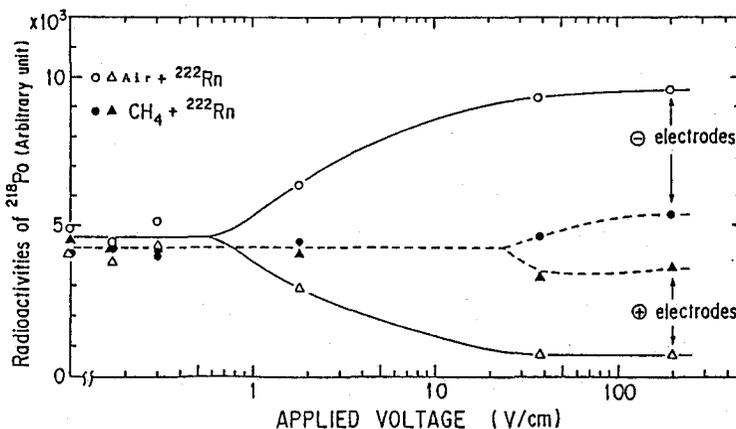


図2 混合空気及び CH_4 ガス中において両極に捕集された ^{218}Po の放射能と印加電圧

- 参考文献 1) 村松ら 第31回放射化学討論会 講演予稿集 (1987) p.90.
 2) S. Szucs et al., Phys. Rev. Lett., 15 (1965) 163.
 3) J. Porstendörfer and T. T. Mercer, Health Phys., 37 (1979) 191.
 4) 近藤ら 第33回放射化学討論会 講演予稿集 (1989) p.166.

PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR OF RADON-DAUGHTERS IN GAS PHASE (2)

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

(九大工・九大理) ○岡井富雄・高島良正

1. はじめに 我々は1984年より九州大学構内で一週間毎に大気中トリチウムを水蒸気状、水素状およびメタン状に分別捕集して、現在の大気中トリチウムのバックグラウンドレベルおよびその変動要因を調べている。このうち、水蒸気状トリチウム(HTO)濃度は0.8-3.2Bq/l-H₂Oの範囲で変動していることを報告した¹⁾。しかし、この濃度は大気を4-5日間捕集して測定した、いわばこの期間の平均濃度であり、本来は気圧配置や風向き等の気象概況に応じてもっと変動しているはずである。従って、1986年3月末から1987年12月まで気象概況に合わせて大気中の水蒸気を捕集してHTO濃度を測定し、気象概況とHTO濃度の関係を調べることによって、興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実験 大気中の水蒸気は、朝10時から翌朝10時まで大気をサンプリングして450gのモレキュラシープ4Aに捕集した。捕集した水は標準的測定法²⁾に従って処理し、アロカ製の液体シンチレーションカウンターLB-1で50分x50回の放射能測定を行なった。

3. 結果と考察 1986年と1987年においてHTO濃度が2.5Bq/l-H₂O以上の日の気象概況とHTO濃度を表1及び表2に示す。気象概況は福岡管区気象台月報によるものである。表から風向は北寄りの風で天気は晴れ又は曇で降水なしの時に、HTO濃度が高いことがわかる。この時、福岡地方は大陸性高気圧に覆われており、このことより大陸からトリチウム濃度の高い大気が大陸性気団により運ばれて来たためにHTO濃度が高くなると思われる。しかし、表3に示したように7月と8月の場合、7月初旬はHTO濃度が高いものの中旬以後は北風で晴れであっても濃度は低かった。これは、7月と8月がトリチウム濃度の低い海洋性気団に福岡地方が覆われているためだと思われる。1986年11月17-21日の期間、福岡は大陸性高気圧に覆われ5日間とも2.3Bq/l-H₂O以上であった。特に19日は最高値の4.6Bq/l-H₂Oを記録し、5日間の平均濃度も3.2Bq/l-H₂Oと過去の測定でもっとも高くなっている。

表4と表5にHTO濃度が1.5Bq/l-H₂O以下の日の気象概況とHTO濃度を示す。表から天気が雨模様の時HTO濃度が低いことがわかる。現在の雨のトリチウム濃度は、ほとんどが1.0Bq/l-H₂O以下になっているので、雨が降っている時や降り終わった後、この雨が土壌から蒸発して大気中の水蒸気に加わるため、HTO濃度が低くなるものと考えられる。雨模様の時でも風向が北寄りの場合の方が、南風の場合よりHTO濃度が全般的に高かった。これは前に述べたように大陸からトリチウム濃度の高い大気が運ばれて来るのに関連していると思われる。1987年8月31日と10月16日は台風の時であり、南からの暴風雨の影響でHTO濃度は0.4-0.6Bq/l-H₂Oと最小値を記録した。

【参考文献】

- 1) 第31回放射化学討論会要旨集(1987)2B03
- 2) T.Okai and Y.Takashima. J. Radioanal. Nucl. Chem., 130 (1989) 399

おかいとみお、たかしまよしまさ

表1 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気概況		HTO濃度 (Bq/L-H ₂ O)
		昼間	夜間	
1986				
3. 24	N	晴	降水なし	2.6
25	NNW	晴	降水なし	3.0
26	NNW	晴	降水なし	6.9
4. 7	N	晴	降水なし	6.6
19	NNW	晴	降水なし	9.8
5. 16	NNW	晴	降水なし	9.8
23	NNW	晴	降水なし	6.7
26	NNW	晴	降水なし	6.6
6. 11	NNW	晴	降水なし	6.7
9. 25	N	晴	降水なし	6.6
10. 13	NNW	晴	降水なし	7.6
14	NNW	晴	降水なし	5.5
23	NNW	晴	降水なし	6.6
27	NNW	晴	降水なし	3.3
31	NNW	晴	降水なし	1.7
11. 1	N	晴	降水なし	8.5
17	NNW	晴	降水なし	3.3
18	NNW	晴	降水なし	4.4
19	NNW	晴	降水なし	5.0
20	NNW	晴	降水なし	2.2
21	NNW	晴	降水なし	2.2
22	NNW	晴	降水なし	2.5

表2 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気概況		HTO濃度 (Bq/L-H ₂ O)
		昼間	夜間	
1987				
1. 13	WNW	雪	降水なし	2.9
14	NNW	晴	降水なし	0.8
20	N	晴	降水なし	0.0
22	NNW	晴	降水なし	2.7
28	NNW	晴	降水なし	6.8
30	NNW	晴	降水なし	5.5
3. 5	NNW	晴	降水なし	5.5
21	NNW	晴	降水なし	0.0
26	NNW	晴	降水なし	0.0
4. 15	N	晴	降水なし	0.0
17	NNW	晴	降水なし	0.6
27	NNW	晴	降水なし	0.6
5. 6	N	晴	降水なし	0.8
25	N	晴	降水なし	5.6
28	N	晴	降水なし	7.0
6. 11	N	晴	降水なし	2.7
10	N	晴	降水なし	2.7
22	N	晴	降水なし	6.6
26	NNW	晴	降水なし	7.1
9. 1	NNW	晴	降水なし	3.3
28	NNW	晴	降水なし	3.3
10. 21	NNW	晴	降水なし	6.7
24	N	晴	降水なし	8.0
11. 10	NNW	晴	降水なし	8.0
20	N	晴	降水なし	6.6
24	N	晴	降水なし	8.1
12. 17	NNW	晴	降水なし	3.3
21	NNW	晴	降水なし	3.3
23	N	晴	降水なし	3.3

表3 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気概況		HTO濃度 (Bq/L-H ₂ O)
		昼間	夜間	
1986				
7. 1	N	晴	降水なし	2.7
2	N	晴	降水なし	3.3
17	NNW	晴	降水なし	1.5
23	N	晴	降水なし	5.9
28	NNW	晴	降水なし	9.0
30	N	晴	降水なし	0.0
8. 4	N	晴	降水なし	1.3
12	NNW	晴	降水なし	1.3
20	NNW	晴	降水なし	1.0
22	NNW	晴	降水なし	1.0
1987				
7. 8	NNW	晴	降水なし	2.8
9	NNW	晴	降水なし	2.6
28	NNW	晴	降水なし	1.0
3	N	晴	降水なし	1.5
20	NNW	晴	降水なし	5.5

表4 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気概況		HTO濃度 (Bq/L-H ₂ O)
		昼間	夜間	
1986				
4. 9	SSE	曇一時雨	雨時々	1.2
10	SSE	曇一時雨	雨時々	2.0
15	SSE	曇一時雨	雨時々	1.3
18	SSE	曇一時雨	雨時々	1.4
21	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
5. 1	SSE	曇一時雨	雨時々	1.3
19	SSE	曇一時雨	雨時々	1.5
27	SSE	曇一時雨	雨時々	1.3
6. 17	SSE	曇一時雨	雨時々	1.3
23	WSW	曇一時雨	雨時々	1.0
25	NWS	曇一時雨	雨時々	1.5
27	NWS	曇一時雨	雨時々	1.2
7. 8	NSE	曇一時雨	雨時々	1.8
9	NNW	曇一時雨	雨時々	1.0
10	N	曇一時雨	雨時々	1.0
14	SSW	曇一時雨	雨時々	0.9
15	SSW	曇一時雨	雨時々	0.9
16	SSW	曇一時雨	雨時々	2.2
22	NNW	曇一時雨	雨時々	1.3
25	NNW	曇一時雨	雨時々	1.4
8. 1	NNE	曇一時雨	雨時々	1.2
11	SSE	曇一時雨	雨時々	2.0
22	NWS	曇一時雨	雨時々	1.2
28	SSE	曇一時雨	雨時々	1.9
9. 9	WNW	曇一時雨	雨時々	1.4
19	NNW	曇一時雨	雨時々	1.4
10. 2	NNW	曇一時雨	雨時々	1.3
24	NNW	曇一時雨	雨時々	1.1
11. 13	SSE	曇一時雨	雨時々	1.5
22	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
12. 5	SSE	曇一時雨	雨時々	3.2
18	SSE	曇一時雨	雨時々	1.1
19	SEN	曇一時雨	雨時々	1.5

表5 気象概況とHTO濃度

年月日	風向	天気概況		HTO濃度 (Bq/L-H ₂ O)
		昼間	夜間	
1987				
1. 16	SSE	曇一時雨	雨時々	1.5
23	SSE	曇一時雨	雨時々	2.2
2. 17	SSE	曇一時雨	雨時々	1.1
3. 10	SSE	曇一時雨	雨時々	1.1
12	SSE	曇一時雨	雨時々	1.3
17	SSE	曇一時雨	雨時々	0.0
19	SSE	曇一時雨	雨時々	4.9
23	SSE	曇一時雨	雨時々	0.3
4. 6	SSE	曇一時雨	雨時々	1.4
9	SSE	曇一時雨	雨時々	1.8
21	SSE	曇一時雨	雨時々	0.0
30	SSE	曇一時雨	雨時々	1.4
5. 11	SSE	曇一時雨	雨時々	1.1
12	SSE	曇一時雨	雨時々	5.8
22	SSE	曇一時雨	雨時々	0.0
6. 8	SSE	曇一時雨	雨時々	9.2
15	SSE	曇一時雨	雨時々	8.8
19	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
22	SSE	曇一時雨	雨時々	0.7
7. 7	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
14	SSE	曇一時雨	雨時々	9.7
15	SSE	曇一時雨	雨時々	0.0
17	SSE	曇一時雨	雨時々	2.8
23	SSE	曇一時雨	雨時々	0.7
27	NNE	曇一時雨	雨時々	1.4
8. 10	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
17	SSE	曇一時雨	雨時々	1.1
18	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
19	SSE	曇一時雨	雨時々	0.9
21	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
22	SSE	曇一時雨	雨時々	1.0
31	SSE	曇一時雨	雨時々	0.4
9. 11	SSE	曇一時雨	雨時々	1.4
24	SSE	曇一時雨	雨時々	1.1
10. 16	NNE	曇一時雨	雨時々	0.6
26	NNE	曇一時雨	雨時々	0.9
30	NNW	曇一時雨	雨時々	1.0
11. 27	NNW	曇一時雨	雨時々	0.5
12. 3	WNW	曇一時雨	雨時々	1.3
15	SSE	曇一時雨	雨時々	1.4

VARIATION OF TRITIUM CONCENTRATION IN ATMOSPHERIC WATER VAPOR
 Tomio OKAI, Faculty of Engineering, Kyusyu University
 Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyusyu University

(九大・理) 百島則幸、Oポピー・インタンチャハヤ、高島良正

〔はじめに〕

原子力平和利用の進展及び核融合炉研究の発展に伴い、将来トリチウムガスの環境中への放出が増加することが予想されている。トリチウムガスは環境中で危険性が高いトリチウム水へ種々の過程により酸化される。特に土壌による酸化は、ほとんど全ての土壌が酸化能力を持つこと及び酸化速度が他の過程より極めて速いことから、トリチウムガスの環境動態の研究において最も重要である。土壌でのトリチウムガスの酸化は、酸化速度に最適土壌温度、最適土壌含水率が存在することから酵素が関与していると推定されている。また、水素ガスの添加はトリチウムガスの酸化速度を遅くすることから、酸化機構はトリチウムガス及び水素ガスと競合していると考えられる¹⁾。

本研究では、土壌のトリチウムガス酸化機構の解明を進めるため、土壌をガンマ線照射することによるトリチウムガス酸化速度の変化を、水素ガス低濃度系（水素ガス初期濃度約6 ppm）及び高濃度系（水素ガス初期濃度約150 ppm）について調べた。

〔実験〕

土壌は九州大学構内で背の低い雑草がまばらに見られる土壌表層約4cmから採取した。土壌は9メッシュのふるいにかけて植物根、小石、有機物片などを取り除き、ふた付きポリバケツに室温で保存した。酸化実験装置を図1に示す。土壌はアクリル製の反応容器（165cm²）に均一に入れ、25℃の恒温槽にセットした。反応容器内の空気はペリスターポンプでシリカゲルカラム、電離箱（容積50cm³）を通して循環するようになっている。電離箱の出力が安定したらトリチウムガス（水素ガス）を注射器でシリコンパイプ内へ注入した。最初は高速度で空気を循環し系内のトリチウムガス濃度を均一にした。その後毎分200mlの流速で空気を循環し、空気中のトリチウムガス濃度の減少を連続的に測定した。

トリチウムガスはLMRIより購入し、比放射能は 1.7×10^{15} TUであった。低濃度系実験ではトリチウムガスのみを、高濃度系実験ではトリチウムガスと水素ガスを注入した。

土壌のガンマ線照射は九州大学コバルト-60照射実験室で行った。土壌80gをふた付きガラス製試験管中で室温で、照射線量率261kRad/hで所定の線量を照射後、直ちにトリチウムガス酸化実験を行った。同一照射土壌について、低濃度系実験と高濃度系実験を連続して行った。

〔結果と考察〕

未照射の土壌のトリチウムガス濃度の減

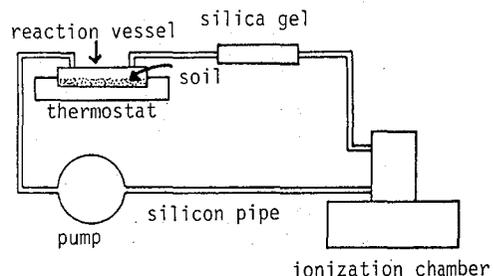


図1 酸化実験装置

ももしまのりゆき、ポピーインタンチャハヤ、たかしまよしまさ

少は高濃度系が低濃度系より遅く、水素ガスの添加が見かけの変化を遅くしていることがわかった。この傾向は照射土壌でも見られることより、トリチウムガスと水素ガスの酸化は同一の酸化機構で進行していることがわかる。

トリチウムガス濃度から求めた水素ガス濃度の時間変化を低濃度系と高濃度系について図2と3に示す。照射線量が多くなるにつれ減少が遅くなっており、酸化機構はガンマ線で抑制されること及び抑制の程度は線量依存性を持つことがわかる。土壌中には様々な生物が含まれているが、菌類は約1メガラドで、バクテリアは2-3メガラドのガンマ線照射で生存数が大きく低下することが報告されている。従って、4メガラドまで観察されている酸化速度の遅延は、ガンマ線照射による土壌微生物数の減少に対応しているものと推定される。しかし、4メガラド以上照射した土壌でも酸化活性を示した。この活性は照射線量の増加につれて低下していくが、微生物が生存して

いるとは考えられない12メガラド照射の土壌も酸化活性を持っていた。このことは、ガンマ線で抑制されるが照射に対して極めて耐久性のある酸化機構の存在を示唆している。土壌中のフリーの酵素はガンマ線照射に対して高い耐久性を持っていることが知られていることから、4メガラド以上で観察された活性は微生物の活動によりもたらされた土壌酵素によるものと推定される。

従って土壌によるトリチウムガス及び水素ガスの酸化は土壌微生物と土壌酵素によって媒介されていると推定される。

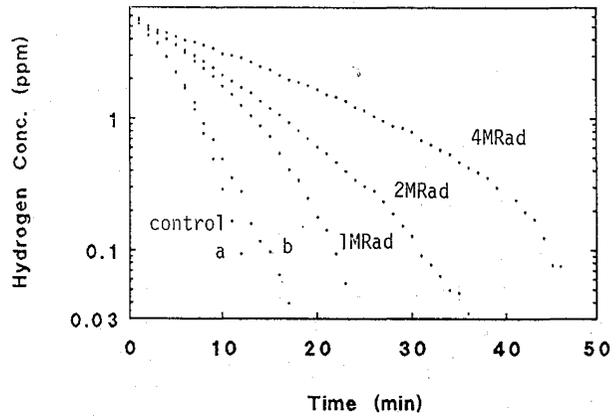


図2 水素ガス濃度の時間変化（低濃度）

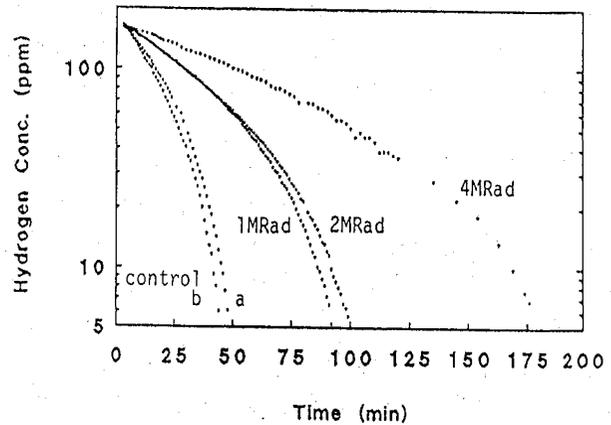


図3 水素ガス濃度の時間変化（高濃度）

- 1) Kinetic Studies on Oxidation of Molecular Tritium by Soil, N. Momoshima, Y. Nagasato and Y. Takashima, Appl. Radiat. Isot., 41, 665-660 (1990).

MOLECULAR TRITIUM OXIDATION BY SOIL

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA,
POPPY, I. T., Yoshimasa TAKASHIMA

(静岡大・理) ○中地泰樹、吉岡潤江、長谷川紈彦

【緒言】

トリチウム水によるDNA損傷に関して、水の放射線分解生成物とDNAが反応する間接作用が定説となっている。中でもOHラジカルは反応性が高く、DNA損傷の大部分はこのOHラジカルに起因する。DNA水溶液に種々の金属イオンが存在すると、DNAの放射線損傷に変化がみられる。今までの実験より、 Mn^{2+} が存在するとDNAの損傷が妨げられ、 Cu^{2+} が存在するとDNAの損傷が促進されることがわかった。この傾向は溶液中のbuffer成分によって異なることが予想される。また、金属イオンとDNAの相互作用に関して、金属イオンはDNAのリン酸基や塩基と相互作用することが知られている。このように金属イオンがDNA成分に配位すると、二次構造の変化によってDNAは不安定になる。そこで我々は以上の点に注目して、種々の金属イオン存在下(Mn^{2+} と Cu^{2+})におけるトリチウム水によるDNAの一本鎖切断を調べた。また、金属イオンとDNAの相互作用については、放射化分析によってDNAと結合した金属イオンの定量を行った。

【実験】

DNAはプラスミドpUC18を用い、TE, SSC, TA buffer 中で $10\mu\text{g/ml}$ の濃度に調製した。トリチウム水による照射はすべて線量率 3.91Gy/day (1.34mCi/ml)で行った。また、 ^{60}Co による γ 線照射も行った。金属イオンは Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} ($10^{-5}\sim 10^{-2}\text{M}$)を用い、各金属イオン存在下での残存率及び金属イオン濃度依存性を調べた。これらは、照射後アガロースゲル電気泳動法によりDNAの一本鎖切断を分析して行った。

放射化分析 過剰の金属イオン(Mn^{2+} , Cu^{2+})を含んだDNA溶液を24時間透析後ポリ袋に密封し、比較のための標準試料とともに立教大原子炉 ($f=1.5\times 10^{12}\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$)で10分間中性子照射し、 γ 線スペクトロメータにより 847keV (^{56}Mn), 1040keV (^{66}Cu)の光電ピークからDNAと結合したMnとCuの定量を行った。

【結果及び考察】

トリチウム水中、 Mn^{2+} , Cu^{2+} 存在下におけるDNAの残存率をFig.1に示す。 Cu^{2+} を含んだものはDNAのみと比較して僅かに残存率が低く、 Mn^{2+} を含むものは残存率が高くなった。 $^{60}\text{Co}\gamma$ 線を照射すると、この差がずっと顕著に現れる(Fig.2)。また、金属イオン濃度依存性を調べたところ、 Mn^{2+} 存在下では $10^{-5}\sim 10^{-2}\text{M}$ の範囲で金属イオンを含まないものよりも残存率は常に高くなった。ところが、 Cu^{2+} では 10^{-4}M で残存率が最低となり、これより低濃度側あるいは高濃度側では金属イオンを含まないもののレベルに近づく。これらはすべてTA bufferの値であるが、水中(bufferを含まない)で γ 線照射したところ、 Mn^{2+} , Cu^{2+} の両方でDNAに対する保護作用がみられた。緒言に示したように、DNA損傷の大部分は水の放射線分解によって生成したOHラジカルによるので、水溶液の各成分物質とOHラジカルの反応速度が重要なキーポイントとなる。OHラジカルと Mn^{2+} , Cu^{2+} との反応速度定数はそれぞれ $>1.4\times 10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $3.5\times 10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。 Mn^{2+} , Cu^{2+} は

ちゅうじやすき・よしおかひろえ・はせがわくにひこ

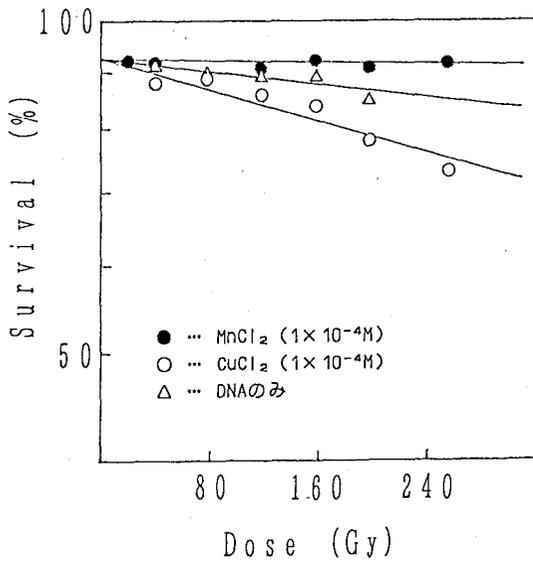


Fig. 1 トリチウム水によるDNA一本鎖切断に対する金属イオンの影響 (線量率: 3.91Gy/day) buffer:TA

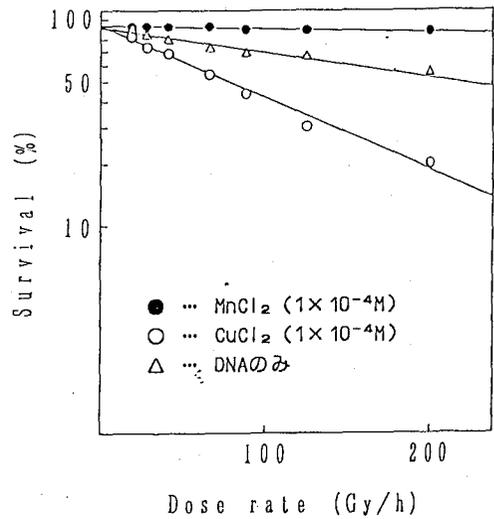


Fig. 2 ⁶⁰Coγ線によるDNA一本鎖切断に対する金属イオンの影響 (1時間照射) buffer:TA

いずれもOHラジカルと速い速度で反応し、OHラジカルスカベンジャーとしての性質を備えていることがわかる。水中におけるDNAの保護作用については、他の成分が存在しないことからこれらの金属イオンによるOHラジカルの捕捉により説明できる。buffer中においては、buffer成分自身がラジカルスカベンジャーなのでより複雑になる。buffer成分 (tris(hydroxymethyl)aminomethane) と金属イオンの相互作用も考慮しなければならない。

一般に、Cu²⁺やMn²⁺はDNAと結合するとDNAを不安定化する。しかし、放射線照射によってMn²⁺が保護効果を示し、Cu²⁺が損傷を促進することより、これらのイオンがDNAと結合することによって何らかの作用をされると考えられる。そこで、Mn²⁺とCu²⁺がどの程度DNAと結合するかを放射化分析により調べた (Table 1)。これより、Mn²⁺とCu²⁺はDNA濃度に比例して結合することがわかった。Fig. 1, 2のDNA濃度では結合した金属イオンのオーダーははるかに小さく、Mn²⁺についてはラジカル捕捉で説明できるが、Cu²⁺についてはさらに検討する必要がある。

Table 1 DNA-金属の放射化分析

試料	DNA濃度 (μg/ml)	DNA 1 μg あたりの結合金属 (μg)
DNA-Mn ¹	72	0.22
	36	0.22
	18	0.19
DNA-Mn ²	72	0.19
	36	0.21
	18	0.21
DNA-Cu	72	0.26
	36	0.23
	18	0.23
DNA	22.5	0.002 Mn

1, 2 はそれぞれ 10⁻², 10⁻³M Mn を透折

The Effects of Tritiated Water on the DNA-Metal
Faculty of Science, Shizuoka University,
Yasuki CHUJI, Hiroe YOSHIOKA, Kunihiko HASEGAWA

(阪府大附属研)

○朝野武美、桐谷玲子、藤田慎一

緒言 トリチウムの核壊変によるトリチウム標識核酸塩基の分解について研究を行ってきた。今回、脱気水溶液中での $[C^3H_3]$ チミンの分解について、これまでと同様の方法 (希釈剤添加法) で放射線分解を抑制することにより、研究を行った。G. W. Teebor等 (1984) はトリチウム (メチル位) 標識チミジンを経細胞にとり込ませ、 β 壊変効果によるチミジンの分解について報告しているが、定量的な面で十分ではないので本研究を行った。

実験 $[C^3H_3]$ チミン水溶液と ($2-^{14}C$) チミン水溶液を混合し、さらに同放射性水溶液に希釈剤として 110 倍、1300 倍、12000 倍、の重量比に相当する非放射性チミン (希釈剤) を加え、放射性チミンの放射線分解を抑制し、脱気水溶液中、 $5^\circ C$ で数 100 日間放置した。 $(2-^{14}C)$ チミンは放射線分解率を補正するために添加される。放置後の放射性チミン水溶液について、高速液体クロマトグラフ分離を行い、溶離液の放射能を液体シンチレーションカウンターで測定した。 $[C^3H_3]$ チミンの、核壊変による、トリチウム 1 壊変当りの分解率 (T) および分解生成物 i の収率 (T_i) を次式によって求めた。

$$T \times 100 \% / ^3H \text{ decay} = \frac{(\text{obs. A} - \text{obs. B}) \cdot 1/2}{(1 - \exp -\lambda t)(1 - R)} - \frac{1}{2} \times 100 \quad (1)$$

$$T_i \times 100 \% / ^3H \text{ decay} = \frac{(\text{obs. Ci} - \text{obs. Di}) \cdot 1/2}{(1 - \exp -\lambda t)(1 - R)} + \frac{(2T + 1)R_i \cdot 1/2}{1 - R} \times 100 \quad (2)$$

obs. A (または obs. Ci) は 3H 放射能から求められた放射性チミンの分解率 (または分解生成物 i の収率) を % で表した値、obs. B (または obs. Di) は ^{14}C 放射能から求められた同様な値である。R (または R_i) は放射線分解率で、ここでは $B/100$ (または $Di/100$) に等しい。

結果と考察 反応条件および結果を Table 1 (比較のため、酸素飽和水溶液中での結果も含む) に示す。希釈剤添加量の増加によって、放射線分解率 (obs. B 値) が低下していることが分かる。希釈剤の量が多い Run 6 では、ほぼ完全に放射線分解が抑えられており、Run. 6 の A 値または C (ΣCi) 値は核壊変効果のみによる値を表す。 3H 標識チミンは β 壊変によって、約 85 % の割合で分解を起こしているが、酸素飽和水溶液中の値よりも小さい。脱気水溶液中でも、同様に、先に報告した $[2-^{14}C, 5-^3H]$ ウラシルや $[2-^{14}C, 5-^3H]$ シトシンよりも $[C^3H_3]$ チミンの方が分解し易いことが分かった。Fig. 1 は反応水溶液の HPLC-ラジオクロマトグラムで、それぞれ希釈剤の添加量が異なる。8 個の分解生成物のピークが見られる。Run 4 および Run 5 では 3H または ^{14}C を含む放射線分解生成物が見られるが、Run 6 では ^{14}C を含む生成物のピークはほぼ消失して、核壊変効果による 3H を含む生成物のピークのみが見られる。ピーク f は核壊変を起こした 3H の位置が OH 基に変わった 5-ヒドロキシメチルウラシルによるものと考えられ、核壊変当たり、56 % 生成し、全分解生成物の約 7 割を占めている。

あさの たけよし、きりたに れいこ、ふじた しんいち

Table 1. The percentage decomposition of $[C^3H_3]$ thymine following β -decay of tritium in oxygenated and degassed aqueous solutions.

Run	1	2	3	4	5	6
Oxygenated and degassed aq. solns.	Oxyge	Oxyge	Oxyge	Degas	Degas	Degas
Radio act.	3H $\mu Ci/ml$	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0
Thy. solution	^{14}C $\mu Ci/ml$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Weight ratio	Thy. + ^{14}C -Thy.					
	3H -Thy.	110	1300	12000	110	1300
Decay time / days		192	190	141	553	533
Decomp. of rad. act. Thy.	obs. A (3H) / %	18.9	9.9	6.5	33.4	23.0
	obs. B (^{14}C) / %	11.2	1.7	0.3	16.0	3.0
	(obs. A - obs. B) $\cdot 1/2$ / %	3.8	4.1	3.1	9.0	10.0
	$(1 - e^{-\lambda t})(1 - R)$	0.026	0.029	0.022	0.069	0.075
		99.5	93.8	90.9	76.4	83.8
Decomp. of (C^3H_3) Thy / % 3H decay	av. (95 \pm 4)				av. (80 \pm 3)	
Yield of products	obs. C (3H) / %	15.6	6.8	4.4	23.4	15.3
	obs. C (^{14}C) / %	11.1	1.5	0.3	13.9	2.7
	(obs. C - obs. D) $\cdot 1/2$ / %	2.3	2.7	2.0	4.8	6.3
	$(1 - e^{-\lambda t})(1 - R)$	0.026	0.029	0.022	0.069	0.075
	$\{R/(1 - R)\} \times 100$	12.6	1.7	0.3	19.0	3.0
		101	95.2	92.6	88.1	86.9
Yield of products / % 3H decay	av. (96 \pm 4)				av. (85 \pm 3)	

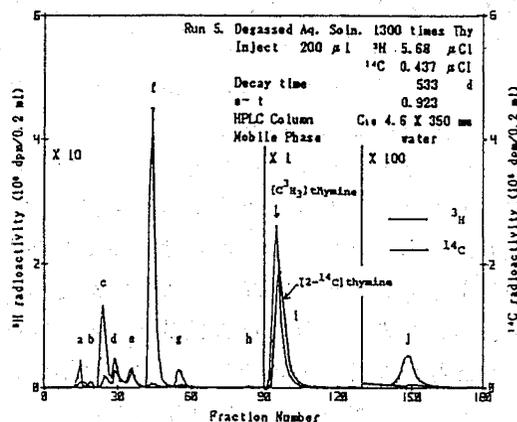
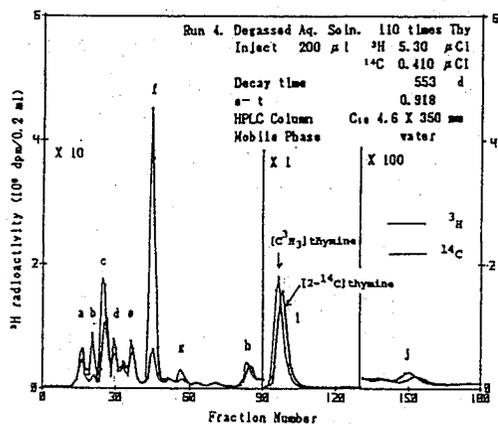
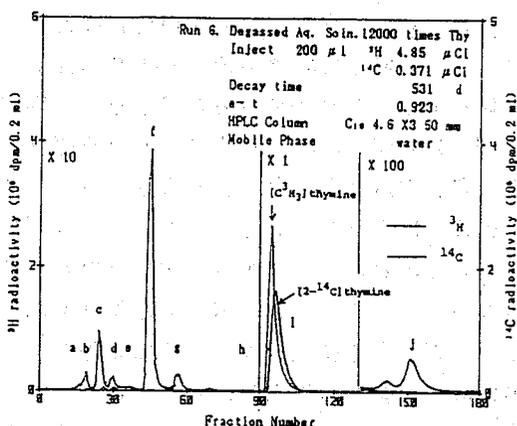


Fig. 1. HPLC-radiochromatograms of $[C^3H_3]$ thymine and $[2-^{14}C]$ thymine in degassed aqueous solutions stored for 500 days in refrigerator.



CHEMICAL EFFECTS OF β -DECAY IN $[METHYL-^3H]$ THYMINE IN DEGASSED AQUEOUS SOLUTION.

Takeyoshi ASANO, Reiko KIRITANI, Shinichi FUJITA. Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture.

(千葉大・教養) 古川有紀子、○大橋國雄

はじめに Brønsted 酸、Lewis 酸、均一系金属錯体触媒あるいは不均一系金属触媒の存在下に、トリチウム水を用いて芳香族化合物をトリチウム化する方法は、標識法として有用であるばかりでなく、反応機構の点からも注目されてきた。近年、Lockley は重水を用いた芳香族アミンやカルボン酸などの標識化において $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が極めて位置選択性の高い触媒として作用することを報告した。演者らは、同触媒の存在下に安息香酸、そのアルカリ金属塩、ベンズニトリル、ならびにベンズアミドをトリチウム化し、トリチウムの取込率、位置選択性などについて知見をえたので報告する。

実験 基質化合物 1.2 mmol、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 158 mg、HTO 0.6 ml を DMF 3 ml に溶解し、その溶液の 0.6 ml ずつを 2 ml の v-バイアル 5 本に入れて 105-107 °C で加熱した。反応後、反応液をナス型フラスコにあつめ、塩酸を加えてロジウム(III)塩を分離除去し、基質化合物を酢酸エチルで抽出した。回収した安息香酸およびベンズアミドはワコーゲル C-200 を担体としたカラムクロマトグラフィーにより精製し、非放射性の化合物で希釈したのち分子内のトリチウムの標識位置を決定するため、図 1 に示した反応過程にしたがって誘導体を合成した。回収したベンズニトリルは

ガスクロマトグラフィーで定量したのち、非放射性のベンズニトリルで希釈し、蒸留により精製した。ベンズニトリルからはアルカリ加水分解により安息香酸を合成し、放射能測定のための試料とした。トリチウム標識化合物はすべて一定計数になるまで精製し、放射能は液体シンチレーションカウンターで測定した。

結果と考察 表 1 には、基質化合物およびそれらから合成した誘導体のモル当りの比放射能の値を示す。これから見られるように、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の存在下に、安息香酸、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、およびベンズアミドの芳香核はトリチウム化されたが、ベンズニトリルではほとんどトリチウム化されなかった。芳香核へのトリチウムの取り込み率は安息香酸リチウムと安息香酸ナトリウムでほぼ等しく、その値は安息香酸の場合にくらべて 3 倍以上の値を示し、カルボキシル水素に対するリチウム及

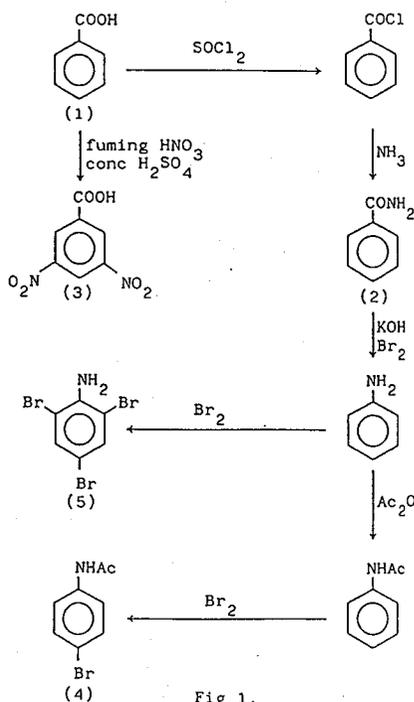


Fig. 1.
Synthetic scheme of derivatives

ふるかわゆきこ・おおはしくにお

Table 1. Specific activity of substrate compounds and its derivatives

Run No.	Substrate	Specific Activity ($\times 10^8$ Bq mol ⁻¹)					Reaction Time (hour)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
1	PhCOOH	5.23		5.21	5.25	B.G. level	18
2		5.75		5.75	5.73	B.G. level	18
3	PhCOOLi	17.7		17.5	17.7	0.047	18
4		22.5 (18.7)		22.6 (18.8)	22.5 (18.7)	0.063	18
5	PhCOONa	18.7		18.8	18.8	0.057	18
6		18.8		18.8	18.7	0.049	18
7	PhCONH ₂		9.43		9.44	B.G. level	11
8	PhCN	0.097					11

Specific activity of tritiated water : 148 MBq g⁻¹ for run 1,2,3,5,6 ; 178 MBq g⁻¹ for run 4 ; 173 MBq g⁻¹ for run 7,8 ; run 4 のカッコ内の数字はトリチウム水の比放射能を 148 MBq g⁻¹ に換算した値

びナトリウムの置換効果があることも示された。以上の結果と既報⁽²⁾の結果から、カルボキシル基やアミド基などはこのトリチウム化の反応に対して有効に作用するが、シアノ基、臭素・塩素などのハロゲン原子、並びにメチル基などは、芳香核へのトリチウムの取り込みには直接関与しないことが明らかになった。いずれの Run においても、安息香酸あるいはベンズアミドとそれらの誘導体の比放射能の値は、オルト位が臭素で置換された 2,4,6-トリブロモアニリンの場合を除き実験誤差の範囲で一致した。この結果から、ナトリウム塩とトリチウム塩の場合にわずかにメタ位にトリチウム化が認められるが、いずれの場合にもほとんど 100 % に近い位置選択性を持ってオルト位でトリチウム化が起こったことが示される。これは、酸触媒、不均一系金属触媒、均一系金属錯体触媒を用いてこれまでに報告されてきた結果とは著しく異なるものであり、これらの触媒を用いた場合とは異なる機構を通して与えられたものと推定される。

トリチウムの取り込み量（比放射能）と反応時間との関係について、基質に安息香酸トリチウムを用いた実験の結果、この反応では、これまでに用いた（18 時間）よりは短い反応時間（4 時間）内に比放射能は一定値に達し、その後一定の値を示すことが明らかとなった。これより短い反応時間では反応液から ロジウム（III）塩の分離が困難となり、安息香酸が回収できなかつたため実験データは得られなかつた。

1. 大橋他、日本化学会第 59 春季年会、3F5 27
2. K. OOHASHI et al., J. Radioanal, Nucl, Chem., Letters 145, 29(1990)

REGIOSELECTIVE TRITIATION OF BENZOIC ACID AND THE RELATED COMPOUNDS

Yukiko FURUKAWA and Kunio OOHASHI, College of Arts and Sciences, Chiba University

(原研) 工藤 博司

1. 目的: Li_2O , LiAlO_2 , Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 , Li_8ZrO_6 などの高融点酸化物は、核融合炉のトリチウム増殖材候補物質に挙げられている。演者らは、これらの物質からのトリチウム回収概念の確立に必要な基礎データの蓄積を目的として、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応によって生成するトリチウムの化学挙動を研究している。これまでに、固相中でのトリチウムの存在状態、真空中での加熱により遊離するトリチウムの化学形、放出速度などについて実験データを取得し、トリチウム放出機構について検討してきた。中性子照射した Li_2O 結晶を真空中で加熱すると、トリチウムは主としてHTO(g)の化学形で気相に放出される。その放出速度は 350 K以下では結晶表面での分解反応 $\text{LiOT} \cdot \text{LiOH}(s) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{HTO}(g)$ によって支配され、それより高い温度領域では T⁺ イオンの拡散過程が律速となる。他の酸化物結晶についても同様のことが言える。

測定温度範囲におけるトリチウムの拡散能 (図 1) は

$$D(\text{Li}_8\text{ZrO}_6) \geq D(\text{Li}_4\text{SiO}_4) > D(\text{Li}_2\text{O}) > D(\text{Li}_2\text{ZrO}_3) > D(\text{Li}_2\text{SiO}_3) > D(\gamma\text{-LiAlO}_2)$$

の順になっており、結晶の Li-原子密度の増加とともに大きくなる [1]。本報告では、酸化物結晶中での OT⁻イオンと Li⁺イオンの相互作用に着目して、トリチウムの拡散機構を考察する。

2. 考察: 既に報告したように [2]、中性子照射したこれら酸化物結晶中に存在するトリチウムは、T⁺イオンとして拡散する。 Li_2O 結晶を例にとると、その拡散機構は図 2 のように描写できる。実験的に確認したトリチウムの存在状態は OT⁻であるが、大きな OT⁻イオン (OH⁻ のイオン半径 153 pm) が結晶格子 (Li_2O の O-O 距離 330 pm) の間を自由に動きまわるとは考えにくく、O²⁻イオンと結び付いている T⁺ が隣の O²⁻へとジャンプしながら移動すると考えてよい。O²⁻ (イオン半径 140 pm) の拡散係数はトリチウムの拡散係数に比べて 2 桁以上小さい。また、Li⁺ (イオン半径 60 pm) の拡散は空孔モデルで説明することができ、その拡散係数はトリチウムと同程度である。他の酸化物結晶についても同様の説明が可能である。

T⁺イオンの易動度に及ぼす因子の一つとし

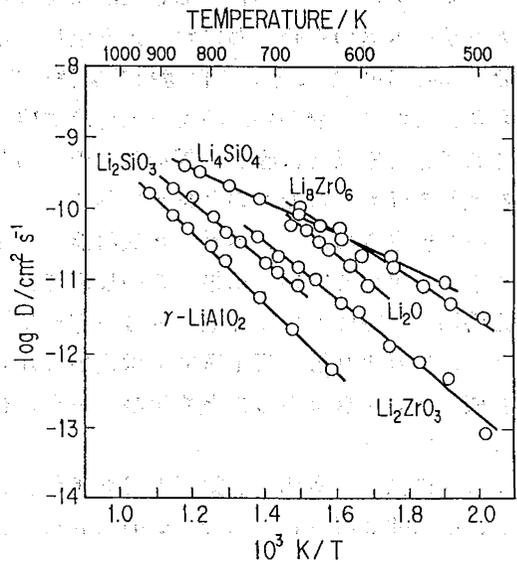


Fig. 1. Arrhenius plots of diffusion coefficients for T⁺ in Li-containing oxide crystals.

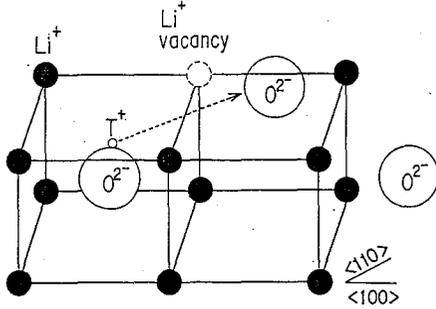


Fig. 2. Feature of T^+ diffusion in Li_2O .

て中性子照射した結晶中に生成する Li^+ 空孔が考えられる。この欠陥は負のサイトであり、陽イオンである T^+ を引きつける働きを有し、 T^+ の OT^- からの脱離を助長する。 Li^+ 空孔の濃度は Li 原子密度 (ρ_{Li}) に比例する。

T^+ イオン (半径 $\sim 10^{-5}$ pm) は O^{2-} に比べて動き易いが、 O^{2-} の強い親和力のため結晶中では OT^- イオンを形成する。しかし、 Li^+ の存在は $O^{2-}-T^+$ のイオン内相互作用 (振動あるいは分極) に影響を及ぼす。したがって、 Li^+ イオンの拡散速度は単に Li -原子密度にのみ依存するのではなく、酸素原子密度 (ρ_o) とも関連すると考えるべきである。このような観点から Li と O の原子密度の比 $\eta = \rho_{Li} / \rho_o$ に対して T^+ の拡散係数をプロットすると図3のようになる。 η は Li^+-OT^- 相互作用の度合いを表わし、 OT^- イオンの近傍の Li^+ イオンの数が増加すると T^+ イオンの易動度は大きくなる。

T^+ イオンの拡散の活性化エネルギーは $LiAlO_2$ ($\eta=0.5$) で最も高い 90.3 ± 0.5 kJ/mol, Li_4SiO_4 ($\eta=1.0$) で最も低い 43.8 ± 0.9 kJ/mol となる。 $0.5 < \eta < 1.0$ の領域では活性化エネルギーは η の増加とともに減少し、 $\eta > 1.0$ では η の増加とともに増加し Li_2O ($\eta=2.0$) では 77.4 ± 5.6 kJ/mol になる (図4)。このことから、 OT^-Li^+ 相互作用における OT^- と Li^+ の相対的位置も重要な因子であると考えられる。

[1] K. Okuno and H. Kudo, Fusion Eng. Des., **8**, 335 (1989).

[2] K. Okuno and H. Kudo, J. Nucl. Mater., **138**, 31 (1986).

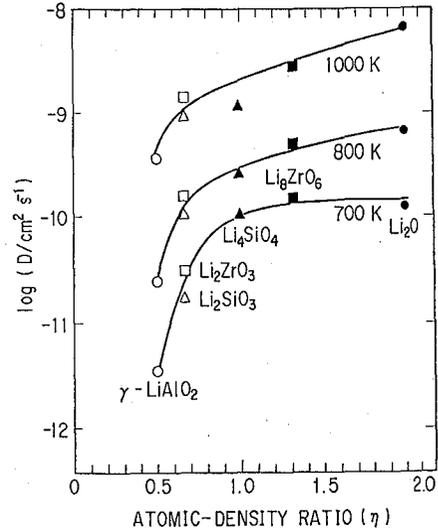


Fig. 3. Diffusion coefficients for T^+ as a function of η .

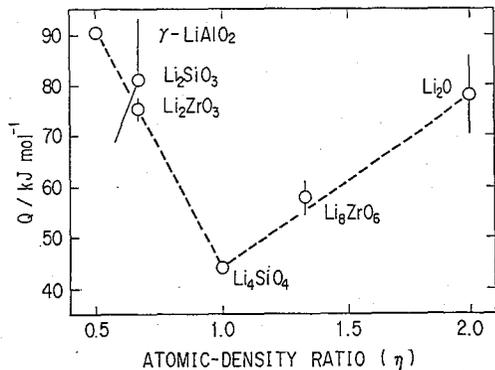


Fig. 4. Activation energy for T^+ diffusion plotted against η .

INTERACTION OF OT^- WITH Li^+ IN TRITIUM DIFFUSION PROCESSES IN LITHIUM-BEARING OXIDE CRYSTALS

Hiroshi KUDO, Japan Atomic Energy Research Institute

