

講演発表

第3日 10月3日(水)

A会場(202号室)

3A01~3A09

B会場(203号室)

3B01~3B09

C会場(320号室)

3C01~3C09

1. はじめに

1982 (昭57) 年に理研重イオン線型加速器 (通称RILAC) が稼動状態に入り、重イオン (最大ウランまで) のビームが数百 nA の範囲内で使えるようになって以来、我々は核子あたり数 MeV のエネルギーで重イオンをプローブとしたラザフォード散乱法を発展させてきた。

ラザフォード散乱現象は、よく知られているように歴史的にはアルファ粒子の金原子による進行方向の変化として観測された。応用面では入射粒子は陽子や電子のような軽い粒子が用いられ、ほとんど後方散乱として利用されてきた。しかしながら重イオンビームが簡単に使えるようになり、ラザフォード散乱法は散乱粒子だけでなく、反跳粒子も利用でき、観測方向も前方から後方まで使える多様な局面をもつ総合的な方法であることが、実際にわかってきた。¹⁻³⁾ たとえば水素のような軽元素については、前方反跳法として、中程度の重さの元素については前方散乱法として、また重い入射粒子に比べてもさらに充分重い元素に対してはいわゆる後方散乱法として利用することになる。ただしこれは検出器を1個だけ用いた場合の便宜的分類であり、実際には複数の検出器を前方後方を問わず任意の位置に配置して、全方位で水素から超ウラン元素までを反跳粒子と散乱粒子に着目した同時観測を行うことができる。

この方法では反跳粒子または散乱粒子のエネルギーが観測され、無限に薄い試料、たとえば物質表面に存在する単原子層などについては線スペクトルが得られる。これはただちにエネルギー分散の質量スペクトルを与えることになる。また、入射粒子に対して有限の厚みをもつ試料については一定の幅をもったスペクトルを与え、入射粒子に対して無限厚みをもつ試料については前述した線スペクトルを高エネルギー端としてエネルギーゼロまで延びる連続スペクトルとなる。したがって、重イオンを入射粒子としたラザフォード散乱法は、一般的には多元素同時かつ深さ情報を伴ったエネルギー分散質量分析法といえることができる。さらに質量数6~7あたりまでの範囲においては分解能が充分あるので、同位体比測定が可能となる。このような本法の特長をふまえ、病理学的試料への応用を試み、解析法の糸口をつかむことができたので報告する。

2. 試料

病的組織のための典型的試料としては、筋ジストロフィー症および筋萎縮性側索硬化症のねずみの筋肉から解剖後ただちに凍結乾燥しマイクロトームで切り出した薄片をスライドガラスまたは石英ガラス上にのせ自然乾燥させたものを用いた。これらの薄片試料は東京医科歯科大学医学部神経内科学教室塚越研究室で作製され、提供されたものである。汚染については充分注意したが、通常の実験室内であり無塵室で行ったものではない。

あらたに みち、やのくら みのる、みなみ まさき、ちゅう いん、こばやし たかよし

3. 実験

試料を、RILAC A-1 コース1m 散乱槽の中央に配置し、入射ビームに対して 30° に試料面を固定、ビームに対して 35° 及び 45° の位置にそれぞれSSDを置いて、核子あたり数MeVの $^{40}\text{Ar}^{4+}$ または $^{63}\text{Cu}^{4+}$ ビームを1~5nAで適当な時間照射を行った。比較対照のための標準試料として、W, Cd, Pd, Sr, Se, Zn また、膜厚3000 Åのダイヤモンド状炭素膜(DLC膜)などを用いた。

4. 結果と考察

DLC膜と筋ジストロフィー症試料について、 $^{40}\text{Ar}^{4+}$ ビームを用いて得られた 35° 方向のスペクトルを図1及び図2に示す。病理組織のマイクロームによる切り出しに際しては、可能な限り薄い切片を得られるように試みたが、その限界は約 $6\ \mu\text{m}$ であった。

図2に示すようにDLC膜に対応する炭素のピークが試料のスペクトルに表れていることがわかる。この炭素のピークの幅が約3000 ÅのDLC膜に相当することから病理組織の凍結乾燥状態の $6\ \mu\text{m}$ 中の炭素と原子数が等しいと考えてよいことが示された。また、このピークを入射ビームのモニター用に使い、病理試料と健康体試料との比較を行った。

病理組織について観測された最も重い元素はCdであった。Cdについては検出角 45° において得られたスペクトルを解析に用いた。質量分解能が軽元素では前方で大きく、後方へいくほど重元素間の分離が良好になるためである。入射ビームを $^{63}\text{Cu}^{4+}$ とすると重元素間の分離はさらに向上し解析が簡単に行える。

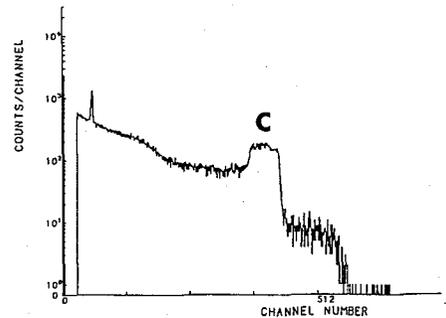


図1. DLC膜による前方反跳スペクトル

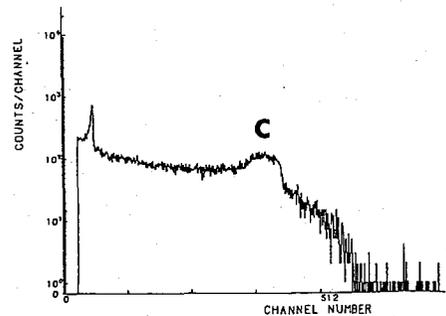


図2. 試料による前方反跳スペクトル

参考文献

- 1) H.Nagai, S.Hayashi, M.Aratani, T.Nozaki, M.Yanokura, I.Kohno, O.Kuboi, and Y.Yatsurugi, Nucl. Instr. and Meth. **B28** (1987) 59 - 66
- 2) M.Yanokura, M.Aratani, S.Saito, K.Tanaka, B.G.Yu, Proceedings of the 7th Symposium on Ion Beam Technology Hosei University (1988) 123 - 126
- 3) M.Aratani, RADIOISOTOPES, **37** (1988) 43 - 52

HEAVY-ION PROBE RUTHERFORD SCATTERING APPLIED TO PATHOLOGICAL SAMPLES

Michi ARATANI, Minoru YANOKURA, and Masaki MINAMI,

The Institute of Physical and Chemical Research

Inn CHU and Takayoshi KOBAYASHI, Faculty of Medicine, Tokyo Medical and Dental University

(東大核研、理研*) 大久保 將明、菅井 勲、○南 正樹*、
湯家谷 誠則*、矢野 倉実*、荒谷 美智*

1. 緒言

荷電変換用炭素薄膜は、加速器において荷電粒子の電子をはぎ取り電荷数を上げ、加速粒子のエネルギーを増加させるために使われている。重イオンは質量 (m) が大きいため、この照射による炭素膜の放射線損傷が大きくなり、これが膜の寿命を著しく短くするので、加速器の性能を低下させる原因となっている。そこで、いかにして膜を高強度・長寿命にするかが、現在大きな問題となっている。

本研究では、イオンビーム・スパッタリングにより作る炭素膜の長寿命化に関する基礎研究の第一段階として、炭素薄膜の強度と寿命が膜中の不純物 (H , N , O) とどのような関係にあるかを明らかにすることを目的とした。実験では、各種蒸着方法で作成された試料について、加速器を用いた軽元素分析を行い、膜の寿命を測定した。

2. 実験方法

高純度の炭素棒から、各種の製造法 (①重イオンビームスパッタリング、②電子ビーム、③レーザー、④直流アーク、⑤交流アーク) により炭素をスライドガラス上に付着させたもの、及び市販のもの (アリゾナ社製) からセルフサポートの炭素薄膜を作り、この純度分析を理化学研究所の線型加速器 (RILAC) からの重イオンビーム (Ar^{4+}) 照射による、弾性反跳分析法 (ERDA) で行った。これは、弾性衝突によって試料から反跳された原子を半導体粒子検出器 (SSD) を用いて検出する方法である。

測定系は、図1に示すように試料を入射ビームに対して $+30^\circ$ 傾け、SSD-1~3をビームに対してそれぞれ、 -60° 、 -45° 、 $+60^\circ$ の位置に置いた。そして、測定系全体を大型散乱槽に入れ、 10^{-6} Torr 程度の真空にし、約 50 MeV の Ar^{4+} ビームを照射した。

さらに、試料を東京工業大学の静電加速器 (バンダグラフ) を用いて、 Ne^+ ビーム (3.5 MeV) を照射して、膜の寿命測定を行った。

3. 実験結果と考察

図2は実験で得られたスペクトルの1例を示す。横軸はSSD-2が捕らえた原子のエネルギー値である。縦軸はそのカウント数である。(1)、(2)は電子ビームで作製したもの、(3)、(4)は Kr^+ でスパッタリングしたものであり、また(1)、(4)は母材に純度の高いものを、(2)、(3)は低いものを使ったものである。これを見ると、炭素膜中の不純物の量は電子ビームによるものが少なく、 Kr^+ でスパッタリングしたもの

おおくほまさあき、みなみまさき、ゆやたにせいのみ、すがいいさお、やのくらみのる、あらたにみち

はかなり多い。また、母材の純度が、できた膜の不純物の量に影響するという結果が得られた。

各種製法で作った炭素薄膜中の軽元素を分析してみると、スパッタリングで作製したもの（一般に長寿命を示す）は、不純物が多く混入している。それ以外のものは、不純物の混入量は少ない。つまり窒素、酸素が少なくきれいな膜である。

東京工大の静電加速器での炭素膜の寿命測定実験によれば、 Ar^+ 、 Kr^+ 、 Xe^+ のような重イオンでスパッタリングしたものは、アリゾナ社製及び他の製造法によるものが比較的すぐに破れるのに対して、5時間から10時間以上も破れずにいた。このことより、膜の寿命は不純物と密接な関係があり、蒸発の際の原子またはその集合体の大きさもかなり関係があると考えられる。

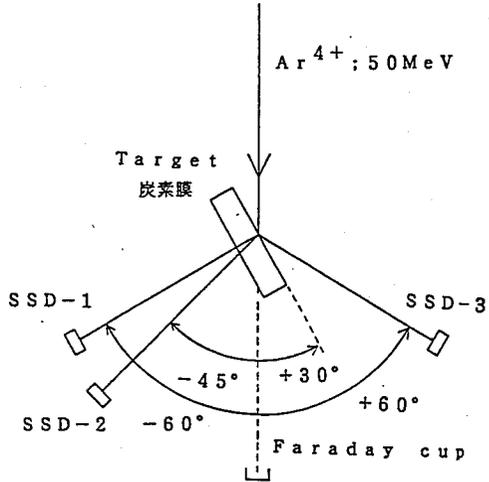


図1 測定系の配置図

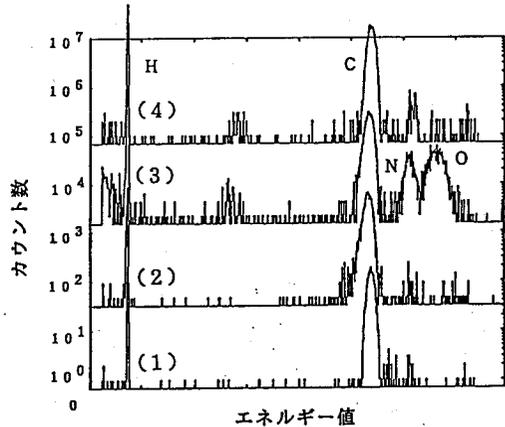


図2 炭素膜のスペクトル

(1), (2)電子ビーム
(3), (4) Kr^+ によるスパッタリング

References

1. I. Sugai et al., Nucle. Inst. and Methods A236 (1985) 549
2. I. Sugai et al., " " " A251 (1985) 596
3. I. Sugai et al., " " " A265 (1988) 376
4. I. Sugai et al., " " " A282 (1989) 164

Development of Carbon Stripper foils with long lifetime

Institute for Nuclear Study, University of Tokyo; Masaaki Ohkubo and Isao Sugai, RIKEN; Masanori Minami, Seinori Uyatani, Minoru Yanokura and Michi Aratani

1. はじめに

近年、膜状物質のキャラクタリゼーションが盛んであり、その成膜法も多種多様である。¹⁻⁴⁾たとえば、電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学蒸着法、ホローカソード蒸着法、重イオンビームスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、レーザービーム蒸着法、直流アーク放電法、交流アーク放電法、陽極酸化法、熱拡散法、イオン打ち込み法、グロー放電法、シンタリング法など、我々が扱った膜だけでもこのように多様である。しかしながら、これらの種々の成膜法において成膜中に混入してくる不純物源はそれほど多くない。残留ガスまたは原料ガス成分の混入、膜材料の母材中の不純物の混入、加熱材料の不純物としての混入について考えれば通常は充分であろう。また、本来あるべきではないが、成膜装置の履歴からくる場合も考えられる。残留ガスの主成分は軽元素であり、原料ガスも含水素物質が多いので、気相経由の不純物は軽元素が主であるとみてよい。膜材料の母材中の不純物は多様であり、場合ごとに対処する必要がある。成膜法との関連で母材中での濃度より濃縮されることも、希釈されることも考えられる。加熱材料自体の不純物混入については、通常これらの材料が高融点物質であることを考慮すれば、熱的過程しか関与しなければ問題にはならない。しかし成膜法の進歩が様々な過程の利用を可能にしたため、高融点物質だから混入しないというように単純ではなくなってきた。このような固体物質起源の不純物は、一般に重金属元素が主であると考えられる。

以上に述べたことから、成膜法の進歩が膜の不純物を多様化しており、一方キャラクタリゼーションの進展が一層の不純物減少をうながしている現状である。

2. 方法と実験

水素をはじめとする軽元素から、ウラン、トリウムのような重元素まで、同じ装置のなかで同時に同定、定量でき、かつ深さ情報も併せて与えることのできる身近な方法として我々は、重イオンプローブラザフォード散乱法を前述の問題解決に、ほとんど特異的に適合する方法として提案してきた。それと同時に、たとえば水素については昇温脱離法、気体電気伝導度法、炭素、窒素、酸素については荷電粒子放射化法、赤外線吸収法、重金属元素のいくつかについては、湿式化学分析法、中性子放射化法、より一般的な方法として二次イオン質量分析法、オージェ電子分光法、いわゆるRBSなど、多くの他の方法とクロスチェックを積みあげてきた。元素または核種によって、特異的に有利な方法が存在するを考慮しても、重イオンプローブラザフォード散乱法がまずはじめに全体の傾向をつかむ方法として適していることが明らかになった。本法は超高感度ではないが、多くの場合に問題の端緒をつかむのには十分な感度はあり、それが直ちに問題解決につながるのをしばしば見てきた。

かぶらぎ あきら、みなみ まさき、おのうえ こうせい、すがい いさお
やのくら みのる、あらたに みち

最近、種々の目的でチタンの窒化膜や酸化膜が成膜されるようになり、軽元素や重元素のキャラクタリゼーションが望まれている。そこで、核子あたり数MeVの $^{40}\text{Ar}^{4+}$ ビームを5nA以下の強度で照射し、重イオンプローブラザフォード散乱法を用いて、主に重元素の不純物について検討した。重元素の標準試料としてW, Ta, Moを用いた。

3. 結果と考察

重元素不純物が問題になるのは、膜の種々の性質、たとえば電気的性質や光学の性質が顕著に影響を受けるためである。図1は、試料をビームに対して 15° 傾け、検出器をビームに対して 40° の位置に置いて測定したものである。太線が TiN_x 試料、細線がTa標準試料である。これにより試料中にTaが存在することが示され、他のいくつかの角度においても同様のスペクトルが得られ、その存在を確認した。

図2は、 TiO_x 試料の場合であるが、試料をビームに対して 30° 傾け、検出器をビームに対して 45° の位置に置いて測定した。細線が TiO_x 試料、太線がW標準試料のスペクトルである。これより、試料中にWが混入していることがわかった。

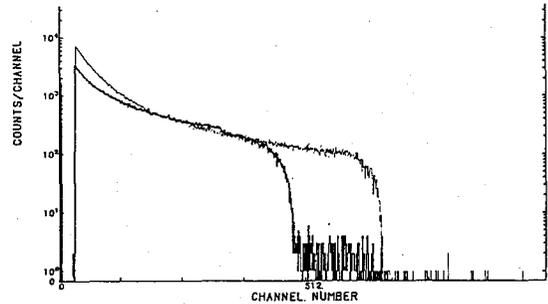


図1. Taの存在を示すスペクトル

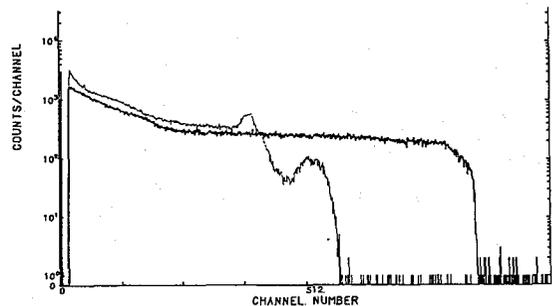


図2. Wの存在を示唆するスペクトル

参考文献

- 1) K.Tachi, M.Aratani, T.Kato, M.Yanokura, T.Sato, M.Ohtsuka, and M.Tsujiguchi, Proc. of the 7th Symp. on Ion Beam Technol. Hosei Univ. (1988) 151
- 2) M.Aratani, M.Yanokura, B.G.Yu, Q.Qiu, and T.Nozaki, 10th Conf. on the Appl. of Accel. in Res. and Industry, Denton, U.S.A., Nov. (1988)
- 3) R.Imura, R.Suzuki, M.Aratani, M.Yanokura, and T.Nozaki, Int. Magnetic Conf. (1987) BE07
- 4) O.Kuboi, M.Hashimoto, Y.Yatsurugi, H.Nagai, M.Aratani, M.Yanokura, S.Hayashi, I.Kohno, and T.Nozaki, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 543

ANALYSIS OF CONTAMINATION PROCESSES DURING VACUUM DEPOSITION OF THIN FILMS

Akira KABURAGI, Masaki MINAMI, Minoru YANOKURA, and Michi ARATANI,
The Institute of Physical and Chemical Research
Kohsei ONOUE, Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN, Ltd.
Isao SUGAI, Institute for Nuclear Study, University of Tokyo

1. はじめに

重イオンを入射粒子としたラザフォード散乱で、我々は主としてエネルギー分散の一次元表示を採用してきた。これは、表面障壁型半導体検出器を数個利用するだけで同時に多核種の深さ情報を得るのに有効な方法ではあるが、いくつかの欠点もある。試料が薄い場合には問題ないが、ビームに対して試料が無限厚みの場合、スペクトルが高エネルギー端(質量数に対応)からゼロまで達する連続スペクトルとなり、質量数の大きいものから小さいものへと階段状に積み重なって観測されるため、解析が困難で、いくつかの対応策が必要となる。¹⁻³⁾ その一つは吸収体の使用である。これは検出器の前に通常 Al の箔を設置し、重い散乱粒子や重い反跳粒子を検出器に入れないようにする方法である。これは、軽い反跳粒子の検出については非常に有効である。しかし、ピークの拡がりや、非常に薄い Al 箔を用いる場合はピンホールなどの問題も生じてくる。次の対策としては、入射粒子 (M_1) が標的粒子 (M_2) より大きい場合に存在する散乱粒子の最大散乱角 $\phi_{\max} = \sin^{-1}(M_2/M_1)$ を利用することである。この角度より後方で観測すれば、散乱粒子を観測することなく目的粒子のみを選択することができる。また、入射粒子を Ar から Kr, Xe へと変更することにより、 ϕ_{\max} を制御することもできる。第三の対策として、飛行時間方式による二次元表示がある。

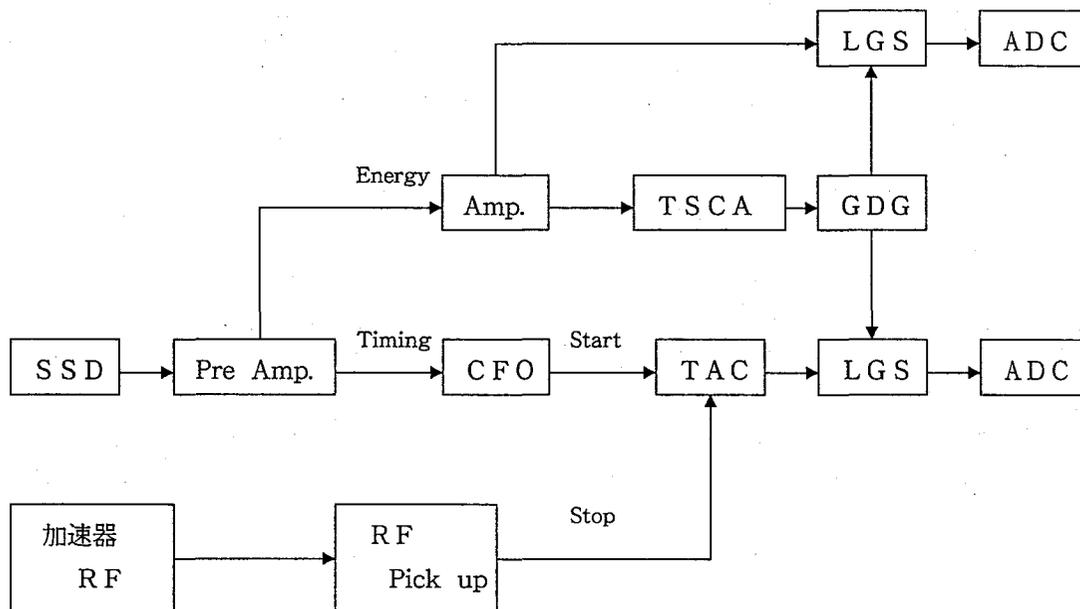


図1. TOF-RS 測定回路

やのくらみのる、かぶらぎあきら、みなみまさき、あらたにみち

2. 方法

重イオン線型加速器からのビームは、その加速機構により微視的に見れば断続的に供給されている。このことは散乱粒子、反跳粒子についても同様であり、断続的に供給される入射粒子に対応して同じ周期で散乱粒子・反跳粒子が試料から放出されることになる。ここで、これら二次粒子について（質量数：M）試料表面から検出器までの距離を l とすると、二次粒子が試料表面を出て、検出器に達するまでの時間 t は、 $\frac{1}{2} M (l/t)^2 = E$ で決まる。Eは検出器で測定されるので、この t を図1に示した回路を用いて測定し、Eと t を二次元表示すれば、質量数Mは一本の線となる。これにより、厚い試料のスペクトルも二次元的に展開され、質量数と、深さ分布が線ごとの領域として明確に観測することができる。

3. 結果

図2及び図3にTOF-RSの二次元表示スペクトルの例を示す。一本の質量数ラインについては上部が表面、下部へいくにつれて試料内部を表し、深さ分布がわかる。

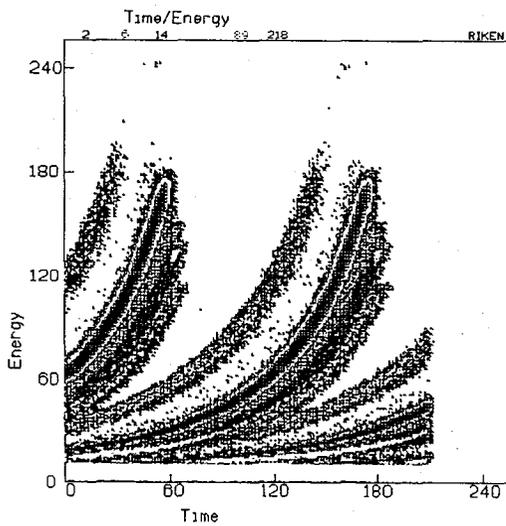


図2. $^{68}\text{Cu}^{+}$ ビームによるIrのスペクトル

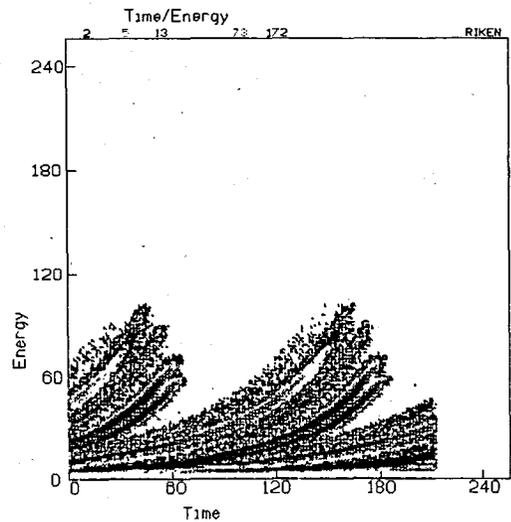


図3. 恐竜卵殻のスペクトル

参考文献

- 1) M.Yanokura, M.Minami, S.Yamagata, S.Nakabayashi, M.Aratani, A.Kira, and I.Tanihata, Chem. Lett. (1989) 2197
- 2) M.Yuyatani, M.Minami, M.Yanokura, M.Aratani, and K.Tazaki, Proc. of the 8th Symp. on Ion Beam Technol. Hosei Univ. (1989) 175
- 3) Q.Qiu, E.Arai, M.Aratani, M.Yanokura, T.Nozaki, Y.Ohji, and R.Imura, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B44 (1989) 179

SPREADING APPLICATION OF HEAVY-ION TOF-RS — TIME-OF-FLIGHT RUTHERFORD SCATTERING —

Minoru YANOKURA, Akira KABURAGI*, Masaki MINAMI*, and Michi ARATANI,
The Institute of Physical and Chemical Research

*On leave from Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology

(NTT電子応用研究所) ○米沢洋樹、鈴木裕史、重松俊男

はじめに 高エネルギー α 粒子と原子核の散乱は、比較的低エネルギーでは、ラザフォード散乱であり、これを利用するRBSは、薄膜の組成や元素の深度分布の測定に有用な方法である。ラザフォード散乱では、散乱断面積が標的核の原子番号のほぼ二乗に比例するため、原子番号の小さい元素に対する感度が著しく小さいという問題があった。演者らは、7 MeV 付近の α 粒子の共鳴散乱により炭素・酸素の散乱断面積がラザフォード散乱に比べ約2桁増加し、炭素・酸素の高精度な分析が可能であることをすでに報告している¹⁾。しかし、このエネルギー領域では、共鳴あるいは非弾性散乱が起こり散乱スペクトルが複雑であるため、正確な定量のためにはこれらを正確に評価する必要がある。そこで、散乱スペクトルを解析し弾性・非弾性散乱断面積を評価し、定量する方法について検討したことを報告する。

実験 NTTサイクロトロンで加速された α 粒子ビーム (6.6~8 MeV, 1 mm ϕ , 10 nA) を試料に衝撃した。後方散乱粒子はSSB検出器とMCAで測定した。試料と検出器の距離は140 mm、散乱角169度とした。検出器の幾何学的効率を明確にするため、検出器の前に10 mm ϕ のスリットをとりつけた。弾性散乱エネルギーの質量依存性を測定し、²⁴¹Am α 線源を用いて、検出器のエネルギー校正を行った。

散乱断面積測定試料は表面が平坦なシリコンウエハー、石英ガラス板、シリコン基板上に作成したCVD炭素膜を用いた。

散乱断面積の計算 試料を均一厚さ δx に分割し、表面から順に番号 i つける。入射 α 粒子のエネルギーを E_0 とし、 i 番目の層の α 粒子のエネルギー E_i は、

$$E_i = E_0 + \delta x \sum_{l=1}^{i-1} (dE/dx)_{E=E_l} \delta x \quad \text{--- (1)}$$

$$E_i = E_{i-1} - (dE/dx)_{E=E_{i-1}} \delta x \quad \text{--- (2)}$$

である。ただし、 $(dE/dx)_{E=E_i}$ は阻止能である。元素 j の質量数 k の同位体により θ 方向に散乱される α 粒子の確率は R_i は、

$$R_i = \omega (d\sigma/d\Omega)_{E=E_i} \delta x C_j \lambda_k N_A / M_j \quad \text{--- (3)}$$

である。ただし、 ω は、検出器の立体角、 $(d\sigma/d\Omega)_{E=E_i}$ は散乱断面積、 C_j は元素 j の濃度、 λ_k は同位体存在比、 N_A はアボガドロ数、 M_j は元素 j の原子量である。

散乱された α 粒子のエネルギーは、同位体の質量と Q 値の関数となり、実際に観測される α 粒子のエネルギーは、(1)、(2) 式を各層から表面方向に計算することにより求められる。

よねざわひろき、すずきゆうし、しげまつとしお

深さと散乱エネルギースペクトル上の位置を対応つける計算機プログラムを作成し、衝撃エネルギーの違いによるスペクトル変化を解析し、弾性、非弾性散乱の寄与を求めた。また、炭素・酸素のスペクトルはケイ素のスペクトルに重なるので、ケイ素の散乱断面積を用いて散乱スペクトルを合成しケイ素の寄与を差し引いた。

結果 散乱断面積の評価の一例として、 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{28}Si の弾性散乱断面積を図1に示す。 ^{13}C 、 ^{17}O 、 ^{18}O 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si 影響は、ラザフォード散乱を仮定して差し引いた。 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{28}Si の弾性散乱断面積はラザフォード散乱断面積（7MeVにおいてそれぞれ、0.003、0.006、0.020 barn/str）に比べ最大1～2桁増加することが分かる。炭素・酸素は弾性散乱だけが起るが、ケイ素では、非弾性散乱も起る。これら进行评估した結果も報告する。

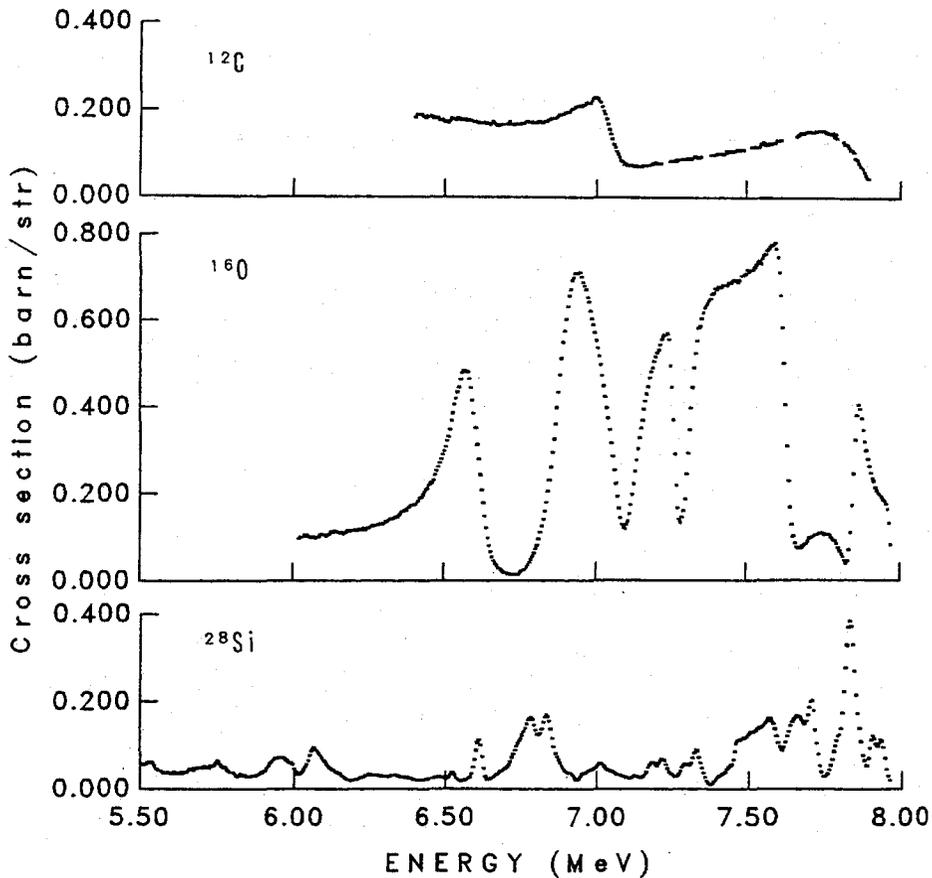


図1. 弾性散乱断面積

1) 米沢ほか 第31回放射化学討論会予稿集 pp 120-123、1987

Backscattering analysis using 7 MeV alpha particle
 Hiroki YONEZAWA, Yushi SUZUKI, Toshio SHIGEMATSU
 NTT Applied Electronics Laboratories

(NTT電子応用研究所) ○鈴木裕史、米沢洋樹、重松俊男

1. はじめに

これまで、RBSや共鳴弾性散乱を用いて組成を中心に薄膜分析を進めてきたが、ここでは、感度および元素の分離能を向上させ、より広範囲な薄膜分析を可能にするため、RBS・共鳴散乱と連動させる荷電粒子励起X線分析法 (Particle Induced X-ray Emission: PIXE) について検討した。例えば、チタンを添加した石英ガラス膜中のチタンを定量する場合、PIXEによって正確な濃度分布を評価するためには、石英ガラスの実効膜厚を決定するとともに、チタンの蛍光X線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性、およびX線の吸収補正が必要になる。これらを考慮して、衝撃粒子である陽子のエネルギーを変化させて、チタンの蛍光X線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性を確認した。

2. 実験方法

実験には、サイクロトロンで加速された4から1.8 MeVの陽子 (5 nA, 1 mmφ) を用いた。このビームを試料に衝撃し、SSB検出器で後方散乱陽子を、またSi (Li) 検出器で蛍光X線をそれぞれ測定した。分析試料は、Si単結晶基板上に作成した厚さ約25 μmのチタン添加石英膜である。このSi基板を15 x 15 mmに切断して測定試料とした。膜厚、チタン濃度の面内分布は、間隔を1.5 mmとして、基盤の対角線方向に測定した。標準試料としては、チタン箔 (5 μmおよび10 μm) を用いた。

3. 解析方法

チタンの蛍光X線断面積は衝撃粒子エネルギーに対して一次の依存性を持つと仮定し、試料膜を蛍光X線断面積の変化が無視し得る程度に分割して、各層でのエネルギーにおける蛍光X線量を算出した。各層でのエネルギーおよび蛍光X線断面積は、層の両端の値の平均値を用いた。これらを、各層でのX線の吸収を考慮しつつ足し合わせたものを全蛍光X線量とした。

標準試料のチタン箔を4 MeVから1.8 MeVまで衝撃粒子のエネルギーを変えて衝撃し、その結果を計算で求めた値と比較した。結果をFig. 1および2に示す。図から明らかなように、蛍光X線断面積の一次近似は、4から2.5 MeVの範囲で成り立つことを確認した。なお、標準試料のチタン箔の膜厚は後方散乱スペクトルの幅から求めた。

4. 結果

石英ガラス膜の膜厚は4 MeV陽子を用いて、酸素の後方散乱スペクトルの幅から評価した。求めた石英の実効膜厚は、平均4.92 mg/cm² (22.4 μm) であり、試料

すずきゆうし、よねざわひろき、しげまつとしお

面内で均一であった。

チタン濃度は、蛍光X線断面積のエネルギー依存性が、4から2.5 MeVの範囲で一次近似が成り立つことが確認できたので、試料による自己吸収と蛍光X線断面積を補正し、求めた。その結果、チタンも面内で均一に分布するとともに、得られた濃度は荷電粒子放射化分析法によって得た定量値とほぼ一致した。これらの結果より、石英ガラス膜中のチタンの非破壊分析法としての本方法の有効性が確認され、PIXEによる比較的厚い石英膜の正確で迅速な非破壊分析を可能にした。

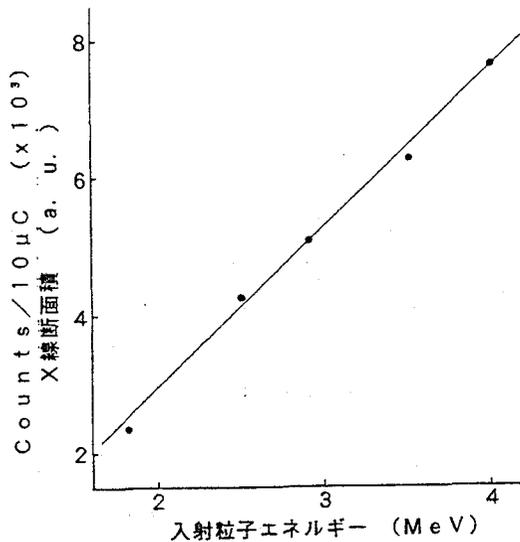


Fig. 1
チタンK α 線イールドの入射粒子エネルギー依存性
(直線はX線断面積の計算値を示す)

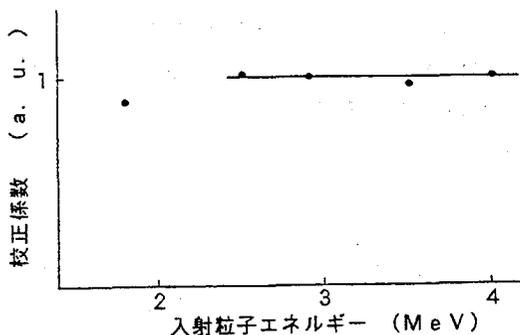


Fig. 2
校正係数(チタンK α 線イールドの実測値/X線断面積の計算値)の入射粒子エネルギー依存性

ANALYSIS OF TITANIUM IN FILM OF SILICA GLASS BY PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION
Yushi SUZUKI, Hiroki YONEZAWA, Toshio SHIGENATSU
NTT Applied Electronics Laboratories

○ 湯川雅枝 桜井四郎* 喜多尾憲助 角田文男*
 (放射線医学総合研究所) (*岩手医科大学)

【はじめに】

荷電粒子励起X線(PIXE)分析法は高感度微量元素分析法の一つで、試料を化学処理する事なく分析できる特長を備えている。我々はこの方法を生体中の微量元素分析に応用してきた。しかしながら、薄膜試料を作らずに比較的厚い試料を照射することが多い非破壊分析ではチャージアップが生じX線スペクトロメトリが困難になる場合がある。又、元素の定量に内部標準添加法を用いることが出来ない。そこで、試料への帯電を防止する方法をいくつか試みるとともに、生体試料表面に一定厚の金属蒸着膜を作り、その金属を比較標準とすることを試みた。

【試料及び方法】

1. チャージアップ防止方法の検討…照射試料に導電性を持たせるため、電子顕微鏡用のテクニックを参考に、①バッキング材として炭素の薄い板を用いる、②炭素粉末を付着させた両面接着テープを張る、③真空蒸着装置により炭素の薄膜を蒸着する、④カーボンペーストにより試料を固定する、の四通りの方法について検討した。
2. 金属蒸着膜の検討…Makrofol にサンプル固定剤のアラルグイトのみ乗せたものに、PtおよびPdをいろいろな厚さに蒸着したものを用意し、定量用の比較標準検討試料とした。
3. 試料…生体試料の例として人の肝臓を凍結乾燥したものを約2mm x 2mm x 0.5mmの大きさに切ったものを用いた。Makrofolフィルム上にアラルグイトを約0.5mm厚さで直径約1cmの円形に広げて塗り付け、試料切片を乗せて固定した。この測定試料はMakrofolフィルムごとアルミの枠に取り付けて照射試料とした。
4. 陽子線照射及びX線計測…従来と同様、3MVバンデクラーフ加速器による2.3MeVの陽子ビームを用い励起されたX線はSi(Li)検出器で計測した。ビーム電流は約10nA、ビームサイズは短径1mm長径1.5mmの楕円である。照射時間は約10分で、励起されるX線強度は照射陽子の電荷量でノーマライズした。

【結果と考察】

1. チャージアップの防止について

上記四種の炭素材中の不純物を調べるため、陽子照射を行った。結果を図-1に示す。カーボンペーストはFeとZnを含んでいたが、他の素材は元素分析を妨害する不純物はなく生体試料の分析に十分応用できることがわかった。試料の一部分に直接張り付けて用いる炭素両面テープは、一番手軽に試料に導電性を持たせることができる。包埋剤に埋め込んだ小さな試料の照射やマイクロビームによる走査分析の場合には試料表面を炭素蒸着膜で覆う方法が良い。結果の一例を図-2に示した。肝臓を陽子照射したときのPIXEスペクトルで、左がチャージアップ防止策を何も施さなかった時のもの、右側が炭素を真

ゆかわまさえ、さくらいしろう、きたおけんすけ、つのだふみお

空蒸着したものである。炭素の薄膜により、帯電を防止してバックグラウンドを下げることで、検出可能な元素数が増えると共に統計精度をあげることができた。

2. 金属蒸着膜の純度と精度について

蒸着されたPt及びPt-Pd混合物のPIXEスペクトルから膜厚は均一で蒸着時間と共に直線的に増加することが認められた。図-3に蒸着膜のPIXEスペクトルの例を示す。Ptは、生体微量元素のピーク位置付近にLX線のピークがあることと不純物のために元素量定量のための標準としては不適當である。PdはPtに比べて不純物も少なく、KX線のピーク位置には生体元素のピークもないので標準として使用可能である。

【まとめ】

以上の結果より、試料の帯電防止には炭素粘着テープを用いるのが簡便であること、テープが使用できない試料の場合は炭素蒸着が良いことが分かった。又、定量に用いる標準物質として試料表面に蒸着した金属薄膜が使えることが分かった。

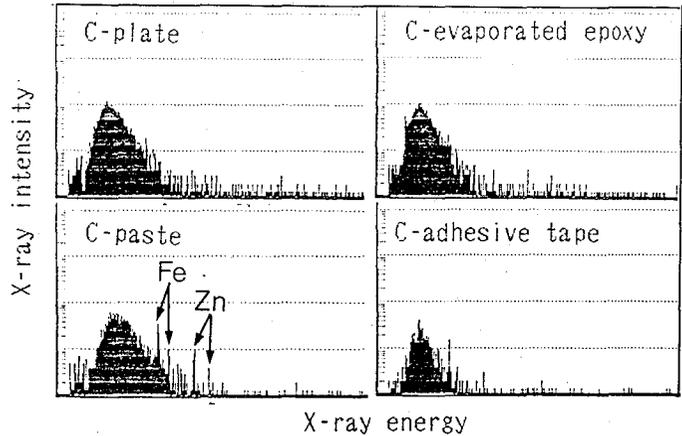


Fig.1 PIXE spectra of carbon materials.

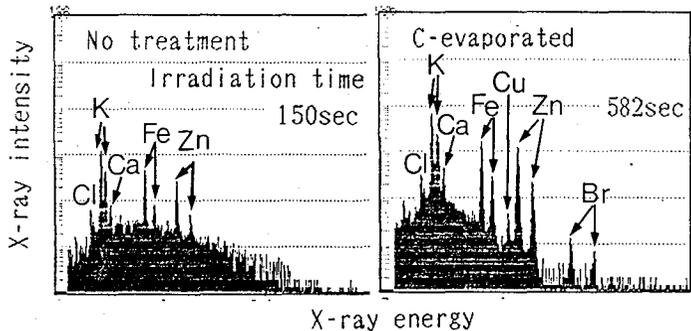


Fig.2 Effect of carbon evaporation on PIXE spectra of human liver.

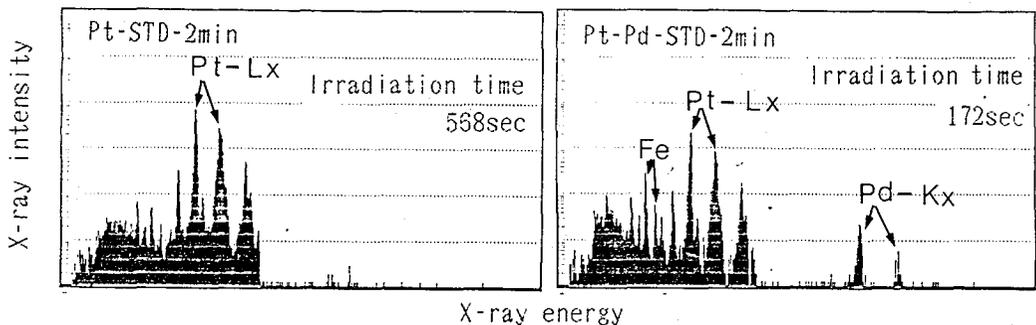


Fig.3 PIXE spectra of Pt and Pt-Pd evaporated of epoxy resin.

PIXE analysis of trace elements in biological samples (No.2).

Masae Yukawa and Kensuke Kitao, National Institute of Radiological Sciences
Shiro Sakurai and Humio Tsunoda, Iwate Medical University

(熊大・工) 岸川俊明

1. はじめに

半導体検出器が開発実用化されて20年以上になるが、光電ピークの波形関数は解明されないまま今日に至っている。演者らは γ 線スペクトロスコープにおいて光電ピーク周辺（光電ピークプロフィール）の入力信号、及び検出器内のエネルギー情報担体についての確率事象の分析を行い、これを基に光電ピーク波形関数モデルを提案し、パラメータを最尤推定法で得ている[1]。しかしそこでは、 γ 線の入力信号関数、MCAメモリーに収納される出力波形関数及びその間の伝達関数との関係が明らかにされていなかった。今回は、伝達関数として装置関数の概念を導入し、波形関数との関係を明らかにした。更に、検出器内での相互作用位置依存モデルを提案した[2]。

2. 実験

標準線源 (^{152}Eu および ^{133}Ba - ^{137}Cs - ^{60}Co 混合線源) による標準スペクトルは HP Ge検出器つき波高分析器により得た。ピーク形状のベース部分の差引は最小自乗推定により、波形部分のパラメータは最尤推定法により得た。

3. 結果と考察

3. 1. 装置関数 光電効果により電荷担体（電子正孔対）の生成から、MCAメモリーに1カウント収録されるまでの事象 (a) 電荷担体生成の統計的動揺、(b) 電荷担体の捕獲中心によるトラッピング（ランダムエスケープ）、及び(c) 検出器及び測定系での電子ノイズにより装置関数が形成される。これらの事象は統計学的に互いに独立であり、確率積定理が成り立った。この複合確率が装置関数であり、各確率密度関数の重畳として得られる。(b) のランダムエスケープ事象は離散型の確率密度分布であり、ポアソン分布関数で現された。その分布の平均は

$$m_{EW} = p E/E_P = E L_E \quad (E_P: \text{電子正孔対生成の平均エネルギー}) \quad (1)$$

3. 2. 相互作用位置依存モデル ランダムエスケープ事象に対して相互作用位置依存モデルを考える。検出器内の相互作用位置 r で生成した電荷担体が位置 r_T まで微分移動距離 dr_D 移動する場合の分布の平均は、 L_H を平均自由移動距離とすると、

$$m_C(r, r_T) = E/E_P [1 - \exp(-\int_r^{r_T} dr_D/L_H)] \quad (2)$$

r を区分点 z で置き換え、必要な処理を行うと、式(1)の捕獲確率 p に対応する

きしかわとしあき

位置依存捕獲確率 $p(z, z_r)$ が得られる。これによる確率密度分布の規格化された和がランダムエスケープの確率密度分布である。その分布の平均は、式 (1) に対応して、

$$m_{EW}(z) = p(z) (E/E_P) = E^2 p_0(z)/E_P = E^2 L_E(z) \quad (3)$$

3. 3. 装置関数と波形関数との関係 入力信号関数に装置関数を重畳すると出力信号関数 (波形関数) が得られる。入力信号は目的 γ 線の他に制動放射線とのランダムサミング信号からなる。後者の関数形は特定することが困難であることから、ベース部分の計数を見積ることが出来ない。しかし、ランダムサミング計数が検出器の計数効率に比例することから信号計数とランダムサミング計数の一部をポアソン分布関数で近似した。その分布の平均は

$$m_S(E) = L_S e_D(E) \quad (4)$$

である。

3. 4. 最尤推定による波形パラメータ

得られた波形パラメータの一例と光電ピーク波形を図 1 - 3 に示す。

文献

[1] 岸川、第 3 3 回放射化学討論会、3C05(1988)。

[2] T. Kishikawa, Memoirs Fac.Eng.Kumamoto

Univ. 35(1991)16; 7th Symp. Radiation Measurement and Applications (Michigan, May, 1990).

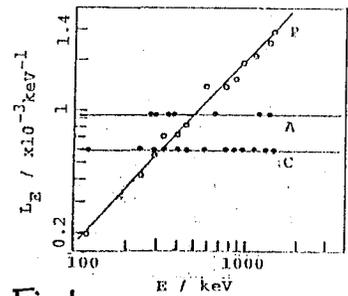


Fig. 1.

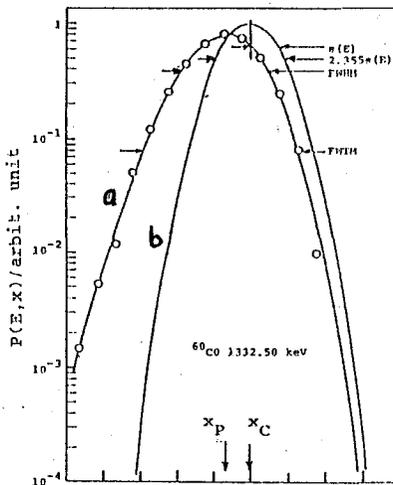


Fig. 2.

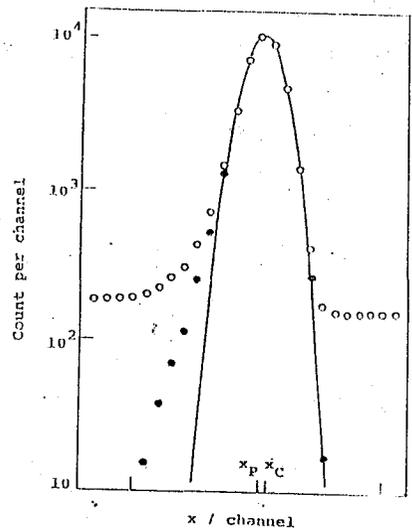


Fig. 3.

PHOTOPEAK SHAPE FUNCTION OF A Ge DETECTOR: INTERACTION POSITION DEPENDENT MODEL

Toshiaki KISHIKAWA, Faculty of Engineering, Kumamoto University

(熊大・工) 岸川俊明

1. はじめに

さきに解明された光電ピーク波形関数[1]により、半導体検出器による γ 線スペクトロメトリでは見かけのピーク位置(最確ピーク位置 x_p 、以下ピーク位置という)が入射光子のエネルギーの真の位置(セントロイド x_c)を代表しないことが判明した。現在、 γ 線スペクトロスコープにおけるエネルギー較正は、標準線源を用いて、エネルギーとピーク位置との関数 $E(x_p)$ (多項式適合関数、または1次関数と非直線性補正関数の併用)が慣用されている。

一方、 γ 線の絶対参照エネルギー(回折法による： ^{198}Au 411.80441 \pm 0.00108 keV、ヨウ素安定化He-Neレーザー波長で較正[2])に基づいて、Helmerら[3]は、標準線源のエネルギーを精密測定している。彼らは、エネルギー決定に際して隣接ピークエネルギー差法を開発し、 γ 線エネルギーの精密測定を行っている。ここでもエネルギー較正は上記の慣用法によってなされている。

本研究では、 γ 線エネルギーの精密測定の際のエネルギー較正について考察する。

2. 実験

標準線源(^{152}Eu および ^{133}Ba - ^{137}Cs - ^{60}Co 混合線源)による標準スペクトルはHPGe検出器つき波高分析器により得た。ピーク形状のベース部分の差引は最小自乗推定により、波形部分のパラメータは最尤推定法により得た。

3. 結果と考察

3. 1. セントロイドの存在の証拠 Pehlら[6]は、一対の同軸型HPGe検出器(同一ロットの結晶から調製されたp-type及びn-type)に速中性子照射による欠陥を導入した場合、最確ピーク位置が低エネルギー側へシフトすることを報告している。この事実はピークセントロイドの存在を証明している。

3. 2. セントロイドとピーク位置との関係 セントロイドは入射線源のエネルギーに依存する量である。これに対して、ピーク位置は波形パラメータ(セントロイド、正規分布の標準偏差、ランダムエスケープ係数及びランダムサミング係数)に依存して決まる量であり、従って、測定器と測定条件(geometry、線源強度、制動放射線の強度、及び散乱体の厚さ)に支配される。

3. 3. ピーク位置差の変化率 ピーク位置差の変化率は式(1)で定義される。

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta E} = 1 - C_W \frac{\Delta(x_C - x_p)}{\Delta E} = 1 + \Delta \quad (1)$$

きしかわとしあき

ここで、 $\Delta E_P = C_W \Delta x_P$ はエネルギー換算ピーク位置差、 C_W は真のチャンネル幅 (keV/ch)、 Δ は変化率のずれ (ppm) を表す。図1はこの変化率を遷移エネルギー E に対してプロットしたものである。図には、geometryを変化させた場合のずれ及び計数率が異なる場合のずれの計算結果も示してある。この図から Δ はピーク位置 x_P の変化に依存していることがわかる。即ち、異なる試料及び異なる geometry によって $E(x_P)$ 曲線がすべて異なることが波形関数モデルにより明らかにされた。このことは、慣用エネルギー較正曲線 $E(x_P)$ は、非直線性を本質的にもつばかりでなく、エネルギー較正曲線として採用することが出来ないことを意味している。

Helmerらが測定したいくつかの実験データ (^{51}Cr , ^{60}Co , $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{139}Ce , ^{141}Ce , $^{153}\text{Sm}/^{153}\text{Gd}$, ^{170}Tm , ^{182}Ta , ^{183}Ta , ^{192}Ir , ^{198}Au , ^{199}Au , ^{203}Hg) について、ピーク位置差の変化率を図2に示す。実験条件についての記載が十分でないが、図2と同様の傾向がみられることはエネルギー較正曲線に $E(x_P)$ を採用することにより実験条件に基づく系統誤差が導入されていることを示唆している。

文献

[1] T. Kishikawa, Memoirs Fac. Eng. Kumamoto Univ. 35(1991)16; 7th Symp. Radiation Measurement and Applications (May, 1990); 岸川, 第33回放射化学討論会, 3C05(1988). [2] E.G. Kessler, Jr. et al., Phys. Rev. Lett. 40(1978)171. [3] R.G. Helmer et al. Nucl. Instr. Meth. 155(1978)189; 77(1970)141; 96(1971)173; 159(1979)465.

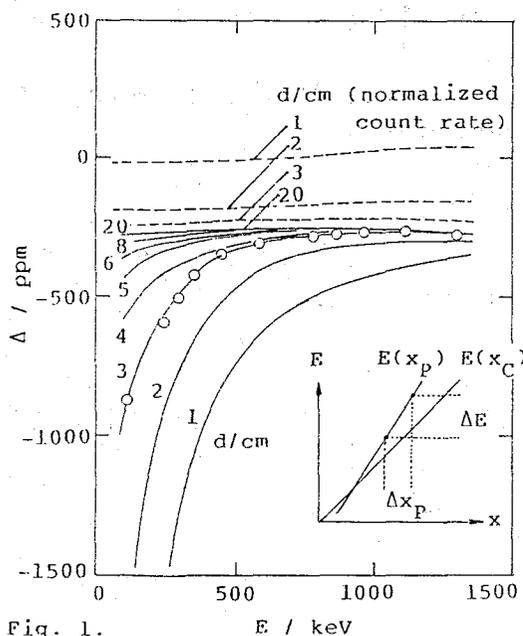


Fig. 1.

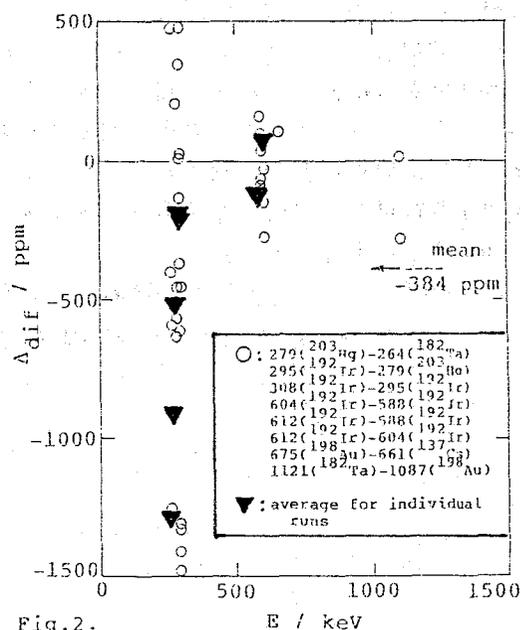


Fig. 2.

PHOTOPEAK SHAPE FUNCTION OF A Ge DETECTOR: ON ENERGY CALIBRATION

Toshiaki KISHIKAWA, Faculty of Engineering, Kumamoto University

[はじめに] ペロブスカイト構造 ABO_3 (A = アルカリ土類・希土類、 B = 遷移金属) は、遷移金属イオンを高い酸化状態で安定化することができ、又、陰イオン格子中に酸素欠損による空孔を多く含むことができるため、大変興味深い。この構造に酸素欠損を規則的に導入すると、四面体及び八面体配位の陽イオンが交互に層をなす、ブラウンミラーライト構造 (一般式 $A_2B_2O_5$) を示す。本研究では、 A サイトに Ca 又は Sr 、 B サイトに Fe と Cr を含むペロブスカイト化合物の ^{57}Fe メスbauerアースペクトルを測定し、ブラウンミラーライト相の出現等、その構造と磁性について興味深い知見を得たので、その結果を報告する。

[実験] a. 試料 すべての試料は固相反応法によって調製した。即ち、高純度の Fe_2O_3 と Cr_2O_3 の粉末試薬を一定のモル比になるように正確に秤量、 $CaCO_3$ 又は $SrCO_3$ と十分よく混合した上で圧縮し、空气中で $1200^\circ C$ 、 $1\sim 2$ 週間加熱し、仮焼成した。この間に2回以上粉碎、混合を繰り返した。次に、空气中、アルゴン中、又は真空中で数日間アニールし、徐冷 ($25^\circ C/hr$)、液体窒素中での急冷等の熱処理を行なった。

b. 測定 調製した試料は、まず粉末 X線回折法により、一次評価を行なった。酸素の化学分析値 y は、酸化還元滴定法により求めた Fe^{4+} 又は Cr^{4+} 含量から、算出した。メスbauerアースペクトルは、 $^{57}Co/Rh$ 線源を用いて、 $4.2\sim 600 K$ の温度範囲で測定した。

[結果及び考察] 試料中の Cr 含量 x は、 $Fe:Cr$ の比が整数比になるように、 0.5 、 0.67 、 1.0 の3種類を選んだ。表1に、種々の条件下で合成した試料の酸素分析値 y を示す。同一条件下では、 y の値は x の値が大きいほど大きく、試料の酸素含量を Cr の酸化状態が支配していることが示唆された。このことは、すべての試料中で鉄が Fe^{3+} の状態であるというメスbauerアースペクトルの結果とよく一致した。

真空中でアニールした Ca 系の試料の、 $78 K$ におけるメス

表1 種々の条件下で合成した試料の酸素分析値 y

conditions	$Ca_2Fe_{2-x}Cr_xO_{5+y}$			$Sr_2Fe_{2-x}Cr_xO_{5+y}$		
	$x=0.50$	$x=0.67$	$x=1.00$	$x=0.50$	$x=0.67$	$x=1.00$
$1200^\circ C$ slow cool	0.343	-	0.705	-	-	1.101
$1300^\circ C$ quench	0.213	0.344	0.464	0.450	0.507	0.959
$1200^\circ C$ quench	0.181	0.304	0.513	0.496	0.656	0.938
$1100^\circ C$ quench	0.235	0.411	0.540	0.571	0.753	1.359
$1000^\circ C$ quench	0.288	0.454	0.669	0.637	0.750	1.398
$1200^\circ C$ air \rightarrow Ar	0.027	0.012	0.048	0.285	0.326	0.492
$1200^\circ C$ Ar only	-	-	-	0.283	0.312	0.260
$1200^\circ C$ vacuo	0.005	0.012	0.030	0.107	0.161	0.318

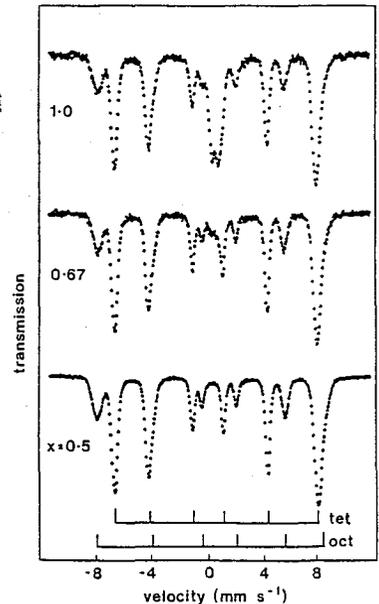
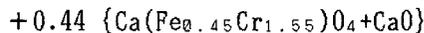


図1. 真空中でアニールした試料 $Ca_2Fe_{2-x}Cr_xO_5$ のメスbauerアースペクトル

まつお もとゆき、テレンス シー ギップ

パウアースペクトルを図1に示す。2組のsextetは典型的なブラウンミラーライト $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のピーク位置とよく一致し、四面体(tet)及び八面体配位(oct)の Fe^{3+} に対応するが、いずれのスペクトルでも、octが小さく、このサイトを Cr^{3+} が選択的に置換したことが示された。 $x=1.0$ の試料では、中央に常磁性 Fe^{3+} のダブルレットが検出されたが、これはフェライト相が析出したためと考えられた。スペクトルのピーク面積の解析から、この試料は、次のような組成を持つ成分の混合物であることがわかった。 $0.56\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1.43}\text{Cr}_{0.57})\text{O}_5$



又、このことから、ブラウンミラーライト相中の Cr^{3+} は最大28%まで Fe^{3+} を置換し得ることが示唆された。

図2に、 $x=0.5$ の試料 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_5$ のメスバウアースペクトルの温度依存性を示す。460Kで左右対称なダブルレットになり、この温度がネール点であることがわかった。この温度は、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の725Kに比べて著しく小さく、Crの置換がネール温度の低下に大きく寄与していることが示唆された。

空气中でアニール後、液体窒素中に投じてクエンチした試料は、いずれも酸化されており、真空中でアニールした試料より大きな y の値を示した。図3に、種々の温度からクエンチした $x=1.0$ の試料 $\text{Ca}_2\text{FeCrO}_{5+y}$ の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。1100°C以下ではブラウンミラーライトのsextetsとフェライトのダブルレットがみられ、X線では $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ も同定された。一方、1200°C以上では左右非対称なダブルレットが見られ、斜方晶系のペロブスカイト相中の Fe^{3+} と同定された。

AサイトがSrの試料は、対応するCa系の試料に比べて系統的に y の値が大きく(表1)、酸化されやすいことがわかった。このため、酸素欠損が規則配列したブラウンミラーライト相が検出できなかった。しかし、焼成条件をていねいに制御することにより、種々の興味深いペロブスカイト関連化合物の生成が確認された。

A STUDY OF THE OXYGEN-DEFICIENT PEROVSKITE SYSTEM
 $\text{A}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{5+y}$ (A=Ca, Sr) BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Motoyuki MATSUO, The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology
 Terence C. GIBB, School of Chemistry, The University of Leeds

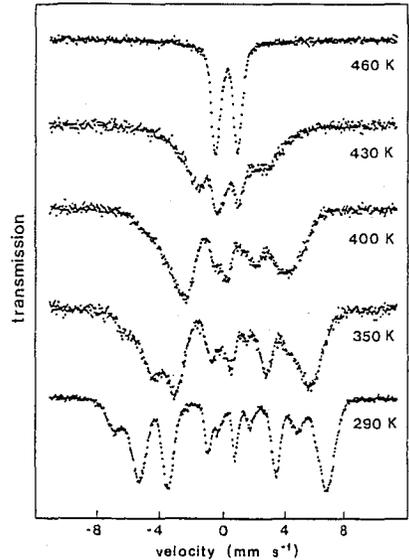


図2. $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_5$ のメスバウアースペクトルの温度依存性

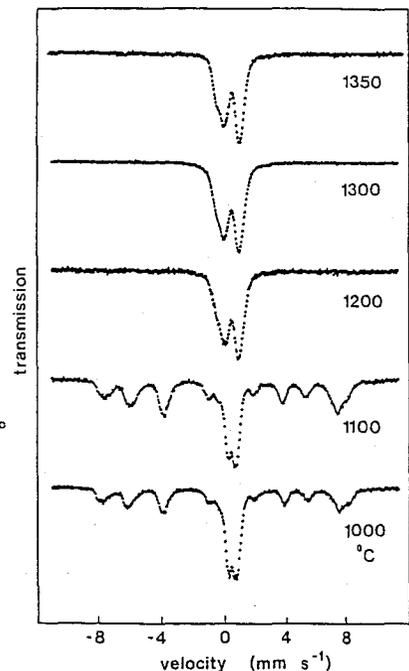


図3. 種々の温度からクエンチした試料 $\text{Ca}_2\text{FeCrO}_{5+y}$ のメスバウアースペクトル

(東邦大 理) 梶谷良樹, ○高橋 正, 竹田満洲雄

アンチモン(V)の複酸化物の結晶内には, アンチモン原子に六つの酸素原子が配位した $[\text{SbO}_6]$ 八面体が存在し, それらが稜や頂点, 面を共有して連なっている. $[\text{SbO}_6]$ 八面体の連結様式は, 対になる陽イオンの電荷や大きさによって異なり, 次のような構造が知られている; ペロブスカイト型構造 (I: $\text{Ba}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_9$), アンチモン酸鉛型構造 (II: $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_6$), チタン鉄鉱型構造 (III: $\text{M}^{\text{II}}\text{SbO}_3$), ルチル型構造 (IV: $\text{M}^{\text{II}}\text{SbO}_4$), 三重ルチル型構造 (V: $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_6$), ウェーバライト型構造 (VI: $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$). これらの構造において $[\text{SbO}_6]$ 八面体には程度の差はあるが正八面体からの歪みが存在する. われわれは $[\text{SbO}_6]$ 八面体の連結様式や, その歪みぐあいが ^{121}Sb メスバウアースペクトルにどのように現れるかを研究してきている^{1,2)}. 今回はメスバウアーパラメータを, 拡張ヒュッケル分子軌道法 (EHMO) の計算結果を参考にしながら解釈することを試みる.

[実験] 試料は文献記載の方法で合成し, 粉末X線回折により同定をおこなった.

メスバウアースペクトルは $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ を線源として, 線源, 吸収体ともに20Kに冷却しながら, Austin Science社製 S-600スペクトロメーターを用いて測定した³⁾. 駆動速度はレーザー干渉計を用いて測定し, 校正を $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を用いて鉄箔のスペクトルを測定しておこなった. スペクトルは, transmission integral法を用いて解析した.

[結果と考察] 解析結果を表にまとめる. ここで, 異性体シフト (δ) の値は, 20Kでの InSb を基準とした値である. I (ペロブスカイト型構造) と VI (ウェーバライト型構造) では, アンチモンのサイトに2種類存在するが, メスバウアースペクトルでは区別することができなかった.

δ の値に注目して表の値をながめると, 構造により決った範囲の値をとっていることがわかる. δ は既に指摘したように²⁾, $\text{I} \leq \text{II} \approx \text{III} \leq \text{IV} \leq \text{V} \approx \text{VI}$ となっている. δ はまた陽イオンの電荷にも関係がある. 陽イオンの電荷をイオンの体積で割った値の対数に対して δ をプロットする⁴⁾と相関が見られ, ここでも構造ごとにまとまって位置することが認められている¹⁾.

構造と δ の間に関連があることは明白であるので, 各構造でX線解析がなされている化合物について $[\text{SbO}_6]$ 八面体の構造を調べてみることにする. $[\text{SbO}_6]$ 八面体の正八面体から歪みの程度は定性的に $\text{I} < \text{II} < \text{IV} \approx \text{V} < \text{III} < \text{VI}$ と考えられ, その順序は陽イオンが1価の III (チタン鉄鉱型) を除けば, δ の大きさの順と一致する.

$[\text{SbO}_6]$ 八面体の歪についてより詳しく調べる目的でEHMO計算をおこなった. 構造解析の結果から $[\text{SbO}_6]$ 八面体の各原子の座標を計算し, その位置に Sb^{5+} と O^{2-} を置いてEHMO計算をおこない, atomic bond population (N_r) を求めた. 図に示すように $[\text{SbO}_6]$ 八面体の歪が大きいと考えられる構造ほど $N_r(\text{Sb } 5s)$ が小さくなっていて, $N_r(\text{Sb } 5s)$ と δ の間には良い相関が見られる. しかしながら, $N_r(\text{Sb } 5p)$ と δ の間には相関は見られな

かじたによしき, たかはしまさし, たけだますお

かった。EHMO計算はイオ的な構造を過大評価する傾向がある上に、ここでおこなっているのは[SbO₆]⁷⁻という仮想的な独立したイオンについての計算であり、実際の結晶内の構造とはかけはなれた状態についての計算結果であるが、おそらく相対的なアンチモンの5s、5pのポピュレーションの関係は正しいと思われる。

[SbO₆]八面体について構造解析で求められた位置に各原子を置いたときのN_rと、そのときの平均のSb-O結合距離をもつ正八面体についてのN_rを比較してみると、N_r(Sb 5p)は正八面体で大きい、N_r(Sb 5s)は変らなかった。また[SbO₆]⁷⁻についてC_{3v}対称を保ちながらSb-O結合距離またはO-Sb-O結合角を変化させて、[SbO₆]八面体が正八面体から歪むときのN_rの変化を調べてみた。結合角の変化は、N_r(Sb 5p)を変化させるが、N_r(Sb 5s)は影響を受けなかった。結合距離の変化は、アンチモンの5s、5pの両方のN_rを変化させた。また、N_r(Sb 5s)は、歪ませた八面体のSb-Oの距離の和と非常に良い相関があり、結合距離が長くなるとN_r(Sb 5s)が増大した。これらのことは、5sのポピュレーションは主にSb-O結合の距離によって決まっていることを示している。したがってδは5s軌道の電子密度を反映するが、これは主に[SbO₆]八面体の大きさによって決まっているといえる。δが結晶構造のタイプによってある範囲の値をとるのは、陽イオンの大きさや電荷によって結晶構造が決まり、それが[SbO₆]八面体の大きさを規定してしまうからと考えられる。

[参考文献] 1) 梶谷, 高橋, 竹田, 日本化学会第59春季年会, 3F57 横浜 (1990). 2) 竹田, 梶谷, 高橋, 第27回理工学における同位元素研究発表会, 東京 (1990). 3) 竹田, Radioisotopes, 34, 628 (1985). 4) J.B. Wooten et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2177 (1974).

Table ¹²¹Sb Mössbauer parameters for antimony(V) double oxides at 20 K

compound	δ*	e ² qQ	2Γ	η
	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹	
Ilmenite structure				
LiSbO ₃	8.31	-5.10	2.74	0.89
NaSbO ₃	8.24	-5.04	2.74	0.82
KSbO ₃	8.06	-3.99	2.90	0.48
Trirutile structure				
MgSb ₂ O ₆	8.70	-3.62	2.95	0.62
ZnSb ₂ O ₆	8.58	-4.71	2.77	0.55
CuSb ₂ O ₆	8.60	-3.42	2.85	0.75
Lead antimonate structure				
CaSb ₂ O ₆	8.35	-4.86	2.73	0.78
SrSb ₂ O ₆	8.23	-4.22	2.78	0.14
BaSb ₂ O ₆	8.18	-4.22	2.78	0.52
CdSb ₂ O ₆	8.17	-4.79	2.83	0.50
PbSb ₂ O ₆	7.95	-4.78	2.73	0.68
Weberite structure				
Cd ₂ Sb ₂ O ₇	8.71	-5.56	2.72	0.83
Rutile structure				
AlSbO ₄	8.70	-5.28	2.69	0.99
CrSbO ₄	8.21	-5.03	2.75	0.95
Perovskite structure				
Ba ₃ MgSb ₂ O ₉	8.05	-3.84	2.72	0.65
Ba ₃ CuSb ₂ O ₉	7.95	-4.98	2.88	0.99
Ba ₃ MnSb ₂ O ₉	7.75	-3.95	2.62	0.43
Ba ₃ CoSb ₂ O ₉	7.84	-4.12	2.67	0.74
Ba ₃ NiSb ₂ O ₉	8.02	-6.05	2.64	0.72
Ba ₃ ZnSb ₂ O ₉	7.86	-4.17	2.67	0.58

* Relative to InSb at 20 K.

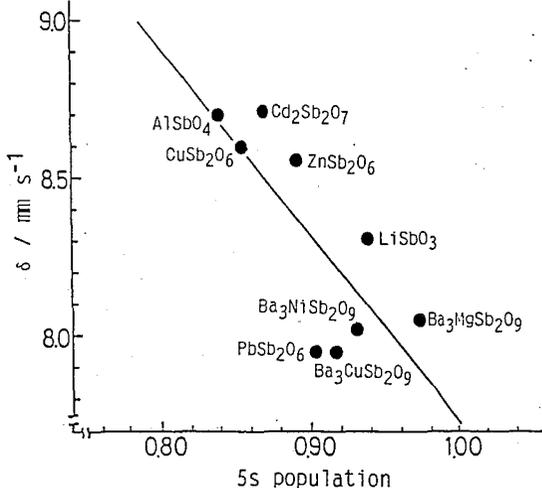


Fig. Plot of Sb 5s population against δ

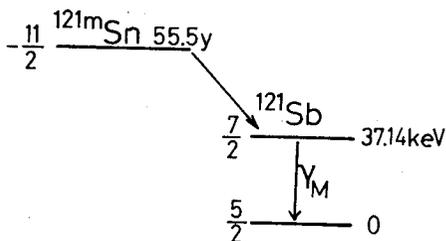
STRUCTURAL STUDY OF ANTIMONY(V) DOUBLE OXIDES BY ¹²¹Sb MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Yoshiki KAJITANI, Masashi TAKAHASHI, and Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

(電通大・電子物性) 中村仁、山田修義、浅井吉蔵
(理研^a) ○小林義男^a、安部文敏^a

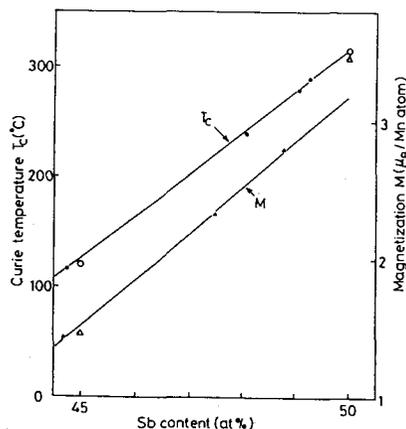
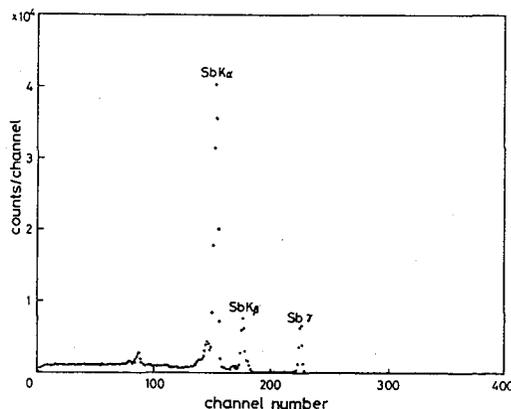
【はじめに】

^{121}Sb メスバウアー分光法は、 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ から β 壊変で生成する ^{121}Sb の37.14keVの γ 線を用いるものであるが(図1)、線源強度が弱いこと、 ^{121}Sb のX線強度が大きくメスバウアー γ 線を分離して計測することが困難であること、 γ 線のエネルギーが比較的高いため、線源、吸収体共に低温に保つ必要があるなどの実験的困難がある。しかしSbは半導体等の重要な構成元素であり、その電子状態を知ることは重要である。又、Sb自身は非磁性元素であるがSbを含む遷移金属化合物の磁性は極めて多彩である。NiAs型結晶構造を持つ3d遷移金属プニクタイトのうち $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Sb}_{0.5-x}$ ($0.0 \leq x < 0.08$) は強磁性体であるが、 x の増加にともない磁化とキュリー温度が顕著に減少することが知られている。今回、これらの試料を作成し、 ^{121}Sb メスバウアー分光による研究を行ったのでその結果を報告する。

図1. $^{121\text{m}}\text{Sn} \rightarrow ^{121}\text{Sb}$ の壊変図

【試料作成と磁化測定】

今回吸収体とした試料は、Mn金属(99.9%)とSb(99.999%)をAr雰囲気中でアーク熔解、または真空封入して電気炉で融解して作成した。さらに各試料は測定前に、真空中、600°Cで一週間の熱処理を行った。磁化測定の結果、キュリー温度は、 $x=0.0$ の試料では315°C、 $x=0.05$ の試料では約120°Cであり、以前の研究¹⁾と一致していることを確認した(図2)。

図2. $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Sb}_{0.5-x}$ の室温での磁化とキュリー温度¹⁾今回の測定点は○、△図3. $^{121\text{m}}\text{Sn} \rightarrow ^{121}\text{Sb}$ のエネルギースペクトル

なかむらじん、やまだのぶよし、あさいきちぞう、こばやしよしお、あんべふみとし

【測定】

メスバウアー線源には、 $^{121}\text{m}\text{SnO}_2$ (0.2 mCi)を用いた。 $^{121}\text{m}\text{SnO}_2$ のpure Ge検出器によるエネルギースペクトルを図3に示す。メスバウアー γ 線に比べ強度の強いSbの $K\alpha$ -, $K\beta$ - X 線がみられるが、メスバウアー γ 線はそれらからきれいに分離して観測される。従来の研究では比例計数管やシンチレーション検出器を用いた為にこの分離が不十分でメスバウアー γ 線の計測にエスケープピークを数えていたが、今回の研究ではこのGe検出器により直接 37.14keVのメスバウアー γ 線を計数した。測定は線源・吸収体共に液体窒素温度に行った。1つのメスバウアースペクトルを得るのに、5-7日間測定を行った。

【結果】

得られたメスバウアースペクトルを図4に示す。横軸の速度は $^{121}\text{m}\text{SnO}_2$ 線源基準である。 $x=0.0$ の試料では、明確な磁気分裂が確認され、超微細磁場の大きさは約380kOeであり、以前の研究と一致している。²⁾しかし $x=0.05$ の試料では超微細磁場の大きさは2割程度減少しかつ若干の分布がみられる。Sbは非磁性イオンであるので ^{121}Sb の受ける超微細磁場は周囲のMnイオンの磁気モーメントに起因すると考えられる。T.Okita and Y.Makinoは磁化測定の結果(図2)から、 $x=0$ ではMnイオンは図5のA-siteのみを占め、それらの磁気モーメントは平行であるが、Mn濃度の増加にともない、過剰のMnイオンはB-siteにも入り、それらの磁気モーメントはA-site Mnと反平行であると結論している。¹⁾ 今回の研究で明らかになった、 $x=0.05$ の試料における ^{121}Sb の超微細磁場の減少も、このB-site Mnの反平行な磁気モーメントによるA-site Mnと逆向きの寄与によると定性的には考えられる。現在定量的な検討を進めている。

試料作成、磁化測定には、電通大、武田貴宜、加藤教幸両氏の協力を得た。

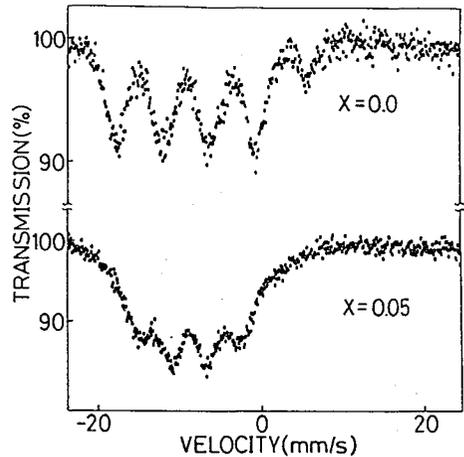


図4. $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Sb}_{0.5-x}$ 中 ^{121}Sb のメスバウアースペクトル

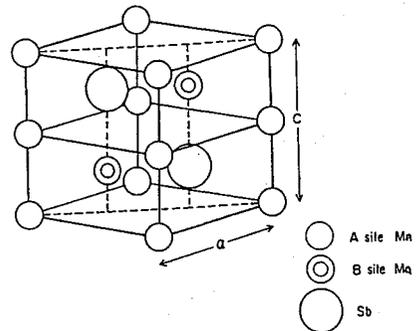


図5. $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Sb}_{0.5-x}$ の結晶構造

REF.

- 1) T.Okita and Y.Makino, J.Phys.Soc.Jpn. 25, 120(1968).
- 2) S.L.Ruby and G.M.Kaluvius, Phys.Rev. 155, 353(1967).

^{121}Sb MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF MnSb

Univ.of Electro-comm., Jin NAKAMURA, Nobuyoshi YAMADA and Kichizo ASAI
The Inst.of Phys.and Chem.Res.(RIKEN)^a, Yoshio KOBAYASHI^a, Fumitoshi AMBE^a

(広島大理・京大原子炉*) 酒井 宏、○安藤 学、木下将和、市城純雄、前田 豊*

【緒言】

Ag-Au-Ch (Ch=S, Se) 系は、各々の相転移点 (Table.1) 以上の高温において、アニオンは体心立方、または単純立方格子を形成し、カチオンはアニオンの格子間に無秩序に分布する立方晶平均構造 (α 相) をとる。低温相 (β 相) ではカチオンは秩序的に配列しており半導体的であるが、 α 相ではAg⁺ とAu⁺ は溶液中のイオンと似た挙動をするため、 β 相から α 相への転移に伴ってイオン伝導性が増大することが知られている。¹⁾²⁾本研究では、このように特異な物性を示すAg_{2-x}Au_xChの β 相、 α 相を粉末X線回折により同定すると共に、 β 相におけるAuイオンのサイトの環境や結合性、またカルコゲンの相違やAu導入量による変化を¹⁹⁷Auメスバウアー分光法を用いて検討した。

Table.1 Transition temp./K

Ag _{1.8} Au _{0.2} S	391
Ag _{1.5} Au _{0.5} S	458
AgAuS	580
Ag _{1.8} Au _{0.2} Se	465
Ag _{1.5} Au _{0.5} Se	538

【実験】

Ag_{2-x}Au_xS およびAg_{2-x}Au_xSeは種々のx値に応じて、各元素を所定のモル比で混合した後、石英管中に真空封入し、700℃で24時間加熱し自然冷却することにより得た。¹⁹⁷Auメスバウアースペクトルは、¹⁹⁷Ptを線源とし、NaIシンチレーション検出器を用いて、線源および試料を16Kに冷却し測定した。線源は90%以上濃縮された¹⁹⁶Ptのディスクを京大原子炉(KUR)で1時間中性子照射(熱中性子束 $2 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)することにより得た。得られたスペクトルは最小二乗法により解析し、異性体シフト(IS)、四極子分裂(QS)、線幅(Γ)を求めた。

【結果及び考察】

Ag_{2-x}Au_xSにおけるx=0.2, 0.5, 1.0の¹⁹⁷AuメスバウアースペクトルをFig.1に、Ag_{2-x}Au_xSeにおけるx=0.2, 0.5のスペクトルをFig.2にAu金属のスペクトルと共に示す。いずれもI_g=3/2、I_e=1/2による四極子ダブルットを与える。Fig.1(C)では不純物のAu金属によるピークを含んでいると思われる。得られたパラメーターをTable.2にまとめたが、xの値の変化による異性体シフトおよび四極子分裂の顕著な変化はみられなかった。この系における安定化合物としてAg₃AuS₂、AgAuS およびAg₃AuSe₂が報告されており、^{3)0 < x < 0.5}の範囲においては各々Ag₂S+Ag₃AuS₂、Ag₂Se+Ag₃AuSe₂を形成していると考えられる。またAg₃AuS₂は正方晶系、AgAuSは単斜晶系と結晶系は異なるのだが、パラメーターの変化はなかった。

類似の系Ag_{2-x}Au_xIの場合と比較すると、IS、QS、共にS、Se系の方が大きな値を示す

さかいひろし、あんどうまなぶ、きのしたまさかず、いちばすみお、まえだゆたか

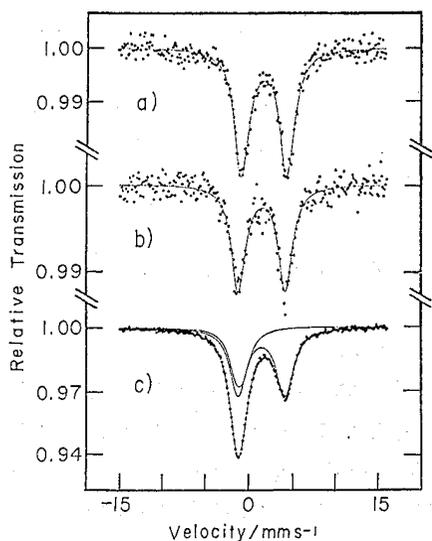


Fig.1 ^{197}Au Mössbauer spectra at 16K of $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$: a) $x=0.2$; b) $x=0.5$; c) $x=1.0$.

ことからS, Se系の方がI系よりも共有結合性が高いと考えられる。低温においてはI系は絶縁体、S, Se系は半導体であることから電導性の面でも相関が考えられる。これら一連の系は、他の金化合物に比べ共鳴吸収量が少ないことよりデバイ温度はやや低いと思われる。またカルコゲンがS, Se, Teと原子番号が増加するにつれて共鳴吸収量は減少する傾向にあり、Te系は16Kでは共鳴吸収は観測されなかった。このことからカルコゲンのイオン半径の大きさがAuとその配位子との結合の強さに寄与していることが予想される。

【参考文献】

- 1) J.C.W.Folmer, P.Hofman, and G.A.Wiegers, *J.Less-Common Met.*, **48**, 251 (1976).
- 2) G.A.Wiegers, *J.Less-Common Met.*, **48**, 269 (1976).
- 3) T.J.M.Smit, E.Venema, J.Wiersma, and G.A.Wiegers, *J.Solid State Chem.*, **2**, 309 (1970).

^{197}Au MOSSBAUER EFFECT OF Ag-Au-Ch (Ch=S, Se) SYSTEM

Faculty of Science, Hiroshima University, Hiroshi SAKAI,
 Manabu ANDO, Masakazu KINOSHITA, and Sumio ICHIBA
 Research Reactor Institute, Kyoto University, Yutaka MAEDA

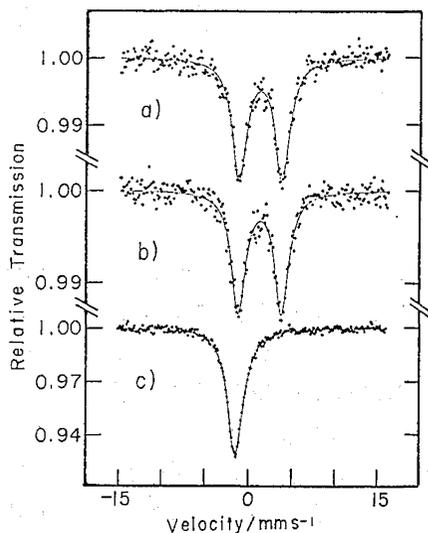


Fig.2 ^{197}Au Mössbauer spectra at 16K of a) $\text{Ag}_{1.8}\text{Au}_{0.2}\text{Se}$, b) $\text{Ag}_{1.5}\text{Au}_{0.5}\text{Se}$, and c) Au metal.

Table.2 Mössbauer parameters; IS is taken relative to a Au metal.

Formulas	IS/mms ⁻¹	QS/mms ⁻¹	Γ/mms ⁻¹
$\text{Ag}_{1.8}\text{Au}_{0.2}\text{S}$	2.91	5.43	2.12
$\text{Ag}_{1.5}\text{Au}_{0.5}\text{S}$	2.71	5.38	1.95
AgAuS	2.66	5.36	2.33
$\text{Ag}_{1.8}\text{Au}_{0.2}\text{Se}$	2.50	4.99	2.06
$\text{Ag}_{1.5}\text{Au}_{0.5}\text{Se}$	2.39	5.00	1.94
$\text{Ag}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{I}$	0.79	4.51	2.32
$\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}\text{I}$	0.76	4.64	1.84

(理研・早大理工) 長棟輝行・本田 淳・小林義男・遠藤 勲・
安部文敏・○寺谷貴孝・平田 彰

緒言

バクテリア *Rhodococcus* sp. N-771 の有するニトリルヒドラーゼ (NHase) はニトリルに水を添加しアミドに変換する酵素である。



この酵素には活性型と不活性型が存在し、不活性型の酵素は近紫外光を吸収し活性化されるという特異な性質がある。演者らはこの光活性化現象を解明することを目的としている。演者らは今までに、NHase が 2 つのサブユニットからなる二量体で分子量が約 60,000 であること、酵素 1 分子中に鉄 2 原子を有する非ヘム鉄タンパク質で PQQ (ピロキノリンキノン) という補酵素も持つこと等を明らかにしている。そして、光活性化前後での本酵素の状態変化をこれまでに様々な分光学的手法を用いて検討を行った結果、酵素中の鉄原子及びその周辺の状態変化が光活性化に関与していることが示唆された¹⁾。本研究では、このメカニズムをさらに明らかにするために不活性型及び活性型酵素のメスバウアースペクトルを測定し、光活性化前後の酵素中の鉄原子の価数変化を調べた。

実験方法

保存菌体 (*Rhodococcus* sp. N-771) をフラスコで 2 回前培養し、2 ℓ 通気攪拌型培養槽により本培養を行った。前培養の培地組成を表-1 に示す。本培養では、この培地に 95% の安定同位体 ⁵⁷Fe を含んだ K₃[Fe(C₂O₄)₃] を 40mg/l 添加し、⁵⁷Fe を含む酵素を菌体に生産させた。集菌した菌体は冷暗所で十分に酵素活性を減衰させ、細胞破碎、遠心分離を行って粗酵素液を得た。次いで硫酸分画 (40-60% 飽和)、イオン交換クロマトグラフィー (Whatman DE-52)、疎水クロマトグラフィー (Toyopearl HW-65C) によって不活性型酵素を分離精製した。全ての分離精製操作は暗室内、4 °C で行った。得られた不活性型酵素を限外濾過によって濃縮し (濃度: 60mg protein/ml)、アクリル樹脂製のセル (20mm φ x 5mm, 容量: 1.5ml) に注入、液体窒素により凍結したものを試料とし、不活性型、活性型酵素について様々な温度でメスバウアースペクトルの測定を行った。

結果及び考察

光活性化前後のメスバウアースペクトルを図-1 に示す。不活性型のメスバウアースペクトルでは二対の吸収線が現れたが、光を照射した活性型には 1 対の吸収線しか見られなかった。これらの吸収線は、異性体シフト及び四極子分裂の値より、不活性型では低スピン Fe(II)、高スピン Fe(III) 由来の、活性型では高スピン Fe(III) 由来の吸収線であると推測

ながむねてるゆき、ほんだじゅん、こばやしよしお、えんどういさお、あんべふみとし、
てらたによしたか、ひらたあきら

された。これより、不活性型酵素に光を照射することによって酵素中の鉄2原子に $\text{Fe(II)Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(III)Fe(III)}$ の酸化反応が起こっていることが明らかとなった。また、低スピンFe(II)の異性体シフトの値が他の知られている低スピンFe(II)の値よりも小さかった。これは、本酵素が従来知られている鉄タンパク質よりもかなり異なったFe中心の構造を持っていることを示唆しているものと推察された。

引用文献

1)長棟ら:化学工学協会第53年会講演要旨集,p18(1988)

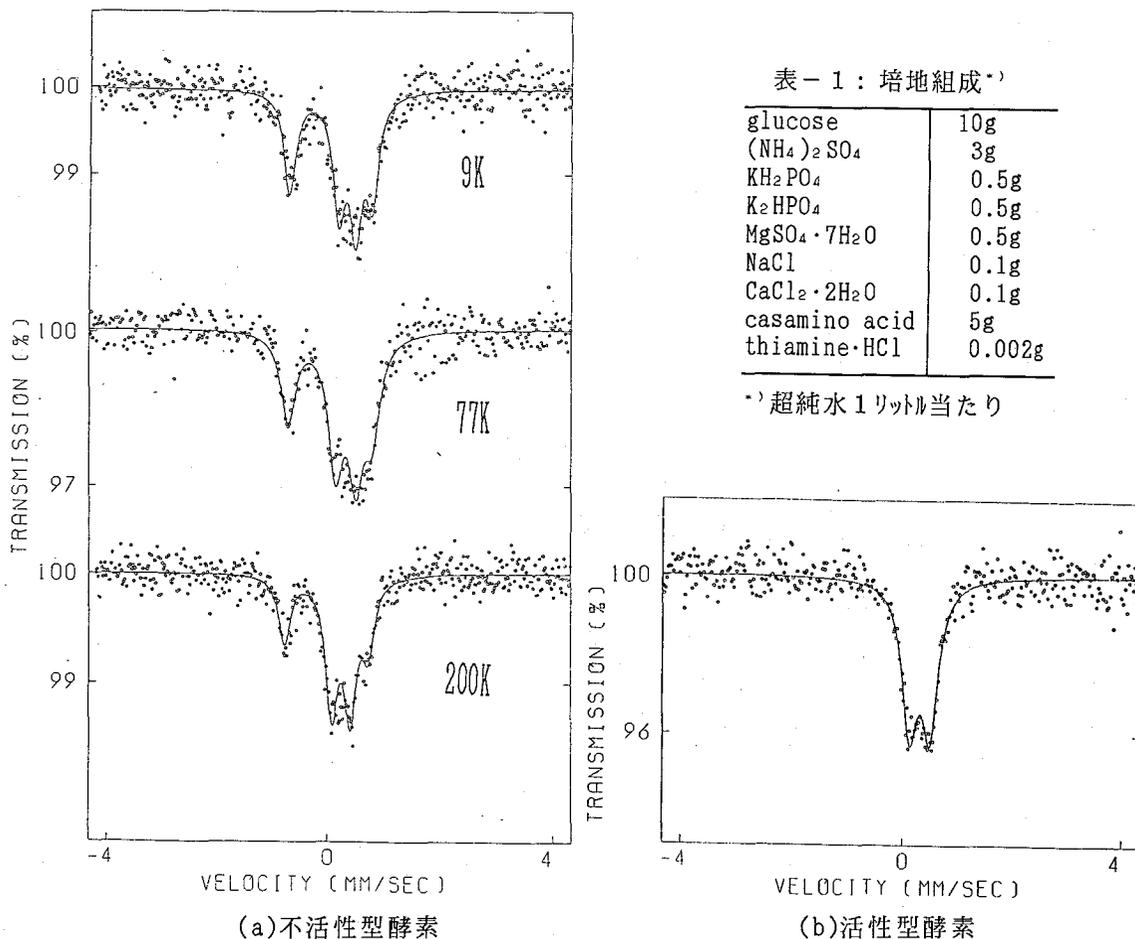


図-1: NHaseのメスバウアースペクトル

A STUDY ON A PHOTORESPONSIVE ENZYME; THE VALENCY CHANGE IN IRON ATOMS DURING PHOTOIRRADIATION

Teruyuki NAGAMUNE, Jun HONDA, Yoshio KOBAYASHI, Isao ENDO, Fumitoshi ANBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Yoshitaka TERATANI, Akira HIRATA, School of Science and Engineering, Waseda University

(東工大・総合理工) ○小林孝彰・武藤憲一・松尾基之

1. はじめに 大気浮遊粒子のメスbauerスペクトルに見られる鉄の化学状態の違いが具体的にどのような人間活動に関係しているのかを特定することは困難で、酸化鉄や金属鉄に相当する磁気分裂成分が化石燃料の燃焼過程や鉄鋼業などの人間活動に由来する可能性が報告されているだけである。そこで、本研究では移動発生源である自動車交通による影響が都市域で特に大きい点に着目し、自動車交通という特定の人間活動が道路近傍の大気浮遊粒子に含まれる鉄の化学状態にどのように影響しているかを検討した。

2. 実験 大気浮遊粒子の捕集には集塵機による通常の方法ではなく、都市域に街路樹として広く分布しているスズカケノキの樹皮が自動車交通に起因する大気浮遊粒子を取り込んでいると予想して、自動車交通量の異なる多くの地点から採取したスズカケノキの樹皮を用いた。交通量統計データが入手できる東京付近の主要な交差点や都県境を選び、7時から19時の12時間の通行車両数が約1万台から12万台の範囲の19地点で1989年7月から9月にかけて樹皮試料を採取した。地上約1.5~2.0mの複数の幹から採取し等量ずつ混合、粉碎した試料約3gのメスbauerスペクトルをAUSTIN SCIENCE S600型スペクトロメーターにより主として室温で測定した。スペクトルの解析は個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングをパソコンによって行った。

3. 結果と考察 採取した各地のスズカケノキ樹皮の室温測定でのメスbauerスペクトル例を図1に示す。19箇所すべてのメスbauerスペクトルにみられた2組のdoubletは常磁性 Fe^{3+} および常磁性 Fe^{2+} と同定した。これらはおもに土壌起源である。また19箇所すべての試料にみられたsextetは主にhematiteとして、また5箇所の試料に見

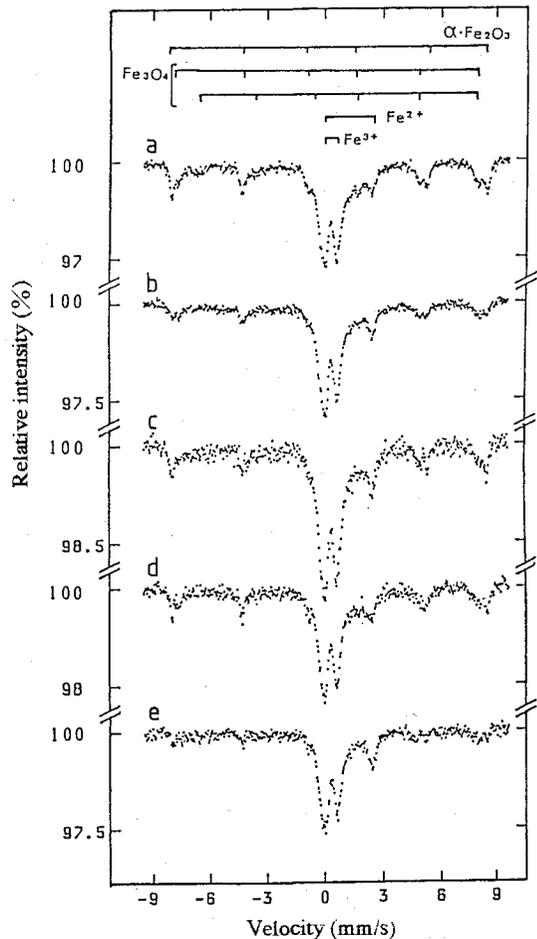


図1.スズカケノキ樹皮のメスbauerスペクトル a)川崎 大島 b)大原 c)青山 d)岩本町 e)調布

こばやし たかあき、むとう けんいち、まつお もとゆき

各地の自動車交通量および樹皮試料中の各成分の相対面積・ Fe^{2+}/Fe^{3+} 比

採取地	自動車交通量 (台/12h)	各成分の相対面積 (%)				Fe^{2+}/Fe^{3+} 比の値
		ヘマタイト	マグネタイト	Fe^{2+}	Fe^{3+}	
長津田	11338	26	—	22	52	0.43
町田根岸	21268	38	—	20	41	0.49
八王子	30829	29	—	21	50	0.42
調布	47484	33	—	23	44	0.53
用賀	62879	48	—	12	40	0.31
六本木	76984	44	—	11	46	0.24
虎ノ門	78295	56	—	11	34	0.31
岩本町	79033	54	—	9	37	0.25
国会議事堂	84400	50	—	13	37	0.35
青学前	91500	39	—	14	47	0.31
青山	97543	58	—	10	33	0.30
赤坂見附	103577	58	—	7	35	0.19
日比谷	111111	53	—	9	38	0.24
大原	113848	51	—	13	36	0.37
川崎大島	11784	29	39	4	28	0.15
川崎久根崎	22277	23	30	13	34	0.37
六郷橋	22934	23	35	7	35	0.19
京浜蒲田	45151	21	33	10	35	0.29
東品川	47000	21	28	10	40	0.26

—:検出限界以下(約5%)

られたhematite以外の磁気分裂成分はmagnetiteとして解析した。これらのスズカケノキの樹皮試料中の鉄化合物の相対面積値を表に示す。magnetiteを含む樹皮を採取した5箇所は東京湾岸の京浜工業地帯から約5 km 以内に位置しているので、これらの工業地域に存在する工場などの固定発生源から排出されたmagnetiteが樹皮に捕えられたものと推定される。19箇所の樹皮試料に見いだされたhematiteの相対面積の値を12時間当りの自動車交通量に対してプロットする(図2)と、自動車交通量の多い所で採取した樹皮ほどhematiteの相対面積の値が増大する傾向が見られた。これは、何らかの原因でhematite含量の多い粒子が自動車交通によって供給され、スズカケノキに付着するためと考えられる。

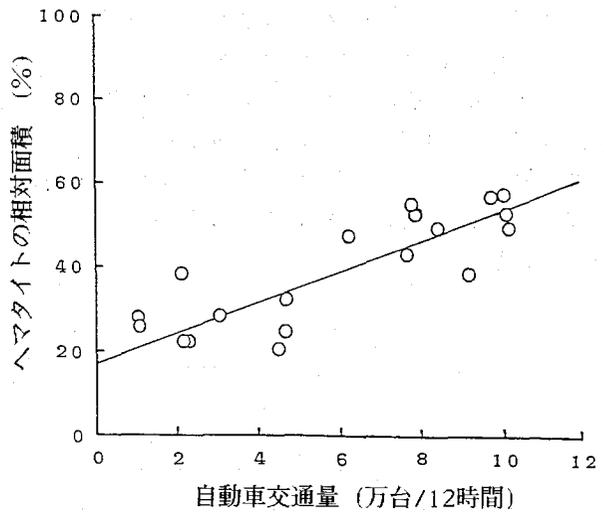


図2. ヘマタイトの相対面積と自動車交通量の関係

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF IRON IN THE BARK OF PLANE TREES

Takaaki KOBAYASHI, Ken'ichi MUTOU, Motoyuki MATSUO,

The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology

3B07

β-ジケトンキレートを用いた化学気相析出法によるランタノイドおよび
アクチノイドフッ化物の合成

(金沢大医技短・東北大金研*) ○天野良平・塩川佳伸*・八木益男*

我々は、固体アクチナイド化合物合成のためのマイクロテクニクの一つとして、揮発性β-ジケトンキレートを用いた化学気相析出(CVD)法を検討している。昨年の本討論会で、ランタノイドおよびトリウム、ウラン酸化物、およびランタノイド硫化物の調製について述べた。その結果、(1)本CVD法がアクチノイド元素のためのマイクロテクニクとして有効であること、(2)溶液より合成する方法にはない特徴を持つこと、がわかった。そこで、本研究ではこのCVD法をさらに発展させるために、反応ガスにクロロフルオロカーボン12(CFC12、 CCl_2F_2)と酸素あるいは水素の混合ガスを用いてフッ化物の合成を試みた。イットリウムおよびランタノイドフッ化物について興味ある知見が得られたので報告する。

【実験】金属蒸気源の精製イットリウム、ランタノイド、トリウムおよびウランのジピバロイルメタンキレート($\text{Y}(\text{dpm})_3$, $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, $\text{Th}(\text{dpm})_4$ および $\text{UO}_2(\text{dpm})_2$, $\text{U}(\text{dpm})_4$)は、前報と同様に合成し昇華精製して使用した。反応ガスのCFC12は99.999%の半導体エッチング用のものをそのまま使用した。酸素、水素およびキャリアガスのヘリウムも高純度ガスを使用した。必要に応じて精製した。マスフローコントローラーで流速が調整されたガスはFig.1に示すようなバイレックスガラス製CVD装置に送られる。2の磁性ポート上にのせた精製キレート $\text{Y}(\text{dpm})_3$, $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, $\text{Th}(\text{dpm})_4$ あるいは $\text{UO}_2(\text{dpm})_2$, $\text{U}(\text{dpm})_4$ は、170~230°C(昇華温度)で加熱昇華させ4のキャリアガスで運び、3の反応ガスと混合して高温部で反応させた。反応生成物は石英ガラス基板上に薄膜として得た。この際の反応温度としてはキレートガスの熱分解温度(キャリアガス雰囲気中での分解温度:約600°C)以下で検討した。各反応系ともキャリアガス、反応ガス流量および昇華温度、反応温度を適当に選び、析出位置(温度)に留意して膜試料を得た。

各膜試料につきX線解析を行い、膜化合物の同定および結晶性についての知見を得た。生成した膜の金属の量および化合物の収率については、 $^{152+154}\text{Eu}$ の放射性トレーサを使用し検討した。

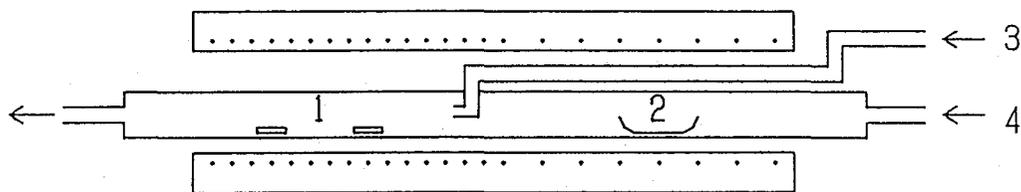


Fig.1. Apparatus for chemical vapor deposition. 1;Reaction zone
2;Vaporization zone, 3;Reactant gas, 4;Carrier gas.

あまのりょうへい、しおかわよしのぶ、やぎますお

【結果と考察】 [1] はじめに、反応ガスとしてCFC12を単独で使った場合、CFC12と水素の混合系、およびCFC12と酸素の混合系で使った場合について、生成薄膜の化学形への影響を予備的に検討した。その結果、CFC12単独では550-570℃で Ln_2O_3 、高温部(570-600℃)で黒褐色の LnOF の薄膜の析出が観測された。CFC12と水素の混合系では、 LnOCl および(あるいは) LnOF の薄膜が析出した。生成割合および生成温度は、原料 $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ キレートガスの種類および反応ガスの混合比により異なっていた。CFC12と酸素の混合系では、CVD管の揮発部と反応部の境(反応ガス導入部)周辺の500-550℃で LnOF 、反応部の出口付近の低温部(400-350℃)で LnF_3 の薄膜の析出を観測した。フッ化物の合成にはCFC12と酸素の混合系が反応ガスとして最も適当であることがわかった。

[2] CFC12-酸素混合系： EuF_3 が EuOF に比べてできるだけ多く合成される条件を知るために、放射性標識 $^{152+154}\text{Eu}-\text{Eu}(\text{dpm})_3$ キレートをを用いたトレーサ実験を行った。キャリアガスの He の流速を50ml/minと一定とし、CFC12と酸素の混合比を変化させ(ただし、CFC12と酸素の全流速は50ml/minとして)、生成する EuF_3/EuOF の比を検討した。その結果、 $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ の流速比は1-2程度が適当であることがわかった。この条件で実際に $\text{Nd}(\text{dpm})_3$ ガスとCFC12-酸素混合ガスとの反応で得られた薄膜のX線回折の結果をFig.2に示した。

[3] アクチノイドフッ化物の合成：トリウムおよびウランのジピバロイルメタンキレートをを用いて検討しているが、現在までにフッ化物を観測していない。

本実験の一部で、東北大学選鉱製錬研究所の佐藤修彰博士に有意義な討論を頂いた。

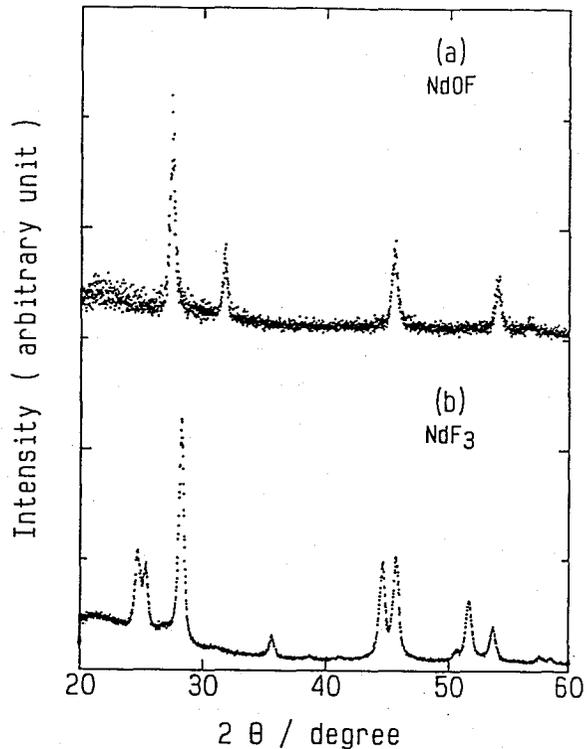


Fig.2 X-ray diffraction patterns of CVD films between $\text{Nd}(\text{dpm})_3$ and $\text{CCl}_2\text{F}_2-\text{O}_2$

PREPARATION OF LANTHANOID AND ACTINOID FLUORIDES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION USING β -DIKETONE CHELATES

School of Allied Medical Professions, Kanazawa University, Ryohei AMANO,
Institute for Materials Research, Tohoku University, Yoshinobu SHIOKAWA, Masuo YAGI

(静岡大理) ○菅沼英夫、小貫浩一、波多江一八郎

【緒言】 Eu^{3+} は硬いルイス酸であり F^- は硬い塩基であるので、この両イオンはイオン性相互作用をする例として知られている。¹⁾ 前年度の放射化学討論会において、イオン強度 0.1 のメタノール-水混合溶媒を用い、その溶媒の組成比を変えることにより溶液の誘電率を変化させたときのユーロピウムイオンとフッ素イオンとの相互作用の変化 (安定度定数、自由エネルギー、エンタルピー、エントロピー、結合距離) を調べ報告した。

本研究では Eu^{3+} について水およびメタノールより溶媒和能が高い DMSO を用いて、DMSO-水混合溶媒系における両イオン間の相互作用を調べ、さらにメタノール-水系のそれらの結果と比較することを目的として行われた。

【実験】 (試薬等) HDEHP は銅塩の沈澱を作ることにより精製したものを使用した。 Eu_2O_3 (和光純薬) およびその他の試薬はさらに精製することなく用いた。

(抽出操作等) 水相の 0.1 mol (H,Na)(F,ClO₄) in (DMSO + H₂O) (pH は 3 以下) と有機相の HDEHP (Eu) - トルエンの入ったバイアルを恒温槽の中でしんとうし、分配平衡成立後に水相の Eu 濃度を原子吸光分析によりもとめ、またしんとう前の有機相の Eu 濃度と分配平衡後の水相の Eu 濃度から平衡後の有機相の Eu 濃度を算出した。水相中のフッ素イオン濃度と Eu の分配比のデータから生成定数 ($\log \beta_1 = [\text{EuF}^2] / ([\text{Eu}^{3+}] [\text{F}^-])$) を求めた。行われた抽出実験の範囲においてはしんとう後に DMSO を含む水相と有機相の体積変化は無視できるほどであった。

水相のフッ素イオン濃度は測定は DMSO のモル分率の異なる系ごとに標準試料を作り、それを基にフッ素イオン濃度を算出した。

【結果および考察】 得られたユーロピウムとフッ素イオンとの一次の生成定数を混合溶媒の誘電率に対してプロットすると Fig. 1 のようになった。メタノール-水混合溶媒系ではメタノールの割合が増大 (誘電率 (ϵ_m) がさがる) すると $\log \beta_1$ は大きくなるが、DMSO-水系では DMSO の割合が増えると $\log \beta_1$ はいったん極小値経た後増大し、そして一定値になった。

イオンは混合溶媒中で選択溶媒和を起こす可能性がある。F. Tanaka 等は混合溶媒中の Eu の第一溶媒和圏の溶媒組成を Luminescence decay constant より求めている。²⁾ Eu^{3+} はストークス半径が大きいので第一溶媒和圏もかなり大きいと推定される。それに較べ F^- はイオン半径に比しストークス半径はそれほど大きくないので、その第一溶媒和圏は小さいと思われる。 Eu^{3+} と F^- の相互作用が Fig. 2 に示されるモデルのように、 Eu^{3+} のまわりの第一溶媒和圏の溶媒の組成比に基づく有効誘電率、 ϵ_{eff} 、が両イオン間で支配的に働き、そして両イオン間では静電的な相互作用のみであると仮定した式が (1) である。

すがぬま ひでお、おぬき こういち、はたえ いつはちろう

$$2.303 RT \log \beta_1 = \Delta G = Ne^2 Z_1 Z_2 / (4.19 \epsilon_{eff} d_{12}) \quad (1)$$

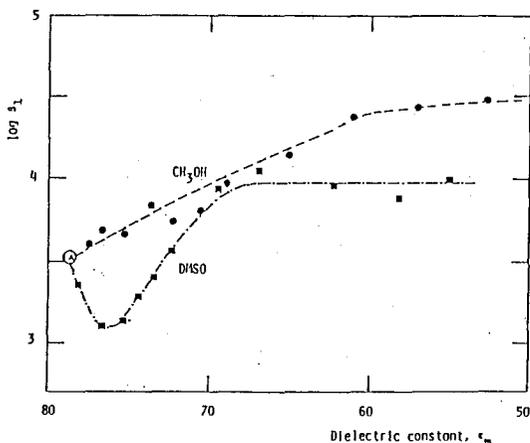


Fig. 1 The dependence of the stability constant ($\log \beta_1$) on the ϵ_m .

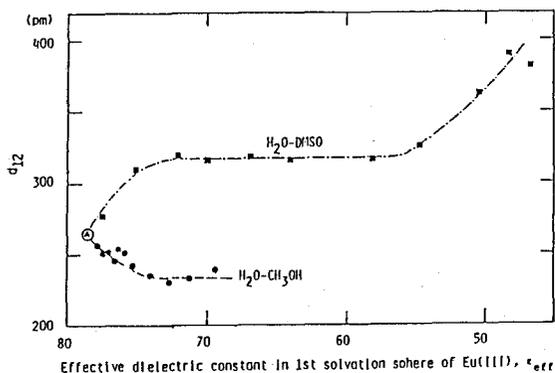


Fig. 3 The variation of d_{12} in H_2O-CH_3OH and $H_2O-DMSO$ mixed solvents.

(1)式を用いて計算した両イオン間の距離をEu³⁺まわりの有効誘電率(ε_{eff})に対してプロットしたのがFig. 3である。

メタノール-水混合溶媒系ではメタノールのモル分率の変動に伴うβ₁の変動がEu³⁺の第一溶媒和圏へのF⁻の移行フリーエネルギーによって説明されることがわかった。

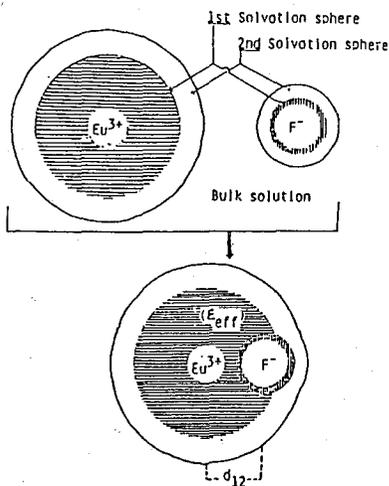


Fig. 2 A model of interaction between Eu^{3+} and F^- in mixed solvent.

- 1) G.R.Choppin, and P.J. Unrein, "Transplutonium Elements", Eds. W. Müller and R. Linder, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976).
- 2) F. Tanaka, Y. Kawasaki, and S. Yamashita, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 1083(1988).

SOLVENT EXTRACTION STUDY OF $Eu^{3+}-F^-$ INTERACTION IN MIXED SYSTEM OF DMSO AND H_2O .

Faculty of Science, Shizuoka University, Hideo SUGANUMA, Kouichi ONUKI, and Itsuhachiro HATAYE.

(東大理・原研*) ○葉袋佳孝・目黒義弘*・平野真一・富永 健

1. 環境でのアクチノイドの挙動を把握するためには、環境中の諸物質とアクチノイドとの相互作用に関する知見を集積する必要がある。近年、環境に存在する有機物との錯形成がアクチノイドの溶存状態を変化させ、環境でのアクチノイドの動態に影響を与える可能性が指摘された。本研究では、土壌などに含まれる無定形の有機高分子の一種であるフミン酸についてアメリカシウム(III)およびユウロピウム(III)との錯体の生成定数を溶媒抽出により測定した。生成定数の測定から溶存状態に関する知見が得られ、これは環境でのアクチノイドの挙動の推定に必須な情報である。なお、本研究で採り上げたユウロピウム(III)などのランタノイドは3価のアクチノイドのアナログとして重要である。

2. 乾燥重量約500gの霞ヶ浦湖底堆積物からフミン酸などを0.6N水酸化ナトリウム水溶液で抽出した。抽出液を酸性としてフミン酸分画を沈殿させた後、再び水酸化ナトリウム水溶液に溶解した。陽イオン交換樹脂による金属イオンの除去、ミリポアフィルターによる残留不溶物の除去、フッ酸による残留ケイ酸塩粒子の溶解などにより精製されたフミン酸2.9g(灰分3%)が得られた。

得られたフミン酸のキャラクタリゼーションには、吸収スペクトル・赤外スペクトル・pH滴定などの方法を用いた。吸収スペクトルはフミン酸2mgを0.05N炭酸ナトリウム水溶液に溶かして測定した。赤外スペクトルは測定試料をKBrペレットとしてフーリエ変換赤外分光器により測定した。pH滴定ではフミン酸10mgを0.1N NaOH 1ml + 0.1N NaClO₄ 10mlに溶かして0.02N HClO₄ (I=0.1, NaClO₄)で窒素雰囲気下で滴定し、pHの変化からプロトン交換容量などを求めた。

滴定曲線並びに溶媒抽出における分配係数のフミン酸濃度依存性からアメリカシウム(III)・ユウロピウム(III)フミン酸錯体の生成定数をそれぞれ求めた。溶媒抽出には²⁴¹Am・¹⁵²Euトレーサー溶液(0.001N HClO₄)をそれぞれ使い、抽出相はジエチルヘキシルりん酸(DEHP)トルエン溶液とした。水相のpHは約4.6(酢酸で緩衝)、イオン強度は0.1(NaClO₄)である。分配係数はγ線測定で得られた各相の放射能から求めた。水相については溶媒抽出後にpHの測定およびフミン酸の定量(吸光度測定)を行なった。また、抽出剤の抽出特性を知るために、アメリカシウム(III)・ユウロピウム(III)の加水分解が無視しうる低pH領域で溶媒抽出を行ない、分配係数のpH依存性やDEHP濃度依存性から抽出定数 K_{ex} を求めた。

3. 吸収スペクトルから求められたE₄/E₆比(465nmと665nmの吸光度の比)は4.9で、フミン酸としては比較的高い値であった。これは脂肪族炭素が比較的多く含まれていることを示唆する。赤外スペクトルにはフミン酸に通常みられる多数の吸収が観測されたが、特に2900cm⁻¹及び1540cm⁻¹の吸収が土壌から得られたフミン酸のスペクトルに比べて顕著である。これは脂肪族炭素及びカルボン酸基などが比較的多く含まれていることを示唆している。

みないよしたか・めぐろよしひろ・ひらのしんいち・とみながたけし

pH 滴定曲線の一次微分曲線には2箇所極大がみられた。これは、酸としての強さが異なる2種類のプロトン酸がフミン酸に含まれていることを示しているが、ここでは近似的にフミン酸を1価の弱酸として滴定曲線を解析した。得られたプロトン交換容量は 4.95meq/g、解離度 (α) 0.5 での pKa は 6.5 であった。pKa は α に対して変化するが、これは高分子電解質に特徴的な現象であり、プロトン付加による高分子電解質1分子での負電荷数の減少により説明される。

加水分解の影響などが無視しうる低pHでのアメリシウム(III)・ユロピウム(III)の分配係数 D_0 のpH依存性および DEHP 濃度依存性は、3価陽イオンに対するDEHPの抽出機構から予測されるとおりであった。抽出定数はアメリシウム(III)で $\log K_{ex} = -1.28$ 、ユロピウム(III)で $\log K_{ex} = 0.27$ となった。

分配係数の逆数のフミン酸濃度依存性を図1に示す。 D_2 はフミン酸溶液についての分配係数、 D_1 はフミン酸を含まない場合の分配係数である。アメリシウム(III)・ユロピウム(III)いずれの場合も $1/D_2 - 1/D_1$ はフ

ミン酸濃度に対して二次関数として増加している。これは、1:1錯体および1:2錯体の生成を示唆していると解釈される。用いた抽出剤の抽出特性などから算出された生成定数は、

$$\text{アメリシウム(III)} : \beta_1 = 2.5 \times 10^8 \text{ (eq/l)}^{-1}, \quad (\log \beta_1 = 8.4)$$

$$\beta_2 = 6.4 \times 10^{12} \text{ (eq/l)}^{-2}, \quad (\log \beta_2 = 12.8)$$

$$\text{ユロピウム(III)} : \beta_1 = 1.4 \times 10^9 \text{ (eq/l)}^{-1}, \quad (\log \beta_1 = 9.2)$$

$$\beta_2 = 9.3 \times 10^{13} \text{ (eq/l)}^{-2}, \quad (\log \beta_2 = 14.0)$$

であった。アメリシウム(III)ではユロピウム(III)の場合に比べてやや低い生成定数が得られたが、この違いについてはさらに検討を加える必要がある。また、これらの生成定数は他の報告に比べて同じ酸解離度では大きい値であり、滴定曲線の解析のモデルなどに改良の余地がある。このような問題もあるが、フミン酸との錯形成が環境でのアメリシウム(III)などのアクチノイド(III)の溶存状態に影響を及ぼす可能性は高いとみられる。

本研究の一部は大学-原研プロジェクト共同研究により実施された。なお、霞ヶ浦堆積物の入手には国立環境研究所高松武次郎博士の協力を得た。記して謝意を表す。

FORMATION CONSTANTS OF AMERICIUM(III)- AND EUROPIUM(III)-HUMATES

Yoshitaka MINAI, Yoshihiro MEGURO,* Shin-ichi HIRANO, and Takeshi TOMINAGA

Faculty of Science, University of Tokyo

*Japan Atomic Energy Research Institute

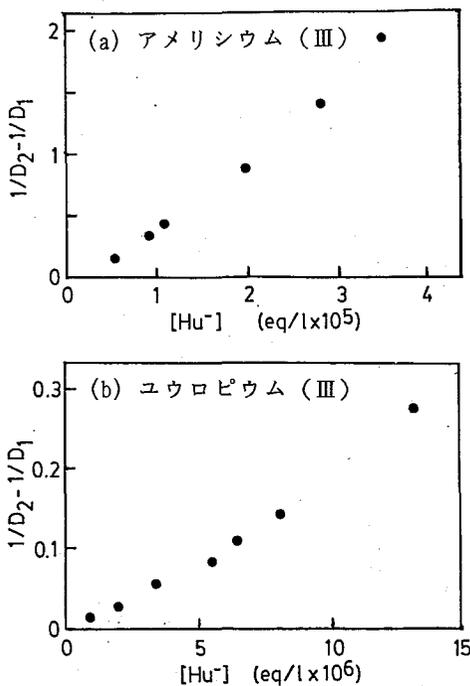


図1. $1/D_2 - 1/D_1$ のフミン酸濃度依存性.

(阪大・理)○高橋成人、石黒光弘、矢野大作、馬場 宏

【緒言】

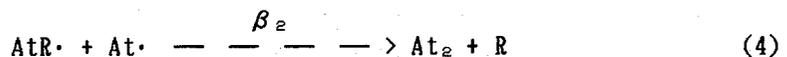
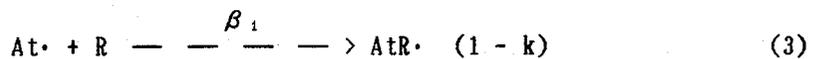
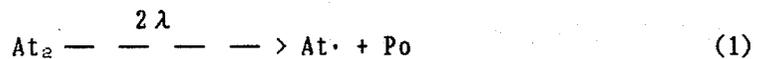
単体アスタチンの化学形は、この元素には寿命の短い放射性同位体しか存在せず実験が困難なためにいまだ明確になっていない。我々は、これまでにラジオガスクロマトグラフィーを用いて単体アスタチンの研究を行なって来た。その結果、単体ハロゲンとハロゲン間化合物の沸点についての規則性や、単体アスタチンとキャリアフリーのヨウ素-131、ベンゼンとの反応、及び単体アスタチン単独での分解反応の解析結果より、この元素の化学形が二原子分子 At_2 であることの確証を得た。今回さらに、単体アスタチンとベンゼンとの反応において放射壊変によるアスタチン分子の分解の他に、化学反応による分解反応も調べたので合わせて報告する。

【実験】

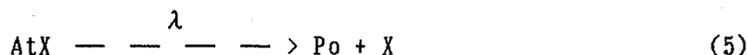
実験で用いたアスタチンは、大阪大学理学部原子核実験施設のサイクロトロンにて $^{209}\text{Bi}(^3\text{He}, 3n)^{209}\text{At}$ 反応にて製造した。照射後ビスマスターゲットを約5 mlの硝酸に溶解し、pHを調整した後ベンゼン中に単体アスタチンを抽出した。この溶液の比放射能を高めるために、減圧下にて500 μl まで濃縮した。この時のアスタチンの比放射能は0.1 $\mu\text{Ci}/\mu\text{l}$ であった。この溶液から4 μl を一定時間おきに採取し、ラジオガスクロマトグラフにて分析した。

【結果と考察】

図1に典型的なラジオクロマトグラを示す。図中のピークの帰属は、その保持容量から求めた沸点に基づいて行なった¹⁾。この図中の At_2 のピークの時間変化を調べた結果、1.4 λ の速度定数で減少していることが分かった。ここで λ は ^{209}At の壊変定数である。またアスタチンとキャリアフリーの $^{131}\text{I}_2$ との反応系では、 At_2 のどちらか一方の原子の壊変により分子結合が切断され、生じたアスタチンラジカルはヨウ素と反応しヨウ化アスタチンを生成することが分かっており、その場合、 At_2 の分解速度は2 λ であった²⁾。ベンゼンとの反応系において At_2 の分解速度定数が1.4 λ であることから放射壊変により生じた $\text{At}\cdot$ どうしの再結合反応により再び At_2 分子が形成されていると考えることができる。そこで、我々は次のような反応機構を考えた。



たかはしなると、いしくろみつひろ、やのだいさく、ばばひろし



ここで、X はベンゼン及びベンゼン中の不純物を、R は容器壁等の第三体である。kはAt \cdot がAtX を生成する割合であり、0 から1 までの間の値を取りえる。また α 、 β は速度定数である。At $_2$ とAtX の分子数をそれぞれ N_0 、 N_1 とすると

$$\frac{dN_0}{dt} = -(1 + k)\lambda N_0 \quad (6)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = 2k\lambda N_0 - \lambda N_1 \quad (7)$$

が成り立つ。さらにAt $_2$ とAtX の放射能をそれぞれ A_0 、 A_1 とすると次の式が得られる。

$$\frac{A_1}{A_0} e^{\lambda t} = 1 - e^{-k\lambda t} \quad (8)$$

ここで、 A_0 は $t=0$ におけるAt $_2$ 分子の数である。

実験データを(8) 式により解析した結果を図2 に示す。縦軸、横軸共にほぼ1 を通る直線上に測定値は乗っているのが分かる。またAt $_2$ ピークの解析から $k=0.39$ が得られた。これらの結果より次のようなことが結論づけられる。At $_2$ 分子のどちらか一方の原子が放射壊変することにより結合を切断しAt \cdot を生じる。At \cdot の一部は周りのベンゼンと反応し、他は、容器壁等の第三体と複合物を形成した後再びAt $_2$ 分子を形成する。反応により生成したアスタトベンゼンはまたアスタチンの壊変により分解する。

【文献】

- 1) K. Otozai and N. Takahashi, Radiochim. Acta 31(1982)201.
- 2) N. Takahashi, M. Ishikuro and H. Baba, OULNS Ann. Report 1989.

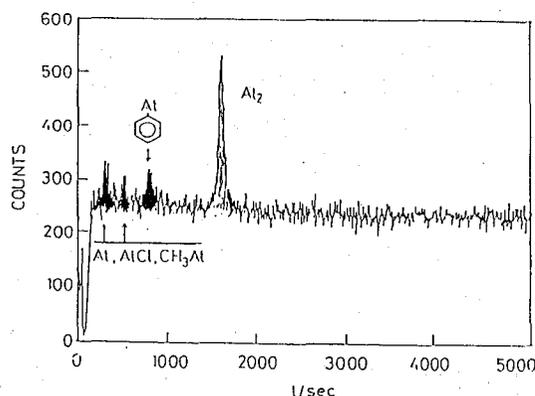


図1 アスタチン+ベンゼン系のラジオクロマトグラム

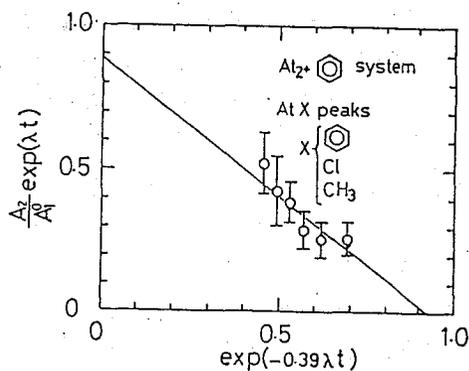


図2 アスタチン化合物の時間変化

DECOMPOSITION OF ASTATINE MOLECULES

Naruto TAKAHASHI, Mitsuhiro ISHIKURO, Daisaku YANO and Hiroshi BABA

Faculty of Science, Osaka University

(東北大理) ○大森 巍, 田所瑞穂, 吉原賢二

緒言

放射性薬品としてテクネチウム標識化合物が大量に使用されるようになるとともに、Tc-99を用いるテクネチウム錯体の化学も発展してきた。このようなTc-99の使用量の増加は、環境中のTc-99の挙動について関心をもたれるだけでなく、実験室規模においてもその回収に注意を払うことが要求されるようになってきた。当研究室におけるテクネチウム錯体の塩基加水分解反応機構に関する研究を基に、テクネチウム錯体を塩基加水分解させることにより過テクネチウム酸を調製し、陰イオン交換法によりこれをカラムに吸着させ、濃縮分離する方法を確立した。カラムに吸着した過テクネチウム酸イオンは、過塩素酸により溶離することができる。しかしテクネチウムの再利用に際して、過塩素酸の存在が問題になることがある。本研究では、過テクネチウム酸の過塩素酸溶液からの溶媒抽出挙動について、濃縮・回収の観点から基礎的検討を加えた。過テクネチウム酸のTBPによる溶媒抽出に関しては、これまで多くの研究が報告されている。特に核燃料再処理過程に関連して硝酸溶液から有機相への抽出機構について関心もたれており、また近年硝酸ウラニルとの共抽出について詳細に検討されている。しかし過塩素酸溶液からの溶媒抽出挙動に関する系統的な研究はまだ報告されていない。

実験

^{99}Tc は、 NH_4TcO_4 の 0.06M NH_4OH 溶液として入手したものをそのまま用いた。TBP は、特級品を無水硫酸ナトリウムで処理したものをを用いた。その他の試薬は、特級品をそのまま使用した。

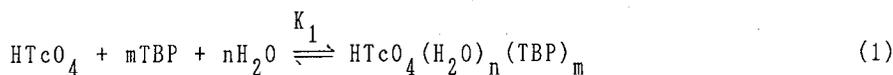
過テクネチウム酸の分配比（過テクネチウム酸の有機相中における濃度と水相中における濃度との比と定義する）は次のようにして逆抽出法により求めた。まず過テクネチウム酸を 0.5 M 過塩素酸溶液とし、所定濃度の TBP を含む希釈剤溶液に抽出した。この有機相 5 ml を抽出管に分取し、同量の種々の過塩素酸溶液を加えて、 25.0 ± 0.5 °C に調節した空気恒温槽中に設置した振とう器により 1 時間振りまぜた。静置後両相より一定量とり、液体シンチレーションカウンターで放射能を測定して、分配比を求めた。また中和滴定法により平衡後の水相の酸濃度を求めた。

結果および考察

希釈剤としてシクロヘキサンおよび四塩化炭素を用いた場合の過テクネチウム酸の分配比 D を平衡時における水相中の過塩素酸濃度に対して求めた結果を、それぞれ図 1 および 2 に示す。いずれも TBP の濃度が高くなると、分配比も高くなる。また過塩素酸濃度の増加とともに分配比は直線的に増加するが、酸濃度がさらに高くなると減少する傾向がある。この極大が現れる位置は、TBP 濃度が高くなるにつれて、酸濃度が低い方に移行する。

おおもり たかし, たどころ みずほ, よしはら けんじ

過テクネチウム酸の分配平衡は



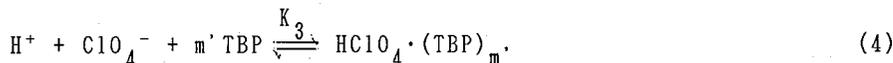
のように表すことができる。また過テクネチウム酸の解離平衡



を考慮すると、分配比 D は次のように導かれる。

$$D = \frac{[\text{HTcO}_4(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_m]_o}{[\text{TcO}_4^-]_a + [\text{HTcO}_4]_a} \\ = \frac{K_2}{f_2} [\text{TBP}]_o^m \frac{[\text{H}^+]_a}{(K_1/f_1) + [\text{H}^+]_a} \quad (3)$$

なお $[\text{TBP}]_o$ は、有機相において過塩素酸と会合していない TBP の平衡濃度を意味しており、 f_i はそれぞれの活量係数である。なお $[\text{TBP}]_o$ は、TBP の有機相中での反応



を考慮する必要がある。これらの反応機構を基にすれば、図 1 および 2 に示されている過テクネチウム酸の分配平衡を定性的に説明できる。

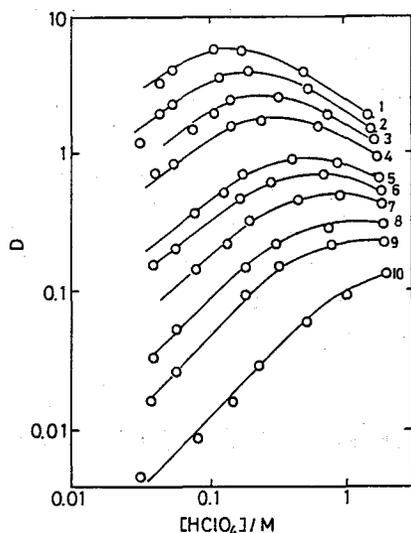


図 1. D vs. $[\text{HClO}_4]_a/M$

Diluent : cyclohexane

$[\text{TBP}]_o/M$: 1, 2.93; 2, 2.57; 3, 2.20; 4, 1.83
5, 1.47; 6, 1.25; 7, 1.10; 8, 0.880
9, 0.733; 10, 0.513

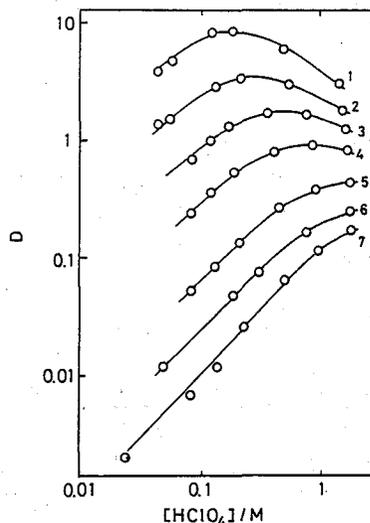


図 2. D vs. $[\text{HClO}_4]_a/M$

Diluent : carbon tetrachloride

$[\text{TBP}]_o/M$: 1, 2.93; 2, 2.57; 3, 2.20
4, 1.83; 5, 1.47; 6, 1.25
7, 1.10

SOLVENT EXTRACTION BEHAVIOUR OF PERTECHNETATE WITH TBP FROM PERCHLORIC ACID SOLUTIONS

Takashi OMORI, Mizuho TADOKORO, and Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku University

(東北大理) ○橋本雅史・和田博之・大森 颯・吉原賢二

【緒言】

Tc-EDTA 錯体の中で、 Tc(V)- および Tc(IV)- の錯体については既に合成され、構造解析などの研究もなされている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。しかし Tc(III)- の錯体についてはまだ報告がなされていない。そこで、本研究では、最近注目されているヘキサキス(チオウレアト)テクネチウム(III)イオン(Tc(tu)_6^{3+})を出発物質とした Tc(III)-EDTA 錯体の生成反応機構について、速度論的考察を行った。

【実験】

チオ尿素錯体の合成: 0.017 M TcO_4^- 溶液に 0.362 M tu / 1.02 N HCl 溶液を加えると、赤褐色の Tc(tu)_6^{3+} 溶液が得られる。この溶液を EDTA 錯体合成の出発物質とした。

EDTA 錯体の合成: チオ尿素錯体溶液に 0.30 M 酢酸ナトリウム溶液を用いて pH を調整し、0.202 M EDTA 溶液を加えて液温を 25 °C に保ち、配位子交換反応を進行させた。溶液のイオン強度は、NaCl を用いて 1.0 に調整した。反応の進行は、一定時間毎に反応溶液の一部を取り、ペーパークロマトグラフィーで各化学種を分離して放射能を測定し、その時間的变化から確認した。なお、放射能測定は GM カウンターによって行った。

【結果および考察】

(1) Tc(III)-EDTA 錯体生成の確認

ペーパークロマトグラフィーにより得られたヒストグラムには、 Tc(tu)_6^{3+} および分解生成物であると思われる TcO_4^- の他にもう一つピークが現れた。また反応溶液をイオン交換カラムに通し、 Tc(tu)_6^{3+} 、 TcO_4^- を除いた後に UV-Vis 吸収スペクトルを測定すると、図 1 のような Tc(V)- 、 Tc(IV)- の錯体とは異なったピークを示した。これらのことから、新しく Tc(III)-EDTA 錯体が生成していると判断した。

(2) 錯体生成反応速度定数 k_n の決定

EDTA が Tc に対して過剰であるとき、 Tc(III)-EDTA 錯体の生成反応速度 R は見かけの反応速度定数 k_{obs} と $[\text{Tc(tu)}_6^{3+}]$ とを用いて

$$R = k_{\text{obs}}[\text{Tc(tu)}_6^{3+}]$$

と表せる。また

$$\ln \frac{[\text{Tc(tu)}_6^{3+}]_t}{[\text{Tc(tu)}_6^{3+}]_0} = \ln(1-F) = -k_{\text{obs}} \cdot t$$

という関係が導かれる。 $\ln(1-F)$ vs. t プロットを行うと、原点を通る直線が得られ、その傾きから k_{obs} が求められた。

はしもとまさし、わだひろゆき、おおもりたかし、よしはらけんじ

次に、EDTA(H_4Y) は反応溶液中で解離し、 $H_nY^{(4-n)-}$ ($n = 0 \sim 4$) という形で存在しており、これらの化学種が EDTA 錯体の生成反応に関係している。それぞれの反応速度定数を k_n と置くと

$$k_{obs} = \left\{ k_0 + \sum_{n=1}^4 k_n \frac{[H^+]^n}{K_n} \right\} [Y^{4-}], \quad K_n = \frac{[H^+]^n [Y^{4-}]}{[H_nY^{(4-n)-}]}$$

である。そこで k_{obs} の pH 依存性を調べ、これら $k_0 \sim k_4$ の寄与を求めてみた。図 2 に示すように、 $\log \{k_{obs}/[Y^{4-}]\}$ vs. pH のプロットは、勾配が -2.0 の直線を示し、 $n = 2$ の項が支配的であることを示している。本研究の条件(pH = 2~4)において、EDTA はそのほとんどが H_2Y^{2-} の形で存在しており、これが錯体の合成に関与していることがわかった。見かけの反応速度定数は

$$k_{obs} = k_2 [H_2Y^{2-}] = k_2 \frac{[H^+]^2 [Y^{4-}]}{K_2}$$

と表すことができる。したがって Tc(III)-EDTA 錯体の生成反応速度定数として

$$k_2 = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (25^\circ \text{C})$$

という値が得られた。

現在は、イオン交換カラムクロマトグラフィーを用いて、EDTA 錯体の単離、結晶化を試みている。

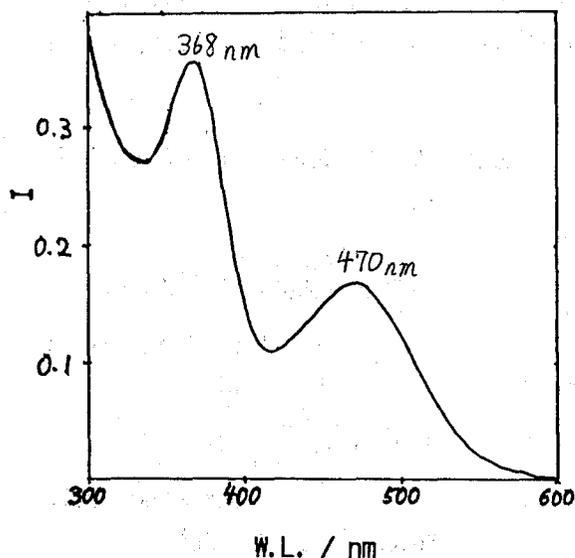


Fig. 1 UV-Vis スペクトル

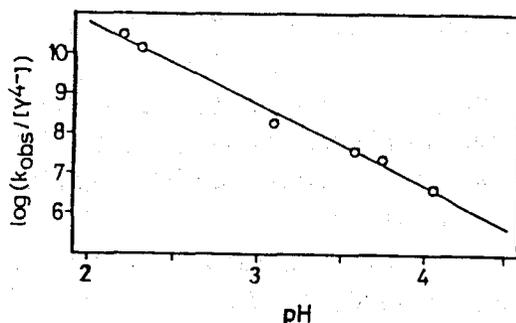


Fig. 2 $\log(k_{obs}/[Y^{4-}])$ vs. pH

【文献】

1. G. Anderegg, W. Gasch, K. Zollinger, *Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine*, 15(1983)
2. H. B. Buergi, G. Anderegg, P. Blaerenstein, *Inorg. Chem.*, 20, 3829(1982)
3. S. Seifert, B. Noll, R. Muenze, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33, 1393(1982)
4. S. Seifert, B. Noll, R. Muenze, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 34, 581(1983)

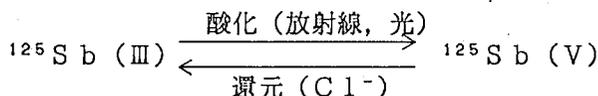
MECHANISM OF FORMATION REACTION OF TECHNETIUM(III)-EDTA COMPLEX
Masashi HASHIMOTO, Hiroyuki WADA, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA
Faculty of Science, Tohoku University

3C04

放射性アンチモンの酸化還元反応

(静岡大理) ○篠塚一典, 吉岡潤江, 池谷剛, 長谷川紈彦

[序] アンチモンは溶液中において三価と五価の酸化数をとるが、放射性アンチモンではその自己放射線の影響のため、三価から五価へ徐々に酸化されて行くことが知られている。当研究室において、 ^{124}Sb および ^{125}Sb をトレーサーとし、 Sb(III) と Sb(V) の分離法として N -ベンゾイル- N -フェニルヒドロキシルアミン (以下 BPHA) 抽出法、イソプロピルエーテル抽出法、陰イオン交換法を用い、アンチモンの原子価状態について、調べたところ、この反応が



のように、放射線、光、 Cl^- 等を因子として、酸化-還元が競合しあっていることが定性的に明らかにされた。そこで今回、この反応機構を定量的に解明することを目的として、まず塩酸溶液中の無担体 ^{125}Sb について、塩酸濃度、温度、放射能濃度、光量等の要因による酸化還元反応の反応速度を測定した。

[実験] アンチモンの三価と五価の分離には 1N 塩酸溶液から定量的に分離できる BPHA 抽出法を用いた。右図にその方法を示す。

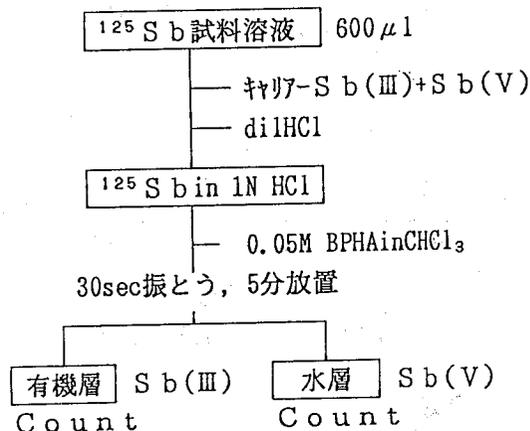
使用した三価および五価の ^{125}Sb 溶液は次のように調製した。

$^{125}\text{Sb(V)}$: 塩酸濃度 1N で一ヶ月程度透明ガラス瓶に放置した。

$^{125}\text{Sb(III)}$: 塩酸濃度 8N とし、 70°C で数時間密閉容器中で還元した。

抽出の結果、その原子価状態はいずれも 95% 以上が五価あるいは三価となっていた。これを適当な塩酸で希釈し、時間毎に恒温槽より取り出し抽出に供した。反応容器については $1.5\ \mu\text{l}$ マイクロチューブを用いた。この容器の透過率を測定したところアンチモンの吸収波長 $240\sim 270\text{nm}$ では透過率 1% 程度であり、この中では光の影響は無視できることがわかった。

光照射の際は、容器として石英セル、光源として高圧水銀灯を使用し、島津強力モノクロメータにより分光した単色光を用いた。また計数に関しては NaI(Tl) シンチレシオンカウンターを使用し、計数誤差 1% 程度に収まるように計数を行った。



しのつかかずのり・よしおかひろえ・いけやたけし・はせがわくにひこ

[結果]

Fig.1は、 ^{125}Sb 濃度 = 3800 cpm/ml, 温度 = 69.5℃の条件下で、塩酸濃度変化が ^{125}Sb の還元及ぼす影響を調べたものである。還元剤としての Cl^- の作用により、塩酸濃度が増加すると共に反応速度は増加している。また反応時間に対する $\log^{125}\text{Sb(V)}$ 残存率は、高塩酸濃度のとき、一次反応を示したが、塩酸濃度が低くなると直線を示さなくなった。塩酸濃度が低くなると、 Cl^- による還元と競合する酸化反応の影響が還元に対して相対的に大きくなるためであると思われる。各々の一次還元速度定数は、7.5 N: 0.60 min⁻¹, 7.0 N: 0.13 min⁻¹であった。

Fig.2は、 ^{125}Sb 濃度 = 11300 cpm/ml, 温度 = 28℃, 塩酸濃度 = 1.0 Nの条件下で、270 nmの紫外光を照射したときの $^{125}\text{Sb(V)}$ の酸化速度を調べたものである。未照射のものでは、放射能が弱いためほとんど酸化がみられないのに対し、照射をおこなったものではこのように酸化が進行した。光量と $^{125}\text{Sb(V)}$ の生成率は下表のようであった。

60 min付近までは、急激に反応が進み、その後は緩やかな勾配を示した。単位光量当りの $^{125}\text{Sb(V)}$ 生成率は、これに対応して5.0 %/10¹⁶ quantaから0.88 %/10¹⁶ quantaに変化した。

光量 x 10 ¹⁶ (quanta)	$^{125}\text{Sb(V)}$ (%)
4.13	22.3
8.27	43.1
12.4	47.1
16.5	48.1
20.6	54.8

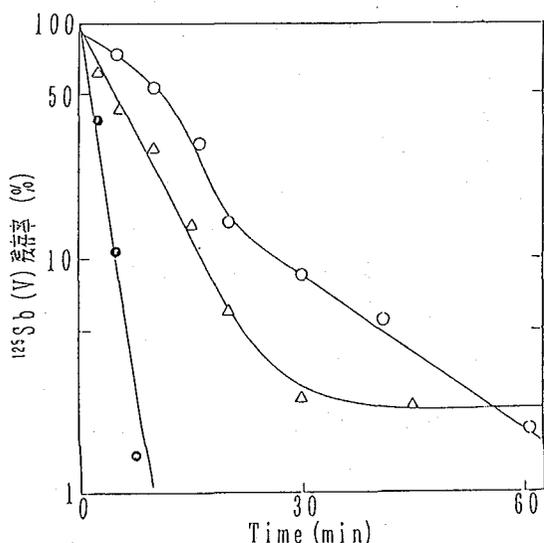


Fig. 1 無担体 $^{125}\text{Sb(V)}$ の還元 (Temp. = 69.5℃)

○ [HCl] = 6.18 N
 △ [HCl] = 6.98 N
 ● [HCl] = 7.50 N

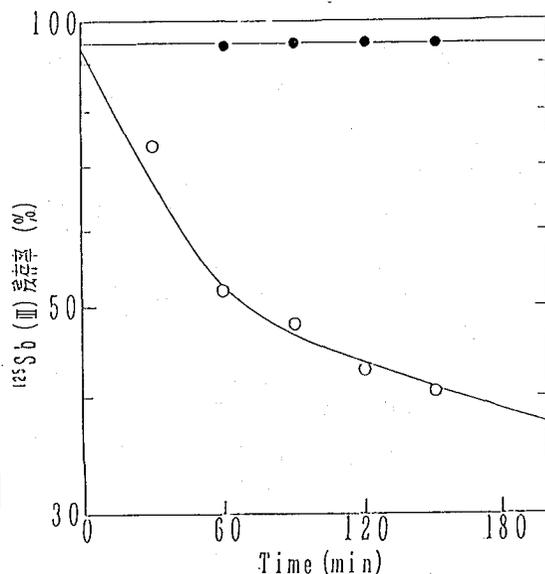


Fig. 2 無担体 $^{125}\text{Sb(III)}$ の酸化 (Temp. = 28℃)
 ○ 光照射したもの (2.32×10^{13} quanta/s)
 ● 未照射

Redox Reaction of Radioactive Antimony
 Faculty of Science, Shizuoka University
 Kazunori SHINOTSUKA, Hiroe YOSHIOKA, Takeshi IKEYA, Kunihiko HASEGAWA

(¹ 放医研環放生部, ² (株)丸文, ³ 筑波大化学系, ⁴ 金沢大LLRL)

○五十嵐 康人¹, 白石 久二雄¹, 高久 雄一², 増田 公彦², 関 李紀³,
山本政儀⁴

はじめに 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、多元素同時超微量分析法として多くの利点を有している。通常の分析であれば、溶液試料を装置に導入し、数分間で分析結果を得ることができる。また検出限界も低く、バックグラウンドイオンによるスペクトル干渉の無い質量域の元素であれば、pg/mlの濃度で検出が可能である。ICP-MSではこの他、同位体希釈分析法 (ID法) を用いることができる。ID法は高精度の分析法であり、これまで主として熱電離型質量分析計を用いて行われてきた。本法をICP-MSに應用することにより、より簡便に、迅速に微量元素を定量することが可能となる。ICP-MSにID法を應用することの第一の利点は、ICP-MSでのやっかいな問題である装置のドリフトとマトリクス効果を補償できることである。第二に、極く短時間のうちにトレーサー、試料、混合物の三つについての同位体比の測定が行えるので、ID分析で通常問題となる質量弁別が無視できる。従ってトレーサーでの同位体比の「真値」をこの場合知らなくてもよいと思われる。また、仮に化学分離を行った場合でも収率の補正は不要である。

これまでID-ICP-MSは、海水、生物試料中の微量元素の定量や金属試料中の微量不純物の定量等に用いられてきている。しかし未だ生物試料中のThの定量に應用した例は報告されていない。当研究グループは、低レベル放射線影響の観点等から食事あるいは人体試料中のこうした核種に興味を持ち分析法を検討してきている。特に人体骨の場合、Thなどが極く低濃度であることと、多量のマトリクス元素が干渉することにより、ICP-MSによっても、化学分離を行わなければ正確な定量は困難である。この際Th-234などの収率トレーサーを用いるよりは、ID法を用いた方が簡便であるし、高い精度が期待できると考えて、生物標準試料を用いて、試験的にID法によるThの定量を行った。

実験 1) トレーサー トレーサーには、実験室に長期保管されていたウラン試薬より化学分離した天然の長半減期同位体Th-230 (半減期8万年) を用いた。このトレーサーは当然Th-232を不純物として含んでいる。α線スペクトロメトリー、ICP-MSによる予備測定により、Th-232含量の最も低いものを選び用いた。このときのTh-232/230の比は約7であった。本トレーサー中のTh-230の量は逆希釈分析を用い、10.00ngのTh-232を加えることにより得た。2) 試料 試料には、米国標準技術研究所 (NIST) 及び国立環境研究所 (NIES) より入手した生物標準試料 (SRM, CRM) 等を用いた。3) 化学操作 試料をテフロン製分解容器 (三菱科学製) に数百mgを精秤し、これに鉍酸を加え予備分解を行った。ここに約600pgのTh-230スパイク溶液を加え、再度酸等を加えた上で加圧加熱分解して試料を溶液化し、試料中のTh同位体とスパイク中のTh同位体を平衡化した。得られた溶液を蒸発乾固させた後、8M硝酸溶液として陰イオン交換法によってThの分離を行った。陰イオン交換樹脂にはBiorad AG1x4 50-100mesh (1ml) を用いた。試料をチャージ後、樹脂カラムを10mlの8M硝酸で洗浄し、吸着したThを10mlの6M塩酸で溶離し、最終的に10%硝酸溶液10mlとした。4) 測定 装置には (株) 丸文南砂事業所に設置されていた、VGエレメンタル社製ICP質量分析計、PlasmaQuad PQ2 Plusを用いた。測定モードには、より高い計数値を得るために、スキャンモードでなく、ピークジャンプモードを採用した。1回の同位体比測定には約1分を要し、各試料につき5回の繰り返し測定を行った。

算出方法 生物試料中のTh-230の含量は、質的にみれば無視できる。従って試料中のTh-232の量Xは、通常のID分析の式より簡略な次式により計算される。

いがらしやすひと、しらいしくにお、たかくゆういち、ますだきみひこ、せきりき、やまもとまさよし

$$X = (R_m - R_t) \times T \quad (1)$$

ここで R_m, R_t は各々、混合物、トレーサー中における、 $^{232}/^{230}$ 比、 T はトレーサー中のTh-230の量である。バックグラウンドを補正した5組の同位体比より平均の比を算出し、これより計算を行った。また X の標準偏差は、次式により求めた。

$$s_x = X \times \sqrt{(s_{R_m}^2 + s_{R_t}^2) / (R_m - R_t)^2 + (s_T / T)^2} \quad (2)$$

ここで s_{R_m}, s_{R_t}, s_T は各々、 R_m, R_t, T の標準偏差である。

結果及び考察 Fig. 1にトレーサー溶液中のTh同位体のICP質量スペクトルを示す。最終試料溶液中でのTh-230の濃度は約60pg/mlであるが、この濃度でも十分なシグナル強度を得ることができる。Table 1にクロレラ (NIES CRM No.3) について得られたデータを示す。計数値はいわゆる“area cps”で示されており、単位質量当たりの測定時間は約50秒であったので、Th-230についての全計数値は約1万カウントとなる。ポアソン分布での相対標準偏差 (RSD) を考えた場合、これは約1%であるので、実際、十分な強度のシグナルが得られたことになる。なお、この場合での $^{232}/^{230}$ 比のRSDは約1.9%だった。これが今回の測定での最大の変動例であり、化学分離を行えば、この程度の濃度レベルのTh-230を用いても、ルーチンのID分析には十分な繰り返し精度を達成できることが分かった。

通常のID分析では、混合物の同位体比に依存する誤差の拡大が問題となる。本報告で用いたようなより単純な系では、定量値のRSDは、同位体比の繰り返し精度及びトレーサー溶液の純度 (この場合Th-232量) に依存する。今回の純度のトレーサーを用いた場合、計算では、定量値のRSDが10%を切るためには、同位体比精度がRSDにして1あるいは2%のときに、試料中に各々約670, 1400pgのTh-232が含まれていなければならないことがわかった。今回の一連の測定では同位体比精度はRSDにして1~2%の間であったので、約1ngのTh-232が試料中に存在すれば、十分な精度でThを定量できることがわかった。

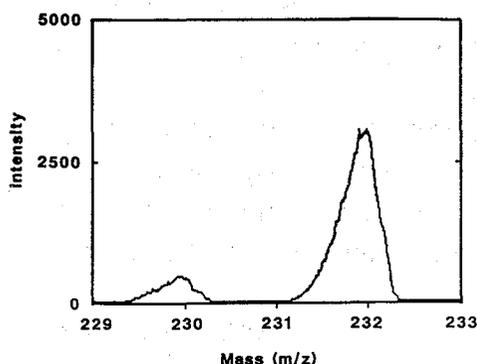


Fig. 1 ICP-mass spectra of Th-230 tracer solution

Table 1 Count rates of Th-230 and 232 obtained for Chlorella (area cps)

No.	Th-230	Th-232	Ratio (Th-232/230)
1	223.4	1928.4	8.632
2	213.4	1934.4	9.065
3	216.4	1925.4	8.897
4	218.4	1924.4	8.811
5	224.4	1952.4	8.701
Ave.			8.821 ± 0.170*

Count rates are blank (average of five replicates) subtracted.

* one standard deviation (RSD: 1.93%)

DETERMINATION OF TH IN BIOLOGICAL SAMPLES BY ISOTOPE DILUTION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY - ATTEMPTS

Yasuhito IGARASHI, Kunio SHIRAISHI, Div. Radioecol., Nat. Inst. Radiolo. Sci.
 Yuichi TAKAKU, Kimihiko MASUDA, Marubun Co.
 Riki SEKI, Dpt. Chem., Univ. Tsukuba
 Masayoshi YAMAMOTO, LLRL, Fclt. Sci., Kanazawa Univ.

(青学大・理工) ○宮本由美・矢板毅・斎藤裕子・木村幹

【序論】 フィッシュントラック法はウランに対して選択的かつ高感度であり化学分離を必要としないなど利点が多く、ウランの定量法として広範にわたって利用されてきている。

しかし、今まで本法の適用は固体試料(粉末あるいは薄片)についての場合が多く、溶液試料や表面のウラン密度が均一でない試料については問題が残されている。溶液試料については、溶液状態のまま中性子照射を行うという方法が以前当研究室で試みられたが、照射後の試料の取扱いが非常に面倒であり、あまり実際的ではなかった。また電着試料の場合、表面のウラン密度は比較的均一であり、核分裂片の自己吸収も起こらない薄層であるので試料としては理想的であるが、化学分離を必要とし化学収率を求めなければならないなどの問題点がある。

以上のような問題を改善するため、本研究では溶液を沱紙に固着するという簡便な方法で表面のウラン密度が均一である試料を作成し、それをマイカと密着させ、フィッシュントラック法への適用を検討することを目的とした。

【実験方法】 本研究では検出材のマイカとして松下電気株式会社製石油ストーブ用ポット式マイカA型を使用し、予備実験の結果から熱アニーリング処理を600℃、2時間以上の条件で行い、潜在トラックを1count/mm²以下とした。さらに、潜在トラックと照射によるトラックとを区別できるように熱アニーリング処理後エッチングし、潜在トラックをあらかじめ拡大したマイカを照射用とした。

試料としては工業技術院地質調査所発行の岩石標準試料を用いた。まず岩石試料50~100mgを酸分解し、残渣を希硝酸にて溶解、希釈した。その溶液の一定量(100μl)を1.3cm角の沱紙に滴下し乾燥させ、これに照射用のマイカを密着させ、ポリエチレン袋にて密封したものを照射試料とした。標準試料は既知濃度のウラン溶液を用いて同様の方法で作成した。

照射は日本原子力研究所JRR-4($4.5 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で行い、照射時間はトラック密度が10counts/mm²前後となるように、沱紙に固着したウランが1~数10ng程度のものは5秒、0.1~1ngのものは90秒と設定した。

約一週間冷却後マイカのみを取り外し、顕微鏡で150~600倍の倍率でトラック計数するのに適するように46%HFにて2~3時間(25℃)エッチングした。

標準試料からウラン量とトラック密度の検量線を作成し、定量を行った。

みやもとゆみ、やいたつよし、さいとうゆうこ、きむらかん

【結果および考察】 Fig.1に示した通り、濾紙上に固着したウラン量とトラック密度の間には高い相関性があり、本研究では $10^{13}n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ の熱中性子束密度で0.1~300ngのウラン量の範囲でこの直線関係が確認された。

岩石標準試料についての定量結果はTable 1 に示した。全ての試料について地質調査所が示した参照値にほぼ近い値が得られた。Gシリーズに関しては値がややばらつく傾向が見られるが、これはこれらの岩石が深成岩である事に起因したウランの不均一さのためと考えられる。しかし、全体的には良い一致が見られ、濾紙固着試料に対するフィッシュントラック法の適用が可能であることがわかった。

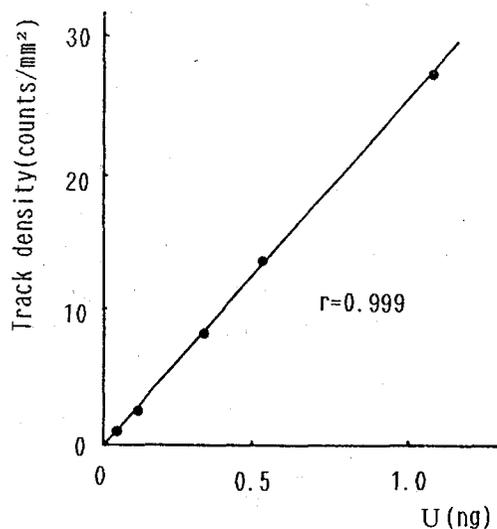


Fig.1 Calibration curve

Table 1 Uranium concentrations

Sample	U concn.	Ref. ¹⁾
JG-1a	2.9 ± 0.4	4.7
JG-2	9.8 ± 1.0	12.5
JG-3	2.6 ± 0.5	2
JGb-1	0.23 ± 0.01	0.15
JR-1	9.6 ± 0.8	9
JR-2	10.8 ± 0.8	10.5
JA-1	0.24 ± 0.04	0.34
JA-2	2.1 ± 0.4	2.4
JA-3	1.4 ± 0.4	1.4
JB-1a	1.2 ± 0.4	1.6
JB-2	0.13 ± 0.03	0.16
JB-3	0.40 ± 0.07	0.46
JF-1	0.28 ± 0.03	0.33

(unit: ppm)

文献: 1) Geostandards Newsletter Vol.13 (1989)

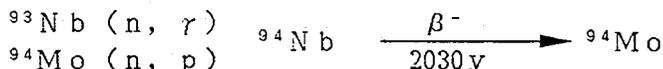
APPLICATION OF FISSION TRACK METHOD TO DETERMINATION OF 0.1~300NG URANIUM ON FILTER PAPER

Yumi MIYAMOTO, Tsuyoshi YAITA, Yuko SAITO, Kan KIMURA.

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

(筑波大・化) ○吉田 未知子、関 李紀、沼田 靖、池田 長生

【序】低レベル放射性廃棄物の安全評価上問題であると思われる長半減期の⁹⁴Nbを、低レベル試料から分離する方法を検討した。



前回(第33回IC02)は、微量のニオブが高濃度の硝酸溶液中でシリカゲルに定量的に吸着する性質を生かし、他のいくつかの核種と分離することが出来たことを報告した。今回は同様の分離法を河口付近で採取した砂、ステンレスを対象として適用した場合について報告する。

【実験】⁹⁵Zr-⁹⁵Nbをトレーサーとして用いた。砂5gを500℃で6時間灰化し、酸でリーチングを行いFig. 1のように処理した。ステンレスはSUS#304(18-ステンレス)1mgを酸で溶かして処理した(Fig. 2)。両試料ともニオブは硝酸溶液を流した時にシリカゲルカラムから溶出し、ジルコニウムと分離することが出来なかった。そこで両方の試料に含まれているケイ素の妨害を考慮し、ケイ酸を添加しトレーサー実験を行った。ケイ酸をフッ化水素酸を加えて加熱し、揮散させた場合についても調べた。

砂(5g)、ステンレス(1~500mg)を試料としてトレーサーを添加し、フッ化水素酸存在下で蒸発乾固する操作を加えたシリカゲルカラムによるニオブの分離について検討した。

【結果と考察】ケイ酸を添加した時のニオブの溶出率をTable 1に示す。ケイ素1mgで顕

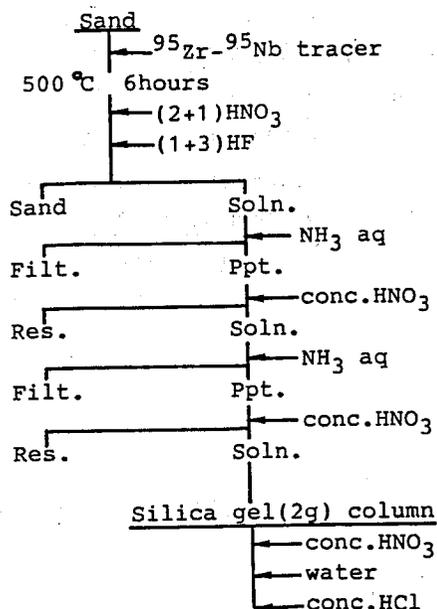


Fig.1 Separation procedure of niobium from sand

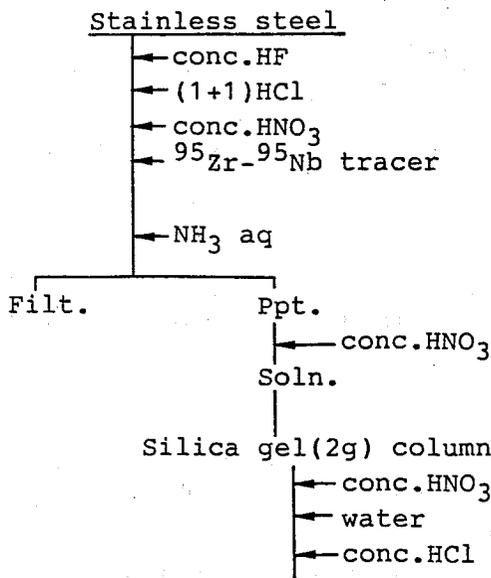


Fig.2 Separation procedure of niobium from stainless steel

よしだ みちこ、せき りき、ぬまた やすし、いけだ なお

著な妨害が見られた。ケイ素10mgを添加したトレーサー溶液にフッ化水素酸存在下で蒸発乾固した場合は、試料溶液、濃硝酸、水を順に流したときニオブはシリカゲルに吸着、濃塩酸で91%が溶出し、ジルコニウムと分離することが出来た。

砂とステンレスを、Fig. 1、2のように処理した時と、フッ化水素酸

存在下で蒸発乾固の操作を加えた時のシリカゲルカラムからの⁹⁵Nbと⁹⁵Zrの溶出率をTable 2、3に示す。砂も、ステンレスの場合もフッ化水素酸を加えて蒸発乾固すると、ニオブとジルコニウムを分離することが出来た。フッ化水素酸処理をしない場合の結果と比較すると、ケイ素が妨害していたものと考えられる。この処理によって低レベル試料からの⁹⁴Nbの分離にこの方法を適用することが可能になった。

Table 1 Elution of Nb from silica gel column (dependence on Si) (%)

Si (mg)	Eluate			
	tracer soln.	conc.HNO ₃	water	conc.HCl
0	ND	ND	ND	95.4±2.4
0.5	2.9±0.2	ND	ND	92.4±2.4
1.0	17.1±0.6	1.9±0.3	ND	69.6±1.4

Table 2 Elution of Nb and Zr from silica gel column (sample: sand 5g) (%)

		Eluate			
		tracer soln.	conc.HNO ₃	water	conc.HCl
WITHOUT DRY UP	⁹⁵ Nb	20.9±0.4	53.0±1.6	0.65±0.01	-----
	⁹⁵ Zr	70.5±2.0	22.1±2.9	ND	-----
WITH DRY UP	⁹⁵ Nb	ND	ND	ND	71.9±1.5
	⁹⁵ Zr	38.5±2.0	52.0±4.5	ND	ND

Table 3 Elution of Nb and Zr from silica gel column (sample: stainless steel(mg)) (%)

		Eluate			
		tracer soln.	conc.HNO ₃	water	conc.HCl
(1mg) WITHOUT DRY UP	⁹⁵ Nb	18.5±0.4	0.7±0.2	ND	52.4±0.7
	⁹⁵ Zr	39.9±1.3	41.4±1.9	ND	ND
(1mg) WITH DRY UP	⁹⁵ Nb	ND	ND	ND	82.6±1.3
	⁹⁵ Zr	57.9±2.6	33.7±1.7	ND	ND
(500mg) WITH DRY UP	⁹⁵ Nb	ND	ND	2.7±0.2	85.0±1.2
	⁹⁵ Zr	63.5±2.1	22.8±1.0	ND	ND

Separation of Niobium with Silica gel

Department of Chemistry, University of Tsukuba
 Michiko YOSHIDA, Riki SEKI, Yasushi NUMATA and Nagao IKEDA

(放医研, 日本分析セ*, 原電**) ○今井靖子, 渡利一夫, 竹下 洋
森本隆夫*, 伊沢正実**

【緒言】 放射性ルテニウムを酸性溶液中で酸化して気体状四酸化物(RuO_4)として蒸留する方法は, 多くの核分裂生成物からの分離に利用されている。しかし, 装置や操作がやや複雑なこと, また, 酸に難溶性のルテニウム化合物などは蒸留されにくいことから迅速, 簡便な分離を目的とする場合には必ずしも適当とはいえない。

著者らはさきに, 酸に不溶の金属ルテニウムや難溶性の化合物も $\text{NaOH}-\text{NaClO}$ 混合溶液により溶解し, 陰イオン(RuO_4^{2-} , RuO_4^-)として存在する現象に着目し, これら高酸化状態の陰イオンをろ紙, 粒状合成樹脂, 活性炭などに吸着させて捕集する方法について報告した。^{1) 2)}

本実験では, この方法を海中のルテニウムの捕集に応用するための基礎的検討を行った。

なお, ルテニウムは高い原子価状態では条件により室温でも一部が揮散する^{3) 4)}ことがあるのでこれらの現象についてもあわせて検討を加えた。

【実験】 トレーサーとして ^{106}Ru (塩化物)を添加した海水10~50mlを三角フラスコにとり, これに任意量の安定ルテニウム塩化物, 酸化剤, NaOH 溶液および各種吸着体を加え, 揮発性ルテニウムが生成した場合, これを捕捉するためのパラフィルム(ポリブタジエン・ワックス)で上部を密閉する。⁴⁾一定時間静かに振とうした後, 溶液, 吸着体およびパラフィルムの放射能を測定する。

試料溶液には千葉県沖で採水した海水を, 酸化剤としては NaClO , KIO_4 などを用いた。

吸着体には, 主としてろ紙, 合成吸着樹脂(XAD樹脂), 活性炭を用い, 比較のためにイオン交換樹脂(Amberlite IRA-904(C1形)および200C(Na形)), シリカゲル, アルミナなどへの吸着も調べた。

海中のルテニウムの溶存状態は分光化学的方法で調べた。

【結果および考察】 得られた結果の一部を以下に示す。

^{106}Ru をトレーサーとして含む海水10mlに Ru 150 μg , 5% NaClO 20 μl , 1M NaOH 50 μl を加えた後, 各種吸着体0.1gを加えて24時間振とうした時の結果を図1に示す。さきに報告した場合¹⁾と同様に海中のルテニウムもろ紙, 粒状合成樹脂, 活性炭にはほぼ定量的に吸着される。陽および陰イオン交換樹脂にも高い吸着性を示したが無機系のシリカゲル, アルミナには吸着されないことが示された。また, 海水に ^{106}Ru を添加後の経過時間が長くなるにしたがい有機系吸着体への吸着はわずかに減少する傾向がみられたが, 約1ヶ月経過後の海水中からも約95%が吸着されることが示された。

以上の条件下におけるルテニウムの揮発はシリカゲル, アルミナを用いた場合には25%程度であるのに対し, 有機系吸着体の場合には揮発はきわめて少ないことが示された。

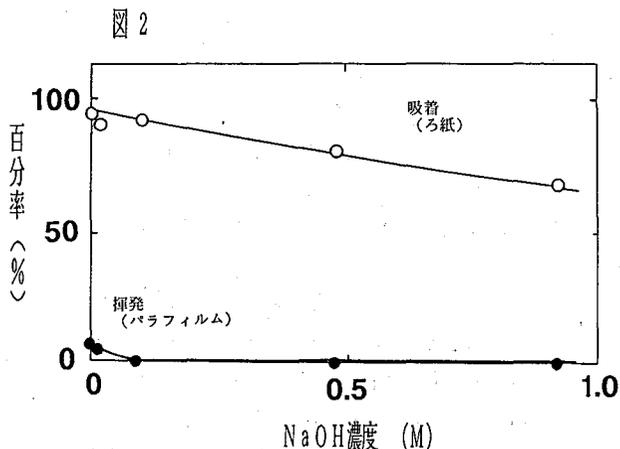
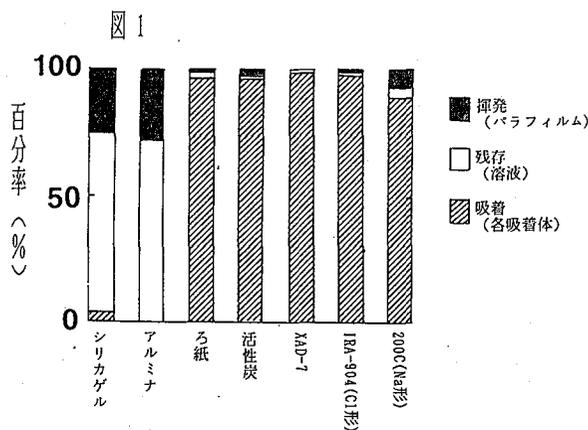
いまいきよこ, わたりかずお, たけしたひろし, もりもとたかお, いざわまさみ

また、吸着および揮発におよぼすNaOH濃度の影響を調べた結果、図2に示すように濃度が大きくなるにしたがってろ紙への吸着は減少するが揮発はされにくくなる。

以上、海水で得られた結果はさきに報告した水酸化ナトリウム溶液の場合と同様の傾向である。すなわち、酸化剤を加えることによりルテニウムは海水中で高酸化状態の陰イオンとなることが吸収スペクトルの測定から示された。また、ろ紙などに吸着されたルテニウムは、黒色を呈することから還元生成物である難溶性のRuO₂と考えられるが有機物と化学的に結合している可能性も否定できない。

このような酸化還元反応を利用するルテニウムの捕集法は、化学形の判然としない場合、たとえば海水中のルテニウムの捕集に有用と考えられる。ルテニウム担体量、NaOH濃度、酸化剤の量、温度などの関係が微妙な点が難点であるが、揮発したルテニウムはパラフィルムに定量的に、かつ選択的に捕捉される²⁾のでルテニウムを逸失する心配はない。引続き、化学種の影響、吸着・脱着条件および他核種の挙動などの検討を行い、海水中からの迅速、簡便かつ選択的な捕集法を確立したい。

- 【文献】 1) 渡利, 今井, 竹下, 伊沢; 第33回放射化学討論会(1989)
 2) 今井, 渡利, 小柳, 喜多尾, 河村; 保健物理, 25, 161(1990)
 3) 渡利, 今井, 西村, 甲田; 原子力学会誌, 28, 493(1986)
 4) 竹下, 渡利, 今井, 小泉; 保健物理, 25, 19(1990)



ADSORPTION BEHAVIOR OF HIGH OXIDATION STATE RUTHENIUM IN AQUEOUS SOLUTION(2)
 National Institute of Radiological Sciences, Kiyoko IMAI, Kazuo WATARI,
 Hiroshi TAKESHITA
 Japan Chemical Analysis Center, Takao MORIMOTO
 Japan Atomic Power Co., Masami IZAWA

(理研) ○安部静子 大久保嘉高 岩本正子 小林義男

摂動角相関測定用の無担体^{111m}Cd線源の調製について一部を日本化学会第58春季年会において報告した。ここでは、Pdターゲット中にCd^{*}と同時に生成するAg^{*}の昇華、吸着のpH依存性、水酸化鉄との共沈挙動についての知見を得たので、新しく得られたCd^{*}の結果と合わせて報告する。天然同位体組成のPdのα粒子照射により^{111m}Cd(T_{1/2}: 48.6 min)と共に生成する¹⁰⁷Cd(T_{1/2}: 6.5 h)もトレーサーとして用いたので、両者をCd^{*}と表わす。同様にα粒子照射したPd中に生成した¹⁰⁵Ag(T_{1/2}: 41.3 d)および^{106m}Ag(T_{1/2}: 8.46 d)をトレーサーとして用いたので両者をAg^{*}と表わす。

実験

理研160 cmサイクロトロンにより8 μmのPd箔を約40 MeVのα粒子で照射した。照射したPdを減圧下で電気炉を用いて加熱しCd^{*}とAg^{*}を分離した。Cold fingerにトラップされたCd^{*}とAg^{*}を1:1硝酸あるいは1:1塩酸で溶解し、トレーサとして用いた。γ線測定はGe半導体検出器を用いて行った。

結果と検討

昇華 図1に示すようにCd^{*}とAg^{*}は900°C付近からわずかに昇華しはじめ、温度と共に昇華速度が大きくなった。1050°CをこすとPdも昇華するので、1050°CでPd(Cd^{*}, Ag^{*})を加熱することにした。

1050°Cで30分加熱すると70%のCd^{*}と50%のAg^{*}が昇華した。これより、Pdターゲットを化学的に溶解することなく、Cd^{*}とAg^{*}をPdから分離できることが明らかになった。

吸着 Cd^{*}(II)のα-Fe₂O₃への吸着を0.5 M NaNO₃および0.5 M NaCl溶液を用いて行った。図2に示すようにNaNO₃とNaCl溶液では若干の吸着の差が見られ、NaNO₃からの方が低いpHで吸着しはじめた。Ag^{*}(I)のα-Fe₂O₃への吸着は、溶質による大きな差異が見られた。図3に示すように0.5 M NaCl溶液からの吸着率は0.5 M NaNO₃の場合に比較して低い。これは0.5 M NaClにおいてAgCl₂⁻が安定に存在し加水分解しにくいことを示している。pHが高くなるとAg^{*}(I)は振とう容器の器壁にも吸着することが認められた。図3におけるpH11以上の吸着率には器壁への吸着も含まれている。

共沈 図4にアンモニアによるCd^{*}(II)とAg^{*}(I)の水酸化鉄との共沈率を示す。pH7.5-9ではCd^{*}(II)はほぼ100%共沈するが、pHがこれより低くなるとCd^{*}の加水分解が不完全になり共沈しにくくなる。

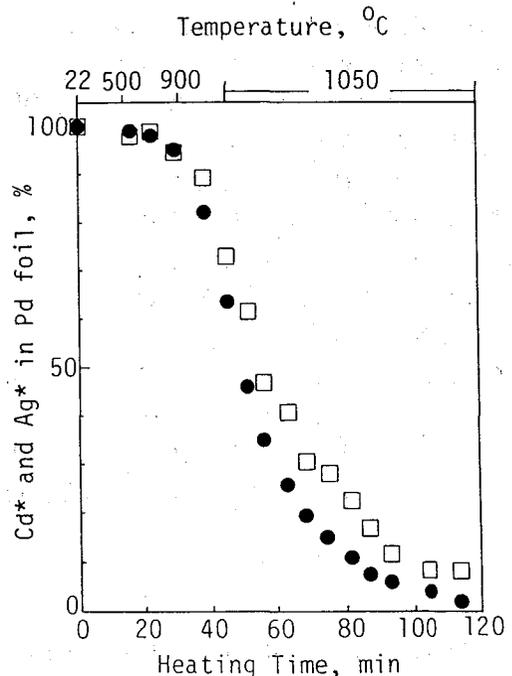


図1 α粒子照射したPd箔の減圧加熱によるCd^{*}(●)およびAg^{*}(□)の昇華

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

またpHが高くなるとアンミン錯体を形成して共沈率が低下する。

Ag(I)は水酸化鉄とほとんど共沈しない。これは Ag(I)が安定なアンミン錯体を形成するためと考えられる。これよりアンモニアによる水酸化鉄との共沈により Cd²⁺(II)とAg⁺(I)は分離可能であることがわかる。NaOHを用いて共沈を行った場合 Cd²⁺(II)は弱アルカリ性領域においてほぼ100%共沈するが、Ag⁺(I)は一部しか共沈せず、他は水相および器壁に存在し複雑な挙動を示した。

Cd²⁺(II)の吸着・共沈において器壁への吸着はほとんど認められなかったが、Ag⁺(I)をNaOHで中和した場合pHが高くなるに従い器壁への吸着が増加した。このため再現性のよい吸着率、共沈率は得られなかった。

Cdは高温では蒸気圧が高いので、減圧加熱によりPdから容易に昇華することは予想されたが、蒸気圧の低いAgもほとんどCdと同様に昇華することは予想外であった。V.I. Levinら¹⁾は中性子照射したPdから、¹¹¹Agを分離するのに、Pdを溶解し蒸発乾固を繰り返す方法を報告しているが、我々の昇華法によれば短時間で容易にAg⁺を分離することができる。さらに高価なPd箔を繰り返し使用することができる利点がある。

1) V.I. Levin, M.D. Kozluva, and A.B. Molinin, Radiokhimiya, 7, 673 (1965).

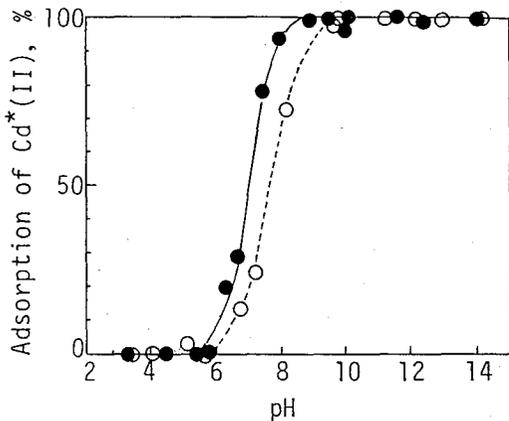


図2 0.5 mol dm⁻³ NaNO₃(●)および0.5 mol dm⁻³ NaCl(○)溶液からCd²⁺(II)のα-Fe₂O₃への吸着

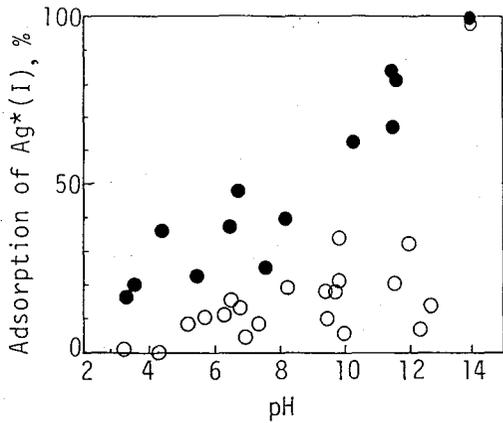


図3 0.5 mol dm⁻³ NaNO₃(●)および0.5 mol dm⁻³ NaCl(○)溶液からAg⁺(I)のα-Fe₂O₃への吸着

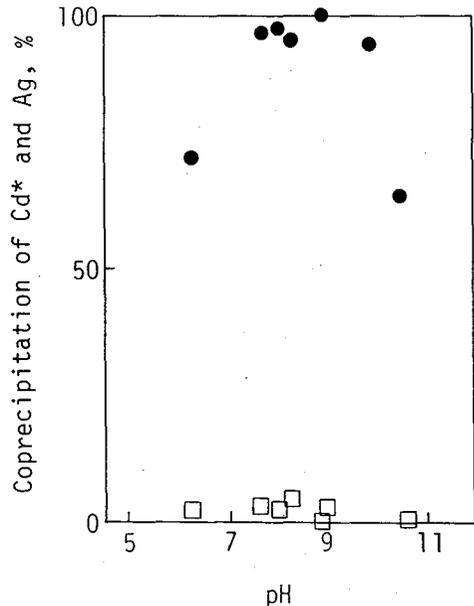


図4 アンモニアによるCd²⁺(II)(●)およびAg⁺(I)(□)の水酸化鉄との共沈

PREPARATION OF NO-CARRIER-ADDED Cd²⁺ AND Ag⁺ AND THEIR CHEMICAL BEHAVIOR

The Institute of Physical and Chemical Research, Shizuko AMBE, Yoshitaka OHKUBO, Masako IWAMOTO, Yoshio KOBAYASHI

