

# ポスター発表

第2日 9月27日(火)

---

107, 109Ag及び<sup>113, 115</sup>Inの光 $\pi$ 放出核反応(金沢大理・東京大核研<sup>1</sup>・追手門学院大経<sup>2</sup>・名古屋大理<sup>3</sup>)○羽場宏光・笠井秀彦・大浦泰嗣・坂本 浩・柴田誠一<sup>1</sup>・藤原一郎<sup>2</sup>  
・古川路明<sup>3</sup>

【序】 140MeV以上の光子と原子核との相互作用によって、 $\pi$ 中間子が放出される。この反応について、我々のグループは、放射化学的に区別可能な $(\gamma, \pi^+)$ 、及び、 $(\gamma, \pi^-xn)$ 反応に着目し、<sup>7</sup>Li～<sup>209</sup>Pbでの単一同位体のターゲットから生じる放射性核種の収率測定を行い、光子エネルギー及び標的核質量 $A_t$ による収率変化を調べてきた。 $(\gamma, \pi^-xn)$ 反応に関しては、これまで、<sup>89</sup>Yまでは<sup>51</sup>V, <sup>59</sup>Coと共に $x=0, 2, 3$ の、また<sup>127</sup>Iでは $x=0\sim 6$ 、<sup>133</sup>Csで $x=0\sim 9$ 等々の収率が得られており、 $x=0, 2, 3$ は $A_t$ 依存性から内挿的に $A_t=89\sim 127$ 間の収率推定ができるようになってきた。一方、 $x\geq 4$ に関しては<sup>127</sup>Iより軽い核には測定の容易なターゲットがない。そこで、2つの安定同位体をもつ天然存在比のAg及びInから生成するSn, Cd核種を測定し、<sup>109</sup>Agと<sup>115</sup>Inそれぞれの $x=4, 5$ 収率を求めることとした。さらに、反応の収率データ蓄積を目的とし、<sup>109</sup>Ag, <sup>115</sup>Inの $(\gamma, \pi^+)$ 反応で生成する<sup>109</sup>Pdと<sup>115</sup>Cdの放射化学的測定を行った。得られた生成収率に関して、これまでのシステムテックスとの整合性について考察する。

【実験】 Ag板と加圧成型したInCl<sub>3</sub>またはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の円盤を、ビームモニターのAu板またはAl板と共に、東北大核理研300MeV電子LINAC及び東大核研1.3GeV電子シンクロトロンから得られる制動放射線で照射した。照射後、AgターゲットからPd及びCd、InターゲットからはCd及びSnをそれぞれ化学分離し、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行った。実験及び解析の詳細は前報のとおりである<sup>[1]</sup>。

【結果と考察】 測定結果の一例として、Fig.1に<sup>a</sup>Inからの<sup>113</sup>Snの収率を制動放射線の最大エネルギー( $E_0$ )の関数として示す。<sup>113</sup>Snの生成は、Table1に示す2つの $\pi^-$ 中間子放出核反応に加えて、それぞれ二次粒子反応<sup>113</sup>In(p, n)<sup>113</sup>Sn, <sup>115</sup>In(p, 3n)<sup>113</sup>Snの寄与が含まれる。二次粒子反応の寄与は既報の方法<sup>[1]</sup>に準じて求め、図中に破線で示した。他の核種についても同様の二次反応補正を行い、得られた $(\gamma, \pi^-xn)$ 反応の収率は<sup>113</sup>Snと同じく2つの反応の和である(Table1)。このターゲット域( $A_t\geq 50$ )での $(\gamma, \pi^-)$ 収率は、 $96\pm 7\mu\text{b}/\text{eq. q.}$ と一定である<sup>[2]</sup>。この値を使えば、①, ④から<sup>115</sup>In, <sup>109</sup>Ag( $\gamma, \pi^-2n$ )が、さらにこれらの値が②, ⑤の<sup>113</sup>In, <sup>107</sup>Ag( $\gamma, \pi^-2n$ )と大きく違わない(数%以下)と仮定すれば、<sup>115</sup>In, <sup>109</sup>Agの $(\gamma, \pi^-4n)$ が求まる。【序】に述べたように、 $(\gamma, \pi^-2n)$ は $A_t=51, 59, 89$ 及び127, 133, 139, 175, 209での値があり、内挿値との比較によりこの仮定は点検できる。 $(\gamma, \pi^-3n)$ も同様の内挿ができ、かつここで求めた<sup>115</sup>In, <sup>109</sup>Ag( $\gamma, \pi^-2n$ )と<sup>115</sup>In, <sup>109</sup>Ag( $\gamma, \pi^-4n$ )の中間の値をとるはずであることを考慮すれば、適当な推量値が求められる。これを基にすると③, ⑥から<sup>115</sup>In, <sup>109</sup>Ag( $\gamma, \pi^-5n$ )が得られる。ちなみに、<sup>113</sup>Inの同位体存在比は4.3%であるが、<sup>113</sup>In( $\gamma, \pi^-xn$ )は<sup>115</sup>In( $\gamma, \pi^-(x+2)n$ )より2~5倍以上大きい可能性があり必ずしも無視できない。但し、 $(\gamma, \pi^-)$ は $(\gamma, \pi^-2n)$ の1/2程度で①はほとんど<sup>115</sup>Inによる。

以上のようにして得られた結果のうち $E_0=800\text{MeV}$ の場合をFig.2に示す。黒印は<sup>115</sup>In, <sup>109</sup>Agの $x=2, 4, 5$ 、斜線入り印は<sup>113</sup>In, <sup>107</sup>Agの $x=2, 3$ 、白抜きは他のターゲットの結果である。これまで、 $A_t$ が89から127の範囲においては測定点がなく、 $x\leq 3$ については内挿(実線)、 $x\geq 4$ については外挿(破線)に頼ってきたが、今回得られた値により、この範囲における我々のグループのシステムテックスの正当性を支持することができる。しかし、 $(\gamma, \pi^-4n)$ に関しては予想値よりも低い値となった。また、<sup>109</sup>Ag, <sup>115</sup>Inの $(\gamma, \pi^+)$ 反応収率は、 $(\gamma, \pi^-)$ と同様に $A_t\geq 50$ で一定で、 $17\pm 2\mu\text{b}/\text{eq. q.}$ と矛盾しない結果となっている。しかし、いずれも、さらに細かい $E_0$ ステップでの測定を加えて精度、確度を高める必要がある。

References

- [1] K.Sakamoto et al., Nucl.Phys.A501,693(1989); Phys.Rev.C42,1545(1990);  
 S.R.Sarkar, Ph.D.thesis, Kanazawa Univ.(1991).  
 [2] Y.Oura et al., Radiochim.Acta (in press).

Table 1	Products	Half Life	Reactions
	$^{113}\text{Sn}$	115d	$^{113}\text{In}(\gamma, \pi^-) + ^{115}\text{In}(\gamma, \pi^-2n) \dots \textcircled{1}$
	$^{111}\text{Sn}$	35.3m	$^{113}\text{In}(\gamma, \pi^-2n) + ^{115}\text{In}(\gamma, \pi^-4n) \dots \textcircled{2}$
	$^{110}\text{Sn}$	4.11h	$^{113}\text{In}(\gamma, \pi^-3n) + ^{115}\text{In}(\gamma, \pi^-5n) \dots \textcircled{3}$
	$^{107}\text{Cd}$	6.50h	$^{107}\text{Cd}(\gamma, \pi^-) + ^{109}\text{Cd}(\gamma, \pi^-2n) \dots \textcircled{4}$
	$^{105}\text{Cd}$	55.5m	$^{107}\text{Cd}(\gamma, \pi^-2n) + ^{109}\text{Cd}(\gamma, \pi^-4n) \dots \textcircled{5}$
	$^{104}\text{Cd}$	57.7m	$^{107}\text{Cd}(\gamma, \pi^-3n) + ^{109}\text{Cd}(\gamma, \pi^-5n) \dots \textcircled{6}$

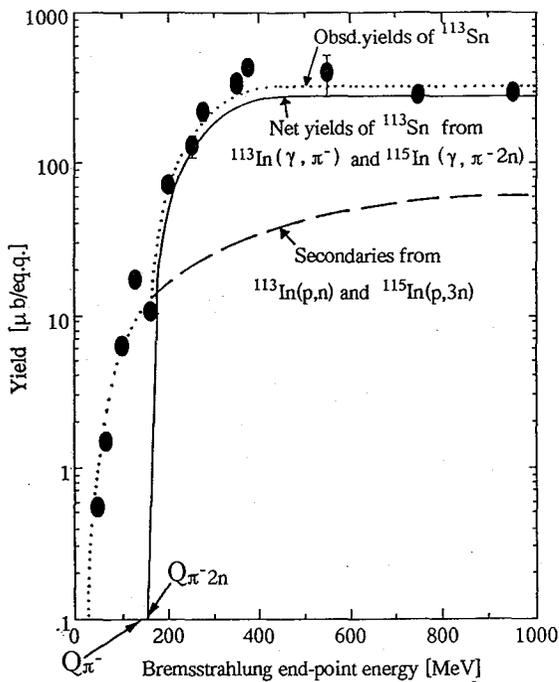


Fig.1 The observed yields of  $^{113}\text{Sn}$  from  $^{\text{nat}}\text{In}$  as a function of  $E_0$ .

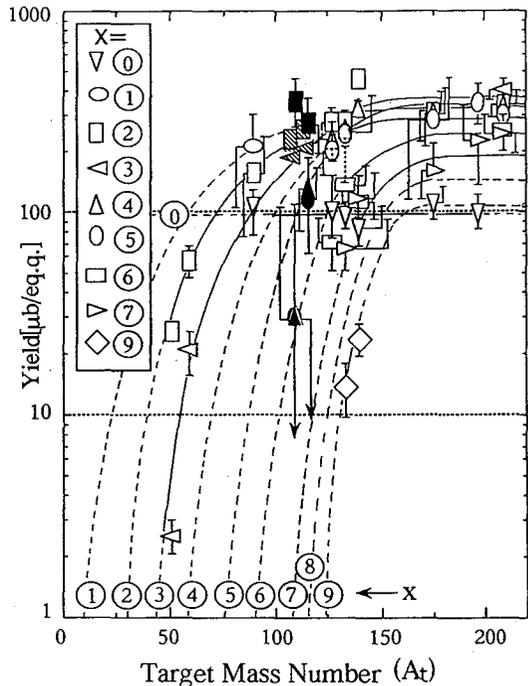


Fig.2  $(\gamma, \pi^-xn)$  reaction yields at  $E_0=800\text{MeV}$  as a function of  $A_t$ .

THE PHOTOPION REACTIONS ON  $^{107,109}\text{Ag}$  AND  $^{113,115}\text{In}$

Hiromitsu HABA, Hidehiko KASAI, Yasuji OURA, Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, Kanazawa University

Seiichi SHIBATA, Institute of Nuclear Study, University of Tokyo

Ichirou FUJIWARA, School of Economics, Otemongakuin University

Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Radiochemical yield measurements are reported for photopion reactions of  $(\gamma, \pi^+)$  and  $(\gamma, \pi^-xn)$  for  $x = 2\sim 5$  on  $^{107,109}\text{Ag}$  and  $^{113,115}\text{In}$  at bremsstrahlung end-point energies( $E_0$ ) of 50 - 1200 MeV. The measured yields have been discussed by comparing with the systematics obtained by our group.

## 金の中間エネルギー重イオン核反応における反跳生成物の角度分布

(名大理<sup>1</sup>, 阪大理<sup>2</sup>, 愛知医大<sup>3</sup>, 理研<sup>4</sup>) ○篠原 厚<sup>1</sup>, 倉知淳史<sup>1</sup>,  
向 和彦<sup>2</sup>, 佐藤嘉彦<sup>1</sup>, 桐生繁利<sup>1</sup>, 小島貞男<sup>3</sup>, 斎藤 直<sup>2</sup>, 横山明彦<sup>2</sup>,  
大久保嘉高<sup>4</sup>, 古川路明<sup>1</sup>, 安部文敏<sup>4</sup>

【はじめに】 重核と重イオンの核反応では、種々の核反応に加え多様な核分裂が起こる可能性がある。その核分裂の性質や他の反応との競合過程から、反応時におけるエネルギー分散や時間情報、及び運動量・角運動量移行などのついて調べることが出来る。中間エネルギー領域においては、核分裂は主に不完全核融合や核破碎反応の残留核が fissioning nucleus と考えられ、核破碎反応との競合過程を調べることは、この領域の反応機構の変化を研究する上で有用である。

我々はこれまで、Auと<sup>14</sup>N及び<sup>40</sup>Arの中間エネルギー領域における反応生成物を、いわゆる thick target-thick catcher 法により調べ、fissioning nucleus への運動量移行がターゲット近辺の生成物に近いことを見だし、その断面積や質量分布のエネルギー依存性から核破碎反応との競合過程を議論してきた<sup>1)</sup>。そこでさらに、核分裂起源の生成物の同定や核分裂自身の性質、及び競合過程をより詳しく調べるために、同様の反応系において生成物の角度分布を測定する実験を始めた。ここでは、今回行った実験と測定結果を報告し、現在までに得られたデータ内で上記について議論を試みる。

【実験】 照射実験は理化学研究所リングサイクロトロンE3bビームラインで行った。落送球照射用チェンバー内に、Fig. 2 に示すような内面にマイラ箔製キャッチャーを貼った円筒状の亚克力製チェンバーを設置し、角度分布測定を行った。ターゲットはスパッタリングにより作成した～300μm厚の金箔で、ビーム軸に対し27.3°に置いた。照射実験はこれまでに3回、Table 1 に示した条件で行った。反跳された生成物の角度分布は、キャッチャー箔をビーム軸について同心円状に、散乱角方向に8分割して、非破壊γ線測定により求めた。

【結果と考察】 データは現在解析中（一部測定中）であるが、<sup>14</sup>N(135MeV/u)で現在のところ34核種について角度分布が得られている。Fig. 2 に結果の例を示す。これらの生データからでも、核分裂生成物が主と考えられるもの、核破碎生成物、及びターゲット近辺の周辺反応生成物で角度分布に大きな違いが見られる。今後、同様の系でこれまでに得られ

ている平均投射運動量移行量を使って実験室系-重心系の変換をおこない、核分裂生成物の同定（成分の抽出）や破碎反応の角度分布のビーム依存性等を議論したい。

[Reference]

1) 倉知ら, 第37回放射化学討論会, 1A12 (1993).

Table 1. Irradiation conditions for Au target

Particle	Energy (MeV/u)	Irradiation duration (hr)	Number of particle*(x10 <sup>14</sup> )
<sup>40</sup> Ar <sup>14+</sup>	38	4.0	9.0
<sup>40</sup> Ar <sup>17+</sup>	95	3.4	1.6
<sup>14</sup> N <sup>7+</sup>	135	3.8	2.4

\* Full ionization of the incident ions was assumed.

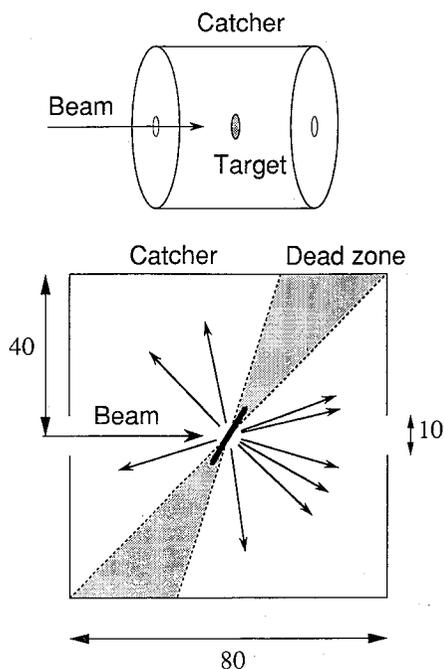
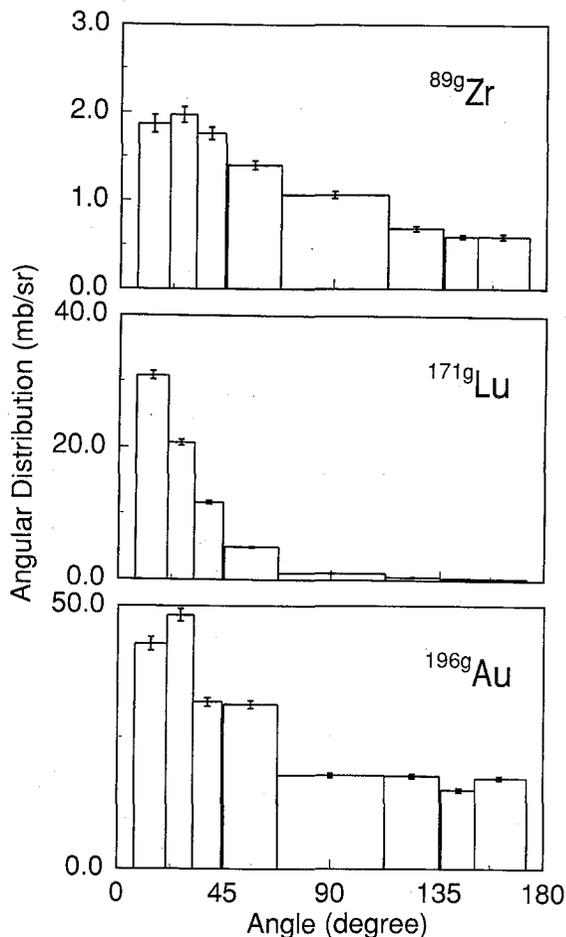


Fig. 1. Schematic view of experimental setup for angular distribution measurement.

Fig. 2. Angular distribution of some recoil products in the reaction system of  $^{197}\text{Au} + ^{14}\text{N}(135\text{MeV/u})$ .



#### ANGULAR DISTRIBUTION OF RECOIL PRODUCTS IN THE HEAVY-ION REACTION OF GOLD IN THE INTERMEDIATE ENERGY RANGE

Atsushi SHINOHARA<sup>1</sup>, Junji KURACHI<sup>1</sup>, Kazuhiko MUKAI<sup>2</sup>, Yoshihiko SATO<sup>1</sup>, Shigetoshi KIRYU<sup>1</sup>, Sadao KOJIMA<sup>3</sup>, Tadashi SAITO<sup>2</sup>, Akihiko YOKOYAMA<sup>2</sup>, Yoshitaka OHKUBO<sup>4</sup>, Michiaki FURUKAWA<sup>1</sup>, and Fumitoshi AMBE<sup>4</sup>

Faculty of Science, Nagoya University<sup>1</sup>, Faculty of Science, Osaka University<sup>2</sup>, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University<sup>3</sup>, The Institute of Physical and Chemical Research<sup>4</sup>

Angular distributions of the recoil products were measured for the  $\text{Au} + ^{40}\text{Ar}(95,38\text{MeV/u})$  and  $\text{Au} + ^{14}\text{N}(135\text{MeV/u})$  reaction systems by means of a radiochemical technique. Competition process between fission and spallation, as well as fission properties in this energy range, will be discussed on the basis of moving frame angular distributions deduced from the data.

カルボン酸中における負パイ中間子水素原子の挙動  
 — 重水素置換体を利用した選択的捕獲率の測定 —

(名大理<sup>1</sup>・阪大理<sup>2</sup>・愛知医大<sup>3</sup>・信州大教育<sup>4</sup>・高工研<sup>5</sup>)  
 ○村田千裕<sup>1</sup>・篠原 厚<sup>1</sup>・室山俊浩<sup>1</sup>・古川路明<sup>1</sup>・斎藤 直<sup>2</sup>・  
 横山明彦<sup>2</sup>・小島貞男<sup>3</sup>・村松久和<sup>4</sup>・三浦太一<sup>5</sup>

【緒言】パイ中間子水素原子 ( $p\pi^-$ ) は物質中で中性子のように振る舞い、他の原子へ  $\pi^-$  を転移させるなど独特の性質を持っている。  $p\pi^-$  は、荷電交換反応 ( $p\pi^- \rightarrow n+\pi^0$ ) で生じる  $2\gamma$  線 ( $\pi^0 \rightarrow 2\gamma$ ) の検出によって高感度で追跡することができる。本研究グループでは  $dn^-$  がほとんど荷電交換反応を起こさないことを利用し、アルコール (ROH) と水酸基を同位体置換したアルコール (ROD) の比較測定により、特定位置の水素の捕獲率を測定してきた。カルボン酸では、O-Hの結合の強い極性や、二量体としても存在していることから  $p\pi^-$  の形成や転移にアルコール以上の化学効果が見込まれる。ここでは、一連の直鎖カルボン酸 (RCOOH) とその重水素置換体 (RCOOD) についての測定結果を報告し、起源の異なる  $p\pi^-$  の状態について考察する。

【実験】実験は高エネルギー物理学研究所の12GeV陽子シンクロトロンでの  $\pi^-$  チャンネルで行った。測定試料はカルボン酸 ( $C_nH_{2n+1}COOH$ ) とカルボン酸-d ( $C_nH_{2n+1}COOD$ ) のうち  $n=1, 2, 3, 5, 7$  など、 $n=2$  以上のカルボン酸-dは、無水カルボン酸の重水による加水分解によって合成し、残りは市販品を用いた。また、水分含有量を調べ必要に応じて脱水した。測定は19.5mlの試料をアルミニウム製サンプルホルダー ( $70 \times 55 \times 45 \text{mm}^3$ ) に入れ、 $\pi^-$  強度  $2 \times 10^4 \text{s}^{-1}$  程度で2~5時間行った。荷電交換反応によって発生した  $\pi^0$  の崩壊による70MeVの  $2\gamma$  線を左右に設置した鉛ガラスチェレンコフカウンターで測定し、同時に  $\pi$  X線を上下に設置したLEPSで測定した。

【結果と考察】  $\pi$  X線のスペクトルから炭素及び酸素への捕獲率を、70MeVの  $2\gamma$  線のスペクトルから水素への捕獲率 ( $W_H$ ) を求めた。Fig. 1はカルボン酸のアルキル基の炭素の数に対する  $W_H$  の変化を示している。  $W_H(\text{RCOOD})$  からアルキル基の水素1個当たりの捕獲率 ( $R_H^c$ ) を、  $W_H(\text{RCOOH}) - W_H(\text{RCOOD})$  からカルボキシル基の水素1個当たりの捕獲率 ( $R_H^o$ ) を求めた。Fig. 2に分子中の原子1個当たりの炭素及び酸素の捕獲率と、それらと結合した水素への捕獲率との比を示す。アルコール系の測定では  $R_H^c/R_C$  と  $R_H^o/R_O$  両方が増加傾向を示していたのに対し、現在の解析結果ではカルボン酸では  $R_H^c/R_C$  が増加傾向を示しているものの、  $R_H^o/R_O$  ではばらつきが大きく増加傾向を示していない。この結果からアルコール及びカルボン酸のアルキル基の水素には離れた原子への転移 (external transfer) の影響がみられるが、カルボン酸のカルボキシル基の水素には external transfer の寄与はほとんどないと考えられる。

今後は、より詳細な解析を行い、カルボン酸の化学的性質にも着目しながら考察を進めていく予定である。

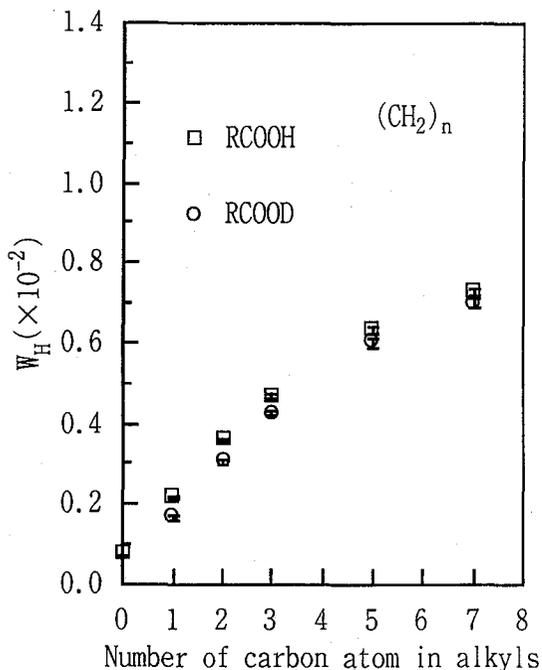


Fig.1 Charge exchange probabilities ( $W_H$ ) as a function of the number of carbon atoms of carboxylic acids

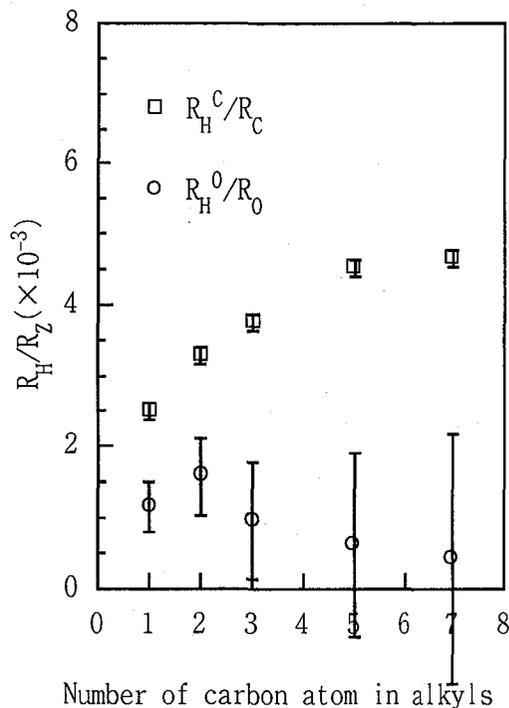


Fig.2 Capture ratios of hydrogen to carbon atom and oxygen atom.

BEHAVIOR OF PIONIC HYDROGEN IN CARBOXYLIC ACIDS — SELECTIVE MEASUREMENTS BY USING DEUTERATED COMPOUNDS —

Chihiro MURATA, Atsushi SHINOHARA, Toshiharu MUROYAMA, Michiaki FURUKAWA,  
 Faculty of Science, Nagoya University  
 Tadashi SAITO, Akihiko YOKOYAMA, Faculty of Science, Osaka University  
 Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University  
 Hisakazu MURAMATSU, Faculty of Education, Shinshu University  
 Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

The  $2\gamma$ -rays from  $\pi^0$  decay and pionic X-rays were measured for a series of normal carboxylic acids and the deuterated ones. Capture ratios of hydrogen of the carboxyl group to oxygen atom indicated no contribution of external transfer. The result do not agree with the previous studies for alcohol system, where external transfer has been observed. The transfer mechanism on the carboxylic acid system will be discussed from transfer parameters.

## 重イオンラザフォード散乱の防災への応用

(東京消防庁調査課<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>・環境研<sup>3</sup>)佐藤和広<sup>1</sup>・本田弘夫<sup>1</sup>・牛丸順詞<sup>1</sup>・矢野倉実<sup>2</sup>・○荒谷美智<sup>3</sup>

## (はじめに)

製造物責任法の成立に見られるように、現代市民社会においては消費者としての生活者の立場を守ることは、科学技術の基本的な役割の一つとなる。企業、すなわち生産者は、高度先端技術で”武装”して生産しているが、消費者の方は素手であるに等しい。従って消費者のための原因究明機関もまた、生産者と同等またはそれ以上に、高度先端技術で”武装”していなければ、上記法律の主旨は生かされないであろう。我々は、種々の生活資材にかかわる火災の原因究明において、理化学研究所の重イオン線型加速器によるラザフォード散乱を応用して、問題解決の糸口をつかんだので報告する。

火災は、生活の場における無機物や有機物の酸化現象であり、キーエレメントとして酸素に着目した。例えば、ある器具が火災原因として機能したかどうかを判定する場合、その器具の特定金属部分における酸素原子の表面層での深度分布に着目した。

## (実験)

火災原因から見ると、ガステーブルに起因した火災が毎年3位以内に位置し、近年普及してきた”押すだけ”方式のガステーブルでは、火災時の使用状態の判定が困難である。このため試料としては、”押すだけ”方式のガステーブル器具栓内部の金属棒を用いた。この場合、点火スイッチを押すと器具栓内部の金属棒(真鍮製、全長39.5mm、直径3mm)が内側に移動し、固定されるが、その移動距離はわずか2mmである。このガステーブルが出火時に使用状態であったならば、火災原因として機能したことが考えられ、使用状態になれば、被災物として焼損したことになり、火災原因とは考えられない。東京都内の火災現場から、東京消防庁調査課の調査員が採取してきた、焼損ガステーブルの真鍮棒に重イオンラザフォード散乱分析を行った。

ラザフォード散乱の一つの特徴は、非破壊分析法であり、証拠物件を保存できることは非常に有効である。しかし、種々の火災現場の状況により、表面にスス等の付着物が確認され、この付着物自体が一つの情報でありうるが、真鍮表面層のごく浅い範囲に分布する酸素原子を見るため、付着物は除去することとした。まず、アセトン中で超音波洗浄し、付着物が残す場合には、市販の歯磨き粉を使用し、キムワイプを用いて軽く拭き取る方法をとった。要するに金属酸化層以外のものを、穏やかに取り除くという考え方である。

真鍮成分原子は亜鉛と銅であり、それらの同位体は相互に重なっているため、成分金属原子の合計に対する酸素原子の個数の比で比較するのに充分重ければ良いということから、入射重イオンとして1核子あたり1MeVのアルゴンイオンを用いた。真鍮棒は、問題の2mmの部分を上にして、下で固定し、全体を上下に移動して測定することとし、入射ビームの形を、上下0.2mm、幅2mmの四角形とした。1m散乱槽の中心に上記試料を固定し、ビームの入射方向に対して30度、195mmの位置に検出器A、入射方向40度、350mmの位置にビームモニター用検出器Bを配置した

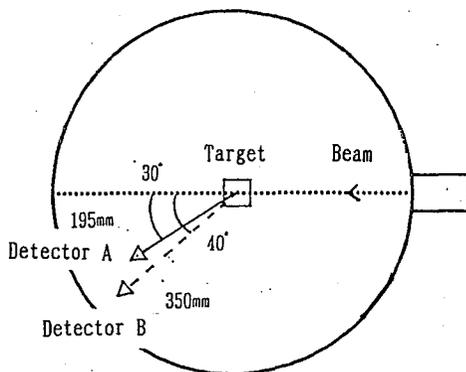


Fig. 1. Experimental apparatus.

(図1)。スペクトルは、検出器Aに反跳された酸素原子、炭素原子、水素原子、の表面層での深度分布、従って、火災時の熱による各元素の拡散パターンに対応している。

(結果と判定方法)

結果の一例を図2に示した。この図は、使用中の状態では火災を実際に起こして作製した典型試料である。真鍮棒は、2mm押し込まれており、火災の進行により、点火摘みが脱落し、元に戻る部分である。これは、全長39.5mmのうち5.5mmから7.5mmまでに相当する。この部分をBで示した。0から5.5mmまでは、火災以前から鎮火後まで空気中に出ている。この部分をAで示した。残りの7.5mmから39.5mmまでは終始、器具栓の内部にあり、空気には直接触れない。これをCで示した。A帯域では4.0mm、B帯域では7.0mm、C帯域では23.5mmの各点を代表点として測定した。スペクトルの酸素の領域について、真鍮成分原子数に対する酸素原子数の比を計算して図示したものが図3である。この比は、 $B > A > C$ となっている。一方、ススの付着は、 $A > B > C$ の順であった。これは次のように解釈できる。A帯域では、火災のはじめからススの付着を多く受け、真鍮表面と酸素は接触しにくい。B帯域では、火災中期から器具栓内部にあった新鮮表面が外に露出するため、高温空気に接触するため酸化が進行し易い。C帯域では終始、真鍮棒が器具栓内部に収納されているため火災雰囲気さらされることがなく、酸化の程度もススの付着も少ないことが考えられる。

次に、実際の火災現場の焼損がガステーブルから採取した真鍮棒で同様に測定したスペクトルから、真鍮成分原子に対する酸素原子比を計算し、上述の典型試料と比較検討する。もし、典型試料と同一の傾向が見られれば、B帯域の存在により、火災原因として機能したガステーブルであると推定される。

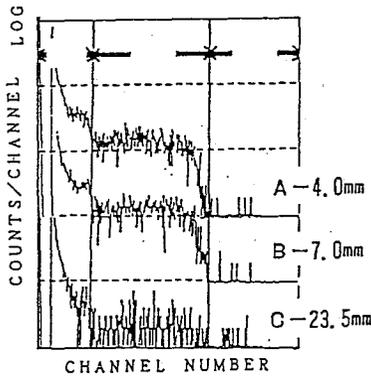


Fig. 2. Spectra for standard samples prepared in an artificial fire.

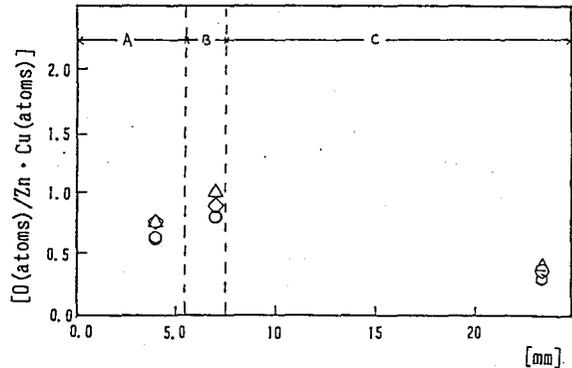


Fig. 3. Oxygen atoms distribution in the surface layer of brass rod.

References

1. K. SATO, H. HONDA, J. USHIMARU, M. YANOKURA and M. ARATANI., Symp. Fire Science and Engineering., pp. 62-65, 1994

HEAVY-ION RUTHERFORD SCATTERING APPLIED TO THE FIRE INVESTIGATION  
Kazuhiro SATO<sup>1</sup>, Hiro-o HONDA<sup>1</sup>, Junji USHIMARU<sup>1</sup>, Minoru YANOKURA<sup>2</sup> and Michi ARATANI<sup>3</sup>.  
<sup>1</sup>Tokyo Fire Department, <sup>2</sup>The Institute of Physical and Chemical Research, <sup>3</sup>Institute for Environmental Sciences.

Heavy-ion Rutherford Scattering (HIRS) has been applied to the investigation of fire causes. Recently, fires caused by one-push type of gas tables have increased in number, and occupied ranks within the upper third in the metropolitan region. The one-push type of gas tables are difficult for us to decide to be responsible for the fire initiation. We employed a force-propagating brass rod of the gas table as a sample for HIRS, and were able to find whether the gas table acts as a fire cause or not due to the distribution of oxygen atoms in the surface layer of the brass rod.

## Ge スペクトロメータの精密エネルギー較正

熊大工 岸川 俊明

## 1. 緒言

ガンマ線（素粒子原子 X 線）のエネルギーは、核種（素粒子原子）の励起状態を示す重要な特性である。常用の較正法により構築されたエネルギーチェーンに偏りのあること[1]が報告されて以来、その再構築が急務となっている。本研究は、同軸型 Ge 検出器ガンマ線スペクトロメータの新しいエネルギー較正法の開発を目的とする。本報告では、参照標準エネルギーの現状および光子スペクトロメータの精密エネルギー較正法について述べる[2]。

## 2. 実験

スペクトロメータは、通常の単検出器つきの他、原研東海研のJRR-3M中性子ガイドビーム（冷中性子）に設置されているGe/BGO検出器付き即発ガンマ線分析装置を用いた。参照標準線源には<sup>192</sup>Irおよび塩化ビニリデン（<sup>1</sup>H(n,γ)および<sup>35</sup>Cl(n,γ)即発ガンマ線）を用いた。精密バルサーにはBNC製PB-4を使用した。

## 3. 結果および考察

(1) 参照標準エネルギー 光子の参照標準エネルギーの取り扱いには、次の経緯がある。

1978年以前：	電子静止質量尺度	標準	<sup>198</sup> Au (411.794 ± 0.008 keV)
1978年以降：	波長尺度	標準	<sup>198</sup> Au (411.804 41 ± 0.000 11 keV)
1986年以降：	波長尺度	標準	<sup>198</sup> Au (411.807 59 ± 0.000 01 keV)

ただし pre-1986換算係数は $E\lambda = 1.239\ 852\ 0 \times 10^{-6} \text{ eV m} \pm 2.6 \text{ ppm}$ で、post-1986では換算係数 $E\lambda = 1.239\ 842\ 44 \times 10^{-6} \text{ eV m} \pm 0.03 \text{ ppm}$ が採用されている。

(2) エネルギー値の偏り 1978年の尺度の変更に際して、当時、エネルギーの偏りが25ppmある、とみなされ、ガンマ線スペクトロメトリーによる新たなエネルギーチェーンの構築がすすめられた。ところが、図1（壊変γ線）および図2（即発γ線）に示すように、γ線スペクトロメトリー（慣用エネルギー較正法による）と分光結晶法によるエネルギー値を次式

$$\text{ピーク差インデックス} \quad \delta(E) = c_w \Delta x_p / \Delta E - 1 \quad (1)$$

$$\text{ピークインデックス} \quad \delta(E) = c_w x_p / E - 1 \quad (2)$$

によって比較すると、明らかに偏りが見られた。このことは、現在得られているほとんどの核種の励起順位エネルギーに偏りのあることを意味する。一方、素粒子原子 X 線のエネルギー値を理論値と同様に比較すると、図3に示すように、同様の偏りが見られる。

(3) 精密エネルギー較正 新しいエネルギー較正の概念を図4に示す。エネルギー較正とは、光電ピークを形成する装置関数に畳み込まれている正規分布の中心位置（セントロイド $x_c$ ）と<sup>86</sup>Krの606nm基準で得られている光子のエネルギー $E$ とを対応つけることである。

(4) システム較正 スペクトロメータのシステム較正とは、システムの非比例性の補正である。このために精密バルサーを使用する。バルサー信号は正規分布とみなし、その中心（セントロイド）をバルサーの出力電圧と対応づけた。バルサーのゼロ出力電圧は較正不能のため電圧  $A(x)$  がチャンネル $x$ に対して直線関係にあるとみなし、オ

フセットポイント $-x_0$ を比例の原点とみなした。非比例性の補正曲線は平滑化スプライン関数で近似した。

#### 4. まとめ

参照標準エネルギーには波長尺度のエネルギー値が採用できる。精密エネルギー較正はエネルギーと装置関数に畳み込まれている正規分布のセントロイドととを対応つける。

- 文献 [1] T. Kishikawa, J. Nucl. Sci. Tech., 28 (1991) 487.  
 [2] T. Kishikawa, 1994 Symp. on Radiation Measurement and Application (Michigan, 1994); idem, Nucl. Instr. and Meth. (1994) in press.

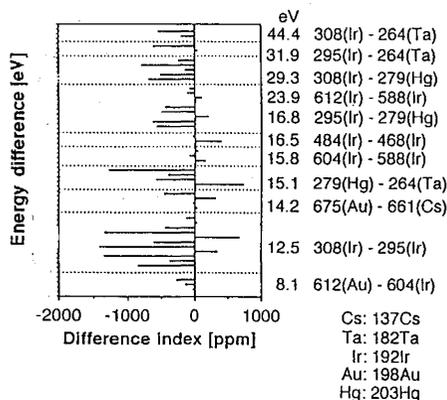


図 1

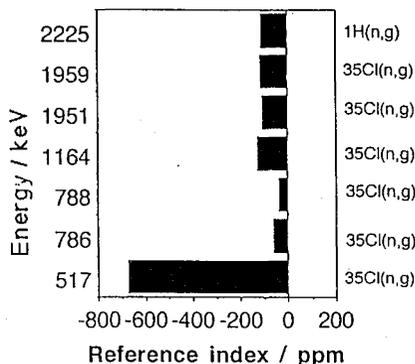


図 2

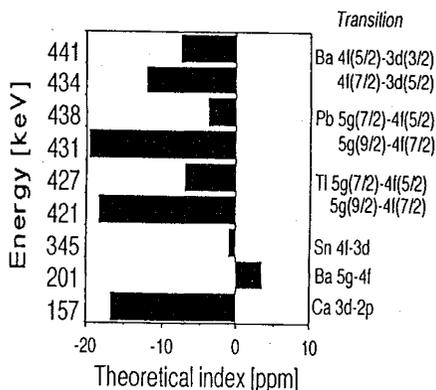


図 3

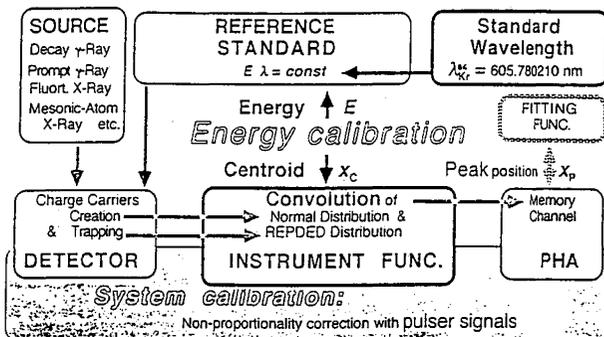


図 4

## PRECISE ENERGY CALIBRATION OF GAMMA-RAY SPECTROMETER WITH A Ge DETECTOR

Toshiaki KISHIKAWA, Faculty of Engineering, Kumamoto University

Present status of the reference standard energy of photon is summarized. Deviations of photon as well as muonic-atom X-ray energies are demonstrated for several nuclides and atoms, respectively. Principal method of the system calibration for a precise energy measurement is described.

$^{235}\text{U}$ の崩壊 $\gamma$ 線の精密測定

(動燃大洗AGF) ○小山真一・大塚優子、吉川勝則

(東北大金研) 三頭聰明・鈴木吉光、渡部 信

(東北大核理研) 大槻 勤・笠木治郎太

## 1、はじめに、

$^{235}\text{U}$ の崩壊 $\gamma$ 線として同定されている最も強度の大きい185keVの $\gamma$ 線は、Fig. 1に示すように $^{231}\text{Th}$ の-5/2(漸近量子数[752]の中性子軌道)から基底状態(+5/2)への遷移であり、その放出割合は54%であるとされている。しかし、このレベルへの直接の $\alpha$ 遷移は僅か4%であるとされ、高い励起レベルからの $\gamma$ 遷移は確認されていない。この崩壊図の矛盾を解決するためには、同位体純度の良い $^{235}\text{U}$ 線源を用いて $\alpha$ 線と $\gamma$ 線の精密測定を行い、崩壊図を修正することが必要である。エネルギー185keVの $\gamma$ 線は、測定しやすく強度も十分に大きいので、ウランの加工・濃縮工程等でのルーチン測定に利用可能と考えられるが、その測定法を確立し基礎づけるためには、崩壊図の矛盾を解決する必要がある。

我々は、99.94%の同位体純度の $^{235}\text{U}$ を使用する機会に恵まれたので、それを用いた $\gamma$ 線の精密測定と $\alpha$ ・ $\gamma$ 同時測定を行い、矛盾の確認とその解決の糸口を検討した。

## 2、実験

公称濃縮度99.96%の $^{235}\text{U}$ は、その同位体組成を表面電離質量分析によって確認した後にSSB検出器による $\alpha$ 線スペクトル測定によって放射化学的純度を検証した。その結果、壊変系列核種の $^{231}\text{Pa}$ の存在が認められたので、イオン交換法によってそれを除去した後に測定に供した。

2、1  $\gamma$ 線スペクトル測定

$\gamma$ 線スペクトル測定には、高純度プレーナ型Ge検出器を利用した。

$^{231}\text{Pa}$ を除去した $^{235}\text{U}$ 中にも半減期25.51時間の $^{231}\text{Th}$ が成長し、26keV, 20keV, 13keVの $\gamma$ 線を放出し $^{235}\text{U}$ の20keV付近の $\gamma$ 線の測定を妨害する。そこで、塩酸系の陰イオン交換法で $^{231}\text{Th}$ を分離除去し、その直後からの経過時間による $\gamma$ 線スペクトルの変化を追跡観測した。

2、2  $\alpha$ - $\gamma$ 及び $\gamma$ - $\gamma$ コインシデンススペクトル測定

$^{231}\text{Pa}$ を除去した約2mgの $^{235}\text{U}$ を、厚さ1mmの高純度(5N)Al板に直径23mmに電着し、有感層150 $\mu\text{m}$ のSSB検出器と0.5mmのBe窓を持った $\gamma$ -X検出器及び同軸型高純度Ge検出器との $\alpha$ - $\gamma$ (X)及び $\gamma$ - $\gamma$ (X)コインシデンススペクトル測定を行った。測定データは、それぞれの $\alpha$ - $\gamma$ (X)及び $\gamma$ - $\gamma$ (X)コインシデンスマーカー付きエネルギーリストとして記録され、その解析は現在も進行中である。

## 3、実験結果

最も $\alpha$ 線放出割合の大きい4.4MeV $\alpha$ 線と同時計数される、約20keVの光子を直接測定す

ることができた。その $\gamma$ 線は、 $^{235}\text{U}$ の精製後一定の強度（放出率約1.3%）を保ち、 $^{231}\text{Th}$ の壊変に帰属するものではない。又、エネルギー的に $^{231}\text{Th}$ の内部転換電子放出に伴うLx線にも帰属させることはできない。これらのことより、約20keVの光子は205KeV励起レベルから185KeVレベルへの $\gamma$ 遷移による19.6KeVの $\gamma$ 線であると結論できる。その放出割合の推算値は1.3%であり、185KeV $\gamma$ 線の放出割合をかなり大きく修正できるが、M1-E2混合の内部転換を考慮しても、実測文献値の54%を説明するには不十分であり、 $\alpha$ 崩壊の分岐比を含めた崩壊図そのものの見直しが必要と思われる。

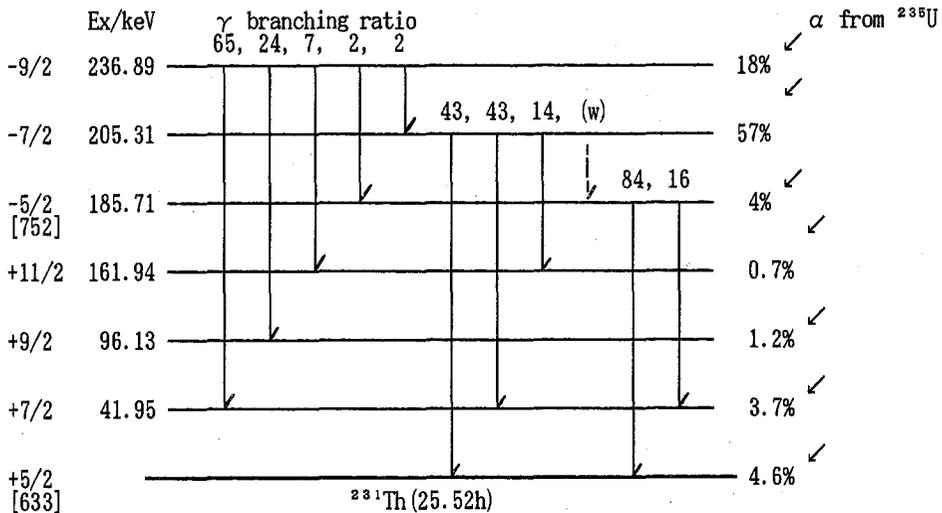


Fig.1  $\gamma$ -transitions of  $^{231}\text{Th}$  (According to "Table of Isotopes" 7th edn.)

PRECISE OBSERVATION OF THE  $\gamma$ -RAYS ASSOCIATED WITH THE  $\alpha$ -DECAY OF  $^{235}\text{U}$  Shinichi KOYAMA, Yuko OHTSUKA and Katsunori YOSHIKAWA, Oarai engineering Center, Power Reactor Nuclear Fuel Developing Corporation. Toshiaki MITSUGASHIRA, Yoshimitsu SUZUKI and Makoto WATANABE, Institute for Materials Research, Tohoku University. Tsutomu OHTSUKI and Jirouta KASAGI, Nuclear Science Laboratory, Faculty of Science, Tohoku University.

By using highly enriched  $^{235}\text{U}$  and high purity germanium detector with thin Be entrance window, the  $\gamma$ -ray spectra of  $^{235}\text{U}$  were observed. The emission of 19.6 keV  $\gamma$ -ray that might be assigned to the transition from 205keV state(-7/2) of  $^{231}\text{Th}$ (-7/2) to 185keV state(-5/2) was clearly observed. The  $\alpha$ - $\gamma$  coincidence data strongly support the above assignment. The rate of emission was determined to be about 1.3%. This is the first report of the emission rate but the rate seems to be too small to explain the large emission rate of the main 185keV  $\gamma$ -ray of  $^{235}\text{U}$ .

## コンピュータを用いた $\gamma$ 線解析について

○小林貴之、友坂匡一郎、野崎正

(北里大衛生)

### はじめに

放射化分析や環境放射能測定などで $\gamma$ 線測定を行なった場合、オフラインでコンピュータを用いた $\gamma$ 線解析を行なうのが一般的である。また科学技術庁からもコンピュータを用いた環境放射能の $\gamma$ 線解析についての解説書<sup>1)</sup>(以下科技庁マニュアル)が発行されている。 $\gamma$ 線解析プログラムは測定器購入時に付属するものもあれば、ユーザが自作したものもある。また動作環境も大型計算機で動作するものもあればパソコンで動作するものもある。現在、ワークステーションやパソコンの処理能力が飛躍的に向上したのに伴い、以前では大型計算機でしか動作しなかったプログラムや多岐の解析計算もパソコンレベルで動作するようになった。今回ワークステーションを用いた $\gamma$ 線解析プログラムを作成するにあたり、数種類の $\gamma$ 線プログラムのプログラムソースやプログラムを実際に使用する機会があったので、これらのプログラムの比較を行なった。

### 解析方法の比較

今回比較した $\gamma$ 線解析プログラムは7種類である。それぞれ利用にあたって入力するパラメータにより解析結果が異なるので、最適条件ですべてのプログラムを実行できていない可能性が充分ある。またデータファイルにプログラム固有の情報を記述してあるものがあり、今回作成したプログラムでデータファイルを変換する場合著作権が問題になると考えられた。

したがって今回個々のプログラムの名称は明記せず、それぞれA~Gとする。

最初にそれぞれのデータの解析方法を参考文献、ソフトに付属するマニュアルおよびソースコードを用いて比較した。エネルギー校正曲線はプログラムGのみ1次直線で行なっている。プログラムC、Fは3次以上の多項式を次数指定して利用できるようになっているがほとんどのプログラムは科技庁マニュアルで推奨している2次曲線を利用している。またプログラムAは補完法で行なっていた。

ピークサーチはほとんどが科技庁マニュアルにある平滑化2次微分法を用いているが中にはプログラムEのように1次微分のものもあった。

ピークフィッティングはほとんどがガウスフィッティングにテーリングを付加した形となっている。プログラムBとDは低エネルギーサイドのみのテーリングであり、プログラムAは低・高両サイドにテーリングを付加している。

### データを用いた比較

これらのプログラムに対し、仮想2成分スペクトルデータ、Eu-152、JB-1を放射化したものを解析データとして利用した。

今回それぞれのプログラムは読み込むデータファイル形式が異なるが多かったのでデータファイル変換プログラムを作成した。このプログラムはFortanで作成しデータのヘッダからデータ形式を推定するが、ユーザの指定でデータ形式を指定することもできる。出力フォーマットは国内で一般的に利用されているデータフォーマット(4種類)とタブ区切りテキストファイルに対応している。

7種類のプログラムに対して次のような仮想スペクトルを作成し比較を行なった。最初にCs-137線源を用いて基準ピークを作成した。このピークに対しカウント数が基準ピークに対して1/100,1/50,1/20,1/10,1/5のピークを作成した。これらを最初の基準ピークの中心からFWHM値に0.2,0.5,0.7,1.0,1.2,1.5,2.0,2.5をそれぞれ掛けた値をオフセット値とし平行移動させコンピュータ上で足し合わせ仮想の2成分ピークを作成した。このデータをそれぞれのプログラムで解析した。解析結果はオフセット値が小さく左側の成分の解析結果に差が見られた。

またEu-152と放射化したJB-1のスペクトルを用いてデフォルト値で解析を行ない、ピーク位置、ピーク面積、FWHMについてデータを比較した。これらのデータは誤差範囲以上に異なる場合が見られた。

以上の解析結果の詳細は講演で報告する。

- 1)ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー 平成2年改訂  
科学技術庁
- 2)P. A. Aarnio, J. T. Routti and J. V. Sandberg, J. of Radioanal. and Nucl. Chem  
124(1988)457
- 3)E. Von Merrwall, M. D. Gawlik, Comp. Phys. Comm. 7(1974)309
- 4)M. T. Mercier, M. J. Koskelo, J. of Radioanal. Nucl. Chem. 160(1992)233

Analysis of  $\gamma$ -ray spectrum using computer aid.

Takayuki KOBAYASHI, Kyouichirou TOMOSAKA, Tadashi NOZAKI (School of Hygenic Sicences, Kitasato Univ.)

Algorithm of seven kinds of  $\gamma$ -ray spectrum analytical software which operated on the computer was compared.

The accuracy of the analysis and output data of Eu-152 spectrum was compared by using their program. And made virtual data was analyzed by using Cs-137 by their program and output data was compared.

# ガンマ線カタログ1992

(金沢大理・新潟大理) ○浜島靖典・工藤久昭

## 【はじめに】

近年パーソナルコンピュータ(PC)の処理能力が急速に進歩し、ガンマ線測定データの保存やその後処理(特にピーク検出や面積計算)に用いられている。核種の判定も行おうとすると核データが必要になる。PCで自由(無料で)に利用できるものにはGAMCAT<sup>1</sup>が公開されているが、日本ではあまり利用されていない。

現在よく用いられている核データの一つにAtom.Data Nucl.Data Table(1983)<sup>2</sup>のガンマ線カタログがあるが、PCでの利用にはデータの入力が必要になる。そこで今回全てのPC(PC98,DOS/V,MAC)で利用可能な最新の核データを公開し、あわせてこの核データを簡単に利用できるviewerや核種判定ソフト(PC98,及びその互換機用)も公開することにした。

## 【核データ】

核データは、核構造・崩壊データに関する国際ネットワークのために米国ブルックヘブン国立研究所にある米核データセンター(NNDC;インターネットアドレス [bnlnd2.dne.bnl.gov\(130.199.112.132\)](http://bnlnd2.dne.bnl.gov))が維持している評価済み核構造データファイル(ENSDF;1992年)を用い、放射線測定に必要なデータのみを抽出した。約2400個の核種(半減期,壊変様式),約54000本のガンマ線エネルギー,分岐比データが含まれている。

## 【ファイル構成】

基本データは全てのPC使用者が利用できるように、元素毎に103個のASCIIファイル(xx.GCT;xxは元素記号,全部で約1.5Mbyte)にした。従って使用者は自由にデータの修正・加工ができる。さらに核種の判定のため全てのガンマ線をエネルギー順に並べたBINARYファイル(ALL\_NUCL.ELF;約2.5Mbyte,分岐比5%以上の縮小版BR\_GT5P.ELF;約450kbyte;データ構造公開)を作った。

今回公開のPC98及びその互換機用のviewer等のMS-DOSソフトは、スペクトル解析(GCAL\*.EXE),核データ検索(ANALSPC\*.EXE),核種自動判定(PKSRCH\*.EXE),およびいくつかのデータ打ち出し用のutilityである>(\*はversionを示す数字が入ることがある。)

### 【データの保守・更新】

データの保守・更新はインターネットで行う。金沢大学のanonymous ftp site (kipcftp.ipc.kanazawa-u.ac.jp(133.28.27.1))の/pub/MSDOS/の下の, nucldata/a2zにGCTファイル他をuploadする。nucldata dirにあるupdate.doc等を参考にされたい。また金沢大学のgopher site, WWW siteでの公開も予定している。

### 【初回のデータ配布】

インターネット未接続利用者のため、初回のみフロッピーディスクでの配布を行う。配布希望者は、ディスク2枚を入れ、宛先を記入した返信用封筒(必ず必要料金の切手添付のこと)を用意されたい。討論会会場でポスターセッション中に受け付ける。

### 【お願い】

この核データの間違いを発見された方は下記まで連絡してください。

また、この核データを利用した検索・解析・核種判定ソフト等を作成された方、及び、この分野の関連ソフトを既に作成もしくはこれから作成される方は、利用者の便宜を図るため、金沢大学のanonymous ftp siteで、ぜひソフトの公開をお願いします。こちらも下記まで連絡してください。

連絡先 E-mail: hama@icewsl.ipc.kanazawa-u.ac.jp

FAX : 0762-64-5742(浜島)

### References

1. W. Tepel and H. -W. Muller, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **A286**, 443-446(1990).
2. U. Reus and W. Westmeier, *Atom. Data Nucl. Data Table* **26**, 1-406(1983).

### GAMMA-RAY CATALOG 1992

Yasunori HAMAJIMA and Hisaaki KUDOH, Faculty of Science, Kanazawa University,  
Faculty of Science, Niigata University

Gamma-ray catalog database was compiled from ENSDF(evaluated nuclear structure data file) of NNDC(National Nuclear Data Center,BNL,USA), adapted for personal computers. This database consists 103 element ASCII files containing over 2400 entries and over 54000 gamma-ray lines, viewer and utilities, and uploads at anonymous ftp site of Kanazawa University(kipcftp.ipc.kanazawa-u.ac.jp(133.28.27.1)/pub/MSDOS/nucldata/a2z).

## 低温マトリックス単離したスズ化合物のメスバウアー パラメータと分子軌道計算

(東大理) ○山田康洋・尾中一哉・富永 健

1. 序 低温マトリックス中に単離した化学種のメスバウアースペクトルからは、電子状態、構造、分散状態に関する情報が得られ、不安定な化学種の合成や、低温における反応・合成の研究に重要な知見が得られる。われわれは、低温における無機化合物の光化学反応の解明や、新しい不安定化学種の合成を目的として、これまでにさまざまな化合物のマトリックス中での光化学反応について報告し、メスバウアーパラメータと分子軌道計算の比較をおこなってきた。メスバウアーパラメータの実測値と分子軌道計算の値を比較することにより、化合物の詳細な電子構造の解析が行えるばかりでなく、未知化学種の同定や構造決定に応用できる。ここでは、低温マトリックス単離したスズ化合物  $\text{SnCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) についてメスバウアーパラメータから得られるスズ核位置での電子密度・電場勾配の実測値と、分子軌道計算によって得られる理論値との比較・検討を行った。メスバウアーパラメータと分子軌道計算の比較を通して、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の紫外光照射により生じる  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  と  $(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)_2$  の構造を推定した。

2. 分子軌道計算 分子軌道の計算は、東京大学大型計算機センターのHITAC-VOS3上のGAUSSIAN86を用い、最小基底関数STO-3Gを主に使用した。メスバウアーパラメータの異性体シフト( $\delta$ )は核位置での電子密度を反映している。目的とする試料のスズ核位置での電子密度( $\rho(0)$ )を計算により求め、異性体シフトと対応させた。GAUSSIANプログラムでは相対論の効果を考慮していないので、いくつかの電子配置を持つスズ原子について電子密度を求め、その結果をもとに相対論の効果を補正した。また、四極分裂( $\Delta E_Q$ )の値はスズ核位置での電場勾配を反映し、スズ核の四極子モーメント( $Q$ )が求められれば、電場勾配の計算値から直接にメスバウアーパラメータの四極分裂の値を計算することができる。

3. 結果と考察 一連のスズ化合物  $\text{SnCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) の気相での構造は既知であり、マトリックス単離されたこれらの試料のメスバウアーパラメータと対応させることにより、電子密度と異性体シフト (図1)、電場勾配と四極分裂 (図2) の相関を見た。その結果、最小基底関数STO-3Gを用いても、良い相関がみられることが示された。電場勾配と四極分裂の関係から見積もられるスズ核の四極子モーメントの値は  $Q = -0.2$  barn となる。MINI-4や(521111111/4111111/3111)などの、より大きな基底関数を用いることにより、相関がさらに良くなり、電場勾配と四極分裂から求められる  $Q$  の値が大きくなる傾向がみられた。

次に、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の光照射によって生成する、構造が知られていない化学種  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  ( $\delta = 1.3$  mm/s,  $\Delta E_Q = 2.8$  mm/s) と  $(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)_2$  ( $\delta = 1.3$  mm/s,  $\Delta E_Q = 5.0$  mm/s) について計算を行った。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  について閉殻構造( $S=0$ )を仮定して構造最適化すると図3aのような構造となるが、開殻構造( $S=1$ )を仮定すると図3bのような  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  面が  $\text{Sn}-\text{C}$  に対して曲がった構造が安定となる。マトリックス単離された化学種は必ずしも気相の構造 (分子軌道計算の構造最適化によって見積もられる構造) をとるわけではなく、マトリックス効果を受けて歪みを持っているが、これに近い構造をとると考えられる。開殻の  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  の構造 (図3b) をもとに、メスバウアーパラメータの実測値と計算値が合うように構造を補正し最適化を行った。また、環状構造を持った

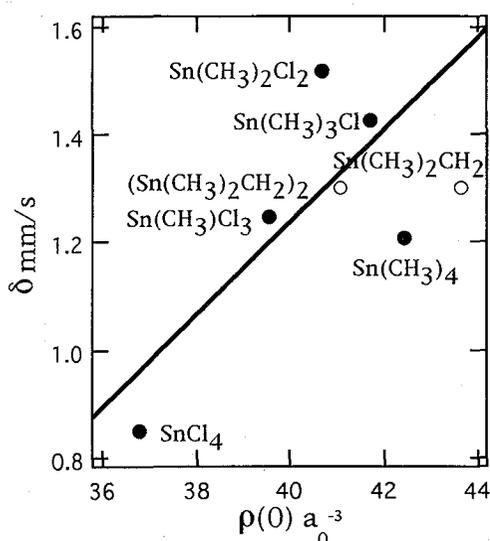


Fig. 1. Electron densities and isomer shifts

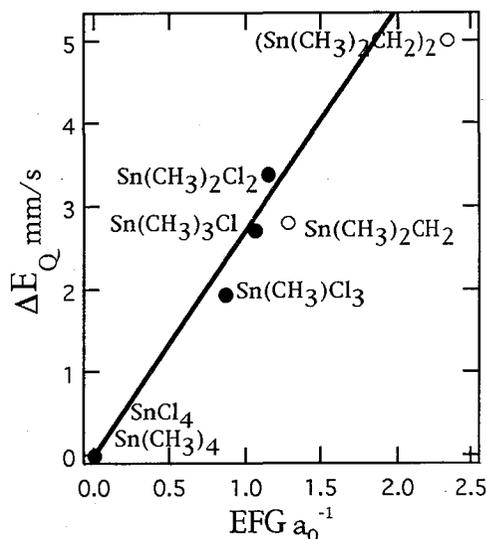


Fig. 2. Electric field gradients and quadrupole splittings



Fig. 3. Optimized structures of  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  ( $S=0$  and  $1$ ) by means of Gaussian program

$(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)_2$ についても閉殻と開殻構造を仮定し、それぞれの構造最適化をしたところ、閉殻構造が開殻構造より安定であることが予想されたが、電子密度と電場勾配の計算値は開殻構造で実験値によく合うことがわかった。これらの光化学反応生成物の値を図1, 2中に示す。

以上のように、スズ化合物のメスバウアーパラメータの実測値と分子軌道計算からの計算値を比較することにより、未知化学種の同定や構造決定に応用できることが明らかとなった。光反応生成物についても大きな基底関数を用いて計算を行う。

#### MOLECULAR ORBITAL CALCULATION OF MÖSSBAUER PARAMETERS FOR TIN COMPOUNDS ISOLATED IN LOW TEMPERATURE MATRICES

Yasuhiro YAMADA, Kazuya ONAKA, and Takeshi TOMINAGA, School of Science, The University of Tokyo

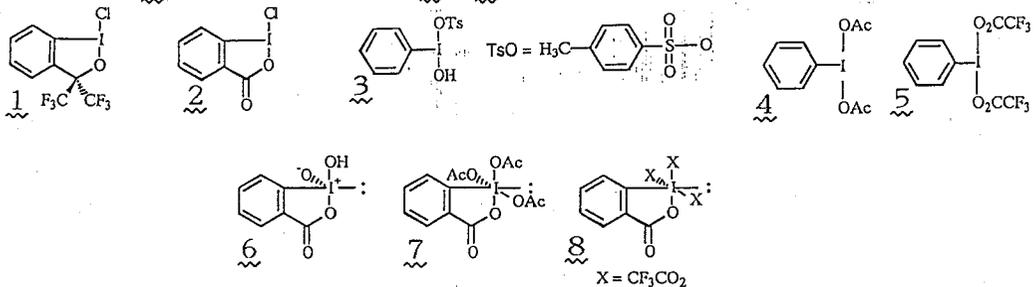
Molecular orbital calculations were performed to obtain electron density and electric field gradient at the tin nucleus of tin compounds  $\text{SnCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) in low temperature matrices so as to estimate the Mössbauer parameters of these species. Structures of  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  and  $(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)_2$  produced by UV-irradiation of  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  in low temperature matrix were discussed by comparing the calculated and observed Mössbauer parameters.

## 超原子価ヨウ素(Ⅲ)およびヨウ素(V)化合物の

 $^{127}\text{I}$ メスバウアースペクトル

(東邦大・理) ○南波 洋、北澤孝史、高橋 正、竹田満洲雄  
(東大・原セ) 澤幡浩之、伊藤泰男

今までに様々なヨウ素超原子価化合物が報告されているが、ヨウ素の電子状態についての研究は余り行われていない。そこで今回  $^{127}\text{I}$ メスバウアー分光法を用いて超原子価ヨウ素(Ⅲ)およびヨウ素(V)化合物中のヨウ素の電子状態についての検討を行った。今回測定した化合物は、ヨウ素(Ⅲ)の10-I-3型(1~5)、ヨウ素(V)の10-I-4型(6)および12-I-5型(7, 8)超原子価化合物である。



実験 1~8の化合物はいずれも文献記載の方法で合成した。1, 2についてはX線構造解析も併せて行った。2の構造については以前に報告があるが詳細な記載が無かったため、今回新たに解いた。

$^{127}\text{I}$ メスバウアースペクトルは  $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$  (1.5 GBq) を線源として  $30\text{mg I cm}^{-2}$  の試料を 20 K に冷却して測定した。メスバウアー線源は  $\text{Mg}_3^{126}\text{TeO}_6$  (189 mg) を原研 JRR-3 の BR-1 照射孔で 1 サイクル照射して作成した。単結晶 X 線構造解析には、Rigaku AFC5S を用いて反射データを測定し、直接法によって解いた。

結果と考察 1, 2 はいずれも T 字型の分子構造をしており、1 のヨウ素と各原子間の結合距離と結合角は、 $\text{I}-\text{Cl}=2.438 \text{ \AA}$ ,  $\text{I}-\text{O}=2.111 \text{ \AA}$ ,  $\text{I}-\text{C}=2.111 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}-\text{I}-\text{C}=93.4^\circ$ ,  $\text{C}-\text{I}-\text{O}=78.7^\circ$ ,  $\text{Cl}-\text{I}-\text{O}=172.0^\circ$  である。これらの値は 2 のヨウ素周りの構造  $\text{I}-\text{Cl}=2.461 \text{ \AA}$ ,  $\text{I}-\text{O}=2.089 \text{ \AA}$ ,  $\text{I}-\text{C}=2.099 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}-\text{I}-\text{C}=92.6^\circ$ ,  $\text{C}-\text{I}-\text{O}=79.6^\circ$ ,  $\text{Cl}-\text{I}-\text{O}=172.0^\circ$  と比較しても大きな差はない。上記のように 1, 2 は非常に良く似た分子構造をしているが、隣接分子との分子間相互作用の様子はまったく異なっている。1 のヨウ素は隣接分子との間に、1 つの  $\text{I}-\text{O}$  secondary bonding ( $\text{I}-\text{O}=3.077 \text{ \AA}$ ) を持ち平面 2 量体型構造をとっているのに対し、2 のヨウ素は 2 つの secondary bonding ( $\text{I}-\text{O}_1=3.205 \text{ \AA}$ ,  $\text{I}-\text{O}_2=3.241 \text{ \AA}$ ) により各分子が連結した鎖状構造をとっている。

Fig. 1 に得られた  $^{127}\text{I}$ メスバウアースペクトルの例を示す。いずれも大きな分裂を持つスペクトルを与え、正の四極子結合定数 ( $e^2qQ$ ) を持つ。これは 1~6 のヨウ素原子周りは平面であるため配位平面の面外方向が電場勾配の主軸方向であることを示していて、この方向に 2 つの孤立電子対のうちの 1 つが向いていることがわかる。

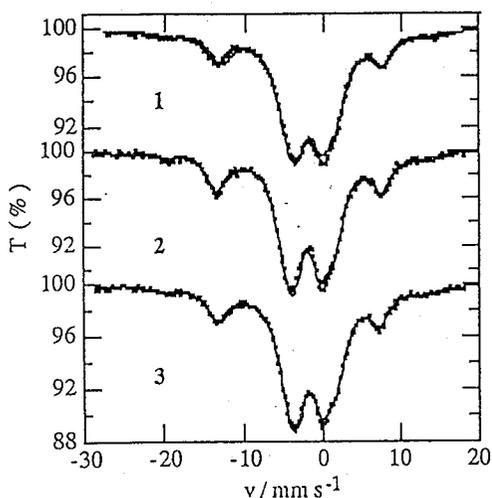


Fig. 1  $^{127}\text{I}$  Mössbauer spectra at 20 K

メスバウアーパラメータをTable.1 にまとめた。平面構造のヨウ素(Ⅲ)化合物については、ヨウ素の5Pz軌道のポピュレーションを2.0と仮定して見積もったヨウ素価電子のポピュレーションも併せて示した。1のポピュレーションは3, 4と良く似ている。これは1の配位子であるヘキサフルオロクロミルアルコールのアルコール性酸素がCF<sub>3</sub>基の存在によって、3や4の酸素原子と同程度に電氣的に陰性になったためである。1のポピュレーションはまた、全く異なる secondary bonding (前記)を持つ2のポピュレーションとも良く似ている。この事

は、secondary bonding はヨウ素の電子状態に大きな影響を与えていない事を示唆している。ヨウ素(V)化合物は、ヨウ素(Ⅲ)化合物に比べて明らかに小さい  $e^2qQ$  値を持つが、これはヨウ素(V)化合物は配位数が大きいことと、孤立電子対が  $e^2qQ$  に大きく寄与しているためと思われる。

Table 1 Iodine-127 Mössbauer parameters at 20 K and valence electron populations for hypervalent iodine compounds

compound	$\delta^*$ (mm s <sup>-1</sup> )	$e^2qQ$ (MHz)	$\eta$	$N_s$	$N_x$	$N_y$	$N_z$	$N_{total}$	$Z_I$
1	-0.90	2470	0.81	1.94	1.21	0.63	2.00	5.78	+1.22
2	-0.98	2542	0.79	1.96	1.18	0.60	2.00	5.74	+1.26
3	-0.83	2493	0.74	1.92	1.18	0.65	2.00	5.75	+1.25
4	-0.94	2499	0.84	1.95	1.22	0.61	2.00	5.78	+1.22
5	-0.96	2692	0.91	1.91	1.18	0.47	2.00	5.56	+1.44
6	-0.77	1280	0.64						
7	-1.00	1386	0.62						
8	-0.77	1150	0.52						

\* Values of isomer shift are given relative to KI at 20 K.

### $^{127}\text{I}$ MÖSSBAUER SPECTRA OF HYPERVALENT IODINE (Ⅲ) AND IODINE (V) COMPOUNDS

Hiroshi NANBA, Takafumi KITAZAWA, Masashi TAKAHASHI,

Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Ioho University

Hiroyuki SAWAHATA, Yasuo ITO, Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Iodine-127 Mossbauer spectra of hypervalent iodine(Ⅲ) and iodine(V) compounds were obtained at 20K using a 1.5GBq source. The electronic states of iodine atoms are discussed based upon the Mössbauer parameters and the valence electron populations derived by the Townes-Daily and Perlow-Perlow treatments.

## 有機スズの光反応生成物におけるメスバウアー 分光学的研究

(広大理) 酒井 宏、○中下 光頼、森脇 崇、中島 覚

【緒言】 S n-S n 結合を持つ有機スズ化合物は紫外光で切れやすいことが知られている。<sup>1)</sup> 本研究は塩素を含む種々の溶媒中で  $R_3S n-S n R_3$  ( $R=CH_3-$ ,  $n-C_4H_9-$ ,  $C_6H_5-$ ) がどのように光分解されるか、またその反応生成物は何かについて、<sup>119</sup>S n メスバウアー分光法を用いて検討した。

【実験】 試料の  $(CH_3)_3S n-S n(CH_3)_3$  (HMDT)、 $(n-C_4H_9)_3S n-S n(n-C_4H_9)_3$  (HBDT) は市販のものをそのまま用いた。 $(C_6H_5)_3S n-S n(C_6H_5)_3$  (HPDT) は  $(C_6H_5)_3S nCl$  を窒素雰囲気下、トルエン中で金属ナトリウムと反応させることにより得た。これらのジスズ化合物をジクロロメタン、クロロホルム、および四塩化炭素に溶かし、真空脱気後、高圧水銀灯で0~60分間光照射を行った。それぞれの溶液を試料セルに入れ、78Kで<sup>119</sup>S nメスバウアースペクトルの測定を行った。

【結果と考察】 図1にHMDTのクロロホルム溶液 (2.0mol%) における光照射前と30分、60分照射した後のスペクトルを示す。未照射の試料は1本の吸収線 (I. S.=1.34 mm/s) のみ観測され、S n-S n結合がS n-CH<sub>3</sub>の結合に類似していることを示している。照射後の試料には新たに四極子ダブレットが観測され、この化学種は異性体シフト (I. S.=1.36mm/s) および四極子分裂 (Q. S.=3.48mm/s) の値から、ポリマー構造をとっている  $(CH_3)_3S nCl$  と同定された。すなわち、HMDTは光照射によりS n-S n結合が切れラジカルとなり、溶媒の塩素を引き抜くと考えられる。シクロヘキサンなどのハロゲンを含まない溶媒を用いて光照射を行った場合は、スペクトルに顕著な変化は認められなかった。次いで、クロロホルムを溶媒としてHMDT (2.0mol%)、HBDT (2.0mol%)、HPDT (1.0mol%) の溶液を調製し、一定時間 (30分、60分) 光照射して生成する塩化物量を調べた。いずれも時間と共に生成量が増加しており、HPDT<HMDT<HBDTの順序で塩化物がより多く生成していることがわかった。本研究では、パイレックス管を用いて光照射しており、短波長の紫外光はカットされている。そのため厳密には、各ジスズのラジカル生成量は一定でないが、生成した有機スズラジカルの反応性は同様の順序で高くなると予想される。次に、HPDTをジクロロメタン、クロロホルムおよび四塩化炭素に同一濃度 (0.3mol%) 溶かし、一定時間 (20分) 光照射して、生成する塩化物量を調べたところ、ジクロロメタン<四塩化炭素<クロロホルムの順序で増加していることがわかった。各溶媒のC-C1解離エネルギーを横軸に、スペクトルの面積比を縦軸にプロットすると、図2のような

直線関係が得られた。すなわち、溶媒のC-Cl解離エネルギーが小さい程・Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ラジカルは塩素を引き抜きやすいことが明らかになった。HPDTにおいては光分解と同時に熱分解も生じることが明らかになった。その生成物は複雑なスペクトルのため同定はできないが、光分解生成物とは異なるものである。

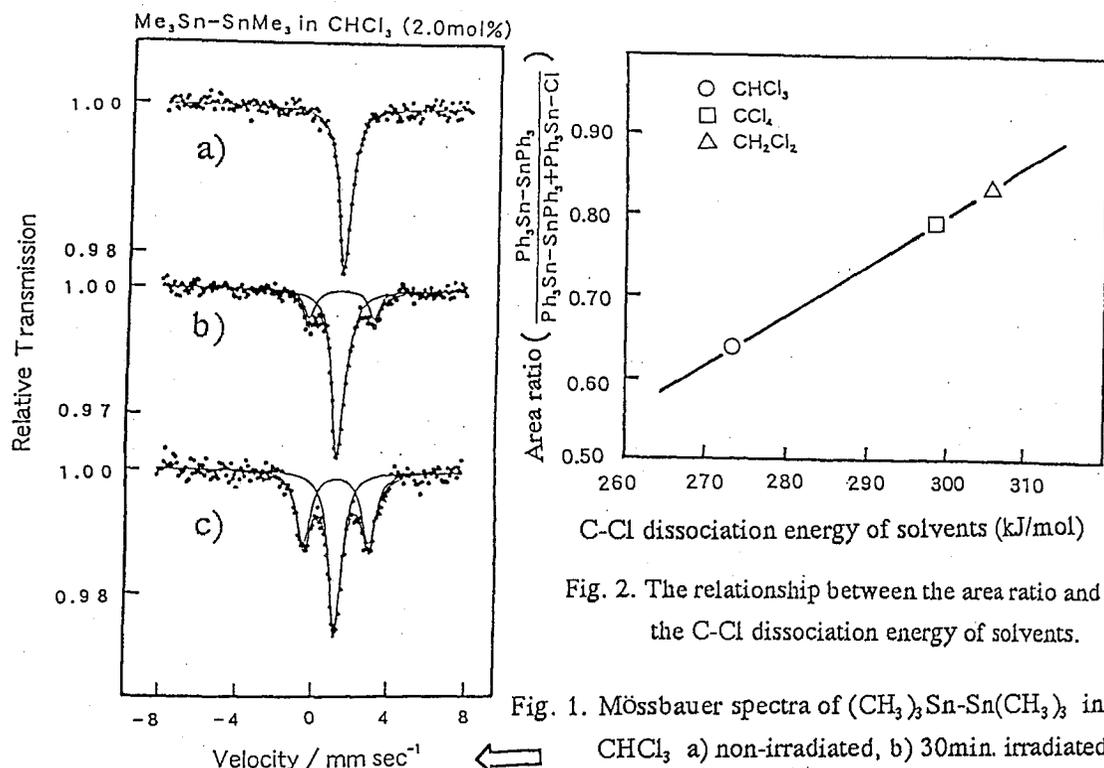


Fig. 1. Mössbauer spectra of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub> a) non-irradiated, b) 30min. irradiated, and c) 60min. irradiated.

【文献】 1) O. Ito, K. Hoteiya, A. Watanabe, and M. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 962-965 (1991).

## MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON PHOTODISSOCIATION OF ORGANIC DITIN COMPOUNDS

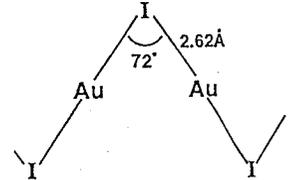
Hiroshi SAKAI, Mitsuyori NAKASHITA, Takashi MORIWAKI, and Satoru NAKASHIMA, Faculty of Science, Hiroshima University

The photodissociation of organic ditin compounds has been investigated by <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopy. It is revealed that trialkyltin chlorides are formed by Cl-abstraction reaction of trialkyltin radicals.

AuIおよびAgAuI<sub>2</sub>における<sup>129</sup>I,<sup>197</sup>Auメスバウアースペクトルと  
粉末X線回折パターンのリードベルト解析

(広大理,京大原子炉) 酒井 宏, ○森脇 崇, 中島 寛, 山田 康治, 前田 豊

【緒言】AuIは正方晶であり、右図のようなヨウ素で架橋した構造をとる。∠Au-I-Auは90°よりかなり小さく、ヨウ素がどのように結合しているのかは興味がある。AgAuI<sub>2</sub>は2つの構造相転移をとり、γ-AgAuI<sub>2</sub>は55°Cで正方晶のβ-AgAuI<sub>2</sub>に転移し、さらに127°Cで立方晶のα-AgAuI<sub>2</sub>に転移する。<sup>1)</sup> このα相は高いイオン伝導性が期待されているが、いまだ結晶構造は解明されていない。本研究はAuIおよびAgAuI<sub>2</sub>の電子状態や結合性を明らかにする目的で、<sup>129</sup>I,<sup>197</sup>Auメスバウアースペクトルを測定した。



【実験】AuIは塩酸酸性で塩化金(III)酸水溶液に過剰のヨウ化ナトリウム (<sup>129</sup>I) 水溶液を加えることにより調製した。AgAuI<sub>2</sub>はAgI:AuI=1:1となるように秤量し、真空封入した後、電気炉中約130°Cで一週間反応させることにより調製した。得られた試料は粉末X線回折パターンにより同定した。<sup>129</sup>Iおよび<sup>197</sup>Auメスバウアースペクトルの測定は、それぞれ<sup>66</sup>Zn<sup>129</sup>Te、<sup>197</sup>Ptを線源とし、試料と共に15Kに冷却し行なった。線源である<sup>66</sup>Zn<sup>129</sup>Teおよび<sup>197</sup>Ptは、京大原子炉 (KUR) の圧気輸送管で<sup>66</sup>Zn<sup>129</sup>Te (150mg) および<sup>196</sup>Pt (140mg) を1時間中性子照射することにより得た。

【結果と考察】<sup>129</sup>Iおよび<sup>197</sup>AuメスバウアースペクトルをFig.1およびFig.2に示す。また、これらのスペクトルより得たメスバウアーパラメーターをTable 1に示す。AuIの<sup>129</sup>Iスペクトルに示した矢印のピークは、非対称定数 ( $\eta$ ) が大きいとき、 $I_z$ が±2だけ異なる2つの状態のミキシングのために生じる吸収である。この非対称なスペクトルより四極結合定数 ( $e^2qQ$ ) の符号は正であり、電場勾配テンソルの主軸はAu-I-Au面に対して垂直である。 $e^2qQ$ に比べて異性体シフト ( $\delta$ ) は小さく、ヨウ素の結合にS性の存在が示唆される。しかし、∠Au-I-Auは90°より小さく、Au-I結合はbent bonding であると考えられる。 $e^2qQ, \eta, \delta$ より求めたヨウ素の電子密度は $5s^{1.94}5p^{5.17}$ である。一方、AgAuI<sub>2</sub>においてはヨウ素はただ1種類存在し、 $e^2qQ$ の符号は負であり、主軸はAu-I結合に沿っている。このことからAgAuI<sub>2</sub>は、Ag<sup>+</sup>[I-Au-I]のような構造をとっていることが予想される。ヨウ素の5p-電子密度は5.59eであり、[I-I-I]の両端ヨウ素の電子密度5.50eよりわずかに大きい。これはIがAuよりも電気陰性度が大きいことによると考えられる。これらの結果から、<sup>197</sup>Auスペクトルより得られる $\delta, 2e$ の値はAuIの値のほうがAgAuI<sub>2</sub>の値に比べて大きくなるはずではない。しかしながら、得られた値は逆の結果となった。これは、AuIのAu-I結合にAu原子の5d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道電子が寄与する可能性を示唆するが、詳細については現在検討中である。AgAuI<sub>2</sub>において、ヨウ素の $\eta$ が大きい。[I-Au-I]イオンが孤立していると考えると $\eta$ は零でなければならない。結晶中で何らかの相互作用の存在が予想され、現在リードベルト法を用いて構造解析を行っている。

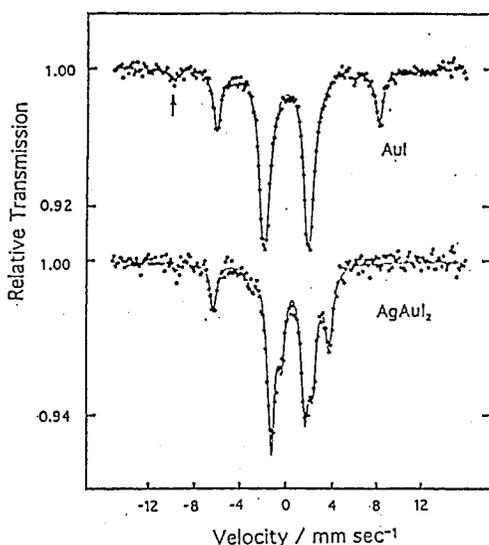


Fig.1 Mössbauer spectra of  $^{129}\text{I}$  for AuI and AgAuI<sub>2</sub>

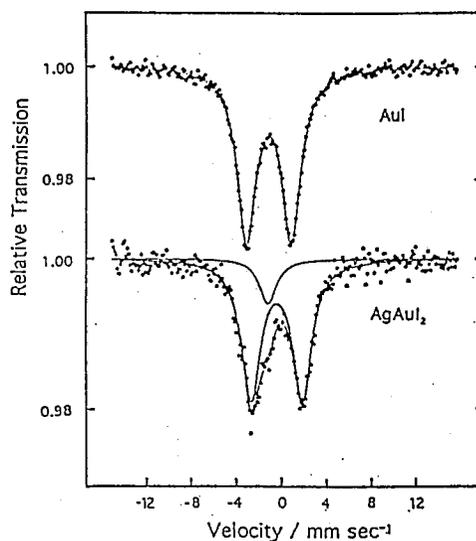


Fig.2 Mössbauer spectra of  $^{197}\text{Au}$  for AuI and AgAuI<sub>2</sub>

Table 1. Mössbauer parameters of  $^{129}\text{I}$  and  $^{197}\text{Au}$  for AuI and AgAuI<sub>2</sub>

	$^{129}\text{I}$			$^{197}\text{Au}$	
	$\delta^{\text{a)}}$ (mm/s)	$e^2qQ$ (MHz)	$\eta$ (%)	$\delta^{\text{b)}}$ (mm/s)	$2\epsilon$ (mm/s)
AuI	0.17	+669	69	-1.23 (-1.26) <sup>c)</sup>	3.95 (3.94) <sup>c)</sup>
AgAuI <sub>2</sub>	0.08	-532	25	(-1.32) <sup>d)</sup> -0.50	(3.98) <sup>d)</sup> 4.49

a) The isomer shifts are relative to the ZnTe source.

b) The isomer shifts are relative to the Pt source.

c) H.D. Bartunik et al, Z. Physik, **240**, 1 (1970).

d) M.O. Faltens and D.A. Shirley, J. Chem. Phys., **53**, 4249 (1970).

### <参考文献>

1) E.M.W. Janssen, J. Less-Common Met., **59**, 65 (1978).

### $^{129}\text{I}$ , $^{197}\text{Au}$ -MÖSSBAUER SPECTRA FOR AuI AND AgAuI<sub>2</sub> AND RIETVELD ANALYSIS OF X-RAY POWDER DIFFRACTION PATTERN

Hiroshi SAKAI, Takashi MORIWAKI, Satoru NAKASHIMA, Koji YAMADA and Yutaka MAEDA\*, Faculty of Science, Hiroshima University, \*Research Reactor Institute, Kyoto University

$^{129}\text{I}$ - and  $^{197}\text{Au}$ -Mössbauer spectra have been measured for AuI and AgAuI<sub>2</sub> in order to investigate the Au-I bond character. The relationship between the electronic configuration and the bond structure is discussed.

タングステン酸ナトリウムガラスの $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアー効果  
 (九大理、都立大RI\*) ○西田哲明、鈴木正仁、片田元己\*、  
 前田米藏

〔はじめに〕

酸化タングステンをベースとするタングステン酸塩ガラスはフォトクロミック特性やエレクトロクロミック特性を有し、これらの特性は $\text{W}^{5+}$ の生成と深く関わっている。西田らは、 $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 62\text{WO}_3$ ガラスの $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射により生じる $\text{W}^{6+}\rightarrow\text{W}^{5+}$ の還元と、このとき同時に酸素原子に生成されるホール（正孔）を室温におけるESR測定により観測することに成功した。<sup>1)</sup> さらに $\gamma$ 線照射後の $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{SnO}_2$ ガラスの $^{119}\text{Sn}$ -メスバウアースペクトルでは、異性体シフトの値がプラス側へシフト（ $5s$ -電子密度が増大）することを見いだした。<sup>1)</sup> これらは $\text{Sn}^{4+}$ が、ガラス骨格を構成する $\text{WO}_6$ 八面体中の $\text{W}^{6+}$ と置換した位置に存在するため、酸素から $\text{Sn}^{4+}$ へ電子移動および電荷移動が生じることで説明される。また $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{SnO}_2$ ガラスの低温メスバウアー効果の測定から得られたデバイ温度 $\theta_D$ も $360\text{ K}$ <sup>1)</sup>という大きな値を示し、照射実験の結果を支持していた。本研究では、 $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアー効果を用いて、タングステン酸塩ガラスにおける、鉄の存在状態を明らかにする目的で実験を行った。

〔実験〕

タングステン酸ナトリウムガラス ( $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(99-x)\text{WO}_3\cdot^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は、試薬特級の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ および $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を精秤後、よく混合したものを、電気炉中で $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、2時間熔融することにより調製した。熔融後、白金るつぼの外側を氷水で急冷することにより、淡黄色透明なガラス試料を得た。ガンマ線照射は、 $1.8\times 10^3\text{ Gy h}^{-1}$ 程度の $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線を用いて、室温で行った。 $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアー効果の測定は、定加速度法により室温以下で行い、線源として $10\text{mCi}$ の $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ を、異性体シフトの基準物質としては金属鉄 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) を用いた。赤外吸収スペクトル (FT-IR) の測定はKBr法により、室温で行った。DTAは標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いて、昇温速度 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で行った。

〔結果と考察〕

Fig. 1にガンマ線照射後の $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアースペクトルを示す。いずれのスペクトルも $\text{Fe}^{3+}$ によるダブルレットと $\text{Fe}^{2+}$ による弱いダブルレットから成り、照射線量の増加と共に $\text{Fe}^{2+}$ の割合が増して ( $17.2\rightarrow 23.9\rightarrow 27.0\rightarrow 30.8\rightarrow 37.0\%$ ) いる。また異性体シフト ( $\delta$ ) も照射により、 $\text{Fe}^{3+}$ では $0.44\rightarrow 0.42\rightarrow 0.42\rightarrow 0.42\rightarrow 0.41\text{ mm s}^{-1}$ と減少し、 $\text{Fe}^{2+}$ でも $1.05\rightarrow 1.05\rightarrow 1.03\rightarrow 0.92\rightarrow 0.89\text{ mm s}^{-1}$ と顕著に減少している。四極分裂 ( $0.58\text{ mm s}^{-1}(\text{Fe}^{3+})$  および  $2.53\text{ mm s}^{-1}(\text{Fe}^{2+})$ ) と半値幅 ( $1.10\text{ mm s}^{-1}(\text{Fe}^{3+})$  および  $0.98\text{ mm s}^{-1}(\text{Fe}^{2+})$ ) も照射により顕著な減少を示す。 $\text{Fe}^{2+}$ の増加と $\delta$ の減少は、 $\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Fe}^{2+}$ のいずれも八面体対称を有し、ガラス骨格を構成している為、 $\gamma$ 線照射により酸素から鉄へ電荷および電子移動が生じていることを示す。

低温における $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスのメスバウアースペクトルの面積強度を、測定温度に対してプロットしたものをFig. 2に示す。直線の傾きからデバイ温度 $\theta_D$ は580 Kとなった。鉄やスズが共有結合によりガラス骨格を構築する場合には、 $\theta_D$ は280 K以上になることが、西田らの研究で明らかになっている。<sup>2)</sup> 従ってFig. 1およびFig. 2のいずれの結果も $\text{Fe}^{3+}$ が、ガラス骨格を構築する $\text{WO}_6$ 八面体の $\text{W}^{6+}$ と置換していることを示す。これらの結論は、先にスズのメスバウアースペクトルから得られた、 $\text{Sn}^{4+}$ の存在状態に関する結論<sup>1)</sup>とよく一致している。

ガラス転移温度 $T_g$ と $\text{Fe}^{3+}$ の四極分裂 $\Delta$ の間に成り立つ直線関係( $T_g - \Delta$ 則)の傾きは、 $310\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm s}^{-1}$ となり、 $\text{Fe}^{3+}$ が、骨格の隙間に存在する場合に得られる値( $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm s}^{-1}$ )<sup>2)</sup>よりもはるかに大きな値を示し、 $\text{Fe}^{3+}$ が骨格内で歪んだ四面体を構成する場合に得られる値( $680\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm s}^{-1}$ )<sup>2)</sup>の1/2程度であった。このことは $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{WO}_6$ 八面体中の $\text{W}^{6+}$ と置換するとした、上記の結論とよく一致している。

## References

- 1) T. Nishida, T. Isobe, and M. Katada, *Hyperfine Interactions*, in press (1994).
- 2) T. Nishida, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, in press (1994).

## <sup>119</sup>Fe-MÖSSBAUER EFFECT OF SODIUM TUNGSTATE GLASSES

Tetsuaki NISHIDA, Masahito SUZUKI, and Yonezo MAEDA, *Faculty of Science, Kyushu University*.

Motomi KATADA, *RI Research Center, Tokyo Metropolitan University*.

Low-temperature Mössbauer spectra of  $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  glass yielded a large Debye temperature  $\theta_D$  of 580 K. A  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation of  $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  glass resulted in a distinct reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$ . The  $T_g$ -vs.- $\Delta$  plot, in which  $T_g$  is the glass transition temperature and  $\Delta$  the quadrupole splitting, yielded a linear relationship with a "slope" of  $310\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm s}^{-1}$ . All these results indicate that  $\text{Fe}^{3+}$  substitutes for the  $\text{W}^{6+}$  of distorted  $\text{WO}_6$  octahedra, as was observed for the  $\text{Sn}^{4+}$  in  $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{SnO}_2$  glass.

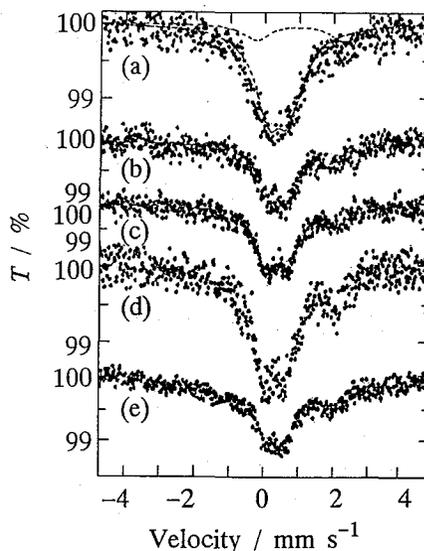


Fig. 1.  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectra of  $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot ^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  glasses irradiated with the  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays of (a) 0, (b)  $10^4$ , (c)  $5\times 10^4$ , (d)  $10^5$ , and (e)  $5\times 10^5$  Gy.

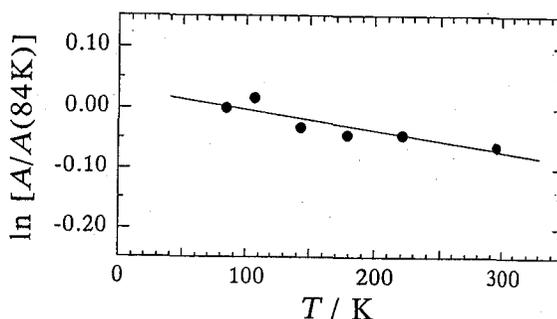


Fig. 2. Change of the absorption area (A) in the  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectra of  $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot ^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass.

## ビスマス系酸化物超伝導体 (2 2 1 2 相) の超伝導遷移における 格子振動の凍結

—  $^{119}\text{Sn}$ -メスバウアー効果の測定から —

(九大理、都立大 R I \*) ○西田哲明、久保田純一、片田元己\*、市川聡夫、  
青峰隆文

〔はじめに〕

西田らはこれまで0.5-1.0モル%程度のスズ ( $^{119}\text{SnO}_2$ ) または鉄 ( $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を含む、一連の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  系酸化物超伝導体 (セラミックス) の低温におけるメスバウアースペクトルの測定を行ない、常伝導状態から超伝導状態への遷移の際に必ず格子振動 (phonon) が凍結され、遷移温度 ( $T_c(\text{on})$ ) 以下で一定となることを見いだしている。<sup>1)</sup> この格子振動の凍結は、超伝導発現機構の解明や新しい超伝導体の開発といった面から、大変興味深い。一方、0.5-1.0モル%の  $^{119}\text{SnO}_2$  を含む、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  系超伝導体<sup>2)</sup> (セラミックス) や  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$  系超伝導体<sup>3)</sup> (セラミックス) の低温メスバウアー効果の測定では、超伝導体であるにもかかわらず格子振動の凍結は観測されない。すなわち、ビスマス系超伝導体では2次元性が極めて高く、格子振動がc軸方向には伝播しないため (コヒーレンス長が極めて短いため)、 $\text{CuO}_5$ ピラミッドと隣接する位置 (ピラミッドの上下) ではピラミッドの格子振動が観測できないことで説明される。<sup>2)</sup>

常伝導→超伝導遷移の原因が格子振動の凍結であるならば、ビスマス系においても低温メスバウアー効果に格子振動の異常が観測されるはずである。このような観点から、本研究ではガラスを調製する手法を取り入れて新たにガラスセラミックスの超伝導体試料を調製し、メスバウアー効果の測定を行なったところ、世界に先駆けてビスマス系酸化物超伝導体の格子振動の凍結 (phonon anomaly) を観測することに成功した。

〔実験〕

試薬特級の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  および  $\text{SnO}_2$  を用いて、秤量→仮焼き (白金るつぼを用いて電気炉中、 $800^\circ\text{C}$  で10 h) →溶融 ( $1250^\circ\text{C}$ 、30 min) →急冷 (氷水使用) →ガラス試料の熱処理 (室温から  $820^\circ\text{C}$  までゆっくり加熱) の順で実験を行い、超伝導ガラスセラミックスの調製を行った。電気抵抗の測定は直流四端子法を用いて室温から液体ヘリウム温度の範囲で行った。X線回折は  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用い、メスバウアースペクトルの線源としては  $10\text{ mCi}$  の  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  を、異性体シフトの基準物質としては  $\text{BaSnO}_3$  を用いた。

〔結果と考察〕

ガラス試料を、室温から  $820^\circ\text{C}$  までゆっくり加熱することにより超伝導体とし、さらにこれを  $820^\circ\text{C}$  で3時間加熱することにより、 $T_c(\text{on})$  が約95 Kの  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})_2\text{O}_{8-y}$  系超伝導体 (ガラスセラミックス) とした。この試料の  $^{119}\text{Sn}$ -メスバウアースペクトルは、ややブロードなシングルピークで、 $820^\circ\text{C}$  で3時間熱処理する前の超伝導体試料のスペクトル<sup>4)</sup> とよく似ている。低温におけるメスバウアースペクトルの異性体シフトと面積強度の温度依存性を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) に示した、面積強度の温度依存性からは、超伝導発現温度付近で格子振動の凍結が起こり、平均二乗変位が一定となり、 $T_c(\text{on})$  以下に温度を下げても、面積強度は一定のままとなっている。Fig. 1(b) に示す異性体シフトの温度依存性にも格子振動の凍結が観測され、 $T_c(\text{on})$  以下で格子振動の平均二乗速度が一定となっていることが分かる。これらの結果は、ビスマス系酸化物超伝導体においても、イットリウム系酸化物超伝導体<sup>1)</sup> の場合と同様、phonon の動きが凍結され、これが超伝導発現の引き金になっていると考えられる。なお、Fig. 1において、破線は "combined Debye and Einstein model"<sup>1)</sup> から得られる、常伝導体に対する理論曲線である。

先に実験を行った、焼結体のビスマス系超伝導体の低温測定では、プローブとしてドーブした0.5%の  $\text{SnO}_2$  が、 $\text{CuO}_5$ ピラミッドと隣接する  $\text{CuO}_4$  面 (2 2 2 3 系の場合<sup>2)</sup>) あるいは  $\text{BiO}_4$  面 (2 2 1 2 系<sup>3)</sup>) 中の  $\text{Cu}^{2+}$  あるいは  $\text{Bi}^{3+}$  と置換するため、ピラミッド内の  $\text{Cu}^{2+}$  の位置における格子

振動の凍結が観測されない。これに対して、融液を急冷することによりガラスとした試料では、 $\text{Sn}^{4+}$ がピラミッドの極く近傍の格子間位置に存在し、熱処理を行うことにより徐々に $\text{Bi}^{3+}$ 位置を占める割合が高くなると考えられる。このことは、室温から820 °Cまで加熱した試料のデ바이温度 $\theta_D$ が240 Kである<sup>4)</sup>のに対して、820 °Cで3時間、熱処理を追加した試料では、 $\theta_D$ が340 Kという大きな値を示すこととよく一致する。Fig. 1(a)および1(b)に示す、実測値の理論曲線からのずれは、 $\text{BiO}_4$ 面の二次元性が、熱処理の途中でさほど高くないため、ピラミッド位置における格子振動が観測されたと考えられる。

熱処理に伴う、ガラス→ガラスセラミックスの構造変化は赤外吸収スペクトルにもよく反映され、 $\text{BiO}_4$ の面外振動 ( $\nu_3(A_{2g})$ ) は520  $\text{cm}^{-1}$ から550  $\text{cm}^{-1}$ まで徐々にシフトしながら強度が弱くなり、820 °Cで3時間熱処理した試料ではかなり弱くなっている。このとき $\text{CuO}_4$ の面内振動 ( $\nu_6(E_u)$ ) の強度が次第に強くなることから、熱処理により二次元性が高くなることが分かる。

## References

- 1) T. Nishida, Y. Takashima, M. Katada, Y. Matsumoto, and T. Arakawa, *Physica C*, **191**, 297 (1992).
- 2) T. Nishida, M. Katada, N. Miura, Y. Deshimaru, T. Otani, N. Yamazoe, Y. Matsumoto, and Y. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L735 (1991).
- 3) T. Nishida, M. Katada, N. Miura, Y. Deshimaru, N. Yamazoe, Y. Matsumoto, and Y. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L471 (1992).
- 4) T. Nishida, M. Katada, J. Kubota, Y. Takashima, F. Ichikawa, T. Fukami, and T. Aomine *Hyperfine Interactions*, in press (1994); 第37回放射化学討論会講演要旨集 (金沢) 3B03 (1993).

## QUENCHING OF THE LATTICE VIBRATION AT THE SUPERCONDUCTING TRANSITION OF THE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})_2\text{O}_{8-y}$ SUPERCONDUCTOR - $^{119}\text{Sn}$ -MÖSSBAUER INVESTIGATION -

Tetsuaki NISHIDA, Junichi KUBOTA, Fusao ICHIKAWA, and Takafumi AOMINE  
Faculty of Science, Kyushu University.

Motomi KATADA, RI Research Center, Tokyo Metropolitan University.

Low-temperature  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer measurements of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})_2\text{O}_{8-y}$  glass-ceramics, prepared by the heat treatment of the quenched sample from room temperature to 820 °C, yielded a Debye temperature  $\theta_D$  of 240 K. Anomalous quenching of the lattice vibration could be observed at the site of  $^{119}\text{Sn}^{4+}$ , because it occupied interstitial sites close to the  $\text{Cu}^{2+}$  of  $\text{CuO}_5$  pyramids. Additional heat treatment of the superconductor at 820 °C for 3 h resulted in a much larger  $\theta_D$  of 340 K, indicating the change of the site-occupation from interstitial sites to substitutional sites of  $\text{Bi}^{3+}$  in the  $\text{BiO}_4$  layer.

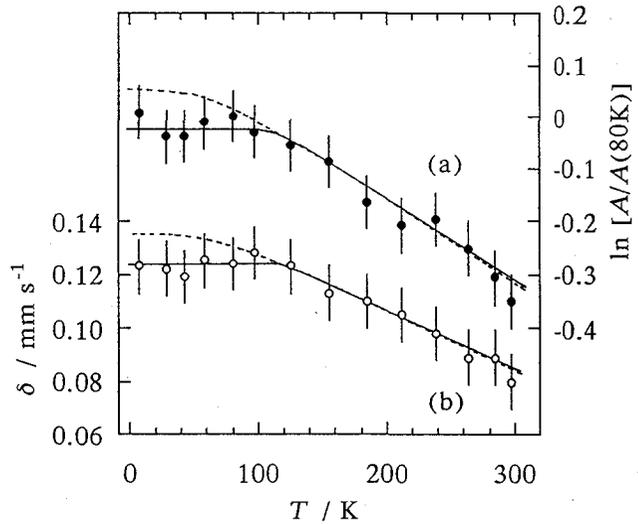


Fig. 1. Change of the (a) absorption area and that of (b) isomer shift in the  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer spectra of the superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})_2\text{O}_{8-y}$  glass ceramics.

## ポリアニリンフィルムを用いた放射線量の測定(II)

(高エネ研) 沖 雄一、○近藤健次郎、鈴木健訓、沼尻正晴、三浦太一

【緒言】 高エネルギー加速器においては、運転に伴って電磁石などの構成機器が高強度の放射線場にさらされるため、その放射線損傷の評価は、加速器の保守や安全の観点から非常に重要なものとなってきている。我々の研究所を例にとれば、ストレージング内には年間 $10^7$ Sv以上の高線量を受ける箇所が存在し、このように高い総線量を、加速器の運転条件の変動に影響を受けずに正しく、かつ簡便に評価できるような積分型の線量測定素子の開発が待たれている。

我々はこのような素子の候補として、ポリアセチレンやポリアニリンに代表される導電性高分子に着目し、ポリアニリンに対する放射線誘起ドーピングを利用した素子を調製し線量測定を試みてきた。<sup>1)</sup> 本講演では、今までにわかってきた基本的な特性等を主に述べる。

【原理】 以下に素子の原理を述べる。この素子は、放射線照射によってドーパントを放出する化合物と、ポリアニリンフィルムとを容器に封入したものである。導電性高分子として知られているポリアニリンは、十分な放射線耐性をもっており、それ自身は絶縁体であるが、ドーピングによって導体の領域まで電導度が飛躍的に増加することが知られており、その増加量は $\sim 10^{10}$ 倍に及ぶ。この素子は放射線照射により発生したドーパントがポリアニリンフィルムにドーピングされることを利用して、放射線量を電導度の変化(増加量)として読みとるものであり、測定に高価な測定器が必要な訳でもなく、非常に簡便に測定可能な方法である。またドーパント源を適切に選択することにより、種々の線量域の測定に適用できると考えられる。

【実験】 試料のポリアニリンは、過塩素酸溶液系で化学重合させた後、脱ドーピングして調製したポリアニリン粉末を用いて、キャスト法により調製したフィルムである。これを約 $0.5 \times 4$ cmの大きさに切断したものをドーパント源の物質とともにPyrex管に封入し、プロトタイプの素子とした。ドーパント源として用いた物質は、ポリ塩化ビニル、臭素化エポキシ樹脂、ベンゼンヘキサクロリド、 $\text{SF}_6$ ガスなどの、ハロゲン元素を含む化合物である。

照射は $^{60}\text{Co}$ 線源を用いて行い、 $1 \text{ Gy} \sim 3 \times 10^6 \text{ Gy}$ の線量領域で室温で照射を行った。なお、 $10 \text{ Gy}$ 以上の照射は、日本原子力研究所東海研、および高崎研の $\text{Co}60$ 照射施設を利用した。また、ポリアニリン試料の電導度測定は、デジタル超高抵抗計を用いて高純度窒素気流下で行った。

【結果】 以下に結果の一部を述べる。Fig.1にポリ塩化ビニル(PVC)粉末( $\sim 150$  mesh)をドーパント源として、Pyrex管に真空中で封入した試料の結果を示す。縦軸はポリアニリンの電導度変化を示しており、照射前後の電導度の比を表している。PVC粉末を使用した場合、 $10 \text{ Gy}$ から $10^5 \text{ Gy}$ に至る広い線量域にわたって、線量と電導度の増加との間にほぼ直線相関が認められることがわかった。また電導度の増加は、最大 $10^{10}$ 倍に及んだ。使用したポリアニリンフィルム自体は、真空中照射では $10^6 \text{ Gy}$ のオーダーまでほとんど電導度

の変化がないことが確かめられており、ポリアニリン-PVC粉末系における電導度増加は、PVCからの放射線誘起ドーピングによるものと考えられる。

ドーパントガスとして働くPVCの放射線分解生成物を同定するために、質量分析器およびガスクロマトグラフを用いて、照射によってPVC粉末から生成するガスの分析を行ったところ、ドーパントガスはHClであると特定された。また、放射化分析を用いて、 $\gamma$ 線照射後のポリアニリン中のClを定量した結果、放射線量に比例した量のClがドーピングされていることが確かめられた。

臭素化エポキシ樹脂の粉末をドーパント源として用いた場合(真空アンブル)を、Fig.2に示す。電導度は $10^5$ Gyの領域まで変化しないが、これを超えると直線的に急激な増加を示すことがわかった。この系にはこのように高線量域に明確な電導度増加のしきい値が存在し、PVCの場合と大きく異なっているといえる。

これらの系における電導度変化は、基本的には発生するドーパントの量の関数、すなわちドーパント源の物質のG値、量ならびに照射線量との関数になると考えられる。講演では種々の系についてこれらを総合的に議論する。

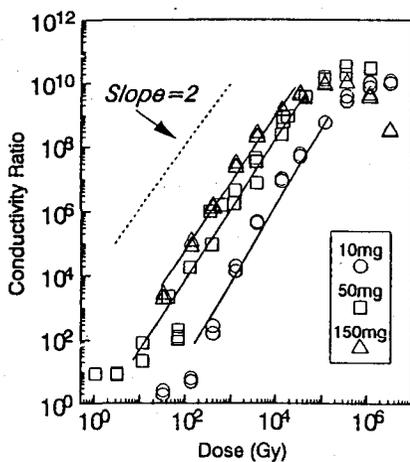


Fig.1 Relationship between dose and conductivity of polyaniline in the polyaniline-PVC system

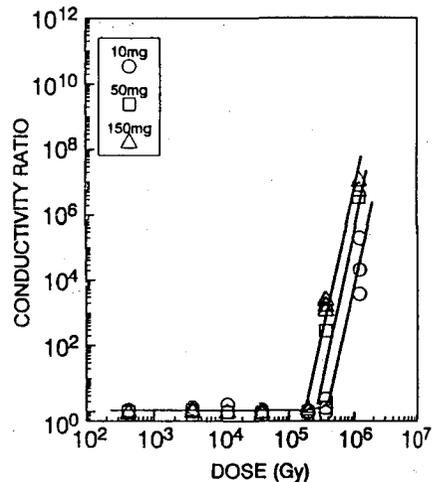


Fig.2 Relationship between dose and conductivity of polyaniline in the polyaniline-brominated epoxy resin system

1) 第36回放射化学討論会講演予稿集, pp.228-229, 1992

#### MEASUREMENT OF RADIATION DOSE USING POLYANILINE FILM (II)

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

Radiation-induced doping of polyaniline was applied to a measurement of the integrated radiation dose. Samples consisting of undoped polyaniline and halogen-containing materials, such as PVC and brominated epoxy resin, were irradiated with Co-60  $\gamma$ -rays. It was found that the conductivity of polyaniline increased along with an increase in the dose due to radiation-induced doping. Characteristics of this prototype dosimeter are discussed.

## 石英薄片のカラーセンターと各種ルミネッセンス特性の 関連性について

(新潟大・理) 橋本 哲夫・○尾島 哲・小西 正芳・有村 俊彦

1. 石英や長石などの絶縁性白色鉱物にX線や $\gamma$ 線等を照射すると、放射線照射直後には隣光であるアフターグロー (AG) が観察され、鉱物自身は部分的にカラーセンターと呼ばれる褐色を呈することが知られている。また、照射試料を約400°Cまでヒーター上で加熱することにより蛍光である熱ルミネッセンス (TL) が観察される。これらルミネッセンスは放射線の電離作用によって禁制帯中の捕捉部位 (Trap sites) に準安定的に捕えられた電子または正孔が、その後の加熱などにより再結合することにより放出される光であると考えられている。またカラーセンターも捕捉部位であるAlセンター $[Al^{3+}h^+]^0$ またはGeセンター $[Ge^{4+}e^-/M^+]^0$  (Mは電荷補償で $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ など) が関連しているとの考察等も見られるが、しかしながら必ずしもAlやGe不純物との相関性は見られない場合も多く、これら捕捉部位は鉱物が生成される際に取り込まれる不純物元素や格子欠陥が関与していることも考えられる。当研究では不純物Al濃度及びルミネッセンス画像、カラーセンター等を測定、解析し、それぞれの生成原因及び相互間の関連性を調べた。

2. 鉱物試料として長崎県五島列島奈留島産の日本式双晶とマダガスカル産水晶のZカット薄片を用いた。厚さ約0.5mmまで研磨した後、X線発生装置にてX線を760秒間 (約33kGy) または1200秒間 (約52kGy) 照射し、直ちにカラー写真フィルムを用いたアフターグロー写真観測 (AGCI) を行い、次に吸光分光光度計を用いてカラーセンターによる可視光から近紫外線までの光吸収を測定した。その後パーソナルコンピュータ制御のカメラ、一定昇温速度のヒーターから構成される熱ルミネッセンス写真撮影 (TLCI) を行った。不純物元素の二次元分布はEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により観測した。マダガスカル産石英薄片についてはさらに小片化し、京都大学原子炉実験所にて中性子放射化分析による不純物Al濃度の定量の後、カラーフィルター、光電子増倍管を利用した光子計数法を基本とする高感度熱ルミネッセンス測定装置にて青色熱ルミネッセンス (BTL) グローカーブを測定した。

3. Fig.1は日本式双晶のTLCI、カラーセンター及びEPMAによる不純物Al元素の表面二次元分布を示している。核となる中心部分において強いBTLが観察され、放射線によるカラーセンターもBTLのパターンに類似して中心部分で濃く着色した。EPMAによる表面Al濃度は中心部分では約100ppm以下であるが、逆にAl濃度が約100ppm以上の周辺部分ではほとんどBTLは認められず、若干の赤色TL (RTL) が観察され、カラーセンターもあまり着色しない結果となった。すなわち、日本式双晶では不純物Al濃度が約100ppmを境にBTL及びカラーセンターと不純物Al濃度の間に負の相関性があることが分かった。また、より不純物の少ないマダガスカル産水晶薄片においても不純物Al濃度とBTL及びカラーセンターの間に負の相関が見られ、日本式双晶の場合と

同様な結果となった。一方、1000°C付近で熱処理を施した石英薄片試料においてはAl濃度とBTL及び熱処理によって新たに見られる様になるRTL（及びカラーセンター、現在確認中）は正の相関性を示した。以上の結果から熱処理を施していない試料では不純物AlとTL強度は負の相関であったものが、熱処理を施すことによりRTLにおいて明らかな正の相関に変化することが確かめられた。

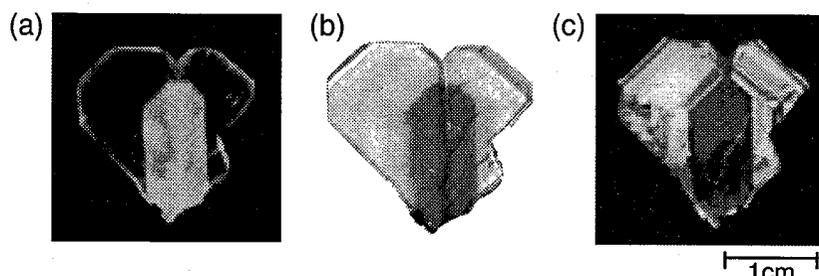


Fig.1 (a)日本式双晶の熱ルミネッセンスカラー写真撮影（温度範囲200～290°C）  
 (b) X線照射後のカラーセンターの写真（中央部が褐色に着色している）  
 (c) EPMAによる表面Al元素分布（白いほど濃度は高い）

#### Reference

1. J. H. Mackey Jr, *J. Chem. Phys.*, **39**, 74 (1963)
2. T. Yasuda and I. Sunagawa, *Phys. Chem. Minerals*, **8**, 121 (1982)
3. T. Hashimoto, S. Sakaue, T. Ojima, S. Notoya and M. Konishi, *Radiat. Meas.* (in press)

#### CORRELATION BETWEEN COLOR-CENTERS AND SOME LUMINESCENCES ON RADIATION-EXPOSED QUARTZ SLICES.

Tetsuo HASHIMOTO, Tetsu OJIMA, Masayoshi KONISHI, and Toshihiko ARIMURA,  
 Faculty of Science, Niigata University.

It is known that X-ray or  $\gamma$ -ray irradiation produces color-centers and afterglow (AG) as phosphorescence in insulating minerals such as quartz or feldspar, along with thermoluminescence (TL) by heating up to 400°C. Since the impurity Al has been considered to be an important role in these phenomena, involving AG, TL and color-centers, Al contents were determined by both neutron activation analysis and EPMA in order to reveal any correlations between them. As a result, there exist apparent correlations between Al contents and TL (color-centers); positive correlation was found between RTL (BTL) and Al contents after annealing treatment at about 1000°C, while negative correlations exist between BTL (color-centers) and Al contents in original quartz.

INTERESTING PERIODIC TRENDS IN RETENTION OF NEUTRON ACTIVATED  
 HALATES AND PERHALATES

V.G. Dedgaonkar, D.A. Bhagwat and R.G. Apte

Department of Chemistry, University of Poona  
 Pune - 411 007 (India)

Initial retentions of halates and perhalates of VIIB group elements with respect to  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{80}\text{Br}$  and  $^{128}\text{I}$  were determined following  $(n, \gamma)$  reaction. Separation of activities was carried out using standard analytical procedure. The values varied considerably, for example,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$  and  $\text{NaIO}_3$  gave 2.3, 18.1 and 67% retentions respectively, showing the trend as  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^- > \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ . Various parameters such as nature of bonding, oxidising strength and nature of cations and their periodic properties have been considered responsible for these trends. Negligible retention in chlorates and perchlorates and insolubility of heavy metal iodates restricted their detailed studies.

Multiple bond character is minimum in iodates and maximum in chlorates. Its low value in iodates allows to expand the coordination sphere more readily through dative bonding to empty 'd' orbital and restricts the bond rupture, thereby increasing retention as compared to that of chlorates or bromates. The extent of  $d\pi-p\pi$  bonding in bromates and

iodates is lesser than that in chlorates; this leaves successively higher positive charge on Br and I in  $\text{BrO}_3^-$  and  $\text{IO}_3^-$ . Hence recombination of the recoil fragments containing radio-Br/I, that is retention, is facilitated more. Further, oxidising strength of iodates is much weaker than that of chlorates and bromates; it has more negative charge at the oxygen surface than in  $\text{BrO}_3^-$  ion and much less in the case of  $\text{ClO}_3^-$  ion. Hence oxygen atom in the  $\text{IO}_3^-$  ion coordinates more readily than that in the  $\text{BrO}_3^-$  and  $\text{IO}_3^-$  ions.

Because of very low values of retention in chlorates and much higher values in iodates, the cation effect could not be studied in detail in these systems. Cation effect is clearly observed with varying charge and properties in bromate systems although cations remain much away from the site where nuclear event occurs. Variation of  $^{80}\text{Br}$  retention in different bromate systems is over 10-20%. This indicates that recoil behaviour of halogen also plays significant role in determining the retention. In chlorate/perchlorate systems the hot zone formed around recoil species spreads over a larger volume as compared to that in iodate/periodate systems. Data on thermal stability support this view showing the decomposition temperature of iodates higher than that of corresponding chlorates or bromates.

## ICP-MSを用いた環境中のPuの分析

(九大理) ○柿内秀樹、ムハマド・サヤド、百島則幸、前田米蔵

## 【緒言】

環境中のプルトニウム同位体には $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}$ がある。これらの測定では $^{241}\text{Pu}$ 以外は $\alpha$ 線スペクトロメトリーが用いられてきた。 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ に関しては $\alpha$ 線エネルギーが近接しているため $\alpha$ 線スペクトロメトリーでは分別して測定することは不可能である。したがって二つの放射能の和 $^{239+240}\text{Pu}$ として定量されている。プルトニウムのような長寿命放射性核種においては直接原子数を測定するICP-MSによる測定が可能である。これを利用すれば $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ の同位体分析が可能となる。またICP-MSによる測定は従来の放射能測定と比較して短時間で測定できる利点もある。そこでICP-MSを用いて海水試料中の $^{239}\text{Pu}$ および $^{240}\text{Pu}$ を分析する手法を検討した。

海水中のプルトニウムはかなり低濃度であるため、大量の海水からプルトニウムを回収して分離精製を行う必要がある。海水中のプルトニウムは $\alpha$ 線スペクトロメトリーを用いて測定する場合50~100lの海水を採取して測定試料を調製するが、ICP-MSを用いて測定する場合、海水中の $^{240}\text{Pu}$ の原子数の割合を考慮すると最低2000 l程度の海水が必要となる。海水中のプルトニウムを鉄に共沈濃縮後、陰イオン交換樹脂を用いた分離精製するプロセスを採用した。本研究では、基礎実験としてイオン交換分離の各過程におけるプルトニウムの挙動を調べた。プルトニウムはいろいろな条件下でいくつかの酸化状態( $\text{Pu}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Pu}^{5+}$ 、 $\text{Pu}^{6+}$ )を取り得る。各酸化状態のうち、陰イオン交換樹脂に対して高い分配係数を示すものは $\text{Pu}^{4+}$ である。イオン交換分離の際にウラン、トリウム、鉄、等を除くためにカラムの洗浄をおこなうが樹脂に吸着しているプルトニウムの流出が起これ、これが回収率に影響を与えていることがわかった。そこで、酸化還元剤や条件を変えることにより最適条件を求めた。確立した分析法を用いて津屋崎の海水について分析を行った。

## 【実験】

今回、長寿命放射性核種であるプルトニウムとテクネチウムを同一試料から分析できるようFig. 1のような分析法を考え、海水中のプルトニウムとテクネチウムを鉄に共沈させて回収する。この時得られた沈殿を8M硝酸に溶かし、イオン交換分離のためのサンプルとする。

次にイオン交換カラムによるプルトニウムの分離精製について説明する。4価のプルトニウムは陰イオン交換樹脂に対して高い分配係数を持つ。そこでプルトニウムの価数を4価に調整する。鉄は8M硝酸系では樹脂に吸着されない。また、このときウランも吸着されない。サンプルをカラムに流した後、8M硝酸で洗浄、10M塩酸でトリウムを分離する。その後、ヨウ化アンモニウム-塩酸混合溶液を用いてプルトニウムを溶離する。以上の各過程を経ることによりプルトニウムの分離を行なうが、高いプルトニウムの回収率が得られる分離条件を検討した。

## 【結果および考察】

海水中でプルトニウムは5価、6価、テクネチウムは7価として存在するのでFig. 1ではピロ亜硫酸カリウムで鉄に共沈しやすくプルトニウムは3価に、テクネチウムは4価にして還元して鉄共沈させた。鉄沈殿は回収後、酸に溶解させるが過酸化水素でテクネチウムを7価に酸化した。7価のテクネチウムは鉄と共沈しないので、ここで再び鉄沈殿を生成させると、沈殿の方にプルトニウムが、上澄みの方にテクネチウムが存在しプルトニウムとテクネチウムが分離された。

イオン交換分離の際、Fig. 2にしたがってサンプルをイオン交換カラムに流し、それを8M硝酸で洗浄した時のプルトニウムの流出は約12%であることがわかった。次に10M塩酸で洗浄した時のプルトニウムの流出は約5%であることがわかった。そして、ヨウ化アンモニウム-塩酸混合溶液によるプルトニウムの回収は約80%であることがわかった。これらの結果よりサンプルをイオン交換カラムに流す時プルトニウムを高い吸着性をもつ4価に確実にしておくこと、および硝酸、塩酸でカラムを洗浄するときプルトニウ

ムの価数を4価に固定しておく工夫が必要であると推測できる。そこで洗浄液としての8M硝酸に酸化剤として亜硝酸ナトリウムを加えるとプルトニウムの流出が抑えられ、さらに10M塩酸にも亜硝酸ナトリウムを加えて洗浄したときは回収率は約95%となり、亜硝酸ナトリウムを加えるとプルトニウムの流出が妨げられることがわかる。したがって洗浄液としての硝酸、塩酸に酸化剤として亜硝酸ナトリウムを加えるとプルトニウムの流出が抑制できることがわかった。

確立した分析法を用いて福岡市近郊の津屋崎沿岸海水について分析を行った。 $^{239}\text{Pu}$ と $^{240}\text{Pu}$ 濃度は等しくそれぞれ $2.2\text{mBq/m}^3$ であった。津屋崎沿岸海水の $^{239}\text{Pu}$ と $^{240}\text{Pu}$ 濃度の総和の濃度は瀬戸内海沿岸海水について報告されている $^{239}\text{Pu}$ と $^{240}\text{Pu}$ の総濃度と比較するとほぼ同レベルであった。また $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 放射能同位体比は津屋崎海水のPuの放射能比は1であった。奥越高原土壤中について得られている値0.73と比較するとわずかに高いものである。

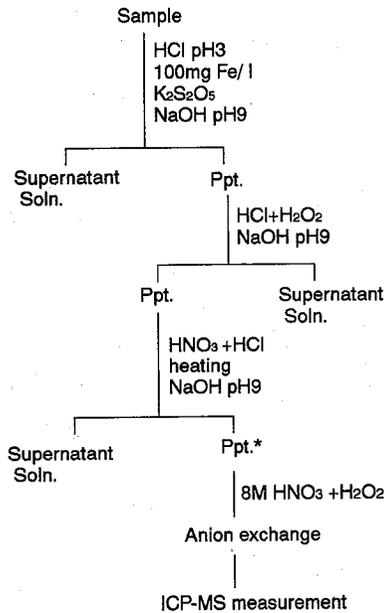


Fig. 1 Analytical Procedure for Pu and Tc in sea water

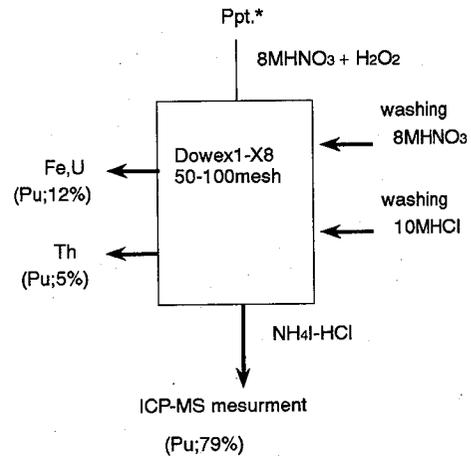


Fig.2 Elution of Pu from anion exchange column

References

- 1) K. Nakamura and Y.Nagaya., J.Radioanal.Nucl.Chem.,Art.,138,153-164 (1990)
- 2) C.K.Kim,Y.Oura,H.Nitta,Y.Igarashi,and N.Ikeda., J.Radioanal.Nucl.Chem.,Letters.,136,353-362 (1989)

ANALYSIS OF Pu IN THE ENVIRONMENT BY ICP-MS

Hideki KAKIUCHI, Muhammad SAYAD, Noriyuki MOMOSHIMA, and Yonezo MAEDA  
Faculty of Science, Kyushu University

ICP-MS can directly count atom numbers. Long-lived radionuclides, for example Pu and Tc, can be measured by ICP-MS. We have developed an analytical procedure of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  using ICP-MS.

Pu and Tc samples were enriched from the same sea water samples, and separated. Pu were purified by an anion exchange method.

We analyzed coastal sea water samples on Tsuyazaki near Fukuoka. The  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  concentrations in the coastal sea water are  $2.2\text{mBq/m}^3$ , respectively.

## 森林土壌のトリチウムサイクル

(九大理、九大工\*、九環協\*\*) ○百島則幸・ポピー インタン チャハヤ  
岡井富雄\*・高島良正\*\*

## 【はじめに】

環境中のトリチウムレベルは大気圏内核実験停止条約以来減少傾向にあったが、もはや最近の雨に核実験の影響を顕著に見いだすことは困難となってきた。ちなみに1980年代には福岡市の雨のトリチウム濃度は約8年の見かけの半減期で減少してきたが、この数年に関してはその年平均値は核実験が開始される以前のレベルを示している。この物理的半減期より速い環境トリチウムレベルの減少は、森林土壌有機物中のトリチウムレベルに関して一つの可能性を提示する。すなわち光合成過程で環境水中のトリチウムが有機物に固定されるので、トリチウムレベルの高かった過去に作られた有機物のトリチウム濃度は現在作られている有機物のそれよりも高い可能性である。これは有機物に固定されたトリチウム濃度の減少を支配するものは森林土壌中では主に放射壊変であると考えられるからである。従って森林土壌中ではトリチウム濃度に深度分布が見い出されると期待された。しかし、以下に報告するように森林土壌中にそのような分布は見られず、トリチウムサイクルに関して新しい知見が得られた。

## 【実験】

森林土壌は岐阜県土岐市の松林で1991年以來不定期に採取している。この松林内に定めた2カ所の採取地点（東と西）から、土壌表層上部のリッター（枯れ葉）とその下部に位置するヒューマス（腐葉）試料を採取した。リッターはおもに松の枯れ葉であり、原形を保っていることからこの数年内に土壌表層に蓄積したものと推定される。一方、ヒューマスは黒色で松葉の原形を留めていないものが多く含まれ分解がかなり進行している。リッターより明らかに年代的には古いと思われる。

採取試料は実験室に持ち帰り真空凍結乾燥法でまず含有水を回収した。その後乾燥試料は燃焼法で処理して、有機物中のトリチウム（水素）を水として回収した。ここでは含有水に含まれるトリチウムをFWT(Free Water Tritium)と、また燃焼により得られた水に含まれるトリチウムをOBT(Organically Bound Tritium)と呼ぶことにする。FWTは電解濃縮法でトリチウムを濃縮して放射能測定に供した。OBTは電解濃縮することなくトリチウム測定を行った。トリチウムの放射能測定は乳化シンチレータと試料水を体積比で1:1に混合した後、低バックグラウンドの液体シンチレーションカウンターを用いて行った。なお、トリチウム濃度は含有水及び燃焼水とも水1リッターの濃度として求めた。

## 【結果と考察】

これまで1991-92年に採取した7試料について分析が終了している。FWT濃度は採取地点の東と西で違いは見られていない。また、リッターとヒューマスのガンマスペクトロメトリーでも天然放射性核種やフォールアウト核種に東と西で顕著な違いが見られていない。そして、距離的にもこの2地点は数百メートルしか離れていないことから、両採取地点の環境条件は似ていると言える。東と西を合わせたFWTの平均濃度はリッターが $0.83 \pm 0.31 \text{ Bq/l}$ で、ヒューマスは $0.82 \pm 0.19 \text{ Bq/l}$ であった。この様に松林表層土壌の上下に位置するリッターとヒューマスのFWTに違いは見られなかった。この数年の福岡の雨のトリチウム濃度の年平均値は $0.73 \text{ Bq/l}$ 程度でありFWTの平均値より低い。

7試料のFWTを個々の採取時期で見っていくと面白い変化が読みとれる。すなわち、相対的に高いFWT濃度が得られた時は、採取地点及びリッター、ヒューマスに関わらずすべての試料が高いFWT濃度を示している。逆に、相対的に低いFWT濃度が得られたときは、すべての試料に低い傾向が見られる。FWT濃度はこの松林全体で変動していると思われる。この松林全体のFWT濃度の変動を引き起

こす要因としては気象条件が考えられる。採取地点に近い岐阜県多治見市の気象データを検討した結果、試料採取を行う直前の降雨状況とFWT濃度は密接に関係していることがわかった。その関係を図1に示す。降雨量は試料採取前の数日間に降った雨の合計である。これよりFWT濃度は試料採取直前に雨が多いと低くなり、逆に雨が少なくと高くなる傾向が見られる。降雨により松林表層土壌のFWT濃度が希釈されることを示している。このことはFWT濃度を恒常的に高くする機構が松林表層の土壌中で働いていることを示している。図1で大量の雨が降った後のFWT濃度は現在の雨の濃度とほぼ同じである。

FWT濃度を恒常的に高くしている原因は大気中のHTと $\text{CH}_3\text{T}$ の土壌への沈着が考えられる。土壌微生物の働きにより大気中の水素とメタンは土壌表面で水に変換されているが、HTと $\text{CH}_3\text{T}$ も同様に土壌表面で水に変換されている。また、大気中のHTと $\text{CH}_3\text{T}$ の比放射能はそれぞれ環境水より4桁および3桁程度と極めて高いことを我々は見いだしている。従ってこのように高い比放射能の水の土壌表面における生成は継続的にFWT濃度を高める方向に寄与することになる。また、トリチウム濃度の低い現在の雨はFWT濃度を下げる方向に寄与することになる。この松林表層土壌に見いだされた”土壌微生物によるFWT濃度の増加と降雨による希釈の繰り返し”は、広く森林土壌表層で起こっている現象と考えられる。

OBT濃度はFWTより高い値を示している。しかも、リッターとヒューマスでその濃度に違いは見られなかった。全体の平均として、リッターで $3.59 \pm 0.80 \text{ Bq/l}$ であり、ヒューマスで $3.16 \pm 1.06 \text{ Bq/l}$ であった。このことは最初の仮定、すなわち、リッターとヒューマスのOBT濃度は過去のトリチウム濃度を反映していると言う予測が成立しないことを示している。光合成のときトリチウムの選択的な濃縮が有機物に起こらないことから、この数年以内に生まれ土壌表面に落下蓄積した松葉は現在の環境水レベルのOBTを持つと期待される。生きている松葉のトリチウム濃度はFWT及びOBTとも環境水程度であることが分かっている。従って、高いリッターのOBT濃度は土壌表面に蓄積後生じたと考えられる。土壌微生物による大気中のHTと $\text{CH}_3\text{T}$ の有機物への変換が関係していると推察される。

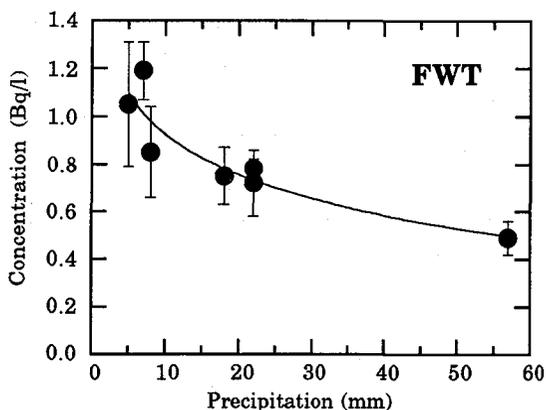


Fig. 1. Tritium concentration in free water fraction of litter and humus vs. precipitation

#### TRITIUM CYCLE IN FOREST SOIL

Noriyuki MOMOSHIMA, Poppy Intan TJAHAJA, Tomio OKAI\* and Yoshimasa TAKASHIMA\*\*, Faculty of Science, Kyushu University, \* Faculty of Engineering, Kyushu University, \*\* Kyushu Environmental Evaluation Association

Tritium concentrations in litter and underlying humus layers in pine forest were investigated to elucidate tritium cycle in forest ecosystem. Free water tritium (FWT) and organically bound tritium (OBT) were measured by LSC. The FWT concentrations showed a strong correlation with precipitation which was accumulated for a few days before sampling. The FWT was high after less precipitation and low after much rain, suggesting that the present rain of low tritium concentrations diluted high FWT concentration in forest floor. The elevation of FWT could be attributed to oxidation of atmospheric HT and  $\text{CH}_3\text{T}$  with high specific activities by microbial activity in forest soil. The higher OBT concentrations than FWT in litter could be also attributed to incorporation of atmospheric HT and  $\text{CH}_3\text{T}$  into microorganisms because living pine needles have similar tritium level to the environmental waters.

玉川温泉におけるトリウム系列の放射非平衡と  
 アクチニウム系列核種の検出について  
 (新潟大理)○橋本哲夫・山本愉香・福山直人

1. 放射性物質の環境中での挙動を詳しく知ることは、原子力エネルギーの使用増加にともなう放射性廃棄物の地層処分の際に生ずる環境汚染との関連で必要になってきている。長寿命の人工放射性物質のモデルとしての天然放射性物質は、壊変系列を形成しておりウラン系列については、年代測定や放射性貴ガスRn-222や比較的長寿命のPb-210やPo-210に関して、親核種との放射平衡・非平衡に基づいた実験研究が数多くなされている。しかしながら、トリウム系列については、比放射能としてはウラン系列とほぼ同量有しているものの、Th-232やTh-228が水溶液中に難溶なため系列間の放射非平衡に関しては余り調べられていない。存在量の一番少ないアクチニウム系列に至っては、検出感度の問題から、全くと言ってよいほど挙動が調べられていない状況である。

我々は、従来より天然壊変系列の放射非平衡の原因の一つである $\alpha$ 反跳現象の基礎的研究を継続している(1)。これらの研究に必須の $\alpha$ 放射性核種の簡便な選択的定量法として、液体シンチレーション測定法と $\alpha$ 壊変パルスの時間間隔解析(TIA)法の確立にも成功し報告してきた(2)。

この研究では、強酸性強放射能温泉として知られている玉川温泉について、開発したTIA法を用いてトリウム系列核種の内 $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow$ の連続壊変率を放置時間を変えて測定し、祖先核種間の放射非平衡を調べた。併用した $\alpha$ スペクトロメトリから温泉沈殿物中にAc-227の存在も確認できた。

2. 玉川温泉水は泉源から湯川に沿って10数箇所採取した。若い番号が源に近い。採水時の温度は泉源(No.1)において98°C、pHは1.3であった。採水後出来るだけ早く研究室に持ち帰り、テフロンバイアル中で温泉水45mlと液体シンチレタ(Picofluor LLT)55mlを混合し測定試料とした。測定装置は低バック仕様の液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC-LB1)で行い、パルスは増幅後多重波高分析器(MCA)にて波高スペクトル分析し、低エネルギー成分を除去し、TTLレベルパルスとしてパソコンに装備したタイマーカウンターモジュールに入力してパルス発生時間をパソコンメモリーに記録する。このパルス発生時間ファイルをもとに時間間隔解析する(2)。タイムスペクトルのランダムパルス由来

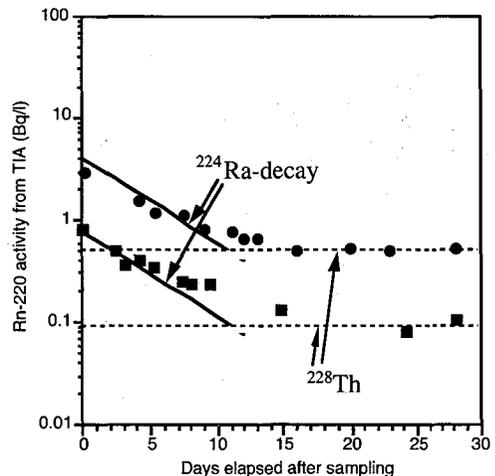


Fig. 1 Decay curves of activities of  $^{220}\text{Rn}$ - $^{216}\text{Po}$  pairs or  $^{220}\text{Rn}$  in two Tamagawa hot spring waters using TIA-MTA method

- : No. 10 sample, collected on 14 July 1988.
- : No. 1 sample, collected on 19 August 1989.

の水平成分に上積みされた成分から最小自乗フィッティングで相関事象である、 $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow$ 事象率が求まる。このMTA-TIA法を、放置時間を変え繰り返し玉川温泉水試料に適用し $^{224}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Ra}$ の壊変率を測定した。また、温泉沈殿物中の放射能は非破壊 $\gamma$ スペクトロメトリーと化学分離を用いた $\alpha$ スペクトロメトリーで測定した。

3. タイムスペクトルからトリウム系列由来の相関事象 ( $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow$ ) のみが確認されたので、Fig. 1 に示すように壊変時間に関してこの相関事象率の変化を追い、 $^{224}\text{Ra}$ と $^{228}\text{Th}$ の壊変率を求めた。約2年放置後再びTIA法により同じ試料水中の $^{228}\text{Ra}$ 壊変率に換算した。これらの結果をもとにまとめて図示したものをFig. 2に示す。この図より水温が低下する下流になるにつれてRaがThよりも優先的に温泉沈殿物として除去されており、北斗石微結晶に取り込まれていることを確認出来た。

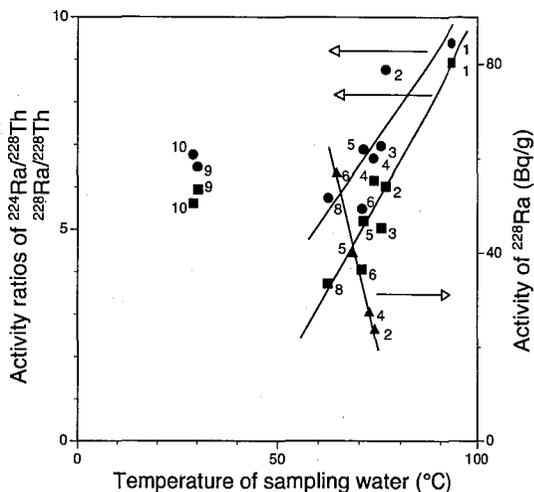


Fig.2 Changes of activity ratios of  $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$  (●) and  $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$  (■) in water samples and  $^{228}\text{Ra}$ -activities (▲) in travertines as a function of water temperatures.

#### References

1. 橋本哲夫, *Radioisotopes*, **43**, 212(1994).
2. T. Hashimoto, Y. Uezu, F. Ishizuka, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **173**, 87(1993).

#### RADIOACTIVE DISEQUILIBRIUM IN THORIUM DECAY SERIES AND DETECTION OF ACTINIUM DECAY SERIES IN TAMAGAWA HOT SPRING WATERS AND TRAVERTINES

Tetsuo HASHIMOTO, Yuka YAMAMOTO, and Naoto FUKUYAMA, Faculty of Science, Niigata University

Radioactivities in Tamagawa hot spring waters and travertines were determined by using a time interval analysis (TIA) combined with liquid scintillation counting method without application of any chemical procedure and  $\alpha$ -spectrometric analysis after chemical purification. In the former case, selective extraction of correlated events,  $^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow$ , were utilized to determine the precursors in thorium decay series, including  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ , and  $^{228}\text{Ra}$ . As a result, it was confirmed that Ra isotopes were preferably precipitated as travertines as the decreasing of water temperatures rather than thorium isotopes; Ra was considered to be precipitated as a small and fine Hokutolite crystals. The existence of actinium series was also ascertained from  $\alpha$ -spectrometric analysis of travertines.

## チェルノブイリ原子力発電所事故による日本国内の放射能汚染

(名大理) 古川路明

1. はじめに 1986年4月26日に起こった旧ソ連のチェルノブイリ原子力発電所事故は北半球に位置する多くの国々に大量の放射性物質を降下させた。この事故は、原子力開発の歴史の中で特に重大な事故であり、その影響については長期間にわたる調査が必要である。旧ソ連において重要な課題であるのみならず、他の国々にとっても絶えず関心をもつべき重要な「遺産」である。ここでは、事故直後からの日本国内における放射性降下物測定の結果について、特に名古屋地域の測定結果を利用しながら、総括的なまとめをするとともに現在にいたる測定結果から得られる問題点について検討した結果を報告したい。

2. 結果と考察 Fig. 1に名古屋における大気中の $^{137}\text{Cs}$ 濃度の経時変化を示す<sup>1)</sup>。この期間内における $^{137}\text{Cs}$ は主として中国による大気圏内核兵器実験によって供給されていたが、1980年代半ばには、採用していた測定方法の検出限界に近い濃度まで低下した。しかし、1986年5月初旬にそれまで日本国内で記録されていなかった高い濃度に到達した。一方で、Fig. 2に示すスウェーデンの測定結果<sup>2)</sup>によると、1985年までの濃度は、日本国内の測定値とほぼ比較できる程度であるが、事故の際には日本国内の値の10倍以上に達したことははっきりしている。気象研究所によって報告されている関東地域の $^{137}\text{Cs}$ の月間降下量<sup>3)</sup>によると、1986年5月の降下量は1960年代前半のアメリカおよび旧ソ連による大気圏内核兵器実験の影響がもっとも大きかった時期の値とほぼ同等であり、この事故の影響は、いかに短期間とはいえ、日本においても決して無視できないことをはっきりと示している。

Fig. 3に事故の起こった4月26日現在に補正した、いくつかの核種の $^{137}\text{Cs}$ に対する放射能比<sup>1)</sup>を示す。5月初旬には比較的揮発性の強い元素の放射性核種が多かったが、中旬に入ると揮発性の低い元素の放射性核種の割合が増加していた。この結果から、事故の際の放出が少なくとも2回以上にわたって起こり、そのたびごとに放出される核種の比率が異なり、複雑な様相を示していたことがわかる。Fig. 4に事故後の $^{137}\text{Cs}$ の大気中濃度と降下量の時間変化を示す。大部分は約10日の平均滞留時間で地上に降下するが、一部は大気圏内に残り、1987年になっても極微量が、時には、降水試料の中から検出されていた。これは一部の放出された物質が成層圏に達したと解釈するのが妥当であろう。

3. 今後の問題 日本国内への総降下量は比較的小さく、牛乳中の $^{131}\text{I}$ の濃度<sup>4)</sup>も大きな値に達しなかったため、一般の関心は急速に薄れたように見える。しかし、長期にわたる測定はなお必要である。討論会の当日には、最近の測定結果をふまえて現在の問題点について説明する予定である。

1) M. Furukawa, S. Kojima, *Radiochim. Acta*, 34, 109 (1991).

2) I. Vintersved, L. -E. DeGeer, B. Bjurman, R. Arntsing, S. Jakobsson, H. Mellander, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-34, 590 (1987).

3) 不破敬一郎編, 「地球環境ハンドブック」, p. 528, 1994年, 朝倉書店

4) K. Nishizawa, K. Takada, N. Hamada, Y. Ogata, S. Kojima, O. Yamashita, M. Ohshima, Y. Kayama, *Nature*, 324, 308 (1986).

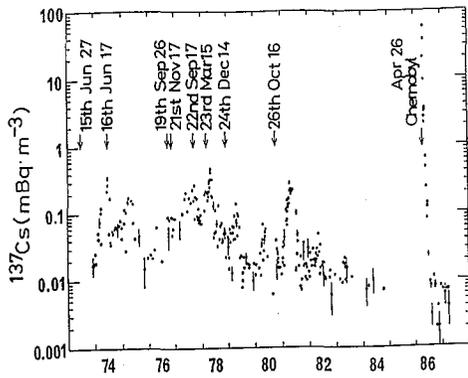


Fig. 1 Time variation of  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in the air at Nagoya ( $35^\circ\text{N}$ ,  $137^\circ\text{E}$ ).

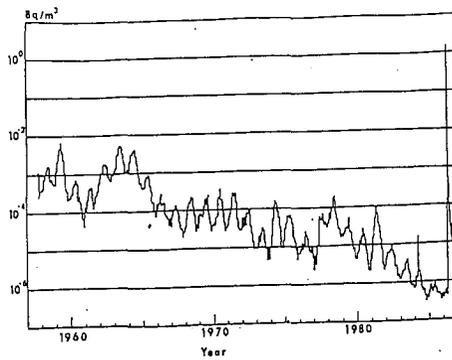


Fig. 2 Time variation of  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in the air-filter samples at Stockholm ( $59^\circ\text{N}$ ,  $18^\circ\text{E}$ ).

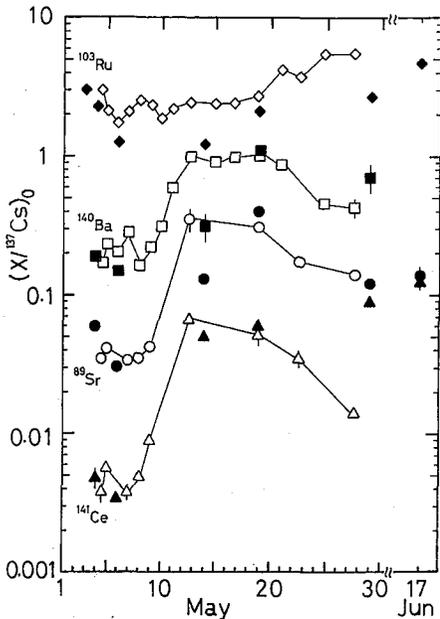


Fig. 3 Radioactivity ratios of nuclides decay corrected to April 46th, 1986. The samples were collected at Nagoya ( $35^\circ\text{N}$ ,  $137^\circ\text{E}$ ).

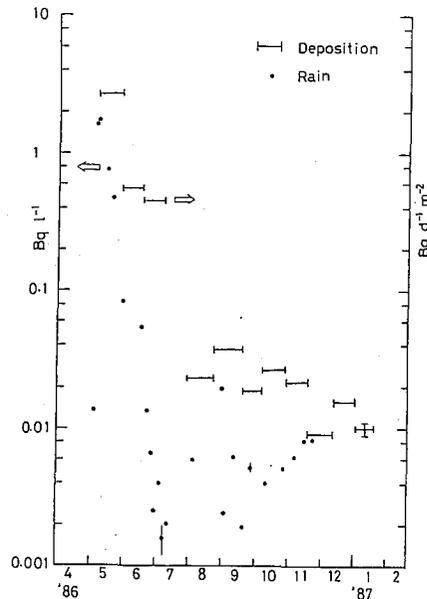


Fig. 4 Comparison between the  $^{137}\text{Cs}$  deposition rate and the concentration in rain at Nagoya ( $35^\circ\text{N}$ ,  $137^\circ\text{E}$ ).

## RADIOACTIVE CONTAMINATION IN JAPAN FROM THE CHERNOBYL REACTOR ACCIDENT

Michiaki Furukawa

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

The debris from the Chernobyl reactor accident brought appreciable amounts of radioactivities over countries in the northern hemisphere. I present here a summary of the fallout measurements in Japan, and discuss the bearings on the future environmental studies as well as health effects of radiation exposure.

## ラドン吸着と活性炭の特性

(愛媛大工) ○中山祐輔・長尾浩司

## 1. はじめに

活性炭は、天然に存在する放射性ガスであるラドンの測定用の吸着剤として古くから用いられており、今後、ラドンによる被ばく線量低減の観点からラドンの濃度低減剤として用いられる可能性もある。しかし、その吸着過程等に注目した基礎的な研究は、これまであまり多くない。

そこで本研究では、各種活性炭を用いて、ラドンの活性炭への吸着と活性炭の特性との関連について検討したので報告する。

## 2. 実験

①使用活性炭：クラレケミカル(株)提供の6種類の活性炭

②実験装置と条件：検出器は、1500ml円筒形の電離箱(大倉電気(株)製)、電流測定に振動容量型電位計を用いた。実験条件は、活性炭重量：約1.5g、キャリアーガス：CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He, キャリヤーガス流量：30ml/min, 吸着温度：40, 50, 80℃, ラドン含有ガス注入：約10ml(半減期補正で一定量になるように調整した。)

## 3. 結果と考察

吸着温度80℃, キャリヤーガスCO<sub>2</sub>で実施した結果と、この曲線から単位時間あたりに脱着する量を求めた結果を図1に示す。今回、この実験で得られた脱着曲線は、ガスクロ的な手法を用いて評価した。その項目の一つとして、動的吸着係数を求め検討した。

ここで、動的吸着係数は次式で求めた。

$$K = \frac{F \cdot T}{M}$$

ここで、K：動的吸着係数(ml/g)

F：キャリアーガス流量(ml/min)

T：ピーク時間(min)

M：活性炭重量(g)

図2に、求めた動的吸着係数を横軸に吸着温度(絶対温度)の逆数、縦軸に動的吸着係数をとった片対数グラフを示す。

図2より、動的吸着係数の大きさは、使用するキャリアーガスによって違う。特に二酸化炭素雰囲気では、他ガスの雰囲気

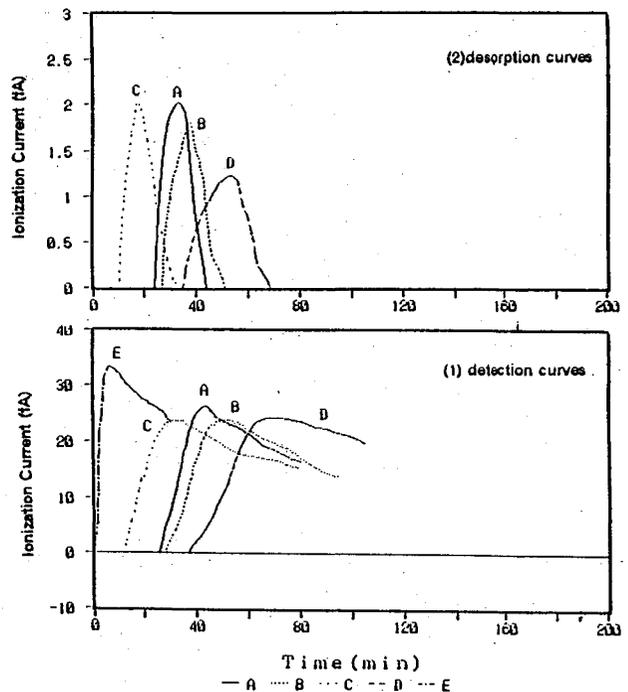


Fig.1 Typical radon detection and desorption curves.  
Carrier gas : CO<sub>2</sub>, Temperature : 80 °C

比べて係数が小さく、ラドンの吸着保持時

間が短い。ラドンの活性炭への吸着の妨害因子として、水分以外にも二酸化炭素を考慮する必要があるのは明らかである。

また、各活性炭について求めた動的吸着係数の大きさは、すべてのキャリアーガスおよび温度で、下記のような結果となった。

$$D > B > A > H > C \gg E$$

この結果は、必ずしも活性炭の比表面積の大きさと一致していない。そこで、動的吸着係数と比表面積の関係を図3に示す。図より、動的吸着係数は、 $900\text{m}^2/\text{g}$ あたりの比表面積で最高値を示し、更に、高比表面積側で小さくなっている。このことは、ラドンの活性炭への吸着は、比表面積以外にも重要な要因があることを示している。比表面積と共に活性炭へのガス吸着の因子としては、細孔分布がある。そこで、使用した活性炭の細孔分布とラドン吸着との関係を検討した。その結果、細孔分布が $10\text{Å}$ 以下のマイクロ孔を多く持っている活性炭の動的吸着係数が大きいことがわかった。しかし、マイクロ孔を持つ活性炭は、水分の影響を強く受けるので、実用的には、これらのバランスを考える必要があるのを示している。

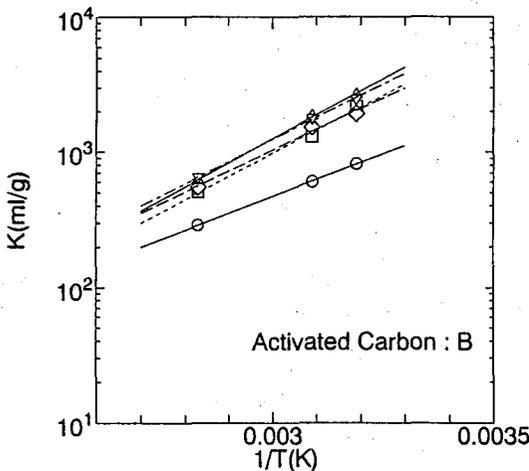


Fig. 2. Arrhenius plots of dynamic adsorption coefficients  
Carrier gas (○:CO<sub>2</sub> □:O<sub>2</sub> ◇:N<sub>2</sub> △:He ▽:Ar)

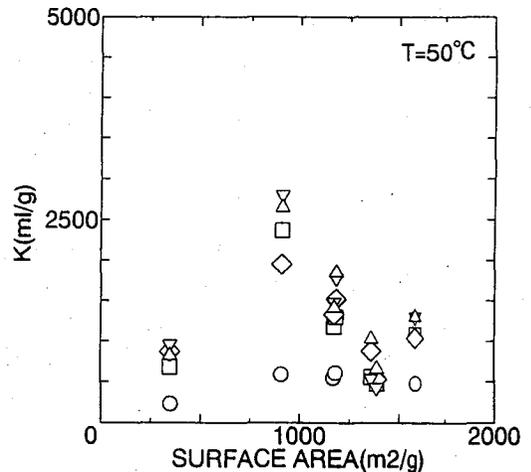


Fig. 3 Relation between surface area and K.  
Carrier gas (○:CO<sub>2</sub> □:O<sub>2</sub> ◇:N<sub>2</sub> △:He ▽:Ar)

## CHARACTERISTICS OF ACTIVATED RELATED TO RADON ADSORPTION

Yusuke NAKAYAMA, Hiroshi NAGAO, Faculty of Engineering, Ehime University

Five kinds of activated carbons that have surface areas from  $10$  to  $1600\text{m}^2/\text{g}$  studied on adsorption and desorption behavior with gas-chromatography techniques.

Dynamic adsorption coefficients show maximum values around  $900\text{m}^2/\text{g}$ .

Radon adsorption mechanisms can divide to two parts; (1) Simple adsorption on carbon surface and (2) molecular sieving effects of micropores of activated carbon.

## 静岡県における地下水のラドン含有量変動（第4報）

（静岡大理）長谷川罔彦・菅沼英夫・吉岡瀾江○波多江一八郎

## 【緒言】

予想される東海大地震との関連で、1981年以降静岡県内の地下水ラドン濃度をI.M.泉効計により測定してきた。少数の観測点での連続測定の代わりに、測定値を統計的に処理できるように、できる限り多数の観測点について（測定頻度も可能な限り多く）データを収集することにした。県下247地点の測定値によるラドン濃度マップに基づいて52観測点を選び、若干の化学成分を含む水質分析も同時に実施した。これまでに、降水量や二、三の化学成分との相関について検討したが、明確な傾向を得るに至っていない。本報では、本来のラドン濃度変動そのもの時系列解析にもどり、これまでに判った結果について報告する。

## 【測定およびデータ解析】

500mLの試料水について、I.M.泉効計（理研計器製3型）を用い常法によりラドン含有量を測定した<sup>1)</sup>。1980年12月～1991年1月のデータ<sup>2)</sup>にその後のデータを加えて解析を行なった。

## 【結果および考察】

## 1) ラドン濃度の平均値

上記247地点の単純算術平均値は $7.7 \times 10^{-10}$  Ci/L（全試料の61%が $(2 \sim 10) \times 10^{-10}$  Ci/L）であったが、各地点1回の測定値によるものであり、あらためて平均値算出の妥当性を検討した。まず、各地点で毎回の測定毎に得た平均値の経年変化を求め、ほぼ3年間（15～30データ）で平均値が一定となるケースの多いことが判った。一定になるまでの経過については、三つのパターンが認められた：1）比較的高濃度のものが漸減して3～4年で一定（平均値）となる最も多いケース、2）前のケースで平均値となったのち極小値（その後やや増加することもある）を経て一定となる、および3）低値が漸増して一定値となる。少数地点では未だに平衡状態に達していないものもあるが、長期の地盤変動と関連しているのかも知れない。以上により各源泉（井）水、各地域、および全県試料の平均ラドン含有量を求めた。

## 2) ラドン濃度の長期変動

各源泉水の平均濃度は、季節変動および長期の年変化（これまでに、部分的な検討ではあったが、いずれも究極的には降水量との相関で解釈できることを認めた）を含むものであるが、ここでは変動のパターンそのものを解析するための基準値として用いた。52個の変動パターンは極めて複雑に変化しているが、LOWESS(Cleveland)による平滑化を行なってみると、前項の結果との相関があり、多くのものがほぼ類似した変動パターンを示した。そこで、前項の一定値に達していないものを含めて変動パターンの著しく異なる少数のデータを除外し、比較的類似性の高い地域別の平均値に対して同様の平滑化を行なった。その結果、11の地域のうち駿河湾沿岸の地域および隣接した遠州灘地域では、ほとんど同じパターンを示すことが判った。

Fig. 1Aは11の全地域のパターンをすべて重ね合わせたものであるが、上述の五つの地域（富士山東面の黄瀬川流域および伊豆半島北部および南部と静岡県西部地域；Fig. 1Cに示した）を取り除いた六つの地域（Fig. 1B）は極めて類似性が高い。ほとんどすべてのパターンに見られる初めの3～4年間の減少傾向は、以前の報告でも認めたことであり、当時の多雨傾向による希釈効果によるものと思われる。

## 3) その他の検討事項

東海大地震には200年スパンの長期の地盤変動が連動していると思われるが、地下水中のラドンの場合は、それが直線的な変化なのか、それとも地震発生に比較的近い前段階で急激に変化

するものなのかは現時点では判らない。我々の測定は連続観測ではないので、当然直前予知には結び付かないが、前者の場合には微少なトレンドの検知であろうし、後者であれば観測期間が問題となる。前項で求めた変動パターンについてさらに精密化することが緊急の課題である。

そのために、最も相関が高いと思われる降水量に対する補正を行ない、できれば求めたトレンドから外れた測定値についてもその意味を検討する。

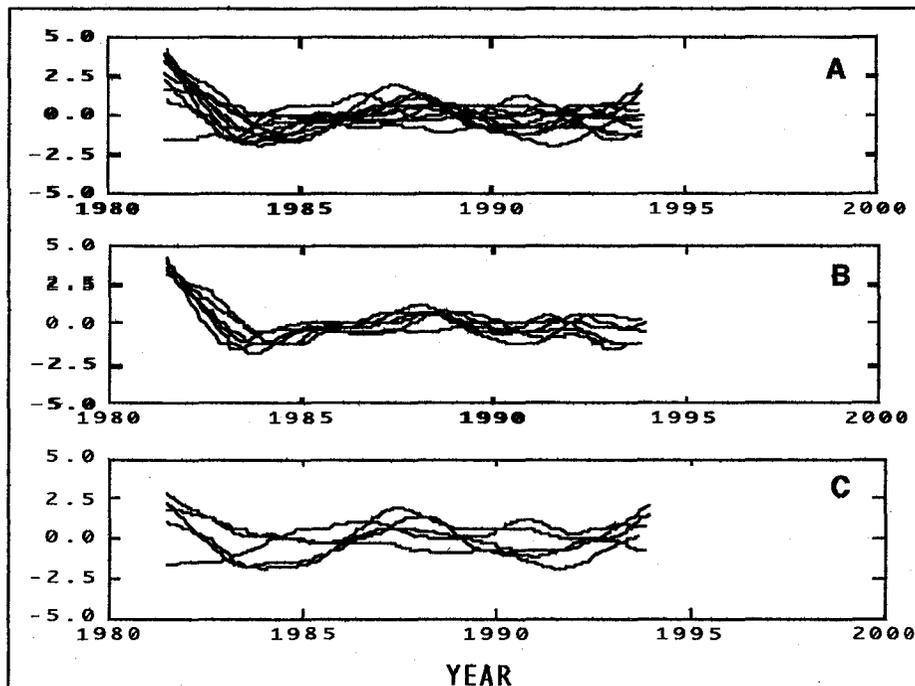


Fig.1 Annual variations in standardized Rn concentration. **A**(upper):all locations in Shizuoka prefecture, **B**(middle):Six districts along the Suruga Bay and neighboring Enshu-Nada areas, and **C**(lower):Eastern area around Mt. Fuji, eastern- and southern-Izu, and Enshu districts. Ordinate shows deviation/S.D.

#### References

- 1) I. Hataye, H. Kato, H. Suganuma, *Rept. Fac. Sci., Shizuoka Univ.*, **25**, 51 (1991).
- 2) 報告書：静岡県における地下水のラドン含有量（その5）．総括[1980年12月～1991年1月]，1992年3月，静岡大学理学部附属放射化学研究施設．

### LONG-TERM VARIATION IN RADON CONCENTRATION OF GROUNDWATERS IN SHIZUOKA PREFECTURE

Kunihiko HASEGAWA, Hideo SUGANUMA, Hiroe YOSHIOKA and Itsuhachiro HATAYE, Faculty of Science, Shizuoka University.

The radon concentration of groundwaters was measured during 1980-1994 at 52 locations in Shizuoka Prefecture, by using the electroscope ("IM-Senkoukei", Riken-Keiki, Tokyo). The accumulated time-series data were analyzed. The average concentration (arithmetic mean) was calculated based on the fact that long-term averages attained to a definite value. The radon concentrations were normalized against the average value, and their time-series were standardized and smoothed by LOWESS (by Cleveland). An analogy was found in the pattern of the smoothed variation of many localities.

## 放射線で生成するヒドロキシルラジカルと緑茶浸出成分との反応

(静岡大理・静岡県立大環境\*) ○吉岡潤江・吉岡 寿\*・長谷川園彦

**【緒言】** 緑茶浸出液及びその成分である、L-アスコルビン酸 (Asc) とエピガロカテキングレート (EGCg) が、放射線による DNA 鎖の切断に対して防御効果を示すことは、既に報告してきた。そして、そのメカニズムとしては、水分子の放射線分解生成物の一つであるヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) に対して、これらの物質が捕捉剤として作用するためと考えてきた。しかし、 $\cdot\text{OH}$  がこれらの物質とどの様に反応し、その結果どのような化学種が生成したのかという事についてはよくわかっていない。 $\cdot\text{OH}$  の反応形式として以下の3つが考えられる。1) 相手側の分子から、脱水素して、自身は水分子に変わる。2) 相手側の分子又はイオンから脱電子を行って、自身は水酸イオンに変わる。3) 相手分子の二重結合に付加する。どの場合にも、 $\cdot\text{OH}$  の攻撃をうけた分子は、ラジカルに変わるはずであるから、そのラジカルの ESR スペクトルを測定することが、反応機構を証明する有効な手段になるはずである。そこで、この研究においては、放射線及びフェントン反応で  $\cdot\text{OH}$  を生成させ、上記物質と反応させて、通常のスピントラッピング法や固相スピントラッピング法、更に高速流通法等を用いて、Asc や EGCg から生成するラジカルの検出を試みた。また  $\cdot\text{OH}$  以外の酸化過程においても、ラジカルは生成するのかという事についても調べた。

**【実験】** 通常のスピントラッピング法<sup>1)</sup>、新固相スピントラッピング法<sup>2)</sup> 及びトラッピング剤を用いない固相直接検出法の他に、今回この研究のために新たに試作した装置、高速流通法により、Asc や EGCg から生成するラジカルの検出を調べた。高速流通法は以前から高分子反応の研究等に用いられてきたが、従来の装置では、大量の試料を必要とするために、生体試料のような少量しかない貴重な試料については、あまり実用的ではなかった。そこで、今回の研究では、この様な難点を克服した、新しい装置を試作した。少量の2種類の反応液を ESR の空洞共振器の入り口で混ぜるために、内径 0.5mm の白金管を Y 字型に接合させた。その部分で、2液を混合し、混合液の濃度を定常的に保ちながら、連続的に空洞共振器内を高速で流下させて、生成する短寿命のラジカルのスペクトルを測定する。混合部分から測定部分までの距離は、5mm であるので、計算では 1ml ずつの反応液を用い、2分間で測定する場合には、ラジカルの寿命 (半減期) が 0.2 秒あれば、十分に測定出来ることになる。

**【結果及び考察】** (I) 現在一般的によく用いられている  $\cdot\text{OH}$  の消去能を調べるための方法は、フェントン系試薬で  $\cdot\text{OH}$  を発生させ、それを 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) でトラップする方法を利用したものである。トラッピング試薬に消去物質を共存させておくと、生成する付加体である DMPO-OH ラジカルの強度が弱くなり、その度合いから消去能を調べるとする方法である。この方法を用いて、Na-Asc と EGCg の  $\cdot\text{OH}$  の消去能を調べた結果、いずれも、高い消去能を示した。しかし、これらの物質は、DMPO-OH ラジカルに対しても消去活性を示したために、どちらの消去が主

として起こったのかについて結論を下すことは出来なかった。

(Ⅱ) これらの抗酸化剤の・OH消去能とDMPO-OHラジカル消去能とを、分離して測定するために、DMPOとNa-AscまたはEGCgの混合溶液を、約-70℃で凍結させ、その温度でγ線を照射した後、室温に戻してスペクトルを測定する新固相スピントラッピング法を用いて調べた。その結果、Na-Ascは $10^{-5}$  M以下の低濃度領域ではDMPO-OHラジカル消去能のみを示したが、 $10^{-4}$  M～ $10^{-2}$  M高濃度領域では・OH消去能をも示した。一方、EGCgは、測定を行った $10^{-6}$  M～ $10^{-2}$  Mの濃度領域では、DMPO-OHラジカル消去能のみしか示さなかった。

(Ⅲ) トラッピング試薬を入れずに、Na-AscまたはEGCgの水溶液( $10^{-2}$  M)を約-70℃で凍結させ、その温度でγ線を照射した後、-70℃から室温まで温度を変えながら直接ESR測定をした。Na-Ascでは、Fig.1のシグナルが観測されたが、EGCgではシグナルは観測されなかった。

(Ⅳ) 高速流通法を用い、AscまたはEGCgと $Ti^{3+}$ の混合溶液と過酸化水素を混合しながら、スペクトルを測定した。AscではFig.1のスペクトルが現れた。EGCgの場合には、アルカリ性で空気酸化させた場合のみ、Fig.2のスペクトルが観測された。

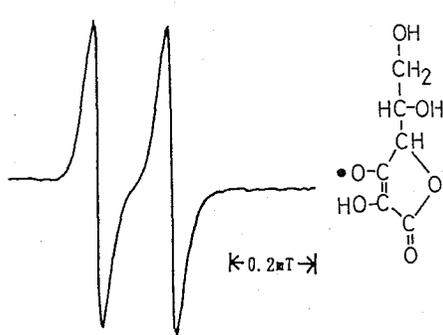


Fig. 1 ESR Spectrum and the Structure of an Asc Radical

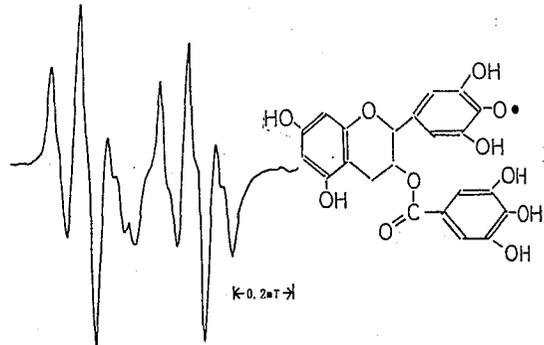


Fig. 2 ESR Spectrum and the Structure of an EGCg Radical

#### References

1. 水田幸男、光田慶一、河野雅弘、森 昭胤、磁気共鳴と医学、1、101 (1990) .
2. 赤井五郎、吉岡潤江、吉岡 寿、長谷川園彦、第37回放射化学討論会講演予稿集、228 (1993) .

#### REACTION OF THE HYDROXYL RADICAL FORMED BY GAMMA-RAYS WITH THE INGREDIENTS OF GREEN TEA PERCORATE

Hiroe YOSHIOKA, Hisasi YOSHIOKA\*, Kunihiro HASEGAWA, Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University, \*Division of Environmental Health Sciences, Graduate School of University of Shizuoka

In order to confirm that the mechanism of the protecting effect of the ingredients of green tea percorate to the gamma-ray induced DNA scission is really attributable to their scavenging ability of the hydroxyl radical, ESR study was carried out for the purpose to find the radical formed by the reaction of the hydroxyl radical with the ingredients using various methods.

## 中性子放射化による金属フラーレンの研究

(都立大理・立教大原研) ○末木啓介、小林香奈子、桑野美穂、菊地耕一、戸村健児、阿知波洋次、中原弘道

[はじめに] フラーレン類において金属 (Sc, Y, La, Gd etc.) を内包する種類が知られている。しかし、その生成量は少なく高純度の物質としての研究は非常に困難である。金属フラーレンを含む試料を中性子放射化することにより微量な物質でも高感度にその挙動を調べれると考えた。前回の討論会において、La/フラーレンの研究をはじめたことと、中性子捕獲して即発 $\gamma$ 線を放出した後もフラーレン内に残留している成分が存在することを報告した。今回は、他の金属を内包しているものについても同様の試みを行なったので、前回のLa/フラーレンとの比較を含めて報告する。

[実験] 実験は、金属 (La, Y, Gd) の酸化物を含む炭素棒を用いてアーク法によって生成した煤から $CS_2$ に可溶性成分を抽出する (この成分をクルードと呼んでいる)。このクルードを試料管に封入して立教大学原子力研究所のTRIGA MarkII実験用原子炉のF孔を用いて中性子照射をした。その試料を再度 $CS_2$ に溶解して $0.45 \mu m$ 孔の大きさのフィルターで濾別した。そして、溶媒をトルエンに変えて、ポリスチレン系のカラム (JAIGEL 2H) を用いてHPLCで溶出させた。LaとGdの場合には、NaI(Tl)シンチレーション検出器を用いてオンラインでRIのモニターを行なった。さらに、フラクションを分取しその放射能をGe検出器により特定の $\gamma$ 線からの定量も行なった。また、Yについては、 $\beta$ 線測定を液体シンチレーションカウンターを用いて行なった。

[結果] 液体シンチレーションカウンターによる測定では、 $^{140}LaC_{82}$ を含む試料を作成してカラークエンチングを起こすと考えられる $C_{60}$ および $C_{70}$ を用いて様々なクエンチングの試料を作成して校正曲線を求めた。そして、Laを含むフラーレンについてHPLCから溶出したフラクションにシンチレータを混ぜた試料について $\gamma$ 線と $\beta$ 線について測定を行なった。この結果良い一致が得られた。この方法を用いてYについての溶出曲線を得た。

Gdについては、いくつかの生成する放射性同位体があるが、そのうち $^{159}Gd$ については、同様にフラクション毎に $\gamma$ 線を測定して溶出曲線を得た。

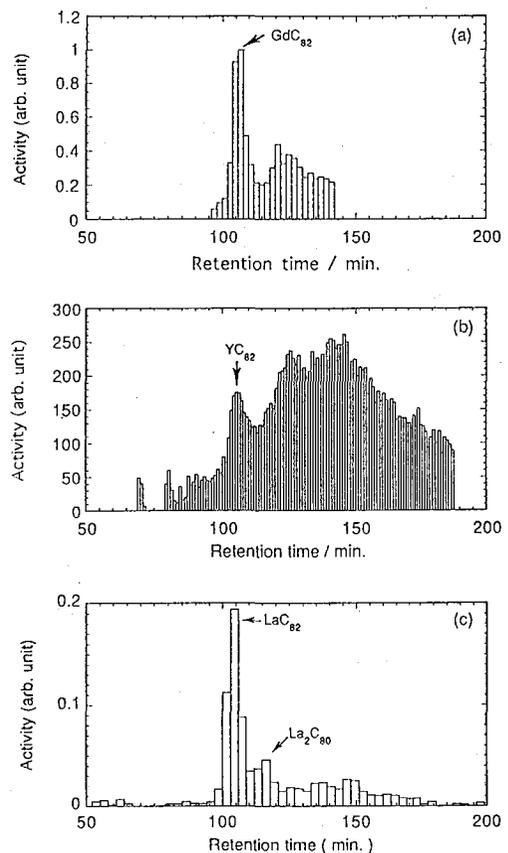


Fig. 1 The elution curves of metallofullerenes by HPLC.  
(a) Gd, (b) Y and (c) La.

図1にLa, YとGdで得られた溶出曲線を示す。リテンション時間と他の今まで行われてきた溶出実験とから比較してピークになっている部分がどのようなフラーレンであるかを図の中に示した。ここで、 $\text{LaC}_{82}$ ,  $\text{YC}_{82}$ と $\text{GdC}_{82}$ はあきらかに同じ位置に溶出している。このことは、金属が変わっても金属内包 $\text{C}_{82}$ のフラーレンはこの溶出モードでは同じ位置溶出することが分かった。次のピークについてはLaとY, Gdで異なる位置に溶出しているがこれは $\text{La}_2\text{C}_{80}$ と $\text{Y}_2\text{C}_{84}$ ,  $\text{Gd}_2\text{C}_{84}$ と主にできる2個入りのフラーレンの籠が異なるためであると考えられる。

次に、Gdについてその生成する同位体ごとの溶出曲線を $\text{GdC}_{82}$ 周辺について $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Gd}$ と $^{161}\text{Tb}$ で溶出曲線を描いてみた(図2)、同位体ではほとんど差がなく溶出する結果が得られた。このうち $^{161}\text{Tb}$ については、生成する $^{161}\text{Gd}$ が半減期が短くHPLCによる分離の時にはすでに壊変してTbに変化している。したがって、内包された金属が変化したフラーレンとなっている。 $\beta$ 崩壊によって中の元素が変化しても内包フラーレンは壊れないで存在していることが分かった。

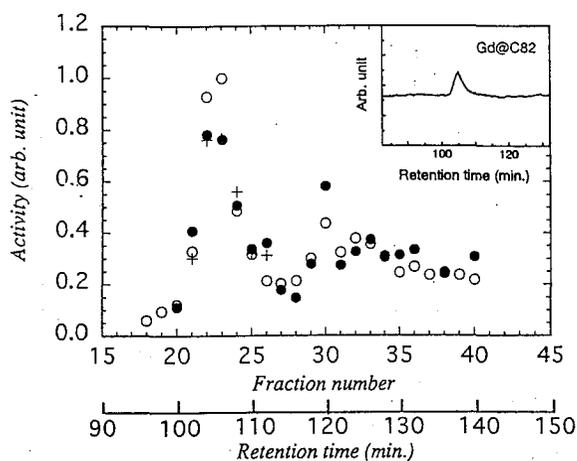


Fig. 2 The elution curves of Gd fullerens by HPLC.  
 +  $^{153}\text{Gd}$   
 ○  $^{159}\text{Gd}$   
 ●  $^{161}\text{Tb}$

#### STUDY OF METROFULLERENS BY NEUTRON ACTIVATION

Keisuke SUEKI, Kanako KOBAYASHI, Miho KUWANO, Kouichi KIKUCHI, Youji ACHIBA and Hiromichi NAKAHARA, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University  
 Kenji TOMURA, Institute of Atomic Energy, Rikko University

The aim of this work has to investigate chemical properties of metallofullerenes. The crude which include metal ( Y, La and Gd ) and fullerenes were activated by neutron in reactor. The radio-metallofullerenes were separated by HPLC. The result obtained same peak position of  $\text{LaC}_{82}$ ,  $\text{YC}_{82}$  and  $\text{GdC}_{82}$ .

## 静岡県天然水、飲料水中のバナジウムの中性子放射化分析

(大同工大<sup>1</sup>、立教大 原研<sup>2</sup>)○酒井陽一<sup>1</sup>、大下一政<sup>1</sup>、奥水達司<sup>2</sup>、戸村健児<sup>2</sup>

【緒言】 水試料中のバナジウムの濃度はppbもしくはサブppbのオーダーであり、定量のためにはバナジウムの濃縮分離と感度の高い検出法を必要とする。演者らは、活性炭を用いた前濃縮と中性子放射化分析とを組合せ、水試料中の微量のバナジウムを簡便で精度よく定量する方法を確立し、既に報告した<sup>1,2)</sup>。富士山周辺からの湧水中にはバナジウムが多く存在する。本研究では、静岡県、山梨県などの種々の水試料(湧水、井戸水、河川水、湖水、水道水、市販の飲料水)に我々の方法を適用しバナジウム濃度を測定した。多くの地点における濃度を決定し、富士山周辺の水試料中のバナジウムの起源、移動などを明らかにすることを目的とした。

【実験】 前濃縮のための化学操作は既報<sup>1,2)</sup>にしたがい行った。試料水500-1000mlに酢酸を加えpHを4-5とした。オキシンのエタノール溶液(0.1%)を10ml加え、10分間かくはん後、50mgの活性炭を懸濁させ30分間かくはんした。活性炭を口別・風乾し、口紙ごとポリエチレン袋に密封し照射試料とした。この操作により水試料中のバナジウムを定量的に捕集できることを確認した<sup>1,2)</sup>。立教大学原子力研究所のTRIGA-II型炉の気送管で100秒間照射、数分間の冷却後、Ge検出器による100秒間の $\gamma$ 線測定を行った。使用した中性子捕獲反応は $^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V}$ (半減期、3.75分)であり、1434keVの光電ピークを分析線とした。

【結果と考察】 測定結果を表に示す。水道水は東名高速道路、中央高速道路のサービスエリアより採取したが、富士山に近づくにつれてバナジウム濃度が高くなることが観測された。富士山の山頂付近および山麓の湧水、井戸水において、バナジウム濃度は非常に高い。これは、バナジウムを多く含む玄武岩質の岩石、土壌と地下水との接触による溶出が考えられる。湧水と井戸水を比較したとき井戸水の方が高い濃度を示している。井戸水の採取地点が富士山山頂に近いこと、地下水の滞留時間が湧水に比べて長いことなどが理由として推測できる。富士五湖の湖水は地下水に比較すれば低い値である。バナジウム濃度の低い雨水、河川水による希釈効果のためであるが、西湖、山中湖の濃度が高いなど五湖の間にはかなりの差が認められる。これは湖の成因、地形的な条件などと関連づけられるかもしれない。

## 【参考文献】

- 1). 酒井、戸村、大下、第55回分析化学討論回 要旨集 2611 (6.1994, 富士大学)
- 2). 酒井、大下、戸村、奥水、分析化学、投稿中

Table. Neutron-activation analytical values of vanadium

水の種類	採取地	採取日	分析量(ml)	分析値(ppb)
湧水	雁の穴(山梨県)	4.26.1994	995	56.0 ± 0.4
	忍野八海(山梨県)	4.26.1994	1000	48.0 ± 0.3
	朝霧高原(山梨県)	4.26.1994	955	31.2 ± 0.2
	下吉田(山梨県)	4.26.1994	1000	24.9 ± 0.2
	白糸の滝(静岡県)	6.22.1994	1000	51.1 ± 0.4
	湧玉池(静岡県)	6.22.1994	1000	47.3 ± 0.4
	法雲寺南(静岡県)	6.22.1994	1000	41.1 ± 0.4
	中清水(静岡県)	6.22.1994	1000	51.3 ± 0.5

(表は次頁に続く)

水の種類	採取地	採取日	分析量(ml)	分析値(ppb)
井戸水	鳴沢村大田和 (山梨県)	7. 13. 1994	1000	58.0 ± 0.5
	青木ヶ原樹海 (山梨県)	7. 13. 1994	1000	22.8 ± 0.2
	富士河口湖 (山梨県)	7. 13. 1994	1000	99.3 ± 0.8
	富士桜高原1 (山梨県)	7. 13. 1994	1000	68.6 ± 0.6
	富士桜高原2 (山梨県)	7. 14. 1994	1000	73.3 ± 0.6
	富士桜高原3 (山梨県)	7. 14. 1994	1000	87.9 ± 0.8
	富士桜高原4 (山梨県)	7. 14. 1994	1000	75.6 ± 0.6
河川水	御坂 (山梨県)	4. 27. 1994	1000	1.64 ± 0.02
	荒川 (山梨県)	4. 29. 1994	1000	0.76 ± 0.02
湖水	西湖西 (山梨県)	4. 26. 1994	905	3.98 ± 0.03
	西湖南 (山梨県)	4. 26. 1994	885	4.22 ± 0.04
	精進湖 (山梨県)	4. 26. 1994	1000	2.10 ± 0.02
	本栖湖 (山梨県)	4. 26. 1994	955	0.71 ± 0.01
	河口湖 (山梨県)	4. 27. 1994	900	1.76 ± 0.02
	山中湖 (山梨県)	4. 27. 1994	1000	5.50 ± 0.05
	四尾連湖 (山梨県)	6. 22. 1994	810	0.86 ± 0.13
水道水	上郷 (愛知県)	8. 28. 1993	1000	0.21 ± 0.01
	三方原 (静岡県)	8. 28. 1993	1000	0.47 ± 0.01
	牧の原 (静岡県)	8. 28. 1993	1000	0.18 ± 0.01
	日本坂 (静岡県)	8. 28. 1993	1000	0.17 ± 0.01
	富士川 (静岡県)	8. 28. 1993	1000	11.0 ± 0.2
		3. 29. 1994	1000	8.98 ± 0.07
	足柄 (神奈川県)	8. 28. 1993	1000	15.0 ± 0.2
	海老名 (神奈川県)	8. 28. 1993	1000	10.2 ± 0.2
	横須賀 (神奈川県)	1. 27. 1994	605	4.21 ± 0.08
	双葉 (山梨県)	4. 2. 1994	910	7.56 ± 0.05
	釈迦堂 (山梨県)	4. 2. 1994	825	2.92 ± 0.03
	初狩 (山梨県)	4. 2. 1994	870	5.22 ± 0.04
	藤野 (神奈川県)	4. 2. 1994	780	0.42 ± 0.01
	ミネラルウォーター (市販品)	甲斐駒 (山梨県)	12. 14. 1993	920
富士三ヶ峠 (山梨県)		7. 23. 1993	1000	15.1 ± 0.2
富士吉田1 (山梨県)		11. 15. 1993	840	65.6 ± 0.8
富士吉田2 (山梨県)		6. 14. 1994	910	61.6 ± 0.6
西桂町 (山梨県)		3. 23. 1994	1050	18.8 ± 0.3
忍野八海 (山梨県)		3. 16. 1994	990	11.3 ± 0.3
下部 (山梨県)		10. 22. 1993	515	1.82 ± 0.04

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF VANADIUM IN WATER SAMPLES IN SHIZUOKA PREFECTURE  
Yoichi SAKAI, Kazumasa OHSHTA, Satoshi KOSHIMIZU and Kenji TOMURA,  
Daido Institute of Technology, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

Vanadium was determined by neutron activation analysis after chemical pre-concentration for the various kinds of water sample (ground water, tap water and so on) collected at the many points around Mt. Fuji in Shizuoka and Yamanashi Prefectures. The aim of the present work is to reveal the origin and geochemical behaviors of vanadium.

マルチトレーサーによる各種元素のクラウンエーテルによる抽出の研究

(理研<sup>1</sup>、東邦大<sup>2</sup>) 安部静子<sup>1</sup>、○飯島由英<sup>1,2</sup>、岩田真紀<sup>1,2</sup>、竹田満州雄<sup>2</sup>、  
高橋正<sup>2</sup>、前田はるか<sup>1</sup>、岩本正子<sup>1</sup>、安部文敏<sup>1</sup>

### <緒言>

アルカリおよびアルカリ土類金属元素とクラウンエーテルの特異的反応はよく知られているが、他の金属元素との反応については研究例が少ない。そこで多種の放射性同位元素を含むマルチトレーサーを用いて分析化学的見地から溶媒抽出法による金属元素とクラウンエーテルの錯体形成の研究を行った。Dibenzo-18-crown-6 クロロホルム溶液と金および銀ターゲットから得られたマルチトレーサー溶液とを振とうし各層から液をとり、その  $\gamma$  線スペクトルを Ge 検出器で測定し、コンピューターにより  $\gamma$  線スペクトルの解析を行った。各元素の抽出特性について報告する。

### <実験方法>

銀箔を理研リングサイクロトロンで加速した135 MeV/nucleonの  $^{14}\text{N}$  で照射したのちに濃塩酸に溶解し塩酸によりAgをAgClとして除去した。金箔を135MeV/nucleonの  $^{14}\text{N}$  で照射した後王水に溶解し、3M-HCl 溶液からAuを酢酸エチルで抽出し除去した。最終的に無坦体 0.5M-HCl マルチトレーサー溶液をそれぞれ調製した。

0.01M-Dibenzo-18-crown-6-クロロホルム溶液 3ml、水 3ml、0.5M-HCl マルチトレーサーの銀または金の溶液 0.2ml を分液ロートにとり、3分間振とうし水層と有機層を各 2ml 試料管にとり、それぞれの  $\gamma$  線を Ge半導体検出器で測定した。実験は次のように条件を変えておこなった。

- 1) 水層の pHを変えた場合。      pH2.5と pH8.5 (水層に10% テトラメチルアンモニウム 溶液 0.1ml 加え中和。)
- 2) 塩酸の濃度を変えた場合。      水 3ml の代わりに 6N-HCl と 9N-HCl をそれぞれ 3ml 用いた。

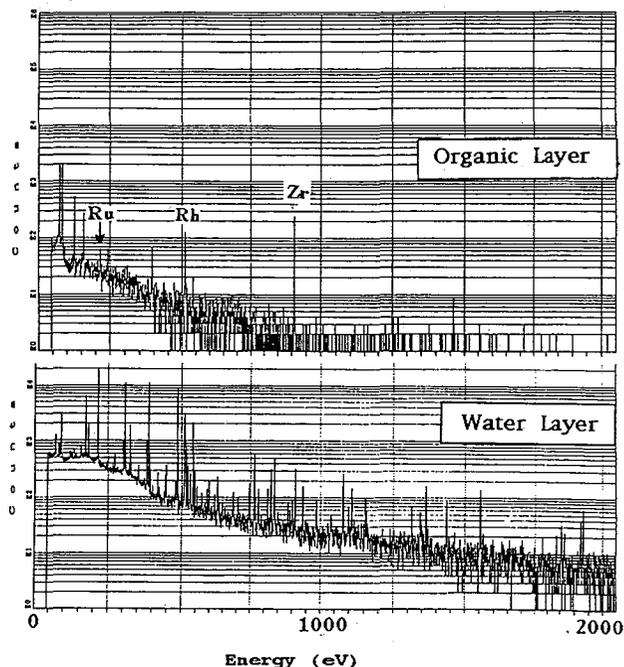
またクラウンエーテルにより金属元素が抽出されていることの確認のため、クラウンエーテルを含まないクロロホルムのみを用いて同じ条件で実験を行った。

### <結果と考察>

クラウンエーテルを含まない条件でのクロロホルム層にはすべての元素は抽出されなかった。pH2.5 では Zr、Ru、Rh が、pH8.5 では Ga、Sr、Zr、Y、Rh がクラウンエーテルにより抽出されている。また 6N-HCl では Se、Te、Hf が、9N-HCl では Fe、Se、Te、Hf が抽出されていることを確認した。塩酸濃度の高いところではクロロコンプレックスを形成する元素がクラウンエーテルと反応し抽出された。図. 1 に代表的な pH2.5 の有機層と水層の  $\gamma$  線スペクトルを示し、表. 1 にはこれらの結果を分配比によって表す。

今までに知られているアルカリおよびアルカリ土類金属以外の元素が抽出され、しかも pH や酸濃度により金属元素を選択的に抽出できることがわかった。さらにクラウンエーテル、対陰イオン、有機溶媒をいろいろ変えた場合での各種元素の抽出特性についても知見が得られたのであわせて報告する。今後、高い抽出効率を得るための方法、溶媒抽出以外の方法により、さらに多くの他元素をクラウンエーテルにより選択的に取り出すことが課題である。

Fig.1  $\gamma$  ray spectra of organic layer and water layer.



Element	pH 2.5	pH8.5	6N-HCl	9N-HCl
Fe	0	0	0	99
Ga	0	0.028	0	0
Se	0	0	0.80	1.1
Sr	0	0.027	0	0
Y	0	0.20	0	0
Zr	0.90	0.025	0	0
Ru	0.0027	0	0	0
Rh	0.0015	0.0024	0	0
Te	0	0	0.0052	0.011
Hf	0	0	0.0017	0.0025

Table.1 Distribution ratio.

#### STUDY ON EXTRACTION OF VARIOUS ELEMENTS WITH CROWNETHER USING THE MULTITRACER TECHNIQUE.

Shizuko AMBE, Yoshihide IJIMA, Maki IWATA, Masuo TAKEDA, Masashi TAKAHASHI, Haruka MAEDA, Masako IWAMOTO, Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Toho University.

Solvent extraction of elements complexed with dibenzo-18-crown-6 was studied using a multitracer containing nuclides of various elements. Zr, Ru and Rh were extracted from a solution at pH 2.5, Ga, Sr, Zr, Y and Rh from a solution at pH 8.5, Se, Te, Hf from 6N HCl, and Fe, Se, Te, Hf from 9N HCl.

電子リニアックによるC-11標識有機試薬の調製  
(東北大・核理研) ○榎本 和義・大槻 勤

【はじめに】

現在、標識有機化合物としてC-14、H-3でラベルされたものが市販されているが、分離、分析に汎用される試薬を標識化したものは入手することができない。また、これらの標識核種は $\beta$ 壊変核種であるため、測定には液体シンチレーション法を利用しなければならない。一方、C-11は半減期20分の陽電子壊変核種であり、511keV消滅放射線を感度良く検出できるため、核医学分野では診断用試薬の標識核種として利用されている。C-11は $\gamma$ 線によって検出できるためシンチレータを加える必要がなく、試料溶液の組成の影響も無視できるため測定が容易に行える。C-11は $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ 反応により容易にC-12から製造できる。そこで、本実験では分離、分析に汎用される2、3の有機試薬を電子リニアックからの制動放射により放射化し、C-11標識化合物を調製することを試みた。

【実験】

**照射試料**：オキシシン、Al-オキシシン錯体、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、フェナンスロリン各約30mgをとり、高純度アルミニウム箔に包装した。

**照射**：東北大学核理研電子ライナックにおいて、30MeVの電子線を制動放射に変換して試料を水冷下照射した。また、照射温度や未転換電子の影響をみるため液体窒素温度に冷却したHeを吹き付けながらの照射や、未転換電子を掃引し、冷却しながらの照射も行った。

**精製**：オキシシンはクロロホルムに溶解し、ミリポアフィルターで濾過した後、中性の酢酸アンモニウム緩衝溶液で洗浄、塩酸酸性で水相に抽出した。テトラフェニルホウ酸ナトリウムは水に溶解し、ミリポアフィルターで濾過した後、カリウムを加えて沈殿分離した。フェナンスロリンはニトロベンゼンに溶解、ミリポアフィルターで濾過した後、塩酸酸性で水相に抽出した。水相に $\text{Fe}^{2+}$ を加え錯形成ののち、Na-TPBを加えてイオン対沈殿として分離した。

精製過程でのC-11の収率はGe検出器で測定して求めた。

【結果と考察】

1) オキシシン

常温照射、冷却照射ともにC-11放射能の収率は75%程度となり、高いリテンション値を示した。オキシシンの融点は75℃と低いのが、照射の際に融解は起こっていなかった。精製操作は照射後20分以内に終了した。精製分離した試薬のクロロホルム相への分配挙動を水相のpHを変化させて調べた結果、分離したものはオキシシンの化学的挙動を示すことが確かめられた。放射能はこれらのトレーサー実験に十分な強度であった。

比較のため、Al-オキシシン錯体の照射も行った。Al-オキシシン錯体はオキシシンと同様に精製したうえで、塩酸酸性水溶液に酢酸アンモニウムを加えてpHを上げ、加温しつつ沈殿を熟成させた。常温照射では試薬の回収率とC-11放射能のリテンション率ともに

80%と高い値が得られた。冷却照射でのC-11放射能の収率は75%であり、オキシンの場合と同じ結果を示した。

### 2) テトラフェニルホウ酸ナトリウム

常温照射では、試薬の回収率とC-11放射能の収率はともに70%と同じ値を示した。冷却照射では、試薬自体の回収率は90%程度と高いが、C-11放射能の収率は60%と低くなった。このことは、冷却照射の方が試薬の放射線による分解は抑えられるが、ホットアトム反応によって試薬が分解したままとなり標識試薬生成収率も低下することを示している。

### 3) フェナントロリン

イオン対沈殿の放射能測定から、リテンション率は約50~80%と見積られた。主な分解物は塩酸水溶液への逆抽出の際に有機相に残留し、常温照射では全C-11放射能の20%弱であり、冷却照射では10%程度であった。

### 【まとめ】

電子ライナックによる制動放射線は1MR/minと極めて強い放射線場であるにもかかわらず、試薬の分解はわずかであり、生成したC-11の50%以上が元の化学形に保持されていることが分かった。生成比放射能はNa-TPBの常温照射の場合で100kBq/nMのオーダーであった。標識試薬は簡便な分離操作で精製の後、トレーサー実験に使用できた。また、冷却Heガスを試料に吹き付けながら照射すれば、熱的に不安定な化合物の照射も可能であることが確かめられた。本法は複雑な有機化合物をラベルするうえで非常に簡便な方法として利用できることが分かった。通常、分析試薬の挙動を調べるには吸光度法が用いられるが、標識試薬を用いれば簡便に放射能測定から分配比が求められることを示した。

これまでC-11標識化の研究は気体および液体試料が中心で、固体試料ではほとんどなされていない。今後、一連の多環芳香化合物でのC-11標識化の系統性やHPLCによるホットアトム反応生成化合物の分離、分析を行うことによって、より詳細な反応機作が明らかになると期待される。また、C-11標識試薬は無機イオンの分離、分析などに利用できると思われる。

## PREPARATION OF SEVERAL C-11 LABELLED ORGANIC ANALYTICAL REAGENTS WITH ELECTRON LINEAR ACCELERATOR

Kazuyoshi MASUMOTO and Tsutomu OHTSUKI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

Several organic analytical reagents, 8-hydroxyquinoline, Na-tetraphenylborate and 1,10-phenanthroline were irradiated with 30 MeV bremsstrahlung. After simple and rapid chemical purification procedure, such as solvent extraction or precipitation, above reagents labelled with C-11 were obtained in high chemical yield. The specific activities were about 100kBq/nM, which was sufficient for tracer study.

## Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>による過テクネチウム酸イオンの分光光度定量(2)

(静岡大理) ○長崎 和, 菅沼英夫, 大森 巍

### 【緒言】

テクネチウムの分光光度法による定量法に関しては、チオシアン酸塩<sup>1</sup>、トルエン-3,4-ジチオール<sup>2</sup>などを用いる方法が報告されている。しかし、これらはいずれもテクネチウム(VII)の還元過程を含んでおり、操作の簡便さ及び再現性などに問題があり、またこれらの錯体を合成、単離同定した結果とは異なっている。したがって定量法として採用されることは現在ではほとんどないといってよい。そこで、トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)イオン(Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>)が陰イオンとイオン対を形成し、これが有機相に抽出されることを利用して、Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>とTcO<sub>4</sub><sup>-</sup>とのイオン対をニトロベンゼンに抽出し、516nmにおける吸光度を測定することによってテクネチウムを定量する方法について検討してきた(第37回放射化学討論会)。しかしこの研究では塩化物イオンでイオン強度を調整したため、過テクネチウム酸イオンの定量に塩化物イオンの影響が無視できなかった。本研究では、塩化物イオンが存在しない条件下で、Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>と過テクネチウム酸イオンとのイオン対の分配平衡機構について検討した。

### 【実験】

過テクネチウム酸アンモニウムは、Radiochemical Centre (Amersham)より入手した。その他の試薬はすべて特級品をそのまま使用した。

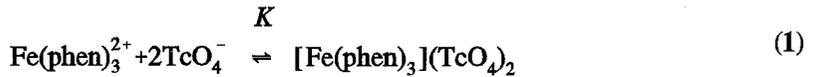
過テクネチウム酸( $<8 \times 10^{-5} \text{M}$ )を含む $4.0 \times 10^{-5} \text{M}$ のFe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>水溶液5cm<sup>3</sup>にニトロベンゼン5cm<sup>3</sup>を加えて、25°Cで210分間振り混ぜた。水相のpHは0.0025Mリン酸塩緩衝液を用いて6.4に調整し、またイオン強度は硫酸ナトリウムを用いて0.3に調整した。両相が平衡に達した後、有機相の516nmにおける吸光度を分光光度計で測定した。また水相から一定量とり、<sup>99</sup>Tcの放射能を液体シンチレーションカウンタで測定し、標準溶液の放射能と比較して過テクネチウム酸イオンの分配比を求めた。

### 【結果および考察】

図1に示されているようにニトロベンゼン相に抽出された錯イオン対の吸光度と、水相に最初に加えた過テクネチウム酸イオン濃度との間には直線関係があることが認められた。この結果は過テクネチウム酸イオン濃度がFe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>濃度の2倍量を超えない限り、容易に過テクネチウム酸イオン濃度を分光光度法によって定量できることを示している。

イオン対抽出機構を検討するため過テクネチウム酸イオンの分配比 $D$ を放射化学的に求めた。ここで分配比は有機相の単位体積中のテクネチウムの放射能の水相中のその比として求めた。これまでの研究では多量の塩化物イオンが存在していたために過テクネチウム酸イオンの分配挙動が複雑であったので、本研究では塩化物イオンが存在しないという条件下で実験を行なった。

Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>錯体と過テクネチウム酸イオンとの間には次の(1)式の平衡が成り立っていると仮定する。



(1)式における平衡定数 $K$ は次式で表せる。

$$K = [\text{Fe(phen)}_3 \cdot (\text{TcO}_4)_2] / [\text{Fe(phen)}_3^{2+}] [\text{TcO}_4^-]^2 \quad (2)$$

またこの時の過テクネチウム酸イオンの分配比 $D$ は次式で表される。

$$D = [\text{Tc}]_o / [\text{Tc}]_a = 2[\text{Fe(phen)}_3 \cdot (\text{TcO}_4)_2]_o / [\text{TcO}_4^-]_a \quad (3)$$

ここで、 $K$ を変化させたとき、分配比と吸光度が過テクネチウム酸イオンの初濃度に対してどのように変化するか検討したのが図2である。Tcの分配比の測定から、この抽出機構の妥当性について、現在検討している。

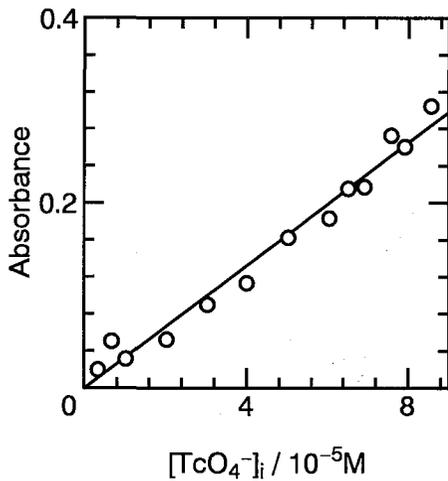


Fig. 1. A relation between the absorbance in the organic phase and the initial concentration of pertechnetate  $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_i = 4.0 \times 10^{-5} \text{M}$

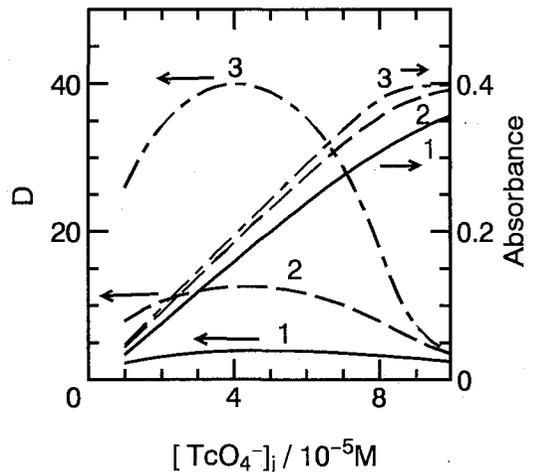


Fig. 2.  $D$  and Absorbance for  $[\text{Fe(phen)}_3](\text{TcO}_4)_2$   
 1:  $K=1 \times 10^{10}$ ; 2:  $K=1 \times 10^{11}$ ; 3:  $K=1 \times 10^{12}$   
 $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_i = 4.0 \times 10^{-5} \text{M}$

#### References

1. O.H. Howard, C.W. Weber, *Anal. Chem.*, **34**, 530 (1962).
2. F.J. Miller, R.F. Thomason, *Anal. Chem.*, **33**, 404 (1961).
3. 山本, 分析化学, **21**, 418, (1972).

#### A NEW METHOD FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PERTECHNETATE WITH TRIS(1,10-PHENANTHROLINE)IRON(II) (2)

Kazu NAGASAKI, Hideo SUGANUMA and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

A new method for the spectrophotometric determination of technetium which is based on the simple extraction of pertechnetate with tris(1,10-phenanthroline)iron(II) into nitrobenzene has been developed. Mechanism of the distribution of the ion-pair will be discussed.

## フリルジオキシムによるレニウムの分光光度定量

(静岡大理)○池田 潔・菅沼英夫・大森 巍

## 「緒言」

$^{99m}\text{Tc}$ 標識錯体と共に最近 $^{188}\text{Re}$ 標識錯体が放射薬品として注目され、レニウム錯体に関心もたれている。一般的にレニウムの分光光度定量は過レニウム酸イオンを配位子共存下で還元し、錯形成させ、有機溶媒に抽出する方法が取られる<sup>1)</sup>。本研究では配位子として、ニッケル(II)の定量試薬としてよく知られているフリルジオキシム(FDO)を使用し、レニウムの分光光度定量を確立すると共に、錯体の抽出機構を解明するのが目的である。

## 「実験」

フリルジオキシムはドータイト試薬を使用し、他の試薬は全て特級品をそのまま使用した。過レニウム酸アンモニウム水溶液に、フリルジオキシム共存下で、水素イオン濃度を1M前後に調整した塩化スズ(II)を還元剤として加え、Re-FDO錯体を合成し、水相のまま、もしくは錯体を有機相に抽出した後、分光光度計により錯体の吸光度を求めた。有機溶媒には、クロロホルム、四塩化炭素を使用した。

## 「結果および考察」

Re-FDO錯体生成の最適条件について検討した結果、 $[\text{FDO}] \geq 100 \times [\text{ReO}_4^-]$ 、 $[\text{H}^+] = 0.7\text{M} \sim 1.0\text{M}$ の時に最大吸収が得られることがわかった。最大吸収波長530nm (モル吸光係数  $\epsilon = 4.13 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) のRe-FDO錯体は反応時間約3時間で一定の吸光度を示すが、今回は4時間とした。Re-FDO錯体は一旦生成するとその安定性は高く、クロロホルムに抽出されることがわかった。このような条件のもとで過レニウム酸アンモニウムの濃度を変化させ、分光光度計を用い、水相のRe-FDO錯体の吸光度を測定することによって求めた検量線を図1に示す。これより過レニウム酸イオンの定量が $1.0 \times 10^{-6}\text{M}$ まで定量可能である。次に過レニウム酸イ

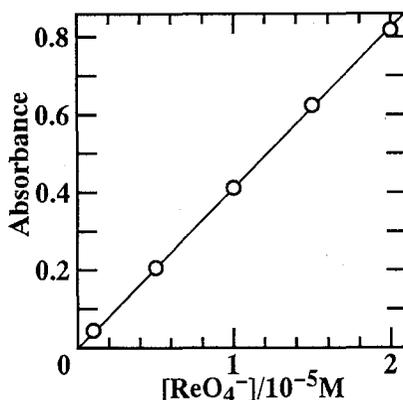


Fig.1 Variation of the absorbance of Re-FDO complex  
 $[\text{H}^+] = 0.7\text{M}$  ;  $[\text{FDO}] = 3.7 \times 10^{-3}\text{M}$

オンを水素イオン濃度 1 M で還元、Re-FDO 錯体を生成させた後に、抽出時の塩酸濃度を変化させて、Re-FDO 錯体をクロロホルムに抽出した結果を図 2 に示す。図 2 は Re-FDO 錯体が塩酸濃度の増加と共に有機相の吸光度が増加していることを示している。そこで、水素イオン濃度の効果、および Re-FDO 錯体の分配機構を詳細に調べるために、有機溶媒として四塩化炭素を選んで、塩化物イオン濃度を一定にして検討した結果を図 3 に示す。このような結果およびレニウム-ジオキシム錯体の構造<sup>2, 3)</sup> についても考察する。

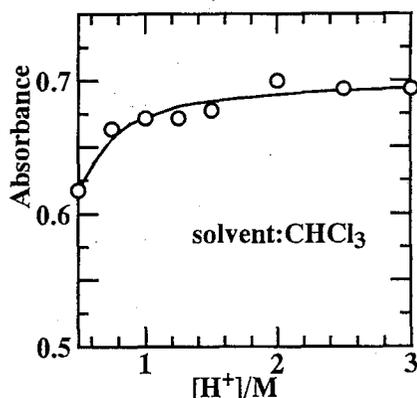


Fig.2. Dependence of the absorbance of Re-FDO complex on [HCl]  
 $[\text{ReO}_4^-]=2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_i=1.0 \text{M}$ ;  
 $[\text{FDO}]=3.7 \times 10^{-3} \text{M}$

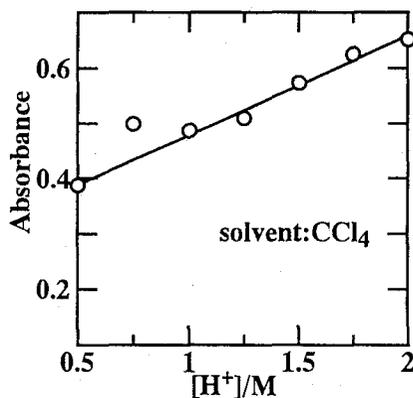


Fig.3. Dependence of the absorbance of Re-FDO complex on the [H<sup>+</sup>]  
 $[\text{H}^+]_i=1.0 \text{M}$ ;  $[\text{Cl}^-]=2.05 \text{M}$ ;  
 $[\text{ReO}_4^-]=2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ ;  $[\text{FDO}]=3.7 \times 10^{-3} \text{M}$

#### References

1. V.W.MELOCHE, R.L. MARTIN, Anal. Chem., 29, 527 (1957).
2. K.E.Linder, S.Francesconi, D.P.Nowotnik, W.C.Eckelman, A.D.Nunn, "TECHNETIUM AND RHENIUM IN CHEMISTRY AND NUCLEAR MEDICINE, 3" (Eds. M.Nicolini, G.Bandoli, U.Mazzi), Cortina Internatinal, Verona, 1990, p.195.
3. S.Jurisson, L.Francesconi, K.E.Linder, E.Treher, M.F.Malley, J.Z.Gougoutas, A.D.Nunn, Inorg. Chem., 30, 1820(1991).

#### PHOTOMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM WITH FURILDIOXIME

Kiyoshi IKEDA, Hideo SUGANUMA and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

Rhenium furildioxime complex can be formed by the reduction of perrhenate with tin(II) chloride in the presence of furildioxime. The complex with an absorption maximum at 530nm ( $\epsilon = 4.13 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) can also be extracted into chloroform and carbon tetrachloride. The photometric determination of rhenium with furildioxime has been established in both the aqueous and organic phases.

## 混合溶媒（メタノール／水およびDMSO／水）中における Tm<sup>3+</sup>とF<sup>-</sup>との間の生成定数に関する研究

（静岡大理・東北大金研\*） ○菅沼 英夫・鈴木 朗史・佐藤伊佐務\*・大森 巍

### 【緒言】

外殻電子配置に4f<sup>12</sup>s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>を持つTm<sup>3+</sup>は水溶液中においてかなり硬いルイス酸であり、2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>電子構造のF<sup>-</sup>もかなり硬い塩基であるので、両イオンは水溶液中で静電的相互作用により内圏錯体を作る。水溶液中のTmF<sup>2+</sup>の生成定数についてはJ. B. WalkerとG. R. Choppin<sup>(1)</sup>が電位差滴定法及び溶媒抽出法により、M. P. MenonとJ. James<sup>(2)</sup>が電位差滴定法で求めている。しかし混合溶媒中におけるそれらの値は報告されていない。そこでメタノール／水およびDMSO／水の混合溶媒中における生成定数を溶媒抽出法により求めた。さらに、今までに我々によって得られているTm<sup>3+</sup>より柔らかいf軌道元素のEu<sup>3+</sup>及びAm<sup>3+</sup>の結果と比較することを第二の目的として研究を行った。

### 【実験】

<sup>168</sup>Tmと<sup>167</sup>Tmは東北大学核理研の電子ライナックにより製造した。<sup>170</sup>Tmは日本原子力研究所で作られたものを用いた。ビス（2-エチルヘキシル）リン酸（HDEHP）は銅塩で精製したものを使用した。Tm<sup>3+</sup>-HDEHPを含んだトルエン相を有機相とし、イオン強度0.1のメタノール／水及びDMSO／水を水相とするTmF<sup>2+</sup>の生成定数を求める逆抽出実験を298±1Kの恒温槽で行った。抽出後に水相の水素イオン濃度とフッ化物イオン濃度を調べた。

### 【結果と考察】

求めた  $\ln \beta_1$  ( $\beta_1 = [\text{TmF}^{2+}] / \{ [\text{Tm}^{3+}] [\text{F}^-] \}$ ) の値が用いた混合溶媒のバルク中のメタノールおよびDMSOのモル分率に対して図1に示してある。

水溶液と混合溶媒溶液中でのTmF<sup>2+</sup>の生成に伴うギブズ自由エネルギーの変化の差は次のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{TmF}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{TmF}}(\text{mix}) &= RT \ln [\beta_1(\text{mix}) / \beta_1(\text{H}_2\text{O})] \\ &= \Delta G_{\text{tr}}(\text{F}^-) - \Delta g \end{aligned}$$

ここで $\Delta G_{\text{tr}}(\text{F}^-)$ はF<sup>-</sup>の水と混合溶媒における溶媒和エネルギーの差（移行ギブズ自由エネルギー）である。また、 $\Delta g$ は( $\Delta g(\text{H}_2\text{O}) - \Delta g(\text{mix})$ )に等しく、それぞれは $\Delta g(\text{H}_2\text{O}) = (\Delta G_{\text{Tm,solv}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{TmF,solv}}(\text{H}_2\text{O}))$ と $\Delta g(\text{mix}) = (\Delta G_{\text{Tm,solv}}(\text{mix}) - \Delta G_{\text{TmF,solv}}(\text{mix}))$ であることを意味するので、 $\Delta g$ はTmF<sup>2+</sup>とTm<sup>3+</sup>の混合溶媒と水溶液中の溶媒和エネルギーの差となる。ここで $\Delta g(\text{H}_2\text{O})$ および $\Delta g(\text{mix})$ の値を溶媒和したTm<sup>3+</sup>がF<sup>-</sup>の配位によってTm<sup>3+</sup>の1/配位数だけ脱溶媒和するときの溶媒和エネルギーに等しいとみなして取り扱うと次のように表される。

$$\Delta g = \Delta G_{\text{Tm,solv}}(\text{H}_2\text{O}) / n - \Delta G_{\text{Tm,solv}}(\text{mix}) / m$$

( $n$ および $m$ は水と混合溶媒溶液中における $Tm^{3+}$ の配位数)

純溶媒中のギブズ自由溶媒和エネルギーは Latimer の式に基づき算出できる。 $Tm^{3+}$ の水およびメタノール中の配位数が8であるならば298 Kにおけるメタノールから水への $Tm^{3+}$ の $\Delta g/RT$ の値は-2.24となる。この値を $Tm^{3+}$ の第一溶媒和圏のメタノールが100%の値として、そして実験により求めた $\Delta g/RT$ との比から $Tm^{3+}$ の第一溶媒和圏の組成を推定を試みた(図2)。一方、DMSO/水系では図1に見られるように $\ln \beta_1$ は $X_s$ が約0.05以上では減少する。この現象はDMSOの陽イオンに対する溶媒和能力の高さだけでは説明がつかず、DMSOが入ることにより $Tm^{3+}$ の溶媒和数の減少に基づくものと考えられる。

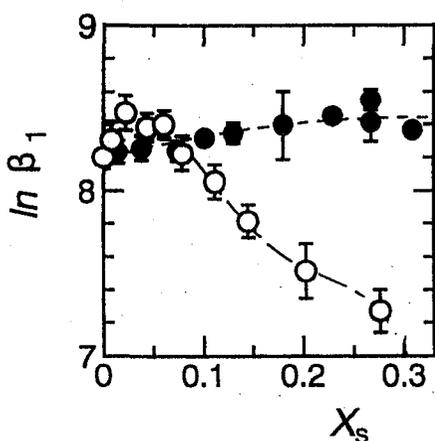


Fig.1  $\ln \beta_1$  vs. mole fraction of  $CH_3OH$  and  $DMSO$  in the bulk ( $X_s$ ).  
● :  $CH_3OH/H_2O$ , ○ :  $DMSO/H_2O$

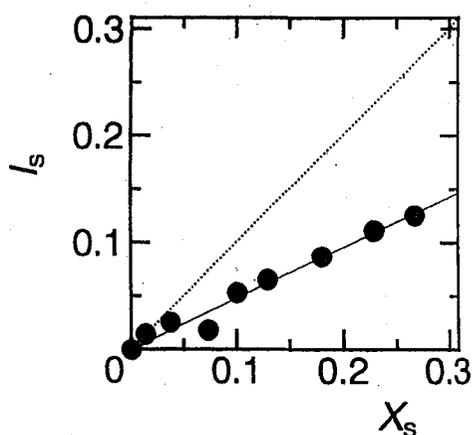


Fig.2 Mole fraction of  $CH_3OH$  in the first solvation sphere of  $Tm^{3+}$  ( $I_s$ ) vs.  $X_s$ .  
... : no preferential solvation is assumed.

#### References

- (1) J. B. Walker and G. R. Choppin: *Thermodynamic Parameter of Fluoride Complexes of Lanthanides, in the Lanthanide/Actinide Chemistry*, "Advances in Chemistry Series" 71, (ACS, Washington D.C. 1967) 127.
- (2) M. P. Menon and J. James : *J. Sol. Chem.* **18** (1989) 735.

### STUDIES ON THE STABILITY CONSTANTS BETWEEN $Tm^{3+}$ AND $F^-$ IN MIXED SOLVENTS ( $CH_3OH/H_2O$ AND $DMSO/H_2O$ )

Hideo SUGANUMA, Akifumi SUZUKI, and Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University  
Isamu SATOH, Institute for Materials Research, Tohoku University

The stability constants for the formation of  $TmF^{2+}$  were determined in ( $CH_3OH/H_2O$  and  $DMSO/H_2O$ ) solvent mixtures using the solvent extraction technique. Based on the fundamental parameters governing the variation of  $\ln \beta_1$ , the preferential solvation of  $Tm^{3+}$  and the solvation number were estimated.

中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析による $^{30}\text{Si}$ 安定同位体の分析

(動燃東海、<sup>1)</sup>原研東海)<sup>0</sup>吉川英樹、<sup>1)</sup>米沢伸四郎、  
<sup>1)2)</sup>間柄正明、<sup>1)</sup>星三千男、間野正

## [緒言]

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究において、緩衝材として用いることを検討されている粘土材料中での、ガラス固化体の骨格元素であるSiの浸出、拡散、吸着挙動が明らかとなっていない。ガラス表面でのSiの水和反応は周囲のSi濃度の影響を受け、すなわち浸出後のSiの緩衝材中への拡散等の評価が必要である。このような粘土材料のようにSiを多量に含有する媒体中でのSi挙動を測定するにはトレーサの利用が不可欠である。

トレーサとして、数ヵ月から半年の実験期間を必要とする拡散、吸着実験に使用する目的では放射性のSiで適当な半減期を持つ核種がない。安定同位体では $^{29}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ の利用が考えられるが、簡便な分析手段がない。そこで、本研究では緩衝材中でのSiのトレーサ実験に安定同位体を利用する目的で、近年開発された中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析法(PGA)を用いた $^{30}\text{Si}$ の分析法を検討した。

## [実験]

試料調製：天然同位体試料として、添川理化学製、純度99.99%の $\text{SiO}_2$ 粉末( $^{28}\text{Si}$  92.2 atom%、 $^{30}\text{Si}$  3.1 atom%)を、濃縮試料として $^{30}\text{SiO}_2$ 濃縮同位体、ISOTECH社製 $^{30}\text{Si}$ 濃縮度 96.5 atom%を用いた。また、 $^{30}\text{Si}$ の濃度依存性を検討するために両者の混合試料も合わせて照射試料とした。

拡散実験のBGとして、乾燥密度  $0.4 \text{ g/cm}^3$  のベントナイト(粘土材料)を膨潤させた試料片の空隙水を洗い出した試料をFEPフィルム上で蒸発乾固させ、拡散BG試料とした。

照射実験：照射及び $\gamma$ 線測定は、原研3号炉 JRR-3Mの冷中性子ビームガイドに設置された即発 $\gamma$ 線分析装置を使用した。試料照射位置における中性子束は $1.4 \times 10^8 \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。中性子束の変動はTi中性子束モニターを用いて、その計測値により規格化し補正した。測定時間は、Tiモニターが500秒、試料が5000~10000秒、BGが25000秒であった。

2)：現在、科学技術庁

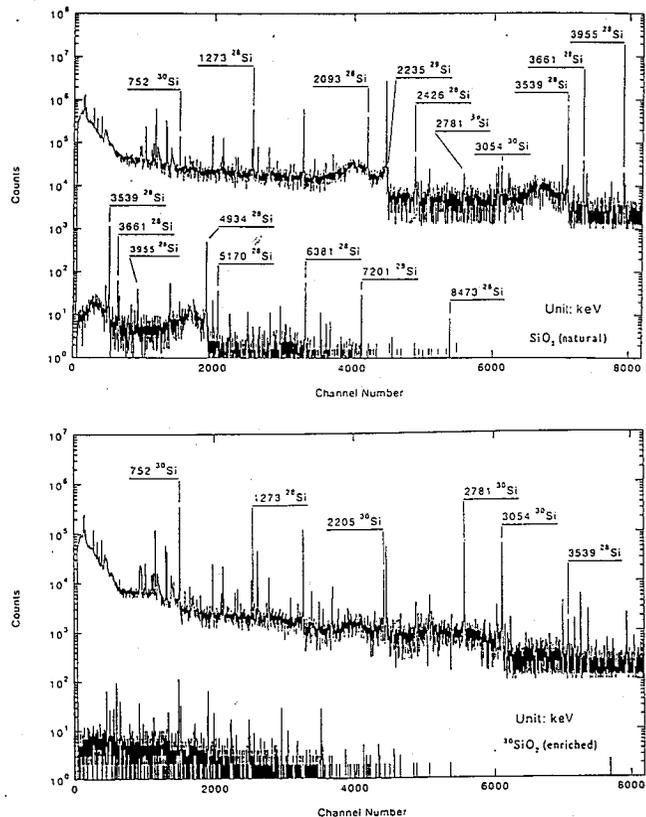


Fig.1 Compton suppression prompt  $\gamma$ -ray spectrum of  $\text{SiO}_2$ (natural) and  $^{30}\text{SiO}_2$ (enriched)

[結果及び考察]

天然同位体試料、濃縮試料のコンプトンサプレッション即発 $\gamma$ 線スペクトルを Fig.1 に示した。 $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ の各即発 $\gamma$ 線のピークが確認された。天然同位体試料、濃縮試料、混合試料を用いて、各ピークの $^{28}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ 濃度依存性を確認した。Fig.2に $^{28}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ のピーク面積比と $^{28}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ の同位体比の関係をプロットした。両者間には直線性が得られたので、これらのピーク面積比が $^{30}\text{Si}$ 混合比の指標となることがわかった。

次に $^{28}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ の分析感度について、各核種の単位重量当たりの計数率として求めた。

$\gamma$ 線エネルギー;感度(cps/Ti cps/mg)

$^{28}\text{Si}$  1273 keV ;  $8.89 \times 10^{-5}$

3539 keV ;  $1.54 \times 10^{-4}$

$^{30}\text{Si}$  752 keV ;  $4.44 \times 10^{-4}$

2780 keV ;  $1.13 \times 10^{-4}$

Siのペントナイト中での拡散実験を考慮し、拡散BG試料における検出限界を求めた。同試料には $^{28}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ の両ピークとも測定されなかったため、両核種の主要な $\gamma$ 線ピーク領域の計数率の $3\sigma$ を限界として検出限界( $\mu\text{g}$ )を求めた。 $^{28}\text{Si}$ は $46\mu\text{g}$ 、 $^{30}\text{Si}$ は $44\mu\text{g}$ であった。

以上の事より天然での $\text{SiO}_2$ 存在下での $^{30}\text{Si}$ 分析がPGA法により可能であることがわかり、感度、ペントナイト拡散実験での検出下限値が求まった。

[謝辞]

本研究の試料調製に際しては、動燃東海の佐藤治夫氏に、 $\gamma$ 線計測では(財)放射線照射振興協会の黒沢達也氏のご助力を頂いたので感謝します。

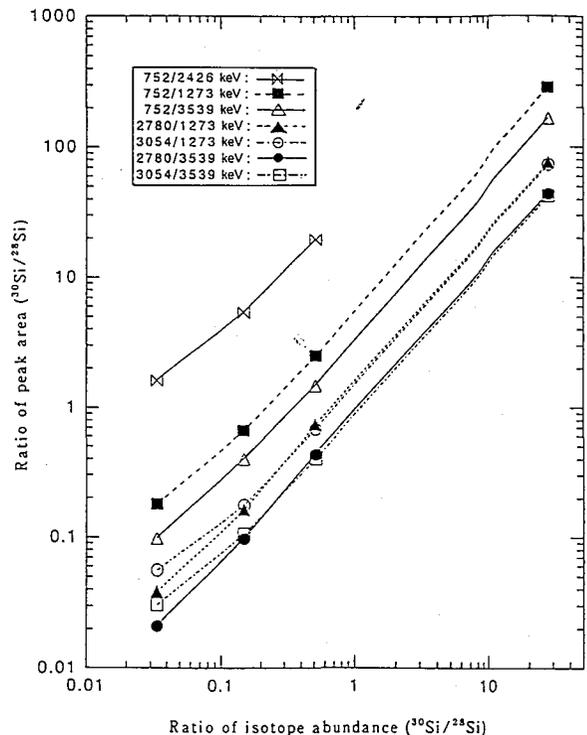


Fig.2 Relationship between the ratio of peak area  $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  and that of their isotope abundance

ISOTOPE ANALYSIS OF  $^{30}\text{Si}$  USING NEUTRON-INDUCED PROMPT  $\gamma$ -RAY ANALYSIS

Hideki YOSHIKAWA, <sup>1)</sup>Chushiro YONEZAWA, <sup>1)</sup>Masaaki MAGARA,

<sup>1)</sup>Michio HOSHI, Tadashi MANO

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel development Corp.

<sup>1)</sup>Tokai Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Neutron-induced prompt  $\gamma$ -ray analysis was performed for isotope analysis of  $^{30}\text{Si}$ , stable isotope (abundance:3.1%), expected to use as non-radioactive tracer for diffusion experiment of Si in geological materials. Analytical sensitivities of  $^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  and detection limits of these nuclides were obtained.

