

# ポスター発表

第3日 9月18日(金)

10:40~12:30

P会場 3P01~3P53



(東北大院理・東北大金研<sup>1</sup>) 木野彩子・○関根 勉・木野康志・  
工藤博司・三頭聰明<sup>1</sup>

【はじめに】 環境中における長寿命人工放射性核種の移行研究は、核廃棄物の地層処分に伴い社会的にも重要性が増している。その中で演者らが着目したのは半減期 21 万年の  $\beta$  放射体である  $^{99}\text{Tc}$  で、 $^{99}\text{Tc}$  は核分裂により高い収率で核燃料中に生成する。環境中、テクネチウムは酸化性雰囲気下では過テクネチウム酸イオンとして水圏を移行しやすく、また深部地下水などの還元性雰囲気下では水和二酸化物として岩石等に吸着しやすいため移行しにくいと言われている。しかしながら、移行に影響を与えるコロイドや擬似コロイドの生成に関する基礎的な情報は得られていない。そこで演者らは、Tc(IV) コロイド粒子の生成と成長過程について検討した。

【実験】 Tc(IV) コロイドは  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  で標識した  $^{99}\text{TcO}_4^-$  水溶液 ( $5 \cdot 10^{-8}\text{M}$  または  $6 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ) に Sn(II) 水溶液を加え調製した。試料溶液の pH は酢酸緩衝溶液により 4.3 とした。Tc(IV) コロイド生成量は限外ろ過により求めた。生成したコロイドの平均粒径は、比較的大きなもの (数百 nm 程度) については粒子の沈降速度を測定することによってストークスの関係式より求めた。また一部の試料については透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察も行った。

【結果と考察】 Tc(IV) コロイドの生成量は添加した Sn(II) 量に対して定量的で、試料溶液を長時間放置してもその量に変化は認められなかった。Tc の濃度が薄い試料 ( $5 \cdot 10^{-8}\text{M}$ ) では少なくとも 2 ヶ月間にわたってコロイドが沈降しなかったが、比較的大きな試料では数時間から数日間にわたって徐々に沈降していく様子が観察された。この際、溶液のイオン強度

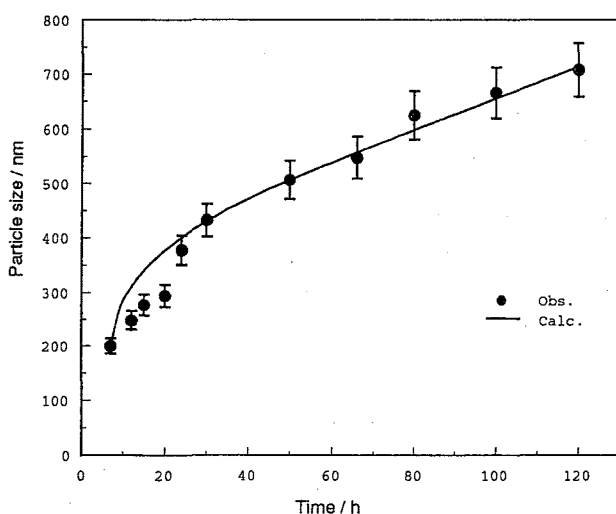


図 1. Tc(IV) コロイドの粒径変化。

粒子成長機構を考えた。粒子の表面ポテンシャルおよび Hamaker 定数をパラメータとして実験値をフィットした結果を図 1 中の実線で示す。この成長機構により Tc(IV) コロイドの成長過程をよく再現できることがわかった。

が大きいほど沈降速度が大きく、より大きな粒子に成長する。図 1 にイオン強度が  $10^{-4}$  の場合のコロイドの平均粒径の時間変化を示す。粒子は 200 nm から 700 nm 程度に徐々に成長していることがわかる。溶液中のコロイドの絶対量に時間変化が見られなかったことから、この粒子成長は、生成した微小粒子の衝突と凝集によって進行していることが示唆される。この現象を定量的に解釈するため、粒子間に DLVO 相互作用を取り入れ、マックスウエル・ボルツマン分布している粒子のうち、しきいエネルギーを越えることのできる運動エネルギーを持つ成分のみが凝集に関与するという

(静岡大理) 湯浅真彦, 田中義宏, 菅沼英夫, ○大森 巍

## 【緒言】

テクネチウム(III)錯体合成のための出発物質として、ヒキサキス(チオウレア)テクネチウム(III)イオンは極めて有用であり、これまで多くのテクネチウム(III)錯体が合成された。特にアミノポリカルボン酸によるチオ尿素との置換反応は速度論的に研究され、EDTA および EDTA-OH (ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸)系において、反応機構が検討されてきた<sup>1)</sup>。今回はより安定な錯体を形成するジエチレントリアミン五酢酸(DTPA, H<sub>5</sub>dtpa)を用いて、反応機構を明らかにし、これまでの結果と比較検討する。

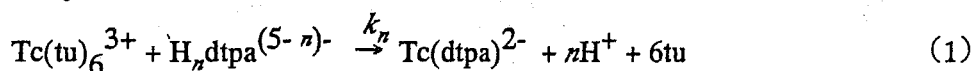
## 【実験】

合成したヘキサキス(チオウレア)テクネチウム(III)イオン(Tc(tu)<sub>6</sub><sup>3+</sup>)を含む水溶液に、DTPAを加えて反応を開始し、一定時間毎にチオ尿素錯体の吸光度を測定することによって、見かけの反応速度定数を求めた。実験はすべて 25°Cで行い、水溶液のイオン強度は塩化ナトリウムで 1.0 に調整した。またペーパークロマトグラフィーによりテクネチウム錯体の化学形を同定した。

## 【結果および考察】

各 pH における吸光度の減少の割合の対数値を反応時間に対してプロットしたときの直線の勾配から得られる見かけの反応速度定数( $k_{app}$ )は pH の関数で表わされることが分かった。

Tc(tu)<sub>6</sub><sup>3+</sup> と DTPA との反応は



のように進行すると仮定する<sup>1)</sup>と、見かけの反応速度定数  $k_{app}$  は

$$k_{app} = \left\{ k_0 + \sum_{n=1}^5 \frac{k_n}{K_{6-n}} [\text{H}^+]^n \right\} [\text{dtpa}^{5-}] \quad (2)$$

のように表わされる。 $\log(k_{app}/[\text{dtpa}^{5-}])$  を pH に対してプロットすると、図 1 に示されているように勾配が -2.4 の直線が得られた。したがってこの pH 領域では Tc(tu)<sub>6</sub><sup>3+</sup> は H<sub>2</sub>dtpa<sup>3-</sup> および H<sub>3</sub>dtpa<sup>2-</sup> と主に反応することが分かり、25°Cにおけるそれぞれの速度定数として

$$k_2 = (1.9 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (3.3 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

と求められた。

## 【参考文献】

1. M. Hashimoto, H. Wada, T. Omori, K. Yoshihara, *Radiochim. Acta*, 63, 173(1993).

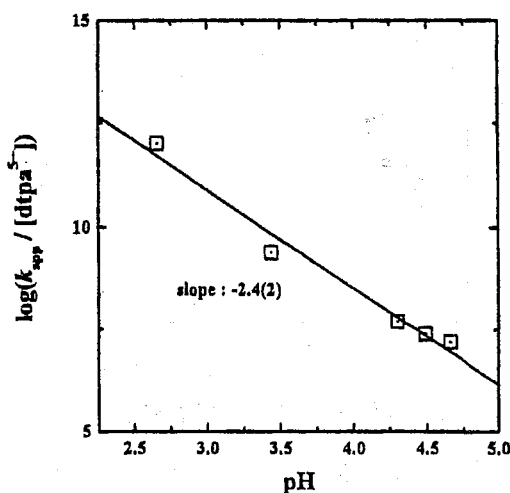


図 1.  $\log(k_{app}/[\text{dtpa}^{5-}])$  と pH の関係

(日大文理、都立大理<sup>1</sup>、歴博<sup>2</sup>)○小林貴之、末木啓介<sup>1</sup>、海老原充<sup>1</sup>、  
中原弘道<sup>1</sup>、今村峯雄<sup>2</sup>

### 【はじめに】

我々は以前から放射化学討論会で数回にわたり長半減期テクネチウム97、98の半減期についての疑問点を提示し、半減期再測定実験の経過を報告してきた。今回の講演では現在までに得られた放射線測定、ICP-MSを用いた原子数測定結果より求めた半減期を報告する。併せて<sup>97</sup>Ru、<sup>97m</sup>Tcの壊変分岐比、半減期などの核データも求めたので、これらについても報告する。

### 【テクネチウム97】

テクネチウム97線源は、東京大学原子核研究所SFサイクロトロンを用いて濃縮<sup>95</sup>Moをターゲットとし27MeVの $\alpha$ 粒子を照射し<sup>97</sup>Ruを製造した。<sup>97</sup>RuはFig.1のように壊変するのでこれから<sup>97m,g</sup>Tcを得た。<sup>97</sup>Ruと<sup>97m</sup>Tcの半減期および<sup>97</sup>Ruの<sup>97m,g</sup>Tc壊変分岐比はGe半導体検出器を用いた $\gamma$ 線測定により求めた。これらの半減期および分岐壊変比の結果はFig.1に示した通りである。

<sup>97g</sup>Tcの放射能決定と<sup>97m</sup>Tcから直接の<sup>97</sup>Moへ壊変割合の測定は<sup>97g</sup>TcのEC壊変時に放出するMoのKX線と<sup>97m</sup>Tcから放出されるTcのKX線をSi(Li)検出器で約1000日間測定し、両X線の相対強度および検出効率を用いた絶対測定で求めた。測定の結果<sup>97m</sup>Tcから直接<sup>97</sup>Moに壊変する割合はFig.1に示した通りである。

原子数決定はICP-MSによる直接測定と<sup>97</sup>Ruの放射能からの推定により行った。これらの結果を用いた半減期をTable 1に示す。最終的に<sup>97</sup>Tcの半減期は $4.21 \pm 0.16 \times 10^6$ yを報告する。

### 【テクネチウム98】

テクネチウム98線源は東京大学原子核研究所SFサイクロトロンを用いて濃縮<sup>97</sup>Moをターゲットし13MeVのd粒子を照射し<sup>98</sup>Tcを製造した。また市販の核分裂生成物から分離した<sup>99</sup>Tc線源に<sup>98</sup>Tcが含まれていることがGe半導体検出器を用いた $\gamma$ 線測定より判明したので、この試料の長時間 $\gamma$ 線測定から、いままで報告されていないEC壊変を調べたが、上限値としてEC/ $\beta^- < 0.4\%$ と求めるにとどまった。<sup>98</sup>Tcの放射能決定は $\gamma$ 線測定により行った。また原子数決定は励起関数から推定した値とICP-MSによる測定を行った。現在半減期は $10^6 \sim 10^7$ y程度と推定している。

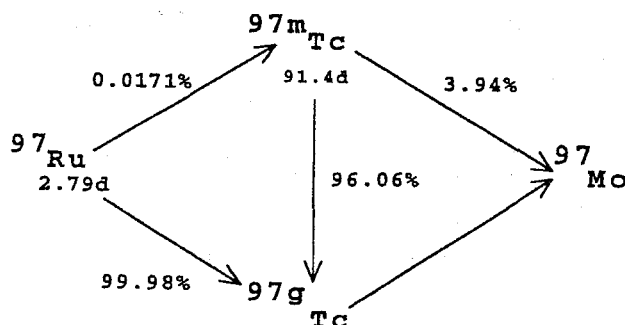


Table 1 Summary of half-life of <sup>97</sup>Tc

Method		Half Life
number of atoms	radioactivity	
parental relation	relative to <sup>97m</sup> Tc	$4.31 \pm 0.24 \times 10^6$ y
parental relation	absolute	$4.12 \pm 0.24 \times 10^6$ y
ICP	relative to <sup>97m</sup> Tc	$4.24 \pm 0.85 \times 10^6$ y
ICP	absolute	$4.04 \pm 0.80 \times 10^6$ y
Average $T_{1/2}$		$4.21 \pm 0.16 \times 10^6$ y

Fig. 1 Decay of Ru-97 leading to Tc-97m and Tc-97g.

(東大院工) ○ 長崎 晋也、津島 悟、中田 弘太郎、等々力 賢、  
田中 知、鈴木 篤之

### 【緒言】

高レベル放射性廃棄物、TRU 廃棄物さらにはウラン廃棄物の最終処分の安全評価を行う場合、半減期が長く酸化還元雰囲気にも敏感であって、しかもそれ自身ばかりではなく娘核種からの影響も重要となるウランの地下水における化学挙動の解明が重要な課題となる。地下水中でウランは共存するフミン酸のような有機物と強く錯体を形成し、錯体の移行特性にも大きな影響を及ぼすと考えられている。このため、ウランとフミン酸との錯体形成に関する研究が多く行われてきているが、フミン酸の構造や官能基特性がフミン酸起源に強く依存するため実験結果の統一的解釈には至っていない。

本報では、第一原理に基づく分子軌道法を用い、ウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) と有機物との錯体形成についての構造最適化を行い、理論から錯体形成に関する知見を得ることができないか検討したので報告する。ここでは、単純な有機物としてフミン酸を取り上げた。

### 【計算】

本研究では、IBM 6000/590 上で動作する非経験的分子軌道法計算コード MULLIKEN を用いた。ウランの内殻電子は化学反応に寄与しないため、実効的な 1 電子ポテンシャル (ECP) によってこれを近似し、相対論効果の考慮を行った。価電子については、通常の Hartree-Fock および post-Hartree-Fock 法により取り扱った。

計算による構造最適化は、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  の U 原子とサリチル酸のカルボキシル基との結合距離 ( $L_{\text{car}}$ ) および U 原子とフェニル基との結合距離 ( $L_{\text{ph}}$ )、ならびに  $\text{O}=\text{U}$  結合距離、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  とサリチル酸のベンゼン環とが成す角度をパラメータとして変化させたときの生成自由エネルギーが最小となる構造を求めることを行った。

### 【結果と考察】

ウランとサリチル酸が 1:2 で錯体を形成するとし、そのときの結合をカルボキシル基だけが関与したと仮定したときと、フェニル基も関与するとしたときについて構造の最適化を行った。表 1 には 4 つの官能基が全て関与したときの生成自由エネルギーを示す。この結果から決定される最適構造と、EXAFS によって実験的に決定された構造とは良い一致を見せた。このことは、分子軌道法がウラン化学の予測に有効であることを示唆している。

NAGASAKI, S., TSUSHIMA, S., NAKATA, K., TODORIKI, M., TANAKA, S., SUZUKI, A.

表 1 ウランとサリチル酸が 1:2 で錯体を形成したときの生成自由エネルギー (Hartree)。ただし、それぞれのサリチル酸は 2 座配位とした。

$L_{\text{ph}}$ $L_{\text{car}}$	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
2.1 Å	-257.180	-257.197	-257.247	-257.251	-257.213
2.2 Å	-257.196	-257.223	-257.274	-257.280	-257.257
2.3 Å	-257.201	-257.234	-257.285	-257.292	-257.280
2.4 Å	-257.196	-257.234	-257.286	-257.292	-257.288
2.5 Å	-257.136	-257.216	-257.265	-257.292	-257.285
2.6 Å	-256.981	-257.099	-257.179	-257.229	-257.258

(原研) ○矢板毅、成田弘一、鈴木伸一、高井木の実  
岡本芳浩、館盛勝一

**緒言** ジアミド化合物は 3, 4, 6 価ランタノイドおよびアクチノイドイオンに対して有用な抽出分離剤として知られている。さらに、この二つのカルボニル基の間にエーテル結合を有する 3-オキサペンタンジアミドは三価ランタノイドおよびアクチノイドに対してジアミドの中でも特に高い親和性を示す。この化合物によるランタノイド溶液内錯体に含まれる配位子数は、対イオンが硝酸イオンであるとき、軽ランタノイドで 2 個、重ランタノイドで 3 個であることが化学量論の観点から明らかになっている。これは、ランタノイド水溶液中における内部水和数が原子番号の順に 9 から 8 に減少する傾向とは逆であり、この点で非常に興味深い化合物であるといえる。このような溶液内錯体がどのような構造をしているかを知ることは、新しい分離法の開発において有用であると考えられる。本研究は、そのような観点に基づき溶液内における構造解析を行ったので報告する。

**実験** 用いた配位子は、N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-3-oxapenyenediamide (DMDPhOPDA) であり、これとランタノイド (Er, Nd) を、エタノール中で室温にて反応させることにより試料溶液を作成した。溶液内錯体の局所構造の決定は EXAFS 法により行った。EXAFS スペクトルは、KEK PF BL-27B にて行った。解析では、FEFF7 を用いた。DMDPhOPDA-ランタノイド錯体系では、重ランタノイドで高い配位数を示すことなどから、より中距離的 (4 Å 以上の領域) 構造が重要であると考えられ、本研究では X 線回折法を用いる同型置換動径分布関数による解析も行った。

**結果と考察** Fig.1 に EXAFS 測定により得られた動径構造関数の例を示す。得られた動径構造関数は、塩化物イオン系と硝酸イオン系において違いは認められず、それぞれ 2 つの DMDPhOPDA がランタノイドに配位していることが分かった。また、硝酸イオンの内圏配位も認められない。ゆえに、DMDPhOPDA は、配位によって硝酸イオンを押しだし、その結果第二配位圏以降で作る硝酸イオンの秩序に 3 目目の DMDPhOPDA が関わってくるにより溶液内錯体を形成することが予想される。本報告においてはさらに X 線回折の結果を用いてこの点を議論する予定である。

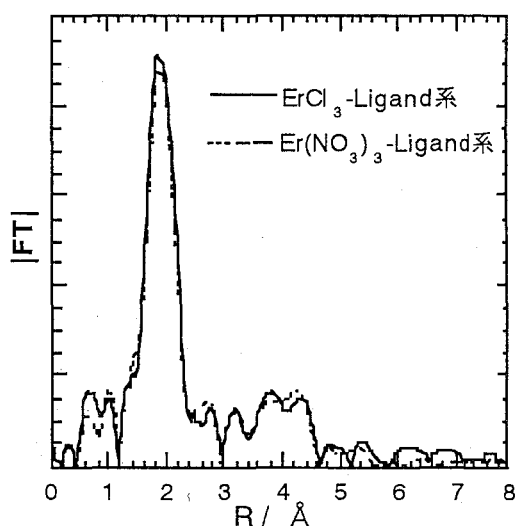


Fig.1 EXAFSによる動径構造関数  
Ligand: DMDPhOPDA

(原研) ○安田健一郎・臼田重和・軍司秀穂

【はじめに】 アクチノイドからの異種放射線を同時に計測するために、種々のホスウィッチ検出器を開発してきた。グローブボックスやホットセル内などのように自由度が限られる環境における測定では、小型かつ遠隔操作性に優れた検出部であることが望まれる。このため、光ファイバーで蛍光を伝送する同時計測検出法を考案した。本発表では、ZnS(Ag)/NE102A ホスウィッチ-光電子増倍管(PMT)間を光ファイバーにより接続した検出器を試作し、 $\alpha$ 及び $\beta(\gamma)$ 線測定における波形弁別特性について検討する。また、濃縮ウラン溶液を測定することにより、溶液中の $\alpha$ 及び $\beta(\gamma)$ 線測定への適用性も言及する。

【実験】 光ファイバー型ホスウィッチ検出器の概要を図に示す。ホスウィッチ検出部は、 $\alpha$ 線測定用の ZnS(Ag) (5 mm $\phi$  × 10 mg/cm<sup>2</sup>、最大発光波長( $\lambda_{max}$ ) = 450 nm)、 $\beta(\gamma)$ 線測定用の NE102A (5 mm $\phi$  × 3 mm、 $\lambda_{max}$  = 420 nm) 及び波長シフターで構成される。波長シフターは、光ファイバーの高伝送効率となる波長領域(約 500 nm 以上)に NE102A 起因の蛍光波長を合わせるため、NE172(ピーク波長を 420 nm から 500 nm へ変換)を利用した。光ファイバーは、バンドル型石英ファイバー(5 mm $\phi$  × 2 m)であり、蛍光を PMT (感度波長領域: 300~650 nm) まで伝送する。また、溶液から検出部を保護するために Au 蒸着マイラー膜(0.7 mg/cm<sup>2</sup>)を、遮光用に Al 蒸着マイラー膜(0.75 mg/cm<sup>2</sup>)を利用した。 $\alpha$ 及び $\beta(\gamma)$ 線源として <sup>244</sup>Cm 及び <sup>137</sup>Cs を、溶液試料として 10%濃縮ウラン溶液( $\alpha$ 比放射能: 0.2 MBq/g)を使用した。

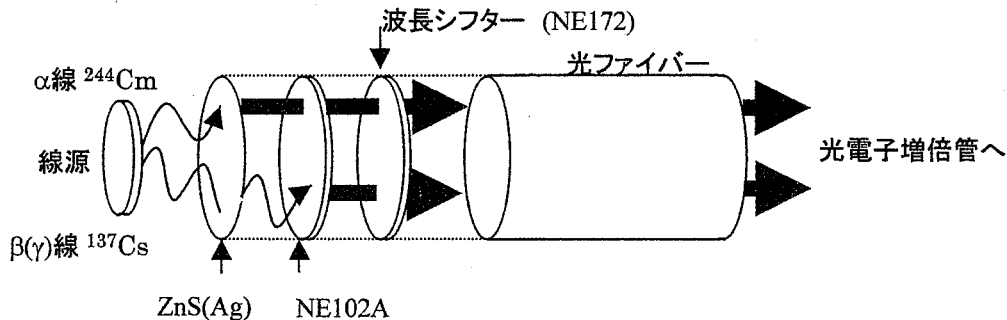


図 光ファイバー型ホスウィッチ検出器の概要

【結果と考察】 波長シフターを利用することにより、ZnS(Ag)/NE102A からの有効なシグナルを得ることができた。波形分布における $\alpha$ 及び $\beta(\gamma)$ 線線源によるピーク位置は、光ファイバーを利用しない場合と比較すると、ほとんど変わらなかった。これは、光ファイバーにより蛍光伝送を行ってもパルスの立ち上がり時間情報が維持されていることを示している。また、波高位置の変化から、PMT へ伝送される蛍光は約 90%損失したと推定される。波形分布のピーク幅が広がるのはこのためと考えられ、波形弁別の程度を示す指標である FOM(Figure of merits)値は 4.1 から 1.8 まで低下した。光ファイバーを利用した系で、濃縮ウラン溶液を用いて $\alpha$ 及び $\beta(\gamma)$ 線の計数率と濃度の相関を調べた。検出器の有感面積が狭かったため、測定には長時間( $\sim 10^4$  s)を要したが、 $10^0 \sim 10^2$  g/l の濃度領域において良い相関が得られた。今後、プルトニウム溶液を用いて、 $\alpha$ 比放射能の高い系の相関を求める予定である。

さらに、光ファイバーの透過波長に合致した YAG( $\lambda_{max}$  = 550 nm)などのシンチレータを検出部に適用し、波長シフターを利用しなくても伝送が可能な測定系についても検討する。

\*本報告は、電源開発特別会計による科学技術庁委託研究「プロセスモニター要素技術の開発」の成果の一部である。

YASUDA, K., USUDA, S., GUNJI, H.



○藤井紀子<sup>1)</sup>、百瀬祐子<sup>2)</sup>、児玉俊夫<sup>3)</sup>、赤星光彦<sup>1)</sup>

1) 京大原子炉、2) 工技院融合研、3) 愛媛大学眼科

【目的】我々は、老化したヒト白内障の水晶体、及び紫外線照射後のラット水晶体中の $\alpha$ A-クリスタリンのAsp-151残基がL-体からD-体へとラセミ化していると同時にAsp残基の結合が $\alpha$ 型から $\beta$ 型へと異性化することを報告してきた。今回はマウスにX線を照射し、白内障を誘発させた水晶体から $\alpha$ A-クリスタリンを単離精製し、Asp-151残基のラセミ化とペプチド結合の異性化の有無について検討した。

【方法】X線照射および非照射マウス水晶体からゲルろ過クロマトグラフィーで $\alpha$ -cクリスタリンを分離し、 $\alpha$ A-クリスタリンを逆相クロマトグラフ (RP-HPLC) により精製した。次いで $\alpha$ A-クリスタリンをトリプシン処理し、得られたペプチド断片をRP-HPLCによって分取し、アミノ酸配列、アミノ酸組成、質量分析によって同定した。Asp含有 peptide は加水分解後、OPA-Boc-L-Cys でアミノ酸を誘導化し、RP-HPLC で光学異性体分析を行った。

【結果】非照射マウスでは、生後4週、12週、20週とも、ゲルろ過とRP-HPLCのパターンはほとんど変化がなかった。 $\alpha$ A-クリスタリンをTrypsin処理して得られたAsp-151残基を含むT18ペプチド (VQSGLD<sup>151</sup>AGHSER (M+H=1256)) は2つのピーク (T18, T18') に分離し、それはAsp151残基と隣接するアミノ酸残基の結合が $\alpha$ 型か $\beta$ 型かによるものであることが明らかとなった。T18, T18'ペプチド中でのAsp-151残基の光学異性体分析の結果、T18'中のAsp151残基はラセミ化率が4週から12週で増加し、20週では12週とほぼ同一の値であった。一方、T18ペプチド中のAsp151残基にはラセミ化は見られなかった。このことから、Asp-151残基のラセミ化と異性化は同時に生じることが明らかとなった。他方、X線照射したマウスでは、8週で白内障の兆候が見られ、12週では完全な白内障レンズが得られた。ゲルろ過では12週で高分子会合体 (HMW) の著しい増加が見られた。また、8週から $\alpha$ A-クリスタリンのほかに、疎水性の高い $\alpha$ Am-クリスタリンが得られ、12週では $\alpha$ Am-クリスタリンが主要成分であった。この結果はX線照射が、不溶化と凝集を促進していることを示している。T18'ペプチド中のAsp-151残基のラセミ化の割合は非照射マウスより低かった。T18ペプチド中のAsp-151残基の異性化は照射、非照射とも観察されず $\alpha$ 結合を保持していた。

FUJII, N., MOMOSE, Y., KODAMA, T., AKABOSHI, M.

(金沢大理)○浜島靖典

今回は、Win95, NT 用のガンマ線スペクトル解析, 計数効率曲線作成, スペクトル・核データ表示, 半減期解析ソフトを公開する。

図1. ガンマ線スペクトル解析(wPKarea)

Gauss+exp+tan<sup>-1</sup> 関数フィット(最大15成分)方法は dos 版と同じ。コントロールやパラメータ設定を Window で行う。解析はバックグラウンドで同時に複数実行できるようにした。結果は全てファイルに出力する。結果のプリントアウト用のオプションを追加した。

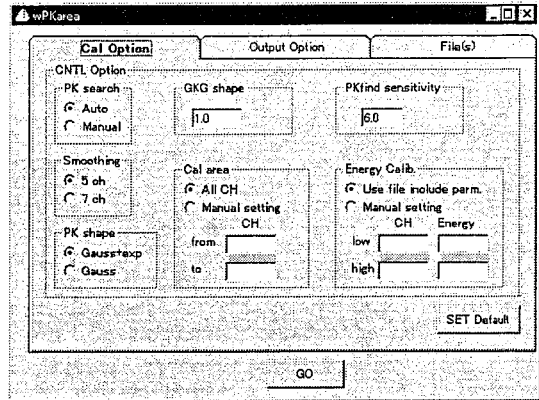


図2. 計数効率曲線の作成(wPKeff)

標準線源を測定し, wPKarea で求めたピーク面積の結果と, 核データの分岐比を用いて2次関数と直線フィットで曲線を作成。標準線源の校正日, Bq 数は予め複数登録可。

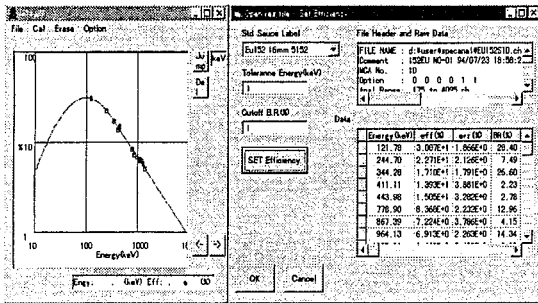


図3. スペクトル・核データ表示(wPKview)

スペクトルを表示し(左下), カーソルを合わせたエネルギー付近の核データを検索(左上)。核種をクリックし他のピークデータを検索(右上)。数値積分による面積計算も可能(右下)。面積計算を行うチャンネルは予め複数登録可。スペクトル(log/lin, 拡大), 面積計算のプリントアウトも容易。SPECAnal95 の核データを使用。

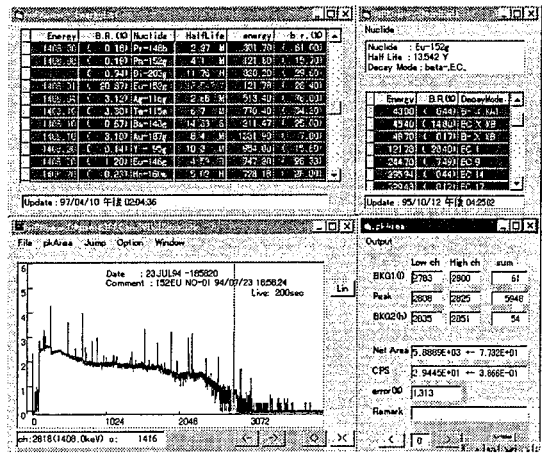
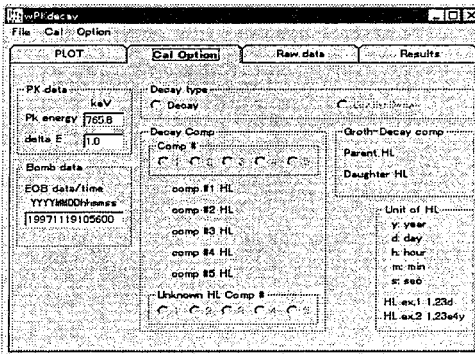


図4. 半減期解析(wPKdecay)

5成分までの半減期解析を行える。基本ルーチンは CLSQ と同様。成長減衰解析も追加(予定)。一連の解析データは, wPKarea と wPKeff の結果を選択し入力。目的エネルギーを入力し, データをファイルから直接読み込む。照射終了時刻をセットし, その放射能を計算できる。



(新潟大理) ○木村進一・金子哲也・田村啓子・工藤久昭

## 【はじめに】

当研究室ではこれまで、重アクチノイド元素及び超アクチノイド元素の熱クロマトグラフ法による迅速化学分離の基礎的な研究として、 $\beta$ -ジケトン誘導体である dipivaloylmethane (dpm) の錯形成反応を気相へ応用することについて検討してきた。ここで、短寿命のアクチノイド元素に代わるモデルとして、化学的挙動の類似しているランタノイド元素の中から La を用いた。その結果、この反応における揮発性生成物の多くは dpm の一置換体である  $\text{LaCl}_2(\text{dpm})$  であることが確認されている。

そこで、本研究では  $\text{LaCl}_2(\text{dpm})$  のマクロ量での化学的性質を詳細に調べるため、これを合成し、検討を行なったので報告する。

## 【実験】

$\text{LaCl}_2(\text{dpm})$  を合成するのに用いた装置を Fig.1 に示す。ここで、La は塩化物としてガラスフィルターに真空蒸着したものを使用した。合成は、反応室内にガラスフィルターを設置し、気化した dpm を  $\text{N}_2$  キャリアガスで導入することで行なった。この反応室にはヒーターを設け、温度制御を行なった。

生成した揮発性反応生成物を捕集管でトラップし、質量分析法と吸光光度法により同定・定量を行なった。質量分析法には、ガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS) を使用した。また、吸光光度法では呈色試薬として、ランタノイド元素とキレートを作り、感度の点で優れているアルセナゾ III を用いた。

## 【結果と考察】

反応室温度  $250^\circ\text{C}$  において得られた揮発性反応生成物の質量スペクトルを Fig.2 に示す。 $m/z = 392$  のピークより  $\text{LaCl}_2(\text{dpm})$  の生成を確認することができた。また、この生成物中に実際に La が含まれているかどうかを確認するため、吸光光度法による測定を行なった。その結果、アルセナゾ III-La 錯体の吸収スペクトルが得られた。 $\text{LaCl}_3$  の沸点が  $1000^\circ\text{C}$  以上のため、La と dpm との揮発性化合物が確かに生成していることが示唆された。

上述の合成条件における揮発性化合物の収率は低かったので、現在、この合成法における最適条件の検討を行なっている。当研究室におけるこれまでの研究において、反応の温度依存性が示唆されているので、反応室の温度を変えての反応効率の変化について検討したので、その結果についても報告する。

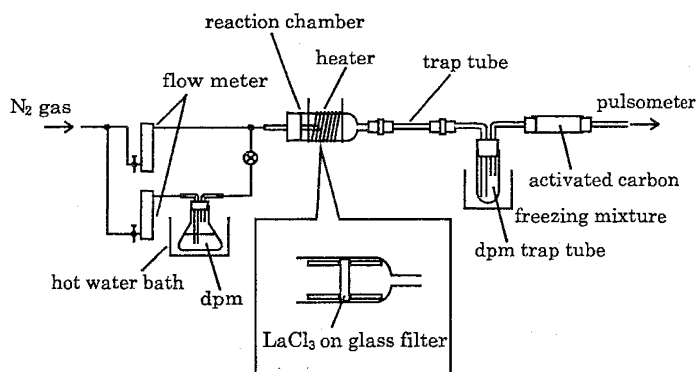
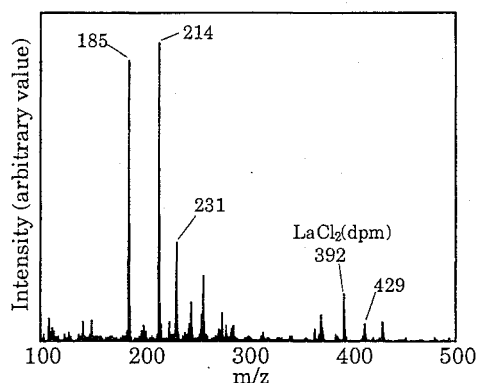


Fig.1. Experimental apparatus for the synthesis of La-dpm complex.

Fig.2. Mass spectrum of the products of the reaction of  $\text{LaCl}_3$  with dpm.

KIMURA,S.,KANeko,T.,TAMURA,K.,KUDO,H.

(静大・理・放射研\*1) ○犬塚信夫\*1 井口一成\*1 奥野健二\*1  
(原研\*2) 中村博文\*2 大平 茂\*2 西 正孝\*2

[緒言] D-T 核融合炉では、高エネルギー、高フルエンスのトリチウム原子およびイオンがプラズマ対向壁に打ち込まれる。そこで、対向壁に打ち込まれたトリチウムについて様々な化学的知見を得ることは、核融合炉の安全性の評価、トリチウムインベントリ管理、廃棄物処理などの観点から、重要である。また、固体における高エネルギー化学の観点からもこれらは興味深い研究課題である。そこで本研究では、核融合炉プラズマ対向壁候補材の一つである SiC 中における高エネルギー水素同位体の化学的挙動を解明することを目的とし、実験手法として、X 線光電子分光法(XPS)および昇温脱離法(TDS)等を用いた。実験結果より SiC からの重水素の昇温脱離機構をモデル化し、日本原子力研究所で開発された、固体中における水素同位体の拡散挙動を解析する計算コード(TPERM)を用いて、その脱離機構の妥当性を評価した。

[実験] XPS 実験では、室温でイオン銃を用いて重水素イオンを照射し、単色 X 線源を用いた XPS 測定を行い、SiC 表面の Si-2s, 2p, C-1s 軌道電子の結合エネルギーピークを調べた。照射および測定を繰り返し行い、イオンフルエンスの増加に伴う各ピークのシフトを調べた。また照射イオンエネルギーを 0.5 および 1.5 keV と変化させ、ピークシフトに対する照射エネルギーの依存性を調べた。

TDS 実験では、XPS 実験と同様に室温で SiC に重水素イオンを打ち込み、これを等速昇温脱離させ、放出される重水素ガスを四重極質量分析計で測定した。昇温速度を 10, 15, 20, 30, 50 K/min と変化させることにより、放出の活性化エネルギーを求めた。また、パラメーターとして照射イオンフルエンスを  $2 \times 10^{21} \sim 1.2 \times 10^{22}$  ions/m<sup>2</sup>、照射イオンエネルギーを 0.5~2.5 keV と変化させ、重水素の放出に対するそれぞれの依存性を調べた。

[結果と考察] XPS 実験においては、フルエンスの増加に伴った、Si-2s, 2p, C-1s 各ピークの高エネルギー側へのシフトが観察され、またエネルギーの相違によりシフト幅に違いが生じた。これより SiC 中において何らかの化学的変化が起こっていると推測される。

TDS 実験の 1 例を図に示す。本図より SiC に打ち込まれた高エネルギー重水素の等速昇温脱離には 2 つのピークが観測された。これより SiC 中の重水素は、最低でも 2 種類以上の捕捉状態で存在すると考えられる。また、照射フルエンスの増加に伴い、第二ピークが成長していく過程、照射エネルギーの増加に伴い、第二ピークが高温側へシフトする傾向が見られた。脱離の活性化エネルギーは、昇温速度を変化させた実験結果および Redhead<sup>(1)</sup>の式を用いて、第一ピークでは 0.7 eV、第二ピークでは 3.0 eV であることが求められた。

TDS 実験を TPERM を用いて模擬を試みた。計算に当たっては、2 種の捕捉サイトを考慮し、各捕捉エネルギーには実験値を用いた。また捕捉サイトおよび捕捉された重水素の分布は、TRIM 計算により求められた値を用いた。脱離が拡散律速であることを仮定して計算を行ったところ、実験結果とほぼ一致する脱離スペクトルが得られた。以上の結果から、SiC に打ち込まれた高エネルギー重水素は、2 種類の存在状態で存在し、その捕捉エネルギーはそれぞれ 0.7, 3.0 eV であることが明らかとなった。高温側で脱離をする重水素の存在状態は、イオン照射により生じた格子欠陥に捕捉されている状態と考えられる。

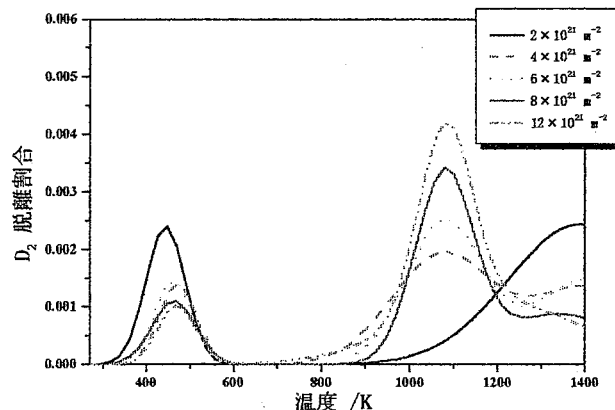


図 イオンフルエンスの変化による TDS スペクトルの変化  
イオンエネルギー: 1.5 keV  
昇温速度: 30 K min<sup>-1</sup>

(1) P. A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203

INUZUKA, N., IGUTI, K., OKUNO, K., NAKAMURA, H., O'HIRA, S., NISHI, M.

(阪府大先端科学研) ○朝野武美

【はじめに】以前、<sup>3</sup>Hで多重標識された親化合物の水溶液中における<sup>3</sup>Hのβ壊変効果による分解率及び分解生成物の収率を求める式を提案した(放化討34回)。今回、同式を壊変効果と放射線分解の2つの事象が起こる割合を示す2次元図形を用いて、解析する。

【与式の前提条件】与式は、化学的に等価な位置をすべて<sup>3</sup>Hで多重標識された親化合物(例えば[C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>]チミン)と<sup>14</sup>Cで標識された同一化合物([2-<sup>14</sup>C]チミン)を混合した反応系に使用する。この系では、1個の分子に3個の<sup>3</sup>H原子が結合しているため、壊変時間を短くし、1つの分子で2回以上のβ壊変が起こる確率は無視できる間に、壊変実験を停止する(λt ≪ 1)。放射線分解による<sup>3</sup>H標識生成物の収率は、<sup>14</sup>C標識生成物の収率から、求められるものとする。親分子に結合している複数個の<sup>3</sup>H原子は、親分子が分解しても、常に1つの分子片に結合している。

【誘導された式】壊変当たりの分解率T及び分解生成物の収率Tiを求める式が得られた。ここで、AおよびCiは反応液の<sup>3</sup>H放射能から、実験によって求められた<sup>3</sup>H標識親化合物の分解率および生成物の収率(%)。BおよびCiは<sup>14</sup>C放射能から求められた同様な値(%)である。R、Riは放射線分解率で、B/100、Ci/100に等しい。

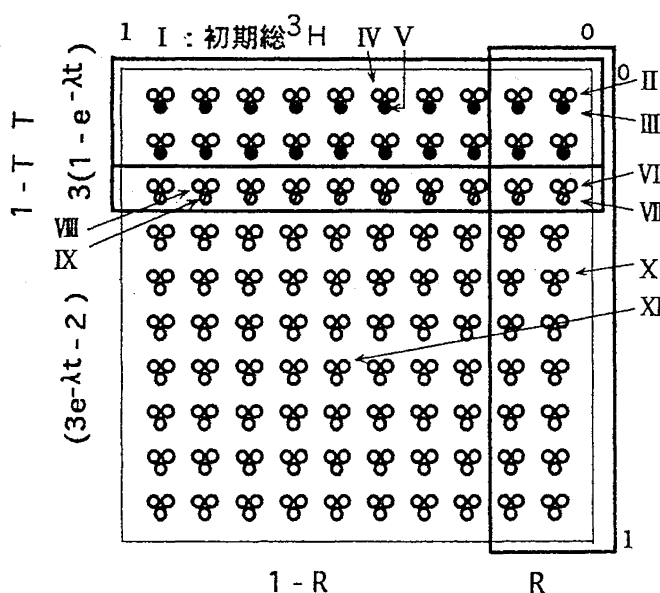
$$T \times 100 \% / {}^3\text{H decay} = \left\{ \frac{(A - B)}{(1 - \exp - \lambda t)(1 - R)} - 100 \right\} \times \frac{1}{2}$$

$$T_i \times 100 \% / {}^3\text{H decay} = \left\{ \frac{(C_i - D_i)}{(1 - \exp - \lambda t)(1 - R)} + \frac{(2T + 1)R_i \times 100}{(1 - R)} \right\} \times \frac{1}{2}$$

### 【2次元図形】

- |              |                          |
|--------------|--------------------------|
| I 初期         | ( <sup>3</sup> H in Thy) |
| II 壊変・T効・放分  | ( <sup>3</sup> H in pro) |
| III 壊変・T効・放分 | (Free <sup>3</sup> He)   |
| IV 壊変・T効     | ( <sup>3</sup> H in pro) |
| V 壊変・T効      | (Free <sup>3</sup> He)   |
| VI 壊変・回復・放分  | ( <sup>3</sup> H in pro) |
| VII 壊変・回復・放分 | (Free <sup>3</sup> He)   |
| VIII 壊変・回復   | ( <sup>3</sup> H in Thy) |
| IX 壊変・回復     | (Free He)                |
| X 残存・放分      | ( <sup>3</sup> H in pro) |
| XI 残存        | ( <sup>3</sup> H in Thy) |

与式は、2次元図形からも説明できることが分かった。



(東北大院理・東北大サイクロ<sup>1</sup>) ○安藤雄次・井戸達雄<sup>1</sup>・関根 勉・工藤博司

〔序〕近年の電波観測技術の発達により、恒星周辺や惑星領域だけでなく星間空間にも有機分子が広く分布することが明らかになった。銀河面に広く見られる赤外未同定ライン (3.3、6.2、7.7、8.6、11.3  $\mu\text{m}$ ) は主に多環式芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 由来と考えられているが、これらの有機分子の生成機構に関しては未だ不明な部分が多い。シミュレーションとして  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  といった比較的単純な分子の気相あるいは固相における放射線照射実験が数多く行われているが、液相における例は少ない。

本研究では、多環式芳香族炭化水素の生成過程の一つとして、彗星表面や星間塵といった凝集系での放射線化学反応を想定し、液体ベンゼンを高エネルギー陽子で照射し、生成物を分析した。また、液体および固体ベンゼンに高エネルギー  $\gamma$  線を照射し、生成物を陽子照射と比較した。

〔実験〕東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの AVF サイクロトロンで加速した陽子 ( $E_p = 14.7 \text{ MeV}$ 、 $1\text{--}3 \mu\text{A}$ 、 $30 \text{ min}$ ) をベンゼンに氷水冷却下 (液体) で照射し、得られた反応生成物を HPLC、紫外・可視および赤外分光、質量分析、元素分析を用いて同定した。また、東北大学理学研究科附属原子核理学研究施設の電子 LINAC で発生させた  $\gamma$  線 ( $E_{\text{max}} = 50 \text{ MeV}$ 、 $3\text{--}7 \times 10^3 \text{ C/kg}$ ) を窒素ガス冷却下 (固体、 $-100^\circ\text{C}$ ) および室温下 (液体) でベンゼンに照射し、同様の分析を行った。

〔結果と考察〕液体試料は照射量の増加に伴い黄色味を帯びたが、気体の発生はほとんど見られなかった。照射試料をアセトニトリル-水 ( $v/v = 70/30$ ) 混合溶媒系で HPLC にかけたところ、図 1 のような結果が得られた。陽子照射での生成物は主にトルエンとビフェニルであったが、 $\gamma$  線照射試料中にはトルエンはほとんど見出されなかった。このことは、試料中における照射粒子のエネルギー付与過程 (電子的衝突、核的衝突) の違いを反映していると考えられる。さらに、陽子照射試料をアセトニトリルに溶解した際、高融点の芳香族化合物の析出が認められ、その量は照射量とともに増加した。この芳香族化合物は、PAH 前駆体の可能性がある。

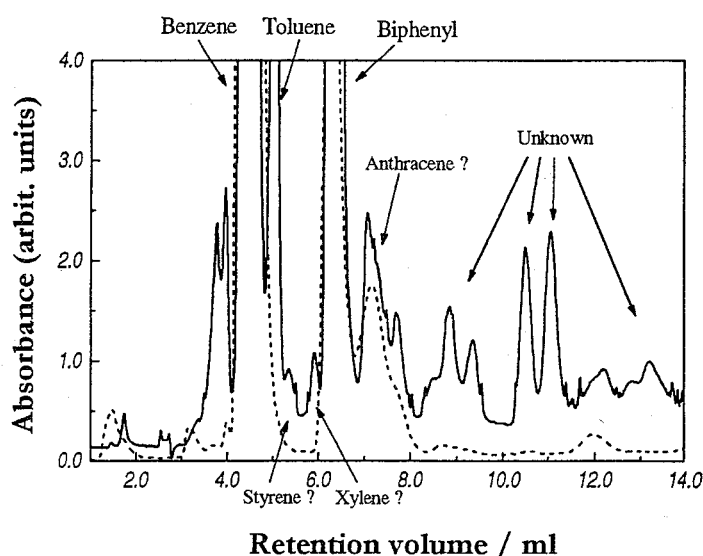


図 1. ベンゼンの放射線照射生成物のクロマトグラム.  
 (a) — 液体状ベンゼンの 14.7 MeV 陽子照射試料.  
 (b) - - - 固体状ベンゼンの 50 MeV  $\gamma$  線照射試料.  
 カラム: Waters  $\mu$ -BONDAPAK  $\text{C}_{18}$  (1/4 inch  $\phi$   $\times$  1 feet)  
 溶離液: アセトニトリル-水 ( $v/v = 70/30$ )  
 流速:  $1 \text{ ml min}^{-1}$   
 検出器: UV 254 nm

ANDO, Y., IDO, T., SEKINE, T., KUDO, H.

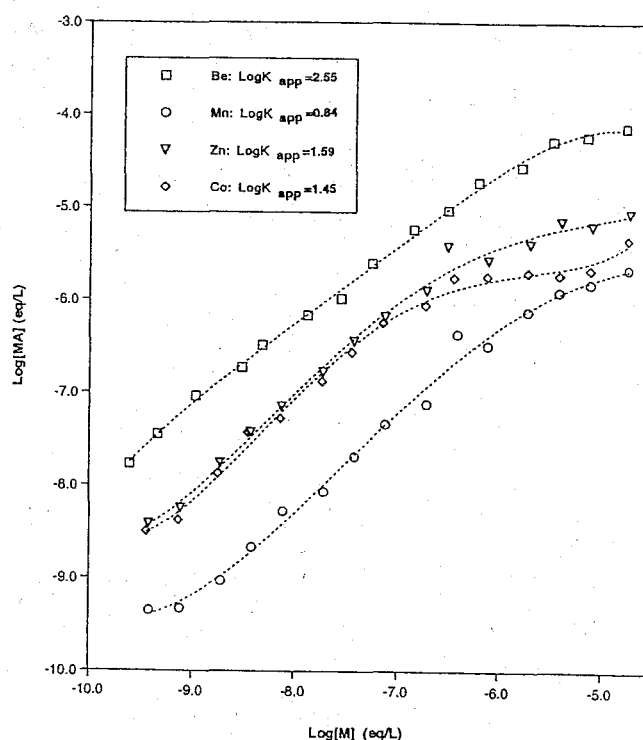
(理研) 常 征、○安部静子、竹松 伸、高橋和也、高橋嘉夫、安部文敏

**[Introduction]** Humic substances are present in most natural waters at concentrations of 0.1-200 mg/L. The binding of metal to humic substances is believed to regulate metal bioavailability and toxicity in the environment. The metal-ion bindings to Inogashira Humic Acid (IHA) extracted from the soil of Japan have been investigated in the present research. An equilibrium system is designed where the concentration of HA is much higher than those of metal ions so that every metal binding curve can be measured in one batch of experiment without considering competitive effects among the metals.

**[Experimental]** The free and bound metal ions in equilibrium were separated by dialysis membrane. Experiment was carried out under the conditions as follows:

pH control:	No buffer, adjusted with HNO <sub>3</sub> and KOH
Ionic strength:	0.100 eq./L KNO <sub>3</sub>
Competitive ion:	0 or 1.00×10 <sup>-3</sup> eq./L Mg <sup>2+</sup>
Temp.:	21 ± 1 °C
IHA conc.:	500mg/L (2.2×10 <sup>-3</sup> eq./L acidic group)
Metal-ion conc.:	10 <sup>-6</sup> ~ 10 <sup>-10</sup> eq./L
MT conc.:	~ 10 <sup>-10</sup> eq./L
Dialysis membrane:	MWCO 2,000, Cellulose ester

**[Results and discussion]** At pH 4 and 6 the binding curves of metal ions (Be<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, VO<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) to IHA were obtained. Figure shows the binding curves of Be, Mn, Zn, and Co to IHA at pH 4.0. The fraction of metal-binding to the humic acid increased with an increase in the concentration of metal ions. The magnesium competitive effects on the metal bindings were also studied. It was demonstrated that the metal-ion bindings to the humic acid in the present system can be satisfactorily obtained without considering the competitive effect among the metal ions in question. Furthermore, concentrations of radionuclides in the multitracer were estimated from the binding curves. It was proved that the present procedure is successful in studying the metal bindings of multiple metal ions to humic acid.



The metal-binding curves of IHA at pH 4.0,  $I=0.10$  N,  $[Mg^{2+}]=1.00 \times 10^{-3}$  N,  $IHA=2.2 \times 10^{-3}$  eq/L (500 mg/L),  $T=21$  C

CHANG, Z., AMBE, S., TAKEMATSU, N., TAKAHASHI, K., TAKAHASHI, Y., AMBE, F.

(静岡大理・昭和薬大\*・静岡県立大\*\*)○吉岡潤江・大橋康典・

遠藤和豊\*・吉岡 寿\*\*

【はじめに】2価の鉄クエン酸錯体(Fe(II)-cit)はDNA鎖切断を引き起し、3価の場合はしなかった。この系に、最近、癌抑制効果があると話題を呼んでいるエピガロカテキンガレート(EGCg)を添加すると、EGCgの濃度によりDNA鎖切断を促進したり抑制したりする事がわかってきた。そしてその機構について、我々は以下のように考察してきた。鉄錯体によるDNA鎖切断は、Fe(II)からFe(III)への電子移動反応によって誘発される。そしてその反応過程において、溶存酸素が深く関わっており、その酸化過程で生成される $\cdot\text{OH}$ がDNA鎖切断の重要因子であると推察してきた。また、DNA鎖切断を引き起さなかったFe(III)-citの系にEGCgを添加すると、緩やかな速度で、DNA鎖切断が起こった。しかし、[Fe(III)]に対し[EGCg]が大過剰存在すれば、DNA鎖切断は抑制された。その機構は前者の場合、Fe(III)がEGCgにより還元され、その後、溶存酸素により徐々に酸化される過程で $\cdot\text{OH}$ を生成し、これがDNA鎖切断を起こすのではないかと考察した。また、後者の場合は、大過剰量のEGCgによりFe(II)からFe(III)への電子移動反応速度が遅くなったためと考察した。今回はその考察を裏付ける為の実験を行った。

【実験】試料及び試薬：①  $10^{-4}$  M~ $10^{-3}$  M  $\text{FeCl}_2$ または  $\text{FeCl}_3$  のSSC緩衝液、② SSC緩衝液：(0.15 M NaCl, 0.015 M Na-citrate, pH=7.0)、③  $10^{-6}$  M~ $10^{-3}$  M (-) epigallocatechin gallate (EGCg) 測定装置：溶存酸素計、UV-vis、ESR、メスbauer一分光計

【結果と考察】溶存酸素によるSSC緩衝液中でのFe(II)-cit.の酸化速度定数は、 $k=15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。この系にEGCgを添加すると、溶存酸素の消費速度は著しく増加し、見かけの速度定数は、EGCg濃度の増加と共に増加した。Fe(III)-cit.の場合は、EGCgを添加しても溶存酸素はほとんど消費されず、溶存酸素計では求められなかった。そこで、Fe(III)-citのSSC緩衝液に種々の濃度のEGCgを添加し、ESRスペクトル強度の経時変化を調べた(図1参照)。Fe(III)-cit.のESR強度はEGCg添加直後に著しく減少した。この結果より、Fe(III)-cit.はEGCgにより還元され、その後、徐々に酸化されていくと考えた。このときの溶存酸素とのみかけの酸化速度定数は、Fe(II)-citから出発した場合と異なり、EGCgの濃度の増加と共に減少した。この鉄-EGCg錯体の酸化数の変化をメスbauer一分光法を用いて調べた。

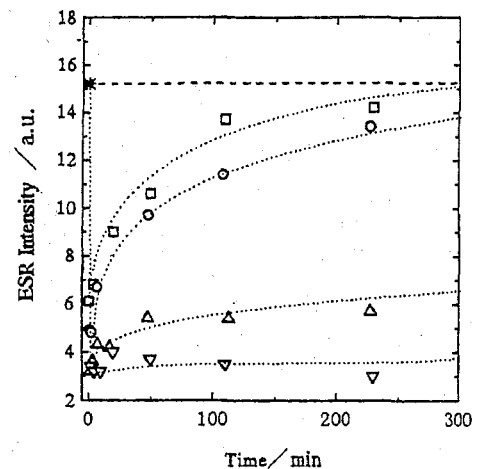


Fig. 1 Time dependence of the ESR intensity by the addition of EGCg into SSC buffer solution of  $\text{FeCl}_3$

*	: [EGCg] = 0 M	pH=7.0
□	: [EGCg] = $5.0 \times 10^{-5}$ M	pH=6.8
○	: [EGCg] = $1.0 \times 10^{-4}$ M	pH=6.8
△	: [EGCg] = $3.0 \times 10^{-4}$ M	pH=6.7
▽	: [EGCg] = $7.5 \times 10^{-4}$ M	pH=6.7
[Fe(III)] <sub>tot</sub> = $1.5 \times 10^{-4}$ M		
SSC: ([NaCl] = $1.5 \times 10^{-1}$ M,		
[Na-citrate] = $1.5 \times 10^{-2}$ M)		
total vol.: 10.0 ml, temp: 21 °C		



# ハロゲン化物イオン存在下における ヒ素およびセレンの 非イオン性巨大網状構造樹脂および繊維状活性炭への 吸着挙動

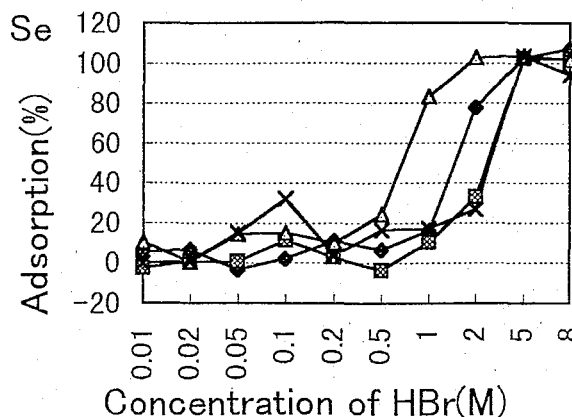
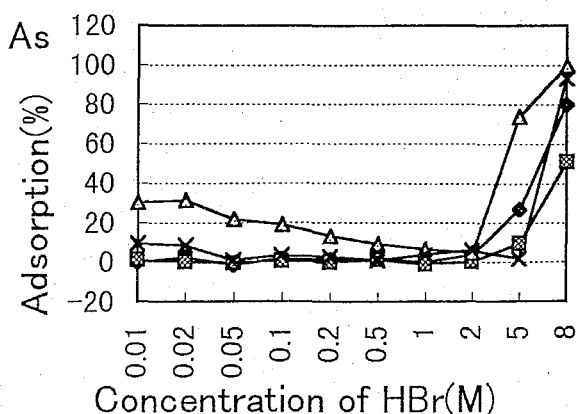
(放医研) ○柴田貞夫, 長崎美和

【はじめに】放医研では、これまで非イオン性巨大網状構造樹脂 Amberlite XAD-7 および繊維状活性炭 Kynol ACF 1605-15 が鉄、金、ガリウムなどのハロゲン錯陰イオンを吸着することを明かにし、その吸着機構が、イオン種の電荷当たりの表面積（単位電荷占有表面積：Charge Spreading Surface Area of Ionic Molecule = CSSA）を用いて整理できること、すなわち錯陰イオンの疎水性が増すほど強く吸着されることを明らかにした。一方、理研マルチトレーサーは、その特質により能率的に多数の無機イオンについての固液吸着挙動のサーベイを可能にしており、 $\text{Cl}^-$  および  $\text{Br}^-$  濃度依存性について応用してきた。今回は、マルチトレーサー法によって特異的な挙動を示すことが明らかとなった、ヒ素およびセレンについて詳しく調べるため、 $^{75}\text{As}$  および  $^{75}\text{Se}$  を用い、ハロゲン化物イオンの様々な濃度について検討した。

【実験】吸着実験は、バッチ法を用いて行なった。すなわち、10mL のポリプロピレン製のサンプル瓶に精秤した吸着体を入れ、既知量の吸着物

質を含む試料溶液を加え、一定時間振とう後、濃度を測定し吸着率および分配係数を求めた。

【結果と考察】吸着は 24 時間で平衡に達すること、Freundlich の吸着等温式に従うことを確認した。ヒ素およびセレンの  $\text{HBr}$  濃度変化における吸着率を図に示す。 $\text{HCl}$  や酸性のリチウム塩溶液の場合にも同様の傾向が見られた。ヒ素、セレン共にハロゲン化物イオン濃度が高いほど XAD-7 および活性炭への吸着は増大し、後者への吸着の方が大きいことがわかった。また、中性リチウム塩溶液の場合にすべての濃度域で低い吸着率しか示さなかったことから、吸着には錯陰イオンが関与していると思われる。これらの元素について考えられる錯陰イオンは  $\text{As}^{\text{III}}\text{X}_4^-$ 、 $\text{As}^{\text{V}}\text{X}_6^-$  および  $\text{Se}^{\text{IV}}\text{X}_6^{2-}$  であるが、水溶液中で生成するという報告は、文献で調べた範囲では知られていない。これまでの一連の研究からこれらが吸着種であると考えているが、さらに検討を要する。また、酸溶液中での分配係数がかかなり高いことから、 $\text{H}^+$  イオンが何らかの役割を果たしていると考えられる。



図：HBr 濃度のヒ素およびセレンの吸着におよぼす影響

◆:XAD-7 500mg ■:XAD-7 100mg ▲:ACF 100mg ×:ACF 15mg

- 【参考】1.渡利一夫ら：日本原子力学会誌, 26,384(1984), RADIOISOTOPES,39,226(1990)  
2.柴田貞夫ら：第40回放射化学討論会(1996), 日本吸着学会第11回研究発表会(1997)

(東邦大理、東北大金研\*) ○王軍虎、高橋正、  
 大戸統悦\*、吉川彰\*、福田承生\*、竹田満洲雄

【はじめに】エルビウムとd-ブロック元素が形成する種々の複酸化物は、電気的、磁氣的に特有な性質を持つため、注目されている。エルビウムとアルミニウムの複酸化物として $\text{ErAlO}_3$ と $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の存在が知られ、ペロブスカイト型の $\text{ErAlO}_3$ は斜方晶系(空間群:Pbnm)に属しているが、ザクロ石型の $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ は立方晶系(空間群:1a3d)に属し、 $\{\text{Er}_3\}[\text{Al}_2](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$ と書ける。また、ジルコン型構造の複酸化物 $\text{ErVO}_4$ は正方晶系(空間群:14<sub>1</sub>/amd)に属し、 $\text{Er}^{3+}$ は8個の酸素原子で配位されている。

最近、エルビウムのギ酸塩はその特異な分光的性質で注目を集めている。無水のギ酸塩は三方晶系に属し、空間群はR3mである。一方、0.2~0.3 molの水を含む組成物の報告があるが、これと無水塩は同じ構造を持つ。二水和物は斜方晶系に属し、空間群はP2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>である。

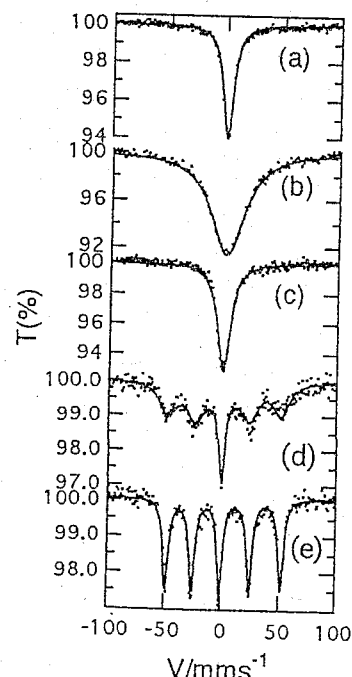
$\text{ErAlO}_3$ 、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ErVO}_4$ 及びギ酸塩 $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ と $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ についてはこれまで、構造研究がなされてきたが、エルビウムメスバウアースペクトルに関しては報告がまだないため、今回、我々はこれらの化合物を合成し、 $^{166}\text{Er}$ メスバウアースペクトルを測定したので報告する。

【実験】複酸化物( $\text{ErAlO}_3$ 、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ErVO}_4$ )とギ酸塩( $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ 、 $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )の合成は文献記載の方法で行い、複酸化物は粉末X線回折を用いて単相であることを確認した。ギ酸塩はキレート滴定と元素分析により組成を決定した。 $^{166}\text{Er}$ メスバウアースペクトルの測定は自作した $^{166}\text{Ho}/\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ を線源として12 Kで測定した。複酸化物と標準吸収体 $\text{ErH}_2$ に対しては、ローレンツ形の吸収線を仮定して解析したが、ギ酸塩に対してはNowickとWickmanの常磁性緩和のモデルを用いて解析した。

【結果と考察】Fig.1に $^{166}\text{Er}$ メスバウアースペクトルを示す。複酸化物は三つとも単一の吸収線を与えたが、2 $\Gamma$ はそれぞれ11.0 mm/s( $\text{ErAlO}_3$ )、36.0 mm/s( $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )、13.9 mm/s( $\text{ErVO}_4$ )である。 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ では一般に $\text{Er}^{3+}$ は8配位サイト、 $\text{Al}^{3+}$ は4配位と6配位のサイトを占める。 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の大きな2 $\Gamma$ は、 $\text{Er}^{3+}$ が8配位サイトの他に、 $\text{Al}^{3+}$ を置換して6配位サイトも占めていることによると考えられる。 $\text{ErAlO}_3$ と $\text{ErVO}_4$ の2 $\Gamma$ は立方晶ホタル石型構造の $\text{ErH}_2$ (7.9 mm/s)より大きい。また、 $\text{Er}^{3+}$ イオンは単一サイト(それぞれ12配位と8配位)にあって、12 Kでは常磁性であるといえる。

ギ酸塩は複酸化物と違って二つとも常磁性磁気緩和スペクトルが得られ、緩和時間は $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ が0.2 ns、 $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が5.0 nsと見積られた。 $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ は3面冠三角柱錯体であるが、 $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は8配位正方逆プリズムである。緩和時間が大きく違うのは電子構造の違いを反映していると思われる。

$\text{ErVO}_4$ は寺田靖子氏(現、東京理科大)より提供いただいた。記して謝す。



$^{166}\text{Er}$  Mössbauer spectra at 12 K for the erbium compounds  
 (a)  $\text{ErAlO}_3$ , (b)  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (c)  $\text{ErVO}_4$   
 (d)  $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ , (e)  $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(甲南大・理) 酒井 宏 ○山崎隆志 樋口健作 町田信也 重松利彦

【はじめに】 以前我々は、本討論会で FePS<sub>3</sub>-アミン類層間化合物のメスバウアースペクトルについて報告した。今回は、(Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PS<sub>3</sub> (x=0.1,0.5)固溶体について、メスバウアースペクトルを測定するとともに、ピリジンやアリアルアミン層間化合物についても同様の測定を行い、インターカレーションによる電子状態の変化について検討した。

【実験】 (Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PS<sub>3</sub>(x=0.1,0.5)は、それぞれの元素を所定量秤量し、石英管に真空封入後電気炉でゆっくり加熱し、700℃で 1 ヶ月間反応させることにより合成した。ピリジンの挿入は、得られた化合物粉末をピリジン中に浸漬させ、真空封入後 105℃で 1 週間、アリアルアミンも同様に、45℃で 1 週間反応させた。試料の同定は粉末 X 線回折により行った。メスバウアースペクトルの測定は、 $\alpha$ -Fe で校正後、通常の方法で室温と 80K で行った。

【結果と考察】 (Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PS<sub>3</sub> 固溶体の粉末 X 線回折パターンは FePS<sub>3</sub> のそれとよく似ており、層間距離は x=0 で d=6.506 Å, x=0.1 で d=6.485 Å, x=0.5 で d=6.475 Å, x=1.0 で d=6.422 Å と、Fe の割合が増えるにつれて減少した。また、室温におけるメスバウアースペクトルにおいて、Fe の割合が増えるにつれて、異性体シフトおよび四極子分裂はわずかに減少した。これらの固溶体にピリジンインターカレートした層間化合物においては、層間距離が d=12.13~12.31 Å に増加し、アリアルアミンの層間化合物では、d=10.87~10.92 Å に増加した。この結果は、FePS<sub>3</sub> のピリジンあるいはアリアルアミンの層間化合物の値とほぼ同じである。Fig.1 に(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)PS<sub>3</sub>-ピリジン層間化合物、Fig.2 に(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)PS<sub>3</sub>-アリアルアミン層間化合物の室温および 80K におけるメスバウアースペクトルを示す。いずれも、3 種類の鉄原子の存在を示しており、FePS<sub>3</sub> にピリジンを挿入した層間化合物に類似している。それぞれの固溶体へのピリジンおよびアリアルアミンの挿入量はそれぞれ 3/4 および 2/3 であった。

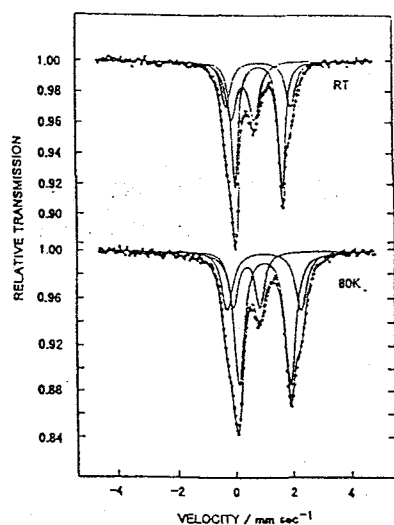


Fig.1 Mossbauer spectra of Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PS<sub>3</sub>-Pyridine intercalate at RT and 80K.

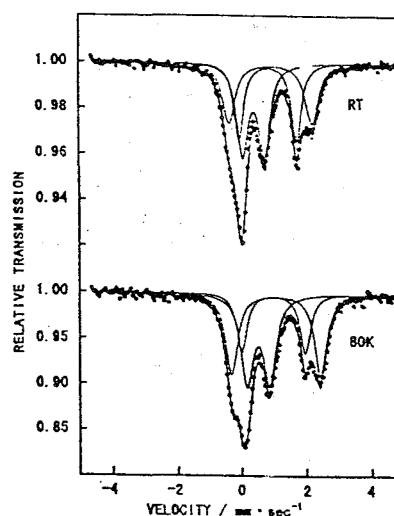


Fig.2 Mossbauer spectra of Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PS<sub>3</sub>-Allylamine intercalate at RT and 80K.

(東大院総合文化) ○三瓶和巳・松尾基之

【はじめに】 我々の研究室では河口域底質に  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を適用し、含鉄鉱物の垂直方向の組成変化を調べてきた。その際、反磁性  $\text{Fe}^{2+}$  低スピンであるパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) 中の鉄は、底質中に多量に存在する常磁性  $\text{Fe}^{3+}$  高スピンとピーク位置が近接しているため、正確に定量できない場合があることが分かった。そこで本研究では河川底質に既知量のパイライトを加えてメスバウアー分光法で測定し、フィッティング結果からパイライト鉄を定量できるかどうかを調べるための実験を行なった。

【実験】 地質調査所が作成・頒布している JSd-1, JSd-2 (いずれも河川底質), JLk-1 (湖底質) と鉱物パイライトとを異なる割合で混合し、メスバウアー分光法で測定した。また、化学状態が違えば  $^{57}\text{Fe}$  の無反跳分率が違うので、ピーク面積比と鉄の存在量比は厳密には一致しない。この影響を除くため、混合させたのと等しい重量の岩石試料・パイライトを別に測定して絶対ピーク面積を算出した。混合物試料のフィッティングの際、パイライト鉄のパラメータは鉱物パイライトの値に固定した。

【結果と考察】 岩石標準試料に加えたパイライト鉄の全鉄中における割合を横軸に、フィッティングにより算出された、全ピーク面積中でパイライト鉄のピーク面積が占める割合を縦軸にして描いたグラフが図1である。表1には、使用した岩石標準試料(パイライトを含めずフィッティング)の常磁性  $\text{Fe}^{3+}$  高スピンおよびパイライトのメスバウアーパラメータを示した。

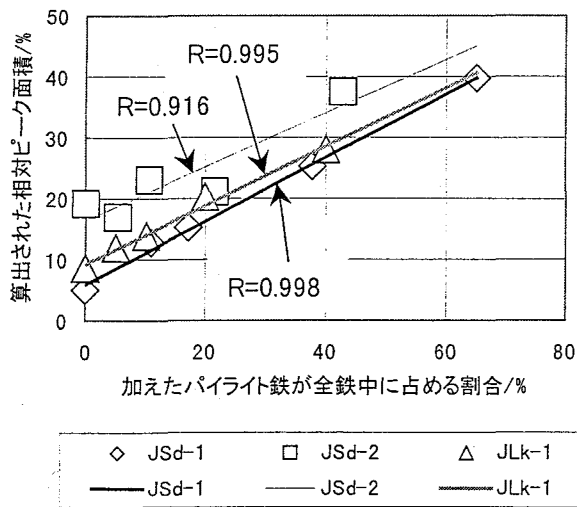


図 1 パイライト鉄の含有量とピーク面積

図1のデータを直線で回帰すると、JSd-2 以外はよくフィットする。これと表1の値から、メスバウアーパラメータがパイライトのものに近い常磁性  $\text{Fe}^{3+}$  高スピンを主に含む底質の場合には共存するパイライトの定量は困難だが、そうでない場合は検量線を引くことにより定量が可能であると考えられる。

また無反跳分率を考慮した場合に予想されるピーク面積比を横軸に、縦軸には図1と同じ値をとってグラフを描いたところ、図1と同程度の回帰性を示した。これから、無反跳分率を考慮しなくても精度よく定量できる可能性が示唆された。

今後は、湿式化学分析により定量したこれらの岩石標準試料中のパイライト鉄含有量と図1の近似直線の x 切片の絶対値が一致するかを調べ、さらに同様の方法を実際の河口域底質試料に適用し、本方法がどの程度有効であるかを明らかにする予定である。

表 1 各岩石標準試料中の常磁性  $\text{Fe}^{3+}$  高スピンとパイライトのメスバウアーパラメータ/mm s<sup>-1</sup>

	異性体シフト	四極分裂	半値幅
JSd-1	0.387 ± 0.006	0.801 ± 0.010	0.621 ± 0.015
JSd-2	0.333 ± 0.002	0.625 ± 0.004	0.339 ± 0.005
JLk-1	0.376 ± 0.002	0.721 ± 0.003	0.553 ± 0.005
パイライト	0.308 ± 0.001	0.618 ± 0.002	0.273 ± 0.003

(信州大教育・高エネ研<sup>1</sup>・原研物質科学<sup>2</sup>) ○吉川広輔・石井寛子・  
田中栄司・村松久和・三浦太一<sup>1</sup>・小泉光生<sup>2</sup>・長 明彦<sup>2</sup>・関根俊明<sup>2</sup>

### 【はじめに】

これまで<sup>133</sup>Csの異性体シフト(特に置換位置での値)とホスト金属の物理・化学的諸性質(体積弾性率  $B$ ,  $n_{ws}$ ,  $\Theta^2M$ ,  $d$  性など)との間の関係を調べてきた。その結果、<sup>133</sup>Csの異性体シフトと  $B^{0.6}$ (体積弾性率)および  $n_{ws}^{1/3}$ (Wigner-Seitzセルの境界における電子密度)との間に相関関係が見出され、それらから異性体シフトが金属マトリックス中での伝導電子と関連していることが推測されてきている。今回は、筆者らがこれまで測定してきた<sup>133</sup>Csの異性体シフトを中心に、他のメスバウア核を含めて、異性体シフトとホスト金属の物理的および化学的性質との相関関係を調べることにより、どのパラメータによって金属中の異性体シフトが決定されるのかを考察する。

### 【実験】

<sup>133</sup>Csの異性体シフトの測定では、<sup>133</sup>Xe(半減期 5.25日)を高純度の金属(Al, Cr, Mo, V, W, Pt, Rh)にイオン注入することにより測定用試料を作製した。作製した試料を線源に、CsCl(Csで360 mg/cm<sup>2</sup>厚)を吸収体として、液体ヘリウム温度(4.2K)における<sup>133</sup>Csのメスバウアスペクトルの測定を行った。<sup>133</sup>Csにおける $5/2^+$ から $7/2^+$ の81keV遷移での四極子分裂を考慮に入れ、測定したスペクトルを3つのsingletと2つのtripletにより解析した。

### 【結果および考察】

<sup>133</sup>Csについては、異性体シフト(I.S.)は典型元素で小さく、遷移元素で大きくなる傾向が見られ、Cs化合物のそれに比べて異常に大きな値を示した。ホスト金属の外殻電子数が大きく変化する遷移元素について、I.S.を外殻電子数の関数としてプロットしたのが図1である。データが足りず、はっきりした傾向が見られないが、同じことを、より多くのデータが蓄積されている<sup>57</sup>Feについて図示すると、図2のような関係になる。第4周期、5周期、6周期のどれも同じ傾向を示し、5個の $d$ 電子を持つようなホスト金属の付近でI.S.の値は最小値をとる。<sup>133</sup>Csにおいても、<sup>57</sup>Feほど顕著ではないが同様の傾向があるように思われる。これは、不純物としてのメスバウア原子とホスト金属原子の間での電子軌道の重なりや交換力を反映していると考えられ、さらには電子移動と関係していると思われる。

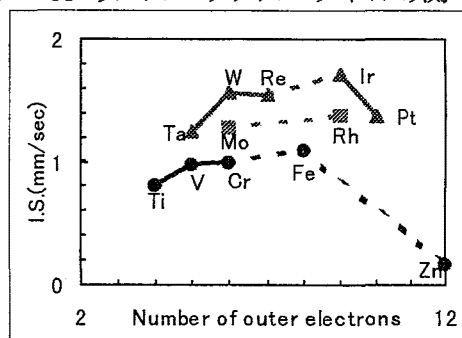


図1 最外殻電子の数とI.S.の関係(<sup>133</sup>Cs)

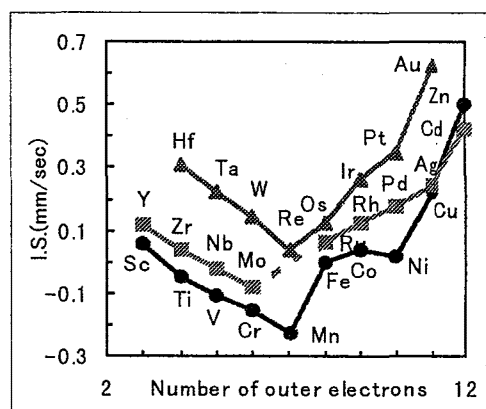


図2 最外殻電子の数とI.S.の関係(<sup>57</sup>Fe)

YOSHIKAWA, K., ISHII, H., TANAKA, E., MURAMATSU, H., MIURA, T., KOIZUMI, M., OSA, A., SEKINE, T.

(東大工<sup>1</sup>・神奈川科学技術アカデミー<sup>2</sup>・東大先端研<sup>3</sup>・理研<sup>4</sup>)○栄長泰明<sup>1</sup>・佐藤治<sup>2</sup>・顧忠沢<sup>2</sup>・大越慎一<sup>3</sup>・小林義男<sup>4</sup>・安部文敏<sup>4</sup>・藤嶋昭<sup>1</sup>・橋本和仁<sup>2,3</sup>

序 我々は優れた磁気特性をもち、光で制御が可能な新しいタイプの分子性磁性材料の開発を目指して検討を行っており、プルシアンブルー類似化合物において光機能性をはじめとする新規な現象を数多く報告してきたと同時に、<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法により評価し、そのメカニズムを明らかにしてきた。今回は、光異性化するアゾベンゼンを含む二分子膜（ベシクル）中にプルシアンブルー類似の分子性磁性材料を複合化し、その磁気特性について評価した。近年、人工脂質二分子膜の層間を利用してさまざまな分子を複合化する試みが積極的になされており、このような機能性の有機分子と無機材料との複合化から新たな機能の発現を目指す研究は今後積極的になされるものと思われる。本研究では、二分子膜の紫外、可視光照射によるcis-trans異性化に伴い、分子性磁性材料の磁気特性を可逆に制御することに成功したので報告する。また、<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法よりCo[Fe(CN)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>x</sub>H<sub>2</sub>Oの脱水の効果、Fe<sub>1.5</sub>Cr(CN)<sub>6</sub>·7.5H<sub>2</sub>Oにおける光誘起磁化減少のメカニズムについてもその知見が得られたので、これについても報告する。

**実験と結果** 両親媒性二分子膜としてアゾベンゼンを含むC<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>を合成し、

[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>]<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>（ベシクル）とポリビニルアルコールとの複合膜を、キャスト法によりガラス基板上に作成した。水中でのイオン交換により単核の[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>などを取り込み、その後、Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>水溶液などに含浸して、プルシアンブルー類似分子性磁性材料の複合化を行った。材料の評価はXRD、IR、UV-vis、磁気特性の評価はSQUIDにより行い、紫外、可視光照射にはそれぞれ超高压水銀灯、キセノン灯を用いた。キャスト法によりガラス基板上に作成したC<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>の二分子膜は光照射を行っても吸収スペクトルの変化はほとんどないが、ポリビニルアルコールとの複合フィルムは紫外、可視光照射によりcis-trans異性化が観測される。また、このフィルムの低温(12K)での異性化については、初状態がtransのときはtrans→cisはおこらないが、室温でのUV照射により作成したcis状態のフィルムは12Kにおいても可視光照射によりcis→transが容易に起こる。さらにそのtrans状態に再びUV照射を行うと一部trans→cisの異性化が起こる。

このコンポジットフィルムに前述の方法でプルシアンブルーを複合化し、磁化を測定すると磁気転移温度(T<sub>c</sub> = 4.2 K)をもつ強磁性体であることがわかる。このフィルム(二分子膜はtrans体)に2Kで光照射を行っても磁化に変化は観測されないが、このフィルムに室温で紫外光照射を行い、二分子膜をcis体にした後に2Kで可視光照射を行うと磁化が増大した。さらにこの増大した磁化は紫外光を照射すると再びもとの磁化に戻り、アゾベンゼンを含む二分子膜の光異性化に伴って可逆に磁気特性を制御することができることがわかった。これは、アゾベンゼンの光異性化に伴ってベシクルの収縮、膨張が起こり、それによって分子性磁性材料と二分子膜との静電的相互作用に影響するものと考えられる(図)。

EINAGA, Y., SATO, O., GU, Z.-Z., OHKOSHI, S., KOBAYASHI, Y., AMBE, F., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K.

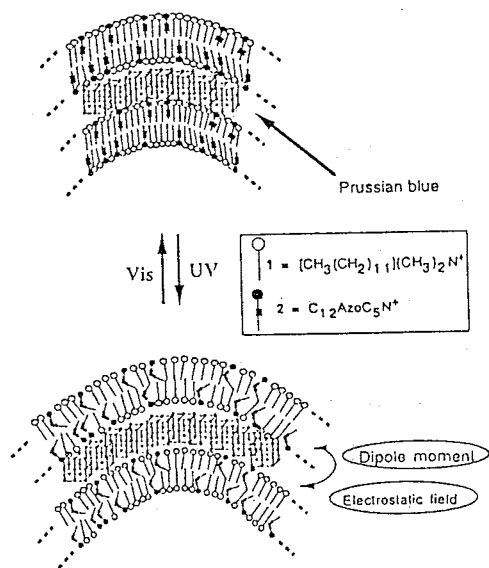
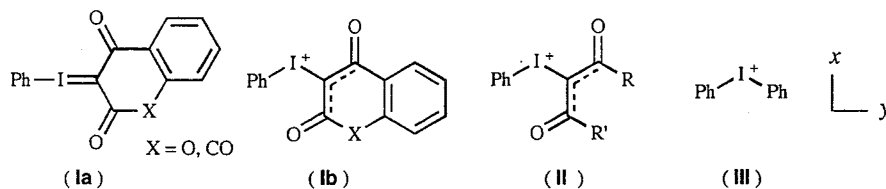


図 光異性化に伴う構造変化

(東邦大理・東大原セ<sup>1</sup>) ○高橋 正・岩崎 洋・竹田満洲雄,  
澤幡浩之<sup>1</sup>・伊藤泰男<sup>1</sup>

フェニルヨードニウムイリド  $\text{Ph I}=\text{C}(\text{COR})_2$  は、超原子価ヨウ素化合物の一つであり、有機合成試薬としてカルベン挿入、環状付加反応、トランスイリド化などに用いられている。フェニルヨードニウムイリドは、**la** のように形式的にヨウ素と炭素原子間に二重結合を持つように書くことができるが、これまでに行われた結晶構造解析の結果はむしろ **lb** であることを示している。そこで我々はこのヨウ素-炭素結合についての知見を得る目的で、 $\text{Ph I}=\text{C}(\text{COR})_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{Ph}, \text{CF}_3$ ) の <sup>127</sup>I メスバウアースペクトルの測定を行った。



【実験】化合物は文献記載の方法を参考に、メタノール性水酸化カリウム溶液中でβ-ジケトンとヨードベンゼンジアセテートを反応させて得た。<sup>127</sup>I メスバウアースペクトルの測定は、自作の  $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$  線源(1.6 GBq)を用いて、20 K で測定した。

【結果と考察】得られたメスバウアーパラメータを、既報の方法[1]にしたがって見積もったヨウ素原子の価電子のポピュレーションおよびヨウ素原子上の電荷と合わせて、表1にまとめた。

四極子結合定数( $e^2qQ$ )の値が正であることは、直線状の  $\text{Ph}-\text{I}-\text{C}$  結合があり、 $\text{I}-\text{C}$  間に二重結合性があるとしても説明できる。しかしはじめに述べたように類似化合物の構造解析結果を参考にすると、むしろ  $\text{I}-\text{C}$  結合は単結合的で三角形型の  $\text{Ph}-\text{I}-\text{C}$  構造としたほうがよさそうである。事実、得られたパラメータは、既報のジフェニルヨードニウム塩  $\text{Ph}_2\text{IX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ; **III**) に極めて近い[1]。このことはヨウ素原子の電子状態はジフェニルヨードニウムイオンとほとんど変わらないことを示しており、フェニルヨードニウムイリドは形式的にはイリドとして表わすことができても、実際は **II** のような双性イオン型のヨードニウム化合物として理解したほうがいいことを示している。類似化合物では若干  $\text{I}-\text{C}$  結合の距離が  $\text{Ph}-\text{I}$  距離よりも短く、わずかに  $\text{I}-\text{C}$  に二重結合性があることが示唆されている。そこで二重結合性により  $\text{I}5p_z$  軌道に0.1個の空孔が生じているとして計算してみると、 $\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$  の化合物でヨウ素原子上の電荷は+1.11となった。これは  $\text{PhICl}_2$  のような電子吸引性の原子が配位した化合物の場合に近い値であり、配位子の性質からして余りなさそうである。したがって  $\text{I}-\text{C}$  間の二重結合性はほとんどないといえる。ほかにも、 $\text{R}$  の違いによる合理的な置換基効果が見られている。

Table <sup>127</sup>I Mössbauer parameters and estimated iodine valence electron populations and charge on iodine atom

	$\delta$ mm s <sup>-1</sup>	$e^2qQ$ mm s <sup>-1</sup>	$\eta$	$N_x$	$N_y$	$N_z$	$N_s$	$N_t$	$Z_t$
$\text{Ph I}=\text{C}(\text{COPh})_2$	-0.48	40.7	0.46	1.30	1.05	2.00	1.89	6.24	+0.76
$\text{Ph I}=\text{C}(\text{COCF}_3)_2$	-0.70	43.2	0.46	1.26	0.99	2.00	1.94	6.19	+0.81
$\text{Ph I}=\text{C}(\text{COMe})_2$	-0.49	40.4	0.47	1.31	1.05	2.00	1.89	6.25	+0.75
$\text{Ph I}=\text{C}(\text{COPh})(\text{COCH}_3)$	-0.52	40.3	0.45	1.31	1.06	2.00	1.90	6.27	+0.73
$\text{Ph}_2\text{I Cl}$	-0.64	42.8	0.40	1.25	1.02	2.00	1.93	6.19	+0.81
$\text{Ph}_2\text{I Br}$	-0.66	42.8	0.38	1.24	1.02	2.0	1.73	6.20	+0.80

[1] H. Ikezawa, M. Takahashi, M. Takeda, and Y. Ito, *Bull., Chem. Soc. Jpn.*, **66** 1959 (1993).

TAKAHASHI, M., IWASAKI, H., TAKEDA, M., SAWAHATA, H., ITO, Y.

(新潟大院自、<sup>1</sup>新潟大理、<sup>2</sup>京大炉)○片山 肇、橋本 哲夫<sup>1</sup>、長谷 博友<sup>2</sup>

## 1. はじめに

絶縁性白色鉱物と電離放射線の相互作用の結果の一つとして熱ルミネッセンス (TL) 現象があり、年代測定等に利用されている。これらに最もよく用いられる石英からの青TL (BTL) の原因は、Alセンターとされているが、Al含有量だけでは石英粒子毎の線量応答性の違いなどを説明できないのが現状である。そこでAl以外のTL関連因子としてOH基に由来する原子状水素に注目し以下の様な実験を行った。

## 2. 実験

様々な産地の石英に対し、中性子放射化分析による含有Al量の測定、及び、液体窒素温度下での $\gamma$ 線照射により生成する欠陥のESRによる測定 (液体窒素下、室温下) を行った。

また、400~1000°Cの100°C毎で熱処理 (24時間) した石英について、上記と同様の条件でESR測定、TL測定を行った。薄片状にした石英についても同様の熱処理後、赤外吸収測定を行いOH基 (3500 $\text{cm}^{-1}$ 付近) の吸光度の変化を観測した。

## 3. 結果と考察

77Kでの $\gamma$ 線照射により、6本の吸収により石英中にAlセンター、2本の対照的な吸収を示す原子状水素の生成がESR測定により確認された。いったん室温に戻すことにより、原子状水素の完全な消失、Alセンターの減少が見られた。77Kから室温にかけて減少したAlセンター量と原子状水素の量は比例関係を示したことから (Fig. 1)、原子状水素がAlセンターを消していることが推測された。一方、Alセンター生成量と放射化分析で求めたAl量との相関は見られなかった。

石英の熱処理実験から、800°C以上の熱処理によりTL強度が急激に上昇する傾向が確認された。このTL強度の上昇にともない、OH基に帰属される3492 $\text{cm}^{-1}$ の吸収の減少、及び、77Kでの $\gamma$ 線照射で生じる原子状水素の生成量の急激な減少が観測された。なお、生成するAlセンターは、77Kのまま測定したものでは熱処理温度に対し直線的な増加傾向を示したが、いったん室温に戻した後のものではTL強度の上昇曲線と同様な傾向を示した。この熱処理した試料のAlセンター変化量についても、原子状水素の作用を考えることにより合理的に説明することが可能であった。

以上のことから、OH基由来の原子状水素がTLの阻害因子の一つであることが示された。

KATAYAMA, H., HASIMOTO, T., HASE, H

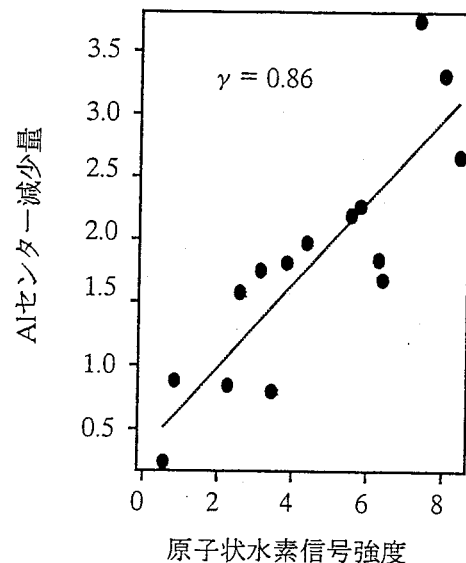


図 77Kから室温に書けて減少したAlセンター信号強度と77Kでの原子状水素信号強度



(新潟大院自・新潟大理<sup>1</sup>) ○安田賢哉・橋本哲夫<sup>1</sup>

【はじめに】 火山灰を主とするテフラ（火砕堆積物）は、まず野外における肉眼的観察（色・粒度・構成物質）により特徴づけられる。次に、実験室において火山ガラスや鉱物の屈折率等の記載岩石学的特徴を求めて、テフラの同定が行われている。しかし、火山ガラスや斜方輝石などの鉱物は風化に弱く、消失する場合があります、上記の方法を用いてのテフラの同定が困難になる。

そこで、風化に対して耐性のある鉱物として石英に着目し、それを加熱することで発する“熱ルミネッセンス（以下 TL）”を利用して、テフラを同定する簡便な一手法としての可能性を検討した。

【実験】 試料は、“大町 APm テフラ群”と呼ばれる石英等の結晶粒子を多量に含んだ火山灰であり、長野県大岡村聖山高原（聖山露頭）において5層（下位から A1Pm, A2Pm, …, A5Pm と呼ばれる）、同県大町市大町スキー場（大町露頭）において3層（下位から A1Pm, A2Pm, A3Pm と呼ばれ、聖山露頭の下部3層にそれぞれ対比される）を、それぞれ地表面から20cm以深より採取した。採取試料より石英粒子を抽出し、ふるい分けにより125~250 $\mu$ m径の粒子を測定に供した。測定試料として、天然試料・加熱処理（400 $^{\circ}$ C, 10分）後に既知線量の $\gamma$ 線を照射した試料（以下加熱試料）の2種類を用意した。測定前に TL 発光色の検定を行い、Hashimoto et al.(1987)等により指摘されている赤色 TL(RTL)が観察されたため、RTL の測定を行った。

【結果と考察】 天然試料のグローカーブを Fig.1 に示す。A4Pm の強度は著しく低く、他のテフラから区別された。しかし、A2Pm と A5Pm はグローカーブの形状がかなり似ていた。これは外部被曝源としての放射線が同一露頭において不均一に作用するためであり、天然試料の TL のみではテフラの区別・同定するのは困難であると考えた。

加熱試料の照射線量に対する TL 特性を Fig.2 に示す。聖山露頭の5層は、A4Pm, A1Pm, (A2Pm・A3Pm・A5Pm) の3群に大別された。現在のところ大町露頭の A3Pm のデータにおいて、かなり良い一致が認められ、加熱試料においてテフラの区別・同定は可能であると示唆された。

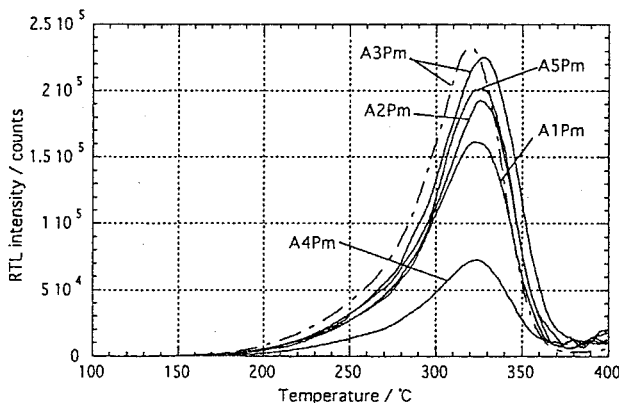


Fig.1 天然試料のグローカーブ  
実線は聖山露頭、破線は大町露頭の結果

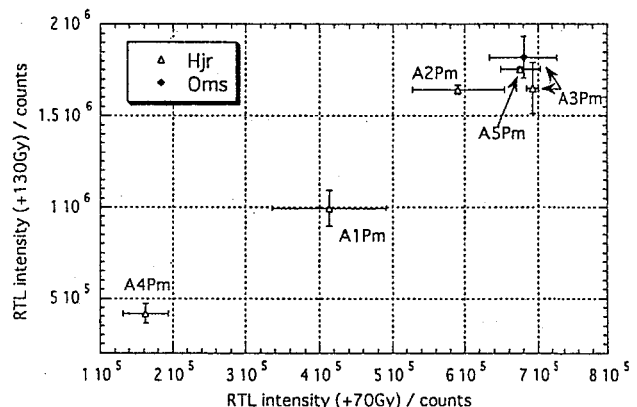


Fig.2 加熱後人工照射した試料からのRTL強度  
三角は聖山露頭、菱形は大町露頭の結果

(\*<sup>1</sup>新潟大院自、\*<sup>2</sup>新潟大理)○藤田 博喜\*<sup>1</sup>、須貝 紀之\*<sup>1</sup>、橋本 哲夫\*<sup>2</sup>

## 1. はじめに

本研究では、石英粒子の天然残留熱ルミネッセンス(TL)に注目し、捕捉電子の活性化エネルギーの正確な評価を、繰り返し昇温法とラジオルミネッセンス(RL)の測定を基にして求めるとともに、この結果から天然残留 TL に関与する捕捉電子の平均寿命を見積もった。

さらに、この結果を等温壊変法から評価した値と比較検討した。

## 2. 実験

新潟大学周辺の五十嵐浜から採取した海岸砂から石英粒子を抽出して TL 測定試料とした。

活性化エネルギーの見積もりには、はじめにイニシャルライズ法(繰り返し昇温法)を用いた。この方法は、測定停止温度を徐々に上げていき繰り返し TL 強度の測定を、温度の関数として行う方法である。この結果を用いて、見かけ上の活性化エネルギー  $E_e$  を見積もった。

正確な活性化エネルギー  $E_c$  の評価において、高温でのルミネッセンス効率の減少をもたらす熱クエンチングの補正を行わなければならない。この補正のため、一定強度の X 線照射下で観察される RL 測定結果を、Mott と Seitz の関係式に適用して、その直線の傾きと切片から  $W$ 、 $C$  値を得た後、活性化エネルギー補正值  $\Delta E_T$  を次式

$$\Delta E_T = W / [1 + C^{-1} \exp(W/kT)]$$

に代入して得た。この  $\Delta E_T$  をイニシャルライズ法で得た活性化エネルギー  $E_e$  に加えることで、正確な活性化エネルギー  $E_c$  を見積もった。

## 3. 結果および考察

海岸砂(五十嵐浜)抽出石英粒子の赤色 TL(RTL)から得た  $E_e$  値は低温領域での約  $1.2\text{eV}$  から温度増加にともない増加しており、グローピーク近辺の値である  $1.50\text{eV}$  をここでは採用した。この実験的に得た活性化エネルギー  $E_e$  に RL 測定結果を用いて、熱クエンチング由来分(下図)の補正を行い、真の活性化エネルギー  $E_c$  は約  $1.60\text{eV}$  と見積もられた。

RTL に関与する捕捉電子の平均寿命を、 $E_c$  を用いた頻度因子  $s$  から求めたところ、 $4.34 \times 10^7$  年となった。この値は、TL 年代測定の適用年代限度(100 万年程度)を十分に満足していた。

一方、青色 TL(BTL)についても同様に求めた。最終的な平均寿命は  $2.86 \times 10^8$  年と求まった。

以上の結果より、RTL に関与する捕捉電子のほうが BTL のそれより長寿命であることを確認できた。

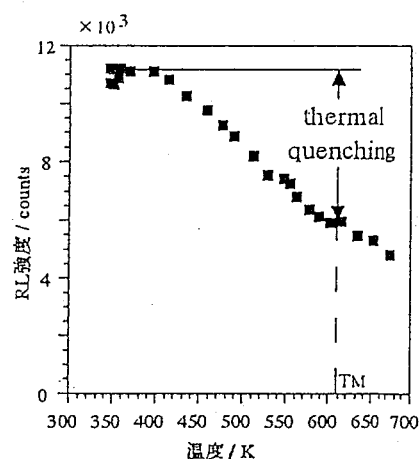


図 Red-RL強度の温度依存性

(高エネ研・静岡大理<sup>1</sup>) 佐々木慎一、鈴木健訓、○近藤健次郎  
 奥野健二<sup>1</sup>、森本泰臣<sup>1</sup>

1、緒言： 現在高エネルギー加速器研究機構で進められている大強度陽子加速器施設では環境へ排気される放射性核種の中でトリチウムが最も放射線防護上重要な核種であり、そのための連続監視が必要である。しかし、排気中のトリチウムの測定にあたっては、C-11、N-13、O-15、Ar-41等の存在が妨害となり、オンラインで測定することは極めて困難である。トリチウムはHT、又はHTOの化学形で存在するが、これらの核種がオンラインで高効率で他の放射性ガスから分離濃縮できれば測定が可能になる。最近トリチウム施設においてポリイミド中空系膜を用いて循環ガス中のHTの高効率で分離濃縮が可能であることが演者の一人によって報告されているが、今回さらに高性能のポリイミド中空系高分子膜を用いた分離器を購入し、加速器トンネル空気についてトリチウムガスの選択分離の可能性について検討した。ここでは、この分離器を用いたHTO及びHTの分離濃縮の可能性について基礎的な検討結果を報告する。

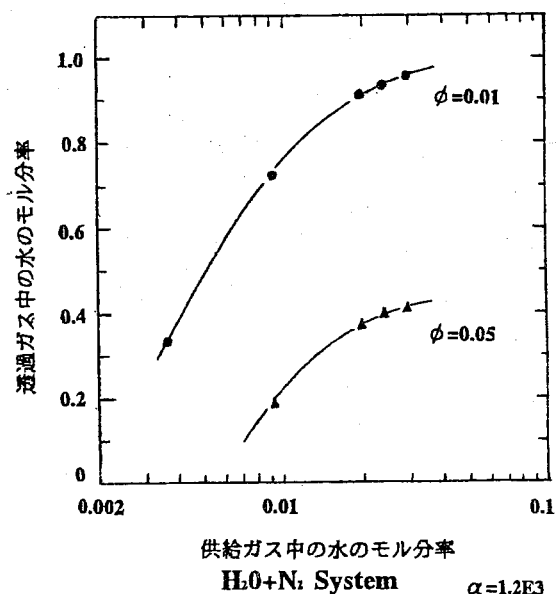
2、加速器トンネル内空気中の放射性核種及び解析結果： 高エネルギー加速器施設では加速器運転に伴って加速器トンネル内空气中に多くの放射性核種が生成する。これはビームロスによって発生する高エネルギーハドロンと主として酸素、窒素、及びアルゴン原子核の核破砕反応により生成するもので、主要な放射性核種はH-3、Be-7、C-11、N-13、O-15、F-18、Na-24、Cl-36,38、Ar-41等である。H-3の大部分はHTOとして存在し、HTの割合は数パーセントである。Be-7、Na-24等はエアロゾルとして存在するが、他の核種の大部分はガス状でCO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO等の化学形で存在する。

入手した透過型中空系高分子分離膜モジュール(11.4cm Φ, 150cm L、材質：ポリイミド)の主なパラメータである透過係数比 $\alpha$ は57 for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 1.2E3 for H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>である。完全混合条件の下で分離効率を決める操作因子 $\Phi$ (低圧側の高圧側の圧力に対する比とカットと呼ばれる透過ガス流量の未透過ガス流量に対する比の関数)を変数とし透過ガスの分離効率を求めた。

N<sub>2</sub>中に存在するH<sub>2</sub>O(相対湿度がおよそ10%~80%)について透過ガス中のH<sub>2</sub>Oを計算した例を図に示した。

$\Phi=0.01$ で供給側のH<sub>2</sub>Oが0.01の場合、H<sub>2</sub>Oが約7.5倍の濃縮されることがわかる。

実際はモジュール運転にあわせた十字型モデルで評価しなければならないが大まかな傾向をつかむことが出来る。他の様々な放射性ガスの分離効率はN<sub>2</sub>に比べ若干劣るが操作因子を適切に選択することによってHTOを選択的に分離出来る可能性が示された。



## — 希ガス壊変生成物の連続抽出法の検討 —

(立教大理・立教大原研<sup>1</sup>) ○佐々木 研一・山田 親義・林脩平<sup>1</sup>・松浦辰男<sup>1</sup>

【はじめに】 プール型原子炉では、1次冷却水表面が外気にオープンになっているので、装置等を挿入し、冷却水中の放射性核種の挙動を直接調べることができる。当グループでは燃料破損監視 (Fuel Failure Detection; FFD) のため、1次冷却水に窒素ガスをバブリングし、窒素ガスと共に核分裂 (FP) 起源希ガス <sup>88, 89</sup>Kr および <sup>138</sup>Xe (半減期はそれぞれ 2.48 h, 3.15 m, 14.08 m) を捕集し、それぞれの壊変生成核種 <sup>88, 89</sup>Rb および <sup>138</sup>Cs (半減期はそれぞれ 17.78 m, 15.15 m, 33.41 m) を連続的に少量の水へ抽出・濃縮し、感度よく冷却水中の FP の測定を行っている。この方法の特徴は、揮発性化学種以外は採取しないので、バックグラウンドを低減し、廃棄物排出を抑制しつつ、多少は遅れるがほとんどリアルタイムで炉内の FP 濃度を追跡できる点である。

検出システム構築のポイントは、採取した希ガスの壊変と娘核種の抽出を連続的に行わせる空間を、保守も考慮してどのようにデザインするかである。今回は、次に述べる4方式について、デザインとその効果を比較し、さらに卓上電算機によるシミュレーションの結果をあわせて報告する。

【実験】 ①洗気ビン方式： プールに逆さに挿入したろう斗により試料気体を集め、洗気ビン (液量 500 m l) に導き、希ガスを水相に移行させ壊変させる。水を補給しつつ、水相を検出器へ送り、娘核種の放射能を測定する。

②回転ドラム方式： 横にしたポリビン (2~20 l) に少量の水を入れ、回転させながら、ビンの奥へプールからの試料気体を連続的に注入する。水を補給しつつ、水相を検出器へ送り、放射能を測定する。

③気液向流接触カラム方式： ③-1) 充填カラム法： 20 l ポリビンに円筒型ペレット (11 mm φ × 20 mm、塩化ビニル) を充填しカラムとする。下方からは試料ガス、上方からは水を流し、下からの流出水の放射能を測定する。③-2) 中空カラム法 (詳細は口頭発表)： 親水性のネット (寒冷紗) で全面内張りした鉛直の中空塩ビダクト (100 mm φ × 2000 mm: 16 l) をカラムとし、下方から希ガス試料を導入し、上方からネットに沿って水を導入し、内壁全面をぬらしながら流下させる。下からの流出水を検出器へ送り、娘核種の放射能を測定する。

③-1) 以外はセシウム、ルビジウムの塩化物を担体として含む水溶液 (各 10 g/10 l) を希ガスの壊変生成物の抽出に用いた。放射能測定はフロー・スルー・セル (230 m l、塩化ビニル管ループ) を取り付けた Ge 検出器を用い、10 分間の積算を繰り返した。

【結果と考察】 システムの検出感度の目安として、各システムにおける Cs-138、1435 keV ピークの最高計数率を示せば、①では 500 m l の水の場合 1 cpm、②では 10 l ドラムで 45 cpm、③-1) では無担体実験のせいもあり有意の計数値は得られず、③-2) では 16 l カラムで 100 cpm であった。希ガスが滞留するカラムやボトルの 1 l 当たりの計数率を用いてシステムのパフォーマンスを比較すると、今回実験した範囲では、中空の気液向流接触カラム③-2) が最も高感度であり、そのうえ可動部がない (送液ポンプは除く) という保守上の長所を伴う。今回は 2 m のカラムを使用した。Cs-138 の 1435 keV ピークの計数率の S/N 比が 20 にも達しており、水の流速などのいくつかのパラメーターの最適化の余地もあるので、いっそうのコンパクト化が可能である。

実測結果と計算機によるシミュレーション結果とは一致しなかったが、炉内の希ガス分布の不均一性と窒素ガスによるかくはん効果を、現在のところ、計算に入力できないためと考えられる。

(阪大院理・阪大RIセ<sup>1</sup>・原研<sup>2</sup>・都立大理<sup>3</sup>・東大理<sup>4</sup>) ○高宮幸一・中西 潔・横山明彦・斎藤 直<sup>1</sup>・馬場 宏・西中一朗<sup>2</sup>・永目諭一郎<sup>2</sup>・趙 宇亮<sup>3</sup>・谷川勝至<sup>4</sup>

[はじめに] 核分裂片の持つ励起エネルギーの大きさを見積もることは、核分裂の反応機構を調べる際に重要な要素になる。特に核分裂片の質量、運動エネルギーと励起エネルギーの相関を調べることにより、核分裂時の分裂核の様相を知る手掛かりが得られる。

[実験] 実験は日本原子力研究所タンデム型加速器から得られる陽子ビームを用いて行った。陽子ビームをターゲットである  $^{238}\text{U}$  に照射し、生成する核分裂片対の飛行時間及び運動エネルギーを、MCP・PPAC・SSBD を組み合わせた測定装置を用いて同時測定した。今回の実験における  $^{238}\text{U}$  の励起エネルギーは 16.9, 18.0, 19.8 及び 21.3MeV であった。

[結果及び考察] 観測された核分裂片の飛行時間及び運動エネルギーから、核分裂片の質量・運動エネルギー・即発中性子多重度を求めた。得られた核分裂片質量分布と運動エネルギー分布を symmetric mode と asymmetric mode とに分け、それぞれの mode における全励起エネルギーの使われ方について考察を行った。核分裂片の持つ励起エネルギーは即発中性子と即発  $\gamma$  線の放出により脱励起されるとして、即発中性子多重度から核分裂片の励起エネルギー、及び全励起エネルギーの大きさを見積もった。図1に全励起エネルギーが重・軽核分裂片にどのような比で分配されるかを示した。図中の実線は全励起エネルギーがそれぞれの核分裂片の質量比に従って分配されるとしたときの計算値である。この図より  $99 < A < 111$  の領域では実測値は計算値より大きく、 $127 < A < 139$  の領域では実測値は計算値より小さくなるのがわかる。このことは重核分裂片の生成に球形の二重閉殻構造が大きく寄与していることを示唆しており、逆に軽核分裂片は大きく変形していることを示している。また上記の領域以外の実測値と計算値が近い値をとる領域においては、重・軽核分裂片とも同じような変形をしていることが予想される。これらのことから切断時の分裂核は図2に示すような形状をしていることが推測される。対称領域(左)においては同程度に変形した核分裂片が neck によってつながっており、切断位置によって励起エネルギーが重・軽核分裂片に配分される。一方、非対称領域(右)ではやや変形した軽核分裂片と球形に近い重核分裂片が neck でつながっている。重核分裂片の近くでの切断は球形に近い重核分裂片と、大きく変形した軽核分裂片を与え、軽核分裂片の近くでの切断はやや変形した軽核分裂片と、同程度に変形した重核分裂片を与える。

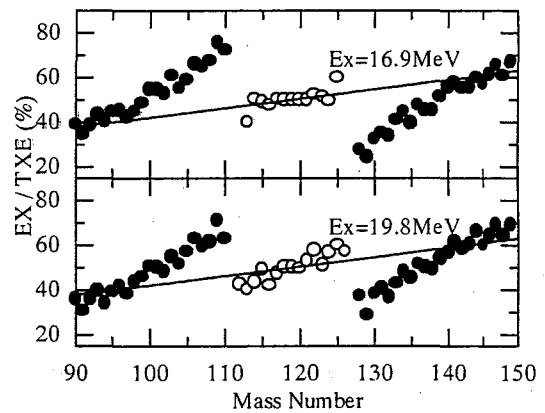


図1. 全励起エネルギーの分配率

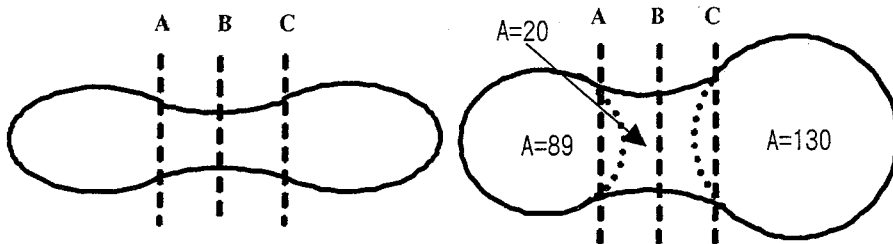


図2. 切断時の分裂核の模式図。左が対称分裂の、右が非対称分裂の場合。

TAKAMIYA, K., NAKANISHI, K., YOKOYAMA, A., SAITO, T., BABA, H., NISHINAKA, I., NAGAME, Y., ZHAO, Y. L., TANIKAWA, M.

(阪大院理) ○真田 潤・荒木宏一・森本真哉・高宮幸一  
横山明彦・高橋成人・馬場 宏

【はじめに】 アクチニド元素において、自発核分裂や熱中性子誘起核分裂のような低励起エネルギーと、約 20MeV を超す励起エネルギーでは、核分裂の様相は大きく異なっている。これまで我々は様々な研究により電荷分散の幅に着目し、その境界が 14MeV 付近にあることを示したが、今回は入射ビームとして、14MeV 中性子を用い電荷分散とターゲット核中の中性子数の偶奇性との関係を調べるために実験を行った。

【実験】 照射は、大阪大学強力 14MeV 中性子工学実験装置 (OKTAVIAN) にて、ターゲットには、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  及び  $^{232}\text{Th}$  を選び、30 分程度の短時間照射と 3～6 時間の長時間照射を行った。また、 $^{235}\text{U}$  の場合、熱中性子の影響を防ぐために Cd 箔 (1mm 厚) で挟んだ。照射した試料について、非破壊のまま、または化学分離を行った後、数ヶ月間にわたって、Ge 半導体検出器を用いて  $\gamma$  線測定し、放射化学的手法による生成物の定量・同定を行った。

【結果と考察】 各質量数における電荷分散の幅を独立に決定するには、少なくとも 3 つの同重体の収率が必要であるが、残念ながら今回は、実験によりその幅を求めるには到らなかった。そこで、評価済の Table である “Nuclear and Atomic Data Tables” にあるデータと、今回得られた我々のデータについて、独立収率と集積収率により求めた鎖列収率が等しいという近似に基づき、最適電荷によって基準化した電荷に対する収率の  $\chi^2$ -フィッティングを行った。その結果の一例を図 1 に示してある。この図より、幅の狭い成分のなかに幅の広い成分が一部、混ざっていることが分かる。また、図 2 には、最終的に得られた質量分布を示した。

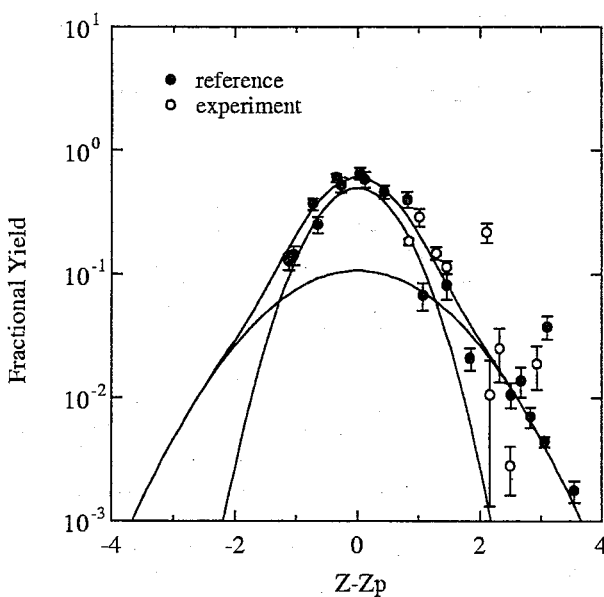


図 1.  $^{232}\text{Th}+14\text{MeV}-n$  系における電荷分散。

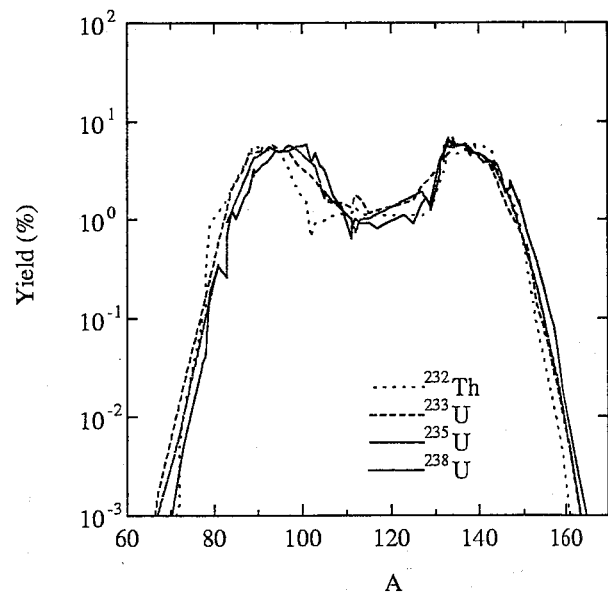


図 2. 4 つの核分裂系における質量分布。

SANADA, J., ARAKI, H., MORIMOTO, S., TAKAMIYA, K., YOKOYAMA, A.,  
TAKAHASHI, N., BABA, H.

(阪大院理・阪大RIRC<sup>1</sup>・放医研<sup>2</sup>・京大炉<sup>3</sup>・金沢大LLRL<sup>4</sup>)  
 ○荒木宏一・真田潤・森本真哉・横山明彦・馬場宏・斎藤直<sup>1</sup>・  
 柴田貞夫<sup>2</sup>・篠原厚<sup>3</sup>・大久保嘉高<sup>3</sup>・室山俊治<sup>4</sup>

《はじめに》 中高エネルギー領域の重イオンによる核破砕反応において、全入射エネルギーが 2 GeVを超えると、標的核破砕反応領域での質量分布の傾き (Slope Parameter) と反応中間状態 (Prefragment) の励起エネルギーが限界値に達する。その一方で、Prefragmentの生成機構に大きく関与する運動量移行は、入射エネルギーの増加に伴い減少し続けていることを報告してきた。本研究の目的は、このエネルギー依存度の違いの更なる検証である。これまで標的核を主に<sup>208</sup>Cuもしくは<sup>197</sup>Auとしていたものを、<sup>141</sup>Prに代えて、すなわち反応入り口チャンネルでの質量数の非対称性を変えて実験を行った。

《実験》 放射線医学総合研究所重粒子線ガン治療装置 (HIMAC) で、thick-target thick-catcher法を用いた照射を行った。ビームには主に<sup>12</sup>C<sup>6+</sup>を選んだ。

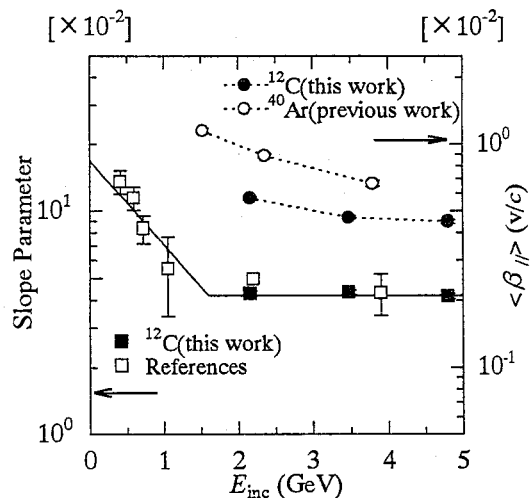
詳しい照射条件は表1に載せた。照射終了後、試料を標的箔、前方捕集箔、後方捕集箔にわけ、各々を約3ヶ月間HPGe半導体検出器で測定を行い、その後、ガンマ線スペクトルをBOBコードを用いて解析し、反応生成核種ごとの生成断面積と平均射影反跳飛程を求めた。1時間から1年の半減期をもつ核種について、約100種を同定・定量できた。

表1. 照射条件

$E_{inc}$ MeV/u	$T_{target}$ mg/cm <sup>2</sup>	$T_{irr}$ h	$I_{beam}$ 10 <sup>8</sup> pps
180	16.96	6.75	11.2
230	10.17	7.45	11.5
290	3.39	9.96	16.3
400	3.39	6.75	13.0

《結果》 図1には、標的核破砕反応領域 (ここでは質量数が標的核の質量数の3分の2以上) での、質量分布のSlope Parameterならびに反跳速度 ( $\beta_{||}$ ) の平均値のエネルギー依存性を示した。ここで反跳速度は、平均射影反跳飛程 (FW) から、Range Tableにより変換することで求めた。まず質量分布のSlope Parameterについては、いずれの系でもほぼ一定の値 (限界値) をとっており、このParameterが全入射エネルギーに依存するという以前の報告を支持する結果を得た。一方、運動量移行については、<sup>141</sup>Pr標的核系でも他の標的核系と同様、このエネルギー領域では依然減少する結果を得た。さらには、運動量移行が、3 GeVもしくは4 GeV以上で入射粒子を選ばず全入射エネルギーだけに依存していくという報告もあるが、<sup>40</sup>Ar+<sup>141</sup>Pr系と今回の結果との比較により、そうした現象はもう少し高いエネルギーで起こると推測される。

図1. 質量分布のSlope Parameterと平均反跳速度の全入射エネルギー依存性。■□印は、Slope Parameter。図の実線は文献による。●○印は、反跳速度。以前に報告した<sup>40</sup>Ar+<sup>141</sup>Pr系の結果も含む。



ARAKI, H., SANADA, J., MORIMOTO, S., YOKOYAMA, A., BABA, H., SAITO, T., SHIBATA S., SHINOHARA, A., OHKUBO, Y., MUROYAMA, T.

$^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ビームとグラファイトターゲットとの反応で生成する  
Na, Al同位体のオンライン同位体分離

(原研、\*中国科学院近代物理研究所)

長 明彦、○関根俊明、渡辺 智、徐樹威\*

【はじめに】我々は原研高崎AVFサイクロトロンに接続したオンライン同位体分離器(TIARA-ISOL)を用いて、微小角散乱により不安定核を偏極させることを試みている。この目的に用いる核種として、軽い元素で $\beta$ 安定線に近く、超許容遷移で $\beta^+$ 崩壊する $^{21}\text{Na}$  ( $T_{1/2} = 22.49\text{s}$ )に注目して、オンライン分離を行ったので報告する。

【実験】 $^{21}\text{Na}$ を生成する核反応として、 $^{12}\text{C}(^{12}\text{C}, p2n)^{21}\text{Na}$ を選択した。この反応に適した加速エネルギーの $^{12}\text{C}$ ビームとして、原研高崎AVFサイクロトロンでは75 MeVの $^{12}\text{C}^{3+}$ イオンビームが開発されている。このビームは二酸化炭素をECRイオン源に供給して得られる炭素イオンと酸素イオンを用いて、 $M/Q = 4$ の条件で加速される"カクテルビーム"として開発されているため、100 MeVの $^{16}\text{O}^{4+}$ ビームと完全に分離することができない。今回のビーム条件としてはイオン電流中 $^{12}\text{C}^{3+}$  93%、 $^{16}\text{O}^{4+}$  7%の混合ビームとして照射を行った。ターゲットはISOL表面電離型イオン源の高温運転に耐え、また十分なターゲット厚みを確保する必要がある。そこで、0.1 mm<sup>2</sup>グラファイト板をイオン源蒸発室内にターゲット兼捕獲箔として置いて照射した。核反応生成物は表面電離型イオン源でイオン化し、ISOLで質量分離したあとテープ装置に捕集し、ビーム収集位置、テープ移送測定位置の両方で $\gamma$ 線スペクトル測定を行った。

【結果と考察】 Table.1 に分離が確認できた核種を示す。 $^{12}\text{C}$ ビームで生成する $^{20}\text{Na}$ ,  $^{21}\text{Na}$ ,  $^{24\text{m}}\text{Na}$ ,  $^{24\text{g}}\text{Na}$ に加え、 $^{16}\text{O}$ ビームで生成する $^{25}\text{Na}$ ,  $^{25}\text{Al}$ ,  $^{26\text{m}}\text{Al}$ の分離が確認できた。Fig.2 に質量21a.m.u.の $\gamma$ 線スペクトルを示す。 $^{21}\text{Na}$ の崩壊に起因する350.7 keVの $\gamma$ 線と消滅 $\gamma$ 線のみが観測された。その生成量は前述の微小角散乱による偏極核生成実験に十分と考えられる。 $T_{1/2} = 447.9\text{ ms}$ の $^{20}\text{Na}$ 、 $T_{1/2} = 20.2\text{ ms}$ の $^{24\text{m}}\text{Na}$ はビーム収集位置でのみ観測され、1秒間を要するテープ移送後はほとんど観測されないことからそれらの寿命が短いことを確認した。

本実験において、固体捕獲箔からの拡散に時間がかかり分離することが困難な~数十msの短寿命核種がオンライン用イオン源で分離できたこと、および比較的イオン化ポテンシャルの大きいアルミニウムが生成物捕獲箔を持つイオン源によってイオン化されたことは非常に興味深い。

アルカリ金属は表面電離型イオン源で効率よくイオン化できるので、グラファイトの代わりにSiCセラミック板をターゲット兼捕獲箔として使うことにより、 $^{37}\text{K}$  ( $T_{1/2} = 1.226\text{ s}$ )を生成・分離することが可能であると考えられる。このようなISOLビーム開発を行うと同時に核物性研究を進めていきたい。

Table 1 Nuclear data and source strengths of the nuclides produced in the graphite target bombarded by a 0.5- $\mu\text{A}$   $^{12}\text{C}^{3+}$ (93%)/ $^{16}\text{O}^{4+}$ (7%) cocktail beam" and separated by the TIARA- ISOL

Nuclide	Reaction	$T_{1/2}$	$\gamma$ -ray energy (keV)	Source strength (atoms/s)
$^{20}\text{Na}$	$^{12}\text{C}(^{12}\text{C}, p3n)$	447.9 ms	1633.6	$10^2$
$^{21}\text{Na}$	$^{12}\text{C}(^{12}\text{C}, p2n)$	22.4 9s	350.7	$10^5$
$^{24\text{g}}\text{Na}$	$^{12}\text{C}(^{13}\text{C}, p)$	14.9590 h	1368.6	$10^5$
$^{24\text{m}}\text{Na}$	$^{12}\text{C}(^{13}\text{C}, p)$	20.20 ms	472.2	$10^2$
$^{25}\text{Na}$	$^{16}\text{O}(^{12}\text{C}, 3p)$	59.1 s	974.7	—
$^{25}\text{Al}$	$^{16}\text{O}(^{12}\text{C}, p2n)$	7.183 s	511( $\gamma^{\pm}$ )	—
$^{26\text{m}}\text{Al}$	$^{16}\text{O}(^{12}\text{C}, pn)$	6.3452 s	511( $\gamma^{\pm}$ )	—



(原研) ○篠原伸夫、初川雄一、畑健太郎、河野信昭、塚田和明、市川進一、間柄正明

### 【はじめに】

我々は、アクチノイドあるいは核分裂生成物 (FP) の核変換に関する基礎データを測定している<sup>(1,2,3)</sup>。このうちアクチノイドのFPの収率は、核分裂現象を把握するための主要な情報であり、今後の長寿命放射性廃棄物の処理を考える上でも重要である。本研究では、種々のエネルギーの中性子、陽子および重イオンをアクチノイドに照射して核分裂収率を測定した。すなわち、(i)  $^{241}\text{Am}$  の中性子誘起核分裂反応、(ii)  $^{235}\text{U}$ 、 $^{237}\text{Np}$  および  $^{238}\text{U}$  に関する陽子および重イオン誘起核分裂反応について、放射化学的手法を用いてFPの収率を測定した。本討論会では、副反応生成物の核分裂の影響や、各反応系における核分裂収率の差異について報告する。

### 【実験】

- (i) 高純度  $^{241}\text{Am}$  ターゲットを研究炉 JMTR で照射した。照射後にガンマ線スペクトロメトリによりFPを定量した。
- (ii) 原研タンデム加速器を用いて、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{237}\text{Np}$  および  $^{238}\text{U}$  に陽子 (14 MeV)、 $^{12}\text{C}$  (86 MeV) および  $^{19}\text{F}$  (109 MeV) イオンを照射した。SISAK (Fig. 1 参照) によるヨウ素のオンライン化学分離を行って、短寿命ヨウ素核種のガンマ線を測定して定量した。

### 【結果と考察】

- (i)  $^{241}\text{Am} + n$  反応では、FPの13核種 ( $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{99}\text{Mo}$ 、 $^{103}\text{Ru}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{127}\text{Sb}$ 、 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{132}\text{Te}$ 、 $^{133}\text{Xe}$ 、 $^{140}\text{Ba}$ 、 $^{141}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Nd}$  および  $^{156}\text{Eu}$ ) を定量した。さらに  $^{241}\text{Am}$  の中性子捕獲反応で生成する  $^{242\text{m}}\text{Am}$ 、 $^{242\text{g}}\text{Am}$  および  $^{242}\text{Cm}$  に起因する核分裂を補正することにより、 $^{241}\text{Am}$  による正味の核分裂収率を求めた。  $1 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$  の熱中性子で4日間照射した場合には、 $^{241}\text{Am}$  が担う核分裂数は全核分裂数のうち高々14%にすぎないことがわかった。
- (ii)  $^{235}\text{U}$ 、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{U} + p$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$  反応では、核異性体生成比  $^{134\text{m}}\text{I}/^{134\text{g}}\text{I}$  と  $^{136\text{m}}\text{I}/^{136\text{g}}\text{I}$  を得た。この値から、スピン依存型統計モデルを使って初期核分裂片の角運動量を計算した。核分裂核の質量、励起状態あるいは入射粒子の影響などの観点から、角運動量の様相変化を考察した。

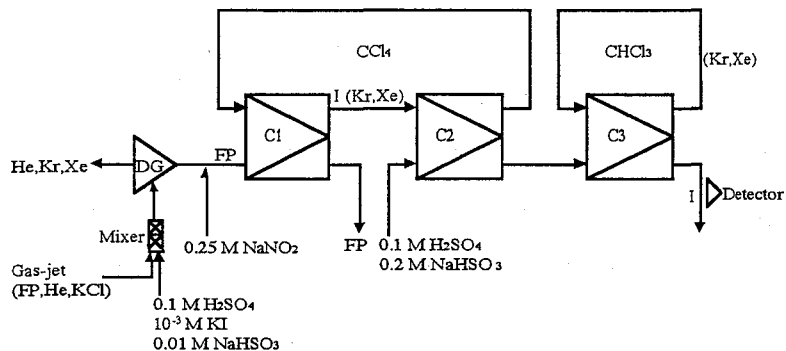


Fig. 1 Flow sheet for the on-line isolation of iodine from fission products. DG: degassing unit; C1, C2, C3: centrifuge steps.

### 【文献】

- (1) Katoh, T., et al.: "Measurement of thermal neutron cross section and resonance integral of the reaction  $^{135}\text{Cs}(n,\gamma)^{136}\text{Cs}$ ," J. Nucl. Sci. Technol., 34, 431 (1997).
- (2) Shinohara, N., et al.: "Radiochemical determination of neutron capture cross sections of  $^{241}\text{Am}$ ," J. Nucl. Sci. Technol., 34, 631 (1997).
- (3) Hatsukawa, Y., et al.: "Measurement of thermal neutron cross section of the  $^{243}\text{Am}(n,\gamma)^{244\text{g,m}}\text{Am}$  reaction," to be published.

(新潟大理・東北大サイクロトロン)

○加治 大哉・後藤 真一・工藤 久昭・藤田 正弘<sup>1</sup>・篠塚 勉<sup>1</sup>・藤岡 学<sup>1</sup>

## 緒言

核分裂生成物の電荷分布は、質量分割に直接関係しており核分裂機構に関して重要な情報を与える。本研究では、 $^{232}\text{Th}+p$ 系において入射エネルギーを変化させ核分裂生成物の電荷分布を詳細に検討したので報告する。

## 実験

実験は、入射陽子エネルギーを 13, 16, 20, 24, および 26 MeV とし、イオンガイド型同位体分離装置(IGISOL)を用いて行なった。比較のため、stacked foil 法による単純照射も行なった。核種の同定・定量は、Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$ 線スペクトロメトリーによった。

## 結果と考察

異なるエネルギー間における同一質量数の電荷分布の中心電荷の差  $dZ_p$  は、IGISOL の輸送効率の元素依存性には無関係に算出できる。[1] 24 MeV の系に対する  $dZ_p$  をいくつかの質量数について Fig.1 に示した。A=121 の  $dZ_p$  がこのエネルギー範囲で緩やかに増加しているのに対して、また A=90, 135, および 142 では 16-24 MeV で急激に増加し、24-26 MeV では緩やかに増加していることがわかる。

A=121 は典型的な対称質量分割であり、また A=90, 135, および 142 は典型的な非対称質量分割である。multiple chance fission の寄与の計算値によれば、対称質量分割はこのエネルギー領域で  $(p, f)$  のみ为主であり、一方で非対称質量分割では  $(p, 2nf)$  が高エネルギー側で主要となる。[2] そこで、multiple chance fission の影響について考えてみた。第一近似として、非対称質量分割に対して低エネルギー(13-16 MeV)では  $(p, f)$  のみが寄与し、高エネルギー(24-26 MeV)では  $(p, 2nf)$  のみが寄与すると仮定すると、A=90, 135, 142 における  $Z_p$  は 16-24 MeV の領域で multiple chance fission の影響を受けて急激に増加し、24-26 MeV の領域ではその影響を受けずに緩やかに増加していると考えられる。すなわち、multiple chance fission の存在が電荷分布に現れていることが示唆される。

発表では、 $Z_p$  のエネルギー依存性への shell の影響、 $Z_p$  の質量数依存性、および  $^{238}\text{U}+p$  系との比較に関する詳細な議論も行う予定である。

## 参考文献

- [1] H. Kudo et al., Phys. Rev. **C57**, (1998)178.  
[2] H. Kudo et al., Phys. Rev. **C25**, (1982)3011.

KAJI, D., GOTO, S., KUDO, H., FUJITA, M., SHINOZUKA, T., FUJIOKA, M.

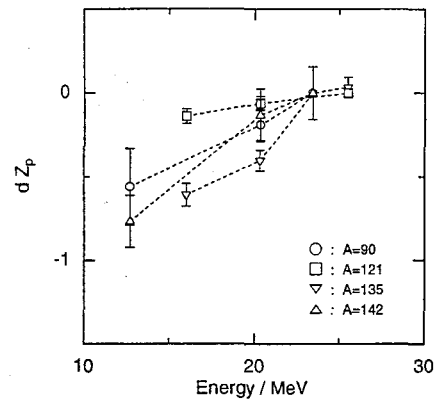
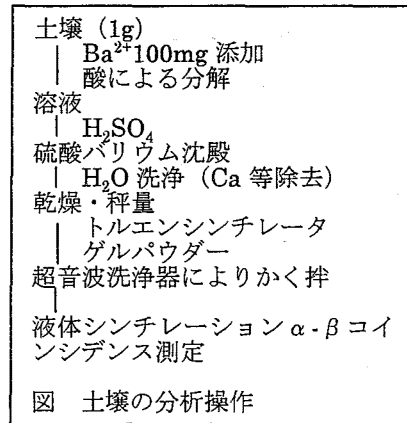


Fig.1 Energy dependence of the most probable charge in proton-induced fission of  $^{232}\text{Th}$ .

(日本分析センター・新潟大学理学部<sup>1)</sup>) ○佐藤兼章、橋本哲夫<sup>1</sup>、  
野口正安、新田済、西川菜穂、樋口英雄

【はじめに】環境中の Ra-226 は通常、Ra を共存する妨害核種等から精製した後、 $2\pi$  ガスフロー比例計数管、ZnS (Ag) シンチレーションカウンタ、液体シンチレーションカウンタ等により測定される。そこで用いられる放射化学的操作は、いずれの場合も非常に多くの時間を要する。今回、環境試料中 Ra-226 分析における分析所要時間の短縮、操作の簡便さを目的とした検討を行い、Ra-226 の娘核種 Bi-214 と Po-214 から放出される $\beta$ 線と $\alpha$ 線を利用した液体シンチレーション $\alpha$ - $\beta$  コインシデンス法<sup>1)</sup>を利用した簡易分析法を開発したので報告する。

【分析法】試料に回収率補正用として Ba 担体溶液を加える。土壌の場合には酸等により分解、溶液とする。硫酸を加え、BaSO<sub>4</sub> を生成させ、Ra を共沈させる。その Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 沈殿をろ別した後、20mL ガラスバイアルに入れる。さらに、トルエンシンチレータとゲルパウダー (パッカー社製) を加え、超音波洗浄器を用いて均一に混合する。Rn-222 以下娘核種の生成を待ち (2 週間程度)、測定する。一例として、土壌を対象とした分析操作の概要を図に示す。



【定量値に影響を与える因子】定量値に影響を与えると考えられる主な因子は、(1) BaSO<sub>4</sub> による回収率補正の際に共存する元素 (Ca 等) (2) BaSO<sub>4</sub> 粒子内での放射線吸収 (3) 半減期が数 msec より短い核種で、かつ崩壊系列を持つ核種 (例えば Th 系列の Bi-212/Po-212) の存在、である。それらの影響について検討を行った結果、定量値に殆ど影響しないことが判った。

【結果と考察】本法により土壌と水試料 (Ra-226 標準溶液を添加) を分析した。結果は表に示すように従来の液体シンチレーション法<sup>2)</sup>による値、あるいは添加値と良く一致した。化学分析に要する日数は、試料の分解時間を除いて、従来法の 1/3 である。検出下限値は、500 分測定、バックグラウンド計数の計数誤差の 3 倍を検出し得る計数としたとき、0.75mBq/試料 (従来法は 2.8mBq/試料) である。以上のように、

表 分析結果

土壌 (Bq/kg)			水試料 (mBq/L)			
RunNo.	本法	従来法	RunNo.	本法	添加値	本法/添加値
1	245±4	251±3	1	480±6	477	1.01
2	245±4	256±3	2	481±8	478	1.01
3	243±4	256±3	3	478±7	482	0.99
4	252±4	255±3	4	470±7	478	0.98
5	253±4	252±3	5	479±7	479	1.00
平均値	248	254	平均値		1.00	
標準偏差	5	2	標準偏差		0.01	

本法は従来法に比べ、操作が簡便で分析所要時間が短く、検出下限値も低い。

【文献】1) 野口正安、脇田宏：応用物理, 44(1975)979-983.

2) 科学技術庁放射能測定法シリーズNo.19 「ラジウム分析法」(1990)

(金沢大LLRL)○室山俊浩, 奥山通利, A. Yousef, 小村和久

## 【はじめに】

ウラン系列のラドン同位体 $^{222}\text{Rn}$ ( $T_{1/2} = 3.825\text{d}$ )は、自然界における大気や地下水の動きを調べるtracerとして利用されてきた。地下水中へのラドンの供給は、岩石中の $^{226}\text{Ra}$ の $\alpha$ 崩壊の際の反跳で飛び出したものと考えられ、その濃度変化は、地下の流水経路や岩盤の状態などを反映していると思われる。また、地震の起こる前にラドン濃度の特異な変化が観測される例が多く見いだされ、地震予知の観点からも、地下水中のラドン濃度の変化を連続して測定することは大きな意義がある。

我々の研究室では、旧尾小屋銅鉱山跡の湧水中のラドン濃度の連続測定を開始したばかりである。ラドン濃度変化を解析するための基礎データとして、温度やpH、他の元素や化学種の濃度変化などと照らし合わせ、尾小屋地区の地下の状況について考察する。

## 【実験】

連続測定用のラドン検出器として、岐阜大学の田坂らが開発したものを使用した[1]。この検出器は、膜を通過してきたラドンの娘核種( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ )をphoto diode型検出器で測定する。この検出器を、旧尾小屋銅鉱山坑道からの湧水井戸に設置した。この井戸は、閉山時に埋められた坑道への入り口で、井戸底面から常時大量の水が湧き出している。検出器への電源はカーバッテリーで提供し、約1ヶ月間の連続測定が可能である。検出器からの出力は、井戸から約300m離れた北陸鉱山作業屋内に設置したMCAでMCSモードにて測定している。将来的には、井戸から約1200m離れた尾小屋地下測定室までケーブルを延長する予定である。

## 【結果及び考察】

Fig. 1に湧水中のラドン濃度を測定した結果を示す。ラドン濃度が約1日の周期で変動していることがわかる。変動幅もほぼ一定であるので、この湧水は、地震起源によるラドン濃度変動の観測に適しているといえる。

ポスターでは、検出器の性能を確認するために行った実験の結果や、井戸水中の他の元素濃度の変化との対応結果を示し、尾小屋銅鉱山跡からの湧水中のラドン濃度の変動要因について考察する。

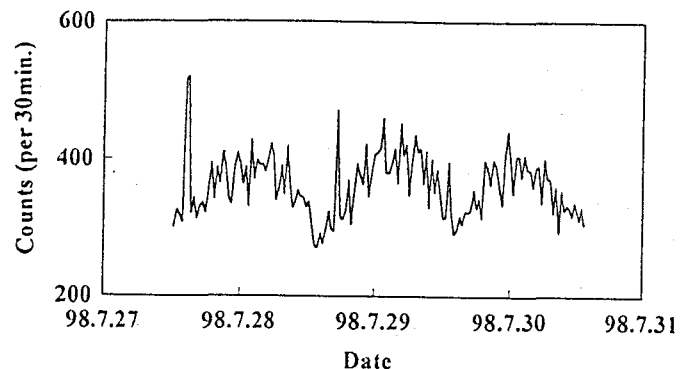


Fig. 1 Continuous measurements of  $^{222}\text{Rn}$  concentration in outflow water from Ogoya copper mine.

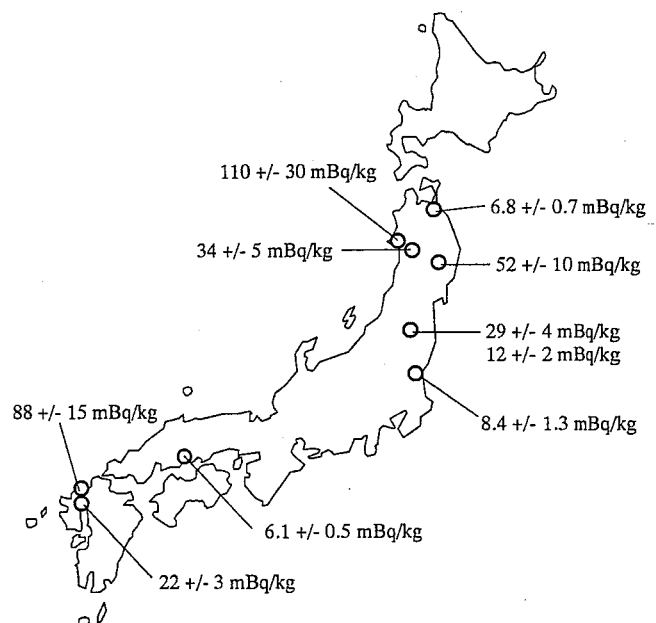
[1] 田坂茂樹, 佐々木嘉三, Radioisotope, 45, 741(1996)

(放医研第4研究グループ) ○田上恵子・内田滋夫

【はじめに】長半減期核種である<sup>99</sup>Tcの環境中における挙動解明のために、これまで<sup>99</sup>Tcの蓄積の可能性がある土壌試料を対象に、ICP-MSを用いた分析法の検討を行ってきた。いくつかの長半減期核種の定量において、ICP-MS法は放射能測定法よりも低い検出下限値が得られることが知られているが、<sup>99</sup>Tc測定においては、Ruの安定同位体である<sup>99</sup>Ruが妨害となるため、Ruの除去が必要である。そのためにこれまでシクロヘキサノンによる溶媒抽出を導入していたが、近年、TEVAレジンを用いた改良法について検討を行い、Tcの濃縮及びRuの分離に関し良好な結果が得られている。本報告では、これまでに開発してきた分析法を用いて行った日本の水田土壌試料10点の定量分析の結果を示すとともに、その分布と挙動についての検討も試みた。

【実験方法】供した10点の水田土壌(表層0-20cm)は日本各地から採取し、室温で風乾後、2mmのフルイを通したものである。電気炉で450℃、8時間灰化したものを約50g分取して燃焼装置にセットした。1000℃で3時間、酸素気流下で加熱する間、Tcは土壌から揮散し、希炭酸カリウム溶液中に捕集される。土壌総量300-500gになるまで数回に分けて操作を繰り返した。捕集液はホットプレート上で約150 mLまで減容後、シクロヘキサノンによる溶媒抽出、または、TEVAレジン(EIChroM)による分離を行った。後者の場合、濃硝酸(多摩化学、AA-100)を加えて液性を約0.1NHNO<sub>3</sub>に調整後、樹脂に通水するが、このときTcは樹脂に保持される。2NHNO<sub>3</sub>による共存元素流出後、5mLの8NHNO<sub>3</sub>によりTcを溶離した。この液を70℃で蒸発乾固し、2%NHNO<sub>3</sub>に溶解し、ICP-MS用試料とした。<sup>99</sup>Tc濃度はQ-ICP-MS(横河アナリティカルシステムズ、PMS-2000)により定量した。回収率は<sup>95m</sup>Tc(主にDu pont, TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>)を用いて求めた。

【結果と考察】試料中のRuの除去に関し、シクロヘキサノン及びTEVAレジンでは<sup>99</sup>Tc定量の妨害にならない程度まで除去することができた。TEVAレジンでは有機廃液を出さず、操作時間を短縮できることから、シクロヘキサノンに代るRu除去法として使用できる。本分析法全体の回収率は52-68%であった。図1に10点の試料中の<sup>99</sup>Tc濃度レベルを示す。濃度範囲は6-110 mBq/kg乾土であった。地域的には、他のグローバルフォールアウト起源の放射性核種と同様、日本海側で高い傾向がみられた。しかし、水田土壌は還元状態になりやすいため、Tcが不溶化して土壌粒子に収着し、蓄積する可能性が指摘されていることから、この値が必ずしも降下量の地域性を示しているとはいえない。さらなるデータ収集が必要である。

図1 水田土壌採取地点と土壌中<sup>99</sup>Tc濃度

(信州大教育・阪大R Iセンター<sup>1</sup>) ○村松久和・宮沢 元・丸一貴史・  
 斎藤 直<sup>1</sup>

### 【はじめに】

樹木の年輪を用いた多くの研究がある。樹木の年輪は一般的に気候の季節変化にともなって形成され、各々の年輪に含まれる微量元素の動径方向での分布は、元素の輸送現象や生理学的な挙動の理解を助けるものと期待されている。本研究では、樹齢70年のけやき (*Zelkova serrata* Makino) の年輪中に含まれるフォールアウト核種の $^{137}\text{Cs}$ 及び天然放射性核種の $^{40}\text{K}$ について、その濃度および動径分布を調べた。

### 【実験】

試料は、1995年に切り倒されるまで大学キャンパス内で生育していた樹齢70年のけやきから採取した。地上50 cmから75 cmの間から切り出されたディスク(長半径:65 cm, 短半径:36 cm)から、全年輪にわたる10年毎年輪試料(Series-1)、1961年から1995年までの5年毎年輪試料(Series-2)、1981年から1990年までの1年毎年輪試料(Series-3)をつくった。105°Cで24時間乾燥の後、400°Cに制御された電気炉を用いて、目的元素の損失を防ぐため、2段階に分け、4~10日かけて灰化した。灰化した試料からの $\gamma$ 線は、井戸型高純度Ge半導体検出器(CANBERRA, GCW-2022)を用いて $0.8\sim 3\times 10^5$ 秒間測定した。

### 【結果および考察】

動径方向における、 $^{137}\text{Cs}$ の乾燥重量に対する放射能濃度の分布を図1に示した。 $^{137}\text{Cs}$ は1945年以前に形成された年輪中にもかなりの濃度で見いだされ、全体として樹の中心に向かってその濃度が高くなっていった。スギなどの樹木でも1945年以前の年輪に $^{137}\text{Cs}$ が見いだされており、けやきにおいても、この核種が年輪を横切って移動していることが認められた。しかし、スギで見られたような[1]心材と辺材の境界を挟んで、辺材部で低く心材部で高いというパターンとは異なった動径分布を示し、元素の移動、集積に別の生理学的な制御が働いていると推測された。また、 $^{137}\text{Cs}$ の分布に見られた心材と辺材の境界付近における濃度の急激な変化を、チェルノブイリ事故による影響との関連で検討した。

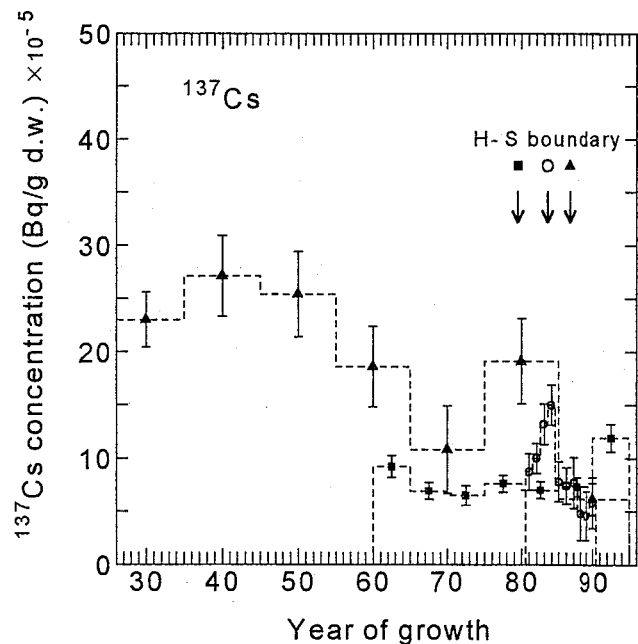


図1 けやき年輪中の $^{137}\text{Cs}$ の動径分布

▲ : Series-1, ■ : Series-2, ○ : Series-3

[1]片山幸士他, *Radioisotopes*, **35**, 636(1986).

MURAMATSU, H., MIYAZAWA, H., MARUICHI, T., SAITO, T.

(信州大教育) ○村松久和・長谷川直紀・三澤千明・南 道雄

## 【はじめに】

環境中のラドンに関する関心が高まってきている。特に人間が居住する空間におけるラドン濃度が保健物理的な観点から関心をもたれているが、居住空間ではないが一時的に人が立ち入る場所でラドン濃度が高いと予想される場所の一つとして、長野市松代にある象山地下壕内のラドン濃度のサーベイを3年間にわたって行った結果について報告する。松代象山地下壕は、第2次世界大戦の末期、軍部が本土決戦最後の拠点として極秘のうちに、大本営、政府各省庁等を松代に移すという計画の下に構築したものである。

## 【実験】

空气中ラドン濃度の測定は、硝酸セルロースフィルム（以後、CNフィルム）を用いた $\alpha$ トラック法により行った。見学コースに沿った6カ所に測定点を設定し、地上1.5mの位置にカップを吊し、その内側に5枚ずつCNフィルム（10mm×15mm）をセットした。3年間にわたって、初夏及び初冬の年2回測定を行い、フィルムの露出期間は27～45日であった。回収されたCNフィルムは、60℃、2.5N NaOH水溶液中で、160分間エッチングしたのち、マイクロフィッシュリーダープリンタを用いて19.5倍に拡大し印画紙に焼き付け、印画紙上に黒点としてプリントされたピットを計数し、その数からラドン濃度を見積もった。その際、ピット数（トラック数）とラドン濃度の関係は、別に求めた $(0.00209 \pm 0.00018) \text{ tracks cm}^{-2} (\text{Bq m}^{-3} \text{ h})^{-1}$ を使った。

## 【結果および考察】

1995年から1997年までのサーベイの結果を図1に示した。トンネルの奥ほど濃度が高くなり、最深部では数千 $\text{Bq m}^{-3}$ 程度に達した。また、3年間のサーベイから、夏と冬で明らかな濃度差が観測され、夏に高く冬低くなる傾向が顕著に示された。トンネル開口部からの距離の関数として各測定点でのラドン濃度をみると、開口部に向かって指数関数的に減少していることが明らかになった。観測された濃度分布の主たる原因は、換気率が極端に低い深奥部における高濃度ラドンガスによる拡散及び外部空気との混合によるものと推測された。

季節変動の原因の一つとしては、この地域で冬に特徴的に吹く北西の風が考えられる。

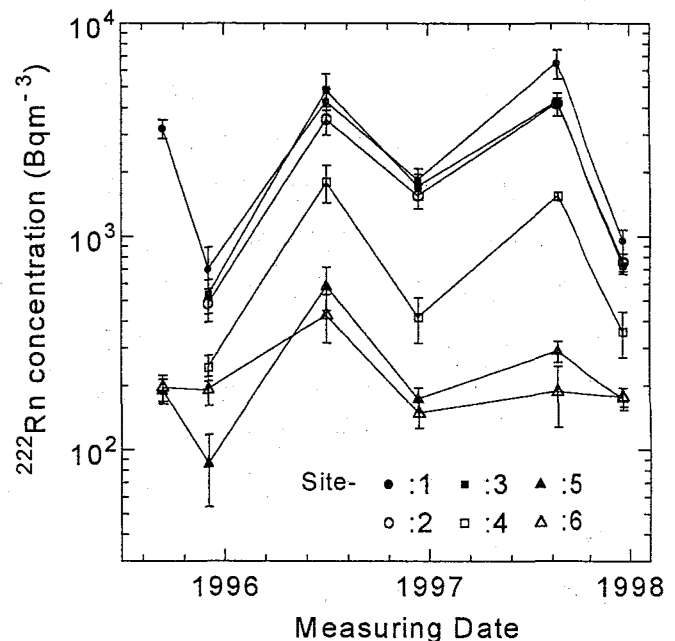


図1 地下壕内空气中的ラドン濃度

(九環協・九電総研<sup>1</sup>・九大理<sup>2</sup>)○川村秀久・松岡信明・高島良正・田脇紳次<sup>1</sup>・佐伯國夫<sup>1</sup>・百島則幸<sup>2</sup>

【はじめに】一般環境試料の炭素-14 測定は、低レベル放射能測定用の液体シンチレーションカウンタが広く普及していることから、液体シンチレーション計数法(LSC)が主流になると考えられる。試料中の炭素からベンゼンを合成し炭素-14 を LSC で定量する手法は、ベンゼンの高い炭素含有率と優れたエネルギー伝達効率のため、特に LSC に適している。しかし、ベンゼンは試料中の炭素から二酸化炭素、リチウムカーバイド、アセチレンを経て合成されることから、化学反応過程における炭素同位体分別が懸念される。本研究では、植物試料を燃焼して得られる二酸化炭素とこの二酸化炭素から合成したベンゼンに含まれる炭素の安定同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )から、ベンゼン合成過程の炭素同位体分別を調べ炭素-14 測定への影響を検討した。

【実験】一般環境試料として植物葉を選定し、105℃で乾燥後、ウィリーミルで均一に粉砕し実験に供した。粉砕試料約 8g を酸素気流中 600℃で燃焼させ、試料中の炭素を二酸化炭素として回収した。この二酸化炭素の一部は $\delta^{13}\text{C}$  測定用に分取し、残りをベンゼン合成に供した。ベンゼンはTASK ベンゼン合成装置により合成した。合成したベンゼンは約 2mg を線状酸化銅約 1g と共にガラス管中に真空封入し、550℃で 2 時間燃焼させ、ベンゼン中の炭素を二酸化炭素として回収した。回収した二酸化炭素は $\delta^{13}\text{C}$  測定に供した。 $\delta^{13}\text{C}$  測定は VG 社製の SIRA10 を使用した。なお、 $\delta^{13}\text{C}$  測定の精度は $\pm 0.1\%$ であった。

【結果と考察】図 1 に $\delta^{13}\text{C}$  の測定結果を示した。二酸化炭素とベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$  値の差は $+0.5\sim -0.8\%$ で、僅かではあるが軽い同位体がベンゼンに濃縮される傾向があった。これは二酸化炭素からリチウムカーバイドを経てアセチレンを合成する際に、またはベンゼンを得るための触媒を介したアセチレンの三量体化の際に、炭素量の収率が下がるために生じた同位体分別に起因していると思われる。軽い同位体がベンゼンに濃縮されれば炭素-14 の測定結果は過小評価される。しかし、この程度の同位体分別は、炭素-14 の測定結果にほとんど影響しない。

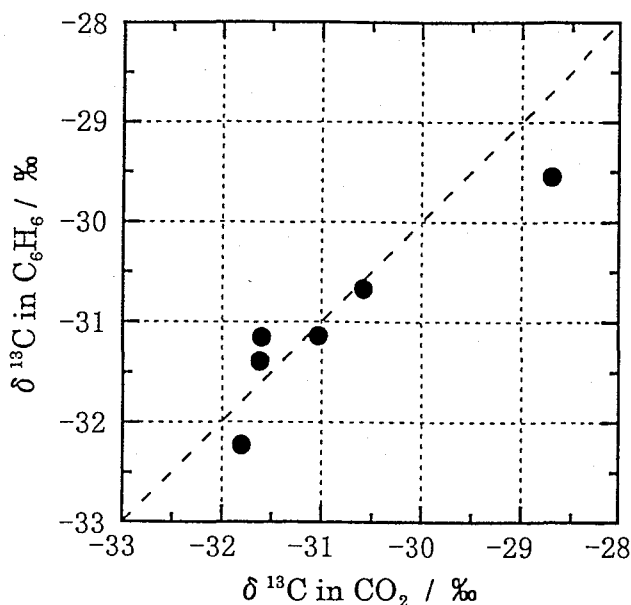


Fig.1 Stable carbon isotope ratio in the carbon dioxide and benzene synthesized from the plant sample.



(金沢大理) 古谷 奈己・堀田 和男・○中西 孝

【はじめに】1981年以降、大気圏内核実験は行われていない。そのため、1990年頃までは我が国の地表へのPu-239, 240（以下Puと略記）降下率と西部北太平洋表層海水中のPu濃度はともに減少傾向を示してきた。しかし、1990年頃からそれらの減少傾向がほぼ横ばい状態の推移に変わっていることが、気象研究所や我々によって観測されている。このような観測事実は、陸域に一旦降下したPuが再浮遊して大気中を移行しているためと考えれば説明できる。そのことを確認するために我々は1993年から今日まで大気浮遊塵を継続的に採取してPu及びAm-241（以下Amと略記）の直接測定を行ってきたので、ここにその結果を報告する。

【実験】PuとAmを分析するための大気浮遊塵試料の採取には、金沢大学理学部キャンパス（海拔 110 m）の地上約 20 mに設置したアンダーセン式ハイボリウム・エアサンプラー（流速  $0.566 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ）を用いた。4段・多孔式インパクター部で粒径  $1.1 \mu\text{m}$ 以上の大気浮遊塵が分画捕集され、石英繊維フィルターで粒径  $1.1 \mu\text{m}$ 以下のものが捕集される。今回分析結果を報告するのは、1993年4月から1998年6月の間に採取した（1採取期間は約14～約115日間）粒径  $< 1.1 \mu\text{m}$ の画分である。フィルター試料の大部分でPuとAmの分析を行い、一部を用いたFeの中性子放射化分析により土壌粒子成分の見積もりを行った。さらに1997年4月から、ハイボリウムサンプラーによる浮遊塵採取と並行してアンダーセン式ロープレッシャーインパクター（流速 約  $20 \text{ l min}^{-1}$ ,  $0.06 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ 以上を12段分級）による3～5日間の大気浮遊塵採取を別途行い、Po-210/Pb-210放射能比による平均滞留時間の推定を粒径別に行った。

【結果と考察】約115日間を費やして  $10^5 \text{ m}^3$ 程度の大気から捕集した浮遊塵試料であっても粒径  $< 1.1 \mu\text{m}$ の画分中のPu含量は極めて少なく、Puの定量が可能であった試料数も少ない。Puの定量結果をFeの定量結果と合わせて図に示す。土壌粒子の元素組成を元素の地殻存在度（Feは5 wt%）で近似できると仮定すれば、浮遊塵中のFeの量から土壌粒子塵量を見積もることができる。図から大気中のPuの発生源（再浮遊源）は複数と考えられる。なお、Puが再浮遊したものであることを確認する目的でAmの定量を試みたが、微量であることに加えPo-210の妨害があり、定量値を得るに至らなかった。一方、Po-210/Pb-210放射能比によって推定された粒径  $0.06 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の大気浮遊塵の平均滞留時間は、粒径と季節によって10～60日の範囲で変動を示した。

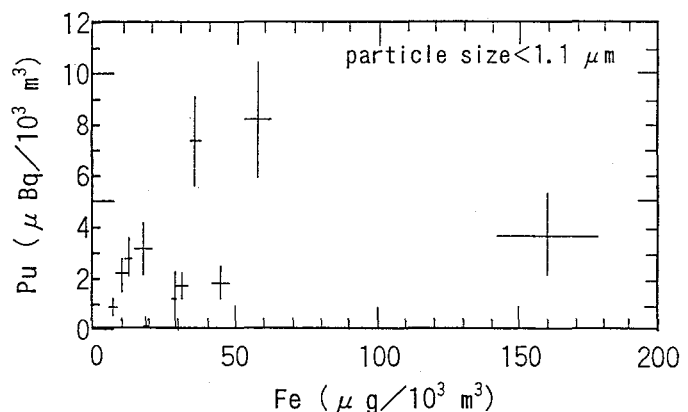


Fig. Pu-239,240 and Fe in air-dust (&lt; 1.1 μm).

(日大文理) ○永井尚生、小林貴之、多田 亘

[はじめに] 大気中の宇宙線生成核種<sup>7</sup>Be(53.3日), <sup>10</sup>Be(1.5x10<sup>6</sup>年)の緯度分布については、昨年日本近海から南極海にいたる広い範囲の試料の測定から、<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Beの両核種共に、赤道付近で極小値、南北両半球20-30°で極大値を示すという結果が得られた。本研究では、太平洋・インド洋における大気中の<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Beの分布を測定し、昨年の結果と比較すること、また海洋表層の海水中の<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Beの深度分布を測定し、これらの核種の海面への降下速度、海水中の滞留時間あるいは沈降速度などを推定することを試みた。

[実験] 試料は東京大学海洋研究所白鳳丸KH96-5航海(1996.12.19-1997.2.18, 35°N-42°S, 90°E-139°E, 太平洋・インド洋)において、大気試料は連続して1~3日間、ハイボリュームエアサンプラー(1.3m<sup>3</sup>/min)を用いてペーパーフィルター上に<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Beを採取し、8ツ折りにしてGe半導体検出器で<sup>7</sup>Be(478 keV γ)の測定を行った。海水試料は6ヶ所、0-150mで5-8層、各250ℓ採取し、conc HCl 250ml, Fe 2g, Be担体 1mgを加え、2時間以上放置し、concNH<sub>4</sub>OH 210mlを加え、BeをFeと共沈させ沈殿を回収した。Feをイソプロピルエーテル抽出により除去後、再びFe 10mgを加え共沈させ、メンブランフィルター上に沈殿を回収しγ線測定用試料とした。<sup>10</sup>Beは陽イオン交換などによりBeの精製を行った後、東京大学原子力総合センタータンデム加速器において、加速器質量分析により測定を行った。

[結果と考察] 大気中の<sup>7</sup>Be濃度を、昨年報告した緯度分布と比較して図1に示した。類似したパターンを示しているが、10-20°付近に極大が移動、また濃度も増加、という違いが見られる。次に、海洋表層においては<sup>10</sup>Beは安定<sup>9</sup>Beの分布と類似の深度分布を示し(図2b)、深度とともに濃度が増加しているが、<sup>7</sup>Beは表層から深層に向かい減少している(図2a)。これは<sup>7</sup>Beの減衰によるものと考えられ、<sup>7</sup>Be/<sup>10</sup>Beを用いて海水中の滞留時間、沈降速度などを求めることができる。

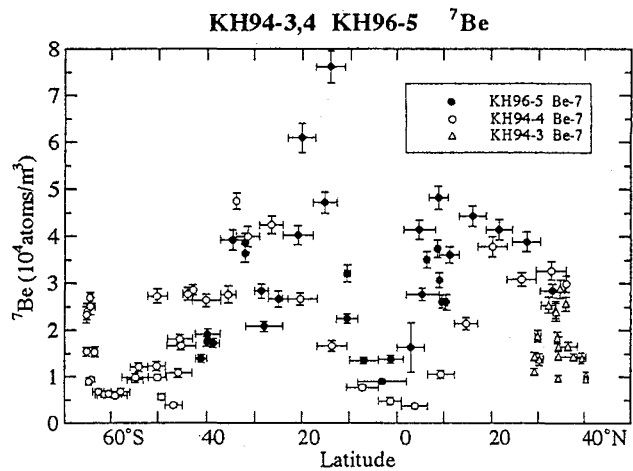


図1 <sup>7</sup>Be大気中濃度の緯度分布

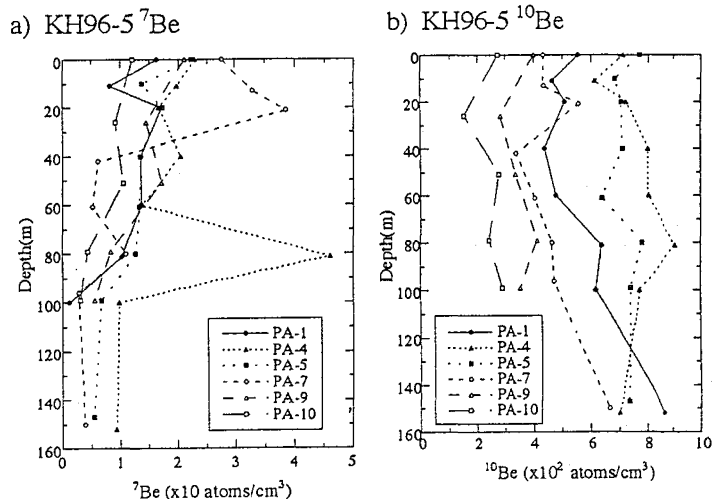


図2 海水中 a) <sup>7</sup>Be, b) <sup>10</sup>Beの深度分布  
PA1: 9°N 122°E, PA4: 40°S 110°E, PA5: 30°S 110°E,  
PA7: 10°S 102°E, PA9: 8°N 89°E, PA10: 10°N 94°E

(静岡大理・岩手医大サイクロ<sup>1</sup>・RI協会NMCC<sup>2</sup>)○矢永誠人・岩間基訓・吉田 努・若狭 仁・野口基子・大森 巍・  
世良耕一郎<sup>1</sup>・二ツ川章二<sup>2</sup>

【緒言】多元素同時定量法の一つである荷電粒子励起X線発光(PIXE)分析法の特徴として、試料が微量であっても分析感度が十分であることが挙げられる。近年、我々は、生体と亜鉛との関わり合いについて検討しており、特に亜鉛の欠乏が生体中の他の微量元素の挙動に与える影響を調べている。そこで、本研究では、一定期間亜鉛欠乏餌を用いて飼育したマウスの肝臓ならびに血清中の微量元素の定量に、この分析法を適用したので前報<sup>1)</sup>に引き続き報告する。

## 【実験】

## 供試動物および試料

8週齢のマウス(ICR/Jcl)を亜鉛欠乏飼料およびミリポア水、あるいは対照飼料およびミリポア水にて一定期間飼育したもの、および生後6週間まで同様の条件にて飼育したもの(但し、離乳までは母マウスを同条件にて飼育して授乳させたもの)を供試動物とした。各マウスをエーテル麻酔下で放血屠殺し、成獣については血清および肝臓、仔マウスについては肝臓を分析対象とした。

## PIXE分析

肝臓については、前報<sup>1)</sup>と同様の方法で分析を行った。血清試料については、内部標準を加えることなく、その5  $\mu$ lをあらかじめMylar film (500  $\mu$ m)製ホルダーに張り付けたポリプロピレンフィルム(4  $\mu$ m)上に滴下し、ターゲットとした。陽子照射(2.9 MeV)は、日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターにて行い、2台のSi(Li)検出器を用いて、発生したX線の測定を行った。観測されたスペクトルは、解析プログラムSAPIX<sup>2)</sup>により解析を行った。

【結果】血清試料については、無標準定量法<sup>3)</sup>により13元素について定量を行うことができた。8週齢から一定期間亜鉛を欠乏させたマウスおよび対照マウスの血清中の亜鉛濃度をFig. 1に示した。これに見られるように、亜鉛欠乏飼料に切り替えた1週間の後には、血清中の亜鉛濃度は大きく低下していた。しかしながら、肝臓中の亜鉛濃度は、6週間亜鉛欠乏飼料にて飼育したマウスでは $74.4 \pm 7.5 \mu\text{g/g}$  (n = 11)、またその対照群では $83.3 \pm 15.7 \mu\text{g/g}$  (n = 8)と、両者の間には有意な差は認められなかった。これは、食餌中の亜鉛の不足により、骨から亜鉛が供給されたためと考えられる。<sup>4)</sup>

一方、生後6週間亜鉛欠乏飼料で飼育したマウスの肝臓では、上記と同様の傾向が認められた他、Mnについても、その濃度が上昇する傾向が見られた。

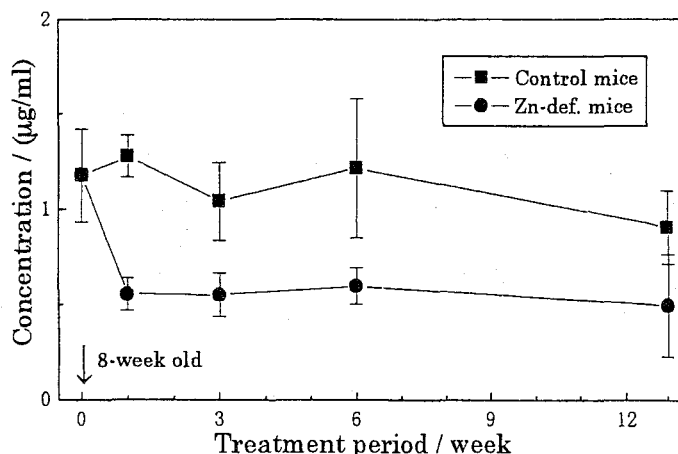


Fig. 1 Zinc concentration in mouse sera.

## 【参考文献】

- 1) 矢永他、第41回放射化学討論会講演予稿集、p.230(1997).
- 2) K. Sera et al., *Int. J. PIXE*, 2, 235 (1992).
- 3) 世良他、NMCC共同利用報文集、4, 194 (1996).
- 4) M. Yanaga et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 231, 187 (1998).

YANAGA, M., IWAMA, M., YOSHIDA, T., WAKASA, H., NOGUCHI, M., OMORI, T., SERA, K., FUTATSUGAWA, S.

1 近年、海洋における化学元素と生物の関わりに関心が集まっている。この研究には、実際の海水、海底堆積物ならびに生物の化学分析からアプローチする方法と、研究施設で自然環境を人工的に再現し、そこで生物を飼育し、分析する方法がある。後者は飼育条件がはっきりしており、データの取扱いが容易な利点がある。一方、従来の元素分析法では、多元素分析のために、少なくとも数十 mg 以上の分析試料が必要であった。このため信頼できるデータの集積には、生物の飼育の規模が大きくなり、これが研究の妨げになってきた。PIXE 法では mg/kg レベルの微量元素の多元素分析に mg オーダーの分析試料で十分なため、微量元素と生物との関わりへの研究への突破口を作ることが期待される。本研究では海洋における無機栄養生物のうち、単細胞の珪藻と緑藻を取り上げ、人工飼育と PIXE による多元素分析を試み、藻類による化学元素の取り込みの特徴を明らかにした。

2 微細藻類の人工飼育 珪藻類は *Phaeodactylum* sp. と *Chaetoceros gracilis*、緑藻類は *Dunaliella* sp. と *Nannochloropsis* sp. の 4 種を選んだ。培養液は海水をベースとした栄養強化海水(PES)と、蒸留水に塩類やビタミンを加える人工海水(ASP7)の 2 種類を調製した。培養容器として内容積 45ml のネジ付き試験管を用い、照度は約 2000lux、温度は 22℃に設定した。培養液を 1 本の試験管あたりに 20ml 取り、これに藻類の保存溶液を 3ml 加え、培養した。成育状況は血球計算板を用い細胞数を計数して調べた。

PIXE 法による多元素同時定量 一定期間培養後、5ml の培養液を採取し、藻類を Nuclepore Polycarbonate フィルター (孔径 1  $\mu$ m) でろ別し、フィルターごと風乾した。これを日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターのサイクロトロンからの 3 MeV プロトンビームで照射した。X 線の測定は波高分析器を接続した Si(Li) 半導体検出器で同時に行った。スペクトル解析には Sapix を用いた。

3 栄養強化海水、人工海水のいずれの培養液でも、4 種類の藻類は 100 から 200 時間で細胞数が 3 から 20 倍に増加し、人工環境での飼育が容易に行えた。また 20 分程度のプロトンビームの照射により 15 元素の定量ができた。PIXE 法で、わずか 5ml の培養液に含まれる藻類を用いることで、定量分析できた。これら藻類中には Na, Mg, Cl, K, Si, P、さらに Ca, Al が多く存在することが分かった。主成分の 1/1000 から 1/10000 程度と微量しか存在しない Co, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb も同時に定量できた。この結果、藻類中のほとんどの無機元素を定量でき、藻類の分析に対する PIXE 法の有効性が示された。

藻類中の元素存在量が、特に微量元素において培養液の種類や増殖の過程などで、様々な変化することが観察された。そこで、培養液を組成のわかった人工海水を選び、数時間程度での培養液から藻類への元素の取り込みを調べた。微量元素として、毒性が少なく、加水分解の比較的起こりにくい  $Zn^{2+}$  をとりあげ、藻類は *Phaeodactylum* sp. と *Nannochloropsis* sp. を用いた。人工海水の培養液に  $Zn^{2+}$  の保存溶液を加え、濃度を 7 $\mu$ g/l から 1mg/l に増加させた。このときの藻類中の元素存在量の変化を、添加直後から 18 時間後まで、培養液から繰り返しサンプリングし、PIXE 法で分析することで調べた。いずれの藻類でも、主要な元素の存在量はほとんど変化しなかったが、Zn を含めいくつかの微量元素の存在量が時間と共に変化した。例えば *Phaeodactylum* sp. では、Zn の存在量は時間と共に増加するが、Mn や特に Fe が減少した。また、*Nannochloropsis* sp. では、Zn は時間と共に 10 倍近く増加するが、Mn や Fe の存在量には大きな変化は見られなかった。このように、藻類の種類によっても元素の取り込みのメカニズムが異なることが示唆された。

(愛媛大農・山階鳥研<sup>1</sup>・高知大<sup>2</sup>) ○河野公栄、山本恭資、  
茂田良光<sup>1</sup>、脇本忠明、立川 涼<sup>2</sup>

【はじめに】 今日、極めて多種類の而も多量の人工有機化合物が合成・使用されており、未検討の化学物質による環境の汚染が懸念される。特に有機塩素化合物は環境残留性を有し、生物に対し毒性影響を及ぼすことから注目される。

主に陸域で使用された環境残留性の人工合成化学物質は、土壌粒子等と共に河口や沿岸などの底質に沈積することが考えられる。従って干潟の生態系の高次生物は、陸上由来の環境汚染物質を高濃度に取り込んでいることが推定される。特にキアシシギ(*Heteroscelus brevipes*)はシベリアからオーストラリアにおよぶ渡りを行うことで知られ、渡りの中継地である日本の干潟で活発な摂餌を行うことから環境汚染物質の曝露が懸念される。

そこで本研究では、干潟の生態系の高次に位置するキアシシギを対象に体内に蓄積する残留性の人工有機塩素化合物(PCBs, DDTs, HCHs, CHLs, HCB等)と有機態ハロゲン(EOX)について検討した。EOXを構成する有機態塩素(EOCI)と既知の人工有機塩素化合物を比較検討する事により未検討のEOCIの存在を明らかにできよう。

【試料と方法】 キアシシギ試料は、1989年から1992年の間、千葉県と北海道で採取した。試料数は20検体で、いずれも秋の渡り途中の個体である。

EOX分析は、皮下脂肪を有機溶媒による抽出後、無機ハロゲンを水洗、ゲル浸透クロマトグラフィーにより除去し濃縮の後、試料抽出液をポリエチレン管に溶封し、日本原子力研究所の原子炉JRR-3を用いて機器中性子放射化分析法により測定した。なお、放射化には中性子束  $3.7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{秒}$  で、2分間照射し生成した放射性核種  $^{36}\text{Cl}$  (1643keV, 2168keV),  $^{80}\text{Br}$  (617keV, 666keV),  $^{128}\text{I}$  (443keV) を  $\gamma$ -スペクトロメトリーにより計測した。またPCBs, DDTs, HCHs, CHLs, HCBなど代表的な人工有機塩素化合物は、有機溶媒抽出液をフロリジルを用いるカラムクロマトグラフィーによる妨害物の除去の後、GC-ECD及びGC-MSにより定量した。

【結果と考察】 分析の結果、試料中のEOXの検出率は90%以上で、EOCI濃度は1.3-62  $\mu\text{g/g}$ 、EOBrはND-2.2  $\mu\text{g/g}$ 、EOIではND-1.9  $\mu\text{g/g}$  であり、濃度順位はEOCI > EOBr > EOIであった。一方、既知の有機塩素化合物はPCBsについて150-4,100  $\text{ng/g}$ 、DDTsは38-760  $\text{ng/g}$ 、HCHsについては1.7-74  $\text{ng/g}$ 、さらにCHLsは6.7-200  $\text{ng/g}$ 、またHCBは1.6-28  $\text{ng/g}$  が検出された。EOCIに占める既知の有機塩素化合物の割合は、2-53%であり大きく変動した。この結果は、キアシシギ体内に存在する有機態塩素の少なくとも約半分が未検討の有機塩素化合物であることを示唆している。

有機塩素化合物は、体内の脂肪組織に存在することが知られている。従って、渡りの期間中の激しい体脂肪の消耗に伴いEOXの体内濃度も変動することが推定される。そこで、体脂肪率とEOX濃度の関係を検討した。その結果、EOCIおよびEOBrについて、体脂肪率の上昇に伴い体内濃度が増加する傾向を示した。さらに、EOCIから既知有機塩素化合物の塩素濃度を差し引いた未知の有機塩素化合物の塩素濃度も既知有機塩素化合物の場合と同様に体脂肪率の上昇に伴い顕著に増加する傾向を示した。このことはキアシシギが渡りの中継地において活発な摂餌により有機ハロゲン化合物を取り込んでいることを示唆している。さらに特筆すべきは、キアシシギ体内に残留する未知の有機塩素化合物はPCBsやDDTsなどと同様に極めて残留性が強いことが推定された。

KAWANO, M., YAMAMOYO, K., SHIGETA, Y., WAKIMOTO, T., TATSUKAWA, R.

# 3P44

ランタノイドイオンと血清アルブミンおよびトランスフェリンとの錯形成  
(昭和薬大 理研<sup>1</sup>) ○遠藤和豊, 島山直子, 松本謙一郎, 外角直樹<sup>2</sup>,  
蛭沼利江子<sup>1</sup>, 榎本秀一<sup>1</sup>, 安部静子<sup>1</sup>, 安部文敏<sup>1</sup>

【はじめに】金属イオンは微量ではあるが、生命の維持には重要な働きをしている。そのなかでランタノイド(Ln)イオンは現在のところ必須性は明らかではないが、ラット肝臓にはそれぞれの元素として0.1-25 ng/g (乾燥重量) 程度含まれている。Lnは磁性材料, エレクトロニクス材料として利用されており我々を取り巻く環境中に広く存在している。本研究では, in vivoでのLn<sup>3+</sup>の体内分布を説明するための一つの試みとして血清蛋白質であるアルブミンおよびトランスフェリンとの錯形成と血清中に含まれるクエン酸存在下での錯形成定数について検討した。

【実験】マルチレーザーは理研リングサイクロトロンで核子あたり135MeVに加速したN-14ビームを金ターゲットに照射し、ターゲットを王水に溶解し、蒸発乾固させた後、化学操作により不要の金イオンを除去した。Ln<sup>3+</sup>を典型金属および3d, 4d遷移金属イオンより溶媒抽出法により分離した。この操作でLn<sup>3+</sup>は無担体で分離されるが、血清蛋白質との錯形成定数を決める実験には一定量の担体を加えた。担体は0.05M-HEPES/NaOH (pH7.4) + 0.01Mクエン酸一ナトリウム溶液にCe<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup> (塩化物; 各々最終濃度50 nmol/L) とした。血清蛋白質はアルブミン、アポトランスフェリンを0.05M-HEPES/NaOHに溶かした。蛋白質溶液0.9mLと担体を含むランタノイドマルチレーザー溶液 (0.1mL) を混合し37°Cで2hr温振した。ミリポアフィルター (モルカットII) により限外濾過をおこない、蛋白質と結合しフィルター上に残った放射能とスタンダードの放射能を比較した。

【結果】温振時間に対するLn<sup>3+</sup>とアルブミンの結合率の変化をCe<sup>3+</sup>とYb<sup>3+</sup>について2, 6, 50時間で測定した結果、誤差の範囲で一定であった。無担体のランタノイドイオンとアルブミン、トランスフェリンとの結合率は原子番号 (CeからLu) の増加にともない増加傾向を示した。しかし、ランタノイドイオンのクエン酸溶液として添加した場合には、軽希土での結合率が重希土よりも大きく減少し、クエン酸イオンは原子番号の低いCeイオンと蛋白質との錯形成を小さくすることが明らかになった。担体を加えた場合もこの傾向は同じであるが、値は2-6%小さくなった。Schmaeckerら<sup>\*)</sup>の方法に従い、担体を加えた場合のデータを蛋白分子:Ln<sup>3+</sup>が1:1の錯体を形成していると仮定してイオン強度による平均活量係数の補正、クエン酸のpH7.4における解離度などを考慮して錯形成定数を計算した。算出されたアルブミン、トランスフェリンの錯形成定数をLn<sup>3+</sup>のイオン半径 (6配位) の逆数に対してプロットするとそれぞれ良い直線関係が成り立つことが示された。

文献 \*) Schmaecker, M., Mocker, D., Muenze, R. and Beyer, G. -J. Appl. Radait. Isot., 39, 261-264 (1988).

2) 現所属: 静岡県大薬

ENDO, K., HATAKEYAMA, N., MATSUMOTO, K., SOTOGAKU, N., HIRUNUMA, R., ENOMOTO, S., AMBE, S., AMBE, F.

(石巻専修大・理工) ○福島 美智子・玉手 英利

### <序>

海洋に生息する軟体動物の数種類については、特定の元素を体内に濃縮することが知られている。例えば、貝類のうちのいくつかの種類について高いCu, Fe, Zn濃度が得られている。しかし、元素濃度が得られている生物種も、それら元素の種類もきわめて少ない。それは元素濃縮のメカニズムを明らかにするための基礎的なデータが欠如していることにつながる。そこで、データの蓄積のために、数種類の貝類軟体部に含まれる元素濃度を光量子放射化分析法でもとめた。

### <実験>

試料：秋田県男鹿半島近海で採取されたアワビの筋肉の一部と中腸腺、宮城県雄勝湾で採取されたホタテガイの筋肉の一部、カキおよびムラサキガイの軟体部全部を分析試料にした。これら試料をセラミック製ハサミやナイフで小片にしたのち、凍結乾燥した。ミルで粉末にしてからステンレス製のふるい(200mesh)でふるいわけた。得られた粉末を100-300mgとり、高純度アルミニウム箔に包んで直径10mm、厚さ2-4mmのディスク状に成型した。比較標準試料についても同様の形状にした。

照射、放射線測定および定量：上記のように作成した試料と比較標準試料を石英管に封じた。東北大学理学部原子核理学研究施設の電子線型加速器で、30MeVの電子線による制動放射線により3時間照射した。照射後の試料を新しいアルミニウム箔に包みなおし、適切な冷却時間後にガンマ線を測定した。同様に測定した比較標準試料の比放射能から、分析試料の元素濃度を算出した。

### <結果と考察>

分析試料は200meshのふるいで分別したので、各試料1種類につき1個体の粉末について200meshより径の大きい粉末と径の小さい粉末について元素濃度をもとめて比較した。結果としてはAs, Mg, Naについてはほとんど差がみられなかったが、Ca, Srのような繊維や膜を構成していると思われる元素、Cu, Fe, Znのような重金属元素はおおくの試料に関して濃度差があった。以後の実験では200meshを通った粉末を分析しているので、得られた元素濃度から軟体動物の各器官や軟体部全部についての濃度を考察するときに、生物種、器官、元素によっては分布の違いを考慮する必要がある。

各試料についてAs, Ca, Cu, Fe, I, Mg, Mn, N, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, SrおよびZnの14元素についての濃度を得ることができた。今回の実験では4種類の貝類を対象にしたが、さらに対象の種類を増やすことにより、貝類軟体部の元素濃度の特徴や特異的に濃縮する元素が明らかになるとと思われる。

(武蔵工大工・東北大金研<sup>1</sup>) ○山口直樹・岡田往子・鈴木章悟  
平井昭司・三頭聡明<sup>1</sup>

### 1.はじめに

現在、高純度化材料中に含まれる超微量元素の分析技術の確立が望まれている。高感度な微量元素の定量法として優れた特性を持つ中性子放射化分析法の中でも、化学処理を行うことでより低濃度まで分析可能な放射化学中性子放射化分析法を使用し、高純度鉄鋼中に含まれる微量なモリブデンを定量する方法を検討したので報告する。

### 2.実験

中性子照射は立教炉 (TRIGA-II、熱出力 100kW) の中央実験管 (熱中性子束密度  $3.7 \times 10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) で 6 時間照射を行った。Mo の定量は、放射化した  $^{99}\text{Mo}$  (半減期 2.8 日) の 140.5keV のピークに注目し  $\gamma$  線測定を行った。

分析方法を図に示す。まず、 $^{99}\text{Mo}$  のトレーサーを放射化していない Fe に添加し Mo の化学分離操作中の回収率を調べた。ついで高純度鉄鋼を分析し、定量値、定量下限値を算出した。

### 3.結果及び考察

水酸化鉄分離法では、保持担体としてりんモリブデン酸アンモニウムを 1g 添加し 7.5M アンモニア水を加えることで水酸化鉄沈殿を生成し、 $^{99}\text{Mo}$  と分離した。この操作で  $^{59}\text{Fe}$  を 100%除去できた。陽イオン交換クロマトグラフィーでは陽イオンで存在する不純物元素を除去し、最後にりんモリブデン酸アンモニウム沈殿法\*で  $^{99}\text{Mo}$  を平面固体状に捕集し、 $\gamma$  線測定の効率を高めた。トレーサー実験の結果、 $^{99}\text{Mo}$  は 84% (n=3) 回収された。次に、高純度鉄 (100mg) を用いて実験を行った。結果を表に示す。精度良く定量できた。また、鉄マトリックスから生成される核種 ( $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{51}\text{Cr}$ ) は完全に除去することができた。このため本定量法はすでに測定限界レベルに達している。これ以上定量下限値を下げるためには、バックグラウンドの低減、試料重量の増加、高中性子束による照射及び長時間照射が必要であると考えられる。

そこで、日本原研 JRR-3M にて中性子照射 (熱中性子束密度  $1.0 \times 10^{14} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、6 時間照射) を行い、実験を行った。試料は、日本鉄鋼協会製高純度鉄鋼 JSS001-3 を用いた。結果、Mo の定量値は  $8.5 \pm 0.3 \text{ppb}$ 、定量下限値は  $1.1 \text{ppb}$  を得た。

Table Determination of Mo in High Pure Iron (ppm)

Run No.	Concentration	L.L.D.
1	7.7	0.04
2	7.5	0.04
3	7.3	0.05
AVE.	$7.5 \pm 0.2$	(CV:3%)

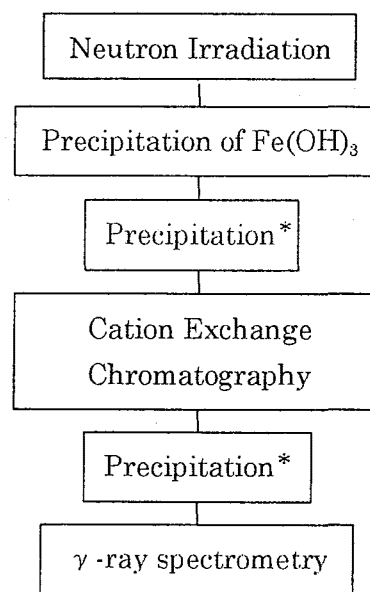


Fig. Scheme of RNAA for Mo



(立教大理・原研<sup>1</sup>) ○泉水義大, 戸村健児<sup>1</sup>, 佐々木研一,  
伊藤正樹, 白石文夫<sup>1</sup>

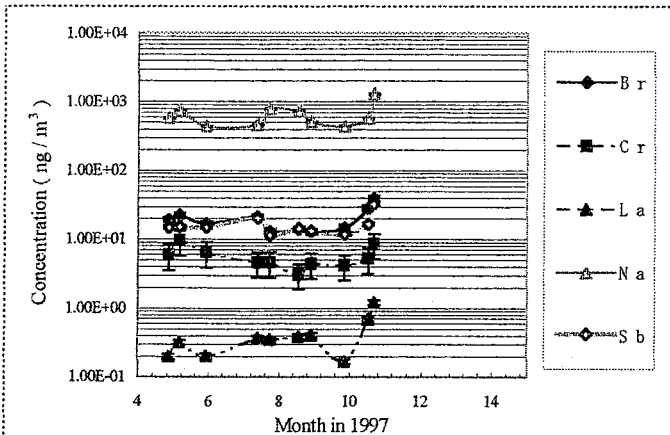


Fig.1

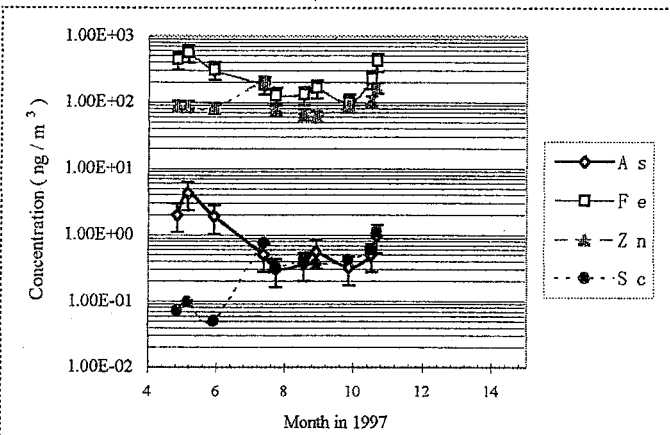


Fig.2

(1) 大気中浮遊粒子の分析は既に多数報告され, 近年は廃棄物焼却経由の汚染が注目されている<sup>1)</sup>。報告者らは都内と周辺市街部の比較に視点を置きこれまでに部分的報告を行った<sup>2)</sup>。今回は西埼玉の1地点で長期間断続および日内サンプリングした結果を報告する。

(2) 「採集地点」入間郡大井町苗間(急速に市街化)。北東約2.5 kmに2基, 西約4 kmに1基, 南東約10 kmに1基の自治体の廃棄物焼却場がある。「採集と分析」地上約20 mで, low volume sampler(柴田)とセルロースフィルタ(東洋, A500A)による約12日サイクルの採集(長期変動, 15 l/m)および middle volume sampler(柴田)とポリフロンフィルタ(東洋, PF040)による6時間サイクルの採集(日内変動, 500 l/m)を10 μm以上粒子をカットして行い, 立教炉でINAA分析した。

(3) 図1~2.は中・長寿命核種による大気中元素濃度(ng/m<sup>3</sup>)の長期変動の例である。①焼却過程関連のBrとSbの変動パターンはほぼ一致し, CrとZnも部分的にはBrとSbに類似の傾向を示す。

②土壌起源とされるScとLaのパターンは必ずしも一致しない。③FeはAsとやや似ている。

図3.は日内変動(4日間の平均)である。④Al, Ca, Mg, Ti, MnおよびVは12~18時の区間に極大をもつ1日循環の変動パターンを示し, これらのうちMnとVは都内中野で得たパターン(10 μm以上粒子を含む)<sup>2)</sup>とはほぼ一致する。

1)大歳恒彦, 学位論文('92); C.W.Sweet, Env. Sci. Tech., 2502 ('93),

2)伊藤正樹, 72回日本化学会春年会; 38回大気環境学会('97).

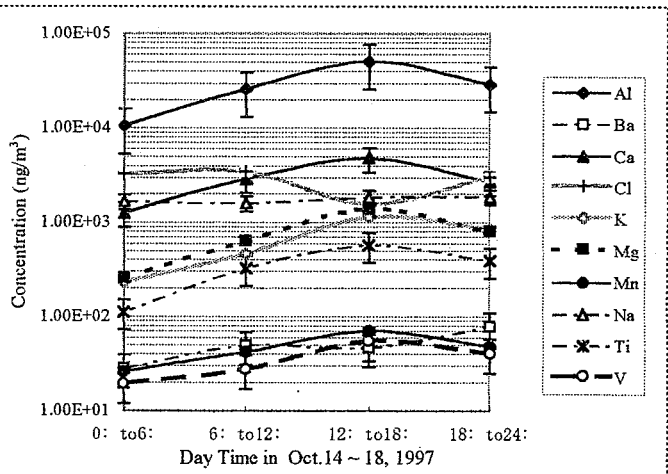


Fig.3

## A TEST OF THE MONOSTANDARD METHOD FOR DETERMINING THE COMPOSITION OF LARGE METEORITE SAMPLES BY THERMAL NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS

*(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan Univ.,<sup>1</sup> Department of Chemistry and Fuel Research, JAERI<sup>2</sup>) o Sk. A. Latif,<sup>1</sup> Y. Oura,<sup>1</sup> M. Ebihara,<sup>1</sup> G. W. Kallemeyn,<sup>1</sup> and H. Nakahara,<sup>1</sup> T. Matsue,<sup>2</sup> and C. Yonezawa<sup>2</sup>*

It is not always desirable or possible to breakup meteorite specimens for compositional analyses by traditional INAA or PGA multistandard methods due to their scarcity or their value as display pieces or, in the case of iron meteorites, difficulties in sample preparation. An additional undesirable side-effect of INAA analysis is the high residual radioactivity remaining in the samples. Recent studies involving the use of PGA with the monostandard method have shown it to be effective for analyzing large, irregularly-shaped samples, but the method has been untested on meteorites. In this study, four stony (Allende, Kimble County, Leedey, Lake Labyrinth) and four iron (Canyon Diablo, Santa Catharina, Toluca, Squaw Creek) meteorites were analyzed by PGA using the monostandard method. The samples consisted of large chunks or single slabs and were irradiated in a thermal neutron guided-beam at JAERI. Iron was used as an internal. It is a major element in all of these meteorites and is relatively well-distributed throughout each sample. The Fe concentration used for each sample was either obtained from a previous INAA analyses of the same meteorite, from a mean literature value for the meteorite, or from the mean value for other meteorites of the same compositional group. Initial focus was on the determination of Co and Ni, because the nuclear parameters necessary for the monostandard calculations are available for them, they are relatively abundant in the samples and there is sufficient literature data for comparison. Preliminary results for the Co and Ni concentrations determined in all but the Santa Catharina meteorite agree within 10% of literature values. Santa Catharina is an anomalous iron meteorite with an unusually high Ni content. A recent study suggested that some portions of the meteorite differ significantly from the 'accepted' bulk Ni content. The monostandard method appears to be practical alternative for determining the composition of large, irregular meteorite samples, and warrants further study regarding the determination of other more interesting elements.

3P49

( 講 演 中 止 )

(高エネ研、総研大<sup>1</sup>、住友化学<sup>2</sup>、東大原総センター<sup>3</sup>)  
鈴木健訓、○近藤健次郎、濱田栄作<sup>1</sup>、林利明<sup>2</sup>、伊藤泰男<sup>3</sup>

【はじめに】陽電子は電子の反物質であり、物質中に入射した陽電子は電子と反応して消滅する。消滅までの時間(寿命)は物質の特性に依存し、この寿命から物質の特性解析をするのが陽電子消滅寿命測定法(PALS)である。

PALSから得られる寿命スペクトルを解析すると、数成分の陽電子寿命とそれに対応する強度が得られる。高分子材料では、大抵の場合ポジトロニウム(Positronium, Ps)を形成し、このPsは高分子間の空隙にトラップされ、空隙の大きさに相関した寿命で消滅する。この成分は寿命スペクトルの長寿命成分を形成しており、オルソポジトロニウム(Ortho-Ps)のピックオフ(Pickoff)消滅によるもので、寿命としては1~4nsの長寿命を示す。

高分子間の空隙は、高分子の自由体積として知られている。その大きさや存在量は、高分子材料のガスや水分の拡散係数・吸着係数、弾性率、誘電率などに関連した重要なパラメーターであり、工業用材料として開発される場合に品質評価の目安となる。しかし、自由体積の測定は困難であり、PALS以外の方法で測定するには、高度で高価な装置が要求される。この発表ではPALSを用いて、高分子を冷却・加熱した場合の高分子間に存在する空隙の大きさの変化について述べる。

【結果と考察】陽電子消滅法の測定方法や陽電子消滅から得られる結果等の解釈については多くの文献が出版されており、ここでは省略する[1]。

ここで紹介する高分子材料としては、エポキシ樹脂とテフロンであるが討論会では他の高分子についても紹介する。図1は、エポキシ樹脂の硬化物を室温から急激に液体窒素に浸けたときの寿命の分布である。室温では3成分( $\tau_1 \sim \tau_3$ )が観測されるが、液体窒素に浸けると4成分( $\tau_1 \sim \tau_4$ )が現れる。図1は長寿命の第3と4成分( $\tau_3, \tau_4$ )のみを示している。図2ではテフロンの長寿命成分を示しており、室温でも、第4成分が見えている。エポキシ樹脂では3次元網目構造が発達し、高分子間の結合が強いと思われるが、逆に弱い部分は、急冷のため収縮した部分に引きつけられ、空隙が大きくなっている。テフロンの場合、架橋が無く一次元構造が主であり、急冷によって生成した空隙は安定した大きさを示している。

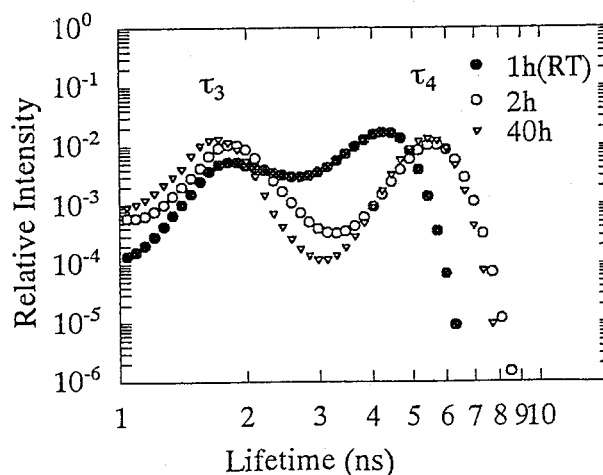
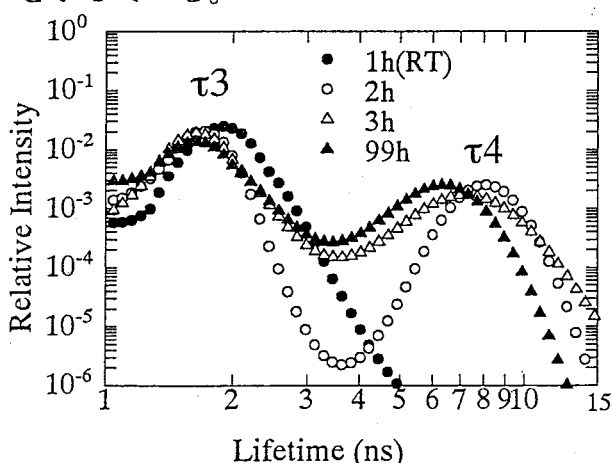


図1、エポキシ樹脂の室温(RT)と液体窒素中(LN)における長寿命( $\tau_3, \tau_4$ )の分布

図2、テフロンの室温(RT)と液体窒素中(LN)における長寿命( $\tau_3, \tau_4$ )の分布

参考文献[1]T.Suzuki, et al, Radiat. Phys., Chem., 45, 657('95)、  
伊藤、他、「素粒子の化学」学会出版センター('85)

SUZUKI T., KONDO K., HAMADA E., HAYASHI T., ITO Y.

(東大原総センター、KEK\*) 伊藤泰男、澤幡浩之、鈴木健訓\*

## 1. はじめに

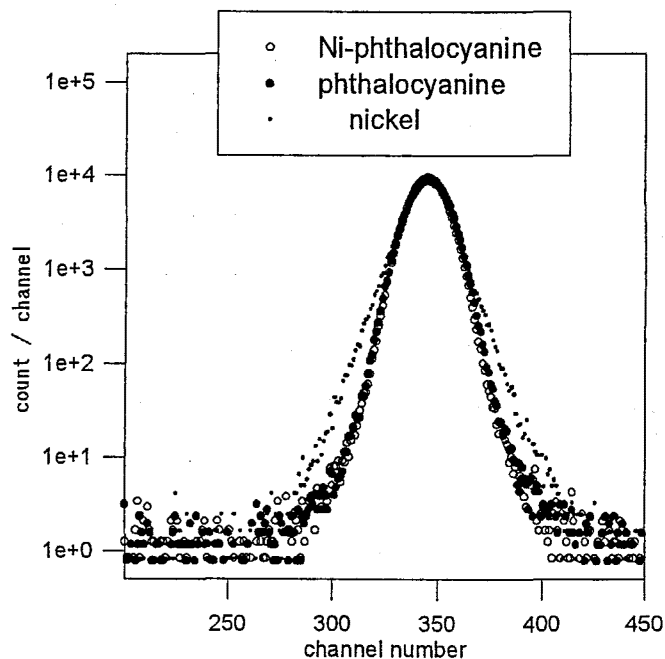
陽電子消滅では、陽電子寿命と消滅電子対の運動量（二光子角相関、消滅ガンマ線ドップラー幅）の測定が主要な情報源である。その内、消滅ガンマ線ドップラー幅測定は Ge SSD を用いて簡便にかつ計数効率よく測定されるが、エネルギー分解能が十分でないために運動量分布の詳細に迫ることは出来ない。そのため、例えば陽電子が格子欠陥に捕捉される現象の測定については運動量の小さい部分を特徴づける“S-パラメータ”を指標とするような使い方がされてきた。一方、計数効率が高いという特徴から、ドップラー幅測定は、運動量が大きいが割合は小さい消滅成分（原子の内核電子との消滅）に対して格別有効で、この点では角相関測定に勝ることも可能である。しかし陽電子源として<sup>22</sup>Naを使うような場合には運動量の高い成分は 1.28MeV ガンマ線のコンプトン散乱のバックグラウンドに埋もれてしまう。

最近 2 台の Ge SSD を用いて同時計数二次元波高分析することによってこの S/N 比を 1/100 程度まで下げる方法が開発された ( )。我々はこの方法を用いて、金属錯体中の陽電子消滅で陽電子が金属イオンの電子と消滅しているか、言い換えれば、陽電子は金属イオンの近くに居るかどうか、を調べることにした。

## 2. 測定と結果

2 台の Ge SSD を同一線上に相対して置き、中央に 10  $\mu$  Ci 程度の陽電子源を試料でサンドイッチして置く。両 SSD のガンマ線スペクトルは 8k チャンネルで波高分析し、消滅ガンマ線の同時計数部分を 512x512 チャンネルで二次元表示する。その等高線表示で X-Y 軸に対して 45° (X+Y=const.) の線上の分布を取り出すと、バックグラウンド除去されたドップラースペクトルが得られる。

これを Ni, フタロシアニン、Ni-フタロシアニンについて比較表示したものが右図である。Ni では d 軌道電子との消滅によってドップラー幅が広がっているが、H, C, N のみからなるフタロシアニンでは幅が狭い。ところで、Ni-フタロシアニンのドップラー幅はフタロシアニンのそれとほとんど同じであることは、陽電子は Ni とは消滅していないことを示している。討論会では他の金属フタロシアニンについての同じ測定結果を報告し、その意味するところを議論する。



ITO, Y., SAWAHATA, H., SUZUKI, T.

(九大理・分子研<sup>1)</sup>) ○廣瀬重之、速水真也<sup>1)</sup>、前田米藏

[目的] 光駆動型スピנקロスオーバー錯体は、実用的観点から注目を集めている。新たな光駆動型スピנקロスオーバー錯体を得るために、光照射により *trans-cis* 構造変化を起こす配位子を用い、スピン状態転移を起こす錯体を合成した。また、これら錯体への光照射効果について述べる。

[実験] 光異性化配位子として、Fig. 1 に示すような単座配位子 L (*t*-stpy, *t*-phazo)、および二座配位子 L' (*t*-pyeth, *t*-azo) を用いた。これと、主配位子である 5 座配位子 salten あるいは 4 座配位子 acen を組み合わせて、単核錯体  $[\text{Fe}(\text{acen})(\textit{t}\text{-stpy})_2]\text{BPh}_4$ 、二核錯体  $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\textit{t}\text{-azo})](\text{BPh}_4)_2$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\textit{t}\text{-pyeth})](\text{BPh}_4)_2$  および  $[\text{Fe}_2(3\text{MeO-salten})_2(\textit{t}\text{-pyeth})](\text{BPh}_4)_2$  等を合成した。これらの錯体の磁気的性質、および溶媒中と固体中での光照射前後の UV-vis スペクトルの変化を調べた。

[結果と考察]  $[\text{Fe}(\text{acen})(\textit{t}\text{-stpy})_2]\text{BPh}_4$  は固体状態で温度に依存したスピנקロスオーバー挙動を示した。この錯体のアセトニトリル溶液に、室温で波長 325nm の光を照射した。照射前後の UV-vis スペクトルを比較した結果、配位子の *trans*→*cis* に帰属されるスペクトルの変化が観測されたが、スピン状態の変化は確認できなかった (Fig. 2)。

$[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\textit{t}\text{-azo})](\text{BPh}_4)_2$  は、80 K で 2.2 B.M.、300 K で 4.1 B.M. の磁化率の値を示し、メスバウアースペクトルの温度変化とあわせて、温度に依存するスピנקロスオーバー錯体であると推定した。またメスバウアースペクトルから、スピン平衡速度は  $10^7\text{s}^{-1}$  より速いことがわかった。この錯体に固体状態で光照射した。照射前後の UV-vis スペクトルを比較した結果、570nm のピークが 530nm へブルーシフトし、低スピン状態から高スピン状態への変化を示唆しているが、逆反応が確認されていないこと、および配位子の光分解による転移の可能性もあるため、光照射によるスピנקロスオーバー転移であるかどうかは不明のままであった。 $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\textit{t}\text{-pyeth})](\text{BPh}_4)_2$  および  $[\text{Fe}_2(3\text{MeO-salten})_2(\textit{t}\text{-pyeth})](\text{BPh}_4)_2$  は、全温度域でそれぞれ  $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\textit{t}\text{-azo})](\text{BPh}_4)_2$  および  $[\text{Fe}_2(3\text{MeO-salten})_2(\textit{t}\text{-azo})](\text{BPh}_4)_2$  より低い磁化率の値を示した。光照射によるスピン状態転移は今のところまだ観測されていない。

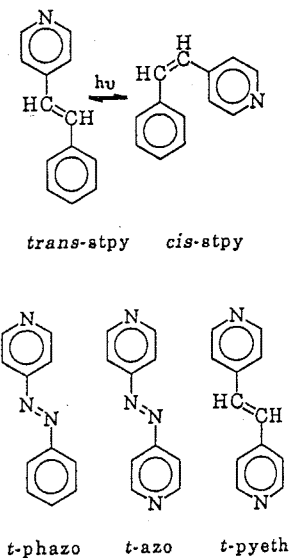


Fig. 1 The structures of the photoisomerization ligands

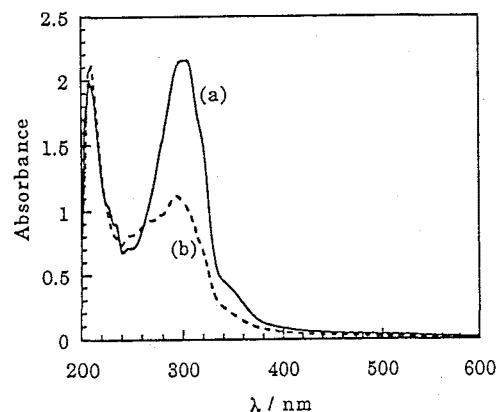


Fig. 2 Absorption spectra of  $[\text{Fe}(\text{acen})(\textit{t}\text{-stpy})_2]\text{BPh}_4$  in acetonitrile (a) before and (b) after irradiation.

藤原一郎\* , 伊東芳子\*\* , 岩田錬\*\*\* , 野崎正\*\* , 後藤彰\*\*

\* 追手門学院大学経済学部

\*\* 理化学研究所サイクロトロン研究室

\*\*\* 東北大学サイクロトロン、ラジオアイソトープ センター

はじめに 低速陽電子ビームやスピン偏極陽電子ビームは陽電子顕微鏡や物性の研究などに新しい利用の可能性が大きいと考えられるが、強度の大きい陽電子放射体の点線源が必要となる。この目的に多くの陽電子放射性の同位体の利用が試みられたが<sup>1-3)</sup>、満足できる結果には至らなかった。<sup>18</sup>Fは<sup>18</sup>O H<sub>2</sub>の液体をサイクロトロンの陽子ビームの照射で製造することができ、キュリー量の生成が期待できる<sup>4)</sup>、気送管による移動も容易である。<sup>18</sup>Fはアニオンであるので炭素の陽極に捕集することができる<sup>5)</sup>ことが知られている。そこで黒鉛電極を用いて強度の大きい<sup>18</sup>Fの点状線源を作成する条件を検討して、この技術で所期の目的に十分な線源の作成が可能であると考えられるようになった。

実験 東北大学サイクロトロン ラジオアイソトープ センターのサイクロトロンの液体照射設備で<sup>18</sup>O H<sub>2</sub>を照射し、分割して水で約1 mCi/mlに希釈して、2.0 ppmの弗素の担体をNaFのかたちで加えた。電着槽は銅製で半径8 mmの半球型(容積1.0 ml)に整形して内面をロジウム鍍金した。電極は分光分析用高純度黒鉛を直径5 mm或いは3 mmの円柱に加工し側壁はポリエチレン膜で被服して電氣的に絶縁し断面を陽極として<sup>18</sup>F<sup>-</sup>を電着させることにした。黒鉛電極の他端は銅ネジを付けて定電圧電源からの電圧を供給した。試料溶液1 mlを電着槽に入れて電圧を70~110 Vまで10 V間隔に変化させ、時間は5分、10分、20分間で電着を行い、黒鉛電極の0.511 MeVのガンマ線を半導体測定器で測定し、試料溶液1 mlをAl箔上に乾燥させた標準と比較して電着効率を求めた。

結果と考察 得られた電着効率は次のとおりで、直径5 mmの電極の10分、20分の電着で50%以上の効率が得られている。この程度の電着効率が常に得られれば、<sup>18</sup>O水照射で得られた<sup>18</sup>Fの半分以上を陽電子線源として利用できることになる。<sup>18</sup>Fは黒鉛電極の極表面に無担体で着いていて、陽電子の放出は均一で放出率は高いと考えられる。

電着効率					電着で50%以上の効率が得られている。この程度の電着効率が常に得られれば、 <sup>18</sup> O水照射で得られた <sup>18</sup> Fの半分以上を陽電子線源として利用できることになる。 <sup>18</sup> Fは黒鉛電極の極表面に無担体で着いていて、陽電子の放出は均一で放出率は高いと考えられる。
	直径5 mm			直径3 mm	
	5分	10分	20分	10分	
70 v	24%				
80 v	22%	46%			
90 v	36%	53%	68%	27%	
100 v				23%	
110 v				33%	

1)Y. Itoh et al., Appl. Sur. sci. 85, 165(1995), 2)Y. Itoh et al., Appl. Sur. Sci.

116, 68(1997), 3)Y. Itoh et al., Proc. Riken Symposium P-1(1995),

4)Y. Itoh et al., RIKEN Accel. Prog. 31(1998),

5)Alexoff et al., Appl. Radiat. Isot. 40, 1 p1-6(1989)

FUJIWARA, I., ITOH, Y., IWATA, R., NOZAKI, T., GOTO, A.

