

## 講演発表

第2日 10月14日(木)

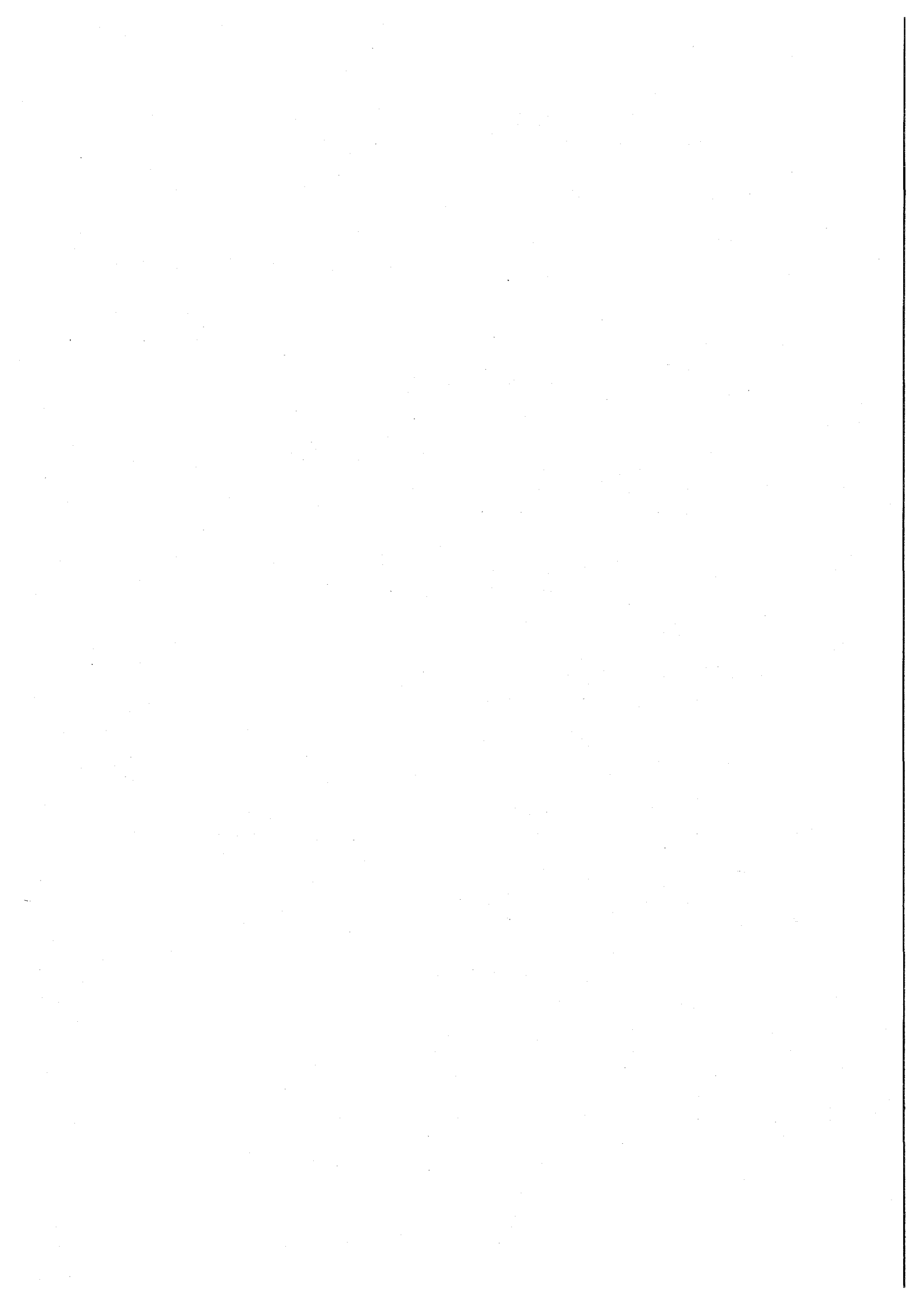
10:30 ~ 12:00

13:30 ~ 14:30

A会場(303室) 2A01 ~ 2A10

B会場(405室) 2B01 ~ 2B10

C会場(406室) 2C01 ~ 2C10



放射化学的手法を用いた4族、5族金属を内包した  
フラーレンに関する研究

(都立大院理) ○秋山和彦、末木啓介、兒玉健、菊地耕一、中原弘道、  
片田元己

<はじめに>

前回の本討論会において、我々はマルチトレーサー法を用いてトレーサー量における周期表第4族、第5族の金属フラーレンの生成を確認した。本研究ではさらにマクロ量に実験を拡大し、これらのフラーレンの分離・同定・物性等の知見を得ることを目的とした。

<実験>

- 1) 金属フラーレンの生成量： 酸化ハフニウム、酸化タンタルをそれぞれ、酸化ランタン及びグラファイト粉末に全金属：炭素原子数比が1:300となるように混合し、6φmm×100mmの棒状に加工した。これをアーク放電用の炭素電極として金属フラーレンを含むすすを作成した。1,2,4-トリクロロベンゼンを用い、このすすより溶媒に可溶なフラーレン成分を抽出した後、この溶媒を乾固して、粗フラーレン抽出物（以降「クルード」と呼ぶ）を得た。このクルードを立教大学原子力研究所 TRIGA II 原子炉にて熱中性子を6時間照射し放射化を行った。この放射化試料より放出される $\gamma$ 線をGe半導体検出器にて測定しクルード中の金属量を定量した。
- 2) HPLC 溶離挙動と成分同定： 酸化ハフニウム及びグラファイト粉末を用い金属：炭素原子数比が1:300となるように作成した炭素棒を用い、1)の方法でクルードを作成した。このクルードを一部、日本原子力研究所 JRR3M 炉にて熱中性子を8時間照射し放射化を行った。この放射化試料を5PBB及びBuckyprepカラムを用いてHPLCに展開し溶離曲線を作成した。この溶離曲線を元にしてクルードをHPLCに展開し、金属フラーレン由来の溶出ピークを分画、TOF/MSによりその成分の同定を行った。
- 3) 金属フラーレンの物性測定： 2)により同定を行った化学種については紫外可視近赤外領域における吸収スペクトルの測定、さらにESRの測定を行った。

<結果及び考察>

- 1)  $\gamma$ 線測定の結果、クルード中のHfの存在量はLaのそれに比べておよそ100分の1程度であることが分かった。Taについては検出限界以下となった。
  - 2) HfフラーレンのHPLC展開では、5PBBカラムでは35～45分に、Buckyprepカラムでは55分～65分にそれぞれ溶出ピークを持つことが分かった。この溶出ピークのTOF/MSによる化学種同定の結果、これらの溶出ピークは $\text{Hf}_2\text{C}_{80}$ によるものであることが分かった。
  - 3) 上記で同定した $\text{Hf}_2\text{C}_{80}$ について紫外可視近赤外吸収スペクトル測定の結果、511 nm、567 nm、668 nmに吸収を確認した。また、この試料のESR測定ではシグナルは観測されなかった。
- 上記の結果の詳細及び、同じ $\text{M}_2\text{C}_{80}$ 型の組成を持つ $\text{La}_2\text{C}_{80}$ との比較結果について会場にて報告する。

A Study of Metallofullerene encapsulating group 4 and 5 elements, by means of radiochemical technique.

Akiyama, K., Sueki, K., Kodama, T., Kikuchi, K., Nakahara, H., Katada, M.

(高エネ研<sup>1</sup>、東北大核理研<sup>2</sup>、NTT ホトニクス研<sup>3</sup>)○伊藤 寛<sup>1</sup>、大槻 勤<sup>2</sup>、榎本和義<sup>1</sup>、鹿野弘二<sup>3</sup>

## 【はじめに】

これまで高エネルギーの $\gamma$ 線や荷電粒子を有機化合物に照射することによって、核反応の結果生成する放射性的な  $^{11}\text{C}$  で標識された化合物を調製するという試みを続けてきている。フラレンや多環芳香族化合物(PAHs)では比較的容易に安定炭素と置き変わることが確認できた。通常行われている誘導体を付加させる方法ではなく、複雑な化合物そのものを標識できるために、トレーサーとしての有用であり、環境問題となっているこれら化合物のトレーサーにも役立つと考えられる。

フラレンでは 2 量体が容易に生成することが確かめられたが、多環芳香族化合物では同様なことが起こりうるのか、また  $^{13}\text{N}$  といったヘテロアトムを炭素骨格に導入できるのかについて今回さらに検討を行ったので報告する。

## 【実験】

$^{11}\text{C}$  標識化は、1) 東北大学電子ライナックにおいて、電子線(加速エネルギー 30MeV)を白金板に照射して発生する制動放射線を試料に照射し、 $^{12}\text{C}(\gamma,n)^{11}\text{C}$  反応を利用して行った。また 2) 東京大学 SF サイクロトロンにおいても、ホウ素からの  $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$  反応で生成する  $^{11}\text{C}$  を利用して行った。ホウ素粉末と試料を混合し、陽子 13MeV、1 $\mu\text{A}$  で 20 分間照射した。

SF サイクロトロンでは、有機試薬を直接 12MeV の重陽子で照射し、 $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{C}$  反応を利用して  $^{13}\text{N}$  標識化も試みた。図 1 に示すように、照射後、昇華分離し、さらに HPLC 分離を行った。分離には ODS カラムを用い、溶離液は 2 環式化合物に対しては、20mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /メタノール系、3、4 環式化合物に対しては、水/アセトニトリル系を用いた。グラジエント分離による分離の効率化を図った。分取カラム、分析カラムでそれぞれ流速は 6 および 2ml とした。化合物の検出は可視紫外分光器、放射能の検出は BGO 検出器を用いた。

## 【結果】

多環芳香族化合物(PAHs)の  $^{11}\text{C}$  標識化は比較的容易に起きることが確かめられた。また、電子ライナックおよびサイクロトロン照射で得られた化合物のラジオクロマトグラムの結果は殆ど類似しており、 $^{11}\text{C}$  標識化は、核反応で生成した  $^{11}\text{C}$  が反跳で一旦飛び出し、減速後他の安定炭素と置換することによって起きることが確かめられた。 $^{13}\text{N}$  標識化は安定炭素と置換することで無担体のピリジン系の標識化合物に変わるという意味で、興味深い。たとえば、ナフトールからオキシシンが生成する可能性が期待された。しかし、窒素置換は起こるものの、炭素の場合に比べると起こりにくいことが確かめられた。とくに、水酸基などの置換基を持つ化合物では生成しなかった。

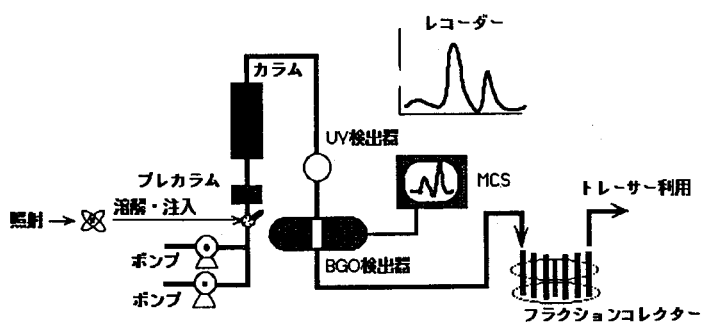


図 1. 標識化合物の HPLC 分離、検出システム

Production of  $^{11}\text{C}$  and  $^{13}\text{N}$  labeled polycyclic aromatic hydrocarbons using nuclear recoil reaction

ITO, Y., OHTSUKI, T., MASUMOTO, K., SHIKANO, K.

## 亜鉛欠乏マウスにおける微量元素の取り込み

( 静岡大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup> )○大山拓也<sup>1</sup>・吉田 努<sup>1</sup>・岩間 基訓<sup>1</sup>・矢永誠人<sup>1</sup>・野口基子<sup>1</sup>・  
大森 巍<sup>1</sup>・蛭沼 利江子<sup>2</sup>・榎本 秀一<sup>2</sup>

## 【緒言】

我々は、食餌中の亜鉛を欠乏させた餌、または正常餌を与えて一定期間飼育したマウスの各臓器および組織中の微量元素について、中性子放射化分析により定量をおこなってきた。これまでに亜鉛欠乏マウスでは、骨および脾臓中の Zn 濃度が減少し、分析したすべての臓器および組織中の Co 濃度が高まる等の結果が得られている。これら元素の挙動を理解する手がかりとして、本研究ではマルチトレーサー法を用い、亜鉛欠乏時における種々の金属イオンの体内挙動、各臓器および組織への取り込みを調べるとともに、放射化分析による定量結果と比較することとした。

## 【実験】

理研リングサイクロトロンにて、<sup>12</sup>C または <sup>14</sup>N を照射した Ag ターゲットよりマルチトレーサー生理食塩水溶液を調製し、これを投与液とした。

8 週齢の ICR 系雄マウスを二群に分け、一群には亜鉛欠乏餌とミリポア水を与え、他の一群には対照餌（正常餌）およびミリポア水を与え、それぞれ 3 週間飼育した。これらのマウスにマルチトレーサー生理食塩水溶液を腹腔内に投与した。

投与 6, 24, 72 時間後に 9 つの臓器および組織（脳、肝臓、腎臓、脾臓、膵臓、骨格筋、骨、精巣、毛と皮膚）を摘出し、γ線スペクトロメリーをおこなった。

## 【結果と考察】

本実験では Be, Sc, V, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Ru, Rh の 15 種類の元素の生体内挙動を追跡することができた。Fig. 1 に骨における Zn の取り込みの様子を示した。投与から 24, 72 時間後では、亜鉛欠乏マウスの骨への取り込み率は対照マウスに比べ、著しく低いものであった。我々は亜鉛欠乏マウスの骨中の亜鉛濃度が減少したのは、骨から他の臓器および組織に Zn が供給されるためと考えているが、取り込み率が低いというトレーサー実験の結果は、放射化分析の結果と一致するものと思われる。一方、Fig. 2 に見られるように、亜鉛欠乏マウスの肝臓における亜鉛の取り込み率は有意に上昇していた。これに対し、放射化分析の結果は、両マウスの間に差がないか、あるいは亜鉛欠乏マウスでやや濃度が低いというものであった。これらのことは、単に骨から Zn が供給されるのみでなく、新たに体内に入った Zn も積極的に取り込むことを示しているものと思われる。

Co 取り込み率は各臓器および組織において両マウスに差がなく、放射化分析の結果とは大きく異なっていた。

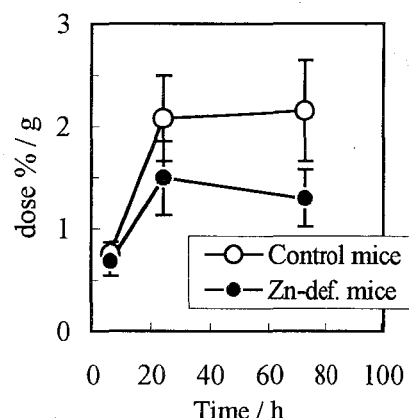


Fig. 1 Uptake rate of Zn in bone

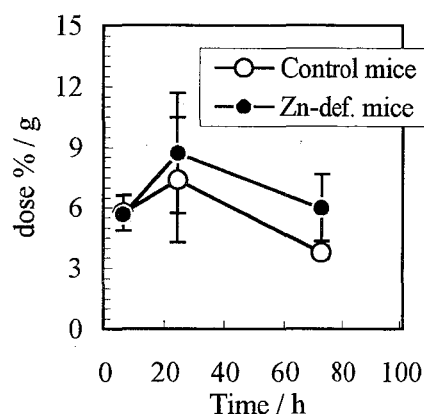


Fig. 2 Uptake rate of Zn in liver

Uptakes of trace elements in organs and tissues of Zn-deficient mice

Ohyama, T., Yoshida, T., Iwama, M., Yanaga, M., Noguchi, M., Omori, T., Hirunuma, R., Enomoto, S.

TBP を含む超臨界 CO<sub>2</sub> と硝酸水溶液間のウラン(VI)の分配平衡  
(原研) ○目黒義弘、吉田善行、磯 修一

【緒言】 超臨界 CO<sub>2</sub>(SF-CO<sub>2</sub>)を有機溶媒のかわりに媒体として用いる水溶液中の金属の抽出法は、有機溶媒を用いない、地球環境に優しい手法であり、また、CO<sub>2</sub>の取り扱いや再利用が容易であるなどの特色を有する<sup>1)</sup>。特色の中でも特に、水溶液と SF-CO<sub>2</sub>間の金属の分配比が圧力に強く依存するので、圧力を変えることで目的金属の抽出効率や選択性を制御できる新しい概念の抽出法が展望できる。本研究では、リン酸トリブチル(TBP)を含む SF-CO<sub>2</sub>と硝酸水溶液間の、U(VI)の分配比を種々の圧力で求め、SF-CO<sub>2</sub>中での TBP 及び U(VI)-TBP 錯体の溶媒和挙動とそれらの二相間分配との相関を理論式化することによって、分配比の圧力依存性の理論的解析を試みた。

【実験】 装置はシリンジポンプ(ISCO, 260D)、ステンレス製抽出容器及び捕集容器(JASCO)、攪拌機、恒温水槽等で構成した<sup>1)</sup>。抽出容器(全容 50 ml)中に U(VI)を含む硝酸溶液(25 ml)をとり、シリンジポンプを用いて TBP を含む SF-CO<sub>2</sub>を抽出容器に注入後、所定の圧力、温度で攪拌した。抽出平衡に達した後、水溶液の一部をすばやく捕集容器(5 ml)に採取した。捕集した水溶液中のウラン濃度を求め、これと初期濃度から分配比( $D$ )を計算した。

【理論】 (i)水相と SF-CO<sub>2</sub>相間の溶質 A の分配定数( $K_D$ )は、両相中の溶質-溶媒相互作用によって決まる部分分配定数 $\chi_{D,solu-solv}$ と、両相中の溶媒-溶媒相互作用によって決まる部分分配定数 $\chi_{D,solv-solv}$ の和として表せる((1)式)。(ii)  $\chi_{D,solu-solv}$ は両相中の溶質 A の溶媒和錯体の活量の比で表せる((2)式)。ここで  $m$  と  $n$  は溶媒和錯体中の溶媒分子の数。(iii)  $\log K_{D,A} = \log \chi_{D,solu-solv} + \log \chi_{D,solv-solv}$  (1)  
各相中の溶媒和錯体生成反応は、(3)式で表せる(平衡定数  $K_{f,SSC}$ ; 圧力に依存しない)。(iv) 水相中の  $\chi_{D,solu-solv}$  は圧力に依存しない。SF-CO<sub>2</sub>中の CO<sub>2</sub>の活量は CO<sub>2</sub>の密度( $\rho$ )で表せる。従って、(1)~(3)式から、 $K_D$ と CO<sub>2</sub>の  $\rho$ との関係式(4)式が導ける。 $Q$ は圧力に依存しない定数である。  
 $\chi_{D,solv-solv} = \frac{[A(CO_2)_m]}{[A(H_2O)_n]}$  (2)  
 $A + m CO_2 \xrightleftharpoons{K_{f,SSC I}} A(CO_2)_m$  (3-1)  
 $A + n H_2O \xrightleftharpoons{K_{f,SSC II}} A(H_2O)_n$  (3-2)  
 $\log K_{D,A} = m \log \rho + Q$  (4)

【結果と考察】  $2 \times 10^{-3}$  M UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を含む 3 M HNO<sub>3</sub>と 0.31 M TBP を含む SF-CO<sub>2</sub>を用いて、10 - 40 MPa、40 - 80 °Cにおける UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の  $D$ を測定した。 $D$ は圧力の上昇とともに減少し、 $\log D$ と  $\log \rho$ の間に(5)式で表せる直線関係が観察できた( $a, b$ は定数)。直線の傾きは温度に依存せず、 $-2.7 \pm 0.4$ であった。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の抽出化学種は UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub>であり、 $D$ は TBP の二相間分配定数  $K_{D,TBP}$ 、U(VI)-TBP 錯体の二相間分配定数  $K_{D,U-TBP}$ 、水相中の U(VI)-TBP 錯体の生成定数  $K_{f,U-TBP}$ を用いて(6)式で表せる。ここで、 $K_{f,U-TBP}$ は圧力にほぼ依存せず、水相中の硝酸イオン濃度及び SF-CO<sub>2</sub>中の TBP 濃度も圧力によらず一定である<sup>2)</sup>ので、(6)式の  $K_{D,TBP}$ 及び  $K_{D,U-TBP}$ に(4)式を代入して(7)式が導ける。ここで  $R$ は圧力に依存しない定数である。この関係は(5)式と合致する。このことから、SF-CO<sub>2</sub>抽出における金属の抽出平衡の圧力依存性は、抽出剤及び抽出錯体に溶媒和している CO<sub>2</sub>分子数によって決まると結論した。実測された直線関係の傾きが負であることは、U-TBP 錯体に溶媒和している CO<sub>2</sub>分子数が TBP に溶媒和している CO<sub>2</sub>分子数の2倍より2~3個少ないことによる。金属錯体に溶媒和している CO<sub>2</sub>分子数が金属の種類ごとに異なれば金属イオンに固有な直線の傾きが得られ、圧力を変えることで金属間相互の分離の選択性を向上できる。

## 参考文献

- (1) Meguro, Y. et al., *Radiochim. Acta*, **75**, 185, 1996.  
(2) Meguro, Y. et al., *Anal. Chem.*, **70**, 1276, 1998.

Distribution equilibrium of uranium(VI) between supercritical CO<sub>2</sub> containing tributyl phosphate and nitric acid solution  
Meguro, Y., Yoshida, Z., Iso, S.

塩酸-メタノール混合系におけるユウロピウム(III)及びキュリウム(III)の陽イオン交換挙動と水和状態の相関

(静岡大<sup>1</sup>、原研<sup>2</sup>)○有阪 真<sup>1</sup>、加藤 義春<sup>2</sup>、木村 貴海<sup>2</sup>、菅沼 英夫<sup>1</sup>、吉田 善行<sup>2</sup>

【緒言】アクチノイド[An](III)とランタノイド[Ln](III)の相互分離は、化学的性質が類似するため非常に困難である。それらの相互分離が初めて行われたのは、高濃度塩酸系における陽イオン交換であった。また、この系にアルコールを添加すると、これらの分配係数( $K_d$ )は増大することが知られている。本研究では、溶液及び樹脂中のEu(III)とCm(III)の発光寿命の測定からそれらの内部水和数( $N_{H_2O}$ )を求め<sup>(1)</sup>、第1配位圏の溶媒和状態と $K_d$ との相関を調べることで、陽イオン交換挙動におけるアルコールの役割について検討した。

【実験】強酸性陽イオン交換樹脂としてBIO-RAD社製AG50W×8(交換基:  $-SO_3^-$ )を用い、アルコールとしてはメタノールを用いた。Eu(III)及びCm(III)の上記の樹脂に対する $K_d$ は、 $[HCl] = 0-11.7 M$ 、 $[MeOH] = 0-60 vol\%$ において<sup>152</sup>Eu及び<sup>244</sup>Cmトレーサを用いて測定した。また、発光寿命測定試料は、 $[Eu] = 1.0 \times 10^{-3} M$ 、 $[Cm] = 1.0 \times 10^{-6} M$ 及び固液比 $0.4 g/cm^3$ に調製した。試料の励起にはエキシマ(XeCl)/色素レーザーを用い、その発光を光電子増倍管とデジタルオシロスコープで測定した。また、発光スペクトルの測定もマルチチャンネル光検出器により同時に行った。

【結果・考察】分配係数( $K_d$ ): 塩酸 / 水系(以下塩酸系)における $K_d$ は塩酸6M以上で両イオンに違いが現れ、 $K_d(Eu) > K_d(Cm)$ であった。塩酸 / メタノール-水混合系(以下、混合系)では、同じ酸濃度で比較すると、メタノールの添加(60 vol%)により $K_d$ は共に約1桁増加したが、実験を行った範囲ではイオンによる差はなかった。溶液中での $N_{H_2O}$ (Fig.1にEu(III)の結果を示す): 塩酸系で得られた $N_{H_2O}$ はEu(III)では酸濃度によらずほぼ一定(9)であったのに対し、Cm(III)では酸濃度6M以上で徐々に約7まで減少した。酸濃度4Mの混合系では、メタノールの添加(60 vol%)により $N_{H_2O}$ は共に約1減少した。同時に測定したEu(III)の発光スペクトルには、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 1, 2, 4)$ 遷移のピークが見られた。配位環境の変化に鋭敏な $J = 2$ の遷移を金属イオンの状態変化の指標として解析したところ、メタノールの添加によりEu(III)と $Cl^-$ との相互作用が増大することがわかった。

樹脂中での $N_{H_2O}$ (Fig.1参照): 塩酸系におけるEu(III)とCm(III)の $N_{H_2O}$ は、酸濃度の増加に伴って共に徐々に減少した(8→5)。同じ酸濃度での混合系における $N_{H_2O}$ は、メタノールの添加(60 vol%)によりさらに約3減少した。発光スペクトルを同様に解析したところ、メタノールの添加によりEu(III)と $SO_3^-$ 基との相互作用が増大することがわかった。

【結論】以上の結果から我々は、陽イオン交換におけるメタノールの添加は、溶液中における金属イオンと $Cl^-$ との相互作用の増大(吸着の減少)及び樹脂中における $SO_3^-$ 基との相互作用の増大(吸着の増大)を促進し、それらの結果として $K_d$ が増加するものと推定した。

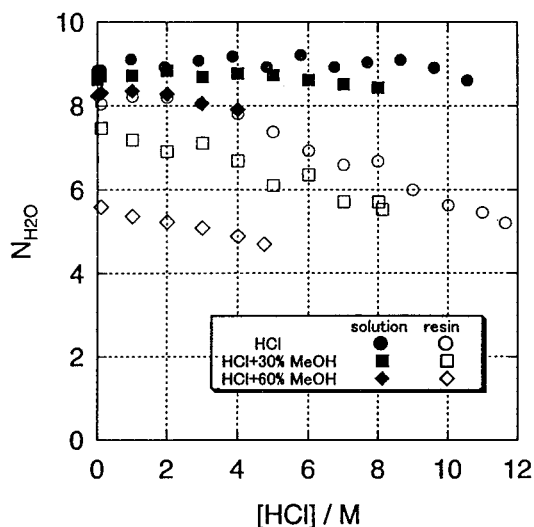


Fig.1  $N_{H_2O}$  of Eu(III) in AG50W×8 / HCl-MeOH system.

【参考文献】(1) T. Kimura et al. *Journal of Alloys and Compounds* 271-273 (1998) 719-722.

Correlation between the cation exchange behavior and the hydration structure of Eu(III) and Cm(III) in hydrochloric acid-methanol system

Arisaka, M., Kato, Y., Kimura, T., Sukanuma, H., Yoshida, Z.

古い  $^{252}\text{Cf}$  中性子線源からの  $^{248}\text{Cm}$  の分離 (1)

(新潟大理・東北大金材研<sup>1)</sup>) ○加治大哉, 金子哲也, 工藤久昭,  
原光雄<sup>1</sup>, 鈴木吉光<sup>1</sup>, 渡部信<sup>1</sup>, 三頭聰明<sup>1</sup>

## 緒言

我々は、これまで発見されているものより中性子過剰な超アクチノイド元素の新同位体合成を行うとともに、超アクチノイド元素の化学的性質を解明することを目的としている。これらの元素合成のために必要なターゲットの1つとして、 $^{248}\text{Cm}$  の使用を考えている。 $^{248}\text{Cm}$  は国内で製造されていないため、海外からの輸入に頼らなければならない状況にある。そこで、我々は古い  $^{252}\text{Cf}$  密封中性子線源からの  $^{248}\text{Cm}$  の化学分離実験を行い、国内における  $^{248}\text{Cm}$  ターゲット作成の可能性について検討を行ったので報告する。

## 実験方法

東北大学金材研所有の10半減期を越える2つの  $^{252}\text{Cf}$  密封中性子線源(ウランの濃縮度測定用)を用いて、図1に示すような流れで破線の範囲まで化学分離を行った。各分離段階における核種の同定・定量は、HPGe検出器を用いた  $\gamma$  線スペクトロメトリーおよび SSDを用いた  $\alpha$  線スペクトロメトリーによって確認した。

## 結果・考察

ステンレス管に封入された  $^{252}\text{Cf}$  密封中性子線源を解体し、4本の1mm  $\phi$  x 13mm (計293.9mg) Cf-Pd合金を取り出した。取り出した Cf-Pd合金を HPGe 検出器で直接測定した結果を図2に示した。図からも明らかのように、 $^{252}\text{Cf}$  より寿命の長い  $^{249}\text{Cf}$ 、 $^{251}\text{Cf}$  のピークが顕著に見られることがわかった。すなわち、この種の  $^{252}\text{Cf}$  密封中性子線源は、同位体分離がなされていないことを示している。これらの核種は  $\gamma$  放射体であるので Cf の化学分離実験のトレーサーとして有用である。

今回の発表では、我々が用いた化学分離方法およびこの種の  $^{252}\text{Cf}$  密封中性子線源からの  $^{248}\text{Cm}$  ターゲット作成の可能性について詳細に報告する。また、Cf 同位体比からこの線源の生成条件を求め、 $^{252}\text{Cf}$  線源の生成に関して記されている文献<sup>1)</sup>と比較・検討した結果についても報告する予定である。

## 参考文献

1) *Transplutonium Elements-Production and Recovery*, American Chemical Society (1981)

Chemical separation of  $^{248}\text{Cm}$  from old  $^{252}\text{Cf}$  neutron sources (1)

Kaji, D., Kaneko, T., Kudo, H., Hara, M., Suzuki, Y., Watanabe, M., Mitsugashira, T.

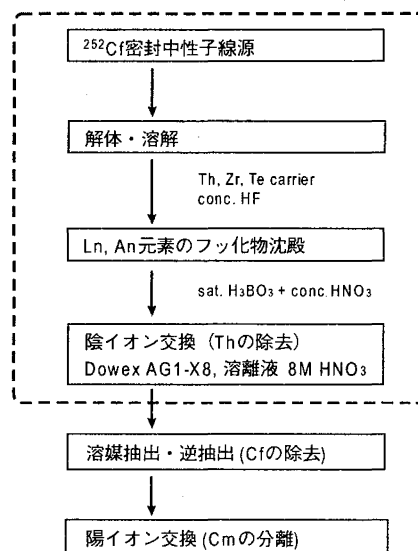


図1:  $^{252}\text{Cf}$ 密封中性子線源からの  $^{248}\text{Cm}$  の化学分離の概略

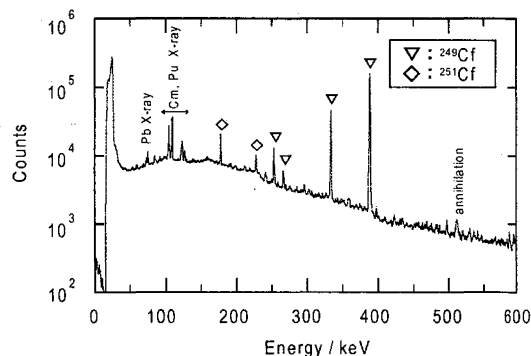


図2: 取り出した Cf-Pd 合金の  $\gamma$  線スペクトル



(\*新潟大院自、\*\*京大原子炉、\*\*\*新潟大理)

○藤田 博喜\*、長谷 博友\*\*、橋本 哲夫\*\*\*

## 1. はじめに

石英と電離放射線との相互作用の結果の一つとしてルミネッセンス現象があり、石英中の不純物や欠陥を探る手法として有効であるのみならず、年代測定や被熱測定等に利用されている。石英からの熱ルミネッセンス(TL)は青色 TL(BTL)と我々の研究室ではじめて見出した赤色 TL(RTL)の2種類の発光として観測される。これまでの研究から、石英の BTL の発光原因は、石英中の Si と置換した Al に関連した正孔 (Al センター) と準安定状態に捕獲された電子との再結合によるものと提案されている。しかし、不純物としての Al 含有量だけでは産地の異なる石英粒子毎の線量応答性の違いなどを説明できないうえ、単結晶の石英において Al 含有量と BTL の負の相関関係が見出されている<sup>1)</sup>。さらに、RTL を示す石英粒子は火山灰関連地層から普遍的に見出されており、これらの TL 発光色における差異の原因を含めて TL の詳しい発光機構はまだ分かっていない。そこで本研究では、主として電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて TL 発光機構を解明するため、アニールによる Al センターや水素ラジカルや室温で観測されるセンターと TL との関係、更にそれらの線量応答性の変化について調べた結果について報告する。

## 2. 実験

様々な産地からの石英に 400~1000°C 間を 100°C 毎で 24 時間熱処理し、以下の実験を行なった。150~250 $\mu\text{m}$  に粉碎した石英粒子に対し、液体窒素中で  $\gamma$  線を 20kGy 照射し、その温度を保持したまま ESR 測定を行ない、Al センターと水素ラジカル信号を観測した。その後、一度室温に戻し信号の観測を行なった後、再度液体窒素温度で ESR 測定を行ない、信号強度の変化を調べた。ESR 測定後の試料は、TL 強度の測定に用いた。

更に、液体窒素温度と室温で照射線量を変えて上記と同様の観測を行なった。

## 3. 結果と考察

石英の熱処理実験からは、800°C 以上の熱処理により BTL 強度が急激に上昇する傾向が確認された。液体窒素温度照射した水素ラジカルは熱処理温度 800°C までは BTL と同様に増加傾向を示したが、900°C と 1000°C の熱処理試料からは殆ど検出されないという興味深い結果が得られた。

一方、77K で照射し測定した Al センターは熱処理温度に対し直線的に増加していたが、いったん室温に戻した後、再度液体窒素温度で測定した Al センターは BTL 強度の上昇曲線と同様に 800°C 以上の熱処理温度により急激に増加する傾向を示した。

以上の事から、放射線照射によって石英中に生じた水素ラジカルが BTL の原因である Al センターを減少させることがわかった。

RTL を示す石英の熱処理実験からは、ESR 測定において室温で観測されるセンターと RTL 強度の傾向が類似していることが見出された。この室温で観測されるセンターの同定結果についても報告する。

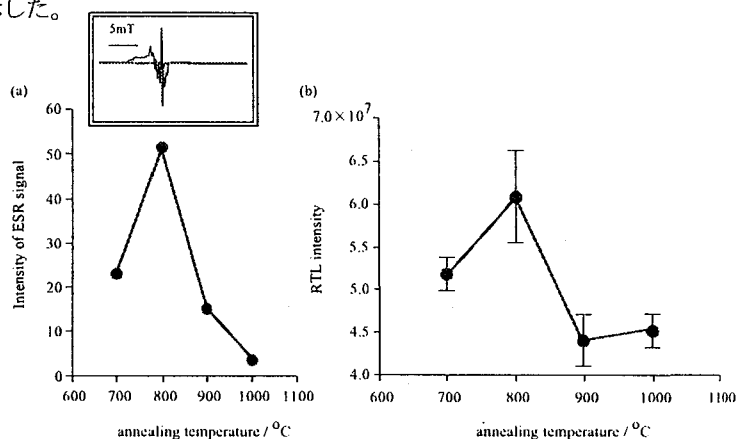


Fig. 1 The effect of annealed quartzes (Medeshima) irradiated at 77K  
(a) Intensities of ESR signal observed at room temperature  
(b) Correlation of Red-TL intensities of quartzes

## 参考文献

- 1) Hashimoto T. et al., Radiat. Meas., 27, 243-250 (1997)

Some Kinds of Defects Affecting TL-Properties and Radiation-Induced Phenomena on Quartzes

○Fujita, H., Hase, H., Hashimoto, T.

焼成考古遺物からの放射線誘起ルミネッセンス現象の  
被熱温度と産地依存性

(新潟大院自然、新潟大理\*) ○西山 笑子、柳川 祐次\*、橋本 哲夫\*

## 【はじめに】

鉱物と放射線との相互作用の結果として、放射線照射直後の燐光であるアフターグロー (Afterglow、以下AG) や、照射後の加熱により観察される熱ルミネッセンス (Thermoluminescence、以下TL) などの各種放射線誘起ルミネッセンスが観測される。これまで当研究室ではこれらのルミネッセンスを市販のカラーフィルムを用いることにより、カラー画像として観察することを可能とし、報告してきた。中でも放射線照射直後の薄片試料をカラーフィルムに直接押し当てることによって得られるアフターグローカラー画像 (Afterglow color image、以下AGCI) が、鉱物の種類や被熱温度に依存して多彩な発光パターンを示すことを見いだしてきた<sup>1)</sup>。さらに、土器片や須恵器片などの焼成考古遺物からも多彩な発光が得られており、AGから有用な考古学的情報を得ることができると考えられた。そこで本研究では、いくつかの産地の須恵器片や現在の陶磁器の原料からAGCIを撮影し、得られたフィルム上の画像をより定量的に扱うためにパソコンを使用したカラー画像解析を行うことで、焼成考古遺物の被熱温度や産地の推定の可能性を検討した。また、薄片試料からの赤色TL強度を測定し、AGCIの結果と組み合わせることで更なる考古学的情報の検討を行った。

## 【実験】

試料は、滝寺古窯 (新潟県上越市) で採取した粘土や、現在の陶磁器用原料として用いられているいくつかのカオリン鉱物と粘土などの粒子試料、また、いくつかの産地の須恵器薄片を用いた。人工的にX線を約3.5kGy照射した後、暗袋中でカラーフィルム (ISO800) の感光面に試料を直接押し当てることにより、AGCIを撮影し、現像は通常の現像店で行った。今回の実験では、得られた画像をネガからフィルムスキャナーで取り込み、RGB (赤、緑、青) 値の割合を用いてカラー画像解析を行った。

また、天然または人工的に放射線を照射した薄片試料 ( $\phi 9.4\text{mm}$ ) について、定速昇温 ( $1^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) のヒーター上に試料をセットし、赤色TLの測定を行った。

## 【結果・考察】

須恵器片におけるAGの発光量は、X線照射時間4分以降で安定になる傾向を示した。そのため、照射時間5分におけるAGCIの撮影を行ったところ、以下の結果が得られた。

滝寺古窯の粘土のAG発光色は、熱処理温度400~1000°Cにおいて、熱処理温度の上昇にともない、本来の青色成分から赤色成分の割合が増大する傾向が得られた。焼結が進む (1100~1200°C) と、その割合がほぼ一定になる傾向を示した。このことから、AGCIを用いて被熱温度の推定が可能であることが示唆された。

また、現在の陶磁器の原料は含まれる鉱物ごとに異なるAG発光色を示した。これらのことから被熱温度が同一で、焼結の進んだ試料であれば、AGCIから胎土や陶土などの違いが判断できることがわかった。実際にいくつかの産地の須恵器からのAGCIを撮影したところ、産地によっては明らかに異なるAG発光色を示すものもあった。同じAG発光色を示した産地についても、カラー画像解析を行った結果、産地ごとにRGB値の大まかな分布群の形成を示した。

以上の結果から、放射線誘起ルミネッセンス現象を用いて、被熱条件の推定や産地推定が可能であることがわかった。

## 参考文献

- 1) Hashimoto et al., Radiat. Meas. 24, 227-237 (1995)

Dependence of Origins and Thermal History on Properties of Radiation-Induced Phenomena from Burnt Relics  
Nishiyama, E., Yanagawa, Y., Hashimoto, T.

【はじめに】 液体シンチレーション法( $\alpha$ -LS)は内部計数法であるため、 $\alpha$ 線計測での検出効率はほぼ100%となる。当研究室では、極微量の天然放射性核種の同定定量のため、液体シンチレーションカウンター( $\alpha$ -LSC)の高検出効率に着目し、シンチレーションパルスの発生時間の時間間隔分布を利用したパルス時間間隔解析(TIA)を組み込むことで、 $\alpha$ 放射体の簡便な検出定量法の開発を行ってきた<sup>1)</sup>。

考古学的に貴重な試料を用いての熱ルミネッセンス(TL)年代測定においては、出来る限り少量の試料から、天然放射性核種由来の年間線量と、抽出した石英粒子からの天然蓄積 TL を見積もる必要がある。そこで本研究では、高検出効率である $\alpha$ -LSとTIAを併用し、考古学試料中の微量天然放射性核種の見積もりを試みた。一方、石英粒子は放射性核種をほとんど含まないため、同一の試料からの放射性核種を含む成分と石英粒子の分離と、それに引き続く放射性核種の定量、抽出精製した石英粒子からの天然蓄積 TL 測定を検討し、出来るだけ少量の試料からの TL 年代測定の可能性を追求した。

【実験】 試料には奈良市新薬師寺瓦片等の焼成考古遺物を用いた。試料を酸溶解し、溶液と残渣成分に分離した。残渣成分にSPT重液分離を適用し、純粋な石英粒子を抽出した。石英粒子以外の残渣成分は完全に溶液化した後、先の溶液と合わせ、天然放射性核種の定量に用いた。溶液の一部を原子吸光法で測定し、K濃度と同位体比から<sup>40</sup>Kの濃度を求めた。天然壊変系列核種は、<sup>225</sup>Ra(Np系列)を収率トレーサーとして用い、Ra同位体を化学分離した後、抽出シンチレータ(ETRAC, RADAEX $\alpha$ )で抽出分離した。引き続き波形弁別(PSD) $\alpha$ -LSC(ORDELA, PERALS Spectrometer 8100AB)で $\alpha$ スペクトルの測定を行うとともに、パルスの発生時間を記録した。

抽出した石英粒子は天然蓄積 TL を測定し、従来 TL 年代測定で行っている調製法で得た石英粒子の結果と比較した。

【結果と考察】 図に $\alpha$ スペクトルの結果を示す。Ra抽出直後と数日放置後の2回の測定から、U・Th・Np各系列を評価した。U系列は<sup>226</sup>Raの単一ピークが得られるため $\alpha$ スペクトルから、Th・Np系列は $\alpha$ スペクトルとTIAの両面から、それぞれのRa同位体の同定定量のための解析を行った。重液分離を用いて、石英粒子以外の残渣成分を全て溶液化することで、同一の試料から放射性核種と石英粒子をほぼ完全に分離することができ、放射性核種の十分正確な見積もりが可能となることがわかった。

本方法で抽出した石英粒子も天然蓄積 TL に減衰がなく、TL年代測定に使用可能であることがわかった。

1) HASHIMOTO *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 615-629 (1999)

Determination of natural radioactivities using alpha liquid scintillation counting combined with pulse time interval analysis and its application

Komatsu, Y., Saito, Y., Hashimoto, T.

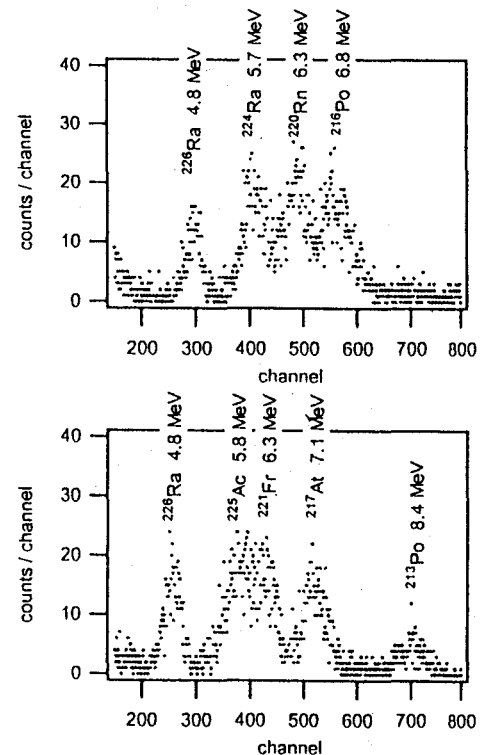


Figure 2 Alpha liquid scintillation spectra from roof tile piece of Shin-yakushiji Temple. Measurement time was 100000 sec. (a) Immediately after Ra extraction. (b) 18 days after Ra extraction.

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

【はじめに】 第四紀年代測定法の一つである熱ルミネッセンス (TL) 年代測定法の石英粗粒子法においては、測定試料となる石英粒子として径 0.1mm 程度のものが、土器のような考古学的試料から多く得られるため、一般に用いられている。しかし、地質学的試料を TL 年代測定の対象とした場合、径 0.1mm というような石英粒子は少なく、むしろそれより径の大きい粒子の方が多く含まれることがほとんどである。そこで、地質学的試料 (火山灰) より抽出された様々な粒径の石英粒子を用いて、天然蓄積線量および RTL 年代値の粒径依存性を比較・検討した。

【実験】 長野県大岡村聖山高原において露出する大町 APm テフラ群と呼ばれる 5 枚の火山灰層のうち、最上位に分布する A5Pm を試料とした。採取試料は洗浄、酸アルカリ処理、磁気分離の順に処理を行った。次に SPT 重液を用いて“はさみうち法 (安田ほか, 1998)”で分離された試料を、約 15% フッ酸で 2 時間エッチングを行った。ふるい分けにより 125 $\mu$ m $\sim$ 2mm 径の部分を 7 段階の粒径に分け、手選により石英試料とした。ここでは付加線量法を採用し、 $\gamma$ 線を照射しない天然試料の他に、天然試料に既知線量の  $\gamma$ 線を段階的に照射した試料を用意し、TL 測定に供した。

TL 測定前に熱ルミネッセンスカラー写真 (TLCI) を撮影したところ、Hashimoto *et al.* (1986) 等により指摘されているように火山岩起源の石英粒子に特有な赤色 TL (RTL) が顕著に認められたため、RTL の測定により天然蓄積線量を評価した。

また、全岩試料の  $\gamma$ 線スペクトロメトリーによって U $\cdot$ Th $\cdot$ K<sub>2</sub>O 濃度を定量し、宇宙線量 $\cdot$ 含水比等を考慮に入れて年間線量を評価した。

【結果と考察】 石英粒径に対する天然蓄積 RTL を Fig.1 に示す。天然蓄積 RTL は、粒径が小さくなるにつれて一定値に収束するように見える。これは、石英粒径が大きいほど外部放射線としての  $\beta$ 線の寄与が減衰することを示しており、年代測定においては石英粒径に見合った  $\beta$ 線の減衰補正の必要性が再確認された。また、0.25 $\sim$ 0.5mm の粒径では粒径毎の天然蓄積線量および RTL 年代値のいずれも一定値に収束する傾向が見られ、その収束値を採用した。得られた RTL 年代値は層位にも他の放射年代値にも符合した。これにより地質学的試料を用いる場合、試料の粒度分布 $\cdot$ 試料調製後の石英収集量や十分な RTL 強度を考慮に入れると、やや粒径の大きい 0.25 $\sim$ 0.5mm の石英を測定対象とするのが最適であると言える。

#### <参考文献>

- 1) 安田ほか(1998): *ESR 応用計測*, vol.14, p.37
- 2) Hashimoto *et al.* (1986): *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, vol.11, p.229-235

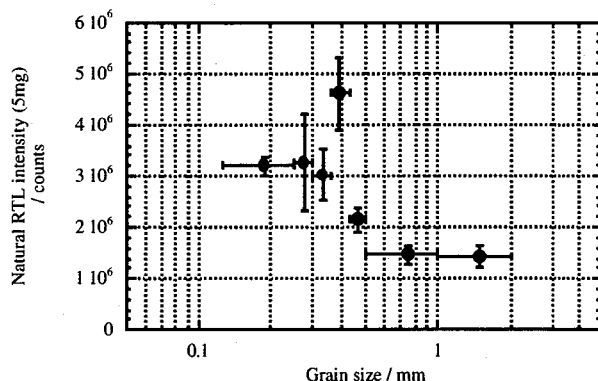


Fig.1 Relationship between quartz grain sizes and natural RTL intensities.

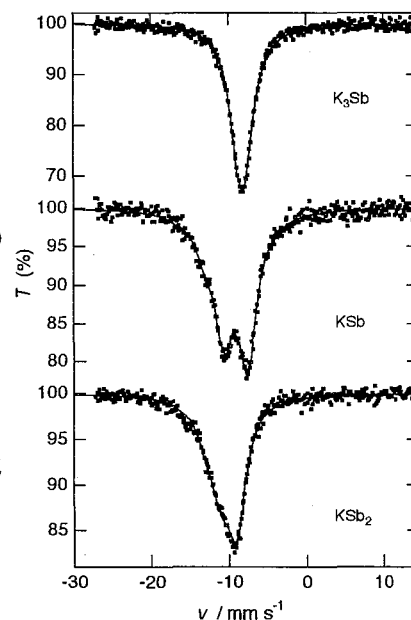
Yasuda, K., Hashimoto, T.

(東邦大理) ○高橋 正、竹田満洲雄

pブロック元素の化合物は、dブロックやfブロック元素の化合物と比べるとはるかに多様な構造をとる。その一つの例が、アルカリ金属やアルカリ土類金属と重いpブロック元素との金属間化合物である。この化合物はしばしばZintl化合物（もしくはZintl相）とよばれ、金属とイオン結晶の中間的な性質を持つ。Zintl化合物においては、pブロック元素が集合してらせん鎖やzig-zag鎖、puckered層などを形成する傾向があり、興味深い原子価を持つ。さて、Na-SbおよびK-Sbの二成分系には、MSb, M<sub>3</sub>Sb, KSb<sub>2</sub>などの相が存在することが知られている。これらの化合物の<sup>121</sup>Sbメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

**実験** Zintl化合物は酸素と水に極めて敏感なので、合成とメスバウアースペクトルの調製は、すべて不活性雰囲気下でおこなった。MSb, M<sub>3</sub>Sb (M = Na, K), KSb<sub>2</sub>のいずれも、化学量論比の金属をアルミナ管中、N<sub>2</sub>/Ar雰囲気下で加熱して得た。得られた化合物は、XRDにより同定した。粉末にした試料をワセリン中に分散させてから試料ホルダーにつめて、<sup>121</sup>Sbメスバウアースペクトルを20 Kで測定した。

**結果・考察** K<sub>3</sub>Sb, KSb, KSb<sub>2</sub>の<sup>121</sup>Sbメスバウアースペクトルを、図に示す。NaSbはKSbに、Na<sub>3</sub>SbはK<sub>3</sub>Sbと本質的に同じスペクトルを与えた。図から明らかなように、M-Sbの組成により著しく異なるスペクトルが得られた。K<sub>3</sub>Sbの異性体シフト ( $\delta$ ; 20 KのInSb基準) は、0.34 mm s<sup>-1</sup>、四極結合定数 ( $e^2qQ$ ) は-1.3 mm s<sup>-1</sup>であった。 $e^2qQ$ は実質的に0 mm s<sup>-1</sup>であり、Sbの三つのp軌道が等しく占有されていることを示している。これはK<sub>3</sub>Sbの結晶が、K<sup>+</sup>とSb<sup>3-</sup>からなるイオン結晶と見なすことができることとよく一致している。すなわち、K<sub>3</sub>SbのメスバウアースペクトルはXeと等電子構造のSb<sup>3-</sup>のスペクトルと見なすことができる。これに対して、KSbは $\delta = -0.79$ ,  $e^2qQ = 18.8$  mm s<sup>-1</sup>と大きな $e^2qQ$ を持つ。KSbは結晶中でSb原子が連結してSb<sup>-</sup>のらせん鎖を形成している。Sb<sup>-</sup>はTeと等電子 (Teがらせん構造をとることはよく知られている)であり、二つの孤立電子対が存在する。KSbが大きな $e^2qQ$ をもつのは、この孤立電子対による大きな電場勾配が存在するからである。これは、単体のテルルの<sup>125</sup>Teスペクトルが大きな四極分裂をもっていることと、よく対応している。KSb<sub>2</sub>には2配位と3配位の二つのアンチモンのサイトが存在する。メスバウアースペクトルでは、この二つを識別できないが、線幅が2.63 mm s<sup>-1</sup>とやや広めなのはこのためである。 $\delta = -1.70$ ,  $e^2qQ = 14.3$  mm s<sup>-1</sup>と $e^2qQ$ がKSbよりも小さいのは、平均的な孤立電子対の数が減少したからと考えればよさそうである。さて、 $\delta$ の値に注目してみると、単体のアンチモンを含めてSb < KSb<sub>2</sub> < MSb < M<sub>3</sub>Sbの順に正の方向に変化している。これはSb 5sの電子密度がこの順に減少する ( $\Delta R/R$ は負)とは考えられないし、MSbとM<sub>3</sub>Sbのバンド計算によれば5sは完全に満たされているから、5p軌道のポピュレーションの増大に伴ったしゃへい効果による $\delta$ の変化といえる。これは別の言葉でいえば、アンチモンの5p軌道が負電荷を収容していることを示している。同様のことは、Sb-Fe結合を持つ種々の有機金属化合物においても見られている。

Fig. 1 <sup>121</sup>Sb Mössbauer spectra for K<sub>3</sub>Sb, KSb, KSb<sub>2</sub>

<sup>121</sup>Sb Mössbauer Spectra of Intermetallic Compounds of M-Sb (M = Na, K)

Takahashi, M., Takeda, M.

(東邦大理<sup>1</sup>・原研<sup>2</sup>) O 王軍虎<sup>1,2</sup>、北澤孝史<sup>1</sup>、中田正美<sup>2</sup>、中本忠宏<sup>2</sup>、  
山下利之<sup>2</sup>、竹田満洲雄<sup>1</sup>

### 1. はじめに

硝酸ネプツニル(VI)塩は、M[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (M = K, Rb, Cs, および NH<sub>4</sub>) が単離されている。M[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] の結晶構造は、すべて同形である<sup>1</sup>。特に構造既知の Rb 塩については、4.2 K で磁気分裂を示す <sup>237</sup>Np メスバウアースペクトルが報告されている<sup>2</sup>。我々は、M[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 系について、構造化学を主としてメスバウアースペクトルを用いて研究している。本報告では、NH<sub>4</sub> 塩を合成し、その <sup>237</sup>Np メスバウアースペクトルを測定したので、その結果と結晶構造を合わせて報告する。

### 2. 実験

**合成:** ネプツニル(VI)硝酸塩水溶液に小過剰の硝酸アンモニウムを加え、約 60℃ で蒸発させることにより、NH<sub>4</sub> 塩を合成した。化合物の同定は、後で Rietveld 法を用いることを考慮し、粉末 X 線回折をステップスキャン (0.02 degree/step) により行なった。

**メスバウアースペクトルの測定:** <sup>241</sup>Am 金属線源と試料を共にクライオスタットで低温に冷却し、透過法により測定した。試料の厚さは 120mgNp/cm<sup>2</sup> とした。

### 3. 結果および考察

Rietveld 法により、Rb 塩の単結晶 X 線構造解析のデータをもとに、NH<sub>4</sub> の N 原子は Rb 位置に固定し、NH<sub>4</sub> 塩の結晶構造を精密化した。その時の goodness-of-fit indicator(S) は 1.62 であった。すなわち、NH<sub>4</sub> 塩は Np(VI) の周りが軸方向にネプツニルの 2 個の酸素原子が配位し、3 個の NO<sub>3</sub> 基の 6 個の酸素原子が赤道面方向で配位している 8 配位の六方両錐型構造であることが明らかになった。

<sup>237</sup>Np メスバウアースペクトルはそれぞれ 4.2 K, 10 K および 30 K で測定した。解析はローレンツ形の吸収線を仮定して行なった。温度が上昇しても半値巾の広がり観測されなかった。スペクトルは、これまでに我々が報告したネプツニル(VI)水酸化物の四極分裂のみを示すもの<sup>3</sup>と異なって、磁気分裂を示した。異性体シフト( $\delta$ )は -34.3(5) mm/s (NpAl<sub>2</sub> 基準, 4.2 K) であり、これまでに知られている酸素 8 配位構造の Np(VI) が示す範囲である。Np(V) もこの範囲の  $\delta$  を示すが、後述の磁化測定の結果<sup>4</sup>は Np<sup>6+</sup>(5f<sup>1</sup>) を支持するので、両者を合わせて 8 配位 Np(VI) の存在が結論できる。4.2 K における  $\delta$ 、四極結合定数 ( $e^2qQ$ ) と内部磁場 ( $H_{\text{eff}}$ ) はそれぞれ -34.3(5), 230(2) mm/s と 270(2) T であり、Rb 塩の結果 (-38(3), 247(2) mm/s, と 333(5) T)<sup>2</sup> より全て小さい。Rietveld 解析によると平均 Np-O 距離は NH<sub>4</sub> 塩の方が Rb 塩より長い。これは文献 [1] の計算により Np=O の距離が NH<sub>4</sub> 塩の方が Rb 塩より長いことと矛盾していない。結合距離の増大は  $\delta$  の増大と  $e^2qQ$  の減少をもたらすことが一般的に知られているが<sup>5</sup>、今回得られた結果はこれと一致している。 $\delta$ - $e^2qQ$  の相関図に本実験データをのせると、8 配位構造に期待される領域にそのパラメータがあることがわかった。30 K でもスペクトルは磁気分裂を示したままであったため、NH<sub>4</sub> 塩の磁化・磁化率も測定した。NH<sub>4</sub> 塩は、2 K 以上ではほぼキュリー・ワイス則に従う常磁性であり、有効磁気モーメントは 1.59  $\mu_B$ /Np であることがわかった。メスバウアースペクトルで観測された磁気分裂は、常磁性スピンの磁気緩和速度が遅いためと考えられる。Rb 塩の磁気分裂を示す <sup>237</sup>Np メスバウアースペクトルも本実験の結果から遅い常磁性磁気緩和によるものと推測される。

文献 (1) Yu. F. Volkov, et al, Radiokhimiya, **18**(2), 284(1976). (2) J. A. Stone, et al, The ME Symp. Far. Soc., 77(1968). (3) T. Saito, et al, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**(2), 319(1999). (4) 中本ら、錯体化学討論会、北海道 (1999 年 9 月). (5) J. Jove, et al, Hyp. Int., **39**, 1(1988).

<sup>237</sup>Np Mössbauer Spectra and Crystal Structure of NH<sub>4</sub>[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

J. Wang, T. Kitazawa, M. Nakada, T. Nakamoto, T. Yamashita, M. Takeda

(東邦大理<sup>1</sup>・原研<sup>2</sup>) ○王軍虎<sup>1,2</sup>、音部 治幹<sup>2</sup>、中村 彰夫<sup>2</sup>、竹田 満洲雄<sup>1</sup>

## 1. はじめに

我々は <sup>155</sup>Gd メスバウアー分光<sup>(1),(2)</sup> を用いて Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> 固溶体の構造化学的研究を行っている。これまで、三つの Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> 固溶体 (x = 0.21, 0.26, 0.30) 単結晶試料を粉末にして 12 K でメスバウアースペクトルを測定し、その結果を報告した<sup>(3)</sup>。Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> 固溶体は 0.18 ≤ x < 0.33 の時、ホタル石型構造であり、x ≥ 0.33 の時、パイロクロア型構造の微小領域が出てくるという報告がある<sup>(4)</sup>。そこで、我々は固溶量 x を大きくし、多結晶 Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x = 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55) 固溶体試料を合成して、その粉末 X 線回折 (XRD) と <sup>155</sup>Gd メスバウアースペクトルを測定した。

## 2. 実験

**合成:** 所定量の Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%) と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (99.9%) の水溶液を 24 時間攪拌し、70℃ で蒸発乾固した後、空気中で 800℃、2 時間加熱して、NO<sub>x</sub> を除去した。得られた粉末をペレットにし、空気中で 1500℃、16 時間加熱した。得られた化合物が単相であることを XRD で確認した。  
**メスバウアースペクトルの測定:** 自作した <sup>155</sup>EuPd<sub>3</sub> メスバウアー線源と吸収体を共に、冷凍機を用いて 12 K に冷却して測定した。吸収体の厚さは 115 mgGd/cm<sup>2</sup> とした。

## 3. 結果および考察

XRD から、Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> 固溶体試料は x = 0.35, 0.40 および 0.55 のものは、ホタル石型構造であり、x = 0.45 および 0.50 のものは、パイロクロア型構造であることがわかった。x の増大と共に格子定数の増大が認められた (Fig.2a)。<sup>155</sup>Gd メスバウアースペクトルを Fig.1 に示す。いずれも、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型構造、x = 1.0) と違って、半値巾 (2Γ) が大きく (Fig.2d)、四極相互作用による二本の吸収線を示した。異性体シフト (δ) は固溶量 x の変化によらず、ほぼ 0.55 mm/s で変化は認められなかったが Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ大きい (Fig.2b)。しかし、四極結合定数 (e<sup>2</sup>qQ) は x の増大と共に増大する傾向があり、x = 0.50 の時、最大値 7.35 mm/s を示した (Fig.2c)。これは x = 0.50 の時、Zr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は完全なパイロクロア型構造をとり、Gd<sup>3+</sup> 周りの電場勾配が最大であることを示している。半値巾 (2Γ) は Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ極めて大きい、原因として固溶体の結晶性、酸素空孔および磁氣的相互作用等の可能性が考えられるので、磁化率の測定を予定している。

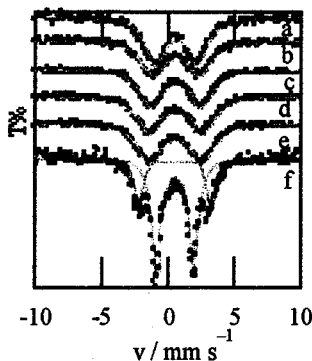


Fig.1. Mössbauer spectra of Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> [x = 0.35(a), 0.40(b), 0.45(c), 0.50(d), 0.55(e), 1.00(f)]

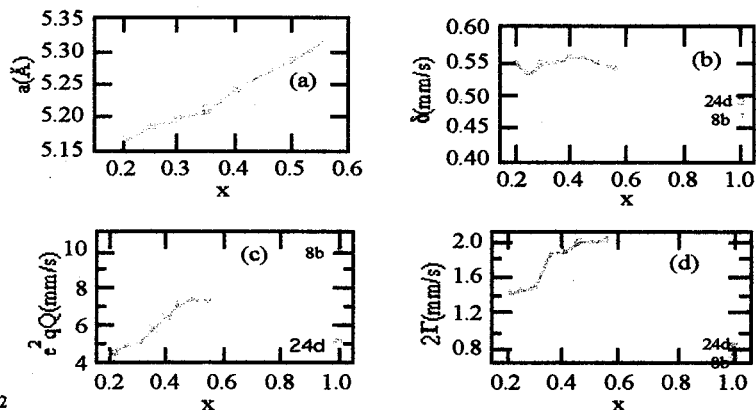


Fig.2. Relationship between lattice constant(a), δ(b), e<sup>2</sup>qQ(c), and 2Γ(d), and x for Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>

文献: (1) 王ら、日本化学会第 36 年会、横浜 (1999 年 3 月)。 (2) 王ら、第 36 回理工学における同位元素研究発表会、東京 (1999 年 7 月)。 (3) 王ら、日本原子力学会 1999 春年会、広島 (1999 年 3 月)。 (4) T. Moriga, et al, Solid State Ionics, **31**, 319(1989)。

<sup>155</sup>Gd Mössbauer Spectroscopic Study on Zr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (0.35 ≤ x ≤ 0.55) Solid Solution

J. Wang, H. Otake, A. Nakamura, M. Takeda

(原研) ○正木信行・Neil Guillermo・音部治幹・中田正美・中村彰夫

様々な酸化物中のEuの存在状態を<sup>151</sup>Euメスバウア分光法によって調べてきた。3価Euの異性体シフトとEuとOの原子間距離との間には様々な相関が見られた。本研究では、Eu固溶量による構造、物性の変化を明らかにするため、Eu<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub>系化合物について、Euの化学状態を検討した。

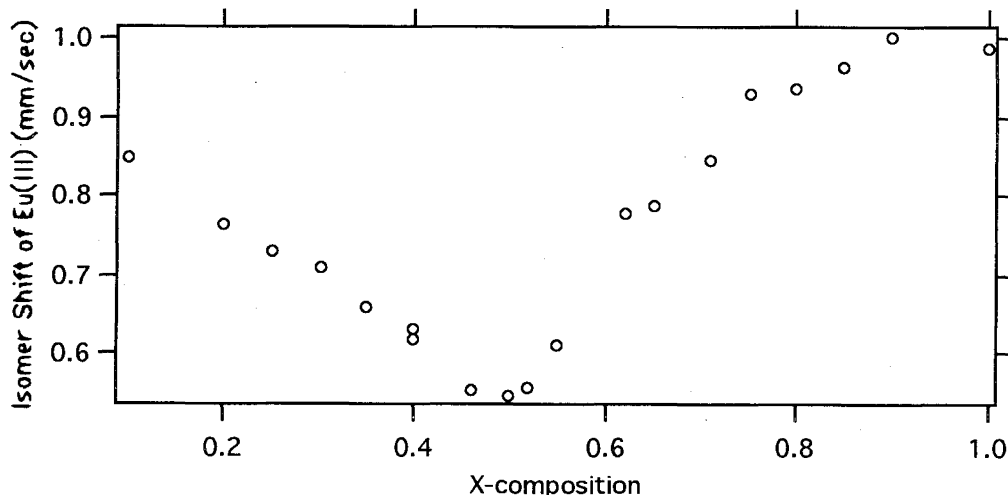
1. 実験 試料調製は溶液法により行った。乾燥したEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をHNO<sub>3</sub>に溶解し、さらに所定量のZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを加えて溶解した。この溶液を70℃で蒸発乾固した後、800℃、空气中で2時間加熱し、NO<sub>x</sub>を除去した。得られた粉末を1500℃で16時間焼結して、試料を得た。粉末X線回折から、生成した試料の結晶系、格子定数を求めた。

メスバウア分光測定は、<sup>151</sup>SmF<sub>3</sub> (1.85GBq) 線源、NaI(Tl)シンチレーション検出器を用いて室温において行った。速度の校正はα-Feの<sup>57</sup>Feメスバウアスペクトルを用いて行い、Euの異性体シフトの基準としてはEuF<sub>3</sub>を用いた。

2. 結果 Eu<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub>酸化物固溶体の結晶系は、Eu固溶量(x)によって変化した。Eu固溶量が増加するにしたがって、格子定数は単調に増加した。

Eu<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub>酸化物固溶体中の<sup>151</sup>Euメスバウア分光スペクトルは、Eu固溶量に関わらず3価のEuの左右対称なピークだけが観測された。

図にEu 3価の異性体シフトISのEu固溶量依存性を示した。Eu固溶量が5~45at%の蛍石型構造領域では、固溶量の増加にしたがって、ISが減少するのに対して、固溶量が50at%以上ではISが増加するという、固溶量依存性が観測された。



蛍石型構造領域においては、Eu固溶量xの増加にしたがって、Eu-O間の距離が増加している。f電子密度の増加による遮蔽効果によって、ISの減少が観測される。またZrサイトへのEu原子の置換に伴って、酸素の空孔が生成するため、Eu周りの酸素配位数が減少していることも、核位置におけるf電子密度の増加に寄与している。

固溶量が45~55at%のパイロクロア構造のときはISは一定の値をとり、この固溶体系についての最低値になる。局所的構造の違いがSの変化に影響していると考えられる。

固溶量が70at%では固溶体はパイロクロア構造とc-type構造の2相をとっている。Euメスバウアスペクトルの線幅が大きいため、ピーク分離できないが、複数の吸収線が重なっていること、酸素配位数の違いから、ISのEu固溶量依存性が説明できないか検討している。

<sup>151</sup>Eu Mössbauer Spectroscopic study of ZrO<sub>2</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution.

Masaki, N., Guillermo, N., Otobe, H., Nakada, M., Nakamura, A.



【序】河口域では、有機物を含む河川水と硫酸イオンを含む海水とが混合し、堆積した有機物をエネルギー源とする微生物の働きが活発である。特に底質深層では嫌気性の硫酸還元菌の働きにより、硫酸イオンが還元されて発生した中間酸化状態の硫黄化学種が、底質中の鉄化合物や水中の鉄イオンと反応し、硫化鉄(FeS)やパイライト(FeS<sub>2</sub>)が生成されると考えられる。しかし、パイライトは一般に高温・高圧下で生成されるとされており、河口域のような穏和な条件下での生成メカニズムは、まだよくわかっていない。そこで本研究では、河口域底質中において、硫酸還元菌が鉄-硫黄系の反応機構にどのように関与しているかを解明するために、実験室内で硫酸還元菌を培養し、メスバウアー分光法により生成物の状態分析を行った。

【実験】多摩川河口域底質中から分離した *Desulfovibrio* sp. を、硫化鉄生成に必要な Fe<sup>2+</sup> イオン (40ppm, 80ppm, 200ppm) と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンを含む培地中で嫌気的条件下、30°C で数日～数ヶ月間培養し、生成物を遠心分離してメスバウアー測定を行った。

#### 【結果および考察】

##### <底質中の菌数とパイライト量>

多摩川、相模川河口域の一定深さごとの河川底質および表層水中の生菌数を、間接計数法により計数し、メスバウアー分光法で定量したパイライト量の分布と比較したところ、その分布がよく一致した。

##### <状態分析>

メスバウアー測定に先立って、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の測定を行った。培養生成物の Fe 吸収端の  $\chi(k)$  曲線は、硫化鉄のそれとよく似た形状を示し、培養生成物中の Fe には S が配位していることが判明した。

通常の硫酸還元菌培養に用いられる鉄濃度 40ppm で培養したものは、培養 2 日目で黒沈を生じ、メスバウアースペクトルは pyrrhotite(Fe<sub>1-x</sub>S) に似たセクステットを示した。3 日目にはダブルレットが現れて、培養日数が進むに連れて次第に突出してきた(Fig.1a)。また 2 倍の鉄濃度 80ppm、5 倍の鉄濃度 200ppm で培養したものは、3～5 日目で初めて黒沈を生成し、3 日目でも 36 日目でも pyrrhotite 様のセクステットの重なりしか観測されなかった(Fig.1b,1c)。このことから、培養する際の鉄濃度が、生成物の状態変化に影響することがわかり、単に還元の過程で生成される硫黄化学種と鉄(II)が反応する以上の、複雑な反応が起こっていることが推測された。一方、無菌的に生成した硫化鉄は、これらの生成物とは異なるスペクトルを示し、底質中の鉄-硫黄系の反応に硫酸還元菌が関与していることが明らかとなった。

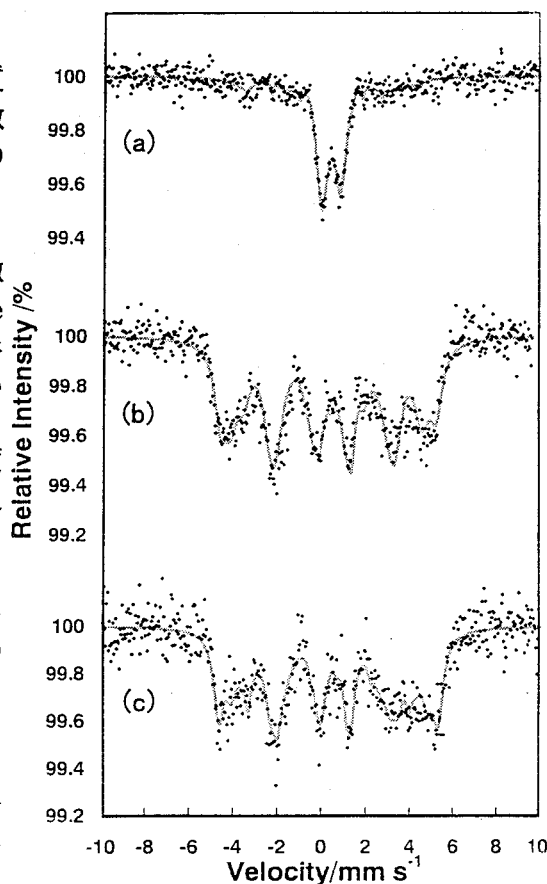


Fig.1 培養生成物のメスバウアー  
スペクトル(78K)

(a) 40ppm-180日 (b) 80ppm-3日  
(c) 200ppm-36日

Mössbauer spectroscopic study on the mechanism of iron sulfides formation with the aid of sulfate-reducing bacteria.

Onozima, N., Matsuo, M., Sugimori, K

リチウムイオン蓄電用材料の in-situ  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル

## 測定による電極反応の追跡

(大同工大\*, 大阪市大・工) ○酒井陽一\*, 有吉欽吾、武田幸大、小槻 勉

はじめに リチウムイオン蓄電池においては、リチウムイオンと電子の電極物質への挿入・脱離が可逆的に起こることが充放電機能のキーファクターである。これは電極物質すなわちリチウムイオン蓄電用材料が一定の固体構造を保ったままリチウムイオンの出入りを容認できるか否かにかかっている。充放電にともなう電極材料の無機構造化学的变化はX線回折法により詳細に調べられ、リチウムイオン、電子の出入りにともなうの酸化還元反応はサイクルボルタンメトリー (CV) 法で追跡されてきた[1,2]。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (リチウムマンガンスピネル) は有望な蓄電用材料 (正極物質) であるが、マンガンイオンの一部を他の遷移金属イオンで置き換えた物質はさらに優れた機能を持つものとして期待されている。しかしこのような系では、CV法ではそれぞれの遷移金属イオンの酸化状態を区別して観測することができない。本研究では、LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> など鉄を含む蓄電用材料を正極とした電池の充放電過程における鉄の酸化状態をそのまま  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法により調べた。

**実験** 正極物質 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> は、LiOH, MnOOH, FeOOH を原料として既報[2]の方法で合成した。in-situ メスバウアー測定のために新たにセルを作成した。正極は LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (80wt%)、アセチレンブラック (10wt%)、ポリフッ化ビニリデン (10wt%) の混合粉末である。負極はリチウム金属箔である。正負電極は多孔質膜で隔てられた。電解液としては LiPF<sub>6</sub> の炭酸エチレン/炭酸ジエチル (1/1, v/v) 溶液を用いた。メスバウアースペクトル測定はセルに 5.2、5.1、5.0、4.5、3.0、2.0、1.2V の定電圧を加えた状態で室温で行った。メスバウアースペクトルのドップラー速度は純鉄を基準として校正した。

**結果と考察** 図1に測定されたメスバウアースペクトルを示す。電池を組み立てると約 3.0V の電圧となるので、4.5V 以上の作動電圧は充電状態、2.0、1.2V は放電状態に対応する。4.5、3.0、2.0、1.2V においては Fe<sup>3+</sup> に帰属されるスペクトルを示した。5.0V 以上では 4 価の鉄の生成が観測され、その生成量は電圧の上昇にともない増加した。放電過程では正極である蓄電用材料にリチウムイオンが挿入され、電子がとりこまれる (還元反応)。メスバウアー測定の結果は電子の受け手、すなわち還元されるのはマンガンイオンであり鉄イオンではないことを示している。CV測定により、充電においては 4.1V と 5.0V に酸化ピークがあることが既にわかっているが[2]、前者はマンガンイオンの酸化、後者は鉄イオンの酸化反応であることが、今回の in-situ メスバウアー測定で明らかとなった。電極反応の追跡に対して in-situ メスバウアー測定法が強力なツールとなることが実証された。

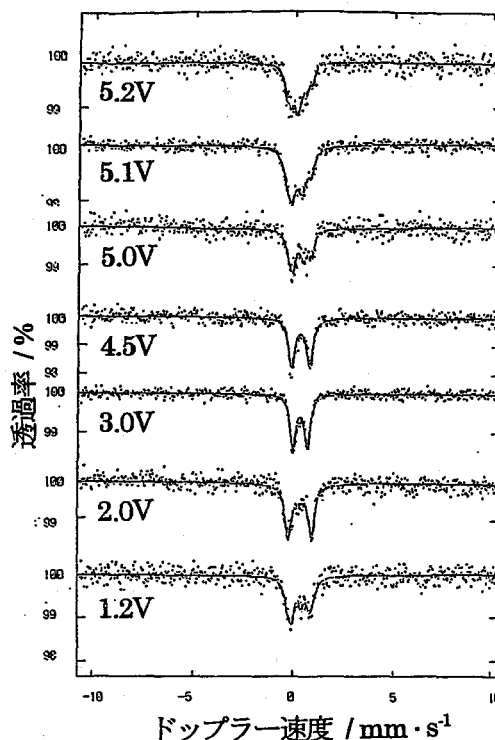


図1. LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>系リチウムイオン蓄電池の in-situ メスバウアースペクトル

- [1]. T. Ohzuku, S. Kitano, M. Iwanaga, H. Matsno, A. Ueda: J. Power Sources, 68 (1997) 646  
 [2]. T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga: J. Power Sources, in press (1999)

In-situ  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer measurements of lithium insertion materials for lithium-ion batteries.  
 Sakai, Y, Ariyoshi, K., Takeda, S., Ohzuku, T.

(都立大院理) D. Afroj, ○片田元己

### 1. はじめに

キトサンとは、キチンを脱アセチル化したものをいい、キチンとともに有用なバイオマスの一つである。これまで水処理時の凝集剤として利用が主であり、構造や錯体形成に関する研究は少ない。

本研究では、キトサンやエピクロロヒドリンで架橋したキトサン（架橋キトサン）と鉄イオンから形成されるキトサン-鉄化合物について、その構造や鉄原子の電子状態を明らかにするために、メスバウアースペクトルの測定を行った。キトサンや架橋キトサン中の鉄の酸化状態はいずれの場合も+3であり、また、いずれの場合も酸素が八面体的に配位していると推定できるなど、従来とは異なった興味のある結果が得られたので報告する。

### 2. 実験

キトサンと鉄イオンとの化合物の合成は、文献<sup>1)</sup>にしたがって、酢酸酸性のキトサン溶液に  $\text{FeSO}_4$  や  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  の水溶液を加え沈殿として得た。また、架橋キトサンはエピクロロヒドリンを用いて文献記載の方法<sup>2)</sup>で合成し、それを水に分散させ、 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  などの水溶液を加えることによって架橋キトサン-鉄化合物を得た。キトサンの場合には、沈殿を得るまでに、3、4日を要したが、架橋キトサンの場合には、直ちに沈殿として得られた。比較のために、カルボキシルジメチルセルロースのNa塩と鉄イオンとの反応生成物についても検討した。メスバウアースペクトルの測定は、線源に  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  を用い、常法により行った。

### 3. 結果と考察

キトサンや架橋キトサンいずれの鉄化合物も室温ではほぼ同じスペクトルが得られ、典型的な鉄3価高スピン状態であった。このことは、出発物質の状態が異なっているにも関わらず、ほとんど同じ最終生成物が得られたことを示している。特に、鉄2価化合物と混合しても、沈殿として得られた場合には既に大部分が3価に酸化されていることが分かった。文献などでは、鉄は2価のままであるという記述も見られるが、多くの場合酸化されていると推定される。最も鉄錯体が形成されやすいと考えられる架橋キトサンと  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  との化合物においても、液体ヘリウム温度で磁気分裂スペクトルが観測された。内部磁場の大きさは44.6 Tとヘマタイトに比べると小さく、かつ半値幅も大きく磁気緩和を示している。液体窒素温度ではダブルレットしか観測されなかったが、見かけのスペクトルの面積強度は100 Kの場合よりも小さくなった。このことは、液体窒素温度において磁気緩和の影響が現れ始めていることを示唆しており、その原因は超常磁性によるものと考えられる。キトサン-鉄化合物の場合にも、同様な傾向が観測された。このことからキトサンや架橋キトサンと鉄イオンの反応では、錯形成は起こっておらず、むしろ鉄酸化物の沈殿が形成されていることが推定される。

(1) S-. B. Jing and T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1866 (1992).

(2) K. Inoue, Y. Baba and K. Yoshizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 2915 (1993).

Mössbauer spectroscopic studies of chitosan-iron ion

Afroj, D., Katada, M.

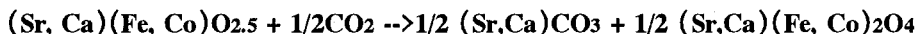
1. はじめに.... 地球温暖化防止のため産業活動に伴う炭酸ガス排出量の抑制が求められている。発表者は(Ba, Ca)(Fe,Co)O<sub>3</sub>系ペロブスカイトにおいて約600℃から950℃の温度範囲で炭酸ガスを高速に吸収することを見だし、微細構造を解析してきた<sup>1)</sup>。今回Sr系ペロブスカイト酸化物について炭酸ガス特性を調べ、吸収前後の局所構造の変化についてメスbauerスペクトル(MS)により解析した結果を報告する。

2. 実験方法..... (Sr<sub>1-x</sub>, Ca<sub>x</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>, Co<sub>0.5</sub>)O<sub>3-d</sub> (x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 0.95)の化学組成になるように調整した硝酸塩溶液をクエン酸とエチレングリコース溶液に添加し、それを約90℃で予熱し、400~500℃で分解、850℃10時間焼成した。この試料を炭酸ガス雰囲気中で熱重量分析(TGA)の測定を行った。また、炭酸ガスを吸収した試料の<sup>57</sup>FeのMSを測定した。

3. 結果 .... TGAの測定結果を図1に示す。x=0.05の試料ではBa系に比べてSr系の炭酸ガス吸収特性はよくなかった。Caの置換量とともに炭酸ガス吸収量が増加し、x=0.5のとき最大値を示した。またCaとともに吸収ピーク温度が低くなる傾向を示した。吸収温度範囲は約550℃から850℃でBa系酸化物よりも低くなった。

炭酸ガス吸収前のx=0.05のMSではFe(III)およびFe(IV)の常磁性ダブレットが観察されたが、これは酸素欠陥の濃度がx=0.5に比べて比較的少なく、酸素欠陥がランダムな配置をとっているためである。Caの置換とともにMSには2つの磁気分裂成分が出現する。これらは、Caで置換すると酸素欠陥量が増加するため、それに伴って生じる酸素四配位と六配位の中心を占めるFe(III)の磁気モーメントに起因する磁気分裂ピークである。

炭酸ガスを吸収するとx=0.05の試料ではFe(III)の常磁性ダブレットのピーク強度が増加し、酸素欠陥が生じたようになる。これは格子内酸素の一つが炭酸イオンとして結合してしまったことによる。酸素欠陥の多いx=0.5の試料は炭酸ガスを吸収すると47.3Tの磁気分裂成分が現れる(図2)。この成分はBa系で生成した(Ba,Ca)(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じ内部磁場を有する(Sr,Ca)(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>によるものである。これらの高速吸収反応は次のようになる。



1. K.Nomura, et al, Applied Catalysis, A137 (1996)25-36,  
and Hyperfine Inter.112(1998)7.

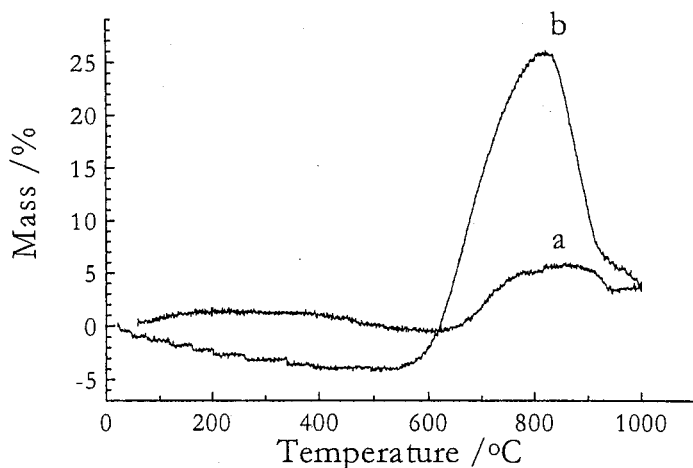


Fig.1 TGA curves of (Sr<sub>1-x</sub>, Ca<sub>x</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>, Co<sub>0.5</sub>)O<sub>3-d</sub>, in CO<sub>2</sub> at a heating rate of 15 °C. (a)x=0.05, (b)x=0.5.

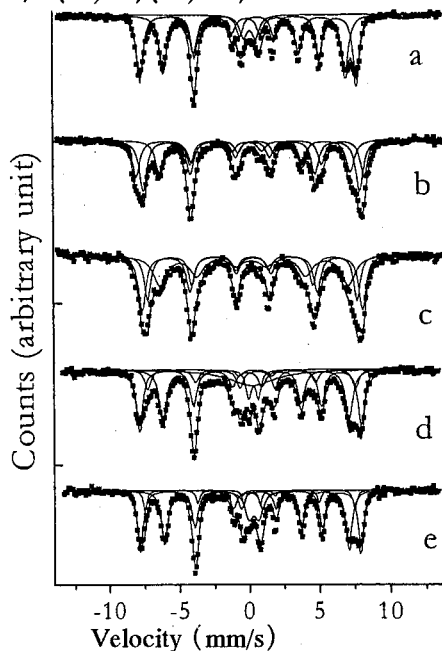


Fig2. Mossbauer spectra of Sr oxide (x=0.5) treated in CO<sub>2</sub> for 3h. a) untreated, b) 700 °C, c) 800 °C, d) 850 °C, e) 1100 °C

Kiyoshi NOMURA, Zoltan HOMONNAY, Takashi HAYAKAWA

(甲南大・理) ○酒井 宏、浮田涼子、町田信也、重松利彦

## 1. はじめに

FePS<sub>3</sub>は CdCl<sub>2</sub>タイプ (C2/m) の層状構造をとり、その層間には種々の原子や分子が挿入 (intercalate) される。この挿入機構はゲストからホストへの電荷移動相互作用であると考えられている。我々はこれまでピリジンおよびアリルアミン<sup>1</sup>、コバルトセン<sup>2</sup>、*n*-アルキルアミン<sup>3</sup>、γ-ピコリン<sup>4</sup>などの層間化合物について、XRDパターンより挿入状態についての、またメスバウアースペクトルより電荷移動相互作用についての情報を得てきた。今回は FePS<sub>3</sub>に *n*-プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミンを挿入した層間化合物の XRDパターンおよびメスバウアースペクトルについて報告する。

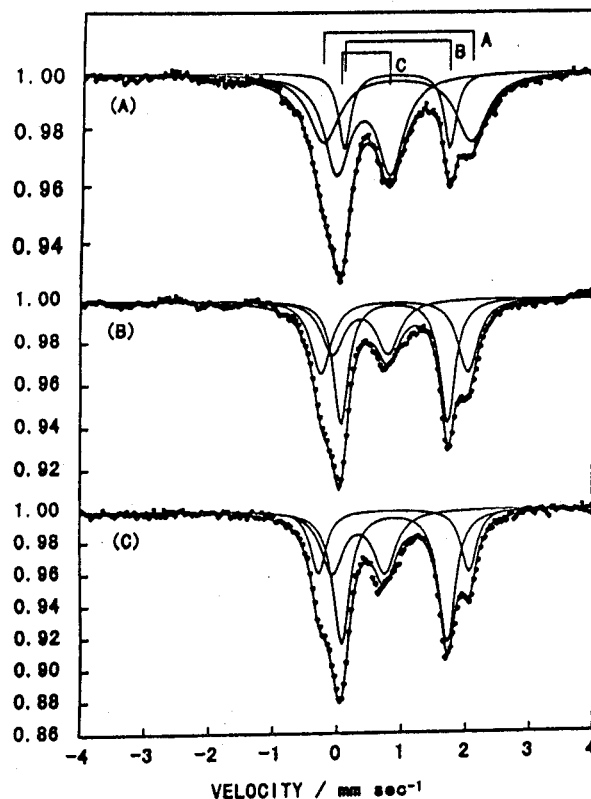
## 2. 実験方法

FePS<sub>3</sub>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°Cで1ヶ月間反応させることにより合成した。プロピルアミンの挿入は、FePS<sub>3</sub>の微粉末を各プロピルアミンに浸漬し、真空脱気後 45°C (*n*-プロピルアミン)、105°C (ジプロピルアミン)、150°C (トリプロピルアミン) で3日間反応させた。反応後過剰のアミンを蒸発させ、試料を真空下で1晩乾燥させ、重量増加量よりアミンの挿入量を決定した。各試料について XRD およびメスバウアースペクトルを測定した。

## 3. 結果および考察

各試料の XRD パターンは、層状構造に由来する (0,0,1)(0,0,2)(0,0,3) のピークを示し、それから求めた層間距離は 10.30 Å (*n*-プロピルアミン)、10.35 Å (ジプロピルアミン)、10.59 Å (トリプロピルアミン) であった。FePS<sub>3</sub>の層間距離は 6.42 Å であるので、アミンの挿入によりおよそ 3.9~4.2 Å 伸びている。このことはプロピルアミン分子が FePS<sub>3</sub>の層と平行に入っていることを意味する。挿入量は FePS<sub>3</sub> 当たりおよそ 0.7 分子 (*n*-プロピルアミン)、0.6 分子 (ジプロピルアミン)、0.5 分子 (トリプロピルアミン) であった。アミン分子が大きくなるにつれて挿入量は減少する。

右図に各試料の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。いずれのスペクトルも3種類の鉄イオンの存在を示している。これらのスペクトルは以前報告した FePS<sub>3</sub> 層間化合物のスペクトルに似ている。詳しくは当日報告する。



Mossbauer Spectra of (A) FePS<sub>3</sub>-*n*-propylamine, (B) FePS<sub>3</sub>-dipropylamine, and (C) FePS<sub>3</sub>-tripropylamine at room temperature.

## 参考文献

- (1) H. Sakai, et al., Chem. Lett., 1997, 1101.
- (2) H. Sakai, et al., 10<sup>th</sup> Int. Conf. Intercalation Compounds (1999, Okazaki).
- (3) H. Sakai, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, No.10. in press.
- (4) 酒井 他、第 42 回放射化学討論会(1998, 仙台)2B09.

Mossbauer Spectroscopic Study of FePS<sub>3</sub>-amines Intercalation Compounds  
Sakai, H., Ukita, R., Machida, N., Shigematsu, T.

## メスバウアー分光法による低温マトリックス単離した鉄原子の反応生成物の研究

(東理大理) ○山田康洋・勝又啓一・島崎秀生・小野祐樹・山口加代子

**序** レーザー蒸発法により生成した鉄原子は高いエネルギーを持つため、通常加熱蒸発で得られる基底状態の鉄原子とは異なった反応性を示すことが期待される。われわれはレーザー蒸発法によって生成した鉄原子の様々なガスとの反応生成物を低温マトリックス単離し、そのメスバウアー分光法を測定してきた。メスバウアー分光法を用いることにより鉄原子の電子状態に関する情報が得られるばかりでなく、様々な生成物の量に関する情報が得られる。赤外分光法と組み合わせることで化学種の構造に関する情報を得、さらに分子軌道計算と対比させて生成物の帰属や反応過程などの考察を行った。

**実験と計算** KrF レーザーのパルス光を  $^{57}\text{Fe}$  金属に集光・照射してレーザー蒸発させた。これに同期させて Ar ガスを導入し、17K に冷却した Al 基板上に凝集させマトリックス単離試料を得た。Ar マトリックスガスに反応ガスをあらかじめ混合しておくことにより鉄原子を反応させた。この試料のメスバウアー分光法を透過法により測定した。赤外吸収スペクトルの測定には試料生成基板を CsI に交換して同様の測定を行った。分子軌道計算には Gaussian98 を用い、HF/6-311G または B3LYP/6-311+G\* により計算した。

**結果と考察** 反応ガスとして酸素を導入した場合には様々な反応生成物が見られ、これらの生成比はアルゴン中の酸素の混合比に依存して変化した。また、アニーリング(30K)によりスペクトルに変化が見られ、不安定な化学種はマトリックス中での反応により、安定な化学種へと変化した。これらのことから生成物を  $\text{Fe}(\text{O}_2)$ ,  $\text{FeO}$ ,  $(\text{O}_2)\text{FeO}_2$ ,  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{OFeO}$  と帰属した。これを赤外分光法によって確認し、分子軌道計算の結果ともよい一致を示した。また、反応ガスとして  $\text{N}_2\text{O}$  を用いると、 $\text{Fe}(\text{O}_2)$  と  $\text{FeO}$  のみが検出された。レーザー蒸発直後の高エネルギーを持った鉄原子によって酸素分子が開裂し、O 原子と Fe 原子が直接結合した化学種が得られたと考えられる。

一方、窒素を反応ガスとした場合には N-N 結合を開裂する反応はほとんど見られず  $\text{Fe}(\text{NN})$ ,  $\text{Fe}(\text{NN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NN})_3$  が観測された。これらはカルボニル化合物と類似の結合様式であると考えられる。アルゴンマトリックス中の窒素の混合比が低い場合には  $\text{Fe}(\text{NN})$  がみられ、混合比が高くなるにつれて  $\text{Fe}(\text{NN})_2$  がみられ、 $\text{Fe}(\text{NN})_3$  は常に生成した。またアニーリングにより  $\text{Fe}(\text{NN})$  と  $\text{Fe}(\text{NN})_2$  はそれぞれ  $\text{Fe}(\text{NN})_3$  に変化した。これらの結果は赤外分光法による測定ともよく一致し、さらに分子軌道計算からも裏付けられた。純粋な窒素マトリックス中で測定した場合には異性体シフトが特に小さい化学種 ( $\delta = -0.45\text{mm/s}$ ) がみられ、これは固体窒素格子中に捕らえられた鉄単原子であると考えられ、窒素格子中に安定存在する  $\text{Fe}(\text{NN})_n$  の形をとっていると推定される。

これらの化学種について行った分子軌道計算の結果(電子密度と電場勾配)とメスバウアーパラメータ(異性体シフトと四極分裂)の実測値の間により相関が見られた。

### 参考文献

- (1) Yamada, Y. et al., *Hyperfine Interactions* 1998, 112, 189.
- (2) Yamada, Y. et al., *Radiochimica Acta* 1998, 80, 163.
- (3) Yamada, Y. et al., *Applied Radiation and Isotopes*, *in press*.

低温マトリックス中に捕らえられた鉄窒化物のメスバウアーパラメータ(17K)

Species	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$
$\text{Fe}(\text{NN})$	$0.34 \pm 0.05$	$2.28 \pm 0.22$
$\text{Fe}(\text{NN})_2$	$-0.15 \pm 0.05$	$2.73 \pm 0.15$
$\text{Fe}(\text{NN})_3$	$0.54 \pm 0.15$	$0.97 \pm 0.10$
$\text{Fe}(\text{NN})_n$	$-0.45 \pm 0.01$	$2.46 \pm 0.01$

Mössbauer Study on Matrix-Isolated Iron Atoms and Their Reaction Products

Yamada, Y., Katsmata, K., Shimasaki, H., Ono, Y., and Yamaguchi, K.

## 加速器トンネル空気中に生成するトリチウムの測定(2) ——中空糸高分子膜を用いたトリチウム濃縮について

(静大・高エネ研<sup>1</sup>) ○島田亜佐子、森本泰臣、井口一成、奥野健二  
佐々木慎一<sup>1</sup>、鈴木健訓<sup>1</sup>、近藤健次郎<sup>1</sup>

### 1. はじめに

高エネルギー加速器施設では運転に伴って、スパレーション反応により加速器トンネル内空気中にトリチウムが生成する。そのトリチウム濃度を連続測定することは、作業員や一般公衆に対する放射線防護並びに安全上重要な要素となるが、トリチウムのβ線エネルギーが小さく(最大エネルギー18.6 keV、平均エネルギー5.7 keV)、また、<sup>11</sup>C、<sup>13</sup>N、<sup>15</sup>O、<sup>41</sup>Ar等の他の放射性核種が共存することなどから、その測定はより困難である。ここで、トリチウムを効率よくかつ連続して他の放射性核種から分離し濃縮することができれば、低濃度トリチウムの連続測定が可能となり、トンネル内及び排気スタック中のトリチウムモニターへの応用が考えられる。そこで、我々はポリイミド中空糸分離膜のガス分離特性に着目し、分離膜による各種気体の分離・濃縮に関する基礎実験を行い、これを用いた低濃度トリチウムに対する連続実時間測定手法の確立を目指している。

前回の討論会では、分離膜に対するシュミレーションによりその可能性を明らかにした<sup>1)</sup>。今回は分離膜による水素並びに重水素の空気からの分離・濃縮の実験結果について報告する。

### 2. 実験方法

実験装置は、分離膜アセンブリー(宇部興産)、試料ガス調整用ステンレス製タンク(内容積250リットル)、隔膜型圧力計(MKS)、マスフローコントローラ(MKS)、及び試料循環用ポンプ(スクロールポンプ及びベローズポンプ)から成る。配管にはステンレスパイプ及びスエジロック等を用いた。試料気体は、タンク中で乾燥空気中に、それぞれ約1%の水素または重水素、若しくは水素と重水素を混合して調整した。これを装置内で循環させ、分離膜モジュールへの入力側と透過側の流量及び圧力(差圧)を変化させながら、入力側と透過側のガス組成を四重極型質量分析計(バルザース)を用いて測定した。

### 3. 結果と考察

入力側と透過側のガス組成から、以下の式を用いて、水素(H<sub>2</sub>またはD<sub>2</sub>)濃縮度を求めた。

$$\text{水素濃縮度} = \frac{\text{透過ガス中の水素モル分率}}{\text{入力ガス中の水素モル分率}}$$

差圧の関数として測定した濃縮度の例を図1に示す。図に示すように、水素の濃縮度は600 Torrを越える差圧で急激に上昇し始め、720 Torrで約20以上の濃縮度を得ることができる。講演では、得られた結果とシュミレーション結果との比較を行う予定である。また、より広い範囲で差圧が設定できるように装置を改良中であるので、その結果も発表したいと考えている。

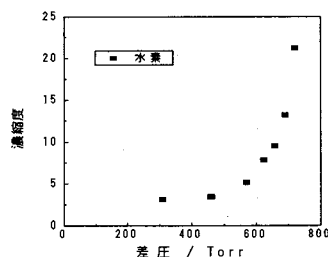


図1 空気中の水素の濃縮

1)近藤健次郎 他 第42回放射化学討論会講演予稿集 p131

Measurement of tritium produced in accelerator tunnels(2)

.....For tritium enrichment using hollow filament polyimide membrane  
Shimada.A, Morimoto.Y, Iguti.I, Okuno.K, Sasaki.S, Suzuki.T, Kondo.K

## INAA および ICP-MS によるイカ内臓中の微量元素の定量

(日本分析セ<sup>1</sup>、華東地質学院<sup>2</sup>)○岸本武士<sup>1</sup>、黄臨平<sup>2</sup>、小林裕<sup>1</sup>、佐藤兼章<sup>1</sup>、樋口英雄<sup>1</sup>

## 【はじめに】

イカの内臓には、海水中に含まれる微量金属元素が濃縮されやすい。本研究では、海洋環境における元素の挙動等の知見を得るため、日本沿岸に生息するスルメイカの内臓を対象とし、微量金属元素と人工放射性核種のうちプルトニウムを ICP-MS により定量した。また、得られた結果の妥当性を中性子放射化分析 (INAA) と  $\alpha$  線スペクトロメトリーで確認した。

分析試料は 450°C で灰化したものを用いたが、高温で灰化することにより元素が揮散する可能性がある。元素の揮散損失について標準試料 (植物試料) を用いて検討した例<sup>1)</sup>はあるが、元素の化学形態が異なる海産生物試料ではその損失率が異なる可能性もあるため、実試料 (生肝臓) と標準試料 (海産生物) を用いて検討をおこなった。

## 【実験】

微量金属元素の定量は、ICP-MS については、試料を硝酸および過酸化水素水を加えてマイクロウェーブ分解装置で分解し、1M 硝酸溶液として四重極型 ICP-MS を用いて積分時間を 1~15 秒で測定した。INAA については、一定量を高純度ポリエチレン袋に封入後、日本原子力研究所東海研究所の JRR-3M 炉にて放射化し、Ge 半導体検出器を用いて測定した。

プルトニウムの定量は、試料を硝酸および過酸化水素水を加えて湿式分解した後、陰イオン交換樹脂 (Dowex 1-X8) を用いてプルトニウムを分離した。ICP-MS については、1M 硝酸溶液として二重収束型 ICP-MS を用いて積分時間を 60 秒で測定した。また、 $\alpha$  線スペクトロメトリーについては、ステンレス板に電着してシリコン半導体検出器で測定した。

試料灰化時の元素の揮散損失についての検討は、スルメイカの肝臓および標準試料 (NIST1566a, NRC TORT-2, DOLT-2, DORM-2) を灰化せず湿式分解したものと、450°C で灰化した後、湿式分解したものを ICP-MS を用いて測定し、結果を比較した。

## 【結果と考察】

ICP-MS および INAA で 1984 年および 1998 年のスルメイカ内臓中の元素を定量した結果、ほとんどの元素で採取年度の違いによる差はみられなかった。一方、プルトニウム ( $^{239+240}\text{Pu}$ ) の濃度は、1980 年代に採取された試料からは 4~20mBq/kg 生の範囲で検出されたが、1998 年では検出下限レベル (約 1mBq/kg 生) であった。ICP-MS により得られたデータ (V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, U および Pu) は、他の測定法で得られた値と一致しており、定量値の妥当性が確認できた。

また、揮散損失の検討では、Cr, As, Se そして条件により Sn が揮散した。

1) 例えば、野中信博、樋口英雄、浜口博、戸村健児:分化, 34, 360-364 (1985).

The Determination of Trace Elements in Squids by INAA/ICP-MS

Kishimoto, T., Huang, L., Kobayashi, Y., Sato, K., Higuchi, H.



(名大院生命農学・金沢大理・筑波大自然)

○竹中 千里・浜島 靖典・恩田 裕一

## 1. はじめに

近年の日本の林業衰退により、適切な管理がされず放置されている人工林が増えている。適度な間伐が行われないために林冠が閉鎖したヒノキ人工林の林床では、光量不足のため下層植生が生育できなくなり、しばしば裸地化が起こる。そのような林地において、降雨による表面侵食や土壌流出が深刻な問題となっており、侵食の程度を定量的に把握することが要求されている。 $^{137}\text{Cs}$ は地表面で粘土鉱物等に強く吸着し深部に移動しにくいという特徴を持つため、表層土壌のトレーサーとして利用できることが知られている<sup>1)</sup>。森林内の土壌侵食の定量化に $^{137}\text{Cs}$ 分布を利用する際に問題となるのは、森林土壌における $^{137}\text{Cs}$ の分布の不均一性である。さらに近年、土壌中での $^{137}\text{Cs}$ の移動が有機物の微生物分解に依存しているという報告が出され<sup>2)</sup>、これまで単純に土壌粒子に吸着していると考えられていた $^{137}\text{Cs}$ の存在状態の再検討が必要となってきた。

そこで本研究では、日本の代表的な森林であるヒノキ人工林と二次林の表層土壌における $^{137}\text{Cs}$ 分布を明らかにし、有機物の存在との関係を調べることを目的とした。

## 2. 試料と測定方法

土壌試料は三重県一志郡白山町三重県林業技術センター実験林内で採取した。林木周囲の平面分布を調べるために、二次林内アカマツの周囲の格子点16箇所からA層10cmの試料を採取した。さらに土壌内の鉛直分布を調べるために、ヒノキ人工林(31年生)の5地点と二次林の3地点から、コア試料を採取した。コア試料は、A0層を取り除き、80mm径のコアサンプラーを打ち込み、深さ20cmまでの試料を35cm間隔で3本採取し、0-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cmの深さ毎に3本を混合して1試料とした。土壌は風乾し、2mmのふるいでふるった後、80mm径のプラスチック容器につめ、Ge-Li半導体検出器で $\gamma$ 線の測定を行った。有機物含有量はCNコーダ(Yanaco-MT700)を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

(1)  $^{137}\text{Cs}$ の平面分布

アカマツ周囲の $^{137}\text{Cs}$ 濃度は、平均値が42.4 Bq/kg、標準偏差が25.9 Bq/kgであり、非常に不均一であることが明らかとなった。この原因としては、フォールアウトとしての樹冠への沈着と洗脱の不均一性、および樹体内に取り込まれたあと土壌に至るまでの時間的差異、また根圏からの再吸収などが考えられる。

(2) 有機物含有量と $^{137}\text{Cs}$ 濃度の関係

近年の研究では、森林土壌の陽イオン交換サイトとして有機物が重要な役割を果たしていることが報告されている<sup>3)</sup>。そこで、有機物量と $^{137}\text{Cs}$ 濃度の関係をそれぞれの林地についてプロットし、下記のような $^{137}\text{Cs}$ 濃度の上限値がある関数を当てはめた結果を図1に示す。

$$Y = a \exp(-b e^{-cX})$$

図中に示したように、相関係数0.98と0.99という高い相関性が得られた。この関数でaの値は $^{137}\text{Cs}$ 濃度の上限値を示すものであり、アカマツ二次林ではヒノキ林の約1/2であり、他のアカマツ林でも同様の値が得られた。これらの結果は、林地の特徴がa,b,cという係数で示される上式で、有機物と $^{137}\text{Cs}$ 濃度の関係を表すことができることを示している。

以上の結果は、 $^{137}\text{Cs}$ の森林土壌での存在と動きが有機物と密接に関係していることを意味している。

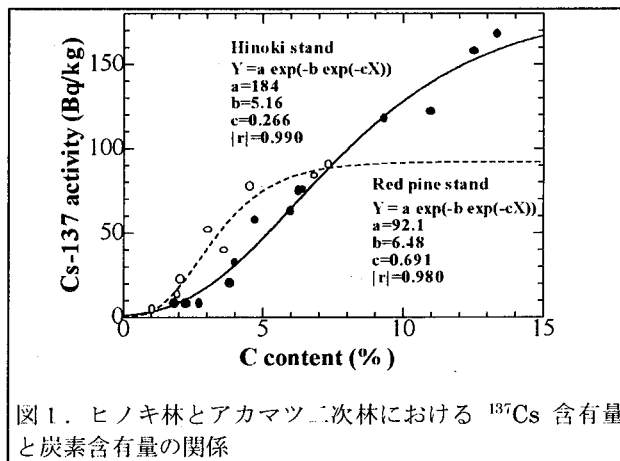


図1. ヒノキ林とアカマツ二次林における $^{137}\text{Cs}$ 含有量と炭素含有量との関係

## 参考文献

- (1) Ritchie J.C. et al. Soil Sic. Soc. Am. Proc. 1974,38,137-139.
- (2) Dorr H and Munnich K.O. Water Air Soil Pollu. 1991,57/58,809-818.
- (3) Ariksson A. and Olsson M.T. Plant Soil, 1995,168/169,103-110.

Distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in forest soils: Correlation with the contents of organic carbon  
Takenaka, C., Hamajima, Y., Onda, Y.

## Determination of Cl-36 in Soil Collected at the Former Soviet Union's Semipalatinsk Nuclear Test Site.

(Graduate School of Science, Kyushu University; Low-Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University<sup>1</sup>) ○Sergei TOLMACHYOV, Sachiko URA, Shiro MITARAI, Noriyuki MOMOSHIMA, Masayoshi YAMAMOTO<sup>1</sup> and Yonezo MAEDA

Occurrence of radioisotope  $^{36}\text{Cl}$  ( $T_{1/2} = 3.01 \times 10^5$  a,  $E_{\beta} = 709$  keV) in the environment is natural and anthropogenic origin. Naturally it is produced in the atmosphere by spallation reactions of argon isotopes ( $^{40}\text{Ar}$  and  $^{36}\text{Ar}$ ), in the lithosphere by  $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$  and proton spallation of  $^{39}\text{K}$  and  $^{40}\text{Ca}$ . It is also produced by capture of negative muons  $^{40}\text{Ca}(\mu^-, \alpha)$ . The interest of determination of  $^{36}\text{Cl}$  isotope in the environmental samples is caused by the reason that it can be used as an environmental tracer for hydrological and/or aerosols studies as well as precipitation research. In addition to that, the long half-life of  $^{36}\text{Cl}$  gives us a tool for the geochronological dating of very old samples.

We have developed the method of  $^{36}\text{Cl}$  determination by accelerator mass spectrometry (AMS) and liquid scintillation counting (LSC) technique and applied it to a soil sample from Semipalatinsk Nuclear Test Site. LSC was chosen as a suitable method for radioactivity measurement of the sample because the estimated concentration of  $^{36}\text{Cl}$ , based on the measurement of other radionuclides ( $^{152,154}\text{Eu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) by  $\gamma$ -spectrometry is detectable level by LSC, was from few to tens Bq/kg.

The radiochemical isolation and purification procedure for  $^{36}\text{Cl}$  was employed. It consisted of a combination of precipitation and ion exchange methods. The concentration of stable Cl was determined by ion chromatography (IC). In case of AMS measurements,  $^{36}\text{Cl}$  was converted to the form of AgCl and finally detected by inverse particle induced X-ray emission (PIXE) technique at

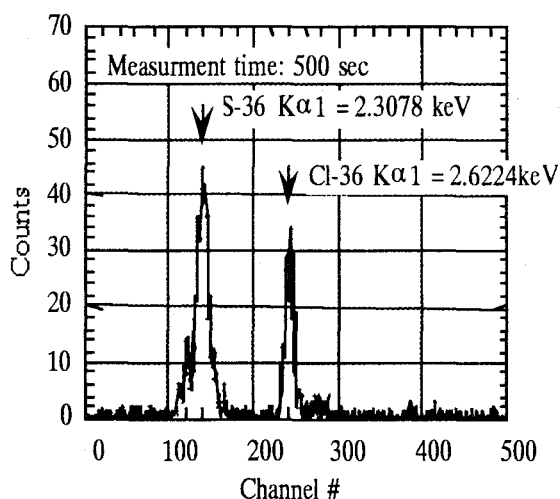


Fig.1. The inverse PIXE spectrum of the standard ( $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 2 \times 10^{-9}$ ) sample.

Kyushu University Tandem Laboratory. The PIXE spectrum of standard  $^{36}\text{Cl}$  (Fig.1) shows rather good resolution of  $^{36}\text{Cl}$  in the presence of its isobaric isotope  $^{36}\text{S}$ . In case of  $^{36}\text{Cl}$  determination by LSC technique, it was converted to ammonium chloride and mixed with scintillation cocktail, Pico-Flour™ LLT. The activity of  $^{36}\text{Cl}$  was measured by Aloka Low-Background LSC. The LSC spectrum of the sample showed higher quenching level than that of the standard  $^{36}\text{Cl}$ . That suggests a necessity of quenching correction in order to obtain the true activity.

TOLMACHYOV, S., URA, S., MITARAI, S., MOMOSHIMA, N., YAMAMOTO, M., MAEDA, Y.

## 微生物活動によるポロニウムの大気への放出

(九大院理・九大 RI セ<sup>1</sup>) ○宋麗香、百島則幸、大崎進<sup>1</sup>、前田米蔵

## 1. はじめに

Po-210 (138.4 日) はウラン系列に属する  $\alpha$  放射性核種である。大気中の Po-210 の起源としては、地表から放出された Rn-222 の壊変、火山の噴火、森林などの燃焼による揮散、表層土壌の舞上がりと考えられている。イオウ (S) は、微生物作用により海洋からジメチルサルファイド(DMS)として大気に放出されている。また、最近セレン (Se) も微生物活動により大気へ放出 (DMSe) されていることが報告されている。これらの元素と同族元素である Po が、微生物活動により大気へ放出されるかどうかを検討した。本研究では Po-208 と S-35 を微生物の培養液に加え、Po と S の挙動を調べた。

## 2. 培養液と実験装置

Hoagland 溶液、NaCl (3%) 及び Tryptone (5%) を含む培養液 40ml に、Po-208 と S-35 ( $\text{SO}_4^{2-}$  の形) 溶液を加え、pH=7.0 に調整して 120°C で 20 分滅菌した。海岸砂 (福岡市) からの抽出液を培養液に加え、図 1 に示すシステムで培養した。

空気中の細菌が培養液に入るのを防ぐため 0.25 $\mu\text{m}$  メンブランフィルターを通して培養液にバブリングした。気相から放出された S-35 と Po-208 はシンチレーターを入れたバイアルにトラップした。適当な時間ごとにシンチレーターの放射能を液体シンチレーションカウンターで測定した。培養は 30°C で、昼夜条件、暗条件、グリシンベタインあるいは抗生物質 (Chloramphenicol、Tetracycline) を入れた条件で行い、気相へ放出された放射能を比較した。

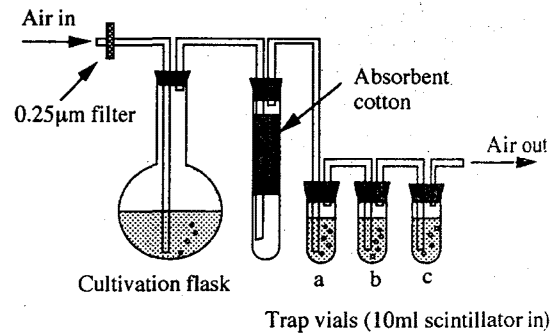


Fig. 1 The apparatus of the cultivation experiment

## 3. 結果と考察

実験結果を表 1 に示す。値は気相へ放出された Po-208 と S-35 の総放射能である。S の放出量は昼夜条件が最も多く、暗条件及びグリシンベタインを入れたときは大きく減少した。抗生物質は菌の発育を阻害し、S の放出はほぼゼロであった。Po の放出量は昼夜条件と暗条件であまり違いが見られていない。グリシンベタインを入れたものは、少し放出が抑制されているが、S と比較すると抑制は小さいことがわかる。抗生物質を入れたときは、Po は S と同様に放出されなかった。

グリシンベタインは DMS の前駆体である DMSP と似た働きをするので、グリシンベタインの添加により DMSP の生成が減少したことが S 放出量の低下の原因と推定される。昼夜条件と暗条件で S の放出量は大きな差があるのは植物プランクトンが DMSP 合成に関与しているためである。一方、グリシンベタインは Po の放出を抑制していないことと、昼夜条件と暗条件で Po の放出量に大きな差がないことから、S と Po の放出は異なる機構で起こっていると考えられる。

Table1 Radioactivity of released S and Po and their ratios

	The total evaporation of S and Po(Bq)				Po/S	
	S-No.1	S-No.2	Po-No.1	Po-No.2	No.1	No.2
昼夜条件	23.4	56.3	4.0	8.1	0.2	0.1
暗条件	8.4	8.3	4.4	6.0	0.5	0.7
グリシンベタン	6.2	-	1.8	-	0.3	-
抗生物質	-	0.0	-	0.0	-	1.1

Release of polonium to the atmosphere by microbial activity

Sou, R., Momoshima, N., Osaki, S., Maeda, Y.

コンクリート構成材中の<sup>41</sup>Ca 定量法について

(日本分析センター) ○及川 真司, 三浦 勉, 森本 隆夫

はじめに

原子力施設の廃止措置に伴い、発生が予想される建造物廃材の処分にあたっては、その放射能濃度を測定する必要がある。測定の必要がある放射性核種とその濃度については、原子力安全委員会よりクリアランスレベルとして報告されている<sup>1)</sup>。この放射性核種(20核種)のひとつに<sup>41</sup>Ca( $T_{1/2}=1.03 \times 10^5$ y)がある。<sup>41</sup>CaはEC壊変であり、放出されるX線エネルギーも3.3keVと極めて低いため、クリアランスレベル(<sup>41</sup>Ca: 80Bq/g)のように低濃度の<sup>41</sup>Caを非破壊法で定量することは現状では困難であるとされているところである。このため本研究では、<sup>41</sup>Caの定量法を確立することを目的として、コンクリート構成材を対象に、化学分離法およびSi(Li)-LEPS(Low Energy Photon Spectrometer)を用いた測定法を作製したので報告する。

作成した分析方法

コンクリート構成材(セメント, 骨材)を100mesh程度に粉砕した後、これを約2g精秤し、HNO<sub>3</sub>, HF等を用いて溶解する。次いで、<sup>41</sup>Ca測定時に妨害となる天然放射性核種などを除去するため、試料溶解液にCa<sup>2+</sup>担体を添加後、炭酸塩分離、シュウ酸塩分離によりCaを粗分離する。さらにCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>-MeOH混合溶液を用いた陽イオン交換法により精製する。分離液中のCaをシュウ酸塩沈殿とし、乾燥後、秤量し回収率を求める。測定試料は、約300mgのシュウ酸塩沈殿をステンレス製ペレット成型器に入れ、加圧(1.5t/cm<sup>2</sup>)し、一定形状(15mmφ×1.4mm厚)とする。測定は、Si(Li)-LEPS(6mmφ×5.85mm厚 Detector, 0.0254mm Be-window, 分解能165eV at 5.9keV)を用いる<sup>2)</sup>。

分析結果

上記分析方法をコンクリート構成材等約40試料に適応した。その結果、Caの回収率は、炭酸塩分離からペレット成型直前のシュウ酸塩分離までの一連の操作において80~95%であった。ペレットは、湿気や僅かな衝撃によっても容易に亀裂、破損を生じ、<sup>41</sup>Caの検出効率に影響を与えるので、マイラ膜を用いた特別容器に入れて保護した。本法における分析所要時間は、試料の酸分解からシュウ酸塩沈殿のペレット成型までで約8日であった。検出下限値は、80,000秒の測定で約30Bq/gであった。なお、今回分析した試料からは<sup>41</sup>Caは検出されなかった。

本研究は、平成8~10年度 科学技術庁委託調査研究「低レベル放射性廃棄物再利用の技術開発に関する分析調査研究」により得られた成果の一部である。

参考文献

- 1) 原子力安全委員会 放射性廃棄物安全基準専門部会：主な原子炉施設におけるクリアランスレベルについて (1999)
- 2) 前山 他：LEPSを用いたCa-41の測定法の検討、第35回 理工学における同位元素研究発表会要旨集, pp. 70 (1998)

-----  
Analytical method for the determination of <sup>41</sup>Ca in concrete samples

Oikawa, S., Miura, T., and Morimoto, T.

ピナツボ火山の 1991 年の噴火に起因すると推定される大気中の  $^{210}\text{Pb}$  濃度の一時的上昇 — 韓国ソウルにおける観測 —

(明治大理工・国立環境研<sup>1)</sup>) ○佐藤 深、土井妙子<sup>1</sup>、佐藤 純

【はじめに】

大気中の  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}$ : 22.3 y) は、地殻から放出された  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}$ : 3.8 d) の壊変生成物で、エアロゾルに付着して存在している。地表付近の  $^{210}\text{Pb}$  の濃度は、陸上で 0.1-1.0 mBq/m<sup>3</sup> 程度であるが、観測地点の地質学的背景や気象条件なども大きく反映する。

つくば市の大気中の  $^{210}\text{Pb}$  の月平均濃度は、0.2-0.8 mBq/m<sup>3</sup> であり、春季と秋季に濃度が増大する二山型の季節変動であった<sup>1)</sup>。また、1991 年には、フィリピンのピナツボ火山の噴火に起因すると推定される濃度の上昇が観測された<sup>1)</sup>。中国大陸内陸部の 3 都市での観測では、 $^{210}\text{Pb}$  の月平均濃度は 0.3-4.6 mBq/m<sup>3</sup> で、夏季はつくば市と同程度であるが、冬季には約 10 倍となり、冬季に高濃度で夏季に低濃度となる一山型の季節変動であった<sup>2)</sup>。

本報では、韓国のソウルにおける大気中の  $^{210}\text{Pb}$  濃度の季節変動を観測し、濃度変動の中に現れたピナツボ火山の 1991 年の噴火の影響について検討を行う。

【実験】

エアロゾル試料は、毎週 1 日ずつ、ハイボリウムエアサンプラーを用いて捕集された。試料の採取期間は、1989 年 4 月~1990 年 3 月と 1991 年 5 月~1992 年 2 月である。 $^{210}\text{Pb}$  の定量は 46.5 keV の  $\gamma$  線を LEPS で測定する非破壊  $\gamma$  線スペクトロメトリーによった。

【結果と考察】

ソウルとつくば市の大気中の  $^{210}\text{Pb}$  の月別平均濃度と、フィリピンのピナツボ火山噴火後の 1991 年 6 月以降の濃度変化を Fig. 1 に示す。ソウルでの大気中の  $^{210}\text{Pb}$  濃度のレベルは、つくば市よりも高く、中国大陸内陸部で観測されたレベルに近いことから、大陸内陸部からの大気の影響を受けていると考えられた。また、1991 年 12 月と 1992 年 1 月には、大気中の  $^{210}\text{Pb}$  濃度の一時的な上昇が観測された<sup>3)</sup>。この濃度の一時的上昇は、同時期のつくば市での観測と類似しており、ピナツボ火山の 1991 年の噴火に起因した成層圏内の  $^{210}\text{Pb}$  濃度の増大に加え、この噴火で成層圏に送り込まれた大量のエアロゾルの降下によるものと推定された。

References

- 1) Sato, J. et al., *Geochem. J.*, 28, 123-129 (1994)
- 2) Doi, T. and Sato, J., *Radioisotopes*, 44, 701-709 (1995)
- 3) Sato, S. et al., *ibid.*, 48, in press (1999)

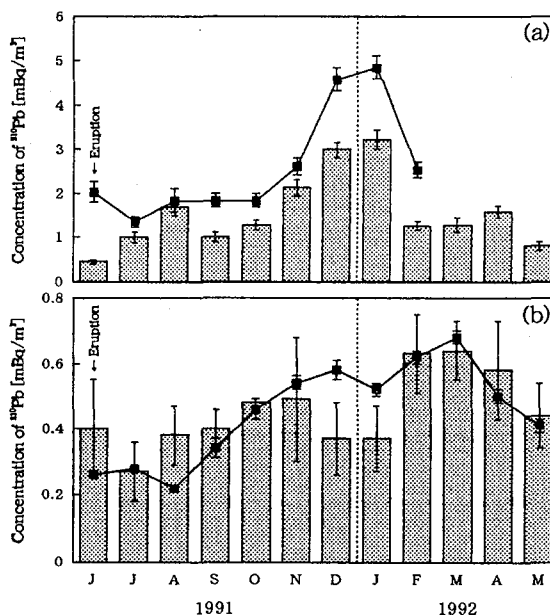


Fig. 1 Variation of atmospheric concentrations (■) observed at Seoul (a) and at Tsukuba Science City (b) after the 1991 eruption of Pinatubo volcano (June, 1991). The concentrations from April, 1989 to March, 1990 (prior to the eruption) at Seoul and monthly averaged concentrations for the 3 years (1988-1990 : prior to the eruption) at Tsukuba Science City (histograms) are shown for comparison.

A Temporal Increase in the Atmospheric  $^{210}\text{Pb}$  Concentration Possibly Due to the 1991 Eruption of Pinatubo Volcano — An Observation at Seoul, the Republic of Korea —  
Sato, S., Doi, T., Sato, J.

(阪府大先端科研・阪府大<sup>1</sup>) ○恵和子・松並忠男<sup>1</sup>・伊藤憲男・清田俊治

### 1. はじめに

環境モニタリングの一環として当所において、放射性核種(γ放射体)の地表における大気中月間平均濃度及び月間降下量の観測を長年続けている。人工放射性核種による影響が殆ど認められない昨今ではγ放射体としては<sup>7</sup>Be(半減期 53.3 日)及び<sup>210</sup>Pb(半減期 22.3 年)が顕著である。<sup>7</sup>Beは大気中窒素、酸素の宇宙線破砕反応により生成され、<sup>210</sup>Pbは地表から放出された<sup>222</sup>Rnの崩壊生成物の一核種としてエアロゾルに付着して大気中に存在することはよく知られている。両核種の堺における大気中月間平均濃度及び月間降下量の変動の微妙な異なりから、また、降下塵の鉱物組成も調べ、放射性核種の大気中における環境動態を解明する。

### 2. 測定方法

当所研究施設屋上、地上 3 m 高さにローボリウムエアサンプラー(濾紙 Millipore AA (1.0 μ m) 100 mm φ 10 μ m カット)及び水盤(ステンレス製、採取面積 0.5 m<sup>2</sup>)を並置し、大気浮遊塵及び降下塵を月間単位で連続採取している。集塵濾紙及び水盤蒸発乾固物について、同軸型及び平板型 Ge 半導体検出器を用いてγ線 spectrum 分析を行い<sup>7</sup>Be、<sup>210</sup>Pbを定量した。また、粉末X線回折法によって降下塵の鉱物組成を同定した。

### 3. 結果及び考察

降下塵のX線回折法では石英及び硫酸カルシウム類がピークが顕著であり、次いで塩化ナトリウム、塩化カリウム、炭素など、それに長石類、雲母類、鉄化合物、硫化合物類などである。石英含有量は降水量と正の相関が認められた。また、降下塵中石英及び硫酸カルシウム類の含有量は降水量に比し、3、5 月頃に高い傾向を示した。石英/長石比などから当所で採集した降下塵は微細な土壌粒子が主体であり、近辺の再浮遊物であるよりもアジア内陸の塩類集積物の影響が大きいと考えられた。硫酸カルシウム鉱物、Bassanite、Anhydrite、Gypsumなどを含有しているのは、G.Zhou and K.Tazaki が述べているとおり説明できる。即ち、アジアの砂漠など乾燥地域ではその堆積物(黄砂など)はCaCO<sub>3</sub>を多く含有し、屢々ダストストームが発生するため、これらが大阪に飛来してくる間にその土壌粒子表面に水溶液膜を形成し、大気中のSO<sub>x</sub>などと反応し、硫酸カルシウムが生成すると考えられる。

<sup>7</sup>Be 大気中月間平均濃度と月間太陽黒点数の間に負の相関(但し夏季の濃度は除外)を確認し、<sup>7</sup>Be 大気中月間平均濃度は太陽黒点数最小時において最大時の約 1.6 倍であり Hotzl ら(1991)の結果とほぼ一致した。また、<sup>7</sup>Be 及び <sup>210</sup>Pb の大気中月間平均濃度の季節変化は、類似し、夏季に低く、春季、秋季、冬季に高い傾向を示した。変動幅は<sup>7</sup>Beは 1.8 ~ 9.6 mBq/m<sup>3</sup> であり、<sup>210</sup>Pbは 0.01 ~ 0.2 mBq/m<sup>3</sup> であった。

月間降水量が 300 mm 程度以下の場合は<sup>7</sup>Be 及び <sup>210</sup>Pb 月間降下量と月間降水量の間に、夏季及びそれ以外の季節についてそれぞれ正の相関が認められ、<sup>7</sup>Beの方が相関は高く<sup>210</sup>Pbに比べ rain-out 成分よりも wash-out 寄与が大きいと考えられた。なお、両核種と鉱物組成についても考察する。

### 参考文献

Zhou, G., and Tazaki, K., Atmospheric Environment 30, 3301-3308 (1996)

The transition of surface air concentration and deposition of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb in Osaka.  
Megumi, K., Matsunami, T., Ito, N., and Kiyoda, S.

## 太平洋-インド洋における $^7\text{Be}$ , $^{10}\text{Be}$ および $^{210}\text{Pb}$ の大気中の分布

(日大文理、九大理<sup>1</sup>、北大・院・地球環境<sup>2</sup>)

○多田 亘、永井尚生、小林貴之、百島則幸<sup>1</sup>、村山雅史<sup>2</sup>

[はじめに] 大気中では、宇宙線とN,Oとの核反応により $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2}=53$ 日),  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2}=150$ 万年) などの宇宙線生成核種が生成する。生成した $^{10}\text{Be}$ は、それぞれエアロゾルに吸着し、主として降水により大陸または海洋へと降下する。生成時における $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は一定であると考えられるが、実際には生成から時間の経過とともに $^7\text{Be}$ が減少し、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は変動する。本研究では、海洋大気中における $^{7,10}\text{Be}$ 、および地殻から拡散した $^{222}\text{Rn}$ の娘核種である $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=22.3$ 年)の分布測定を行い、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ の変動要因について検討した。

[試料採取] 試料採取は、東京大学海洋研究所白鳳丸、KH96-3 (1996.8.1-1996.8.18、太平洋)、KH96-5 (1996.12.19-1997.2.18、太平洋-インド洋)、KH98-3 (1998.7.15-1998.8.14、太平洋-オホーツク海)、海洋科学技術センターみらい MR98-05 (1998.7.5-1998.7.24、太平洋) の航海において連続1~3日間、ハイボリュームエアサンプラー(flow rate 1.3m<sup>3</sup>/min)を用いてペーパーフィルター(Whatman 41)上に $^{7,10}\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ の採取を行った。

[実験] HP-Ge, LEPSを用い $\gamma$ 線測定による $^7\text{Be}$ (477keV),  $^{210}\text{Pb}$ (46.5keV)の定量をそれぞれ行った。 $^{10}\text{Be}$ の定量は、Be担体を加えイオン交換、沈殿洗浄によるBeの精製を行い、加速器質量分析用試料とし、東京大学原子力研究総合センターにおいて $^{10}\text{Be}$ -AMS測定を行った。

[結果および考察]  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ の緯度分布を図1に示す。陸源のエアロゾルは、 $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ が降下して、一定時間経過後に再浮遊したものであるので $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は高くなる。 $^{210}\text{Pb}$ は陸源物質のトレーサーとして古くから用いられている。観測した $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ の変動が陸源物質の混入である場合、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ と $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ は正相関をもつことが予想されたが、そのような相関は見られなかった(図2)。このことから $^{210}\text{Pb}$ は $^{222}\text{Rn}$ が海洋へ拡散した後に壊変したものである可能性が考えられ、陸源の $^{10}\text{Be}$ については他元素(Al, Feなど)との関連を調べる必要があることがわかった。次に北半球において比が高い値を示すKH96-3, KH98-3, MR98-05(白点)では北半球の夏、南半球で高い値を示すKH94-3, 4, KH96-5(黒点)では北半球の冬、南半球の夏であることから季節変動を示すことがわかる。対流圏界面の不連続性から中緯度地方において対流圏-成層圏間で大気の交換が春先に行われることが知られており、滞留時間の長い成層圏の大気の混入による $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ の増加を観測したものと考えられる。

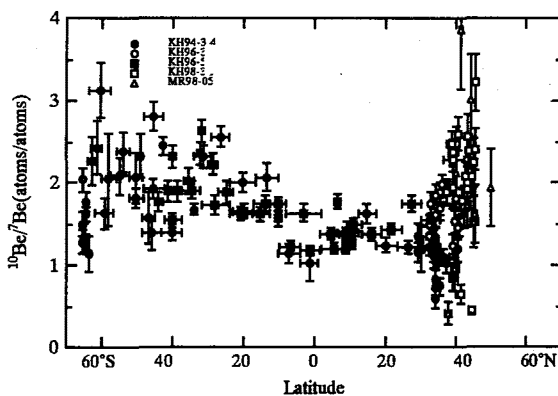


図1  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  の緯度分布

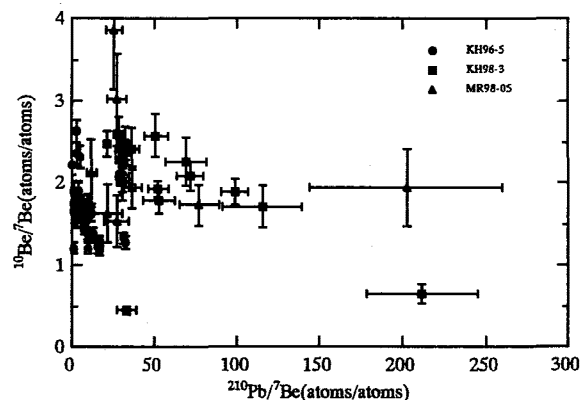


図2  $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$  vs  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$

The atmospheric distribution of  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in the Pacific and Indian Oceans.

Tada, W., Nagai, H., Kobasashi, T., Momoshima, N., Murayama, M.

(日大文理) ○永井尚生、多田 亘、小林貴之

[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)は同様の特徴的な緯度分布を示すが、<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Beは均一でなく、緯度・季節により変動することがわかっている。この主要な原因は、生成してから観測されるまでの経過時間の違いによるものであり、<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Beの異なる大気(エアロゾル)の主な供給源は成層圏と考えられる。本研究では、宇宙線(p,n)のスペクトルと大気成分(N,O)からの<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Be生成核反応断面積を用いて<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Be生成速度を計算し、観測された<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Beとの比較を行い、大気中の滞留時間等を推定することを試みた。

[<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Be生成速度] 計算に用いた p,n+N,O → <sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Beの核反応断面積を図1に示す。これら全てが実測値に基づくものではなく、特にnについてのデータが少なく、pのデータから推定したケースもある。宇宙線の大気中のスペクトルは、solar minimum, λ = 42°Nにおける実測値および計算値を用いた。図2に大気中の<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Be生成速度の深度分布を示す。<sup>10</sup>Be生成においてはn+N, <sup>7</sup>Be生成においてはn+N,O(成層圏においてはp+Nの寄与がある)が主要な過程であることが示されている。

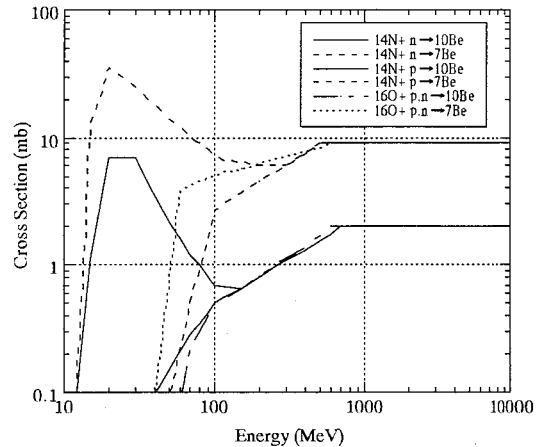


図1 <sup>14</sup>N,<sup>16</sup>Oからp,nにより生成する<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Beの励起関数

[実測値との比較] 生成速度の<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be(計算値)は、成層圏(S):0.57, 対流圏(T):0.72であり、<sup>10</sup>Be(S+T)/<sup>7</sup>Be(T):1.1である。これらの値を実測値(表1)と比較する。このとき<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be(T),(S+T/T)が実測値の冬、夏に対応する。これは夏には成層圏の成分が対流圏に降下していると考えられるからである。また比較のためには、滞留時間に応じた<sup>7</sup>Beの減衰を考慮する必要がある。例えば対流圏の滞留時間を30日程度とすると(T):1.1,(S+T/T):1.6となり、実測値と一致する。今後は更に成層圏・対流圏における滞留時間を変化させて計算を行い、実測値との比較を行う予定である。

表1 太平洋-南極海における大気中の<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be

	夏	冬
50-30°N	1.4-3.0(2.0)	0.5-1.7(1.2)
30°N-0°	-	1.0-1.6(1.3)
0°-30°S	1.0-2.0(1.5)	-
30-60°S	1.0-3.0(2.0)	-
( ) 平均		

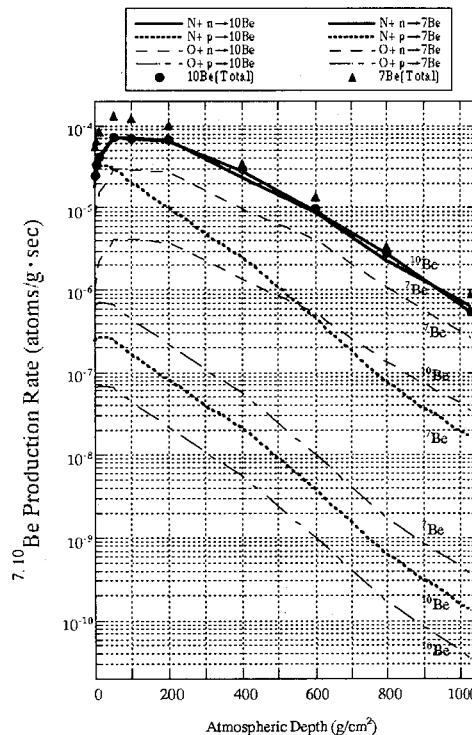


図2 42°Nの大気中における<sup>7</sup>Be・<sup>10</sup>Be生成速度の深度分布

Production Rates of <sup>10</sup>Be and <sup>7</sup>Be in the atmosphere.  
NAGAI, H., TADA, W., KOBAYASHI, T.