

# 研究発表要旨

10月26日(木)

3P01~3P46: ポスター D会場



## 宮城県産養殖マガキ軟体部の多元素分析

○ (石巻専修大・理工) 福島 美智子、(京都大原子炉) 中野 幸廣、  
(ダルハウジー大・SLOWPOKE-2) アマレス チャット

宮城県では多くの湾でマガキの養殖を行っている。互いに近隣する湾で養殖されたマガキ軟体部に含まれる元素濃度を中性子放射化分析法でもとめ、養殖海域による差異を検討した。

## &lt;試料&gt;

分析試料は 2005 年 10 月に右図に示す宮城県の主なマガキ養殖海域である 6カ所から得た。マガキ軟体部をエラ、外套膜、閉殻筋、肝すい腺に分離し、凍結乾燥、ミルで粉碎した。

## &lt;中性子放射化分析&gt;

試料の放射化および放射線測定を、京都大原子炉実験所 (KUR) とダルハウジー大学 SLOWPOKE-2 (DUSR) で行った。KUR で Ag, Co, Cr, Fe, Rb, Sb, Sc, Se, Zn の 9 元素、DUSR では Br, Ca, Cl, Cu, I, Mg, Mn, Na, V の 9 元素についての値を得た。

## &lt;結果&gt;

得られた元素濃度のうち、Na, Cl, Fe および Zn に関して、養殖海域間で差異が認められた。それらのうち Fe の例を図 2 に示す。マガキの器官が異なれば元素濃度も異なり、その濃度パターンが養殖海域によって異なる事、また志津川と松島のカキの肝すい腺の Fe 濃度は他の 4カ所に比べて高いことがわかった。結果の詳細は当日述べる。

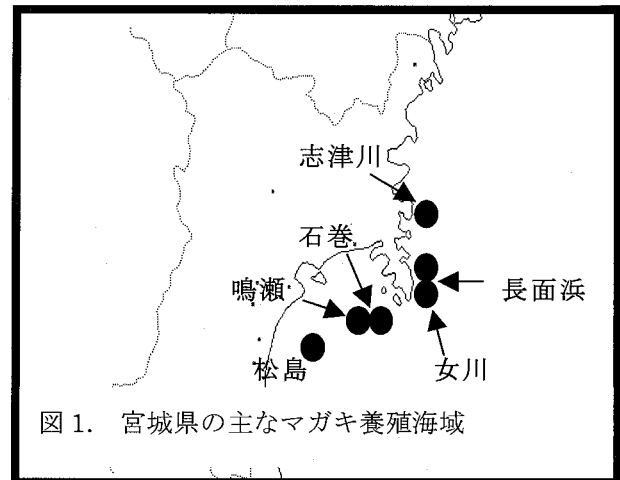


図 1. 宮城県の主なマガキ養殖海域

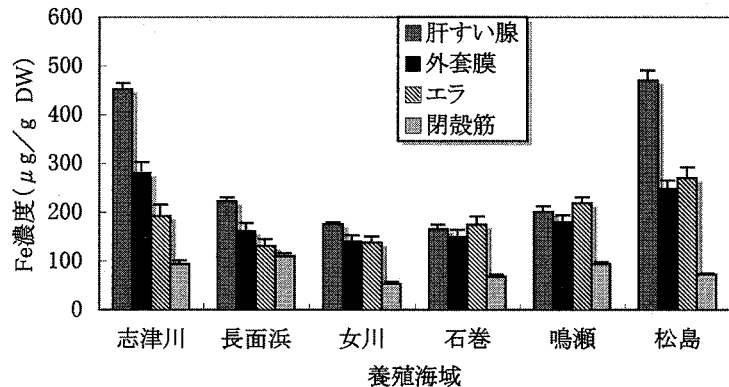


図 2. 異なる養殖海域のマガキ軟体部の Fe 濃度

Multi-element analysis of cultivated oyster tissues from Miyagi Pref.

FUKUSHIMA M., NAKANO Y., CHATT A.

超音波を用いた溶媒抽出法によるリョウブ葉内のコバルトの分布に関する研究

(北大RIセンター<sup>1</sup>, 愛県大情報<sup>2</sup>, 北大植物園<sup>3</sup>) ○笠原茂<sup>1</sup>, 前川路子<sup>1,2</sup>, 野矢洋一<sup>1</sup>, 小栗宏次<sup>2</sup>, 大野祥子<sup>3</sup>, 関興一<sup>1</sup>

【はじめに】リョウブ科の植物は他の植物に比し、コバルトを著しく濃集する性質があることが知られている[1]。しかしながらコバルトの植物体内における分布状態や集積の機序については全く研究されていなかった。前回、我々はリョウブにおけるコバルトの集積機構に関する基礎的研究の一環として溶媒抽出法—放射化分析を組み合わせ、葉中にコバルトを残したまま亜鉛、セシウム等を取り除く方法について検討し、2次元分布の画像化に成功した[2]。しかし、この方法ではコバルト、亜鉛、セシウムの抽出にばらつきが多く、定量性を欠くもので分布の解明のためにはより安定した抽出方法の導入が必要であることが明らかとなった。今回、この問題を解決すべく超音波抽出方法を用い、良好な結果が得られたので報告する。

【実験】北大植物園に生育しているリョウブの葉を採取し、試料とした。溶媒抽出法の抽出液は、エタノール、アセトン、純水、酢酸（1%）、炭酸水素ナトリウム水（1%）（各 30ml）を選択し、超音波で振動しながら行った。抽出後、葉と抽出液に分け、それぞれを乾燥し、原子力研究施設の中性子で照射した。生成した放射性核種の放射線を Ge 半導体検出器で測定して抽出率を得た。なお、抽出時間は5時間、抽出温度は5℃から35℃で行った。

【結果】Table-1 に示すように超音波を併用することより、第1段階としてアセトンまたはエタノールで抽出し、第2段階目として炭酸水素ナトリウム水で抽出することによりリョウブ葉中にコバルトを選択的に残すことが出来ることが明らかとなった。さらに超音波法を用いることにより、抽出効率のバラツキがなくなったばかりでなく抽出時間を大幅に短縮出来ることも明らかとなった。

Table-1

抽出液	抽出率 (%) : (抽出液カウント/抽出液カウント+葉カウント)×100		
	コバルト	セシウム	亜鉛
エタノール	0.6±1.1	2.5±4.3	8.0±6.9
アセトン	0±0	0±0	8.6±4.3
純水	25.4±4.4	75.4±7.1	26.9±3.9
酢酸	14.0±4.0	66.5±7.0	20.9±2.4
炭酸水素ナトリウム水	7.5±2.3	87.2±11.1	11.2±5.7

[1] N. Yamagata, S. Murata, *Koshu Eiseiin Kenkyu Hokoku* (1964) 13 (3), 170-5.

[2] S. Kasahara, et al., *J. Nuclear & Radiochem. Sci.*, (2005) 6, Suppl., 165.

A study on the distribution of cobalt in Clethra leaves by solvent extraction method with supersonic waves.

Kasahara, S., Maekawa, M., Noya, Y., Oguri, K., Ohno, S., Seki, K.

## 亜鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における 微量元素濃度の定量

(静岡大・理) ○川島美智子、上島淳慈、松下和馬  
皆吉龍二、野口基子、菅沼英夫、矢永誠人

### 【緒言】

亜鉛は生体内においてタンパク質と結合し、さまざまな生理活性に関与することが知られている。そこで我々は、マウスをモデル動物として亜鉛欠乏時における生体内微量元素濃度の変化を調べ、微量元素間の相互作用について研究してきた。これまでの研究により、亜鉛欠乏マウスと正常マウスを比較すると、亜鉛欠乏群の肝臓、腎臓、精巣では Co 濃度は増加していたが、Zn 濃度には明らかな差を見ることが出来なかった。しかし、すい臓では亜鉛欠乏群で Zn 濃度が減少していた。また、Co 濃度の増加も見られた。そこで本研究では消化、吸収のための酵素や、肝臓の代謝機能を促すホルモンを生産しているこのすい臓に着目し、各細胞成分中の微量元素濃度の変化を調べた。

### 【実験】

ICR 系雄マウス 8 週齢を 2 群に分け、それぞれに亜鉛欠乏餌、対照餌を与えて 3 週間の飼育を行った。それぞれのすい臓 8 頭分を 1 試料とし、細胞分画法により非破壊細胞、核画分、ミトコンドリア画分、リソソーム画分、ミクロソーム画分、サイトゾル画分の 6 つの画分に分離した。その後、各画分について機器中性子放射化分析法を用いて、11 元素 (Na, Mg, Cl, Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Se, Br, Rb) の定量を行った。また、多くのタンパク質が存在することが知られているサイトゾル画分については、SDS-PAGE を行いタンパク質量の変化を調べた。

### 【結果】

すい臓細胞成分中の微量元素濃度の分析結果の一例として、サイトゾル画分についての結果を図に示した。この図に見られるように、亜鉛欠乏群では Zn 濃度が減少し、Co, Cu 濃度が増加していた。サイトゾル画分以外の画分については、Zn 濃度はミクロソーム画分を除く 5 画分において、亜鉛欠乏マウスで対照マウスのそれよりも減少していた。そのほかの元素については、有意な差を見ることができなかった。サイトゾル画分には多くのタンパク質が存在することから、サイトゾル画分中のタンパク質に何らかの構造変化が起こる可能性が示唆された。

サイトゾル画分中のタンパク質についての SDS-PAGE の結果では、亜鉛欠乏群、対照群の両群の間で、バンドに違いは見られなかった。このことから、亜鉛欠乏状態でのタンパク質の消失や新たなタンパク質が発現する可能性は低いと考えられた。

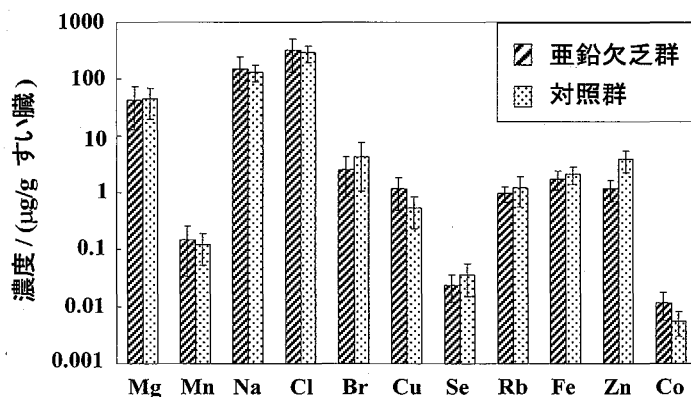


図 機器中性子放射化分析により定量した  
サイトゾル画分中の微量元素濃度

Determination of concentrations of trace elements in pancreatic cell of zinc deficiency mice  
KAWASHIMA, M., KAMISHIMA, J., MATSUSHITA, K., MINAYOSHI, R.,  
NOGUCHI, M., SUGANUMA, H., YANAGA, M.

## 亜鉛欠乏マウス肝細胞成分中における 微量元素濃度および金属タンパク質の変化

(静岡大理<sup>1</sup>、岩手医大サイクロ<sup>2</sup>)

○ 上島淳慈<sup>1</sup>、小木貴憲<sup>1</sup>、皆吉龍二<sup>1</sup>、川島美智子<sup>1</sup>、衣川信之<sup>1</sup>、  
菅沼英夫<sup>1</sup>、野口基子<sup>1</sup>、石川勝利<sup>1</sup>、世良耕一郎<sup>2</sup>、矢永誠人<sup>1</sup>

【緒言】 我々のこれまでの研究により、亜鉛欠乏マウスの肝細胞成分においては、サイトゾル画分においてのみ亜鉛濃度が減少し、すべての細胞成分においてコバルト濃度が増加するという結果を得ている。このことから亜鉛の欠乏により金属タンパク質が変化し、タンパク質から金属元素の遊離や、タンパク質に結合した金属元素の置換が生じる事が推定された。そこで本研究では、上述のような亜鉛欠乏により生じるタンパク質の変化を解明することを目的とし、電気泳動法による可溶性タンパク質の分離、および分離したタンパク質中の微量元素の定量を行った。

【実験】 ICR 系雄マウス 8 週齢を、2 群に分け、一方に亜鉛欠乏餌を、もう一方に対照餌を与え、3 週間の飼育を行った。それぞれの肝臓を摘出し、遠心分離によりサイトゾル画分を分離し、以下の実験を行った。

- i) SDS-PAGE により可溶性タンパク質を分離し銀染色を行った後、各バンド位置で切断したゲルの PIXE 分析を行うことで、タンパク質中の微量元素濃度の定量を行った。また、すべての濃度はタンパク質と結合した銀濃度により規格化した。
- ii) 二次元電気泳動法による可溶性タンパク質の分離および CBB 染色を行った。

【結果・考察】 PIXE 分析の結果の一例として、各バンド中の亜鉛濃度を図に示した。両群間の結果を比較したところ、バンド 2 を除く 5 つのバンドでは両群間に有意な差は認められない、すなわち亜鉛タンパク質の減少や消失の可能性を示している。また、二次元電気泳動を行った結果からは、亜鉛欠乏群においてタンパク質スポットの消失が認められたことから亜鉛の欠乏によるタンパク質の消失の可能性が示唆された。

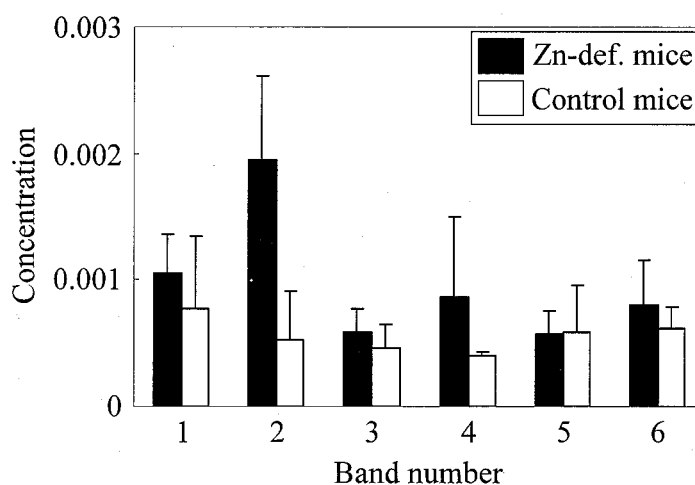


Fig. Zinc concentration standardized by silver concentration in each band of zinc deficient mice and control ones.

### Variation in concentrations of trace elements and metalloproteins in hepatocyte of zinc deficient mice

KAMISHIMA, J., OGI, T., MINAYOSHI, R., KAWASHIMA, M., KINUGAWA, N., SUGANUMA, H.,  
NOGUCHI, M., ISHIKAWA, K., SERA, K., YANAGA, M.

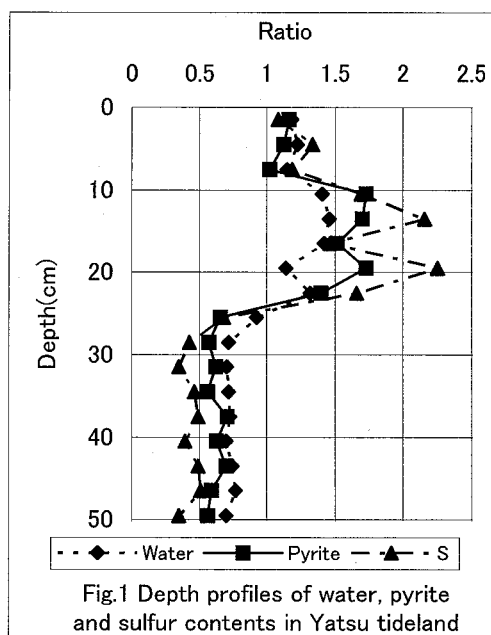
放射化分析法およびメスバウアー分光法による  
干潟底質の環境評価

(東大院総合) ○諸町大地、久野章仁、松尾基之

【はじめに】これまでに多くの干潟が埋め立てられ消失してきたが、近年干潟の重要性が認識され、その機能や役割の解明が求められるようになってきた。本研究では現存する干潟について、周辺の埋め立てが干潟底質にどのように影響したのかを調査する。その対象として東京湾最奥部に位置する谷津干潟と三番瀬猫実川河口付近の2箇所を選んだ。谷津干潟は四方を埋め立てられ、海と直接面していないのに対し、三番瀬は付近の埋め立てを経験したものの現在でも東京湾の一部として存在し、この二つの干潟に対する周囲の埋め立てによる影響は大きく異なると考えられる。

【実験】二つの干潟において、底質を鉛直方向に40~50cmほど採取し、3cmごとに切り分け、機器中性子放射化分析法・中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析法により元素の垂直分布を、メスバウアー分光法・X線吸収微細構造法により元素の化学状態変化を測定した。

【結果及び考察】谷津干潟底質においては、深さ約25cmを境に含水率や鉄の化学状態、元素分布が大きく変化していた。具体的には含水率とともにパイライトの割合、As, Ce, Cs, Dy, Gd, H, K, Sなど多くの元素濃度が約25cmより上層の部分で高く、それより下層で低くなっていた。Fig.1に代表的なものの鉛直変化を平均値に対する割合で示す。この変化は埋め立てによる影響として考えることができる。つまり、周辺の埋め立てにより干潟内の流速が低下し、堆積粒子が小さくなるとともに嫌気的環境となったと考えられる。これにより堆積粒子への吸着や硫酸還元菌の活動により発生する硫化水素との反応が盛んになり、多くの元素が底質にトラップされるようになったものと推測される。逆にCa, Co, Vなど一部の元素は下層で多く検出された。一方、三番瀬底質においては谷津干潟のような大きな変化は見られなかった。三番瀬は現在でも東京湾の一部として存在するため、周辺の埋め立てによる影響が小さかったと考えられる。



Environmental evaluation of tideland sediments by neutron activation analysis and Moessbauer spectroscopy.

MOROMACHI, D., KUNO, A., MATSUO, M.

## 土壌・底質中の有機態ハロゲン (EOX) の機器中性子放射化分析 (INAA) と個別有機ハロゲン化合物の GC-MS 分析

[愛媛大<sup>1</sup>, Univ. Gdansk (Poland)<sup>2</sup>]

○河野公栄<sup>1</sup>, 北村清司<sup>1</sup>, J. Falandysz<sup>2</sup>

【はじめに】環境中で安定且つ生物に対し毒性影響を及ぼす環境残留性有機汚染物質 (Persistent Organic pollutants: POPs) として 12 種の有機ハロゲン化合物がリストアップされ、ストックホルム条約のもと国際的に地球規模の環境汚染の監視とその低減化が図られつつある。然し乍ら、今日数万種とも云われる化合物が日常的に製造・使用され、未知の有機ハロゲン化合物による密やかな環境汚染の進行が懸念される。そこで本報告では、POPs の環境中における最大の集積の場である土壌・底質に着目し、代表的な POPs の濃度レベルを GC-MS 分析で明らかにするとともに同一試料に関して機器中性子放射化分析 (INAA) により有機ハロゲン化合物を有機態ハロゲン (extractable organohalogen: EOX) としてすなわち総体として捉え、POPs、EOX 及び未検討の有機ハロゲン化合物の濃度関係を明らかにすることを試みた。

【方法】土壌、底質試料は、1987 年-1993 年の間、日本国内及び東南アジア、オセアニア、ヨーロッパ諸国で採取した。これら試料は、表層 10cm を風乾後、32 メッシュで篩別し化学分析に供した。EOX 分析は、有機溶媒による抽出後、無機ハロゲンを除去しポリエチレン管に溶封した後、日本原子力研究所 (現独立行政法人 日本原子力研究開発機構) JRR-4 を用い、<sup>38</sup>Cl, <sup>80</sup>Br, <sup>128</sup>I を測定対象核種として INAA を行った。さらに、DDTs、PCBs 等の代表的な POPs は既報に従って GC-MS 及び GC-ECD により定性、定量を行った。なお EOX の分析誤差は 10% であり、POPs については 5% 以下であった。

【結果と考察】分析対象の試料すべてから有機態塩素 (EOCl)、有機態臭素 (EOBr) 及び有機態ヨウ素 (EOI) が検出され、その濃度順位は、EOCl > EOBr > EOI であり、これら元素の地殻存在度と同じ濃度順位を示した。比較的高いレベルの EOX が、日本試料では東京湾沿岸底質及び日本以外についてはバルト海に面するポーランドのグダニスク港湾底質試料で検出され、未検討の人工有機ハロゲン化合物による底質汚染の可能性を示唆した。土壌、底質中の EOX 濃度と PCBs、DDTs など代表的な POPs 濃度を比較したところ、EOX 濃度に占める総 POPs 個別化合物濃度の割合は、多くの試料で 10% 以下であり、従って EOX を構成する有機ハロゲン化合物の多くは未検討の有機ハロゲン化合物であることが明らかとなった。さらに分子量分画を行った画分の INAA の結果、土壌・底質中の EOX は広範な分子量の有機ハロゲン化合物群より構成されることを示唆した。

**Determination of extractable organohalogen (EOX) by instrumental neutron activation analysis (INAA) and individual persistent organohalogen compounds by GC-MS in soil and sediment samples**

KAWANO, M., KITAMURA, S., FALANDYSZ, J.



## 多重ガンマ線放射化分析法によるプレソーラーグレインの研究

(原子力機構) ○初川雄一、宮本ユタカ、藤暢輔、大島真澄、早川岳人

## 1. はじめに

我々はガンマ線の同時測定と中性子放射化分析を組み合わせることにより、高感度な元素分析法である多重ガンマ線放射化分析法を開発してきた。本法により50から100ミリグラムの岩石試料中のイリジウムを10 ppt程度の検出限界で測定すること<sup>1,2)</sup>に成功した。さらに本法は非破壊分析を行っているので、着目している元素以外の多元素の同時定量が可能である。本研究ではこの多重ガンマ線放射化分析法を用いて隕石中に見出されるプレソーラーグレイン中の微量元素分析を試みた。プレソーラーグレイン<sup>3)</sup>とは隕石中に見られSiCや直径2ナノ程度のナノダイヤモンドといった微小の鉱物粒子で太陽系の形成以前の赤色巨星や超新星爆発などでできたものと考えられ、それら恒星中での元素合成過程の情報を保持しているものと考えられる。そこでプレソーラーグレイン中の微量元素分析を行うことにより太陽系を形成するいくつかの元素合成過程に関する重要な情報が得られるものと期待される。

## 2. 実験

始原的隕石である炭素系コンドライト(C3;アエンデ隕石、C2;マーチソン隕石)を入手した。アエンデ隕石を洗浄した後、Freeze-Thaw法により液体窒素と80度の温水とに交互に浸して徐々に隕石試料を破壊した。細粒化した試料を粒系、比重などにより分離しそれぞれの試料をAMARIら<sup>4)</sup>の方法に基づいて化学分解を行った。フッ化水素酸および塩酸による分解を行ったのちにKOHを添加しアルカリ分解を行いプレソーラーグレインであるナノダイヤモンドを含むコロイド状の試料を得た。

## 3. 結果と考察

得られたナノダイヤモンドを石英管に封入しこれを原子力機構・研究用原子炉JRR-3の気送管照射施設PN-1( $\phi=5.2 \times 10^{13} \text{ n sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )において10分間の照射を行った。照射はマイクロダイヤモンド試料のほかにEu, Ir, Agおよび標準岩石試料JP-1を元素標準として同一条件で照射、測定を行い今回の測定で8元素、9核種の検出に成功した。このうちイリジウムは2核種が検出されたので同位体比について検討したが、標準試料との比較で特に同位体の異常は認められなかった。しかしさらにいくつかの元素において同位体比の測定が可能であることが示唆され、今後これらの同位体比についても測定を行う予定である。

文献1) Y. HATSUKAWA et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 67, A138(2003)

2) Y. HATSUKAWA et al., J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 255 111-113 (2003)

3) E. ANDERS and E. ZINNER Meteorites 28 490-514(1993)

4) E. AMARI et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 459-70(1994)

Study on presolar grain using neutron activation analysis with multiple gamma ray detection.

HATSUKAWA, Y., MIYAMOTO, Y., TOH, Y., OSHIMA, M., HAYAKAWA, T.,

## 多重 $\gamma$ 線検出器を用いた海水中の 微量元素分析法の検討

(東大院新領域<sup>1</sup>・首都大院理工<sup>2</sup>) ○高田雄一郎<sup>1</sup>、  
大浦泰嗣<sup>2</sup>、海老原充<sup>2</sup>

中性子放射化分析法 (NAA) は高感度かつ多元素同時定量が可能であり、非破壊での分析も可能であることから、隕石などの宇宙化学的な試料や、土器などに代表される考古学的試料の分析など、多岐に渡って行われている。しかし、NAA による海水試料の元素分析は、現在ではほとんど行われていない。その理由として、海水の主成分である Na や Br から生成する  $^{24}\text{Na}$  や  $^{82}\text{Br}$  が、微量元素から生成する核種の測定を妨害すること、NAA よりも高感度で簡便な分析法が発展したことなどがあげられる。この分析技術の発展によって海水中のほとんどの元素の定量値が報告されている。しかし、現在でも Sc の定量値はほとんど報告されていない。これは海水中に含まれる Sc が非常に微量であることと、適当な高感度な分析法がないことによる。そこで、我々のグループは、無担体 RI 収率トレーサを利用した前濃縮を併用した NAA による海水中の Sc 定量法を開発した (Nomura et al. 2005)。この方法は正確な定量値を得ることができるが、操作が煩雑である。そこで、 $\gamma$  線測定に分解能や S/N 比のすぐれた多重  $\gamma$  線検出器 (GEMINI-II) を用いた NAA の海水試料への適用を試みた。本法により、Sc や他の元素、特に従来の非破壊 NAA (INAA) では  $^{24}\text{Na}$  や  $^{82}\text{Br}$  による妨害のために定量不可能な元素がどの程度定量可能か調べた。

### 実験操作

海水試料を蒸発乾固または凍結乾燥で固化し、生じた塩を JRR-4 S パイプで 18 時間 (6 時間照射  $\times$  3 回) 中性子照射し、2 週間冷却後に日本原子力研究開発機構原子力科学研究所のタンデム加速器に設置された、多重  $\gamma$  線検出器 GEMINI-II で  $\gamma$  線測定を行った。

### 結果および考察

GEMINI-II による  $\gamma$  線測定により、 $^{46}\text{Sc}$  と  $^{134}\text{Cs}$  からの  $\gamma$  線を検出し、各元素を定量することができた (Table 1.)。Cs の定量値は海洋の平均組成よりも系統的に低い値であったが、誤差の範囲内で両者は一致した。Sc の定量値は、能村らの前濃縮放射化分析法による値よりも高い値であったが、非破壊法で 1ppt 以下の検出限界が得られた。また、海水試料の従来の INAA では冷却時間が 1 ヶ月以上必要であったものが、GEMINI-II を用いた INAA では 2 週間程度の冷却で有意な  $\gamma$  線測定が可能であることがわかった。照射時間を長くすることによって、Sc と Cs の定量値がより精度よく得られる可能性があるほか、従来の INAA では定量が不可能で

Table 1. Analytical result of Sc and Cs

あった半減期の短い核種を利用する元素 (Mo) の定量ができる可能性がある。そこで、新たに JRR-3 で 50 時間照射した。この結果についても言及する予定である。

	Sc [ppt]		Cs [ppb]	
	This work	information value	This work	information value
BO-3				
1977m	4.4 $\pm$ 1.3	0.64 $\pm$ 0.02	0.26 $\pm$ 0.05	0.31
4669m	2.8 $\pm$ 1.1	0.96 $\pm$ 0.01	0.25 $\pm$ 0.05	0.31

文献: Nomura et al., Anal. Chim. Acta 553, 58-63 (2005).

### Trace elemental abundances in seawater determined by INAA using a multiple gamma-ray detector

TAKATA, Y., OURA, Y., EBHARA, M

## アクチバブルトレーサーの核医学応用への基礎的検討

(金沢大院医) 鷺山幸信、天野良平

【はじめに】 近年、希土類元素のラジオアイソトープは核医学の分野に於いて画像診断用、疼痛緩和治療用として様々な疾患に対して用いられている。しかしながら低濃度の希土類元素が実験動物やヒトに対して及ぼす影響はほとんど研究されていない。この問題に対してアクチバブルトレーサーを用いることは有効である。いくつかの希土類元素は比較的高い熱中性子反応断面積を持つため中性子放射化分析法によってその物質量を決定することができる。さらにアクチバブルトレーサー法では、希土類の体内挙動のみならず生体内の他の微量元素を同時に定量することができるため、微量元素への毒性の影響を検証することが可能になる。本研究ではアクチバブルトレーサー法の有用性を検討するための基礎的検討として、放射性トレーサー $^{153}\text{SmCl}_2$ とアクチバブルトレーサー $^{\text{nat}}\text{SmCl}_2$ を用いてマウスでの体内分布を比較した。さらに正常マウスとアクチバブルトレーサー投与マウスでの微量元素の定量を行った。

【実験】 放射性トレーサー $^{153}\text{Sm}$ は5.5mgの $^{\text{nat}}\text{SmCl}_2$ を京都大学原子炉実験所(KUR)水圧輸送管で24時間照射して製造した。試料は短寿命核種の減衰を24時間待った後に塩酸に溶解し、分離精製の後、最終的に $^{\text{nat}}\text{Sm}$ 濃度の異なる3種の生理食塩水溶液(0.1, 1, 10  $\mu\text{g } ^{\text{nat}}\text{Sm}/0.1\text{mL}$ )とした。ICR系4週齢雄マウスに尾静脈投与し、1時間後に解剖を行い血液、肝臓、腎臓、大腿骨、脳、筋肉を採取した。重量を測定した後、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行い各組織への単位重量あたりの取込率(%dose/g)を求めた。アクチバブルトレーサー法ではICR系4週齢雄マウスに $^{\text{nat}}\text{Sm}$ 濃度の異なる3種の生理食塩水溶液(0.1, 1, 10  $\mu\text{g } ^{\text{nat}}\text{Sm}/0.1\text{mL}$ )を投与し1時間後に解剖を行い前述の組織を採取した。試料は重量測定後、凍結乾燥しポリエチレン袋に封入した。試料をKUR圧気輸送管Pn-3で2分間照射し、照射後直ちに $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行いSmの各組織への単位重量あたりの取込率(%dose/g)を求めた。

【結果と考察】 各組織への取込率をFig. 1に示す。どちらのトレーサーを用いても各組織への取込みは同じ傾向を示した。しかしながら投与濃度による取込みへの関連性は見られなかった。Smによる他の微量元素への影響は討論会にて議論する。

Evaluation of activable tracer for nuclear medicine.

Washiyama, K., Amano, R.

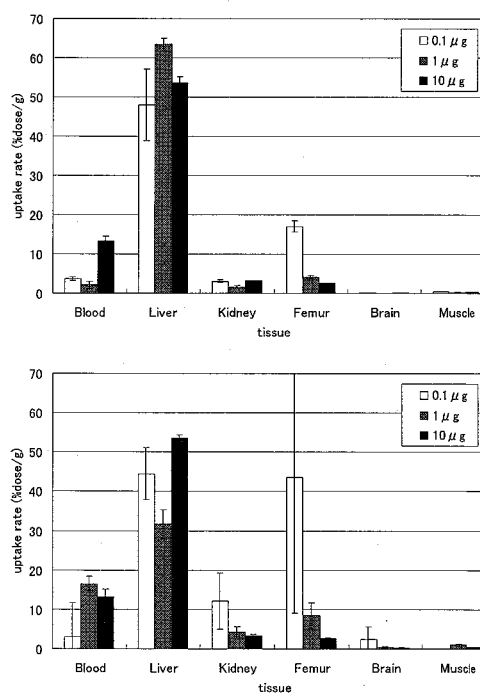


Fig. 1: Uptake rate (%dose/g) of samarium in the blood, liver, kidney, femur, brain, muscle of mice. Fig. 1a shows the uptake rates of  $^{153}\text{SmCl}_2$  in mice 1 h after injection. Fig. 1b shows the uptake rates of activable tracer  $^{\text{nat}}\text{SmCl}_2$  in mice 1 h after injection. The bar and the line represent the mean  $\pm$  S.D. (n=3)

$^{186}\text{Re}$ ,  $^{188}\text{Re}$ -DMSA の安定性および不純物の除去に関する研究  
 (明治大理工<sup>1</sup>, 東大 RI セ<sup>2</sup>, 原子力機構<sup>3</sup>) ○古本一毅<sup>1</sup>, 野川憲夫<sup>2</sup>,  
 佐藤 純<sup>1</sup>, 巻出義紘<sup>2</sup>, 森川尚威<sup>2</sup>, 橋本和幸<sup>3</sup>, 反田孝美<sup>3</sup>

### 1. 緒言

骨癌治療効果および癌性骨疼痛緩和作用が期待される( $^{186}\text{Re}$ ,  $^{188}\text{Re}$ )-ジメルカプトコハク酸(DMSA)は、 $\text{ReO}_4^-$  を  $\text{SnCl}_2$  を用いて還元し、DMSA と反応させて高収率で合成される<sup>1)</sup>。反応には、 $\text{SnCl}_2$  が多量に用いられるが、 $\text{SnCl}_2$  は人体に対して有害であるので除去しなければならない。そこで、人体に無害な還元剤を用いる合成法を試み、その生成物がどの程度まで安定なのかを調査した。これと併行して、 $\text{SnCl}_2$  を用いて合成した  $\text{Re-DMSA}$  からの  $\text{SnCl}_2$  の除去について検討した。

### 2. 実験

DMSA と  $\text{Na}^{186}\text{ReO}_4$  と還元剤 ( $\text{SnCl}_2$ , L-ascorbic acid,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) の三者を混合し、pH を 2.0 に調整した後、 $90^\circ\text{C}$  で加熱を行い  $^{186}\text{Re-DMSA}$  を合成した。こうして合成された生成物が酢酸緩衝液 (pH: 5.0) 中で安定であるかどうかを調べた。 $\text{SnCl}_2$  の除去には、陽イオン交換樹脂を用いて合成物とスズの分離を試みた。

### 3. 結果・考察

用いた 4 種の還元剤について、合成時に行う加熱処理時間に対する  $^{186}\text{Re-DMSA}$  の放射化学的収率の変化を Fig. 1 に示す。還元剤に  $\text{SnCl}_2$  に用いた場合は、20 分以上の加熱で 95% 以上の収率が得られた。また、他の還元剤を用いても、60 分の加熱で 90% 以上の収率が得られた。

$^{186}\text{Re-DMSA}$  が生成している反応溶液を酢酸緩衝液中で 10 倍に希釈し、 $37^\circ\text{C}$  に保ったまま酢酸緩衝液中中に残存する  $^{186}\text{Re-DMSA}$  の割合の変化を観測した。結果を Fig. 2 に示す。 $\text{SnCl}_2$  を用いて合成した  $^{186}\text{Re-DMSA}$  は、5 時間経過しても残存率が 90% 以上で、酢酸緩衝液中で安定であった。しかし、他の還元剤を用いて合成した  $^{186}\text{Re-DMSA}$  は、短時間で残存率が減少し、酢酸緩衝液中で不安定であった。

1) J. Singh *et al.*, *Nucl. Med. Commun.*, **14**, 197-203 (1993)

**Stability of  $^{186}\text{Re}$ - and  $^{188}\text{Re}$ -DMSAs and removal of impurity in the product**  
 KOMOTO K., NOGAWA N., SATO J., MAKIDE Y., MORIKAWA N., HASHIMOTO K., SORITA T.

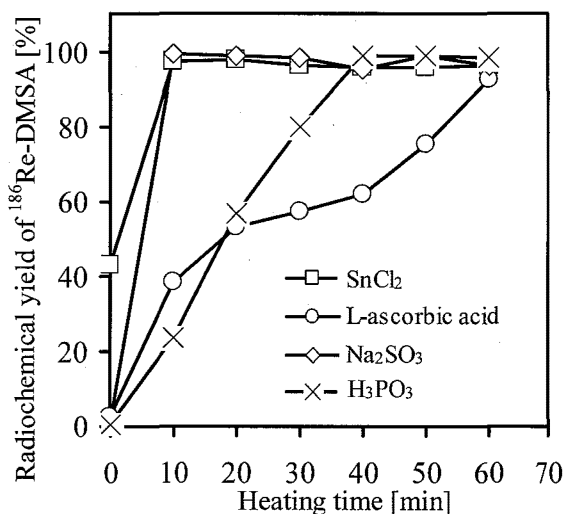


Fig. 1 Variation in radiochemical yield of  $^{186}\text{Re-DMSA}$  with heating time.

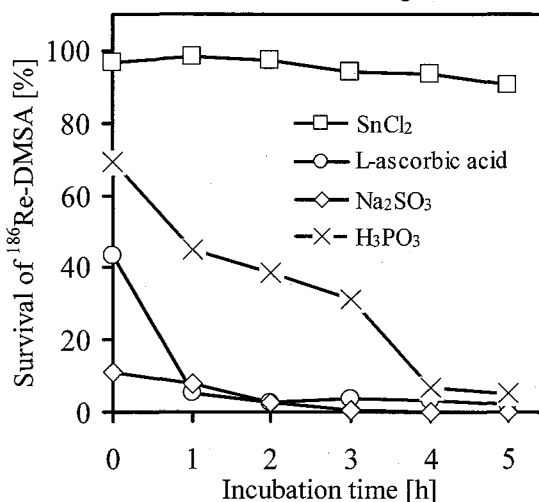


Fig. 2 Survival of  $^{186}\text{Re-DMSA}$  in sodium acetate buffer for 5 hours.

## 同位体分離器を用いた高純度 $^{76,77}\text{Br}$ , $^{79}\text{Kr}$ の同時製造法の開発

(原子力機構・量子ビーム) ○石岡典子、フアティヘルズ、  
渡辺 智、久米民和  
(放振興) 関根俊明

### 1. はじめに

医学診断や植物生理研究において物質動態のイメージングへの応用が期待できる  $^{76,77}\text{Br}$  と  $^{79}\text{Kr}$  の同時製造法を開発した。現在、 $^{18}\text{F}$  や  $^{131}\text{I}$  のような放射性ハロゲン核種は、有機化合物への導入のし易さから医学診断で盛んに使われており、その有用性が実証されている。したがって、同属である Br に対しても同様に期待できる。放射性臭素核種のうち、 $^{76}\text{Br}$  ( $T_{1/2}$ :16時間) は、ポジトロン放出割合が 57% で、PET カメラで充分計測可能である。 $^{77}\text{Br}$  ( $T_{1/2}$ :56時間) は、EC 壊変し、主に 239 keV と 251 keV の  $\gamma$  線を放出するので、SPECT カメラ計測での利用が期待できる。

$^{76}\text{Br}$  を高純度で製造するには、ターゲット物質として濃縮同位体が必要である。しかし、濃縮同位体は高価であり、再利用が必要である。この問題を避ける方法として、 $^{nat}\text{Br}(p, xn)$  反応により、 $^{76}\text{Br}$  の親核種  $^{76}\text{Kr}$  を生成させ、壊変後に  $^{76}\text{Br}$  を得る製造法に着目した。本法は、照射後、 $^{76}\text{Kr}$  の他に、 $^{77}\text{Kr}$  ( $^{77}\text{Br}$  の親核種) と  $^{79}\text{Kr}$  が同時に生成する。 $^{77}\text{Br}$  や  $^{79}\text{Kr}$  は、上述のように、 $^{76}\text{Br}$  と同様に、植物機能研究や医学診断用のトレーサーとしての利用が期待できる。照射後の Br ターゲットから  $^{76,77,79}\text{Kr}$  を回収し、同位体分離器を用いて分離することにより、 $^{76,77}\text{Br}$  と  $^{79}\text{Kr}$  を同時に高純度で得ることが可能である。

本報告では、Br ターゲットからの放射性 Kr 群の回収法および同位体分離後に Al 箔にイオン注入された各 Kr の回収法について述べる。

### 2. 実験

無水 NaBr 粉末を、圧力成型法により直径 10 mm、厚さ 12 mm に調製し、ターゲットに用いた。照射は、陽子ビーム 45 MeV と 65 MeV について、1  $\mu\text{A}$  で 1~5 分行った。照射後のターゲットは、減圧条件下で 600°C に加熱し、乾熱蒸留法により Kr 群を回収した。回収後の Kr 群は、同位体分離器に導入後、質量分離し、質量ごとに Al 箔にイオン注入した。 $^{76}\text{Kr}$  をイオン注入した Al 箔は、塩酸により溶解し、発生した  $^{76}\text{Kr}$  を凍結捕集法により回収した。

### 3. 結果

イオン注入後の Al 箔を分析した結果を表 1 に示す。質量分離により得られた各 Kr 同位体の放射核種的純度は、99.9% 以上であった。 $^{76}\text{Kr}$  には、0.01% の  $^{77}\text{Kr}$  が含まれた。イオン注入後の  $^{76}\text{Kr}$  凍結捕集実験では、Al 箔中にイオン注入された Kr から、回収率 98% で回収することに成功した。

### 4. まとめ

天然同位体組成の NaBr ターゲットと同位体分離器を用いて、高純度  $^{76,77}\text{Br}$ ,  $^{79}\text{Kr}$  の同時製造法を開発した。この方法は、高効率で小型の ECR イオン源の実用化により現実的な方法として検討に値するようになった。今後は、放射性核種の製造法の一つとして、本法の実用性ならびにオンライン分離法への展開も併せて検討する。

表 1 HPGc 検出器を用いたイオン注入後の Al 箔の分析: 質量分離後の放射化学的純度及び不純物

イオン注入核種	放射核種的純度 (%)	不純物 (%)
$^{76}\text{Kr}$	>99.99	<0.01 $^{77}\text{Kr}$
$^{77}\text{Kr}$	>99.98	<0.02 $^{76}\text{Kr}$
$^{79}\text{Kr}$	100	検出限界以下

## Production of high pure $^{76}\text{Br}$ using an isotope separator

ISHIOKA, S. N., FATEH, B., WATANABE, S., KUME, T., SEKINE T.

## 徳島大学における自己遮蔽型 PET サイクロトロンの箔放射化法による漏洩中性子線の測定

(徳島大医<sup>1</sup>, 徳島大 RI セ<sup>2</sup>, 住重試験<sup>3</sup>, 住友重機<sup>4</sup>, 徳島大病院<sup>5</sup>, 徳島大総科<sup>6</sup>) ○阪間稔<sup>1</sup>, 佐瀬卓也<sup>2</sup>, 坂根仁<sup>3</sup>, 前田幸志<sup>4</sup>, 三好弘一<sup>2</sup>, 西谷弘<sup>1</sup>, 佐藤一雄<sup>5</sup>, 前田恵理子<sup>1</sup>, 本田朋子<sup>1</sup>, 川口佳彦<sup>6</sup>, 中山信太郎<sup>6</sup>

【はじめに】今年度より徳島大学病院において PET 診療が新たに開始された。本大学の PET システムは、主に PET 核種合成するサイクロトロンと、このサイクロトロンに結合したポジトロン放射性薬剤である [<sup>18</sup>F]フルオロ-2-デオキシグルコースの自動合成装置、別棟にあるポジトロン CT 診断装置から構成されている。ここで導入されているサイクロトロンは、住友重機社製サイプリス HM-12 で、施設建屋の新築を伴わずランニングコストを抑えた自己遮蔽型のものを採用している。この型の加速器における漏洩中性子線量の評価は、これまで具体的な報告例は少ない。そこで本研究では、放射線安全管理の立場から、漏洩中性子線量を評価することを目的として、箔放射化法による中性子線量測定を試みた。

【実験】第 1 回目の照射 (2006/06/14) では、20 枚の金箔 (Au 箔の大きさ: 厚さ 0.1 mm、φ 12 mm の円形 10 枚とカドミウムで覆われた Au 箔 10 枚、各々 1 枚ずつを 1 セット)、2 枚のインジウム箔、2 枚のアルミニウム箔を加速器本体の自己遮蔽内壁と外壁に配置した。このうち 2 組の Au 箔と In 箔、Al 箔については、本実験用としてターゲット周辺の内壁と外壁に配置し、<sup>18</sup>O H<sub>2</sub>O 水ターゲット、陽子の入射エネルギー 12MeV、平均電流 30 μA、1 時間照射で行った。照射後 2 台の HP-Ge γ 線検出器で目的核種の放射能を測定した。残りの Au 箔については、約 1 ヶ月間の通常診療業務 (ほぼ毎日 30 分照射) 後、放射能測定を行った。

【結果】図 1 に自己遮蔽の内側と外側に配置した Au 箔の γ 線スペクトルを示す。陽子入射時のターゲット周辺での散乱中性子の熱化 (ポリエチレン 25cm 厚の内壁) により、熱中性子となり <sup>197</sup>Au(n, γ)<sup>198</sup>Au (T<sub>1/2</sub>=2.7d, σ=96barn) の反応で生成した <sup>198</sup>Au の γ 線を内壁の試料で確認し、外壁の試料ではその γ 線が検出下限であった。

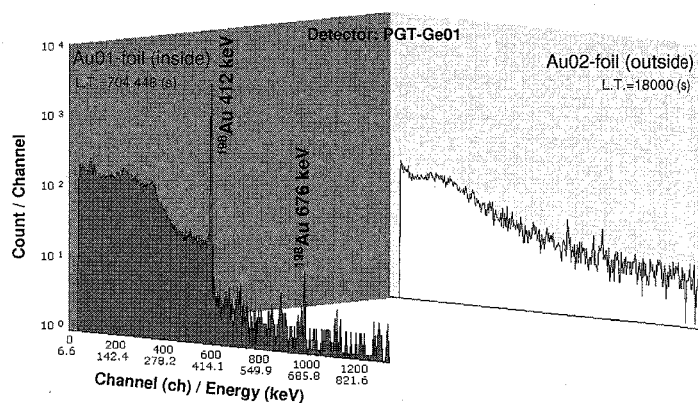


Fig.1. x/γ-ray spectra of Au01-foil (inside) and Au02-foil (outside).

### Determination of the neutron flux at the self-shielded PET cyclotron of The University of Tokushima using the activation foil method

SAKAMA, M., SAZE, T., SAKANE, H., MAEDA, K., MIYOSHI, K., NISHITANI, H., SATO, K., MAEDA, E., HONDA, T., KAWAGUCHI, Y., NAKAYAMA, S.

セレン欠乏酸化ストレスと生体内微量元素動態  
 (昭和薬大) 佐久間泰亘、露木聡史、長山敦子、松岡圭介、  
 本田智香子、○遠藤和豊

【はじめに】活性酸素分子種は生体中でいろいろな組織や器官に酸化ストレスを与え、炎症、動脈硬化、老化、発ガンなど多くの疾患に関与していると考えられている。一方、生体内ではこのような酸化傷害から生体を防御するために抗酸化酵素が存在している。いくつかの抗酸化酵素の活性中心には Mn, Fe, Cu, Zn, Se など金属イオンが存在する。抗酸化酵素の一つであるグルタチオンペルオキシダーゼ (GSH-Px) は Se を活性中心に含み、Se が欠乏すると生体内の酸化還元バランスが変化することが考えられる。本研究では、Se-欠乏ラットの肝ホモジェネート中の Mn に注目して、これまで検討してきた他の元素濃度、分布と比較検討することを目的とした。

【実験】ウイスター系 8 週齢ラット肝細胞画分の調製は、定法にしたがった。雄性、雌性、週齢別 (4~20 週齢) セレン欠乏 (Se-D)、コントロール (Se-C) ラットの肝細胞画分および各臓器、餌などを分析した。肝臓細胞の画分は 2 倍量 1.15%KCl 溶液でホモジェナイズした。超遠心分離により、核 (NU)、ミトコンドリア (MT)、ミクロソーム (MC)、細胞質 (CS) に分離した。それぞれの画分は凍結乾燥し、細粉した。各画分は秤量しポリエチレンシートで 2 重封入した。一定量の標準試料 bovine liver (NBS SRM 1577b) とともに日本原子力研究所、JRR-PM3 で 10 秒間照射、照射後ただちに  $\gamma$  線スペクトロメトリーにより、Mn - 56, Cu - 66 を定量した。また、照射数時間後から再測定をおこない Mn - 56 の定量をした。同様に調整した試料を石英管に封入して 1 時間照射し、照射 1 週間後からそれぞれの試料の  $\gamma$  線スペクトルを測定し、長寿命核種、Fe-59, Co-60, Zn-65, Se-75 の定量をした。

【結果】図には 8 週齢雄性ラット肝ホモジェネートの細胞画分 NU、MT、MC、CS 中の Mn 濃度を示す。NU、MT の画分では SeC、SeD ラットとも乾燥重量濃度 9mg/kg-11mg/kg の範囲でほぼ同じ値を示した。これに対して、MC 画分では SeC ラットが約 4 mg/kg で、SeD ラットでは約 7.5 mg/kg で SeD ラットが多い値を示した。これらの値を雌性ラット肝細胞画分の Mn 濃度と比較すると、NU 画分の濃度は SeD において 8-10mg/kg とほぼ同じ濃度であり、MT 画分では SeC ラットの濃度が約 13mg/kg, SeD は約 10mg/kg であった。雌雄肝細胞画分の濃度でもっとも大きな違いは MC 画分で見られた。

すなわち、雄性ラットの MC 画分で SeD の Mn 濃度が SeC よりも高いのに対して、雌性ラットでは SeC ラットの濃度が高い結果が得られた。雄性 CS 画分では SeC が約 12 mg/kg、SeD が約 10mg/kg であり、誤差を考慮すると大きな差は無い。一方、雌性 CS 画分は SeC も SeD も約 6 mg/kg で濃度に差は認められなかった。Cu-66 は、ばらつきが大きい NU, MT 画分中に多く見られた。Se-欠乏における酸化ストレスと元素濃度について各画分中の鉄量、GSH-Px 活性、SOD 活性、TBARS 値と比較して議論する。

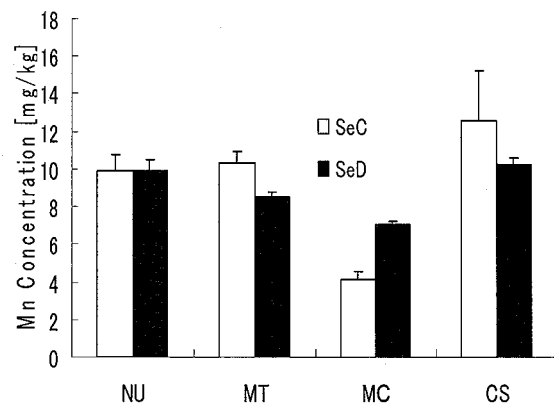


図 雄性 8 週齢ラット肝細胞画分の Mn 量

Oxidative stress by Se-deficiency and dynamics of biotrace elements

SAKUMA Yasunobu, TSUYUKI Satoshi, NAGAYAMA Atsuko, MATSUOKA Keisuke,  
 HONDA Chikako, ENDO Kazutoyo

リポソームの形状観察によるベータ線に誘発された  
脂質過酸化に対する茶カテキンの抑制機構の研究

(静岡大理・放射研)

久保田理世、○木下亘、芳賀広幸、竹内悠也、大矢恭久、奥野健二

【はじめに】

当研究室では、トリチウム水によって誘発された脂質過酸化に対する 4 種茶カテキン ((-)-epigallocatechin gallate (EGCg)、(-)-epigallocatechin (EGC)、(-)-epicatechin gallate (ECg)、(-)-epicatechin (EC)) の抑制効果について調べてきた。そのうち、EGCg は、その濃度が  $5 \times 10^{-5}$  M までは、抑制効果が増大し、それ以上になると低減することを報告してきた。そして、このように抑制効果に最大値がみられたのは、カテキンが脂質膜に影響を与えることに起因すると考察した。今回は 4 種茶カテキンによる脂質膜の形状変化を、吸光度計、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて調べ、抑制効果低減の原因について考察した。さらに、カテキンの自動酸化によって生じる過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) の抑制効果低減への影響に関して電子スピン共鳴(ESR)装置を用いて調べた。

【実験】

卵黄レシチン(Egg PC)にスピンプローブである 16-doxylstearic acid (16-NS)を添加したリポソーム懸濁液を調製した後、種々の濃度の 4 種茶カテキンを加えた。それらの溶液をキャピラリーに採取し、両端を溶解して封じ、恒温槽に入れて、 $37^\circ\text{C}$  で一定時間反応させた。その後、吸光度計および TEM を用いて、カテキンによる脂質膜の形状変化を調べた。

また、カテキンの自動酸化によって生じる  $H_2O_2$  の影響は、上記の溶液にカタラーゼ、スーパーオキシドディスムターゼ(SOD)、トリチウム水を加えた溶液を調製し、同条件で反応させた後、室温で ESR 測定を行った。

【結果及び考察】

Fig.1 より、リポソームの吸光度は、カテキンの濃度の増加に伴い、EC では変化せず、EGC ではわずかに増加した。一方、ECg、EGCg では大きく増加し、脂質膜への吸着が大きいことがわかった。また TEM の観察結果から、ECg、EC は脂質膜の構造に影響を与えず、EGCg、EGC では高濃度において、脂質膜の構造に影響を与えることがわかった。

以上のことを、カテキンの構造と比較すると、ガレート基(g)を持つものは、脂質膜に強く吸着し抑制効果を増大させ、ガリル基(G)を持つものは、脂質膜の構造を変化させ抑制効果が低減することがわかった。

従って、両方の官能基(g と G)を持つ EGCg は、抑制効果に最大値を持つと考察される。

さらに、カテキンの自動酸化の影響について調べた結果、カタラーゼ、SOD を添加した試料とカテキンのみ添加した試料との間に抑制効果の違いは見られなかった。これらの結果は、EGCg の抑制効果の低減は、自動酸化による  $H_2O_2$  の影響ではなく、カテキンの脂質膜の構造を変化させることに起因することを示唆している。

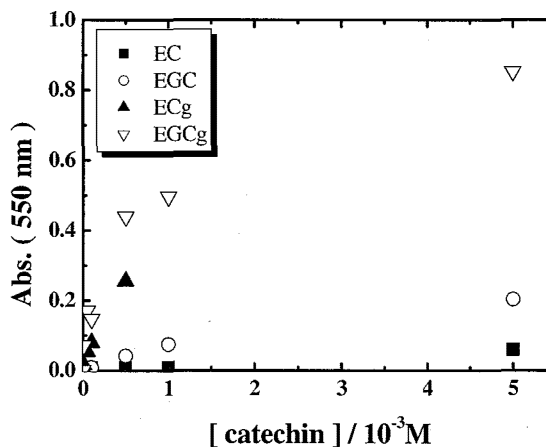


Fig.1 Change in absorbance of liposome on catechin concentration.

Study on Inhibition Mechanism of Tea Catechins on Beta-Ray-Induced Lipid Peroxidation by Examination Shapes of Liposome

KUBOTA, M., KINOSHITA, W., HAGA, H., TAKEUCHI, Y., OYA, Y., OKUNO, K.



プロメチウム線源中の Pm-146/Pm147 放射能比  
(原子力機構) 佐藤 忠

プロメチウム-147 の  $\beta^-$  線のエネルギー ( $Q_{\beta^-}$  224.1keV) が低いため、外部被曝への影響が少ないので、蛍光灯のグロースターター、時計や標識用の夜光塗料等のコンシューマグッズに用いられていた。本核種は、使用済み核燃料の再処理から生じる高レベルは廃液から分離、精製されているが、再処理を行っていないアメリカでは、 $^{146}\text{Nd}(n, \gamma)$ 、 $^{147}\text{Nd} \rightarrow \beta^- \rightarrow ^{147}\text{Pm}$  反応による製造が試みられている。Pm-147 は純  $\beta^-$  放出核種として考えられていたが、非常に小さい放出率(0.00285%)で 121.22keV の  $\gamma$  線を放出することが知られている。121.22keV の  $\gamma$  線は、通常、使われている Ge 検出器の計数効率曲線の極大付近に位置するため、非常に小さい放出率であるが、1000Bq 程度の Pm-147 を Ge 検出器による  $\gamma$  線スペクトロメトリーで測定可能である。コンシューマグッズ中の放射能を知る目的で蛍光灯のグロースターターに含まれる Pm-147 を Ge 検出器付(相対効率 20% から 110%、FWHM 1.7keV から 2.1keV)  $\gamma$  線スペクトロメータにより測定した。測定結果を表-1 に示す。

表-1 グロースターター中の Pm-146 Pm-147 の放射能

試料名	グロースターター							
	FG-1E(1)	FG-1E(2)	FG-1E(3)	FG-4P(1)	FG-4P(2)	FG-4P(3)	FG-4P(4)	
Pm-147(Bq)	5.26E+03	3.99E+03	2.73E+03	2.37E+03	2.32E+03	1.29E+03	2.42E+03	
誤差(Bq)	9.94E+01	1.24E+02	1.26E+02	1.01E+02	5.90E+01	6.28E+01	6.90E+01	
Pm-146(Bq)	3.58E-01	2.63E-01	1.80E-01	2.66E-01	2.21E-01	7.47E-02	2.50E-01	
誤差(Bq)	7.49E-03	1.03E-02	3.78E-03	6.23E-03	6.66E-03	4.34E-03	3.59E-03	
Pm-146/Pm147	6.80E-05	6.61E-05	6.6E-05	1.12E-04	9.52E-05	5.79E-05	1.04E-04	
誤差	1.82E-06	2.90E-06	4.31E-06	6.77E-06	3.42E-06	3.99E-06	4.18E-06	

グロースターターに 1.3~5.3 k Bq の Pm-147 が見出された。スペクトル上に Pm-147 の  $\gamma$  線と共に、Pm-146 の  $\gamma$  線が見られ、Pm-146 の Pm-147 に対する放射能比は  $5.8\text{E}-5 \sim 1.1\text{E}-4$  であった。この値は、Pm-146, Pm-147 の U-235 の Cumulative 核分裂収率 (JAERI-1320) の比から予想される値より  $1\text{E}5 \sim 1\text{E}6$  倍大きい。また、ORIGEN2 による Pm-146/Pm-147 の計算結果は、PWR Burnup 33 (GWD/MT) で  $2.47\text{E}-05$ 、BWR Burnup 27.5 (GWD/MT) で  $1.53\text{E}-05$  であり、Pm-146  $t_{1/2}$ , 5.53y, Pm-147  $t_{1/2}$ , 2.62y の減衰を考慮すれば、グロースターター中の Pm-146/Pm-147 の放射能比と矛盾しない。しかし、ORIGEN2 のライブラリーには Pm-146 の核分裂収率が含まれておらず、核分裂以外の生成反応、Pm-147(n,2n)Pm-146 反応により生成すると思われる。

ORIGEN2 による Pm-146, Pm-147 の生成量の計算結果、及び計算条件の情報を提供して頂いた原子力開発機構、放射線工学研究グループの坂本幸夫氏に感謝いたします。

Activity ratio of Pm-146/Pm-147 in Pm-147 radiation source  
(SATO, T)

放射性トレーサー<sup>181</sup>Hfを用いた Hf 金属フラーレンの研究(2)(1筑波大院数理物質、<sup>2</sup>名大院理)遠藤祐希子<sup>1</sup>、○末木啓介<sup>1</sup>、秋山和彦<sup>1</sup>、篠原久典<sup>2</sup>

【序論】我々はこれまでに周期表第4族元素 Hf の新規金属フラーレン Hf<sub>3</sub>C<sub>82</sub>、Hf<sub>2</sub>C<sub>82</sub>、Hf<sub>2</sub>C<sub>84</sub>、Hf<sub>2</sub>OC<sub>80</sub> を報告した<sup>1)</sup>。しかし、Hf 金属フラーレンは Hf<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub><sup>2, 3)</sup>を除き極めて低収率であるため、その詳細な構造と性質は明らかになっていない。本研究では<sup>181</sup>Hf をトレーサーとして用い4種類のフラーレン分離用固定相 5PBB、Buckyprep、Buckyprep-M、Buckyclutcher に対する Hf<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>、Hf<sub>3</sub>C<sub>82</sub>、Hf<sub>2</sub>C<sub>82</sub> の3種類の Hf 金属フラーレンの高速液体クロマトグラム (HPLC) 溶離挙動を調べ、各固定相との相互作用の違いから Hf 金属フラーレンの性質を明らかにすることを試みてきた<sup>4)</sup>。更に、既存の希土類金属フラーレンの同様の溶離挙動との比較より詳細な議論を試みる。

【実験】La, Sm, Hf 各金属フラーレンを含む粗抽出物および Buckyprep カラムを用いて荒く分画した試料を日本原子力研究開発機構 (JAEA) の研究用原子炉 JRR4, JRR3 において熱中性子照射を行い<sup>140</sup>La (T<sub>1/2</sub>=1.68 d), <sup>153</sup>Sm (T<sub>1/2</sub>=1.93 d), <sup>181</sup>Hf (T<sub>1/2</sub>=42.4 d) を生成した。試料は各4種類の固定相を用いて HPLC 展開を行い、La, Sm はオンラインでγ線モニターを用いて、Hf は溶出成分を1分毎に分画し、放出されるγ線 (482 keV) を Ge 半導体検出器で測定して溶出位置を決定した。

【結果】5PBB カラムでの溶離挙動を基にしてクロマトグラフィーのパラメーターである capacity factor k' とケージ炭素数の相関図を図に示した。空フラーレンは C<sub>60</sub>~C<sub>96</sub> までの k', Hf フラーレンは Hf<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>、Hf<sub>3</sub>C<sub>82</sub>、Hf<sub>2</sub>C<sub>82</sub> の k' をプロットした。比較として2価の金属内包フラーレンであるサマリウム金属内包フラーレン (Sm@C<sub>n</sub>, n=74-94) 及び3価の金属内包フラーレンであるランタン金属内包フラーレン (La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>, La@C<sub>82</sub>) をともに示した。5PBB カラムを用いたフラーレン類の主な分離機構はπ-π相互作用によるものとされており、Hf<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>、Hf<sub>3</sub>C<sub>82</sub> 及び Hf<sub>2</sub>C<sub>82</sub> はそれぞれ C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub> 及び C<sub>90</sub> と k' が一致する。従って、Hf<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub> では Hf<sub>2</sub>C<sub>2</sub> から C<sub>78</sub> へ6個の電子が移動していると見積られる。Hf<sub>3</sub>C<sub>82</sub> 及び Hf<sub>2</sub>C<sub>82</sub> は構造が未決定であるが可能性として Hf<sub>3</sub>C<sub>82</sub> が (Hf<sub>3</sub>)<sup>8+</sup>(C<sub>82</sub>)<sup>8-</sup>、Hf<sub>2</sub>C<sub>82</sub> は (Hf<sub>2</sub>)<sup>8+</sup>(C<sub>82</sub>)<sup>8-</sup> であると推定できる。溶離の差違は金属フラーレンまたは空フラーレンの各固定相に対する π-π 相互作用や双極子相互作用の違いを反映しており、Hf 金属フラーレンの持つ性質を議論する。

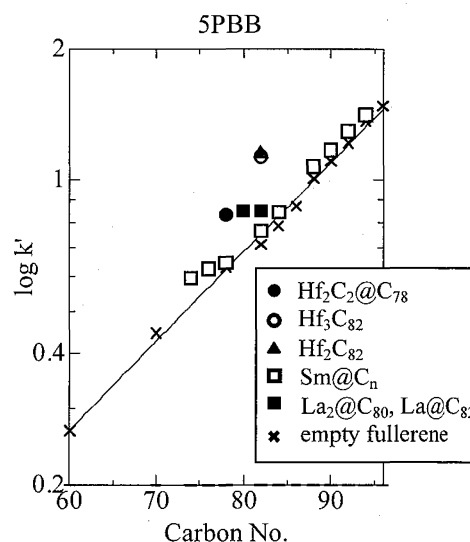


図 5PBBカラムにおけるcapacity factor k' とフラーレンケージの炭素数

- 1) Y. Endo et al., The 27<sup>th</sup> Fullerene Nanotube General Symposium, July 2004, Tokyo.
- 2) K. Akiyama et al., *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 490.
- 3) H. Moribe et al., The 28<sup>th</sup> Fullerene Nanotube General Symposium, January 2005, Nagoya.
- 4) 遠藤ら、第49回放射化学討論会 1P20 (2005).

Study on Hf metallofullerenes using <sup>181</sup>Hf radioactive-tracer (2).

ENDO, Y., SUEKI, K., AKIYAMA, K., SHINOHARA, H.

## 高次フラーレンによる<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの合成

(原子力機構量子ビーム) ○渡辺 智、片渕竜也、  
石岡典子、松橋信平

放射性同位元素 (RI) をフラーレンのかごの中に内包したRI内包フラーレンは、核医学への応用が期待されている。これは、がん等への親和性を持ったフラーレン誘導体を作り、目的に応じてβ線、γ線等を放出するRIを内包させれば、診断・治療が可能になると考えられるためである。我々は同位体分離器を用い、C<sub>60</sub>またはC<sub>70</sub>フラーレンターゲットに<sup>133</sup>Xeイオンを注入して<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの製造に成功した。また、疎水性の<sup>133</sup>Xe内包フラーレンに親水性基であるOH基を付加し、体内投与に適した水溶性の<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの合成にも成功した。

<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの医学利用には、空のフラーレンからの<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの単離が必要であるが、最近我々は、高次フラーレンであるC<sub>76</sub>およびC<sub>84</sub>を用いた<sup>133</sup>Xe内包フラーレンを製造し、HPLC分析により空のフラーレンからの<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの単離の可能性を見出した。そこで今回は、この高次フラーレンを用いたときの<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの合成を行ったのでその結果を報告する。

<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの製造としては、まず真空蒸着装置を用いてNi基板 (25×25 mm) にC<sub>76</sub>またはC<sub>84</sub>を約 1 mg (約 1 μm厚) 蒸着して<sup>133</sup>Xeイオン注入用のターゲットを作製した。日本メジフィジックス製<sup>133</sup>Xeガス 370 MBqを真空ラインにより 3.8 リットル試料ポンベに移送した。質量分離における質量の指標として約 0.2 cm<sup>3</sup>の<sup>129</sup>Xe濃縮同位体も同じポンベに充填した。このポンベを同位体分離器のECRイオン源に接続し、30 keVでフラーレンターゲットに<sup>133</sup>Xeをイオン注入した。注入後のターゲットを、*o*-ジクロロベンゼンに溶解し、メンブレンフィルターでろ過して不溶物を取り除き<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの合成に用いた。

<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの*o*-ジクロロベンゼン溶液に、触媒としての水酸化テトラブチルアンモニウムとOH基の元となる水酸化カリウム水溶液とを加えて1分間振とうし、*o*-ジクロロベンゼン相中に<sup>133</sup>Xe内包フラーノールを合成した。この*o*-ジクロロベンゼン相を取り出し、純水を加えて再び1分間振とうし、純水相に<sup>133</sup>Xe内包フラーノールを抽出し、この純水相を最終溶液とした。<sup>133</sup>Xeの放射能をGe検出器で測定し、<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの回収率(合成に用いた<sup>133</sup>Xe内包フラーレンの放射エネルギーに対する<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの放射エネルギーの割合)を求めた。今回、<sup>133</sup>Xe内包フラーノール合成時の反応時間等の生成条件を変えたときの<sup>133</sup>Xe内包フラーノールの回収率についても調べたので討論会会場ではこれらの結果を報告する。

**Synthesis of Endohedral <sup>133</sup>Xe- Fullerenol by Using Higher Fullerene**  
WATANABE S., KATABUCHI T., ISHIOKA N. S., MATSUHASHI S.

放射性廃棄物に含まれる  $^{242m}\text{Am}$  の分析方法の検討(原子力機構) ○藤原亜佐子、亀尾裕、原賀智子、  
中島幹雄

【緒言】原子力機構で作製される溶融固化体の廃棄体の処分にあたり、濃度確認が必要と考えられている核種の一つに  $^{242m}\text{Am}$  がある。この測定は表面電離型質量分析装置で行うのが一般的であるが、非常に高感度な装置であるため、不純物の混入低減など測定試料の作製に多くの注意を要する。そこで、より簡便な  $^{242m}\text{Am}$  の定量法として、娘核種である  $^{242}\text{Am}$  の  $\beta$  線を測定する方法と  $^{242}\text{Am}$  の娘核種である  $^{242}\text{Cm}$  の  $\alpha$  線を測定する方法を検討した。 $\beta$  線測定では、Am をランタノイドなどの  $\beta$  線放出核種やマトリックス元素から分離し、かつ、Am のフラクションにおいて  $^{243}\text{Am}$  の娘核種である  $^{239}\text{Np}$  起因の  $\beta$  線を見積もることが必要である。 $\alpha$  線測定では、 $^{242}\text{Am}$  から生成する  $^{242}\text{Cm}$  を測定するために、試料にもとから含まれる  $^{242}\text{Cm}$  を Am のフラクションから分離する必要がある。本試験では、TRU レジンと TEVA レジン、ピリジン樹脂による分離を検討し、 $\beta$  線スペクトロメトリと  $\alpha$  線スペクトロメトリを行った。

【実験】TRU レジンと TEVA レジンは 2 ml をカラム詰めされたものを Eichrom 社から購入し使用した。東工大で開発されたシリカ担持 3 級ピリジン樹脂を譲り受けて使用した。コンクリート (88%) と  $\text{FeO}$  (12%) をプラズマ溶融して作製された溶融固化体を酸分解した溶液に  $^{152}\text{Eu}$  と  $^{244}\text{Cm}$ 、同位体組成が未知の  $^{241+242+243}\text{Am}$  を加えて模擬試料とした。模擬試料を Fig.1 に示すスキームに従って分離し、 $\beta$  線スペクトロメータと Si 半導体検出器で放射能を測定した。

【結果】TRU レジンにより、Am と Cm はマトリックス元素から分離できた。Eu は Pu 除去用のフラクションと Am、Cm 回収フラクションに溶出した。この Am、Cm 回収フラクションをピリジン樹脂に通じると、Eu、Cm、Am の順に溶離した。溶離液 180~200 ml を通液したフラクションにおいて、 $^{244}\text{Cm}$  の  $^{241}\text{Am}$  に対する除染係数は  $>3 \times 10^{-3}$  であった。このフラクションの  $^{242}\text{Cm}$  を約 1 ヶ月ごとに測定し、その増加曲線から  $^{242m}\text{Am}$  の放射能を求めたところ 100 Bq の  $^{241}\text{Am}$  に対して 5.2 Bq であった。また、Am、Cm 回収フラクションを TEVA レジンに通じると Eu は 1 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -0.1 M  $\text{HCOOH}$  溶液で溶出し、Am と Cm は 0.01 M  $\text{HNO}_3$  で回収された。この Am と Cm のフラクションの  $\beta$  線スペクトロメトリから求めた、 $^{242m}\text{Am}$  の放射能は 100 Bq の  $^{241}\text{Am}$  に対して 5.1 Bq であり、 $\alpha$  線測定から求めた結果とよく一致した。

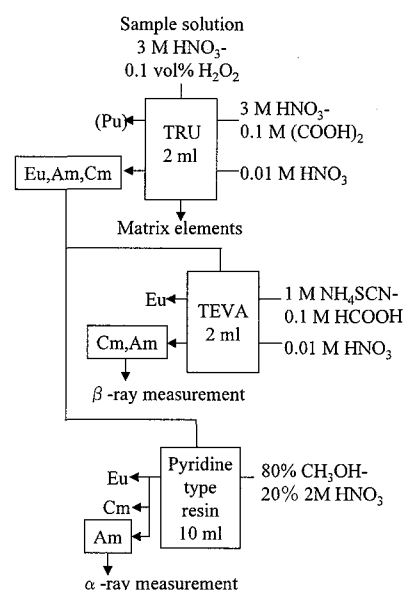


Fig.1 Schematic diagram of separation of Am or Am and Cm

Analysis of Am-242m in solidified products

FUJIWARA, A., KAMEO, Y., HARAGA, T., NAKASHIMA, M.

## 堆積岩に対する Cs 収着挙動のモデル化

(原子力機構) ○土井玲祐, 夏 暁彬, 柴田雅博, 北村 暁, 吉川英樹

【緒言】高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価への信頼性向上を図るため、地層処分環境下での放射性核種等の移行評価が重要である。収着は核種移行を遅延させる主要なメカニズムの一つであり、その指標として分配係数 ( $K_d$ ) が用いられる。地層処分システムの性能評価においては、この  $K_d$  による評価方法の確立が必要である。本研究では、幌延地域の堆積岩に対する Cs の収着試験結果<sup>1)</sup>に対し、イオン交換反応によるモデル化を実施した。

【方法】幌延堆積岩に含まれるイライトには他の粘土鉱物にはない結合力の強いサイトがあるのでイライトでのイオン交換が Cs 収着を支配する。そこで、Cs 収着がイライトでのイオン交換反応



に支配されるとしてモデル化した Bradbury と Baeyens のモデルを適用した<sup>2)</sup>。これは親和力は強いがサイト容量が小さい Frayed edge sites および Type-II sites に加え、親和力は弱いがサイト容量が大きい Planar sites の3サイトがイライトに存在するとしたモデルである。溶液中陽イオン濃度、固液比は実験と同条件とし、イライトへの収着に関して Cs と競争する主要な陽イオン ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) とのイオン交換反応に基づき平衡時の溶液中 Cs 濃度を地球化学計算コード PHREEQC により求めた。 $K_d$  ( $[\text{m}^3/\text{kg}]$ ) の定義式は、

$$K_d = \frac{V(C_{ini} - C_{eq})}{mC_{eq}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

である。ここで、 $C_{ini}$  は初期溶液中の Cs 濃度 ( $[\text{mol/L}]$ )、 $C_{eq}$  は平衡時の液中 Cs 濃度 ( $[\text{mol/L}]$ )、 $V$  は溶液の体積 ( $[\text{mL}]$ )、 $m$  は固相の質量 ( $[\text{g}]$ ) である。この  $K_d$  について収着試験の実験値とモデル計算結果を比較、検討した。

【結果と考察】 $K_d$  の Cs 濃度依存性については、平衡 Cs 濃度が高くなると  $K_d$  値が減少するという実験結果をモデル計算でよく説明できた。しかしながら、 $K_d$  の実験値と計算値には一桁以内の差が認められた。モデル計算の際に適用した堆積岩中のイライト含有率を実験により求めた値 (20%)<sup>1)</sup> よりも大きく設定して計算すると、計算値と実験値の差が縮まることに加え、イライト含有率がその

測定法により異なり、実験で求められたイライト含有率が  $\pm 50\%$  の不確実性を含む<sup>1)</sup> ことから、イライト含有率の不確実性がこの差異の原因の一つと考えられる。

## 【参考文献】

- 1) Xia, X., Shibata, M., Kitamura, A. and Kamei, G., 日本原子力学会 2004 年春の年会要旨集 (第三分冊), H10 (2004).
- 2) Bradbury, M. H., Baeyens, B., Journal of Contaminant Hydrology, 42, 141-163 (2000).

## Modeling of cesium sorption onto sedimentary rock

○ DOI, R., XIA, X., SHIBATA, M., KITAMURA, A., YOSHIKAWA, H.

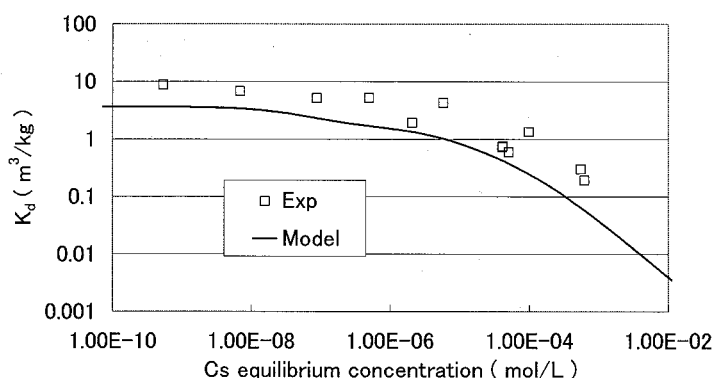


Fig. 1 Experimental and calculated  $K_d$  of Cs onto sedimentary rock equilibrated with the deionized water as a function of Cs equilibrium concentration

## 酸化トリ-n-オクチルホスフィン内包 マイクロカプセルによるウラン分離

(日立<sup>1</sup>、東北大工<sup>2</sup>) ○鴨志田守<sup>1</sup>、岩本哲夫<sup>1</sup>、  
深澤哲生<sup>1</sup>、三村均<sup>2</sup>

核燃料物質を取り扱う施設において発生するウラン廃棄物について種々の除染方法の研究開発が進められている<sup>1,2)</sup>。金属廃棄物については、硫酸を用いて除染することが有望な方法の一つである<sup>2)</sup>。

金属廃棄物を硫酸により除染すると、ウラン以外に鉄などの金属が溶解する。その廃液からウランを選択的に分離することができれば、放射性廃棄物の発生量を低減できる。本研究では、ウランへの選択性が高い酸化トリ-n-オクチルホスフィン(TOPO)をマイクロカプセル化し、硫酸系廃液からのウラン分離への適用可能性を検討した。

粉末状のTOPOをアルギン酸ナトリウム水溶液に分散させ、混練ゾルを塩化カルシウム溶液に滴下してゲル化させた<sup>3)</sup>。そのゲルを硫酸水溶液と平衡化し、TOPO内包マイクロカプセルを得た。マイクロカプセルの粒径は250-500 $\mu$ m、TOPOの含有率は約6wt.%である。

硫酸濃度が約0.1-1 mol/L、ウラン(VI)が100 ppm、鉄(II)が1,500 ppmの廃液組成を想定し、バッチ法による吸着試験を行った。

図1にウランと鉄の分配係数の硫酸濃度依存性を示す。ウラン(VI)は広い硫酸濃度範囲において約100 mL/gの分配係数で吸着した。鉄(II)の分配係数は0.1 mL/g以下であった。分離係数は約1,000であり、ウラン(VI)に対して選択的といえる。なお、マイクロカプセルの吸着容量は約10mgU/gであった。

以上から、硫酸系廃液からウランを選択的に分離できる見通しを得た。ウラン廃棄物発生量低減策に有効な方法となり得ると考える。

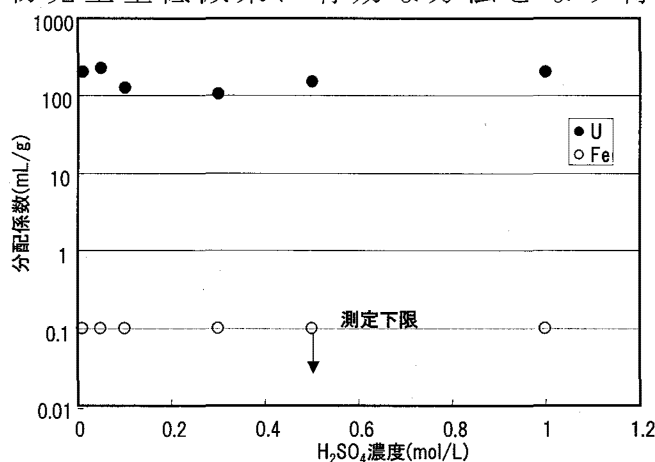


図1 ウランと鉄の分配係数

- 1) 藤原、他、日本原子力学会和文論文誌、vol.5(1)、p.25-33(2006)
- 2) 美田、他、日本原子力学会「2004年春の年会」要旨集、E55(2004)
- 3) 三村、小野寺、東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報、第57巻、p.53-59(平成13年)

### Separation of uranium using microcapsules with tri-n-octylphosphine oxide

KAMOSHIDA, M., IWAMOTO, T., FUKASAWA, T., MIMURA, H.

### 3価のアクチノイドのキャピラリー電気泳動を用いた迅速高効率分離法の開発

(阪大院理<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>) ○栗林隆宏<sup>1</sup>, 北本優介<sup>1</sup>, 田代裕基<sup>1</sup>, 吉村崇<sup>1</sup>, 三頭聰明<sup>2</sup>, 篠原厚<sup>1</sup>

#### 【はじめに】

原子番号が95のアメリカウム以降のアクチノイド元素は、ノーベリウムを除き、どれも水中では3価の状態が最も安定で、化学的性質は非常に似通ったものとなるため、相互分離が困難である。今回、我々は、アクチノイド元素を迅速かつ高効率で分離するための方法として、先に開発したフラクション分取型キャピラリー電気泳動装置を用いて3価のAm, Cmの分離実験を様々な条件で試み、Am, Cmの分離における最適条件を決定した。更に装置の改善を行うことにより実験の再現性がとれるように試み、その装置を用いてAm, Cm, Cfの分離実験も試みた。

#### 【実験】

試料は東北大金研大洗センターより譲渡された<sup>241</sup>Amと<sup>243</sup>CmをpH4.0の塩酸溶液に混合したものを用いた。 $\alpha$ -HIBAを配位子とし、フューズドシリカキャピラリーの全長、泳動液のpH、搬送流量及びキャピラリー内壁の化学状態が分離に及ぼす影響をそれぞれ変化させて調べ、その中で最も分離能および分解能の良い条件を決定した。試料は落差法(10 cm, 5 s)によりキャピラリーに導入した。+30kV印加して電気泳動分離後、キャピラリーから流出してきた試料を分取して溶液を蒸発させSi半導体検出器を用いて $\alpha$ 線検出を行った。

#### 【結果】

最も分解能、分離能が良くAm, Cmを相互分離できる条件は、キャピラリー長120 cm、キャピラリー内径100  $\mu$ m、pH2.98(12mM  $\alpha$ -HIBA)、ポンプの搬送流量は300  $\mu$ l/min、そして内壁に不活性化処理を行ったときであり(Fig. 1)、そのときのAmとCmの分解能はそれぞれ1.22%と1.10%、分離能は1.50となった。またこれまでに、Am, Cmとランタノイドの移動度の、3価のイオン半径に対する変化を調べると、Am, Cmがランタノイドの系統性からずれるという結果が定性的に得られている。しかしながら、移動度の絶対値の再現性に問題があったため、現在、分取法と導入法の改善を行っている。発表では、分取の自動化について、およびその装置を用いて行ったCfを含むアクチノイドの分離と、ランタノイドとの定性的な比較について述べる。

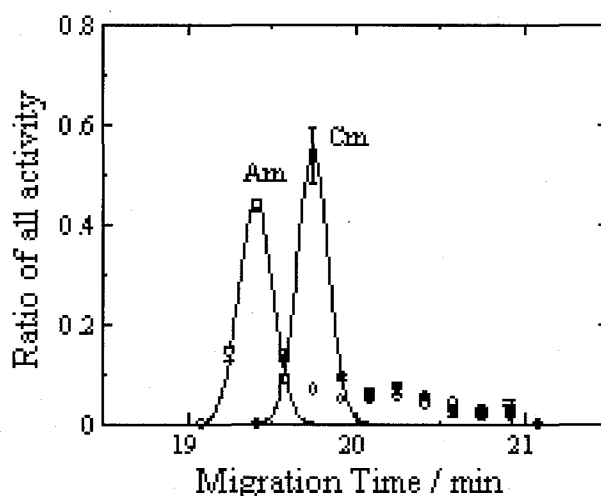


Fig. 1 Electropherogram of Am and Cm under the optimal conditions

**The development of expeditious and high efficient separation method of trivalent Actinides using capillary electrophoresis**

KURIBAYASHI, T., KITAMOTO, Y., TASHIRO, Y., YOSHIMURA, T., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

キャピラリー電気泳動法による  
三価ランタノイドとアクチノイドイオンの相互分離  
(静岡大理放射研<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>)

○森友隆<sup>1</sup>, 石井康雄<sup>1</sup>, 林和則<sup>1</sup>, 矢永誠人<sup>1</sup>,  
佐藤伊佐務<sup>2</sup>, 菅沼英夫<sup>1</sup>

【はじめに】核燃料廃棄物の中に多量に存在する三価ランタノイド(Ln)からの長半減期マイナーアクチノイド(An)の分離には社会的要請がある。この両グループの化学的挙動に差が生じる化学的環境を探することは重要で興味深い事である。

今までに、有阪らは高濃度塩化物水溶液系での Eu(III)と Cm(III)の陰イオン交換樹脂への分配挙動に差を見つけることができた。これを混合溶媒(メタノール/水)溶液にすると、同じ分配挙動の差を得るためにメタノールモル分率の高まりにつれて塩化物濃度を下げられる事も明らかにした[1]。

そこで本研究では、Ln(III)の4f電子と An(III)の5f電子の働きの相違をより際立たせるために、軟らかい配位子であるチオシアン酸イオンを用いた。これまでに、溶媒抽出法およびろ紙電気泳動法により、Eu(III)よりも Am(III)の方がチオシアン酸イオンとより大きく相互作用することを明らかにした[2]。今回は、それに基づいてチオシアン酸イオンを含む混合溶媒(メタノール/水)溶液を泳動媒質とするキャピラリー電気泳動法により、Eu(III)と Am(III)の相互分離を試みた。

【実験】フューズドシリカキャピラリー( $\phi 75 \mu\text{m}$ , 全長 80.5 cm)内に泳動媒質を充填し、落差法( $\Delta H = 10 \text{ cm}$ , 15 s)により Eu(III)および Am(III)を陽極側から導入した後、電極槽を介してキャピラリーの両端に電圧(最大+30 kV)を印加した。電気泳動を行ないながら、キャピラリーの陰極側に接続した分取装置を用いて一定時間毎に泳動溶液を分取し、溶液中の放射能を測定した。

【結果と考察】0.20 M NaSCN混合溶媒(メタノール/水,  $X_{\text{MeOH}} = 0.40$ )溶液を泳動媒質を用いた時の、トレーサー濃度のEu(III)とAm(III)の相互分離に成功した(Fig. 1)。この電気泳動における両金属イオンの移動速度の差を錯体が持つ平均電荷の差から説明できる。

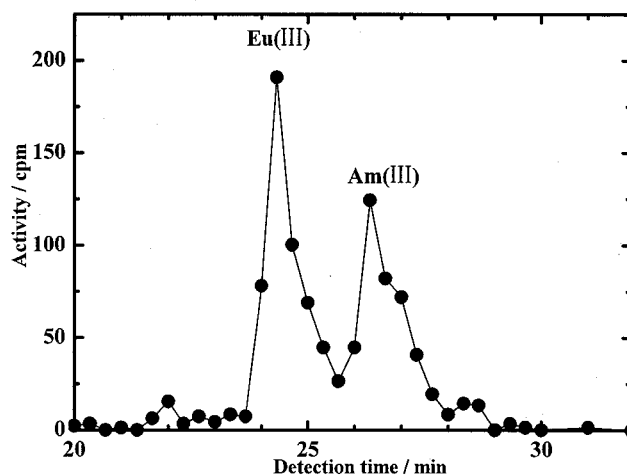


Fig. 1 Separation of Am(III) from Eu(III) using a capillary electrophoresis in 0.20 M NaSCN mixed solvent ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ) solution (methanol mole fraction ( $X_s$ ); 0.40).

[1] M. Arisaka, *et al*, *Radiochim. Acta*, **2002**, *90*, 193.

[2] T. Mori, *et al*, *J. Radiochem. Nucl. Chem.*, (in press)

Separation of trivalent actinides from lanthanides using a capillary electrophoretic technique  
MORI, T., ISHII, Y., HAYASHI, K., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.



## 環状ポリチアエーテルを用いた 3価fブロック元素イオンの溶媒抽出

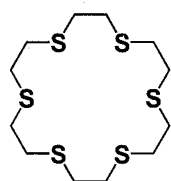
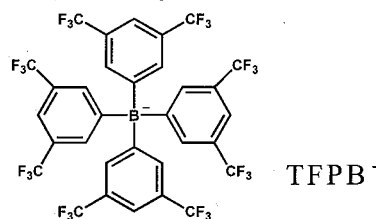
(静岡大理放射研<sup>1</sup>、東北大金研<sup>2</sup>) ○井戸端玲子<sup>1</sup>、  
宮下直<sup>1</sup>、矢永誠人<sup>1</sup>、佐藤伊佐務<sup>2</sup>、菅沼英夫<sup>1</sup>

### 【緒言】

原子力発電所で生じる核燃料廃棄物には短半減期のランタノイド(Ln)と長半減期のマイナーアクチノイド(MA)が含まれており、LnからMAを分離して処理することは廃棄物保管期間短縮のために非常に重要である。しかし、Ln(III)とMA(III)は化学的挙動が似ているために、分離技術が未だ確立されていない。本研究では、ソフト性のルイス塩基である環状のポリチアエーテルを用いて、溶媒抽出を行い、ランタノイドとしてEu(III)とマイナーアクチノイドとしてAm(III)を用いてそれらの抽出能を調べた。

### 【抽出実験】

**試薬** 今回の実験の抽出剤として、1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan ([18]aneS<sub>6</sub>)、対イオンとしてtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB<sup>-</sup>)のナトリウム塩を用いて抽出実験を行った。

[18]aneS<sub>6</sub>TFPB<sup>-</sup>

**抽出実験** 有機相として抽出剤のチアクラウンエーテルと対イオンとしての陰イオンを含んだ1,2-ジクロロエタン溶液を、水相として0.1M酢酸緩衝溶液を用いた。水相と有機相を同量混合後、<sup>152,154</sup>Eu(III)または<sup>241</sup>Am(III)をトレーサー量含む0.1M過塩素酸水溶液を加え、298Kで恒温振とうをした。遠心分離後に、各相を1mlずつ分取し、NaI固体シンチレーションカウンターを用いて放射能測定し、分配比を算出した。

### 【結果】

<sup>152,154</sup>Eu(III)、<sup>241</sup>Am(III)の両方がpH3付近で最もよく抽出され、pHが高くなるにつれて分配比は減少した。また、抽出剤濃度を高めるにつれて抽出能が高くなった。

他の陰イオンを対イオンとして使用を試みたが抽出能はさらに低かった。TFPBナトリウム塩を用いた場合に、最もよい抽出能を示した。ナトリウム塩を硝酸溶液と混合し、Na<sup>+</sup>をH<sup>+</sup>と交換した場合でも同様の傾向を示した。

さらに他の硫黄を含む中性抽出剤についても試みている。

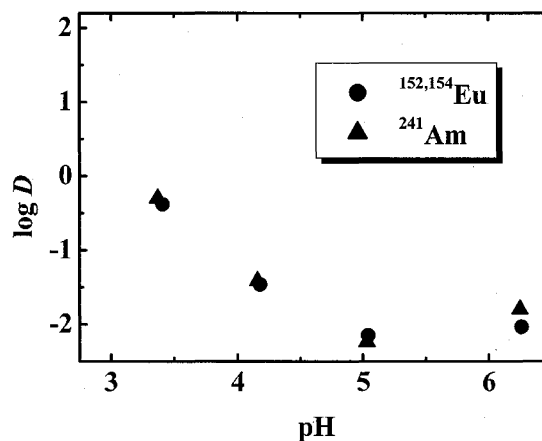


Fig. 1. Plots of log *D* vs. pH for <sup>152,154</sup>Eu and <sup>241</sup>Am.

Organis phase:  $1 \times 10^{-3}$  M [18]aneS<sub>6</sub> and  $1 \times 10^{-4}$  M

TFPB/1,2-dichloroethane, aqueous phase: 0.1M (H,Na)Ac.

**Solvent extraction of f-block element ions using cyclic polythiaether**  
IDOBATA, R., MIYASHITA, S., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.

f元素の3級ピリジン樹脂及び4級ピリジニウム樹脂への吸着特性  
(東京工大原子炉<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、東北大金研<sup>3</sup>)

○鈴木達也<sup>1</sup>、大竹弘平<sup>1</sup>、佐藤真由美<sup>1</sup>、小澤正基<sup>1,2</sup>、  
原光雄<sup>3</sup>、三頭聰明<sup>3</sup>、藤井靖彦<sup>1</sup>、

【緒言】3級ピリジン樹脂を用いたf元素分離に関する研究を行ってきた[1-4]。希土類元素と3価アクチノイド元素の群分離[1]を塩酸-メタノール混合溶液で、希土類元素間[2]およびアクチノイド間[3]分離は硝酸とアルコール混合溶液で分離が可能であることを確認した。3級ピリジン樹脂を用いた塩酸系溶液と硝酸系溶液ではf元素の分離挙動が全く異なり[4]、塩酸系ではピリジンの窒素と配位結合的にイオンが結合し、イオンのハードソフト性により分離現象が起き、硝酸系ではイオン半径の違いにより分離現象が生じるものと推測した。本研究では3級ピリジン樹脂を4級化して、窒素配位子の孤立電子対を無くした4級ピリジニウム樹脂を用いて分離操作を行い、3級ピリジン樹脂による結果と比較することにより、分離機能について議論した。

【実験】4級ピリジニウム樹脂は3級ピリジン樹脂を硫酸ジメチルを用いて4級化することにより作成した。樹脂(Φ1cm、樹脂高10cm)を充填したカラムに、硝酸-メタノール(7:3)混合溶液、塩酸-メタノール(7:3)混合溶液を通益し、f元素の分離・吸着実験を行った。

【結果と考察】Fig.1に硝酸系溶液での3級ピリジン樹脂および4級ピリジニウム樹脂を用いたときの分離結果を示す。吸着量に違いはあるが、核種分離挙動は樹脂に因らずほぼ同じであることが確認できた。4級ピリジニウム樹脂の方が吸着量が大いのはイオン交換性がより強いことによると推測している。次に、塩酸系での結果を図2に示す。3級ピリジン樹脂ではアクチノイドとランタノイドが分離できるが、4級ピリジニウム樹脂では分離が起こらず、アクチノイドとランタノイドがまとまって溶離していることがわかる。前述のように3級ピリジン樹脂と4級ピリジニウム樹脂の違いは3級ピリジンが配位子としての機能を持っていることである。したがって、硝酸系で3級と4級の違いが生じないのは硝酸系ではイオン交換により分離が起こることに起因し、塩酸系で3級ピ

リジン樹脂のみ配位の機能による分離効果により生じているとの仮説を裏付けるものである。

【謝辞】本研究は科学研究費補助金基盤研究A(2)(16206095)の一部として行なわれた。

[1] T.Suzuki et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255 (2003) 581.

[2] T. Suzuki et al. J. Alloys & Compounds 408-412(2006)1013.

[3] A. Ikeda et al. J. Nuclear Sci. and Technol. 41(2004) 915.

[4] A.Ikeda et al. J.Alloys & Compounds 408-412(2006)1052.

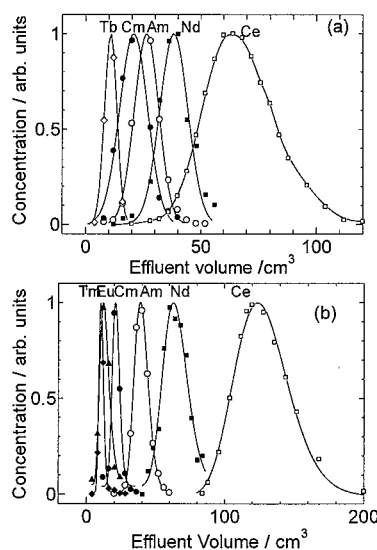


Fig.1 Chromatogram in HNO<sub>3</sub> system.  
(a) tertiary pyridine resin,  
(b) quaternary pyridinium resin.

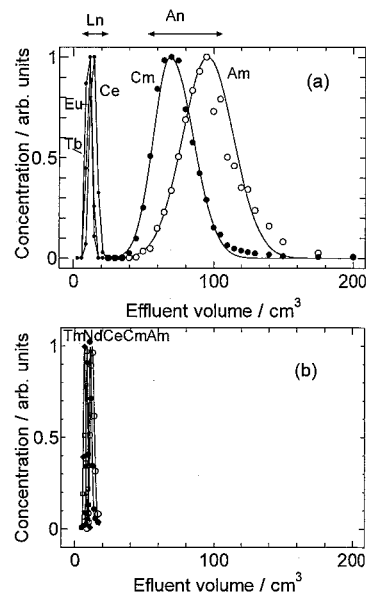


Fig.2 Chromatogram in HCl system.  
(a) tertiary pyridine resin,  
(b) quaternary pyridinium resin.

Adsorption Behavior of f-Elements on Tertiary Pyridine and Quaternary Pyridinium Resins System  
Suzuki, T., Otake, K., Sato, M., T., Ozawa, Y., Hara, M., Mitsugashira, M., Fujii, Y.

## アクチノイドイオンの各種有機溶媒相と水相間移行エネルギーの決定

(<sup>1</sup>京工繊大,<sup>2</sup>原子力機構) 久保田宏紀<sup>1</sup>、○北辻章浩<sup>2</sup>、  
奥垣智彦<sup>1</sup>、木村貴海<sup>2</sup>、吉田善行<sup>2</sup>、木原壯林<sup>1</sup>

【緒言】イオンの溶媒抽出において、その分配比を決定する要素は次の二つである<sup>[1]</sup>。(1)イオンの水相と有機相界面での移動に要するエネルギー。(2)水相あるいは有機相中での錯生成およびイオン対生成による安定化エネルギー。(1)の移動エネルギーは、イオンの水和と溶媒和のエネルギー差に等しく、標準イオン移動ギブズエネルギー ( $\Delta G_{tr}^0$ ) と呼ばれる。アクチノイドイオンについて  $\Delta G_{tr}^0$  を決定することは、溶液化学的な基礎研究のみならず、アクチノイドの溶媒抽出による分離法開発にも深く係わる。本研究では、種々の有機溶媒相と水相間の  $H^+$  の  $\Delta G_{tr}^0$  を求め、これを基準として、各種酸化状態のアクチノイドイオンの  $\Delta G_{tr}^0$  をイオン分配法で決定した。

【実験】最初に、tetraphenylarsonium イオンと tetraphenylborate イオンの  $\Delta G_{tr}^0$  が等しいとする TATB 仮定に基づいて、水相と有機相界面の基準電位 (TPhE) を決定する必要がある。微小界面イオン移動ボルタンメトリーにより両イオンの移動電位を測定し、TPhE を決定した。次に、同濃度の  $H^+$  を含む水相と有機相の界面での  $H^+$  の界面移動ボルタンメトリー測定を行い、そのゼロ電流電位から  $\Delta G_{tr}^0(H^+)$  を決定した。

アクチノイドイオンの  $\Delta G_{tr}^0$  の決定は液々分配法によった。有機相には、nitrobenzene (NB), 1,2-dichloroethane (DCE), chloroform (CF), acetophenone (AP), benzonitrile (BN), o-nitrophenyl octyl ether (NPOE) の 6 種類の有機溶媒を用い、疎水性の高い tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB) アニオンと  $H^+$  を共存させた。水相は、アクチノイドを含む pH 1~2 の過塩素酸溶液とした。両相を振り混ぜアクチノイドを溶媒抽出し、両溶液相のイオン移動平衡を達成した後、それぞれのイオン濃度を定量した。各イオンの分配比から既報<sup>[2]</sup>に基づきアクチノイドの  $\Delta G_{tr}^0$  を決定した。

【結果】一例として右表に  $H^+$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$  および  $PuO_2^{2+}$  の水相/各種有機溶媒相界面での  $\Delta G_{tr}^0$  を示す。いずれの有機溶媒を用いた場合でも 6 価 U, Np, Pu イオンの  $\Delta G_{tr}^0$  はほぼ等しい値をとり、6 価アクチノイドイオンの類似性が見られた。また、6 価アクチノイドイオンの  $\Delta G_{tr}^0$  は、いずれの溶媒についても  $H^+$  のその 2.1~2.6 倍の範囲であり、有機溶媒の違いによる差が小さい。この様な傾向は、他の酸化状態のアクチノイドイオンについても観測された。

$\Delta G_{tr}^0$  of actinide(VI) ion and proton at water/organic interface.

	$H^+$	$UO_2^{2+}$	$NpO_2^{2+}$	$PuO_2^{2+}$
NB	33	72	69	68
DCE	58	129	128	126
CF	51	117	-	119
AP	14	36	-	36
BN	30	70	65	65
NPOE	36	83	75	78

[1]例えば, A. Uehara et al., *J. Electroanal. Chem.*, 563(2004)257.

[2] Y. Yoshida et al., *Anal. Chim. Acta*, 452(2002)149.

### Determination of transfer energy of actinide ions between aqueous and organic solution phases

KUBOTA, H., KITATSUJI, Y., OKUGAKI, T., KIMURA, T., YOSHIDA, Z., KIHARA, S.

## N,N-ジオクチルジグリコールアミドによる アクチノイドイオンの溶媒抽出

(原子力機構) ○須郷由美、佐々木祐二、木村貴海、  
(東北大高教セ) 関根勉

### 1. はじめに

アクチノイドイオンに対して特異な抽出能をもつことで知られる N,N,N',N'-テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)<sup>1)</sup>は2つのカルバモイル基をもつが、その一方をカルボキシル基に置換した N,N-ジオクチルジグリコールアミド酸(DODGAA)を新規に合成し、そのアクチノイドイオンに対する溶媒抽出挙動を調べた。

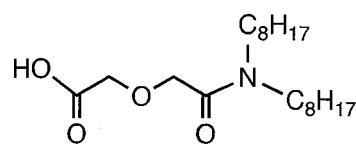
### 2. 実験

無水ジグリコール酸とジオクチルアミンとの反応により DODGAA を合成した。1-オクタノールを含む DODGAA のドデカン溶液と、Am(III)、Pu(IV)、Np(V)、および U(VI) を含む硝酸水溶液を、25℃のもと抽出平衡に達するまで振盪した。遠心分離後の有機相および水相中の放射能を測定し、その比から分配比を求めた。

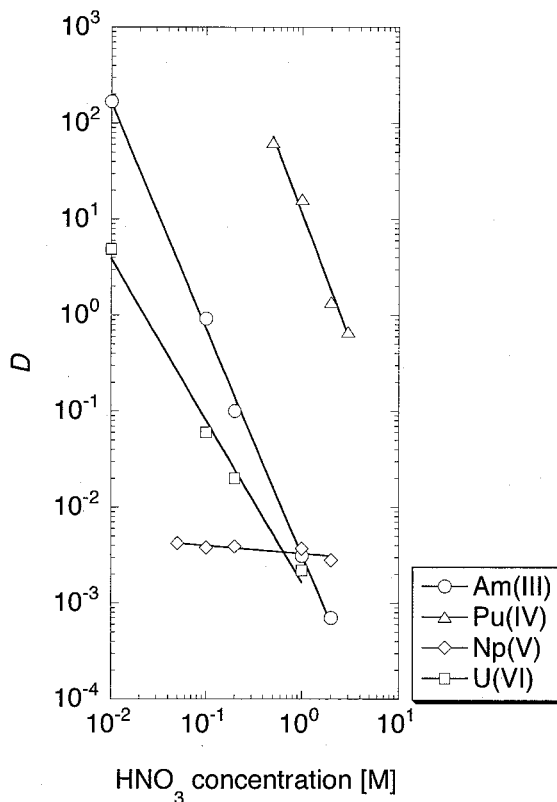
### 3. 結果と考察

0.1 M DODGAA 溶液を用いて、0.01-3.0 M の硝酸水溶液から各アクチノイドイオンを抽出したときの分配比(D)を Fig. 1 に示す。DODGAA の抽出能は、Pu(IV)、Am(III)、U(VI)の順で高く、Np(V)に対してはほとんど観測されなかった。抽出種の分配比は水相中硝酸濃度に強く依存しており、特にAm(III)とPu(IV)の分配比は酸濃度が低いほど非常に高い値を示したことから、DODGAA は強力な酸性抽出剤として3価、4価のアクチノイドイオンの分離に有用であると言える。さらに分配比のDODGAA濃度依存性等を調べ、DODGAA のアクチノイドイオンに対する抽出特性を明らかにした。

1) Sasaki, Y., et al. *Solv. Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 91.



DODGAA



**Fig. 1 Extraction behavior of actinide ions by DODGAA.**

Org: 0.1 M DODGAA in *n*-dodecane including 10 vol% 1-octanol  
Aq: 10<sup>-9</sup> M Am(III), Pu(IV), Np(V), and U(VI) in 0.01-3.0 M HNO<sub>3</sub>

**Solvent extraction of actinide ions by N,N-dioctyldiglycolamic acid**  
SUGO, Y., SASAKI, Y., KIMURA, T., SEKINE, T.

## 窒素ドナー配位子によるアメリシウムの分離

(原子力機構、東大院理、大阪市大院) ○渡邊雅之、石森健一郎、和田淳、片岡悠美子、村田昌樹、篠田哲史、西原寛、築部浩、木村貴海

## 【緒言】

3価アクチノイドの希土類元素からの分離法として、近年、窒素ドナーや硫黄などソフトドナーを持つ配位子を用いることで分離が可能であることが報告されている。<sup>1)-3)</sup> 本報告では、二つのコンセプトにより窒素ドナー配位子を設計し、合成を行った。すなわち、ピリジン環を複数個含むオリゴピリジン系の配位子群と、配位子の骨格部位に不斉中心を導入したキラリティー制御型の配位子群を設計し、合成に成功した計30種以上の配位子の3価アメリシウムに対する分離性能の評価を行った。

## 【結果】

得られた結果は、おおむね下記の3つにまとめられる。

## 1. オリゴピリジン系配位子

3座から8座までの多座配位子(ピリジン環含有数3~8)を用いて分離を行った。総ての配位座を占有するように設計された8座配位子よりも、配位座の少ないもののほうが、アメリシウムの分離に対して有効であることを明らかにした。

## 2. キラリティー制御型配位子

一例として、Fig.1に示すトリポッド配位子上に不斉中心を導入した配位子によるアメリシウムとユーロピウムの分離結果をFig.2に示す。不斉中心の導入効果が現れており、二箇所導入した(R,S)異性体において、効率的な分離が達成された。また、ピクリン酸(Pic)、デカン酸(Dec)、ブロモデカン酸(Br-Dec)を組み合わせることで、分離の効率が改善することを見出した。

## 3. 抽出平衡の解明

分離効率の高いトリス(2-メチルピリジル)アミンおよびトリス(2-ピリジル)カルビノールによる抽出平衡を解明した。

以上の結果を、詳細且つ包括的に報告する予定である。

## 【参考文献】

1). M. Watanabe et al., Chem. Lett, 34, 1112, (2005). 2). M. Watanabe, Solv. Extr. and Ion Exch., 22, 377-390, (2004). 3). M. Watanabe, Chem. Lett, 31, 1230 (2002).

## Separation of Am(III) by Nitrogen-Donor Ligand

WATANABE, M., ISHIMORI, K., WADA, A., KATAOKA, Y., MURATA, M., SHINODA, S., NISHIHARA, H., TSUKUBE, H., KIMURA, T.

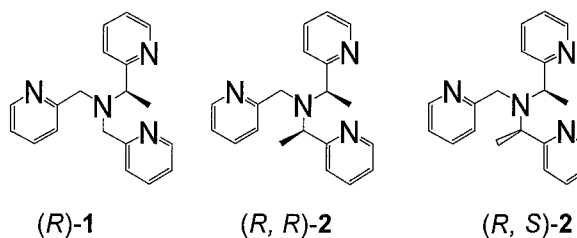


Fig.1 Structure of chiral tripod ligands.

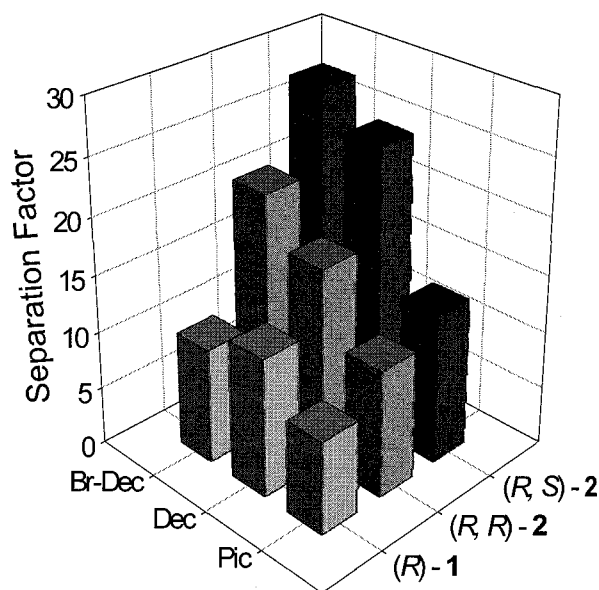


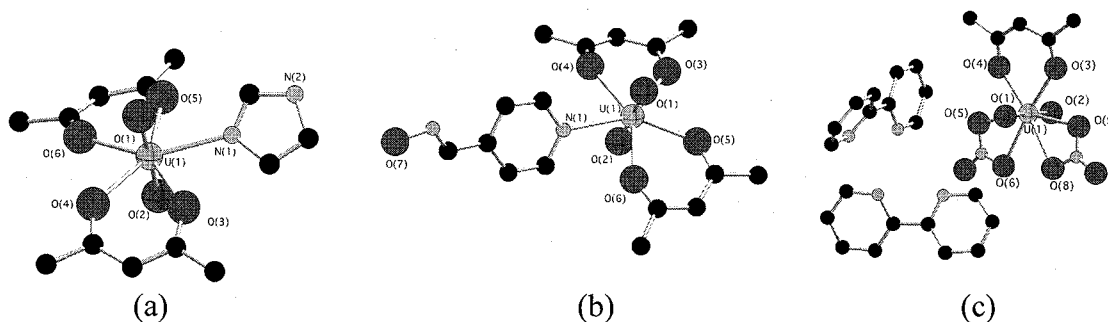
Fig.2 Separation factors between Am(III) and Eu(III).

acac が配位した種々のウラニル(VI)錯体の合成と結晶構造  
(東邦大理) ○川崎武志、北澤孝史

【序論】ウラニル(VI)イオン  $\text{UO}_2^{2+}$  に窒素が配位した錯体の報告例は少なく、これ迄に報告されているウラニル(VI)に窒素が配位した錯体は、 $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{py}]^1$ ,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bpy})]^2$ , 等がある。本研究では、ウラニル(VI)に窒素が配位した時の影響を調べる為、窒素系配位子としてイミダゾール(imH)や、ピリジン-4-アルドキシム(pyridine-4-aldehyde)、2,2'-ビピリジル(2,2'-bpy)を用いて、ウラニル(VI)に窒素が配位した錯体の合成を試み、新規錯体の  $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{imH})]$  と  $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{pyridine-4-aldehyde})]$ 、 $(2,2'\text{-bpy})_2\text{H}[\text{UO}_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]$  を得た。

【合成】アセチルアセトン 3 mmol と窒素系配位子 L 3 mmol を溶媒(L が imH, 2,2'-bpy の場合、アセトニトリル、pyridine-4-aldehyde の場合、メタノール) 5 ml に溶かし、これに硝酸ウラニル(VI)六水和物 1 mmol を溶媒 10 ml に溶かしたものを加え、自然濃縮により橙色の結晶を得た。

【結果】 $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{imH})]$  と  $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{pyridine-4-aldehyde})]$  は、U のアキシアル位にウラニルの2つの酸素が配位し、エクアトリアル平面に acac の4つの酸素原子と1つの含窒素複素環の窒素が配位した五方両錐型7配位錯体であった。imH 錯体では、imH の N(2) と acac の O(4) 及び O(6) 間で、pyridine-4-aldehyde 錯体では、アルドキシムの O(7) と acac の O(3) 及び O(5) 間で、水素結合が見られた。また、 $(2,2'\text{-bpy})_2\text{H}[\text{UO}_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]$  は、U のアキシアル位にウラニルの2つの酸素が配位し、エクアトリアル平面に1つの acac と2つの硝酸イオンがキレート配位した六方両錐型8配位錯体であり、2,2'-bpy は U に配位せず、プロトン化して  $(2,2'\text{-bpy})_2\text{H}^+$  となっている。



Molecular structure for  $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{imH})]$  (a),  
 $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{pyridine-4-aldehyde})]$  (b),  $(2,2'\text{-bpy})_2\text{H}[\text{UO}_2(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]$  (c)

1) N. W. Alcock, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 679-681(1984).

2) N. W. Alcock, et al., *Inorg. Chim. Acta*, 94, 279-282(1984).

Synthesis and crystal structure of various Uranyl(VI) complexes coordinated by acac

KAWASAKI T., KITAZAWA T.

## ヨウ化物イオンと3価fブロック元素イオンとの相互作用

(静岡大理放射研<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>) ○林和則<sup>1</sup>, 森友隆<sup>1</sup>,  
矢永誠人<sup>1</sup>, 佐藤伊佐務<sup>2</sup>, 菅沼英夫<sup>1</sup>

### 【はじめに】

水溶液中で安定な3価ランタノイド(Ln)とアクチノイド(An)イオンはその化学的性質がよく似ているため、両者の分離は今日も原子炉溶液化学の分野で重要な研究課題である。両者の違いはAn(III)のほうがLn(III)に比べ、わずかに共有結合性を持つことである。このため溶媒分子から金属イオンへの電荷移動はAn(III)のほうが少し大きいことが推定される。したがって、第1溶媒和圏溶媒分子の金属イオンと反対側の表面電荷はAn(III)のほうがLn(III)より正になることが期待され、その結果、An(III)とLn(III)の溶媒共有型イオン対の生成に差が生じることが予想される。本研究は溶媒共有型イオン対の形成についてのランタノイドとアクチノイド間およびランタノイドの間での差を調べるために行われた。溶媒共有型イオン対を形成するための配位子として、結晶イオン半径に比べStokes半径が小さいヨウ化物イオンを用いた。

### 【実験】

1.0 mol dm<sup>-3</sup> (H, Na)(I, ClO<sub>4</sub>)メタノール/水混合溶媒系で、I<sup>-</sup>とLn(III) (Ln:<sup>152, 154</sup>Eu, <sup>170</sup>Tm, <sup>177</sup>Lu, その他) および<sup>241</sup>Am(III)とのイオン対の生成定数をビス-2-エチルヘキシルリン酸水素塩(HDEHP)-トルエンを抽出剤とした溶媒抽出法により、メタノールモル分率( $X_{\text{MeOH}}$ ) = 0.00~0.40の混合溶媒系について求めた。I<sup>-</sup>濃度はイオン選択電極により測定した。

### 【結果】

メタノール濃度の増加(溶媒の活量と誘電率の低下)とともに、I<sup>-</sup>とEu<sup>3+</sup>およびAm<sup>3+</sup>とのイオン対の生成定数は両者とも増大した。この傾向はAm(III)でより大きく現われた(Fig.1)。 $X_{\text{MeOH}} = 0.31$ および0.40の系では1次生成定数はEu(III), Am(III)間でほぼ等しくなることがわかった。しかし、Am(III)では2次生成定数の寄与があることが判った。

ランタノイド中では原子番号の増加とともにその生成定数は増大した。(Fig.2)

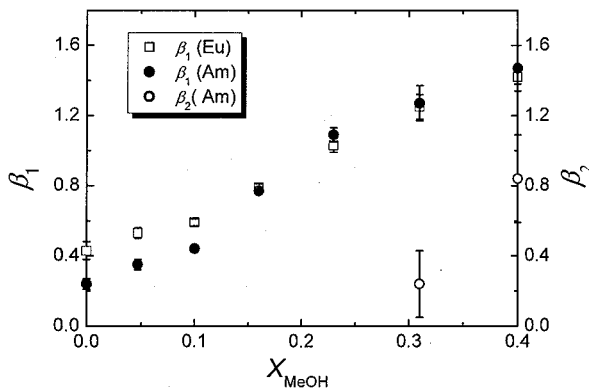


Fig.1 Variation of the formation constants of ion pair for  $\text{EuI}^{2+}$ ,  $\text{AmI}^{2+}$  and  $\text{AmI}_2^+$  with an increase of  $X_{\text{MeOH}}$ .

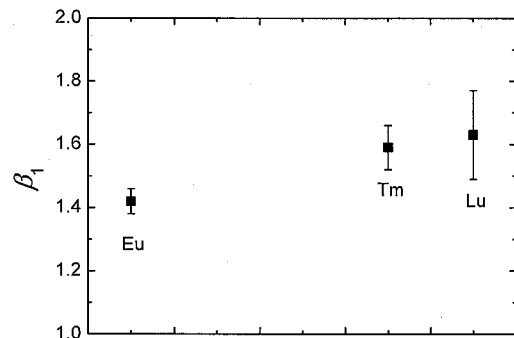


Fig.2 Variation of the formation constant of  $\text{LnI}^{2+}$  against atomic number of Ln at  $X_{\text{MeOH}} = 0.40$ .

**The interaction between trivalent f-block element ions and iodide ion**

HAYASHI, K., MORI, T., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.

ピロールジカルボキシアルデヒドとジアミンからなる大環状  
含窒素配位子を用いた 8 配位ウラニル(VI)錯体の合成および  
結晶構造

(東邦大理) ○駒木根 潤、竹田満洲雄、高橋 正

[緒言] 我々はアクチニル錯体における結合、特に An-N 結合に興味を持っており、多くの窒素原子を含む配位子の錯体の構造と結合の研究を進めてきた。多くの An-N 結合を与える配位子として、大環状配位子に注目して研究を進めてきた。今回、2,6-ピロールジカルボキシアルデヒドとジアミンから誘導される大環状のシッフ塩基を配位子に用いた 8 配位ウラニル(VI)錯体を系統的に合成することができた。この錯体の環の大きさと U-N 結合距離の関係に注目して、その結晶構造の解析を行った。

[実験] 無水エタノール(60 ml)中で 2,6-ピロールジカルボキシアルデヒド(1.12 mmol)とジアミン(1.12 mmol)、硝酸ウラニル六水和物(0.58 mmol)を 4 時間還流することで目的の大環状錯体の粉末が得られた。クロロホルム/メタノールによる蒸気拡散法で単結晶が得られた。得られた錯体は IR、元素分析により同定した。現在右記のような環状錯体を得られているが、これらの溶解度は非常に低く **d**, **f** についてしか単結晶が得られていない。

[結果と考察] 環状錯体 **d**, **f** において、配位子は折れ曲がっており、エクアトリアル面から窒素原子がずれて位置していた[平均偏位 0.42(**d**), 0.44(**f**) Å]。ウラニル平均結合距離 [1.78(**d**), 1.76(**f**) Å] および結合角度 [179.1(**d**), 179.4(**f**)°] には大きな違いは見られなかったが、U-N 結合は六つの窒素との結合距離が等しくなく、ピロール環上の窒素との距離 [2.45(**d**), 2.44(**f**) Å] の方がイミノ窒素とのそれ [2.67(**d**), 2.67(**f**) Å] と比べて短くなっていた。なぜこのように結合距離に差が現れるのかについては今のところよくわからない。単結晶が得られていない錯体について溶ける溶媒を探すなど結晶化を試みている。

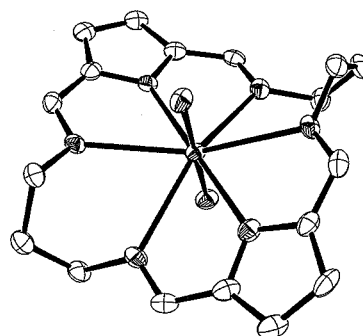
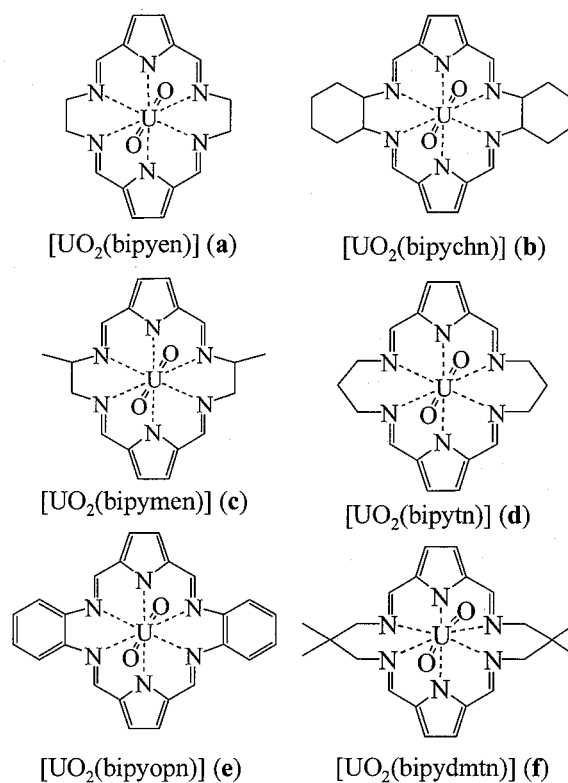


Fig. Crystal structure of [UO<sub>2</sub>(bipytn)] (d)

Preparations and crystal structures of 8 coordinate uranyl (VI) complexes having macrocyclic ligands derived from pyrroledicarboxialdehydes and diamines

KOMAGINE, J., TAKEDA, M., TAKAHASHI, M.



## リン酸カルシウム中の正ミュオンの挙動の研究

(国際基督教大理<sup>1</sup>、高エ研<sup>2</sup>) ○角山智子<sup>1</sup>、久保謙哉<sup>1</sup>、  
鶴岡洋児<sup>1</sup>、幸田章宏<sup>2</sup>、西山樟生<sup>2</sup>

X線照射を行った室温のリン酸カルシウム ( $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TCP) 中で、中性水素原子のESRスペクトルが観測され、その水素原子はTCP中の特定のサイトに安定に存在すると報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では水素原子の同位体であるミュオニウムの $\mu$ SR測定によって、TCP中の水素原子の存在位置を確認するとともに、正ミュオンの挙動を追跡することより、TCP中の微量水素の物理的、化学的状态を明らかにすることを目的としている。今回は主として試料にミュオンの初期スピに対して垂直な磁場をかけて測定を行い、ミュオンspin回転スペクトルを測定した。

実験は高エネルギー加速器研究機構ミュオン科学研究施設の $\mu$ ポートで行った。TCPは市販の多結晶試料を加圧成型して1.0 gcm<sup>-2</sup>とした。4.6 K、39.9 K、294 Kの各温度で試料に正ミュオンビームを照射し、ミュオニウム及び反磁性ミュオンの生成率およびspin偏極度の緩和速度を測定した。

294 Kで横磁場 6.0 mTの測定では反磁性ミュオンの成分が確認され、収率は60.9 ± 0.7 %だった。反磁性ミュオンの収率に明らかな温度依存性は見られなかったが、spin偏極度の緩和速度は294 Kで0.07 ± 0.01  $\mu$ s<sup>-1</sup>だが4.6 Kでは0.12 ± 0.01  $\mu$ s<sup>-1</sup>となり、低温では緩和速度が速くなることが明らかとなった。

294 Kで横磁場 0.59 mTの測定において8.0 ± 1.3 MHzのspin回転成分が確認され、ミュオニウムと同定した (Fig. 1)。ミュオニウムのspin偏極度の緩和速度は3.8 ± 1.1  $\mu$ s<sup>-1</sup>であり、収率は6.8 ± 4.1 %であった。4.6 Kにおいても同様にミュオニウムの生成が確認され、収率は7.3 ± 2.0 %であった。収率、緩和速度ともに統計誤差が大きく、詳細な検討には至っていない。

294 K、横磁場 0.59 mTでは、反磁性ミュオン、ミュオニウムの他に4.8 ± 1.0  $\mu$ s<sup>-1</sup>で緩和する反磁性ミュオンと推測されるもう一つの成分が7.8 ± 0.8 %の収率で確認された。4.6 Kと39.9 Kの測定でもこの緩和の速い反磁性ミュオンが確認された。

[1] K. Nakashima, J. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1606-1607, 2005.

Positive muons in  $\beta$ -tricalcium phosphate

KAKUYAMA, T., KUBO, M. K., TSURUOKA, Y., KODA, A., NISHIYAMA, K.

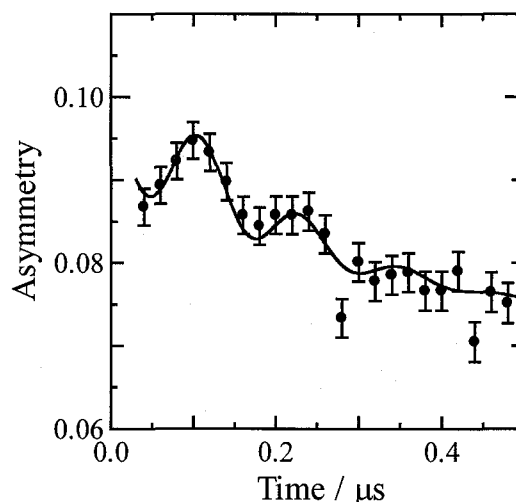


Fig. 1. A  $\mu$ SR spectrum of TCP in 0.59 mT transverse field at 294 K.

## ミュオン原子の気相反応実験のための基礎研究

(阪大院理<sup>1</sup>、国際基督教大<sup>2</sup>、高エネ研<sup>3</sup>)

○中塚 敏光<sup>1</sup>、二宮 和彦<sup>1</sup>、杉浦 啓規<sup>1</sup>、佐藤 渉<sup>1</sup>、吉村 崇<sup>1</sup>、久保 謙哉<sup>2</sup>、松村 宏<sup>3</sup>、三浦 太一<sup>3</sup>、西山 樟生<sup>3</sup>、篠原 厚<sup>1</sup>

ミュオンの質量は電子の質量の約 200 倍であるため、ミュオン原子においてはミュオンは電子に比べ原子核に非常に近い位置に存在する。従って、ミュオンは核電荷を強く遮蔽するので、ミュオン原子における電子に及ぶ核電荷はほぼ $+(Z-1)e$ (但し  $Z$  は原子番号)となることが知られている。また、ミュオンは  $1s$  軌道において数百 ns 程度の寿命を持つ。これらのことから、ミュオン原子は  $Z-1$  原子に類似した化学的性質を持つ化学種としての可能性がある。と期待される。ミュオン原子を化学種として用いるためには、ミュオン原子の生成直後の電子状態を解明する必要がある、これを解明するためにミュオン原子から放出される X 線の測定を行った。また、本研究ではミュオン原子を用いた気相反応実験のための基礎実験も行った。これら一連の実験は高エネルギー加速器研究機構のミュオン実験施設で行った。

ミュオン原子の形成過程においては 2 種類の X 線が放出される。一つはミュオンの特性 X 線で、もう一つは電子の再配列に伴う電子の特性 X 線(電子 X 線)である。この電子 X 線のエネルギーはミュオン原子の電子状態の影響を受けることが知られている。本研究においては Sn から U にわたる 8 元素について電子 X 線のエネルギーを測定した。ここで、 $\mu Z$  原子と  $Z-1$  原子の電子 X 線のエネルギー差を「エネルギーシフト」と定義する。本実験の結果得られた原子番号とエネルギーシフトとの関係は図 1 のようになった。この結果は、原子番号の大きい領域では過去の実験をよく再現している[1]。本実験により、原子番号が減少してもエネルギーシフトは単調に減少するとは限らず、原子番号が小さい領域においてもエネルギーシフトが見られることが分かった。

ミュオン原子の化学反応実験のための基

礎実験においては、ターゲットとしてアルゴンガス、メタンガス及びこれらの等量混合ガスを用いこれらにミュオンを照射した場合の発光を測定することでミュオン原子の化学反応を検出しようと試みた。もし  $\mu Z$  原子が  $Z-1$  原子に類似した化学的性質を示すならばミュオニックアルゴンは塩素ラジカルと同様にメタンと反応すると考えられる。また、フッ素ラジカルとシランの置換反応においては発光が確認されているので[2]、このミュオン原子の反応も発光を伴うと期待される。本実験により、測定系の構築及び最適なミュオンの運動量などの基礎データの収集を行うことができた。詳細については討論会において発表する。

[1] H. Schneuwly *et al.*, Phys. Rev., **A22**, 2081 (1980).

[2] C.Conner *et al.*, J. Am. Chem. Soc **99**, 2540 (1977).

### Basic Study for the Gas-Phase Chemical Reaction of Muonic Atoms

NAKATSUKA, T., NINOMIYA, K., SUGIURA, H., SATO, W., YOSHIMURA, T., KUBO, M. K., MATSUMURA, H., MIURA, T., NISHIYAMA, K., SHINOHARA, A.

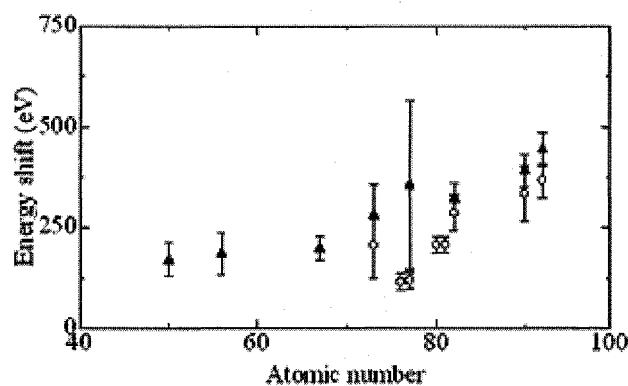


Fig.1 Atomic number dependence of the energy shift. The present values (closed triangles) are shown together with literature data (open circles) [1].

## Tris(2-pyridylmethyl)amine 鉄錯体のメスバウアースペクトル

(甲南大理工) ○酒井 宏、山脇早織、甲良典子、三宅 智、藤井敏司

## 【緒言】

四座配位子であるTPA {tris(2-pyridylmethyl)amine}の鉄錯体は種々の興味ある性質を示す。本討論会ではスピントスオーバー現象を示す六配位Fe(II)(TPA)(NCS)<sub>2</sub>錯体(右図)および五配位構造と思われる[Fe(II)(TPA)Cl](BPh<sub>4</sub>)錯体のメスバウアースペクトルについて報告する。

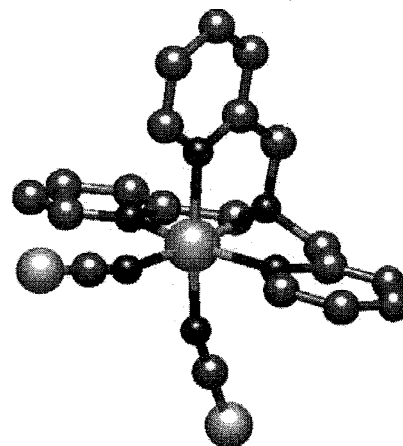
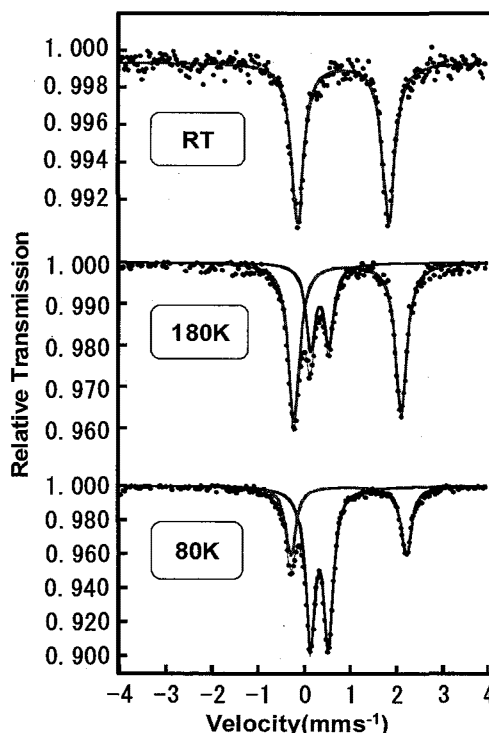
## 【実験】

TPAは2-クロロメチルピリジン塩酸塩および2-ピコリルアミンより合成した。Fe(II)(TPA)Cl<sub>2</sub>錯体は無水塩化鉄(II)のエタノール溶液にTPAエタノール溶液を加えることにより得た。Fe(II)(TPA)(NCS)<sub>2</sub>錯体は、嫌気条件下でFe(II)(TPA)Cl<sub>2</sub>とKNCSを1:2の割合で水溶媒中で混合し、結晶として得た。[Fe(II)(TPA)Cl](BPh<sub>4</sub>)錯体は、Fe(II)(TPA)Cl<sub>2</sub>水溶液にNaBPh<sub>4</sub>を加えることにより結晶として得た。得られた錯体はFT-IRおよび元素分析により同定した。

## 【結果と考察】

Fe(II)(TPA)(NCS)<sub>2</sub>錯体のメスバウアースペクトルを右図に示す。室温では高スピン状態を示すダブルットのみであるのに対し、180K以下では二つのダブルットが観測され、外側のダブルットが鉄(II)の高スピン状態のスペクトル、内側が低スピン状態のスペクトルと同定される。温度が減少するにつれて徐々に低スピン状態に転移していく様子がわかる。この鉄(II)錯体のスピントスオーバー現象は、スピン転移型ではなくスピン平衡型である。この現象は、報告されている磁化率の結果と極めてよい一致を示した。

[Fe(II)(TPA)Cl](BPh<sub>4</sub>)錯体のメスバウアースペクトルにおける四極子分裂の値は、80Kにおいて1.50 mm s<sup>-1</sup>であり、六配位Fe(II)(TPA)Cl<sub>2</sub>錯体の値3.16 mm s<sup>-1</sup>の約半分であった。このことは[Fe(II)(TPA)Cl](BPh<sub>4</sub>)錯体が五配位三角両錐構造をとっていることを示唆する。

Fe(TPA)(NCS)<sub>2</sub>Fig. Mössbauer spectra of Fe(TPA)(NCS)<sub>2</sub>.

Mössbauer Spectra of Tris(2-pyridylmethyl)amine-iron Complexes

SAKAI, H., YAMAWAKI, S., KOURA, N., MIYAKE, S., FUJII, S.

## イミダゾール基を含有する多座配位子からなる鉄(II)錯体のスピנקロスオーバー挙動

(産総研<sup>1</sup>、熊本大理<sup>2</sup>)○飯島誠一郎<sup>1</sup>、丹羽 修<sup>1</sup>、  
萩原宏明<sup>2</sup>、鳥越晴菜<sup>2</sup>、松本尚英<sup>2</sup>

イミダゾール基を有する多座配位子の鉄錯体が多様なスピנקロスオーバー挙動を示すことを松本らは見出している<sup>1-3)</sup>。今回は、Fe(II)錯体  $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (1)、 $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_3](\text{PF}_6)_2$  (2)、 $[\text{Fe}(\text{HL}^2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (3) について  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定から得られた結果を中心に報告する。

三座配位錯体 1 の 4.2 K でのメスバウアースペクトルには、低スピン ( $\delta = 0.53 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q = 0.48 \text{ mm/s}$ ) および高スピン ( $\delta = 1.12 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q = 2.48 \text{ mm/s}$ ) に対応する 2 組の Fe(II) ダブルレットが観測され、温度の上昇とともに、ゆっくりと高スピン成分が増大していった (Fig.1,  $\Delta$ )。一方、二座配位錯体 2 は、120 K 以下では低スピン成分のみを与えたが、120 K を越えると急激なスピン転位を起こすことが認められた (Fig.1,  $\blacktriangle$ )。錯体 2 ではイミダゾール基とピリジン環の間に  $\text{NH} \cdots \text{N}$  水素結合が存在し、一次元鎖状構造をとっていること<sup>3)</sup>がその原因として考えられる。錯体 2 は、低スピン、高スピン状態とも錯体 1 に比べて小さめの四極分裂値を与えることから、正八面体配位により近い構造であることが示唆された。錯体 3 においては、 $\text{CH}_3\text{CN}$  の有無によってスピנקロスオーバー挙動が大きく変化し、 $\text{CH}_3\text{CN}$  の脱離後には、180 K 前後で小さなヒステリシスを伴う鋭いスピン転位が観測された。対陰イオンを  $\text{BPh}_4^-$  などに置き換えることによってもスピנקロスオーバー挙動は変化する。

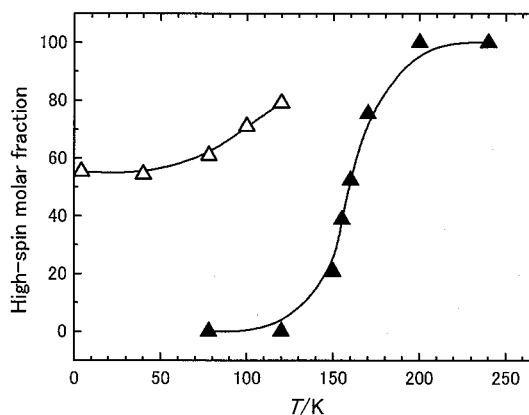
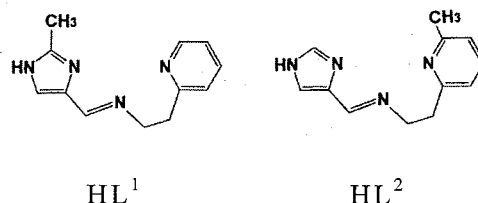


Fig. 1 High-spin molar fraction for Compounds 1 ( $\Delta$ ) and 2 ( $\blacktriangle$ ). The  $\Delta$  and  $\blacktriangle$  values were obtained from the spectra recorded upon heating the sample after rapid cooling to 4.2 K.

- 1) Y. Ikuta, et al., *Inorg. Chem.*, **42**, 7001 (2003).
- 2) H. Torigoe, et al., *Chem. Lett.*, **34**, 956 (2005).
- 3) 荒田他、第 55 回錯体化学討論会、PA030 (2005).

### Spin Crossover Behaviors of Fe(II) Complexes of Polydentate Ligands Containing Imidazole Group

IJIMA, S., NIWA, O., HAGIWARA, H., TORIGOE, H., MATSUMOTO, N.

## Fe(III)スピנקロスオーバー錯体の 光誘起スピン転移挙動

(九大院理) ○日岐憲司、速水真也、前田米藏

4-7個のd電子を持つ金属錯体の中には、温度や圧力といった外部因子によって高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態を可逆的に変化することが可能なものが存在し、これをスピנקロスオーバー錯体という。 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法は鉄イオンの電子状態、化学結合、原子配置、スピン配置を観測するうえで非常に有用であり、多くの鉄スピנקロスオーバー錯体について観測が行われてきた。スピנקロスオーバー錯体の中でも特に低温状態で光照射を施すことによって、最安定状態であるLS状態から準安定状態であるHS状態へ変化する光誘起スピン転移(LIESST)現象を示すものがある。この現象は光励起された錯体が準安定状態であるHS状態にトラップされることによって起こる。トラップされた錯体は、エネルギー障壁をトンネル効果、もしくは、ある温度以上の領域では熱エネルギーによって二つの状態間のエネルギー障壁を越え、もとのLS状態へ戻る。LIESST現象はFe(II)スピנקロスオーバー錯体において多く報告されており、その傾向やモデルが考えられてきた。一方、Fe(III)スピנקロスオーバー錯体の場合、LS状態とHS状態での金属-配位子間の結合距離の差 $\Delta r_{\text{HL}}$ がFe(II)錯体に比べ小さいので、HS状態からLS状態へのトンネル効果による緩和が非常に速く、LIESST現象を示すことは無いと考えられてきた。しかし、2000年速水らによって初めてLIESST現象を示すFe(III)錯体が報告された。

図に $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$ の磁化率の温度変化と各温度における光誘起HS状態の緩和曲線を示す。磁化率の温度変化から、この錯体はヒステリシスを伴うスピン転移を示す。また低温状態で光照射を行うことによってLIESST現象を示すことがわかる。次に緩和曲線のフィッティングから得られる緩和速度定数 $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ は $2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ となり、それ以前に予想されていたFe(III)スピנקロスオーバー錯体のトンネリング速度に比べ非常に小さくなることがわかった。

本研究の目的はそれまで起こらないとされてきたFe(III)LIESST現象が起こった原因を、系統的に研究されているFe(II)LIESST現象との比較などによって解明することである。

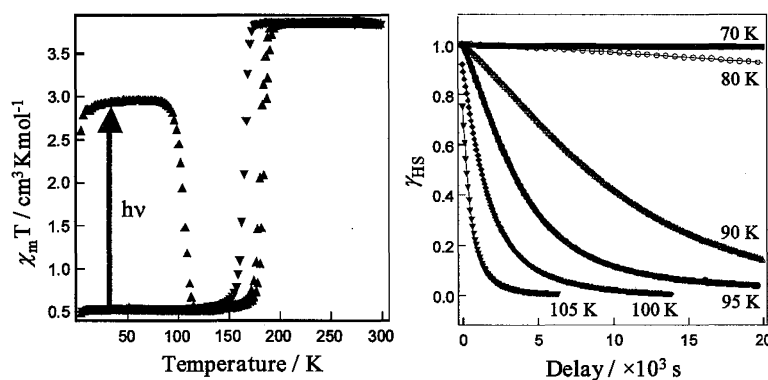


Fig. Magnetic Susceptibility and Time Dependence HS-state to LS-state Relaxation Curve for  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$ .

### Photoinduced Spin Transition Phenomena for Fe(III) Spin-Crossover Complex

HIKI, K., HAYAMI, S., MAEDA, Y.

## 磁性ナノ粒子の光磁性制御

(慶大理工<sup>1</sup>・東工大資源研<sup>2</sup>)○ 栄長泰明<sup>1</sup>・須田理行<sup>1</sup>・田口実<sup>1</sup>・彌田智一<sup>2</sup>

【序】近年、フォトンモードによる磁気記録等への応用という観点から光双安定性を有する分子磁性体の開発が盛んに行われている。我々は、このような材料の新たな設計指針としてフォトクロミック分子による磁性体への光双安定性の付与という新規な手法を提案し、これまでにいくつかの光応答性磁性材料を報告してきた<sup>1</sup>。本研究では、高い結晶磁気異方性を有する FePt ナノ粒子を磁性体として用い、フォトクロミック配位子をその表面に配位させることで光双安定性を付与し、これまでに報告例のない室温強磁性体の光磁気制御を実現した。さらにそのメカニズムについて、<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法を用いて評価したので報告する。

【実験】Tetraethylene glycol を溶媒として用い、Pt(acac)<sub>2</sub> 及び Fe(acac)<sub>3</sub> を 300°C においてポリオール還元することによって L1<sub>0</sub> 規則相を有する FePt ナノ粒子を直接合成した。この FePt ナノ粒子表面にアゾベンゼンを含む配位子を配位させることで複合ナノ粒子を得(図 1)、

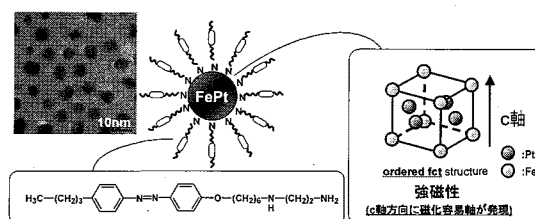


Fig.1 Photo-switchable FePt Nanoparticles

粒子の評価は紫外可視吸収スペクトル、SQUID、<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法等により行った。

【結果と考察】作製した複合ナノ粒子の磁化の磁場依存性を測定すると、室温にてヒステリシスを示し、室温強磁性体であることがわかる。この粒子表面における配位子の光異性化を紫外可視吸収スペクトルにより測定したところ、固体状態においても高効率な可逆的光異性化が確認された。さらに、この光異性化に伴う磁化変化を測定したところ、紫外光の照射に伴う磁化の増大及び、可視光の照射に伴う磁化の減少が観測された(図 2)。カルボキシル基を末端に持つアゾ基は FePt ナノ粒子の表面 Fe 原子に配位しており、この光異性化が表面 Fe 原子の 3d 電子に対し、何らかの影響を与えていることが示唆される。光照射前後の <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法を測定したところ(図 3)、表面 Fe 原子の内部磁場は紫外光の照射により変化していることが明らかとなり、磁化の可逆的变化はフォトクロミック配位子の光異性化に伴う表面 Fe 原子の電子密度の変化が原因であると考えられる。

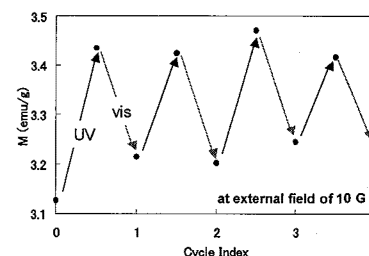


Fig.2 Photo-switching of Magnetization (RT)

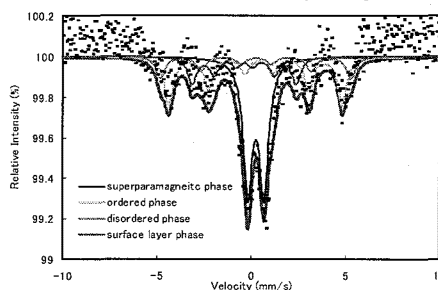


Fig.3 Mossbauer spectrum before illumination (RT).

光照射前後の <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法を測定したところ(図 3)、表面 Fe 原子の内部磁場は紫外光の照射により変化していることが明らかとなり、磁化の可逆的变化はフォトクロミック配位子の光異性化に伴う表面 Fe 原子の電子密度の変化が原因であると考えられる。

[1] Y. Einaga, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3745 (1999)., *Chem. Mater.*, **14**, 4846 (2002)., *Chem. Mater.*, **15**, 8 (2003)., *Chem. Mater.*, **15**, 4756 (2003)., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12396 (2003)., *Chem. Mater.*, **16**, 1195 (2004)., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6135 (2004)., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13177 (2004)., *Chem. Mater.*, **17**, 4554 (2005)., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16065 (2005)., *Chem. Mater.*, **18**, 3442 (2006)., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10978 (2006).

**Photo-switching of ferromagnetic FePt nanoparticles**

EINAGA, Y., SUDA, M., IYODA, T.

## カーボンナノチューブに内包された鉄微粒子のメスバウア分光

(信州大院教育<sup>1</sup>・信州大教育<sup>2</sup>・信州大工<sup>3</sup>)

○永田佳奈子<sup>1</sup>, 田島千聖<sup>2</sup>, 村松久和<sup>2</sup>, 金隆岩<sup>3</sup>, 遠藤守信<sup>3</sup>

### 【はじめに】

カーボンナノチューブ(以後CNT)を合成する際、金属触媒を利用すると大量に生産されることが、信州大学工学部の遠藤守信教授らにより発見された。その金属触媒として使われているものの1つが鉄微粒子である。この鉄微粒子の化学形としては、Fe, FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などと考えられている。CNT合成の際、同時に非晶質ナノカーボンや金属ナノ粒子などが副生成物として混入する。そのため、CNT合成後、これらの副生成物を取り除くために精製を行う。しかし、この副生成物を完全に取り除くことができず残ってしまう。そこで本研究では、副生成物中の鉄触媒微粒子がどのような化学状態で存在しているのか、また、精製を行った後のCNTにはどのような鉄触媒微粒子が残っているのかをメスバウア分光法を用いて調べた。

### 【実験】

信州大学工学部遠藤研究室で合成されたCNTを吸収体としてメスバウア測定を行った。用いたCNTは、A: Cup-stacked Nanotubes (as-grown, diameter = ca. 80nm), B: Multi-wall Nanotubes (as-grown, diameter = 20-70nm), C: Multi-wall Nanotubes (as-grown, diameter = 120 nm), D: Multi-wall Nanotubes (high temp. treatment = 2800°C, diameter = 120 nm), E: Cup-stacked Nanotubes (high temp. treatment = 2800°C, diameter = ca. 80 nm)の5種類である。D, Eについては精製処理を行っている。これらのCNTをそれぞれ直径20mmφ, 高さ5mmアクリル容器に入れ、密閉する。これを吸収体とし、<sup>57</sup>Coを線源として、吸収法にてメスバウアスペクトルを測定した。得られたスペクトルの最小二乗法を用いた解析(「Recoil」プログラム)から、メスバウアパラメータを求めた。

### 【結果及び考察】

CNT中の鉄の含量がもともと少ないために、今回の試料でははっきりと吸収ピークが見え始めるのに3日以上時間を要した。

CNTのメスバウアスペクトルに共通することは、相対速度 0 mm/s付近に異性体シフトをもつ四極子分裂を示す吸収が見られたことである。中でもCNT-Aは、相対速度 0 mm/s付近に大きな吸収があり、さらに周りには磁気分裂による6本のピークが重なり合っているように見える。しかし、他のCNT試料のスペクトルでは、磁気分裂によるスペクトルを確認することは困難であった。CNT-Aのみが、このようなスペクトルを示したのは、CNTの構造上の違いが関係していると考えられる。CNT-Aは通常CNTとは異なり、カップが積み重なっているような構造であるために、CNT内部に鉄微粒子が入り込みやすくなっているのではないかと推測された。

CNT-Aのスペクトル解析からは、残存する鉄はいくつかの異なった化学形、化学状態にあり、微粒子は硫化物、炭化物、酸化物、純鉄として存在していることがわかった。また、CNT-Aを精製して得られた試料(CNT-E)では、CNT-Aで確認できた磁気分裂成分が確認できなかったことにより、精製によって不純物微粒子の大部分が取り除かれていることが明らかになった。しかし、相対速度 0 mm/s付近のピークは依然として残ったままであった。

一方、他のCNT試料では、磁気分裂によるピークをはっきりと確認することができず、すべてのCNT(B, C, D)で見られる相対速度 0 mm/s付近のピークは、CNT-Aと比べるとその吸収強度は小さいものの、精製後でも確認できた。このことから、この吸収を与える鉄触媒微粒子は粒径が小さく、合成される際に、CNT内部に取り込まれてしまったものと推測され、精製処理によっても完全に除去できないものと考えられる。

Characterization of iron-nanoparticles in carbon nanotubes by Mössbauer spectroscopy

NAGATA Kanako, TAJIMA Chise, MURAMATSU Hisakazu, Kim Yoong Ahm, ENDO Morinobu

## レーザー蒸着により生成した鉄薄膜の 磁気配向に対するドロップレットの影響

(東理大理) ○山田康洋・並木健太郎・加藤宏和

レーザー蒸着法はレーザーアブレーションによって薄膜生成を行う手法であり、蒸気圧の低い試料の薄膜や化学組成を保持した薄膜の生成が可能である。パルスレーザーアブレーションにより生じる蒸気には単原子の他に微粒子も含まれ、大きな並進エネルギーを持った蒸気が大量に基板面に到達するなどの特徴があり、特異な性質を持った薄膜の生成が期待される。我々はこれまでに鉄薄膜を様々な基板上にレーザー蒸着させ、その性質を調べてきた。レーザー蒸着した Fe 原子と Al や Si 基板との化学反応を見出し、生成した鉄薄膜 ( $\alpha$ -Fe) は面内磁気配向することを見出した。ここでは、レーザー蒸着によって生じるドロップレット (微粒子) の生成量を制御して、鉄薄膜の磁気配向におよぼす影響を調べた。

パルスレーザー (YAG-laser, NewWavew, TEMPEST 10, 532 nm, 100 mJ/pulse, 5ns) を用いて真空容器中 ( $10^{-5}$  Pa) に保持した  $^{57}\text{Fe}$  ブロックをレーザー蒸発し、室温の Al 基板上に蒸着して試料を得た。生成した試料は室温で透過法によりメスバウアースペクトルを測定した。また、表面形状の観察には SEM (Hitach S-5000) を用いた。

レーザー焦点位置を固定してレーザー蒸着 (2Hz, 108000pulse) を行い、ドロップレットが多い薄膜試料 (膜厚 900 nm) を得た。SEM 像観察からドロップレットは 5-20  $\mu\text{m}$  の円盤状であることが分かった。メスバウアースペクトル (Fig. 1) には  $\alpha$ -Fe の吸収のみが見られ、Al 基板との反応生成物は見られなかった。セクステットの強度比から磁気配向はほぼランダムになることが分かった。次に常にレーザー焦点位置を変えながら  $^{57}\text{Fe}$  をレーザー蒸発 (2Hz, 108000pulse) させてドロップレットが無い試料 (膜厚 920 nm) を生成した。この試料のメスバウアースペクトル (Fig. 2) には  $\alpha$ -Fe (53%) と内部磁場分布を持つ Al 中に拡散した Fe (47%) の両方が見られた。 $\alpha$ -Fe のスピンは薄膜面内に配向していることが示された。

以上のことから、ドロップレットの円盤状の形状は磁気配向を起こす原因とならず、むしろ磁気配向を乱すことが分かった。一方、ドロップレットを含まない蒸気から薄膜を生成した場合には面内磁気配向が見られるが、同時に Al 基盤内への Fe 原子の拡散が起きることがわかった。

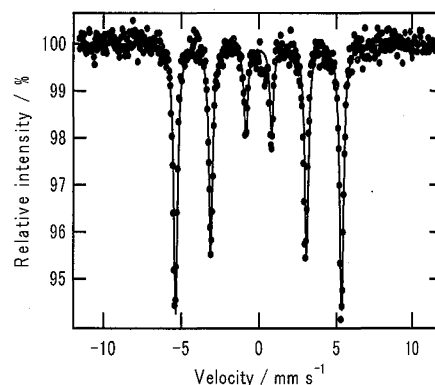


Fig. 1. Mössbauer spectrum of laser-deposited Fe on Al substrate with a large number of droplets.

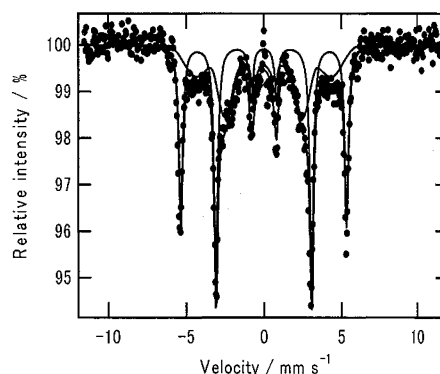


Fig. 2. Mössbauer spectrum of laser-deposited Fe on Al substrate with few droplets.

**Effects of droplets on spin-orientation of iron films produced by laser-deposition**

YAMADA, Y., NAMIKI, K., KATO, H.



## 二硫化鉄の低温における 中性子インビームメスバウアースペクトル

(ICU<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>・東理大理<sup>3</sup>・大同工大<sup>4</sup>・サンゴバン<sup>5</sup>・  
首都大院理<sup>6</sup>・阪大院理<sup>7</sup>・原子力機構<sup>8</sup>)

○鶴岡洋児<sup>1</sup>・久保謙哉<sup>1</sup>・小林義男<sup>2</sup>・山田康洋<sup>3</sup>・高山努<sup>4</sup>・渡辺裕夫<sup>4,5</sup>・  
酒井陽一<sup>4</sup>・荘司準<sup>6</sup>・佐藤渉<sup>7</sup>・篠原厚<sup>7</sup>・松江秀明<sup>8</sup>

中性子インビームメスバウアー分光法は、中性子ビームを試料に照射して核反応で生成した核種が放出する $\gamma$ 線を分光してその核種を含む化学種のキャラクタリゼーションを行う方法で、核反応直後の原子の反応という極端な非平衡条件下での生成物を *in situ* で観察できるという特徴がある。これまでにこの方法で $\text{FeS}_2$  (pyrite及びmarcasite)の室温における測定をしてきた。今回は試料を低温にすることにより、不安定化学種の緩和を抑制し、より核反応直後の生成物をとらえることを目的とし、液体窒素クライオスタットを用いて78 Kでのpyriteの中性子インビームメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

実験は日本原子力研究開発機構東海研究開発センターのJRR-3 の中性子ビームを利用した。 $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の強度の熱中性子を試料に照射し、 $^{56}\text{Fe}(n, \gamma)^{57}\text{Fe}$ 反応によって生成した $^{57}\text{Fe}$ の第一励起準位である14.4 keVの $\gamma$ 線を $^{57}\text{Fe}$ 用の平行平板型電子雪崩検出器を用いて測定した。市販のpyrite粉末を加圧成型して $150 \text{ mgcm}^{-2}$ 厚とした試料を中性子ビームと検出器双方に対して45度の角度になるように配置し、78 Kでメスバウアースペクトルを測定した。特にクライオスタットはシグナル以外の高エネルギーのガンマ線や散乱中性子によって誘起されるノイズを低減するため窓材にカプトン膜、熱シールドにスーパーインシュレーションだけを用いるなど最少限の物質を使用した。

今回の実験では、pyriteの液体窒素温度における測定を行い、これまでと比べてS/Nのよいスペクトルを72時間の測定で得ることができた (Fig.1)。

得られたスペクトルは、 $IS = 0.46 \text{ mms}^{-1}$ ,  $QS = 0.74 \text{ mms}^{-1}$ のターゲット化合物と考えられるダブルットのピークと、 $IS = 0.53 \text{ mms}^{-1}$ ,  $QS = 0.95 \text{ mms}^{-1}$ の、原子核反応後の原子の反跳によって生成したと考えられる新たな成分のダブルットでの解析が可能であると現段階では考えている。

新物質の同定には至っていないが、中性子捕獲後の原子核の反跳によって生じた新たな成分は室温でも78 Kでも一種類であった。

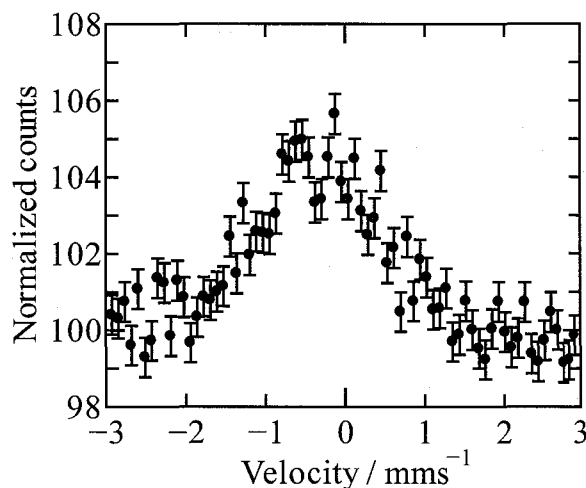


Fig. 1. A neutron in-beam Mössbauer spectrum of pyrite at 78K.

### A neutron In-beam Mössbauer Spectrum of Iron Disulfide at Low Temperature

TSURUOKA, Y., KUBO, M. K., KOBAYASHI, Y., YAMADA, Y., TAKAYAMA, T., WATANABE, Y., SAKAI, Y., SHOJI, H., SATO, W., SHINOHARA, A., MATSUE, H

FePSe<sub>3</sub>とFePTe<sub>3</sub>の合成とそのメスバウア分光(信州大院教育<sup>1</sup>, 信州大教育<sup>2</sup>, Leuven大核放射線物理研<sup>3</sup>)○仲神克彦<sup>1</sup>, 松島 裕<sup>2</sup>, 村松久和<sup>2</sup>, S.Gheysen<sup>3</sup>

## 【はじめに】

電磁波誘起透明化現象(EIT)と呼ばれる現象が注目を集めている。電磁波誘起透明化現象とは、量子状態の重ね合わせと量子干渉を利用して、共鳴的に吸収されるべき電磁波が、あたかも物質が透明になったかのように物質を透過する現象である。この現象を利用することによって、従来レーザーに不可欠とされていた反転分布を必要としないレーザー発振が可能となり、さらにこの現象が $\gamma$ 線で確認できれば、 $\gamma$ 線レーザーの開発が可能になるかもしれない。本研究ではEITと呼ばれる現象を $\gamma$ 線で検証できる系を探し出すことが目的である。その候補として、実験室で合成可能なFePSe<sub>3</sub>とFePTe<sub>3</sub>の単結晶の合成を試み、さらに合成して出来た結晶を吸収体に用いることによって、メスバウア共鳴吸収と準位交差 (level crossing) の手法を使って、EITの検証実験を試みた。

## 【実験】

Fe, P, Se と Fe, P, Te の粉末を化学量論量はかりとり、メノウ乳鉢を用いてよく混合し、合成の際の高温に耐えることの出来るバイכולガラスにそれぞれを真空封入した。その後電気炉で、およそ1ヶ月間、840°Cで焼成した。冷却は1日40°Cずつ設定温度を下げてゆくことによって行った。元素分析、粉末X線構造解析を行うとともに、生成物を吸収体としてメスバウア効果の測定を行った。

## 【結果および考察】

先行して行ったFePS<sub>3</sub>単結晶を用いた実験(既報, 第48回放射化学討論会)では、115Kあたりから反強磁性相転移による内部磁場が発生し、およそ80K以下で9.5Tの飽和値へと収束していく結果が得られている。FePS<sub>3</sub>では測定温度を下げてゆくにしたがって、四極子分裂ピーク( $\Delta = 1.52$  mm/s)のそれぞれが磁氣的に分裂をはじめ、準位交差によって特定のピーク同士が重なる状況が観測できたが、めざす(-3/2 $\leftrightarrow$ -1/2)と(1/2 $\leftrightarrow$ -1/2)の吸収線が重なり合う所までは内部磁場が大きくなり、EITの検証実験の系としては適当ではないことがわかった。

FePSe<sub>3</sub>(粉末)は、室温において主要には四極子分裂ダブルット( $\Delta = 1.47$  mm/s)からなるスペクトルを示したが、わずかに不純物が含まれていた。FePS<sub>3</sub>同様、この四極子分裂ピークは温度を下げていくと反強磁性転移によって6本に分裂し、不純物による吸収ピークを無視して解析を行ったところ、107Kあたりで内部磁場が生じはじめ、およそ80K以下で10.5Tの飽和値に収束していく結果が得られた。FePS<sub>3</sub>に比べ内部磁場の値が大きくなったことで、温度を下げていくと磁氣的分裂は大きくなるので、問題のピークの重なりが期待されたが、20Kでかなりピーク同士は近づいたが、ぴったり重なるまでには到らず、今回作成のFePSe<sub>3</sub>はEITの検証実験には適さないことが判明した。

一方、FePTe<sub>3</sub>(粉末)は、室温で一組の四極子分裂ダブルット( $\Delta = 0.64$  mm/s)を示したので単一相であると予想されるが、FePTe<sub>3</sub>であるとの確証はまだ得られていない。しかし、試料温度を下げていくと、磁氣的相転移によると思われる線形の大きな変化が見られた。解析の結果FePTe<sub>3</sub>は115K付近で内部磁場が生じはじめ、80K以下で1.5Tの飽和値に収束してゆくことが予想された。FePTe<sub>3</sub>は、FePS<sub>3</sub>やFePSe<sub>3</sub>とは異なり、PとS, Se, Teの間での電気陰性度の大小関係から、 $\pm 1/2$ 準位と $\pm 3/2$ 準位が逆転していると考えられ、実際、室温における四極子分裂ダブルットの左側ピークの磁氣的分裂が、112K以下ではスペクトル全体の両端にまで広がっていることから、今回の測定では細かく測定しなかった113~114K付近で、期待するピーク同士がすでに重なっていた可能性がある。そのため、現段階ではFePTe<sub>3</sub>がEITの $\gamma$ 線検証実験の系として適当であるか判断できていない。

Mössbauer resonance absorption on FePSe<sub>3</sub> and FePTe<sub>3</sub>

NAKAGAMI, K., MATSUSHIMA, Y., MURAMATSU, H., Gheysen, S.

微量<sup>57</sup>FeをドーピングしたIZO半導体材料のメスバウアー分光による研究  
(埼玉大工<sup>1</sup>、東邦大理<sup>2</sup>、東大院工<sup>3</sup>)

○鈴木陽介<sup>1</sup>、佐久間絢子<sup>2</sup>、C. A. Barerro<sup>3</sup>、野村貴美<sup>3</sup>、矢嶋龍彦<sup>1</sup>

【目的】最近、透明な酸化物であるZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などに微量のFe、CoやMnなどの遷移金属イオンをドーピングした薄膜や粉末において室温強磁性を示すことが報告され、これらはスピントロニクス材料として有望視されている。一方、ZnOにIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合したIZO(In:Zn=1:1)についてはアモルファスかつ透明な半導体になることが報告されている。本研究では、IZOに磁性イオンであるFeをドーピングを試み、希薄磁性半導体になるかどうかを確かめるため磁化率とメスバウアースペクトルを測定し、解析した。その結果を報告する。

【実験】試料はゾルーゲル法により作製した。Zn(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を硝酸とクエン酸水溶液に混合し、0.01 mol/lの溶液を100 ml作製した。同様に0.01 mol/l Inゾル、0.01 mol/l <sup>57</sup>Feゾルを作製し、(In<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>となるように混合した。この混合ゾルを約100°Cで加熱濃縮してゲル化し、これを300°C1時間で仮焼成した後400°C2時間焼成し、IZO(Fe)粉末を得た。得られた試料は粉末X線回折(XRD)、振動試料型磁力計(VSM)、電子顕微鏡(SEM)・エネルギー分散型蛍光X線(EDX)および室温透過型<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルの測定を行った。

【結果】XRD測定の結果より、得られた試料はアモルファスであることを確認した(図1)。また、EDX分析の結果、得られた試料の組成はほぼ均一であり、In=51 mol%、Zn=46 mol%、Fe=1.08 mol%であった。メスバウアースペクトルは、ダブルレット(I.S.=0.25 mm/s、Q.S.=0.98 mm/s)と磁気緩和成分(I.S.=0.41 mm/s、ε=0.034 mm/s)の2成分に分離した(図2)。VSMではわずかに磁化が発現し、これはメスバウアースペクトルの磁気緩和成分に由来するものと考えられた(図3)。

Mössbauer study on IZO doped with diluted Fe

○SUZUKI, Y., SAKUMA, J., C. A. BARRERO, NOMURA, K., YAJIMA, T.

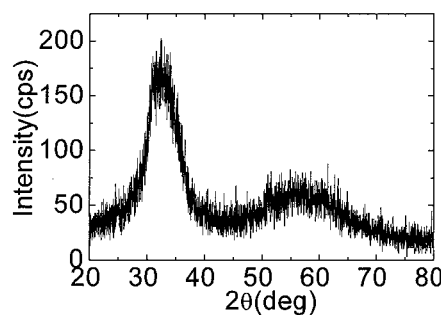


図1 IZO粉末のX線回折

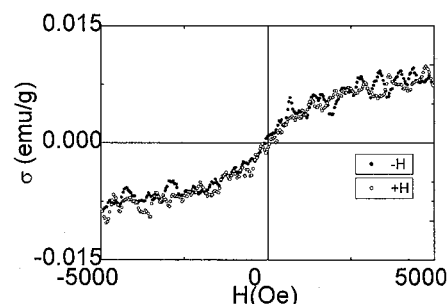


図2 IZO粉末のVSMのH-M曲線

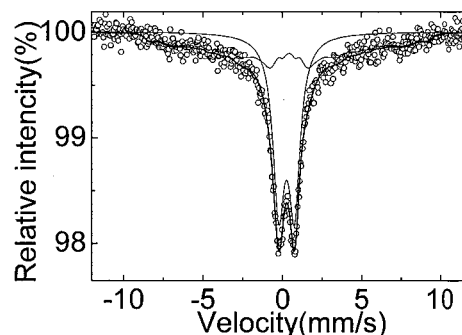


図3 IZO粉末のメスバウアースペクトル

### On the formation of akaganeite in the presence of different cations

K. E. García<sup>1</sup>, O. C. A. Barrero<sup>1,2</sup>, A. L. Morales<sup>1</sup>, J. M. Greneche<sup>3</sup>, and K. Nomura<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>*Grupo de Estado Sólido, Universidad de Antioquia, Colombia.*

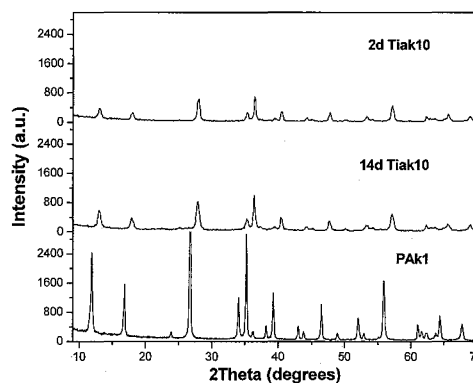
<sup>2</sup>*School of Engineering, The University of Tokyo*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, France.*

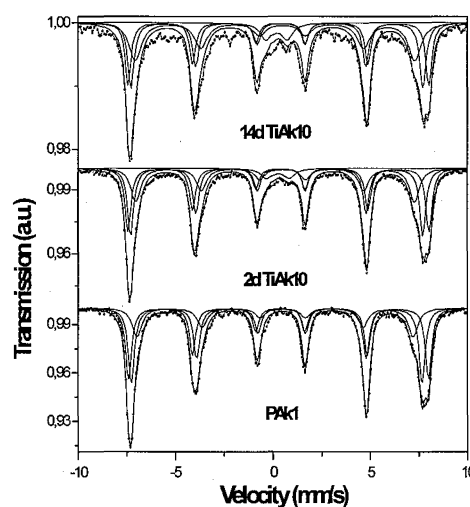
Akaganeite,  $\beta$ -FeOOH, samples were prepared by hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions in the presence of Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup> ions at different concentrations and urea.

XRD, FTIR and Mössbauer spectrometry show that akaganeite is the only phase being formed, i.e. they do not promote the formation of another phase. Very small differences in some of the crystallographic and hyperfine parameters for samples obtained in the presence of Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ions at concentrations lower than 10 mol% were observed. However at 30 mol%, the presence of Al is able to reduce the average grain size and the magnitude of some hyperfine parameters of the final products. One does conclude that the present chemical route allows only rather small amounts of Al, Cr and Cu to enter in the structure of akaganeite. On the other hand, Ti<sup>4+</sup> drastically affects the physical properties of the akaganeite: its presence decreases the grain sizes, reduces all the unit cell parameters and introduces defects into the crystallographic structure. The types of defects presented in the samples require further investigation.

The presence of urea does not help to incorporate in an appreciable amount the Al into the akaganeite structure, at least in the present concentration range, but gives rise to ultrafine crystalline grain. The present results imply that in the design of a steel meant to alter the properties or even to inhibit the akaganeite formation, Al, Cr, and Cu are not the appropriate metallic cations.



**Figure 1.** XRD patterns for the pure, PAK1, and those samples obtained in the presence of 10 mol % of Ti after 2 days and 14 days of reaction.



**Figure 2.** 77 K Mössbauer spectra the same samples as in Figure 1.

(ジハロヨード) ベンゼン類の  $^{127}\text{I}$  メスバウアースペクトル

(東邦大理) ○高橋正, 東館 緑, 竹田満洲雄

ヨウ素のメスバウアー分光法の特徴の一つは、ヨウ素化合物におけるヨウ素原子の価電子のポピュレーションを見積もることができるということである。これまでに置換基を持つ (ジクロロヨード) ベンゼン  $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$  の電子状態について、 $^{127}\text{I}$  メスバウアー分光法により詳細に検討している。今回は、 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$  ( $\text{ToIIF}_2$ ) を、 $\text{PhICl}_2$  系と比べながら議論する。

[実験]  $\text{ToIIF}_2$  は、 $\text{ToII}$  を原料として、 $\text{ToIIO}$  を経て合成した。 $^{127}\text{I}$  メスバウアースペクトルは、自作の線源  $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$  を用いて、20 K で測定した。X 線構造解析は、CCD 検出器付自動回折計 Bruker SMART-APEX で  $-55^\circ\text{C}$  で測定したデータを、常法により解析しておこなった。

[結果と考察] 図 1 に結晶構造を示す。結晶学的に異なる 2 分子が結晶内に存在している。予想されるような直線状の  $\text{F-I-F}$  超原子価結合をもつ分子構造をもつ。 $\text{I-F}_{\text{av}} = 2.000, 2.004 \text{ \AA}$  であり、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$  の値  $1.991 \text{ \AA}$  と違わなかった。 $\text{I-C} = 2.083, 2.074 \text{ \AA}$  であり、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$  の値  $2.068 \text{ \AA}$  とは違わないが、 $\text{PhICl}_2$  の値  $2.107 \text{ \AA}$  よりは有意に短くなっている。それら同士の間には、 $\text{I}\cdots\text{F}$  の弱い相互作用 (secondary bond) が存在しており、 $\text{I}\cdots\text{F} = 3.097, 3.137$  および  $3.268, 2.940 \text{ \AA}$ 。図 2 に  $^{127}\text{I}$  メスバウアースペクトルを示す。四極相互作用により分裂したスペクトルを与えている。メスバウアーパラメータは  $\delta$  (vs KI)  $= -0.85 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $e^2qQ = 2764 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0.93$  であり、 $\text{ToIICl}_2$  のパラメータは  $\delta = -0.83 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $e^2qQ = 2339 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0.73$  であった。これらのパラメータをもとに見積もった、ヨウ素原子の価電子のポピュレーションは、 $5s^{1.87} 5p_x^{0.38} 5p_y^{1.13} 5p_z^{2.0}$  ( $\text{ToIIF}_2$ ),  $5s^{1.94} 5p_x^{0.73} 5p_y^{1.23} 5p_z^{2.0}$  ( $\text{ToIICl}_2$ ) であった。これらの値は 32-1G による *ab initio*

計算による Natural Atomic Orbital Population 解析結果と、よく一致していた。5s 軌道がわずかではあるが結合に関与していること、C-I 結合が直交する X-I-X 結合の影響を受けることがわかった。これはベンゼン環とフッ素原子間の相互作用を示唆している。MO 計算ではベンゼン環と X-I-X 結合が同一平面にある構造が安定である。分子構造が MO による安定構造と一致しないのは、分子間に存在する secondary bond の影響と思われる。

#### Iodine-127 Mössbauer spectra of (dihaloiodo)benzenes

TAKAHASHI, M., HIGASHIDATE, M., TAKEDA, M.

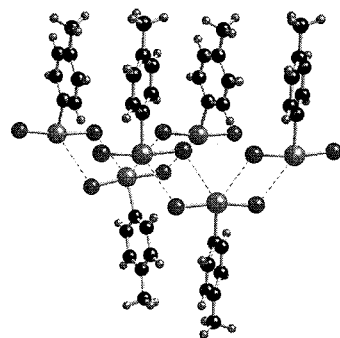


Fig. 1 Crystal structure of  $\text{ToIIF}_2$

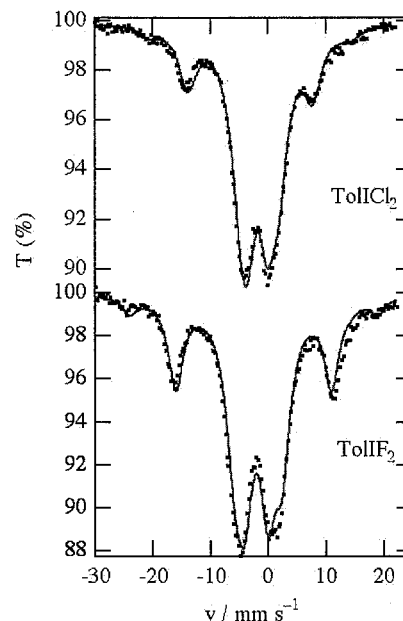


Fig. 2 Mössbauer spectra at 20 K

Gd(III)を含む 3d-4f, 4f-4f 系二核錯体の  $^{155}\text{Gd}$  メスバウアー分光法による研究

(東邦大理<sup>1</sup>, CNRS<sup>2</sup>) ○綾部剛也<sup>1</sup>, 高橋正<sup>1</sup>, 竹田満洲雄<sup>1</sup>, J.P.Costes<sup>2</sup>

(はじめに)

当研究室ではこれまでに、Gd のポリエチレングリコール(PEG)錯体や edta 錯体について  $^{155}\text{Gd}$  メスバウアー分光法による研究を行ない、配位原子と異性体シフトに関係があることを報告してきた。我々は Gd を含んだシッフ塩基の 3d(遷移金属)-4f(ランタニド)および 4f-4f' のヘテロ二核錯体の電子状態に興味を持ち、メスバウアースペクトルの測定を行なった。既に 3d-4f 錯体と Fig 1 に示した LGdLn' 錯体 (Ln'=Gd, Eu, Ce) および LLnGd 錯体 (Ln=Dy, Er) のメスバウアースペクトルについて報告した。今回、LGdNd および LYbGd 錯体のメスバウアースペクトルもあわせて報告する。

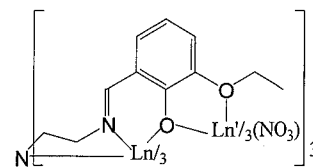


Fig. 1 LLnLn'(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

(結果および考察)

得られた LGdNd, LYbGd 錯体のメスバウアースペクトルを Fig 2 に示す。スペクトルは四極相互作用によるダブルレットを示した。4f-4f' 錯体について、図のような構造をとることが分光的な結果から報告されている。LGdLn' 錯体 (Ln'=Ce, Eu, Gd) ( $\delta=0.59\sim 0.60\text{ mm s}^{-1}$ ) では Gd は配位子の内側の窒素が配位した N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> サイトに属している。同じ型の LGdNd 錯体は  $\delta=0.57\text{ mm s}^{-1}$  と若干小さいものの LGdLn' 錯体に近い値であった。これに対して LLnGd 錯体 (Ln=Dy, Er) ( $\delta=0.65\sim 0.66\text{ mm s}^{-1}$ ) では Gd は外側の酸素と硝酸イオンが配位した O<sub>10</sub> サイトに属している。この型の LYbGd 錯体 ( $\delta=0.64\text{ mm s}^{-1}$ )

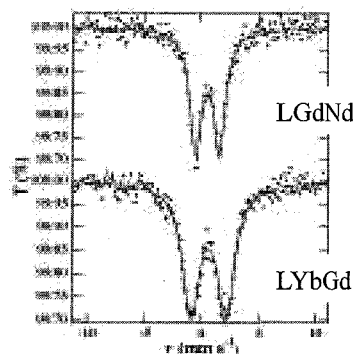


Fig. 2  $^{155}\text{Gd}$  Mössbauer spectra of LGdNd, LYbGd

では  $\delta$  は以前に報告した Gd 周りが酸素 10 配位の 3d-4f 錯体 ( $0.62\sim 0.64\text{ mm s}^{-1}$ ) や酸素 10 配位の PEG - Gd(III) 錯体 ( $0.64\sim 0.65\text{ mm s}^{-1}$ ) で通常見られる値とほぼ同じ値を示した。錯体 LLnLn' では、Gd(III) は内側のサイトに位置する方が、核位置における s 電子密度が大きいことを示唆している。これは配位原子の違いによるもので、窒素原子からの Gd 6s 軌道への電子供与能の増加による  $\delta$  の減少として説明でき、既に単核錯体で見られたことと一致している。4f-4f' 間の相互作用と考えられる  $\delta$  値の有意の変化は見られなかったが、異性体シフトの値から配位環境の異なる Gd が区別できることができた。 $e^2qQ$  (四極子結合定数) は Gd 周りの対称性を反映している。LGdNd では  $4.48\text{ mm s}^{-1}$ , LYbGd では  $6.56\text{ mm s}^{-1}$  であり大きく異なった。これは N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> サイトの Gd の方が O<sub>10</sub> サイトのものに比べて Gd 周りの対称性が高くなるためであると考えられる。

$^{155}\text{Gd}$  Mössbauer spectroscopic investigation of 3d-4f and 4f-4f' dinuclear complexes containing Gd(III)

AYABE, T., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M., COSTES, J.P.,

シアノピリジンが配位したネプツニル錯体の合成と  
メスバウア分光

(原子力機構<sup>1</sup>、東邦大<sup>2</sup>) ○中田正美<sup>1</sup>、駒木根潤<sup>2</sup>、高橋正<sup>2</sup>、  
北澤孝史<sup>2</sup>、中村彰夫<sup>1</sup>、竹田満洲雄<sup>2</sup>

(はじめに)

これまで、6価のネプツニウムの中でもネプツニル化合物について、メスバウア分光測定を行い構造や物性について研究を行ってきた。最近、ネプツニウムに窒素が配位した錯体として、ピリジンやビピリジンが配位したネプツニル錯体を合成し、メスバウアスペクトル測定を行った。本研究では、側鎖としてシアノ基を持った4-シアノピリジンが配位したネプツニル錯体を合成し、メスバウアスペクトル測定を行ったのでその結果を報告する。

(実験)

合成法及び構造の確認として、ウランを用いて合成を行った。硝酸ウラニルをアセトニトリルに溶解し、これに当量よりやや過剰量のアセチルアセトン及び4-シアノピリジンを加え、生じた沈殿をろ過した。構造の確認は、X線回折測定により行った。ネプツニル錯体は、150-200mgの<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>を硝酸に溶解、乾固した硝酸ネプツニルを用い、ウラニル錯体合成と同じ手順により合成した。合成した錯体100-150mgを測定容器に入れ、クライオスタットで冷却し、メスバウア分光測定を行った。

(結果)

4-シアノピリジンが配位したウラニル錯体のX線回折測定により得られた構造をFig. 1に示した。Uは7配位であり、ピリジンが配位した場合と同じであった。Fig. 2に10Kで測定した<sup>237</sup>Npメスバウアスペクトルを示した。ピリジンが配位した場合と同じ16本の吸収を示すスペクトルが得られた。

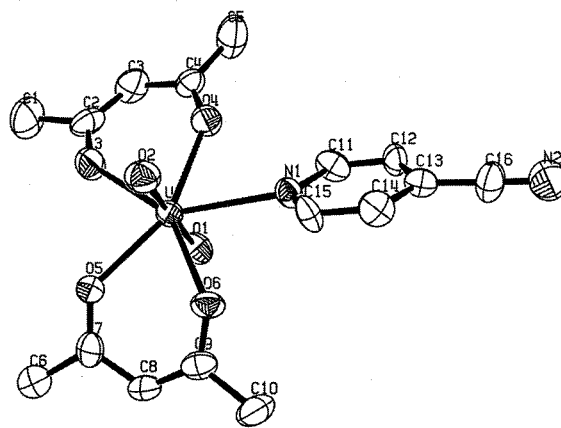


Fig. 1 Crystal structure of  
 $UO_2(acac)_2(4-CN-Pry)$

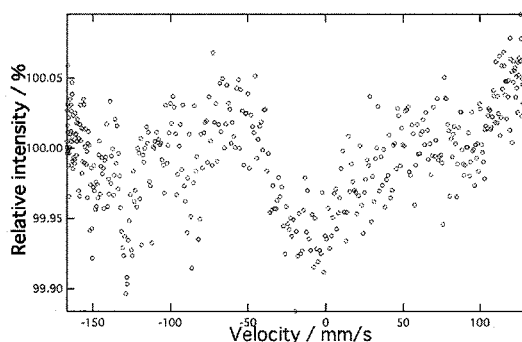


Fig. 2 <sup>237</sup>Np Mössbauer spectrum of  
 $NpO_2(acac)_2(4-CN-Pry)$  at 10K

Preparation and Mössbauer spectroscopic study of 4-Cyanopyridine coordinated neptunyl complex

NAKADA, M., KOMAGINE, J., TAKAHASHI, M., KITAZAWA, T., NAKAMURA, A., TAKEDA, M.

## U-Eu 複合酸化物のメスバウアスペクトル

(原子力機構) ○正木信行、中田正美、音部治幹

蛍石型構造酸化物は、金属イオンの価数変化により酸素欠陥が生成し、その高い易動度により酸素イオン伝導体を形成し、センサーや固体電解質へ利用される。この酸化物中の金属イオンに配位する酸素原子数は、酸化物の構造や物性を決定する1つの因子となる。メスバウア分光から求めた異性体シフトの配位数依存性を利用して、3価Euイオン周りの酸素配位状態を調べて来た。本研究では、4価イオンUもメスバウア核として測定を行った。

試料  $U_{1-y}Eu_yO_{2-x}$  は固相法により、真空中 1700°C で焼成した。

$^{242}\text{PuO}_2$  ( $^{242}\text{Pu}$ :99.99%) を線源に用い、Ge 検出器によって 44.9keV メスバウア  $\gamma$  線を同位体不純物  $^{241}\text{Pu}$  の娘核である  $^{241}\text{Am}$  の 59.5keV  $\gamma$  線から分別して測定した。線源と試料をクライオスタット中、冷凍機を用いて冷却し、 $^{238}\text{U}$  メスバウア分光測定を行った。

$^{151}\text{SmF}_3$  を線源に用い、NaI (Tl) 検出器によって 21.6keV  $\gamma$  線を検出し、 $^{151}\text{Eu}$  メスバウア分光測定を行った。

$U_{1-y}Eu_yO_{2-x}$  の  $^{151}\text{Eu}$  メスバウア分光測定から、その異性体シフトが  $0 < y < 0.5$  ときに変化せず、Eu イオンが酸素 8 配位の 3 価であることが示された。

$\text{UO}_2$  について  $^{238}\text{U}$  メスバウアスペクトルを Fig.1 に示す。 $\text{UO}_2$  は 30K において反強磁性転移するので、18K のスペクトルは励起核のスピ ( $I=2$ ) による磁気分裂のため線巾が大きくなっている。転移温度以上のスペクトルは1本の吸収線として解析できる。

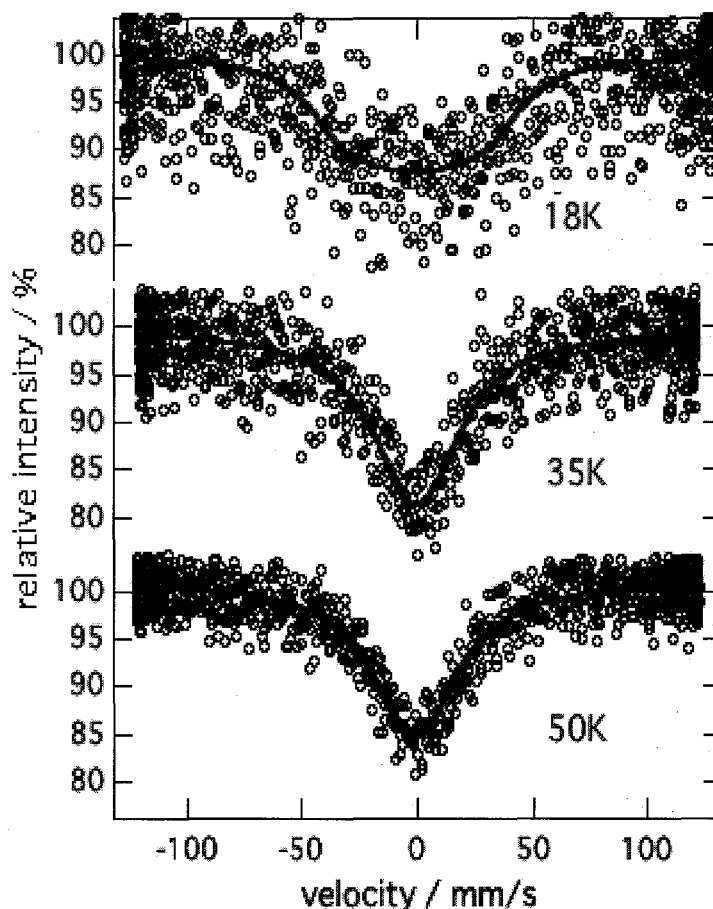


Fig.1  $^{238}\text{U}$  Mössbauer spectra of  $\text{UO}_2$ .

Mössbauer Spectra of U-Eu Mixed Oxide  
MASAKI, N., NAKADA, M., OTOBE, H.