講　演　発　表

第２日　10月２日(水)

第２日　10月２日(水)

加速器とその利用	２Ａ０１～２Ａ１４
アクチノイド化学(1)	２Ａ１５～２Ａ１７
メスバウアー分光法(2)	２Ｂ０１～２Ｂ１０
天然放射能・環境放射能(2)	２Ｂ１１～２Ｂ１７
放射化分析(1)	２Ｃ０１～２Ｃ１５

2A01　^{210}Pbのイオン照射用ターゲットの作成

（京大原研）　藤原一郎

1. 緒言。原子核励起状態をしらべ核構造を研究する目的でin-beam γ線スペクトルの測定がよく行はれているが、これに用いられるターゲットは安定な同位元素がほとんどで、放射性同位元素が使用されている場合は稀れである。鉛の同位元素の場合安定で最も重いものは^{208}Pbである。これに対して中性子数の2コ多い^{210}Pbが使用できればより中性子過剰の領域で研究が可能となり、かなりの新しい領域での研究が期待される。しかし^{210}Pbは半減期22.3年のRIでウラン系列に属し、娘核・孫核として^{210}Bi, ^{210}Poが生長してくる。特に^{210}Poは純α放射体である。^{210}Pbそれ自身は1mgが76mCiであるが、^{210}Poが平衡していることを考慮に入れて、安全取扱いを確立した上でターゲットの作成を行うことが必要である。さらにin-beam γ線の測定のためにはbackingの材料から放出されるγ線の影響を少くしなければならない。これらのことを考慮して^{210}Pb 10mCiを0.1μ厚Ni箔上に電着させてターゲットを作成し、サイクロトロンのα線で照射して^{210}Pb(α, 2n)^{212}Pb反応で生成した^{212}Poのin-beam γ線の測定を行った。その結果このターゲットがin-beam γ線の実験に充分使用し得ることが明かになったので、ターゲット作成方法と照射の結果について報告する。

2. 実験　英国Amersham社より購入した^{210}Po 10mCi（3M HNO_3溶液5ml）を塩化ビニールシート製のほとんど気密のグローブバックの内部をフィルターを通して吸引して、やゝ減圧に保ちながら、その中で解封し、ビーカーに移して5Wのヒーターをとりつけた、小さなホットプレートで2時間かけてゆっくり蒸発乾固した。残渣を硼フッ酸0.33M, NH_4F 0.11M pH 4.0の電解液0.6mlにとかしFig 1に示すような電解槽に0.1μ厚Ni箔で4.2μ厚の銅のbackingを着するもの1.5×1.5cmをとりつけて陰極とし、白金線を陽極として、PbをNi面上に電着させた。電着中電圧は3.8V、電流は0.03A（電流密度0.15A/cm²）に保ち、電着時間は30分であった。電着後10mmφの窓のステンレス鋼の枠にとりつけ、トリクロロ酢酸0.073Mを含む2.2Mのアンモニア水に15分浸してエッチングしてbackingの銅を取り去った。Pbの電着は5.mmφであるので周辺部5～10mmは0.1μ（80μg/cm²）のNi薄膜によって支持されている。これはビームが枠のステンレスを照射して強いγ線を発生しないための配慮である。46.5keVの^{210}Pbのγ線で測定してほゞ全量の^{210}Pbが電着していた。Pbの重量は260μgでこの中^{210}Pbは130μg厚さでは650μg/cm².で^{206}Pb, ^{208}Pbが含まれていて、^{206}Pbが^{210}Pbに次いで多い。このターゲットを理化学研究所のサイクロトロンで20～35MeVのαビームで照射してまず^{210}Pb(α, 2n)^{212}Pb反応の励起関数をしらべ、30MeVがγ-γ coincidence

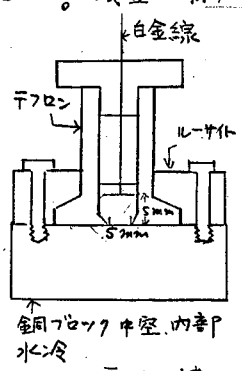


Fig.1 電解槽

ふじわら　いちろう

γ線の角度分布の測定に最も適していることがわかった。そこでGe(Li)を−70°−132°及び90°に置いてγ-γ-coincidenceの測定を行った。その結果の一例をFig.2に示す。この実験で新しく114,276,360,432,846及び868KeVのγ線が^{210}Poに属することがわかった。これらの測定結果に基いてFig.3に示すように^{212}PoのLevel Schemeを2884KeVまで拡張することができた。スピン パリティーは角度分布とsystematicsから定められている。

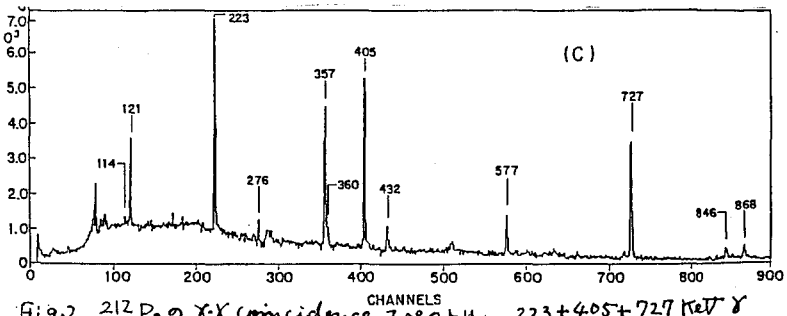
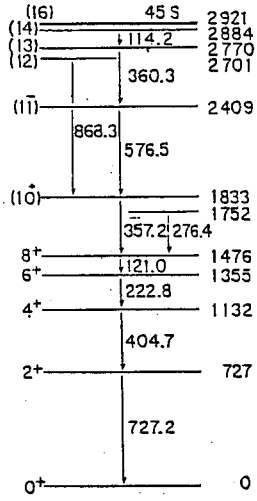


Fig.2 ^{212}Poのγ-γ coincidenceスペクトル．223+405+727 KeV γ-線をゲートとしたもの。



^{212}Po

Fig.3 ^{212}PoのLevel Scheme

3. 議論．以上に述べたように，Ni薄膜上に電着して作成した^{210}Pbのtargetは充分in-beam γ線の測定に使用できることがわかった。使用したNi薄膜は米国C.C.A社製のものでエッチングしてしらべるとかなりピンホールが認められる。しかしこれは直接ターゲットの作成や照射実験のさまたげにはならない。この薄膜は化学的にも弱いと考えられるが，ターゲットはシリカゲル乾燥器中で2年間無事であった。ターゲット周囲のNi薄膜の部分は^{210}Poのα線で照射のスパッタリングで段々薄くなり，ついに破壊する。その間に数回の照射を行ってターゲットの寿命は2年ぐらいと考えられる。ターゲットは取扱いに対しては意外に丈夫で持運びや取付けでは普通は破壊しない。照射測定の際^{210}Pbの46.5KeVのγ線と^{210}Biβ-崩壊からのbremsstrahlungがbackgroundとして最も妨害が大きいのでGe(Li)の前に厚さ1mmの鉛の吸収板をとりつけた。Niのbacking.Pbの不純物からのγ線はもちろん妨害となるが、γγ coincidenceを用いれば完全に妨害を除くことができる程度である。得られた^{212}PoのLevel schemeは理論計算や同じisotoneと比較して考察した。^{212}Poは^{209}Bi(d,p)，^{208}Pb(^{7}Li,t)^{208}Pb(^{18}O,^{14}C)反応などの反応でも製造できるが，生成断面積が小さく，くわしい研究はできなかった。^{210}Pbターゲットは更に各種の重イオンで照射して新しい領域での研究が期待されるが，特に中性子過剰のビームでの照射が効果的で，^{210}Po+^{14}C反応が特に期待されていて，近くブルックヘブン研究所へ運んで実験する予定である。

文献

M. Sugawara, Y. Gono, Y. Ishikawa, M. Fukuda and I. Fujiwara (to be published in Nuclear Physics)

いちろう ふじわら

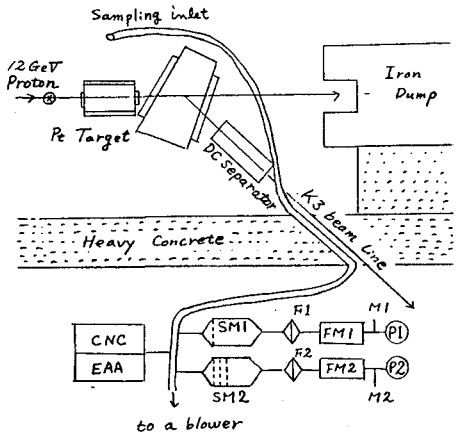
2A02　KEK 12GeV PSビームライン周辺空気中の放射性エアロゾル（4）

（高エ研）○近藤健次郎，村松久和，神田征夫，高原伸一

§ 緒言：　演者らはKEK 12GeV PS運転時に加速器トンネル内空気中に主として核破砕反応で生成する種々の放射性核種の挙動について検討してきた。^{7}Be, ^{28}Mg, ^{24}Na 等生成核種の大部分は放射性エアロゾルとして存在し，その粒径はおよそ0.03 μm であった。　この放射性エアロゾルの生成は主として radiation induced reaction によって生成したサブミクロン領域の非放射性エアロゾル（大部分が SO_2 の酸化による硫酸エアロゾル）への生成核種への付着によって説明されたが，これら放射性エアロゾルの粒径分布，その生成メカニズムは周囲の非放射性エアロゾルの物理化学的諸因子に大きく依存していることを明らかにした。

一方近年内部被曝の観点から大きな問題となっている空気中のラドン娘核種についても予備実験を行い，内部被曝を評価する上で重要な因子となるf-値（RaA（^{218}Po）のうちエアロゾル化していない割合）が周囲の非放射性エアロゾル個数濃度に大きく依存していることを示した。

今回はこれまでと同様ラドン濃度が比較的高い加速器トンネル内空気について，非放射性エアロゾルの分布に大きな違いがある加速器運転時及び停止時におけるラドン娘核核（RaA（^{218}Po），RaB（^{214}Pb），RaC（^{214}Bi））の挙動について検討した。　特にこれら娘核種エアロゾルの粒径分布，その生成メカニズムについて報告する。



FM1,2：flow meter，M1,2：manometer
図1　Schematic diagram of measurement.

§ 実験：　1，サンプリング：　KEK 12GeV PSビームライン（EP2-C）のターゲット上方約2.5mの採取口からサンプリングした空気をブロアーポンプで測定ステーションまで導びき，その一部を測定に供した。　サンプリングはポンプP1，P2によって行い，流量は16.0 l/min（圧力補正）で20分間サンプリングした。　なお加速器運転時のビーム強度は，0.6～1.4×10^{12} ppp であった。

2，粒径分布測定：　トンネル内空気中のラドン娘核種の粒径分布は mesh screen type 拡散箱を用いて行った。　使用した mesh screen filter は500 mesh（ステンレス）のものでSM1は常時1枚のfilterからなりfree成分を除去するためのものである。フィルター

こんどう　けんじろう，むらまつ　ひさかず，かんだ　ゆきお，たかはら　しんいち

(F1)にはほぼ100%エアロゾル化した娘核種が捕集される。一方SM2ではmesh screen filterの数(N)を2～170枚に変え，透過してくる娘核種をフィルター(F2)で捕集し，Nとフィルターの娘核種の放射能濃度の関係(透過曲線)から，Fuchs法によって各娘核種のr_g(geometric mean radius)を求めた。

3. 放射能測定：サンプリング終了後1.5分 or 2分後，及び20分後にそれぞれ10分間Si surface barrier type SSDでフィルターに捕集されたラドン娘核種のα線を測定した。2回の測定によるRaA，RaC′からのα測定値の解析から，放射性エアロゾルとして存在しているRaA，RaB，RaCの濃度を算出した。

4. 非放射性エアロゾルの個数濃度及び粒径分布の測定：トンネル内非放射性エアロゾルの個数濃度は凝縮核測定器(CNC)で，また粒径分布は静電式エアロゾルアナライザー(EAA)で測定した。

§ 結果及び考察：beam on，off時のトンネル内空気中の非放射性エアロゾルの粒径分布の測定例を図2に示した。～0.02μm以下のサブミクロン領域の個数濃度に顕著な違いがあることがわかる。一方図3にRaAの透過曲線を示す。両者(beam on及びoff時の)の間に明らかな違いがあり粒径分布が異なることを示している。しかしbeam off時のRaA，RaB，RaC及びbeam on時のRaB，RaCについてはその粒径分布はほぼ同じでYgがおよそ0.07～0.09μmであった。RaAについて上記のような粒径分布の違いが認められたことは，図2に示すような微小粒子への付着につづく凝縮生長があり，RaAの半減期が3分と短く，上記分布はこの生長途中の粒径分布を示しているものと考えられる。このように従来のラドン娘核種濃度の放射非平衡の知見に加え，そのエアロゾル分布にも周囲の条件によって違いがあることが示された。

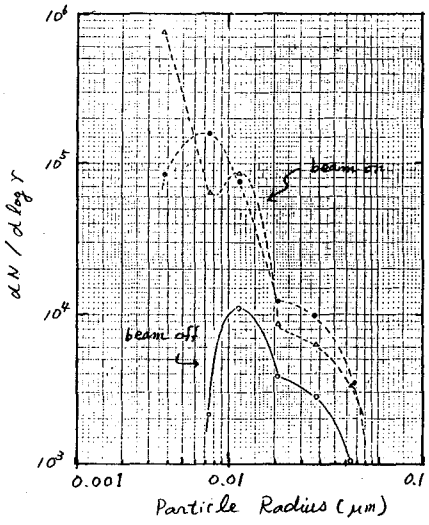


図2. 非放射性エアロゾルの粒径分布

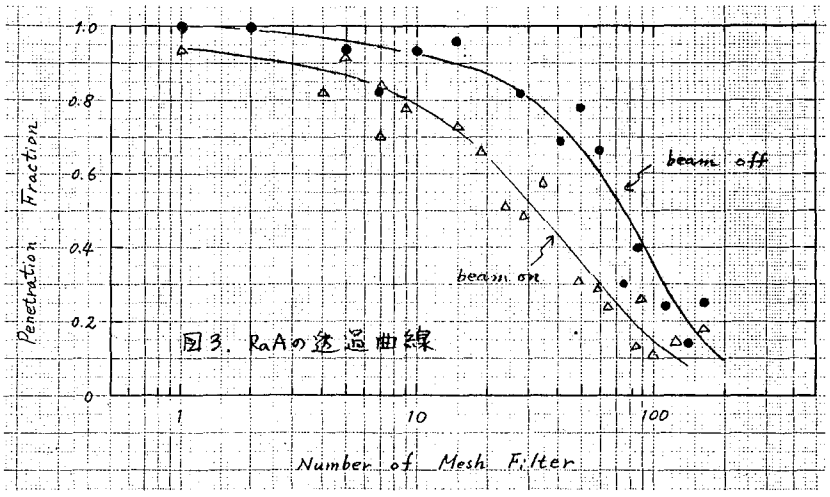


図3. RaAの透過曲線

2A03　KEK 1.2GeV PSビームライン周辺空気中の放射性エアロゾル（5）

（高工研）○村松久和，近藤健次郎，神田征夫，高原伸一

【緒　言】 昨年の討論会において演者らは、加速器周辺空気中のradon-daughtersの挙動についていくつかの知見を報告した。[1] 大気中に放出されたRnからαあるいはβ崩壊によって生成するRn-daughtersは、初期にはいわゆるホットアトムとして周囲の空気分子と相互作用を行い、その一部は周囲のエアロゾルに付着し放射性エアロゾルとして存在している。今回測定を行ったKEK 12GeV-PSのEP-2（遅いビーム取り出し施設）トンネルは、普通コンクリート，重コンクリート，黄鉄鉱等で放射線しゃへいが施された容積～6000 m³の場所で、外気に比べてRn濃度が高いところでもある。また、一般のトンネル等とちがい陽子シンクロトロン運転時に加速器構造体等に生成した放射性核種からの放射線によって、空間線量率が非常に高い場所で特に中間子発生用ターゲット近傍では数R/hに達している。このような環境下でのRn-daughtersの挙動は、自然界での挙動との比較において興味がもたれると同時に、近年注目されているRn-daughtersによる内部被曝線量の評価における基礎データとして重要であると思われる。

今回は昨年に引きつづきRn-daughtersのfree成分（エアロゾル状態でない成分）の割合（f-値）の測定、陽子シンクロトロン運転時のRn-daughtersの存在状態についての測定を行った。

【実　験】 放射性エアロゾルの捕集：KEK 12GeV-PSのEP-2のK3 target（Pt）の上方～1.5 mの空気採取口よりブロアーで測定ステーションに導いた。試料空気はエアーポンプを用いて～15 l/minの流速でメンブランフィルター（ポアサイズ：0.65 μm）を通してエアロゾルの捕集を行った。

Rn-daughtersの放射能濃度の測定：30分間のサンプリングの後、フィルター上に捕集されたRn-daughtersからのα線をSi-surface barrier型検出器を用いてα-スペクトルの測定を行った。測定はサンプリング終了後の2分、20分にそれぞれ10分間行った。（図2参照）得られた計数値の解析から空気中のRaA，RaB，RaCの濃度を算出した。

free成分の測定：粒径が小さく、拡散

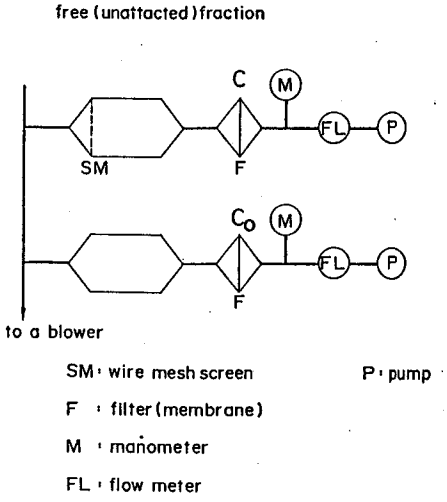


図1. Schematic diagram of measurement

むらまつひさかず・こんどうけんじろう・かんだゆきお・たかはらしんいち

定数の大きなfree成分がwire mesh screen (SM)に効率良く捕集されることを利用して図1に示すようなset-upでfree成分の割合を測定した。すなわちwire mesh screen(500 mesh, 1枚)でfree成分が除去された残りがF1(C)に捕集され、F2(C_0)では全Rn-daughters(free成分+エアロゾル状態の成分)が捕集されるのでfree成分の割合は($1-C/C_0$)として求まる。α線の測定はF1, F2のfilterを2台のSSDを用いて同時に計測し、routerを用いて2分割されたMCAメモリーに記録した。

【結果】 EP-2空気中でのRaA, RaB, RaCの存在割合は、Proton beam on時とoff時を比較すると、onの時の方がRaAの存在割合が高い傾向にあった。これはbeam-on時には、粒径の小さな非放射性エアロゾルが多量に生成し、RaAがこれらのエアロゾルに付着することによって壁などに付着する割合が減り、気中にとどまる割合が増加するためと推察される。free成分の割合はエアロゾル数濃度10^3~10^4個/cm^3の範囲で約5~20%であったが、エアロゾル数とfree成分の割合との相関については現在解析中である。beam-on時の放射性エアロゾルのαスペクトルを図3に示したが、Rn-daughters以外のαピークが認められた。$E_\alpha \approx 4$ MeV及び$T_{1/2}$よりPt-target起源の^{150}Dy(E_α=4.23 MeV, $T_{1/2}$=7.2 m), ^{151}Dy(E_α=4.07 MeV, $T_{1/2}$=17.3 m)と思われるが詳細は検討中である。

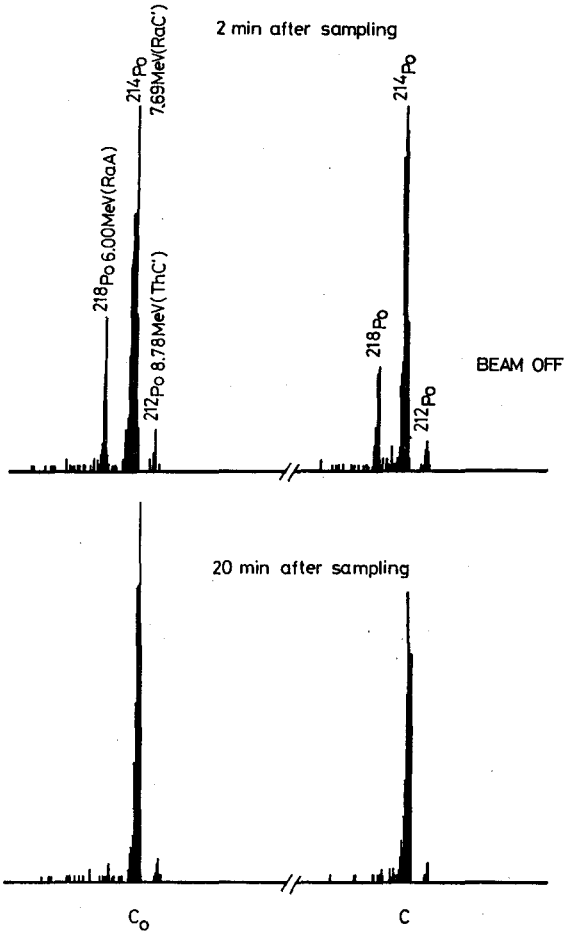


図2. Typical alpha-ray spectra of radon daughters collected on the membrane filter. (beam-off)

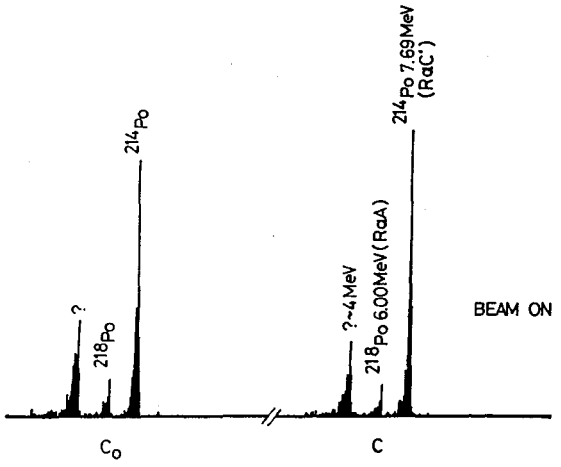


図3. Typical alpha-ray spectra of radioactive aerosols collected on the membrane filter. (beam-on)

文献

1) 近藤, 村松, 高原, 第28回放射化学討論会要旨集(1984), 2A15

2A04　炭素，ホウ素の同時荷電粒子放射化分析

（理研）野崎正　伊東芳子　大久保嘉高
（日本分析セ）○木村敏正　福嶋浩人

緒言　GaAs中の不純物の１つである炭素は、電気的に活性な元素と考えられており、その定量法の確立は、半導体分野において重要なことである。これまで、2次イオン質量分析法[1]，スパークソース質量分析法[2]，フーリエ変換赤外線分光光度法[3]，フォトルミネッセンス法[4]，非破壊荷電粒子放射化分析法[5]等が試みられているが、これらの方法は分析感度または分析値の信頼性において不十分な点がある。ここでは、化学分離を含む荷電粒子放射化分析法について述べる。また、この方法は、同一試料中のホウ素の定量も同時に行える。

炭素の定量には、$^{12}C(^{3}He, \alpha)^{11}C$の核反応を利用することが多いが、ここでは、$^{12}C(d, n)^{13}N$の核反応を利用した。これは、現在主流となっている液体封止引上げ（ＬＥＣ）法により製造するGaAs中には、ホウ素が多量に含まれており、$^{10}B(^{3}He, pn)^{11}C$の核反応が、炭素の定量を妨げるからである。ホウ素の定量には、$^{10}B(d, n)^{11}C$及び$^{11}B(d, 2n)^{11}C$の核反応を利用した。

実験　加速器は、理研160cmサイクロトロンを使用した。厚さ0.5－2mmのGaAsウェーハに、8 MeVの重陽子をビーム電流2μAで10分間照射した。照射済みウェーハの表面を、H_2SO_4:H_2O_2:H_2O（3：1：1）の溶液で10μmエッチングした。ウェーハを破砕後、銅粒と混ぜ石英ボートに入れ、ヘリウム気流中で高周波融解した。図1に示すようにヘリウムガスを、加熱した酸化銅カラム，アスカライトカラム，冷却したモレキュラーシーブ5Aカラムに導き、^{11}Cをアスカライトに、^{13}Nをモレキュラーシーブ5Aに、それぞれ吸着させた。

分離捕集した^{13}Nは、それらの陽電子消滅ガンマ線を、一対のBGOシンチレータを用いるコインシデンス法により測定した。^{11}Cは、井戸型NaIで測定した。比較標準試料として、炭素にはグラファイトを、ホウ素にはB_2O_3を、それぞれ用いた。

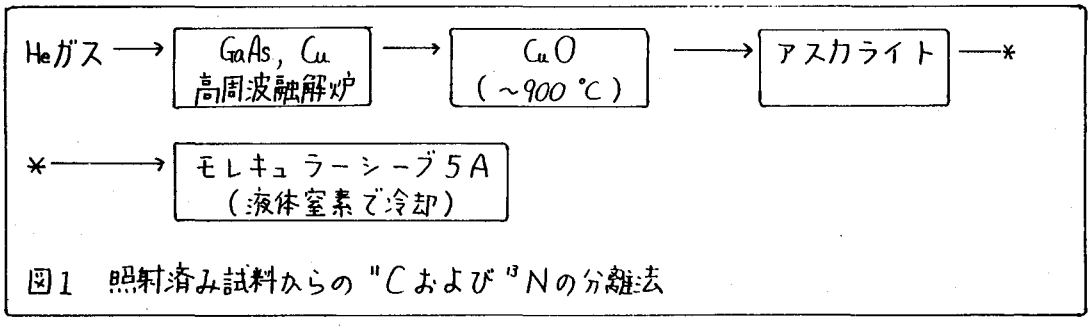


図1　照射済み試料からの^{11}Cおよび^{13}Nの分離法

照射後の分離精製過程における^{13}N及び^{11}Cの回収率等は、それぞれ$^{16}O(p, \alpha)$

のざきただし・いとうよしこ・おおくぼよしたか・きむらとしまさ・ふくしまひろと

^{13}N及び$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$の核反応で生成させた^{13}N及び^{11}Cを、GaAs中に反跳インプランテーションした試料を用いて、調べた。

結果　^{13}NをインプランテーションしたGaAsを用いて調べた。モレキュラーシーブ5Aでの^{13}Nの捕集率は、満足すべき結果であった。^{11}Cも、この試料融解のさいヘリウム気流中に放出され、ヘリウムの流量を適正にしておけば、定量的にアスカライトカラムに捕集されることが、知れた。

5種類のGaAs（A－E）を、本法により2－4個分析した結果を、表1に示す。これらは、各々の製造過程から、炭素及びホウ素の含有量が、同一種類ではほぼ同じと推定される試料である。表中の値の差が、元素の偏在によるものか、分析法によるものかは、現在検討中である。また、得られた値は、赤外線分光光度法により得た値と比べ、数分の1と低い。

表1　GaAs中の炭素とホウ素の分析結果

試料の種類		分析値（atoms・cm^{-3}）			
A	炭素	2.3×10^{16}	2.8×10^{16}	2.2×10^{16}	1.6×10^{16}
	ホウ素	2.6×10^{17}	3.6×10^{17}	5.4×10^{17}	3.8×10^{17}
B	炭素	7.7×10^{15}	6.3×10^{15}	2.6×10^{15}	3.9×10^{15}
	ホウ素	2.2×10^{16}	1.6×10^{16}	9.0×10^{15}	7.0×10^{15}
C	炭素	5.4×10^{15}	1.5×10^{15}	1.9×10^{15}	――
	ホウ素	2.4×10^{16}	1.1×10^{16}	1.8×10^{15}	――
D	炭素	2.6×10^{15}	1.4×10^{15}	1.2×10^{15}	――
	ホウ素	2.0×10^{16}	1.6×10^{16}	1.1×10^{16}	――
E	炭素	2.4×10^{15}	1.3×10^{15}	――	――
	ホウ素	2.7×10^{15}	1.4×10^{15}	――	――

本分析法で、照射終了から^{11}C及び^{13}Nを分離し各々の放射能を測定開始するまでに要した時間は、約20分であった。定量下限値は、炭素及びホウ素とも、2×10^{14} atoms・cm^{-3}である。

文献

1）Y. Honma and Y. Ishii, J. Vac. Sci. Technol., A 3(2), 356（1985）.
2）柴田ら, 応物学会春季講演会要旨集, p.755（1985）.
3）M. R. Brogel, etal., J. Phys., D, Appl. Phys., 11, 1331（1978）.
4）M. Tajima, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L277（1982）.
5）M. Valladon, etal., J. Radioanal. Chem., 58, 169（1980）.

2A05　^{11}C原子の放電反応による標識化

（北里大学衛生、理研*）○新沢　和裕　野崎　正*　瀧　幸

［はじめに］$^{11}CO_2$や$^{14}CO_2$はH_2/N_2あるいはH_2S/Ar等の雰囲気中でマイクロ波放電を行うと、これら標識炭酸ガスは効率よく還元され、シアン化水素や二硫化炭素となることが見出されている。[1)]　このようにマイクロ波放電によって二酸化炭素が還元されることは標識二酸化炭素を出発原料とすることにより、目的標識化合物合成のための有用な反応中間体を生成することができる。　事実、非放射性二酸化炭素と炭化水素との放電反応によってアルデヒド類が生成することが知られている。

我々は本討論会に於いて$^{14}CO_2$とエチレンとの放電反応について報告してきた。[2)]このような反応系から得られる典型的なガスクロマトグラムをFig.1に掲げる。Fig.1から明らかなように放射性二酸化炭素の反応（A）では反応生成物のパターンは極めて単純であるが、通常の化学反応量を用いた場合は多くの種類の生成物を与えている。

前回までの報告では放射性二酸化炭素の場合の反応生成物をシクロプロパノン等としてきたが、更に詳細な同定の結果、これらはアセチレンおよびプロパンと判明した。　これら生成物のうちプロパンは直接には有機合成反応に用いることは出来ないが２位のC-H結合エネルギーの低さに着目して、光化学反応等により反応性のある化合物に転換することは可能である。　アセチレンについては既知のようにその用途は広範である。

今回は本放電反応により生成するアセチレンおよびプロパンの生成過程を、通常の化学量を用いることによりて明らかにすることを目的としている。

［実験］　1. 反応試料：　二酸化炭素、エチレンおよびヘリウム（いずれも純度99.99%以上高千穂商事から購入した。）、このうち二酸化炭素およびエチレンは単蒸留して用いた。

2. 放電反応：予めヘリウムにより種々の比率に希釈した反応ガスをガス溜めに調製しておき、これを所定の圧力にして、flow systemにより流した。　flow systemの流速の調整はニードルバルブにより行った。　2450Mzのマイクロ波放電は（装置：Raytheon PGM-10）必要によりcavity部分を冷却した。反応ガスの流速および反応に消費されたエチレンは反応時間から決定した。

3. 生成物の分析および収率の決定：　生成物の同定および定量はシリカゲルをカラムとするFIDガスクロマトグラフにより行なった。　収率の決定は反応に用いた二酸化炭素の量がエチレンに比し１／１０程度小ため消費されたエチレンの量を基準として定めた。

［結果および考察］　放電反応では放電領域に種々のionic,excitedおよびradical speciesが生成することが知られている。　これらspeciesの識別のためには反応条件を種々変えて、これらの変化による生成物の収率の変化を調べる方法が有効である。

にいさわ　かずひろ　　のざき　ただし　　たき　こう

これらの結果をFig.2-5に示した。 アセチレンおよびプロパンの生成は$^{14}CO_2/C_2H_4/He$の系に12MHzの高周波放電を行っても生成しないことを我々は既に見出している。 Fig. 2および3は流速の相違による生成量の変化を調べたものであるが、いずれもある速度からその収率は減少している。 これらのことはプロパンの生成速度がアセチレンのそれよりも著しく大きいことを示唆している。 またプロパンを生成するための前駆体の生成量は約１／３であると考えられる。 これはそれぞれの最大の収率の比較から推察される。

Fig.4に示したincident power による収率の減少はこれらの生成物を与える前駆体が大きなエネルギーを吸収した電子あるいはこれによってイオン化や励起した原子や分子等により分解するためであると考えられる。 更にスカベンジャーの添加効果、圧力依存性等を検討し、反応に関与する活性種について報告する。

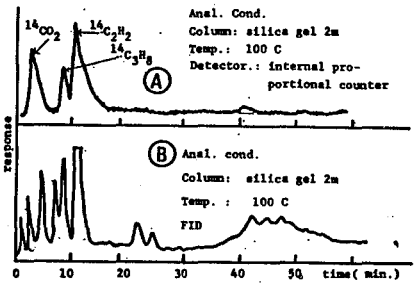


Fig. 1 Typical gas-chromatogram of reaction products.
A : $^{14}CO_2/C_2H_4/He$ system, B: $CO_2/C_2H_4/He$ system.

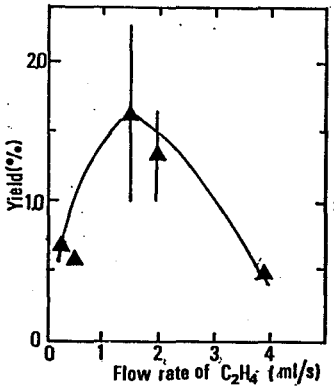


Fig.2. Relationship between yield of C_2H_2 and flow rate of C_2H_4.
Incident Power :32 W, reaction pressure : 2.66 kPa

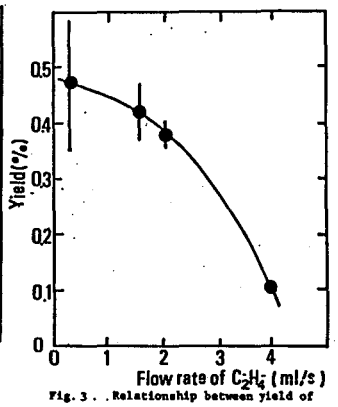


Fig. 3. Relationship between yield of C_3H_8 and flow rate of C_2H_4.
Incident power: 32 W, reaction pressure: 2.66 kPa

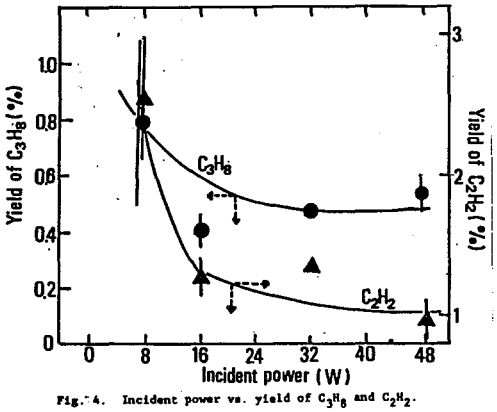


Fig. 4. Incident power vs. yield of C_3H_8 and C_2H_2.
Reaction pressure: 2.66 kPa, flow rate: 1 ml/s.

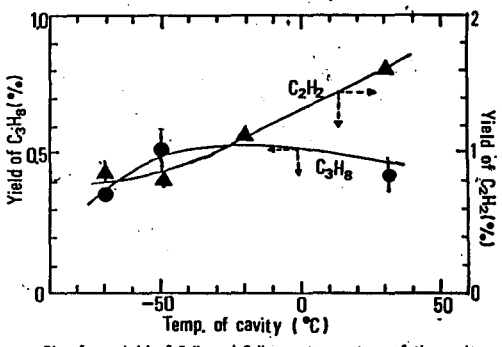


Fig. 5. yield of C_2H_2 and C_3H_8 vs. temperature of the cavity zone. Incident power: 32 kPa, reaction pressure: 2.66 kPa, flow rate: 1 ml/s.

1) Niisawa et al., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 35,29 (1984).
2) 新沢等、 第２８回放射化学討論会、 甲南大学、 1984

2A06　^{15}Nのアクチバブルトレーサーとしての固体科学への応用

（理研）　○野崎正，伊東芳子

1. 緒言

金属や半導体材料中の不純物窒素は極微量存在しても材料の性質に大きな影響を与える場合がある。材料中の微量窒素の定量にいくつかの方法があるが、感度が不足したり、表面汚染や操作中の汚染が問題になったり、短寿命のRIを分離測定する必要がある等、問題が多い。[1] また、窒素の放射性トレーサーとしては半減期10分の^{13}Nが最長寿命である。われわれは固体科学における窒素の溶解度や拡散係数をしらべるため、^{15}N（天然存在比0.365%）をトレーサーとして用い、$^{15}N(\alpha, n)^{18}F$（^{18}F：半減期110m）、$^{15}N(p, \alpha)^{12*}C \rightarrow {}^{12}C + \gamma$（4.44 MeV）、$^{15}N(d, n)^{16*}O \rightarrow {}^{16}O + \gamma$（6.13 MeV）の諸反応により、放射化定量する方法が大変有効であると考えた。そこで、(1) $^{15}N(\alpha, n)^{18}F$反応の励起関数とThick Target Yieldを測定し、(2)他の2つの反応とともに分析感度や、深さ分布測定の際の適用可能な深さと分解能について考察し、また、(3)現在、半導体ケイ素中の窒素の溶解度と拡散係数を測定中である。

2. $^{15}N(\alpha, n)^{18}F$ 反応の収率測定

市販の$Na^{15}NO_2$（濃縮度：30.2±0.05%）を粉末とし、沈降法によりアルミニウム箔上に附着させて、励起関数測定用のStacked Targetを作成した。この反応は$E_{th} = 8.1$ MeVで、約22 MeV以上の入射エネルギーでは$^{16}O(\alpha, d)^{18}F$反応がおこることが知られている[2]のでこれらを考慮しながら入射エネルギーとターゲット全厚みを適当に変化させて数回励起関数の測定をおこなった。同時に$Na^{15}NO_2$を錠剤としてThick Target Yieldも測定した。

3. $^{15}N(\alpha, n)^{18}F$ 反応の感度

測定結果を図1，2に示す。図2は$^{15}N_2$をターゲットとしたときの値に換算してあり、図1の結果から算出した値も記入してある。この値は$^{16}O(^3He, p)^{18}F$反応のThick Target yieldとほとんど同じである。[2] したがって多くのマトリックス中の1 PPbまでの^{15}Nが定量可能であり，^{14}Nではこの感度はどの方法でも到達できない。

4. 窒素の深さ分布測定に関する考察

我々は適当に選定した厚みと巾のアブソーバーのセットを入射ビームの進路中で回転させ、$^{16}O(^3He, p)^{18}F$反応の放射化率を試料中の深さによらず均一にし、Step-Etchingと組合せて、60 mg·cm^{-2}の深さまでの酸素の深さ分布を測定したことがある。[3] 同様に$^{15}N(\alpha, n)^{18}F$反応により30 mg·cm^{-2}までの^{15}Nの深さ分布が測定できる。また、理研の線型加速器で加速した^{15}Nを用い、よく知られている$H + {}^{15}N \rightarrow {}^{12}C + \gamma$（4.44 MeV）反応や、新しい試みである$D + {}^{15}N \rightarrow {}^{16}O + \gamma$（6.13 MeV）の反応により、表面附近（数ミクロン以内）の水素の深さ分布や重水素の高感度定量をおこなってきた。[4,5] この逆反応を利用し（3 MeV以下のpやdによる照射）、

のざきただし，いとうよしこ

表面附近の^{15}Nの深さ分布や高感度定量ができることはあきらかである。p照射では分解能は20 nm程度まで期待できるが感度は10 ppm程度である。d照射では感度は100 ppb附近まで達するが、分布測定はStep-Etchingが必要となる。これらの方法を併用して、試料の表面附近と内部における窒素の溶解度や、とくに拡散係数が測定でき、深さによりこれらの値が変化するかどうか調べることは大変有意義であると考えている。

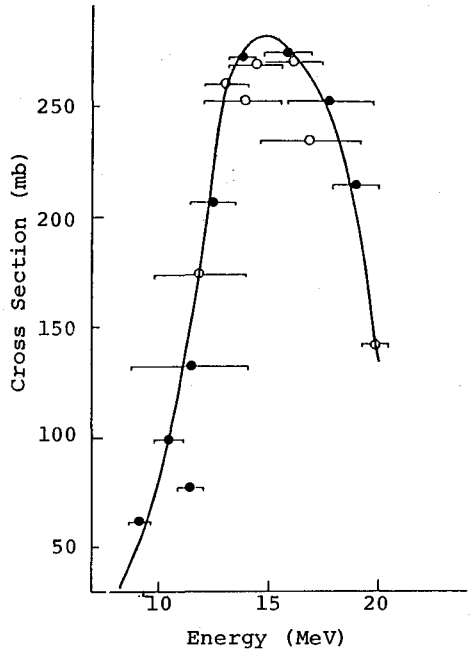


Fig. 1 Excitation Function for the $^{15}N(\alpha,n)^{18}F$ Reaction.

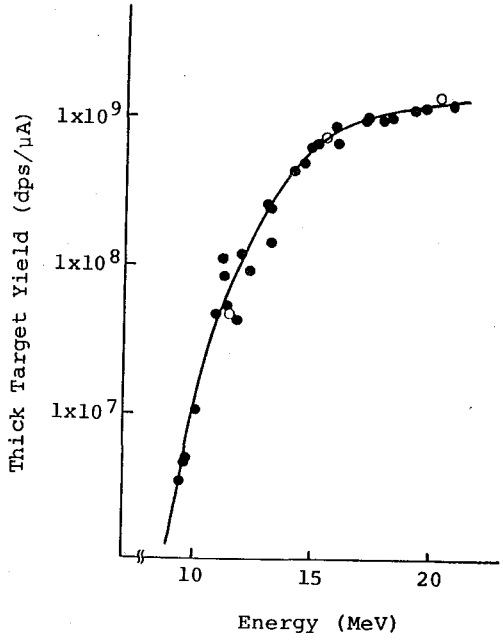


Fig. 2 Thick Target Yield for the $^{15}N(\alpha,n)^{18}F$ Reaction.

● : Observed. o : Calculated from The Excitation Function.

文献

1) T. Nozaki et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2685 (1966).
2) T. Nozaki et al., Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 25, 393 (1974).
3) Y. Itoh and T. Nozaki, J. Radioanal. Chem., 70, 329 (1982).
4) S. Hayashi et al., IPCR Accel. Progr. Rep. 17, 106 (1983).
5) S. Hayashi et al., Nucl. Inst. Meth., in Press.

2A07　^{26}Mg（α，p）^{29}Alによる^{29}Alの調製およびトレーサー利用（続報）

（理研）○薬袋佳孝*・安部静子・野崎正
*現在、東大理

1．はじめに

アルミニウムはクラーク数も大きく、岩石圏や土壌などの主成分元素の一つである。しかし、水圏や生物圏での存在度は低く生体では微量元素の部類に属し、生体での役割や挙動、あるいは、生体への移行過程については十分明らかになってはいない。これらの点を解明することを目的として、我々はトレーサーとして用い得る可能性のあるアルミニウムのＲＩであるAl-29 のサイクロトロンによる製造と担体無添加のトレーサーの調製に関する研究を開始した。[1] その後、放射化学分離に関する改良を行なうとともに、土壌へのアルミニウムの吸着の挙動やラットへの注入後のアルミニウムの各臓器への移動過程の追跡などについて応用を試みた。

Al-29 は半減期6.6mでβ^-崩壊する短寿命のＲＩである。他にトレーサーとして利用し得るＲＩにはAl-26，Al-28があるが、前者は極めて長半減期のため、生体ことに核医学的利用には不向きであり、一方、後者は半減期が2.2mと短く追跡し得る現象に時間的制約が厳しいという欠点がある。また、高放射能の無担体ＲＩの製造がこれらの核種では難しいという点も指摘される。Al-29 は加速器によるα照射で^{26}Mg（α，p）^{29}Al反応により無担体のＲＩが容易に製造し得、生体へのトレーサーとしての利用の可能性がこれらのＲＩのなかで最も有望な核種である。

2．実験

Mg箔をターゲットとして理研 160cmサイクロトロンによりα照射を行ないAl-29 を製造した。典型的な照射条件は、α線入射エネルギー40MeV 電流 3μA である。照射条件は他の副反応も含めた励起関数及びthick target yieldを考慮して設定した。ターゲットは塩酸で溶解したのち、溶媒抽出などの放射化学的分離法により、Al-29 をMgや副生する他のＲＩから分離した。土壌への吸着の実験には、代表的な我が国の土壌（水田土と森林土）を用いた（表１）。これらの土壌にAl-29 水溶液を加え一定時間振とうした後、遠心分離により分離された液相の放射能を測定した。溶液のpHやフッ素，リン酸などの添加量を変えて、同様に実験を行ない、これらの影響について検討した。ラットには静脈注射により、Al-29 を注入した後、各臓器を取り出して放射能を測定した。[2]

3．結果と考察

A．化学分離法の改良　化学分離は水酸化物コロイドとしてセルロースに吸着させる水酸化物吸着法とアセチルアセトン錯体として溶媒抽出する方法を採った。放射化学的純度や収率の比較から、前者はMgの混入を考慮する必要がない場合には有利であるが、将来の核医学的利用を考えると、溶媒抽出法は高純度のＲＩが得られる点で有利である。このため、溶媒抽出法について

表１．吸着実験に用いた土壌試料（農環技研結田康一氏提供）

記号	土壌（母材）	採取地
A	福井褐色森林土（第三紀緑色凝灰岩）	福井市内雑木林
B	福井褐色低地土（同上）	同隣接水田
C	栃木黒ボク土（火山灰）	宇都宮市内赤松林
D	栃木多湿黒ボク土（同上）	同近隣水田

更に検討を加えた。まず、分離の前段にMIBKやTBPによる溶媒抽出で放射化学的不純物であるGa-68を除去する操作を加えた。この操作を加えない場合には、照射終了後1時間半強でGa-68の放射能がAl-29よりも強くなる。また、有機相に抽出されたAl-29の逆抽出による回収を試みた。従来は溶媒を減圧蒸留により除去した後、昇華してAl-29の単離精製を行なってきたが、逆抽出法により、簡便な操作で収率や純度を維持したまま実験が可能となった。これは将来、分離操作の自動化を行なう場合に重要となろう。

B．アルミニウムの土壌吸着　土壌と混合かくはんした溶液中のAl-29の残存率の測定結果の一部をpHの変化とともに表2に示す。残存率は溶液の最初のpHや土壌の種類によって、著しく異なる値を示した。いずれの試料についても最初のpHが低い場合に残存率は高くなる傾向にあること、土壌からの金属イオンなどの溶出によるpHの経時変化と残存率とはよく対応していることから、アルミニウムは水酸化物コロイドとして吸着されているとみられる。しかし、ほぼ同じpHでも土壌の種類により残存率は著しく異なる。これは、アルミニウムと錯形成し得る土壌中の可溶性有機物などの量やアルミニウムを吸着する土壌の無機物や有機物の状態の違いを反映しているとみられる。KFの添加によりpHは高くなったが、残存率はpHほど変化せず逆に吸着されにくくなる傾向を示した土壌もあり、錯形成が吸着に重要な要因であることを示した。また、リン酸イオンでも同様の添加効果がみられた。土壌の性質と吸着機構との関係について、更に検討を加えている。

C．ラットの臓器への移動過程の追跡　結果の一部を図1に示す。注射液のpHなどを変えて、臓器分布の時間変化を追跡した。

表2．Al-29の吸着への溶液のpHの影響

試料	経過時間（分） 0	4	8	13	20
A	100 (2.1)	36 (2.6)	36 (2.7)	34 (2.8)	30 (2.8)
	100 (3.7)	10 (4.4)	8 (4.9)	6 (4.4)	5 (4.9)
B	100 (2.2)	7 (2.9)	6 (3.0)	5 (3.1)	3 (3.2)
	100 (3.7)	2 (5.2)	2 (4.3)	1 (4.9)	1 (4.5)
C	100 (2.1)	94 (2.9)	92 (3.0)	89 (3.3)	83 (3.3)
	100 (3.9)	20 (4.8)	11 (4.8)	6 (4.9)	5 (4.9)
D	100 (2.2)	19 (4.1)	9 (4.2)	4 (4.3)	3 (4.5)
	100 (3.9)	1 (5.6)	0.5 (5.8)	0.4 (5.7)	0.3 (5.7)

数値の上段は溶液中のAl-29の残存率（%）、下段は溶液のpH。

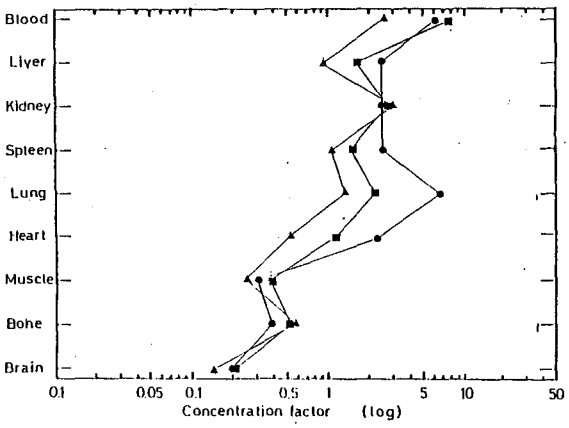


図1．ラットに投与されたAl-29の臓器分布
投与後 1 min (■), 5 min (●), 15 min (▲)

References

1．薬袋他、第26回放射化学討論会1R15(1982)

2．この部分については、放医研井上、入江、福士氏らの多大な協力をえた。

2A08　RIをトレーサーとする生体中の微量元素の挙動の研究(2)

(東大理・理研*) ○久保謙哉　葉袋佳孝　野崎正*　富永健

緒言　生体には種々の微量元素が含まれているが，その必須性や生体内での挙動・機能等には未解明の部分が多い。RIをトレーサーとして用いる放射化学的手法は，極微量の物質の分布をin situで測定することができるため，生体中の微量元素の挙動に関して，個体内での変化を非破壊的に追跡でき，また無担体であれば，系の攪乱を必要最小限にとどめることができるなどの点から特に有用である。Ti，Geなどは生体中での役割が不明の元素であり，トレーサーとして適当なRIも得られていない。演者らはさきにTiのトレーサーとして^{45}Sc(p,n)^{45}Ti反応によって^{45}Ti($T_{1/2}$=3.09h)を製造し，無担体での化学分離法を確立したが[2]，今回これをトレーサーとして植物の根からのTiの吸収とその挙動の解明の研究に応用し，いくつかの知見を得たので報告する。またGeのトレーサーとして^{69}Ga(p,n)^{69}Ge反応により^{69}Ge($T_{1/2}$=39h, EC 64%+β^+)を調製し，励起関数の測定，無担体での化学分離法を確立し，Tiと同様にGeの吸収実験を行なった。さらに，^{48}Ti(p,n)^{48}V反応で^{48}V($T_{1/2}$=16d)を作り化学分離を行なった。

実験　^{45}Ti　Sc_2O_3をターゲットとし，理研サイクロトロンで12MeV pを照射し，塩酸系からオキシンで抽出し最終的には^{45}Ti-クエン酸錯体を得た[1]。この溶液に3~4葉期のキュウリの根を浸し，^{45}Tiが吸収される様子を，葉基部にコリメートした検出器で，葉面に分布する放射能を測定することにより追跡した。溶液中の共存イオンや光・湿度など周囲の環境が^{45}Tiの吸収速度に及ぼす影響を検討し，また蒸散量や根からの吸水量と^{45}Tiの吸収量を同時に測定し，水とTiの動きの関連を調べた。さらに，^{45}Tiを吸収させた葉を液体窒素で凍結後粉砕し，種々の溶媒と振盪して^{45}Tiの抽出を試みた。

^{69}Ge　まず製造の条件を検討するため，stacked foil法で励起関数を測定した。ターゲットはAlはく上にGa_2O_3 (^{nat}Ga:^{69}Ga 60.1%, ^{71}Ga 39.9%)を沈降させて作り，12 MeV pを照射し，0.511 MeV消滅γ線を計数して^{22}Na標準線源との比較により反応断面積を求めた。トレーサー実験用の^{69}Geは，Ga_2O_3ターゲットから$GeCl_4$ (bp 84°C)を蒸留して分離した。ターゲットを12M HClに溶解・加熱して$GeCl_4$を蒸留，氷冷したCCl_4にトラップし，蒸留水で^{69}Geを抽出した。水相に多量に共存するCl^-は，$AgNO_3$水溶液を加えてAgClとして沪別し，H^+型の陽イオン交換樹脂を通して過剰のAg^+を除去して全体を硝酸溶液とした。加熱して硝酸をとばし，容器を水で洗うことにより^{69}Geの水溶液を得た。この水溶液を用いてTiと同様にキュウリの根からの^{69}Geの吸収を調べた。

^{48}V　Ti板をp照射して^{48}Vを製造した。このTi板を14M HFに溶解し，HClを加えてKClとホウ酸によりF^-をKBF_4として沪別し塩酸系とした後，ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え，$CHCl_3$で^{48}Vを有機相に抽出し，塩酸酸性の過酸化水素水で逆抽出，^{69}Geと同様に溶液をとばし，水に再溶解して^{48}Vの水溶液を得た。

結果と考察　^{45}Ti　約0.5ppmのTi-クエン酸錯体を担体として加えても，^{45}Tiの吸収に変化

を与えなかった。また溶液全体をHoaglandの水耕液に近い組成にしても明らかな違いはみられなかった。実験途中で溶液の放射能濃度を変化させると，ほぼそれに見合う^{45}Tiの吸収速度の変化が現われた。根からの吸水量と^{45}Tiの吸収量を同一個体で追跡すると，図1のように，両者はよく似た変化を示した。蒸散量とも同様な傾向がみられ，水の動きと^{45}Tiの動きが密接に関連していることが示唆された。NaCNを溶液に加えることを同様に試みた。CN^-は根の呼吸を阻害し，根からの能動吸収を抑制し，物理的な吸収のみを残すことが知られている。溶液のCN^-濃度を10^{-3}Mおよび10^{-4}Mにした結果，^{45}Tiの吸収に明白な変化はみられず，キュウリの根からの^{45}Tiの吸収は，水の吸上げに伴なう非積極的なものであることを示すとみられる。粉砕した葉の中の^{45}Tiは，圧搾して絞り出された液中のものを除いて，酢酸エチル，エタノール，水，0.01MHCl，0.1MHClいずれにも抽出されず，硫酸酸性の過酸化水素水によってのみ抽出されたことから，吸収された^{45}Tiは，かなり強固に細胞組織と結合していることがわかった。

<u>^{69}Ge</u>　励起関数（図2）は，12MeV付近で極大になるとみられ，また^{69}Ga(p,2n)^{68}Ge（$T_{1/2}$=288d）反応のしきいエネルギーが約12MeVであることから，^{69}Geの製造には，約12MeVのpが適当と考えられる。化学分離の収率は約80%であり，残りは主として照射によって塩酸に難溶性となったGa_2O_3に含まれていた。ろ紙電気泳動の結果から，得られた溶液中の^{69}Geは電気的に中性で，その溶存状態は$H_2{}^{69}GeO_3$と推定される。^{45}Tiと同様にこの溶液にキュウリの根を浸し，^{69}Geの吸収をみた。図3に葉の放射能の時間変化を示す。^{45}Tiと同じく，^{69}Geも根から吸収され，すみやかに葉にまで分布することがわかる。5ppmまでのGeO_2担体の添加は，^{69}Geの吸収に影響を及ぼさず，またNaCNの添加も明らかな違いを与えなかった。Tiと異なり粉砕した葉から^{69}Geは容易に水で抽出される傾向を示し，取り込まれた^{69}Geは，細胞組織と結合することなく，溶存しているものと推定される。

<u>^{48}V</u>　Vについても同様の実験を進めている。

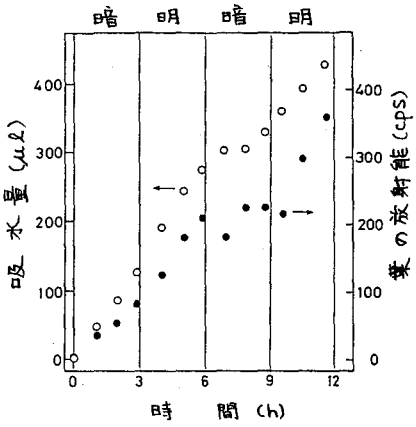


図1．吸水量(○)と^{45}Tiの吸収量(●)の時間変化．3時間毎に照明を暗→明→暗→明と変化させた．

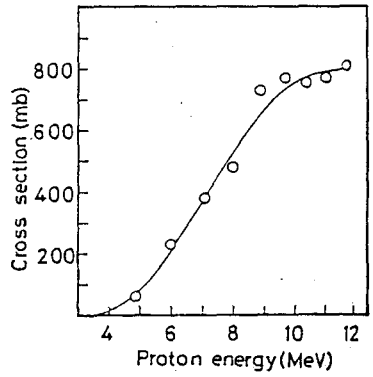


図2．^{69}Ga(p,n)^{69}Ge反応の励起関数

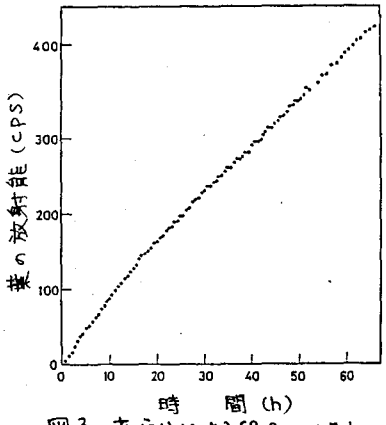


図3．キュウリによる^{69}Geの吸収

1)　久保ら　日化第50春季年会（1985,4月,東京）

2A09　重イオンプローブラザフォード後方散乱のショットキーバリアダイオード製造工程への応用

（理研・日本電気）　○伊藤信之　池田和子　矢野倉　実
林　茂樹　邱　齊　永井尚生　荒谷美智　河野　功　野崎　正

1　はじめに

ショットキーバリアダイオードは、半導体と金属の仕事関数の差を利用して、金属ー半導体界面に整流接触を形成する構造をもったダイオードで、半導体デバイスとしては、その界面の状態が電気的特性を決定づける要素となっている。製造工程においては、半導体表面の清浄度や、金属被膜後の熱処理条件等の相違による界面近傍の金属層の状態を、電気的特性と対応をとって把握しておくことが重要な点である。

本研究では、重イオンプローブラザフォード後方散乱法による界面近傍の金属層の分析を行い、電気的特性との対比を試みたので報告する。

2．実験

実験に用いたサンプルの構造とショットキーバリアダイオードの一般的なバンドダイアグラムを図1(a),(b)に示す。半導体基板はシリコン(Si)で、金属層としては、モリブデンー白金ーアルミニウム系(Mo-Pt-Al系)を選んだ。ここでショットキーバリア形成のためのMoは、スパッタリングにより被膜しその上に、Mo-Pt-Alを蒸着によって被膜している。サンプルの金属層と熱処理条件を表1に示す。

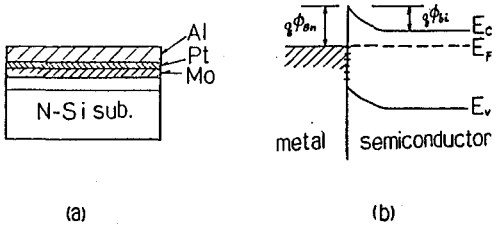


図　1．

金属層の分析に用いた重イオンプローブラザフォード散乱法の測定系を図2に示す。重イオンの照射は、理研リニアックを使用し、入射粒子は$^{14}N^{2+}$(~19MeV)を用いた。試料は、直径1mの散乱槽中心に、入射ビームに対して90°の角度に設置し、検出器の角度は157°とした。

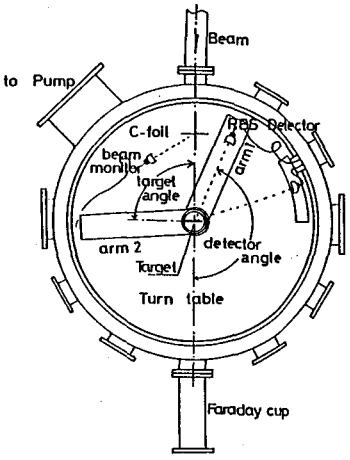


図　2．

表　1

	Metal	Heat treatment
No.1	Si-Mo Pt Al	――
2	〃	350℃ 30min
3	Si-Mo Pt	――
4	〃	350℃ 30min

いとうのぶゆき・いけだかずこ・やのくらみのる・はやししげき・ちゅうちい
ながいひさお・あらたにみち・こうのいさお・のざきただし

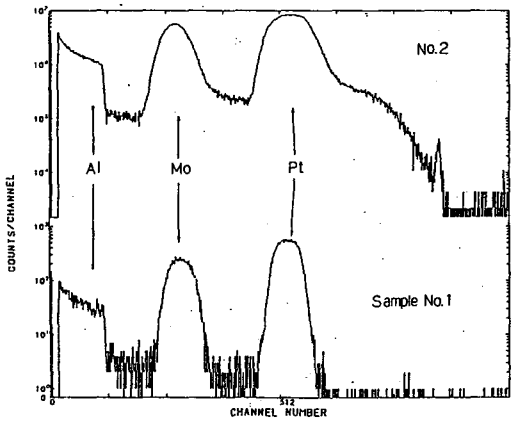


図 3.

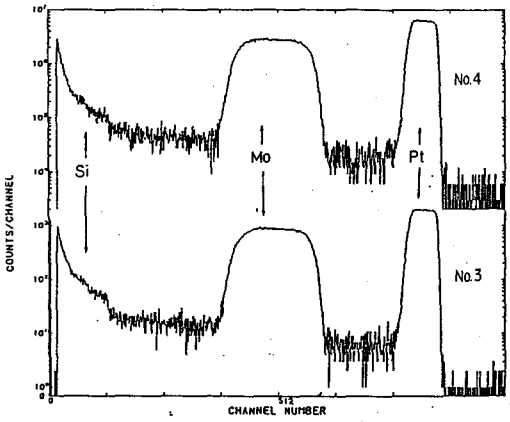


図 4.

3. 結果と考察

サンプルNo1と2、及び3と4の後方散乱スペクトルを図3，4に示す。前者は、実際のデバイスとほぼ同じ層構造でAl層の厚さを2μm程度としており、後者は分析用としてAlのないサンプルを測定した結果である。この結果から、金属層はMoPt のみの場合、熱処理による変化はほとんどおこっていないが、Al層を重ねることにより Pt層は2μm のAl層を通り抜け表面にまで達しており、またMo層もAl側に動いているため、系としては複雑な組成となっていることがわかった。一方このような熱処理をすることにより、デバイスの特性としては、図5に示すように、逆方向のリーク電流が全体に減少し、改善されている。これはAl層による影響を受けない程度でしかもSiとMoの界面が改善された結果と考えられる。熱処理温度をさらに上げるとバイアス電圧の低いところでは、リーク電流が減るが、降伏電圧付近になると増大する結果も得られており、金属層はさらに複雑になっていることが予想される。

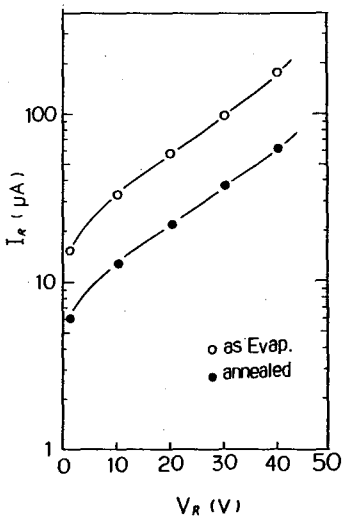


図 5.

以上の結果をまとめると、重イオンプローブRBSにより、MoとPtのスペクトルをよく分離し層状態の変化を観察した結果、デバイスとしては電気的特性が改善されているが、複雑な層となっていることが判明した。またデバイスの製造工程としては、Al層の影響と特性の関係が微妙なところにあり、特性改善の最適熱処理温度の層状態を把握しておくのに有効な手段であることがわかった。

2A10　ラザフォード前方散乱の水素分析への応用(IV)

(理研・日大文理・小松電子・山口日本石英)○永井尚生、荒谷美智、林 茂樹、邱 介、野崎 正、矢野倉 実、河野 功、久保井 收、八釜吉文、林 瑛

〔序〕

固体中の水素分析に対し、重イオンによるラザフォード散乱を用いる反跳水素測定法が有効であることは、すでに報告した[1]。今回は、この方法を高純度物質に適用し、検出限界を求めることを目的として実験を行なった。

〔実験〕

重イオンの照射は、理研リニアックを用いて行なった。$^{40}Ar^{4+}$イオンを50MeV前後に加速し、ビーム電流30~50nAで15分~2時間測定を行なった。試料を1m散乱槽の中心に、入射ビームに対し30°前後の角度をなすように置き、反跳粒子を2台の半導体検出器で測定した。1台は、Hの検出用として37~40°に置き、Si, Al等の粒子を除去するためにAl吸収板(20μm)を使用した。他の1台は、この検出器の10°後方に置き、反跳Si粒子を測定してビーム量のモニターを行なった。

〔検出限界〕

この水素分析法は、ラザフォード散乱断面積が大きいので、原理的にはかなり高感度である。例えば、通常の測定条件では、反跳水素のシグナル1個に対応する水素量は、10^{12}~10^{13} atoms/cm^{2}であり、厚みを1μmとすれば、10^{16}~10^{17} atoms/cm^{3}又は10~100 wt.ppb(比重2~3)に相当する。現実には、いくつかの要因によりバックグラウンドを生ずるので、検出感度は低くなる。その要因について検討してみると、まず、自然計数については、半導体検出器による粒子の測定では、γ線測定の場合と異なり、極めて少なく、無視できる。次に、主成分原子等の他の反跳粒子及び同時に散乱された入射粒子がバックグラウンドとなるが、適当な厚みの吸収板を用いることにより妨害の除去が可能である。バックグラウンドを生ずる可能性が最も高いのは、表面に吸着した水素の存在である。表面からの反跳水素は最もエネルギーが高く、また表面の水素濃度も高い、そのためスペクトル上では最も高エネルギー側に、高いピークとなって現われる。このピークが、散乱等により低エネルギー側にテーリングすることが考えられる。図1に、

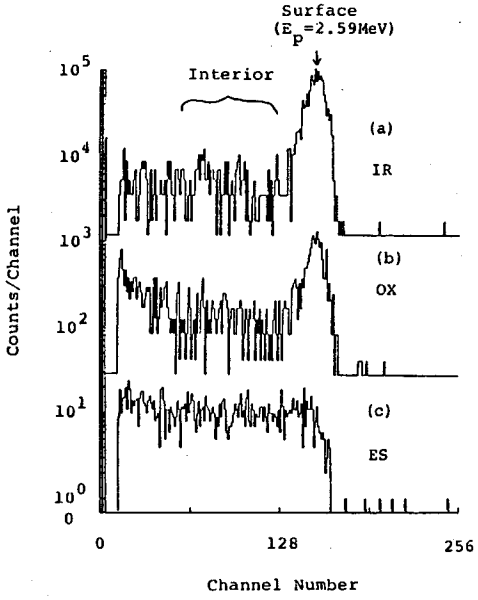


図 1

ながいひさお、あらたにみち、はやししげき、ちゅうちい、のざきただし、やのくらみのる、こうのいさお、くぼいおさむ、やつるぎよしふみ、はやしあきら

内部の水素含有量と表面水素量の比が異なる石英ガラス3種のスペクトルを示す。これらは(a)IR、(b)OX、(c)ESの順に内部の水素含有量が多くなっているが、(b)、(c)の様に内部の水素含有量が多い場合には、表面水素の影響は無視できるが、(c)の様な低濃度の場合には、表面水素の影響を受けることが考えられる。そこで表面水素の影響を調べる為に、高純度ケイ素板表面を酸化して表面水素量を変化させた試料4種(水蒸気酸化：H_2O 12 nm, 34 nm、CVD：13 nm, 20 nm)及び高純度ケイ素板について測定を行なった。その結果、図2に示す様に、表面と内部の水素量の間に比例関係が存在することが明らかになり、表面水素量10^{16} atoms/cm^{2}の存在が、見かけの内部水素含有量$(2.6 \pm 0.7) \times 10^{18}$ atoms/cm^{3}を与えることがわかった。このため、検出限界は、表面水素量に左右されることになるが、大部分の試料では、表面水素量が10^{16} atoms/cm^{2}以下であるので、少なくともそれに相当する水素含有量、約1 wt. ppm程度であれば、検出可能であると考えられる。

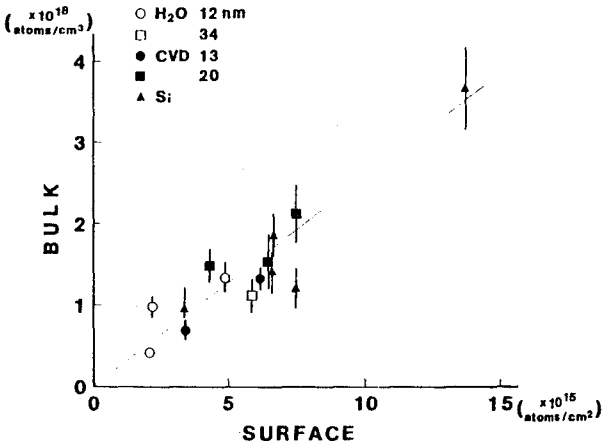


図 2

[石英ガラス中の水素]

石英ガラス5種類(ES、IR、OX、Art, Nat)についての測定結果を表1に示す。いずれも、表面水素によるバックグラウンドの補正を行なっていないので、水素含有量の少ない試料(IR, Art, Nat)の正味の値は、表の値とかなり異なる可能性がある。

表 1

Sample	Bulk Hydrogen (x10^{18} atoms/cm^3)	Bulk Hydrogen (wt.ppm)	Surface Hydrogen (x10^{15} atoms/cm^2)
ES	124 ± 4	94 ± 3	−
	122 ± 1	93 ± 1	−
IR	5.2 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.2 ± 0.2
	12.1 ± 0.6	9.1 ± 0.8	2.6 ± 0.7
	4.8 ± 0.3	3.6 ± 0.3	4.3 ± 0.1
	3.5 ± 0.3	2.7 ± 0.3	2.8 ± 0.1
	5.0 ± 0.5	3.8 ± 0.4	3.5 ± 0.1
OX	19.2 ± 1.5	14.5 ± 1.1	5.0 ± 0.3
	18.3 ± 2.5	13.8 ± 1.8	10.0 ± 0.7
	89 ± 1	68 ± 1	−
Art.	4.6 ± 1.2	3.5 ± 0.9	4.6 ± 0.5
	3.4 ± 0.4	2.6 ± 0.3	10.3 ± 0.3
Nat.	3.7 + 1.9	2.8 + 1.4	3.1 + 0.7
	4.0 ± 0.4	3.0 ± 0.3	9.6 ± 0.3

1) 永井他 第26～28回放射化学討論会(1982～1984)

2A11

耐放射線デバイスの強化メカニズム解明へのリニアックの応用

（理化学研究所）　矢野倉　実・邱　　斉・○荒谷　美智
永井　尚生・河野　　功・野崎　　正

近年の半導体集積回路、とりわけＭＯＳ・ＬＳＩの発展には目ざましいものがあるが、そうした発展を可能ならしめている技術の一つに、シリコン熱酸化膜の高度化がある。

酸化膜の組成や欠陥（酸化膜中及びＳｉ／SiO_2界面における結合状態、あるいは酸化膜形成によって界面に誘起されるストレス等）、酸化膜中の不純物（アルカリ金属や重金属、ハロゲン元素等）、ＢＴ（電圧印加・高温）ストレス等が一般にデバイスの特性に大きな影響を与える。このため、酸化膜中に含まれる不純物、とりわけ軽元素（水素、炭素、窒素、酸素等）の正確な組成の分析は、素子開発に不可欠な技術要素となっている。

軽元素の中にあっても、水素の存在が　①他元素の拡散に影響を与える、②酸化膜の電気的直流特性（V_B）やＳｉ／SiO_2界面の電気的性質への影響が確認されているにもかかわらず、正確な分析方法が確立されていないことから、その濃度、分布制御技術も進展をみるに至っていない。

我々は、最近のラザフォード散乱法によるアモルファスシリコンや石英中の水素濃度測定の高度化に着目し、これを更に薄膜かつ低濃度であるシリコン熱酸化膜の評価への応用を試みた。このような測定では高エネルギーイオンビームが必要であり、そのため当研究所（理研）に設置されている国内最大級の大型加速器 ― リニアック ― を用いて、耐放射線デバイスのプロセスによる強化のメカニズムの解明を図った。耐放射線強化デバイス作製の最も効果あるプロセス条件は、低温（８００℃～９００℃）ゲート酸化・低温熱処理 ― すなわち低温プロセスにあることが確認されており、この強化メカニズム解明を進めていく上で、水素の挙動の評価が不可欠であると推察されたからである。

本実験において留意したことは、①表面吸着層（汚染及び吸着水分層）をなるべく少なくする、②測定データの上で、表面位置を容易に判別できるようにする ― ことであった。そのため試料は、＜図１＞に示す如く、酸化膜表面に金属薄膜層（ここではアルミニウム真空蒸着膜）を被着した。＜図２＞は、同一試料をシリコンカウント数 8.5×10^4 及び 2.05×10^5 で測定したデータを重ね合せたものである。これらから、測定時間が長くなることによって起こるわずかな温度上昇は、アルミニウム蒸着膜に含まれる少量水素を含め、全体にわたって水素の分布を変化させないことも確認した。

＜図３＞は８５０℃水素燃焼酸化法にて、膜厚１６００Åの熱酸化膜を形成した試料、及び同試料を窒素中１０００℃、６０分アニールした試料の測定データである。　Ｓｉ／SiO_2界面近傍の水素分布に違いがみられる。＜図４＞は両試料を、印加電圧５Ｖで 1×10^6 rad ガンマ線照射した結果である。照射前に比べ、水素分布が著しくＳｉ／SiO_2界面に偏在している。

やのくら　みのる・ちゅう　ちい・あらたに　みち・ながい　ひさお・こうの　いさお・のざき　ただし

これらのことから、放射線（ガンマ線）照射による酸化膜中の結合解離反応について、次のようなモデルを想定した。

［ＳＴＥＰ　１］　放射線により電子・正孔対が発生する。

$$\gamma\text{-ray} \rightarrow e^- + h^+$$

［ＳＴＥＰ　２］　正孔が結合エネルギの最も弱いＳｉ－Ｈ結合を解離させる。

$$\equiv Si:H + h^+ \rightarrow \equiv Si^{\bullet} + H^+$$

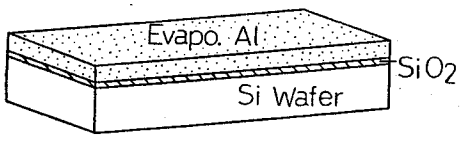
［ＳＴＥＰ　３］　H^+ が電界によりドリフトしながら、その過程で結合エネルギの比較的小さなＳｉ－Ｈ，Ｓｉ－ＯＨ結合を解離させる。

$$\equiv Si:H + H^+ \rightarrow \equiv Si^+ + H_2$$

$$\equiv Si:OH + H^+ \rightarrow \equiv Si^+ + H_2O$$

このような反応が酸化膜内部で起これば固定電荷発生となり、Ｓｉ／SiO_2 界面では界面準位が生成されることになる。耐放射線強化プロセスのメカニズムは、従って酸化膜中の水素濃度、とりわけ結合の弱いＳｉ－Ｈ結合の存在量を小さくして放射線照射時に生成する［H^+］量を少なくし、Ｓｉ／SiO_2 界面では遷移領域を小さくして安定な界面を形成し、かつストレスの小さな界面を形成しているのではないかと推論している。

本研究の目的とするメカニズム解明をさらに確たるものとするには、濃度分布データをより詳細に求めることが必要であると共に、赤外吸収法などの結合の変化の解析が併せ必要であると考えている。なお分析試料は（株）東芝・半導体技術研究所より提供を受けた。

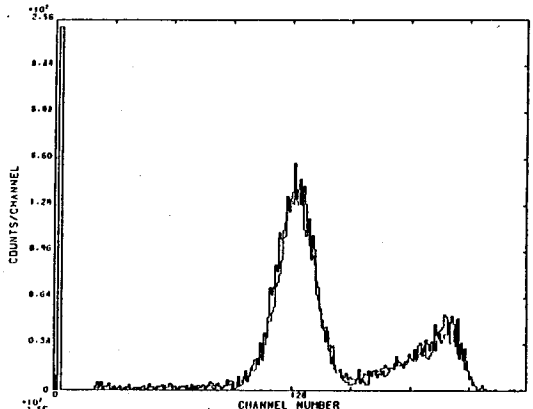


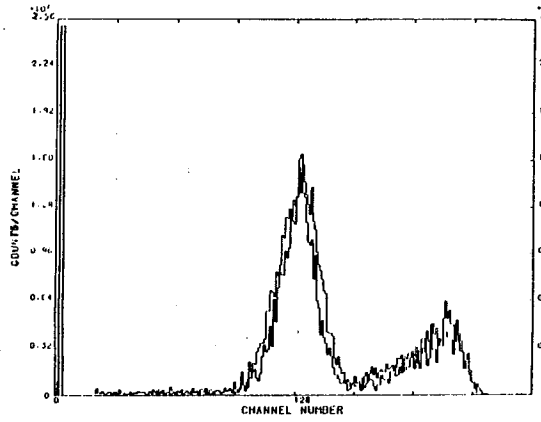
<図　１>　試料形状 ↑

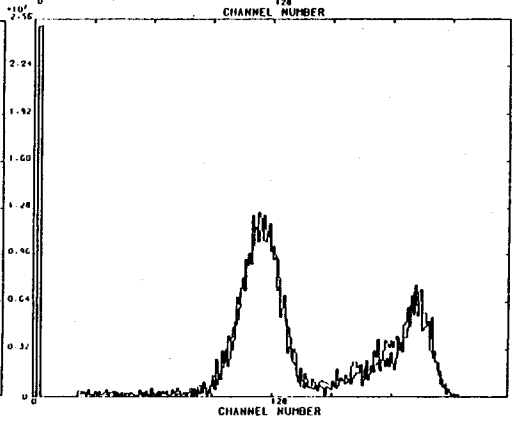
<図　２>　測定時間の差異によるデータの信頼性→

<図　３>　酸化膜形成条件の差異による水素分布 ↓

<図　４>　ガンマ線照射後の水素分布 ↘







2A12

アルミニウムと酸化アルミニウム中への水素分子イオン注入の分子種依存性

（京大原研）○今西信嗣，福村卓也，大橋成介，宮本伸一，岩崎又衛

高速分子イオンを固体に入射すると，即時に解離して，中性あるいは荷電した個々の粒子にわかれ，それぞれの粒子は，互いに独立に振まうと考えられている。本報では，H_2^+ や H_3^+ 分子イオンを Al や Al_2O_3 に注入して，そのトラッピング効率の分子種依存性の有無を実験的に調べた。この問題は，水素－空位結合等の物理トラッピングや水素－酸素結合のような化学トラッピングの機構を調べるうえで興味ある対象である。

水素を注入する薄膜として，10 μm厚 Al 箔（純度 99.99%）と，これと同質の Al箔の両面を陽極酸化法により，厚さ0.2 μm の Al_2O_3 層としたものを用意した。これらの薄膜をイオン注入用の真空槽に入れ，10^{-6} Pa の高真空に排気した後，110°Cに加熱して，2時間保持し，ベークアウトした。その後試料を 83 K に冷却し，H_2^+ および H_3^+ 分子イオンを注入した。この際，核子当りのエネルギー（10 keV/A），毎秒当りの入射水素原子個数（5.4×10^{14} H/s·cm²）およびフルエンス（1.2×10^{19} H/cm²）をそろえた。

これら水素を注入した試料を 83 K に保ったまま，エネルギー 2.13 MeV，ビーム電流 3～4 nA の H^+ イオンビームを試料に入射し，2000～4000 秒間散乱水素－反跳水素の同時スペクトルを測定した。つづいて，水素を注入していないブランク試料を同様にして測定し，バックグラウンド・データとした。

次に試料温度を 83 K から所定の温度まで上げ，同様の測定を 2～3 回繰り返した。さらに段階的に温度を上げながら一連の操作を試料温度 375 K まで行なった。バックグラウンドは適宜測定した。

測定試料中の水素量の定量のため，試料と同質の 10 μm厚 Al 箔の表面を 68.3 μg/cm² 厚のポリビニールアセテートで覆った標準試料を作成し，同様の測定を行なった。これより水素の検出率 3.40×10^{-14}/cm⁻² μC を得た。

第1表に H_2^+ および H_3^+ 分子イオンを Al および Al_2O_3 に注入した際にトラップされた水素原子濃度およびそれぞれのトラッピング効率を示す。この結果から，H_3^+ イオンの方が H_2^+ イオンに較べ，トラッピング効率が高い。第1図は，アニーリング温度の関数として表わした水素の残留率である。H_2^+, H_3^+ イオンとも，Al 試料の場合，トラップされていた水素のうち約 50 % が 230 K でぬけている。しかし，Al_2O_3 試料の場合は，375 K でも 60 % は残留している。

Bugeat と Ligeon[1] は，Al の場合，水素原子は空位にトラップされ，3×10^{14}～10^{16} H/cm² の低フルエンスでは，300 K で移動し，放出することを観測している。本

いまにしのぶつぐ，ふくだらたくや，おおはししげゆき，みやもとしんいち，いわさきまたえ

実験の高フルエンスでは，200K以下で移動放出がはじまっている。この温度は，多重空位の移動温度である180Kに対応している。このことからAlの場合，水素原子は，空位クラスターに結合しているといえる。

Table 1. Trapping efficiencies for the implantation of H_2^+ and H_3^+ molecular ions into Al and Al_2O_3

Sample	Implanted ion	Hydrogen atoms trapped per cm	Percent trapping efficiency	Ratio of trapping efficiencies
Al	H_2^+	2.7×10^{17}	2.2 ± 0.4	0.085
	H_3^+	7.1×10^{17}	5.9 ± 1.1	0.23
Al_2O_3	H_2^+	6.8×10^{17}	5.7 ± 0.4	0.22
	H_3^+	3.1×10^{18}	26 ± 6	1

Mean values of 2 to 3 runs. Measured at a temperature of 83 K following the bombardments of the H_2^+ and H_3^+ molecular ions at the fluence of 1.2×10^{19} H/cm^2.

このようなトラッピング効率の分子効果を説明しうる模型はない。そこでここでは定性的にその可能性を検討する。実験結果は、空位クラスターと単一水素原子の結合エネルギーは、空位クラスターと水素クラスター間の結合エネルギーに較べ，小さいことを示している。H_2^+やH_3^+の分子イオンは，固体に入射すると，それぞれ2と3個の粒子にこわれる。この際，H原子がある小さい領域で，たとえ化学的に結合していなくても，ある集団を形成する確率は，H_3^+の方がH_2^+の場合よりたきく，その比は，単純統計では3である。この値は，Alについてのトラッピング効率比の実験値2.7に近い。この水素集団が多重空位にトラップされると考えられる。

Al_2O_3の場合は，最終的にはH原子はO原子に化学的にトラップされると考えられるが，この場合も，Alと同様一度空位クラスターと水素クラスター間の結合を経ているのではないかと考えられる。

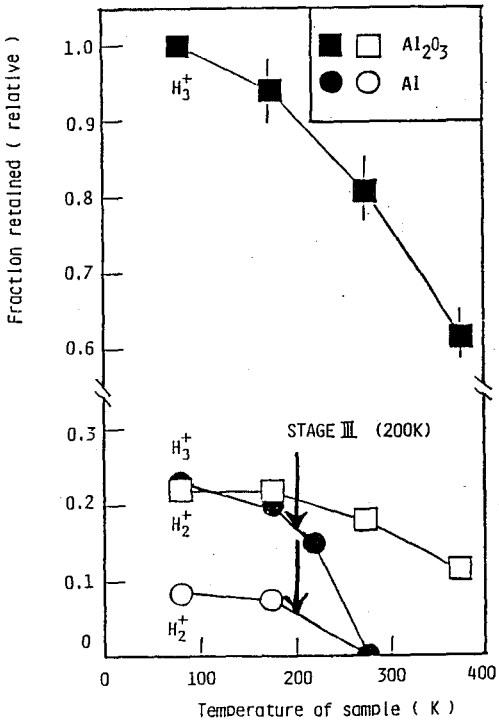


Fig.1 Release of hydrogen from sample.

1) J.P. Bugeat and E. Ligeon, Phys. Lett. 71A, 93 (1979).

2A13　PIXE法による使用済触媒の分析

（広島大理）○山田康治　石路裕二　市坂純雄
（広島大工）　西山文隆　広川　健　木曽義之

1　緒言

PIXE法（Particle Induced X-ray Emission）は微量の多元素同時定性定量分析法として、触媒，環境物質，生体系試料などの分析に今後広く応用されることが期待される。我々は今回石油精製用の使用済触媒の分析を行う目的で粉末試料の分析のための薄膜の標的の調製法ならびに定量のための標準物質の混入について検討したので報告する。

2　実験

試料：使用済触媒はAl_2O_3を担体とした粉末であり、定性および定量実験を行うためには、均一な厚さと組成の標的を調製する必要がある。そのためにサンプルはボールミルでよく粉砕し、コロジオンを加えたアルコール溶媒中に超音波洗浄器でよく分散させた。これを図1に示すような遠心器用セルに移し3300 rpmで90分間沈降させた。[1] なお定量分析のための内部標準としてY_2O_3（99.9999%）を添加した。バッキングにはマイラー（2.5μm）及びルミラー（1.5μm）を使用し、試料の厚さは約1mg/cm²であった。

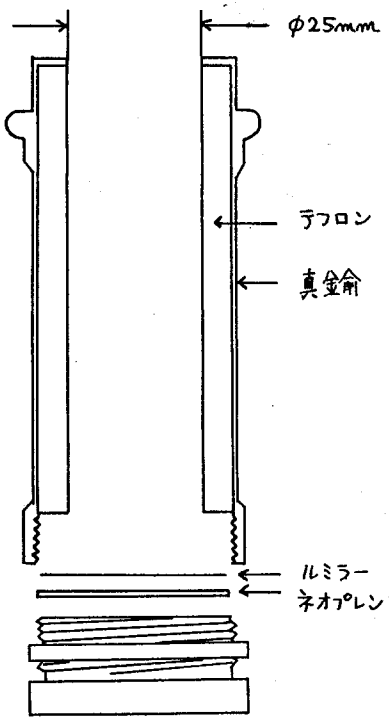


図1　遠心器用セル

測定：PIXE測定にはバンデグラーフ型静電加速器（日新ハイボルテージ，AN-2500型）を用い、プロトンを2.5 MVで加速し標的に照射した。ビームの径は4mmであり、10μCのプロトンを照射した。なおX線の計数率を約400 cpsと低くおさえるため照射電流は10nA前後であった。X線の測定にはpure Geの半導体検出器（分解能5.9KeVで180eV）とマルチチャンネルアナライザを使用した。

3　結果及び考察

図2にバッキングとしてルミラーを用いた場合の使用済触媒のスペクトルを示す。マイラーに比べ不純物のピークも少なく制動放射による低エネルギー側のバックグランドも減少している。しかし3.4~3.7 KeV（150ch）付近にルミラーに含まれていると思われるCa，Kの弱いピークが見られる。検出された元素はその特性X線K_α，K_β線より、図2に示すようにV, Fe, Ni, Zn, Y, Moであり、原子番号の大きいY，Moに対しては1.9~2.3KeVにL系列のピークも現れている。なおY_2O_3は内部標準として0.332mg/cm²添加してある。異なった厚さの試

やまだこうじ・いしろゆうじ・いちばすみお・にしやまふみたか・ひるかわたけし
きそよしゆき

料の標的を同様に調製し、それぞれの対応するピーク面積強度を縦軸横軸にとりプロットすると原点を通る直線が得られ、その傾きは3%以内におさまっていた。このことは、粉末性サンプルに対しこの方法が均一で再現性のある標的の調製法であることを示している。内部標準を用いて定量分析を行う場合、定量すべき元素の量Wは次の式で表わされる。

$$W = \left(\frac{MN}{M_S N_S}\right)\left(\frac{\sigma_S \varepsilon_S}{\sigma \varepsilon}\right) W_S$$

ここでMは原子量 Nはピークのカウント数 σはX線発生断面積 εは検出効率であり 添字Sは内部標準元素のものである。この式の第2項は種々の元素に対しあらかじめ決定しておく必要がある。この式より明らかなように、内部標準の量が定量値の精度を左右することになる。固体サンプルであるので溶液と異なり、微量の内部標準を直接精確に秤量する必要があり、また標的上での均一性が問題である。そこで内部標準として用いたY_2O_3のみでその均一性と検量線について実験を行った。用いたY_2O_3は99.9999%であり、Ge検出器を用いた場合のバックグランドについての特徴も同時に調べることができる。図3はY_2O_3のPIXEスペクトルで1.9, 14.9, 16.7KeVに$L_{\alpha\beta}$, K_α, K_βが観測され、さらにGe検出器を用いたためのエスケープピークがYのK_α, K_β線の9.8KeV下に現れている。8.7KeVのピークについては現在検討中である。YのK_α線のピーク面積をY_2O_3の厚さに対してプロットするとY_2O_3の厚さが0.3mg/cm² 以下の場合には直線からのずれが大きくなり、また均一性にも問題があることが明らかになった。計算機プログラムによるスペクトルの解析についても準備を行っている。

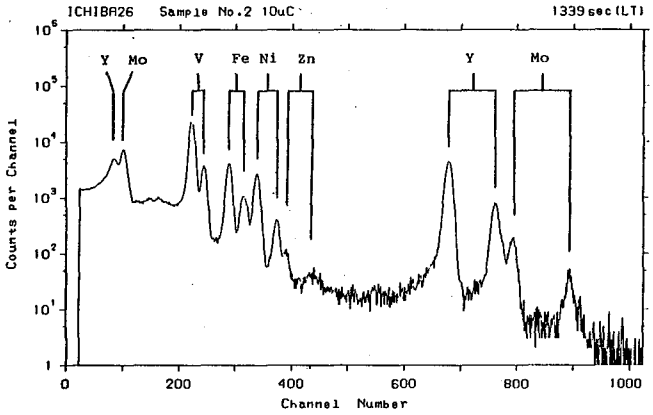


図2 使用済触媒のPIXEスペクトル

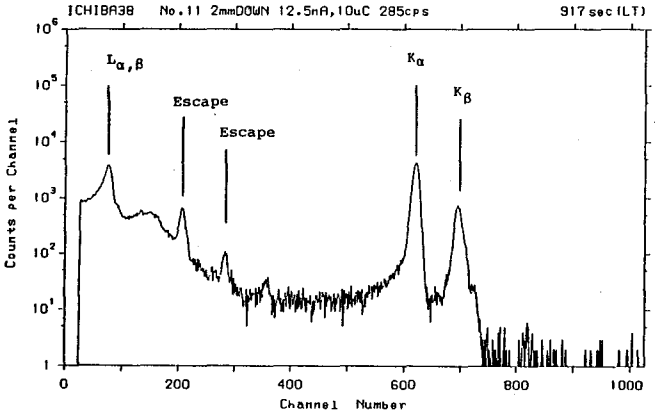


図3 pure Ge検出器で測定したY_2O_3のPIXEスペクトル

文献

1) A.J.Houdayer et al, Nucl. Instr. and Meth., 202, 487 (1982).

2A14　タンデム加速器を用いる超微量放射性核種の検出（4）

（東大理　日大文理　東大核研　東大原セ）　○吉田邦夫　永井尚生　今村峯雄　小林紘一　宮沢健一　本田雅健　柴田誠一　山下　博

はじめに　東大原子力研究総合センター（RCNST）のタンデム型イオン加速装置を用いる高エネルギー質量分析法は、第 25-27回放射化学討論会（1981－1983）[1-3]で報告したように、1982年に^{10}Be試料の測定を開始した。しかし、1983年 2月の地震で加速器の真空漏れを生じ、約 2年間加速器の運転を停止していたが、最近復旧し再度利用可能となった。

^{10}Beの測定に関しては、運転停止前の状況が完全に回復できたことを確認したので、今回新たに ^{14}Cの測定を試み、これに成功したので報告したい。

測定系　RCNSTタンデムは、その復旧作業に伴い、いくつかの改良・整備が行われたが、加速器質量分析法（AMS）に関係する主な点は次の通りである。

1). Csスパッター負イオン源（HICONEX 834)を直線コースに移設。　2). stripperガスをタンクガス（N_2+CO_2）からArに変更。　3). 振分け電磁石と静電デフレクターの間に、Q電磁石（ダブレット）を設置。　このうち3)は、ビーム形状を理想的にするのに効果があり、ビームモニターから検出器までのビーム透過率がこれまでの ε'=0.55-0.85から＞0.80となった（^{10}Be)。

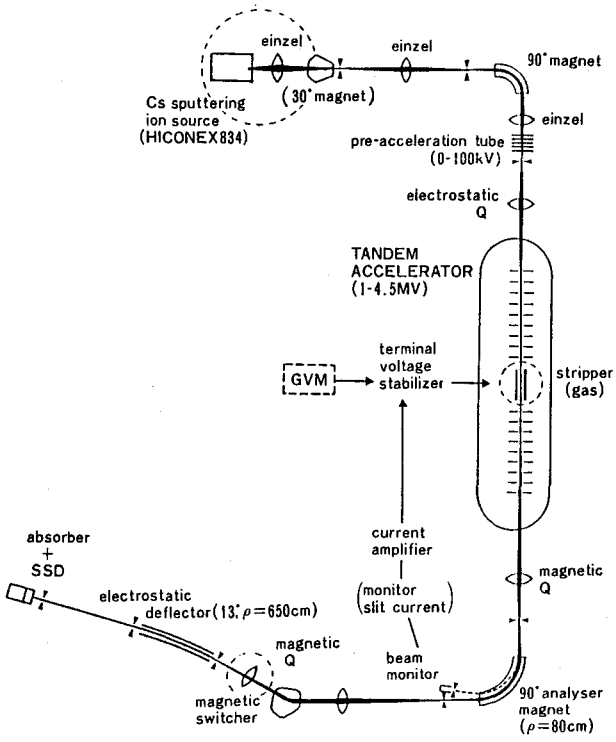


Fig.1. Schematic diagram of the AMS system at RCNST. Modifications in the instrumentation are indicated by the dotted circles.

^{10}Be測定法の最大の特色は、ビーム・モニタ法であった。これはモニター・ファラデーカップで^{10}Be電流を測定すると同時に、スリット電流を電流アンプで増幅しスリット・フィードバックにより加速電圧の安定化をはかる方式である。^{14}C測定でこれと同じ方式をとるには次のような方法が考えられている。

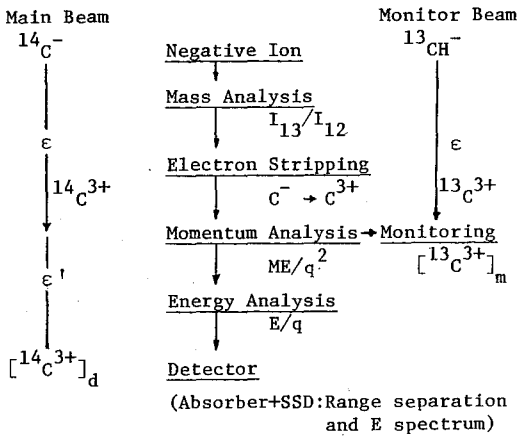
1). ^{14}C^{14}N$^-$（m/e=28)加速．
　モニター・ビーム：^{13}C^{15}N$^-$．

2). ^{14}C$^-$（m/e=14）加速．
　モニター・ビーム：^{13}CH$^-$．

しかし、1)の方法の場合［ガスアブソーバー＋SSD］検出器系では ^{14}C と ^{14}Nが分離できず2)の方法で ^{14}Cの測定を行った。

^{14}Cの測定　炭素試料は、^{14}C標識グルコースを蒸し焼き炭化したもの（^{14}C/^{12}C ～10^{-9})および木炭それぞれ約1mg を銀粉（200mesh)

よしだくにお　ながいひさお　いまむらみねお　こばやしこういち　みやざわけんいち　ほんだまさたけ　しばたせいいち　やましたひろし



$$(^{14}C/^{13}C)_s = ([^{14}C^{3+}]_d/[^{13}C^{3+}]_m)\cdot(1/\varepsilon')\cdot R_H$$

where $R_H = [CH^-]/[C^-]$ $(= I_{13}/I_{12} - [^{13}C]/[^{12}C])$

Fig.2. Principles of the internal beam monitor method for ^{14}C.

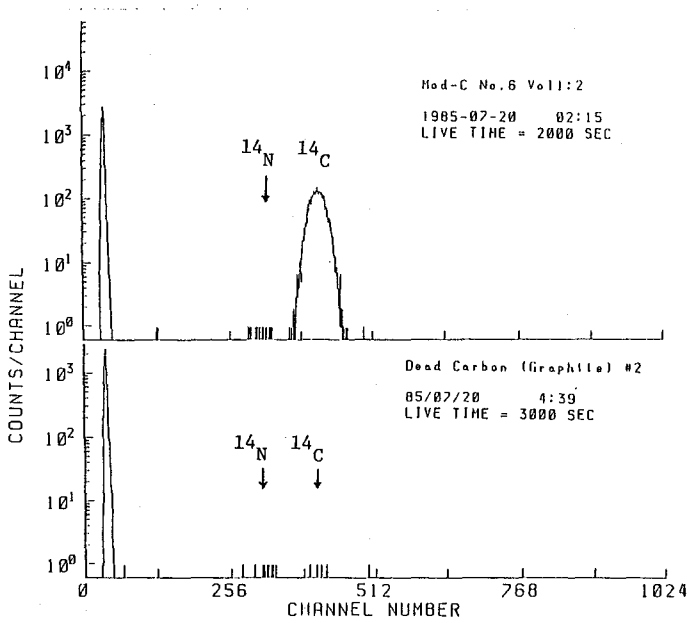


Fig. 3. Energy spectra of $^{14}C^{3+}$ after the absorber.

と混合し、試料ホルダー中央部1.5mmφ にプレスし、マウントした。

Dead Cとしてはグラファイト・コーンを用いた。HICONEX834を用いたback focus法により m/e=14 で0.2-1.8nA が得られた。

測定系については、まず $^{12}C^{14}N^-$ を加速して $^{14}N^{3+}$ により調整し、更に ^{14}C 標識試料でモニター・ファラデーカップ位置の微調整を行った。(モニター位置を変えてRate meterにより ^{14}C ビームをcheck)

$^{14}C^{3+}$ は前述の検出器系で測定したが、m/e=14加速の条件下では、混在する $^{14}N^{3+}$ は極めて少なく、両者は完全に分離できることがわかった (Fig.3). $^{14}C^{3+}$ の測定と同時にモニター・ファラデーカップにより $^{13}C^{3+}$ の測定を行った。^{14}C / ^{13}C 比はFig.2 の式で得られる ここでε'は、ビーム透過率で、ε'>0.90である。また I_{12}, I_{13} はイオン源でのイオン電流を示し、現在は $^{14}C^{3+}$、$^{13}C^{3+}$ 測定の前後に測定している。

^{14}C 標識化合物および、木炭試料 (modern Carbon)については、再現性<5%が得られ、deadCと思われるグラファイト試料の測定により検出限界は $^{14}C/^{12}C < 1\times10^{-14}$ であった。

(1).今村他 放射化学討論会 (第25回) 講演予稿集(1981) p.12
(2).同上 (第26回) " (1982) p.44
(3).同上 (第27回) " (1983) p.8
(4).Imamura et al., Nucl. Instr. Meth. B5(1984)211.

2A15　ヒドロキシルアミンによるNp(V)の還元反応速度

（東北大・工）井上 泰，杤山 修，○小坂 伊知郎

〔緒言〕

現行の核燃料再処理法であるPurex法で実現される酸化還元条件は、ネプツニウムについては微妙であり，4～6価が混在してしまう。これら各原子価のTBPに対する分配が異なるため、ネプツニウムは再処理工程の各フラクションに混入してしまい、現行の再処理法の重要な問題の一つとなっている。この問題を解決するためには、溶液中で起こる酸化還元反応の平衡及び反応速度についての知識を得ることが必要不可欠である。

演者らは、特にNp－O結合の切断を伴うため遅いとされている5価から4価への還元反応速度に着目し、ウラン－プルトニウム分離工程での使用が考えられているヒドロキシルアミンの塩酸塩を還元剤として用いて検討した。実験は、錯生成の影響が少ない過塩素酸溶液について行い、ネプツニウム，ヒドロキシルアミン，水素イオン各濃度に対する反応速度の依存性を調べた。

〔実験〕

^{237}NpはTTAおよびMIBKを用いた溶媒抽出法により精製し[1]、その全量は2πガスフロー・カウンターによるα放射能の測定により求めた。

Np(VI)保存溶液は、精製した^{237}Np溶液に濃過塩素酸溶液を加え、湿塩となるまで蒸発濃縮し、1N－過塩素酸溶液で溶解することにより調製した。

還元反応の追跡は分光光度法により行い、975nmのNp(V)ピークによりNp(V)濃度を定量した。予め測定温度まで加温したNp(VI)溶液および還元剤溶液をふたつき試験管中で混合し、この時刻をt＝0とした。各時刻で～3mlを分取し、水冷した後、これを光路長1cmのガラス製セルに移し，吸収スペクトルを測定した。本実験の条件では、Np(VI)は速やかにNp(V)に還元され、Np(VI)特有のピークは観察されなかった。

〔結果〕

ネプツニウムの還元反応は、反応が完全に進行するとすれば

$$2NpO_2^+ + 2NH_3OH^+ + 4H^+ = 2Np^{4+} + N_2 + 6H_2O$$

の形の化学量論に従うと考えられる。還元反応は，室温，少量の還元剤では定量的に進行しないため，本実験では70°C，還元剤大過剰の条件で反応を追跡した。

Fig.1は、$\log\{[Np(V)]/[Np(V)]_0\}$を時間に対してプロットしたものである。還元剤濃度が高い場合には、反応はNp(V)の濃度に対して1次となっているが、還元剤濃度が低くなると、プロットは直線からずれており、時間の経過と共にこのずれは大きくなっている。プロットが直線を示している$[NH_2OH\cdot HCl] \geqq 0.8$ mol/lの場合については、還元反応は、

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k_0[Np(V)]$$

に従うとして、みかけの速度定数k_0を求めることができる。k_0の塩酸ヒドロキシルアミン

いのうえ やすし，とちやま おさむ，こさか いちろう

濃度に対する依存は1.6次であった。同様にして求めたk_0の水素イオン濃度に対する依存性をFig.2に示す。水素イオンに対するみかけの反応次数は1.9であった。これらより求めた反応速度の実験式は

$$-\frac{d[Np(v)]}{dt} = k[Np(v)][NH_2OH\cdot HCl]^{1.6}[H^+]^{1.9}$$

$$k = (6.8 \pm 0.36) \times 10^{-2}\ mol^{-3.5}\ l^{3.5}\ min^{-1} \quad at\ 70°C$$

となった。Koltunovら[2]は同様の還元反応速度を硝酸溶液中で硝酸ヒドロキシルアミンを用いて検討し、次の結果を得ている。

$$-\frac{d[Np(v)]}{dt} = k[Np(v)][NH_3OH^+][H^+]^{1.65}$$

$$k = (4.54 \pm 0.09) \times 10^{-2}\ mol^{-2.65}\ l^{2.65}\ min^{-1} \quad at\ 92°C,\ \mu = 4$$

本実験で観測された反応速度は、これに比べてかなり大きい。これらの違いや反応速度の[Np(v)]依存性の1次からずれなどについては、更に詳細な検討が必要である。

(1) F. L. Moore, Anal. Chem., 29, 941 (1957).

(2) V. S. Koltunov and M. F. Tikhonov, Radiokhimiya, 19, 620 (1977).

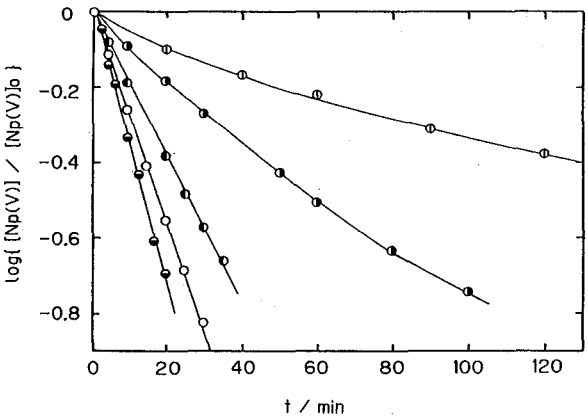


Fig.1 反応速度のヒドロキシルアミン濃度に対する依存性

at 70°C, $[H^+]$= 1.011 mol·l^{-1}, $[NH_2OH\cdot HCl]$ / mol·l^{-1} = ⦶:0.25, ◑:0.5, ◐:0.8, ○:1.0, ◒:1.2

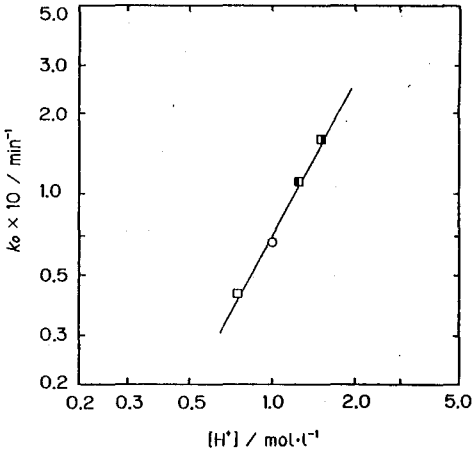


Fig.2 k_0の水素イオン濃度依存性

at 70°C, $[NH_2OH\cdot HCl]$ = 1 mol·l^{-1}, $[H^+]$ / mol·l^{-1}=□:0.758, ○:1.011, ◧:1.264, ◨:1.517

2A16　ベンゾイルピラゾロンと四級アルキルアンモニウムをもちいるNp(V)の溶媒抽出

（東北大・工）井上　泰・　杤山　修・○黒木有一

ネプツニウムは水溶液中では5価のNpO_2^+として安定に存在する。このイオンは有機溶媒によって抽出されにくく，有効な溶媒抽出系は少ない。我々は既に，Np(V)を抽出するのに，TTAと共にメチルトリオクチルアンモニウム（MTOA）[1]や1・10-フェナントロリン，TOPO[2]を用いると有効であることを報告してきたが，今回TTAに代わるべき試薬として1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン（HPMBP，HP）を用い，これとMTOAによる協同効果抽出系について検討したので，ここに報告する。

（実験）Np(V)は^{243}Amからミルキング[3]して得た^{239}Npを水にとかして，5価として用いた。四級アルキルアンモニウムであるMTOAはドータイト製カプリコート（塩化物，QCl）をそのままベンゼンで希釈して用いた。HPMBPは3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンと塩化ベンゾイルよりJensenの方法[4]に従って合成，再結晶したものを用いた。抽出はふた付試験管中で体積比を1:1として30分間振とうし，分配比は各相のγ放射能より算出した。水相のpHは一定量のニコチン酸（HA）に適当に水酸化ナトリウムを加えて調節した。

（結果）Np(V)の分配に対するpHおよび試薬濃度の影響をFig.1～Fig.3に示す。Fig.1に示されるようにHPMBPを用いればTTA系よりもより低いpHでNp(V)を有効に抽出できる。これはHPMBP（pK_a＝4.09）ではTTA（pK_a＝6.23）に比べてより低いpHで解離アニオンが供給される為と考えられる。

logDの変化はpHに対しては，勾配が2から1よりやや小さい値にまで変化している。また log[QCl]$_i$に対しては，[QCl]$_i$＜[HP]$_i$の時には1よりやや大きい正の勾配をもつが，[QCl]$_i$が[HP]$_i$より大きくなるとlogDはゆるやかに減少している。一方logDのlog[HP]$_i$に対する変化はかなり広い範囲で1よりやや大きい勾配を示している。これらの変化の特徴は，TTA(HT)とM

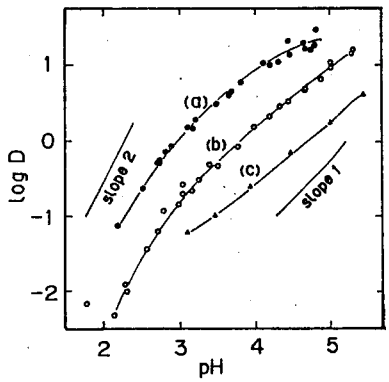


Fig. 1 Effect of pH on the distribution of Np(V)　(a)[HP]$_i$ = 1.0×10^{-2}, [QCl]$_i$ = 5.0×10^{-3}, [HA]$_T$ = 1.0×10^{-2}, (b)[HP]$_i$ = 4.0×10^{-3}, [QCl]$_i$ = 2.0×10^{-3}, [HA]$_T$ = 1.0×10^{-2}, (c)[HT]$_i$ = 1.3×10^{-2}, [QCl]$_i$ = 3.0×10^{-3}

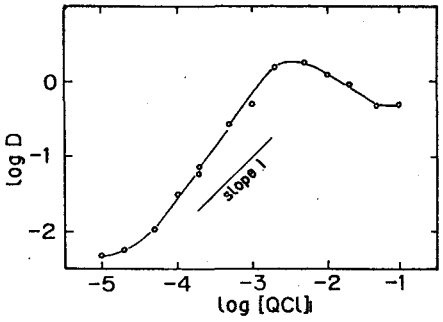


Fig. 2　Effect of [QCl]$_i$ on the distribution of Np(V)　[HP]$_i$ = 4.0×10^{-3} [HA]$_T$ = 1.0×10^{-2}, pH 4.0

いのうえ　やすし・とちやま　おさむ・くろき　ゆういち

TOAにより$Np(V)$を抽出する際に観察されるものとよく似ており．TTA系の場合と同様，四級アンモニウムであるMTOAがHPMBPと次のような相互作用をしていると考えるとうまく説明できる。

$$(HP)_o + (QCl)_o \rightleftharpoons (QP)_o + H^+ + Cl^- \quad \cdots(1)$$

この平衡はpHおよび各試薬濃度に依存するもので，この平衡が左にずれている場合には．$[QCl]_i \approx [QCl]_o$，$[HP]_i \approx [HP]_o$となり．NpO_2^+ (M^+)の抽出は

$$(QCl)_o + M^+ + 2(HP)_o \rightleftharpoons (QMP_2)_o + 2H^+ + Cl^- \quad \cdots(2)$$

で表わされる。一方(1)の平衡が右にずれている場合には．$[HP]_i > [QCl]_i$の時は$[QCl]_i \approx [QP]_o$，$[HP]_o \approx [HP]_i - [QCl]_i$となり．抽出平衡は

$$(QP)_o + M^+ + (HP)_o \rightleftharpoons (QMP_2)_o + H^+ \quad \cdots(3)$$

の形で示される。$\log D$のpHに対する勾配の変化は．pHの変化に伴い、(1)の平衡がずれて．抽出が(2)から(3)式の形に従うようになるとして説明できる。またFig.2で$[QCl]_i$が$[HP]_i$より高くなると分配比が減少していることも．相互作用により$[HP]_o$が減少している為として説明できる。

ベンゼン中にHPMBPとMTOAをとかし．水相と振とうした後の有機相のHPMBPの紫外吸収スペクトルを得たのがFig.4である。スペクトルは試薬濃度，pH，塩濃度により変化しており．HPMBPがMTOAと相互作用していることが明らかに示されている。

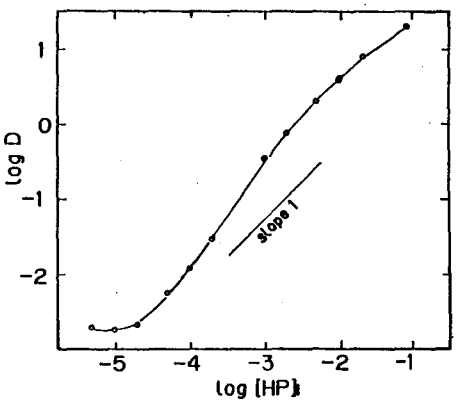


Fig. 3 Effect of [HP]$_i$ on the distribution of Np(V) [QCl]$_i$ = 2.0×10^{-3}, [HA]$_i$ = 1.0×10^{-2}, pH 4.0

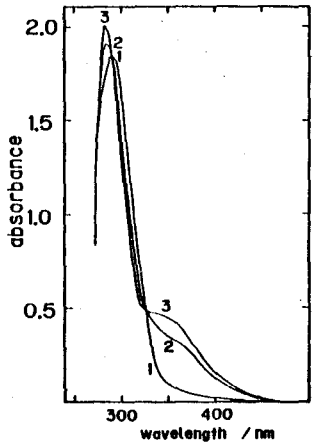


Fig. 4 Effect of capriquat on the spectrum of HPMBP (1.0×10^{-4}), [NaCl]$_i$ = 1.0×10^{-2}

curve	[QCl]$_i$ =	pH
1	0	
2	6.0×10^{-4}	4.38
3	6.0×10^{-3}	5.79

1) Y. Inoue, O. Tochiyama and I. Oda, J. inorg. nucl. Chem., 41, 1375 (1979)
2) Y. Inoue and O. Tochiyama, Radiochim. Acta, 31, 193 (1982)
3) C. W. Sill, Anal. Chem., 38, 802 (1966)
4) B. S. Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 1668 (1959)

いのうえ やすし・とちやま おさむ・くろき ゆういち

2A17　酸－アルコール混合溶液における超プルトニウム元素の陰イオン交換挙動－II

（原研）○臼田重和　篠原伸夫　（都立大）吉川英樹

〔緒言〕

前回、重イオン核反応によって合成される超Pu元素を迅速かつ定量的に分離し、さらにα線スペクトル測定のためのソースを直ちに調製する方法として、酸－アルコール混合溶液を溶離液として用いた陰イオン交換分離を高温（≲90℃）加圧下で行う方法が、特にすぐれていることを報告した[1]。酸－有機溶媒混合溶液中のイオン交換挙動についての研究は古くから行われてきたが、これらは主に室温におけるデータであり、有機溶媒の沸点を超える程の高温でのイオン交換は今まで行われていない。

今回は、超Pu元素及び希土類元素の相互分離が可能な硝酸－メタノール系について、超Pu元素の陰イオン交換挙動が温度依存性であることを確め、高温での酸・アルコール双方の濃度依存性を詳細に調べ、この系での最も効果的な超Pu元素の相互分離法を見出した。

塩酸－メタノール系陰イオン交換挙動については、前回希土類元素が吸着性を示さないのに対し、酸濃度が0.5M以上、メタノール含量が80%を超えると超Pu元素のみが樹脂に吸着することを報告した。AmのKd値はCmのそれよりわずか大きく（1.2倍）、CfのそれはCmより約3倍大きい。これらの結果をもとに、希土類元素及びAm・CmからCf及びFmフラクションを濃縮分離する方法と、この系におけるFm及びBkの吸着性について検討した。

〔実験方法〕

三菱化成製陰イオン交換樹脂MCI GEL CA08Y及びCA08S（架橋度：8%，粒径：23.5±4及び11.5±2μ）を、内径1又は1.5 mmφのフッ素樹脂製のチューブに充填し、両端を石英がラスウールで固定してカラムとした。イオン交換樹脂は、塩酸又は硝酸及びメチルアルコールでよく洗った後、90℃で乾燥し、その重量を求めた。

沸点を超える溶媒中のイオン交換分配係数Kdを決定するには、カラム法のみが可能である。超Pu元素の分離係数SはCmを1とした相対値で示した。分離の分解能Rは、2つの成分のピーク位置の差をそれぞれの幅の和で割ったものとして求めた。

より高濃度の硝酸濃度を得るため、発煙硝酸を用いた。混合溶液中の酸濃度は、全体の濃度であり、有機溶媒の濃度は容量パーセントで示した。

トレーサーは、^{241}Am, ^{244}Cm, ^{252}Cf の他、^{4}He + ^{241}Am 反応で生成した ^{243}Bk（$T_{1/2}$ = 4.5h）及び ^{16}O + ^{238}U, ^{12}C + ^{242}Pu 反応で生じる ^{250}Fm（$T_{1/2}$ = 30min）を用いた。

その他の実験方法は前回と同じであった。

〔硝酸－アルコール系陰イオン交換挙動〕

0.1M HNO_3－90% CH_3OH溶液中の超Pu元素等の分離係数の温度依存性を図1に示す。温度が高くなる程、Sは1に近づき相互分離がしにくくなることを示す。しかし、実際に

うすだしげかず・しのはらのぶお・よしかわひでき

は、温度が高くなる程イオン交換平衡に早く達する為ピークの巾は小さくなり理論段数も大きくなるので、分解能Rは向上した。

90℃におけるU, Am, CmおよびCfの吸着性について硝酸濃度とメタノール含量を変えて調べた（図2）。硝酸濃度・メタノール含量が共に高くなる程吸着性が増し、又分離係数も大きくなった。このことは小容量のカラムを使用しても、高分解能の相互分離が可能なことを意味する。図3に溶離液1MHNO$_3$-95%CH$_3$OH溶液、イオン交換樹脂CA08S 14.4 mgを使用した場合のクロマトグラムを示す。

[塩酸ーアルコール系陰イオン交換挙動]

この系の超Pu元素の吸着性は、メタノールよりエタノールの方が高くしかも蒸発しにくいので、多量のU（ターゲット物質）およびAl（キャッチャーフォイル）を少量の王水で溶解した後、その約10倍量のエタノールを添加し試料溶液とした。図4に示す順に溶離すると、アルカリ・アルカリ土類・希土類元素・Am Cm および多量のU, Alから数滴の溶出液中に95%以上のCfが溶出できた。残渣もほとんどなく良質のαソース 迅速に調製することができた。

Fmは Cf とほぼ同様の挙動を示したので、この方法はFmおよびCf の迅速分離法としてすぐれている。

3価Bkは、高濃度のClイオン中での陰イオン交換挙動の特徴（例えば13MHCl, 高濃度LiCl）を示して、Am・Cm とCf・Fm の溶離位置の中間に溶出した。

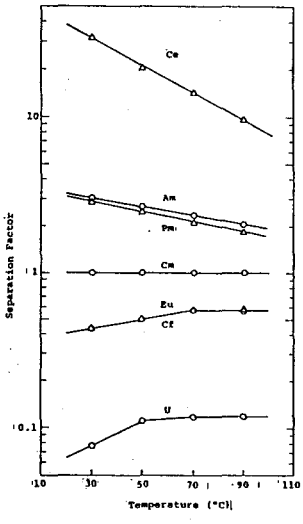


Fig. 1 Temperature-dependence of the Separation Factors Expressed Relative to Cm (Kdcm=90)

Column Bed: 1 mmφ x 6 cm
Resin: CA08S (24 mg)
Eluent: 0.1MHNO$_3$-90 CH$_3$OH
Flow Rate: 5~10 cm/min

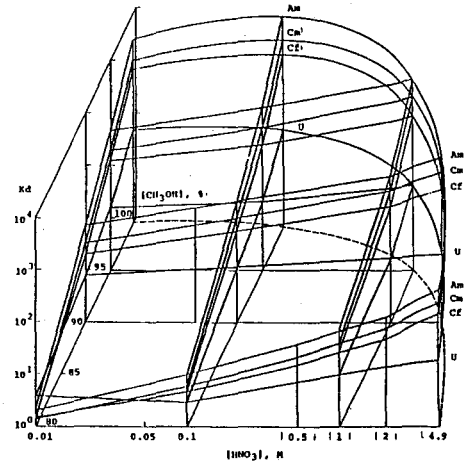


Fig. 2 Absorbability of U, Am, Cm and Cf on Anion Exchange Resin in Nitric Acid-Methyl Alcohol Mixed Solvents.

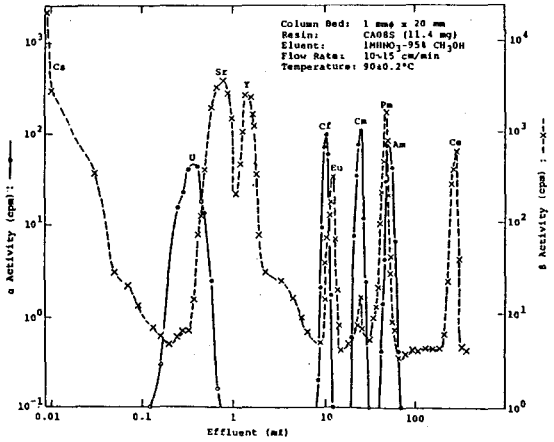


Fig. 3 Typical Chromatogram of the Transplutonium Elements and Some Other Elements at 90°C and at 10-20 cm/min.

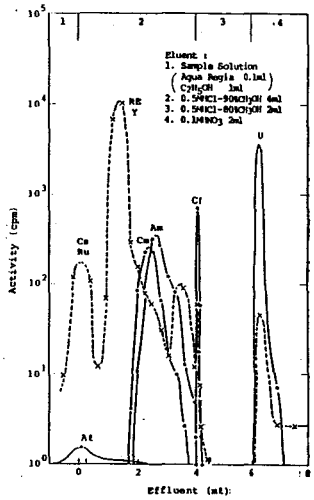


Fig. 4 Separation for Concentrated Cf Fraction from Am, Cm and RE with Hydrochloric Acid-Alcohol Mixed Solvents.

Column Bed : 1.5mmφ x 14cm
Resin : CA08Y (0.25ml)
Flow Rate : ~13 cm/min
Temperature : 90-93°C

[文献]

1) 白田重和他，第28回放射化学討論会予稿集 p111 (1984).

2B01　ヒ素(III)およびビスマス(III)錯体で希釈したアンチモン(III)錯体の^{121}Sbメスバウアースペクトル

(東邦大　理)○大山隆一　高橋　正　竹田満洲雄

1　緒言　我々は^{121}Sbのメスバウアー効果の化学への応用の一つとして、孤立電子対を有するアンチモン(III)錯体の構造化学への応用をとり上げ、一連の研究を進めてきた[1)~4)]。その結果、エチレンジアミン四酢酸錯体、酒石酸錯体、シュウ酸錯体、ジチオカルバマト錯体等について、異性体シフト(δ)は極めて大きな範囲にわたって変化し、この変化はSb(III)原子周囲の配置－孤立電子対を含めSbX_6E(五角両錐、八面体SbX_3^{short}－X_3^{long}E型)、SbX_4E(三方両錐)、SbX_3E(四面体)等に関係づけられることが明らかになった。また、δと四極子結合定数(e^2qQ)の相関も見い出されたが、これは孤立電子対の軌道の立体化学的活性度(軌道のs性、p性の相対的な割合と関係する)で説明されることがわかってきた。

今回は、アンチモン錯体を、アンチモンと同族のヒ素またはビスマスの錯体で希釈した際に期待されるアンチモン原子周囲の構造変化(孤立電子対も含めて)が、^{121}Sbのメスバウアースペクトルにどのように反映するかを調べる目的で、ジエチルジチオカルバマト錯体[5)]をとり上げ以下の実験を行った。ここでとり上げた[Sb$(S_2CNEt_2)_3$]は[Bi$(S_2CNEt_2)_3$]と結晶学的に同形であるが[6)]、[As$(S_2CNEt_2)_3$][7)]とは同形でないことが、既に報告され、またそれぞれの分子構造も明らかにされている。

2　実験　試料の合成　[M$(S_2CNEt_2)_3$](M=Sb, Bi)は文献の方法[5)]により、M=Asは類似の方法により合成した。即ちMCl_3と二硫化炭素を石油エーテルに溶かし、ドライアイス－アセトン混合物で－80°Cに冷やしながらジエチルアミンを加え、4時間還流煮沸して得られた錯体を四塩化炭素で再結晶し、一昼夜減圧乾燥した。次にSb(III)錯体とBi(III)錯体又はAs(III)錯体のモル比が10/1, 5/1, 1/1, 1/5および1/10の混合物を、四塩化炭素－クロロホルム(5:1)の混合溶液に溶かし、減圧濃縮で固体を析出させた。これを60°Cで乾燥して試料とした。これらの試料について、融点や粉末X線回折スペクトルの測定を行い、また、金属の蛍光X線分析を行った。

^{121}Sbのメスバウアースペクトルの測定　$Ca^{121m}SnO_3$線源と、上で合成した試料を20Kに冷却して、既報の方法[8)]でメスバウアースペクトルの測定を行った。測定には、Sb(III)錯体をAs(III)錯体で希釈したものでは2~3日、Bi(III)錯体で希釈したものではBi(III)の含量にもより、3日(Sb/Bi=10)から14日(Sb/Bi=1/10)を要した。得られたスペクトルは、トランスミッションインテグラル法により解析した。

3　結果および考察　[$(Sb_{1-x}Bi_x)(S_2CNEt_2)_3$](x=0, 0.09, 0.17, 0.5, 0.83, 0.91, 1)錯体について、融点は[Sb$(S_2CNEt_2)_3$](x=0)の123-125°Cから[Bi$(S_2CNEt_2)_3$](x=1)の183-185°Cまで、途中のxの値において、単調に増大し、しかもその溶融幅は1~3°Cで、かなりシャープであった。また、X線回折パターンのいくつかを図1に示すが、これらは、混晶が得られていることを示している。得

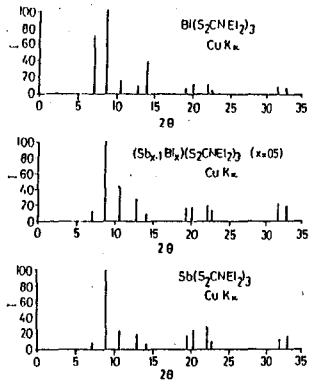
おおやまりゅういち・たかはしまさし・たけだますお

られたメスバウアースペクトルを，図2に示す。上は純Sb(Ⅲ)錯体，ついでSb/Bi＝10/1(x＝0.09)，5/1(x＝0.17)，1/1(x＝0.5)，1/5(x＝0.83)および1/10(x＝0.91)のように，Sb(Ⅲ)錯体が，次第に希釈される順に並べた。xが増大するに伴い，ピークの重心がマイナス側にシフトしていることがわかる。カーブフィッティングにより得られたδとe^2qQの値を図3に示す。xの増大に伴いδは純Sb(Ⅲ)錯体の値から著しく減少している。e^2qQには多少減少する傾向がみられるものの，その変化は少ない。

^{121}Sbのδの減少は，原子核位置のs電子密度の増大，即ち"$5s^2$孤立電子対"のs軌道性の増大（言い換えれば立体化学的活性の減少）を意味している。従って，ここで観測されたδの変化は，Sb(Ⅲ)錯体をBi(Ⅲ)錯体で希釈することにより，孤立電子対の立体化学的活性が減少したことを示している。このように，(1)基本的にはSbS_3^{short}－S_3^{long}E構造[6]をとるSb(Ⅲ)原子周囲の構造が、希釈によりわずかに変化していること，および(2)Sb(Ⅲ)原子がBi(Ⅲ)錯体類似の構造をとったときに予想されるメスバウアーパラメータが得られたことは興味深い。

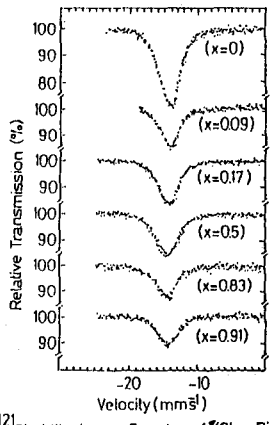
一方，$[(Sb_{1-x}As_x)(S_2CNEt_2)_3]$ (x＝0～1)に関しては融点の溶融幅は3℃で，やはりシャープであったが，xの変化に伴う融点変化の規則性は見い出されなかった。また，メスバウアースペクトルのδは，純Sb(Ⅲ)錯体に比べ，As(Ⅲ)錯体で希釈すると，わずかながら，プラスの方向にシフト，即ち孤立電子対のs軌道性の減少（立体化学的活性の増大）することが認められた。

文献　1)竹田，高橋，第28回放射化学討論会(1984年，10月，神戸)，2)竹田，第34回錯塩化学討論会(1984年，10月，長岡)，3)大山，高橋，竹田，第22回理工学における同位元素研究発表会(1985年，7月，東京)，4)Takeda, Takahashi, Ohyama and Nakai, Internat. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect (1985, 9, Leuven)，5)Manoussakis and Karayannidis, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 71 (1970)，6)Raston and White, J.C.S. Dalton, 791 (1976)，7)Raston and White, J.C.S. Dalton, 2425 (1975)，8)竹田，堀川，保屋野，第21回理工学における同位元素研究発表会(1984年，7月，東京)



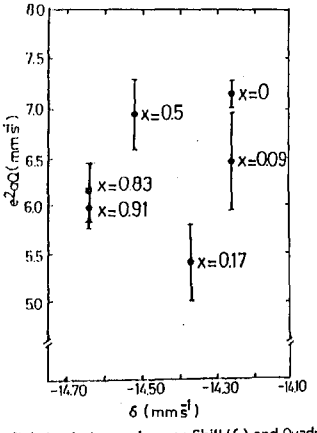
Powder X-ray Diffraction Patterns

図 1



^{121}Sb Mössbauer Spectra of $[(Sb_{x-1}Bi_x)(S_2CNEt_2)_3]$

図 2



Relation between Isomer Shift (δ) and Quadrupole Splitting (e^2qQ) for $[(Sb_{x-1}Bi_x)(S_2CNEt_2)_3]$

図 3

2B02　^{121}Sbメスバウアー分光法によるアンチモン(Ⅲ)錯体の熱分解反応の研究

(東邦大 理)○高橋 正　小島 豊　竹田満洲雄

^{121}Sbメスバウアースペクトルの特色は、異性体シフトがアンチモン原子の酸化数やアンチモン原子周囲の構造に極めて敏感なことである。このため^{121}Sbメスバウアー分光法は、アンチモン原子の酸化還元や構造変化をともなう複雑な反応の研究に有用である。

われわれは、すでに$M_3[Sb(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ (M=K, Rb, Cs) の熱分解反応を、本法を用いて研究した。[1] メスバウアースペクトルから、$C_2O_4^{2-}$が280℃付近で還元的に分解し、真空中ではアンチモン原子が+Ⅲから0になる可能性があることを示した。そこで我々は、アンチモン(Ⅲ)原子のこのような還元がほかの錯体でも起こるかどうかを検討するため、カルボキシル基を配位原子団とする錯体の熱分解反応を、^{121}Sbメスバウアー分光法を用いて研究することにした。今回は、エチレンジアミン四酢酸(H_4edta)と酒石酸(H_4tart)を配位子とするアンチモン(Ⅲ)錯体の熱分解反応について報告する。

[実験] 試料: $[Sb(Hedta)]\cdot 2H_2O$, $M[Sb(edta)]\cdot nH_2O$ (M=Li, n=2; M=Na, n=3) はÖzerとBoguckiの方法[2]により合成した。$K_2[Sb_2(tart)_2]\cdot 3H_2O$ (吐酒石)は、市販品(和光)をそのまま用いた。

測定: 熱分析は、理学電機Thermoflex 8002を用いた。粉末X線回折は、理学電機Geiger-flex RAD-ⅡAにより、CuKα線を用いて測定した。

^{121}Sbメスバウアースペクトルの測定は、既報の方法によりおこなった。線源($Ca^{121m}SnO_3$)と試料(15 mg Sb cm^{-2})を閉サイクル冷凍器で20Kに冷却して、スペクトルを測定した。速度の測定には、レーザー干渉計(Austin Science)を用いた。

[結果と考察] 錯体の熱分析に関しては、いずれの錯体も類似したTG-DTA曲線を示した。一例として、$[Sb(Hedta)]\cdot 2H_2O$のTG-DTA曲線を図1に示した。

空気中、窒素気流中とも、3段階の重量減少がある。第1段階は、結晶水の脱離にともなう吸熱的重量減少である。第2段階の急激な重量減少は、配位子の分解である。EDTA錯体の場合、この反応は窒素気流中では2段階で進行する。いっぽう空気中では、分解反応のほかに、分解生成物と酸素の反応が同時におこることがDTA曲線からわかる。DTAから求めた配位子の分解温度は、$[Sb(Hedta)]$ < $Na[Sb(edta)]$ < 吐酒石 < $Li[Sb(edta)]$ であった。

第2段階の分解生成物の赤外スペクトルを測定したところ、熱分解の雰囲気に関係なく、どの分解生成物にもEDTA分子や$tart^{4-}$の吸収がなく、配位子の分解が確認できた。$M[Sb(edta)]$と吐酒石の熱分解生成物では、1400 cm^{-1}近傍に炭酸イオンの吸収が観測された。

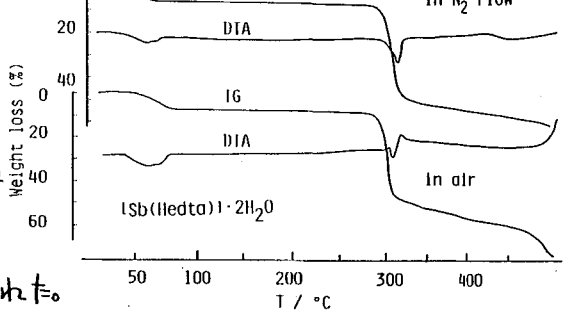


図1 $[Sb(Hedta)]\cdot 2H_2O$のTG-DTA曲線

たかはしまさし・こじまゆたか・たけだますお

分解生成物の色は次のとおりであった；EDTA錯体は空気中で分解すると茶かっ色，窒素気流中では黒色，吐酒石は，空気中，窒素気流中とも黒色であった。

空気中の第3段階は，発熱的重量減少であり，分解生成物は白色に変化した。これに対し，窒素気流中では，連続的に重量が減少した。分解生成物の色は，黒色であった。

熱分析の結果，空気中と窒素気流中とでは，異なる熱分解生成物がえられることがわかった。そこでメスバウアースペクトルは，空気中と真空中で焼成した試料について測定した。錯体のinherentな熱分解反応は，真空中の熱分解生成物に反映されると考えられる。われわれの目的もこれを明らかにすることにあるから，以下の考察は，真空中，320℃の熱分解生成物に限定する。なお空気中，320℃の熱分解生成物のメスバウアースペクトルには，$-11\ mm\,s^{-1}$近傍に二つ以上の化学種からなる混合物と考えられる吸収（EDTA錯体，吐酒石）と$0\ mm\,s^{-1}$付近にSb（V）による吸収（EDTA錯体）が観測された。

$Na[Sb(edta)]\cdot 3H_2O$を例として，図2に熱分解生成物のメスバウアースペクトルを示した。真空中の熱分解生成物には，$-11\ mm\,s^{-1}$近傍の吸収のみが観測された。この吸収は，出発物質とくらべてスペクトルが対称的であり，線幅が狭い。ほかのEDTA錯体，吐酒石の熱分解生成物についても，おなじ形状のスペクトルがえられた。

真空中の熱分解生成物の$-11\ mm\,s^{-1}$近傍の吸収についてtransmission integral法（$\eta=0$を仮定）による解析結果を表に示した。$-10.8\ mm\,s^{-1}$という異性体シフト（δ）の値は，分解生成物がSb(0)とSb(III)の両方の可能性があることを示唆する。しかしSb(III)とすると，ここでえられた四極子結合定数（$e^2q_zQ_g$）の値は，われわれが明らかにしてきたδと$e^2q_zQ_g$の関係を満足しない。したがってSb(0)と考えられる。そこで金属アンチモン粉のメスバウアースペクトルを図2に合せて示した。真空中の熱分解生成物のスペクトルは，金属アンチモンと類似している。パラメータも金属アンチモンのものに近く，これが金属アンチモンである可能性はかなり高い。

表1　熱分解生成物（真空中）のメスバウアーパラメータ（単位は$mm\,s^{-1}$）

	δ ±0.1	e^2qQ ±0.5	2Γ ±0.1
$[Sb(Hedta)]\cdot 2H_2O$	-10.86	2.7	2.9
$Li[Sb(edta)]\cdot 2H_2O$	-10.79	4.1	3.0
$Na[Sb(edta)]\cdot 3H_2O$	-10.79	3.3	2.5
$K_2[Sb_2(tart)_2]\cdot 3H_2O$	-10.74	-0.4	3.1
antimony (powder)	-10.95	0.0	2.6

この点を確認するため，$M[Sb(edta)]$の真空中の熱分解生成物の粉末X線回折を測定した。図3に示したように，熱分解生成物は，金属アンチモンと同一の回折線を示した。これにより，熱分解生成物中に金属アンチモンが含まれることが確認できた。$[Sb(Hedta)]$，吐酒石の熱分解生成物についても，メスバウアースペクトルから判断して，金属アンチモンが生成していると考えるのが合理的である。

以上のように，カルボキシル基をもつ配位子のアンチモン（III）錯体の真空中の熱分解において，金属アンチモンが生成することが明らかとなった。

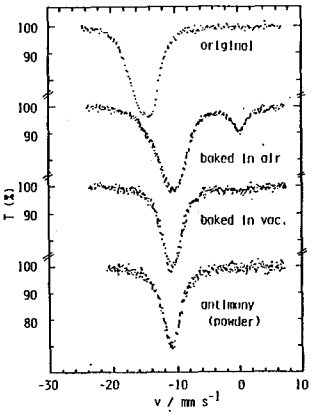


図2　熱分解生成物（真空中）のメスバウアースペクトル（$Na[Sb(edta)]\cdot 3H_2O$）

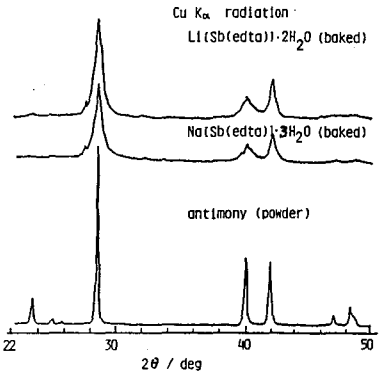


図3　熱分解生成物（真空中）の粉末X線回折パターン

文献（1）高橋ほか，第22回理工学，3a-II-11（1985）；（2）J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 4143 (1971).

2B03　ヒステリシスを有するスピンクロスオーバー鉄(III)錯体の合成と性質

（九大 理）○前田 米蔵，北崎 賢次，大塩 覺紀，
高島 良正

目的：　下記に示す化合物 $[Fe(gns)_2]NCS$ は298Kで再結晶するとスピンクロスオーバー錯体が得られる。この錯体の磁化率の温度変化を測定すると、有効磁気モーメントに70Kの温度ヒステリシスを示す化合物が得られた。一方、この錯体を280Kで再結晶すると低スピン化合物が得られる。しかし、この化合物はしだいに高スピン化合物に変化していく。時間アニーリング（等温で）によってできた高スピン化合物はスピンクロスオーバーの性質を示す。以上の現象についてどんな変化が起っているかを明らかにする。

錯体の合成：　$[Fe(gns)_2]NCS$ は8-アミノキノリンとサリチルアルデヒドの縮合 Schiff-base を配位子とした錯体で，Collins[1] の文献に従って合成した。再結晶するときのメタノール溶媒の温度を変えることにより2つの異性体を作りわけることができる。

結果：298Kで再結晶したサンプル（サンプルAとする）の有効磁気モーメントの温度変化を測定し，$\mu_{eff}^2=(1-x)\mu_L^2+x\mu_H^2$（$x$は高スピンアイソマーの割合，$\mu_L$, μ_H はそれぞれ低スピン，高スピンアイソマーの有効磁気モーメント）の関係式を利用して求めたx(=F(HS))とメスバウアー吸収面積より求めたF(HS)の値を図1に示す。メスバウアースペクトルの温度変化を図2に示す。これらの図よりサンプルAはスピンクロスオーバー錯体でありヒステリシスが70Kあることが明らかとなった。

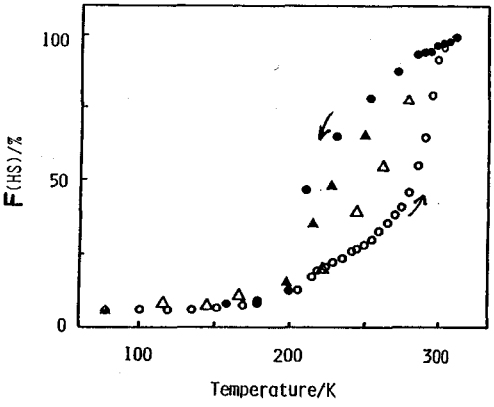


図1. 磁化率およびメスバウアースペクトルより求めた高スピンアイソマーの割合の温度変化
（△，▲はメスバウアーより，○●は磁化率より）

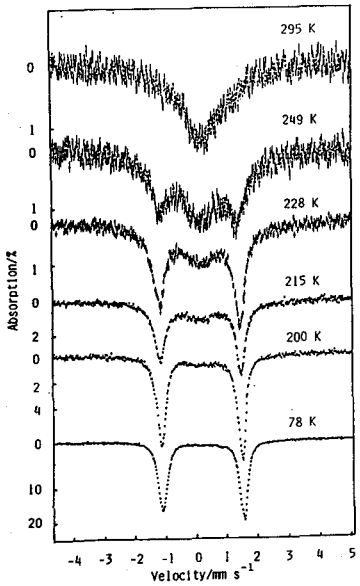


図2. サンプルAのメスバウアースペクトルの温度変化。測定は降温過程でおこなった。

280Kで再結晶したサンプル（サンプルBとする）のF(HS)を同様にして求めた。その結果を図3に示してあるが、高スピンアイソマーの割合が時間とともに増大していく様子がわかる。また図3では，サンプルBを調製後3日，5日，14日経過したあと

まえだ よねぞう，きたざき けんじ，おおしお ひろき，たかしま よしまさ

の有効磁気モーメントを測定し F(HS)を求めた結果の温度変化を示してある。この図より再結晶直後は低スピン状態にあるが日時の経過とともに高スピンアイソマーが生成し高スピンアイソマーはスピンクロスオーバーの性質を示すことがわかる。サンプルAで見られた70Kのヒステリシスはサンプル B の調製直後にも見られることは注目すべきであろう。

図4にサンプルBの粉末X線回折パターンの経時変化を示す。サンプルAとサンプルBは明らかに結晶型が異なり，サンプルBは不安定相にありサンプルAの結晶相にしだいに転移していく様子がわかる。

図4の(d)はサンプルBをめのう乳鉢ですりつぶした試料の回折パターンであるがピークがブロードになり結晶性が悪くなっているものと推察される。このときサンプルの色もグリーンからブルーに変化し低スピンから高スピン状態に変化したことがわかる。

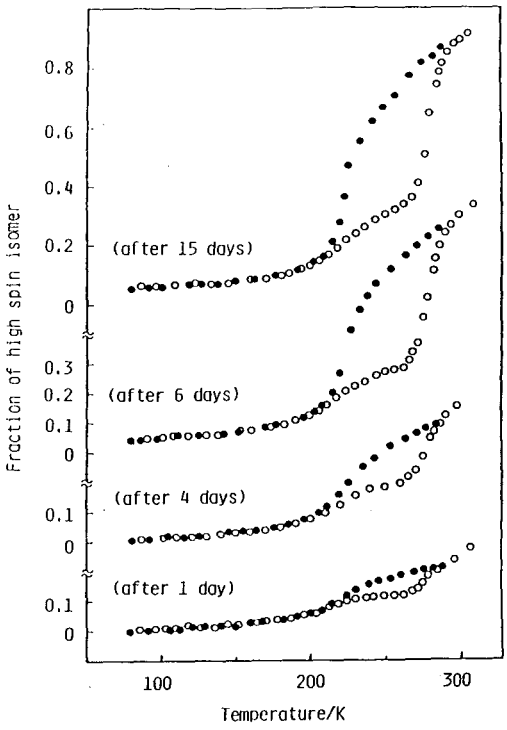
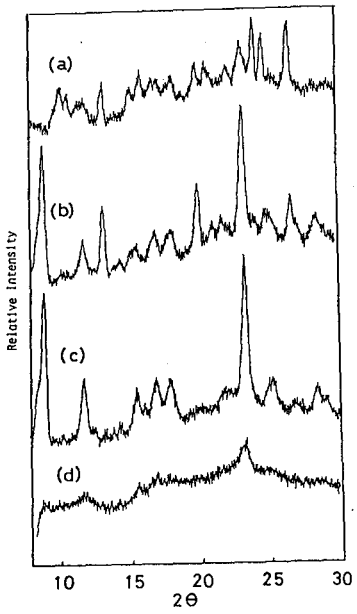


図3 Temperature dependences of the fraction of high-spin isomer for $[Fe(qns)_2]NCS$
(●): decreasing temp, (○): increasing temp



結論:

サンプルA の低スピン状態でのX線データがないので，サンプルAの低温相とサンプルBの低スピンアイソマーの結晶相が同一かどうかは不明である。

サンプルの結晶型は再結晶するときの温度によって決まる。70Kほどの温度ヒステリシスは確かに存在するが，その他に転移反応の速度が関係しているようである。

図4. サンプルBの粉末X線回折パターンの経時変化
(a): 試料調製直後，(b) 1日後，(c) 3日後
(d) サンプルBをめのう乳鉢ですりつぶしたもの

1) R.C. Dickinson, W.A. Baker, Jr, and R.C. Collins, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1531(1977)

2B04　低温における散乱電子メスバウアー分光法の光化学反応への応用

（東大理）○佐藤春雄　富永 健

〈序〉 メスバウアー分光法は，鉄やスズ化合物の光化学反応による酸化状態および構造の変化を追跡できる一つの有用な手段である[1]。しかし固相における光化学反応では，反応は光の透過しやすい表層より起こるため，試料全体の情報を与えるγ線吸収メスバウアー分光法より，試料表面を状態分析できる散乱電子メスバウアー分光法および断層分析内部転換電子メスバウアー分光法がより有効である[2,3]。また室温における光照射では光反応初期過程に続いて二次反応が起こる可能性があり反応を複雑にする。低温において光照射そして生成物の測定を行えば，光反応の初期過程の生成物を観測できる可能性がある。

以上の観点から我々は低温において光化学反応を研究するための散乱電子メスバウアースペクトル測定用システムの開発を試みた。我々は既にHe−CO混合ガスを用いた低温用比例計数管の開発[4]およびセラミック半導体二次電子増倍管を用いた20Kでの散乱電子メスバウアースペクトルの測定[5]について報告した。本報ではHe−COガスを用いた低温用比例計数管およびクライオスタットの光化学反応研究用への改良について報告する。また低温における散乱電子メスバウアー分光法の光化学反応への応用を試みた。

〈実験〉 後述の改良した検出器を用いAustin S-600型およびElscint MDF-N-5型メスバウアースペクトロメーターにより測定した。線源は15mCi $^{57}Co/Rh$ を使用し，試料には ^{57}Fe 濃縮310μm箔および $K_3[^{57}Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ を使用した。

〈結果および考察〉 **1. He−CO低温用比例計数管の改良**

図1に比例計数管およびクライオスタットの全体図を示す。図2および図3は比例計数管の背面図と側断面図である。

比例計数管は箱型（40×30×18mm）のアルミ製で11.5mmφのγ線入射窓を持ち，アノードは0.02mmφのタングステン線を入射側の壁より6mm離しアクリル支持棒で固定した。アクリル棒の弾力により，77.3Kにおいてもアノードはたるまなかった。

次に本実験における検出器の改良点を述べる。

a. 試料を低温において直接光照射可能に改良

可視光が透過するようにクライオスタットの外側の窓（図1−A）は1.8mm厚の透明アクリル板をバイトンOリングで固定した。また低温（77.3K）になる内側の窓（図1−B）は100μm厚の透明テトロンフィルムをインジウム線がスケットを使用して固定した。比例計数管の窓は0.02mmφのタングステン線をテトロンフィルム上に1mm間隔で平行に張り使用した（図1−C，図2）。

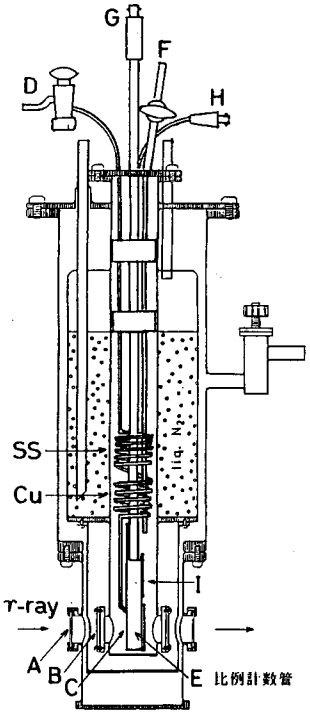


図1　比例計数管およびクライオスタットの全体図

さとうはるお・とみながたけし

b. 計数ガス封入式よりガスフロー式への変更

計数ガス封入式では液体窒素の減少すなわち液面の低下により，計数管位置におけるガス濃度が増加しガス増幅率が低下するため，長時間の測定が困難であった。計数ガスフロー式では計数ガスは図1-Dより導入され，ステンレス管および銅管によって冷却され比例計数管（図1-E）を通り図1-Fより排出される。計数ガスは液体窒素の量によらず常に1気圧であり，ガス増幅率は一定で長時間の安定した測定が可能である。

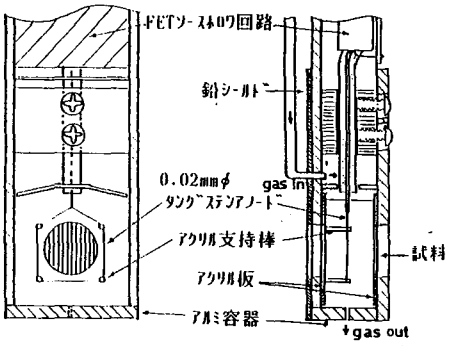


図2　比例計数管の背面図　　図3　比例計数管の側断面図

c. 信号および高圧ケーブルの材質とその接続方法およびコネクタの位置の変更

高圧，信号，電源ケーブルは温度勾配のある部分にステンレス線を使用し，両側に銅線を銀ロウ付けしたものをテフロン管で絶縁した。信号ケーブルはアルミ蒸着マイラーでシールドした。高圧および信号ケーブルの接続にはBNC-HVコネクタを使用し，クライオスタットの上面フランジより10cm以上離して固定した（図1-G,H）。この改良により高圧が3000Vでも放電せずノイズが低減した。

d. FETソースフォロワインピーダンス変換回路の採用

比例計数器のアノードは高インピーダンスであり，長いシールド線を使用するとその容量のため信号パルスの減衰が著しくノイズとの弁別が困難になる。この観点からインピーダンス変換回路を検出器の直上に設置した（図1-I）。金属酸化物電界効果トランジスタ（MOS FET），金属皮膜抵抗およびフィルムコンデンサを使用した回路（図4）は77.3Kにおいても動作しS/N比が向上した。

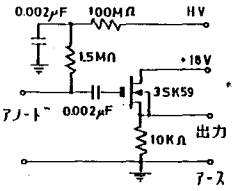


図4　FETソースホロワ回路

2. 改良型He-CO低温用比例計数管による測定とその光化学反応への応用の試み

改良型検出器において，He-COガス流量20ml/minでHV 2700Vで使用した結果77.3Kで長時間安定したPHAスペクトルが得られた。^{57}Fe濃縮310SS箔では77.3Kで図5-aのような良好なスペクトルが得られた。散乱法では表層の鉄原子を観測するため吸収法（図5-b）に比較し試料の有効厚みが小さく半値幅は半分である。$K_3[^{57}Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$は単位体積における^{57}Fe原子が少なく計数率は15000cpmであった。出発物質のメスバウアースペクトルは得られたが，超高圧水銀灯で15秒照射した試料では解析可能なスペクトルは得られなかった。現在長時間の測定および計数率向上のための改良を検討中である。

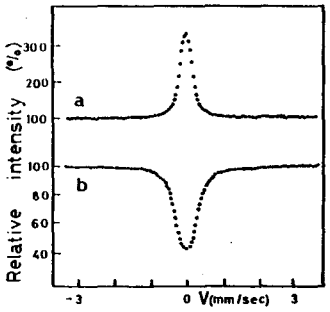


図5　310SSのメスバウアースペクトル
a　散乱法　　b　吸収法

〈文献〉

1) H. Sato and T. Tominaga, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1402 (1979)
2) T. Tominaga and H. Sato, Radiochem. Radioanal. Lett., 33, 53 (1978)
3) M. Matsuo, H. Sato and T. Tominaga, Radiochim. Acta, 35, 227 (1984)
4) H. Sato, S. Shirai, M. Matsuo and T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., 54, 273 (1982)
5) H. Sato, Y. Yamada, M. Matsuo and T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., 54, 261 (1982)

2B05　マトリックス単離した化学種のメスバウアー分光法による研究
（第6報）種々のマトリックス中での鉄ペンタカルボニルの光化学

（東大理）○山田康洋・佐藤春雄・富永　健

1、　低温マトリックス単離した化学種のメスバウアースペクトルからは、電子状態・構造・分散状態に関する情報が得られ、不安定化学種や、低温における反応・合成の研究に重要な知見を与える。我々は、低温における無機化合物の光化学反応の解明や、新しい不安定化合物の合成を目的として、マトリックス単離した化学種のメスバウアー測定装置を試作し、すでにβ－ジケトナト鉄錯体のマトリックス中での光化学反応や、拡散・凝集による分散状態の変化について報告した。[1] また、鉄ペンタカルボニル$Fe(CO)_5$のN_2マトリックス中での紫外光による光分解およびN_2やC_2H_4との反応について調べ、$Fe(CO)_4$, $Fe_2(CO)_8$などの不安定化学種や、$Fe(CO)_4N_2$, $Fe(CO)_4(C_2H_4)$などの生成物のメスバウアースペクトルを測定した。[2] 本報では、^{57}Fe濃縮した$Fe(CO)_5$を用いて、種々なマトリックス（N_2, Ar, SF_6, CH_4）中で光照射し、新しい反応生成物を見出したので報告する。

2、　^{57}Fe濃縮した$Fe(CO)_5$は文献により、$^{57}Fe(OH)_3$をAl_2O_3, CuOと共に水素還元した後COと高温高圧（200℃, 300気圧）で反応させて合成した。0℃に冷却した$Fe(CO)_5$をノズルから導入し、別のノズルから導入したマトリックスガス（N_2, Ar, SF_6, CH_4）と混合後、閉サイクルHe小型冷凍機により20Kに冷却したアルミニウム板上に捕集し、マトリックス単離試料を調製した。光源には超高圧水銀灯を用い、フィルターにより250～410nmの光を石英ガラス窓を通して試料を照射した。アクリル樹脂窓を通して透過法によりメスバウアースペクトルを測定し、ローレンツ関数の線型結合として解析した。

3、　20KのN_2マトリックス中に単離した$Fe(CO)_5$に紫外光照射した試料のメスバウアースペクトルを図1に示す。混合比$Fe(CO)_5$:N_2=1:530で毎分3.5×10^{-4}molを導入し生成した試料に紫外光（0.045mW）を15分間照射したものが図1aである。すでに報告した不安定化学種$Fe(CO)_4$, $Fe_2(CO)_8$[2]の他にダブレットを示す新しい化学種が2種（A: δ=0.07mm/s, ΔE_Q=1.78mm/s, B: δ=0.13mm/s, ΔE_Q=1.14mm/s）見出された。さらに15分間光照射すると、Aの吸収が顕著に増大する。（図1b）この試料を30Kに昇温し、6時間アニーリングした後ふたたび20Kで測定したものが図1cである。アニーリングによって$Fe(CO)_4$, Aは減少し、Bと$Fe(CO)_5$が増大する。$Fe(CO)_4$はアニーリングにより、解離したCOと再

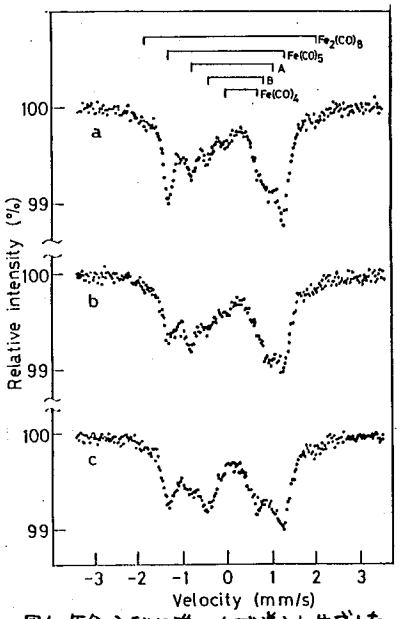


図1. 毎分3.5×10^{-4}molで導入し生成したN_2マトリックス中の$Fe(CO)_5$のメスバウアースペクトル（20K, $Fe(CO)_5$:N_2=1:530）
a. 250～410nm（0.045mW）の光を15分間照射, b. 30分間照射, c. 30Kで6hrアニーリングした試料

やまだやすひろ・さとうはるお・とみながたけし

結合し、$Fe(CO)_5$ となることをすでに報告したが、同様にAとCOの再結合でBが生成すると考えられる。

同じ混合比（$Fe(CO)_5$：N_2＝1：540）で導入速度を遅く（毎分 1.0×10^{-4} mol）して試料を生成し、光照射を30分間行なって得たスペクトルを図2aに示す。$Fe(CO)_4$, $Fe_2(CO)_8$ は現われず、A，Bのみが生成する。導入速度が速い場合には、一般にマトリックスは失透しやすく、分散状態は均一でないと考えられる。また、高濃度（混合比 $Fe(CO)_5$：N_2＝1：140）の試料を同じ速度（毎分 1.0×10^{-4} mol）で導入し、同じ条件で光照射しても $Fe(CO)_4$, $Fe_2(CO)_8$ は見られず、A，Bの生成量は低濃度に比べて少なくなる。光反応生成物の収率は、マトリックス中の $Fe(CO)_5$ の濃度だけでなく、マトリックスガスの導入速度（マトリックス生成速度）によっても影響を受けることが明らかとなった。これらの試料を30Kで6時間程度アニーリングすると、Aの減少とBの増大が見られるが、さらに5日間アニーリングを行なってもBは減少せず安定である。他のマトリックス中（Ar, SF_6, CH_4）でもA，Bは生成するのでマトリックス（N_2）との反応生成物ではないと考えられ、A，Bはそれぞれ $Fe(CO)_{n-1}$, $Fe(CO)_n$（n＝2 or 3）と推定される。

20KのAr, SF_6, CH_4 マトリックス中の $Fe(CO)_5$ に紫外光照射を行なって得られたメスバウアースペクトルを図3に示す。Ar, SF_6 ではγ線の透過率が小さいので、天然同位体存在比の鉄の $Fe(CO)_5$ では、メスバウアースペクトルの測定は困難であるが、^{57}Fe濃縮した $Fe(CO)_5$ を使用することにより良好なスペクトルが得られた。これらのマトリックス中でも、N_2マトリックス中での光反応と同様な化学種（$Fe(CO)_4$, $Fe_2(CO)_8$, A，B）が生成した。さらに濃度，導入速度などの条件をかえて検討中である。

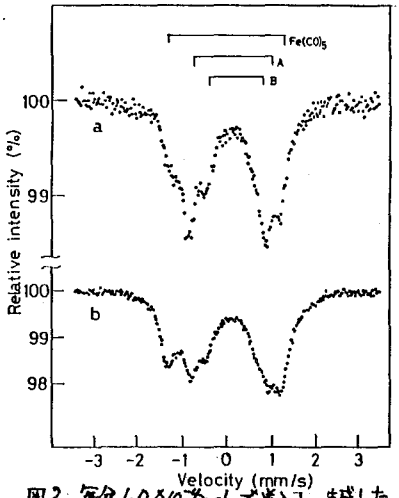


図2. 毎分 1.0×10^{-4} mol で導入し、生成した N_2マトリックス中の $Fe(CO)_5$（20K）
a. $Fe(CO)_5$：N_2＝1：540　30分間光照射
b. $Fe(CO)_5$：N_2＝1：140　30分間光照射

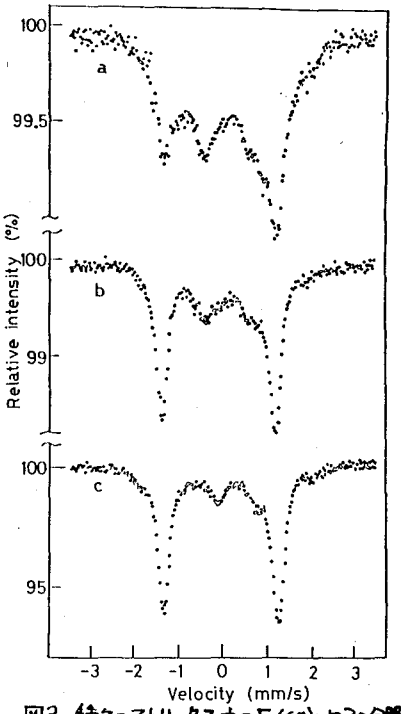


図3. 種々のマトリックス中の $Fe(CO)_5$ に30分間紫外光照射した試料（20K）
a. $Fe(CO)_5$：Ar＝1：310
b. $Fe(CO)_5$：SF_6＝1：170
c. $Fe(CO)_5$：CH_4＝1：430

1) Y. Yamada, Y. Minai, H. Sato, T. Tominaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 87, 359 (1984)
2) Y. Yamada, Y. Minai, H. Sato, T. Tominaga, ibid., in press

2B06　レーザー光CVDにより生成した鉄化合物のメスバウアースペクトル

（東大理）○武脇隆彦，加藤修司，巻出義紘，富永健

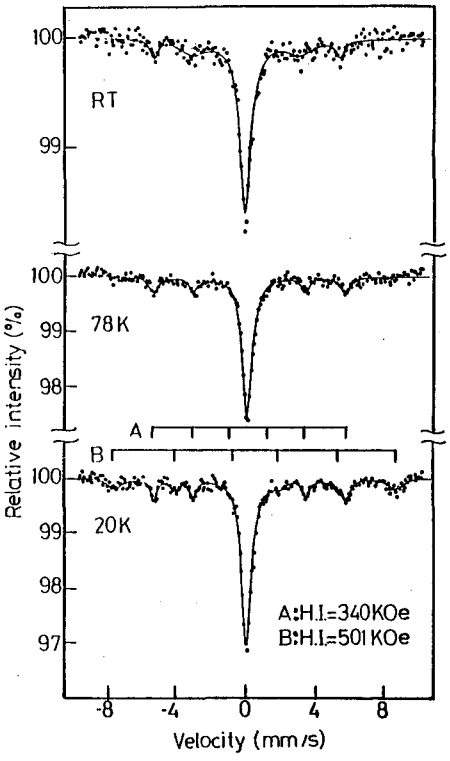
〔はじめに〕　気相にある有機金属化合物を光分解し、固体を析出させるCVD（Chemical Vapor Deposition）では、励起の方法（照射波長、強度、パルス幅、照射ジオメトリー）や試料の組成、圧力を変える事により、異なる反応、あるいは異なる生成物が得られる可能性がある。我々は気相にある鉄化合物をレーザーあるいは水銀灯で照射し、生成する固体をメスバウアー分光法、顕微鏡観察、赤外、紫外可視分光法、X線回折などで分析し、そのキャラクタリゼーションを試みている。蒸気圧の高い鉄ペンタカルボニル $Fe(CO)_5$ の超高圧水銀灯の紫外光（250－400 nm）による光分解では $Fe_2(CO)_9$ や $Fe_3(CO)_{12}$ が生成する事を確認した。アルゴンイオンレーザー（514 nm）を石英板上に集光照射すると、$Fe(CO)_5$ から金属光沢をもった針状の金属鉄を析出させる事ができた。CO_2 レーザー発振域（9－11 μm）における $Fe(CO)_5$ の赤外吸収は極めて弱く、パルス発振の CO_2 レーザーによる赤外多光子解離は起きなかった。しかし、レーザー強度を上げると、ブレイクダウン（誘電破壊）が起き反応した。本報告では、種々の照射条件下、このブレイクダウンによる $Fe(CO)_5$ の反応を追跡し、生成物を主としてメスバウアー分光法で同定、キャラクタリゼーションを行った結果を中心に報告する。

〔実験方法〕

真空ラインにより精製した $Fe(CO)_5$ を Pyrex ガラス製照射用十字型セル（10 cm × 5 cm）に 15－20 torr 導入した。TEA CO_2 レーザー（Lumonics 103）からのパルス光（パルスエネルギー 0.5 J、パルス幅 100 ns、繰返し速度 0.5 Hz）を BaF_2 レンズ（焦点距離 7.5 cm）で集光し、KBr 窓を通してセル中央部に照射した。二成分系の場合には照射セルに予め $Fe(CO)_5$ を導入し、次いで O_2、Ar、NH_3、SiF_4 などを 10－40 torr 導入し混合した後に光照射した。赤外分光光度計でセル中の $Fe(CO)_5$ の残存量をモニターした。析出した生成物はグローブボックス中の窒素雰囲気下で取扱い、メスバウアー、X線回折、顕微鏡観察用の試料を調製し、分析した。

〔結果と考察〕

$Fe(CO)_5$　$Fe(CO)_5$ 15 torr を、集光した CO_2 レーザーパルス光（10P(20) 944 cm^{-1}、焦点強度 約 800 J/cm^2）で 100 パルス照射し、残ったガス（主として CO）

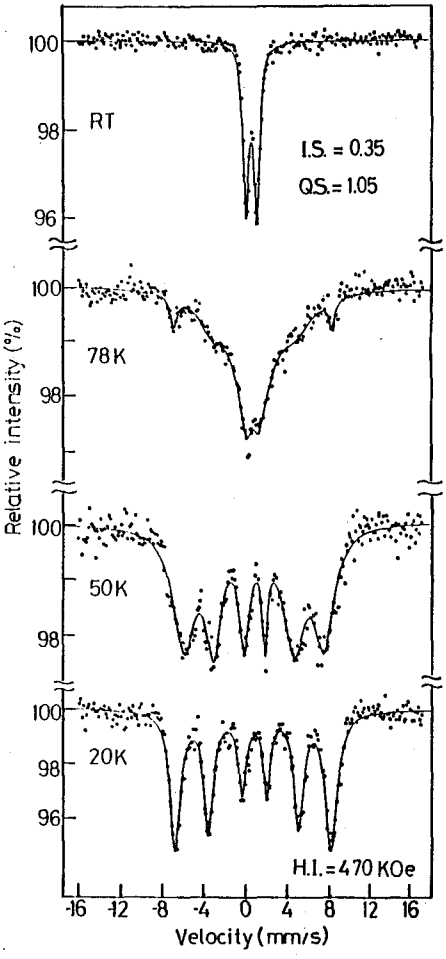


（図1）$Fe(CO)_5$ のブレイクダウンにより生成した鉄化合物のメスバウアースペクトル

○たけわきたかひこ，かとうしゅうじ，まきでよしひろ，とみながたけし

の排気、$Fe(CO)_5$の再導入、照射を繰返した。焦点付近がブレイクダウンにより青白く発光し、生成した微粒子がセル内を飛散するのが観測された。100パルス照射により$Fe(CO)_5$は80%程度分解した。析出した生成物はメスバウアー分光法、X線回折法（試料をガラスキャピラリーに封入）により、金属鉄である事を確めた。そのメスバウアースペクトルを図1に示す。超常磁性による0mm/s付近のシングルピークは20Kにおいても強度がほとんど変らず、生成した金属鉄は超微粒子である事がわかった。その直径は数十Å程度と推定される。さらに室温でも磁気分裂を示す鉄（内部磁場 340KOe）も少量生成しており、また、20Kのスペクトルからカルボニルの酸素に由来する酸化鉄（内部磁場 501KOe）も生成している事がわかった。一方、CO_2レーザー発振域に強い吸収をもつSiF_4を増感剤として混合し、9P(36), 1032 cm^{-1}の平行光で照射した結果、類似のメスバウアースペクトルが得られ、同様に金属鉄微粒子が生成する事がわかった。

<u>$Fe(CO)_5/O_2$ 混合系</u>　$Fe(CO)_5$ 15torr に O_2 30torr を混合し、10P(20), 944 cm^{-1}で集光照射すると、連鎖反応的に$Fe(CO)_5$が分解した。その後$Fe(CO)_5$が完全に消失するまで照射を続け、さらに$Fe(CO)_5$とO_2導入および照射を繰返した。この場合、圧力やレーザー光強度、セルの管壁の状態により、γ-Fe_2O_3が生成する場合と、より激しい反応でセル全体が黄色く発光してFe_3O_4が生成する場合とがあった。前者の場合のメスバウアースペクトルを図2に示す。室温では超常磁性によるダブレットのみが観測され、78Kで磁気分裂があらわれはじめた。20Kにおいては左右対称な6本ピークとなり、生成したものが数十Åのγ-Fe_2O_3の超微粒子である事がわかった。20Kにおけるその内部磁場470KOeは通常のγ-Fe_2O_3に比べて少し小さい事、また50Kのスペクトルが特異な緩和を示している事は、生成した酸化鉄が超微粒子である事や、粒度分布や異方性エネルギーの効果があらわれていると思われる。一方、激しい反応で、Fe_3O_4が生成した場合のメスバウアースペクトルは常温でも磁気分裂を示す成分と超常磁性のダブレットが見られ、78Kにおいては後者もほぼ完全に磁気分裂した。これらの結果からFe_3O_4の粒度はγ-Fe_2O_3の生成時に比べて大きくかつ種々の粒度のものが生成していることがわかった。



（図2）$Fe(CO)_5$とO_2の混合系のCO_2レーザー照射により生成した鉄化合物のメスバウアースペクトル

2B07　メスバウアー分光法による酸化鉄のスズによる還元の研究

(広島大理)　○市坂純雄　勝村昌史
(京大原子炉)　酒井宏　前田豊

1　我々はこれ迄にα-Fe_2O_3に8.1 mol%迄のスズを加えて真空の石英アンプルに封入し加熱反応させた後急冷した試料の^{119}Snメスバウアースペクトルを測定し，酸化鉄中におけるスズの存在状態を観測した。その結果，スズはSn^{4+}としてα-Fe_2O_3中の酸素原子の間の格子間位置を占めFe^{3+}の超微細磁場を受けて磁気分裂を示すが，スズの添加量によって超微細磁場は変化し，また，加熱温度によっても反磁性の酸化スズの相に分離することを見出した。[1-3]　本研究ではこれらスズを導入した酸化鉄試料の^{57}Feメスバウアースペクトルを測定し，酸化鉄ホストマトリックスがスズの導入によってどのように変化しているかを観測したので報告する。

2　スズを導入した酸化鉄試料の調製法は既報の通りである。[1,2]　即ち，新しく調製した塩化スズ(II)をエタノールに溶解し，酸化鉄の粉末を加えて超音波によって分散させ，水素化ホウ素ナトリウムを加えてスズを粒子表面に還元析出させしめる。エタノールを除き粉末をよく洗滌した後石英アンプルに真空熔封し，5時間加熱後急冷して試料を得た。メスバウアースペクトルの測定はロジウムマトリックス中の^{57}Co線源は室温で，試料吸収体は室温または液体窒素，液体ヘリウムで冷却して行った。

3　Fig. 1に2.7 mol%スズを導入した酸化鉄のスペクトルを示す。(a)は原料の酸化鉄のスペクトルであるが吸収線の面積比で24%の鉄が硝酸による溶解の際未反応で残っていることがわかった。(b)はスズ導入後の室温におけるスペクトルで1種の6重線であり，パラメーターの値を表1に示す。(c)は同じく77Kにおけるスペクトルで2種の6重線の重なりであった。このスペクトルのパラメーターの値の算出は困難であり大凡の値を表1に示す。^{119}Snのメスバウアースペクトルからこの試料中ではスズはSn^{4+}として存在し123 kOe(室温)の超微細磁場を受けて磁気分裂を示しα-Fe_2O_3中の格子間位置に存在するものと推定されたが，表1の^{57}Feの室温のパラメーターの値もα-Fe_2O_3の値とほぼ一致する。一方，77Kにおけるスペクト

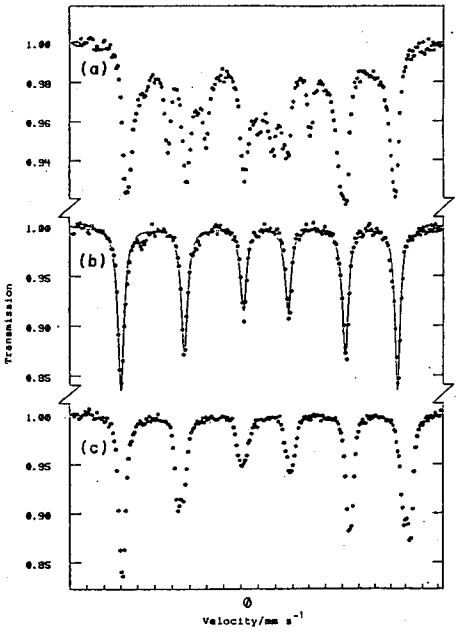


図1. 2.7 mol%のスズを導入した酸化鉄のメスバウアースペクトル：(a) 酸化鉄，293 K；(b) 293 K；(c) 77 K.

いちばすみお・かつむらまさふみ・さかいひろし・まえだゆたか

ルは2種の重なりとなることから，鉄原子は α-Fe_2O_3 と侵入型固溶体を生じて酸素原子の間の格子間位置の八面体穴を占め，室温では伝導電子は完全にスピン分極した d-バンド中を移動しているが，液体窒素温度では電子は α-Fe_2O_3 の Fe^{3+} と格子間位置の鉄原子とに局在化して2種の Fe 原子が区別されるようになるものと思われる。

5.4 mol% のスズを導入した場合にはスズは Sn^{4+} で 210 kOe の超微細磁場を受けてマグネタイト，Fe_3O_4，中に存在することが推定されたが表1の ^{57}Fe のパラメーターの値はこの予測と一致して Fe_3O_4 の値とよく一致する。したがって導入されるスズの量が増すとホストの酸化鉄は Fe_3O_4 に還元され，スズ原子は鉄原子と共に Fe_3O_4 の酸素原子の間の八面体穴を占めるものと思われる。

8.1 mol% のスズを導入した場合のスペクトルを図2に示す。(a) は室温におけるスペクトルで $Fe_{1-x}O$，Fe_3O_4 およびクロロ鉄(II)酸塩のスペクトルの重なりと考えられる。液体窒素温度のスペクトル (b) および液体ヘリウムの (c) は共に複雑であり，Wüstite，$Fe_{1-x}O$，が

$$[Fe^{2+}]^{octa}_{1-3x}[Fe^{3+}]^{octa}_{2x-t}(Fe^{3+})^{tetra}_{t}[\square]^{octa}_{x+t}O^{2-}$$

と書かれる構造に対応するものと思われる。クロロ鉄(II)酸塩は $SnCl_2$ を $NaBH_4$ で還元する際に生じた残存 NaCl が反応して生じたものと思われる。

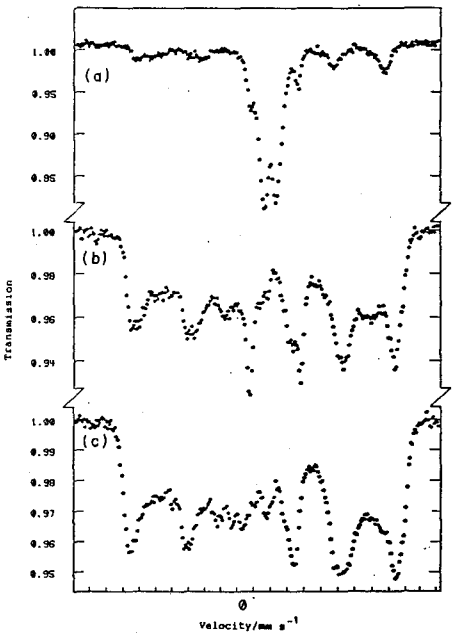


図2. 8.1 mol% のスズを導入した酸化鉄のメスバウアースペクトル：(a) 293K；(b) 77K；(c) 4K.

表1. スズを導入した酸化鉄の ^{57}Fe メスバウアーパラメーター

Sn doped (%) and heating temperature (K)	T / K	δ / mm s^{-1}	Δ / mm s^{-1}	H / kOe
2.7% at 973	297	0.329	-0.353	514
	77	0.503	0.344	533
		1.015	-1.024	514
5.4% at 973	297	1.116	2.989	
		0.421	0.016	492
		0.616	0.037	450
	77	0.306	0.15	522
		0.704	0.006	482

文献

1) S. Ichiba and T. Yamaguchi, Chem. Lett., 1984, 1681.
2) 市坡純雄，山口知晴，第28回放射化学討論会講演予稿集 1C13 (1984).
3) 市坡純雄，勝村昌史，日本化学会第50春季年会講演予稿集 I 2H30 (1985).

2B08　リン酸スズ－アルキルアミン層間化合物のメスバウアー分光学的研究

（都立大、理）○中居進治　片田元己　佐野博敏

1、イオン交換体である結晶性リン酸スズ $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$（α-SnP）は、層状構造を有し、その層間に極性の大きいアミンなどの化合物の入った層間化合物を形成することが知られている。[1,2] 層間内のアミンは、ホストのリン酸上の水素原子とアミノ基で結合して、アンモニウムイオンと類似の形となり、モノアミンでは2層構造が形成されている。我々は長さの異なる直鎖アルキルアミンの入った、異なった層間距離を有するリン酸スズ－アルキルアミン層間化合物を合成し、^{119}Sn のメスバウアースペクトルの温度変化を行い、種々の知見を得たので報告する。

2、結晶性リン酸スズおよびリン酸スズ－アルキルアミン層間化合物は文献記載の方法をもとに合成し、粉末X線回折により同定した。[1] 層間距離は、002面から与えられる面間隔より求めた。その値を表1に示す。メスバウアースペクトルの測定は、$Ca^{119m}SnO_3$ を線源として常法により行った。異性体シフトの値は $BaSnO_3$ 基準で示してある。

層間化合物	層間距離Å
α-SnP	7.9
α-SnP + n-Butylamine	19.5
α-SnP + n-Heptylamine	26.6
α-SnP + n-Octylamine	28.9
α-SnP + n-Dodecylamine	39.6

表1. リン酸スズ－アルキルアミン層間化合物の層間距離

3、得られたスペクトルの代表的な例を図1に示す。結晶性リン酸スズ中のスズ原子は酸素原子と結合した6配位構造をとっていると考えられ、このことは異性体シフトの値からも支持される。さらに異性体シフトの値が負になっていることより、かなりイオン結合性が強いものと考えられる。また、結晶性リン酸スズとリン酸スズ－アルキルアミン層間化合物で異性体シフトの値を比較すると、後者の方がわずかに大きい値を示している。このことは、アミンが挿入されることにより Sn－O 結合のイオン結合性が弱められ、即ち層間化合物においてホストのリン酸中のスズは電子受容体として働き、ゲストのアミンは電子供与体として作用していることを意味している。

格子力学的挙動についての知見を得るために行った温度変化による測定の結果を図2，3に示す。メスバウアースペクトルの面積強度Aの温度依存性は、試料の厚みが薄い場合デバイ模型との関連から次式で表わされる。

$$\frac{d\ln A}{dT} = \frac{-3E_\gamma^2}{Mc^2k\theta^2}$$

ここで、E_γ はメスバウアー遷移エネルギー，M は有効質量，k はボルツマン定数，c は光速，θ はデバイ温度であり、上式からデバイ模型として扱える物質では

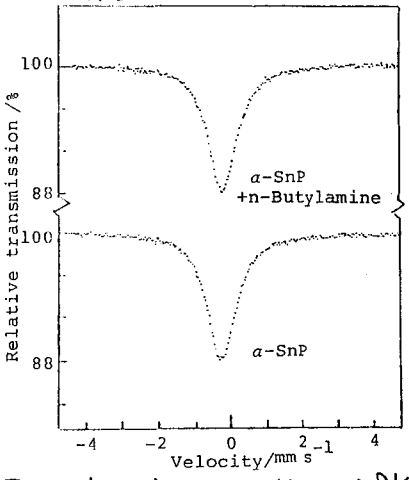


図1、メスバウアースペクトル、78K

なかいしんじ・かただもとみ・さのひろとし

温度と面積強度の対数が直線関係となることを意味している。図2において、直線関係をもつものは結晶性リン酸スズだけであり、アルキルアミンを挿入することによってもはやデバイ模型として扱えなくなってくることを示唆している。また、n-ドデシルアミンを除くn-ブチルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミンの長さが異なる3種類のアルキルアミンの入った化合物においては、78Kから300Kの温度範囲内で面積強度の急激な変化がみられた。その開始温度はアルキル鎖が長くなるにつれて高温側にシフトし、面積強度の変化量も増加する傾向が見られた。ドデシルアミンを挿入した層間化合物の場合、オクチルアミンなどに見られた曲線は得られなかったが、300K以上の温度範囲でこの現象が生じて同様な変化が起こることが期待される。

異性体シフトの温度依存性は、図3に示すように試料の差による変化は特になく、面積強度の温度依存性のみに変化が観測された。このことは、既にのべたように、層間に挿入されたアルキルアミンの構造、すなわち二重層を形成していることと密接に関係しているものと推測される。78Kから300Kまでの示差走査熱量測定では、一次転位などの大きな潜熱を伴う変化を観測することはできなかった。今後さらに、X線粉末写真回折を低温部で測定することなどにより、この現象を詳しく解析する予定である。

層間化合物	IS mm/s
α-SnP	-0.30
α-SnP + n-Butylamine	-0.25
α-SnP + n-Heptylamine	-0.24
α-SnP + n-Octylamine	-0.23
α-SnP + n-Dodecylamine	-0.24

表2、メスバウアーパラメーター .78K

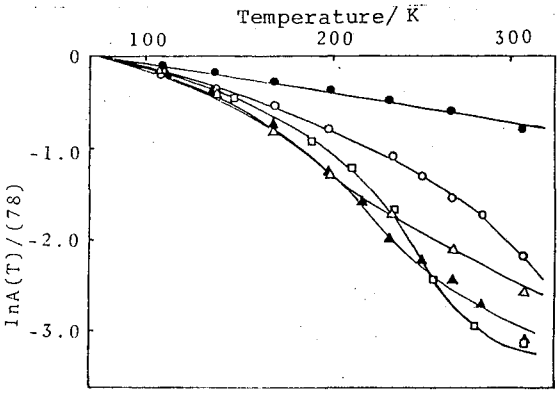


図2、面積強度の温度依存性

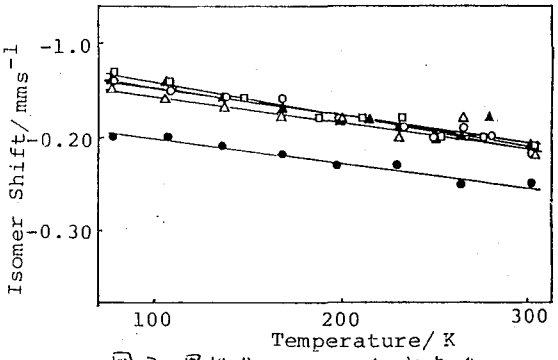


図3、異性体シフトの温度依存性

● α-SnP
△ α-SnP + n-Butylamine
▲ α-SnP + n-Heptylamine
□ α-SnP + n-Octylamine
○ α-SnP + n-Dodecylamine

文献

1) Rodriguez-Castellon, E.; Bruque.; Rodriguez-Garcia, A., J. Chem. Soc., Dalton Trans 213 (1985)
2) E. Michel and A. Weiss, Z Naturfosch, Teil B, 22, 1100 (1967)

2B09　^{151}Euメスバウアー分光法によるユーロピウム化合物の電子状態に関する研究（第5報）凍結水溶液における$Eu(II)$の光酸化反応

（東大理　放送大*）○山内　繁　渡部徳子*　畠永　健

〈序〉　近年ランタニド元素の化合物は物性、反応性などの面から注目され、さまざまな分野で研究が行なわれている。ランタニド元素は一般に3価の状態でのみ安定であるが、Sm, Eu, Yb の3元素は例外的に2価の酸化状態でも比較的安定に存在する。中でもEuの場合は特に安定で、水溶液中でも2価の状態を保ち得る。一方、Eu^{2+}イオンは水溶液中で250および320 nmに4f-5d遷移と見なされる吸収を有し、これを光励起することにより$Eu^{2+}\rightarrow Eu^{3+}$の酸化反応が起ることが知られている。水溶液中におけるこの光酸化反応は水素分子の発生を伴うため、主に効率のよい光エネルギーの変換を目的として研究が行なわれてきた。しかし、Eu^{2+}の光酸化および水素発生の機構は、まだ、完全に解明されてはいない。これまでに演者らは、光酸化速度に影響を及ぼす因子や光反応により生じる不安定な化学種を調べるため、$Eu(II)$と$Eu(III)$を容易に識別できる^{151}Euメスバウアー分光法を用いて、主に塩酸凍結溶液中でのこの光酸化反応を検討し、報告した[1-3]。本報では、過塩素酸凍結溶液系についても検討し、塩酸系との比較を試み、また、$Eu^{2+}\rightarrow Eu^{3+}$の酸化速度と発生する水素の関係を調べるため、ESR法を用いて光照射により各凍結溶液中に生成した水素原子を測定し、この反応のしくみについて考察した。

〈実験〉　$Eu(III)$凍結溶液は市販のEu_2O_3（99.9%）を酸に溶解し、アルゴンガスで脱気した後、亜鉛アマルガムで還元し直ちに凍結して調製した。超高圧水銀灯を光源に用い、照射波長は色ガラスフィルターにより選択した。メスバウアースペクトルの測定には島津MEG-2メスバウアー分光器を用い、EuF_3を異性体シフトの基準とした。線源には200 mCiの$^{151}SmF_3$を使用した。スペクトルは各成分の吸収を1本のローレンツ曲線と仮定して解析した。ESRスペクトル（X-band）はJES-FE1X型分光器を用いて測定した。光照射および各スペクトルの測定はいずれも液体窒素温度で行なった。

〈結果と考察〉　図1にガラス状態にしたEu^{2+}-HCl-LiCl凍結溶液のメスバウアースペクトルを示す。Eu^{2+}の線幅は固体の$Eu(II)$化合物に比べ非常に大きくなっているが、これは凍結溶液内での分散状態が均一で、Eu^{2+}-Eu^{2+}間の距離が長くなったため$^8S_{7/2}$の電子配置を有するEu^{2+}に磁気緩和現象が現われたことによる。このような現象はEu^{2+}-HBr-LiBrおよびEu^{2+}-$HClO_4$-$NaClO_4$凍結溶液においても観測され、ガラス状態になっていない場合とは明らかに異なったスペクトルが得られた。従って、メスバウアースペクトルから凍結溶液内におけるEu^{2+}の分散状態を判断することができる。図1のようにガラス状態の$Eu(III)$凍結水溶液に超高圧水銀灯（$\lambda \gtrsim 300$ nm）を照射すると光酸化が起り、$Eu(III)$の吸収が増大するが、我々はこの吸収の面積強度から、種々の凍結水溶液について$Eu^{2+}\rightarrow Eu^{3+}$の光酸化速度の比較を行なった。図2で

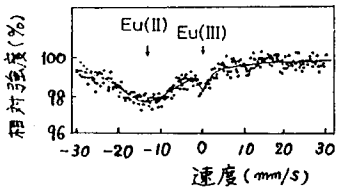


図1　Eu^{2+}-HCl-LiCl凍結溶液のメスバウアースペクトル（77K）

やまうちしげる・わたなべとくこ・とみながたけし

は、水素イオン濃度の異なる塩酸および過塩素酸凍結溶液において$Eu^{2+}\rightarrow Eu^{3+}$の光酸化速度を比較した。塩酸凍結溶液では水素イオン濃度とともに酸化速度も減少しているが、過塩素酸の場合は水素イオン濃度の影響は殆んど認められない。このことは、水素イオンが光酸化に直接は関与していないことを示唆するものと考えられる。また、塩酸に比べ過塩素酸での酸化速度が大きくなっているが、この結果はEu^{2+}にCl^-が配位すると仮定して、次のように解釈できる。すなわち、光励起により次式のような酸化が起り、配位水が分解する。

$$Eu^{2+}\cdots H_2O \xrightarrow{h\nu} Eu^{3+}\cdots \overset{e^-}{H_2O} \rightarrow Eu^{3+} + OH^- + H \quad \cdots 1)$$

従って、Eu^{2+}にH_2Oのみが配位する過塩素酸に比べ、塩酸凍結溶液ではCl^-も配位するため、1個のEu^{2+}に対する配位水の数は減少し、そのため、光励起による配位水への電子移動の確率も低下するものと考えられる。ただし、Eu^{2+}にCl^-が配位することの実験的証拠は、まだ得られていない。

図3に光照射後のEu(II)塩酸および過塩素酸凍結溶液のESRスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも水素原子が観測されているが、図3-bではClO_4^-から生じたと考えられるラジカル種の吸収も現われている。図4には照射による水素原子の生成量と、その後の減少を示した。照射は約8分ごとに10秒づつ4回行なった。水素原子の生成量に対する水素イオン濃度の影響は、塩酸、過塩素酸凍結溶液とも光酸化速度の場合と同様の傾向をもつ。しかし、水素原子の生成量は酸化速度とは逆に、塩酸系の方が明らかに大きくなっている。これは、過塩素酸凍結溶液では1)式に続く反応が速かに進行し、水素原子が反応して図3-bに示すラジカル種が生成するため、見かけの生成量が少なくなるものと考えられる。現在、過塩素酸凍結溶液中に生成するラジカル種の同定や、水素原子の消滅の機構についても検討を進めている。

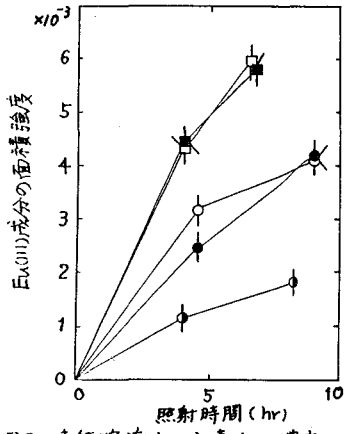


図2 凍結溶液中の水素イオン濃度による光酸化速度の変化
○：Eu^{2+}-HCl (6M)-LiCl (1M)
●：Eu^{2+}-HCl (1M)-LiCl (5M)
◑：Eu^{2+}-HCl (~10^{-2}M)-LiCl (6M)
□：Eu^{2+}-$HClO_4$ (1M)-$NaClO_4$ (7M)
■：Eu^{2+}-$HClO_4$ (~10^{-3}M)-$NaClO_4$ (8M)

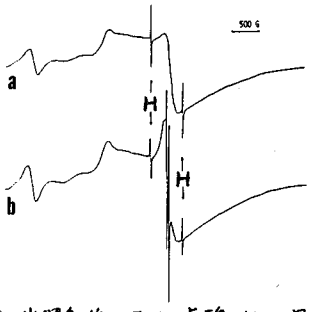


図3 光照射後のEu(II)塩酸および過塩素酸凍結溶液のESRスペクトル(77K)
a：Eu^{2+}-HCl (1M)-LiCl (5M), 10秒照射
b：Eu^{2+}-$HClO_4$ (1M)-$NaClO_4$ (7M), 60秒照射

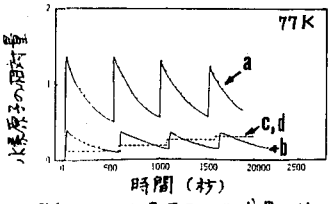
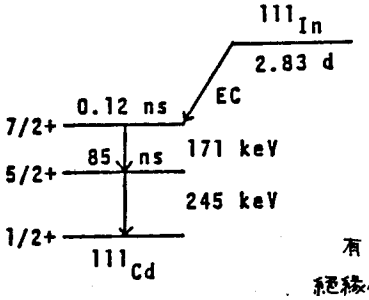


図4 照射による水素原子の生成量とその後の減少
a：Eu^{2+}-HCl (1M)-LiCl (5M)
b：Eu^{2+}-HCl (~10^{-2}M)-LiCl (6M)
c：Eu^{2+}-$HClO_4$ (1M)-$NaClO_4$ (7M)
d：Eu^{2+}-$HClO_4$ (~10^{-3}M)-$NaClO_4$ (8M)

1) S. Yamauchi, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., 93, 237 (1985).
2) 山内、樂袋、嵩永、第49回日本化学会春季年会、東京 (1984. 4).
3) 山内、樂袋、嵩永、第28回放射化学討論会、神戸 (1984. 10).

2B10　$^{111}In_2O_3$ の TDPAC

（理 研）○安部文敏・浅井吉蔵・安部静子・関沢 尚



1. γ線のTDPAC（時間微分摂動角相関）の化学的応用はメスバウアー分光に比していちぢるしく遅れているが，特に測定がもっとも容易な$^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$（左図）については，一般にEC壊変のafter-effectsがいちぢるしく，時間スペクトルがボケて有用な化学的情報が絶縁体ではほとんど得られないとされて来たが，われわれはα-Fe_2O_3にドープした^{111}Inについて，高温測定により，after-effectsのないデータを得，ついでこれを出発点としてafter-effectsにより固体中に生成した欠陥について興味ある情報を得られることを示した(1)．本研究ではひきつづいてインジウムのもっとも基本的化合物と云うべき酸化物，In_2O_3をとりあげた．$^{111}In_2O_3$については古くから研究が行われており，1964年にSalomonは280°Cにおける測定を行い，室温ではafter-effectsのためにほとんど見られない異方性の周期性がかなり回復していることを見出し，単一のω_Qに10%の分布を仮定して解析できると報告した(2)．一方1983年にGöttingenのグループは同じく$^{111}In_2O_3$について測定を行ない，実に14Kにおいても周期的な異方性を示すスペクトルを発表した(3)．このように，酸化物のような基本的な系について矛盾した報告がなされているのはいかんなことであり，われわれは十分に吟味した試料について，注意深い測定と精密な解析を行い，混乱した現状に終止符を打つこととした．

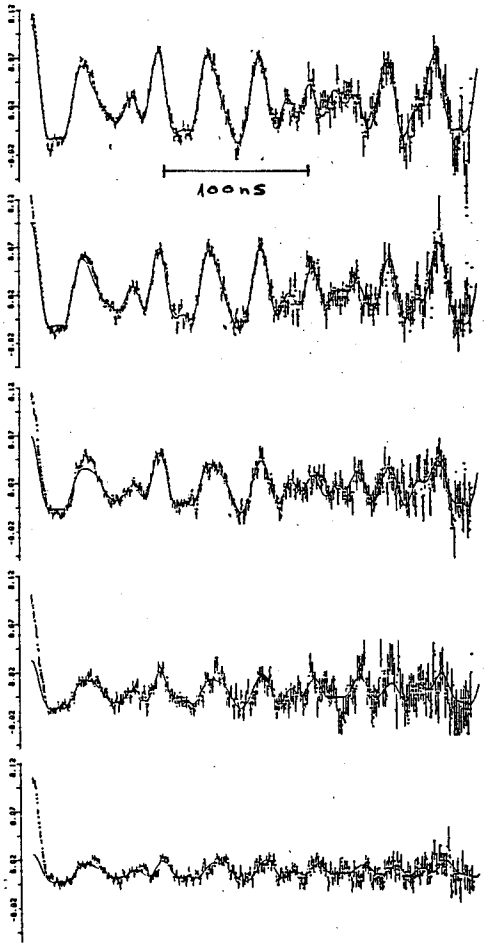


図1．In_2O_3-$^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$のTDPACスペクトル．上より400°C，300°C，200°C，100°C，室温．

2. 金属インジウム（5N）をc.HCl に溶解したのち希釈した溶液に^{111}Inを加え，NH_3aqで中和して水酸化インジウムを沈殿させた．遠心分

あんべふみとし・あさいきさぞう・あんべしずこ・せきざわひさし

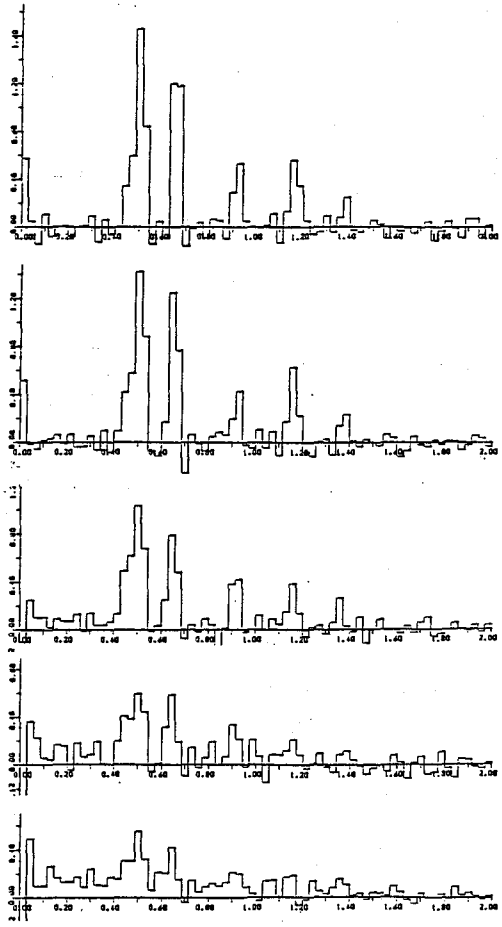


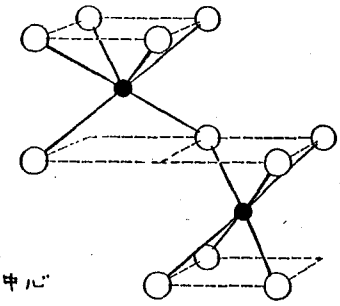
図2．TDPACスペクトル（図1）のフーリエ変換の結果

離・真空乾燥ののち，1100°Cで1h焼成して酸化物とした．測定は約100μCiの試料について，2台のNaI検出器を用い，90°，180°の位置で交互に行った．

3．えられたTDPACを図1に示す．タテ軸は

$$R(t) = \frac{N(90°, t) - N(180°, t)}{N(90°, t) + N(180°, t)}$$

を示す．図に見られるように，高温では明りょうな異方性が続くのに対し，室温では急速に弱化していることがわかる．これらのデータのフーリエ変換の結果を図2に示す．高温では明らかに5つのピークが見とめられる．



In_2O_3は立方晶系に属し，希土類元素の酸化物のC型と同じ構造をもつ．In^{3+}のサイトは右図に示すように2種類あり，夫々In^{3+}を中心にもつ立方体の頂角8のうちの6をO^{2-}が占めている．したがって，^{111}InからEC壊変で生成する^{111}Cdも少くとも2種の化学形として存在することが推定される．そこで上のフーリェ変換の結果を参考として，In_2O_3マトリックス中に生成した^{111}Cdが2種のサイトにあるものとして解析した結果が図1の曲線で，673Kでは実験点とよい一致を示しているのに対して，温度の低下と共にズレが大きくなっている．これは図2からも明らかなようにω_0がatter-effectsにより分布をもつためで，この分布を考りょした解析が現在進行中である．

本実験の結果から考えて，Salomonの試料には問題はなかったが，測定の時間範囲が小さく，解析においてIn_2O_3の結晶構造への配慮がなかったことが残念である．しかし20年以上前に280°Cまでとはいえ高温測定を試みた先駆的業績は十分評価されなければならない．一方Göttingenグループのデータは試料の焼成温度が低かったために元々試料中にある種の欠陥があり，これがscavengerとして働いたのではないかと想像され，これは放射線などにより試料中に適当な欠陥を導入すれば低温でも明りょうなTDPACスペクトルがえられる可能性を示唆しているともいえよう．

(1) K. Asai 他, J. Phys. Soc. Japan, 53, 4109 (1984). (2) M. Salomon, Nucl. Phys., 54, 171 (1964). (3) H. Uhrmacher 他, Hyp. Int., 15/16, 445 (1983).

2B11　海水中放射性核種のin situ捕集法

（日本分析セ）○樋口英雄，野中信博　（原子力環境整備セ）
出原重臣，伊藤芳弘，清水茂行　（株・日油技研）加島正治
笠貫登

1．はじめに

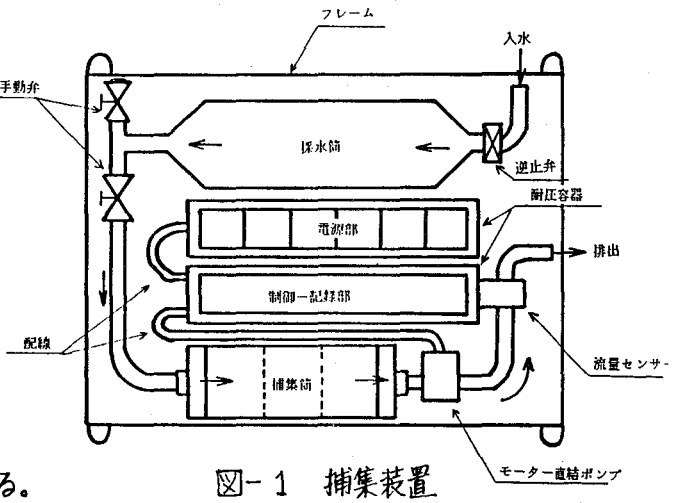
原子力施設周辺の環境放射能モニタリングに於いて，海水，海産生物，海底土等の海洋環境試料分析は重要である。海水中の放射性核種を分析する場合，多量の海水を採取し，実験室へ搬入して処理する方法が一般に行われているが，この方法では運搬，実験室規模などに制約があり非効率的である。このような観点から本研究では，深層海水中の放射性核種の捕集・濃縮を採水現場で行うことを目的とし，^{60}Co，^{65}Zn，^{144}Ce 等の捕集にアクリル繊維上に二酸化マンガン（MnO_2）を固定した捕集材，^{137}Cs の捕集にアクリル繊維上にフェロシアン化コバルト・カリウム塩（KCFC）を固定した捕集材を開発し，この基礎実験については，本討論会で逐次報告してきた。今回は，実際に相模湾上の深度100 mにおける捕集実験を行い，また放射性核種を捕集した捕集材からの ^{60}Co，^{137}Cs，^{144}Ce 等の分析を行ったので，その結果について報告する。

2．海中捕集実験

2．1　捕集材の製作　アクリル繊維（MnO_2），アクリル繊維（KCFC）の作製方法は，第27，第28回放射化学討論会の要旨集に記載してあるので省略する。また陽イオン交換樹脂・Dowex 50W-X8（50～100 mesh）は，Na^+ 型として使用した。

2．2　捕集装置の製作　捕集装置の概略を図－1に示す。各部の材質は防錆と軽量化の観点より，アルミ合金，樹脂等を使用し深度6000 mに耐える構造で製作した。外寸法は，800×700×1500 mmであり，重量は水中で80Kg，空中で220Kgである。

2．3　捕集実験　相模湾中央部（北緯35度10分，東経139度20分），作業船はオーシャンビーナス号（483t）で行った。実験操作は，捕集材を捕集筒に詰め，捕集装置に取り付けた後，海水中（深度100 m）に沈め運転を開始し，それぞれの時間（実験No1～No5）が終了したら引き揚げる。



図－1　捕集装置

2．4　結果と考察　実験結果を表－1に示した。作動時間を22分～217分と変化させた時の通過水量は，146 ℓ～1670 ℓであった。またその時の流量は8.0～9.5 ℓ/分であり運転は正常であった。ただ実験No5は作動時間が長かったためバッテリーが減少しNo1

ひぐちひでお，のなかのぶひろ，いずはらしげおみ，いとうよしひろ
しみずしげゆき，かしままさじ，かさぬぎのぼる

～No3と比較して流量が低下した。実験完了後の捕集材の色状，形状および装置等には異常は認められなかった。

表－1　海中捕集実験の結果

実験 No.	捕集材名 上段	捕集材名 下段	作動時間 (分)	全通過海水量 (ℓ)	水道水量 (ℓ)	有効通過海水量 (ℓ)	流量 (ℓ/分)	水温 (℃)	pH
1	繊維(MnO_2)	繊維(KCFC)	22	208.6	62.6	146.0	9.5	12.3	8.05
2	繊維(MnO_2)	繊維(KCFC)	37	349.2	62.6	286.6	9.4	12.5	8.06
3	繊維(MnO_2)	繊維(KCFC)	67	627.2	62.6	564.6	9.4	12.6	8.08
4	陽イオン交換樹脂	陽イオン交換樹脂	37	319.7	62.6	257.1	8.6	12.8	8.10
5	繊維(MnO_2)	繊維(KCFC)	217	1732.5	62.6	1669.9	8.0	13.0	8.20

3．捕集材中の放射性核種の定量

3．1　アクリル繊維(MnO_2)，アクリル繊維(KCFC)　乾燥・灰化後，繊維(MnO_2)は濃硝酸で分解後，測定容器に移した。また繊維(KCFC)は，直接，測定容器に詰めGe検出器で測定，定量した。

3．2　陽イオン交換樹脂　樹脂を3M塩酸で溶離後，以下は「放射性ストロンチウム分析法」(昭和58年改訂科学技術庁)に準じた。

3．3　結果と考察　結果を表－2に示した。繊維(MnO_2)には，海水約1670ℓ通しても核種は検出されなかった。また繊維(KCFC)には，^{137}Cs が検出され，その濃度は0.1 pCi/ℓ程度であり，最近の環境レベルと思われる。また通過水量を146ℓ～1670ℓと段階的に変化させた時の ^{137}Cs の濃度は一定であり100％近く捕集できた。陽イオン交換樹脂で ^{90}Sr の結果は，17％の捕集率が得られその濃度は約0.080 pCi/ℓであった。

表－2　分析結果

〔pCi／ℓ〕

実験No.	捕集材	有効通過海水量(ℓ)	^{54}Mn	^{59}Fe	^{60}Co *1	^{65}Zn	^{106}Ru	^{137}Cs	^{144}Ce	^{90}Sr
1	MnO_2 (①-1 ①-2)	146.0	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	—
	KCFC ①		—	＊＊	17±0.6	＊＊	＊＊	0.12 ±0.006	＊＊	—
2	MnO_2 (②-1 ②-2)	286.6	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	—
	KCFC ②		—	＊＊	18±0.6	＊＊	＊＊	0.10 ±0.004	＊＊	—
3	MnO_2 ③	564.6	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	—
	KCFC ③		—	＊＊	16±0.6	＊＊	＊＊	0.11 ±0.002	＊＊	—
4	陽イオン交換樹脂	257.1	—	—	—	—	—	—	—	0.077 ±0.014
	陽イオン交換樹脂		—	—	—	—	—	—	—	0.082 ±0.012
5	MnO_2 (⑤-1 ⑤-2)	1669.9	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	—
	KCFC ⑤		—	＊＊	15±0.6	＊＊	＊＊	0.10 ±0.001	＊＊	—

*1：pCi/繊維(KCFC)で示し，繊維(KCFC)自体に含まれていた。

備考：分析結果の表示は，計数値がその計数誤差の3倍を越えるものについては有効数字2桁以下，それ以下のものについては＊＊で示し，誤差は計数誤差のみを示した。

2B12

海藻中の放射性核種濃度の年変化

（九大理）　○百島則幸　　高島良正

当研究室では、環境放射能の研究の一環として、海藻中に含まれる放射性核種濃度の測定を行っている。　今回はこの9年間の分析結果について報告する。

〔試料採取及び測定〕　福岡市の志賀島で1976年より毎年5月末にサンプリングを行っている。又、1978、1979年は長崎県対馬で、1980年以降は長崎県壱岐で試料採取を行ってきた。これらの地点での採取は、志賀島サンプリング後一週間以内に行うようにしている。　又、試料採取は毎年同一地点で行う様にしている。採取する海藻の種類は生育状況で変わるが、同一種をなるべく採取するように心掛けている。表1に分析した海藻の種類を示す。海藻は生重量で4kg以上採取し、乾燥、灰化後、灰をプレス成形しGe（Li）半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーを行った。測定に供した灰は生重量で3～5kgに相当している。

表1　分析した海藻の種類

No	種類
1	イシゲ
2	ヒジキ
3	イロロ
4	イワヒゲ
5	ウミトラノオ
6	アナアオサ
7	アラメ

〔結果と考察〕　多くの天然放射性核種と人工放射性核種がすべての海藻から検出された。しかし、検出された人工放射性核種の種類には大きな年変化が観察された。

志賀島では、1977、1978、1981年の試料に多くの核種が検出されたが、それ以外の年は^{137}Csのみであった。　一方、1978年の対馬、1981年の壱岐の試料にも多くの核種が検出されたが、その他の年は志賀島同様^{137}Csのみであった。　検出された人工放射性核種と採取年を表2に示す。　これらは核分裂生成物であり、核施設の影響のない2地点で同一時期に検出されたことより、核実験による汚染と考えられる。　図1に中国核実験の行われた時期を示す。　海藻に多くの人工放射性核種が検出された年の直前に核実験が行われていることがわかる。　特に汚染が大きかった年は、1977と1981年であったが、中国は1976年11月（第21回）と1980年10月（第26回）に比較的大きな核実験を行っている。　第26回の核実験のフォールアウトは翌年の7月まで大気中ダストに検出され、長期間降下が続いたことがわかっている。海藻は春に生育することから、生育期にフォールアウトにさらされたことになり、それが大きな汚染をもたらしたと考えられる。　更に、1978年と1979年に採取した試料の分析結果は生育期のフォールアウトが汚染の大きな原因であることを示している。　中国は1978年3月（第23回）と1978年12月（第25回）に20KT程度の核実験を行った。　これらの核実験によるフォールアウトは短期間で終了したことが松葉の分析からわかっている。　第23回の核実験は海藻の生育期であり、そのため多くの核種が1978年の海藻には検出されたと考えられる。　しかし、第25回は生育期の直前あるいは初期であるため、海藻への直接的

表2　海藻に検出された人工放射性核種

年	志賀島（76～84）、対馬（78、79）、壱岐（80～84）
1976	Cs-137
1977	Cs-137、Zr-95、Ce-144、Ce-141、Ru-103、Ru-106、Mn-54
1978	Cs-137、Zr-95、Ce-144、Ru-106、Mn-54
1979	Cs-137
1980	Cs-137
1981	Cs-137、Zr-95、Ce-144、Ce-141、Ru-103、Ru-106、Mn-54
1982	Cs-137
1983	Cs-137
1984	Cs-137

ももしま　のりゆき　・　たかしま　よしまさ

な降下がなく汚染が生じなかったと考えられる。

図1に^{137}Cs／^{40}K比の年変化を同一種について示す。　全体的に比は減少しており、^{137}Cs濃度の減少を示している。　大きな核実験が行われた直後でも比の上昇が見られないことより、この9年間の核実験によってもたらされた^{137}Csの量は、それ以前の核実験によってすでに海水中に供給されていた量に比べれば極めて少ないことがわかる。

海藻中の（Cs／K）$_S$は海水中の（Cs／K）$_W$と次の様な関係がある。

$$(Cs/K)_S = (Cs/K)_W \cdot R \quad --- (1)$$

Rは分別係数であり、海藻がCsとKを取り込む時の弁別を表している。　海水中で^{137}Csが Csと同じ挙動をしているとすれば、

$$(^{137}Cs/^{40}K)_S = (^{137}Cs/^{40}K)_W \cdot R \quad --- (2)$$

が成立する。（1）と（2）式から次式が得られる。

$$(^{137}Cs/^{40}K)_S = (^{137}Cs/Cs)_W / (^{40}K/K)_W \cdot (Cs/K)_S \quad --- (3)$$

この式は海藻中の（^{137}Cs／^{40}K）と（Cs／K）には直線関係があり、その傾きは海水中のCsとKの比放射能の比で表わされることを意味する。　図2に海藻中の（^{137}Cs／^{40}K）と（Cs／K）の関係を示す。Cs濃度は放射化分析で求めた。最小二乗法で求めた傾きは 630 ± 140 であり、海水中の（^{40}K／K）比を用いて海水中の（^{137}Cs／Cs）を求めれば 0.53 ±0.12 pCi／μg Csとなる。この時期の志賀島の海水中の^{137}Cs濃度は 0.19 ±0.04 pCi／ℓであったので、海水中のCs濃度は 0.36 ±0.11μg／ℓとなる。この値は直接海水を分析して求められた値とよく一致している。

図2中の破線は、海水中の（^{137}Cs／^{40}K）比を示しており、この線より上に位置する種類、例えばイシゲ、イワヒゲはCsをKより選択的に取り込むことを意味しており、下に位置するヒジキは逆であることを意味している。

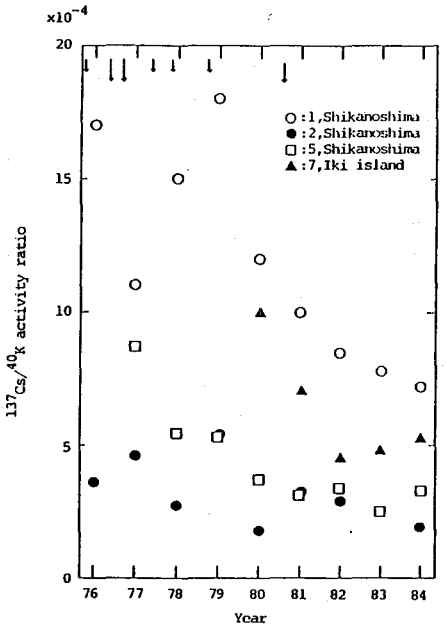


図1．海藻中の^{137}Cs／^{40}K比の変化
中国核実験は↓で示している。図中のサンプリングポイントの前の数字は種類を示す。数字は表1と対応している。

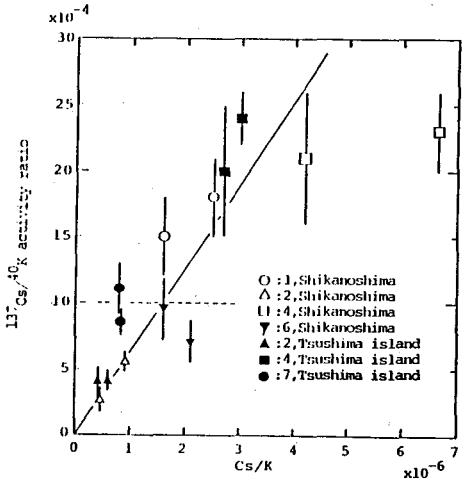


図2．1978年と1979年に採取した海藻の（^{137}Cs／^{40}K）と（Cs／K）の関係

2B13　^{210}Pb法，^{137}Cs法によるダム湖の堆積速度

（九環協，九大理*）　○松岡信明　白石直典　高島良正*

〔緒言〕^{210}Pb法及び^{137}Cs法によって底質の堆積速度を測定する方法は既に確立された観があり、本討論会でも，内陸湖や内湾，あるいは小規模のダム湖についての研究報告がなされている。[1),2),3)]

ところで，ダムを管理する上で，ダム湖の堆積速度を把握することは重要な課題であり、このためいわゆる深浅測量（主として音響測定）が定期的に実施される。しかし，深浅測量は，直接的な土砂の流入による堆積（動的堆積）を測定するものであり，土粒子の自然な沈降による堆積（静的堆積）を測定するものではない。ダムの管理上直接重要な因子は動的堆積速度であるが，静的堆積速度も間接的には重要な因子である。

本研究では，ダム湖の静的堆積速度測定における，^{210}Pb法及び^{137}Cs法の有効性や適用範囲を検討するため，基礎的検討を行った。

〔方法〕研究対象として，宮崎県一ッ瀬川水系の一ッ瀬ダム（有効貯水量2億トン）を選んだ。ダム湖は，最大幅約800m，全長約20kmもあり，水深は下流で100m，上流で50mである。水面より30mまでの貯水を発電用に利用しており，これが有効貯水量に相当する。ダム湖の概略と測定地点を図1に示す。

底質（柱状試料）の採取はグラビティコアサンプラーを使用して行った。採取した試料はアクリル製採泥管のままドライアイスで冷凍保存して実験室に持ち帰った。試料は，解凍後アクリル管から出し，4cm毎に切断して，110°Cに設定した乾燥器中で約8時間乾燥した。この過程において含水率を測定した。乾燥した試料15gをプラスチック製測定容器にとり，LEPSで^{210}Pbを，Ge(Li)検出器で^{137}Csを，それぞれ測定した。^{226}Raに起因するsupported ^{210}Pbの補正は，Ge(Li)検出器のデータより得られる^{214}Biの測定値で行った。この他，強熱減量（JIS K0102），土粒子のX線回折及び土粒子の比表面積（Brunauer－Emmett－Taylor法）等の測定も行った。放射能は，土粒子の単位表面積当たりの強度で評価した。

〔結果〕各地点の静的堆積速度の測定結果を表1及び表2に示す。また^{210}Pb及び^{137}Csの深度変化の例を図2に示す。

ダム湖の下流域（No.0, No.1及びNo.2地点）では，^{210}Pb法及び^{137}Cs法の両法が適用可能であり，結果もよく一致した。深層部の^{210}Pbは，どの地点も高い濃度を示したが，これは，ダム完成後しばらくの間は，貯水中の^{222}Rn濃度が高かったためであると推定される。

中流域（No.5及びNo.7地点）では，下流域に比べて静的堆積速度が大きくなり，^{210}Pb法による評価が困難であるか，あるいは精度が低下する。また動的堆積の影響が認められるので，^{137}Cs法によって静的堆積速度を評価した場合，過大評価となった。

上流域（No.21及びNo.30地点）では，動的堆積が支配的であるため，^{210}Pb法や^{137}Cs法による静的堆積速度の評価は困難である。図3にNo.30地点のX線回折測定の結果を示し

まつおかのぶあき・しらいしなおすけ・たかしまよしまさ

たが，石英のピークとともに，中・下流域ではほとんど観察されない長石のピークがみられる。従って，このような地点の底質は，風化の進行していない土粒子が動的堆積によって搬入されたものがほとんどであると推定される。

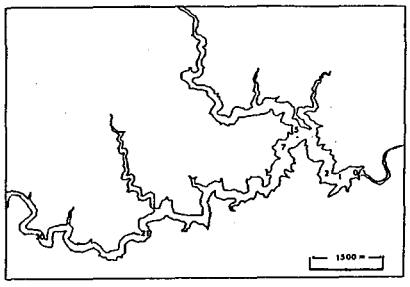


図1　ダム湖の概略

表 1　^{137}Cs法による一ツ瀬ダムの堆積速度

地点	堆積速度	
	($g \cdot cm^{-2} \cdot y^{-1}$)	($cm \cdot y^{-1}$)
No. 0	0.445	0.89
No. 1	0.385	0.89
No. 2	0.460	1.06
No. 5	1.484	2.85
No. 7	1.626	3.12
No. 21	–	–
No. 30	–	–

表 2　^{210}Pb法による一ツ瀬ダムの堆積速度

地点	堆積速度	
	($g \cdot cm^{-2} \cdot y^{-1}$)	($cm \cdot y^{-1}$)
No. 0	0.437	0.87
No. 1	0.330	0.76
No. 2	0.511	1.18
No. 5	0.696	1.34
No. 7	–	–
No. 21	–	–
No. 30	1.477	1.76

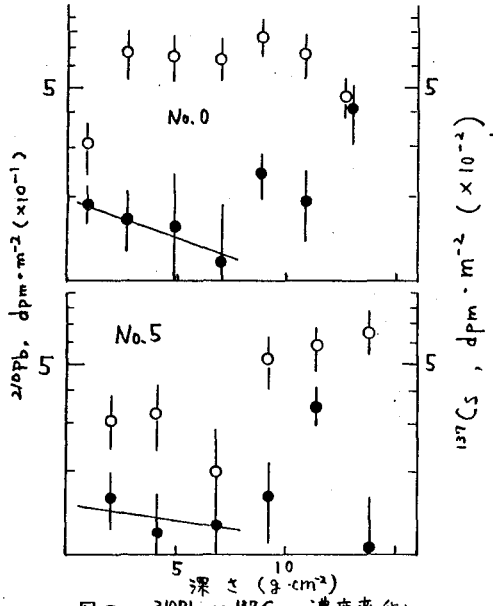


図2　^{210}Pb と ^{137}Cs の濃度変化

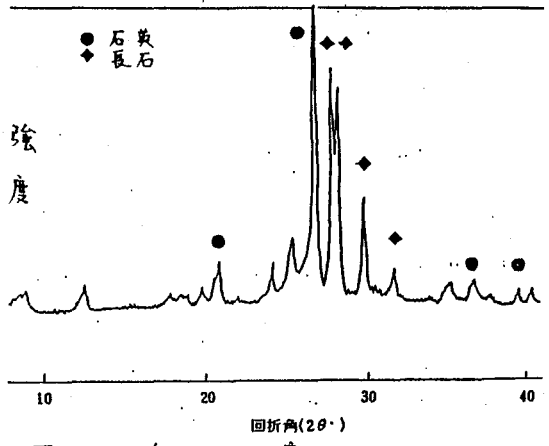


図3　X線回折測定（No. 30）

[文献] 1) 恵和子，第21回放射化学討論会，2B11 (1977)
2) 片平善晴他，第25回放射化学討論会，2C04 (1981)
3) 杉原真可他，第27回放射化学討論会，3B04 (1983)

2B14

湖底漏出水中のラドン及び微量元素

（京都大理，大阪教育大，北里大衛生）○城田公子，小林正雄，村上悠紀雄

【緒言】琵琶湖の湖底から地下水が湧出していることは水収支の面から言われている。この地下水の検知定量を放射化学的手法によりおこなうことを企図した。前回報告した如く、場所によりラドン含量に差異のあることを認めた。また天水→地下水（自噴水、湧水）→流水（川水，湖沼）又は温泉の湧出の過程において次第に水質が形成されていく実態を解明することの必然性も感じた。これらに対してラドンの定量を従来のトルエン抽出－液体シンチレーションカウンターによる方法の他、水中におけるラドンの定量をαトラップによる方法（heavy duty cup法）により試みた。また起源を異にする水について、放射化分析などにより漏出地下水の指示元素となり得る微量元素を求めようとしている。

【実験及び結果】試料としては定点附近の琵琶湖湖水、漏出地下水、湖岸にある湧水、自噴泉のほかに東京、岐阜、稲井、富山、長野などの湧水、自噴泉についてラドン含量、その他の定量をおこなった。

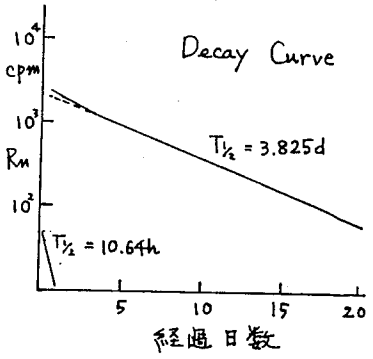
シーページメータを湖底に設置し約1ヶ月放置後、脱気したポリエチレン袋を排出口に取はずし一定時間おいて回収する。捕集した水を漏出地下水と呼ぶ。水容積より漏出速度を求め、水温、pH，電導度等を測定する。別に1lをサイホンでポリ瓶に移し、ラドンを抽出し、液体シンチレーションカウンターにより積分計数法で測定した。試料によっては崩壊曲線の解析によりTnの定量も行なった。（K. Horiuchi et al. J. Radioanal. Chem. 52 275 (1979)）

また別にとった試料水より蒸発残渣（110°C ER）を常法に従い定量した。

湖水、漏出地下水中Rnは特定研究班で2年余継続的に測定をつづけて来た。他の研究者による常量化学成分の定量結果とラドン含量から漏出地下水と湖水とでは明らかな差異が認められる。湖水の平均値はER：93.7 mg l⁻¹，EC：100.8 μS cm⁻¹，Rn含量 6.03±0.83 ×10⁻¹² Ci l⁻¹ である。漏出地下水とERの関係を図1に示した。図から漏出地下水に二つの性格があるように見える。これは前年度に指摘したように漏出地下水とラドン含量に正，負の相関があることに関連があり、漏出地下水としての起源が異なる、即ち、被圧地下水とそうでない地下水であろうと推定される。

図3にst5の漏出水の漏出速度、ラドン含量及びこの定点から500m離れた自噴井のラドン含量の季節変化を示した。三者とも極めて近似的な変動を示して居り、ラドンを指標として被圧地下水をみることの有効性が示されている。

また St.5 で湖岸に直交する軸上汀線から沖合45m（水深12m）にシーページメータを10点余設置して漏出地下水を採取し、ラドン含量を測定した。汀線と沖合では漏出速度にかなり差があり、その分布型はラドン含量の分布型とよく一致している。沖合では漏出速度は汀線より小さくなるが、ラドン含量は逆に大きくなっており、汀線附近とでは漏出地下水の性格の異なることを示唆している。



この漏出地下水を捕集する時設置した湖底土中のRaの

ほりうち きみこ，こばやし まさお，むらかみ ゆきお

崩壊によるラドンの寄与が考えられる。そこで湖底土を酸分解し、Raを定量したがその結果からみて設置時間からこのような多量のラドンの混入の恐れのないことがわかった。別に硫酸アミル抽出螢光法によりUの定量もおこなっているので合わせて報告する。

	蒸発残査 mg/l	電気伝導度 μS cm⁻¹	^{222}Rn ×10⁻¹²Ci/l
琵琶湖			
漏出地下水 I	258.6～87.1	252～176.0	421～7.3
〃 II	172.7～72.4	150～78.2	36.3～2.7
湖水(平均)	93.7	100.8	6.03
自噴水	84.3～75.2	54.0～49.4	2049～325
湧水	81.4～64.4	64.8～46.4	1750～395
その他			
自噴水	169.～39	171～115	926～274
湧水	97	126	482

表1. Rn, ER, EC 測定結果

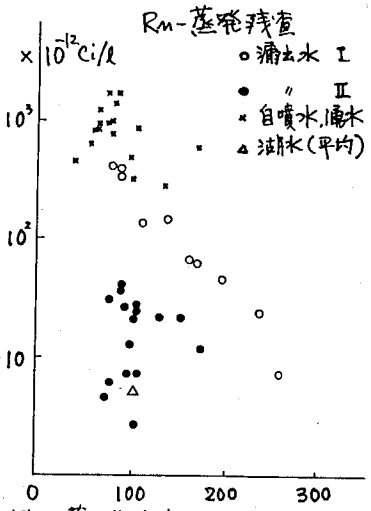


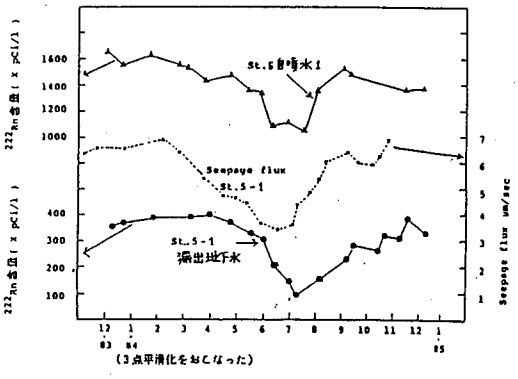
図2 蒸発残査(mg/l)

次に現在は潜水によりシーページメータの設置、採水を行なっているが、潜水出来ないもっと深所における漏出地下水の検出を可能にするためにウラン探鉱に用いられているヘビーデューティーカップ法による水中ラドンの定量を試みた。αトラック法によるもので10気圧以上に耐えられるスチロール製カップの底にαトラック用フィルムを貼り鉛の重りをつけて水中につり下げ、浮子をつけて目印とし、一定時間放置(この場合5～7日)後引き上げる。ピット数を数え、一定の関係式よりラドン含量を算出する。定点5でおこなった予備試験のデータを表2に示した。ラドン含量の測定が可能なので10m深で500m間隔にカップを水中に吊り下げた。データはプロセシング中であり、その結果は後に報告する。

表2 ヘビーデューティー型カップ法によるラドンの定量結果

設置場所	離岸距離	水深	トラック数/mm²	漏出地下水中のラドン (× pCi/l)
St. 5 SM-5	24 m	3 m	292.5	102.8 ± 3.3
SM-10	28	8	231.8	294.5 ± 4.7
SM-13	39	11	421.8	881.7 ± 6.0

図3 漏出地下水,自噴水中ラドン含量の季節変化(St.5)



次に天水→地下水(自噴泉,湧水)→淡水(川,湖沼)又は温泉の過程において次第に溶存成分を増加して水質が形成されていく。しかも水の性格によりその組成は著しく変わって来る。このために50種近くの起源の異なる(しかし水文学的にはよく知られている)水試料を採集して湖底漏出地下水と同様な定量を試みた。その結果は表1,図3に示した如くである。ラドンはこれらの水の起源を知る上に重要な指標となることがわかった。天水より若干の溶存成分を増加し水質が形成されると共にラドン含量が高くなっている。そして水質が形成されるに従いラドン含量が小さくなって来ることがわかる。それが川水や湖水になるとER 93.7, EC 100.8, Rn 6.03というように小さくなって来る。

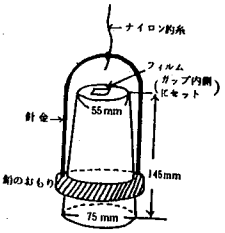


図4 トラックエッチディテクター
(スチロール製カップ)

一方温泉については多くのものについては溶存する^{226}Raよりラドン含量ははるかに多量に存在することを報告してきた。これらの問題について考察を述べたい。

また漏出地下水を含め水質形成の過程においてよい指標となる微量元素を知るために放射化分析をおこなった。現在進行中であるが、微量溶存成分で何がその指標となりうるかについて報告する。

2B15　ポータブル液体シンチレーション測定器による火山ガス中のトロン・ラドンの定量（2）

（都立大　理）○山下京子・吉川英樹・矢永誠人・塩内公子・遠藤和豊・中原弘道

〈はじめに〉

天然放射性核種である^{222}Rn（ラドン）とその同位体である^{220}Rn（トロン）は、地熱水・温泉水・噴気等とともに大気中に放出される。火山及び温泉に関して水中のラドン濃度は過去に数多く報告されているが、噴気ガス中のトロン・ラドン濃度に関する報告例は乏しい。そこで、水中ばかりでなく、ガス中のトロン・ラドン濃度を測定することも、地球化学・環境科学の上では重要なことであると考えられる。

前回では、温泉水とともに噴気している温泉ガスのラドン・トロンの定量法及び、湧出点に水相が存在しない噴気ガスの迅速なガス採取法について報告した。その際、半減期が55.4秒と短かいトロンの定量のために、現地へ持ち運びできるポータブル液体シンチレーション測定器を用いた。[1] 今回は、このポータブル液体シンチレーション測定器を用いて、更に他の地点に於いてラドン・トロン濃度を定量するとともに、それぞれのサンプリング地点でのガスの化学組成分析も行った。又、^{220}Rn（トロン）の娘核種である^{212}Pb（$T_{1/2}$＝10.64h）を液体シンチレーション測定器で測定する方法を試みた。これにより、温泉ガス中のトロン濃度を^{212}Pbの濃度からクロスチェックできると考えられる。これらを含め、ガス中及び水中のラドン・トロン濃度をいくつかの角度から考察し報告する。

〈実験〉

- ラドン、トロンの定量：ガスの採集法及び測定法に関しては、前回と同様の方法によった。[1)2)]
- ガスの化学組成分析：二口注射筒に5 mol/l の水酸化カリウム溶液20 mlをとり、一定量の温泉ガスまたは噴気ガスを導いた。酸性ガスを吸収した水酸化カリウム溶液を100 mlにメスアップし、酸性ガス成分を次の様に定量した。二酸化炭素は微量拡散分析法により、又、塩化水素は チオシアン酸水銀吸光光度法により塩化物イオンとして定量した。二酸化硫黄と硫化水素は、両方とも硫酸イオンに酸化し、硫酸バリウム重量法により全硫黄として定量した。[3)4)]
- ^{212}Pbの定量：1 lの真空採気びんにあらかじめ、Pb^{2+}のキャリアを含む0.2N HCl を15 ml入れ、減圧にしておく。噴気ガスまたは温度の高い温泉ガスではFig.1の様に直接真空採気びんを接続し、冷却しながら採集する。温度の低

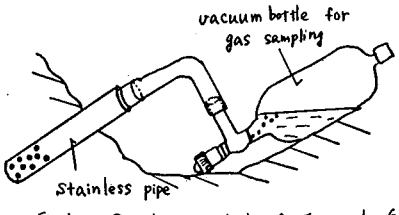


Fig.1　Sampling Method of Fumarole Gas

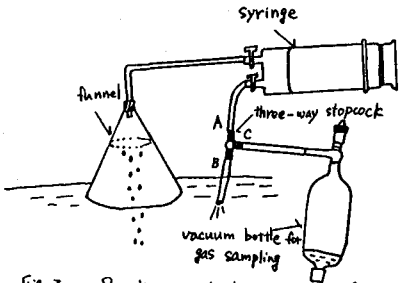


Fig.2　Sampling Method of Spring Gas

○やました きょうこ、よしかわ、ひでき、やなが まこと
はりうち まみこ、えんどう かずとよ、なかはら ひろみち

い、もしくは、水蒸気の少ない温泉ガスでは、出てくるガスを入れるために二口注射筒の先に三方コックを付け、その先に真空採気びんを接続した。（Fig.2）ガス採集用のロートに既に溜っているガスを三方コックのA-B方向で捨ててから、一定量ずつ真空採気びんにガスを集める。この際、三方コックから大気が混入しない様、Bの先にチューブを付け、これを水の中に入れておいた。前者のガス量の確認は、ガス採取後の重量の変化（主に凝縮水による）より計算した。トロンがほぼ完全に崩壊するように、真空採気びんをガス採集後少なくとも10分間放置した。温泉ガス等には硫化水素が含まれているため、これにより沈殿するPbSを吸引ろ過し、最少限の6N、HCl で沈殿を溶かした。これをバイアルに受け、シンチレーターとしてインスタゲルを用い、測定試料とした。

<結果>

箱根・坊主地獄，五衛門地獄で数回ずつ、ラドン・トロン量を測定し経時変化を調べたが、ラドン量にはあまり変化がみられなかった。五衛門地獄のトロン量は1.0～3.1 nCi/l とバラツキがみられるが、これはトロン量が少ないため測定のバラツキも少し含まれていると思われる。又、前回から新たに、草津温泉、北海道有珠岳、九州・霧島の手洗温泉と栗野岳温泉を測定した。ラドン・トロンの測定結果はTable 1に示す。草津温泉・有珠岳ではトロン量が非常に少なく、測定限界の1 nCi/l 以下であった。小松地獄、栗野岳温泉の八幡地獄、前野地獄ではTn/Rn比が大きいばかりでなく、トロン量も多く測定された。手洗温泉ではラドン量が非常に多く測定された。ガス分析・^{212}Pbについては、現在、分析・解析中である。

Table. 1
DETERMINATION OF Rn-220 AND Rn-222 CONCENTRATION IN VOLCANIC GASES

採集地	年月日	温度 (℃)	濃度 (nCi/l) Tn	濃度 (nCi/l) Rn	Tn/Rn 比
箱根温泉	84-9-10	94.5	4.0	1.9	2.1
坊主地獄	85-4-15	95.0	4.0	2.5	1.6
	85-6-07	76.5	6.4	2.0	3.2
箱根温泉	84-9-10	88.0	2.3	1.5	1.6
五衛門地獄	85-2-02	87.5	3.1	1.4	2.2
	85-4-15	91.0	2.5	1.6	1.5
	85-6-07	94.5	1.0	1.3	0.8
草津温泉 殺生河原	85-6-13	95.0	N.D.	0.74	−
草津温泉 湯畑	84-6-14	82.5	N.D.	0.29	−
北海道 有珠岳 噴気孔−1	85-6-27	648	N.D.	0.34	−
2	85-6-27	704	N.D.	0.65	−
九州 九重 小松地獄−1	85-8-03	94.5	302.1	18	17
2	85-8-03	33.5	1050	35	30
3	85-8-03	90.0	1300	48	27
九州 霧島 手洗温泉	85-8-05	98.0	53	76	0.7
九州 霧島 栗野岳温泉 八幡地獄−1	85-8-05	86.0	99.4	11.3	8.8
2	85-8-05	74.5	270	8.5	33
九州 霧島 栗野岳温泉 ラムネ湯	85-8-05	49.8	N.D.	15.2	−
九州 霧島 栗野岳温泉 前野地獄	85-8-05	43.0	114	12.0	9.5

N.D.：測定限界以下

<参考文献>

1) 吉川他　第28回放射化学討論会講演予稿集 3B01 (1984)

2) 吉川他　第27回放射化学討論会講演予稿集 2B19 (1984)

3) 小沢　分析化学 17 (1968) 395

4) 明野　地熱 10 No.1 (1973) 13

2B16

水の浄化過程における天然放射性核種の挙動

(新潟大・理)　○橋本哲夫、丸山敦子、渡辺順一、工藤久昭
外林　武

1、天然水中の天然放射性核種の挙動を調べることは、通常の化学的な元素分析のみでは得られない動的な情報を把握出来るため学問的な興味があるのみならず、核エネルギー使用増加にともなう予期出来ない環境の汚染に対する事前対策としても今日重要になって来つつある。生活水としての水道水は、食餌や飲料として直接体内への放射性物質のとり込みとも関連しており、水道水の浄化過程における天然放射性物質の除去過程を調査することは意味あることと思われる。我々の研究室では、ここ数年に亘って天然水中の放射性核種の挙動を調べて来ており、MnO_2 付着ミリポアフィルターにより捕集した放射性核種の直接α-スペクトル測定から、約200dpm/ℓ の ^{214}Pb, ^{214}Bi (^{222}Rn) が井戸水に含まれていることを報告した。[1] 一昨年度より水道水の浄化過程における天然放射性核種の主たる除去に、発生土が重要な役割を果たしていることに注目して来た。[2] 沈殿凝集剤としてのPAC(ポリ塩化アルミニウム)からフロックとして得られる発生土は、汚泥や金属元素の捕集除去のみならず、U, Thなど天然放射性核種も共沈させうることが考えられるため、発生土中のこれら核種の分離定量法を確立するとともに、一昨年に引き続いて昨年度の月毎の含有量や放射能比の変化を調べてみた。更には最終浄水作用として効果のある MnO_2 付着石英砂についてもU, Thの吸着量を求めたところ、Uの場合全く完全にはこれら水道水浄化系では除去され得ず、極微量水道水に混入している可能性が示唆された。そこで浄水操作前後のUの含量変化を調べ、除去効率を見積ってみることにした。

2、発生土として、信濃川および阿賀野川より採水している新潟市水道局の鳥野野および阿賀野浄水場からそれぞれ毎月採取した。水分を遠心分離により除去したあと120℃のオーブン中で1晩乾燥した発生土粉末を1g精秤し分析試料とした。U, Thの分析には、7N HNO_3 溶液の加温下でのリーチングを行ない、収率トレーサー($^{232}U-^{228}Th$)を添加のあと沪過し、予備実験結果をもとに、Uのみの分析のためには MIBK−$Ca(NO_3)_2$−EDTA系で、U, Thの同時分析には酢酸エチル−$Al(NO_3)_3$ 系で抽出を行ない、引き続いて陰イオン交換樹脂柱を通して、Th, Uを単離したあと、後者についてはイソプロピルエーテルで完全に Fe^{3+} を除去したものについて、ステンレス板上に電着し、これを線源としてαスペクトロメトリーを行なった。MnO_2 付着砂についても発生土とほぼ同様な分析操作を用いた。

一方河川水や水道水からのUの捕集には、円錐状の特製容器に200ℓの試料水を採取し、既知量(17dpm)の ^{232}U を添加後、c. HCl 300mℓを加えて酸性にした状態で一昼夜放置し CO_2 フリーとしたのち、Fe^{3+} として500mgを添加混合した。ついでc. NH_4OH 溶液を添加してpHをほぼ8に整え、この状態で2日間放置し、$Fe(OH)_3$ の沈殿の生成沈下を待っ

○はしもとてつを・まるやまあつこ・わたなべじゅんいち・くどうひさあき・
そとばやしたけし

た。その後円錐容器下部より$Fe(OH)_3$沈殿を含む水を集め、遠心分離により$Fe(OH)_3$を集めた。$Fe(OH)_3$沈殿をHFを含む混酸で溶解し、更に加熱し含まれるSiを完全に除去したフラクションについて、前述の発生土処理と同様な分析手法でUの分離および定量を行なった。共沈法による捕集以外に、水道水からのUの捕集に純水製造用イオン交換樹脂柱を用い、陰、陽各イオンとして存在するU量と同位体比も調べてみた。

3、鳥屋野および阿賀野浄水場より得たU含量と、$^{234}U/^{238}U$比の昨年度における月毎の変化を図1-(a)(b)に示す。U含量は、鳥屋野に比較してやや阿賀野浄水場からの発生土の方が高目の値を示しているものの、ほぼ1～3ppmの範囲にある。この値はPAC自身から混入する可能性のある最大U量のほぼ10倍であると見積られ、かつ原水と水道水のU含量の比較結果とから発生土含有のUを全て原水としての河川由来のものとみなして良いことが分かった。しかしながら一昨年見られたU含量に独自の季節変動は、ここでは観察されておらず、また発生土のLi含量とU含量との相関々係は見られなかった。その他原水のアルカリ度、濁度、有機物含量などと発生土中のU含量との関係を調べたが、必ずしも明瞭な相関々係は見られず、天然放射物質の存在状態の複雑さがうかがえる。次にMnO_2付着石英砂に吸着されたU含量と同位体比をまとめたものを表1に示す。鳥屋野、阿賀野試料についてのU同位体比はほぼ図1と一致しており河川水由来のUが吸着していることがわかる。一方問屋、野中の試料は、地下水を水源とする浄水場から得たものであり、地下水系のU同位体比は一般に高い値を示すことが知られているが、ここでの結果も前二者に比較して明らかに高いU同位体比を与えている。浄水の最終過程でのMnO_2-付着砂に原水由来のUが吸着しており、Th同位体が必ずしも検出されないことは、Uの方が除去され難いことを示唆している。従って水道水への極微量のUの混入も考えられるので、$Fe(OH)_3$共沈法とイオン交換法によりUを捕集し、同定定量を行なった。共沈法を用いて原水と水道水のU含量を同時に行なったところ、原水含有Uの12%程度は、浄水過程でも除去されず水道水に含まれたままであることが分った。イオン交換樹脂柱による捕集結果からは、水道水には、ほぼ同程度（$\approx 4\times10^{-3}\mu g\ U/\ell$）の陽および陰イオン状態でUが存在していることが確認出来た。

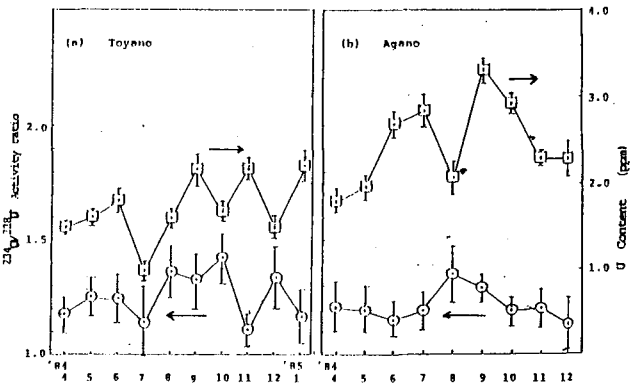


図1. 発生土付着Uおよび同位体比の月毎変化

表1. MnO_2付着石英砂中の吸着U

浄水場	U含量ppm	$^{234}U/^{238}U$
鳥屋野	1.22±0.05	1.14±0.03
阿賀野	0.24±0.01	1.34±0.08
問屋	0.13±0.01	1.53±0.14
野中	0.42±0.03	2.26±0.12

1). T.Hashimoto, et al., J.Radioanal. Nucl. Chem., 92(2), 407-414(1985).
2). 橋本哲夫他, 第28回放射化学討論会, 1A06 (1984) 甲南大学

2B17　リン鉱石中のウラン系列核種について（3）

（東邦大理）○高田　稔　斎藤信房　（明治大工）佐藤　純

はじめに　わが国にリン酸肥料の原料として輸入されているリン鉱石中には、相当な量のウランが含まれていることが知られている。我々は、世界各地より産出するリン鉱石中に含まれる放射性核種の分析を、γ線スペクトロメトリー及びα線スペクトロメトリーを用いて行ない、その結果を報告してきた。[1),2)] 一連の測定から、フロリダ産リン鉱石について、砂状リン鉱石中にペレット状リン鉱石のまざったもの（Table 1-A，No. 5，6，8）が、より多くのウランを含むことがわかった。今回、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石を分けて、γ線スペクトルを測定したので、その結果を報告する。

実験　フロリダ産リン鉱石（No.5，6，8）を9メッシュ（2mm）のふるいにかけて、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石に分けた。次に、それぞれを80－170メッシュに粉砕して、ポリプロピレン製容器につめ、Ge半導体検出器を用いて、5日間γ線スペクトルを測定した。^{238}Uは^{234}Thの63.2keV，^{226}Raは^{214}Biの609keV，^{210}Pbは^{210}Pbの46.5keV，^{232}Thは^{228}Acの911keVのγ線を用いて、それぞれ定量を行なった。

また、^{234}U/^{238}U放射能比は、リン鉱石を王水で分解後、酢酸エチル抽出、陰イオン交換法によりウランを分離し、ステンレス鋼製試料皿に電着して、Si(Au)半導体検出器を用いて、α線スペクトルを測定して求めた。

結果及び考察　結果は、Table 1-A，1-Bに示す通りである。ただし、カッコ内の数字は、誤差を示す。また、No. 1～4，5a，6a，8aは砂状リン鉱石，5b，6b，8bはペレット状リン鉱石、No.9の形状は不明である。

Table 1-Aから、フロリダ産リン鉱石では、ウラン系列核種は、ほぼ放射平衡にあると考えられる。また、ウラン含有量に対して、トリウム含有量が著しく少なく、^{234}U/^{238}U ≧ 1であることから、フロリダ産リン鉱石中のウランは、海水などの天然水に由来すると考えられる。さらに、ペレット状リン鉱石を含むNo.5，6，8では、ウラン含有量が多いことがわかる。

Table 1-Bに、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石を分けて、測定した結果を示した。この表から、ペレット状リン鉱石は、砂状リン鉱石より、ウラン含有量が多く、トリウム含有量が少ないことがわかる。

Fig. 1に、フロリダ産リン鉱石中のCaO/P_2O_5比とウラン含有量の関係を示した。この図から、ペレット状リン鉱石は、砂状リン鉱石より大きいCaO/P_2O_5比をもち、全体としては、CaO/P_2O_5比が大きい程、ウラン含有量が多い傾向がみられる。

以上のような、砂状リン鉱石とペレット状リン鉱石の相異点は、リン鉱石の起源物質、生成時及び生成後の環境の違いに起因すると考えられるが、これについては、さらに、これらのリン鉱石の組成を調べて、考察する予定である。

たかだみのる・さいとうのぶふさ・さとうじゅん

Table 1-A. Analytical Results of Floridan Phosphorites

No.	U-238 (X 10^{-6} g/g)	Ra-226 (X 10^{-12} g/g)	Th-232 (X 10^{-6} g/g)	U-234 / U-238	Ra-226 / U-238	Pb-210 / U-238
1.	71(3)	24(2)	< 11	1.03(1)	0.99(6)	1.03(9)
2.	71(3)	24(2)	< 13	1.02(1)	1.01(6)	1.04(9)
3.	76(3)	26(2)	< 16	1.04(1)	1.00(6)	1.04(9)
4.	70(3)	24(2)	< 18	1.03(1)	1.02(6)	1.05(9)
5.*	102(4)	34(3)	< 7	1.02(1)	0.99(6)	1.03(9)
6.*	103(4)	33(3)	< 5	1.01(1)	0.96(5)	1.00(9)
7.	79(3)	26(2)	< 13	1.02(1)	0.97(6)	1.02(9)
8.*	93(3)	32(2)	< 10	1.02(1)	0.97(6)	1.01(9)
9.	76(3)	26(2)	< 12	1.02(1)	0.98(6)	1.00(9)

*; Containing pelletal phosphorites

Table 1-B. Analytical Results of Sandy and Pelletal Phosphorites from Florida

No.	U-238 (X 10^{-6} g/g)	Ra-226 (X 10^{-12} g/g)	Th-232 (X 10^{-6} g/g)	U-234 / U-238	Ra-226 / U-238	Pb-210 / U-238
5-a.	85(3)	29(2)	< 9		1.01(6)	1.00(9)
5-b.	116(4)	38(3)	< 3		0.98(6)	1.00(9)
6-a.	88(3)	29(2)	< 6		0.95(5)	0.96(9)
6-b.	111(4)	36(3)	< 5		0.97(6)	0.96(9)
8-a.	86(3)	28(2)	< 10		0.96(5)	0.99(9)
8-b.	117(4)	38(3)	< 5		0.96(5)	0.94(9)

a; Sandy phosphorites (-9mesh)
b; Pelletal phosphorites (+9mesh)

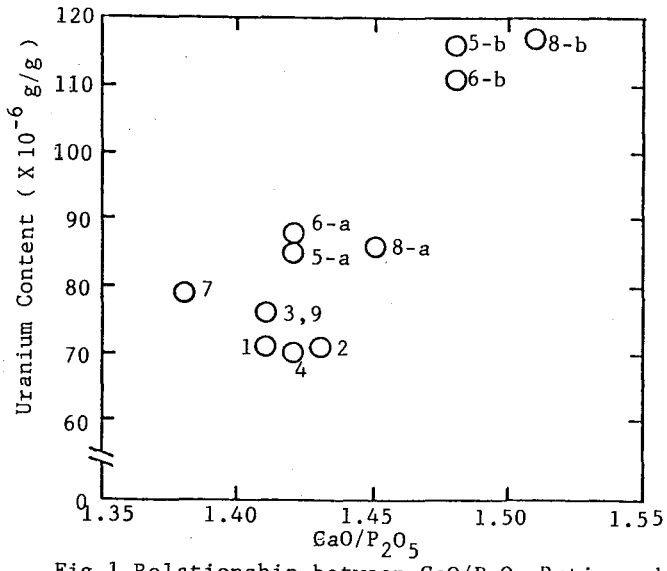


Fig.1 Relationship between CaO/P_2O_5 Ratio and Uranium Content in Floridan Phosphorites

参考文献

1) 高田，竹田，斎藤，小橋；第21回理工学における同位元素研究発表会要旨集，3a-Ⅲ-9 (1984)

2) 高田，竹田，斎藤，佐藤；第22回理工学における同位元素研究発表会要旨集，3a-Ⅲ-9 (1985)

2C01

放射化分析のためのγ線スペクトロメトリー（ＧＡＭＡ－Ⅳシステム）の開発

（武蔵工大・原研）　○鈴木章悟，松本妃代，平井昭司

１．はじめに

機器中性子放射化分析法（ＩＮＡＡ）は高感度な分析法のひとつとして，環境試料等の微量元素の分析に活用されており，今後もますますその応用範囲が拡大されていくものと思われる。武蔵工業大学原子力研究所ではＴＲＩＧＡ－Ⅱ型原子炉を所有しており，これと直結した放射化分析のためのγ線スペクトル自動分析システムを1975年以来開発製作してきた。初期のＧＡＭＡ－Ｉシステム[1)]はデータ収集用と解析用の２台のミニコンピュータ（日本データゼネラルＮＯＶＡ－01）を中心に構成されている。以後，1978年と1983年とにマイクロプロセッサを用いたγ線スペクトル収集専用のＧＡＭＡ－ⅡとＧＡＭＡ－Ⅲシステムを開発した。さらに，ＧＡＭＡ－Ｉシステムは製作後10年を経過し，老朽化してきたため，新たに測定から解析までをオンラインで行うシステムを開発することになった。

今回開発したＧＡＭＡ－Ⅳシステム（応用光研工業㈱製作）は収集部にパーソナルコンピュータ（ソードＭ343)を用い，解析部にスーパーミニコンピュータ（日本データゼネラルＥＣＬＩＰＳＥ　ＭＶ／4000，32ビット）を用いており，ＧＡＭＡ－Ｉ同様，収集部と解析部はオンラインで結ばれており，高性能な分析システムになっている。

２．スペクトル収集部

Ｆｉｇ.1にＧＡＭＡ－Ⅳシステムの全体のブロック図を示す。収集部は先に開発したＧＡＭＡ－Ⅲシステム[2)]とＣＰＵ，キャラクタディスプレが異なる以外はほとんど同じ仕様になっている。データ収集は，8192チャネルで21ビット／チャネルとし，データ20ビット（最大約 100万カウント）とマーカー１ビットの構成でＤＭＡ（Ｄｉｒｅｃｔ Ｍｅｍｏｒｙ Ａｃｃｅｓｓ）モードで収集される。収集領域は，1/1 の他に1/2 または1/4 単位で分割収集も可能で，さらにアンチコンプトンスペクトル測定の際に，コインシデンスとアンチコインシデンスのスペクトルを同時に収集できる。このスペクトルデータを収集する24ｋバイトのメモリユニットを３組有しており，プログラムで切り換えることができる。

データ収集中は３台のディスプレに全体のスペクトル，部分拡大スペクトル及び操作・測定条件が同時に表示される。拡大スペクトルの拡大部分は全スペクトル中に輝度表示され，かつキャラクタディスプレに拡大部分の始めと終わりのチャネルが表示される。さらに部分拡大ディスプレでは，チャネルを任意に移動できる連続した３チャネルのサーチ・マーカーが輝度表示され，その中央チャネル番号と，輝度表示された３チャネルのカウント数がやはりキャラクタディスプレに表示される。キャラクタデイスプレは，40文字×25行のカラー表示であり，スペクトル情報と測定条件などが表示される。また測定中は１秒毎の不感時間率がディスプレに表示される。

測定条件の設定，データ転送などの操作は制御プログラム（コンパイラ型 BASIC言語，一部アセンブラ言語）により管理される。収集データにはスペクトルのほかに 256 バイトか

すずき　しょうご，　まつもと　きさよ，　ひらい　しょうじ

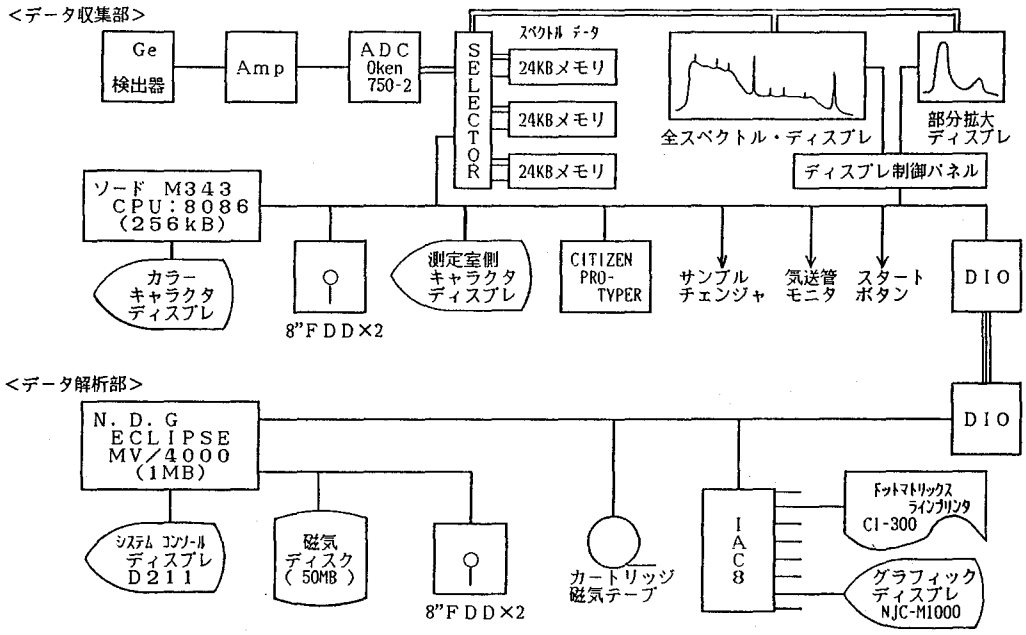


Fig. 1　GAMA-Ⅳ システム ブロック図

ら成るラベルが付加される。ラベルには測定条件，測定開始・終了年月日時分秒，True Time, Live Time（1/100秒単位，8桁）が自動的に記録され，さらにキーボードより照射終了時刻，試料名が記録される。このラベルはキャラクタディスプレに表示されるとともに検出器室側（操作部と検出器部とは別々の部屋に設置されている）のキャラクタディスプレにも同時に表示され，これを確認することによって試料の取違えや測定条件の誤設定を防止する。測定されたスペクトルとラベルは解析部へ24ビットパラレル転送で送られる。

3．スペクトル解析部

解析部のスーパーミニコンにはコンソールディスプレ，磁気ディスク（50Mバイト），カートリッジ磁気テープ，8インチフロッピィディスクユニット2台，グラフィックディスプレ及びドットマトリックス・ラインプリンタがついている。8インチフロッピィディスクはGAMA-Ⅲや他のγ線スペクトロメトリーからスペクトルデータを受け取るために用いる。磁気テープは磁気ディスクのバックアップ用に使用する。

γ線スペクトルの解析プログラムはFORTRAN77で書かれており，先に開発したコンパイラ型BASIC言語を使ったパーソナルコンピュータによる解析プログラム[3)]と同じアルゴリズムを用いており，ピークサーチから，最小二乗法によるピーク面積の計算，核種の定性，半減期補正などが行われて，定量値がppm単位で求められる。解析中のグラフィックディスプレには，現在解析しているピークの付近が表示される。解析結果とスペクトルはプリンタにより出力される。今後，解析部の端末機を増設し，複数のスペクトルを同時に解析することが出来るようにする予定である。

文献　1)　Y.Murata, et al.: J. Radioanal. Chem., 36 (1977) 525.
2)　鈴木章悟，飯島伸一，平井昭司：第27回放射化学討論会要旨集 (1983) 38.
3)　鈴木章悟，平井昭司： Radioisotopes, 34 (1985) 155.

2C02

放射化分析における高計数率γ線測定

（武蔵工大　原研）　○平井昭司　鈴木章悟

1．はじめに

放射化分析法において、試料をどのような照射源で放射化しても、その後のγ線スペクトロメトリーを行う際に注意しなければならない点がいくつかある。そのひとつに生成放射能が高く、計数率が高い状態でγ線測定する場合の注意がある。このような状態でγ線スペクトロメトリーを行うと、パルスパイルアップによる数え落とし、不感時間率の増大による数え落とし等が生じ、真の値より低い誤差の多い結果になってしまう。通常、このような結果を避けるために、主に①試料量ならびに照射量を調整する②冷却期間を設ける③試料と検出器とのジオメトリーを調節するなどの配慮を行う。しかしながら、注目する放射化した核種の半減期が短く、試料に含有する注目する元素量が少なく、化学的分離・濃縮操作を行わないでγ線測定する場合、上記の配慮を行わないで、止むを得ず高計数率の状態で測定しなければならない。本研究では、このような状態におけるパルスパイルアップによる計数の数え落としの補正方法ならびに不感時間率・半減期の補正方法を検討した。分析は、ムラサキイガイ（国立公害研：環境標準試料）中のバナジウム、Bovine Liver(NBS: 標準試料）中のセレン、ピッチ中のアルミニウムについて行った。

2．γ線スペクトロメトリー

パルスパイルアップによる計数の数え落としの補正のため、リニアアンプにライブタイム補正とパルスパイルアップを排除する機能(PUR) をもつCanberra Model 2020 アンプをγ線測定システム（図１）に使用した。また、本システムの中心をなす波高分析器は、我々が開発したシステム（GAMA- Ⅲ）である。本システムでは、γ線測定中に１秒間毎に不感時間(DT)率を表示し、かつ、メモリーに収納し、測定後、紙テープにその内容を出力し、正確な不感時間率、半減期の補正が行えるようになっている。γ線ピークの解析は、出力された紙テープのデータをフロッピーディスクに書き換え、パーソナルコンピュータ(NEC:N5200/05)により行った。

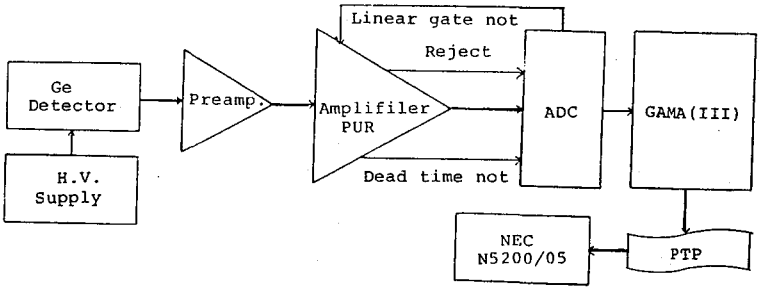


図１　γ線測定システム

ひらいしょうじ・すずきしょうご

3．結果と考察

PUR の性能を調査するため、弱い放射能を持った鉄試料に ^{137}Cs線源の放射能強度を変化させながら、鉄試料中のγ線ピーク面積がどれだけ変化し、かつ、補正できるかを調べたのが図２である。図から明らかなように不感時間率の増大すなわち高計数率になっても、PUR を作動させた場合には、注目するγ線ピークの面積はほぼ一定の値を保っていることが判る。しかしながら、線源が同一の強さであっても、表示される不感時間率の値は異なっている。これは、PUR 機器の動作原理に依存するものである。

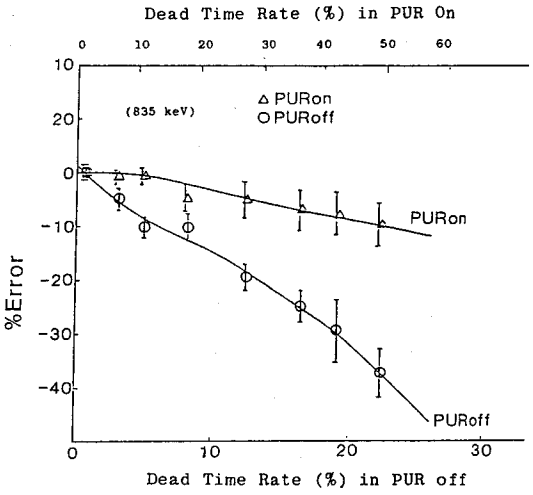


図２　PUR の性能

次いでムラサキイガイ、Bovine Liver、ピッチの試料をを武蔵工大炉の気送管（熱中性子束：1.5×10^{12} n・cm^{-2}・sec^{-1}）で放射化した後、^{24}Na、^{38}Clの多い中の^{52}V、^{24}Na、^{38}Cl、^{28}Alの多い中の^{77m}Se、^{52}Vの多い中の^{28}Alの検出・定量を行った。その結果を表１、表２に示す。いずれの結果もPUR を働かせてγ線測定をした方が、計数の数え落としも少なく、定量値が高くなっている。

表１　PUR OFF とONとによるBovine Liver中のセレン

PUR OFF				PUR ON			
CT (sec)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (ppm)	CT (sec)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (ppm)
20	101	5- 4	1.02	20	69	6- 6	1.02
40	101	4- 4	0.92	40	101	10- 9	1.03
20	299	11-10	0.68	20	203	15-13	0.91
40	302	10- 8	0.83	40	200	14-12	1.05
20	307	12- 9	0.70	20	302	23-18	0.79
40	304	10-10	0.70	40	299	20-18	0.78
20	200	9- 7	0.80	20	203	16-13	1.00
40	203	7- 7	0.83	40	200	16-13	0.83
20	299	11- 8	0.82	20	304	24-18	0.84
40	302	10- 9	0.79	40	307	19-16	0.93
Average			0.81±0.10	Average			0.92±0.10

表２　PUR OFF とONとによるピッチ中のアルミニウム

PUR OFF				PUR ON			
CT (min)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (mg/g)	CT (min)	Weight (mg)	DT rate (%)	Content (mg/g)
2	10	21-14	4.6	2	13	52-30	5.7
4	13	19- 6	5.4	4	10	32- 9	6.1
6	10	10- 8	5.8	6	10	22-13	6.1
14	31	8- 5	6.3	14	34	13-10	6.1
Average			5.5±0.7	Average			6.0±0.2

2C03　いくつかの（n, γ）反応核の核定数の再評価

（京大原子炉）　○小山睦夫　松下録治　高田実弥

1．はじめに

元素ごとの標準を用意しないで，中性子フラックスあるいは中性子スペクトルを評価し得る小数元素より成るモニターを試料と同時に照射し，照射，冷却，測定条件等の実験上のデータと壊変定数，熱中性子断面積，レゾナンスインテグラル，γ線分岐比，同位体存在度等の核定数を用いて検出し得る全ての元素の定量を行なう方法は簡便で人間の間違う機会も少なく，得られる情報は最も多い。しかし，核定数は全ての核種について真の値に近い訳ではないので誤差の原因の大半はこれに帰せられると云って良い。核定数の内容を検討すると，単純な比例定数として扱えるものと，やゝ複雑な関係を示す定数に分けられる。前者には，γ線分岐比や同位体存在度があり，また良質の熱中性子場で照射する場合には熱中性子断面積もこのカテゴリーにはいる。壊変定数やレゾナンスインテグラルは比例定数としては扱えない。これらの定数のうち壊変定数と同位体存在度は，放射化分析の目的のためには充分の正確さと精度を持っている。その他の定数の正確さがここで問題となる。実際の分析においては，比例定数的に扱える定数の不正確さを補正するためには問題の核種には経験的に得られた補正係数を掛けておけば，その原因を追求しないでも分析データとしては充分であろうが，かなり一般的に用いられている定数である以上，可能なかぎり真に近いデータを求めておくことも意義があると思われる。

2．

中性子のスペクトルを考慮すれば，測定されたγ線の強度と元素量との関係は次式によって示される。

$$W = AM / C_n C_e n v_0 \hat{\sigma}$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 (g + rS)$$

ここで，W：元素重量，A：測定された放射能強度，M：原子量，$\hat{\sigma}$：実効断面積，σ_0：2200m/sec 中性子に対する断面積，g：1/v からのずれ（多くの核種は近似的に1），r：スペクトルインデックス ϕ_{epi}/ϕ_{th}，S：レゾナンスインテグラルとσ_0の比に関係するパラメータ，n：中性子密度，v_0：2200m/sec

C_eは，照射時間，冷却時間，特定のエネルギーのγ線に対する検出器の検出効率等の実験上の補正項および定数を含み，C_nにはアボガドロ数，同位体存在度，γ線の分岐比が含まれているものとする。中性子スペクトルに対する補正は，実効断面積$\hat{\sigma}$を用いて行なわれるが，良質のサーマルカラムで照射した時には，rが充分小さくなるため$\hat{\sigma} = \sigma_0 g$となり，熱中性子断面積も比例定数として扱える。

3．実験

用いた照射設備は，KUR重水および黒鉛サーマルカラム（全Rcd < 1/5000），および圧気輸送管 Pn-1，Pn-2，Pn-3（全Rcd 6〜7）である。γ線の検出効率はアマーシャム

こやまむつお　まつしたろくじ　たかだじつや

から購入した1μCi混合線源を用い，高エネルギー側では^{24}Na 1368 kev γ線を内挿し補外した。

モニターとしては，Cr，Co，Au，U，Na，Mn 等我々の経験上も核定数が正確な核種を用いた。元素標準は全て溶液を用い，ミリポアフィルターにモニター標準溶液とともに着荷した。これは，中性子フラックスおよびスペクトルの照射カプセル内での変化を補正するためである。

4．結果

我々が現在用いている核データファイルは，中性子断面積はIAEAのHandbook，γ線の分岐比はTable of Isotopes を主として収集している。この様なデータファイルを用いたとき，元素標準採取量と計算値が20％以上異なる核は，^{115}Cd，^{127}I，^{175}Yb，^{175}Hf であった。^{82}Brは，試料の化学環境，照射時間によって変化する場合が多いが，ClやIと同様ハロゲン元素の性質として，放射線効果やホットアトム効果によって揮発性成分が生成し，ポリエチレン封入した程度では揮散損失が起る場合が多いからである。当然今回問題とするヨー素についても同様の現象が起るが，我々はポリアセチレンにI_2をドープした場合，耐放射線性が著るしく向上し，照射中の揮化損失は一切認められないことを見出したことおよびヨー素の放射化は1分以内の短時間照射で充分であることのために臭素のような問題には逢着しない。臭素に対するこの様な物質はSNxが可能性があると思われる。

Table 1. Thermal cross sections and resonance integrals of ^{115}Cd, ^{127}I and ^{175}Yb.

Isotope	Product	σ	RI or I
^{114}Cd	^{115}Cd	0.30	21
^{127}I	^{128}I	6.2	150
^{174}Yb	^{175}Yb	65	31

Table 2. γ-ray energies and their abundances of ^{115}Cd, ^{128}I and ^{175}Yb

Isotope	E kev	Abundance (ref.)	(recommended)
^{115}Cd	231.0	0.0085	
	260.8	0.022	
	336.2	0.501	
	492.1	0.105	
	527.7	0.339	
^{128}I	442.9	0.16	0.12
	526.5	0.096	0.0116
^{175}Yb	969.4	0.024	0.0029
	113.4	0.174	0.0405
	282.5	0.028	0.0656
	396.4	0.060	0.135

さて，Table 1には断面積を，Table 2にはγ線のエネルギーとそれに対応する分岐比を示した。

これらの核のみならず一般的にカスケードでγ線が放出される場合には，測定時にサムピークの出現に注意する必要があるが，我々の測定は10cm以上線源をはなしているので，サムピークへの流れ込みは無視できる。^{128}Iの場合には，γ線の相対強度の測定データには新しいものが報告されているが，絶対測定は1950年代のWuらによるものしかない。^{175}Ybについても絶対測定は古いデータしかなく，Table 2に示したrecommend値は，我々が種々の中性子場で放射化率を測定し，γ線分岐比に問題があると結論ずけた上で測定計算したデータである。^{115}Cdについては断面積または分岐比のいずれに原因があるかは結論ずけていないが，断面積が間違っている可能性が高い。

2C04　標準岩石試料中のU・Al・Siの分析

（金沢大・理）　○青田尚美・千田賢一・橋本忠篤・深澤拓司・浜島靖典・坂本　浩

<序>　日本地質調査所（GSJ）発行の標準岩石試料について、希土類元素を中心に中性子放射化法（NAA）と蛍光X線法（EDAX）を用いた分析を行ってきた。[1] これまで、旧試料（JB-1, JG-1）の推奨分析値の再検討を行い、新試料については、約30の元素を定量した。[2] 今回は、核分裂飛跡法（F.T.法）と^{239}Np法により、まだ定量していなかったUの濃度を定量し、また、原子炉におけるNAAでは難点のあるAl, Siについて、14MeV中性子放射化による分析を試みた。これらの方法と共に新しく得た結果を、既に得られている別の方法による結果と比較しつつ報告する。

<試料>　GSJ旧試料：JB-1（北松浦玄武岩），JG-1（沢入花崗閃緑岩）

GSJ新試料：JA-1（安山岩・箱根），JB-2（玄武岩・三原山），JB-3（青木ヶ原玄武岩），JGb-1（斑れい岩・福島県），JR-1（流紋岩・和田峠・小県郡）JR-2（流紋岩・和田峠・諏訪市），JP-1（橄欖岩・北海道様似郡），JA-2（安山岩・香川県），JG-2（苗木花崗岩），JF-1（長石・長野県木曽郡），JB-1a, JG-1a（上記JB-1, JG-1の再調製）

<ウラン分析>　(1) F.T.法　標準岩石試料11種について、メノウ乳鉢で再粉後減圧デシケータ中で一夜乾燥後秤量し、原子炉用高純度グラファイトをホルダーとし、600℃, 1hr アニールの白雲母検出器を用いて、京大原子炉圧気輸送管No.2（$\phi_{th} \fallingdotseq 3\times10^{15}\ n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$）で各2，15，30分間の照射を行い、放射能冷却後、マイカを46% HFでエッチングし、T.Vカメラ付顕微鏡で各試料のトラック密度を計数した。

(2) NAA法　F.T.法でウランの偏在によるものと思われるクラスターの生じたもの、また、ウラン濃度の高い試料について、100～200mgを秤取し、ポリエチ管に溶封、上と同じ原子炉位置で30分照射した。適当な冷却後、$^{238}U(n,\gamma\beta^-)^{239}Np$による$^{239}Np$を$^{237}Np$トレーサーとともに化学分離し、Ge(Li)-2KPHAを用いるγ線スペクトロメトリーを行い、定量した。収率は、^{237}Npの娘核種である^{233}Paの成長を測定することによって求めた。

両法ともに、ウラン濃度は、同時照射したJB-1（1.8ppm）との比較により求めた。

<Al, Si 分析>　上記の標準岩石試料14種について約70mgを秤取し、金沢大学RIサブセンター・14MeV中性子発生装置で付属気送管を用いて、ビームモニターのAl板とともに5分間照射を行い、$^{28}Si(n,p)^{28}Al$, $^{27}Al(n,p)^{27}Mg$による^{28}Al（$T_{1/2}$ = 2.24 min）^{27}Mg（$T_{1/2}$ = 9.46 min.）をGe(Li)-2KPHAを用いるγ線測定で定量し、クロマト用のAl_2O_3＋SiO_2混合物を用いた較正曲線を基に濃度を求めた。測定は、照射後30sec.以内に開始しAl板（^{27}Mg 844keV, 1014keVγ）と試料（^{28}Al, 1779keV, ^{27}Mg 844keV, 1014keVγ）を交互に200sec.測定をくり返し、$T_{1/2}$を確認しつつ定量した。

<結果と考察>　(1) ウラン分析　F.T.法，NAA法により求めたウラン濃度を、表1に示した。

あおたなおみ・せんだけんいち・はしもとただあつ・ふかさわたくじ・はまじまやすのり・さかもとこう

F.T.法（表1）では2(2回), 15, 30分の照射を試みたが、JG-1, JG-1a, JB-2, JGb-1, JP-1以外は、統計誤差1σ以内で一致した。JG-1, JG-1aの15分は、クラスターによる数え落としが原因と考えられる。JB-2の15分の高い値は原因不明である。JP-1, JGb-1は低濃度のためばらつきが大きい。NAA法では化学収率が低かったため、誤差大となっているが、JG-1a以外はF.T.法と良い一致を示している。JG-1aのちがいは、化学収率が極端に低いためと思われる。JGb-1とJB-3は、参考値とちがった値を示したが、本研究内では一致している。

表1. ウラン分析結果

	Fission Track Method					NAA	Compiln.[3]
irrad.	2min.	2min.	15min.	30min.	mean		
JG-1	3.43 28	3.07 30	1.88 9		3.26 25	3.31 14	3.3
JA-1	0.42 5		0.41 3	0.40 1	0.40 2		0.35
JB-1a	1.70 17	1.94 17	1.94 10		1.89 14	2.02 8	
JB-2	0.17 2		0.27 2	0.14 1	0.15 2		0.17
JB-3	0.59 6		0.55 4	0.61 2	0.60 4		0.31
JG-1a	3.83 29	3.52 28	2.72 12		3.67 22	1.92 9	
JGb-1	0.08 1		0.10 1	0.18 1	0.12 6		2.7
JP-1	0.024 8		0.006 2	0.017 2	0.012 10		
JR-1	8.43 53	8.52 59	9.07 35		8.81 38	7.40 2.03	8.8
JR-2	11.3 7	10.0 7	10.9 4		10.8 7	10.6 3.2	9.8

注：下段は誤差を示す。

(2) Al, Si分析　JB-1, JG-1をそれぞれ6回ずつ照射、定量し、平均値を求めた結果を示したのが表2である。

表2. Al, Si分析結果

	Al_2O_3(%)		SiO_2(%)	
	This w.	Compiln.[4]	This w.	Compiln.[4]
JB-1	14.93±1.10	14.51±0.21	47.58±1.18	52.23±0.44
JG-1	16.86±1.18	14.23±0.21	71.87±1.75	72.28±0.46

いずれも誤差3σ以内では推奨値と一致した値が得られた。

この方法は、短時間（1回当たり照射5分，測定のべ30分）で行うことができ、妨害ピークもなく、同じ試料をくり返し照射できる。照射回数を増やすことによって精度を高めることが可能である。現在、この方法による全試料の定量を検討中である。

なお、他の元素の新しい分析値についても言及する予定である。

1) 坂本　浩他，第27回放射化学討論会講演予稿集，1B12,(1983).
M. Ebihara et al., Anal. Sci., (1985, in press).
2) 薬袋佳孝他，第29回放射化学討論会講演予稿集，P07,(1985).
3) 安藤　厚他，日本地球化学会年会要旨集，2C10,(1983).
4) A. Ando et al., Geochem. J., 8, 175 (1974).

2C05　Rb, Sr, La, Sc因子よりみた東日本と西日本の花崗岩

（奈良教育大，島根大・理）○三辻利一　伊藤晴明　黒瀬雄士
杉　直樹

1　演者らは長年にわたって，全国の窯跡出土須恵器を分析して来た。その結果，引き出された結論の一つに，フオッサマグナ辺りから東側の窯跡出土須恵器には西側のものに比べてRb量が少ないということである。粘土を高温焼成しても，化学特性は変動しないことが確かめられているので，このことは東日本の粘土にはRb量が少ないことを意味する。このことから，演者は東日本は西日本に比べて地球化学的にRb量が少ないことを示していると考えた。そうであれば，東日本の岩石にもRb量は少ないはずである。このことを確かめるために，同一種類の岩石を全国的に分析し，そのRb量を比較してみる必要がある。その岩石として，2次的な岩石である水成岩や変成岩ではなく，マグマから直接に生成する火成岩が適している。しかも，全日本にわたって，比較的多く散在する花崗岩類の分析がこの研究に最適であると考えた。このような訳で，全日本の花崗岩類の地球化学的研究が始まった。既に，演者らは福井県敦賀半島の花崗岩がRb－Sr分布図上で一定の化学特性を示すことを確かめた[1]。したがって，花崗岩は不均一系とはいえ，多数サンプリングして分析すれば，各地の花崗岩の化学特性を求めることができると推察した。特別なサンプリングと分析方法をらなくても，通常のバルク分析で，全国の花崗岩に関する情報が得られると考えた。ここでは全日本の代表的な花崗岩を蛍光X線分析した結果についてご報告するとともに，一部，放射化分析した結果についても報告する。

2．比良山，階上岳の花崗岩は三辻らが採集した。また，東北，中国地方，九州各地の花崗岩は伊藤が，また，一部は大阪府立大，故増田康之氏が採集した。試料は粉末にして蛍光X線分析でK，Ca，Fe，Rb，Srを定量した。また，京大原子炉で放射化分析により，LaとScを定量した。

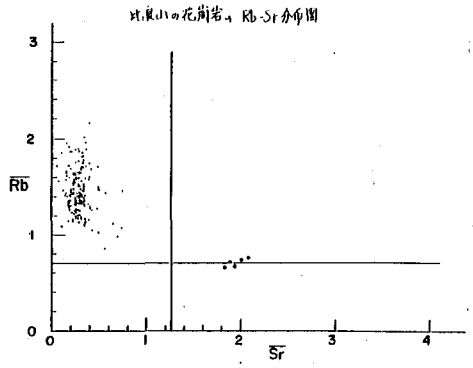
3．この研究の大切な点の一つは花崗岩は不均一系であるから，一つの山塊でどの程度のばらつきがあるか，常にチェックしておく必要がある。まず，はじめに，比良山でサンプリングした多数の試料のRb－Sr分布図を図1に，また，青森県階上岳の花崗岩のRb－Sr分布図を図2に示す。西日本の花崗岩も東日本の花崗岩も一つの山塊ではある程度のばらつきはあるものの，各々一定のRb，Sr特性をもつことが明らかになった。

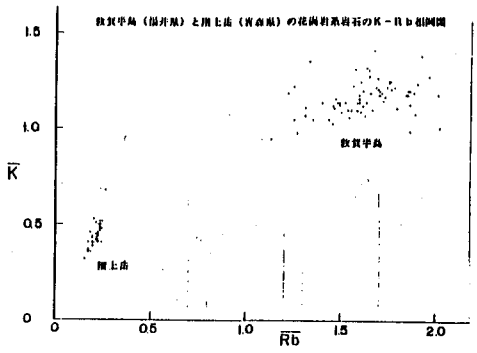
次に，朝鮮半島から九州，中国，近畿地方の西日本の花崗岩のRb－Sr分布図を図3に示す。また，関東，東北地方の花崗岩のRb－Sr分布図を図4に示す。両図を比較すると，明らかに西日本の花崗岩にはRb量が多く，逆に，Sr量が少ない。東日本の花崗岩はこれと対照的な特徴をもつことが分かる。つまり，全日本の花崗岩は一枚岩のように同じ化学特性をもっていなかったのである。少なくとも，西日本型と東日本型の2型式の花崗岩があることが明らかになった。このことは日本列島の構成に大きな係りをもつ訳であるが，何故

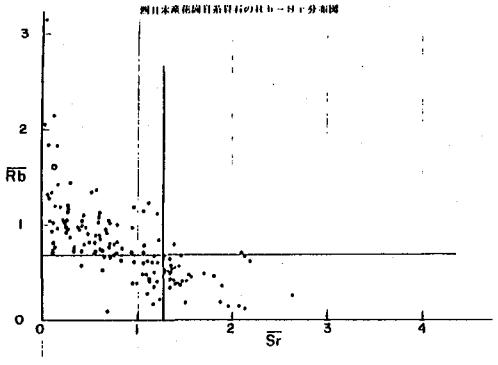
みつじとしかず・いとうはるあき・くろせゆうじ・すぎなおき

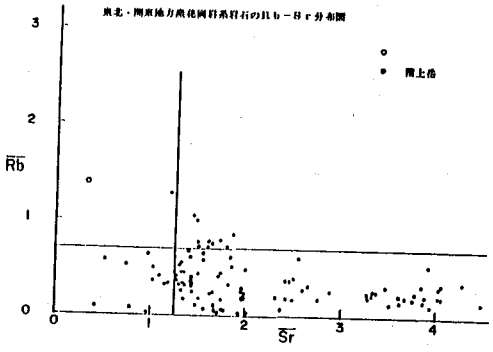
このようなことになるのか目下のところ説明はつかない。ただ，この問題は今後，日本列島の生因を解明する上に大きな手掛りを与えることであろう。

文献　三辺利一，園尾好宏：X線の進歩，第16集　p.77（1984）









2C06　迅速化学分離を伴なう中性子放射化分析法による岩石中のウランの定量

（群馬大学教養・立教大原研）○梅田原充・戸村建児・塙谷民雄

序　岩石試料中のウランは地球化学的に多くの情報をもたらす元素群の1つであり，その存在度は各種分析法によって積極的に求められている．しかしウランを濃縮している鉱石や鉱物を別として，たとえば代表的火山岩の1つである玄武岩中のウランのようにppmおよびppm以下のウランの分析には適用できる方法が限られてきて，質量分析計による同位体希釈分析，フィッションートラック分析，中性子放射化分析（NAA）等の高感度な分析法が一般に用いられる．これらのうち，NAAが最も広く用いられているが，これはある程度（マトリックス元素によるが，おおよそ1ppm）以上のウラン含有量の定量には非破壊分析が適用でき，その簡便さによるところが大きい．この非破壊NAA（INAA）もウラン含有量が小さくなると他元素核種による妨害が大きくなり，信頼性の高い分析データを得ることは難しい．この様な場合，放射化学的分離を伴なうNAA（RNAA）法が有効な分析法となる．

ウランのRNAA法としては，$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np$ の反応で生じる ^{239}Np（$t_{1/2}$ = 2.35 d）を用いる方法と，$^{235}U(n,f)$ で生じる核分裂片（たとえば ^{140}Ba）を用いる方法が一般的である．これらの方法は半減期の長い核種を用いてγ線スペクトロメトリを行なうため，中性子束を高くするにつれて感度を上げることができ，照射後しばらく放置したのち化学分離を行なえる点において余裕をもった実験を行ないうる．しかし反面，結果が得られるまでに日時を要するという欠点もある．本研究ではウランの定量に ^{238}U の (n,γ) 反応で生じた ^{239}U（$t_{1/2}$ = 23.5 min）を用いる方法を検討した．この方法は使用核種の半減期が短いために短期間で結果が得られるが，照射後に目的元素（ウラン）の迅速な化学分離を要する．この方法を岩石中のウランの分析に適用し，どの程度の精度の値が得られるか，また方法自体の感度はどの程度であるかを検討した．

実験　今回分析対象としたのは，日本地質調査所および米国地質調査所で配布されている標準岩石といし石試料である．粉末状試料を50－200mg程度包紙にとり，カドミウムのキャプセルに入れて，立教大学原子力研究所Triga II型原子炉の回転試料棚（RSR）で約30分中性子照射した．このときウランの試薬（U_3O_8）から調製した標準試料も同時に照射した．照射後，直ちに試料を，あらかじめウランの担体を転写してあるジルコニウム製ルツボに移し，過酸化ナトリウム（と水酸化ナトリウム）でアルカリ溶融した．冷却後溶融固形物を酸で溶解し，アンモニアで水酸化物沈殿をつくり，上澄みを分離した．水酸化物沈殿を硝酸（1：1）で溶解し，ウランの溶媒抽出操作を行なった．ウランを含む水層に，Di-2-ethylhexyl phosphoric acid（D-2-EHPA）とTri-n-octylphosphine oxide（TOPO）のケロシン溶液からなる有機層を加え，ウランを水層から有機層に抽出した．水層をすて，有機層を硝酸－硝酸アンモニウム水溶液で洗浄後，有機層に炭酸ナトリウム水溶液を加えてウランを水層に逆抽出した．有機層をすて，水層に

えびはらみつる・とむらけんじ・ますだにこにみお

charcoalを加えて口過し，口液に濃硝酸を加えて加熱した．最終的にオキシン（メタノール溶液）を加えて，ウランをオキシン塩として沈殿させた．このウラン－オキシン塩を口紙上に捕集し，乾固したのちγ線スペクトロメトリを行なった．

ウランの定量には^{239}Uの放出する74.7 keVのγ線強度を低エネルギー用光子検出器を用いて測定することにより行なった．ウランの化学分離に伴なう同じ系の化学収率は再放射化法により求めた．

通常，二試料を同時に照射し，化学分離操作も平行して行なった．ウランの化学分離に要する時間は約60分で，一試料当り600秒間測定を行なった．

結果　Fig. 1に今回分析した標準岩石試料のうち，JA-1とJB-1の2試料のγ線スペクトルを示した．この図では目的とする^{239}Uのγ線，74.7 keV付近のみを示してあるが，ウラン含有量の多い試料ではこの他に同核種の放出する43.5 keVのγ線ピークがスペクトル上で認められた．試料は測定器にはゞ密着した状態で測定しており，計数の落ち落し（いわゆるdead time）はほとんど0%であった．不純物として同定されたのは^{116m}In（$t_{1/2}$＝54.2 mins）のみで，上記分離操作はウランの放射化学的分離には極めて有効な方法であることが判った．なおこの化学操作でのインジウムの挙動については今後調べる予定である．

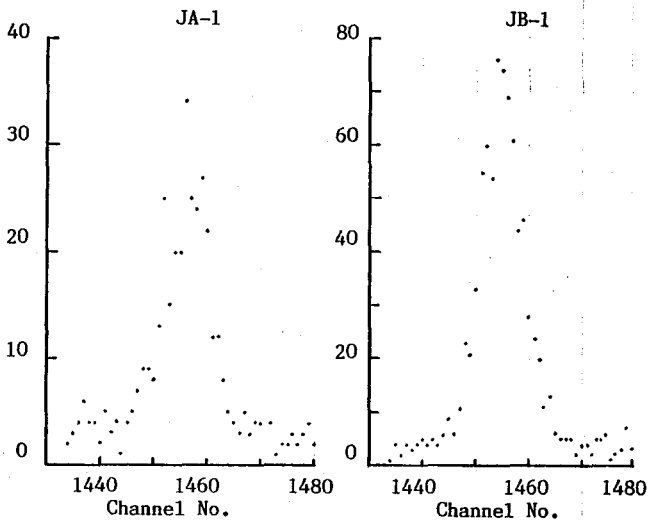


Fig. 1　JA－1及びJB－1のγ線スペクトル
^{239}Uの放出する74.7 keVのγ線ピーク付近のみを示した．使用した検出器はORTEC社製低エネルギ光子検出器で，CANBERRA社製MCA（モデル40）に接続して用いた．1試料当り600秒間計測を行なった．

Table 1に分析結果の1部を示した．JB－1aはJB－1の再調製試料で，同一照射試料を分割して測定した．

Table 1　analytical results for uranium in standard rocks.

sample name	amount used (mg)	uranium (ppb)	counting statistics (1σ, %)	chemical yield	literature value (ppb)
JA-1	97.9	281	7.9	0.504	350
JB-2	101.4	185	12.4	0.410	170
JB-1a	110.4	1620	7.8	0.110	
		1800	4.1	0.323	
JB-1	110.4	1950	4.3	0.325	1800

2C07

河口堆積物の堆積過程と金属元素の鉛直分布

（九大ＲＩセ、九大理）○杉原真司　大崎　進　古川良太
百島則幸　高島良正

１．はじめに

土壌や堆積物中での元素の分布と挙動の解明は、環境汚染物質等の移動を考える場合重要である。海底土や湖底土における、放射性核種や各種金属元素を用いての堆積過程や分布の研究は数多く行われているが、これらの放射性核種や金属元素の分布に影響を与えるものは、堆積がおこった状況やそれら元素の存在状態である。堆積環境が変わると、堆積速度や堆積する粒子の組成の変化及びそれに伴う含有成分の変化が見られ、大きな混合等がなければその変化は土壌中に保存される。

本研究では、試料として海底土、湖底土と比べて堆積過程の変動が大きい河口堆積物を用い、河口の堆積状況と堆積速度や元素の分布との関係について調べた。金属元素については多元素が同時に定量可能な中性子放射化分析を適用した。

２．方法

試料としては、昭和５９年７月に福岡市多々良川河口で採取した柱状コア（１５０cm）を用いた。柱状コアは１cm間隔に切断し、乾燥させた後、乳鉢で細かく砕いた。乾燥前後に重量を測定し乾燥減量を求めた。放射性核種は、^{210}Pb、^{137}Cs、^{40}Kを、pureGe－ＬＥＰＳ及びGe（Li）半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーにより定量した。測定用試料は細かく砕いたコアをプラスチック容器（底面積１９．６３cm²）にいれて作製した。中性子放射化分析は、各試料の約４０mgを短時間用に、約４mgをサイクル照射用に分取し、ポリエチレン袋、石英管にそれぞれ封入し照射用試料とした。照射はＪＲＲ－２で１分、２分（５．４×１０^{13} n／cm²・sec）、サイクル（３×１０^{13} n／cm²・sec）の照射を行った。標準試料としては、ＪＢ　１を用いた。照射試料は短時間照射では照射後速やかに、サイクル照射では約２ケ月間冷却後、γ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。

３．結果と考察

柱状コアのサンプリング地点は、引潮の時表面が露出するところであり、川岸から２０m程離れている。河口は、昭和４５年に埋め立て工事が行われ、現在の川幅になっている。

乾燥減量は大きく分けて表面から６５cmまでとそれより深い部分で異なり、表面の部分は深い部分に比べて粒子が小さく乾燥減量が大きい。

^{210}Pbは、unsupported Pbの値である（図１）。^{210}Pbの深度分布においても、乾燥減量と同様の現象が見られ、堆積過程の変化が考えられる。又深さ４０cm前後に大きな変化がみられる。さらに深さ３０cmを境にして傾きが異なり２つの堆積過程があったことを示している。すなわち表面から３０cm位までと３０cmから６５cmまでは異なった堆積速度を持ちそれぞれ２．４cm／年、３．２cm／年となる。この堆積速度から計算すると深さ３０cmは、河口の埋め立ての時期すなわち昭和４５年に相当する。

気象研究所報告によると^{137}Csの降下量のピークは福岡で１９６３年である。^{137}Csの分布のピークは、５０～６０cmにかけて見られるが、それより浅い所においても拡がりが見られる（図２）。約５５cmにおける^{137}Csのピークは、^{210}Pbの分布から求めた堆積速度から計算すると１９６３年となり一致した結果が得られた。

放射化分析により定量した元素は、短時間照射から、Mn,Na,K,Al,Ti,Mg,V,Laの８元

すぎはらしんじ・おおさきすすむ・ふるかわりょうた・ももしまのりゆき・
たかしまよしまさ

素、サイクル照射から、Ce,Co,Cr,Cs,Eu,Fe,Hf,Sc,Ta,Tb,Zn,Zr の１２元素である。図３にCo,Cs,Feの深度分布を示す。定量した元素に対して、試料相互の関連性を求めるために、濃度相関マトリックス法を適用し相関を求めた。試料相互での相関は、隣接した深さの試料間では高い相関が得られたが、深さ１５cm、３０cm、４０cm付近に相関の低下が見られ堆積過程の変化が推測される。次に元素間では、Co,Fe,Cs,Eu,Tb, Scの各元素間で高い相関性が見られ、堆積土壌中での各元素の存在状態が類似していることを示している。

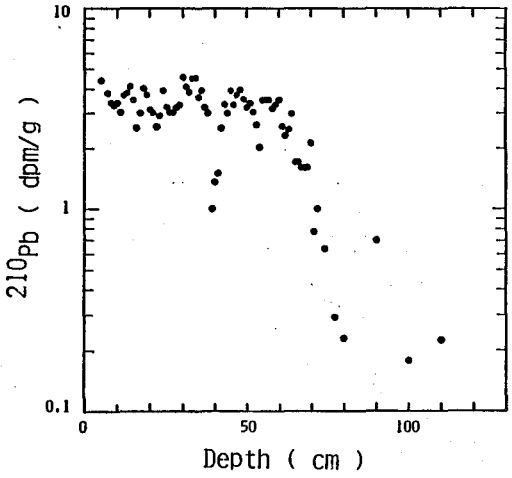


図１　^{210}Pbの深度分布

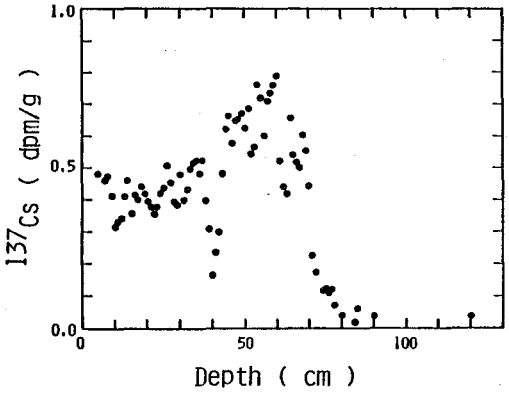


図２　^{137}Csの深度分布

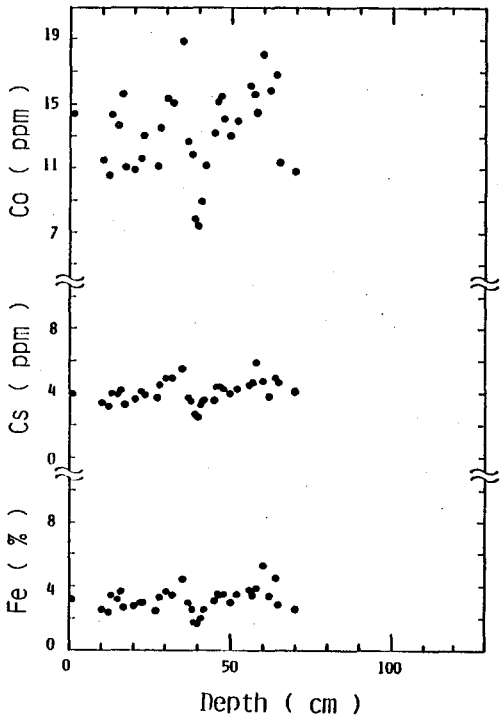


図３　Co, Cs, Feの深度分布

2C08　日本近海の海洋底堆積物の放射化分析

（東大理）　石橋純一郎＊・○薬袋佳孝・松本良・富永健
＊現在、東大海洋研

1．はじめに

海洋底堆積物の化学組成は堆積物の起源を反映しており、堆積環境の推定やその時間的、空間的な変化の研究に重要な知見を与える。特に、微量元素の存在度は重要と考えられるが、信頼すべきデータは必ずしも多くなく、さらに研究が必要とされている。演者らはこの点に着目し、太平洋の種々の海域の海洋底堆積物について、非破壊放射化分析法による微量元素の定量を行い、地球化学的にも興味ある結果を得て来た。最近、日本近海の堆積物について放射化分析を行い、微量元素の存在度に海域による違いが見いだされたので、これについて報告する。

日本近海の堆積物は、東大海洋研、地質調査所などの国内の研究機関の他に、国際深海掘削計画（ＩＰＯＤ）などにより国外の研究船によっても多数の試料が採取されている。これは、日本列島付近の海洋底が、海洋プレートの沈み込みに伴う様々な地質学的現象により生成したと考えられており、地球科学的に興味が持たれているためである。堆積物の化学組成はこれらの研究に重要なデータを提供すると考えられる。また、陸上の堆積物や堆積岩の化学組成を比較することにより、島弧堆積物の成因に関する知見も得られると期待される。このような目的で日本近海の堆積物の化学組成についての研究が進められているが、微量元素のデータは少くさらにデータの蓄積が必要な現状にあり、中性子放射化分析で比較的容易に定量できるランタニドなどの含有量のデータは特に重要とされている。

2．実験

試料は東大海洋研白鳳丸のピストンコア試料ならびにＩＰＯＤで採取された掘削コア試料である。試料採取地点を図１に示す。ピストンコア試料については、コア上端より 0.5,1 mの部分から分析試料を採り、上部の酸化層による影響を避けた。掘削試料ならびにピストンコア試料の一部については様々の深さから試料を採り組成の変化を追跡した。

試料を風乾後、粉砕して、非破壊放射化分析や蛍光Ｘ線分析に供した。放射化分析は立教大炉および武蔵工大炉で試料を照射した後、半導体検出器によりγ線スペクトルを測定して行なった。中長寿命法では東大アイソトープ総合センターの半導体検出器を使用した。蛍光Ｘ線分析はRigakuIKF-3064を用い、波長分散法により、分析を行なった。

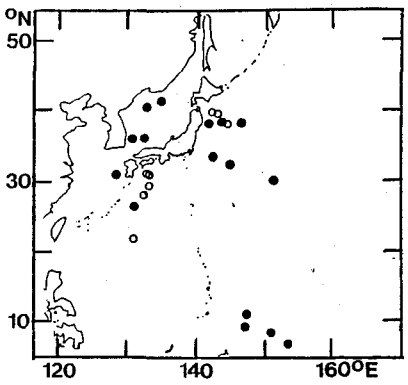


図１．試料採取地点
● ピストンコア試料
○ 掘削コア試料

3．結果と考察

（１）海域による化学組成の違い

ピストンコアで得られた表層堆積物の化学組成には、海域による相違がみとめられた。図２に日本海、日本海溝、

北西太平洋、東海陸棚、フィリピン海盆、東マリアナ海盆の表層堆積物の分析結果の一部を示す。日本海と日本海溝の堆積物を比較すると、日本海で Rb, Th, Cs, Ta の含有量が大きいのに対して、 Sc は逆の傾向を示す。また、REE パターン（図３）にも傾きに相違がみとめられる。日本海で含有量の大きい Rb などの元素はいずれもLarge Ion Lithophile (LIL)であり、花コウ岩などの大陸地殻を代表する岩石中に多く含まれる。これに対して、 Sc は鉄とともに玄武岩や安山岩などに多く含まれる。日本海溝の堆積物は、風送あるいは河川などからの流入によって供給された東北日本からの陸源砕せき物や日本列島の種々の火山からの火山灰などが主成分と考えられる。日本海の堆積物にみられるLIL の濃集は、日本海の堆積物が主として大陸地殻に起源をもつ物質によって構成されており、島弧からの供給はこれに比較して少ないことを示しているとみられる。

しかし、北西太平洋では日本海溝の堆積物に比べてLIL はやや高い含有量を示し、むしろ、地域的に遠い日本海の堆積物に近くなる。この結果は日本列島の地殻からの寄与が日本海溝付近の比較的島弧に近い領域に限られており、北西太平洋では大陸からの風送によるとみられる成分の寄与が大きいとすることにより解釈される。しかし、 Sc の含有量は依然として高いことから、島弧からの火山灰の寄与は及んでいるとみられる。各海域での堆積物の組成の違いについても検討を進めており、例えば日本海の中でも大陸からの寄与の大小が地域によって異なるとみられる結果が得られている。

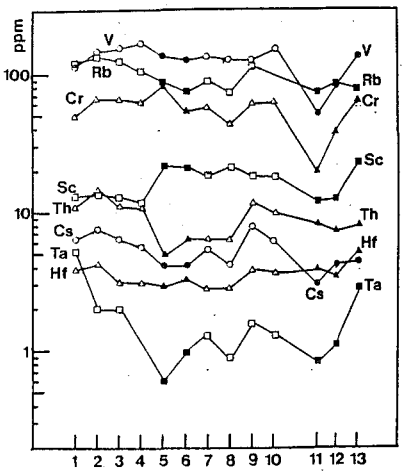


図２．各海域の表層堆積物の微量元素含有量
（1-4,日本海；5-6,日本海溝；7-10，北西太平洋；11，東海陸棚；12，フィリピン海盆；13，東マリアナ海盆）

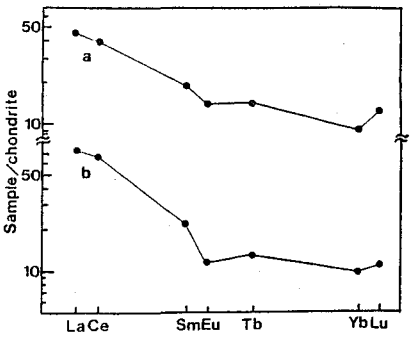


図３．日本海溝（a. KH81-3-30）と日本海（b. KH68-2-25-2）の堆積物のREE パターン

（２）柱状試料での化学組成の変化と地史

日本海溝（三陸沖）のDSDP柱状試料(Leg 87, Site 584 など）の分析からMiocene とPlioceneの間で多くの微量元素（特にLIL)の含有量が変わることが見いだされた。REE パターン（図４）にもこの間で明らかに違いがみとめられた。Miocene 以前の試料の組成は南海トラフなどの堆積物と類似しており、この頃までは四国沖から堆積物粒子が海流などにより三陸沖まで運ばれていたことを示唆する。

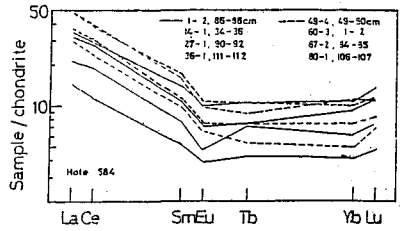


図４．Leg 87, Site 584 の堆積物のREE パターン
Pliocene 以降
Miocene 以前

また、基盤岩の直上の堆積岩からはCeの負の異常がみとめられ、プレート運動を考慮すると、東太平洋海膨の堆積物にみられる同様の負の異常との関係が注目される。

南海トラフの試料についての結果も報告する予定である。

2C09

Mn－Nodule中のIn、Cdの放射化分析

（東大理）○豊田和弘、中村裕二、脇田　宏

序　Mn-noduleや岩石試料中のInやCdの含有量は低く、精度のよい測定例は少ない。^{115}Inと^{114}Cdの中性子吸収断面積はそれぞれ、157 barn、0.32 barnと大きく、微量のInとCdを定量するには、放射化分析法が適している。しかし^{116m}Inの半減期は54.12分と短いため、迅速な化学分離法が必要である。我々はまず比較的InとCdの含有量の多いMn-noduleについて、InとCdの分析をおこなった。また、分析法の検証のため、いくつかの標準岩石についても分析を行ない結果を比較した。

実験　Mn-nodule約 50 mgをInとCdの標準溶液とともに立教大学原子炉F孔で30分間照射し、5分間冷却した後、化学分離をおこなった。放射化した試料を坦体と完全に混合し、硝酸と過酸化水素水で分解し、過マンガン酸カリウムでマンガンを沈殿させ、除去する。塩化アンモニウム－アンモニア緩衝液でpHを10とし、Inの水酸化物とCdのアンモニア錯体をつくり、CdとInを分離する。水酸化物をHClで溶解し、Znの金属末による還元反応により、Inの金属を分離する。これをHBrで溶解し、イソプロピルエーテルで抽出、6NHClによる逆抽出をおこない、水酸化物としてInを分離し、硝酸に溶解後定容し、γ線スペクトロメトリーにより、^{116m}In(0.417, 1.09, 1.29 MeV)を測定した。化学収率は分取した溶液についてCu－PAN指示薬によるEDTA滴定により求めた。収率は60-70 %で、化学分離に要する時間は約 1.5時間であった。

一方、Cdの分離精製については、アンモニア錯体のCdを硫化物として分離後、塩酸で溶解し、pH2で硫化物として再沈殿する。それを溶解し、2NHCl溶液にしてCu坦体（10 mg）を加え、CuSを分離する。液相中のCdを硫化物として沈殿後、3NHCl溶液とし、陰イオン交換樹脂（Dowex 1-X10）のカラムに通す。3NHCl 20 ml と 0.1NHCl 40 ml で洗い、3Nアンモニア水 30 mlでCdを流出する。Fe 5 mgを加え、酢酸アンモニウム鉄の沈殿とともにInを除去した後、Cdを硫化物として沈殿分離、塩酸で硫化水素を完全に除去し、10 ml に定容する。溶液 8 ml にシンチレーター液（INSTA-GEL）12 mlを加え、ゲル化する。試料は直ちに液体シンチレーションカウンターでβ線測定を行った。Cd分離後は、^{115}Cdの娘核種である^{115}In（^{115}Cd →^{115}In →）のbuild－upが起こり、^{115}Cd－^{115}Inは平衡に達する。測定値のbuild－up、及び、半減期測定より放射化学的純度を確かめた。Cd溶液の一部はCu－PAN指示薬をもちいて、EDTA滴定法により、求めた。収率は60%で、分離に要する時間は約5時間であった。

標準岩石中のCdの濃度はMn-noduleに比べ1－2桁低いため、約 0.5gの標準岩石とInとCdの標準液を長時間照射（12h）した。2日間冷却後、再び短時間照射（30

とよだ　かずひろ、なかむら　ゆうじ、わきた　ひろし

min －1h）を行なった。放射化した試料は過酸化ナトリウムによるアルカリ溶融した後、塩化アンモニウムとアンモニウム水を加えて、InとCdを分離した。以後はMn-noduleで用いた化学分離法と同一方法によった。

結果　表1にいくつかの海域で得られた代表的なMn-noduleのInとCdの測定結果を、表2に標準岩石（BCR－1、AGV－1、JB－1）中のInとCdの測定結果を文献値とともに示した。本研究の標準岩石の値は文献値とよく一致した結果が得られた。Mn-noduleについては、いずれの海域でもInは0.1-0.4 ppm 、Cdは2-11 ppmと大差のない値であった。

この方法で、立教炉の1日6時間の運転で、6－8個の試料について定量が可能であり、In、Cdとも100 ppb 以下の試料についても表2のように、よい精度で定量できることがわかった。

－表1－

採取地点	サンプルNo.	In (ppm)	Cd (ppm)
マリアナトラフ	KH84-1-19- 1	0.19 ±0.01	2.2 ±0.1
小笠原　海島	KH84-1-3-606	0.40 ±0.02	6.0 ±0.2
マリアナ　海山	KH80-3-25B-033	0.21 ±0.01	11.0 ±0.4
シャツキー海膨	KH80-3-19B-449	0.25 ±0.01	7.4 ±0.3
カロリン　諸島	KH80-3-31A-01	0.13 ±0.01	3.3 ±0.1
天皇　海山	KH68-3-9-7B	0.31 ±0.02	9.1 ±0.3

－表2－

	In (ppm)		Cd (ppm)	
	This work	Lit.(1)	This work	Lit.(1)
BCR－1	0.083 ±0.003	0.79,0.94,0.95	0.087 ±0.004	0.12(0.04-0.16)
AGV－1	0.050 ±0.002	0.64,0.66	0.091 ±0.003	0.075,0.089,0.115
JB－1	0.052 ±0.002		0.105 ±0.003	0.103(Lit.2)

Lit.(1):J.Flanagan(1976) Descriptions and Analysis of Eight New USGS Rock Standards　Lit.(2):A.Ando (1984) ぶんせき p597

2C10　極地氷床中の無機成分と由来

（京大原子炉・京大理・極地研）○小山睦夫　神山孝吉　藤井理行

1．はじめに

極地ことに南極氷床中に存在する諸元素の濃度は，NaやClのようにありふれた成分といえどもppbのレベルである。したがって他の微量成分はそれらより3～4桁低濃度であると考えられる。このような濃度レベルの水試料を取扱うときには，汚染，容器への吸着損失等考慮すべき点は多々存在する。幸い氷床コアは，低温で凍結保存されているので，保存期間中はこれらの問題は重大ではないと思われる。しかし，目下の所，氷のまゝ分析する方法がないので，融解－濃縮，場合によっては口過等の操作が必要である。

今回は，バックグラウンドをあらかじめ調べ，相対的に汚染や吸着損失が少ないと思われる器具を用い，クリーンベンチ内で口過濃縮を行なって放射化分析のための試料作製を試みた。上述の諸問題が解決されているわけではないが，南極氷床，ネパール，中国奥地の氷河降雪試料にどの様な元素が検出され，今後それらを調べて行くときの方法上の問題や，大気圏を通じての物質移動あるいは物質をトレーサーとした大気循環の問題等に，検出される元素がどの様な意味を持つかを考えるための予備的検討である。なお，参考までに日本の山岳地帯で採取した積雪試料についても比較のために述べる。

2．実験

南極氷床コア試料は，JARE－21，Z102.5（標高2.212m）のコアである。これを適当な長さに切断し，極地研のクラス100のクリーンボックス中で蒸留水により表面を約1cm以上溶解し，テフロンビーカに入れて蒸発濃縮した。一部のコア試料については溶解後Nuclepore Filter（pore size 0.45μm）で口過し，粒子成分を分離した。蒸発濃縮水は，最後に清浄なポリエチレン皿中（φ30mm）で乾固し放射化分析試料とした。その他ネパール山岳氷河（標高約5000m，1983年名大水圏研究，渡辺ら採取），中国ナムナニ山氷河（標高約5000m，日中共同登山隊採取 1984年），志賀高原（標高約2000m 1983年）等の試料はいずれも5lポリエチレンボトルに採取したが凍結状態では持ち帰られなかった。

3．結果

Table 1にはナムナニ山の，Table 2には南極氷床コアーの放射化分析結果を示す。ここに示すデータは全てポリエチレン皿　バックグラウンドとして含まれていないかあるいは検出されたとしても2桁少ない元素を選んだ。ここには記載していないが，ネパールの氷河試料にもAgが検出されるものがあり，南極氷床ではかなりの頻度でAgが検出される。その他，Zn，Cd，As等相対的に揮発性元素が多く含まれる。高山や南極では地殻成分の寄与が少なく，S/N比が向上し高所大気圏まで上昇し得る程度微粒子となっている揮発性元素が雪によってスカベンジされることによると思われる。ナムナニ山氷河試料のHgについては試料採取時採取後の汚染の可能性を検討したが，説明のつく原因は見当らなかった。本年度も登山隊が採取しているので，ダブルチェックを待つほかはない。

こやまむつお　かみやまこうきち　ふじいよしゆき

Table 1. Neutron Activation Analysis of Glacial Ice at The Mount Namnani.

Sample	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Sc	Ce
Nam-1	45.5	153	1.76	0.305	106	100	0.50	0.30	370	0.045	0.29
Nam-2	41.4	32.2	0.082	0.023	64.0	194	1.10	0.13	40	3.1×10^{-5}	0.02
Nam-3	31.8	nd	0.102	0.028	61.3	226	nd	0.25	40	9.3×10^{-5}	0.02

Sample	Sm	Hf	Th	U	V	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	Ag
Nam-1	0.026	0.006	0.054	0.063	0.26	0.27	3.38	134	0.040	1.25	nd
Nam-2	2.8×10^{-4}	nd	nd	nd	nd	0.007	0.037	nd	nd	0.044	0.008
Nam-3	4.2×10^{-4}	nd	nd	nd	nd	0.012	0.027	nd	nd	nd	0.011

Sample	Hg	As	Sb	Ta	Cl	Br	Se
Nam-1	42.9	0.14	0.012	0.0137	7.00	0.018	0.42
Nam-2	0.18	0.044	0.002	nd	176	1.22	0.008
Nam-3	0.10	0.033	0.003	nd	162	1.56	0.10

Concentration Unit: ppb (10^{-6}g/1 liter water)

Sample: Nam-1 is the particulates collected on a sheet of Nuclepore filter by filtrating 1.25 liter ice water.
Nam-2 is the dried up residue by evaporating 5 liter filtrate of ice water.
Nam-3 is the dired up residue by evaporating 5.5 liter ice water which was not filtered.

Table 2. Trace Elements in Ice Cores Taken in The Vicinity of The Mizuho Station in Antarctica.

Element	Na	Al	Fe	Cr	Mn	Sc	As	Sb	Zn	Cd	Ag
Sample	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
14-P	0.41	1.5	nd	0.093	0.014	4.1×10^{-4}	0.21	0.0031	0.19	nd	0.032
17-P	1.2	1.0	2.3	0.15	0.014	1.7×10^{-4}	0.19	0.0042	0.21	nd	0.058
3-P	1.9	4.0	nd	0.015	6.8×10^{-4}	nd	nd	0.019	12.8	nd	nd
6-P	1.1	3.2	12	0.043	6.6×10^{-4}	3.2×10^{-4}	nd	0.004	17.7	nd	nd
9-P	1.7	3.5	1.7	nd	nd	3.6×10^{-4}	nd	0.007	5.6	nd	nd
3-F	95	1.8	nd	0.74	0.16	6.9×10^{-4}	nd	nd	0.84	0.23	nd
6-F	64	nd	nd	0.14	0.19	5.5×10^{-4}	nd	nd	0.79	0.37	nd
9-F	36	0.01	2.1	0.05	0.06	nd	nd	nd	nd	0.07	nd

-P: particulates, -F: filtrates.
Concentrations given here are based on water volumes of ice samples.
Filtration was performed with Nuclepore Filter of 0.45μm pore size.

2C11　天然水中のハフニウム

（青学大理工）上野　隆　浜岡泰成　二見幸子　○斎藤裕子
平尾良光　木村　幹

天然水中のハフニウムを定量してその分布を調べ、この元素の地球化学的挙動を明らかにすることを目的として実験を行った。ハフニウムの地球化学試料中の含量については、地殻の平均含量として5.3 mg/kg など岩石圏で0.3～6 mg/kg の値がある。一方天然水中では、淡水平均10 ng/ℓ の値がある。したがって天然水試料について正確な値を求めるためには、当然検出限界が ng/ℓ 以下にまで達する方法が望まれる。

定量法として放射化分析を採用する場合、通常1ℓの試料は照射できないから、ハフニウムの濃縮が必要となる。濃縮では、できるだけ多くの元素を共沈などにより濃集して機器放射化分析によることも考えられる。この場合は半減期42.4日の ^{181}Hf を測定することが多い。いまハフニウムの存在量を 1×10^{-9} g とし、同位体存在比35.22%，(n,γ)反応断面積14バーンの ^{180}Hf を標的核種として 5×10^{13} n/cm²·s の中性子束密度で1週間（80時間）の照射を行う場合を想定すると、照射終了時の放射能として44 Bq の値を得る。共存する長寿命核種の放射能の程度は未知であり、精度よく測定できるかどうか明確でない。またこの長期照射では試料を石英管に封入しなくてはならず、一回に照射できる試料数は制約を受ける。ハフニウムの放射化分析に利用されるもう一つの核種、存在比27.1%，(n,γ)核反応断面積50バーンの ^{178}Hf の場合は、生成する ^{179m}Hf の半減期18.7秒であり容易に飽和放射能値に近づく。Hf 1 ng，5×10^{11} n/cm²·s で、23 Bq の飽和放射能値を与える。半減期が短いから測定は迅速に開始しなくてはならない。また共存物質の影響を避けるため、試料の濃縮にさいしてはハフニウムに特異的かつ簡易な反応を利用してあらかじめ分離する方法を採用することが考えられる。このようなことから、クペロンによる抽出分離による放射化前の予備濃縮を行い、^{179m}Hf を測定核種とすることにした。

天然水試料においては、0.45 μm孔径の沪紙を用いて懸濁する粒子状部分と溶存部分に分けて測定することはふつうに行われている。またさらに、同位体交換・抽出部分の測定，chelex樹脂を用いる分離，限外沪過による分画，これらと定量操作との組合せなどにより、存在状態の解明の糸口を探ることが行われている。今回も2～3の部分について、それぞれハフニウムを分離定量することとした。分離操作の概略を図1に示す。ルテチウムをサイクロトロンで陽子照射することにより $^{175}Lu(p,n)^{175}Hf$ 反応でつくった高比放射能の ^{175}Hf の一定量を加えて、各部分について収率を求めている。

うえのたかし・はまおかやすなり・ふたみゆきこ・さいとうゆうこ・ひらおよしみつ・きむらかん

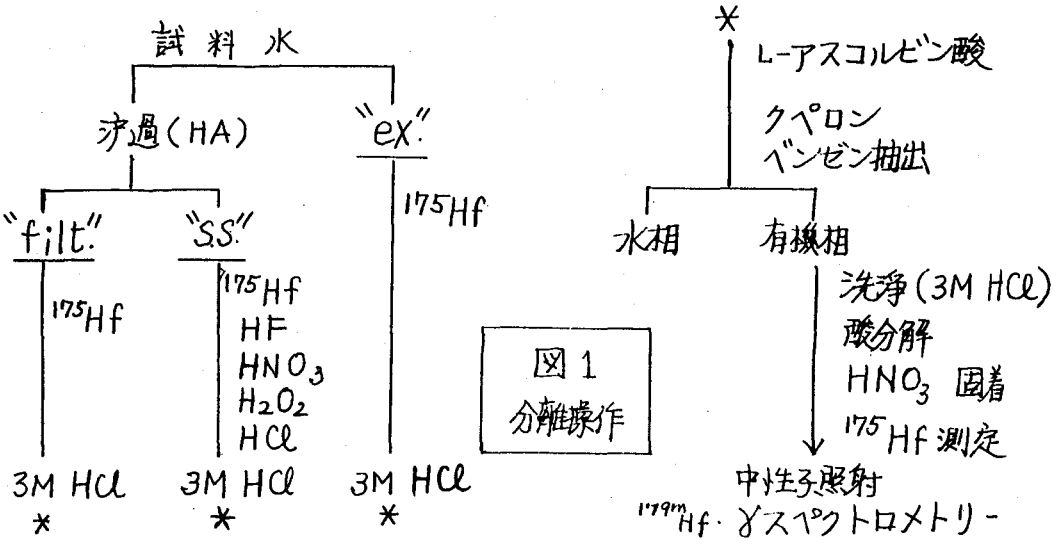


図1
分離操作

得られた結果の一部を表1に示す。温泉水中では、ハフニウムはS.S.部分よりfilt.部分に多い傾向にある。また試料水に收率トレーサーを直接添加、3M塩酸酸性として抽出を行った"ex"部分とfilt.部分とはほぼ等しい値となった。

表1　天然水中のハフニウム含量

試料水	pH	水温(℃)	部分	(收率%)	含量(ng/l)
[温泉水・熱水]					
大丸温泉('84-11-7)	6.1	70.8	filt.		6.4±1.9
			S.S.		2.1±0.9
			ex.		6.2±1.9
大沼 I	7.7	95.5	filt.	78±2	5.1±1.5
			S.S.	82±2	3.9±1.1
II	7.4	92.6	filt.	59±2	7.8±1.6
			S.S.	62±2	2.1±1.1
[河川水]					
多摩川・登戸('84-5-23)	5.6	16.0	filt.		2.7±1.4
			S.S.		2.9±1.6
			ex.		3.5±1.7

2C12　限外沪過と放射化分析法による都市排水中の微量元素の調査・研究

（東アイ研）○谷崎良之，山崎正夫，下川利成，永塚澄夫

1．はじめに．　放射化分析法は多くの元素に対して検出感度が高く，非破壊多元素同時定量が可能であるなどの利点が有り，環境調査のための分析手段として広く利用されている。一方，河川水などの天然水中に溶存する微量元素は種々の物理・化学的な形態で存在することが知られている。水圏における微量元素の挙動や水生生物に対する毒性等を正しく評価するために，これらの元素の存在形態を簡便に分析する手段の確立が強く求められている。そこで，限外沪過法を利用した粒径分画法により，微量元素を予め粒径別に分離してから放射化分析を実施することにより，その存在形態を間接的に明らかにする方法の検討を試みた。

2．方法．　限外沪過を利用した粒径分画法の原理については，昨年度の討論会（第28回）で詳しく報告した。今回も，東洋沪紙 UK-200（分画分子量 2×10^5），UK-10（同 10^4），UH-1（同 10^3）および UH-05（同 500）の4種類のウルトラフィルターを用いて河川水中（都市排水）の微量元素を粒径別に分画した。各分画液について放射化分析を行い，微量元素の粒径分布を明らかにすることにより，その存在形態を推察した。

3．河川水試料　試料水は多摩川の中・下流域において流入する都市排水（主として都市小河川）から4ケ所を選び採取した。

4．結果．　都市排水（A）の分画結果の一例を多摩川本流の河川水（B）と比較して表1に示した。表に示した値は都市排水は4ケ所の多摩川本流は2ケ所の分画結果の平均値である。調査項目は表1に示したものを含め26主成分・35元素であった。表1から明らかなように都市排水と多摩川本流との間に，分画結果の大きな差異は認められなかった。

アルカリおよびアルカリ土類元素は大部分が粒径の小さな溶存種（一価あるいは二価の陽イオン）として分画され，アルカリ土類元素の一部（約30%）はより粒径の大きな溶存種（錯体化合物）としても存在することが判った。

遷移元素のうち，Fe は大部分がコロイド状態で溶存し，V，Mn は小さな無機イオン形での溶解が主体であった。Co，Ni，Zn は小さな無機イオン形と錯体化合物とに二分された。

軽希土類元素は Fe と同様に主としてコロイド状態で溶存するが，重希土類元素は錯体を形成しての溶解が支配的であった。

As，Se，Sb，W，Ir，U などの元素群は小さな無機イオン形と錯体化合物とに分割されたが，Sb は前者の，Se，W，Ir，U は後者の形態に優先的に分画された。

たにざきよしゆき・やまざきまさお・しもかわとしなり・ながつかすみこ

(単位：μg/l)

Element		> MW 10^4 (colloids)	MW 10^4-500 (larger dis-solved species)	< MW 500 (smaller dis-solved species)	Sum total
Rb	(A)	0.21(4.1)	0.34(6.1)	4.99(89.8)	5.54
	(B)	0.11(3.9)	0.20(6.4)	2.87(89.7)	3.18
Sr	(A)	10(5.5)	53(29.3)	118(65.2)	181
	(B)	4(2.8)	44(31.0)	94(66.2)	142
V	(A)	0.22(6.2)	0.66(18.7)	2.65(75.1)	3.53
	(B)	0.18(8.5)	0.29(13.7)	1.65(77.8)	2.12
Fe	(A)	43(71.7)	14(23.3)	3(5.0)	60
	(B)	27(79.4)	5(14.7)	2(5.9)	34
Ni	(A)	1.24(8.6)	8.55(59.3)	4.62(32.1)	14.41
	(B)	0.09(1.7)	3.35(63.3)	1.85(35.0)	5.29
As	(A)	0.031(4.5)	0.285(41.6)	0.369(53.9)	0.685
	(B)	0.062(9.9)	0.341(54.4)	0.224(35.7)	0.627
Se	(A)	0.014(10.2)	0.073(53.3)	0.050(36.5)	0.137
	(B)	0.015(15.2)	0.062(62.6)	0.022(22.2)	0.099
La	(A)	0.008(66.7)	0.001(8.3)	0.003(25.0)	0.012
	(B)	0.012(63.2)	0.005(26.3)	0.002(10.5)	0.019
Lu	(A)	0.024(8.1)	0.257(86.8)	0.015(5.1)	0.296
	(B)	0.002(12.5)	0.013(81.3)	0.001(6.2)	0.016

表1. 都市排水および河川水中に溶存する微量元素の分画結果（カッコ内の値はパーセンテージ）。

(A)：都市排水4ケ所の平均

(B)：多摩川本流2ケ所の平均

2C13

内標準法による環境試料の光量子放射化分析

（東北大・核理研）　○ 桝本和義・八木益男

1．はじめに

放射化分析法のように大型の装置を必要とする分析法は、単に日常分析に利用するだけでなく、むしろ標準物質の保証値の決定といったより高い精度と正確さを必要とされる分析においてその存在意義を発揮すべきであろう。演者らは以上のような観点から、試料調製、照射および測定といった放射化分析の各操作で含まれる系統誤差の要因を除くことのできる定量法の開発を行なってきた。このなかで、内標準法は試料に定量目的元素を一定量添加したものを比較試料とするために、マトリックス効果が相殺でき、さらに試料内の定量目的元素以外の元素を内標準にして照射線量をモニターするために、試料に照射された線量を正確に求めることができるという特徴を持つ。本法は環境試料のように組成が複雑な試料に含まれる微量元素の定量を行なう場合には、とくに有効な定量手段となることが期待される。すでに、本法は国立公害研究所配布のPepperbush[1]やPond Sediment 、米国ＮＢＳ配布のEstuarine SedimentおよびＩＡＥＡ配布のLake Sediment の光量子放射化分析[2]に適用されており、新しい定量法として既に確立したといえよう。

この内標準法の定量式は以下のように与えられる。すなわち、定量目的元素をxg 含む試料に、yg 添加したものを比較試料とし、試料とともに照射後、定量目的元素と内標準元素から生成する放射能の比(通常はγ線ピーク面積比)を 試料(R)と比較試料(R^*)について測定すれば、未知量xg は　$x = y/[(R^*/R) - 1]$　と非常に簡便な式で求めることができる。

そこで、本研究では上記以外の環境標準試料について、内標準法による光量子放射化分析法を適用し、微量15元素の同時定量を実施したので報告する。

2．実験

試料はカナダＮＲＣＣ配布のMarine Sediment MESS-1、BCSS-1、ＩＡＥＡ配布のSoil-5およびＮＢＳ配布のRiver Sedimentを選んだ。定量目的元素はAs、Ba、Ce、Co、Cr、Cs、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、Y、ZnおよびZrである。あらかじめ乾燥後、精秤した試料約1gに各元素の標準溶液の一定量と４Ｎ硝酸を加え、攪拌しながらテトラエチルシリケートを加えてゲル化させた。ゲルは電子レンジおよび電気炉で乾燥させたのち、直径10mmのペレット状に成型した。また、未処理の試料も添加試料と同様に成型した。

照射は加速エネルギー30MeV 、平均電流約150μAの電子線を厚さ2mm の白金板で制動輻射に転換して行なった。試料は石英管に封入し、白金板後方10～15cmの位置で３時間照射した。照射後、各試料はアルミニウム箔で再包装し、マイクロ・ロボットを利用した自動測定装置を用いてγ線測定を行なった。生成核種からのγ線をＳＮ比良く検出するため、約１～５時間、３～４日、７～10および３～４週間後の４つの測定期間に分けて測定を繰り返した。

ますもと かずよし、　やぎ ますお

3．結果と考察

内標準元素には、環境試料中の主要成分であるNa(^{22}Na)、Mg(^{24}Na)、Ca(^{43}K)、Ti(^{46}Sc,^{47}Sc,^{48}Sc)、Mn(^{54}Mn)および Fe(^{56}Mn)の６元素を選んだ。括弧内はこれらの元素から生成する核種である。これらの核種は半減期が数時間から年のオーダーのものまであるため、いずれの測定期間においても複数の核種からのγ線を内標準ピークに利用することができた。異なる内標準ピークによって得られた各元素の定量値の相対標準偏差はいずれも３％程度で有意差は認められなかった。このように、複数の元素を内標準にすることは、利用した内標準元素の妥当性を相互にチェックしあうことになり、より正しい照射線量の評価を行なうことを可能にした。また、定量目的元素からのγ線と内標準元素からのγ線を同時に測定することは、試料と添加試料との測定条件の差異など、測定時の誤差要因を相殺するうえで非常に有効であった。

ここでは、Table 1 にBCSS-1の定量結果を例として示す。Ba、PbおよびSbはγ線ピークのＳＮ比が悪く、４個の試料での値は10％以上のばらつきを示した。CsおよびNbをそれぞれ^{132}Cs(668keV)および^{92m}Nb(934keV)を利用して定量する場合の、I からの^{126}I(663keV)、Feからの^{52}Mn(936keV)のピークの重なりによる妨害は、いずれも同時に放射される他のγ線を使って補正した。また、Crを^{51}Crを利用して定量する場合の、Feからの^{56}Fe(γ，αn)^{51}Cr反応による妨害はあらかじめその程度を求め、補正した。ＮＲＣＣがReliable Valueとして示した値との一致は良かった。また、本実験でのＹとZrの値は参考値に比べて低い値を示した。

以上のように、光量子放射化分析ではZr、ＹおよびNbのように他の分析法ではあまり分析されることのない元素を含めて多数の微量元素の定量が可能であり、環境試料の分析に活用できることが示された。また、内標準法を適用することは、照射線量の補正を容易にし、線量補正での誤差を除くうえで有効であることが実証された。さらに、試料と比較試料とで主要な組成が一致しているために、等しい条件でγ線ピークの評価ができることになり、ピーク解析の際の系統誤差を避けるうえでも有効であることが示された。しかし、γ線の重なりや核反応の妨害は本定量法によっても解決できず、これらは個々の妨害を正確に評価し、補正を施すことが従来法と同様必要とされた。

Table 1. Concentrations of trace elements in BCSS-1. (μg/g)

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Presented	
As	11.6	9.4	10.7	10.1	10.5 ± 0.9	11.1 ± 1.4	*a
Ba	280	340	240	250	280 ± 50	(330)	*c
Ce	66.8	55.5	56.6	59.4	59.6 ± 5.1	(70)	*c
Co	14.3	12.6	12.3	13.4	13.2 ± 0.9	11.4 ± 2.1	*a
Cr	145	131	123	130	132 ± 9	123 ± 14	*a
Cs	3.3	2.9	2.9	3.0	3.0 ± 0.2	4	*b
Nb	14.2	14.0	14.0	14.1	14.1 ± 0.1	(14)	*c
Ni	59.1	58.8	59.1	55.6	58.2 ± 1.7	55.3 ± 3.6	*a
Pb	18	20	21	24	21 ± 3	22.7 ± 3.4	*a
Rb	90.4	90.2	87.9	87.6	89.0 ± 1.5	(80)	*c
Sb	0.64	0.39	0.45	0.29	0.44 ± 0.15	0.59 ±0.06	*a
Sr	117	105	106	109	109 ± 5	96	*b
Y	23.0	20.5	21.5	22.0	21.8 ± 1.2	(50)	*c
Zn	136	128	118	129	128 ± 7	119 ± 12	*a
Zr	208	224	237	203	218 ± 16	(350)	*c

*a : Reliable Value, *b : Information Value,
*c : Semiquantitative analysis by solid source mass spectrometry.

1) M.Yagi, K.Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. (A),83(1984)319.
2) K.Masumoto, M.Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. (A),to be published.

2C14

低レベルトリチウムの測定とその応用
（リチウムの放射化定量，水地球化学）

（金沢大理LLRL）阪上　正信，山田　芳宗，加藤　岩夫，○阪　幹夫

【目的】　最近、低バックグラウンド液体シンチレーション測定法の進歩に伴い、軟β放出核種の検出精度が大幅に改善され、数pCi/lの低レベルトリチウムの測定が可能となった。これを利用して、ある地域の水理学的知見を得るなどの地球化学的研究を行ったが、さらに熱中性子照射による核反応 $^{6}Li(n,\alpha)T$ （σ=945barn)によって生じるトリチウムを上記の測定法で測定し、環境試料水中のリチウム（存在比：^{6}Li=7.52% ^{7}Li=92.48%）を放射化定量する方法について検討し、実際の環境試料水についての応用も試みた。なお、宇宙線や原子炉漏洩中性子にリチウム化合物をさらし、それから生成したトリチウムを測定し、中性子の積算線束量に関する情報が得られる可能性がある。そのためLi_2CO_3 粉末を用いてその基礎的検討を行った。

【方法】

(1) トリチウムの液体シンチレーション測定

蒸留操作を行った試料水10mlにトリチウムフリー水30mlを加え、それに乳化シンチレータ(Instagel)60mlを混ぜアロカ製低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタLSC-LB1で計測した。トリチウム濃度が極低レベルの試料は、電解濃縮した。クエンチング補正は外部標準線源チャンネル比法により行った。

(2)　リチウムの放射化定量

環境試料水（有馬温泉水、南極Vanda湖水）および既知濃度のLi_2CO_3 溶液各25mlをテフロンバイアルに入れて密栓し、近畿大学原子炉中央照射孔で13時間照射した。試料の周囲には、Eu_2O_3 粉末及びAu箔を数ケ所にはり付け、中性子束の分布を測定した。照射済試料は1ケ月間放置して、同時に生成した短寿命核種の減衰を待った。これらの試料をそれぞれ2つに分け、一方はそのまま、他方は蒸留操作を行った後、液体シンチレーション法によりトリチウムを測定した。

(3)　中性子の測定

Li_2CO_3 粉末0.2g及び2.0gを近畿大学原子炉で照射するとともに18.5gをテフロンバイアルに入れて密栓し宇宙科学研究所の気球に乗せ高度30kmで2日間宇宙線中性子にさらした。各試料に、それぞれトリチウムフリー水20ml（18.5gは水100ml）を添加し、生成したトリチウムを水としてとり出した（0.2g粉末試料は完全に水に溶解したが、他の2つは水に溶解しきらなかった）。得られたトリチウム水は、蒸留操作を行った後液体シンチレーション測定を行った。

【結果】

(1)　環境水トリチウム濃度による水理学的研究

一例として、金沢市小立野地区における研究成果を図1に示した。この地域の地下水中のトリチウム濃度は、地表面より深さ50～90m周辺で急激に上昇し、10～22年前の核実験

さかのうえ　まさのぶ，やまだ　よしむね，かとう　いわお，いとう　みきお

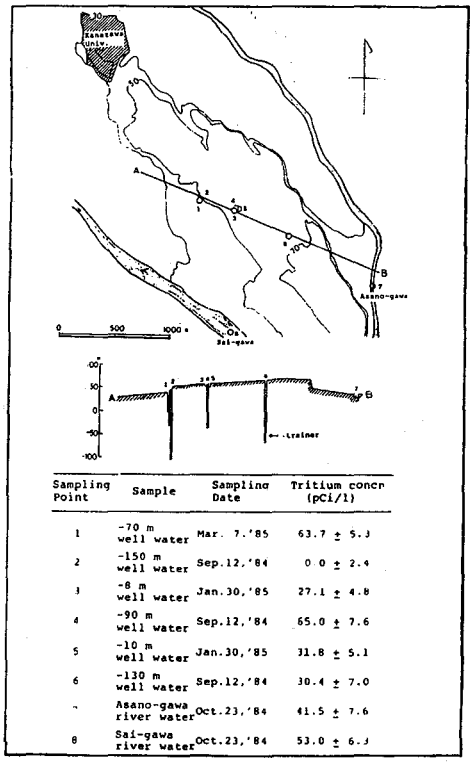
由来の高トリチウム水の影響がうかがわれる。さらに、トリチウム濃度は深くなるにつれて減少し、-150mの深さでは液体シンチレーション測定のＢＧ水としても利用可能な極低レベルの水が得られた。

(2)　リチウムの放射化定量

結果を図２に示した。中性子束の測定結果1.5×10^{7} n/cm^{2}secを用いて算出した生成トリチウムの計算値と実測値は、ほぼ一致し、（標準溶液では、蒸留操作による差は小さい）水溶液中で生じたトリチウムのほとんどは水の形に変換されたことが明らかとなった。一方、トリチウム生成量と溶液中のリチウム含有量との間には比例関係が認められ、これから有馬温泉水と南極Vanda湖水中のリチウムは、それぞれ19.4mg/l,16.8mg/lと定量された。

(3)　粉末Li_2CO_3 による中性子の測定

原子炉照射Li_2CO_3 粉末中に生じたトリチウムの実測値と計算値との比は、それぞれ0.74（0.2g試料）及び0.14（2.0g試料）と水溶液の場合よりもいずれも低かった。これはLi_2CO_3 粉末を水に溶かす時のトリチウムの散逸や、生成したトリチウムが水に溶解しなかったLi_2CO_3 中に固定されていることを反映していると思われる。宇宙線中性子にさらしたLi_2CO_3 粉末に対するトリチウムの（実測値／計算値）比を0.14と仮定すると、宇宙線中性子束は、1.4×10^{3} n/cm^{2}secと見積られる。



Sampling Point	Sample	Sampling Date	Tritium concn (pCi/l)
1	-70 m well water	Mar. 7,'85	63.7 ± 5.3
2	-150 m well water	Sep.12,'84	0.0 ± 2.4
3	-8 m well water	Jan.30,'85	27.1 ± 4.8
4	-90 m well water	Sep.12,'84	65.0 ± 7.6
5	-10 m well water	Jan.30,'85	31.8 ± 5.1
6	-130 m well water	Sep.12,'84	30.4 ± 7.0
7	Asano-gawa river water	Oct.23,'84	41.5 ± 7.6
8	Sai-gawa river water	Oct.23,'84	53.0 ± 6.3

図１　金沢小立野地区とその周辺のトリチウム濃度

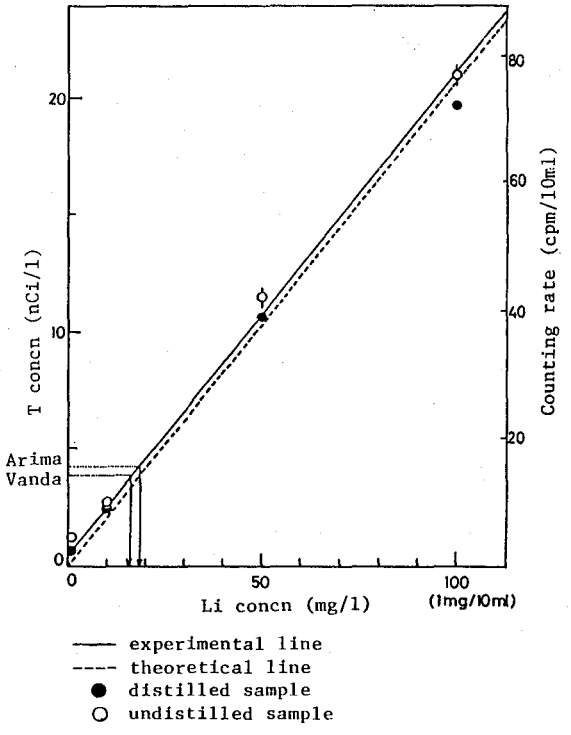


図２　Li濃度と生成Ｔ濃度との関係

2C15　フッ化物ガラス中の酸素の放射化分析

（NTT　茨城研究所）　○米沢洋樹・鹿野弘二・重松俊男

1。はじめに　フッ化物ガラスファイバーは，石英ファイバに比べ，伝送損失を一層低減できる材料として注目されている。低損失ファイバの作製には，不純物が吸収損失および散乱損失に及ぼす影響を定量的に把握する必要がある。著者らは，すでに，希土類元素を定量し，それら濃度と伝送損失の関連を報告している[1]。ここでは，分析が困難なため検討が遅れている酸素を，茨城電気通信研究所に設置した放射化分析専用小型サイクロトロンを用いて定量した。酸素の高感度分析には，$^{16}O(^{3}He,\alpha)^{18}F$ 反応があるが，マトリクス・フッ素の妨害反応（$^{19}F(^{3}He,\alpha)^{18}F$）を考慮して，$^{18}O(p,n)^{18}F$反応を用いた。以下に得られた結果を述べる。

2。実験

（1）試料　フッ化物ガラスは 昇華精製原料の 31.68 mol% BaF_2, 3.84 mol% GdF_3, 60.48 mol% ZrF_4 および 4.00 mol% AlF_3 を，乾燥アルゴン雰囲気中で溶融，作製した。酸素添加試料では，Gd_2O_3を加え，また，水蒸気雰囲気中で溶融した試料も作製した[2)3)]。分析試料は，寸法が 20×20 mm□ あるいは 15 mmφ のガラスブロックで厚さを 0.5 ～1 mmにスライスし，両面を鏡面研磨した。標準試料は溶融石英である。

（2）プロトン照射　プロトン照射は小型サイクロトロンで行った。マトリクス・フッ素との $^{19}F(p,d)^{18}F$ 反応のQ値は－8.21 MeV であり，この反応をなくすため，および速中性子の妨害反応（$^{19}F(n,2n)^{18}F$）をさけるため，16 MeV（加速周波数，47 MHz）と固定の加速エネルギーを7 MeV（同，31.3 MHz）に調整し，使用した。フッ化物ガラスは急激な温度変化に弱く，破損をさけるため，照射中試料前面をヘリウムガス，後面を水で冷却するとともに，電流値は 0.4 μA とした。照射後，試料を希硝酸で表面エッチし汚染を除いた。

（3）放射能測定　^{18}Fの陽電子消滅γ線は，NaI(Tl)－Ge(Li)検出器を用いる同時計数装置で測定した。同時計数信号はマルチチャネルスケーラで計数した。酸素濃度は，溶融石英を比較標準試料として，average cross section 法により算出した。

3。結果と考察

3.1　マトリクス放射能の低減　フッ化物ガラス・マトリクスから生成する主な放射性核種を表1に示す。短寿命核種の ^{134}La，^{136}La 放射能は照射後，約3時間（^{18}Fの半減期＝110 min）で減衰する。また，^{92m}Nb の放射能も同時計数装置による測定で著しく低減することができる。

表1　マトリクス放射能

核反応	半減期	崩壊形式
$^{134}Ba(p,n)^{134}La$	6.67 m	β^+/EC, γ
$^{136}Ba(p,n)^{136}La$	9.9 m	EC/β^+, γ
$^{96}Zr(p,n)^{96}Nb$	23.35 h	β^+, γ
$^{92}Zr(p,n)^{92m}Nb$	10.15 d	EC, γ

よねざわ ひろき・しかの こうじ・しげまつ としお

^{96}Nb 放射能の妨害を調べるために，種々のプロトン照射エネルギーで溶融石英および金属ジルコニウム板を照射し，^{18}F 生成量と ^{96}Nb 生成量の比を求めた。結果を図1に示す。6.5 MeV プロトン照射では $^{18}F/^{96}Nb$ 比が34である。一方，4.5MeV 照射では，20 に達し酸素定量には低エネルギーのプロトン照射が有効である。

3．2　酸素の定量　　フッ化物ガラスの酸素定量では，エッチング後のプロトンエネルギーが5 MeV の条件で照射を行った。

（1）試料内の酸素の分布　　9 mm 厚のガラスブロックを8分割し，表面を除く3試料（両端，中央）について酸素を定量した。酸素濃度を表2に示す。平均値の相対標準偏差は9.4％であり，同一ガラスブロック内では比較的均一に分布している。

（2）酸素濃度と散乱損失　　酸素が光散乱損失に及ぼす影響を明らかにするため，作製したガラスロットの一部を放射化分析に，残りをファイバにして散乱損失を求めた。表3に種々の条件で作製したガラス中の酸素濃度と散乱損失の関係を示す。乾燥アルゴン雰囲気で作製した試料には約300 ppmの酸素が含まれている。水蒸気雰囲気で作製した試料では600 ppmと酸素濃度は増加し，2200 ppmの酸素添加試料では2480 ppmの定量結果を得た。後者では，乾燥アルゴン雰囲気で作製した試料に300 ppmの酸素が含まれることを考慮すれば，定量値は添加量と良く一致している。また，酸素濃度の増加に伴ない，散乱損失も増加しており，酸素が散乱損失と深く関係していることがわかる。

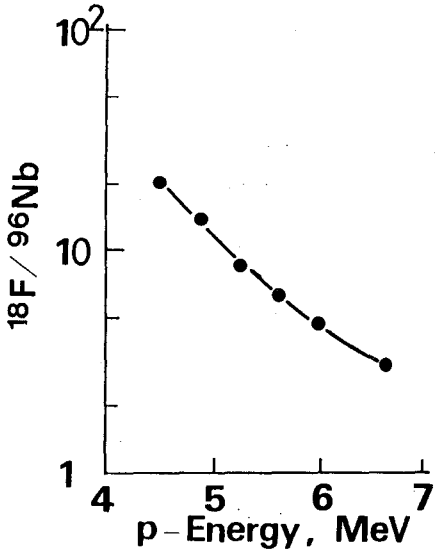


図1　$^{18}F/^{96}Nb$ のプロトンエネルギー依存性

表2　酸素濃度分布

試料	酸素濃度（ppm）
1（端）	350
2（中央）	290
3（端）	320
平均値	320 ± 20

表3　酸素濃度と散乱損失

試料	酸素濃度（ppm）	散乱損失[3] （dB/km）
1 酸素添加	2460	447
2 水蒸気雰囲気	600	94
3 乾燥Ar雰囲気	390	63
4 〃	380	34
5 〃	310	30
6 〃	390	12

1）米沢他，第19回理工学における同位元素研究発表会要旨集 P68（1982）
2）S. Mitach　et al.　Electron Lett., 18（1983）170
3）S. Mitach　et al.　To be published.