講　演　発　表

第２日　10月23日(木)

第２日　10月23日(木)

核　壊　変	２Ａ０１～２Ａ０３
メスバウアー効果	２Ａ０４～２Ａ１５
放射化分析	２Ｂ０１～２Ｂ０９
中間子化学	２Ｂ１０～２Ｂ１６
放射化学分析・トレーサー利用	２Ｃ０１～２Ｃ０６
消滅元素の化学	２Ｃ０７～２Ｃ０９
放射化学分析・トレーサー利用	２Ｃ１０～２Ｃ１２
加速器とその応用	２Ｃ１３～２Ｃ１５

2A01

^{48}Mnの崩壊

（ＧＳＩ，原研*） ○関根俊明*，J. Cerny，R. Kirchner，O. Klepper，
V. T. Koslowsky，A. Plocki，E. Roeckl，D. Schardt，B. Sherrill
（ミシガン大） B. A. Brown

１．序　論

演者らは新しい $T_z = (N-Z)/2 = -1$ 原子核 ^{48}Mn の崩壊について報告する，この原子核のような陽子過剰核の研究は、proton drip line に到達するか、越えることを一つの目標とし、その途中において直接陽子崩壊あるいはβ遅発陽子、２陽子、α崩壊などの観測を意図している。また、このようなβ安定線から遠く離れた核種についての詳細な核分光学的研究の意義は、一般に Z > N の核は大きな崩壊エネルギーをもつために、β崩壊の主要部分――超許容 Fermi 型β崩壊（ΔS＝ΔL＝0）と許容 Gamow-Teller（ＧＴ）型β崩壊（ΔS＝1，ΔL＝0）――を観測し得る点にある。特に、後者のβ崩壊強度を調べることによって、$\sigma\tau$（またはＧＴ）演算子のβ崩壊における作用を探ることが出来る。１０年来、原子核のβ崩壊におけるＧＴ強度が自由な中性子のそれに対して、数十パーセント減少していることが注目されて来た。また、最近（p,n）反応のような荷電交換反応においても、同様なＧＴ強度の減少が明らかになった。現在、ＧＴ演算子の作用について、β崩壊・荷電交換反応の両面で研究が進められている。

本研究においては、重イオン核融合反応 ^{40}Ca＋^{12}C →^{52}Fe* の蒸発残留核 ^{48}Mn をオンライン質量分離して核分光学的実験を行ない、その崩壊について考察する。

２．実　験

^{48}Mn の合成と分離にはＧＳＩの重イオン加速器 UNILAC に接続されたオンライン質量分離器を用いた。イオン源には最近開発された FEBIAD-F 型[1]を用い、^{40}Caビームを薄いタングステンまたはタンタル窓を通してターゲット兼キャッチャーである厚さ 0.15 mm のグラファイト箔に入射させた。ターゲットへの入射エネルギーは 7.3－13.7 MeV/u、ビーム強度は 50－100 particle nA であった。質量分離された ^{48}Mn ビーム強度は平均 130 atoms/s （70-particle nA ^{40}Ca ビームの場合）であった。^{48}Mn 原子はテープまたは薄い炭素箔に捕収し、γ線シングルス測定、β－γ及びγ－γ同時計数測定、ＳＳＢテレスコープによる荷電粒子測定を行なった。また、それぞれの時間スペクトルを求めた。

３．結果と考察

実験の結果、 Fig.1 に示したように ^{48}Mn の崩壊過程がほぼ明らかになった。半減期は最も強いγ線（^{48}Cr における $2^+ \rightarrow 0^+$ 遷移：752.1 keV）の減衰から 150±10 ms と結論された。このγ線に加えてインビーム実験から既知の４本のγ線が観測されたので、^{48}Mn は曖昧さ無く同定された。β遅発陽子崩壊の分岐比は $(2.7\pm1.2)\times10^{-3}$、β遅発α崩壊のそれは 6×10^{-6} 以下と結論された。

せきねとしあき

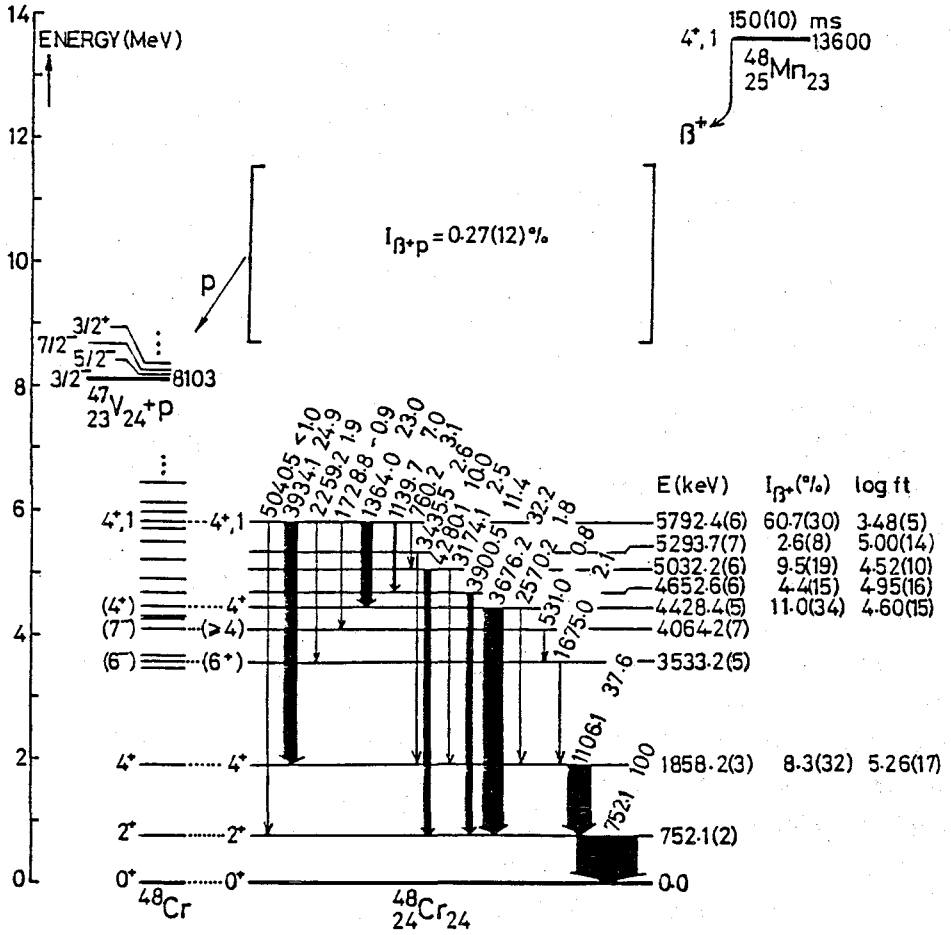


図 1　^{48}Mn 崩壊図

上図に示したように、６本の低エネルギー準位へのβ崩壊の内、5792.4 keV の準位へは超許容遷移で崩壊している。この準位は、核反応実験から ^{48}V 基底状態の isobaric analog 状態（$I^{\pi}=4^{+}$, アイソスピン T=1）と同定されているので、^{48}Mn は $I^{\pi}=4^{+}$, T=1 状態にあると結論される。他の５本の準位への遷移強度（ＧＴ強度）と殻模型計算によるＧＴ強度を比較すると、^{48}Mn β崩壊においてはＧＴ強度が自由中性子のそれの 0.6±0.1 まで減少していると考えられる。

1) R. Kirchner, et al., 11th Int. Conf. on Electromagnetic Isotope Separations and Techniques Related to their Applications, Los Alamos, Aug. 18-22, 1986.

THE DECAY OF ^{48}Mn

GSI Darmstadt, FRG,　T. Sekine, J. Cerny, R. Kirchner, O. Klepper, V. T. Koslwsky, A. Plochocki, E. Roeckl, D. Schardt and B. Scherrill
Department of Physics and Astronomy, Michigan State Univ., USA,　B. A. Brown

2A02　^{245}Cfの崩壊

（原研，都立大*，広島大理**，東大核研***，追手門学院大****）
○間柄正明，篠原伸夫，臼田重和，市川進一，鈴木敏夫，岡下　宏，
吉川英樹*，岩田洋世**，堀口隆良**，柴田誠一***，藤原一郎****

【はじめに】　^{245}Cfは、α及びＥＣ壊変し、その半減期（43.6分）、α線のエネルギー（7.137，7.084，7.036，6.983，6.886MeV）及びα／ＥＣ分岐比（α～30% EC～70%）に関するデータが報告されている[1,2]が、各α線の強度比についてのデータはなく、さらにα／ＥＣ分岐比の精度は悪い。そこで、^{245}Cfの壊変特性を調べる目的で^{238}Uに^{12}Cを照射して ^{245}Cfを合成した。照射後、イオン交換法によるCfの化学分離を行ない原子番号を決定した。さらに、質量数を決定するため、^{245}Cfに由来すると考えられるα線の入射エネルギー依存性と、^{244,246}Cfの入射エネルギー依存性を測定し両者を比較した。

^{245}Cf の壊変特性のうち、各α線の強度比については表面障壁型半導体検出器を用いて測定した。α／ＥＣ分岐比は、^{245}CfのＥＣ壊変後の娘核種である^{245}Bkのγ線測定による定量値と、^{245}Cfのα線放出量とを比較する事により決定した。

【実験】　ターゲットは薄いものと厚いものの２種類用意し、それぞれ ^{245}Cf生成量の入射エネルギー依存性測定用とα線分岐比並びにα／ＥＣ比測定用とした。 前者は、^{238}U（同位体純度 99.98 atom %）を用い、電着法により厚さ 700 - 900 μgU/cm^{2}のターゲットを、後者は、天然ウランを用い、沈降法により厚さ 3 - 7 mgU/cm^{2}のターゲットを作成した。バッキングにはアルミニウムを使用した。

照射は、原研タンデム加速器によって90-96 MeVに加速された ^{12}C^{5+}を用い、平均ビーム電流 160 particle nAで、1.5 時間行なった。照射後、ターゲット及びキャッチャーホイルを溶解し、イオン交換法によるCfの迅速化学分離[3]を行なった。

【結果と考察】　図１に一例として、5.3mgU/cm^{2}厚のターゲットを照射し化学分離によりCfを単離した試料のα線スペクトルを示す。7.137,7.084 MeV のピークが見える。図２に、これらα線群の半減期解析を行なった結果を示す。半減期43.8± 0.6分で、文献値と

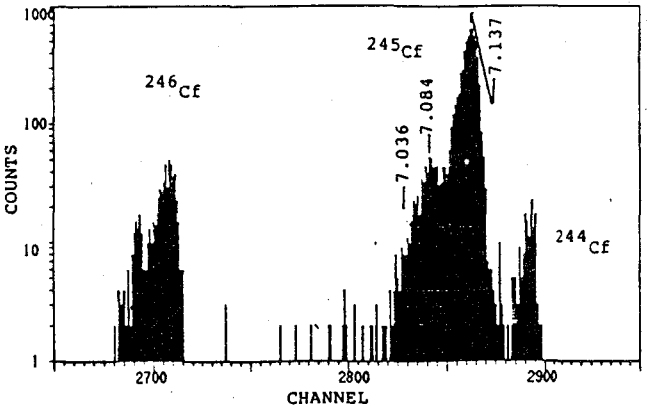


図　１．^{238}U(^{12}C,xn)反応により生成したCf同位体のα線スペクトル

まがら　まさあき、しのはら　のぶお、うすだ　しげかず、いちかわ　しんいち、
すずき　としお、おかした　ひろし、よしかわ　ひでき、いわた　ようせい、
ほりぐち　たかよし、しばた　せいいち、ふじわら　いちろう

よく一致した。さらに質量数 245のCfであることを確認するために、半減期43.8分の全α放射能の入射エネルギー依存性を ^{244,246}Cfと比較したのが図3である。実線は実験点をなめらかに結んだものである。半減期43.8分の全α放射能の生成量は、 ^{246}Cfより高エネルギー側で大きくかつ ^{244}Cfより低エネルギー側で大きいことがわかる。以上の考察の結果、これらのα線は ^{245}Cfの壊変によるものとと同定した。

次に、α線の相対強度を調べた。対数プロットした時のαスペクトルの低エネルギー側へのすそひきを直線であると仮定した解析を行ない、7.137MeVのα線強度を 100とした時 7.084,7.036 MeV は、それぞれ 11 ±2, 3±1 であった。この仮定の妥当性を調べるため、^{246}Cfの放出するα線について同様な解析を行ない、文献値と一致することを確認した。7.036MeVのα線の強度の測定データは強度が弱いため誤差が大きい。

^{245}Bk(半減期4.90日) の測定には252.8KeVのγ線を用いた。さらに、EC壊変については、^{245}Cfの放出するK-X線の測定も行ない、検討する予定である。

【参考文献】 1) A. CHETHAM-STRODE et.al.;Phys. Rev. 102 747(1956).
2) W.Kusch et al.; JINR-E6-3992(1968).
3) 白田 他；第29回放射化学討論会 2A17 (1985).

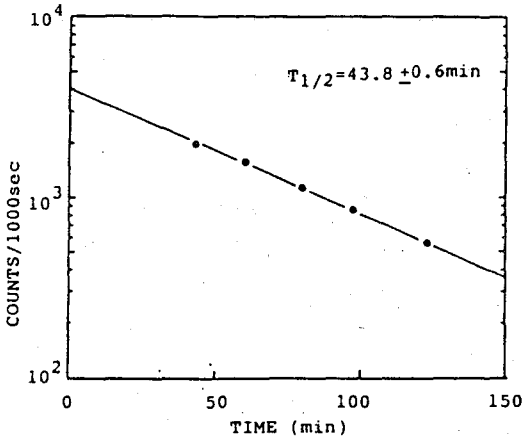


図 2．^{245}Cfに由来すると考えられるα線群の崩壊曲線

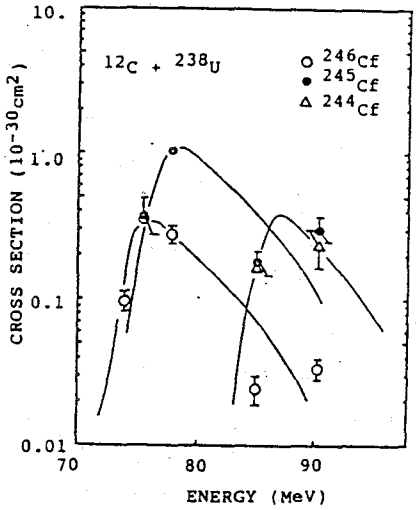


図 3．Cf同位体の入射エネルギー依存性

DECAY OF ^{245}Cf

Department of Chemistry,Japan Atomic Energy Research Institute
Masaaki MAGARA,Nobuo SHINOHARA,Shigekazu USUDA,Shin-ichi ICHIKAWA,
Toshio SUZUKI,Hiroshi OKASHITA
Department of Chemistry,Tokyo Metropolitan University
Hideki YOSHIKAWA
Department of Physics,Hiroshima University
Yousei IWATA,Takayoshi HORIGUCHI
Institute for Nuclear Study,University of Tokyo
Seiichi SHIBATA
Faculty of Economics,Otemongakuin University
Ichiro FUJIWARA

2A03　奇偶核アインシュタイニュウム同位体の崩壊特性

（都立大理、理研*）○初川雄一、大槻勤、塚田和明、末木啓介、
中原弘道、*河野功

（緒言）

変形の大きな中性子欠損重アクチニド核種の研究は、核構造に関する基礎的な情報をもたらしてくれる。　我々は重アクチニド元素の一つであるEs同位体の崩壊特性に付いての研究を行っているが、新たに得られた知見について報告をする。A≦247のEs同位体についての研究はMikheev et al.[1]，Eskola[2]らによってすでになされていれいるが、より詳細なデータは変形の大きなこの領域での核構造を理解する上で役立つと思われる。　本研究では、^{237}Np(^{12}C, x n)$^{249-x}$Es，^{238}U(^{14}N, xn)$^{252-x}$Es反応系を用いて生成するA ≦ 247のEs同位体についてα分光学的研究を行った。特に前回の報告で[3]この領域のEs同位体からのα線の分岐について報告を行ったが、今回はα線の分解能の改善を図る事により、より定量的な議論を試みた。

（実験）

サイクロトロンからの重イオンビームを用いてEs同位体を合成する。この反跳生成核をHe-Jet System を用いて迅速に測定系へ運び、ここでα線の測定を行う[3]。この時He gas中に含まれるエアロゾルは反跳核の運搬に重要な役割をはたす。エアロゾルの粒径や量は反跳核の輸送効率に大きな影響を与えるが、α線測定に際しては余分なエアロゾルはα線源に厚みを与えα線の分解能の劣化をきたすことになる。エアロゾルの種類や量を調節することにより最適な条件を見いだし、FWHM = 27 keV (7.275 MeV;^{211}Po)を得た。この条件を用いることによりＥｓ同位体のα線の測定を行いより精密な

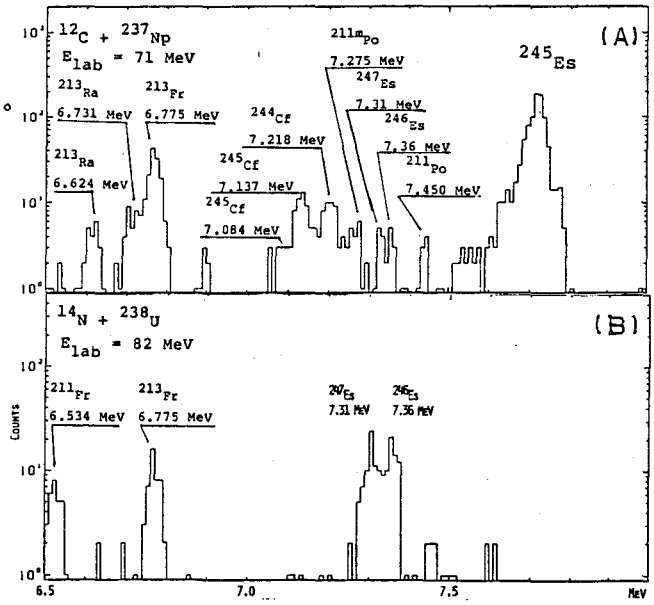


Fig.1(A) A part of alpha particle spectrum produced by bombardments of ^{237}Np with 71 MeV ^{12}C.
(B) A part of alpha particle spectrum produced by bombardments of ^{238}U with 82 MeV ^{14}N.

はつかわゆういち　おおつきつとむ　つかだかずあき　すえきけいすけ
なかはらひろみち　こうのいさお

αスペクトルを得た。

（結果と考察）

Fig.1に $^{12}C + ^{237}Np$, $^{14}N + ^{238}U$、によって得られたαスペクトルを示す。Es同位体は励起関数に基づいて同定を行い、他の核種はα線エネルギーと半減期によって同定した。^{245}Esのα線の複合ピークは最小自乗解析することにより 7.78(4%), 7.73(75%),7.70(17%),7.65(4%) MeVの4本のα線から成ることがわかった。また^{245}Esの半減期は 63±4 sec、^{246}Esは 7.36 MeV, $T_{1/2}$ = 8.2±3.7 min、^{247}Esは 7.31 MeV, $T_{1/2}$ = 3.1±1.5minであった。得られたデータを基に奇偶核Es同位体についてその部分半減期と $Q_{eff}^{-1/2}$に対してプロットすると Fig.2 が得られた。実線はHinderance factor F = 1を示す。これより 7.73 MeV が最もfavoredな遷移でほとんど hinderされていないのに対し 7.78 MeVは大きく hinderされていることがわかる。これは^{245}Esと ^{241}Bkの基底状態のスピン、パリティが異なることを示唆している。 7.70, 7.65 MeV $^{255-251}Es$の類推より 7.73 MeVのRotational bandへの遷移であると考えられる。これに、この領域でのEsと Bkの基定状態がそれぞれ 7/2+, 3/2-であることより、 7.78, 7.73, 7.70, 7.65 MeVの遷移はそれぞれ (7/2+ → 3/2-), (7/2+ → 7/2+), (7/2+ → 9/2+), (7/2+ → 11/2+) と推定される。

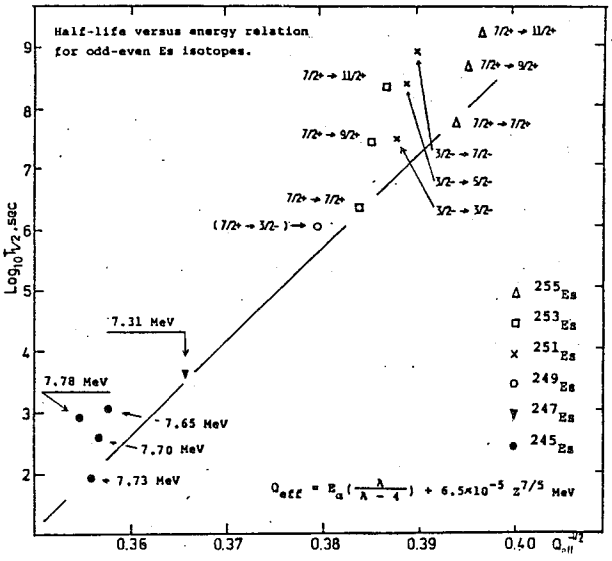


Fig. 2 Half-life versus $Q_{eff}^{-1/2}$ relation for odd-even Es isotopes.
Solid line indicates F = 1.

文献

1) V.L.MIKHEEV, et al.,Yard. Fiz., 5, 49 (1967)

2) P.ESKOLA, Phys. Rev., C7 280 (1973)

3)間柄ら、第29回放射化学討論会予稿集, 24 (1985)

STUDY ON THE DECAY PROPERTIES ODD-EVEN EINSTEINIUM ISOTOPES.

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Yuichi HATSUKAWA

Tsutomu OHTSUKI, Kazuaki TSUKADA, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA

Cyclotron Laboratory, RIKEN, Isao KOHNO

2A04　鉄およびスズ化合物の $^6Li(n,\alpha)T$ 反応に伴う化学的効果

（都立大　理）○佐藤勝昌、片田元己、佐野博敬

これまで我々は、$^6Li(n,\alpha)T$ 反応に伴う化学的効果について Fe や Sn をプローブとしてメスバウアー分光法を用いて研究してきた。これまでの研究により鉄およびスズのオキサラト錯体、クエン酸鉄錯体、ギ酸鉄錯体などにおいて $^6Li(n,\alpha)T$ 反応の効果により中心金属が還元されることや配位子の違いにより中心金属が還元される程度に差のあることなどがわかった。本研究では、マロン酸（$C_3H_2O_4^{2-}$）マレイン酸（$C_4H_2O_4^{2-}$）を配位子に持つ錯体についての $^6Li(n,\alpha)T$ 反応の効果を、メスバウアー分光法を用いて研究し、また、鉄およびスズのオキサラト錯体やシュウ酸リチウム、炭酸リチウムについて中性子照射を行い、その反応の機構に関する知見を得た。

中性子照射は、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉で行い、中性子束密度は、$5.5\times10^{11}\ n\,sec^{-1}cm^{-2}$ および $1.5\times10^{12}\ n\,sec^{-1}cm^{-2}$ を用いた。
試料は、ポリエチレン袋または、真空に封じた石英ガラスに封入し中性子照射を行い、ドライアイスで冷却後液体窒素中で保存し、メスバウアー分光法およびガスクロマトグラフィーによるガス分析に供した。
メスバウアー γ 線源として鉄錯体には、^{57}Co（Rh マトリックス）を用い、標準として α-Fe を用いた。スズ錯体には、$Ca^{119m}SnO_3$ を線源に用い、$BaSnO_3$ を標準とした。測定はメスバウアースペクトルの測定はすべて液体窒素温度で行った。

トリスマロナト鉄(III)酸リチウムとナトリウム錯体の中性子照射前後のメスバウアースペクトルを、Fig.1, 2 に示す。ナトリウム塩では、中性子照射照前後に大きな変化は見られないが、リチウム塩の場合には、中性子照射後に新たな鉄2価に帰属されるピークが生成した。このことは、$^6Li(n,\alpha)T$ 反応の効果によるものと考えられる。

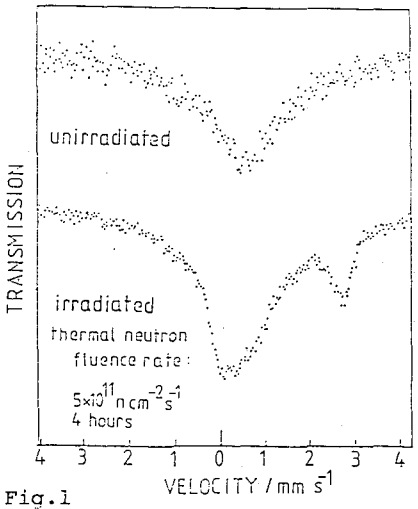


Fig.1
Mössbauer spectra of
lithium tris(malonato)ferrate at 78 K

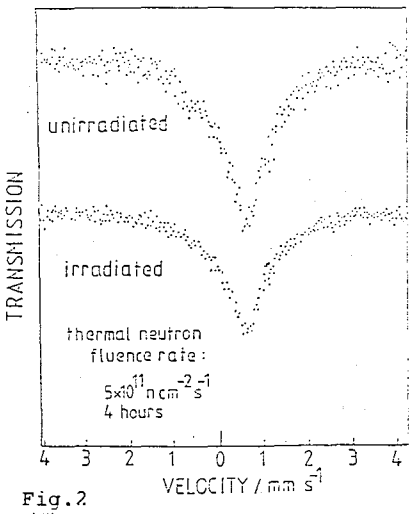


Fig.2
Mössbauer spectra of
Sodium tris(malonato)ferrate at 78 K

Fig. 3のスペクトルは、マレイン酸ジ-n-オクチルスズ $(C_6H_{17})_2Sn(C_4H_2O_4)_3$

さとうたくま、かただもとみ、さのひろとし

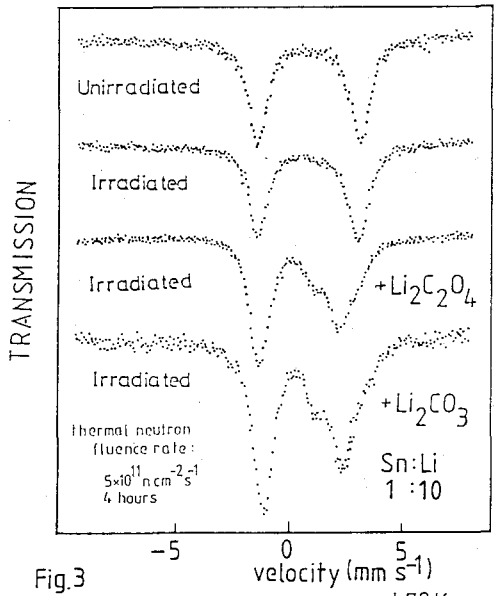


Fig.3 Mössbauer spectra of $(C_8H_{17})_2Sn(C_4H_2O_4)_3$ at 78K

にリチウム化合物を混合したものを、中性子照射を行った前後のメスバウアースペクトルである。リチウム原子の存在しない場合では照射前後に変化は見られないが、炭酸リチウム、シュウ酸リチウムの混合物では、新しい化学種の生成がみとめられる。この新しい化学種の生成も$^6Li(n,\alpha)T$反応の効果によると考えられる。

トリスオキサラト鉄(III)錯体が、光やγ線により分解され鉄二価に還元された化学種を生成することは、よく知られており、また、シュウ酸イオンの分解の過程は、次の反応により説明されている

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^-$$

この過程に伴う電子が、中心金属に還元作用を及ぼすと考えられている。以前の我々の研究で$^6Li(n,\alpha)T$反応の効果によりトリスオキサラト鉄(III)酸リチウムが還元されることがわかった。今回ここで生成したガスをガスクロマトグラフィーにより分析した結果、一部一酸化炭素の生成があったが主に二酸化炭素が生成していた。また、トリスオキサラトスズ(IV)酸リチウムの場合にも同様の結果となった。これにより$^6Li(n,\alpha)T$反応によるオキサラト錯体の分解の過程も前記の反応で説明できるはずである。

以前$[(CH_3)_4N]_2Sn(C_2O_4)_3$に、シュウ酸リチウム、炭酸リチウムをそれぞれ混合し中性子照射を行った。このときシュウ酸リチウムとの混合物は、スズ二価の生成量が増加しており炭酸リチウムとの混合物では、逆に減少していた。このことから可能な過程の一つとしてシュウ酸リチウムは、還元的作用を持ち炭酸リチウムは酸化的作用を持つのではないかと考えた。シュウ酸リチウムを中性子照射した後のガス分析の結果主に二酸化炭素が生成していた。これは、前記のシュウ酸イオンの分解と同様の過程により二酸化炭素と電子が放出されこの電子が、還元作用に関係すると考えた。炭酸リチウムについても同様にガス分析を行った結果、シュウ酸リチウムの場合と同様に二酸化炭素と一酸化炭素が生成していたが、一酸化炭素の割合が増加していた。この場合の分解の過程としては、

$$CO_3 \longrightarrow CO_2 + O^{2-}, \quad CO_3 \longrightarrow CO + 2O^-$$ などが考えられる。

CHEMICAL EFFECTS OF THE $^6Li(n,\alpha)T$ REACTION IN IRON AND TIN COMPOUNDS

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
Takuma SATO, Motomi KATADA, Hirotoshi SANO

2A05　硫酸塩中での^{57}CoのEC崩壊の後遺効果

（滋賀医大）　○小林隆幸、牧田知子

固体中での後遺効果の研究は過去20年以上にもわたって精力的に行われてきたものであるが、現在においてもまだ現象の解明がしつくされたとはいいがたい。我々は数年来、後遺効果の詳細な研究のためにγ－X同時計数法を開発し[1-3]、塩化コバルト中での後遺効果に対する詳しい知見を得ることができた[4]。これらの研究によって水配位子の関係した機構はかなり明らかになってきたので、本研究では水分子以外にもSO_4^{2-}配位子のある硫酸塩中での後遺効果を調べた。

［実験］

$FeSO_4$，$MgSO_4$の一水塩、$CoSO_4$，$ZnSO_4$の七水塩に^{57}Coをドープした試料の発光メスバウアースペクトルを室温で観測した。七水塩の結晶は水溶液（$FeSO_4$に関しては0.1N H_2SO_4溶液）から室温で得、その10-20 mgを試料として使った。一水塩は0.1M溶液 5μ滴を90-120℃に加熱することによって得られた。

［結果と考察］

Fig. 1に得られたスペクトルのうち代表的なものをいくつか示してある。これらのスペクトルは二つのFe^{2+}と一つのFe^{3+}の状態を仮定して解析した。

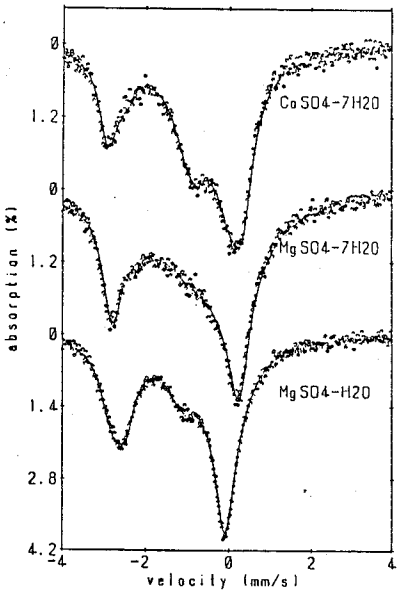


Fig. 1

七水塩

Fig. 2にスペクトルの解析から得られたパラメータの、試料による違いが示してある。ここでFeとMgの七水塩のデータは文献(5)の値を用いた。

Fe^{2+}の△はJahn-Teller歪をもっているFe，Co錯塩で大きく、もっていないMg，Zn錯塩で小さい。これは、混晶$(Fe, Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$で得られた結果[5]と一致する。また、スペクトルの全体的な形はFe塩とCo塩間およびMg塩とZn塩間に類似性がある。とくにCoおよびMg塩ではFe^{3+}のintensityがかなり大きく、その分だけFe^{2+*}のintensityが小さくなっている。これはイオン半径を考えると説明がつく。すなわち、Fe^{2+}，Co^{2+}のイオン半径はMg^{2+}，Zn^{2+}のそれより大きい。一方、Fe^{3+}のそれは二価のものに比べてかなり小さい。従って$^{57}Co^{2+}$の崩壊により出現した$^{57}Fe^{2+}$は、Co，Mg塩格子内では、崩壊後にできたOH基によって酸化されてFe^{3+}となるほうが二価のままでいるより安定化しやすいのではないかと推定される。ところがFe，Zn塩内では空間的にはFe^{2+}のままで存在しうる余地が充分ある。

line-intensityの違いにもかかわらずMg塩とZn塩のスペクトルは似ているが、その理由はFe^{3+}

こばやしたかゆき、　まきたともこ

の線幅が異常に大きいためで、このことはFig. 2からも分かる。この線幅は、MgやZnのような反磁性物質中での磁気緩和によるものと推定される。^{57}Co崩壊後にできた$^{57}Fe^{3+}$の濃度は非常に小さいので、反磁性体内では緩和時間は長く、線幅は広くなるが、Fe, Co塩のような常磁性塩内では緩和時間は充分短く幅は小さくなる。Zn塩でFe^{2+*}の線幅が広いのは、これが二つ以上の成分からなり立っていることを示している。

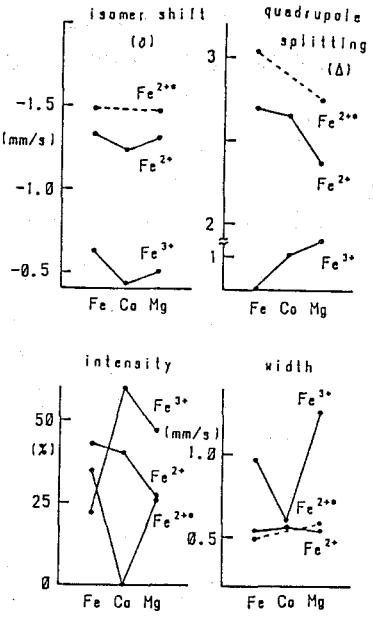


Fig. 3

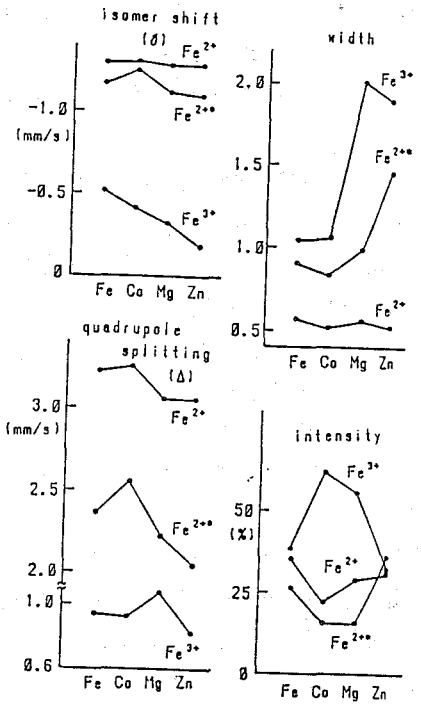


Fig. 2

一水塩

Fig. 3に一水塩のパラメータを示してある。CoSO4・H2Oのデータは文献(3)の値を用いた（文献(3)ではこれを七水塩としてあるが、その後詳しく調べた結果一水塩であることが判明した）。

Co, Mg塩でFe^{3+}のintensityが大きく、Mg塩の線幅が他の二つに比して大きいのは上に述べたのと同じ理由に依るのであろう。

また一水塩では七水塩に比べて無反跳分率がかなり大きいことも認められる。Fe^{2+*}はその線幅から考えて、これ以上の構造を持っていないものと考えられる。Fe^{2+}, Fe^{2+*}のΔはFe, Co, Mg塩の順に小さくなってゆくが、Fe^{3+}のΔはこの順に大きくなってゆく。

Fe^{2+}のδとΔを七水塩のそれらと比べてみると、ほぼ同じである。

References

(1).T. Kobayashi et al., J. Phys.(paris), 40, C2-415 (1979).

(2).T. Kobayashi et al., Nucl. Instrum. Methods, 166, 257 (1979).

(3).T. Kobayashi, Radiochim. Acta, 35, 43 (1984).

(4).T. Kabayashi and J. M. Friedt, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 631 (1986).

(5).T. Kobayashi and K. Fukumura, Hyperfine Interactions, 29, 1209 (1986).

AFTEREFFECTS OF ^{57}Co EC DECAY IN SULFATES

Shiga University of Medical Science, Takayuki KOBAYASHI and Tomoko MAKITA

2A06　マイクロチャンネルプレートを検出器として使用した散乱電子メスバウアースペクトルの測定とその応用

（東理大・理、東大・理*）　○佐藤春雄・太田俊也・大林千絵*・富永　健*

〈序〉　内部転換電子散乱メスバウアー分光法は固相表面のメスバウアー核の状態分析法として有用である。同手法における低温での測定はさらに重要であり、我々は既にＨｅ－ＣＯ混合ガスを使用した低温用比例計数管の開発およびセラトロン（セラミック半導体２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について報告した。しかし前者は安定性が劣り後者は検出効率が低く、これらの点を改良した実用的な低温用内部転換電子散乱メスバウアースペクトル測定装置の開発が必要である。本報では安定性および検出効率が良好と推定されるマイクロチャンネルプレート（ＭＣＰ）を検出器として使用した散乱電子メスバウアースペクトルの測定および低温測定への応用について報告する。またＭＣＰとセラトロンの検出効率の比較について報告する。

〈実験〉検出器には浜松ホトニクスのF1094-23Sマイクロチャンネルプレート（ＭＣＰ）および村田製作所のEMS-6081Bセラトロンを使用した。これを２０Ｋ以下まで冷却できるクライオスタットに装着した。排気装置には油回転ポンプと油拡散ポンプに液体窒素のトラップを併用した。真空度は室温において10^{-4}Ｐａ，２０Ｋにおいて10^{-5}Ｐａであった。測定にはElscint MDF-N-5型メスバウアースペクトロメーターを使用した。線源は50mCiおよび12mCiの^{57}Co/Rhで、試料は310SS箔および^{57}Fe濃縮310SS箔である。得られたメスバウアースペクトルはローレンツ関数として解析した。

〈結果および考察〉　<u>１．ＭＣＰによる測定</u>　マイクロチャンネルプレート（ＭＣＰ）は図１aに示すように内壁を二次電子放出体とした非常に細いパイプ多数を束ねた板状構造をもつ。浜松ホトニクスのF1094-23ＭＣＰは直径２０μｍのチャンネルにより構成されるプレートを２枚重ねたタンデム構造の検出器である。この細いパイプは、それぞれ図１bのような独立した二次電子増倍器を形成し、入射した一次電子は増倍され出力端より多数の電子が放出される。図２にＭＣＰの結線図を示す。また図３にＭＣＰ、試料および線源の配置図を示す。

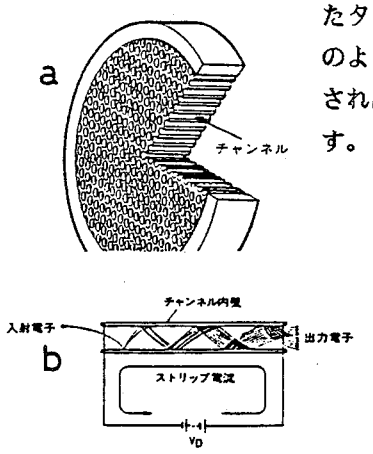


図１　ＭＣＰの構造(a)と増倍原理(b)

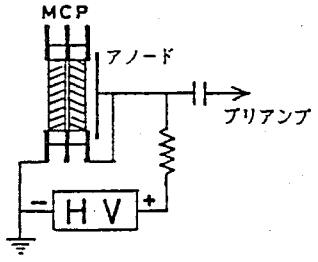


図２　ＭＣＰの結線図

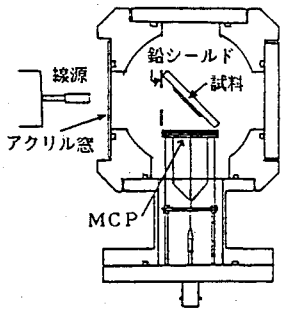


図３　ＭＣＰ配置図

さとうはるお、おおたとしや、おおばやしちえ、とみながたけし

図４に種々の条件におけるパルス波高スペクトルを、表１にその条件での310SS箔のメスバウアースペクトルにおける計数率および相対的S/Nを示した。図４ａは高圧が1500VにおけるＭＣＰのパルス波高スペクトルで、メスバウアースペクトルに試料の310SSのピークは観測されず（表1a）、これにはメスバウアー散乱電子は含まれていなかった。ＭＣＰでは出力パルスは入射電子のエネルギーに依存せずパルス波高スペクトルはシングルピークを示すはずであるが、高圧が2000Vにおけるパルス波高スペクトル（図４ｂ）には二つのピークＩとⅡが観測された。それぞれのピークによるメスバウアースペクトルには、両者とも310SSによるピークが観測されたが、表１に示すようにピークＩによるスペクトルはピークⅡによるものに比較しS/Nは２倍であった。

２．　ＭＣＰとセラトロンの比較および線源強度による影響　セラトロンはＭＣＰの一つのパイプと同様の働きをする。検出効率の比較のためセラトロンを図３のＭＣＰと同位置に交換して置き、結線も図２と同様にした。図４ｃ，ｄは2000VにおけるＭＣＰおよび3000Vにおけるセラトロンのパルス波高スペクトルである。セラトロンにおいても二つのピークが観測された。

ＭＣＰの有効入射面の直径は20mmであるが、チャンネル開口面積の全面積に対する比率は57%である。一方セラトロンの電子入射可能な開口部は直径9mmであり、有効面積はＭＣＰが2.8倍になる。しかし実際の測定では約４倍計数率が高く（表１ｃ，ｄ）、セラトロンの電子検出可能部分は入射可能な開口部より小さいと推定される。またS/Nも３倍以上であった（表１ｃ，ｄ）。ＭＣＰの増幅率は線源強度により影響を受け、強い線源の使用が有利であり、S/Nが良い。

以上のように本報における実験条件では、ＭＣＰはセラトロンに比較し、1/10の測定時間で同程度のスペクトルを得られることが明らかになった。

３．　ＭＣＰを用いた測定装置の応用　天然同位体比の310SS箔においても20Kで^{57}Fe濃縮310SS箔と同様の良好なスペクトルが得られた。現在鉄錯体の光化学反応の研究への応用を試みている。また電場阻止型電子分光器と組合わせたエネルギー選別内部転換電子メスバウアースペクトロメーターの試作を検討中である。

表１．　310SS箔メスバウアースペクトルにおける計数率および相対的S/N

対応するパルス波高スペクトル	検出器	線源強度	高圧 (V)	計数率 (cps)	相対的 S/N
a	MCP	50mCi	1500	293	0
b－Ⅰ	MCP	50mCi	2000	5389	4.8
b－Ⅱ	MCP	50mCi	2000	4923	2.6
c－Ⅰ，Ⅱ	MCP	12mCi	2000	3180	3.5
d－Ⅰ，Ⅱ	ｾﾗﾄﾛﾝ	12mCi	3000	758	1.0

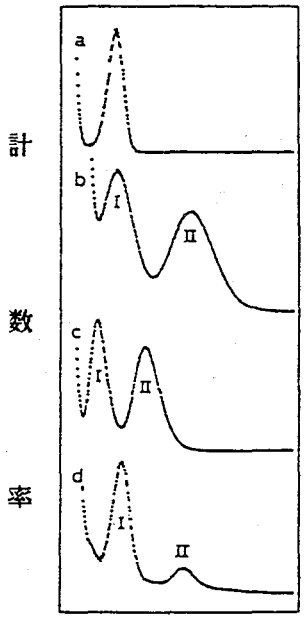


図４　パルス波高スペクトル（測定条件は表１参照）

SCATTERED ELECTRON MÖSSBAUER MEASUREMENTS BY USING MICRO CHANNEL PLATE AND ITS APPLICATION

Faculty of Science, Science University of Tokyo,　Haruo SATO, Toshiya OHTA
Faculty of Science, The University of Tokyo,　Chie OBAYASHI, Takeshi TOMINAGA

2A07　ルテニウムのメスバウアー分光学的研究（I）

（都立大理・理研*）○小林義男・片田元己・佐野博敏・岡田卓也*・浅井吉蔵*・安部静子*・安部文敏*

ルテニウムは、第二遷移系列に属し、また酸化状態が−2価から+8価まで存在するため、その原子価状態や電子配置などの研究は、多くの関心が持たれている。しかし、そのメスバウアー分光学の応用例は、ルテニウムの線源核種が短寿命であることや、線源、吸収体共に、液体ヘリウム温度に保持しなければならないことなどが障害となり、あまり多くない。本研究では、加速器で生成した^{99}Rhを線源として用いて、金属ルテニウム粉末と無水塩化ルテニウムのメスバウアースペクトルを得たので、これを報告する。

線源は、KISTNER[1,2]やMÖSSBAUER[3]等の報告と同様に、加速器を用いて、^{99}Ru(p,n)^{99}Rhにより調製した。まず、線源ホルダー（Al製）を作成し、これに純度99.1%のルテニウム粉末（216 mg/cm²）を入れ、Al foilで表面を覆い、理研サイクロトロンで陽子照射（~13MeV）を43時間行った。照射中、線源ホルダーからの発熱を抑えるために、ホルダーの背面に冷却水が流れるようにした。照射後、3日間の冷却時間をおいて、線源のγ線スペクトルをLEPSを用いて測定し、生成した核種の同定を行った。Fig. 1に示す通り、線源核種の^{99}Rhのピークが90keVに見られるが、天然同位体組成のルテニウムを用いたため、^{100}Ruからの^{100}Rh（$t_{1/2}$=20.3h）や^{101}Ruからの^{101m}Rh（$t_{1/2}$=4.3d）が生成し、S/N比が悪くなることが示された。しかし、この線源は、照射後5〜6週間の使用は十分可能であった。

Fig. 2に、^{99}Ruに関する崩壊様式を示した。遷移エネルギーが90keVとかなり高く、また、デバイ・ワーラー因子は金属ルテニウムに比べ化合物ではかなり小さくなる。したがって、液体ヘリウム温度まで冷却し、かつ長時間測定しなければならない。今回使用したデュワーは、Ranger社製HD-700型で、液体ヘリウム容量5ℓ、液体窒素容量2ℓであ

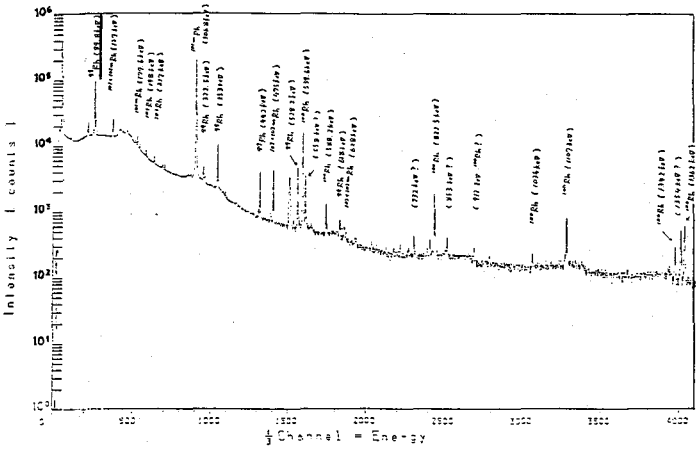


Fig.1　γ-ray spectrum of proton-irradiated natural ruthenium metal

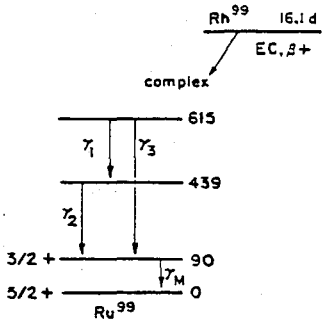


Fig.2　Energy level diagram for ^{99}Ru

こばやしよしお・かだだもとみ・さのひろとし・おかだたくや・あさいきちぞう・あんどしずこ・あんどふみとし

る。線源、吸収体共に冷却するためのカプセルを作成し、これをデュワー中に挿入した。メスバウアースペクトルの測定は、Ranger社製VT-200型駆動部と、NaI(2mm厚)シンチレーション検出器をNorthern社製MCAに接続して行った。

これらの線源、装置を用いて、金属ルテニウム粉末のメスバウアー効果の測定を行った(Fig.3(a), 測定時間105 hr)。線幅は、0.25±0.01 mm/sec であり、KISTNERの報告[1]と比較して、約10%小さな値を得た。吸収率は、1.56±0.05%でありほぼ同量の吸収体を用いているKISTNERの2.1%[1,2]、MÖSSBAUER等(吸収体の量不明)の1.0%[3]の値を考慮するとほぼ一致する値であると言える。

次に、無水塩化ルテニウム(α-$RuCl_3$)について測定を行った。(Fig.3(b), 測定時間260 hr) $RuCl_3$には、α型とβ型とがあり、β型については既に、メスバウアー効果の測定が行われており、I.S.=-0.714 mm/sec、ΔE=0.85 mm/sec のダブレットであることが報告されている[4]。しかし、α型については、メスバウアー効果の情報はなく、磁化率の測定によりネール温度T_N=13°Kであることが報告されている[5]。ネール温度以下の低温でメスバウアー効果の測定をすれば、磁気分裂の観測が期待できるが、得られたスペクトルは、β型の場合とは異なり線形はブロードであり、磁気分裂の存在が考えられるが、吸収が小さく、今後の改善を待たねばならない。

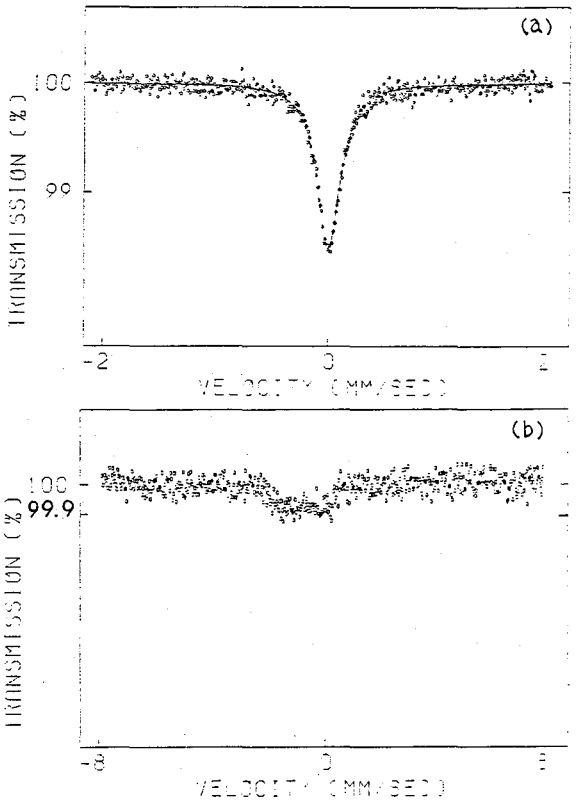


Fig.3 Mössbauer spectra of (a) powdered metallic Ru (223mg/cm^2) and (b) α-$RuCl_3$ (146mg·Ru/cm^2) at liquid helium temp.

(参考文献)

1) O.C. KISTNER, S. MONARO and R. SEGNAN, Phys. Lett., 5, 244 (1963)
2) O.C. KISTNER, Phys. Rev., 144, 1022 (1966)
3) G. KAINDL, W. POTZEL, F. WAGNER, U. ZAHN and R.L. MÖSSBAUER, Z. Physik, 226, 103 (1964)
4) C.A. CLAUSEN, R.A. PRADOS and M.L. GOOD, Chem. Phys. Lett., 3 (6), 565 (1971)
5) J.M. FLETCHER, W.E. GARDNER, A.C. FOX and G. TOPPING, J. Chem. Soc. (A), 1033 (1967)

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF RUTHENIUM COMPOUNDS (I)

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ., Yoshio KOBAYASHI, Motomi KATADA and Hirotoshi SANO
Institute of Physical and Chemical Research, Takuya OKADA, Kichizo ASAI Shizuko AMBE and Fumitoshi AMBE

2A08　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（8）
パルス法により生成したN_2マトリックス中の$Fe(CO)x$の反応

（東大理）○山田康洋・富永　健

１．　低温マトリックス中に単離した化学種のメスバウアースペクトルからは、電子状態、構造、分散状態に関する情報が得られ、不安定な化学種の合成や、低温における反応、合成の研究に重要な知見を与える。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、これまでに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・凝集などの分散状態の変化について報告してきた。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照射による光分解およびN_2やC_2H_4との反応についてしらべ$Fe(CO)x$等の不安定化学種や、$Fe(CO)_4N_2$、$Fe(CO)_4(C_2H_4)$などの生成物のメスバウアースペクトルを測定した。本報では、パルス法によってN_2マトリックスとC_2H_4を交互に凝集させて得られる層状の試料を用いて、$Fe(CO)_5$の光分解生成物$Fe(CO)x$とC_2H_4の反応についてしらべたので報告する。

２．　^{57}Fe濃縮した$Fe(CO)_5$は、文献に従って、$^{57}Fe(OH)_3$をAl_2O_3、CuOと共に水素還元したのち、COと高温高圧（200°C,300気圧）で反応させて合成した。閉サイクルヘリウム小型冷凍機により２０Ｋに冷却したアルミニウム板上に試料ガスを凝集させてマトリックス単離試料を得た。$Fe(CO)_5$は寒剤（-47° C）により冷却して蒸気圧を下げ、マイクロコンピューターによって制御された電磁弁を用いて窒素ガス、エチレンガスとの混合およびパルスの導入を行った。この試料を吸収体としてアクリル樹脂窓を通してメスバウアースペクトルを測定した。光源には超高圧水銀灯を用い、フィルターによって250-410nmの光を選択し、石英ガラス窓を通して試料の紫外光照射をした。

３．$^{57}Fe(CO)_5$をC_2H_4と共にN_2ガスと混合（$^{57}Fe(CO)_5/C_2H_4/N_2$=1/30/300）し2.6×10^{-5}mol ずつ400パルスを導入して得られた共凝縮試料（20K）に、紫外光を５分間照射して得られたスペクトルを図１ａに示す。出発物質$Fe(CO)_5$の他に$Fe(CO)_4$、$Fe(CO)_4(C_2H_4)$の吸収がみられる。この試料を30Kに昇温し、24hrアニーリングした後に20Kで測定したのが図１ｂである。$Fe(CO)_4(C_2H_4)$は変化が見られず熱的に安定であるが、$Fe(CO)_5$と$Fe(CO)_4$の減少にともなう化学種Ａ（IS=0.2mm/S、QS=1.1mm/S）の増加がみられる。ＡはC_2H_4の存在下でのみ生成するので、C_2H_4を含む化合物$Fe(CO)x(C_2H_4)y$であると考えられる。

図２ａは、$^{57}Fe(CO)_5$とN_2の混合ガスとC_2H_4ガスを交互に200パルスずつ導入して得られた（$^{57}Fe(CO)_5/N_2;C_2H_4$＝1/300;30）層状マトリックス試料に紫外光照射をしたスペクトル

やまだやすひろ・とみながたけし

である。紫外光照射によって生成するのは、$Fe(CO)_4$のみである。これを、アニーリング（30K、24hr）すると図２ｂのようになる。

$Fe(CO)_4 + C_2H_4 \rightarrow Fe(CO)_4(C_2H_4)$ の反応はみられず、Ａの生成のみがみられる。$Fe(CO)_4(C_2H_4)$は、$Fe(CO)_5$とC_2H_4が近くにあるときの紫外光照射によってのみ生成し、$Fe(CO)_4$として単離された後にはC_2H_4との反応からはＡが生成することがわかる。

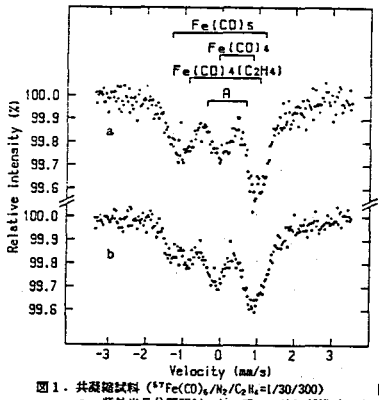


図１．共凝縮試料（$^{57}Fe(CO)_5/N_2/C_2H_4$=1/30/300）
ａ．紫外光５分間照射　ｂ．アニーリング後（20K）

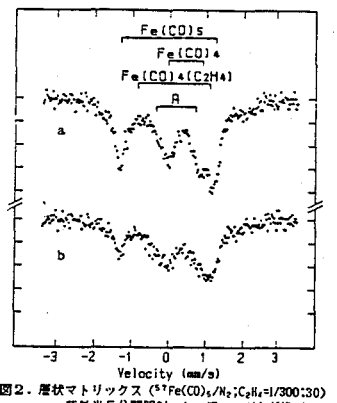


図２．層状マトリックス（$^{57}Fe(CO)_5/N_2;C_2H_4$=1/300;30）
ａ．紫外光５分間照射　ｂ．アニーリング後（20K）

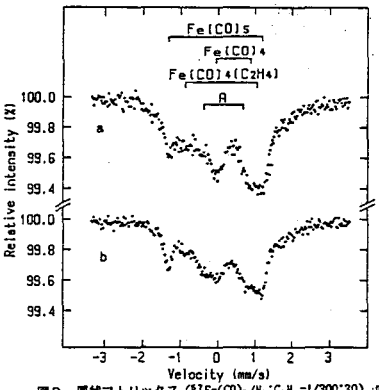


図３．層状マトリックス（$^{57}Fe(CO)_5/N_2;C_2H_4$=1/300;30）
パルス間隔２秒　400パルス　（20K）
ａ．紫外光30分間照射　ｂ．アニーリング後

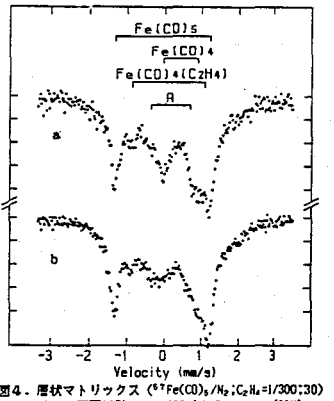


図４．層状マトリックス（$^{57}Fe(CO)_5/N_2;C_2H_4$=1/300;30）
パルス間隔10秒　400パルス　（20K）
ａ．紫外光30分間照射　ｂ．アニーリング後

マトリックスガスのパルス導入間隔によってマトリックスの分散状態が変化することはすでに報告したが、この層状マトリックス試料についてもパルス導入間隔を変化させ、層の不完全さによる反応の違いを見た。$^{57}Fe(CO)_5$とN_2の混合ガスとC_2H_4ガスを交互に、パルス間隔２秒および１０秒で導入し生成した試料に紫外光照射したスペクトル（図３ａ、図４ａ）、およびこれらのアニーリング後のスペクトル（図３ｂ、図４ｂ）を示す。パルス間隔が長く、完全に近い層をなしている場合には、アニーリングによって$Fe(CO)_4$はC_2H_4と反応することが少なく、ほとんど$Fe(CO)_5$になっているが（図４）、パルス間隔が短く、より不完全な層をなしている場合には、アニーリングによってＡが生成しており、C_2H_4との反応が起こりやすくなっている（図３）。

さらに、照射条件、パルス間隔などの条件を変えて検討中である。

MÖSSBAUER STUDIES ON MATRIX-ISOLATED SPECIES (VIII)
REACTION OF Fe(CO)x IN NITROGEN MATRICES DEPOSITED BY PULSES

Department of Chemistry, Faculty of Science, The university of Tokyo, yasuhiro YAMADA and takeshi TOMINAGA

2A09　ゼオライトに担持された鉄化合物の同定と触媒作用

（九大理）　○前田米蔵・川崎智美・高島良正

〔緒言〕 ゼオライトLZY-82に微粒状酸化鉄が担持されることは前回のこの討論会で報告した。今回はこの微粒状酸化鉄の化学種が何であるのかをさらに詳しく検討するために担持方法を種々変えてそのメスバウアースペクトルを検討した。その結果、このゼオライトに担持されているのはγ-Fe_2O_3が大部分であり、Fe_3O_4は不安定で試料調製中にγ-Fe_2O_3へ分解しているのではないかと推定された。また調製した試料の触媒能を調べた結果、α-Fe_2O_3もγ-Fe_2O_3も触媒能があり、ゼオライトの表面上の酸化鉄で反応がおこっていると推定された。

〔実験1と結果及び考察〕

今回はゼオライトの交換基にFeを担持するのではなくゼオライトの細孔あるいは表面に単一化学種の微粒状酸化鉄を担持させることを目的とした。SM系はFe_3O_4の微粒子がSG系はγ-Fe_2O_3の微粒子が形成されるような条件である。SM-1：窒素気流中で脱酸素水2.5mlに$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.7g，ゼオライト2.5gを加えアンモニア水0.5mlを3回加え，次にKNO_3 70mgを加え70℃に2時間保持，そのあと室温空気中に放置。SM-2：SM-1と同じ方法で窒素気流中で行う。SM-3：SM-1と同じ方法だが$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 100mgを添加，PH8.5にして水酸化物をつくった後70℃で空気酸化。SG-1：脱酸素水2.5mlに0.7g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$，ゼオライト2.5g，リン酸2～3滴，窒素が入中，室温で撹拌，PH4.5にした後空気撹拌。SG-2：脱酸素水3mlに$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.55g ゼオライト2.5g，リン酸2滴，窒素気流中，氷温で撹拌，PH5.5～6，氷温に1日保持したのち空気中に1日放置。以上のサンプルはろ過した後風乾，120℃で2時間脱水後500℃で3時間焼成した。上記試料の295Kでのメスバウアースペクトルは SM-3を除いてはダブレットのみを示し4.2Kでは磁気分裂をもつ超微細構造を示す。このことよりゼオライトに担持された酸化物は超微粒子になっている。表1に代表的なサンプルのメスバウアーパラメーターを掲げる。合成条件によっていろいろな酸化物が合成されスペクトルの解析は難しいが上記の合成条件の範囲内において低温で調製するとγ-Fe_2O_3ができ，高温で調製するとα-Fe_2O_3ができることがわかった。

表1. ゼオライトに担持された酸化鉄微粒子のメスバウアースペクトル

	4.2K			78K			
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	H(KG)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	H(KG)	備考
SM-1	0.474	0.030	486	0.401	0.858		γ-Fe_2O_3
SM-3	0.532	-0.401	529	0.525	-0.414	525	α-Fe_2O_3(28%)
	0.513	-0.143	497	0.545	-0.210	471	γ-Fe_2O_3(72%)
				[Fe^{2+}, Fe^{3+}あり]			
SG-1	0.466	-0.154	469	0.490	0.979		γ-Fe_2O_3
	1.525	2.990		観測されない			Fe^{2+}
	0.450	1.077		γ-Fe_2O_3と重なり分離不可			Fe^{3+}

ISはFeのセンターシフトを基準にした。$QS = P_6 - P_5 - (P_2 - P_1)$で計算した。

まえだよねぞう，かわさきさとみ，たかしまよしまさ

SM系は試料調製過程でサンプルが黒色を帯び確かにFe_3O_4が合成されていると思われるが空気中に取り出すと茶褐色に変化する。このためFe_3O_4の合成は最終的には観測されないものと考えられる。また4.2Kでのメスバウアースペクトルにおいても IS値の大きいスペクトル成分は観測されないことよりFe_3O_4の存在は否定される。

〔実験2と結果及び考察〕

合成したサンプルの触媒能を調べるためサンプルを400°Cに加熱しHeガス流通下でトルエンを加えトルエンの不均化反応生成物をガスクロマトグラフィーで追跡した。前回合成したサンプルの触媒能についても調べ、その結果を表2に示す。サンプル番号でSの次の数字は試料調製のときのおおよそのPHを示す。S1～S7の間ではS7の活性が高い。今回はこのS7のサンプルの化学種を同定するために種々の合成条件を検討 その結果をSM-1～SM-3, SG-1, SG-2に示してある。メスバウアースペクトルの結果よりFe_3O_4の存在は否定されγ-Fe_2O_3とα-Fe_2O_3のみが今回のサンプルの化学種であるとされる。SM系がSG系より活性が高いこと, SM-3の活性もK=395と高く, α-Fe_2O_3が25%含まれていることを考慮するとトルエンの不均化反応に関与しているのはα-Fe_2O_3とγ-Fe_2O_3の両化学種であると推定される。

生成したo-, m-, p-xyleneの割合はSM系で27:54:19, SG系で24:55:21となりキシレン生成における熱力学的な平衡値4:9:4に近い。このことは不均化反応がゼオライトの表面に生成している酸化物上で起っていることを示唆する。

表2. トルエンの不均化反応生成物の生成割合

サンプル	benzene(%)	toluene(%)	xylene(%)	mesitylene その他 (%)	B/X	K[1] (cm³/g·min)	比表面積 (m²/g)
S1	13.7	83.6	2.7	—	5.1	105	463
S2	2.8	94.0	3.1	—	0.9	36	415
S3	10.0	81.6	8.3	—	1.2	120	481
S5	9.0	84.5	6.5	—	1.4	132	446
S7	24.7	61.3	12.5	1.5	2.0	288	493
SM-1	30.4	50.0	15.8	3.1	1.9	433	410
SM-2	25.0	57.0	14.1	2.6	1.8	351	360
SM-3	25.4	53.1	17.1	3.3	1.5	395	434
SG-1	12.5	74.0	12.2	0.9	1.0	199	375
SG-2	20.3	61.7	15.3	2.3	1.3	301	420

1) $K = -\frac{\text{キャリアーガス流量}}{\text{ゼオライトの重さ}} \ln(1 - \text{トルエンの転化率})$ より求めた。

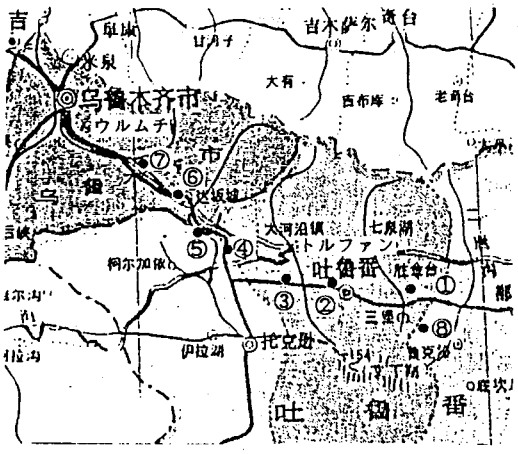
IDENTIFICATION AND CATALYSIS OF FINELY DISPERSED IRON OXIDES ON ZEOLITE.

Faculty of Science, Kyushu University, Yonezo MAEDA, Satomi KAWASAKI, Yoshimasa TAKASHIMA.

2A10　中国新疆ウイグル自治区地質考古試料の^{57}Feメスバウアースペクトル

（理研・新疆生物土壌沙漠研*）○安部文敏・安部静子・黄　子蔚*
・野崎　正

中国新疆ウイグル自治区はアジア大陸の最深奥部に位置する極度に乾燥した砂漠地帯であり、また古来シルクロードの通過する西域の中心として諸文化の遺跡が豊富である。このような特殊な環境に於ける各種金属イオンの存在状態や挙動は地球化学・生物学・農学・考古学などの見地から極めて興味深い。今回は昨秋同自治区のトルファン付近およびトルファン－ウルムチ間で採取した砂試料および遺跡都市の日干しレンガ試料の^{57}Feメスバウアースペクトルを報告する。



実験　試料の採取地点は右図に示すようにタクラマカン砂漠の東北端から天山山脈の峠にまたがる地帯である。①西遊記にもでてくる火焔山は火山ではなく、全山酸化鉄によると思われる赤褐色の砂から成っていて夏季には燃えるように見えると言われている。②－⑦は全てトルファン－ウルムチ間の各地（②トルファン盆地、③ゴビ灘、④後溝、⑤後溝河岸、⑥達坂城、⑦柴窩）で採取した沙漠の砂の試料である。⑧高昌故城は唐の時代に栄え、インドに赴く玄奘三蔵が立ち寄って歓待を受けたことで有名な麹氏高昌国の遺跡で、その日干しレンガの城壁のかけらを採取した。各試料はめのう乳鉢ですって荒い粉末とし、約150mg/20mmφをメスバウアースペクトルの測定試料とした。測定は^{57}Co/Rhを線源として室温および液体窒素温度で行なった。

結果と考察　室温及び液体窒素温度でえられたスペクトルを図１および図２にそれぞれ示す。図１に見られるように、室温でえられたスペクトルは互いに良く似ており、全て常磁性Fe^{3+}の大きいダブレット、磁気分裂したFe^{3+}のセクステットおよびFe^{2+}によるダブレットより成る。これらの成分の室温におけるメスバウアーパラメーターを表１に示す。磁気分裂した成分は室温で超微細磁場が約515kOeで四極相互作用による非対称性を示している。液体窒素温度ではこの磁気分裂した成分が相対的に増加し、分裂が大きくなるが、非対称性はそのまま保たれている。これらの結果からFe^{3+}の両成分はヘマタイ

あんべふみとし・あんべしずこ・こうしうつ・のざきただし

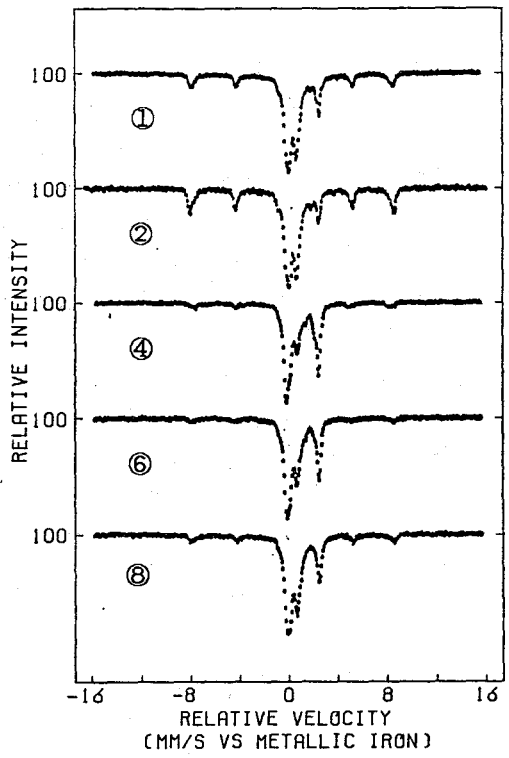


図１　室温における^{57}Feメスバウアースペクトル

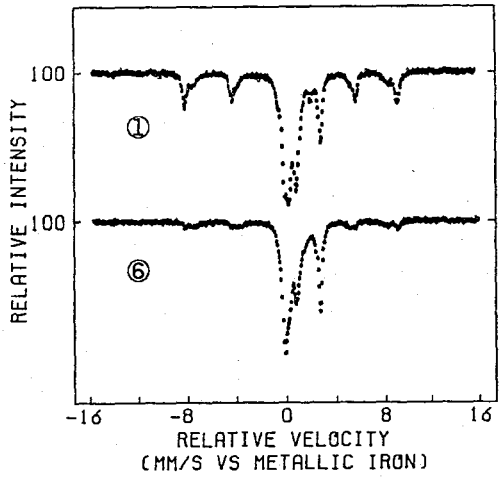


図２　液体窒素温度における^{57}Feメスバウアースペクトル

トの微粒子である可能性が強い。Fe^{2+}の成分もO^{2-}を配位した化学種と思われるが、粉末X線回折の測定を併用してこれらの点を検討中である。

表１　室温における平均的メスバウアーパラメター

Component	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	H_{hf} (kOe)	Assignment
1	0.38	0.64	-	high spin Fe^{3+}
2	0.4	-	515	high spin Fe^{3+}
3	1.14	2.65	-	high spin Fe^{2+}

^{57}Fe MOSSBAUER SPECTRA OF GEOLOGICAL AND ARCHEOLOGICAL SAMPLES FROM THE XINJIANG UIGHUR AUTONOMOUS REGION OF CHINA

The Institute of Physical and Chemical Research and the Xinjian Institute of Biology, Pedology and Psammology
Fumitoshi Ambe, Shizuko Ambe, Huang Zi-wei and Tadashi Nozaki

2A11　メスバウアー分光法による大気浮遊粉塵の状態分析

（東工大・総合理工）　○松尾基之，小林孝彰

【序】　地球環境における種々の物質の挙動や起源を理解するためには，元素の組成のみでなく，化学状態についての情報が有用であるが，組成に関する情報に比べて極めて乏しいのが現状である。大気浮遊粉塵の評価も，専ら元素分析により行なわれ，鉄は土壌粒子に代表される天然起源の元素として扱われてきた。しかし，都市域では化石燃料の燃焼や，機械の摩擦等に伴い，多くの人類起源の鉄が放出されている。これらの粒子は粒径が小さく，市街地や近郊の山林地帯にまで飛来し，土壌粒子と混合されるため，両者を区別するためには化学状態についての情報が必要となる。メスバウアー分光法は非破壊でしかもin situな状態分析法であるため，環境試料の状態分析に対する一つの有力な手段となる。本研究では，東京近郊の数地点で粒度別に採取した大気浮遊粉塵について，^{57}Feメスバウアー分光法により状態分析を行なった。また，粉塵採取地点近傍の表層土壌及び自動車排気粒子のメスバウアー測定を行ない，粉塵との比較検討を行なったので，合せて報告する。

【実験】　a.試料　大気浮遊粉塵の捕集には，柴田科学AH600型アンダーセンサンプラーを用い，5段階の粒径に分けて捕集した。捕集紙としては，石英繊維3紙を用い，吸引速度566 l/minで3～4日間，大気を吸引した。表1に，東京近郊の3地点における大気浮遊粉塵のサンプリング条件と，粒径ごとの粉塵採取量を示す。採取した試料は，捕集紙ごと目作の試料ホルダーにマウントし，メスバウアースペクトルの測定を行なった。

b.測定　メスバウアースペクトルは，ELSCINT AME30型スペクトロメーターに，10～30 mCiの$^{57}Co/Rh$線源を用いて，室温において測定した。スペクトルの解析は，個々のピークの形状をローレンツ型として，その線形結合によるカーブフィッティングを大型計算機（HITAC M280H）によって行なった。

【結果及び考察】　図1に，東京都目黒区で採取した大気浮遊粉塵のメスバウアースペクトルを粒度別に示す。粒径7.0 μm以上(a)では，常磁性Fe^{2+}, Fe^{3+}のダブレット及び磁気的成分のセクステットが検出された。1.1～7.0 μm (b)では，常磁性Fe^{2+}, Fe^{3+}のダブレットが検出されたが，磁気的成分は判別できなかった。1.1 μm以下(c)では，常磁性Fe^{3+}のダブレットが主成分であった。これらのメスバウアーピークの相対面積及びFe^{2+}/Fe^{3+}比を他の地域の粉塵のデータ，粉塵採取地点近傍の表層土壌及び自動車排気粒子のデータと共に，表2に示す。7.0 μm以上の粉塵は，

表1　大気浮遊粉塵のサンプリング条件 及び 粒径分布

サンプリング条件				粉塵量	
日付	場所	吸引大気量(m³)	粒径(μm)	採取量(mg)	単位大気当り(μg/m³)
'85.12. 9 ～ '85.12.12	横浜市緑区（国道246号線下）	2445	7.0<	62.9	25.7
			3.3～7.0	22.7	9.3
			2.0～3.3	15.1	6.2
			1.1～2.0	17.0	6.9
			<1.1	107.1	43.8
'86. 2. 4 ～ '86. 2. 7	東京都目黒区（東京南東部）	2438	7.0<	75.7	31.1
			3.3～7.0	18.4	7.5
			2.0～3.3	15.7	6.4
			1.1～2.0	9.6	3.9
			<1.1	76.5	31.4
'86. 2.23 ～ '86. 2.27	東京都練馬区（東京北部）	3260	7.0<	106.0	32.5
			3.3～7.0	34.1	10.5
			2.0～3.3	20.9	6.4
			1.1～2.0	17.4	5.3
			<1.1	93.5	28.7

まつおもとゆき，こばやしたかあき

3地域でほぼ同様のスペクトルが得られ、いずれも表層土壌粒子のスペクトルとよく似た形状を示した(図2)。このことから、7.0μm以上の粒子中の鉄の起源は主として土壌であると言える。Fe^{2+}/Fe^{3+}比に着目すると、いずれの地域においても、微小粒子ほど比の値が小さくなっている。又、地域別に見ると、横浜市緑区，東京都目黒区の粉塵は、東京都練馬区に比べて比の値が小さい。緑区の試料が国道の下、目黒区が京浜工業地帯近くであることを考えると、人類活動の影響が大きいほど、Fe^{2+}/Fe^{3+}比が小さくなる可能性があると言える。磁気的成分も、これまで人類活動に深い関係があるとされていたが、東京近郊の大気浮遊粉塵では相対面積も少なく、室温の測定では超常磁性緩和もあると考えられるので、指標とするのはむずかしいと思われる。

次に、人類起源の粒子の代表として、高速道路トンネルの排気装置より採取した自動車排気粒子（国公研SRM No.8）のメスバウアースペクトルを図3に示す。このスペクトルは、大気浮遊粉塵の粗大粒子及び土壌粒子のスペクトルとよく似ており、予想に反する結果が得られた。Eymery 5[1]が自動車排気管より直接採取した自動車排気粒子では、Fe^{2+}/Fe^{3+}比は0であり、大気浮遊粉塵の微小粒子の値に近かった。自動車排気粒子中の鉄の化学状態については、浮遊中及び前処理段階での化学変化の可能性もあり、大気浮遊粉塵のスペクトルと比較するためには、さらに検討が必要である。

表2　メスバウアーピークの相対面積(%)とFe^{2+}/Fe^{3+}比

試料			Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe(M)	Fe^{2+}/Fe^{3+} 比
大気浮遊粉塵	横浜市緑区（国道246号線下）	7.0μm<	63	21	16	0.33
		1.1～7.0μm	79	21	0	0.26
		<1.1μm	100	0	0	0
	東京都目黒区	7.0μm<	63	21	16	0.33
		1.1～7.0μm	80	20	0	0.25
		<1.1μm	100	0	0	0
	東京都練馬区	7.0μm<	62	27	11	0.43
		1.1～7.0μm	72	28	0	0.38
		<1.1μm	75	25	0	0.33
表層土壌	横浜市緑区	粉塵採取地点	66	22	12	0.33
		道路面上	41	42	17	1.02
	東京都目黒区	粉塵採取地点	65	19	16	0.29
	東京都練馬区	粉塵採取地点	64	19	17	0.30
		砂ぼこり	55	29	16	0.53
車排気粒子	国立公害研	SRM No.8	61	27	12	0.44
	J. P. Eymery et al.[1]		85	0	15	0

1) J. P. Eymery et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 11, 2147 (1978)

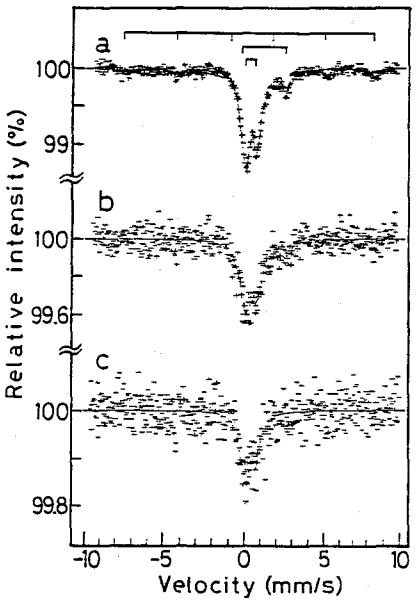


図1. 東京都目黒区の大気浮遊粉塵のメスバウアースペクトル
a. 7.0μm以上，b. 1.1～7.0μm，c. 1.1μm以下

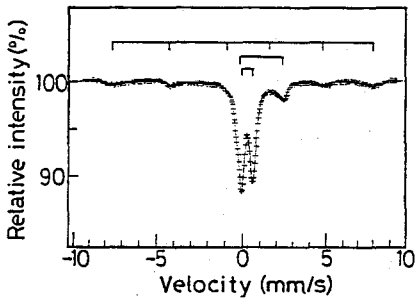


図2. 東京都目黒区の表層土壌のメスバウアースペクトル

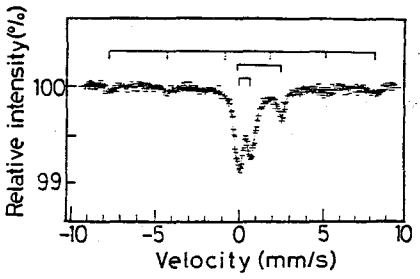


図3. 自動車排気粒子（国立公害研 SRM No.8）のメスバウアースペクトル

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF AIRBORNE PARTICLES.

Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Motoyuki MATSUO, Takaaki KOBAYASHI

2A12　転換電子メスバウアースペクトロメトリーによる B^+、C^+イオン注入鉄薄膜の解析

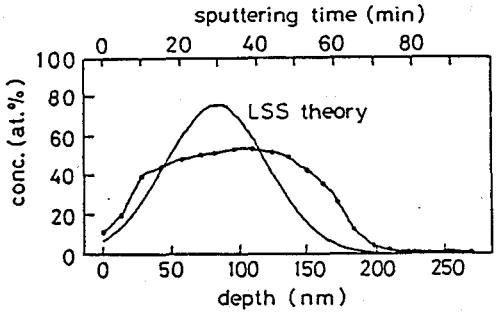
（東大工）○藤浪　真紀、氏平　祐輔

＜緒言＞　金属の表面改質法としてイオン注入法が注目されている。　特に高濃度のメタロイド元素を鉄薄膜表面にイオン注入すると非晶質相を形成することが報告され、その物性や非晶質相形成機構が調べられている。　本研究では、表面３００nm以下の情報を非破壊的に得ることができる^{57}Ｆｅ転換電子メスバウアースペクトロメトリー(^{57}Fe CEMS)を 、鉄薄膜にB^+とC^+をそれぞれイオン注入した試料の分析に適用し、注入層の構造と結晶化のプロセスを調べた。

＜実験＞　非晶質相形成のための臨界注入量は、ほう素で$4\times10^{16}cm^{-2}$，炭素では$1\times10^{17}cm^{-2}$である。　鋼板上に真空蒸着した鉄薄膜をターゲットとし加速電圧５０ｋＶ、注入量$1\times10^{16}cm^{-2}$でB^+とC^+をそれぞれイオン注入して試料を作製した。　結晶化は10^{-3}Torr減圧下適当な温度で３０分間加熱処理した。

＜測定＞　ＣＥＭＳ測定は、全て室温で行い、ドップラー速度はα－Ｆｅによって較正した。内部磁場分布（ＨＦＤ）はHesseの方法により計算した。 各元素の深さ方向濃度分布は、ＡＥＳによって測定した。

＜結果と考察＞　図１にほう素と炭素の濃度分布を示す。　ＬＳＳ理論曲線と比較して低濃度のプラトー領域が存在し、更に表面近傍の高濃度化とより深い層への元素の侵入が認められた。高濃度注入時のＬＳＳ理論からのずれの原因として、 小さな許容固溶濃度による原子の拡散 、preferential sputtering, ion beam mixing等が考えられている。



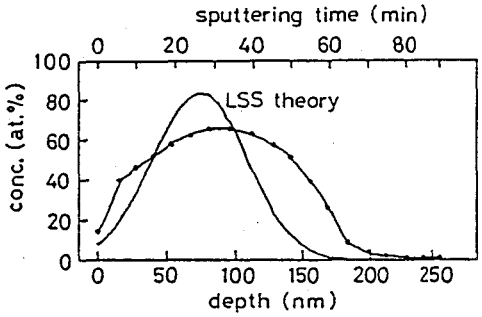


Fig. 1　Concentration profile of boron　　Concentration profile of carbon

◎B^+イオン注入鉄・・・・・ as-implanted試料とそれを加熱処理した試料のCEMSスペクトルを図２に示す。as-implanted試料のスペクトルは、α－Ｆｅによる６本ピークの他に幅広な磁気分裂ピークと常磁性２本ピークからなる。　図３にα－Ｆｅ成分を除いたスペクトルから計算したＨＦＤを示す。　内部磁場は主に配位数と原子間の結合距離に依存する。　８Ｔ以下の部分は常磁性成分によるものと考えている。　組成一定の非晶質Ｆｅ－Ｂと較べてＨＦＤは非常にブロードであり、また対応する結晶質ほう化鉄の存在しない内部磁場範囲(12T-22T) においてもかなり

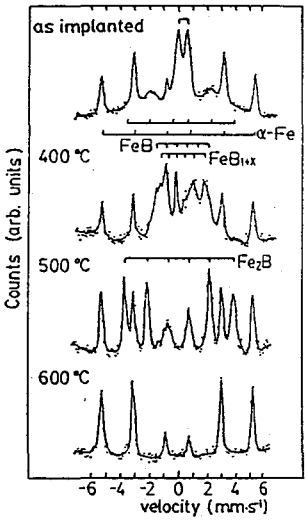
ふじなみ　まさのり、うじひら　ゆうすけ

の確率で分布する。 これは深さ方向に濃度分布があることによるばかりでなく、”擬結晶性”モデルでは説明できないようなより乱れた構造をとるためであると考えられる。

４００℃で加熱することにより非晶質相は結晶化した。 そのスペクトルは２組の磁気分裂ピークからなりＦｅＢ(δ=0.20 mm/s, Δ=0.08 mm/s, H=10.9 T), ＦｅB$_{1-x}$(δ=0.07 mm/s, Δ=0.25 mm/s, H=9.2 T)と同定された。 ＨＦＤや濃度分布から析出が予想されるＦｅ$_3$ＢやＦｅ$_2$Ｂは認められなかった。 ５００℃での加熱は、ＦｅＢとＦｅB$_{1+x}$をＦｅ$_2$Ｂ(δ=0.14 mm/s, Δ=0.04 mm/s, H=24.0 T)に変化させ、６００℃での加熱によりほう化層は消失しスペクトルにはα－Ｆｅのみがみられた。 ほう素が最表面へ拡散し蒸発しているようだ。

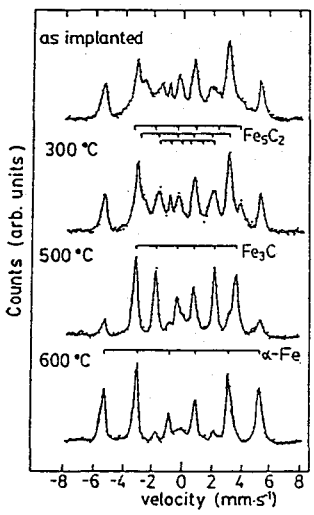
◎C^+イオン注入鉄・・・・・as-implanted試料とそれを加熱処理した試料のCEMSスペクトルを図４に示す。 as-implanted試料のスペクトルは磁気分裂ピークのみから成り、そのＨＦＤ（図５）は１８．０Ｔと２４．５Ｔを中心とした２つのピークをとる。 これらのピークは比較的シャープであり結晶質炭化鉄Ｆｅ$_2$Ｃ（24.0T）やＦｅ$_{2.2}$Ｃ（17.3T）の内部磁場とよい一致を示す。この結果よりイオン注入層の非晶質相構造がこれら結晶質炭化物に似ており化学的秩序性を持つことがわかる。

結晶化は３００℃で起こりＦｅ$_5$Ｃ$_2$の析出がみられた。 構造類似のＦｅ$_2$Ｃ，Ｆｅ$_{2.2}$Ｃの生成がみられないのは、それらの不安定さによるものと考えている。 ５００℃での加熱によりＦｅ$_5$Ｃ$_2$はＦｅ$_3$Ｃに変化しその層の厚みも増した。 ６００℃でほう素の場合と同様、炭化物の消失が起こっている。



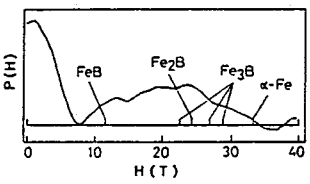
CEMS spectra of boron implanted iron

Fig. 2



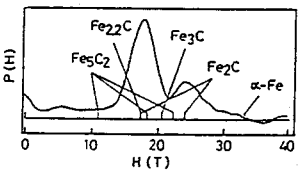
CEMS spectra of carbon implanted iron

Fig. 4



HFD of boron implanted iron

Fig. 3



HFD of carbon implanted iron

Fig. 5

^{57}Fe CONVERSION ELECTRON MÖSSBAUER SPECTROMETRY STUDY ON STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOR OF BORON AND CARBON ION IMPLANTED IRON

Faculty of Engineering, The University of Tokyo
Masanori FUJINAMI and Yusuke UJIHIRA

2A13　α－Fe_2O_3 中の ^{119}Sn のメスバウアー効果

（広島大・理）　○山田鹿治　浅原優一　勝村昌史
市坂純雄

1．緒言

強磁性あるいは反強磁性結晶中に導入された ^{119}Sn のメスバウアー効果は、その核スピンが ^{57}Fe と同じく $I_g=1/2$, $I_e=3/2$ であるため、通常6本に分裂し、アイソマーシフト、内部磁場そして四極子分裂のパラメタを与える。これらのパラメタより、スズの酸化状態、スズサイトでの内部磁場や対称性についての情報が得られる。今回我々は反強磁性体であるα-Fe_2O_3（イマタイト）中にスズを異った2つの方法で導入し、その ^{119}Sn のメスバウアースペクトルを測定し、導入されたサイトやその対称性、内部磁場について考察した。またα-Fe_2O_3 は約260K（モーリン転移点）以下で反強磁性体のスピンの配向が3回対称軸に垂直な方向からこれに平行な方向に変化することが ^{57}Fe のメスバウアー効果より明らかになっており、[1] これに伴う ^{119}Sn のメスバウアースペクトルの変化についても検討したので報告する。

2．実験

試料は次に示す(1)及び(2)の方法で調製した。

(1)　金属鉄を硝酸に溶かし、これにエンリッチ(84.5%)した $^{119}SnCl_2$ を加え（Sn/Fe＝0.61%）蒸発乾固し ^{119}Sn 不純物を含んだ硝酸鉄を得る。これを空気中で1000°C 5時間加熱し調製した。

(2)　エンリッチした ^{119}Sn をエタノールに溶解し、粒子径をそろえた(−200+300mesh)酸化鉄を加え超音波洗浄器によってよく分散させながら $NaBH_4$ を加え酸化鉄表面に金属スズとして析出させる。この粉末を水、アルコール、エーテルでよく洗い石英アンプルに真空封入し1000°Cで5時間加熱後、水中に落下させ急冷して調製した。

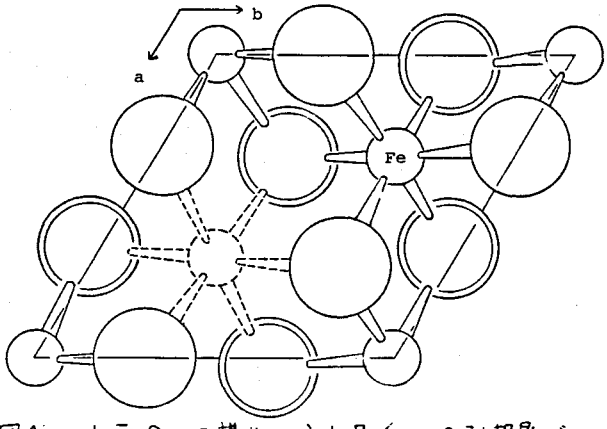


図1．α-Fe_2O_3 の構造　六方晶系のc軸投影で表してあり、○，◎はc＝3/12，1/12の酸素の層を示す。鉄はc≈2/12にある。

3．結果と考察

図1に示すようにα-Fe_2O_3 はコランダム構造をとっている。単純には O^{2-} が最密六方格子を形成し、八面体位置の2/3を Fe^{3+} が占めている。しかしFeとOの共有結合性のため Fe^{3+} はc軸にそって上または下にシフトしており、3つのFe−Oは1.92Å残り3つは2.06Åと長くなっている。このサイトは C_3 の対称性をもっており軸対称性であるが無視できない四極結合定数を与えると予想される。一方図1の点線で示した残り1/3のサイトは空であり、前者に比べ対称性が高くなっている。

やまだこうじ，あさはらゆういち，かつむらまさふみ，いちばすみお

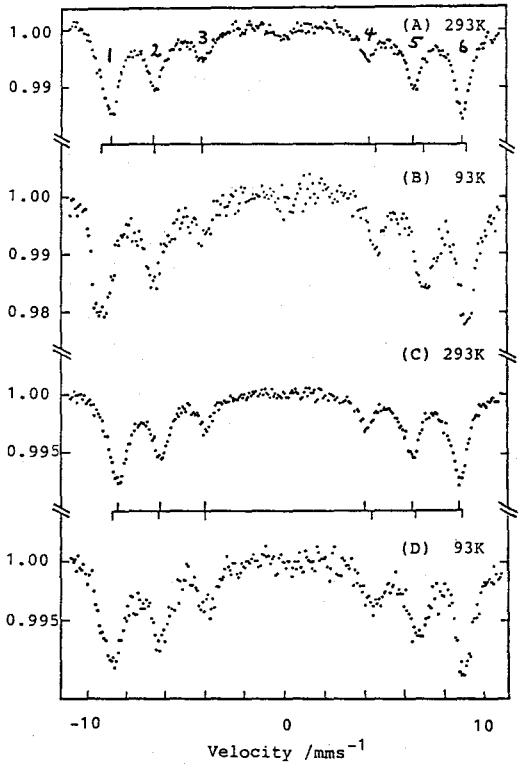


図2. α-Fe_2O_3中に導入した^{119}Snのメスバウアースペクトル　(A),(B)は方法(1),(C),(D)は方法(2)で調製した試料。

図2に方法(1),(2)で調製した試料の^{119}Snメスバウアースペクトルを示す。両者ともよく類似しているが、(1)の方法で調製した試料の磁気分裂がわずかに大きくなっている。大きく異なる特徴は、(1)の方法で調製した試料では800°C～1000°Cでよく焼きなましてもスペクトルに変化がないのに対し、(2)の方法で調製した試料では空気中で800°Cで焼きなますと強度を減少させ磁気分裂が増加する傾向を示す。さらに加熱を続けると(1)の方法で調製した試料と同じスペクトルを与える。このことは(2)の方法で調製した場合、スズは鉄と置換し安定な位置に導入されるのではなく酸素による八面体格子間位置を占め、これがスペクトルに大きく寄与していると考えられる。一方(1)の方法で調製した場合にはスズは鉄のサイトの一部を占めていると考えられ、すでに報告されている磁気分裂の値とよく一致する。[2] この試料は図2の(A),(B)で示すように$\Delta_{1,2}$と$\Delta_{5,6}$の分裂の大小が293Kと93Kで反転しており、この間にモーリン転移があり、内部磁場の方向が変化したことを示している。内部磁場と四極子結合による分裂が存在する場合、後者が前者に比べ十分小さいので1次の摂動論では、

$$\Delta E = \Delta_{1,2} - \Delta_{5,6} = \frac{1}{4} e^2 Q q \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)$$

と表わされる。ここでθは内部磁場と四極子結合の主軸との角である。θの値は鉄のサイトにおいて、モーリン転移点以上ではθ=90°、以下ではθ=0°であり、ΔEの比は1:-2となり、^{57}Feのメスバウアースペクトルではこの比とよく一致している。しかし(A),(B)のスペクトルから求めたΔEの比はこの値からずれており、Fabritchnyi[3]らが示唆しているようにスズが導入されたために局所的な対称性が鉄のサイトと異なるためと考えられる。方法(2)で調製した(C),(D)のスペクトルではこの間にモーリン転移が見い出されていないが、これについては現在検討中である。

(文献) 1) K.Ono and A.Ito, J.Phys.Soc.Jpn.,17,1012(1962).
2) T.Okada, S.Ambe, F.Ambe and H.Sekizawa., J.Phys.Chem.,86,4726(1982).
3) P.B.Fabritchnyi, E.V.Lamykin, A.M.Babechkin and A.N.Nesmeianov, Solid State Commun., 11,343(1973).

^{119}Sn MÖSSBAUER EFFECT DOPED IN α-Fe_2O_3

Faculty of Science, Hiroshima University,
Koji YAMADA, Yuich ASAHARA, Masahumi KATSUMURA, Sumio ICHIBA

2A14　メスバウアー分光法による Fe_3O_4 − Sn 系の研究

（広大理・京大原子炉*）　○市坡純雄・勝村昌史・*酒井宏

1. マグネタイト，Fe_3O_4，の物理的性質や構造について ^{57}Fe メスバウアー分光法によって広範な研究が行われている。また，$Fe_{3-x}Sn_xO_4$ 固溶体の生成や少量のスズをドープして主として Verwey 転移に対する不純物の影響の研究なども ^{57}Fe と ^{119}Sn の両分光法を用いて研究されている。[1] 我々は Fe_3O_4 にスズを単体の状態で加熱反応させて結晶格子中に導入した試料の ^{119}Sn メスバウアースペクトルについて報告したが，[2] さらにこれらの試料の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定し，^{119}Sn スペクトルと併せて Fe_3O_4 と Sn との間の反応について検討したので報告する。

2. 試料はレアメタリック製の純度 4N，−200 メッシュの Fe_3O_4 の粉末にそれぞれ約 13，19，26 mol% のスズを添加し，真空アンプルに封入して 1000℃ で 5h 加熱後急冷して調製したものである。メスバウアースペクトルは Rh マトリックス中の ^{57}Co 線源を室温で，吸収体試料を室温または液体窒素温度に冷却して測定した。

3. ^{119}Sn メスバウアースペクトルの測定から約 7 mol% のスズの導入量では充分に分離した 1 種の 6 本線の磁気分裂のパターンが得られ，超微細磁場の値は 293 K で 210 kOe，93 K で 249 kOe であった。13 mol% ではこの磁気分裂線に重って磁場の広く分布した拡った二重線が現われ，スズの導入量とともに増大し，26 mol% では二重線のみとなった。この二重線の分裂巾は 293 K で 9.1 mm s^{-1}，93 K で 11.9 mm s^{-1} であった。32 mol% でスズは飽和して未反応の β-Sn が残った。

図 1 に室温における ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。(a) は出発物質の Fe_3O_4 のスペクトル，(b)，(c)，(d) はそれぞれ約 13，19，26 mol% のスズを導入した Fe_3O_4 のスペクトルである。Fe_3O_4 は室温では逆スピネル構造 $(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$ であり，(a) の 2 組の 6 重線のうち，外側の磁気分裂の大きい方のパターンは A site であり，内側のパターンは B-site である。室温のスペクトルではスズの導入量が増すと A site の吸収強度は減少し，B

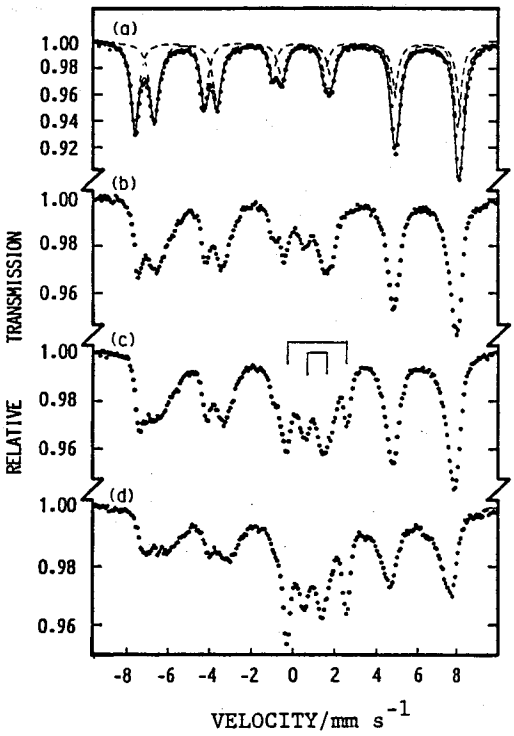


図 1．スズを導入した Fe_3O_4 の 293 K における ^{57}Fe スペクトル：スズの導入量 (a) 0；(b) 13；(c) 19；(d) 26 mol%.

いちばすみお・かつむらまさふみ・さかいひろし

siteの吸収線の線巾は増大する．また，(c)スペクトルに棒線図で示した2種のダブレットの化学種が生成し，スズの導入量とともに増大する．分裂巾の小さい非対称のものはWüstiteのスペクトルにほぼ一致する．また分裂巾の大きいものも異性体シフトの値からFe^{2+}の化学種であった．したがってFe_3O_4にスズを反応させるとA siteのFe^{3+}はFe^{2+}に還元されて2種の異った局所的環境に存在する．またスズはSn^{4+}の酸化状態で広く分布した磁場の環境に存在する．

図2に77Kにおけるスペクトルを示す．Verwey転移温度($T_V \approx 120$ K)以下におけるマグネタイトのメスバウアースペクトルはこれ迄に十分に解明されていないが，B siteのFeイオンの原子価状態はFe^{2+}とFe^{3+}に分離するよりも$Fe^{(2+\delta)+}$，$Fe^{(3-\delta)+}$および$Fe^{(2+\lambda)+}$，$Fe^{(3-\lambda)+}$ ($\delta < \lambda < 0.5$)の2組のイオン対として，即ち4種のFeイオンのスペクトルの重なりとして解析されている．[3] (a)に比べて(b)，(c)，(d)のスペクトルではA site Fe^{3+}の吸収線は減少し，またWüstiteの吸収線も磁気分裂によって消失し，Fe^{2+}の2重線はそのままであるが，B siteの吸収線の線巾がスズの導入量とともに増大する．

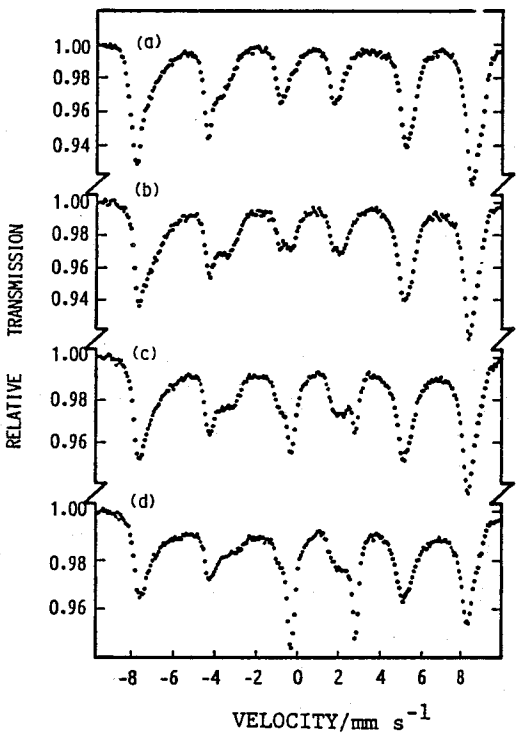


図2．スズを導入したFe_3O_4の77Kにおける^{57}Feスペクトル：スズの導入量(a) 0；(b) 13，(c) 19；(d) 26 mol%．

以上単体のスズをFe_3O_4と加熱反応させると，約7 mol%までの低い濃度ではスズはO^{2-}イオン八面体格子間位置に均一に分布して一定の超微細磁場を受ける．それより導入量が増すとA siteのFe^{3+}イオンが還元されて生じたFe^{2+}の相が増大してきてA siteの副格子の磁気秩序は消失する．その結果格子間位置に存在するSn^{4+}は広く分布した磁場を受けるようになる．B site副格子のFeイオンは格子間位置に導入されたスズと反応しないが，超微細磁場は隣接のカチオンの分布に依存して局所的な影響を受けて変化し^{57}Feスペクトルの線巾は増大する．

文献

1) H. Sekizawa, T. Okada, and F. Ambe, Physica 86-88B, 963 (1977); C. Boekema, Phylosophical Magazine B, 42, 409 (1980).
2) 市坂，勝村，日本化学会第52春季年会講演予稿集 I 4H 11 (1986).
3) C.M. Srivastava, S.N. Shringi, and M.V. Babu, Phys. Stat. Sol. 65A, 721 (1981).

MÖSSBAUER STUDY OF THE SYSTEM Fe_3O_4-Sn.

Faculty of Science, Hiroshima University, Sumio ICHIBA and Masafumi KATSUMURA
Research Reactor Institute, Kyoto University, Hiroshi SAKAI

2A15　金の表面に電着した^{119}Sbの発光メスバウアースペクトル

（理研・阪大基礎工*）○安部静子・安部文敏・岡田卓也・田中　功*
・那須三郎*・藤田英一*

1．無担体^{119}Sb(V)をAuに電着する方法を開発し、電着させながら^{119}Sbから生成する^{119}Snの in situ 発光メスバウアー効果の測定を行なって、電着した^{119}Sbの化学状態をしらべた。また、電着後洗浄乾燥した試料についても測定を行ない比較した。さらに、表面の^{119}SbをAu中に拡散させた試料を用いて(^{119}Sb→)^{119}Sn-メスバウアー分光によるAu中の凍結空孔の研究を行なった。

2. Sn板のα粒子照射により生成した^{119m}Teを化学分離し、さらに^{119m}TeからEC壊変により生成する^{119}Sbを無担体分離した。[1] ^{119}Sb(V)-0.12 mol/dm^3 Li_2SO_4溶液を用いPt線を陽極、Au箔を陰極として約10Vの電圧をかけ、窒素ガスを吹き込みながら電着をおこなった。in situ メスバウアー効果の測定には10μmのAu箔(純度99.9%)を、Au中の凍結空孔の研究には14μmの高純度Au箔(99.999%)を用いた。Au中凍結空孔の研究のためには、^{119}Sbを電着したAuを水素気流中で1123Kで3000秒アニールすることにより均一な固溶体を調製し、これを1073Kの電気炉から253Kの食塩水中に落下させてクエンチした。これらの^{119}Sb－Au試料を線源とし、$BaSnO_3$を吸収体(298K)としてメスバウアースペクトルの測定をおこなった。線源の温度は、in situ測定では298K、他の場合には78Kであった。

3. ^{119}Sb(V)は弱アルカリや中性の電解液からはAuに電着せず、pH 1-2の溶液から効率よく電着した。そこでpH 1.5, 50-60°Cで電着をおこなった。図1に^{119}Sbの電着収率を示す。^{119}Sbの電着量は時間と共に増大するが、同じ条件下でも再現性は悪い。破線で結んだのは電着60分後に収率をみるため電圧を切つてサンプリングしたため、^{119}Sbが溶解したことをしめしている。図2(a)に in situ メスバウアースペクトルを示す。大きいピーク(δ=1.67mm/s)はAu上の^{119}Sb、小さいピーク(δ=2.72mm/s)は^{119}Sb－Sb金属[2]によるものと考えられる。図2(b)は in situ 測定後洗浄乾燥した試料のスペクトルである。2つのピークの位置は(a)の場合とほぼ一致する。拡散後1073Kから急冷した試料および種々の温度で600秒アニールした試料のメスバウアースペクトルを図3に示す。解析の結果これらスペクトルはP_0-P_3の4つの成分に分解された。P_0(δ＝1.83mm/s)はAu中の固溶Sb原子に相当する。P_1, P_2は急冷によって導入されたものであり、P_1(δ＝2.23mm/s)が空孔－溶質対（VS pair）、P_2(δ＝2.80mm/s)が高次空孔－溶質複合体に相当するものと考えられる。0mm/s近くに観測されたP_3(δ＝-0.30mm/s)は、Sn^{4+}である. $^{119}Sb_2O_3$のメスバウアースペクトル[3]はSn^{4+}とSn^{2+}のピークからなり、P_3はバルクの$^{119}Sb_2O_3$とはかんがえられない。Sb_2O_5などさらに多くの酸素原子がSbに配位した化学種によるピークと考えられる。

あんべしずこ、あんべふみとし、おかだたくや、たなかいさお、なすさぶろう、ふじたえいいち

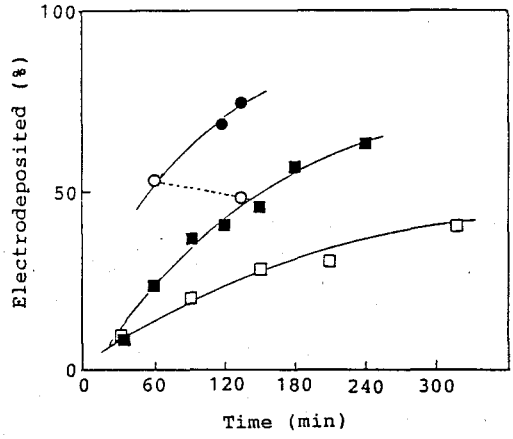


図 1　^{119}Sbの電着収率

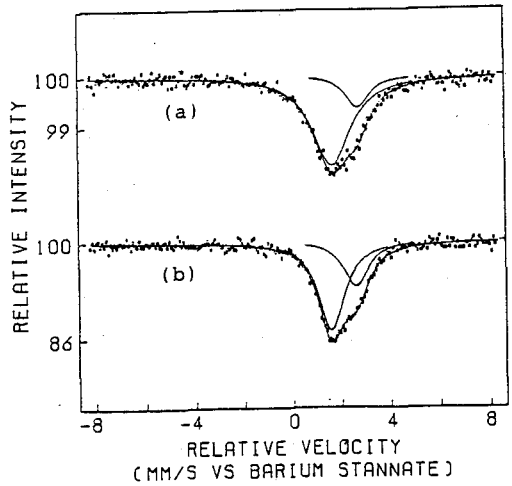


図2(a)　in situ メスバウアースペクトル
(b)　in situ 測定後洗浄乾燥した試料のスペクトル

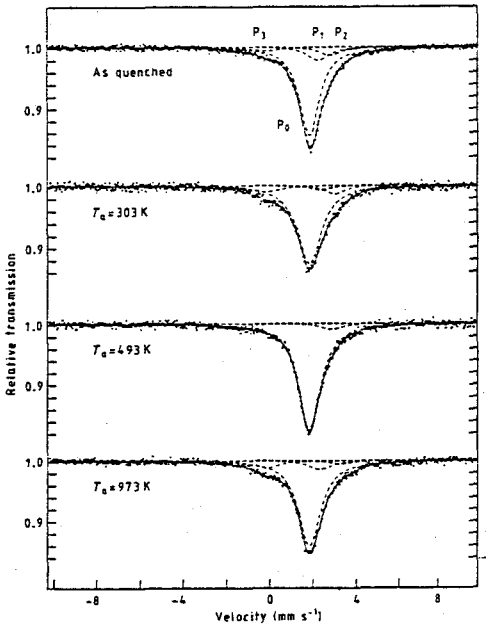


図3　Au中 ^{119}Sbの発光メスバウアースペクトル

1) S. Ambe, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 81, 77(1984).
2) F. Ambe and S. Ambe, J. Chem. Phys. 73, 2029(1980).
3) F. Ambe, S. Ambe, H. Shoji and N. Saito, J. Chem. Phys. 60, 3773(1974).

EMISSION MOSSBAUER SPECTRA OF ^{119}Sb ELECTROPLATED ON Au SURFACE

The Institute of Physical and Chemical Research, Shizuko AMBE, Fumitoshi AMBE, Takuya OKADA,
Department of Material Physics, Osaka University, Isao TANAKA, Saburo NASU, F. Eiichi FUJITA.

2B01　河川水中の微量元素の溶存形態

（東ア研）○谷崎良之，山崎正夫、下川利成

はじめに　河川水中に含まれる微量元素を限外ロ過法等を利用して、予め粒径別に分画してから放射化分析法で定量し、その粒径分布状態から各元素の溶存形態を考察した。粒径分画法の原理および分析操作法については既に本討論会等で報告したので省略する。今回は、これまでに調査した9個所の河川水中の約40種類の元素の溶存形態をまとめて示すとともに、各元素の時間経過にともなう溶存形態の変化についても簡単に触れる。

1）河川水中の微量元素の溶存形態　表1に各元素（成分）の主たる溶存形態を示した。各形態の存在割合は相模川（2地点）、多摩川（3地点）および都市排水（4個所）の計9所の河川水試料の平均値である。表1から、アルカリ元素、Al、ケイ酸、蒸発残留物（ER）およびアルカリ度（4.3 Bx）は大部分（80％以上）が小さな溶解物質（単純な無機イオンなど）として溶存していることが認められた。ハロゲン元素のうち、Cl、Brは80％以上が小さな溶解物質であるが、ヨウ素（I）ではその値が50−60％で、Mnと同程度であった。アルカリ土類元素、V、Sbは60−80％が小さな溶解物質で、残りの部分はほとんどが大きな溶解物質であった。一方、重希土類元素は大きな溶解物質（錯体化合物など）としての

表1　各種元素の河川水中における主たる溶存形態とその存在割合
（9個所の河川水の平均値）

存在割合	コロイド物質 分画分子量1万以上	大きな溶解物質 1万 − 500	小さな溶解物質 500以下
＞ 90 %			SiO_2, Cl^-, Al Na, Rb, Cs
80 − 90 %	Ag		ER, 4.3 Bx, K, Br
70 − 80 %		Tb, Ho, Tm, Yb, Lu	Mg, Ca, V, Sb
60 − 70 %	Fe, La	SO_4^{--}, Sc, W, Ir, U	Sr, Ba
50 − 60 %	Ce, Th	TOC, Co, Ni, Zn, Se, Hf, As	Mn, I,
40 − 50 %	Sm^*, Eu^*	Cr Sm^*, Eu^*	

たにざきよしゆき、やまざきまさお、しもかわとしなり

溶存が支配的（70−80％）であった。同様に、多くの遷移金属、As、Se、全有機炭素量（TOC）、硫酸イオン（SO_4^{2-}）も大きな溶解物質としての存在が優勢（50−70％）であった。なお、Ag、Fe、軽希土類元素などはコロイド物質としての溶存が顕著であった。

2）溶存形態の時間経過にともなう変化　　河川水試料中の各元素の溶存形態は時間の経過とともに変化する。その例を、相模川（厚木）と浅川（多摩川に流入する都市排水）の場合について図1に掲げた。図は、分画分子量500のウルトラフイルターを通過する成分（小さな溶解物質）が時間の経過とともに減少する様子を示している。比較的水質汚濁の少ない相模川では、V、Cs、Se、Sbなどの元素は時間経過にともなう濃度減少がわずかであるが、その他の元素は大きな濃度変動が認められた。水質汚濁の著るしい浅川では、Sb以外の元素は激しい濃度減少が観察された。正確な分析結果を得るためには、試料採取後の迅速な粒径分画操作が強く求められる。

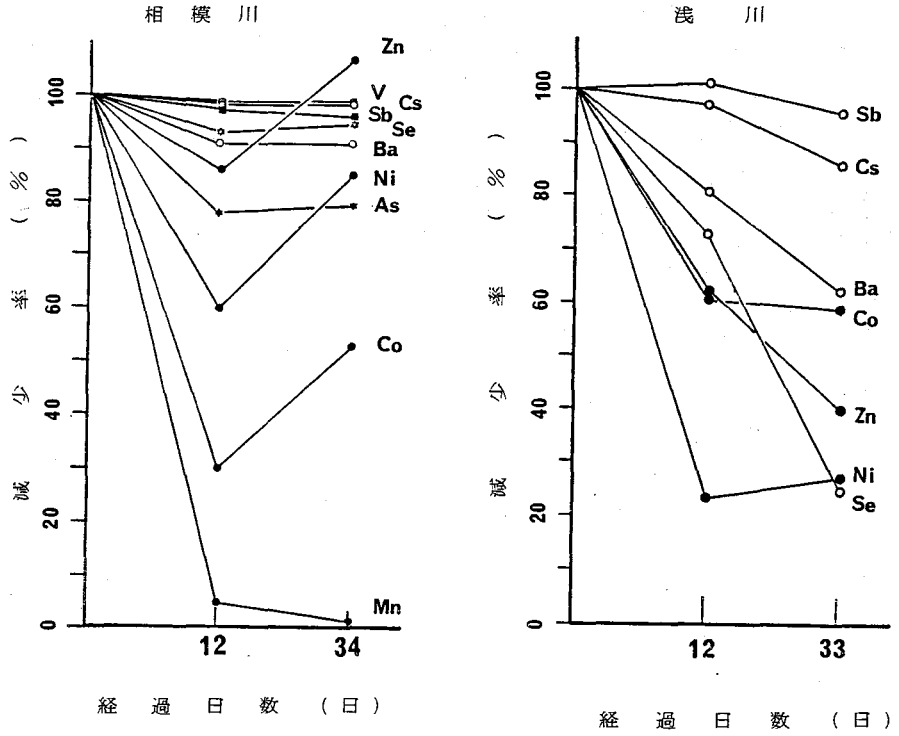


図1　分画分子量500のウルトラフイルター通過成分の時間経過にともなう変化

なお、本研究の一部は京都大学原子炉共同利用によることを付記し、関係各位に感謝する。

DISSOLVED FORMS OF TRACE ELEMENTS IN RIVER WATER

Tokyo Metropolitan Isotope Research Center,　Yoshiyuki TANIZAKI,
Masao YAMAZAKI, and Toshinari SHIMOKAWA

2B02

陸水の放射化分析
ー貯水池水溶存成分の垂直分布ー

（甲南大・理）○辻　治雄，玉利祐三，日下　譲
（阪府放中研）　溝畑　朗

1．陸水試料中の溶存成分を放射化分析すると共に，同一試料を化学分析して合計約35種の溶存成分を分析し，この結果に基づいて，試料水の水質及び溶存成分の起源などを解明する研究を行なってきた[1]。本報では，神戸市上水道水源である千苅貯水池及び布引貯水池で表層より底層にいたる種々の深度で採取した試料に本法を適用し，溶存成分の垂直分布の状況を測定し，溶存起源を解析した。千苅貯水池は，神戸市最北部の山間部にあり，最深32mで水温成層した池であり，布引貯水池は新神戸駅西北約1kmにある市街地に近い渓谷にある池で，最深16m，水温成層は認められていない。

2．試料は貯水池最深部を採水点とし，千苅貯水池では表層から深度30m迄を5m間隔で，さらに最深32mで底層水を採取し，布引貯水池では表層から最深16m迄を2m間隔で採取した。現場では分析試料を採取すると同時に，水温，pH，導電率などを測定した[1]。放射化分析用試料は，採取直後試料を0.1N硝酸酸性として保存し，その200mlを分取して凍結乾燥した。得られた残渣を硝酸と水で溶出し5mlとし，その一部を沪紙（2cm×2cm）上に移し乾燥後ポリエチレン袋に封入して照射試料とした。放射化分析は武蔵工大原子炉を用い，短時間法（1分照射－3分冷却－300秒測定），中時間法（5時間照射－1週間冷却－5×10^3秒測定）及び長時間法（さらに2週間冷却－4×10^4秒測定）を行なった。

3．次頁の表に放射化分析の結果と化学分析の結果の一部を一括して示した。布引貯水池水については深度別に特色ある濃度分布が認められなかったので，全試料の分析値の平均値と標準偏差のみを示した。また両池について底層／表層濃度比を合せて示した。

千苅貯水池の溶存成分は，その濃度垂直分布の状況に基づいて次の二群に分類される。1）全深度にわたってほぼ一様の濃度で分布するが，底層においてのみ濃度がかなり増加するもの（底層／表層濃度比が5以下）。2）表層から水温躍層深度の20mまではほぼ一様に分布するが，深度20m以上から次第に濃度を増し，底層で著しく高濃度になるもの（底層／表層濃度比が5以上）である。1）に属するものは，池底生物性堆積物の分解とこれにより生ずる炭酸ガスによる化学風化により堆積物から溶出するものであり，2）に属するものは，酸化状態にある表層で生じる鉄・マンガン含水酸化物沈殿に吸着又は共沈して沈降し，深層から底層に沈降しつつ含水酸化物はその還元性環境で還元され溶解し，水中の鉄・マンガン濃度が増大する。同時に，吸着・共沈していたものが溶出して高濃度化すると考えられる。このように高濃度化した底層水は，温度成層に基づいて，取水口のある上層部へ混合することなく底層にのみ滞留して上水道用水としての水質の向上に貢献している。

布引貯水池では，千苅貯水池と異なり濃度垂直分布に特色はない。むしろ底層／表層濃度比が1以下となる成分が多い。これら成分は，この貯水池に近接する市街地での人間活動で大気中に放出されたもので，フォールアウトとしてこの貯水池に供給され，池底に堆積することなく流出するものと考えられる。

文献 1）日下　譲他3名，1986，武蔵工業大学原子炉等共同利用研究成果報告書，10，16～19（1985）

つじはるお，たまりゆうぞう，くさかゆづる，みぞはたあきら

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF INLAND WATER SAMPLES
--VERTICAL CONCENTRATION DISTRIBUTIONS OF CHEMICAL SPIECIES IN RESERVOIR--

Faculty of Science, Konan University, Haruo TSUJI, Yuzo TAMARI, Yuzuru KUSAKA
Radiation Center of Osaka Prefecture, Akira MIZOHATA

Analytical results of reservoir water analysis

	Sengari reservoir									Nunobiki reservoir		
	Water depth (m)											
	0	5	10	15	20	25	30	32	32m/0 m ratio	Mean	S.D.	16m/0 m ratio
Chemical analysis												
pH	6.5	6.5	6.6	6.6	6.1	6.2	6.2	6.2		7.8	0.33	
Cond (μS/cm)	78	71	57	47	70	77	89	496	6.4	76	4.4	0.89
E.R. (ppm)	65.8	70.6	87.3	87.7	99.9	119	122	228	3.4	70.7	9.1	0.95
HCO_3 (ppm)	12.4	12.2	9.23	9.02	16.3	22.0	28.5	64.4	5.2	12.3	1.1	0.78
Mg (ppm)	0.76	0.86	0.75	0.74	1.22	1.45	1.60	3.00	4.0	1.20	0.1	0.85
Activation analysis (unit: ppb)												
Na	4500	5200	4100	3200	5000	6600	5100	6700	1.5	5500	842	0.66
Al	76	79	76	80	69	66	54	480	6.3	75	14	1.4
Cl	100	100	100	120	90	100	50	1700	17	100	3.1	0.91
K	1000	1000	900	1000	700	3000	1000	4000	4.0	880	420	1.0
Ca	6200	6800	5400	4500	7800	9100	9700	19000	3.1	6500	530	0.89
Sc	0.008	0.007	0.009	0.010	0.008	0.008	0.014	0.22	27	0.015	0.006	1.0
V	0.42	0.44	0.32	0.33	0.33	0.20	0.40	6.2	14	0.30	0.05	1.3
Cr	1.0	0.58	0.72	0.82	0.30	0.65	1.0	5.1	5.1	0.99	0.53	1.4
Mn	23	43	8.0	7.4	250	380	1200	9800	430	11.5	5.2	2.6
Fe	63	91	68	59	120	380	380	78000	1240	169	206	0.42
Co	0.2	0.1	0.2	0.06	0.2	1.1	2.6	6.5	32	0.2	0.2	0.10
Ni	2.0	2.0	3.6	2.0	0.5	1.0	2.0	5.0	2.5	0.82	0.43	0.35
Cu	7	7	7	6	7	8	10	100	14	6.5	0.5	1.0
Zn	33	18	14	17	6	33	49	40	1.2	10	7.3	0.19
As	0.71	0.95	0.53	0.49	0.84	1.5	3.6	210	295	0.30	0.20	0.37
Se	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.1	0.06	0.4	6.7	0.07	0.01	1.0
Br	10	11	11	8.1	12	15	17	31	3.1	12	1.6	0.71
Rb	1	2	1	1	1	1.8	2.0	8.0	8.0	1	0.4	1.0
Mo	-	-	-	0.4	0.4	0.5	-	5.3	10	0.4	0.12	1.4
Sb	0.58	0.06	0.36	0.05	0.07	0.07	0.10	1.1	1.9	0.06	0.02	0.80
I	3.0	2.5	4.0	2.0	3.9	7.0	10	110	37	3.5	0.5	1.6
Cs	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.07	0.20	10	0.03	0.04	0.50
Ba	19	21	22	10	20	20	24	220	12	7.9	4.6	0.70
La	2.0	1.7	0.83	0.32	0.30	1.9	0.89	6.4	3.2	0.44	0.11	0.88
Ce	0.50	0.62	0.50	0.48	0.40	0.30	0.30	10	20	0.45	0.22	1.6
Sm	0.046	0.086	0.052	0.067	0.062	0.056	0.052	0.96	21	0.078	0.015	1.8
Hg	0.04	0.04	0.03	0.04	0.08	0.05	0.03	0.2	5.0	0.14	0.07	0.63

Sampling date: Sengari reservoir; May 21, 1965, Nunobiki reservoir; July 18, 1965

2B03　堆積物中における放射性核種と微量金属元素の分布と挙動

（九大・ＲＩセ、九大・理＊）　○杉原真司、大崎　進、福村浩隆＊
百島則幸＊、髙島良正＊

１．はじめに　　堆積過程において堆積物と水の境界及び堆積物中における元素の挙動に関する研究は、水圏における物質移動を考えるうえで重要な課題である。　現在まで、湖底や河口の堆積物について研究を行ってきたが今回は九州の代表的河川である筑後川河口において、柱状コアを採取し、^{210}Pb、^{137}Csの放射性核種を測定し堆積速度を求めた。　同時に中性子放射化分析、螢光Ｘ線分析により金属元素（Fe、Co、Cr等）の深度分布を測定した。　又、分別溶解法を用いて、Fe、Mn、Znについて、各フラクションに分配されている元素を原子吸光法により定量した。　分別溶解法は、元素の存在形態を知るために、各種溶剤により堆積物から元素を分別抽出する方法である。

２．方法　　柱状コアは、昭和６０年１０月有明海に注ぐ筑後川河口において採取した。
有明海は干満の差が大きいが、採取地点は干潮時でも７０～８０cmの水深がある。　柱状コアは、内径35mmのアクリルパイプにより、６６cmの深さまで採取した。　柱状コアは２cm間隔に切断し、遠心分離（10000 rpm 、30minx2 ）により、間隙水をとった後、乾燥させた。　乾燥試料は、乳鉢で細かく砕き容器に封入した。
放射性核種は、pureGe- LEPS、Ge（Li）半導体検出器を用いて測定した。放射化分析は、各試料約３０mgをとり、ポリエチレン袋に封入し日本原子力研究所ＪＲＲ－４（Ｔパイプ）で２０分間（8×10^{13} n／cm²・sec ）照射した。　照射試料は約１週間冷却した後、γ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。　標準としてはＪＢ－１を使用した。
螢光Ｘ線分析は、試料約１ｇをペレット状に成形し、測定試料とした。　分別溶解法は、各試料に①１Ｍ酢酸ナトリウム溶液（ｐＨ８．２）〔Exchangeableフラクション〕、②１Ｍ酢酸ナトリウム溶液（ｐＨ５．０）〔Carbonate フラクション〕③０．０４Ｍ塩酸ヒドロキシルアミン－２５％酢酸溶液〔Fe－Mn Oxides フラクション〕④２５％過酸化水素－０．０２Ｍ硝酸溶液〔Organic matterフラクション〕⑤フッ化水素酸－過塩素酸溶液〔Silicateフラクション〕を順次作用させて存在形態別の金属元素を溶出させる。　各溶出液について原子吸光法により、Fe、Zn、Mnを定量した。

３．結果と考察　　図１に^{210}Pbの深度分布を示す。　間隙率の変化と合わせて考慮すると、約１０ｇ／cm²までを混合層と見積り、堆積速度は、１．８５ｇ／cm²・ｙと計算できた。
放射化分析によって定量した元素は、Ce、Co、Cr、Eu、Fe、Hf、Sc、Thの各元素である。　表１にその一部を示す。　どの元素も表面近くでは、高い濃度を示しているが、深くなるとほぼ一

すぎはらしんじ、おおさきすすむ、ふくむらひろたか、ももしまのりゆき、たかしまよしまさ

定の濃度を示している。 分別溶解法により、Fe、Zn、Mnは、SilicateフラクションやFe- Mn Oxidesフラクションに含まれるものが大部分であり、酸化物やケイ酸塩に含まれていることがわかる。 Mnはその他炭酸塩にも同じ程度含まれている。 螢光X線分析においてもみられるように、Mn、Znは、深さとともに減少していく傾向にある。

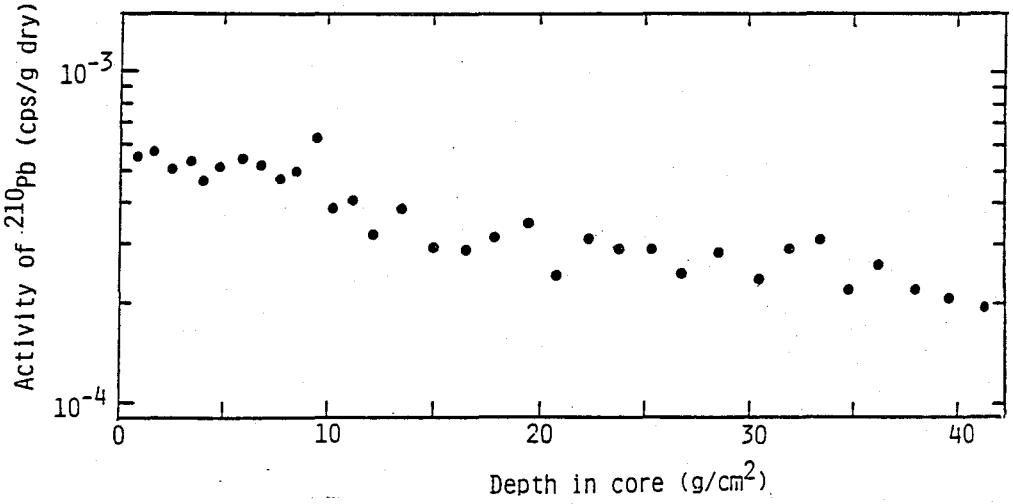


Fig. 1 ^{210}Pb profiles as a function of depth

Table 1. Concentration of some metals in core (ppm)

Depth(cm)	Co	Rb	Eu	Cr	Hf	Th	Sc
1	17.1	61.0	2.1	74.3	3.5	10.2	18.0
9	15.8	45.4	1.7	64.5	3.3	11.8	16.9
17	14.7	53.1	1.2	59.0	3.2	9.3	14.9
25	15.3	57.4	1.5	56.6	3.8	9.0	15.6
33	14.4	39.2	1.3	49.0	4.0	8.9	14.8
41	13.8	93.8	1.3	48.5	3.5	7.9	13.9
49	14.7	50.1	1.1	37.5	4.0	7.8	13.5
57	13.4	65.1	1.4	32.3	4.4	8.9	14.6
65	14.8	76.0	1.4	37.6	4.8	7.5	14.3
Ave.	14.9	60.1	1.4	51.0	3.8	9.0	15.2

DISTRIBUTION AND BEHAVIOR OF RADIONUCLIDES AND TRACE METALS IN THE SEDIMENTS

Radioisotope Center, Kyushu University, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI
Faculty of Science, Kyushu University, Hirotaka FUKUMURA, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshimasa TAKASHIMA

2B04

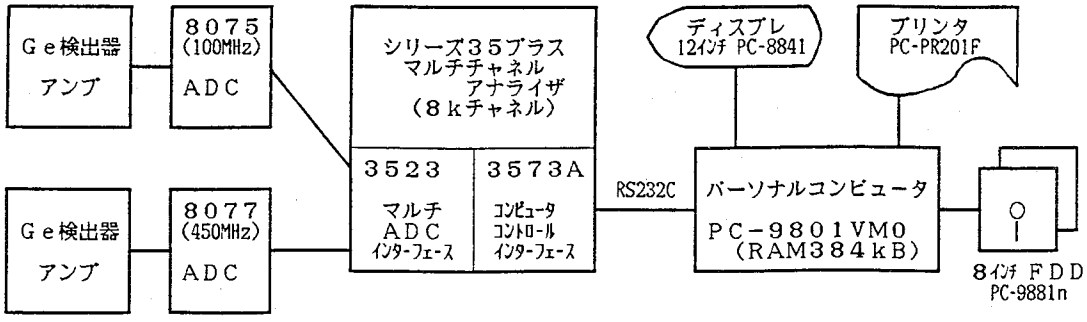
放射化分析用γ線スペクトル収集プログラムの開発

（武蔵工大・原研）　○鈴木章悟，松本妃代，平井昭司

1．はじめに　　武蔵工大・原子力研究所ではＴＲＩＧＡ－Ⅱ型研究用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線スペクトル自動解析システムを1975年以来開発製作してきた。このＧＡＭＡシステム[1),2)]はデータ収集部と解析部に分かれており、γ線の測定から解析までをオンラインで行うことができる。現在ＧＡＭＡシステムは２号機、３号機、４号機の３台が稼動中であるが、放射化分析の需要の増大に伴い、さらにγ線収集部を一系統増強する必要が生じた。そこで、今までのＧＡＭＡシステム収集部よりも非常に安価で、同程度に近い性能を持つγ線スペクトル収集システムを開発することになった。

今回開発したシステムは市販のＭＣＡ（マルチチャネルアナライザ）をパーソナルコンピュータのBASIC 言語で制御して、２系統の検出器からのγ線を同時に測定することができるものである。スペクトルの解析は先に開発したパソコンによるγ線解析プログラム[3)]を用いており、収集から解析までを１台のパソコンで行えるトータルシステムとなっている。

2．ハードウェアの構成　　第１図にシステムの構成図を示す。ＭＣＡはCanberra社製シリーズ３５プラスである。メモリは８ｋチャネルで２分割して４ｋチャネルずつ２系統で使用する。このためＡＤＣを内蔵せず外部の２台のＡＤＣ(Canberra model 8075,8077)が接続されＭＣＡとして機能する。またコンピュータコントロール・インターフェースを内蔵しており、測定のスタート、ストップなどのコントロールを RS232C(ボーレート 9600 bps)を通してコンピュータから行うことができる。コントロールを行うパーソナルコンピュータは日本電気製ＰＣ－９８０１ＶＭ０である。このパソコンには８インチのフロッピィディスクユニット２台、ディスプレ、プリンタが接続されている。



第１図　システムの構成図

すずきしょうご、まつもときさよ、ひらいしょうじ

3．制御プログラム　　MCAの制御は全てパソコンで行っており、測定する場合には最初にキーボードより測定条件の入力を行う。入力項目は測定時間、試料名、照射終了時刻、照射条件（照射場所、照射時間等）、ファイル名 の5項目であり、これらを入力すると測定が開始される。第2図に測定中のパソコンのディスプレの表示例を示す。画面は上下2段に分かれており、上側が1／2(0～4095チャネル) の測定に、下側が2／2(4096～8191チャネル)の測定に対応している。画面の左側にラベルと呼ばれる入力した条件、測定開始時刻などの測定情報が16字×9行の大きさで表示され、画面の中央にはタイマーと不感時間率がディジタル表示される。また測定中も測定時間の変更やラベルの訂正を行うことができる。測定が終了すると自動的にMCAからパソコンへデータが転送され、フロッピィディスクに保存される。2系統の検出器を1／2と2／2で同時に測定することができるが、片方がフロッピィへの保存中や測定条件入力時に、もう一方が測定終了した場合にはすぐにフロッピィに保存できず、相手方が終るのを待ってから行うことになる。

```
*** CANBERRA S-35 PLUS - PC9801 SYSTEM ***      1/2  測定中    86/08/08 13:52:59
                                                2/2  停止
KONKAI 1/2 LABEL                                                前回の1／2条件
 D5 MK=     LS 1/2                                              D5 MK=     LS 1/2
 IRR.C5H   20MM       1/2 COLECTI                             IRR.C5H   20MM
 TT        LT                                                 TT 75720LT 75600
 ST8608;0811:3459   'P'(PRESET) OR 'M'(MENU) OR 'C'(CHANGE)   ST8608;0821:5102
 ET                                                            ET8608;0718:5302
 IT8608;0415:2100 PRESET  72000 SEC                            IT8608;0415:2100
 SMP.COAL-8564-A                                               SMP.COAL-8563-F
  125.0mg            TIMER   8201 SEC                          172.5mg
 DISK 1:03                                                     DISK 1:02
                   DEADTIME  0.9  %

KONKAI 2/2 LABEL                                                前回の2／2条件
 L4 MK=     LS 2/2                                              L4 MK=     LS 1/2
 IRR.  PN2M  80MM    2/2 READOUT 0 CH to 4095 CH COMPLETED     IRR.  PN2M  80MM
 TT   623LT   600                                              TT   101LT   100
 ST8608;0813:4216   HIT KEY 'C'(LABEL CHANGE) OR 'M'(MENU)     ST8608;0813:3936
 ET8608;0813:5239                                              ET8608;0813:4117
 IT8608;0813:4015 PRESET    600 SEC                            IT8608;0813:3515
 SMP.NF-59-A-S1                                                SMP.NE-52-A-S1
                    TIMER    600 SEC
 DISK 2:71                                                     DISK 2:70
                   DEADTIME  3.8  %
```

第2図　ディスプレイ画面の表示例

4．応用プログラム　　測定中に制御プログラムを一旦止めて、ラベルなどの情報をフロッピィに保存して、他のプログラムを実行することができる。測定中に元素名を入力すると、その元素に該当する核種のピークの現在の面積と誤差が表示される。面積計算は非線形最小二乗法を用いており、3つまでの複合ピークの計算が可能である。この他にフロッピィに保存されたスペクトルのプリントアウトやプロットを行うこともできる。スペクトルの解析は先に開発した N5200 モデル 05 パソコン用プログラムを PC-9801用に移植して使用している。このプログラムは特に放射化分析用に開発されており、簡単な操作で自動的に半減期補正などを行って元素の定量を行うことができる。

文献　1）Y.Murata, et al.: J.Radioanal.Chem., 36 (1977) 525.
2）鈴木章悟，平井昭司： Radioisotopes, 34 (1985) 563.
3）鈴木章悟，平井昭司： Radioisotopes, 34 (1985) 155.

DEVELOPMENT OF GAMMA-RAY SPECTRA ACQUISITION PROGRAM FOR NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,
Shohgo SUZUKI, Kisayo MATUMOTO and Shoji HIRAI

2B05　武蔵工大炉の燃料棒交換後の中性子束密度

（武蔵工大・原研）平井昭司、○岡田往子、鈴木章悟、松本妃代、堀内則量、相沢乙彦、野崎徹也、松本哲男、小林佳代子、青木くみ子

武蔵工業大学の原子炉（ＴＲＩＧＡ－Ⅱ）は1962年より23年間使用してきたアルミニウム被覆の燃料棒から1985年 7月に新しいステンレス被覆の燃料棒に交換した。そのため、炉心内の照射場所の熱中性子束密度、速中性子束密度、カドミウム比を測定したので報告する。

新燃料の配置と照射場所を図１に示す。燃料棒７３本、グラファイト棒１３本で構成されている。

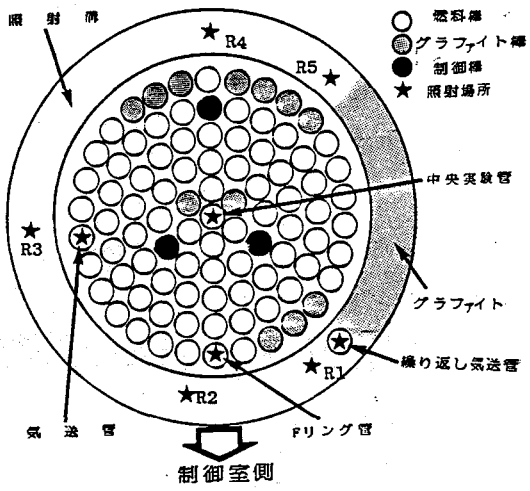


図１　燃料配置図と照射設備

炉心内の各照射設備は中央実験管、Ｆリング管、気送管、繰り返し気送管、および照射溝で照射溝を除き照射場所は固定されている。今回、照射溝では５箇所の位置に注目し、熱中性子束密度等の測定を行った。

図２に各照射設備に使用するカプセル内の熱中性子束密度等を測定した位置を示す。熱中性子束密度の測定はすべての位置で行い、速中性子束密度の測定は中央実験管とＦリング管では底（炉心方向を底とする）から10mmと70mmの位置、照射溝では35mmの位置、気送管では45mmの位置、繰り返し気

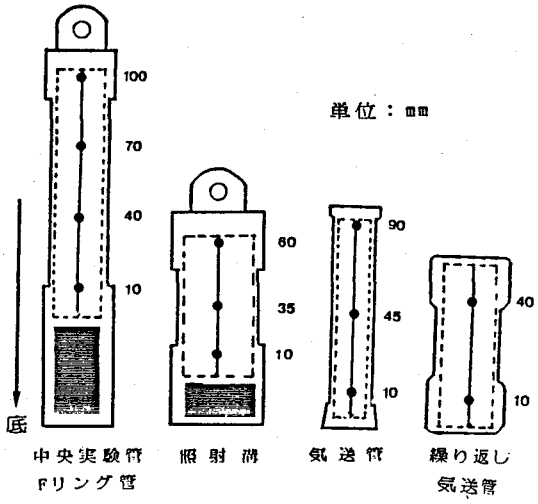


図２　カプセル内の照射位置

ひらいしょうじ、おかだゆきこ、すずきしょうご、まつもときさよ、ほりうちのりかず、あいざわおとひこ、のざきてつや、まつもとてつお、こばやしかよこ、あおきくみこ

送管では40mmの位置で行った。カドミウム比の測定は中央実験管とＦリング管では10mmと60mmの位置、照射溝では10mmと60mmの位置、気送管では10mmと90mmの位置、繰り返し気送管では40mmの位置で行った。

熱中性子束密度の測定には0.1t･3φのＡｕ箔（出力100W･30 分と80W･30分）および0.02t･ 3φのＡｕ箔（出力100kW･15分）を照射し、井戸型ＮａＩ（Ｔｌ）検出器でＡｕ－198 （Ｔ：2.7d、412keV ）を定量した。

カドミウム比の測定には0.1t･3φのＡｕ箔（出力10kW･30 分、5kW･30分）と0.02t･ 3φのＡｕ箔（出力100kW･15分）を厚さ１mmのカドミウム板で覆い照射し、井戸型ＮａＩ（Ｔｌ）検出器でＡｕ－198 （Ｔ：2.7d、412keV）を定量した。

速中性子束密度の測定には0.1t･1cm角のＩｎ箔（出力10kw･ 30分、5kw･30分）を照射し、Ｇｅ（Ｌｉ）検出器でＩｎ－115m（Ｔ：4.5ｈ、337keV)を定量した。

４）結果

測定した結果を表１に示す。

表１　各照射設備の中性子束密度

照射設備	熱中性子束密度 ($n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)	速中性子束密度 ($n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)	Ｃｄ比
中央実験管	3.5×10^{12}	9.8×10^{11}	5.5
Ｆリング管	1.6×10^{12}	3.9×10^{11}	5.8
気送管	1.0×10^{12}	4.3×10^{11}	5.0
照射溝　Ｒ１	9.0×10^{11}	3.7×10^{10}	7.5
照射溝　Ｒ２	7.5×10^{11}	4.0×10^{10}	15
照射溝　Ｒ３	7.5×10^{11}	3.8×10^{10}	15
照射溝　Ｒ４	6.5×10^{11}	3.7×10^{10}	13
照射溝　Ｒ５	7.5×10^{11}	3.3×10^{10}	15
繰返し型気送管	6.0×10^{11}	3.2×10^{10}	12

NEUTRON FLUX DENSITY OF MUSASHI RESEARCH REACTOR
AFTER CHANGE OF NUCLEAR FUEL RODS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,
Shoji HIRAI, Yukiko OKADA, Shogo SUZUKI, Kisayo MATSUMOTO, Norikazu HORIUCHI,
Otohiko AIZAWA, Tetsuya NOZAKI, Tetsuo MATSUMOTO, Kayoko KOBAYASHI
and Kumiko AOKI

2B06　Li同位体（^{6}Li,^{7}Li）の近畿大原子炉照射による トリチウムの生成とその利用

（金沢大理ＬＬＲＬ）　○瓢　幹夫、阪上正信

【はじめに】

原子炉での熱中性子照射によってリチウムから（n,α）反応（σ=945barn）によりトリチウムが生じる。この時生じたトリチウムは、液体シンチレーションカウンターにより測定することができる。このことを利用して環境試料水中のリチウムを定量するばかりでなく逆に積算中性子線束量のモニターとしてリチウムを測定し得る可能性がある。その一部については、以前（第29回放射化学討論会2-C-14）に報告したが、熱中性子による^{6}Li（n,α）反応のみならず今回は^{7}Li（n,nα）反応の生ずる速中性子寄与についても検討を行ったのでこれを報告する。（図１参照）

【方法】

（１）原子炉照射

リチウムの放射化定量を行う環境試料水および既知濃度の天然同位体存在比を持つ炭酸リチウム水溶液、さらに$^{6}Li$$^{7}Li$のみをそれぞれ含んだ炭酸リチウム水溶液各々5mlをポリエチレン試験管に封入し、近畿大学原子炉中央ストリンガーおよびサブストリンガーで６時間照射した。これらの試料の周囲にはＳ粉末およびAu箔を数ケ所張り付け中性子線束密度の分布を測定した。照射試料は、一ヶ月間放置して短寿命核種の減衰を待った。これらの試料を環境試料については蒸留を行い、他の試料はそのまま液体シンチレーション法により測定した。

（２）トリチウムの液体シンチレーション測定

環境試料については減圧蒸留を行い、他の試料については蒸留を行わなかった。この試料水のうち2mlを取り分けトリチウムフリー水6mlを加え、それに乳化シンチレーター（Instagel）12mlを混合しアロカ社製低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターLSC-LB1（20ml）で測定した。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。

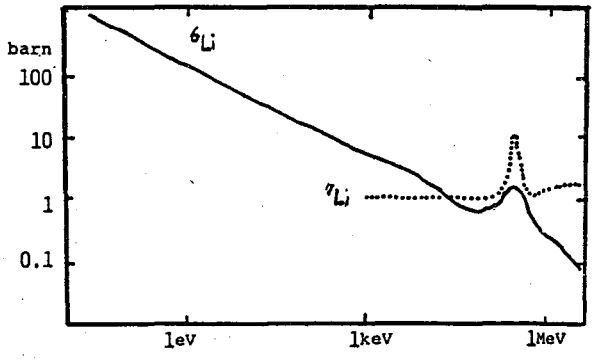


図１　中性子によるリチウムの励起関数

いとう みきお ，さかのうえ まさのぶ

【結果】

（１）リチウムの放射化定量

照射したリチウム水溶液濃度と生成トリチウムの計数率との関係を図２に示す。中央ストリンガー（ＭＳ）およびサブストリンガー（ＳＳ）ともリチウム濃度とトリチウム濃度との間には比例関係が認められ、計算により得られた生成トリチウム量とよい一致が認められる。このことは生成したトリチウムのほとんどがＨＴＯの形になっていることを予想させる。また速中性子寄与のかなり大きいＳＳにおいても$^{7}Li_2CO_3$水溶液を照射した試料からトリチウムの有意な生成が認められずさらに速中性子束の大きな原子炉で研究を行う必要がある。液体試料照射のさいに計測されるバックグラウンド(図１参)および天然同位体組成のLi_2CO_3水溶液に比して同量の^{6}Liを含む純$^{6}Li_2CO_3$水溶液がＭＳ，ＳＳともに計数率が少ない原因については検討を要する。

（２）中性子線束量のみつもり

原子炉の遮蔽外に置いた炭酸リチウム中に生じたトリチウム量から漏洩中性子線束量は10^{2}～10^{3} n/cm^{2}sec と推定される。このことから長期間にわたり炭酸リチウム水溶液を放置することにより環境積算中性子線束量の評価を行うことができると考えられる。

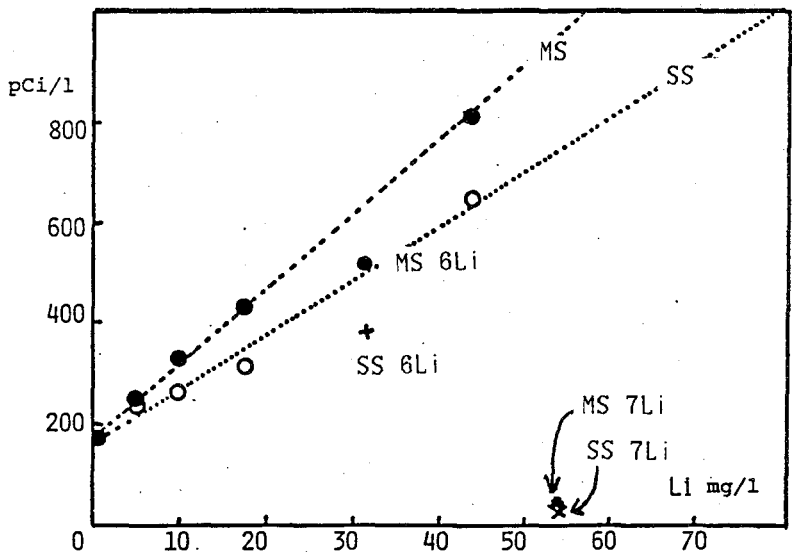


図２　リチウム濃度と生成トリチウム濃度

Tritium produced by Li isotopes(^{6}Li,^{7}Li) + n reactions at Kinki power reactor and its application.

Low Level Radioactivity Laboratory, Faculity of Science, Kanazawa University,
Mikio ITOH, Masanobu SAKANOUE

2B07　不足当量分析法の確度・精度の検討（1）　放射化分析法

ＮＴＴ電気通信研究所
○重松俊男、加藤正明、米沢洋樹、鹿野弘二

１．はじめに

不足当量分離を用いる放射化学分析法（不足当量分析法）は、原理の上で、化学分離に伴う収率補正が考慮され、放射能計測のみで目的元素を定量できる、簡便で、確度・精度に優れた方法として知られ、多くの材料分析に適用されている。しかし、確度、精度を理論的に考察した例はない。

不足当量分析法は、大別して２つの方法がある。即ち、中性子放射化分析のように、比較標準と分析試料で比放射能が等しく揃えられる方法と、両試料を一定量のＲＩで標識することによる比放射能の相違を利用する方法である。ここでは、前者の場合について、不足当量分離における確度・精度の検討を行なったので報告する。

２．不足当量分離を併用する放射化分析の原理

比較標準（質量：Ｍｓ（既知）、放射能：Ａｓ）と分析試料（Ｍｘ、Ａｘ）で、比放射能（単位質量当たりの放射能）が等しければ、（１）式より、Ｍｘが算出される。

$$Mx = Ms\ (Ax / As) \qquad (1)$$

このような条件は、原子炉中性子放射化により達成されるが、マトリックスなどの影響を受けずに目的元素を確度、精度よく定量するためには、不足当量分離が併用される。両試料に、Ｍｘ、Ｍｓに比べて大過剰の担体（Ｍ）を加えれば、放射能（Ａｘ，Ａｓ）は変わらず、Ｍｘが（Ｍｘ＋Ｍ）＝Ｍに、Ｍｓが（Ｍｓ＋Ｍ）＝Ｍに変わる。すなわち、担体付加により、分析試料と比較標準で比放射能は、それぞれ、（Ａｘ／Ｍ）および（Ａｓ／Ｍ）となり、比放射能の比（Ａｘ／Ｍ　／　Ａｓ／Ｍ）は（１）式の（Ａｘ／Ａｓ）に等しくなる。このとき、担体量（Ｍ）は既知である必要はない。また、妨害元素の除去などの化学分離操作により目的元素が損失（分析試料：Ｍ→Ｍ’、比較標準：Ｍ→Ｍ”；Ｍ＞Ｍ’、Ｍ”）しても、比放射能が変わらなければよい。両試料から不足一定量（ｍ；ｍ＜Ｍ’、Ｍ”）を分離して、それぞれの放射能、ａｘ，ａｓを測定すれば、（Ａｘ／Ａｓ）＝（ａｘ／ａｓ）であり、（２）式からＭｘを算出できる。

$$Mx = Ms\ (ax / as) \qquad (2)$$

不足当量分析法では、目的元素の不足一定量（ｍ）を正確に分離する必要があるが、不足当量試薬との生成定数が目的元素と同程度かそれ以上の元素を除去すればよく、化学操作は簡便化される。しかし、不足当量分離の条件（例えば、不足当量試薬の選択、不足当量分離の再現性、ｐＨ、共存元素の影響など）の詳細な検討が必要である。

しげまつ　としお、かとう　まさあき、よねざわ　ひろき、しかの　こうじ

3．誤差の要因

比放射能が等しい分析試料と比較標準を用いる不足当量分析法が、不足当量分離の過程において確度・精度に影響を受ける要因として次の３つがある。

1）比放射能の変動（A／M→A／（M＋δ））に伴う誤差

2）放射能計測（a→a＋Δa）に伴う誤差

3）不足当量分離量（m）の変動（m＋Δm）に伴う誤差

すなわち、Ax／M＝ax／mは、

$$\{Ax/(M+\delta x)\} = \{(ax+\Delta ax)/(m+\Delta mx)\}$$

As／M＝as／mは、

$$\{As/(M+\delta s)\} = \{(as+\Delta as)/(m+\Delta ms)\}$$

となる。したがって、（2）式は、（3）式で表わされる。

$$Mx' = Ms\{(M+\delta x)\ (M+\delta s)\}\{(ax+\Delta ax)/(as+\Delta as)\}\{(m+\Delta ms)/(m+\Delta mx)\} \quad (3)$$

4．比放射能の変動に伴う誤差

この主な原因は、目的元素の汚染である。分析試料にδx、比較標準にδsの汚染を仮定したときに生じる誤差（ΔE）は次式で示される。

$$\Delta E = [(\delta s/M) - (\delta x/M)]/[(1+(\delta x/M)]$$

図１に、ΔEと（δx／M）の関係について、（δs／δx）の値を変えてプロットした結果を示す。誤差を低減するためには、担体量Mを大きくしてδxの効果を低減すると共に、δsをδxに近づける化学操作を行なえばよい。δs＝δxの場合、汚染量δは加える担体量（M）に吸収され、誤差には、全く影響しない。

放射能計測、不足当量分離に伴う誤差の結果も併せて報告する。

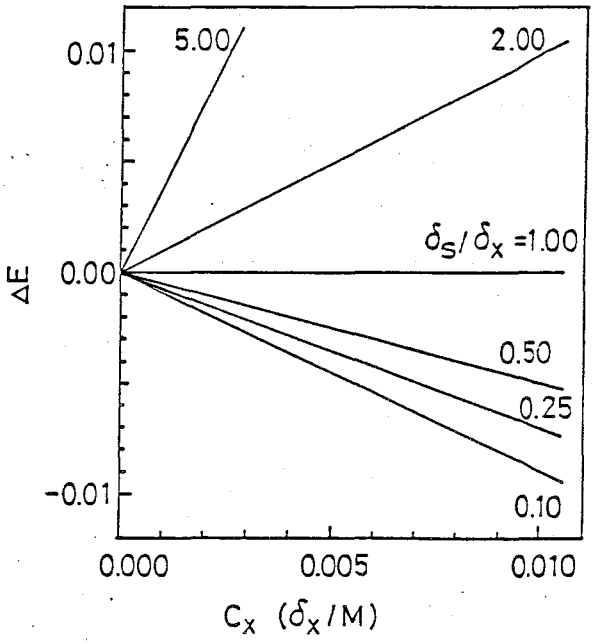


図１　比放射能の変動に伴う誤差

PRECISION AND ACCURACY OF SUBSTOICHIOMETRY (1) NEUTRON ACTIVATION

NTT Electrical Communications Laboratories,
Toshio SHIGEMATSU, Masaaki KATOH, Hiroki YONEZAWA and Kouji SHIKANO

2B08　不足当量分析法の確度・精度の検討(2)　RI添加法

NTT電気通信研究所
○加藤正明・重松俊男・鹿野弘二・米沢洋樹.

1. はじめに

不足当量分析法は高確度・高精度分析法として期待されている。　先に、著者らは、比較標準を用いる不足当量分析法のうち、放射化分析法で確度・精度が最も良い条件を述べた[1]。　ここでは引き続き、放射性元素(RI)を添加する方法（RI添加不足当量分析法）の確度・精度を述べ、この方法の特徴と確度・精度の最も良くなる条件を明らかにする。

2. RI添加不足当量分析法の原理

分析及び比較標準試料に含まれる目的元素量をMx、Msとする。　両者に、等量のRIトレーサ（放射能 A、担体量 M、ただし無担体RIについては M = 0とする。）を加え、目的元素の一部一定量 m（ m < Mx + M 、Ms + M）を不足当量分離する。　それぞれの放射能（ax、as）を測定すれば、分析試料中の目的元素量は（1)式から（2)式で与えられる。

$$A/(Mx + M) = ax/m \text{ 、} A/(Ms + M) = as/m \qquad (1)$$

$$Mx = (as/ax)\cdot(Ms + M) - M \qquad (2)$$

3. RI添加不足当量分析法の確度・精度

RI添加不足当量法の誤差要因の主なものには、化学分離操作に伴う汚染、不足当量分離量の誤差、放射能測定誤差がある。

3.1 化学分離に伴う汚染

使用したRIトレーサの担体量が M +δであった場合、あるいは、RIトレーサ添加後、分析試料と比較標準試料に等量（δ）の目的元素が汚染した場合を仮定して求めた誤差を、図-1に示す。　この図より両試料に加わるδが等しい場合、試料中に含まれる目的元素量の比（Mx/Ms)が1に近づけば近づく程、また Mx/Msが一定のときには、M が大きくなればなる程、誤差（ΔE)は小さくなることがわかる。　さらにMx、Msに対してδが小さい程、誤差も小さくなっている。

3.2 RIトレーサの担体量 Mと精度

(2)式のMxの誤差ΔMxは、各パラメータによる偏微分係数の二乗和の平方根として表わせるから、

$$\Delta E = \Delta Mx/Mx = (1 + M/Mx)\cdot\{(\Delta as/as)^2 + (\Delta ax/ax)^2\}^{1/2} \qquad (3)$$

$$= (1 + M/Mx)\cdot(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}$$

が得られる。　この式はΔE が、M/Mxと放射能測定誤差（$\alpha^2 + \beta^2$)$^{1/2}$で決まることを意味している。RI添加不足当量法では、任意の強度のRIを使用できるため、放射能測定誤差を定数とみなせる。　図-2に、ΔE とM/Mxの関係を示す。　これより、M/Mxが小さければ小さい程、RI添加不足当量分析法の精度が良くなり、最も精度の良い場合は、無担体RIを用いる場合であることがわかる。

かとうまさあき・しげまつとしお・しかのこうじ・よねざわひろき

3.3 不足当量分離量の誤差

以上のことから、著者らは、荷電粒子放射化で製造した、無担体の放射性同位体(RI)を用いて、Pb、Biを定量している [2]。 ここでは、ジチゾンによるBiの不足当量分離を例に、不足当量分離量の誤差を述べる。キレート抽出系での不足当量分離の誤差 (ΔE)は、不足当量分離の割合 x、試薬濃度 C(HA)、抽出定数 K(ex)、元素の電荷 n、試薬、及びBiの分配に関する係数α(A) 、α(M) から、次式で推定できる。

$$\Delta E = \{ \alpha(A)[H]/C(HA) \} \cdot \{x\alpha(M)/(1-x)/K(ex)\}^{1/n} \quad (4)$$

図-3に不足当量分離の割合を変えたときの誤差を示す。不足当量分離の最大許容誤差を0.1%とすれば、これより決まる定量下限以上の濃度のBiを定量することにより、不足当量分離の誤差は放射能測定誤差に比べて小さくなり、無視できる。

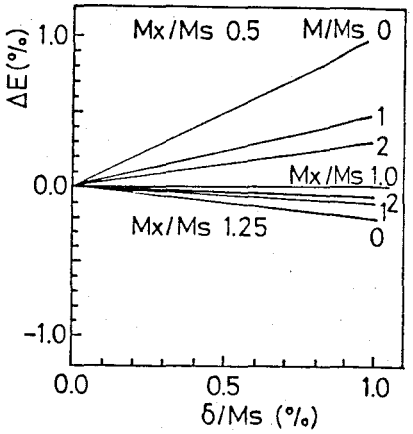


図-1 汚染による誤差

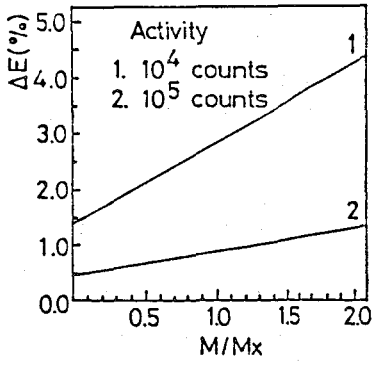


図-2 担体量 Mと精度

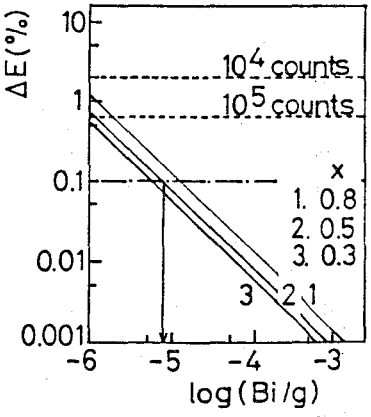


図-3 Biの不足当量分離の誤差

4. RI添加不足当量分析法の最適条件

RI添加不足当量分析法で高確度・高精度定量を行なうには、あらかじめ分析試料に含まれる目的元素量Mxを推定し、それに近い比較標準Msを用いる必要がある。 さらに無担体RIをトレーサに用いれば最も精度の良い定量が行なえる。

一方、RI添加不足当量分析法の定量下限は、目的元素の不足当量分離の誤差により決定されるため、微量試料あるいは極低濃度試料では、目的元素量が定量下限以下となる場合も起こり得る。この場合には、無担体RIに任意量の担体を加えて調整した、RI溶液を用いることにより目的元素を正確に定量することができる。 また、この方法の精度は放射能測定精度により決定されるため、充分な強度のRIを用いることにより、高精度定量が行なえる。

以上の条件を用いれば、RI添加不足当量分析法は基準分析法として使用できるものと考えられる。

参考文献

1. 重松他、第30回放射化学討論会要旨集(1986).
2. 加藤他、第47回分析化学討論会要旨集(1986).

PRECISION AND ACCURACY OF SUBSTOICHIOMETRY
(2) RI-ADDITION SUBSTOICHIOMETRY

NTT Electrical Communications Laboratories,
Masaaki KATOH, Toshio SHIGEMATSU, Koji SHIKANO, and Hiroki YONEZAWA.

2B09　不足当量分析法によるLa化合物中のNdの定量

NTT電気通信研究所
○加藤正明・重松俊男・鹿野弘二・米沢洋樹.

1. はじめに

石英系光ファイバに代わる次世代の通信用光ファイバとして、フッ化物系光ファイバがある。 フッ化物系光ファイバは 2-4μm 帯に光の透過窓があり、超低損失化を実現するためには、その赤外域で吸収ピークを持つ元素（Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy等）の低減が必要である[1]。 特に、ガラス組成としてLaを含むため、高純度La化合物の製造とともに、微量の不純物ランタニド元素の定量が強く望まれている。 著者らは、種々のガラス中のEu、Tb、Dyを機器中性子放射化分析法のデュアル・コンパレータ法で定量している [2]が、特に大きな伝送損失を与えるNdは、マトリックスの生成放射能が大きいことから定量できていない。 ここでは、La化合物中のNdを定量するため、前分離として陽イオン交換法によるNdとLaの分離法を検討し、続いてコンプレクサンを不足当量試薬とするNdの不足当量分析法を確立し、酸化ランタンとフッ化ランタン中のNdを定量したので報告する。

2. 実験

2.1 陽イオン交換法によるNdとLaの分離

α－ヒドロキシイソ酪酸（αHIB ）を溶離剤とする陽イオン交換クロマトグラフィを検討した。 Nd-147、La-140で標識したLa試料（La 30mg、Nd 200 μg ）をアンモニウム型に変えたカラムに注入後、水で洗浄し、αHIB 溶液によりNdとLaを分離した。
溶出液は、フラクションコレクターで分取し、各フラクションの放射能を NaI(Tl)、及びGe(Li)半導体検出器で測定した。

2.2 Ndの不足当量分離

ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)を不足当量分離試薬とするNdの分離法を検討した。まず、Nd-147で標識したNdを、テノイルトリフルオロアセトン(HTTA)－ベンゼン溶液で有機相に抽出し、水相を除去した。 次に、Ndに対して不足当量のDTPAを含む緩衝液を有機相に加え、Ndを Nd-DTPA錯体として水相へ逆抽出した。 Ge(Li)半導体検出器で放射能を測定し、Ndの分配比を求めた。

2.3 不足当量放射化分析法によるLa化合物中のNdの定量

試料には、市販の酸化ランタン、フッ化ランタン(99.99%)を用いた。 これをNd比較標準とともに中性子放射化後、Nd坦体を加え溶解した。 pH調整後、試料をカラムに注入し 2.2の操作でNdを分離した。 Ndフラクションは NaI(Tl)検出器による放射能測定と 2.1で得たクロマトグラフから同定した。 これよりNdを抽出分離し 2.3の操作で不足当量分離した。 水相の放射能をGe(Li)半導体検出器及び低バックグランド・ガスフロー・カウンターで測定し、Ndを定量した。

かとうまさあき・しげまつとしお・しかのこうじ・よねざわひろき

3. 結果と考察

3.1 陽イオン交換法によるNdとLaの分離

図-1にαHIB によるNdとLaの分離例を示す。 各フラクションのγ線スペクトル測定によりNdとLaが分離できること、さらに、Nd試料に不純物として含まれているSmと、Nd-151の壊変で生成した無担体のPm-151も個別に分離できることがわかった。 また、NdとLaの化学収率はそれぞれ 95%以上である。 このように、La化合物中のNdの分離には、αHIB を溶離液とした陽イオン交換分離が有効である。

3.2 Ndの不足当量分離

図-2に DTPA-HTTAによるNdの不足当量分離へのpHの影響を示す。 図で不足当量分離率（水相へ分離されたNd量／全Nd量）が一定となるpH領域でNdの不足当量分離が行なえる。 図の実験条件では 4.8 < pH < 6.2 でNdの不足当量分離率が一定となっており、この領域でNdが精度良く不足当量分離できることがわかる。

3.3 不足当量放射化分析法によるLa化合物中のNdの定量

2.3の分析法の確度と精度を調べるため、 2.1の分離で得たNdフラクション中のNdを、不足当量同位体希釈法で定量した。 定量値は 199.1 ± 1.2μg （添加量 198 μg ）となり、 2.3の分析法を用いてLa化合物中のNdが正確に、かつ精度良く定量できる。 そこで、市販の酸化ランタン、フッ化ランタン中のNdを定量し、Nd濃度としてそれぞれ、 27.3 ± 1.7 ppm 、 11.3 ± 1.0 ppm の値を得た。

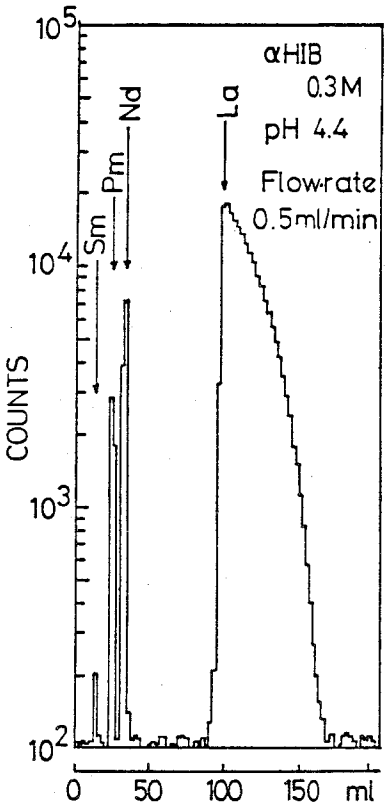


図-1 LaとNdの陽イオン交換分離

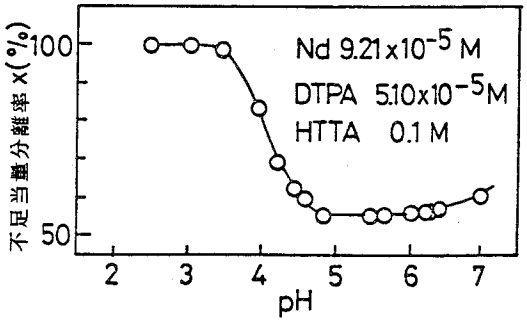


図-2 Ndの不足当量分離

参考文献

1. S. MITACHI et al., J. Lightwave. Tec., LT-2, 587(1984).
2. 米沢他. 分析化学, 35(1986)737.

SUBSTOICHIOMETRIC DETERMINATION OF NEODYMIUM IN LANTHANUM COMPOUNDS

NTT Electrical Communications Laboratories,
Masaaki KATOH, Toshio SHIGEMATSU, Koji SHIKANO, and Hiroki YONEZAWA.

2B10　クロムおよびクロム化合物のpionic X-rayの強度比測定

（東北大理、京大原研*、高エネ研**）○関根　勉、橋本和幸、鍛冶東海、
吉原賢二、今西信嗣*、吉村喜男**

【はじめに】　物質中で運動エネルギーを失ったπ^-粒子は、分子または原子のπ^-中間子軌道に捕らえられ、カスケードダウンを繰り返し最終的には主としてその原子の原子核に捕らえられる。この過程において発生するπ^-粒子X線の強度比は捕らえられたπ^-粒子の軌道角運動量分布を反映しており、その原子の内部に移行するまでの履歴を示していると考えられる。したがって、それらを測定することによりπ^-粒子捕獲に対しての一知見がえられる。今回は、種々のクロム化合物（ Cr metal　Cr_2O_3　CrO_3　$CrCl_3$　$Cr(H_2O)_6Cl_3$ ）についてπ^-粒子原子X線の強度比測定を行ったので報告する。

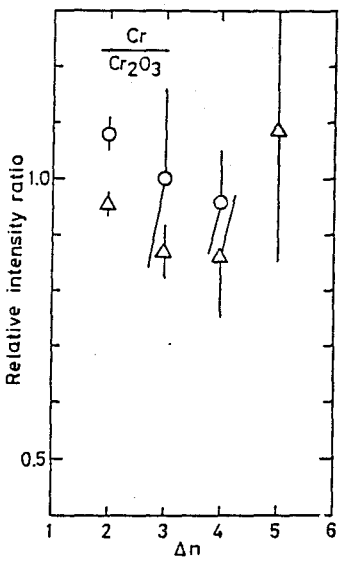
【実験】　高エネルギー物理学研究所の 12 GeV プロトンシンクロトロンを用い、π^-を発生させるターゲットとしては厚さ 1 cm の Cu を用いた。150 MeV/c のπ^-粒子を$\pi\mu$コースに導き、7.5 cm のグラファイトにより減速を行い、ターゲットで停止するようにした。ターゲットはビーム方向に対して 45° の角度に置き、ビーム方向上流側の 90° 方向にＬＥＰＳ検出器、下流側の反 90° 方向にγ-X高純度Ｇｅ検出器を設置し、π^-粒子原子X線の測定を行った。ターゲットは、厚さ0.2 mm のマイラー窓をつけたアクリル枠（ 8 x 4 x 0.5 cm ）に粉末のままつめて作成した。試料の密度は、0.7 ～ 1.9 g/cm^3 であった。なお CrO_3 は吸湿性なので、ドライボックス中で試料を作成（温度 22℃ 湿度 16％）、そのままシリカゲル入りのビニール袋に封入した。なお、１サンプルあたり １日前後の測定を行った。

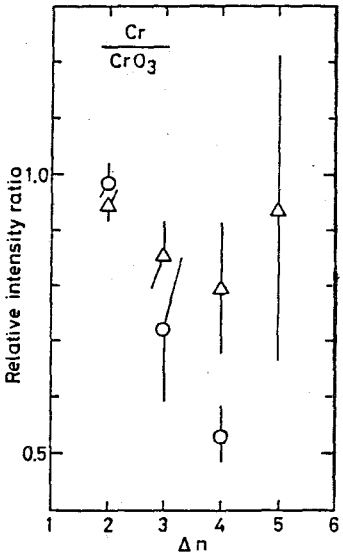
【スペクトル解析及び試料による自己吸収補正】　クロムのπ^-粒子原子X線で効率よく測定できるのは、主量子数 3、 4 に遷移するもので（以下 n－3、n－4 と略す）それらに注目して解析を行った。バックグラウンドは、R. Gunnink の方法[1]により見積り、ガウス関数を用いた非線形の最小自乗法によるフィッティングを行った。いくつかのピーク分離が必要な場合には、その解析領域のエネルギー範囲が狭いことから半値幅を１パラメータとして行った。クロムの n－4 シリーズのX線のエネルギーは、50 ～ 100 keV 付近に分布し、試料自身による自己吸収の影響を著しく受ける。その補正をより正しく行うために、厚みのみ異なるサンプルについてのデータを基に評価した。すなわちビーム方向に対してサンプルの表側で測定しているＬＥＰＳのデータと、裏側で測定しているγ- X検出器のデータの間に矛盾が起こらないように、サンプル内でのπ^-粒子の停止分布 および それにより決まる吸収係数 を定めた。

【結果・考察】　代表的な結果として、Cr、Cr_2O_3、CrO_3 の強度比を図1、2に、$CrCl_3$ および $Cr(H_2O)_6Cl_3$ のそれを図3に示す。縦軸の値は、n－4 シリーズについては I(5 － 4) で、n－3 シリーズについては I(4 － 3) で規格化した後、図中に示される化合物間でさらに割ったものである（図中、○は n－4 シリーズ、△は n－3 シリーズ）。横軸は、その遷移の主量子数変化（Δｎ）を表わしている。まず、Cr、Cr_2O_3、CrO_3 の一連の化合物においては、

せきね つとむ、はしもと かずゆき、かじ はるみ、よしはら けんじ、いまにし のぶつぐ、よしむら よしお

Schneuwly ら[2]によるμ⁻粒子原子X線の Lyman シリーズについての報告があるが、その捕獲比がクロムの酸化数に対して影響を受けるという興味ある系である。図から明らかなように、Δｎの増加と共にその値が減少する傾向にある。この傾向は、Zinov ら[3]のμ⁻の結果とは逆転している。また、CrO_3 / Cr_2O_3 としてその強度比をとると、Δｎの増加に伴いその比も増加する傾向がみられ Schneuwly らのμ⁻の結果の傾向と一致した。また水素原子の存在により、π⁻粒子はπ⁻ｐを形成後、その近傍にある他原子にπ⁻が移行することが示唆されているが、そう言う意味で $Cr(H_2O)_6Cl_3$、$CrCl_3$ 系は興味がもたれる。$Cr(H_2O)_6Cl_3$ の場合には、構造的には６つの配位水がクロム原子を取り囲んだ状態にあり、π-ｐを形成後クロム原子に移行する確率の増すことが予想される。図3にその強度比を示すが、Δｎの増加にともないその比も増加するという興味ある結果が得られた。





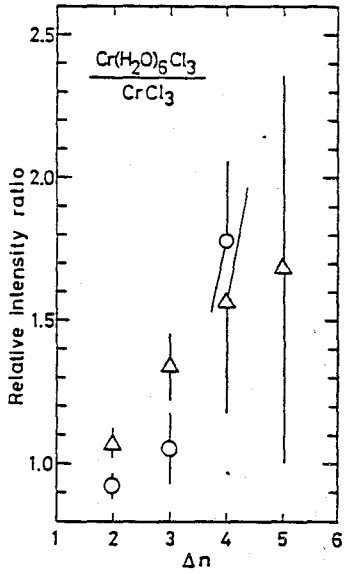


図1. Cr / Cr_2O_3 の強度比　図2. Cr / CrO_3 の強度比　図3. $Cr(H_2O)_6Cl_3$ / $CrCl_3$ の強度比
（○は n - 4 ｼﾘｰｽﾞ、△は n - 3 ｼﾘｰｽﾞ、Δn は主量子数変化）

Ref.

1) R. Gunnink, UCRL - 80297 (1978)
2) M. Hild et al., J. Phys. B : At. Mol. Phys., 18 (1985) 2093
3) V.G. Zinov et al., Soviet J. Nucl. Phys., 5 (1967) 420

INTENSITY RATIOS OF PIONIC X-RAYS IN SOME CHEMICAL COMPOUNDS OF CHROMIUM

Faculty of Science, Tohoku Univ., Tsutomu SEKINE, Kazuyuki HASHIMOTO, Harumi KAJI, Kenji YOSHIHARA
Res. Sect. Nucl. Fuel, Inst. Atomic Energy, Kyoto Univ., Nobutsugu IMANISHI
Nat. Lab. High Energy Physics, Yoshio YOSHIMURA

2B11　負ミュオンの原子捕獲過程に対する化学効果
—酸素・塩素を含む化合物

（東大理・理研*）○久保謙哉・西井陽一・富永　健・
石田勝彦*・西山樟生・永嶺謙忠

〔緒言〕　物質に入射した負ミュオン(μ^-)は，媒質との相互作用によりエネルギーを失い，ついには原子核のクーロン場に捕えられてミュオン原子を形成する。媒質が複数の元素から構成されているとき，それぞれの元素へのμ^-の捕獲率は，大まかには原子番号に比例するが（Fermi-Teller の Z 則），元素の化学状態にも影響され，μ^-の分子軌道への捕獲が関与している場合もある。我々はこれまで主として塩素を含む有機化合物についてこの化学効果をしらべてきたが[1,2]，最近種々の化学状態をとる酸素を含む有機化合物についての研究を開始し，アルコールやカルボン酸における C と O に対するμ^-の捕獲比の測定を行なった。また、金属塩化物の水和物中の Cl と O への捕獲比をしらべ、結晶構造との関連などについて検討を行なった。

〔実験〕　高エネルギー物理学研究所の東京大学理学部中間子科学実験施設のμ2ポートのパルス状μ^-ビームを，銅容器（5×5×2 cm³，0.09 g/cm²厚）中の液体または固体試料に照射し，試料中に停止したμ^-の壊変で放出される電子をプラスチックシンチレーターで検出し，TDCでμ^-の壊変曲線を得た。ミュオン原子中のμ^-は，固有の壊変（平均寿命 2μs）と弱い相互作用による原子核への吸収の二つの過程で消滅するが、後者の過程の速さは Z が大きいほど速かであるため，見かけのμ^-の寿命は捕獲された原子によって特有の値になる。したがって得られた時間スペクトルの解析によってそれぞれの原子へのμ^-の捕獲率が求められた（図1）。

〔結果と考察〕　μ^--P 系は，いわば擬似中性子であって，P は容易にμ^-とともに移動し，より重い原子核にμ^-を与える。この過程はかなり速やかであって，実際我々の実験でも水中のμ^-の寿命は 1.80 μs となり，これはμ^-O について報告されている値とよく一致した。したがって，水素を含む化合物についても，μ^-H（寿命約 2.2 μs）の成分はないものとしてスペクトルの解析を行なった。

種々の有機化合物におけるμ^-の C と O への捕獲比 R(C/O) を C と O の原子数比に対してプロットしたのが図2である。Z 則によれば R(C/O) は勾配 6/8 の直線にのるはずであり，測定値もほぼその傾向を示しているが，いくらかのずれが認められる。このずれは，定性的には以下のように説明される。μ^-の捕獲過程には電子が密接に関与しており，電子密度の大きいところにμ^-は捕獲されやすい。したがって CO_2 では電気陰性度の大きい O の方に捕まり易く，Z 則から下方にずれる。他の化合物はすべて水素原子を含んでいるため，上述の水素からの移行の寄与を考慮しなければならない。例えばメタノールでは，3つの C-H 結合を通じて C にμ^-が移行するが，O にも O-H からμ^-が移行する。したがって Z 則からメタノールの R(C/O) は，[(3×1+6)/(8+1)] = 1.0 となるが，O が C よりも陰性なために R(C/O) = 0.85 となっていると考えられる。無水マレイン酸では，H からの移

くぼけんや　さかいよういち　とみながたけし　いしだかつひこ
にしやまくすお　ながみねかねただ

行と C= C 二重結合という電子密度が大きい部分があるためにCへの捕獲率が大きくなる傾向となる。

金属塩化物の水和物についての結果を表1に示す。A(O/Cl)は一原子あたりに換算した捕獲比である。金属原子に捕獲されたμの寿命は，最長のμ^-Mnでも0.24μsと短く，t=0付近はビームパルスに同期した雑音に影響されて定量が困難なため，μMが消滅したと考えられる約2μsより後の時間スペクトルをμ^-Oとμ^-Clによるものとして解析した。水分子におけるHからOへのμ^-の移行を考えると，経則によればA(O/Cl)は，[(2×1+8)/17]=0.59となるが，典型元素であるSrではほぼこの値を示している。$NiCl_2 \cdot 6H_2O$と$CoCl_2 \cdot 6H_2O$はともに，$[MCl_2(H_2O)_4]$の八面体型六配位錯体の単位から成っており，両者のA(O/Cl)は等しい値を示している。$NiCl_2 \cdot 2H_2O$と$MnCl_2 \cdot 2H_2O$はともに$[MCl_4(H_2O)_2]$の八面体が塩化物イオンを含む稜を共有して連なった結晶構造をとっており，A(O/Cl)はほぼ等しい。塩化物イオンが2つの金属原子に配位することによって塩素原子への捕獲率が減少するものと考えれば，六水和物と二水和物の値の差を説明することができる。$NiCl_2 \cdot 4H_2O$と$MnCl_2 \cdot 4H_2O$は同形ではないので直接の比較はできないが，NiでもMnでも水分子の数が少ない方がA(O/Cl)が大きくなる傾向にあるのは興味深い。

現在より詳細な解析を続行中であり，講演では化合物の電子状態等との定量的な比較を行なう予定である。

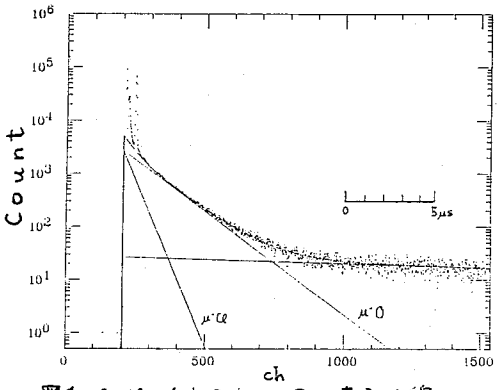


図1. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$中のμ^-の壊変曲線

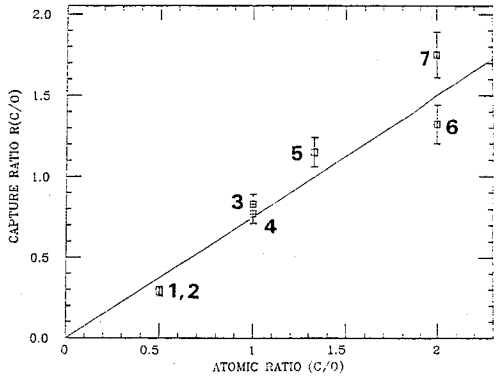


図2. 有機化合物におけるμ^-の捕獲比

1. CO_2 (dry ice), 2. シュウ酸無水物, 3. メタノール, 4. イノシトール, 5. 無水マレイン酸, 6. ポリビニルアルコール, 7. エタノール

表1. 金属塩化物水和物におけるμ^-の捕獲比

化学種	A(O/Cl)
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.34 (3)
$NiCl_2 \cdot 4H_2O$	0.37 (4)
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	0.66 (7)
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.48 (4)
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	0.62 (5)
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.34 (3)
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0.56 (8)
$SrCl_2 \cdot 2H_2O$	0.58 (5)

( )内は末桁の誤差

1) Y. Sakai, T. Tominaga, K. Ishida and K. Nagamine, Radiochim. Acta, 36, 173-179 (1984).

2) Y. Sakai, T. Tominaga and S. Ikuta, ibid, in press.

CHEMICAL EFFECTS ON ATOMIC CAPTURE OF NEGATIVE MUONS IN COMPOUNDS CONTAINING OXYGEN AND/OR CHLORINE

Faculty of Science, the University of Tokyo,
Michael K. KUBO, Yoichi SAKAI, Takeshi TOMINAGA,
Katsuhiko ISHIDA, Kusuo NISHIYAMA and Kanetada NAGAMINE

2B12　中間子水素原子の検出

（京大・原研、阪大・理[A]、東北大・理[B]、高エ研[C]）今西信嗣、宮本伸一、
竹内由佳、豊田勝也、○篠原　厚[A]、鍛治東海[B]、吉村喜男[C]

【はじめに】　既に報告したように、中間子原子形成過程と分子構造のかかわりを、一連の実験により調べている[1)]。その結果、中間子原子形成過程には、結合電子のような、結合エネルギーの低い電子が強く関与していることが明らかとなり、中間子原子生成確率から電子密度偏位のような分子内情報が得られる可能性が出てきた。

ところで、これまで中間子原子の測定は、真性ゲルマニウム検出器を用いて、中間子原子の脱励起過程で生ずる中間子X線を観測することにより行なってきた。この方法では、観測可能なX線が、原子番号Z≧3の原子に限られ、水素やヘリウムでは、そのエネルギーが低いため、観測が非常に難しい。そこで、水素含有物質にも研究対象を拡げるため、測定手段の改良を行なったので、それについて報告する。

【測定の原理及び装置】　π^-中間子は、^{1}Hに捕獲されると、次ぎのような荷電交換反応を起こす：

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^\circ + n, \quad \pi^\circ \rightarrow 2\gamma \qquad (1)$$

この時生成する中性のパイ中間子π°は寿命が9×10^{-17}秒で、２個の光子（エネルギー～70MeV）に壊変する。この他に、

$$\pi^- + p \rightarrow n + \gamma \qquad (2)$$

反応も生じるが、反応（１）と反応（２）の比は、60：40で、Panofsky 比としてよく知られている。この荷電交換反応は、^{1}Hと^{3}Heに特有な反応で、^{2}Hを始め他の核種では、稀有の現象（荷電交換確率$W<10^{-5}$）であることもよく知られている。通常用いる試料では ^{3}Heは存在しないと考えてよいので、反応（１）を観測すれば、中間子水素原子$p\pi^-$が形成されたと考えてよい。

高エネルギー光子の観測には、通常鉛ガラス・チェレンコフ検出器を用いる。これは、エネルギーの高い光子を効率良く吸収するために原子番号の高い鉛を高濃度に含み、かつ主として対生成過程で発生する電子・陽電子が放出するチェレンコフ光を効率良く透過し光電子増倍管で増幅するためにガラスの透明度も高いものである。本研究では、断面100×100mm^{2}長さ380mmのユニットを９本束ねたものを１セットとし、測定試料の上下に各１セットづつ設置した。また、真性ゲルマニウム検出器２台も今まで通り左右に設置してあるので、水素以外の元素から放出されるX線も同時に観測できるようにした。図１にこの測定装置の概略を示す。

【実験と結果】　実験は、高エネルギー物理学研究所の陽子シンクロトロン・$\pi\mu$チャネルで行なった。個々のチェレンコフ検出器は、70MeVの電子により、エネルギー較正を行なった後、

いまにしのぶつぐ、みやもとしんいち、たけうちゆか、とよだかつや、しのはらあつし、
かじはるみ、よしむらよしお

設置した。測定は、今までの実験[1]と同様に、140MeV/cのπ^-ビームを試料中でπ^-がストップするようにグラファイト板によるエネルギー調節器で減速して照射しつつ行なった。反応（1）の検出は、カウンターテレコープによるπ^-のストップ事象と上下のチェレンコフ検出器による２光子検出の同時事象により行なった。

水素化合物を試料とした場合、チェレンコフ検出器で観測されたエネルギースペクトルが、約70MeVにピークを持つことから、反応（1）によるγ線が検出されたことが分かった。また、ＬｉＨとそれと同様の厚さのＡｌについて、上記のγ-γ同時事象の計数（Ｎ$\gamma\gamma$）をエネルギー調節器のグラファイト厚の関数として調べると、図２に示しような結果を得た。これにより、グラファイト厚を約８cmにすると、π^-が試料に最も効率良く捕獲され、かつそれが水素原子による捕獲であることが分かった。

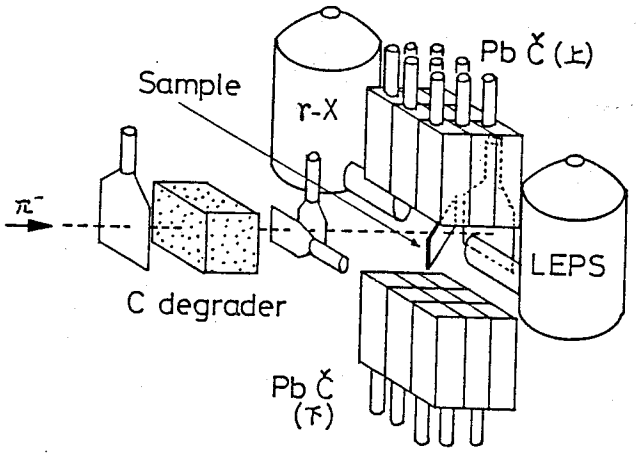


図１　π^0及び中間子Ｘ線スペクトルの測定装置の概略図

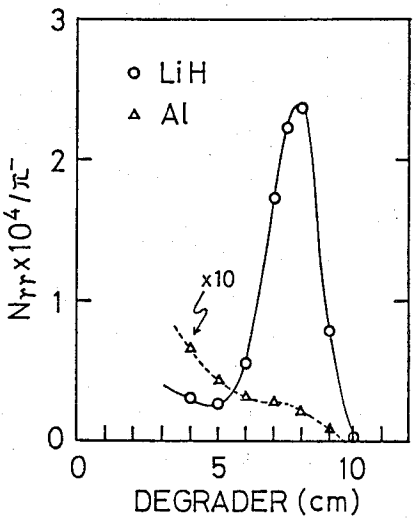


図２　グラファイト厚に対するγ-γ同時事象の計数率の変化

【参考文献】

1) N. Imanishi et al., Phys. Rev. A32, 2584 (1985).

DETECTION OF MESONIC HYDROGEN

Institute of Atomic Energy, Kyoto University, Nobutsugu IMANISHI, Shinichi MIYAMOTO, Yuka TAKEUCHI and Katsuya TOYODA
Faculty of Science, Osaka University, Atsushi SHINOHARA
Faculty of Science, Tohoku University, Harumi KAJI
National Laboratory for High Energy Physics, Yoshio YOSHIMURA

2B13　中間子原子と分子構造
-水素含有化合物 I -

（京大・原研、阪大・理[A]、東北大・理[B] 高エ研[C]）今西信嗣、宮本伸一、
竹内由佳、豊田勝也、○篠原厚[A]、鍛治東海[B]、吉村喜男[C]

【はじめに】　ある種の金属では、水素は容易に吸蔵され、金属中を拡散し、水素化合物を形成する。その結合状態、拡散係数、電磁気的性質等は、母体の金属のみならずその水素濃度にも依存し、広範囲にわたる。しかも時として常伝導-超伝導、常磁性-強磁性、構造相等の転移が起こる。これらの現象は、当然のことながら水素化合物の素状態を詳細に調べることにより理解できる。その素状態は、目下、水素の存在位置、拡散係数、電子状態密度について、中性子回折法、核磁気共鳴法、ミュオンスピン回転、共鳴、緩和法、メスバウァ法、放射光の利用等、数多くの手段を用いて多面的に研究されている。

一方、素状態の一面である結合電子の空間密度については、研究が少なく報文にもあまり接しない。この電子の荷電分布は、多くの物理的性質にとって、それぞれ特有なものであり、一方、帯構造計算から求まる波動関数からも計算できる。従って、結合電子の空間密度を詳しく測定できれば、理論計算とあいたずさえて水素化合物に現われる種々の現象の理解に役立つものと考えられる。

そこで我々は、一連の水素化合物の各元素へのπ^-捕獲率の測定により、結合電子の空間密度-アイオニシティを求めている。ここでは、まず、第一歩として、水酸化物とそれと比較のためのフッ化物の測定結果について報告する。

【実験】　実験は、高エネルギー物理学研究所の陽子シンクロトロン・$\pi\mu$チャネルで行なった。前講演で述べた実験法[1)]を用いて、ＬｉＯＨ、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、ＬｉＦ、ＮａＦ、ＫＦ、及びH_2Oについて、π^0からのγ線と中間子Ｘ線を測定した。試料の厚さは、0.5-0.66g/cm^{2}で、エネルギー調節器のグラファイト厚は８cmであった。チェレンコフ検出器によるγ-γ同時事象は生成した中間子水素原子の数に対応するので、これから水素原子によるπ^-の捕獲確率（W_H）が求まる。チェレンコフ検出器の検出効率は、W_Hが既知であるＬｉＨの測定より求めた。また、各元素へのπ^-捕獲率は、中間子Ｘ線スペクトルの各元素に対応したＸ線ピーク強度から求めた。

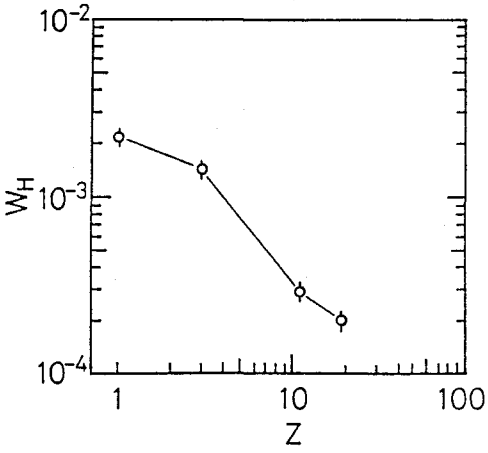


図１ 水酸化物（ＭＯＨ）に対するW_H値。

いまにしのぶつぐ、みやもとしんいち、たけうちゆか、とよだかつや、しのはらあつし、
かじはるみ、よしむらよしお

【結果】　図１に得られたW_H値を金属（M）の原子番号に対してプロットした。これらは、ほぼ$W_H \propto 1/Z$の系統性を持つことが分かる。図２は原子当たりのπ^-の捕獲確率の比（ＡＣＲ）をM／０及びM／Ｆについて示したものである。これから、ＯＨのＯとＦはほぼ同じ効果を示すことが分かる。また、表１と表２に、それぞれの化合物中の各元素のπ^-捕獲率をまとめた。これらとFermi-TellerのＺ則による計算値を比較すると、特に水素に対しては、かなり化学効果が現われている。講演では、中間子原子形成についての模型[2]を適用して、これらのデータから、アイオニシティ等の情報を得、この模型の妥当性について検討すると同時に、化合物の電子状態やそのＡＣＲへの影響についても議論したい。

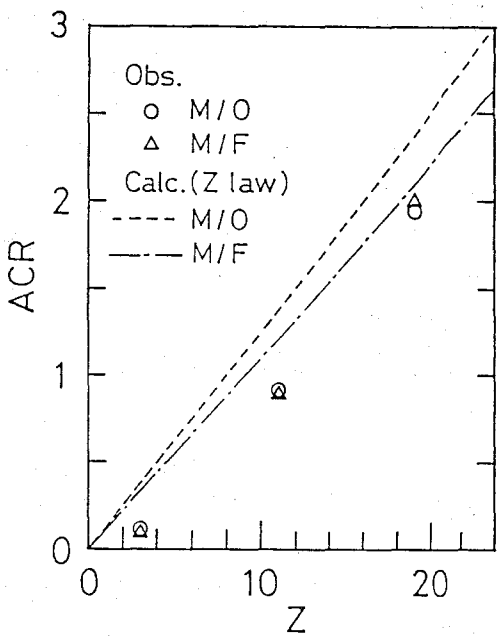


図１　ＡＣＲ（M／O）とＡＣＲ（M／F）のM（金属）依存性。

表１　水酸化物（ＭＯＨ）における各元素のπ^-捕獲率

Sample	M	O	H
LiOH	0.100±0.006	0.90±0.01	$(1.4\pm0.8)\times10^{-3}$
NaOH	0.48 ±0.03	0.52±0.03	$(2.9\pm0.2)\times10^{-4}$
KOH	0.60 ±0.04	0.34±0.02	$(2.0\pm0.1)\times10^{-4}$
H_2O		0.996±0.060	$(4.4\pm0.3)\times10^{-3}$

表２　フッ化物（ＭＦ）における各元素のπ^-捕獲率

Sample	M	F
LiF	0.09±0.01	0.91±0.05
NaF	0.47±0.03	0.53±0.03
KF	0.67±0.04	0.33±0.02

【参考文献】

1) 今西 ら、第30回放射化学討論会、2B12（1986）.

2) N. Imanishi, ICAP-X, Tokyo, Aug. 1986.

MESONIC ATOMS AND MOLECULAR STRUCTURE - HYDROGEN CONTAINING MOLECULE 1

Institute of Atomic Energy, Kyoto University, Nobutsugu IMANISHI, Shinichi MIYAMOTO, Yuka TAKEUCHI and Katsuya TOYODA
Faculty of Science, Osaka University, Atsushi SHINOHARA
Faculty of Science, Tohoku University, Harumi KAJI
National Laboratory for High Energy Physics, Yoshio YOSHIMURA

2B14　トリス（アセチルアセトナト）金属錯体結晶における正ミュオンの挙動のμSR法による研究

（東大・理）　○酒井陽一、久保謙哉、富永　健、西山樟生、永嶺謙忠

【 緒言 】　正ミュオン（μ^+）はおよそ2×10^{-6}秒の寿命をもつ不安定素粒子であるが、媒質中に打ち込まれたとき、10^{-9}秒程度の時間で熱エネルギー化して停止する。その際、媒質中の電子と結合してミュオニウム（Mu：μ^+e^-）となったり、反磁性化合物中に捕らえられたいわゆる反磁性ミュオンの状態になったりする。μSR法は、物質中で正ミュオンが磁気的にどのような状態であるか（すなわち反磁性ミュオン、ミュオニウム、ミュオニウムラジカル等）についての情報をあたえる。このため正ミュオンあるいはミュオニウムの化学反応の追跡が可能になり、有機化合物を中心としていくつかの系で研究が行われてきている。演者らは、これまでにμSR法により研究されたことのない金属錯体結晶を対象として、そこでの正ミュオンの磁気的、化学的挙動を明らかにすることを目的として研究を始めた。錯体としては、Al(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、Co(Ⅲ)のトリス（アセチルアセトナト）錯体、$M(acac)_3$、を選んだ。

【 実験 】　μSR法は、(1)打ち込まれるミュオンのスピンがビーム方向に揃っている（偏極している）こと、(2)正ミュオンの崩壊生成物の陽電子（$\mu^+\rightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e$）がミュオンスピンの方向に高い確率を持って放出される、というミュオンの特質を利用している。放出されるe^+を検出し、その時間分布（時間スペクトル）を調べることにより正ミュオンの状態・変化を知ることができる。μSR法には試料にかける磁場の様式が異なるミュオンスピン回転法、緩和法、共鳴法の三種があるが、本実験では回転法（横磁場）、緩和法（零磁場、縦磁場）を利用した。

μSR実験は高エネルギー物理学研究所内の東京大学理学部中間子実験施設で既存の装置により行った。π1チャンネルからの表面ミュオンビームと横磁場、縦磁場コイル付きμSR装置を用いた。錯体は常法にしたがい合成・精製した。

【 結果と考察 】　図1に$Fe(acac)_3$、$Co(acac)_3$の横磁場(TF)、零磁場(ZF)、縦磁場(LF)下での室温におけるμSRスペクトルを示す。横磁場スペクトルの回転周波数はミュオン種の存在状態の指標であり、t=0でのミュオンスピンの偏極度（非対称度、図1の縦軸）はそのミュオン種の存在量に対応する。$Fe(acac)_3$、$Co(acac)_3$の場合には、打ち込まれた正ミュオンのほとんどは反磁性ミュオンの状態であることが図1からわかった。試料中の反磁性ミュオン種のスピンはt=0ではビーム方向に偏極しているが、局所場のゆらぎを感じ偏極度をしだいに失っていく（減偏極）。その様子が図1に示されている。$Fe(acac)_3$において

さかいよういち、くぼけんや、とみながたけし、にしやまくすお、ながみねかねただ

は偏極が指数関数的に減衰するのが見いだされた。$Fe(acac)_3$は$3d^5$高スピン型の電子状態(S=5/2)であるが、示された指数関数的減衰は電子スピンの揺動によるミュオン・スピンの方向のランダム化によるものである。$Co(acac)_3$においては偏極度は$Fe(acac)_3$の場合よりもゆっくり減衰し、ガウス型関数であることが図1からわかる。$Co(acac)_3$は$3d^6$低スピン型の電子状態で反磁性化合物(S=0)である。したがって観測された減偏極はミュオン・スピンと電子スピンの相互作用とは考えられず、^{59}Coの核スピン(I=7/2)との相互作用に起因するものである。　このことは縦磁場μSRスペクトルの磁場依存性からも明かである。$Co(acac)_3$の場合には30G程度の縦磁場をかけると減偏極がほとんどなくなる。これはミュオン・スピンの方向にかけた縦磁場がミュオンと核スピンとの相互作用を断ち切り（デカップリング）、偏極が保持されるようになったと考えられる。一方、$Fe(acac)_3$では1000Gかけても減偏極の程度は変化しない。Fe^{3+}の電子磁気モーメント(5.8 B.M.)は^{59}Coの核磁気モーメントの大きさ(4.6 N.M.)の2000倍ほどであるため、$Fe(acac)_3$の場合には高縦磁場でもデカップリングされないということになる。

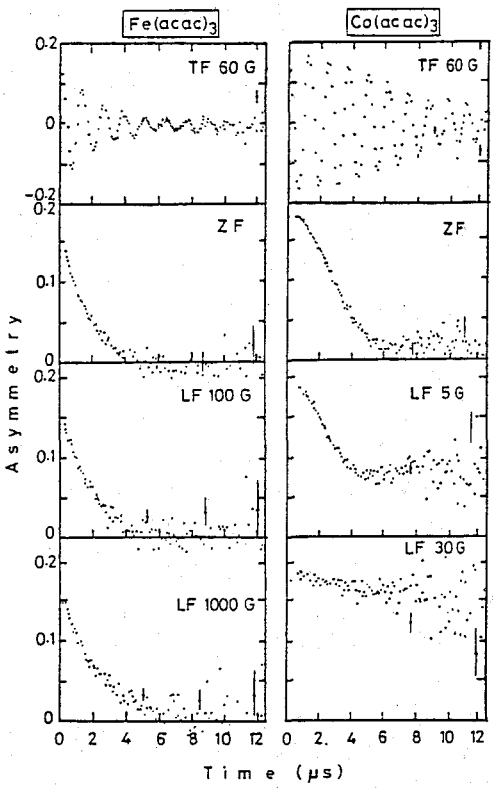


図1、$Fe(acac)_3$、$Co(acac)_3$の室温における横磁場(TF)、零磁場(ZF)、縦磁場(LF)μSRスペクトル・

以上、μSR法が錯体結晶の磁気的、化学的な性質をさぐる有力なプローブとなりうることが本研究により初めて示された。講演では、$Al(acac)_3$、$Cr(acac)_3$、$Mn(acac)_3$についての結果も述べる。

μSR STUDY OF CHEMICAL AND MAGNETIC BEHAVIORS OF POSITIVE MUONS IN CRYSTALLINE TRIS(ACETYLACETONATO)METAL(III) COMPLEXES

Faculty of Science, The University of Tokyo, Yoichi SAKAI, Michael Kenya KUBO, Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, and Kanetada NAGAMINE

2B15　正ミュオンスピン共鳴法の中間子化学における利用

（東大・原セ，°東大工，¨東大理・中間子）　○伊藤泰男　°東　俊行
°田畑米穂　¨西山樟生　¨永嶺謙忠

正ミュオンを利用したミュオンスピン回転法による物性研究は、横磁場回転法　縦磁場法、共鳴法といった数々の手法によって行われている。

このうち最もさかんに行われている横回転法によって物質中のミュオンの化学的形態は、反磁性状態（裸のミュオンやミュオン付加化合物）、ミュオニウム（電子と結合した水素状原子）、常磁性状態（ミュオン付加ラジカル）に区別され、さらに、常磁性状態は、NMR、ESRと同様超微細結合定数を求めることからそれぞれの構造まで議論されるに至っている。

しかしいまだ解決されない問題点として、第一に反磁性状態についてはそれぞれの化学種が同定できないことが挙げられる。　これは本来NMRとまったく同様にCHEMICAL SHIFTとして検出されうるものであるが、精度上の困難から達成しえていない。

また第二にこれらの情報は物質中にミュオンが入ってから数10nsec.以後の状態についてであり、またそれも緩和（観測対象の状態が他の状態へ移るためシグナルが減衰する様子）は見えても、逆に形成（観測対象の状態が観測中に増大する様子）が全く見えないという欠点を備えている。これはスピン回転ではphaseがそろわない（DEPHASING）と観測できないことに起因している。

今回報告する共鳴法はこれらの欠点を補いうる手法として有効である。つまりこの手法では磁場をミュオンの運動およびスピンと同じ方向にかけるため強磁場が利用できる。このため精度を大きく向上させることができる。また観測途中に形成され共鳴しはじめる成分も後に示すようにBASE-LINEの変化として検出されうる。

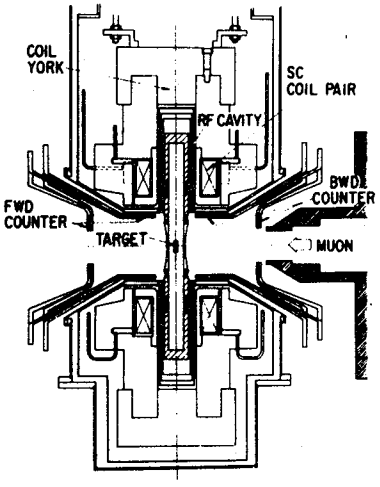


FIGURE　1　SYSTEM OF RESONANCE EQUIPMENT

この共鳴実験は、高エネ研内の東大中間子施設においておこなわれた。パルス状ミュオンビームの特徴を利用して20KWのRFをビームと同期させて供給している。また磁場は超電導磁石により37KGの強磁場を作りだしており、これにより反磁性状態のミュオンの場合500MHzで共鳴する。共鳴はミュオンの崩壊時に放出される陽電子の角度依存性の変化を試料の周囲に設置された64本のPLASTIC-SCINTILLATOR検出器によって時間分解スペクトおよびその時間積分として捕らえている。

いとうやすお　あづまとしゆき　たばたよねほ　にしやまくすお
ながみねかねただ

測定例として反磁性状態ミュオンの共鳴曲線を図２にしめす。現在の時点での共鳴磁場決定精度は約10ppm程度まで向上しておりCHEMICAL-SHIFTを捕まえるにはもう一桁上げる必要がある。このため改良を加えたCAVITYを現在製作中である。

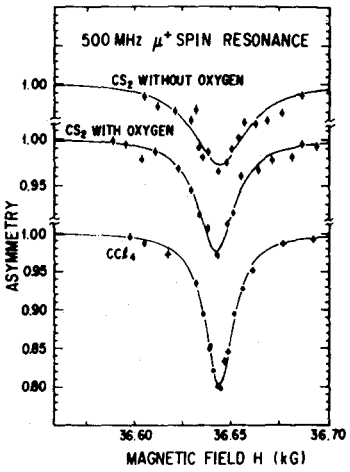


FIGURE 2

またミュオンスピンのダイナミクスを追った測定としてベンゼンにベンゾキノンを加えた試料中でのミュオンの振舞いについての実験を述べる。横回転法からミュオンは純粋なベンゼン液体中では約6割が常磁性状態（Mu付加シクロヘキサジエニルラジカル）として、また約2割が反磁性状態として観測されている。図３　に示すように、今回共鳴法によっては初めてラジカルを検出し、これが安定に存在することを見いだした。この系に典型的電子アクセプターであるベンゾキノンを加えるとラジカルと反応し反磁性状態あるいはそれに近いものに移行する。これはラジカル共鳴では図３のように緩和として観測された。一方、反磁性状態の共鳴を行うと、こんどは、初めから存在していた2割に加えて先の反応によってできた成分が流れ込んできている様子が図４のように観測された。このようにミュオンを含む化合物の反応を生成物の側から捕らえたのは初めてである。

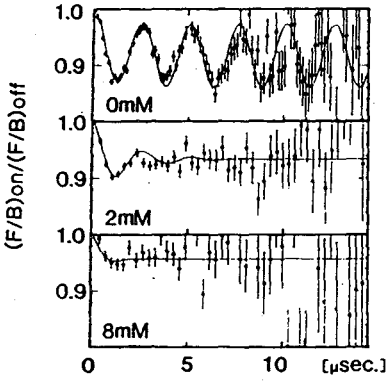


FIGURE 3 RELAXATION OF CYCLOHEXADIENYL RADICAL THROUGH THE REACTION WITH BENZOQUINONE

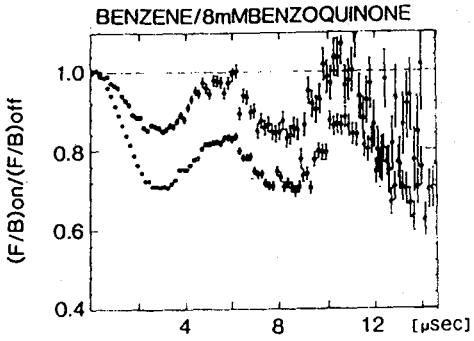


FIGURE 4 TIME-RESOLVED SPECTRA OF DIAMAGNETIC MUON IN BENZENE (UPPER) AND BENZENE/8mM BENZOQUINONE MIXTURE (LOWER)

APPLICATION OF A POSITIVE MUON SPIN RESONANCE METHOD FOR MUON-CHEMISTRY

Research Center for Nuclear Sci. and Tech., University of Tokyo　Yasuo Ito
Nuclear Engineering Laboratory, University of Tokyo　Toshiyuki Azuma
Yoneho Tabata
Meson Science Laboratory, University of Tokyo　Kusuo Nishiyama

2B16　陽電子消滅によるゼオライト空孔の測定

（東大原セ、東北大金研）○伊藤泰男、長谷川雅幸

陽電子消滅が格子欠陥、ボイド、空孔等の自由空間の検出に敏感なことは良く知られている。　陽電子消滅測定の種々のパラメータが空孔の大きさや空孔の状態を反映する：陽電子寿命測定の長寿命成分（τ_3:通常o-Psの消滅の成分にあたる）はo-Ps の中の e^+ と周囲の電子との重なりを表し、自由空間が大きいほど長い。 2光子角相関の幅狭の成分（narrow component）の幅は p-Ps のゼロ点振動の運動量分布を表し、自由空間が大きいほど狭い。　以上の原則は定性的に良く成り立ち、多くの観測例が報告されているが、寿命測定と角相関測定の両方を同時に行って両者の測定結果を統一的に理解する研究は少ない。

陽電子消滅パラメータは上記の物理的な原則に加えて、空間表面の電子または活性種との反応、空間内の分子との反応といった化学的な要因によっても影響を受けるので、これらの要因を考慮した注意深い研究が必要である。　我々はゼオライトを取り上げてその空孔の陽電子消滅による測定を開始したので、その結果を報告する。

試料として表１に示す Linde A型 および X型の合成ゼオライトを選んだ。

表１ 測定したゼオライトと組成および特徴

sodalite	$Na_6(AlO_2)_6(SiO_2)_6:xH_2O$	単位空洞(trancated octahedron)	
MS4A	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})(NaAlO_2):xH_2O$	α、β、γケージ/αｹｰｼﾞの入口径	4A
MS3A	(MS4A の Na を K で置換)	(同上) / ””	3A
MS5A	(MS4A の Na を Ca で置換)	(同上) / ””	5A
MS13X	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}:xH_2O$		

試料粉末は 10x30x3 mm の板状（角相関測定）または 10mmφ のペレット（寿命測定）とし350℃で真空乾燥し真空中で測定した。 その後 1気圧の酸素を導入して O_2 が Ps 形成に与える影響を調べた。

結果の一例を図１ および 図２ に示す。 角相関スペクトルは２つ又は３つのガウス関数の和として分離でき，幅の狭い成分(N)が p-Ps の固有の消滅にあたる。幅の広い成分(B)はそれ以外の消滅 （e^+の消滅,o-Ps の pick-off消滅等）の総和である。　寿命スペクトルは４つの指数関数の和として分離でき、長寿命成分が o-Ps の消滅に当たる。

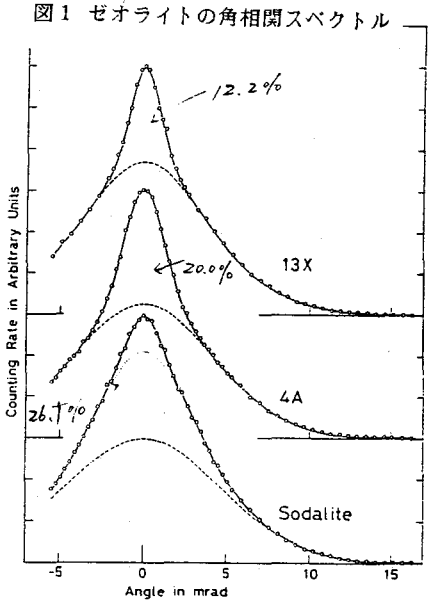
図３ にN成分の幅 （FWHM）をゼオライトの最大空孔の内径に対してプロットして示す。両者の対応は期待したとおりの関係になっているが、興味深いことにA型、X型では βケージ（sodalite unit）があるにも関わらずこの中での p-Ps の消滅の成分は無く、αケージ中のp-Psの成分のみが観測されている。一方βケージが最大空孔となっているソーダライトではβケージ中の p-Ps成分が観測されている。このことは p-Ps が選択的により大きい方の空孔に入り込むものとして理解される。

いとう　やすお、はせがわ　まさゆき

第２に注目されることは、何れの場合もＮ成分の強度が 12～20% とおおきいことである。これが全て初期に生成したp-Psであるとすると、スピン統計(p-Ps:o-Ps＝1:3)から 50 ～60%のo-Ps強度が期待されるが、寿命測定の結果ではこれはたかだか 4-5% である。 o-Psがp-Ps に効率的に変換される機構（例えば空孔表面でのスピン交換）が働いているものと予測され、触媒効果との関連で興味深い。 このことは酸素の導入の効果 （Ps 形成が増える場合と減る場合があり複雑）の理解とも関係していると思われる。

講演では以上を総合的に報告し、この分野での陽電子消滅法の特徴を明らかにしたい。

図１ ゼオライトの角相関スペクトル



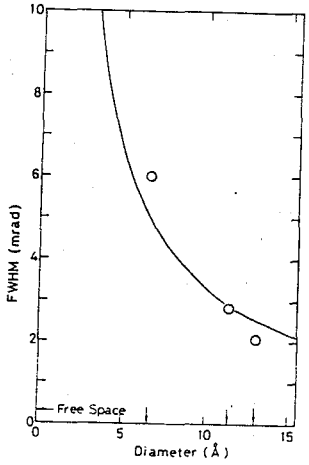


図２ ゼオライトの最大空孔径と
Ｎ成分の半値幅

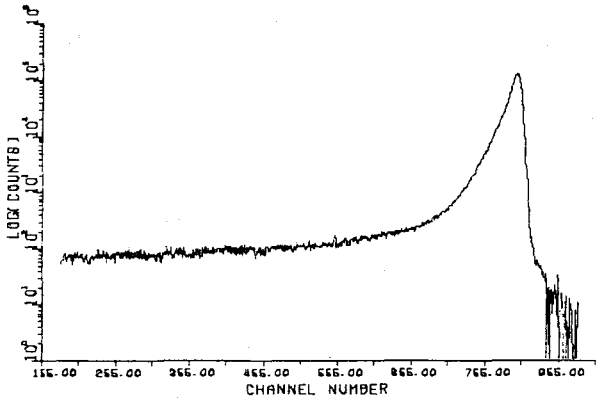


図３ 陽電子寿命スペクトルの例
MS-5A 350℃ 乾燥試料
長寿命の成分が最大空孔中での
o-Ps の pick-off 消滅成分
（強度：4.2%）

Voids in Zeolites measured by Positron Annihilation Technique

RCNST, University of Tokyo, Yasuo ITO
RIISOM, Tohoku University, Masayuki HASEGAWA

2C01　無機陰イオンを配位子とする放射性核種の非イオン性高分子吸着体への吸着現象（その1）── 放射化学分析利用への考察 ──

（放医研，原電*）　○柴田貞夫，渡利一夫，今井靖子，*伊澤正實

はじめに

非イオン性巨大網状構造樹脂（MR樹脂，たとえばXAD-7）やポリウレタンフォーム（PUF）は，水溶液中の有機物に対する有用な高分子吸着体として幅広く利用されているが，有機のキレート試薬や抽出試薬を付加あるいは共存させて微量金属元素の分離分析のために用いられることも多い。我々も当初は，オキシンなどを付加あるいは共存させて ^{60}Co，^{59}Fe，^{54}Mn などの吸着について報告してきた。そして陰イオン沈殿用有機試薬であるTPACを付加させたMR樹脂を用いて $^{60}Co(NCS)_4^-$ や $^{59}FeCl_4^-$ の吸着を調べているうちに，これら錯陰イオン種はTPACが存在しなくともMR樹脂に吸着されることを見出した。その後，他の核種についてもある種の無機陰イオンを配位子とする錯陰イオンが類似した挙動をとることが明らかにされ，重金属元素を対象とした分析化学への応用も期待されている。

本講演では，様々な分野に散見されたこのような無機陰イオンの吸着例を整理し，吸着機構を考察することにより，放射化学分析への利用の指針としたい。

吸着例

これまで報告されている金属イオンのXAD-7，PUFへの吸着例の主なものを略記する。

1) ハロゲン錯陰イオンの吸着── 遷移金属元素の多くは塩酸溶液中で塩素錯陰イオンとして存在するが，これらの中で Fe(III)，Ga(III)，Au(III)，Hg(II)などが吸着される。塩素錯陰イオンを形成しやすい Co(II)，Mn(II)，Zn(II)，Ru(III, IV)等は吸着されない。金属ハロゲン化物溶液中でも同様の傾向である。（図-1）
2) チオシアン酸錯陰イオンの吸着 ── Co(II)，Fe(III) のチオシアン酸錯陰イオンが吸着される。白金属元素についてはPUF への吸着が報告されている。
3) その他── Au(III)，UO_2^{2+} は硝酸溶液からXAD-7に吸着される。

実験および考察

このような錯陰イオンの吸着挙動を明らかにするため，今回は対称性の高い無機陰イオン BF_4^- の高分子吸着体への塩化物溶液中での分配を調べた。吸着はこれまでと同様にバッチ法でおこない，吸着した BF_4^- の定量は1.5MeVプロトンを用いた $^{19}F(p,\alpha)^{16}O^*$，$^{16}O^* \rightarrow {}^{16}O+\gamma$ 反応の高エネルギー γ線測定によった。図-2にロータリーエバポレータ中で一定量の $LiBF_4$ を付加させたXAD-7 および 6M LiCl中でXAD-7に吸着させた BF_4^- のスペクトルを示す。なお測定領域を決めるために用いたテフロンを比較のため図示する。これから計算した分配係数は100であった。

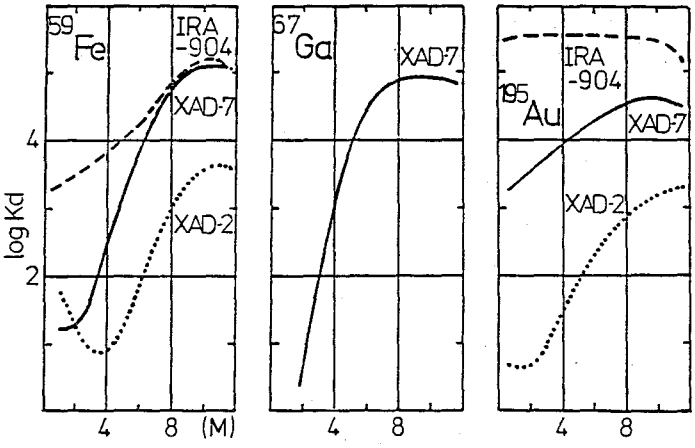
錯陰イオンの高分子吸着体への吸着機構に関しては，さまざまな推定がなされている。たとえば，エーテルによるイオン会合抽出系との類似性が指摘されてきたが，チオシアン

しばたさだお，わたりかずお，いまいきよこ，いざわまさみ

酸錯陰イオンの場合はエーテルによる抽出性は小さいため，かならずしも密接な関連があるとはいえない。その他いくつかの研究例があるが明快な説明がなされるまでに至っていない。本実験およびこれまでに得られた結果，あるいは逆相イオン対クロマトグラフィとの関連からつぎのような機構が考えられる。すなわち，非無機的で非極性表面をもつ吸着体は，水溶液中では，最も疎水性度の高い溶質が表面に吸着し，電気二重層を形成して溶液中のイオンと相互作用している。濃厚ハロゲン化物水溶液中で形成される対称性の高い錯陰イオンは大きな分子容量をもち，これが小さな電荷しかもたない時には表面電荷密度が小さくなるため，最も疎水的な化学種として非イオン性高分子吸着体に吸着される。吸着体が $=O$ あるいは $>O$ のような極性基をもつ場合には，小さな陽イオンを引きつけ，錯陰イオンによる表面電位を減少させるため，より多くの錯陰イオンを吸着できる。ポリエーテル型PUFではさらに擬クラウン環を形成して吸着体内に陽イオンを保持することができるため，吸着を促進する要因になると考えられる。

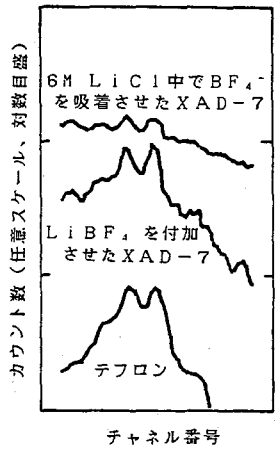
本実験で得られた BF_4^- の吸着は図-1の例とくらべて2桁ほど低いが，上記の考え方で説明できよう。引き続き，PF_6^- や MnO_4^-，TcO_4^-，ReO_4^-，RuO_4^- などの吸着挙動，あるいは高分子吸着体の種類の影響等について検討を加えていきたい。

図－1　ＬｉＣｌ中の放射性核種の分配係数



＊　ＩＲＡ－９０４：ＭＲ型陰イオン交換樹脂

図－２　^{19}Fのスペクトル



文献

1) 渡利，今井，柴田，三浦；日本原子力学会誌，26，384 (1984).

2) 今井；ぶんせき，1986 (8)，581.

3) R.F. Sippel, E.D. Glover ; Nucl. Instr. Meth., 9, 37 (1960).

ADSORPTION BEHAVIOR OF RADIONUCLIDES COORDINATED WITH INORGANIC ANION ON NON-IONIC POLYMERIC MATRICES(1). APPLICATION TO RADIOANALYTICAL CHEMISTRY.

National Institute of Radiological Sciences, Sadao SHIBATA, Kazuo WATARI, Kiyoko IMAI, The Japan Atomic Power Company, Masami IZAWA

2C02　金の収率トレーサーの調製と利用

（青学大理工）○斎藤裕子　上野　隆　吉原　剛　平尾良光
木村　幹

<序論>

金は広く分布しているとされており、親鉄元素に分類されてはいるが、ケイ酸塩岩石中に広く分布していることがわかっている。しかし、地殻の平均含有量は3～4ppbと低く、地殻中の金の分布や挙動については解明されていない部分が多い。

本研究は金の比放射能の高いトレーサーとしてAu-195を調製し、これを収率モニターとして利用することにより放射化前分離を行い金を定量する方法を確立し、さらにケイ酸塩標準岩石に応用した。

<トレーサーの調製>

収率トレーサーとしては、半減期等の点からPt-195（天然存在比33.8%）をターゲットとして陽子照射によって調製できるAu-195を選んだ。（表1）

表　1

$$^{195}_{78}Pt(p,n)^{195}_{79}Au \xrightarrow[183d]{EC,\gamma} ^{195}_{78}Pt$$

^{195}Au γ-ray energy (k eV)	intensity (%)
99	10
129	1
211	0.5

収率トレーサーは無担体にするため、陽子照射の前にターゲットの白金を精製する必要がある。その方法を次に示した。

1）まず金属白金を王水に溶解しこれを蒸発乾固後、3モル塩酸溶液にした。

2）酢酸エチルで、1）の溶液から白金中の金を抽出除去した。この金の抽出除去の操作を数回繰り返した。

3）金を抽出除去した溶液にマグネシウムを加えて白金を還元した後、遠心分離を行い白金を回収し乾燥後、陽子照射用ターゲットとした。

陽子照射は、東京大学原子核研究所のSFサイクロトロンで行った。照射条件は、陽子を3.15×10^4秒（8時間45分）照射し、その総量は1.5×10^{-2}クーロンであった。陽子のエネルギーは30MeVであった。生成したAu-195は照射終了時に0.4mCi、ターゲット重量0.5gより、Pt-195の陽子による全体として見かけの反応断面積は約8バーンと計算される。

さいとうゆうこ・うえのたかし・よしはらつよし・ひらおよしみつ・きむらかん

照射終了後のターゲットは、王水に溶解後、3モル塩酸溶液とし、酢酸エチルでAu-195を抽出し、塩酸溶液にしてトレーサーとした。

今回調製したトレーサー溶液の金のブランク値は、1回の使用量あたり0.01ng以下となり、じゅうぶん標準岩石試料中の金の定量に利用できるものと思われる。

<トレーサーの利用>

調製したAu-195トレーサーを利用して、標準岩石中の金含量を求めた。金の分離濃縮操作は図1に示した。試料約1gに今回調製した収率トレーサーであるAu-195を一定量加えて行った。中性子照射は、立教大学原子力研究所RSR孔(flux 5×10¹¹ n/cm²·s)で4時間及び日本原子力研究所東海JRR-4(Tパイプ, flux 8×10¹³ n/cm²·s)で20分間で行った。

<結果>

結果の一部を表2に示した。

本法における操作及び試薬からの金のブランク値は検出限界以下であった。また、この方法による検出限界は0.05ngになった。

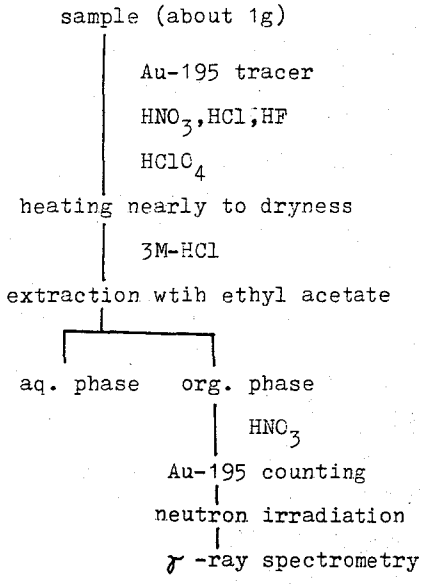


図1 実験方法

表 2 JB-3の金含量

weigt(g)	Au found(ng)	yield(%)	Au content(ppb)
0.7725	0.9±0.1	58.6	1.9±0.3
0.9241	1.7±0.1	86.4	2.2±0.1
0.7876	1.3±0.1	81.8	2.0±0.2
0.9801	1.5±0.2	71.9	2.1±0.2

PREPARATION AND APPLICATION OF YIELD TRACER OF GOLD

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Yuko SAITO, Takashi UENO, Tsuyoshi YOSHIHARA, Yoshimitsu HIRAO, Kan KIMURA

2C03　有機化合物への誘導体化とイオン対抽出を用いる新しい不足当量分析法－生物体試料中のイオウの定量への適用

（東北大・理）○岩田吉弘・井村久則・鈴木信男

1　緒言　不足当量分析法は，目的元素の定量的な回収を必要とせず，放射能測定のみによって精度よく正確に定量できるという特長を持っており，既に数多くの元素に適用され，その信頼性が確かめられている[1]。イオウについては試料を酸化燃焼して硫酸イオンとし，不足当量のBa^{2+}を加え硫酸バリウムとして分離した例がある[2]。しかし沈殿による分離ではmgオーダー以下の定量は困難である。そこで分離法としてより微量の目的元素に対しても操作が簡便，迅速な溶媒抽出法を用いた新しい不足当量分析法を開発した。すなわち，目的元素であるイオウを抽出容易な1価の陽イオンであるメチレンブルー（MB）へ誘導体化し，次に不足当量の陰イオンを用いてMBをイオン対抽出して，その放射能を測定する方法である。分析法の概略を図1に示すが，不足当量法においてこのような有機合成反応を用いた例はこれまでにない。また一般の吸光光度法の場合と異なり，本法ではイオウを定量的にMBに変える必要はなく，高い精度と正確さが期待できる。

2　実験　放射性イオウの標準溶液として^{35}Sでラベルした0.20Mの硫酸溶液を調製した。還元蒸留のための試薬は赤リン7.5g，ヨウ化水素酸50ml，ギ酸37.5mlをN_2気流下110℃で1時間加熱して調製した。

〈イオウの還元蒸留〉上記の試薬8mlに試料（Sとして90～640μg含む）を加えN_2気流下110℃20分加熱して蒸留した。発生した硫化水素は，0.125M酢酸亜鉛水溶液16mlの吸収液に導き，トラップした。

〈メチレンブルー反応と不足当量抽出〉硫化物を含む吸収液に4.0×10^{-2}M p-アミノジメチルアニリン－5M硫酸溶液と，0.125M塩化鉄－5M硫酸溶液をそれぞれ2ml加え，密閉して混合した。これを20mlの二硫化炭素で2回，クロロホルムで1回洗浄した。5ml分取し，クロロホルム5mlと不足当量（2.00×10^{-4}M）のドデシル硫酸ナトリウム水溶液1ml加え10分間振とうした。有機相3mlを取り出し，N_2をふきつけクロロホルムを除き，液体シンチレーター（ドータイトScintisol EX-H）10mlと1M硫酸0.2ml加え，液体シンチレーションカウンターにて放射能を測定した。

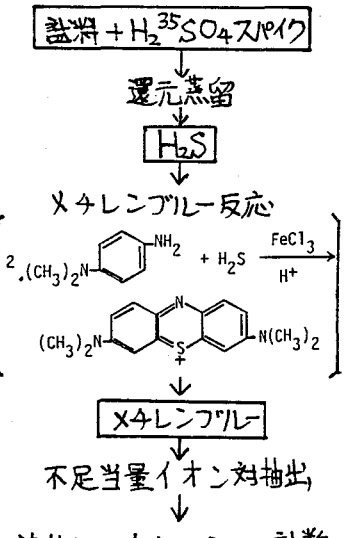


図1　分析法のスキーム

3　結果と考察　〈不足当量抽出の基礎検討〉精製したMBの塩化物を用いて不足当量抽出の最適条件を検討した。8×10^{-5}M MBと3×10^{-5}Mの有機陰イオンを含む0.8M硫酸溶液6mlと有機溶媒5mlを振とうし，653nmにおける有機相の吸光度からMBの抽出量を求めた。不足当量の対イオンとしては，

いわたよしひろ　いむらひさのり　すずきのぶお

ドデシル硫酸イオンが最適であり，また溶媒として，1,2-ジクロロエタン，1,1,1-トリクロロエタンなど一連の塩化炭化水素について検討したが，クロロホルムのみがMBを不足当量抽出することができた。また共存塩として酢酸亜鉛，p-アミノジメチルアニリン，塩化鉄をそれぞれ添加しても，MBの抽出量に影響は見られなかった。

〈不足当量抽出の再現性〉不足当量分析では目的元素の全量が変化しても再現性よく常に一定量を抽出する必要がある。図2は様々な量の硫化ナトリウムを吸収液に加えMB反応と不足当量抽出を行なって有機相中のMB濃度を吸光光度法で求め，加えたイオウ量に対してプロットしたものである。イオウ量が約100μg以上で一定量のMBが抽出されている。また抽出量からMBとドデシル硫酸が1:1で反応していることがわかった。表1は放射性のイオウの標準溶液を用いて，図1の分析操作を行ない得られ結果を示す。イオウの担体量が90～640μgで常に一定量のイオウが抽出されており，その相対標準偏差（R.s.d.）は1.07%と高い再現性を示している。

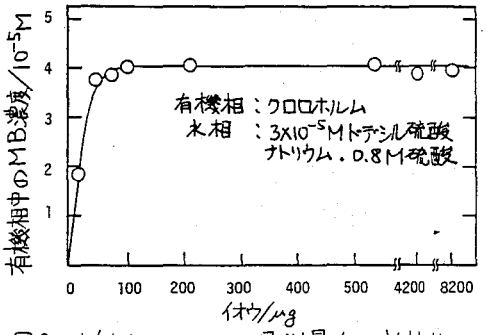


図2 メチレンブルーの不足当量イオン対抽出

表1 イオウの不足当量分離の再現性

イオウの担体量 μg	有機相の放射能 cpm
89.2	3857
128	3954
319	3927
638	3895

平均値±標準偏差：3908±41cpm，R.s.d：1.07%

〈生物体試料中のイオウの定量〉本法によりNBSの標準試料1572 Citrus Leaves 中のイオウの定量を行なった。試料500mgをテフロンボンベに取り既知量の放射性の硫酸溶液と濃硝酸を加え，150°C 6時間加熱分解した。蒸発乾固後，残渣を希塩酸に溶解して試料溶液とし，その一部を還元蒸留に供した。（表2）定量値0.400±0.008%はR.s.d. 2.09%と高い精度であり，またNBSの保証値と一致している。さらに本法を1984年6月に宮城県女川湾内で採取したホソメコンブ中のイオウの定量に適用したところ定量値0.756±0.012%（R.s.d. 1.57%）と精度よく定量することができた。

表2 Citrus Leaves中のイオウの不足当量分析

試料量 mg	スパイク溶液の放射能（a_s） cpm	試料溶液の放射能（a_x） cpm	イオウの含有量（M_x）* mg	イオウの濃度 %
490.3	2848	1408	1.958	0.399
	2796	1369	1.995	0.407
		1402	1.903	0.388
500.1	2697	1313	2.018	0.403
		1330	1.967	0.392
		1319	2.000	0.398
571.3	2690	1203	2.366	0.415
		1219	2.310	0.404
		1236	2.252	0.393

平均値±標準偏差：0.400±0.008%，R.s.d.：2.09%
NBS保証値　：0.407±0.009%
スパイク量（M_s）：1.914mg
* $M_x = M_s(a_s/a_x - 1)$

文献 1) K.Kudo and N.Suzuki, Trends Anal.Chem., 3 (1984) 20. 2) D.W.Downey and G.C.Huston, Anal.Lett., 16 (1983) 1469.

A NEW METHOD OF SUBSTOICHIOMETRY USING THE SYNTHESIS OF AN ORGANIC CONPOUND CONTAINING AN ELEMENT IN QUESTION AND THE ION-PAIR EXTRACTION - DETERMINATION OF SULFUR IN BIOLOGICAL MATERIALS.

Faculty of Science, Tohoku University, Yoshihiro IWATA, Hisanori IMURA and Nobuo SUZUKI

2C04　ベンズアルデヒドのホルミル基の反応性の速度論的考察

（新潟大工）　岡田　實，今泉　洋，○内田和仁

1．トリチウム(T)で標識された化合物中のT原子は，水素原子(H)を含む化合物中のHと置き替わる性質があり，この性質を調べることはTの取扱上重要である。以前の研究において，筆者らは「COOH基やOH基を含む未標識の有機化合物」と「Tで標識された化合物」とを「固相・液相」間（又は，「固相・気相」間）において水素同位体交換反応を行わせ，COOH基とOH基の反応性について速度論的に考察してきた[1),2)]。本研究では，これら一連の研究の続きとして，CHO基の反応性を追究することを目的とした。

2．**①T標識PVAの調製。** PVA（重合度2000）を粉砕し，粒径を一定にしたものの一定量（228.8 mg）を反応器に入れる。反応器内の圧を10^{-3} Torrまで減圧した後，HTO含有水（5.9×10^{5} Bq g^{-1}）の一定量（7.2 mg）を寒剤を用いて反応器に導く。次に，反応器を密封し，70℃に温度設定された恒温槽に入れ，96 h反応させる。尚，このHTO含有水蒸気とPVAとの反応は96 hで十分平衡に達する。この操作により，PVAはOH基のHをTで置き替えられる。**②ベンズアルデヒドとT標識PVAとの間の水素同位体交換反応。** ①のT標識PVAを17.6 mgずつ別々のバイアルビンに分取し，PVAを溶かさない液体であるベンズアルデヒドを2.00 mlずつこれらのバイアルビンに加える。バイアルビンを密封した後，振とう器（50℃，60℃，70℃，80℃，90℃）に入れる。所定時間後，ベンズアルデヒドの放射能を測定する。

3．すべての温度において，反応後の**ベンズアルデヒドに放射能の増加**が観察された。これはベンズアルデヒドの中のCHO基のHがTと置き替わったためと考えられる。「90℃で反応させたベンズアルデヒドの比放射能の経時変化」と「これをMcKayプロット[3)]にしたもの」とを図1に示す。ここで，縦軸の$-\log_{10}[1-(x/x_\infty)]$の中の$x$はある時刻における試料の比放射能であり，$x_\infty$は反応が平衡に達した時の試料の比放射能（計算値）である。図1を見ると，McKayプロットは**傾きが互いに異なる二つの直線**によって形成されていることが分かる。前半の傾きの大きい部分は固体試料粒子表面での反応に相当し，後半の傾きの小さい部分は固体試料粒子内部での拡散による反応に相当するものと思われる。（同様のことがT標識PVAとイソアミルアルコールとの「固相・液相」間の反応にも見られている[2)]。）

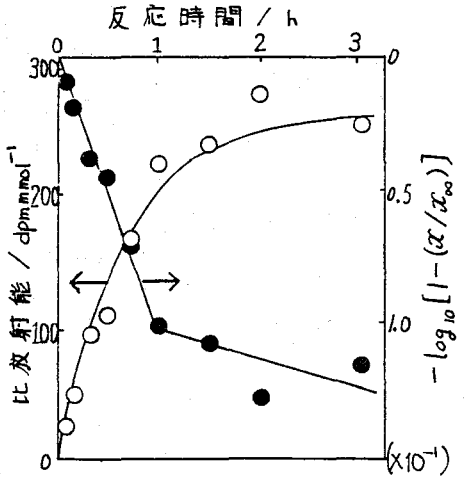


図1　C_6H_5CHOとPVA(T)との間の水素同位体交換反応におけるC_6H_5CHOの比放射能とMcKayプロット（反応温度90℃）

次に，図2のような**A″ McKayプロット**[1)]を作り，

おかだみのる，いまいずみひろし，うちだかずひと

表面での反応の反応速度定数を求めた。ここで，$A''(F)$は表面での反応の進行時の試料の比放射能であり，$A''_{\infty}(F)$は表面での反応が平衡に達した時の試料の比放射能である。
A'' McKay プロットとは表面での反応に注目してMcKay プロットを作り直したものであり，このグラフの傾きは表面での反応の反応速度定数に等しい。表1を見ると，ベンズアルデヒドの反応速度定数は温度により大きく左右され，温度が高くなるに従って大きくなることが分かる。これをメタノールや酢酸の反応速度定数と比較すると非常に小さい。このことは**CHO基はOH基やCOOH基に比べ非常に反応し難い**ことを示す。

図3から求めたこの反応の活性化エネルギー（ΔE_a）を表1に示す。表1を見ると，ベンズアルデヒドのΔE_aはメタノールのものより小さいが，酢酸のものとほぼ同じである。すなわち，**CHO基の反応速度定数の温度依存性はOH基より小さく，COOH基とほぼ同じである。**

以前の研究[1,2]では「固相・液相」間や「固相・気相」間の反応においてC原子に直接結合しているHは反応しないとされてきたが，本研究によりCHO基のHが反応することが確かめられた。すなわち，この一連の研究の実験条件において，反応しないHはCH3基のHとCH2基のHとCH基のHとであることが分かった。

尚，本実験中にCHO基は酸化されてCOOH基に変化していないことを^{1}H-NMRを用いて確認した。

表1 C_6H_5CHOの表面での反応の反応速度定数と活性化エネルギー

反応温度／℃	50	60	70	80	90
反応速度定数／h^{-1}	0.117	0.145	0.215	0.305	0.441
活性化エネルギー／$kJ\,mol^{-1}$	33				

参考データ

試料	70℃での反応速度定数／h^{-1}	活性化エネルギー／$kJ\,mol^{-1}$
メタノール	84	88
酢酸	11	35

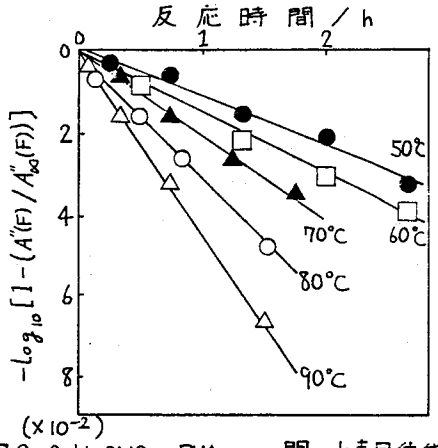


図2 C_6H_5CHOとPVA(T)との間の水素同位体交換反応における A'' McKay プロット

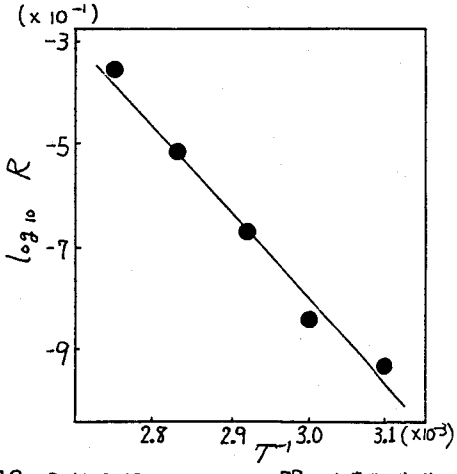


図3 C_6H_5CHOとPVA(T)との間の水素同位体交換反応に対するArrhenius プロット
R：反応速度定数／h^{-1}
T：反応温度／K

参考文献

1) M.Okada, H.Imaizumi, H.Satoh, K.Kobayashi, Radiochimica Acta, 38, 49-52 (1985)
2) M.Okada, H.Imaizumi, K.Kobayashi, H.Satoh, Radioisotopes, 35, 9-14 (1986)
3) McKay H.A.C.: Nature, 142, 997-998 (1938)

KINETIC CONSIDERATION ON THE REACTIVITY OF FORMYL IN BENZALDEHYDE

Faculty of Engineering, Niigata University, Minoru OKADA, Hiroshi IMAIZUMI, Kazuhito UCHIDA

2C05　ウラシルにおける放射線誘発水素同位体交換反応

（静岡大・理）　○長谷川圀彦，高木忍

1．緒　言

生体物質についての化学的挙動として，核酸塩基の一つであるウラシルの水素同位体交換反応については，熱的および触媒添加系などの報告がある。そこで，これらの知見を基に放射線照射を行なつた時のウラシルの環内における放射線誘発水素同位体交換反応について調べた。また，この交換反応において熱および触媒を加えた時得られた結果と比較し検討を行なつた。

2．実　験

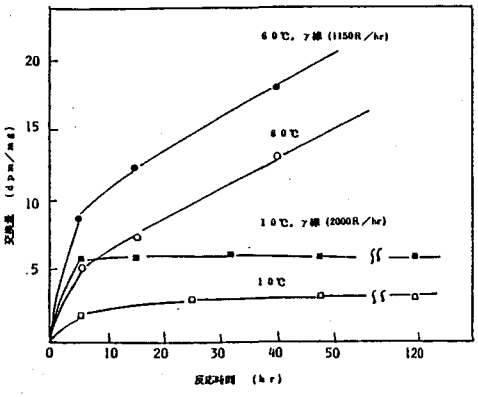
共栓付試験管に１Ｍ水酸化ナトリウム溶液１．１ｍｌにウラシル１２０ｍｇを溶解し，０．３７ＭＢｑ／ｍｌのＨＴＯを２ｍｌ加えた後，次の三種類の実験：①温度（１０℃，３０℃，６０℃，８０℃）のそれぞれにおける効果，②触媒（Ｐｔ－ｂｌａｃｋ）１２０ｍｇを加えた時の効果，③放射線を照射（^{60}Ｃｏ γ線の線量率，２．０　×　10^{15}ｅＶ・ｍｉｎ$^{-1}$ｇ$^{-}$および１．２　×　10^{16}ｅＶ・ｍｉｎ$^{-1}$・ｇ$^{-1}$）した時の効果，実験①～③についてそれぞれ単独に行なっつた場合と，それぞれ組み合せた場合について水素同位体交換反応について調べた。

反応後，触媒を加えたときは吸引ろ過し，触媒と反応液を分離し，ろ液に１Ｍ硝酸１ｍｌを加え結晶を析出し，水またはエタノールで洗浄後風乾した（結晶Ｉ）。このような再結晶の操作を二回繰りかえして結晶をとりだした（結晶Ⅱ，結晶Ⅲ）。得られた結晶Ⅲからウラシル２０ｍｇを精秤した後濃アンモニア水０．５ｍｌを加えて溶解した。これに水０．５ｍｌを加えてシンチゾルＥＸ－Ｈ１２ｍｌを加え液体シンチレーションカウンター（Ｐａｃｋｃａｒｄ製　Ｍｏｄｅｌ　３３３０）で測定した。クエンチング補正曲線から比放射能を算出した。

3．結　果　と　考　察

３．１　温度の効果：１０℃，３０℃，６０℃および８０℃と変化させたときの水素交換量は温度が高くなるに従つて増加した。アレニウスプロットから活性化エネルギーを求めたところ約４６ＫＪｍｏｌｅ$^{-1}$であつた。

３．２　温度と放射線の効果：^{60}Ｃｏ　γ線の線量率を１．２×10^{15}ｅＶ・ｍｉｎ$^{-1}$・ｇ$^{-1}$（１０℃）および２．０×10^{16}ｅＶ・ｍｉｎ$^{-1}$・ｇ$^{-1}$（１０℃）のそれぞれの反応時間（ｈｒ）と交換量（ｄｐｍ／ｍｇ）のプロットがＦｉｇ．１



Ｆｉｇ．１

はせがわくにひこ，たかぎしのぶ

である。温度１０℃においては，未照射と照射したいずれの場合，約３時間程度で交換平衡に達していることがわかる。一方温度６０℃においては，２００時間以上で交換平衡に達した。これらの値からこの交換反応を擬一次反応とすると，

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{A_\infty}{A_\infty - A_t}$$

（A_∞，A_t はそれぞれ交換平衡および時間 t における交換量）

から反応速度定数 k を求めところ予想に反して温度１０℃の時のγ線の効果は照射しない時の約２．７倍であり，温度６０℃のそれらの割合は１．５倍であつた。

３．３　触媒と温度の効果：触媒（Ｐｔ－ｂｌａｃｋ）１２０ｍｇを溶液中に加え，温度６０℃，８０℃について行なったところ，触媒を添加しいときのそれよりもそれぞれの速度定数の割合が１．１～１．２倍大きかつた。このことは，Ｐｔ－ｂｌａｃｋ表面が温度により活性化する結果ウラシルのあるｓｉｔｅおよびトリチムとのファンデルワルース力による物理的吸着によつて中間体を形成すると考えられる。

３．４　温度，触媒および放射線の効果：Ｆｉｇ．２に温度６０℃，触媒１２０ｍｇ，γ線（線量率　１．２×１０^{15}ｅＶ・ｍｉｎ$^{-1}$ｇ$^{-1}$）である時の反応時間と交換量との関係を示す。放射線ににによって交換量の増加がみられるが，このことは触媒を添加したとき顕著な結果を示した。この事実は放射線にとつて生成した主にＨラジカルおよび水和電子（e^-_{aq}），$e^-_{aq} + H_2O \longrightarrow H\cdot + OH^-$，によつて触媒が活性化され中間体の生成し交換反応を促進するものと考えられる。

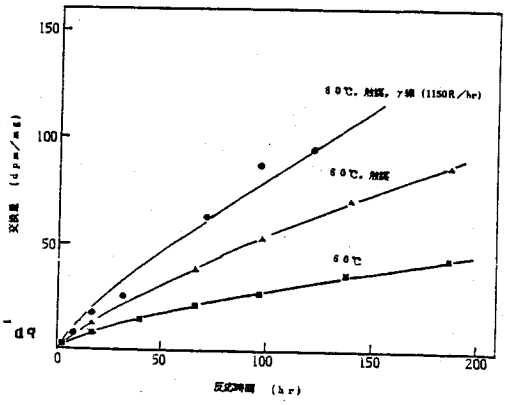


Fig. 2

ウラシルはケト型，エノール型の互変異性を示す。ウラシルの環内における水素同位体交換反応はいずれの型の場合にも５番ｓｉｔｅにおいて電子密度が高いことから水素－トリチウムの交換が起きると推定出来る。

また放射線照射したときのウラシルの構造の変化，中間体などがこの交換反応に関与するものと考えられるが明白でない。

RADIATION INDUCED HYDROGEN EXCHANGE REACTION IN URACIL

Radiochemistry Research Laboratory, Shizuoka University,
Kunihiko HASEGAWA, Shinobu TAKAGI

2C06　　t－ブチルアンモニウムイオンの水素同位体効果

（阪大・工）　○西沢嘉寿成、青柳美奈子

はじめに。　第一級アンモニウムイオンはジシクロヘキシル－１８－クラウン－６のクラウン環内の酸素原子と対称性よく水素結合し、錯体を形成し、有機溶媒に可溶化去れる。この場合、アンモニウムイオンのちっ素原子と結合した部分の水素原子、N-H_3の水素原子が１個のトリチウム原子に置きかわった時、対称性がくずれる。その結果として、錯体を作りにくくなる。すなわち、有機溶媒中のアンモニウムイオンは軽水素が濃縮しており、水溶液相のアンモニウムイオンはトリチウムが濃縮している。この化学交換反応を実際のトリチウム濃縮プロセスに応用すると、ほとんど大部分を占める軽水素を水溶液層から抜き出すというやや効率の悪い分離法になる。水－アンモニウムイオン－クラウン錯体という系を考えると、その中のトリチウム濃度（T／H_2O、T／-NH_3、T／-NH_3）は水＜アンモニウムイオン＞クラウン錯体になり、水中のトリチウムを引き抜くという本来の目的とは直接結びつかない。

水－アンモニア系ではアンモニアに、水素ガス－第一級アミン系ではアミンに、水－パイロール系ではパイロールに、水－インドール系ではインドールにトリチウムが濃縮されることが知られている。N－H結合の水素原子はトリチウムに置き変わった方が安定である。その意味でもｔ－ブチルアンモニウム塩の－NH_3はトリチウムを濃縮するであろう。アンモニウムイオンに濃縮したトリチウムは、二重温度交換法を適応すれば簡単に水相に濃縮出来るであろう。以上の観点から、水－硫酸ｔ－ブチルアンモニウム塩の同位体分離係数を正確に求めると同時に実際にトリチウム水の比放射能の増加と減少を計った。

実験。　ｔ－ブチルアミン水溶液と硫酸水溶液をアミン：硫酸のモル比２：１で混ぜ合わせ、常圧下９０℃に保ち乾燥させると硫酸ｔ－ブチルアンモニウム塩の結晶が得られる。この結晶は水を含んでいないことをイオンクロマトグラフで確認した。この結晶 3.66gを 10mlのトリチウム水（～7000DPM/ml)に溶した。これはほぼ０℃における飽和水溶液である。この水溶液を直ちに恒温水槽に入れ、一定温度下放置する。適当な反応時間後、蒸発用容器に移し、ドライアイス温度で固め、真空系につなぐ。このときの真空系の真空度は～0.07torrであった。系を再び反応温度に戻し、真空蒸留する。水はドライアイス・アルコールトラップで回収する。アンモニウム塩は蒸発容器に乾燥した状態で残る。回収した水を1.0g計り取り、液体シンチレーションカクテル（UnivergelⅡ）と混ぜ、シンチレーションカウンターで測定する。原液の比放射能と蒸留液の比放射能を比較して同位体分離係数が決定された。

にしざわかずしげ、あおやぎみなこ

結果と考察。　この方法による水素同位体分離は蒸留法を用いているとはいえ、本質的には化学交換法である。蒸留はアンモニウム塩／水分離のために用いられている。化学交換法と蒸留法を併用するならば、両者の分離係数を乗じたような高い分離係数を得られるが、それは今回の目的ではない。むしろ、二重温度交換法の適用に目的がある。そして、二重温度交換法のためには、蒸留法は負の効果を与える。水中のトリチウムをアンモニウム塩に濃縮する反応を式で表せば次のようになる。

$$HTO_{(liq)} + t\text{-}BuNH_3^{+}{}_{(solid)} = H_2O_{(liq)} + t\text{-}BuNH_2T^{+}{}_{(solid)} \quad (1)$$

この反応の同位体分離係数（α）は

$$\alpha = \left(\frac{[T]}{3[t\text{-}BuNH_3]}\right)_{(solid)} \Big/ \left(\frac{[T]}{2[H_2O]}\right)_{(liq)} \quad (2)$$

ここで、〔 T 〕はアンモニウムイオン、水それぞれの単位重量当たりの放射能を、〔 t-Bu-NH_3 〕、〔 H_2O 〕はそれぞれのモル数を示す。書き直すと

$$\alpha = \frac{2}{3}\cdot\frac{n}{m}\cdot\left(\frac{Ci}{C_\infty} - 1\right) \quad (3)$$

ここで m、nはアンモニウムイオン、水のモル数を C_i、C_∞は最初と平行に達した後の水の比放射能を示す。

Table 1に C_i、及び各温度で処理した後のC_∞の値、さらにT/H分離係数を示す。一般に低温ほど分離係数が大きいことが明らかである。この傾向は水－NH_4^+、水素ガス－メチルアミンなどと同じであるが、水－ピロール、水－インドールなどとは逆である。測定した温度範囲が異なるから直接対比は出来ないが、例えば水－インドール系のT/H分離係数：$\alpha = 1.24$（70℃）よりも大きい値を示している。

Table 1

Temp.(°C)	C_∞ (DPM/g)	α
0	6087	2.27
20	6177	2.06
40	6133	2.16
60	6388	1.16
80	6566	1.20

Ci = 7206 (DPM/g)

この分離系の工学的応用を目的として、あるいは、Table 1に示したαの値の精度確認のため、20℃及び80℃における二重温度交換法を試みた。

$\alpha_{20} = 2.06$と$\alpha_{80} = 1.20$から期待される比放射能の比、（C_{hot}／C_{cold}）の値は1.19である。

一方実際に測定した値はC_{hot}／C_{cold}＝7087／6082＝1.17でありよい一致をみたと考える。またこのことは、二重温度交換法１回の処理により、トリチウム水濃度が約17%濃縮されたことに相当し、かなり能率のよいトリチウム濃縮法と云えるであろう。

Hydrogen Isotope Effect of t-butylammonium Ion.

Faculty of Engineering, Osaka University, Kazushige NISHIZAWA, Minako AOYAGI.

2C07　^{143,144}Pm の製造とその溶液化学への応用

（東北大・金研，三菱重工*　，関電工**）　○佐藤伊佐務，
三頭聡明，野村　晃，鈴木　進，* 富山寿治，**森井紀雄

緒言

我々は一連のIII 価アクチノイドの性質、主に塩化物，臭化物錯体の生成定数等について研究してきた。近年は不安定なNp(III) について調べている。アクチノイドIII 価の化学的挙動を検討する時に、ランタノイドIII 価のそれを併せて検討する事は重要である。ランタノイドではPmの研究が最も遅れており、またPm(III) は Np(III)と同じｆ電子数を有するのでその研究は重要である。Pmの同位体として市販されている ^{147}Pmはほとんどγ線を放出せず、トレーサとして使用しにくい。そこでγ線放出体のPm同位体 ^{144}Pm,^{143}Pm を^{141}Pr(α，n) ^{144}Pm, ^{141}Pr(α，２n) ^{143}Pm 反応で作ることとした。また加速器を用いた核反応による超ウラン元素のトレーサ製造等についても応用できる様に、ターゲット，ターゲットホルダを作製した。

実験ではまずthick target yeildを求めた。次に反跳核種が捕獲分離できる様に、薄いターゲットとキャッチャーホイルをスタックに組んで実験を行った。これは短寿命のランタノイド，超ウラン核種のトレーサ利用にあたって、化学分離を容易にするための予備的検討である。スタックの照射では励起関数も測定した。得られた^{143}Pm をトレーサとして溶媒抽出法により、塩化物錯体の生成定数を求めた。

実験

加速器は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターのA.V.F.サイクロトロンを用いた。まず最初にthick target yieldを求めるため、厚さ1.2mm(814mg/cm^2)のPmメタルターゲットに40MeV α粒子を平均電流1.24μA で11時間照射した。^{143}Pm および ^{144}Pm の生成量は、742keVおよび696keV,618keV のγ線強度より求めた。スタックに組んだ照射実験において、ターゲットは蒸着およびイソプロパノール溶液からの電着の２つの方法で作製した。

溶媒抽出法によりPmの塩化物錯体生成定数を求める実験において、最初にthick target yield を求めた実験で用いたターゲットは、溶解後Prを分離せずそのまま使用した。有機相としてHDEHP-オクタン溶液を用い、イオン強度３の過塩素酸－塩酸溶液から抽出を行い水相中の塩化物イオン濃度の変化によるPmの分配比の変化から、塩化物錯体生成定数を求めた。スタックターゲットに用いたAlのキャッチャーホイルからは、Pmを無担体で分離しこれを用いて同様の実験を行い比較検討した。分離にはFe(III) をPm(III) の担体として加え、AlをNaOHで溶解し、沈殿分離したPmとFeは陰イオン交換樹脂－塩酸系で分離した。

さとういさむ・みつがしらとしあき・のむらあきら・すずきすすむ・とみやまひさはる・もりいのりお

結果と考察

thick target yieldを求めた結果を表1に示す。計算値は文献1より算出したものであるが、実験値はこれとよく一致している。また特に^{143}Pm はトレーサとして使用するのに充分な生成量であった。

図1には^{141}Pr(α, n) ^{144}Pm および ^{141}Pr(α, 2n) ^{143}Pm 反応の励起関数を示した。○は(α, 2n)反応, △および□は(α, n)反応である。図から明らかなように、前者は後者より約一桁断面積が大きい。実線で示した値は文献1の計算値であり、実験値はこの値とよく一致している。

溶媒抽出実験において、無担体の^{143}Pm をトレーサとして使用したときのPmの分配比と、Prと分離せずにそのまま使用したと場合のそれでは、前者の方がかなり大きくなった。これは後者の場合、PrもPmと同時に抽出され、抽出剤の有効濃度が減少したためである。従って、抽出前後の水相のPrの量をEDTA滴定で求めてPrの抽出挙動を調べ、抽出剤の有効濃度を算出し、Pmの分配比を補正した。こうして得られたPmの分配比および塩化物錯体生成定数は、無担体Pmをトレーサとして使用した場合のそれらに近い値が得られる。

表1. Thick target yield

Nuclide	Total yield (μCi)	μCi/μA·hr	
		Experimental	Calculated[1]
^{143}Pm	60	4.4	4.4
^{144}Pm	5.6	0.41	0.28

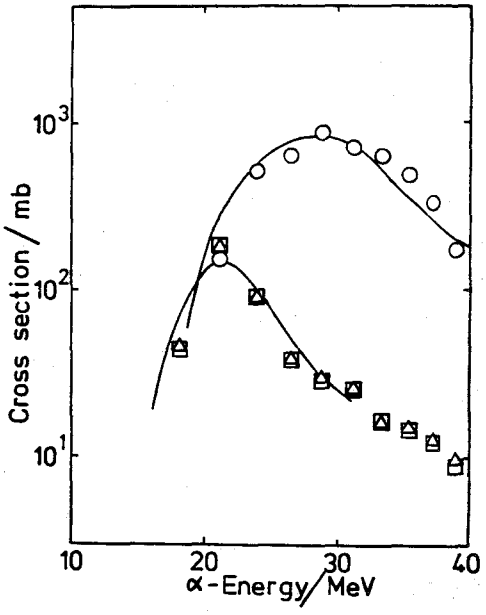


図1. ^{141}Pr(α,n) ^{144}Pm および ^{141}Pr(α,2n) ^{143}Pmの励起関数
○:742keV(α,2n), △:696keV(α,n)
□:618keV(α,n)

文献

1). Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series, Group I, Vol. 5(Springer, DEU).

PRODUCTION OF ^{143,144}PM AND THEIR APPLICATION TO THE SOLOTION CHEMISTRY

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University,
Isamu SATOH, Toshiaki MITSUGASHIRA, Akira NOMURA, Shin SUZUKI
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Hisaharu TOMIYAMA
Kandenko Co. Ltd., Norio MORII

2C08　^{99}Tc－チオ尿素錯体を用いた^{99}Tc－β-ジケトン錯体合成の試み

（東北大・理）　○橋本和幸、大森　巍，吉原賢二

【緒言】

テクネチウム化学は、核医学の分野の発展と共に著しく発展しており、最近では、基本的な化学的性質を明らかにする研究が行われている。一方、その化学的性質から、錯塩化学の分野でも興味が持たれている。こうしたことから、テクネチウム錯体の系統的研究が1970年代後半から始められた。特に、1980年代に入って^{99}Tc（V），^{99}Tc（IV）および^{99}Tc（III）錯体の合成法が開発され、多くの新錯体が合成・同定された。トリス（アセチルアセトナト）テクネチウム（III)に関して、$^{99}TcO_4^-$から直接合成する方法をAbramsら[1]が、還元剤として$Na_2S_2O_4$を用いることで確立した。当研究室でも、この方法を用いて、アセチルアセトン（Hacac）以外にベンゾイルアセトン（Hbzac）、2－テノイルトリフルオロアセトン（Htta）について合成を行い、トリス型錯体の合成・単離に成功した[2]。しかしながら、$^{99}Tc(bzac)_3$および$^{99}Tc(tta)_3$に関しては、収率が低いことが問題となった。そこで本研究では、これに代わる合成法として、^{99}Tc（III)－チオ尿素錯体を出発物質として、^{99}Tc（III）－β-ジケトン錯体［$^{99}Tc(\beta\text{-dik})_3$］を合成することを試みた。

【実験】

［$^{99}Tc(tu)_5Cl$］Cl_2（tu＝チオ尿素）の合成：0.5Mチオ尿素／1M塩酸溶液に、$^{99}TcO_4^-$溶液を徐々に、沈澱が生成しないように滴下し、約30分間放置する。この溶液に、2Mチオ尿素／濃塩酸溶液を加え、一晩放置し、析出した沈澱を集めた。その後、沈澱を濃塩酸で洗浄し、減圧乾燥させて試料とした。同定は、元素分析法で行った（計算値；C，10.25；H，3.44；N，23.90；Tc，16.90：実測値；C，10.23；H．3.38；N．23.34；Tc，17.08）。なお、Tcの分析値は、液体シンチレーションカウンターにより放射能を測定して求めた。

^{99}Tc－β-ジケトン錯体の合成：(1)還流法：［$^{99}Tc(tu)_5Cl$］Cl_2にβ-ジケトン（Hacac，Hbzac，Htta），メタノールを加え、還流法により合成した。生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー［溶離液：ベンゼン（－ジエチルエーテル），クロロホルム，エタノール］により分離した。(2)抽出法：0.5Mチオ尿素／1M塩酸溶液に、$^{99}TcO_4^-$溶液を加えて十分反応させた系に、0.5M β-ジケトン／ベンゼン溶液を加え、マグネチックスターラーで攪拌した。この時、水相のpHを1M酢酸ナトリウム水溶液で変化させて抽出を行った。

^{99}Tcの放射能測定：液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

はしもとかずゆき，おおもりたかし，よしはらけんじ

【結果および考察】

出発物質として［$^{99}Tc(tu)_5Cl$］Cl_2 を用いた還流法による^{99}Tc－β-ジケトン錯体合成研究において、還流生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離した各成分の割合を表1に示した。なお、本カラム条件下では、$^{99}Tc(\beta\text{-dik})_3$は、溶離液としてベンゼン（－ジエチルエーテル）を用いることによって溶出することが確かめられている。ベンゼン（－ジエチルエーテル）溶出成分の割合は、Hacacの場合では、16%程度であるが、Hbzac, Httaの場合では、ほとんど見られず $^{99}Tc(bzac)_3$, $^{99}Tc(tta)_3$ の生成は認められなかった。Hacacの場合、ベンゼン（－ジエチルエーテル）溶出成分は、紫外・可視スペクトルより、$^{99}Tc(acac)_3$であることが確かめられた。しかしながら、その収率は、$^{99}TcO_4^-$からの直接合成法による収率の約半分程度であった。これらの結果については、還流を窒素気流中で行った場合でも大きな変化は見られなかった。

抽出法においては、Hacacを用いた場合で水相のｐＨを1.0から4.5に変化させると、高収率（90数%）で有機相にテクネチウムを導けることが認められた。なお、有機相へ抽出された化学形については、現在検討中である。

表1　［$^{99}Tc(tu)_5Cl$］Cl_2 を用いた還流法によるカラム溶出成分の割合／%

β-ジケトン	ベンゼン（－ジエチルエーテル）	クロロホルム	エタノール	その他（カラム内）
Hacac	16 ± 3	———	66 ± 2	18 ± 1
Hbzac	0.3	2 ± 1	52 ± 3	46 ± 4
Htta	———	———	22 ± 5	78 ± 5

［文献］

1) M. J. Abrams, et. al., Inorg. Chim. Acta, 77, L235(1983).

2) K. Hashimoto, et. al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 103, 19(1986).

SYNTHESES OF ^{99}Tc-β-DIKETONATES FROM THE ^{99}Tc-THIOUREA COMPLEX

Faculty of Science, Tohoku University,

Kazuyuki HASHIMOTO・Takashi OMORI・Kenji YOSHIHARA

2C09　クロロビス（β－ジケトナト）オキソテクネチウム（V）錯体の塩基加水分解機構

（東北大理）山田容子、○大森　巍、吉原賢二

「緒言」

テクネチウムの錯体化学は、1980年代に入ってから急速に発展した分野である。これまでに多くのテクネチウム(III)、(IV)および(V)錯体が合成されるとともに、合成方法も確立されてきた。特にテクネチウム（V）錯体については、過テクネチウム酸を還元して得られるジクロロジオキソテクネチウム（V）塩（$[TcO_2Cl_2]^-$）を出発物質として合成されている。またそれらの反応性に関しても、structural trans-effect（STE）の観点から考察されているが、系統的に研究はされていない。本研究では、これまで報告してきたジクロロビス（アセチルアセトナト）テクネチウム(IV)($TcCl_2(acac)_2$)およびクロロビス（８－キノリノラト）オキソテクネチウム(V)($TcOCl(ox)_2$）の塩基加水分解機構を基に、クロロビス（β－ジケトナト）オキソテクネチウム(V)($TcOCl(\beta\text{-dik})_2$）の塩基加水分解機構について検討を加えた。β－ジケトンとしては、アセチルアセトン(Hacac)、ベンゾイルアセトン(Hbzac)およびジベンゾイルメタン(Hdbm)を選んだ。

「実験」

$TcOCl(\beta\text{-dik})_2$ は $(Bu_4N)[TcO_2Cl_2]$ と目的のβ－ジケトンを還流して合成した。さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより幾何異性体を分離精製した。単離同定した錯体は、cis-およびtrans-$TcOCl(acac)_2$、cis-$TcOCl(bzac)_2$ およびcis-$TcOCl(dbm)_2$である。錯体の塩基加水分解速度は、溶媒抽出法によって求めた。所定濃度のテクネチウム錯体を溶かしたクロロホルム溶液に、所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液（イオン強度1.0）を加え、25℃でマグネティックスターラで撹拌し、一定時間毎に両相の放射能を測定してテクネチウム濃度の時間変化を求めた。なおテクネチウムの放射能測定は液体シンチレーションカウンタを用いて行った。

「結果および考察」

有機相のテクネチウム濃度の減少は、用いたいずれの錯体について

$$\ln\{[TcOCl(\beta\text{-dik})_2]_t/[TcOCl(\beta\text{-dik})_2]_0\} = -k_{app}t \qquad (1)$$

で表わされる。添字 0 および t は、それぞれ時間 0 および t を意味する。また有機相中の吸収スペクトルに変化が認められなかったことから、有機相中において異性化などの

やまだ　やすこ、おおもり　たかし、よしはら　けんじ

反応はないと考えられる。

見かけの反応速度定数 k_{app} の水酸化物イオン濃度依存性から $TcOCl(\beta\text{-dik})_2$ 錯体の塩基加水分解反応速度 R は

$$R = k_1[OH^-][TcOCl(\beta\text{-dik})_2] \quad (2)$$

と表わすことができる。しかし cis-$TcOCl(dbm)_2$ 錯体では，k_{app} を $[OH^-]$ に対してプロットすると直線関係を示さない。従って $TcCl_2(acac)_2$ および $TcOCl(ox)_2$ においてみられたように k_{app} は、

$$k_{app} = \left(k_1 + \frac{k_2k_4}{k_3[Cl^-] + k_4[OH^-]}\right)[OH^-] \quad (3)$$

となる。得られた速度定数を表１に示す。ここで用いた trans-$TcOCl(acac)_2$ 錯体は、ジエチルエーテルを含むクロロホルムで溶離したもので、再結晶によっても錯体からジエチルエーテルを除くことができなかったものであるが、同様にして得た cis-$TcOCl(acac)_2$ と分解反応速度定数を比較すると、 trans体の方が大きい値を示している。しかしこれまで見出されているようなＳＴＥは認められない。また水相に抽出されたテクネチウム錯体は、塩化物イオンを放出した後に、二座配位子が離れ、最終的に過テクネチウム酸イオンになる。従ってテクネチウム錯体は図１で示されるような塩基加水分解機構によって有機相から水相へ抽出される。

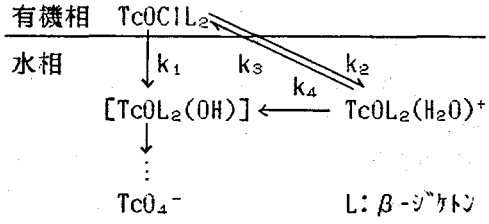


図１．塩基加水分解機構

表１　$TcOCl(\beta\text{-dik})_2$ 錯体の塩基加水分解反応速度定数（25℃）

錯　体	速度定数 $k_1/M^{-1}s^{-1}$	k_2/s^{-1}	$k_3/M^{-1}s^{-1}$	$k_4/M^{-1}s^{-1}$
cis-$TcOCl(acac)_2$	1.0×10^{-5}	—	—	—
cis-$TcOCl(bzac)_2$	1.3×10^{-5}	—	—	—
cis-$TcOCl(dbm)_2$	3.3×10^{-7}	4.7×10^{-7}	4.0×10^{-5}	2.1×10^{-4}
cis-$TcOCl(acac)_2$*	6.5×10^{-6}	—	—	—
trans-$TcOCl(acac)_2$*	1.0×10^{-5}	—	—	—

* 粗結晶を4%ｼﾞｴﾁﾙｴｰﾃﾙ-ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝを用いてｼﾘｶｹﾞﾙｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌｨｰにより溶離・精製

BASIC HYDROLYSIS MECHANISM OF CHLOROBIS(β-DIKETONATO)OXOTECHNETIUM(V) COMPLEXES

Faculty of Science, Tohoku University,　Yasuko YAMADA, Takashi OMORI and Kenji YOSHIHARA

2C10　　単体硫黄と二硫化炭素の硫黄同位体交換反応

（北里大　衛生）　○小川　幸次　　瀧　幸

1．緒言

チオカルボニル化合物（チオウラシル，チオアセトアミド等）の硫黄原子は単体硫黄と容易に同位体交換することが知られている．しかし二硫化炭素の硫黄原子は，封管中で^{35}S－単体硫黄と130℃，3時間反応させても単体硫黄との同位体交換はなく，またR. Cooleyらによっても同様な結果を報告している[1]．^{35}S－二硫化炭素の合成については種々の合成方法が報告されてきており，キサントゲン酸塩の硫黄原子をアルコール中で^{35}S－単体硫黄と同位体交換させた後，塩酸を加えることによりキサントゲン酸塩を分解させて^{35}S－二硫化炭素を得る方法などがある[2]　我々は二硫化炭素が硫黄と化学的に類似の性質をもつセレンの有機化合物であるセレノウラシルのセレン原子と反応し相当するチオウラシルを与えることを以前報告した[3]．^{35}S－二硫化炭素の合成において単体硫黄と容易に同位体交換するチオカルボニル化合物を微量添加し，この化合物を媒介に二硫化炭素を単体硫黄と同位体交換さえる方法は有効であると考え検討した．その結果，チオカルボニル化合物の添加は有効であったが，塩基性有機化合物であるアミン化合物の添加もまた有効であった．今回はこれらの結果を報告する．

2．実験

^{35}S－単体硫黄は日本アイソトープ協会よりトルエン溶液として購入したものを用いた．二硫化炭素，エタノール，トルエン，ピリジン等は常法により精製したものを用いた．単体硫黄（和光純薬　純度99.9999%）は市販品をそのまま使用した．

反応は封管中で行い，反応後開封し，真空装置を用いて注意深く蒸発成分を液体窒素で補集する．補集した溶液に1mlの二硫化炭素を加えた後，蒸留にて沸点45-48℃の留分（二硫化炭素の沸点 46.5℃）を回収し，その回収留分の一定量をシンチゾル500（和光純薬）に溶解させ液体シンチレーションカウンタにより放射能測定を行った，放射能測定にはPACKARD TRI-CARB300を使用した．

3．結果と考察

二硫化炭素と^{35}S－単体硫黄の同位体交換反応を種々の反応条件下で検討した結果を全放射能に対する標識された二硫化炭素の放射能の比を%にしてTable-1に示す．溶媒の違いによる影響を調べた結果二硫化炭素のみやトルエンでは^{35}S－二硫化炭素の生成が確認されなかったが，極性溶媒であるエタノールやピリジンでは同位体交換が認められた．特にピリジンの場合には76.1%の収率を示した．二硫化炭素及びトルエンの誘電率はそれぞれ2.61,2.37であるのに対しエタノールは24.3,ピリジンは33.1と非常に大きく.溶媒の誘電率の大きさに従って収率も増大している．

エタノール溶媒に微量のチオカルボニル化合物またはカルボニル化合物を添加した時の

おがわこうじ　たきこう

影響を調べた結果，いずれの場合にも収率を増加させるのに有効であった．これらの化合物はいずれもアミノ基や窒素原子をもっており塩基性有機化合物である．塩基性度の大きいアミン化合物（ピペリジン　pK2.79，ジエチルアミン　pK3.02　ピリジン　pK8.77）をこの反応に加えた結果，30℃，３時間の反応をさせた時ピペリジンで77.2%の収率があた．またピペリジンの場合溶媒をトルエンにしても26.1%の収率があった．このことはチオカルボニル化合物であるより塩基性有機物であることがこの反応に影響していると思われる．

以上のことより二硫化炭素が誘電率の大きい溶媒や塩基性化合物に配位するかまたは一部結合し単体硫黄と同位体交換するのに都合の良い中間体を形成し，この中間体が二硫化炭素と同位体交換しながら反応が次式のように進行するものと思われる．

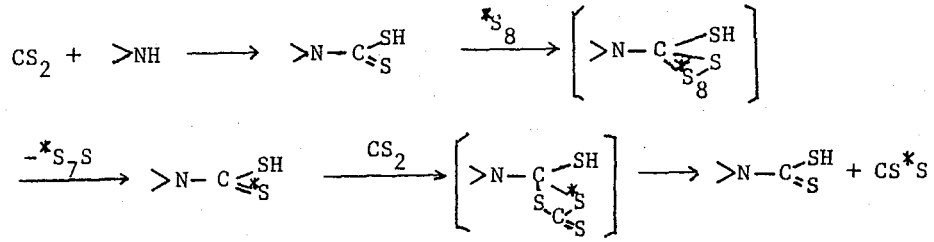


Table-1

solvent	additive (2.8X10^{-3} mol/1)	yield of $CS^{35}S$ (%)
(130°C)		
carbon disulfide	————	0
toluene	————	0
acetone	————	7.3
ethanol	————	11.2
pyridine	————	76.1
ethanol	urea	67.3
ethanol	thiourea	83.8
ethanol	acetamide	63.1
ethanol	thioacetamide	80.6
ethanol	uracil	49.6
ethanol	2-thiouracil	61.0
(30°C)		
ethanol	piperidine	77.2
toluene	piperidine	26.1
ethanol	diethylamine	77.1
ethanol	pyridine	11.0

CS_2; 0.83 mol/1, S; 0.25X10^{-3} mol/1, 3hr

1)R. A. Cooley, et al　J. Am. Chem. Soc. 61 2970 (1939).

2)J. Cifka, et al　J. Labelled Compds. 1 189-94 (1965).

3)小川　幸次，瀧　幸　　日本化学会第５２春季年会講演予講集　1282 (1986).

SULFUR EXCHANGE REACTION OF CARBON DISULFIDE WITH ELEMENTTAL SULFUR

School of Hygenic Sciences, Kitasato University,　Koji OGAWA and Ko TAKI

2C11　Redox Sub-and Super-Equivalence法による微量タリウムの同位体希釈分析

（静大理）○吉岡潤江・長谷川園彦・森下寿博

不足当量法による同位体希釈分析[1]（以下Subst-IDAと略す）は迅速簡便で，かつ精度の面からも非常に優れている為，めざましい発展をとげて来た。しかし，この方法は，反応生成物の一定量分離という厳しい条件が必要とされるため，このような条件から外れると，定量値に大きな誤差を生じた。しかしSub-and Super-Equivalence法[2]（SSE-IDA法）は，このような厳しい条件を必要としない。なぜなら，この方法は"等濃度点法"[2]という原理に基づいているからである。そこで，前回この方法を用いて，妨害元素〔As(III)〕共存下で，微量アンチモンの定量[3]を行った。その結果Subst-IDA法に比べ，定量可能な領域が広くなる事，又その理由を明らかにした。今回は，^{204}Tl（原研製）中に含まれる微量タリウムの定量を試み，上記のような厳しい条件から外れた場合でも，原研仕様書の分析値と良く一致した。その結果について考察した。さらに今回は，定量実研操作のミクロ化を試みたので，それについても報告する。

〔実験〕 試薬及び試料の調製　Carrier soln.；Tl(III)はTlCl$_3$より調製し，4 N HCl soln.として保存した。Tl(I)については A, B 2種のcarrier soln.を調製した。予備実験用のAでは，Tl(III) carrier soln.を0.5N HClO$_4$中でH$_2$SO$_3$還元し，過剰量のH$_2$SO$_3$を加熱分解した後，Tl(I) in〔H$^+$=0.7N, Cl$^-$=0.1N, ClO$_4^-$=0.6N〕とした。本実験用のBは，TlNO$_3$より調製しTl(I) in〔H$^+$=0.7N, ClO$_4^-$=0.5N, NO$_3^-$=0.2N〕とした。Tracer soln.；^{204}Tl(III) in〔H$^+$=0.7N, ClO$_4^-$=0.5N, NO$_3^-$=0.3N〕，^{204}Tl(I)は^{204}Tl(III) tracer soln.をTl(I) carrier soln.(A)と同様に調製し，^{204}Tl(I) in〔H$^+$=0.7N, ClO$_4^-$=0.5N, NO$_3^-$=0.3N〕とした。反応試薬；0.1N KBrO$_3$，分離試薬；20% TBP in C$_6$H$_6$．その他の試薬；HCl, HClO$_4$ 特級

SSE-IDA法の原理及び実験操作　文献(2)，(3)参照。異なる点は実験操作をミクロ化した事である。1) Tl(I)試料溶液0.1ml　2) 濃度の異なるcarrier溶液0.1ml　3) 各aliquotの酸濃度及び容積を等しくするための調整液0.2ml　4) 酸化剤としてのKBrO$_3$ 0.1ml，計0.5ml中で酸化還元反応を行った。又Tl(I)とTl(III)の分離試薬として，20% TBP in C$_6$H$_6$ 0.5mlを用いて抽出分離を行なった。実験操作ミクロ化のため，溶液の採取には精度±1%以上のマイクロピペッターを用いた。少量の溶液を均一に混ぜるため，そして器壁への溶液の付着による残存をなくすために，マイクロテストチューブ（1.5ml）用のミキサー及び遠心機を用いた。放射能測定はGMカウンターで行なった。

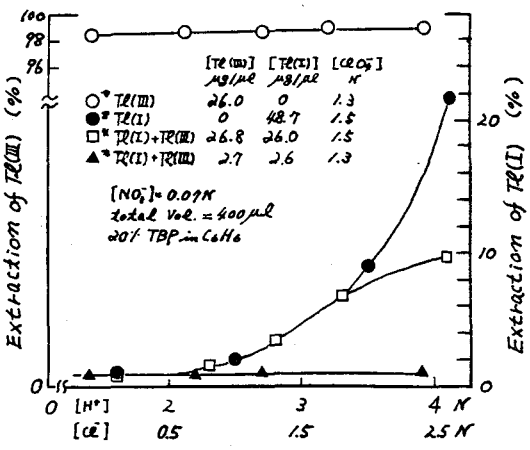


Fig1 The effects of [H$^+$], [Cl$^-$] on the extraction of Tl(I), Tl(III) in〔HCl-HClO$_4$〕System

よしおかひろえ・はせがわくにひこ・もりしたとしひろ

〔結果及び考察〕 予備実験 i) Tl(I)とTl(III)の抽出条件の検討；不足当量酸化されたTl(I)と未反応のTl(III)を定量的に分離するためにFig. 1のような実験を行った。その結果，本実験は $[H^+]=2.2N$ $[Cl^-]=1.0N$, $[ClO_4^-]=1.2N$ で抽出した。NO_3^- ($[NO_3^-]=0.05N$) の影響は見られなかった。抽出時間60秒。
ii) Tl(I)の酸化率の検討；$HClO_4$系(0.5~3N)ではTl(I)はほとんど酸化されず，[HCl-$HClO_4$]系(2-4N)にすると定量的に酸化された。([Tl(I)]=78 μg/ml)。酸化時間 数秒。本実験 i)試料溶液の調製；原研製 ^{204}Tl (88 mCi/g·Tl, 4.1 mCi/ml, $Tl(NO_3)_3$ in 3.7N HNO_3) を精取，Tl(I) Carrier Soln. (A) と同様な方法で調製，^{204}Tl(I)(+Tl(I)) 10.7 μg/ml, 9.5 μg/ml in [H^+=N, ClO_4^-=0.5N, NO_3^-=0.2N] の2種類を作った。これらに既知量Tl(I)を添加したものを試料溶液とした。Table 1は(*1.07+1)μg，Table 3は*0.5=x，1.5x，2x，(x+1)，(1.5x+1)，(2x+1)μgを理論値とした。ii) Redox SSE-IDAとRedox Subst-IDAの比較；不足量の $KBrO_3$ (1.64×10^{-2} μeq) により，酸化され，抽出分離されたTl(III)の放射能をTable 1に示す。このデータを用いて，SSE-及びSubst-IDA法に従い，グラフ法によって求めた分析値をTable 2に示す。前者は後者に比べ誤差2%以下で理論値と一致した。これはSSE-IDA法が"等濃度法"の原理に基づいている為と思われる。iii) 市販(原研製) ^{204}Tl中に含まれる微量タリウムの定量；Table 3に示されるように，誤差3%以内で(Sample No 1を除く)原研仕様書による計算値と良く一致した。iv) 最後に，このようなミクロ量容量でも，精度よく定量出来，このような実験操作のミクロ化は，RI廃液処理にも大きく貢献出来るものと期待される。

Table 1 Radioactivities of the Tl(III) isolated from each aliquot

Amount of Tl(I)		Activity of separated Tl(III)	
1st series	2nd series	1st series	2nd series
x+iy (μg)	kx (μg)	a_{x+iy} (cpm)	a_{kx} (cpm)
x = 2.07		a_x = 3165	
x + y = 3.07		a_{x+y} = 2249	
x + 2y = 4.07	2x = 4.14	a_{x+2y} = 1713	a_{2x} = 3365
x + 3y = 5.07		a_{x+3y} = 1394	
x + 4y = 6.07	3x = 6.21	a_{x+4y} = 1216	a_{3x} = 3538
x + 5y = 7.07		a_{x+5y} = 1028	
x + 6y = 8.07		a_{x+6y} = 906	

Table 2 Comparison of the values Determined by the two method

Methods	SSE - IDA		Subst - IDA		
*Data	{iy, a_{kx}, a_{x+iy}}		{iy, a_x, a_{x+2y}, a_{x+3y}, a_{x+iy}, $a_{x+(2+i)y}$, $a_{x+(3+i)y}$}		
	k=2	k=3	k=1	x=x+2y	x=x+3y
Taken Tl(I) (μg)	2x = 4.14	3x = 6.21	x=2.07	x=4.07	x=5.07
Found (μg)	x=2.10	x=2.09	x=2.35	x=4.45	x=5.60
Error (%)	1.4	1.0	13.5	9.33	10.45
$KBrO_3$/Tl(I) (μeq/μeq)	0.40	0.27	0.81	0.41	0.33

*The same data in Table

Table 3 Determination of the trace amount of thallium in Commercial ^{204}Tl prepared in JAERI

Sample No	1	2	3	4	5	6
Taken (μg)	0.95	1.43	1.90	1.95	2.43	2.90
Found (μg)	1.02	1.45	1.95	1.91	2.41	2.96
Error (%)	7.36	1.40	2.63	2.05	0.82	2.07

文献 1) N. Suzuki, Proc. 2nd Conf. Radioisotopes (Japan) 1958, 15. 2) T. Klas., J. Tölgyessy and E.H. Kleh, Radiochem. Radioanal. Lett. 1974, 8, 83. 3) H. Yoshioka and T. Kambara, Talanta 1984, 31, 509

DETERMINATION OF THE TRACE AMOUNT OF THALLIUM BY REDOX SUB- AND SUPER-EQUIVALENCE METHOD OF ISOTOPE DILUTION ANALYSIS.

Faculty of Science, Shizuoka University, Hiroe YOSHIOKA, Kunihiko HASEGAWA, Toshihiro MORISHITA

2C12　同位体希釈分析法によるDNAの定量（その2）

（静岡大・理）吉岡潤江・○久田達也・吉永光一・長谷川圓彦

〔緒言〕前回、Sub- and Super- Equivalence法による同位体希釈分析（SSE-IDA法）の利点を実証する目的で、この方法を酵素反応によるDNAの定量に適用した。しかし、酵素反応の複雑性及びその他の理由等で、定量段階までに到らなかった。酵素反応理論では、酵素（E）に対し、基質であるDNA（S）が過剰量に存在するとき、生成物（P）は、DNAの量に依存することなく、常に一定量だけ生成されるはずである（Fig. 2）。この理論が成り立つためには、酵素反応はDNA濃度に対して0次反応でなければならない。0次反応の条件を見出すことができれば、SSE-IDA法によるDNAの定量は可能となる。今回は、DNAとしてプラスミドpUC18，DNA切断酵素としてHindⅢを用いて、反応次数の検討等を行った。その結果、定量可能な条件が見出されたので報告する。

〔実験〕i)試薬及び試料　DNA；pUC18（大腸菌JM105から調製した　）in TE soln.
濃度決定は吸光度（A_{260}）及びデンシトメトリー（宝酒造(株) pUC18をstandardとする）の2つの方法で行った。制限酵素；HindⅢ（宝酒造(株)）10U/μlをDilution Buffer（D.B.）で1U/μlに希釈し保存した。これを反応時にReaction Buffer（R.B.）で希釈して用いた。TE soln.（DNA保存用溶液）；（10mM Tris pH8.0，1mM EDTA）D.B.（酵素希釈溶液）；（10mMリン酸カリウム，200mM KCl，0.5mM EDTA，1mM DTT，0.01% ABS，50%グリセロール pH7.5）R.B.（酵素反応組成液）；（反応溶液中，10mM Tris·HCl pH7.5，7mM $MgCl_2$，60mM NaCl）TPE（ゲル電気泳動用Buffer）；（0.08M Tris-phosphate，0.002M EDTA）ゲル；（1.5%アガロース）ESB（酵素反応停止液）；（100mM EDTA，25% sucrose，0.2% BPB）。
ii)実験操作　DNAに対する酵素反応はR.B.中37℃で行った。一定時間反応後、ESBsoln.により反応を停止した。反応後の試料は、超ミニゲル電気泳動装置によりCCC形（covalently closed circular form）DNA，OC形（open circular form）DNA，L形（linear form）DNA（以下Lと略す）を分離する。

〔結果及び考察〕i) pUC18 DNAに対するHindⅢの力価の測定　HindⅢの酵素活性の目安を知るためFig.1のような実験を行った。その結果，37℃ 1hrでpUC18 1μgを100%近く切断するためには10U必要であることがわかった。このように多くの酵素を必要とするのは希釈により酵素活性が低下するためと思われる。ii) 0次反応の条件の検討　酵素反応によるDNA定量にSSE-IDA法を適用するには、異なる量のDNAに対してほぼ一定量のL形が生成することが必要である。こ

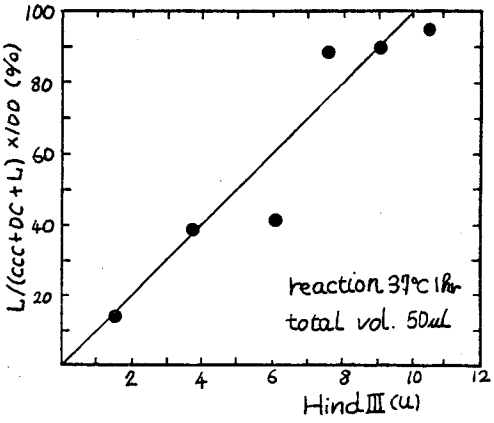


Fig.1 pUC18 DNA 1μgに対するHindⅢの力価

よしおかいろえ・○ひさだたつや・よしながこういち・はせがわくにひこ

のための条件はFig.2に示すように、酵素の活性中心が基質で飽和していることである。基質濃度一定のとき、酵素濃度を減らせば反応は0次になっていくが、酵素は希釈によって活性が失なわれ、HindⅢでは約10^{-3}u/μlで活性は完全に失われた。pUC18DNAに対するHindⅢの反応次数を知るために、反応時間とともに生成するL量を調べた結果をFig.3に示す。グラフが直線になれば0次である。(a)ではHindⅢ 0.2u/μlに対して、pUC18 0.06μg/μlは0次であるが、0.02μg/μlは0次ではないので、生成するL量が異なる。(b)ではHindⅢ 0.03u/μlに対して、pUC18 0.02μg/μl, 0.06μg/μl共に0次であるので、生成するLの量はほぼ等しい。したがって、(b)の方の条件が定量に適している。

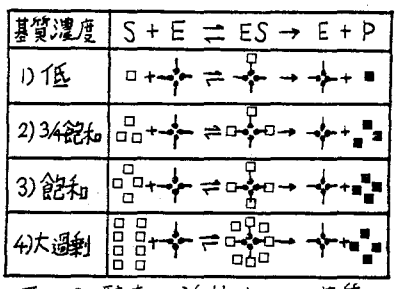
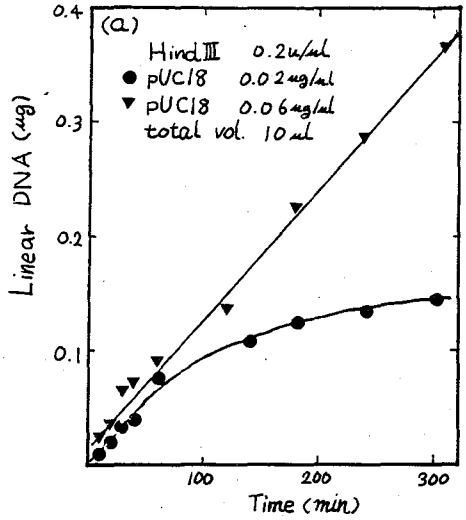


Fig. 2 酵素の活性中心と基質濃度との関係



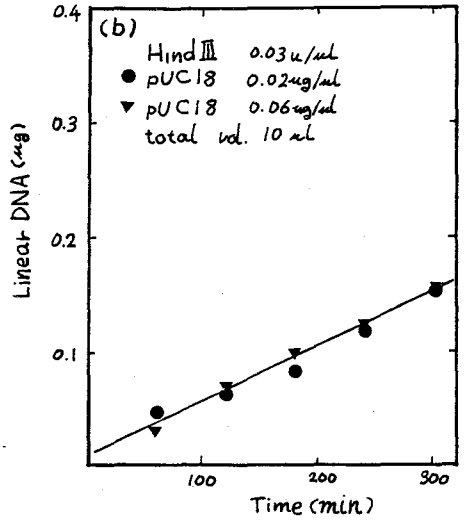


Fig.3 反応時間とL生成量との関係

iii) L生成量に対するpUC18 DNA濃度の影響　上記の0次反応より求めた条件下で、L生成量に対するDNA濃度の依存性を調べた。その結果をFig.4に示す。これより"当濃度点法"に基づくSSE-IDA法ならば、定量できる見通しが得られた。しかし、酵素反応生成物L量はまだわずかにDNA濃度に依存している。酵素濃度が低ければ低い程、生成されるL量は一定に近づくと思われる。そこでHindⅢ濃度をさらに低くし、失活しないHindⅢの濃度限界を検討している。

又、^{3}H-チミジンを取り込ませた^{3}H-DNAを調製中である。これを未知試料としてSSE-IDA法により^{3}H-DNA中のDNAを定量し、その結果を報告する予定である。

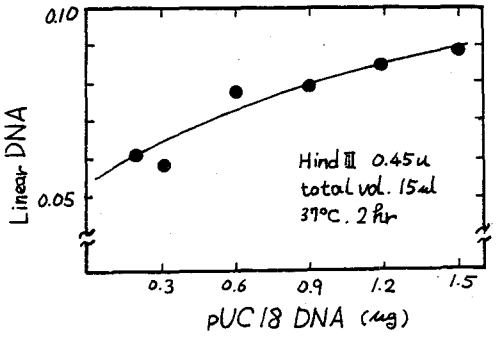


Fig.4. L生成量に対するDNA濃度の影響

DETERMINATION OF DNA BY ISOTOPE DILUTION ANALYSIS.

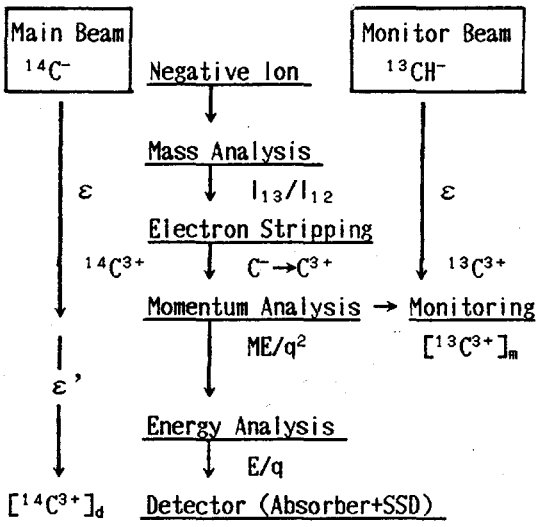
Faculty of Science, Shizuoka University, Hiroe YOSHIOKA, Tatsuya HISADA, Kouichi YOSHINAGA, Kunihiko HASEGAWA

2C13　タンデム加速器を用いる超微量放射性核種の検出（5）ー考古学試料への応用

（東大理・東大原子力センター[1]・日大文理[2]・東大核研[3]・都立大理[4]）
○吉田邦夫・小林紘一[1]・永井尚生[2]・今村峯雄[3]・吉川英樹[4]・沖崎昌平[2]・小林貴之[2]・八木進午[2]・本田雅健[2]・山下博

はじめに　東大原子力センター（ＲＣＮＳＴ）のタンデム型イオン加速装置は昨年春運転を再開し、これを利用した高エネルギー質量分析法では、従来の^{10}Ｂｅに加え、^{14}Ｃの測定を開始したことは、昨年の本当論会[1]で報告した。今回、システム・バックグラウンドの低減化、および評価を行い、いくつかの考古学試料について測定を行ったので報告をする。

測定系　Csスパッター負イオン源(HICONEX 834)を用いたback focus法により 得られる$^{14}C^-$, $^{13}CH^-$を、３ＭＶで加速する。$^{14}C^{3+}$をＳＳＤで計数すると同時に、モニター・ファラデーカップにより$^{13}C^{3+}$の測定を行う（モニター・ファラデーカップ法）。 試料中の$^{14}C/^{13}C$比は式（１）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。標準試料として炭化糖ＳＳＴ －１９７０（学習院大学木越教授提供；Modern Carbonの 1.51±0.01倍）を使用し、試料の年代は、標準試料の測定値との比により算出する。なお標準試料の測定における再現性は、２％以下である。



$$(^{14}C/^{13}C)_s=([^{14}C^{3+}]_d/[^{13}C^{3+}]_m)(1/\varepsilon')R_H$$
$$\text{where } R_H=[CH^-]/[C^-](=I_{13}/I_{12}\cdot[^{13}C]/[^{12}C]) \quad \text{--- 式（1）}$$

システム・バックグラウンド　系全体のバックラウンドを見積るために、Dead Carbonの測定を行った。市販のグラファイトコーンの^{14}C濃度はかなり高く、使用できなかった。試薬特級キシレンを、塵が混入しないように、空気中で不完全燃焼させ、無定形炭素（すす）を得た。得られたすすを、真空下約１０００℃でベーキングして試料とした。吸着したCO_2は殆どこの操作で除去され、希塩酸による洗浄効果は認められなかった。試料約１mgを銀粉(200mesh)と混合し、試料ホルダー中央部1.5mm にプレスし、マウントした。一時、銀粉の汚染が取り沙汰されたが、無定形炭素試料と同様にベーキングすることにより汚染は無視できることが判明した。これも銀粉が吸着したCO_2が原因と思われる。この様にして得られた検出限界は$^{14}C/^{12}C<3\cdot10^{-16}$で６７、０００年の年代に相当する。

よしだくにお・こばやしこういち・ながいひさお・いまむらみねお・よしかわひでき・おきさきしょうへい・こばやしたかゆき・やぎしんご・ほんだまさたけ・やましたひろし

通常のバックグラウンド・レベルは～10^{-15}で約55、000年の年代に相当する。dE／dX計測系による詳細な検討はまだ行っていないが、実際に^{14}Cを計数していると思われ、主にイオン源における汚染によるものと考えられる。試料コーン表面は、Cs層があるので、CO_2が存在すれば容易に吸着が起きてしまう。イオン源の真空度は、～10^{-6}Torrであるが、真空度悪化にともなうCO_2の吸着を防ぐためにコールド・トラップを設置した。実際的な測定条件では、約8万年が限界［1mg：6時間測定、イオン化効率＝2%・ε＝6%・I_{12}＝5μA・I_{12}/I_{13}＝2.5x10^{-2}：0.01cpm・誤差±50%（1半減期）］と思われるので改善の余地がある。真空ポンプオイルや各種試薬の影響を検討する予定である。

<u>CH^-ビームの安定化</u>　ビームモニター法では、精度を向上させるためにCH^-ビームを定量的に生成させることが必要である。試料コーンの表面にガスを吹き付ける方法を試みている。H_2ガスでは、CH^-の増加はみられず、ガス供給系からの汚染が深刻であった。現在NH_3ガスの吹き付けを検討している。

<u>考古学試料の測定</u>　実際の試料の場合には、試料自体に混入しているModern Carbon の除去が最大の問題になる。考古学試料の処理法を確立し、実試料の測定限界を検討するために、非常に古い試料の処理、測定を行った。試料は、1）ネアンデルタール人の遺跡と推定されている西アジア・シリアのドウアラ洞窟中から発掘された種子片（東大総合研究資料館赤澤助教授提供）2）明石・西八木海岸出土の木片（国立歴史民族学博物館春成助教授提供）を用いた。

［試料処理法］1）a．炭化種子片　①無処理・ベーキングのみ　②1N－HCl加熱処理　③1.2N－NaOHで着色しなくなるまで加熱処理し、1N－HCl処理

b．非炭化種子片、および2）木片　1.2N－NaOHで着色しなくなるまで加熱処理、1N－HCl洗浄、真空下蒸焼き。

炭化種子片とされていたものは、炭化が完全ではなく回収率が～35%であった。また非炭化種子片は、セルロース組織が破壊されているらしく、アルカリ処理後固形物は得られなかった。希塩酸処理のみの試料についても、蒸焼きによって炭素様の物質が得られなかった。

［測定結果］　現在、測定値の評価、検討を行っているが、50、000年前後の値が得られており、試料処理に関して致命的な汚染、問題はないように思われる。

［CO_2試料処理］CO_2ガス試料、炭酸塩試料の処理の為の真空系・還元装置の準備をしている。Mgによる還元は汚染が問題であり、Feの使用が望ましいものと思われる。

(1)吉田他　放射化学討論会（第29回）講演予稿集(1985) P.128

(2)K.YOSHIDA et al., (Abstract) 6th Int. Conf. on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, Cambridge : TERRA cognica, 6, 250 (1986)

ULTRASENSITIVE MEASUREMENTS OF RADIOACTIVE NUCLIDES BY TANDEM ACCELERATOR (5). -- APPLICATIONS TO ARCHAEOLOGICAL SAMPLES

Faculty of Science, Tokyo University, Kunio YOSHIDA, Hiroshi YAMASHITA
Research Center for Nuclear Science and Technology, Tokyo University, Koichi KOBAYASHI
College of Humanities and Sciences, Nihon University, Hisao NAGAI, Shohei OKISAKI, Takayuki KOBAYASHI, Shingo YAGI, Masatake HONDA
Institute for Nuclear Study, Tokyo University, Mineo IMAMURA
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Hideki YOSHIKAWA

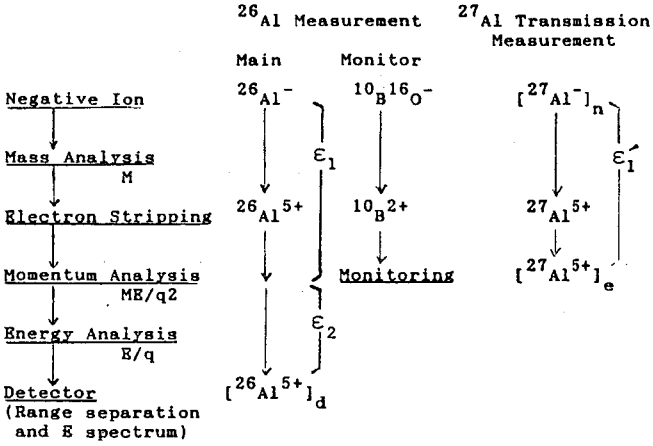
2C14　タンデム加速器を用いる超微量放射性核種の検出（6）—^{26}Alの測定

（日大文理[1]・東大核研[2]・東大理[3]・東大原子力セ[4]・都立大理[5]）
○永井尚生[1]、今村峯雄[2]、吉田邦夫[3]、小林紘一[4]、八木進午[1]、小林貴之[1]、
沖崎昌平[1]、吉川英樹[5]、柴田誠一[2]、本田雅健[1]、山下　博[3]

［序］　^{26}Al(β^+,EC; γ 1.809)は半減期 7.2×10^5 年の長半減期放射性核種であり、隕石等宇宙物質中に宇宙線生成核種として存在することが知られている。^{26}Alの検出には、従来非破壊γ線測定が用いられて来たが，近年加速器質量分析（AMS）が適用されるようになり、検出感度が大巾に増大した（10^3～10^{6}倍）。その結果測定時間の短縮、或は試料の使用量の減少といった利点の他、地球化学試料の測定も可能になった。我々は東京大学原子力総合センタータンデム加速器において、宇宙化学・地球化学・考古学試料中の^{10}Be・^{14}C についてAMSによる測定を行って来たが、^{26}AlについてもAMSを適用することを試みた。

［試料］　^{26}Al標準溶液を種々の濃度に希釈したものを調製し、水酸化物として沈澱させたのち、沈澱を真空中で加熱して酸化物とした。これらをそれぞれ重量比で1:1～1:5の割合で銀粉と混合し、内径1.5mm深さ1.5mmのホルダーに充塡し測定試料とした。

［測定］　測定装置、原理は既に報告した^{10}Be・^{14}C と同様であるが、同位体比の求め方が若干異なる。図1に示すように、^{26}Alと同時に^{10}B^{16}O$^-$ を加速し、^{10}B^{2+} をモニターして加速器の電圧安定化に利用し、同位体比は別に測定した^{27}Al$^-$ の加速器透過率を用いて計算する。加速器透過率(^{27}Al$^-$→^{27}Al^{5+})は加速電圧3.5 MVで0.5%程度であった。



$$(^{26}Al/^{27}Al)_s = ([^{26}Al^{5+}]_d/[^{27}Al^-]_n)\ (1/\varepsilon_1)\ (1/\varepsilon_2)$$

$$\varepsilon_1 \sim \varepsilon_1' = [^{27}Al^{5+}]_e/[^{27}Al^-]_n$$

図1

［エネルギースペクトル］　同位体比の異なった　4つの標準試料(^{26}Al/^{27}Al=10^{-9}～0) のエネルギースペクトルを図2に示す、^{10}Beや^{14}C の場合と異なり、同重体(^{26}Mg)及び同位体(^{27}Al)のピークは観察されない。主な妨害ピークは、^{16}O^{3+}(12.6 MeV) であるが、^{26}Alより低エネルギー側に現れるので、バックグラウンドの原因にならない。

ながい　ひさお、いまむら　みねお、よしだ　くにお、こばやし　こういち、やぎ　しんご、こばやし　たかゆき、おきざき　しょうへい、よしかわ　ひでき、しばた　せいいち、ほんだ　まさたけ、やました　ひろし

［感度及び精度］　同位体比10^{-9}～10^{-12}の標準試料についての測定結果を図３に示す。図から明らかなように、直線性は非常に良いと考えられる。統計誤差は、同位体比10^{-11}の試料で±10%であるが、加速器透過率の再現性が悪いので全体で±30%程度の誤差が見込まれる。バックグラウンドについては、Blank試料の4000秒測定で^{26}Alが検出されないことから5×10^{-13}以下であると見積られた。

［応用］　現在の検出感度は10^{-11}程度であるので、直ちに宇宙物質中の^{26}Alの測定が可能であるが、測定精度を向上させるために、^{10}Be等と同様にモニタービームの電流値を測定する、或は加速器透過効率を精度良く測定する必要がある。深海底堆積物、或はマンガンノジュールといった地球化学試料は、10^{-14}程度とされているので、これらの試料を測定する為には、現在の1000倍感度を向上させる必要がある。その為には高いイオン化効率及び高い加速電圧が要求されるが、東京大学のタンデム加速器では特に後者は困難であるので、地球化学への応用は難しいと思われる。

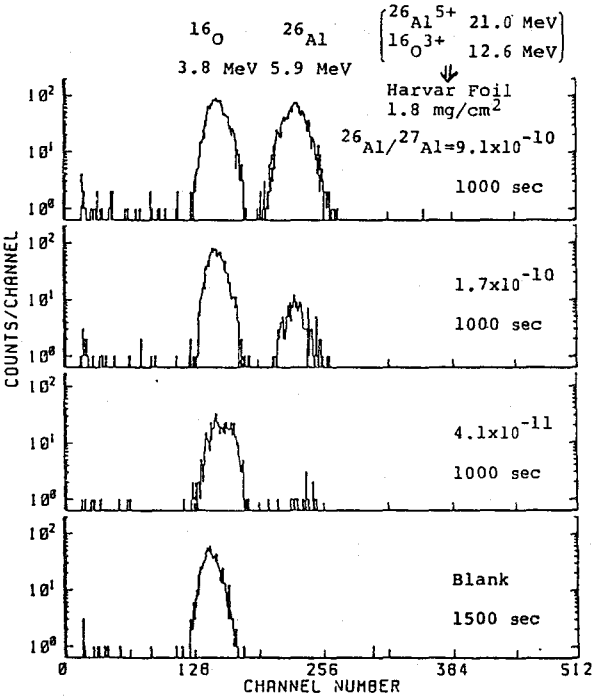


図２

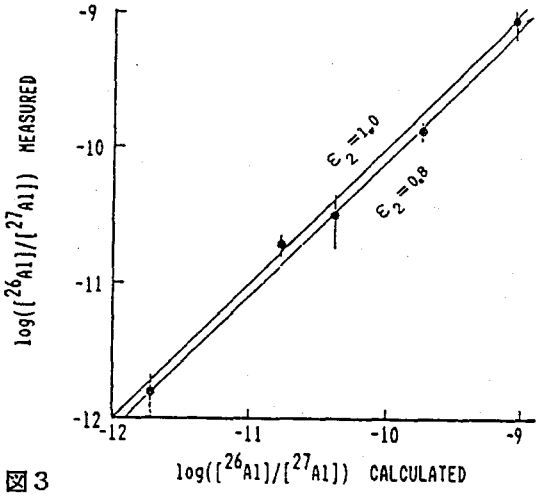


図３

ULTRA SENSITIVE MEASUREMENTS OF RADIOACTIVE NUCLIDES BY TANDEM ACCELERATOR (6)
- MEASUREMENT OF ^{26}Al

College of Humanities and Sciences, Nihon University, Hisao NAGAI, Shingo YAGI, Takayuki KOBAYASHI, Shohei OKIZAKI, Masatake HONDA
Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, Mineo IMAMURA, Seiichi SHIBATA
Faculty of Science, University of Tokyo, Kunio YOSHIDA, Hiroshi YAMASHITA
Research Center of Nuclear Science and Technology, University of Tokyo, Koichi KOBAYASHI
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Hideki YOSHIKAWA

2C15　鉄隕石中微量成分の分布。

（日大文理・丸文K・K＊）°本田　雅健、永井　尚生、＊島村　匡、
秋沢　繁、鴨川　忠生、小林　洋一。

鉄隕石にはいわゆる親鉄元素が含まれており、Ｉｒのように微量成分ながら地球外物質の標識となるものがある。一方此の群に属さない成分もしばしば検出されており、それらは本質的に鉄隕石と無関係の不純物として扱われる。ここでは後者の群の内　Ｓｃ ーーMn　間の、鉄に最も近接した領域の親石元素について検討を加えた。

鉄隕石が地球外物質である標識となるもう一つの例は宇宙線生成核種であるが、それらは鉄より低くて、近接したこの領域の核種であるので別の意味で両者を見分ける必要がある。これまでに知られている諸データに加えて　放射化分析法及び　ｇｌｏｗ放電型質量分析法（ＧＤＭＳ）の測定を行ったのでそれらを比較対照して検討した。なおＧＤＭＳのばあい　各元素に対する相対感度（ＲＳＦ、　relative sensitivity factor ）の補正をおこなった。

最近鉄隕石の非親鉄元素の存在は種種の目的から高感度に吟味されるようになってきており、環境汚染や実験室汚染を除去するにしたがい測定値は次第に低くなってきている。ウラン、鉛、銀　等が良い例である。一方小型の隕鉄は十億年にも及ぶ長い照射年代の歴史を反映し、ppb 又はそれ以上のレベルの生成物（安定核種）が蓄積されているので場合によっては検出された元素の主要同位体ですら殆ど宇宙線起源であることが期待される。第一表はこれまでに得られた測定値の低いものの例を示してあるが、尚検出感度や資料の調製方法に不充分な例が多々ある。　以下各元素について各論的に記載する。

Ｓｃ：　既に以前からＳｃ-45は殆ど宇宙線生成物　cosmogenic　であるとされて来たが、最も宇宙線の効果を受ていない場合について１０ppt を得ているので本来これ以下が隕鉄に含まれてきたものであろう。元素の太陽系存在度からみると鉄にたいして 300 万分の一に達する分離が行われて来たことになる。尚Ｓｃ の生成速度はＨe-4 のそれと比例的であり、その1/20（原子比）に相当する事実が指摘できる。

Ｔｉ：　検出感度がやや不充分であるが、Ｔｉ-48の大部分は不純物であるとみなせる。アルゴン雰囲気内で行ったＧＤＭＳの場合は２価の分子イオン（$FeAr)^{2+}$の妨害が高いのでTi-46 のみが検出対象になった。

Ｖ：　試料によっては　V-51 の大部分は　cosmogenic　とみなすことができる。放射化分析法によるときは　V-51(n、γ) V-52　($t_{1/2}$＝3.7 分）が利用されるがまだ検出感度が不充分である。

ほんだ　まさたけ、ながい　ひさお、　しまむら　ただし、あきざわ　しげる、
かもがわ　ただお、こばやし　よういち。

Ｃｒ：試料によって様々であるが、殆ど不純物とみなせることが多い。
Mn: 鉄の隣にありながら充分汚染を除けば cosmogenic の領域に近いことが期待される。放射化分析法によるときは Cd比が500 以上程度の条件が必要であった。
ＧＤＭＳでは５４と５６にはさまれるため特に高分解能が必要であるほか、２価分子イオン、$(Fe.Fe)^{2+}$ の妨害にたいして対策を施すことが必要である。

以上要するに、奇数番元素は いずれも不純物としての存在度が低く核反応生成物としての存在が認られる。ただしScをのぞいては試料によって不純物含量の高いものがある。これに対して偶数番元素では元来太陽系存在度が高いことを反映しているものとみなされる。

TABLE 1.

IMPURITY LEVELS IN IRONS:

ppb	NAA	GDMS*	MASS
Sc	0.011[Gibeon] 0.013[DRP78008]	---	---
Ti	---	45[Boxhole]	26[Grant] 44[Treysa]
V	8 ±8[DRP78007] 13 ±11[ALH78100]	11[Treysa] 15[Grant]	21[Grant] 28[Treysa]
Cr	---	530[Grant]	400[Grant]
Mn	80[Odessa] 85[C.D.]	60[Grant]	300[Grant]

Before subtraction for cosmogenic nuclides.
* corrected for RSF

TREYSA 及び Grant 中の宇宙線生成物は約 10 ppb V-51 とみなせるから
ＧＤＭＳのデータによれば Ｖの不純物としては２－５ppb にすぎない。

TRACE ELEMENTS IN IRON METEORITES.
(NIHON UNIV.COLL.OF HUMANITIES AND SCI. ;*MARUBUN CO.LTD.)
M.HONDA,H.NAGAI,*T.SHIMAMURA,S.AKIZAWA,T.KAMOGAWA AND
Y.KOBAYASHI.