講　演　発　表

第３日　10月24日(金)

第３日　10月24日(金)

メスバウアー効果	３Ａ０１～３Ａ１１
環境放射能	３Ｂ０１～３Ｂ１２
加速器とその応用	３Ｃ０１～３Ｃ１２

3A01　ハロゲノビス（ジチオカルバマト）アンチモン（III）錯体の^{121}Sbメスバウアースペクトル

（東邦大・理）　○大山隆一，高橋　正，竹田満洲雄

1　緒言　我々は、種々のアンチモン(III)化合物のメスバウアースペクトルを測定し，アンチモン原子周囲の配位構造とメスバウアーパラメータとの関係を明らかにしてきた。[1),2)]

その中で硫黄を配位原子とするジチオカルバマト錯体 $[Sb(S_2CA)_3]$ においてはいろいろなアミンで置換基Aをかえた結果、わずかな構造の変化がメスバウアースペクトルに敏感に反映されることを見い出した。[3)] さらに $[Sb(S_2CA)_3]$ を同じジチオカルバマトを配位子としたビスマス錯体、およびヒ素錯体で希釈していくと、アンチモン原子周囲の構造がわずかに変化し，そのわずかな構造の変化がメスバウアーパラメータに反映されることを示した。[4)]

今回は三個のジチオカルバマト配位子のうち、一つをハロゲン化物イオン Br^-, I^- で置換して得られるハロゲノビス（ジチオカルバマト）アンチモン(III)錯体は、五配位錯体の可能性があるので、これらの構造に興味を持ち、そのメスバウアースペクトルを測定した。

2　実験　試料の合成。$[Sb(S_2CA)_2X]$，{A＝ジエチルアミン（NEt_2），ジ-iso-ブチルアミン（NBu^i），ジベンジルアミン（NBz_2），ピロリジン（Pyrr），ピペリジン（Pip）}は、文献記載の方法（X＝Br では文献5，X＝I では文献6）で、{A＝ジメチルアミン（NMe_2）、ジ-n-プロピルアミン（NPr^n_2）、ジ-n-ブチルアミン（NBu^n_2）}では類似の方法で合成した。すなわち、いずれも $[Sb(S_2CA)_3]$ に Br_2、または I_2 を0.5当量加えることにより、合成した。得られた結晶は再結晶することにより精製した。但し、X＝IのA＝NBz_2は減圧乾燥し、結晶を析出させた。

^{121}Sb メスバウアースペクトルの測定。既報の方法で行った。[7)] すなわち、天然組成のアンチモンにして15 mg cm^{-2}となる量の試料約150 mg と線源（$Ca^{121m}SnO_3$）を20Kに冷却し、Austin Science製 S-600メスバウアースペクトロメータを用いて測定した。なお、今回からγ線の計測には新たに純ゲルマニウム半導体検出器を用い、より高い計数率を得ることができた。観測されたスペクトルは、トランスミッションインテグラル法により解析した。速度はInSb の吸収位置を速度0 mm s^{-1}として換算した。

3　結果および考察　図1に $[Sb(S_2CA)_2Br]$ の代表的なスペクトルを示した。スペクトルは上からδが減少する順に配列した。δの変化はそう大きくなく、原子核位置でのs電子密度にあまり変化がないことがわかり、置換基が、かわってもいずれも類似の構造を持つと推定される。

図2に $[Sb(S_2CA)_2I]$ の代表的なスペクトルを示した。このスペクトルもX＝Brと同様に、δが減少する順に配列した。δの変化はやはり、あまり大きくなくこれらが似たような構造を持つと推定される。

解析で得られたメスバウアーパラメータのうち、δと $e^2q_zQ_g$ を、既報[3)]のトリスジチオカルバマト錯体とともに、図3にプロットした。トリスジチオカルバマト錯体は●で、ハロ

おおやまりゅういち，たかはしまさし，たけだますお

ゲノビス（ジチオカルバマト錯体のうちX＝Brは△で、X＝Iは□で示した。

これらの錯体のうちX線構造解析がおこなわれているのはトリス（ジエチルジチオカルバマト）錯体である。この構造はジチオカルバマトが非対称配位し三本の短いSb−S結合し、三本の長いSb−S結合を持ち、長いSb−S結合側に孤立電子対が張り出した、いわゆるψ−単冠八面体型構造（$SbS_3^{short}S_3^{long}$E型）である。これらトリス錯体、ビス錯体ともに，δが−7.2〜−5.9 mms^{-1}に集中している。このことにより、原子核位置でのs電子密度にあまり違いがなく、錯体は類似構造を持つと推定される。すなわち、ハロゲノビス（ジチオカルバマト）アンチモン(III)錯体は、五配位錯体というよりは、BrまたはIがSb(III)原子に架橋配位した六配位構造と推定される。このような例は、すでに[Sb(S_2COEt)$_2$−Br]$^{8)}$について結晶構造が報告されている。すなわち、これにおいてBrは、Sb(III)原子を架橋し、−Br−−SbS$_4$−Br−SbS$_4$−Br−の一次元鎖をつくっており、Sb(III)原子周囲は歪んだψ−単冠八面体型構造（$SbS_3^{short}S_3^{long}$E型）であることが確認されている。

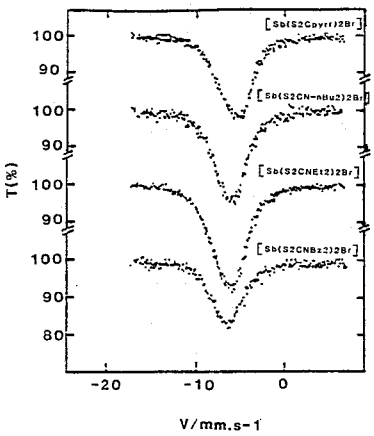


図1 代表的なX＝Brの^{121}SbXスバウアースペクトル

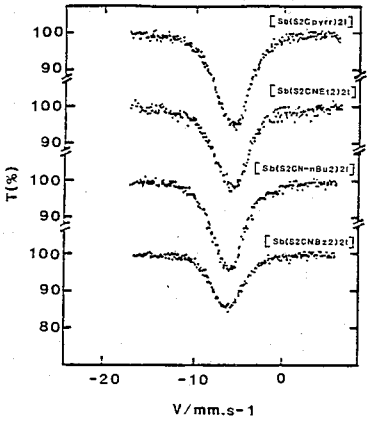


図2 代表的なX＝Iの^{121}SbXスバウアースペクトル

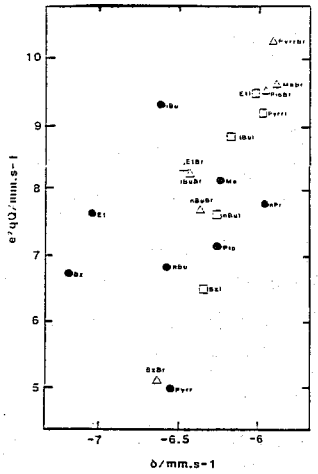


図3 δと$e^2q_zQ_g$のプロット

文献 1) Takeda, Takahashi, Ohyama and Nakai, Hyperfine Interactions, 28 (1986) 741.
2) 高橋，大山，竹田，第35回錯塩化学討論会（1985年，10月，広島）.
3) 大山，高橋，竹田，第22回理工学における同位元素研究発表会（1985年，7月，東京）.
4) 大山，高橋，竹田，第29回放射化学討論会（1985年，10月，船橋）.
5) G.E. Manoussakis, C.A. Tsipis and C. Hadjikostas, Can. J. Chem., 53 (1975) 1530.
6) C.A. Tsipis and G.E. Manoussakis, Inorg. Chim. Acta., 18 (1976) 35.
7) 竹田，Radioisotopes, 34 (1985) 628.
8) R.W. Gable, B.F. Hoskins, R.J. Steen, E.R.T. Tiekink and G. Winter, Inorg. Chim. Acta., 74 (1983) 15.

^{121}Sb MÖSSBAUER SPECTRA OF HALOGENOBIS(DITHIOCARBAMATO)ANTIMONY(III) COMPLEXES

Faculty of Science, Toho University, Ryuhichi OHYAMA, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA

3A02　有機アンチモン(V)化合物のメスバウアー分光及びNMRによる研究

(都立大・理, 都立大・教養*, 理研**, 東邦大・理***)
○矢永誠人, 遠藤和豊, 中原弘道, *生田茂, **三浦太一, ***竹田満洲雄

〈序〉

これまで種々の有機アンチモン化合物が合成され、その構造に関する研究が行われてきているが、同じようにメスバウアー核種を持つ鉄、スズ化合物に比べてその報告例は少なく、また化合物内の電子状態に関する報告も限られているようである。我々は、以前よりR_3SbX_2型の有機アンチモン(V)化合物内のアンチモンを中心とした電子状態について検討してきた。今回も、前回の報告に引き続き、新たな化合物について^{121}Sbメスバウアースペクトルの観測、また^1H-及び^{13}C-NMRの測定を行い、その電子状態について、以前の化合物と合わせて検討したので報告する。

また$(CH_3)_3SbX_2$ (X=F, Cl, Br, I)について、Hartree-Fock SCF 分子軌道(MO)計算を行い、アンチモン並びにメチル炭素及び水素の電子状態に関して、実験値との比較を行ったので合わせて報告する。

〈実験〉

本研究で用いた化合物R_3SbX_2 (R=Me, Ph, p-tolyl, o-tolyl; X=F, Cl, Br, I)は、既報の方法* 及び類似の方法により合成した。

^{121}Sb メスバウアースペクトルの観測では、$Ca^{121m}SnO_3$線源及び合成した試料(13～25 mg Sb/cm²)を20K に冷却し、pureGe半導体検出器により37.1 keVのγ線を検出した。得られたスペクトルは、transmission integral により解析した。

^1H-及び^{13}C-NMR の測定には、溶媒に$CDCl_3$ を用い、TMSを内部基準とした。

〈分子軌道計算〉

分子軌道(MO)計算には、Hartree-Fock法に基づくプログラムHONDO5//MONSTER-GAUSSを使用した。基底関数としてHujinaga 及びSTO-5G最小基底系を用い、理化学研究所に於いて、大型計算機FACOM M-380(富士通)により行った。

〈結果及び考察〉

1) 得られたメスバウアーパラメーターを表1に示した。前回報告したメチル化合物及びフェニル化合物と同様に、p-及びo-トリル化合物についても、電気陰性度の大きなハロゲンがアンチモンに結合しているものの方が、異性体シフトの絶対値は減少し、アンチモン核位置でのS電子密度の減少を示している。またe^2q_zQについても、ハロゲンの電気

表1　^{121}Sb Mössbauer Parameters for R_3SbX_2 Compounds

Compounds	IS (mm s^{-1})a)	e^2q_zQ (mm s^{-1})b)	Γ_{exp} (mm s^{-1})
$(CH_3)_3SbF_2$	-4.90 ± 0.03	-24.1 ± 0.3	2.53 ± 0.04
$(CH_3)_3SbCl_2$	-6.01 ± 0.04	-23.1 ± 0.3	2.49 ± 0.05
$(CH_3)_3SbBr_2$	-6.23 ± 0.02	-21.6 ± 0.1	2.29 ± 0.04
$(CH_3)_3SbI_2$	-6.44 ± 0.03	-18.3 ± 0.3	2.42 ± 0.01
$(C_6H_5)_3SbCl_2$	-6.00 ± 0.02	-21.1 ± 0.2	2.29 ± 0.04
$(C_6H_5)_3SbBr_2$	-6.22 ± 0.02	-19.4 ± 0.2	2.32 ± 0.01
$(C_6H_5)_3SbI_2$	-6.42 ± 0.03	-17.2 ± 0.3	2.26 ± 0.03
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbCl_2$	-5.84 ± 0.05	-20.9 ± 0.5	2.16 ± 0.07
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbBr_2$	-6.07 ± 0.03	-19.7 ± 0.3	2.27 ± 0.07
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbI_2$	-6.14 ± 0.07	-17.2 ± 0.7	2.68 ± 0.02
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbCl_2$	-6.20 ± 0.02	-21.0 ± 0.2	2.27 ± 0.04
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbBr_2$	-6.44 ± 0.02	-19.8 ± 0.2	2.31 ± 0.03
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbI_2$	-6.62 ± 0.04	-16.9 ± 0.4	2.55 ± 0.09

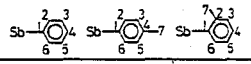
a) Relative to a $Ca^{121m}SnO_3$ source.
b) Q(7/2)/Q(5/2) = 1.34 was used as a fixed parameter

やながまこと, えんどうかずとよ, なかはうひろみち, いくたしげる, みうらたいち, たけだますお

陰性度の増加に伴い、核位置での電場勾配の増加を示している。このことは、$eq_z = C\{-2N_{pz}+(N_{px}+N_{py})\}>0$ $(eQ<0)$ と考えれば、z軸上で結合したハロゲンがより強くアンチモンのp_z電子を引くことを示していると思われる。このように、2つのメスバウアーパラメーターは、アンチモンのs及びp_z電子がハロゲンにより吸引されていることを示している。

2) NMRの測定結果を表2に示した。前回メチル化合物について、より電子吸引性のハロゲンがアンチモンに結合した場合の方が、xy平面上のメチル基の電子が増加することを報告した。表2で、フェニル化合物及びp-トリル化合物のアンチモンに結合した炭素(C-1)の値は、メチル化合物の場合と同様の傾向を示している。このことは、アンチモンの電子は、ハロゲンによりz軸方向に引かれるだけでなく、xy方向にも広がることを示しているのではないかと考えられる。また、o-トリル化合物のC-1は、他の化合物とは逆の傾向を示している。これは、o-位に結合しているメチル基が立体障害となり、Sb-Cの距離が長くなる可能性を考慮すると、xy方向に広がってきたアンチモンの電子の影響を受けていないのではないかと思われる。

表2 ^{13}C-NMR Parameters for $(C_6H_5)_3SbX_2$, $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbX_2$, and $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbX_2$ Compounds.



Compounds	Chemical shift (ppm)*						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
$(C_6H_5)_3SbCl_2$	140.0	134.2	129.6	131.8	129.6	134.2	-
$(C_6H_5)_3SbBr_2$	141.0	133.6	129.5	131.6	129.5	133.6	-
$(C_6H_5)_3SbI_2$	141.3	133.2	129.5	131.4	129.5	133.2	-
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbCl_2$	136.6	133.9	130.1	142.1	130.1	133.9	21.4
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbBr_2$	137.7	133.5	130.1	142.0	130.1	133.5	21.4
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbI_2$	138.0	133.1	130.1	141.8	130.1	133.1	21.5
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbCl_2$	141.2	143.2	131.4	132.2	126.7	134.6	24.0
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbBr_2$	140.6	143.5	131.4	132.3	126.6	134.6	24.3
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbI_2$	139.4	140.7	131.4	132.1	126.6	134.9	24.8

* Relative to $(CH_3)_4Si$ (TMS).

3) MO計算結果を表3・4に示した。表3での計算により得られたI.S.の値は、

$$\delta=\left(\frac{4\pi Z e^2 R^2 c}{5E_r}\right)S(Z)\,\Delta\rho(0)\times\frac{\Delta R}{R}$$

により算出した。$\Delta R/R$は文献値の平均を用いた。相対論的補正値$S(Z)$は、HONDO 5による原子軌道(AO)計算と相対論的AO計算(Bandらによる)との比較より求めた。表2及び表3に見られるように、ハロゲンの電気陰性度の増加に従って、アンチモン核位置の電子密度は減少し、メチル基の電子は増加するという実験での傾向を再現することができた。

表3 Comparison of Charge Density and Calculated Isomer Shift (δ) with Experimental Isomer Shift(δ).

Compounds	Np*	$\Delta\rho(0)$ (a. u.)	δ(calc)** (mm s^{-1})	δ(exp)** (mm s^{-1})
$(CH_3)_3SbF_2$	49.43	-8.62	9.92	9.45
$(CH_3)_3SbCl_2$	49.92	-8.37	9.63	8.34
$(CH_3)_3SbBr_2$	50.03	-8.29	9.53	8.12
$(CH_3)_3SbI_2$	50.19	-8.23	9.46	7.91

* Mulliken total gross population on antimony.

** Relative to $SbCl_3$.

表4 Charge Density(ρ) and Mulliken Total Gross Population (Np) on Carbon and Hydrogen

Compounds	C		H	
	$\rho(0)$ (a. u.)	Np	$\rho(0)$ (a. u.)	Np
$(CH_3)_3SbF_2$	99.852	6.465	0.445	0.880
$(CH_3)_3SbCl_2$	99.777	6.364	0.443	0.875
$(CH_3)_3SbBr_2$	99.776	6.360	0.442	0.873
$(CH_3)_3SbI_2$	99.771	6.355	0.441	0.868

*矢永他 第28回放射化学討論会(1984)

MÖSSBAUER AND NMR SPECTROSCOPIC STUDIES ON ORGANOANTIMONY(V) COMPOUNDS

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Makoto YANAGA, Kazutoyo ENDO
Hiromichi NAKAHARA
Department of General Education, Tokyo Metropolitan University, Shigeru IKUTA
The Institute of Physical and Chemical Reserch, Taichi MIURA
Faculty of Science, Toho University, Masuo TAKEDA

3A03　$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$ のメスバウアー分光学的研究

（都立大理）○片田元己，中居進治、佐野博敏

1．$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$ で表わされる一連の化合物のうち $n \leq 3$ のものについては、X線構造解析やNQRなどの測定によりその構造や相転移について多くの報告がある。しかし、$n \geq 4$ の場合については、合成の報告もない。$n \leq 3$ の場合、逆ホタル石型の構造をしているが、n の数の増大とともに層状構造に移行することが期待できる。また、長鎖のアルキル基鎖を有する化合物でよく観測されるアルキル基鎖の融解やアンモニウム基の再配向などの分子運動も予測される。そこで本研究では、これら長鎖のアルキル基やアンモニウム基の分子運動が対イオンの $SnCl_6^{2-}$ にどのような影響、特に格子力学的挙動に対する影響を及ぼすかを検討するため、^{119}Sn のメスバウアースペクトルの温度変化の測定を行なった。また、マクロな熱的挙動を明らかにするため示差走査熱量分析（DSC）の測定も併せて行なった。

2．測定に用いた試料は、$C_nH_{2n+1}NH_3Cl$ と $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ を2：1のモル比で混合したエチルアルコール溶液から結晶として得た。粉末X線回折の結果から、$n \geq 6$ では層状構造を有しているが $n < 6$ の化合物では逆ホタル石型もしくはペロブスカイト型構造に近いと考えられる。DSCの測定は100～400Kの温度領域で昇温および降温の両モードで行なった。メスバウアースペクトルの測定は、常法により $Ca^{119m}SnO_3$ を線源として、液体窒素温度から室温までの領域で行なった。

3．DSCの測定において、$n=4$ の場合には昇温、降温いずれの場合にも測定した温度範囲では特に熱的な変化は見いだせなかったが、図1に示したように $n \geq 6$ の化合物では、アルキル基鎖の運動を示唆するような、吸、発熱のピークが観測された。そこでまず吸、発熱ピーク温度の低い $n=6, 8, 10$ の化合物についてメスバウアースペクトルの測定を行なった。図2に代表的なスペクトルの例として $n=6$ の80Kでのスペクトルを示す。図からわかるように、スペクトルはシングレットで四極分裂はほとんど観測されなかった。$n=8, 10$ の場合も同様であった。これは $SnCl_6^{2-}$ イオンが比較的対称性のよい八面体型構造を有し、固体状態においても歪みが少ないためと考えられる。また異性体シフトの値は $0.53\ mm\ s^{-1}$ で $SnCl_6^{2-}$ イオンの値としては妥当である。ところがスペクトル強度の

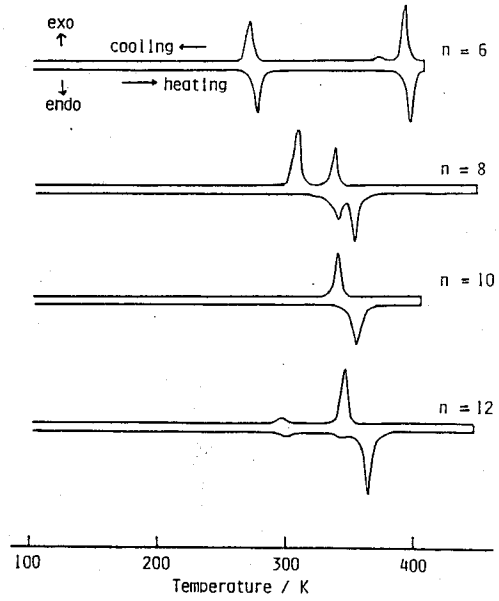


Fig. 1. DSC traces of $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$.

かただもとみ、なかいしんじ、さのひろとし.

温度依存性は図3に示したように直線からはずれており、デバイ模型で近似することができない。(たて軸は $\ln\{A(T)/A(80)\}$ の値で示してある。) このような例については既にリン酸スズ－アルキルアミン層間化合物の系で見いだしているが[1]、今回の系ではそれと比較してずれの程度は小さい。これは粉末X線回折の結果とも一致する。即ち、粉末X線回折の結果から $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$ の系ではアンモニウイ基は単層構造であることが推定でき、アルキル基が層間で二層構造をとっているリン酸スズ－アルキルアミン層間化合物の系とは異なっている。二層構造の場合には、末端のメチル基が動きやすく、アルキル基の融解とかアンモニウイ基の再配向などの現象が比較的低温で、かつ大きな運動を伴って起こることが説明できるが、単層構造の場合には、末端のメチル基が運動しにくく、したがってアルキル基鎖の融解やアンモニウイ基の再配向などの起こる温度も上昇し、変化量も大きくないものと推定される。

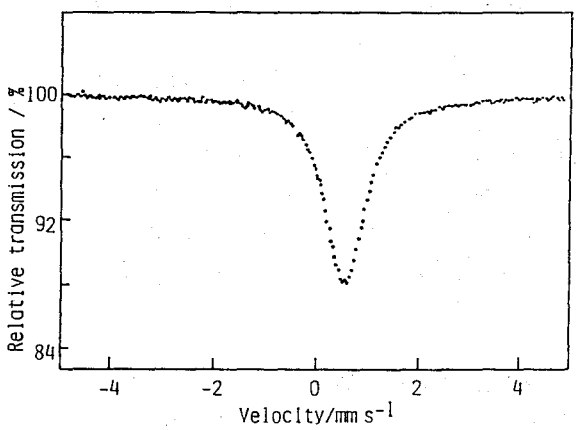


Fig. 2. Mössbauer spectra of $(C_6H_{13}NH_3)_2SnCl_6$ at 80 K.

図1からわかるように、nの数が増加するにつれて吸熱ピークの温度は上昇しており、図3で示したスペクトル強度が直線からずれる温度もそれに比例して上昇している。このことから、$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$ の系でもアルキルアンモニウイのアルキル基鎖の運動が対イオン中のスズの格子振動に反映されているものと推測できる。n=0, 4, 12, 16 のものについても現在メスバウアースペクトルの温度依存性を測定中である。

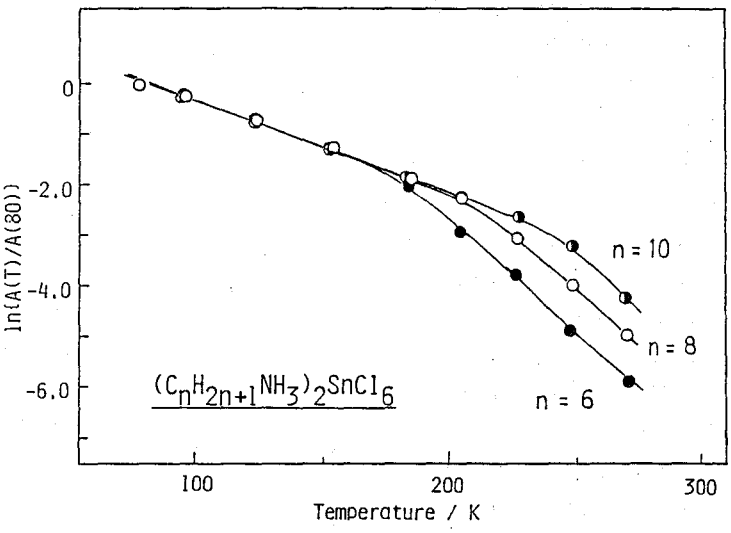


Fig. 3. Temperature dependences of areal intensity.

1) 中居、片田、佐野、第29回放射化学討論会講演予稿集, 2B08 (1985).

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2SnCl_6$.

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Motomi KATADA, Shinji NAKAI and Hirotoshi SANO

3A04　イオン性硫酸塩ガラスの構造

（九大・理）　西田哲明，○猿渡説子，高島良正

【序論】　ガラスは、一般的には共有結合による3次元網目構造を有するが、例外としてイオン結合から成るガラスの存在が報告されている。K_2SO_4-$ZnSO_4$系ガラス、Na_2SO_4-K_2SO_4-$ZnSO_4$系ガラスがその例であるが、これらはSO_4^{2-}イオンがランダムに存在し、その空孔を陽イオンが占める random close packing 構造をとると考えられている。そこで本研究では、イオン性ガラスであるK_2SO_4-$ZnSO_4$系ガラスに少量の$Fe_2(SO_4)_3$を導入した3成分系ガラスを調製し、メスバウアースペクトルとDTA（示差熱分析）の測定から同ガラスの化学結合や局所構造に関する情報を得る目的で研究を行った。

【実験】特級試薬のK_2SO_4，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ならびに$Fe_2(SO_4)_3$を秤量し、白金るつぼを用いて640～740℃の電気炉中、2～40分間溶融したのち氷水で急冷し、かっ色透明のガラス試料を得た。メスバウアースペクトル及び示差熱分析の測定には$Fe_2(SO_4)_3$が8 mol%の一連の試料をめのう乳鉢で粉砕したものを用いた。また、これらの操作は全て乾いた窒素気流中で行った。

【結果と考察】　代表的なメスバウアースペクトルを図1に示す。解析はFe^{3+}のみについて行い、Fe^{2+}の存在は無視している。K_2SO_4濃度の増加に伴い線幅は増加した。この結果からガラス内の原子間の結合距離や結合角のばらつきがK_2SO_4の濃度の増加に従って増大していることがわかる。異性体シフト（図2）はK_2SO_4が増加するに従い大きく減少している。Fe^{3+}の配位数はK_2SO_4濃度60 mol%を境として6から4へと変化していると考えられる。従って60 mol%以下ではFe^{3+}は6個のSO_4^{2-}イオンから供与される6個の酸素イオンで囲まれていることが推定され、Zn^{2+}と同じ空間的位置を占めていると考えられる。これまで当研究室で行った多くの酸化物ガラスおよびハロゲン化物ガラスのメスバウアー研究では、鉄またはスズの配位数はガラスの組成に関係なく一定となっている。従って、本研究における鉄（Fe^{3+}）の配位数の変化は極めて稀な例であると

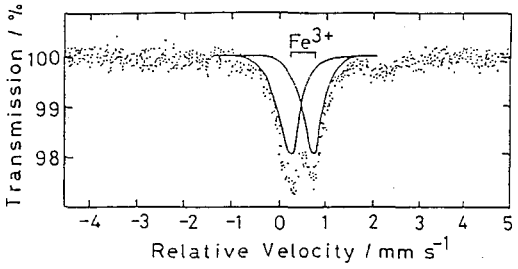


図1　$47K_2SO_4 \cdot 45ZnSO_4 \cdot 8Fe_2(SO_4)_3$ガラスのメスバウアースペクトル（室温，296 K）

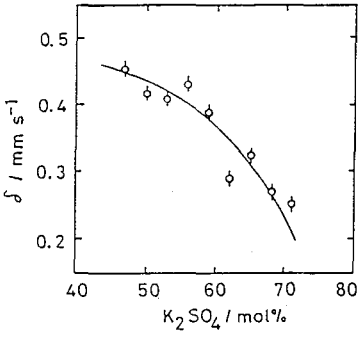


図2　異性体シフトの変化

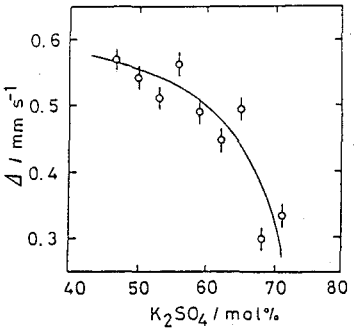


図3　四極分裂の変化

にしだてつあき，さるわたりせつこ，たかしまよしまさ

言える。また、我々の知る限りでは、$ZnSO_4$系ガラス中で配位数4を占める金属イオンの報告はない。　ところで、K_2SO_4－$ZnSO_4$系ガラスではK_2SO_4の濃度が増加すると密度及びイオン場の強さが減少することが報告されている。密度の減少はSO_4^{2-}イオン間の距離が大きくなることを示し、Fe^{3+}はSO_4^{2-}イオンに囲まれた空孔に存在するためFe^{3+}と隣接酸素の原子間距離も長くなり、その結果、結晶場の強さが弱くなるため配位数は減少すると考えられる。

四極分裂（図3）もK_2SO_4濃度の増加に伴い減少しているが、このことからFe^{3+}の周りの対称性が増加していることがわかる。従って、硫酸塩ガラス中の鉄は、6配位よりも4配位の方が対称性が高いことがわかる。　示差熱分析から得られたガラス転移温度も異性体シフトと同様な挙動を示している。（図4）　このことから、K_2SO_4の濃度が増すにつれ、金属イオンとSO_4^{2-}イオン間の結合が弱くなっていることがわかる。これはSO_4^{2-}イオン間及び金属イオンとSO_4^{2-}イオン間の距離が大きくなっているためだと思われ、K_2SO_4－$ZnSO_4$系、Na_2SO_4－K_2SO_4－$ZnSO_4$系ガラスにおける密度の減少に対応している。

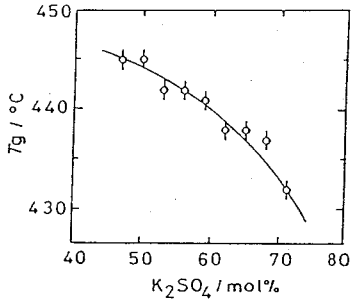


図4　ガラス転移温度（Tg）の変化

低温メスバウアーの測定は化学結合の性質を知る上で有効な手段である。図5に示すように面積強度（lnA）を温度（T）に対してプロットすると、直線関係が得られることからこのグラフの傾きを次式

$$\theta^2 M = 3E^2 / kc^2 (-d\ln A / dT)^{-1}$$

に代入し、$\theta^2 M$の値を求めると4.3×10^6という値が得られた。（$\theta^2 M$は分子間力の大きさを反映し、分子間結合の性質を知る手がかりとなる値である。[1,2]）　この値は共有結合からなるモノマー，ポリマーの値$1 \sim 3 \times 10^6$よりも大きいことから硫酸塩ガラス中の化学結合は本質的にイオン性であることが低温メスバウアースペクトルの測定からも確認されたといえる。ここで得られた値が代表的なイオン性化合物の値より小さくなっているのはイオン性化合物にくらべパッキング効果が弱いためであると思われる。

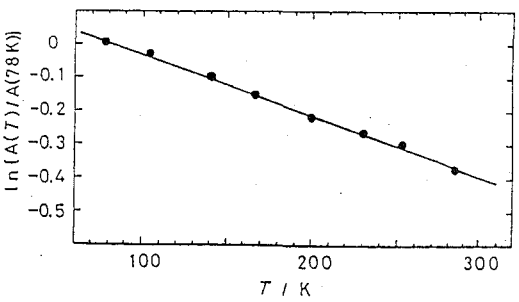


図5　$47K_2SO_4 \cdot 45ZnSO_4 \cdot 8Fe_2(SO_4)_3$ガラスの面積強度の変化

【引用文献】

1) S. Matsubara, M. Katada, K. Sato, I. Motoyama, and H. Sano, J. Phys. (Paris), Collog. C2, 40, 363 (1979).

2) T. Nishida, M. Katada, and Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3566 (1984).

STRUCTURE OF IONIC ZINC SULFATE GLASSES.

Faculty of Science, Kyushu University,
Tetsuaki NISHIDA, Setsuko SARUWATARI, and Yoshimasa TAKASHIMA

3A05 イオン伝導性を有するホウ酸塩ガラスの構造

（九大理）　西田哲明、○緒方道子、高島良正

ガラスは一般に絶縁体で電気伝導度は10^{-12}～10^{-13} S cm^{-1}以下であるが、ハロゲン化銀を含むホウ酸塩ガラス、$AgX-Ag_2O-B_2O_3$ 系ガラス（X＝Cl, Br, I）は極めて高い電気伝導度を有し、導電機構に関する基礎的研究と実用面の両方から大いに関心を集めている。ガラス中での導電性はAg^+ やLi^+ 等によるイオン伝導性と、遷移金属元素の異種原子価イオン間の電子ホッピングによる電子伝導性の二つに分類される。これらのガラスの導電性はガラス中のAg^+ によるイオン伝導性であると推定されているが、ガラスの長距離無秩序性のために導電機構の詳細な解明は容易ではない。構造に関しては現在までに赤外吸収、ラマン、EXAFSやNMR等を用いた研究が行われているが、それらの結果から得られた結論は多種多様である。例えば、赤外吸収の研究ではガラス中に結合状態の異なる三種のAg^+ が存在し、その中で二種だけが伝導に関与するという結果を報告している。又ラマンやEXAFSを用いた研究ではガラス中に α-AgI 相のような高イオン伝導相が局所的に存在するという結果を報告している。本研究では、1 mol%のFe_2O_3をメスバウァープローブとして含む一連のホウ酸塩ガラスを調製し、主に鉄のメスバウァー分光法を用いてその局所構造に関する研究を行った。

【実験】　ガラス試料は試薬特級のAgX、Ag_2O、B_2O_3並びにFe_2O_3を精秤し、混合物を白金るつぼに入れ電気炉中1020 ℃で3時間熔融後、冷水で急冷して調製した。　試料の組成はAgX濃度を20 mol%、Fe_2O_3濃度を1 mol%に一定し、Ag_2O濃度を5 mol%から30 mol%まで変化させている。DTAの測定は室温から700 ℃まで昇温速度5 ℃/minで行い、各試料のガラス転移温度（Tg）を決定した。電気伝導度の測定は試料を2.6 t/cm^{2}の圧力でプレスした後、3Vの電圧をかけて直流法で測定した。

【結果と考察】　図1に示したように、得られたメスバウァースペクトルは全て1組のダブレットから成り、各メスバウァーパラメータの値から鉄は3価で四配位であることがわかる。ホウ酸塩ガラスの骨格はBO_3 並びにBO_4グループから構成されているので、鉄はこれらのガラス中で四配位のホウ素と同様な環境中に存在しているとみなされる。　図2にはAgCl, AgBr, AgI各系の異性体シフトの変化を示している。AgCl系とAgBr系ではAg_2O濃度12 mol%以上で、AgI系ではAg_2O濃度16 mol%以上で異性体シフト並びに四極子分裂の減少が観測された。異性体シフトの減少は鉄核の位置でのs電子密度の増加、あるいは熱振動（2次ドップラー効果）の増大を意味し、又四極分裂の減少は鉄核のまわりの対称性の増加を意味することから、ガラス中に非架橋状態の原子が生成されていることがわかる。更にDTAの測定から求めたガラス転移温度も、AgCl系とAgBr系ではAg_2O濃度12 mol%付近で、AgI系ではAg_2O濃度16 mol%付近で極大を示した。ガラス転移温度はガラスマトリックス全体の化学結合の数、すなわち配位数や架橋度の変化を反映することから、これらの組成を境にして酸化銀の濃度が高くなると非架橋状態の原子が生成されると結論される。ところで一般にホウ酸塩ガラスでは酸化アルカリ濃度が20 mol%以上で非架橋酸素が生成することが知られている。今回

にしだてつあき、おがたみちこ、たかしまよしまさ

の系におけるAg_2O濃度12 mol%と16 mol%は、ハロゲン化銀を含まないホウ酸塩ガラスに換算するとそれぞれ酸化アルカリ濃度 15 mol%と20 mol%に相当する。従ってAgCl系とAgBr系では酸素以外の陰イオンすなわち塩化物イオンや臭化物イオンが非架橋状態となり、直接ホウ素あるいは鉄と結合してガラス骨格を構成していると考えられる。一方AgI系では、ヨウ化物イオンは非架橋状態にはならず、非架橋酸素のみが生成される。この違いはI^-のイオン半径がCl^-やBr^-に比較して大きいため、非架橋状態で（共有結合で）骨格中に入り込むことが困難なことを示しているものと思われる。　図3にはAgCl系とAgI系の電気伝導度の測定結果を示している。AgCl系ではAg_2O濃度12 mol% 以上で電気伝導度が急激に減少しているが、AgI系では組成による大きな変化は観測されていない。AgBr系の電気伝導度については現在測定中であるが、メスバウァースペクトルやDTAの測定結果と併せて考えると、AgCl系とAgBr系ではAg_2O濃度12 mol%を境にしてCl^-あるいはBr^-の存在状態がガラス骨格の隙間（網目修飾イオン）から骨格中（網目構成イオン）へと変化し、その際ガラス骨格の隙間に存在していたAg^+もCl^-あるいはBr^-に追随するためにAg^+の移動度が減少し、その結果電気伝導度が減少すると結論される。一方AgI系ではI^-はAg_2O濃度に関係なく常に網目構造の隙間に存在し、従ってAg^+の存在状態にも変動が無いために電気伝導度には変化が観測されないものと思われる。

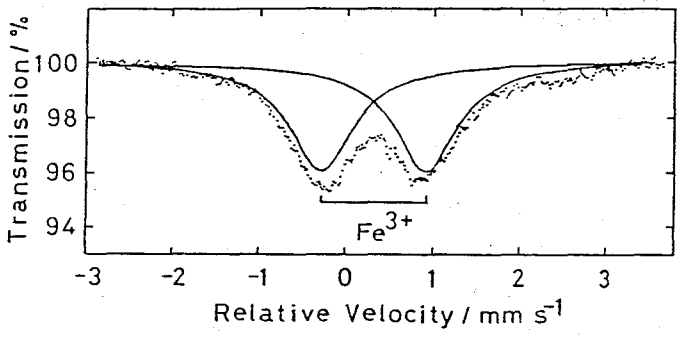


図 1．20AgCl・10Ag_2O・69B_2O_3・Fe_2O_3のメスバウァースペクトル

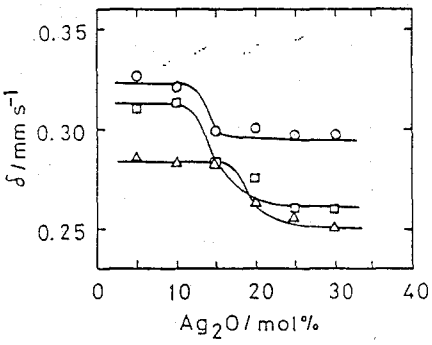


図 2．異性体シフトの変化
○:AgCl系、□:AgBr系、△:AgI系

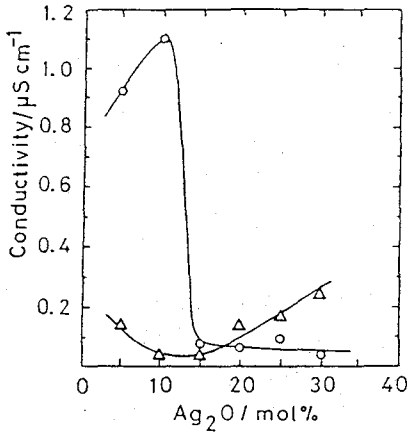


図 3．電気伝導度の変化
○:AgCl系、△:AgI系

STRUCTURE OF IONIC CONDUCTING BORATE GLASSES.　Faculty of Science, Kyushu University,　Tetsuaki NISHIDA, Michiko OGATA, and Yoshimasa TAKASHIMA

3A06　半導性を有するバナジウム酸塩ガラスの構造

（九大理）　○西田哲明、　高島良正

五酸化バナジウムを主成分とする、多くのバナジウム酸塩ガラスでは試料調製時において、V^{5+} の一部が V^{4+} へ還元されることが知られている。このV^{4+} 上の、過剰の１個の電子が V^{5+} へ次々とホッピング(hopping)することにより、バナジウム酸塩ガラスは高い電気伝導度を有し、その値は10^{-2}～10^{-3} Scm^{-1}にも及んでいる。バナジウム酸塩ガラスは、これらの事実からもガラス半導体であることは容易に理解されるが、導電機構に関しては Mott により提唱されたスモール・ポーラロン・ホッピング理論がしばしば適用されている。バナジウム酸塩ガラスに関するこれらの研究結果は、いずれも同ガラスの物性に関するものであり、多くの成果が上げられている。これに対し、バナジウム酸塩ガラスの構造に関しては、赤外吸収や中性子回折などを用いた数例の研究結果しか見当たらず、しかもこれらの結果から得られている結論は多種多様である。例えば、赤外吸収を用いた研究では、酸化アルカリを五酸化バナジウムへ導入することにより、VO_5 ユニットの一部がVO_4 ユニットへ変化し、酸化アルカリ濃度が増すほど、このVO_4 ユニット(四面体)の割合が増すという報告がなされている。これに対し、中性子回折を用いた研究では、酸化アルカリ濃度に関係なくバナジウムは常に５配位であり、VO_5 三角両錐とVO_5 四角錐が同ガラスの基本構造をなしているとしている。また、バナジウム酸塩ガラスの物性(比重)の組成変化から、アルカリ濃度が増すほどVO_6 八面体の割合が増すという報告もなされている。更に、鉄を含むバナジウム酸塩ガラスのメスバウァースペクトルの測定結果についても二、三の報告がなされているが、Fe^{3+} の配位数は６であるとする結論と、６および４の両方であるとする二通りの結論が得られている。

本研究ではこのように、構造に関して多くの不一致が見られるバナジウム酸塩ガラスの基本構造を明らかにする目的で、少量の鉄(Fe_2O_3)を含む一連のバナジウム酸塩ガラスを調製し、それらのメスバウァースペクトルとＤＴＡ(示差熱分析)の測定を行った。

【実験】本研究ではK_2O-V_2O_5-Fe_2O_3 系 とP_2O_5-V_2O_5-Fe_2O_3 系の二つのシリーズについて実験を行い、ガラス試料の調製は試薬特級のK_2CO_3, V_2O_5, P_2O_5 並びにFe_2O_3を用い、前者は 1000 ℃で１時間、後者は 1200 ℃で２時間を溶融条件とした。白金るつぼ中の各溶融物は溶融後、直ちに冷水で急冷を行った。得られたガラス試料はいずれも黒色透明であった。メスバウァースペクトルの測定は、10 mCiの ^{57}Co(Pd)を線源とし、金属鉄を用いてスペクトルの速度校正を行い、異性体シフトの基準物質としても金属鉄を用いた。ＤＴＡの測定はAl_2O_3 を基準物質として用い、室温から 550 ℃ までの範囲で毎分 5 ℃の昇温速度で測定を行った。

【結果と考察】本研究で調製したバナジウム酸塩ガラスのメスバウァースペクトルはすべて、図 1に示すような常磁性３価の鉄イオンによる吸収のみから構成されている。図 2に示したスペクトルの異性体シフト(δ)の値はいずれも 0.40 mm s^{-1}よりも小さい(0.35—0.37 mm s^{-1})ことから、バナジウム酸塩ガラス中での鉄イオンはいずれも４配位であり、FeO_4 四面体を構

にしだてつあき、たかしまよしまさ

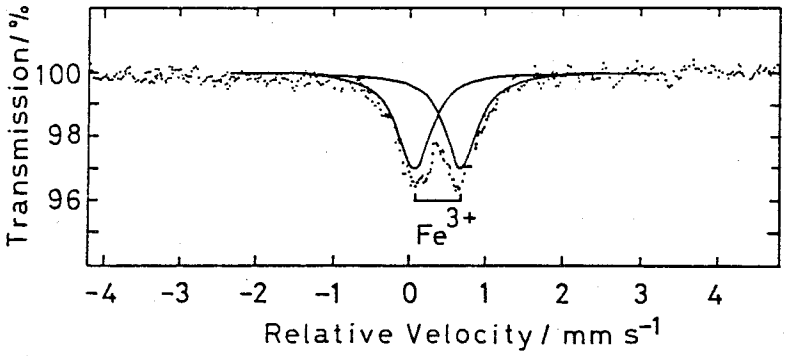


図 1． $15K_2O \cdot 75V_2O_5 \cdot 10Fe_2O_3$ガラスのメスバウァースペクトル

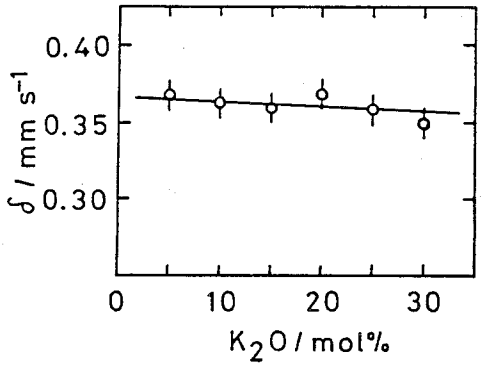


図 2． 異性体シフトの組成変化

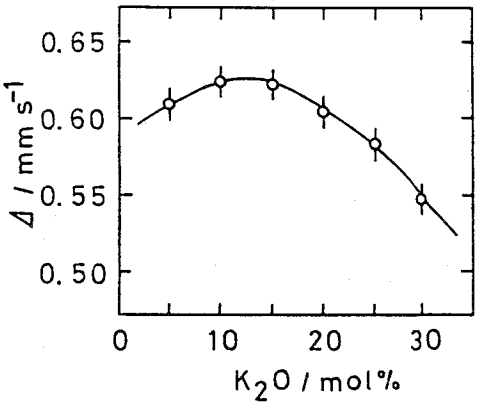


図 3． 四極分裂の組成変化

成していることがわかる。 従って、バナジウム酸塩ガラスとリンバナジウム酸塩ガラスでは、VO_4 四面体が三次元網目構造の骨格を構成しており、鉄イオンはこの4配位のバナジウムイオンと置換した位置で、網目構成イオンとして存在していることが推定される。 また、図 2 の異性体シフトはバナジウム酸塩ガラスの組成に関係なく、ほぼ一定の値を示していることがわかる。これに対し、図 3に示した四極分裂(Δ)の値は、K_2O濃度が 15 mol% 以上のガラスでは、K_2O濃度と共に減少していることがわかる。 演者等がこれまでに行った、多くの酸化物ガラスの研究では、ガラス中に非架橋酸素(—O^-) が生成されると、四極分裂の顕著な減少がいずれの場合にも観測されていることから、バナジウム酸塩ガラスにおいても酸化アルカリの濃度が高くなると、非架橋酸素が生成されることが結論される。非架橋酸素の生成に関するこのメスバウァースペクトルの結論は、同一試料のＤＴＡ測定から得られたガラス転移温度がK_2O濃度が高くなると急激に減少するという結果とも良く一致している。

STRUCTURE OF SEMICONDUCTING VANADATE GLASSES. Faculty of Science, Kyushu University, Tetsuaki NISHIDA and Yoshimasa TAKASHIMA

3A07　鉄の表面酸化物のメスバウアースペクトル

（九大理）　前田米蔵、○荒巻政昭、高島良正

（目的）

金属鉄の腐食の研究は従来より数多くなされているが金属鉄表面近傍における化学種についての情報は少なく、またその結論は一致していない。 たとえば鉄の表面にFe_3O_4が存在するか否かについても明確でない。その原因は (1)試料表面の扱いかたが異なることや、腐食の条件（温度、湿度や酸素分圧）が各自異なること、(2)鉄表面からどの程度の厚みまでの腐食層を実際に検出しているのか等によって対象物が必ずしも測定に検知されないこと等によると考えられる。 またFe_3O_4とγ-Fe_2O_3の結晶構造が類似しているためX線回折からの情報がとぼしいことに加えて、分析手段がメスバウアースペクトロスコピーやＥＳＣＡなどに限定され、前者では表面酸化物が超微粒子になっており、バルクの持つ固有の特性を示さないために表面酸化物を特定出来ない。ここでは,内部の鉄原子に対して表面の鉄原子の割合が多い微粉鉄を用いて、鉄表面における酸化物の化学種と形態を明らかにすることを目的として実験を行った。

（実験と結果）

微粉鉄は東洋曹達工業株式会社より提供して頂いた。使用した微粉鉄は短軸の長さ150Å程度の針状晶となっており表面は発火を防ぐために一部酸化されているものを使用した。この試料を110℃の乾燥器中でオープンエアーの条件で加熱酸化処理を行った。 図1にメスバウアースペクトルの加熱の経過時間変化を示し、 表1にスペクトルの解析結果をかかげる。表より酸化物のアイソマーシフト値は酸化処理を行ってもほとんど変化してない。超微粉状Fe_3O_4のアイソマーシフト値は77Kで0.85mms^{-1} [1]が報告されており、したがってここで生成された酸化物はγ-Fe_2O_3であると結論される。また初期に形成されていたオリジナル微粉鉄上の酸化物もγ-Fe_2O_3であり化学構造的に同一であると推定される。

表1. 鉄の表面酸化物のメスバウアーデータ

酸化処理の	296K		78K		
加熱時間(hr)	I.S(mms^{-1})	Q.S(mms^{-1})	I.S(mms^{-1})	Q.S(mms^{-1})	H(kOe)
オリジナル	0.378	1.082	0.549	-0.275	492
2	0.403	1.096	0.585	-0.336	487
26	0.417	1.152	0.562	-0.280	489
76	0.403	1.198	0.487	-0.009	488
220	0.412	1.196	0.463	+0.079	488

I.Sは鉄のスペクトルのセンターを基準にした。$Q.S=P_6-P_5-(P_2-P_1)$で計算した。

まえだよねぞう、あらまきまさあき、たかしまよしまさ

オリジナルの微粉鉄の4.2Kのスペクトルの吸収面積比より酸化物の厚みは約14Å(メタル鉄に換算して)であると推定される。メスバウアースペクトルにおいて副生成物の検出限界を主生成物の20%であると仮定すると純鉄表面から3ÅまでがFe_3O_4であったとしても、これは主生成物γ-Fe_2O_3のスペクトルに埋もれてしまうことになる。したがって鉄表面から第2、第3層までの酸化物の化学構造については言及できないが、それ以上の酸化物はγ-Fe_2O_3と考えられる。またIRや粉末X線回折の結果より、この酸化物が含水酸化物である可能性は否定された。バルクのγ-Fe_2O_3のメスバウアースペクトルの半値幅は広く78Kでは0.52〜0.7mms^{-1}に及ぶが，ここで得られた酸化物ではこれより広い。これは格子欠陥などにより化学構造が均一でないためであると考えられる。室温のスペクトルでは速度ゼロ付近と鉄のピークで左から4番付近に吸収が現れることより、ここに生成した酸化物は超微粒子である。(酸化物では直径数百Å以下の粒子は室温で超常磁性を示す) この粒子は空気酸化をすすめるにつれ粒子の大きさが成長する(酸化膜の厚みが増す)ことがスペクトルの温度変化を測定することによって確かめられた。一方電子顕微鏡による観察からは酸化物は鉄の表面に均一な層として存在しており粒子の形成は見られなかった。オリジナル微粉鉄の78Kのスペクトルで金属鉄と酸化物のスペクトルの吸収面積比は71:29となり4.2Kでの比は66：34となった。このことから微粒子の酸化物の無反跳分率はバルクのそれとくらべて著しく小さくなっているわけではなく、この比は78Kでf(Fe):f(γ-Fe_2O_3)=1：0.79と計算された。

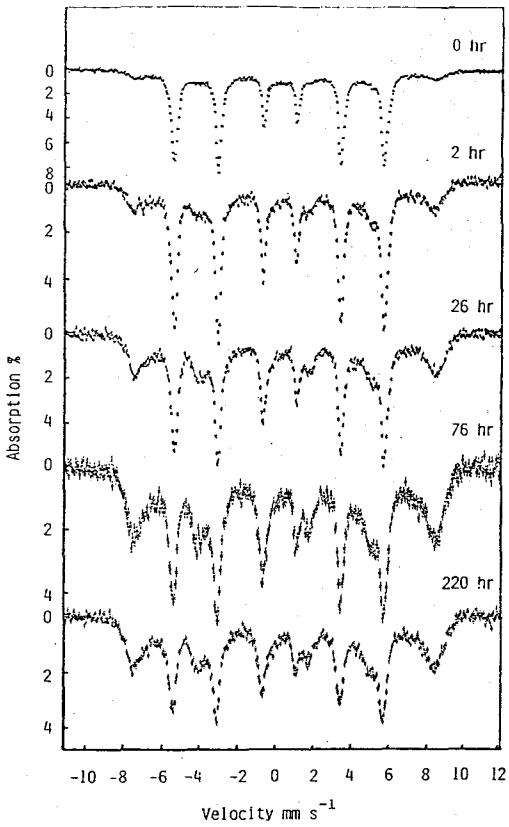


図1. 78Kにおける鉄表面に折出した酸化物のメスバウアースペクトル(図中の時間は加熱処理時間)

1) S.M.Aharoni and M.H.Litt,J.Appl.Phys.42,352(1971)

MÖSSBAUER SPECTRA OF IRON OXIDE LAYERS ON IRON POWDERS.

Faculty of Science,Kyushu University,Yonezo MAEDA,Masaaki ARAMAKI and Yoshimasa TAKASHIMA

3A08　シリカ表面に吸着したスピンクロスオーバー鉄（Ⅲ）錯体のスピン転移挙動

（九大・理）　前田米蔵、○友清正博、大塩寛紀、高島良正

（目的）

スピンクロスオーバー鉄（Ⅲ）錯体は、一次又は二次の相転移とからみ$^2T_2 \rightleftharpoons {}^6A_1$のスピン転移を示す。これまで磁化率、メスバウアー分光法、ＥＰＲなどの測定により固体状態におけるスピン状態転移の性質が研究されてきた。現在数十種類ものスピンクロスオーバー鉄錯体が報告されており、その性質は多種多様である。固体状態においてはスピン転移が協同現象的にある狭い温度範囲で起こるものと、広い温度範囲にわたって$^2T_2 \rightleftharpoons {}^6A_1$の平衡状態を保って転移しているものがあることより、我々はスピン状態は主として分子間機構に依存して起こるものと、分子内機構に依存して起こるものの二種類があるのではないかと考え、それらがスピン転移にどの程度寄与しているのか興味を持ち実験を行った。

（実験）

１）実験の方法　図１に示すａｃｐａ，ｂｚｐａ，Me_2dtcなどを配位子としたスピンクロスオーバー鉄錯体$[Fe(acpa)_2]X$（X＝PF_6、$B(ph)_4$）、$[Fe(bzpa)_2]PF_6$、$[Fe(Me_2dtc)_3]$を多孔質シリカに吸着させ錯体を単分子状態に分散して、分子間相互作用をなくした。その状態でメスバウアースペクトルの温度変化を測定した。

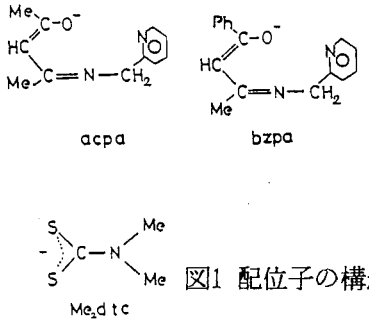


図1 配位子の構造

2)試料の調製　多孔質シリカは真空中１６０°Cで約１時間乾燥したものを使用した。鉄錯体$[Fe(acpa)_2]PF_6$、$[Fe(bzpa)_2]PF_6$は、１５ｍｇを約２０ｍｌのCH_2Cl_2に溶解し、この溶液にシリカ(A)(孔径２２Å)を加えふりまぜることにより吸着させた。$[Fe(acpa)_2]B(ph)_4$は上と同様な条件でシリカ(AB)(孔径４０Å)を使用した。$[Fe(Me_2dtc)_3]$は２０ｍｇを約５０ｍｌのCCl_4に溶解し、１５０ｍｇのシリカ（Ａ）を加えふりまぜることにより吸着させた。さらにシリカに吸着した錯体の分解を防ぐためにコロジオンでコーテイングした。メスバウアースペクトルの吸収率をよくするために鉄錯体は^{57}Feでドープしたものを使用した。

（結果と考察）

$[Fe(acpa)_2]PF_6$はスピン転移速度がメスバウアー効果の観測時間10^{-7}秒に比べてわずかに遅い系である。$[Fe(acpa)_2]PF_6$のメスバウアースペクトルは高スピン、低スピンに帰属されるダブレットを示している。図２にシリカに吸着した$[Fe(acpa)_2]PF_6$のメスバウアースペクトルを示す。各化学種の状態は測定温度域においていずれも同様な変化を示しているため錯体を単分子状態に分散した効果が観測されていない。このため$[Fe(acpa)_2]PF_6$は主として分子内機構に依存したスピン転移を行っていると考えられる。

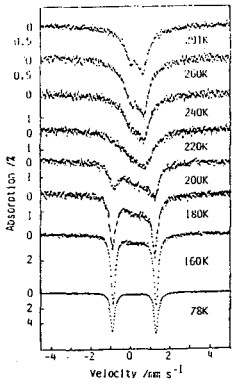


図２　Mössbauer spectra of $[Fe(acpa)_2]PF_6$ on silica(A) at various temperatures

まえだよねぞう、ともきよまさひろ、おおしおひろき、たかしまよしまさ

図3にシリカに吸着した$[Fe(acpa)_2]B(ph)_4$のメスバウアースペクルを示す。固体の$[Fe(acpa)_2]B(ph)_4$はメスバウアー効果の観測時間10^{-7}秒に比べて速いスピン転移を行うために1対のダブレットのみを示し、各化学種に帰属されるようなピークは存在しない。しかし、シリカに吸着することにより各化学種に帰属されるピークを示すようになる。このことより錯体間の分子間力が除かれることによりスピン転移速度が遅くなるということがわかった。しかし、なおかつスピン転移挙動を示していることから$[Fe(acpa)_2]B(ph)_4$におけるスピン転移は分子間機構と分子内機構の両方に依存していると考えられる。また$[Fe(bzpa)_2]PF_6$も同様な結果となった。

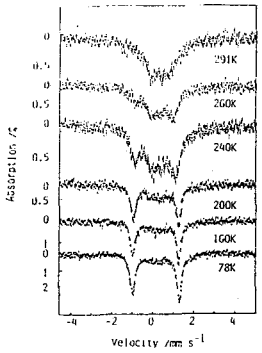


図3 Mössbauer spectra of $[Fe(acpa)_2]B(ph)_4$ on silica(AB) at various temperatures

図4は$[Fe(bzpa)_2]PF_6$をシリカに吸着させたのち錯体を空気中に放置して自然分解したあと、78Kでメスバウアースペクトルを測定したものである。このスペクトルはわずかではあるがhfsを示している。これは錯体が分解して高スピンFe(Ⅲ)となりFe－Fe間の距離が長いためスピン－スピン緩和が遅くなったものと考えられる。このことは錯体が単分子状態に分散した状態でシリカに吸着していたことを示唆するものと考えられる。

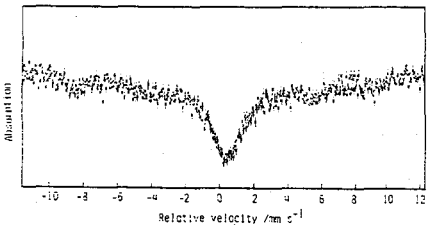
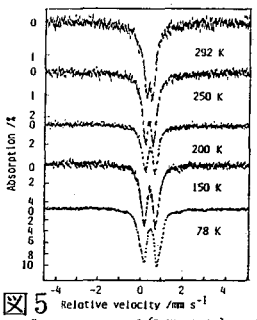


図4 Mössbauer spectrum of decomposed $[Fe(bzpa)_2]PF_6$ on silica(A) at 78 K

図5にシリカに吸着した$[Fe(Me_2dtc)_3]$とコバルト錯体で希釈した$[Fe(Me_2dtc)_3]$のメスバウアースペクトルを示す。前者はシリカに吸着することで分子間機構を無視してよい状態であり、後者はコバルト錯体による新たな分子間相互作用が加えられている状態であると考えられる。これらのスペクトルの四極子分裂とアイソマーシフトは、本来の$[Fe(Me_2dtc)_3]$とほとんど同じ値を示し、又同様な温度依存性を示している。したがって$[Fe(Me_2dtc)_3]$は主に分子内機構にのみ依存してスピン転移を行っていると推定される。



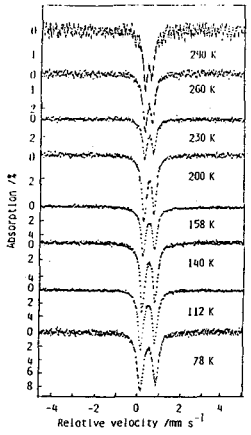


図5 Mössbauer spectra of $[Fe(Me_2dtc)_3]$ on silica(A) at various temperatures　Mössbauer spectra of $[Fe_{0.03}Co_{0.97}(Me_2dtc)_3]$ at various temperatures

上記試料のシリカゲルに対する飽和吸着量は次のとりである。

$[Fe(acpa)_2]PF_6$	$10.9\times10^{-4}\pm3.3\times10^{-4}$
$[Fe(acpa)_2]B(ph)_4$	$1.13\times10^{-4}\pm0.05\times10^{-4}$
$[Fe(bzpa)_2]PF_6$	$3.02\times10^{-4}\pm0.42\times10^{-4}$
$[Fe(Me_2dtc)_3]$	$26\times10^{-4}\pm11\times10^{-4}$

（単位　mol／g）

SPIN TRANSITION OF SPIN-CROSSOVER IRON(Ⅲ) COMPLEXES ADSORBED ON THE SURFACE OF SILICONE DIOXIDE .

Faculty of Science, Kyushu University, Yonezo MAEDA, Masahiro TOMOKIYO, Hiroki OHSHIO and Yoshimasa TAKASHIMA

3A09　シリカゲル表面における鉄塩の状態のメスバウアー分光法による研究

（東大理）○影山 昭　酒井陽一　富永 健

〈序〉 固体表面での化学種の状態および反応は触媒化学などとの関連より研究されている分野であり、そのキャラクタリゼーションにはメスバウアー分光法が有用な手段の一つである。我々はシリカゲルを吸着媒として鉄化合物とそれらの空気雰囲気下での酸化物の状態を調べる目的で、既に吸着化合物の違いによる生成酸化物の粒径の定性的比較及び化合物の酸化前の吸着状態について報告した[1]。本研究では、吸着媒として異なる比表面積を持つシリカゲル、吸着質として塩化鉄(III)六水和物($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸鉄(III)九水和物($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)、硫酸鉄(III)水和物($Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$)を用い、その酸化前後の状態とシリカゲルの表面状態との関連に特に注目してメスバウアー分光法による検討を加えた結果、生成する酸化物の四極分裂(Q.S)と吸着したシリカゲルの細孔径の逆数に直線関係があることを見出した。

〈実験方法〉 試料は$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$（ただし実験よりxは～2.3である。）をそれぞれ1.6M水溶液とし、乾燥したシリカゲルに滴下することにより調製した。用いたシリカゲルは細孔径の異なるタイプA(22Å)、AB(40Å)、B(70Å)、ID(155Å)である。乾燥の後電気炉を用いて約450°Cで4時間加熱し十分酸化した。室温、液体窒素温度で各々の試料の酸化前後でのメスバウアースペクトルを測定した。速度校正のための基準は純鉄(室温)とした。また生成物の同定には一部のものについては粉末X線回折の測定を行った。

〈結果と考察〉 図1に硝酸鉄の溶液を滴下、吸着した後直ちに乾燥(乾燥器にて170°Cで約1時間)し酸化したもの(a, b)と、まずアスピレータで減圧乾燥した後上記と同様の処理をしたもの(c, d)のメスバウアースペクトルを示す。生成物は粉末X線回折や内部磁場などよりα-Fe_2O_3と同定されており、また図1 a, bとc, dのスペクトルを比較すると酸化物の粒径の大きさに違いがあることがわかる。吸着直後の状態はA, AB, B, IDについて溶液状態をそのまま反映していることは既に報告したが[1]、これはその後の乾燥方法の違いが生成する酸化物の粒径の大きさに大きく影響することを意味している。

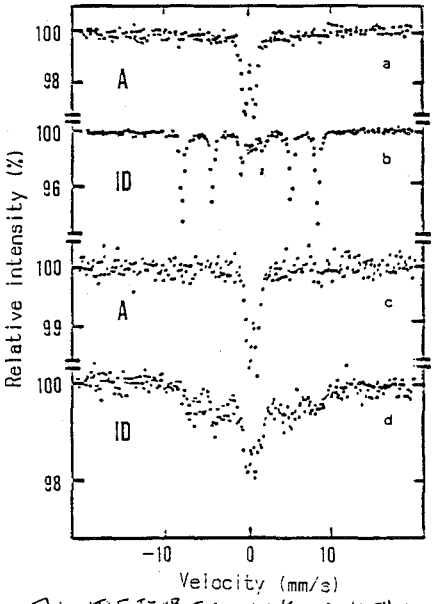


図1 減圧乾燥有(a, b)無(c, d)でのシリカゲル上に吸着した硝酸鉄(III)の酸化後のメスバウアースペクトル(78K)

かげやまあきら、さかいよういち、とみながたけし

次に図2に塩化鉄と硫酸鉄を吸着させ、減圧乾燥の後酸化したスペクトルを示す。図1、図2からシリカゲルの違いにより多少の変化はあるものの、生成する酸化物の粒径は塩化鉄が最も大きく、次に硝酸鉄、そして最も小さいのが硫酸鉄であった。この理由には溶液のpHがそれぞれ異なる（$pH_{HNO_3} < 0$, $pH_{SO_4} \sim 0.25$, $pH_{ClO_3} \sim 0.5$）ためFe^{3+}の溶存状態やシリカゲル表面との相互作用に違いがあることが考えられる。ただしCl^-についてはFe^{3+}の橋かけの役目をすることが指摘されており、これによって塩化鉄の最終生成物の粒径が大きいことが説明できる可能性がある。現在更に溶液のpHを変えたときの酸化状態について検討中である。

種々の酸化物の四極分裂と吸着したシリカゲルの細孔径の逆数の関係を図3に示す。シリカゲルの細孔径が小さくなると生成する酸化物の粒径が小さくなることは定性的に既に報告したが[1]、本報では更に定量的検討を試みた。粒径が比較的小さい（<100Å）酸化物では、超常磁性による効果のため磁気分裂成分は見られずダブレットのみが観測される。このダブレットの四極分裂とシリカゲルの細孔径の逆数には直線関係が見られた。Kündigら[2]は酸化物の四極分裂と粒径の逆数とに直線関係を見出しており、これらのことより生成した酸化物の粒径が細孔径に大きく依存しているものと推定される。また細孔径が十分大きくなれば、すなわち$1/d$（d：細孔径）が0に近づいたときの四極分裂の値は、原理的にはバルクのヘマタイトのそれになるはずであるが文献[2]による値とあまりよい対応はみられなかった。

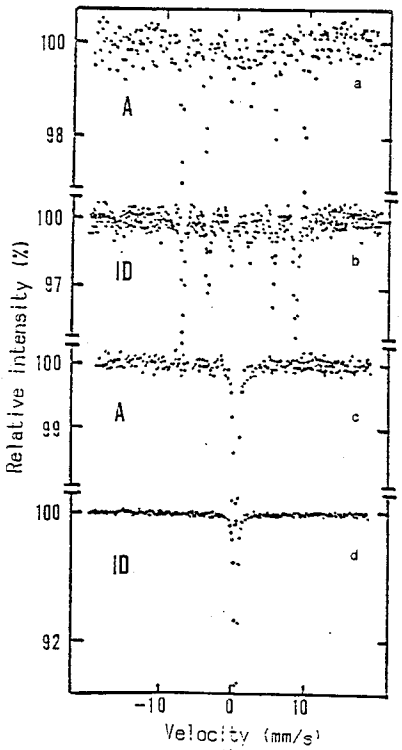


図2 シリカゲル上に吸着した塩化鉄(III)(a,b)と硫酸鉄(III)(c,d)の減圧乾燥後酸化したMスバウアースペクトル（78K）

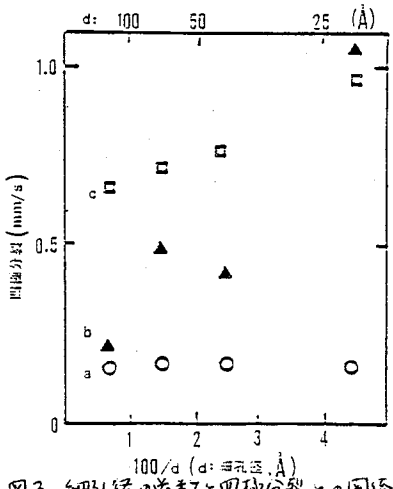


図3 細孔径の逆数と四極分裂との関係。a：減圧乾燥後酸化した塩化鉄，b：減圧乾燥ならびに酸化した硝酸鉄，c：減圧乾燥後酸化した硝酸鉄。

1) 影山、酒井、伊藤、富永，第51回日本化学会春季大会，京都（1986）

2) Kündig et al Czech.J. Phys. B17, 467 (1967)

MÖSSBAUER STUDY ON THE STATES OF IRON(III) SALTS ADSORBED ON SILICA GEL

Faculty of Science, the University of Tokyo,
Akira KAGEYAMA, Yoichi SAKAI, Takeshi TOMINAGA

3A10　シリカゲル上に吸着した鉄化合物の存在状態及び光化学反応のメスバウアー分光法による研究

（東理大・理、東大・理*）○松下幸浩・狐塚美絵*・富永健*・佐藤春雄

［はじめに］

固体表面に吸着した遷移金属の存在状態および光化学的挙動は触媒および光触媒に関連して重要であり興味深い。また固体の有色遷移金属化合物の光化学反応は、一般に光が内部まで透過しにくいという実験的困難のため研究例が少ないが、吸着した無機化合物の光化学反応の研究は一つの有用な手段になりうると考えられる。本研究では、シリカゲル表面上に吸着させた鉄化合物の存在状態および光化学反応について研究した。また、吸着した分子と固体状態の分子との差異について比較検討し、吸着による光化学的挙動について研究した。

フェロセン$Fe(C_5H_5)_2$とペンタシアノニトロシル鉄（Ⅱ）酸ナトリウム$Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$（以下ＳＮＰと略す）をシリカゲルに吸着させ、^{57}Ｆｅメスバウアー分光法と拡散反射可視紫外分光法により存在状態および光化学反応について研究した。

［実験方法］

１）吸着試料の調製　富士デヴィソン製の表面積、細孔径などの異なる種々のシリカゲルを200メッシュに粉砕後１８０℃で３時間乾燥した。フェロセンのベンゼン溶液に乾燥したシリカゲルを浸し、なじませた後種々のろ過法および乾燥法により溶媒を除去した。ＳＮＰ試料は水あるいはメタノール溶液より調製した。

２）測定　シリカゲルに吸着した鉄化合物を78Ｋ、室温でメスバウアースペクトルを測定した。使用したスペクトロメーターは島津、オースチン、エルシント製で、線源には^{57}Co/Rhを使用し、ドップラー速度の基準には純鉄を用いた。得られた結果はローレンツ関数の線型結合として解析した。拡散反射可視紫外スペクトルは日立340型自記分光光度計に積分球を組合わせて測定した。また光照射にはアルゴンイオンレーザー（東芝製）、キセノンランプ（渡辺商行製）を使用した。

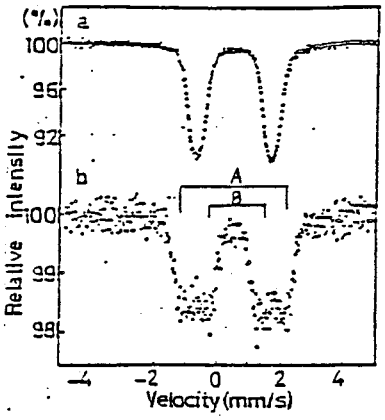


図１　メスバウアースペクトル（78k）
ａ．フェロセン（固体）
ｂ．シリカゲル上に吸着させた後真空乾燥したフェロセン

［結果と考察］

１）フェロセンの吸着状態　フェロセンをベンゼン溶液よりシリカゲルに吸着させると、吸着法およびシリカゲルの形状による吸着状態の差異がメスバウアー分光法により観測された。図１ｂは吸着後真空乾燥したフェロセンのメスバウアースペクトルで、固体状態（図１ａ）と比較し、異なる電子状態の化学種が観測された。フェロセンのサンドイッチ構造は安定であり、分解など

まつしたゆきひろ・こずかみえ・とみながたけし・さとうはるお

の可能性は少ないと考えられるので、これは吸着による電子構造の変化を受けた結果と推定される。図１ｂより明らかにＡ，Ｂ２種類の吸着種が存在し、その異性体シフトは固体のフェロセンと同程度であるが四極分裂はＡでは大きく、Ｂでは小さい。これより２種類の吸着状態が存在し、それぞれ核位置の電場勾配に相反する効果を与えていることが明らかとなった。またこの吸着試料にキセノンランプで光照射したが顕著な変化は認められなかった。

シリカゲルに吸着後、風乾したフェロセンは図１ａと同様のスペクトルを示し空気中での放置により、フェリシニウムイオン$Fe(C_5H_5)_2^+$を生成しやすい。この変化はメスバウアースペクトルおよび拡散反射可視紫外スペクトルにより観測された。

図２は一部酸化したフェロセン吸着試料のメスバウアースペクトルである。ａは室温、ｂは78Kの同一試料のスペクトルで、78KではFe^{2+}およびFe^{3+}が観測されるが室温ではFe^{2+}は観測されない。Fe^{3+}はフェリシニウムイオンと推定され、シリカゲル上にイオン的に結合し、室温においても吸収を示す。一方、Fe^{2+}のフェロセンは室温においては非常に弱い吸着あるいは非吸着状態であると推定される。

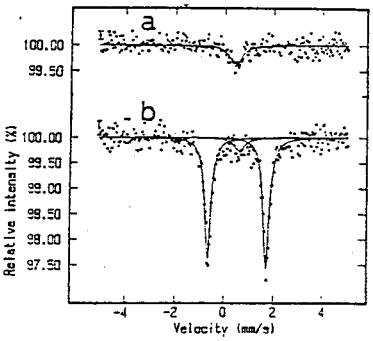


図２　シリカゲル上に吸着したフェロセンのメスバウアースペクトル
ａ．室温　ｂ．７８Ｋ

２）ＳＮＰの光化学反応

メタノール溶液よりシリカゲル上に吸着したＳＮＰにアルゴンイオンレーザーの514.5ｎｍの光を液体窒素中で照射し、液体窒素温度でメスバウアースペクトルを測定すると、固体状態と同様に光励起種を生じることがわかった。図２でこの光励起種はＳＮＰと比較して、異性体シフト、四極分裂が大きく、鉄核のまわりの分子が変化したことがわかる。これより光励起種はＳＮＰよりも鉄のｓ電子密度が低く、配位子の対称性が乱れた状態になっていると考えられる。またメタノール溶液あるいは水溶液からシリカゲル上に吸着させたＳＮＰはキセノンランプの照射により、前者は変化せず後者は変化した。この差異は可視紫外拡散反射スペクトルに観測され、この光化学反応には、H_2Oが関与していると推定される。

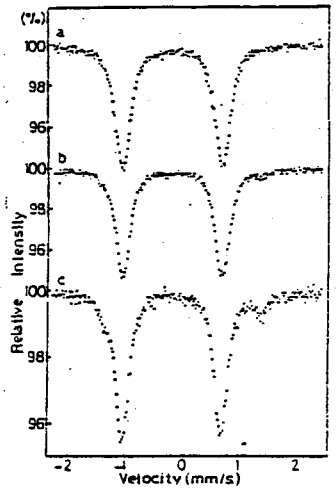


図３　シリカゲル上に吸着した後レーザー照射したＳＮＰのメスバウアースペクトル
ａ．未照射
ｂ．0.2W 2時間
ｃ．0.3W 4時間

CHARACTERIZATION AND PHOTOCHEMICAL STUDY OF IRON COMPOUNDS ADSORBED ON SILICA GEL BY MÖSSBAUER TECHNIQUE

Faculty of Science, Science University of Tokyo,　Yukihiro MATSUSHITA, Haruo SATO
Faculty of Science, The University of Tokyo,　Mie KOZUKA, Takeshi TOMINAGA

3A11　メスバウアー異性体シフトの絶対定量化と分子軌道計算

（理研・都立大・理*）○三浦太一　遠藤和豊*　中原弘道*
（都立大・教養）　生田　茂

〈序〉　メスバウアー分光学における異性体シフトは、メスバウアー核近傍における電子状態を鋭敏に反映する量であるが相対的な量であり、同一メスバウアー核種間でしか比較できない。従って異性体シフトを絶対値である電子密度に変換することは、化学結合状態に関するより直接的な情報が得られるだけでなく、異核種間にわたる比較も可能となる。我々はすでに^{125}Teに関し内部転換電子法を用い、異性体シフトを原子核位置における電子密度に変換する式を求め報告した。[1] また^{119}Snに関しても同様の式が村松らにより報告されている。[2] 本研究ではこれらの式を用い各種テルル及びスズ化合物の電子密度を求め等電子配置をとるといわれている化合物を中心に比較検討した。さらにテルル化合物に関し原子軌道計算及び分子軌道計算により求めたテルルの電子密度と比較し、化学結合状態に関する知見を得た。

〈異性体シフトの絶対定量化〉　すでに報告したように、[1] 東北大学サイクロトロンRIセンターの質量分離装置を用い^{125}Iを種々の金属にイオン注入して試料を作成した。これらの試料について$Zn^{125}Te$を吸収体とし液体ヘリウム温度でメスバウアー測定を行なった後、東大核研の空芯型β線スペクトロメーターを用い外殻の内部転換電子を精密に測定した。メスバウアー異性体シフトと外殻内部転換電子の強度比との相関より異性体シフトδと原子核位置における価電子の電子密度$\rho_v(0)$の関係式

$$\rho_v(0) = 106 + 30.3\,\delta \pm 4.3\,[(\delta - 0.30)^2 + 0.069]^{1/2} \qquad (1)$$

を得た。(1)式にすでに報告されているテルル化合物の異性体シフトの値を代入し得た電子密度の一例を表1に示す。また村松らの式

$$\rho_v(0) = 18.7 + 21.6\,\delta \pm 6.1\,[(\delta - 1.96)^2 + 0.18]^{1/2} \qquad (2)$$

を用いて求めた数種のスズ化合物の電子密度も表1に示す。ここでδ(mm/s)は、テルルに関しては$ZnTe$吸収体スズに関しては$CaSnO_3$吸収体を基準にした異性体シフトである。これらの値より、等電子配置をとるといわれているTeF_6とSnF_6^{2-}では電子密度が大きく違い、テルルはsp^3d^2混成の共有結合性化合物であるがスズはイオン結合性の化合物でありスズの電子状態は$4d^{10}(Sn^{4+})$にちかいことが明らかである。

〈分子軌道計算〉　分子軌道計算はプログラム"HONDO5"を用いて行なった。このプログラムは数組のガウス関数で電子の波動関数を近似し、ab initioにHartree-Fock計算で分子軌道を解くプログラムであるが、電子を非相対論で取り扱うため相対論的効果が考慮されていない。相対論的補正は、相対論的原子軌道計算との比較により行なった。HONDO5により

みうらたいち，えんどうかずとよ，なかはらひろみち，いくたしげる

種々の電子配置を持つ自由原子及び自由イオンについて電子密度を計算し相対論的原子軌道計算の結果と比較した。表2にその結果を示す。電子配置による多少の変化はみられるが平均値2.76を相対論的補正係数とし、HONDO5で求めた値に補正係数を乗じた値を分子軌道計算値とした。表3に分子軌道計算の結果を(1)式により求めた値とともに示す。(RGMIと表示したものは希ガスマトリックス中のテルル化合物に関しての異性体シフトより求めた電子密度であり、固体状態より自由分子に近い状態であると考えられる。) 実験値と計算値は、TeF_6, $TeCl_2$に関しては非常に良い一致を示した。特にTeF_6に関しては、分子軌道計算で求めたTe-F間距離1.83Åは X線回析から得られた値1.82Åとも良く一致した。H_2Te, Te_2 に関しては実験値と計算値はかならずしも一致しない。この原因は十分理解できないが、RGMI中での不一致はRGMI中での他分子との相互作用の影響の可能性が考えられる。TeF_4に関する約10%の不一致は固体中でTeF_4が重合していることに起因していると思われる。$TeCl_4$は気相と固相で異なった構造をとる化合物であり分子軌道計算では残念ながら完全にはそれらを再現できない。特に固相中では$TeCl_3^+$, Cl^-に分極しているという報告もあるが計算では完全にそれを再現することはできない。以上より実験値と計算値の比較においては、固体中において対称性が良く solid effects の小さい分子については相対論的補正係数を用いれば分子軌道計算で良く実験値を再現できること、しかしポリマー化したり強く分極している分子に関しては必ずしも良い一致は得られずおおよその値が得られる程度であることがわかる。より詳細な計算を行なうためには、より正確な固体中での分子構造に関する知識が必要である。

Table 1 Contact densities. $\rho_v^{ex}(0)$, deduced by using eqs. (1) and (2) from isomer shift data reported in literature.

Te COMPOUND	$\rho_v^{ex}(0)$ (a.u.)	Sn COMPOUND	$\rho_v^{ex}(0)$ (a.u.)
TeF_6	62.3 ± 7.7	SnF_6^{2-}	9.6 ± 14.7
$TeCl_4$	145 ± 5	$SnCl_2$	107 ± 13
TeF_4	124 ± 15	SnF_2	97.5 ± 11.6
$TeCl_2$	127 ± 6	$SnCl_4$	37.3 ± 7.2

Table 2 Contact densities of valence electrons for a number of electronic configurations: $\rho_v^{AO}(0)$ obtained from relativistic AO calculation by Barrett et al.[3] and $\rho_v^{MO}(0)$ obtained from MO calculation using the program "HONDO5" in this study.

ELECTRONIC CONFIGURATION	$\rho_v^{AO}(0)$ (a.u.)	$\rho_v^{MO}(0)$ (a.u.)	CORRECTION FACTOR
sp^3	89.8	32.5	2.76
s^2	145.2	53.0	2.74
s^2p^2	123.8	44.4	2.78
s^2p^4	105.1	37.8	2.80
s^2p^5		35.1	
s^2p^6		32.9	
AVERAGE			2.76

Table 3 Contact densities. $\rho_v^{MO}(0)$, obtained from MO calculation multiplied by a factor of 2.76 and ρ_v^{ex} experimental values deduced by using eq. (1) from isomer shift data reported in literature.

COMPOUND	$\rho_v^{MO}(0)$ (a.u.)	$\rho_v^{ex}(0)$ (a.u.)	δ (mm/s)
TeF_6	89.4	62.3 ± 7.7	-1.44 ± 0.06
		69.8 ± 7.7	-1.20 ± 0.12
		65.3 ± 7.4***	-1.34 ± 0.05
$TeCl_4$	139*	148 ± 6	1.40 ± 0.1
	134**	145 ± 9	1.30 ± 0.1
		142 ± 10	1.20 ± 0.3
		134 ± 4	0.94 ± 0.1
		142 ± 5***	1.20 ± 0.1
TeF_4	141	124 ± 15	0.60 ± 0.5
		124 ± 27	0.60 ± 0.9
$TeCl_2$	126	127 ± 8	0.70 ± 0.2
		127 ± 6	0.66 ± 0.2
H_2Te	99.2	109 ± 6	0.10 ± 0.2
		116 ± 2***	0.33 ± 0.07
Te_2	105	124 ± 2***	0.58 ± 0.05

* solid state
** vas phase
*** RGMI state

REFERENCES
1) T. Miura et al., Hyp. Int., 28 (1986) 857.
2) H. Muramatsu et al., Hyp. Int., 20 (1984) 305.
3) P.H. Barrett et al., Phys. Rev., 12B (1975) 1676.

COMPARISON OF ELECTRON CONTACT DENSITIES OBTAINED FROM MÖSSBAUER ISOMER SHIFTS WITH MO CALCULATION.

The Institute of Physical and Chemical Research, Taichi MIURA
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Kazutoyo ENDO
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Hiromichi NAKAHARA
Department of General Education, Tokyo Metropolitan University, Shigeru IKUTA

3B01　低レベルトリチウム測定における液体シンチレーションカウンターの新しい検出効率補正法の検討

（新潟大理・新潟大工*）　橋本哲夫・○酒井裕二・野中雅史・小島康之*

1）　はじめに

天然水中に存在する低レベルトリチウムの測定には、低バックグラウンド型液体シンチレーションカウンターが広く用いられており、検出効率補正法としては外部標準チャンネル比法（ESCR法）が一般的である。この方法は簡単で自動化しやすい利点を持つが、パラメーターの統計誤差が大きい。また、乳化シンチレーターを用いたゲル相での測定ではゲルが必ずしも安定状態にはなく、時間と共に変化する場合には^{3}H測定時の状態の検出効率を再現することは困難である。しかも低レベルトリチウムの測定では、計数値が少ないため、試料自身のβスペクトルのシフトを用いて検出効率補正を行なおうとしても、統計誤差が大きく困難である。そこで当実験では、まず外部標準法の改良として^{137}Cs のγ線を試料に照射した時に生ずるコンプトン電子スペクトルの波高分析を用いてESCRよりも精度の良いパラメーターが得られることを確認し、続いて微量のα放射体 ^{210}Poを試料内に混入して測定し、αピークのシフトによって^{3}Hの測定に妨害なく検出効率を補正し得る、新しい内部標準法の開発を行なったので報告する。

2）　実験

(1)　外部標準法

検出効率補正曲線を作成するため、標準クエンチング試料として、^{3}H濃度既知の試料水をバックグラウンド水（新潟平野の深層地下水を使用）で希釈し、乳化シンチレーター（Aquasol-Ⅱ）を加えて全量を 100mℓとし、含水量 30-50% の 9種の試料を調製した。これらの試料について^{3}H濃度を測定した後、 ^{137}Csのγ線をバイアル外部から照射した時のコンプトンスペクトルを測定した。測定時間は^{3}Hは 200分、コンプトンは 200秒(live time) とした。^{3}Hは LSC(Aloka LSC LB-1)に内蔵の SCAで、コンプトンスペクトルは当実験用に LSCに接続した MCAにより測定した。

(2)　内部α標準法

単一エネルギーを持つα線は、液体シンチレーションスペクトルにおいてもピークを生じ、その位置（パルス波高）は試料のクエンチングの状態によってシフトする。これを利用すれば^{3}Hの検出効率の同時補正を行なえる可能性がある。当実験では試料内部に混入させるα放射体として、5.3MeVの単一エネルギーのα線を放出する ^{210}Po (Ra-F)を選び、Ra-DEF(^{210}Pb,^{210}Bi,^{210}Po) の放射平衡にある溶液からAg板上に自発析出させることで化学分離して使用した。外部標準法と同様に、含水量を変化させた試料を調製し、 ^{210}Po溶液を一定量ずつ加えて標準試料とし、通常の手順で^{3}H濃度を測定すると同時に LSCに接続した MCAでαスペクトルを測定した。

3）　結果

(1)　外部標準法

試料の含水量が増加するとクエンチングによって検出効率は減少し、コンプトンスペクトルは低エネルギー側へシフトする（図1)。スペクトルのシフトを表すパラメータとして従来の重心法に加えて相似法（スペクトルがシフトしても全体に対して占める相対的位置の変わらないポイントを用いる方法）を考案し^{3}H検出効率補正曲線を作成したところ、ESCR法よりも良い相関を示し（図2)、統計誤差も小さいという結果を

はしもとてつを、さかいゆうじ、のなかまさふみ、こじまやすゆき

得た。^{3}Hの測定時とコンプトンスペクトル測定時で試料の状態が変化していないという条件が満たされるならば、従来法よりも精度の良い補正が可能となると思われる。

(2) 内部α標準法

比較的高レベルの系についての結果を図3に示す。(^{3}H 10^{4}dps/vial, ^{210}Po 6dps/vial) 試料の含水量の増加と共に^{3}H検出効率は低下し ^{210}Poのα線によるピークは低エネルギー側へシフトする。ピークをガウス関数で近似して中心チャンネルを求め、^{3}H検出効率に対してプロットしたところ一次の相関が得られ、補正パラメータとして使用できることが判明した。しかし、これを低レベルの系に適用する場合には ^{210}Po溶液が低エネルギーのトリチウムチャンネルに与える影響が問題となる。これを調べるため化学分離を繰り返して ^{210}Pb,^{210}Biのβ線成分を完全に除去した ^{210}Po溶液を調製し、バックグラウンド水のみの試料に加える量を変化させて測定した。結果の一部を図4に示す。(A) は約1dpsの ^{210}Poを含む試料、(B) はバックグラウンド水のみの試料から得られたスペクトルである。(測定時間は20000sec.) ^{210}Poの濃度がこの程度ならば低エネルギー側のトリチウムチャンネルへの影響は無視できると思われるが、この影響及び低レベル試料計測への応用についてさらに検討を加えていく予定である。

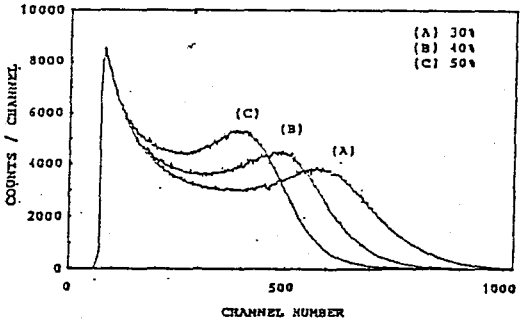


図1.含水量を変化させた時のコンプトンスペクトルのシフト

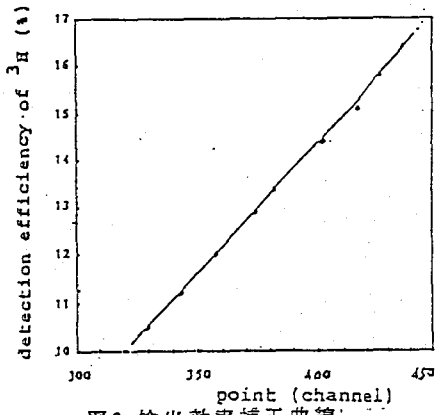


図2.検出効率補正曲線

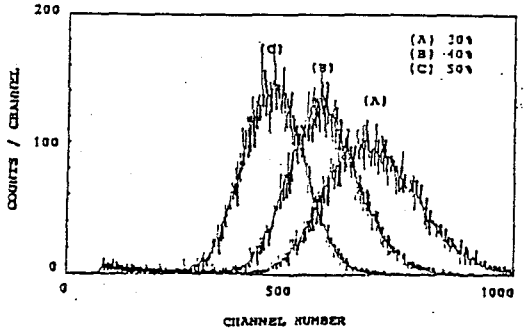


図3.含水量を変化させた時のαピークのシフト

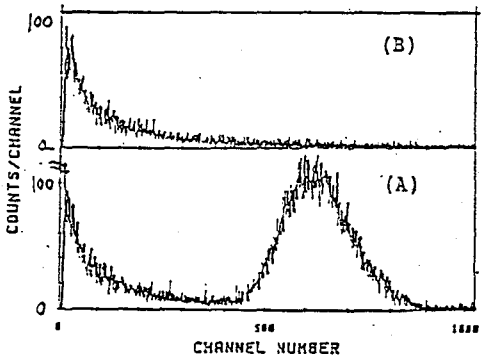


図4.低エネルギー領域への影響

NEW CORRECTION METHODS FOR COUNTING EFFICIENCY IN LOW-LEVEL TRITIUM MEASUREMENTS BY LIQUID SCINTILLATION COUNTER

Department of Chemistry, Faculty of Science & Engineering*, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO, Yuji SAKAI, Masafumi NONAKA, and Yasuyuki KOJIMA*

3B02　生物試料中のトリチウム濃度

（九大理）百島則幸，○井上満稔，髙島良正

〔はじめに〕

原子力平和利用の進展及び核融合炉研究の発展に伴い将来大量のトリチウムが環境中へ放出されることが予想される。そこでトリチウムの環境中での挙動、分布を十分に把握しておくことが重要である。本研究では特に生物試料（食肉，土壌）に着目し、その分析法を確立し濃度測定を行った。トリチウムは含有水として含まれる組織自由水トリチウム（以下T.F.W.T.と記す）と乾燥試料を燃焼することにより得られる組織結合トリチウム（以下T.B.T.と記す）に分けて分析した。

〔試料処理法及び測定法〕

（肉）　約400gの凍結した肉を薄く切り、熱変性を避けるため真空凍結乾燥法により含有水を回収した。Fig. 1は、乾燥率の時間依存を示している。 2日間の乾燥で生重量の約70%の水分が回収できる。真空凍結乾燥した試料をさらに 110℃で加熱乾燥しても重量変化がないことから真空凍結乾燥で試料は十分乾燥されていることが確認された。つぎに乾燥した試料をFig. 2に示す燃焼装置を用いて燃焼水を回収した。

（土壌）　Fig. 3は、土壌の燃焼装置を示している。土壌は回収される燃焼水が極めて少ないため大量の土壌を処理する必要がある。土壌は熱が伝わりにくいため試料全体を加熱し、また混合することができるように触媒部分と切り離した。

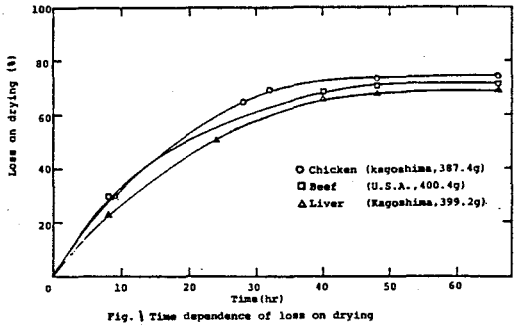


Fig. 1 Time dependence of loss on drying

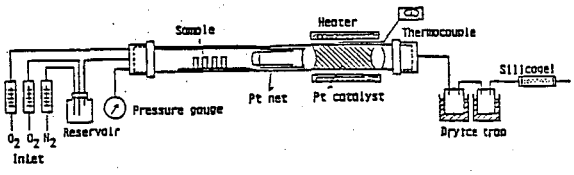


Fig. 2 Combustion apparatus

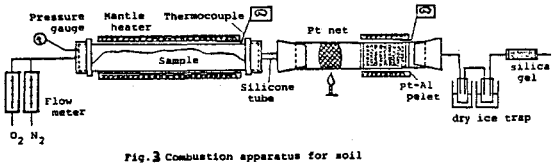


Fig. 3 Combustion apparatus for soil

ももしまのりゆき，いのうえみつとし，たかしまよしまさ

（測定）　回収した水は含まれる有機成分を分解するため活性炭、$KMnO_4$ 、Na_2O_2 を加え，数回完全蒸留を行った。またＵＶ測定を行いバックグラウンド水との比較をした。試料水40mlと NEN社の乳化シンチレーター（Aquasol II）60mlを 100mlのテフロンバイアルに混合し、アロカの低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター（LB-1）で放射能測定を行った。

〔結果及び考察〕

Table 1は、日本（鹿児島）、オーストラリア、アメリカ産の牛肉及び鹿児島産の鶏肉中のトリチウム濃度を示している。鹿児島産の牛肉は、T.F.W.T.が24.0 pCi／l 、T.B.T.が44.8 pCi／l で、日本の一般的環境で採取された松葉の値[1]と比べれば若干低い値である。オーストラリア産の牛肉は、鹿児島産と同程度の値を示した。アメリカ産の牛肉は上記の二つに比べ高い値を示した。これは、トリチウムレベルが高い地域で牛が生育したことを反映していると考えられる。T.B.T.とT.F.W.T.の比は、松葉を測定して得られた値とほぼ同じであった。鹿児島産の鶏肉中のT.F.W.T.の濃度は、牛肉に比べると高い値を示した。これは鶏が乾燥した飼料を食べて生育することに起因していると考えられる。

Table 2は、佐賀県の玄海原子力発電所周辺で採取した1984年 2月の土壌中のトリチウム濃度を示している。前回の討論会で報告したように、この時ポイント南では松葉の含有水や表面海水に異常に高い値が確認されている。土壌の含有水のトリチウム濃度102.3 pCi／l は、他の月の値に比べると明らかに高い。しかし、T.B.T.は66.9 pCi／l でT.F.W.T.より低い値であった。これは、T.B.T.が長期間の平均的な濃度を表すものであるからと考えられる。

Table1 Tritium concentrations in meat

	*T.F.W.T.	**T.B.T.	***R
Beef			
Kagoshima	24.0 ± 6.8	44.8 ± 6.0	1.9
Australia	21.6 ± 6.4	42.1 ± 6.6	1.9
U.S.A.	37.5 ± 5.9	56.5 ± 8.0	1.5
Chicken			
Kagoshima-1	66.7 ± 8.4	-----	
Kagoshima-2	64.7 ± 8.2	-----	

*Tissue-free water tritium
**Tissue bound tritium
***T.B.T./T.F.W.T.

Table2 Tritium concentrations in soil

	*T.F.W.T.	**T.B.T.	***R
South	102.3 ± 7.0	69.9 ± 9.6	0.7
North	41.4 ± 6.7	47.4 ± 9.1	1.1

Sampling date 1984.2.21
*Tissue-free water tritium
**Tissue bound tritium
***T.B.T./T.F.W.T.

(1) 百島，井上，高島　第29回放射化学討論会予稿集 p76 (1985)

TRITIUM CONCENTRATION IN BIOLOGICAL SAMPLES

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA,
Mitsutoshi INOUE, Yoshimasa TAKASHIMA

3B03　尿中のトリチウム濃度

（九大理）　百島則幸・○永里良彦・高島良正

1. はじめに.

尿中のトリチウム濃度の測定は、トリチウムによる人体への被爆評価の研究や、トリチウムを使用する実験者の被爆管理の目的で行われている。現在、液体シンチレーションカウンターを用いた測定が広く行われているが、尿中には、さまざまな代謝物が含まれているので、その前処理には十分な注意が必要である。特に、一般人に期待されるような低レベルのトリチウムを測定する場合、不十分な前処理は誤った濃度を与えることになろう。ここで問題となるのは、尿中の有機物に含まれる^{14}Cのトリチウムスペクトルへの重なりと、これらの有機物による疑似発光である。何れの場合もトリチウムの見かけの計数値を増加させるため、実際より高いトリチウム濃度を与える可能性がある。本研究では、一般人の尿中のトリチウム濃度を正しく評価するための分析法について検討した。

2. 実験及び結果

本研究では、尿中の不純物を取り除くために、尿にさまざまな前処理を施した。そして、その効果を調べるために、UVスペクトル及び、炭素濃度を測定した。

図1に、採取した尿を2500倍に希釈した試料のUVスペクトルを示した。また図2に、活性炭処理（A）（ここでは、尿に活性炭を加えて振とうし、ろ過することを言う。）を施した試料のUVスペクトルを示した。200nm付近に存在するピークは、活性炭の量を増しても顕著には減少せず、活性炭処理だけでは前処理としては不十分であることが分かる。また、表1に炭素濃度を示したが、これをみても同様のことが言える。そこで、活性炭処理を施した試料について更に処理を行った。活性炭を加えて蒸留（B）すると、かなりの不純物が取り除かれたが、それでも、炭素濃度は数百ppmのオーダーであった。そこで更に、（B）の試料について処理を行った。処理法としては、酸性（C）あるいはアルカリ性（D）条件下で、過マンガン酸カリウムを加えて蒸留した。（C）（D）の試料のUVスペクトルを図3に示した。これをみると、ピークに大きな減少はみられず、有機物の分解が不完全だと考えられた。そこで、還流後蒸留を行った。しかし、UVのピークに大きな変化はみられなかった。

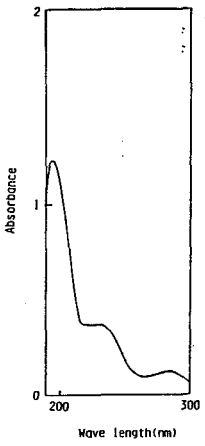


Fig.1. UV spectrum of untreated urine.

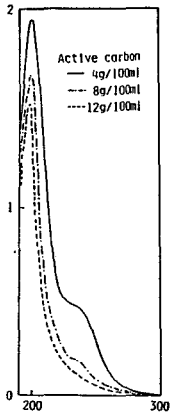


Fig.2. UV spectra of urine treated with active carbon.

蒸留液を3つのフラクションに分けて、UVスペクトル（図4）を測定すると、後半の

ももしまのりゆき，ながさとよしひこ，たかしまよしまさ

蒸留液に大きなピークが見られ、不純物は蒸留の最後に混入してくることが分かった。しかし、完全蒸留が同位体効果による濃度の変動を避けるために不可欠であるため、不純物の混入を避けることはできない。

試料中に含まれる炭素濃度と、見かけのトリチウム濃度との関係を図5に示した。炭素濃度が高くなるにつれ、トリチウム濃度も高くなっていることが分かる。試料（A）については、尿中に含まれる不純物の疑似発光の影響が明らかに現われていると思われる。

蒸留液のpHを測定すると、すべての試料について8～9の値が得られ、酸を添加すると発泡することから、試料中に含まれる炭素の一部は、炭酸として含まれていると考えられる。表1より、試料（C）（D）に酸を添加すると、炭素濃度は、トリチウム測定にほとんど影響を及ぼさないレベルまで減少することが分かった。

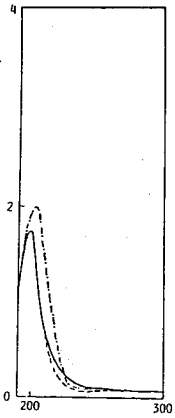


Fig 3
UV spectra of urine distilled with active carbon(——), with active carbon+H_2SO_4 +$KMnO_4$(-----),and with active carbon+H_2O_2 +$KMnO_4$(-·-·-).

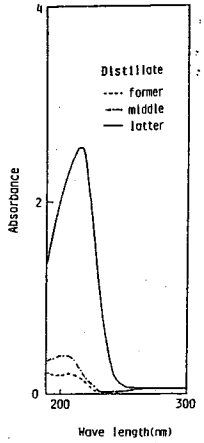


Fig 4 UV spectra of former, middle and latter distillate of urine

以上の結果を基に、尿中のトリチウム濃度を正しく評価するための前処理法を確立した。

確立した分析法に基づき、尿中のトリチウム濃度を測定した。（表2）これをみると、尿中のトリチウム濃度は、一般環境試料中のトリチウムレベルに等しいと考えられる。

また、真空凍結乾燥法による前処理の有効性を検討した。

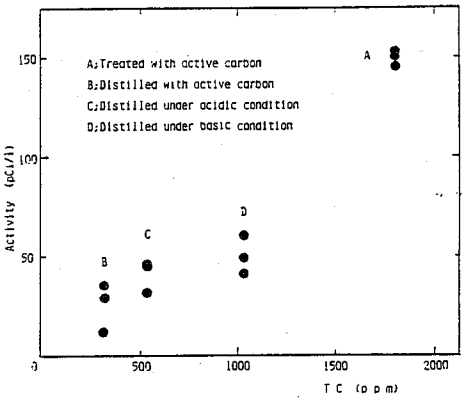


Fig. 5. Tritium concentration as a function of TC.

Table 1 Carbon concentration in urine samples

Sample	TC (ppm)	TOC (ppm)
A	3990	3625
B	1211	480
C	250	22
D	990	27

TC, Total carbon
TOC, Total organic carbon

Table 2 Tritium concentration in urine samples

Sample	TC (ppm)	TOC (ppm)	(pCi/l)
M(4)	728	5	22.4±7.2
M(22)	543	4	22.8±7.5
M(35)	771	7	22.8±7.5
M(56)	758	4	15.2±7.0

TRITIUM CONCENTRATION IN URINE.

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshihiko NAGASATO, Yoshimasa TAKASHIMA.

3B04 トリチウム水の土壌中での拡散

（九大理） ○百島 則幸、 小川 太樹、 高島 良正

土壌は水のリザーバーであり、そして生育する植物に水分を供給している。そのため、トリチウムの環境動態の研究において、土壌は重要な系の一つとなっている。 土壌表面に付加されたトリチウム（ＨＴＯ）は、土壌に取り込まれ土壌含有水に保持される。そして、拡散あるいは雨水等の浸透により深部に移動する。本研究では、トリチウム水の土壌中での移動を支配する因子の一つである拡散について、土壌の幾何学的な構造（間隙率、含水率）との関係について調べた。

【実験】

土壌は大きな石を除いて実験に用いた。拡散実験は以下の方法で行った。土壌を、長さ1cm、直径4.5cmの真鍮管10個をテープで隙間のないようにつないだ高さ10cmの円筒管に詰める。詰めた土壌の片面に直径4.5cmの円盤状のろ紙を敷き、トリチウム水をろ紙の中央に滴下する。直ちに、ろ紙の上を真鍮板で押さえ隙間のないようにテープで固定した。恒温室（25℃）で適当な時間拡散させる。拡散終了後、手早く土壌を1cmずつに切断し、水20mlと共に遠心管に流し込む。土壌水に保持されているトリチウム水と新たに加えた水が平衡になるように振とうする。遠心分離機を用いて土壌と水を分離する。上澄み3mlを乳化シンチレータ15mlと混合し、液体シンチレーションカウンターで放射能を測定する。

詰めた土壌の含水率は、ビーカーに土壌を分取し105℃で乾燥し決定した。

【結果と考察】

拡散は（１）式のように表される。

$$C = M / (\pi D t)^{1/2} \cdot \exp(-X^2 / 4Dt) \quad --- (1)$$

ここで、Ｃ：トリチウム濃度(dpm cm^{-3})、Ｍ：トリチウム総濃度(dpm cm^{-2})、
Ｄ：拡散係数(cm^2 s^{-1})、ｔ：拡散時間(s)、Ｘ：深さ(cm)である。
各深さについて得られたトリチウム濃度を（１）式に代入し、最小２乗法で拡散係数を求めた。図１に結果の１例を示す。

土壌中でのトリチウムの拡散による移動は、気相と水相で起こると考えられる。ここでは、簡略化のために、それぞれの相における移動を独立して取り扱うことにする。

ももしま のりゆき、 おがわ たいき、 たかしま よしまさ

土壌構成物質のうち、土壌空気および土壌水の占有割合をそれぞれV_g，V_l(cm^3/cm^3)とすると、トリチウムのフラックスは（2）式で表される。

$$F = -D_{g0} \cdot f_g \cdot V_g \cdot dC_g / dx - D_{l0} \cdot f_l \cdot V_l \cdot dC_l / dx \quad (2)$$

ここで、F：トリチウムのフラックス(dpm cm^{-2} s^{-1})、C_g，C_l：気相および水相のトリチウム濃度(dmp cm^{-3})、D_{g0}，D_{l0}：自由空気および自由水溶液中でのトリチウムの拡散係数(cm^2 s^{-1})、f_g，f_l：気相および水相のインピーダンスファクターである。インピーダンスファクターは多孔質の媒体中を物質が移動するとき生じる抵抗と考えることが出来る。拡散していく道筋が複雑にねじれていることに起因している。表1に見かけの拡散係数とそのときのV_g，V_lを示す。

気相および水相のフラックスは、占有割合の増加と共に大きくなる。そのため、見かけの土壌密度の減少はフラックスを増加させる。また、同じ土壌密度の場合、片方の相の増加は他相の占有割合の減少を伴うので、フラックスの変化は単純ではないであろう。インピーダンスファクターは占有割合の関数と考えられる。例えば、V_gやV_lが大きければ、それぞれの相における拡散はあまり制限されない（ねじれが少ない）のでインピーダンスファクターは大きな値となるであろう。気相および水相の占有割合とインピーダンスファクターの関係について考察を行い、拡散係数を計算で求める可能性について検討した。

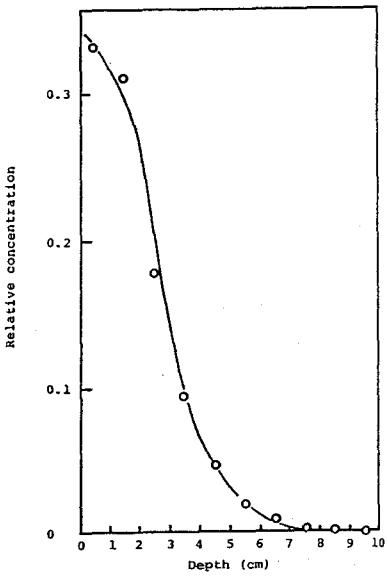


Fig. 1. The results on diffusion of HTO in soil

Table 1. Self-diffusion coefficients and experimental conditions of soils

No.	V_g	V_l	Water content	Bulk density	Diffusion coefficient
			g/g	g/cm^3	cm^2/s X10^{-5}
1	.508	.136	.126	1.08	1.90
2	.538	.133	.132	1.01	2.16
3	.460	.206	.189	1.09	1.74
4	.269	.242	.157	1.54	1.26
5	.107	.387	.224	1.73	1.00
6	.103	.441	.267	1.65	1.05
7	.458	.153	.129	1.18	1.89
8	.457	.212	.195	1.09	2.11
9	.360	.183	.131	1.39	1.54
10	.343	.188	.131	1.43	1.80
11	.392	.159	.118	1.35	1.72

SELF-DIFFUSION OF HTO IN SOIL

Faculty of Science, Kyushu University, Noriyuki MOMOSHIMA
Taiki OGAWA
Yoshimasa TAKASHIMA

3B05　大気中トリチウムの化学形別濃度測定（第３報）

（九大工）○岡井富雄　（九大理）松浦寿光，高島良正

１．　はじめに

我々は１９８５年１月から九州大学構内で大気中トリチウム濃度を化学形別（ＨＴＯ，ＨＴ及びCH_3T）に測定して、現在の大気中トリチウムのバックグラウンドレベル及びその濃度レベルの変動要因を調べている。

本討論会では、過去２年間（１９８４年と１９８５年）の大気中トリチウムの測定結果を比較して報告し、合わせて、濃度レベルの変動についても触れる。　また、１９８６年３月から天候に合わせて大気中の湿分を捕集してＨＴＯ濃度を測定し、天候とＨＴＯ濃度との関係を調べることによって、興味ある結果が得られたので報告する。

２．　結果と考察

図１，２，３に、１９８４年と１９８５年における大気中のＨＴＯ，ＨＴ及びCH_3T濃度に対する検出頻度分布を示す。　グラフの横軸の目盛は、それぞれの統計誤差（１σ）に相当している。　ＨＴＯ濃度の場合、１９８４年と１９８５年ともほとんどが５０pCi/l-H_2O であるが、数回高い値が観測されている。　一般に雨水のトリチウム濃度は、起源が海洋性の場合低く、大陸性の場合高いと報告されており、ＨＴＯ濃度の高い値も気団による影響を受けていると思われる。　ＨＴ濃度の場合、１９８４年のデータのほとんどが年平均値（１．２７pCi/m^3）前後であったが、３回高い値が観測された。　１９８５年も年平均値前後であるが、１９８４年よりも高い値の回数は多かった。　この高い値が通常のＨＴ濃度の変動幅の上限なのか、あるいは高い値は過去の核実験や原子力施設の影響のためであるかは、今後の研究で明らかにするつもりである。CH_3T濃度の場合、１９８４年と１９８５年ともほぼ同じ分布をしており、約０．７pCi/m^3の高い値が数回観測された。　CH_3Tの場合もＨＴと同様に、この濃度幅が通常の変動幅なのか、０．７pCi/m^3の値は何かの発生源の影響で高くなっているのかは明らかにする必要がある。
しかし、大気中のメタン濃度はほぼ一定（１．７５±０．１０ｐｐｍ）であり、CH_3T濃度の変動はメタン濃度の変動によるものではないことは、昨年の討論会で報告しており、このことから高い値は何かの発生源の影響と考えられる。

大気中のトリチウム濃度は、通常空気を４日間サンプリングして求めた結果であり、気圧配置や風向き等の気象状況によってサンプリングを行えば、トリチウム濃度の本来の変動幅や変動要因について判るはずである。　従って、まず最初にサンプリングが容易な大気中ＨＴＯ濃度について気象状況との関係を調べた。　１９８６年１月から５月までの大気中ＨＴＯ濃度を図４に示した。　ＨＴＯ濃度と気象状況との関係を調べ始めた３月以後のデータでは、３月２４日－２７日が７１．９pCi/l と高く、４月８日－１１日が３８．９pCi/l と低い値であった。　表１にこの期間の気象概況とＨＴＯ濃度を示す。　３月２４日－２６日は大陸性高気圧に覆われて晴れ、

おかいとみお　まつうらとしみつ　たかしまよしまさ

北風であり、この時のＨＴＯ濃度は８０．３pCi/l であった。一方、４月９日－１０日は南西の風、雨でＨＴＯ濃度は３１．１pCi/l と低かった。１９８５年のデータでも、３月から５月にかけて約７０pCi/l の値が３回観測されているが、この期間中の天候は、３月２４日と同じように晴れ、北風であった。このことから、福岡では、３月から５月に大陸性高気圧に覆われて北風の時、大気中ＨＴＯ濃度は若干高くなることが推定される。

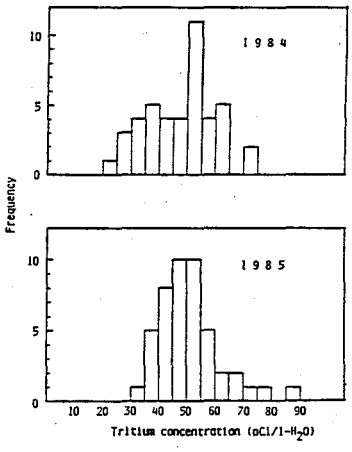


図１　大気中ＨＴＯ濃度の検出頻度分布

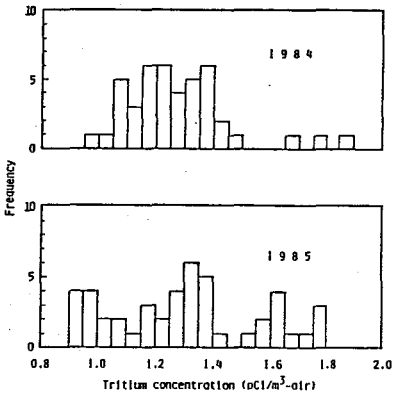


図２　大気中ＨＴ濃度の検出頻度分布

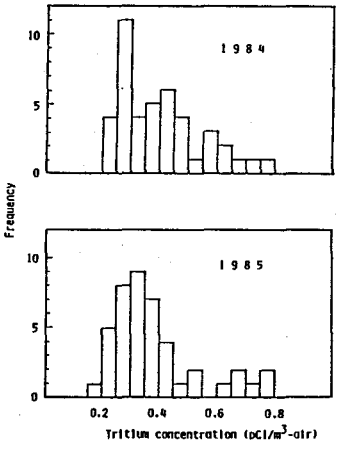


図３　大気中ＣＨ$_3$Ｔ濃度の検出頻度分布

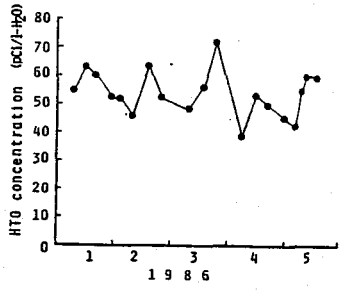


図４　大気中のＨＴＯ濃度

表１　気象概況とＨＴＯ濃度

月	日	風向	天気概況 昼間	天気概況 夜間	HTO濃度 (pCi/l)
3.	24	N	晴	降水なし	
	25	NNW	晴	降水なし	80.3
	26	NNW	晴	降水なし	
	27	SE	曇時々雨	――	54.9
4.	8	SE	曇	時々雨	50.3
	9	SSE	雨	大雨	31.1
	10	W	曇一時雨	時々雨	44.9
	11	N	曇一時雨	――	

参考文献

１）　岡井ら　第２９回放射化学討論会予稿集
　　１Ｃ０１　（１９８５）

MEASUREMENTS OF ATMOSPHERIC TRITIUM IN VARIOUS CHEMICAL FORMS

Faculty of Engineering, Kyushu University,　Tomio OKAI
Faculty of Science, Kyushu University,　Toshimitsu MATSUURA
Faculty of Science, Kyushu University,　Yoshimasa TAKASHIMA

3B06　トリチウム濃度の経年変化を利用した地下水の滞留時間の推定

（放医研・環境衛生）○宮本霧子　植木千恵　井上義和　岩倉哲男

［緒言］筆者らによるものも含めて、今まで日本国内でトリチウム濃度が測定されてきた地下水や河川水については次のようにまとめられる。まず地下水は濃度によって大きく三つに分けられる。一つは採水当時の降水の年平均値に近い濃度をもつもので、浅層地下水であることが多い。次は０か、ごく薄い濃度のもので、深いボーリングによって汲み出されることが多い。そして三つ目は、採水当時の降水よりも高い濃度のもので、1960年代のフォールアウトの名残をとどめる地下水であると説明されてきた。また一方、ほとんどの河川水は1970年代から現在に至るまで、降水の年平均値よりも高い濃度を示し、それは1960年代のフォールアウトの影響を保つ地下水が河川へ流出しているからと考えられてきた。これらの観測結果をより定量的に説明するために多くの研究がなされてきているが、筆者らは菅原氏の流出解析タンクモデル[1)]をヒントにして一つのモデルを立て、地下水の滞留時間等について計算を試みたので報告する。

［原理］菅原タンクモデルの基本形は図１のように、帯水層に相当するような地下の貯留タンクを考え、雨量の時系列を１段目のタンクに入力して貯留水となし、その中から一定の割合で流出する成分と更に下層のタンクに浸透する成分を算出する。その計算を２段目、３段目と積み重ね、各々のタンクから流出する成分の総和を河川流出量の時系列として得て、実測した河川水位と比較し、その流域に最適な定数a_1～a_3等を求めておくものである。筆者らは、先に述べた三種の地下水の帯水層が各々１つのタンクであり、河川水はそこから流出した地下水の合計であると仮定した。そしてそれらのトリチウム濃度等に表１の変数を定義してモデルの原理に従い式(1)～(4)を立てた。

$$Y_1 = X_1 a_1,\quad Z_1 = X_1 b_1 \qquad (1a,b)$$

$$S_1(i)Y_1 = G_1(i)X_1 a_1 \qquad (2)$$

$$P_1(i)Z_1 = G_1(i)X_1 b_1 \qquad (3)$$

$$G_1(i)X_1 = G_1(i-1)X_1 - S_1(i-1)Y_1 - P_1(i-1)Z_1 + T(i)R \qquad (4)$$

(3)(4)を(2)に代入して(5)が得られる。

$$S_1(i)Y_1 = \{G_1(i-1)X_1 - S_1(i-1)Y_1 - G_1(i-1)X_1 b_1 + T(i)R\}\, a_1 \qquad (5)$$

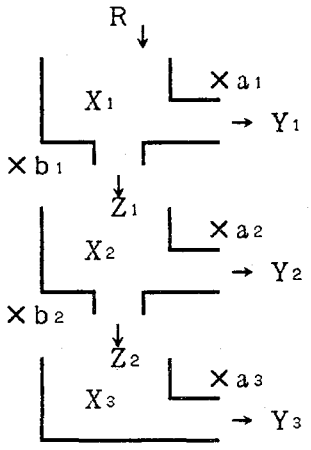
(1)(2)を(5)に代入し降水の１段目タンクにおける平均滞留年数$X_1/R = x_1$を定義すると(6)が得られる。

$$S_1(i) = (1 - a_1 - b_1)\, S_1(i-1) + T(i)/x_1 \qquad (6)$$

他のタンクについても同様にして(7)(8)が得られる。

$$S_2(i) = (1 - a_2 - b_2)\, S_2(i-1) + S_1(i-1) b_1 x_1 / x_2 \qquad (7)$$

図１　タンクモデル基本形



みやもときりこ　うえきちえ　いのうえよしかず　いわくらてつお

$$S_3(i) = (1 - a_3)\, S_3(i-1) + S_2(i-1)\, b_2 x_2 / x_3 \qquad (8)$$

更に河川水については流出する各々の地下水の寄与の割合に$Y_1 : Y_2 : Y_3 = 1 : c_1 : c_2$と差をつけると、$Y_1 + Y_2 + Y_3 = YY$であるから(9)が求まる。

$$YS(i) = \{S_1(i) + S_2(i)c_1 + S_3(i)c_2\} / (1 + c_1 + c_2) \qquad (9)$$

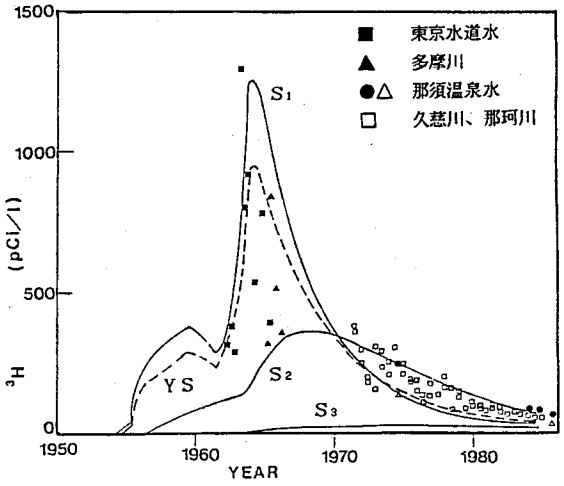
このようにして各種の水量についての情報がなくても、毎年の降水中トリチウム濃度を逐次入力して得られるS_1，S_2，S_3，YSの時系列データと実測値の時系列データとを比較して最適な定数a_1，……，x_3を決定することができる。

［計算と結果］入力する降水中のトリチウム濃度には、IAEAの報告による東京の値と高橋氏のワインの測定値[2]を利用した。図2に示すように、1段目3.8年、2段目8.2年、3段目34年の降水平均滞留時間を有するタンクからの地下水は那須の温泉水の経年変化と一致し、またそれを流出源とする河川水の経年変化は多摩川・東京水道水[2]、久慈川、那珂川のそれとよくフィットすることがわかった。そしてこの時、各段からの流出量の比は1:0.3:0.1となった。

表1　定義（j＝タンク段数，i＝年）

	水量（毎年一定）	^{3}H濃度
降水	R	T(i)
貯留水	X_j	$G_j(i)$
流出水（地下水、温泉水）	Y_j	$S_j(i)$
浸透水	Z_j	$P_j(i)$
総流出水（河川水）	YY	YS(i)
降水平均滞留年数（X_j／R）	x_j	
地下水の河川水への流出寄与率	c_j	
その他の定数	a_j，b_j	

図2　計算結果と測定値の比較



1)菅原正巳、流出解析法、水文学講座7、共立出版 (1972)
2)T. Takahashi et al., Radioisotopes 18, 560-563 (1969)

ESTIMATION OF RESIDENCE TIME OF GROUNDWATER BY TRITIUM.

Division of Environmental Health, National Institute of Radiological Sciences,
Kiriko MIYAMOTO, Chie UEKI, Yoshikazu INOUE, Tetsuo IWAKURA

3B07　放射性有機廃液焼却装置周辺環境における ^{3}H, ^{14}C 濃度の測定

（九大理，九大ＲＩセ＊）○加治俊夫，宇津宮賢治，杉原真司＊，百島則幸，
大崎進＊，高島良正

〔緒言〕

昭和５４年の「放射線障害防止法」の改正により、各事業所での放射性有機廃液の焼却炉による焼却が可能となった。これまでは ^{3}H、^{14}Cを含む有機廃液のみが焼却対象となっており、各事業所では蓄積した大量の廃液の焼却を行っている。これらの核種は、焼却により水、炭酸ガスまたはそれらが付着した粒子として放出され、周辺環境に影響を及ぼす可能性がある。しかし、現時点では周辺環境における測定報告はあまり行われていない。本年４月の科学技術庁の「新指針」により焼却対象核種がP-32、S-35、Ca-45 にまで拡張されたことを考えると、放射性有機廃液焼却装置の周辺環境におけるこれら核種の濃度測定法を確立し、周辺環境への影響評価を行う体制を作ることが極めて重要であると考えられる。

そこで本研究では、九州大学アイソトープ総合センターに設置された放射性有機廃液焼却装置周辺の ^{3}H、^{14}Cの分布を調査するため、装置の作製と測定法の確立を行い、いくつかの環境試料についての測定結果を得たので報告する。

〔方法〕

環境試料としては、大気、土壌、及び植物を用いた。

１．大気のサンプリングは、排気口の真下から前方1mの地点で行った。地上1mの高さで吸引した排気は、シリカゲル管でまず HTOをトラップし、次にNaOH溶液中を通し $^{14}CO_2$ を吸収させた（Fig. 1）。吸引ポンプの流量は、15ℓ／min とした。シリカゲルに吸着された水分は、マントル

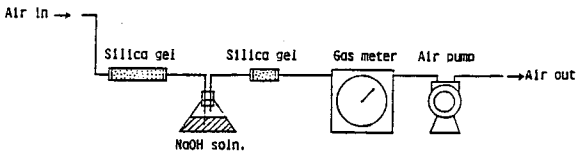


Fig. 1. Sampling apparatus for HTO and $^{14}CO_2$ in the atmosphere.

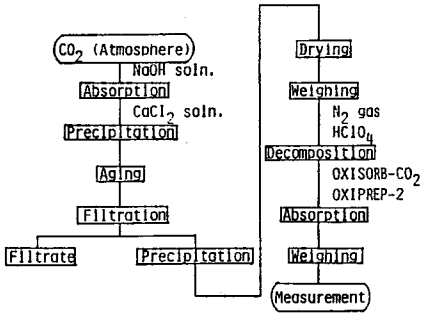


Fig. 2. Flow diagram for ^{14}C concentration measurement in the atmosphere.

かじとしお，うつのみやけんじ，すぎはらしんじ，ももしまのりゆき，おおさきすすむ，
たかしまよしまさ

ヒーターでカラムを150 ℃に保ちながらN_2 ガスを流し、コールドトラップで捕集した。試料水は、アロカ製の一般の液シンまたは低バック液シン（ LB-1 ）で測定した。アルカリ溶液に吸収させた $^{14}CO_2$ は、Fig. 2に示すように$CaCl_2$ を加え$CaCO_3$ として固定した。このうち一定量をフラスコに取り、N_2 ガスを流しながら過塩素酸を滴下して酸分解を行った。発生したCO_2 は、NEN社製のCO_2 吸収剤とシンチレーターであるOXISORB-CO_2 とOXIPREP-2 を混合した溶液に直接吸収させた後、上記の液シンで測定した。吸収したCO_2 の重量は、シンチレーターの重量増加分を秤量して求めた。

2．土壌は、排気口の真下から前方1mと6mの地点で採取し、真空凍結乾燥法により含有水分を回収し、 ^3H濃度の測定を行った。CO_2 の測定については、ふるいにかけ一昼夜真空凍結乾燥した土壌を、Fig. 3に示す土壌燃焼管で燃焼させ発生したCO_2 をNaOH溶液に吸収させた。

3．植物試料は、排気口の真下から前方へ半径1m付近に生育する雑草を用い、真空凍結乾燥法により含有水分を、専用の燃焼装置により $^{14}CO_2$ を回収した。

4．排気口より放出される水蒸気や炭酸ガスが大気中のエアロゾル等に付着した粒子状形態のものも考えられることから、ハイボリウムエアーサンプラーによる粒径別捕集も試みた。

〔結果及び考察〕

Table 1 に示すように、 ^3Hに関しては、土壌及びそこに生育する植物から同じ濃度レベルが得られた。また、土壌は6mで濃度が半減している。燃焼時の大気中の濃度は、実際に焼却した廃液の濃度の約0.5 %に相当した。

CO_2 に関しては、CO_2 吸収剤（OXISORB-CO_2 ）を単独で用いた時の蒸発ロスが大きいため、シンチレーターと混合し氷で冷却しながら使用した。これにより、微量の吸収においても NEN社の公表値0.25g CO_2 ／1ml OXISORB-CO_2 をほぼ定量的に得ることができた。濃度は現在測定中である。

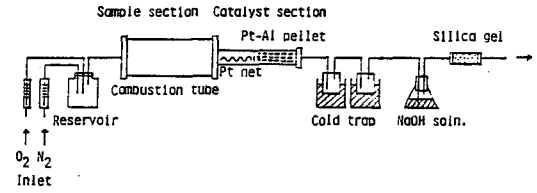


Fig. 3. Combustion apparatus for soil sample.

Table 1. ^3H concentrations in samples around the incinerator (pCi/l-H_2O)

Atmosphere	Soil 1 m	Soil 6 m	Plant
3027.8±43.6 (66.6±1.0*)	167.6±16.9	82.4±17.2	166.1±6.4

* pCi/m^3-air

DETERMINATION OF ^3H AND ^{14}C CONCENTRATIONS AROUND AN INCINERATOR FOR RADIOACTIVE LIQUID SCINTILLATOR WASTE

Faculty of Science, Kyushu University; Radioisotope Center, Kyushu University*, Toshio KAJI, Kenji UTSUNOMIYA, Shinji SUGIHARA*, Noriyuki MOMOSHIMA, Susumu OSAKI*, Yoshimasa TAKASHIMA

3B08　海水中放射性核種の in situ 捕集法

（日本分析セ）　樋口英雄，野中信博，○森本隆夫

1. はじめに

原子力施設周辺の環境放射能モニタリングにおいて海水中の放射性核種の濃度を知ることは重要である。本研究では海水中の放射性核種の捕集・濃縮を採水現場で行うことを目的とし、^{60}Co，^{65}Zn，^{144}Ce等の捕集にアクリル繊維上に二酸化マンガン(MnO_2)を固定した捕集材，^{137}Csの捕集にはアクリル繊維上にフェロシアン化コバルト・カリウム塩(KCFC)を固定した捕集材を開発した。この吸着性能等の基礎実験については本討論会で報告した。この捕集材と捕集装置を組み合わせ実際に海上で捕集実験を行い、その結果についても前回報告した。今回は捕集材を布状にしたものを作製し、長期間海水中に設置できる積算型捕集装置を作製した。これを実際に海水中に係留し、回収した捕集材から^{60}Co，^{137}Cs，^{144}Ce等の分析を行ったのでその結果について報告する。

2. 海中捕集実験

2．1　捕集材の作製　　アクリル繊維(MnO_2)，アクリル繊維(KCFC)の作製方法は既に報告した方法と同じである。今回はそれぞれのアクリル繊維を布にしたMnO_2布、KCFC布を作製した。

2．2　積算型捕集装置　　長期間海水中に設置できるように塩ビで作製した長方形枠2種類(330×510mm，110×170mm)と筒状(175φ×150mm)のものに布を取り付けた。また長方形枠のものには布が潮流などによって破損しないように塩ビ網で布を保護するものも作製した。MnO_2もKCFCも固定されていないアクリル繊維から作製した無地の布も長方形枠に取り付けた。

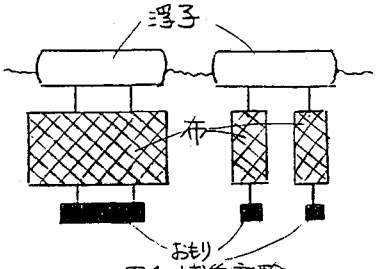


図1 捕集実験

2．3　捕集実験　　捕集装置を浮子に取り付け海中に1～2か月係留した。その略図を図1に示す。設置した所は相模湾奥・水深1～2mで潮流はあまり激しくはなく、生活廃水の流入もある。長方形枠や筒状の捕集装置は破損などはなくすべて回収できたが、筒状のものは3基設置したうち1基は布が流失してしまった。このことから筒状のものは布の取り付け方法をさらに工夫する必要があることがわかった。また、回収したすべての布には藻や小さな貝が付着していた。

3. 捕集材中の放射性核種の定量

3．1　捕集材　　捕集実験を終えた布は乾燥後約5mm四方に切り刻み、測定容器に詰めGe検出器で測定・定量した。

ひぐちひでお，のなかのぶひろ，もりもとたかお

3．2　海水　　捕集装置回収時に採取した海水について、水酸化物・硫化物共沈法，ヨウ化銀共沈法及びリンモリブデン酸アンモニウムによるセシウムの捕集・分離精製を行い、それぞれGe検出器で測定・定量した。

3．3　結果と考察　　布及び海水の分析結果を表1に示す。布の結果は吸着した放射性核種の量を設置期間日数で除し、布100 cm^2当たりに換算して示した。布及び海水から^{137}Csのほかソ連原子炉事故に起因すると思われる^{134}Cs，^{131}I，^{103}Ruが検出された。捕集材にKCFC布を用いた場合、$^{134,137}Cs$の結果は面積の小さい長方形枠のものが最も高く、次いで大きい長方形枠，筒状の順であった。これは小さい長方形枠のものは重量が軽いため波などによって容易に動き海水とより多く接触でき、筒状のものは逆に海水の循環が悪かったと考えられる。布の分析結果を海水中の濃度に単純に換算はできないが、布への吸着量を海水中の濃度で除すと100 cm^2のKCFC布には1日で海水0.8～3.6 ℓ相当の^{137}Csが吸着したと考えられる。

KCFC布やMnO_2布にはあまり吸着しない^{131}IやMnO_2布に吸着しにくい^{137}Csが検出され、また無地の布からも^{137}Cs，^{131}I，^{103}Ruが検出された。これは布に付着した藻などが分析結果に影響していると思われる。このため今後は布を回収した際純水でよく洗浄し乾燥・測定を行い、またその洗浄液についても分析・測定を行うこととした。これらの結果についてもあわせて報告する予定である。

表1　分析結果

	捕集材名	形状・大きさ (mm)	^{54}Mn	^{59}Fe	^{60}Co	^{65}Zn	^{103}Ru	^{106}Ru	^{131}I	^{134}Cs	^{137}Cs	^{144}Ce
布 (pCi/100 cm^2・日)	KCFC	長方形・330×510	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.012 ±0.0019	＊＊	0.023 ±0.0032	0.064 ±0.0049	0.25 ±0.005	＊＊
	KCFC	長方形・330×510 縁付	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.025 ±0.0024	＊＊	0.034 ±0.0040	0.073 ±0.0021	0.27 ±0.005	＊＊
	KCFC	筒・75φ×150	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.019 ±0.0017	＊＊	0.023 ±0.0030	0.028 ±0.0013	0.10 ±0.003	＊＊
	KCFC	筒・75φ×150	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.016 ±0.0016	＊＊	0.094 ±0.003	0.020 ±0.0012	0.076 ±0.0014	＊＊
	KCFC	長方形・110×170	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.086 ±0.0096	＊＊	0.098 ±0.019	0.087 ±0.0140	0.32 ±0.012	＊＊
	MnO_2	長方形・110×170	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.15 ±0.013	＊＊	0.14 ±0.021	＊＊	0.041 ±0.011	＊＊
	無地	長方形・110×170	＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.085 ±0.011	＊＊	0.083 ±0.019	＊＊	0.028 ±0.0084	＊＊
海水 (pCi/ℓ)			＊＊	＊＊	＊＊	＊＊	0.046 ±0.013	＊＊	0.54 ±0.045	0.033 ±0.006	0.040 ±0.011	＊＊

設置期間　昭和61年4月9日～6月2日

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

IN SITU CHEMISORPTION OF RADIONUCLIDES FROM SEA WATER.

Japan Chemical Analysis Center,　Hideo HIGUCHI,　Nobuhiro NONAKA
Takao MORIMOTO

3B09　　^{60}Coの海水中の酸化状態－Ⅱ

放医研　○平野茂樹、松葉満江、小柳　卓

（緒言）　我々は海水中に放出された放射性核種の人体に与える放射線被曝を評価する研究の一環として^{60}Coの物理化学的挙動について検討を加えた。

コバルト－60の物理半減期は5.27年であるがこの程度の寿命の核種は環境中で地球化学的な物質循環に組込まれる前に減衰すると思われる。フィールドサーベィのデータによれば、^{60}Coの放射能濃度が比較的容易に検出測定できた時には海水と生物試料の比放射能にはっきりした差が認められたが、最近のデータではその差が一桁以下で、さらに放射能の濃度が非常に低くなっている。環境中で^{60}Coの比放射能が一様に近づく頃には壊変により^{60}Coの量が少なくなっているので人体に対する被曝線量にほとんど影響しなくなるのではないかと予想される。従って、^{60}Coの放射能が被曝線量に影響するとすれば、環境に放出されてからそれほど長時間経っていない場合である。この状態では放射性と安定コバルトの間には平衡関係は成立していないのであるから安定同位体法で求めた各種のパラメーターを用いるのは危険である。この様な事情により^{60}Coが海洋環境中に放出された後の物理化学的挙動を追求することが重要となっている。

放射性コバルトの挙動を解明する上で天然の安定コバルトについて得られた知見は変化の方向をさぐるのに有効である。例えば、天然のコバルトはマンガン団塊などの底質に存在する場合は三価であるとする報告が近年多く出されている。しかし、海水中に存在するものは二価か或いは有機態であろうとされている。新たに海水中に導入された放射性のコバルトが短時間にその大部分が有機態に変化するとは考えにくいので、大部分は無機イオンとして存在すると思われるが、この場合、従来考えられている二価のコバルトより三価の状態で存在するならば^{60}Coの海水中の挙動をより良く説明できる。すなわち、同族元素で二価のニッケルより海水中の濃度が低い事、マンガン団塊に沈澱してから酸化されると考えるより三価のヒドロキソコバルトが吸着したと考える方が自然ではないかと考えられる。

（実験方法および結果）　実験は0.22μのミリポアフィルターで予め懸濁物を除去した海水に二価の^{60}Coをスパイクしたものについて行った。また安定コバルトの濃度の影響を見るために$CoCl_2$の水溶液を実験海水に添加した。実験に用いた海水のpHは希硫酸を用いて調整した。トレーサーとして用いた^{60}Coの比放射能は１mCi当たり5.5μgCoで、10μCi/ℓ前後の濃度になるよう海水に添加した。以下に述べる実験はこの海水について溶媒抽出法を用いて検討した結果である。

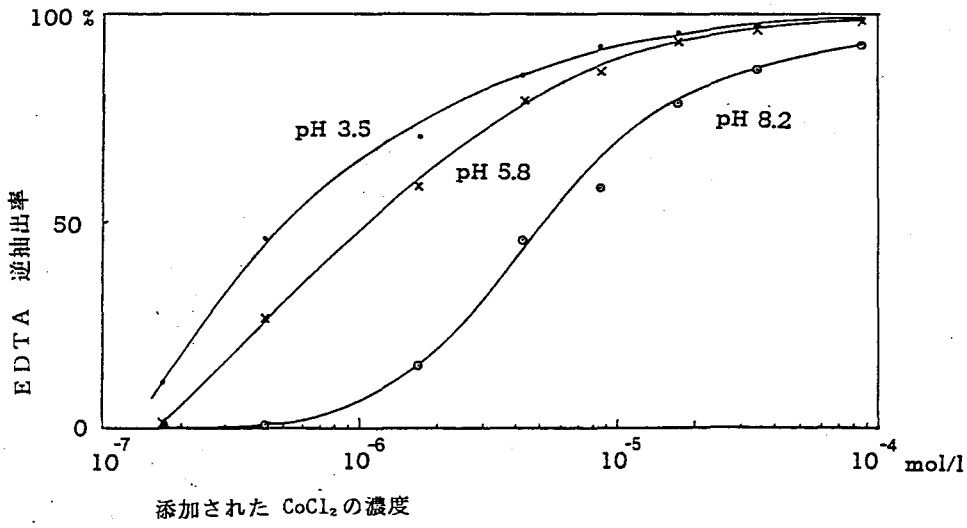
海水あるいは水溶液中からCo(Ⅱ)とCo(Ⅲ)を弁別して抽出する良い方法はないが、前回のこの討論会で述べたように８－オキシキノリノールの0.2Mクロロホルム溶液による抽出とその有機相を1/1000MのＥＤＴＡで逆抽出することにより、逆抽出操作の後有機相にCo(Ⅲ)、

ひらのしげき、まつばみつえ、こやなぎたく

水相の方にCo(Ⅱ)をより分ける事ができる。この方法を用いてpHと安定コバルト濃度を変えて^{60}Coの酸化状態の変化を観察した結果を図に示す。縦軸には逆抽出された^{60}Co（すなわち二価のコバルト）の割合を％で示した。この図からpHが高い程、そして安定コバルトの濃度が低い程Co(Ⅱ)の存在割合が減少する。pH 8.2の場合にはコバルトの濃度が10^{-7}mol/ℓ以下ではCo(Ⅱ)としては抽出されない。しかしながら、一般的にコバルトがキレート抽出される場合には水相で二価であったものが抽出される際に三価に酸化される傾向があり、特にコバルトイオンの濃度が低い場合にそれが強く出るようである。この点については更に検討が必要である。

次に、試薬として購入したCo(Ⅲ)-アセチルアセトネート（以下Co-AAと略す）をクロロホルムに溶解し、これを実験海水と三角フラスコの中で接触させて^{60}CoとCo-AAの安定コバルトの交換が起こるかどうか検討を加えた。Co-AAの0.01Mクロロホルム溶液（少量のプロピルアルコールを加えたもの）10mlと同量の種々pHを変えた海水を100mlの共栓三角フラスコに入れ時々攪拌した後、クロロホルム相の１mlの^{60}Coの放射能を測定した。Co-AAと海水中の^{60}Coは交換速度は遅いがpH６以上からアルカリ側になる程交換する量が多くなる事が観察された。同じ実験を海水にNa_2SO_3 or H_2O_2等の還元剤を加えて行った結果、コバルトの交換反応がほとんど起こらなくなる事が観察された。おそらく海水中でCo(Ⅲ)の状態にある場合に交換反応が促進されるのであろう。

以上の９実験結果からpHの高い場合、また濃度の低いところでは容易にCo(Ⅱ)→Co(Ⅲ)の酸化が促進される事がわかった。従って、海水ではpHが比較的高くまた放出される^{60}Coは化学的な量としてはトレース濃度であることから三価の状態になっていると考えられる。



Oxidation States of Cobalt-60 in Seawater-II
National Institute of Radiological Sciences
Shigeki HIRANO, Mitsue MATSUBA and Taku KOYANAGI

3B10　同位体交換法による環境試料中の放射性および安定コバルトの同時定量

（筑波大・化）　○尾辺俊之・池田長生

1．目的

環境における放射性核種の挙動特性などを調べる場合，単に着目する放射性核種だけでなく，その安定同位体をも定量して，それらの含量比（すなわち比放射能）をパラメータの一つとして論ずることがしばしば有効である．このような場合，安定同位体の定量は放射能の測定とは別に，重量分析法，分光光度法などの通常の分析化学的方法によっておこなわれるのが普通である．いま，もし放射性同位体，安定同位体を同一試料から，放射能測定のみによって，同時に定量することが可能ならば，非常に好都合である．そこで，今回は次の同位体交換反応を利用して，環境試料中の放射性および安定コバルトの同時定量を試みた．

$$Co^{*\,2+} + Co\text{-}CyDTA \rightleftharpoons Co^{2+} + Co^{*}\text{-}CyDTA \qquad (1)$$

（Co-CyDTAはコバルトのシクロヘキサン四酢酸錯体を示す．）

2．原理

未知量の放射性コバルトおよび安定コバルトが存在する水溶液（放射能：Ax，重量：Mx）に，Co-CyDTAの既知量（重量：Coとしてm）を添加すると，式（1）の同位体交換反応がすみやかに進行する．交換反応の平衡後，Co^{2+}，Co-CyDTA各部分を分離し，それぞれの放射能（A，a）を測定すれば，交換平衡においては各部分の比放射能は一定になるので，次式が成り立つ．

$$A/Mx = a/m$$

これより，

$$Mx = (A/a) \times m \qquad (2)$$

また，

$$Ax = A + a \qquad (3)$$

となる．放射性コバルトの放射能は式（3）から，また安定コバルトの重量は式（2）から求めることができる．

3．妨害元素の影響

環境中の放射性および安定コバルトの同時定量を行なうにあたり，Co-CyDTA錯体の安定性を他元素が共存する場合について調べた．0.2ppm程度のコバルトに対し，ほぼ同量のコバルト錯体が共存する弱酸性水溶液に，7.5 倍および15倍（重量）のマンガン，鉄（Ⅲ），ニッケル，銅，亜鉛の各イオンを添加し，a/A を求めたところ，Fig. 1 に示すように，その妨害が確認された．

おべ　としゆき，　いけだ　ながお

4．分析操作の構成

上記より環境中の放射性および安定コバルトを定量するには，あらかじめコバルトの分離が必要となる．よって，分析操作として，以下の過程を検討した．

試　料
|
妨害元素の除去
|
同位体交換分離
|
放射能測定

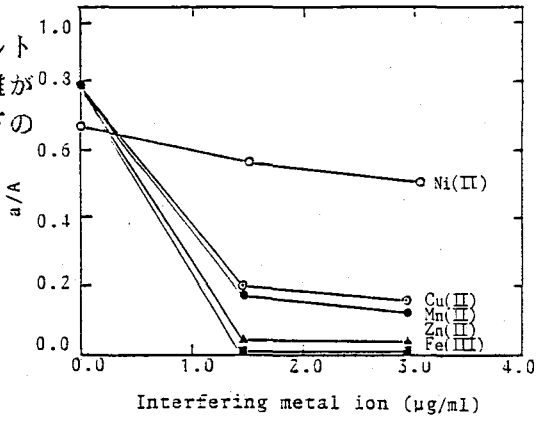


Fig.1 The influence of interfering metal ions

5．妨害元素の除去

環境試料として海底土を用いた．乾燥した海底土をふるいにかけ，粒度が0.21mm以下のもの200gを電気炉で 600℃に加熱した後，塩酸で抽出する．抽出液から溶媒抽出法で鉄を除去したあと，イオン交換法により他元素を分離除去した．

6．同位体交換分離

コバルトを単離した水溶液（pH 2）にCo-CyDTA水溶液を添加する．1分後，交換平衡に達した後，酢酸カリウム溶液を加えて中和し，DDTC（Sodium N,N-Diethyldithiocarbamate）水溶液を添加してCo^{2+}をDDTC錯体とし，トルエンにより抽出する．水相（Co-CyDTA），トルエン相（Co）それぞれより一定量を分取し，放射能を測定した．

7．放射能測定

測定には低バックグランド液体シンチレーションカウンタを使用した．シンチレータとして，水相にはAQUASOL-2 を，トルエン相にはDPO,DMPOPOP トルエン溶液を，試料4mlに対しそれぞれ96ml添加した．

〔文献〕

1）　池田，尾辺，第２９回放射化学討論会予稿集　1C14（1985）

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF RADIOACTIVE AND STABLE ISOTOPES OF COBALT IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY THE ISOTOPIC EXCHANGE METHOD

Department of Chemistry, University of Tsukuba,　Toshiyuki OBE, Nagao IKEDA

3B11　降水中の ^{22}Na と ^{7}Be の濃度とその時間変化

（名大理・同木研*・同アイソトープ・センター**）○古川路明・小尻英博*・小島貞男**

1. 宇宙線中の陽子・中性子と大氣中のチッ素・酸素・アルゴンの原子核の相互作用によって多くの放射性核種が生成する。大氣中の人工放射性核種の濃度が低くなってきた最近ではこれらの核種を大氣中の物質移動のトレーサーとして役立たせることができるはずである。その中から主な核種を表1に示したが，この中で ^{7}Be と ^{10}Be は測定例が多く，地球化学の研究に利用されている。とかとその他の核種については測定例も少なく，また大氣圏内核兵器実験の影響のためにその生成量も必らずしも確定していない。^{22}Na はその半減期からみて応用の可能性が大きいと思われるが，1960年代には核兵器実験による生成量が大きく，その生成量を知ることができなかった。1970年代後半になって天然のレベルに近づいてきたが，なお十分に低い値に達しているかは確認できなかった。我々は雨水中の ^{22}Na に注目し，ガンマ線スペクトロメトリーによる定量を試みた。その際に ^{7}Be，^{137}Cs，^{210}Pb も同時に測定ができた。ここでは1985年8月から1986年3月までの降雨試料に対する測定結果について報告する。

表1　主な宇宙線生成核種

核種（半減期）	核反応	Q値（MeV）
^{7}Be	$^{14}N(p, 2\alpha)$	-10.5
(53.3d)	$^{14}N(n, \alpha p 3n)$	-38.8
	$^{16}O(p, 2\alpha pn)$	-33.5
	$^{16}O(n, 2\alpha 2n)$	-33.5
^{10}Be	$^{14}N(p, 4pn)$	-39.7
(1.6×10^{6}y)	$^{14}N(n, \alpha p)$	-11.4
	$^{16}O(p, \alpha 3p)$	-34.3
	$^{16}O(n, \alpha 2pn)$	-34.3
^{22}Na	$^{40}Ar(p, 4\alpha 3n)$	-56.5
(2.60y)	$^{40}Ar(n, 3\alpha p 6n)$	-84.8
^{33}P	$^{40}Ar(p, 2\alpha)$	-6.3
(25.3d)	$^{40}Ar(n, \alpha p 3n)$	-34.6

2. 試料は名古屋大学理学部A館屋上に設置したステンレス製の雨水採取装置を用いて集めた。試料の体積は50～250ℓとし，蒸発濃縮して内径1.1cmのポリプロピレン試験管に入れて測定に供した。また雨水を貯えたポリビニル・バケツの内部は定性3級でぬぐい，その3紙は加熱灰化して別の測定試料とした。放射能測定はOrtec製の井戸型ゲルマニウム検出器によっておこなった。計数効率は ^{57}Co，^{51}Cr，^{137}Cs，^{54}Mn，^{22}Na，^{65}Zn，^{210}Pb などの標準溶液を利用して決定した。なお ^{22}Na の1.28MeVガンマ線に対する計数効率は試料の体積が1cm³の場合に1.85%であり，体積が2cm³になっても1.65%の値を保った。

3. ^{7}Be の濃度の時間変化を図2に示したが，雨水中の ^{7}Be 濃度は同一季節であっても一雨毎にかなり変動し，年間を通しての季節変化に1つの傾向を見出すのは必らずしも容易でないようにみえる。表2には ^{7}Be，^{22}Na，^{137}Cs の濃度をいくつかの代表的な試料について示した。これらの値はいずれも雨水と残さに対する測定値の和を示したものであるが，^{7}Be は95%以上が雨水の中に含まれ，^{137}Cs は時には50%以上が残さに入っていた。

ふるかわみちあき，こどりひでひろ，こじまさだお

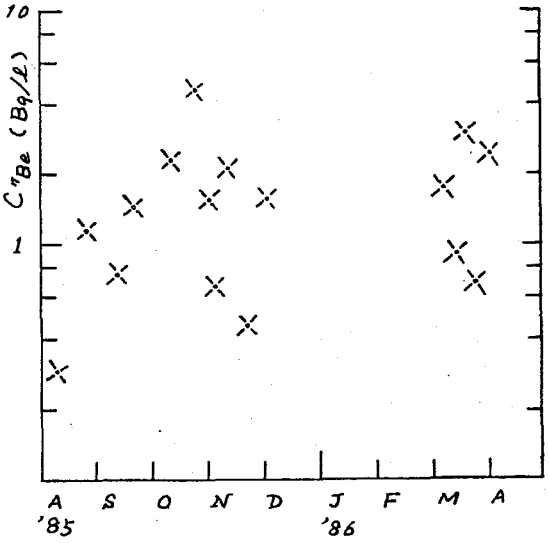
表 2　雨水中の ^{7}Be, ^{137}Cs, ^{22}Na の濃度

月 日	体積(ℓ)	^{7}Be (Bq/ℓ)	^{137}Cs (mBq/ℓ)	^{22}Na (mBq/ℓ)	$^{22}Na/^{7}Be$
85/9/15 - 24	239.0	1.37±0.01	0.139±0.015	0.07±0.03	5.3±2.0 ×10⁻⁵
10/4 - 15	98.5	2.32±0.01	0.254±0.044	0.10±0.06	4.6±2.7
10/15 - 30	60.8	4.52±0.02	0.360±0.080	0.31±0.12	7.2±3.0
11/6 - 13	101.2	2.10±0.01	—	0.08±0.06	3.6±3.0
86/2/28 - 3/1	67.8	1.72±0.01	—	0.32±0.09	18.5±5.4
3/11 - 14	67.9	0.91±0.01	—	0.12±0.11	13.0±12.3
3/14 - 20	60.2	3.04±0.01	0.235±0.026	0.38±0.10	12.9±3.5
3/20 - 23	205.5	0.69±0.01	0.169±0.025	0.05±0.03	8.0±4.7
3/27 - 4/3	113.4	2.42±0.01	—	0.20±0.07	8.4±2.8

誤差は統計誤差（1σ）を示した。

^{22}Na の測定値を文献値と比較した結果，今回の値は従来の濃度よりもかなり低いことがわかった。1963年のローマで採取した雨水の中の濃度は14 mBq/ℓ に達し，1968年においても1.0 mBq/ℓ であった[1]。1970年にインドの雨について測定した濃度は0.07～0.5 mBq/ℓ の範囲に分布し，なお核兵器実験の影響が認められる[2]。^{7}Be との比をみると，インドの測定値は 2×10^{-4} から 1×10^{-3} の範囲にあり，今回の測定値より大きい。また1975年から78年にかけての東京の降下物に対する測定値[3]は今回の値とほぼ一致していて，最近になってようやく核兵器実験の影響から解放されたと考えている。1986年4月に起ったソ連原発事故は多くの放射能を大気中に放出したが，その中に含まれる ^{22}Na はきわめて微量である。しかし多量に含まれる ^{134}Cs はこのような測定をかなり難しくしている。

図 1　雨水中の ^{7}Be 濃度の時間変化



1) A. A. CIGNA 他, Health Phys. 18 379 (1970).
2) D. LAL 他, Proc. Indian Acad. Sci. 88A 29 (1979).
3) N. HASEBE 他, J. Geophys. Res. 86 520 (1981).

CONCENTRATIONS OF ^{22}NA AND ^{7}BE IN RAINWATER AND ITS TIME VARIATION.

Faculty of Science, Nagoya University,　Michiaki FURUKAWA
Water Research Institute, Nagoya University,　Hidehiro KOJIRI
Radioisotope Center, Nagoya University,　Sadao KOJIMA

3B12 低レベルＴｃ－９９の分析法の検討（第二報）

（動燃・東海）　○圓尾好宏、吉崎裕一、出沢孝久、岩井誠

1．緒言

テクネチウム－99は物理的半減期が極めて長い（$T_{1/2}=2.13\times10^5$年）純ベータ放射体（$E\beta max=0.292$ MeV）である。

自然界においては、Ｕ－238の自発核分裂等で生成するが、その濃度は低い。一方、Ｕ－235等の核分裂生成物としてＣｓ－137やＳｒ－90と同程度に高い核分裂収率（約６％）で生成する。従って主要な人工的発生源は、大気圏核実験、核燃料サイクル施設等である。

我国においては、使用済燃料の再処理についで、放射性廃棄物の処理・処分技術の確立が重要な課題となっており、それらの施設から環境へ放出される可能性のある放射性核種の一つとして重要である。

しかしながら、Ｔｃ－99の環境中での挙動や人体への毒性についてまだ明らかでないことが多い。諸外国においては、調査・研究が進められており、我国においても早急に知見を収集することが必要である。

このような観点から、環境中におけるＴｃ－99の挙動と被ばく線量の評価方法について調査を行ってきた。本講演では、近年着手した低レベルＴｃ－99の分析法の検討経過について報告する。

２．実験

今回検討した鉄共沈・TBP-H_2SO_4-HF溶媒抽出・電着・ガスフローカウンタ測定を組合わせた分析フローを図１に示す。Tc-99,Ru-106等のRI標準溶液及び収率補正用のトレーサーとしてTc-99m（$T_{1/2}$=6.0hr）を用いて、上記分析フローについて以下の項目を検討した。

①電着効率の確認　2M NaOH溶液に既知量のTc-99を添加、0.3A 2.0hr。

②抽出効率の確認　TBP-3M H_2SO_4-HF１回抽出、3M H_2SO_4-HF２回洗浄、2M NaOH逆抽出・電着。

③回収率・回収率補正方法の確認　既知量のTc-99及びTc-99mを添加、分析フローどおり分析、分析フロー全体での回収率を確認。

④妨害核種のDF(Decontamination Factor)の確認　既知量のRu-106等の妨害核種を添加・分析。

３．結果

①電着効率　Tc-99の添加量を、変化させ電着した結果約95％であった。②抽出効率　抽出１回、洗浄２回、逆抽出１回での結果約90％（電着効率未補正値）であった。③回収率　結果を表１に示す。Tc-99mトレーサーから求めた結果約80～90％であった。Tc-99の定量値と添加量は、約5％以内で一致した。④妨害核種のDF　結果を表２に示す。ここでいうDFとは、妨害核種の

まるおよしひろ、よしざきゆういち、いでさわたかひさ、いわいまこと

添加量と最終的に電着板から検出された量との比である。Tc分析に影響を及ぼすと言われるRuは、今回実験を行った他の核種よりDLが低く、10^2オーダーであり、Holm[2]のデータ$>4\times10^3$と比較すると1桁程度低い結果となった。供試量500ml、測定時間を60～1000分、BKG 1.0cpmとした場合は、理論的な検出限界濃度（3σ）は、（18.0～3.9）$\times10^{-10}$ μCi/mℓ である。

以上のことから、妨害核種のDFが若干低いという点について、改善の余地があるものの、Tcが効率よく回収され、Tc-99mを用いた回収率補正方法についても問題なく本法をTc-99分析に適用できると考えられる。

検討課題として、妨害核種のDFの改善を図り、環境試料等の実試料への適用を検討する予定である。

図1 Tc-99 Analytical Procedure

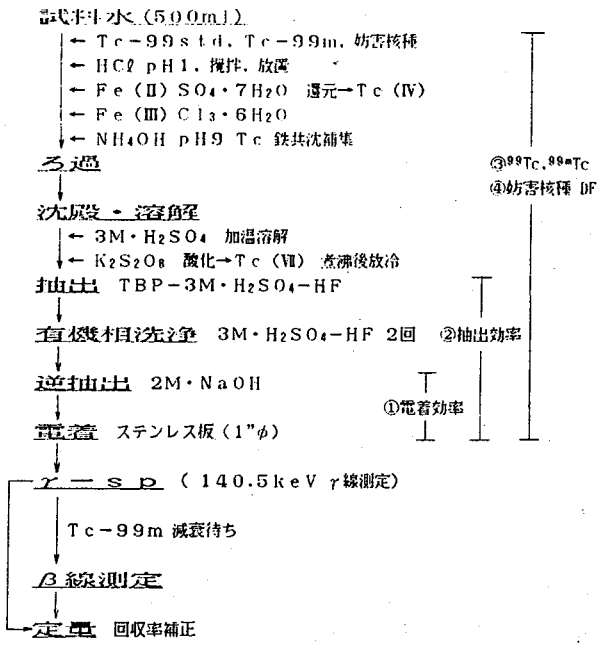


表1 Results of Analyses For Tc-99 in Water Sample

	Tc－99m	Tc－99	Corrected.dpm
Sample	Recovery,%	Corrected.dpm	Added Tc-99dpm
1	93.5±2.0	549.4±6.2	0.981
2	79.1±1.0	552.8±6.8	0.987
3	89.4±2.7	561.7±6.4	1.003
4	89.8±2.2	563.7±6.4	1.007
5	87.4±2.1	557.5±6.5	0.996
6	80.8±0.5	582.5±7.1	1.040

Added Tc-99: 560dpm　　β-ray measuring time: 50min.

表2 Decontamination Factor For Tc Procedure

Nuclide	DF
^{106}Ru－^{106}Rh*	$(2.9\sim6.2)\times10^2$
	$>(0.96\sim1.0)\times10^3$
^{54}Mn	$>1.6\times10^3$
^{60}Co	$>2.2\times10^3$
^{90}Sr－^{90}Y	1.6×10^3
^{133}Ba	$>2.8\times10^4$
^{137}Cs	$>3.3\times10^3$
^{144}Ce	$>2.8\times10^2$
^{152}Eu	$>2.1\times10^5$

* Holm $>4\times10^3$ DF=(Added dpm)/(Recovered dpm)

参考文献

1）圓尾、大峰、岩井、第23回理工学における同位元素研究発表会要旨集2p-Ⅲ-19、117(1986)

2）E.Holm, J.Rioseco and M.Garcia-Leon. Nucl.Instrum. Methods. 223. 204 (1984)

Radiochemical Determination of Low-Level Technetium-99(II)

Environmental Protection Section, Health and Safety Division,
Tokai Works, Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation,
Yoshihiro MARUO, Yuichi YOSHIZAKI, Takahisa IDESAWA, Makoto IWAI

3C01　炭素の不足当量沈殿分離

ＮＴＴ電気通信研究所
○鹿野弘二、米沢洋樹、重松俊男、加藤正明

１はじめに

^{10}B（ｄ，ｎ）^{11}C反応および^{14}N（ｐ，α）^{11}C反応を用いる荷電粒子放射化分析法でホウ素、窒素を高感度に定量するには^{11}C（半減期２０．４分）の化学分離が不可欠となる。これまで、炭素の分離法としては、CO_2として気化し、アルカリ溶液に吸収する方法、過剰の沈殿剤によりLi_2CO_3，$BaCO_3$として沈殿分離する方法があり、いずれも、重量法または滴定法等の化学収率補正を行なっている［１－３］。
一方、目的元素の一部一定量を分離することで化学収率の補正を必要とせず、放射能測定のみで目的元素を定量する炭素の不足当量法は、$BaCO_3$による不足当量沈殿分離の可能性が報告されている［４］が、完成には致っていない。

本研究では、ホウ素、窒素の放射化分析を目的として、CO_2ガスとしての前分離の検討、炭素の不足当量沈殿分離の検討を行ない、ＧａＡｓ中のホウ素の定量に応用した。これらの結果を報告する。

２実　験

$^{11}CO_3^{2-}$トレーサ：^{11}CのＲＩはN_2ガスに小型サイクロトロンによる１６ＭｅＶのｐを照射し製造した。照射後、N_2ガスを希ＮａＯＨ溶液に吸収させ、$^{11}CO_3^{2-}$トレーサ溶液とした。

沈殿分離：ポリエチレン管（１０ｍｌ）またはビーカー（５０ｍｌ）に$^{11}CO_3^{2-}$トレーサと坦体として炭酸カリウム溶液を加えた後、過剰または不足当量の塩化バリウム溶液を加え、硝酸－アンモニウム溶液により容量と酸性度を調節する。温浸、氷冷後、遠心分離または吸引ろ過により沈殿を分離する。

放射能測定：^{11}Cの陽電子消滅放射５１１ｋｅＶγ線を井戸型ＮａＩ（Ｔｌ）検出器－シングルチャンネル分析装置または２つのＢＧＯ（$Bi_4Ge_3O_{12}$）検出器からなる同時計数装置により測定した。

３結果と考察

３．１CO_2の揮発　炭酸イオンは酸性溶液中で分解し、CO_2として揮発するため、沈殿分離の損失要因となる。そこで、坦体量を０．３ｍｍｏｌとし、CO_2揮発量の酸性度依存性を調べた。その結果、室温ではｐＨ＜７でＣＯ　の揮発が観測され、ｐＨ５では約１０％に達した。その程度は温浸した場合により大きくなる。以後の操作では、沈殿分離をｐＨ８以上で行なった。

３．２炭素の沈殿分離

沈殿剤の選択　アルカリ性側では沈殿剤の水酸化物が生成し、沈殿分離の妨害となる。表１に、種々のカチオンの炭酸塩および水酸化物の溶解度積（Ｋｓｐ）を示す。炭酸塩のＫｓｐが水酸化物に比べ小さく、その差が大きいカチオンで、かつ水酸化物のＫｓｐの大きいカチオンでの沈殿分離が水酸化物の妨害が少ない。表より、バリウムが上記条

しかのこうじ、よねざわひろき、しげまつとしお、かとうまさあき

件に合致しており、バリウムによる炭素Cの沈殿分離を検討することとした。

過剰試薬による沈殿分離　図1に、炭酸を0．3mmolに対し、0．6mmolバリウムを加えた場合の$BaCO_3$沈殿率と酸性度の関係を示す。沈殿率はpH8以上で100%であった。pH8以下での沈殿率の低下は、炭酸イオンの分解によるものと思われる。

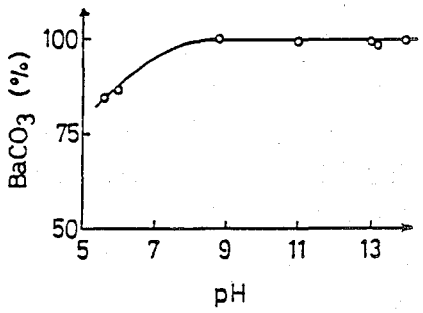
不足当量沈殿分離　上記の結果をもとに不足当量分離を検討した。図2は、バリウムを0．6mmol一定とし、担体量を増加させた場合の再現性を示している。^{133}Baトレーサを用いた結果も示した。^{11}C、^{133}Baトレーサいずれの場合も、バリウムに対し、炭酸が過剰となる領域で沈殿量が一定となり、炭素を$BaCO_3$として不足当量沈殿分離可能なことがわかった。なお、屈曲点から炭酸とバリウムの反応比を求めたところ、1：1であった。

不足当量分離における酸性度の影響、共存元素の影響、CO_2の前分離について検討し、GaAs中のホウ素を定量した結果を報告する。

文献[1]R.Mortier,et al., Anal.Chem., 56(1984)2166
[2]T.Nozaki,et al., J.Radioanal.Chem., 4(1970)87
[3]T.Nozaki, Radioisotopes, 35(1986)41
[4]J.K.Johannesson, Analyst, 92(1967)766

Substoichiometric precipitation of carbon

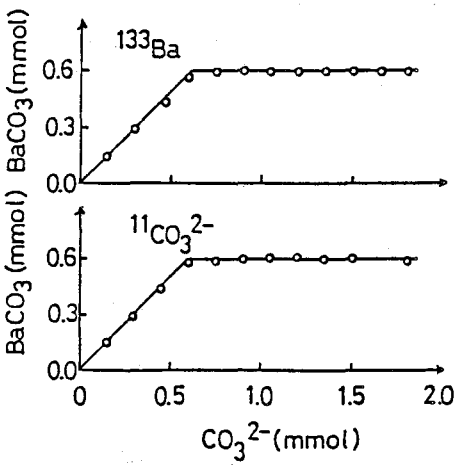
NTT Electrical Communications Laboratories
Koji SHIKANO, Hiroki YONEZAWA,
Toshio SHIGEMATSU, Masaaki KATOH



図－1　酸性度の影響

表－1　炭酸塩と水酸化物の溶解度積

Element (M)	Solubility product (Ksp)	
	MCO_3	MOH
Ag	8.1×10^{-12}	2.6×10^{-8}
Ba	5.1×10^{-9}	4.6×10^{-2}
Ca	3.0×10^{-9}	5.5×10^{-6}
La	4.0×10^{-34}	5.2×10^{-20}
Li	3.1×10^{-2}	27
Pb	3.3×10^{-14}	1.6×10^{-7}



図－2　^{11}Cの不足当量沈殿分離

3C02　小型サイクロトロンによるＲＢＳ

ＮＴＴ電気通信研究所
○米沢洋樹、鹿野弘二、重松俊男

はじめに

荷電粒子衝撃による散乱イオンを検出する分析法では、ＲＢＳなどを中心に、バンデグラーフなど静電荷加速器の１－２ＭｅＶ程度の粒子が主に用いられてきた。また、サイクロトロンの数十ＭｅＶ程度の高エネルギー粒子衝撃による方法も検討され、軽元素の分析が行なわれている。しかし、数ＭｅＶから、十数ＭｅＶの粒子による方法は、未知の分野といえる。

演者らは、固定エネルギーの分析専用小型サイクロトロン利用荷電粒子放射化分析による軽元素の分析を進めて来た。ここでは、小型サイクロトロンのＲＢＳへの適用の可能性を検討した。サイクロトロンは、一般に、バンデグラーフに比べエネルギー分解能、エミッタンスが悪く、平行度が悪いことなどの理由で、ＲＢＳに適さないと考えられている。これらの欠点について改善を進め、その結果、１．８ＭｅＶプロトンの加速を可能にし、イオンチャネリング現象の観測を行ない、本サイクロトロンがＲＢＳの研究に使用できることが確認できたので報告する。

小型サイクロトロンの加速エネルギー

サイクロトロンの主な仕様を表１に示す。最大磁場は１５．４ｋＧで、ｐ（１６ＭｅＶ），ｄ（８ＭｅＶ），^{3}Ｈｅ（２１ＭｅＶ），^{4}Ｈｅ（１６ＭｅＶ）の４粒子を加速するため、ＲＦ周波数は、４７と３１．３ＭＨｚの二段切り替えである。今回、サイクロトロンの磁場を５ｋＧまで低減して磁場分布を測定し、磁場の微調整により、対称性の良い等時性磁場を得た。これまでに、表１に併せて示したエネルギーの加速を確認している。プロトンでは、１．８ＭｅＶの加速が可能である。また、最大引き出し電流は、いずれの場合も１０μＡ以上である。

表１　サイクロトロンの加速エネルギー（ＭｅＶ）

ＲＦ周波数	４７ＭＨｚ		３１．３ＭＨｚ	
	２ｎｄ	４ｔｈ	２ｎｄ	４ｔｈ
ｐ	１６	４	７．２	１．８
ｄ		８		３．６
^{3}Ｈｅ		１２	２１	５．３
^{4}Ｈｅ		１６		７．２

よねざわ　ひろき、しかの　こうじ、しげまつ　としお

ＲＢＳ散乱チェンバ

ＲＢＳ散乱チェンバには、試料用の二軸ゴニオメータ（精度０．０１度）、試料ステージおよびＳＳＤ検出器旋回機構を備え、ＲＢＳ、イオンチャネリング現象の測定が可能である。これらの機構は、パルスモータで作動しパソコンで遠隔制御できる。

イオンチャネリング

イオンチャネリング現象を測定するためには、平行度の良いビームが必要であるが、二組のスリットでコリメートし、発散角を０．１度以下に押さえても、ターゲット上で測定に十分な１０ｎＡ以上の電流を得ている。図１に、シリコン単結晶の［１１１］軸を中心としたバックスキャタイールドの試料傾斜角度依存性を示した。測定は、発散角０．１度以下の１．８ＭｅＶプロトンビームを用い行なった。最小イールドは、約４％である。これらのことから、小型サイクロトロンを用いて、イオンチャネリング現象による、結晶性評価が可能と思われる。

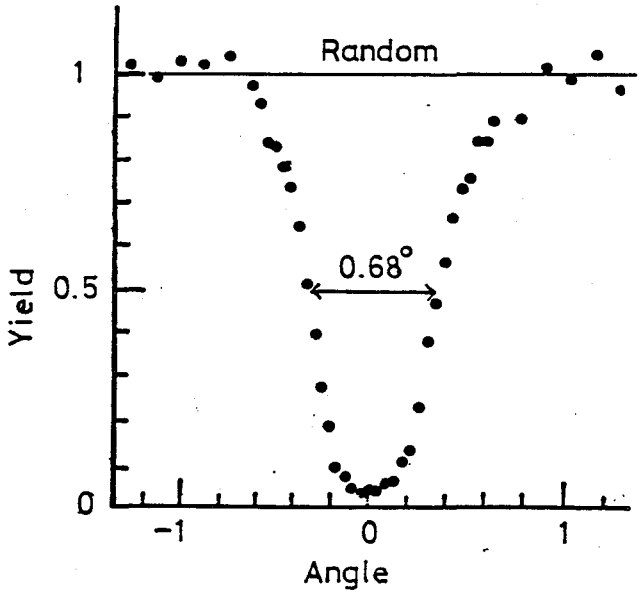


図１　バックスキャタイールド

Rutherford backscattering spectroscopy with a small cyclotron

NTT Electrical Communication Laboratories,
Hiroki YONEZAWA, Koji SHIKANO and Toshio SHIGEMATSU

3C03　重イオンを用いたW/GaAsの熱処理における層変化測定

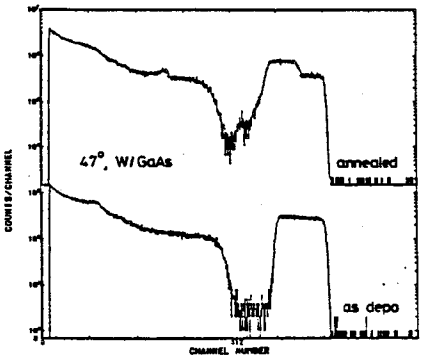
理　研　　矢野倉　実、佐藤　和広、荒谷　美智、野崎　正
東　芝　　斎藤　和男

【はじめに】 GaAsは耐放射線性の良さや電気的特性の良さからシリコン半導体と違った用途があり、その研究開発が各企業などで進められている。しかしながらその歴史は浅く未解決の諸問題を抱えている。今回その中の電極材料としてのタングステンに付いて検討した。

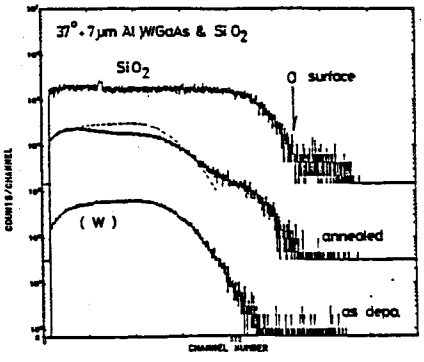
【実験装置】 実験は理研線型加速器の50MeVアルゴンを用いた。加速イオンはエネルギー分析されたのち１m散乱槽で試料を照射する。試料の大きさは９mm×19mmであり、散乱槽内に一度に９つまで装填できる。ビームスポットは約２mmφで電流量は数十nAであった。散乱粒子は３台のＳＳＢ検出器によって測定された。前方に配置された検出器の前には７から20μmのアルミニウム箔を適宜挿入して散乱入射イオンと反跳重イオンを箔内で停止させ軽いイオンのみを選択的に測定できるようにしてＥＲＤ検出器とした。後方に散乱されてくる粒子は他の２台の検出器で測定してＲＢＳ法としＥＲＤ法との同時測定によって広範な質量数の元素の測定を可能とした。

【試料の製法】 試料はGaAs単結晶におよそ0.12μmタングステンをスパッター法で蒸着し、熱処理前後の変化を測定した。スパッターはアルゴン雰囲気及びアルゴンに数%の窒素を加えた雰囲気で行なった。窒素を雰囲気に加えるのは膜質の改善の目的がある。

【実験結果】 第１図に熱処理前後の試料のＳＳＢＤ２(測定角４７度)によるスペクトルを示す。高エネルギー側のピークがタングステンに起因し、頂上が平らであることはタングステンがある厚さに渡って均一に分布していることを示している。熱処理後のピークは階段状を示し化学量論的な化合物の生成を示唆している。オージュ分光の結果、酸素の存在が認められたので、ＥＲＤ法によって酸素の存在を追試した。酸素の標準試料であるSiO_2と熱処理前後の試料の３つのスペクトルを第２図に示した。その結果、熱処理後連続スペクトルの先端が高エネルギー側に移動して、その位置が酸素の位置と一致していることが分かった。タングステンのピークの広がり及びピークの高さの減少を酸素の混入に因るものとして混入比を求めると原子比で



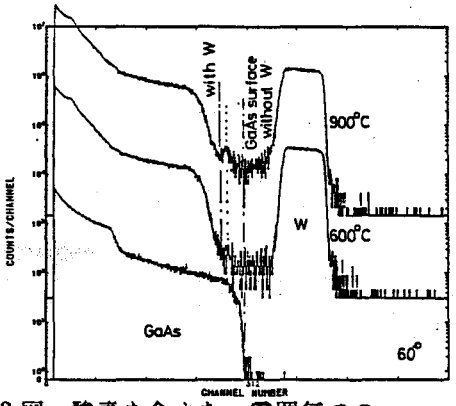
第１図　酸素を含んだ雰囲気での熱処理前後のRBSスペクトル



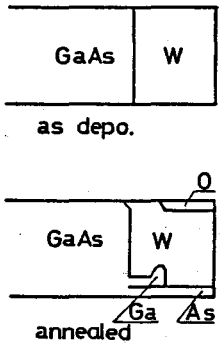
第２図　酸素測定のため７μmアルミを使用したERDスペクトル

やのくら みのる、さとう かずひろ、あらたに みち、のざき ただし、さいとう かずお

1：2.6から1：4.7となった。これはWO_3生成の可能性を示し、赤外分光法でその存在を確認した。この事は雰囲気中の酸素が選択的にタングステン層内に入り込むことを示唆している。そこで熱処理の雰囲気において酸素分圧をより低くする工夫をした後の試料のスペクトルを第3図に示す。2つのスペクトルは熱処理温度600度と900度に対応している。両者に大きな差はない。差スペクトルの解析から熱処理によって基板のGaAsがタングステン層に拡散し見掛け上の厚さが増加したと思われる結果を得た。これを確かめるために、熱処理後の試料とGaAs単結晶のスペクトルを比較してみると、GaもしくはAsが試料表面まで拡散したと考えたときのピークの先端の位置とよく一致するピークを認めた。またタングステン層内に小さなピークを認めたがこの事をオージュ分光の結果と合わせて考えるとAsはタングステン層表面まで拡散し、Gaは層内でピークを形成したと考えられる。



第3図　酸素を含まない雰囲気での高温処理後のRBSスペクトル



第4図　熱処理によるW/GaAsの層変化

【結論】 W/GaAsの熱処理工程において雰囲気中への酸素の混入はWO_3の生成を促し、タングステン層を改質して、電極としての役割が期待出来なくなる。従ってその混入は出来るだけ避けなければならない。また熱処理温度を900度以上に上げると、ひ素がタングステン層表面まで拡散し、これも製作条件として避けなければならないことが分かった。ガリウムは同一条件ではタングステン層の先端までは拡散せず、オージェ分光の結果を加味するとタングステン層内に生成したWO_3の界面に析出している。この界面への析出はタングステン層の酸化の程度に関連して、WO_3層が生成している時には大きなピークになっている。しかしこの界面への析出はタングステン層形成時に窒素を雰囲気中に添加することによって押さえることが可能であることも確かめられた。これらの結果から熱処理に於ける変化を模式的に示すと第4図のようになっていると考えられる。

このように重イオンによるＥＲＤとＲＢＳの２つの方法を同時に適用することによって半導体デバイス製作時における諸問題を効率良く解決できることが分かったので今後他のシステムにも適用して行きたい。

Study on phase transition in heat treatment of W/GaAs by heavy ion scattering,
Riken and Toshiba*, Minoru YANOKURA, Kazuhiro SATO, Miti ARATANI,
Tadashi NOZAKI and Kazuo SAITO*

3C04　ガラス表面における水熱置換水素の前方反跳法による研究

（理研・東工大工*）○荒谷美智・矢野倉 実・邱 齊*・佐藤和広
俞 炳*・野崎 正

はじめに

地球の水圏における基本的な反応として、岩石の水風化過程がある。その初期段階のための単純なモデルとしてソーダ石灰ガラスの水熱置換を選び、種々の条件下でガラス表面が水素化されて行く過程を、理研重イオン線型加速器からのアルゴンイオンによる前方反跳法で追跡した。表面の水素化層の水素は、測定のために照射するイオンビームの強度によっては拡散の傾向が見られ、まず、測定条件の検討をおこなった。

実験

ソーダ石灰ガラス試料としては、松浪ガラス工業製マイクロスライドガラス（厚さ1.2～1.5 mm，76×26 mm，水縁磨，S－1214）を9 mm×19 mm の大きさに切断したものを用いた。水熱置換反応は、沸とう蒸留水中でおこない、環流冷却管付フラスコを使用した。処理時間は時間単位で、さしあたり数時間から数十時間とした。

上記の水素化試料を9枚支持できる、はしご型ターゲットホルダーに固定し、理研重イオン線型加速器A1コース多目的1m散乱槽を用いて、試料表面層での水素の量と分布状態を測定した。約50MeVのAr^{4+}のイオンビームを2mm×2mmとして試料中央部に照射し、電流は20～30nAを超えない範囲に限定した。ビームに対して試料を30°傾けておき、37°と47°（いずれもビームに対し）の位置にそれぞれ表面障壁型シリコン検出器を配置し、37°では水素を検出し、47°ではシリコンを検出した。なお、水素の検出に際しては、アルゴンイオンにより試料より反跳される他の重イオンや散乱アルゴンイオンを除去するため、20μ，13μ，10μのAl箔を適宜使用した。20μでは水素のみ観測され、10μでは水素のほか、炭素、窒素、酸素まで観測される。

標準試料としてSiO_2膜 200Å，500Å，1000Å（いずれも高純度シリコン上）を使用した。

結果と考察

図1に2時間処理した試料からの前方反跳水素のエネルギースペクトルを示す。下部にやや細い線で示したスペクトルは、未処理試料からの、同一条件で測定した結果である。これが、測定条件も含めたバックグラウンドであると考えられる。図2に30時間処理し

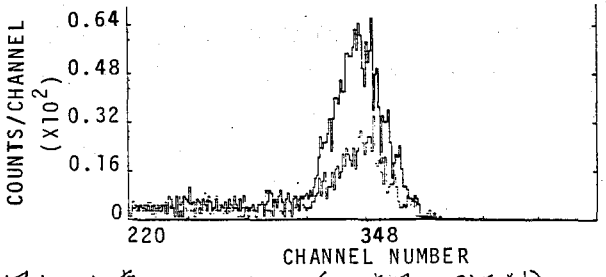


図1. 水素のスペクトル（2時間処理試料）

あらたにみち・やのくらみのる・ちゅうちい・さとうかずひろ・ゆびょんじん
のざきただし

た試料のスペクトルを示す。下部の細い線によるスペクトルは、未処理試料である。この二つの結果から、沸とう蒸留水で水素化される表面層の厚さは、処理時間によらず一定であり、その範囲での濃度が処理時間により増大することが示されている。これらのスペクトルは、いずれも20 μのAl箔を通して観測されている。また、いずれも充分低電流で測定をおこなっているため、くりかえし測定をおこなっても、スペクトルの形は変化しないことを確認した。

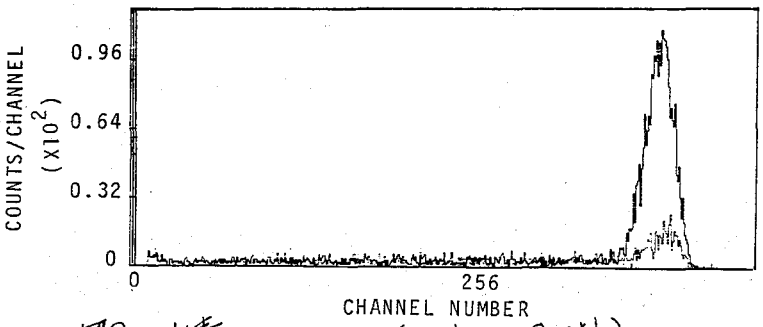


図2. 水素のスペクトル（30時間処理試料）

一方、10 μのAl箔を通して観測されるスペクトルを図3に示す。左側の細い線によるスペクトルは同じ条件で30 μAl箔を通して得たスペクトルである。10 μAl箔により得られるスペクトルから、表面付近の酸素に関する詳細な知見が得られ、表面層の水素化に伴う関連元素の分布、動きを同時進行的に追跡できる点が有用である。

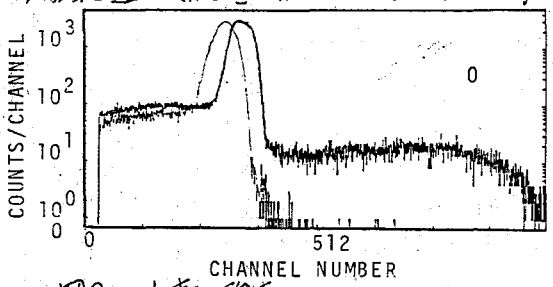


図3. 水素と酸素のスペクトル

たとえば、沸とう蒸留水中で9時間処理した後、塩化セシウム0.15N溶液の沸とう状態で9時間処理した試料のスペクトルを図4に示す（細い線による）太い線によるスペクトルは沸とう蒸留水のみによる試料である。これらの処理では、水素はほとんど変らないが、酸素については、表面付近で減少が見られ、炭素がバックグラウンドよりはるかに多くなったことが観測された。これは、溶液内に共存するイオン種によっては、表面付近が炭酸塩化（重炭酸塩化を含む）されていることを示唆すると考えられる。50 MeV Ar^{4+}に対するソーダ石灰ガラスの dE/dX を 20.75 MeV/(mg/cm²) として解析をおこなった。（付記 芝浦工大工 関誠一朗 研修生として本研究に参加）

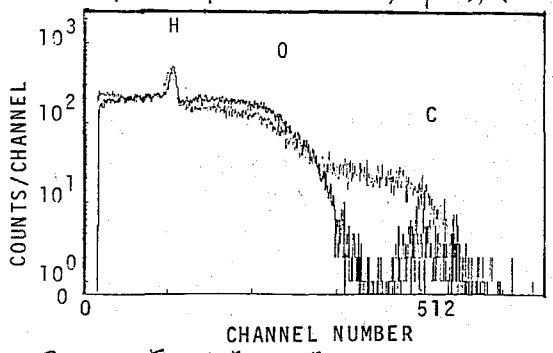


図4. 水素，酸素，炭素のスペクトル

HYDROGENATED SURFACE LAYERS OF SODA-LIME GLASS STUDIED BY THE FORWARD RECOIL MEASUREMENT WITH HEAVY IONS.

Laboratory of Radiochemistry, The Institute of Physical and Chemical Research, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology*, Michi ARATANI, Minoru YANOKURA, Qiu QI*, Kazuhiro SATO, Byongon YU*, Tadashi NOZAKI

3C05　水素イオン打ち込みしたガーネット単結晶中での軽元素分布分析

（理研・日立中研*）○荒谷美智・矢野倉実・仰齊・佐藤和広
井村亮*・野崎正

はじめに

磁気バブルメモリー材料として用いられるGGGは、酸化ガドリニウムGd_2O_3、酸化ガリウムGa_2O_3、結晶構造名Garnet（ざくろ石）の略であり、

$$3Gd_2O_3 + 5Ga_2O_3 \longrightarrow 2Gd_3Ga_5O_{12}$$

の反応によりチョクラルスキー法で育成される単結晶である。この単結晶を輪切りにして研磨したものがGGGウェハーである。このウェハーに磁性ガーネットをエピタキシャルに成長させるとデバイス用基板ができる。今回使用したデバイス用基板の分析値は$(Y_{0.15}Lu_{2.10}Sm_{0.45}Gd_{0.30})(Fe_{4.45}Ga_{0.55})O_{12}$である。この物質の密度は、7.09 g/cm^{3}で、薄膜の厚さは1μmである。この磁性薄膜部分に水素イオンを打ち込むと水素の存在により格子定数が部分的に増大し、結晶が歪む。結晶の歪は、薄膜部分の磁気的性質に影響をもつことはすでに知られており、格子定数の増大から歪の分布が測定されている。イオン打ち込み層における歪の分布と水素原子の分布の関係について知るため、水素イオン打ち込みをおこなったデバイス用基板について、理研重イオン線型加速器による前方反跳法を用いて、水素の深さ分布を測定するとともに、酸素の分布についても検討をおこなった。

実験

試料の作製は日立中研でおこなわれた。前方反跳法そのものを検討するための試料として、定量性についてはイオン打ち込み量を、1E17, 4E16, 2E16と変えたもの、深さ分布についてはイオンのエネルギーを50 KeV, 100 KeV, 150 KeVと変えたものを使用した。デバイスへの応用を目的とした試料では、イオン打ち込み後の熱処理温度、表面のSiO_2膜の有無の影響について知るための測定をおこなった。前方反跳法では33°および43°の位置でイオン検出をおこなった。

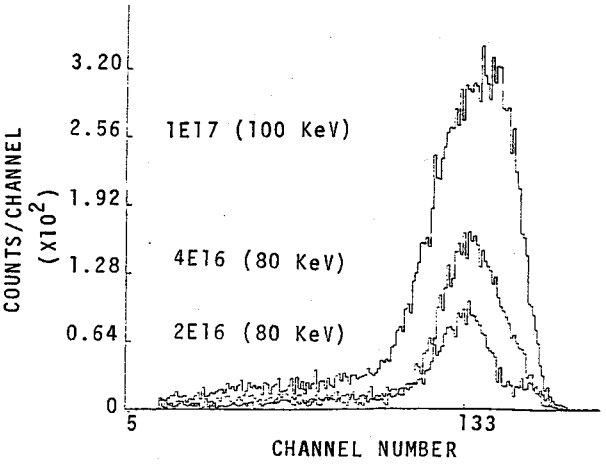


図1. 打ち込み量と強度との関係（定量性）

あらたにみち・やのくらみのる・ちゅうちい・さとうかずひろ・いむらりょう
のざきただし

結果と考察

図1にイオン打ち込み量とスペクトル強度との関係を示した。

図2にイオンのエネルギーとスペクトル上での深さとの関係を示す。

図3は、イオン打ち込み後の熱処理の影響を、図4はその熱処理の影響に対するSiO_2膜の効果について、それぞれ示している。

これらのスペクトルにおいて、$(Y_{0.15}Lu_{2.10}Sm_{0.45}Gd_{0.30})(Fe_{4.45}Ga_{0.55})O_{12}$中における50 MeV Ar^{4+}のdE/dXを、12.79 MeV/(mg/cm²)として、解析をおこない、イオン打ち込み層での水素分布を計算した。本測定での深さ分解能を考慮して、全スペクトルを、表面水素の深さを単位として6ないし7の部分に分割し、各部分の中央部に水素原子が集中的に

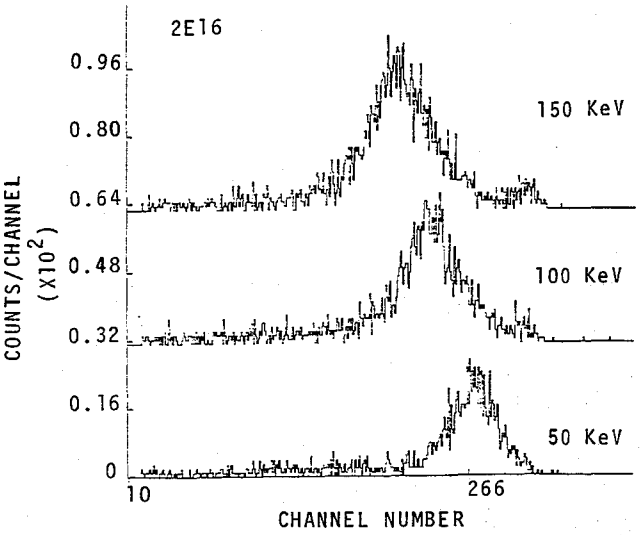


図2. イオンのエネルギーと深さとの関係

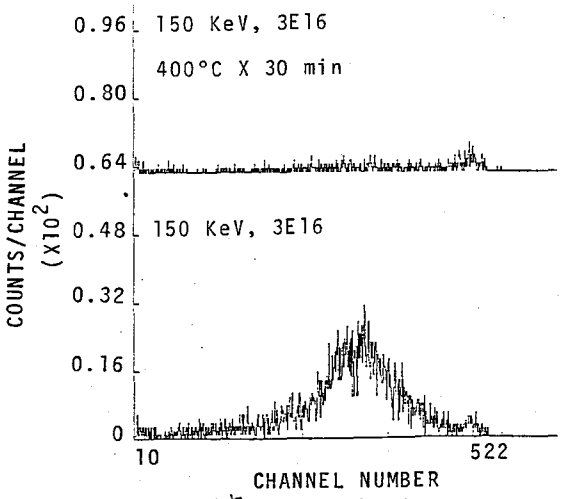


図3. 熱処理と分布の関係

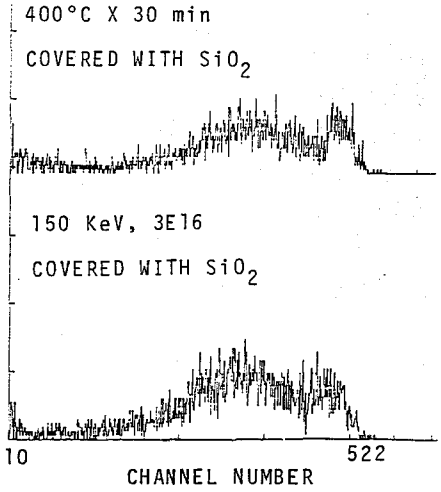


図4. SiO_2膜と分布の関係

存在すると仮定した。(付記 芝浦工大工 関敏一朗 研修生として本研究に参加)

DEPTH PROFILING OF LIGHT ELEMENTS IN THE GARNET SINGLE CRYSTALS IMPLANTED WITH HYDROGEN IONS.

Laboratory of Radiochemistry , The Institute of Physical and Chemical Research.
Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.*, Michi ARATANI, Minoru YANOKURA, Qiu QI, Kazuhiro SATO, Ryo IMURA*, Tadashi NOZAKI

3C06

^{15}Nをアクチバブルトレーサーとして用いた半導体ケイ素中の窒素の拡散

（理研，日立日研*）　○伊東芳子，野崎正，大久保嘉高，三浦太一，望月康弘*

緒言

半導体ケイ素中の残留不純物の一つである窒素は溶解度が低いこと[1]と、適当なトレーサーがないため炭素や酸素ほどしらべられていない。窒素はアンチモンやリンと同じV族不純物であるが他の不純物と異なりドナー化率が1%以下と低いこと[2]や転位を固着する作用が酸素にくらべて大きい[3]など興味ある現象があり，デバイス製造上の有用性からも最近注目されている。さらに窒化ケイ素膜は拡散防止膜として広く用いられているので，ケイ素中の窒素の拡散係数や溶解度をきめることは非常に重要である。$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$反応を用いる方法は^{11}Cの半減期が20分と短く，また、表面汚染による妨害のため利用できない。そこで^{15}Nをトレーサーとして用いる$^{15}N(\alpha,n)^{18}F$反応を使う。前回この反応の励起関数を測定し、ケイ素中窒素の分布を測定するための可能性について報告した。[4] 今回は深さ方向均一照射法[5]及びステップエッチにより、ケイ素中窒素の拡散をしらべ文献値と比較した。

実験

試料は^{15}Nを含むアンモニアとジクロルシランからLow Pressure Chemical Deposition法でケイ素基板上に約800Åの窒化膜を付着させてつくった。熱処理は1.5%の$^{15}N_2$を含むアルゴンガス中で1275°C—1350°C，73時間—163時間行った。熱処理した試料を20 MeVのα粒子で照射し，$^{15}N(\alpha,n)^{18}F$反応で生じた^{18}Fの0.511 MeV陽電子消滅輻射線（半減期110分）を1対のBismus Germanate Oxide検出器を用いてコインシデンス法で測定した。より高エネルギーでは$^{16}O(\alpha,pn)^{18}F$反応により^{18}Fが酸素から生じるため、20 MeV以下で照射した。深さ方向を均一に放射化するためケイ素中酸素の分布を測定したときと同じ方法を用い、励起関数とRange Energy Curveとから計算した厚みのアルミニウム箔からなるエネルギー吸収半円筒をビームパスを横切って回転させた。この方法でケイ素の表面より約130 μmの窒素がほゞ均一に放射化される。標準試料として沈降法で作成した$Na^{15}NO_2$膜を用いた。放射化の均一性のチェックのためにポリイミド膜を数枚重ねて照射し、各膜の放射能を測定した。照射した試料は照射しない反対面をスコッチテープで被覆し，密封系で$HF-HNO_3$エッチングを表面から10～30 μm行い，エッチング液を化学分離[6]し、KBF_4として沈澱させた。同時にケイ素中の^{18}Fの減少からも濃度を算出し、化学分離からえた値と比較した。厚みの減少は重量差より算出した。

結果

Fig.1.に深さ方向均一放射化の計算値（A）とポリイミド膜による実験値（B）を比較して示す。ほゞ均一に放射化されているのがわかる。Fig.2.に^{15}Nの拡散プロファイルの1例を示す。○印は1350°C，73時間，●印は1275°C 163時間熱処

いとう よしこ，のざき たゞし，おゝくぼ よしたか，みうら たいち，もちづき やすひろ

理したときのケイ素中窒素の深度分布を示す。実線はPavlovらの間接的方法より求めた結果を示す。ケイ素中窒素の拡散係数は研究者により違いがあり、これまで発表された値は

$$D = 0.87 \exp\left(-\frac{3.29}{kT}\right) \ cm^2 sec^{-1} \qquad 7)$$

および

$$D = 3 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{2.63}{kT}\right) \ cm^2 sec^{-1} \qquad 8)$$

であるが、我々の結果はいづれの温度でも後者の結果に合っている。

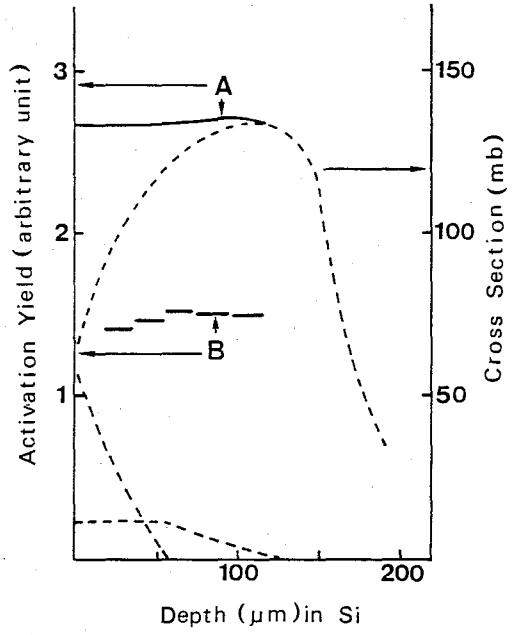


Fig. 2. Activation with Equal Probability along the Depth.

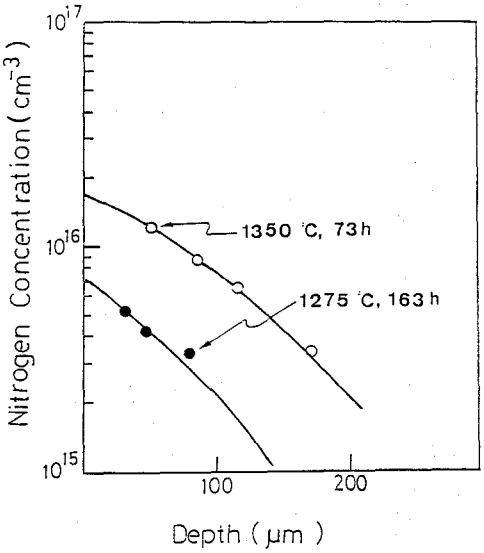


Fig. 1. In Dffusion Profile of ^{15}N in Silicon

文献

1) Y. Yatsurugi et al., J. Electrochem. Soc., 120, 975 (1973).
2) P. V. Pavlov et al., Phys. Stat. Sol. (a) 35, 11 (1976).
3) T. Abe et at., Semiconductor Silicon 1981, p54, Electrochem. Soc., Penington.
4) T. Nozaki and Y. Itoh, 第29回放射化学討論会予稿 p112 (1985).
5) Y. Itoh and T. Nozaki, J. Radioanal. Chem., 70, 329 (1982).
6) T. Nozaki, J. Radioanal. Chem. 72, 527 (1982).
7) A. H. Clark et al., Bull. Amer. Phys. Soc. 13, 376 (1968).
8) P. V. Pavlov et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. neorg. Mater., 11, 2236 (1975).

DIFFUSION OF NITROGEN IN SILICON USING ^{15}N AS AN ACTIVABLE TRACER

The Institute of Physical and Chemical Research, Yoshiko ITOH, Tadashi NOZAKI, Yoshitaka OHKUBO, Taichi MIURA,

Hitachi Research Laboratory, Yasuhiro MOCHIZUKI.

3C07　^{15}N共鳴核反応による軽水素分析法の定量性

（名大工）雨宮　進・○石川和幸・増田俊雄・釣田幸雄・加藤敬郎

1、はじめに

核融合炉第一壁材料に関する研究及び核融合燃料サイクルを考える上で、炉材料中での水素の挙動を知ることが必要となっている。核融合炉開発研究に於いて現在主に水素分析法として用いられている方法には、昇温脱離法（TDS）、二次イオン質量分析法（SIMS）等がある。TDS法では、試料中に吸蔵されている水素の全体量を求めることは出来るが、試料中に於ける水素の深さ分布等は、求める事が出来ない。又、SIMS法では、極めてよい深さ分解能を有するが、分析は破壊的であり、定量化が困難である。一方^{15}Nの共鳴核反応を用いた軽水素分析法では、非破壊分析が可能であり、定量の絶対化が可能である。又、^{15}Nの入射エネルギーを変化させることにより、試料中の軽水素深さ分布を求める事が可能で、軽水素の挙動を求める分析法として注目されている。精度のよい軽水素濃度分布を求めるには、幾つかの要素について正確な値を知る必要がある。単位電荷あたりのγ線計数から軽水素量を求めるには、反応の断面積と検出器の効率について、又、試料中の^{15}Nビームが共鳴エネルギーになる深さを求めるためには、^{15}Nビームに対する試料の阻止能について正確な値が必要である。他に入射する^{15}Nビームのフラックスやエネルギー安定性等も影響する。本発表では、^{15}N共鳴核反応による軽水素分析の定量性に影響する要素のうち、反応の断面積と検出器の効率、^{15}Nビームに対する試料の阻止能、又、^{15}Nビーム照射により試料中軽水素量が変化を起こす点等を中心に報告する。

2、実験方法

反応の検出感度を求めるのに、逆反応$^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$を利用した。同一測定系の場合、反応の断面積と検出器の効率の積である検出感度が伴に等しくなることから、あらかじめ量のわかっている^{15}Nにプロトンを照射して放射されるγ線を測定した。^{15}Nの試料は、Tiを$^{15}N_2$濃縮ガス雰囲気中で気相窒化して作製した。^{15}Nの量は同様な方法で天然の窒素を用いてTiを窒化した試料に重陽子を照射し、$^{14}N(d,\alpha)^{12}C$反応によって放出されるα粒子を測定して求めた。次に軽水素を化合物として含む各種高分子フィルムの軽水素濃度を^{15}N共鳴核反応で測定し、得られた単位電荷あたりのγ線計数と、先に求めた検出感度を使い各高分子フィルムの組成から予想される値とを比較してみた。高分子フィルムとして、ポリエステル$(C_{10}H_8O_4)_n$、ポリカーボネイト$(C_{16}H_{14}O_3)_n$、ポリエチレン$(C_2H_4)_n$の組成の異なる3種類を用いた。^{15}Nビームに対する試料中の阻止能に関して2通りの方法で検討した。厚さ0.3mmのステンレス鋼（SUS-304BA）上に厚さ50nmのNi箔を貼付し作製した試料の水素濃度分布を測定した。水素濃度は、Ni箔の表面とステンレス鋼との境で増加する。この分布の間隔を、L.C.NORTHCLIFFEの阻止能のテーブルの値を使って計算し、実際の厚さと比較してみた。もう一つの方法は、あらかじめ加熱

あわみやすすむ，いしかわかずゆき，ますだとしお，つりたゆきお，かとうとしお

処理を行なって水蒸の吸着ガスを放出させたグラファイト試料に1～5 keV のエネルギーで軽水素を 10^{17} atoms/cm² 程度の量注入し、水素濃度分布を測定した。この分布の計算結果とTRIMコードで計算した結果を比較した。

3、結果

各種高分子フィルムに ^{15}N ビームを照射して得られた単位電荷あたりのγ線計数と、逆反応を利用して求めた検出感度と各フィルムの組成から計算される値を比較すると、ポリエステルとポリカーボネイトについてよく一致する。ポリエチレンは予想値より20％程度少ない結果を得た。これは図1にみられるように、^{15}N ビーム照射に伴ないポリエチレン中の軽水素量が減少することが原因だと考えられる。ステンレス鋼上に貼付したNi箔を分析した結果を図2に示す。試料表面にみられる分布は、最初からNi箔表面に存在していたものである。又、50～70 nm に分布する軽水素は、同様にNi箔とステンレス鋼の間にはさみ込まれた軽水素である。一方Ni箔及びステンレス鋼の内部には軽水素の存在は認められない。50 nm付近から増加する軽水素の分布は、使用したNi箔の厚さ50 nmとよい一致をしている。又、グラファイトに軽水素を注入した試料を分析した場合についても、TRIMコードによる計算結果とよく対応している。^{15}N ビーム照射により試料中軽水素量が変化を起こす現象は、ポリエチレン等の他、グラファイトにイオン注入した軽水素についてもみられた。グラファイト表面付近の軽水素は減少し、又、内部へは拡散する分布の変化が得られた。

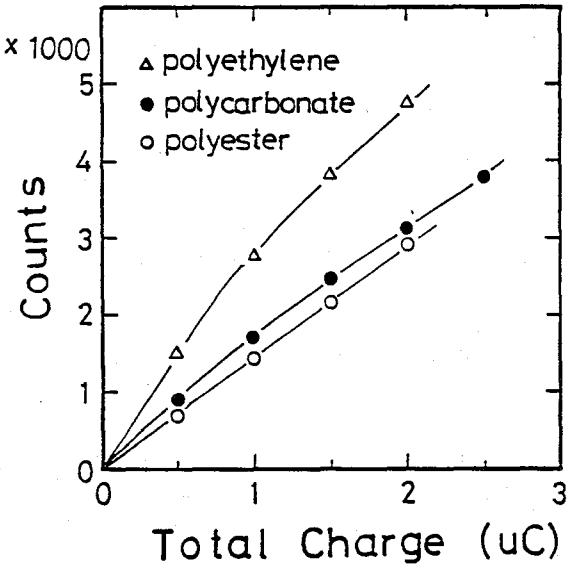


図1　各種高分子フィルム測定結果

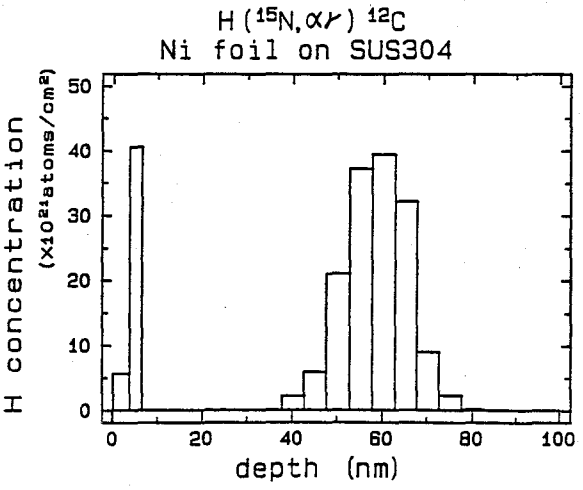


図2　水素濃度分布測定結果

ACCURACY OF QUANTITATIVE HYDOROGEN ANALYSIS USING ^{15}N RESONANT NUCLEAR REACTION

Faculty of Engineerin, Nagoya University, Susumu AMEMIYA, Kazuyuki ISHIKAWA, Toshio MASUDA, Yukio TSURITA, Toshio KATOH

3C08　高速イオンビーム分析法の放射性廃棄物処理技術研究への応用

（名大工）雨宮　進，石川和幸，釣田幸雄，増田俊雄，加藤敏郎

1．はじめに

原子力発電所の運転などに伴って必然的に発生する放射性廃棄物は今後ますます増大する事が予想され，その処理処分に関する技術の確立は急を要する極めて重要な課題となっている．

現在，こうした放射性廃棄物，中でも高レベル放射性廃棄物の処分法に関しては特に安全性の高い方法の確立が求められている．現段階では廃棄物をガラス固化後，キャニスター内に密封し岩盤内に埋設すると言うシナリオで基礎的研究が進められている．この方法のの安全性の確認の為に放射性物質のガラス固化体からの浸出量やその機構の解明，浸出後周辺の岩石表面への吸着等についても充分な基礎的データを求めて置く必要がある．

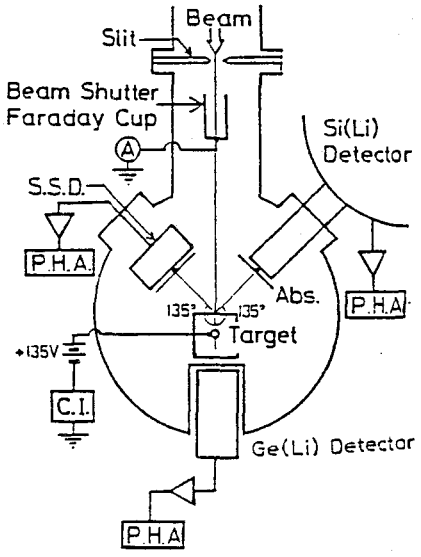
浸出或いは吸着等の現象は表面近傍の現象であり，浸出機構，吸着機構等の解明には優れた表面分析法が必要である．現在これらの研究には試料表面層を剥離した後化学分析したり，２次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）等の分析手法が用いられているがこれらの方法はいずれも破壊分析であり迅速性，定量性において問題がある．

我々は今回，表面下数μｍ迄の範囲の非破壊分析が可能な高速イオンビーム分析法のこうした目的への応用について検討を行った．以下，分析手法の概要とガラス表面及び岩石表面の分析への応用に付いて報告する．

2．高速イオンビーム分析法

バンデグラフ加速器等の小型加速器から得られるＭｅＶ領域のイオンビームを用いて試料中の微量元素の分析が非破壊で出来る．

高速イオンビームを用いた分析手法としては原子の内殻電離現象による粒子励起Ｘ線分析法（ＰＩＸＥ）弾性散乱を利用したラザフォード後方散乱分析法（ＲＢＳ），反跳粒子検出法（ＥＲＤＡ），核反応を利用した核反応分析法（ＮＲＡ）等がある



第１図　分析用散乱槽の概略図

あめみや　すすむ，いしかわかずひこ，つりたゆきお，ますだとしお，かとうとしお

これ等の方法は互いに相補的であり，複合的使用によって水素からウラン迄の殆ど全ての微量元素分析が可能である．一般的にＮＲＡ分析法は軽元素の分析に適しており，ＲＢＳ分析法は主として軽元素材料中の重元素の分析に適している．

ＰＩＸＥ分析法ではＺ＝１３以上の元素について超高感度分析が出来る．またＥＲＤＡでは軽水素，重水素の分析が可能である．

第１図には我々が使用している分析用散乱槽の概略図を示す．散乱槽中にはＮＲＡ，ＲＢＳ同時分析用にＳｉ表面障壁型半導体検出器を所定の位置に配置検出器前面には中心に直径0.2mmの穴をあけた厚さ12μmのマイラー膜を挿入し後方散乱粒子の影響を除去し良好な分析が出来る様にしている．分析には名古屋大学 3.75MV バンデグラフ加速器から得られる高速イオンビームを用いる

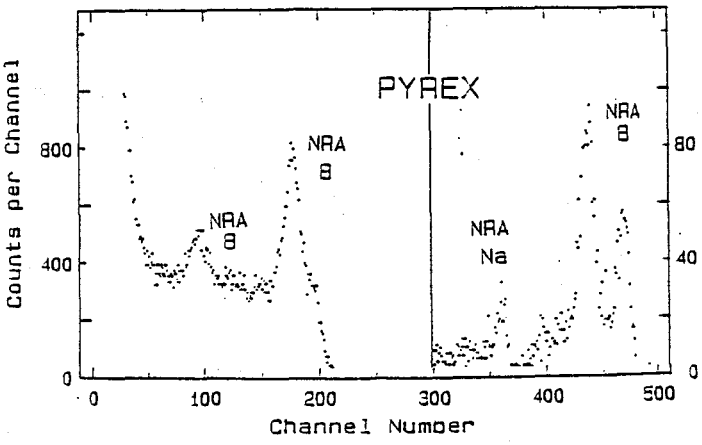
３．ＭｅＶ領域のα粒子によるガラス表面の分析

第２図に３ＭｅＶのα粒子によってガラス（パイレックス）表面を照射した際得られた核反応放出粒子及び後方散乱粒子のスペクトルを示めす．これから試料中のボロン，ナトリュウム等の分析が出来る事がわかる．ガラスの様に軽元素を主成分とする試料の分析にはα粒子による核反応分析法が有利となる．またこの際同時にＥＲＤＡによって表面の水素濃度も測定出来る．表面に吸着した微量元素も同時にＰＩＸＥ分析出来る．

４．ま　と　め

高速イオンビームを利用したＰＩＸＥ，ＲＢＳ，ＥＲＤＡ，ＮＲＡ等の分析法を併用する事によりガラス表面，岩石表面に吸着した極微量な元素の分析が非破壊で出来る．

これ等の方法は高レベル放射性廃棄物の浸出，吸着の機構解明等の研究において極めて有用な方法となり得る物と思われる．



第２図　ガラス表面のＮＲＡ(3MeVα)による分析

APPLICATION OF MeV REGION ION BEAM TECHNIQUE FOR STUDY OF NUCREAR WASTE
Faculty of Engineerin, Nagoya University, Susumu AMEMIYA, Kazuyuki ISHIKAWA, Yukio TSURITA, Toshio MASUDA, Toshio KATOH

3C09　KEK 12GeV PSビームライン周辺空気中の放射性エアロゾル（6）

（高エネ研）○村松久和，近藤健次郎

【緒言】演者らはこれまで、高エネルギー加速器施設周辺空気中に存在する放射性エアロゾルの挙動について調べてきたが、空気中にエアロゾルとして存在する核種についてその起源には深く立ち入ってこなかった。昨年の討論会では、加速器運転中のビームライントンネル内のRn daughtersの挙動を調べている中で、Rnの娘核種以外にもα放出核種が存在することがわかり、それが中間子発生用ターゲットであるPtに起源をもつDyの同位体ではないかと推測した。しかしα線のエネルギー及び半減期から^{150}Dy，^{151}Dyらしいという推測には、なお検討の必要があった。

そこで実際にPtを12GeV protonで照射し生成核種を調べるとともに、それらがターゲットからどの程度反跳によって空気中に移行するかを見積るために、Al catcherを用いて反跳核の性質を調べた。

【実験】Ptターゲットは、かなり厚い10μm厚のfoilを用い、ビームに対して上流及び下流にAlのcatcher foil（7μm厚）（兼、ビームモニター用）を3枚ずつスタックし、全体をAlで包みターゲットとした。12GeV protonの照射はKEK 12GeV PSの遅い取り出し施設（EP-2）のBラインにて行った。照射後、Pt及びAl foil中の反応生成物からのγ線をPure-Ge検出器＋4K MCAにて測定した。またPt及びAl foilからのα線をSi-surface barrier型検出器を用いてα線スペクトルを観測した。これとは別に、EP-2のK3ターゲット（Pt）の上方1.5mの空気採取口より採取した空気中のエアロゾルをメンブランフィルターで捕集し、フィルター上の放射性核種からのα線のうち～4MeV以上のものの半減期をMCSモードで測定した。また、同様の試料のX線領域のエネルギースペクトルをLEPSを用いて測定した。

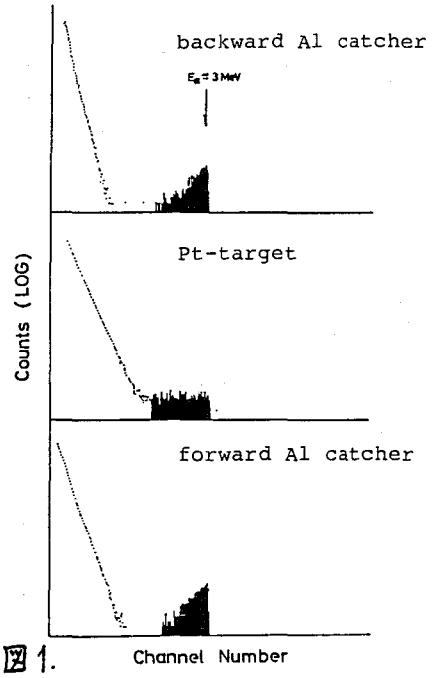


図1. Alpha-ray spectra from reaction products in the Pt-target and Al recoil catchers.

【結果】フィルター上に捕集された放射性エアロゾルからのX線測定では、かなりZの大きな元素が存在していることが判明し、Pt（Z=78）よりZの小さな元素が広範囲に分布しているのが認められた。12GeV protonを照射したPt及びAl catchers

むらまつひさかず　こんどうけんじろう

中の核種からのγ線測定は、比較的半減期の長い核種を中心に行った。Al catchers に捕促された反応生成物の特徴は、Irの同位体など Pt ターゲット中に多く生成し、存在している、peripheral reaction による product がほとんど見られず、原子番号、質量が Pt よりかなり小さい ^{149}Gd, ^{106m}Ag, ^{75}Se, ^{48}V……といった核種が主であった。Pt ターゲットおよび Al catchers のγ線測定では、図1に示すようなαピークが検出された。Pt ターゲットのαスペクトルは、ターゲット自身の厚みによってかなりピークがひろがり極端にテーリングしているが、forward 及び backward の Al catcher のスペクトルは、反跳核がさほど深くまでインプラントされていないで比較的きれいなピークをなしている。エネルギーはおよそ3MeVであることと、対応するγ線も見つかっていることから ^{149}Gd の $E_\alpha = 3.02$ MeV と思われるが、^{147}Eu ($E_\alpha = 2.91$ MeV) の混入の可能性もある。(ただし これらの核種のα分岐比はかなり小さい。) 昨年の討論会で報告した ^{150}Dy ($T_{1/2} = 7.17$ m), ^{151}Dy ($T_{1/2} = 17.3$ m) は半減期の関係で検出できなかったが、^{149}Gd など重傷の核の生成を考えるとこれらの核種が生成している可能性は十分あり、また ^{150}Dy, ^{151}Dy のα崩壊娘核種の ^{146}Gd, $^{147}Gd \xrightarrow{EC,\beta^+} {}^{147}Eu$ のγ線と思われるピークも見られ、現在検討中である。$^{151}Dy \xrightarrow{EC} {}^{151}Tb \xrightarrow{EC,\beta^+} {}^{151}Gd$ ($T_{1/2} = 120$ d) での ^{151}Gd のγ線は未だ検出できていない。Pt ターゲットをはさんで上流、下流において各3枚の Al catcher の中の反跳された核種のうち、2枚目、3枚目にもその存在が認められた核種は、^{46}Sc, ^{48}V, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{59}Fe, ^{58}Co, ^{75}Se, ^{83}Rb で、そのうちの ^{46}Sc と ^{83}Rb について、backward Al catchers 中の activity の1枚目のそれに対する比を図2に示した。この図は当然のことながら Al 中の飛程のちがいを示しており、他の核種 (^{48}V, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{59}Fe, ^{58}Co, ^{75}Se) の分布は図2中に示した点同士を結んで引いた実線の間にだいたいおさまっている。表1には、これら8核種について、backward の fraction に対する forward の fraction の比 (F/B ratio) をまとめて示した。これらの値は、Bi + 450 MeV proton の実験値に比べて小さ目の値を示している。これらのデータより反跳飛程の見積りを行う予定である。

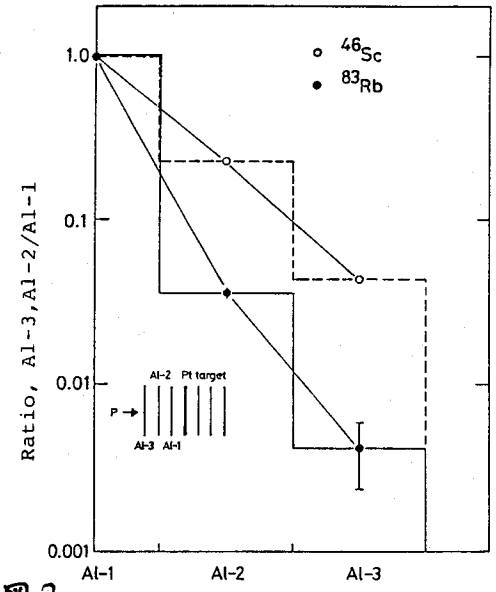


図2. Radioactivity ratios between the backward Al catchers.

表1. Recoil property, F/B ratios F:forward, B:backward

Product	F/B	Product	F/B	Product	F/B	Product	F/B
^{46}Sc	1.22	^{51}Cr	1.18	^{59}Fe	1.10	^{75}Se	1.15
^{48}V	1.17	^{54}Mn	1.12	^{58}Co	1.10	^{83}Rb	1.30

RADIOACTIVE AEROSOLS FORMED AROUND KEK 12 GeV PS BEAM LINE (VI)

National Laboratory for High Energy Physics, Hisakazu MURAMATSU, Kenjiro KONDO

3C10　加速器施設における radon-daughters の挙動（2）

（高エネ研）○近藤 健次郎，　村松 久和

緒言：演者らはこれまでKEK-12GeV PS加速器施設トンネル内の空気中に生成する種々の放射性核種の物理化学的挙動について検討してきた。加速器運転時に高エネルギー核破砕反応で生成する ^{7}Be, ^{24}Na, ^{38}S 等は radiation induced reaction によって生成する硫酸エアロゾル（幾何平均半径 $\bar{r}_g \doteqdot 0.01\,\mu m$）に大部分付着し放射性エアロゾルとして存在することを明らかにした。また加速器トンネル内はラドン（^{222}Rn）濃度が比較的高く，気中に生成するラドン娘核種についても同様の観点から検討を行い，加速器運転時及び停止時でラドン娘核種の放射性エアロゾル粒径分布に大きな違いがあること，また unattached fraction（f-値：エアロゾル化していない原子あるいはクラスター状態で存在する割合）はトンネル内空気中の非放射性エアロゾル個数濃度及びその粒径分布に大きく依存することを示した。しかしその付着メカニズム及び unattached 成分の挙動については不明な点が多く，かつ娘核種が低濃度であるため定量的な取扱いが困難であった。今回はラドン娘核種について実験条件のコントロールされたガスバッグを用い，娘核種と非放射性エアロゾル間の放射性エアロゾル形成に関する基礎的データを得ることを目的とし，本報告では主として RaA（^{218}Po）の unattached 成分の壁面への沈着率，およびエアロゾル粒子への付着係数を中心に検討した。

実験：実験装置のセットアップの概略を図1に示した。実験に使用したガスバッグはネオプレンゴム製で内容積は最大～8 m^3 である。^{222}Rn ガスは $^{226}RaCl_2$（～5μCi）水溶液を bubbling することによって発生させ，メンブランフィルター（pore size：0.45μm，47mmφ）を通しバッグに導入した。unattached 成分の沈着率及び沈着速度を求める実験では湿度の異なる空気を清浄空気供給装置を通して導入した。なおエアロゾルがないことは CNC（凝縮核測定装置）及び EAA（electrical aerosol analyser）

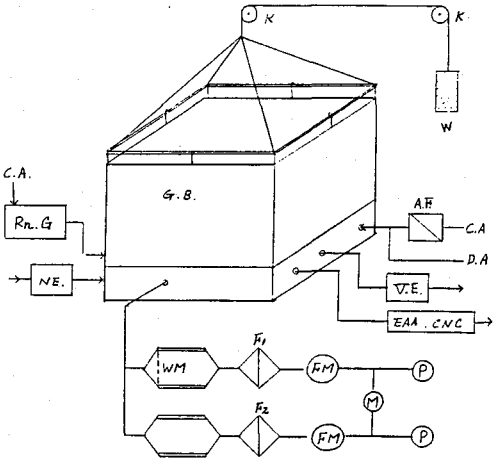


図1　実験装置セットアップ概略図

G.B.：neoprane rubber gas bag.　Rn-G：ラドン発生器　NE.：nebulizer, F_1, F_2：membrane filter, A.F.：フィルターボックス, WM：wire mesh screen, FM：flow meter, M：manometer, VE：電離箱　P：ポンプ

こんどうけんじろう。むらまつひさかず。

で確認した。通常1～2日放置後図に示すような wire mesh screen battery を用いて unattached fraction の測定を行った。F_1, F_2 のフィルターに捕集された放射能測定は surface barrier 型SSDで2回測定した。一方 ^{222}Rn 濃度は電離箱（振動容量型）で測定し，RaA濃度との比較から沈着率を求めた。また Gerdien 型 denuder を用いて unattached 成分中の陽電割合を求めた。ラドン娘核種のエアロゾルへの付着係数を決定する実験ではポリスチレンラテックス水溶液（1×10^{-3}% w.t.）を nebulizer にかけ $\bar{r}_g$ が 0.055 μm の monodispersed に近いエアロゾルをガスバッグに導入した。なおエアゾル個数濃度は導入する清浄空気（C.N.）あるいは乾燥空気（D.A.）量を調節することによった。バッグ中のポリスチレンラテックスの粒径分布，個数濃度は常時 CNC，EAA でモニターした。図1と同様なセットアップで F_1, F_2 に捕集された放射能濃度からラドン娘核種のポリスチレンラテックス粒子への付着係数を算出した。

結果及び考察：　**1. 沈着率**：エアロゾルフリーの状態ではガスバッグ中に生成したラドン娘核種はそれぞれの崩壊率で減衰するとともにガスバッグ壁へ拡散付着（沈着）によって除去される。娘核種（RaA）は相対湿度に無関係にその90%以上が unattached 成分として存在しており，湿度が～30%以下では RaA/^{222}Rn ≒ 0.15 で湿度 55% では ～0.07 であった。このことは生成したRaAは速やかに壁へ拡散沈着することを示している。沈着率は $1.7\sim2.1\times10^{-2}\ s^{-1}$ で，この値をもとに沈着速度を計算すると $0.7\sim1.7\ cm\cdot s^{-1}$ になる。拡散理論でこの値を説明するためには unattached 成分の拡散係数は～13 $cm^2\cdot s^{-1}$ でなければならない。RaA（原子状）の拡散係数が高々 0.1 $cm^2\cdot s^{-1}$ であるのに対し非常に大きな値を示した。一般環境では拡散係数が10程度の場合を報告されているが拡散以外の消失項が存在することを示唆しているものと考えられる。　**2. 付着係数**：付着係数（β）はバッグ中のポリスチレンラテックスの個数濃度（Ξ）と unattached fraction（f）から計算でき，個数濃度 3680 ヶ/cm^3，11070 ヶ/cm^3 に対する値はそれぞれ 1.7×10^{-6}，$2.0\times10^{-6}\ cm^3\cdot s^{-1}$ であった。この値は Baust（Z. Phys., 199, 187 (1967)）が拡散理論より求めた $2.1\times10^{-6}\ cm^3\cdot s^{-1}$ とほぼ良い一致を示した。図2に unattached 成分の割合（f-値）とエアロゾル個数の関係を示す。実線は $\beta=2.1\times10^{-6}\ cm^3\cdot s^{-1}$ としたときの理論曲線である。実験値に若干バラツキが認められるが，これまで提唱されてきた拡散付着により放射性エアロゾル形成のメカニズムが説明出来るものと考えられる。

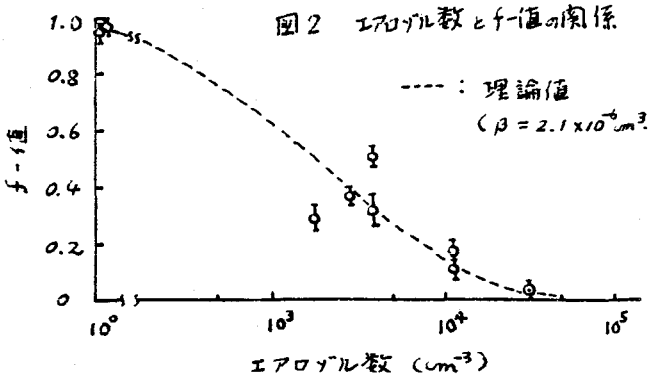


図2　エアロゾル数とf-値の関係

On the behaviour of radon daughters in the accelerator facility (2), National Laboratory for High Energy Physics,　Kenjiro Kondo, Hisakazu Muramatsu.

3C11　ＰＩＸＥ分析法による人体臓器中微量元素分布（第２報）

（放医研）○湯川雅枝・喜多尾憲助・安本正

【諸　言】

人体臓器中の微量元素の分布状態を臓器組織の微細構造と関連づけて把握するために，陽子マイクロビームによるＰＩＸＥ分析の応用を試みている。組織レベルでの元素分布のプロファイルを知ることは比較的容易に行えるが，定量に関してはまだ問題が多い。今回は元素の定量を行うことを主目的として毛髪中の微量元素分析について知見を述べる。

【方　法】

１．陽子線照射

照射に用いられた陽子線は３ＭＶバンデグラーフ加速器によって得られ，四重極マグネット，スリットを通して０．２mm×１mm程度の長方形ビームとした。陽子ビームのエネルギーは２．３ＭｅＶ，電流値は１～６ｎＡで１回の照射時間は１０００～２０００秒であった。詳細は第２８回本討論会の要旨集に述べてある。

２．試料

人体組織試料としては採取保存の容易な毛髪を用いた。１１才の少女の毛髪約３５ｃｍ長さのもの２本を頭に近い方から３ｃｍ長さの切片に分断し，これらの切片を直径２ｃｍの穴のあいたＡｌフレームにはりつけて照射試料とした。又，同じ毛髪数１００本を５ｃｍ長さの切片として，それぞれをＩＮ－ＫＯＨ１００ｍｌに溶解して原子吸光分析用の試料とした。

３．照射用標準試料

ＰＩＸＥ分析用の標準試料として原子吸光分析により濃度評定を行った毛髪のＫＯＨ溶液と，一定濃度のＣａ（７９．５ｐｐｍ）とＺｎ（３９．８ｐｐｍ）を含んだエポキシ樹脂（アラルダイト接着剤）を用意した。ＫＯＨ溶液は２０μｌをミリポアフィルタに滴下乾燥させたものを，エポキシ樹脂は固化する前に１００μｌ程度をＡｌはくにぬりつけ固化させたものを標準試料とした。

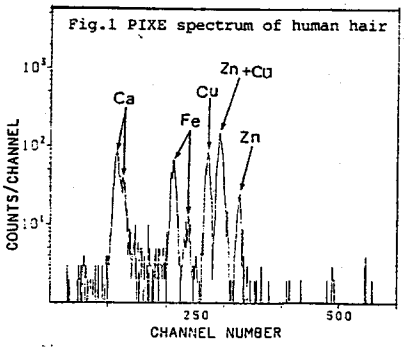
４．Ｘ線計測

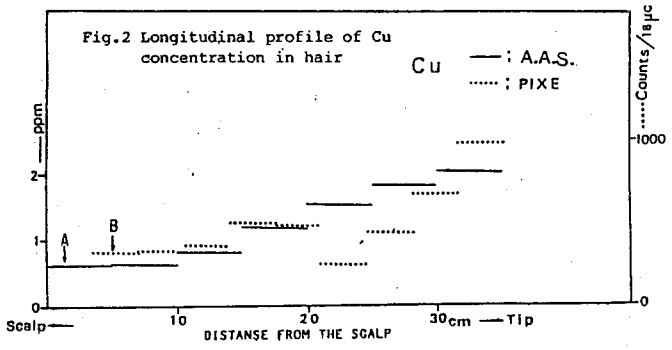
陽子線照射によって励起されたＸ線はＳｉ（Ｌｉ）検出器で計測し，計測値は全てプロトンのビームカレントでノーマライズした。

【結　果　と　考　察】

１．毛髪のＰＩＸＥ分析

毛髪の陽子照射によりＦｉｇ．１のＸ線スペクトルが得られ，Ｃａ，Ｆｅ，Ｃｕ，Ｚｎが検出された。これら元素のうち，Ｃｕは毛髪の先端部の方が根元よりも濃度が高いことが原子吸光分析や中性子放射化分析の結果からわかっているが（Ｆｉｇ．２のラインＡ），わずか２本の毛髪のＰＩＸＥ分析によっても同様の傾向がみ出された（Ｆｉｇ．２のラインＢ）。





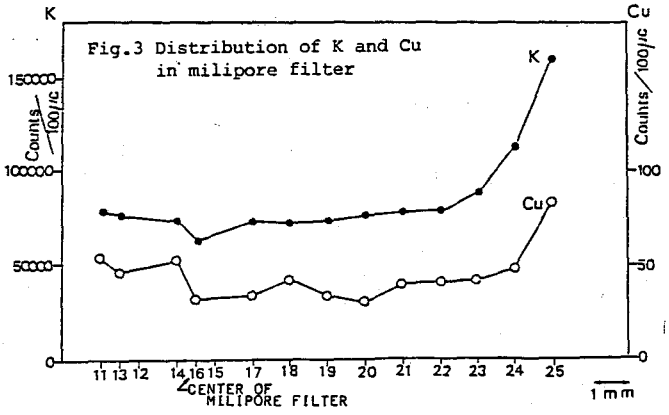
２．毛髪を溶解したＫＯＨ溶液のＰＩＸＥ分析

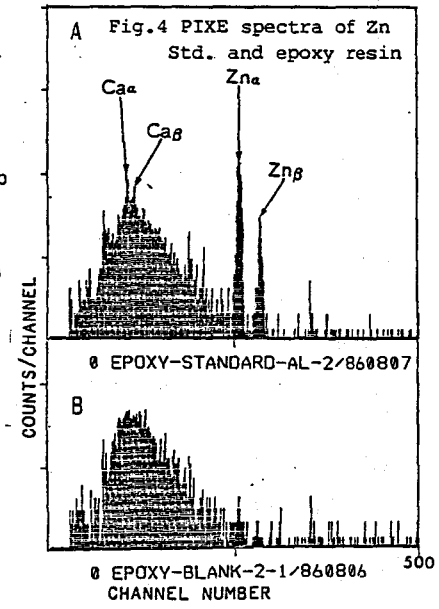
毛髪をＩＮ－ＫＯＨ溶液１００ｍｌに溶解した溶液のＰＩＸＥスペクトルからはＡｌ，Ｐ，Ｃｌ，Ｋ，Ｃａ，Ｃｕ，Ｆｅなどが検出された。ＫＯＨ溶液をミリポアフィルター上に滴下した場合のフィルタ上での金属イオンの分布を溶液中のＫ及びＣｕについて調べた。Ｆｉｇ．３に示すようにフィルタの中心部より周辺に向かって，溶液の拡散に従って濃度勾配ができることがわかった。

３．エポキシ樹脂のＰＩＸＥ分析

一定濃度のＣａとＺｎを含んだエポキシ樹脂のＰＩＸＥスペクトルをＦｉｇ．４のＡに，エポキシ樹脂のみのＰＩＸＥスペクトルをＢに示す。照射条件は全く同じである。エポキシ樹脂のバックグラウンドスペクトルには大きなピークはみられず，標準試料作成のためのベースとして適当であることがわかった。

標準試料及びブランクのエポキシ樹脂に関してＺｎの均一性の検討を行った。Ｚｎのピーク領域（Ｆｉｇ．４の濃い部分）についてエポキシ樹脂のバックグラウンド値を計測した。照射位置を２ｍｍづつずらして３回計測し，結果をＴａｂｌｅ１に示した。プロトンビームの総電荷が１００μＣになるまで照射を行った（照射時間としては約２５分）結果は，対象エネルギー領域での計数値が低い上に再現性も良かった。Ｔａｂｌｅ２にＺｎの標準試料についてＸ線計数値の再現性に関する結果を示した。コベル法によるピーク面積算出結果とエポキシ樹脂ブランクによるバックグラウンドの差し引き結果とは良く一致し，照射位置をかえての再現性も良かった。なお照射中，エポキシ樹脂上のビームの位置は発光により確認でき，照射後は明瞭なこげ跡として大きさなど計ることができた。　これらの結果から，エポキシ樹脂を用いた標準試料は生体試料中の微量元素を定量する時の比較標準試料として有望であると思われた。





Ｔａｂｌｅ　１　エポキシ樹脂中のＺｎのバックグラウンド値（Ｃｏｕｎｔｓ／１００μＣ）

Energy領域＼照射回数		１回目	２回目	３回目	平均　Ｓ．Ｄ．
Ｚｎ	Ｋα	１９	１４	２０	１７．７±３．２
Ｚｎ	Ｋβ	３	９	５	５．７±３．１

Ｔａｂｌｅ　２　エポキシ樹脂によるＺｎ標準のＸ線強度　Ｘ線のピーク面積（Ｃｏｕｎｔｓ／１００μＣ）

	ＺｎのＫα線		ＺｎのＫβ線	
	Covel法	BKG差し引き	Covel法	BKG差し引き
１回目	８２８	８３９	１１８	１３１
２回目	７６０	７６３	１１１	１１６
３回目	７９５	８０２	１０１	１０８
平　均	７９４	８０１	１１０	１１８
Ｓ．Ｄ．	３４	３８	９	１２

【結　語】

ＰＩＸＥ分析で微量元素を定量する場合の比較標準試料の基材としてのエポキシ樹脂（アラルダイト接着剤）について，不純物や均一性を検討した。試料作成の容易さや，微量金属を含まないことや適度な粘性をもつため金属元素の均一分散を保てることなどから基材として有望であることがわかった。一方，溶液をフィルタ等に滴下したものは溶液が濾紙上で拡がる時に元素の不均一分布がおきる可能性が示され，比較標準としては不適当と思われた。又，エポキシ樹脂は生体試料などの固定剤としても使えることから，小さな試料を数１０μｍ程度のマイクロビームで走査する場合の利用法など今後検討していく。

DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN HUMAN ORGANS USING PIXE ANALYSIS(II)

National Institute of Radiological Sciences, Masae YUKAWA and Kensuke KITAO
The Tokyo Electric Power Company Incorporated, Masashi SUZUKI-YASUMOTO

3C12　RI Implant Induced X-ray Emission 法による生体内重元素の非侵襲測定

（金沢大・医療技術短期大学部）　天野良平

〔はじめに〕　分析用試料と放射性同位体（RI）を混在させることにより、新に生ずるけい光X線を測定し、その試料の安定原子を分析しようという方法を、演者は第26回本討論会で RI Implant Induced X-ray Emission 法（略して RIXE 法）と呼び、in vivo核医学でよく使用される ^{99m}Tc, ^{67}Ga, ^{111}In, ^{75}Se, ^{201}Tl, ^{57}Co および ^{125}I を内部励起線源として選び、原子番号30番以上の元素の励起効率について基礎的検討を行った。その結果、RIXE分析法は"通常"のけい光X線分析法と比べて感度の点で劣るけれども、試料と線源が混在するという特徴から特殊な分析（たとえば反応過程の動的分析，in vivo分析）の可能性が示唆された。

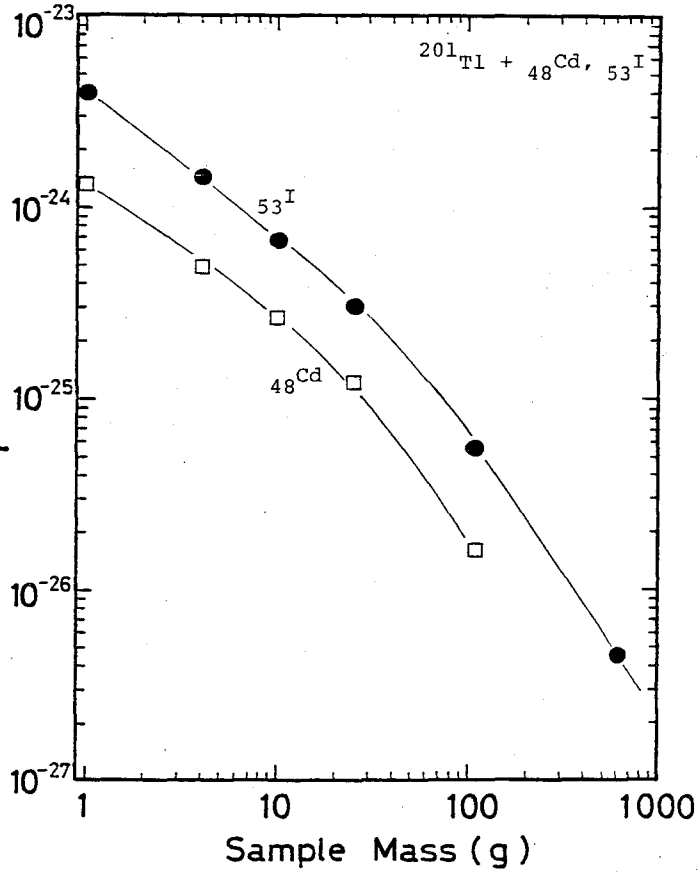
本研究では生体内重元素として重要と考えられる Cd, I, Pt, Hg および Pb について、in vivo核医学で使用されるRIの中で、分析目的重元素と励起用RI，両方の生体内分布の特徴を考慮して、(1)有望なRI－重元素の組合せにはどんな場合があるか、(2)けい光X線の透過中の減弱はどの程度あるか、(3)励起に及ぼす体積効果がどの程度寄与するか、(4)総合的に検出限界はどの程度となるか、の疑問に答えるべき、実験的検討を行った。

〔実験〕　線源および試料　使用した5種のRI（^{67}Ga, ^{99m}Tc, ^{123}I, ^{133}Xe, ^{201}Tl）は、いずれも金沢大学核医学診療科で使用されている in vivo 用放射性医薬品で、蒸留水で希釈し調製した。各重元素含有試料は、試薬特級の $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, KI, K_2PtCl_4, $HgCl_2$, $Pb(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ をそれぞれ蒸留水で溶解（Pb の場合は少し酢酸を加える）、適当な濃度（重量パーセント）の溶液に調製した。　試料容器およびファントーム　体積効果や容器の型状による違い、自己吸収等を検討するために、次の8種の容器を選んだ。ポリスチレン製内径10mm壁厚0.8mm円筒管，ポリエチレン製内径15mm壁厚0.8mm円筒管，20ml用ポリエチレン製液体シンチレーションバイヤル瓶，100ml用，250用，500用，1000用ポリエチレン瓶。吸収による光子の減弱検討には軟組織用アクリル板ファントームとし使用した。甲状腺のモデル実験としては市販のネックファントームを使用した。　放射線測定　光子測定は高純度Ge検出器（16mm active diameter, 10mm active depth, 0.127mm Be 窓）と4096チャネル多重波高分析器による低エネルギー光子スペクトロメトリーにより行った。分解能は5.9 keVで182eV, 122keVで493eVであった。ピーク面積の計算はコンピュータプログラムにより行った。

〔結果と考察〕　1)有望なRI－重元素の組合せ　理論的に予想されるように、RIの主な光子エネルギ（E_p）が、分析目的重元素のK殻電子の結合エネルギ（E_K）に近いほど、$E_p - E_K$ 値が正で小さいほど、目的元素のKX線が効率よく観測される。主な光子とそのエネルギ（＞25keV）が、^{67}Gaで 93(20), 185(21), 300(17) keV（（ ）の中は放出割合%）^{99m}Tcで 141(89)keV, ^{123}Iで 27keV TeKX, 159(83)keV, ^{133}Xe 31keV CsKX, 81(37)

あまの　りょうへい

keV, ^{201}Tlで69-71 keV Hg KX, 167(10)keVであることを考えると、(a) ^{67}Ga-Pb, Hg, Pt, (b) ^{99m}Tc-Pb, Hg, Pt, (c) ^{123}I-Cd, (d) ^{133}Xe-Cd, Pt, (e) ^{201}Tl-I, Cdの組合せが考えられた。さらに実際に創生された特性X線が観測されるかどうかは、それぞれのスペクトル上への散乱線の寄与を実験的に考慮する必要がある。 2)光子減弱実験 ^{125}Iおよび^{201}Tlの両点線源を使い、アクリル板による光子減弱実験を行った。その結果、HgLX(10.4-11.9 keV)に対しては半価層5mmと減弱が著しいが、TeKX(27.2-27.5 keV)で半価層20mm, HgKα(68.9 keV)では37mmとなった。これより、$_{48}$Cdおよび$_{53}$Iについては浅い位置の組織の検査に、$_{78}$Pt, $_{80}$Hg, $_{82}$Pbについてはかなり深部の組織の検査についても応用可能かもしれない。 3)励起に及ぼす体積効果 測定対象組織(臓器)の体積(重量)は色々でありその型状も違っている。この点の評価が極めて重要である。ここではモデル実験に至る前段階として、種々の体積の試料容器を使いこの点について検討を行った。励起効率は、前報で定義した実効励起効率 $\eta'_{eff} = Nc/(Na \times Nd)$ (NcはX線ピーク計数値, Naは試料中の目的安定原子の数, Ndは計数時間中のRIの壊変数)を使い、体積効果(重量効果)を評価した。図に^{201}Tl-I, Cdの結果を示した。試料重量(体積)の変化に伴い著しい実効励起効率の低下を示した。この低下は体積増加による試料と、検出器(HPGe)の幾何学的効率による低下の寄与も含むが、その寄与はわずかであり、図は励起の体積による影響をよく反映している。 4)検出限界 総合的評価のためには、放射能強度、体積(重量)、計測時間等の変化に対する検出限界の関係を考慮しなければならない。同時に、実際の人体に出来るだけ近いファントームによる模擬実験が必要である。正常人の甲状腺のI濃度を含む首ファントームを使い、^{201}Tlでの励起を試みた結果十分な強度の28.6 keVのIKα を得た。



RADIOACTIVE IMPLANT INDUCED X-RAY EMISSION TECHNIQUE FOR NONINVASIVE DETERMINATION OF HEAVY ELEMENT CONTENT IN HUMAN TISSUES.

The School of Allied Medical Professions, Kanazawa University
Ryohei AMANO