

# 講演発表

第2日 10月4日(火)

---

1918

1918

1918

第2日 10月4日(火)

---

核 壊 変 2A01~2A02

錯 体 化 学 2A03~2A04

メスバウアー効果 2A05~2A16

ホットアトム化学 2B01~2B09

中 間 子 化 学 2B10

放 射 線 化 学 2B11~2B15

放 射 化 分 析 2C01~2C16

(原研, 阪大理\*) ○関根俊明・市川進一・大島真澄・飯村秀紀・永目諭一郎・  
畑健太郎・高橋成人\*・横山明彦\*

1. はじめに 演者らは、重イオン核反応とオンライン質量分離法を用いて、中性子欠損核の崩壊を調べている。最近、一酸化物イオン形成を利用することにより、軽い希土類領域において元素選択的に質量分離できることを示し<sup>1)</sup>、この手法を用いて、これまでにランタン、プラセオジムの偶質量数核の崩壊を明らかにした<sup>2)</sup>。また、これらの核の娘核の低励起準位における遷移分岐比から、バリウム、セリウムの偶々核の構造について知見を得た<sup>3)</sup>。今回は、同じく一酸化物イオン形成を利用した $^{121}\text{La}$ の崩壊に関する実験の結果を報告する。なお、 $^{121}\text{La}$ は演者らが初めて同定し、これに関して昨年一部報告した<sup>2, 4)</sup>。

$^{121}\text{La}$ は原子核チャートにおいて安定曲線から遠く離れ、その陽子結合エネルギーは負と予言されている。その中性子数は64であって、 $50 < N < 82$ の殻のほぼ中央に位置し、かなり大きく変形していると考えられる。その娘核 $^{121}\text{Ba}$ について、最近レーザー核分光実験が行われ、変形度 $\beta$ が0.33と報告され、そのスピン・パリティも知られた<sup>5)</sup>。しかし、 $^{121}\text{Ba}$ の励起状態については全く報告が無い。

2. 実験 原研タンデム加速器を用いて、4.7 MeV/u の $^{32}\text{S}$ ビーム (強度50 pA)を $^{92}\text{Mo}$ ターゲット (厚さ3.06 mg/cm<sup>2</sup>) に照射し、 $^{124}\text{C}$ e複合核から1p2n蒸発反応によって $^{121}\text{La}$ を合成した。反跳した $^{121}\text{La}$ は熱イオン源内のタンタル箔に捕獲した後、2400 Kで加熱・蒸発させ、レニウム箔表面でイオン化し、 $^{121}\text{La}^{16}\text{O}^+$ として質量分離した。これにより、副生する $^{121}\text{Ba}$ 、 $^{121}\text{Cs}$ から分離した。

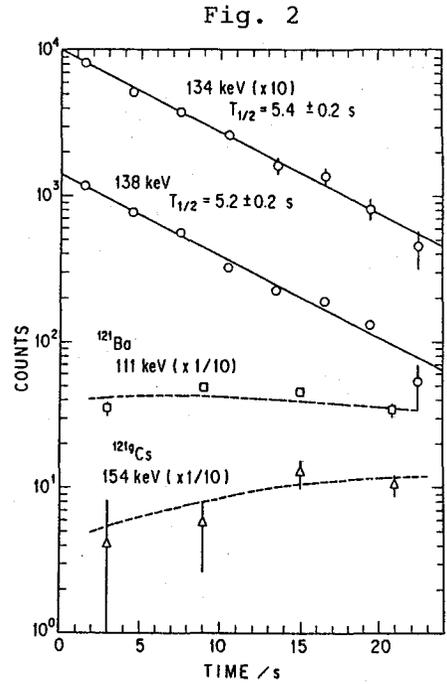
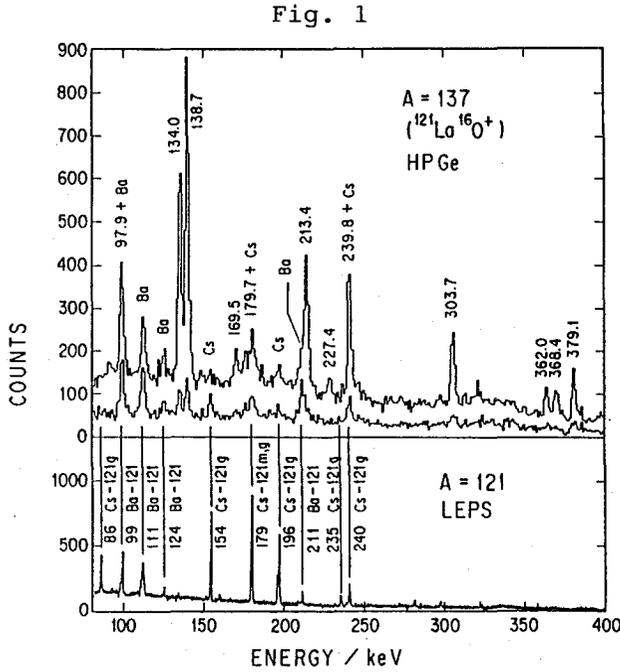
質量分離ビームはアルミニウム被覆したマイラー・テープに捕集して核分光学的測定を行った。まず、放射能を捕集しつつ、24秒間2台のGe検出器 (1台はGamma-X型) にて $\gamma$ /X- $\gamma$ 同時計数測定を行い、その後隣の測定ポートに1秒間で移動させた。ここではGe検出器と厚さ2 mmのプラスチック・シンチレーターを備えて、 $\beta$ 線との同時計数スペクトルを測定し、 $\gamma$ 線測定のS/N比を上げた。この測定は同じく24秒間行い、この間に連続的に16個のスペクトルを得た。このサイクルを約12時間繰返した。

3. 結果 Fig. 1は質量数 $A=137$ における $\beta$ 線と同時計数した $\gamma$ 線のスペクトルを $A=121$ のスペクトル ( $^{94}\text{Mo}$ をターゲットしたLEPS検出器によるシングルス・スペクトル)と比較して示した。 $A=137$ のデータは、24秒の計数時間のうち最初と最後の6秒間のスペクトルで、 $^{121}\text{La}$ の崩壊に伴う $\gamma$ 線と考えられる $\gamma$ 線のエネルギー値をkeV単位で示した。この中で特に強い $\gamma$ 線の減衰から、 $^{121}\text{La}$ の半減期として $5.3 \pm 0.2$ 秒を得た (Fig. 2)。なお、Fig. 2には $^{121}\text{Ba}$ ・ $^{121}\text{Cs}$ の $\gamma$ 線の時間スペクトルをプロットしたが、点線で示した崩壊連鎖 $^{121}\text{La} \rightarrow ^{121}\text{Ba} \rightarrow ^{121}\text{Cs}$ から計算された時間スペクトル (相対値)とよく一致

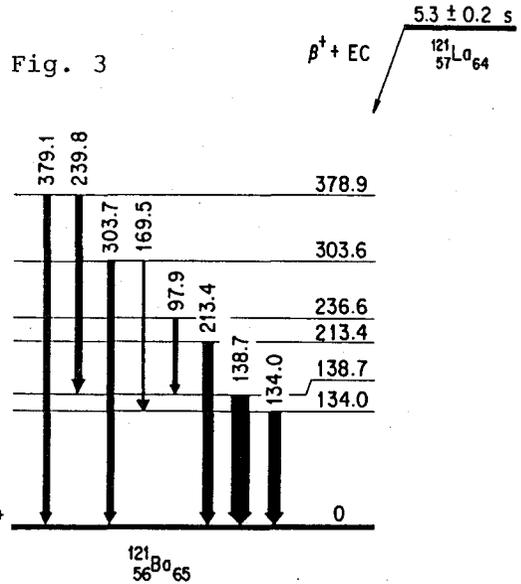
せきねとしあき、いちかわしんいち、おおしますみ、いいむらひでき、ながめゆいちろう、  
はたけんたろう、たかはしなると、よこやまあきひこ

した。

$\gamma$ - $\gamma$ 同時計数の結果をもとに、Fig. 3のような $^{121}\text{La}$ 崩壊図を作成した。なお、娘核 $^{121}\text{Ba}$ の基底状態のスピン・パリティ $5/2^+$ は前述のEasthamら<sup>5)</sup>の結果を用いた。



- 1) S. Ichikawa et al., Nucl. Instr. Meth. A, in press.
- 2) 関根他, 第31回放射化学討論会, 1A02 (1987).
- 3) 関根他, 日本化学会第56春季年会, 3X11D41(1988).
- 4) 市川他, 日本物理学会秋季年会, 2pH6 (1987).
- 5) D.A. Eastham et al., Proc. Int. Conf. on Nuclei Far From Stability, Lake Rosseau, Canada, Sep. 14, 1987, p.136.



DECAY OF  $^{121}\text{La}$

Japan Atomic Energy Research Institute,

Toshiaki SEKINE, Shin-ichi ICHIKAWA,

Masumi OSHIMA, Hideki IIMURA, Yuichiro NAGAME, Kentaro HATA

Faculty of Science, Osaka University,

Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA

(原研, 名大工\*) 飯村秀紀, ○市川進一, 大島真澄, 関根俊明,  
篠原伸夫, 宮地正英\*, 長 明彦\*, 山本 洋\*, 河出 清\*

### はじめに

演者らは、重イオン核反応とオンライン質量分離器を用いて、陽子過剰ランタン同位体の崩壊について研究を進めている<sup>1)</sup>。研究対象である  $A \leq 127$  のランタン同位体は、半減期は知られているが、崩壊図式は報告されていない。今回は、奇質量核  $^{125}\text{La}$  ( $T_{1/2} = 76 \text{ s}$ )、 $^{127}\text{La}$  ( $T_{1/2} = 5 \text{ m}$ ) の崩壊について報告する。

### 実験

目的のランタン同位体は、原研タンデム加速器と、それに接続されたオンライン質量分離器を用いて生成、質量分離した。ランタン同位体は、160 MeV の  $^{32}\text{S}$  ビームを天然同位体組成のモリブデン ( $4.1 \text{ mg/cm}^2$ ) に照射し、(HI, 1pxn) 反応を用い合成した。生成物は熱イオン源を用い、ランタンを酸化物イオン ( $\text{LaO}^+$ ) とし、イオン化することにより副生成物のバリウム、セシウム同重体から分離した<sup>2)</sup>。質量分離したビームは、アルミ被覆したマイラーテープに一定時間収集した。収集後テープを近接する測定ポートに移動する。ここには、HPGe, LEPS 及びプラスチック検出器を設置した。これらの検出器と測定回路を用い、 $\gamma$  線シングルス、 $\beta$  線と同時検出された  $\gamma$  線のスペクトル、 $\gamma$ - $\gamma$  同時計数及び  $\beta$ - $\gamma$  遅延同時計数測定を行った。 $\beta$  線と同時検出された  $\gamma$  線のスペクトルは、各  $\gamma$  線の半減期を決定するため、一定の時間間隔で 16 個連続的に測定した。また  $\beta$ - $\gamma$  遅延同時計数測定では、その時間巾を  $1 \mu\text{s}$  と  $20 \mu\text{s}$  に設定した。以上の測定を繰返し、事象を蓄積した。

### 結果

Fig. 1 に質量数 141 ( $^{125}\text{La}^{16}\text{O}^+$ ) で得られた  $\gamma$  線スペクトルを示す。 $\gamma$  線シングルス及び  $\beta$  線と同時検出された  $\gamma$  線スペクトルから、質量数 141 では、193.5, 237.2, 281.9, 957.8, 984.3, 1240.4 KeV 等の  $\gamma$  線が、質量数 143 では、79.3, 128.7, 213.4, 242.8, 274.9, 318.4 KeV 等の  $\gamma$  線が新たに確認された。これら  $\gamma$  線の半減期は、質量数 141 では  $64(1) \text{ s}$ 、143 では  $5.3(1) \text{ m}$  と求められた。検出した  $\gamma$  線は、その半減期、合成に用いた核反応、ランタンを選択的に質量分離していること等から  $^{125}\text{La}$ 、 $^{127}\text{La}$  の崩壊に伴うものと結論された。

Fig. 2 に  $\beta$ - $\gamma$  遅延同時計数測定結果の一例として、 $^{125}\text{La}$  の崩壊に伴う 67.2 KeV  $\gamma$  線の時間分布を示す。

いいむら ひでき, いちかわ しんいち, おおしま すみ, せきね としあき  
しのはら のぶお, みやち まさひで, おさ あきひこ, やまもと ひろし  
かわで きよし

得られた時間分布を傾斜法で解析した結果、67.2 KeV  $\gamma$ 線を放出する  $^{125}\text{Ba}$  の励起準位の寿命は、 $2.76(14)\mu\text{s}$  と求まった。

講演では、上記の結果及び  $\gamma-\gamma$  同時計数測定の結果を総合し、崩壊図式について報告する。

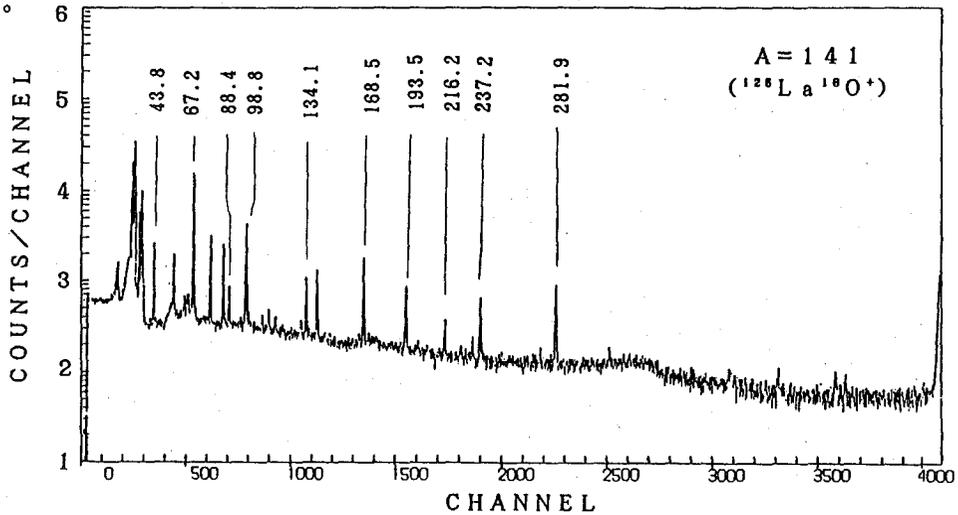
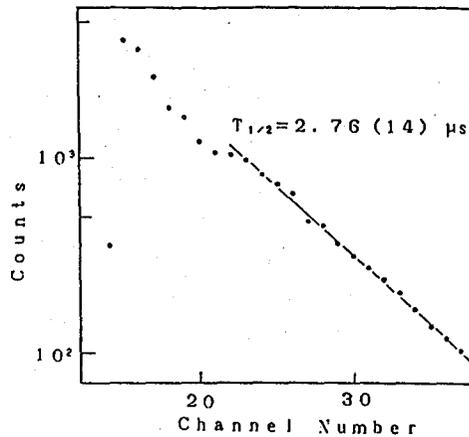


Fig. 1 Gamma-ray spectrum obtained at  $A=141$  in the reaction  $^{32}\text{S} + \text{natMo}$ .

Fig. 2 Timing distribution of 67.2 KeV gamma-ray in  $^{125}\text{Ba}$  (147.3 ns/ch).



#### References

- 1) 関根他、第31回放射化学討論会、1A02 (1987)
- 2) S. Ichikawa et al., Nucl. Instr. Meth. A., in press

#### DECAYS OF $^{125}, ^{127}\text{La}$

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Hideki IIMURA, Shin-ichi ICHIKAWA, Masumi OSHIMA, Toshiaki SEKINE and Nobuo SHINOHARA, Department of Nuclear Engineering, Nagoya University, Masahide MIYACHI, Akihiko OSA, Hiroshi YAMAMOYO and Kiyoshi KAWADE

## 2A03

### Ta-フッ化物錯体の陰イオン交換樹脂への吸着種 -放射性トレーサーを用いた測定

(原研) ○佐々木祐二、安達武雄、立川園造

#### [緒言]

Ta、Nb、Mo、W などの高融点金属中の微量元素の分離定量を行う際、陰イオン交換樹脂を用いてマトリックス元素を樹脂に吸着させる場合が多い。Ta はフッ化水素酸溶液中で安定な陰イオン錯体( $TaF_6^-$ ,  $TaF_7^{2-}$ , etc)で存在する事が知られ、陰イオン交換樹脂に対する分配係数は 1M HF で 6000 以上である。金属 Ta をフッ化水素酸で溶解したのち陰イオン交換樹脂に吸着させて分離する時、Ta-フッ化物錯体が一価の陰イオンであるか二価またはそれ以上であるかを知ることはカラム容量を決めるために必要である。また錯体化学的にも興味ある課題である。本研究ではフッ化水素酸溶液中の Ta のイオン交換樹脂への吸着種を知るため、樹脂の交換容量よりも過剰の Ta を用いて陰イオン交換樹脂に吸着した Ta 量を吸光光度法により求めた。さらに  $^{182}\text{Ta}$  及び光量子放射化により生成した  $^{18}\text{F}$  をトレーサーとして用い、陰イオン交換樹脂に吸着した Ta 及び F 量を測定して、Ta に配位している F の数を求める試みも行った。

#### [実験]

##### ・トレーサーの調製

$^{182}\text{Ta}$ : Ta 10mg を、日本原子力研究所 JRR-4 気送管 (中性子束密度  $4.5 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·s) で 20 分間照射し、(n,  $\gamma$ ) 反応により生成した  $^{182}\text{Ta}$  ( $T_{1/2}=115\text{d}$ ) を安定 Ta とともに HF に溶解し、1M HF 溶液とした。

$^{18}\text{F}$ : LiF 100mg を、日本原子力研究所電子ライナックにおいて加速エネルギー 70MeV、平均電流約 10 $\mu$ A の電子線を変換して作られた制動放射能で 1 時間照射した。 $^{18}\text{F}$  の ( $\gamma$ , n) 反応により生成した  $^{18}\text{F}$  ( $T_{1/2}=110\text{min}$ ) を既知濃度の HF に溶解した。

##### ・バッチ法

強塩基性陰イオン交換樹脂 BIO-RAD 社製 AG1-X8 200-400mesh F-form (交換容量 3.2meq/g dry resin) 0.05-0.3g に対し、樹脂の交換容量より過剰量の Ta 約 0.15g (0.83 mmol) を含む 0.1~5M HF 100ml を加え、24 時間振り混ぜた。樹脂と溶液を分離したのち、溶液中の Ta を PAR (ピリジルアゾレゾルシノール) 吸光光度法、あるいは放射化分析法により測定した。また、 $^{18}\text{F}$  及び  $^{182}\text{Ta}$  をトレーサーとして加え、2 時間振り混ぜた後溶液中と樹脂中の  $^{18}\text{F}$  及び  $^{182}\text{Ta}$  の  $\gamma$  線を Ge 半導体検出器を用いて測定した。

#### [結果]

溶液中の Ta を測定した結果から得られた Ta 吸着量と樹脂量との関係 (図 1) はいずれの HF 濃度においても直線関係を示し、その傾きは HF 濃度が高くなるほど低くなっている。この傾きから樹脂に吸着した Ta のモル数及び樹脂の交換容量に対するモル比を求めた (表 1)。HF 濃度が高くなるほど Ta 吸着量が減少しているのは、HF 濃度の増加に伴って Ta に配位さききゆうじ、あだちたけお、たちかわえんぞう

するフッ化物イオンの数が増加するためと考えられる。

溶液中または樹脂中の  $^{18}\text{F}$  の放射能を測定した結果から求めた F 吸着量と樹脂量との関係 (図2) も直線関係を示した。

以上の結果から種々の HF 濃度における樹脂に吸着した Ta と F 量及びそれらのモル比を求め、これらをもとに、HF 溶液中から陰イオン交換樹脂に吸着した Ta-フッ化物錯体の種類及びその割合を推定した (図3)。0.5M~2M フッ化水素酸溶液中では  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_7^{2-}$  が主要な吸着化学種と考えられる。

表1 陰イオン交換樹脂に吸着した Ta量

HF 濃度 M	Ta吸着量	
	mmol/g	モル比 <sup>*</sup>
0.12	3.23	1.01
0.23	3.01	0.94
0.65	2.32	0.73
1.23	1.98	0.62
2.0	1.82	0.57
5.0	1.12	0.35

\* : 樹脂の交換容量に対するモル比

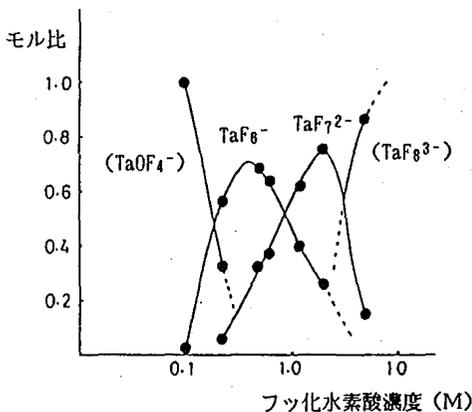


図3 陰イオン交換樹脂に吸着した Ta-フッ化物錯体の分布

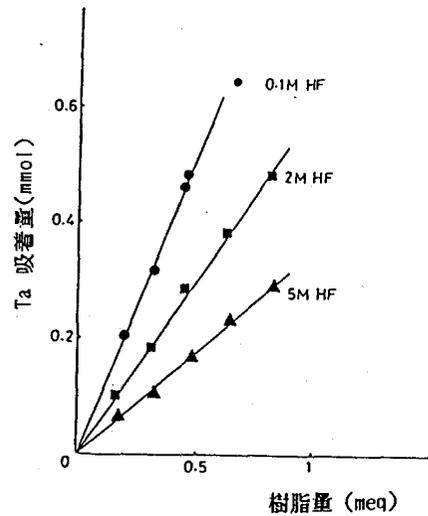


図1 Ta 吸着量と樹脂量の関係

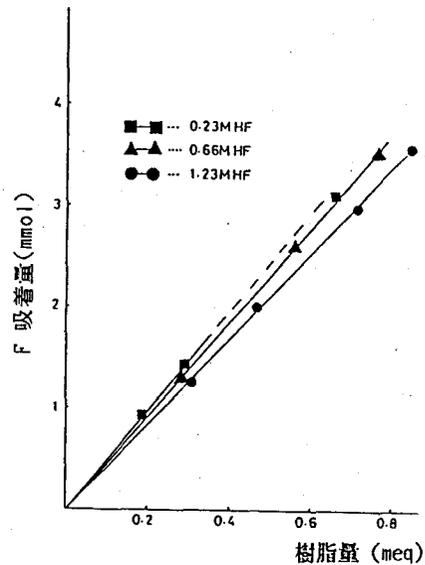


図2 F 吸着量と樹脂量の関係

CHEMICAL SPECIES OF TANTALUM-FLUORIDE COMPLEXES ADSORBED ON ANION EXCHANGE RESIN -MEASUREMENT USING RADIOACTIVE TRACERS

Japan Atomic Energy Research Institute, Yuji SASAKI, Takeo ADACHI, Enzo TACHIKAWA

## 2A04

トリス（アセチルアセトナト）テクネチウム（Ⅲ）の構造および  
そのシリカゲル吸着挙動

（原研） ○橋本和幸

（東北大・理）甲千寿子，関根 勉，大森 鏡，吉原賢二

### 【緒言】

テクネチウムは、安定同位体が存在しないために発見が遅れた元素の1つである。しかしながら、近年、長寿命同位体である $^{99}\text{Tc}$ （半減期： $2.13 \times 10^5$ 年）がウランの核分裂生成物としてマクロ量供給されるようになったこと、さらには、核医学の分野における $^{99\text{m}}\text{Tc}$ （半減期：6.0時間）の利用の増加および核分裂生成物中のテクネチウムの処理・管理、それに伴う環境中のテクネチウムの挙動の問題などに関連して、ここ10年位の間、テクネチウム化学はめざましい発展を遂げている。しかしながら、 $\text{Tc}$ （Ⅲ）錯体に関しては、その合成法がまだ確立されておらず、化学的性質や構造についてもその知見は乏しい。一般的な錯体であるトリス（ $\beta$ -ジケトナト）金属（Ⅲ） $[\text{M}(\beta\text{-dik})_3]$ に関しても、テクネチウム錯体が合成されたのは近年であり、その構造や化学的性質について興味を持たれる。

そこで本研究では、 $\text{Tc}(\beta\text{-dik})_3$ の代表であるトリス（アセチルアセトナト）テクネチウム（Ⅲ） $[\text{Tc}(\text{acac})_3]$ のX線構造解析を行い、またそのシリカゲル吸着挙動を調べて、3価の遷移金属錯体のそれらと比較検討した。

### 【実験】

Tc(acac)<sub>3</sub>の合成： $\text{TcO}_4^-$ とアセチルアセトンの共存下、亜ジチオン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）を還元剤に用いて還元法により合成した。単結晶は、エタノール溶液を室温でゆっくりと蒸発させて作成した（ $0.13 \times 0.03 \times 0.20$  mm）。

X線反射強度測定：反射強度は、Rigaku AFC-5R 四軸型回折計（ $15^\circ\text{C}$ ）を用いて集めた。X線源は、Cuの $K\alpha$ 線をグラフアイトで単色化（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）して用いた【管球電圧40 kV，電流値200mA】。測定は、 $\omega$ - $2\theta$ スキャン法（範囲 $2\theta \leq 126^\circ$ ，スキャン速度 $4^\circ/\text{min}$ ）によって行った。構造解析は、直接法によって行い、東北大学大型計算機センターの結晶構造解析プログラムシステム UNICS IIIを使って計算した。最終信頼度因子Rは、0.040であった。

バッチ法：吸着係数 $K_a$ （=吸着相中の溶質濃度/非吸着相中の溶質濃度）を求めるために錯体を適当な溶媒に溶解後、一定量のシリカゲルと振とうし、溶液中の放射能と添加放射能との比較によって吸着相中および非吸着相中の溶質濃度を求めた。

$^{99}\text{Tc}$ の放射能測定：液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

### 【結果および考察】

図1にトリス（アセチルアセトナト）テクネチウム（Ⅲ）の分子構造を、図2に分子内結合距離と結合角の平均値を示した。また、主な遷移金属のトリス（アセチルアセトナト）金属（Ⅲ）についての結果を表1にまとめた。

はしもとかずゆき、かぶとちずこ、せきねつとむ、おおもりたかし、よしはらけんじ

テクネチウム錯体の金属-酸素間の距離は 2.025Å で、これら代表的な金属錯体の中では最も長く、ルテニウム錯体の距離に近いことがわかる。また、O-Tc-Oの平均結合角が 90.2° であること等から配位酸素が形作る配位八面体は、かなり正八面体に近いことが示された。

次に、トリス(β-ジケトナト)テクネチウム(III)についてシリカゲル吸着挙動を調べ、他のトリス(β-ジケトナト)金属(III)と比較することにより、トリス(β-ジケトナト)金属(III)のシリカゲル吸着挙動における中心金属イオンの効果を検討した。その結果、中心金属イオンの吸着に寄与するパラメータG<sub>m</sub>値(G<sub>m</sub>値が大きいほど吸着係数が大きい)と金属-酸素間の距離との間には負の相関関係があることが認められた。

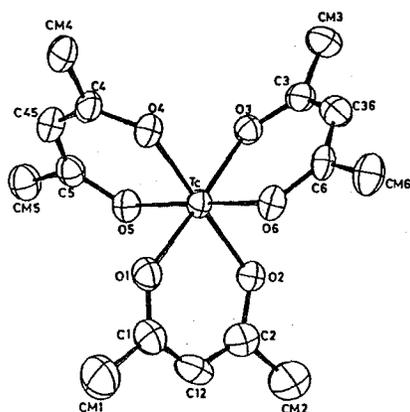


図1 Tc(acac)<sub>3</sub> の分子構造  
(楕円球の確率: 30%)

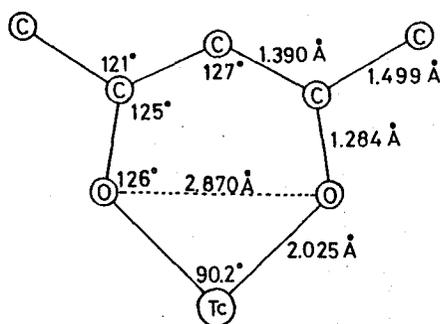


図2 Tc(acac)<sub>3</sub> の分子内結合距離と結合角の平均値

表1 トリス(アセチルアセトナト)金属(III)の構造

Metal	Cr	Mn	Fe	Co	Tc	Ru	Rh
M-O /Å	1.951	1.985	1.992	1.898	2.025	1.997	1.992
O...O /Å	2.786	2.791	2.744	2.850	2.870	2.910	2.944
∠OMO /deg	91.1	89.6	87.1	97.3	90.2	93.7	95.3

STRUCTURE OF TRIS(ACETYLACETONATO)TECHNETIUM(III) AND ITS ADSORPTION BEHAVIOUR ON SILICA GEL

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Kazuyuki HASHIMOTO  
Faculty of Science, Tohoku University,  
Chizuko KABUTO, Tsutomu SEKINE, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA

2A05

三核鉄-コバルト錯体のメスバウアー分光学的研究

(都立大・理) 佐藤琢真, 片田元己, 渡辺祐夫, 遠藤和豊  
佐野博敏

〈諸言〉  $[\text{Fe}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]\cdot\text{S}$  (L: 配位子, S: 溶媒和分子) で表わされる三核鉄錯体は、一分子中に異なる酸化数の金属原子を含むいわゆる混合原子価錯体であり、3個の鉄イオンのつくる三角形の中心に酸素イオンが位置する構造をとる(図1)。こゝらの錯体の中には、そのメスバウアースペクトルにおいて鉄原子の原子価状態が温度依存性を示すものがある。すなわち、1個の余分なd電子が、低温では特定の鉄原子上に局在した  $\text{Fe}_2(\text{III})\text{Fe}(\text{II})$  の状態(混在原子価状態)であるが、温度の上昇とともに、隣接する鉄原子上に余分なd電子が分子内電子移動を起し  $\text{Fe}(\text{III})$  と  $\text{Fe}(\text{II})$  の原子価が平均された状態(平均原子価状態)をとり、この電子移動がメスバウアー分光法の time scale に匹敵する速度で起るためと説明される。

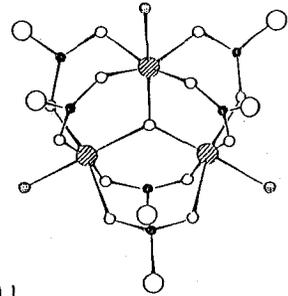


図1  
● Fe ○ O ● C ● L  
○ CH<sub>3</sub>  
Molecular structure of  
[Fe<sub>2</sub>FeO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>]

たとえば  $[\text{Fe}_2\text{FeO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  は、低温(17K)では2価の成分(I.S.=1.39mm/s, Q.S.=240mm/s)と3価の成分(I.S.=0.51mm/s, Q.S.=0.98mm/s)を持つが、温度の上昇とともに両成分は融合し平均原子価状態(I.S.=0.75mm/s)となる<sup>(1)</sup>。Brownらは、この変化を分子内での電子移動がメスバウアー分光法の time scale で起るとして緩和スペクトルで近似しており、緩和時間の温度依存性から電子移動の活性化エネルギーを0.058eVと見積っている。また、 $[\text{Fe}_2\text{FeO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PY})_3]\cdot\text{PY}$  (PY: pyridine) の場合にもそのメスバウアースペクトルに温度依存性が見られるが、途中の温度での稜幅やピーク位置の変化はほとんどなく、 $\sim 120\text{K}$  で平均原子価状態を示す成分が生成し、 $\sim 200\text{K}$  で平均原子価状態の成分のみとなる<sup>(2)</sup>。Hendricksonらはこの現象を、緩和ではなく温度上昇に伴う結晶構造の変化や溶媒和ピリジン分子の運動により分子内電子移動のエネルギー障壁が小さくなり、電子移動が可能になったためとしている。今回我々は、こゝら代表的な化合物の  $\text{Fe}(\text{II})$  と  $\text{Co}(\text{II})$  に置き換えた  $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]\cdot\text{S}$  を  $^{57}\text{Co}$  で標識して光メスバウアースペクトルを測定し、核壊変後の混合原子価状態について検討した。

〈実験〉  $[\text{Fe}_2^{57}\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  は、約2mCiの無担年  $\text{CoCl}_2$  に担年として  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を加え酢酸溶液とした後  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を激しく攪拌しながら滴下し、生じた暗褐色の沈殿をろ別し、エタール、エーテルで洗ひ、真空乾燥した。

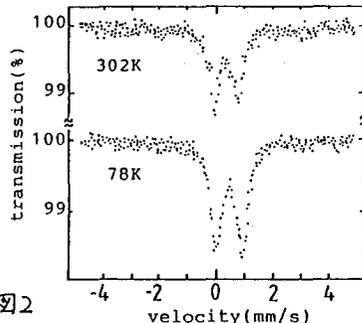


図2  
Absorption Mössbauer spectra of  
 $^{57}\text{Co}$ -labelled  $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

さとうたけみ, かただもとみ, やたなべやすあ, えんどうかずとよ, さのひろとし

[Fe<sub>2</sub><sup>57</sup>CoO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(PY)<sub>3</sub>]·PYは、上記の錯体をシリジウムに溶かし、この溶液を蒸気凝縮して生成した結晶を分別した。これらの化合物については、コールドランで調整した試料の元素分析などにより純度を確かめ、また、吸収峰としては<sup>57</sup>Co(Rh)線源による吸収メスバウアー分光法により鉄の状態を調べた。吸収メスバウアー分光法は、標準吸収峰としてステンレススチールを用い、通常の方法により測定を行った。

〈結果〉 図2,3に[Fe<sub>2</sub><sup>57</sup>CoO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]の吸収および放射メスバウアー分光法を示す。吸収スペクトルには放射メスバウアー分光法にステンレススチールを基準に用いた。放射メスバウアー分光法には温度変化による原子価状態の変化は認められず、図2と図3の間には電子移動が起きていることがわかる。放射メスバウアー分光法から得られた広い線幅のため線形の解析に曖昧な条件が、少なくとも低温では2価と3価に帰属するピークが現れているのがわかる。一般に、コバルト化合物のEC壊変には、親核種の原子価と異なる異価酸化状態の生成することが核壊変に伴う後遺効果として知られており、ここで生成した3価の成分についてはその影響を考慮しなければならない。2価のピークは温度の上昇に伴ってそのピーク強度の減少が見られるが、ここで2価と3価の成分の無反跳分率が等しいと仮定すると、この強度の減少を説明するためには壊変後に生じた<sup>57</sup>Fe(II)と互いに隣接するFe(II)との間に電子移動の可能性を考えなければならぬ。つぎに図4に[Fe<sub>2</sub><sup>57</sup>CoO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(PY)<sub>3</sub>]·PYの放射メスバウアー分光法を示す。ここでは低温では2価と3価に帰属するピークが見られ、2価のピークは室温でほとんど消失していき、同様に<sup>57</sup>CoのEC壊変で生じた<sup>57</sup>Feのうち、<sup>57</sup>Fe(II)と隣接するFe(II)原子との間に電子交換の起きていることを示している。これらの結果は、少なくともEC壊変で生じた<sup>57</sup>Feの一部は酸素を介して隣接する鉄原子と結合していることを示している。

references

- 1) Chester T. Dziobkowski, James T. wroblewski, and David B. Brown, Inorg. Chem., 20, 679 (1981)
- 2) Seung M. Oh, David N. Hendrickson, Karen L. Hassett, and Raymond E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 107, 8009 (1985)

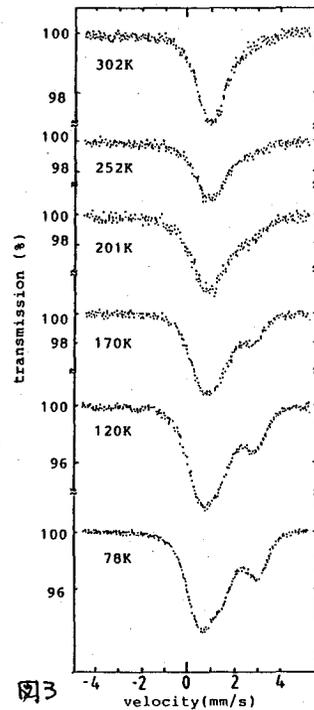


図3 Emission Mössbauer spectra of <sup>57</sup>Co-labelled [Fe<sub>2</sub>CoO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

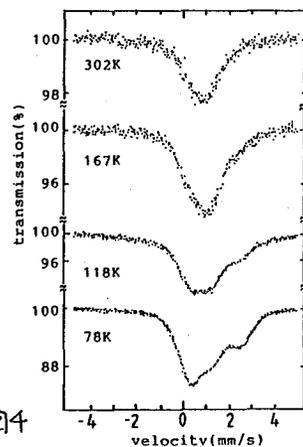


図4 Emission Mössbauer spectra of <sup>57</sup>Co-labelled [Fe<sub>2</sub>CoO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF TRINUCLEAR IRON-COBALT COMPLEXES

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University  
Takuma SATO, Motomi KATADA, Yasuo WATANABE, Kazutoyo ENDO, Hirotooshi SANÔ

(広島大・理) O鳥篤修治 山田康治 市坂純雄

## 1. 緒言

酸化鉄の構造や物性、反応について<sup>57</sup>Feメスbauer分光法など種々の方法による研究が以前より広く行われてきた。マグネタイトFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は加熱酸化によりγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと、さらに高温で加熱すると、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと転移することが知られている。本研究ではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に湿式法によりスズを導入し、<sup>119</sup>Snメスbauerスペクトルより、これらの変化におけるスズ原子の挙動を追究した。

## 2. 実験

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>へのスズの導入は鳥井らの報告<sup>1)</sup>による湿式法により行い、スズの濃度は、5、10、20 mol%の3種類の試料を調製した。さらに試料中のスズの濃度の決定は粉末X線回折を測定し、スピネル結晶相の(440)面のピークより格子定数を算出し、そして得られた値と鳥井らの報告の値とを比較し、調製に用いたFeとSnのモル比とほぼ一致することを確認して行った。試料を空气中で種々の温度と時間で加熱した後、急冷したものを吸収体とし、Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>線源、吸収体共に室温で<sup>119</sup>Snメスbauerスペクトルの測定を行った。

## 3. 結果と考察

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>にスズを導入した試料は、粉末X線回折の結果より、スピネル単相でありスズ原子は格子位置を置換して占めていることが示された。一方メスbauerスペクトルは超微細磁場による6重線を示し、10 mol%迄のスズの導入量に対しては線幅の広がりは見られなかったが、20 mol%では磁場の分布による著しい線幅の広がりが見られた。

図1にスズを20 mol%導入し種々の温度で加熱酸化後の試料の室温での<sup>119</sup>Snメスbauerスペクトルを示す。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は共に逆スピネル構造のフェリ磁性酸化物で、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は酸化されてトポタキシャルにγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと変化する。この変化では酸素の副格子は保たれたままであり、(Fe<sup>3+</sup>) [Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>] O<sub>4</sub> → (Fe<sup>3+</sup>) [Fe<sup>3+5/3</sup>□<sub>1/3</sub>] O<sub>4</sub> で表すことができ、BサイトのFeの一部が結晶粒子表面へ拡散すると考えられている。またより高温ではγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はコランダム構造の反強磁性酸化物のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと転移する。

a)-c)ではマトリックスがFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと変化しており、両者のスズへの超微細磁場の値の差が大きいため、スペクトルの変化が顕著である。c), d)にかけ

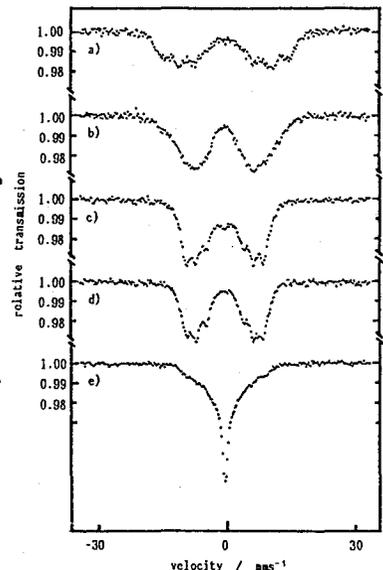


図1. Fe<sub>2.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>系の室温での<sup>119</sup>Snメスbauerスペクトル a) Fe<sub>2.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>; 加熱時間5h 加熱温度 b) 150°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 600°C

とばししゅうじ やまだこうじ いちばすみお

ては $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へと変化する過程であるが、両者のスズへの超微細磁場の値が接近しているために、メスバウアースペクトルから変化を追究することは困難であった。しかしこの転移においてもスズの析出はみられず、そのまま $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子中にとりこまれているものと思われる。さらに高温で加熱すると酸化スズの析出がみられた。

図2にスズを10 mol%導入し100°Cで、加熱時間を変化させた試料の室温におけるスペクトルとヘッセらの手法<sup>2)</sup>により

求めた超微細磁場の分布を示す。100°Cでは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への転移はおこらず、加熱時間の経過に従い低磁場側の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成分が増加していき、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が混在しスペクトルはブロードになる。また超微細磁場の分布をみると分布が高磁場側から低磁場側へと移行していく様子がみられるが、b), c)の分布図では明らかに $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相当する2つのピークがあり、両成分が混在していることがわかる。またd)でもなお $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の成分が幾分存在している。

図3にスズの濃度の変化による加熱温度100°Cでの加熱時間に対する $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の割合のプロットを示す。加熱時間が経過するに従い、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へと変化するが、スズの濃度が増すと同じ加熱時間であっても $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への酸化がおさえられる傾向がみられた。

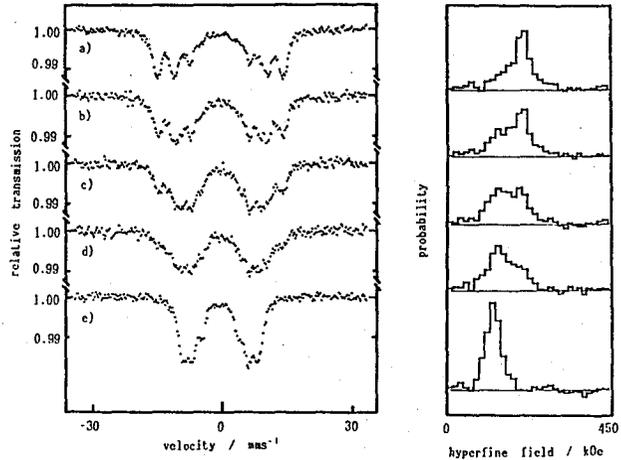


図2.  $\text{Fe}_{30}\text{Sn}_{70}$ 系の室温での $^{119}\text{Sn}$ メスバウアースペクトルと内部磁場の分布  
加熱温度100°C 加熱時間 a) 0h, b) 1h, c) 5h, d) 20h; e)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

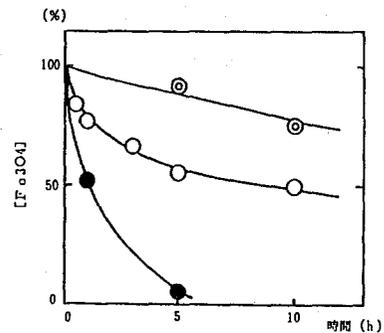


図3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の存在比と加熱時間の関係  
スズの濃度 ●: 5% ○: 10% ◐: 20%

- (参考文献) 1) H.Torii, et al., Nippon Kagaku Kaishi 1980, 24  
2) J.Hesse, A.Rubartsch, J.Phys.E 7, 526 (1974)

### $^{119}\text{Sn}$ MOSSBAUER SPECTRA IN THE OXIDATION PROCESS OF $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$

Faculty of Science, Hiroshima University,  
Shyuzi TOBASHI, Koji YAMADA, Sumio ICHIBA,

## 2A07 フェライト中のスズのメスbauer効果 (2)

(広島大・理) ○大下浩之、山田康治、市城純雄

前回、我々はスピネル構造を持つMgフェライト中にスズを導入し、MgをMnで置換した際のスズのメスbauer効果について報告した。<sup>1)</sup> これら2・3スピネル構造では、2価カチオン(この場合Mg)が正四面体位置(Aサイト)と正八面体位置(Bサイト)のいずれに位置するか、すなわち『サイト占有性』は、異種カチオンの存在や熱処理などに影響され、カチオンの配位依存性とも関連して、いまだ疑問の点も多い。<sup>2)</sup> スピネル構造中のカチオン分布は、プロープ原子のスズのメスbauer効果には磁場や異性体シフトなどのパラメータに現れ、磁性イオンを介してMgのサイト間分布を知ることが出来る。一方、Mgと他のカチオンの原子散乱因子の差を利用し粉末X線の強度からも知見が得られる。今回は、異種カチオンとしてAサイト占有性のMnに代えNi(Bサイト占有性)またはZn(Aサイト占有性)でMgを置換した試料を合成、スズのメスbauer効果を測定し、カチオンのサイト占有性との関連について報告する。

【実験】試料の調製は前回とほぼ同様で、各々の金属酸化物を出発原料にした。焼成温度、時間は原料の揮発が無い様に1300°C前後で2~5時間とし、Zn-Mg系、Ni-Mg系とも急冷(水中)、徐冷(10時間以上)の2通りの仕方で行った。スズのメスbauer効果測定は、室温と液体窒素温度で、常法により行った。また粉末X線回折は、CuK $\alpha$ 線を用い、2°/minのスキャン速度で測定した。

【結果と考察】図1にNi-Mg系(徐冷)の液体窒素温度でのスズのメスbauerスペクトルを示した。速度0 mm/s付近に小さな未反応の酸化スズのピークが観測されたが、急冷した試料では完全に固溶し観測されなかった。しかしいずれも、粉末X線回折による格子定数はベガード則に従って変化した。a)のスペクトルは3種類の6重線で解析可能で、スズのサイトに3種類あることが示されたが、他のスペクトルは複雑なパターンとなった。そこでHesseらの手法<sup>3)</sup>により求めた分布を示した。磁場分布はMg量の増加と共に、ほぼ均一に低磁場側にシフトし、前回のMn-Mg系とは異なっている。これは、Bサイト占有性のMgのサイト間分布に対して、前回のAサイト占有性のMnに比べて、今回のNiがMgと同じBサイト占有性のため影響が少ないと考える事が出来る。

図2にはZn-Mg系(徐冷)の室温でのスペクトルを示した。f)~d)のスペクトルは、シングルピークで異性体シフトはそれぞれ0.21、0.20、0.18mm/sと、同じ酸素八面体中に位置する酸化スズの4個スズと異なっている。各試料の組成の変化に伴う格子定数はベガード則には従わなかった。スペクトルは、f)では常磁性スペクトルであるが、d)からフェリ磁性成分が現れた。スズの内部磁場は、AサイトとBサイトのFeの量の比率に関係する。ZnはAサイトのみ占有するが、ZnとMgはともに非磁性カチオンで、スペクトルの変化はMgのサイト占有性と磁気緩和の両因から成るため、磁場のシフトの解釈は難しい。そこで、粉末X線回折より知見を得るため、図3にMn-Mg系、図4にNi-Mg系の粉末X線の強度を組成

おとしたひろゆき、やまだこうじ、いちばすみお

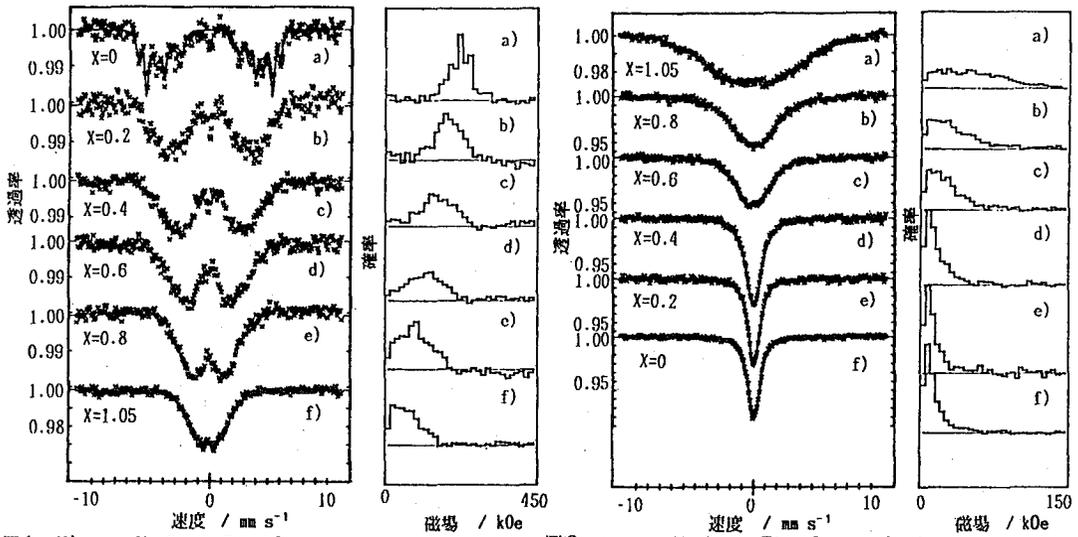


図1.  $\text{Ni}_{1.05-x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{0.05}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  のスズのメスバウアースペクトルと磁場分布  
 図2.  $\text{Zn}_{1.05-x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{0.05}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  のスズのメスバウアースペクトルと磁場分布

に対してプロットした。Mgのサイト占有性に対しては(311)面を基準にすると、低角度側の(111)面が最も大きく変化した。図中の実線は、Aサイトでの各Mg量における強度の計算値を求めたものである。これより前回のMn-Mg系ではMgのサイト占有性が中間組成より大きく変化しておりスズのメスバウアースペクトルの結果と一致した。一方、Ni-Mg系ではMgのサイト占有性が組成によりあまり変化していない。この事はスズのメスバウアースペクトル上の磁場のシフトを裏付ける。

Zn-Mg系は現在測定中であるが、ZnがMnと同様にAサイト占有性のためMn-Mg系と似た挙動を示すことが期待される。

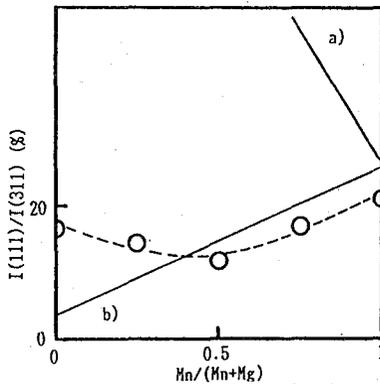


図3. Mn-Mg系試料の組成による粉末X線強度の変化 AサイトのMgの割合 a)100% b)0%

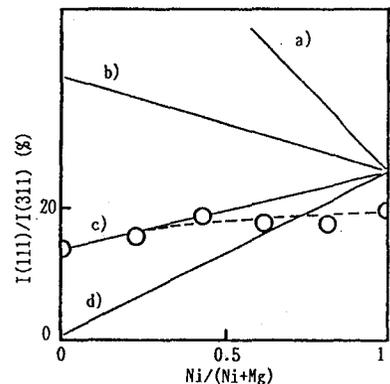


図4. Ni-Mg系試料の組成による粉末X線強度の変化 AサイトのMgの割合 a)75% b)50% c)25% d)0%

- 1) 大下、山田、市坂 第31回放射化学討論会予稿集 2C05 (1987)
- 2) H.V.KIRAN et al., J.Solid State Chem., 41, 63(1982)
- 3) Hesse, J., Rubartsch, A. J. Phys. E 7, 526(1974)

## MOSSBAUER EFFECT OF TIN IN THE FERRITE (2)

Faculty of Science, Hiroshima University

Hiroyuki OHSHITA, Koji YAMADA and Sumio ICHIBA

(東大理) ○山田泰史, 大林千絵, 酒井陽一, 富永 健

### 1. はじめに

これまで、凍結溶液のメスバウアースペクトルの研究から、溶液の化学についての多くの重要な知見が得られてきた。従来の有機スズ化合物の凍結溶液のメスバウアー研究は、ドナー性の高い溶媒を用いて、溶媒分子のスズ原子への配位に伴うメスバウアーパラメーターの変化を調べたものがほとんどで、ドナー性の低い溶媒の凍結溶液中での分子の状態については、未だあまり明かになっていない。本研究では、配位しにくいと思われるベンゼン、シクロヘキサンならびにそのアルキル置換体を溶媒とした凍結溶液中でのジブチルジクロルスズ(IV)  $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ の分散状態を、従来より希薄な濃度領域まで調べることで明らかにしようと試みた。まず溶液中での $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ の存在状態を調べるために、ベンゼンとシクロヘキサンを溶媒とした凝固点降下の測定を行った。ベンゼンとシクロヘキサンならびにそのアルキル置換体を溶媒とした約0.2Mの凍結溶液の液体窒素温度でのメスバウアースペクトルを測定した。ベンゼン、クメン溶媒については約0.02Mの凍結溶液についても測定を行った。これらについては、溶媒に含まれる微量の不純物の影響を検討するため混入の可能性が最も大きいと思われる水について対照試験として、水を飽和させた凍結溶液のスペクトルを求めた。クメン溶媒では、さらに、固体から0.02Mまで細かな濃度刻みでパラメーターの変化を調べた。

### 2. 実験

実験に用いた $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ は、市販品をそのまま用いたが、KBrディスクにした固体の赤外吸収スペクトルには、ほとんど不純物は見られなかった。凝固点降下ならびに凍結溶液の溶媒は、特級試薬をモレキュラーシーブで脱水したものを使用した。凍結溶液の調製は、小さな円筒形のテフロン容器(内径17, 外径22, 高さ25mm)に溶液を入れ、液体窒素につけ急冷した。 $^{119}\text{Sn}$ メスバウアースペクトルは、液体窒素温度のクライオスタットに凍結溶液の入ったテフロン容器を据えて測定した。水を飽和させた凍結溶液の調製は、溶液10mlと蒸留水5mlとをよく攪拌して数時間放置後、有機相のみをとって凍結させた。なお、有機スズ分子は、ほぼすべて有機層に分配されていた。

### 3. 結果と考察

凝固点降下の測定からは、 $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ 分子が0.1Mより希薄な溶液中において約2~7°Cで単分子ずつに分散していることが確認された。

ベンゼン、シクロヘキサン、ならびにそのアルキル置換体を溶媒とした0.2M凍結溶液のメスバウアーパラメーターを表1に示す。0.2Mの凍結溶液では、異性体シフト、四極分裂ともに溶媒の種類に依存しないことがわかった。このことは、溶媒分子が直接にスズ原子に大きな相互作用を及ぼすような位置にはないことを示唆するものである。また、固体の

やまだやすし, おおばやしちえ, さかいよういち, とみながたけし

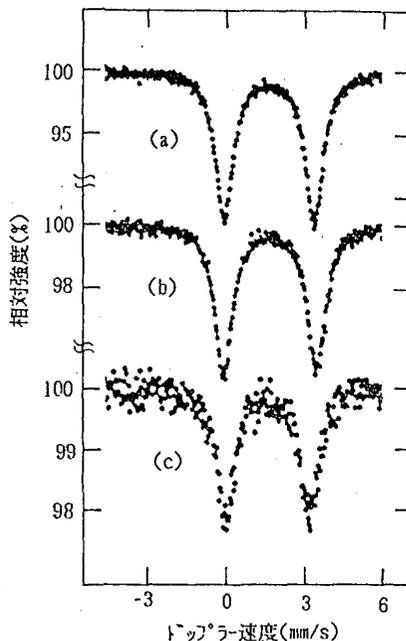
パラメーターとの差が小さいこと、四極分裂の値が3.5mm/sを超えていることを考えると、この濃度の凍結溶液では、 $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ 分子が単分子には分散しておらず、スズ原子について6配位となるような鎖状構造になって凝集しているものと推測される。

ベンゼン、クメンを溶媒とした0.02M凍結溶液のメスbauer測定では、ベンゼン溶液では0.2Mのものとの相違はみられなかったものの、クメン溶液では、図1に示すように四極分裂、異性体シフトともに小さくなる傾向がみられた。これは、溶媒の凍結状態によって $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ 分子の凝集の様子が異なることによるものと思われる。前者では、溶媒が結晶するため $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ 分子が凝集してしまうが、後者ではガラス状となるために比較的凝集が起こりにくく、6配位の鎖状構造とはらず、四極分裂の値から、スズ原子について5配位となっているものと推測される。また、水を飽和させた凍結溶液のメスbauerパラメーターは、0.02M  $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ /クメン溶液のパラメーターとは異なった傾向を示し、この濃度による変化が水の混入によるものではないことがわかった。

表1.  $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ の固体ならびに凍結溶液のメスbauerパラメーター(80K)

	異性体シフト(mm/s)	四極分裂(mm/s)
固体	1.63(1)	3.45(1)
0.2M シクロヘキサン溶液	1.66(1)	3.49(1)
0.2M メチルシクロヘキサン溶液	1.66(1)	3.50(2)
0.2M ヘンテン溶液	1.66(1)	3.53(1)
0.2M トルエン溶液	1.67(1)	3.51(2)
0.2M p-キシレン溶液	1.67(1)	3.51(1)
0.2M エチルベンゼン溶液	1.67(1)	3.55(2)
0.2M クメン溶液	1.67(1)	3.54(2)
0.02M ヘンテン溶液	1.67(1)	3.52(2)
0.02M クメン溶液	1.58(1)	3.20(2)

図1.  $\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\text{Cl}_2$ の固体ならびに凍結クメン溶液のメスbauerスペクトル(80K)  
(a)固体 (b)0.2Mクメン溶液  
(c)0.02Mクメン溶液



## MÖSSBAUER STUDY OF DIBUTYLTIN(IV)DICHLORIDE IN FROZEN ORGANIC SOLUTIONS

Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo,  
Yasushi T. YAMADA, Chie OBAYASHI, Yoichi SAKAI, Takeshi TOMINAGA

## 2A09

メスbauer分光法による有機スズハロゲン化物の  
マトリックス中における構造の研究

(東大理・東理大理\*)

○ 大林千絵・佐藤春雄\*・富永 健

【序】希ガスマトリックス中に単離した分子は、気相に類似した相互作用の弱い状態にあると考えられているが、このことを詳細に検討した研究はほとんど行われていない。塩化三メチルスズのように固相では塩素原子で架橋した三角両錐構造のポリマーである分子も、希ガスマトリックス中に単離すれば、気相での構造の四面体構造に変化して、メスbauerパラメーターの四極分裂が変化すると考えられる。その値は点電荷モデルから、固相での三角両錐構造に対しては $3.45\text{mm/s}$ 、気相での四面体構造では $2.72\text{mm/s}$ と予想され、塩化三メチルスズは相互作用の小さい希ガスマトリックス中では四極分裂が小さくなると考えられる。他のメチルスズ塩化物についても、希ガスマトリックス中では、固相に比較し構造の変化が予測される。本研究はメスbauer分光法の四極分裂の値を指標にして、固相、希ガスマトリックスおよび凍結溶液中などの種々のマトリックス中での有機スズハロゲン化物 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=1,2,3$ )の構造について研究し、分子の分散状態の差違について検討した。

【実験】凍結溶液試料は、モレキュラーシーブで脱水した溶媒に $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ を溶解し、直ちに液体窒素温度に凍結させて調製した。試料濃度は、溶媒分子と溶質分子の分子数比にして $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl分子数}]/[\text{溶媒分子数}]=1/100\sim 1/50$ 、モル濃度にして約 $0.1\sim 0.3\text{ mol/l}$ 、試料厚みにして約 $6\sim 18\text{ mg/cm}^2$ とした。溶媒には凝固において $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ の結晶化が起きないようにガラス状態となる溶媒を選んだ。

マトリックス単離試料の調製は試料ガスを少量ずつ多数回に分けて不連続に導入するパルス法を用いた。有機スズハロゲン化物 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=1,2$ )は市販品を精製して用いた。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ は文献に従い合成し、赤外吸収法で純度を確認した。有機スズ化合物とArはあらかじめ混合し、混合比は $\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=1,2,3$ )/Ar=1/100とした。

【結果と考察】 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ の固体、Arマトリックス単離試料(混合比1/100)および種々の凍結溶液に対して得られたメスbauerパラメーターを表1にまとめる。固体の $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ のメスbauerパラメーターは、文献値と誤差の範囲で一致した。溶質を分散するのにこれまで多く用いられてきた凍結溶液系では、四極分裂は固体に比較しわずかに変化し、溶媒の性質によって結果のグループ分けが可能である。極性溶媒では、アルコール系に見られるように四極分裂が大きくなり、溶媒分子の配位が起きていると推定された。非極性溶媒では四極分裂に分布が認められ、溶質の会合度によって四極分裂が変化したものと考えられる。このように、凍結溶液系では溶質が分散していても、溶媒効果等の相互作用が強いことがメスbauer分光法により明か

おおばやしちえ・さとうはるお・とみながたけし

表1.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  のメスバウアーパラメーター

	異性体シフト	四極分裂	線幅
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
固体(78K)	1.43(2)	3.25(2)	1.06(6)
気相より凝縮した固体(18K)	1.44(3)	3.34(3)	0.98(4)
Arマトリックス単離試料 (混合比1/100, 18K)	1.33(5)	2.71(5)	0.91(4)
凍結溶液(78K)			
一価アルコール系	1.35~1.37(2)	3.35~3.36(3)	0.80~0.83(2)
グリセリン	1.40(3)	3.71(3)	0.87(2)
LiCl濃厚水溶液	1.47(5)	3.68(5)	0.86(5)
ベンゼン系非極性溶媒	1.41~1.43(2)	3.07~3.35(3)	0.84~0.97(3)

なった。一方、Arマトリックス単離試料の四極分裂は減少した。点電荷モデルからの予測値と固体およびマトリックス単離試料での四極分裂の値を比較すると、Arマトリックス中で $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ は四面体構造の単分子で存在していることが明かとなった。以上より、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 分子は希ガスマトリックス中で、気相に類似したマトリックスとの相互作用の小さい分散した状態にあることが明かとなった。

気相よりパルス法で調製した固体  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=0, 1, 2, 3$ )、マトリックス単離試料  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=0, 1, 2, 3$ )/Arのメスバウアーパラメーターを表2に示す。マトリックス単離試料では、いずれの場合も固体試料に比べて四極分裂は減少した。この四極分裂の減少は $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ と同様に、塩素原子との架橋が消失したことによる構造の変化に起因すると考えられる。すなわち $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ はそれぞれ固体では八面体構造、三角両錘構造で

表2. 固体及びArマトリックス単離試料  
あると報告されているが、気体では  
単離して四面体構造となるため、点  
電荷モデルから予測されるように四  
極分裂は減少したと考えられる(予  
測値 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 固体 3.76, MI 3.14  
; $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 固体 3.45, MI 2.72)。  
 $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ では点電荷モデルからの  
予測との差が大きい。また混合比に  
より四極分裂は変化し、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$   
の会合の可能性が示唆された。

	のメスバウアーパラメーター	
	異性体シフト $\delta$ (mm/s)	四極分裂 $\Delta$ (mm/s)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	1.23(2)	
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ /Ar (混合比1/100)	1.21(2)	
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	1.44(3)	3.39(4)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ /Ar (混合比1/100)	1.33(4)	2.71(4)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	1.52(2)	3.63(3)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ /Ar(混合比1/100)	1.46(4)	3.40(5)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$	1.25(2)	2.07(3)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ /Ar (混合比1/100)	1.17(2)	1.85(4)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ /Ar (混合比1/200)	1.15(2)	1.79(3)

MÖSSBAUER STUDY ON THE STRUCTURES OF METHYLTIN CHLORIDES IN VARIOUS MATRICES

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

## 2A10

Positron Lifetime Study of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Impregnated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO and CuO

L. Lévay, A. Vértés,\* N. Yoshida, J. Juhász,\*

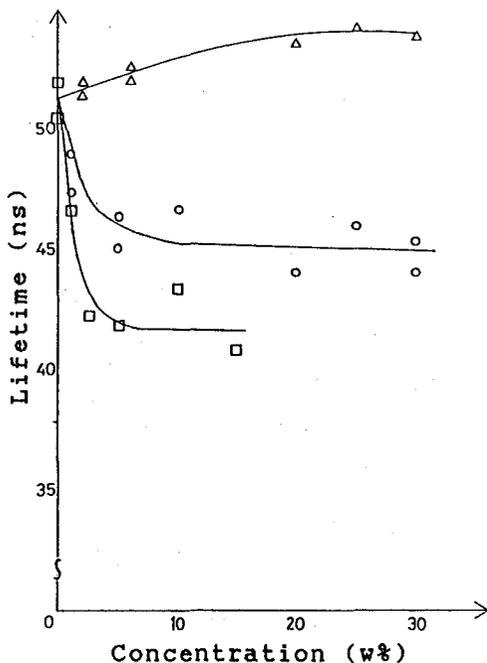
I. Kuramoto and Y. Takashima

Kyushu University and \*Eötvös University, Hungary

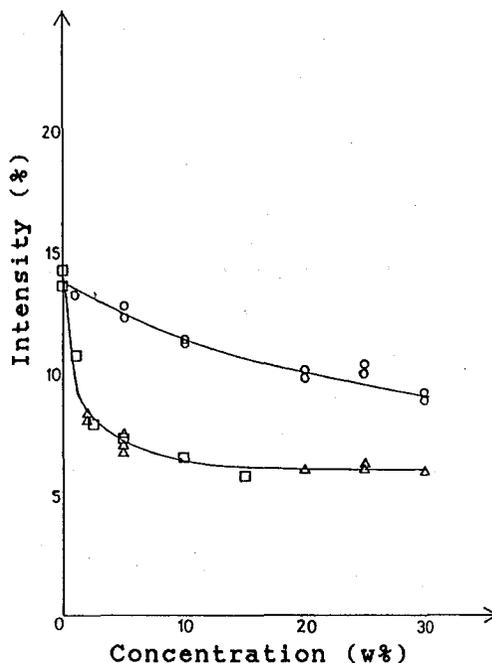
This paper presents recent research achievements on positron lifetime measurement of  $\gamma$ -alumina catalysts of which surfaces (200m<sup>2</sup>/g) were impregnated with FeO, NiO, and CuO. Such a study can give valuable information about both the positronium formation process and the state of surfaces. Moreover, the relatively fast annihilation rate of positronium, which is a hydrogen-like exotic atom, makes the study of hydrogen reactions possible with these catalysts in the nanosecond time scale.

It is shown that both the positronium lifetime and intensity of the ortho-positronium (o-Ps) component depend on the concentration of different metal oxides impregnated on the alumina surface. The lifetime of 51 ns in pure alumina decreased to 42 and 45 ns in cases of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO, respectively. On the contrary, the lifetime increased to 54 ns in case of CuO (Fig. 1.) The most probable reasons for these effects are as follows; hydrogen-like absorption of positronium on the catalyst surface ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and the ortho-para conversion occur in connection with nonpaired electrons of metal oxides.

The probability of positronium formation decreases with the concentration of metal oxides in every case. While the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO affect almost similarly to the positronium formation, NiO doesn't decrease it so drastically (Fig. 2). The reason of this



**Figure 1.** Lifetime of o-Ps vs. concentration of metal oxides  
 $\Delta$  - CuO,  $\circ$  - NiO,  $\square$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figure 2.** Intensity of o-Ps vs concentration of metal oxides  
 $\Delta$  - CuO,  $\circ$  - NiO,  $\square$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

difference will be discussed in details on the basis of redox property of these metal ions.

The results of electron microscopic and Mössbauer measurements of Fe-containing samples are also presented in this paper. It was found that only a very few percent of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is adsorbed on the alumina surface and most of the oxides form microcrystals. Also, it proved that a linear correlation exists between the real concentration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impregnated on the alumina surface, and the intensity of ortho-positronium component.

## 2A11

[ (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N ]<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> および (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> 型  
化合物のメスバウアー分光学的研究

(都立大理) O片田元己、中居進治、佐野博敏

はじめに (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> で表される一連の化合物は、n の数により結晶構造の変化や相転移などの現象が観測される興味ある化合物群である。我々はこれまでに、6 ≤ n ≤ 12 の化合物を合成し、<sup>119</sup>Sn のメスバウアースペクトルの測定、粉末 X 線回折および熱分析の測定を行い、これらの化合物が層状構造を有すること、室温以上において層間距離が大きくなるような相転移があることなどを見いだした。また、メスバウアースペクトルのスペクトル強度の温度依存性が、n の数が大きくなるにつれて小さくなることを報告した<sup>1)</sup>。n ≤ 4 の化合物については、古くから種々の物理化学的手法により研究されており、最近では、Knopらによる (R<sub>n</sub>H<sub>4-n</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (R = Me, Et, Pr および Bu) の結晶構造と IR スペクトルの温度変化についての詳細な研究がある<sup>2)</sup>。本研究では、n = 0、1、・・・、4 及び (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> の化合物について、<sup>119</sup>Sn-メスバウアースペクトルおよび熱分析の測定を行い、興味ある結果が得られたので報告する。

**実験** 測定に用いた試料の合成は文献記載の方法<sup>2)</sup>で行った。DSC の測定は 100 ~ 400 K の温度領域で昇温、降温を繰り返して行った。メスバウアースペクトルの測定は、常法により<sup>57</sup>Co (Rh) を線源として液体窒素温度から室温までの温度領域で行った。試料によっては室温での測定が困難なものもあった。

**結果と考察** DSC の測定から (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> および [ (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N ]<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> では、それぞれ 154 K、125 K および 156 K に相転移に対応する吸熱ピークが観測された。これらの温度は既報のものとはよく一致している。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> 及び (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> では、いずれの場合も熱分析の結果からは相転移は見いだされなかった。これら 5 つの試料についてメスバウアースペクトルの測定を行った結果、いずれもシングルレットピークのみからなり、錯アニオンである [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> イオンは比較的対称性のよい構造を有していることが分かった。液体窒素温度における異性体シフトの値は、いずれの場合も BaSnO<sub>3</sub> (室温) 基準で ~ 0.53 mm s<sup>-1</sup> でこれまでに報告されている種々の化合物中の [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> の値とほぼ同じであった。しかし、スペクトルの面積強度の温度依存性は図に示したように化合物によりかなり異なっており、これらの化合物中における [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> イオンの分子運動にかなりの違いがあることを示唆している。n = 0 の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> の温度依存性の傾きが最も小さく、ほぼ直線にのっていることは、[SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> イオンがかなり rigid に NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンと結合していることを示している。(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> もほぼ直線で近似でき、154 K において相転移があるという <sup>35</sup>Cl-NQR<sup>3)</sup> や熱分析の結果とは矛盾している。転移点の前後において空間群が変化しないこと<sup>4)</sup>、かただもとみ、なかいしんじ、さのひろとし

I R の温度変化では検出できなかったこと<sup>2)</sup>などと考え合わせると、154 Kにおける転移は、 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ イオンの運動を大きく変化させる程のものではなく、メスバウアー分光学的には不活性な転移といえる。この例のように相転移現象が、メスバウアースペクトルの面積強度の温度依存性にはっきりと現れ

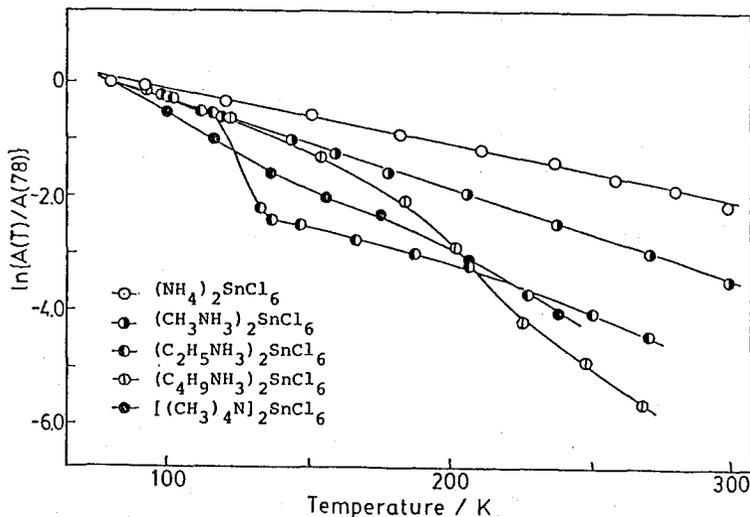


図 メスバウアースペクトルの温度変化

てこない場合もあるが、きわめてはっきりと現れる場合もある。 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$ の場合がその典型的な例である。図からわかるように転移点である125 K近傍で面積強度の値は急激に変化しており何等かの相転移を検出している。転移点以下の構造解析の結果はないが、室温での構造解析の結果<sup>2)</sup>によれば室温ではエチル基がdisorderしている。また、I Rの温度変化の測定においても相転移が検出されている<sup>2)</sup>。これらのことから125 Kにおける転移は秩序-無秩序転移であると考えられる。一方、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$ では、D S Cの測定結果にははっきりした転移は認められなかったが、面積強度の温度依存性は直線から大きく外れ、200 Kあたりに変極点をもつような曲線を描いている。このことは熱的にははっきりと検出できないような、ゆるやかな(連続的な)変化が起こっているのかも知れない。 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$ では、既報<sup>5)</sup>の156 Kの転移が $n=2$ の場合ほどではないが認められた。 $n=2$ の場合ほどははっきりと変化が現れなかったのは、転移の機構が $n=2$ の場合のような秩序-無秩序ではなく $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ イオンの格子振動に直接的な影響を及ぼさないようなものであると推測される。

文献 1) 片田ほか 第30回放射化学討論会講演予稿集 3A03 (1986).

2) O. Knop et al., Can. J. Chem., 61, 1620 (1983).

3) Y. Kume et al., J. Magn. Reson., 20, 276 (1975).

4) K. Kitahama et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 324 (1979).

5) W. Ohe, J. Chem. Phys., 63, 2949 (1975).

MOESSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE COMPOUNDS,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SnCl}_6$   
AND  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$

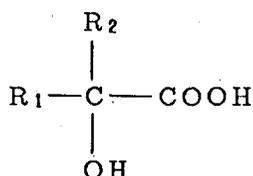
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Motomi KATADA,  
Shinji NAKAI, and Hirotoishi SANO

## 2A12

### $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のアンチモン(III)錯体の $^{121}\text{Sb}$ メスバウアースペクトル

(東邦大 理) ○高橋 正, 三原 紀久, 竹田 満洲雄

$\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸とは、同一炭素原子にカルボキシル基とアルコール性水酸基が結合した化合物をいい、乳酸、グリコール酸はその例である。酒石酸、クエン酸なども同類であり、これらは多くの金属イオンと中程度の安定度を持つ錯体を形成する。アンチモン(III)については、グリコール酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸錯体が古くから知られているが、その構造に関する研究はわずかである。



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}$ ; グリコール酸 ( $\text{H}_2\text{gla}$ )

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ; 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸  
( $\text{HMPA}, \text{H}_2\text{hmp}$ )

$\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{COOH}$ ; リンゴ酸 ( $\text{H}_3\text{mal}$ )

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{COOH}$ ; クエン酸 ( $\text{H}_4\text{cit}$ )

われわれはこれまでに種々の配位構造のアンチモン(III)錯体について $^{121}\text{Sb}$ メスバウアースペクトルを測定し、メスバウアーパラメータとアンチモン原子周囲の構造に相関があることを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。今回は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸錯体を取りあげ、メスバウアースペクトルから配位構造を検討した。配位子としては最も単純なグリコール酸とその類縁の2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸および、リンゴ酸、クエン酸を取りあげた。なお、実験結果の一部については、すでに報告をした<sup>2)</sup>。

【実験】合成：グリコール酸( $\text{H}_2\text{gla}$ )錯体、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸( $\text{HMPA}, \text{H}_2\text{hmp}$ )錯体、リンゴ酸( $\text{H}_3\text{mal}$ )錯体はRosenheimの方法<sup>3)</sup>を改良して合成した。クエン酸( $\text{H}_4\text{cit}$ )錯体は文献記載の方法によった。

メスバウアースペクトルの測定<sup>4)</sup>：線源( $\text{Ca}^{121}\text{mSnO}_3$ )と試料を20 Kに冷却してAustin Science S-600スペクトロメーターを用いて測定した。線源の駆動速度は、レーザー干渉計を用いて測定し、鉄箔を用いて校正した。12本の遷移についてtransmission integral法による解析をおこない、異性体シフトの値は、InSbに対しての値を用いて表した。

【結果と考察】各錯体の代表的なメスバウアースペクトルを図1に示す。各錯体のスペクトルは相互に類似している。

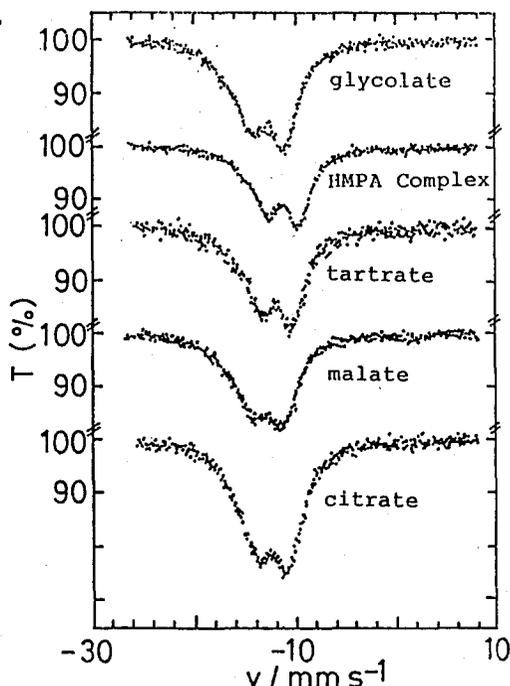


Fig.  $^{121}\text{Sb}$ -Mössbauer Spectra of Hydroxycarboxylate Complexes of  $\text{Sb}(\text{III})$  (Potassium Salt).

たかはしまさし, みはらのりひさ, たけだますお

るので、同じような配位構造であることがわかる。さらに詳細に検討するために解析結果を表1に示す。

異性体シフト ( $\delta$ )、四極子結合定数 ( $e^2qQ$ ) の値は、孤立電子対をエカトリアル位にもつ擬五角両錐型のEDTA錯体、孤立電子対をアキシャル位にもつ擬五角両錐型のシュウ酸錯体と比較すると大きく、酒石酸錯体と同じ範囲にある。酒石酸錯体は、2分子の酒石酸(4-)イオンがアンチモン(III)2原子を架橋した二量体である<sup>5)</sup>。その配位構造は、 $-CO_2^-$ がアキシャル位を $-O^-$ と孤立電子対がエカトリアル位を占めた擬三方両錐型となっている。グリコール酸錯体のパラメータが酒石酸錯体に極めて近いことは、両者が同一の配位構造であることを示している。

このことは、酒石酸はグリコール酸2分子が縮合したものとみなすことができることを考えると、極めて合理的である。グリコール酸の二つの水素原子をメチル基に置換したものがHMPAであるが、両者の錯体のパラメータに大差ないことは、メチル基導入による構造の変化は小さいことを示唆している。

リング酸錯体、クエン酸錯体についても、そのパラメータから酒石酸錯体と同じように基本構造は、擬三方両錐型であると推定される。これらの錯体では、 $\alpha$ 位の水酸基とカルボキシル基が配位し、 $\beta$ 位のカルボキシル基は配位に関与してないと考えられる。IRスペクトルはこのことを支持している。カルボキシル基の伸縮振動領域に注目して見ると、グリコール酸錯体、HMPA錯体、酒石酸錯体はいずれも $1650 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ に配位 $COO^-$ による1本の吸収を示すのみであるが、リング酸錯体では $1720 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  (遊離 $COOH$ )と $1630 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  (配位 $COO^-$ )が、クエン酸錯体でも $1630 \text{ cm}^{-1}$  (配位 $COO^-$ )と $1580 \text{ cm}^{-1}$  (遊離 $COO^-$ )が存在し、全てのカルボキシル基が配位に関与しているわけではないことがわかる。

以上のように、これらのヒドロキシカルボン酸錯体が擬三方両錐型構造をとることは共通した性質のようである。2分子の配位子がアンチモン原子に配位する配座には、2種類の可能性があるが、三方両錐型錯体ではより電気陰性度が高い原子がアキシャル位を占めるのが普通であるから、酒石酸錯体と同様カルボキシル基がアキシャル位を占める配座をとると考えられる。

[参考文献] 1) M. Takeda et al., *Hyperfine Interactions*, **28**, 741 (1986). 2) 竹田, 梶谷, 川瀬, 生澤, 高橋, 第31回放射化学討論会, 福岡, 1987.10. 3) A. Rosenheim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **200**, 173 (1931). 4) M. Takeda, *Radioisotopes*, **34**, 628 (1985). 5) M.E. Gress and R.A. Jacobson, *Inorg. Chim. Acta*, **8**, 209 (1974).

Table Mössbauer Parameters for Sb(III) Complexes of Some  $\alpha$ -Hydroxycarboxylic Acids at 20 K.

	$\delta^*$ (mm/s)	$e^2qQ$ (mm/s)	$\eta$	$2\Gamma$ (mm/s)
$Li[Sb(gla)_2] \cdot H_2O$	-4.48	19.7	0.41	2.88
$Na[Sb(gla)_2]$	-3.39	19.2	0.53	2.50
$K[Sb(gla)_2]$	-4.34	19.8	0.50	2.87
$NH_4[Sb(gla)_2]$	-3.42	19.5	0.62	2.45
$K[Sb(hmp)_2] \cdot H_2O$	-2.86	18.9	0.58	2.49
$K[Sb(Hmal)_2] \cdot H_2O$	-4.3	17.2	0.6	2.9
$NH_4[Sb(Hmal)_2]$	-3.48	17.5	0.55	2.66
$K_5[Sb(cit)_2] \cdot 4H_2O$	-3.33	18.1	0.31	2.40
$Li_2[Sb_2(tart)_2] \cdot 4H_2O$	-4.26	20.7	0.48	3.07
$Na_2[Sb_2(tart)_2] \cdot 4H_2O$	-3.97	19.3	0.57	2.94
$K_2[Sb_2(tart)_2] \cdot 3H_2O$	-3.57	19.4	0.52	2.72
$(NH_4)_2[Sb_2(tart)_2] \cdot 3H_2O$	-3.79	18.9	0.56	2.48

\* Relative to InSb at 20 K.

#### <sup>113</sup>MOSSBAUER SPECTRA OF SOME ANTIMONY(III) COMPLEXES OF $\alpha$ -HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Faculty of Science, Toho University, Masashi TAKAHASHI, Norihisa MIHARA and Masuo TAKEDA

## 2A13

シリカゲル表面に吸着されたトリス（アセチルアセトナト）鉄(III)錯体の  
メスバウアースペクトル

（東大・理） ○酒井陽一、 富永 健

【緒言】 演者らはこれまで、トリス（アセチルアセトナト）鉄(III)、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、を種々の反磁性マトリックス中に分散した試料のメスバウアースペクトルの線形に関心を持ち測定を行ってきた。 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ は常磁性高スピン鉄(III)化合物 ( $S=5/2$ ) であり電子スピンによる内部磁場を有しているが、多結晶の状態では、スピン-スピン相互作用、スピン-格子相互作用によるスピンの揺動のため、メスバウアースペクトルは見かけ上シングルピークとなる。ところが、反磁性マトリックスにこの錯体分子を希釈し、また低温でのメスバウアースペクトルを測定すれば電子スピンの揺動がゆっくりとなり磁気分裂成分が見えてくるようになる。この現象は既によく知られていることであり、理論のおよび実験的にも多くの研究者により追求されてきている。我々はこれを利用していろいろなマトリックス中での $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 分子の分散状態を調べてきた。分散系としては混晶、凍結溶液<sup>1)</sup>、固体表面吸着系<sup>2)</sup>などをとりあげてきた。今回はシリカゲル表面に吸着した $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のメスバウアースペクトルについて報告する。この系のメスバウアースペクトルについては、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ /シリカゲル分散系のホットアトム化学の研究のための補助的なデータとして既に測定し報告したこともあるが<sup>2)</sup>、ここでは測定を精密化し、得られるメスバウアーパラメータ、線形からシリカゲル上での錯体分子の存在状態を明らかにすることを目的とし、実験を行ったので報告する。

【実験】 試料.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ は $^{57}\text{Fe}$ 濃縮酸化鉄と市販のアセチルアセトンを出発物質として通常の方法で調製した。シリカゲルは富士-デビソン社製のA型（比表面積； $650\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径；22A）を用いた。粒状のシリカゲルを200メッシュに粉碎後 $170\sim 180^\circ\text{C}$ で4時間乾燥し、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液とシリカゲルを30分間懸濁させ吸着試料を調製した。この際、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のシリカゲルへの吸着は速やかに起こることが観察された。

メスバウアースペクトルの測定. 吸着試料のメスバウアースペクトルは通常の方法で17Kから室温の間で測定した。ドップラー速度の基準物質は純鉄とした。

【結果と考察】 測定されたメスバウアースペクトルの例を図1に示す。試料は $3.13 \times 10^{-5}\text{mol/g}$ の吸着濃度である。これは、表面濃度によると $4.8 \times 10^{-8}\text{mol/m}^2$ であり、 $2.9\mu\text{g}/(100\text{A})^2$ となり100A角に約3個の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 錯体分子がある状態である。294K（室温）のメスバウアースペクトルは異性体シフト $0.36\text{mm/s}$ 、四極分裂 $0.71\text{mm/s}$ を示している。異性体シフトは多結晶の値（異性体シフト $0.45\text{mm/s}$ 、四極分裂 $\sim 0$ ）に近いが、四極分裂は大きくなって観測されている。これは $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 分子の構造がシリカゲル表面で歪を受けていることによるものと思われる。測定温度を下げていくとスペクトル線形は劇的に変化していき、17Kではよく分裂した磁氣的成分が見られている。これはスピン-格子相互作用によるスピ

さかいよういち、とみながたけし

ン揺動が徐々に抑制されてきたことによる。17Kのスペクトルの一番外側の磁気分裂の幅から内部磁場の大きさは550kOe程度と見積られ、 $S=5/2$ の電子状態である $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の存在が確認された。また、磁氣的成分がはっきり分裂して見えることから、シリカゲル表面で $\text{Fe}(\text{acac})_3$ は分子レベルで分散していることが推察される。低温のスペクトルは3組のクラーマースの二重項、 $S_z=\pm 5/2$ 、 $S_z=\pm 3/2$ 、 $S_z=\pm 1/2$ 、の内部磁場による分裂の重ね合わせであるため複雑な線形となっている。

図2に、以前我々が報告した<sup>1)</sup>78Kでの $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ の凍結クメン溶液のメスバウアー・スペクトルを示す。凍結溶液中の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 分子間の平均距離は35Åである。図1の78Kのスペクトルと線形を比較すると、シリカゲル吸着試料の方が磁気成分の現れ方の程度が小さいことがわかる。

$2.9\mu\text{m}/(100\text{\AA})^2$ の表面濃度からは平均分子間距離は58Åと計算され、実験事実と矛盾するように見える。しかし、このことは、シリカゲル表面の湾曲(平均細孔径; 22Å)のために実際の分子間距離が計算値の58Åよりずっと小さくなっていること、または凍結クメンマトリックス中とシリカゲル表面上での $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のスピン-格子相互作用の強さの違いのどちらか(あるいは、その両方)によるものと考えられよう。

- 1). 酒井他、Radiochim. Acta  
36, 181 (1984)
- 2). 酒井他、同上、印刷中

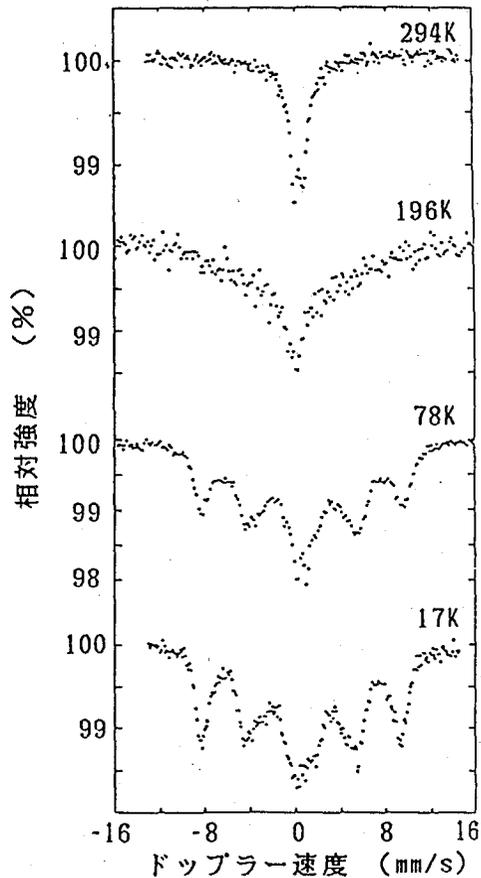


図1. シリカゲル(A型)に吸着された $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$  ( $3.1 \times 10^{-5}$  mol/g)のメスバウアー・スペクトルの温度依存性。速度の基準は純鉄(室温)である。

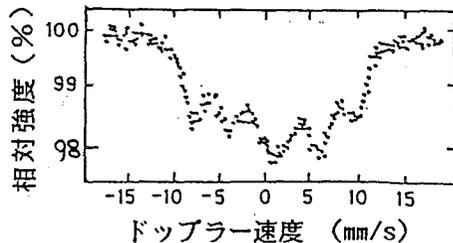


図2.  $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ の凍結クメン溶液( $4.0 \times 10^{-2}$  M)の78Kにおけるメスバウアー・スペクトル<sup>1)</sup>

MOSSBAUER SPECTRA OF TRIS(ACETYLACETONATO)IRON(III) ADSORBED ON SILICA-GEL

Faculty of Science, The University of Tokyo, Yoichi SAKAI, Takeshi TOMINAGA

## 2A14

### メスbauer分光法および可視分光法による フェロセンのシリカゲル上における存在状態の研究 (東理大理) ○佐藤春雄・松下幸浩・青木総一

【序】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せず生成物の検出や定量的実験が困難なため研究例が少ない。これを解決する試みとして、我々は既に凍結溶液法やマトリックス単離法による光化学反応のメスbauer分光法による研究を報告した。また有色遷移金属化合物を分散させる目的でシリカゲル表面上に吸着させる手法による研究を報告した<sup>1)</sup>。固体表面に吸着した化合物の存在状態および光化学的挙動を研究するこの手法は、触媒および光触媒の研究にも関連して重要であり興味深い。本報ではシリカゲル表面上に担持させたフェロセン(Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)およびアセチルフェロセンの存在状態、化学反応性および光化学反応のメスbauer分光法、赤外分光法および拡散反射可視紫外分光法による研究について報告する。

【実験方法】富士デヴィソン製の表面積および細孔径の異なるA、B、AB、1Dのシリカゲルを100~200メッシュに粉碎後、種々の条件で乾燥した。フェロセンとアセチルフェロセンの吸着試料は、ベンゼン溶液あるいはメタノール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て調製した。また昇華法によりフェロセン吸着試料を調製した。照射にはアルゴンイオンレーザー(514nm)およびキセノンランプ(可視・近紫外全領域)を使用した。メスbauerスペクトルは、Wissel 1200型スペクトロメーターを主に使用し種々の温度で測定した。線源は<sup>57</sup>Co/Rhで、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主に島津MPS-2000型自記分光光度計に積分球を組合わせ、試料をスブラジル板に挟み測定した。

【結果と考察】1)シリカゲル上に担持させたフェロセンの存在状態 シリカゲル上に担持させると、フェロセンは主に物理吸着し、極性の強いアセチルフェロセンは化学吸着することが吸着等温線より推定された。フェロセンをシリカゲルに担持させると、調製法およびシリカゲルの種類や乾燥などの前処理法の差による吸着状態の差異がメスbauer分光法により観測された。表1に固体およびシリカゲルに担持したフェロセンのメスbauerパラメーターを示した。180℃で乾燥したシリカゲルA上に担持させたフェロセンは一般に、 $\delta = 0.54$  mm/sec、

表1 固体およびシリカゲルに担持させたフェロセンのメスbauerパラメーター

	シリカゲルの種類と処理	溶媒の除去法	パラメーター	
			$\delta$ (mm/sec)	$\Delta E$ (eV)
1 固体	—	—	0.53 (1)	2.38 (1)
2 ベンゼン溶液から担持	A、水を30%含む	風乾	0.51 (1)	2.38 (1)
3 <sup>b)</sup> "	A、180℃で乾燥	風乾	0.53 (1)	2.44 (1)
			0.55 (3)	—
4 "	A、180℃で乾燥	真空乾燥	0.54 (1)	2.45 (1)
5 <sup>c)</sup> "	A、180℃で乾燥	真空乾燥	0.55 (2)	3.12 (3)
			0.54 (2)	1.70 (3)
6 "	A、400℃で乾燥	真空乾燥	0.53 (1)	2.43 (1)
7 "	A、600℃で乾燥	真空乾燥	0.53 (1)	2.42 (1)
8 "	1D、180℃で乾燥	風乾	0.52 (2)	2.39 (2)
9 メタノール溶液から担持	A、180℃で乾燥	真空乾燥	0.54 (1)	2.45 (1)
10 昇華により担持	A、180℃で乾燥	—	0.54 (1)	2.45 (1)

注 a) 単位はmm/sec、( )内の数字は測定値の最小位の標準偏差を示す。  
b) 下段は酸化により生成したフェリシニウムイオンの値。  
c) 異なる2種類の化学種が観測されたが、再現性がない。

さとうはるお・まつしたゆきひろ・あおきそういち

$\Delta E_Q = 2.45$  mm/secのパラメーターを示した。この四極分裂の値は、固体のフェロセン(1)の値( $\Delta E_Q = 2.38$  mm/sec)に比較し大きく、フェロセンとシリカゲルとの弱い相互作用の存在を示唆した。一方、水分を多く含むシリカゲルA上に担持したフェロセン(2)のパラメーターは固体と一致し、相互作用は存在しないと推定される。吸着水はシラノール基( $\equiv \text{Si-OH}$ )と水素結合をすることから、この弱い相互作用はフェロセンのシクロペンタジエニル環とシラノール基の $\pi$ 型水素結合の可能性が考えられる。担持後真空乾燥したフェロセン(5)のスペクトルで、固相とは明らかに異なる2種類の化学種が観測されたが、再現性がなく生成の原因は不明である。赤外吸収スペクトルの測定より、空気酸化により生成するフェリシニウムイオン( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ )はシラノール基より生成する $\equiv \text{Si-O}^-$ へのイオン結合を示唆する強い吸着状態にあることが明らかになった。

2) メスバウアー共鳴吸収強度の温度依存性 シリカゲル上のフェロセンは低温ではメスバウアースペクトルに共鳴吸収が観測されるが、室温では観測されない。同一試料で、メスバウアー測定温度が85K、110K、165Kと上昇するにつれ、相対吸収強度は4%、2.5%、0.5%と減少し、230K以上では吸収は観測されない。これは230K以上ではフェロセンが弱い吸着あるいは非吸着状態で、無反跳分率が0であることを示し、前述のフェロセンの物理吸着を支持した。一方、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ は室温においても吸収を示し、シリカゲルにイオンのように強く結合していることが示唆された。

3) シリカゲル上のフェロセンの反応性 シリカゲルに担持したフェロセンは空気中での放置により、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ を生成しやすく、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。この酸化反応の反応性は吸着担体のシリカゲルの種類によって変化し、 $A > B > AB > D$ であった。この酸化反応はフェロセンの粉末とシリカゲルの粉末の混合物の攪拌においても観測され、シリカゲルの種類に関し同様の傾向を示した。よって反応性の差はシリカゲルの形状による効果ではなく、シリカゲル表面のシラノール基の数あるいは酸性度による効果と推定された。またこの攪拌混合物の拡散反射可視紫外スペクトルでは $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ の吸収が優勢であり、メスバウアースペクトルではフェロセンが主に観測されたことより、フェロセンの粉末の表面層が接触酸化をうけたことを示唆した。

4) シリカゲル上に担持したフェロセンの光化学 シリカゲルに担持したフェロセンにレーザー光(514.5nm)を照射すると、フェロセンのメスバウアー吸収は消滅し、吸着状態が変化することが明らかになった。またシリカゲル上のフェロセンは室温で淡橙色、78Kで淡黄緑色を示すが、低温の拡散反射可視スペクトルの測定より、LF吸収のブルーシフトによるものと推定された。

以上のように試料をシリカゲル上に担持させる方法は、有色遷移金属化合物の光化学反応の一つの有用な研究手段になりうると考えられる。しかし、吸着した化学種の存在状態、化学反応性および光化学反応は、吸着体であるシリカゲルの性質、前処理および吸着法に依存し、シリカゲルに吸着した化合物の研究において、吸着担体、吸着物質、吸着方法の詳細な検討が重要である。

文献 1) 松下幸浩他 第30回放射化学討論会講演予稿集 3A10 (1986)

CHARACTERIZATION STUDY OF FERROCENE ADSORBED ON SILICA GEL  
BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND VISIBLE SPECTROSCOPY  
Faculty of Science, Science University of Tokyo,  
Haruo SATO, Yukihiko MATSUSHITA, Souichi AOKI

## 2A15

ゼオライトに担持したフタロシアニン鉄(II)およびそのピリジン付加物の  
メスバウアースペクトル

(東大理・北大触研\*) ○田中美穂・酒井陽一・富永 健・福岡 淳\*・  
木村琢磨\*・市川 勝\*

【序】ゼオライトに担持されたフタロシアニン鉄(II)(FePc)は、ヨードソベンゼンによるアルカンの酸化の触媒として効果的であることが知られている。このFePc分子のキャラクタリゼーションを行うことは、FePcの微粒子化に伴う触媒活性の向上を明らかにして行く上でも重要である。

本研究では、鉄カルボニル化合物を気相からゼオライト中に捕捉したものを出発物質として、種々のFePc/ゼオライト系の試料を調製した。得られたFePc/ゼオライト、またはその副生成物であるFePc(py)<sub>2</sub>/ゼオライト(FePc(py)<sub>2</sub>; FePcのピリジン誘導体)の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルを測定し、キャラクタリゼーションを行った。比較のため、多結晶FePcおよびFePc(py)<sub>2</sub>のメスバウアースペクトルも測定した。

【実験方法】担体としては、13Aの細孔をもつNaYゼオライトを用いた。ゼオライトに担持したFePcおよびFePc(py)<sub>2</sub>は、図1のように調製した。また、FePcおよびFePc(py)<sub>2</sub>の多結晶は、通常の方法で合成、精製した。各試料のメスバウアースペクトルは、78K, 195Kおよび295Kにて測定した。ドップラー速度の基準は、純鉄を用いた。

【結果および考察】酸化温度の異なった試料A-1およびB-1のメスバウアースペクトルはともに超常磁性を示す粒径の小さい酸化鉄であった。しかし、その粒径は試料B-1の方が小さいものであった。試料A-1より生成した試料A-2では、FePcのみのスペクトルであった。試料A-3および

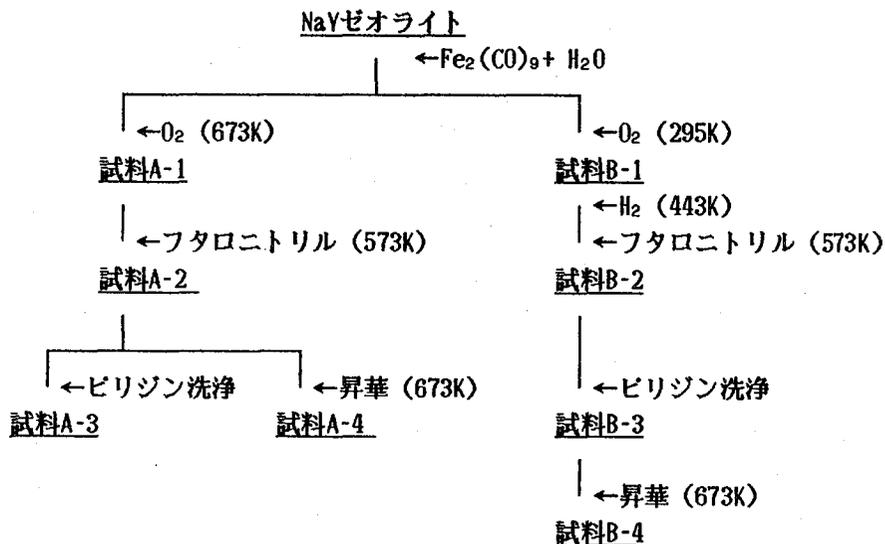


図1 FePcおよびFePc(py)<sub>2</sub>/NaYの調製法

たなかみほ・さかいよういち・とみながたけし・ふくおかあつし・きむらたくま・いちかわ  
まさる

A-4では、FePcの吸収は見られなかった。このことから、試料A-2に存在するFePcは、ピリジンで洗浄するか、昇華によって、容易にゼオライトから分離されることがわかった。FePcの分子の大きさは、8A程度でありゼオライト細孔の”入口”が、8~9Aであることから、この試料A-2にみられるFePcは、NaYゼオライトの細孔の外側の表面にあり、かなり大きな粒度であると考えられる。

一方、粒径の小さい酸化鉄の試料B-1ではフタロニトリルとの反応性が試料A-1の時ほど高くなく、未反応の酸化鉄がみられたため、水素還元を行い反応性を高めた。試料B-3では、78KにおいてFePcおよび FePc(py)<sub>2</sub>が吸収面積比FePc:FePc(py)<sub>2</sub>=1:2.5でみられ、試料B-4ではFePcの吸収はみとめられたが、FePc(py)<sub>2</sub>の吸収はみられなかった。試料A-2のFePcと比較すると、試料B-3およびB-4に含まれるFePcおよび FePc(py)<sub>2</sub>は、ゼオライト細孔内にあると考えられる。試料B-3を真空加熱した時、わずかにFePcが昇華したので、試料B-4のFePcの方がB-3のFePcよりも小さい粒度を持つと推定される。したがって、FePcの粒度は、多結晶、試料A-2、試料B-3、試料B-4の順に小さくなる考えられる。

メスバウアースペクトルの無反跳分率の温度依存性を測定し、固体中での分子の力の定数をもとめた。無反跳分率の代わりに、吸収面積(A)を用いる際、デバイ近似が適用されるならば、

$$\ln A \propto (-1/\alpha) \cdot T \quad (\alpha: \text{分子の力の定数})$$

なる関係が成り立つ。得られた力の定数 $\alpha$ を表1に示す。FePcの粒度が小さくなりより高分散になると、 $\alpha$ の値は小さくなる。このことは、多結晶FePc分子に働いているファンデルワールス力による束縛力が小さくなったためと思われる。さらに試料B-4のFePcでは、 $\ln A-T$ との直線性も悪くなり、FePc分子が、デバイ近似の成り立ちにくい状態、すなわち、非常に高分散の状態にあるとも考えられる。また、 $\alpha$ の値が多結晶のFePcに対して、FePc(py)<sub>2</sub>の方が小さくなることは、FePc分子の中心にあった鉄原子にピリジンが配位することで、多結晶の状態であってもFePc(py)<sub>2</sub>分子が互いに束縛しあう力が小さくなったためであろう。

表1 78Kにおけるメスバウアーパラメーターと力の定数 $\alpha$

		異性体シフト	四極分裂	$\alpha$ ( $\times 10^6$ )
試料A-2	FePc	0.49(mm/s)	2.65(mm/s)	1.76 $\pm$ 0.07
試料B-3	FePc	0.50	2.60	1.54 $\pm$ 0.24
	FePc(py) <sub>2</sub>	0.34	1.96	1.52 $\pm$ 0.07
試料B-4	FePc	0.48	2.64	1.45 $\pm$ 0.14
多結晶	FePc	0.49	2.67	2.162 $\pm$ 0.024
多結晶	FePc(py) <sub>2</sub>	0.36	1.96	1.507 $\pm$ 0.009

MÖSSBAUER SPECTRA OF PHTHALOCYANINEIRON(II) AND [PHTHALOCYANINATO(2-)]BIS(PYRIDINE) IRON(II) IN NaY ZEOLITE

Faculty of Science, The University of Tokyo, Miho TANAKA, Yoichi SAKAI, Takeshi TOMINAGA, Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, Atsushi FUKUOKA, Takuma KIMURA, Masaru ICHIKAWA

## 2A16

$\alpha$ - $^{56}\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面に吸着した  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  の in situ および ex situ

メスバウアースペクトル

(理研) ○安部文敏・安部静子

鉄は岩石・土壤に多量に存在し、風化による溶出が進行する一方、加水分解による堆積が起こるなど、自然界で複雑な循環をしている。これとも関連して、鉄イオンの固体表面への吸着は重要な問題と思われる。 $\text{Fe}^{3+}$ の吸着については、その pH 依存性は詳細に調べられているが、吸着したイオンの界面に於ける化学状態や基質とのあいだの結合、さらに吸着の反応論については、ほとんど何も分かっていないと言っても過言では無い。

我々は先に磁性酸化物の表面に於ける磁氣的相互作用に着目し、発光メスバウア一分光により鉄の酸化物などに加水分解的に吸着した無担体の  $^{119}\text{Sb}^{5+}$  や  $^{57}\text{Co}^{2+}$  などの化学状態を明らかにして来た。本研究では同様の原理にもとずき、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の表面に吸着した  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの結合状態を調べた。基質の  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  には  $^{56}\text{Fe}$  濃縮鉄、吸着イオンには  $^{57}\text{Fe}$  濃縮鉄を用い、吸着イオンにはトレーサとして  $^{59}\text{Fe}$  を加えた。

### 実験

ORNLより購入した  $\alpha$ - $^{56}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $^{57}\text{Fe}$  0.07%) を塩酸に溶解したのち、硝酸の弱酸性溶液とし、これを  $95^\circ\text{C}$  で aging して  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の微結晶をえた。これを  $650^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱したのち、水溶液中で  $^{57}\text{Fe}$  と  $^{59}\text{Fe}$  を種々の pH で吸着させた。 $^{59}\text{Fe}$  の放射能により吸着率を測定したのち、上澄み液の大部分を除き、in situ メスバウアースペクトルの測定を行なった。さらに、試料をろ取乾燥して ex situ スペクトルの測定を行なった。

あんべふみとし・あんべしずこ

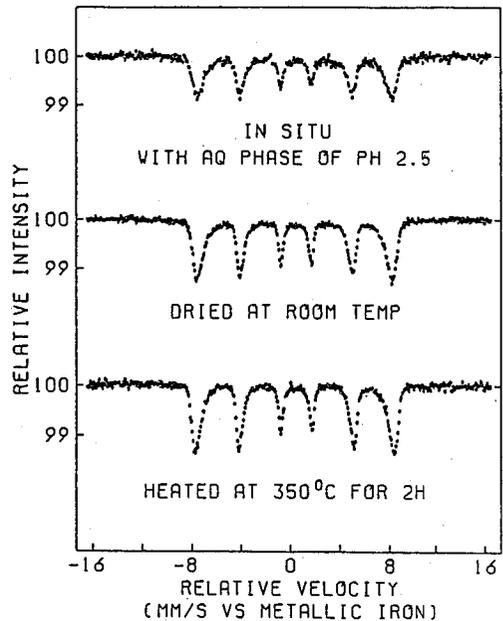
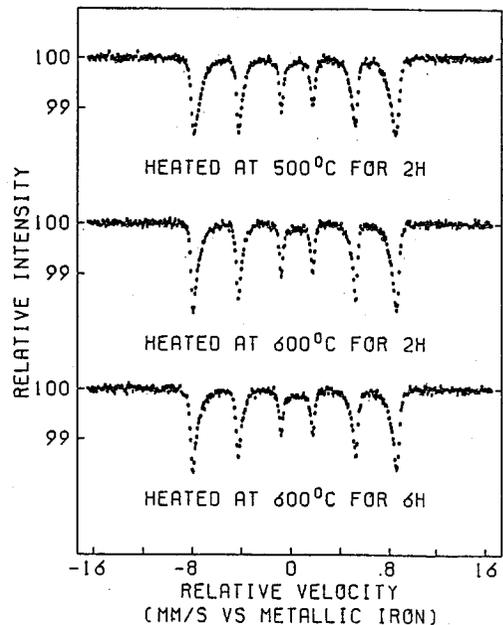


図1 ↑ 図2 ↓



## 結果と考察

図1に pH 2.5 で吸着させた場合のスペクトルを示す。in situ のスペクトルは各ピークの中の広い sextet よりなり、分裂巾は bulk の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  より小さい。ex situ スペクトルも同様に sextet で、500°C 以上では加熱により徐々に分裂巾が大きくなる (図2)。

これに対し、pH 6.2 の in situ ではほとんど吸収が見られず、水溶液と共に 6 時間還流加熱してもわずかに sextet が現われたに過ぎない (図3)。これを取り乾燥した試料の ex situ スペクトルではつよい doublet があらわれる (図4)。

これらの結果から、pH の低い領域では吸着した  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のコランダム構造の延長を形成するのに対して、中性近くでは  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の表面にゲル状の水酸化物が生成するものと考えられる。

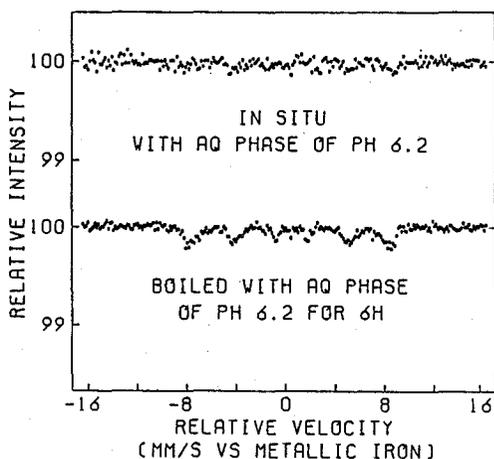


図3

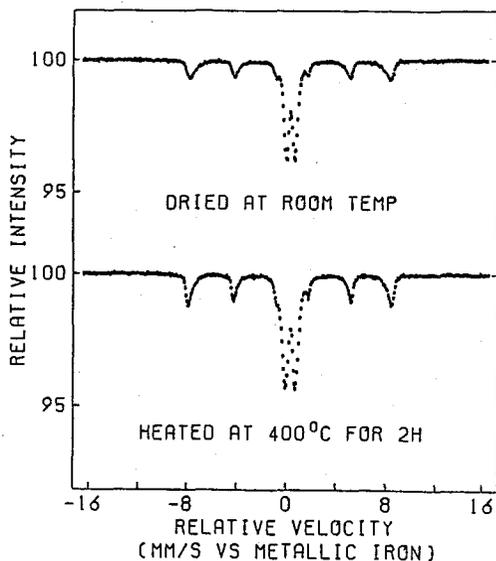


図4

- 1) T. Okada et al., J. Phys. Chem., 86, 4726(1982).
- 2) F. Ambe et al., J. Phys. Chem., 88, 3015(1984)
- 3) F. Ambe et al., in "Geochem. Proc. at Mineral Surf.", ACS, 1986, p. 403.

IN SITU AND EX SITU MOSSBAUER SPECTRA OF  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  ADSORBED ON  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  SURFACES

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Fumitoshi Ambe and Shizuko Ambe

(原研・東海、工学院大・工\*) ○馬場祐治、佐々木貞吉、\*鷹野一朗

1. はじめに イオンビームを固体に照射した場合、表面において種々の化学反応が誘起される。この反応は、照射によって生成した非平衡状態を経て起こるため、一種のホットアトム反応と考えられることから、放射化学的にも興味深い。照射エネルギーが  $keV$  領域の場合、表面で起こる反応は、ターゲット分子の分解、スパッタリング、吸着気体の脱離等、一般に化学結合の解裂が支配的であり、これらに関しては多くの研究が行われている。しかし、イオン注入や雰囲気気体の捕捉といった、新たな化学結合の形成も同時に起こると考えられる。本研究は、イオンビームが固相-気相間で誘起する種々の化学反応の中で、特に化学結合の生成反応について、その反応機構を明らかにすることを目的とする。本報告では、反応に直接関与しないアルゴンを照射イオンに用い、イオン照射下で起こる金属-窒素及び金属-酸素間の反応についての検討結果を示す。

2. 実験 金属試料を高真空中でアルゴンスパッターした後、 $8 keV Ar^+$  イオンを  $2.5 \times 10^{13} atoms/cm^2 \cdot sec$  ( $4 \mu A/cm^2$ ) のビームカレントで室温照射した。照射と同時に窒素または酸素を照射室内に導入し、 $1 \times 10^{-3} Pa$  の真空度に保持した。この時発生する二次イオン ( $Me^+$  ( $Me$ : 金属)、 $MeN^+$  等) の強度をエネルギーフィルター付きの四重極質量分析計で測定した。また、表面の反応生成物は ESCA により測定した。

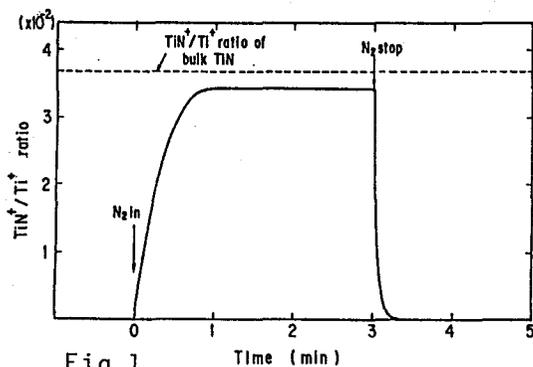


Fig.1

Time Dependence of  $TiN^+/Ti^+$  Ratio in SIMS for Ti Metal Bombarded with 8-KeV  $Ar^+$  of  $4 \mu A/cm^2$ .  $N_2$  is Introduced to  $1 \times 10^{-3} Pa$  at  $t=0$ .

3. 結果と考察 金属チタンをターゲットとし、上記条件で窒素を導入した時の二次イオン  $TiN^+/Ti^+$  比の経時変化を Fig.1 に示す。窒素の導入とともに  $TiN^+/Ti^+$  比は増大し、約 40 秒で飽和する。この飽和値は、標準試料 CVD-TiN の値 (破線) の約 94 % であり、表面に  $TiN_{1.0}$  に近い組成の窒化物が生成したと推測される。実際、照射後の

表面をESCAで分析したところ、金属チタン層はほぼ消失し、窒化チタンが生成したことがわかった。一方、鉄、銅等をターゲットとした場合、窒素導入後も  $\text{FeN}^+/\text{Fe}^+$ 、 $\text{CuN}^+/\text{Cu}^+$  比は殆ど変化せず、窒化物の生成も認められなかった。

多くの金属ターゲットについて、窒素導入後の反応生成物を調べた結果を Fig.2 に示す。縦軸は、ESCAで測定した N/Me 比の飽和値であり、安定な窒化物の N/Me 比で規格化してある。横軸は、金属窒化物の生成自由エネルギー  $\Delta G$  である。 $\Delta G$  の減少とともに、N/Me 比が増大する傾向が認められる。窒素と金属の熱化学反応を考えた場合、温度及び窒素圧が一定の条件下では、金属窒化物の生成量は  $\Delta G$  が小さいほど多い。従

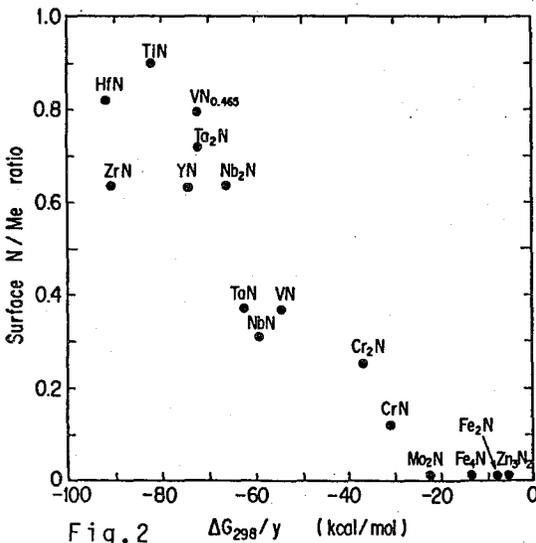


Fig.2  $\Delta G_{298}/y$  (kcal/mol)  
Relation between saturated ratio of surface N/Me for nitrogenated metals and Gibbs energy of nitride formation. The N/Me ratios are represented as the NIs (Me<sub>2</sub>p, 3d or 4f) ratios divided by the theoretical ratios calculated by the photoionization cross sections.

って、Fig.2 の関係は、本法における金属表面の窒化が、イオン照射によるノックオン衝突のような物理的過程よりむしろ、照射によって生成したサーマルスパイク内での化学反応によって起こることを示している。このような考え方としては、イオン照射による二次イオン放出過程をよく説明できる局所平衡プラズマモデルがある<sup>1)</sup>。

Fig.2 の結果は、イオン誘起による固相-気相間の化学反応の場合も、このような局所的な平衡状態を仮定することにより、反応生成物を予測し得る可能性を示唆している。講演では、金属-酸素間の反応についても報告する。

(文献)

1) C.A. Andersen and J.R. Hintorne, Anal. Chem., 45, 1421 (1973).

STUDY ON ION-INDUCED CHEMICAL REACTIONS AT SOLID SURFACES -NITROGENATION AND OXIDATION BY THE BOMBARDMENT OF RARE-GAS IONS-

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Yuji BABA and Teikichi A. SASAKI

Department of Electrical Engineering, Kogakuin University, Ichiro TAKANO

【はじめに】 当研究室においては、核反応などで生じた金属原子の化学反応を系統的に研究するためにβ-ジケトナト錯体を対象として様々な角度から検討を加えてきた。その中でも最も代表的なトリスアセチルアセトナト金属(III)錯体は、Δ体およびΛ体(Fig.1)という光学異性体の混合物(ラセミ体)として通常得られる。光学異性体間の化学的性質の類似性は他の幾何異性体間のそれに比べてもいちじるしく、これらを対象物質とした場合のホットアトム化学データは、その標識化反応機構を明確にする上で非常に重要な意味を持つ。しかしながら、その化学的性質が酷似している故に相互分離が難しく、ホットアトム化学研究に応用した例はさわめて少ない。一方、演者らは以前に、トリスベンゾイルアセトナト金属錯体の幾何異性体(mer, fac)を対象として反跳原子による標識化反応の際の配位子の動きについて重要な知見を得た<sup>(1)</sup>。そこで今回はそれらをさらに明確にする目的で、置換不活性なIII価金属を中心金属とするいくつかのトリスアセチルアセトナト錯体の光学異性体に着目し、錯体中の中心金属が核反応を起こす in situ hot atom reaction と反跳原子が錯体外部から飛び込む implantation induced reaction を相互に比較しながら、標識化の際の配位子の動きについて検討した。

【実験】 対象として用いた錯体は、Cr、Co、Ru、Rh のトリスアセチルアセトナト錯体で通常の合成法によりラセミ体を得、HPLC 用光学分割カラム(CHIRALCEL-OC 10mmφx250mm、ダイセル化学工業製)を用い、分離条件および異性体の保存条件を検討し繰り返し分取した。クロマトグラムの一例を Fig.2 に示す。絶対配置の同定は、それぞれの異性体のベンゼン溶液のCDスペクトルを測定することにより行った。照射試料は、in situ hot atom reaction の目的では錯体自身を、implantation induced reaction の目的においてはクロム金属粉末あるいはバナジン金属粉末を混ぜ、<sup>51</sup>Crを錯体中に反跳インプラントする系とした。照射は、立教大学原子力研究所 TRIGA MARK II 炉(熱中性子照射)、東北大学原

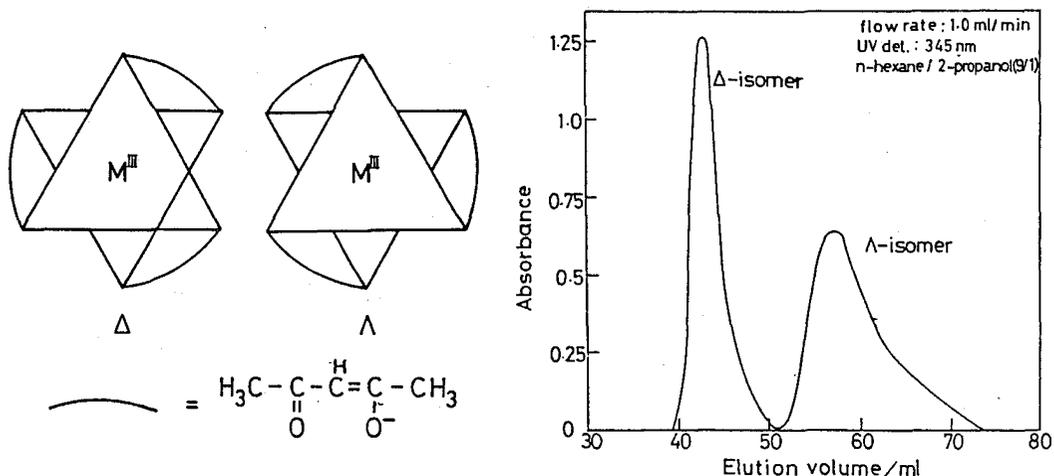


Fig.1. Optical isomers of  $M(acac)_3$ . Fig.2. Elution curve of  $\Delta$ -,  $\Lambda$ -Cr(acac)<sub>3</sub>.

せきねつとむ、かねこいさお、よしはらけんじ

子核理学研究施設 ELINAC (制動放射線照射)、東北大学サイクロトロン<sup>7</sup> オフイット<sup>7</sup> センターの AVFサイクロトロン (プロトン照射) によりすべてターゲットを低温下に保ち行った。照射を終えた試料は分析時までドライアイス中に保存した。試料の分析は、まずベンゼン溶液とし、シリカゲルカラムによりトリスアセチルアセトナト錯体成分を分離、その後光学分割カラムにより異性体分離を行った。成分毎に分離・濃縮した試料は半導体検出器 - 4kPHAにより 2000~70000秒程度 放射能測定を行った。

【結果と考察】 Table 1 に代表的な例として Cr(acac)<sub>3</sub> ターゲットにおけるデータを示す。標識された収量は錯体中に存在する<sup>51</sup>Cr総量を 100 % としたものであり、また誤差は繰り返し実験により得られた標準偏差である。表中には、ターゲットと同じ光学異性でラベルされたものを parent(P)、もう一方の異性体として得られたものを Isomer(I)、またその和をTotal、その比をI/Pとして表示した。まず、いずれの結果からもターゲットと同じ光学異性の錯体が相手側よりも優勢に生成していることがわかる。これは他のターゲット系についても同様であった。implantation と in situ hot atom reaction を比較すると、全体の標識収量が前者で増加しており、また I/P 比はやや高い値を与えている。光学異性の変化は、ふたつの配位子の配位サイトの交換によってのみ起こりうるが、インプラントーションのように外界から反跳原子が捕集体分子をアタックし中心金属を置換する過程においては、見かけ上その割合が増加していることがわかった。

Table 1. The yields of  $\Delta$ -,  $\Lambda$ -<sup>51</sup>Cr(acac)<sub>3</sub> in Cr(acac)<sub>3</sub> isomers.

Nuclear reaction	target	<sup>51</sup> Cr(acac) <sub>3</sub> yield / %			
		Parent(P)	Isomer(I)	Total	I/P
<sup>50</sup> Cr(n, $\gamma$ ) <sup>51</sup> Cr (in situ)	$\Delta$	1.79 ± 0.04	0.80 ± 0.07	2.59 ± 0.08	0.45 ± 0.04
	$\Lambda$	1.71 ± 0.02	0.68 ± 0.09	2.39 ± 0.09	0.40 ± 0.05
<sup>52</sup> Cr( $\gamma$ , n) <sup>51</sup> Cr (in situ)	$\Delta$	2.15 ± 0.11	0.88 ± 0.08	3.03 ± 0.14	0.41 ± 0.04
	$\Lambda$	2.44 ± 0.31	0.91 ± 0.01	3.35 ± 0.31	0.37 ± 0.05
<sup>51</sup> V(p, n) <sup>51</sup> Cr (implantation)	$\Delta$	4.42 ± 1.36	2.26 ± 0.39	6.68 ± 1.41	0.51 ± 0.18
	$\Lambda$	4.28 ± 0.75	2.07 ± 0.13	6.35 ± 0.76	0.48 ± 0.09

Ref.

(1) T.Sekine and K.Yoshihara, Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 118 (1987) 137.

HOT ATOM AND IMPLANTATION INDUCED CHEMICAL REACTIONS IN THE OPTICAL ISOMERS OF TRIS(ACETYLACETONATO)METAL(III) COMPLEXES

Faculty of Science, Tohoku University,  
Tsutomu SEKINE, Isao KANEKO, Kenji YOSHIHARA

## 2B03

### ランタノイドの $\beta$ -ジケトン錯体に対する反跳 インプランテーション反応

(東北大・理) ○宮川 篤、関根 勉、吉原 賢二

#### 【緒言】

固相中におけるホットアトム挙動を解明するために、インプランテーション法を用いて、ホットアトム反応をシミュレートする方法が考えられている。しかし、この様な方法を用いる場合、従来のホットアトム反応と、インプランテーション反応の類似点、相違点を明確におさえておく必要がある。

演者らのグループでは、以前より上述の立場から反跳インプランテーション反応に関する研究を進めてきた。そして、前回の討論会において、従来のホットアトム反応ではみられないとされていた、高エネルギー領域での反応のエネルギー依存性が、反跳インプランテーション反応では見いだされるという結果が得られ、これら2つの反応の相違点の1つを示した。

今回、反跳インプランテーション反応の反応機構解明のための別のアプローチとして、構造が少しずつ異なると予想される各種のランタノイドの $\beta$ -ジケトン錯体に対してインプランテーション反応を行った結果について報告する。

#### 【実験】

ターゲットは前回同様、マイラー膜上にクロム金属を蒸着し、このクロム薄膜の上に、捕集体としてジビパロイルメタナト錯体 ( $M(dpm)_3$ ;  $M = La, Pr, Sm, Dy, Ho, Er$ ) を昇華法でつけた。

照射条件は以下のとおりである。

$^{52}Cr(\gamma, n)^{51}Cr$ : 東北大学原子核理学研究施設 ELINAC

$E\gamma_{max} = 50$  MeV 電流値  $100 \mu A$  照射時間 8 hr

$^{51}V(p, n)^{51}Cr$ : 東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター

AVFサイクロトロン

$E_p = 15$  MeV 電流値  $1 \mu A$  照射時間 2 hr

照射後、捕集体をベンゼンで洗い落としシリカゲル・カラムクロマトグラフィーにかけて、 $^{51}Cr(dpm)_3$  とその他の成分に分離した。

#### 【結果・考察】

実験によって得られた結果を Table 1 に示す。(p, n) 反応の場合には、

みやかわあつし、せきねつとむ、よしはらけんじ

Sm と Er で妨害核種の生成があるために、それ以外の4種のランタノイドの錯体についてのみデータを得ることができた。なお、ここでの置換収率とは、捕集体中の  $^{51}\text{Cr}$  の総量に対する、 $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3$  の量の比を表す。全体的な傾向として、重希土の錯体ほど、生成する  $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3$  の収率が減少するという傾向が得られた。

各種の錯体に対する置換収率は、中心金属と配位子中の配位している原子との間の力の定数に反比例するという報告がいくつか出されている。本報告でのランタノイドの錯体については、力の定数が求められていないため、この中のいくつかの錯体についてわかっている、構造と IR のデータから、力の定数に依存する定数  $K'$  を求めた。そして、 $(\gamma, n)$  反応による置換収率のデータを、この  $K'$  の逆数に対してプロットしたものが、Fig. 1 である。

この図から、6つの錯体が2つのグループに分けられ、それぞれのグループ内で、 $K'$  の逆数と直線関係にあることがわかる。また、それぞれの直線の傾きは、ほぼ2:1の割合になっている。

ランタノイドの dpm 錯体の構造は、Tb, Dy を境に2種類に分けられ、軽希土側では、2量体 ( $\text{Ln}_2(\text{dpm})_6$ ) として存在することがわかっている。このことから、本報告の実験事実を説明することができる。

以上のように、中心金属を変えた場合の収率変化から、インプランテーション反応の反応機構について検討を加えることができた。

Table 1 ランタノイドのdpm錯体に対する  
中心金属の置換収率

	La	Pr	Sm	Dy	Ho	Er
$(\gamma, n)$ 反応	7.71 ±1.0	4.25 ±1.1	2.75 ±0.5	2.62 ±0.2	1.43 ±0.7	1.12 ±0.6
$(p, n)$ 反応	4.93 ±0.83	2.71 ±0.44		1.36 ±0.44	1.42 ±0.22	

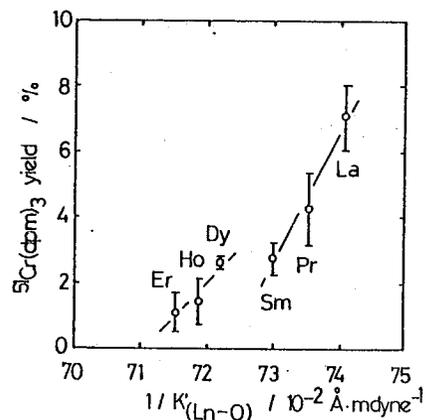


Fig. 1  $K'$  vs. 置換収率

## RECOIL IMPLANTATION REACTION IN $\beta$ -DIKETONATO COMPLEXES OF LANTHANIDS

Faculty of Science, Tohoku Univ., Atsushi MIYAKAWA, Tsutomu SEKINE,  
Kenji YOSHIHARA

(東北大・理) ○飯原順次、伊澤郡蔵、大森巍、吉原賢二

## 【序】

原子の化学的状態の変化によって X 線の強度が変化することが、われわれの研究室で EC および IT 放射壊変の場合に発生する K X 線において見いだされた。さらに第二遷移金属のニオブについて、内殻遷移である  $L\beta_1$  ( $L\text{ II MIV}$ ) を基準とする Valence Shell からの遷移である  $L\gamma_1$  ( $L\text{ II NIV}$ ) 強度比が原子の化学状態によって変化することを、昨年の放射化学討論会で報告した。今回は、さらに多くのニオブ化合物を扱うとともにニオブより原子番号が 1 つ大きなモリブデンの化合物についても実験を行い  $L\gamma_1/L\beta_1$  強度比を測定した。その結果、モリブデン化合物の  $L\gamma_1/L\beta_1$  強度比がニオブ化合物よりも大きく変化しているのが認められたので報告する。

## 【実験】

東北大学サイクロトロン・RI センターで 3MeV の陽子線または 11keV の電子線を照射し、発生した X 線を ADP を分光結晶とするヨハンソン型結晶分光器を使用して測定した。測定した化合物は、Nb 金属, NbB, NbB<sub>2</sub>, NbC, NbN, NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbSi<sub>2</sub>, NbP, Nb<sub>3</sub>Al, Mo 金属, Mo<sub>2</sub>B, MoB, MoB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoSi<sub>2</sub> である。金属は 10 $\mu\text{m}$  の箔、他の化合物は蒸着による薄膜の製作が困難なため 0.3mm 厚 13mm  $\phi$  のペレットに整形したものをターゲットとして使用した。そのため解析の際に、ターゲットによる自己吸収の補正を施した。得られた L X 線スペクトルは、非線形最小二乗法によってピーク解析を行った。

## 【結果・考察】

表 1 にニオブおよびモリブデン化合物を 3MeV 陽子線で照射した場合の  $L\gamma_1/L\beta_1$  強度比を示す。モリブデン化合物の強度比がニオブ化合物の強度比に比べて大きな値である。これはモリブデンの d 電子がニオブより 1 つ多いことによると考えられる。また、化合物による強度比の変化もモリブデン化合物で大きく変化している。例えば Mo と B の 4 種の化合物について着目すると、もっとも大きな Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> の強度比はもっとも小さな MoB の強度比の約 1.5 倍という大きな値を示している。この強度比の変化は、原子の化学的状態の変化によるものと考えられる。電子線照射と陽子線照射の結果とを比較してみると、NbC

いはら じゅんじ、いざわ ぐんぞう、おおもり たかし、よしはら けんじ

を電子線照射した時の $L\gamma_1/L\beta_1$  強度比は 0.0249 と陽子線照射によるものと異なる値を示している。しかし、ニオブ化合物の電子線照射の強度比変化範囲は陽子線照射の場合とほぼ同じで 0.02 - 0.03 である。X線の強度は電子の遷移確率と遷移する電子の密度に比例することが知られている。電子密度は、結合する相手原子や結晶構造によって変化し、原子の化学的狀態を反映していると考えられる。そこで分子軌道計算を行い電子密度を求め、強度比変化との関連について検討した。

表 1 ニオブおよびモリブデン化合物の $L\gamma_1/L\beta_1$  強度比 (3MeV 陽子線照射)

化合物	強度比/ $10^{-2}$	化合物	強度比/ $10^{-2}$
Nb 金属	1.38±0.012	Mo 金属	2.40±0.022
NbB	2.13±0.015	Mo <sub>2</sub> B	3.25±0.021
NbB <sub>2</sub>	2.69±0.017	MoB	2.84±0.019
NbC	2.12±0.014	MoB <sub>2</sub>	3.05±0.019
NbN	2.35±0.018	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	4.17±0.042
NbO	2.13±0.015	Mo <sub>2</sub> C	3.01±0.022
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.11±0.013	MoO <sub>2</sub>	5.01±0.037
NbSi <sub>2</sub>	2.29±0.024	MoO <sub>3</sub>	4.00±0.029
NbP	2.17±0.021	MoSi <sub>2</sub>	3.30±0.035
Nb <sub>3</sub> Al	2.08±0.016		

CHEMICAL EFFECT OF INTENSITY RATIO OF LX-RAYS  
IN THE NIOBIUM AND MOLYBDENUM COMPOUNDS

Faculty of Science, Tohoku University

Junji IIHARA, Gunzo IZAWA, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA

(筑波大化) O 荏司 準, 吉田未知子, 沼田 靖, 池田長生

序 錯体の固相におけるホットアトム化学では, 中心金属の反跳挙動に着目する場合が多いが, 配位子から生成するホットアトムの挙動も同様に興味ある問題である。演者達は以前より, 有機系配位子をもつ金属錯体に制動放射線照射を行い,  $^{12}\text{C}(\gamma, n\alpha)^7\text{Be}$  反応で配位子の $^{12}\text{C}$ から生成する $^7\text{Be}$ が反跳等により錯体の中心金属となる現象に着目し, これまで7フロシアン錯体系<sup>1)</sup>,  $\beta$ -ジケトン錯体系<sup>2)</sup>につき下記の表に示すような $^7\text{Be}$ の錯体収率を得てきた。

第1表 7フロシアン錯体系における反跳による $^7\text{Be}$ の錯体収率

試料	錯体収率(%)
$\alpha\text{-H}_2\text{Pc}$	100 ± 9
$\beta\text{-H}_2\text{Pc}$	93 ± 9
$\text{MgPc}$	37 ± 3
$\alpha\text{-CuPc}$	12 ± 1
$\beta\text{-CuPc}$	18 ± 2
$\alpha\text{-ZnPc}$	14 ± 1
$\beta\text{-ZnPc}$	17 ± 3
$\text{PbPc}$	54 ± 3

Pc = phthalocyaninato

第2表  $\beta$ -ジケトン錯体系における $^7\text{Be}$ の錯体収率

試料	錯体収率(%)
$\text{Be}(\text{acac})_2$	11.8 ± 1.3
$\text{Al}(\text{acac})_3$	8.7 ± 0.8
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	16.0 ± 1.4
$\text{Co}(\text{acac})_3$	68.9 ± 3.7
$\text{Co}(\text{dpm})_3$	40.3 ± 2.3
$\text{Co}(\text{dbm})_3$	36.4 ± 2.9

acac = acetylacetonato

dpm = dipivaloylmethanato

dbm = dibenzoylmethanato

7フロシアン錯体系における $^7\text{Be}$ の錯体収率は, 無金属の場合を除き, 化学的安定性の低いマトリックス中で高くなるという一般的傾向を示した。一方 $\beta$ -ジケトン錯体における結果は様相が異なり, コバルト(III)錯体中で $^7\text{Be}$ の錯体収率が他の $\beta$ -ジケトン錯体中にくらべて著しく高いことが判明した。その後, 後者の場合の高い錯体収率につきその要因となるものを追求した結果, コバルト(III)錯体試料中に放射線効果により生成するビス錯体中の $\text{Co}(\text{II})$ と $^7\text{Be}^{2+}$ との交換が大きな役割を演じていることが示唆された。

そこで今回は, 他の $\text{M}(\text{acac})_2$ 型の錯体, あるいは照射によって $\text{M}(\text{acac})_2$ 型の錯体が一部生成してくる可能性のある錯体を, 同様な条件下で制動放射線照射し, それらのマトリックス中での $^7\text{Be}$ の錯体収率をこれまでの値と比較することを試みた。

実験 1) 試料 照射に供した $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  および担体として使用した $\text{Be}(\text{acac})_2$  は同仁化学製の市販のものを購入し, 元素分析, 紫外-可視部の吸収スペクトル等で純度を確認の上そのまま使用した。担体として用いたベリリウムおよび中心金属の塩類は, 特級の塩化物を使用した。

2) 照射 制動放射線照射は, 東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで行い, 白

しようじひとし, よしだみちこ, ぬまたやすし, いけだながお

金コンバーターを使用して最大エネルギー50 MeVの制動放射線を照射した。照射時間は8~9時間で、二次的熱効果を防ぐため、試料を冷室素気流下で $\sim 130^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら照射を行った。また未転換電子はスニープマグネットにより除去した。照射した試料は化学分離開始時までドライアイス中に保存した。

3) 化学分離 照射試料は、錯体の中心金属と同じ金属イオン、 $\text{Be}^{2+}$ 、および  $\text{Be}(\text{acac})_2$  を担体として含む、メタールあるいはDMFの少量(50:1)入った氷冷したクロロホルムに溶解し、活性アルミナカラムに添加し、クロロホルムで溶離を行って  $\text{Be}(\text{acac})_2$  のフラクションを得た。

結果と考察 今回照射に供したマトリックス中では、 $^7\text{Be}$ の錯体収率は  $\text{Co}(\text{acac})_3$  中での場合と同様非常に高く、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$  中では50~60%、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$  中で50~55%、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  中で60~70%に達した。これら照射に供した錯体はいずれもクロロホルムに容易にとけるが、通常の活性度のアルミナカラムからは完全には溶離できず、従って  $^7\text{Be}$ の錯体収率にある意味で対応する各マトリックス錯体に関するリテンション値を求めるためには、アルミナの活性度を金属イオンと錯体との相互分離に支障をきたさない範囲で下げていかねばならず、現在これを試みているがまだ完全には成功していない。ただこれはまだ予備的ではあるが、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の場合、 $^{64}\text{Cu}$ についてのリテンション値は70%以上となる模様である。これらのマトリックス中で  $^7\text{Be}$ の錯体収率が  $\text{Co}(\text{acac})_3$ におけると同様非常に高いことの因として、固相内あるいは湿式分離時での二次的交換があるかどうか、また高いと予想される中心金属に関するリテンションにも交換が関与しているのかが、現在トレーサーを使ったドーピング実験等で検討を試みている段階である。

参考文献等 1) Y. Oki, H. Shoji, M. Aihara and N. Ikeda, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 106, 243 (1986).

2) 荻司, 丸山, 小川, 沖, 池田, 東北大核理研研究報告, 18, 90 (1985).

H. Shoji, Y. Oki and N. Ikeda, presented at the International Conference on Nuclear and Radiochemistry (ICNR '86) (Peking).

3) 沼田, 荻司, 池田, 東北大核理研研究報告, 21, 38 (1988).

RECOIL BEHAVIOURS OF  $^7\text{Be}$  FORMED FROM  $^{12}\text{C}$  THROUGH PHOTONUCLEAR REACTION IN SOME METAL ACETYLACETONATES.

Department of Chemistry, University of Tsukuba,

Hitoshi SHOJI, Michiko YOSHIDA, Yasushi NUMATA and Nagao IKEDA

(筑波大・化) ○沼田靖 荘司準 池田長生

【緒言】固相系においては、反跳原子は非常に短時間のうちに周囲のマトリックスとの複雑な相互作用を経て、さまざまな化学種を生成する。しかし一般にこれらの反跳生成物は単一のプロセスによって生成されるものではなく、いくつかのプロセスの寄与の和の結果として表れる。各素反応の寄与の割合を評価する方法の一つとして、試料を二成分系にするアプローチの仕方がある。

演者らは、水溶性ポルフィリンである、テトラキス(4-N-メチルピリジル)ポルフィン(略称TMPyP)錯体とテトラ(p-スルホフェニル)ポルフィン(略称TPPS)錯体(Fig.1)の銅、コバルトを中心金属とするイオンの1:1会合体について、反跳過程の機構解明を試みてきたが<sup>1)</sup>、今回は、中心金属を銅、亜鉛として反跳生成物の錯体収率を求め、銅、コバルトの時の値と比較することによって中心金属と配位子との関係を考察した。

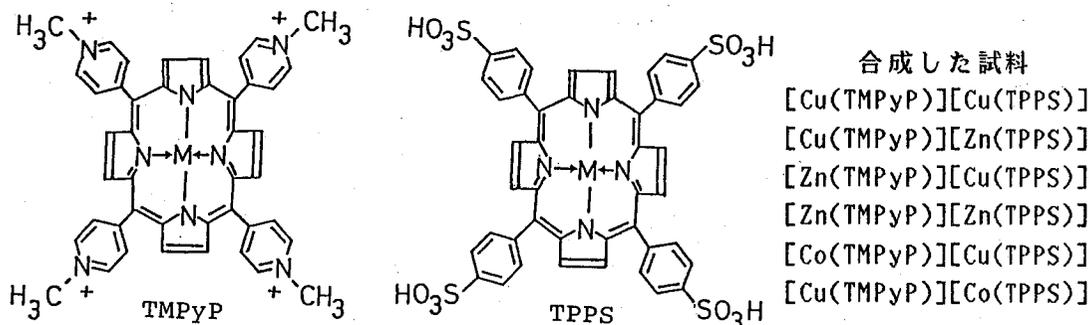


Fig.1 Structural Formulas for Water-soluble Metalloporphyrins Used

【実験】〔試料の合成〕市販の無金属TMPyP及びTPPSに文献の方法に従って、主として還流法によって中心金属を導入した。次に目的とする会合体を合成するために、中心金属を導入したTMPyPとTPPS錯体水溶液をモル比で1:1になるように混ぜ合わせ一晩以上放置して沈殿を得た。

〔照射〕熱中性子照射は立教大学TRIGA MARK II炉 F孔で2時間ドライアイス温度で行った。制動放射線照射は、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで行い、白金コンバーターで最大50MeVの制動放射線を約8時間照射した。照射の際、試料は冷窒素気流で冷却し、未転換電子は、スィープマグネットで除去した。

〔化学分離〕照射した試料を担体を含む1Mアンモニア水:3M塩化アンモニウム:エタノール([Cu(TMPyP)][Cu(TPPS)])の時は、8M硝酸:3M硝酸ナトリウム:エタノール(1:1:2)の混合冷溶媒に溶解し、イオン交換法、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(NaDDC)を用いた沈殿法により各錯体フラクションを得た。

ぬまた やすし、 しょうじ ひとし、 いけだ なおお

【結果および考察】 コバルト-銅の系では、コバルト核種は、いずれの会合体においてもTMPyPのフラクション中に多く含まれる。またTPPS側には、3~5(%)の収率であった。一方、銅核種は、コバルトの錯体を置換しにくい傾向にある。

銅-亜鉛系において、生成した銅核種には、TPPS錯体側に多く含まれる傾向がみられた。反跳により生成した銅核種は、特に、[Zn(TPPS)]を置換し易い傾向にある(Table 1)。

以上の結果より最終的にどのような錯体を生成するかということは、配位子と金属との化学的關係によるものと考えられる。

制動放射線照射によって生成する亜鉛核種 ( $^{69m}\text{Zn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{62}\text{Zn}$ )間および銅核種 ( $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Cu}$ )間ではいずれも同位体効果は見られなかった。このことは、光核反応においては、核反応を起こした核種はすべてもとの化学結合を切って飛び出し、その後の化学反応によって新しい化学種を生成したと考えられる。特に $^{67}\text{Cu}$ は、 $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$ 反応によって生成する核種であり、この錯体収率が、( $\gamma, n$ )反応で生成する $^{64}\text{Cu}$ と同じ錯体収率を示すことから、錯体収率を決める要因は、核反応の種類ではなく核反応によって生成された核種がどの元素に属するかであることを示している。しかし一方、熱中性子照射の場合では、 $^{65}\text{Zn}$ と $^{69m}\text{Zn}$ との間の錯体収率に差がみられた。このことは、核反応後も核種が親分子内にとどまる割合がある事を示唆している。

Table 1. Tendencies of substitution by the recoil atom

Recoil atom	Order of substitution
Cu	[Zn(TPPS)]>[Cu(TPPS)] >[Zn(TMPyP)]>[Co(TMPyP)] [Cu(TMPyP)] [Co(TPPS)]
Zn	[Cu(TPPS)]>[Zn(TPPS)] >[Zn(TMPyP)] [Cu(TMPyP)]
Co	[Cu(TMPyP)]>[Co(TMPyP)]>[Cu(TPPS)]>[Co(TPPS)]

文献1) 第31回放射化学討論会講演予稿集  
1 C 0 9, p. 94 (1987)

COMPLEX FORMATION BY RECOILS IN SOLID WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN ASSOCIATES

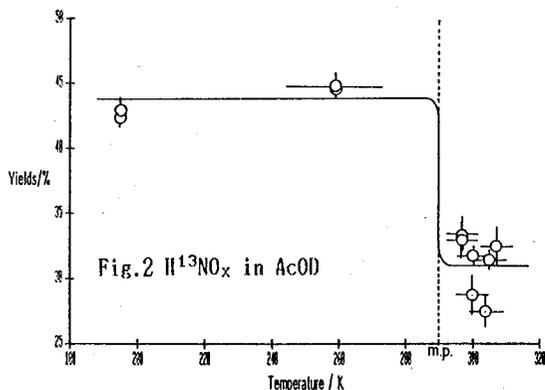
Department of Chemistry, University of Tsukuba  
Yasushi NUMATA, Hitoshi SHOJI, Nagao IKEDA

(立教大・一般教育、立教大・原研\*) ○泉水義大、\*戸村健児

1. 筆者らは均一系を得られる利点から反跳粒子による(p, n)や(d, n)反応を用いて有機化合物凝縮系における<sup>13</sup>Nの挙動を調べて来た。多くのターゲット系において<sup>13</sup>Nの化学効果の研究は数多く報告されている<sup>1)</sup>。しかし、カルボン酸系の<sup>13</sup>Nの反応は、Welchらの酢酸および筆者らの酢酸-d<sub>4</sub>、マロン酸-d<sub>4</sub>およびプロピオン酸-d<sub>6</sub>系の報文に留まる<sup>2)</sup>。今報では酢酸-d<sub>4</sub>系およびトリ

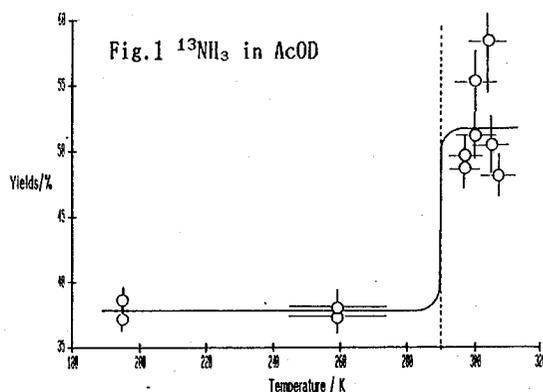
フル酢酸-d系における温度効果および無水酢酸-d<sub>6</sub>/酢酸-d<sub>4</sub>混合系の結果を報告する。

2. 試薬：MSD社製の酢酸-d<sub>4</sub> (MD-1)、無水酢酸-d<sub>6</sub> (MD-43) およびトリフル酢酸-d (MD-295) を、無水酢酸は蒸留精製して、他はそのまま窒素中で採取して試料に供した。速中性子照射、化学分離の基本および計数は既報と同様に行ない、[<sup>13</sup>N]-Amideの確認に加水分解・蒸留法を用いた。



3. 今報のカルボン酸-d<sub>x</sub>系で生成された<sup>13</sup>N化合物は主にNH<sub>3</sub>、HNO<sub>x</sub>およびAmideであり、HCNの生成は極微量であった。アミノ酸は酢酸-d<sub>4</sub>系で収率10%以下のGlyが生成された程度である。  
酢酸-d<sub>4</sub>系における温度効果：<sup>13</sup>NH<sub>3</sub>の放射化学的収率は試料の相変化に依存し、固→液相の移行に伴い平均37.7%から51.6%に急激に増加した(正の相効果, Fig. 1)。一方、H<sup>13</sup>NO<sub>x</sub>の生成量は試料の固→液相変化に伴い平均43.7%から31.1%に急減した(負の相効果, Fig. 2)。  
<sup>13</sup>NH<sub>3</sub>の正の相効果とH<sup>13</sup>NO<sub>x</sub>の負の相効果は互いに相補的であり、両者の生成過程に互いに競合する反応が含まれると考えることができる。そして、これらの傾向は既報のプロピオン酸-d<sub>6</sub>と酷似している。 [<sup>13</sup>N]-Amide (収率約10%) および [<sup>13</sup>N]-Glyは

○せんすいよしひろ、\*とむらけんじ



顕著な温度依存は示さなかった。

無水酢酸-d<sub>6</sub>/酢酸-d<sub>4</sub>混合系：

分子数比で無水酢酸-d<sub>6</sub>/酢酸-

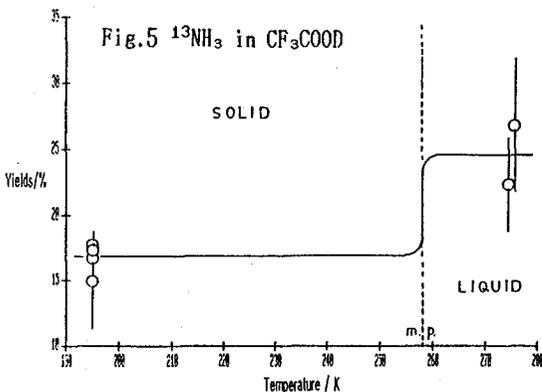
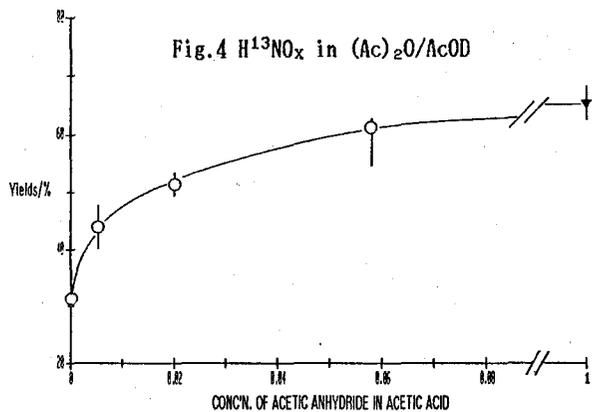
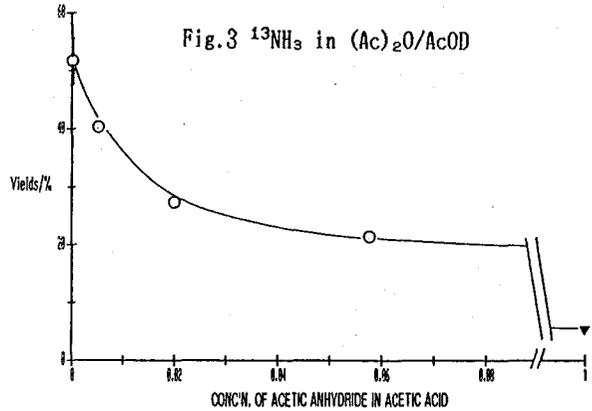
d<sub>4</sub>=0.0051~0.061の混合系で

<sup>13</sup>NH<sub>3</sub> および H<sup>13</sup>NO<sub>x</sub> 生成への無水酢酸の影響を調べた (Fig. 3-4)。無水酢酸はアンモニアと反応し Amide および酢酸を生成する。

無水酢酸が主に NH<sub>x</sub> スカベンジャーとしての作用すれば、低濃度領域では濃度に比例して <sup>13</sup>NH<sub>3</sub> の生成量が減少し、[<sup>13</sup>N]-Amide の生成量の増加がそれに見合い、H<sup>13</sup>NO<sub>x</sub> の生成量はほとんど影響を受けないであろう。しかし、実験結果はこの予測とは異なり、<sup>13</sup>NH<sub>3</sub> の生成量の減少は H<sup>13</sup>NO<sub>x</sub> の増加を来した。

トリフルオロ酢酸-d系における相効果：

<sup>13</sup>NH<sub>3</sub> (Fig.5) と [<sup>13</sup>N]-Amide は正の相効果を、また、H<sup>13</sup>NO<sub>x</sub>



は負の相効果を示したが、<sup>13</sup>NH<sub>3</sub> 生成量は比較的少なく、H<sup>13</sup>NO<sub>x</sub> の負の相効果は <sup>13</sup>NH<sub>3</sub> および [<sup>13</sup>N]-Amide の正の相効果の和と補償関係がある。

1) T. Matsuura ed. "Hot Atom Chemistry" (1984). 2) M. J. Welch et al, *Radiochim Acta*, **20**, 124 (1973); Y. Sensui et al, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **118**, 23 (1987), *ibid.* (submitted), '88 日本化学会春年会。

## REACTION OF <sup>13</sup>N ATOMS FORMED IN SOME OF CARBOXYLIC ACID-d<sub>x</sub> IRRADIATED IN A PILE

Faculty of General Education, Rikkyo University, Yoshihir SENSUI,  
Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Kenji TOMURA

## 2B08

同時計数法による $^{57}\text{Co}$ 標識フッ化コバルト(II)中に生成する  
 $^{57}\text{Fe}$ の化学種の研究

(都立大・理、高工研\*) ○渡辺裕夫、中田正美、三浦太一、  
遠藤和豊、中原弘道、佐野博敏

### 【緒言】

凝縮相において、核壊変にともない生成される不安定化学種はその生成及び壊変過程が、オージェ過程、内部放射線効果などを反映すると考えられるため、その動的挙動は興味をもたれるところである。しかしながらそのような化学種は微量であり、化学的に外的影響を受け易いものが多い。発光メスbauer分光法は、核壊変後の壊変原子及び壊変原子近傍の状態を、メスbauer励起準位の平均寿命程度の短時間内に観測することができるため、比較的短寿命の不安定化学種をとらえることが可能であり、また非破壊で非常に高感度に測定することができるので、ホットアトム化学に非常に有効な分析手段である。

我々はさらに、発光メスbauer分光法に $X, \gamma$ 及び $\gamma, \gamma$ の2種類の同時計数法を適用することによって、化学的緩和過程、オージェ電子の影響などについての研究を行っている。前者は $^{57}\text{Co}$ のEC過程の際放出されるK X線によってゲートをかけ、メスbauerスペクトルを測定する方法であり、通常のスเปクトルと比較して低エネルギー電子の影響が少ないと予想される。後者は、 $^{57}\text{Fe}$ の第2励起準位から放出される122keVの $\gamma$ 線とタイミングをとってメスbauerスペクトルを測定する方法であり、EC壊変からの時間的経過の影響が観測される。

これまで $^{57}\text{Co}$ でラベルしたヨウ素酸コバルトについて、 $X, \gamma$ および $\gamma, \gamma$ 同時計数メスbauerスペクトルを観測し、 $^{57}\text{Co}$ のECに伴い生成される短寿命化学種、Fe(II)の化学的緩和現象およびオージェ電子の影響について検討をおこなった<sup>1)</sup>。今回はヨウ素酸に比べてFeに対する酸化力の弱いフッ化物について同様の検討を行った。

### 【実験】

$^{57}\text{Co}$ でラベルしたフッ化コバルト $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、 $^{57}\text{Co}$ を約 $3.7 \times 10^5 \text{ Bq}$ を含む $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ にフッ化水素酸を滴下し、これを約 $200^\circ\text{C}$ で蒸発乾固し得られた。比較のため同様な方法で合成したFe(II)およびFe(III)の塩について吸収メスbauerスペクトルも測定した。いずれも粉末X線回折、示差熱分析、熱重量分析により確認を行った。

測定は、 $X, \gamma, \gamma, \gamma$ ともファースト・スロー・コインシデンス法を用いたが、①ファースト系で波高弁別を行なった、②前回よりさらに薄いNaI(Tl)シンチレーターを用いた、ことにより、ランダムコインシデンス成分のより少ないスペクトルが得られた。

わたなべやすお、なかだまさみ、みうらたいち、  
えんどうかずとよ、なかはらひろみち、さのひろとし

State	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	【Conventional】		【Coincidence】	
			FWHM (mm/s)	AREA (%)	FWHM (mm/s)	AREA (%)
Fe (II) <sup>1</sup>	-1.37±0.02	2.51±0.03	0.81±0.01	37.32	0.94±0.01	44.25
Fe (II) <sup>2</sup>	-1.44±0.02	1.33±0.02	0.61±0.01	7.84	0.60±0.01	7.36
Fe(II)合計				45.16		51.61
Fe (III) <sup>1</sup>	-0.25±0.03	0.87±0.02	0.77±0.01	39.71	0.87±0.01	32.16
Fe (III) <sup>2</sup>	-0.19±0.03	0.39±0.01	0.59±0.01	15.13	0.84±0.01	16.23
Fe(III)合計				54.84		48.39

表 1

【結果】

得られた $r, r$ 同時計数メスバウアースペクトルによると、ヨウ素酸コバルトの場合には見られたFe(II)化学種のFe(III)化学種に対する割合の時間的变化が、今回のフッ化物では見られなかった。それに対し、 $X, r$ 同時計数メスバウアースペクトルでは、Fe(II)成分が発光スペクトルと比較して、ヨウ素酸塩では変化が見られなかったが、フッ化物では増加する傾向が見られた。今回試料として用いたフッ化コバルトは2水塩であるので、各スペクトルにおいて $H_2O$ が寄与すると考えられる成分を考慮に入れて解析を行ったところ、表1のようになり、Fe(II)<sup>1</sup>成分およびFe(III)<sup>1</sup>成分に大きな差異がみられた。小林らによると<sup>2)</sup>、配位水に囲まれた原子の異常原子価状態の安定化は、 $H_2O$ の内部放射線分解により生じた遊離のOHラジカルによる酸化反応が大きく寄与するとしている。今回の $X, r$ 同時計数法により得られた結果はこの考えを支持するものと考えられる。ヨウ素酸コバルトの場合、鉄化合物としての安定性が壊変原子の化学的挙動に大きく寄与すると結論づけたが<sup>3)</sup>、フッ化コバルトにおける $r, r, X, r$ 同時計数メスバウアースペクトルによる結果はこの考えに矛盾しない。

参考文献

- 1) Y. Watanabe, K. Endo, and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2785 (1988).
- 2) T. Kobayashi and J. M. Friedt, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 631 (1986).
- 3) 渡辺、遠藤、佐野 第31回放射化学討論会講演予稿集、108 (1987).

STUDY OF EC DECAY EFFECTS AND TIME-DEPENDENCE OF <sup>57</sup>Co-LABELED  
CoF<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O USING THE COINCIDENCE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University  
Yasuo WATANABE, Masami NAKADA, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA, Hirotoshi SANO  
National Laboratory for High Energy Physics  
Taichi MIURA

(立教大一般教育, 立教大原研\*) ○佐々木研一, \*松浦辰男

1. 目的 初期リテンション (initial retention) は照射済み試料をそのまま分析して得られるリテンション値である。その内容は、核変換は起きたが結合が切断されない確率 ( $R_n$ )、切断されたが cage 内で同じパートナーと再結合する確率 ( $R_c$ , geminate recombination)、はじめの cage を離れてホットな過程で ( $R_h$ ) あるいは熱運動により拡散し ( $R_d$ ) 親化学種を形成する確率、および分析時の親化学種形成確率 ( $R_s$ ) からなる。ターゲット化合物を溶媒などで希釈し  $R_n$  を、さらに試料内に親化学種合成の反応種とよく反応するスカベンジャーを共存させ (低温照射を組み合わせることも有効)、 $R_a$ 、 $R_s$  を抑制できれば、 $R_n+R_c$  (一次リテンション, primary retention) を観測することができる。演者らは一次リテンションに対する照射等の温度の影響に関心を持ち、マトリクスが低温になればなるほど反跳種が一次リテンションとしてとどまるためのしきいの反跳エネルギー (出現エネルギー, appearance energy) は高くなる (一次リテンションは高くなる) と想定し、これを検証するために、十分なスカベンジャーを存在させたトリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ)錯体の凍結溶液系で、一次リテンションに限りなく近いと思われる初期リテンションを照射温度を変えて測定した。しかし、想定したような、リテンションの温度に対する単調な依存性は認められず、この系の初期の過程を支配する要素は単純ではないことが示された。

2. 実験 0.04 mole  $\text{dm}^{-3}$  トリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ),  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , スカベンジャーとして 0.005-0.025 mol  $\text{dm}^{-3}$  硝酸鉄(Ⅲ)・9水塩, および 25%-35%(v/v) エタノールを含むベンゼン溶液を凍結し, 照射試料とした。照射前または照射中の温度は 77 K (液体窒素), 195 K (ドライアイス), 260 K (水-硝酸アンモニウム) とした。凍結試料の初期状態をそろえるため, すべての試料は一旦液体窒素で凍結し, 次いで目的の温度で保存した。照射は立教大学原子力研究所 TRIGA II 型炉 F24 孔にて 2 分間行なった。照射済み試料は融解し, 0.25 mol  $\text{dm}^{-3}$  シュウ酸溶液で分解種を抽出し, 親錯体をベンゼン層に残し, 各層の  $^{51}\text{Cr}$  の  $\gamma$  線測定を行なってリテンションを決定した。

3. 結果と考察 リテンション値はスカベンジャー濃度 0.01 mol  $\text{dm}^{-3}$  以上ではほぼ一定値を示したので 0.015 mol  $\text{dm}^{-3}$  以上の試料を調製し用いた。

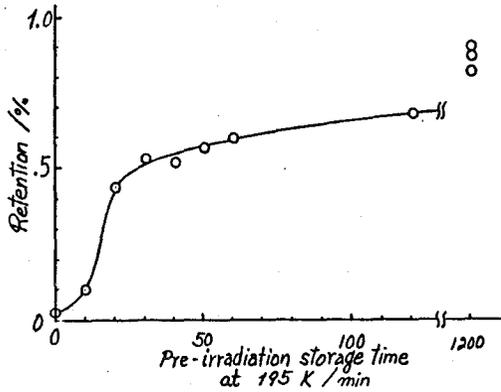
[表1] 凍結試料の照射前保存温度 (1時間保存) と初期リテンション

保存温度	照射温度	リテンション / %
~ 260 K	~ 260 K	0.16, 0.06, 0.09, .014 ( $<\pm 0.04$ )
195 K	195 K	0.66, 0.65, 0.76 ( $\pm 0.04$ )
77 K	77 K	0.05, 0.04, 0.02 ( $<\pm 0.02$ )

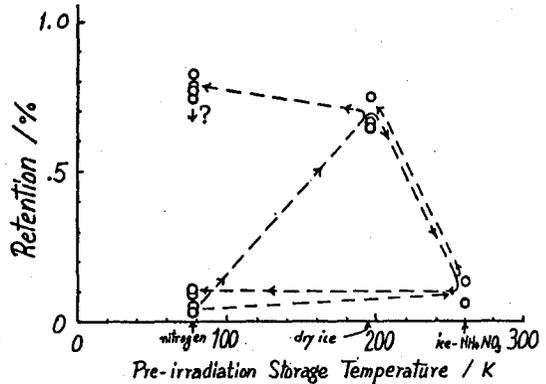
アルコール濃度の影響は皆無ではなかったが今回は影響の大きくない濃度範囲で実験を行なった。

表1は 77 K 凍結試料を一時間各温度に保存して照射した結果である。誤差は計数の標準偏差のみを考慮した。凍結試料をそのまま 77 K で照射した場合と、照射前に一度 260 K にした後 260 K で照射した場合のリテンション値は 0.1% 以下であったが、照射前に 195 K に保った試

ささきけんいち, まつうらたつお



[ 図 1 ] 照射前の 195 K 保存時間とリテンション値



[ 図 2 ] 照射前保存温度とリテンション値

[ 表 2 ] 凍結試料の照射前保存温度 (多重温度) と初期リテンション

保存温度	照射温度	リテンション / %
195 K(100min)→77 K(100min)	77 K	0.75 ± 0.02
195 K(100min)→77 K(20.5hr)	77 K	0.79 ± 0.04
195 K( 60min)→260 K(60min)	260 K	0.06, 0.13 ± 0.01
195 K( 60min)→260 K(60min)	77 K	0.10, 0.11 ± 0.01
195 K( 60min)→260 K(60min) →195 K(60min)	77 K	0.77, 0.64 ± 0.02

料では 0.6-0.8% という高い値となった。

195 K に保った試料は両隣の温度とは明らかに異なり、温度変化にともなうマトリクスの状態変化は必ずしも単調ではなく、195 K の近辺で親錯体形成に有利な条件が整うようである。まだリテンションの連続的な温度依存性があるかどうか

はわからないが、今回実験しなかった中間のいくつかの温度での結果が得られれば、マトリクスの連続的な変化によるものか、それとも不連続な相転移がからむのかが明らかになるであろう。

図 1 は、77 K 凍結試料をドライアイス-エタノール中に一定時間保存し、再び 77 K に戻して照射した際の、ドライアイス-エタノール中の保存時間とリテンション値の関係を示したものである。初めの 10 分間は熱平衡に達するまでの誘導期間が含まれるので立ち上がりは緩やかであるが、その後急に立ち上がり、20 分以降は緩やかに飽和に近づくようである。

表 2 は、195 K で保存し、一旦高いリテンションを与える状態にした試料を別の温度に一定時間保った後照射した場合、195 K の履歴が残るかどうかを調べたものである。195 K から 260 K にした場合は、195 K を経由しない試料と同様のリテンション値が得られたが、77 K に戻した場合は一昼夜たっても 195 K の履歴が残り、低温側では、高リテンションを与える状態はには消しなかった。

これまでに得られた結果をまとめると図 2 のようになる。77 K から出発し、195 K で折り返した場合は 195 K の履歴は残るが、260 K まであげるとそこで履歴は消え、77 K まで下げてもそのままであった。ただし、260 K と 195 K との間には可逆性が認められた。195 K でリテンションが高くなる理由は目下検討中である。

Pre-irradiation- and Irradiation-Temperature Dependence of Initial Retention in Frozen Solution of Trisacetylacetonatochromium(III)

Faculty of General Education, Rikkyo University, Ken-ichi SASAKI, & Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Tatsuo MATSUURA

(東大理) ○久保謙哉・酒井陽一・富永 健・西山樟生・永嶺謙忠

【緒言】 演者らはこれまでに、種々のβ-ジケトン錯体やアンミン錯体中の正ミュオンの挙動についてμSR法(横磁場回転法、縦磁場緩和法、零磁場緩和法)によって研究してきた<sup>1,2)</sup>。その結果常温では、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)(Co(acac)<sub>3</sub>)等のコバルトの反磁性の錯体中では、ミュオンは反磁性ミュオンとして存在している(遊離のミュオニウム(Mu)やMuラジカルを形成していない)こと、また、ミュオンはコバルト原子から2Å付近にありゆっくりと動き回っているらしいということを明らかにしてきた。そこで、これらの錯体中でのミュオンの化学状態や動的挙動が温度によってどのように変化するかに興味をもたれる。本研究ではCo(acac)<sub>3</sub>やトリス(オキサラト)コバルト(III)(K<sub>3</sub>[Co(ox)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O)を対象として、μSR法により常温以下での正ミュオンの挙動について調べた。

【実験】 μSR実験は、高エネルギー物理学研究所内の東京大学理学部中間子科学研究センターのπ1ポートで表面ミュオンビームを用いて行った。錯体は常法に従って合成・精製し、冷却にはヘリウムフロー型クライオスタットを使用し5Kから常温までの実験を行った。零磁場緩和スペクトルは、ヘルムホルツコイルで地磁気などの影響を補正し、試料近傍での残留磁場を20mG以下にして測定した。

【結果と考察】 横磁場回転法から求めたそれぞれの錯体での反磁性ミュオンの収率の温度依存性を図1に示す。いずれの錯体でも100K以下で反磁性ミュオンの収率は減少しており、遊離のミュオニウムやMuラジカルの生成が示唆された。そこで低温での縦磁場デカップリングの実験を行った。その結果、数百G程度以下の縦磁場で非対称度は100%になり、一般的には反磁性ミュオン以外の成分はMuラジカルを形成しているものと推定される。しかしこれまでの研究結果から常温でミュオンはMuを形成していないいわば「裸のμ<sup>+</sup>」として存在していると考えられ、また熱エネルギー化したMuがMu→μ<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>となることが考えにくいことから、この低温でのみ観測される反磁性ミュオンでない成分は、不対電子と接触相互作用があるような「裸のμ<sup>+</sup>」と思われる。

Co(acac)<sub>3</sub>の8Kと常温における零磁場緩和スペクトルを図2に示す。上述のように低温では非対称度が減少しているが、また緩和の速度が速くなっている。このスペクトルは近似的にガウス型関数

$$G(t) = G(0)\exp(-\Delta^2 t^2)$$

でフィットされ、Δの大きさはミュオンが感じている磁場の大きさに比例する。常温ではΔ=0.28μs<sup>-1</sup>、5KではΔ=0.38μs<sup>-1</sup>であった。従って低温ではミュオンは常温より大きな磁場を感じており、先にヘキサアンミンコバルト(III)錯体について報告したように<sup>1)</sup>、

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

常温では分子振動や分子内回転などで平均化されていたメチル基などのプロトンがつくる磁場が、低温になって運動が凍結されてくるに従い、ミュオンによって感じられるようになったと考えられる。

$\text{Co}(\text{acac})_3$ とは異なり $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では、100K付近から緩和関数がガウス型からずればじめ、5Kでは $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のような常磁性の化合物中でのミュオンにみられるような単純な指数関数型 ( $\exp(-\lambda t)$ ) になっている (図3)。従ってミュオンの近傍にミュオンと接触相互作用のない不対電子の存在が考えられる。 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ はもともと反磁性の化合物なのでこれらの不対電子はミュオンが熱エネルギー化する過程で化合物中に生じたものをミュオン自身が観測しているものであろう。

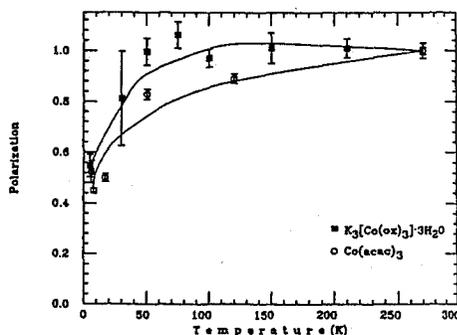


図1.  $\text{Co}(\text{acac})_3$ と $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ での反磁性ミュオンの収率の温度依存性

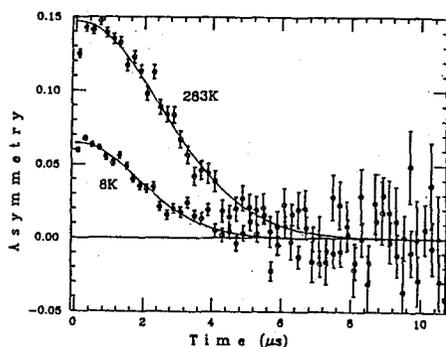


図2. 8Kと283Kでの $\text{Co}(\text{acac})_3$ 中のミュオンスピンの零磁場緩和スペクトル

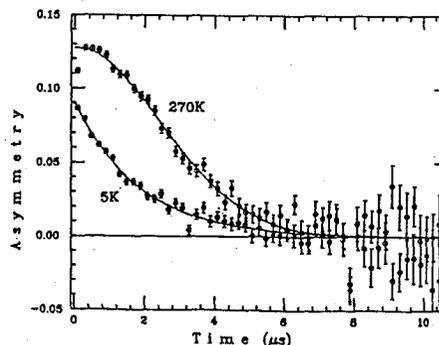


図3. 5Kと270Kでの $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中のミュオンスピンの零磁場緩和スペクトル

- 1) 酒井・久保・富永・西山・永嶺 日本化学会第56春季年会 (1988年4月、東京)
- 2) 久保・酒井・富永・西山・永嶺 第31回放射化学討論会 (1987年10月、福岡)

A  $\mu$ SR STUDY ON THE POSITIVE MUONS IN DIAMAGNETIC COBALT(III) COMPLEXES AT LOW TEMPERATURES

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

(新潟大理) ○橋本哲夫、久保田知明、田辺和泉、高橋 敏、坂井 正、  
葉暮久尚

1. 天然石英に青色・赤色の熱蛍光 (TL) 発光及びその中間的性質を有するものがあり、前者での青色 TL は深成岩起源、赤色 TL は火山灰起源であり、後者はペグマタイト起源に由来することを、これまで報告してきた<sup>1)</sup>。この発光の原因を探るため、 $\gamma$ 線を人工照射した天然及び合成石英について TL グローカーブの測定を行ったところ、青色のものは 180°C に赤色のものは 330°C に主たるピークを有していた。これら熱蛍光に関与する石英中の捕捉電子およびホールの性質を知るため、室温及び液体窒素温度で ESR 測定を行ったところ、いくつかの興味深い知見を得た。

2. 天然石英は起源、鉱脈既知のものを、また合成石英については図 1 に示すようなゾルーゲル法<sup>2)</sup>により、不純物として Ge、Ti や Al (+アルカリ金属) をドーブしたものをを用いた。それら石英試料に  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線にて既知線量 (8.8kGy) 照射したものを測定試料とした。これら天然石英及び合成石英の TL 発光特性の測定は光子計数法を基本とする独自の装置<sup>3)</sup>で行った。ESR 測定 (JEOL, FE1XG) のために、約 200mg の石英粒子を用い、室温 (25°C) と液体窒素温度 (-196°C) で測定し、捕捉電子及びホールを測定することができた。

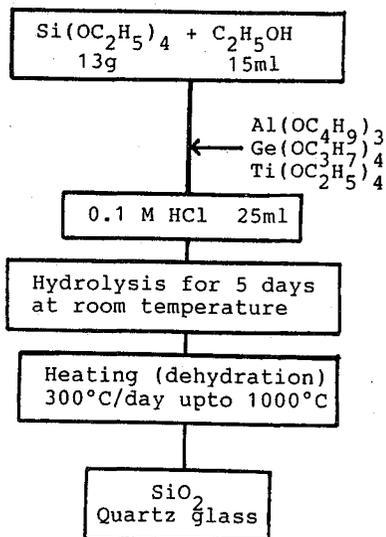
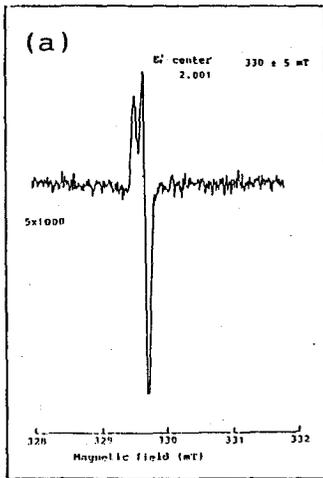


図 1 ゾルーゲル法による  
石英ガラス合成

量で過酸化ラジカル (POR) が顕著であった以外は、青色発光の天然石英と同様であった。そこで ESR の強度に着目し、それを TL の強度と比べてみることにした。グローカーブのピークの消えるそれぞれの温度 (220°C、280°C、350°C) までのアニールを行

3. 天然石英において、青色発光を示す石英は 470nm に、また赤色発光を示す石英は 620 nm に極大を持つ幅広い TL スペクトルを観察できた。合成石英で Al のみ、または Al とアルカリ金属 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) をドーブしたものは青色発光が起こり、470nm 付近に幅広い TL スペクトルを有していた。室温での青色 TL 石英の ESR スペクトルは、Al 不純物を含むものや全く不純物のない合成石英同様に、 $\text{E}'$  中心の (いくつかの試料では弱い酸素正孔中心を伴う) 吸収が観察され、一方天然石英および Ge 不純物を含む合成石英ガラスからは、不純物由来の Ge 中心による大きな吸収が観察された (図 2 参照)。液体窒素温度では、天然、合成両者において  $^{27}\text{Al}$  の超微細構造の吸収を観察でき<sup>4)</sup>、天然石英では他に不純物の Ti による吸収が見られた。また、赤色発光を示す天然石英で観察された ESR 吸収では低吸収線

はしもとてつを、くぼたともあき、たなべいずみ、たかはしさとし、さかいただし、はぶきひさなお



い、ESR測定したところ、赤色TL石英でも青色TL同様に $Al^{3+}$ 中心( $Al^{3+}h^+$ )<sup>0</sup>強度が強く、また赤TL強度と良い比例性が見られた。一方、青色発光天然石英の場合には、室温での主たる吸収であるGe中心及び $E_i$ 中心が比較的大きく、赤色TLで顕著なPORピークがほとんど見られない事から、石英結晶時に酸素濃度が少なく還元状態であり、Euは $Eu^{2+}$ で存在していると示唆された。これらの結果から、天然石英の赤色発光は従来から当研究室で考えてきている希土類(酸化雰囲気中で $Eu^{3+}$ として存在)とともに( $Al^{3+}h^+$ )<sup>0</sup>中心も関与しているのではないかと考えた。

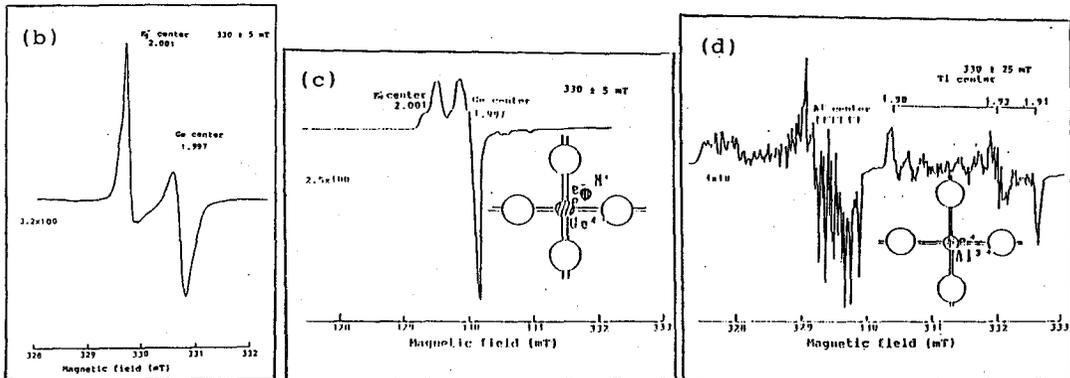


図2 8.8kGy $\gamma$ 線人工照射した各種石英からのESRスペクトル

- (a) : 合成純粋石英ガラス
- (b) : Geをドーブ(1ppm)した合成石英ガラス
- (c) : 青色TL天然石英 (ミナスジェラス産)
- (d) : 赤色TL天然石英 (田沢湖湖岸砂)
- (a) ~ (c) 室温測定、(d) -196°C測定

- 1) Hashimoto, Yokosaka, Habuki, Nucl. Tracks, 13, 57-66(1987).
- 2) Dislich, Angew. Chem., 10, 363-369(1971).
- 3) Hashimoto, Koyanagi, et al., Radioanal. Nucl. Chem. 102, 455-464(1986).
- 4) Yokoyama, et al., Nucl. Tracks, 10, 921-928(1985).

ESR-MEASUREMENTS OF SOME QUARTZES POSSESSING BLUE AND RED THERMOLUMINESCENT PROPERTIES

Faculty of Science, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO, Tomoaki KUBOTA, Izumi TANABE, Satoshi TAKAHASHI, Tadashi SAKAI and Hisanao HABUKI

(新潟大理) 橋本哲夫、○葉葦久尚、坂井 正、高橋 敏、田辺和泉

1. 天然石英の熱蛍光(TL)現象はTL発光量の吸収線量比例性から年代測定に応用されている。その原理は(1)式で示すように、年代はTL発光量から石英粒子堆積後現在までに受けた天然放射線量(天然蓄積線量)を求め、これを一年間に被曝する放射線量(年間線量率)で割ることで見積られている。

$$(\text{年代}(\text{year})) = (\text{天然蓄積線量}(\text{Gy})) / (\text{年間線量率}(\text{Gy/year})) \quad (1)$$

この方法を用いると人類学・考古学的に重要な1000年~100万年と第四紀の中広い年代見積りが出来ると期待されている。

我々はこのTL年代測定法をより信頼性の高いものとするため、様々な基礎研究を行ってきた。その結果、天然石英のTL発光色には青色TLと赤色TLの二種類あることを見出し<sup>1)2)</sup>、更に赤色TLの方が青色TLよりTL年代測定法に適しているという結論に達した<sup>3)4)</sup>。そこでここでは赤色TLのみ用いて年代見積りを行うことを考え、実際にナウマン象化石骨関連地層試料について適用することにした。その際に地層試料では、土器・焼き石の様には完全に堆積時にTL零設定されずTLをある程度残したまま堆積している可能性が多分に考えられた。そこで堆積時の残存TL量の補正に太陽光によるTL漂白(ブリーチング)作用を考慮し年代を見積ったところ、非常に合理的な結果が得られたので以下報告する。

2. 試料としては柏崎ナウマン象化石骨発掘現場の地層(7ヶ所)中の石英粒子のみを物理・化学的に抽出し、<sup>60</sup>Co $\gamma$ 線照射(10~1000Gy)したものをを用いた。赤色TLのみ測定するためヒータとフォトマルの間に赤色ガラスフィルターを置き、更にフォトマルも赤色に感度の良いR649(Hamamatsu Photonics)で測定を行った。

天然蓄積線量は付加線量法により求めた(図1参照)。次いで各石英試料を太陽光に30分~1週間曝し赤色TLの減衰傾向を観察し、天然蓄積線量の補正に使用した。

年間線量率は $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより求めた。溶液化した既知量のピッチブレンドとモナザイトを石膏に混ぜ土壌試料と同形とした標準試料を、土壌試料と同一geometryのもとで $\gamma$ 線測定し娘核種の放射能強度比から放射平衡にある親核種<sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th含量を求めた。<sup>40</sup>K含量はKClを標準試料とし同様に求めた。各含量からAitkenらの式により年間線量率を算出した。この時土壌中の水による放射線減衰の補正も同時に行っている。

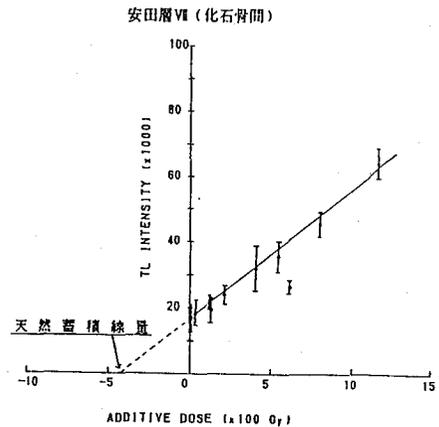


図1 付加線量法による天然蓄積線量見積り

はしもとてつを、はぶきひさなお、さかいただし、たかはしさとし、たなべいずみ

3. ブリーチングの結果を図2に示す。TL量は12時間～24時間太陽光に曝すことで急激に減衰し、一定の値となった。減衰した割合は試料により異なるが約20%～40%であった。そこで残ったTL量はブリーチングに対し安定で、既に石英粒子堆積当時もっていたものと考えた。ここでは減衰したTL量そのものが堆積後に土壌から受けた天然放射線由来のものであると仮定し、付加線量法で求めた天然蓄積線量の補正を行った。補正後の天然蓄積線量と年間線量率から(1)式により各地層の年代を求めた、その

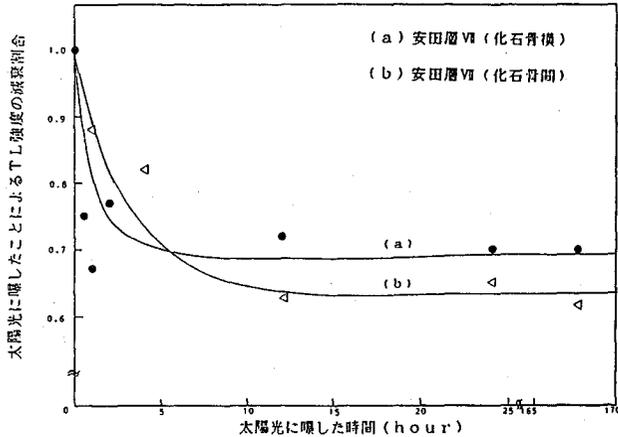


図2 ブリーチングによる赤色TLの減衰曲線

結果を表1に示す。得られた結果は地層上部～下部にかけて徐々に古い年代を示し層序学的に矛盾がなかった。ナウマン象化石骨の埋まっていた地層は約11万年～12万年であった。また同一地層より採取した安田層VII化石骨間・横の年代が誤差範囲内で一致しておりこの方法の再現性の良さを示している。特に注目すべきことは今回見積った地層で一番上部に位置する番神砂層の年代が4.5万年前後を与えたことである。この地層は既に標準火山灰層から5万年前後であると見積られており、今回得られた結果はその値と非常によく一致していた。現在この得られた年代をより信頼性のあるものとするため同方法を用いて上述の標準火山灰層(番神砂層(7ヶ所)及び湯町砂層(8ヶ所))について年代を見積りつつある。

表1 補正した天然蓄積線量の値と年間線量率から得られた各地層の絶対年代とその深さ

試料名	天然蓄積線量(Gy)	Fading	真の天然蓄積線量(Gy)	年間線量率(Gy/ky)	年代(x10 <sup>4</sup> )	深さ(m)
番神砂層	353 ± 61	0.22	77.7 ± 13.4	1.72 ± 0.08	4.5 ± 0.8	0
安田層VI(C)	365 ± 63	0.44	160.0 ± 28.0	1.78 ± 0.13	9.0 ± 1.7	0.3
安田層VI (化石骨間)	408 ± 95	0.36	145.0 ± 51.5	1.34 ± 0.09	11.6 ± 2.7	0.6
安田層VI (化石骨横)	405 ± 143	0.38	155.0 ± 35.4	1.34 ± 0.09	10.9 ± 3.9	0.6
安田層VI (D下部)	520 ± 129	0.34	176.8 ± 43.9	1.57 ± 0.09	11.3 ± 4.5	0.9
安田層VI(F)	446 ± 75	0.34	151.6 ± 25.5	1.23 ± 0.06	12.3 ± 2.7	1.2
安田層V(G)	355 ± 56	0.44	156.2 ± 24.6	1.30 ± 0.09	12.0 ± 2.7	1.5

fading: ブリーチングにより減衰した赤色TLの割合  
 (真の天然蓄積線量) = (天然蓄積線量) × (fading)  
 深さ: 番神砂層表面を0mとした時の各地層の深さ

- 1) Hashimoto, Hayashi et al., Nucl. Tracks, 11, 229(1986).
- 2) Hashimoto, Koyanagi et al., Geochem. J., 20, 111-115(1986).
- 3) Hashimoto, Yokosaka, Habuki, Nucl. Tracks, 13, 57-66(1987).
- 4) Hashimoto, Habuki et al., Nucl. Tracks, in press.

BLEACHING EFFECTS OF THERMOLUMINESCENCE FROM QUARTZ GRAINS EXPOSED TO SUNLIGHT AND THEIR APPLICATION TO TL DATING

Faculty of Science, Niigata University, Tetsuo HASHIMOTO, Hisanao HABUKI, Tadashi SAKAI, Satoshi TAKAHASHI and Izumi TANABE

## 2B13 アスタチン分子の形成と分解

(阪大理)○高橋成人、石黒光弘、馬場宏

### 【緒言】

単体アスタチンの化学的性質については、この元素がハロゲン族中で最も重い元素であることから大いに興味もたれており、これまでも多くの研究がなされている。しかしながら、その化学形についてはいまだに明確にされていない。我々は、これまでにラジオガスクロマトグラフィーを用いた単体アスタチンについての、沸点や有機溶媒との反応機構に関する研究から、その化学形を他のハロゲン同様、二原子分子 $At_2$ と推定した<sup>1)</sup>。

今回さらに単体アスタチンとヨウ素との反応、及び単体アスタチンの分解機構を調べ、その化学形についての証拠をつみ重ねると共に、分子の形成、分解等について新たな知見を得た。

### 【実験】

実験に使用したアスタチンは、大阪大学理学部附属原子核実験施設のサイクロトロンにて $^{209}Bi(^3He, 3n)^{209}At$ 反応で製造した。照射終了後、ビスマスターゲットを5mlの1N- $HNO_3$ に溶解した後、二硫化炭素に抽出した。比放射能を高めるためにこの溶液を減圧下で、約100 $\mu$ lに濃縮した。この溶液を $^{131}I_2$ を含む溶液と混合した後、およそ2 $\mu$ lを一定時間おきに採取し、ラジオガスクロマトグラフ装置にて分析した。また別に、単体アスタチン及びキャリアフリーのヨウ素のみの試料を同様に一定時間おきにラジオガスクロマトグラフで分析した。

### 【結果と考察】

測定で得られたラジオガスクロマトグラム中のピークの同定は、その保持容量から半経験的方法<sup>2)</sup>で求めた沸点に基づいておこなった。 $I_2$ 、 $At_2$ 及び $AtI$ の沸点はこれまでに知られている値とよく一致した。次に $^{209}At_2 + ^{131}I_2$ の系について、 $At_2$ ピークの放射能の時間変化を調べた結果、 $\exp(-2\lambda t)$ で減少することが分かった。このグラフを図1に示す。ここで $\lambda$ は $^{209}At$ の崩壊定数である。

単体アスタチンが2原子分子であるとすると、そのフラクションの放射能の減衰は放射線分解が起こらなければ $2\lambda$ の勾配を持つ筈であり、放射線分解が起こってい

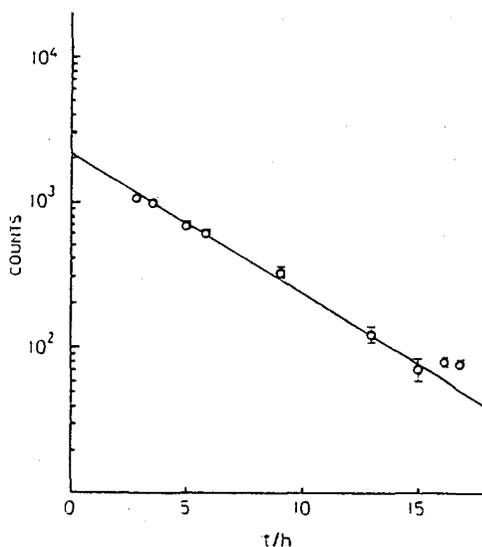


図1  $At_2$ ピークの時間変化

たかはしなると、いしぐろみつひろ、ばばひろし

ば  $2\lambda$  より大きい勾配を示す筈である。上に述べた結果は前者を支持している。次に生成する  $AtI$  分子に着目すると



なる反応で生成した  $AtI$  分子は、分子内の  $At$  の壊変と放射線分解で壊れる可能性があるので、 $\alpha\lambda$  ( $\alpha \geq 1$ ) で減衰していく (放射線分解がなければ  $\alpha=1$  である)。この結果は、(2) 式で与えられる。

$$\frac{A_1}{A_0}(2 - \alpha)e^{\alpha\lambda t} = 1 - e^{-(2 - \alpha)\lambda t} \quad (2)$$

ここで  $A_0^0$  は、ゼロ時における単体アスタチンの放射能、 $A_0$  及び  $A$  はそれぞれ時間  $t$  における単体アスタチンとヨウ化アスタチンの放射能である。(2) 式を基にヨウ化アスタチンの放射能の時間変化を、 $\alpha$  をパラメーターとして解析した。図2に示すように得られたデータは  $\alpha=1$  とした時、縦軸横軸ともに1を通る直線上によく乗っている。このことから  $^{209}At_2 + ^{131}I_2$  反応で生成する  $^{209}At$   $^{131}I$  は(1)式で表わされるように、アスタチン分子のどちらか一方の放射壊変により分子結合が切断され、残ったアスタチンがヨウ素と反応すると結論される。またこの反応においては、 $\alpha=1$  という結果が得られたことから放射線分解による反応は起こっていないことが分かった。単体アスタチン及び単体ヨウ素のみの試料についても同様の解析を行なったので合わせて報告する。

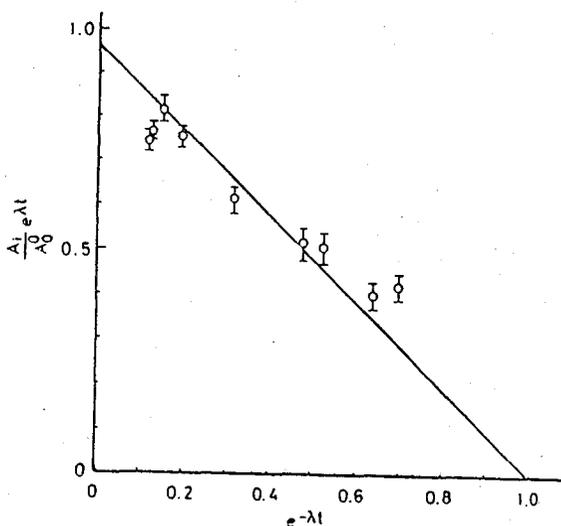


図2  $AtI$  の放射能の時間変化

#### 【文献】

- (1) K. Otozai and N. Takahashi, *Radiochim. Acta* 31, 201 (1982).
- (2) K. Otozai, *Z. Annal. Chem.* 268, 257 (1974).

#### THE FORMATION AND RADIOLYSIS OF ASTATINE MOLECULES

Faculty of Science, Osaka University  
Naruto TAKAHASHI, Mituhiro ISHIGURO and Hiroshi BABA

## 2B14 有機導電性化合物の放射線効果 (I)

(高エ研) ○沖 雄一、近藤健次郎、鈴木健訓、野口正晴、三浦太一

### 【緒言】

高エネルギー加速器の発達にともない、高レベル放射線量の有効な測定手段が求められている。本研究所の電子・陽電子衝突型加速器(トリスタン)を例にとれば、発生する強烈なシンクロトロン放射光によって、加速器トンネル内には $10^7$ rad/A・hr以上の高線量を受ける箇所が出現する。トリスタンの運転が年間数1000時間に及ぶことを考え合わせると、このような高線量を正しく測定、評価することは、トンネル内の電磁石等の放射線損傷や、発生するオゾンやエアロゾルなどによる影響を見積る上でも重要な課題である。しかしながら、こうした目的に有効な線量計は皆無に近く、TLDなどに対する短時間照射の結果から、外挿によってその線量を見積っているのが現状である。加速器の運転条件は一定ではないため、長時間連続使用し得る積分型の線量測定用素子が求められている。現在わずかにポリエチレン等を用いた水素圧力線量計<sup>1)</sup>の試みなどがなされているが、測定可能なレンジや使い勝手の面で十分なものとはいえない。そこで我々は高レベル放射線量を容易に測定、評価し得る素子の開発を目指して、ポリピロールやポリアニリンを代表とする導電性化合物の放射線効果に着目した。

近年これらの高分子化合物は盛んに研究されているが、これらは一般に高い放射線耐性を持ち<sup>2)</sup>、ドーピングなどの化学的な処理によって電導度などの電気的諸量を変化させ得ることが知られている。これらの量を測定することは比較的容易であり、放射線場に曝すことにより適度の変化が現れれば、有効な素子としての利用が期待できる。吉野ら<sup>3)</sup>は、ポリチオフェンに対する電子線照射の効果等を報告しているが、さらに種々の放射線場及び広い放射線量域に線量測定素子として適用できる可能性がある。今回は手始めとしてドーピングしたポリピロールや、ポリアニリンなどを調製し、Co<sup>60</sup>線源で照射し、放射線量による電導度の変化を中心に検討した。

### 【実験】

1. 試料 例として以下の2試料をあげる。

①過塩素酸イオンをドーピングしたポリピロールフィルム：ピロール(0.02~0.03M)とN(Bu)<sub>4</sub>C10<sub>4</sub>(0.1M)のアセトニトリル溶液150mlを20~30分間Arガスでバブリングした。この溶液を3cm×5cmの白金電極を用いて定電位電解装置により約1.3V/cmの電圧をかけてAr雰

おき ゆういち、こんどう けんじろう、すずき たけのり、のぐち まさはる、  
みうら たいち

雰囲気中で約2時間電解した。陰極上に電解重合したポリピロールフィルムをアセトニトリルで洗浄した後、1昼夜減圧乾燥させて試料とした。

②塩酸をドープしたポリアニリン：アニリンの1M塩酸溶液に過硫酸アンモニウム溶液を攪拌滴下することによってアニリンを化学重合させた。沈澱を1M塩酸で充分洗浄した後、数日間減圧乾燥を行った。これをメノウ乳鉢で粉碎し、錠剤成形器でペレットとした。

2. 測定 調製した試料の電気抵抗を、抵抗に応じて4端子法または2端子法によって測定した。測定には横河電機製のダブルブリッジ(Type2752)、またはヒューレット・パッカード社のLF・インピーダンスアナライザ(4192A)を用いた。測定後各試料はアルミ箔などに包むか、パイレックス管にArや真空雰囲気中で溶封して、照射に供した。

3. 照射 試料は日本原研東海研究所C060照射施設において室温で照射した。照射線量は $10^4 \sim 10^8$ Rである。照射後、同様の方法で電気抵抗を測定した。

### 【結果】

電解重合によって調製した過塩素酸イオンがドープされているポリピロールフィルムを照射した場合は、 $10^8$ Rに至るまで電導度にはほとんど変化が現れないことがわかった。この結果は雰囲気をかえてもあまり影響を受けないようである。なおトリスタン主リング偏向電磁石のアルミダクト周辺に試みにポリピロールフィルムを置いてみたところ、約3桁電導度の変化が認められたものがあった。ここでは $\sim 10^9$ R程度の線量照射があったと考えられる。測定点が少ないこともあり、今後このような高線量域における線量依存性について定量的に検討する必要がある。

これに対して、ポリアニリンでは、試験的に調製した過塩素酸イオンをドープしたペレットに低線量から劇的な電導度の変化が現れたものがあった。このような変化は脱ドープした試料には観察されなかったものであり、照射によって過塩素酸イオンが活性なドーパントに変化したことが考えられる。現在さらに照射実験を試みており、種々の試料について結果を報告する予定である。

### 【文献】

- 1) C. Yamaguchi, Nucl. Instr. Methods, 154, 465 (1978).
- 2) T. Matsuyama et al., Annual Rep. of the Research Reactor Institute, Kyoto Univ. Vol. 16, p. 54.
- 3) 吉野 et al., 高分子論文集, 41, 177 (1984).

### RADIATION EFFECTS ON ORGANIC CONDUCTING COMPOUNDS (I)

National Laboratory for High Energy Physics,

Yuichi Oki, Kenjiro Kondo, Takenori Suzuki, Masaharu Noguchi, Taichi Miura

(原研・東海) ○中島幹雄、 荒殿保幸

1. 緒言 物質が吸着状態にある場合には、それが単独で放射線照射を受ける場合に比べて高い分解生成物収率が得られることがあり、吸着剤から吸着質へのエネルギー移動による分解の増感効果によって説明されている。このような吸着系では吸着剤自身の放射線照射効果の複雑さに加えて、試料の前処理や反応条件によって吸着剤の性質が変化したり、吸着質との相互作用の仕方や強さが複雑に変化する場合があり、放射線照射により吸着剤内部に生じた現象と分解生成物との間の相関を明らかに出来るほどの系統的な研究は行なわれていない。演者らはシリカゲル (SG) 及びゼオライト (モレキュラーシーブ (MS) 5A) に吸着されたトリチウム水の放射線分解を $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線とトリチウムの自己放射線によって調べ、①水素生成が吸着剤から吸着水へのエネルギー移動により促進されること、②このエネルギー移動による水素生成量は、SGでは表面水酸基濃度と吸着層の数の関数であり、MS 5Aでは吸着率 ( $p$ : 吸着水重量/吸着剤重量) と共に変化すること、③MS 5Aでは $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線照射と比べ自己放射線分解の方が約2倍水素生成のG値が大きいこと、などを報告した<sup>1)</sup>。本報告では種々のゼオライトを用いて $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線照射による吸着水の分解を調べ、水素生成を支配する因子の探索を行なった。

2. 実験 用いたゼオライトはいずれも市販品で、Y型及びモルデナイトは日化精工製、A型及びX型はガスクロ工業製をそのまま使用した。ゼオライト約15mlをブレイカブルシール付きのパイレックスガラス製アンプルに入れ、350℃で24時間以上真空排気した後、脱気した蒸留水からの蒸気に曝して室温で水の吸着を行なった。吸着量は吸着時間によって調節し、封入後の重量測定によって求めた。 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線で25~6200 C/kg ( $9.5 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^7$  R)の照射を行ない、生成ガスをテプラーポンプで捕集し定量した。測定はアルゴンガスをキャリアとしてTCD検出器を用いたガスクロマトグラフ法で行なった。

3. 結果 用いたすべてのゼオライトについて、吸着水の分解による水素の生成は水の単独照射の場合よりも大きく、吸着剤からのエネルギー移動による促進効果が認められた。吸着剤及び吸着水の全系に吸収されたエネルギーに基づく水素生成の見掛けのG値 ( $G(\text{H}_2)$ )は、吸着率 ( $p$ ) の増加と共に大きくなるが、その  $p$  依存性の形はゼオライトの種類によって異なった。いずれの場合も  $p=0$  で水素生成は全く見られなかった。Y型 (NaY、HY) 及びモルデナイトの場合の  $G(\text{H}_2)$  と  $p$  の関係を図.1に示す。モルデナ  
なかしまみきお、あらとのやすゆき

イトでは490C/kg( $1.9 \times 10^6$  R)以下において低吸着率で  $G(H_2)=0$  となった。水素吸着実験及び熱重量分析の結果より、これはモルデナイトへの生成水素の吸着が起きているのではなく、水素の生成反応に違いがあるものと推察される。また、Si/Al 比の大きいモルデナイトはSi/Al 比の小さいものより  $G(H_2)$  が高くなった。このSi/Al 比の効果については、同じ構造でSi/Al 比の異なるNaYと13X (NaX) においても  $G(H_2)$  のp依存性に顕著な違いが見られた。NaYよりSi/Al 比の小さい13Xでは  $G(H_2)$  がNaYより小さく、pの増加とともに単純に増加しp=0.3付近で  $G(H_2)=0.3$  となった。Si/Al 比はゼオライトの固体酸性、塩基性と関係しており、その強度と水素生成反応との間の相関が予想される。

本実験条件下で最も高い  $G(H_2)$  はHYで得られた。25C/kg ( $9.5 \times 10^4$  R)の照射において  $G(H_2)$  はNaYの約4倍で、高い  $G(H_2)$  を示したシリカゲル<sup>1)</sup>と比べても大きな値を示した。他のゼオライトと比較した場合、HYの特徴は金属カチオンを含まずブレンステッド酸としての表面水酸基の量が極めて高いことである。シリカゲルにおいてエネルギー移動による水素生成量と表面水酸基濃度との間に強い相関があったことを考慮すると、この場合にも表面水酸基は水素生成反応に重要な役割を果たしていると思われるが、反応機構の解明にはさらに詳細な検討が必要である。

1) M. Nakashima and E. Tachikawa, *Radiochim. Acta*, **33**, 217(1983); *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 527(1986); *J. Nucl. Sci. Technol.*, **24**, 41(1987).

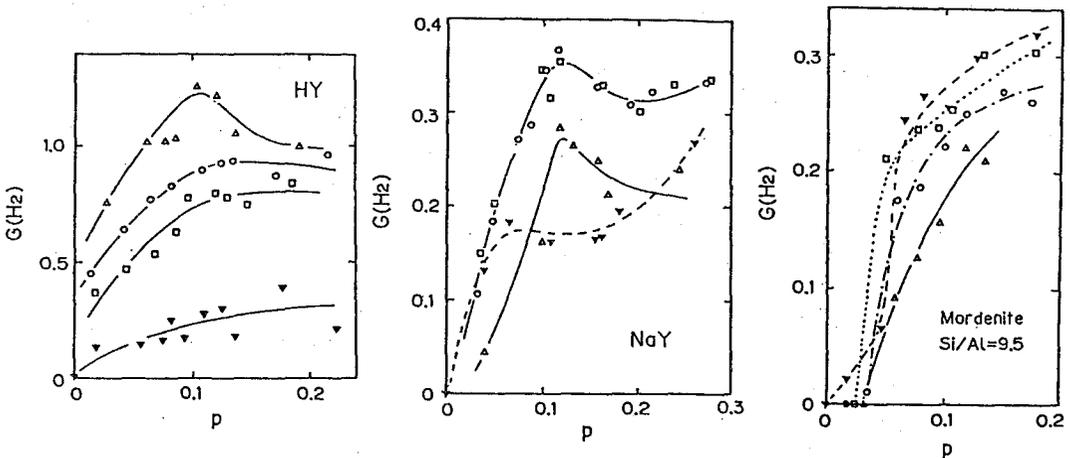


図.1 水素生成G値の吸着率依存性。

照射線量 (C/kg) :  $\Delta$  25、 $\circ$  130、 $\square$  490、 $\blacktriangledown$  5700。

RADIOLYSIS OF WATER ADSORBED ON ZEOLITES.

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,  
Mikio NAKASHIMA and Yasuyuki ARATONO.

## 2C01 古代鉄の中性子放射化分析

(武工大 原研、\*歴博) ○前田 一幸、平井 昭司、\*田口 勇

### 緒言

日本各地の古代遺跡から出土した古代鉄の化学分析は種々の方法で行われてきた。しかし、そのほとんどが主要元素の組成分析に関するもので、微量元素については非常に少ない。

今回、微量分析法のひとつである機器中性子放射化分析法 (INAA) を用いて、古代鉄試料中の主要元素および微量元素の定量方法を検討したので報告する。本法では約30元素が定量できたが、このうちMg, Mn, Cr, Na, Alについては熱外中性子による妨害反応の寄与を考慮して定量を行った。

### 実 験

分析した古代鉄試料は鉄塊 (11検体)、鉄滓 (6検体) である。試料は20~50mgを秤量し、ポリエチレン袋に二重封入し分析試料とした。分析元素の定量は分析試料と比較標準試料とによる比較法で行った。

照射は目的とする生成核種の半減期により武蔵工大炉の気送管 (熱中性子束密度:  $1.2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) で30秒間および照射溝 (熱中性子束密度:  $8.0 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) で5時間の2種類の条件で行った。照射試料の $\gamma$ 線測定は、気送管照射の試料では1~10分間冷却後5分間測定と40~60分間冷却後10分間測定の2種類、照射溝照射の試料では2日間冷却後1000~3000秒間測定と7日間冷却後1500~3000秒間測定の2種類行った。

### 妨害反応の補正

定量を目的とする $\gamma$ 線が、注目する核種以外の他の元素に由来する核反応から生成する場合、定量には妨害反応となり、その割合を補正しなければならない。

Mgの定量に用いる $^{27}\text{Mg}$ に対するAlの妨害反応は目的とする $^{26}\text{Mg}(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$ で生成する $^{27}\text{Mg}$ に対して熱外中性子による $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ 反応により生成する $^{27}\text{Mg}$ が影響を及ぼす。このため、既知量の高純度Al標準試料をMgと同一条件で照射し、 $^{27}\text{Al}$ から $^{27}\text{Mg}$ の生成する割合を測定して補正した。また、試料が古代鉄なのでMnの定量に用いる $^{56}\text{Mn}$ 、Crの定量に用いる $^{51}\text{Cr}$ に対するFeの妨害反応がある。このためAlと同様に高純度Feの標準試料をMn、Crと同一条件で照射し、 $^{56}\text{Fe}(n, \alpha)^{56}\text{Mn}$ 反応により $^{56}\text{Fe}$ から $^{56}\text{Mn}$ が生成する割合、 $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ 反応により $^{54}\text{Fe}$ から $^{51}\text{Cr}$ が生成する割合を測定して補正した。Naでは $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ 反応により $^{27}\text{Al}$ から $^{24}\text{Na}$ が生成する割合と $^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$ 反応により $^{24}\text{Mg}$ から $^{24}\text{Na}$ が生成する割合を、Alについては $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$ 反応により $^{31}\text{P}$ から $^{28}\text{Al}$ が生成する割合と $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ 反応により $^{28}\text{Si}$ から $^{28}\text{Al}$ が生成する割合を測定して補正した。

### 結果・考察

図1に鉄塊、図2に鉄滓定量結果の濃度分布を示す。各元素の下に全試料のうちそれぞれ分析

まえだ かずゆき、ひらい しょうじ、たぐち いさむ

可能であった試料数を示す。鉄塊は Fe が 60~100% を占め、Al を除いてほとんどが微量元素であった。鉄滓は Fe が 20~60% を占め Ca, Ti, Al, Mg, Na, K, Mn, V 等の主要元素の他に多くの微量元素の定量が行えた。分析可能であった試料数が、全試料数の 60% を越えていた元素のうち、濃度分布のばらつき大きい元素は鉄塊では Al, Mn, As, Co, Sb, W、鉄滓では Na, Ti, W であり、逆に濃度分布がほぼ一定な元素は鉄塊では Na, Cr, Ga, Br、鉄滓では Ga, Lu であった。また鉄塊と鉄滓で各元素の移行状況を調べたところ鉄塊に移行しやすい元素は Cl, Cu, As, Sb, Fe、鉄滓に移行しやすい元素は Ca, Ti, V, K, Mn, Sc であった。

妨害反応の割合は各々の標準試料より求めた結果、Al では Al 1g から 0.46g 相当の Mg が生成された。Al 濃度が 5800~3ppm であるので Mg に対する Al の妨害反応の割合は 14~80% となった。Mn に対する Fe の妨害反応は Fe 1g から Mn 33 $\mu$ g 相当が生成され、Fe の濃度が 20~100% ゆえ

Mn に対する Fe の妨害反応の割合は 0.3~57% であった。また Cr に対する Fe の妨害反応は Fe 1g から Cr 9.8 $\mu$ g 相当が生成され、Cr に対する Fe の妨害反応の割合は 0.3~22% であった。Na の妨害反応の割合は 2% 以下、Al の妨害反応の割合は 5% 以下であった。また補正を加えた元素のうち、Mg を除いて Na, Al, Cr, Mn の定量値は一部他の化学分析で得られた値と比較するとほぼ一致していた。

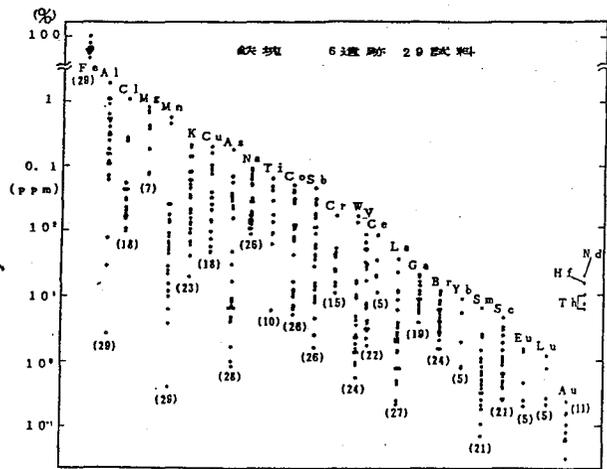


図1 鉄塊定量結果の濃度分布

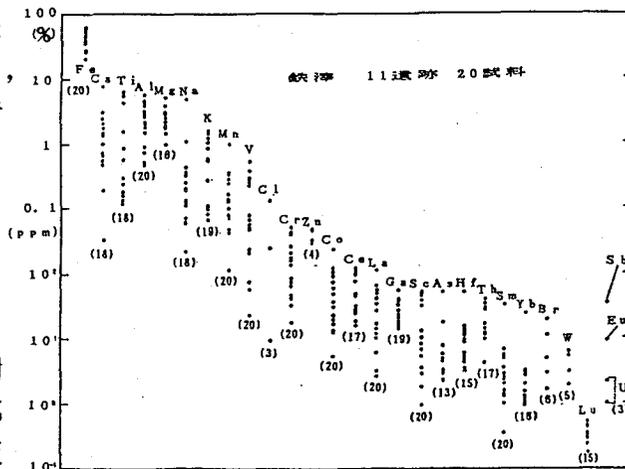


図2 鉄滓定量結果の濃度分布

DETERMINATION OF ANCIENT IRON BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,  
Kazuyuki MAEDA, Shoji HIRAI, National Museum of Japanese History,  
Isamu TAGUCHI

## ○三辻利一(奈教大), 中野幸廣(京大原子炉)

1) はじめに これまで朝鮮半島の窯跡出土陶質土器の分析データが報告されてこ  
とはない。最近、新羅・百濟の窯跡出土陶質土器が多数入手されたので、蛍光X線分析お  
よび放射化分析により求めた化学特性とそれらの相互識別の可能性について検討した結果  
を報告する。

2) 分析法 土器試料は天理市教委の泉 武代を通して韓国各地の博物館、および  
大学考古学研究室より提供された。試料は粉末にしたのち、蛍光X線分析によりK, Ca,  
Fe, Rb, Srと、また、放射化分析によりNa, Sc, Laその他の希土類元素が分析された。放  
射化分析は京大原子炉実験所で行った。

3) 分析結果 図1は今回分析対象となった窯跡の分布図を示す。新羅内の窯とし  
ては慶州の望星里窯跡群、上辛里窯、高靈の内谷里窯、松林里の福溪堤窯、大邱の新塘洞  
窯であり、百濟側の窯跡としては高敞の雲谷里窯、龍溪里窯、および鎮州の三龍里窯であ  
る。蛍光X線分析の結果、各窯の平均値および標準偏差を下表に示す。

	K	Ca	Rb	Sr
望星里窯(新羅)	0.574 ± 0.074	0.203 ± 0.071	0.636 ± 0.060	0.414 ± 0.090
上辛里窯(〃)	0.537 ± 0.056	0.283 ± 0.075	0.660 ± 0.078	0.514 ± 0.087
内谷里窯(〃)	0.618 ± 0.059	0.238 ± 0.059	0.716 ± 0.068	0.439 ± 0.095
福溪堤窯(〃)	0.545 ± 0.055	0.464 ± 0.099	0.667 ± 0.079	0.764 ± 0.116
新塘洞窯(〃)	0.450 ± 0.071	0.186 ± 0.052	0.610 ± 0.066	0.378 ± 0.085
三龍里窯(百濟)	0.546 ± 0.032	0.237 ± 0.037	0.704 ± 0.086	0.483 ± 0.049
雲谷里窯(〃)	0.592 ± 0.078	0.254 ± 0.047	0.753 ± 0.083	0.493 ± 0.084
龍溪里窯(〃)	0.579 ± 0.065	0.223 ± 0.048	0.681 ± 0.052	0.526 ± 0.081
大坂陶器(日本)	0.466 ± 0.068	0.118 ± 0.054	0.515 ± 0.117	0.275 ± 0.085

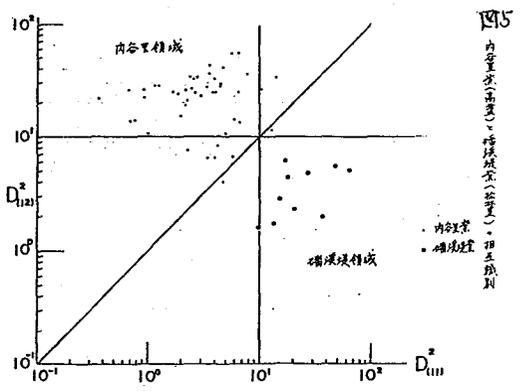
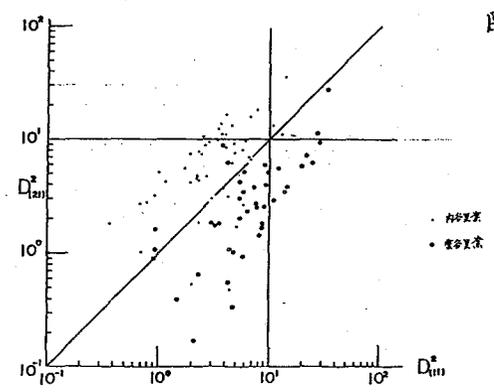
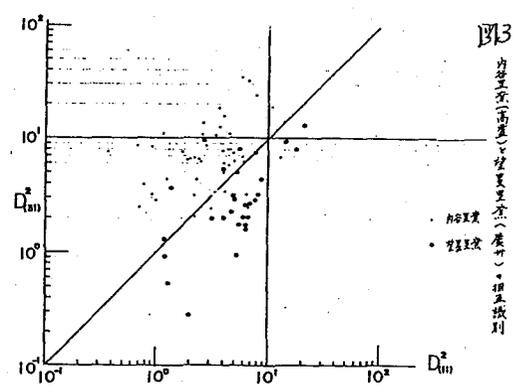
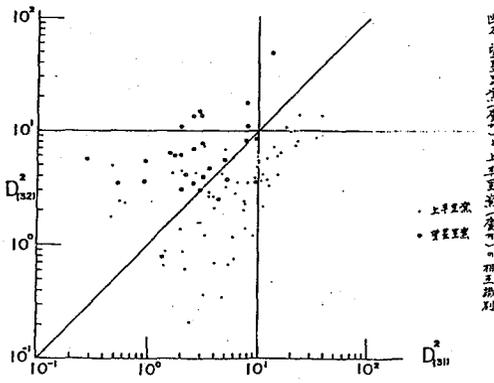
(分析値はJG-1による標準化値を示す)

次に、この結果から、K, Ca, Rb, Srの4因子を使って各母集団からのマハラノビスの汎  
距離を計算し、相互識別の可能性をD-1分布図上で検討した。図2は同じ慶州地域に  
ある望星里窯と上辛里窯の相互識別を示す。D<sub>(31)</sub><sup>2</sup>, D<sub>(32)</sub><sup>2</sup>はそれぞれ望星里窯、上辛里  
窯の重心からのマハラノビスの汎距離の二乗である。中央に引かれた傾線は両母集団の境  
界線である。日本国内の多数の窯跡出土須臾器分析データより、自群への帰属条件は概  
約にD<sub>(自)</sub><sup>2</sup> < 10, D<sub>(他)</sub><sup>2</sup> > 10であることがわかってゐる。図2より両群の大半のものは  
D<sub>(31)</sub><sup>2</sup> < 10, D<sub>(32)</sub><sup>2</sup> < 10の両母集団の相互識別ができない不明領域に分布してゐる  
ことがわかる。つまり、母群の長石類由来すると考えられるK, Ca, Rb, Srでは望星里  
窯、上辛里窯の陶質土器の相互識別はできないことを示してゐる。同様に、図3は同

みつじとしかず、なかのゆきひろ

新羅内の内谷里窯と望星里窯，図4は新羅の内谷里窯と百濟の婁谷里窯の相互識別を示す。いずれも相互識別は難しを示す。図5は新羅内の内谷里窯と礪波里窯の相互識別を示す。内谷里窯の大半のものは  $D_{121}^2 < 10$ ， $D_{122}^2 > 10$  の内谷里領域  $K$ ，また，礪波里窯の大半のものは  $D_{121}^2 > 10$ ， $D_{122}^2 < 10$  の礪波里領域  $K$  分布し，両者の相互識別は十分可能であることと示す。有効因子は  $G_1$ ， $SF$  であることが表によりわかる。

このようにして朝鮮半島内の多くの陶質土器は類似した化学特性をもっており，相互識別は難しとわかった。これは朝鮮半島の基盤を構成する花崗岩類の化学特性は日本列島のものに比べて単純であることと基因すると考えている。しかし，大阪府産の須恵器とは十分相互識別ができるので，5～6世紀代の日本の古墳から出土する硬質土器の内から朝鮮半島産の陶質土器を本法で十分検出できる。なお，放射化学種による  $Na$ ， $Sc$ ， $La$  などの分析データは目下整理中であり，併せて報告する。



The Chemical Features of Hard Wares Produced in Korean Peninsula  
 Toshikazu MITSUJI (Nara University of Education), Yukihiro NAKANO (Reactor Institute of Kyoto University)

( 慶大・文、 東大・理\*、 東文研\*\* )

○富沢 威、\* 富永 健、\*\*馬淵久夫

### 1、はじめに

古代ガラスの元素存在度は、技法の解明や産地の推定をする際の手掛りの一つであり、考古学上重要である文化の伝播や交易などについての知見を与える。放射化分析は、核的性質に感度が依存するため他の分光化学的手法や化学的手法では分析が困難である元素についても容易に定量が可能であること、さらに高感度分析であり少量の試料で非破壊法で多元素同時定量が可能であることから、分析に供しうる試料の量に制限が加えられる場合が多い文化財試料の分析には適した手法である。この点に着目し、わが国の弥生時代や古墳時代および江戸時代の遺跡で出土したガラス玉の分析を行った。本報では、中性子放射化分析により非破壊的にこれら試料中の元素の含有量を求めて、技法の解明や産地の推定を行うことを目的とする。

ガラス製造の技術や歴史を知る上では、ガラスの化学組成や着色剤に関する情報は重要な知見であるが、ガラスの化学分析が行われた例は極めて少なく、多くは知られていない。

### 2、実験

ガラス試料は粉末試料を各20mg精秤してポリエチレン袋に封入して照射に供した。中性子の照射は、武蔵工業大学原子力研究所の照射孔を用いた。武蔵工業大学原子力研究所のTRIGA-Ⅱ型原子炉では、気送管(熱中性子束  $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ )と照射溝(熱中性子束  $7 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ )を用いた。短寿命核種は、ガラス試料を気送管で1分間照射し、7分冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を用いて5分間 $\gamma$ 線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、試料を照射溝で15時間照射し、7日間冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器で5000秒間 $\gamma$ 線スペクトルの測定を行い、1ヶ月冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器で60000秒間 $\gamma$ 線スペクトルの測定を行った。

短寿命核種、長寿命核種の定量には、NBSのガラス標準試料や、USGSのG-2および工技術院地質調査所で調製した岩石標準試料のJB-1やJG-1を標準に用いた。

### 3、結果と考察

ガラス玉について中性子放射化分析により、化学組成や着色剤に関するいくつかの有用な結果を得ることができた。以下に、一例として、古墳時代のガラスの分析について述

とみざわたけし、とみながたけし、まぶちひさお

べる。

年代がおおよそ5～6世紀と推定されている群馬県邑楽郡大泉町の古海原前古墳で、総計200点余りのガラス玉が出土した。200点余りのすべてのガラス玉の蛍光X線分析と22点のガラス玉の放射化分析を行った。蛍光X線分析では、ガラス組成の種類を識別するのに有効であるPbを簡便に測定することができる。古海原前古墳の遺構は、第一主体部と第二主体部に区別されているが、放射化分析には、第二主体部で出土したNo1,2,3のガラス玉と、正確な出土位置が不明であるガラス玉の破片19点を用いた。

一般にガラスの種類は、主成分元素に基づいて分類される。ガラスを構成する元素は、Si、Al、Na、K、Mg、Fe、Ca、Mn、Ti、Pbの10元素である。ガラスは、酸化鉛とケイ酸を主成分とする鉛ガラスと、ケイ酸とアルカリ成分を主成分とするアルカリ石灰ガラスの組成の二種類に大別されている。さらにアルカリ石灰ガラスは、ナトリウムを主なアルカリ成分とするソーダ石灰系ガラスと、カリウムを主なアルカリ成分とするカリ石灰系ガラスの二つの種類に分けられている[1～2]。

分析結果では、ガラス試料に二つの特徴が見られた。その一つはガラスの組成についての知見である。古海原前古墳で出土した紺色のガラス玉は、Naを18%前後含む基本的にはSiとCa、Naを主成分とするアルカリ石灰ガラス(ソーダ石灰系ガラス)であるが、アルカリ石灰ガラスには一般には含有しないPbを含有するという特徴がある。ガラス試料は、Pbの含有量の差異に基づいて、およそ3つのグループに分類することができる。さらには、Baに関する知見である。Baに富む紺色をしたガラス玉が出土した。Baを主成分として含有する例としては、古代中国の戦国時代や漢代の鉛ガラスが良く知られているが、わが国での出土例はきわめて少ない。Baに富むガラスは、従来は弥生時代の遺跡で出土した緑色の鉛ガラスの3例ほどに限られていた。今回のガラス試料は、古墳時代のアルカリ石灰ガラスであるが、Baに富む特徴がある。Baの由来に関しては、不純物であるとする説もあるが、Baを融剤に用いることでより低い温度で熔融できることから、融剤としての可能性が考えられる。紺色のガラスは、CoやFe、Cuに富んでいる。Coの含有量は、およそ500ppmから1400ppmであるが、試料間で、濃度差が認められる。

#### 参考文献

1. 富沢 威、葉袋佳孝、富永 健、馬淵久夫 1987 「真砂遺跡出土の江戸時代に製造されたガラス容器の化学組成」 『真砂遺跡-文京区真砂遺跡発掘報告書』 真砂遺跡調査会。
2. 富沢 威 1986 「古代ガラスの化学-古代オリエントから日本まで」 『続考古学のための化学10章』 馬淵久夫、富永 健編、東京大学出版会。

#### NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF JAPANESE ANCIENT GLASSES.

Faculty of Literature, Keio University, Takeshi TOMIZAWA, Faculty of Science, University of Tokyo, Takeshi TOHINAGA, Tokyo National Institute of Cultural Properties, Hisao MABUCHI

(甲南大・理, 阪府放射研\*) の辻 治雄, 日下 謙, 王利祐三,  
\* 蒲畑 朝

1. 貯水池の水質とその起源を明らかにするため, 水試料に機能的放射化分析法を適用し, 継続的に研究して来た。<sup>1)</sup> 神戸市牛川貯水池の水質の深度分布の状況については, 第30回本討論会を報告した。<sup>2)</sup> それ以後, この貯水池に, 深層部に生ずる還元・腐敗を防止する目的で, 空気ばう気装置が設置されたので, この状況の変化に伴う水質の変化を観察するため, 深度別水試料および堆積物コア試料を分析した。この結果より蓄存成分の存在状態などについて報告する。

2. 試料は, 昭和62年7月2日牛川貯水池最深部(深さ: 31m)で採取した。水試料は, 6リットル採水器で, 表層から底層に至る間を適当な間隔で10試料を採取した。堆積物は, ナウマン採泥器で, 直径16mm×長さ10~15cmのコア試料を採取した。試料水は何等処理すること無く, 200mlを採取し凍結乾燥し, 堆積物は柱状のまま凍結したもので, 長さ1cm毎に切り取り, 凍結乾燥して分析試料とした。分析試料は, 数mg量を秤取りして, ポリエチレン袋に詰め照射試料とした。

放射化分析法には, お互に確立された方法を採用し<sup>1,2)</sup>, 1分照射し直ちに測定する短時間法と5時間照射し適当な期間放置後断続的に2回測定する中・長時間法を用いた。これら実験は武蔵工大共同利用により実施した。この方法で分析できた化学成分は38種であり, 同一試料について化学分析を行なうので, 分析した成分数は40種を超える。

3. 表層(0m)から深層(30m)迄の間で採取した9種の試料水および15cm長の堆積物コア試料より得られた15切片の分析結果より, 化学成分の濃度範囲, 平均値, 標準偏差, 変動係数および表層と深層(堆積物では水との界面と底層)の濃度比を一括してTable 1および2に示した。なお, 堆積物の分析結果は乾燥物に対する濃度であり, 含水率は50%程度であった。水中の蓄存成分の垂直分布の状況は, 表層から中層にかけては前回と大差ない, しかし温度躍層のある深度20m以深では, 前回深層の増加と共に着しく濃度を増したFeが, 今回の場合は一定の値を示し, Feと共に増加すると考えられるSe, V, Sbなど一群の元素も濃度を増加している。これは, 深層部の空気ばう主効果によるものであり, Feに其次除外されるものは用済みしないような酸化状態が保たれている。一方Mnは深度と共に濃度を増加し, これにAsが同じ挙動をする。空気ばう主がMn(IV)の還元抑制には致っていない事になる。

Table 1の30m/0m比が1以下のものは, 主に土壌起源の蓄存成分であり, 一部Feは表層水中から除外されるものを含む。以上のものは, Fe・Mnと共に濃縮されるもの, あるいは生物性堆積物として水中に供給されるものである。Table 2については, S/B比が1以下のものは主に土壌起源であり, 1以上のものはFe・Mn次級, 生物性堆積物などを起源とするものと考えられる。しかし蓄存成分のそれぞれがどの部分に属するかを明確にするには, 得られた結果を詳細に統計的処理するほどこおさなければならない。

○つじはるお, <エカヤがる, 仁子リゆうぞう, せせはたあまろ

Table 1 Analytical results of Sengari reservoir water sampled by vertical position (unit:ppb)

Element	Range	Mean value	S.D. *1	C.V. *2	30m/0m ratio
Na (x10 <sup>3</sup> )	6.9-1.4	6.9	1.4	20.3	1.19
Al (x10 <sup>3</sup> )	0.20-1.7	0.69	0.54	78.3	0.12
Cl (x10 <sup>3</sup> )	4.9-11	7.9	1.9	24.1	1.80
K (x10 <sup>3</sup> )	0.9-3.0	1.9	0.60	31.6	0.45
Ca (x10 <sup>3</sup> )	5.6-13	9.7	2.5	25.8	1.64
Sc	0.029-0.28	0.10	0.09	90.0	0.10
Ti	50-100	78	18	23.1	1.43
V	0.3-1.0	0.6	0.3	50.0	0.50
Cr	0.2-1.5	0.66	0.34	51.5	0.33
Mn (x10 <sup>3</sup> )	0.08-1.20	0.61	0.43	70.5	13.8
Fe (x10 <sup>3</sup> )	0.29-1.60	0.83	0.38	45.8	1.34
Co	0.16-0.70	0.38	0.19	50.0	2.56
Ni	0.50-0.90	0.63	0.13	20.6	0.55
Cu	20-60	29	13	44.8	1.50
Zn	3.2-12	7.0	2.9	41.4	0.77
As	0.86-7.8	3.3	2.2	66.7	3.00
Se	0.06-0.10	0.08	0.01	12.5	1.00
Br	22-41	31	7.1	22.9	1.66
Rb	2.1-4.4	3.0	0.92	30.7	0.52
Sr	42-91	69	18	26.1	2.02
Mo	0.2-0.4	0.3	0.07	23.3	1.00
Sb	0.09-0.15	0.12	0.02	16.7	0.73
I	4-10	7	2.4	34.3	2.50
Cs	0.05-0.32	0.12	0.09	75.0	0.15
Ba	28-35	33	2.2	6.7	1.03
La	0.2-1.3	0.54	0.35	64.8	0.23
Ce	0.36-3.0	1.1	0.92	83.6	0.12
Nd	1-2	1.2	0.4	33.3	0.50
Sm	0.023-0.17	0.064	0.051	34.0	0.13
Eu	0.004-0.039	0.015	0.011	73.3	0.12
Yb	0.02-0.10	0.04	0.03	75.0	0.20
Lu	0.006-0.01	0.008	0.001	12.5	0.80
Hf	0.02-0.10	0.05	0.03	60.0	0.30
Ta	0.007-0.03	0.016	0.010	62.5	0.23
W	0.2-0.4	0.38	0.06	15.8	1.33
Hg	0.03-0.12	0.092	0.032	35.9	3.00
Th	0.031-0.49	0.16	0.16	100	0.06
U	0.06-0.09	0.07	0.01	14.3	0.67

\*1: standard deviation, \*2: coefficient of variation

Table 2 Analytical results of core samples from Sengari reservoir sediment(unit:ppm, for dried sample)

Element	Range	Mean value	S.D. *1	C.V. *2	S/B *3 ratio
Na (x10 <sup>3</sup> )	3.3-5.4	4.3	0.45	17.4	0.78
Al (x10 <sup>3</sup> )	92-120	120	7.3	7.2	0.98
Cl (x10 <sup>3</sup> )	200-400	220	56	25.5	1.00
K (x10 <sup>3</sup> )	25-36	32	3.3	10.3	0.94
Ca (x10 <sup>3</sup> )	1-3	2.3	0.59	25.7	0.66
Sc	12- 15	13	1.1	8.5	1.00
Ti	1-4	2.8	0.80	28.6	1.21
V	49-71	58	7.3	12.6	1.20
Cr	26-40	35	3.7	10.6	0.97
Mn (x10 <sup>3</sup> )	0.56-1.2	0.83	0.19	22.9	1.44
Fe (x10 <sup>3</sup> )	36-51	42	3.9	9.3	1.27
Co	7.5-15	11	2.0	18.2	1.12
Ni	10-24	16	4.5	28.1	1.00
Cu (x10 <sup>3</sup> )	0.4-0.5	0.5	0.05	10.2	1.25
Zn (x10 <sup>3</sup> )	0.17-0.22	0.19	0.02	7.9	1.10
As	24-79	37	14	37.8	3.04
Se	1.6-2.8	2.2	0.33	1.5	1.15
Br	4.7-15	9.5	2.5	26.3	1.82
Rb	110-170	140	13	9.3	0.93
Sr	30-130	66	28	42.4	0.69
Mo	0.1-6	2.0	1.6	80.0	1.50
Sn	20-68	46	17	3717	1.67
Sb	1.1-2.0	1.7	0.27	15.9	1.18
Cs	12-18	14	1.4	10.0	0.98
Ba	640-980	770	79	10.3	0.97
La	37-48	42	2.9	6.9	1.22
Ce	130-170	140	11	7.9	1.00
Nd	36-53	44	5.4	12.3	1.08
Sm	4.7-6.9	5.7	0.55	9.6	1.30
Eu	1.2-18	1.4	0.23	16.4	1.25
Yb	2.9-3.8	3.2	0.26	8.1	1.07
Lu	0.49-0.60	0.53	0.03	6.0	1.00
Hf	4.6-6.9	5.3	0.60	11.3	0.78
Ta	1.5-2.6	2.0	0.29	14.5	0.77
W	2.0-3.5	2.8	0.48	17.1	0.90
Th	18-25	20	1.6	8.0	1.00
U	2.5-3.5	3.1	0.29	9.4	1.00

\*1: standard deviation, \*2: coefficient of variation, \*3: surface/bottom concentration ratio

\* (武蔵工大・原研, 共立薬大, 都立大理) ○桂木夏子, 吉川英樹,  
\*\* 末木啓介, 堀内公子, 遠藤和豊, 中原弘道

【はじめに】 火山ガスはガス体と周辺の岩石との接触等による二次的な成分を含むが、その主体は地下深部で生成されたマグマの揮発性成分であると考えられる。したがって火山ガスの成分分析は火山活動のメカニズム、地球内部の構造、状態を知るための手がかりを与える。これまで主成分（水、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sなど）については古くから研究されていて、また分析結果も数多く報告されているが微量成分についての報告例はまだ数少ない。そこで本研究では火山ガスを凝縮水として採取し、機器中性子放射化分析、イオンクロマトグラフィーによる定量を試みた。またその結果を他の火山における文献値と比較した。

【試料】 試料採取は北海道有珠岳噴気孔（噴気602℃）霧島白鳥硫黄山（噴気177℃）で行った。霧島火山では185ml、有珠火山では76.2mlのガス凝縮水試料が得られた。

【分析方法】 凝縮水は濃縮し、ろ紙上に吸着させポリエチレン袋に二重封入したものを分析試料とした。これらの試料は日本原子力研究所JRR-4原子炉または立教大学原子炉にて照射し、Ge(Li)検出器によるγ線スペクトロメトリーにて多元素同時定量した。またF、Cl、Brの定量にはイオンクロマトグラフィーを用いた。

【結果】 表1に霧島火山、有珠火山それぞれのガス凝縮水の分析値を示す。このように霧島火山については13元素、有珠火山については28元素が定量できた。

表1. 火山ガス凝縮水の分析結果

元素	有珠	霧島	元素	有珠	霧島
H	8.9 × 10 <sup>4</sup>	1.2 × 10 <sup>3</sup>	As	(1.05±0.02)×10 <sup>2</sup>	21.4±0.6
Na	(1.4±0.1)×10 <sup>3</sup>	(2.8±0.1)×10 <sup>2</sup>	Se	3.3 ± 0.2	
Al	(4.1±0.2)×10 <sup>2</sup>	(2.08±0.06)×10 <sup>3</sup>	Br	(1.20±0.02)×10 <sup>3</sup>	1.3 × 10 <sup>2</sup>
Cl	(9.40±0.04)×10 <sup>5</sup>	1.6 × 10 <sup>6</sup>	Mo	89. ± 18.	
K	(6.1±0.6)×10 <sup>2</sup>	(17±4)×10 <sup>2</sup>	Ag	0.54±0.06	
Ca	(1.1±0.1)×10 <sup>3</sup>		In	1.2±0.1	
Sc	0.42±0.04		Sb	19. ± 1.	5.2±0.3
V	3.3 ± 0.3	0.22±0.03	I	6.4±1.2	4.0±0.6
Cr	11. ± 1.		Cs	0.23±0.07	
Mn	22. ± 1.	0.84±0.09	La	0.35±0.05	(2.8±0.3)×10 <sup>-2</sup>
Fe	(3.9±0.3)×10 <sup>2</sup>		W	0.81±0.05	
Co	1.0 ± 0.1		Au	(5.1±0.9)×10 <sup>-4</sup>	
Cu	27 ± 0.5		Hg	(1.30±0.04)×10 <sup>2</sup>	38. ± 2.
Zn	(1.1±0.1)×10 <sup>2</sup>		Th	0.26±0.2	

定量値は凝縮水1 lに対する元素量(μg/l)

★はイオンクロマトグラフィーより得られた定量値 ★以外は機器中性子放射化分析より得られた定量値

かつらぎなつこ, よしかわひでき, すえきけいすけ, ほりうちきみこ,  
えんどうかずとよ, なかはらひろみち

次にこの定量結果を用いて他のグループによるMelapi火山ガスの定量値との比較を行った。濃縮係数 (E. F. ) を (1)

$$E. F. = \frac{\text{(凝縮水中の元素量)}}{\text{(地殻元素存在比)}} \bigg/ \frac{\text{(凝縮水中のVの量)}}{\text{(地殻中のVの量)}} \dots\dots (1)$$

のように定め、各定量値による濃縮係数をプロットしたのが図1である。このように各定量値の濃縮係数は噴気孔、分析法がそれぞれ異なっているにもかかわらず似たような傾向を示すことがわかった。

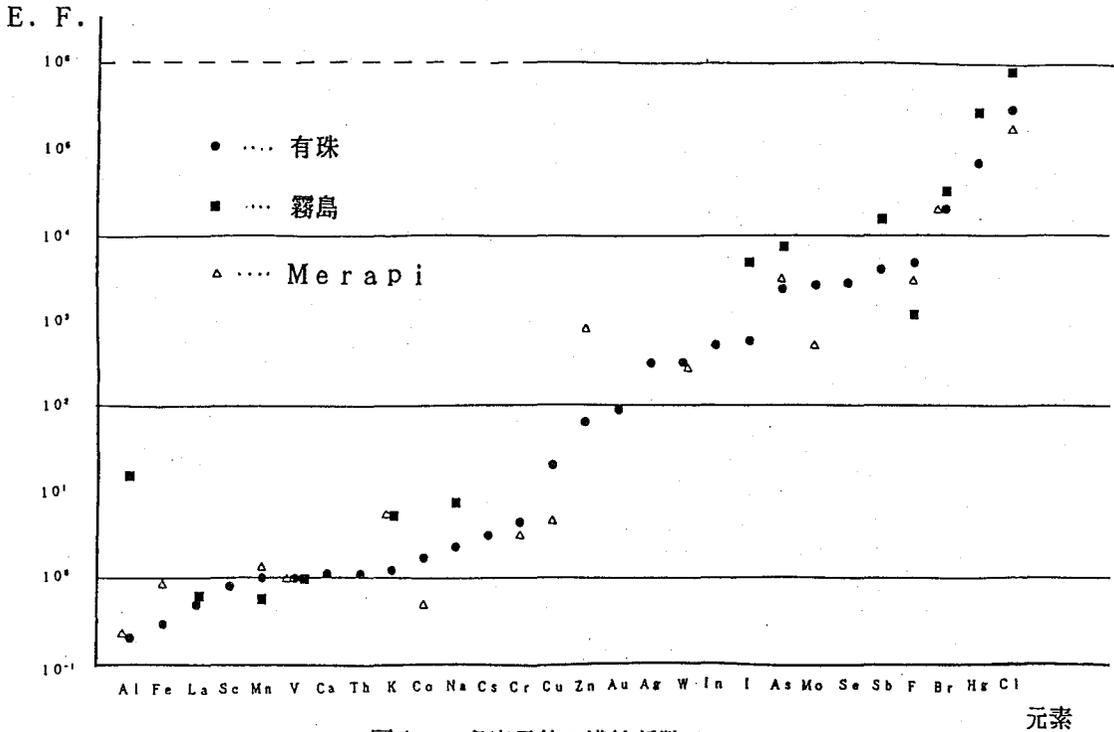


図1. 各定量値の濃縮係数

元素

【参考文献】 1) S.R.Taylor, Geochim. Cosmochim. Acta 28 1273 (1964)  
 2) R.B.Symonds, et al., Geochim. Cosmochim. Acta 51 2083 (1987)

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN VOLCANIC GAS

Atomic Energy Research Laboratory Musashi Institute of Technology,  
 Kyoritsu College of Pharmacy, Faculty of Science;Tokyo Metropolitan  
 University

Natsuko KATSURAGI, Hideki YOSHIKAWA, Keisuke SUEKI, Kimiko HORIUCHI,  
 Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA

(京大原子炉) ○小山睦夫、Deliana Wadito、高田実弥

## 1. はじめに

極地における雪氷中には、大気圏由来の様々な物質が年代順に保存されているため、大気圏との関係において、地球環境の変遷の歴史を調べる上で最も適切な試料系の一つであるといえる。ことに南半球においては大陸の占める面積は少なく、人類活動の地域的な影響も直接受けることがないこと、赤道を境として循環圏内における大気の南北方向での拡散が少ないこと、南緯 $40^\circ$ 周辺の暴風圏がエアーカーテンの役目を果たしていることなどのために、南極の雪氷試料は、成層圏を通しての北半球からの物質拡散や、宇宙起源物質などの研究には好適である。ところが、極地の雪氷試料ことに内陸部のそれでは、試料中に含まれている溶存成分および粒子成分の濃度は極端に少ない。たとえば、南極のミズホ基地周辺の氷床コア中では、主要溶存成分であるナトリウムイオンでも $100 \mu\text{g} \cdot \text{d m}^3$ 以下であり、他の微量成分に至っては、 $10 \text{ ng} \cdot \text{d m}^3$ かそれ以下である。このような水試料を測定するとき、我々が留意すべきは、前処理中の汚染の問題と、器壁への吸着等による損失の問題である。今回は、用いる実験器具中の不純物の評価とともに、種々の材料で作られた容器中での各種イオンの吸着について述べる。またいくつかの実試料の分析例を述べる。

## 2. 実験

各種材料中の不純物測定のための試料としては、ポリエチレン（高圧、低圧法）、ポリプロピレン、アクリルポリマー、テフロン（FEP、TFE）各種口過用フィルター等である。これらを種々の方法で洗浄したのち、清浄なポリエチレン袋に封じ、KURで5分間および60分間照射し、短寿命核および長寿命核を測定した。熱中性子束は $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ である。

吸着実験には、ポリエチレン（高圧、低圧法）、ポリプロピレン、ポリカーボネート、テフロン（FEP、TFE）および高質ガラスで作られた $250 \text{ ml}$ の細口ビンを用いた。 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{169}\text{Yb}$ 、 $^{46}\text{Sc}$ 、 $^{75}\text{Se}$ 、 $^{110m}\text{Ag}$ をKUR水圧輸送管で照射して製造し、トレーサーとして用いた。トレーサー濃度は、いずれの元素も $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ 以下とした。

## 3. 結果

各種材料中の不純物：チーグラ・ナッタ触媒を用いて作られるポリマーでは、Al、Tiが高濃度であるが、低圧法ポリエチレンよりもポリプロピレンの方がいずれの元素も一桁濃度が低かった。ポリプロピレンでは、Al、 $4000 \text{ ppb}$ 、Ti、 $9000 \text{ ppb}$ であった。高圧法ポリエチレンでは、Al、 $290 \text{ ppb}$ で、Tiは検出できなかった。テフロンでは、FEPはAl、Na、Mn、Clに関しては、調べた容器材料中では最も濃度が少なかったが、Cuが $1000 \text{ ppb}$ 程度含まれていた。TFEがこれについて不純物濃度が少ないと言い得る。異なった洗浄法を適用したが、特別に効果的な方法があったとは言い難いため、これら不純物は、容易に除かれる表面汚染ではないと思われる。

こやまむつお、デアアナ・ワデット、たかだじつや

極低濃度イオンの吸着：Csの吸着実験を行なった濃度は $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ であった。

ガラスビンのみ著しい吸着が認められ、時間とともに吸着率が上昇し、240時間では25%に達した。他の材料で作られたビンでは、溶液の放射能測定では吸着は測定できなかったが、溶液を放出したのち、ビン内壁を蒸留水で2回洗浄してから $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ の硝酸溶液を満し、吸着しているCsを脱着し、硝酸溶液を蒸発濃縮して放射能を測定した所、テフロン(TFE)が0.33%、テフロン(FEP)が0.09%、低圧ポリエチレンが、0.16%、高圧ポリエチレンが0.13%、ポリカーボネートが0.009%以上の吸着を示すことが分かった。

Ybの吸着実験は $4.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ の濃度で行なった。pHとYbの加水分解生成種の存在率をFig. 1に示すが、pH5以下では、Ybイオンは $\text{Yb}^{3+}$ の水和錯体として存在していると考えてよい。Fig. 2にpH4.3で吸着実験を行なった結果を示す。

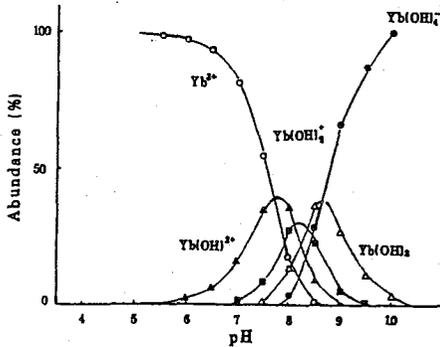


Fig. 1 Change of relative abundance of hydrolysed species of Yb as a function of pH.  
Yb concentration: infinite dilution

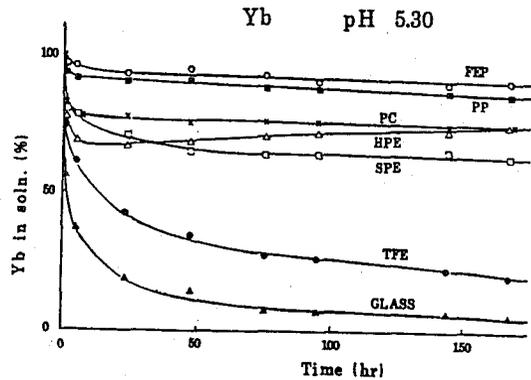


Fig. 2 Adsorption of Yb ions on bottle walls made of different kinds of materials.

FEP: Teflon, TFE: Teflon, SPE: Polyethylene(High press.),

HFE: Polyethylene(Low press.), PP: Polypropylene, PC: Polycarbonate

これから明らかな様に、テフロン(TFE)がガラスに次いで著しい吸着を示すことが明らかである。pH2以下では全てのビンで吸着は起らなかったが、pH3以上で吸着が起りはじめ、pHが上昇するにつれて各々のビンで吸着量が増加した。Scについては、 $4.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ で実験を行なったが、Ybと同様な傾向を示した。ポリカーボネート、ポリプロピレン、高圧ポリエチレン、テフロン(FEP)が高純度水溶液を取扱うときに、器壁吸着が起りにくい器材であると云えよう。

極地雪氷試料の放射化分析：高圧ポリエチレンあるいはテフロン(FEP)ビーカーに雪氷試料を入れて溶解し、蒸発濃縮して最後1ml程度になった液滴を高圧ポリエチレン製の蓋付皿に移しかえ蒸発乾固した。その結果、Zn、Cd、Ag等揮発性の高い元素が相対的に高濃度を示すことが明らかとなった。

SOME PROBLEMS ON ACTIVATION ANALYSIS OF SNOW AND ICE SHEET SAMPLES IN ANTARCTICA

Research Reactor Institute,  
Kyoto University

Mutsuo KOYAMA, Deliana WADITO,  
Jitsuya TAKADA

## 六甲山系植物中の微量元素の放射化分析 (Ⅱ)

○今井佐金吾<sup>A</sup>、尾崎富生<sup>B</sup>、長谷川明彦<sup>A</sup>、三宅慎也<sup>C</sup>、室井元雄<sup>A</sup>、  
高田実弥<sup>D</sup>、神木照雄<sup>A</sup>、小山睦夫<sup>D</sup> ( <sup>A</sup>:神戸市環境保健研究所、  
<sup>B</sup>:兵庫県立公害研、<sup>C</sup>:神戸市中央森林公園、<sup>D</sup>:京大・原子炉)

1) 本研究は環境評価の一つの手法として生物無機化学の領域からアプローチを試みるものである。これ迄に、六甲山系に成育する諸種の植物種及び、その周辺の土壌、岩石、水など約 450試料を採取し、これらに含まれる無機成分を中性子放射化分析してきた処である。そして、昨年の本討論会には得られた結果の一部を用いて (ア) 選択的、特異的な植物種による無機イオンの濃縮現象、(イ) 希土類元素群に関するコンドライト規格化、などについて得られた若干の知見を報告した。本会では試料を木本類、草本類、羊歯類の植物種 (合計約 380試料) に限定して、定量元素 43 種 (検出核種数 48 種) に関して、(ア) 濃度分布と、その度数分布、(イ) 諸元素間相互の相関関係と植物種による特異性、などについて報告する。

2) 採集した植物体は水道水、イオン交換水、再蒸溜水の順で十分に洗浄したのち、清浄な濾紙に包み、乾燥器中、80℃で一昼夜乾燥させて照射用試料とした。短寿命核種分析の為には、それぞれ 100mgを、そして中、長寿命核種分析の為には 300mgを、それぞれ採り清浄なポリエチレン袋に封入して圧気輸送管で原子炉に送り込だ。中性子照射及び測定の場合は 5Mw運転時、熱中性子束  $2.3 \times 10^{13}$  で短寿命核種検出の場合、10秒間照射後直ちに 200秒間測定、中寿命では 60 分間照射後 1 週間冷却して 1 時間程度測定、そして長寿命核種の場合は 60 分間照射後 4 週間冷却して 2 時間程度測定し、それぞれ  $\gamma$ -線スペクトロメトリした。

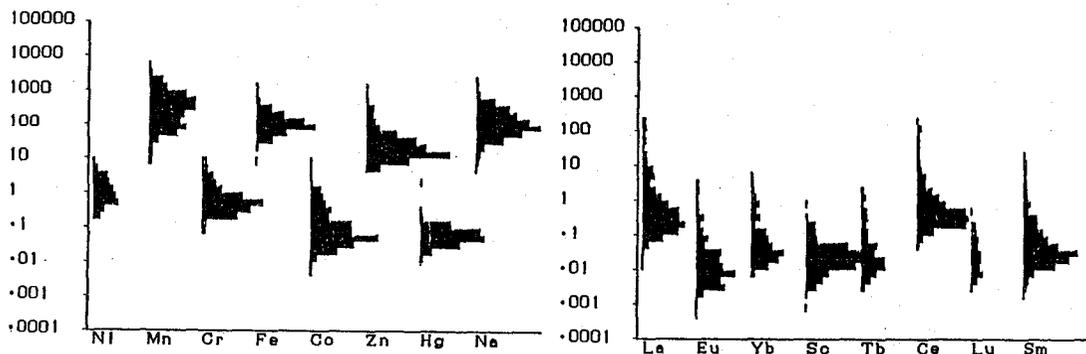
3) 羊歯類植物は一般に希土類元素群を高濃縮することが知られているが、その傾向は軽希土類元素に特に顕著である。La, Ce, Sm, Euでは木本類、草本類を含めた濃度の分布幅は 4 桁にも広がっており、それぞれの高濃度域を羊歯類が占めている。一方、重希土類元素では比較的高濃度域に羊歯類が並ぶものの、その間に一部の木本類植物が入り込む。Ybではアカガシが、その最高濃度を示すし、Lu, Tbではアカガシ、ヒサカキ、クリ、コガクウツギなどが、それに近い位置を占める。そして、その濃度分布の拡がりは 3 桁程度である。Scは他の希土類元素群と全く異なった傾向を示している。すなわち羊歯類と木本類、草本類との間で濃度的に大きな差異はなく、その濃度の度数分布は 3 桁以内で正規分布を示す。さらに、他の希土類元素群との間に全く相関がみとめられない点である。ところで、軽希土類元素間相互に、あるいは重希土類元素間相互には強い相関 (相関係数が 0.9 以上) が見られるのは当然であろうが、軽希土類元素と重希土類元素間相互には、それほど強い相関が認められない (相関係数が 0.5-0.7 程度)。

いまいさきんご、おぎきとみお、はせがわあきひこ、みやけしんや、むろいもとお  
たかだじつや、かみきてるお、こやまむつお

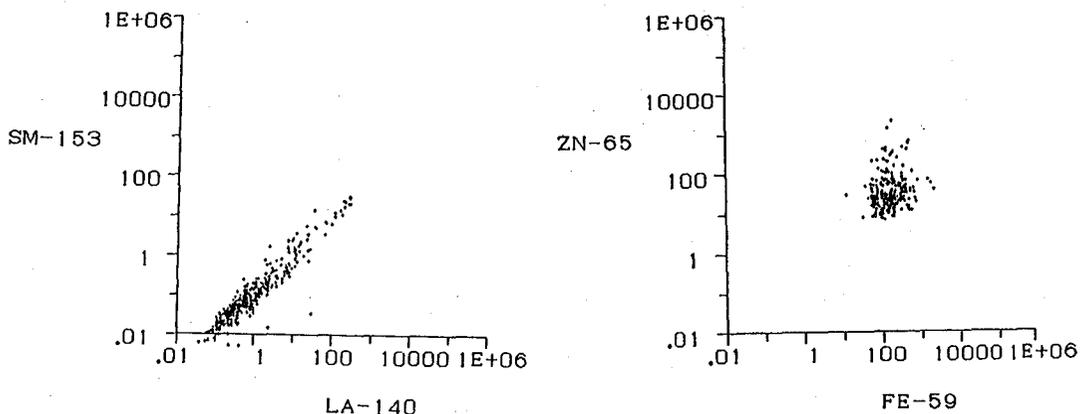
非金属元素群、遷移金属元素群では濃度の分布幅が一般に2桁から3桁と小さく、その度数分布はほぼ正規分布を示している。また、此等元素間での濃度散布図は一定の範囲に集中するものが多く、希土類元素間の如く直線状に並び強い相関を示すものは比較的少ない。

一方、一部の植物種に於いて特定元素の特異濃縮がみとめられる。ナンキンハゼ、リョウブに於けるCrの高濃縮、もちのき科植物（イヌツゲなど）およびリョウブのZn, Cdの濃縮（ZnとCdは強い相関がある）、そして、とうだいぐさ科のナンキンハゼ、シラキのCoの濃縮などが好例である。以下に濃度の度数分布図及び散布図の一例を示した。

### 濃度の度数分布図



### 濃度の散布図



NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN LAND PLANTS ON Mt. ROKKO

Public Health Research Institute of Kobe City, Sakingo IMAI, Motoho MUROI  
Akihiko HASEGAWA, Teruo KAMIKI

The Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture, Tomiho OZAKI  
The Municipal Botanic Garden of Kobe City, Shinya MIYAKE

Research Reactor Institute, Kyoto University, Jitsuya TAKADA, Mutsuo KOYAMA

(日大文理) ○米田成一、三原久則、谷口英嗣、永井尚生、本田雅健

地球の岩石や隕石中の希土類元素存在度はそれらの地球・宇宙化学を学ぶ上での指標となる。本研究は、化学分離を行う中性子放射化分析法により、微量の希土類元素、特に表面電離質量分析(同位体希釈)法で測定が困難な単核種元素(Pr, Tb, Ho, Tm及びY)を再現性良く定量することを目標とした。

【照射】立教炉(Triga II)では、Long(24h), Short(15m)の他に、Middle(6h)と呼んでいる照射翌日に化学分離を行い測定する方法等を組み合わせて実施した。後者は、 $^{166}\text{Ho}$ (26.7h),  $^{142}\text{Pr}$ (19.2h),  $^{159}\text{Gd}$ (18.6h)等を計数するためのものである。また、 $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ 等の生成を抑えるために、Cdカプセル内で照射する方法も併用し、同時に関連する他の親石元素の非破壊定量を行った。一方特に微量試料に対しては、JRR4(6h)を利用した。

【化学操作】化学分離法としては、酢酸-酢酸アンモニウム溶液を溶離液とする陽イオン交換を行い全希土類元素をグループとして定量的に単離する方法を採用した。流出液を蒸発分解してから水で濾紙上に移して計数試料とした。

この際、長寿命低感度の核種の測定に妨害となる $^{46}\text{Sc}$ をHF溶液(図1)またはクエン酸-塩化アンモニウム溶液を用いて先に溶離して取り除く方法を検討した。前法の場合、ポリエチレン製カラム容器を使用した。0.02MHF in 1MHC1を5カラム容(5CV)流すことによりScを除去した。Scは主に3~4CVで流出するが、このフラクションにLu等は検出されなかった(1%以下)。また希土類元素フラクション中に混入したScも1%以下であった。これに対して、トレーサー実験の結果、0.17Mクエン酸 in 1M塩化アンモニウム溶液を用いた場合、ScとLuの分離が悪く、0.25MにするとLuが一部溶出してしまった。

【回収率】本法はイオン交換のみにより(沈澱反応を導入することなく)全希土類元素の定量的回収を目標とするものであり、無担体分離法として使用できるので、地表岩石試料等に対しては照射前に化学分離を行うことも可能である<sup>1)</sup>。しかし、現実の回収率を求めるために此処では以下の方法を検討した。(1)数種の担体を加える再放射化法、(2)少量試料を用いる非破壊法による高感度核種の定量値との比較、(3)短寿命トレーサーとして $^{228}\text{Ac}$ (6.1h; 軽希土に対応)及び $^{90}\text{mY}$ (3.2h; 重希土に対応)を化学分離直前に加える方法。図2は隕石試料に対し、 $^{228}\text{Ac}$ を加え、Scを除去して得た $\gamma$ 線スペクトルの例である。また、JB-1aについて回収率を求めた結果を表1に示す。重希土、特にLu, Y、について見劣りするが共に

表1. 回収率測定例

検出核種	E $\gamma$	JB-1a 117.3mg	Rikkyo RSR 6h
トレーサー法:			
$^{90}\text{mY}$	202.5keV	136	$\pm 13$ %
$^{228}\text{Ac}$	338.4	98.6	1.3
	911.2	94.5	1.8
再放射化法:			
$^{140}\text{La}$	487.0及 1596.2keV	98.4	$\pm 1.2$ %
$^{152}\text{Sm}$	103.2	91.3	0.4
$^{152}\text{Eu}$	841.5	88.4	1.4
$^{175}\text{Yb}$	396.3	101	10
$^{177}\text{Lu}$	208.4	77.3	5.9
非破壊分析との比較: 同 203mg RSR 30m <sup>1)</sup>			
La, Pr, Nd, Sm, Eu, } Dy, Ho, Er, Yb }		90	$\pm 5$ %

よねだしげかず、みはら ひさのり、たにぐち ひでつぐ、ながい ひさお、ほんだ まさたけ

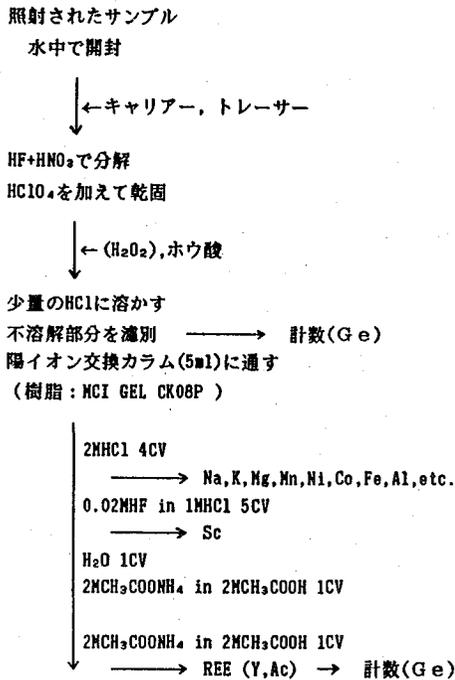


図1. 化学操作 HF溶液によるSc除去

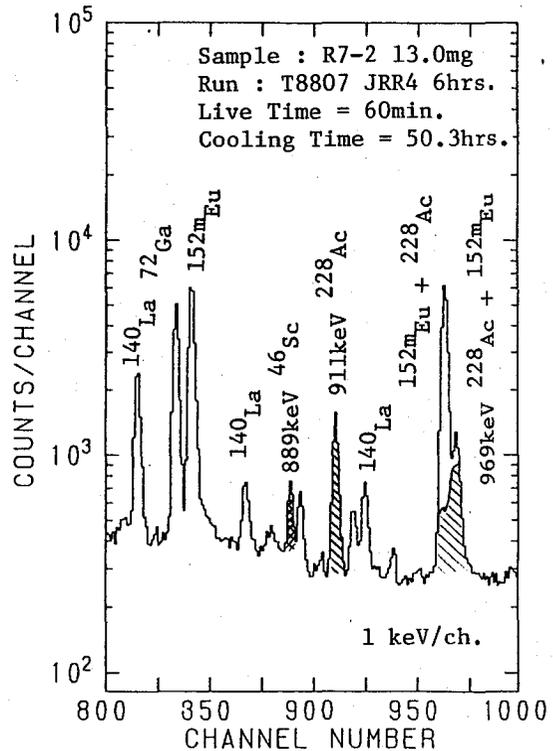


図2. 測定試料のγ線スペクトルの例  
<sup>228</sup>Acトレーサーを加え、Scを除去した場合

測定精度に問題があるものとみられる。損失は主に機械的な原因によるものと考えられる。<sup>90</sup>Yはmg量のYを放射化したものであり、γ線を2種しか出さないのが使用しやすいが、多量に加えると、副成した<sup>90</sup>Yのβ線 (E<sub>max</sub> 2.3MeV) が高いB.G.を与えた。<sup>228</sup>Acも<sup>228</sup>Raを吸着した陽イオン交換樹脂よりミルキングしたものであり、多くのγ線ピークを持つが、Dy, Er等の測定を妨害せず、<sup>228</sup>Thを経由して生成する<sup>212</sup>PbからのX線がわずかに<sup>170</sup>Tm等に影響するのみであった。

現在迄にいくつかの標準岩石と隕石試料の測定を終えているが、後者の場合CrやIrの妨害がみられることがあり、またYに対しては<sup>89</sup>Yによる限り感度が劣る(1cpm/μg程度)。それらは今後の検討を要する。この他、<sup>72</sup>Ga, <sup>47</sup>Ca, <sup>47</sup>Sc, <sup>85</sup>Sr, <sup>131</sup>Ba等が観察された。今後、表面電離質量分析法との比較も行う予定である。

文献 1) 本田 雅健ら 日大文理自然科学研究所研究紀要 21, 1-23(1986)

#### NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF RARE EARTH ELEMENTS IN TERRESTRIAL ROCKS AND METEORITES

College of Humanities and Sciences, Nihon University,  
Shigekazu YONEDA, Hisanori MIHARA, Hidetsugu TANIGUCHI, Hisao NAGAI, Masatake HONDA

(原研・東海) ○米沢 仲四郎, 星 三千男

### 1 はじめに

機器中性子放射化分析 (INAA) 用試料容器材としては、不純物含量が低く、加工が容易なポリエチレンが最も多く用いられるが、長時間照射の場合は安定性を考慮して石英管、又はアルミニウム箔を使用することが多い。日本原子力研究所の JRR-2, -4 の場合 20~40 分以上の照射ではポリエチレンを使用することが出来ない。INAA において試料容器の空試験値が最も大きな誤差の原因となることが多く、これを出来るだけ低くする必要がある。空試験値を低下させる方法として照射後、試料を新しい容器に移す方法が最も有効であるが、生体試料等の様に放射線分解を受けやすい有機物試料の場合はこの方法の適用が困難であり、出来るだけ空試験値の低い条件で分析を行う必要がある。この目的には密封性、及び不純物含量等の点から石英管が適している。この様なことから石英管を試料容器として用いた場合の空試験値を低くする為の条件について、1) 不純物量、2) 照射前及び照射中の汚染、に着目しその検討を行なった。

### 2 実験

試料の中性子照射は JRR-2 VT-7, -8 で熱中性子束  $2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  以上で 265.5 時間行なった。照射後約 1 ヶ月間冷却し、相対効率 16 % の Ge(Li) 検出器付  $\gamma$  線線スペクトロメーターで放射能測定を行なった。試料のエッチングは 46 % フッ化水素酸により、室温中で行なった。

### 3 結果及び考察

**不純物の分布** エッチング及び洗浄法の条件を検討する為、石英管中の不純物の分布を調べた。照射試料をフッ化水素酸でエッチングし、エッチング液中の放射能濃度から石英管中の厚さ方向の不純物の分布を求めた。結果の一例を Fig.1 に示す。石英管表面上の汚染による不純物は約 5  $\mu\text{m}$  程度まで分布しており、塩酸、硝酸、王水及び超音波による洗浄では完全に取除くことが出来ず、フッ化水素酸によるエッチングが有効で有ること、及びこれを取除くことにより空試験値を著しく低減出来ることを確認した。

**不純物の定量** INAA 用試料容器材として使われる各種石英管中の不純物を定量した。定量結果を Table 1 に示す。表中の不純物含量はフッ化水素酸で表面を約 5  $\mu\text{m}$  エッチング後放射能測定をして求めたものである。四塩化ケイ素ガスより合成した合成石英管 VIOSIL-F が最も不純物含量が低く、INAA 用の試料容器として適していることが分った。これを NBS ボバインリバー標準試料 (SRM1577a) 0.1 g の分析に使用した場合、試料中の元素量に対する試料容器 (1.5 g) の空試験値は、Fe 0.03 %, Co 0.02 %, Se 0.04 % 以下、Zn 0.0002 % 以下であった。

**反跳核分裂生成物による汚染** 通常、長時間照射の場合、試料容器はアルミニウム箔で包みアルミニウム製キャプセルに入れて照射される。これらのアルミニウム中には 60

よねざわ ちゅうしろう, ほし みちお

~900 ppb の U, Th が含まれていることが知られており<sup>(1)</sup>, 核分裂反応による試料容器中への核分裂片の打込みによる汚染が考えられる。石英製試料容器をアルミニウム箔 (U 890 ppb, Th 93 ppb)<sup>(1)</sup> で包み, アルミニウム製キャプセル (U 630 ppb, Th 67 ppb)<sup>(1)</sup> に入れて JRR-2 VI-8 で 265.5 時間照射し, 試料容器の  $\gamma$  線スペクトルを測定した結果, かなりの量の  $^{85}\text{Zr}$ ,  $^{85}\text{Nb}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{130}\text{Ba}$ ,  $^{130}\text{La}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{141}\text{Ce}$  等の核分裂生成物が確認された。これらの核分裂生成物の打込み量は U 量に換算すると数十 ng に相当する量であった。また, これらの核分裂生成物は石英管中に深さ約 40  $\mu\text{m}$  まで打込まれており, 5  $\mu\text{m}$  程度のエッチングでは完全に取除くことは困難であった。この為, これを防ぐ方法としては, ポリイミド樹脂フィルムで試料容器を包むとともに, 照射キャプセルを内張りをする方法が有効であった。更に, 石英管を試料容器に加工する際のガスバーナーからの汚染についても検討した。

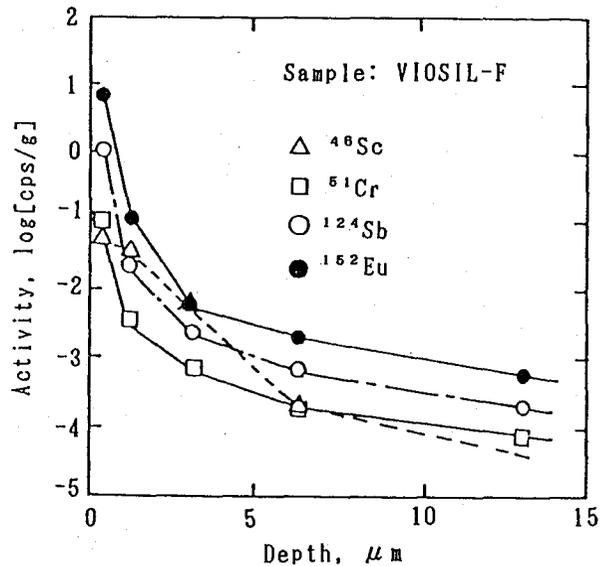


Fig.1 不純物の分布

Table 1 各種石英管中の不純物の定量結果

Sample	Contents, ppt ( $10^{-12}$ g/g)								
	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	Se	Sb	Ce	Eu
VIOSIL-F*	<0.06	67	3700	2.8	<20	<20	<4	<9	<0.3
SUPRASIL-II*	<0.05	400	15000	7.7	26	<20	<4	<10	<0.3
T-4040*	5.2	13000	99000	660	<200	<80	<20	<40	<1
ESR Tube	<0.9	1400	<20000	480	<300	<100	<40	<50	<2
HERALUX-WG	520	11000	950000	98	<1000	<500	170000	1100	38

\* 合成石英管

文献 (1) 米沢, 星, 立川, 上沖: 分析化学, 37, 7 (1988).

EVALUATION OF BLANK VALUE IN QUARTZ TUBE USED AS A SAMPLE CONTAINER FOR INAA

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,  
Chushiro YONEZAWA, Michio HOSHI

(青学大理工) ○荒井 和浩, 斎藤 裕子, 木村 幹

### 1. はじめに

これまで、貴金属元素に関する分析報告のほとんどが鉱床や鉄隕石など ppm レベルの試料についてであり、マントル物質や地殻を構成するような岩石についての報告はほとんどなく、そのデータもとぼしかった。

しかし、近年、分析機器や分析技術の発達により ppb レベルの分析が可能になり、多くの地球化学的試料についてその分析値が報告されつつある。当研究室では、これまでに地質調査所発行の標準岩石試料について、Au, Ag, Re, Ir, Ru, Os, Pt の定量を行い、その一部については、報告済である。従って今回は、未分析であった試料についての分析結果を報告する。

### 2. 試料

#### 標準岩石試料

玄武岩 (JB-1a, JB-2, JB-3)

安山岩 (JA-1, JA-2, JA-3)

花こう岩 (JG-1a, JG-2, JG-3)

流紋岩 (JR-1, JR-2)

かんらん岩 (JP-1), はんれい岩 (JGb-1)

### 3. 分析方法

各試料約 400mg を石英管に封入し、これを京大炉において 80 時間中性子照射 ( $f = 4.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )、4 日間冷却後、次の図に示してある分離操作を行い Ge (Li) 半導体検出器により測定を行った。

### 4. 結果と考察

今回の分析により、13 種の標準岩石試料について Au, Ag, Re, Ir の値を得ることができた。Ru については、ウランの核分裂反応の影響により JP-1 以外の試料については、定量できなかった。Os については、含有量の多い JP-1 のみ定量が可能であり他の試料については、定量限界以下であった。従って Os については、今後より長い照射が必要である。また Pt については、 $^{198}\text{Au}$  より生成する  $^{199}\text{Au}$  の影響により大部分の試料について定量が困難であった。また、今回の結果から、各岩石種における平均的含有量および他の元素との相関性についても述べる。

あらい かずひろ, さいとう ゆうこ, きむら かん

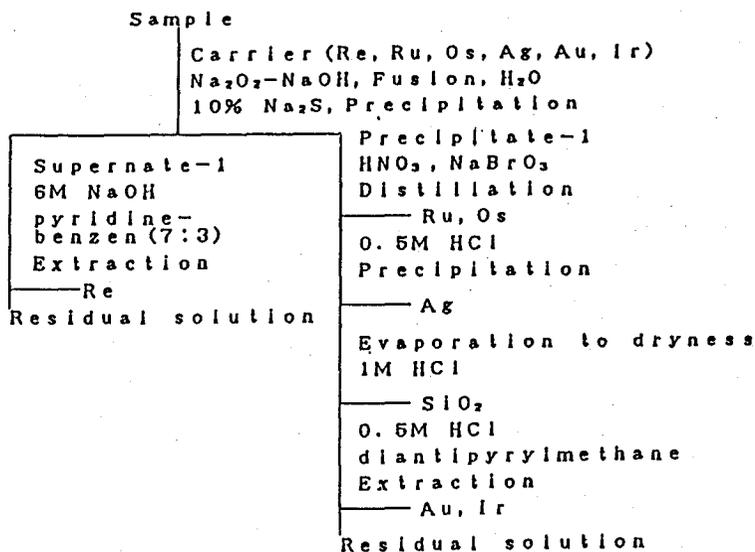


Fig. Analytical procedure of noble metals

Table Analytical results

Name	Re (ppt)	Ag (ppb)	Au (ppb)	Pt* (ppb)	Ir* (ppt)
JG-1a	10 ± 6	23 ± 3	0.17 ± 0.01	12 ± 2	2.2 ± 0.2
JG-2	13 ± 4	19 ± 2	0.04 ± 0.01		4.1 ± 0.2
JG-3	27 ± 9	26 ± 2	0.04 ± 0.01		1.2 ± 0.1
JR-1	42 ± 7	31 ± 1	0.14 ± 0.05		0.9 ± 0.2
JR-2	18 ± 13*	22 ± 2	0.04 ± 0.01		1.1 ± 0.3
JA-1	450 ± 40	34 ± 1*	0.18 ± 0.01		2.8 ± 0.2
JA-2	66 ± 12	44 ± 3	0.28 ± 0.01		12.3 ± 0.3
JA-3	640 ± 30	71 ± 1*	1.14 ± 0.02	11 ± 4	14.5 ± 0.4
JB-1a	190 ± 20	42 ± 1*	0.66 ± 0.22	16 ± 5	18.2 ± 0.3
JB-2	400 ± 20	71 ± 4	6.31 ± 0.08	40 ± 10	3.6 ± 0.2
JB-3	230 ± 30	59 ± 3	2.36 ± 0.04	50 ± 8	27.2 ± 0.4
JGB-1	270 ± 20	23 ± 3	1.19 ± 0.03	18 ± 6	2.3 ± 0.2
JP-1	13 ± 6	1.5 ± 0.1*	0.15 ± 0.01		1810 ± 20

Name	Ru* (ppb)	Os* (ppb)
JP-1	3.3 ± 0.1	8.0 ± 0.1

\* tentative data

### THE NOBLE METALS IN GSJ ROCK REFERENCE SAMPLES

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,  
 Kazuhiro ARAI, Yuko SAITO, Kan KIMURA

# 機器中性子放射化分析法による 玄米粉末標準試料中の微量元素の定量

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟, 齊藤妃代, 桂木夏子, 岡田往子, 平井昭司

1. はじめに 環境試料の分析の重要性は、今更言うまでもないが、含有されている種々の元素を正確に定量するためには標準試料が必要となる。国立公害研究所(N I E S)では、約10年前より頭髮、自動車排気粒子、ホンダワラなどの環境標準試料の調製を行い、保証値を定めてきている<sup>1)</sup>。先般、N I E S標準試料 No.10 として玄米粉末が調製され<sup>2)</sup>、各分析機関に配布されて、種々の分析法により保証値の検討がなされている。我々は、今までにいくつかのN I E S環境標準試料の分析を行っており<sup>3)</sup>、今回、この玄米粉末標準試料中の微量元素を機器中性子放射化分析法(I N A A)により多元素・同時定量する方法を検討した。

米は日本人の主食として欠かせないものであり、健康と密接に関係している。平均的日本人のカドミウム摂取量の約半分が米に起因しているといわれている。そのため米に含まれるC d濃度は1.0ppm未満でなければならないという安全基準が定められている。そこでC d汚染の現状を考慮して、N I E S玄米粉末標準試料はC d濃度が異なる3種類の玄米粉末で1セットとなっている。

2. 実験 C d濃度が低レベル、中レベル、高レベルの3種類の玄米粉末試料は電気乾燥器中で85°C、4時間乾燥後、乾燥重量として、秤量した。試料重量をそれぞれ200~1000mgと変化させて、照射・測定を繰り返し行った。照射は生成核種の半減期により、短時間、長時間の2種類の条件で武蔵工大炉(M I T R R)で行った。短時間照射は気送管(熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で30秒間または2分間行った。照射後1~3分間冷却したのち、G e検出器と波高分析器(G A M A-Ⅲシステム)とを用いて、 $^{28} \text{ Al}$ など半減期が数時間以下の核種に注目して4~10分間測定した。また、G e検出器と井戸型N a I(T l)検出器とを組み合わせた反同時測定法でも測定した。長時間照射は中央実験管(熱中性子束密度 $3.2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で5時間行った。照射後3~11日間冷却したのち、 $^{24} \text{ Na}$ など半減期が数10時間から数日の核種に注目して4~15時間測定した。さらに、同一試料を16~80日間冷却したのち、 $^{51} \text{ Cr}$ など半減期が数10日以上核種に注目して、再び14~70時間測定した。また、通常のγ線スペクトロメトリのほかに反同時測定法と同時測定法によっても測定した。照射についても一部の試料はカドミウムフィルターを用いた熱外中性子照射を行った。

分析元素の定量は、分析試料と比較標準試料とによる比較法で行った。

3. 結果 表1に玄米粉末標準試料の分析結果を示す。誤差は試料量を変えて分析した繰り返し精度を示す。通常熱中性子照射とγ線スペクトロメトリの組み合わせ(ノーマル法)

すずきしょうご, さいとうきさよ, かつらぎなつこ, おかだゆきこ, ひらいしょうじ

だけであるが22元素が定量できている。3種類の試料の間でCd濃度が約1桁ずつ異なっている。その他の元素濃度はかなり一致している。この試料では希土類元素など低エネルギー部分に $\gamma$ 線を放出する長寿命核種がほとんど検出されていない。これは0.3%程度含有されているPから生成する $^{32}\text{P}$ (半減期 14.3日)の $\beta^-$ 線の制動放射の影響により、500keV以下の低エネルギー部分のバックグラウンドが高くなるためである。Alの分析においては、高濃度のPによる妨害反応を受ける。すなわちAlの分析に用いる $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ の反応で生成する $^{28}\text{Al}$ に対して、高速中性子による $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$ 反応によって生成する $^{28}\text{Al}$ が影響を及ぼすものであり、この妨害反応を補正している。また試料を封入しているポリエチレン袋中のAl量を考慮している。これら補正のためAlの定量値は誤差が大きくなっている。さらに試料数を増やし、反同時測定法などによる分析結果についても報告する予定である。

表1 NIES玄米粉末標準試料の分析結果(ノーマル法5試料の平均値)(ppm)

元素	Low Level	Medium Level	High Level
Cd	0.026 ± 0.009	0.27 ± 0.01	1.7 ± 0.1
Na	11 ± 2	18 ± 1	14 ± 3
Mg	1500 ± 100	1500 ± 100	1400 ± 200
Al	4.6 ± 1.6	2.2 ± 1.5	1.6 ± 1.4
Cl	270 ± 10	320 ± 20	250 ± 20
K	2600 ± 100	2200 ± 200	2600 ± 200
Ca	92 ± 9	80 ± 12	96 ± 9
Sc	0.00060 ± 0.00025	0.00023 ± 0.00002	0.00028 ± 0.00004
V	0.050 ± 0.008	0.046 ± 0.016	0.047 ± 0.021
Cr	0.072 ± 0.020	0.18 ± 0.01	0.051 ± 0.006
Mn	35 ± 2	31 ± 2	40 ± 2
Fe	13 ± 1	11 ± 1	11 ± 2
Co	0.017 ± 0.001	0.017 ± 0.001	0.0052 ± 0.0004
Ni	0.15 ± 0.05	0.32 ± 0.01	0.19 ± 0.04
Cu	3.7 ± 0.5	3.4 ± 0.8	4.5 ± 0.5
Zn	20 ± 1	18 ± 2	19 ± 2
As	0.18 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.01
Se	0.063 ± 0.005	0.018 ± 0.005	0.070 ± 0.013
Br	0.56 ± 0.15	0.53 ± 0.05	0.54 ± 0.09
Rb	3.9 ± 0.3	2.6 ± 0.1	5.1 ± 0.7
Mo	0.31 ± 0.01	0.35 ± 0.03	1.4 ± 0.1
Cs	0.0077 ± 0.0010	0.0069 ± 0.0012	0.0061 ± 0.0005

- 文献 1) K.Okamoto, K.Fuwa : Anal.Sci., 1, 206 (1985).  
 2) 岡本研作 : 第36回日本分析化学会年会要旨集, p.759 (1987).  
 3) 鈴木章悟他 : 第31回放射化学討論会要旨集, p.72 (1987).

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN RICE FLOUR-UNPOLISHED REFERENCE MATERIAL BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,  
 Shohgo SUZUKI, Kisayo SAITOH, Natuko KATURAGI, Yukiko OKADA, Shoji HIRAI

(立教大原研・立教大理\*)

○戸村健児、\*前野智和、\*石森達二郎

## 緒言

第31回放射化学討論会において、迅速放射化学分離操作で半減期 4.44 時間の  $^{105}\text{Ru}$  を分離し、Ge検出器で $\gamma$ 線を測定することにより、ルテニウムが感度良く分析できることを報告し、若干の環境試料に本法を適用した。しかし、試料中のウランの核分裂によっても  $^{105}\text{Ru}$  が生成するため、その補正が必要であり、多くの環境試料では正確なルテニウムの定量値を得ることが困難であった。

これに対して、質量数97の核分裂生成核種の壊変系列において、 $^{97}\text{Mo}$ が安定核種であるため、これより原子番号の大きい半減期 2.9 日の  $^{97}\text{Ru}$  はほとんど核分裂によつては生成しないものと考えられる。従つて、今回は  $^{97}\text{Ru}$  を用いる放射化学分離操作を含む熱中性子放射化分析についての検討結果を報告する。

## 照射

放射化学分離操作の検討など予備実験のための照射は立教炉のF照射孔 ( $1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 24 時間行ない、実際の試料の定量には日本原研 JRR - 4 ( $3.0 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 12 時間行った。横須賀市の本研究所に照射試料を輸送し 2.3 日後に放射化学分離を行った。

## 標準試料

市販の  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の約 1g を 1N HCl に溶解し、NaOH と  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を加え加熱した後エタノールで還元し、生成した沈澱を水洗する。少量の 6N HCl に溶解し、250ml に希釈し、標準溶液とする。標準溶液の秤定は Mg 粉末で金属 Ru に還元し、重量法で行った。この際 Ru トレーサーを使い、金属 Ru を分別した $\gamma$ 液について放射能測定を行い、回収率の補正を行った。

標準溶液の濃度の一例は 1.542 mg Ru/ml であった。この溶液をそのまま放射化学分離操作の際の担体として用いた。また、100 倍に希釈して、20  $\mu\text{l}$  を石英管にとり、放射化分析用の標準とした。

とむらけんじ、まえのともかず、いしもりたつじろう

放射化学分離スキーム

照射岩石試料の入った石英管をアルミホイルに包み液体窒素で冷却して割る。ニッケルルツポに移し2:1:1、KOH/KNO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で融解し、水に浸出する。

生物試料は蒸留フラスコにとり、HNO<sub>3</sub>で分解する。岩石・生物試料とも蒸留法を主としたスキームでRuを分離した。図に岩石試料の分離法の概要を示した。

放射線計測

放射化学分離した試料をろ紙上にマウントし、<sup>97</sup>Ruの215.68 Kev のγ線をPrinceton Gamma-Tech社のPure Ge 検出器 (相対計数効率: 20%, 分解能: 1.95 Kev)とNAIG 社製プログラムマルチ分析機で60,000秒間計数した。照射した標準試料は石英管の表面を洗浄した後、そのまま10,000秒間計数し、比較法で定量を行った。

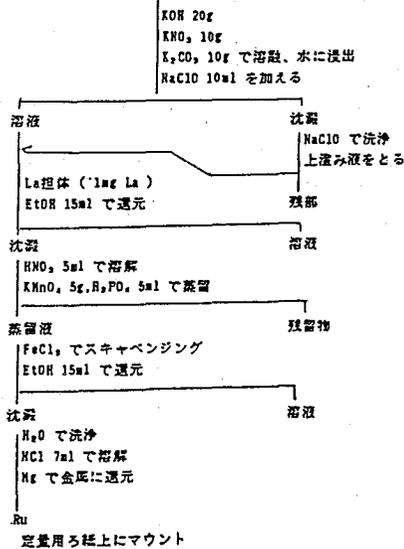
放射化学収率は立教炉で数分間照射して<sup>185</sup>Ruの放射能測定によって求めた。

結果

岩石試料としては、U.S.G.S.のハワイ玄武岩試料BVOH-1を、生物試料としては、モミジ貝灰化試料を用いた。得られた結果を表に記す。

岩石試料の放射化学分離スキーム

岩石試料 + Ru, Ce, Zr 担体 (5μg Ru, 1μg Ce, 1μg Zr)



岩石並びに生物試料中の Ru 含有量

ハワイアンバサルト (BVOH-1)

試料重量 g	カウント数 c	含有率 ppb	回収率 %
1 1.00	156.3+- 75	1.12+-0.54	12.92
2 1.00	400.3+- 74	6.73+-1.24	5.52
3 1.00	325.2+-111	1.40+-0.48	21.55
4 1.0317	357.0+- 90	3.02+-0.76	14.04
5 1.0578	713.5+-142	3.67+-0.73	18.65

モミジガイ

試料重量 g	カウント数 c	含有率 ppb	回収率 %
1 1.0700	272.0+-168	0.32+-0.19	61.57
2 1.1619	118.9+-132	0.17+-0.19	46.99

R.N.A.A. OF RUTHENIUM USING Ru-97

INSTITUTE FOR ATOMIC ENERGY, RIKIKYO UNIV., Kenji TOMURA

FACULTY OF SCIENCE, RIKIKYO UNIV., Tomokazu MAENO, Iatsujiro ISHIMORI

(放射協) ○井沢君江、黒沢達也、上沖寛、辻村重男  
(原研) 照沼久寿男

はじめに ヒ化ガリウム (GaAs) はシリコンに次ぐ半導体材料として注目されている。半導体素子の高速化に伴い半導体中に含まれる極く低濃度の不純物元素が半導体特性に影響を与えるため、ppb またはppt レベルの痕跡不純物元素の定量が要求される。

中性子放射化分析法による GaAs 中の不純物元素の定量方法について検討を行い、実際試料の分析に適用した。GaAs を中性子照射すると主成分の Ga と As が、また、In をドーピングした GaAs では、In も共に強く放射化される。照射後、十分冷却して主成分からの Ga-70, Ga-72, As-76 等の大部分の短半減期核種の放射能を減衰させたのち、不純物元素の定量に妨害を与える As-74 を蒸留法、In-114m を溶媒抽出法により除去し、長半減期核種を生成する不純物元素 (Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Sb, Sc, Tb, Yb, Zn) の定量を行った。

分析方法 (Fig.1)

1. 中性子照射 0.1g の GaAs を JRR-4 ( $5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ ) で 6 時間、JRR-2 ( $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ ) で 266 時間照射したのち約 1 ヶ月冷却した。

2. 化学分離 中性子照射後冷却した GaAs 試料を硝酸で洗浄したのち蒸留フラスコに入れ、各定量元素のキャリア  $10 \mu\text{g}$  ずつと王水を加え加熱溶解した。アスピレーターでやや減圧にしなが液量が約 1ml になるまで蒸留、濃縮し、フラスコを室温付近まで冷却した。さらに臭化水素酸を加えて加熱し、王水を分解して臭化水素酸系に変換すると共に As を蒸留分離した。In をドーピングした試料は蒸留残液を分液ロートに移し、アスコルビン酸溶液を加えて鉄を還元したのち臭化水素酸を加えて 5.5M 臭化水素酸溶液とし、イソプロピルエーテルで In を抽出分離した。この抽出操作を 5 回繰返した。

3. 放射能測定 蒸留残液または抽出残液を測定容器に移し、 $\gamma$  線スペクトロメトリーにより放射能を測定した。試料と同時に照射した比較標準試料の放射能を基準にして不純物含量を定量した。

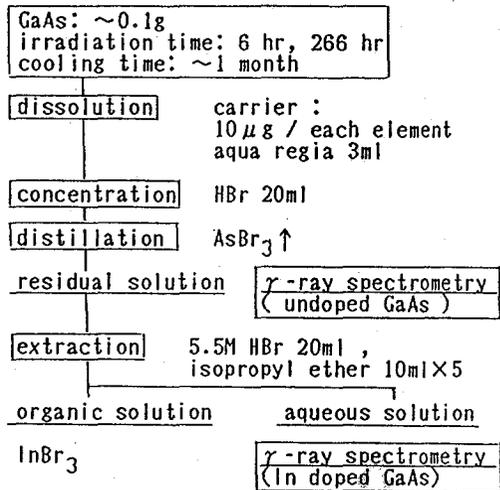


Fig.1 Chemical Separation Scheme

いざわ きみえ, くろさわ たつや, かみおき ひろし, つじむら しげお,  
てるぬま くすお

**検討及び結果** 1. Asの蒸留分離 Asを塩化物として蒸留する方法は広く行なわれているが、本法ではInの抽出を臭化水素酸系で行うため、Asの蒸留も臭化水素酸系で行うべく検討を行った。臭化水素酸は還元力が強く、王水を分解し、5価のAsを3価に還元するため、GaAsの王水溶液に臭化水素酸を加えるだけで他の還元剤を加える事なくAsをAsBr<sub>3</sub>として蒸留出来る。臭化水素酸系への変換及び蒸留終了時にフラスコが高温にならぬ様注意を払うことにより、定量元素を損失することなくAsを蒸留することが出来た。

2. Inの抽出 Inは高濃度の臭化水素酸系からイソプロピルエーテルにほぼ定量的に抽出される。Feはアスコルビン酸により2価に還元すれば抽出されないが、臭化水素酸濃度が6M以上になるとFeの回収率が悪くなる。抽出によるFeの損失を少なくし、Inの汚染除去係数を大きくするため臭化水素酸濃度を5.5Mとした。この条件ではFeを含め、検討した11元素についてInの抽出分離操作に伴う損失は殆ど認められなかった。蒸留、抽出操作を通してのこれら不純物元素の回収率は95%以上であった。

### 3. GaAs試料の分析結果

GaAs試料を原子炉で6時間および266時間照射し、同時に照射した比較標準試料の放射能を基準にして痕跡不純物元素を定量した。266時間照射した場合の分析結果をTable 1に示す。ppbレベルのCe、Cr、Zn、Fe、Co、が検出され、Yb、Tb、Eu、Cs、Sc、Sbについては検出限界以下であった。尚、半導体中不純物元素として最も重要視されているU、Thについても現在検討を進めている。

Table 1 Analytical Results of Trace Elements in GaAs

Element	Analytical result, ppb	
	In doped GaAs	undoped GaAs
Ce	9	9
Yb	< 0.6	< 0.3
Tb	< 0.05	< 0.04
Cr	6	4
Eu	< 0.03	< 0.02
Cs	< 0.1	< 0.1
Sc	< 0.01	< 0.006
Zn	12	25
Fe	100	< 70
Co	0.2	0.2
Sb	< 0.3	< 0.3

## DETERMINATION OF IMPURITIES IN GARIUM ARSENIDE BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Irradiation Development Association, Kimie IZAWA, Tatuya KUROSAWA,  
Hiroshi KAMIOKI, Shigeo TSUJIMURA  
Japan Atomic Energy Research Institute, Kusuo TERUNUMA

(武蔵工大・原研) ○桜井 宏行・岡田 往子・平井 昭司

### 1. はじめに

半導体材料中に不純物として極くわずかに含まれるウラン、トリウム及びそれらの娘核種から放出される $\alpha$ 粒子によって半導体メモリーの蓄積データにソフトエラーが生じることがよく知られている。そのため親核種であるウラン、トリウムを材料から除去する精製技術が必要とされると共にこれらの微量分析法も要求されている。

今回、 $Nb_2O_5$ 材料中のウラン、トリウムを定量する中性子放射化分析法について中性子放射化後の試料の溶解法の検討ならびにイオン交換クロマトグラフィーを用いて分析目的核種である $^{239}Np$ 、 $^{233}Pa$ を分離、濃縮する系について検討を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

$Nb_2O_5$ 粉末試料をポリエチレン袋に二重封入し、武蔵工大炉(MITRR)の中央実験管(熱中性子束 $3.8 \times 10^{12} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ )で5時間照射を行った。数日間冷却の後、照射試料を秤量し、ユニシール社製湿式高圧ルツボに入れ、2M-HCl + 16M-HF溶媒を用いて150°C、2時間で溶解した。溶解後2M-HCl + 16M-HFを1.3M-HCl + 11M-HFに酸調整した後、Cl型陰イオン交換樹脂(室町化学工業株式会社製ムロマック: 1×8, 100-200 mesh, 約3.5~7.5 ml)カラム1本あるいは2本に流した。1.3M-HCl + 11M-HFで溶液を流すと $^{239}Np$ 、 $^{233}Pa$ はイオン交換カラムから先に溶出する。タングステンなどの不純物核種も同時に溶出するが溶離速度が遅いためカラムの長さを長くすることにより目的核種と分離することができる。最初の溶出液の30 mlをテフロン容器に採取し、乾固させた後、低バック遮蔽体付きGe検出器と多重波高分析器により $\gamma$ 線を測定した。また、本実験に先立ち、 $^{239}Np$ 、 $^{233}Pa$ の回収率を調べるために予め照射したU、Th標準溶液を添加し、同様の実験を行った。

### 3. 結果及び考察

本法による $^{239}Np$ と $^{233}Pa$ の回収率を調べた結果がTable 1である。2回の実験であるがいずれも95%以上のよい結果が得られた。

$Nb_2O_5$ の実試料を分析した結果をTable 2に示す。INAAは機器中性子放射化分析、RNAAはイオン交換分離を伴う中性子放射化分析を表す。

さくらい ひろゆき、おかだ ゆきこ、ひらい しょうじ

$Nb_2O_5-B$ はウラン、トリウムともイオン交換によって取り除くことができなかった不純物核種 ( $^{76}As$ ,  $^{122}Sb$ ,  $^{124}Sb$ 等) によってコンプトンバックグラウンドが引き上げられ定量値を得ることはできなかった。 $Nb_2O_5-A$ はウランの定量値はBと同様な不純物核種のため得ることができなかったが、トリウムの定量値は得ることができた。しかし、これらの値は検出限界値に近いため非常にバラツキが大きくなった。これも、イオン交換によって取り除くことができなかった不純物核種の影響によるものではないかと考えられる。今後、これら不純物を取り除くことができれば検出限界を低くすることができる。現在この点について検討中である。

Table 1 Chemical yield(%)

Run No.	$^{239}Np$	$^{233}Pa$
No.1	98	95
No.2	95	103

Table 2 Analytical results for uranium and thorium

in niobium pentoxide

		Concentration (ppb)		Lower limit of detection(ppb)	
		U	Th	U	Th
$Nb_2O_5-A$	INAA	N.D.	N.D.	7.4	14
	RNAA	N.D.	$0.76 \pm 0.34$	0.71	0.34
$Nb_2O_5-B$	INAA	—	—	—	—
	RNAA	N.D.	N.D.	0.47	0.34

Counting time : 50000 ~ 70000 sec

Lower limit of detection :  $3\sqrt{B.G.}$

N.D. : Not Detected

DETERMINATION OF TRACE URANIUM AND THORIUM IN NIOBIUM PENTOXIDE BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,  
Hiroyuki SAKURAI, Yukiko OKADA, Shoji HIRAI

(原研、放照協\*) ○佐々木祐二、武石秀世、井澤君江<sup>†</sup>、安達武雄

## 【緒言】

LSIの高集積化に伴ってU、Thから放出される $\alpha$ 粒子による誤動作が問題となっており、半導体素子構成材料中のppbレベルU、Thの定量が重要とされている。Ta、W、Moなどの高融点金属は半導体素子の配線材料やコンデンサーとして用いられる。Ta中の極微量U、Thを中性子放射化分析によって定量する場合、主成分のTaも放射化されるため、U、Thの定量を著しく妨害する。従って中性子照射前にTaからU、Thを分離する必要がある。Taはフッ化物イオンと安定な錯体を生成し、フッ化水素酸で溶解するのが最も容易である。HF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液系イオン交換分離法<sup>1)</sup>はフッ化物イオンと錯体を生成する金属イオンの相互に有効であり、しかも陽イオン交換法を適用すれば主成分のTaは樹脂に吸着しないなどの点から陽イオン交換分離法を適用してU、ThとTaの分離を行った。

## 【実験】

## ・分配係数の測定

強酸性陽イオン交換樹脂(B10-RAD AG50W-X8 100-200mesh, H form) 約0.5g(dry resin)をポリエチレン製容器にはかり取り、これにU 1mg、Th <10 $\mu$ g、またはTa 10mgを含む種々の濃度のHF溶液 または HF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液 100mlを加え、室温で約20時間振り混ぜたのち、樹脂と溶液を分離した。溶液中の元素濃度の測定はU、ThはアルセナゾIII吸光光度法、TaはPAR(ピリジルアゾレゾルシノール)吸光光度法を用いて行ない、これらからU、Th、Taの分配係数K<sub>d</sub>を算出した。

## ・カラム分離

図1にカラム分離操作の概略を示す。スラリー状にした陽イオン交換樹脂約5mlをポリエチレン製管に詰め(12mm $\phi$  x 40mm h)、0.5M HF及び0.5M HF-0.65M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液を十分に流して(流速約3ml/min)コンディショニングした。U、Th $\sim$ 10ng、Ta 1gを含む0.5M HF-0.65M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液200mlをカラムに流したのち、0.5M HF-0.65M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液100mlをさらに流して樹脂内に残存するTaを洗浄した。次に0.5MHF 50mlを流してU、Thを溶離し、この溶出液にホウ酸を加えて0.5M HF-0.65M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液とした。別の新しいカラムを用意し、この分離操作をさらに2回繰り返してTaの洗浄を行った。

## ・回収率の測定

中性子照射は日本原子力研究所JRR-4 Sパイプ(中性子束密度 $5.5 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·s)で6時間行い、Ge半導体検出器を用いてU(<sup>239</sup>Np, T<sub>1/2</sub>=2.3d)は2-3日後4000秒測定、Th(<sup>233</sup>Pa, T<sub>1/2</sub>=27d)とTa(<sup>182</sup>Ta, T<sub>1/2</sub>=115d)は30日後に30000秒測定して回収率及びTaの残存量を求めた。さらにUについては<sup>233</sup>Uを用い、その $\alpha$ 線を液体シンチレーションカウンターで測定して回収率を求めた。

ささきゆうじ、たけいしひでよ、いざわきみえ、あだちたけお

【結果】

バッチ法による分配係数の測定結果(表1)から、陽イオン交換樹脂にU、Thを吸着させ、Taを流出させる溶液として0.5M HF-0.65M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>が、U、Thをカラムから溶離する溶液として0.5MHFが適当と考えた。1gのTaからU、Thをカラム分離した場合、U、Th溶出液中に検出されるTa量は1回のカラム分離操作では400μg、2回では10μg、3回行うと100ng以下に低減することができた。100ng以下のTaはngレベルのU、Thが放射化されて生成した目的核種のγ線ピークの測定を大きく妨げることはなかった。また3回の分離操作をおこなった場合のU、Thの回収率はそれぞれ70-80%、80-100%とほぼ満足すべき結果を得ている。

このHF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液系陽イオン交換分離操作により1g程度のTaから1ng以上のU、Thを分離定量することができる。現在、本法を用いて種々の金属Ta中のU、Thの定量を行なうとともにW、Mo中のU、Thの分離定量に適用している。

表1 HF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>系陽イオン交換樹脂に対するU、Th、Taの分配係数

	HF(M) - 0.65M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>			
	0.36	0.5	1	2
U	700	200	160	34
Th	4000	2000	700	160
Ta	6	5	<3	<3

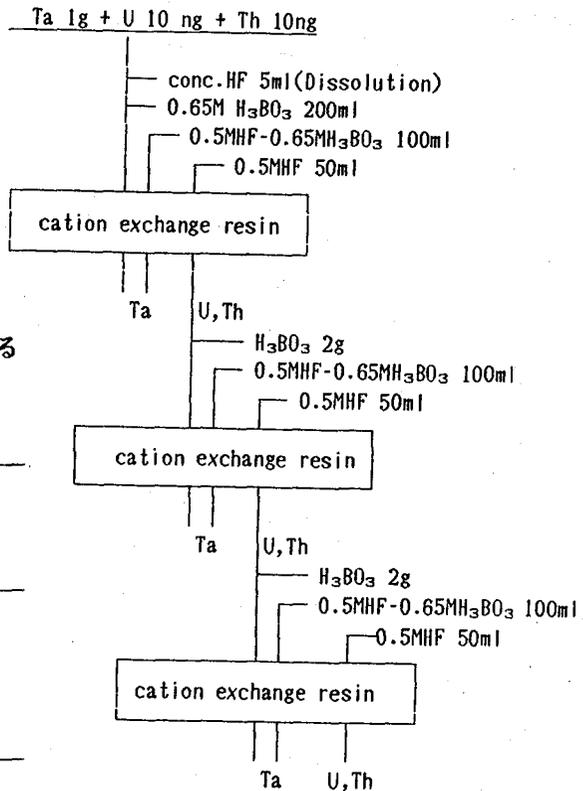


図1 HF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>系陽イオン交換分離法によるTaからU、Thの分離

(文献) 1) T.Adachi ; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 802, 1824 (1982)

DETERMINATION OF URANIUM AND THORIUM IN HIGH TEMPERATURE METALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS AFTER ION EXCHANGE SEPARATION IN HF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> MEDIA  
Japan Atomic Energy Research Institute, Yuji SASAKI, Hideyo TAKEISHI, Takeo ADACHI  
Irradiation Development Association, Kimie IZAWA

(NTT光エレクトロニクス研) ○重松俊男、鹿野弘二

## 1. はじめに

荷電粒子は、物質中で電離作用によりエネルギーを失い、その程度は、元素や化合物の元素の割合によって異なる。また、核反応断面積は、粒子のエネルギーに依存する。このため、荷電粒子放射化による軽元素分析は、組成が明らかで、かつ、組成元素に対する励起関数や飛程、Stoppingpower等の物理定数が明確な半導体材料を中心に適用されてきた。

ここでは、物理定数が少ないレアメタルを対象とした軽元素の荷電粒子放射化分析法の確立を目的とし、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)およびジスプロシウム(Dy)等の基礎データを求めるとともに、極微量分析の可能性を検討したので報告する。

## 2. 実験

## 試薬、照射および装置

軽元素のThick target yieldの測定には、ホウ素焼結体(B)、グラファイト(C)、窒化ケイ素(N)および熔融石英(O)を、また、レアメタルは、3Nの金属を使用した。

荷電粒子の照射は、NTTサイクロトロンを使用し、陽子(p)、重陽子(d)およびヘリウム-3( $^3\text{He}$ )について、 $1\mu\text{A}$ で1分行ない、生成放射能は1対のBGO-BGO検出器あるいはGe(Li)検出器を使用して測定した。なお、511 keVの陽電子消滅 $\gamma$ 線に対するBGO-BGO検出器の効率は、 $3 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}$ である。

## 3. 結果と考察

## 3.1 軽元素のThick target yields

半減期( $T_{1/2}$ )が9.96分( $^{13}\text{N}$ )以上の放射性核種を生成する軽元素の主なThick target yieldsを図1に示す。極微量分析には、以下の核反応が適している。

ホウ素;  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ あるいは $^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$ 、

炭素;  $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ あるいは $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ 、

窒素;  $^{13}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ 、

酸素が $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$

生成核種は、 $^{11}\text{C}$ ( $T_{1/2}=20.3$ 分)、 $^{13}\text{N}$ (9.96分)あるいは $^{18}\text{F}$ (109.7分)である。また、生成放射能は、約7 MeVのpあるいはd照射で数 $100\sim 1000 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}/\text{min}$ に、15 MeVの $^3\text{He}$ 照射で $100\sim 1000 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}/\text{min}$ に達する。したがって、検出系の効率を考慮すると、数 $\mu\text{A}$ 、数分の照射条件では、いずれの軽元素もppbレベルの定量が可能と推測される。

しげまつとしお、しかのこうじ

### 3. 2 レアメタルの Thick target yields

レアメタルについて得られたThick target yieldから7 MeV p、d照射および15 MeV  $^3\text{He}$  e照射で起る核反応、生成放射性核種、半減期、崩壊形式、 $\gamma$ 線エネルギーおよび生成放射能を求めた。1例として、15 MeV  $^3\text{He}$  e照射の結果を表1に示す。

レアメタルから誘導される生成放射能は、いずれの元素も0.02~1.6  $\mu\text{Ci}/\mu\text{A}/\text{min}$ である。これらの結果と軽元素から誘導される生成放射能を比較すれば、ppbレベルの軽元素の非破壊分析は困難である。また、化学分離の際の徐染係数は、 $10^5 \sim 10^7$ 程度と考えられる。

なお、本研究の一部は、科学技術庁、科学技術振興調整費で行なわれた。

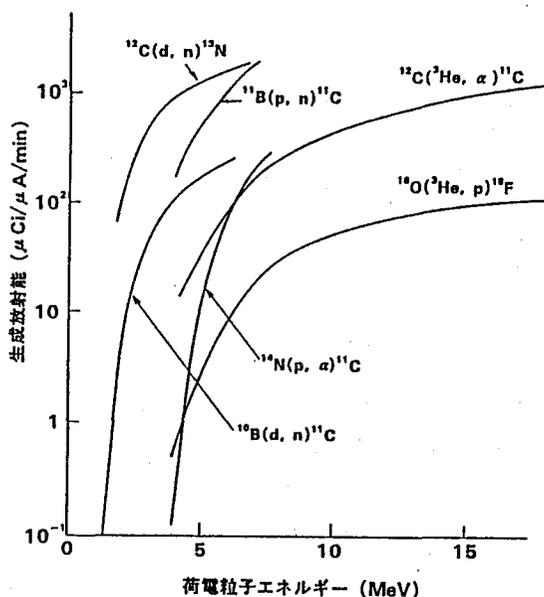


図1 軽元素のThick target yields

表1 15 MeV  $^3\text{He}$  e照射でレアメタルから誘導される放射性核種

元素	核反応	生成核種	半減期	崩壊形式	$E_\gamma$ (keV)	生成放射能 ( $\mu\text{Ci}/\mu\text{A}/\text{min}$ )
ジルコニウム	$^{90}\text{Zr}(\text{}^3\text{He}, \alpha)^{89}\text{Zr}$	$^{89}\text{Zr}$	78.4h	EC, $\beta^+$	909.2	0.02
	$^{94}\text{Zr}(\text{}^3\text{He}, p)^{96}\text{Nb}$	$^{96}\text{Nb}$	23.4h	$\beta^-$	778.2	0.02
	$^{91}\text{Zr}(\text{}^3\text{He}, n)^{93m}\text{Mo}$	$^{93m}\text{Mo}$	6.95h	IT	684.6	0.005
ニオブ	$^{93}\text{Nb}(\text{}^3\text{He}, 3n)^{93}\text{Tc}$	$^{93}\text{Tc}$	2.75h	EC, $\beta^+$	1362.9	0.4
	$^{90}\text{Nb}(\text{}^3\text{He}, n)^{94}\text{Tc}$	$^{94}\text{Tc}$	293m	EC, $\beta^+$	871.1	1.6
	$^{93}\text{Nb}(\text{}^3\text{He}, n)^{95}\text{Tc}$	$^{95}\text{Tc}$	20.0h	EC	765.8	0.02
ランタン	$^{139}\text{La}(\text{}^3\text{He}, n)^{140}\text{Pr}$	$^{140}\text{Pr}$	3.39m	$\beta^+$ , EC	1596.5	1.0
ネオジウム	$^{149}\text{Nd}(\text{}^3\text{He}, p)^{150}\text{Pm}$	$^{150}\text{Pm}$	2.68h	$\beta^-$	333.9	0.06
ガドリニウム	$^{154}\text{Gd}(\text{}^3\text{He}, 2n)^{155}\text{Dy}$	$^{155}\text{Dy}$	8.06h	EC	326.2	0.0007
	$^{155}\text{Gd}(\text{}^3\text{He}, n)^{157}\text{Dy}$	$^{157}\text{Dy}$	10.0h	EC, $\beta^+$	227.0	0.06
テルビウム	$^{159}\text{Tb}(\text{}^3\text{He}, 3n)^{159}\text{Ho}$	$^{159}\text{Ho}$	33m	EC	121.0	0.02
	$^{159}\text{Tb}(\text{}^3\text{He}, 2n)^{160m}\text{Ho}$	$^{160m}\text{Ho}$	5.02h	EC, $\beta^+$	728.1	0.05
ジシプロシウム	$^{160}\text{Dy}(\text{}^3\text{He}, p)^{162m}\text{Ho}$	$^{162m}\text{Ho}$	68m	IT, EC, $\beta^+$	185.0	0.03
	$^{160}\text{Dy}(\text{}^3\text{He}, 2n)^{161}\text{Er}$	$^{161}\text{Er}$	3.24h	EC, $\beta^+$	826.5	0.04

## CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS OF LIGHT ELEMENTS IN RARE METALS(1)

NTT Opto-electronics Laboratories, Tosio SHIGEMATSU, Kouji SHIKANO

