講　演　発　表

第2日　10月23日（水）

2A01

中高エネルギー光子によるフラグメンテーション生成核

（金沢大理[1]，京大原子炉[2]，追手門学院大経[3]，名古屋大理[4]，東大核研[5]，日大文理[6]，東大原セ[7]）
○松村　宏[1]，沖崎昌平[1]，土田早苗[1]，鷲山幸信[1]，羽場宏光[1]，宮本ユタカ[1]，坂本　浩[1]，柴田誠一[2]，藤原一郎[3]，古川路明[4]，今村峯雄[5]，永井尚生[6]，小林紘一[7]

【はじめに】

中高エネルギー核反応のうち，現在も反応機構の明確な描像が得られていない質量数30位までの軽核放出過程(fragmentation)への光核反応からのアプローチを試みている。するために，光核反応における軽核生成収率の測定を行っている。

放射化学的手法による光核反応研究に際しては，単色で高フラックスの中高エネルギー光子ビームが得にくい為に，連続エネルギースペクトルを持つ制動放射線を用いて実験を行わざるを得ない。その為，LOUHI-82コード[1]を用いて，得られた生成収率(μb/eq.q.)から生成断面積(μb)への変換(unfolding)を行わねばならない。したがって，制動放射線の最大エネルギー(E_0)を小さなステップで変化させて，多数の生成収率測定を行う必要がある。軽中質量標的核における^{7,10}Be生成収率については，これまでも報告してきた[2]が，今回更に^{7}Beデータを蓄積し，unfoldingによる生成断面積(μb)への変換を行った。

また，^{7,10}Beに加えて，^{22,24}Naの生成収率も測定し，かつ，更に幅広い標的核質量(A_t)での測定を行った。予備的な結果であるが，大まかな標的核質量依存性及び生成核依存性，更に，それとハドロン誘起反応との比較検討を報告する。

【実験】

実験は，東大核研電子シンクロトロン及び東北大核理研電子LINACの電子ビームを白金コンバータに照射して得られる制動放射線(E_0=50-1200MeV)を用いた。ビーム強度はAlまたはAuのモニター反応[3]により求めた。

ターゲットは，高純度の Au，Ho，Ho_2O_3，Ag，Y，Y_2O_3，Cu，Ni，Co，Fe，MnO，V_2O_5，$CaCO_3$，K_2CO_3，$SrCl_2$，$CuCl_2$，Si，SiO_2，Al，H_2O，C，Bを用い，制動放射線照射後必要に応じてBe，Naを化学分離し，^{7}Be，^{22,24}Naはγスペクトロメトリー，^{10}Beは加速器質量分析を行った。得られる生成収率は，各々の同重体壊変鎖の蓄積収率である。

【結果と考察】

^{7}Be生成に関して，Al，Cu，Agターゲットにおける生成収率のE_0依存性を詳しく調べたところ，核破砕反応の閾値よりもかなり低いエネルギーより反応が起こっていて，そのエネルギーと閾値との関係より，ターゲット核から^{7}Beフラグメントが飛び出していると考えるのが自然である。更に，^{7}Be，^{24}Na等は，光核破砕が詳しく調べられているCuターゲットにおいて予想される光核破砕反応の生成収率[4]よりも一桁以上高い値を示す。また，Al，Cuターゲットの結果をunfoldingして断面積に変換したところ，両ターゲット共に約500MeVにピークを持つ広幅の共鳴型反応の励起関数を示す。

^{7,10}Be，^{22,24}Na生成収率のA_t依存性を見ると，A_tが約85までは，生成収率はA_tの増加とともに指数関数的に減少する(^{7,10}Be，^{22,24}Na)が中性子過剰核はやや緩い減少を示す。そしてA_tが約85を越えると，生成収率はA_tの増加とともにやや増加していく傾向に転じる(^{7}Be，^{24}Na)(Fig.1)。寄与する反応機構の変化が原因と考えられるこの傾向は，陽子誘起反応でも現れ，E_0=1000MeVでの^{24}Naのプロファイルは，E_p=400MeVのそれとほぼ一致している。A_t<85での^{10}Be，^{22}Na更に，^{11}C，^{18}F，^{34m,39}Clの予備的データも同じ傾向を伺わせている。今後，さらに幅広いターゲットについて別の軽核を含めた測定を行い，これらの特徴

を明確にして行きたい。

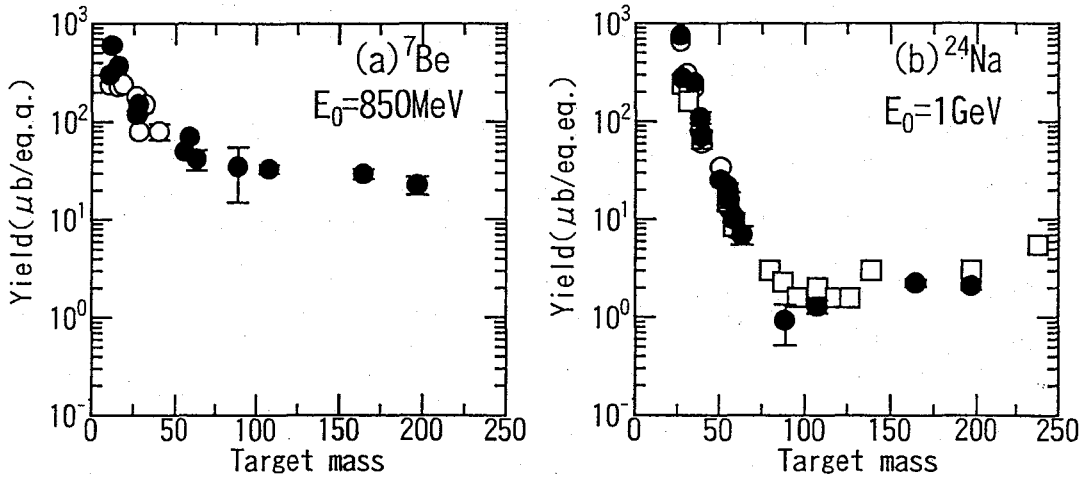


Fig.1. Yield variations of ^{7}Be (E_0=850MeV, a) and ^{24}Na (E_0=1GeV, b) as a function of the target mass. ● :this work, ○ :Napoli et al. [5],[6],[7],[8],[9], □ :Järund et al. [10],[11]

【文献】

[1]J. T. Routti and J. V. Sandberg, Comput. Phys. Commun. **21**, 119 (1980); [2]柴田ら，第31,33,38回放射化学討論会 (1987,1989,1994); [3]K. Osada et al., Res. Rept. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. 20,299(1987); [4]S. Shibata et al., Phys. Rev. **C35**, 254 (1987); [5]V. di Napoli et al., J. inorg. nucl. Chem. **36**, 3633 (1974); [6]V. di Napoli et al., J. inorg. nucl. Chem. **38**, 1 (1976); [7]V. di Napoli et al., J. inorg. nucl. Chem. **40**, 1619 (1978); [8]V. di Napoli et al., J. inorg. nucl. Chem. **37**, 1101 (1975); [9]V. di Napoli et al., J. inorg. nucl. Chem. **40**, 175 (1978); [10]A. Järund et al., Z. Physik **262** (1973); [11]A. Järund et al., Z. Physik **A281** (1977)

PHOTOFRAGMENTATION PRODUCTS FROM VARIOUS TARGETS AT INTERMEDIATE-ENERGIES

Hiroshi MATSUMURA, Syouhei OKIZAKI, Sanae TSUCHIDA, Koushin WASHIYAMA, Hiromitsu HABA *, Yutaka MIYAMOTO *, Koh SAKAMOTO, Faculty of Science and Graduate School of Natural Science *, Kanazawa University
Seiichi SIBATA, Research Reactor Institute,Kyoto University
Ichiro FUJIWARA, School of Economics, Otemongakuin University
Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University
Mineo IMAMURA, Institute for Nuclear Study, University of Tokyo
Hisao NAGAI, College of Humanities and Sciences, Nihon University
Kouichi KOBAYASHI, Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo

The yields of ^{7,10}Be, ^{22,24}Na from various targets irradiated by bremsstrahlung beams having maximum end-point energies of E_0 up to 1.2GeV have been measured. ^{7}Be, ^{22,24}Na were measured by γ-ray spectrometry, and ^{10}Be was by accelerator mass spectrometry(AMS). The cross sections(μb) peaking around 500MeV were obtained by unfolding the measured yields(μb/eq.q.) for ^{7}Be from Al and Cu targets. The target mass(A_t)-dependence of the yields were also obtained. The main feature of the A_t-dependence is an exponential decrease with increase of A_t up to about 85 for all the four products; thereafter the ^{7}Be and ^{24}Na yields turn out to increase rather slowly, as observed in proton-induced reactions. The same trend was observed in the A_t-dependence of the yields of other products such as ^{10}Be, ^{22}Na, ^{34m,39}Cl, though preliminary.

2A02

Catcher foil法によるCu光核破砕生成核のエネルギー測定

(金沢大理・京大原子炉[1]・追手門学院大経[2]・名古屋大理[3])
○羽場宏光・松村　宏・宮本ユタカ・坂本　浩・柴田誠一[1]・藤原一郎[2]・古川路明[3]

［序］我々のグループは，これまで中高エネルギー光核反応(π放出光核反応[1]，光核破砕反応[2,3]，フラグメンテーション反応[4]，光核分裂反応[5])について，反応収率の入射光子エネルギー(E_0)及び標的核質量(A_t)依存性を調べてきた．最近，これらの反応収率測定に加えthick target-thick catcher foil法による動力学的アプローチ，すなわち，光反跳実験の可能性を調べている．Catcher foil法による反跳実験は，生成核の運動エネルギーや方向依存性が決定できる点で反応機構の解明に非常に有力であるが，光核分裂以外で光子誘起反応に適用した例はほとんどない[6,7]．今回，これを既に光核破砕収率測定の済んでいる[2]^{nat}Cu標的核(nat：天然同位体存在比)に適用した結果，飛程測定ができることが分かったので報告する．

［実験］前後をマイラー箔(3.5mg/cm^2，20mmφ)またはポリエステル箔(0.32mg/cm^{2}x3，20mmφ)で挟んだ99.9%のCu標的箔(23mg/cm^2，20mmφ)のセットの20～30組を重ね，ビームモニターのAl板及びcatcher foil中の不純物の影響をみるためのマイラー箔とともにAl製のターゲットチャンバーに固定した．照射は，真空ポンプでチャンバー内を真空に保ちながら東京大学原子核研究所1.3GeV電子シンクロトロンから得られる最大エネルギーE_0=325～1000MeVの制動放射線によって行った．照射後，前後別々に集めたマイラー箔及びCu標的箔をそれぞれ低レベルバックグラウンドGe検出器を用いてγ線スペクトロメトリーを行った．

thick target-thick catcher foil法による実験データの解析は，Winsberg[8]の2-step vector velocity modelに基づいて行った．ここでは，核反応を2つの過程に分け，反跳核の運動が2つの速度ベクトル和で記述される．すなわち，入射粒子と標的核の相互作用(1st step)では中間生成核に速度vが与えられ，vは前方のみの成分をもち，次いで核子などの放出によって反応が完結するとき(2nd step)には反跳核が速度V(等方的)を与えられると仮定する．その結果，$v<<V$の場合標的中の生成核の前方及び後方への平均飛程FW, BWは次式によって表わされる．

$$FW=\frac{R}{4}\{1+\frac{2(N+2)}{3}\frac{v}{V}+\frac{(N+1)^2}{4}(\frac{v}{V})^2\} \qquad (1)$$

$$BW=\frac{R}{4}\{1-\frac{2(N+2)}{3}\frac{v}{V}+\frac{(N+1)^2}{4}(\frac{v}{V})^2\} \qquad (2)$$

ここで，速度Vに対する飛程Rは$R=kV^N$(kとNは定数)で表わされ，Wは標的箔の厚み，F及びBは標的からそれぞれ前方及び後方のcatcher foilに捕獲される生成核の割合である．本研究では実験的にFW及びBWを求め，(1)及び(2)式からRとv/Vを得た．RはCu中での生成核の平均飛程として表わされ，これをZieglerのTRIM95コード[9]によるRange-Energy Tableを用いて生成核の運動エネルギー(E_R)に変換した．また，得られたE_Rは，Gabriel and AlsmillerのPICAコード[10]による理論計算と比較検討した．

［結果と考察］Fig.1に，本研究で得たE_0=1000MeVでの生成核の運動エネルギー(E_R)を標的核質量数(A_t=65とする)と生成核質量数(A_p)の差($\Delta A=65-A_p$)の関数として大きい白丸で示した．飛程Rの解析法あるいは使用したRange-Energy Tableは我々のものと異なるが，E_0=800MeVのJärund et al.[6]による12核種，及び，^{65}Cu標的核の場合ではあるがE_0=4.5GeVのArakelyan et al.[7]による12核種の既報値もそれぞれ黒四角，黒三角で示した．入射光子エネルギーは三者間で異なってはいるが，Arakelyan et al.によるΔA=4の結果が4倍大きいことを除けば三者間の一致は良い．本研究ではさらに$400\leq E_0\leq 1000$MeVでのR及びv/VのE_0非依存性も見い出している．我々の^{nat}Cu光核破砕反応の研究において，Rudstamの式で解析した生成核質量収率曲線の傾きPが$E_0\geq 600$MeVで一定となりlimiting behaviorを示したが[2]，本研究の結果はこれに矛盾しない．E_RはΔAの増加と共に増加していくが，主として巨大共鳴，準重陽子共鳴で(γ, xn) (x≥0)反応によって生成する^{64,61,60}CuのE_Rは，(3,3)共鳴の(γ,xnyp)(x≥0, y≥1)反応による生成核のE_Rよりも明らかに小さい．また，(γ,xnyp)(x≥0, y≥1)生成核のE_RはΔA=15までは直線的に増加していき$\Delta A>15$でその増加割合は変化しやや大きくなる．これは，E_Rが2-step vector modelの2nd stepで受ける反跳エネルギーであるとの仮定を思い起こすと，$\Delta A\leq 15$では光吸収

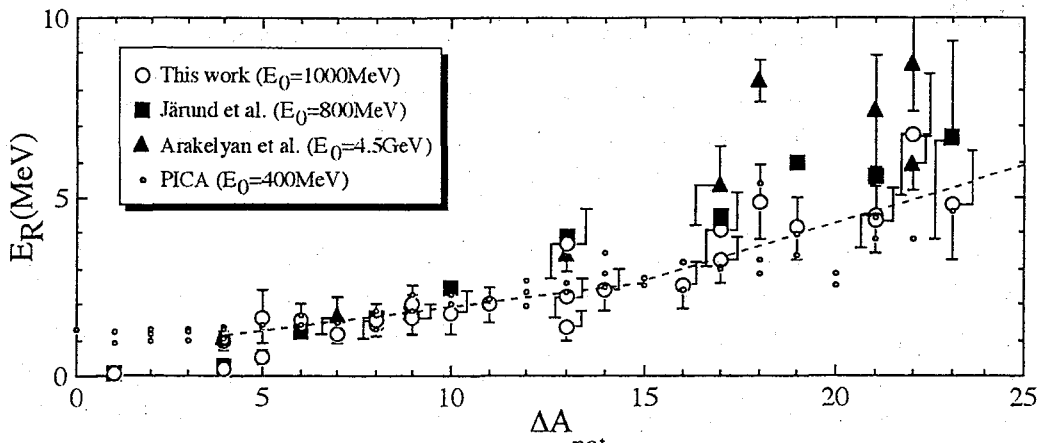


Fig.1. The kinetic energies of spallation products on ^{nat}Cu as a function of the mass defference, ΔA, between the target and the products.

が原子核の表面近くで起き1st stepが優勢であるのに対し，ΔA>15では深部で光吸収が起こり高温核が作られて多粒子放出が起こり，その結果として2nd stepが優勢であるとすれば理解できる．光子は反応開始の素過程がハドロンの場合とは異なり電磁相互作用で，この点でハドロン誘起とは全く異なった様相が期待でき非常に興味深い．また，Fig.1に，E_0=400MeVでのPICAコードによる理論計算値を小さい白丸で示した．PICAでは巨大共鳴が考慮されないために(γ,xn)反応による^{64,61,60}Cuが過剰評価され，一方，ΔA≥15でやや低めの値を示すが，これらを除けば，実験値との一致は良い．我々は，^{51}V～^{197}Auの光核破砕反応の系統的研究で，^{89}Yまでの軽中核においてはPICAは実験収率値を良く再現すると報告したが[11]，今回の動力学的アプローチからもPICAの大まかな再現性が支持された．今後は，PICAが再現できないより重い標的核である^{nat}Ag, ^{197}Au等に実験を拡張していく予定である．

［参考文献］[1] 大浦ほか：第36,37,38回放射化学討論会，羽場ほか：第39回放射化学討論会，K. Sakamoto et al., Phys. Rev. (in press)., [2] S. Shibata et al., Phys. Rev. C35, 254 (1987)., [3] S. R. Sarkar et al., Radiochim. Acta 55, 113 (1991) ; 55, 139 (1991)., [4] 松村ほか：第40回放射化学討論会，[5] T. Fukasawa, MS thesis, Kanazawa Univ. (1988)., [6] A. Järund and B. Forkman, Z. Phys. A281, 47 (1977)., [7] A. A. Arakelyan et al., Nucl. Phys. A534, 535 (1991)., [8] L. Winsberg, Nucl. Instr. Meth., 150, 465 (1978)., [9] J. F. Ziegler et al., *The Stopping and Range of Ions in Solid* (Pergamon, New York, 1985)., [10] T. A. Gabriel and R. G. Alsmiller, Jr., Phys. Rev. 182, 1035 (1969)., [11] S. R. Sarkar et al., Radiochim. Acta 62, 7 (1993).

RECOIL ENERGIES OF PHOTOSPALLATION PRODUCTS IN CU USING THE THICK TARGET-THICK CATCHER METHOD

Hiromitsu HABA, Hiroshi MATSUMURA, Yutaka MIYAMOTO, Koh SAKAMOTO, Faculty of Science and Graduate School of Natural Science, Kanazawa University.
Seiichi SHIBATA, Reserch Reactor Institute, Kyoto University.
Ichirou FUJIWARA School of Economics, Otemongakuin University.
Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University.

Photospallation reaction on ^{nat}Cu at bremsstrahlung end-point energies (E_0) of 325 to 1000 MeV has been investigated using the thick target-thick catcher method. Kinetic properties of 26 product nuclei, analysed by 2-step vector velocity model, are discussed in terms of E_0 and the number of emitted nucleons by comparing with the literature data and also with those calculated from the PICA (Photon-Induced Intranuclear Cascade Analysis) code at E_0=400MeV.

2A03

Cuの中高エネルギー重イオン核反応における残留核への運動量移行

（名大理，阪大理[1]，理研[2]，放医研[3]，愛知医大[4]）
○篠原　厚，室山俊浩，横山明彦[1]，森本真哉[1]，斎藤　直[1]，大久保嘉高[2]，
柴田貞夫[3]，小島貞男[4]，安部文敏[2]，馬場　宏[1]，古川路明

【はじめに】　重イオン核反応の生成物の収率や運動量移行量の分布は，反応機構の包括的議論や，RI製造のための重要な基礎データである。特に，中間エネルギー領域における反応機構の変化は，核物性の変化とも絡んで興味を持たれているが，この種の系統的なデータは少ない。そこで，我々のグループでは，以前から理化学研究所のリングサイクロトロン(RRC)を使って，中間エネルギー領域の種々の反応系について，生成物の収率分布と反跳飛程分布を放射化学的手段を用いて測定し報告してきた[1,2]。

今回さらに，Cuの反応系について残留核への運動量移行の限界を調べるために，より高エネルギー領域（～650MeV/u）まで，同様の実験を行ったので，その結果を報告する。また，これまでのデータを併せて，より広範囲のエネルギー変化や質量分布に対する運動量移行量の変化から，いわゆるLimiting behavior への移行過程を考察する。

【実験】　照射実験はRRC及び放射線医学総合研究所の重粒子線がん治療装置(HIMAC)で行った。照射は，2～3枚のCu箔(12.5μm厚)とカプトンもしくはAl箔(25～50μm厚)のキャッチャーをターゲットスタックとし，いわゆるThick target-thick catcher 法により行った。使用したビームは^{14}N(20MeV/u)，^{12}C(180,290,400MeV/u)，及び^{40}Ar(650MeV/u)で，ビーム強度は，それぞれ，1×10^{11}pps，$1\sim1.5\times10^{9}$pps，及び8×10^{7}ppsであった。照射は10～20minと5～10hrの２回行った。ターゲット中とキャッチャーに逃げた生成物の定量は，非破壊ガンマ線測定により行った。

【結果と考察】　残留生成核の前方方向の反跳飛程に当たるFW(mg/cm^2)と等方向反跳成分の情報を含むF/Bを生成核の質量数に対してプロットした結果の一例をFig.1に示した。ここで，FとBは全盛生成量の対する前方及び後方キャッチャーに逃げた量の比で，Wはターゲットの厚さである。後方キャッチャーへの反跳は180MeV/u以下のエネルギーでは無視される量であったが，高エネルギー領域では顕著に観測されてきた。

また，Fig.2にこれまで得られているデータ[1]も併せて^{14}Nと^{12}Cビームの入射エネルギーに対する運動量移行量(P)の Target fragmentation 領域の平均値の核子当たりの入射エネルギーに対する変化を示した。一般に，このエネルギー領域では，反応による残留核への運動量移行量はエネルギーと共に減少し，入射エネルギー25GeV当たりから高エネルギー領域では最低値に達する，いわゆる Limiting behavior を示す。本実験結果はまさにこの過渡期から臨界状態に達する領域を詳細に示したものである。

現在解析中（もしくは測定中）のものも含め，今後，各質量領域による変化や，F/Bが得られた系に関しては 2-step vector model に基づく反跳エネルギーの等方向成分を調べる予定である。さらに、これらのデータから、運動量移行の臨界状態への変化が系へのエネルギー移行の変化と比べてどうか，また，それは何に支配されているかを考察したい。

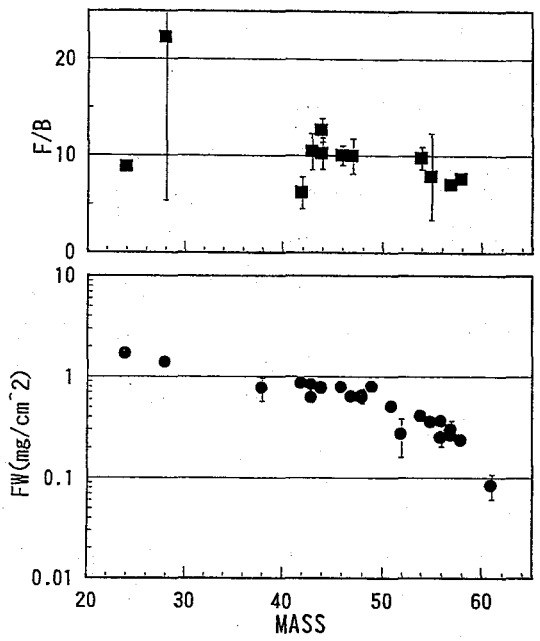


Fig.1 Distribution of FW and F/B values as a function of mass number of the products in the Cu + ^{12}C(400MeV/u) reaction.

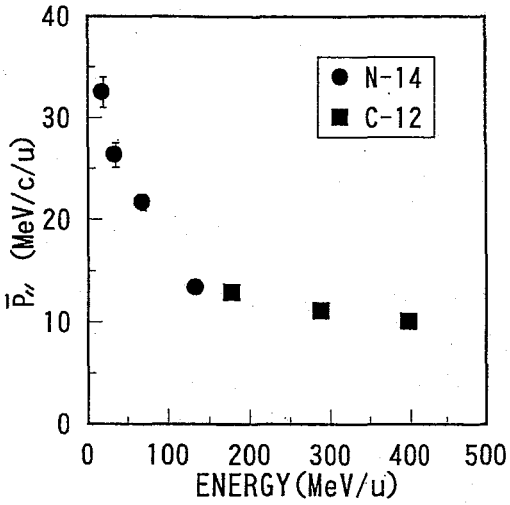


Fig.2 Dependence of average linear momentum transfer on the incident energy in the Cu + ^{14}N, ^{12}C systems. The average linear momentum transfer was obtained from the values for typical target fragmentation products ($A=2/3A_T$).

[References]

1) E. Taniguchi, et al., Radiochim. Acta, 62, 163 (1993).

2) H. Kusawake, et al., Radiochim. Acta, 69, 65 (1995).

LINEAR MOMENTUM TRANSFER IN THE HEAVY-ION REACTION OF COPPER AT INTERMEDIATE AND HIGH ENERGIES

(Fac. of Sci.,Nagoya Univ., Fac. of Sci.,Osaka Univ., RIKEN, NIRS, Aichi Medical Univ.) Atsushi SHINOHARA, Toshiharu MUROYAMA, Akihiko YOKOYAMA, Naoya MORIMOTO, Tadashi SAITO, Yoshitaka OHKUBO, Sadao SHIBATA, Sadao KOJIMA, Fumitoshi AMBE, Hiroshi BABA, Michiaki FURUKAWA

Average recoil ranges of the reaction products were measured for the Cu + ^{14}N, ^{12}C and Cu + ^{40}Ar reactions at intermediate and high energy range (20−650MeV/u) with a radiochemical technique. Transition to limiting behavior of heavy-ion reaction was discussed based on the dependence of the linear momentum transfer deduced from the recoil ranges on the incident energy and on the mass of the reaction product.

2A04

アクチノイドの陽子誘起核分裂で生成する未知中性子過剰ランタノイド核種の探索
－新核種^{165}Gdの同定－

（原研、名大工*）　○塚田和明・市川進一・浅井雅人*・長　明彦
小島康明*・永目諭一郎・山本　洋*・河出　清*
大浦泰嗣・飯村秀紀・西中一朗・初川雄一

【はじめに】　陽子過剰核に比べて中性子過剰なランタノイド核種は崩壊に関する情報が乏しく既知核種も少ない。その主な理由は生成反応が限定されることである。図１にこの領域の未知核種の探索に利用された生成反応を示す。軽・中領域は^{252}Cfの自発核分裂[1]または^{235}Uの熱中性子核分裂[2,3]が、中・重領域は重イオン多核子移行反応[4]などが利用され、いずれの場合もオンライン質量分離後、そのβ^-壊変に伴うβおよびX/γ線を検出することで同定されている。

我々はアクチノイドの荷電粒子誘起核分裂を生成反応に利用するとその質量分布の特徴から、質量数160～170の領域では上記の生成反応に比べより多くの生成量が期待できることに注目した。そこでこのような核分裂生成物を迅速かつ効率よく捕集・搬送可能なガスジェット搬送法を利用したオンライン質量分離器(ISOL)の開発を行ってきた[5]。その結果、昨年本当論会で報告したように^{238}Uの陽子誘起核分裂で生成する新核種^{166}Tbの同定に成功した[6]。本講演では新たに行った未知核種^{165}Gdの同定実験を中心に装置の性能・特徴や今後の計画などについて報告する。

【実験方法】　^{165}Gdの探索は質量数181の酸化物イオン(^{165}Gd^{16}O$^+$)として分離しβおよびX/γ線を測定することで行った。原研タンデム加速器照射コースに^{238}Uターゲットを８枚(28 mg/cm^2)配置したガスジェット用反応槽を設置し、16 MeVの陽子を約１μAの強度で照射した。生成した核分裂片をNaCl粒子を含むAr気流(ガスジェット)と共にイオン源へ搬送し、表面電離型熱イオン源(～2400K)でイオン化、質量分離した後、マイラーテープ上に捕集した。このとき酸化物イオンを効率よく得る為に少量の酸素ガスをガスジェット中に混入した。一定時間捕集後にテープを測定位置に移動し、プラスチックシンチレータとGe半導体検出器を用いβ・X/γ線測定およびβ-γなどの同時計数測定を時間情報を加え行った。

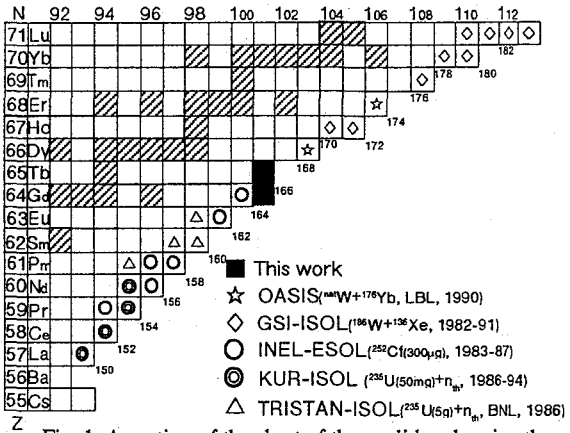


Fig. 1. A section of the chart of the nuclides showing the experimentally identified new isotopes.

【結果及び考察】　酸化物イオンにすることで測定への妨害核種の影響を少なくすることができ、図２に示すようなβ線と同時計測されたγ線スペクトルを得た。スペクトルには主に^{144}Ba起源のγ線とLaの特性X線およびTbの特性X線が確認できる。これら^{144}Ba起源のγ線とLaの特性X線は^{144}Baが塩化物イオン(^{144}Ba^{37}Cl$^+$)として分離されたため検出されたものと考えられる。一方、Tbの特性X線がβ線と同時計測されたことからこのX線はβ^-壊変核種である^{165}Gdに起因するものと結論した。また、このX線の減衰(図３)から^{165}Gdの半減期は10.3±1.6秒であることが確認できた。この値は理論的予測計算値[7]と２倍の範囲で一致している。しかし、いずれの予測値も長く、半減期の予測計算に用いられたQ_β値が小さく見積もられる傾向にある。

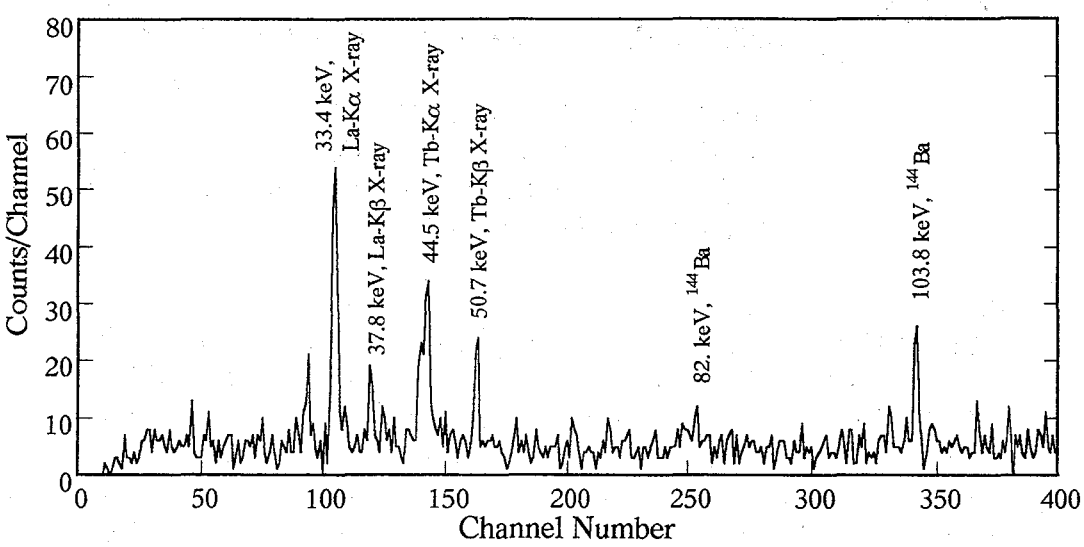


Fig. 2. β-gated X/γ-ray spectrum observed for the mass-181 fraction.

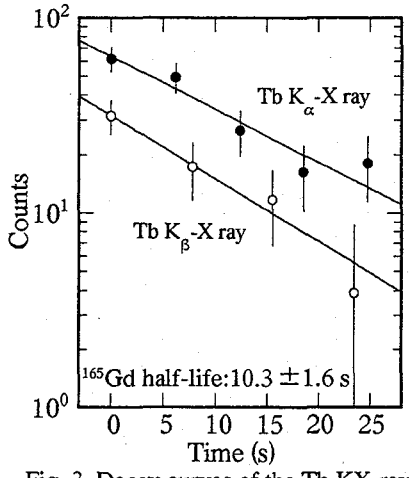


Fig. 3. Decay curves of the Tb KX-ray with the decay of ^{165}Gd.

Table Comparison of ^{165}Gd half-life with the theoretical prediction.

	Half-life (s)
present work	10.3 ±1.6
Gross theory	30.7
QRPA	18.4
TDA	12.1

【参考文献】

1) R. C. Greenwood et al., Phys. Rev. C35, 1965 (1987).
2) H. Mach et al., Phys. Rev. Lett. 56, 1547 (1986).
3) Y. Kawase et al., Nucl. Instr. Meth. B26, 341 (1987).
4) K. Becker et al., Nucl. Phys. A522, 557 (1991).
5) S. Ichikawa et al., Nucl. Instr. Meth. A374, 330 (1996).
6) M. Asai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1135 (1996).
7) A. Staudt et al., Atom Data Nucl. Data Tables 44. 79 (1990).

SEARCH FOR UNKNOWN NEUTRON-RICH LANTHANOID ISOTOPES PRODUCED IN PROTON-INDUCED FISSION OF ACTINIDE

Kazuaki TSUKADA[1], Shin-ichi ICHIKAWA[1], Masato ASAI[2], Akihiko OSA[1], Yasuaki KOJIMA[3], Yuichiro NAGAME[1], Hiroshi YAMAMOTO[3], Kiyoshi KAWADE[3], Yasuji OURA[1], Hideki IIMURA[1], Ichiro NISHINAKA[1], Yuichi HATSUKAWA[1],

Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute[1], Department of Nuclear Engineering, Nagoya University[2] and Department of Energy Engineering and Science, Nagoya University[3].

A new isotope ^{165}Gd, in the region of neutron-rich lanthanoids, produced in the proton-induced fission of ^{238}U has been identified with the gas-jet coupled JAERI-ISOL. The assignment of this activity to ^{165}Gd is based upon the observation of Tb K-X-rays measured from the separated mass-181, $^{165}Gd^{16}O^{+}$, fraction. The half-life was determined to be 10.3 ± 1.6 s.

2A05

原研ガスジェット-ISOLを利用した新アクチノイド核種の探索

(都立大理・原研アイソトープ部*・名大工**)
○大山健志・塚田和明*・市川進一*・大浦泰嗣*・浅井雅人**・広瀬知明**・小島康明**・初川雄一*・畑健太郎*・西中一朗*・永目諭一郎*・趙　宇亮・末木啓介・中原弘道・山本　洋**・河出　清**

【緒言】

中性子欠損領域における未知アクチノイド核種の多くは主な壊変形式がECであり、X線以外についての確実な放射線の情報が得られていない。X線での同定には、同位体などを分離する必要が生じるが、半減期が短い核種の場合、迅速な分離が必要となる。我々の研究グループでは、EC-delayed fissionへの興味からアメリシウムの未知中性子欠損核種である^{236}Amの同定を目指し、励起関数の見積り[1]及び放射化学的手法を用いた探索[2]を行ってきた。今回、ガスジェット-オンライン同位体分離装置(ISOL)システム[4]を用いて中性子欠損アクチノイド核種の同定を行うため、システムの改良を行った。蒸発残留核では生成核の反跳エネルギーが小さく、飛程が短くなるため専用のマルチターゲットガスジェットチェンバーを作成し、中性子欠損未知アクチノイド核種同定への利用を試みた。Amはイオン化エネルギーが比較的大きいため、既知のアメリシウム同位体によるISOLでのイオン化を確認するテストをし、新核種^{236}Amの探索実験を行った。

【実験】

蒸発残留核用ガスジェットチェンバーは同時に20枚程度のターゲットが照射可能な形状とした。ガスジェット輸送系の条件は、電着した^{225}Ac線源によるオフラインテストと^{197}Au(^{7}Li,5n)^{199m}Pb反応系によるオンラインテストにより設定した。ISOLの調整は、^{225}Ac線源とPr,Dyの分離効率測定によって行った。その後、^{235}U(^{6}Li,xn)$^{241-x}$Am反応系による^{237}Am確認、及び^{236}Am探索実験を行った。実験は原研タンデム加速器R-2ビームラインに^{235}U電着ターゲットを配置したチェンバーを取付け、入射エネルギー47及び54MeVの^{6}Liビームを300nA～1 μAで照射した。核反応生成物をKClエアロゾルを含むHeガスでISOLイオン源に搬送し、熱イオン源でイオン化した後、質量分離してマイラーテープに捕集した。一定時間捕集後、テープを測定ポートへ移動し、HPGe半導体検出器、LEPSでX/γ線シングルス及びγ-γ同時計数測定を行った。

【結果と考察】

^{235}U(^{6}Li,xn)$^{241-x}$Amの反応系において、質量数237を分離した時、Puの特性X線、及び^{237}Amの放出する280KeVのγ線を検出した。X線ピークの半減期は約1.2hであり、^{237}Amの半減期と一致する。この結果よりAmのイオン化が可能であることが確認された。次に、質量数236での結果であるが、LEPSで得られたシングルスペクトルを図1に示す。Puの特性X線、$K_{\alpha 1,2}$が観測されている。図2はPuの$K_{\alpha 1}$の減衰曲線である。半減期約4分の減衰曲線が得られた。280KeVにピークが見られないこと、^{235}U(^{6}Li,6n)^{235}Am反応の影響は核反応断面積の見積りからその影響は無視できるため、このX線は主に^{236}Amに由来するものと考えられる。現在、γ-γ同時計数測定のデータを解析中である。講演では、その結果、及び本システムを用いての^{236}Am以外の未知核種同定の可能性について討論する予定である。

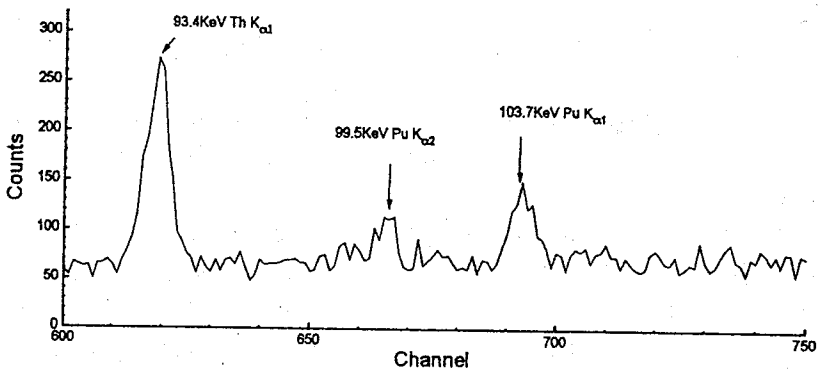


Fig.1 X/γ-ray spectrum observed for mass-236 fraction

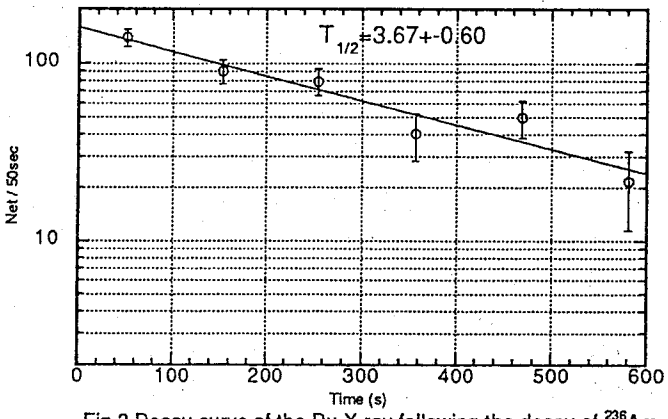


Fig.2 Decay curve of the Pu X-ray following the decay of ^{236}Am

【参考文献】

1) 初川他、第39回放射化学討論会講演予稿集

2) 大浦他、第39回放射化学討論会講演予稿集

3) M. Asai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1135 (1996)

4) S. Ichikawa et al., Nucl. Instr. And Meth. A374, 330 (1996)

SEARCH FOR NEW ACTINIDE ISOTOPES USING THE GAS-JET COUPLED JAERI-ISOL

Takeshi OHYAMA[1], Kazuaki TSUKADA[2], Shin-ichi ICHIKAWA[2], Yasuji OURA[2], Masato ASAI[3], Tomoaki HIROSE[4], Yasuaki KOJIMA[4], Yuichi HATSUKAWA[2], Kentaro HATA[2], Yuichiro NAGAME[2], Zhao Yuliang[1], Keisuke SUEKI[1], Hiromichi NAKAHARA[1], Hiroshi YAMAMOTO[4] and Kiyoshi KAWADE[4]

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University[1],Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute[2], Department of Nuclear Engineering, Nagoya University[3] and Department of Energy Engineering and science, Nagoya University[4].

Search for a new neutron deficient isotope ^{236}Am using the gas-jet coupled JAERI-ISOL was attempted. ^{235}U(^{6}Li,5n) reaction was used for the production of the isotope. From the X/ γ -ray spectroscopic measurements of the Pu K X-ray for the 236 mass fraction the ^{236}Am isotope was identified and its half-life was determined.

2A06

γ-γ角度相関測定法による A=130 近傍の偶 Ba 核励起準位の研究

(原研・名大工*) ○長 明彦・浅井雅人*・関根俊明・小泉光生・
小島康明*・柴田理尋*・山本 洋*・河出 清*

【はじめに】

質量数 130 近傍の中性子欠損核種は核変形の上での遷移領域に位置し、その核構造に関しては実験・理論の双方から研究が進められている。我々は原研高崎 AVF サイクロトロンに接続したオンライン同位体分離器 (ISOL) を用いて、中性子欠損領域の La-Ce-Pr 核の崩壊の研究を行っている[1)]。偶 La 核の崩壊から得られる偶 Ba 核の核構造を議論するために、この領域で情報が不足し、既存のデータにも系統的に異常な振る舞いをするものがある励起準位のスピン・パリティを決定する実験としてγ-γ角度相関測定を行った。ISOL でのγ-γ角度相関測定に適用するために 5 台の Ge 検出器を用いたシステムを導入した。^{124,126,128}Ba の励起準位についてスピン・パリティを決定し、その系統性について検討した。

【実験】

短寿命核種のオンライン実験では、 線源強度や実験時間等の制約がある。そのためγ-γ 角度相関測定のような統計的に高い精度を求められる実験では、能率の良い測定システムが必要となる。今回使用した 5 台の HPGe 検出器を用いた測定システムでは、 一度に 90,100,110,120,130,130,140,150,160,170° の 9 角度で測定が行える。

AVF サイクロトロンで 195MeV に加速した^{36}Ar^{8+}イオンビームを目的とする対象に応じて ^{92}Mo,^{94}Mo 濃縮ターゲットもしくは天然組成の Mo ターゲットに照射した。生成した^{124,126,128}La を ISOL 表面電離型イオン源から一酸化物イオンとして引き出し、ISOL で質量分離したのち短寿命核分光装置でγ-γ角度相関測定を行った。オンライン実験時間中に必要な同時計数事象を得ることが出来た。

【結果】

Fig. 1 に^{126}Ba についてのγ-γ角度相関測定で得られた角度相関図を示す。解析の結果、0_2^+, 0_3^+, 2_4^+, 4_3^+ 等の、初めて確認されたものを含むいくつかの準位を同定し、γ 遷移の多重極度の混合比を決定した。

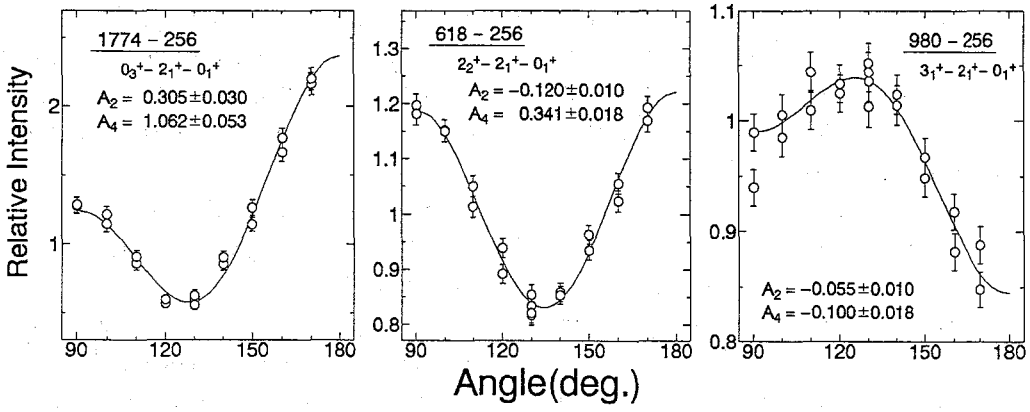


Fig. 1. Typical angular-correlation results for cascades in ^{126}Ba

偶 Ba 核のエネルギー準位の質量依存性を Fig. 2 に示す。基底準位バンド (0_1^+,2_1^+,4_1^+) の傾向から質量数の減少に伴い軸対象変形が進んでいることがわかる。また、γバンドである 2_2^+ 準位が質量数によらず比較的安定したエネルギーを示し、γバンドで 3^+ と 4^+ のエネルギー準位間隔が狭くなっていることは $A \approx 130$ の領域で偶 Ba 核がγ変形に対しソフトであることを示している。これらの準位とは違った振る舞いをするのが 0_2^+準位である。本研究ではこの準位のスピンを初めて実験的に決定した。また、^{124}Ba の 0_2^+準位は 0.898MeV と報告され[2]、質量数と共に滑らかに変化していなかった。本研究の結果、^{124}Ba の 0_2^+準位は 1.072MeV にあり滑らかに変化することがわかった。しかし、この領域についての原子核の集団運動をよく記述している相互作用するボソン模型 (IBM-2)[3,4]や一般的集団模型 (GCM)[5] でも、上記のような傾向は今のところ説明がつかない。

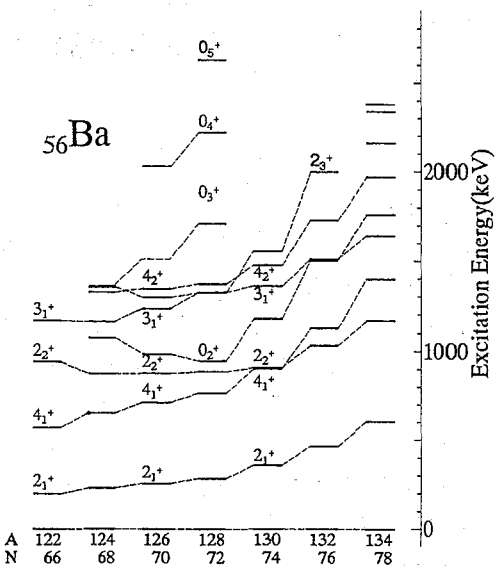


Fig. 2. Systematics of low-energy level in even-A Ba isotopes.

1) A. Osa *et al.*, Nucl. Phys. **A588**, 185c (1995).
2) N. Idrissi *et al.*, Z. Phys., **A341**, 427 (1992).
3) G. Puddu *et al.*, Nucl. Phys. **A348**, 109 (1980).
4) G. Siems. *et al.*, Phys. Lett. **B320**, 1 (1994).
5) P. Petkov *et al.*, Phys. Rev., **C51**, 2511 (1995).

A STUDY ON THE LEVEL STRUCTURE OF EVEN-A Ba NUCLEI BY MEANS OF A γ-γ ANGULAR CORRELATION MEASUREMENT

Akihiko OSA, Masato ASAI*, Toshiaki SEKINE, Mitsuo KOIZUMI, Yasuaki KOJIMA*, Michihiro SHIBATA*, Hiroshi YAMAMOTO* and Kiyoshi KAWADE*
Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute, and
*School of Engineering, Nagoya University

The level structure of neutron-deficient even-A Ba was studied by a multi-detector γ-γ angular correlation measurement. In the decay of ^{124,126,128}La, some new levels in ^{124,126,128}Ba were identified and the level energies were compared with theoretical predictions. The behavior of the ground-state bands shows that the quadrpole deformation increases as mass number A decreases. On the other hand, the γ band and the 0_2^+ state are strongly related to the γ degree of freedom. The theoretical predictions (IBM-2, GCM) fail to satisfactorily reproduce the energy of the 0_2^+ state.

2A07

放射化学的中性子放射化分析法による地質学試料中の極微量白金族元素の定量

(都立大理) ○内野智功・孔 屏・海老原充・中原弘道

1 はじめに

地球表層上で採取できる地質学試料中の白金族元素の定量は、その存在度が通常、数100ppt 以下と微量であるため、放射化学的中性子放射化分析法(RNAA)が用いられてきた。これら RNAA に用いられる放射化学的分離法の大半は、沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換法、電気化学的方法などが適用され、これまで、宇宙・地球化学において実試料の分析に多大な貢献を与えてきた。しかし従来の方法では、数 ppt レベルの検出限界は得られ難く、かつ、操作方法が困難であった。本研究では、太古代の岩石試料中の極微量白金族元素の定量を、RNAA において高級アルキルアミン系抽出剤 R-CH(NH_2)-R(以下、N-1923 と略記)を用いることにより、簡便かつ効率的な分析を可能とすることを目的とした。この方法は化学分離操作が容易であり、分析の結果、イリジウムに対して ppt レベルの分析値を得ることができた。

2 実験

グリーンランド・イスア地域から採取された、39～38 億年前の地球史を記録している深海性堆積岩であるチャート試料を、アセトン、フッ酸、硝酸、エタノールで順次表面を洗浄し、乾燥後、粉砕した。これらの粉末試料約 100mg を標準試料(Allende 隕石、SARM7、FC－1、FC－2)と共に、日本原子力研究所 JRR－3 型原子炉($1x10^{14}$ n/cm^2sec)において 150 時間中性子照射を行った。適当時間冷却後、アルカリ融解(Na_2O_2＋NaOH)を行い、アスコルビン酸で還元後、重クロム酸カリウムを滴下し、アリーン冷却器を用いて 2 時間還流した。 還流後、0.1M 塩酸で希釈し、5% N-1923+(n-$C_8H_{17}OH$)+$C_2H_4Cl_2$ の抽出系を用いた溶媒抽出法による白金族元素の分離を行い、ゲルマニウム半導体検出器を用いてγ線測定を行った(Fig.1)。

3 結果と考察

解析の結果、N－1923 を用いた溶媒抽出法のイリジウムに対する分配係数は非常に高い値を示し、実試料の分析に伴う共存元素によるスペクトル上の妨害(とくに ^{192}Ir に対する ^{51}Cr 320.0kev のγ線)や鉄などによるバックグラウンドは除去され、極微量な白金族元素の分析を行う際に必要な問題点はほとんど解決された。再放射化による化学収率は、93%以上であった。

チャート試料中のイリジウム存在度については、ほとんどが 1～7ppt(10^{-12} g／g)程度と非常に極微量であった。これらの値を自然界における白金族元素存在度と比較してみると、例えば、現在の地球の地殻・海洋底堆積物・中央海嶺玄武岩中のイリジウム存在度は約 0.02～1ppb、月の玄武岩 0.04～0.5ppb、月の表層土が 5～11ppb などと多くの場合が数 10ppt 以上の値を示す傾向であるのに対して、チャート中のイリジウム存在度は数 ppt と極めて低いことが解った(Fig.2)。この結果から、38 億年前当時の地殻への地球外物質の寄与はかなり低かったものと考えられ、現在イリジウム以外の白金族元素の測定を検討中である。本法の検出限界は 0.8ppt と非常に低く、これまで分析不可能であった多くの試料に対して大きな寄与(とくに白金族元素存在度の低い地球実試料を解析するために必要とする標準試料中

の ppt レベルの値の特定)をもたらす方法として広く用いられることが期待される。

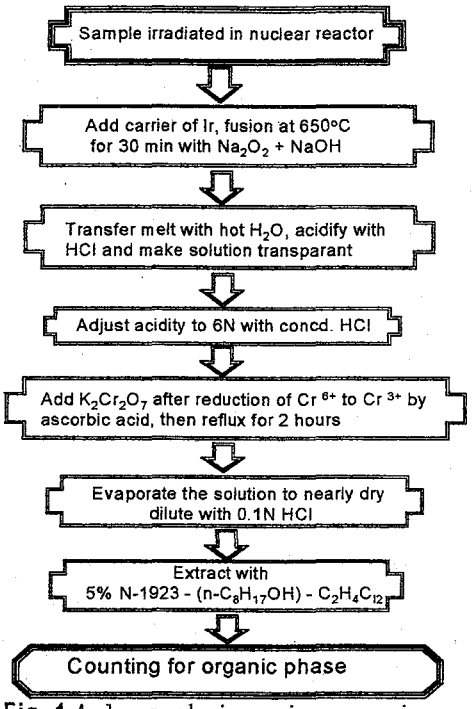


Fig. 1 A long chain primary amine, N-1923, extraction separation procedure for Ir.

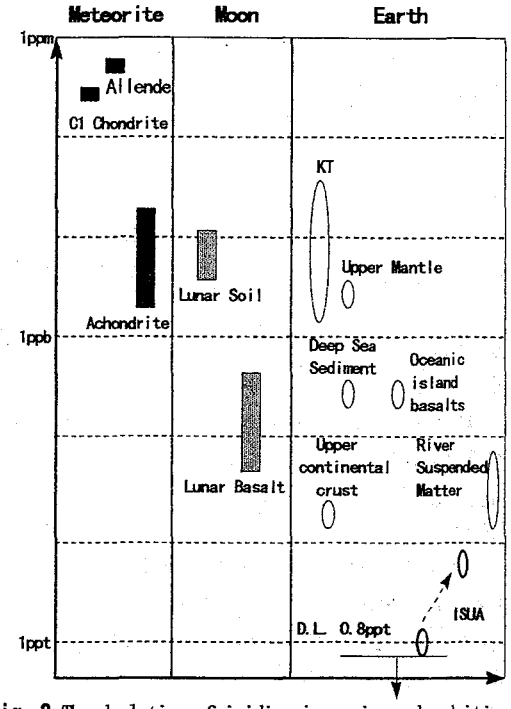


Fig. 2 The depletion of iridium in various chondritic meteorites and planets.

References

1)Kong Ping and Chai Chifang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **130**, 321-331 (1989).

2)Kong Ping and Chai Chifang, *Chem. Geol.*, **82**, 51-56 (1990).

DETERMINATION OF TRACE PLATINUM GROUP ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Tomonori UCHINO, Ping KONG, Mitsuru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

The radiochemical neutron activation analysis method was applied to the determination of very small amounts (10^{-12} g/g level) of platinum metals in geological samples. In RNAA procedure, a long chain s-alkyl primary amine, N-1923, was used as an extractant. The extraction percentages of platinum metals are more than 95 % in one step of extraction and those of base metals are generally less than 0.5 %. Thus, the proposed method is capable of providing good analytical data for the ultra-trace platinum metals and Au in geological samples.

2A08

機器中性子放射化分析によるストロンチウム-バリウム-ニオブ酸中のロジウムの定量

(NTT礎総研・NTT-AT[1]・NTT技協セ[2]・NTT光工研[3])
加藤正明・○大録　正[1]・米沢洋樹[2]・八木生剛[3]

1．はじめに

ホログラムメモリ素子実現に向けて，フォトリフラクティブ材料の研究が進められている．Ceをドープした$Sr_xBa_{1-x}NbO_6$(Ce:SBN)もそのひとつであり，Rh等のドープによるデータ保存の長寿命化の検討が進められている[1)]．これには，ドーパントであるRhの正確な定量が不可欠である．微量のRhの定量には，通常，ICP質量分析法，蛍光X線分析法他が使用されるが，Ce:SBNは化学的に安定なため化学処理をともなうICP質量分析や，マトリクスの影響を受けやすい蛍光X線分析では困難である．一方，短寿命の^{104}Rhを用いた機器中性子放射化分析では，マトリクスの妨害が少なくCe:SBN中のμg量の定量が期待できる．

本研究では，機器中性子放射化分析におけるRhの分析条件を明らかにし，Ce:SBN中のRhの定量に適用した．

2．実験

試料

Czochralski法で作製したCe:SBNにRhを蒸着したものを母材とし，LHPG法(Laser Heated Pedestal Growth Method)でRhをドープしたCe:SBN単結晶ファイバを作製した[2)]．その約20mgを王水および超純水で洗浄後精秤し，ポリエチレン袋に封入して照射試料とした．また，比較標準にはRh箔(純度99.5%以上，100～500μg)を用いた．

中性子照射

日本原子力研究所原子炉(JRR-3M)の放射化分析用照射設備(熱中性子束密度:1.9×10^{13}n·cm^{-2}·s^{-1})で高純度ポリエチレン製照射キャプセルに上記の試料を入れて10秒間中性子照射した．

放射能計測

^{104}Rh(半減期(T)=42s)から放出される556keVγ線をGe半導体検出器で，照射キャプセルごと，30秒間測定した．

3．結果と考察

放射能計測条件の検討

中性子照射によりRhからは，定量に用いる^{104}Rhの他に，^{104m}Rh(T=260s, Eγ=98, 556keV) が生成する．そこで，556keVγ線の強度の経時変化を測定し，^{104m}Rhの寄与を調べるとともに，最適冷却時間を求めた．その結果，^{104m}Rhの寄与は，照射終了直後が3%，照射終了後100秒では9%であり，無視できないことがわかった．そこで，実際の定量では，分析試料と比較標準の冷却時間を同じ40秒とした．また，この測定条件におけるRhの照射重量と556keVγ線の強度は良好な直線関係を示し，Rhの定量が可能であることが確認できた．

検出限界の検討

Ce:SBN中のRhの検出限界を求めるため，RhをドープしていないCe:SBNを中性子照射した．γ線スペクトルからは，^{87m}Sr(T=10102s,Eγ=388keV),^{94m}Nb(T=376s,

Eγ=871keV), ^{137m}Ba(T=153s,Eγ=662keV), ^{139}Ba(T=4962s,Eγ=166keV)が検出された．これらのうち，^{139}Baと^{94m}Nbの生成量が大きく，多重波高分析器の不感時間を増大させる主な原因であった．そこで，検出器の前面にアクリル板(厚さ10mm)と鉛板(厚さ0.5mm)を置き，低エネルギーγ線やβ線の制動輻射の低減を図った。556keVγ線のピーク領域における計数の統計変動の標準偏差の3倍から求めた検出限界は0.1μgであり，μg量のRhが定量できることがわかった．なお，試料封入用のポリエチレン袋のみを詰めた照射キャプセルを中性子照射し，γ線スペクトルを測定したところ，^{28}Al(T=135s,Eγ=1779keV)，^{182m}Ta(T=948s,Eγ=172keV)，^{185m}W(T=98s,Eγ=131keV)が検出されたが，これらの生成量はCe:SBNのマトリクスから生成する核種の放射能に比べて無視できた．^{28}Alは試料封入材あるいは照射キャプセルに起因するもの，^{182m}Ta，^{185m}Wは照射ラインからの汚染と推定された．

Ce:SBN中のRhの定量

上記の方法で，種々のCe:SBN中のRhを定量した．その結果をTable 1に示す．同一試料について2回定量を行った結果は，相対標準差8%以内であり，Rhが精度良く定量できた．

Table 1 Analytical results of Rh in Ce:SBN

Sample	Concentration/ppm		
	1	2	Mean±SD.
Ce:SNB-1	44	38	41±3
Ce:SNB-2	112	106	109±3
Ce:SNB-3	312	317	315±3
Ce:SNB-4	347	341	344±3

参考文献：1)八木：OPTRONICS,103(1995).
2)八木,今井：光学,25,383(1995).

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF RHODIUM IN STRONTIUM-BARIUM-NIOBATE

Masaaki KATOH, NTT Science and Core Technology Laboratory Group
Tadashi OHROKU, NTT Advanced Technology Corp.
Hiroki YONEZAWA, NTT Technical Assistance and Support Center
Shogo YAGI, NTT Opto-electronics Laboratories

The instrumental neutron activation technique was developed to determine rhodium in a highly light-sensitive photorefractive crystal, strontium-barium-niobate doped with cerium (Ce:SBN). By using the short life nuclide, ^{104}Rh(T = 42s, Eγ = 556keV) for the determination, and by optimizing the conditions for the radioactivity measurement, the rhodium detection limit was improved to 0.1x10^{-6}g. The method is applied to the determination of rhodium in Ce:SBN.

2A09

COMPARISION OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR DETERMINATION OF PLATINUM GROUP ELEMENTS WITH OTHER TECHNIQUES

Chifang Chai

Institute of High Energy Physics and Laboratory of Nuclear Analysis Techniques,
Academia Sinica, P.O.Box 2732, Beijing 100080, China

The Platinum Group Elements (PGEs) have attracted more and more attention in scientific community, since they can play a precoius role in science and technology, e.g. in study of rare events resulting in biological mass extinction; in identification of cosmoic dust, meteorite and other suspected extraterrestrial matters and their sources; in geological dating; in deciphering geological evolution; in monitoring environmental pollution caused by using platinum-bearing catalyst; and in study of bioavailability and pharmacodynamics of the cis-platin compounds etc.

However, the determination of submicron (ng/g or less) of PGEs has been one of the most difficult tasks in analytical chemistry. During the past decade, instrumental neutron activation analysis (INAA) with or without fire-assay preconcentration and radiochemical neutron activiation analysis (RNAA) based on distillation , precipitation, chelate ion exchange and a long chain primary amine extraction for simutaneous determination of PGEs have been established. Generally, the INAA and RNAA possess some unique features, e. g. possibility to analyze all the six PGEs, extremely high sensitivity (especially for iridium), less matrix effect and analytical interference, and small sample amount, etc. It should be pointed out that the radiochemical separation manipulation is often indispensable to reach higher sensitivity for Os, Ru, Pt and Pd. The determination of Rh needs pretreatment separation duo to the short half-life of ^{104m}Rh (4.4m). The critical factor to affect the analytical quality in pre- or post-treatment chemical separation is to control their chemical species, especially Ir, Ru and Rh. Otherwise, the reproducible and accurate results are impossible.

Apart from the INAA and RNAA, we also developed the Laser-Ionization Resonance Spectrometry (LAPIS) for the analysis of Ru in geological boundary samples and ultrabasic rock . Its principle, photoionization steps, sensitivity and matrix effect were studied. In addition, the Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is being established to determine all the PGEs. The comparision of NAA with the non-nuclear techniques was made in this paper. Table 1 lists the performance features of various techniques, along with those available in literature.

Table1. Comparision of Various Morden Analytical Methods for PGEs

Method	Analyzed Element	Sensitivity	Sampling Amount	Wet Manipulation	Main Interference
NAA	All PGEs	ppm-ppt	ug-mg	case by case	nuclear
ICP-MS	Ir,Pt,Ru,Rh,Pd	ppm-ppb	mg	necessary	matrix,others
LAPIS	Ru,Rh	ppm-ppb	mg	necessary	matrix,others
AMS	Ir,Pt	ppb-ppt	mg	case by case	isobar
NTI-MS	Os,Ir	ppm-ppb	ug-mg	necessary	matrix,others

Besides the bulk analysis, more and more emphasis is being put on the study of the chemical species and the micro-scale distribution of PGEs to provide the information about the sources, transportation, accumulation and evolution, etc. For this purpose, we recently set up a so-called molecular activation analysis based on the chemical step-by-step dissolution technique to reveal the chemical species of Ir in some geological samples. In the meantime we also used the Scanning Proton Microprobe (SPM) to look out the micro-scale distribution of PGEs which is able to clearly tell us their interralationhip.

Although nowadays remarkable progress on the analytical methodology for PGEs and applications in geology, environment and biology has been made, a large number of basic problems remain to be addressed:

- The solution chemistry of PGEs, especially in complicated systems, is unclear;
- The chemical state, valence and species of PGEs under various conditions are often unknown;
- The residence times of PGEs in marine system are not universally agreed upon;
- The database of PGEs in varous environments is far from satisfactory;
- The remobilization and post-sedimentation alteration processes of PGEs in nature are not clear;
- The distribution, metabolism and bioavailability of PGEs in organism are scarcely understood; etc.

Hence, to answer the above problems it is desirable to develop more sensitive, more accurate, more precise analytical techniques for the determination of PGEs aboundances and species in future.

2A10

隕石中の希土類元素の定量：放射化学的中性子放射化分析法と誘導結合プラズマ質量分析法の比較

（都立大　理）　　○篠塚一典・海老原充・中原弘道

［緒言］

隕石は、惑星形成期の分化の過程においてその成長を止めてしまった前駆的物質であると考えられており、太陽系及び惑星の成因を推定する際に、重要な役割を果たしてきた。特に炭素質コンドライトは最も未分化な隕石と考えられており、このうち CI に分類されるコンドライトの全岩における元素濃度は、太陽大気の組成を良く再現しており、この種の隕石の化学分析値から太陽系元素存在度が演繹されている。このような分析を行う際には、対象とする試料の性質上、少量の試料から可能な限り多くの元素に関する情報を得ることが要求される。

中性子放射化分析法(NAA)は、多元素同時分析が可能であることまた試料放射化後の測定元素の汚染が無視できるという利点を持つため、隕石試料中の微量元素に対する主要な分析手法として多大な成果を上げてきた。しかし、一方で元素の半減期に応じて数度の測定が要求されること、原子炉や RI 施設のような大規模な施設が必要となる。更に放射化学的不純物の化学分離を行った場合(RNAA)には煩雑な分離操作が加わり、実際に分析値を手にするまでにはかなりの時間を要する。

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は、迅速かつ簡便な多元素同時分析法として、装置の市販開始(1983)以降、年々感度の向上を続け、現在では半導体あるいは環境試料等の分析に対して幅広く適用されている。また対象となる分析分野の類似性から、しばしばRNAA法との優劣が議論される。しかし、高精度の分析が必要となる隕石試料に対しては、ICP-MS の適用例はほとんどないのが現状であった。これを踏まえて我々は、地球化学的に特に重要な希土類元素に関して本法の適用を試みた。通常の地殻岩石試料と比較して、隕石試料ではこれら元素の濃度は 1/100 程度に減少しているため、始めに、Allende (CV 3) 標準隕石の繰り返し分析から手法の再現性を求めた。また同一の試料に対し、従来より用いられている RNAA を併せて行い、ICP-MS 法が RNAA に対して、置き換えることが可能かどうか検討を行った。

［実験］

ICP-MS: 蓋付きテフロン容器(15ml)中で、岩石及び隕石粉末試料~10mg 程度を少量の高純度混酸(HF: HNO_3: $HClO_4$ = 0.2: 0.15: 0.1ml)溶液と共にホットプレート(150 ℃)上で24hr加熱分解した。この試料を蒸発乾固後、残渣を 6M 硝酸で溶解、石英蒸留水で希釈し、混合内標準 (Rh, In, Tl, Bi) 溶液を加えて測定試料とした。装置は Upgraded VG-Plasma Quad 1 を使用し、ピークジャンプ法によって、1試料 17 元素(Y を含む希土類元素,Th, U)に対し 2 分間 5 回の測定を行った。

RNAA: Allende 隕石粉末試料~50mg を石英管(ϕ=3mm)に封入後、日本原子力研究所 JRR-4 炉(5×10^{13} n/cm^2・s) において 12hr の中性子照射を行い、1 週間の冷却後、都立大学 RI 施設において化学分離を行った。分離操作は基本的には Ebihara (1987)に基づいたが、迅速化のため化学収率の測定には従来からの再放射化法ではなく ICP-発光法を用いた。

［結果と考察］

ICP-MS では、共存マトリックス元素による非スペクトル干渉を受けやすいため極微量元素の分析を行う際には、試料溶液の希釈の程度に注意を払わねばならない。Fig.1a は Allende 隕石の分解試料を様々に希釈後、既知量の分析対象元素を添加して感度の変動を調べたものである。マトリックス濃度の増加に伴い感度の減少が見られ、事実上1000μg/g程度以上の濃度では測定が不可能であることが分かる。感度減少は内標準を用いることによって、補正可能であるが、高マトリックス濃度では、感度変動の追従性が悪くなっていることが観察される(Fig.1b)。報告されている岩石試料に対するマトリックス濃度の上限値(5000μg/g; Totland et al., 1992)よりも低い結果となったが、隕石では通常の岩石試料よりも Fe, Ni などの重元素に富むため、岩石試料よりも干渉を受け易いと考えられる。本実験の条件下で ICP-MS 及び RNAA 双方における 3σ 検出限界を求めたところ、ほとんど同等か RNAA の方が若干良い検出限界を持つ結果を得た。検出の効率を見積もった時、ICP-MS では~5×10^{-7} signal・atom^{-1}・s^{-1} の効率が得られるのに対し、NAA では、最も感度の良い Sm で 3×10^{-11} signal・atom^{-1}・s^{-1} 程度であることを考えると、ICP-MS では大希釈が必要となるため、高い検出効率が奪われていることが理解できる。

しかし、実際に得られた分析値の比較を行った場合にはICP-MSの優位性が明らかとなる。Fig. 2に、Allende隕石に対する両者の分析値をCIコンドライトで規格化した希土類元素存在度パターンを示す。複核種元素を見た場合、ICP-MSによるデータは同時に示されている安定同位体希釈分析法(Nakamura, 1974)によるものと非常に良い類似性を示し、本法による分析値が十分に正確であることが証明された。この希土類元素存在度パターンは軽希土類元素が重希土類元素に対して富んでいること、及びTmに正の異常が存在することによって特徴づけられる。RNAA法によるものでも同様の傾向は見られるがデータ点の不足及び、元素によって分析精度が異なるために、データが分散しこのような特徴を見出すことが困難であることがわかる。こうして希土類元素全元素に対してほぼ同じ精度で分析が可能であるという、ICP-MSの大きな利点が明らかとなった。

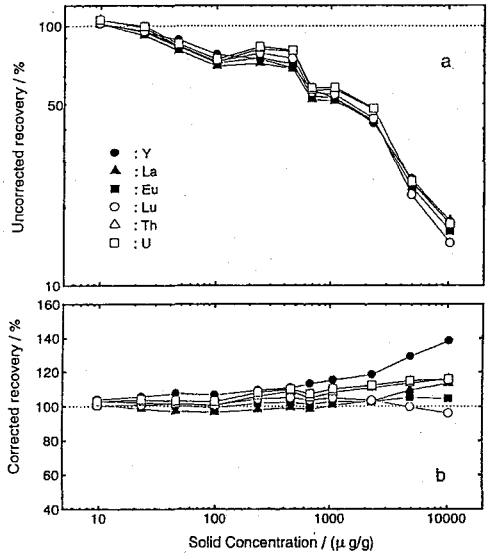


Fig.1 Relationship between signal intensity and the matrix concentration.

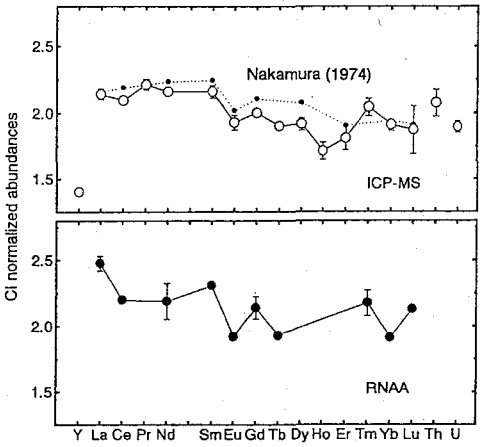


Fig.2 CI-normalized REE, Th and U abundances for the Allende meterotes obtained by different analytical techniques.

[参考文献]

1) M.Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 111, 385 (1987), 2) M.Totland, I.Jarvis and K.E.Jarvis, Chem. Geol., 95, 35 (1992), 3) N.Nakamura, Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 757 (1974).

DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN CHONDRITIC METEORITES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY; A COMPARATIVE STUDY WITH RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Kazunori SHINOTSUKA, Mitsuru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metroporitan. University.

An ICP-MS procedure for determining trace amounts of 17 REE, Th and U in chondritic meteorites is developed. Serious matrix effect (ion suppression) may be caused by high Fe contents (20-35 wt. %) and could be eliminated by applying appropriate internal standards (Rh, In, Tl, Bi) and high dilution factors ($10^3$for the elements). RNAA also was applied for determining 10 REE in chondrites. It is found that both ICP-MS and RNAA have comparable detection limits for REE. ICP-MS, however, has a great advantage that all REE can be determined with similar precision. The slight REE fractionation in the REE abundance patterns became able to be discussed in chondritic meteorites.

2B01

擬クラウンエーテル環を含む鉄(Ⅲ)錯体の合成と錯体の電子状態

（九大・理）○速水真也、野見山修一、広瀬重之、矢野弥生、前田米藏
（九大・RI）　杉原真司

＜序＞　O_h対称場でd^4~d^7の電子配置を有する遷移金属錯体の基底状態は、配位子場理論によると、高スピン状態あるいは低スピン状態となる。その電子基底状態は配位子場の強さと平均スピン対エネルギーとの兼ね合いによって決まるためである。Fe-N_4O_2コアを有する鉄（Ⅲ）錯体のスピンクロスオーバー挙動は、今日まで数多く報告されており、そのスピン転移挙動の性質は多様であるということが分かっている。またある分子が別の特定の分子を特異的に捕捉する現象は分子認識と呼ばれ、近年極めて活発な研究が行われている。クラウンエーテルはその空孔内に適したサイズのアルカリあるいはアルカリ土類金属をはじめとする金属イオンを選択的に強く取り込むことがよく知られている。

そこでスピンクロスオーバー錯体となる配位子を修飾して、鉄原子とアルカリあるいはアルカリ土類金属イオンが配位できるサイトを有する配位子を合成した。

アルカリあるいはアルカリ土類金属イオン認識能を制御できる人工系として、ポリエーテルの両端に三、四、五、六座配位子を有する化合物を合成した。その擬クラウンエーテル内にアルカリあるいはアルカリ土類金属を取り込むことにより、鉄（Ⅲ）の電子状態をコントロールできる。アルカリあるいはアルカリ土類金属の濃度により鉄（Ⅲ）の電子状態をコントロールできれば、従来の温度あるいは圧力に依存するスピンクロスオーバー挙動とは異なり、イオン認識による機能制御ができることとなり、生体内の自動制御機構の解明に寄与するものである。またホスト・ゲストの化学において非常に興味深いものである。

＜実験＞　種々の擬クラウンエーテルの付加した配位子（Fig.1）ならびに鉄（Ⅲ）錯体を合成した[1]。錯体の元素分析およびFAB-MASSスペクトルの測定を行った。固体状態における鉄(Ⅲ)錯体の電子状態は、磁化率およびメスバウアースペクトルにより決定した。有機溶媒中におけるアルカリおよびアルカリ土類金属イオンの取り込みによる鉄（Ⅲ）錯体の電子状態の変化は、吸収スペクトルおよびESRにより追求した。

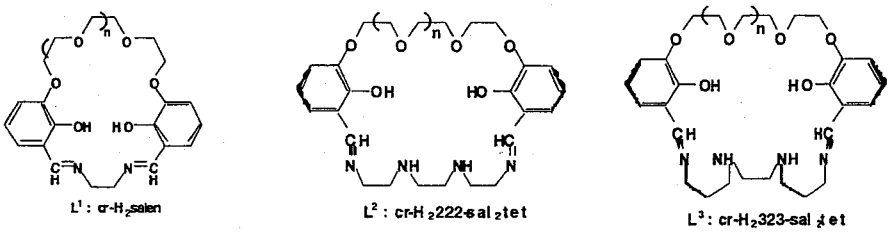


Fig. 1 Structures of the ligands

＜結果と考察＞　L^1を用いた錯体$[Fe(L^1)(py)_2]ClO_4$は固体状態および有機溶媒中において高スピン状態であった。この錯体に有機溶媒中においてバリウムイオンを加えると、

紫色から褐色へと色の変化が起こった。この色の変化は錯体$[Fe(L^1)(py)_2]ClO_4$にバリウムイオンを加えることにより、鉄原子に配位していたピリジンがはずれて、２分子が酸素で架橋された錯体$[BaFe(L^1)]_2(\mu\text{-}O)(ClO_4)_2$となっていることがＸ線構造解析より明らかとなった。

L^2を用いた錯体$[Fe(L^2)]BPh_4$およびバリウムイオンを取り込んだ錯体$[BaFe(L^2)](BPh_4)_3$は固体状態で両者共に高スピン状態であった。有機溶媒中において錯体$[Fe(L^2)]BPh_4$は高スピン状態であった。この錯体にバリウムイオンを加えていくと520nm付近のLMCTバンドがわずに長波長側へとシフトした。しかしながらこの吸収は時間の経過とともに減少し、スピンの状態変化の反応と、さらにその他の反応も起こっていると考えられる。

配位子L^3はn=1,2の場合において得られず、ジアルデヒドとテトラミンとの縮合過程において、ジアルデヒドとテトラミンが2:2で縮合したもが得られた（$L^{3'}$）。低スピン錯体$[Fe_2(L^{3'})](ClO_4)_2$が得られた。$[BaFe_2(L^{3'})](ClO_4)_4$は二核鉄に対して、１個のバリウムイオンを取り込むことが判明した。$[Fe_2(L^{3'})](ClO_4)_2$は固体状態において低スピン状態であるが、$[BaFe_2(L^{3'})](ClO_4)_4$はメスバウアースペクトルにより高低両スピン種を含んでいた。有機溶媒中においては、両者共に低スピン状態であった。またn=3,4の場合にジアルデヒドとテトラミンが1:1で縮合し、高スピン錯体$[BaFe(L^3)]BPh_4$が合成された。

＜文献＞１）C.J.van Staveren, J. van Eerden, F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, and D. N. Reinhoudt, J. A. Chem. Soc., 110, 4994 (1988)

SYNTHESES AND ELECTRONIC STATES OF IRON(Ⅲ) COMPLEXES CONTAINING QUASI-CROWN ETHER RING

Shinya HAYAMI, Shuichi NOMIYAMA, Shigeyuki HIROSE, Yayoi YANO, Yonezo MAEDA, and Shinji SUGIHARA*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University *Radioisotope Center, Kyushu University*

Macrocycric ligands with polyether on the phenol moiety of N_4O_2 Schiff-base were prepared, and the electronic ground states iron(Ⅲ) complexes with these ligands were studied in correlation with the uptake of alkali or alkaline-earth metal ions. The electronic ground states in solid state were confirmed using ^{57}Fe Mössbauer spectral and UV-vis spectral measurements in the solution.

2B02

酸化鉄を含むアルミン酸塩ガラスの熱処理により析出した磁性微粒子のメスバウアースペクトル

(九大理・お茶の水大理*)西田　哲明・○久冨木　志郎・柴田　守啓・前田　米藏・玉置　豊美*

【はじめに】

酸化アルミニウム(Al_2O_3)を網目形成酸化物とするアルミン酸塩ガラスは、可視ー赤外領域において高い光透過性を有することで知られており、結晶化により透過性が低下することから光メモリー材料や断熱ガラスとしての応用が期待されている。また高濃度の酸化鉄を導入することにより磁性材料としての応用も考えられ、結晶化により各種フェライト(AFe_2O_4, $A_2Fe_2O_5$等)の析出が予想される。このことから、①磁性体微粒子の生成がガラス中で可能か？②粒子サイズや磁性の制御が可能か？③磁気メモリー効果が均質なガラスマトリックス中で観測されるか？といった関心が持たれる。本研究では$60CaO\cdot(40-x)Al_2O_3\cdot xFe_2O_3$ガラスの結晶化機構を明らかにする目的でFTーIR透過法とDTA法を用い、熱処理による結晶化で析出すると予想されるフェライト相のキャラクタリゼーションを行うためメスバウアー分光法、示差熱分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(FTーIR)、X線回折(XRD)および磁化率の測定を行った。

【実　験】

鉄を含むアルミン酸カルシウム($60CaO\cdot(40-x)Al_2O_3\cdot xFe_2O_3$)ガラスは試薬特級の$CaCO_3$、$Al(OH)_3$、$Fe_2O_3$を秤量後、めのう乳鉢でよく混合したものを白金るつぼに入れ、電気炉中で1450～1550℃で2時間溶融した後、氷水で白金るつぼの外側を急冷することにより調製した。熱処理は試料調製に用いた電気炉中で結晶化温度(T_c)付近(740～770 ℃)において空気中で行った。DTAの測定は粉砕したガラス試料を30 mg秤量したものを白金セルに入れ、室温～1000℃の温度範囲で昇温速度を2～15℃ min^{-1}に設定して行った。このとき温度の基準物質としてα-Al_2O_3を用いた。赤外吸収スペクトルの測定は通常のKBrペレット法を用いて行った。また赤外透過スペクトルの測定は調製した試料片をそのまま用いた。^{57}Feーメスバウアースペクトルの測定は通常の定加速度法により室温で行った。線源としてPd箔に拡散した10 mCiの^{57}Coを用い、異性体シフト(δ)の基準物質として金属鉄(α-Fe)箔を用いた。尚、Fe_2O_3濃度が1mol%のガラス試料は鉄の濃縮同位体($^{57}Fe_2O_3$, ^{57}Fe =96.03 %)を用いて調製を行った。粉末X線回折(XRD)の測定はCu-Kα線により走査速度 2 deg min^{-1}で行った。磁化率測定は80～300Kの温度範囲で8 kGの磁場中でFaraday法により行った。

【結果と考察】

今回の研究対象とした$60CaO\cdot(40-x)Al_2O_3\cdot xFe_2O_3$ガラスでは$0\leqq x\leqq 13$の範囲で均一にガラス化することが分かった。また試料の色はFe_2O_3濃度の増加に伴い黒色となった。x =1, 5, 10, 13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、異性体シフト(δ) は 0.19～0.22(±0.01)mm s^{-1}、四極分裂(Δ)は1.23～1.38(±0.02) mm s^{-1}、線幅(Γ)は0.58～0.91(±0.02) mm s^{-1}の範囲にあった。このことからガラス中でFe^{3+}は共有結合性の高い、歪んだ四面体を形成していることが分かる。δの値はFe_2O_3濃度の増加に伴い僅かに増加するのに対し、ΔおよびΓの値は顕著に減少した。同じガラスについてDTAの測定を行ったところ、ガラス転移温度(T_g)の値はFe_2O_3濃度の増加に伴って 809→760→715→703 ℃と低下した。

無機ガラスにおいてT_gとFe^{3+}のΔとの間に成立する直線関係(T_gーΔ 則)は以下の様に示される[1)]。

$$T_g = a\Delta + b \qquad (1)$$

(1)式で直線の傾きを示す a が680 ℃ / (mm s^{-1}) 程度の大きい値をとる場合にはFe^{3+}はガラス骨格を形成する四面体の網目形成イオン(network former)の位置に存在し、また a の値が35 ℃ / (mm s^{-1}) 程度と小さい場合には、Fe^{3+}はガラス骨格の隙間に網目修飾イオン(network modifier)として存在することが報告されている[1]。今回のガラスについて得られたT_gとΔの値から直線の傾きを求めたところ、a = 680 ℃ / (mm s^{-1})と求められた。従ってFe^{3+}はNWFとしてAl^{3+}のサイトと置換して存在しているものと結論される。Fe_2O_3濃度の最も高いガラス試料(60CaO・27Al_2O_3・13Fe_2O_3)を750 ℃で熱処理したもののメスバウアースペクトルをFig.1に示す。熱処理前のスペクトルはFe^{3+}の常磁性のダブレットのみであったのに対し、熱処理を50分行ったところで磁気分裂を示す四面体と八面体の吸収が観測された。磁気分裂したピークの面積強度は熱処理時間と共に増加した。熱処理後の試料についてXRD測定を行ったところ、常磁性の$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$(マイエナイト)相と反強磁性$Ca_2Fe_2O_5$(カルシウムフェライト)相の析出が確認された。$Ca_2Fe_2O_5$相中では四面体のFe^{3+}と八面体のFe^{3+}の比が1: 1であることが知られている[2]ことから、メスバウアースペクトルから得られた結果は$Ca_2Fe_2O_5$相の析出によるものであるといえる。熱処理後のガラスの磁化率は反強磁性体の析出により小さくなった。

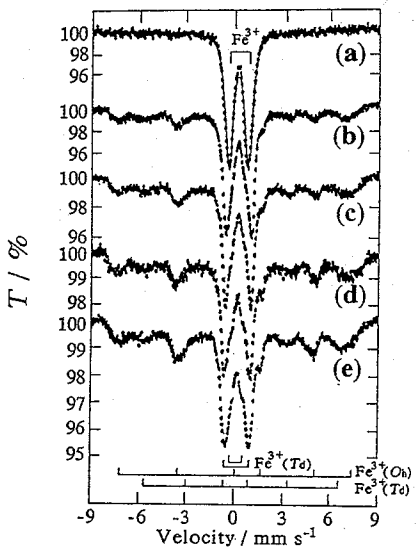


Fig.1 Mössbauer spectra of 60CaO・27Al_2O_3・13Fe_2O_3 glass annealed at 750℃ for (a) 0, (b)50, (c) 100, (d) 200 and (e) 300 min.

60CaO・27Al_2O_3・13Fe_2O_3ガラスの結晶化機構を明らかにするため結晶化の活性化エネルギー(E_a)をDTA法(Kissinger plot)を用いて求めた。Kissingerの式、すなわち

$$\ln(T_c^2/\alpha) = E_a / RT_c + \text{const.} \qquad (2)$$

において、αは昇温速度、Rは気体定数である。DTA法から、E_aの値は4.2±0.3 eVと求められた。この値はAl－O結合エネルギー(4.4±0.3 eV)と等しく、Fe－O結合エネルギー(2.6±0.3 eV)よりも大きい。従って、Al－O結合の切断によりマイエナイト相が形成した後、カルシウムフェライト相が形成されると考えられる。これらのガラスの赤外透過率は750 ℃の熱処理で43 %から6 %まで連続的に減少した。

【参考文献】

1) T. Nishida, *J. Non-Cryst. Solids*, 177 (1994), 257—268.
2) S. Geller, R.W. Grant, U. Gonser *et al.*, *Phys. Lett.*, 20 (1966), 115—117.

MOSSBAUER SPECTRA OF THE MAGNETIC PARTICLES PRECIPITATED BY THE HEAT TREATMENT OF CALCIUM ALUMINATE GLASS

Tetsuaki NISHIDA, Shiro KUBUKI, Morihiro SHIBATA, Yonezo MAEDA, and Toyomi TAMAKI*, Faculty of Science, Kyushu University, *Faculty of Science, Ochanomizu University

Structure and the crystallization mechanism of iron-containing calcium aluminate(60CaO•(40-x)Al_2O_3•xFe_2O_3) glasses were investigated by differential thermal analysis(DTA), X-ray diffraction, magnetic susceptibility, ^{57}Fe-Mössbauer, and FT-IR techniques. It was revealed that the Fe^{3+} exists at the substitutional site of Al^{3+}. In addition to the paramagnetic doublet of tetrahedral Fe^{3+}, two sextets were observed in the ^{57}Fe-Mössbauer spectra of heat treated 60CaO•27Al_2O_3•13Fe_2O_3 glass, which were attributed to tetrahedral and octahedral Fe^{3+} of $Ca_2Fe_2O_5$ phase. Activation energy for the crystallization of 60CaO•27Al_2O_3•13Fe_2O_3 glass was calculated to be 4.2±0.3 eV by using the Kissinger plot, which was equal to the Al-O bond energy of 4.4 ±0.3 eV. Therefore, it is concluded that the crystallization of iron-containing aluminate glass was trigered by the destruction of Al-O bond.

2B03

サレン錯体と$K_3Fe(CN)_6$の反応で得られる磁性体のメスバウアースペクトル（2）

（生命工研・九大理*）○飯島誠一郎・水谷文雄・宮坂　等*・松本尚英*・大川尚士*

【はじめに】

サレン錯体をアクセプタ、$Fe(CN)_6^{3-}$をドナーとして反応させることにより、多様な構造、磁気的性質を示す金属集積型化合物を合成することができる。[1] 本発表ではこれらのうち、2次元的な層状ネットワーク構造をとる3種類の化合物 $K[Mn(3\text{-}MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$ (1)、[1] $NEt_4[Mn(salen)]_2[Fe(CN)_6]$ (2)[2]、$NEt_4[Fe(salen)]_2[Fe(CN)_6]\cdot CH_3OH$ (3)[2] および関連化合物$[Fe(salen)]_3[Co(CN)_6]$ (4)のメスバウアースペクトル挙動について報告する（NEt_4^+=tetraethylammonium ion、$salen^{2-}$=N,N'-ethylenebis-(salicylideneiminato) dianion）。

【実験】

化合物1～4は、マンガンサレン錯体の過塩素酸塩あるいは鉄サレン錯体の塩化物を$K_3M(CN)_6$(M = Fe, Co)と反応させることによって得た。[1] 異性体シフトは鉄箔を基準とした。

【結果と考察】

298 Kで化合物1～4について求めた異性体シフト（δ）および四極分裂（ΔE_Q）の値をTable 1に示した。化合物1および2は低スピンのFe^{III}に特徴的な低いδを与えたが、ΔE_Qの値は $M^{II}_3[Fe(CN)_6]_2$型の化合物（室温でΔE_Q=0.3～0.6 mm/s程度[3]）に比べてかなり大きく、Fe^{III}まわりの異方的なCN架橋構造の効果が現れているものと考えられる。低温部におけるΔE_Qの温度依存性の解析から、[3] 2について、O_h対称から軸対称への歪みに基づくt_{2g}軌道の分裂幅=300 cm^{-1}が求められた。化合物3では低スピンのFe^{III}の他に $Fe(salen)^+$由来の高スピンFe^{III}の吸収が観測され、そのメスバウアーパラメータは4や$[Fe(salen)X]_2$(X=Cl, Br)[4] と類似していた。ただし、4のスペクトルの吸収線幅は通常の四極分裂ダブレットより大きく、わずかに環境の異なる2種類の$Fe(salen)^+$の存在が示唆された。

化合物1～3について4.2 Kで測定したメスバウアースペクトルをFig. 1に示した。いずれのスペクトルにも磁気分裂構造が認められ、これらの化合物が低温、ゼロ磁場下でバルクの磁気配列をとることが明らかである。このうち1については、磁化測定から～100 Oe以下の弱磁場のもとでは9.2 Kにおいて反強磁性体に転移することが分かっている（メタ磁性体）。[1] ピーク位置から化合物1、2について求めた内部磁場（H_n）はそれぞれ115 kOe、127kOeとなり、$M^{II}_3[Fe(CN)_6]_2$型のもの（同温度で H_n=160～270 kOe[5]）より小

Table 1. Moessbauer parameters at 298 K

Compound	δ/mm·s^{-1}	ΔE_Q/mm·s^{-1}
1	-0.11	1.09
2	-0.13	1.06
3	-0.15	1.12
	0.42	1.63
4	0.45	1.85

さな値となった。1、2の場合には Fe まわりの対称性が低下しているために、H_nへの軌道モーメントの寄与[5、6]が大きくなっていることが考えられ、その結果としてH_nの減少が期待される。化合物3のスペクトルは複雑な線形となったが、高スピンFe^{III}については、 Fig. 1-(3)に示した帰属を行い、H_n＝451 kOeを得た。

文献 1) H. Miyasaka, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 981 (1996). 2) 宮坂ら、未発表データ. 3) A. Z. Hrykiewicz, et al., *Phys. Stat. Sol.*,**38**, K111 (1970). 4) G. M. Bancroft, et al., *J. Chem. Soc. A*, 2944 (1968). 5) A. Z. Hrykiewicz, et al.,*Acta Phys. Pol.*, **A37**, 811 (1970). 6) W. M. Reiff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 391 (1989).

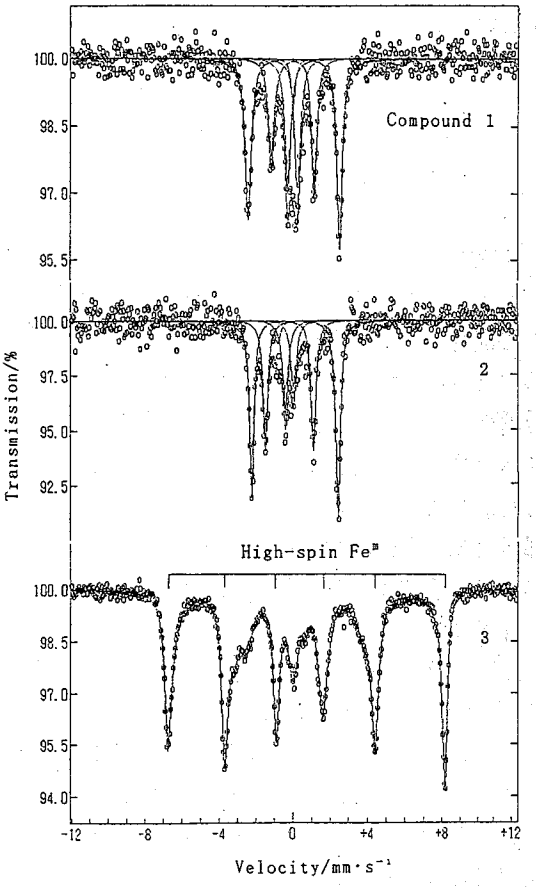


Fig. 1. Moessbauer spectra at 4.2 K.

MOESSBAUER SPECTRA OF MAGNETIC MATERIALS DERIVED FROM THE REACTION OF SALEN COMPLEXES AND $K_3Fe(CN)_6$ (2)

Seiichiro IIJIMA, Fumio MIZUTANI
National Institute of Bioscience and Human-Technology
Hitoshi MIYASAKA, Naohide MATSUMOTO, Hisashi OKAWA
Faculty of Science, Kyushu University

Low-spin Fe^{III} atoms in $K[Mn(3\text{-}MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$, $NEt_4[Mn(salen)]_2[Fe(CN)_6]$ and $NEt_4[Fe(salen)]_2[Fe(CN)_6]\cdot CH_3OH$ afforded large quadrupole splittings as a result of the anisotropic CN-bridging structures of these compounds. Magnetically split structures were observed in their Moessbauer spectra at 4.2 K, which indicates the occurence of bulk magnetic ordering under zero applied field.

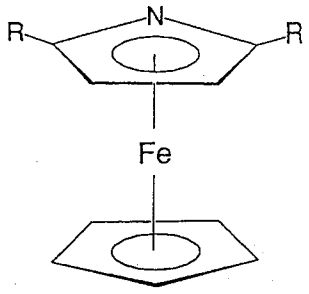
2B04

アザフェロセン類のメスバウアー分光法による研究

(広大理・広大RIセ*・甲南大理**・京大原子炉***)
○北尾貴彦・木村維久代・中島　覚*・酒井　宏**・前田　豊***

【緒言】

アザフェロセン(AF)には鉄部分と窒素部分の二つの酸化サイトがあることに着目し、AF及び、2,5-ジメチルアザフェロセン(2,5-DMAF)のN-メチル誘導体、ヨウ素を用いて酸化した塩について^{57}Feメスバウアー分光法を用いてその酸化状態を研究した。また、AFのヨウ素塩については対アニオン部分である三ヨウ化物イオンの電子状態を^{129}Iメスバウアー分光法により検討した。



AF (R=H)

2,5-DMAF (R=Me)

【実験】

AF[1] 及び、2,5-DMAF[1]、それらのN メチル誘導体[2] の合成は文献の方法によって行い、^{1}H-NMRで同定した。また、ヨウ素による酸化はn-ヘキサン溶液中で行った。^{57}Feメスバウアースペクトルは、^{57}Co（Rh）を線源として通常の方法により測定した。得られたスペクトルを最小自乗法で解析し、異性体シフト値および四極分裂値を求めた。なお異性体シフト値は純鉄基準とした。^{129}Iメスバウアースペクトルの測定は京大原子炉で作製した^{66}Zn^{129}Teを線源とし、試料と共に10Kに冷却して行った。試料は、AFに放射性ヨウ素（^{129}I）を化学量論的に用いてn-ヘキサン中で酸化した。

【結果と考察】

AF及び、2,5-DMAFの酸化前、ヨウ素塩、N-メチル化後のメスバウアーパラメータを表1に示す。 酸化前の値は共にフェロセンに近く、鉄の電子状態はフェロセンによく似ていると考えられる。N-メチル化あるいはヨウ素酸化することにより、IRスペクトルにおける820cm^{-1}付近のC-Hベンディングモードが840cm^{-1}付近へシフトした。これはフェロセンをヨウ素を用いて酸化した時のシフトと同じである。

Table 1. Mössbauer parameters.

		AF		2,5-DMAF	
	Temp.	δ(mm/s)	ΔEq(mm/s)	δ(mm/s)	ΔEq(mm/s)
Before oxidation	RT	0.47	2.42	0.47*	2.49*
	80K	0.56	2.49	0.53	2.47
N-Methylate	RT	0.44	2.32	0.45	2.40
	80K	0.50	2.34	0.52	2.42
Iodine salt	RT	0.36	0.81	0.47	2.37
	80K	0.43	0.75	0.52	2.39

*measured at 250K

N-メチル化についてはAF、2,5-DMAFともに若干の四極分裂値の減少を伴うフェロセン型のダブレットのみが観測されたことから窒素部分の酸化が起こっていると思われる。また、^{1}H-NMRではどちらも低磁場シフトしたことからもこの結果を支持できる。ヨウ素塩についてはAFの場合、フェリシニウム型のダブレットが観測され、鉄部分の酸化が示される。2,5-DMAFでは一部フェリシニウム型のダブレットが存在するものの、大部分は四極分裂値がわずかに減少したフェロセン型のダブレットが占めており、窒素部分が酸化されたものと推測される。さらに、AFのヨウ素塩の^{129}Iメスバウアースペクトルを図1に示す。非対称なI_3^-の存在が示唆された。これは、フェロセン-ヨウ素塩のI_3^-が対称な構造をとることと異なる。[3] AF-ヨウ素塩での非対称性はCp環の窒素とI_3^-の両端のヨウ素のうち一方のヨウ素との間に相互作用が働いていることに起因していると推測され興味深い。

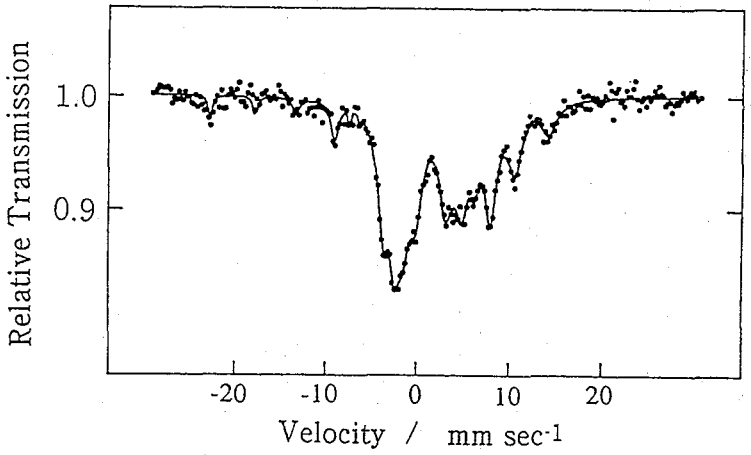


Fig.1 ^{129}I Mössbauer spectrum of azaferocene-iodine salt.

【文献】

1) K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, and W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 471 (1964).
2) J. Zakrzewski, *Bull. Soc. Chim. Belg*, **99**, 357 (1990).
3) M. Katada, S. Nakashima, Y. Uchida, I. Motoyama, H. Sano, H. Sakai, and Y. Maeda, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **104**, 349 (1986).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF AZAFERROCENE DERIVATIVES

Faculty of Science, Hiroshima University, *Radioisotope Center, Hiroshima University, **Faculty of Science, Konan University, ***Research Reactor Institute, Kyoto University

Takahiko KITAO, Ikuyo KIMURA, Satoru NAKASHIMA*, Hiroshi SAKAI**, Yutaka MAEDA***

^{57}Fe Mössbauer spectra showed ferrocene-like doublets in N-methylates of azaferrocene and 2,5-dimethylazaferrocene and iodine salts of 2,5-dimethylazaferrocene, while ferrocenium-like doublet in iodine salts of azaferrocene. ^{129}I Mössbauer spectra indicated that I_3^- ions are asymmetric.

2B05

メスバウアー分光法によるメタロセン包接体の動的過程の研究

(広大理、広大RIセ*、甲南大理**)
中下光頼、○小松弘明、中島　覚*、酒井　宏**

【序文】

フェロセン（FcH）- デオキシコール酸（DCA）包接体のゲスト分子の運動はNMRを用いて研究され、室温近傍で歳差運動が生じることが報告されている。[1] この運動を我々はメスバウアー分光法を用いて調べ、歳差運動を確認するとともに、並進運動についても新たに情報を得た。[2] 今回は臭素を置換させたブロモフェロセン（FcBr)を用いて包接格子中の運動を、^{57}Feメスバウアー分光法を用いてフェロセンの場合と比較検討した。

【実験】

ブロモフェロセンは、文献の方法に従って合成し、^{1}H NMRにより同定した。測定に用いたFcBr - DCA包接化合物は、メタノール溶媒中にFcBr：DCAを1：2の割合で溶解させた後、室温で放置し自然乾燥することにより得られた。得られた針状結晶は、粉末X線回折パターン及び元素分析により、DCAに包接された化合物であると同定された。その構造はFcH - DCAと同形であり、単位格子はFcH-DCAに比べて若干大きかった。^{57}Feメスバウアースペクトルの測定は、^{57}Co(Rh)を線源とし、80Kから350Kの温度範囲でおこなった。得られたスペクトルは、最小自乗法で解析し、異性体シフト値、四極分裂値、非対称性、面積強度を求めた。ここで、異性体シフト値は純鉄基準とした。

【結果と考察】

FcBr - DCA包接化合物の四極分裂値の温度変化をフェロセンの場合と比較して図1に示す。80KのQ.S.値は2.46 mm s^{-1}で、FcBrの値と近い。この値は、320Kまでほぼ同程度の値をとり、320K以上で急激に減少することがわかる。これはFcH - DCAの結果を参考にして、320K付近から歳差運動が生じたためと考えられる。FcBr - DCA包接化合物の非対称性の温度変化をフェロセンの場合と比較して図2に示す。80Kから320K付近までダブレットの面積強度比はほぼ1：1であり対称であるが、320K以上で大きく非対称となることがわかる。FcBrのV_{zz}がフェロセンと同様に正であると仮定すると、320K付近から分子軸に垂直な方向に振動が激しくなったものと考えられる。また、Q.S.値と非対称性が変化する温度が一致していることは興味深い。しかし、これらの挙動が、フェロセン - DCA包接化合物の場合は280K付近から生じるのに対して、ブロモフェロセン - DCA包接化合物では320K付近から観測されている。これは、DCAとFcBr中の臭素が、水素結合のような相互作用をしたために、包接格子中のゲスト分子（FcBr)の運動が制限されたものと推測される。

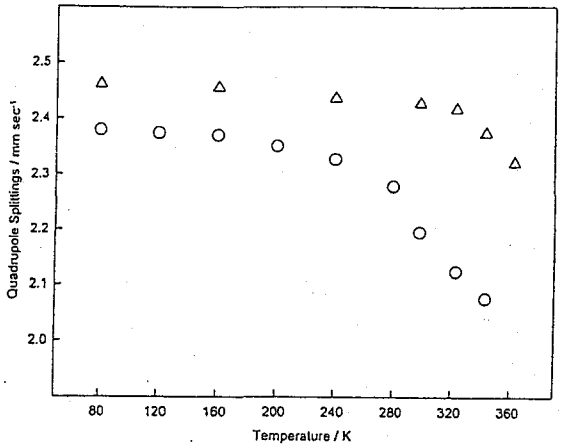


Fig.1 Temperature dependence of the quadrupole splitting(Q.S.) value.

○:FcH - DCA △:FcBr - DCA

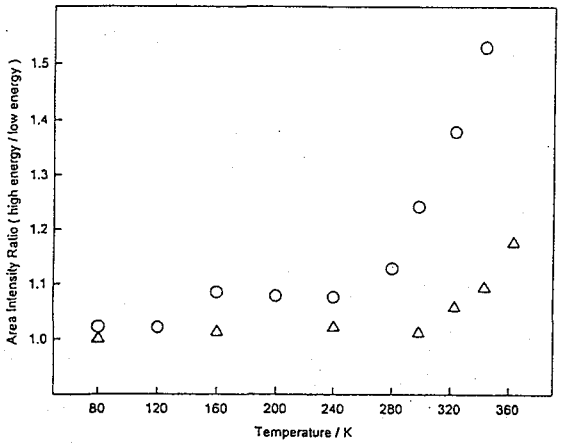


Fig.2 Temperature dependence of area intensity ratio of high energy peak to low energy peak.

○:FcH - DCA △:FcBr - DCA

【文献】

1) F. Imashiro, N. Kitazaki, D. Kuwahara, T. Nakai, and T. Terao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 85 (1991).

2) 中下、中島、酒井、第39回放射化学討論会講演予稿集、3B17 (新潟、1995).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON THE DYNAMIC PROCESS OF METALLOCENE INCLUSION COMPOUNDS

Mitsuyori NAKASHITA, Hiroaki KOMATSU, Satoru NAKASHIMA*, Hiroshi SAKAI**,
Faculty of Science, Hiroshima University, *Radioisotope Center, Hiroshima University,
**Faculty of Science, Konan University

The molecular motion of bromoferrocene in deoxycholic acid was studied by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, and it was suggested that an anisotropic vibration of the bromoferrocene molecule is coupled with the precession above 320K. The changing temperature of FcBr - DCA was higher than that of FcH - DCA.

2B06

$FePS_3$層間化合物の磁性とメスバウアースペクトル

（甲南大理・広大RI*）○酒井　宏・山崎隆志・重松利彦・中島　覚*

【緒言】$FePS_3$は層状構造を有し，126 Kで常磁性から反強磁性へ転移し，その磁気構造は平面三角格子をとり興味深い。また，この化合物は層間に種々の有機分子をインターカレートすることが期待され，その磁性がどのように変化するか大いに興味あるところである。本研究は既報のコバルトセンに加え，ピリジンやアリルアミンなどをインターカレートした層間化合物を合成し，磁化率およびメスバウアースペクトルの測定を行った。

【実験】$FePS_3$は，それぞれの元素を所定量秤量し，石英管に真空封入後，電気炉でゆっくり加熱し，650 ℃で２週間反応させることにより合成した。（爆発することがあるので注意）　コバルトセンの挿入は文献[1]の方法により行った。ピリジンやアリルアミンの挿入は，これらの液体に$FePS_3$を浸漬させ，真空封入後，前者は 105℃で，後者は50℃で１週間反応させた。試料の同定は粉末X線回折により行った。磁化率の測定は振動試料型磁力計（VSM）により80～ 290Kの温度範囲で行った。メスバウアースペクトルの測定は通常の方法で80Kと室温で行った。

【結果および考察】各試料の粉末X線回折パターンの解析より，層間距離は$FePS_3$が6.42Aであるのに対し，コバルトセンを挿入したものでは 11.70A，ピリジンでは 12.13A，アリルアミンでは 10.60Aと非常に大きくなっている。特にピリジンの層間化合物においては，その層間距離からピリジン分子は層と平行にあるのではなく，層に垂直に入っているようである。次頁に$FePS_3$およびピリジンの層間化合物のメスバウアースペクトルを掲げる。$FePS_3$は室温で常磁性であるので大きな四極分裂（Fe^{2+}，高スピン状態）のみを示すが，80Kでは反強磁性であるので磁気分裂を示している。内部磁場の値はおよそ 80kOeと小さく二次元性を反映している。この結果はTaylorら[2]の結果とよく一致している。磁化率の測定結果（次頁）にあるように，$FePS_3$は 126K付近から反強磁性的な相互作用を生じる。一方，ピリジンの層間化合物は室温で二種類の四極分裂を示す。コバルトセンを挿入した化合物もよく似たスペクトルを与える。中心部の弱いダブレットは，IS=0.41 mm/sec，QS=0.46 mm/secであり，超常磁性のFe_2O_3（IS=0.39 mm/sec，QS=0.44 mm/sec）とよく一致する。低温では，このダブッレトの強度は減少する。このことは次のように考えられる。層間に入ったピリジン分子は電子を$FePS_3$に与えカチオンとなり，$FePS_3$の一部は還元され金属鉄を生じる。微粒子である金属鉄は容易に酸化されて超常磁性のFe_2O_3になる。80Kのスペクトルで±6 mm/sec付近に現れる弱いピークは，超常磁性のFe_2O_3が秩序化しはじめたことに由来するのであろう。この80Kのスペクトルは明らかに幅広になっている。磁化率の測定から明らかなように，この層間化合物は 100K付近で強磁性的な相互作用が始まる。この磁気的相互作用のために磁気分裂を起こし幅広になったためと考えられる。

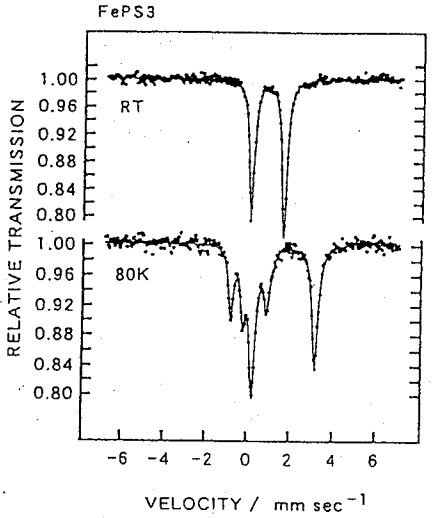


Fig.1 Mössbauer spectra of $FePS_3$ at RT and 80K.

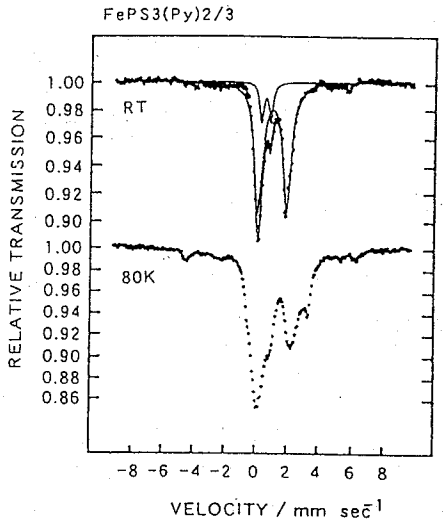


Fig.2 Mössbauer spectra of $FePS_3(Py)_{2/3}$ at RT and 80K.

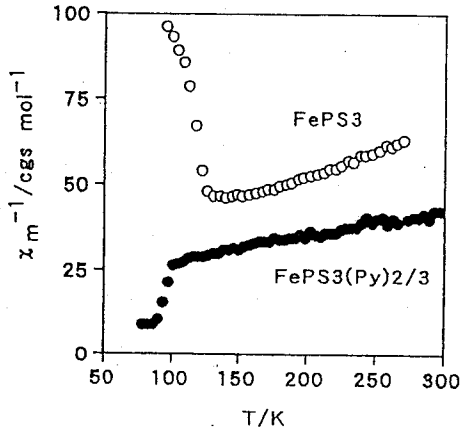


Fig.3 Reciprocal molar susceptibility versus temperature for $FePS_3$ and $FePS_3(Py)_{2/3}$.

【文献】 1) R.Clement and M.L.Green, J.Chem.Soc.Dalton Trans.,1566(1979).

2) B.E.Taylor,et al., J.Solid State Chem.,7,461 (1973).

MAGNETISM AND MÖSSBAUER SPECTRA OF $FePS_3$ INTERCALATION COMPOUNDS

Hiroshi SAKAI, Takashi YAMAZAKI, Toshihiko SHIGEMATSU, and Satoru NAKASHIMA*
Faculty of Science,Konan University, *Radioisotope Center, Hiroshima University

Magnetic susceptibilities and Mössbauer spectra were measured for $FePS_3$ and its intercalation compounds of cobaltocene, pyridine, and allylamine.

2B07

希土類-鉄-ジイミン錯体のメスバウアー分光学的研究

（都立大理）○名和達彦、熊谷　等、北川　進、片田元己

【はじめに】我々は、これまで分子間の結合様式の異なる種々のタイプのEu錯体に対して^{151}Euのメスバウアースペクトルの温度変化測定を行い、分子間の結合状態によりその温度依存性が大きく異なることを見い出してきた[1)]。また希土類元素は、そのイオン種の違いにより、構造が多様に変化するが、鉄を含む混合金属錯体を研究対象にして、^{57}Fe-メスバウアー核をプローブとして、希土類イオンの違いに伴う構造あるいは物性の変化を明らかにしてきた[2)]。本研究では、α-ジイミン配位子、$LnCl_3$およびフェリシアナイドを用いることによりいくつかの配位高分子錯体を新規に合成し、格子力学的挙動について、^{151}Euあるいは^{57}Feのメスバウアースペクトルの温度変化測定を行ったので、既報の系も含め考察したので報告する。

【実験】それぞれの試料は、$LnCl_3 \cdot nH_2O$と3倍量のα-ジイミン（2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、1,8-ナフチリジン、以下それぞれbpy, phen, napy と省略する。）の水溶液に、$K_3Fe(CN)_6$水溶液を加え、自然濃縮することにより微結晶沈殿として得た。試料の同定は、X線構造解析、元素分析、TG-DTAを用いた。メスバウアースペクトルの測定は、^{57}Co(Rh)および$^{151}SmF_3$を線源として常法にて、液体窒素温度から室温までの温度領域において行った。

【結果と考察】Table 1に^{151}Euのメスバウアーパラメータを示す。bipy錯体において大きなQS値が観測され、他の錯体に比べて、Eu原子周りの対称性が低くなっていることを示す。このことは、他と異なり、Eu原子にH_2O分子が４つが配位しているなど、配位環境が非対称になっているからと考えられる。次に、Fig.1に^{151}Euのメスバウアースペクトルの面積強度の温度依存性を示す。どの配位子の錯体も、3次元ポリマー鎖を持つ$\{Eu[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$とは、その傾きが大きく異なり、構造解析から得られた、配位子を変えても、構造は異なるもののCN基の橋架けによる１次元ポリマー鎖を形成してい

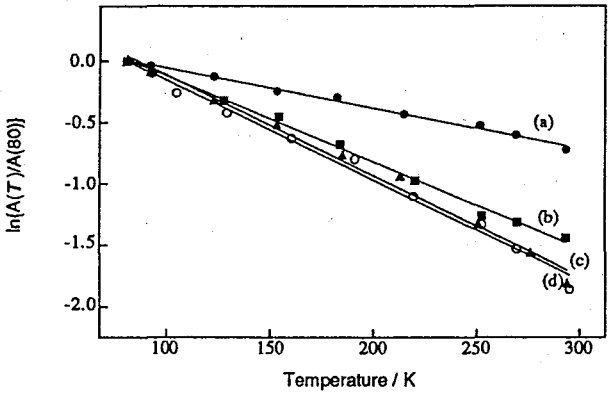


Fig. 1. Temperature dependences of ^{151}Eu-area intensity for (a) $\{Eu[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$, (b) $\{[Eu(napy)_2(H_2O)_3]\cdot[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$, (c) $\{[Eu(bpy)(H_2O)_4][Fe(CN)_6]\cdot 1.5bpy\cdot 4H_2O\}_x$, (d) $\{[Eu(phen)_2(H_2O)_2][Fe(CN)_6]\cdot 2phen\}_x$

Table 1 ^{151}Eu-Mössbauer parameters of the complexes at 80K

complexes	IS mms^{-1}	QS (η) mms^{-1}	Γ_{exp} mms^{-1}	$M\Theta^2 * 10^{-6}$ amu deg^2
$\{Eu[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$	0.52	7.0(0.43)	2.3	5.3
$\{[Eu(napy)_2(H_2O)_3][Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$	0.45	4.1(0.70)	2.2	2.5
$\{[Eu(bpy)(H_2O)_4][Fe(CN)_6]\cdot 1.5bpy\cdot 4H_2O\}_x$	0.59	8.4(0)	2.3	2.1
$\{[Eu(phen)_2(H_2O)_2][Fe(CN)_6]\cdot 2phen\}_x$	0.77	4.3(0.76)	2.3	2.1

る結果と一致している。$M\Theta^2*10^{-6}$の値も、やはり同程度の値である。ややnapy錯体の値が大きいのは、他の2つの錯体が、Euに配位しているH$_2$O分子による水素結合を介して、bipy分子やphen分子を鎖間に取り込んでいるのに比べ、napy錯体においては、Euに直接配位しているnapy分子が、隣の鎖のnapy分子とスタッキングしているため、Eu原子、あるいは、鎖全体が、動きにくくなっているものと考えられる。

Table 2 ^{57}Fe-Mössbauer parameters of the complexes at room temperature

complexes	IS / mms^{-1}	QS / mms^{-1}
$\{Eu[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$	-0.17	0.76
$\{[Eu(napy)_2(H_2O)_3][Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O\}_x$	-0.14	1.18
$\{[Eu(bpy)(H_2O)_4][Fe(CN)_6]\cdot 1.5bpy\cdot 4H_2O\}_x$	-0.13	1.65
$\{[Eu(phen)_2(H_2O)_2][Fe(CN)_6]\cdot 2phen\}_x$	-0.14	2.38

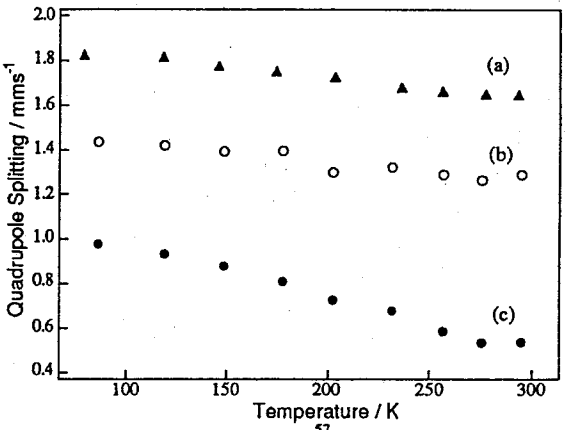


Fig. 2. Temperature dependences of ^{57}Fe-Quadrupole Splitting for (a) $\{[Eu(bpy)(H_2O)_4][Fe(CN)_6]\cdot 1.5bpy\cdot 4H_2O\}_x$, (b), (c) $\{[La(bpy)_2(H_2O)_4]_2[Fe(CN)_6]\}[Fe(CN)_6]\cdot 8H_2O$

またTable 1に、^{57}Feのメスバウアーパラメータを示す。鉄の周りFeC$_6$の対称性は、napy、bipy、phen錯体の順に悪くなっている。次に、Fig.2にLa-bpy錯体の^{57}Feの四極分裂の温度依存性をEu-bpy錯体の結果とともに示す。La-bpy錯体では、構造解析の結果より1次元ポリマー結合は形成されず、La-NC-Fe-CN-Laの3核錯陽イオンと1個の$[Fe(CN)_6]^{3-}$陰イオンが存在している。そのため鉄原子には、異なる2種類の配位環境があることになり、^{57}Feのメスバウアースペクトルにおいても2組のダブレットが観測された。小さいQSの値(c)の温度依存性が、大きく変化しているのに対して、大きいQSの値(b)は、Eu-bpy錯体と同じ程度の変化である。CN基が架橋する、しないによるFeC$_6$ 8面体の歪みの程度の違いが、t_{2g}軌道のd_{xy}とd_{yz}、d_{zx}の分裂幅の大きさの違いに現れ、このことから大きいQS値が、3核錯陽イオンの鉄サイトを、小さいQS値が、フリーの鉄サイトを表しているものと考えられる。

References

1)M. Katada et al., Conf. Proc."ICAME-95", Vol. 50, I. Ortalli (Ed.), (SIF, Bologna, 1996), p111.
2) 名和他、第39回放射化学討論会講演予稿集(3B08)

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF LANTHANOID(III)-IRON(III)-α-DIIMINE COMPLEXES

Tatsuhiko NAWA, Hitoshi KUMAGAI, Susumu KITAGAWA, and Motomi KATADA
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

The complexes prepared by mixing of $LnCl_3\cdot nH_2O$, α-diimine and $K_3Fe(CN)_6$ in aqueous solution were studied by ^{151}Eu- and ^{57}Fe-Mössbauer spectroscopies. The temperature dependences of the area under the ^{151}Eu-resonance curve were related to the dimension of structures of complexes . The temperature dependences of two quadrupole splittings of La-bpy-complex show that two types of coordinated environment around Fe(III) exist.

2B08

エルビウム(Ⅲ)化合物の^{166}Erメスバウアースペクトル

(東邦大理)○竹田満洲雄・南波　洋・高橋　正

1．はじめに　ランタノイド元素のメスバウアー効果はCeを除く14元素について観測され、その中でも^{151}Euのメスバウアー効果はよく知られている。^{166}Erの80.57 keVのγ線のメスバウアー効果は，合金や金属間化合物の磁気的性質の研究に有効に用いられてきたが，通常の常磁性のエルビウム化合物のメスバウアースペクトルの測定は極めて少ない．

また本邦ではこれまでに^{166}Erのメスバウアー測定は行われていない．そこで最近、我々は^{166}Hoメスバウアー線源を作製して，^{166}Erメスバウアースペクトルを測定し、それを報告した[1、2]．

80.57 keVのγ線遷移(Fig. 1参照)は核スピン量子数$I_e = 2$と$I_g = 0$の間の遷移で，E2遷移のため許容遷移は$\Delta m = 0, \pm1, \pm2$である．従って内部磁場が存在すると5本の磁気分裂ピークが観測される．励起準位の寿命は1.72 nsで、その自然線幅の2倍は1.86 mms^{-1}である。γ線のエネルギーがメスバウアー的に極めて高く反跳エネルギーは2.10×10^{-2} eVと大きいので，無反跳分率を大きくするため低温での測定が必要である．^{166}Erの存在比は33.41％で、吸収体は天然の同位体組成のものでよい。

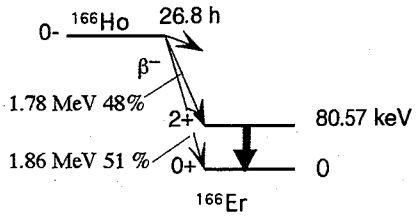


Fig. 1. Decay scheme of ^{166}Er.

2．実験

(1)^{166}Hoメスバウアー線源の作製

^{166}Ho / $Ho_{0.4}Y_{0.6}H_2$線源の作製　原子数比で4:6のホルミウムとイットリウムをアーク炉で溶融を繰り返して合金(仮に$Ho_{0.4}Y_{0.6}$と記す)を得た．合金の細片をチタン板でつつみ，さらにこれをタンタル箔で包み石英管に入れ油回転ポンプで減圧にし，850 ℃で1時間以上電気炉で加熱した．つづいて水素ガスを導入し，水素圧を200 Torr，温度を850　℃に2.5時間保った．急速に室温まで冷却して$Ho_{0.4}Y_{0.6}H_2$を得た．この55.3 mgをプレスしてディスクにした．

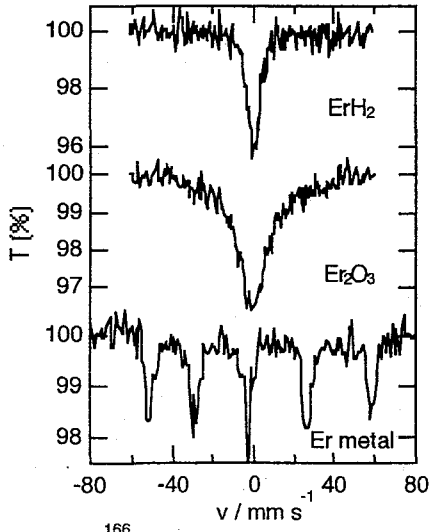


Fig. 2. ^{166}Er Mössbauer spectra at 12 K.

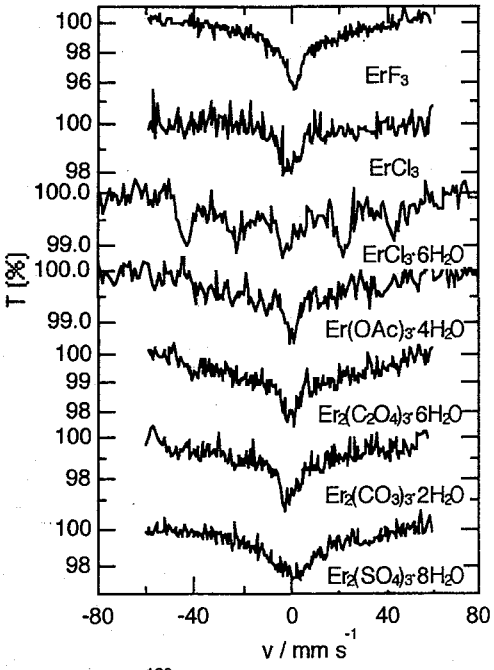


Fig. 3. ^{166}Er Mössbauer spectra of Er(III) compounds at 12 K.

これを高純度アルミニウム箔で包んでプレスした後，日本原子力研究所のJRR-3M PN-1(中性子束 6.0×10^{13} cm^{-2} s^{-1})で9分間照射し，照射直後およそ1.5 GBq(41 mCi)の^{166}Ho/$Ho_{0.4}Y_{0.6}H_2$を得た．測定に際しては，アルミニウム箔につつんだままの状態で線源ホルダーにのせ，これを更にアルミニウム箔で包んだ後，アラルダイトで固めて線源とした．

(2)^{166}Erメスバウアースペクトルの測定

80.57 keVのメスバウアーγ線を低エネルギー用高純度ゲルマニウム半導体検出器で検出し，線源と吸収体をともに12 Kに冷却してメスバウアースペクトルを測定した。

3.結果と考察

得られたメスバウアースペクトルをFigs. 2 − 4 に示す．ErH_2 (Fig. 2、89 mgEr cm^{-2})の単一吸収線の半値幅(2Γ)は，7.4 mm s^{-1}である．J. Stöhrと J.D. Cashionら[3]の値，7.7 mms^{-1} (4.2 Kで74 mgEr cm^{-2})よりやや小さい値である．このことは，良好なメスバウアー線源を作ることができたことを示している．Fig.2の常磁性のEr_2O_3 (89 mgEr cm^{-2})の幅広い吸収線と強磁性的にオーダーしたEr金属(204 mgEr cm^{-2})の5本の吸収ピーク(H_{eff} = 7560 kOe, e^2qQ = 12.0 mm s^{-1})とは既に報告されているそれぞれのメスバウアースペクトルと一致する．

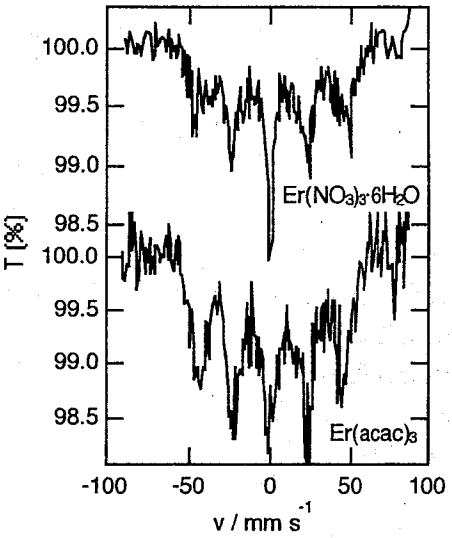


Fig. 4. ^{166}Er Mössbauer spectra of Er(III) compounds at 12 K.

Fig. 3とFig.4のエルビウム(Ⅲ)化合物の^{166}Erメスバウアースペクトルにおいて、$ErCl_3 \cdot 6H_2O$を除く他の化合物のスペクトルは全て、本研究によって初めて測定されたものである。

Fig. 3の常磁性の$ErCl_3 \cdot 6H_2O$の5本の吸収ピーク(H_{eff} = 5900 kOe, e^2qQ = 0 mm s^{-1}，緩和時間が長いため磁気分裂ピークとして観測される)は既に報告されているものと一致する．これに対して、$ErCl_3$は常磁性緩和時間が短くて，単一のローレンツ型吸収ピーク(半値幅は7.8 mm s^{-1})を与えている。Fig. 3 中ErF_3を始めとする他の五つの化合物はいずれも緩和時間がより長く，幅広い吸収ピークを与えている．

Fig.4において、$Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$と$Er(acac)_3$は長い緩和時間のため、5本の磁気分裂ピークを示し、それぞれ、H_{eff} = 6100 kOe, e^2qQ = 4.4mm s^{-1}およびH_{eff} = 6100 kOe, e^2qQ = 0 mm s^{-1}と求められる。

このように、エルビウム(Ⅲ)化合物は緩和により、多様なメスバウアースペクトルを示す事がわかった。Er^{3+}の電子配置は$[Xe]4f^{11}$ (^4I)で52重に縮重している。スピン－軌道相互作用で、多くの場合、16重に縮重したJ=15/2の状態が基底項となる。結晶場により、J=±15/2のクラマース・ダブレットが基底状態になれば、このスピン間で緩和が起こるわけである。従って、スピン間即ちEr(Ⅲ)イオン間の距離は、緩和時間を決めている一つの重要なパラメータである。H_{eff} と e^2qQ も、勿論、エルビウム(Ⅲ)化合物の構造と結合に重要な知見を与える。

今後、^{166}Erメスバウアー分光法を、種々の系に適用したいと考えている。木村石、$CaY_2(CO_3)_4 \cdot 6H_2O$ 中の^{166}Erのメスバウアースペクトルの測定も検討中である。

1)竹田，南波，北澤，高橋，希土類，26，90(1995)および希土類，28，262(1996)、2)竹田，南波，高橋，第33回理工学における同位元素研究発表会要旨集、43(1996)、3)J. Stöhr and J.D. Cashion, *Phys. Rev.*, **B12**, 4805 (1975).

^{166}Er MÖSSBAUER SPECTRA OF ERBIUM(III) COMPOUNDS

Masuo TAKEDA,Hiroshi NANBA and Masashi TAKAHASHI
Faculty of Science, Toho University

^{166}Ho/$Ho_{0.4}Y_{0.6}H_2$ Mössbauer source (1.5GBq) was made by neutron-irradiation with JRR-3M PN-1 (neutron flux of 6.0×10^{13} cm^{-2} s^{-1}) in JAERI. Ten erbium(III) compounds gave Mössbauer spectra with different patterns according to their own paramagnetic relaxation times, which were taken by cooling both the source and absorbers at 12K.

2B09

Sb-Fe結合を有するhypervalentな有機アンチモン化合物の ^{121}Sbおよび^{57}Feメスバウアースペクトル

(東邦大理·広島大理*) ○前田正樹・高橋　正・竹田満洲雄・
脇阪幸也*・山本陽介*・秋葉欣哉*

最近、hypervalent化合物を安定化させる二座配位子 としてヘキサフルオロクミルアルコール：$C_6H_5 \cdot C(CF_3)_2 \cdot OH$($H_2L$と略記)が知られるようになった。これまでに我々は、これを配位子とする三方両錘型構造の有機アンチモン化合物の^{121}Sbメスバウアースペクトルによる研究を行なってきた。今回、秋葉らにより合成されたSb-Fe結合を有する有機アンチモン化合物について、メスバウアー分光法を用いてアンチモン、鉄両原子の電子状態の検討を行なった。

【実験】

^{121}Sbメスバウアースペクトルは、$Ca^{121m}SnO_3$ (16MBq)線源を20Kに冷却して、吸収体厚みが15mgSb/cm^{2}になるように調整した試料をAustin-Science社製S-600コントローラを用いて2-3日間測定を行なった。^{57}Feメスバウアースペクトルは、^{57}Co/Rh を線源として、吸収体厚みが10mgFe/cm^{2}になるように調整した試料を80Kと室温で測定した。測定には、WissEl社製のDFG-1200とMDU-1200を用いた。

【結果と考察】

Fig.1に$CpFe(CO)_2SbL_2$の分子構造を示す。本質的に$TolSbL_2$と同じ三方両錐型構造をもち、主な結合距離と結合角を示す(Table 1)。

Table 1. Bond lengths and bond angles for $CpFe(CO)_2SbL_2$ and $TolSbL_2$

	$CpFe(CO)_2SbL_2$	$TolSbL_2$
Bond lengths (Å)		
Sb-O1	2.091(3)	2.035(2)
Sb-O2	2.075(3)	2.042(3)
Sb-C1	2.116(3)	2.089(4)
Sb-C2	2.104(3)	2.094(4)
Bond angles (deg)		
O1-Sb-O2	161.3(1)	170.6(1)
C1-Sb-C2	115.9(1)	121.5(1)

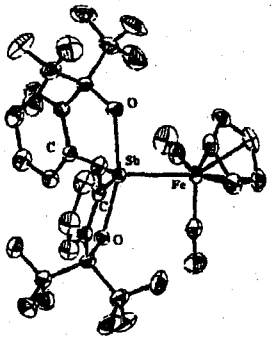


Fig.1. Molecular structure of $CpFe(CO)_2SbL_2$

Table 2に^{121}Sbメスバウアーパラメータを示す。今回測定した化合物はすべて負の四極結合定数(e^2qQ)をもつことから、アピカル方向のp電子密度よりもエクアトリアル方向のp電子密度が多くなっていることがわかる。 $TolSbL_2$と比べるとe^2qQの絶対値は増大しているから、含鉄錯体のエクアトリアル面内には$TolSbL_2$のときよりも多くp電子が存在していることがわかる。このことは$CpFe(CO)L'$ (L' = CO, PPh_3)がアンチモン原子にTol基よりも多くの電子を与えていることを示している。これは反応性の研究から得た$CpFe(CO)L'$は電子供与的であり、アピカル位よりもエクアトリアル位に配位することを好むという知見と良く一致している。$CpFe(CO)PPh_3$のほうが、$CpFe(CO)_2$よりもe^2qQの絶対値が増大しているのは、COよりもPPh_3基のほうが電子供与性が大きいことの反映と理解できる。異性体シフトについても含鉄錯体は$TolSbL_2$のときよりも小さく、これは含鉄錯体においてSbの5s電子密度が、より多いことを示している。すなわち、$CpFe(CO)L'$錯体はTol基よ

りも多くの電子をSbの5s軌道にも供与していることを示している。

ところで、CpFe(CO)L'-SbL_2の異性体シフトと四極結合定数の値は、我々が既に電子的に類似した特徴を持つと指摘した[(1)]$TolSb^{V}L_2$と$[Sb^{III}L_2]$の中間の値になっていることは、極めて興味深い。含鉄錯体のSb-Fe結合をSb^{III}-Fe^{II}と考えれば、e^2qQが$[Sb^{III}L_2]$よりもかなり減少するから、アンチモンの孤立電子対の電子がFe^{II}原子にかなり流れていることを示しているし、Sb^{V}-Fe^{0}と考えればFe^{0}原子からのSb^{V}原子への電子供与がかなりの程度であることを示している。アンチモン原子エクアトリアル面内の分布は、典型的なSb^{III}化合物とSb^{V}化合物の中間的なものとなっている。

Table 2. ^{121}Sb Mössbauer parameters at 20K

	δ^* / mm s^{-1}	e^2qQ / mm s^{-1}	η	2Γ / mm s^{-1}
$CpFe(CO)_2SbL_2$	+2.56	-21.3	0.40	2.50
$CpFe(CO)(PPh_3)SbL_2$	+2.08	-23.7	0.37	2.66
$TolSb^{III}L$	-2.24	-27.6	0.79	2.48
$(Et_4N)[Sb^{III}L_2]$	-1.37	-24.9	0.84	2.52
$TolSb^{V}L_2$	+4.16	-18.3	0.15	2.50

*relative to InSb

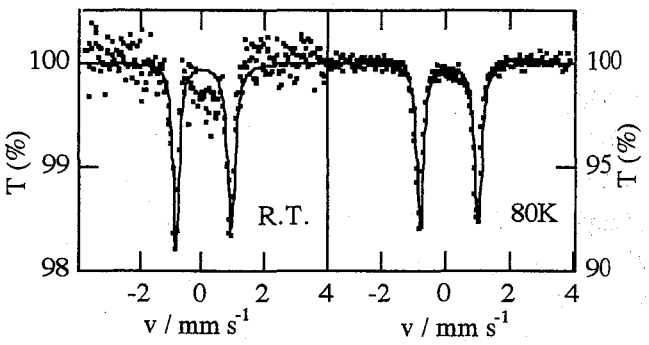


Fig.2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $CpFe(CO)_2SbL_2$

Fig.2に$CpFe(CO)_2SbL_2$の^{57}Feメスバウアースペクトルを、Table 3に^{57}Feメスバウアーパラメータを示す。スペクトルは室温、低温(80K)においても本質的に変化は見られなかった。Table 3に示したように得られた異性体シフトと四極分裂(Δ)の値は他のFe-Sb結合を持つ化合物の値に近くなっている。

Table 3. ^{57}Fe Mössbauer parameters

	δ / mm s^{-1}	Δ / mm s^{-1}	
$CpFe(CO)_2SbL_2$ (R.T./80K)	+0.06/+0.14	+1.78/+1.80	this work
$CpFe(CO)(PPh_3)SbL_2$ (R.T./80K)	+0.18/+0.23	+1.85/+1.86	this work
$[Ph_3SbFe(CO)_2Cp][PF_6]$	+0.41	+1.86	ref.2
$\{Ph_2Sb[Fe(CO)_2Cp]_2\}[PF_6]$	+0.39	+1.74	ref.2
$\{PhSb[Fe(CO)_2Cp]_3\}[PF_6]$	+0.41	+1.73	ref.2

Reference

(1)M.Takeda et al,*Chem.Lett.*,2037(1993) , (2)W.R.Cullen et al,*Inorg.Chem.*,13(3),649(1974)

ANTIMONY-121 AND IRON-57 MÖSSBAUER SPECTRA OF HYPERVALENT ORGANOANTIMONY COMPOUNDS BEARING ANTIMONY-IRON BOND

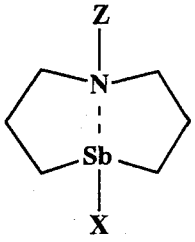
Masaki MAEDA,Masashi TAKAHASHI,Masuo TAKEDA ; Fuculty of Science,Toho University
Yukiya WAKISAKA,Yohsuke YAMAMOTO,Kin-ya AKIBA ; Fuculty of Science,Hiroshima University

Antimony-121 and Iron-57 Mössbauer spectra for $CpFe(CO)L'SbL_2$($H_2L=C_6H_5C(CF_3)_2OH$;L'=CO, PPh_3) were measured. The Antimony-121 Mössbauer spectra indicate much electrons are populated in the equatorial plane,whose electron dencity is intermediate between those in $TolSb^{V}L_2$ and $[Sb^{III}L_2]^-$.

2B10 環状有機アンチモン(III)化合物の^{121}Sbメスバウアースペクトル

(東邦大理・Johanns Gutenberg大*) ○前田正樹・高橋　正・竹田満洲雄・
Elmer Bräu*・Martin Dräger*

Bräuらにより合成された環状有機アンチモン(III) 8員環化合物 ($XSb[C_3H_6]_2NZ$; Z=Me,Bz,X=Cl,Br,I)の^{121}Sbメスバウアースペクトルは、3価のアンチモンでは稀な負の四極結合定数をもつことを報告した[1]。今回は、これを発展させて環状有機アンチモン(III) 8員環化合物 ($XSb[C_3H_6]_2NZ$) Z=^{i}Bu,X=Cl,I ; Z=Me,Bz , X=SCN ; $ClSb[C_3H_6]_2S$についての検討をメスバウアー分光法を用いて行なった。



X-Sb[$(C_3H_6)_2$]-NZ

【実験】

メスバウアースペクトルは、$Ca^{121m}SnO_3$ (16MBq)線源を20Kに冷却して、吸収体厚みが15mgSb/cm^{2}になるように調整した試料をAustin-Science社製S-600コントローラを用いて2-3日間測定を行なった。

【結果と考察】

Fig.1に$ClSb[C_3H_6]_2S$,$SCNSb[C_3H_6]_2NMe$,$SCNSb[C_3H_6]_2NBz$の^{121}Sbメスバウアースペクトルを示す。今回測定した化合物もすべて大きな負の四極結合定数(e^2qQ)をもつが、そのパラメータの違いの度合は小さい。負のe^2qQをもつスペクトルは、$XSb[C_3H_6]_2NZ$ (Z=Me,Bz,X=Cl,Br,I)を含め、我々の研究室で報告した擬三方両錐構造の$[Sb^{III}L_2]$ ($H_2L=C_6H_5\cdot C(CF_3)_2\cdot OH$)や擬四面体構造の$TolSb^{III}L$のほか、擬四面体構造の$(CH_3)_2SbCl$で報告されているだけである。X線構造解析のデータを基にSb-NとSb-Xのbond order(BO) を BO = 10^(-1.41 Δd/1.6) (Δd=X線構造解析での実測値と単結合の距離の差)より計算してTable に示した。また、エクアトリアル方向の結合角とアピカル方向の結合角の差、$\delta\theta = \theta(eq) - [\Sigma\theta(ax)/2]$も示した。δθは四面体型と三方両錐型の区別に利用でき、四面体型ならば$\delta\theta_{tet} = 0°$ 、三方両錐型ならば$\delta\theta_{tbp} = 30°$ となる。今回測定した化合物はCl / NBzやI / NBzのように四面体型に近いものもあるが、多くは四面体型からの歪みが大きく、三方両錐と四面体型の中間となっている。δθはBOとの相関があり、I / N^{i}Buを除きSb-Nの結合次数が増すとδθが大きくなり三方両錐に近づいている。

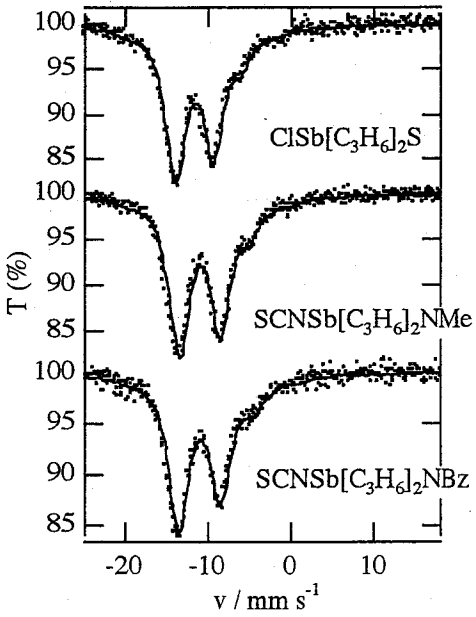


Fig. 1. ^{121}Sb Mössbauer spectra of $ClSb[C_3H_6]_2S$ and $SCNSb[C_3H_6]_2NZ$ (Z=Me,Bz)

Tableには、メスバウアーパラメータ

ーもまとめた。得られたメスバウアーパラメータのなかで、四極結合定数はNZとXによって変化しており、NMe<NBz<N^{i}BuかつI<Cl<SCNの順でその値が負に大きくなる傾向がみられる。NZもXもアンチモンまわりの構造に影響を与えることを考えて、e^2qQとSb-Nの結合次数の関係を示したものがFig. 2である。Sb-Nの結合次数が減少して、四面体に近づくにつれて電場勾配が大きくなっていることがわかる。SCNはFig. 2のプロットからは大きく外れており、Sb-SCNの相互作用が他のSb-ハロゲンとは違っていることが示唆される。なお，X=OSiPh$_3$の錯体では、^{29}Si-NMRから擬三方両錐型構造であることがわかっている[(2)]。

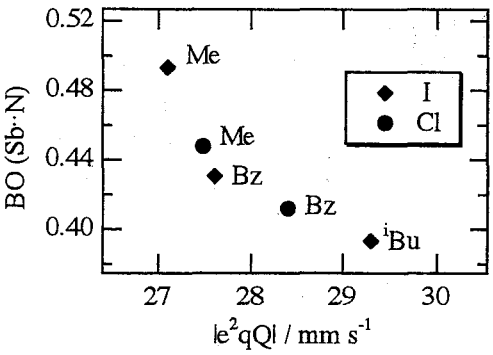


Fig.2. Relation between BO and $|e^2qQ|$

アピカル位にSCNが位置する錯体のe^2qQの値を、ClSb[C_3H_6]$_2$NMe,ClSb[C_3H_6]$_2$NBzと比較すると、SCNの方がハロゲンよりも電気的に陰性であること、すなわち、アンチモンの5p$_z$電子密度の減少を示している。また、ClSb[C_3H_6]$_2$SとClSb[C_3H_6]$_2$NMe, ClSb[C_3H_6]$_2$NBzとの比較から、SはNMe,NBzと同程度の電気陰性度を示すことがわかる。

Table ^{121}Sb Mössbauer parameters and geometric parameters for X-Sb[C_3H_6]$_2$-NZ

X /NZ	δ / mm s^{-1}	e^2qQ / mm s^{-1}	η	BO(Sb··N)	BO(Sb-X)	δθ
SCN / NMe	-2.18	-30.9	0.67	0.490	0.603	17.0
Cl / NMe	-2.92	-27.5	0.65	0.448	0.460	10.7
Br / NMe	-2.36	-28.6	0.54			
I / NMe	-2.28	-27.0	0.69	0.494	0.440	13.5
SCN / NBz	-2.17	-31.7	0.56			
Cl / NBz	-2.34	-28.1	0.65	0.412	0.498	7.0
I / NBz	-2.38	-27.6	0.66	0.431	0.458	9.6
Cl / N^{i}Bu	-2.32	-30.5	0.29			
I / N^{i}Bu	-2.38	-29.9	0.47	0.393	0.441	12.3
Cl / S	-2.88	-28.2	0.64			

Reference

(1)前田ら, 第39回放射化学討論会,3B03,新潟(1995.10).

(2)Elmer Bräu et al,submitted to Organomettallics.

ANTIMONY-121 MÖSSBAUER SPECTRA OF EIGHT-MENBERD HETEROCYCLIC ANTIMONY(III) COMPOUNDS

Masaki MAEDA , Masashi TAKAHASHI , Masuo TAKEDA : Department of Chemistry , Fuculty of Science , Toho University

Elmer Bräu , Martin Dräger : Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie , Johannes Gutenberg-Universität , Mainz,Germany

Antimony -121 Mössbauer spectra of eight - membered heterocyclic antimony (III) compounds were obtained at 20K. The structure and bonding of antimony and the 1,5-transannular interaction between antimony and nitrogen atom were discussed based upon the Mössbauer spectra.

2C01

中性子誘起即発γ線分析法および機器中性子放射化分析法による河口域底質の多元素定量

([1]東大院総合・[2]原研・[3]東大原総セ)
○久野章仁[1]・松尾基之[1]・米沢仲四郎[2]・松江秀明[2]・澤幡浩之[3]

【はじめに】 近年、河口域には人口が集中し、その環境評価は重大な関心事となっているが、河口域は淡水と海水とが混じり合う複雑な系であり、そこにおける元素の挙動については、まだ詳しく理解されていない。本研究では、非破壊で多元素同時定量が可能な機器中性子放射化分析法(INAA)および中性子誘起即発γ線分析法(PGA)を用いて、多摩川河口域底質中の24元素の垂直分布を調べ、それらの分布を支配する因子について考察を加えた。比較のため、多摩川最上流に位置する奥多摩湖の底質およびあまり汚染されていないと考えられる大分県八坂川河口域の底質についても同様の分析に供した。

【実験】 多摩川河口域の底質試料は2km離れた2つの地点(水深約50cm)から深さ45cmのコアをそれぞれ採取した。奥多摩湖の底質試料は湖の中央付近(水深約57m)から深さ39cmのコアを採取した。採取した底質は深さごとに分け、加圧ろ過により間隙水を除いたものを風乾後、めのう乳鉢で粉砕し分析に供した。Al, Ca, Cl, Mn, Na, Ti, Vについては、試料を立教大学原子炉の気送管で1分間照射し、約10分間冷却後、10分間γ線を測定し定量した。As, Au, Br, Eu, K, La, Sb, Sc, Sm, Wについては、試料を回転試料棚(RSR)で6時間照射し、2日間または3日間冷却後、20分間γ線を測定し定量した。B, Cd, Fe, Gd, H, S, Siについては、試料を日本原子力研究所JRR-3M冷中性子および熱中性子ビームガイドに設置した即発γ線分析装置にセットし、He中で1時間(冷中性子)または5時間(熱中性子)即発γ線を測定し定量した。

【結果および考察】 各元素濃度は、有機物含量や含水量など他の成分の含量の変動によって相対的に変動するので、こういった影響を除去するため、Alの濃度で規格化して実質的な分布を評価した(Fig. 1.)。その結果、主成分元素では、深層部ほどSi, Na, K, Caが減少しHが増加していた。これらの変化は風化作用によるものと考えられ、深層部ほど風化が進行していることが確認された。また、深層部におけるSの増加が著しく、これは酸素分圧の低い深層部で海水起源などの硫酸イオンが硫酸還元バクテリアの活動により還元され硫化物として固定されているためと考えられ、有機物と硫酸イオンに富む河口域底質に特徴的な分布と言える。また、有害元素であるCdの分布はSの分布とよく似通っており、Cdの化学的性質を考えあわせると、硫化物として固相に取り込まれていると考えられる。しかし、同じように硫酸還元による硫化物イオンの供給があると思われる八坂川河口域ではCdが検出限界以下であったことから、これらのCdは人為起源である可能性が考えられる。As, B, Eu, Gd, K, La, Mn, Smについては、深さによる変動はそれほど見られなかったが、奥多摩湖底質の方が河口域底質より多く含有しており、この原因の1つとして粘土鉱物による吸着が考えられる。

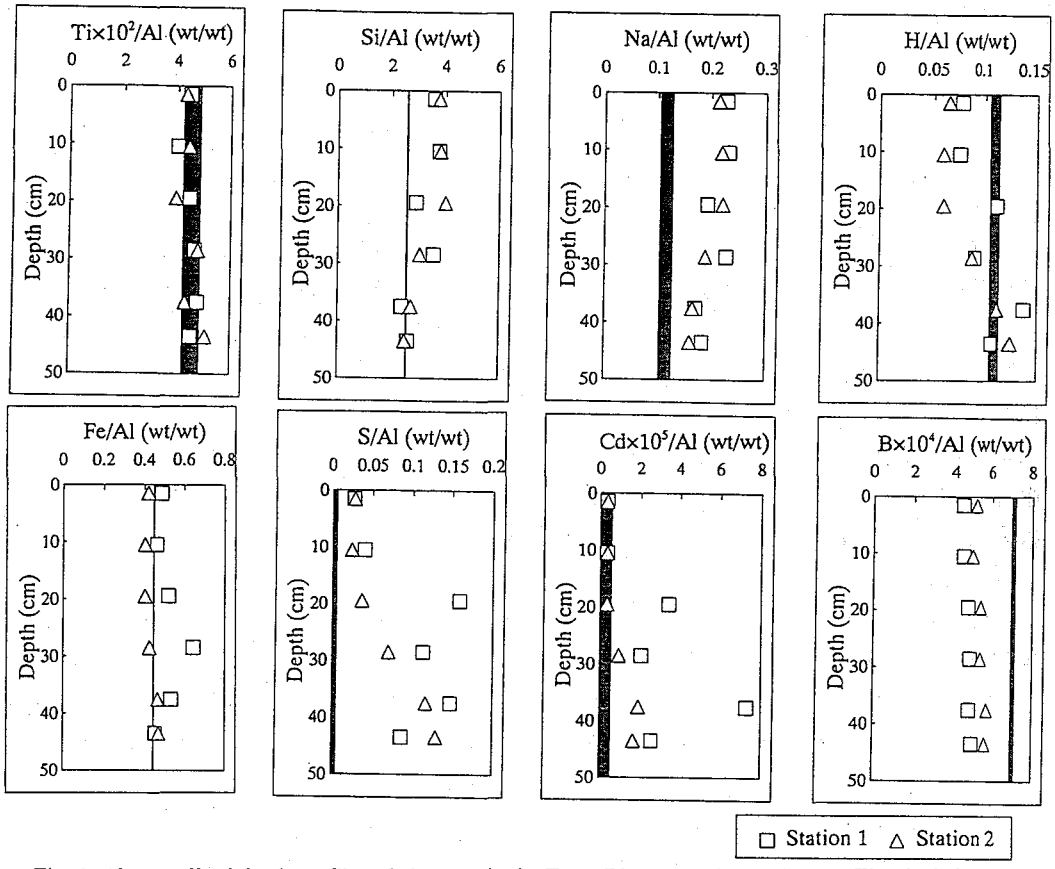


Fig. 1. Al normalized depth profiles of elements in the Tama River estuarine sediments. The shaded area shows the range of the maximum and minimum ratios in the Lake Okutama sediment.

MULTI-ELEMENT DETERMINATION OF ESTUARINE SEDIMENTS BY NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS AND INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

○ Akihito KUNO[1], Motoyuki MATSUO[1], Chushiro YONEZAWA[2], Hideaki MATSUE[2] and Hiroyuki SAWAHATA[3]

[1]Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, [2]Japan Atomic Energy Research Institute, [3]Research Centre for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Neutron induced prompt gamma-ray analysis (PGA) and instrumental neutron activation analysis (INAA) have been applied to the sediments collected from the Tama River estuary in Tokyo, Japan. The vertical distribution of 24 elements in the sediments was determined and the factors governing the vertical profiles have been discussed. Major elements are distributed depending on weathering that proceeds much with increasing depth. Cadmium is highly concentrated in the deeper layer where sulphate ion is reduced to hydrogen sulphide. The distribution of several rare earth elements has been also presented.

2C02

環境土壌および生薬中の^{137}Csの分布

(大阪薬大)　○山沖留美・木村捷二郎

［目的］

環境中に放出された^{137}Csは地表に降下後、主に、表層から約30cmまでの層に吸着し、深度に対して指数関数的な分布を示す。しかし、その一部は可溶化し、根を通じて植物体内に吸収される。チェルノブイリ事故後、欧州産のハーブ類に輸入食品中の放射能暫定限度(^{134}Csおよび^{137}Csとして370Bq/kg)を超えた例が幾種か報告されている。演者らは、植物生薬の内、民間薬としても広く利用されている十薬(ドクダミ)を指標植物に選び、市場品の^{137}Cs含有量の調査と国内数ヶ所において採取したドクダミ、およびその周辺土壌中の^{137}Cs濃度について調査を行ってきた。本発表では、天然放射性核種の^{40}Kと比較検討した結果を報告する。

［方法］

試料：91～93年にかけて入手した日本、中国、台湾産の市場品(十薬)、および92～95年に国内数ヶ所で採取した開花期のドクダミとその表層土壌。　試料の処理：ドクダミは乾燥後、細粉する。土壌は地表から-30cmまでの柱状試料として採取したものを5cm毎に6分割し、風乾後、粒径10mesh以下を分取する。　放射能測定：ドクダミは1または2ℓのマリネリ容器に、土壌試料は11cmφのプラスチックシャーレにそれぞれ充填し、Ge(Li)半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリ(計数時間80,000秒)により^{137}Cs、^{40}Kおよび系列核種の放射能濃度を測定算出する。　水分、有機物含有量の測定：強熱および灼熱減量法。　鉱物組成の測定：粉末X線回折法。

［結果および考察］

十薬およびドクダミ中の放射能濃度範囲は、^{137}Cs　0.3～170.7、^{40}K　743～1964 Bq/kg dry である。この内、市場品の^{137}Cs濃度はすべて10Bq/kg dry未満であり、^{40}Kの放射能濃度の1％以下であった。(Fig.1)また、中国や台湾産に比べると、国内産の十薬では^{137}Cs、^{40}K濃度ともにやや高く、各産地による地域差が見られた。

一方、国内の各地域の9地点の表層土壌中の^{137}Cs、^{40}Kの放射能濃度と有機物含有量の深度分布例をFig.2に示す。この内、^{40}Kについて

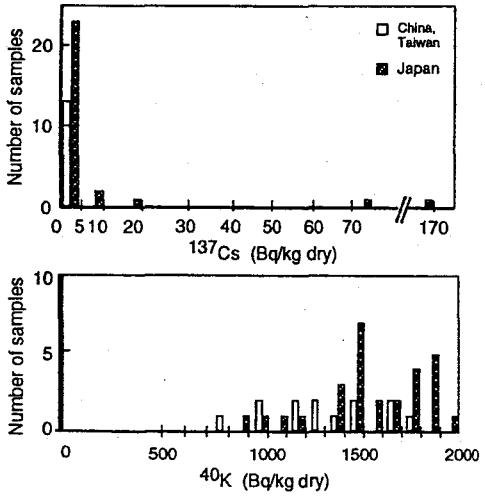


Fig.1 Frequency distribution of ^{137}Cs and ^{40}K concentrations among Houttuynia Herbs in China, Taiwan and Japan.

は地質に依存するので必ずしも同じレベルではなく、また、その地点の歴史が分布図に見られる。土壌中の^{137}Cs濃度はａ、ｂ、ｃ地点の東北地方で高く、これは気象条件に由来している。これらの地点で採取したドクダミ中の両核種の濃度は土壌全体中の含有量とは異なり、^{137}Cs濃度はａ、ｈ、ｉ地点で高く、^{40}K濃度はｃ、ｆ、ｇ地点で高かった。(Table 1) 両核種の植物体内での濃度は土壌水中の濃度に依存し、鉱物組成、土壌の風化の程度、有機物含有量、および酸性度、など幾つかの因子と複合的に関係しているものと考えられる。

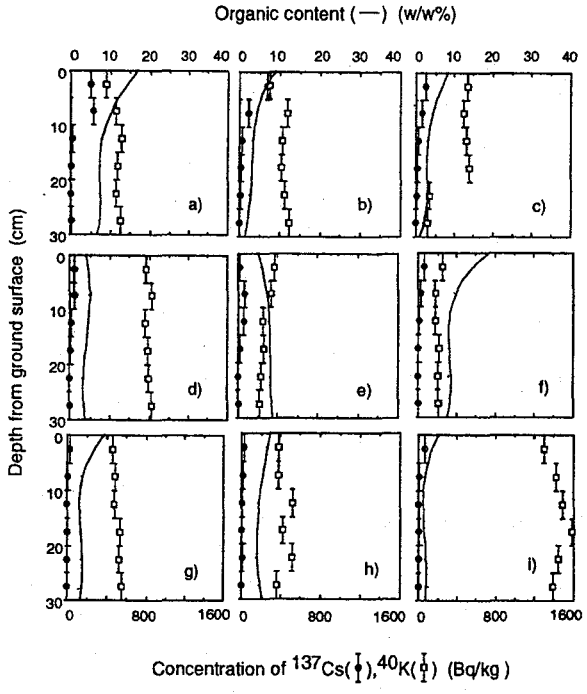


Fig.2 Vertical distribution of ^{137}Cs and ^{40}K concentrations and organic content in soil.

Table 1 Concentrations of ^{137}Cs and ^{40}K in *Houttuynia cordata*, and sampling locations.

Sample	Location	^{137}Cs	^{40}K
		Bq/kg(dry)	
a	Akita	16.9	1340
b	Akita	2.8	1695
c	Iwate	2.7	1758
d	Saga	3.3	1343
e	Kagoshima	7.9	1153
f	Oita	4.2	1879
g	Yamaguti	1.7	1836
h	Shimane	75	1485
i	Shimane	171	1054

DISTRIBUTION OF ^{137}Cs IN ENVIRONMENTAL SOIL AND CRUDE DRUGS

Rumi YAMAOKI · Shoujiro KIMURA

Osaka University of Pharmaceutical Sciences

The measurement of ^{137}Cs and ^{40}K activities in Houttuynia Herbs on the market (from China, Taiwan and Japan), *Houttuynia cordata* plants and soils nearby the habitats at some locations of Japan had been carried out by gamma spectrometry method.

The concentration ranges of radioactivities in above plants were ^{137}Cs ; 0.3-170.7 Bq/kg(dry) and ^{40}K ; 743-1964 Bq/kg(dry). All ^{137}Cs activity levels in Houttuynia Herbs on the market were less than 10 Bq/kg(dry) and equivalent to about 1% of ^{40}K activities. The concentrations of each nuclides in *Houttuynia cordata* plants didn't always relate to those in soils, because it depends on some complex factors, e.q. mineral components, weathered rate, organic contents, acidity etc.

2C03

環境試料の光量子放射化分析へのKURRI-LINACの適用

(東北大核理研*・金沢大理**) ○桝本和義*・坂本　浩**・宮本ユタカ**
J. H. Zaidi**・梶川晶子**・羽場宏光**

【序】

光量子放射化分析(PAA)は中性子放射化分析(NAA)では定量が難しいとされる元素をはじめ多数の微量元素分析が可能であり、相補的定量手段としてトレースキャラクタリゼーションに大いに役立つことが知られている。しかしながら、現状では利用可能な施設限られており、分析値の相互比較を行ううえでも複数の施設が利用できることが望まれる。京都大学原子炉実験所設置の電子ライナックは最大出力は35MeVで10kWと言われており、PAAに適した性能を有していると思われるが、これまで本格的な利用例は殆どない。そこで、通常の運転条件下での加速器の特性、感度や妨害の程度を調べたうえで、実際の試料の分析を試みた。

【実験】

クライストロン1、2号機の高圧はそれぞれ11.6と11.9kVとした。パルス幅4 μs、繰り返し80ppsであった。電子ビームは空気中に引き出し、水冷ホルダー内に固定した厚さ2mmの白金板で制動放射に変換した。未転換電子による試料の分解を防ぐため、白金板後方にグラファイト板を置いた。試料は10mmφのディスク上に成型し、石英管内に封入したうえで、ビーム軸上に固定して、2時間照射した。多数の試料を同時に均等に照射を行うために回転照射装置を試作した。

【結果と考察】

1．ビームプロファイル

白金板直後の制動放射のビームサイズは半値幅で16mmであった。厚さ20mmのグラファイトの後方ではそのビーム強度は1/5に減衰した。2次的に生成する中性子は白金板後方に対しグラファイト後方では約2倍となり、照射位置によらずほぼ一定であった。

2．妨害反応

電子加速エネルギーは核反応をモニターすることによって25MeV程度であることが分かった。このため、(γ,pn), (γ, αn)反応が抑えられ、隣接元素からの定量に利用する核種と同じ核種が生成する妨害は無視できた。しかし、光中性子による妨害反応は顕著であった。Mgを $^{25}Mg(\gamma,p)\,^{24}Na$ 反応を利用して定量する場合、NaおよびAlから $^{23}Na(n,\gamma)\,^{24}Na$、$^{27}Al(n,\alpha)\,^{24}Na$ 反応が生じて妨害となるが、Mgに対するその生成放射能の比は1.3と0.004となり、Naからの妨害が著しかった。また、Feを $^{56}Fe(\gamma,p)^{56}Mn$ 反応で定量するには $^{55}Mn\,(n,\gamma)^{56}Mn$ 反応の妨害が大きく、生成放射能の比は46となった。グラファイトを入れない場合にはその妨害はさらに2倍に増加した。このように、本実験条件下では熱中性子による放射化の程度が非常に大きく、今後中性子の影響を防ぐ工夫が必要と思われる。

3．分析感度

分析感度は定量に利用する核種の半減期や共存する核種の強度に依存するため、照射後の時間とともに変化する。図1にNIST SRM 1633a coal fly ash中の25元素について定量に適した冷却時間とその時の分析感度を示した。感度はピーク下のバックグラウンド計数の3σの計数を与える濃度として表した。Y、Zr、Nbをはじめ11元素がppm以下の感度を与えた。

3．定量結果

種々の環境試料中の約20元素の定量が可能であった。これらの中にはNAAでは定量し難いNi、Sr、Mo、Y、Zr、Nb、Pbなども含まれており、Cr、Co、As、Rb、Sb、Cs、Ce等は相互比較が可能であった。定量結果の一例として表1には環境試料中のヨウ素の定量結果を示した。この際、比較標準にはIAEA CRM SD-N-1/2を選んだ。この試料中のヨウ素は保証値ではないが20.5ppm（95%の信頼幅：20.5-22.1 ppm）という値が示されている。比較のため東北大核理研のライナックでの結果も合わせて示したが、双方の値は

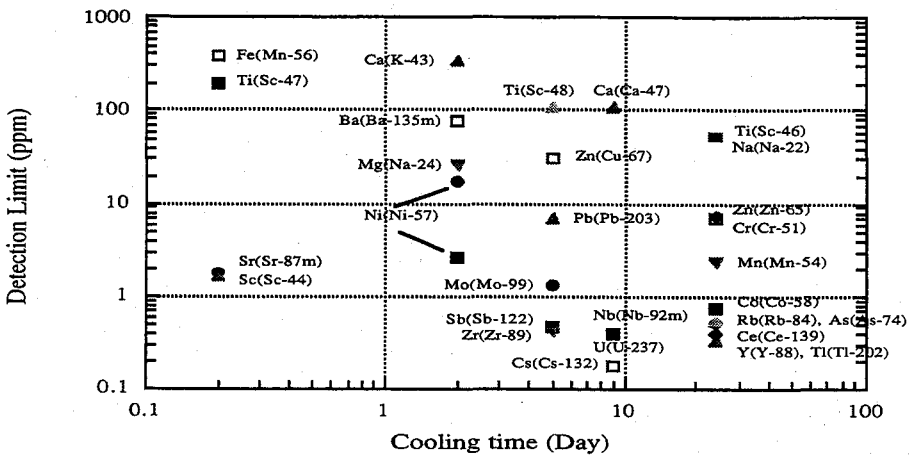


Fig. 1 Relationship between detection limit and suitable cooling time

良い一致を示した。しかし、他の文献値とは一致しなかった。ヨウ素の定量は難しいとされているが、本法によれば比較的再現性良く定量できる事が分かった。

Table 1. Iodine in several environmental materials. (concentrations in ppm)

Sample	This work	Tohoku Linac	Literature Value
NIES Pond Sediment	4.8±0.4	4.9±0.3	-
NBS Estuarine Sediment	29.3±0.8	30.4±1.0	32.5, 36
IAEA Lake Sediment	9.3±0.4	9.9±0.1	28
IAEA Soil-5	6.2±0.5	7.1±0.2	35
IAEA Soil-7	7.1±0.2	7.5±0.3	-

【まとめ】KURRI-LINAC は中性子発生を主目的に作られたため、加速エネルギーやビームサイズを自在に制御するのは難しい。また、中性子の生成は東北大核理研の場合より１桁大きい。しかし、光核反応による妨害を抑え、しかも定量に利用する(γ,n)反応には十分なエネルギーである 25MeV 程度で放射化に十分な強度の電子ビームを発生させることができるため、PAA に非常に適した性能を有しているということが分かった。また、ビームサイズが大きいという点は、試料を回転させつつ照射する方式をとることができるため、多数の試料を同時に放射化できるという特徴を持たせることができた。

THE APPLICATION OF KURRI-LINAC TO PHOTON ACTIVATION ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL MATERIALS

(Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University*, Faculty of Science and Graduate School of Science, Kanazawa University**) Kazuyoshi MASUMOTO*, Koh SAKAMOTO**, Yutaka MIYAMOTO**, J. H. ZAIDI**, Akiko KAJIKAWA**, Hiromitsu HABA**

The possibility and usefulness of KURRI-LINAC for activation analysis was investigated. As this mashine was designed for the neutron emission experiments, neutron flux is high, beam size is large and beam energy is not accurately controled. In this work, nuclear interference and analytical sensitivity of PAA have been estimated under its usual operation condition. Elecron energy was about 25 MeV, which is effective to attain a good sensitivity and to suppress the intereference reactions, such as (γ,pn) and (γ,αn) reactions. Intereference of photoneutron was large for the analysis of Mg and Fe. More than 20 elements in several environmental samples were determined.

2C04

地球化学的試料ならびに植物試料の中性子および光量子放射化分析
— 特に妨害核反応の寄与について —

（金沢大理*・東北大核理研**）○宮本ユタカ*、J.H.Zaidi*、梶川晶子*、
羽場宏光*、桝本和義**、坂本　浩*

【序】機器放射化分析は高分解能 Ge の出現以来、地球化学的試料や動植物試料などの多元素同時分析方法として重宝され、方法論的には確立されて定式利用が可能と考えられがちである。しかし、機器放射化分析を行う場合、γ線の重なりによる妨害に加え、定量目的以外の核反応から定量核種が生成する寄与の割合についても検討しておくことが必要である。原子炉を利用した中性子放射化分析では、その照射位置によって熱外および高速中性子もかなり含まれており、(n,p), (n, α)反応も起こりやすい[1)]。また、光量子放射化分析においても前講演(2C03)[2)] で述べられているように制動放射線から二次的に生成する光中性子が熱運動化し(n, γ)反応を起こす。これらの寄与の度合いは照射に用いる施設、試料の元素組成によって異なり、種々の元素組成の試料を異なった照射孔で比較定量することが必要である。

我々は岩石と植物(食用豆類、スパイス)を試料に用い、約 40 元素を中性子場の異なる２つの照射孔での機器中性子放射化分析(INAA)と電子線線形加速器を使った機器光量子放射化分析(IPAA)で定量してきたが、その際に起こる妨害核反応の寄与の程度についても相互比較し、検討した。

【実験】試料には韓国資源研究所が発行した６種類の標準岩石試料(火成岩)と粉砕・減圧乾燥させたスパイス 15 種類・豆類 12 種類を使った。比較標準試料として岩石試料には JB-1a,JA-1 および JA-3 を、植物試料には Bowen's kale, NBS-SRM-1573(tomaoto leaves)および NBS-SRM-1571(orchard leaves)を使い、それぞれ ppm-cps/mg の検量線を作成して試料を定量した。

INAA, IPAA ともに京都大学原子炉実験所で照射、分取、測定した。INAA の場合、100-150mg を秤取した試料をポリエチレン管に封入し圧気輸送管（pn-2）で５分間と 40 分間照射した。また、熱外及び高速中性子束が低く(n,p), (n, α)反応生成物の量が少ない黒鉛設備(TC-pn)で同様に 30 時間照射した。IPAA の照射方法の詳細は前講演(2C03)と同様である。直径 10mm、厚さ 3-5mm のペレットに加圧成型した試料 100-150mg を高純度アルミ箔に包み、10-12 個を１組として石英管に封入して制動放射線を２時間照射した。

【結果と考察】代表的な元素について定量に用いた核反応および考えられる妨害核反応を表１にまとめた。INAA、IPAA とも定量妨害となる核反応が無視できる Ca,Rb,Ce などでは定量結果は誤差範囲内で一致した。両者の結果を比較した代表例を図 1、2 に示す。

Table 1　Representative nuclear reactions and interfering ones for the analyses

element	reaction for the analyses		interferences*
Na	^{23}Na(n, γ)^{24}Na	(NAA)	<u>^{24}Mg(n,p)^{24}Na</u>, <u>^{27}Al(n, α)^{24}Na</u>
	^{23}Na(γ,n)^{22}Na	(PAA)	^{24}Mg(γ,pn)^{22}Na, ^{27}Al(γ, αn)^{22}Na
Mg	^{26}Mg(n, γ)^{27}Mg	(NAA)	<u>^{27}Al(n,p)^{27}Mg</u>, <u>^{30}Si(n, α)^{27}Mg</u>
	^{25}Mg(γ,p)^{24}Na	(PAA)	<u>^{23}Na(n, γ)^{24}Na</u>
Mn	^{55}Mn(n, γ)^{56}Mn	(NAA)	<u>^{56}Fe(n,p)^{56}Mn</u>, ^{59}Co(n, α)^{56}Mn
	^{55}Mn(γ,n)^{54}Mn	(PAA)	^{56}Fe(γ,pn)^{54}Mn
Fe	^{58}Fe(n, γ)^{59}Fe	(NAA)	^{59}Co(n,p)^{59}Fe
	^{57}Fe(γ,p)^{56}Mn	(PAA)	<u>^{55}Mn(n, γ)^{56}Mn</u>
Ca	^{46}Ca(n, γ)^{47}Ca	(NAA)	^{50}Ti(n, α)^{47}Ca
	^{44}Ca(γ,p)^{43}K	(PAA)	
Rb	^{85}Rb(n, γ)^{86}Rb	(NAA)	^{86}Sr(n,p)^{86}Rb, ^{89}Y(n, α)^{86}Rb
	^{85}Rb(γ,n)^{84}Rb	(PAA)	
Ce	^{140}Ce(n, γ)^{141}Ce	(NAA)	^{141}Pr(n,p)^{141}Ce, ^{144}Nd(n, α)^{141}Ce
	^{140}Ce(γ,n)^{139}Ce	(PAA)	

* The underlined interferences contribute the analyses seriously.

岩石試料のNaでは(図1)、pn-2による定量値（図中○）は、TC-pnによるもの（図中●）に比べ、すべて高い値を示す。一方、KT-1およびKG-2を除き、TC-pnとIPAAの結果は概ね一致して傾き1の直線上にのっている。従ってpn-2の結果には表中に示した主成分元素であるMgおよびAlの妨害核反応の寄与がかなりあることが分かる。この様に熱外および速中性子を多く含む照射孔を利用する場合、特に主成分元素による妨害核反応からの寄与を考慮しないといけないことがわかる。

IPAAによるMgの定量には、試料とともに照射した既知量のNaCl(JIS標準試薬)から生成した^{24}Naの放射能と試料中に含まれるNaの量から二次中性子による寄与を見積もり差し引いた。FeのIPAAにおいても同様に試薬のMnOで寄与の差し引きを行ったが、植物試料ではFeの含有量が少なく生成した^{56}Mnはほとんど試料中のMnによるものであったため、その寄与を差し引いて定量することはできなかった。図2は植物試料についてINAA (TC-pn)とIPAAによるMgの結果を比較したものである。図中の点は誤差範囲内で傾き1の直線上にあり、IPAAにおけるNaの寄与の差し引きは妥当で、INAA (TC-pn)とIPAAの結果が一致していることを示している。

放射化分析を行う場合にはγ線スペクトル解析のみならず、妨害核反応からくる定量誤差を試料の化学組成、定量に用いる定量核種に応じて、照射方法の選択、寄与の補正の試薬の同時照射、あるいは複数種の放射化分析を組み合わせるなどして防ぐ必要がある。因みに、ICP-AESやICP-MSなど他の多元素同時分析の方がより重宝されるようになっているが、汚染などの問題を考えると正確さで優位な放射化分析は欠かせない方法である。

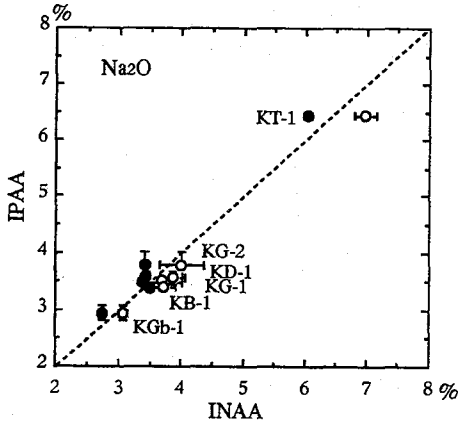


Fig. 1 Comparison of analytical results of Korean reference rock samples from IPAA and INAA. Open circles show the values from pn-2 irradiation and closed ones from TC irradiation.

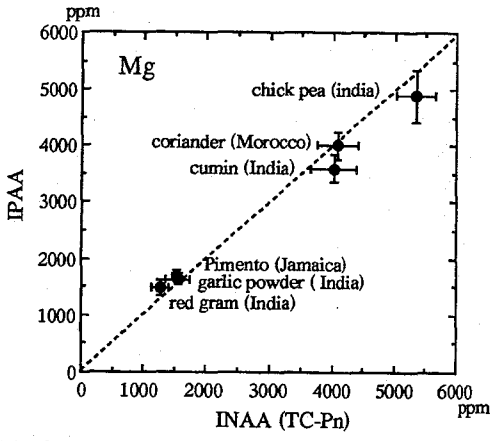


Fig. 2 Comparison of analytical results of spices and pulses from IPAA and INAA from TC irradiation.

1) 松下録治 放射化分析、2, 6-11 (1995). 2) 桝本和義ら 第40回放射化学討論会要旨集 2C03 (1996).

NEUTRON AND PHOTON ACTIVATION ANALYSIS OF GEOCHEMICAL AND PLANT SAMPLES — EFFECTS OF INTERFERING NUCLEAR REACTIONS —

(Faculty of Science* and Graduate School of Science**, Kanazawa University, Laboratory of Nuclear and Science, Tohoku University***) Yutaka MIYAMOTO**, J.H.ZAIDI*, Akiko KAJIKAWA*, Hiromitsu HABA**, Kazuyoshi MASUMOTO***, Koh SAKAMOTO*

Systematic errors in instrumental activation analyses come from interfering nuclear reactions such as (n,p) and (n, α) reactions induced by epi-thermal and fast neutrons in INAA and (n, γ) reaction by secondary neutrons in IPAA. Six Korean geochemical reference rocks, 15 spices and 12 pulses of various origins were determined for about 40 elements by INAA and IPAA, cross-checking with use of two reactor sites of different neutron spectra and an electron LINAC. The analytical results are presented along with the effects and correction methods of interfering nuclear reactions.

2C05

常緑樹林における天然放射性核種の挙動メカニズム

(九大理・九大農*・九大 RI セ**)○馬場智子・吉田明日香・
田川祐子・井倉洋二*・杉原真司・大崎　進**・前田米藏

【緒言】

天然あるいは事故などが原因で大気中に放出された放射性核種には、大気浮遊粒子(エアロゾル)に付着して挙動をともにするもの、粒子として放出され環境中を循環するものなどがあり、これらは降雨や重力の作用によって地上に降下する。このとき、直接地上に降下する核種もあれば、一旦樹木などに捕捉されてから地表面に到達する核種もある。日本においては森林が国土のおよそ 7 割を占めるため、森林はこれらの放射性核種のリザーバとして無視することのできない存在である。本研究においては、森林生態系における放射性核種に注目し、樹冠に捕捉された後の天然放射性核種 ^{7}Be(宇宙線生成核種、半減期 53.3 日)、^{210}Pb および ^{210}Po(ラドン娘核種、半減期 22.3 年および 138 日)の動態を把握し、得られた結果を数学モデルを用いて解析して放射性核種の挙動メカニズムを説明することを目的として実験を行った。上記核種の降水試料(林外雨、樹冠通過雨および樹幹流)ならびに植物試料(葉、枝、幹、樹皮、リター)、土壌試料中の放射能濃度を求め、常緑樹林における放射性核種の分布を明らかにし、植物表面や林床における放射性核種の蓄積の様子について考察を行った。

【実験】

福岡市近郊の九州大学農学部附属福岡演習林スギ人工林(常緑針葉樹林)およびマテバシイ人工林(常緑広葉樹林)内において樹冠通過雨(Throughfall)および樹幹流(Stemflow)、植物、森林土壌を採取した。また、林外雨(Rain)は人工林近くで採取した。^{7}Be および ^{210}Pb の検出については、降水試料では蒸発乾固後、その他の試料では乾燥、灰化後 γ 線測定を行った。^{210}Po の検出については、降水試料では乾固物を、土壌および植物試料では乾燥試料をそれぞれ酸分解してから、銀板法により α 線測定を行った。

【結果と考察】

スギ人工林ならびにマテバシイ人工林内で採取した降水試料中の ^{7}Be、^{210}Pb および ^{210}Po の放射能濃度から換算した各核種の樹冠に対する単位面積当たりのインプット量(林外雨)とアウトプット量(樹冠通過雨+樹幹流)の変化を図 1 に示した。図中に示す期間の各核種のアウト／イン比の平均はそれぞれ ^{7}Be で 0.34、0.58、^{210}Pb で 0.41、0.74、^{210}Po で 1.3、1.6 であった。樹冠に対する核種のアウト／イン比の変化は、樹冠における捕捉能の違いを表していると考えられ、^{7}Be および ^{210}Pb では降下物が一旦樹冠に捕捉された後減衰あるいは洗脱により樹冠から除去されていくと推測される。^{210}Po ではインプット量よりもアウトプット量が過剰であることから、樹冠に蓄積した ^{210}Pb が壊変し娘核種である ^{210}Po となって降下性の ^{210}Po とともに樹冠から除去されている様子を示す結果となった。これらのことから、樹冠は ^{7}Be および ^{210}Pb に対してはシンクとして、^{210}Po に対してはソースとしての役割を果たすと考えられる。一方、降水試料中の ^{210}Po/^{210}Pb 放射能比は、樹冠通過雨で 0.87、0.76、樹幹流で 1.6、0.57 であり、林外雨中の放射能比約 0.3 と比較すると、樹冠における滞留時間が長くなっており、Po が成長していることが裏付けられた。また、これらの比はそれぞれの降水試料の流量と相関があることから、針葉樹と広葉樹での降雨の捕捉の仕方や核種の除去メカニズムの違いを反映しているものと考えられる。

さらに、各核種の樹冠における現存量を概算するために、樹木の各部分の放射能濃度を定量した。これと同時に、林床における蓄積量を明らかにするために、リターおよび森林土壌

中の放射能濃度の定量を行った。これらの結果から、森林生態系内における放射性核種の挙動を記述するモデルを用いてシミュレーションを行い、常緑樹林内での放射性核種の挙動メカニズムについて議論する予定である。

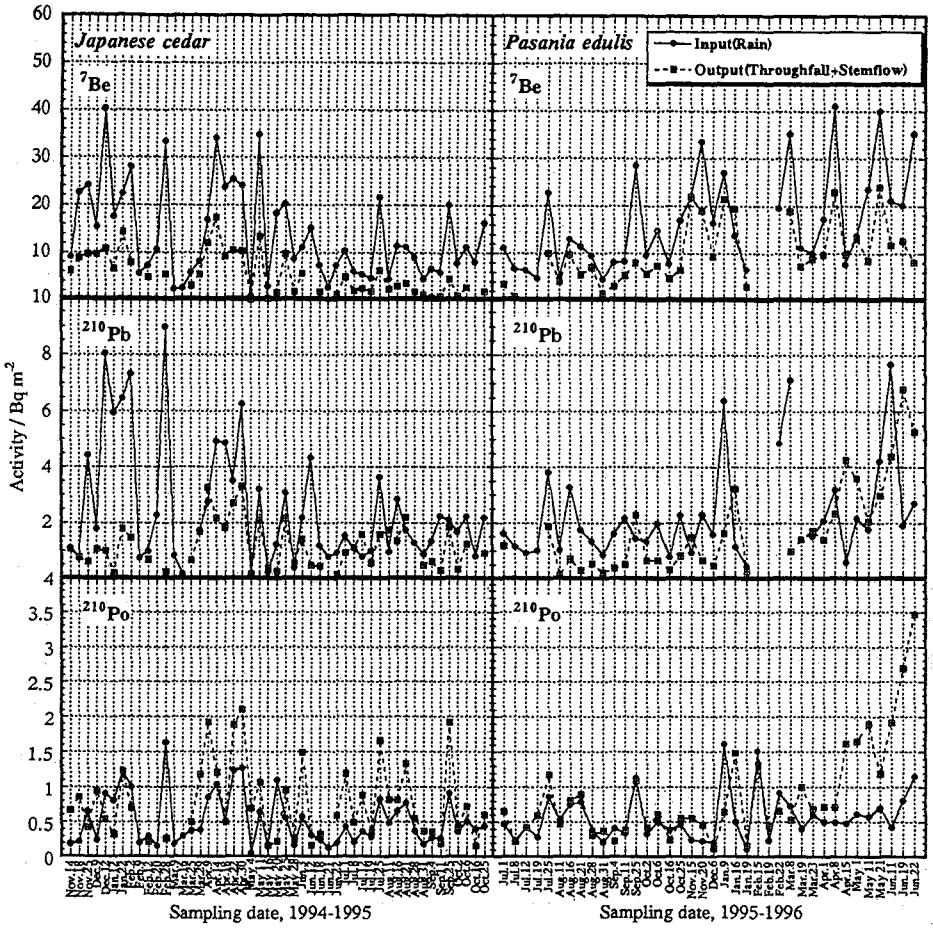


Fig. 1. Activity of natural radionuclides in the input and the output precipitations for the forest canopy reservoir.

MIGRATION MECHANISM OF NATURAL RADIONUCLIDES IN EVERGREEN FORESTS

Tomoko BABA, Asuka YOSHIDA, Yuko TAGAWA, Youji INOKURA*, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI**, Yonezo MAEDA
Faculty of Science, Kyushu University, *Faculty of Agriculture, Kyushu University, **Radioisotope Center, Kyushu University

Migration behavior of natural radionuclides ^{7}Be, ^{210}Pb and ^{210}Po transferred from atmosphere have been surveyed in evergreen forests, especially after they were trapped for forest canopy. Activity concentrations of these radionuclides were measured in precipitations (rain, throughfall and stemflow), plants and forest soil by gamma-ray spectrometry and alpha-ray spectrometry. Migration behavior of natural radionuclides was simulated by the model and the migration mechanisms would be discussed on comparing the distributions of the activity concentrations in *Japanese cedar* forest and *Pasania edulis* forest.

2C06

チェルノブイル周辺環境の森林土壌における放射性核種の存在状態

（青学大理工）　○渡邊美紀・木村　幹
（原研東海）　天野　光・上野　隆・松永　武・ 柳瀬信之
（（財）放計協）　小沼義一

【はじめに】

これまでにチェルノブイル汚染土壌の土壌深度分布調査により土壌有機物層及び表層土壌に放射能の大部分が留まっているが、土壌質により核種の深度分布が異なることが報告されてきた。そこで、土壌中放射性核種の存在形態と移行との関連を調べるために、３種類の選択的抽出法を用いて化学的に分画を行った。本発表では、分画の手法及び分画した結果に基づいて、チェルノブイル周辺環境でホットパーティクルなどが混入した表層土壌中での放射性核種の存在状態とその特徴について報告する。

【実験方法】

試料は、チェルノブイル事故炉から約 6km 西方に位置するサハン川近傍の森林土壌において、腐植の進み具合の異なる三層(AoL,AoF, AoH)及び土壌鉱物層（深さ 0-1cm）の四層を使用した。目的に応じて３つの選択的抽出法により分画を行った。最初に土壌中で動きやすいと考えられる成分及び植物への取り込みや移動に関与すると考えられる腐植酸を中心とした分画を行った。試料を水溶態、イオン交換態、遊離形フルボ酸、遊離形フミン酸、及び不溶性残渣に分画した（分画1）。この分画で残った不溶性残渣成分はヒューミン及び不溶性成分を含む複合成分であり、次にこれらの成分における核種の存在形態を調べるためにこの不溶性残渣成分をさらに細かく分画した。すなわち結合形フルボ酸、結合形フミン酸、マンガン酸化物、ヒューミン、非晶質鉄酸化物、結晶質鉄酸化物、粘土鉱物、残渣（ホットパーティクル成分）にそれぞれ分画した（分画2）。また、方法の簡略化に関する検討（分画3）を行った。各分画フラクションについてGe半導体検出器によりCs-137 等のγ線放出核種を定量し、その後放射化学的分析手法によりPu-238,Pu-239+240,Am-241 を定量した。

【結果と考察】

サハン川近傍の森林土壌各層における分画１と分画２をあわせた分画結果を表１に示す。どの核種においても水溶性及びイオン交換態成分が少ないことから、核種の移動に関しては有機物層中で下方への移動の割合が小さいことを示している。Cs-137 については主にヒューミン、粘土鉱物及び残渣成分に多く存在していた。核種の存在割合は層によって変化し、溶けにくいといわれているホットパーティクル成分中にはプルトニウム同位体及び Am-241 の存在は少なく、プルトニウムでは非晶質鉄酸化物に、アメリシウムでは粘土鉱物に多く存在していた。また、腐植が進むにつれてこれらの核種は結合形フルボ酸に多く存在していた。フルボ酸は負に帯電した錯体を形成することによりその移動性が増加するにも関わらず、実際には腐植の一番進んでいる有機物層(AoH 層)

に核種が多く留まっていた。このため、腐植物質と粘土鉱物や酸化物との複合反応も考えて検討する必要がある。一方セシウムにおいては、フミン酸やフルボ酸との反応性が低い性質を持つため、有機物の分解に伴い反応性の高い粘土鉱物と結合し留まっていると考えられる。講演では、選択的抽出法の簡略化に関する検討結果についても報告する。

Table 1 Speciation of radionuclides in surface organic matters at Sahan forest

[percentage(%)]

fraction	$^{239+240}Pu$			^{241}Am			^{137}Cs		
	AoL	AoF	AoH	AoL	AoF	AoH	AoL	AoF	AoH
water soluble	2.6	0.8	0.7	n.d.	0.6	0.8	2.3	1.1	0.3
exchangeable(pH7)	1.6	1.5	1.0	4.6	2.0	1.9	8.3	3.9	5.0
exchangeable(pH4.5)	3.5	0.9	1.2	3.6	2.3	3.6	2.8	2.2	2.1
fulvic acid(free)	5.8	4.6	2.3	7.6	3.8	2.8	2.6	1.7	0.8
humic acid(free)	4.0	5.6	3.9	14.9	1.4	1.3	0.4	0.3	0.2
fulvic acid(bound)	4.5	8.2	31.1	21.4	23.0	41.7	1.5	0.9	0.4
humic acid(bound)	0.5	0.9	3.3	0.1	1.9	2.1	0.4	0.3	0.2
Mn oxides	18.7	13.3	14.4	1.6	7.8	5.0	2.3	1.5	0.6
humin	28.6	10.0	0.1	n.d.	2.3	n.d.	49.5	37.9	14.2
amorphous Fe oxides	8.1	45.0	35.8	n.d.	5.8	n.d.	8.4	4.2	2.7
Fe oxides	1.6	2.1	3.2	5.8	n.d.	1.5	1.0	1.7	2.4
clay minerals	15.9	4.5	1.4	34.3	44.6	35.6	0.3	19.6	27.6
residue	4.6	2.7	1.6	6.2	4.5	3.7	20.3	24.8	43.4
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

n.d. : not detected

SPECIATION OF RADIONUCLIDES IN FOREST SOILS AND SURFACE ORGANIC MATTERS SAMPLED AROUND THE CHERNOBYL NUCLEAR POWER PLANT

Miki WATANABE, Kan KIMURA , Aoyama Gakuin Univ.
Hikaru AMANO, Takashi UENO, Takeshi MATSUNAGA, Nobuyuki YANASE, JAERI
Yoshikazu ONUMA, IRM

Speciation of radionuclides in surface soil and organic materials such as leaf litter around the Chernobyl Nuclear Power Plants has been carried out to elucidate a secondary migration of radionuclides released and deposited from the Chernobyl accident ,especially for transuranic elements . Cs-137 was mainly found in humin fraction, clay minerals fraction, and residue fraction ,which seems that some of Cs-137 are adsorbed in humin and clay minerals and some of Cs-137 are still in hot particles. Results from other radionuclides such as transuranium are also discussed.

2C07

中国・吐魯番盆地におけるSr-90及びCs-137の分布、挙動

（青学大理工・理研＊）　斎藤裕子・高崎雅子・新城則子・○川島晴海・木村　幹・矢吹貞代＊

（はじめに）

現在、地球規模で問題となっている砂漠化の原因の一つとしてあげられる土壌の塩類化に関する知見を得るために、昨年、高温高乾燥地域である中国・吐魯番盆地の環境試料について化学分析を行った。蒸発および毛管現象による塩類の析出とそれに伴う主要・微量元素の分布・挙動について報告した。今回、更なる解明をするために、同試料のSr-90、Cs-137に注目し、化学分析を試みた。

（試料と分析法）

中国北西に位置する吐魯番盆地は、東天山山脈の山間盆地であり、盆地北側には博格達山がそびえている。その南斜面には火焔山山系が東西にのびており（Fig.1、2)、この火焔山の南麗の砂地の断面（1-100cmを5cmごとに）、赤色土壌、砂および土壌の表面を試料とした。これらの試料は日本と中国との「砂漠化機構の解明に関する国際共同研究」にもとづく現地調査で採取されたものである。

Sr-90及びCs-137は、それぞれ「放射性ストロンチウム分析法」、「放射性セシウム分析法」を基に実験を行った。化学収率については、Sr-90は原子吸光法Cs-137は中性子放射化分析法を用いた。Sr、Csの安定同位体については、中性子放射化分析法により定量した。また、Ca,Mg,Na,Kはイオンクロマトグラフ法を用いて定量した。

（結果と考察）

土壌断面試料に関して、Sr-90は、0.2-0.8Bq/kgの範囲で、全体的に分布が見られた。特に、10～15、45～50、65～70cm付近で多く見られた。一方、Cs-137は、表面（0-5cm)にのみ存在した（Fig.3）。Sr-90/Sr比は、10cm付近で著しく大きくなった（Fig.4)。そして30cmより深いところではほぼ一定となっている。Ca、Mgとの比をとっても同様の傾向が見られる。吐魯番盆地は年平均降水量17mmであり、50-200mの深度に厚さ10-20mの地下層が存在している。昨年度の結果から、地下20cmまで地下水が上がってきていることが推測されたが、Sr-90は比放射能からみて降水量が非常に少ないにもかかわらず、直接降下してきたものが浸透している割合が高いのではないかと考えられる。

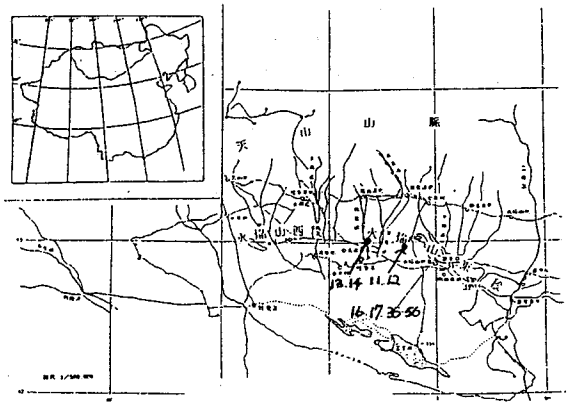


Fig. 1 Sampling point

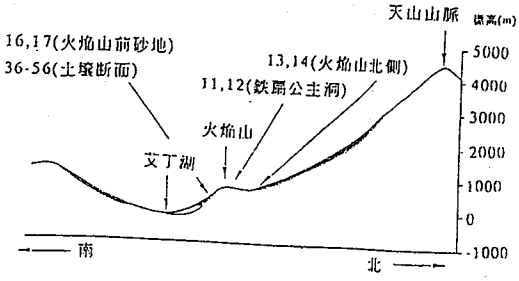


Fig. 2

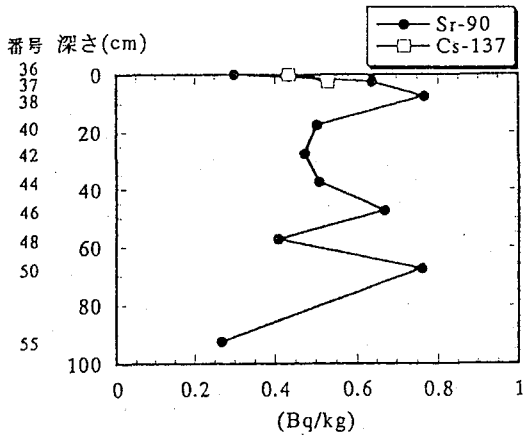


Fig. 3

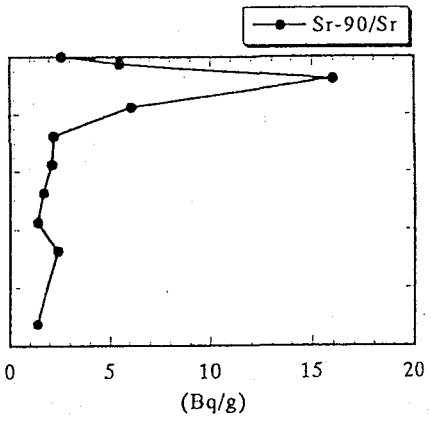


Fig. 4

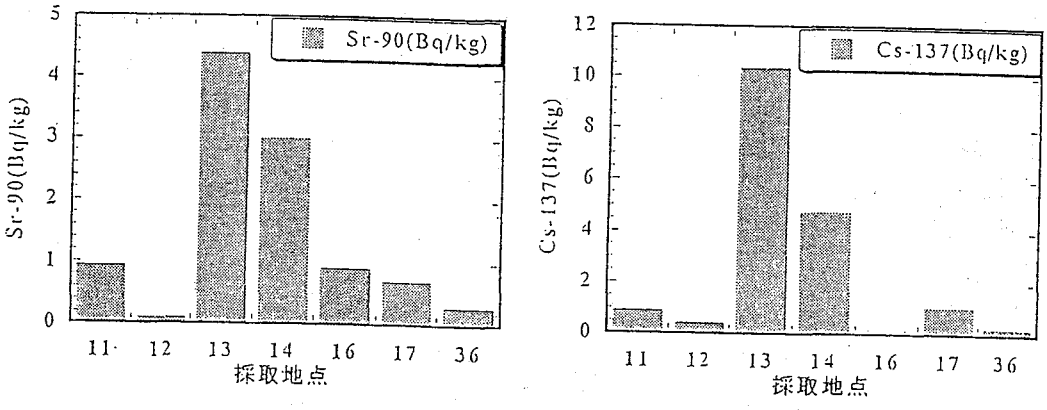


Fig. 5

【参考文献】
1）第39回　放射化学討論会　「中国・吐魯番盆地、塩類化土壌における元素の挙動」

DISTRIBUTION and BEHAVIOR OF Sr-90 AND Cs-137 IN TURPAN BASIN, CHINA

Yuko SAITO , Masako TAKASAKI, Noriko SHINJYO, Harumi KAWASHIMA , Kan KIMURA
College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University
Sadayo YABUKI
The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN)

Sr-90 and Cs-137 in soil samples(core samples 0~100cm) of Huoyanshan Qianshad in Turpan Bain(China) were determined, for elucidation of materials.
As the result, in spite of very little rain-fall, it is showed that Sr-90 moves into the deeper part of the soil.

2C08

深海底堆積物中の貴金属元素の分布・挙動

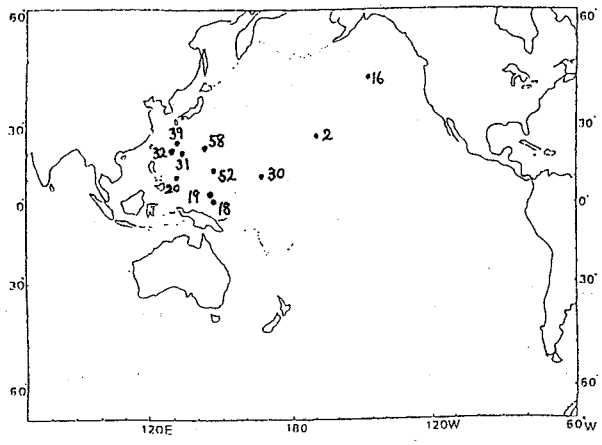
（青学大理工[1]・海洋科学技術センター[2]・北大大地球環境科学[3]）
○佐藤真丈[1]・古里直久[1]・斎藤裕子[1]・木村　幹[1]・本多牧生[2]・
日下部正志[2]・豊田和弘[3]

【緒言】

深海底堆積物は海洋プレートが中央海嶺で生成され、海底を移動していく間に非常に膨大な量が降り積もり、最終的に海洋プレートと共に上部マントルへと沈み込んでいくため、地殻と上部マントルにおける貴金属元素の分布に対し少なからず影響を与えていると考えられる。また、この堆積物中に宇宙塵などの貴金属元素含有量の多い地球外起源物質も堆積しているならば、地殻および上部マントルへの貴金属元素濃度の影響は非常に大きいものがあると考えられる。そこで本研究では火山活動などの影響の少ないと考えられる太平洋深海底堆積物を試料に用い、その貴金属元素含量をもとめ、これを火成岩や堆積岩などの値と比較することにより地球外起源物質の影響の有無を検討した。また比較的大陸に近い沖縄近海域の堆積物についても分析を行ない検討を行なった。

【試料・分析方法】

遠洋性堆積物として１１地点における太平洋深海底堆積物を用いた。試料採取地点の深度は 4520-5820m でありピストンコアラーにより採取されたものである。ほとんどの堆積物は赤粘土であり一部石灰質軟泥、緑色泥を含んでいる。沖縄近海域堆積物は４地点において採取し、その試料採取地点の深度は 1076-1796m でありボックスコアラーにより採取されたものである。本地点の堆積物は有孔虫を多量に含む灰色の軟泥であった。それぞれの試料採取地点を Fig.1 に示す。貴金属元素の分析には 300mg の試料を京都大学原子炉において中性子束密度 $4.7\times10^{13}cm^{-2}s^{-1}$ で 70 時間照射し放射化した後、系統分離を行いそれぞれの γ 線を測定する放射化後分離法を用いた。



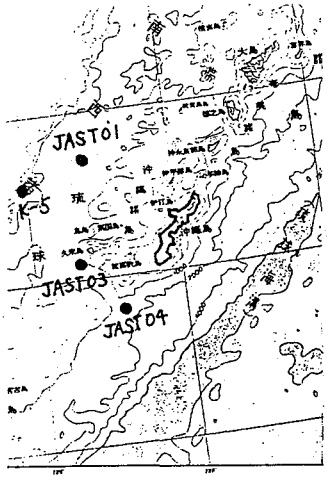


Fig.1 Sampling Locations

【結果・考察】

太平洋堆積物および沖縄近海域堆積物において得られた貴金属元素含量の中央値をC1コンドライトで規格化したパターンをUpper mantleの値[1]と共にFig.2に示した。その結果、両者において各元素とも似た傾向を示し、全体的に左下がりのIrが劣化したパターンが得られた。このことから、宇宙塵などの地球外起源物質による寄与の可能性は低いものと考えられる。また今回得られた値を今までに報告された海洋堆積物中の貴金属元素含量[2,3]と比較したものをFig.3に示す。その結果本研究で得られた値はほぼ既存のデータの範囲内であったが、Irについてのみこれまでの値よりも低い値が得られている。これらのことから深海底堆積物への貴金属元素の寄与は地球外的寄与よりもむしろ火成作用による寄与が大きいことが示唆される。

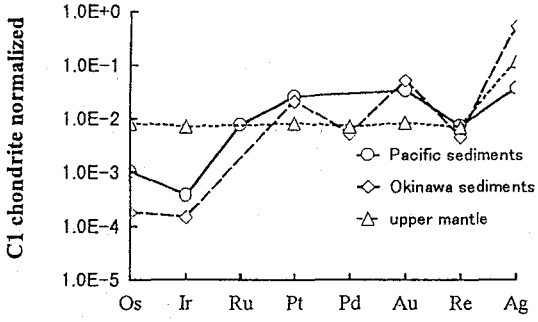


Fig.2 Noble metal pattern

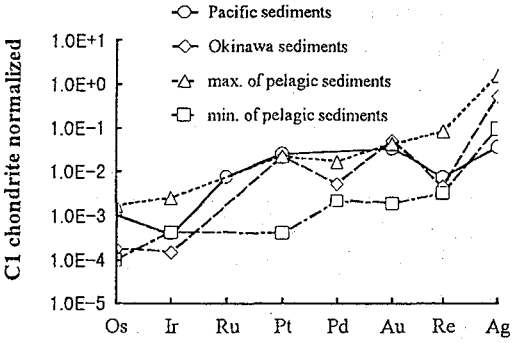


Fig.3 Noble metal pattern with pelagic sediments

【参考文献】

1)C.-L. Chou et al. , Journal of Geophysical Research , 88 , A507-A518 (1983).

2)M.Koide et al. , Applied Geochemistry , 1 , 705-714 (1986).

3)M.Koide et al. , Geochimica et Cosmochimica Acta , 55 , 1641-1648 (1991).

DISTRIBUTION AND BEHAVIOR OF NOBLE METALS IN DEEP SEA FLOOR SEDIMENT SAMPLES

Masatake SATO , Naohisa FURUSATO , Yuko SAITO , Kan KIMURA , Makio HONDA *, Masasi KUSAKABE* , Kazuhiro TOYODA**

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University. *Japan Marine Science & Technology (JAMSTEC). **Graduate School of Environmental earth Science, Hokkaido University.

Determination of the noble metals in eleven pelagic sediment samples was carried out to obtain information on the distribution and behavior of the noble metals in the sediment and to clarify contribution of the extraterrestrial substance to the sediment. The noble metal pattern normalized with C1 chondrite values was obviously depleted for osmium and iridium.The results suggest the sediments were little influenced by the extraterrestrial material.

2C09

琵琶湖の湖底堆積物中の微量元素の垂直分布

（愛知医大[1]，名大年代センター[2]，琵琶湖研[3]，名大理[4]）
○小島貞男[1]，中村俊夫[2]，太田友子[2]，横田喜一郎[3]，
小田寛貴[4]，曽我恭子[4]，古川路明[4]

【はじめに】

琵琶湖は近畿地方の水源として利用されており，その環境保全は重要である。湖水および湖底堆積物中の元素の分布と移動に関する知見は，その基礎的な情報として必要である。本研究においては，放射化分析法により，琵琶湖の湖底堆積物中の元素の垂直分布を求めた。さらに^{210}Ｐｂ，^{137}Ｃｓなどの放射性核種の濃度分布を調べることにより，堆積年代の推定や堆積物の混合，攪乱の情報を得た。得られた測定結果に基づいて，琵琶湖北湖と南湖における堆積環境の比較，検討を行った。

【実験】

1995年10月30日に，琵琶湖北湖（Oct1995#8）および南湖（Oct1995#11）の湖底より，ＫＫ式コアラーを用いて湖底堆積物試料を採取した。試料の採取にあたっては，琵琶湖研究所はっけん号を利用した。図１に採取地点を示した。図には昨年の本討論会で報告した[1]試料の採取地点も示してある。長さ約40 cmの柱状試料が採取され，船上で，表層から0.5または１cm毎の深さで試料を分割した。試料を 80℃で乾燥した後，約 100 mgを分取し，ポリエチレン袋につめて，立教大学原子炉のＲＳＲ照射孔で５分または１２時間の中性子照射をおこなった。非破壊γ線スペクトロメトリーにより，Ｎａ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｚｎ，Ａｓ，Ｓｂなど，１８元素の定量を行った。また乾燥した堆積物１～２ｇをプラスチック製試験管に取り，井戸型Ｇｅ半導体検出器を用いて，^{210}Ｐｂ，^{214}Ｐｂ，^{137}Ｃｓのγ線測定を行った。

【結果と考察】

（１）ほとんどの元素の垂直分布は，表層から数十ｃｍの深さまで，ほぼ一定の濃度を示しており，その値は H.J.M. Bowen[2] により報告されている土壌中の平均濃度とほぼ等しい。しかしＭｎ，Ａｓ，Ｓｂ，Ｚｎの４元素に限っては，濃度変動が大きく，また土壌中の平均濃度よりも高い値を示している。

（２）Ｍｎの垂直分布を図２に示した。1991年10月に北湖南部（Oct1991#S1，#S4）で採取した試料では，湖底表面でＭｎ濃度が減少しており，湖底付近が還元的な状態であったことを示している[1]。一方1995年10月に採取した試料（Oct1995#8）では，湖底表面で濃度が増大しており，湖底が酸化的な状態であったことが明らかとなった。

（３）Ａｓの垂直分布はＭｎの分布と類似している。北湖の北部に位置し，人為的な寄与が比較的少ないと考えられる試料採取地点（Dec1994#3），および水深が約４ｍと浅く，湖水の垂直方向の循環が活発な南湖（Oct1995#11）では，Ａｓ／Ｍｎ比は図３に示されているように，ほぼ一定の値を示している。しかし北湖南部では表層 5～10 cmでＭｎに比べＡｓの濃度が高くなっており，この地域においては，この２種類の元素は必ずしも同一の挙動をとっていないことを示している。

（４）Ｚｎの垂直分布を示した図４から，南湖（Oct1995#11）では深さ10 cm付近で濃度が最大となっていることが分かる。1970年代初めに，南湖の堆積物の表層で320～740$\mu g \cdot g^{-1}$という高濃度のＺｎが観測されており[3]，今回の測定値はそれと同程度である。^{210}Ｐｂ$_{exc}$と^{137}Ｃｓの測定結果は，堆積物の垂直方向の混合が行われたことを示しており，発表当日にはこの点に関しても議論する。

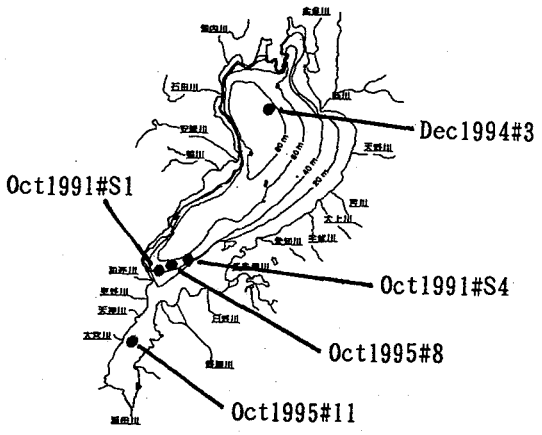


Fig. 1. Map of sampling sites.

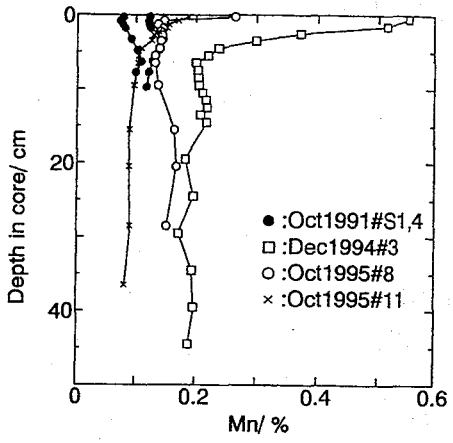


Fig. 2. Vertical profiles of contents of Mn.

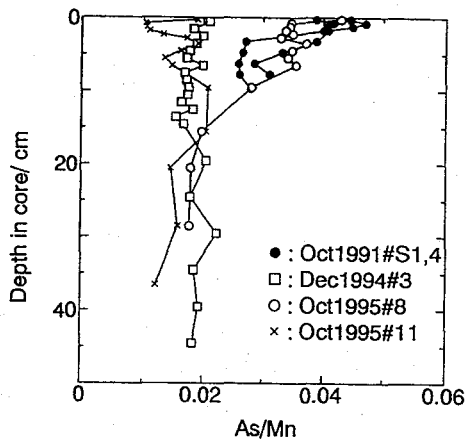


Fig. 3. Vertical profiles of As/Mn ratios.

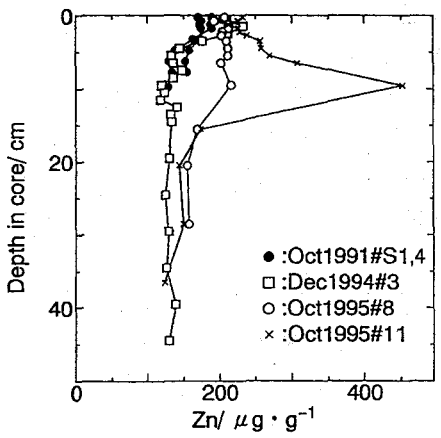


Fig. 4. Vertical profiles of contents of Zn.

【参考文献】

1)小島貞男ら，第39回放射化学討論会講演予稿集 2C02(1995)

2)H.J.M. Bowen, Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London(1979)

3)J.Kobayashi et al., Paleolimnology of Lake Biwa and Japanese Pleistocene, 3, 303(1975)

VERTICAL PROFILES OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE SEDIMENT OF LAKE BIWA

Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University

Toshio NAKAMURA, Tomoko Ohta, Dating and Materials Research Center, Nagoya University

Kiichiro YOKOTA, Lake Biwa Research Institute

Hirotaka ODA, Kyoko SOGA, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Eighteen major or trace elements contents in sediment cores collected from Lake Biwa were determined by neutron activation analysis. The vertical profiles of Mn and As show that the sediment surface at the northern part of Lake Biwa in Oct., 1991 had been under anoxic condition, and it became under oxic condition in Oct., 1995. The vertical profile of Zn in the southern part of Lake Biwa shows that unordinary input of Zn before more than 20 years ago has been kept in the sediment.

2C10

琵琶湖湖底堆積物中の天然(^{7}Be,^{210}Pb)及び人工放射性核種(^{137}Cs,^{239,240}Pu)

(金沢大学 LLRL、滋賀県琵琶湖研究所*)
○吉田義久、山本政儀、、横田喜一郎*、小藤久毅、小村和久

1.はじめに

琵琶湖は日本最大の面積(約 670 km^2)を持つ我が国の代表的な湖である。近畿の水ガメと呼ばれるこの湖は関西地区約 1300 万人の飲料水、工業用水、農業用水として利用されその重要性は大きい。しかし、富栄養化や毒性化学物質による水質や湖底堆積物の汚染が深刻になっている。湖底堆積物は湖水中の沈降粒子や生物の死骸などによって構成され、その"歴史"を刻銘に記録している。それ故、湖の沈降粒子の堆積挙動、及び堆積後の再移動のメカニズムを解明することは水質と底質の相互作用を明らかにするためにも非常に重要である。本研究では、自然の動的側面に時間軸を導入するために、大気由来の天然放射性核種 ^{7}Be ($T_{1/2}$=53.3 d)、^{210}Pb ($T_{1/2}$=22.3 y)、及び人工放射性核種 ^{137}Cs ($T_{1/2}$ =30 y)、^{239,240}Pu ($T_{1/2}$=2.4×10^4,6.5×10^3 y)をトレーサーとして湖底堆積物の短期的長期的な動態を解明することを試みた。^{7}Be は短期的な挙動を、一方 ^{137}Cs、^{210}Pb、^{239,240}Pu は長期的な堆積挙動を把握する目的で用いた。

2.実験

試料は Fig.1 に示す各地点で滋賀県琵琶湖研究所所有の実験調査船"はっけん号"に乗船し、直径 5cm の K.K.式採泥器を用いて 94 年から 96 年に採泥した。堆積速度及び上記核種濃度の深度分布(図中の◉地点)を求める際には 1cm ごとにスライスした。総蓄積量(●と◉)を求める際には深さ 0-4cm(^{7}Be、^{137}Cs、^{210}Pb、^{239,240}Pu 用)と 4-20cm(^{137}Cs、^{210}Pb、^{239,240}Pu 用)に分取した。約 70℃で乾燥後、乳鉢もしくはミキサーで粉砕混合し分析試料とした。各試料 15-20g を精秤し、5cm のディスク状線源を作成した。高純度 Ge 半導体検出器で ^{7}Be (478keV)、^{137}Cs (662keV)を、プレナー型 Ge 半導体検出器でガンマ線エネルギーの低い ^{210}Pb (46keV)を非破壊ガンマ線スペクトロメトリーにより定量した。^{239,240}Pu は、化学分離精製後アルファ線スペクトロメトリーにより定量した。

又、大気からの降下量を測定するために琵琶湖周辺において Fig.1 に示す地点(◆)で 30cm 深さのコア土壌を採取した。この試料についても上記と同様に ^{210}Pb、^{137}Cs、^{239,240}Pu を定量した。さらに大津市琵琶湖研究所屋上において直径 48cm の容器を設置し約 1 ヶ月ごとの降下物中の ^{7}Be,^{210}Pb も測定した。

3.結果

^{210}Pb の深度分布から求めた堆積速度については南湖(250-300mg/cm^2・y)は北湖(25-60 mg/cm^2・y)に比べ数倍高いことがわかった。北湖の 40m 以深で比較すると堆積速度は約 2 倍の範囲内であった。これらの値は、Taishi 等 [1](1989)が報告した値と同程度である。また、表層での ^{210}Pb フラックスは南湖(除く c6)で 300-370Bq/m^2・y、北湖で 100-190Bq/m^2・y であった(95 年 6 月-96 年 5 月までに琵琶湖研究所屋上にて測定した ^{210}Pb 降下量は 330Bq/m^2・y であった)。

^{7}Beは、表層3-4cm深さまで明確に定量でき、このことから堆積物表層での混合が示唆される。また^{7}Beの総蓄積量は季節により最大5-10倍程度(地点c8)変動することがわかった。

96年6月(N3,N4は7月)のほぼ同一時期に採泥した20地点における^{7}Be、^{137}Cs、^{210}Pbexcessの総蓄積量は、(1) ^{7}Beは、検出限界以下-300Bq/m^{2}、(2) ^{137}Cs、^{210}Pb excessはそれぞれ、340-6300、2600-12000 Bq /m^{2}の幅広い範囲で偏在していることがわかった。^{137}Csと^{210}Pbexcess総蓄積量はよい相関(r=0.75)を示した。水深とBe-7の相関係数は0.5であった。

周辺土壌について^{137}Cs、^{210}Pbexcess蓄積量を評価中であるが現在までにそれぞれ、約3000、7000Bq/m^{2}程度の値が得られている。

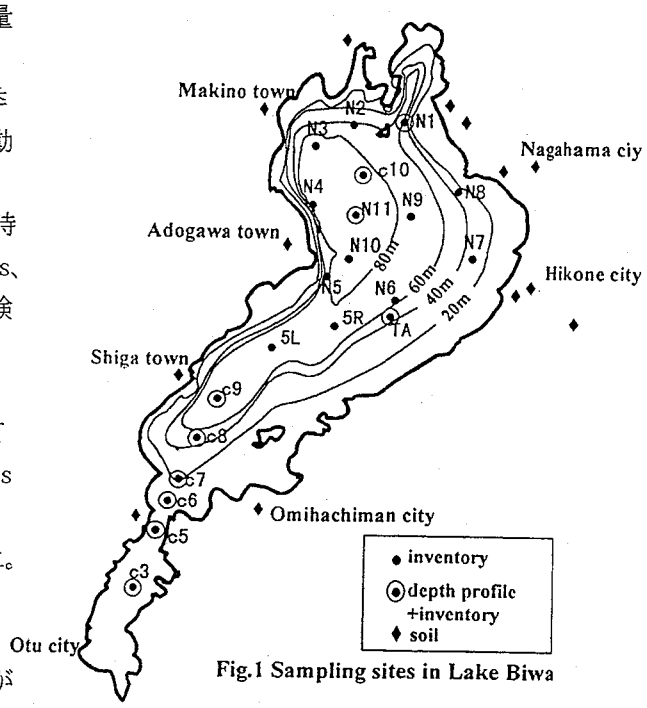


Fig.1 Sampling sites in Lake Biwa

現在上記のことも含めて、^{7}Beから見た短期的な堆積挙動の検討を進めている。

Reference

1) H.Taishi et al.: Radionuclide distributions and physical properties in core sediments from Lake Biwa. Report of the Water Resources Research Center , Kyoto Univ. 9,25-43(1989)

NATURAL(^{7}Be, ^{210}Pb) AND ARTIFICIAL(^{137}Cs, ^{239,240}Pu) RADIONUCLIDES IN SEDIMENT AT LAKE BIWA

Yoshihisa YOSHIDA, Masayoshi YAMAMOTO, Hisaki KOHUJI, Kazuhisa KOMURA
Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University
Kiichiro YOKOTA, Lake Biwa Research Institute

Radioactivities of ^{7}Be , ^{137}Cs, ^{210}Pb and ^{239,240}Pu in sediment cores collected from many stations in Lake Biwa were measured by γ-and α-ray spectrometries to evaluate the sedimentation rate and their inventories. The sedimentation rates varied between 250 and 300 mg/cm^{2}·y in southern lake and between 25 and 60 mg/cm^{2}·y in northern lake. Inventories of ^{7}Be , ^{137}Cs, ^{210}Pb excess and ^{239,240}Pu changed widely in the whole area. The short- and long-term behavior on the distribution of bottom sediment is mainly discussed using these nuclides as tracers.