

一般講演(10月1日)

核反応を利用した Th-229m の製造とアルファ線測定による確認

(金沢大院自然¹, 阪大院理², 東北大金研・大洗³, 京大炉⁴,
東北大・核理研⁵, 金沢大理⁶)

○菊永英寿¹, 笠松良崇², 三頭聰明³, 高宮幸一⁴, 大槻勤⁵,
結城秀行⁵, 原光雄³, 高橋成人², 篠原厚², 柴田誠一⁴,
橋本知典¹, 木下哲一¹, 渋谷哲⁶, 横山明彦⁶, 中西孝⁶

【はじめに】 Th-229 とその第一励起準位の核異性体 Th-229m とのエネルギー差が 3.5 eV 程度 (化学エネルギーの領域) であることが示され, Th-229m の脱励起過程における原子系との相互作用に新しい現象が期待できるとして注目されている。すなわち, 3.5 eV では内部転換過程が不可能なため, 非常に珍しい現象である「電子架橋過程」の検証の場を与えることが期待されている。また, この過程による壊変では, 原子核のまわりの電子の状態により半減期が有意に変化すると考えられ, 化学状態の研究の観点においても非常に興味深い。

これまでの Th-229m の壊変特性の研究では, Th-229m を主に U-233 の α 壊変により製造していた。この壊変では約 2% が Th-229m を経由するとされており, Th-229g に対する Th-229m の生成量は少ない。そこで, 我々は核反応を利用して Th-229m を製造し, α 線測定によりその生成を確認することを試みてきた。Th-229m が Th-229g に対してより多く製造できれば直接 Th-229m の α 線を観測できるだけでなく Th-229m から成長する Th-229g の α 線を観測することも期待できる。

【実験】 Th-232 (γ , p2n) 反応で半減期約 1 時間の Ac-229 を製造し, その β^- 壊変によって生成する Th-229m の測定を試みた。²³²ThO₂ 約 1.5 g を東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを用いて最大エネルギー 30 MeV の制動放射線で水冷しながら 1 時間照射した。照射後のターゲットから溶媒抽出法により一旦 Ac を分離・精製し, さらに約 3 時間放置後の Ac フラクシオンから Th フラクシオンをイオン交換樹脂カラム法で分離・精製し, サマリウム共沈法で調製した線源について α 線スペクトロメトリーを行った。また, 大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用いて, Th-232 (p, p3n) 反応による Th-229m の製造も試み, 照射後のターゲットからイオン交換樹脂カラム法のみを用いて Th フラクシオンを分離・精製し, サマリウム共沈法で調製した線源について α 線スペクトロメトリーを行った。

【結果】 Th-232 (γ , p2n) Ac-229 反応を用いた Th-229m 製造の試みでは, Th-229g の α 線エネルギー領域において若干の計数が確認された。現在, この計数が Th-229m の壊変による Th-229g の成長によるものであるかどうかを検討中である。なお, この Th フラクシオンには Th-229 に比較して多量の Th-228 が共存して Th-229 の α 線測定を妨害していると考えられるので, 高分解能の α 線スペクトルを得るための線源調製法の検討も必要である。陽子照射の実験においても Th-229g の生成が確認された。しかし, この場合も Th-229 領域の α 線計数が少ないので, より多くの計数を得ることが今後の課題である。

Production of Th-229m in nuclear reactions and its identification by alpha-spectrometry
KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., MITSUGASHIRA, T., TAKAMIYA, K., OHTSUKI, T., YUKI, H.,
HARA, M., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A., SHIBATA, S., HASHIMOTO, T., KINOSHITA, N.,
SHIBUSAWA, S., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

No³⁺の陽イオン交換挙動とイオン半径

(阪大院理¹, 原研先端基礎², 理研加速器³, 新潟大理⁴)
 豊嶋厚史^{1,2}, 塚田和明², 秋山和彦², 浅井雅人², 西中一朗²,
 金子哲也², 市川進一², 永目諭一郎², 羽場宏光³, 石津秀樹⁴,
 斉藤順子⁴, 谷勇氣¹, 長谷川浩子¹, 佐藤渉¹, 篠原厚¹

ノーベリウム(No)はアクチノイド元素の中で唯一 2 価イオンとして水溶液中で安定に存在し, 酸化により 3 価イオンになる事が知られている。その前後に位置する Md³⁺と Lr³⁺のイオン半径は α -ヒドロキシイソ酪酸(α -HIB)溶液中における 3 価ランタノイドイオンと 3 価アクチノイドイオンの陽イオン交換分配係数とイオン半径が相関を持つ事を利用して決められたが [1], No³⁺のイオン半径はいまだ求められていない。No では酸化処理の後, その状態を保持しつつ同様の陽イオン交換挙動を調べる必要がある。本研究では, No³⁺のイオン半径を導出するために Ce や Bk の酸化に用いられた二酸化鉛(PbO₂)を酸化剤として用い, α -HIB 溶液中における陽イオン交換挙動を調べた。

実験は原研タンデム加速器において行った。それぞれ ²⁴⁸Cm(¹²C,5n), ^{nat}Eu(¹²C,xn), ^{nat}Sm(¹²C,xn)及び ¹⁵⁴Gd(¹²C,xpyn)反応により生成した ²⁵⁵No, ¹⁵⁸Tm, ¹⁵⁵Er 及び ¹⁵⁰Dy を He/KCl ガスジェット搬送により迅速化学分離装置の捕集部に捕集した後, 0.1 M α -HIB 溶液に溶解し, PbO₂カラム(シリカゲル[ダイソーゲル 15/30 μ m]と PbO₂の 10:1 混合物)を通過させ, 陽イオン交換カラム(1.6 mm ϕ ×10 mm)に導入して陽イオン交換挙動を調べた。この条件下では No²⁺はカラムに保持されるので, 最後に 6 M HNO₃を流して No²⁺を溶出させた。これらの溶離液を幾つかに分取し, γ 線スペクトロメトリーによりランタノイドの溶離曲線を作成した。また, それとは別に溶離液を Ta 板上に 100 μ L ずつ 8 つに分取し, He ガスとハロゲンランプを用いて線源調製した後, α 線スペクトロメトリーにより ²⁵⁵No の溶離曲線を作成した。

Fig.1 に示すように, ²⁵⁵No は 6M HNO₃ フラクションにのみ観測された。この事から 1)No²⁺が全く酸化されない, 2)PbO₂カラムで一旦 No³⁺に酸化された後, 陽イオン交換カラム内で No²⁺に還元される, という二つの可能性が考えられる。2)の仮定を検証するため, 陽イオン交換カラムの代わりに陽イオン交換樹脂と PbO₂の混合カラムを用いた条件で実験を行った。その結果, ²⁵⁵No は 6M HNO₃ フラクションにのみ観測され, No²⁺は酸化されていない事がわかった。また, α -HIB 溶液及び PbO₂カラムの温度を 80°C に上げた条件下でも No²⁺は酸化されなかった。

【参考文献】 [1] W. Bröchle *et al.*: Inorg. Chim. Acta **146**, 267 (1988).

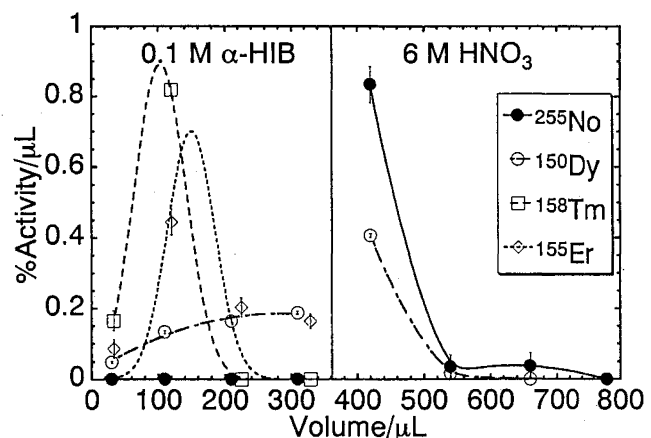


Fig.1. Elution curves of ²⁵⁵No, ¹⁵⁰Dy, ¹⁵⁸Tm and ¹⁵⁵Er.

Cation-exchange behavior and the ionic radius of No³⁺

TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., AKIYAMA, K., ASAI, M., NISHINAKA, I., KANEKO, T., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., HABA, H., ISHIZU, H., SAITO, J., TANI, Y., HASEGAWA, H., SATO, W., SHINOHARA, A.

内部転換電子測定による ^{257}No の核構造研究(原研, 徳島大医¹, 都立大院理², 筑波大化³, 名大工⁴)○浅井雅人, 塚田和明, 市川進一, 永目諭一郎, 石井哲朗, 西中一朗, 秋山和彦, 長明彦, 阪間稔¹, 大浦泰嗣², 末木啓介³, 柴田理尋⁴

超重核の安定性は原子核の殻構造に依存し、理論的には多くの研究が行われている。一方、実験的な研究はその困難さからほとんど行われておらず、僅かに半減期や α 線エネルギーなどの実験データがあるのみで、核構造を明らかにする上で最も基本的な量子量である準位のスピン・パリティを決定する実験はほとんど行われていない。本研究は、陽子数 100, 中性子数 152 を超える原子核の基底状態及び励起準位のスピン・パリティを決定し、Nilsson 軌道のエネルギー間隔や順序からこの領域の原子核の殻構造を実験的に明らかにすることを目的とする。本研究では ^{257}No 及びその親核に当たる ^{261}Rf の測定を計画しており、今回最初の実験として ^{257}No の α 崩壊に伴う内部転換電子の測定を行った。

^{257}No (半減期 25 秒) は日本原子力研究所タンデム加速器を用いて $^{248}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 4n)$ 反応で合成し、ガスジェット搬送後、オンライン同位体分離装置 [1] でイオン化・質量分離し、4 台のシリコン PIN フォトダイオードを用いて α -e 同時計数測定を行った。

125 keV と 78 keV の γ 遷移に対応する内部転換電子が観測され、L 電子線の強度から M1 遷移と同定した。Fig. 1 に本実験で得られた ^{257}No の崩壊図式を示し、文献 [2] で評価されたものと比較する。文献 [2] の崩壊図式は、観測された α 線のエネルギーと強度を基に近傍核との類似性を考慮して推測されたもので、励起準位のエネルギー、スピン・パリティなど本実験の結果と大きく異なる。 ^{253}Fm の基底状態は $1/2^+[620]$ 配位を取るため、M1 遷移で結ばれる 125 keV 準位のスピン・パリティは $1/2^+$ か $3/2^+$ である。また 125 keV 準位への α 遷移の抑止係数は 1.3 なので、この準位は ^{257}No の基底状態と同じ軌道配位を持つ。バンドヘッドが $1/2^+$ か $3/2^+$ でこのような低エネルギーに現れる軌道は $3/2^+[622]$ しか考えられず、よって ^{253}Fm の 125 keV 準位と ^{257}No の基底状態の中性子軌道配位を $3/2^+[622]$ と同定した。

この結果を基に次回は ^{261}Rf の α - γ 同時計数測定を行い、 ^{257}No の励起準位及び ^{261}Rf の基底状態のスピン・パリティを決定する予定である。

参考文献

- [1] S. Ichikawa et al., Nucl. Instrum. Methods B **187** (2002) 548.
 [2] Table of Isotopes, 8th ed., edited by R. B. Firestone and V. S. Shirley (Wiley & Sons Inc., New York, 1996); P. Eskola et al., Phys. Rev. C **2** (1970) 1058.

(a) Present

(b) Table of Isotopes 8th ed.

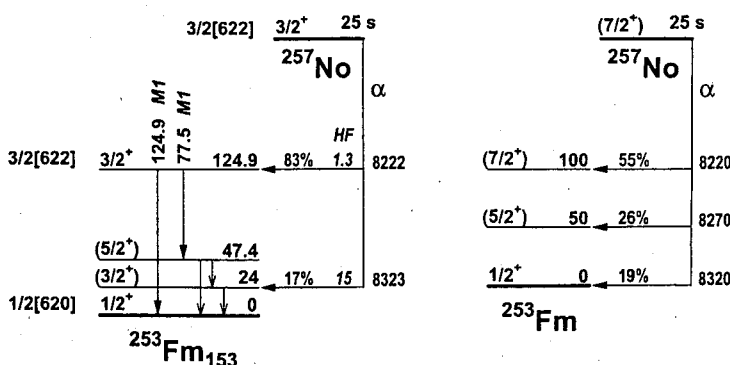


Fig. 1. (a) A proposed decay scheme of ^{257}No established on the basis of the present experimental result. (b) A previously evaluated one in Ref. [2].

Nuclear structure of ^{257}No studied by measuring internal conversion electrons

ASAI, M., TSUKADA, K., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., ISHII, T., NISHINAKA, I., AKIYAMA, K., OSA, A., SAKAMA, M., OURA, Y., SUEKI, K., SHIBATA, M.

ドブニウムのフッ化水素酸系陰イオン交換挙動

(原研¹, 理研加速器², 阪大院理³, 都立大院理⁴, 新潟大理⁵, 筑波大化⁶, 金沢大⁷)
 塚田和明¹, 羽場宏光², 浅井雅人¹, 豊嶋厚史^{1,3}, 秋山和彦¹, 西中一朗¹, 平田 勝¹
 橋本和幸¹, 市川進一¹, 永目諭一郎¹, 中原弘道^{1,4}, 安田健一郎¹, 宮本ユタカ¹
 斉藤順子⁵, 伊藤摩耶⁵, 石津秀樹⁵, 後藤真一⁵, 工藤久昭⁵, 谷 勇氣³, 長谷川浩子³
 佐藤 涉³, 篠原 厚³, 末木啓介⁶, 大浦泰嗣⁴, 木下哲一⁷, 菊永英寿⁷, 横山明彦⁷

105 番元素であるドブニウム(Db)の化学的性質は液相及び気相のクロマトグラフ的手法をもとに研究されてきた[1]。特に液相のイオン交換を利用した研究では周期表上同族と考えられる5族元素との比較実験において周期表上直近のTaよりむしろNbによく似た挙動を示すことが報告され、Dbに対する相対論効果の影響などが議論されてきた[2]。しかし、興味深い結果が得られているにもかかわらず、実験精度の問題から追試の必要性などが指摘され、十分に議論されていると言

い難い。そこで我々の研究グループでは

$^{248}\text{Cm}+^{19}\text{F}$ 反応によって合成される ^{262}Db (半減期 34 秒) [3]を対象に、先に 104 番元素ラザホージウムの実験で大きな成果を得た[4]迅速かつ高効率なイオン交換分離が可能な手法[5]を応用し、Db の 14M のフッ化水素酸溶液中での陰イオン交換挙動を観測した。実験では上記核反応で合成した Db を $^{nat}\text{Gd}+^{19}\text{F}$ 反応で同時に生成した ^{169}Ta と共に、ガスジェット搬送法を利用してオンラインでイオン交換分離装置(AIDA)へと搬送し、フッ化水素酸溶液で溶解後、三菱化学製強塩基性陰イオン交換樹脂 CA08Y を充填した内径 1mm、長さ 3.5mm のカラムに導入し、分離を行った。

Db の定量には α 線を、Ta の定量には γ 線を観測した。放射線測定開始までは約 1 分程度であった。1702 回の自動連続実験の結果、Db は Ta に比べ樹脂への吸着率が低いことが明らかになった。バッチ法で求めた Nb、Ta および Pa の分配係数(K_d)とこれらの結果を比較すると Fig.1 のように、Db の K_d が 5 族 Nb および Ta に比べ低く、擬 5 族とされる Pa と同程度であるという結果を得た。この傾向は 3-14M のフッ化水素酸中の 4 族元素 Zr および Hf と 104 番元素 Rf の関係でもみられたように[4]、Db のフッ化物陰イオン錯体の振る舞いが同族元素の Nb 及び Ta と異なることを示すものである。

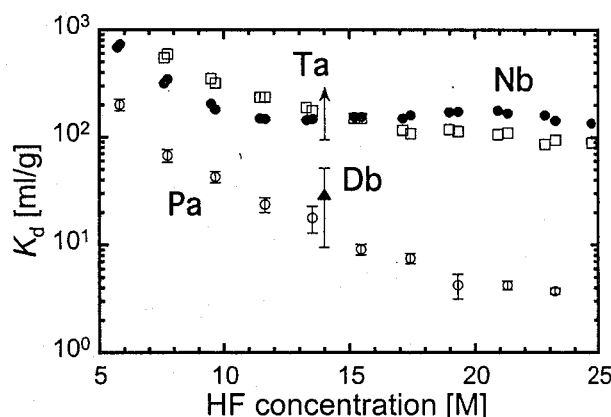


Fig.1 Distribution coefficients of Nb, Ta, Pa, and Db fluoride complexes on CA08Y as a function of the HF concentration. The data from the batch experiments for Nb, Ta, and Pa are shown by closed circles, open squares and open circles, while the on-line data for Db and Ta at 14 M HF are indicated by closed triangles and arrow (lower limit), respectively.

- 【参考文献】 [1] J.V. Kratz, "Heavy Elements and Related New Phenomena", W. Greiner and R.K. Gupta (Edts.), World Scientific, Singapore, 1999, pp.129-193.
 [2] W. Paulus, et al., Radiochim. Acta 80, 69 (1999).
 [3] Y. Nagame, et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. 3, 85 (2002).
 [4] 塚田他、2002 年 放射化学会年会 1A02 (2002).
 [5] K. Tsukada, et al., JAERI-Review 29, 49 (2002).

"Anion-exchange behavior of Db in HF"

Tsukada, K., Haba, H., Asai, M., Toyoshima A., Akiyama, K., Nishinaka, I., Hirata, M., Hashimoto, K., Ichikawa, S., Nagame, Y., Nakahara, H., Yasuda, K., Miyamoto, Y., Saito, J., Ito, M., Ishizu, H., Goto, S., Kudo, H., Tari, Y., Hasegawa, H., Sato, W., Shinohara, A., Sueki, K., Oura, Y., Kinoshita, N., Kikunaga, H., Yokoyama, A.

Rfの溶存状態解明に向けた Zr と Hf の X 線吸収微細構造分光

(理研加速器¹, 原研先端基礎², 阪大院理³, 筑波大化⁴)羽場宏光¹, 秋山和彦², 塚田和明², 浅井雅人², 豊嶋厚史^{2,3}, 矢板 毅², 平田 勝², 末木啓介⁴, 永目諭一郎²

[はじめに] 我々のグループでは、これまで 104 番元素ラザホージウム(Rf)の塩酸溶液系における陰イオン交換挙動を調べ、軽い同族元素である Zr ならびに Hf の挙動と比較を行ってきた[1]. Zr や Hf の塩酸溶液中における錯体構造は、Rf の実験結果を考察し、Rf 化合物の電子状態計算を進めていく上で重要な情報であるが、これまで詳細な構造データは報告されていない. そこで、今回、1.0~11.5M HCl 系における Zr と Hf の X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルの測定を行い、配位原子、配位数、原子間距離などの構造データを取得したので報告する.

[実験] 市販の $ZrCl_4$ ならびに $HfCl_4$ 粉末を 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 9.0, 10.0 ならびに 11.5M HCl に溶解し、金属濃度 0.01M の試料溶液を調製した. Zr K 吸収端ならびに Hf L 吸収端についての EXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 BL27B ビームラインにおいて、Si(111)モノクロメータと 7 素子 Ge 半導体検出器を用いて、蛍光法により測定した. 構造パラメータの理論計算には FEFF8 コード[2]を用いた.

[結果と考察] 1.0~11.5M HCl 系における Zr 錯体の動径構造関数(実線)を FEFF8 コードによるフィッティング結果(点線)とともに Fig. 1 に示した(位相シフト Δ は考慮されていない). 1~10M では、1.8Å に Zr-OH₂ または Zr-OH 結合に帰属される大きな Zr-O ピークが見られる. Zr-O 原子間距離は、2.21 Å とフィットできた. Zr-O ピークは、10M 以上で Zr-Cl 結合に基づく Zr-Cl ピーク(原子間距離 2.43 Å)にシフトしていく. これは、HCl 濃度の増加とともに Cl⁻ イオンが第一配位圏に入り、Zr に配位した H₂O あるいは OH と置換していくことを反映している. 特に、陰イオン交換樹脂に対して強い吸着性 ($K_d \sim 10^4 \text{ mL g}^{-1}$ [1]) を示す 11.5M では、 $ZrCl_6^{2-}$ で表される 6 配位八面体構造を決定できた. 一方、1~5M では、Zr=O 結合に基づくピークが観測されるが、本溶液系における Zr=O 構造はこれまでに報告がなく興味深い. また、1~3M に見られる Zr---Zr ピークは、二量体 $[(ZrO)(H_2O)_4]_2(OH)_2$ の形成を示唆している. 講演では、Hf の EXAFS 測定結果や、既報の Rf, Zr ならびに Hf の陰イオン交換挙動[1]を参照しつつ、Rf 塩化物錯体の形成や加水分解に関する議論を行う.

[参考文献] [1] H. Haba *et al.*: J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 143 (2002). [2] A. L. Ankudinov *et al.*: Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).

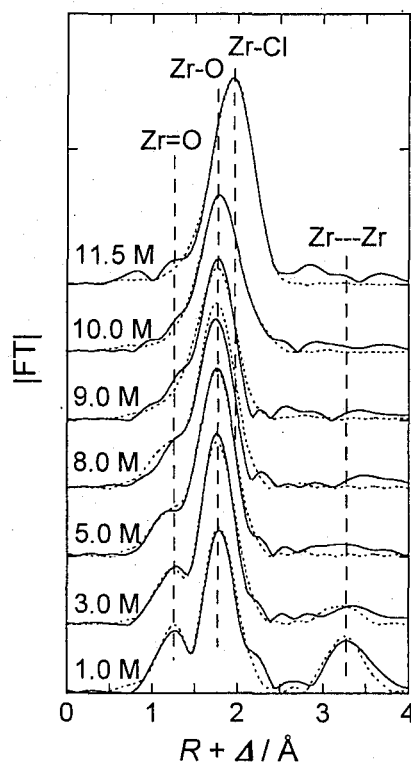


Fig. 1. Fourier transformed K-edge EXAFS spectra of the Zr complexes (solid curves) and the theoretical fits (dotted curves).

X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Zr and Hf in HCl Solution for Chemical Characterization of Rutherfordium

HABA, H., AKIYAMA, K., TSUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., YAITA, T., HIRATA, M., SUEKI, K., NAGAME, Y.

ヘリウムガス中における重い反跳原子の平衡電荷

(理研¹, 新潟大², 東大 CNS³, 早大⁴, 筑波大⁵, 山形大⁶, 中国近代物理研⁷, フレロフ研⁸, 北京高エネ研⁹, 北京大¹⁰)

○ 加治大哉^{1, 2, 3}, 森田浩介¹, 森本幸司¹, 後藤真一², 羽場宏光¹, 井手口栄治¹, R. Kanungo¹, 鹿取謙司¹, 小浦寛之^{1, 4}, 工藤久昭², 大西哲哉¹, 小沢顕¹, 須田利美¹, 末木啓介⁵, 谷畑勇夫¹, 門叶冬樹⁶, H. Xu^{1, 7}, A. V. Yerebin⁸, 米田晃¹, 吉田敦¹, Y. -L. Zhao^{1, 9}, T. Zheng^{1, 10}

はじめに

理研では、理研-重イオン線形加速器からの大強度重イオンビームと GARIS(気体充填型反跳分離装置)との組み合わせを用いて、原子番号 113 番以上の(超)重元素探索を計画している。それらの元素探索を行うためには、GARIS の適切な磁場設定条件を知ることが重要である。

実験

実験は、理化学研究所の線形加速器施設 (RILAC) で行った。低エネルギー重イオンとして、¹⁶⁹Tm, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi ターゲット物質の 0 度方向への散乱核、および ⁴⁰Ar, ⁴⁸Ca, ⁵⁸Fe, ⁶⁴Ni 誘起融合反応によって生成した Z=84, 86, 87, 89, 97, 100, 102, 103, 108, 110, 111 の蒸発残留核を用いた。ヘリウムガス中における重元素の平衡電荷 (\bar{q}) は、GARIS を用いて測定された。生成核の検出には位置有感型 Si 半導体検出器を用い、核種の同定は特性 α 線の観測により行った。

結果と考察

鉛領域から超アクチノイド元素領域までの元素合成に成功し、ヘリウムガス中における重元素の平衡電荷を得た。測定結果を $(v/v_0) \times Z^{1/3}$ を横軸にとり、Fig. 1 にプロットした。Bohr モデルによると、平衡電荷は $\bar{q} = (v/v_0) \times Z^{1/3}$ で与えられる [1]。得られた結果の直線関係を基に、経験式 $\bar{q} = 0.625 \times (v/v_0) \times Z^{1/3}$ を作成した。本講演では、この経験式の詳細について報告し、新元素探索のための GARIS の適切な磁場設定条件について考察する。また、多価状態における重元素の電子状態についても考察する。

参考文献

[1] N. Bohr and J. Lindhard, Dan. Mat. Fys. Medd. 28, 1(1954)

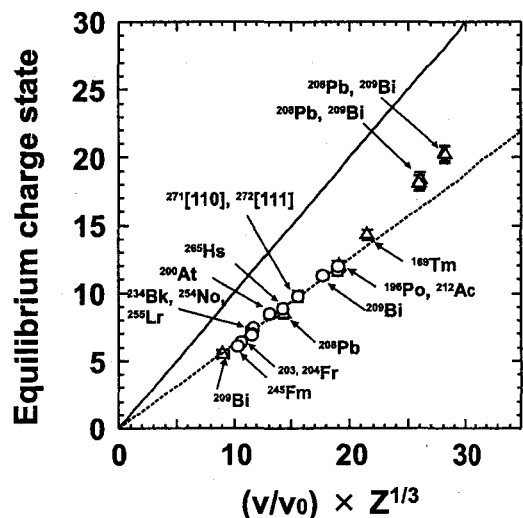


Fig. 1. ヘリウムガス中における重元素の平衡電荷 (直線: Bohr モデル, 破線: 経験式)

Equilibrium charge state of heavy recoil atom in a helium gas

KAJI, D., MORITA, K., MORIMOTO, K., GOTO, S., HABA, H., IDEGUCHI, E., KANUNGO, R., KATORI, K., KOURA, H., KUDO, H., OHNISHI, T., OZAWA, A., SUDA, T., SUEKI, K., TANIHATA, I., TOKANAI, F., Xu, H., YEREMIN, A. V., ZHAO, Y. -L., ZHENG, T.

パイ中間子原子形成時に放出される電子 X 線のエネルギーシフト
 (阪大院理¹ 金沢大院自然² 京大原子炉³ 高エネ研⁴ 金沢大理⁵
 筑波大化⁶ 金沢大 LLRL⁷) ○二宮和彦¹, 笠松良崇¹, 菊永英寿²,
 重川充¹, 木下哲一², 谷勇氣¹, 長谷川浩子¹, 八津川誠¹, 佐藤渉¹,
 高宮幸一³, 松村宏⁴, 横山明彦⁵, 末木啓介⁶, 浜島靖典⁷,
 三浦太一⁴, 篠原厚¹

【はじめに】

低エネルギーの負パイ中間子は、原子核のクーロン場に捕獲されパイ中間子原子を生成する。負パイ中間子は電子と同じように原子核の周りに軌道を持ち、捕獲時の高励起状態から X 線 (パイオニック X 線: π X 線) を放出、またはオージェ過程により脱励起していく。電子の約 270 倍の質量を持つ負パイ中間子の軌道は電子と異なり原子核近傍となり、原子核を強く遮蔽するために電子系の再配列が起こり、パイ中間子原子から放出される電子 X 線は捕獲原子 (原子番号 Z) のものではなく、 $Z-1$ 原子のエネルギーに近い電子 X 線を放出することが知られている。本研究ではパイ中間子原子の $Z-1$ 原子系への電子系再配列の過程を微視的に解明するため、パイ中間子原子からの電子 X 線エネルギーを精密測定し、そのエネルギーのシフトの大きさを求めた。

【実験】

本研究は、KEK-PS の $\pi\mu$ チャネルにおいて行われた。測定系として 3 台のゲルマニウム検出器を用い、負パイ中間子の捕獲イベントと同期するシグナルをリストモードで測定した。セットアップの詳細は本討論会 IP17 で報告する。ターゲットとして Zn, Mo, Ag, Sn, Ta, (Pb) を用い、それぞれの KX 線についてエネルギーシフトの Z 依存性を調べた。また参照データとして、同じセットアップで Z と $Z-1$ 原子の光子イオン化実験を ^{57}Co 線源を使って行い、これらの KX 線エネルギーのデータ収集を行った。

【結果と考察】

図 1 に $Z-1$ 原子の K_{α} X 線からのパイ中間子原子の K_{α} X 線とのエネルギー差を示す。原子核が負パイ中間子によって完全に遮蔽されていると、パイ中間子原子からは $Z-1$ 原子の X 線が放出されるはずである。しかしエネルギーに差が見られることから、原子核は負パイ中間子にまだ完全に遮蔽されていない状態で X 線の放出が起こっていると考えることができる。このような現象はミュオンを用いたミュオニックアトムの実験ですでに報告がある。現在はミュオンを用いた過去の実験結果との比較や、遮蔽効果の理論的な計算を試みている。今後は多種のターゲットについて測定を行い原子番号依存性を調べるとともに、パイオニック X 線との相関測定によりパイ中間子の各遷移に対するエネルギーのシフトを求め、パイ中間子捕獲後の原子構造を考察する予定である。

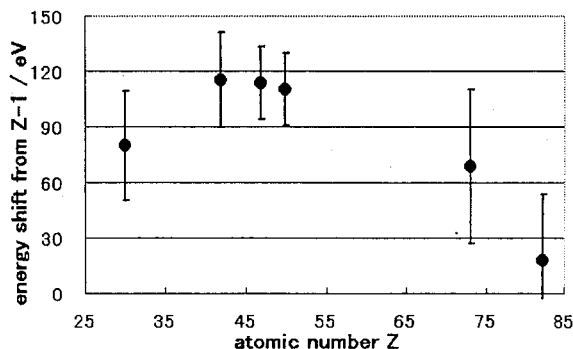


図 1 : パイ中間子原子の X 線の $Z-1$ 原子からのエネルギーシフト

Energy Shifts of Electronic X rays from Pionic Atoms

Ninomiya, K., Kasamatsu, Y., Kikunaga, H., Shigekawa, M., Kinoshita, N., Tani, Y., Hasegawa, H., Yatsukawa, M., Sato, W., Takamiya, K., Matsumura, H., Yokoyama, A., Sueki, K., Hamajima, Y., Miura, T., Shinohara, A.

γ線摂動角相関スペクトルの結晶軸方向依存性

(¹理研・²阪大院理・³東工大院理工)

○佐藤渉^{1,2}・上野秀樹¹・渡辺寛¹・三好永哲³・吉見彰洋¹・亀田大輔³・
貝原星宇³・島田健司³・伊藤孝³・須田紳一³・小林義男¹・旭耕一郎^{1,3}・
篠原厚²

【はじめに】

γ線摂動角相関法のプローブ原子核が単結晶中に存在し、かつ軸対称な場による静的摂動を受ける場合、角相関の異方性の時間変化は検出器と対称軸との相対的配置に依存することが理論的に記述される。従って時間スペクトルの結晶軸方向依存性を観察することでプローブ核が占有する位置での電場勾配の主軸方向に関する情報を得ることが可能となる。我々は新規に開発したプローブ¹⁹F(←¹⁹O)^[1]を疑似単結晶である高配向熱分解グラファイト(HOPG)中に植え込み法によって導入し、オンラインでγ線摂動角相関測定を行った。本稿では得られた結晶軸方向ごとの時間スペクトルを基に、本法適用の可否について議論する。

【実験】

試料へのプローブの導入には理研の入射核破砕片分離装置(RIPS)を用いた。AVFサイクロトロンとリングサイクロトロンを併用して加速(110MeV/u, 250 pA)した一次ビーム²²Neの入射核破砕反応によって生成した短寿命核¹⁹O($t_{1/2} = 26.9$ s)をHOPGに植え込み、オンラインで角相関測定を行った。カスケードγ線の検出には、時間分解能に優れるBaF₂シンチレータを採用し、90°方向と180°方向に設置した。オンライン測定では、16本の検出器を4つの独立した面に4本ずつ設置して統計精度の向上を図るとともに、測定と平行して検出器面ごとにスペクトルを観察した。

【結果と考察】

図1にHOPG中¹⁹Fプローブの時間スペクトルを示す。(a)はHOPGのc軸を検出器面に垂直に配置した場合で、(b)は検出器面に平行に配置した場合のスペクトルである。双方共に静的摂動を反映する周期関数が観測されている。電場勾配の主軸の配向を考慮した時間微分摂動係数を用いて各々のスペクトルをフィッティングしたところ、主軸がc軸方向に向いていることが明らかとなった。また、電気四重極周波数の最適値

$$\omega_Q = (7.8 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ rad/s}$$

からもとめられた電場勾配の値は文献値とよく一致しており、本法の単結晶試料の物性研究への応用の可能性を強く示唆している。

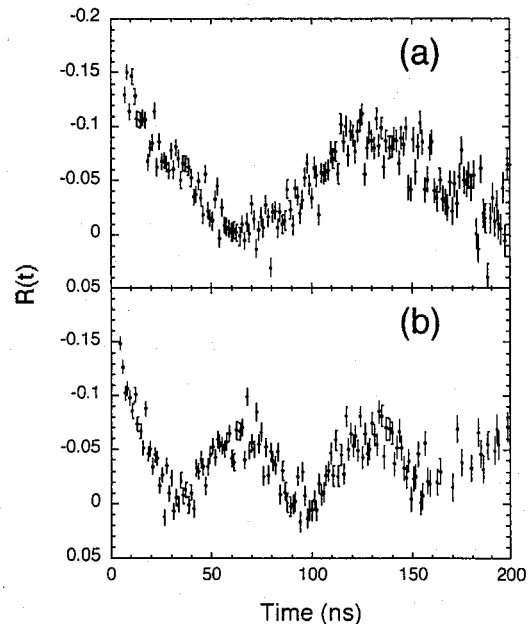


図1. HOPGに植え込まれた¹⁹Fの摂動角相関スペクトル

【参考文献】

[1] W. Sato *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **255**, 183 (2003).

c-Axis Orientation Dependence of TDPAC for a Single-Crystalline Sample

SATO, W., UENO, H., WATANABE, H., MIYOSHI, H., YOSHIMI, A., KAMEDA, D., KAIHARA, J., SHIMADA, K., ITO, T., SUDA, S., KOBAYASHI, Y., ASAHI, K. SHINOHARA, A.

アクチニウムフラーレンの HPLC 溶離挙動

(原研先端基礎¹, 筑波大化学², 理研加速器³, 都立大院理⁴)
 秋山和彦¹, 末木啓介², 塚田和明¹, 羽場宏光³, 浅井雅人¹, 菊地耕一⁴,
 永目諭一郎¹, 片田元巳⁴, 中原弘道⁴

[はじめに] 昨年の放射化学会において、我々は Ac を内包した金属フラーレンの合成及び、ピレニル基 (Buckyprep カラム)、ペンタプロモベンジル基 (5PBB カラム) を固定相とした HPLC カラムでの Ac フラーレンの溶離挙動について報告した[1]。溶離挙動は 5PBB カラムにおいてランタノイドフラーレンと非常に類似した挙動を示し、主としてランタノイドと同様の $M@C_{82}$ 型の金属フラーレンが生成していることが分かった。本研究ではこの $M@C_{82}$ 成分について異性体の存在など、さらに詳細な知見を得ることを目的とした。

[実験] 金属フラーレン生成に用いた ^{225}Ac は親核種 ^{229}Th から陰イオン交換及び陽イオン交換法で分離・精製した。分離した Ac をエタノール 1 mL に溶解させた後、キャリアとして $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 加え 10 mmφ × 60 mm の多孔質炭素棒に吸収させた。この炭素棒を He ガス気流中において 800°C で焼結させ、フラーレン生成用アーク放電装置に陽電極として取り付け、He 雰囲気下、圧力 400 Torr、直流電流 110 A の条件にてアーク放電を行い、金属フラーレンを合成した。生成した金属フラーレンを含むススを二硫化炭素で生成装置内を洗浄し回収した。有機溶媒に不溶な成分を除去するため、この回収スス溶液をろ過し、ろ液を濃縮・乾固した後、トルエンに溶解させ HPLC 展開用の試料とした。この試料を 5PBB カラム (ペンタプロモベンジル型固定相) に展開し、40~60 分に溶出する成分を分取した。この溶出成分を濃縮・乾固後、トルエン:ヘキサン=7:3 の混合溶液に溶解し、Buckyclutsher カラム (トリ-2,4-ジニトロフェニル型固定相) に展開した。この溶出成分を 1 分ごとに分画し、 ^{225}Ac 及びその娘核種より放出される α 線をシリコン障壁型半導体検出器によりモニタし、Ac フラーレンの HPLC 溶離挙動を調べた。

[結果] ^{225}Ac の α 線測定から得られた Buckyclutsher カラムにおける Ac フラーレンの HPLC 溶離挙動を図 1 に示す。この溶離曲線には少なくとも 2 つの溶出成分が存在していることが分かる。これまでのランタノイドフラーレンの研究から同様の実験条件下で合成した金属フラーレンの 5PBB カラム展開では、40~60 分に溶出する成分は内包金属原子の酸化状態が +3 である $M@C_{82}$ であることが分かっている。本実験で用いた固定相は極性を持ったフラーレンに対し強い相互作用を示すことが知られており、ここで得られた溶出ピークの成分は極性の異なる $\text{Ac}@C_{82}$ の構造異性体であると推測される。HPLC 溶離挙動の類似性から同様の $M@C_{82}$ 型金属フラーレンを形成する La フラーレンでは、これまでに大気下で安定な異性体は 1 種類しか報告されておらず、 $\text{Ac}@C_{82}$ が大気下で安定な複数の異性体を持つことは非常に興味深い。

[参考]

K. Sueki, et al.: J. Nucl. Radiochem. Sci. 3, 70 (2002).

HPLC Elution Behavior of Actinium Metallofullerenes

AKIYAMA, K., SUEKI, K., TSUKADA, K., HABA, H., ASAI, M., KIKUCHI, K., NAGAME, Y., KADATA, M., NAKAHARA, H.

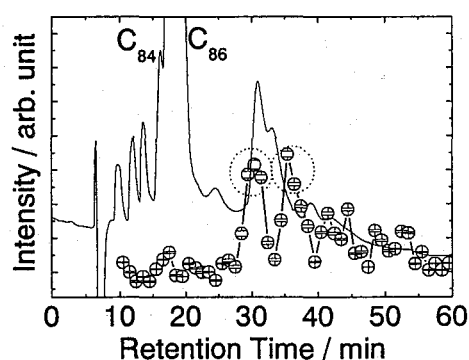


図 1. Buckyclutsher カラムにおける Ac フラーレンの HPLC 溶離曲線: 点線で示した 2 つの溶出ピークの他に 40 分以降にも溶出ピークが確認できる。

三価アクチノイド・ランタノイド元素の塩酸/アルコール

混合溶媒系における陰イオン交換体への吸着挙動

(東工大原子炉¹、芝浦工大院²、東北大金研³、サイクル機構⁴)○池田 篤史¹、鈴木 達也¹、相田 昌男¹、藤井 靖彦¹伊藤 桂介²、原 光雄³、三頭 聡明³、小澤 正基^{1,4}

【緒言】原子力発電所で発生する使用済み核燃料中には、ウラン(U)の核反応によって生成した種々のアクチノイド元素(An)と、核分裂生成物であるランタノイド元素(Ln)や遷移元素等が混在している。使用済み核燃料の再処理や、長寿命核種の減量化を目的とした分離・核変換処理を行う際には、これらの元素を目的に応じて分離する必要がある。しかし、An と Ln はその化学的性質が類似しており、特に超プルトニウム元素(⁹⁵Am \sim)と Ln は、その溶液中での酸化数とイオン半径の類似性から分離は非常に困難とされている。これらの元素の分離手法として、我々は“三級ピリジン樹脂を用いたクロマトグラフィー分離法”を提案してきた。この分離手法において、三価 An(Am, Cm)は塩酸/メタノール混合溶媒中で Ln よりもはるかに強く樹脂に吸着し、An と Ln は完全に分離される事が確認された¹⁾。さらに詳細な分離条件を検討するため、種々の溶媒組成の塩酸/アルコール混合溶媒系で分離試験を行った。また、三級ピリジン樹脂以外のイオン交換体を用いた試験も実施したので、併せて報告する。

【実験】三価 An(²⁴¹Am, ²⁴²Cm, ²⁴⁹Cf)と Ln(¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd)を目的濃度の塩酸/アルコール混合溶媒に溶解させた試料溶液 0.5 cm³をイオン交換樹脂(シリカ担持型三級ピリジン樹脂、又は Dowex 1X8)の詰まったカラム(Φ 1 cm、樹脂高 10 cm)の上部から導入し、試料溶液導入後、連続的に同組成の塩酸/アルコール混合溶液(溶離液)をカラムに導入。カラム底部からの流出液を一定量毎に採取し、流出液中の An の濃度を α 線測定で、Ln 濃度を γ 線測定で決定した。

【結果と考察】Fig. 1に、三級ピリジン樹脂を 70 vol%-conc.HCl / 30 vol%-MeOH 混合溶媒系で用いた際の三価 An と Ln の溶離曲線を示す。Ln は速やかに溶離してくるのに対して、An は Ln から遅れてゆっくり溶離してくる事がわかる。また、その溶離の順番は Nd-Ce-Cf-Cm-Am であった。Dowex 1X8(四級アンモニウム型)を用いて同様の溶媒組成で試験を行った所、An と Ln は同時に流出し、分離現象は確認されなかった。

混合溶媒中の塩酸とメタノールの比率を変化させた際の Am の三級ピリジン樹脂に対する分配係数(K_d)の変化を Fig. 2 に示す。メタノール比率の増加に伴い、分配係数が増加する事が確認された。

1) T. Suzuki, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255, 581 (2003)

Adsorption behavior of trivalent actinides and lanthanides on anion exchange resins in HCl / alcohol mixed solvents

○IKEDA, A., SUZUKI, T., AIDA, M., FUJII, Y., ITOH, K., *et al.*

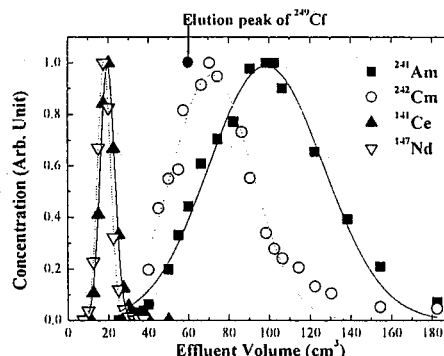


Fig. 1 Elution chromatography of trivalent An and Ln in HCl/MeOH mixed solvent (Resin: tertiary pyridine resin, conc. HCl:MeOH = 7:3, Temp.:293 K, Flow rate: 100 cm³/h)

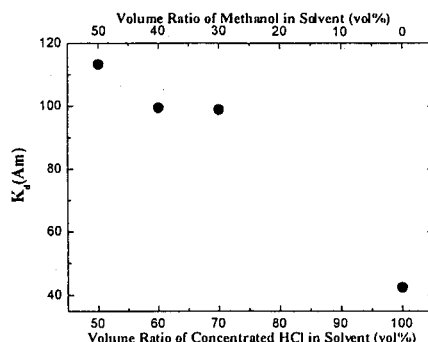


Fig. 2 Distribution coefficients of americium on tertiary pyridine resin in HCl/MeOH mixed solvents

TODGA を抽出剤とする硝酸/n-ドデカン系における Eu(III)および Am(III)の抽出挙動に及ぼす温度効果
(原研・東海) ○有阪 真、木村貴海

[緒言] 当研究グループでは、使用済み核燃料の新しい化学処理プロセス [ARTIST] を提案している。ARTIST の主要ステップは、<Uの選択的分離工程>と<全 TRU の分離工程>であり、全 TRU の分離には N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide (TODGA) を用いる。しかし、実際のプロセスに TODGA を適用するためには、様々な観点から抽出剤としての性能評価をしておく必要がある。本研究では、抽出挙動に及ぼす温度効果について検討した。

[実験] 硝酸と前平衡させた TODGA-n-ドデカン溶液と Eu(III)または Am(III)を含む 1.0 M 硝酸溶液を恒温槽中で一定温度に保ちながら振とうした。水相の Eu(III)濃度は ICP-AES により、Am(III)濃度は両相の放射能 (^{241}Am) を NaI(Tl)シンチレーションカウンタにより測定し、各元素の分配比 (D_M ; $M = \text{Eu, Am}$) を決定した。抽出実験は 278 K から 318 K の温度範囲で行った。Eu(III)については、時間分解レーザー誘起発光分光法 (TRLFS) によりその存在状態を調べた。

[結果]—抽出実験— 実験を行った温度範囲において、水相における M(III)-硝酸錯体の生成定数 (β_n)、水相の硝酸イオン濃度、有機相のフリーの TODGA 濃度が一定であると仮定すると、 $\log D_M$ とエンタルピー変化 (ΔH) との間には次式が成り立つ。

$$\log D_M = -(\Delta H / 2.303 \cdot R) \cdot (1/T) + \text{constant}$$

さらに、抽出平衡定数からギブス自由エネルギー変化 (ΔG) およびエントロピー変化 (ΔS) を求めた。

Fig. 1 に、Eu(III)および Am(III)の分配比の温度依存性を示す。 $\log D_M$ は温度の逆数に対して直線的に増加した。298 K における Eu(III)の抽出に係る熱力学パラメータは、 $\Delta G = -38.2 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta H = -120.2 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S = -275.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ と算出され、中性有機リン化合物の CMPO ($\Delta G = -32.75 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta H = -64.5 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S = -106 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) と比較して、より発熱的であった。このことは、TODGA がより効率的な抽出剤であることを示す。Am(III)の D_M が Eu(III)より低いことは、Am(III)と同程度のイオン半径を持つ Nd(III)の D_M との比較から、イオンサイズに起因する差であると考えられる。

—TRLFS— 有機相へ抽出された Eu(III)の発光寿命の測定から、実験を行った条件下では、抽出錯体の第 1 配位圏は TODGA および硝酸イオンにより完全に脱水和されていることがわかった。発光スペクトルは、全ての抽出条件下で同一のものが得られ、同じ化学形で抽出されていることが裏付けられた。

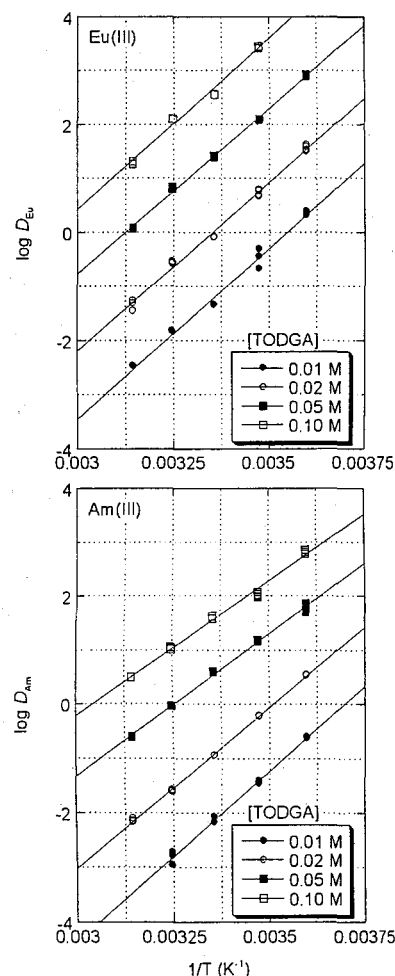


Fig. 1 Temperature dependence of distribution ratios of Eu(III) and Am(III)

Temperature effect on extraction of Eu(III) and Am(III) by TODGA

○Makoto Arisaka, Takaumi Kimura

多重ガンマ線放射化分析法による鉄鋼中の微量元素の定量

(原研) 木村 敦

1. 緒言 近年、鉄鋼スクラップの利用拡大が年々進められている。しかし、スクラップを鉄源として再溶解した場合、不純物元素が増大し材料の特性に大きな影響を与える可能性がある。そのため、不純物を分析・定量する技術の開発が急務である。我々のグループでは、物理学の実験で用いられる多重ガンマ線検出法と中性子放射化分析法を組み合わせた新しい元素定量法(多重ガンマ線放射化分析法)を用い、鉄鋼中の微量元素 (As,Sb) の定量を行った。

2. 多重ガンマ線放射化分析法概要 多重ガンマ線検出法では多くの放射性核種が同時に複数のガンマ線を出すことに着目し、これらガンマ線の同時測定を行う。こうして得られた測定結果は、ひとつのイベントに対して複数のエネルギー情報を持つので、これを2次元マトリックスで表記し解析することができる。これにより、従来の放射化分析では主要成分の妨害により観測できなかった極微量元素の分析が可能となり、82安定元素のうち49元素について、ppm~pptの高感度、%オーダーの高精度で、化学分離なしに定量が可能となった。

3. 鉄鋼試料中の微量元素測定 現在我々のグループでは16台のアンチコンプトンガンマ線分析器からなる多重ガンマ線分析装置 (GEMINI-II) を用いて測定を行っている。

Sbの定量については日本鉄鋼標準物 JSS001-5, JSS003-2,4 など7種類の試料各100mgをJRR-3水力照射管(熱中性子束 $9.6 \times 10^{17} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) で5時間照射し、21日間の冷却後 GEMINI-II で24時間測定を行った。

また、AsについてはJSS001-5, JSS168-7 約50mgを原研所有のJRR-3気送管(熱中性子束 $5.2 \times 10^{17} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) で10分間照射し、8時間の冷却後 GEMINI-II で12時間測定を行った。

測定結果を表に示す。測定結果は認証値とよく一致しており、本分析法により、鉄鋼中の微量As,Sbが定量できることが確認された。

表 各標準物質中のSb, Asの定量結果及び認証値(文献値)

| Sample | This Work (ppm) | | Certified value (ppm) | |
|-----------|-----------------|-----------|----------------------------|---------|
| | Sb | As | Sb | As |
| JSS001-5 | 0.010±0.003 | 2.20±0.21 | — | 2.1±0.5 |
| JSS003-2 | 0.051±0.005 | | 0.039±0.006 ⁽¹⁾ | |
| JSS003-4 | 0.033±0.004 | | 0.029±0.002 ⁽¹⁾ | |
| JSS175-7 | 210±7 | | 200±7 | |
| JSS168-7 | 1.22±0.04 | 111.0±1.1 | — | 120±10 |
| NIST 1763 | 9.53±0.33 | | 10 | |
| NIST 1765 | 98.9±3.3 | | (110) | |

4. 多重ガンマ線放射化分析法のばらつき 日本鉄鋼標準物 JSS001-5 約50mg5個をJRR-3気送管で別々に10分間照射し、その後GEMINI-IIで12時間測定を行った。その結果、2.20±0.21、2.14±0.22、2.50±0.23、2.36±0.22、2.36±0.22、2.13±0.21(ppm)となり、測定結果のばらつきは2.26±0.14(ppm)となった。これにより、多重ガンマ線分析法の測定ごとのばらつきは十分に小さく、定量手法として十分に有効であることが確認された。

5. 結言 鉄鋼に含まれる微量As,Sbが多重ガンマ線放射化分析法を用いて高い精度で0.01ppmまで定量できることが確認された。

1) 平井昭司, 岡田往子, 鈴木章悟, 材料とプロセス, VOL.10,NO.3 PAGE.693-696 1997

Determination of Trace Elements in Iron and Steel by Neutron Activation Analysis with Multiple Gamma-Ray Detection

KIMURA, A., TOH, Y., OSHIMA, M., HATSUKAWA, Y., GOTO, J.,

多重ガンマ線分析法を用いたイリジウムの極微量分析

(原研,¹⁾ 北大,²⁾ 茨大) ○初川雄一、藤暢輔、木村敦、
ホセイン ガライ、大島真澄、豊田和弘¹⁾、野口高明²⁾

イリジウムは地球科学的に地球外物質の影響を大きく受ける元素であり、その分析は多くの分野で興味もたれている。特に隕石中に高く含まれているのでイリジウムの異常濃集は巨大隕石の飛来と関連付けられている。⁽¹⁾ イリジウムの分析は¹⁹¹Ir (37.3%) が 700 b という大きな中性子断面積を有しているために、これを利用して高感度での検出が可能である。しかし一般にイリジウムの含有量は極微量であり p p b 以下の分析が求められる。特に地質学的試料の場合共存するクロム、スカンジウムから生成する⁵¹Cr, ⁴⁸Sc からのガンマ線による妨害が激しく中性子照射後の化学分離が必要となる。このために多くの手間と時間が掛かりさらに測定の誤差を生じる事もある。一方我々は最近ガンマ線の同時計測に基づいた多重ガンマ線分析法を開発し、これを中性子放射化分析と組み合わせることにより高感度の元素分析を行うことを可能にした。⁽²⁾ この多重ガンマ線分析法を利用することによりバックグラウンドを大幅に低減することができるため主要元素からの妨害を受けることなく微量元素の分析を非破壊で行うことが可能となった。

本研究では多重ガンマ線分析により非破壊で地球科学的試料を高感度で分析したのでこれを紹介する。試料は 50 から 100 mg を秤量し内径 6 から 10 mm の高純度石英管に封入した。これらをイリジウムの標準溶液より分取して石英管にて風乾させたのちに封入した試料 3 から 4 個を標準試料として岩石試料と一緒に照射カプセルに入れて原子炉において照射した。照射は原研・研究炉 JRR-3 HR 孔において 8 時間行い約 3 から 4 週間冷却した後に原研・多重ガンマ線分析装置 GEMINI においてガンマ線測定を行った。一試料当たり約一日の測定を行い、標準試料から得られたピーク強度との比較によって試料中のイリジウム量を定量した。また測定時に Ge 検出器やデータ収集系において発生するデッドタイムの補正は測定試料と同時に¹³³Ba の標準線源を測定しそのピークの数え落としから見積もった。測定を行った試料は SARM7, WPR-1, JP-1, PCC, W2, BIR などの標準岩石試料で、これらの測定を通して本法の有用性を示し、さらに最近行ったキューバの岩石試料や深海底土中のイリジウムの分析研究の紹介を行う。

文献

- (1) Alvarez, L. et al., Science, 208(1980), pp. 1095-1108.
(2) Y. Hatsukawa et al. Nucl. Instr. Meth. A482 (2002) 328-333,

Ultra-trace determination of iridium in geological samples by means of multiparameter coincidence method

Hatsukawa Yuichi, Toh Yosuke, Kimura Atsusi, Hosein Gharaie Oshima Masumi, Toyota Kazuhiro, Noguchi Takaaki

中性子放射化分析による東京湾海底堆積物中のランタノイド、トリウムおよびウランの定量とその挙動

(武蔵工大原研¹, 武蔵工大工²) 本多照幸¹, 川村 茂²

【緒言】

本研究において、東京湾海底堆積物コア試料(4地点)中のランタノイド(^{57}La ~ ^{71}Lu)および Th、U を中性子放射化分析により定量した。その際、Na などの妨害元素を効果的に取り除くため、非破壊試料、超音波洗浄の前処理を施した試料、前処理として化学処理(Al 共沈)を施した試料の3種類の試料について比較、検討を行った。

さらに、得られた定量結果を用いて、各試料間のランタノイド元素パターンの比較、および各元素の深度分布の特徴などを明らかにし、その挙動について考察した。

【実験】

本研究で分析に供した試料は、東京湾内で水産庁が採取した北(湾奥部)から南(湾口部)へ1、3、4、5ポイント(以下1P、3P、4P、5P)の海底堆積物コア試料である。5Pの試料は1P、3Pに比べ粒径が大きいものを含んでいることから、そのままの未分別試料と、 $150\mu\text{m}$ メッシュで分別した粗粒試料、細粒試料の3つを分析試料とした。

また、試料の溶解にはフッ酸を用い、フッ酸に溶解した試料(ろ液)をフッ酸分解試料、ろ紙に残った試料をフッ酸未分解試料とした。

以上のようにして作製した試料を標準試料と共に照射用カプセルに入れ、中性子照射を行った。中性子源には、立教大学原子炉(TRIGA II型、100kW)を利用し、 γ 線の測定には高純度 Ge 検出器(相対計数効率 11.6%、1332keV の半値幅 1.6keV)を用いた。

【結果と考察】

本研究により、前処理として超音波洗浄を加え、中性子放射化分析を行ったところ、最大でランタノイド 11 元素並びに Th、U が定量できた。

Al 共沈による前処理によって得られた検出元素は最大でもランタノイドで 10 元素にとどまり、超音波洗浄以上の妨害元素の除去効果は得られなかった。また、フッ酸によって分解された試料は、陸源物質(岩石)とよく似たランタノイド元素パターンを示したが、フッ酸未分解試料の同パターンは、試料中に含まれる生物起源などの有機物による影響の可能性を示した。

ランタノイド元素パターンは何れも陸起源の岩石に似た負の傾きを持つが、その傾きについては試料が内湾部か湾口部かにより異なり、粒径が大きいと傾きが小さくなる傾向にあった。また、湾口部の試料は、細粒試料で La-Ce 間において Ce の正のアノマリーを示すなど複雑な組成であることが明らかになった。

Th 並びに U 濃度の深度分布より、試料によっては両元素とも数倍から 1 桁の違いがあった。また、Th と U は表層近くで対称形に近い分布を示し、両元素の海底面における化学的振舞いが全く異なっていることを示唆した。

Determination of lanthanoids, thorium and uranium in Tokyo Bay marine sediments by neutron activation analysis and behavior of their elements

HONDA, T. and KAWAMURA, S.

【はじめに】

本研究では、愛知県内 15 地点において夏期および冬期に、日本気象協会により採取された浮遊粒子状物質 (SPM) を、微小と粗大の 2 つの粒径に分け中性子放射化分析を行い、得られた定量結果を用いて、各地点における含有元素の粒径分布や発生起源について考察し、SPM の特質並びに各地点の特徴を明らかにすることを目的とする。

【実験】

愛知県内の 15 地点において 2001 年 7 月 24 日～31 日と 11 月 27 日～12 月 4 日の 7 日間連続で、アンダーセン・ローボリュウム・エア・サンプラーを使用し、9 つの粒径範囲に分級して SPM を採取した。1 番大きい粒径 ($11\mu\text{m}$) だけ除き残り 8 枚のフィルターから、細かい粒径の 4 枚を微小粒子 (PM_{2.1}>)、粗い粒径の 4 枚を粗大粒子 (PM_{2.1}<) とし、照射試料とした。

中性子源には、何れも日本原子力研究所の JRR-4 (S パイプおよび気送管) を利用した。また、 γ 線の測定には、ORTEC の高純度 Ge 半導体検出器 (GEM-13180P、相対計数効率: 11.6%, 半値幅: 1332keV において 1.6keV) 並びに SEIKO EG&G の MCA7700 を用いた。

【結果と考察】

夏期と冬期における元素濃度の比 (夏期/冬期) をとると、Al、V は両粒径において、Sc、Sb は微小粒子において、冬期より夏期に多く含まれる傾向があった。また、粗大粒子では多くの元素においてその比が、0.5～1.5 となり季節変動が比較的少ないと考えられる。

元素の粒径分布に関する値である F 値より、Cr、Al、Sc、Ti は粗大粒子に多く分布しており地殻起源元素、Br、Zn、V は微小粒子に多く分布しており人為的起源元素であることが確認できた。

SPM の元素組成の特徴をつかむために、濃縮係数 $E = (X_i / X_{Al})_{SPM} / (X_i / X_{Al})_{crust}$ を用いた。濃縮係数が低いほど Al に対する地殻と SPM 中での濃度の比が小さく、その元素に対して清浄、反対に高いほど汚染といえる。本研究においては、Al、Sc、Ti、Cr、Mn、Sm の値は小さく、比較的清浄といえ、反対に Zn、Br、Sb の値は大きく、比較的汚染していると考えられる。先の F 値の結果を考慮すると、地殻起源元素では濃縮係数が低く、逆に人為的起源元素では濃縮係数が高い傾向にあった。

15 地点の平均濃度に対する各地点の濃度の比をとると、相対的な汚染の状況が把握できる。東栄町御園は季節や粒径にかかわらず小さい値であり、指標となる郊外の特徴を示した。

Neutron activation analysis of suspended particulate matters collected at fifteen areas in Aichi Prefecture

SUZUKI, K. and HONDA, T.

天然水中の極微量スカンジウムの中性子放射化分析

(都立大理) ○能村美穂、大浦泰嗣、天川裕史、海老原充

(はじめに) 近年、分析機器の発達により海水中の Y, ランタノイドについての研究は数多く行なわれるようになった。しかし同じ希土類元素に属する Sc に関しては、天然水中の存在量が極微量である上に、それに対応できる適当な分析手段がないため、報告例はほとんどない。そこで本研究は Sc を高感度で測定可能な放射化分析法を用いた天然水中の極微量 Sc の定量法を開発し、海水に代表される天然水中の Sc の正確な定量値を求めることを目的とした。

(実験操作) 水酸化鉄共沈法を用いて海水中の Sc を回収し、その収率を無担体 ^{47}Sc によって求めた。 ^{47}Sc は、高純度炭酸カルシウムを中性子照射し、 $^{46}\text{Ca}(n, \gamma)^{47}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{47}\text{Sc}$ の反応により得た。海水試料約 1L に ^{47}Sc 溶液と 10mg の Fe^{3+} を加え、しばらく静置後、アンモニア水により試料をアルカリ性にし、Sc を水酸化鉄に共沈させた。沈殿を濃塩酸に溶解し、陰イオン交換法により Fe^{3+} を除去した。この溶離液を加熱濃縮後、濾紙に滴下、乾燥し、ポリエチレンシートで密封した。この密封試料の ^{47}Sc の γ 線を測定後、日本原子力研究所の JRR-4 の T パイプで 20 分間中性子照射を行ない、 ^{45}Sc から (n, γ) 反応で生じた ^{46}Sc の γ 線を測定して Sc を定量した。

(結果) 天然水中の Sc は極微量であるため、ブランク値を低く抑える必要がある。いくつか検討したところ、 ^{47}Sc の生成に用いた純度 99.99% の炭酸カルシウムに無視できない量の Sc が含まれていた。これは溶媒抽出クロマトグラフィー法を用いた精製によって検出限界以下まで除去できた。また、照射用試料作成に用いた濾紙中の Sc は検出限界以下であったが、ポリエチレンシートに無視できない量の Sc が含まれていることがわかった。この Sc はポリエチレンシート中に不均一に分布していると考えられ、分析した範囲では 1 試料での使用量 (0.17g) に 0.2~0.5ng 含まれていた。

太平洋黒潮域の未濾過表面海水を用いて 5 回の分析を行なった。 ^{47}Sc から求めた収率は 87~97% であった。ポリエチレンシート中の Sc の寄与は約 60% で、これを補正した結果、平均で $0.33 \pm 0.06 \text{ ng/kg}$ という値が得られた。この値は Spencer et al. (1970) による太平洋表面海水の報告値の 0.2 ng/kg とほぼ一致した。

ポリエチレンシートによる Sc の寄与を減らすため高純度ポリエチレンシートの使用の検討も行なった。Sc 量を調べたところ、1 試料当りの使用量 (0.17g) に対して定量限界以下 ($< 0.02 \text{ ng}$) であることがわかった。今後、高純度ポリエチレンシートを用いて定量を行なう予定である。これによって、さらに試料の溶液量を減らすことが可能になり、天然水中の Sc を迅速かつ高確度に定量できるものと考えられる。

(参考文献) Spencer et al, Journal of Geophysical Research 75, 7688-7696 (1970)

Neutron activation analysis of ultra trace Scandium in natural water
NOMURA, M., OURA, Y., AMAKAWA, H., EBIHARA, M.

Determination of toxic trace elements in soils and sediments of Bangladesh using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)

(INST, AERE, Bangladesh Atomic Energy Commission¹, Dept. of Physics, BUET, Bangladesh², Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan Univ³.)
○Sk. A. Latif¹, M. A. Halim¹, M. S. Uddin¹, K. Naher¹, M. N. Islam¹, F. U. Ahmed¹, M. A. Islam², D. Afroj³, Y. Oura³, M. Ebihara³, and M. Katada³

Environmental and health related problems have become a major global concern in the recent years. Environmental research using nuclear methods of trace element pollutants has a great potential in relation to human health. Pollution studies are essential to an understanding of toxicity of the element in the environment. In Bangladesh the environmental pollution problem has been becoming worst day-by-day. Bangladesh is now facing a serious problem about arsenic (As) and chromium (Cr), which contaminate our environment. Arsenic and chromium exposure is a potential health risk to local populations in most part of Bangladesh. To assess the potential sources particularly of As, a parallel study of groundwater, surface water, sediments and soils have been conducted. In this study, arsenic and chromium concentration measurements in soils and sediments were carried out using instrumental neutron activation analysis (INAA).

In preparation for irradiation, about 50 mg of each sample was doubly heat-sealed in polyethylene bags. About 50 μl of each chemical standard was absorbed in the filter paper and then completely dried under room temperature and it was also doubly heat sealed in polyethylene bags for irradiation. The samples and standards were simultaneously irradiated at the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) using 3.5 MW research reactor JRR-4 (maximum thermal neutron flux: approx. $7 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) at TB pipe for 20 min. After irradiation the samples and standards were measured for gamma-ray spectrometry using a high purity germanium detector (HPGe). The peak areas of 559.3 keV emitted from ⁷⁶As and 320 keV emitted from ⁵¹Cr were used for the determination of As and Cr concentration respectively.

The detection limit of As and Cr in soils determined under the present experimental conditions were 0.91 $\mu\text{g/g}$ and 4.59 $\mu\text{g/g}$ respectively. In order to evaluate the accuracy of this method IAEA standard reference materials soil-5, soil-7 and lake sediment SL-1 were simultaneously irradiated. The results are in good agreement (+/-10%) with the certified values. The soil and sediment samples collected from different parts of Bangladesh were highly contaminated by As (Soils: 2-30 $\mu\text{g/g}$; Sediments: 4-168 $\mu\text{g/g}$, KSVOD: German threshold values for maximum permissible soil concentration, 20 $\mu\text{g/g}$). In this study, an excessive amount of chromium (15295 $\mu\text{g/g}$) was determined in sediments of tannery industries areas of Bangladesh. This study shows that INAA is an effective technique for the determination As and Cr concentration in soils and sediments at low levels.

河口域底質中の元素の垂直分布

(東大院総合文化、東邦大医¹)○高橋統、久野章仁、杉森賢司¹、松尾基之

【はじめに】都市域の水質悪化の問題は古くからある問題であり、今日も水質モニタリングが様々な場所で行われている。水は陸から海へと移動することにより、過去の情報は失われてしまうが、底質は年代順に堆積していくことにより水質の履歴を保存する。このことから、水質モニタリングの一環として底質の分析が行われている。底質が年代順に堆積していくことを考えると、これを水質の履歴として考えるのは妥当である。しかし、底質が堆積後も化学反応によってその元素濃度を変化させるのであれば、底質が保存する情報が水質の履歴を示すとは言えない。本研究では、INAA (機器中性子放射化分析法)、PGA (中性子誘起即発ガンマ線分析法) を用いて底質中の 30 数元素の濃度測定を行い、その垂直分布を調べた。元素濃度の垂直方向の変動をもとに、各元素の濃度を変動させる要因を探り、底質中での堆積後の化学反応の影響を調査することを試みた。

【実験】 試料は長崎県諫早湾、千葉県三番瀬、千葉県境川で採取した。内径 4 cm のアクリルパイプを用いて鉛直方向に約 40 cm のコアサンプルを採取し、現地で 3 cm の厚さに区切り変質を防ぐために窒素ガス中に封入した。これを窒素による加圧ろ過で間隙水を除いたのち凍結乾燥し、メノウ製乳鉢で粉碎したものを元素分析の試料とした。INAA 及び PGA の測定には、日本原子力研究所 JRR-4 及び JRR-3M 炉を用いた。また、凍結乾燥した試料で強熱減量も測定した。測定によって得られたデータの垂直分布を求め、その変動の関係から各地点での垂直分布の変動の要因を予測した。

【結果及び考察】 INAA、PGA の測定によって、30 数元素について元素濃度の値が得られた。これら元素濃度の垂直分布を作成し、元素間の相関係数を算出することにより、元素濃度の変動の関係を調べた。その結果、まず、Cl、Br、I 等の同属元素が正の相関を持つことが示された。その他にも、複数のコアにおいて正と負の相関関係を持つ元素の組が見られた。H と Si には負の相関が得られたのだが、諫早湾のコアでは深くなるにつれて H が増加し Si が減少するのに対し、千葉県境川のコアでは深くなるにつれて H が減少し Si が増加した (図 1)。H と Si が負の相関を持つのは、初期続成作用の結果であると予想されることをもとに、諫早湾と境川で濃度の勾配が逆になる原因について考察を行った。また、⁵⁷Fe メスバウアー分光法により、今回測定を行った底質中で、深さ 10 cm 付近以深で Pyrite (FeS₂) が生成されていることが推測された。この時、S の元素濃度分布は Pyrite と同様の分布を示した。

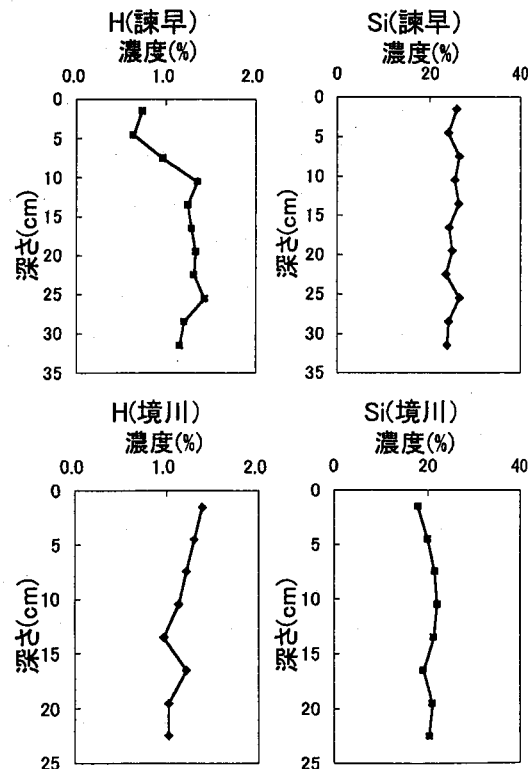


図 1. 諫早湾及び境川底質中の H 及び Si の垂直分布

Vertical distribution of elements in estuarine sediments
TAKAHASHI, O., KUNO, A., SUGIMORI, K., MATSUO, M.

天然放射性核種を用いた大気エアロゾルの
滞留時間と除去作用の研究

(熊大院・自然) ○西尾 宗馬、(熊大理・環境) 百島 則幸

【はじめに】

大気中に存在する放射性核種は大気エアロゾルに付着しそれらと挙動を共にすることが知られている。大気エアロゾルの滞留時間を $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ や $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ の放射能比から推定するとき、 ^{210}Pb (β 壊変、22.3y)、 ^{210}Bi (β 壊変、5.01d)、 ^{210}Po (α 壊変、138.4d) はすべて親核種の ^{222}Rn から供給されると仮定している。本研究では、大気エアロゾルの挙動解明のひとつとして、フィルター上に採取した ^{210}Po の放射能の時間成長曲線を解析して採取直後の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比及び大気エアロゾルの滞留時間について調べた。

【サンプリング及び実験】

大気エアロゾルは熊本大学理学部総合研究棟 (地上 25m) にて、ミニポンプ (DAL-5D、ULVAC) を用いて約 3 L/min の流速で 3-10 日間 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブランフィルター (捕集面積 $3.70\ \text{cm}^2$ 、ADVANTEC) 上に捕集した。 ^{210}Po (5.31 MeV) の放射能はシリコン表面障壁型半導体検出器 (EG&G ORTEC) を用いておよそ 15 日間隔で繰り返し測定し、 ^{210}Po の放射能の成長曲線を理論式にフィットさせることで採取直後の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比を求めた。

【結果及び考察】

2002 年 11 月 18 日から 2003 年 5 月 22 日までに採取した 18 試料について、採取直後の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比を求めた。大気エアロゾルの採取直後の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比は 0.05-0.22 の範囲にあり、降水量は 0-118 mm であった (Fig. 1)。北海道函館市で測定された放射能比も本研究で得られた範囲を示している¹⁾。当研究室で行った乾性沈着及び湿性沈着の測定から、大気中 ^{210}Pb の 72%、 ^{7}Be の 89% が降雨によって除去されることがわかっている²⁾。このように、降雨は大気エアロゾルを効果的に除去しているが、採取直後の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比と降水量との間に有意な関係は見られていない。検出された ^{210}Po がすべて大気中の ^{222}Rn によるものだと仮定して、大気エアロゾルの滞留時間を求めると 7-40 日であった。採取直後の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が 3 月頃から増加傾向にあることを図は示している。

【参考文献】

- 1) Tokieda, T., Yamanaka, K., Harada, K., and Tsunogai, S. 1996. Tellus 48B, 690-702
- 2) Nishio, S., Kusano, Y., Momoshima, N. KEK Proceedings (To be published) 2003

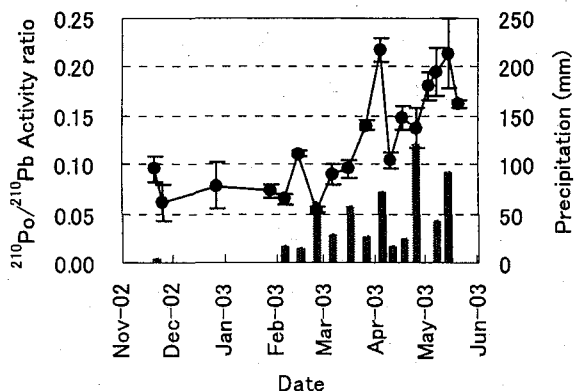


Fig. 1 大気エアロゾルの $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比

Study on residence time and removal of atmospheric aerosol by use of natural radionuclides

NISHIO, S., MOMOSHIMA, N.

最近の降下物中 ^{137}Cs と大陸起源エアロゾルとの関連 (2)

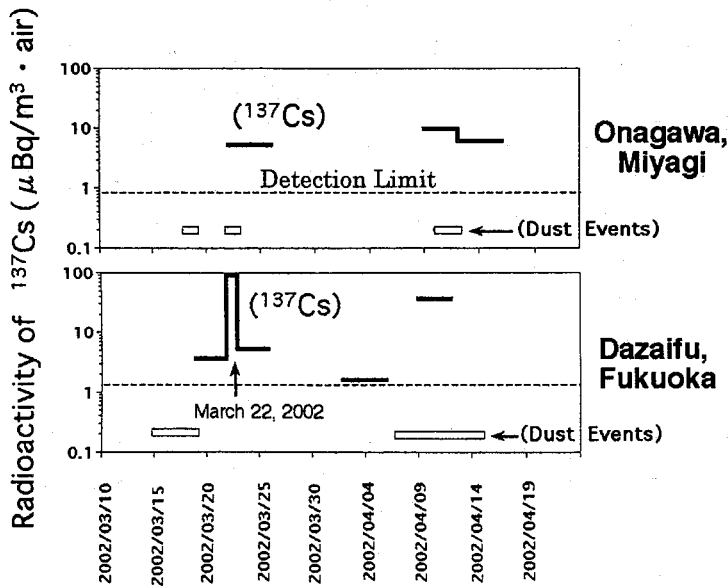
(宮城県原子力セ 1、福岡県保健環境研 2、山形大・理 3)

○石川陽一 1、高橋正弘 1、榎崎幸範 2、田上四郎 2、鈴木利孝 3

【はじめに】2000年以降の春期を中心として、降下物試料などにアジア大陸からのエアロゾル(黄砂)に伴うと推定される ^{137}Cs が検出されている¹⁾。 ^{137}Cs の起源と発生メカニズムを明らかにするには、降下量の地域的分布の違いや大気中濃度の変動を調べるのが有効な方法であると考えられる。本研究では、我が国の東北地方と福岡県で行ったこれらの観測結果について報告する。

【方法】2002年7月から、宮城県の女川町から山形県の酒田市にかけての、東北地方を東西に横断する位置の4地点にタンク(1地点当たりの採取面積約 0.35 m^2)を設置し、大陸起源エアロゾルの多い時期と少ない時期に分けて降下物(雨水・ちり)を採取した。また、2002年3月から、宮城県と福岡県で同時期に数日間隔でハイボリューム・エアサンプラーにて大気浮遊じんを採取した。放射能測定にはGe半導体検出器を用いた。

【結果と考察】降下物採取を開始した2002年7月以降には大量の大陸起源エアロゾルが飛来しなかったため、降下物試料には高い値の ^{137}Cs は観測されなかったが、日本海に面する酒田市では他の地点より値が高めであった。一方、下図は、気象庁が観測した大陸起源エアロゾル(黄砂)飛来の有無とともに、宮城県(女川町)と福岡県(太宰府市)における2002年3月中旬から4月下旬までの大気浮遊じん中の ^{137}Cs 濃度の変動を示す。大陸起源エアロゾル飛来時には ^{137}Cs は通常のレベル(約 $1 \mu\text{Bq/m}^3$ 以下)よりも顕著に高い値を示し、大陸起源エアロゾルに伴って ^{137}Cs が我が国に飛来したことが明らかとなった。



Temporal Change of ^{137}Cs Concentration in the Air and the Asian Continental Dust Events

1) 石川陽一, ほか, 第46回放射化学討論会, 札幌市(2002年9月).

^{137}Cs in Recent Fallout Samples in Relation to the Asian Continent Aerosols (2).
ISHIKAWA, Y.¹, TAKAHASHI, M.¹, NARAZAKI, Y.², TAGAMI, S.², SUZUKI, T.³

能登半島沿岸域の海藻試料における $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動

(金沢大・自然計測) 井上睦夫, 小藤久毅, 山本政儀, 小村和久

石川県・能登半島の沿岸域で採取された海藻 (ホンダワラ) 試料に, 低バックグラウンド γ 線測定を適用した. 本年会では, 海藻の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動に注目し, 沿岸域における環境変化を議論する.

試料および実験

試料: 1998年12月から2002年4月にわたり, 2~4ヶ月ごとに, 石川県・志賀原子力発電所周辺, 半径3km内の沿岸4地点 (AK, MM, TW および MZ 地点) で採取されたホンダワラ68試料を使用した. 同一地点において, 沿岸海水も採取した.

γ 線測定: 海藻灰化試料 (20g) に, 温水浸出法を適用し, γ 線測定の妨害核種となる ^{40}K を除去した. 海水試料 (10l) に関しては, Ba (ラジウム汚染の少ない医療用造影剤の BaSO_4 試薬から作製) および Fe キャリアーを加え, Ra など目的核種を BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿として回収した. γ 線測定は, 尾小屋地下測定室に設置した Ge-LEPS を使用し, 基本的に2日間おこなった.

 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動

ホンダワラの $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比には, 6月に最小, 12月に最大を示す季節変動がみられた (Fig. 1). また沿岸海水と海藻の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比には類似した特徴がみられ (Fig. 2), これは海藻-海水間の継続的なラジウムの交換を示唆しよう. ホンダワラの $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動は, 周囲の環境変化の情報を保存している可能性が高い.

一般的に, 表層海水の ^{228}Ra 濃度は, 沿岸から沖合に向かうにつれ低くなり, それに伴い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比も小さくなる傾向にある. ホンダワラおよび沿岸海水試料の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動の要因として, 12~6月にかけての, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の小さい沖合海水の混入が考えられる.

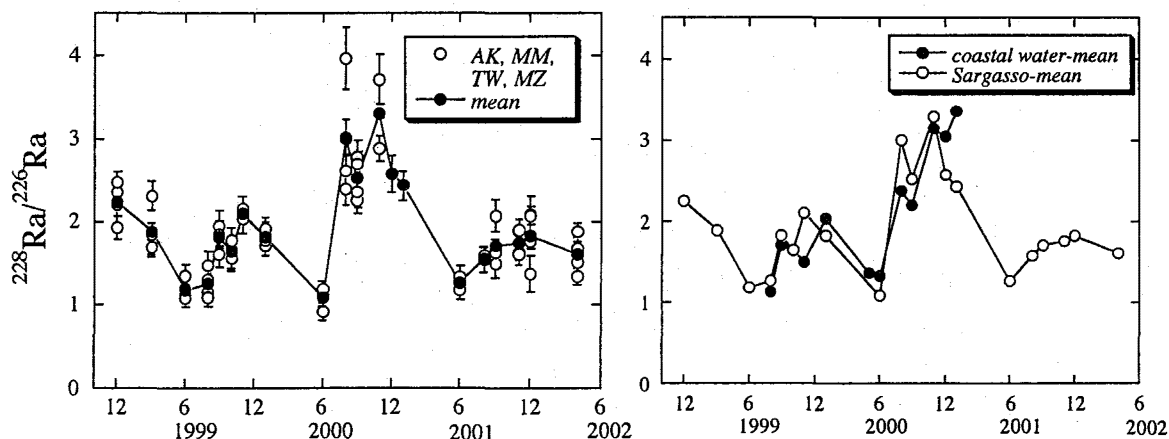


Fig. 1 (left) Temporal variations of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio in Sargasso samples.

Fig. 2 (right) Comparison of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio between coastal surface water and Sargasso samples.

Seasonal variation of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio in seaweed samples of Noto coastal area
INOUE, M., KOFUJI, H., YAMAMOTO, M. and KOMURA, K.

湖沼堆積物中のウラン・トリウム同位体組成と流域環境 -琵琶湖-

坂口 綾¹、山本 政儀²、石川 一真¹、柏谷 健二²、大塚 良仁³(¹金沢大院自然、²金沢大INET、³(財)環技研)

<はじめに> 湖沼堆積物は、流域の土地利用形態、地形、植生、湖沼の物性さらに、水理環境を反映しながらそれぞれの粒度に応じて移行・沈積しているという意味で「移動性」を、また現在もその地点の環境条件に応じて変化の過程にあるという意味で「活性」を有している。さらに、自然や人間活動による地域あるいは流域の環境変動の「記録計」としての役割も果たしている。これらそれぞれの側面に注目することにより、堆積物からさまざまな情報を引き出すことが可能である。本研究では、堆積物中に含まれるウラン(U)・トリウム(Th)同位体(²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Th)の「化学・物理的性質の相違」「壊変系列を有する天然放射性核種である」という点に着眼し、これら放射性核種の湖内での挙動および堆積メカニズムの解明と共に流域環境変動解析の新たなツールになりうるか否かを検討した。

<方法> 2002年5月、2003年1月に琵琶湖北湖南部においてそれぞれ直径5 cm、5.2 cm、長さ約40 cmの堆積物コアを、2003年7月に琵琶湖北湖中央部2地点において直径5 cm、長さ約40 cmの堆積物コアを採取した。コアを1 cm間隔で切断し、各試料においてU・Th同位体の測定、堆積年代測定(²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs法)、さらに全岩粒度、鉱物粒度、Biogenic-Si、帯磁率及び空隙率の測定を行った。また2003年6月に湖周辺の主要河川(姉川、安曇川、野洲川、愛知川)で河川水、浮遊懸濁物質を採取した。河川水は、口径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過後のろ液約20 Lを用いてU同位体濃度の測定を行った。河川浮遊懸濁物質は、口径32、3.0、0.45 μmで河川水約150 Lを連続的にろ過し、各フラクションについて試料全分解後U・Th同位体濃度測定を実施した。また、安曇川で河底土を採取し、口径88、63、32、3.0、0.45 μmで粒土分画操作を行い、それぞれのフラクションについてU・Th同位体濃度測定を実施した。

<結果・考察> 今回測定したU・Th 同位体放射能濃度及び核種間の放射能比は、コア中の各深度においてかなりの変動を示した。岩石の物理・化学的風化過程では、UはThに比べて水相に溶出しやすく易動性である。湖底堆積物中のUは、主に①河川等から土壌粒子の直接流入・沈積(外来性)、②湖内における溶存Uの自生性及び外来性物質への吸着・沈積(自生性)に由来する。これらのことを考え合わせると、U(Th)濃度の深度分布は、河川や湖岸から流入する鉱物粒子(外来性粒子)の種類や粒度の変動と共に、湖内の環境変化に伴う自生性物質の増減に起因していると考えられる。Bulk試料分析からの全U(Th)同位体濃度のみでは不明な点が多いので、²³⁸U(²³⁴U)濃度をモデル式を用いて「土壌(そのもの)として湖内に流入」して沈降した外来性成分と「湖内で土壌粒子や有機物に吸着」して沈降した自生性成分とに識別することを試みた。現在、他の物理・化学的な測定結果と識別後のU(Th)成分との関係を検討中であるが、Biogenic-Siと吸着²³⁴U成分及び鉱物粒径と外来性由来成分の²³⁸U/²³²Th放射能比との間に相関関係が見られる部分もあり、さらに詳しく解析を進めている。

Uranium and thorium isotopic composition in lake bottom sediment and environmental changes
- Lake Biwa in Japan

SAKAGUCHI, A., YAMAMOTO, M., ISHIKAWA, K., KASHIWAYA, K., OHTSUKA, Y.

波長可変レーザーイオン化を用いた質量分析の基礎的研究
 (新潟大理) ○石津秀樹、永島雅樹、後藤真一、工藤久昭

【はじめに】

重・超アクチノイド元素のほとんどは短寿命核種であり、取り扱える量も極めて少ない。そのような元素の化学的性質についての研究法の一つとして、気相での迅速化学分離が行われている。しかしながら、目的元素のみならず同族元素の揮発性化合物の化学形も明らかになっていないところが多く、これを解明することは非常に重要なことである。そこで、それらの化学形の同定を、波長可変レーザーイオン化を用いた質量分析で行いたいと考えている。通常よく用いられる電子衝撃法 (EI) や化学イオン化法 (CI) では、それぞれ、多数のフラグメントイオンが生じてしまう、反応ガスが試料と反応してしまうといった問題点を抱えている。一方、レーザーイオン化法は目的の物質のみを壊さずにかつ選択的にイオン化できるという利点がある。また、イオン化準位よりも低い準位で共鳴を起こすような段階的なイオン化では、より高い効率でのイオン化が期待される。

本研究では、波長可変レーザーイオン化を行う際の基礎的研究として、イオン検出器を作成し、それを用いてレーザーイオン化を行った際の動作状況について調べたので報告する。

【実験】

装置全体の概略図を Fig.1 に示す。検出器内を数 Torr の減圧状態に保ち、電圧を印加して目的物質を流しながらレーザー照射を行った。ビームは、検出器手前のレンズにより十分に絞って導入した。波長可変レーザーには、一般的に用いられている色素レーザーを使用している。イオン化によって得られた出力パルスは、MCA により測定した。

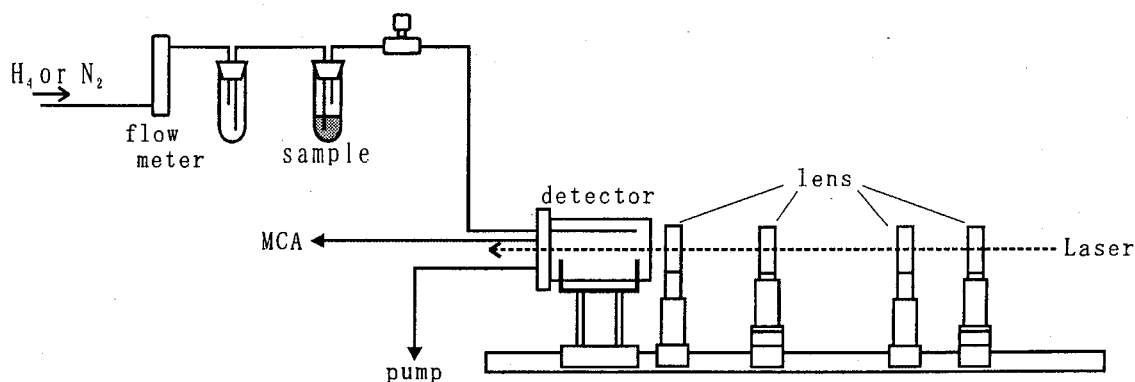


Fig.1 実験装置図

【結果と考察】

比較的イオン化ポテンシャルの低い有機溶媒を用いて電圧を変化させたとき、パルスレーザーからのタイミングで出力に変化は生じていたが、共鳴イオン化は観測されなかった。また、その際、導入試料に関係なくパルスが生じており、メタンや窒素ガスを用いて調査したところ、チェンバー圧が ~ 4 Torr 以下ではガス増幅が起こり過ぎているような傾向が見られた。ガス圧を高くすることで導入試料による変化が見やすくなるのではないかと考えられる。発表では、種々の条件下で得られた結果について報告する予定である。

Basic study of the mass spectrometry using a tunable laser
 ISHIZU, H., NAGASHIMA, M., GOTO, S., KUDO, H.

オンライン化学分離のための α 線源調整装置の開発

(新潟大理) ○斎藤順子、平井利幸、後藤真一、工藤久昭

1. はじめに

超アクチノイド元素は大部分が α 壊変をするので α 線の測定により核種の同定・定量が行われる。また、ほとんどが短寿命核種であるため、迅速な線源の調製が必要である。現在、一般的に用いられている方法は、大気圧下で線源の調製を行い、その線源を真空中に移動し測定を行うという方法である。この方法の問題点は、乾燥や測定装置への移動に時間がかかるということである。

そこで、本研究では溶液を噴霧することで速乾させ、その操作を真空中で行うことによる時間の短縮を図り、最終的には噴霧・乾燥・測定までのすべての工程を真空中で行えるような装置の開発を目標とし、装置開発および実用可能性の検討を行った。

2. 実験

チェンバー内を減圧状態に保つことで、大気圧との圧力差により試料溶液をチェンバー内に導入する (Fig. 1)。導入する溶液の流速は、2.0 mL/min とした。試料溶液用のチューブを別なチューブの中に通すことにより、2つのチューブの間に空気を流し、試料溶液が霧状になるようにした。また、試料溶液用のチューブの先端にワイヤーを巻き、流れてくる空気によるぶれをおさえた。ヒーターは温度コントローラーにより一定温度に保たれている。試料皿はリング状のおさえによってヒーター上に固定されている。

空気の流量やヒーター温度を変化させながら水を用いて霧状になる条件を検討した後 ^{212}Pb を用いてろ紙や Cu 板への付着効率の測定を行った。

3. 結果と考察

空気の流量が 2.5 L/min 以上で、溶液が霧状に噴霧されることがわかった。ろ紙を用いて付着効率を測定したところ、90%の効率を得ることができた。これより、試料溶液は途中で失われることなく、ほとんどすべてが直径 1.5 cm² 程度の範囲に噴霧されていることがわかった。しかし、Cu 板を用いて、ヒーターで加熱すると効率が著しく低下することが観測された。ろ紙の場合でも、ヒーターをオンにするとろ紙への付着効率は減少し、おさえへの付着が増加することから、エアカーテンを用いることを検討中である。発表では種々の条件で得られた効率について詳細に報告する予定である。

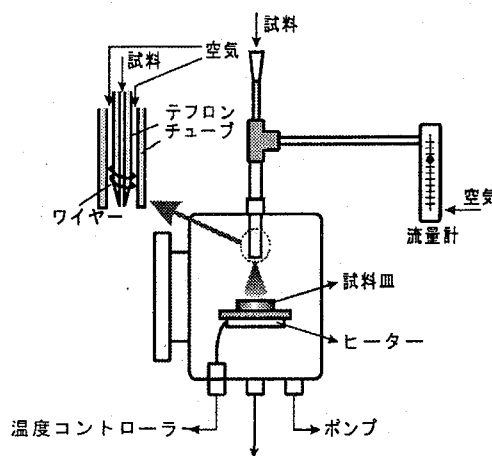


Fig. 1 実験装置図

Development of apparatus for preparing α source in on-line chemical separation

SAITO, J., HIRAI, T., GOTO, S., KUDO, H.

単一原子化学のためのオンライン自動迅速化学分離装置の開発

(阪大院理¹, 東北大院理², 京大原子炉³)○長谷川浩子¹, 谷勇氣¹, 豊嶋厚史¹, 重川充¹, 佐藤渉¹, 高橋成人¹,
結城秀行², 大槻勤², 高宮幸一³, 柴田誠一³, 篠原厚¹

[はじめに] 重・超アクチノイド元素の化学的性質を系統的に調べることを目的として、これまで ^{252}Cf の自発核分裂生成物(FP)を利用してオンライン自動迅速化学分離装置の開発とテストを行ってきた。加速器を利用した重イオン核反応で生成され、そのほとんどが短半減期である重元素領域の元素の化学的性質を調べるためには、扱える原子数が非常に少ないという環境下において迅速でかつ多数回の反復実験が可能な装置を開発することが必須である。FPを用いることでそうした環境を模擬することが可能となり、装置各部分における収率の確認および稼働テストに利用している。この装置は以下に示される複数のユニットで構成されている。

- (1) Ar/KCl クラスタによるガスジェット搬送部分
- (2) テフロン多孔質フィルターを利用した放射能捕集・溶液化部分
- (3) 溶液系調整および化学操作部分
- (4) 並列カラムを用いたイオン交換による連続分離・分析部分
- (5) 液体シンチレーションカウンターによる高感度 α 線検出部分

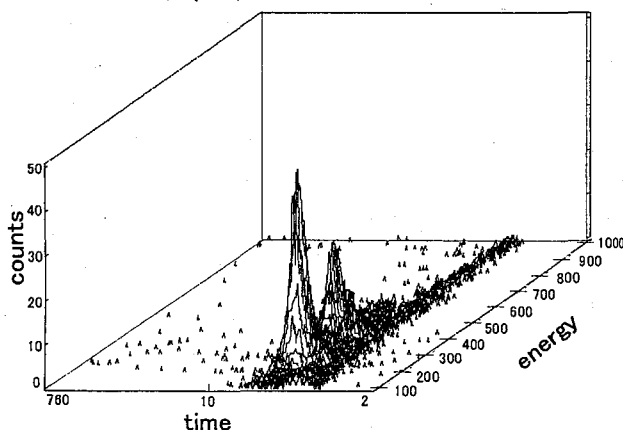
また、このような単一原子環境下で発現する目的元素の化学的性質は、一般に存在するマクロ量での元素の化学的性質と関連付けられなければならない。そこで装置開発と並行して、化学的挙動を容易に観察できる実験系を選び、その原子数依存性を調べる実験を行っている。

[装置の改良および全自動化] 東北大 CYRIC の AVF サイクロトロンを利用した加速器オンライン実験で、(2)部分に関して溶液化後の放射能収率を ^{252}Cf での結果と比較した。そこで装置の稼働環境の差異による収率の低下が問題となったため、今回装置全体の改良とその性能テストを行った。現在(1)、(2)、(4)が全自動化され、収率と分離・分析能力を高めるための最適条件を模索している。(3)部分については、具体的に行う化学により柔軟に対応できるよう検討を進めている。

[液体シンチレーションカウンターの導入] 今回新たに(5)部分が導入され、測定試料の状態(固体、液体)に起因する計数の減少、蒸発乾固のための時間的ロスの解消が期待されている。現在 β 線及び γ 線のバックグラウンドを排除するために、 β/γ 線と α 線における発光の減衰時間の違いを利用した Time-Energy

二次元測定テストを行っている。また自動迅速化学分離装置への接続のために、カラムクロマトグラフィーの手法による目的物質のシンチレーションカクテルへの自動抽出方法の開発、及びオンライン測定のための検出器の改良などを進めている。

[トレーサー実験] ^{252}Cf の FP および希土類トレーサーを用いて、イオン交換挙動における分配係数の原子数依存性を調べている。また、装置の化学操作部分における実験条件の確立にも利用している。

Fig. ^{232}Th と ^{228}Th の Time-Energy 二次元スペクトル

Development of an automated on-line chemical separation system for single atom chemistry

HASEGAWA, H., TANI, Y., TOYOSHIMA, A., SHIGEKAWA, M., TAKAHASHI, N., SATO, W., YUKI, H., OHTSUKI, T., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., SHINOHARA, A.

質量分析器を用いたジルコニウム四塩化物、酸化塩化物の
気相中における挙動の研究

(新潟大理) ○伊藤摩耶、後藤真一、工藤久昭

1. はじめに

超アクチノイド元素はほとんどすべてが短寿命核種であり、取り扱える量も極めて少ない。従ってそれらの化学的性質の研究には迅速な化学分離法を用いることが必要である。超アクチノイド元素の最初に位置する104番元素ラザホージウム (Rf) は、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) と同じ4族元素であることが種々の実験からわかっている。4族元素の一般的な性質としてハロゲン化物が揮発性を持つことから、Rfの研究には迅速化学分離法の一つである気相化学分離法が利用できると考えられる。現在 Rf、Zr、Hf の気相実験が行われているが、気相中での挙動に不明な点が多い。特に酸素が関与している場合の Hf と Zr の違い等を詳細に検討する必要がある。

そこで本研究では、まず Zr 化合物 $ZrCl_4$ と $ZrOCl_2$ について気相中における挙動を質量分析器 (MS) を用いて検討した。

2. 実験

ガスクロマトグラフ (GC) のオープン内に試料導入部を作成し、GC オープンを用いて試料を揮発させ、He キャリヤーガスによって MS へと導入した。イオン化法は電子衝撃法 (EI)、イオン化電流 $300 \mu A$ とし、温度変化と共に質量スペクトルを測定した。試料導入部内の圧力は He キャリヤーガスの導入量によって変化させ、圧力計 (マノメーター) を用いて圧力を測定した。

3. 結果と考察

試料導入部の圧力が 3.8 kPa のときの $ZrCl_2$ ($ZrCl_4$ のフラグメントイオン、 $m/z=160$) のフラグメントピークの結果を Fig.1 に示す。これより $ZrCl_4$ は 205°C で揮発し始めた。発表では異なる圧力下での揮発温度や $ZrOCl_2$ の挙動について報告する予定である。

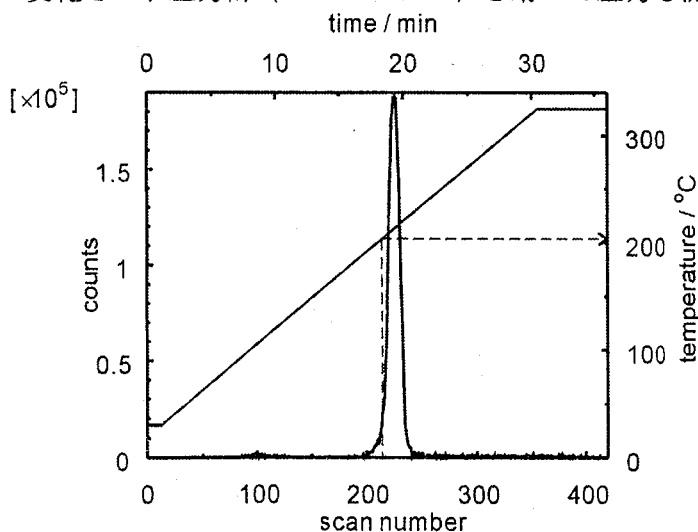


Fig. 1 chromatogram ($m/z=160$)

Study of behaviors of zirconium tetrachloride and oxychloride in gas phase using mass spectrometer
ITO, M., GOTO, S., KUDO, H.

Rf 塩化物の気相化学実験における塩素化剤の問題点

(新潟大理¹・原研²)○後藤 真一¹, 金子 哲也², 工藤 久昭¹

【はじめに】

超アクチノイド元素である Rf の化学的性質を調べるため、4 族元素のハロゲン化物が揮発性であることを利用した気相化学実験がこれまで行われてきた。特に塩化物の場合、塩素化剤として四塩化炭素が、工業的にも利用されており、また不揮発性の酸化物あるいは酸化塩化物を生成させる酸素を除く作用のあるという理由で利用されてきた。

しかし、四塩化炭素は塩素化効率は良いものの、高温では分解生成物と思われる結晶が生成してしまい、比較的低温の低い部分に付着するといった問題点がある。

本講演では、塩素化剤として四塩化炭素を使用した場合の分解生成物を同定し、それが気相化学実験に対してどのような問題を引き起こすかを議論する。

【実験】

実際の気相化学実験と同様な条件にするため図のような装置を用いた。He 流量は 200 ml/min で、四塩化炭素をバブリングし石英ウールをつめた反応室へ導入される。反応室温度は 700~1000 °C の範囲で変化させ、分解生成物は水冷捕集部で凝集する。さらに揮発性の高い化合物は、未分解の四塩化炭素を捕集するトラップに集められる。

水冷捕集部およびトラップで得られた分解生成物は、エタノールに溶解させガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS) でそれらの化学形を決定した。

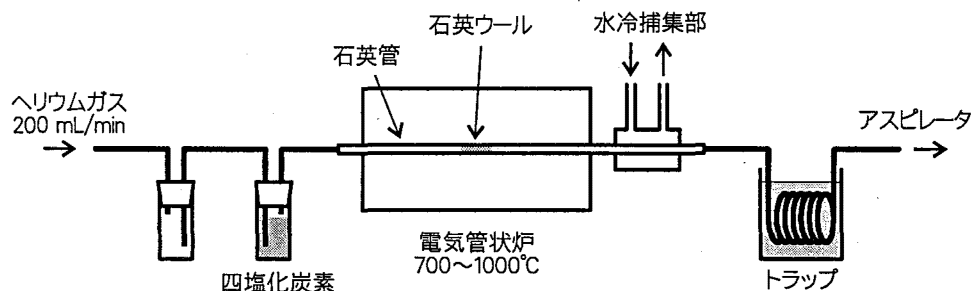


図: 四塩化炭素熱分解生成物捕集装置

【結果と考察】

反応室が 800 °C より低い温度ではほとんど分解生成物が見られなかったが、それ以上では温度上昇につれて生成量が増していった。水冷捕集部に白色あるいは黄白色の針状結晶、トラップには揮発性の黄色の液体が得られた。

これらの分解生成物を GC-MS にて分析した結果、結晶状の化合物はヘキサクロロベンゼン、液体状のものはテトラクロロエチレンなどと同定した。ヘキサクロロベンゼンは融点 230 °C、沸点 322 °C であるが、4 族塩化物の熱クロマトグラフ挙動実験は 400 °C 以下で行われるため、条件によってはエアロゾルを生成する可能性がある。もし、Rf などがこのエアロゾルで輸送されれば、ガスクロマトグラフ挙動に重大な影響を与えることが懸念される。

これまでの実験で、塩素ガスを同時に流せば分解生成物の生成はある程度抑えられることが分かっているが完全ではなく、塩化水素や塩化チオニルなどのほかの塩素化剤が試みられている。理想的には塩化水素が望ましいが、塩素化効率が低く、効率向上に向けて実験条件などを検討する必要がある。

Problems of a chlorinating reagent for gas-phase chemistry experiments of Rf chloride

Goto, S., Kaneko, T., Kudo, H.

3次元ランジュバン方程式による核分裂モードの計算

(原研¹, 甲南大²) 市川隆敏¹, 浅野大雅², 和田隆宏², 太田雅久²

質量数が 200 以上の重い原子核で、励起エネルギーが低い場合の核分裂では、分裂片の質量分布が非対称な位置にピークを持つ事が実験より報告されている。また複数の分裂チャンネルが存在する事も指摘されている。特に、 $Z > 100$ 以降の重アクチノイド領域においては、分裂片の全運動量エネルギー (TKE) が低い成分で質量非対称分裂が優位になるという特徴がある。このような現象は、液滴模型だけでは説明する事ができない。また質量非対称分裂が優位になる系であっても、高励起核の場合では液滴模型で説明可能な分布が報告されている。従って、低励起核の分裂においては、ポテンシャルの鞍点から分裂点にいたるまでの運動に、殻効果が非常に重要な役割を果たしていると思われる。

これらの核分裂モードに関する従来からの理論的アプローチとして、殻補正エネルギーを考慮に入れた静的ポテンシャルの計算から、分裂の谷や鞍点を探す事で核分裂経路を求め、優位なモードを推定する方法がある。これに対して今回は、揺動散逸動力学に基づいた、多次元ランジュバン方程式を用いて、核分裂経路を求める方法を用いる。この研究は、3次元ランジュバン方程式を数値的に解く事により、核分裂経路を求め、各モードの特徴を調べる事を目的とする。すでにランジュバン方程式を用いた計算は、高励起の系では質量分布や TKE 分布を説明した報告がある。そこでポテンシャルエネルギーに殻効果を考慮したものを用いる事で、この方法を低励起での核分裂現象にまで拡張する。

今回は ^{270}Sg の分裂過程を解析した。ランジュバン方程式を解くことにより、核分裂片の質量分布と TKE 分布を求め、実験値との比較を行った。計算の結果、低励起核の分裂においては実験と同様に対称分裂の増加が得られた。しかし現在のところ、質量非対称性が非常に大きいところで、実験値と定量的な一致が得られなかった。これは、実験結果に複合核を経由しない分裂が含まれている事が考えられ、また 3次元というモデルスペースの不足が原因と考えられる。計算結果の解析は、少なくとも 2つの核分裂モードが存在することを予測している。一つは高い TKE を持ち質量対称分裂が優位になるモード、そしてもう一方は低い TKE をもち質量非対称分裂が優位になるモードである。この質量非対称モードは動力的な効果が非常に重要な役割を果たしている事がわかった。したがって、核分裂モードの理解には動力的計算が非常に重要であると考えられる。

“Fission Modes Calculated with 3-Dimensional Langevin Equation”

ICHIKAWA, T., ASANO, T., WADA, T. and OHTA, M.

Hf フラーレンの合成条件の検討

(筑波大化・原研・都立大大理) ○末木啓介、秋山和彦、菊地耕一、片田元己

【はじめに】 様々な金属内包フラーレンが合成されてきているが、多くの内包金属はアルカリ土類と希土類であった。最近では第4族のTi, Zr, Hfについても研究がなされていて、Hf フラーレンの合成を試み $\text{Hf}_2\text{@C}_{80}$ と Hf@C_{84} の存在を既に報告したり。しかし、このときの検討では $\text{Hf}_2\text{@C}_{80}$ の収量が La の場合に比べて 1/10 以下であったために、詳細な構造および物性研究の検討ができなかった。そこで今回はアーク放電法において放電雰囲気 He 圧と陽極の金属を含む炭素棒に Ni を混入したときの金属フラーレンの生成量への影響を調べた。定量は中性子放射化分析を用いて検討した。トレーサーによるクロマトグラムの検討も行った。

【実験】 直径 6mm の炭素棒に内径 4mm の穴を開けてその中にグラファイト粉末と目的の金属を含む粉末を適当な濃度になるように混合してつめた。Hf は炭化ハフニウムの粉末を Ni は金属粉末を用いた。今回の実験では Hf と C の原子数比は約 1:130 となった。Ni は Hf に対して原子数比で 0.1, 1, 2, 4 となるように調整した。この調整した炭素棒を陽極にして小型のフラーレン合成槽内に He ガスを 5kPa から 70kPa 詰めてアーク放電を行った。炭素棒を約 50mm 消費したところでアーク放電をやめススを回収した。ススは上蓋に付着した分を別に回収した。回収したススは σ -ジクロロベンゼンを用いて還流によって抽出し、ろ過して抽出成分 (crude) を得た。crude は CS_2 溶媒に溶解して 5PBB 固定相を用いて HPLC 展開し $\text{Hf}_2\text{@C}_{80}$ が含まれるところを分画した。それぞれ得られた試料をすべて中性子放射化分析で Hf 濃度を定量した。HPLC 分画した試料は放射化後、Buckyprep 固定相にトルエン溶媒下で打ち込み、 ^{181}Hf のラジオクロマトを確認した。

【結果と考察】 上蓋に付着したススの量は、He の圧力が 30kPa を超えるとほとんど一定となった。図は He 圧と上蓋のスス中の Hf 濃度変化を示した。Hf を含む炭素棒から得られたススの Hf 濃度は 10 から 30kPa で最大になる。スス、crude と 5PBB での $\text{Hf}_2\text{@C}_{80}$ 分画での Hf 濃度は相関関係があることが示された。今までアーク放電は 50kPa で行っていたが、He 圧を 10-30kPa にすることで 2 から 3 倍収量が増加することが期待される。また、Ni を Hf の原子数と同量加えてときの He の圧力変化は Ni を含まない条件から大きく変化し、より圧力が低いときに最大の収量が得られる傾向がある。50kPa で Ni 濃度を变化したとき、Ni 濃度が高いほどスス中の Hf の濃度が減少しており、希土類で報告されている収量の増加とはまったく違う傾向であることが明らかとなった。アーク放電法では放電条件の再現がかなり困難であるが、その中で重要であると考えられる因子について考察をする予定である。

1) K. Akiyama et al., *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 490.

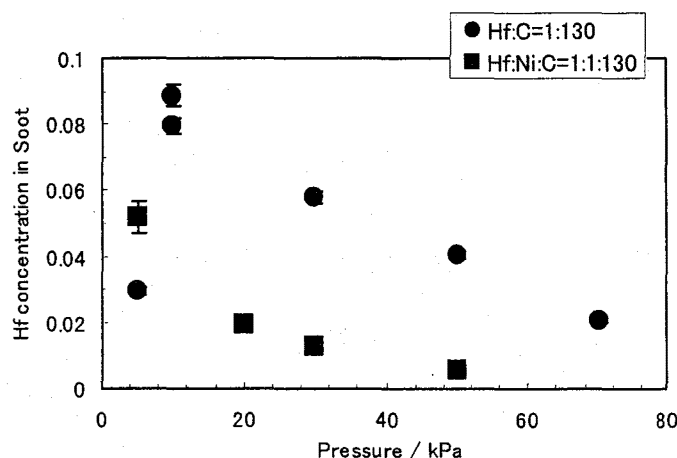


Fig. Pressure dependence of Hf concentration in Soot.

Search for synthesis condition of Hf-fullerenes.

SUEKI, K., AKIYAMA, K., KIKUCHI, K., KATADA, M.

^{133}Xe 内包フラロールの製造法の開発(原研高崎¹, 東北大院理², 信州大経済³, 信州大教育⁴)○渡辺 智¹, 石岡典子¹, 工藤博司², 下村晴彦³,
村松久和⁴, 久米民和¹

【はじめに】我々は、同位体分離器を用いたイオン注入法による ^{133}Xe 内包フラーレンの製造法について検討し、その生成率や化学挙動に関する研究を進めてきた。 ^{133}Xe は最大エネルギー346 keV の β 線を放出することから、がん治療に適している核種と考えられる。最近、 ^{166}Ho 内包フラーレン ($^{166}\text{Ho}@C_{82}$) に OH 基を付加した親水性の ^{166}Ho 内包フラロール ($^{166}\text{Ho}@C_{82}(\text{OH})_x$) をラットの静脈に投与し、 ^{166}Ho 内包フラロールが骨に集積することが見出された。これらのことから、フラーレンに OH 基を付加した親水性の ^{133}Xe 内包フラロールは、骨がんの治療に有効であると考えられる。そこで、 ^{133}Xe 内包フラロールの骨への集積を利用した医学応用を目的とし、親水性の ^{133}Xe 内包フラロールの製造法を開発したので報告する。

【実験方法】 ^{133}Xe 内包フラーレンは、蒸着法で作製したフラーレントargetに ^{133}Xe をイオン注入して製造した。 ^{133}Xe 内包フラーレンへ OH 基を導入するために、水に不溶な ^{133}Xe 内包フラーレンをオルト-ジクロロベンゼンに溶解し、これに触媒として水酸化テトラブチルアンモニウムを加え、OH 基の元となる水酸化カリウム水溶液と攪拌して付加反応をさせた。反応後、オルト-ジクロロベンゼンを取り除き、沈殿として析出したフラロール ($C_{60}(\text{OH})_x$) を純水で溶解した。この溶液を Sephadex G-25 Fine (SIGMA) を充填したカラムに通し、水酸化テトラブチルアンモニウムと水酸化カリウムを除去して最終溶液とした。 $C_{60}(\text{OH})_x$ の存在は、赤外分光光度計で C-O の吸収により確認した。また、 ^{133}Xe 内包フラロールが生成しているか否かは、HPLC 分析により調べた。 $C_{60}(\text{OH})_x$ 濃度は UV 検出器で経時的に測定し、溶出液中の ^{133}Xe の放射能は Ge 検出器で測定した。

【結果と考察】イオン注入法で作製した ^{133}Xe 内包フラーレンの詳細については、すでに報告している。同位体分離器を用いてフラーレントargetに ^{133}Xe をイオン注入して製造した ^{133}Xe 内包フラーレンに、水酸化カリウムを用いて OH 基を導入することにより ^{133}Xe 内包フラロールの製造を試みた。 $C_{60}(\text{OH})_x$ の生成は、赤外分光分析により 1050 cm^{-1} に C-O の吸収を確認し、 $C_{60}(\text{OH})_x$ が生成していると結論付けた。また、 ^{133}Xe 内包フラロールが生成しているか否かを調べるため HPLC 分析をした結果、UV 検出器で測定した $C_{60}(\text{OH})_x$ のピークと放射能測定による ^{133}Xe のピークが一致したことから、生成した $C_{60}(\text{OH})_x$ に ^{133}Xe が内包していることが確認された。これにより、 ^{133}Xe 内包フラロールの製造に本法は有効であることが明らかになった。今回の生成条件では、最終的な ^{133}Xe 内包フラロールの放射エネルギーは、合成の出発物質である ^{133}Xe 内包フラーレンの放射エネルギーの約 2%であった。今後は、付加反応の反応時間や水酸化カリウム濃度について検討し、収率を向上させる最適条件を調べる予定である。

Development of production methods of endohedral ^{133}Xe -fullerol.

Watanabe, S., Ishioka, N. S., Kudo, H., Shimomura, H., Muramatsu, H., Kume, T.

東北大学 CYRIC における多目的利用照射コース

(東北大核理研)

○結城秀行, 大槻勤

(東北大サイクロ)

篠塚勉, 藤田正広, 岩田錬

東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター (CYRIC) では平成 11 年度に新 930 型 AVF サイクロトロンが導入され、平成 13 年 1 月から共同利用が開始された。RI 製造には主に第 1 ターゲット室のビームラインが用いられているが、同室には核医学・核薬学分野での利用を目的とした小型サイクロトロン HM12 が導入されている。特に CYRIC では東北大学医学部によるポジトロン断層撮影 (PET) 装置を用いた診療および研究のために平日の昼間はほぼ HM12 が稼動していることから、第 1 ターゲットへの立ち入りが制限されることとなる。よって旧来どおり照射位置での手操作によるターゲット装着では利用できる時間帯がほぼ夜間に限られてしまうことから、より有効に RI 製造用ビームコースの多目的利用を進めるために、第 1 ターゲット室の隣にあるホットラボ室とを結ぶ自動ターゲット搬入・搬出システムを導入した。本システムの導入によって照射位置でのターゲット装着作業が省かれるため、利用者の被曝を極力抑えられることにもなる。

本システムでは図 1 の様に、第 1 ターゲット室の入り口上にある直径 20cm の S 字状ホールを利用し、ターゲット移動行程を平滑にするためのガイド板を設置されている。このガイド板上を、ターゲットセルを載せたシャトルが走る。ターゲットはホットラボ室のドラフト中でホルダーに装着された後、自動的にシャトルに収納され、ガイド板上を通過して第 1 ターゲット室内のビームコース照射位置の上まで運ばれる。その後回転型シリンダーアームに渡されて、照射位置まで移動後シリンダーにより圧着される。新型サイクロトロンより供給される大強度ビームによってターゲット及び真空切り用ハーバフォイルの破壊が起きないように、双方に冷却ヘリウムガスを吹きつけて冷却される。ホットラボでのターゲット装着からビーム照射位置での圧着までに要する時間は 2 分程度であり、短半減期の核種でもある程度利用可能である。

本システムは現在、核化学、核物性、核薬学、荷電粒子放射化分析、ホットアトム化学、放射性トレーサーの製造に威力を発揮しつつある。またこの度、同ビームコースにヘリウムジェットシステムを新たに導入した。ヘリウムジェットによる輸送効率の測定結果や、本システムを利用した重元素の崩壊特性の研究などの今後の展開について紹介する。

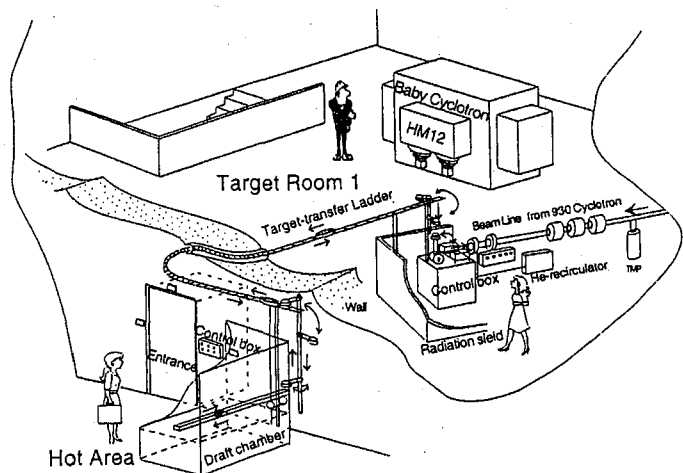


図 1 自動ターゲット搬入・搬出システム

The new irradiation system for multipurpose use in CYRIC at Tohoku Univ.

YUKI, H., OHTSUKI, T., SHINOZUKA, T., FUJITA, M., IWATA, R.

ウラン陽子誘起核分裂における 非対称分裂モードの励起エネルギー変化

(原研, 東大¹, 新潟大²) ○西中一朗, 谷川勝至¹,
後藤真一², 西尾勝久, 塚田和明, 浅井雅人, 永目諭一郎

アクチノイドの低エネルギー核分裂では, 分裂核ならびに分裂片の核構造を反映し, 非対称に質量分割する. この非対称分裂モードが励起エネルギーの増加によってどのような影響を受けるのかを調べるため, ^{233}U と ^{238}U の 10, 11.5, 13 MeV 陽子誘起核分裂で生成する分裂片の質量・全運動エネルギー分布の励起エネルギー変化を詳細に調べた.

実験は, 原研タンデム加速器施設照射コースに設置した核分裂片二重飛行時間同時測定装置を用いて行った. それぞれのターゲット, エネルギーで約 10 万事象の統計を得た. 測定した核分裂片の飛行時間から質量と運動量の保存則に基づいて分裂片の質量数と全運動エネルギーを求めた.

核分裂片の収率と平均の全運動エネルギーを分裂片質量数の関数として Fig. 1 に示した. 入射エネルギー 10 MeV での質量収率 (白丸) は, 質量数 140-145 領域の 13 MeV の 200% 収率 (黒丸) に規格化してある. エネルギー変化に相当する質量収率の差分 (上図の黒四角) は, 重い分裂片質量数 130 よりも対称性のよい質量領域で, ほぼ一定の値を示す. 一方, この成分に対応する平均の全運動エネルギー (下図の黒四角) は, 非対称性が大きくなると増加する. 対称分裂モードが液滴的な性質, つまり質量分布がガウス型で, 運動エネルギーが放物線状の質量依存性を示すと仮定すると, 質量数 130 領域での励起エネルギー変化に伴う収率の増加には, 対称分裂モードだけではなく, 非対称分裂モードも寄与していると考えられる. この励起エネルギー変化の機構を裏付ける理論的解釈はなく, これまでの核分裂研究では観測されていない現象である. 質量数 130 領域の分裂片は, 陽子数 50, 中性子数 82 の球形殻効果をもち, 質量数 140-145 領域の分裂片は, 中性子数 86-88 の変形殻効果をもつこ

ことから, 分裂片殻効果の影響があらわれているのかもしれない.

講演では, 分裂片ならびに分裂核の殻効果の観点から, 非対称分裂モードの分裂片質量・全運動エネルギー分布に励起エネルギー変化をもたらす機構について考察する.

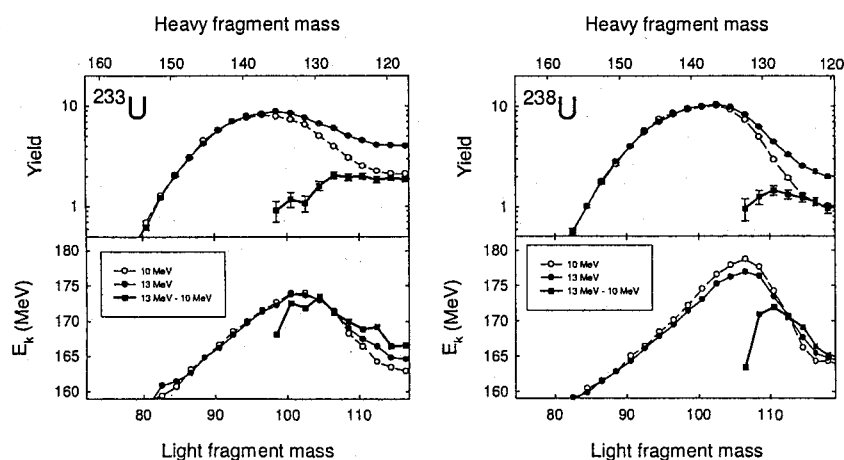


Fig.1 Mass yields and average total kinetic energy of fragments.

Excitation energy dependence of mass and total kinetic energy distributions for the asymmetric fission mode in proton-induced fission of uranium isotopes

NISHINAKA, I., TANIKAWA, M., GOTO, S., NISHIO, K., TSUKADA, K., ASAI, M., NAGAME, Y.

重イオン融合核分裂における分裂片の電荷分布

(原研, 東大¹, 筑波大²)○西中一朗, 谷川勝至¹, 末木啓介², 永目諭一郎

原子核が大きく変形して2つの分裂片に分裂するとき, 陽子と中性子はどのように分配されるのだろうか? 分裂核の陽子数と中性子数に比例して分配される (UCD モデル) のか? それとも切断時のポテンシャルエネルギーの影響を受けて分配される (MPE モデル) のか? 核電荷の分配いわゆる電荷分布は, 核分裂の研究において基礎的で重要な意味をもつ. 分裂核と分裂片の核構造を強く反映し, 非対称に質量分割するアクチノイドの核分裂では, 電荷分配はよく調べられている. そこでは, UCD モデルよりも MPE モデルのほうが, 多くの実験データを良く説明できる. 一方, 重イオン融合核分裂の研究例は少なく, MPE モデルを支持する報告^{1,3} と UCD モデルを支持する報告² がある. 重イオン融合核分裂では, 角運動量, 核温度が大きく, 対称に質量分割するので, 原子核の液滴的性質を反映していると考えられる. 液滴的な重イオン融合核分裂と, 核構造の影響が強いアクチノイドの核分裂とは, 核分裂における核電荷分配の機構は違うのだろうか? そこで, 80, 92 MeV $^{16}\text{O} + ^{209}\text{Bi}$ 重イオン融合核分裂において放射化学的手法および分裂片の飛行時間・エネルギー同時測定法で求めた核分裂片の収率データをもとに, 即発中性子の質量依存性の観点から重イオン融合核分裂における核分裂片の電荷分布について考察した.

ある質量数 A での放射化学的に求めた核種 (Z, A) の収率 $Y(Z)$ 、および分裂片の飛行時間とエネルギーの同時測定で求めた質量収率 Y_A の関係は次式となる.

$$Y(Z) = Y_A \int_{Z_{ini}}^{Z+0.5} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_Z} \exp\left(-\frac{(Z - Z_p)^2}{2\sigma_Z^2}\right) dZ, \quad \begin{cases} Z_{ini} = Z - 0.5 & (\text{独立収率}) \\ Z_{ini} = -\infty & (\text{累積収率}) \end{cases}$$

実験値の電荷分散 ($\sigma_Z=0.66$) をもとに, 分布の最確値 Z_p が求まる. この Z_p に相当する分裂直後の一次分裂片質量数 A_{pri} は, UCD モデルと MPE モデルに基づいてそれぞれが求まるので, 分裂片から放出される即発中性子数を求め ($\bar{\nu} = A_{pri} - A$), 他の系での実験値とともに Fig. 1 に示した. MPE モデル (黒丸, 実線) に基づいて求めた即発中性子数は, 文献のデータ (白三角, 白四角) と同様に分裂片質量に対して増加傾向を示すが, UCD モデル (白丸, 点線) では, 減少傾向を示す. 実験値との比較および分裂片間でのエネルギー分配の観点から, 即発中性子の質量変化は, UCD モデルよりも MPE モデルの電荷分布によってよく説明できる. 重イオン融合核分裂における分裂片間での陽子・中性子の分配機構は, アクチノイドの非対称核分裂と同様に, 切断時における分裂片対のポテンシャルエネルギーに強く支配されていることが分かった.

References

- [1] H. Marshall Blann, Phys. Rev. **123**, 1356 (1961).
- [2] F. L. Lisman et al., Phys. Rev. **140**, B863 (1965).
- [3] J. E. Freeman, et al., J. Inorg. Nucl. Chem **38**, 941 (1976).

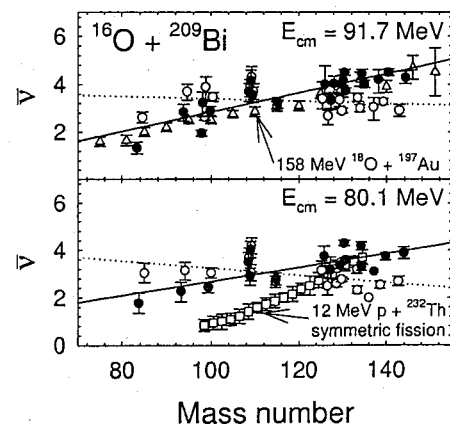


Fig.1 Neutron multiplicity

Charge distributions of fragments in heavy-ion-induced fission
NISHINAKA, I., TANIKAWA, M., SUEKI, K., NAGAME, Y.

核破碎中性子源に用いられる重元素の 12 GeV 陽子による

生成核断面積の測定 (3)

(高エネ研) ○沼尻正晴、三浦太一、鈴木健訓、近藤健次郎

【はじめに】

陽子加速器を用いた大強度中性子源の建設が国内及び欧米各国で進められている。これらの計画で用いられる高エネルギー核破碎中性子源のターゲットとしては、効率的な熱除去の観点から Pb/Bi や Hg が考えられている。しかし、重元素の高エネルギー陽子による生成核断面積の測定値は、現在ほとんどない。この様な背景から演者らは高エネルギー加速器研究機構(高エネ研)の 12GeV 陽子を用いて照射実験を行い、Ge 検出器によりガンマ線スペクトルを測定し、生成核の断面積を求めた。今回は、これまで得られた水銀、鉛、ビスマスの結果と同じ入射エネルギーの金の結果[1]を用いて、断面積の標的核による相違点を検討する。

【実験方法】

照射実験は、高エネ研の 12GeV 陽子シンクロトロン施設の北カウンターホール内にある EP 1 ビームラインで行った。標的としては、酸化水銀(粉末、厚さ 89mg/cm²)、鉛(箔、厚さ 59.1mg/cm²)、ビスマス(箔、厚さ 24.5mg/cm²)を用いた。入射陽子数(ビーム強度)は、SEC(二次電子検出器)及びモニター箔(Al)中の ⁷Be、²²Na の収量と放射化断面積から求め、 4.9×10^{14} 個(Hg)、 4.0×10^{14} 個(Pb, Bi)であった。

【測定結果】

照射直後から6ヶ月にわたり Ge 検出器でガンマ線を測定し、水銀から生成する核種の生成核種の断面積を求めた。測定結果の一例として、水銀の生成断面積の質量数分布を同じ入射エネルギーの金標的の結果[1]と共に図1に示す。

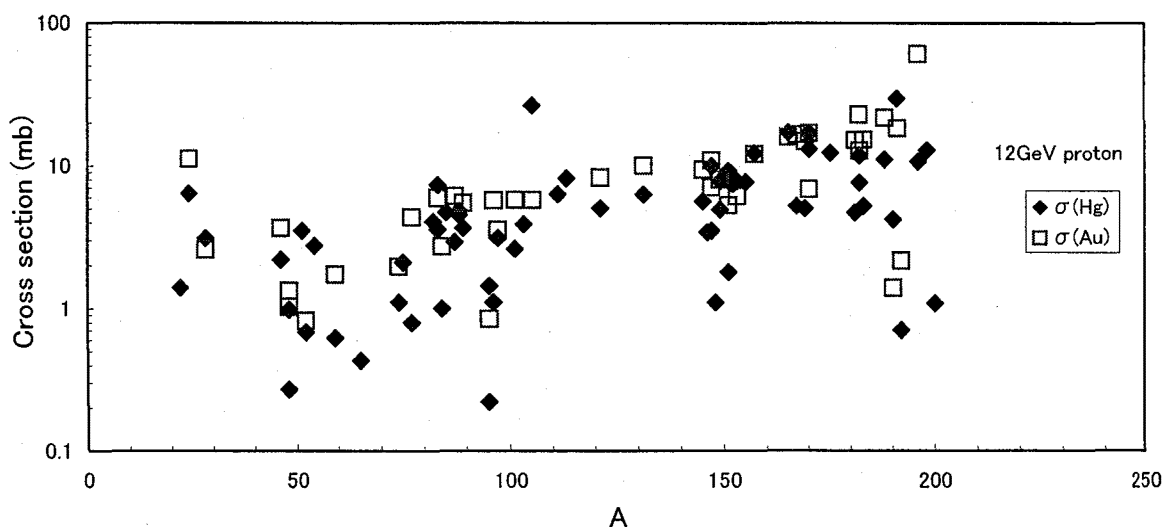


図1 12GeV陽子入射時の水銀と金標的に対する生成断面積の質量数分布

参考文献

- 1) Y. Asano et al., J. Phys. Soc. Jpn., 57(1988)2995.

Measurement of production cross sections for 12 GeV proton reaction with Hg, Pb, Bi targets used as spallation neutron source

NUMAJIRI, M., MIURA, T., SUZUKI, T., KONDO, K.

オンライン・マルチトレーサー製造のためのターゲットシステムの開発
 (1 阪大院理、2 金大理、3 金大院自然、4 放医研)

八津川 誠¹、笠松 良崇¹、菊永 英寿³、木下 哲一³、渋沢 哲²
 橋本 知典³、新井 理太²、二宮 和彦¹、横山 明彦²、佐藤 渉¹
 高橋 成人¹、柴田 貞夫⁴、篠原 厚¹

1. はじめに

マルチトレーサーとは非常に多種類の放射性同位元素 (RI) を含むキャリアフリーのトレーサーで、多数の有用元素の挙動が完全に同時かつ同一の条件下で調べられるため、多岐にわたる研究で利用されており、その需要は高まってきている。現在、マルチトレーサーは照射後の固体ターゲットを溶解、分離等の化学操作を行い利用されているため、実験者の被曝や、対象が長寿命核種に限定されるといった問題点が存在する。そこで、我々はマルチトレーサーとして用いられる核破碎反応生成物がターゲットより反跳で飛び出すことを利用して、液体キャッチャーを用いて直接取り出し、マルチトレーサーとして利用する方法を開発している。

2. 実験

本実験の照射は放射線医学総合研究所の重粒子線ガン治療装置 (HIMAC) を利用して行った。ターゲットには Nb (厚さ 11.3mg/cm² × 5 枚) を使い、図 1 のようなシステムを構築し、数十分の照射を行い、送液ポンプによって運ばれてきた核破碎反応生成物の反跳物質を含む溶液をゲルマニウム検出器で γ 線測定を行い、捕集された核種を同定した。また、キャッチャーホイル法によって捕集した反跳物質も測定し、それに対する溶液の捕集率も求めた。溶媒には水、pH 3、pH 5 酢酸溶液を用いた。

3. 結果

γ 線スペクトルの解析の結果、反跳物質を捕集した液体キャッチャーに、直接マルチトレーサー溶液として利用できる可能性が示された。また、図 2 にあるように溶液の pH を酢酸性側へ変えることによって捕集効率が全般的に上がったことや、遷移金属元素領域において、全体的に収率が下がっていること等が分かった。

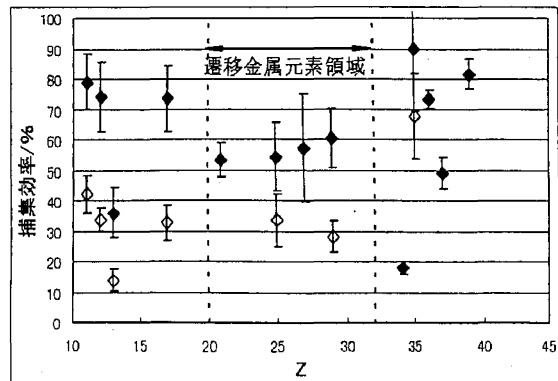
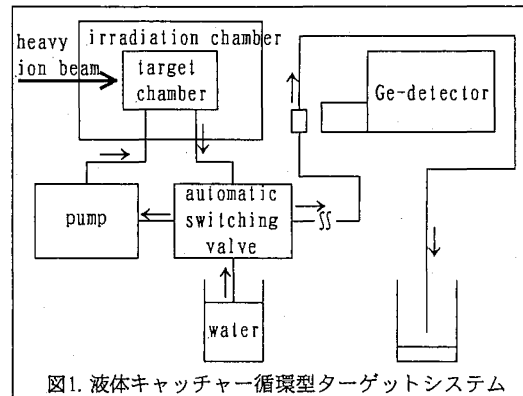


図2. 反跳元素に対する捕集効率
 キャッチャーホイル法によって得られた収量に対する水(◇)とpH3酢酸溶液(◆)の捕集効率

Development of a New Target System for Online Producing Multitracer

Yatsukawa, M., Kasamatsu, Y., Kikunaga, H., Kinoshita, N., Shibusawa, S., Hashimoto, T., Arai, M., Ninomiya, K., Yokoyama, A., Sato, W., Takahashi, N., Shibata, S., Shinohara, A.

迅速マイクロ溶媒抽出法の開発

(京大院・工¹, 京大炉²) 佐々木隆之¹, 高宮幸一², 柴田誠一², 森山裕丈¹

【緒言】錯形成反応及び2相間分配平衡反応に基づく液-液溶媒抽出法は、アクチノイド元素の地中移行における吸脱着反応やイオン交換法による分離原理の理解に必要な、例えば無機イオンや種々の有機配位子との錯体安定性に関する熱力学的データを得るために不可欠な手法の一つである。同法は、重アクチノイド元素や超元素の化学的特性を解明する上で有用と考えられるが、これらは比較的半減期が短く、製造量が少ない。また雰囲気制御下の狭小空間で取り扱うため、従来の装置によるマクロ量での抽出操作は好ましくない。演者らは、少量の抽出溶液で2相間分配平衡反応の解析を可能にする、迅速で簡便なマイクロ溶媒抽出装置を開発し、同法の適用可能性を検討した。

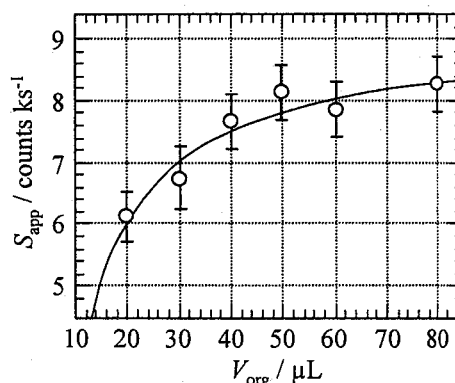
【装置と操作】抽出反応装置は3つの要素、使い捨て可能なポリプロピレン製の抽出反応部・相分離部・回収部で構成される。それぞれ数十 μL 程度の水相及び有機相を反応容器に入れ、ボルテックスミキサーで攪拌振とうすることで、一般的な抽出反応では10秒程度で十分平衡に到達する。両相分離には、有機相のみが透過可能な疎水性膜による遠心分離法を採用した。従来法で遠心分離後に必要だった分取操作がなく、時間を大幅に短縮できる。さらに、液量が少ないため、例えば α 核種の場合、加温した金属ディスク上に水相または有機相を滴下し、瞬時に蒸発固定させて α 線により定量することができる。

【実験と結果】 α 核種のモデル実験として天然ウラン $^{\text{nat}}\text{U}$ の 4molL^{-1} 硝酸-30%TBP/ドデカン抽出を行なった。水相として 10^{-3}molL^{-1} $^{\text{nat}}\text{UO}_2^{2+}$ 溶液 $20\mu\text{L}$ を調製し、 $20\sim 80\mu\text{L}$ の有機相(V_{org})にウランを抽出したときの見かけの抽出百分率 $E_{\text{app}}(=[\text{U}]_{\text{org}}/[\text{U}]_{\text{aq+org}})$ および回収率 R

| $V_{\text{org}} / \mu\text{L}$ | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $E_{\text{app}} / \%$ | 97 ± 2 | 97 ± 2 | 99 ± 1 | 97 ± 1 | 99 ± 1 | 98 ± 1 |
| $R / \%$ | 69 ± 3 | 75 ± 6 | 84 ± 6 | 91 ± 4 | 86 ± 8 | 92 ± 7 |

($=[\text{U}]_{\text{aq+org}}/[\text{U}]_{\text{ini}}$)を表に示す。振とう時間は10sで、30sの結果と比較して E_{app} に差はなかった。 V_{org} が小さいほど R が低くなり、有機

相の相分離膜への含浸や操作時の蒸発等による実験誤差が顕著になる。有機相中のウラン量(計測率) S_{app} は、 $S_{\text{std}} \cdot D(V_{\text{org}} - V_{\text{a}}) / (V_{\text{aq}} + V_{\text{org}} D) - S_{\text{b}}$ 、ここで D :分配比42.7(文献値), std :初期添加ウラン $9.2\text{cnt} \cdot \text{ks}^{-1}$, a :分離膜含浸による寄与分, b :蒸発等による寄与分、また $V_{\text{b}} = V_{\text{org}} \cdot S_{\text{b}} / (S_{\text{b}} + S_{\text{app}})$ の関係を利用して、 V_{org} vs. S_{app} プロットのカーブフィッティングから、含浸損失量 V_{a} は $6.3 \pm 0.9\mu\text{L}$ となり、膜中の空隙体積と一致した。また、操作中の蒸散等に相当する量 V_{b} は $0.8 \pm 1.4\mu\text{L}$ であった。本装置では、溶液の取り扱い等で手作業の工程が残されているが、試料溶液調製から抽出したウランをディスク上に固定するまでに要する時間は60s程度であり、分単位の短半減期核種に適用可能であることが分かった。装置の自動化により、迅速性と再現性のさらなる向上が期待できる。

図. $^{\text{nat}}\text{U}$ の回収効率の V_{org} 依存性

“Liquid-Liquid Microbatch Extraction System for Short-lived Radionuclide Chemistry”

SASAKI, T., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., MORIYAMA, H.

粉状ドライアイスを用いたガスジェット輸送システムの開発

(京大炉¹, 京大工²) 高宮幸一¹, 真辺健太郎², 柴田誠一¹

【はじめに】加速器からの重イオンビームなどをターゲット物質に照射し、核反応により生成した反跳生成物を化学装置および測定装置まで迅速に輸送するためには、KCl などのエアロゾルを含んだガスジェット輸送装置が一般的に用いられている。近年日本でも大きく発展している超アクチニド核種の化学的性質の研究においても、KCl ガスジェット法が用いられ高い輸送効率を得られている。しかし KCl ガスジェット法では輸送する生成物に KCl が混入することが避けられず、微量の溶液化学や気相化学実験では妨害物質となる可能性も考えられる。そこで反跳生成物の輸送に粉状ドライアイス粒子を用いた輸送方法を考案した。

【実験】粉状ドライアイス粒子はサイフォン式の液化二酸化炭素ポンベからノズルを通して液化二酸化炭素を取り出すことによって得られ、気化した二酸化炭素をキャリアガスとして用いる。輸送された粉状ドライアイス粒子は、化学装置もしくは測定装置内における反跳生成物の捕獲部位で蒸散するので、反跳生成物のみを得ることができるのが利点である。この粉状ドライアイスガスジェットによる輸送方法の有効性を調べるために、輸送効率や輸送される元素に対する依存性などについて、²⁵²Cf (200 kBq) の自発核分裂生成物を用いて輸送実験を行った。²⁵²Cf 線源を設置した F.P. チャンバーと二酸化炭素ポンベを内径 5 mm、長さ 2200 mm のプラスチックチューブで接続し、捕獲シートを設置した捕獲チャンバーと F.P. チャンバーの間を内径 2 mm、長さ 2600 mm のプラスチックチューブで接続した。50 L/min の流出量で二酸化炭素ポンベから粉状ドライアイス粒子を含んだ二酸化炭素ガスを F.P. チャンバーに流し、F.P. を粉状ドライアイス粒子に捕獲した後、捕獲チャンバーの捕獲シート上に捕獲した。30 分間ガスを流した後、5 分後から Ge 半導体検出器を用いて捕獲シート上に捕獲された F.P. の γ 線のスペクトロメトリーを行った。また輸送効率を調べるために、²⁵²Cf 線源の上に捕獲シートを 30 分間接触させ、5 分後に同様に γ 線スペクトロメトリーを行った。さらに粉状ドライアイスの効果の有無を明確にするために、サイフォン式でない二酸化炭素ポンベを用いた輸送実験を行い同様の測定を行った。

【結果】粉状ドライアイス粒子を含む輸送により得られた γ 線スペクトルと、線源上に捕獲シートを接触させることにより得られた γ 線スペクトルを比較することにより、F.P. の平均の輸送効率は 41% であることがわかった。またサイフォン式でない二酸化炭素ポンベを用いた輸送方法での平均の輸送効率は 7% であった。これは粉状ドライアイスを用いた輸送方法と比較すると明らかに低く、粉状ドライアイス粒子による輸送効果が明らかとなった。しかし今回の実験で用いた F.P. チャンバーの形状では、粉状ドライアイス粒子の円滑な輸送ができていないと考えられるので、チャンバーの形状を変更することでさらに高い輸送効率が期待される。

“Development of gas jet transport system using dry ice powder”

Koichi.TAKAMIYA, Kentaro MANABE, Seiichi SHIBATA

超低エネルギー励起核 ^{229m}Th の壊変測定

(阪大院理¹、金沢大院自然²、京大炉³、東北大金研・大洗⁴、金沢大理⁵、東北大・核理研⁶)

○笠松良崇¹、菊永英寿²、高宮幸一³、三頭聰明⁴、中西孝⁵、大槻勤⁶、結城秀行⁶、佐藤渉¹、高橋成人¹、横山明彦⁵、山名元³、大久保嘉高³、原光雄⁴、木村博和¹、岩崎充宏¹、二宮和彦¹、八津川誠¹、谷勇氣¹、長谷川浩子¹、柴田誠一³、川瀬洋一³、篠原厚¹

【はじめに】 ^{229}Th の原子核には、非常に励起エネルギーの低い核異性体 ^{229m}Th が存在する。この励起エネルギーは極端に低いため、 ^{229m}Th 核の脱励起過程として、内部転換が禁止され、 γ 線を放出する核異性体遷移が主に起こると予測される。また、電子架橋機構という軌道電子が関与した脱励起が高い確率で起こると予想され、その際、関与できる電子が最外殻電子であるため、化学形に対する崩壊機構の変化が期待されている。

これまでに様々な核反応により ^{229m}Th の生成を試みてきた。また、その崩壊を直接観測することを目的とし、光子測定と α 線測定を行ってきたので報告する。

【実験】 α 線測定に関しては、 $^{230}\text{Th}(\gamma, n)^{229}\text{Th}$ や、 $^{232}\text{Th}(p, p3n)^{229}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}(p, d)^{229}\text{Th}$ といった核反応により直接 ^{229m}Th の生成を試みた試料と、 $^{232}\text{Th}(\gamma, p2n)^{229}\text{Ac}$ 反応や $^{228}\text{Ra}(n, \gamma)^{229}\text{Ra}$ 反応を利用して ^{229}Th の親核種を生成し、それから崩壊してきた ^{229}Th の試料に対して行った。光子測定は、 ^{233}U が α 崩壊して生成した ^{229}Th を化学分離した試料と $^{228}\text{Ra}(n, \gamma)^{229}\text{Ra}$ 反応を用いて生成した ^{229}Th 試料に対して試みた。

中性子照射は、京都大学原子炉実験所にて、 γ 線照射は、東北大学原子核理学研究施設の linac によって加速された電子線の制動放射を利用して行った。プロトンの照射は、大阪大学核物理センターの AVF サイクロトロンを用いて行った。

照射後の試料は、それぞれイオン交換や溶媒抽出などの化学分離を利用して精製した。直接 ^{229m}Th を生成した試料は、できるだけ Th だけを副生成物などから分離して測定試料とした。親核種を生成した実験の試料は、 ^{229}Ac を一度分離し、そのまま試料にするか、そこから崩壊してきた ^{229}Th を再び分離精製したものを測定試料とした。

光子測定は、非常に低雑音の光電子増倍管(200-550nm)を用いて行った。 α 線測定に関しては、測定試料は、サマリウムとの共沈法を用いた沈殿線源とし、検出器には、Si の半導体検出器を用いた。

【結果】 光子測定に関しては、微量ながらもバックグラウンドに対して有意な光子放出が観測されたが、減衰成分は観測されず、分光器の導入を進めている。

α 線測定に関しては、 ^{229m}Th を直接生成する核反応実験に対しては、 ^{229g}Th の生成は明確に確認されたが、 ^{229m}Th のエネルギー領域に明確な α 線ピークが観測されなかった。一方、 ^{229}Ac から崩壊した ^{229}Th 試料に対しては、 ^{229m}Th に対する関心領域にピークが観測された。半減期に関しては、理論的予測よりも長い可能性が考えられているが、直接生成実験との結果の不一致が課題となっている。

Observation of the disintegration of the ultra low-lying isomer ^{229m}Th

KASAMATSU, Y., KIKUNAGA, H., TAKAMIYA, K., MITSUGASHIRA, T., NAKANISHI, T., OHTSUKI, T., YUKI, H., SATO, W., TAKAHASHI, N., YOKOYAMA, A., YAMANA, H., OHKUBO, Y., HARA, M., KIMURA, H., IWASAKI, M., NINOMIYA, K., YATSUKAWA, M., TANI, Y., HASEGAWA, H., SHIBATA, S., KAWASE, Y., SHINOHARA, A.

パイオニック X 線と電子 X 線の相関測定

(阪大院理¹ 金沢大院自然² 京大原子炉³ 高エネ研⁴ 金沢大理⁵ 筑波大化⁶ 金沢大 LLRL⁷) ○二宮和彦¹, 笠松良崇¹, 後藤邦夫¹, 菊永英寿², 重川充¹, 木下哲一², 谷勇気¹, 長谷川浩子¹, 八津川誠¹, 佐藤渉¹, 高宮幸一³, 松村宏⁴, 横山明彦⁵, 末木啓介⁶, 浜島靖典⁷, 三浦太一⁴, 篠原厚¹

【はじめに】

負パイ中間子が物質に捕獲されると、電子が負パイ中間子に置き換わったパイ中間子原子が形成される。この捕獲過程は負パイ中間子やミュオンなどを用いた過去の研究により、捕獲物質の分子構造等の影響を受けることがわかっている。このように捕獲当初は分子構造の維持を仮定しているが、その観測量は捕獲過程の終状態に対応するパイ中間子原子由来のパイオニック X 線などであり、捕獲後の原子分子過程に関する研究は行われていない。本研究では、パイ中間子捕獲後の原子・分子の状態を調べるために、パイ中間子原子から放出されるパイオニック X 線と電子 X 線の同時相関測定を行った。

【実験】

本実験は、KEK-PS $\pi\mu$ チャンネルにおいて行われた。4つのプラスチックシンチレーションカウンターによってパイ中間子の捕獲イベント(1, 2, 3, veto-4)を取り出し、3台のゲルマニウム検出器を用いてリストモードで相関測定を行った。測定チャンバーの概要を図1に示す。測定は He 置換下で行い、低エネルギー用ゲルマニウム検出器(LEPS)によって 3keV 程度の X 線まで測定可能である。ターゲットとしては Zn, Mo, Sn の単体とその酸化物を用いた。このセットアップでは前回のテスト実験と比べ時間当たり約3倍の統計を得ることができた。

【結果と考察】

スペクトルの例を図2に示す。特定のパイオニック X 線が観測されたときの同時イベントは、その遷移がオージェ過程を経ていないイベントである。つまりパイ中間子原子の電子 X 線が測定された場合、その電子は他の遷移でのオージェ過程由来のものであるから、パイ中間子の各遷移状態に対する X 線の微細構造の変化から原子・分子の状態を間接的ではあるが検討できる。しかし相関イベント数は依然として少なく、予備的な結果しか得られていない。より深い議論を進めるには S/N、計数効率の改善が必要であり、現在測定系の改良を行っている。

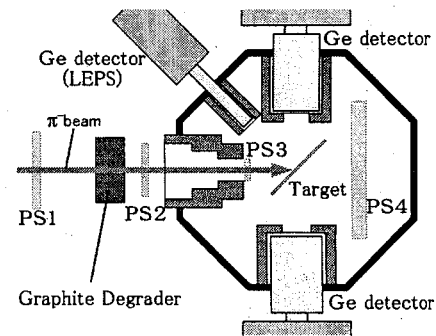


図1: セットアップの概要

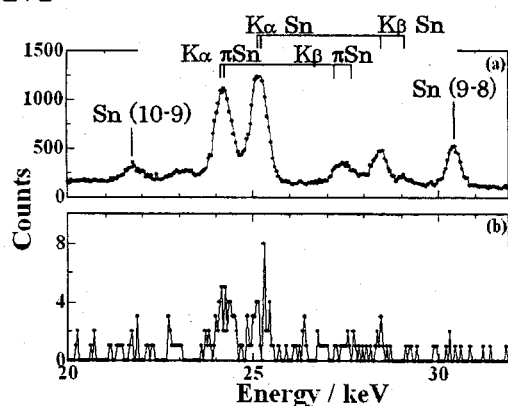


図2: (a)Sn ターゲットの KX 線領域スペクトルと (b)主量子数(6-5)の遷移に対応するパイオニック X 線と同時に測定されたスペクトル

Measurements of Electronic X rays Correlated with Pionic X rays

Ninomiya, K., Kasamatsu, Y., Goto, K., Kikunaga, H., Shigekawa, M., Kinoshita, N., Tani, Y., Hasegawa, H., Yatsukawa, M., Sato, W., Takamiya, K., Matsumura, H., Yokoyama, A., Sueki, K., Hamajima, Y., Miura, T., Shinohara, A.

PAC 法によるマビシアニンの銅活性部位における超微細場測定

(金沢大院自然¹, 金沢大理², 京大炉³) ○橋本 知典¹, 横山 明彦²,
片岡 邦重², 高田 真由子¹, 大久保 嘉高³

【はじめに】

原子核プローブを利用した超微細場測定の手段として、メスバウアー分光法が一般的に利用されているが、その欠点として試料は固体状態に限られる。一方、 γ - γ 摂動角相関 (PAC) ではそのような制限はなく液体状態でも測定ができる利点がある。これを利用すれば、生体内に近い状況での、生体分子の活性中心の超微細場測定が可能になる。本研究ではそのような測定の試みとして、ズッキーニに含まれる銅タンパクのマビシアニンを測定試料とし、マビシアニン中の銅の位置に PAC 核種である ^{117}Cd (半減期 2.5 h) を入れ、水溶液中の pH に対するマビシアニンの銅活性部位における超微細場測定を PAC 法で試みた。

【実験】

京都大学原子炉実験所において、放射性同位体 ^{117}Cd を製造するために同位体濃縮試料 ^{116}CdO を中性子照射後、濃塩酸で溶かし活性部位の銅を予め抜いておいたマビシアニン水溶液と混合し、1時間放置してマビシアニンに放射性 Cd を取り込ませた。PAC 測定の試料とした溶液は、目的の pH に調整した MES, HEPES 緩衝溶液とし、粘性を高めてタンパク質の拡散運動を抑えるためにスクロースを加えてある。試料を冷やしながら測定するためにペルチエ素子の上におき、4台の BaF_2 シンチレーション検出器を使って時間微分型 PAC 測定 (^{117}Cd の壊変による 90 keV と 344 keV の γ - γ 角相関) を行った。

【結果と考察】

図 1 に pH 6.0 のときの PAC スペクトルを示す。ここでの実線は電気四重極周波数 ω_Q をパラメータとしてフィッティングした結果である。表 1 に pH に対するマビシアニンの活性部位の ω_Q と電場勾配 V_{zz} を示す。Danielsen et al.[1] によって、マビシアニンと構造が似ているステラシアニンについて測定された ω_Q の値は $300.9 \text{ Mrad}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、 V_{zz} に換算すると $1.71 \times 10^{22} \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$ となり、今回の実験値と近い値になった。今回測定した試料は Cd の取り込み率が低く、統計が少ないので、さらにデータを増やす必要がある。また pH 領域を広げ、幅広いデータをとることができれば活性部位についての詳細な議論が期待できる。

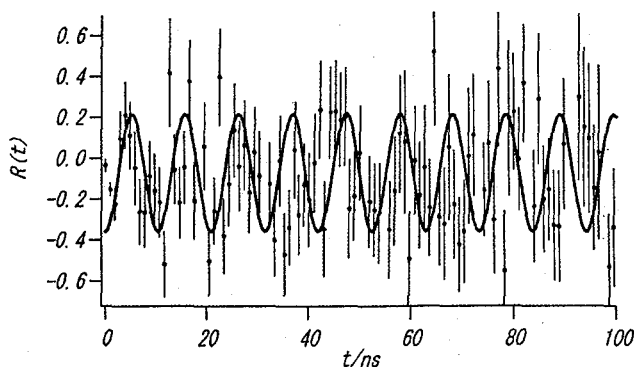


図 1 PAC スペクトルの一例 (pH 6.0)

表 1 pH に対する電場勾配の変化

| pH | $\omega_Q / \text{Mrad}\cdot\text{s}^{-1}$ | $V_{zz} / 10^{22} \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$ |
|-----|--|--|
| 6.0 | 630 ± 3 | 1.29 |
| 7.5 | 858 ± 2 | 1.76 |
| 8.0 | 780 ± 2 | 1.60 |

【参考文献】

[1] Danielsen et al., J. Biol. Chem. 270, 573-580 (1995)

Measurement of Hyperfine Field in Mavicyanin by Perturbed Angular Correlation of γ -rays
Hashimoto, T., Yokoyama, A., Kataoka, K., Takata, M., Ohkubo, Y.

核物性的手法を用いた Fe/Mo の磁気構造の研究

(京大院理¹, 京大炉², 阪大基礎工³, 阪大 RI センター⁴)○村上幸弘¹, 大久保嘉高², 阪本裕紀³, 布施大輔³,小野輝男³, 北尾真司², 瀬戸誠², 谷垣実²,齋藤直⁴, 那須三郎³, 川瀬洋一²

はじめに 金属人工格子は巨大磁気抵抗(GMR)等の従来の物質にはない物性を示す物質として知られている。金属人工格子が示す物性の理解には界面構造及び各層内部の電子状態の把握が重要であると考えられる。今回、GMR等の物性を示す物質として知られているFe/Moに対しメスバウアー分光法、時間微分型摂動角相関法(TDPAC)を用いて界面構造及び物質内部の局所磁場について調べた。メスバウアー分光法、TDPACなどの核物性的手法は局所的な電子状態の観測が行えるため、物質内部の局所磁場などの観測に有力な手法である。Fe/Moでは、Fe層においてメスバウアー分光、Mo層においてTDPACが測定可能であり、これらは互いに相補的な情報を提供する。

試料作製 Fe/Mo人工格子試料は電子ビーム蒸着法により、超高真空、室温の条件下でポリイミドフィルム上にFe/Mo bilayerを120層積層した試料を作製した。また、TDPAC測定のための放射性プローブ核は⁹⁹Tc(←⁹⁹Mo)であり、京都大学原子炉実験所の研究用原子炉において、試料を熱中性子照射することによりMo層中に生成した。

結果 室温での[Fe(2.0 nm)/Mo(1.1 nm)]₁₂₀と[Fe(2.0 nm)/Mo(1.3 nm)]₁₂₀に対するメスバウーアースペクトルを図1に、TDPACスペクトルを図2に示す。Fe、Mo層ともにMo層厚の違いに対して内部磁場が変化する事を示している。この変化は界面状態の違いによるものではなく、内部の電子スピン状態のMo層厚依存性によるものと考えている。現在、磁気構造変化の機構と物性との関連性について考察を進めている。

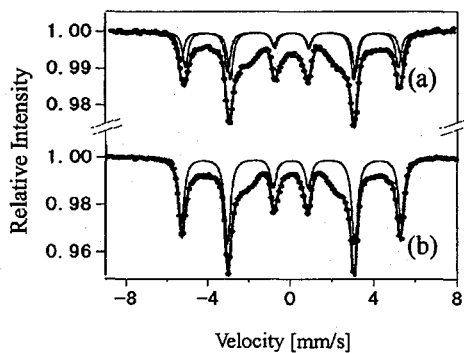


Fig. 1. Room-temperature Mössbauer spectra for (a) [Fe(2.0 nm)/Mo(1.1 nm)]₁₂₀ and (b) [Fe(2.0 nm)/Mo(1.3 nm)]₁₂₀ with the solid curves representing the least-

squares fit

TDPAC and Mössbauer spectroscopic studies on Fe/Mo multilayers

MURAKAMI, Y., OHKUBO, Y., SAKAMOTO, Y., FUSE, D., ONO, T., KITAO, S., TANIGAKI, M., SAITO, T., NASU, S., KAWASE, Y.

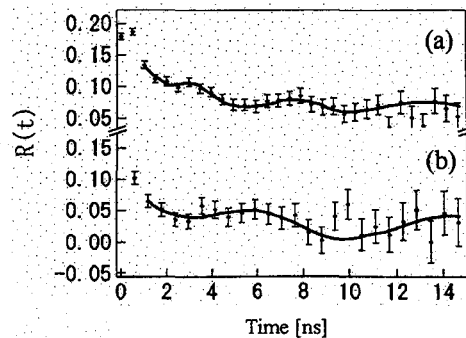


Fig. 2. Room-temperature TDPAC spectra for (a) [Fe(2.0 nm)/Mo(1.1 nm)]₁₂₀ and (b) [Fe(2.0 nm)/Mo(1.3 nm)]₁₂₀. The solid curves are drawn as a guide to the eye.

パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中の ^{111}Cd と ^{117}In の摂動角相関

京大炉¹, 京大院理², 阪大 RI センター³, 金沢大理⁴

○大久保 嘉高¹, 村上 幸弘², 斎藤 直³, 横山 明彦⁴

1. はじめに

$\text{Cd}_2\text{M}_2\text{O}_7$ で表されるカドミウムパイロクロア酸化物は金属元素 M に依存してさまざまな物理的性質を示す。いくつかのものは ~ 200 K で構造相転移を起こすが、これがおもしろい物理的性質を発現するのに関係しているように思われる。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ はそのような化合物の1例であり、1-2 K で超伝導性を示す[1]。安定な Cd 核の基底状態にはそれらのスピン値が 0 あるいは $1/2$ であるため核四重極共鳴法が適用できないが、放射性 ^{111}Cd (245-keV 準位) はスピン値が $5/2$ であり γ - γ 摂動角相関法が適用でき、核四重極振動数 ω_0 の測定を通して Cd のまわりの局所構造についての情報が得られる。今回、196 K で構造相転移、同時に強誘電相転移を起こす $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [2] について、 ^{111}Cd さらに ^{117}In の摂動角相関測定を 77, 290 と 1073 K で試みた。

2. 試料の調製

京都大学原子炉実験所において、濃縮 ^{116}CdO あるいは ^{110}CdO の中性子照射後、放射性 CdO を Nb_2O_5 と混合し、空气中 1100°C で焼成して、それぞれ、 ^{117}Cd あるいは ^{111m}Cd を含む $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ を調製した。

3. 結果

図 1 に、77 と 290 K で測定した $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111m}\text{Cd}$) 及び ^{117}In ($\leftarrow^{117}\text{Cd}$) の摂動角相関の時間依存性を示す。290 K 及び図 1 に示されていないが 1073 K では各摂動角相関スペクトルは関与する核準位のスピン値に依存して、単一の電気四重極相互作用に特徴的なパターンを示すが、77 K では大体同じ強度の、互いに近い値の2つの ω_0 成分を含む。これは 290 K (おそらく 196 K) 以上では Cd のサイトは1種類であるが、77 K では2種類あることを示している。 ^{117}In と ^{111}Cd の ω_0 の比 (例えば 290 K で 3.9) は In と Cd が単純なイオン結合性を仮定した場合に期待される値 2.3 [3] から異常にずれている。

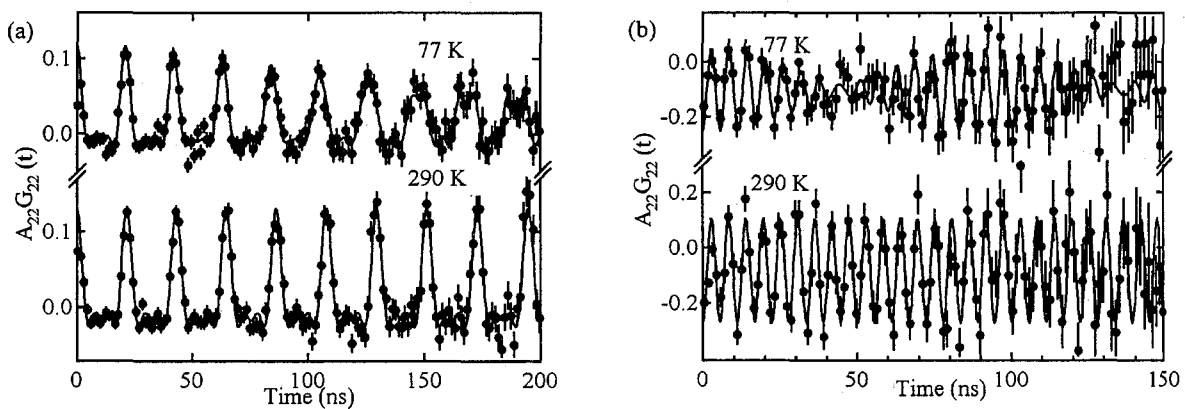


Fig. 1. PAC spectra $A_{22}G_{22}(t)$ of (a) ^{111}Cd ($\leftarrow^{111m}\text{Cd}$) and (b) ^{117}In ($\leftarrow^{117}\text{Cd}$) in $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ measured at 77 and 290 K, with the solid curves representing the least-squares fits.

REFERENCES:

- [1] H. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 100509(R) (2002).
- [2] A. W. Sleight and J. D. Bierlein, *Solid State Comm.* **18**, 163 (1976).
- [3] Y. Ohkubo *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 11963 (1999).

PAC Studies on ^{111}Cd and ^{117}In in Pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$
OHKUBO, Y., MURAKAMI, Y., SAITO, T., YOKOYAMA A.

中性子インビームメスバウアー分光法の開発

(国際基督教大¹・理研²・東理大理³・大同工大⁴・都立大⁵・原研東海⁶)
 久保謙哉¹、小林義男²、齋藤崇³、山田康洋³、酒井陽一⁴、荘司準⁵、
 米沢仲四郎⁶、松江秀明⁶、佐藤渉²、中田正美⁶

1. 粒子ビームを利用して、極端条件(低温、高圧、高荷電状態等)で化学反応を起こさせれば、通常のマクロ量化学操作では生成困難な化学種の生成を期待することができる。さらにインビームメスバウアー分光法によれば、生成した極微量化学種を *in situ* でキャラクタリゼーションすることが可能である。たとえば我々は、理研リングサイクロトロンを利用し、平行平板電極電子雪崩検出器(PPAC)を用いて、低温の過マンガン酸カリウムに打込んだ⁵⁷Mnからの⁵⁷Fe(VIII)の生成を示唆する結果を得ている。さらにこの⁵⁷Fe用PPACを使用して、これまでは報告例の少ない中性子捕獲反応によって生成した⁵⁷Feを線源とするメスバウアー分光法を開発し、インビーム分光法のさらなる多様化を試みているので現状を報告する。

2. 日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3M の即発 γ 線放射化分析装置のセットアップを利用して⁵⁶Fe(n, γ)⁵⁷Fe反応(反応断面積 2.6 barn)によって生成した⁵⁷Feの第一励起準位(14.4keV、半減期 98ns)を線源とした。この装置では、配置するビームポートによって熱中性子で $2.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (実験時、その後増強)、冷中性子で $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の中性子束が得られる。検出器はビームに対して横から試料を観測する位置に設置し、照射試料は 25 μm 厚のステンレス箔や純鉄箔などとし、ビームと検出器双方に45度で対するように配置し、室温で測定した。

3. 図1に典型的なスペクトルを示す。PPACの使用によりステンレスや鉄ではメスバウアースペクトルが得られた。しかしS/N比は小さくRI線源を使用したときと比較すると、バックグラウンドノイズが10倍以上多い。エネルギー分解能をもたないPPACのノイズの原因を究明し低減するためにいくつかの実験を行った。(1)試料から散乱され検出器に入射する中性子を減少させるために、 1 g cm^{-2} の金属リチウムを試料と検出器の間に配置した。(2)試料周辺からくる放射線を低減させるために検出器周辺に5cm厚の鉛遮蔽を設置した。(3)中性子捕獲直後の励起⁵⁷Feがカスケードに放出する γ 線がPPACに入射して電子をはじき出しノイズ源となる可能性がある。カスケード γ 線は中性子捕獲後1ns以内に放出されるので、この γ 線をBaF₂シンチレータで捕えてPPACと反同時計数することを試みた。今後さらにPPACの小型化による検出器起源のノイズの低減などを検討している。

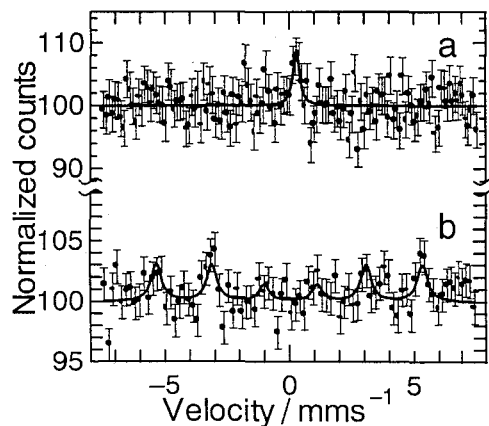


図1. 冷中性子捕獲によって生成した⁵⁷Feのメスバウアー分光スペクトル。試料はSUS304(a)と純鉄(b)。

Development of neutron in-beam Mössbauer spectroscopy.

KUBO, M. K., KOBAYASHI, Y., SAITO, T., YAMADA, Y., SAKAI, Y., SHOJI, H., YONEZAWA, C., MATSUE, H., SATO, W., NAKADA, M.

C₆₀ および C₇₀ フラーレンにイオン注入された ¹³³Xe をプローブとした ¹³³Cs のメスバウア分光

(信州大教育・信州大経済¹・原研²)

○村松久和・下村晴彦¹・渡辺 智²・石岡典子²・久米民和²

【はじめに】

30–40 K級の臨界温度を持つ超伝導体であるフラーレン化合物における電子状態を調べる上で、¹³³Cs のメスバウア分光が有力な研究手段となり得る。¹³³Xe をフラーレンにイオン注入すると、格子間隙にとどまるもののほか、一部は炭素ケージの中に入り、放射性核種である ¹³³Xe を内包するフラーレン (例えば ¹³³Xe@C₆₀) が生成する。そこで、ドープ金属サイトの ¹³³Cs と、フラーレンに内包された ¹³³Cs の両者についてメスバウア効果の測定を試みた。

【実験】

同位体分離装置を用いて、¹³³Xe (半減期 5.25 日) を 40keV に加速し、C₆₀, C₇₀ フラーレンに種々の dose でイオン注入した。イオン注入のターゲットとして、Ni 基板上に蒸着した C₆₀ フラーレン、C₇₀ フラーレンを用いた。イオン注入の後、ターゲットそれ自身、及び *o*-ジクロロベンゼンに溶解後の不溶成分をミリポアフィルター上に集めたものについて、それぞれメスバウアスペクトルを測定した。

【結果及び考察】

Ni 基板上に蒸着した C₆₀ (¹³³Xe イオン注入ターゲット) 及び *o*-ジクロロベンゼン不溶成分のメスバウアスペクトルを Fig.1, Fig.2 に示した。前者には、①格子間隙にある ¹³³Cs, ②炭素ケージ内に内包されている ¹³³Cs, ③注入イオンによる放射線損傷で破壊されたフラーレンの断片に結合されている ¹³³Cs, 及び④アモルフォス化した部分の空隙にとどまっている ¹³³Cs 等の寄与が含まれていると思われる。②の ¹³³Xe@C₆₀ の割合は、従来の我々の研究から、せいぜい 1%程度と考えられる。一方、Fig.2 に示した不溶成分のスペクトルは、①と②を除く、主に、注入イオンによる放射線損傷で生じたフラーレンの断片に結合されている ¹³³Cs の状態を示していると考えられる。いずれの試料においても、無反跳分率はきわめて小さく、また、測定された異性体シフトの値 (~+0.05 mm/s) から Cs は 6s⁰ の電子配置に近いことが推測された。

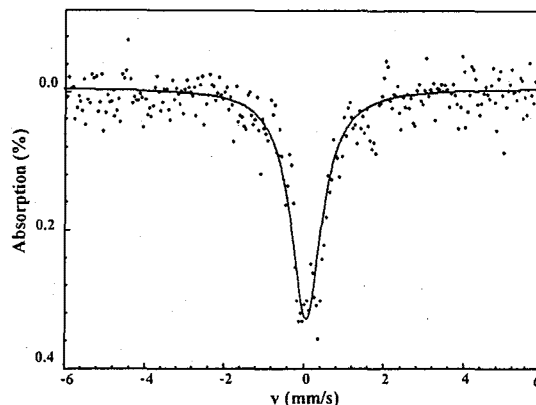


Fig.1 Mössbauer spectrum taken with a ¹³³Xe-implanted sample of C₆₀ fullerene. (as implanted)

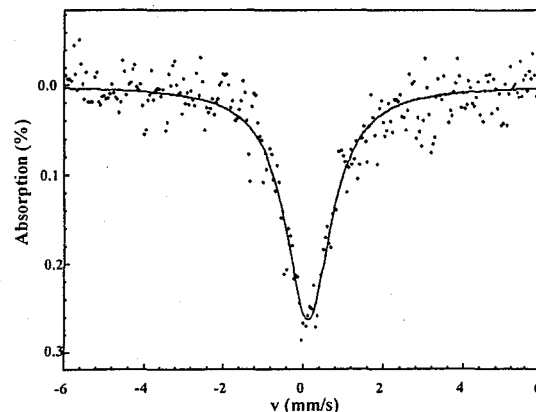


Fig.2 Mössbauer spectrum taken with ¹³³Cs in amorphous phase. (insoluble portion in *o*-dichlorobenzene)

Mössbauer spectroscopy of ¹³³Cs using ¹³³Xe-implanted C₆₀ and C₇₀ fullerenes.

MURAMATSU, H., SHIMOMURA, H., WATANABE, S., ISHIOKA, N. S., KUME, T.

紫外・可視・赤外光に応答する
光スイッチング分子の構築と光磁気特性

(九大院・理¹, 分子研²) 重吉勇二¹, 速水真也¹, 井上克也², 前田米藏¹

【序論】

LIESST(Light Induced Exited Spin State Trapping)現象とはスピン転移挙動を示す遷移金属錯体が、そのスピン転移温度以下において光を照射することで低スピン状態から準安定高スピン状態にトラップされる現象である。赤色光を照射することでもとの低スピン状態にもどる逆 LIESST 現象も報告されている。また、アゾベンゼン類(スチルベン類)などは *cis-trans* の光異性化を起こすことも知られている。しかし、固体状態では *cis-trans* 光異性化は起こりにくい。そこで本研究では光異性化を起こすアゾベンゼン類(スチルベン類)を配位子に導入した鉄(II)LIESST 錯体を合成し、PMMA(ポリメタクリル酸メチル)のマトリックス中に分散させることで紫外・可視・赤外光に応答する光スイッチング分子を構築することを目的としている。

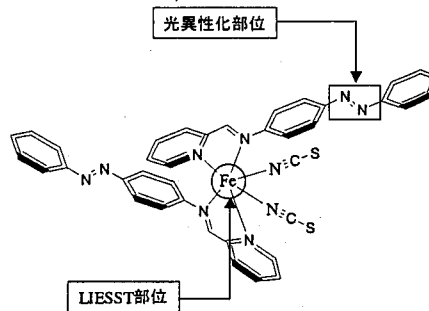


Fig. 1 Structure of $[\text{Fe}(\text{aza})_2(\text{NCS})_2]$

【実験】

今回合成した鉄(II)錯体 $[\text{}^{57}\text{Fe}(\text{aza})_2(\text{NCS})_2]$ (1) (aza = *N*-(2'-pyridylmethyl)-4-(phenylazo)aniline) および $[\text{}^{57}\text{Fe}(\text{sty})_2(\text{NCS})_2]$ (2) (sty = *N*-(2'-pyridylmethyl)-4-aminostyrene)は、 ^{57}Fe でエンリッチした鉄を用いて合成した。錯体 1 および錯体 2 の磁化率、メスバウアースペクトルの測定を行い、また PMMA(ポリメタクリル酸メチル)に錯体 1 および 2 を分散させて低温で 350 nm の光を照射し、光照射前後のメスバウアースペクトルの測定を行った。

【結果と考察】

磁化率の測定結果から錯体 1 および 2 はスピン転移挙動を示し、スピン転移温度はそれぞれ約 180 K および約 210 K であった。また 5 K において 550 nm の光を照射することで錯体 1 および 2 ともに磁化率の値が増大し、LIESST 現象を示した。錯体 2 では 800 nm の光を照射しても磁化率の値が増大した。この錯体 1 および 2 を PMMA 膜中に分散させてメスバウアースペクトルを測定すると 1 では 5 K および 300 K で鉄(II)高スピン状態に帰属できるピークのみが確認され、スピン転移現象は示さなかった。また、2 も同様にスピン転移現象は確認されなかった。これは PMMA 膜中において錯体 1 および錯体 2 は孤立した分子として存在し、分子間相互作用が弱まったためと考えられる。これら 1-PMMA および 2-PMMA の紫外光照射後のメスバウアースペクトル、UV-vis スペクトルについても報告する。

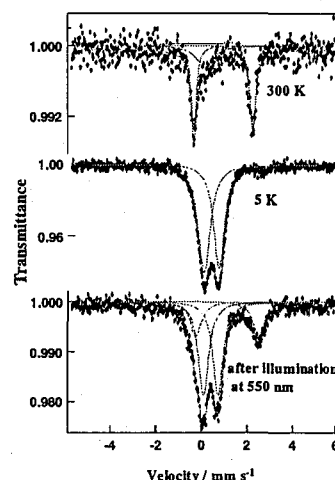


Fig. 2. Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{sty})_2(\text{NCS})_2]$.

Synthesis and Photo Magnetic Properties for UV, Vis or IR-Driven Spin Transition Compounds.
SHIGEYOSHI, Y., HAYAMI, S., INOUE, K., MAEDA, Y.

緒言

これまで本研究室では、 $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$) やこれらの系に2座配位子の1,8-ナフチリジン、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン及び3座配位子の2,2':6',2"-ターピリジンなどを加えた Ln-L-Fe 系錯体についてメスバウアー分光法を用いて電子状態や格子力学的挙動について研究してきた。本研究では $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\text{n-Butylamine}$, n-Octylamine) を用いてランタノイドイオン、 α -ジイミン、ターピリジンなどとの錯体の合成を行い、メスバウアー分光法によりその電子状態について検討したので報告する。

実験方法

まず、 $\text{La}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の合成を行った。その後、これらを 1:1 でそれぞれ熱水と水に溶かし混合攪拌を行った後ろ過し微結晶を得た。得られた微結晶を CaCl_2 を用いて1日減圧乾燥させた。その他の錯体でも同様な方法で合成した。メスバウアースペクトルの測定は $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を線源とした透過法により行った。

結果と考察

$\text{La}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 及び $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{n-BuNH}_2]$ を出発物質とし上記方法を用いて合成した錯体のメスバウアースペクトルを図1に示す。これより、異性体シフト -0.06 mm/s 、四極分裂 1.86 mm/s (a) 及び異性体シフト 0.00 mm/s 、四極分裂 0.79 mm/s (b) を有する2組のダブルレットの面積強度がほぼ 1:1 とがわかり、結合状態の異なる鉄が等量存在することが示唆された。出発物質を考慮すると $\text{La}(\text{phen})_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{n-BuNH}_2]$ の生成が期待されるが、2組のダブルレットが存在していることより、更に異なる生成物の生成もしくは、異なる環境にある $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{n-BuNH}_2]^{3-}$ ユニットの存在が考えられる。四極分裂の大きいダブルレットの Ln-L'-Fe ($\text{L}'=\text{phen}$, bipy) タイプの錯体は主として一次元ポリマーを形成していることから推測すると、 $\{\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_x[(\mu\text{-NC})_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{n-BuNH}_2]_x\}$ が生成していると思われるが、四極分裂の小さい方は出発物質に近く、単結晶による構造解析が必要である。

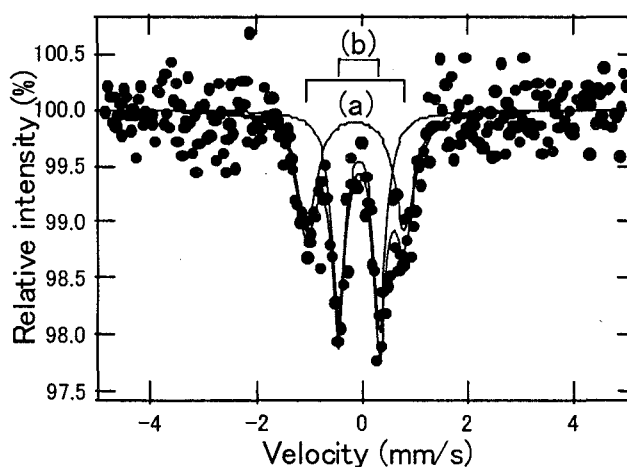


図1 $\text{La}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{n-BuNH}_2]$ を出発物質とした錯体のメスバウアースペクトル

[Cu(L)]₃[Fe(CN)₆]₂ 錯体のメスバウアー分光学的研究
(都立大院理) ○鈴木直子, 片田元己

【序】プルシアンブルータイプのシアノ化合物の系において, 分子磁性や磁気光学特性に関する研究が行われており, これらの物質は, 電気化学, 電気光学, 磁気光学の分野で興味をもたれている. 銅(II)は, 4~6配位が可能であるため, 銅(II)アミン錯体とヘキサシアノ鉄(III)酸イオンからなる物質の構造は, 銅(II)錯イオンの構造により変化し, 新規な物性の系の構築が期待できる. また, 結晶構造の違いによる格子力学的挙動についても興味深い. 今回, 配位子としてエチレンジアミン(en), ジエチレントリアミン(dien), 2,2'-ビピリジン(bpy), 2,2':6',2''-ターピリジン(terpy)を用いた錯体の合成とXRDパターン, メスバウアースペクトルの測定結果について報告する.

【実験】化学量論比で CuCl₂ 水溶液に配位子溶液を加え銅錯体溶液とし, そこに K₃[Fe(CN)₆] 水溶液を加えることにより錯体を合成した. TG-DTA 及び元素分析により作成した試料の組成を決定し, 粉末 X 線回折測定より結晶質であると確認できたものについて, 室温で ⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを測定した.

【結果と考察】[Cu(en)]₃[Fe(CN)₆]₂·4H₂O(1), K[Cu(en)₂][Fe(CN)₆]₂(2), [Cu(dien)]₃[Fe(CN)₆]₂·5H₂O(3), [Cu(bpy)]₃[Fe(CN)₆]₂(bpy)₇·17H₂O(4), [Cu(terpy)]₃[Fe(CN)₆]₂·3H₂O(5)を合成し, 室温でのメスバウアースペクトルを測定した. Fig.1 に(5)のメスバウアースペクトルを示し, 異性体シフト及び四極分裂の値を Table.1 にまとめた. 異性体シフトの値は, CN⁻基の強い配位子場により低スピンであるフェリシアン化鉄化合物に特有の値である. (1)~(4)の四極分裂の値は同程度で, 配位子の違いによる構造の変化をほとんど反映していない. (5)の四極分裂の値が大きいのは, 鉄原子周辺の対称性の低下のためと考えられるが, 線幅も広く, 2種類のダブルレットの重なりも考えられ, 現在, 温度変化測定を行なっている.

Table.1 合成した錯体の異性体シフトと四極分裂の値

| 化合物 (試料番号) | 異性体シフト (mm/sec) | 四極分裂 (mm/sec) |
|---------------|--------------------|------------------|
| 1 | -0.14 | 0.62 |
| 2 | -0.11 | 0.74 |
| 3 | -0.12 | 0.73 |
| 4 | -0.11 | 0.48 |
| 5 | -0.10 | 1.41 |

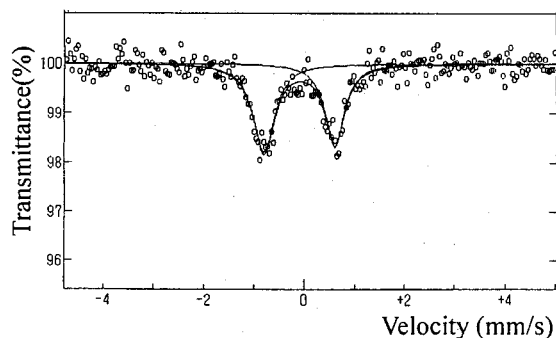


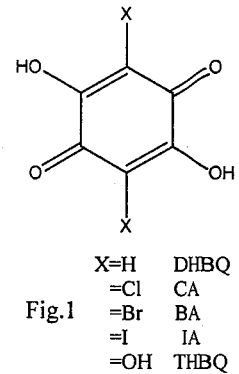
Fig.1 [Cu(terpy)]₃[Fe(CN)₆]₂·3H₂O(5)の ⁵⁷Fe メスバウアースペクトル

Mössbauer spectroscopic studies of Hexacyanoferrate(III) complexes
[Cu(L)]₃[Fe(CN)₆]₂·nH₂O
SUZUKI, N., KATADA, M.

テトラヒドロオキシ-1,4-ベンゾキノーン-鉄錯体の
メスバウアースペクトル

(甲南大・理工)○遠山有二・松岡伸行・藤井敏司・酒井 宏

【はじめに】ジハイドロオキシベンゾキノーン誘導体(Fig.1)を配位子とする金属錯体は一次元の高分子錯体を形成することが知られている。例えば、X=H の2,5-ジハイドロオキシ-1,4-ベンゾキノーン (以下 DHBQ) の鉄錯体は鉄原子に二個の水分子がトランスに配位した直線状の錯体を形成し、X=Cl のクロラニル酸 (以下 CA) の鉄錯体は、鉄原子に二個の水分子がシスに配位したジグザグ状の錯体を形成する。前回の討論会では DHBQ 金属錯体および CA 金属錯体の構造と電子状態の関係について報告した。今回は、X=OH のテトラヒドロオキシ-1,4-ベンゾキノーン (以下 THBQ) 鉄錯体を合成し、その電子状態と構造の関係についての情報を得、DHBQ や CA 鉄錯体と比較検討を行う。



【実験】

THBQ をエタノールに溶解させ、二倍量の濃い水酸化ナトリウム水溶液を加え、THBQ ナトリウム塩を得た。THBQ 鉄錯体は、DHBQ や CA 鉄錯体と同様に、THBQ ナトリウム塩を、窒素雰囲気下で、水に加熱溶解させ、硫酸鉄(II価またはIII価)水溶液を加え、90°Cで aging して錯体を沈殿として得た。得られた錯体のメスバウアー、XRD、IR を測定し錯体の characterization を行った。

【結果と考察】

得られたメスバウアースペクトルを Fig.2 に示す。鉄II価を用いて調製した THBQ 錯体 (上のスペクトル) において、二種類の Fe²⁺と酸化された一種類の Fe³⁺のスペクトルが表れている。この Fe²⁺のスペクトルの異性体シフト (I.S.) と四極子分裂 (Q.S.) の値は、それぞれ、DHBQ や CA 鉄錯体の値に似ており、この錯体中の Fe²⁺は、二分子の水がシスまたはトランスに配位した二種類の配位環境をもつことが考えられる。一方、鉄III価を用いて調製した THBQ 錯体 (下のスペクトル) において、II価から調製したものと同様に、二種類の Fe²⁺のスペクトルと一種類の Fe³⁺のスペクトルが現れている。Fe²⁺において四極子分裂が小さいほうが強く表れており、この Q.S. 値は DHBQ 鉄錯体の Q.S. 値に似ている。したがってこの錯体中の Fe²⁺は、主に二分子の水がトランスに配位した配位環境を持つことが考えられる。鉄II価から合成した錯体と、III価から合成した錯体の両方に表れている Fe³⁺の I.S. 及び Q.S. の値は、ほぼ同じ値をしめしており、両者の錯体中の Fe³⁺は、同じ配位環境を持つことが考えられる。また、この二つの錯体の XRD パターンや IR スペクトルは互いによく似ており、II価から調製した錯体とIII価から調製した錯体は同じ構造をもち、Fe²⁺と Fe³⁺の混合原子価錯体を形成していると考えられる。

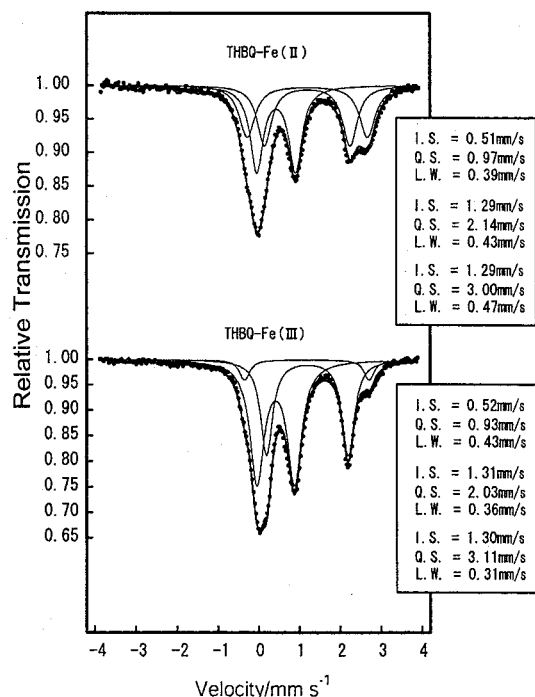


Fig. 2 THBQ鉄錯体の
メスバウアースペクトル(77K)

Mössbauer Spectra of Iron Complexes of Tetrahydroxy-1,4-benzoquinone.
TOOYAMA, Y., MATSUOKA, N., FUJII, S., SAKAI, H.

ジハイドロオキシベンゾキノン誘導体を架橋配位子とする
鉄錯体のメスバウアースペクトル

(甲南大・理工) ○松岡伸行・遠山有二・藤井敏司・酒井 宏

【緒言】

本研究はジハイドロオキシベンゾキノン(DHBQ)を架橋配位子とする2核錯体について、金属イオン間の相互作用を明らかにすることを目的としている。今回、我々は bis-ビピリジル鉄錯体に DHBQ を架橋させた $\text{Fe}_2(\text{bpy})_4(\text{DHBQ})$ の構造を有する2核錯体を研究対象とし、Fe-57 メスバウアースペクトル、XRD パターン、IR スペクトル、ESR スペクトルなどから、そのキャラクタリゼーションを明らかにした。

【実験】

硫酸鉄(II)水溶液に2倍量の 2,2'-ビピリジルを加え、溶解後、アセトンを加え、オレンジ色の bis-ビピリジル鉄(II)錯体を得た。この錯体に 1/2 倍量の H_2DHBQ をエタノール溶媒中で加え、8時間還流することによって目的とする錯体を結晶として得た。

【結果と考察】

原子吸光法による鉄の元素分析値は 12.7%であり、得られた錯体は $\text{Fe}_2(\text{bpy})_4(\text{DHBQ})$ の組成であることを示唆する。対イオンとして硫酸イオンは含まれておらず、Fig.1 のように Fe^{2+} 、 $(\text{DHBQ})^{4-}$ から成っており、中性の錯体と考えられる。また IR スペクトルにおいても 1090cm^{-1} 付近の強い S-O 伸縮バンドが見られず、硫酸イオンの存在を否定する。この錯体の 77K におけるメスバウアースペクトルを Fig.2 に示す。異性体シフト(I.S.)、四極子分裂(Q.S.)の値から鉄イオンは2価低スピン状態と考えられる。また、この錯体は $g=2$ 近傍に極めて強い ESR シグナルを与え、配位子がラジカルとして存在する興味深い錯体である。 H_2DHBQ は通常2価のアニオンが安定である。しかし、3価や4価のアニオンが存在しない訳ではなく、3価アニオンは $g=2$ 近くに ESR シグナルを示す。このことから、架橋配位子である $(\text{DHBQ})^{4-}$ アニオンの少なくとも1つの電子は錯体全体に渡って非局在化しているものと考えられる。このような結果の再現性及び妥当性について目下検討中である。

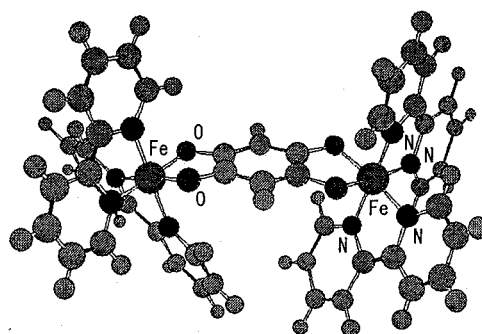


Fig. 1 予想される錯体の構造

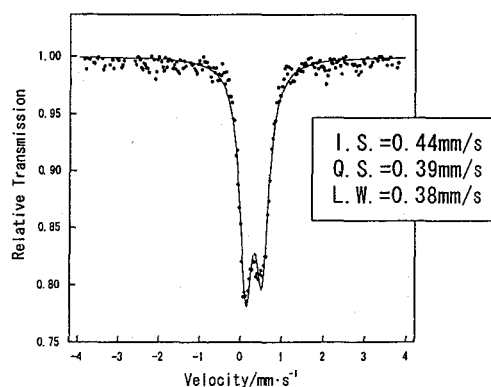


Fig. 2 77Kにおける $\text{Fe}_2(\text{bpy})_4(\text{DHBQ})$ 錯体のメスバウアースペクトル

Mössbauer Spectra of the Dinuclear Iron Complexes with the Bridging
Dihydroxybenzoquinone Ligand.

MATSUOKA, N., TOOYAMA, Y., FUJII, S., SAKAI, H

Zintl 陰イオンを含む有機金属錯体の ^{121}Sb メスバウアースペクトル
(東邦大理) ○北代邦彦、高橋正、竹田満洲雄

KSb , K_3Sb などの Zintl 化合物を液体アンモニアやエチレンジアミンに溶解させて生成するポリアニオンクラスターとして Sb_7^{3-} や Sb_4^{2-} が知られている。それらは Zintl 陰イオンと呼ばれ、電子状態や構造が興味深い化合物である。Zintl 陰イオンには Lewis 塩基性があり、有機金属錯体と反応することが報告されている。例えば Sb_7^{3-} は金属カルボニルと反応し、 $[\text{Sb}_7\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) を生成することが知られている。また、 $[\text{Sb}_7\text{Ni}_3(\text{CO})_3]^{3-}$ では Sb_7 ユニットの構造が再構築されることも知られている。本研究は様々な構造をとる Zintl 陰イオン中のアンチモンの電子状態と遷移金属との相互作用、分子構造の再構築による電子状態の変化について知見を得る目的で行った。

[実験] 操作は全て窒素雰囲気グローブボックス中で行なった。 $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3[\text{Sb}_7]$ の合成はエチレンジアミン(en) 中で K_3Sb_7 と 2,2,2-crypt を 1:3 の比で反応させて得た。また、金属カルボニルの錯体は en 中で K_3Sb_7 と 2,2,2-crypt 及び金属カルボニルを 1:3:1 の比で反応させて得た。IR 及び元素分析を用いて試料の同定を行ない、 ^{121}Sb メスバウアースペクトルは線源 ($\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$) 及び吸収体 (15 mg Sb cm^{-1}) 共に 12 K に冷却して測定した。

[結果と考察] ^{121}Sb メスバウアースペクトルを図に示した。

$[\text{Sb}_7]^{3-}$ は、分子構造から -1 の電荷が存在している Sb と、元素状態 (0 価) の Sb が存在していると考えられたが、メスバウアースペクトルからは元素状態よりやや陰イオニックな Sb ($\delta = -2.56 \text{ mm s}^{-1}$) と -2 価程度の δ に相当する Sb ($\delta = -0.28 \text{ mm s}^{-1}$) の 2 サイトが観測され、 Sb_7^{3-} のクラスター中において電子はある程度非局在化していることが示唆された。

$[\text{Sb}_7\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) のメスバウアースペクトルは元素状態よりやや陰イオニックな Sb ($\delta = -2.57$ ($\text{M} = \text{Cr}$), -2.77 mm s^{-1} ($\text{M} = \text{Mo}$)) と -1 価程度の Sb ($\delta = -0.86$ ($\text{M} = \text{Cr}$), -0.75 mm s^{-1} ($\text{M} = \text{Mo}$)) の 2 つのサイトのアンチモンを示した。結晶構造と比較した結果、 $\text{M}(\text{CO})_3$ が配位している Sb を -1 価程度の Sb に、非配位の Sb を元素状態よりやや陰イオニックな Sb と帰属できた。 $\text{M}(\text{CO})_3$ が配位した Sb は e^2qQ の値が負となり (-6.0 mm s^{-1} ($\text{M} = \text{Cr}$), -5.5 mm s^{-1} ($\text{M} = \text{Mo}$))、これは Sb から M への電子供与が起きた結果 Sb-M 結合軸方向の電子密度が減少しているためと考えられた。

$[\text{Sb}_7\text{Ni}_3(\text{CO})_3]^{3-}$ のメスバウアースペクトルはかなり異なっており、 $\text{Ni}(\text{CO})$ フラグメントが 3 つ配位したこと及び Sb_7^{3-} の分子構造の変化が Sb の電子状態にかなり影響を与えていることがわかった。メスバウアースペクトルは 2 サイトの Sb (site 1: $\delta = -1.00$, $e^2qQ = 13.5 \text{ mm s}^{-1}$; site 2: $\delta = -2.02$, $e^2qQ = 5.7 \text{ mm s}^{-1}$) に分割され、結晶構造及び面積強度比から帰属を行なった。その結果 site 2 を Ni 原子との結合が多い Sb に、site 1 を 1 つの Ni 原子と結合している Sb に帰属した。 e^2qQ の値から Sb と電気陰性度があまり変わらない Ni 原子との結合が増えることで、等方的な p 電子分布を持つことがわかった。

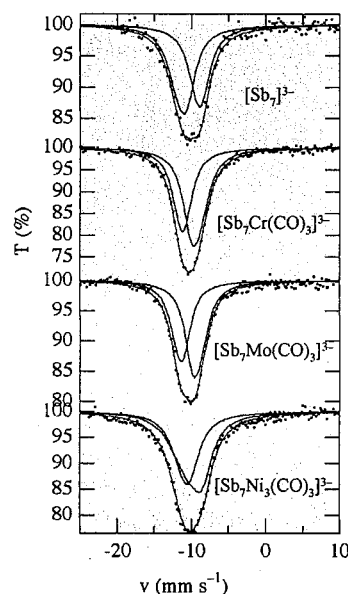


Fig. ^{121}Sb Mössbauer spectra for some Zintl anion at 12 K.

^{121}Sb Mössbauer spectra for some organometallic complexes having Zintl anion.

Kitadai, K.; Takahashi, M.; Takeda, M.

CaRuO₃ の ⁹⁹Ru メスバウアー分光研究(理研・青学理工¹・KFT²)小林義男、岡田卓也、羽場宏光、神保志文¹、谷口貴士¹、野呂良彦²、永田勇二郎¹

【研究背景】

SrRuO₃ が強磁性 ($T_c \sim 160$ K) であるのに対し、ほぼ同一の結晶構造を有する CaRuO₃ の磁性は未だ明らかになっていない。CaRuO₃ は高温の帯磁率測定から $S=1$ のスピンの約 100K の転移温度を有する強い反強磁性相互作用が予測されながら、中性子回折、メスバウアー効果実験において磁気秩序は確認されていないという矛盾した性質を持つ。これまで、その磁性に関しては常磁性、反強磁性、弱い強磁性、そして最近ではスピングラスというモデルが提案されているが、これらのモデルには多くの矛盾点があり、未だ明確になっていない。我々は、CaRuO₃ の磁性が強磁性発現に近い電子状態にあるため、酸素欠陥および微量のイオン置換などの構造欠陥により、新しいマクロな特性が発現していると考えた。そこで、CaRuO₃ 系の良質な結晶作製を行ない、その ⁹⁹Ru メスバウアースペクトルを測定し、CaRuO₃ の磁氣的基底状態を解明することを目的とした。

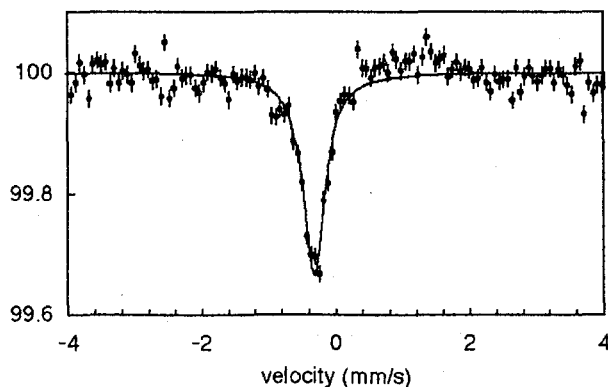
【実験】

CaRuO₃ 結晶の作製にはフラックス法を用いた。CaCO₃ と RuO₂ を化学量論的に混合しペレット状にした後、大気雰囲気中、1100°C で 10 時間の仮焼を行った。仮焼した原料粉末 (CaRuO₃) と CaCl₂ を 1:20 の割合で粉碎混合し、Al₂O₃ 粉末とともにアルミナ坩堝の中に置き、1300°C で 5 時間保持した後、1100°C まで 1 時間に 1°C の速さで徐冷して結晶を成長させた。

メスバウアー線源 ⁹⁹Rh ($T_{1/2}=15.0$ d, $E_\gamma=89.8$ keV) は、enriched ⁹⁹Ru 金属を Al 製ターゲットホルダーに詰めて、理研 AVF サイクロトロンで加速した陽子 ($E = 12$ MeV) を照射し、⁹⁹Ru(p, n)⁹⁹Rh 反応により調製した。メスバウアースペクトルは、線源吸収体ともに液体ヘリウム温度に冷却して、NaI(Tl) シンチレーション検出器により測定した。

【結果と考察】

実験で得られた結晶は微小であるが、きれいな光沢のある自然面で形成される自形をもった単結晶であることを X 線解析で確認した。5 K で測定した CaRuO₃ の ⁹⁹Ru メスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。磁気分裂によるピークは見当たらず、常磁性成分と考えられる singlet が $I.S. = -0.314$ mm/s に現われていることから、5 K では磁氣的秩序が存在しないことが示唆される。このことは、磁化測定結果と矛盾しない。CaRu_xFe_{1-x}O₃ の ⁹⁹Ru および ⁵⁷Fe メスバウアースペクトルの結果とともに、CaRuO₃ の磁性について SrRuO₃ と比較して議論する。

Fig. 1 ⁹⁹Ru Mössbauer spectrum of CaRuO₃ at 5 K.⁹⁹Ru Mössbauer spectroscopic studies of CaRuO₃

KOBAYASHI, Y., OKADA, T., HABA, H., JIMBO, S., TANIGUCHI, T., NORO, Y., and NAGATA, Y.

【序】 光照射による磁性・スピン状態の制御が可能な化合物は光機能性材料として興味深い。実際に LIESST 現象を示す錯体などが多く報告されており、我々も、プルシアンブルー類似化合物¹、その他の遷移金属錯体²、さらには光応答性分子を複合した磁性システムの構築³などを利用して、それらの光スイッチング現象を報告してきた。しかし、プルシアンブルー類似体は単結晶化が極めて困難なため、正確な構造解析ができていない。一方で、分子磁性の観点から 3d-4f 金属のシアノ架橋錯体に関して、その構造、物性の研究がなされつつある。本研究では、このような希土類元素を含むシアノ錯体を合成し、その単結晶 X 線構造解析を行い構造を決定した。さらに磁気特性の光効果を検討したところ、このような化合物で初めて光誘起磁化現象を観測することに成功した。

【実験】 $K_3Fe(CN)_6$ の水溶液と等モルの $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ の DMF (= N, N-dimethylformamide) 溶液を混合し、室温で数日間放置することにより単結晶 $Nd(DMF)_4(H_2O)_3(\mu-CN)Fe(CN)_5 \cdot H_2O$ を得た。この結晶について、紫外可視吸収スペクトル、IR スペクトル、磁化率測定、 ^{57}Fe メスバウアー分光測定などによりその光照射の効果を検討した。紫外光照射には、水銀-キセノンランプを用いた。

【結果と考察】 合成した錯体 $Nd(DMF)_4(H_2O)_3(\mu-CN)Fe(CN)_5 \cdot H_2O$ の光照射前のメスバウアー分光スペクトル (10K) には、 $IS = -0.18$ mm/s, $QS = 0.74$ mm/s の 1 組のダブルレットの吸収が観測され、Fe(III) の存在を示している。

この錯体に 5K で紫外光照射を行ったところ磁化が 45% 上昇し、この準安定状態は 50K 以上にアニーリングすることにより初期状態に戻ることがわかった (図)。すなわち、光照射により生成した準安定状態をトラップすることに成功し、このような希土類を含むシアノ錯体においても LIESST 現象を初めて観測することができた。10K における紫外光照射後のメスバウアー分光スペクトルは、 IS には変化はなく、四極分裂の小さいダブルレット ($IS = -0.18$ mm/s, $QS = 0.65$ mm/s) が観測された。このことより、光照射による鉄の電子状態に変化はなく、構造相転移によるものであることが示唆される。これは低温における IR スペクトル、XRD の光照射による変化からも支持された。

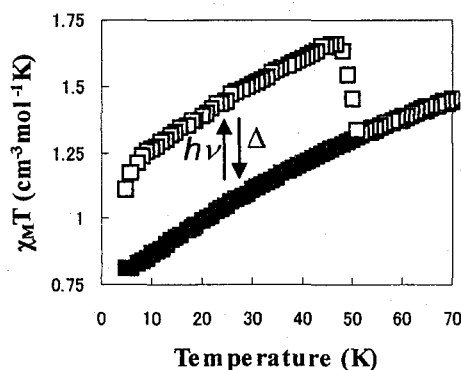


図 3d-4fシアノ錯体の光誘起磁化

1. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **272**, 704 (1996).
2. S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
3. Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3745 (1999).

Photoinduced Magnetization for Cyano-bridged 3d-4f Hetero-bimetallic Assembly.
EINAGA, Y., LI, G.-M., AKITSU, T., SATO, O.

河口域および干潟底質中の重金属の化学状態

(東大院理¹, 東大総合文化²) 片岡正樹¹, 松尾基之²

【緒言】河口域や干潟は汽水域であり、河川からの懸濁物や有機物を含んだ淡水と高塩分濃度の海水が混じり合うことによって凝集沈殿が起こっていることから、それらの地域の底質は堆積速度が速く、複雑な系になっている。また、底質中では還元的になっているため、海水に含まれる硫酸イオンが還元され悪臭をもつ硫化水素が発生し環境問題となっている。しかし、底質中ではいくつかの金属が発生した硫化水素をトラップし、悪臭の低減に寄与していると考えられる。そこで、本研究では底質中で硫化物になると考えられる Fe, Mn, Zn について化学状態分析を行った。Fe は ⁵⁷Fe メスバウアー分光法、Mn, Zn については XAFS (X 線吸収微細構造) 法により測定を行った。

【実験】試料は東京湾にそそぎ込む一級河川である荒川及び、同じく東京湾に存在する谷津干潟において採取した。人口密集地を横断する荒川は人間活動による汚染が起こっている場所として選び、谷津干潟はラムサール条約登録地であり汚染が少ない場所として選定した。試料採取にはプラスチック製の内径が 4cm である柱状採泥器を用い、垂直方向に 40-50cm のコアとして採取した後、現地では 3cm ごとに切り分け、変質を防ぐために窒素ガス中に封入した。得られた試料は 4 気圧の窒素ガスを用いて加圧濾過を行い、間隙水を取り除き、⁵⁷Fe メスバウアー分光法を用いて Fe の化学状態分析を、また XAFS 法を用いて Mn, Zn の化学状態分析を行った。XAFS 法の測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)の BL-9A, 12C において Lytle 型検出器を用いた蛍光法により行った。

【結果及び考察】谷津干潟および荒川底質の ⁵⁷Fe メスバウアー分光法を用いた Fe の化学状態分析から、硫化物である Pyrite (FeS₂) が中層部で極大をとる傾向が見られた。Pyrite は安定な物質であることから、底質中の Fe は硫化水素の低減に寄与していることがわかった。また、両地点で同様の傾向が見られたことは、Pyrite 生成が人為的な影響によるものではないことを意味している。また、XAFS 法を用いた Mn の化学状態分析から、底質中の Mn が 2 価と 3 価の混合物であることがわかった (Fig. 1)。また垂直方向に元素分析を行った結果、谷津干潟底質中の Mn は表層部に濃集している傾向が見られた。底質表層部は比較的に酸化的な状況であると考えられることから、これまでこの Mn の濃集は MnO₂ によるものであると考えられていた。しかし、XAFS 法の結果から、この表層部の Mn は少なくとも 4 価ではなく、2 価であることは明らかであり、標準物質との比較からこの Mn の濃集は MnS であると推定された。また、荒川底質についても MnS が表層部で濃集している傾向が見られた。また、底質中の Zn の化学状態はすべて 2 価ではあるがその中でも深くなるに従って O 配位の Zn が減少し、S 配位の Zn が増加している傾向が見られた。これらのことから底質中の Fe, Mn, Zn の硫化物の分布は異なり、この分布の差は底質が深くなるに従って還元的になっていることに影響されているものと考えられた。

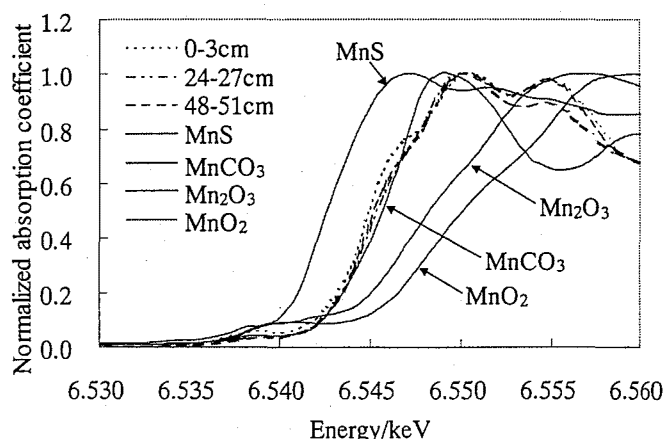


Fig. 1 谷津干潟底質中の Mn の XAFS スペクトル

Carbon-Implanted Polyethylene Studied by a Pulsed Slow-Positron Beam

Nikolay DJOURELOV¹, Takenori SUZUKI¹, ChunQing HE¹, Yasuo ITO²,
Eisaku HAMADA³, Kenjiro KONDO¹

¹ High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1, Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0032, Japan

² RCNT, University of Tokyo, JAERI, Tokai-Mura, Ibaraki 319-1106, Japan

³ Institute for Environmental Sciences, Obuchi, Rokkasho-Mura, Aomori 039-3212, Japan

The ion-implantation technique is commonly applied and particularly valuable for modifying the surface properties of a material. Ion implantation into polymers is a very complex process, causing tough structural changes near to the surface. There have been many studies concerning the structural changes in polymers caused by ion implantation. Also, a great interest has been pointed out to design electronic devices based on modified properties of implanted polymer materials. VEPFIT is commonly used code for processing Doppler-broadening results. In the case of a polymer study by the pulsed slow-positron beam (PSPB) technique, the former code is not directly applicable for analysis of lifetime results. Therefore, in the present work, a simple macroscopic model is used to analyze the ortho-positronium (o-Ps) lifetime and intensity dependences on the incident positron energy for an ultra-high molecular-weight polyethylene (PE). Samples, 2-mm thick disks with a diameter of 15 mm, were cut from plates of an ultra-high molecular-weight polyethylene matrix having a mean molecular weight of $M_w=1 \times 10^6$, crystallinity of 62%, and density of $\rho = 0.885 \text{ g/cm}^3$. PE samples were implanted by 30 keV carbon ions at three doses $D_1=5.10^{14}$, $D_2=5.10^{15}$, and $D_3=5.10^{16} \text{ C}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. The projection range of a carbon-enriched layer was calculated by the TRIM computer code, being $R_p=132 \text{ nm}$, as well as the range straggling, $\Delta R_p=28 \text{ nm}$ (see Fig. 2). A pulsed slow-positron beam, with a FWHM of about 500 ps was used. POSITRONFIT was used to analyze the spectra, and the results are represented on Fig. 1.

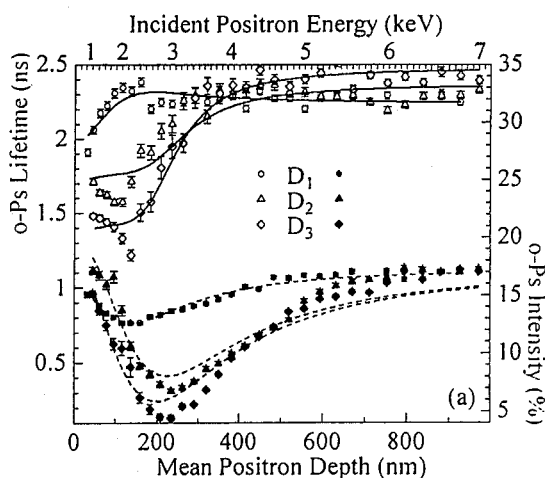


Fig. 1: Experimental results and fits.

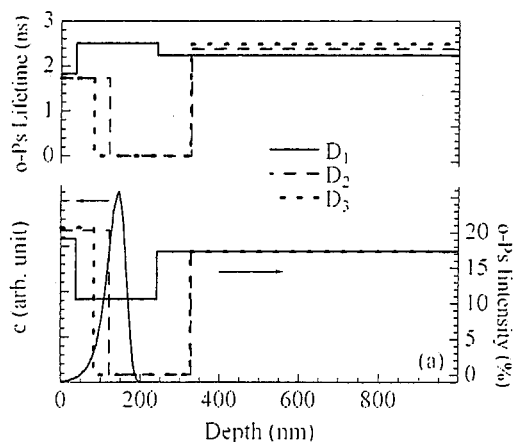


Fig. 2: Best fit model parameters.
c – implanted carbon distribution.

The o-Ps intensity and lifetime dependences of the incident positron energy were fitted by the simple three-layer model (parameters – Fig. 2, model results - Fig. 1). The observed increase in the free-volume of the subsurface layer was explained by the crosslinking and escaping of molecular hydrogen and light molecular fragments, during the carbon implantation process. The carbon-implanted layer was detected as a low-porosity layer, which depth position, obtained by applying a layered model, was in a satisfactory agreement with a TRIM calculation only for the lowest carbon implantation dose. The subsequent γ -irradiation of the samples to 30 kGy do not change the subsurface properties, however, the bulk of the material is changed significantly.

半導体検出器を用いた陽電子消滅ガンマ線同時計数による
炭化水素のドップラー幅測定

(高エネ機構, 東大原総センター¹)

鈴木健訓、DJOURELOV Nikolay、伊藤寛、近藤健次郎、伊藤泰男¹

陽電子消滅法(PA)は、物質中の電子状態をプローブする方法として、多くの分野で広く応用されている。炭化水素中の陽電子消滅ではどのような電子と相互作用しているのかを知るため、ドップラー幅測定法を利用したGe 検出器同時計数測定法を用いる。Na-22 を陽電子線源として用いると、陽電子崩壊により陽電子を放出し、物質中で電子と相互作用をして、2本の511keVの消滅 γ 線を正反対方向に放出する。また、1.28MeVの γ 線が陽電子放出と同時に放出されるため、これが511keVの γ 線のピークに影響を及ぼし、単独のGe 検出器であれば、Bg/ピーク $\sim 10^3$ と良くない。2台のGe 検出器を使い、正反対方向に同時に放出される511keVの γ 線の同時計数を行なうと、511keVのみの γ 線ピークを取り出すことが出来る。

BG/SGの比は、単独のGe 検出器のスペクトルの場合、約 10^3 であるが、同時計数の有効事象のみを計数することにより、3桁改善することができ、その比は約 10^6 になる。この手法を、メタン、エチレン (Fig.1(a)) とベンゼン環を主構造に持つ化学物質 (ナフタリン、ジフェニル、アントラセン) (Fig.1(b))に適用した。メタンやエチレンは室温で固体にして測定した。簡単な構造を持つメタンは、Cの sp^3 混成軌道の電子とHの1s軌道の電子と共有結合(σ 結合)で形成されている。エチレンには sp^2 の σ 結合とC=Cの π 結合とが混在している。Fig.1(a)のCDBSでは $P_L=2\sim 4$ 付近には π 電子に起因する最大値のピークが見られる。 $P_L=12$ 付近の極小値はエチレンよりメタンに多く存在する電子(σ 電子)の効果である。ポジトロニウム(Ps)生成は両試料において見られるため、 $P_L=0$ では一致している。Fig.1(b)では、ナフタリンで規格しており、ジフェニルとは大体一致した分布を示している。ジフェニルには2.6%多くPsが形成されており、この影響のため $P_L=0$ 付近で多少1.0より大きい値になっている。アントラセンにはPsは形成されないため、 $P_L=0\sim 4$ 付近で1より小さく、 $P_L=4$ より高い運動量では、1より大きい分布を示しており、ナフタリンに形成されるPsの影響が大きく出ている。これらの化学物質はベンゼン環を主構造として持っており、 σ 、 π 電子が同じように陽電子消滅に寄与していると考えられる。

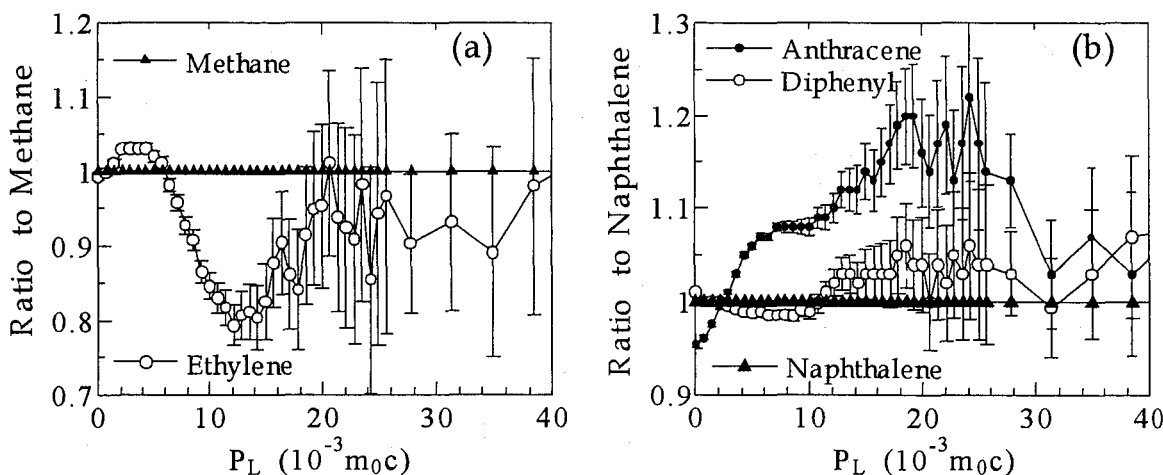


Fig.1 Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy (CDBS): (a) Methane versus Ethylene, (b) Anthracene and Diphenyl versus Naphthalene.

Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy (CDBS) in Hydro-Carbon
Suzuki T., Djourelov N., Ito Y., Kondo K. (KEK), Ito Y. (RCNT)

SiC 中における高エネルギー水素同位体の動的挙動に関する研究

(東理大理¹, 静岡大・放射研², 東大 RI センター³, 東大工⁴)○大西祥広¹, 布目智之², 児玉博², 大矢恭久³, 奥野健二², 田中知⁴,
巻出義弘³

1.はじめに

低放射化、高耐熱性等の特徴を有する SiC は、将来の核融合炉におけるプラズマ第一壁候補材料の一つとして有望視されており、安全性評価の面から SiC 中でのトリチウムの化学存在状態やその動的挙動の解明は重要な問題である。

本研究では、SiC に高エネルギーで打ち込まれた重水素の化学状態および動的挙動を昇温脱離法(TDS)とX線光電子分光法(XPS)を組み合わせで調べた。

2.実験

本実験では試料として CVD 法で作成した β -SiC (旭硝子社製 ROICERAM($\phi 10 \times 1$ mm)) を用いた。前処理として真空中で 1350 K で 30 分間加熱処理を行い残留不純物を取り除いた。その後、SiC に試料温度を 173 K から 1073 K まで変化させ、重水素イオン照射を 1 keV でフラックス 1.26×10^{18} ions $m^{-2} s^{-1}$ としてイオンフルエンス 1.00×10^{22} ions m^{-2} まで行った。その後、試料を室温まで冷却させた後に XPS 測定を行い、化学状態の変化について調べた。さらに、昇温速度を 0.5 K s^{-1} として TDS 実験を行い、SiC からの重水素の放出挙動を調べた。

3.結果・考察

図 1 に室温照射における TDS スペクトルと重水素残留量を示した。これより水素同位体の放出過程は 2 つ (790 K と 910 K) からなっていると考えられる。また、図 2 に C 1s と Si 2p の XPS スペクトルピーク位置から評価した化学シフトの結果を示した。これらから 790 K 付近での放出は Si と結合した水素の放出によるものと考えられる。この際、C 1s の化学シフトが高エネルギー側へわずかにシフトすることから、Si に結合していた一部の水素が C と再結合すると考えられる。また、910 K 付近での放出は C 1s の化学シフトが低エネルギー側へと大きくシフトしたことから C と結合していた水素の放出が大きく影響していると考えられる。発表においてはより詳細な重水素の滞留過程と放出過程の解析結果について報告する。

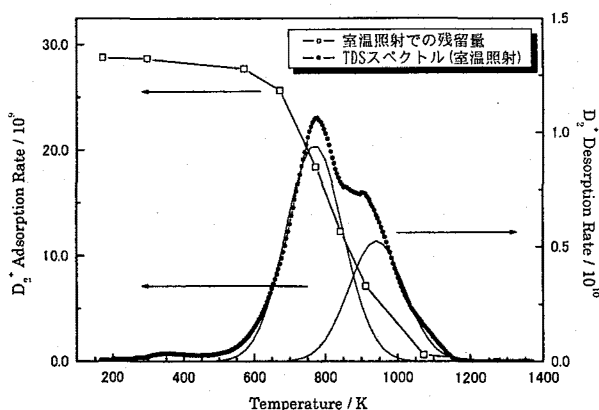


図1. SiCからの重水素TDSスペクトルと滞留量評価

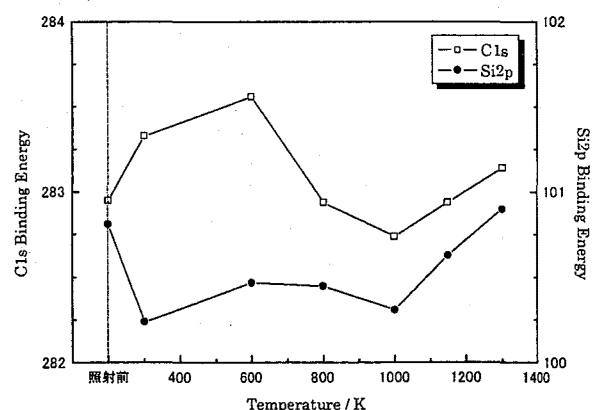


図2. XPS分析におけるC 1sとSi 2pのピーク位置変化

Dynamic behavior of energetic hydrogen isotope in SiC

Onishi, Y., Nunome, T., Kodama, H., Oya, Y., Okuno, K., Tanaka, S., Makide, Y.

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程
に関する研究 (IV)

-ボロン薄膜に打ち込まれた高エネルギー重水素の化学的挙動-
(静岡大放射研・東大 RI セ¹・富山大水素研²・核融合研³)

○吉河 朗、児玉 博、小柳津誠、大矢恭久¹、松山政夫²、相良明男³、
野田信明³、奥野健二

1. 緒言

未来の基幹エネルギー源として核融合炉の開発がすすめられている。D-T 核融合炉では、D-T プラズマを磁場によって閉じ込めるのだが、その磁場から僅かに洩出する高エネルギートリチウムおよび重水素($< \sim 100$ eV)はプラズマ対向壁(PFW)に打ち込まれる。現在、PFW からプラズマへの不純物抑制のために、ジボランやデカボランなどの水素化ホウ素を用いてプラズマ CVD 法により PFW 表面にボロン薄膜をコーティングする方法 (ボロニゼーション) が PFW コンディショニングに用いられている。このボロン薄膜にも、PFW と同様に高エネルギー重水素およびトリチウムが打ち込まれる。トリチウムは放射性核種であるため、ボロン薄膜に打ち込まれた時の捕捉状態、捕捉量並びに脱離過程に関する知見は、核融合炉の安全性を評価する上で大変重要となる。そこで本研究では、試料としてプラズマ CVD 法にてボロン薄膜を調整し、薄膜に打ち込まれた高エネルギー重水素の存在状態、滞留量並びに脱離過程を X 線光電子分光法(XPS)と昇温脱離法(TDS)を組み合わせて調べた。

2. 実験

当大学に設計・組立てたプラズマ CVD 装置にて、デカボラン($B_{10}H_{14}$: 99.9%, 第一化成社製)をヘリウム(He : 99.99995%, 日本酸素製)にて希釈させた混合ガスを用いてボロン薄膜を調整し、その組成分析について XPS を用いて行った。その後、調整したボロン薄膜に、重水素イオン照射における温度依存性について 173, 223, 300, 373, 523, 673, 873 K の温度領域で、イオンエネルギー及びイオンフルエンスをそれぞれ 1.0 keV D_2^+ 、 1.0×10^{22} D m^{-2} として行った。重水素イオン照射後、XPS 測定を行なった後に、Ar 雰囲気 of 搬送容器を用いて、TDS 装置に移し、昇温速度を 0.5 K/s とし TDS 測定を行なった。

3. 結果および考察

XPS 組成分析の結果、ボロン薄膜にはボロン以外にも炭素、窒素並びに酸素が確認された。その組成比は $B:C:N:O = 87:7:2:4$ であった。この薄膜に対して、173, 300, 及び 373 K における重水素イオン照射後の重水素 TDS スペクトルを図に示す。173 K 重水素イオン照射後の重水素 TDS スペクトルから、重水素の放出温度領域は、およそ 250 K から 1000 K であることがわかった。173 K 定温照射の TDS スペクトルは、650 K 付近と 450 K 付近にそれぞれピークが確認された。照射温度の上昇とともに 450 K 付近のピークよりも 650 K 付近のピークの方が、急激に減少していることから、450 K 付近のピークよりも 650 K 付近のピークの方が、定温照射中の熱の影響を受けやすいことが示唆された。発表においては、さらに高温域での TDS 実験結果と XPS 実験結果を踏まえて、ボロン薄膜に打ち込まれた高エネルギー重水素のホットアトム化学挙動を報告する。

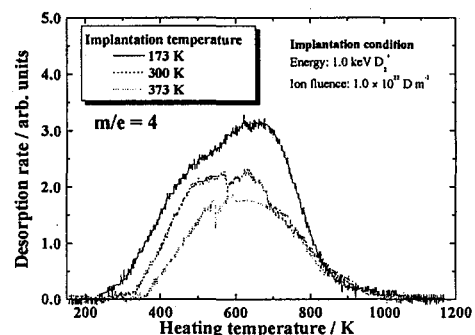


図 重水素の TDS スペクトル
における照射温度依存性

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (IV)

-Chemical behavior of energetic deuterium implanted in boron thin film-

YOSHIKAWA, A., KODAMA, H., OYAIZU, OYA, Y., M., MATSUYAMA, M., SAGARA, A., NODA, N.,
OKUNO, K.,

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程
に関する研究 (V)

—炭素系材料に照射された高エネルギーイオンの化学的挙動—
(静岡大理(放射研)¹・原研(那珂)²) ○布目智之¹、木村宏美¹、
佐々木政義¹、森本泰臣¹、奥野健二¹、高橋幸司²、坂本慶司²、今井剛²

<緒言>

核融合炉内のプラズマ対向機器には、D-T プラズマから高エネルギー・高フラックスの粒子(重水素、トリチウム、ヘリウム等)に曝される。また、高周波(RF)加熱・電流駆動装置のトラス窓材である人工ダイヤモンドに対しても、同様のことが考えられる。よって、これらのイオンが材料の化学構造に及ぼす影響やその存在状態を明らかにすることは、ダイヤモンドの光学特性や核融合炉の安全性評価において重要な知見となる。本研究では多結晶ダイヤモンドに対する高エネルギー重水素の化学的挙動について X 線光電子分光法(XPS)、昇温脱離法(TDS)を用いて調べた。

<実験方法>

本実験では、プラズマ化学気相蒸着法 (PCVD) により製作した多結晶ダイヤモンド (エレメントシックス社製) を用いた。未処理のダイヤモンド表面の XPS 測定により、酸素が検出された。そのため 1.0 keV Ar⁺スパッタにより、表面の酸素不純物を取り除いた。その後、重水素及びヘリウムイオンによるダイヤモンドの化学構造変化を明らかにするために照射量を変化させ、繰り返し XPS 測定を行なった。イオンエネルギーをそれぞれ 0.25 keV D⁺、0.45 keV He⁺とし、照射角度は試料面に対し 90° にてイオン照射を行なった。イオンフルエンスはそれぞれ 0.0 から 1.1×10^{22} D⁺ m⁻²、 0.3×10^{22} He⁺ m⁻²まで変化させた。照射面積は 2×2 mm²とし、室温で実験を行なった。

<結果・考察>

Ar⁺スパッタ後の XPS 測定結果より、C-1s ピークは典型的なダイヤモンドを表す 288 eV にみられた。ダイヤモンドの重水素とヘリウム照射後における C-1s XPS スペクトルの化学シフトを図 1 に示す。図 1 に示すように C-1s ピークは重水素照射量の増加に伴い低エネルギー側に約 0.3 eV シフトし、重水素フルエンスが 1.5×10^{21} D⁺ m⁻²以上でほぼ一定になった。ヘリウム照射においては C-1s のピークが照射量の増加に伴い低エネルギー側に約 4.6 eV までシフトし、ヘリウムフルエンスが 1.8×10^{21} He⁺ m⁻²以上で一定になった。これらのピークシフトが一定になる領域において、ダイヤモンド中では、物理的スパッタリングによる構造の乱れとアニーリングの効果が平衡に達したものと考えられる。加えて、この領域における重水素照射とヘリウム照射のピークシフトの差は重水素の化学的効果、つまり C-D 結合の形成によるものであると考える。発表では、TDS 実験の結果とグラファイトへの重水素照射のフルエンス依存性実験の結果と合わせて、より詳細に報告し、炭素材料中での重水素の化学的挙動を考察する。

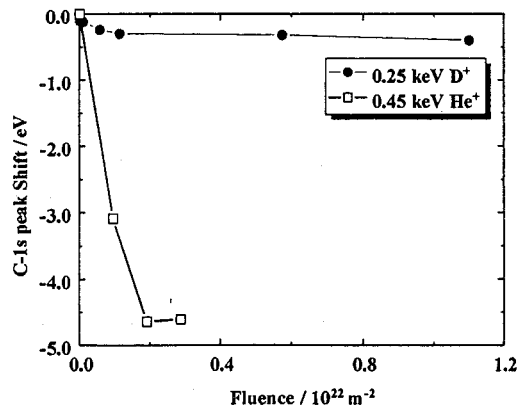


図 1 C-1s XPS ピークシフトのイオンフルエンス依存性

STUDIES ON HOT ATOM CHEMICAL BEHAVIOR OF ENERGETIC IONS IN SOLIDS (V)
—CHEMICAL BEHAVIOR OF ENERGETIC DEUTERIUM IONS IN CARBON MATERIAL—
NUNOME, T., KIMURA, H., SASAKI, M., MORIMOTO, Y., OKUNO, K., TAKAHASHI, K.,
SAKAMOTO, K., IMAI, T.

SPring-8/原研ビームライン BL23SU における光電子分光・内殻
吸収磁気円二色性分光実験ステーション

(原研関西研¹, 東大新領域²) 村松康司¹, 岡本淳¹, 間宮一敏¹, 藤
森伸一¹, 岡根哲夫¹, 斉藤祐児¹, 藤森淳^{1,2}

我々は様々な機能材料の電子物性研究や高精度状態分析技術の確立を目的として、第三世代放射光実験施設, SPring-8 における高輝度放射光を用いた軟X線分光研究を進めている。具体的には、円偏光アンジュレータを光源とする原研ビームライン (BL23SU) において、強相関電子系機能材料の電子状態解析を目指す高分解能光電子分光 (HRPES) 実験ステーションと内殻吸収磁気円二色性分光 (MCD) 実験ステーションを立ち上げた。図 1 に両実験ステーションの外観を示す。これらの実験ステーションは国際規制物資が取り扱える RI 実験棟に設置されているため、ウラン化合物の測定ができることを最大の特長とする。さらに、軟X線領域の円偏光単色放射光 (エネルギー領域: 500eV~2000eV, エネルギー分解能: $E/\Delta E > 10000$) を励起線として用いることによりバルク敏感な HRPES 測定ができることと、外部磁場を最大 10T まで印加した MCD 測定ができることも特長である。HRPES 測定からは物性発現機構の鍵となるフェルミ準位近傍の電子状態の詳細な情報が得られ、MCD 測定からは磁性材料のスピン角運動量と軌道角運動量の情報が得られる。現在、これらの実験ステーションを用いて、遷移金属や希土類さらにはウラン化合物などの強相関電子系機能材料の電子物性研究を進めている。

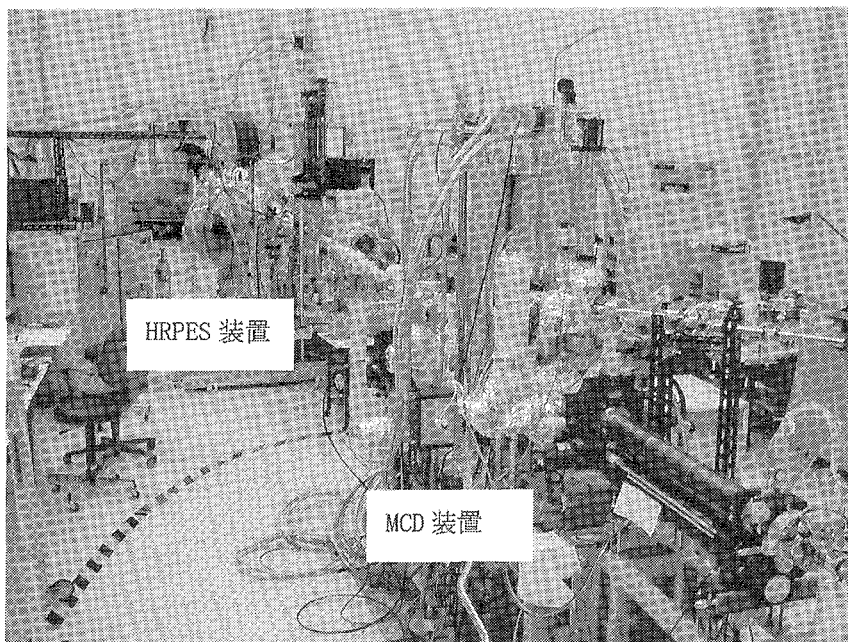


図 1. SPring-8 の BL23SU-RI 実験棟に設置した HRPES 装置と MCD 装置。

“Experimental stations for high-resolution photoemission spectroscopy and magnetic circular dichroism spectroscopy in soft x-ray beamline BL23SU at SPring-8”

MURAMATSU, Y., OKAMOTO, J., MAMIYA, K., FUJIMORI, S., OKANE, T., SAITO, Y., FUJIMORI, A.

組成の異なる HNO_3 -TBP 錯体へのウラン酸化物の溶解挙動

(名大) 清水 亮介 澤田 佳代 津島 悟 榎田 洋一 山本 一良

1.緒言 HNO_3 -TBP 錯体は、有機溶媒であるリン酸トリブチル(TBP)と硝酸を振り混ぜることにより抽出平衡にある有機相として得られる。この錯体を金属酸化物と反応させた場合、硝酸による溶解反応と $\text{M}(\text{NO}_3)_n \cdot m\text{TBP}$ の錯体形成による抽出反応が同時に行える。また、この錯体は HNO_3 -TBP- H_2O の 3 成分からなり、錯体作成時に振り混ぜる TBP と HNO_3 の体積割合を変化させることにより、その組成比が異なる。本研究では、組成比の違いによる化学的特性の変化と、ウラン酸化物の溶解挙動を調べることを目的とした。

2.実験 70%硝酸と TBP (Wako Chemicals)を振り混ぜる体積比を変化させることで、組成の異なる HNO_3 -TBP 錯体を作成した。各錯体中の硝酸濃度を自動滴定装置 COMTITE-450 (HIRANUMA)により、水分含有量を微量水分測定装置 AQ-7 (HIRANUMA)により測定し、それぞれの錯体中の HNO_3 -TBP- H_2O の組成比を算出した。また、温度 298 K における錯体の電気伝導度を MPC227 (Mettler Toledo)にて、粘性を振動式製粘度計 VM-1 (CBC Materials)にて測定した。ウラン酸化物の溶解実験では、試料として UO_2 ペレットを機械的に粉碎した UO_2 粉末を用い、錯体への溶解を行った。

3.結果 錯体中の硝酸濃度と $[\text{HNO}_3] / [\text{H}_2\text{O}]$ との関係を図 1 に、電気伝導度との関係を図 2 に、錯体中の示す。どちらのグラフからも錯体の硝酸濃度が 3 mol/L 付近で傾向に変化がみられた。この傾向は粘性測定においても同様であった。これらから、 HNO_3 -TBP 錯体には少なくとも 2 種類の構造が存在すると考えられる。発表では、この 2 種類の錯体への UO_2 粉末の溶解挙動の違いについて報告する。

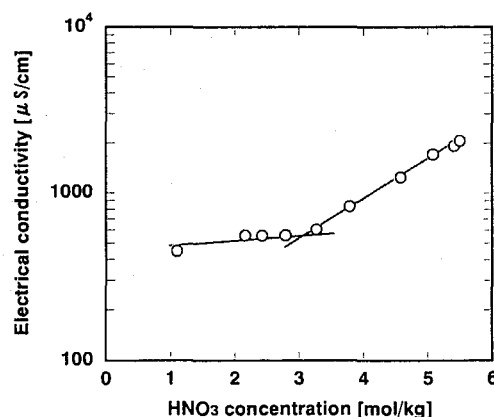
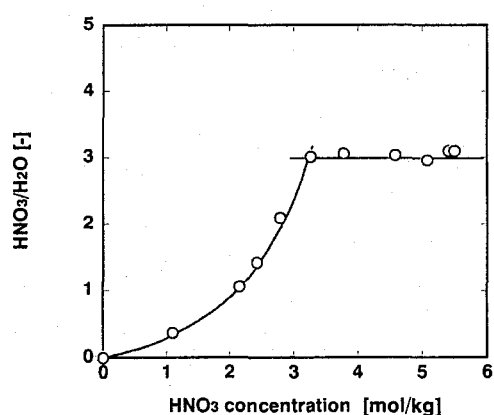


図 1 錯体中硝酸濃度と電気伝導度の関係 図 2 錯体中硝酸濃度と $[\text{HNO}_3]/[\text{H}_2\text{O}]$ の関係

Dissolution behavior of uranium oxide in the different composition of HNO_3 -TBP complex
SHIMIZU, R., SAWADA, K., TSUSHIMA, S., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I.

超臨界二酸化炭素リーチング法による固体試料中のアクチノイドの分離；硝酸-TBP 錯体を用いるウランとトリウムの分離挙動

(原研、名大工¹、(株)神戸製鋼所²) ○目黒義弘、今井智紀、富岡修、吉田善行、中島幹雄、津島悟¹、和田隆太郎²

【緒言】 演者らは超臨界二酸化炭素を媒体として用いて固体から金属を直接浸出分離する方法（超臨界二酸化炭素リーチング(SFL)法）¹⁾を開発した。同法は、酸浸出を必要とせず固体試料から金属を直接分離・濃縮する方法であり、以下のような優れた特色を有する。(1)試料中への超臨界二酸化炭素の浸透性や拡散性が高いことから高効率で迅速な抽出が可能である。(2)二酸化炭素媒体から被抽出物を迅速かつ完全に分離できる。(3)大量の試料に適用できる。このような特色から同法は、ウラン化合物で汚染した固体、いわゆる“ウラン廃棄物”からウランを分離、回収する方法として有望である。ウラン廃棄物中には²³⁸Uの娘核種である²³⁴Thが共存するため、ウランとトリウムを一括して分離することが望ましい。本研究では、硝酸-TBP 錯体を反応剤として混合した超臨界二酸化炭素を用いる SFL 法を、焼却灰中のウランの分離に適用し、ウラン及び娘核種として共存するトリウムの分離挙動を調べた。

【実験】 **装置** 既報²⁾と同様な抽出容器、恒温槽、回収容器、シリンジポンプ等で構成する SFL 装置を用いた。 **試薬** 焼却灰模擬試料；硝酸溶液を用いて中和し乾燥させた焼却灰 5 g と、100 mg UO₂粉末を混合して調製した。硝酸-TBP 錯体；等量の 70%硝酸と TBP を 30 分間振り混ぜた後、TBP 相を分取して調製した。硝酸-TBP 錯体の組成は、硝酸；4.5 mol、TBP；3 mol、水；1 molであった。 **操作** ①ウラン化合物の溶解；抽出容器(50 mL)に模擬試料 5 g を採り、60°Cに保った。これに硝酸-TBP 錯体を含む超臨界二酸化炭素を導入し、15 MPa で 150 分間静置した。②ウラン-TBP 錯体の回収；①に引き続き抽出容器を通して流速 8 mL/min で 75 分間、超臨界二酸化炭素を流した。超臨界二酸化炭素流を常温常圧に保った回収容器に導いて二酸化炭素を気化させ、析出したウラン-TBP 錯体を回収した。上記の操作①-②を 1 サイクルとして、これを適宜繰り返した。 **ウランとトリウムの定量** 試料のγ線スペクトルを測定し、93 keV (²³⁴Th)と 186 keV (²³⁵U)のピーク強度(I)からウランとトリウムの量を求めた。また、両ピークの強度比 $R(\text{Th}/\text{U}) = I_{93}/I_{186}$ を算出した。

【結果と考察】 硝酸-TBP 錯体を 2 ml 含む超臨界二酸化炭素を用いる 2 サイクルの SFL 法によって、焼却灰試料 (5 g) を処理した。1 サイクルの SFL 操作で 96%、2 サイクルの SFL 操作で 99%のウランを分離できた。また、2 サイクルの SFL 操作によって 98%のトリウムを焼却灰から分離することに成功した。この結果からウランの娘核種として存在するトリウム (約 100 mg U を含む試料中のトリウム量は 1 pg 程度である) を、硝酸-TBP 錯体によってウランと同様に分離できることがわかった。またこの結果は、本分離系によってウランとトリウムを同程度含む試料からのこれら金属の一括分離が可能であることを示唆する。わずかではあるが、ウランとトリウムの分離挙動に違いが観察された。天然ウラン (娘核種としてのトリウムを含む) を含む焼却灰試料の $R(\text{Th}/\text{U})$ は 1.6 ± 0.1 であった。1 サイクルの SFL 操作によって焼却灰から分離、回収された成分の $R(\text{Th}/\text{U})$ は 1.0 であり、また、焼却灰に残存する成分のそれは 5.0 であった。この結果は、ウランの方がトリウムよりも分離されやすいことを示す。トリウムを多く含む試料からの分離において、この差を考慮する必要がある。

1) Tomioka, O. et al. (2001) *J. Nucl. Sci. Technol.* **38**, 461-2.

2) Meguro, Y. et al. (1996) *Radiochim. Acta*, **75**, 185-91.

※本報告は文部科学省「平成 14 年度革新的原子力システム技術開発公募事業」の研究成果の一部を含む。

Separation of actinides in solid samples by supercritical carbon dioxide leaching method; separation behavior of uranium and thorium with HNO₃-TBP complex

MEGURO, Y., IMAI, T., TOMIOKA, O., YOSHIDA, Z., NAKASHIMA, M., TSUSHIMA, S., WADA, R.

グラッシーカーボン繊維を用いるカラム電極によるウランの酸化還元電極反応

(¹原研、²京工織大院)

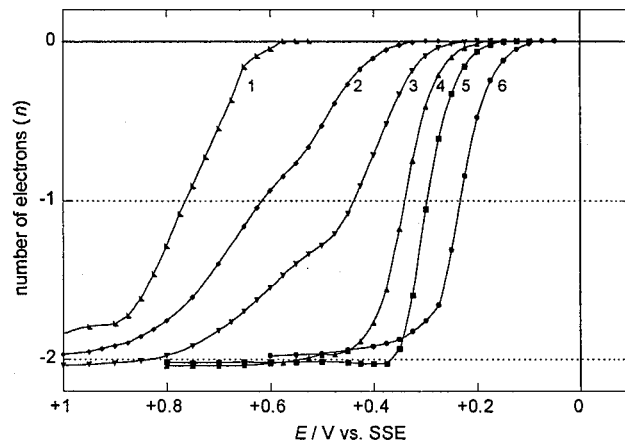
青柳寿夫¹、○北辻章浩¹、木村貴海¹、吉田善行¹、木原壯林²

【緒言】酸性溶液中のウランの酸化還元電極反応について、 U^{3+}/U^{4+} 及び UO_2^+/UO_2^{2+} の酸化還元反応が可逆であること、 $U(IV)/U(V)$ の酸化還元反応[一般的には、 $U^{4+} + 2H_2O - e^- \rightleftharpoons UO_2^+ + 4H^+$ (1)]は非可逆であることが知られている。同酸化還元反応の非可逆性はウラニルイオンのU-O結合の形成・開裂に起因すると考えられているが、素反応や関与する化学種の詳細は明らかでない。フロークーロメトリーは、作用電極である導電性の微細繊維を円筒状の電解隔膜内に充填したカラム電極に、試料溶液を流しながら電解する測定法であり、被電解物質の迅速かつ定量的な電解も可能とする。また、カラム電極を多段に用いれば前段で電解した生成物の酸化還元反応を後段で測定できるため、不安定な酸化状態のイオンについても適用できる。本研究では、カラム電極を用いてウランの非可逆な酸化還元反応を調べた。

【実験】作用電極であるグラッシーカーボン繊維(東海カーボン社製 GC-20、径約 $11\mu m$)を内径 $8mm\phi$ の多孔質バイコールガラス管隔膜内に充填し、隔膜外に白金対極、Ag-AgCl(1 M LiCl)参照電極を設置したカラム電極を、2段に連結した電解装置を用いた。ポンプを用いて UO_2^{2+} を含む過塩素酸溶液を一定流速(f)で作用電極間の間隙を通しながら、前段のカラム電極で定電位電解によりウランを目的の酸化状態に調整し、後段の測定用カラム電極で電位を一定速度で走査しながら電流を記録し、クーロポテンシオグラム(CP)を得た。

【結果と考察】 $0.1\sim 10\text{ M HClO}_4$ 中の $U(IV)$ の酸化反応のCPを右図に示す。電量はウラン1イオンあたりの電子数(n)で表した。 10 M HClO_4 を用いると、可逆性の低い二電子一段の酸化波を観測した。溶液の酸濃度を減少させると酸化波は負電位にシフトした。 $2.0\sim 5.0\text{ M HClO}_4$ を用いて記録したCP中には、正電位方向へ電位走査中に酸化第一波と可逆性の低い酸化第二波とから成る二段酸化波を観測した。酸化第一波の n は酸濃度の減少とともに増加した。 $0.1\sim 1.0\text{ M HClO}_4$ では二電子一段の酸化波を与えるが、これは酸化第一波が $n=2$ となったものと考えられる。

以上の結果は、 $U(IV)\rightarrow U(VI)$ の酸化反応に関与する $U(IV)$ には一般に考えられている U^{4+} 、及び U^{4+} とは異なる $U(IV)$ という二つの化学種が存在することを示唆する。発表では、 $U(VI)\rightarrow U(IV)$ 還元反応も含め、 $U(IV)/U(V)$ の酸化還元反応に関与する化学種や素過程について述べる。



Coulopotentiogram for oxidation of $U(IV)$: (1) 10 M; (2) 5.0 M; (3) 2.0 M; (4) 1.0 M; (5) 0.5 M; (6) 0.1 M $HClO_4$. $c_{UO_2^{2+}} = 1.0\text{ mM}$. $f = 1.5\text{ ml/min}$. $v = 0.5\text{ mV/s}$.

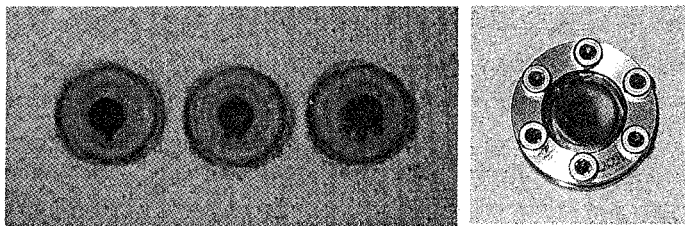
Oxidation-reduction of Uranium ion by means of flow-coulometry with column electrode
AOYAGI, H., KITATSUJI, Y., KIMURA, T., YOSHIDA, Z., KIHARA, S.

XAFS 及びメスバウア分光による水酸化ネプツニルの研究
(原研東海) ○中田正美、音部治幹、赤堀光雄、山下利之、湊和生、本橋治彦

【はじめに】 アクチノイドの物性研究は、施設・設備や取り扱い上の制限などにより、用いる研究手段は限定される。 ^{237}Np メスバウア分光法は、試料を密封して測定できるので、安全で有効な研究手段の一つである。これまで、 ^{237}Np メスバウア分光法を用いてネプツニル化合物の物性研究を行ってきた。その結果、価数、配位数や磁性などに関する様々な情報を得ることができた。また、メスバウア分光法と同様に、試料を密封して測定可能である XAFS 測定もアクチノイド物性研究の有効な手段の一つと考えられる。

本発表では、すでに ^{237}Np メスバウア分光法の結果は報告済¹⁾である水酸化ネプツニルについて、XAFS 測定を試みたので、試料作成方法を含めてその結果を報告する。

【実験】 水酸化ネプツニル ($\text{NpO}_2(\text{OH}), \text{NpO}_2(\text{OH})_2$) の合成はグローブボックス中で行なった。XAFS 測定では、数 mg の $^{237}\text{NpO}_2$ 、 $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})$ 及び $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ を用いた。試料量



(左) 写真 1 二重に封入した試料
(右) 写真 2 XAFS 測定時の試料

が少ないので、均一な試料を作製するために、それぞれを数 mg の黒鉛とよく混合した後、加圧し、7mm φ のペ

レットに成形した。ペレットを凹みを付けた PET 板に入れ、その上から樹脂 (スタイキャスト 1266) を流し込み密封した。それをさらに凹みを付けた PET 板に入れ、その上から樹脂を流し込み二重に封入した (写真 1)。その密封線源をカプトンフィルムを接着したフランジに挟み XAFS 測定用試料とした (写真 2)。XAFS 測定は、KEK の放射光施設 (PF: BL-27B) において室温で、Si (111) モノクロメータを用いた透過法により行なった。また、エネルギーは Zr 金属を用いた内部標準法により校正した。

【結果及び考察】 図 1 に $^{237}\text{NpO}_2$ 、 $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})$ 及び $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ の Np L_{III} edge の XANES スペクトルを示した。ピーク位置は、 $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})$ より $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ の方が高エネルギー側にシフトしている。また、両水酸化物に 17.63KeV 付近に $^{237}\text{NpO}_2$ に見られない吸収が見られる。これら固体での結果は、L. Soderholm ら²⁾が溶液について報告した結果と同じ傾向を示した。EXAFS スペクトルについては、現在解析中である。

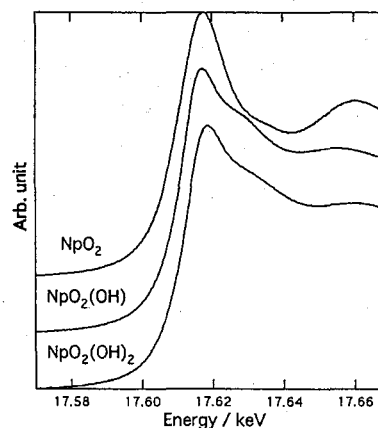


図 1 $^{237}\text{NpO}_2$ 、 $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})$ 及び $^{237}\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ の XANES スペクトル

【参考文献】 1) M. Nakada et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 76(2003)1375.

2) L. Soderholm et al., Anal. Chem., 71(1999)4622.

XAFS and ^{237}Np Mössbauer spectroscopic studies of neptunyl hydroxides

NAKADA, M., OTOBE, H., AKABORI, M., YAMASHITA, T., MINATO, K., MOTOHASHI, H.

マグネタイト表面におけるネプツニウム(V)の還元

(サイクル機構¹・東京大学²・検査開発(株)³)○北村暁¹, 中田弘太郎², 田中知², 戸村努³, 亀井玄人¹

【はじめに】 高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を行うにあたっては、放射性核種の地中移行挙動を明らかにすることが必要とされている。マグネタイト ($\text{Fe(II)}_1\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$) は、オーバーパックの腐食により生成すると言われており、これが処分環境中の放射性核種と酸化還元反応を起こす可能性が指摘されている。しかしながら、鉱物表面における酸化還元反応については報告が少なく、その反応メカニズムが明らかになったとは言いがたい。本研究では、地層処分の安全評価上重要な元素のひとつであるネプツニウム (Np) について、マグネタイトとの酸化還元反応を調べることにした。

【実験】 実験には、レアメタリック (株) 製の純度 99.9 % のマグネタイトを用いた。収着実験はバッチ法で行い、溶液: マグネタイト比は 20 ml : 1 g ($20 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$), 15 ml : 0.3 g ($50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$) および 15 ml : 0.15 g ($100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$) の 3 種類で実施した。いずれの液固比においても、室温と 45°C の両方の条件で実験を行った。水溶液のイオン強度は、NaCl を用いて 0.1 M に調整した。Np-237 の初期濃度は、約 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ であった。実験開始後 1 時間から 7 日間経過する間に適宜、水溶液の pH および酸化還元電位 (ORP) を測定するとともに、溶存 Np 濃度の定量を、Np-237 の α 線を半導体検出器で測定することにより行った。放射線測定およびその前処理を除き、実験作業はすべて窒素雰囲気グローブボックス中 (酸素濃度 1 ppm 未満) で実施した。

【結果と考察】 結果の一例として、液固比 $50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ における実験での溶存 Np 濃度の時間変化を図 1 に示す。実験中の水溶液の pH が 7~8 であることから、Np(IV) の溶解度は 10^{-8} M 以下であることが予想される。溶存 Np がテノイルトリフルオロアセトン (TTA) に抽出されないことから、溶存 Np は 5 価であり、マグネタイトによって 4 価に還元された Np が溶解度制限により沈殿したか、マグネタイトに収着したものと考えられる。したがって、実験開始から約 1 日以内で、ほとんどの Np は 4 価に還元されたことが考えられる。また、この還元反応は、25°C に比べて 45°C の条件のほうが早く進むことも、図 1 の結果から読みとれる。なお、ORP についても、実験開始から約 1 日経過後までの間に低下していくことがわかった。このとき、マグネタイト表面に存在する Fe(II) と Np(V) の酸化還元反応で授受される電子数を計算したところ、表面の Fe(II) のみならず内奥部の Fe(II) も反応に関与していることが予想された。

このときの酸化還元反応を一次の速度式で表せるものと仮定して、反応速度定数の導出を試みた。反応速度定数を k としたときの一次の速度反応式は、

$$-\frac{d[\text{Np(V)}]}{dt} = k[\text{Fe(II)}][\text{Np(V)}] \quad (1)$$

で表される。図 1 に示した液固比 $50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ のにおける $k[\text{Fe(II)}]$ を最小二乗法により導出したところ、25°C では平均で $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、45°C では $5.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ といった値が得られた。この $k[\text{Fe(II)}]$ は、液固比が小さい (すなわち固相が相対的に多い) ほど、また温度が高いほど大きな値とることがわかった。さらに、 $k[\text{Fe(II)}]$ の温度依存性より、活性化エネルギー (E_a) の導出を試みたところ、 $55.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

Reduction of Neptunium(V) on Magnetite Surface

KITAMURA, A., NAKATA, K., TANAKA, S., TOMURA, T., KAMEI, G.

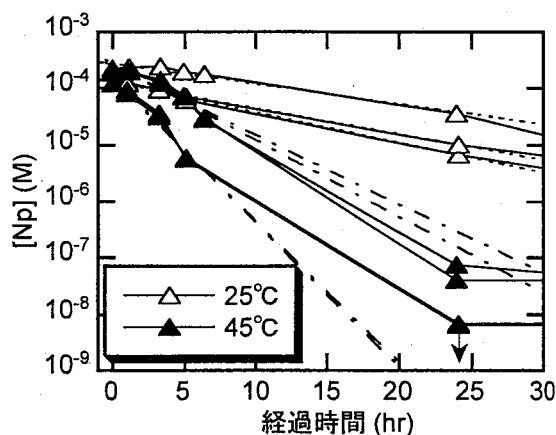


図 1 マグネタイトに対する溶存 Np (Np(V)) 濃度の時間変化 (液固比 $50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$)

モンモリロナイト中における Na⁺イオンの輸率に及ぼす
乾燥密度と塩濃度の影響

北大院・工〇赤木 頼昌 東原 知広 木下 久美子(現 三菱電機(株))
佐藤 正知 小崎 完

【要約】NaClO₄溶液で飽和した Na 型モンモリロナイト中における Na⁺イオンの輸率の乾燥密度依存性およびイオン強度依存性を検討した。その結果、乾燥密度の変化に対して Na⁺イオンの輸率は 0.67~0.85、イオン強度の変化に対しては 0.42~0.77 となった。

【緒言】地層処分における緩衝材の性能評価において、放射性核種の拡散過程を解明することは重要である。放射性核種はベントナイト中にイオンとして溶存し、電気的中性条件を満たしながら拡散すると考えられる。その際、交換性陽イオンである Na⁺をはじめ、共存するイオンが影響を与えている可能性がある。本研究では Na-22 を用いて圧縮モンモリロナイトにおける Na⁺イオンの輸率の 1) 乾燥密度依存性および 2) イオン強度依存性を検討した。

【実験】試料として未精製 Na 型モンモリロナイト(クニミネ工業社製クニピア F)を用いた。2.0 × 10⁻² m、高さ 2.0 × 10⁻² m のアクリル製セルに対し、1) の場合、乾燥密度が 1.0 Mg m⁻³~1.6 Mg m⁻³となるように、2) の場合、乾燥密度が 1.0 Mg m⁻³となるよう圧縮成型した。これを、1) の場合、イオン強度 0.1 M、2) の場合、イオン強度 0.1 M~0.5 M、いずれの場合も NaClO₄溶液で約 1ヶ月間膨潤した。分極された状態で Na⁺イオンは、electromigration と electroosmosis により移動する。このため、Na⁺移動実験および電気浸透流実験を行い、Na⁺移動実験より得た移動速度、U_{Na}、から電気浸透流実験より得た移動速度、u_{eo}、を差し引くことにより electromigration の寄与とした。Na⁺移動実験においては Na-22 をトレーサーとして用い、ペレットの所定の面に塗布し、薄膜拡散源とした。全ての試料について温度 298 K、30 mA で 4 時間分極した。その後、試料を 1.0 × 10⁻³ m 片に切り分け、スライス片の γ 線測定により Na-22 の相対濃度分布を決定した。電気浸透流実験においては、He ガスをトレーサーとして用いた。膨潤終了後のペレットに対し、He ガスを導入し、飽和させたものを用いた。He 飽和試料を陽極側、He を含まない試料を陰極側に配置した。Na⁺移動実験と同様の条件で分極し切り分けた後、スライス片中の He を分析し、試料深さ方向に He の相対濃度分布を決定した。

【結果と考察】表 1 に輸率の乾燥密度依存性を、表 2 にイオン強度依存性を示す。表 1 の場合、明確な乾燥密度依存性は確認されなかった。一方、表 2 の場合、イオン強度 0.5 M において輸率が変化することが確認された。これは、Na⁺イオンが主に層間と空隙に存在し、イオン強度が高くなることによって空隙を介しての電気浸透流の影響を受けることに起因すると思われる。

表 1. 輸率の乾燥密度依存性

| 乾燥密度 [Mg m ⁻³] | Na ⁺ 移動速度, U _{Na} [m s ⁻¹] | 電気浸透流速度, u _{eo} [m s ⁻¹] | 輸率, t _{Na} [-] |
|-------------------------------|---|--|----------------------------|
| 1.0 ⁽¹⁾ | 8.2 × 10 ⁻⁷ | 2.2 × 10 ⁻⁷ | 0.75 |
| 1.2 | 6.8 × 10 ⁻⁷ | 1.6 × 10 ⁻⁷ | 0.75 |
| 1.4 | 5.4 × 10 ⁻⁷ | 1.4 × 10 ⁻⁷ | 0.67 |
| 1.6 | 5.1 × 10 ⁻⁷ | 0.6 × 10 ⁻⁷ | 0.85 |

表 2. 輸率のイオン強度依存性

| イオン強度 [M] | Na ⁺ 移動速度, U _{Na} [m s ⁻¹] | 電気浸透流速度, u _{eo} [m s ⁻¹] | 輸率, t _{Na} [-] |
|--------------------|---|--|----------------------------|
| 0.1 ⁽¹⁾ | 8.2 × 10 ⁻⁷ | 2.2 × 10 ⁻⁷ | 0.75 |
| 0.2 | 7.6 × 10 ⁻⁷ | 1.3 × 10 ⁻⁷ | 0.77 |
| 0.5 | 6.8 × 10 ⁻⁷ | 3.3 × 10 ⁻⁷ | 0.42 |

【参考文献】(1) 木下久美子、他、日本原子力学会 2001 年秋の大会予稿集 O23, (2001)

Effects of dry density and ionic strength on transport number of sodium ions in compacted Na-montmorillonite

AKAGI, Y., HIGASHIHARA, T., KINOSHITA, K., SATO, S., KOZAKI, T.

電位勾配下における圧縮 Na 型モンモリロナイト中の
Np(V)の移行挙動

(北大院・工¹) ○東原知広¹, 赤木頼昌¹, 佐藤正知¹, 小崎 完¹,
(東北大金研・大洗²) 三頭聰明², 原 光雄², 鈴木吉光²

【緒言】高レベル廃棄物の地層処分安全評価において、ベントナイト緩衝材中の核種移行挙動を解明する必要がある。膨潤したベントナイト中には間隙水のほか、表面水や層間水が存在し、これらの化学的条件が核種の化学形や吸着などの移行挙動に影響を与える。本研究では電位勾配を印加した圧縮ベントナイト中で ^{237}Np を担体とした $^{239}\text{Np(V)}$ を移行させた。得られた濃度分布をもとにベントナイト中における Np(V)の化学形と移行挙動を検討し、ベントナイト間隙水化学の評価に用いられる地球化学計算コードの結果と比較した。

【実験】実験にはクニミネ工業(株)製クニピア F (Na 型モンモリロナイト) を用いた。秤量した粘土粉末を内径 20 mm, 高さ 20 mm のアクリル樹脂製セルを用いてカラム状に圧縮成型し、0.1 M の NaClO_4 または Na_2CO_3 溶液に 30 日間接触、膨潤させ試料とした。 $^{239}\text{Np(V)}$ トレーサーは ^{243}Am 溶液からミルキングによって得た。トレーサーは陽イオンとして塗布するものを 0.1 M NaClO_4 溶液に、陰イオンとして塗布するものを 0.1 M Na_2CO_3 溶液に溶解した。この溶液を圧縮ベントナイトカラムに薄膜状に塗布し、粘土カラムと組み合わせ分極セルとした。この他 $^{22}\text{Na}^+$, $^{36}\text{Cl}^-$ も塗布した。分極は 30 mA の定電流で行い、時間は 20 h とした。実験終了後、カラムを 0.5 mm 間隔に切り分けた。各試料片中の ^{239}Np 量は Ge 半導体検出器で測定し粘土中の濃度分布を得た。

【結果と考察】分極終了後の圧縮 Na 型モンモリロナイト中の $^{239}\text{Np(V)}$ の濃度分布を Fig. 1 に示す。これまでに電位勾配下において Na^+ イオンは 4 h で 12 mm 程度、間隙水は 3 mm 程度 cathode 側へ移行することを確認している⁽¹⁾。これに対し、陽イオンとして塗布した Np(V) は 20 h の分極にも関わらずほとんど移行しなかった。このことから粘土中で Np(V) が固相に強く束縛されている可能性が示唆された。一方で、陰イオンとして塗布した場合も Np(V) のピーク位置にはほとんど変化が見られなかった。Cl⁻ イオンが anode 側へ移行したことを考えると、 NpO_2CO_3 は陽イオントレーサーの場合と同様に粘土表面に強く拘束された可能性が考えられる。

(1) Higashihara, T. et al., (submitted to Applied Clay Sciences)

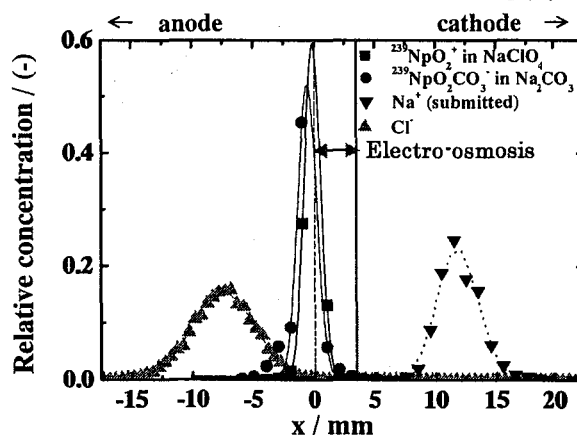


Fig. 1 Concentration profiles of Np(V), Na^+ , and Cl^- in Na-montmorillonite under potential gradient

“Migration behavior of Np(V) in water-saturated, compacted Na-montmorillonite under an electric potential gradient”

Higashihara, T., Akagi, Y., Sato, S., Kozaki, T., Mitsugashira, T., Hara, M., Suzuki, Y.

三価ランタノイド・アクチノイド元素の硝酸系溶媒における 3級ピリジン樹脂への吸着挙動

(芝浦工大¹、東工大原子炉²、サイクル機構³、東北大金研⁴)

伊藤 桂介¹、大塚 正久¹、○鈴木 達也²、池田 篤史²、
大竹 弘平²、相田 昌男²、藤井 靖彦²、小澤 正基^{2,3}
原 光雄⁴、三頭 聡明⁴

【緒言】原子力発電において発生する使用済み核燃料中にはランタノイド(Ln)やアクチノイド(An)が比較的多く存在し、これらの元素は化学的性質とイオン半径が類似しているため相互の分離が困難である。これらの元素の分離手法として塩酸/メタノール混合溶媒における三級ピリジン樹脂を用いたクロマトグラフィ法を提案しており、LnとAnをそれぞれのグループに分離できることを示した¹⁾。本研究では、シリカ担持型三級ピリジン樹脂を用いた硝酸系溶媒における溶離クロマトグラフィ法による三価ランタノイド・アクチノイド元素の分離特性を評価した。

【実験】実験は放射性LnとAnを用いたホット試験とLnのみを用いたコールド実験の2種類を行った。ホット試験では室温で行い、An(²⁴¹Am, ²⁴²Cm)とLn(¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd)を濃硝酸に溶解させた試料溶液0.5cm³をシリカ担持型三級ピリジン樹脂が詰められたカラム(Φ1cm、樹脂高10cm)に通液した後、濃硝酸による溶離を行なった。Anはα線分光で、Lnはγ線分光で分析した。コールド実験ではLnを種々の溶媒組成(硝酸・メタノール比)で実験を行った。カラムはΦ1cm、樹脂高50cmのものを用い、Lnの分析はICP-AESで行った。

【結果と考察】Fig. 1に濃硝酸を用いたLnとAnの分離試験の結果を示す。Ln間、An間の分離については塩酸系よりも大きな分離を示している^{1,2)}が、LnとAnは分離せずに重なって出てくるのがわかる。これは塩酸系での分離挙動と明らかに異なる^{1,2)}。Fig. 2にLn分離のコールド実験の結果を示す。濃硝酸：イオン交換水：メタノール=3:5:2で混合させたもので、この結果はLn元素間の相互分離の可能性を示している。

1) T. Suzuki, et. al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255 (2003) 581.

2) 池田篤史 他、2003 放射化学討論会

Adsorption behavior of trivalent lanthanides and actinides on tertiary pyridine resin in nitric acid solution

ITOH K., OTSUKA M., SUZUKI T., IKEDA A., OHTAKE K., AIDA M., FUJII Y., OZAWA M., HARA M. MITSUGASHIRA T.

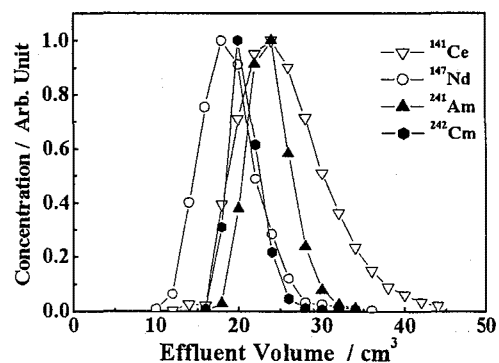


Fig. 1 Elution chromatography of trivalent Ln and An in nitric acid
(Resin : tertiary pyridine resin, Temp:298K, Flow rate:100cm³/h)
(HNO₃ : H₂O : MeOH = 3 : 5 : 2)

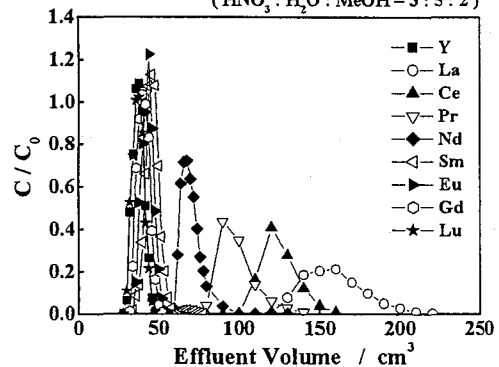


Fig. 2 Elution chromatography of trivalent Ln in nitric acid and methanol mixed solvent
(Resin : tertiary pyridine resin, Temp:298K, Flow rate:100cm³/h)

三価 f-ブロック元素イオンと
チオシアン酸イオンとの間の生成定数

(静岡大理・放射研、東北大・金研*)

○森友隆、菅沼英夫、矢永誠人、佐藤伊佐務*

はじめに 核燃料廃棄物の中に多量に存在する三価ランタノイド(Ln)から長半減期アクチノイド(An)の分離には社会的要請がある。この両グループの化学的挙動に差が生じる化学的環境を探することは重要で興味深い事である。

今までに、有阪らは高濃度塩化物水溶液系での Eu(III)と Cm(III)の陰イオン交換樹脂への分配挙動に差を見つけることができた。これを水/メタノール混合溶媒溶液にすると、同じ分配挙動の差を得るのにメタノールモル分率の高まりにつれて塩化物濃度を下げられることも明らかにした。

今回は、両グループの化学的挙動の差異をより顕著なものとするために、チオシアン酸イオンを用いてその錯体の生成定数を比較することを目的として研究を行なった。

実験 Eu(III)と Am(III)について、ビス-2-エチルヘキシルリン酸水素塩(HDEHP)を抽出剤とした溶媒抽出法により、それぞれのチオシアナト錯体の生成定数を 298 K で求めた。生成定数の算出には式(1)を用いた。

$$D_0/D - 1 = \beta_1[\text{SCN}^-] + \beta_2[\text{SCN}^-]^2 + \dots \quad (1)$$

ここで、 D : Eu(III)と Am(III)の分配比、

D_0 : 溶液中にチオシアン酸イオンが含まれて

いない時の Eu(III)と Am(III)の分配比、

β_1, β_2, \dots : チオシアナト錯体の全生成定数。

溶液には水溶液と水/メタノール混合溶媒溶液を用いた。また塩化物イオンを加え、溶媒の活量を下げると生成定数がどのように変化していくのかも調べた。

結果と考察 1 M の水溶液系に塩化物イオン 5 M を加えた系にすると、Eu(III)と Am(III)の $(D_0/D - 1)$ の値は共に上昇したが両元素の間に差を見つけることはできなかった(図 1)。

そこで、水/メタノール混合溶媒溶液系でメタノールモル分率(X_{MeOH})を高めていくと、Eu(III)および Am(III)の錯体の生成定数は共に上昇したが、Am(III)の方にその傾向がより強く現れた。特に $X_{\text{MeOH}} = 0.60$ の時は両元素の間に比較的大きな差を見つけることができた(図 2)。

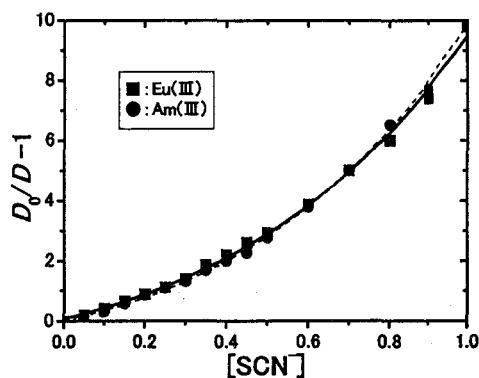


図 1

1.0 M (H^+, Na^+)($\text{ClO}_4^-, \text{SCN}^-$) + 5.0 M LiCl
水溶液系の $(D_0/D - 1)$ の変化

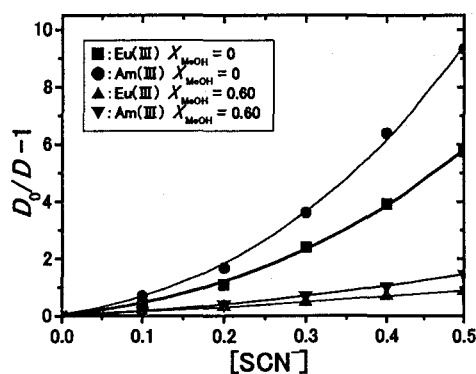


図 2 1.0 M (H^+, Na^+)($\text{ClO}_4^-, \text{SCN}^-$)
溶液系の $(D_0/D - 1)$ の変化

The formation constant between trivalent f-block elements and thiocyanate ion

MORI, T., SUGANUMA, H., YANAGA, M., SATOH, I.

チアカリックス[4]アレーンとその酸化物による
f-ブロック元素の溶媒抽出

(静岡大理・放射研, 東北大・金研¹) ○松山和正, 菅沼英夫, 矢永誠人, 佐藤伊佐務¹

【緒言】 原子炉から生じる核燃料廃棄物中には、短半減期のランタノイドと長半減期のアクチノイドが含まれており、これらの化学的な分離技術の確立が望まれている。しかし、これらの元素の中で三価のイオンが溶液中で最も安定なものは、その化学的挙動が似ており、両者の間でその差異を見つけることが難しい。

そこで、チアカリックス[4]アレーンとその酸化物による金属イオンの硬さと柔らかさに対する選択的な錯形成能に着目しそれらを合成し、ランタノイドである硬い Eu(III)とアクチノイドである柔らかさがある Am(III)を用いてそれぞれの錯形成能を溶媒抽出法で比較した。

【実験】 壹岐等によって報告されている合成法で *p*-*tert*-ブチルフェノールと *p*-*tert*-オクチルフェノールからチアカリックス[4]アレーン(a, d)を合成し、それぞれの酸化物体であるスルフィニル体(b, e)とスルホニル体(c, f)を合成しこれらを抽出剤として用いた(図1)。^[1,2]

溶媒抽出の方法としては、緩衝溶液で pH を調整し、トレーサ量の Eu(III)もしくは Am(III)が含まれている水溶液に抽出剤の濃度を一定(5.0×10^{-4} M)としたクロロホルム溶液を加え、十分振盪した後 NaI(Tl)シンチレーションカウンタで水相と有機相の放射能を測定した。

【結果と考察】 抽出結果のうち、pH 変化に対する Eu(III)の抽出挙動を図2に示した。Eu(III)は pH6.1 付近で抽出剤 b, c を用いたときに特によく抽出され、抽出剤 a, d ではほとんど抽出されないことがわかった。これは金属イオンと抽出剤が錯形成するとき、架橋部位で配位する原子が異なるためである。Am(III)は Eu(III)と似た抽出傾向を示した。しかし、抽出剤 b ではある程度の抽出の差が見受けられた。

参考文献

- [1] N. Iki et. al., *Tetrahedron*, **56**, 1437-1443(2000)
[2] N. Morohashi et. al., *Tetrahedron*, **57**, 5557-5563(2001)

Solvent extraction of f-block element ions by thiacalix[4]arenes and their oxides

Matsuyama, K., Suganuma, H., Yanaga, M., Satoh, I.

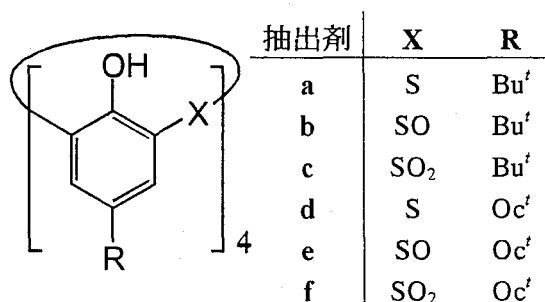


図1. 抽出剤: カリックス[4]アレーンの構造

Bu^t = -C(CH₃)₃, Oc^t = -C(CH₃)₂CH₂(CH₃)₃

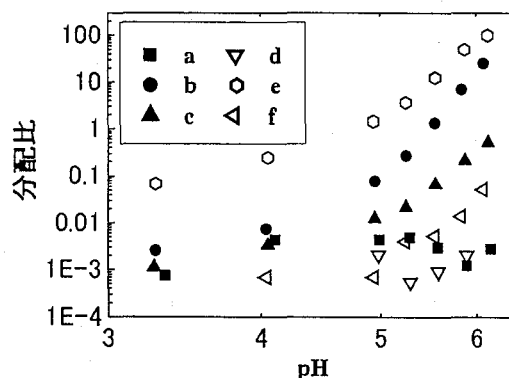


図2. 各抽出剤による Eu の抽出挙動

三座配位子ジメチルジフェニルピリジンジアミド(DMDPhPDA)
による硝酸ランタン錯体の合成と構造

(静岡大・放射研¹ 原研²) ○島田亜佐子^{1,2} 矢板毅² 木村貴海²
奥野健二¹

緒言 我々は高濃度の硝酸溶液から選択的に 3 価アクチノイドを抽出するための抽出剤として *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-2,6-pyridinedicarboxamide(DMDPhPDA)を開発し、ランタノイドとアクチノイドの抽出分配実験を行ってきた。今回、この抽出錯体の構造を理解するための基礎研究としてランタン錯体を合成し、X線回折により構造を求めたので報告する。
実験 1 M の $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - メタノール溶液と 0.1 M の DMDPhPDA - メタノール溶液を La: DMDPhPDA が 1:1、1:2、1:3 になるように混合し、静置することで単結晶を得た。得られた単結晶の C、H、N の比率を元素分析装置(元素分析装置 EA1110 Amuco)を用いて測定したところ、いずれの試料も La: DMDPhPDA=1:2 になる錯体であることを確認した。また、結晶構造はリガクの X線回折装置(AFC7R)により反射強度測定を行い、ソフトウェア teXsan を用いて解析することにより求めた。

結果と考察 結晶学データを表 1 に、構造を図 1 に示す。図に示したように結晶中では水和水が外れ、2 座配位の硝酸イオンが 3 分子と 3 座配位の DMDPhPDA が 2 分子配位した 12 配位構造をとった。ランタノイドは比較的大きい配位数を採ることが知られており、La の 12 配位錯体も数例の報告がある。しかし、DMDPhPDA のような 3 座配位の配位子を含む例はない。配位子は N(py) - La - N(py)結合角が 129.2 度になる角度で La に配位している。この挟角の広い方に 2 分子、狭い方に 1 分子の硝酸イオンが配位している。結合距離は La - O(carbonyl)が平均 2.676 Å、La - O(NO_3)が平均 2.697 Å、La - N(py)が 2.782 Å であり、他の酸素ドナーや窒素ドナー系配位子による 12 配位錯体と同程度の結合距離となった。また、この結合距離から、硬い酸である La に対し硬い塩基である O の方がやや軟らかい塩基である N よりも強く配位する傾向を確認した。

表 1 結晶学データ

$\text{LaC}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_9\text{O}_{13}$
Tetragonal
 $P4_12_12$
 $a = 15.340(3) \text{ \AA}$
 $c = 19.035(3) \text{ \AA}$
 $V = 4479(1) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$

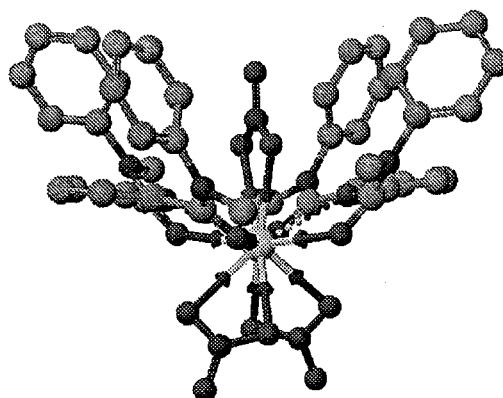


図 1 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ の構造

Synthesis and structure of La complex with tridentate ligand
N,N'-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-2,6-pyridinedicarboxamide
SHIMADA, A., YAITA, T., KIMURA, T., OKUNO, K.