

基調講演要旨

10月24日(火) 1S01 A会場

公開講演会要旨

10月24日(火) 1S02~1S05 A会場

50周年記念講演要旨

10月25日(水) 2S01~2S03 A会場

特別講演要旨

10月25日(水) 2S04 A会場

特別表彰・講演要旨

10月25日(水) 2S05 A会場

学会賞受賞講演要旨

10月26日(木) 3S01 C会場

奨励賞受賞講演要旨

10月26日(木) 3S02~3S03 C会場

放射化学討論会 50周年を迎えて

放射化学討論会第50回記念大会 組織委員長 中原弘道

齋藤信房先生のお世話で、国内の放射化学研究者が昭和32年に一堂に会してから今年で50年になります。爾来、日本各地の関係者のご尽力によって、毎年一度、いろいろな場所で討論会が開催されてきました。そして、この研究発表の場は50年の長きに亘り、日本化学学会、日本分析学会、日本原子力学会に共催して頂き、今日を迎えております。また、最近では、薬学・医学における放射能利用が多くなってきておりますので、平成8年(第40回)からは日本薬学会にも共催をお願いしております。さらに、平成11年(1999年)に日本放射化学会が発足してからは、学会の年会として位置付けられて(第43回から)企画・運営されておりますが、以前の討論会の良い点、即ち、日本各地の放射化学研究者がそれぞれの特色を生かして独自に企画・運営するという主催者の特色が反映された討論会であるように、学会の理事会の関与をできるだけ抑えた形で開催されています。そして、学会が誕生して学会独自の広報誌を持つようになったお蔭で、従来の「放射化学討論会要旨集」は、学会の機関誌 *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* の volume number の付いた supplement として印刷され、会員全員に配布されるようになりました。しかし、これまで通り、日本化学会、日本分析化学会、日本原子力学会、日本薬学会には共催をお願いし、討論会の開催通知やプログラムを各学会機関誌に掲載していただいております。

さて、われわれを取り囲む日本や世界の状況を省みると、第1回放射化学討論会が開催された昭和32年ごろは、戦後のわが国でも原子力開発・研究が政治主導の下で始められ、昭和30年には原子力基本法が交付されて、日本原子力研究所、原子燃料公社、東京大学原子核研究所などが設立されました時代でありました。また昭和29年にビキニ事件が起こり、中国による第1回目の核実験が行われ、日本全体が fall out の脅威に曝され、放射化学者の役割と有要性が広く認知された時でした。それから50年、原子力発電は60億の人類の生存のため、また、地球環境の為にも、不可欠なものとして広く受け入れられようとしています。

しかし、このような時期にこそ、われわれ放射化学を教え、研究する人の責任は非常に大きなものとなるのでしょうか。われわれは、世界何処からも放射性物質が降ってくる可能性に曝されるのです。これまでは、自国の原子力施設の事故だけに備えれば良かったのですが、これからは隣国の中国、韓国のみならず、地球の裏側の原子力施設にも常に関心を持つ必要があるでしょう。何故ならば、原子力が60億人の生存を支える安全なエネルギーであるためには、原子炉の重大事故はもう地球上どこであれ二度と起こしてはならず、またテロの手にプルトニウムが少しでも渡ってもいけないのです。原子炉の安全運転、核物質の安全管理、放射性物質の安全取扱いなどが、これまで以上に強く要求されるでしょう。

このような厳しい状況下で、放射化学討論会50周年のお祝いをする訳ですが、放射化学の研究、教育に携わるわれわれの責任は非常に大きいと言えます。本記念大会が関係者各位にとって今後の一層の飛躍のための糧になるよう、期待してやみません。

日本放射化学会では、第50回放射化学討論会実行委員会および放射化学討論会50回記念大会組織委員会を組織して、次のような50周年記念事業を進めてきました。本事業を進めるに当たって多大なるご支援、ご協力を頂いた関係者に、紙面を借りて深く感謝申し上げます。

- (1) 50回大会に公開セッションを設け、放射化学とはどんなことをする学問分野かを、一般の方々に少しでも理解して頂く。また、日本周辺国の放射化学者を招待して学問的な交流を図り、いつでも忌憚の無い意見を述べ合える人間関係を築く。
- (2) 「放射化学50年のあゆみ」を編纂し、若い研究者に我々が歩んだ50年の道を伝え、希望と理想に満ちた次の50年の道を確かな足取りで歩むための指針を提供する。
- (3) 「放射化学用語辞典」および教科書「放射化学(仮題)」冊子を編纂し、大学理学部、工学部の学部学生、大学院生の教育に役立て、さらに、多くの同僚の化学者、物理学者等に放射化学を積極的に紹介、説明する。
- (4) 以上の活動を実行に移すために必要な資金を広く産業界にも呼びかけて、協力、支援を仰ぐ。

At the occasion of celebrating the 50th anniversary of the radiochemistry symposium in Japan

NAKAHARA, H

過去と未来を結ぶ科学技術— ^{14}C 年代法の50年

(人間文化研究機構・歴博) 今村峯雄

1. はじめに

考古学と放射化学をむすぶものを思い浮かべるとしたら、かなりの人がまず ^{14}C を挙げるのではないのでしょうか。本講演では ^{14}C 法が考古学ではどのように使われ役立っているかを中心に、過去50年の歴史をたどりながらお話ししたいと思います。

まず、考古学と放射化学の関連について若干触れておこうと思います。考古学が自然科学の情報として期待するのは、遺物の年代や生産・交易に関わる情報です。ほかに環境・食性等があります。年代については放射性壊変を利用する年代測定法が重要な役割を果たします。

北京猿人で有名な中国の周口店遺跡の前期～中期旧石器地層の年代は、 I_0 法、フィッシュントラック法、ルミネッセンス法で研究され、年代と猿人の骨相などの比較から進化の研究に役立ちました。これらはいずれも放射化学に基礎を置く年代測定法です。地質年代学で用いられるK-Ar法は旧石器時代の地層の年代測定法としても数十万年以前の年代で使われます。

また先述した考古学における生産・交易の情報ですが、考古学者は形や装飾が似たもので判断しますが、自然科学者は、組成や材質の特徴から原産地をも特定し出土地の地理的分布との関係を調べて解釈します。具体的な対象は、黒曜石などの石器、翡翠・瑪瑙などの装飾品です。こうした分析にかつて中性子放射化分析がよくつかわれました。現在は、ほかの高感度測定法で代替されるようになりました。

2. ^{14}C 年代測定法とその進展

^{14}C 法は1947～1949年にW.F. Libbyにより創始されたものです。1950年代から1960年代にかけて多くの考古遺物の年代測定が行われ、その結果、世界の先史時代の文明観は大きく変わりました。それは考古学における ^{14}C 革命とよばれています。日本では、1952年ごろから ^{14}C 法の研究が始まり、1962年頃から学習院大学や理化学研究所で本格的に測定が始まっています。このころは、 ^{14}C のベータ線を比例計数管で測るガス検出器の方法でした。その後試料をベンゼンなどに合成し蛍光体を加えて光パルスを検出する、いわゆる液体シンチレーション法も採用され ^{14}C 年代測定を行うラボは相当数に上りました。日本の考古学では、縄文遺跡から得られたかなりの数の木炭や貝の年代が測定されて、日本の縄文時代が1万2,3千年前まで遡ることなどが分かりました。

1977年に、加速器質量分析法(AMS)についての論文がScience誌に発表されると、世界でAMS法の研究が始まりました。これは ^{14}C 法に画期的な進展をもたらすものでした。 ^{14}C をベータ線で測るのと、AMSで測るのとは千～1万倍ほど感度が違います。ベータ線で測るのに数グラムの炭素が必要でしたがAMSでは1mg(現在は0.1mgでも可能)です。測定も1試料30分程度です。1990年代の終わり頃にはAMS法の測定精度がベータ線法を上回るようになりました。日本では東京大学や名古屋大学で1980年前後からAMS研究がスタートしました。現在AMS装置を持ち定常的な測定を行っている施設は、日本で8カ所あります。

なお、大気中の ^{14}C 濃度は年ごとに若干変化するので、その影響を補正しなければなりません。この約20年の間に、年代既知の年輪の ^{14}C 測定値に基づいて国際的に較正表が作られ、測定値を実年代(暦年代)に変換する方法が整備されました。最近、AMSによる ^{14}C 測定の精確度が着実に向上しつつあり、一部の機関では、従来のおよ±0.5%から±0.2～0.3%が定常的に得られるようになってきました。その結果年代測定の応用も、歴史時代を含め多方面に広がりつつあります。 ^{14}C 法は日本においても考古学の重要な手段と考えられるようになってきました。

3. 考古学における事例

以下に、考古学・文化財学での興味ある事例をいくつか示します。

農耕の起源と DNA の拡散

ヨーロッパにおける農業の起源はアジア南西部にあると考えられています。考古学と ^{14}C 年代測定の結果は、小麦等の生産がメソポタミア地方で 11000 年代前に始まり、数千年かけ北西に向かって伝播したことを示しています。その速度は北西方向に 1Km/y です。遺伝子でみる地理的分布は、農業の伝播で示される地理的分布と類似し、農耕民が混血しながら移動した場合に予想される結果に一致するという事です。

縄文草創期と日本の土器文化

日本で最も古いタイプとされる無紋土器は、青森県や東京都の旧石器遺跡で得られており、土器に付着したススや焦げの ^{14}C 測定データから 15500~15700 年前という結果です。同じような古いタイプの土器がロシア極東部のアムール川領域で発見されており関連性に関心が持たれています。この時代海水準の低下のため間宮海峡は陸続きでした。また、当時北歐・北米はなお寒冷期にあり、当時の北東アジアの環境と縄文文化との関わりに関心がもたれています。

弥生時代の始まりと水稻農耕の拡散

北九州・博多湾に面した唐津平野や福岡平野は、日本列島最初的水稻耕作が行われた場所と考えられ、唐津平野の菜畑遺跡や福岡平野の板付遺跡では水田の畦や水路が見つかっています。同じ地層から見つかっている土器のススや焦げ、水路の木杭を ^{14}C 法で測定し、いずれも紀元前 800 年代の古い結果が得られました。水稻耕作のはじまりが弥生時代の始まりとすると、従来の弥生の年代観より 500 年古くなります。各地の最古の弥生遺跡分布と年代測定との比較から水稻文化は 500~600 年かけ西から東へと伝播したことになります。旧説では約 100 年です。

文化財・古美術の年代

歴博には江戸図屏風という屏風 2 双があり、江戸時代寛永期の江戸風景が非常に緻密に描かれています。当時の江戸の情景や民俗を知る上での貴重な資料として教科書にもしばしば登場します。その修理作業の際に得られた絵の描かれていない本紙部分の切れ端 3 点を測定した結果、使われた紙は 1640 年以前のものであり、絵には将軍家光が描かれているので 1623~1640 年、すなわち家光の在位期間に描かれたことがほぼ確実になりました。 ^{14}C 測定だけでは通常年代は絞れませんが、絵画の内容と照らし合わせることでより役に立つ情報となる例です。

古建築と ^{14}C ウィグルマッチング

^{14}C 濃度 ($^{14}\text{C}/\text{C}$) と年代の関係 (較正曲線) は複雑な曲線で示されます。建築物の柱を複数年輪で測定し、サンプルと較正曲線で両者のパターンを比較し年代の絞り込みができます。年輪年代法では難しい、古建築などの年代研究に役立っています。

4. 過去、現在、未来を測る：年代測定から情報学へ

考古学は、過去の情報を明らかにすることで、現在にも生きる人類史や歴史観についての情報を得ることを目的としています。 ^{14}C に関しては、環境中の ^{14}C の分布を調べ海洋などの炭素の動態を調べる研究が、温暖化研究の一環として国際的に行われていることは衆知の通りです。環境における ^{14}C 年代測定といえるので、 ^{14}C 法は未来への科学技術とも言えます。

考古遺物を含め全ての物質には ^{14}C 情報が埋め込まれており、ここから有用な情報を得るのが目標であるとすれば、以上のことは広い意味で情報学の課題といえましょう。1960 年以降、 ^{14}C 濃度は大きく増加したピークを経て減少しました。海洋についても地理的、時間的な変化があります。美術品の鑑定があるように、現在の食品等の鑑定、管理に役に立つかもしれません。 ^{14}C は過去、現在、未来をつなぐ情報を生むことを強調して結びにします。

Science that connects the past and the future – Fifty years of ^{14}C dating
IMAMURA, M.

植物・水・元素

(東大院農生科) ○中西友子

【はじめに】 生きた植物個体の生理や代謝などの活動を知ることは、作物の生育過程を解析することのみならず、生育の制御に繋がる知見を得ることでもある。植物は無機栄養生物といわれるように水と元素を吸収して動物には不可能な様々な化学反応を行っている。しかし生きたままの植物をリアルタイムで計測・イメージングする手法が未発達なため、実際の植物体内における水や元素の動態についてはあまり解明されてこなかった。最近、蛍光試薬を利用した生体内の構造や活動についての技術が飛躍的に発展し多くの知見が報告されている。しかし蛍光画像ではその定量性や蛍光色素とターゲット物質との結合性ならびに暗所での測定に限られることなどから、生きた植物体の活動を解析する場合には得られる情報が限られてしまう。そこで我々は中性子線ならびにラジオアイソトープ (RI) を用い、吸収された水や元素の動きを高感度かつリアルタイムで定量的に測定するシステムを開発したのでその成果について紹介したい。

【植物と水】 水については中性子線によるラジオグラフィを応用することにより植物体内における水の分布を像として得ることができ。植物の動きは遅いので、一定時間ごとに分布像を撮っていくと、連続画像から植物の活動を推測することができる。しかし中性子線により存在する水の分布と量が判っても、動いている水そのものを知ることには困難である。そこでリアルタイムな水動態を調べるためには RI 標識の水を利用することが最良の手段となる。標識水としては ^3H ラベルの水、すなわちトリチウム水が市販されているが、 ^3H のエネルギーは非常に低いため植物の外から ^3H -水の吸収動態を計測することは非常に困難である。そこでポジトロン放出核種である ^{15}O を利用することが水の標識化合物としては最も有効となる。我々は現在放射線医学総合研究所で ^{15}O を用いた植物中の水動態の研究を進めている。しかし、 ^{15}O の半減期が 2 分と極端に短いことから 1 回の実験は大体 10 半減期分、20 分ほどしか行うことができない。

ポジトロン放出核種を用いる場合には、ポジトロン自身がエネルギーを持っているので、ポジトロンの一部は組織から抜け出たところで消滅し γ 線となる。そのため植物に焦点を当てて計測した画像には植物体内で消滅したポジトロンしか写らないことになる。ポジトロン放出核種の種類にもよるが、一般に植物全体の像の場合には葉はほとんど写らず、主に茎の画像となってしまう。しかし測定点を固定し、その箇所における経時的な放射能測定に特化すると定量的な解析が可能となる。ポジトロン放出核種を用いた実験の最大の利点は、一般に核種の半減期が短いので、少し時間が経つと放射能は検出されなくなるため、同じ試料を用いて同じ実験を繰り返し行うことが可能なことである。つまり生物学で取りざたされる個体差に基づく誤差がなくなるということである。ポジトロン放出核種を用いるイメージングは、得られる画像の分解能がミリオーダーであるため組織オーダーをターゲットとした研究に向いている。

我々は ^{15}O 標識水を用いて、根から吸収された水がどのように地上部で移動していくかを定量的に調べてみた。ダイズの茎 1cm (体積約 $60\mu\text{l}$) 定点をターゲットに調べたところ、約 15 分間に、茎 1cm の導管の

体積（約 2 μ l）をはるかに超える約 40 μ lもの 150 水が茎 1cm の中に増加していくことが測定された。今まで導管は植物体内で吸収された水を運ぶパイプと見做され、導管からの水漏出については考えられてこなかった。導管から漏れ出した水はどこに流れていくのだろうか。さらに実験を続けたところ、茎の中の導管からは常時大量に水が漏れ出した。また導管に戻っていくことを初めて定量的に解析することができた。モデルを作って計算すると約 15分ほどで茎 1cm に存在する水の約半分が新しい水と交換していることになる。今まで単に水を通す管と考えられていた導管が水循環を司っていることは動かない植物の体内のダイナミズムを解明する糸口となるだろう。

【植物と元素】植物中の元素、特に重金属元素の絶対量については非破壊分析が可能な放射化分析でしか求めることができない。対象元素の量が微量であればあるほど、試薬を用いる手法では試薬から試料への元素のコンタミ、試料が完全に溶解するかどうかの可溶化収率の問題を避けることはできないからである。植物体中の元素濃度は組織により大きく変化し、かつ一つの葉、節間のひとつの茎の中にもきちっとした濃度の勾配があり、システムティックな分布様式は生育過程で保持されている。しかし植物中の元素濃度は日周変化を示し、例えばアサガオの幼植物の根の先の Al 濃度は明け方の数時間前に高くなる。また芽付近の Ca や Mg 濃度にも顕著な日周変化が見られ、花芽が誘導される際には芽の先端の Mg 濃度の高い細胞群が消滅することなどが判った。RI を用いた元素の吸収動態の可視化は主にイメージングプレート (IP) が使用されるが、植物をカセット内で IP に押し付けるためその後その植物を用いた実験を続けることはできない。生きた植物中の動態には上述ポジトロン放出核種の利用があるが、定量性・分解能などの問題を解決するために、我々は、通常実験で用いられる β 線放出核種の定量的なりアルタイムイメージングを可能とする装置を開発している。 ^3H はエネルギーが非常に低いため困難であるが、 ^3H 以外の核種、 ^{14}C 、 ^{45}Ca 、 ^{32}P などのリアルタイムイメージングが可能となってきている。植物に RI を吸収させ、放出される β 線をシンチレータで光に変換し、CCD カメラで像とする。色々な工夫を行うことにより、IP と比較して感度が 10 倍以上高くまた分解能は IP と同等の画像が得られ始めている。感度が高いということは高速で画像が得られることであり、植物による元素の早い吸収・移行の解析が可能となる。検出部分を全て暗箱内に収納すれば植物に本機器をあてるだけで植物診断ができることになる。また CO_2 などのガス体と植物との相互作用の解析も検討中である。安心・安全な食糧の関心が高い現在、与えた肥料や農薬などがどの位、どの生育段階でどこに集積するかなどを解析していきたいと思っている。

【終わりに】植物体内の水や元素動態については様々な RI をトレーサーとして用いることにより植物栄養学・生理学の発展が促されてきた。しかし、A1 や B に代表されるように、トレーサー用の RI が存在しない、または入手できない元素については研究が大きく遅れている。このことは RI の利用が、植物に限らず、生命現象の解明に大きく寄与してきたことを示している。放射線や RI の利用は研究の重要な武器であり、これから更に発展することが期待される。

Water and inorganic elements in plants
NAKANISHI, T.M.

中性子利用元素分析の今後の展開と宇宙化学への応用

(首都大学東京・大・理工) 海老原充

1. はじめに

中性子を元素分析に利用する代表的手法として中性子放射化分析法がある。放射化分析では、(i)核反応によって原子核を励起する過程、(ii)励起された原子核が基底状態を含めてより安定な状態に遷移する過程、の2つの過程が重要である。このうち、(ii)の過程には(i)で励起された原子核が直接関わる場合と、励起されて生じた原子核が不安定原子核の場合に放射壊変を起し、その原子核の励起状態からの低エネルギー状態への遷移の2つの場合がある。中性子を用いる放射化分析の特徴はこのうち(i)の過程に表れる。即ち、荷電粒子や光量子による核反応に比べて中性子による核反応は一般に起こりやすく、従って高い分析感度が得られる点が定量分析法としての大きな長所である。また、中性子は荷電粒子等に比べて物質への透過能が高く、厚みのある試料の全試料分析を非破壊的に行うことが出来ることも大きな長所とである。本講演では、中性子放射化分析の今後の展開を概観し、中性子放射化分析の応用の一例として宇宙化学への応用に関して最近の成果も交えながら簡単に紹介する。

2. 中性子利用分析の展開

元素(核種)分析に利用される中性子としては原子炉中性子が最もよく利用されてきた。中性子は t-d 反応に代表されるような核反応や ^{252}Cf の自発核分裂によっても発生させることができ、そのような方法で得られる中性子を用いて元素分析することも可能である。しかし、元素分析の感度や効率という点では研究用原子炉のほうが中性子供給源としてはるかに優れている。これは、原子炉は中性子放射化分析に都合のよいエネルギーの低い中性子を均質に効率よく、かつ安定的に供給することが出来るからである。この点は後で述べる加速器を用いた中性子放射化分析への利用性を考える場合、重要な視点である。

日本における中性子を利用した元素分析の展開は、日本原子力研究開発機構(旧・日本原子力研究)の研究用原子炉の存在と表裏一体の関係を持ってきたといえる。立教大学原子炉、武蔵工大原子炉という、中性子放射化分析、とくに機器中性子放射化分析にとって都合のよい TRIGA 型小型研究炉 2 基が相次いで廃炉になった現在、原子力機構の保有する研究炉、特に 3 号炉(JRR-3M)、4 号炉(JRR-4)の存在は大きい。現在休止中の京都大学原子炉が 1-2 年後に再開され、その先 10 年程度の運転が見込まれているものの、その後の継続の可能性は現時点では見込めないことから、両機構炉の重要性はますます高くなることは間違いない。しかし、それにもかかわらず、研究用原子炉を囲む情勢は機構炉にとっても厳しいものがあり、今後の利用実績如何を含めた諸情勢によってその継続が議論されていくことになる。

JRR-3M、JRR-4 を用いた中性子放射化分析では機器中性子放射化分析以外にも、放射化学分離操作を伴う放射化分析(放射化学的中性子放射化分析)や中性子誘起即発 γ 線分析も実施可能であり、現時点では世界的にみて非常に高いレベルの元素分析ができる性能を有している。特に、JRR-3M の炉心から引き出された中性子ビームを用いて行われる即発 γ 線分析は、非破壊分析という点では共通するものの炉内照射で行う機器中性子放射化分析にはない優れた特徴をもつ分析法である。現在、熱中性子と冷中性子の別々のビーム・ラインにおいて実験が可能であり、熱中性子による分析はルーチン化されていて、産業利用も含めて広く利用

されている。この熱中性子を用いた分析では中性子ビームを集光させ、通常よりもつよい中性子束で局所分析する方法も開発されつつある。一方、冷中性子を用いる分析に関しては、測定系に大幅な変更を加え、感度の高い分析法とするための改良計画が進行中である。これは即発 γ 線を複数のゲルマニウム検出器によって測定し、同時計数法による高選択性をもちながら高感度に即発 γ 線を分析しようとするもので、多重 γ 線測定即発 γ 線分析 (MPGA) と呼ばれている。このように中性子放射化分析はいろいろな制約を受けながらも、健全な展開をとげてきたと結論できるであろう。

3. 中性子放射化分析の今後の展望

よくいわれるように、中性子放射化分析は分析法としては完成された分析法であり、分析化学的立場からの研究の余地はあまり残されていない、いわば成熟した分析法である。中性子放射化分析法の今後の展開を考える時、分析法に伴う機器類のハード面と分析法を用いる応用・研究のソフト面の2つの面を考える必要がある。ソフト面においては、現状においてもそうであるが、多種多様な試料の分析が今後も行われることは容易に予想される。分析法としての特質を考えれば、他の分析法で得られた分析値を保証するための分析法として機能することも期待されるであろう。また、産業界での利用を視野に入れた展開も望まれるし、現状でもビーム利用分析においては積極的に推進されている。

一方、中性子放射化分析に関連するハード面における展望には明暗両面が考えられる。中性子供給源としての研究用原子炉の将来性について思いを馳せるとき、現状では暗の部分として考えざるを得ない。少しでも暗の要素を少なくするためには、京大炉の運転停止後の原子力機構炉の長期に渡る運転継続を関係機関に訴える必要がある。そのためにはその必要性を理解して貰う必要があり、翻って我々利用者の責任に帰される問題である。ハード面における明の側面としては、原子力機構と KEK が共同で建設を進めている大型陽子加速器計画 (J-PARC 計画) のもとでの核破砕反応由来中性子の利用開発の具体化が挙げられる。原子炉による中性子とはいろいろな面で異なる特性を持つこの中性子を用いて、今後どのような研究・展開が見込み得るか、知恵の出どころでもある。

4. 中性子利用分析の宇宙化学への応用

中性子放射化分析法はいろいろな分野に利用されているが、その代表的な分野として宇宙化学が挙げられる。それは、宇宙化学的試料の特質というべき試料の稀少さに最も見合う分析法であるからである。今後の宇宙化学の展開での大きな柱は惑星探査による試料回収である。そのような試料の稀少さは従来の代表的宇宙化学的試料であった隕石や月試料に比べても桁違いに高く、中性子放射化分析の適用性も非常に高いといえる。日本は今や世界に誇る隕石保有国である。その大部分は南極大陸で回収された、いわゆる南極隕石であるが、その中には月の裏側や火星のマグマから飛び出してきたと考えられる試料も少なからず含まれている。また、昨年話題になった、「はやぶさ」によるイトカワからの岩石試料も 2010 年には地球に帰還する予定であるが、これらはすべて中性子放射化分析の分析対象となるものである。講演では宇宙化学試料の具体的な分析例を示しながら、中性子利用元素分析の宇宙化学への応用について紹介する。

Future perspective of neutron-using elemental analysis and its application to cosmochemistry
EBIHARA, Mitsuru

新しい元素を求めて

(原子力機構・先端研) 永目諭一郎

地球上では今日まで、図 1 の周期表に示すように 117 種類の元素が報告されている。原子番号 89 のアクチニウム(Ac)から始まるアクチノイド系列は $5f$ 電子軌道を満たしながら、103 番元素ローレンシウムで (Lr)で終わる。したがって 104 番元素のラザホージウム(Rf)から 112 番元素までは、 $6d$ 遷移元素として第 4 - 12 族元素に位置づけられている。さらに重い 113 - 118 番元素はそれぞれ第 13 - 18 族元素とされている。この Rfからのアクチノイドを超える元素を総称して超アクチノイド元素、あるいは最近では超重元素とも呼んでいる。元素の周期表はどこまで延長できるのだろうか。新しく発見されてくる重い元素はどのような性質を示し、周期表のどこに入るのだろうか。そして周期表はどんな構造になるのだろうか。

歴史的に新しく発見された元素には、発見者あるいは研究グループが希望する名前を提案できることになっている。残念ながら日本にちなんだ元素名はまだ一つもない。2004 年に理化学研究所で 113 番元素の合成が報告された。今後の追試いかんによっては日本初の元素命名権が取得できる可能性もある。一方、超アクチノイド元素の化学的性質に関する研究が、日本原子力研究開発機構(原子力機構)のタンデム加速器施設を用いて精力的に進められている。目的の超アクチノイド核種を核反応で合成して、化学分離し、放射線を計測して新しい元素の性質を決定する。まさに放射化学研究者にして初めて可能な研究領域である。最近では Rf の化学的性質が周期表から予想される傾向とは大きく異なるという興味深い結果も得られている。いったい何に起因しているのだろうか。

最近のわが国における超アクチノイド元素研究の進展はめざましく、世界的にもユニークな成果をあげている。講演では、化学の原点ともいべき新元素の発見やその化学的性質に関する最先端研究の一端を、日本での成果を中心に紹介する。

1																	18
1																	2
H																	He
3	4											13	14	15	16	17	18
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116	117	118
ランタノイド	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
アクチノイド	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fig. 1 Periodic table of the elements

Elements at the upper most end of the periodic table
NAGAME, Y.

Radiochemistry Research and Training in Canada – Past, Present and Future

A. Chatt

SLOWPOKE-2 Facility, Trace Analysis Research Centre
Department of Chemistry, Dalhousie University
Halifax, Nova Scotia, B3H 4J3, Canada

Radiochemistry has been defined in various ways by a number of researchers working in the field. For the purpose of this paper I would like to define radiochemistry as the branch of chemistry that deals with elements which undergo radioactive decay; may they be naturally present or artificially produced. Many of the properties of the nucleus, its reactions and decay schemes, interaction of the radiation emitted during the decay process, *etc.* which are commonly treated in nuclear physics are also used in radiochemistry to separate, identify and measure the concentration of an element. Radiochemical methods have been developed and applied in Canada to numerous fields including agriculture, animal science, anthropology, archaeometry, art, biology, bionucleonics, biochemistry, botany, chemistry, chemical engineering, environmental pollution, fission, forensic science, forestry, food science, geology, health professions, lunar science, material science, metallurgy, mineral engineering and exploration, metallobiochemistry, nuclear sciences and engineering, oceanography, pharmacy, physics, radioactive waste management, soil science and zoology.

Much of the early radiochemistry research in Canada involved fission product chemistry like in most other countries. Professors Thode, G. Tomlinson, and L. Yaffe led the way. Several researchers at the Chalk River Nuclear Laboratories (CRNL) of the Atomic Energy of Canada Limited (AECL) also made significant contributions. At that time high-flux research reactors were available at CRNL and McMaster University (MU), a cyclotron at McGill University, and an electron linear accelerator (Linac) at the University of Saskatchewan (UoS). Sub-critical assemblies and neutron generators were also available for research and training in several places. Another Linac was in operation at the University of Toronto (UoT). In my opinion, Canada had a fairly good start in radiochemistry.

A significant increase in both the number of trainees (postdoctoral fellows/graduate and undergraduate students) and research projects in radiochemistry occurred in early- to mid-1970's with the introduction of SLOWPOKE (acronym for Safe LOW Power Kritical Experiments) research reactors by AECL. Professor R.E. Jervis led the way with the installation of the prototype SLOWPOKE reactor at UoT. Then the SLOWPOKE-2 reactors were commissioned at the AECL-Commercial Products (AECL-CP), UoT, Ecole

Polytechnique (EP), Dalhousie University (DU), University of Alberta (UoA), Saskatchewan Research Council (SRC), and Royal Military College (RMC) of Canada. Other laboratories, such as Whiteshell Nuclear Laboratories of AECL, Carleton University and University of Waterloo, also had active radiochemistry groups. Then the Tri-University Meson Facility (TRIUMF) was installed at Simon Fraser University. I would call the period of early 1970's to the end of 1990's as the golden era of radiochemistry research and training in Canada.

In the meantime a few facilities started shutting down. These include the UoT Linac, and AECL-CP and UoT SLOWPOKE-2 reactors. That brings us to the present decade. A third generation synchrotron facility called the Canadian Light Source (CLS) at UoS came into operation. On the other hand, there is a possibility that the DU SLOWPOKE-2 reactor would be decommissioned sometime between 2008 and 2011. However, it could be converted from HEU to LEU and survive. The School of Energy Systems and Nuclear Science at the University of Ontario Institute of Technology (UOIT) presently has the largest undergraduate nuclear engineering program in Canada with about 200 students. The UOIT is interested in starting up a radiochemistry program. The role of radiochemistry in isotope production and nanoparticle research has become quite important. There is another player on the scene today, namely radiological and nuclear (R/N) counter terrorism response. More funding is becoming available to establish more radiochemical laboratories, develop new methodologies, do more research, and train more personnel.

Due to the lack of space it is not possible to list all the radiochemistry projects that are presently being carried out in Canada. But it will be worthwhile to mention a few. These are: (1) New techniques for rapid assessment of radioactive contamination following an R/N emergency, Experimental characterization of risk of radiological dispersal devices, Nuclear forensics, National nuclear emergency laboratory network (L. Chunsheng of Health Canada with many government and university labs); (2) Phenomenology of ceramic powder aerosol dispersion (SrTiO_3 and CeO_2), Separation and particle sizing using an Andersen-type cascade impactor of UO_2 and U_3O_8 dust (Ed Waller, UOIT); (3) Wear in aircraft components by monitoring the wear debris in lubricating oils and filters by NAA, Environmental radionuclide monitoring program (L.G.I. Bennett and others, RMC); (4) Synchrotron microbeam-based investigations on Athabasca uranium-oxide minerals (T. Kotzer, CLS); (5) Extractable organohalogenes by NAA (DU, UoA, SRC); (6) Heavy metals in plastics by NAA (UoA, EP); (6) Quality control of fungicide coatings on wood and paper (EP); (7) Simultaneous speciation NAA (DU); *etc. etc.*

In summary, radiochemistry research and training in Canada has been pretty good in the past; the present is not too bad although it could have been better; and the future does not look that bleak either. Some people may argue that I am over-optimistic in my prediction of the future. Well, there are only two ways to look at a half-a-glass of wine – half-full or half-empty. I prefer the half-full.

Current development of nuclear power plants, nuclear waste geological disposal and nuclear education in China

Yuanfang Liu

College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China

Over the past 15 years China has experienced a booming period of economic development, keeping a high annual GDP growth rate up to ~10%. Such fast development undoubtedly makes serious electricity shortage in the whole country. Because of the very rich reserves of coal China is expected to continue to favor coal as the top fuel source. However, huge consumption of coal brings about serious problems, mainly, the environmental pollution and severe injury to coal miners' life. In the 11th Five Year Plan, Chinese Government has resolutely determined to build an economical, clean and safe energy structure.

Therefore, it brings in a new era of largely expanding the nuclear energy, a rather environmentally benign energy. In 2000 the contribution of nuclear energy to total energy was only 0.7% (coal 72%), whereas in 2020 nuclear energy is planned to be increased to 4% (coal 60%). Thus, in 2020 40 GWe (10^9 Watt electricity) will be produced, and more than 30 new nuclear power unit reactors will be built during the coming 15 years.

Chinese government has decided to construct a high level radioactive waste (HLW) ultimate geological repository in north-west China. Preliminary key points of policy are:

- Safety period covered: 10,000 a to 100,000 a
- Non-recoverable waste (no once-through spent fuel)
- Base rock: granite (花岗岩)
- Site: North Mountain (北山) district, Ganshu (甘肃)
- Construction period: around 50 years
- Domestic use only

To meet the pressing need of the fast development of nuclear energy, the declining status of current nuclear education in China has been a little improved. PhD students enrolled in 2007 in the specialties of nuclear science and technology by 11 institutions are expected to be ca 200; undergraduate students ca 300.

日本放射化学会の現状と展望

(九大院理) 前田米藏

放射化学討論会が、今年で50周年を迎えることができますことは、私たち日本放射化学会会員にとって喜びにたえないことであります。

日本放射化学会の母体は放射化学討論会であり、放射化学討論会43周年のうちに学会として発足いたしました。放射化学討論会は昭和32年東京大学の斎藤信房先生の提案のもとに有志38名を中心に、日本化学会、日本化学会関東支部の共催として開催されました。その後、わが国の科学の著しい発展とともに、放射化学討論会も拡大の一途をたどりました。日本放射化学会は、1999年に378名の会員と23法人の賛助会員をもって発足し、現在500名を超える会員を抱える大きな学会となりました。この間、放射化学討論会の時期にホットアトム化学研究の著しい発展があり、2回の国際ホットアトムシンポジウムを京都と富士で開催いたしました。さらにこれを足がかりに小さな国際会議が日本国中で開催されました。ホットアトムの研究業績は、日本が世界に誇れる大きな業績のひとつであります。

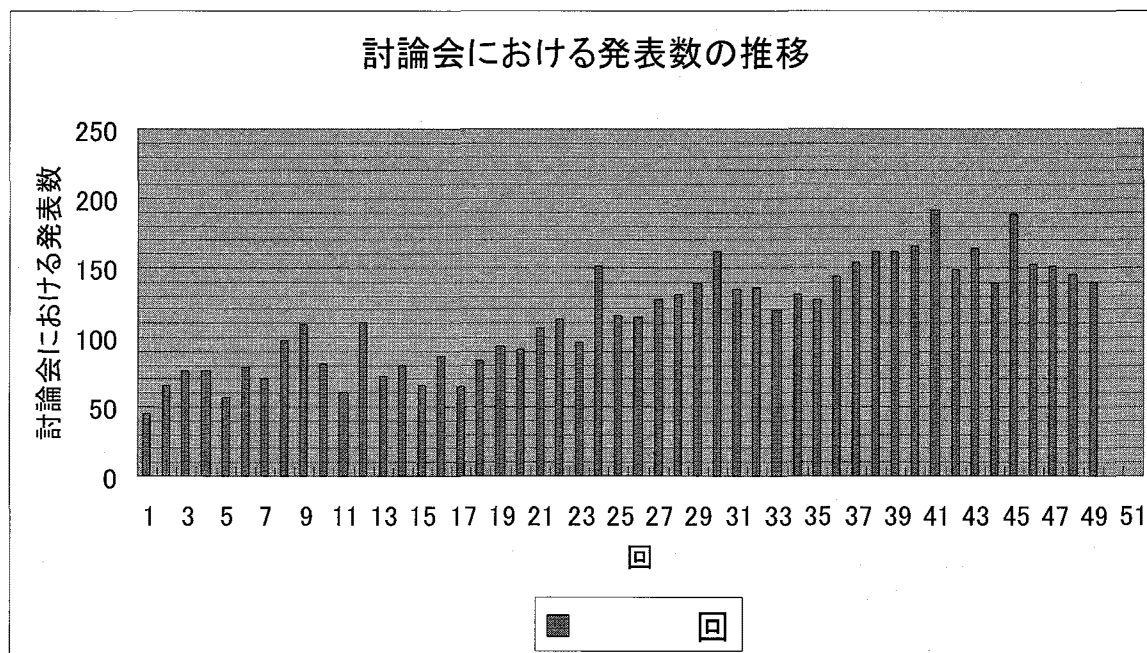
現在、日本放射化学会では「放射化学研究50年のあゆみ」を執筆中ですが、この50年のあゆみを省みますと、いくつかの大きな出来事がありました。まず、4壊変系列の一つであり、かつ天然に存在しないネプツニウム系列の発見がありました。討論会設立前後は、原爆投下の後遺・環境調査およびビキニ環礁の原爆実験の調査と分析に大勢の会員が参加しました。その中から原爆被害に対する線量との関係が解明されました。ビキニ原爆の調査では3F型爆弾であるなどの解明が進み、大きな成果がありました。このときの経験をもとに、独自性ある環境研究が進展しています。当時の世界水準に比するべき業績が挙げられています。現在はこのときの経験をもとに、国内の環境動態などの分野に大きな貢献をしています。温泉中の放射能の研究および国内の環境動態がこれほど詳しく分かっている国は日本をおいてほかにはないといえます。核化学の分野では核の周りの電子密度の大小が核の半減期を左右することを発見するなどの大発見は、その後のBeの半減期の研究へと続いています。そのほかメスバウアーパラメータの一つである *recoilless fraction* の本質の解明があります。また、放射化分析はいろいろな研究の分析手段の一つですが、非常に汎用的な分析手法として開発されたことはもっと高く評価されるべきでしょう。その成果として、現在のICテクノロジーの発展があるものと考えます。

現在の活況ある研究活動が行えるのは、日本政府からの援助ばかりでなく、世界各国からの研究者たちからの暖かい友情と交流に恵まれたからであります。日本から多くの研究者を暖かく迎えて下さった研究室、また海外から日本に来て多くの助言と指導をしてくださった研究者たちに恵まれたからであります。この機会にこのような先駆者たちの足跡に敬意と感謝を表したいと思えます。

日本の経済状況も長い不況を抜け出し、また国立大学は独立行政法人として、新たな組織と理念のもとに再出発するべく大きな岐路にさしかかっています。この変革は今までに大学が経験したことのない変革であり、学会としてどのように取り組むべきか自覚しなければなりません。私たちは会員相互の連携を密にして、放射化学の研究の質の向上をはかり、人類の福祉の向上に貢献します。今後、地球はエネルギーと環境について大きな問題を抱えるでしょう。エネルギーとしては原子力エネルギー以外に解決策はありません。いっぽう環境問題に対処する必要があります。環境問題に対処できるのは化学者です。日本は世界をリードする化学産業を抱えており、これからの日本に化学者は必要です。この化学者は日本のみでなく、海外においても必要とされます。高度でグローバルな化学者が望まれています。その一翼を担っているのが、放射化学研究者であります。しかし、原子力科学や放射線科学という学問分野に比べて、社会では放射化学という学問分野の認知が非常に低い状況です。これは偏に放射化学が基礎的学問であり、社会との交流が少ないことに起因しています。

国の現在の財政状況のもとでは、投資は集中的に行われる傾向にあります。その中で、J-park など大型研究施設が完成しています。研究は個人の創造性のもたらすものでありますが、これからの社会はどうなっていくのか、地球環境問題を解決するためには、放射化学分野として何をすべきかに私たちの眼をおいて、創造性豊かな研究を進める必要があります。

最後に、ご来場の皆様に心から御礼申し上げますとともに、今後とも日本放射化学会の発展のために、ご鞭撻とご支援をお願いいたします。



Present situation and future prospects of the Japan Society of Nuclear and Radiochemical Sciences
MAEDA, Y.

Past, present, and future of nuclear and radiochemistry in the U.S.

Darleane C. Hoffman

*Graduate School, Department of Chemistry, University of California, Berkeley
and Nuclear Science Division, MS-R0319, Lawrence Berkeley National Laboratory,
One Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720-8169, USA*

There seem to have been very few studies of radioactivity in the U. S. prior to 1940. Among the earliest were those of Ellen Gleditsch from the University of Oslo, Norway who received a degree from the University of Paris with Marie Curie in 1911 and in 1913 received an American-Scandinavian Award to travel to the U. S. to conduct research in radioactivity. Despite being rejected by several professors, Gleditsch ventured to the U. S. and eventually persuaded Prof. Bertram Boltwood, Department of Physics, Yale University, New Haven, Conn. to find space for her in his laboratory. Here she made what was termed by a science historian as “the key number in the study of radioactivity”, i.e., the measurement of the precise half-life of radium. Some isolated studies of radioactivity may have been made in other U. S. laboratories in those early days, but were not well known.

Nuclear and radiochemistry programs in the U. S. really began in the 1940s with the production and subsequent identification of the first transuranium elements. Neptunium (93) was discovered by McMillan and Abelson [1] in 1940, and plutonium (94) by Seaborg et al. [2] in 1941. The subsequent identification of the fissionable isotope ^{239}Pu and the measurement that its fission cross section with slow neutrons was some 50% larger than that of ^{235}U [3] provided the basis for the U. S. WW-II Plutonium Project of the Manhattan project centered at the Metallurgical Laboratory of the University of Chicago. The original discoveries were part of the graduate research program in the College of Chemistry of the University of California, Berkeley, California and were not supported by any federal funding. The importance of the discovery of plutonium can hardly be overstated and it changed the course of history.

Glenn Seaborg and some of his colleagues moved to the “Met Lab” in Chicago in the spring of 1942. Joseph Kennedy and Arthur Wahl remained at Berkeley to continue production of ^{239}Pu at the 60-Inch Cyclotron and then moved to the Los Alamos Laboratory when it was established in 1943. Kennedy became head of the Chemistry and Metallurgy Division in which Wahl and many other eminent scientists performed research on the purification of plutonium and investigation of its neutron-irradiation products. Later, much larger quantities of ^{239}Pu were produced in irradiations of hundreds of pounds of uranium at the Berkeley Cyclotron and at the Washington University Cyclotron in St. Louis, Missouri. During this period the plutonium redox and separation procedures developed at the Met Lab were successfully demonstrated at the pilot plant in Oak Ridge, Tennessee. The huge war-time chemical separation plant was then built at the new reactor site in Hanford, Washington.

After receiving the Nobel Prize in Physics in 1934 for his studies of neutron-induced reactions, Enrico Fermi had fled to the U. S. to take a position at Columbia University where he and co-workers and E. P. Wigner and associates at Princeton developed the ideas for chain-reacting “piles” for the production of plutonium. He later moved to the University of Chicago where he led the group that built and successfully tested the first chain-reacting “pile” on December 2, 1942. They later developed the necessary information to begin construction in June, 1943 of the “piles” (reactors) at the Hanford Engineer Works located near Pasco, Washington. Operation of the first pile for the production of plutonium began there in Sept. 1944. The separations plant designed to purify kilograms of plutonium from the irradiated

uranium started operation in December, 1944 using the processes developed at the Met Lab based on only micrograms of plutonium—representing a scale-up of more than a billion.

After the end of WW-II in August 1945, many of the scientists from Los Alamos returned to various universities and nuclear and radiochemistry and nuclear physics departments were established in both chemistry and physics departments throughout the U. S. The next decades might be described as the “Golden Age” of nuclear and radiochemistry as both fundamental and applied programs in nuclear testing and nuclear power reactors and other applications were well supported by federal funding. During the period of 1961-71 while Glenn Seaborg was Chairman of the Atomic Energy Commission the High Flux Isotope Reactor (HFIR) and the Transplutonium Production Program were started and investigations of the chemical and nuclear properties of the heaviest elements and synthesis of new chemical elements flourished.

With the negotiation of nuclear test ban treaties, the end of the “Cold War”, and cessation of research on nuclear reactors for generation of nuclear power and of reprocessing during the Carter administration because of concerns about proliferation, funding for nuclear and radiochemistry programs began to dwindle until by the 1990s, the number of such programs within chemistry departments in the U. S. had dropped to only a handful. Current prospects for the future of nuclear and radiochemistry in the U. S. and some of the steps needed to re-invigorate these programs will be considered. The envisioned scope and potential impact of the Global Nuclear Energy Partnership (GNEP) proposed recently by the U. S. will be briefly reviewed.

[1] E. M. McMillan and P. H. Abelson, *Phys. Rev.* **57**, 1185 (1940).

[2] G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy, and A. C. Wahl, *Phys. Rev.* **69**, 366 (1946).

[3] J. W. Kennedy, G. T. Seaborg, E. Segrè, and A. C. Wahl, *Phys. Rev.* **70**, 555 (1946).

日本における放射化学研究の黎明

—北投石から ^{237}U まで—

(東大名誉教授) 齋藤信房

(1) 放射化学研究の幕開け

H. A. Becquerel によるウラン化合物からの放射線の発見以来、日本の化学者の放射能に対する関心は高まり、Curie 夫妻による Ra, Po の発見(1898)、A. Debierne による Ac の発見(1899)については、当時一高教授であった松原行一(のちに東京帝国大学教授)が、いち早く、1898~99年に、東京化学雑誌にこれを紹介している。

一方、化学者以外の研究者により行われた早期の研究・調査のうち、歴史に残る貴重な業績としては、物理学者 石谷伝一郎、医学者 眞鍋嘉一郎による福島県飯坂温泉および兵庫県城崎温泉中のラドンの測定(1910)、物理学者 木下季吉、西川正治、小野澄之助による大気中の放射性沈積物の研究(1911)、物理学者 木下季吉、池内本による写真感光膜における α 線飛跡に関する研究(1913)、内務省衛生試験所の石津利作、衣笠豊による多数の温泉中のラドンの測定(1913)、および台湾総督府に在職した岡本要八郎による北投温泉における放射性沈積物の発見(1906)などがある。

これらの研究のうち、日本の化学者が最も強い関心を示したのは、北投温泉における沈殿物の発見であった。この沈殿物の放射能は、当時放射線の写真作用によって確かめられたが、鉱物としての特色は、重晶石に類似するものであった。その後この鉱物は東京帝国大学(以下、職名を除き東大と略記)の神保小虎教授に送られ、神保は1911年に北投温泉を調査し、のちにこの鉱物を北投石(Hokutolite)と命名した(1922)。化学教室においては、いち早く、北投石の分析が坪和為昌教授の指導の下に、化学科の学生であった飯盛里安、柿内三郎、青木芳彦の三名により行われた(1907)。その分析値は、“日本鉱物誌(第2版)”(1916)に掲載されている。この分析ではウランは検出されず、坪和教授は、「この鉱物は水成鉱物であるので、ラジウムだけが、偶然ウランから離れて沈積したものであろう。」との意見を持たれたが、この意見は今日から見ても卓見である。北投石の主成分は $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$ であるが、その鉛の原子量は、その後 T. W. Richards と鮫島實三郎(米国留学中)によって測定され、その値は207.3で、普通の鉛(common lead)であることが示された(1920)。

学生時代に北投石の分析を行なった飯盛は放射化学に興味をもち、坪和教授指導のもとに分析化学を専攻した。1910年大学を卒業したのち、しばらくは東大および第一高等学校において教育に従事したが、1917年9月に新しく設立された財団法人理化学研究所(以下、理研と略記)に研究員補として入所し、その後同所において長年にわたる研究活動のスタートを切ることになる。

歴史的に見て、飯盛の日本の放射化学教育に対する貢献は大きい。まず、1918年12月にロンドン化学会でOxford大学のF. Soddyが行なった画期的な講演は、その要旨が、“放射変

化の研究により拡張せられたる化学元素の概念に就て”の題目で東京化学雑誌に抄録された(1919)。その内容は日本の化学者の多大の関心を呼んだが、東大の雑誌会においても検討された。その席上、飯盛は“ISOTOPE”の邦訳として”同位元素“を提案し、櫻井錠二教授、池田菊苗教授、松原行一教授、柴田雄次教授列席の上で、承認された。

つぎに、飯盛は、東大において、長年にわたり放射化学の基礎を”放射体化学”の名称で講義を行ない、この講義は1922年から1943年まで22年間に及んだことは特筆に値する。この講義の名称は、F. Soddyの著書、“The Chemistry of the Radioelements”(1915)に由来している。

東大理学部化学教室における初期の放射化学的研究としては、北投石の研究につづき、柴田雄次研究室による含希元素鉱石の研究がある。化学科の学生、木村健二郎は化学教室の柴田雄次教授の研究室に入り、第3学年の化学特別問題研究(いわゆる卒論)では、希元素鉱石に関する研究テーマを与えられた。

1920年東京化学会(日本化学会の前身)の第一回講演では2件の講演が行なわれたが、そのひとつは柴田雄次、木村健二郎による東洋産含希元素鉱石の研究である。この研究は、“東洋産含希元素鉱石の化学的研究(其一)、美濃苗木産苗木石、フェルグソン石及びモナズ石の分析(豫報)”(1921)として、柴田、木村の連名で印刷公表されている。

この仕事では、研究対象が放射性鉱物であるので放射能の測定が必要であったが、これについては物理学教室の木下季吉に教えを乞い、アルミはく驗電器を使用した。

第一次大戦(1914-1918)のあと、放射性元素の研究を熱望する日本の有能な化学者は、櫻井錠二教授をはじめとする多くの指導者の応援を得て、欧州に渡り、F. Soddy、G. v. Hevesyなどの泰斗に師事した。

飯盛里安は、1919年6月末日本を出発、1ヶ月半の旅程を経てロンドンに到着したが、当時Oxford大学に着任したばかりのSoddy教授からは研究設備の整うまで1年間は来室を待つように指示された。そのため、最初の1年間はCambridge大学のHeycock教授の下で分析化学の研究に従事したが、1920年10月からは、Soddy研究室において放射化学研究の指導を受けることができた。研究内容は、ウラン、トリウムの定量法及び放射性指示薬の使用法などであった。後年、飯盛は当時の実験をふまえて、ウラン X_1 を指示薬(トレーサ)とするトリウムの分析法を日本化学会誌に発表している(1929)。これは日本における放射性トレーサを用いた最初の研究である。飯盛は1921年11月に日本にもどり、理研における研究活動をはじめた。

1922年、Copenhagen大学理論物理学研究所のN. Bohrが原子構造論を発表し、つづいてG. v. HevesyとD. Costerがこの理論の証明となる72番元素ハフニウムの発見を1923年1月にNature誌上に報じたが、東大の木村健二郎はこれに感銘を受け、Bohr研究所への留学を希望した。木村は、1925年1月、北野丸に乗船し、40日間の航海ののち、マルセイユから汽車で3月5日コペンハーゲンに到着した。木村はHevesyの指導によりジルコニウムとハフニ

ウムの化学分析法を研究したが、まもなく7月に Hevesy がドイツの Freiburg 大学に赴任したので、その後は、同研究所に滞在していた仁科芳雄と共に X線分光学の研究を行なった。X線分光法によるハフニウムの定量、X線吸収スペクトルの化学結合依存性の研究などはその時の仕事である。Hevesy との共著” The solubilities of the phosphates of zirconium and hafnium” は 1925 年に、J. Am. Chem. Soc. に発表されている。1927 年 4 月までコペンハーゲンに滞在した木村は 7 月に帰国し、8 月には分析化学講座担任を命じられ、1933 年東京帝国大学教授に任命された。

1930 年代には、Freiburg 大学教授となった G. v. Hevesy の許に、京都大学の石橋雅義および東京大学の宗宮尚行が留学し、放射性指示薬などについて指導を受けた。

なお Hevesy 教授は 1931 年に来日し、各地における講演を通じて、日本の化学者に放射化学の最先端の話題を提供し、この分野への関心を喚起したことは喜ばしい出来事であった。

(2) 天然放射能に関する研究

昭和初期から戦後に至るまで、日本における天然放射能の研究は順調に発展した。人工放射能の場合と異なり、GHQ の指令などにほとんど影響されなかったことが幸せであった。この分野では、放射化学者のみでなく、地球化学者も大きな役割を果たしている。

(2-1) 理研における研究

Oxford 大学より帰国した飯盛里安は、早速研究体制を整え、1922 年よりは、理研の飯盛研究室を主宰し、天然放射能の研究および放射線測定装置の開発に多くの業績を挙げた。日本産の鉱物中に含まれるウラン、トリウム、ラジウムの研究、天然水中のラドンの研究はよく知られているが、特に滋賀県田ノ上山産の放射性マンガノジュール中のラジウムの分析(1926)は、日本における鉱物中のラジウム定量の最初の報告として高く評価されている。

飯盛は、また、理研工作部の協力を得て放射線測定装置の製作に熱心に取り組んだ。その際、ラジウム標準としては Soddy 教授から分譲されたラジウム含有塩化バリウム製剤およびラジウム/ウラン比が精密に決定された英国コーンウォール産の閃ウラン鉱、また、トリウム標準としてはセイロン島産トリアナイトが大いに役立った。理研製の放射線測定装置としては IM 泉効計 (IM は飯盛の姓のイニシャル。ラドン測定用) および理研製精密ラドン計 (ラジウム測定用) などが研究用として最もよく用いられ、日本の放射化学者により多くのラドン、ラジウムの測定データが得られた。

(2-2) 大学における研究

東大の木村健二郎研究室の行なった天然放射能の研究には、まず、柴田研究室から引き継いだ希元素を含む鉱物の研究がある。木村の門下生として最初に卒業研究を行なったのは篠田 栄 (のちに九州大学教授) であるが、木村、篠田は連名で“東洋産含希元素鉱石の化学的研究 (其十六)、朝鮮順安産モナズ石の分析” (1931) を発表した。この研究は、鉱物成分の分析のみでなく、ウラン、トリウム及び鉛の分析値を用い、鉛法によって鉱物の年代決定を試みている点に特色がある。この系列の報文 (其十八) では木村、三宅泰雄 (のちに東京

教育大学教授)により苗木石の年代決定が報告された(1932)。これらの研究では鉛について common lead の補正を行っていないので、得られた年令は最大値を示すにすぎないが、我が国における放射能年代測定 (radioactive dating) のさきがけとして評価できる。希元素 釷石についての一連の研究は、その後も門下生によって長年に亘り続けられ、1975 年までに第 66 報まで発表されたことは注目に値する。

1937 年ごろから木村研究室は日本の温(釷)泉水中の微量成分の研究に着手したが、温(釷)泉中の天然放射能に関する研究はその一環をなすものである。この領域における最初の研究は、門下生 中井敏夫による日本の温(釷)泉および石油井湧出水のラジウムの定量(1937)であるが、中井はさらに約 500 の日本の温(釷)泉につきラジウムを、また一部の温(釷)泉につきラドンを定量し、95 ページに及ぶ報文”Radium Content of Mineral Springs in Japan“(1940)を Bull. Chem. Soc. Jpn に発表した。これらの研究により、ラジウム含量の高い日本の温(釷)泉は、兵庫県有馬新温泉を最高に、山梨県増富釷泉、島根県の池田ラジウム釷泉および湯抱温泉、鳥取県三朝温泉などであることが明らかになった。

ラジウムの定量は、温(釷)泉のみでなく、日本および朝鮮半島の岩石、海底土、温泉沈殿物などについても広く行われた。

ラドンについては、放射能泉に関する一連の研究が特に優れている。黒田和夫(のちに米国の Arkansas 大学教授)は増富温泉においてラドン含量の極めて高い泉を見だし、この泉を詳細に研究した(1943)。さらに、木村、黒田、横山祐之(のちにフランスの Saclay 研究所主任研究員)は、放射能泉におけるラジウム、ラドンとその壊変生成物の間における放射非平衡の問題、ラドン源の問題について興味ある考察を行っている。木村、黒田、横山の報文、”強放射能泉中におけるラドンとその壊変生成物との平衡関係”(1948)、黒田、横山の報文”On the Equilibrium of Radioactive Elements in the Hydrosphere”(1948)において得られた結論は、次の通りである。1) 泉水中のラドン、RaA、RaB、RaC の含量から計算すると、ラドンがその源から泉の湧出口に到達するのに要する時間は数分ないし数十分に過ぎない。2) ラドンの主たる供給源は温泉沈殿物と推定される。

ウラン、とくに微量ウランの分析は、ラジウムの分析より遅れていたが、門下生 中西正城は、海水、温(釷)泉水、温泉沈殿物などのウラン含量を報告した(1947)。

1950 年ごろから東大南英一研究室は、他大学からの研究協力者と共に、秋田県仙北郡の玉川温泉及び北投石について総合的な研究を行なった。

1898 年、櫻井広三郎は玉川温泉(当時は渋黒温泉)において、新奇な釷物を採取、東大地質学教室に保存されていたが、この釷物は、神保教授により台湾産の北投石と同質とみなされて北投石の名称を与えられた。現在、北投石の結晶は天然記念物として特別許可なしには玉川温泉における採取が禁止されている。南グループの研究成果としては温泉水および北投石中のウラン、トリウム系の放射性元素の定量、北投石の成長速度の推定、玉川温泉の沈殿物硫黄華に含まれる北投石微晶(いわゆる”baby 北投石”)の発見などがある。また、北投石

中の鉛は台湾産と同様に普通の鉛 (common lead) であることも明らかにされた。これらの成果は南英一教授退官記念論文集 "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs" (1963) にまとめられている。

放射性の温泉沈殿物については、北投石の研究以外に、いくつかの注目すべき研究がある。

九州大学の岩崎岩次研究室は、"強放射能泉の地球化学的研究 (第一報)" (1946) とその続報において、放射性沈殿物からのラドンの放出、温泉沈殿物へのラジウムの共沈のメカニズムなどにつき興味ある説を提出した。

また、岡山大学温泉研究所では、斎藤信房 (東大と兼務) と芦澤 峻が、それまで日本において知られていなかった、マンガンを主成分とし、極めて高いラジウム含有量を示す沈殿物を三朝温泉において見出し、その化学組成とラジウム含有量 (11800×10^{-12} gRa/g) を報告した (1957)。

火山ガス中に含まれるラドン、トロンについては、岩崎岩次研究室と他大学の共同研究者が、多数の火山について研究し、その結果をまとめて、"Radioactivity of Volcanic Gases in Japan" (1956) の報文として、国際火山学会で公表した。

(2-3) 天然放射能の利用

天然放射能の利用として重要なものにトレーサの利用がある。飯盛の行なった UX_1 をトレーサとするトリウム分析法については既に述べたが、Freiburg 大学の Hevesy 教授の許に留学した、宗宮尚行、石橋雅義の両名もこの領域ですぐれた研究を行なった。宗宮は、Hevesy と連名の報文 "Über Platinschwartz" (1934) を *Z. phys. Chem.* に発表している。この研究は白金黒製造の際の鉛の挙動を ThB をトレーサとして追跡したものである。また、石橋雅義研究室では、ThB をトレーサとして使用し、"放射性指示作用による分析化学的研究 (第一報)、鉛サリチルアルドキシム塩の溶解度測定" (1934) を日本化学雑誌に報告している。同研究室はその後もこの系列の研究を少なくとも 13 報発表しており、多くの成果を挙げている。

(3) 人工放射能に関する研究

(3-1) 理研及び東大における人工放射能に関する研究

1937 年、理研の 1 号サイクロトロン (65 センチ、23 トン) が稼働してから、仁科芳雄らは早速人工放射能の研究を始めたが、核反応の研究では、照射されるターゲットを純粋にしたり、照射後ターゲットから生成物質を分離したりする化学的操作が必要である。仁科は、このような仕事を物理学者と協力して行なうパートナーとして、コペンハーゲン以来の親友である木村健二郎を選んだ。当時、木村研究室には井川正雄という化学分析の達人がおり、木村は仁科との共同研究に彼を参加させた。

その頃、外国では、ウラン、トリウムなどを中性子照射してウランよりも高い原子番号を持つ元素や新しい放射能見出そうとする試みが行なわれていたが、仁科、木村もサイクロトロンから二次的に得られる中性子でトリウム、ウランを照射する実験を 1938 年頃から開始した。この実験に参加した研究者は、物理グループでは仁科、矢崎為一、江副博彦、化学グル

ープでは東大の木村と井川であった。なお、1939～1940年には、東大木村研究室の卒論学生であった齋藤信房と松浦二郎は、木村教授から卒論のテーマとして、“中性子によるウランの核分裂について” および “第93番元素の生成” を与えられ、井川正雄の実験補佐として化学グループに参加した。

仁科らの研究の特色は、遅い中性子でなく、サイクロトロンからの速い中性子を用いた点にある。研究の内容は三つに大別できる。

(a) トリウムに中性子をあてて Th-231 を作る研究。

この研究では $(n, 2n)$ 反応によって Th-231 が生まれるのであるが、トリウム系列 $(4n)$ からアクチニウム系列 $(4n+3)$ の核種が生成し、系列の転換が行なわれた点が重要である。

(b) ウランに中性子をあてて、 $(n, 2n)$ 反応によってウランの新核種 U-237 を発見した研究。この仕事は、当時は天然に存在しないと考えられていた $(4n+1)$ 系列（今はネプツニウム系列とよばれる）の核種を最初につくった点でも注目に値する。

(c) 速い中性子によるウランの核分裂の研究。

この研究は、速い中性子を用いたために、外国の研究とは異なる結果が得られ、中程度の質量数を持つ新しい核分裂生成物が発見されている。それらは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウムおよびスズの7元素に属する放射性核種である。

これらの研究のうち、(b)については、新核種 U-237 がベータ崩壊することが実験で確かめられたので、当然 93 番元素の生成が期待された。しかし、93 番元素の化学的性質についての予想が正しくなかったため、レニウム担体を用いる 93 番元素の捕集は不成功に終わった。

(c)の研究は、同じ頃米国で E. Segre と G. T. Seaborg が研究を進めていた速い中性子によるウランの対称核分裂の研究に先行したものであることは Seaborg 自身が認めている。

また、仁科、木村のグループは、核分裂の発見の報が日本に届く前から、照射実験を行なっており、中性子照射したターゲットを溶解して化学分離を行なうと、いろいろの元素のフラクションに放射能が散ってしまうことを知って困惑していたが、それが核分裂現象のためであることには気付かなかった。日本の研究は核分裂発見にあと一步のところまで進んでいたわけである。

以上の研究は、1938年より1942年の間、仁科らにより、Nature, Phys. Rev., Z. Phys. に印刷公表された。

なお、日本で痕跡量のプルトニウムがつくられたのは、戦後再建された科研（株式会社科学研究所）のサイクロトロンによるウランの照射によってである。日本原子力研究所の木村健二郎と東大の齋藤信房研究室の共同研究であった。この研究は、第1回原子力シンポジウムにおいて報告され、この会合の報文集に印刷公表されている(1957)。

(3-2) 核爆発に伴う放射能に関する研究。

歴史的に見て重要なものとしては、広島、長崎の原爆に伴う残留放射能、大気圏核爆発に伴う放射性降下物および”ビキニの灰”の放射化学分析がある。この分野では日本の放射化

学者の活躍が目覚しい。

広島、長崎の放射性降下物の分析は、まず、木村健二郎研究室において行なわれ、広島高須の試料については Sr-89、Ba-140、La-140 およびおそらく Zr-95、Nb-95、Y-91 の存在が、また長崎西山の試料については、Sr-89、Ba-140、Ce-144、Pr-144 および Y-91 の存在が確かめられた(1945)。その後長崎の試料は再び分析され、Cs-137、Ba-137m、Sr-90、Y-90、Ce-144、Pr-144 が確認されると共に、Pu-239 も検出された(1951)。

”ビキニの灰”の分析は、1954年、日本全国の放射化学者の総力をあげて行なわれた。この分析に参加した主要な研究室は、東大の木村健二郎、南英一両研究室、静岡大学塩川孝信研究室、金沢大学木羽敏泰研究室、大阪市立大学山寺秀雄研究室などである。このほか京都大学では清水栄研究室を中心として物理、化学グループが分析に従事している。その結果、”ビキニの灰”の試料から少なくとも26種の核分裂生成物と P-32、S-35、Ca-45 および U-237、Pu-239 が検出されている。木村健二郎は、”ビキニの灰の分析をめぐる”と題する解説(1954)の中で、戦前に理研で行なったウラン、トリウムの中性子照射実験を回顧し、「今回の実験で、はからずもその時みつけた核種 Ru-108 や U-237 にふたたびめぐり会い、誠に感慨無量であった」と述べている。実は、U-237 の検出は極めて重要な結果で、ビキニ環礁における実験に使用された爆弾が 3F 爆弾であったことを示す証拠として国際的に注目を集めた。

大気圏核爆発に伴う降下物の分析については、”ビキニの灰”の場合よりも多数の大学の化学者が参加し、優れた業績を挙げた。

(3-3) アイソトープの輸入と利用

1945年から1950年までは、放射能を研究する日本の科学者にとって困難に満ちた日々であった。まず、1945年の暮には、占領軍により、理研の大小の二つのサイクロトロン一式が仁科芳雄研究室の反対にも拘わらず、破壊撤去され、東京湾のもっとも深い所に投棄されたのである。

また1947年1月30日付の極東委員会による「原子力の分野における日本の研究ならびに活動」と題する文書には、“日本における原子力分野のすべての研究は基礎または応用的性格のいずれも禁止されるべきである。この研究には次のものが含まれる。(1)核分裂性核種の生産を目的とするすべての研究または開発、(2)化学元素の天然同位体混合物より核分裂性の同位体を分離または濃縮することを目的とするすべての研究または開発”と記載されている。

しかし、理研の仁科芳雄博士の放射能の研究と利用に関する熱意は少しも衰えず、GHQ や米国からの使節団などに対し、繰り返し熱心な要望を行った。仁科博士の考えは、理研のサイクロトロンが破壊されアイソトープの国内生産が不可能になった状況下では、米国で生産されたアイソトープを入手して研究を再開するしかないということであった。1947年1月にGHQ経済科学局科学技術課に着任した H. C. Kelly 博士ら、1947年に来日した米国学士院の第1次科学使節団、さらに1948年の暮れに来日した第2次科学使節団などに対し、仁科博士はアイソトープ輸入の実現を情熱をこめて要望した。

いろいろ困難はあったが、仁科博士の希望はついに実現し、1950年に American Philosophical Society の好意によってオークリッジ国立研究所 (ORNL) でつくられたラジオアイソトープが仁科博士あてに寄贈された。1950年(昭和25年)4月10日に輸入アイソトープ第1号を受領した仁科博士は、その利用を直ちに木村健二郎研究室(当時木村は東大教授のほか旧理研の解体で生れた^(株)科学研究所の主任研究員でもあった)に依頼したのである。

輸入されたのは Sb-125 そのものではなく、“Irradiated Unit”であって、Sn 金属を中性子照射したままのものであった。したがって、Sb-125 をトレーサ利用するためにはマトリックス Sn を分離する必要があった。放射化学分離を得意とする木村グループは、Sb-125 の分離のみでなく、マトリックス中に存在した Te-125m、In-113m を分離し、トレーサとしての活用に成功した。

1950年に米国産アイソトープが輸入されたのちには、化学者の間でアイソトープ利用についての関心が急速に高まった。1951年には、文部省科学研究費による“人工放射性同位元素総合研究”(委員長 木村健二郎)が発足し、放射化学者も多数参加した。研究成果は“Annual Report of the Research Committee on the Application of Radioactive Isotopes in Japan” [Vol. I, Part 1 (1951)および Part 2 (1951); Vol. II (1952); Vol. III (1956)] に収録されている。

さらに、1951年には国内におけるアイソトープ利用体制を確立するために日本放射性同位元素協会(のちに日本アイソトープ協会)が設立された。同協会の初期の仕事のひとつは、同年9月に、東京大学放射性同位元素総合研究室において、第一回放射性同位元素講習会を7名の講師により行なったことである。専門別の講義では、放射化学の講義を齋藤信房が担当した。それ以降、日本におけるアイソトープ利用は急速に進歩した。

(4) 放射化学討論会の発足

1950年代の後半は、日本の原子力研究の黎明期で、1956年には東京大学原子核研究所が設立され、また日本原子力研究所が発足した。さらに1957年には日本原子力研究所の JRR-1 原子炉が臨界に達した。この時期に、東京大学では原子力の研究・教育を全学の関係学部・学科が協力して行なうための総合計画が決定し、その一環として放射化学講座が設立された。この講座は国内における最初の放射化学の講座である。その初代教授(併任)となった齋藤信房は、放射性元素の研究に関心がある国内の科学者に、放射化学に関する討論会を開くことを提案した。アンケートの結果、柴田雄次教授をはじめとする38名の指導的化学者、応用化学者、地質学者などの賛同を得て、第一回討論会は同年12月20、21、22日に日本化学会、日本化学会関東支部の共催により学士会館において開催された。それ以降、年に1回開催され、今日に至っている。

Dawn of Radiochemical Research in Japan — From Hokutolite to U-237—
Nobufusa SAITO (Prof. Emer., Univ. of Tokyo)

フラーレンに内包されたベリリウム-7の 半減期短縮と電子状態

東北大学核理研 大槻 勤

教科書には「壊変定数（半減期）は放射性原子核が単位時間に壊変する確率(λ [s^{-1}])で表され、この λ は環境や時刻によって変わらない物理定数である」と記されている。しかし、 β 崩壊のひとつの形式である軌道電子捕獲壊変 (Electron Capture (EC) 壊変) を考えてみよう。この EC 壊変は、原子核内の陽子が核外の軌道電子を吸収し、核内で $p+e \rightarrow n+\nu$ のように変換する過程である。この壊変率（あるいは半減期）は物理的・化学的環境（結晶状態や化学状態等）によって変わる可能性があるとしてされている。なぜなら、EC 壊変は原子核位置に存在する軌道電子（主に 1s や 2s 電子）を原子核に取り込んで崩壊し、その壊変率は軌道電子が原子核に接する位置での密度に依存するからである。この問題は 1947 年にイタリア人科学者のセグレ (E. Segre) により論文が発表されてから 60 年近く議論されてきた。しかし、最も簡単な電子構造を持ち、環境の影響を受けやすいとされる ${}^7\text{Be}$ の半減期でも、0.15% 程度のわずかな変化が報告されているにすぎなかった。そして、この壊変率の変化は現在においても十分に検証されているわけではない。

一方、異原子内包フラーレン ($M@C_{60}$ と表す; M は異原子) は原子レベルでの安定なデバイス、生体などへの応用、新しい磁性や超電導の出現など、機能性物質として注目を浴びている。これまでに C_{60} 分子中への放射性同位体 (RI) の閉じ込め手法や、そして RI のナノコンテナとしての応用など、様々な構想をめぐらせてきた。実際に核反応による半跳を用いて C_{60} に ${}^7\text{Be}$ を内包させること [${}^7\text{Be}@C_{60}$ の生成] に成功し、 ${}^7\text{Be}$ を C_{60} に内包させた状態で、この半減期の測定を試みた。

リチウム化合物と C_{60} の混合物を錠剤状にして 10 数 MeV の陽子を照射する。ここでは ${}^7\text{Li}(p, n){}^7\text{Be}$ 反応の反跳を利用して ${}^7\text{Be}$ を C_{60} へ内包させることができる（ほとんどは衝突の衝撃で C_{60} は破壊されるが、うまく内包される場合もある）。この ${}^7\text{Be}$ 内包 C_{60} (${}^7\text{Be}@C_{60}$) を液体クロマトグラフ装置を用いて、 ${}^7\text{Be}@C_{60}$ を含んだきれいな C_{60} フラクションとして分離する。この試料を固化し、錠剤状にして半減期の測定試料として用いる。また、比較として、金属ベリリウム中に ${}^7\text{Be}$ を均一にドーピングさせた試料を作成する。まず石英管内に Be 金属錠剤 (10 ϕ \times 0.3t) を真空封入する。電子ライナックで 50MeV まで加速された電子を制動放射に変換し、高エネルギー γ 線をこの Be 金属に照射する。照射により、核反応 ${}^9\text{Be}(\gamma, 2n){}^7\text{Be}$ が起こり、Be 金属内に均一に分布した ${}^7\text{Be}$ を適量製造することができる。真空中 1150°C で約 1 時間ベーキングし、放射線損傷を受けた金属格子 (*hcp* 構造) を回復させる。

このようにして調製されたふたつの試料 [${}^7\text{Be}@C_{60}$ と Be 金属 (${}^7\text{Be}$)] を、自動試料交換連続測定装置に取り付け、それぞれの試料が Ge- γ 線検出器の前面に交互に自動的に移動するようにして半減期の測定を行った。この装置の測定位置の再現性は 0.01mm 以下である。また、測定室内温度は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれており、測定中の Ge- γ 線検出器に対する幾何学的配置は十分な精度で再現できる。Ge- γ 線検出器では、 ${}^7\text{Be}$ 崩壊後の ${}^7\text{Li}$ の励起状態から放出される 478keV の γ 線を検出する。Ge-検出器の優れた分解能 (半値幅: 1.8keV) により、 ${}^7\text{Be}$ 線源以外からの γ 線は排除できる。測定用コンピュータの時刻は日本標準時刻を受信して自動的に正しい時刻に修正する。本システムにより、測定開始時間は日本標準時間との差が 1 秒以内に保たれている。試料の 1 回の測定に要する時間を 6 時間 (21600 秒) とし、実際の測定に 5 時間 58 分 00 秒 (live time)、残りの 120 秒を不感時間 (dead time) と試料の試料移動時間とした。測定期間は少なく

ても3半減期以上を目標に設定され、ひとつの試料につき γ 線スペクトルを300回(点)以上取得がなされている。実験開始から終了までの測定期間におけるdead timeの変化は10秒以下であり、この変化は最終的な半減期測定結果に有意な誤差を与えない。

Ge- γ 検出器で得られた γ 線解析の手法は確立されていて、精度良く光電ピーク面積が計算できる。図1にふたつの試料の ${}^7\text{Be}$ からの光電ピーク面積をプロットした放射性壊変の様子を測定経過日数の関数として示した。ここでは測定開始時の計数率(cps)を2.7cpsに規格化し、ふたつの壊変曲線を直接比較できるようにプロットした。また、120日から162日のプロットを拡大して、壊変速度の違いが分かるようにしてある。この2本の壊変曲線をMINUIT programを用いて誤差付きで解析した。これまでに数回の再現実験がおこなわれ、 C_{60} 中とBe金属中での ${}^7\text{Be}$ の半減期はそれぞれ $T(1/2)=52.65\pm 0.04$ 日及び $T(1/2)=53.25\pm 0.04$ 日と求められた(図中の解析結果はその一例)。図1の比較プロットのように、半減期の差を目で確認できるような測定結果を示した例はこれまでにないようである。本実験で求められた C_{60} 中の ${}^7\text{Be}$ の半減期はBe金属中の半減期より1.1%程度短く、さらにこの値は、これまでのさまざまな化学形や金属中、高圧下で測定された、どの値よりも短い値を提示している。

Be原子は原子孤立系(中性原子)では $1s^2 2s^2$ 電子構造をもつ。Be中性原子の原子核位置での1s(K殻)に対する2s(L殻)電子の密度比は量子力学的に計算が可能で、10%程度と見積もられる。外殻2s電子の原子核位置での密度は、化学結合でどれほど変化するか、また1s電子の状態にどれほど影響を及ぼすか、そのダイナミクスは興味深い。今日まで報告されてきた半減期(53.1日~53.3日)ではBe(アルカリ土類)の性質とその置かれた物理的・化学環境の

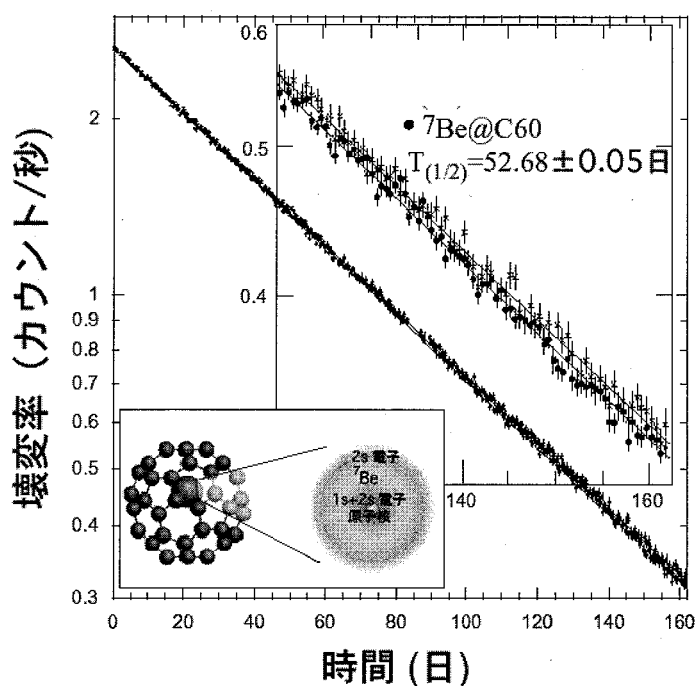


図1 測定された ${}^7\text{Be}$ の478keV γ 線の減衰曲線及び C_{60} 中の ${}^7\text{Be}$ の1s電子、2s電子の電子雲(想定図)。

ために、本来Be原子帰属の2s電子はBe原子から剥ぎ取られ、Be原子孤立系(理想的中性原子)よりも原子核位置での電子密度が小さいことが予想される。一方、 C_{60} 中のポテンシャル中心にある ${}^7\text{Be}$ の半減期は、理想的中性原子の $1s^2 2s^2$ 電子構造に最も近く、この環境での原子核位置の電子密度を反映していると考えられないか。つまり、私たちは孤立系 ${}^7\text{Be}$ の半減期を知らなかったのではないか。この度、これらを理論的考察を含めて紹介する。

星の中では高温・高圧あるいはプラズマ状態が予想され、このような環境での ${}^7\text{Be}$ の壊変率はケタ違いに異なっているかもしれない。だが、実験室内で、EC壊変の壊変率がこれほど大きな差として観測された例はなく、EC壊変の半減期は正に核位置での電子密度に依存するという実感が得られた。

液々界面イオン移動反応の電気化学的研究と アクチノイド分離への応用

(原子力機構) 北辻章浩

混じり合わない二つの溶液相界面では、イオンは両相中での安定性の差（移動エネルギー）に応じて界面移動する。この界面イオン移動反応は、溶媒抽出分離法に見られるようにイオン分離の原理的な素反応であり、アクチノイドの分離においても重要である。また、イオン移動に要するエネルギーの測定を通して、溶液中のイオンの溶媒和エネルギーや錯生成定数などの物理化学的な情報が得られる。本研究では、アクチノイドの水相と有機相界面でのイオン移動反応を調べ、熱力学的諸物性値を取得するとともに、得られた基礎データに立脚した新しい分離・分析法の開発を目指した。

二液相界面に電位差としてエネルギーを与えると、電荷を持つイオンは一溶液相から他相へ移動し、界面に電流が流れる。このような電気化学的手法は、界面移動反応の研究において有力な測定手段である。しかし、アクチノイドイオンは親水性が高く、従来法では電位窓内にイオン移動波を観測できず、界面移動反応の最も基礎的な物性値である標準イオン移動ギブズエネルギー (ΔG_{tr}^0) を、アクチノイドについて決定できない。そこで、新規な測定法である「液々界面定電位電解法」の開発を試みた。同法は、液々界面に一定電位差を印加して一方の溶液相中の目的イオンを他相に移動させ、イオン移動が平衡に達した状態のイオン移動量を放射能測定により直接定量することにより、移動エネルギーと移動量の関係を求める測定法である。同法により水相／ニトロベンゼン相界面での、 UO_2^{2+} 、 Am^{3+} などの ΔG_{tr}^0 を決定できた。金属イオンの ΔG_{tr}^0 はアクチノイドイオンのみならず、高い原子価を持つ遷移金属イオンについてもこれまでに報告例がほとんど無く、新しい測定法の確立により多くの金属イオンの ΔG_{tr}^0 の決定が期待できる。

一方、有機相にイオンと安定な錯体を生成する配位子を共存させると、アクチノイドイオンの界面移動電位が標準イオン移動電位に比べ負電位側に大きくシフトする。すなわち、アクチノイドイオンの界面移動エネルギーを低減させイオン移動が促進される。移動電位の変化を調べることにより、 UO_2^{2+} などのアクチノイドと配位子との錯生成定数を決定した。また、各種のイオン移動促進剤を用いて、促進移動反応の反応機構の解明、選択的なイオン移動反応系の探索を行った。

更に、蓄積した界面移動反応データに立脚し、電解によりイオンを選択的に界面移動させ分離する「電解イオン分離法」を検討した。界面を攪拌しながら電解する方法の開発により電解時間の大幅な短縮に成功した。同法は精密な電位制御による高い分離係数が期待できる。

Electrochemical study of the ion transfer reaction at liquid / liquid interface and application to actinide separation
KITATSUJI, Y.

3 級ピリジン樹脂を用いるランタノイドとアクチノイドの分離
(東京工大原子炉) 鈴木達也

3 価のアクチノイドとランタノイドは価数が等しくイオン半径が似ているなどの理由により、互いに分離が困難な核種として知られている。これら核種の分離法として弱塩基性陰イオン交換樹脂の機能とソフトドナー配位子の機能を持つ 3 級ピリジン型樹脂を用いて f 元素分離に関する研究を行ってきた。ここではこれら分離現象について説明する。

研究に用いた 3 級ピリジン樹脂は直径約 60 μ m の多孔質シリカに担持したものであり、シリカ担持により、膨潤収縮の影響を受けず非常に扱いやすいものと成っている。

3 級ピリジン樹脂を充填したカラム(Φ 1cm、樹脂高 10cm)に塩酸-メタノール混合溶液(体積比 7:3)を用いて行った 3 価アクチノイドとランタノイドの分離結果を Fig.1 に示す[1]。塩酸メタノール混合溶液でこの二つのグループが分離できることがわかる。次に、3 価アクチノイドの Am と Cm の分離について硝酸-メタノール混合溶液(7:3)の結果を Fig.2 に示す[2]。硝酸溶液系では、これらの元素群を群ごとに分離できないことがわかる。これらの結果などから分配係数を求め、イオン半径で整理したものを Fig.3 に示す。Fig.3 を見ると塩酸系と硝酸系で分離挙動が明確に異なることがわかる。つまり、硝酸系では、ランタノイド、アクチノイドに関係なく、イオン半径の大きなものが大きな分配係数を持つことを示している。塩酸系では、硝酸系とは異なり、群ごとに分配係数が大きく異なり、また Fig.3 では判りづらいがテトラド構造も観測される。これらの結果から、硝酸系ではイオン交換的に、塩酸系では配位結合的に吸着・分離現象が発現しているものと推測される。また、最近の研究[3]により、その推測が確からしいことを確認した。各群内の元素間分離について検討した結果、硝酸系でアルコール濃度を増加させることにより、分離が可能であることを確認した[4-6]。Fig.4 に 3 価アクチノイドの Am と Cm の分離結果を示す。希土類元素間の相互分離についても確認している[4]。

【謝辞】本研究は東北大学三頭聰明先生、東京工大藤井靖彦先生、そして多くの学生たちの協力により、実施できたものですので、ここで改めて感謝の意を表します。

- [1] T.Suzuki et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255 (2003) 581.
- [2] A.Ikeda et al. J.Alloys & Compounds 408-412(2006)1052.
- [3] 鈴木達也、他 第 50 回放射化学討論会 3P24
- [4] T. Suzuki et al. J. Alloys & Compounds 408-412(2006)1013.
- [5] T. Suzuki et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. in press.

Separation of Lanthanides and Actinides by using Tertiary Pyridine Resin

SUZUKI, T.,

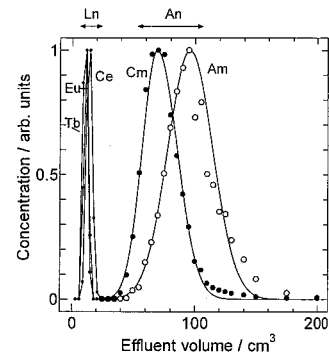


Fig.1 Group separation of lanthanides and actinides by using hydrochloric acid / methanol mixed solution.

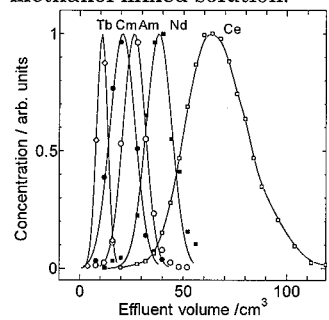


Fig.2 Chromatogram of lanthanides and actinides by using nitric acid / methanol mixed solution.

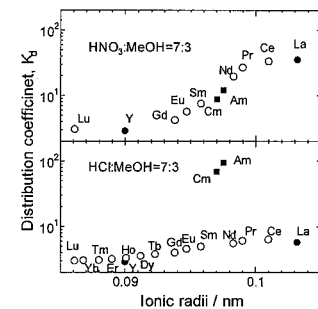


Fig.3 Distribution coefficients of rare earth elements and actinides

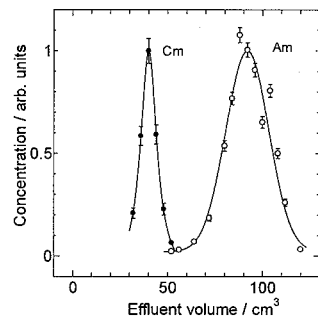


Fig.4 Separation of Am and Cm. 1M HNO₃ : MeOH = 1:4