

研究発表要旨

10月24日(火)

1A01～1A14： 口頭発表 A会場

1B01～1B14： 口頭発表 B会場

高感度 XAFS 法を用いたモリブデナイト中の
レニウムおよび放射壊変起源オスミウムの状態分析
(広大院理 地惑) ○高橋 嘉夫

はじめに： 放射壊変を利用した年代測定法は地球科学の様々な分野で必須の手法となっているが、正しい年代測定を行うには親核種と娘核種が試料中に安定に存在している必要がある。特に娘核種は、化学的性質とは無関係に親核種の壊変で強制的に生成するので、親核種と同じサイトが娘核種の元素に関して化学的に安定であるとは限らない。しかし、このような娘核種の化学的な安定性を直接に調べた例は殆どない。モリブデナイトには Re が多く含まれる一方で、初期的な Os 濃度は非常に低い。そのため、ある程度の年代を持つモリブデナイト中では、Os の殆どが放射壊変起源 ^{187}Os であり、モリブデナイト中の Os と Re の局所構造の違いを調べれば、放射壊変前後での化学的環境の変化について議論できる可能性がある。

分析手法： モリブデナイト中の Os を X 線吸収微細構造 (XAFS 法) を通常の半導体検出器を用いた蛍光法で測定する場合、原子番号が 1 つ小さい Re が Os に比べて多く存在し Re の蛍光 X 線強度が強く、S/B 比 (S: シグナル; B: バックグラウンド) が低いため、XAFS の測定が困難である。このような場合、目的の蛍光 X 線を分光結晶で分光し、S/B 比を高めて半導体検出器で Os の蛍光 X 線を検出すれば、Os の XAFS を測定できる可能性がある。¹⁾

実験： 試料はナミビアの Onganja 鉱山産のモリブデナイトで、Re と Os の濃度は 1610 mg/kg および 9.6 mg/kg である。Re の XAFS は、19 素子 Ge 半導体検出器を用いた通常の蛍光法で測定した。Os の XAFS は、蛍光分光 XAFS 法により SPring-8 BL37XU で測定した。分光結晶には湾曲した Si 結晶を用いてラウエ型に配置し、試料からの Os $L\alpha$ 線を 19 素子 Ge 半導体検出器に対して集光するよう試料と分光結晶の相対位置などの最適化を行った。

結果と考察： モリブデナイト中の Re の XANES は Re(IV)S_2 と類似した特徴を示し、モリブデナイト中の Re は Re(IV)S_2 と類似した構造を示すと考えられる。Re はモリブデナイト中の Mo サイトを置換していると仮定し、FEFF7.0 より得たパラメータを用いて、EXAFS のシミュレーションを行った。その結果、モリブデナイト中の Re と S の結合距離は、Mo と S の距離と一致し、Mo と Re は同じ局所構造を持つことが分かった。安定な Re の硫化物である Re(IV)S_2 中の Re-S の距離もこれらの距離と一致しており、天然のモリブデナイトに Re が高濃度で見出されるのは、Re と Mo の硫化物の類似性によることが分かる。

モリブデナイト中の Os の L_{III} 端 XANES は、吸収ピークの大きさや 10.877 keV 付近の肩の存在などに着目すると、金属 Os や OsS_2 (=erlichmanite、天然に産する安定な Os の硫化物) とは異なる。そのため、Os が二次的に新たな相を形成している可能性は低い。また、モリブデナイト中の Os の平均価数は 3.6 価と推定された。モリブデナイト中の Re は 4 価であるため、この Os の価数には親核種である Re の価数が影響していると考えられる。また、蛍光分光法を用いることで $k = 7.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近まで解析可能な EXAFS が得られた。Os は ^{187}Re の壊変で生成し、 L_{III} 線 ($E_{\text{max}} = 2.6 \text{ keV}$) 以外の放射線を放出しないので、壊変による反跳効果や放射線効果による格子への直接の影響はないと考えられる。そのため ^{187}Os についても、Re や Mo と同じサイトに存在するとして EXAFS のシミュレーションを行った。その結果、モリブデナイト中の Os-S の結合距離が 2.27-2.30 Å 程度となり、Re-S や Mo-S に比べて 0.1 Å 程度短くなることが示唆された。 Os(II)S_2 (erlichmanite) では Os(II)-S の結合距離は 2.35 Å 程度である。モリブデナイト中の Os の価数が 3-4 価であるので、モリブデナイト中の Os-S の結合距離が、Os(II)-S のそれよりも短くなることは定性的には十分に考えられる。現在さらに EXAFS スペクトルの解析の精密化を行っている。

以上から、モリブデナイト中の放射壊変起源 Os は、親核種である Re の価数を引き継いでおり、Os-S の結合は周囲の Mo-S や Re-S の結合よりも短くなり Os の局所構造は MoS_2 の結晶格子に比べて歪んでいると可能性がある。そのため、Os 近傍は化学的に不安定であるために、水との相互作用などを受けた場合にモリブデナイト中で Re に比べて Os は動き易くなる可能性がある。このことは、近年 LA-ICP-MS などモリブデナイトを調べた場合、試料によっては Os/Re 比の不均質があると報告されていることと整合的である。

1) Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nakai, & H. Shimizu, Anal. Chim. Acta 558 (2006) 332.

Speciation of rhenium and radiogenic osmium in molybdenite by sensitive XAFS
Takahashi, Y.

日本版 ^{14}C 年代較正曲線を用いた高精度年代決定

(歴博¹、東大院²、名大年代セ³、パレオラボ⁴、奈文研⁵)
 ○尾寄大真¹、今村峯雄¹、松崎浩之²、中村俊夫³、
 丹生越子⁴、伊藤茂⁴、光谷拓実⁵

^{14}C 年代値は試料中の ^{14}C 初期濃度が一定であるという仮定のもとに求められるモデル年代値で、年代既知の樹木年輪試料などの ^{14}C 測定により作成された較正曲線を用いることではじめて実際の年代値へ換算される。現在一般的に用いられている較正曲線として、欧米の樹木年輪試料などの ^{14}C 測定をもとにした IntCal と呼ばれる較正曲線が作成されており、2005 年 3 月に最新の IntCal04 が公表された(Reimer et al., 2005)。IntCal は欧米の限られた地域の試料をもとに作成されているが、北半球の試料に対して利用可能とされている。しかし、いくつかの地域の一部の年代範囲で年輪試料の ^{14}C 測定結果が必ずしも IntCal とは一致しないことが指摘されており(Kromer et al., 2001; Sakamoto et al., 2003)、地域効果などと呼ばれている。現在、我々も日本産樹木年輪試料について ^{14}C 測定を行い、日本における地域効果の有無やその程度を検討している。

較正曲線は滑らかな曲線ではなく、ジグザグなものとなっている(Fig. 1)。この較正曲線のジグザグを利用して、年代間隔既知の複数試料について ^{14}C 測定し、その変動パターンを較正曲線のパターンと照らし合わせることで、単一の試料で年代決定するよりも高い精度で実年代を得ることができる。この方法はウイグルマッチ法(wiggle-matching)と呼ばれ、主に木材試料などに適用されている。しかし、上述したような地域効果がある場合、精確な年代値が得られない可能性があり、ウイグルマッチ法の利点が損なわれてしまう。

本報告では、年輪年代法によって年代決定された日本産樹木年輪試料について ^{14}C 測定を行い、IntCal と比較・検討した結果について報告し、得られた日本版ともいえる較正曲線を用いたいくつかの日本産木材試料のウイグルマッチ法による年代決定例について紹介する。

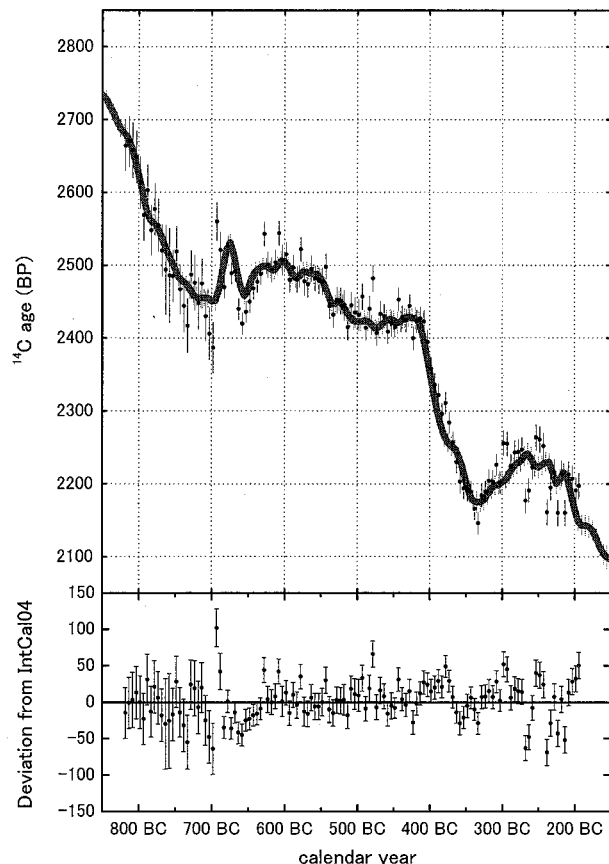


Fig. 1 Comparison between IntCal04 and ^{14}C ages of Japanese tree-ring samples.

High-precision wiggle-matching ^{14}C -dating using Japanese local calibration curve
 OZAKI, H., IMAMURA, M., MATSUZAKI, H., NAKAMURA, T., NIU, E., ITOH, S., MITSUTANI, T.

放射性炭素を用いた湿原域河川中有機物の起源推定研究

(北大院地球環境¹, 環境研化学², 京都府立大農³, 帯広畜産生態⁴) ○¹長尾誠也、²荒巻能史、³児玉宏樹、⁴谷昌幸、¹久米川雅志、²柴田康行

はじめに

湿原域は陸域における炭素の貯蔵域と考えられ炭素固定に関する研究が進められている。炭素循環を考える場合、炭素の貯蔵の観点だけではなく、湿原から河川を通じて海洋へ流出する有機炭素の量的質的な検討を行わなければならない。しかしながら、検討例はそれほど報告されてはいない。そこで本研究では、放射性炭素を用いて湿原域を流れる河川により海洋へ移行する溶存及び懸濁体有機物の起源推定に関する検討を北海道別寒辺牛川において行った。

試料と方法

別寒辺牛湿原河川水の調査は、2003年11月27日、2004年7月28日、及び2005年8月2日及び12月1日の計4回行い、河川水100~120Lを採取した。河川水中に溶存する腐植物質の分離精製は、DAX-8樹脂等を使用する Thurman and Malcolm (1981)の方法に従った。採取した河川水は孔径10 μ mと0.45 μ mカートリッジフィルターでろ過し、河川水試料は塩酸でpH2に調整した後、DAX-8樹脂を詰めたカラムに流し、樹脂に腐植物質を吸着させた。その後、水酸化ナトリウムで脱離させ、塩酸でpH1に調整し、沈殿するフミン酸と溶液に溶存するフルボ酸に分離した。フルボ酸は再度DAX-8樹脂に吸着させ、その他の有機物と分離し、陽イオン交換樹脂、浸透膜を用いて精製した。河川水の懸濁粒子は、河川水60Lから連続遠心機により分離した。懸濁粒子は乾燥後、1M塩酸で炭酸カルシウムを除去した後、ミリQ水で洗浄し乾燥粉碎したものを炭素同位体分析用試料とした。C-14の測定は、国立環境研究所の加速器質量分析計を使用した。測定した値は、 $\Delta^{14}\text{C} = ((\text{pMC}/100) - 1) \times 1000$ として表した。

結果と議論

別寒辺牛湿原を流れる河川水の懸濁態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ は+9.2‰、溶存フルボ酸は-30‰~+9.7‰であった。懸濁態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ はプラスの値を示し、これまでの河川水懸濁粒子の報告値(-241‰~-101‰:石狩川、十勝川、Hudson川、York川等)とは異なる結果であった。このことは、核実験以後の比較的新しい有機物で構成されている粒子が湿原から供給されていることを示唆している。今回採取した3地点の湿原土壌の $\Delta^{14}\text{C}$ は表層で+8‰~+166‰、約50cm下層では-90‰~-40‰であることから、比較的表層の土壌あるいはこの有機物に上流の湿原以外の古い土壌有機物が寄与している可能性が考えられる。

溶存フルボ酸の $\Delta^{14}\text{C}$ は、夏場は+9.7‰、初冬には-30‰と-12‰と異なる値を示した。供給源と考えられる別寒辺牛高層湿原の湿原水フルボ酸の $\Delta^{14}\text{C}$ は+176‰と湿原土壌の $\Delta^{14}\text{C}$ に対応する値であった。これらの結果は、湿原表層の湿原水そのものが河川に供給されているだけではなく、湿原水と地下水の混合、あるいは地下水が河川に供給され、季節的にその混合割合が夏と冬では異なることが考えられる。

Study on source of organic materials in river waters from wetland by radiocarbon

NAGAO, S., ARAMAKI, T., KODAMA, H., TANI, M., KUMEGAWA, M., SHIBATA, Y.

前濃縮中性子放射化分析法による岩石試料中の微量親鉄性元素の定量
(首都大院理工) 田中奈津子○, 大浦泰嗣, 海老原充

[はじめに] NiS fire assay 法は岩石試料中の白金族元素および Au に対する前濃縮法として用いられている。この前濃縮過程で得られたニッケル硫化物ビーズの主成分である NiS 自体は塩酸に可溶であるが、そこに濃集する白金族元素の化合物は不溶性物質として残渣に残る。これまでの fire assay 法を併用した中性子放射化分析による白金族元素の定量分析では、白金族元素を含む酸残渣を中性子照射することが一般的であった。しかし酸溶解前の NiS ビーズには白金族以外の親鉄性および親銅性元素も濃集する可能性があり、このビーズを直接中性子放射化分析することによって、岩石試料中に含まれるこれら微量元素を分析できるものと考えられる。この際に最も大きな障害となるのは、ビーズの主成分 Ni による $^{58}\text{Ni} (n, p) ^{58}\text{Co}$ の影響である。本研究では fire assay 前濃縮法で得られる NiS ビーズを直接中性子放射化分析する定量法を確立するために、(i) ^{58}Co の誘導放射能を減少させるための化学操作の確立、(ii) 照射場でのカドミウム比の違いによる ^{58}Co の妨害の程度の評価、について検討し、岩石試料中の微量親鉄性元素の定量を試みた。

[実験] 試料として岩石標準試料 2 種 (JP-1, FC-1), および隕石試料 1 種 (Allende 隕石) を用いた。 ^{58}Ni 由来である ^{58}Co の誘導放射能を少なくするため、用いる量の Ni 試薬を減らして (0.0625g) fire assay 法により NiS ビーズの生成を行なった。得られた NiS ビーズを高純度ポリエチレンシートもしくは石英管に封入し、日本原子力研究開発機構原子力科学研究所 3 号炉 PN3 (カドミウム比 280) で 20 分、4 号炉簡易照射筒 (カドミウム比 約 20) にて 12 時間中性子照射を行なった。照射後、高純度 Ge 半導体検出器を用いて γ 線測定を行なった。

[結果および考察] 中性子照射後のビーズから Cu, As, Se, Sb, Ir, Au 由来の γ 線ピークが検出された。前濃縮過程における収率の補正を行っていないが、得られた定量値のうち Ir, Au については文献値に近い値が得られた (Table 1)。この結果から、これらの元素は用いる Ni 量を通常量の 1/8 程度に減少した場合においても定量的に濃集すると考えられる。As, Se, Sb については操作ブランク由来の γ 線ピークが検出された。これらの元素については放射性トレーサーを用いたトレーサー実験により NiS ビーズに濃集することを確認したが、必ずしも定量的に濃縮されることがわかった (Table 2)。3 号炉 PN3 で照射した場合の ^{58}Co の誘導放射能は 4 号炉簡易照射筒に比べて著しく減少し、目的元素に対する妨害はほとんど見られなかった。

Table 1. Analytical results for Ir and Au

	Ir (ppb)	Au (ppb)
JP-1	3.24 ± 0.38	< 6.89
lit.	3.31 ± 0.22^1	0.23^2
FC-1	30.8 ± 2.1	8.72 ± 0.11
lit. ³	32.5 ± 0.5	5.6 ± 1.4
Allende	807 ± 105	137 ± 2
lit. ⁴	754 ± 23	158 ± 6

Table 2. Chemical recoveries (in %) in tracer experiments*

	As	Se	Sb
n**	1	3	4
Recovery	35	54 ± 17	25 ± 9

*Errors are due to standard deviations (1σ).

**Number of experiments.

参考文献: [1] Shirai et al. (2003) Anal. Chim. Acta, 37, 531. [2] Imai et al. (1995) Geostand. Newsl., 19, 135. [3] Mao et al. (2000) Geostand. Newsl., 25, 167. [4] Ozaki (1998) Ph. D Thesis, TMU, 150pp.

Determination of siderophile elements in rock samples by using pre-concentration neutron activation analysis

Tanaka, N., Oura, Y., Ebihara, M.

k_0 標準化法を用いた中性子放射化分析(II)

(首都大院理工) ○大浦泰嗣, 海老原充

k_0 標準化法はシングルコンパレータ法の一つで, 分析対象元素の比較標準試料を用いることなく元素濃度が定量できる方法であるが, 検出器の校正と照射場の特性情報が必要である. k_0 法による定量は, 校正と定量を行なう専用のソフトウェアを利用するのが通常である. 我々は6年前にオランダ DSM 社の KAYZERO/SOLCOI(ver. 5, k_0 -DSM)を購入し, 特に大気浮遊粒子の元素分析に利用している. また, 2005年にIAEAが無償公開した k_0 法用ソフトウェア(ver. 1.0, k_0 -IAEA)も入手し, 昨年の討論会にて k_0 -DSM と k_0 -IAEA の比較を通して我々の経験を報告した. k_0 -IAEA はその後も開発が進み, 現在(ver. 2.04d)では γ 線スペクトル解析(ピーク面積計算)も含まれ, このソフトウェアのみで定量値を得ることが可能になっている(k_0 -DSM は別途ピーク面積計算用ソフトウェアが必要). 本講演では k_0 -IAEA を用いた我々の経験と定量値の確度について報告する.

粉末試料を内寸 10x10mm または 13x13mm でポリエチレンフィルムに熔封し, 照射場モニタとともに照射した. 照射場モニタには既知量の Lu-Au 混合溶液を滴下乾燥したろ紙(10x10mm)と Zr 箔(0.125x10x10mm)を用いた.

k_0 -NAA 検証用合成多元素標準試料 SMELS-TypeII を照射約 1 か月後に測定して得た γ 線スペクトルに対して, 3 種類のソフトウェア(k_0 -IAEA, HypermetPC, wPKarea)により計算したピーク面積を比較したところ, 計数値が 10000 を越えるピークの面積はどれもほぼ一致した. しかし, 計数値が 10000 未満のピークでは, お互いに数 10%相違することがあった. SMELS-TypeII と -TypeIII の定量値は, 文献値よりも系統的に 10~20%低くなった. HypermetPC により得たピーク面積を用いた場合も同様であった. 一方, HypermetPC による同じピーク面積を用いた k_0 -DSM による定量値は, ほとんどの元素で文献値と $\pm 10\%$ 以内で一致した. k_0 -IAEA では, 測定位置が検出器に近くなるほど定量値が小さくなる傾向があることから, 測定試料形状での計数効率の計算やサム効果の補正が十分ではない可能性がある. あるいは, k_0 -DSM では定量に用いる γ 線を選択しているが, k_0 -IAEA では同定されたすべての γ 線を考慮して定量値が計算されるため, γ 線ごとの定量値の違いが反映されているのかもしれない.

Neutron activation analysis using k_0 standardization method(II).

OURA, Y., EBHARA, M.

放射化分析法および XAFS 法による遠洋性海洋堆積物中の Mn 分析

(東大院総合¹, 東大海洋研²)○小豆川勝見¹, 佐野有司², 松尾基之¹

[はじめに]海洋堆積物の表層部における Mn 定量値およびその化学状態は、Mn 還元段階の進行過程を示し、初期続成作用を評価する上で重要な情報である。海洋堆積物中の Mn は酸素存在下において、難溶性 Mn(IV)をとり酸化物として存在するが、酸素還元後には逐次的に Mn 還元によって Mn(IV)→Mn(II)となり、堆積物から海水に徐々に溶脱する。Mn 含有率が多いコアでは目視による Mn 還元の有無の判断が可能であるが、汎用的ではない。本研究では、表層部に攪乱の生じていない遠洋性海洋堆積物を用いて中性子放射化分析法(INAA)によって Mn を含めた主要金属元素および微量元素の定量を行った。また X 線吸収微細構造(XAFS)法による Mn 状態分析を行い、Mn 還元の進行過程について検討した。

[実験]本研究では、東京大学海洋研究所の協力を得て、試料に南太平洋(S39°59.57', W169°59.85', depth: 4627m)で採取された遠洋性海洋堆積物を用いた。コア長はおよそ 30cm である。コアは 1cm 間隔でカットし、INAAには 105°C、2 時間乾燥した堆積物を 50mg 程度秤量した後、日本原子力研究開発機構研究炉 JRR-4 によって 100kW 運転時に 1 分間照射し放射化した。Mn に関しては ⁵⁶Mn(1810.7keV)を Ge 検出器によって 10 分間測定した。XAFS では高エネルギー加速器研究機構 PF 内の BL-9C を使用し、堆積物(100mg 程度)を wetかつ低温(4°C 程度)に保ち、大気酸化にも留意しながら、蛍光法による測定を行った。

[結果と検討]一般的な Mn 定量値による酸化還元区分によれば、酸化的遠洋性海洋堆積物で 0.15-2%、還元的堆積物で 0.03-0.1% である。鉛直方向の Mn 定量値を Fig.1 に示す。最大 6 倍程度の濃度変動を持つ特徴があるが、平均値はおよそ 0.25% であり酸素還元が行われていない。Mn/Al 比は Mn の挙動と類似しており、変動の原因は海洋生物によるものであることが示唆される。なお Mn/Fe 比はコア全体にわたって 0.7 前後と低い値をとることからノジュール等の含有はないと判断した。XAFS による状態分析においては、Mn の動径構造関数(RSF)スペクトルを Fig.2 に示す。深度方向に最近接配位子 Mn-O の強度が連続して減少する傾向が見られた。別海域で採取された Mn 還元段階が終了していると思われる堆積物(4m コア)による XAFS から得たスペクトルでは、このような挙動は見られないため、この挙動が Mn 還元に起因する可能性を示している。

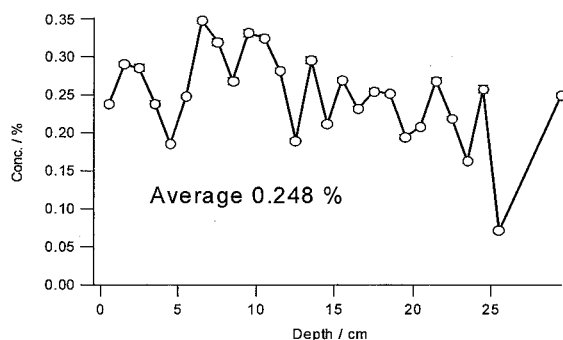


Fig.1 Mn concentration in pelagic sea sediment collected from South Pacific Ocean

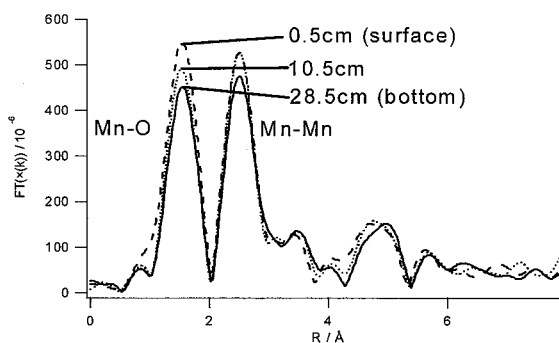


Fig.2 Mn EXAFS/RSFs spectra

Analysis of Mn in the pelagic sea sediments by neutron activation analysis and XAFS

SHOZUGAWA, K., SANO, Y., MATSUO, M.

即発 γ 線を用いた2次元元素分布測定システムの開発

瀬川麻里子¹、松江 秀明¹、関谷 祐二²、山田 悟¹、篠原 武尚¹、奥 隆之¹、笹尾一¹、鈴木 淳市¹、清水 裕彦³
 (原子力機構¹、放振協²、高エネ研³)

【はじめに】荷電粒子と比較し高い透過力を持つ中性子の特質を利用した元素分析やイメージングは、荷電粒子のそれと比べより内部の情報を非破壊で得られるという特徴を持つ。さらに、我々がこれまで行ってきた中性子捕獲反応からの γ 線を測定する即発 γ 線分析法では、反応に固有な γ 線を検出するので試料に含まれる元素(同位体)の定量分析が可能である。ゆえに、中性子を用いた即発 γ 線2次元元素分析の実用化を行えば、微細構造を持つ試料内部に存在する元素(同位体)の位置依存性の知見が非破壊で得られる。これは分析化学のみならず地球惑星科学、材料工学、生命科学等の自然科学分野の研究に大きな貢献が期待される。しかし中性子である中性子はミリ以下での集光が難しく、現状では試料に対するこのような元素分析の実用化には至っていない。そこで我々は高フラックスの中性子集光ビーム($5.7 \times 10^8 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)が利用できるJRR-3即発 γ 線分析装置内に、中性子ビーム用コリメータと測定試料二次元駆動装置(最小0.1 mmステップで試料をX-Y方向に駆動することが可能)からなる即発 γ 線二次元元素分布装置を設置した。

【実験及び考察】本システムでは中性子集光ビームが半値幅0.6 mmにコリメートされていることを中性子イメージングプレートにより確認した。また、図1にCd金属ワイヤー(0.25 mm ϕ)を1.1, 1.9, 2.6, 3.5 mm間隔で並べ調整した試料にコリメートした集光ビームをワイヤーの長辺に対し垂直に照射し、一次元でスキャンした際のCdの558 keVの即発 γ 線分布を示す。これにより1.1 mm間隔で設置した0.25 mm ϕ Cdワイヤーが識別可能と解かった。図2に二次元測定の例としてCd金属ワイヤー(1 mm ϕ)で作成した“Cd”文字試料の2次元スキャン測定結果(1 mmステップ)を示す。

以上から、我々は1 mm以下の位置分解能を有する即発 γ 線2次元分布分析に成功し、同非破壊分析を可能にした。さらに今後は、本装置の上流側に中性子チョッパーを導入し、現在の連続中性子ビームをパルス化する。このパルス化中性子のTOF測定によって試料の深さ方向の情報を持つ即発 γ 線3次元元素分布測定系の開発を行う予定である。

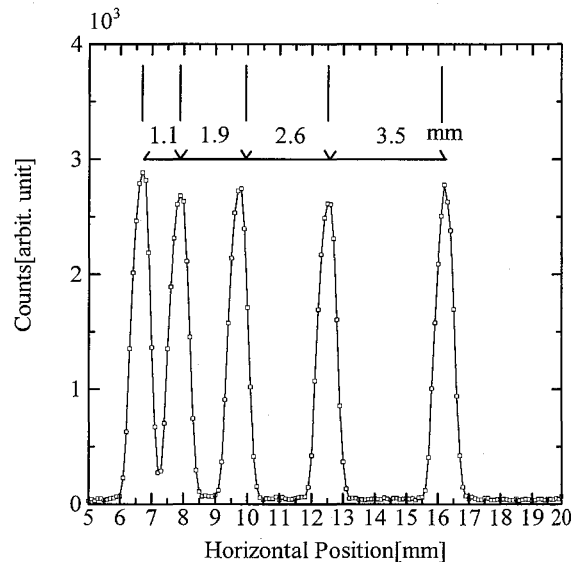


図1 Cd線試料を用いた1次元中性子ビーム分解能測定(0.1 mmステップ)

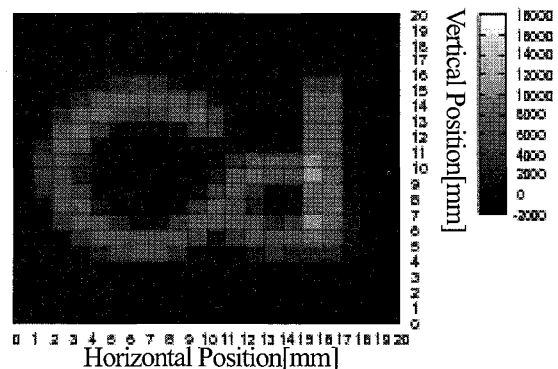


図2 Cd線試料を用いた“Cd”文字2次元測定(1 mmステップ)

2D Elemental Analysis Approach in Focused neutron beam induced prompt gamma-ray analysis at JAEA
 SEGAWA Mariko, MATSUE Hideaki, SEKIYA Yuji, YAMADA Satoru, SHINOHARA Takenao, OKU Takayuki, SASAO Hajime, SUZUKI Jun-ichi, SHIMIZU Hirohiko M.

多重 γ 線検出法を用いた中性子放射化分析法による 日本刀中の微量元素の定量

(武蔵工大・工) ○岡田往子、平井昭司、大谷眞一
(JAEA) 木村敦、藤暢輔、初川雄一、小泉光生、大島真澄

1. はじめに

日本製鉄技術は砂鉄を原料とした日本独自のたたら製鉄法が用いられてきた。その製法により、不純物元素の少ない良質の鉄が作られた。その日本の鉄で作られた日本刀は、軟らかい鉄（心鉄）と硬い鉄（皮鉄）の2種類の鉄を使い、柔軟でなおかつ硬いため高い切れ味を持っている。鉄製品中のAsおよびSbは産地推定に繋がる元素として注目されているが、刀は不純物の少ない鉄を原料としているため、それらの元素を数ppmのレベルで分析する必要がある。本研究では、16台のアンチコンプトン γ 線測定器から構成される多重ガンマ線分析法(GEMINI-II)の考古学試料への応用を検討するために、通常使われている一台の γ 線検出器で測定する機器中性子放射化分析法(INAA)による日本刀の分析を行い、両法の定量値と定量下限値の比較を行った。

2. 実験

1) 試料: 資料は日本刀名 備前政光(1367年)・美濃氏貞(1577年)・美濃兼景(1558年～1591年頃)・大和包口(1338年～1573年頃)・京信久(1338年～1573年頃)の五刀と現代の鉄を使って刀鍛冶を模擬して作った刀(現代)の合わせて六刀を用いた。分析試料は刀の背側、刃側部分から、自動切断機を用いて試料重量50～60mgで各2つずつ切り出した。その一方をINAA用、他方をGEMINI用に使用した。また、現代模擬刀(現代)は製作過程で心鉄と皮鉄の区別をして、その部分からそれぞれ切り出した。

GEMINI法での照射はJRR-3 20MW PNパイプで20分行き、2～8日冷却期間の後に一回目の γ 線測定を7200～10000秒間行なった。Asの定量には鉄標準物質JSS168-7、Sbの定量には鉄標準物質JSS172-7を用い、比較法で定量を行った。通常INAA法の照射は日本原子力研究所JRR-4 100kW TAパイプで6時間行った。その後2～3日冷却し、 ^{76}As 及び ^{122}Sb に注目して7200秒間 γ 線測定を行った。さらに8日以上冷却した後に ^{124}Sb に注目して15000秒 γ 線測定を行った。測定は高純度Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなる γ 線スペクトロメトリーにより行い、解析は本研究室で開発したGAMA03プログラム

で行った。定量は鉄標準物質JSS170-7、JSS175-7を同時に照射し、その値との比較法で行った。

3. 結果と考察

Tableに通常GEMINI法とINAA法との定量結果の比較を示す。定量下限値の比較検討したところ、Asの定量下限値では通常法で0.3ppm、GEMINI法で0.04ppmと7倍低減された。また、Sbの定量下限値で

は通常法で0.2ppm、GEMINI法で0.02ppmと10倍低減された。

日本刀資料を提供して下さった斉藤幸彦氏に深く感謝いたします。

Determination of Trace Elements in Katana (Japanese Swords) by Neutron Activation Analysis with Multidimensional γ -ray Spectrometry

OKADA, Y., HIRAI, S., OHYA S., KIMURA, A., HATSUKAWA, Y., TOH, Y., KOIZUMI, M., OSHIMA, M.

Table 日本刀中のGEMINI法とINAA法のAsおよびSbの定量値 ppm

	As定量値		Sb定量値	
	GEMINI	INAA法	GEMINI	INAA法
信久背	7	12	0.9	1.2
信久刃	10	15	1.1	0.8
兼景背	8	11	0.6	0.96
兼景刃	16	12	0.9	1.0
政光背	18	17	1.2	1.2
政光刃		47		2.4
包口背	6	8.6	0.7	0.88
包口刃	12	14	0.9	1.1
氏貞背	7	12	0.6	1.2
氏貞刃	15	12	0.7	0.90
現代(皮鉄)	35	34	1.2	1.3
現代(心鉄)	14	16	0.8	1.1

荷電粒子放射化分析によるシリコン半導体中の 10^{-14}cm^{-3} レベルの窒素濃度評価法の検討

(住重試験検査¹、KEK²、武蔵大³、ピュアレックス⁴、JRIA⁵、大阪府大⁶)
 ○八木宏親¹、榎本和義²、葉袋佳孝³、野崎正⁴、斎藤義弘⁵、井上直久⁶

1. はじめに

近年、シリコン半導体中に極微量ドーパされた窒素には欠陥抑制に効果があると考えられ、正確な分析とその濃度制御に関心が持たれている。荷電粒子放射化分析は最も優れた軽元素の高感度分析法の一つなので、これを用いて日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター(NMCC)および住重試験検査(SHIEI)の共同で、ppbレベルの窒素の定量法を確立し、その結果をSIMSと比較した。

2. 実験

放射化には $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ 反応を用い、15MeV、 $5\mu\text{A}$ の陽子ビームで20分照射した。標準試料には窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)を用い、 $1\mu\text{A}$ 以下で、約10秒間照射した。それぞれの照射電荷量はファラディカップで測定し、補正した。シリコンは照射後、 HNO_3+HF で表面汚染を除去した。放射化試料から ^{11}C の分離には乾式および湿式分離法を用いた。(1)湿式法では、粉碎した試料に Na_2CO_3 炭素担体溶液と NaOH 水溶液で溶解し、 ^{11}C を酸化するため KMnO_4 粉末を加えて電子レンジで加熱して、高粘度融体とした。水に溶解後、ビーカーは密栓し、硫酸(1+3)を滴下した。発生する CO_2 を LiOH 溶液($\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=1:1$)に通し、 Li_2CO_3 として捕集した。(2)乾式法では、分析試料を黒鉛るつぼに入れ、融剤として銅片を加えた後、高周波誘導加熱炉で加熱分解し、発生した CO_2 をアスカライト充填カラムで捕集した。

^{11}C からの消滅放射線を測定するため、一對の3インチBGO検出器または5インチNaI検出器の間に測定試料を固定し、両検出器からの同時信号を計数した。

3. 結果

窒素定量のための一連の手順をほぼ確立することができた。湿式法での試料処理に要した時間は30~40分で、化学収率は約60%であった。乾式法では ^{11}C をほぼ定量的に回収することができた。また、実際にシリコン半導体中の窒素の分析を試み、定量感度はppbレベル以下であることを確かめた。Fig.1にCPAAとSIMSの結果とメーカーが求めている製造条件からの推定値の関係プロットした。CPAAの2機関およびSIMSの2機関の分析値はよくあっていることが確かめられた。また、放射化分析の結果の推定値に対する勾配は約1.5であった。

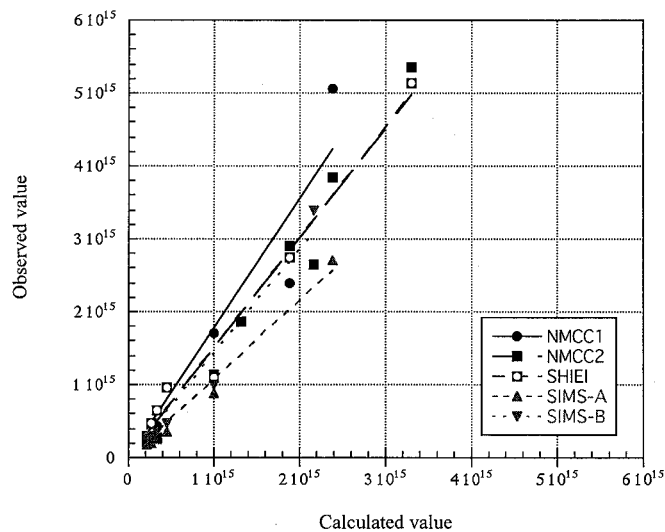


Fig.1 Relationship between observed and calculated value of nitrogen concentration

Charged Particle Activation Analysis of ppb Level Nitrogen in High Purity Silicon
 YAGI, H, MASUMOTO, K, MINAI, Y, NOZAKI, T, SAITO, Y, INOUE, N

TRU レジンカートリッジからのウランの溶離挙動

(放医研) ○田上恵子、内田滋夫

1. はじめに

環境試料中の微量ウラン定量のために四重極型 ICP-MS (Q-ICP-MS) が広く用いられるようになってきた。一般に Q-ICP-MS 法では液体試料を導入するが、U 濃度として数 $\mu\text{g/L}$ 程度あれば同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) を誤差数%の精度で測定することもできる。しかし環境試料中の U 濃度は低い場合が多く、同位対比測定のためには共存多量元素からの分離と U 濃縮が必要である。本研究では、近年放射化学分析によく用いられている抽出クロマトグラフィーに着目し、Q-ICP-MS に適したウランの分離・濃縮法について検討したので報告する。

2. 材料および方法

ウラン分離・濃縮に用いたのは TRU レジン (Eichrom 社製) であり、2 mL カートリッジに充填されている。本カートリッジをバキュームシステムに装着し、0.01M 硝酸 10 mL と 1M 硝酸 5 mL の順に流してコンディショニングの後、1M 硝酸に調整した試料溶液 100-200 mL を約 4-5 mL/min で通水した。次に、10 mL の 0.5M 塩酸でカートリッジを洗浄して Th を除去した後、0.01M 硝酸または TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) 溶液でウランを溶離した。各フラクション中の種々の元素濃度は Q-ICP-MS を用いて定量した。

3. 結果及び考察

TRU レジンはアクチニド元素を連続抽出するために用いられているが、U 分析に通常使われる UTEVA レジンに比べて低い濃度の硝酸溶液から U を抽出でき、0.1M シュウ酸水素アンモニウム 20mL を通水することで溶離できることがわかっている。しかし、ICP-MS は低い総元素濃度で測定する方が安定性は良い。そこで、ヨウ素を Q-ICP-MS で分析する際に用いているアルカリ性試薬の TMAH 溶液で U が抽出可能かどうか検討した (Fig.1)。縦軸は添加量に対する各フラクション中の U 量の比である。純水を用いた場合に U は TRU レジンから溶離してこないが、0.003MTMAH では U を溶離することができ、さらに TMAH 濃度が高いほどより少ない溶液量で U ほぼ全量回収できることがわかった。尚、本分析操作により、金属元素、希土類および Th から U を分離できることもわかった。

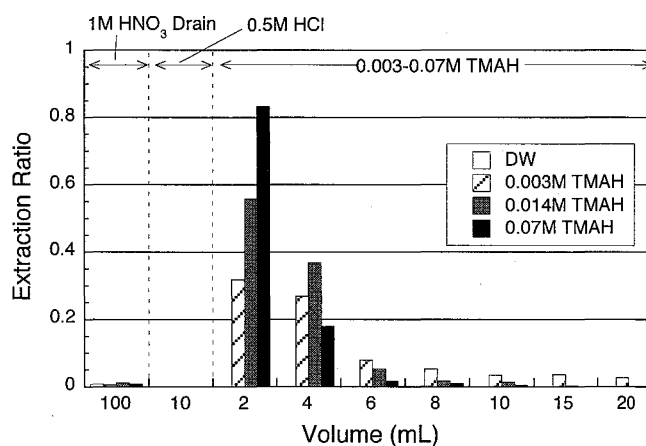


Fig.1. Elution profile of U from TRU resin cartridge.

Elution behavior of uranium from a TRU resin cartridge

TAGAMI, K., UCHIDA, S.

モナズ石から溶出する Ra 同位体の放射能比

(明治大理工) ○永井 幸太、佐藤 純

1. 緒言

岩石・鉱物から Ra 同位体が地下水や温泉水に溶出される様式には二つ考えられている。表面が溶解することによって溶出が起こる化学的溶出と α 反跳による表面からの放出である。本研究では、放射性鉱物モナズ石を用いて溶出実験を行い、Ra 同位体の溶出挙動について検討した。

2. 実験

粉末にしたモナズ石 (325 mesh) を試薬瓶に入れ、pH を調節した塩酸水溶液を満たし、一定期間静置した後、溶出した Ra 同位体の放射能強度と放射能比 ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$, $^{224}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$) を測定した。また、このモナズ石試料を 1000°C で 24、48、72、96 時間加熱した後、上述と同様の溶出実験を行った。

3. 結果と考察

モナズ石に接触している水溶液の pH が大きくなるに従って、溶出する Ra の量は減少した。また、 ^{232}Th から 1 回の壊変で生成される ^{228}Ra と ^{238}U から 5 回の壊変を経て生成される ^{226}Ra の放射能比 ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$) の変化を Fig.1 に示す。pH の上昇に伴い $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ の放射能比は減少する傾向があった。一方、 ^{232}Th から 1 回の壊変で生成される ^{228}Ra と 4 回の壊変を経て生成される ^{224}Ra の溶液中へ溶出する放射能比 ($^{224}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$) は増加する傾向にあった。このことから溶出挙動の違いはそれぞれの Ra 同位体が生成されるに至る壊変回数に左右されるものと考えられた。

加熱したモナズ石から溶出する $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ の放射能比の加熱時間にそった変化を Fig. 2 に示す。このモナズ石試料を加熱することによって、 ^{226}Ra の溶出が抑制され、 $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ の放射能比は、モナズ石中の放射能比に近い値を示すようになった。また、 $^{224}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ の放射能比もモナズ石中で放射平衡にある放射能比(1.0)に近い値を示した。

この結果から、 α 壊変によりモナズ石の結晶に生じた損傷の大きさの程度が Ra 同位体の溶出の容易さを左右していると考えられた。

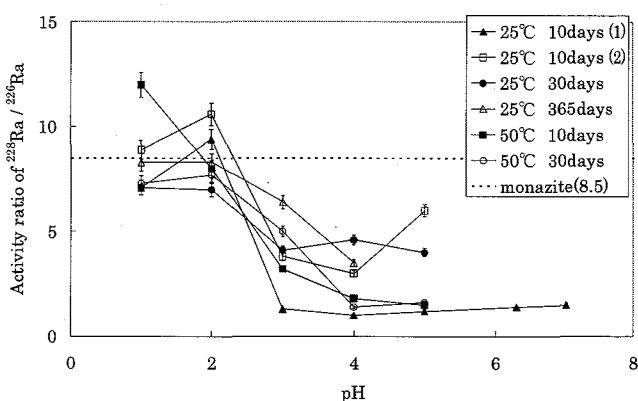


Fig. 1 : Activity ratio of $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ in leachate from the monazite sample in HCl aqueous solution and in neutral solution.

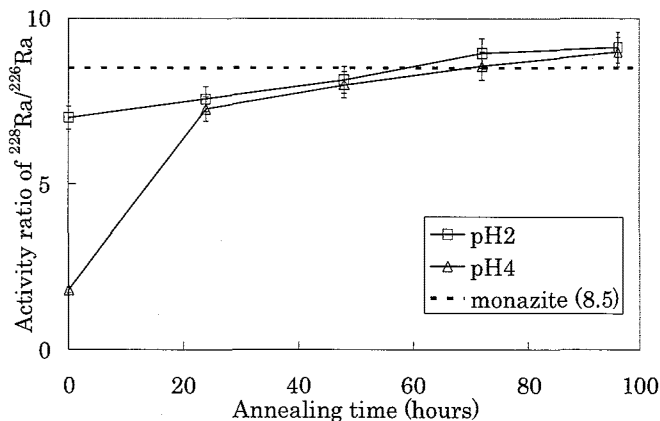


Fig. 2 : Variation in the activity ratio of $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ in leachate from the annealed monazite sample.

Activity ratio of Ra isotopes leached from monazite

NAGAI, K., SATO, J.

伊豆-小笠原弧の火山噴出物中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 放射能強度比

(明治大) ○栗原 雄一、高橋 賢臣、佐藤 純

1. 緒言

島弧のマグマは、沈み込む海洋プレートから放出される流体とマントルとの相互作用によって発生すると考えられている。UはThに比べて流体によって移動しやすいため、島弧の火山噴出物中では、U系列の ^{234}U - ^{230}Th 間は放射非平衡 ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} < 1$) になることが想定される。そこで、伊豆-小笠原弧の火山噴出物中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 放射能強度比を観測した。

2. 試料・実験操作

試料には、伊豆-小笠原弧に属する富士、伊豆大島、三宅島および八丈島火山、さらに浅間山の火山噴出物を用いた。試料は精粉碎した後、HF-HClO₄-HNO₃の混酸により分解した。試料中のUとThは、陰イオン交換樹脂を用いて分離し、UTEVA・Spec. resinとTEVA・Spec. resinによりそれぞれを精製した。UとThはステンレス皿に電着してα線スペクトロメトリ用の線源を作製し、同位体希釈分析法により ^{230}Th と ^{234}U を定量した。

3. 結果・考察

表に岩石標準試料中のUとThの濃度およびU系列核種間 (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th)の放射能強度比を掲げる。UとThの定量結果は、推奨値に近い値であった。また、U系列核種間も放射平衡に達していることが確認できた。

図に ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)-($^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$) activity ratioのダイアグラムを示す。図より、全てのプロットが平衡線より右側にあることが見て取れる。想定したように、伊豆-小笠原弧の火山噴出物中の ^{234}U - ^{230}Th 間は ^{234}U が多い放射非平衡であることが確認できた。

参考文献

- 1) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, and A. Ando, *Geochem. J.*, **29**, 91-95 (1995)

Table U and Th data in two geochemical reference materials: JA-2 and JB-1a

Sample	U	Th	^{234}U	^{230}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$
	[$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]		[mBq $\cdot\text{g}^{-1}$]			
JA-2	2.29 (1)	5.04 (1)	28.3 (1)	28.3 (1)	1.00 (0.4)	1.00 (1)
Imai <i>et al.</i> ¹⁾	2.21	5.03	-	-	-	-
JB-1a	1.64 (2)	8.98 (1)	20.5 (2)	20.5 (1)	1.00 (1)	1.00 (1)
Imai <i>et al.</i> ¹⁾	1.57	9.03	-	-	-	-

(): Relative standard deviation / %, n = 5

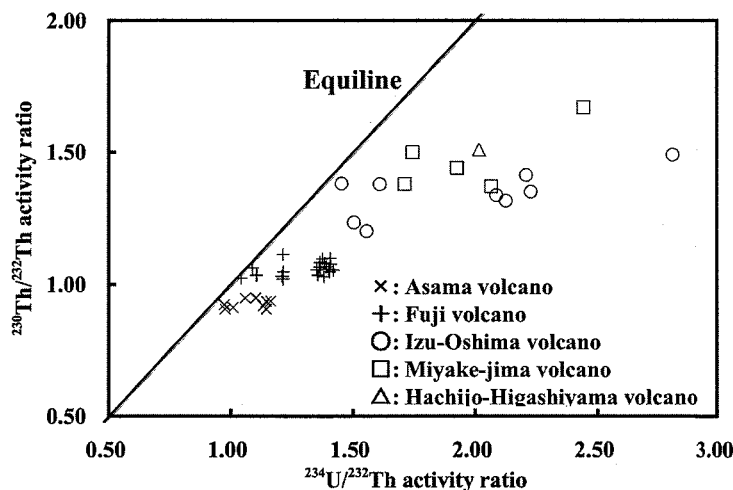


Fig. $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio vs $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ activity ratio diagram for the products from Asama volcano and Izu-Bonin island-arc volcanoes.

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratio in the products from Izu-Bonin island-arc volcanoes

KURIHARA, Y., TAKAHASHI, M., SATO, J.

東京と八丈島における大気中エアロゾル中の ^7Be , ^{10}Be 濃度の季節変動(日大院総合基¹, 日大文理², 東大院工³)○山形武靖¹ 齊藤 敬² 松崎浩之³ 永井尚生²

【緒言】宇宙線生成核種 ^7Be ($T_{1/2}=53.3$ d), ^{10}Be ($T_{1/2}=1.5\times 10^6$ y) は宇宙線と大気中の窒素, 酸素との核反応で生成する. 生成速度は大気の深さに対し指数関数的に減少しており, 成層圏で全体の約 2/3 が生成している. 生成後はエアロゾルに吸着して移動し, 主に降水により地表, 海面に降下する. エアロゾルの平均滞留時間は成層圏で 1~2 年, 対流圏で数日~数十日とされているため, 成層圏における ^7Be 濃度は飽和に達しており対流圏の数倍, ^{10}Be は壊変による減少がほとんど無く蓄積する一方であるため対流圏の 100 倍程度になっていると考えられる. それに伴い成層圏の $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は対流圏の 10 倍程度になっていると考えられる. 同位体比である $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は濃度とは異なり, ウォッシュアウト等の影響により変動はせず, 滞留時間によって決まるため, 平均滞留時間の長い成層圏エアロゾルのトレーサーとして用いることが出来ると考えられる. しかし陸上で観測を行うと一度地表に降下した後に一定時間経過し, ^7Be が壊変した成分が風などにより再浮遊することより大気中 ^{10}Be 濃度が過大評価され, $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ が高く見積もられてしまう問題がある. 陸地から非常に遠い遠洋海洋上での連続観測が理想であるが, 実際には船舶等を用いた海洋上の連続観測は非常に困難である. そこで本研究では陸上の観測点である東京都心と疑似海洋環境として東京から 300km 南に位置する離島である八丈島において ^7Be , ^{10}Be 濃度の定点連続観測を行い, 結果の比較を行うことにより再浮遊の影響について検討し, ボックスモデルを用いた計算結果からエアロゾルの平均滞留時間を求めることを試みた.

【実験】2002 年 1 月から 2003 年 12 月まで東京都世田谷区にある日本大学文理学部 5 号館屋上と八丈島末吉の八丈島灯台において, ハイボリュームエアサンプラーを用い, 一週間毎にろ紙にエアロゾルを回収し試料とした. 試料は 8 つ折りにして非破壊 γ 線測定で ^7Be ($E_\gamma=477.6\text{keV}$) の定量を行った. その後ろ紙の 1/4 に Be 担体 0.5mg を加え硝酸を用い湿式灰化し, 陽イオン交換で Be の単離を行い, BeO として東京大学 MALT において ^{10}Be -AMS を行った. また一部の試料について 2x2 cm に切り, 日本原子力研究所研究炉 JRR-4 において中性子放射化分析を行い試料中の Na, Mg, Al, Cl, Ca の分析を行った.

【結果】東京と八丈島における大気中の ^7Be , ^{10}Be 濃度, $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は非常によく似た変動を示した (Fig. 1). 大気中 ^7Be , ^{10}Be 濃度は 4~6 月と 10~11 月に高く, 7~8 月は低い季節変動を示した. また $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は 4~6 月に高く, 他の季節はほぼ同じ値を示した. 4~6 月は北半球において成層圏-対流圏の大気交換が起きる季節と一致するため, 成層圏エアロゾルが対流圏に流入してきた影響が観察されていると考えられる. いくつかの試料に見られる $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ のスパイク状の上昇は, 再浮遊の影響による ^{10}Be の増加と考えられるため, 大気中 Al 濃度を土壌粒子の指標として用い再浮遊の影響の補正を行ったところ, 東京と八丈島のスパイク状の相違は互いに似た値となった. そこで再浮遊の影響を補正した $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ にボックスモデルから算出した結果を合わせ滞留時間の算出を行ったところ成層圏で 2 年, 対流圏で 35 日と求められた.

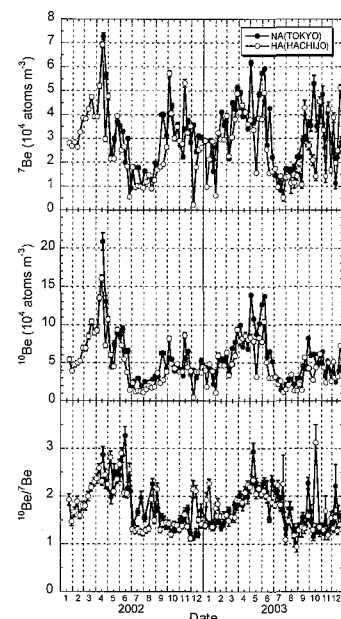


Fig.1 Seasonal variation for ^7Be , ^{10}Be concentration in the atmosphere and the isotopic ratio $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ in Tokyo and Hachijo Island.

Seasonal variation for Be isotopes in the atmosphere at Tokyo and Hachijo-Island.

YAMAGATA, T., SAITO, T., MATSUZAKI, H., NAGAI, H.

スールー海および南シナ海における 海水柱中の ^{137}Cs のインベントリー

(放医研) ○山田正俊、王中良、鄭建

【はじめに】

^{137}Cs は、主に 1950 年代から 60 年代前半に行われた大気圏核実験によるフォールアウトにより海洋表層にもたらされた。2000 年における太平洋およびインド洋の海水柱中 ^{137}Cs の全インベントリーは、229.8PBq と推定されており、そのうち グローバルフォールアウト起源が 157.8PBq、残りがビキニ核実験起源である (Aarkrog, 2003)。海水中の ^{137}Cs は、水の流動・拡散を追跡するよいトレーサーとして知られている。本研究では、データの空白域であるスールー海と南シナ海において海水中の ^{137}Cs の鉛直分布を測定し、得られた海水柱中のインベントリーと文献値およびグローバルフォールアウト値の比較、さらに水塊の流動に伴う ^{137}Cs の移行過程とスールー海の極めて高いインベントリーのメカニズムについて説明することを目的とした。

【方法】

海水試料は、東大海洋研白鳳丸航海において、音響リモコン制御式 4 筒型大量採水器 (~250 L) を用いて採取した。リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) による沈殿濃縮を行い、低バックグランド仕様同軸型 Ge 検出器で γ 線を測定した。

【結果と考察】

スールー海および南シナ海における ^{137}Cs の鉛直分布を図 1 に示す。スールー海と南シナ海では ^{137}Cs の濃度分布に違いがみられた。特に大きな相違は、750m から 1500m までの水深において、スールー海で有意に高い濃度を示したことである。海水柱中の ^{137}Cs のインベントリーは、スールー海で 3200 Bqm^{-2} 、南シナ海で 1900 Bqm^{-2} であった。このスールー海のインベントリーは、 $0-10^\circ \text{N}$ におけるグローバルフォールアウト値 (560 Bqm^{-2} ; UNSCEAR, 2000) に比べ、5.7 倍と極めて高い値を示した。スールー海における高いインベントリーは、 ^{137}Cs に富んだ北太平洋回帰線水が、西部フィリピン海からルソン海峡およびミンドロ海峡を通して、南シナ海を経由してスールー海に入り、海盆の深層へと流動・拡散したためであると考えられる。

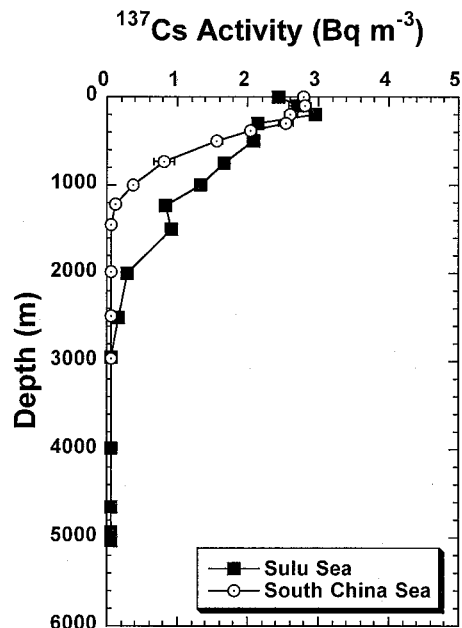


図 1 スールー海および南シナ海における ^{137}Cs の鉛直分布

^{137}Cs inventories in the water column collected from the Sulu and South China Seas.

YAMADA, M., WANG, Z.-L., ZHENG, J.

新現象 - リンモリブデン酸錯体の ラドンの異状放出効果

(金沢大 LLRL) 小村和久、村田祥全、田中 究、中
野佑介

リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)により海水試料から ^{137}Cs を共沈捕集した試料の γ 線測定の検出効率を求めめるために、AMP に放射平衡にあるウラン(NBL42-1)と KCl を加えて作成した標準試料を作成した。この試料を測定したところ、ラドンの娘核種 ^{214}Pb 及び ^{214}Bi の γ 線計数率が異状に低くなる現象が見つかった。試料はポリエチレン袋で密封してあり、リンモリブデン酸アンモニウムでのみこのような現象が起こることから、ラドンの漏洩では説明出来ない新現象と考え、以下のような様々な実験を行った。

実験 1: AMP(0-4g)と NaCl+KCl(10-6g)の比率を変化させる AMP の割合が高くなるほど減少の割合が高くなる。計数率の低下にはエネルギー依存性ない。

実験 2: γ 線計数率は混合直後から低下し、約 1 週間で一定値となる。(見かけの半減期最初の数時間は 1 時間、その後約 20 時間)

実験 3: 100, 200, 400°C で前処理した AMP 及び開封直後の AMP ではこの現象は起こらない。

実験 4: 常温で平衡状態に達した混合試料を 60°C で保管すると、効果は約 3 倍増大する。(1/5 まで低下)

実験 5: 液体窒素温度に保管した試料を常温に戻すと、最初は放射平衡の値を示すが、時間経過とともに室温での平衡値まで低下する。

実験 6: ナトリウム塩は、アンモニウム塩より約 3 倍減少効果が大きい。常温で 1/10, 80°C では 1/40 まで減少する。

結果の解釈

上記実験はラドンの漏洩が起こればすべて説明できる。しかし、ポリエチレン袋に封入した標準試料の場合にはラドンの漏洩が高々 5% 以下であったことから、1/40 にまで低下するとは考えられない。ラドンの漏洩以外の未知の現象が関与していることを示唆していると思われた。この現象は見かけ上「遮蔽効果」であるが、遮蔽とは本質的に異なる現象であり、 PO_4 分子を中心に 12 個の Mo 原子が取り囲む特異な錯体で起こった「放射線放出抑制効果」(発表タイトル)と考えたのはこの理由による。

実験 7: スーパーカミオカンデグループから、ラドンを通さないシート(EVOH: Ethylene vinyl alcohol copolymer)を入手した。このシートを用いた封入実験を行った(講演申し込み以後)ところ、一旦計数率は低下するが、その後、ラドンの半減期に対応する回復が確認された。この実験事実は、異状現象がラドンの漏洩で起こることを示している。

今後: ポリエチレン袋からのラドンの漏洩が 97% (ナトリウム塩 80°C 実験)にも達する奇妙な事実を説明するには、(1)リンモリブデン酸錯体がポリエチレンの「ラドン透過性を異状に増大させる」ことを示唆するばかりでなく、(2)発生したラドンを「定量的に追い出す」何らかの相互作用が存在することを示している。当初考えた原子核レベルの現象ではなく特殊な機能を持つ固体とラドンとの相互作用に関する物性学的アプローチが本現象解明に必要と考える。

KOMURA, K., MURATA, Y., TANAKA, K., NAKANO, Y..

$^{18}\text{O} + ^{244}\text{Pu}$ 反応における核分裂片と α 粒子の相関

(原子力機構¹, 東大理², 理研³) ○西中一朗¹,
 谷川勝至², 永目諭一郎¹, 浅井 雅人¹, 塚田 和明¹,
 豊嶋 厚史¹, 市川 隆敏³

^{258}Fm の核分裂障壁近傍ポテンシャルエネルギー面に関する知見を得ることを目的とし, 不完全融合反応 $^{244}\text{Pu}(^{18}\text{O}, \alpha)^{258}\text{Fm}$ を経由して生成する核分裂片質量分布・全運動エネルギー分布の励起エネルギー変化を調べる研究を開始した. 不完全融合反応機構は複雑で未だ解明されていないため, 反応断面積を予測するモデルは存在しない. そこで $^{18}\text{O} + ^{244}\text{Pu}$ 反応における核分裂片と α 粒子を同時計測し, 不完全融合反応 $^{244}\text{Pu}(^{18}\text{O}, \alpha)^{258}\text{Fm}$ 経由の α 粒子放出確立を求めた.

原子力機構タンデム加速器から得られる 103, 113 MeV ^{18}O ビームを $^{244}\text{PuCl}_4$ ターゲットに照射し, 生成した核分裂片と α 粒子を同時測定した. 2 台の位置検知型ガス検出器により核分裂片対の放出角度, 飛行時間差を計測し, ビーム方向に対して前方 20 度に設置した ΔE -E 半導体検出器によって α 粒子を同定し, その運動エネルギーを計測した.

核分裂片と同時計測した α 粒子は, 約 20 MeV にピークをもつエネルギースペクトル (Fig. 1) を示した. スペクトルの高エネルギー成分は, 統計模型計算で予測される複合核から放出される蒸発 α 粒子のエネルギースペクトル (相対値, 破線) に比べて緩やかな勾配で減少し, エネルギーの上限値は, $^{244}\text{Pu}(^{18}\text{O}, \alpha)^{258}\text{Fm}$ 反応の Q 値から予測されるエネルギー (矢印) ととよく一致した. このことから観測した α 粒子の高エネルギー成分は, 不完全融合反応 $^{244}\text{Pu}(^{18}\text{O}, \alpha)^{258}\text{Fm}$ 経由の α 粒子に起因していることが分かる. $^{244}\text{Pu}(^{18}\text{O}, \alpha)^{258}\text{Fm}$ 反応を経由した核分裂事象は, 完全融合反応に対して約 0.02 パーセント以下の小さな確立であり, ^{258}Fm の励起状態からの核分裂機構を実験的に調べるためには, 今後十分な統計量の核分裂事象を測定しなければならない.

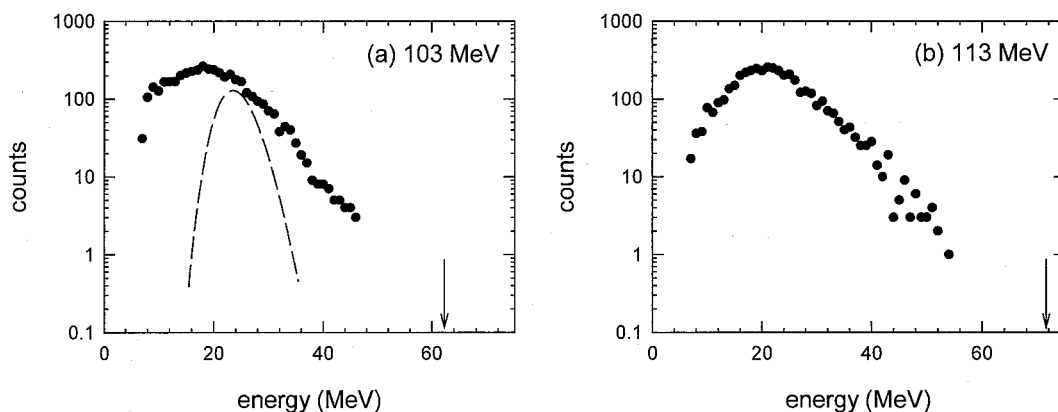


Fig.1 Energy spectra of α -particles measured at 20 deg. to the beam direction in coincidence with fission fragments in the $^{18}\text{O} + ^{244}\text{Pu}$ reactions: (a) 103 MeV and (b) 113 MeV.

Correlation between fission fragments and α -particles in the $^{18}\text{O} + ^{244}\text{Pu}$ reaction

NISHINAKA, I., TANIKAWA, M., NAGAME, Y., ASAI, M., TSUKADA, K.,
 TOYOSHIMA, A., ICHIKAWA, T.

理研気体充填型反跳分離装置 GARIS を前段分離装置として用いた新しい重元素化学分析装置の開発

(理研仁科センター¹, 阪大院理², 埼玉大院理³)

○羽場宏光¹, 加治大哉¹, 高部智正², 秋山隆宏³, 森本幸司¹, 米田 晃¹, 森田浩介¹

我々のグループでは、理研気体充填型反跳分離装置(GARIS)の末端にガスジェット搬送装置を設置することによって、物理的に前段分離された超重元素を液体クロマトグラフやガスクロマトグラフなどの化学分析装置に導入する新しい化学分析システムの開発を進めている。今回、GARIS 焦点面にガスジェットチェンバーを開発し(Fig. 1 参照)、 $^{169}\text{Tm}+^{40}\text{Ar}$ 反応によって生成するFr 同位体を用いてその性能試験を行った。

GARIS (~90Pa)とガスジェットチェンバー(~90kPa)の間は、ハニカム構造のサポートグリッド(開口率 89.4%)によって支持したマイラー箔(厚さ 3.1 μm , 直径 60mm)によって仕切った。理研重イオン線形加速器から得られる ^{40}Ar ビーム(170MeV, 2 μA)を ^{169}Tm 回転標的(115 $\mu\text{g cm}^{-2}$)に照射し、 $^{169}\text{Tm}(^{40}\text{Ar},xn)^{209-x}\text{Fr}$ 反応によって $^{205,206,207}\text{Fr}$ を製造した。GARIS で質量分離した Fr 同位体をガスジェットチェンバー内で He ガス中(90kPa)に捕獲し、KCl エアロゾルとともに回転式 α 線連続測定装置(RIKEN MANON)に搬送し、Si 検出器(Hamamatsu S3204-09)を用いて α 線スペクトロメトリーを行った。Fr 同位体のガスジェット搬送効率ならびに搬送時間を、エアロゾル加熱管温度(T_{KCl} , 515~640 $^{\circ}\text{C}$), He 厚(30~90mm), ^{40}Ar ビーム強度(0.025~2 μA)などに関して系統的に測定した。

GARIS による前段分離によって、目的の $^{205,206,207}\text{Fr}$ とその娘核種以外の α 線は検出されなかった。ガスジェット効率は、 T_{KCl} とともに増大し、620 $^{\circ}\text{C}$ で 90%を超える高効率に到達した。一次ビームがチェンバー内を通過する従来のガスジェット搬送法では、ビーム強度の増大とともに搬送効率が低下する傾向が見られたが、本システムでは、測定を行った~2 μA までビーム強度によらず一定であった。また、ガスジェット搬送時間は、4m の搬送距離で 0.4s であった。講演では、 $^{208}\text{Pb}(^{40}\text{Ar},3n)^{245}\text{Fm}$ 反応で生成する ^{245}Fm のガスジェット搬送実験についても報告する。

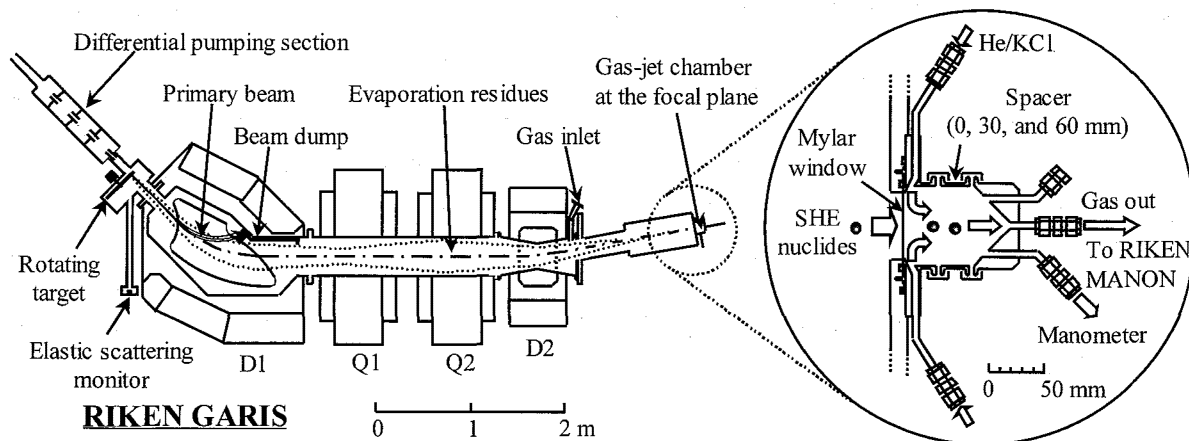


Fig. 1. Schematic of the gas-jet transport system coupled to GARIS.

Development of a Novel Heavy Element Chemistry Apparatus using the RIKEN Gas-filled Recoil Ion Separator GARIS as a Pre-separator

HABA, H., KAJI, D., TAKABE, T., AKIYAMA, T., MORIMOTO, K., YONEDA, A., MORITA, K.

$^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 5n)$ 反応によって製造された ^{255}No の GARIS による
分離分析—GARIS を前段分離装置として用いた
超重元素化学研究に向けて—

(理研仁科センター¹, 阪大院理², 金沢大理³, 金沢大院自然⁴)

○菊永英寿¹, 羽場宏光¹, 加治大哉¹, 佐藤望¹, 森本幸司¹, 米田晃¹, 森田浩介¹,
高部智正², 大江一弘², 篠原厚², 鈴木大介³, 南里朋洋³, 山崎逸郎³, 横山明彦⁴

【はじめに】 我々は超アクチノイド元素の化学的性質を研究するため、理研気体充填型反跳分離装置 (GARIS) に結合したガスジェット搬送システムを開発している。この装置の特徴の一つは、分析対象の元素のみを化学分析装置に導入し、極低バックグラウンド下で化学分析できることである。GARIS では超重核領域におけるホットフュージョン反応に関するデータがこれまでほとんどないため、超重核を効率よく収集できる条件を重アクチノイド領域から積み上げていく必要がある。本研究では $^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 5n)$ 反応で合成される ^{255}No を用いて、 ^{238}U ターゲットの大強度ビーム耐性試験を行い、最適 GARIS パラメーターや前段分離された ^{255}No を化学分析装置に搬送するためのガスジェット条件などを決定した。

【 ^{238}U 回転ターゲットの作成】 陰イオン交換カラム法で精製した 2.6 mg のウランを含んだ 0.01 M 硝酸溶液 0.5 μL と 2-プロパノール 12 mL を混合し、水冷式平行平面電極を備えた電着セルを用いて、15°C, 800 V, 4-50 mA, 20 分間の条件で 3 μm 厚のチタン箔に電着した。電着後、電気炉中 600°C で U_3O_8 に焼結し、厚さ 312 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 面積 7.85 cm^2 のバナナ型ターゲットを得た。これを直径 30 cm のターゲットホルダ上に 16 枚並べ、回転ターゲットとした。

【GARIS 磁場の最適化】 ^{238}U 回転ターゲットを He ガス中 (38 Pa) で回転 (2000 rpm) させ、113.6 MeV, 3.64 μA の ^{22}Ne ビームで照射した。合成された ^{255}No を GARIS で質量分離し、焦点面に置かれた Si 検出器 (Hamamatsu 12 strip PSD, 60 \times 60 mm^2) に 5 分間打ち込み、その後 10 分間ビームを止めて α 線を測定した。GARIS 磁場を変化させて ^{255}No の透過効率を調べたところ、直径 60 mm の焦点面に対して最大 6% であった。

【ガスジェット搬送効率の最適化】 PSD の代わりに He/KCl ガスジェット搬送装置を設置し、GARIS で分離された ^{255}No を回転式連続 α 線測定装置にガスジェット搬送した。ガスジェットチャンバーと GARIS は開口率 72% のアルミニウムグリッドで支持した 1.2 μm 厚のマイラーで仕切った。ガスジェット搬送効率を ^{255}No の飛程に関するチャンバー内ガス圧の関数として調べたところ、80% を超える高い搬送効率を得られた。

【まとめ】 本研究では重イオン線形加速器からの大強度 ^{22}Ne ビームをウランターゲットに照射し、合成した ^{255}No を GARIS で分離した後、ガスジェット搬送することに成功した。得られた α 線スペクトルからは副反応生成物由来の α バックグラウンドが GARIS によって十分に除去され、 ^{255}No の α 線を明確に観測することができた。今後は本システムに結合させる化学分離装置を開発するとともに、超アクチノイド元素合成に向けた反応系の探索を行っていく予定である。

Development of a Gas-jet Transport System Coupled to GARIS for Heavy Element Chemistry

KIKUNAGA, H., HABA, H., KAJI, D., SATO, N., MORIMOTO, K., YONEDA, A., MORITA, K., TAKABE, T., OOE, K., SHINOHARA, A., SUZUKI, D., NANRI, T., YAMAZAKI, I., YOKOYAMA, A.

Rf の HNO₃/HF における陽イオン交換挙動 (II)

(原子力機構先端研¹, 静岡大理放射研², 阪大院理³, 新潟大理⁴, 理研加速器⁵, 筑波大院数理物質⁶, 首都大院理⁷) 〇石井康雄^{1,2}, 當銘勇人¹, 豊嶋厚史¹, 浅井雅人¹, 西中一朗¹, 塚田和明¹, 永目諭一郎¹, 宮下直², 森友隆², 菅沼英夫², 田代祐基³, 篠原厚³, 坂牧雅巳⁴, 後藤真一⁴, 工藤久昭⁴, 羽場宏光⁵, 秋山和彦⁶, 大浦泰嗣⁷

【緒言】我々はこれまで104番元素ラザホージウム(Rf)の水溶液におけるフッ化物イオンとの相互作用を陰イオン交換法によって調べ、Rfの6フッ化物錯体の形成が同族元素であるZrおよびHfのそれよりも著しく弱いことを明らかにした[1, 2]。本研究ではRfの低次フッ化物錯体の形成を調べるため、HNO₃/HF水溶液系におけるRfの陽イオン交換挙動をZrおよびHfの挙動と比較した。

【実験】AIDA(α線測定装置結合型自動迅速イオン交換分離装置)を用いた加速器オンライン実験でRfの陽イオン交換挙動を調べた。原子力機構タンデム加速器を用いて、²⁴⁸Cm(¹⁸O, 5n)により合成した²⁶¹Rf ($T_{1/2} = 78$ s)をHe/KClガスジェット搬送法によりAIDAへ搬送し130秒間捕集した。これを250 μLの0.1 M HNO₃/0.025, 0.004, 0.1 HFにより1.6 mm i.d. × 7.0 mmサイズの、または0.1 M HNO₃/0.005, 0.013, 0.013 HFにより1.0 mm i.d. × 3.5 mmの陽イオン交換カラムへ溶離展開させた。この溶出液(Fraction 1)をTa皿へ集め、HeまたはN₂ガスおよびハロゲンヒーターを用いて蒸発乾固させた。その後、0.1 M HNO₃/0.1 M HFによってカラム中の残留物を洗い流し、これ(Fraction 2)を他のTa皿へ集め同様に蒸発乾固させた。これらのTa皿を600 mm²のPIPS検出器を持つα線測定部へと移動し、測定されたRfのα線によってその分配係数を推定した。またイオン交換における動的条件と静的条件の検討のため、同装置により^{nat}Ge(¹⁸O, xn)および^{nat}Gd(¹⁸O, xn)によって合成した¹⁶⁹Hf ($T_{1/2} = 3.42$ min) および⁸⁵Zr ($T_{1/2} = 7.86$ min)を用いた溶離曲線を取得し、バッチ法との比較を行った。

【結果と考察】図1は0.1 M HNO₃/HF溶液におけるRfおよびZr, Hfの陽イオン交換挙動を示す。ZrおよびHfのオンラインおよびバッチ法における K_d 値はほぼ一致していることから、本実験条件においてZrおよびHfの錯形成およびイオン交換過程の動力学は平衡への到達に対して十分に速いと考えられる。Rfの錯形成およびイオン交換過程の動力学についてもZrおよびHfと同様であると仮定する[3]。図から明らかなように、Zr, HfおよびRfは、フッ化物イオン濃度の増加に従いその K_d 値が減少している。これは、これらのイオンにフッ化物イオンが配位することによって、陽イオン交換樹脂への吸着性能が減少したと考えられ、RfもZr, Hfと同様にフッ化物イオンとの錯形成をしていると考えられる。しかし、Rfはフッ化物イオン濃度が約一桁高いフッ化物イオン濃度領域において同程度の分配係数を示していることから、そのフッ化物イオンとの錯形成の強さはZr, Hfと比べて弱いことがわかる。発表ではフッ化物イオン濃度が一定条件における K_d 値の硝酸濃度依存性についても併せて報告する。

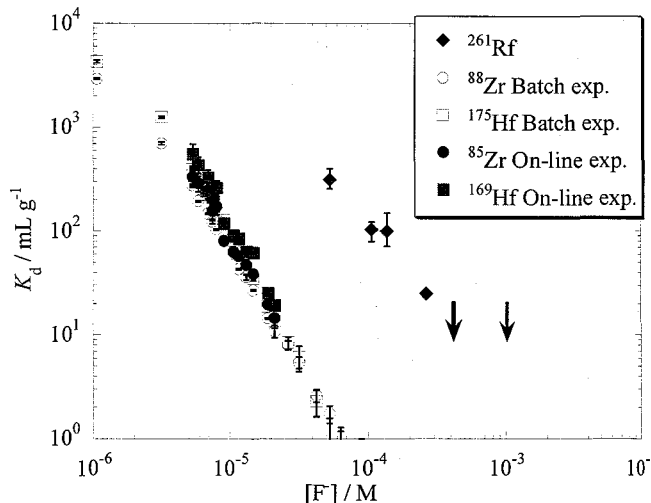


図1 0.1 M HNO₃/HF溶液における陽イオン交換挙動

参考文献 [1]H. Haba *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5219 (2004). [2]豊嶋ら, 第48回放射化学討論会, 1A02 (2004). [3]A. Toyoshima *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **5**, 45 (2004).

Cation-exchange behavior of Rf in HNO₃/HF mixed solution (II)

ISHII, Y., TOME, H., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., NISHINAKA, I., TSUKADA, K., NAGAME, Y., MIYASHITA, S., MORI, T., SUGANUMA, H., TASHIRO, Y., SHINOHARA, A., SAKAMAKI, M., GOTO, S., KUDO, H., HABA, H., AKIYAMA, K., OURA, Y.

極低濃度タングステンの溶媒抽出挙動と電解酸化還元反応

(阪大院理¹, 京大原子炉², 理研³)

○大江一弘¹, 栗林隆宏¹, 高部智正¹, 田代祐基¹, 北本優介¹,
 雑賀大輔¹, 松尾啓司¹, 高橋成人¹, 吉村崇¹, 高宮幸一², 柴田誠一²,
 羽場宏光³, 榎本秀一³, 篠原厚¹

[はじめに] 106番元素シーボーギウム(Sg)は6族に属する元素であり、タングステン(W)と同族の元素である。Wはさまざまな酸化数をとることが知られていることから、Sgについても酸化還元反応が行えるのではないかと期待される。Sgの酸化還元挙動などの化学的性質を調べる際、同族元素のWとの比較が重要である。しかし、Wは巨視量ではポリ酸を形成するのに対し、Sgは数時間に1個というオーダーでしか生成できないためポリ酸を形成することはない。そのため、ポリ酸を形成しない条件下においてWの化学的挙動を調べる必要がある。そこで我々は、ポリ酸を形成しない極低濃度でのWの溶媒抽出挙動および酸化還元挙動を、加速器を用いて合成した短寿命放射性核種を用いて調べた。

[実験] 巨視量でのWの挙動を調べるため、高濃度(10^{-3} - 10^{-2} M)でのWの溶媒抽出実験を京大原子炉にて製造した¹⁸⁵Wを用いて行った。水相には塩酸を、有機相には0.05 M塩化テトラフェニルアルソニウム-クロロホルム溶液を用いた。一方、極低濃度(10^{-13} - 10^{-9} M)でのWの溶媒抽出実験を大阪大学核物理研究センター(RCNP)および理化学研究所のAVFサイクロトロンを用いて行った。RCNPでは^{nat}Er(¹²C,xn)¹⁷⁵W、理研では^{nat}Gd(²²Ne,xn)¹⁷⁵Wの反応を用い、KClガスジェット搬送システムにより生成核を搬送、捕集後、溶液化して溶媒抽出を行った。また、極低濃度でのWの酸化還元挙動を調べた。この実験では、フロー電解セルを用いてWを還元した後溶媒抽出を行うという手順で実験を行った。

[結果と考察] Fig.1 に実験から得られたWの分配比Dの塩酸濃度に対するプロットを示す。水相の塩酸濃度が8 M以上の時は高濃度の結果と極低濃度の結果は大体一致したが、塩酸濃度が低くなるにつれて高濃度と極低濃度の時とで挙動が大きく異なるという結果が得られた。これは、塩酸濃度が8 M以上においては高濃度でもポリ酸を形成しないために両方の結果が一致し、塩酸濃度が低くなると高濃度ではポリ酸を形成するため、ポリ酸を形成しない極低濃度の場合と挙動が異なるためと考えられる。また、水相の塩酸濃度が12 Mの時、極低濃度のWを還元した後溶媒抽出を行うと分配比が大きくなるという結果が得られた。しかし、高濃度のWを用いた還元の予備実験では還元効率が低かったため、今後フロー電解セルの改良を行う必要がある。

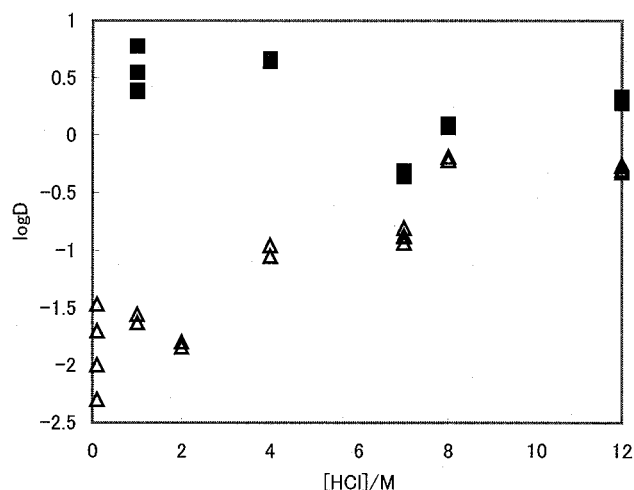


Fig.1 The distribution ratio of W as a function of HCl concentration using 0.05 M tetraphenylarsonium chloride-chloroform.

■ High W concentration: 10^{-3} - 10^{-2} M

△ Low W concentration: 10^{-13} - 10^{-9} M

Solvent extraction behavior and electrolytic redox reaction of Tungsten under extremely low concentration

Ooe, K., Kuribayashi, T., Takabe, T., Tashiro, Y., Kitamoto, Y., Saika, D., Matsuo, K., Takahashi, N., Yoshimura, T., Takamiya, K., Shibata, S., Haba, H., Enomoto, S., Shinohara, A.

気相化学における化学形同定のための質量分析による検討

(新潟大理) ○池沢 孝明、永島 雅樹、石津 秀樹、

後藤 真一、工藤 久昭

(IKEZAWA Takaaki, NAGASHIMA Masaki, ISHIDU Hideki, GOTO Shinichi, KUDO Hisaaki)

[はじめに] 重・超アクチノイド元素のための迅速化学分離法として、目的の元素を揮発性化合物にして、その挙動を調べる気相化学分離法がある。当研究室では、以前から揮発性のジピバロイルメタン (DPM) 錯体を利用した気相化学分離法の研究を行なっている。しかし、生成した揮発性化合物の化学形が明確でなく、目的物質の化学的性質を議論するためには化学形を明らかにすることが課題であった。そこで、質量分析計によって化学形を同定するために、波長可変レーザーを用いた共鳴多光子イオン化(REMPI) 法の適用を検討してきた。REMPI は原子や分子の励起準位への共鳴遷移(共鳴準位)を利用するので、選択性が極めて高いといわれている。

これまでの研究で、気相化学実験に使用しているDPMの共鳴準位をイオンチェンバーで観測した (Fig. 1)。本研究では、実際にDPMをレーザーイオン化し質量分析計で測定するための装置の開発を行なって検討した。

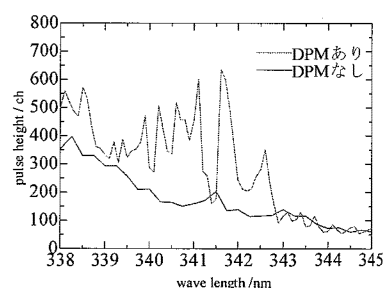


Fig. 1 DPM REMPI スペクトル

[実験] レーザーイオン化するための質量分析計のイオン化室の概略図をFig. 2に示す。以前は横から試料を導入し、電子衝撃法 (EI法) によってイオン化していた。今回は、導入部分と、直接試料導入口部分に石英窓を付けることでレーザーを通せるようにし、これまで使用していなかった左上の部分から、試料を導入できるようにした。DPMの流れを確認する為に、EI法によってDPMをイオン化し、マススペクトルを測定した。

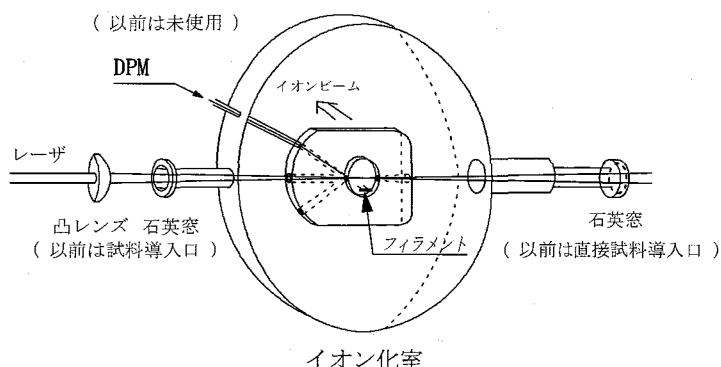


Fig. 2 イオン化室の概略図

[結果と考察] EI法によって得られたマススペクトルから、DPMのイオン化が確認された。このことから、DPMがイオン化室まで運ばれていることがわかった。現在は、レーザーイオン化のための種々の条件を検討中である。

Application of mass spectrometry for the identification of chemical species in gas phase chemistry

IKEZAWA, T., NAGASHIMA, M., ISHIDU, H., GOTO, S., KUDO, H.)

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(IX)-炭化ケイ素に注入された重水素の化学的挙動に及ぼすヘリウムイオン照射効果-

(静岡大理放射研¹、東大院工²) ○石川寛匡¹、大矢恭久¹、須田泰市¹、西川祐介¹、宮内英夫¹、田中知²、奥野健二¹

【緒言】 次世代のエネルギー源の一つとして、D(重水素)-T(トリチウム)反応を用いた核融合発電が期待されている。核融合炉内のブランケットには、燃料であるトリチウムを増殖するためにリチウム材料を組み込むことが検討されており、その ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応で生じる高エネルギートリチウムやヘリウムがブランケット構造材に照射される。その中で、トリチウムは放射性核種であるため、構造材に打ち込まれた際の化学状態及び滞留量について知見を得ることは核融合炉の安全性評価の観点から重要である。これまでに、ブランケット構造材の一つとして考えられている炭化ケイ素(SiC)に重水素イオン(D_2^+)を照射した際の、SiC中での高エネルギー重水素の化学的挙動を明らかにしてきた[1]。しかし、実機環境を考慮すると、構造材は高エネルギーヘリウムイオン(He^+)にも曝されるため、 He^+ 照射によるSiC中のトリチウムの化学状態及び滞留量変化について理解することが重要となる。本研究では He^+ を予め照射したSiCに D_2^+ を照射し、その際の重水素及びヘリウムの滞留量変化、及び試料表面の化学状態の変化について昇温脱離法(TDS)及びX線光電子分光法(XPS)を用いて評価し、 D_2^+ のみを照射した結果と比較することで He^+ 照射効果についての解明を試みた。

【実験】 本実験では旭硝子製の多結晶 β -SiC(ROICERAM-HS)を用いた。前処理として、試料を真空下1300 Kで10分間の加熱処理により残留不純物を除去した後、室温にて1.3 keV He^+ をフラックス $1.3 \times 10^{18} \text{ He}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、フルエンス $1.0 \times 10^{22} \text{ He}^+ \text{ m}^{-2}$ で照射した後、1.0 keV D_2^+ をフラックス $1.3 \times 10^{18} \text{ D}_2^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ でフルエンス $0.13\text{-}1.0 \times 10^{22} \text{ D}_2^+ \text{ m}^{-2}$ と変化させて照射した。その後、滞留量及び化学状態評価をTDS及びXPSにて行った。また、 D_2^+ 照射のみの実験を同様の条件で行い、得られた実験結果の比較、検討を行った。

【結果・考察】 図に He^+ による前照射及び前照射無しの場合のSiC試料にそれぞれフルエンス $1.3 \times 10^{21} \text{ D}_2^+ \text{ m}^{-2}$ で D_2^+ 照射を行った時の重水素TDSスペクトルを示す。ピーク解析の結果、800 K及び1000 K付近に重水素の脱離ピークが認められた。これまでの研究結果より、これらはそれぞれSi-D結合及びC-D結合からの重水素の脱離ピークであり、 $1.3 \times 10^{21} \text{ D}_2^+ \text{ m}^{-2}$ のフルエンスにおいてC-D結合が優先的に形成されることが報告されている[1]。図より He^+ 照射したSiCの場合、同フルエンスでSi-D結合もC-D結合と同程度形成していることが分かった。また、XPSの結果から He^+ 照射によるC 1sピークエネルギーの変化はほとんど見られなかったのに対し、Si 2pピークエネルギーは低エネルギー側にシフトしていることが分かった。この結果から、主に試料表面の炭素が選択的に He^+ によりはじき出され、炭素空孔が形成したと考えられる。これらのことから、 He^+ 照射はSiに捕捉される重水素の滞留に影響を及ぼすことが示唆された。本発表では He^+ 照射による化学状態の変化及び、重水素滞留量の変化についてXPSの結果を含めてより詳細な議論を行う。[1] Y. Oya *et al.*, Mater. Trans. **46**, 511 (2005)

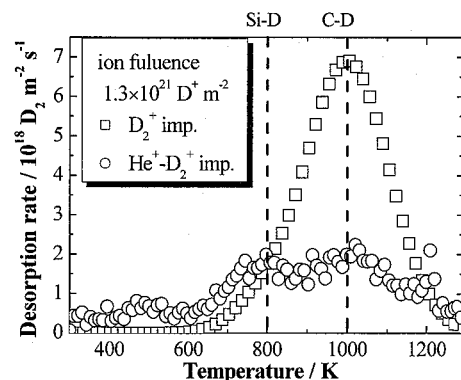


図 フルエンス $1.3 \times 10^{21} \text{ D}_2^+ \text{ m}^{-2}$ で He^+ 前照射及び D_2^+ 照射のみの行ったSiCの重水素TDSスペクトル

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (IX) -Effects of helium ion implantation on chemical behavior of deuterium implanted into silicon carbide-

ISHIKAWA, H., SUDA, T., NISHIKAWA, Y., MIYAUCHI, H., OYA, Y., TANAKA, S., 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
(X) - 酸素含有ボロン膜に照射された重水素の化学的挙動に及ぼすイオンフル
エンシ依存性 -

(静岡大理放射研¹、核融合研²) ○菊池洋平¹、吉河朗¹、宮内英夫¹、
大矢恭久¹、相良明男²、野田信明²、奥野健二¹

【緒言】

次世代のエネルギー源として、D-T 核融合発電が検討されている。核融合炉内のプラズマ対向壁において、プラズマへの不純物の混入を抑制するために壁表面にボロン膜を蒸着させるボロニゼーションが検討されている。蒸着されたボロン膜は不純物、特に酸素をよく捕捉し、酸化物を形成する。膜表面には、プラズマより漏出する高エネルギーのトリチウム及びヘリ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際のトリチウムの滞留量や捕捉状態の評価は、核融合炉の安全性の観点からも重要な研究課題である。

これまで当研究室では、20%以上の酸素含有ボロン膜を調製し、それに高エネルギー重水素を照射した際、その膜中において重水素は B-D-B 結合、B-D 結合、O-D 結合を形成していることを明らかにしてきた。本研究では、20%酸素含有ボロン膜に対して様々なイオンフルエンシで高エネルギー重水素イオンを照射し、イオンフルエンシが重水素の滞留量および捕捉状態に及ぼす効果を X 線光電子分光法(XPS)及び昇温脱離法(TDS)を用いて明らかにした。

【実験】

プラズマ CVD 法により、デカボランガス($B_{10}H_{14}$: 99.9%)及びヘリウムで希釈した酸素(O_2 : 5%、He: 95%)を用いて酸素含有ボロン膜を調製した。調製したボロン膜に、イオンフルエンシを $0.05 - 1.00 \times 10^{22} D m^{-2}$ に変化させ、1keV のイオンエネルギー、 $1.0 \times 10^{18} D^+ m^{-2} s^{-1}$ のイオンフラックスで、室温にて重水素イオン照射を行った。照射後、XPS 測定、昇温速度を $0.5 K s^{-1}$ とした TDS 測定を順次行った。また、高純度ボロン膜についても同様の条件で実験を行い、酸素含有ボロン膜の結果との比較を行った。

【結果・考察】

イオンフルエンシ変化に伴う重水素滞留量変化を図に示す。低イオンフルエンシ領域では、照射された重水素は O-D 結合として優先的に捕捉されるが、 $5.5 \times 10^{21} D m^{-2}$ 以上のイオンフルエンシ領域では O-D 結合として捕捉された重水素滞留量はほぼ一定であったが、B-D 結合として捕捉された重水素量は、イオンフルエンシの増加とともに増加すること事が明らかになった。また、B-D 結合は全滞留量が増加するとともに増加していることから、イオンフルエンシ増加に伴う重水素滞留量は B-D 結合によって支配されていることが示唆された。以上より、イオンフルエンシの増加に伴い、まず化学的に安定である O-D 結合が優先的に形成され、それが飽和した後に B-D 結合が形成することが示唆された。本発表では、高純度ボロン膜の結果を考慮に入れたより詳細な議論を行う予定である。

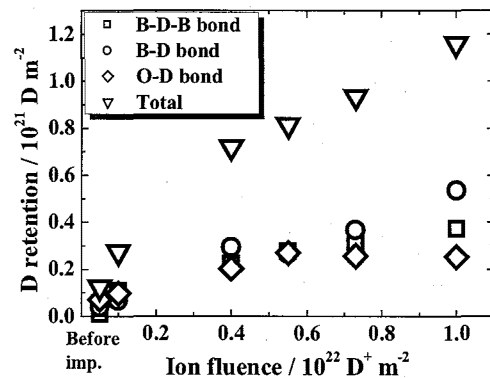


図 イオンフルエンシ変化による各捕捉サイトの滞留量

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

~ Ion fluence dependence on chemical behavior of energetic deuterium implanted into oxygen-contained boron film ~

KIKUCHI, Y., YOSHIKAWA, A., MIYAUCHI, H., OYA, Y., 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 (XI) - 高配向性熱分解グラファイトに照射された高エネルギー重水素の化学的挙動に及ぼす照射温度依存性 -

(静岡大理放射研) ○須田 泰市、宮内 英夫、吉河 朗、大矢 恭久、
奥野 健二

[緒言] D-T 核融合発電は次世代のエネルギー源として注目されており、実現へ向けた研究開発が行われている。その中で、核融合炉内におけるプラズマ対向壁材として高融点、高熱伝導性を有し、低Z材である炭素材料の使用が検討されている。しかし、これまでの研究から、炭素材料は水素同位体の滞留量が多いことが明らかとなっており、プラズマから漏出した高エネルギートリチウムが炉壁に滞留するため、核融合炉の安全性が懸念されている。そのため、炉の安全性を評価する上で、実機環境下において、炭素材料中に照射される高エネルギートリチウムの化学的挙動に関する知見を得ることは重要である。そこで、本研究では、核融合炉運転時における水素同位体の化学的挙動を解明するため、各照射温度で照射された重水素の炭素材料中における化学的挙動を昇温脱離法(TDS)およびX線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。

[実験] 試料として Pechiney 社製 高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を使用した。はじめに、不純物ガス除去を目的として、加熱温度 1473 K にて 10 分間の加熱処理を行った。その後、重水素イオン(D₂⁺) 照射をエネルギー 1.0 keV, フラックス $1.0 \times 10^{18} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, フルエンス $6.4 \times 10^{21} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2}$ にて、323-873 K の各照射温度で行い、HOPG 中での重水素の脱離挙動を評価するため TDS を昇温速度 0.5 K s^{-1} として 1473 K まで行った。また、各照射温度での D₂⁺ 照射後、試料表面の化学状態変化を評価するため XPS 測定を行った。

[結果・考察] 図に 323-873 K の各照射温度における D₂ TDS スペクトルを示す。図より、捕捉された重水素は 700 K 付近から脱離を開始し、また照射温度の上昇に伴い、重水素滞留量は減少した。さらに、解析の結果、900 K と 1050 K 付近にそれぞれピークが存在することがわかった。(図中 Peak 1 および Peak 2)

これは照射された重水素が二つの化学状態で HOPG 中に存在していることを示している。また、Peak 1 の滞留量の変化は 323 K から 473 K においてほぼ一定であるが、573 K 以上で減少した。これに対して、Peak 2 の滞留量は照射温度増加に伴って、減少した。以上から、Peak 1 の滞留量の変化は照射温度に依存せず、Peak 2 における滞留量の変化は照射温度に依存することがわかった。

また、XPS および TDS 測定の結果から、重水素の放出と照射によって乱されたグラファイト構造の回復は密接に関係していることがわかった。さらに、照射された重水素は sp³ 混成軌道型 C-D 結合 (Peak 1) および sp² 混成軌道の σ 型 C-D 結合 (Peak 2) を形成してグラファイト中に捕捉されていると考えられる。本発表では、これらの議論に関して詳細な報告を行う。

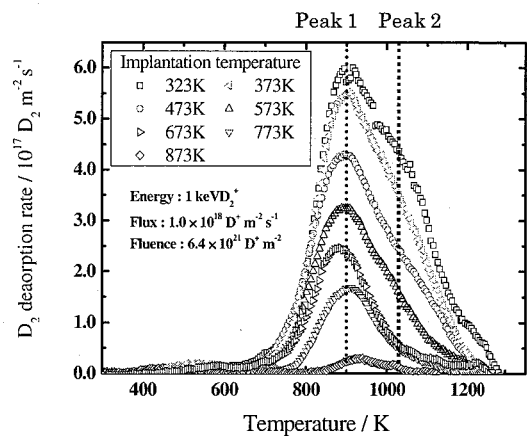


図 各照射温度での D₂ TDS スペクトル

Studies on Hot atom Chemical behavior of Energetic ions in Solids (XI) - Effects of implantation temperatures on chemical behavior of deuterium in Highly Oriented Pyrolytic Graphite-
SUDA, T., MIYAUCHI, H., YOSHIKAWA, A., OYA, Y., OKUNO, K.

外部超音波照射による 遠隔アクチノイド原子価調整法の開発

(原子力機構) ○虎石 貴、木村 貴海、有阪 真

超音波照射によって誘起される化学反応（ソノケミストリー）は、系外からの非接触な化学操作が可能であることから、系を汚さないクリーンな化学プロセスとして様々な分野での応用が進んでいる。超音波照射によって水溶液中を伝わる疎密波は局部的に強い圧力差を生じ、水溶液内に微細な気泡を生成する。生成した気泡はさらに膨張、圧縮を繰り返したのち崩壊し、局所的な高温・高圧の反応場を生み出す。この過程で水素ラジカル（ $H\cdot$ ）や OH ラジカル（ $OH\cdot$ ）が発生するため、どちらか一方の効率的な除去により、酸化・還元双方向への原子価操作が実現できる。当グループではこのような特徴をもつ超音波照射を用いたアクチノイドの遠隔原子価調整法を開発している。これまでに白金黒触媒が超音波照射による還元能を著しく高めることを見出し、 $U(VI)$ の還元成功した[1]。

本講演では、外部超音波照射によるアクチノイド相互分離手法の確立に向けた要素技術開発について発表する。ここでは一例として、外部超音波照射による Np の原子価調整試験の結果を示す。ガラス製反応容器中の 1 M HCl 酸性 NpO_2^+ 溶液 2 ml に対し、反応容器下部から 600 kHz の超音波 (3.1 W/cm^2) を照射した。溶液には 10 vol\% の 2-propanol および白金黒メッキした白金ネット触媒を加えた。また超音波照射中の溶液は恒温槽により 293 K に保持し、 2-propanol で洗気した Ar ガスによってバブリングした。Fig.1 に示した UV-VIS スペクトルの経時変化が示すとおり、 180 分後の UV-VIS スペクトルでは 980 nm にある $Np(V)$ に特徴的な吸収ピークが消失し、変わって 725 nm および 960 nm に $Np(IV)$ に特徴的な吸収が現れた。なお、 975 nm 付近に等吸収点を確認されている。したがって、外部超音波照射によって $Np(V)$ が定量的に $Np(IV)$ に還元されたと結論づけることができる。

講演ではこの他にも、外部超音波照射による $Pu(VI)$ - $Pu(IV)$ - $Pu(III)$ 間の原子価調整や相互分離への応用についても発表する予定である。

[1] 虎石貴、有阪真、木村貴海、日本原子力学会 2006 年秋の大会 G31.

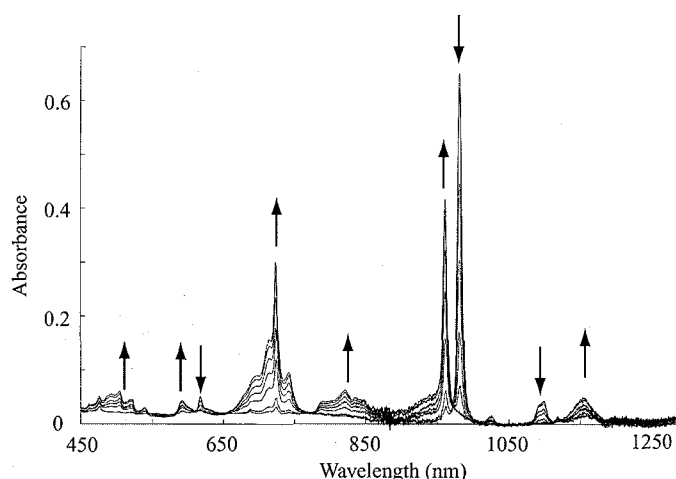


Fig.1 Time evolution of the UV-VIS spectra during 180 min. ultrasound irradiation (600 kHz). Growth of the peak at 960 nm indicated the reduction of $Np(V)$ to $Np(IV)$.

A Remote Valency Control Technique for Actinides by External Ultrasound Irradiation, TORAISHI, T., KIMURA, T., ARISAKA, M.

熱量滴定によるアクチノイドの錯生成研究

(東北大・多元研)○桐島陽、大西由子、佐藤修彰、朽山修

1. 研究の背景 水溶液中でのアクチノイドイオンの有機酸との錯生成反応は基礎化学、化学分離のみならず、放射性廃棄物地層処分の安全評価の面からも重要である。この反応について、これまでの研究では主に古典的な分析化学手法により平衡定数（ギブス自由エネルギー）を求め、これを種々の分光法により決定した錯体構造と組み合わせて論じられてきた。本研究ではさらに踏み込んで反応機構を明らかにするために、錯生成反応のギブス自由エネルギーに加えてエンタルピーおよびエントロピーを熱量滴定法により求めた。錯生成反応の平衡を支配しているのはエンタルピー変化とエントロピー変化であり、この両者をそれぞれ分解して評価できれば、反応がどのような機構に支配され起こっているのかが明らかになる。さらにはこれらの熱力学量をもとに、地層中でのアクチノイドの移行挙動を予測する際に重要な情報となる反応の安定度定数の温度依存性を推定することも可能となる。

2. 実験 配位子となる有機酸として、構造中に水酸基を含むヒドロキシカルボン酸も含めた一連のカルボン酸及びジカルボン酸を選択した。これらの配位子についてプロトン化反応、Eu(III)および U(VI)イオン(UO_2^{2+})との錯生成反応を検討した。プロトン化および錯生成の平衡定数（ギブス自由エネルギー）はガラス電極を接続した自動滴定装置を用いた電位差滴定により決定し、ここで得られた平衡定数より着目反応を観察するための最適条件を求め、各反応の ΔH を決定するための熱量滴定を行った。熱量滴定はマイクロカロリメータ(ITC 4200, CSC)により行い、滴定各点で反応熱を測定し、結果を解析ソフト MQcal により解析した。実験条件は全て 25°C 、 $I = 1.0 \text{ M}$ (NaClO_4) とし、いずれの操作も各溶液濃度を変化させ同様の実験を複数回繰り返した。

3. 結果と考察 実験より得られた ΔG および ΔH の値から、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の関係によりエントロピー変化 ΔS も導出し、これらの熱力学量を各配位子のプロトン化、Eu(III)および U(VI)イオンとの錯生成それぞれの反応について整理し比較した。その結果、図に U(VI)または Eu(III)とマロン酸の錯生成反応について各熱力学量を例示したように、いずれの反応においても反応の駆動力はエントロピー変化であり、エンタルピー変化は反応の進行を妨げるか、わずかに進行に寄与する程度であった。これは硬いルイス酸と硬いルイス塩基の反応で観察される典型的な傾向である。ここから、着目反応は水和水分子を解放するのに必要なエネルギーと陽イオンとカルボン酸塩の結合生成による安定化のエネルギーがほとんど相殺するように起こり、このわずかなエネルギーの差（エンタルピー）と、この結果起こる遊離水分子の増加によるエントロピーの増加が錯生成を支配していると考えられる。講演では反応を主に支配しているエントロピーの増加が陽イオンおよび配位子のどのような性質によって決まるのかについても述べる。

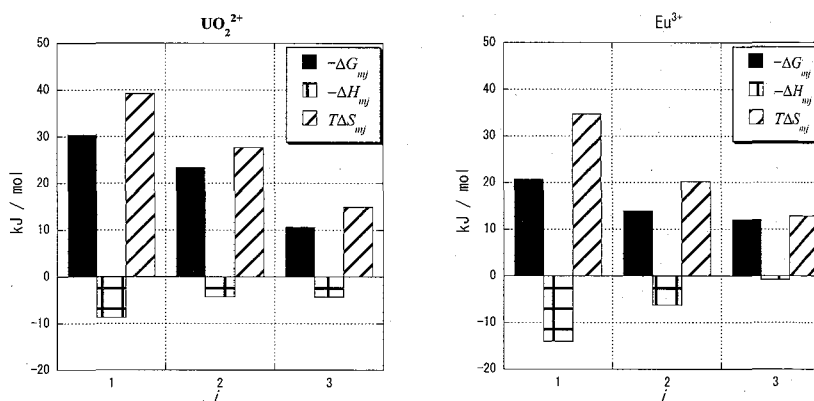


図 マロン酸錯体の錯生成熱力学量の比較

Study of actinide complexation by calorimetry

KIRISHIMA, A., ONISHI, Y., SATO, N., TOCHIYAMA, O.

イミダゾルジチオカルボン酸を用いる抽出法による 3 価ランタノイドとアクチノイドの分離

(1 静岡大放射研、2 東北大金研)

○宮下 直¹, 佐藤 伊佐務², 矢永 誠人¹,
奥野 健二¹, 菅沼 英夫¹

【緒言】

使用済み核燃料の再処理の結果生じる高レベル放射性廃棄物(HLW)には数千年の長半減期を有するマイナーアクチノイド(MA: Am, Cm)が含まれている。そのため HLW の保管期間の長期性が問題視されている。HLW より MA を選択的に分離し、短半減期の核種へ変換し、処分することが検討されている。しかし水溶液中で3 価安定な MA は3 価ランタノイドと化学的挙動が類似しているため、簡便な MA の選択的分離技術は未だ確立されていない。これまでに軟らかい窒素や硫黄で配位するソフトドナーと呼ばれる抽出剤が分離に対して有効であることが示されてきた。そこで本研究ではその硫黄に着目し、硫黄で配位する抽出剤としてジチオカルボン酸を選択し、その中でもイミダゾルジチオカルボン酸を用いた溶媒抽出法による Am(III)と Eu(III)の抽出挙動を研究した。

【実験】

試薬精製 イミダゾルジチオカルボン酸(IMD)は有機溶媒に対する溶解性が低いが、疎水性の高い陽イオンとイオン対を形成させることで親有機性の高い化学物が形成される。本研究では疎水性陽イオンとしてテトラブチルアンモニウムイオン(TBA⁺)とテトラオクチルアンモニウムイオン(TOA⁺)を用いた。得られた生成物をそれぞれTBA⁺IMD⁻、TOA⁺IMD⁻と略する。

抽出実験 有機相としてTBA⁺IMD⁻またはTOA⁺IMD⁻をそれぞれシクロヘキサノンに溶解した溶液、水相に 1.0 M(H,Na)NO₃水溶液を用いた。両相を同量バイアルに取り、²⁴¹Amと^{152,154}Euをそれぞれトレーサ量含む 0.1 M 過塩素酸を極少量加え、1 時間恒温振とうした後、遠心分離を行った。両相をそれぞれ同量分取し、両相の放射能をNaI(Tl)固体シンチレーションカウンターを用いて測定し、分配比を算出した。

【結果】

Fig.2 に初期TBA⁺IMD⁻濃度が 0.10 M の場合の平衡 pH(pH_{eq}) に対する logD の変化を示す。3 < pH_{eq} < 7 の範囲で Am(III)、Eu(III) とともに抽出される。また Eu(III) に比べ Am(III) がより抽出された。pH_{eq} = 5.5 における両核種の分離係数は約 30 であった。Eu(III) は pH_{eq} > 6 以上ではほぼ飽和に達し、また Am(III) もほぼ同じ分配比変動パターンを示していると考えられる。

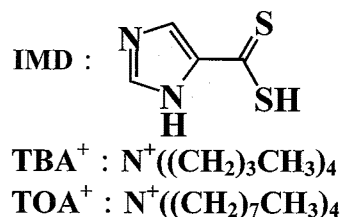


Fig.1 Structure of extractant

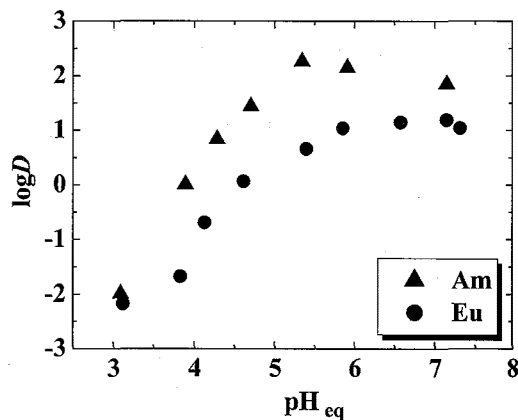


Fig.2 The variation of logD of Am(III) and Eu(III) against pH_{eq}
Aq. phase : 1.0 M(H, Na)NO₃
Org. phase : 0.10 M TBA⁺IMD⁻/cyclohexanone

Separation of trivalent actinide from lanthanide by a solvent extraction technique using imidazoledithiocarboxylic acid

○MIYASHITA, S, SATOH, I, YANAGA, M, OKUNO, K, SUGANUMA, H

共鳴X線発光分光分析による Cm 化合物の電子状態

(原子力機構・LBNL) ○矢板 毅、D.K.Shuh

緒言 X線吸収により内殻励起された電子が十分な運動エネルギーを持つ場合、発光が起こるまでに電子は遠ざかる。このとき価電子と内殻準位のエネルギー差に等しい光が放出される (X-ray Emission Spectroscopy, XES)。この場合、発光のエネルギー分布はフェルミ準位より低い価電子帯の状態密度を反映する。X線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)とは異なり、終状態では内殻にホールが存在しないので、そのポテンシャルに由来する歪みが生ずることなく、基底状態の状態密度を与える。一方、X線吸収のしきい値より僅かに高いエネルギーでの電子励起においては、電子は発光が起こるまでホールの近くにとどまり、結果として2次的な光学過程としての共鳴発光現象を考える必要がある。このとき f - f 遷移など通常の吸収過程では禁制である遷移が許容となる。これらのスペクトルを利用した分光を Resonant X-ray Emission Spectroscopy, RXES あるいは Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS という。本研究では、これらの分光法により Cm 酸化物および Cm, Eu 窒素系配位子錯体の電子状態について検討した。実験は、米国 LBNL にある放射光施設 ALS BL7,11 にて窒素-K吸収端近傍および Cm-O_{IV,V}吸収端近傍での X線スペクトルを測定することにより行った。

結果 図1は、Cm, Eu-Phen (1,10-phenanthroline) 錯体およびフリー Phen の窒素 K 吸収端に対する XAS, XES スペクトル、即ち実験的に決定された窒素 2p 軌道の部分状態密度関数 (PDOS) である。エネルギーは、準弾性散乱の値で標準化し、横軸はフェルミレベルからのエネルギー差で表現した。インシデントの X線エネルギーは、425eV である。図より分かるように、Eu-Phen はフリー Phen とほぼ一致したスペクトルであるが、Cm-Phen は、XAS スペクトルにおいては、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応したピークの急激な減少とブロードニング、XES では $E-E_f = -5\text{eV}$ 付近の密度の増大が認められる。これは、窒素 2p 軌道が、Cm とより効果的に共有結合的相互作用をしていることを示している。さらに本発表では、RIXS の結果から Cm 酸化物、Phen 錯体の f 軌道における電子状態について言及する予定である。

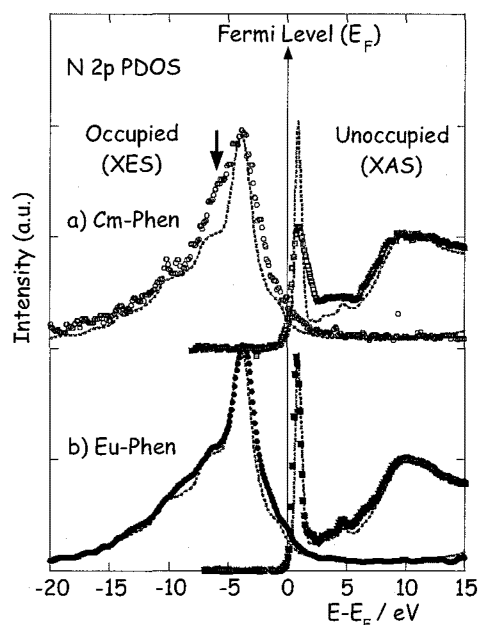


Fig.1 The experimental N-2p PDOS of a) Cm-Phen (open square and circle), b) Eu-Phen (closed square and circle) and Phen. *The dotted line (---) overlapped denote the free Phen spectra.

Resonant X-ray Emission Study on Electronic Structure of Cm Compounds
Yaita, T., Shuh, D.K.