

# 研究発表要旨

## 9月27日(土)

3A01～3A11： 口頭発表 A会場

3B01～3B11： 口頭発表 B会場

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 (XVI) - タングステン-炭素混合層における水素同位体滞留挙動 - (静岡大理放射研) ○木田克也、五十嵐恵美、菊池洋平、鈴木祥子、稲垣祐治、大矢恭久、奥野健二

【緒言】次世代のエネルギー源として重水素とトリチウムを燃料とした核融合炉の研究が進められている。プラズマ対向機器であるダイバータには炉内の不純物を除去する役割があり、タングステン(W)および炭素繊維複合材(CFC)の併用が考えられている。これらはプラズマに直接曝され、高エネルギー粒子によるスパッタリングを受けて、ダイバータ表面の W 上でタングステン-炭素混合層を形成すると考えられる。また、混合層形成と同時に、プラズマより漏洩したトリチウムを含む高エネルギー粒子が照射され、混合層中に滞留することが予想されることからトリチウム滞留挙動の評価が重要である。本研究では、タングステンへの炭素イオン( $C^+$ )およびトリチウムを模擬した重水素イオン( $D_2^+$ )を種々の条件で同時照射し、その際の重水素の化学状態および滞留挙動をそれぞれ X 線光電子分光法(XPS)および昇温脱離法(TDS)を用いて明らかにした。

【実験】試料にはアライドマテリアル社製 W を用いた。はじめに不純物除去のため、加熱処理を 1173 K にて 10 分間行った。その後、 $C^+$ および  $D_2^+$ の打ち込み深さが同じになるように照射エネルギーをそれぞれ 10 keV  $C^+$ および 3.0 keV  $D_2^+$ とし、イオンフラックスは共に  $1.0 \times 10^{18} \text{ ions m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  として  $D_2^+$ のみの照射、 $C^+$ 照射の後に  $D_2^+$ 照射を行う分割照射および両イオンの同時照射を室温にて 10000 秒間行った。照射した試料に対して、X 線源として Al-K $\alpha$  を用いた XPS 測定を行った後、昇温領域を室温から 1173 K、昇温速度を  $0.5 \text{ K s}^{-1}$  として TDS 測定を行った。また照射時の炭素の割合が重水素の滞留量に与える影響を調べるために、 $C^+$ および  $D_2^+$ のフラックスをそれぞれ  $(0.2\text{-}2.0) \times 10^{18} \text{ C}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  および  $1.0 \times 10^{18} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  として、室温にて 10000 秒間の同時照射を行った。

【結果・考察】 $C^+$ 単独照射後、分割照射後および同時照射後の各試料の C-1s XPS スペクトルより、各試料表面で C-W および C-C 結合が形成されていることがわかった。各試料において C-W 結合の量は一定であったが、 $C^+$ 照射では C-C 結合が主要な化学状態であるのに対し、分割照射後では C-C 結合の大幅な減少がみられ C-W 結合が主であった。また同時照射では同程度の C-W および C-C 結合が形成された。以上より、分割照射では  $C^+$ 照射により試料中に滞留した炭素の一部が  $D_2^+$ 照射によりスパッタリングを受けたことが示唆された。図に各照射試料における  $D_2$  TDS スペクトルを示す。各スペクトルの比較により、分割照射のスペクトルでは 800 K 近傍に他の照射では見られないピークが現れた。XPS 測定の結果も考慮すると、分割照射時では炭素が先に試料中に照射されることによって WC 状の混合層が形成され、その後に照射された重水素の一部は C-D 結合を形成して滞留していることが示唆された<sup>[1]</sup>。一方で同時照射試料では、 $C^+$ による D のスパッタリングの影響を受けるため、C-D 結合の形成が見られなかったと考えられる。

本発表では、フラックス比依存性実験の結果も踏まえ、詳細な議論を行う予定である。

[1] H. Kimura, *et al.*, *Fusion Eng.Des.* **2006**, *81*, 295.

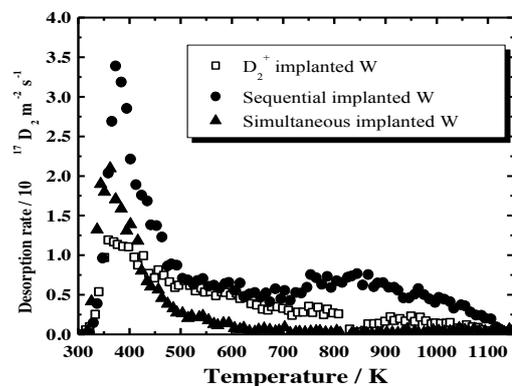


図 各照射後の  $D_2$  TDS スペクトル

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (XVI) -Retention behavior of hydrogen isotopes in the tungsten - carbon mixed layer- KIDA, K., IGARASHI, E., KIKUCHI, Y., SUZUKI, S., INAGAKI, Y., OYA, Y., 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(XVII) -炭素含有ボロン膜に照射された水素同位体の化学的挙動へ及ぼす照射温度依存性-

(静岡大放射研)○倉田理江、吉河朗、稲垣祐治、鈴木祥子、大矢恭久、奥野健二

【緒言】現在、次世代エネルギー源として重水素(D)とトリチウム(T)を用いた D-T 核融合発電が考えられている。その第一壁では核融合炉内不純物の除去およびプラズマへの不純物混入抑制のため、壁表面にボロン(ホウ素)を蒸着させるボロニゼーションが実施および検討されている。その際、ボロン膜には酸素や炭素等の不純物が含有することが予想され、さらにプラズマから漏洩した高エネルギーの重水素やトリチウムが打ち込まれるため、膜内に打ち込まれた際のトリチウムの化学的挙動を明らかにすることが重要である。これまでに当研究室では高純度ボロン膜や酸素含有ボロン膜中における重水素の化学的挙動を解明してきた。そこで本研究では炭素不純物に着目し、ボロン膜中における水素同位体の化学的挙動に及ぼす炭素含有効果について解明することを目的とした。そのために、プラズマ化学気相蒸着装置(P-CVD)により炭素を含むボロン膜を調製し、種々の照射温度にて重水素イオン(D<sub>2</sub><sup>+</sup>)を照射し、その膜中における重水素の捕捉過程を X 線光電子分光法(XPS)および昇温脱離法(TDS)を用いて検討した。

【実験】試料には原料ガスとしてデカボランガスとメタンガスを用い、P-CVD 装置を用いて炭素を 35 %含有するボロン膜を成膜した。まず、不純物除去のため 1200 K で 10 分間加熱処理をした後、1.0 keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>をイオンフラックス 1.0×10<sup>18</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、イオンフルエンスを 7.3×10<sup>21</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> とし、照射温度を室温から 823 K まで変化させて照射した。続いて、温度領域を室温から 1200 K までとし、昇温速度を 0.5 K s<sup>-1</sup>にて TDS 測定を行った。また、D<sub>2</sub><sup>+</sup>照射前後に XPS 測定を行った。

【結果と考察】室温での D<sub>2</sub><sup>+</sup>照射における D<sub>2</sub> TDS スペクトルに対して Gaussian 分布関数を用いてピーク解析をしたところ、520、700 および 950 K に重水素の脱離ピークが存在することが明らかとなった。これまでの我々の研究[1]より、室温照射における脱離ピークは低温側から B-D-B 結合、B-D 結合、B-C-D 結合からの重水素の脱離に起因するとした。図に各照射温度で照射した際の重水素滞留量の変化を示す。この図から全重水素滞留量と、B-D-B 及び B-D 結合として捕捉された重水素滞留量は照射温度の上昇に伴い減少することがわかる。一方、B-C-D 結合は照射温度の上昇との相関性は見られず、673K から 823 K の間では急激に減少した。以上より、重水素は B-D-B、B-D 結合として熱平衡化学的に、B-C-D 結合として非熱平衡化学的に捕捉されることが示唆された。

本発表では XPS 測定の結果も踏まえて、ボロン膜の炭素含有効果に関してより詳細に議論する予定である。 [1] Y.Kikuchi *et al.*, *J. Nucl. Mater.* In press.

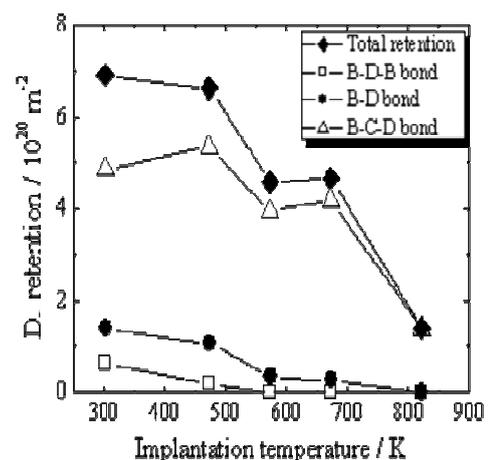


図 各照射温度で D<sub>2</sub><sup>+</sup>照射した際の重水素滞留量

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (XVII) - Dependence of implantation temperature on chemical behavior of energetic hydrogen isotopes implanted into carbon-contained boron films -

KURATA, R., YOSHIKAWA, A., INAGAKI, Y., SUZUKI, S., OYA, Y., and 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(XIII)－14 MeV 中性子照射したオルトケイ酸リチウム中に生成した照射欠陥消滅挙動－

(静岡大理放射研<sup>1</sup>、日本原子力研究開発機構<sup>2</sup>)○小林真<sup>1</sup>、石川寛匡<sup>1</sup>、鈴木祥子<sup>1</sup>、稲垣祐治<sup>1</sup>、落合謙太郎<sup>2</sup>、大矢恭久<sup>1</sup>、奥野健二<sup>1</sup>

【緒言】重水素(D)およびトリチウム(T)を燃料とする D-T 核融合炉内のブランケットはトリチウムを増殖させる役割をもつ。そこで、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  および  ${}^7\text{Li}(n, n'\alpha)\text{T}$  の核反応によりトリチウムを増殖するために固体トリチウム増殖材としてリチウム酸化物を用いることが検討されている。従って、トリチウムの効率的な回収技術確立の観点からトリチウム増殖材中に生成したトリチウムの化学的挙動の解明は重要である。これまでに当研究室では、三元系リチウム酸化物に対して熱中性子照射を行い、その際に生成したトリチウムの放出挙動と照射欠陥の消滅挙動には相関性があることを報告してきた<sup>[1]</sup>。一方、核融合炉環境では 14 MeV のエネルギーを持つ速中性子が増殖材に照射され、その際に生成される照射欠陥がトリチウムの化学的挙動に影響を及ぼすことが考えられる。そこで本研究では、固体トリチウム増殖候補材の中でも、低放射化、高リチウム密度の特性を持つオルトケイ酸リチウム( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )に対し、14 MeV 中性子の照射を行い、試料中に生成した照射欠陥の消滅過程を電子スピン共鳴(ESR)測定法により明らかにした。また、熱中性子照射における結果と比較検討した。

【実験】試料として  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のペブル(0.5 mm<sup>φ</sup>)を用い、He 減圧下において 1173 K で 3 時間の加熱処理を行った。その後、日本原子力研究開発機構の核融合中性子源施設にて、14 MeV 中性子照射を中性子フルエンス  $7.0 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2}$  で照射し、照射した試料を ESR 測定セルに真空封入した。等温加熱アニリング実験として 423K, 473 K, 523 K, 573 K の各温度で最大 8 時間の加熱を行い、加熱後、ESR(日本電子株式会社製 JES-TE200)測定を液体窒素温度で行った。

【結果と考察】14 MeV 中性子照射試料の ESR スペクトルから酸素空孔に電子がひとつ捕捉された状態である E'-center の形成が確認され、その消滅過程の速度論的な解明を目的とし、等温加熱アニリング実験を行った。その結果、熱中性子照射実験と同様に、14 MeV 中性子照射により生成した照射欠陥の消滅は速い過程と遅い過程の 2 つの 1 次式過程から成ることが明らかとなった。図に 573 K における等温加熱アニリング実験での ESR スペクトルのピーク面積変化、およびそのフィッティング曲線を示す。各温度における照射欠陥消滅速度定数のアレニウスプロットから、14 MeV 中性子照射試料における速い過程と遅い過程での照射欠陥消滅の活性化エネルギーはそれぞれ、0.13 eV, 0.39 eV となった。一方、熱中性子照射試料ではそれぞれ、0.12 eV, 0.56 eV と報告されており<sup>[1]</sup>、これらの結果の比較から、速い過程は両試料間でほぼ同じ値になったが、遅い過程では熱中性子照射試料の方が大きな値となることが分かった。これまでの我々の研究から、速い過程は主に捕捉電子の回復による照射欠陥の消滅、遅い過程は酸素空孔への格子間酸素の回復による E'-center の消滅であるので、本結果の遅い過程の活性化エネルギーの差から、両試料間で欠陥の密度が異なることにより格子間酸素の捕捉状態が異なり、酸素の拡散過程に影響を及ぼしていると考えられた。

[1]M. Oyaidzu, et al., *J. Nucl. Mater.*, **2008**, 375,1.

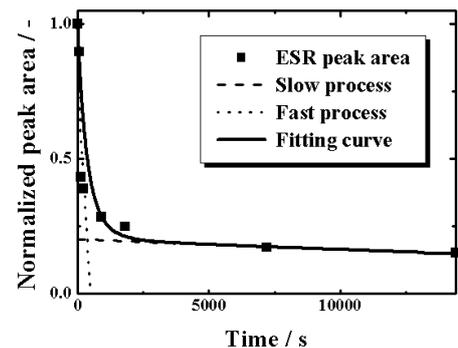


図 573 K における等温加熱アニリング実験結果およびフィッティング曲線

**Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (XVIII) - Annihilation behavior of irradiation defects induced in 14 MeV neutron-irradiated lithium ortho-silicate -**

KOBAYASHI, M., ISHIKAWA, H., SUZUKI, S., INAGAKI, Y., Ochiai, K., OYA, Y., OKUNO, K.

【緒言】気象研究所地球化学研究部では1957年以降降下物中のプルトニウムの測定を行ってきた。1985年以降は大気圏中国核実験による成層圏フォールアウトの影響もなくなったにも拘わらず、成層圏フォールアウトから期待されるレベルより高いプルトニウム降下量が観測され現在に至っている。従って、最近の降下物中のプルトニウムの起源を解明することは重要な課題である。最近の降下物中の人工放射能の起源として、土壌粒子に付着した人工放射能の再浮遊が主要であると考えられている。特に、つくばで観測されている降下物中の人工放射性核種( $^{137}\text{Cs}$  など)の起源として黄砂が重要であるとの仮説を提案してきた。また、アジア大陸の環境変化による最近の黄砂現象の増大とその影響が懸念されている。ここでは、1990年から2007年までのプルトニウム降下量の長期変動を紹介すると共に、土壌起源物質でもあるトリウムの降下量、および降下物中の  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  同位体比の長期変動を解析して、土壌起源ダストに付いて、局地的な再浮遊によるものと黄砂など遠方から輸送されるものに分けて議論した結果を報告する。

【観測】つくばで月間降下物(降水/落下塵)を採取面積  $4\text{ m}^2$  の降水採取器で採取した。採取した降下物は、全て蒸発乾固した。固形物の重量を測定したのち、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーで  $^{137}\text{Cs}$  を分析した。その後、酸で分解して、イオン交換法により Pu 及び Th 分離精製したのち、Pu 画分はステンレス板上、一方、Th は銀板上に電着し、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーで定量した。

【結果と考察】1990年から2007年までのつくばにおける  $^{239,240}\text{Pu}$  月間降下量は  $0.04$  から  $2.7\text{ mBq/m}^2/\text{month}$  の範囲にあった。以前報告したように、いずれの年も春期に極大を示す明瞭な季節変化が見られた。年々変動はあるが、長期的に見ると春期の  $^{239,240}\text{Pu}$  月間降下量は1990年代に比べ2000年代で増加していることが分かる。また、春期の  $^{239,240}\text{Pu}$  降下量極大の大きさの変動は日本における黄砂の観測回数とよく対応していることが分かった。降下物中の Th は土壌起源と考えられるが、 $^{239,240}\text{Pu}$  と同様、年によって程度は異なるが、春期に降下量極大が見られた。降下物中の  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  比は、土壌を構成する粘土鉱物のウラン：トリウム比を反映していると考えられるが、地殻の比(0.5-0.7)より大きな値が観測された。この傾向は、つくばの春期の降下物で顕著である。地殻より高い  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  比の原因として、農耕地に施肥される肥料に含まれる微量のウランが土壌中のウラン：トリウム比を増加させているためと考えられる。事実、つくばの畑地の土壌で高い  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (2.5) 比が観測されている。このことは、降下物に風塵によって生じた局地的再浮遊の寄与の存在を示唆している。従って、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  比から、黄砂などの遠方からの寄与部分と局地的な再浮遊を分離することが可能となる。その結果、一般にトリウム降下量の場合、局地成分より遠方成分が卓越していることが分かった。また、遠方成分と局地成分のいずれも、春期にトリウム降下量極大を示す。ただし、局地成分の極大は主に3月に現れるのに対して、遠方成分は4月に現れることが多いことが分かった。さらに、降下物の局地成分については、つくばの土壌中の  $^{239,240}\text{Pu}/^{232}\text{Th}$  を反映していると仮定して、プルトニウム降下量についても、局地成分と遠方成分について評価を行った。その結果、 $^{239,240}\text{Pu}$  降下量の春期の極大については、遠方成分が卓越していることが明らかになり、プルトニウムについても黄砂の影響が大きいことが確認できた。

# 3A05

## 青森県六ヶ所村表層土壌の $^{129}\text{I}$ 濃度分布

○柿内秀樹<sup>1</sup>, 五代儀貴<sup>1</sup>, 大塚良仁<sup>1</sup>, 一戸孝暁<sup>2</sup>, 久松俊一<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>財団法人環境科学技術研究所, <sup>2</sup>環境研究センター)

【はじめに】Iの放射性同位体である  $^{129}\text{I}$  は、 $\beta$ 線放出核種であり、その物理学的半減期は1570万年である。この  $^{129}\text{I}$  は、宇宙線と大気中のキセノンとの反応などで極少量ながら自然界でも生成される一方、原子炉でも生成され、使用済燃料を再処理する過程で、環境中に放出される。大気中に放出された  $^{129}\text{I}$  の一部は再処理施設周辺の土壌に蓄積されることが知られている。そこで六ヶ所村における大型燃料再処理施設本格稼働前の  $^{129}\text{I}$  濃度レベルを把握し、本格稼働後の  $^{129}\text{I}$  環境動態研究に資するため、六ヶ所村の未耕地、および耕作地において採取した土壌試料をAMS (Accelerator Mass Spectrometer) 法により  $^{129}\text{I}$  を定量し、その深度分布を調べた。

【実験】大型再処理施設ホット試験開始前の平成13年から16年にかけて、六ヶ所村内の未耕地、牧草地、畑地から土壌試料を採取した。土壌試料中Iをtetra methyl ammonium hydroxide溶液を用いて抽出し、ICP-MSにより  $^{127}\text{I}$  を測定した。 $^{129}\text{I}$  分析のために土壌を900°Cで焼き出し、揮発したIをアルカリ溶液に捕集後、AgIとして沈殿させた。沈殿中の  $^{129}\text{I}$  をオーストラリア原子力科学技術機構のAMSにより定量した。

【結果と考察】Fig. 1に六ヶ所村未耕地土壌の  $^{129}\text{I}$  濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比の深度分布を示す。表層付近の濃度は約  $1.5 \text{ mBq kg}^{-1}$ -dry soil、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は  $10^{-8}$  程度であり、日本のその他のバックグラウンドレベルと同程度であった<sup>1)</sup>。また  $^{129}\text{I}$  インベントリーは約  $100 \text{ mBq m}^2$  を示し、ロシアで採取された土壌より約1.4倍高い値であった<sup>2)</sup>。畑地土壌では直接比較できるバックグラウンドデータはないが、未耕地土壌と比較すると、表層で  $^{129}\text{I}$  濃度が1/10程度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比が約2桁低い値程度を示し、それぞれ深さと共にゆるやかに減少した。畑地土壌は耕起によるかく乱のため、表層土壌が深部の低濃度層へ拡散して  $^{129}\text{I}$  濃度が全体に低くなっていると考えられる。六ヶ所村牧草地における  $^{129}\text{I}$  濃度は表層で最も高く、その濃度は  $0.3 \text{ mBq kg}^{-1}$  であり、 $^{129}\text{I}$  のほとんどが深さ30cmまでの層に存在していた。またその  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は  $10^{-11}$  から  $10^{-10}$  を示した。

- 1) Suzuki et al. (2007)
- 2) Michel et al. (2005)

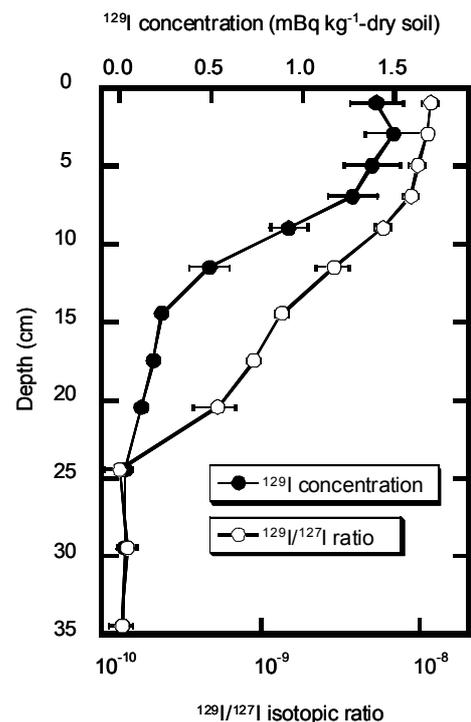


Fig.1  $^{129}\text{I}$  concentrations and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  isotopic ratios in the undisturbed soil in Rokkasho, Aomori, Japan.

本記載事項は青森県からの受託事業により得られた成果の一部である。

Distribution of  $^{129}\text{I}$  in the surface soil at Rokkasho, Aomori, Japan.

KAKIUCH, H., IYOGI T., OHTSUKA Y., ICHINOHE T., HISAMATSU S

古写本が裁断されて一枚の断簡として伝世しているものを古筆切<sup>こひつぎれ</sup>という。古筆切の多くには、筆者名を記した鑑定書(極札<sup>きわめふだ</sup>)が付されている。この筆者を伝承筆者という。しかし、現在の書跡史学からすると別人が伝承筆者に比定されていると思われる古筆切が少なからず存在する。本研究は、こうした古筆切について、その書写年代・筆者を判定すべく<sup>14</sup>C年代測定を行ったものである。本発表では、『源氏物語絵巻』の成立年代に深く関わる古筆切である今城切と金銀切箔和漢朗詠集切に重点をおいて述べる。

「隆能源氏」とも称される国宝『源氏物語絵巻』は、紫式部が著した『源氏物語』を絵画化した最古の遺品である。また、現在知られている『源氏物語』の本文は鎌倉期に成立した二系統の写本が元になっているが、『源氏物語絵巻』にある文章(詞書<sup>ことばがき</sup>)はこの両系統よりも古く、紫式部の原本に近い本文形態をとどめている。『源氏物語絵巻』の成立年代に関しては諸説あるが、その詞書から年代を求めることができる。詞書は書風の違いから五種類に分類されている。そのうち橋姫巻などに見られる第四類とよばれる筆跡は、飛鳥井雅経<sup>あすかゐのまさつね</sup>(1170-1221)のものと伝えられている。これに従うならば、『源氏物語絵巻』は鎌倉初期の成立ということになる。今城切や長谷切など、『源氏物語絵巻』詞書第四類と同一の筆跡をもつ古筆切の存在が知られており、その伝承筆者も飛鳥井雅経である。しかし近年では、これらの筆跡は雅経ではなく、藤原教長<sup>のりなが</sup>(1109-1180?)のものであることが定説となりつつある。そこで、雅経筆とされる今城切と金銀切箔和漢朗詠集切の<sup>14</sup>C年代測定を行った。教長の筆であるならば1180年頃以前の年代、雅経の筆ならば1200年頃以降の値が得られることになる。また結果を比較するため、教長以前の資料(類従歌合切・東大寺切)および雅経とほぼ同時期の資料(円山切)についても測定を行った。なお、<sup>14</sup>C年代測定は(株)パレオ・ラボ Compact-AMS(アメリカ NEC 社製 1.5SDH)で行った。

表1に結果を示した。今城切・金銀切箔和漢朗詠集切の較正年代は、ともに11世紀中頃から12世紀後半の値を示している。誤差が大きく、先行する類従歌合切・東大寺切と同程度の値であるが、これは当該時期の較正曲線が横這いになっているためである。一方、続く鎌倉期には金銀切箔和漢朗詠集切の2σの誤差が若干重なっているだけである。すなわち、今城切・金銀切箔和漢朗詠集切の筆跡は、伝承筆者の飛鳥井雅経ではなく、近年提唱されているように藤原教長のものということになる。したがって、詞書第四類の筆跡と古筆切の<sup>14</sup>C年代から判断すると、『源氏物語絵巻』が成立した年代も、12世紀中頃から後半の藤原教長の時期に求められると結論付けることができる。

表1. 古筆切の<sup>14</sup>C年代測定

古筆切名	伝承筆者 書写年代	<sup>14</sup> C年代 [BP]*1	較正年代 [cal AD]*2
類従歌合切	1120-1126年頃	946±22 ±43	1029(1038)1059, 1086( )1122, 1138(1143, 1149)1156 1022(1038, 1143, 1149)1160
東大寺切	1120年	919±23 ±45	1039(1063, 1085, 1123, 1138)1142, 1150(1157)1161 1029(1063, 1085, 1123, 1138, 1157)1189, 1204( )1205
今城切	飛鳥井雅経	928±22 ±44	1036(1044, 1090, 1120, 1139)1144, 1147(1155)1159 1025(1044, 1090, 1120, 1139, 1155)1163, 1172( )1182
金銀切箔 和漢朗詠集切	飛鳥井雅経	916±21 ±42	1040(1066, 1083)1100, 1116(1124, 1137)1142, 1151(1157)1161 1031(1066, 1083, 1124, 1137, 1157)1189, 1204( )1206
円山切	鎌倉初期	791±22 ±43	1222(1259)1276 1215(1259)1281

\*1) 上段は1σ, 下段は2σの誤差。\*2) 括弧内の値は<sup>14</sup>C年代の中央値を、括弧外の値は誤差の両限を較正したものである。

【はじめに】我々は超重元素の酸化還元反応を明らかにするために、シングルアトムレベルにおける電気化学的手法の開発を進めている。超重元素の酸化還元電位を取得する事によって、価電子の結合エネルギーや相対論効果の影響を明らかにできると期待される。これまで酸化還元と同時に陽イオン交換分離を行う電気化学装置を開発し、トレーサーレベルでの Ce の酸化反応を確認した[1]。本研究では、この装置を用いて 102 番元素ノーベリウム(No)を 2 価から 3 価に酸化することに成功したので報告する。

【実験】原子力機構タンデム加速器施設において  $^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 5n)$  反応により半減期 3.1 分の  $^{255}\text{No}$  を合成し、He/KCl ガスジェット法により迅速搬送して捕集-溶解装置に 10 分間捕集した。捕集物を 0.1 M  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸( $\alpha$ -HIB)水溶液(pH 3.9)に溶解した後、電気化学装置に導入した。作用電極にはポテンショスタットを用いて 0.2 - 1.2 V (Ag/AgCl 参照電極)の電圧を印加した。各電圧において溶出液を 180  $\mu\text{L}$  ずつ 6 つに分取し、別々の Ta 皿に収集した。その後、3 M HCl 水溶液をカラム電極に導入し、カラム電極に吸着したイオンを洗い流した。溶出液を 280  $\mu\text{L}$  ずつ 2 つに分取し、別の Ta 皿に収集した。これらの溶出液を蒸発乾固した後、PIPS 検出器を用いて  $\alpha$ 線測定を行った。また、2 価イオンと 3 価イオンの溶離挙動を確認するために、 $\text{Ge}(^{12}\text{C}, xn)$  反応ならびに  $\text{Gd}(^{12}\text{C}, xn)$  反応によって  $^{81}\text{Sr}$  と  $^{162}\text{Yb}$  を同時に合成し、同条件下における溶離挙動を調べた。

【結果と考察】Fig.1(a)に示すように、印加電圧にかかわらず  $\text{Yb}^{3+}$  は 0.1 M  $\alpha$ -HIB 水溶液で溶離し、 $\text{Sr}^{2+}$  は 3 M HCl 水溶液で溶離した。2 価イオンと 3 価イオンが分離されている事がわかる。0.2 V の印加電圧(Fig.1(b))では、No は 3 M HCl 水溶液で溶離されており、 $\text{Sr}^{2+}$  と同じ挙動であることから  $\text{No}^{2+}$  として存在することがわかる。一方、1.2 V の印加電圧(Fig.1(c))では、No は 0.1 M  $\alpha$ -HIB 水溶液で溶離されている。0.2 V での挙動とは全く異なり、 $\text{Yb}^{3+}$  の挙動と類似していることから、 $\text{No}^{3+}$  として存在すると考えられる。この結果は  $\text{No}^{2+}$  から  $\text{No}^{3+}$  へ電気化学的に酸化できた事を示している。

【参考文献】[1] Toyoshima *et al.*, *Radiochim. Acta* **96**, 323-326 (2008).

Oxidation of nobelium by an electrochemical approach

TOYOSHIMA, A., KASAMATSU, Y., TSUKADA, K., KITATSUJI, Y., ISHII, Y., TOUME, H., ASAI, M., NAGAME, Y., HABA, H., AKIYAMA, K., OOE, K., SATO, W., SHINOHARA, A.

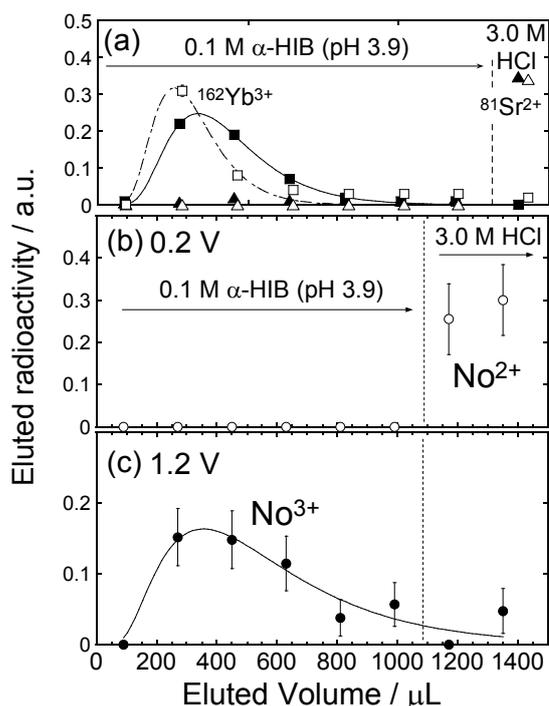


Fig. 1(a) Elution behavior of  $^{81}\text{Sr}^{2+}$  ( $\Delta, \blacktriangle$ ) and  $^{162}\text{Yb}^{3+}$  ( $\square, \blacksquare$ ); open symbols show the behavior under the applied potential of 0.2 V, while closed symbols are of 1.2 V. (b) Elution behavior of  $\text{No}^{2+}$  ( $\circ$ ) under the applied potential of 0.2 V and (c)  $\text{No}^{3+}$  ( $\bullet$ ) under the potential of 1.2 V.

## 【はじめに】

核反応は入射粒子のエネルギーや電荷などによってその応答が異なる。中性子には電荷がなく、陽子と比較した場合、クーロン障壁により大きな差が出る低エネルギー領域と、運動エネルギーが大きく障壁の寄与の少ない高エネルギー領域では様相が異なる。数百 MeV 程度の中間のエネルギーにおける中性子入射による核反応は、核反応のエネルギーに対する全体の傾向を知る上で非常に興味深いものである。しかし、この領域の単色中性子核反応断面積は実験的にほとんど分かっていない。実験的手法としても単一エネルギーの中性子の生成は困難であり、白色中性子によるスペクトルの連続的な減算による単色化は測定値に大きな誤差をもたらす。実際 100 MeV を超えるエネルギー領域において単色中性子による核反応断面積の精度の高いデータが存在していない。本研究では  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$  反応による中間エネルギーの単色中性子による精度の高い核反応断面積の測定を試みた。

## 【実験】

本実験は大阪大学核物理研究センターリングサイクロトロン棟 N0 コースにて行った。392 MeV の陽子を  ${}^7\text{Li}$  ターゲットへ照射し、陽子入射の方向に対して  $0^\circ$  及び  $30^\circ$  方向で Cu、Nb への中性子照射を行った[1]。また中性子との比較のために 392 MeV 陽子の直接照射実験も行った。各照射試料を半導体ゲルマニウム検出器を用いてガンマ線測定した。得られたガンマ線スペクトルから、 $0^\circ$  及び  $30^\circ$  の両照射条件での Cu、Nb 中の生成核種の生成率を導出し、これらの結果から二宮ら[1]の手法により単色成分の中性子核反応断面積を求めた。

## 【結果と考察】

解析の結果 Cu では  $A=43\sim 64$ 、Nb では  $A=71\sim 92$  にわたる核種の中性子核反応断面積が得られた。得られた Cu の中性子核反応断面積の一例として  ${}^{56}\text{Co}$  の値を文献[2-4]と比較したところ、本実験の中性子照射の値が陽子照射と比較して低いことが分かった(Figure 1)。また、Nb についても同様に中性子と陽子による核反応との差について考察を行ったので、その結果についても報告する。

## 【参考文献】

- [1] 二宮 他 第 52 回放射化学討論会 1P17(2008)  
 [2] J. M. Sisterson et al., Nucl. Instr. Meth. B **240**(2005)617  
 [3] J. M. Sisterson et al., Nucl. Instr. Meth. B **234**(2005)419  
 [4] Th. Schiek et al., Nucl. Instr. Meth. B **114**(1996)91

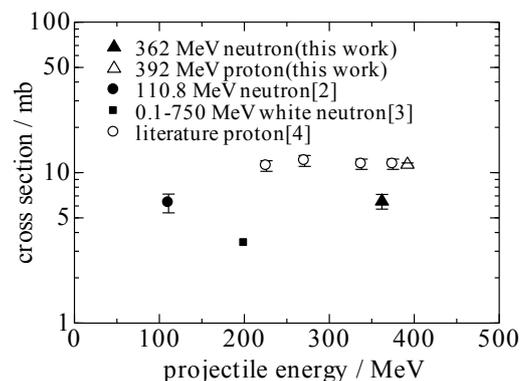


Figure 1:  ${}^{nat}\text{Cu}$  の  ${}^{56}\text{Co}$  核反応断面積の文献値との比較。白色中性子照射の値[3]は 200 MeV を代表値として示している。

Cross section measurements for monoenergetic neutron-induced nuclear reaction of Cu and Nb in the intermediate energy region.

OMOTO, T., NINOMIYA, K., NAKAGAKI, R., TAKAHASHI, N., SEKIMOTO, S., YASHIMA, H., SHIBATA, S., KINOSHITA, N., MATSUMURA, H., SHIMA, T., SHINOHARA, A., NISHIIZUMI, K.

# 3A09

105 番元素 Db の同族元素 Nb, Ta の溶媒抽出挙動

(新潟大理<sup>1</sup>、新潟大機器分析セ<sup>2</sup>、原子力機構<sup>3</sup>)○長谷川太一<sup>1</sup>、後藤真一<sup>2</sup>、永目諭一郎<sup>3</sup>、塚田和明<sup>3</sup>、浅井雅人<sup>3</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、工藤久昭<sup>1</sup>)

## 【緒言】

<sup>104</sup>Rf 以降の超アクチノイド元素は、非常に小さな生成断面積と短い半減期という特徴を持ち、1 度の実験で 1 個～数個の原子程度しか利用できない。そのため、化学的挙動を調べる実験は迅速かつ繰り返し行う必要がある。

当研究室では、以前マイクロチップ化学を用いた 5 族元素の溶媒抽出実験を行い、予備的結果として 4 級アンモニウム塩である Aliquat 336 を用いた抽出において非常に短時間で平衡に達することを確認した。そこで本研究では、Aliquat 336 を用いた 5 族元素 Nb, Ta の溶媒抽出挙動を詳しく調べ、<sup>105</sup>Db の化学実験に対する溶媒抽出の有効性について検討した。

## 【実験】

トレーサーを含んだ種々の濃度の塩酸およびフッ化水素酸を水相、1.2 M Aliquat 336-1,2-ジクロロエタン溶液を有機相に用いて、体積比 1:1 でバッチ法による抽出を行った。その際、塩酸系において Ta トレーサーがポリプロピレン (PP) 製容器の内壁に吸着することが確認されたので、テフロン製の容器を用いた。振とう-遠心後、水相と有機相からそれぞれ一定体積を分取し、それらの放射能 ( $A_{\text{aqua}}$ ,  $A_{\text{org}}$ ) を測定することで、分配比 ( $D = A_{\text{org}} / A_{\text{aqua}}$ ) を求めた。

## 【結果と考察】

フッ化水素酸系では文献[1]で報告されているような高い抽出力 ( $D > 1000$ ) を示したが、塩酸系では大きく異なる結果となった。図 1 に文献[1]と本研究で得られた Ta の塩酸系における分配比を示す。文献[1]では、有機相を樹脂に担持して抽出を行っているため、分配比の絶対値を直接比較することはできないが、酸濃度の増加による分配比の変化率は、明らかに本研究と異なっている。

この違いの理由の 1 つとして、文献[1]で用いている PP 製容器の内壁への吸着が考えられる。固定相を用いた場合、容器内壁への吸着による損失を評価することが難しいため、分配比が実際よりも高く見積もられた可能性がある。

講演では、より詳しいデータを基にした文献[1]との比較や、Aliquat 336 を用いた 5 族元素の溶媒抽出の有効性について述べる。

[1] W. Paulus, J. V. Kratz, E. Strub, and S. Zauner *Radiochim. Acta.* **84**, 69-77 (1999)

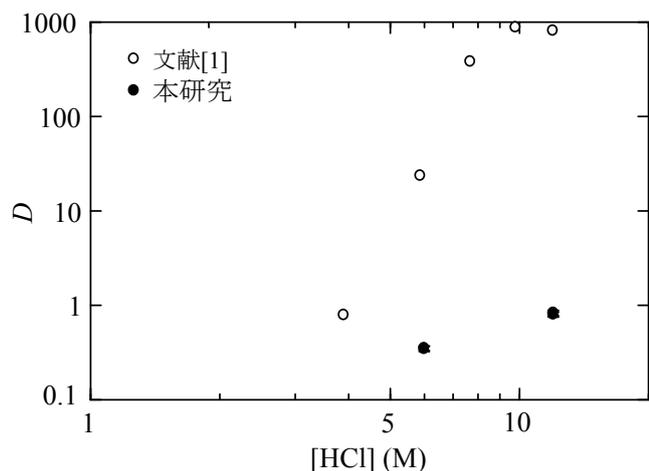


図 1 Aliquat 336/HCl 系における <sup>179</sup>Ta の分配比

Liquid-liquid extraction behaviors of Nb and Ta for Db chemistry

HASEGAWA, T., GOTO, S., NAGAME, Y., TUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., KUDO, H.

(阪大院理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、原子力機構<sup>3</sup>)○矢作亘<sup>1</sup>、大江一弘<sup>1</sup>、藤沢弘幸<sup>1</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、佐藤渉<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、工藤祐生<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>2</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、浅井雅人<sup>3</sup>、永目諭一郎<sup>3</sup>、榎本秀一<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】我々は希土類元素およびアクチノイド元素の抽出率を系統的に比較することで、f ブロック元素の化学的性質を調べている。今回対象とした 101 番元素メンデレビウム (Md) は加速器を用いた重イオン核融合反応によってしか生成できず、過去の実験例が少ない。本研究では水相に 0.1M NH<sub>4</sub>Cl-HCl 溶液 (pH 3.05, 3.16, 3.36) を、有機相に 0.1 M 2-thenoyltrifluoroacetone (HTTA)-四塩化炭素溶液を用いて、Md の溶媒抽出実験を行った。この結果を、希土類元素および Am, Cm, Cf の溶媒抽出実験の結果と比較したので報告する。

【実験】<sup>255</sup>Md (T<sub>1/2</sub> = 27 min, E<sub>α</sub> = 7.327 MeV) は、Be バッキングに Cm, Gd を電着したもの (<sup>248</sup>Cm 932 μg/cm<sup>2</sup>, <sup>nat</sup>Gd 84.3 μg/cm<sup>2</sup>) を、理研 K70 AVF サイクロトロンにおいてエネルギー 64.3 MeV (middle of target 56.3 MeV) の <sup>11</sup>B で照射し、<sup>248</sup>Cm (<sup>11</sup>B, 4n) 反応で製造した。ガスジェットシステムで搬送した <sup>255</sup>Md を OHP シートに捕集し、水相に溶解させ、水相と有機相を体積比 1:1 でアイビスチューブに入れ、20 分間振とうした後に、各相を同体積ずつ分取し、乾固した後、α 線を測定することで抽出平衡時の分配比を求めた。比較のために同時に <sup>nat</sup>Gd (<sup>11</sup>B, xn) 反応で製造される <sup>162</sup>Tm (T<sub>1/2</sub> = 21.7 min, E<sub>γ</sub> = 900 keV) の分配比も求めた。

希土類トレーサーは理研リングサイクロトロンで金の核破砕反応により製造したマルチトレーサーから分離精製したものをを用いた。それを含む水相と有機相を用い、上記のものと同条件で実験を行った。測定は γ-スペクトロメトリーにより行い、含まれている放射エネルギーを定量した。その後、水相の pH を測定した。

【結果と考察】pH を横軸、分配比の常用対数を縦軸としてプロットした結果を Fig. 1 に示す。分配比は有機相の放射能を水相の放射能で除したものである。このグラフの傾きは HTTA が金属イオンに配位するときに出される H<sup>+</sup> の数を示し、<sup>255</sup>Md の傾きは 1.42 ± 0.18、<sup>162</sup>Tm の傾きは 1.74 ± 0.05 となった。過去の文献[1]では HTTA は希土類・アクチノイド元素に対して 3 配位になっており、本発表の加速器実験の結果はこれとは異なる結果となった。今回の実験ではイオン強度の一定化のために、水相に大量の NH<sub>4</sub>Cl を溶解させており、これが結果に影響を与えている可能性が考えられる。発表では希土類元素および Am, Cm, Cf の結果もあわせて報告する。

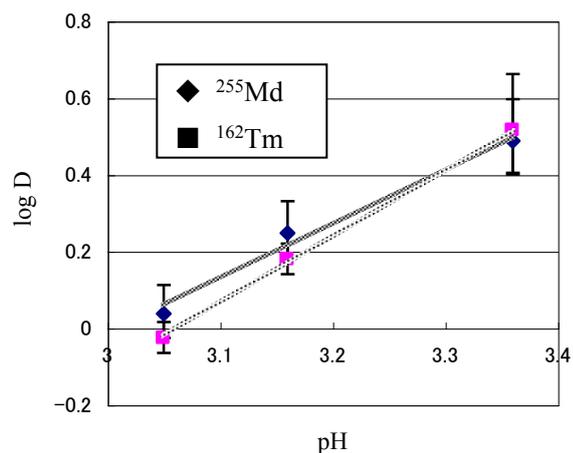


Fig. 1 加速器実験の結果(Md, Tm)

[1] KONDO K., et al, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1990, vol.23, No.2

Solvent Extraction of Mendelevium with HTTA in Carbon Tetrachloride from Hydrochloric Acid  
YAHAGI, W., OOE, K., FUJISAWA, H., KOMORI, Y., KIKUNAGA, H., YOSHIMURA, T., SATO, W., TAKAHASHI, N., KUDOU, Y., HABU, H., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., NAGAME, Y., ENOMOTO, S., SHINOHARA, A.

## 【序論】

プラスチックや雲母等の絶縁性固体に荷電粒子が通過すると、そのエネルギーの一部が粒子の飛跡に沿って原子配列にひずみを生じ損傷を残し、トラックを生成する。このような放射線による損傷を直接観察する検出器を固体飛跡検出器と呼ぶ。核反応生成物の測定に固体飛跡検出器を用いれば半減期の短い核種や、安定核種も検出することが可能である。また、検出器が小型で電源不要であることも利点として挙げられる。

本研究では、粒子弁別を可能にする固体飛跡検出を目指して、標準データとなる<sup>12</sup>Cイオンについて、エネルギーとエッチピット形状の相関データの取得を試みた。固体飛跡検出器としてエネルギー分解能のよいCR-39を用いて、<sup>12</sup>Cイオンの照射実験を行った。エッチピットの観察には、光学顕微鏡では困難なエッチピットの深さ情報が得られる原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope)を用い、照射後の試料をエッチングして生成したエッチピットの深さと開口部の面積について、入射したビームエネルギーとの相関関係について検討した。

## 【実験】

若狭湾エネルギー研究センターに設置されている多目的シンクロトロン・タンデム加速器システム(W-MAST : The Wakasa wan Energy Research Center Multi-purpose Accelerator with Synchrotron and Tandem)において次のような照射を行った。25 MeVの<sup>12</sup>Cを厚さ 1.5 $\mu\text{m}$ のアルミニウムターゲットに衝突させ、弾性散乱によりCR-39中に散乱角 20°(23.7 MeV), 40°(20.2 MeV), 60°(15.7 MeV), 90°(9.6 MeV)において計4種類のエネルギーの<sup>12</sup>Cイオンによるトラックを生成させた。照射後の試料を6 M NaOH水溶液で70 °C、15分間エッチングしAFM観察用試料とした。

## 【結果・考察】

AFM 観測によって得られたエッチピットの深さ、開口面積の平均値、標準偏差とエネルギーの相関をそれぞれ、図1、図2に示す。エネルギーが高くなっていくにつれてエッチピットの深さは浅く、開口面積は小さくなっていく様子が見られる。これはビームのエネルギーが高いほど入射粒子の阻止能が小さくなることと一致する。しかし、同じ入射エネルギーによるエッチピットでも形状のばらつきがかなりあるため、エッチング条件などについてもさらに検討していく必要がある。

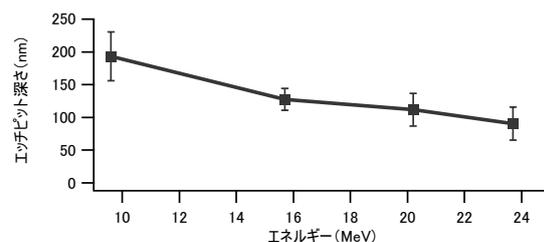


図1 エネルギーとエッチピットの深さの相関

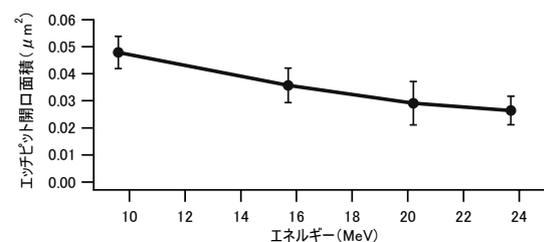


図2 エネルギーとエッチピットの開口面積の相関

【緒言】発電用原子炉施設では、廃炉の際の放射性廃棄物の取扱いにクリアランス制度が法制化され、それに従って廃止措置が進められている。一方、放射線障害防止法に係わる研究所等廃棄物の取扱いについては、平成18年5月に放射線規制検討会からの技術的検討結果の中間報告が出されたところである。その中で、放射線発生装置については、クリアランスに着目した発生装置の分類、事前評価手法、クリアランス判断方法の標準化を今後の検討課題として挙げている。これまでの調査から、施設における放射化の原因は、直接ビームが照射された箇所以外には主に二次的に発生する中性子によって生じていることが分かっている。放射化量を評価するには、ターゲット等から発生する中性子を把握することが重要であることから、運転中、停止時、および計算による方法での中性子フラックスの評価法について検討を進めることが必要である。

現在、我が国においては放射線発生装置が1300台設置されている。このうち、医療用などの電子加速器は800台、PET用サイクロトロンは100台を超えている。そこで、我々は文部科学省の委託により、中性子測定法の検討を進めるとともに、大多数を占める医療用加速器施設における放射化の状況の調査を進めてきた。また、モンテカルロ計算の放射化評価への適用可能性を検討するため、幾つかの計算手法を用いて計算し、実測値との比較を行った。

【実験】電子リニアックは、X線最大エネルギー6、10および15MeV以上の3種に、サイクロトロンは通常型および自己遮蔽型に分類し、以下の測定及び計算を行うことにした。

- 1) 運転時測定：加速器室内に熱蛍光線量計(TLD)、金箔(カドミ箔有、無)およびルクセルバッジ(CR-39)を設置し、運転中の中性子束(線量)を測定した。
- 2) 停止時測定：室内の空間線量測定および室内から試料を採取し、その放射能を測定した。
- 3) モンテカルロ計算：加速、照射、遮蔽などの諸条件をもとに、計算によって中性子の発生量、空間分布、放射化計算を行い、実測値と比較した。

#### 【結果と考察】

- 1) 運転時測定：CR-39は測定範囲が狭く、高線量率測定には適していないため、照射時間の調整が必要である。TLDは、リニアックのようにX線の線量が高い場合に中性子の測定が困難となる。金箔を放射化検出器として用いる方法が、中性子測定に有効であることが分かった。
- 2) 停止時測定：サイクロトロン施設では運転直後の標的周辺の線量が著しく高く、発生装置周辺の放射化の評価はできなかった。また、10MV以下のリニアック施設では標的を除き運転直後であっても室内の線量はバックグラウンドレベルであった。以上のことから、放射化履歴を調査するには、室内のビスなどの放射能測定が有効であった。真鍮ではCu-64とZn-65の生成放射能からそれぞれ2、3日および1、2年の平均値が求められ、金箔の結果と良く一致した。また、AMSによるCl-36の分析は熱中性子フルエンスの測定に有効であった。
- 3) モンテカルロ計算：リニアックではターゲット周辺が主な中性子源であり、X線最大エネルギー10および15MeVについて、MCNPXによる計算を行い、ビスの放射化計算においては実測値とファクター2以内で一致した。自己遮蔽型のサイクロトロンでは遮蔽体内での中性子の減衰率について、実測結果をMARSコードによって求めた結果と比較した。通常型サイクロトロンの運転中の中性子発生量についてはPHITSコードによる計算を行い、中性子分布は実測値を良く再現でき、放射化した試料の放射能についても計算結果は実測値と良く一致することが確かめられた。

発表では、発生装置の分類、放射化物等の取扱いなどの検討状況についても紹介する。

#### Evaluation of neutron activation in medical accelerator facilities

MASUMOTO, K., TOYODA, A., NAKAMURA, H., SUZUKI, T., HAGIWARA, M

## 3B02

### ビスの $\gamma$ 線分析を用いたサイクロトロン室内中性子束推定

(名大医保<sup>1</sup>、名大医院<sup>2</sup>、長寿研<sup>3</sup>、高エネ研<sup>4</sup>、名古屋リハビリセンター<sup>5</sup>)  
○緒方良至<sup>1</sup>、石博信人<sup>1</sup>、望月真吾<sup>2</sup>、伊藤健吾<sup>3</sup>、篠野健太郎<sup>3</sup>、阿部潤一郎<sup>3</sup>、榎本和義<sup>4</sup>、中村一<sup>4</sup>、松下宏<sup>4</sup>、伊藤由磨<sup>5</sup>

【緒言】 PET 検査で用いられる陽電子放出核種は短半減期であり、主に病院内に設置された小型サイクロトロンで製造されている。サイクロトロンの運転に伴い、相当量の中性子が発生し、サイクロトロン本体や周辺機器、床・壁などを放射化する可能性がある。我々は、室内コンセントのビスの放射能を測定することにより、中性子束が推定できるか否かを実験的に検証した。

【方法】 中性子束の測定は2箇所のサイクロトロンで行った。両サイクロトロンとも加速電圧は、陽子に対して 18 MV、重陽子に対して 10 MV であったが、一方は陰イオン加速型であり、他方は陽イオン加速型であった。陰イオン型サイクロトロンでの実験を実験#1、陽イオン型での実験を実験#2とする。サイクロトロン室内の壁コンセントから実験#1では1対のビスを、実験#2では4対のビスを採取した。その放射能を高純度 Ge 検出器で測定し、成分を蛍光 X 線分析装置で分析した。これらの測定結果から室内の中性子束を推定した。同時に、金箔放射化法で室内の中性子束を測定し、ビスの放射能から推定した値と比較した。

【結果と考察】 ビスは、ニッケルメッキの真鍮製であり、メッキを剥いで蛍光 X 線分析した結果、Cu が 63%、Zn が 34%であった。ビスの $\gamma$ 線分析で、 $^{69m}\text{Zn}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{64}\text{Cu}$ 、 $^{58}\text{Co}$  および  $^{60}\text{Co}$  を検出した。このうち主要な生成核種は  $^{64}\text{Cu}$  と  $^{65}\text{Zn}$  であり、その放射能は、実験#1で、それぞれ 216 Bq および 23.7 Bq、実験#2で 2030~4270 Bq および 28.2~51.9 Bq であった。半減期が 12.7 h の  $^{64}\text{Cu}$  と直近の運転履歴、半減期が 244.1 d の  $^{65}\text{Zn}$  と数年分の運転履歴からそれぞれ中性子束を解析した。ビスの放射能から推定した中性子束は、実験#1で  $4.6\sim 6.3\times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、実験#2で  $8\sim 18\times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  であった。一方、金箔放射化法で計算した中性子束は、実験#1で約  $9\times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、実験#2で  $5\sim 10\times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  であり、ビスの放射能から推定した中性子束は、金箔放射化法から計算した中性子束とほぼ一致した。

一般的なコンセントのビスは真鍮製で、ビス1対の重さは約 1.2 g である。このビス中の  $^{64}\text{Cu}$  と  $^{65}\text{Zn}$  の $\gamma$ 線分析から推定される中性子束の検出下限を計算した。サイクロトロンを月~金、1日あたり 90 分間使用した場合、この検出下限は、 $^{64}\text{Cu}$  で  $3\times 10^2 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、 $^{65}\text{Zn}$  で  $5\times 10^1 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  となった。熱中性子 (0.025 eV) として、ICRP Pub 74 の変換係数を用い、実効線量に換算すると上記の中性子束はそれぞれ 8  $\mu\text{Sv/h}$ 、1.2  $\mu\text{Sv/h}$  に相当する。管理区域内の人が常時立ち入る場所における実効線量限度 (1 mSv/週) を単純に1週間の時間 (168 時間) で除した値は 6  $\mu\text{Sv/h}$  である。ビス中に生成される  $^{64}\text{Cu}$  と  $^{65}\text{Zn}$  から推定される中性子束の検出下限は、この値とほぼ同じレベルであることが分かった。また、通常、週あたり 7~8 時間運転されることを考慮に入れると、本測定方法によって、実効線量限度の約 15 分の1まで測定できることが分かった。

【結論】 サイクロトロン室内ビスの放射能測定による中性子束推定は有効であることが示された。

Neutron Flux Estimation in a Cyclotron Room by Gamma-ray Analysis of Bolts

OGATA, Y., OSHIGURE, N., MOCHIZUKI, S., ITO, K., HATANO, K., ABE, J., MASUMOTO, K., NAKAMURA, H., MATSUSHITA, H., ITO, Y.

【緒言】今日、医療用小型加速器施設内で生成する中性子束の評価法に関するガイドラインの作成や加速器施設での放射化状況に関わるクリアランス制度の問題について、放射線安全管理の立場から検討が進められている。そこで本研究では、医療用小型加速器施設内で生成する熱及び熱外中性子ならびに速中性子束を、金箔やアルミニウム箔、インジウム箔の多種類の金属箔による放射化検出器を用いた定量分析（箔放射化法）により、小規模放射線発生装置使用施設の中性子束測定の標準化に向けた基礎データの蓄積を研究目的とした。今回、その医療用小型加速器施設に徳島大学病院の陽電子断層撮影（PET）診断用自己遮蔽型サイクロトロン加速器及び外部放射線治療用 6/10 MV 電子リニアック施設を測定対象とした。

【実験】金箔の箔放射化法では、2 枚の箔をカドミウム板で覆われているものと覆われていないものを一組とし、自己遮蔽型サイクロトロン加速器では自己遮蔽体の内側と外側に、さらに自己遮蔽体の壁内部（厚さ：77.5 ～ 95 cm）の熱中性子束の分布を調べるために、内壁から 1 cm と 40 cm の箇所に設置した。一方、電子リニアック施設では治療台下や部屋の側壁、ガントリー本体下部に設置した。なお、各々の加速器における照射時間は通常の病院診療及び外部放射線治療の照射時間に合わせて行った。各々の照射終了後、放射化した金箔を HPGe 検出器によるγ線スペクトロメトリーから照射終了時の生成放射能を求め、熱及び熱外中性子束、速中性子束を定量評価した。さらに電子リニアック施設において、設置当初からあるビス及びワッシャーの比較的容易に採取できる金属物質から放射化量を調べ、金箔の放射化で得られた熱中性子束の結果と比較検討した。

【結果と考察】本学病院の自己遮蔽型サイクロトロン施設の FDG 薬剤の合成時で、自己遮蔽体の内壁側つまり加速器本体が格納されている内部において、熱中性子束の成分が  $(1.04 \pm 0.05) \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、速中性子束の成分が  $1 \times 10^4$  (中性子エネルギー  $E_n = 9 \text{ MeV}$ )  $\sim 1 \times 10^7$  ( $E_n = 1.5 \text{ MeV}$ )  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  桁程度の範囲であることが確認できた。一方、自己遮蔽体の外側では速中性子線の漏洩はほとんど無く、熱中性子線の漏洩がわずかに確認され、その熱中性子束は  $5.0 \times 10^1 \sim 9.9 \times 10^1 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の範囲内であった。また、6/10 MV 電子リニアック装置の熱中性子束については、リニアック室内の全体に亘ってほぼ様な熱中性子束の分布を取り、その値は  $(1.01 \pm 0.18) \times 10^3 \sim (1.32 \pm 0.10) \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の範囲であることがわかった。

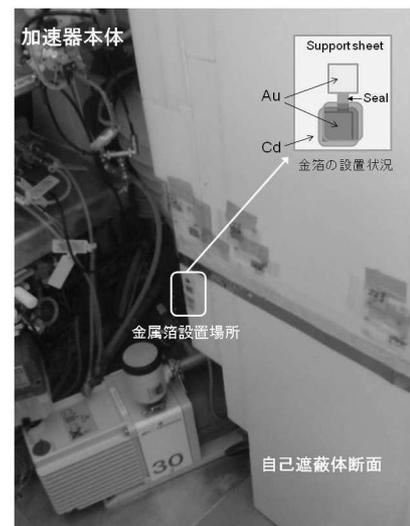


Figure 1 遮蔽体の壁内部に設置した金箔測定試料（自己遮蔽型サイクロトロン）

Determination of neutron fluxes at the self-shielded PET cyclotron and the electron linac apparatus of Tokushima University Hospital using activation foil method

SAKAMA, M., SAZE, T., TANII, T., MAEZAWA, H., MAEDA, K., SATO, K., HONDA, E., NISHITANI, H., MASUMOTO, K.

# 3B04

J-PARC 中性子源(JSNS)から発生するオフガスの処理

(原子力機構 J-PARC センター)○春日井好己、甲斐哲也、大都起一、  
二川正敏、池田裕二郎

【緒言】 J-PARC 物質・生命科学実験施設の核破砕中性子源(JSNS)の標的物質である水銀中には、核破砕反応によって様々な放射性核種が生成される。中でも放射性ガスは、水銀循環系の水銀タンク（サージタンク）の気相部にオフガスとして蓄積される。本施設には、これらオフガスを処理し法令限度以下の濃度で外部へ排出することを可能とするために「気体廃棄物処理システム」を設けている。ここでは、本システム設計の基準となった放射性ガス発生量の評価、オフガス処理の概要、及び中性子源の試運転後に行ったオフガスの放射能測定の結果について報告する。

【放射性ガス発生量評価】 水銀中に発生する放射能の評価については、PHITS 及び DCHAIN-SP を使った高エネルギー粒子誘導放射能計算コードシステムを用いた。水銀中で発生する放射能の中でオフガスとなる物質は、トリチウム(HT 及び HTO)、希ガス(Ar, Kr 及び Xe)及び蒸気水銀である。表 1 に、陽子エネルギー3GeV、出力 1 MW の定格で 2500 時間運転した後オフガス中に含まれる主な放射能の計算値、及びそれらを元に算出した 3 ヶ月平均の排気中濃度と濃度限度の比較を示す。トリチウム及び  $^{127}\text{Xe}$  については、外部へそのまま放出した場合、法令で定められた濃度限度を超過することから、気体廃棄物処理システムを使った処理が必要となる。

【オフガス処理の概要】 オフガス処理の概要を図 1 に示す。本システムは、(1)水銀吸着フィルターによる蒸気水銀の除去、(2)トリチウム除去系によるトリチウムの除去、及び(3)ガスホルダーでのガス保持（約 1 年間）による放射性希ガスの放射能減衰の機能を持つ。これらの機能により、トリチウムを 1/1000、 $^{127}\text{Xe}$  を 1/1000 に低減し、法令の制限値以下の濃度での放出を可能にする設計となっている。

【測定結果】 本年 5～6 月にかけて低出力での JSNS の最初の試運転を行った。（試運転時の積算陽子数は  $1.2 \times 10^{17}$  個であり、これは 1 MW 運転の約 1 分間の積算陽子数に相当する。）その後、オフガスをガスホルダーに移し、サンプリングによる放射能測定を行った。発表では、測定によって確認した  $^{127}\text{Xe}$  の定量結果について報告する。

表 1 オフガス中の主な放射能（評価値）と排気中濃度限度との比較

核種	半減期	生成量 (計算値) [Bq] <sup>a)</sup>	排気中濃度 (3 ヶ月平均) [Bq/cm <sup>3</sup> ] <sup>①b)</sup>	排気中濃度 限度 [Bq/cm <sup>3</sup> ] <sup>②</sup>
T	12.3 y	$5 \times 10^{13}$	0.14	$5 \times 10^{-3c)}$
$^{37}\text{Ar}$	35 d	$1.1 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^2$
$^{39}\text{Ar}$	269 y	$4 \times 10^8$	$1.1 \times 10^{-6}$	0.2
$^{42}\text{Ar}$	32.9 y	$1.1 \times 10^9$	$4 \times 10^{-6}$	0.2
$^{81}\text{Kr}$	$2 \times 10^5$ y	$6 \times 10^6$	$1.8 \times 10^{-8}$	0.1
$^{85}\text{Kr}$	10.8 y	$1.2 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{-5}$	0.1
$^{127}\text{Xe}$	36.4 d	$1.2 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-3}$
$^{194}\text{Hg}$	520 y	$9 \times 10^3$ <sup>b)</sup>	$2.6 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{-6}$
$^{203}\text{Hg}$	46.6 d	$1.1 \times 10^8$ <sup>b)</sup>	$3 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-5}$

a) 1MW、2500 時間連続運転、48 時間冷却後での計算値

b) 3 ヶ月分の総排気量  $3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^3$  から算出

c) 化学形が HTO の場合

d) 気相部での飽和蒸気濃度分を考慮

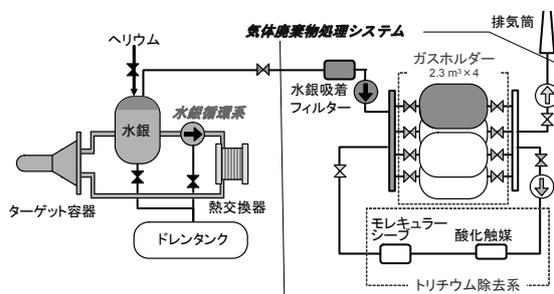


図 1 オフガス処理の概要

Process of off-gas generated from the neutron source (JSNS) in J-PARC  
KASUGAI, Y., KAI, T., OHTSU, K., FUTAKAWA, M., IKEDA, Y.

**【緒言】**  $^{64}\text{Cu}$  は半減期 12.7 時間の放射性核種で、壊変形式が多様である( $\beta^+ = 19\%$ ,  $\beta^- = 39\%$ ,  $\text{EC} = 42\%$ )ことから PET またはガン治療用として医学分野での広い利用が期待されている。我々はこれまで医学利用を目的として  $^{64}\text{Ni}(\text{p},\text{n})^{64}\text{Cu}$  反応による無担体  $^{64}\text{Cu}$  製造法を開発し、定常製造を実現してきた。現在では、今後医療現場で  $^{64}\text{Cu}$  を製造する上で必須となる製造装置の開発を進めている。これまで  $^{64}\text{Cu}$  の分離には陰イオン交換法が用いられてきたが、この方法は容易に Ni を除去できるものの、 $^{64}\text{Cu}$  と共に生成する放射性 Co の除去が困難で、医学利用可能な高純度の  $^{64}\text{Cu}$  を高収率で分離するには長いカラム、多量の酸溶媒が必要であった。一方で、装置は狭い遮蔽セル内ですべての操作を行うため、装置化には短いカラムで効率良い  $^{64}\text{Cu}$  の分離が必須である。そこで、この条件を満たす分離法としてキレート交換法を採用した  $^{64}\text{Cu}$  新規製造法の開発を行った。さらに比放射能測定および  $^{64}\text{Cu}$  標識薬剤合成を行い、今回開発した製造法の医学利用の可能性について評価した。

**【実験】** キレート交換での分離条件を決定するための分離実験、及び得られた分離条件での  $^{64}\text{Cu}$  の製造実験を行った。分離実験では  $^{57}\text{Ni}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  を含む  $^{64}\text{NiCl}_2$  を 0.1M HCl 溶液に溶解して、キレート交換カートリッジ (GL サイエンス社製、280 mg) に通液した。その後、2M HCl 溶液を添加した。核種の同定・定量は溶離液を 1 mL ずつ分画して行った。製造実験では  $^{64}\text{NiO}$  (濃縮度 99.6%) 150 mg をターゲットとし、11 MeV の陽子を電流値 5 $\mu\text{A}$ 、1 時間照射して  $^{64}\text{Cu}$  を生成させた。その後、分離実験と同様に  $^{64}\text{Cu}$  を含む  $^{64}\text{NiCl}_2$  を 0.1M HCl 溶液に溶解し、キレート交換カートリッジに通液した。その後、0.1M HCl 溶液 9 mL で  $^{64}\text{Ni}$  および放射性 Co を溶出した後、2M HCl 溶液 8 mL で  $^{64}\text{Cu}$  を溶出した。 $^{64}\text{Cu}$  の比放射能については得られた  $^{64}\text{Cu}$  溶液に含まれる非放射性 Cu を ICP-MS により定量し、そこから決定した。また、銅捕捉部位を導入した抗体(TETA-NuB2)を用いた  $^{64}\text{Cu}$  の標識実験を行い、標識率を算出した。全ての実験における放射性核種の同定・定量は高純度 Ge 検出器を用いた。

**【結果・考察】** 分離実験の結果、Figure 1 に示す溶離曲線が得られ、 $^{64}\text{Cu}$  を選択的に分離できることが示された。製造実験では  $^{64}\text{NiO}$  ターゲット中に生成した 408 MBq の  $^{64}\text{Cu}$  をキレート交換法により、収率 88% で単離することに成功した。ICP-MS による測定の結果、得られた  $^{64}\text{Cu}$  に含まれる不純物はごく微量 (ng 程度) で、比放射能は 654.8 GBq/ $\mu\text{mol}$  と高い水準であることが示された。抗体標識実験における標識率は 86% で、 $^{64}\text{Cu}$  標識薬剤合成が可能な化学的純度であることを確認した。以上の結果から、今回開発した製造法により高純度・高比放射能の  $^{64}\text{Cu}$  を高収率で得ることに成功した。この方法は短いカラムで  $^{64}\text{Cu}$  を分離することが可能で、得られた  $^{64}\text{Cu}$  は標識薬剤合成可能な化学的純度であることから、装置化に適した医学利用可能な製造法であると言える。

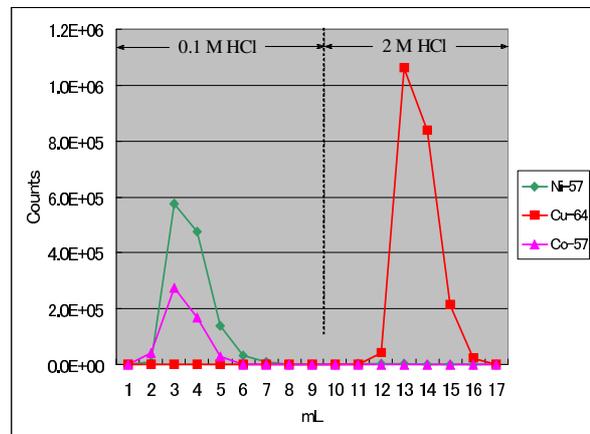


Figure 1. キレート交換法での溶離曲線

A Novel Production Method of Cu-64 for Medical Applications

WATANABE, Sh., LIANG, J. X., IIDA, Y., HANAOKA, H., WATANABE, Sa., ENDO, K., ISHIOKA, N. S.

【緒言】ステンレススチール (SS) 同士の衝突・衝撃等によりメタンが発生することを、トリチウム (T) をトレーサーとして用いて明らかにしてきた。しかし、同時に発生する超微量の水は、これまでのラジオガスクロマトグラフィーでは測定できなかったもので、今回新たに HTO 捕集カラムを導入し、HTO を定量することにより、その発生を確認した。

【実験】実験には、SS316 製球 (直径 3mm) を約 1800 個入れた全 SS316 製 50ml 容器を用いた。容器に 11.0MBq の T<sub>2</sub> ガスを導入し、容器全体を 120°C に 46 時間加熱して、T を SS 中に浸透させた。加熱後の容器内に残った気体を測定したところ、約 9.0MBq の T が浸透した。この容器を高真空中に排気した後、15kPa の気体 (ヘリウムに酸素をそれぞれ 0%、10%、30% 添加したもの) を導入した。容器全体を 30 分間加熱 (70°C、120°C、200°C あるいは室温のまま) の後、その状態で 15 分間容器を振ることで SS に衝撃を与え、発生した気体を捕集し、測定した。また、比較のため、ヘリウムのみを導入して容器を振らずに加熱のみの場合も測定した。毎回、測定後の容器は高真空中に排気し、同一組成の新たな気体を導入して、温度以外は同じ条件で実験を繰り返した。

【測定】容器内に発生する CH<sub>3</sub>T および HT は、液体窒素温度のモレキュラーシーブ 13X カラムにより低温捕集し、ガスフロー型比例計数管を用いたラジオガスクロマトグラフにより分離定量した。同時に発生する HTO は、Sicapent (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が主成分の顆粒状乾燥剤) を充填したガラスカラム (外径 1/4 インチ、長さ 8 センチ) を低温捕集カラムの上流に連結してあらかじめ捕集し、少量の水で溶解して液体シンチレーションカウンタにより定量した。なお、比放射能既知の気体状 HTO を捕集することにより、本実験条件下におけるこのガラスカラムの捕集効率は、ほぼ 100% であることを確認している。

【結果】Fig.1 に、各実験条件下において発生した HT (黒小)、CH<sub>3</sub>T (白抜き) および HTO (黒大) の量を示す。これまで、CH<sub>3</sub>T は酸素が共存せずに容器を振った場合のみに発生することを報告してきた。また、HT は酸素が存在しなければ容器を振らなくても発生することも報告してきたが、HTO は酸素の有無にかかわらず、また衝撃の有無にかかわらず発生した。ヘリウム雰囲気中で振った場合(1)の HTO の発生量は、容器を加熱する温度が高いほど増加した。ヘリウム雰囲気中で振らない場合(2)、また、酸素共存雰囲気中で振った場合(3)、(4) での発生量は、120°C までは温度が高くなるほど減少したが、200°C では増加した。

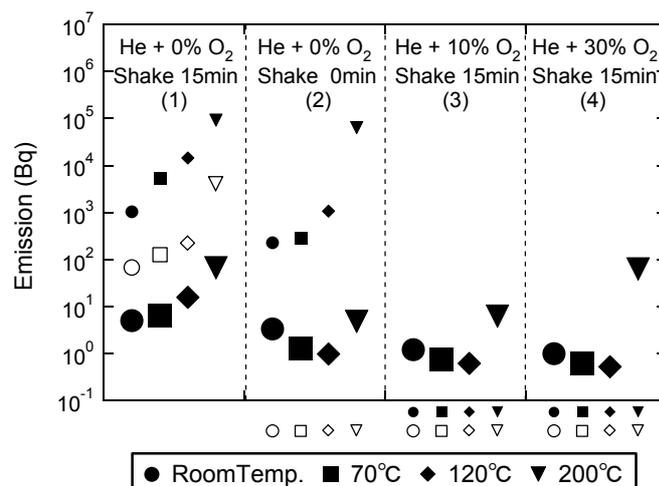


Figure 1. Emittted amount of HT (smaller symbols), CH<sub>3</sub>T (reversal symbols) and HTO (biggest symbols) from the shaken SS316 canister with SS balls inside.

(東理大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>)○吉田寛美<sup>1</sup>、高野勝弘<sup>1</sup>、小林義男<sup>2</sup>、  
山田康洋<sup>1</sup>

【緒言】反応ガス雰囲気中でレーザー蒸着を行うと、高エネルギーを持った蒸発原子と雰囲気ガスの反応によって様々な組成を持った化合物薄膜を作ることができ、その組成はガス圧力・レーザーフルエンス・生成基板の材質・温度などの条件によって変化する。これまでアセチレン雰囲気下で鉄のレーザー蒸着を行うと炭化鉄薄膜が生成することを報告してきた。ここでは、アセチレン圧力や基板温度などの生成条件を変化させて得られる様々な組成を持つ炭化鉄薄膜のメスバウアー分光法による測定結果を報告する。

【実験】アセチレンガスを設定圧力 (2.7 ~130 Pa) に保った容器内で、YAG レーザー光 (532 nm, 85 mJ/pulse, 10 Hz)を金属鉄片に照射し、アルミニウム基板上に炭化鉄薄膜を蒸着した。メスバウアースペクトルの測定は<sup>57</sup>Co /Rh 線源を用いて透過法により 300 K と 15 K で測定した。また、薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。

【結果と考察】様々な圧力 (5.3 ~130 Pa) のアセチレンガス雰囲気下で 300 K の Al 基板上に生成した薄膜のメスバウアースペクトルを Fig.1 に示す。アセチレン圧力 8.0 ~ 130 Pa で生成した薄膜では、同一の常磁性のダブルット (室温 : I.S. = 0.33 ± 0.02 mm/s, Q.S. = 0.94 ± 0.03 mm/s) が生成した。アセチレン圧力 130 Pa で生成した試料を 15 K で測定しても常磁性のダブルット (15K : I.S. = 0.44 mm/s, Q.S. = 0.95 mm/s) が観測された。このように大きな I.S. と Q.S. を持つ炭化鉄は報告されていないが、低温測定でも磁気分裂を示さないことから、酸化鉄ではないことを確認した。このダブルットの他に  $\alpha$ -Fe によるセクステット、さらに 13 Pa 以下では  $\gamma$ -Fe によるシングレットがみられ、それぞれ成分の存在比が圧力によって異なった。このことからアセチレン圧力によって組成に変化が見られることがわかった。一方、基板温度が 573 K で生成した場合には、アセチレン圧力が高いと常磁性のダブルットの成分 (室温 : I.S. = 0.15 mm/s, Q.S. = 1.3 mm/s) が多く成長し、アセチレン圧力が低下するにつれて I.S.・Q.S. に変化が見られ、8.0 Pa でオーステナイト (室温 : I.S. = -0.05 mm/s, Q.S. = 0.67 mm/s) となった。さらにアセチレン圧力が低い 2.7 Pa になると Fe<sub>3</sub>C が多く生成した。また、基板上に平滑な面が多く観測され、基板温度が 300 K の場合とは異なる表面形状となった。これは、基板を高温に加熱することで、基板上での拡散が十分に起り、結晶成長を促すことができたためだと考えられる。これらのことからアセチレン圧力と基板温度を制御することで炭化鉄薄膜の組成を制御できることがわかった。

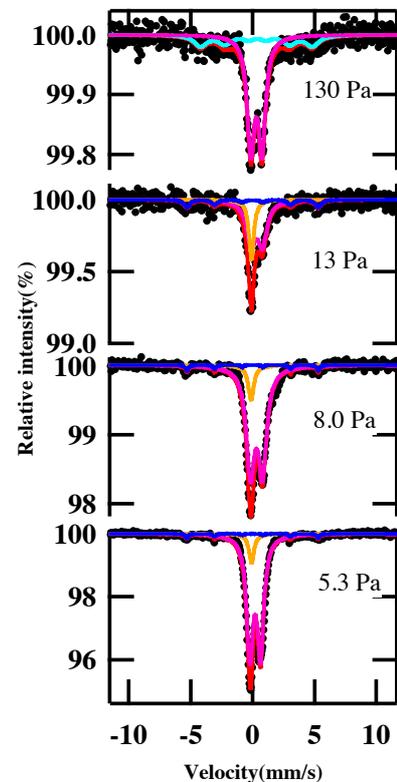


Fig.1 様々な圧力のアセチレン雰囲気下で、アルミニウム基板(300 K)上に生成した炭化鉄薄膜のメスバウアースペクトル  
図中の数字はアセチレン圧力

【序】レーザー蒸着法は様々な組成の薄膜を作る簡便な手法である。我々はこれまでに、ヘマタイトやマグネタイト等の酸化鉄を蒸発源として Al 基板上にレーザー蒸着をすると、酸素脱離のために組成変化がみられることを報告してきた。本研究では、酸化鉄薄膜の組成制御をする目的で、酸素雰囲気下での純鉄のレーザー蒸着によって酸化鉄薄膜を生成した。また、薄膜内のドロップレットの数を制御することにより、酸化鉄薄膜の生成機構に関する検討を行った。

【実験】自作の圧力制御装置により容器内が任意の酸素圧力 (1 Pa ~670 Pa) になるように調整し、YAG レーザー (New Wave, TEMPEST 10, 532 nm, 84 mJ/pulse, 10 Hz) を用いて Fe ブロックをレーザー蒸発した。レーザー照射位置を常に変えて平滑面を蒸発すると Fe 単原子が生じるのに対し、同一の試料面をレーザー照射し続けるとドロップレット (直径 5 - 20  $\mu\text{m}$  の微粒子) が同時に生成する。ここでは、集光レンズをステップモーターにより移動させて蒸気中のドロップレット数を制御した。レーザー蒸発した試料蒸気をレーザー照射試料から鉛直方向に 4 mm 離れた位置に保持した Al 基板上に蒸着した。得られた薄膜試料をメスバウアー分光法 ( $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  線源) で測定し、走査型電子顕微鏡 SEM を用いて表面観察した。

【結果および考察】酸素圧力 7 Pa の雰囲気下で、純鉄をレーザー蒸発させて得られた酸化鉄薄膜のメスバウアー分光法 (室温) を Fig. 1 に示す。ドロップレットが生成しない条件で純鉄をレーザー蒸着した場合には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のセクステットの他に 2 価鉄と 3 価鉄の無定形微粒子によるダブルレットの成分が見られる (Fig. 1a)。ただし、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の B サイトの格子欠陥のために 2 組のセクステットの強度比は純粋な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とは異なっている。レーザー蒸発された鉄原子は酸素との気相反応により酸化鉄微粒子となる。さらにこの酸化鉄微粒子は基板表面での結晶成長により、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化鉄薄膜となったと考えられる。一方、同じ酸素圧力下でもドロップレットが多く生成する条件で蒸着を行った場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のセクステットと 2 価鉄微粒子のダブルレットの、他に  $\alpha\text{-Fe}$  のセクステットが生成した (Fig. 1b)。ドロップレットを多数含む Fe 蒸気の気相反応ではドロップレットの表面のみが酸化されるため、未反応の純鉄が残った酸化鉄微粒子が生成する。この酸化鉄微粒子が基板表面上で結晶成長しても均一な組成を持った酸化鉄薄膜は生成せず、60%の  $\alpha\text{-Fe}$  を含んだ薄膜が生成したと考えられる。様々な酸素圧力下で同様の薄膜試料生成を行ったが、ドロップレットを含む蒸気から生成した薄膜には常に未反応の  $\alpha\text{-Fe}$  が 60% 含まれた。

SEM による表面形状の観察からも、ドロップレットを含まない蒸気で生成した薄膜表面は平滑であったが、ドロップレットを多く含む蒸気から生成した薄膜表面は粗く、気相生成した微粒子の形状が薄膜の表面形状に反映されていることがわかった。

Mechanism of formation of Iron oxide thin films produced by laser deposition in oxygen atmosphere  
KOUNO, K., YOSHIDA, H., KOBAYASHI, Y., YAMADA, Y.

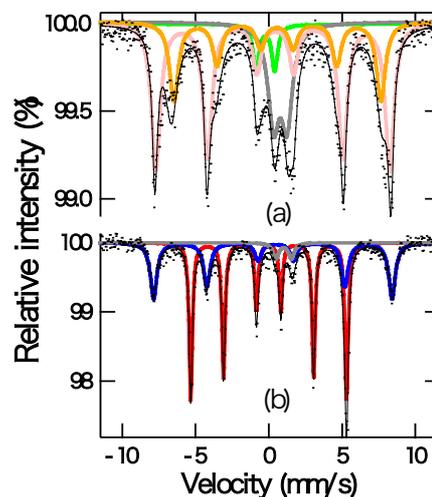


Fig.1 Mössbauer spectra of the films produced by laser deposition of Fe in  $\text{O}_2$  atmosphere. The films were produced by depositions of vapor with (a) few droplets and (b) a large number of droplets.

### 1. 緒言

当研究室ではこれまでに鉄-ランタノイド複核錯体についてメスバウアー分光法を用いて研究してきた。本研究では、ランタノイド(Ln)とフェロセンジカルボン酸(H<sub>2</sub>L)や 1,10-フェナントロリン(phen)などの有機配位子を含む複核錯体の合成を行い、その<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルの温度変化を測定した。

### 2. 実験

ランタノイド塩化物水溶液とNa<sub>2</sub>L水溶液を混合しLn<sub>2</sub>L<sub>3</sub>錯体を合成した。次にランタノイド塩化物水溶液にキレート配位子としてphenを加え、Na<sub>2</sub>L水溶液と混合して[Ln(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>L<sub>3</sub>錯体を合成した。それぞれの錯体はIR測定、C、H、N元素分析によって生成の確認を行い、液体窒素温度から室温までの温度範囲でメスバウアースペクトルの測定を行った。

### 3. 結果および考察

メスバウアースペクトル測定の結果、Eu<sub>2</sub>L<sub>3</sub>と[Eu(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>L<sub>3</sub>の異性体シフト(I.S.)、四極分裂(Q.S.)については大きな差は見られず、H<sub>2</sub>Lのパラメーターとほぼ同じであった。次にFe錯体の結合状態を調べるため、各測定温度における面積強度をプロットし、最小自乗法を用いて直線の傾き(dlnA/dT)を求めた(Figure 1)。またEu<sub>2</sub>L<sub>3</sub>、[Eu(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>L<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>LのI.S.、Q.S.、dlnA/dTをそれぞれTable 1に示す。Eu<sub>2</sub>L<sub>3</sub>と[Eu(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>L<sub>3</sub>のdlnA/dTは、一方に嵩高いフェナントロリンが配位しているにも関わらずほとんど差が見られなかった。このことはフェナントロリンが配位することによるフェロセン内の鉄原子格子振動への影響は小さいことを示唆している。また、合成した二つの錯体とH<sub>2</sub>LのdlnA/dTを比較したところ、合成した二つの錯体の方がH<sub>2</sub>Lより大きな値を示していることから、Lnに配位することにより、フェロセンジカルボン酸基の分子運動が抑制されていることが分かる。他のランタノイドとH<sub>2</sub>Lの複核錯体の面積強度の温度変化についても測定中で、発表では合わせて報告する。

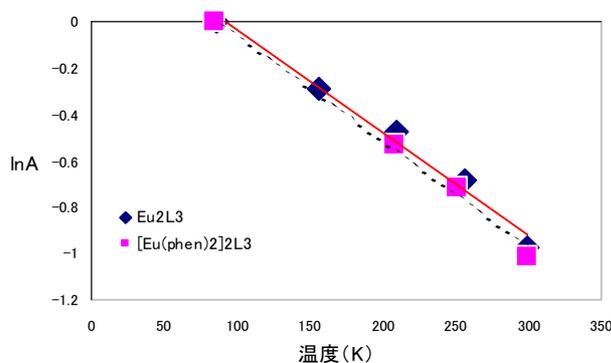


Figure 1. 面積強度の温度依存性

Table 1. 錯体及びH<sub>2</sub>Lのメスバウアーパラメーター

compound	dlnA/dT (10 <sup>-3</sup> )	I.S.* (mms <sup>-1</sup> )	Q.S.* (mms <sup>-1</sup> )
Eu <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	-4.40	0.52	2.27
		0.44	2.23
[Eu(phen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	-4.60	0.52	2.27
		0.43	2.25
H <sub>2</sub> L	-6.30	0.53	2.22
		0.43	2.21

\*上段及び下段の値は液体窒素温度及び室温時

Synthesis and Mössbauer studies of iron-lanthanoid polynuclear complexes

SAHARA, Y., AKIYAMA, K., KATADA, M.

【緒言】酸化バナジウムを主成分とするバナジン酸塩ガラスを適度に再加熱すると電気抵抗が  $10^6 \sim 10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$  オーダーから数  $\Omega \text{ cm}$  まで低下する。酸化バリウム、酸化鉄(III)、酸化バナジウムから成る一連のバナジン酸塩ガラスは、*NTA* ガラス<sup>TM</sup> の名称で商標登録され、イオンイザー(半導体工場などで使用されている空気清浄器)用の放電針として実用化されている。これら *NTA* ガラス<sup>TM</sup> の実用化研究において  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法は極めて有効な手段となり、再加熱に伴うガラス骨格の構造緩和を原子レベルで解明することが可能となる。

#### 【実験】

炭酸バリウム、酸化鉄(III)、酸化バナジウムの必要量を精秤し混合した後、これを白金るつぼに入れ、電気炉を用いて  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  で  $90 \sim 120$  分間加熱した。熔融物を厚さ  $10 \text{ mm}$  のステンレス板の上に流し出し、急冷することにより均質なガラス試料を得た。示差熱分析 (DTA) を基にして決定した温度でガラス試料を適度に再加熱した後室温から  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  の範囲で直流四端子法により電気抵抗率 ( $\rho$ ) の測定を測定した。 $\rho$  の値と各試料のサイズを基にして電気伝導度 ( $\sigma$ ) の値を求めた。メスバウアースペクトルの測定は、室温で  $370 \text{ MBq}$  の  $^{57}\text{Co(Pd)}$  線源を用いて定加速度法により実施した。

#### 【結果と考察】

*NTA* ガラス<sup>TM</sup> の商標登録を持つ導電性  $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスの熱処理前後のメスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。鉄 (III) は最外殻軌道に  $3d^5$  の電子配置を持つ。よって、電場勾配  $eq = eq_{\text{lat}} + eq_{\text{val}}$  において  $eq_{\text{val}} = 0$  となるので、 $eq = eq_{\text{lat}}$  となる。従って、四極分裂 ( $\Delta$ ) は、隣接する  $\text{FeO}_4$  四面体や  $\text{FeO}_6$  八面体の歪みを反映することになる。

Fig. 1 では結晶化温度 ( $T_c$ ) 付近で熱処理した *NTA* ガラス<sup>TM</sup> の  $\Delta$  の値が  $0.69 \text{ mm s}^{-1}$  から  $0.61 \text{ mm s}^{-1}$  まで連続的に減少している。すなわち、熱処理によりガラス骨格が構造緩和し、 $\text{FeO}_4$  四面体や  $\text{VO}_4$  四面体の歪みが小さくなることが分かる。Fig. 1 に示したガラス試料の  $\sigma$  は  $2.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  から  $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  まで増加しており、4 価または 3 価のバナジウム原子から 5 価のバナジウム原子への電子ホッピングの確率が高くなっていると考えられる。室温から  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  の範囲で求めた  $\sigma$  のアレニウスプロットから活性化エネルギー ( $E_a$ ) を求めると、 $E_a$  は熱処理と共に小さくなることから、バンドギャップが小さくなりキャリア数が増すと結論される。

再加熱によるガラス骨格の構造緩和と  $\sigma$  の大幅な上昇 ( $\rho$  の大幅な減少) は、リチウムイオン電池の正極活物質用に開発した導電性  $\text{LiFeVPO}_7$  ガラスにおいても確認された。すなわち、再加熱後の  $\text{LiFeVPO}_7$  ガラスを用いたリチウムイオン電池では、電池の充放電容量を  $50 \text{ mAh/g}$  から  $150 \text{ mAh/g}$  まで増大させることに成功している。

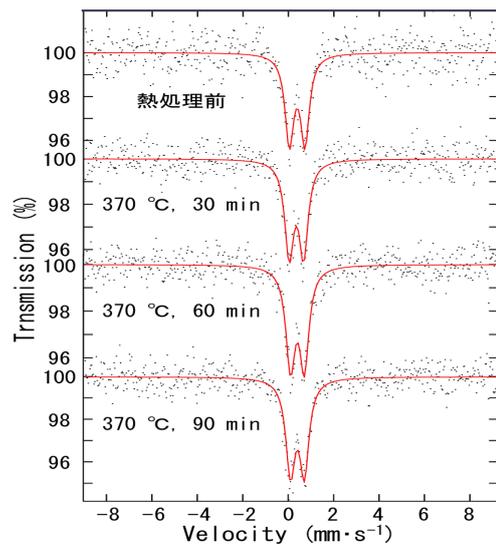


Fig. 1.  $370 \text{ } ^\circ\text{C}$  で  $0 \sim 90 \text{ min}$  熱処理した *NTA* ガラス<sup>TM</sup> のメスバウアースペクトル

(東大院工、ローゼンドルフ研) ○野村貴美、ロイター・ヘルフリート、リコフ・アレキサンドル

1. はじめに——希薄磁性半導体(DMS)の強磁性の発現はその基礎的理解とスピントロニクス材料としての応用から注目を浴びている。不純物磁性イオンがクラスターを形成する場合があります、なぜ希薄になると磁気モーメントが大きくなるか十分に解明されていない。磁性イオンの相互作用によるものとされていたが、我々は鉄ドープ酸化スズの場合に異なった磁性の起源があることを示し、トラップされてスピンの磁気モーメントが整列した欠陥が関与していると考えている。ここでは透明な酸化スズ半導体膜に鉄イオンを注入することによって作製した膜について磁性発現と皮膜バルクと注入鉄イオン状態について解析した。

2. 実験方法——室温および  $300^\circ\text{C}$  の酸化スズ薄膜に  $1 \times 10^{17}$  Fe ions/cm<sup>2</sup> および  $5 \times 10^{16}$  と  $1 \times 10^{17}$  Fe ions/cm<sup>2</sup> イオン注入をおこなった。TRIM の計算では 100keV の加速エネルギーでは 40nm の深さに 10%の極大鉄濃度を持つことになる。 $1 \times 10^{17}$  Fe ions/cm<sup>2</sup> の場合は 半分の注入量を  $^{57}\text{Fe}$  で、残りを  $^{56}\text{Fe}$  でおこなった。またアニュール効果について検討した。これらの試料の  $^{57}\text{Fe}$  および  $^{119}\text{Sn}$  転換電子メスバウアー分光法(CEMS)スペクトルを測定した。

3. 結果——メスバウアー測定の結果、室温で鉄イオンを注入すると鉄の状態は Fe(II) と Fe(III) の常磁性ピークが主成分であった。また、膜のスズの状態は Sn(IV)の他に一部還元された Sn(II)が生成していた。室温でイオン注入したものおよびそれをホストアニュールしたものは特にはっきりした Kerr 効果を示さなかった。しかし、基盤温度を  $300^\circ\text{C}$  にして  $1 \times 10^{17}$  Fe ions/cm<sup>2</sup> を打ち込んだ試料では Kerr 効果が認められた。これは、ホストアニュールするとカー効果は認められなくなった。 $5 \times 10^{16}$  と  $1 \times 10^{17}$  Fe ions/cm<sup>2</sup> の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトルを示す。いずれも主成分は常磁性 Fe(III)であったが、低いドーズ量のほうにわずかに磁気緩和成分がはっきり認められた。これらは アニュールにより酸素が吸収し、酸素欠陥が減少するので、酸素欠陥による強磁性の発現は間違いないと考えられる。ただ、磁気分裂緩和成分はパラメータからヘマタイト類似成分で弱磁性であると考えられる。

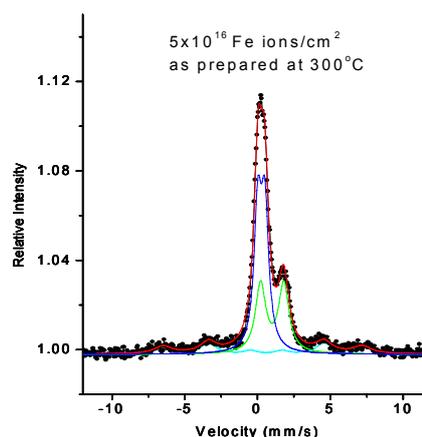
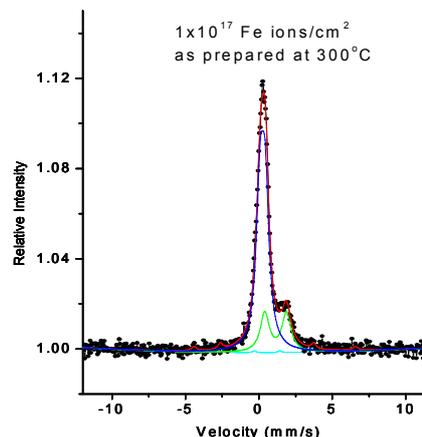


図1 イオン注入した酸化スズ膜の  $^{57}\text{Fe}$  CEMS スペクトル

表1 Fe 注入した酸化スズの  $^{57}\text{Fe}$  CEMS パラメータ (左:  $1 \times 10^{17}$  Fe ions/cm<sup>2</sup>, 右:  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>)

Area Int	IS(mm/s)	QS(mm/s)	L(mm/s)	Area Int	IS(mm/s)	QS(mm/s)	L(mm/s)	<B(T)>
24.3 %	1.15(2)	1.48(4)	0.73(4)	34.5 %	1.01(1)	1.59(2)	0.86(2)	
75.6 %	0.26(1)	0.35(1)	0.62(1)	49.3 %	0.27(1)	0.48(1)	0.62(1)	
				16.2 %	0.47(4)	-0.26(8)	1.44(9)	42.4(3)

研究発表要旨  
9月27日(土)

3P01～3P31 : ポスター P会場

# 3P01

## 即発γ線分析による石材の産地同定の試み

(原子力機構<sup>1</sup>、ひたちなかテクノセンター<sup>2</sup>、茨城県工技セ<sup>3</sup>、羽黒石材商工業協同組合<sup>4</sup>、産総研<sup>5</sup>、茨城大・工<sup>6</sup>) ○松江秀明<sup>1</sup>、小島均<sup>2</sup>、吉田博和<sup>3</sup>、浅野信子<sup>4</sup>、長谷川正一<sup>4</sup>、長秋雄<sup>5</sup>、初川雄一<sup>1</sup>、瀬川麻里子<sup>1</sup>、大澤崇人<sup>1</sup>、沼尾達弥<sup>6</sup>、木村亨<sup>6</sup>、舟川勲<sup>6</sup>

【緒言】石材は、舗装や床、外壁の仕上げ材料として用いられている。国内産石材に比べ安価であることから、多様な外国産石材が多く使用されている。しかし、変色や表面劣化に関する事例が散見されるにもかかわらず、その報告は少なく、その実態が把握されていないのが現状である。この理由として、現時点での石材の品質評価は、各企業で独自の基準を設けており、主に肉眼観察や観察者の経験や感性に依存し、劣化等の評価方法が確立していないことが一因となっている。消費者保護の点からも、より客観的・定量的な品質評価方法の確立が重要な課題となっている。石材の産地同定は、石材業者の経験から判断される場合がほとんどであり、より客観的な判別手法が必要とされている。国内における石材の主要生産地である茨城県では茨城県石材業協同組合連合会を中心とした産学官の委員会によって、色彩評価、帯磁率及び鉱物粒度分布特性による種別判定等の検討を行ってきたが、十分な判別能力を有してはいない。そこで、これまでの研究成果を補完するものとして茨城県中性子利用促進研究会の支援のもと即発γ線分析 (PGA) による元素組成分析と地質学的知見を応用し石材の産地判定方法の検討を行うこととした。本研究課題は文部科学省の委託事業・中性子利用技術移転推進プログラムにより実施されたものである。

【実験】即発γ線測定は、原子力機構の研究炉 JRR-3 の熱中性子ビームポート (T1-4-1) に設置された即発γ線分析装置にて行った。石材試料は、墓石材料として利用される花崗岩 (通称：御影石) の茨城県産 (3種) 及び外観が似ている中国産 (3種) を 50 x 50 mm 厚さ 5 ~ 10 mm 試料重量 50 ~ 100 g に切り取りとり表面を研磨して調製した。1石種当たり 20個、合計 120試料の測定を行った。石材試料は、そのまま FEP 袋に入れ、ヘリウム雰囲気下 500 秒間の測定を行った。写真 1 はテフロンフレームに石材試料を設置した様子である。

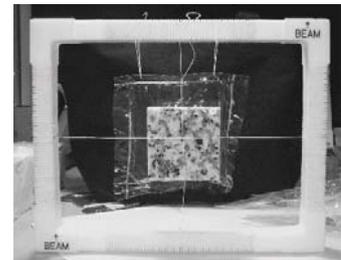


写真1 石材試料の設置例

【結果と考察】図 1 に典型的な茨城県産と中国産の石材試料の即発γ線スペクトルを示す。図 1 中では、ホウ素の 478keV ピーク両試料の明らかな差異が認められる。火成岩中のホウ素含量は海溝から遠ざかるほど減少していくことが知られており、ホウ素含量が石材の産地同定の指標と成ることが期待される。さらに、即発γ線測定により、H, B, Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sm, Gd 等の 11 元素が検出されており、それぞれの組成比から産地同定に有効な指標元素の組合せを検討する。

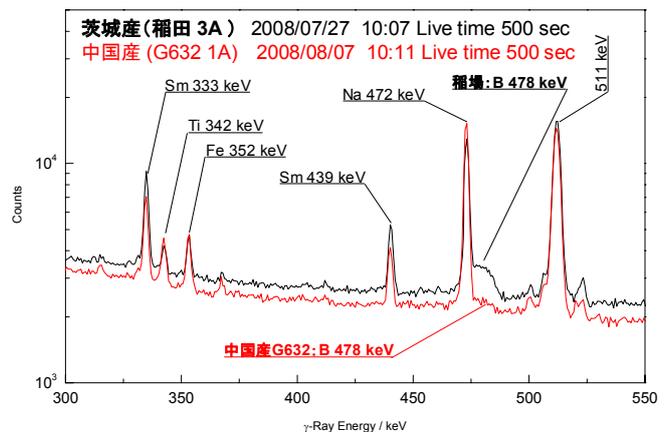


図1 茨城県産と中国産石材の即発γ線スペクトル

Origin identification of building stone using prompt gamma-ray analysis

MATSUE, H., OJIMA, H., YOSHIDA, H., ASANO, N., HASEGAWA, S., CHO, A., HATSUKAWA, Y., SEGAWA, M., OSAWA, T., NUMAO, T., KIMURA, T., FUNAKAWA, I.

【緒言】河川における生物種の分布は水質環境を反映するので水質を評価するための指標として水生昆虫は利用されている。本研究では、水生昆虫と藻（餌）の元素濃度を放射化分析法により求め、水質環境評価の指標としての水生昆虫の有効性について検討した。

【実験】水生昆虫は熊本県内を阿蘇山麓から有明海に流れる白川で採取した。白川は汚染が少なく水質がよい河川とされているが、見出された水生昆虫は、カゲロウ、カワゲラ、トビケラ、コウチュウであり、水質汚染が少ない河川であることを示している。水生昆虫は夏に孵化して水中で成長し翌年の夏前には羽化するので、個体があるていどの大きさに成長した9月から翌年の5月の間に採取を行った。河川敷で水に半分浸かっている石の表面は小さい藻が成長しており、水生昆虫は藻が繁茂した石の表面に見だされた。採取した水生昆虫と藻は乾燥後、原子力研究開発機構のJRR4を使用してK0放射化分析法で元素濃度を定量した。10分と3時間の照射を行った。

【結果と考察】大津（上流）、菊陽（中流）、黒髪（下流）の20km範囲の試料採取地点において、藻の元素濃度に大きな違いは見られなかった。これは黒髪より上流域には大きな汚染源からの排水の流れ込みがないことと、大きな汚染源である熊本市街地が黒髪より下流に位置しているためと考えられる。これらの3地点で採取することができたシロタニガワカゲロウの元素濃度にも大きな違いはなく、この流域範囲の水質環境は似ていることを示している。黒髪で2004-2005年の間に採取したシロタニガワカゲロウの元素濃度に季節変化は見られないことから、2004-2005年の白川の水質環境は安定していたと言える。以上のように、白川流域20kmの範囲において水生昆虫の元素濃度に場所及び季節による差は見られないことから、水生昆虫の元素は水質環境を反映しているといえる。

採取した水生昆虫のほとんどは草食性とされているので、水生昆虫と藻の元素分布になんらかの関係があると思われる。また、水生昆虫は河川水から元素を取り込んでいる可能性もある。そこで、水生昆虫と藻あるいは河川水の元素分布の類似性を元素相関マトリックスで検討した。水生昆虫、藻、河川水のそれぞれについて、元素濃度の比を計算して濃度マトリックスを作成した。その後、(水生昆虫) / (藻) 及び (水生昆虫) / (河川水) の濃度マトリックス比の計算を行った。もし、藻あるいは河川水の元素分布がそのまま水生昆虫に反映されているならば、元素マトリックス比の分布は1に収束することになる。(水生昆虫) / (藻) と (水生昆虫) / (河川水) の元素マトリックス比の分布を比較すると、(水生昆虫) / (藻) の分布の方が1を中心としての広がりが少ないことから、草食性の水生昆虫の元素分布は全体としては河川水より藻に似ていると結論される。ただし、雑食性と思われるヤマトフタツメカワゲラの元素マトリックス比の分布は藻及び河川水とも同程度の広がりを示した。亜鉛は水生昆虫と河川水に検出されたが藻では検出限界以下であった。従って、草食性水生昆虫においても一部の元素については藻以外から取込むことが考えられる。

【緒言】 DDTs, PCBs 及びダイオキシン類などの化合物が代表例として挙げられるようにハロゲン元素を含む有機化合物は、環境中できわめて安定で生態系を通じ高次の生物体内に高濃度で蓄積することが知られている。さらに高度に発達した近代化学工業において多種類のしかも大量の有機ハロゲン化合物が製造・使用されている。従って未検討の有機ハロゲン化合物による環境汚染とその体内蓄積による毒性影響が懸念される。特に、魚介類など低次生物は水系から高度に汚染物質を濃縮することが知られている。そこで、本報告では、北部北太平洋海域で捕獲された魚介類について、有機ハロゲン化合物を有機態ハロゲン(Extractable organohalogen: EOX)として中性子放射化分析法により、さらに同一試料についてガスクロマトグラフ質量分析計で代表的な個別の有機ハロゲン化合物を測定し、有機態の塩素、臭素、ヨウ素(EOCl、EOBr 及び EOI)の生物蓄積性を比較検討した。

【試料と方法】 試料として動物プランクトン、キタノホッケ(*Pleurogrammus monopterygius*)、シロザケ(*Oncorhynchus keta*)、ベニザケ(*Oncorhynchus nerka nerka*)を用い、これらは 1980 年 6 月に北部北太平洋海域で捕獲した。

試料調製法としては、有機溶媒によるソックスレー抽出後、無機ハロゲンを除去し、濃縮した後、ポリエチレン容器に入れ中性子照射を行った。照射条件は、中性子束  $5.4 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、3 分間であり、照射後直ちに  $\gamma$ -ペクトロメトリーにより  $^{38}\text{Cl}$  (1642, 2168 keV),  $^{80}\text{Br}$  (616, 666 keV) 及び  $^{128}\text{I}$  (443 keV) を測定した。本分析操作による誤差は 5~11% である。個別化合物の測定に関しては、有機溶媒抽出液をフロリジルカラムクロマトグラフィーによる妨害物除去の後、GC/MS 及び GC/ECD による分析を行った。本分析法による誤差は 5% である。

#### 【結果と考察】

分析の結果、動物プランクトン、キタノホッケ、シロザケ、ベニザケ中の EOX (EOCl, EOBr, EOI) は、動物プランクトン 1.26、0.127、0.0701、キタノホッケ 1.68、0.128、0.0862、シロザケ 0.765、0.096、0.0301、ベニザケ 1.07、0.105、0.0718  $\mu\text{g/g}$  湿重であり、測定対象の全ての生物試料で検出された。各生物の EOX に占める EOCl、EOBr 及び EOI の割合は、EOCl について平均値 87% (最低 86 - 最高 89%)、EOBr 8.7% (6.8 - 11%)、EOI (3.4 - 5.75%) であり、動物プランクトンも魚類もほぼ同程度の存在割合を示し、先に報告した南極海で捕獲したオキアミ、魚類と比較すると、EOCl では北部北太平洋の生物で 10% 程度大きく、EOBr では南極海の生物が大きく、他方 EOI では両海域とも同程度の存在割合を示した。次に動物プランクトン中の濃度を 1 とした時の各魚試料における EOX の濃度比を見ると、EOCl 0.93 (0.61 - 1.3)、EOBr 0.86 (0.76 - 1.0)、EOI 0.89 (0.43 - 1.2) が得られた。これらの値は、先に報告した南極海域の動物プランクトン、魚類で得られた値 (EOCl: 0.14、EOBr: 0.54、EOI: 0.34) と比べて、EOCl が特に大きい。このことは動物プランクトンから魚類への濃縮性の強い有機塩素化合物が、北部北太平洋の海洋環境に多く存在することを示唆している。

**Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogen (EOX) in zooplankton and fish samples collected from the northern North Pacific Ocean**

**KAWANO, M., MORITA, M.**

【緒言】 核燃料の再処理に伴い発生する高レベル廃液の処分に際し、環境への負荷を低減するため、 $\alpha$ 放射体である三価アクチノイド(An(III))を分離する必要がある。しかし、高レベル廃液中には化学的挙動の似た三価ランタノイド(Ln(III))が多量に含まれるため、その分離は困難である。抽出クロマトグラフィーは、少量の目的成分を溶液中から回収するために適した方法の一つである。この方法の利点は理論段数が高いことであり、そのため高い分離係数を必要としない。加えて、溶媒抽出法での課題である、抽出剤の希釈剤への溶解度について考慮しなくて良いため、分離システムの開発に好都合である。本研究では、高濃度硝酸条件下(3 - 5 M)でAn(III)をLn(III)から分離できる抽出剤の一つであるピリジンジカルボキシアミド(PDA)を抽出クロマトグラフィーに適用し、An(III)とLn(III)との分離を試みた。

【実験】 図1にPDAの構造を示す。吸着剤は、PDAのメタノール溶液中にXAD4樹脂(Amberlite)を一晩浸漬した後、60°Cで真空乾燥することで調製した。吸着試験はバッチ法で行った。トレーサー量のAm-241及びEu-152を含む硝酸水溶液(2 ml)とPDA-XAD4吸着剤(50 mg)を3時間振り混ぜ

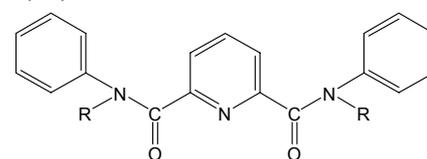


図1 PDAの構造 (R = Octyl)

た後、水相を分取し初期放射能( $C_0$ )及び平衡到達後の放射能( $C$ )をそれぞれ測定した。また、Ln(III)についても同様の試験を行った。カラム分離試験では、ガラスカラム(5 mmφ)にPDA-XAD4吸着剤を20 cm充填したものを固定相とし、Am-241及びEu-152を含む硝酸水溶液(0.1 ml)を装荷した。5 M硝酸水溶液を用いて流速0.1 ml/min.で溶離を行い、分取した各フラクションの放射能を測定した。

【結果と考察】 Am(III)及びEu(III)の分配係数( $K_d = (C_0 - C)/C \times (V/m)$ ; 吸着剤重量 $m$  (g)、溶液量 $V$  (ml))は、硝酸濃度の増加に伴い共に増加した。また、Am(III)を軽Ln(III)(La - Gd)から容易に分離できることがわかった。これらの傾向は、PDAを抽出剤とする溶媒抽出系においても同様に観察された<sup>1)</sup>。また、硝酸濃度が3 Mの条件では、Am(III)/Eu(III)間の分離係数(=  $K_d(\text{Am})/K_d(\text{Eu})$ )は6.9であった。吸着試験の結果に基づき最適条件を決定し、カラム分離試験を行った結果を図2に示す。テーリングの少ない、良好な溶離ピークが得られただけでなく、Am(III)がEu(III)から分離されることを明らかにした。

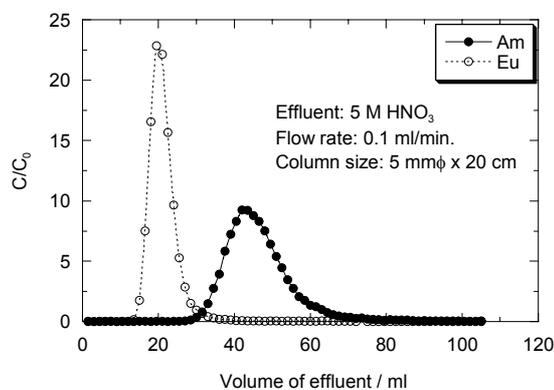


図2 Am(III)及びEu(III)のクロマトグラム

テリングの少ない、良好な溶離ピークが得られただけでなく、Am(III)がEu(III)から分離されることを明らかにした。

<sup>1)</sup>日本原子力学会 2007 年秋の大会予稿集 H56

本研究は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成19年度「新規抽出剤・吸着剤によるTRU・FP分離の要素技術開発」の成果を含みます。

Separation of actinides(III) from lanthanides(III) by extraction chromatography using *N,N'*-dialkyl-*N,N'*-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamides  
ARISAKA, M., WATANABE, M., KIMURA, T.

【緒言】アクチノイドの 5f 軌道は、ランタノイドの 4f 軌道に比べるとやや遍歴的であることが知られているが、閉殻の 6s,6p 軌道の内殻に存在し、特に分子性の物質との相互作用においては、その化学結合への関与はほとんど無いとされてきた。しかしながら、ソフトな性質を示す配位子との相互作用においては、その配位子によるイオン認識挙動におけるランタノイドとの差が指摘されてきた。本研究では、これらアクチノイドの相互作用について明らかにするために、配位子側の部分状態密度関数の測定を基にアクチノイド(Pu および Cm)との錯体における化学結合特性、5f 電子の逆共与特性について明らかにしたので報告する。

### 【実験および結果と考察】

試料は、1,10-フェナントロリンおよびその誘導体と Pu(IV)、Cm(III)およびランタノイドとの錯体を用いた。これら配位子は、配位挙動の比較において、イオン半径の近い 3 価アクチノイドとランタノイドとの間の明確な差が認められる化合物である。従って、アクチノイドとランタノイドとの化学結合特性において違いが予想される。X 線吸収および発光スペクトルの測定は、LBNL の放射光 Advanced Light Source (ALS) の BL7.0.1 を利用した

右図に Cm-Phen 錯体窒素 K 吸収端による X 線吸収および発光スペクトルを示した。それぞれの吸収スペクトルのピークに対応したエネルギーを励起光とした発光スペクトルからは、400~410eV において共鳴による発光強度が大きくなる現象が認められた。一方、425eV は、非共鳴のスペクトルとなり、いわゆる実験的に決定された窒素 2p 軌道の部分状態密度関数である。このスペクトルを帰属するために密度汎関数法による、部分状態密度関数との比較を行ったところ、394eV 付近の最大ピーク位置に対応する状態密度は、主に窒素 2p 軌道からの寄与であり、一方 397eV 付近は、アクチノイドの 5f からの寄与が主であることが明らかとなった。従って、397eV 付近の軌道には、アクチノイド 5f 軌道電子の逆共与があることが分かった。本発表では、フェナントロリン誘導体に含まれる酸素の除隊密度および Pu(IV)錯体の化学結合状態にも言及する予定である。

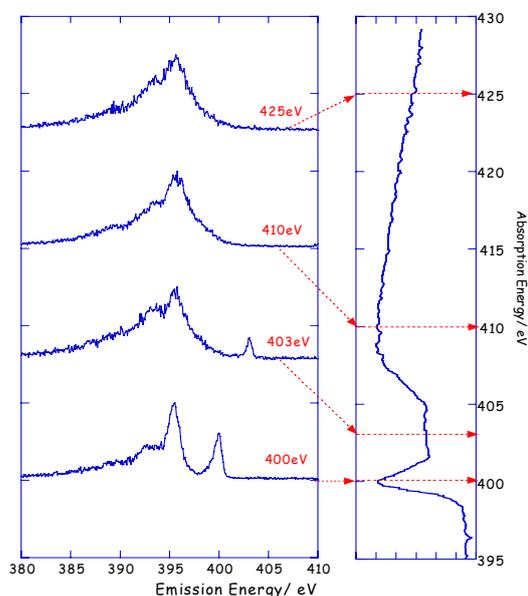


図 Cm-Phen 錯体の N-K 吸収端の X 線吸収 (右) および発光 (左) スペクトル  
\* 図中矢印は、それぞれの発光スペクトル測定する時の励起エネルギーを示す。

【緒言】加速器室内では、放射性エアロゾルが発生することが知られている。放射性エアロゾルの粒径分布測定には、粒径によってワイヤースクリーン(以下スクリーン)に対する透過率が異なることを利用した拡散バッテリー法や、それを発展させた Graded Screen Array(以下 GSA)法などがある。従来の測定法では、スクリーンに捕集された放射性エアロゾルの放射能を測定し、スクリーンの透過率の計算から粒径分布が導かれる。本研究では、GSA 法による測定をさらに迅速かつ簡便に行うため、従来の放射線検出器に代わる方法としてイメージングプレート(以下 IP)を用いて実験を行った。IP を使えば多くの試料を同時に測定することができ、迅速で簡便な測定が可能となる。ここでは、加速器室内で生成した放射性エアロゾルを GSA で捕集し、IP による放射線測定によって放射性エアロゾルの粒径分布を求め、本測定法の有効性を確認した。

【実験】実験は京都大学原子炉実験所 46MeV 電子線型加速器で行った。本実験中に空气中に生成する放射性核種は殆どが陽電子を放出する  $^{13}\text{N}$  である。ステンレス鋼製のフレキシブルチューブ(50mmφ)を加速器室へ導入し、Ta ターゲット後方 30cm の場所に設置した。エアロゾルフリーの空気をチューブに流しながら、チューブに照射を行った(図 1)。代表的なビーム条件は 30MeV、94μA であった。照射と同時に、GSA を用いて放射性エアロゾルのサンプリングを行った。サンプリングは流量率 5.7L/min で 20 分間行った。今回使用した GSA は、100、200、300、500、635mesh(直径 40mm)のステンレスワイヤー製スクリーンと PTFE フィルター(ADVANTEC ET080A047A、孔径 0.8μm、直径 47mm)をスタック状に組み合わせたものである。サンプリング終了後、スクリーンとフィルターを IP(BAS-MS2025、富士フィルム)に 20 分間露光させ、読み取りを行った。

【結果と考察】IP の読み取り値から各スクリーンの透過率を計算し、粒径分布が対数正規分布をもつと仮定して透過率曲線に対してフィッティングを行い、幾何中央径と幾何標準偏差を求めた。上記の条件で実験を二回

行った結果を表 1 に示した。また、BGO 検出器を用いたコインシデンス

	1回目	2回目	GSA+BGO
幾何中央径(nm)	30.6	28.0	29.8
幾何標準偏差	2.8	2.3	3.7

測定によって  $^{13}\text{N}$  から放出される陽電子の消滅γ線測定を行い、同様のフィッティングを行って得た結果も併せて示した。IP を用いた二回の実験から得た幾何中央径、幾何標準偏差の値は共によく一致しており、再現性もよいといえる。BGO を用いた GSA 法と比較すると幾何標準偏差が 0.9~1.4 減少したが、幾何中央径はほぼ等しくなった。本実験により、IP と GSA を組み合わせた方法が加速器エアロゾルの粒径測定に十分適用可能であることがわかった。IP を用いることで幾何標準偏差が減少したことや GSA の改良など、さらなる検討が必要である。

Application of imaging plate to measurement of size distribution of radioactive nano particles using Graded Screen Array

KANDA, H., OSADA, N., OKI, Y., YAMASAKI, K., SHIBATA, S.

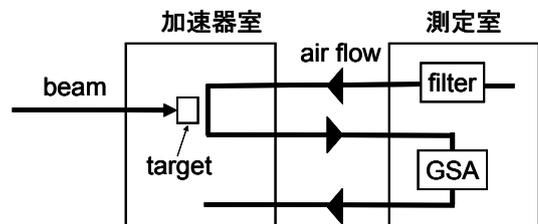


図1 測定配置図

SAGA-LS における石綿含有製品の X 線回折分析の試み  
 (九環協<sup>1</sup>、SAGA-LS<sup>2</sup>)○川村秀久<sup>1</sup>、玉利俊哉<sup>1</sup>、元村充希<sup>1</sup>、  
 大谷亮太<sup>2</sup>、隅谷和嗣<sup>2</sup>、岡島敏浩<sup>2</sup>

石綿は天然の鉱物繊維であり、その種類には蛇紋石系のクリソタイル、角閃石系のクロシドライト、アモサイト、アクチノライト、アンソフィライトおよびトレモライトがある。石綿は、耐熱性、耐薬品性、絶縁性等に優れ、また安価な工業材料であることから、吹き付け材、保温材およびシール材等の建設資材等として広く利用されている。しかし、その繊維は極めて細く浮遊しやすい特徴があり、吸入すると肺がんや中皮腫の原因になるとされている。そのため、石綿の使用等は昭和 50 年から段階的に規制され、平成 18 年 9 月の労働安全衛生法施行令及び石綿障害予防規則（石綿則）の改正では、石綿が 0.1 重量%を越えて含有する全ての物の製造・輸入・譲渡・提供・使用は原則禁止されている。建築物等の解体、破砕、封じ込め等の作業を行う際には、石綿の使用の有無を目視や設計図書等により、またはそれで明らかにならなかった場合は分析により調査しなければならない（石綿則第 3 条）。その分析方法は JIS 等に規定されているが、0.1 重量%程度の低レベルの定量分析は、困難であるのが現状である。

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）は、シンクロトロン光の産業応用を目的に、平成 18 年 2 月に佐賀県鳥栖市に開所した九州初のシンクロトロン光利用施設である。SAGA-LS は入射用 260MeV 電子線形加速器（全長 30m）と 1.4GeV 電子蓄積リング（周長 75.6m）からなる。偏向電磁石から放出されるシンクロトロン光の臨界エネルギーは 1.9keV で、赤外から 20 数 keV 程度の X 線まで利用可能である。現在までに、3 本の県有ビームライン（BL09；材料加工・プロセス開発ビームライン、BL12；軟 X 線利用材料分析ビームライン、BL15；構造科学イメージング分析ビームライン）と、1 本の専用ビームライン（BL13）が整備されている。

本研究では、0.1 重量%未満の石綿を精度良く測定できる手法の確立を目的として、シンクロトロン光を利用した X 線回折分析による定量法について検討した。標準試料と石綿含有製品を選定し、表 1 に示す測定条件で石綿の定性と定量を試みた。

表 1 測定試料と測定条件

項目		詳細
測定 試料 調製	標準試料	クリソタイル、アモサイト及びクロシドライト
	石綿含有製品	ケイ酸カルシウム板、吸音天井版
	供試料量	1～5mg
	試料形状	ボロシリケートキャピラリー封入（φ 1.0mm×70mm）
測定 条件	使用ライン	BL15
	エネルギー	12keV
	照射面積	0.5mm×2mm（1.0mm <sup>2</sup> ）
	照射時間	標準試料：15 分間、石綿含有製品：60 分間
	検出器	イメージングプレート（富士写真フィルム製 BAS-SR2040）、 リーダ（富士写真フィルム製 BAS-2500）
	解析ソフト	Gamma Studio（SEIKO EG&G 製）

(<sup>1</sup>九環協, <sup>2</sup>環放セ) ○玉利俊哉<sup>1</sup>, 川村秀久<sup>1</sup>, 桑原庸輔<sup>2</sup>,  
輒 憲弘<sup>2</sup>, 榮 哲浩<sup>2</sup>, 大淵脇久治<sup>2</sup>

### 【はじめに】

トリチウムは半減期 12.33 年の  $\beta$ -線放出核種であり, 環境中では大気上層で宇宙線により生成するものの他, 過去の核実験起源及び原子力発電所の管理放出などの施設起源のものも存在している。核実験による大気中への放出の大きかった 1960 年代前半から 40 年以上経過した現在, 環境中のトリチウム濃度はおよそ天然レベルまで低下していると考えられるが, トリチウムの環境モニタリング評価は, 過去からのバックグラウンドの推移も含め慎重になされるべきである。今回は前報<sup>1)</sup>に引き続き, 2007 年 3 月までの鹿児島県内各地で採取した大気, 海水試料のデータとともに, 福岡にて採取した 1 降雨毎のデータも併せて紹介する。

### 【実験】

大気中水蒸気状トリチウム(HTO)を, モニタリングステーション小平局(薩摩川内市久見崎町), 環境放射線監視センター屋上(薩摩川内市若松町)及び環境保健センター屋上(鹿児島市城南町)で, モレキュラーシーブを用い 1 ヶ月間の連続捕集により毎月採取した。また, 海水を発電所周辺と対照地点(志布志湾)で採取した。降水は福岡市の九州環境管理協会屋上にて 2005 年 9 月~2006 年 10 月までの期間, 1 降雨毎に採取した。海水, 降水試料は電解濃縮を行った。一方, 大気中 HTO はモレキュラーシーブを窒素気流中で加熱し, 離脱した水蒸気をコールトトラップすることにより回収した。前処理により得た水試料をシンチレータと混合後, 液体シンチレーションカウンターでトリチウム濃度を測定した。

### 【結果】

2006 年 4 月~2007 年 3 月の大気中 HTO 濃度は, 前報と同様に小平局が他の 2 地点に比べやや高い傾向であったが, 前報も含め, この小平局のデータは 1980 年代における大気中 HTO 濃度と<sup>2)</sup>およそ同等のものであった。なお, 本研究の大気中 HTO は 1 ヶ月間連続捕集を繰り返したもので欠測期間は無く, その結果は 1 ヶ月間平均濃度であり, 数日間捕集によるデータとの比較には注意を要する。海水のトリチウム濃度は, 発電所周辺においてトリチウムの管理放出の影響と推定されるものが過去数回見られ, それらを除くと対照地点の濃度との差はみられなかった。施設影響を除く濃度は 1983 年の川内沿岸海水濃度<sup>3)</sup>の 15%未満のレベルである。降水(福岡市)のトリチウム濃度は, 海洋起源の気塊の多い夏季に低く, 大陸起源の気塊が多い冬~春季に高い傾向を示した。また, 降雨毎のトリチウム濃度は数日間という短い期間でも大きく異なるケースがあった。

1) 川村ら, 第 51 回放射化学討論会 (2007)

2) T.OKAI et al., IPPJ-REV-3,39-45 (1989)

3) N.MOMOSHIMA et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **104**, 141-150(1986)

(京大炉<sup>1</sup>、東大<sup>2</sup>、原研<sup>3</sup>、地球研<sup>4</sup>、釜山大<sup>5</sup>)○太田朋子<sup>1</sup>、窪田卓見<sup>1</sup>、松崎浩之<sup>2</sup>、天野光<sup>3</sup>、鈴木崇史<sup>3</sup>、中野孝教<sup>4</sup>、安渡敦史<sup>5</sup>、馬原保典<sup>1</sup>

【緒言】核実験前の環境試料中の  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比を求めるために、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比が  $10^{-13}$  オーダーの試料に含有されるヨウ素同位体の抽出方法を確立することを目的とする。本実験では、試料が本来持つオリジナルな  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比を正確に反映する抽出条件を確立する。今回は、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比の低いヨウ素試薬およびかん水試料から、ヨウ素同位体の分離・濃縮を行い、試料中のヨウ素同位体の分離に用いる試薬および試薬の純度が  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比の低い試料に与える影響の確認を行った。

### 【結果と考察】

#### 1-1 NaCl の純度

ヨウ素試薬(A)に純度の異なる NaCl 試薬を添加した試料溶液に  $\text{AgNO}_3$  溶液を添加し、 $\text{AgI}$  の沈殿を作成した。用いた NaCl 試薬の純度は、99.999% (Aldrich)と 99.5% (和光純薬工業、試薬特級)である。純度の異なる NaCl 試薬を添加したヨウ素試料溶液から抽出されたヨウ素同位体の  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は、99.999%の純度のものでは  $(0.31 \pm 0.09) \times 10^{-13}$ 、99.5%のものでは  $(0.30 \pm 0.07) \times 10^{-13}$  であり、NaCl 試薬の純度による有意差は見られなかった。ヨウ素を分離に用いる NaCl の純度は 99.5%のもので、試薬中の  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比を反映する値を保障できる。

#### 1-2 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , $\text{NaHSO}_3$ , $\text{CHCl}_3$ , ドデカン, アンモニア水, 水酸化ナトリウム

ヨウ素試薬(B)からヨウ素同位体を抽出する際に用いる  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (Aldrich, 99.999%),  $\text{NaHSO}_3$  (試薬特級, 和光純薬工業),  $\text{CHCl}_3$  (インフィニティピュア, 和光純薬工業), ドデカン (試薬特級, 和光純薬工業), アンモニア水 (精密分析用, 和光純薬), 水酸化ナトリウム (超高純度試薬, 関東化学)からの  $^{129}\text{I}$  のコンタミネーションの確認を行った。それぞれの試薬を用いる方法によりヨウ素同位体を抽出したものと用いないときに抽出された  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比の検討を行ったところ、抽出された  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は  $(0.16-0.18) \times 10^{-13}$  の範囲にあった。ヨウ素試薬(B)に  $\text{AgNO}_3$  溶液を直接添加して  $\text{AgI}$  を作成した  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は  $0.18 \pm 0.01$  であり、上記に記載した試薬を用いたヨウ素同位体の抽出手法は試料本来の値を反映したものと考えられた。上記の試薬を用いてかん水試料(茂原)中のヨウ素同位体を抽出したところ、得られた  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は  $(0.18-0.21) \times 10^{-13}$  であり、かん水試料中のヨウ素同位体比を反映した値を得られたと考えられる。ヨウ素抽出に用いる上記の試薬は  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比が  $10^{-13}$  オーダーの地下水試料の汚染源とならないことを確認した。

#### 1-3 陰イオン交換樹脂

陰イオン交換樹脂を用いてヨウ素試料溶液(A)からヨウ素同位体を分離濃縮したものの  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比は、用いないで分離したものと比較して、10倍高い値が得られた。これは樹脂に極微量に混在したヨウ素同位体を完全に除去できなかったことに起因していると推察される。従来の陰イオン交換樹脂のコンディショニング<sup>1),2)</sup>では、樹脂に混在した極微量のヨウ素同位体を除去できない可能性が高く、十分な処理が必要であると考えられる。

本討論会では、陰イオン交換樹脂のコンディショニングの検討、実験器具の洗浄方法による汚染の除去およびかん水試料のろ過サイズの検討も報告する。

参考文献 1) 2)環境試料中のヨウ素 129 迅速分析法(放射能測定法シリーズ 32, および 26)

Investigation of extracting method of iodine for  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in natural water samples

Ohta, T., Kubota, T., Matsuzaki, H., Amano, H., Suzuki, T., Ando, A., Nakano, T., Mahara, Y.

【緒言】これまで、土壌などからの<sup>222</sup>Rn 散逸率を予測するためのモデル計算が行われ、土壌の粒子径、粒子内の<sup>226</sup>Ra の分布、あるいは間隙中の含水率などによる<sup>222</sup>Rn 散逸率の変化が検討されてきた。しかし、これらのほとんどが数学的に正確な表現を試みてきたため、モデルに用いる土壌粒子の幾何学的配置などに制限があったと考えられる。したがって、より実際の土壌モデルに対する<sup>222</sup>Rn 散逸率の計算はほとんどなされていない。そこで、本研究では、より実際の単粒構造の土壌モデルを立て、土壌粒子の<sup>222</sup>Rn 散逸率をモンテカルロシミュレーションによって算出した。また、当モデル計算の妥当性を確認するため、様々な試料による<sup>222</sup>Rn 散逸率の実験値、および文献値との比較も行った。ここで、本研究における「<sup>222</sup>Rn 散逸率」とは、粒子内に存在する親核種<sup>226</sup>Ra の壊変により生成される<sup>222</sup>Rn の内、粒子外へ放出される<sup>222</sup>Rn の割合のことを指す。

【方法】環境でよく観察される間隙率が約 50%の単粒構造土壌をモデル化するために、土壌粒子は単純立方格子状に充填していると考えた。計算を簡略化するために、いくつかの仮定を導入した。例えば、全ての粒子は同径の石英(SiO<sub>2</sub>)で構成されており、また、<sup>222</sup>Rn 散逸現象は親核種の<sup>226</sup>Ra の $\alpha$ 壊変による反跳によってのみ生じると仮定した。<sup>222</sup>Rn 散逸率の算出は、粒径、含水率、および<sup>226</sup>Ra 分布を各々変化させて行った。一方、<sup>222</sup>Rn 散逸率の測定のために、三朝(鳥取)およびバドガスタイン(オーストリア)で産出した岩石を用意した。各々、粒径は 63–250, 250–500, 500–1000, 1000–2000  $\mu\text{m}$  の 4 種類にふるい分けした。最初に、測定容器へ各試料を入れた後まもなく、高純度ゲルマニウム(HPGe)検出器を用いて<sup>222</sup>Rn の子孫核種(<sup>214</sup>Pb)の $\gamma$ 線を測定した(カウント C<sub>1</sub>)。その後、<sup>222</sup>Rn が容器から漏れないよう密封し、<sup>226</sup>Ra とその子孫核種に放射平衡が成立するまで静置した。約 30 日後、再び HPGe 検出器を用いて、試料からの<sup>214</sup>Pb の $\gamma$ 線を測定した(カウント C<sub>2</sub>)。以上より、<sup>222</sup>Rn 散逸率は (C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>)/C<sub>2</sub> で算出した。

【結果と考察】含水率が 0%の場合、粒径 10–100  $\mu\text{m}$  の範囲において、粒径が大きくなるにつれて、<sup>222</sup>Rn 散逸能は高くなり飽和した。これは、粒径に依存して粒子間距離も長くなるため、粒子から散逸した<sup>222</sup>Rn が周囲の粒子に埋め込まれる前に、間隙中の空気によって全エネルギーが吸収されやすくなり、結果的に間隙中に止まりやすくなることを示唆している。また、含水率が高くなるにつれて、<sup>222</sup>Rn 散逸能は高くなり飽和した。これも同様に、粒子からの散逸<sup>222</sup>Rn が周囲の粒子に埋め込まれる前に、間隙中の水によってエネルギーの大部分が吸収され、間隙中に止まりやすくなることを示唆している。一方、本研究の計算値と実験値の比較の結果、両者の間で良い一致が認められた。これより、本研究のモデルが単粒構造をした土壌からの<sup>222</sup>Rn 散逸率を算出するのに有効であることがわかった。今後は、本研究で扱った間隙率 50%以外の単粒構造土壌などに関しても、同様に<sup>222</sup>Rn 散逸率を算出する必要がある。

【緒言】三朝（日本）の温泉とバドガスタイン（オーストリア）の坑道および温泉は、ラドン療法が実践されていることで世界的に有名である。これらの場所において、リウマチ性疾患などの患者が治療目的でラドンを吸入し、症状が改善されたとの報告がある。これまで、ラドン療法の機構解明のために多くの研究がなされてきたが、吸入ラドンの体内動態が明らかになっていないため、未だ完全には解明されていない。本研究では、ラドン療法の機構解明の一環として、三朝およびバドガスタインで採取した岩石の構成化合物を分析し、ラジウム ( $^{226}\text{Ra}$ ) 放射能およびラドン ( $^{222}\text{Rn}$ ) 散逸率を測定し検討した。

【方法】試料として、岡山大学病院三朝医療センター・高濃度ラドン熱気浴室（三朝産出岩石）、およびバドガスタイン・ハイルストレーレン近辺（バドガスタイン産出岩石）で採取した岩石を用意した。試料の状態として、三朝産出岩石は風化作用を受けているが、バドガスタイン産出岩石は新鮮であった。また、粒径は、両者ともに 250–500  $\mu\text{m}$  にふるい分けした。試料は、ICP-AES によって元素分析を、また X 線回折によって結晶構造解析を行い、構成される化合物を同定した。ラジウムの放射能は、試料を入れた U-8 容器からラドンが漏れないよう密封し、ラジウムとその子孫核種に放射平衡が成立するまでの間（約 30 日）静置した後、高純度ゲルマニウム検出器を用いて  $^{214}\text{Pb}$  の  $\gamma$  線を測定することで定量した。ラドン散逸率は、試料を密閉チェンバーに入れ、その中のラドン濃度をシンチレーションセルにより数日間連続して測定し、得られたラドン成長曲線から算出した。ここで、シンチレーションセルとは、空気中のラドン濃度測定に特化した測定器で、 $\text{ZnS}(\text{Ag})$  によってラドンおよびその子孫核種の  $\alpha$  線を検出する。

【結果と考察】X 線回折パターンにおいて、三朝産出岩石は石英 ( $\text{SiO}_2$ )、曹長石 ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )、および微斜長石 ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )、また、バドガスタイン産出岩石は石英および白雲母 ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) のピークとほぼ一致した。これら化合物を構成する元素は、いずれも元素分析によって有意に検出されたため、三朝産出岩石は石英、曹長石、および微斜長石、また、バドガスタイン産出岩石は石英および白雲母によって構成されていると考えられる。他方、各試料の放射能特性は次の通りであった。ラジウムの放射能は、バドガスタイン産出岩石 (7064 Bq/kg) の方が三朝源泉泥中 (895 Bq/kg) より 7.9 倍高かった。しかし、ラドン散逸率は、三朝産出岩石 (28.5%) の方がバドガスタイン産出岩石 (2.1%) より 13.6 倍高かった。ラドン散逸率へ影響を及ぼす因子のひとつに粒子内のラジウム分布があり、表面近くにラジウムが局在するほどラドン散逸率は高くなる。新鮮なバドガスタイン産出岩石はほぼ均一と考えられるが、風化した三朝産出岩石は表面に近い部分に局在している可能性がある。このため、ラドン散逸率に大きな差が生じたと考えられる。

液体シンチレーションカウンタによるバイオエタノール中  
炭素-14の最適測定

(東京大アイソトープ総合セ<sup>1</sup>、東京大院農生命<sup>2</sup>)

○野川憲夫<sup>1</sup>、鈴木征<sup>1</sup>、中西友子<sup>2</sup>、五十嵐泰夫<sup>2</sup>

【はじめに】 低炭素社会を目指して、植物を発酵して得るバイオエタノールの製造が盛んである。バイオエタノールの石油から化学合成したエタノールとの区別は、植物が大気中で<sup>14</sup>N(n, p)<sup>14</sup>C核反応により生成した<sup>14</sup>Cを取り込むことから、バイオエタノールが<sup>14</sup>Cで標識されていることを利用する。ここでは、二者のエタノールを区別するための、エタノール中の<sup>14</sup>Cを液体シンチレーションカウンタで測定する場合の最適な方法について検討したので報告する。

【実験】 測定したバイオ及び合成エタノールは、純度が99.5%又は99%の市販品である。用いた液体シンチレーションカウンタ(LSC)は、パーキンエルマー社製LSC-2770TR/SL、及びアロカ社製LSC-LBIIIで、エネルギー測定範囲は二者とも18.6~156keVである。液体シンチレータにはパーキンエルマー社製のUltima Gold FとOptiPhase HiSafe 2を用いた。計数効率率は、標準物質としてパーキンエルマー社製のn-[1-<sup>14</sup>C]hexadecane(CFR6)を用い求めた。放射能の測定は、メリット値((計数効率率(%)×液量)<sup>2</sup>/バックグラウンド(cpm))の高いLSC-2770TR/SLについてはエタノール3~6mLと液体シンチレータ17~14mLの混合液をガラスバイヤルに入れ、またLSC-LBIIIについてはエタノール50mLと液体シンチレータ50mLの混合液を100mLのテフロンバイヤルに入れそれぞれ200~400分間計測した。なお、バックグラウンド試料は、20mL 或いは100mLの液体シンチレータにニトロメタンを添加しクエンチングの程度がほぼ同じになるように調製したシンチレーションカクテルである。

【結果と考察】 1)メリット値を以下に示す。LSC-2770TR/SLの場合、Ultima Gold F 16000、OptiPhase HiSafe 2 4000。LSC-LBIIIの場合、Ultima Gold F 530000、OptiPhase HiSafe 2 330000。

2)エタノール中の炭素の放射能を、LSCはLSC-LBIII、液体シンチレータはUltima Gold Fで測定した結果を表1に示す。製法が発酵法の場合 は 14.05 ~ 14.66dpm/g・Cである。1950年以前の13.56dpm/1g・Cに対し、核実

表1 エタノール中の炭素の放射能

No	製造元	原材料	製法	放射能(dpm/g・C)
1	関東化学(株)	サトウキビ、タピオカ、とうもろこし	発酵	14.46
2	和光純薬工業(株)	—	〃	14.31
3	国産化学(株)	サトウキビ、タピオカ、とうもろこし、糖蜜	〃	14.49
4	ナカライテスク(株)	—	〃	14.39
5	純正化学(株)	サトウキビ、タピオカ、とうもろこし	〃	14.34
6	シグマアルドリッチ	でんぷん(穀類、芋類、廃糖蜜)	〃	14.66
7	MERCK	—	〃	14.05
8	日本アルコール販売	—	合成	0.64
9	日本エタノール	—	〃	0.70
10	和光純薬工業(株)	—	〃	0.68

験の影響を受けて高めの値となった。合成法の場合は0.64~0.70 dpm/g・Cとなった。<sup>14</sup>C含量が極めて低いと考えられている合成エタノールが微量の<sup>14</sup>Cを含む結果となった。この原因としては、合成中のモダンカーボンによる汚染、適正なバックグラウンド試料でないなどが考えられる。

**The most suitable measurement of carbon -14 in bioethanols by liquid scintillation counters**

**NOGAWA N.<sup>1</sup>, SUZUKI S.<sup>1</sup>, NAKANISHI T.<sup>2</sup>, IGARASHI Y.<sup>2</sup>**

**Radioisotope Center<sup>1</sup>, The University of Tokyo, Graduate School of Agricultural and Life Sciences<sup>2</sup>, The University of Tokyo**

【緒言】Kr-85は主に核燃料の再処理によって継続的に大気中に放出され、大気中のKr-85濃度は年々増加していることが報告されている。日本でも核燃料の再処理が開始されたことから、日本における大気中のKr-85濃度のモニタリングの重要性が高まっている。Kr-85は半減期10.76年のβ線放出核種であり、大気中の安定Kr(1.14 ppm)と混じり合っている。そのため、Kr-85を分析するためには他の大気成分からKrを分離・精製することが必要となる。そこで、大気からのKrの分離捕集装置を製作して今年の討論会で報告し、装置の性能評価を行ってきた。今回の討論会では、大気中Kr-85の濃度測定の結果について報告する。

【実験】大気中Kr分離捕集の概要を示す。

- ① ポンプを用いて、大気を分離捕集装置へ導入する。
- ② Krを他の大気成分から分離する。
- ③ Krをバイアルに導入してKr-85の放射能測定試料を調製し、液シンで測定する。

液シンの測定条件及び測定に伴う誤差の検討と実際の大気中濃度の測定を行った。

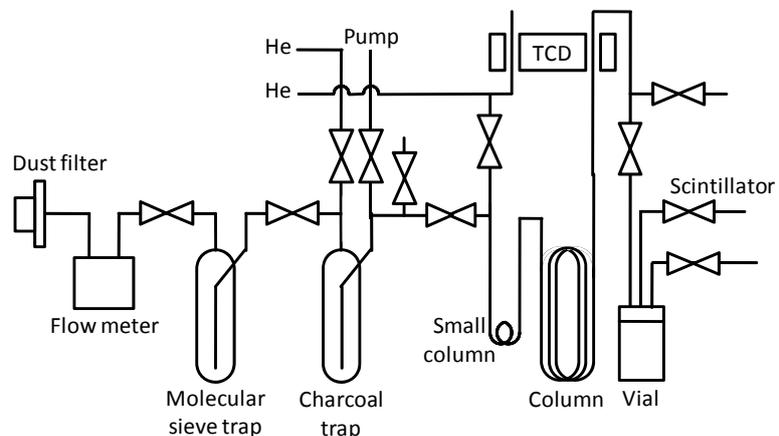


図1. 分離捕集装置の概要

【結果と考察】測定には低バックグラウンドLSC Aloka LB5と石英製バイアル(86 ml)を使用し、シンチレータはPPO 4g/Lパラキシレンを用いた。Kr-85標準ガスCERCA LEA社製(182 Bq/cm<sup>3</sup>、拡張不確かさ2.5% (K=1))を用いて、最大のFM値を与える液シンの測定ウィンドウを求めた。Kr-85の標準ガスにより、このウィンドウでの計数効率を72.14%と決定した。このとき石英製バイアルのBG計数値は0.16 cpsであった。一般大気1000Lを処理した時の典型的なKrの回収率は75%であるので、2500分測定によるNetの計数値と計数誤差は0.814±0.003 cpsとなる。ガスクロによるKr定量誤差(0.33%, n=5)、Kr-85標準ガスのサンプリング誤差(0.46%, n=5)を考慮すると、2-3%の誤差で測定できることが分かった。本手法による福岡市の2008年の大気中Kr-85濃度は1.53±0.04 Bq/m<sup>3</sup>であり、報告されている日本の大気中Kr-85濃度のモニタリングの範囲であった。また、岡井等による1981年の福岡の大気中Kr-85濃度は0.78±0.04 Bq/m<sup>3</sup>であったことから、この27年で0.75 Bq/m<sup>3</sup>増加していることが明らかになった。詳細については討論会で報告する。

Measurement of atmospheric krypton-85 concentration

INOUE, F., MOMOSHIMA, N., SUGIHARA, S., MAEDA, Y., SHIMADA, J., TANIGUCHI, M., MAHARA, Y.

## 【緒言】

大気中<sup>14</sup>C(半減期 5730 年)は宇宙線起源の中性子と大気上層<sup>14</sup>Nとの(n,p)反応により生成される。<sup>14</sup>Cの壊変速度と生成速度は平衡に達していると考えられるため大気中<sup>14</sup>C濃度はほぼ一定である。しかし銀河宇宙線は、太陽活動期に発達する太陽系磁場により遮られて減少するので、大気中<sup>14</sup>C濃度は太陽活動と密接に関連して変動する。太陽活動の変動は気候に少なからず影響を与えると考えられ、<sup>14</sup>C濃度と気候変動とに相関がみられる可能性がある。過去における大気中<sup>14</sup>C濃度の変動(大気中<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比)は当時の大気中CO<sub>2</sub>を光合成により取り込んだ植物に記録されている。例えば試料として、単年ごとに発育する樹木の年輪があげられる。それをを用いることで1年という解像度で<sup>14</sup>C濃度を測定することができ、例えば太陽活動11年周期のような周期の短い変動も観察することができる。そこで本研究では、樹齢1000年を超える屋久杉から過去の<sup>14</sup>C濃度変動を分析する手法について検討を行った。そして1年ごとに測定されたデータがほとんどない7世紀前後に注目し1年輪ごとに試料を採取し、加速器質量分析法(AMS)により<sup>14</sup>C濃度の測定を行った。そして、それらについて経年変化を調べ、当時の宇宙線の変動を推定した。なお、この時期には寒冷期(万葉寒冷期：西暦550年~800年)があったと考えられている。

## 【実験法】

試料は1937年に切り倒されたと推定される樹齢1670年の屋久杉を用いた。なお屋久杉の伐採年については年輪年代学的手法を用いた光谷拓実博士の鑑定によった。前処理として屋久杉は年輪を1年ごとに分け酸処理等により当時の<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比を固定しているセルロースを抽出した。そしてセルロースを完全に酸化しCO<sub>2</sub>とした後、本研究で設計した小型真空ラインを用いて精製した。その後鉄触媒による水素還元法によりグラファイトを生成し、それをターゲットにして東京大学のAMSを用いて<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C同位体比を測定した。その結果から $\Delta^{14}\text{C}$ 値を求めた。 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は測定した試料中<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比と標準物質NISTシュウ酸の<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比とのずれを千分率で示したものである。

## 【結果と考察】

今回AMSによる測定で少量の試料セルロース3mgからグラファイト1mgを生成し十分な精度( $\pm 3\sim 5\%$ )の $\Delta^{14}\text{C}$ 値のデータが得られた。それらの結果は、欧米の樹木より10年ごとに測定された値より作られたデータベースIntCal04とほぼ同様な傾向であった。しかし、本研究では1年輪ごとに測定しているため、10年輪まとめて測定されたIntCal04では平均化されてわからなかった細かな変動が見られた。西暦700年付近に $\Delta^{14}\text{C}$ 値の最大値が見られた。この時期には宇宙線量が大きく太陽活動が弱まっていたことが推察される。これは西暦620~740年頃にあったと言われている寒冷期(万葉寒冷期)と関連している可能性がある。また本研究で得られたデータは上記の年代において、考古学的出土品の年代測定に用いる日本版年代校正曲線を作る上でも有用であろう。

Studies on secular variation of radiocarbon contents in tree rings (6-8th century) of Yaku cedar by AMS.

UENO, H., MURAMATSU, Y., MATSUZAKI, H., YOKO SUNOHARA-TSUCHIYA.

## 3P15

宇宙線生成核種を用いた玉川温泉水の起源の推定

(日大院・総合基<sup>1</sup>、阪大・安全衛生管理<sup>2</sup>、日大・文理<sup>3</sup>、阪大院・理<sup>4</sup>、  
東大院・工学系<sup>5</sup>)○山形武靖<sup>1</sup>、斎藤敬<sup>2</sup>、丸山匡臣<sup>1</sup>、関根洋典<sup>3</sup>、永井尚生<sup>3</sup>、篠原  
厚<sup>4</sup>、松崎浩之<sup>5</sup>

【はじめに】秋田県仙北市にある玉川温泉は日本有数の湧出量(9000L min<sup>-1</sup>)の火山性酸性泉である。玉川温泉の水源は95%以上が天水で、地中で火山性ガスが付加され地表へ湧出していると考えられている(岩崎 1992)。しかし玉川温泉の集水域、循環経路など不明な点はまだ多い。

宇宙線生成核種 <sup>10</sup>Be (T<sub>1/2</sub> = 1.5 x 10<sup>6</sup>y), <sup>36</sup>Cl (T<sub>1/2</sub> = 3.0x 10<sup>5</sup> y)は、大気中で生成し主に天水とともに地表に降下する。<sup>10</sup>Be 濃度は地表に降下後、土壤中の粘土鉱物に強く吸着する (Pavich1984)。<sup>36</sup>Cl は土壌との相互作用はあまり無く、同位体比は降下時の値を保持されているため、人為起源の <sup>36</sup>Cl の影響が無い場合は天水中と同等の <sup>36</sup>Cl/Cl = 10<sup>-13</sup>~10<sup>-14</sup>を保持しながら地下水と共に移動していると考えられる (Tosaki 2007)。宇宙線生成核種の地表へのフラックスは比較的一定であるため、温泉水・地下水の循環について、これらの核種をトレーサーとして用いる手法の開発を目的とした。本研究では <sup>10</sup>Be が高い玉川温泉水中の宇宙線生成核種の連続観測を行い、その起源について検討した。

【実験】2003年1月から2007年5月までに回収された、市販の玉川温泉水 1L に Be 担体 1mg を添加し、鉄共沈法、Be アセチルアセトナト錯体の溶媒抽出、陽イオン交換カラム法を用いて Be を単離した。その後 Be(OH)<sub>2</sub> 沈殿を作成し沈殿洗浄後、強熱し BeO として東京大学 MALT において <sup>10</sup>Be の加速器質量分析 (AMS)を行った。試料の <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be は 1x 10<sup>-12</sup>で、キャリアブランク中の <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be は 0.04 x 10<sup>-12</sup>であった。<sup>9</sup>Be 濃度は試料から 100mL 分取し、ICP-AES を用いて測定した。<sup>36</sup>Cl は玉川温泉中 Cl 濃度が 2000ppm 以上存在するため、1mL 程度分取し、AgNO<sub>3</sub>を用いて AgCl 沈殿を作成し、東京大学 MALT において <sup>36</sup>Cl の AMS を行った。

【結果と考察】2003年1月から2007年5月までの玉川温泉水中 <sup>10</sup>Be 濃度はほぼ一定で(3.6±0.4) x 10<sup>7</sup> atoms kg<sup>-1</sup>であった。<sup>9</sup>Be 濃度はほぼ一定で 2.7±0.5ppb であった。<sup>36</sup>Cl 濃度は AMS における検出限界 (<sup>36</sup>Cl/Cl < 2 x 10<sup>-14</sup>)以下であった。<sup>36</sup>Cl が検出限界以下であったことは、玉川温泉の Cl の起源は天水が濃縮したものではなく、火山ガス起源であるためであると考えられる。

玉川温泉の湧出量と <sup>10</sup>Be 濃度から算出した玉川温泉から湧出する <sup>10</sup>Be フラックス (3.2 x 10<sup>11</sup> atoms min<sup>-1</sup>)と、東京において雨水から求めた大気から地表へ降下する <sup>10</sup>Be フラックス (2.4 atoms cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)から玉川温泉の集水域は 13.5 km<sup>2</sup>であると算出できた。<sup>10</sup>Be は土壌の風化とともに損失されるため、集水域は過小評価されていると考えられ、玉川温泉の集水域は 13.5 km<sup>2</sup>以上であると考えられる。<sup>10</sup>Be をトレーサーとして算出した集水域は湯原 (1963)が報告した 14.9 km<sup>2</sup>と矛盾しない。

玉川温泉中 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be は (2.1±0.4) x 10<sup>-10</sup>となった。玉川温泉中の <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be は土壌中 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be (0.9-1.8 x 10<sup>-8</sup>)と比較し 2 桁低いことがわかった。玉川温泉が地下から湧出の途中に土壌を溶出しているのであれば、土壌と同等の同位体比、または表面に吸着されている <sup>10</sup>Be と比較し <sup>9</sup>Be が溶出されにくい場合、<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be は高くなるはずである。湧出後に天水の影響を受けた場合も <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be は高くなる。玉川温泉水はマグマ付近で火山性ガスが付加し酸性になり(岩崎 1992)、その周辺から Be を溶出し湧出しているとして、火成岩中 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be と比較すると、火成岩中 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be (1-5 x 10<sup>-11</sup>)は玉川温泉より 1 桁低い。そこで玉川温泉水中の Be は火成岩と土壌を溶出してきたとし、起源を推定すると玉川温泉に湧出している Be は 98%以上が火成岩起源であると算出された。

The concentration of cosmogenic nuclide in Tamagawa hot spring

YAMAGATA, T., SAITO, T., MARUYAMA, M., SEKINE, H., NAGAI, H., SINOHARA, A., MATSUZAKI, H.

# 3P16

## 計測手法についての理解を目的とした簡易自作 PHA 装置による 環境放射能測定

○小藤久毅（日本海洋科学振興財団）

### 【はじめに】

放射線計測において使用する装置の高機能化に伴い、原理や動作があまり理解されないまま使用されている例が見受けられる。実際に機器を自作し使用することにより、機器に対する理解を深め、より有効な計測システムを構築出来るようになるものと考えられる。自作機器の一例として、低分解能ではあるが、簡易かつ安価に作製できる PHA モジュールを製作し、これを用いた環境放射能測定を行った。

### 【装置】

製作した簡易 PHA モジュールは、10bit AD コンバーター内蔵の 1 チップマイコン（PIC マイコン）を主体とし、これにピークホールド回路およびレベル変換回路を加えたものである（図 1）。本モジュールは、入力パルス波高に応じた数値を RS232C 形式でリストモードで出力するものであり、データは PC 等で受信し処理を行う。

本モジュールを NaI(Tl)検出器および Ge 検出器に接続して使用した際のスペクトルを図 2 に示す。市販 MCA と比較すると精度は落ちるが、NaI(Tl) 検出器のようにエネルギー分解能の低い検出器で使用する場合は十分な性能を持つことが確認できた。

### 【使用例】

本モジュールの動作はパルス入力に応じて RS232 データを出力するという単純なものであり、簡単な PC プログラムで、データの積算およびスペクトル表示が可能である。データを一定時間で積算するといった使い方のほか、PC の内蔵タイマを利用して、数十 msec オーダーでデータ受信時刻を記録することが可能であり、時間間隔解析による  $^{220}\text{Rn}$ 、 $^{222}\text{Rn}$  の分別定量に対しても適用できる。これら測定の詳細についてはポスターで紹介する。

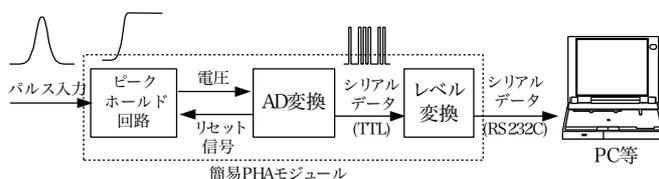


図 1 簡易 PHA モジュール模式図

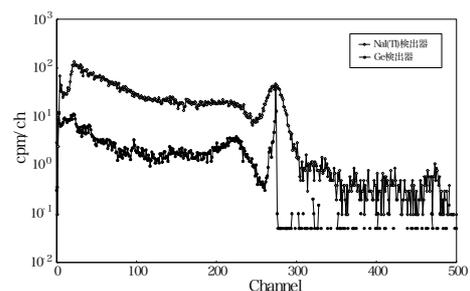


図 2 NaI(Tl)および Ge 検出器での測定例

Environmental radioactivity measurement by simple handmade PHA module for understanding of measurement procedure

KOFUJI, H.

【序論】陰イオン抽出溶媒であるトリイソオクチルアミン(TIOA)を保持した逆相クロマトグラフ樹脂への吸着挙動を調べることによって、Rfの塩化物錯体形成能を研究することができる。本研究では、TIOAを保持した逆相クロマトグラフ用固定相 (TIOA-Resin)を調製し、その樹脂の抽出能を測定するため、トレーサーを用いたバッチ実験によりRfの同族体であるZr, Hfの分配比 $D$ を測定した。また、Rfの溶液化学の実験は、核反応で製造したRfをエアロゾルに吸着させ、化学分離装置まで輸送し化学分離を行う、オンライン実験で行われる。調製したTIOA-Resinをオンライン実験に適用するため、核反応で生成した $^{89m}\text{Zr}$ をマイクロカラムへ輸送し化学分離をする、オンライン実験を行い、迅速化学分離によりZrの溶離曲線を得た。この曲線から分配比を求めバッチ実験の結果と比較を行い、マイクロカラムを用いた実験がバッチ実験の値を反映するかを調べた。

【実験】TIOA-Resinは、保持担体スチレンジビニルベンゼン共重合体を  $110^\circ\text{C}$  で 2 時間減圧乾燥後秤量し、アセトン中で攪拌しながら樹脂に保持させたい量のTIOAを滴下し、一晚攪拌後、 $60^\circ\text{C}$  で 6 時間乾燥してアセトンを蒸発させ秤量をして 36%TIOA-Resinを調製した。バッチ法により樹脂の抽出能を調べるために $^{89}\text{Y}(\text{p},\text{n})^{88}\text{Zr}$ 反応および $^{175}\text{Lu}(\text{p},\text{n})^{175}\text{Hf}$ 反応により製造した $^{88}\text{Zr}$  (83.4 d)、 $^{175}\text{Hf}$  (70.0 d)をトレーサーとして、これらを樹脂とともに各濃度の塩酸中で攪拌し、水相の放射能を $\gamma$ 線測定によって求め $D$ 値を得た。オンライン実験は、理化学研究所AVFサイクロトロンにて行った。 $^{89}\text{Y}(\text{p},\text{n})^{89m}\text{Zr}$ 反応により製造した $^{89m}\text{Zr}$  (4.18 min)をKClエアロゾルに吸着させガスジェットで輸送して、各塩酸濃度で溶液化し同じTIOA-Resinを詰めたマイクロカラム(1.6 mm i.d.×7.0 mm)から、溶離フラクションを捕集した。この各フラクションを $\gamma$ 線測定し溶離曲線を得た。溶離曲線から保持体積を求めて $D$ 値を求めた。

【結果】バッチ実験で得た Zr、Hf の  $D$  値、オンラインのマイクロカラム実験で得た Zr の  $D$  値を Fig.1 に示す。バッチ実験について、塩酸濃度 7.5–10 M で  $D$  値は Hf よりも Zr が大きくなった。これは、マクロ量の TIOA 溶媒抽出の文献値と傾向が一致している。バッチ実験、オンラインのマイクロカラム実験で得た  $D$  値を比較すると、バッチ実験で得た値が大きくなっている。マイクロカラムでは、分配挙動が平衡に達していない可能性が考えられ、律速段階となる化学過程について検討中である。

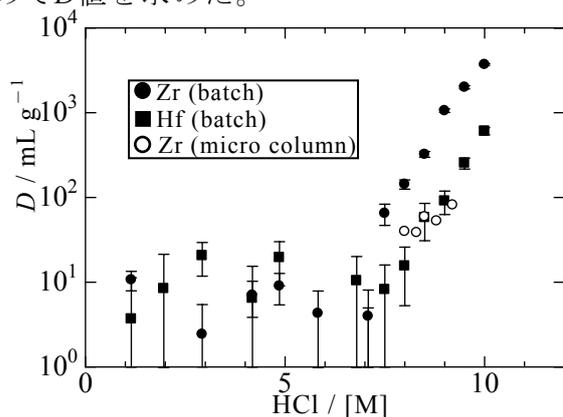


Fig.1 Variations of distribution coefficients of Zr and Hf on 36-wt.% TIOA-Resin as a function of HCl concentration.

Study on the reversed phase chromatography in trace concentration for solution chemistry of rutherfordium

NANRI, T., ARAKI, M., NISHIO, M., HABA, H., EZAKI, Y., YOKOYAMA, A.

【緒言】我々は、超重元素の化学研究に向けて気体充填型反跳核分離装置 (GARIS) 直結型ガスジェット搬送装置の開発を進めている<sup>1,2)</sup>。化学実験の対象となる長寿命の超重元素核種は、 $^{238}\text{U}$  や  $^{248}\text{Cm}$  などのアクチノイド標的を用いた熱い核融合反応で合成される。今回、分子電着法を用いて、理研重イオンリニアックからの大強度重イオンビーム照射に耐えうる GARIS 用回転式  $^{248}\text{Cm}$  標的の作成法を検討したので報告する。

【実験】本研究では、 $^{248}\text{Cm}$  標的の作成に先立ち、 $^{\text{nat}}\text{Gd}$  (nat: 天然同位体組成) を用いて電着時間や印加電圧などの電着条件を検討した。Gd は、収率トレーサーとして  $^{88}\text{Y}$  を加えた後、塩酸-メタノール系陽イオン交換法を用いて精製した。700  $\mu\text{g}$  の  $^{\text{nat}}\text{Gd}$  を含んだ 0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液 6  $\mu\text{L}$  と 2-プロパノール 5.5 mL を混合し、Fig. 1 に示した電着セルに注いだ。Ti 標的のバックリング (厚さ 3  $\mu\text{m}$ ) と Rh 板 (厚さ 100  $\mu\text{m}$ ) を Ti 製の冷却ブロック上に置き、それぞれ陰極、陽極とした。Ti ブロックは、電着中 15°C に水冷した。バナナ型に彫り込んだテフロンスペーサーの有効標的面積は 2.04  $\text{cm}^2$  であった。本研究では、まず、印加電圧を 1000 V とし、電着時間を 2.5, 5, 7.5, 10 分と変化させて  $^{\text{nat}}\text{Gd}$  の電着効率を測定した。また、電着時間を 10 分とし、印加電圧を 200, 400, 600, 800, 1000 V と変化させ、電着効率の印加電圧依存性を調べた。

【結果と考察】印加電圧 1000 V で電着時間を変化させた場合、電着効率は電着時間とともに増加し、7.5 分で 100% に到達した。このとき、電流密度は 3  $\text{mA cm}^{-2}$  から 12  $\text{mA cm}^{-2}$  へと変化した。目視検査によれば、標的の均一性は高く、電着時間 7.5 分以上の 4 つの試料の平均標的厚は  $350 \pm 10 \mu\text{g cm}^{-2}$  であった。一方、電着時間 10 分での電着効率は、印加電圧とともに増加し、600 V で 100% に達することが分かった。

上記の手法で作成した標的 8 枚を直径 100 mm の円上に配置し、GARIS 用回転標的として使用する予定である。発表では、今回決定した電着条件をもとに作成した  $^{248}\text{Cm}$  標的の詳細の他、 $^{\text{nat}}\text{Gd}$  ならびに  $^{248}\text{Cm}$  標的を用いた大強度  $^{18}\text{O}$  ビーム照射試験の結果についても報告する。

#### 【参考文献】

- 1) H. Haba *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **8**(2007)55.
- 2) 菊永他, 2006 日本放射化学会年会 1B04.

#### Preparation of a rotating $^{248}\text{Cm}$ target of GARIS

KUDOU, Y., HABA, H., OOE, K., KAJI, D., MORIMOTO, K., SHINOHARA, A., MORITA, K.

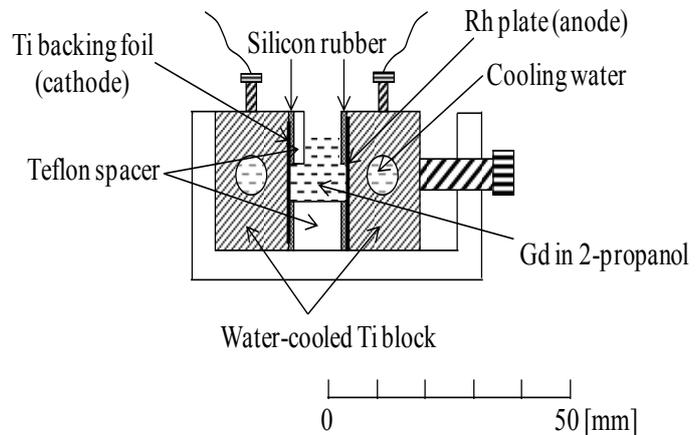


Figure 1 Schematic diagram of the electrodeposition cell used in this study.

(阪大院理<sup>1</sup>、阪大核物理研究セ<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>)○藤沢弘幸<sup>1</sup>、大江一弘<sup>1</sup>、  
矢作亘<sup>1</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、高山玲央奈<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、  
高橋成人<sup>1</sup>、高久圭二<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>3</sup>、江崎豊<sup>3</sup>、榎本秀一<sup>3</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

### 【緒言】

我々は、短寿命かつ低生成量の重アクチノイド元素や超重元素を迅速に溶媒抽出し、分配比の配位子依存性より金属-配位子間の結合などに関する化学的性質を解明することを目標としている。本研究では、フェルミウムを加速器で合成し、その抽出挙動を他の希土類元素、アクチノイド元素と比較した。

### 【実験】

$^{250}\text{Fm}$  (半減期 30 分) は、大阪大学核物理研究センター(RCNP)のAVFサイクロトロンKコースにて $^{238}\text{U}(^{16}\text{O},4\text{n})$ 反応により合成された。FmはKClクラスターガスジェットシステムを用いて搬送され、0.1 M塩化アンモニウムでイオン強度を一定としたpH 3.06、3.16 の塩酸溶液 100  $\mu\text{L}$ で溶液化された。この溶液に有機相として 0.1 M TTA-  $\text{CCl}_4$ 溶液を 100  $\mu\text{L}$ 加え、20 分間振盪した。遠心分離後に各相を分取の後、乾固して $\alpha$ 線測定を行い、両相への分配比を求めた。さらに、同実験条件下での希土類元素の分配比を調べるため、La、Ce、Ndターゲットに $^{16}\text{O}$ ビームを照射して、Tb、Dy、Erを合成し、同様の化学操作を行い、その挙動を調べた。このとき用いた水相のpHは 3.06、3.16、3.26 であった。また、そのほかの希土類元素の分配比は理研マルチトレーサーを用いて導出した。

### 【結果と考察】

図 1 に加速器オンライン実験の結果を示す。Fm は pH 3.06 で 15 カウント (水相: 6、有機相: 9) pH 3.16 で 65 カウント (水相: 36、有機相: 29) 検出された。Fm の分配比は、pH 3.06 で 1.5、pH 3.16 で 0.81 となった。希土類元素の分配比は、イオン半径に主に依存し、イオン半径の小さいものほどよく抽出され、pH の増加と共に分配比が増加することが知られている。図 1 に示すように、今回加速器で合成した Tb、Dy、および Er も一般的な傾向に従っている。一方、Fm はランタニドと同様に+3 の酸化数をもつと考えられるが、pH の増加と共に分配比が低下し、ランタニドで観測される傾向とは異なっている。pH 3.06 の統計量が極めて小さいため、実際に Fm の分配比の pH 依存性がランタニドの場合と異なるかどうかは、pH 3.06 の Fm の分配比の統計量を増やすことや pH をさらに変化させた実験で確かめる必要がある。

発表では、理研マルチトレーサーを用いた抽出実験の結果についても報告する。

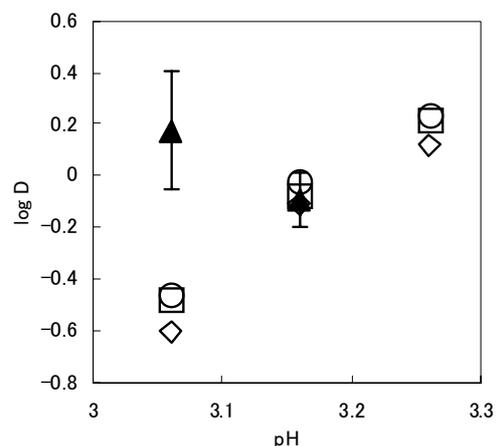


図 1 Fm、Tb、Dy、Er の抽出挙動

▲ : Fm                      ○ : Er  
□ : Dy                      ◇ : Tb

The liquid-liquid extraction behavior of Fm produced by the  $^{238}\text{U}(^{16}\text{O},4\text{n})^{250}\text{Fm}$  reaction

FUJISAWA, H., OOE, K., YAHAGI, W., KOMORI, Y., TAKAYAMA, L., KIKUNAGA, H., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., TAKAHISA, K., HABA, H., EZAKI, Y., ENOMOTO, S., SHINOHARA, A.

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 金沢大理<sup>2</sup>, 阪大院理<sup>3</sup>, 金沢大理工<sup>4</sup>) ○浅野敦史<sup>1</sup>, 鈴木大介<sup>1</sup>,  
南里朋洋<sup>1</sup>, 山崎逸郎<sup>1</sup>, 貝谷英樹<sup>2</sup>, 菊永英寿<sup>3</sup>, 高橋成人<sup>3</sup>, 横山明彦<sup>4</sup>

【序論】現在重元素合成では、超アクチノイド元素を合成するような重い系が興味を持たれている。このような重い系では、ほとんどが核分裂を起こし生成断面積は極めて小さいので完全核融合の反応機構について詳細に調べるためには不利である。そこでアクチノイドと同様に変形核である希土類元素をターゲットとした核融合について系統的な研究を行っている。標的核に変形核を用いた場合、球形核を用いた時に比べ生成確率に影響があらわれ、クーロン障壁程度の低エネルギーでは球形核を用いた場合よりもやや低いエネルギーで核融合が始まることが期待される。

本研究では、Tm(<sup>169</sup>Tm 100%)をターゲットとして<sup>16</sup>Oとの核融合反応実験を行い、反応生成物の放射能を測定して断面積を求め、理論的な励起関数と比較を行った。この系では核分裂は起こりにくく、Tmはパンケーキ型(電気四重極モーメント: -1.21)に変形をしている。

【実験】大阪大学核物理研究センターにてスタック法(長寿命生成物測定)、及びガスジェット法(短寿命生成物測定)による照射実験を行った。スタック法では高純度のアルミホイル(99.999%)に電着したTmターゲット(ターゲット厚1.5~1.7 mg/cm<sup>2</sup>)を2枚ないし3枚重ね合わせてスタックにし、初期エネルギー130MeVまたは140MeVの<sup>16</sup>O<sup>5+</sup>イオンを30分間照射した。照射後各ターゲットに分けてポリエチレンシートに封入し、Ge検出器を用いてγ線測定を行った。ガスジェット法ではスタック法と同様のターゲットについて同様の<sup>16</sup>O<sup>5+</sup>イオンで1分間、5分間、20分間の照射をそれぞれ行い、生成物をKClクラスターに吸着させ、Heガスとともにキャピラリーチューブによって70 m離れたRI実験室まで搬送した。搬送された反応生成物をフィルターで捕集し、Ge検出器を用いてγ線測定を行った。ターゲット中心のエネルギーは72~116MeVであった。

【結果と考察】測定された生成物の放射能とモニター反応によるビーム量測定値から、個々の生成物の反応断面積を求めた。実験から得られた励起関数の一部を計算コードALICEによる理論値(図中の実線)と比較して図に示した。スタック法とガスジェット法でデータが良い一致を示した。得られた断面積と理論値を比較すると<sup>182</sup>Irでは励起関数の立ち上がりは理論値とほぼ一致したが、ピークの位置がやや高エネルギー側にずれていた。<sup>181</sup>Irでは励起関数の立ち上がりは理論値よりも高エネルギー側にずれていた。<sup>180</sup>Irではピークの位置は理論値とほぼ一致していたが、得られた断面積の値は理論値よりもかなり小さいものであった。その他の核種については現在正確な励起関数について解析中である。

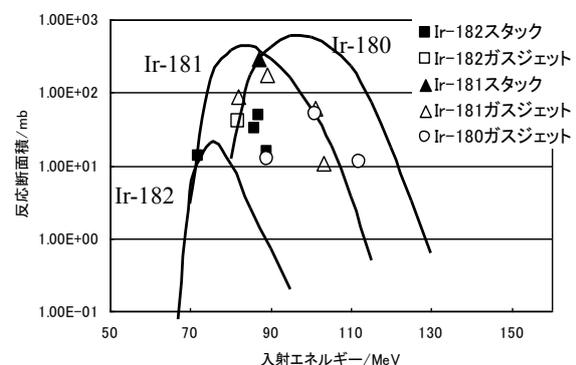


図 <sup>169</sup>Tm + <sup>16</sup>O 系の核融合反応励起関数

Study on the synthesis of heavy elements through nuclear fusion induced by heavy ion on rare earth target.

Asano, A., Suzuki, D., Nanri, T., Yamazaki, I., Kaiya, H., Kikunaga, H., Takahashi, N., Yokoyama, A.,

## 【緒言】

超アクチノイド元素の化学的性質は、その大きな核電荷に起因する相対論効果により同族元素の性質の傾向から逸脱する可能性が示されている。しかし、超アクチノイド元素は生成断面積が極めて小さく短寿命であるので一度に扱える量が極めて少なく、化学的性質を調べることは非常に難しい。このような元素の性質を調べるための手法の一つとして、気相化学分離法がある。

これまでに当研究室では多くの金属と揮発性錯体を形成する dipivaloylmethane (DPM) を用いた気相化学分離法の研究を行ってきた。しかし、生成した揮発性化合物の化学形が明確ではなく、化学的性質を議論するためにはそれらの化学形を明らかにすることが求められていた。

本研究では、揮発性化合物の化学形の解明が目的であり、そのために揮発性化合物をなるべく分解せず、選択性の高いイオン化法が求められる。その条件を満たすイオン化法として、波長可変レーザーを用いた共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法の採用について検討を行っている。

## 【実験】

揮発性化合物のイオン化に REMPI を適用する前のテスト段階として、DPM 自体のイオン化および質量分析を行った。

温めた DPM を He ガスでバブリングし、二重収束型質量分析器 (JMS-600H) 内のイオン源へと導入した。(fig.1)

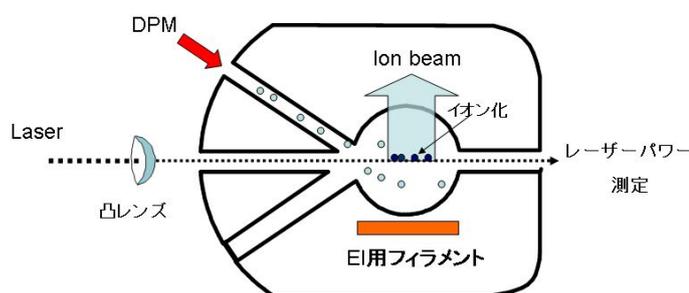


Fig.1 イオン源内部概略図

REMPI 法によるイオン化には

YAG レーザー励起色素レーザー (LDS698)の第二高調波(330~360nm)を用いた。レーザー光は入射光の密度を高めるために凸レンズ ( $f = 300$ ) によってイオン源中心で焦点を結ぶよう導入した。

イオン源で生成した DPM の分子イオンおよびフラグメントイオンは、任意の  $m/z$  のイオンで質量分離され、イオン検出器にてその強度が測定された。

## 【結果と考察】

イオンチェンバーによる以前の研究により、DPM の REMPI スペクトルが確認されている。その結果から判明した共鳴波長において、どのようなイオンが生成しているのか種々の  $m/z$  について測定した。その結果、DPM のフラグメントイオンである  $m/z = 57$  および  $127$  が強く観測されたが、これらの強度比は EI 法の場合とは異なっていた。また、目的とする分子イオン  $m/z = 184$  もわずかに観測することが出来た。波長変化による種々のイオンの強度変化なども測定しており、より詳細な結果について報告する予定である。

3P22

中 止

## 3P23

Rf の気相化学実験に向けた 4 族元素の揮発挙動に関する研究

(<sup>1</sup>新潟大機器分析セ, <sup>2</sup>新潟大理, <sup>3</sup>原子力機構先端研, <sup>4</sup>理研仁科セ)

○後藤真一<sup>1</sup>, 石川剛<sup>2</sup>, 工藤久昭<sup>2</sup>, 塚田和明<sup>3</sup>, 浅井雅人<sup>3</sup>,  
豊嶋厚史<sup>3</sup>, 佐藤哲也<sup>3</sup>, 永目諭一郎<sup>3</sup>, 加治大哉<sup>4</sup>, 羽場宏光<sup>4</sup>

### 【緒言】

気相化学分離法は連続かつ迅速に行える分離手法であることから、超重元素化学への応用が期待され、多くの研究がなされている。これまで、当研究室では Rf の化学的性質を明らかにするため 4 族元素塩化物を対象とした気相化学実験を行ってきた。核反応生成物の搬送法をはじめ種々の実験条件について検討した結果、カーボンクラスタ搬送-塩化水素による塩素化が有効であることがわかった[1]。本研究では、Rf の気相化学実験に向けて同族元素である Zr および Hf を用いた基礎実験を行い、最適な実験条件について検討した。

### 【実験】

原子力機構タンデム加速器を用いた <sup>nat</sup>Ga(<sup>19</sup>F, xn) および <sup>nat</sup>Eu (<sup>19</sup>F, xn) 反応と理化学研究所 AVF サイクロトロンを用いた <sup>89</sup>Y(p, n) 反応にて Zr および Hf 同位体を合成し、カーボンクラスタ搬送により気相化学実験装置へと導入した。

核反応生成物は、約 1000 °C に加熱した反応部内の石英ウールに捕集され、塩素化剤として導入した塩化水素により塩化物を生成させた。反応部で生成した揮発性化合物のうち、後段の等温カラムを通過したものを冷却部に捕集し、HP Ge による  $\gamma$  線スペクトロメトリによる核種の同定・定量を行った。

反応部温度および塩化水素の流量などの条件をさまざまに変化させ、最適な反応条件を求めた。また、反応部での揮発性化合物の生成時間を見積もるため、冷却捕集部での放射能の成長-減衰を測定した。これらの結果を基にして、Zr に対して等温クロマトグラムを得た。

### 【結果と考察】

理化学研究所における <sup>89m</sup>Zr ( $T_{1/2} = 4.16$  min) を用いた実験の結果、反応室温度 1000 °C、等温カラム温度 150-550 °C における等温クロマトグラムが得られた。相対収率 50% となる温度は約 350 °C であり、Sato らの結果[2]に近いものとなった。講演では、反応時間などの詳細な結果について報告する。

### 参考文献

[1] 石川 他, 第 51 回放射化学討論会 1A03 (2007).

[2] T. K. Sato, et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. 6, N1 (2005).

Studies on volatile behavior of group-4 elements for the gas phase chemistry of Rf  
GOTO, S., ISHIKAWA, T., KUDO, H., TSUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., SATO, T.,  
NAGAME, Y., KAJI, D., HABA, H.

(阪大院理<sup>1</sup>、阪大核物理研究セ<sup>2</sup>)○小森有希子<sup>1</sup>、大江一弘<sup>1</sup>、矢作亘<sup>1</sup>、藤沢弘幸<sup>1</sup>、高山玲央奈<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、高久圭二<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】本研究グループでは、液体シンチレーションカウンター(LSC)を重元素からの $\alpha$ 線を検出する装置として用いるための基礎研究、装置開発を行っている。LSCは検出効率が原理的に100%であり、試料を液体のまま測定できることから、溶媒抽出、イオン交換等の化学操作を経た後の溶液中の重元素を迅速かつ高効率に検出できると期待される。一方で、LSCにはエネルギー分解能が悪い、目的の $\alpha$ 線スペクトルに $\beta$ 線スペクトルが重なって大きなバックグラウンドとなる等の問題点もあり、実際に重元素の検出に適用するためにはこれらの課題を克服することが必要となる。そこで今回、 $\alpha$ 線と $\beta$ 線の飛程の違いに着目し、この差を利用した $\alpha/\beta$ 線弁別とバックグラウンド低減を期待して、内径数百 $\mu\text{m}$ の極細テフロンチューブでの測定法を開発した。さらに重元素検出の模擬実験として極細チューブを用いたフロー型LSCを試作し、 $^{213}\text{Fr}$ (半減期 34.6 s)の $\alpha$ 線の検出を試みたので報告する。

【実験】内径の異なるテフロンチューブに $\alpha$ 線源として $^{241}\text{Am}$ 、 $\beta$ 線源として $^{90}\text{Sr}$ を導入して内径の違いによる $\beta$ 線エスケープ率の変化を調べ、 $\alpha$ 線と $\beta$ 線の飛程の違いを利用した $\alpha/\beta$ 線弁別の原理の検証を行った。その中で最適な径のチューブを決め、加速器を用いて合成した $^{213}\text{Fr}$ のオンライン・フロー測定に適用した。 $^{213}\text{Fr}$ は大阪大学核物理研究センターAVFサイクロトロンKコースにて、 $^{209}\text{Bi}(^{16}\text{O}, 4n)$ 反応によって合成した。KCl/Heガスジェットにより搬送した $^{213}\text{Fr}$ を溶液化装置で1分間捕集し、25  $\mu\text{L}$ の水で溶液化、乳化シンチレータ100  $\mu\text{L}$ と混合した後、内径500  $\mu\text{m}$ のテフロンチューブに導入して測定を行った。ガスジェット搬送物の捕集から試料溶液のテフロンチューブ導入までのシステムは自動化した。

【結果】極細チューブを用いて、目的の $\alpha$ 線スペクトルの妨害となる高エネルギー $\beta$ 線バックグラウンドを低減することができた。また、ガスジェット搬送物の捕集から試料溶液のマイクロチューブ導入までを自動化したフロー型LSCによって、短寿命核である $^{213}\text{Fr}$ の $\alpha$ 線の検出に成功した(Fig.1)。詳細な結果は発表時に報告する。

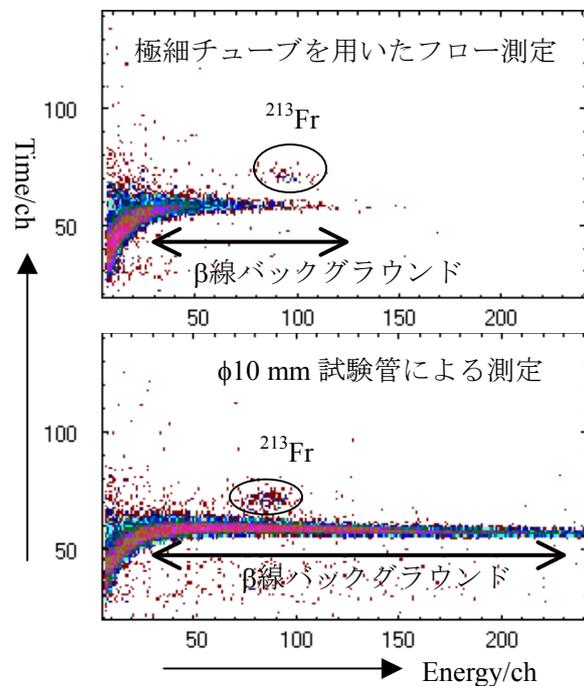


Fig. 1  $^{213}\text{Fr}$ のエネルギーvs.時間の2次元スペクトル

(阪大院理<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, 原子力機構<sup>3</sup>, 東北大<sup>4</sup>)○菊永英寿<sup>1</sup>, 藤沢弘幸<sup>1</sup>, 矢作亘<sup>1</sup>, 篠原厚<sup>1</sup>, 羽場宏光<sup>2</sup>, 江崎豊<sup>2</sup>, 笠松良崇<sup>3</sup>, 廣瀬健太郎<sup>4</sup>, 大槻勤<sup>4</sup>

### 【はじめに】

これまでに  $^7\text{Be}$  から  $^{235m}\text{U}$  までの約 10 核種が, 化学状態の影響を受けて壊変定数が変化すると報告されている。本研究対象である  $^{90m}\text{Nb}$  は現在報告されている中でも最も壊変定数が大きく変化する核種の 1 つであり, 数%の壊変定数の変化も報告されている[1-3]。しかし, 約 19 秒という半減期の短さのため精度の良い半減期測定は困難であり, その変化量は実験手法により大きくばらついている[1-6]。我々は  $^{90m}\text{Nb}$  の半減期を化学形を変えて繰り返し測定するために, ガスジェット運搬装置を利用した半減期測定を試みてきた[7]。本研究では  $^{90m}\text{Nb}$  の半減期をいくつかの化学形で測定したので報告する。

### 【実験】

Nb-90m は厚さ  $3\ \mu\text{m}$  の Al 箔に電着した  $^{\text{nat}}\text{Zr}$  ターゲットに約 14 MeV のプロトンビームを照射することで起こる  $^{90}\text{Zr}(p,n)^{90m}\text{Nb}$  反応で製造した。製造された  $^{90m}\text{Nb}$  をガスジェット運搬装置によって化学実験室に輸送し, ポリエステルフィルムに 30 秒間捕集した。捕集された  $^{90m}\text{Nb}$  を  $50\ \mu\text{L}$  の 20 M HF 溶液で溶解し, ポリプロピレン管に移して  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行った。測定には高純度 Ge 半導体検出器を用いた。また  $^{137}\text{Cs}$  標準線源を参照線源として同時に測定することで pile-up 等の補正を行った。良い統計を得るために各化学形で 120 回の実験を繰り返した。

### 【結果と考察】

今回得られた 20 M HF 中での  $^{90m}\text{Nb}$  の半減期および先行研究で得られている半減期を Fig. 1 に示す。今回得られた半減期は  $18.97 \pm 0.03$  秒であり, 同じくフッ化物形で半減期を測定した Smend らの値と誤差範囲内で一致している。また, 今回の測定値の相対誤差は 0.16% 程度であり, 先行研究で報告されているような数%の壊変定数の変化ならば十分観測することが出来る。そのほかの化学形で測定した半減期, およびその比較は討論会において報告する。

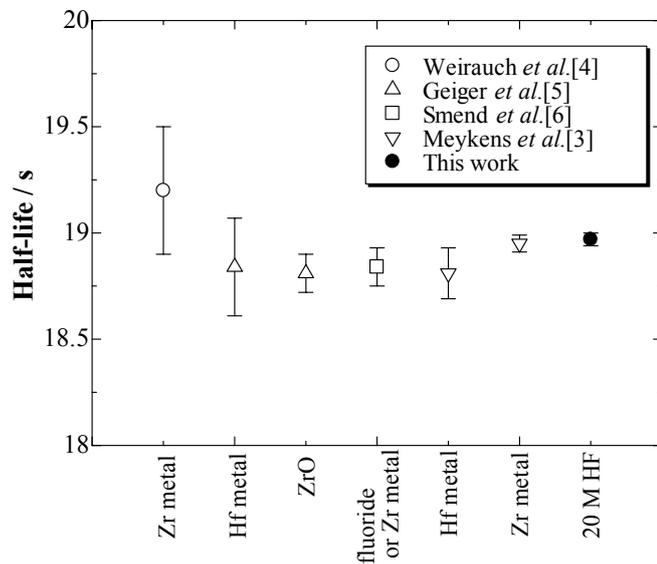


Fig. 1. 各化学形での  $^{90m}\text{Nb}$  の半減期

【参考文献】 [1] J. A. Cooper *et al.*, Phys. Rev. Lett. **15**, 680 (1965); [2] A. Olin, Phys. Rev. C **1**, 1114 (1970); [3] A. Meykens *et al.*, Z. Phys. A **284**, 417 (1978); [4] W. Weirauch *et al.*, Z. Phys. **209**, 289 (1968); [5] J. S. Geiger *et al.*, Can. J. Phys. **47**, 949 (1969); [6] F. Smend *et al.*, Z. Phys. **248**, 326 (1971); [7] 菊永 他, 第 51 回放射化学討論会 1P04 (2007)

Precision measurement of the half-life of Nb-90m using a gas-jet transport system

KIKUNAGA, H., FUJISAWA, H., YAHAGI, W., SHINOHARA, A., HABA, H., EZAKI, Y., KASAMATSU, Y., HIROSE, K., OHTSUKI, T.

(阪大院理<sup>1</sup>、阪大核物理研究セ<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>)○大江一弘<sup>1</sup>、矢作亘<sup>1</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、藤沢弘幸<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、佐藤渉<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、高久圭二<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>3</sup>、工藤祐生<sup>3</sup>、江崎豊<sup>3</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

### 【はじめに】

本研究では 106 番元素シーボーギウム(Sg)の化学的性質を解明することを目標としている。Sg は 6 族元素に類似した性質を持ち、モリブデン(Mo)やタングステン(W)と同族の元素であることが示されているが、化学実験の例は少なく、溶液化学においては 2 例の報告があるのみで、その化学的性質はほとんどわかっていない。本研究では Sg の溶液化学実験に向け、同族元素である W の溶媒抽出実験を行った。酸性溶液中では、高濃度の W はポリ酸を形成することが知られており、半減期の短さと生成量の少なさからポリ酸を形成することのない Sg と化学的挙動を比較するためには、単核の W の化学的挙動を調べる必要がある。そこで今回、核反応により合成した短寿命の W 同位体を用い、ポリ酸を形成しないと期待される極低濃度における W の溶媒抽出挙動を詳細に調べた。

### 【実験】

実験は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 Dy ターゲットに <sup>16</sup>O ビームを照射することにより合成した <sup>174</sup>W(半減期 31 分)を、理化学研究所では Gd ターゲットに <sup>22</sup>Ne ビームを照射することにより合成した <sup>173</sup>W(半減期 7.6 分)を用いて実験を行った。W 濃度は  $6.4 \times 10^{-11}$  M 以下であった。He/KCl ガスジェット搬送システムにより搬送した W をポリエステルシートに 5 分間捕集し、塩酸 200  $\mu$ L で溶液化した。これを 0.05 M 塩化テトラフェニルアルソニウム-クロロホルム溶液または 0.05 M Aliquat336-クロロホルム溶液 200  $\mu$ L と混合し、3 分間振とうした。遠心分離後、二相を別々に分取して  $\gamma$  線測定を行い、分配比を求めた。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に、例として 0.05 M Aliquat336-クロロホルム溶液による抽出結果を示す。W の分配比は 8 M 塩酸付近で最大となり、塩酸濃度が薄くなるにつれて抽出量が下がることがわかった。また、塩化テトラフェニルアルソニウムの実験から、0.1 M-4 M 塩酸では W はほとんど抽出されないことがわかった。これらの結果から、0.1 M-4 M 塩酸では極低濃度の W は中性あるいはカチオン種として存在し、塩酸濃度が高くなるにつれて負電荷をもつ塩化物錯体が形成されることが示唆された。今後は分配比の W 濃度依存性を調べ、今回の実験結果が単核 W の挙動であることを確認する予定である。

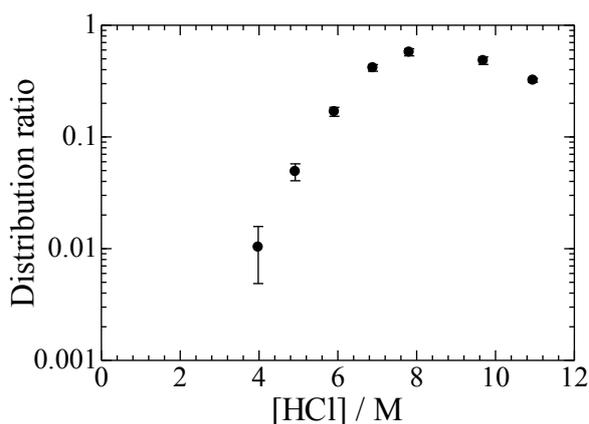


Fig. 1 塩酸溶液からの 0.05 M Aliquat336-クロロホルム溶液による W の溶媒抽出挙動

Studies of extraction behavior of tungsten for chemical studies of seaborgium (element 106)  
 OOE, K., YAHAGI, W., KOMORI, Y., FUJISAWA, H., KIKUNAGA, H., YOSHIMURA, T., SATO, W., TAKAHASHI, N., TAKAHISA, K., HABA, H., KUDOU, Y., EZAKI, Y., SHINOHARA, A.

【緒言】 鉄は環境に応じて様々な形態で存在し、腐食生成物(錆)の種類も様々であることが知られている。例えば、 $\text{FeO}_6$ の八面体で c 軸方向にトンネルを形成し  $\text{Cl}^-$  の様なハロゲンイオンを侵入させることで安定する  $\beta$ -FeOOH や、緻密な錆を形成し腐食速度を遅くする保護層等がある。錆の化学状態や構造を知る事は、腐食生成物の予測や進行を考える上で大変重要である。

Cr は耐候性鋼に添加する典型的な元素であるが、腐食が進行しやすいと言われる沿岸地域で見られる  $\beta$ -FeOOH の生成への影響については研究が不十分である。そこで本研究では、 $\text{Cr}^{3+}$  が存在する水溶液中で  $\beta$ -FeOOH を合成し、メスバウアー分光法により Cr 添加の影響評価を行った。

【実験】 0.1M の  $\text{FeCl}_3$  水溶液を  $100^\circ\text{C}$  で 4h 攪拌して生成した沈殿物をろ過し、 $45^\circ\text{C}$  で 24h 乾燥させ  $\beta$ -FeOOH を合成した。Cr 添加の影響を見るために、 $\text{Cr}/\text{Fe} = 4, 20\text{wt}\%$  となるように  $\text{CrCl}_3$  を添加して同様に合成したものをそれぞれ  $\beta$ -4Cr、 $\beta$ -20Cr とした。鉄の化学状態を見るために  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定を行った。また構造変化を見るために、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-9A において蛍光法により、Fe の K 吸収端 EXAFS 測定を行った。

【結果と考察】  $78\text{K}$  で  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを測定した結果、3つのセクステットとして解析された。Fig.1 にメスバウアーパラメータの四極分裂(Q.S.)の変化を示す。 $\text{CrCl}_3$  を添加しても Q.S.の変化はほとんど観測されなかったことから、 $\beta$ -FeOOH の対称性に変化はなかったものと思われる。Fig.2 に EXAFS から得られた動径構造関数(RSFs)を示す。 $1.6\text{\AA}$ 、 $2.7\text{\AA}$  付近のピークはそれぞれ Fe-O、Fe-Fe に由来するものだが、ここでも  $\text{CrCl}_3$  の添加の影響はほとんど見られなかった。この結果は、先行研究<sup>\*1</sup>において Cr 添加により  $\text{FeO}_6$  の八面体自体が歪んだ  $\gamma$ -FeOOH と違い、八面体自体に影響が無かった  $\alpha$ -FeOOH と同様の傾向である。以上より、 $\beta$ -FeOOH は Cr を添加しても基本構成ユニットである  $\text{FeO}_6$  八面体には顕著な変化が現れないことが分かった。

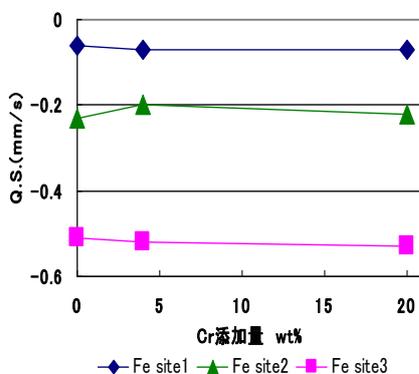


Fig.1  $78\text{K}$  で測定されたメスバウアーパラメータの Q.S.

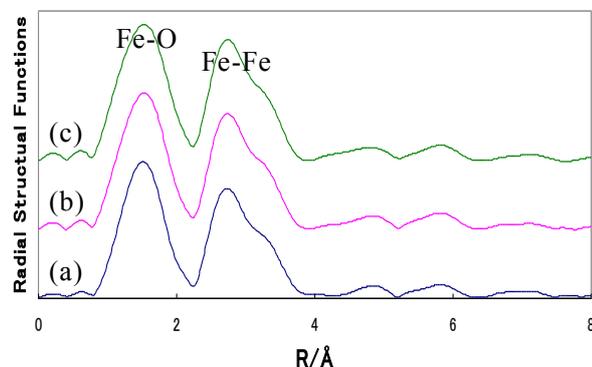


Fig.2 Fe の K 吸収端 EXAFS から得られた RSFs (a)  $\beta$ -FeOOH (b)  $\beta$ -4Cr (c)  $\beta$ -20Cr

\*<sup>1</sup> S. Suzuki et al., Corrosion Science, 46 (2004) 1751

【緒言】 これまでに、当研究室では集積型錯体のスピントスオーバー挙動の研究を進めてきた。特に、 $\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpp})_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{BH}_3$ ;  $\text{bpp}=1,3$ -ビス (4-ピリジル) プロパン) では二次元相互貫入構造という大変珍しい集積構造をとること、そして  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2$  ではスピントスオーバー挙動を示すことを明らかにした。本研究では集積型錯体の特徴を明らかにするため、混晶実験を行うこととした。一般に、混晶実験はスピンを持たない金属を加えることにより鉄-鉄間の相互作用を薄めることにあるが、本研究ではイオン半径の違いに着目して、 $\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpp})_2$  錯体の混晶実験を行った。

【結果と考察】 合成は鉄原子と亜鉛原子、鉄原子とコバルト原子がそれぞれ 1 : 1 になるように、そして金属と配位子が化学量論になるように調製して拡散法により結晶を得た。

$\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2$  では粉末 X 線回折の結果より、 $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2$  と同型であると判断された。この混晶のメスバウアースペクトルでは、二組の二価高スピンのダブルレットが観測され、二つの鉄サイトがランダムに亜鉛に置換されていると考えられる。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2$  のメスバウアーパラメータは I.S.=1.07,1.08mm/s, Q.S.=1.36,2.00mm/s であり、 $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2$  とほぼ同じであった。

$\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{NCSe})_2(\text{bpp})_2$  では液体窒素に浸けると大変色が濃くなる結晶が得られた。この変化は  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpp})_2$  に比べて大きい。しかしながら、得られた量は大変少なかった。

$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{NCSe})_2(\text{bpp})_2$  では測定に十分な量が得られた。そのメスバウアースペクトルを図 1 に示す。二組の二価高スピンのダブルレットと 1 組の二価低スピンのシングルレットが観測される。 $\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpp})_2$  でも僅かに二価低スピン種が観測されるが、それに比べてその割合が増えている。しかしながら顕著な温度変化は観測されなかった。イオン半径は  $\text{Fe}^{2+}$ , HS = 92pm, LS = 75pm,  $\text{Zn}^{2+}$ =86pm,  $\text{Co}^{2+}$ , HS = 88.5pm, LS = 79pm である。 $\text{Fe}$  と  $\text{Co}$  が架橋配位子で架橋された集積型錯体では、イオン半径の小さな  $\text{Co}$  の影響を受けて、 $\text{Fe}$  も小さくならうとするような影響を受けたものと推測される。即ち、化学的圧力効果のためと考えられる。長鎖アルキル基のファスナー効果は有名であるが、混晶による化学的圧力効果は珍しい。また、 $\text{NCS}$  では効果がみられなかったが、 $\text{NCSe}$  では効果がみられたことは興味深い。これは、 $\text{Se}$  の  $\text{S}$  よりもソフトな性質に由来すると考えられる。

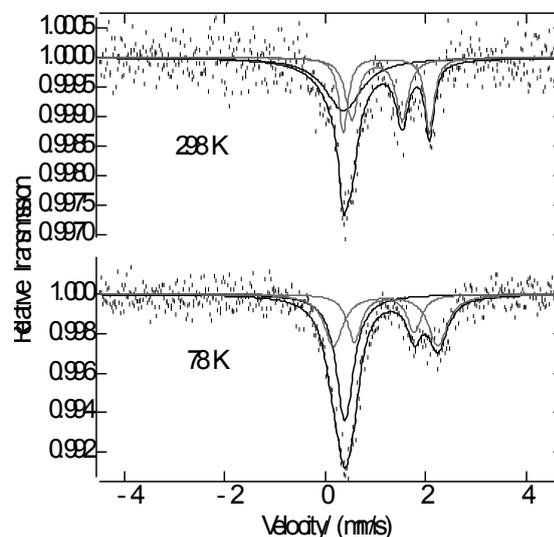


図 1  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{NCSe})_2(\text{bpp})_2$  のメスバウアースペクトル

【序論】 金属錯体液晶は中心金属錯体部位と長鎖アルキル鎖部位からなる分子である。動的電子状態を有する金属錯体（スピントロソオーバー錯体、混合原子価錯体、磁性体など）はスピン状態の変化により機能性を発現することから、そこに長鎖アルキル鎖を導入することにより、スピン状態に由来した機能性と液晶性を併せ持つことができ、機能性液晶材料の開発が可能となる。今回はスピントロソオーバー錯体と液晶を組み合わせ、スイッチング機能を持つ金属錯体液晶の構築を試みた。

【実験】 2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)-4-hydroxypyridine (bzimpy-OH)に長鎖アルキル鎖を3本導入した配位子 3Cn-bzimpy (n=8~22)を用いて、Fe(II)錯体  $[\text{Fe}(\text{3Cn-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$  (図1)を合成し、元素分析により同定した。液晶特性は、DSC 測定、光学模様観察及び粉末 X線回折測定により液晶相の決定を行った。誘電特性は比誘電率及び  $P$ - $E$  曲線の測定を行った。磁気特性については磁化率測定及びメスバウアー測定を行った。さらに単結晶 X線構造解析を行った。また、中心金属が他の金属イオンについても調べ、Fe(II)と比較した。

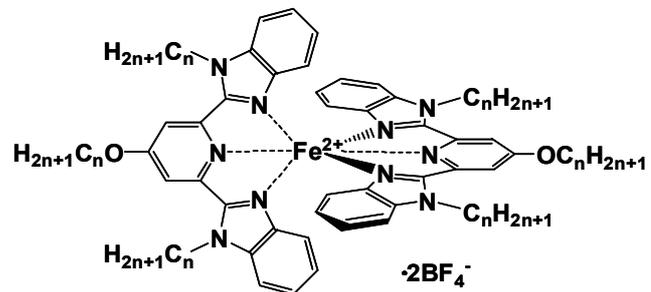


図1.  $[\text{Fe}(\text{3Cn-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の分子構造図。

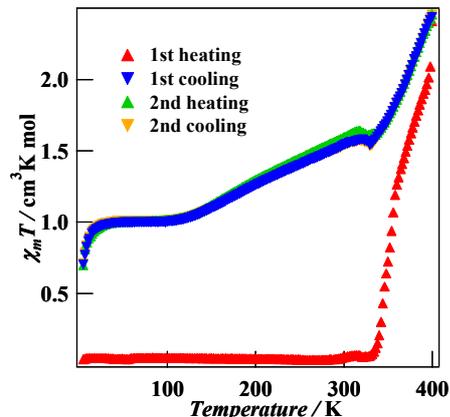


図2.  $[\text{Fe}(\text{3C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の $\chi_m T$ - $T$ プロット。

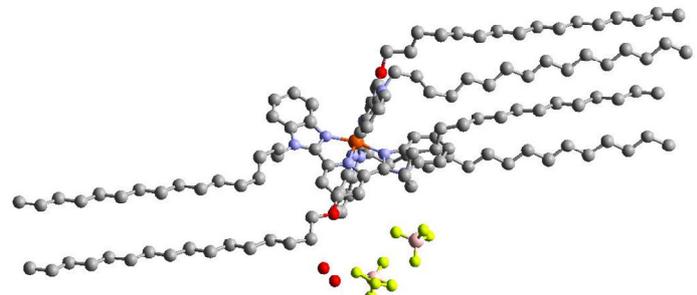


図3.  $[\text{Fe}(\text{3C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の単結晶構造。

【結果と考察】  $[\text{Fe}(\text{3C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ は、DSC 測定、光学模様観察及び粉末 X線回折測定により 331K で結晶相と B2 相間の転移、447K で B2 相と SmA 相間の転移、466K で SmA 相と液体相間の転移が観測された。また、誘電測定を行ったところ、液晶転移温度付近から比誘電率が上昇した。 $P$ - $E$  曲線の測定より B2 相の温度においてヒステリシスが観測され強誘電性が発現していることが分かった。また、磁気測定により液晶転移温度付近で低スピン状態から高スピン状態へスピン状態転移した。しかし、降温過程において完全な低スピン状態には戻らなかった(図2)。そこで、メスバウアー測定を行ったところ、低スピン状態と高スピン状態の分子が 1:1 で存在していることが分かった。さらに単結晶 X線構造解析により、この分子は 6 本の長鎖アルキル鎖が 2 本と 4 本に分かれた非対称な棒状構造を形成していることが分かった(図3)。これらの結果より、キラル源も屈曲構造も有していない分子で、強誘電性液晶の開発に成功した。

## 【はじめに】

八面体型六核錯体は、多様な酸化還元特性や発光特性を持ち、これらの錯体の酸化還元電位や発光寿命、発光強度はキャップ配位子やターミナル配位子により変化することが知られている。我々は、これまでキャップ配位子にカルコゲニド、ターミナル配位子にハライドやシアン化物イオンが配位したテクネチウム六核錯体を合成し、その性質について調べてきた。今回は、キャップ配位子がテクネチウム六核錯体の酸化還元挙動に及ぼす影響を調べるために、硫化物イオンと臭化物イオンが混合してキャップ配位したテクネチウム六核錯体  $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-S}_7\text{Br})\text{Br}_6]^{3-}$  (**1**)、 $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-S}_6\text{Br}_2)\text{Br}_6]^{2-}$  (**2**)の酸化還元電位を測定した。

## 【結果と考察】

**合成** テクネチウム、硫黄、臭化カリウム、臭素を混合し、850°Cで67時間、熔融塩反応させ、 $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-S}_7\text{Br})\text{Br}_6]^{3-}$  (**1**)、 $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-S}_6\text{Br}_2)\text{Br}_6]^{2-}$  (**2**)を合成した。これら2つの錯体はカラムクロマトグラフィーで分離した。これらの錯体の構造はX線結晶構造解析により決定した。**1**および**2**のターミナル配位子はすべて臭素原子で、8つのキャップ配位子は、**1**では1つ、**2**では2つが臭素原子で残りが硫黄原子だった(図1)。

**酸化還元特性** 酸化還元電位はアセトニトリル中で測定した。 $\text{Tc}^{\text{II}}\text{Tc}^{\text{III}}_5$  (25e)/ $\text{Tc}^{\text{III}}_6$  (24e)に帰属される一電子酸化還元波が**1**では-1.0 Vに、**2**では-0.32 Vに観測され、キャップ配位子の臭化物イオンの数が1つから2つに変わると、テクネチウム六核の酸化還元電位は正側に680 mVシフトした。 $\text{Tc}^{\text{III}}_6$  (24e)/ $\text{Tc}^{\text{III}}_5\text{Tc}^{\text{IV}}$  (23e)に帰属される一電子酸化還元波は、**1**、**2**ともに観測されなかった。また、キャップ配位子がすべて硫化物イオンのテクネチウム六核錯体では、 $\text{Tc}^{\text{II}}\text{Tc}^{\text{III}}_5$  (25e)/ $\text{Tc}^{\text{III}}_6$  (24e)に帰属される一電子酸化還元波は観測されていない。これより、テクネチウム六核錯体ではキャップ配位子の硫化物イオンが臭化物イオンに置換される数が増えるにつれて、還元されやすくなることがわかった。また、このことからキャップ配位子でテクネチウム六核の酸化還元電位を制御できることがわかった。

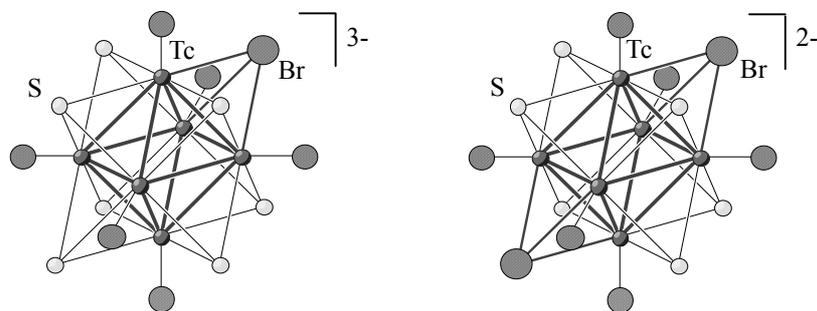


図1.  $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-S}_7\text{Br})\text{Br}_6]^{3-}$  (**1**)、 $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-S}_6\text{Br}_2)\text{Br}_6]^{2-}$  (**2**)

Redox control of technetium cluster with the face capping ligand

MATSUDA, A., YOSHIMURA, T., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., SHINOHARA, A.

## 3P31

### 超巨大磁気抵抗の起源としての電気抵抗相の分離

(<sup>1</sup> Eötvös Loránd 大学, <sup>2</sup> 東大院工) ネメス・ゾータン<sup>1,2</sup>、ホモナイ・ゾータン<sup>1</sup>、ベルテス・アティラ<sup>1</sup>、野村貴美<sup>2</sup>

現代のデータ保存システムは デジタル値を表す小さな磁区の保存・呼出に主に基  
づいている。最近発見された磁気抵抗(Magneto Resistance: MR)効果は、磁気シグナルを  
電子パルス信号に変換するために応用され、不可欠な材料になっている。MR の感度を  
さらに向上させ、蓄積データ密度を上げれば、書き込み・読み込みプロセスを早くする  
ことができる。磁場のもとで電流制御ができる層構造の巨大磁気抵抗材料が開発されて  
きたが、そのほかここ十年間に、新しい種類の MR 効果を示す物質が発見された。これ  
は、磁気秩序を示す温度付近でより大きなバルクの MR 効果を示し、超巨大磁気抵抗  
(Colossal MR)と呼ばれる。CMR の典型的な化合物としては Co ドープのペロブスカイ  
ト、A サイト陽イオンがランダムなダブルペロブスカイト、カルコゲナイドスピネルが  
ある。最も注目すべきことは、ほとんどが組成、結晶構造、磁性においてお互いに異な  
るにもかかわらず、すべて特筆すべき新しい現象つまり CMR を示すことである。

CMR 効果の起源を解明し、MR 効果の感度を向上させるためには、CMR 物質・材料  
の共通の特徴を見つけることである。下記の発表論文に示したような数種の CMR 物質  
について局所およびバルクにおける電子的・磁氣的性質に関する最近の我々の研究を紹  
介する。イオンドーピングやカチオンの並びかたを変動させるなどしてその小さな変動  
による影響を研究した結果、CMR 材料の共通点を見いだすことができた。それは磁気  
抵抗を担うナノスケールの電気抵抗相の分離である。当日は メスバウアー分光法を中  
心に解析した結果を報告する。

1. Németh Z, et al., Fe-57 and Eu-151 Mössbauer studies of magnetoresistive europium based cobalt perovskites, *Hyperfine Interactions* 169(1-3): 1241–1246 (2006)
2. Németh Z, et al., Mössbauer and magnetic studies of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  CMR perovskites, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 271(1): 11–17 (2007)
3. Németh Z, et. al., The effect of iron doping in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites, *European Physical Journal B* 43: 297-303 (2005)
4. Z. Klencsár, et al. , *Physica B* 358 (2005) 93.; Z. Klencsár, et al. , *J. Magn. Magn. Mater.* 281(1) (2004) 115.; Z. Németh, et al. , *Eur. Phys. J. B* 57 (2007) 257.

Electronic phase separation as a root of colossal magnetoresistance  
Zoltan Nemeth, Zoltan Homonnay, Attila Vertes, Kiyoshi Nomura,