

研究発表要旨

9月28日(月)

1A01 ~ 1A08 : 口頭発表 A会場 (国際会議場)

1A01

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(XIX) -炭素含有ボロン膜に照射した水素同位体の化学的挙動に及ぼすフルエンス依存性-

(静岡大理放射研¹, 核融合研²) ○押尾純也¹、鈴木祥子¹、小林 真¹、倉田理江¹、王 万景¹、芦川直子²、相良明男²、大矢恭久¹、奥野健二¹

【緒言】D-T 核融合炉において、プラズマ中に存在する酸素や炭素等の不純物の除去、及びプラズマへの不純物混入を抑制するため、第一壁においてホウ素(ボロン)を蒸着させるボロニゼーションが検討されている。この際、ボロン膜には炭素や酸素等の不純物が混入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トリチウムが打ちこまれ、膜内にてトリチウムとボロンおよびその不純物とが相互作用すると考えられる。そのため、膜内におけるトリチウム滞留挙動を明らかにすることは重要である。そこで、本研究ではボロン膜中の炭素不純物がトリチウムの化学的挙動に及ぼす影響について、昇温脱離(TDS)法およびX線光電子分光(XPS)法を用いて評価した。

【実験】プラズマ化学気相蒸着 (P-CVD) 法により、ヘリウムで希釈したデカボランガス及びメタンを用いて炭素含有ボロン膜をシリコン基板に成膜した。次に不純物の除去を目的として、1100 Kにて10分間の加熱処理を行い、XPS測定を行い炭素含有ボロン膜中の元素組成比を評価した。その後室温において、重水素イオン(D₂⁺)照射を、イオンエネルギーを1.0 keV、イオンフラックスを1.0×10¹⁸ D⁺ m⁻² s⁻¹とし、イオンフルエンスを0.1×10²² D⁺ m⁻²から2.0×10²² D⁺ m⁻²の範囲で変化させて行い、再度XPS測定を行った。また、重水素の滞留挙動を明らかにするために、昇温速度を0.5 K s⁻¹、昇温領域を室温から1100 KにおいてTDS測定を行った。

【結果・考察】加熱処理後のXPS測定より、炭素含有ボロン膜の元素組成比はボロンが58%、炭素が40%、酸素が2%であった。図にはイオンフルエンスを0.1×10²² D⁺ m⁻²から2.0×10²² D⁺ m⁻²の範囲で変化させ照射した際のD₂TDSスペクトルを示す。この結果から、0.5×10²² D⁺ m⁻²から2.0×10²² D⁺ m⁻²のTDSスペクトルは複数の脱離ピークからなることがわかり、これまでの研究より、低温側から、B-D-B結合、B-D結合、B-C-D結合からの重水素脱離であることと考えられた^[1]。また、0.1×10²² D⁺ m⁻²におけるD₂TDSスペクトルでは950 K付近にのみ脱離ピークが見られ、B-D-B結合、B-D結合からの脱離に起因するピークは見られなかった。以上のことより、重水素はボロンよりも炭素により捕捉されやすいことが示唆された。本発表ではD₂⁺照射後のXPS測定の結果も踏まえ、より詳細に議論する予定である。

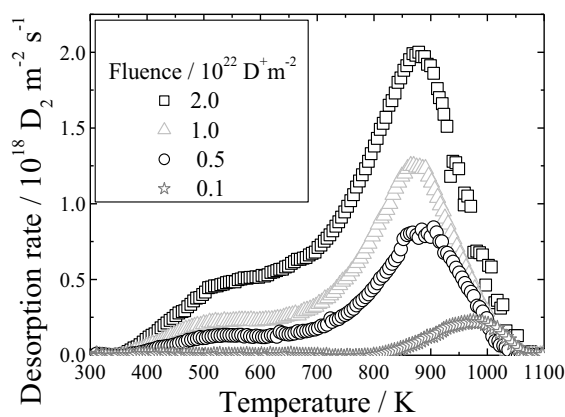


図 各フルエンスにおける D₂TDS スペクトル

[1] S.Suzuki et al., *J. Nucl. Mater.* **390** (2009) 200.

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids(XIX)
-Dependence of implantation ion fluence on chemical behavior of energetic hydrogen isotopes implanted into carbon-contained boron films-
OSUO, J., SUZUKI, S., KOBAYASHI, M., KURATA, R., WANG, W., ASHIKAWA, N., SAGARA, A., OYA, Y., OKUNO, K.

1A02

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(XX)
 -炭素 - 重水素イオンを同時照射したタングステンにおける重水素滞留挙動
 のフルエンス依存性

(静岡大理放射研¹、核融合研²、九大応力研³)

○松岡和志¹、鈴木祥子¹、小林 真¹、倉田理江¹、王 万景¹、芦川直子²、相良明男²、
 吉田直亮³、大矢恭久¹、奥野健二¹

【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発電の実現に向けた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、ダイバータ表面のタングステン上でタングステン-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高エネルギーのトリチウムを含む水素同位体が混合層中に滞留することが予想される。そのため、複合イオン照射環境におけるトリチウム滞留ダイナミクスを理解する必要がある。本研究では、混合層形成時における水素同位体の捕捉過程を明らかにするため、タングステンに対し炭素イオン(C⁺)およびトリチウムを模擬した重水素イオン(D₂⁺)を、種々のフルエンスで同時照射し、昇温脱離(TDS)法及びX線光電子分光(XPS)法を用いて重水素の化学的挙動について検討した。

【実験】試料にはアライドマテリアル社製タングステン 10 mm^φ×0.5 mm^tを用いた。はじめに不純物除去を目的とした加熱処理を 1173 K にて 10 分間行った。照射条件として C⁺と D₂⁺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 D₂⁺とし、C⁺のイオンフラックスを 0.2×10¹⁸ C⁺ m⁻² s⁻¹、D₂⁺を 1.0×10¹⁸ D₂⁺ m⁻² s⁻¹ とすることで C⁺/D₂⁺イオンフラックス比を 0.2 に固定し、イオンフルエンスをそれぞれ(0.2-2.0)×10²¹ C⁺ m⁻²、(0.1-1.0)×10²² D₂⁺ m⁻² の範囲で変化させ、室温にて C⁺-D₂⁺同時照射を行った。照射した試料の化学状態分析を行うために、X線源として Al-Kα 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 K s⁻¹ として TDS 測定を行い、それぞれの結果の比較を行った。

【結果・考察】図に種々のフルエンスにおいて同時照射した際の重水素 TDS スペクトルを示す。

このスペクトルは 3 つの重水素脱離ピークからなると考えられた。特に 950 K 付近のピークは C-D bond として捕捉された重水素の脱離であり^[1]、この脱離量は 0.2×10²¹ C⁺ m⁻²、0.1×10²² D₂⁺ m⁻² から、1.0×10²¹ C⁺ m⁻²、0.5×10²² D₂⁺ m⁻² までは増加したが、それ以上のフルエンスでは減少していた。このことより、フルエンスが 2.0×10²¹ C⁺ m⁻²、1.0×10²² D₂⁺ m⁻² においては、炭素による重水素の捕捉よりも、照射した D₂⁺ による炭素の化学スパッタリングの影響が大きくなることが考えられた。本発表では XPS 測定の結果も踏まえ、より詳細に議論する予定である。

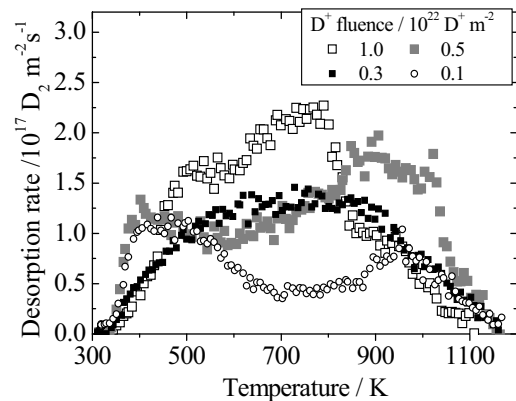


図 種々のフルエンスで同時照射した際の D₂ TDS スペクトル

[1] Y. Oya, et al., *J.Nucl. Mater.***390-391** (2009) 622-625.

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids(XX)-Dependence of ion fluence on deuterium retention behavior in simultaneous deuterium and carbon ions implanted tungsten
 MATSUOKA, K., SUZUKI, S., KOBAYASHI, M., KURATA, R., WANG, W., ASHIKAWA, N., SAGARA, A., YOSHIDA, N., OYA, Y., OKUNO, K.

1A03

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 (XXI) — ステンレス酸化層中における重水素滞留挙動に及ぼす酸化層形成温度の影響の解明 —

(静岡大理放射研¹、原子力機構²) ○鈴木 優斗¹、鈴木 祥子¹、小林 真¹、倉田 理江¹、王 万景¹、林 巧²、山西 敏彦²、大矢 恭久¹、奥野 健二¹

【緒言】ステンレス材料(SS316)は重水素(D)とトリチウム(T)を燃料とする D-T 核融合炉の真空容器や冷却管等に幅広く利用されることが検討されている。実機運転時にトリチウムがステンレス材料表面および内部に吸着、滞留することが予想される。ステンレス材料表面には酸化層が形成され、トリチウムを含む水素同位体は主にこの酸化層中に滞留することが知られている。また、酸化層の化学状態は酸化層形成時の温度に大きく影響を受けるため、トリチウム滞留挙動にも大きく影響すると予想される。そこで本研究では、SS316 表面に酸化層を室温、473 K、673 K の各温度で形成させ、トリチウムを模擬した重水素イオン(D₂⁺)を注入することで、酸化層形成時の試料温度の違いが及ぼす水素同位体滞留挙動の変化について化学的視点から検討した。

【実験】試料は SS316 板(10×10 mm², 1.0 mm)を用い、表面に形成している酸化層を除くため、不活性ガス雰囲気下 1173 K で 10 分間加熱処理を行った。次に試料温度を室温、473 K、673 K として 1 時間の大気曝露を行い、酸化層を形成させた。室温にて各試料に対し、D₂⁺ を照射深さが形成した酸化層領域内となるように、エネルギー 0.5 keV D₂⁺ とし、フラックスを 5.0×10¹⁷ D⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンスを 5.0×10²¹ D⁺ m⁻² として照射した。照射前後の酸化層の化学状態変化を評価するため、D₂⁺ 照射前後に X 線光電子分光(XPS)測定を行い、昇温速度を 0.5 K s⁻¹ として 1273 K まで昇温脱離(TDS)測定を行った。各試料について、Ar⁺スパッタ法を用いた XPS による深さ分析も行い、各酸化層の化学状態を評価した。また加熱処理後、大気曝露しないことで酸化層を形成させずに同様の実験を行い、酸化層形成試料との比較を行った。

【結果・考察】図に酸化層を形成させた試料、および酸化層を形成していない試料を用いた際の D₂ TDS スペクトルを示す。酸化層の無い試料における脱離スペクトルと比較して、酸化層を形成した試料では重水素滞留量が大きく増加することがわかる。また、酸化層形成温度が上昇するに従い、全重水素脱離量および 600-800 K における脱離量が増加した。この 600-800 K の脱離ピークは、水酸基を形成して滞留した重水素の脱離ピークであることが D₂⁺ 照射前後の XPS の結果から示唆された。XPS による深さ方向分析より打ち込み深さ領域では重水素は主に酸化鉄と相互作用しており、曝露温度の上昇に伴い、試料中の酸素濃度が増加しているとともに鉄の化学状態が異なることがわかった。これらの結果から、SS316 の酸化層における重水素滞留量は、酸化鉄の化学状態に大きく起因することが考えられた。本発表においては、曝露温度の変化に伴う酸化層の化学状態の変化と重水素滞留挙動の相関関係に関して、より詳細に議論する予定である。

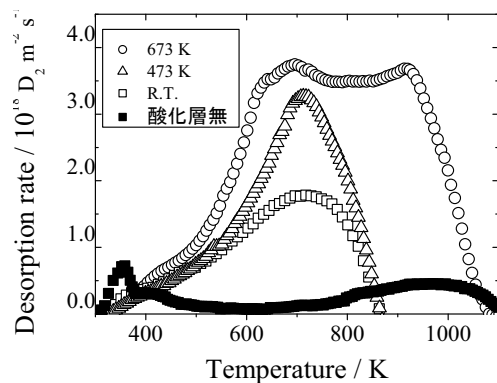


図 各酸化層形成温度における D₂ TDS スペクトル

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

-Elucidation of oxidation temperature effect on deuterium retention in the oxide layer of stainless steel-

SUZUKI, M. ¹, SUZUKI, S. ¹, KOBAYASHI, M. ¹, KURATA, R. ¹, WANG, W. ¹, HAYASHI, T. ², YAMANISHI, T. ², OYA, Y. ¹, OKUNO, K. ¹

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(XXII)
 -14 MeV 中性子照射したアルミン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¹、原子力機構²)○濱田明公子¹、鈴木祥子¹、小林 真¹、倉田理江¹、
 王 万景¹、落合謙太郎²、今野 力²、大矢恭久¹、奥野健二¹

【緒言】重水素(D)及びトリチウム(T)を燃料とする D-T 核融合炉において、燃料となるトリチウムは、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 及び ${}^7\text{Li}(n, n'\alpha)\text{T}$ の核反応により生成することが考えられており、ブランケット材料には固体リチウム酸化物の導入が検討されている。トリチウムの効率的な回収技術確立の観点から、固体リチウム酸化物中におけるトリチウムの化学的挙動の解明が重要となる。また、D-T 核融合反応で生成する 14 MeV 中性子により生成した欠陥に、トリチウムが捕捉されることが考えられる。そこで本研究では、三元系固体トリチウム増殖候補材中で、化学的安定性が高く、化学的な視点から基礎的な知見を得るのに適しているアルミン酸リチウム(LiAlO_2)に対し、14 MeV 中性子照射を行い、試料中に生成した照射欠陥の消滅に伴うトリチウム放出挙動を明らかにするため、電子スピン共鳴(ESR)測定法により照射欠陥消滅挙動の速度論的な解明を行った。また、照射欠陥生成過程の違いが及ぼす挙動の変化を評価するため、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 LiAlO_2 ペブル(0.5 mm ϕ)を用い、He 減圧下において 1173 K で 3 時間の加熱処理後、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 6.2×10^{14} n cm $^{-2}$ で行った。照射試料を ESR 測定セルに真空封入した後、等時加熱アニーリング実験として、温度領域 297-773 K、温度間隔 25 K とし、各温度で 5 分間加熱した。各温度におけるアニーリング後、液体窒素温度で ESR 測定を行った。次に、等温加熱アニーリング実験として、等時加熱実験の結果より決定した照射欠陥消滅温度領域 400-600 K の中の 5 点で最大 8 時間加熱し、各アニーリング時間での加熱後に ESR 測定を液体窒素温度にて行った。

【結果・考察】図に 14 MeV 中性子照射前後における LiAlO_2 の ESR スペクトルを示す。ESR スペクトルから、照射試料中に、酸素空孔に電子が一つ捕捉された状態の F^+ -center、酸素正孔中心である O^- -center 及び O_2^- -center などの照射欠陥の生成が確認された^[1,2]。等時加熱アニーリング実験の結果、300-500 K で F^+ -center と O^- -center が再結合過程により消滅し、それと同時に、 F^+ -center が動きやすくなることにより F-center 集合体(FA)の成長が進行した。500 K 以上の温度領域では FA 及び O_2^- -center がそれぞれ F^+ -center 及び O^- -center に熱分解し、再結合過程を経て消滅に至ると考えられた。また、 F^+ -center に捕捉されたトリチウムは T $^-$ の状態、 O^- -center 及び O_2^- -center に捕捉されたトリチウムは T $^+$ の状態が存在することが分かっており^[3]、照射欠陥の消滅に伴うトリチウムの化学状態変化・移行過程のモデル化を行った。

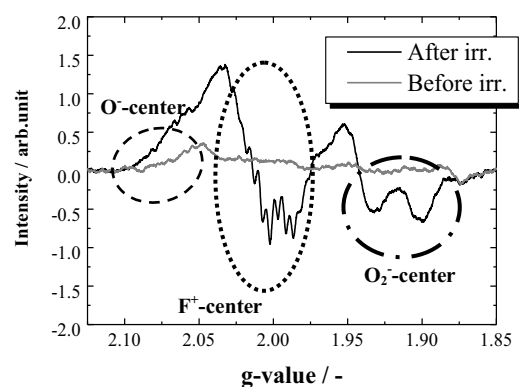


図 14 MeV 中性子照射した LiAlO_2 および未照射試料の ESR スペクトル

[1] P. Vajda and F. Beuneu, *Phys. Rev. B*, **53**, 5335 (1996).

[2] K. Moritani, I. Takagi and H. Moriyama, *J. Nucl. Mater.*, **325**, 169(2004).

[3] K. Okuno et al., *J. Nucl. Mater.*, **138**, 32 (1986).

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (XXII)-Annihilation behavior of irradiation defects generated in 14 MeV neutron-irradiated lithium

HAMADA, A., SUZUKI, S., KOBAYASHI, M., KURATA, R., WANG, W., OCHIAI, K., KONNO, C., OYA, Y., OKUNO, K.

1A05

FePSe₃ 単結晶における γ 線光量子による電磁波誘起透明化現象の実験的検証
(信州大院教育¹, 信州大教育²)

○中條悟¹, 鈴木寛之², 永田佳奈子¹, 仲神克彦¹, 村松久和²

【はじめに】電磁波誘起透明化現象 (EIT) とは、量子状態の重ね合わせと量子干渉を利用して、共鳴的に吸収されるべき電磁波が、あたかも物質が透明になったかのように物質を透過する現象である。この現象を利用することによって、従来レーザーに不可欠とされていた反転分布を必要としないレーザー発振が可能となり、さらにこの現象が γ 線で確認できれば、 γ 線レーザーの開発が可能になるかもしれない。本研究では EIT と呼ばれる現象を γ 線で検証できる系を探し出すことが目的である。その候補として、実験室で合成可能な FePSe₃ の単結晶の合成を試み、さらに合成して出来た結晶を吸収体に用いることによって、メスバウア共鳴吸収と準位交差 (level crossing) の手法を使って、EIT の検証実験を試みた。

【実験】Fe、P、Se の粉末を化学量論量はかりとり、メノウ乳鉢を用いてよく混合し、合成の際の高温に耐えることの出来るバイコールガラスに真空封入した。その後電気炉で約 1 ヶ月間、840°C で焼成した。冷却は 1 日 40°C ずつ設定温度を下げてゆくことによって行った。元素分析、X 線構造解析を行うとともに、生成物を吸収体として種々の温度でメスバウア効果の測定を行った。

【結果および考察】右図 1,2 は共に FePSe₃ の 27K におけるメスバウア・スペクトルである。外部磁場(500mT)の存在下で測定された。

FePSe₃ は 107K 付近で磁気相転移を起こし反強磁性体となるが、それと同時に、見かけ上 Q.S. が大きく変化しているかのような兆候が見られる。そのため先行研究 (既報、2006 年放射化学討論会) では、構造相転移も起こしているのではないか、という懸念が持たれ、それが原因で EIT が観測できないものと思われていた。

しかしその後の研究から、この問題が構造相転移によるものではなく、スペクトル解析に内在する問題と考えられたので、高温部分(110K~300K)のデータから外挿した I.S. や Q.S. の値を解析に反映させたところ、図 1 のように EIT によるものと思われる大きなミスフィットが起こった。

さらに、図 1 のフィッティングはピーク先端部の微妙な構造を再現していないため、本来ダブルレットであるはずのピークの一方に、EIT による'吸収の欠損'を仮定したところ、図 2 のように非常にフィットが向上した。

現在、図 2 のような解析の妥当性、解釈、及び外部磁場の影響を詳しく見るための測定を継続中である。

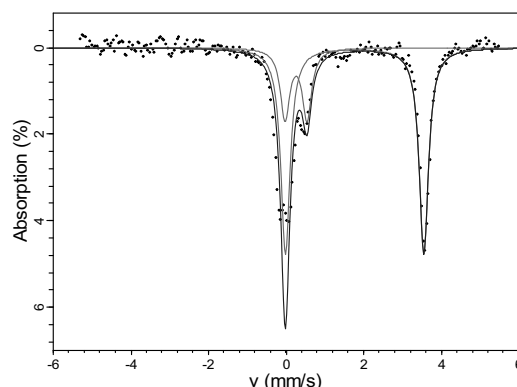


図 1 FePSe₃(27K,500mT)解析 1

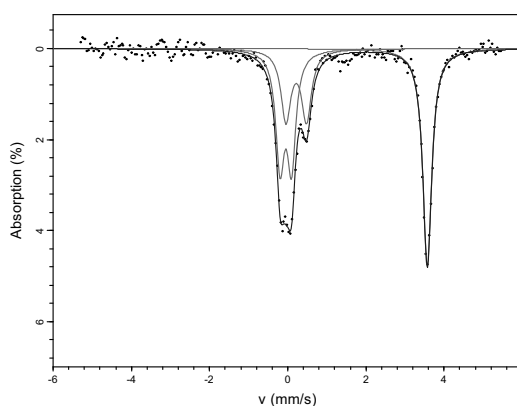


図 2 FePSe₃(27K,500mT)解析 2

A proof-of-principle experiment of EIT with gamma radiation in FePSe₃ single crystal
NAKAJO, S., SUZUKI, H., NAGATA, K., NAKAGAMI, K., MURAMATSU, H.

1A06

UOS の U-238 メスバウアスペクトルによる研究

(原子力機構¹、東北大・多元研²)○正木信行¹、中田正美¹、赤堀光雄¹、
荒井康夫¹、中村彰夫¹、佐藤修彰²

【はじめに】 U-238 メスバウア分光法は $I_g=0$ 、 $I_e=2$ の遷移 γ 線を利用しているため、異性体シフトからは有効な情報が得られないが、四極相互作用および磁気相互作用からの有用な化学的情報が期待される。30.8K に反強磁性転移温度を持つ UO_2 ではメスバウアスペクトルの温度変化から反強磁性状態の内部磁場を観測することができた¹⁾。本研究では、U 核について構造対称性が低い四極分裂が期待され、さらに 55K において反強磁性転移をする酸化硫化ウラン UOS について、メスバウア分光測定により U の化学的情報を得ることを試みた。

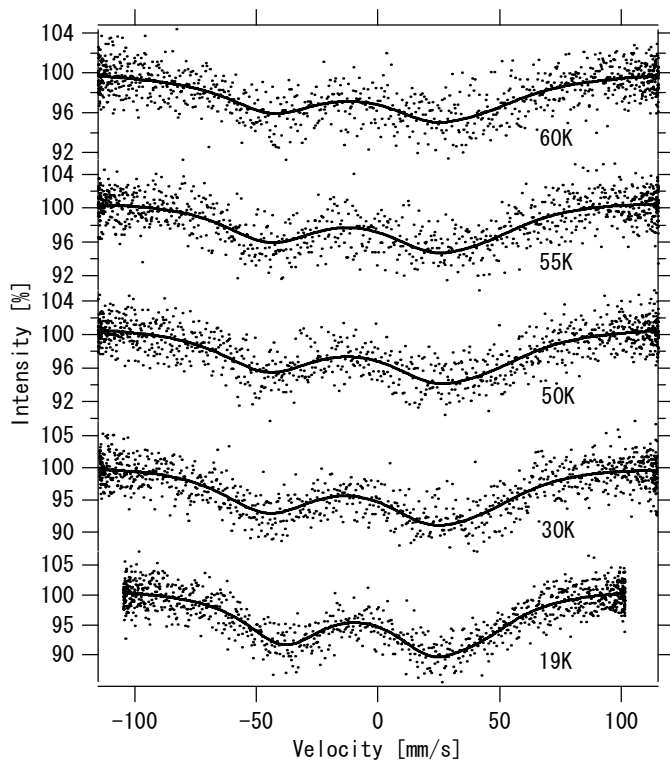
【実験】 UOS は UO_2 を H_2S と 1273K において 1 時間反応させて調製した。UOS は正方晶で、U に対して S が 5 配位、O が 4 配位した構造をとる²⁾。クライオスタット内において、He 冷凍機(ダイキン社製 CRYOTEC)により線源、試料ともに冷却した。線源は Pu-242(0.5g, 70MBq) の二酸化物で、Pu-242 (半減期 3.733×10^5 y) からの 44.9keV メスバウア γ 線の測定は、Pu-241 (半減期 14.35y) の娘核種である Am-241 からの 59.5keV γ 線を Ge 検出器によって分別して行った。線源は Wissel 社製 MDU-1200 により正弦波形で駆動し、速度校正は MVC-450 レーザーシステムにより行った。

【結果】 測定は約 20K から 5K 刻みで反強磁性温度 (55K) を越えて行った。図に示したように、いずれの温度のスペクトルにも 2 つの線幅の広いピークが観測され、55K を境界にした大きな線形の変化は見られなかった。磁気分裂を考慮しないで四極分裂のみのスペクトルとして解析すると四極分裂 $e^2qQ/4$ として約 -40mm/s の値が、いずれの測定温度でも得られた。

図中の実線は、その解析線である。U 核周囲の構造から予想される大きな四極分裂が観測された一方、磁気分裂は大きな寄与をしないようである。これは、UOS の磁気構造では、U の磁気モーメントが回転対称軸である c 軸に沿っていることに起因するものかもしれない。

References:

- 1) S. Tsutsui et al., J. Phys. Soc. Jpn., **67** (1998) 2641.
- 2) N. Sato et al., J. Alloys Comp., **265** (1998) 115.



UOS の U-238 メスバウアスペクトル

U-238 Mössbauer spectroscopic study of uranium oxysulfide

MASAKI, N., NAKADA, M., AKABORI, M., ARAI, Y., NAKAMURA, A., SATO, N.

1A07

ホスフィンオキシドを配位したランタニド(III)錯体の結晶構造と ^{151}Eu および ^{155}Gd メスバウアースペクトル

(東邦大・理)○高橋 正, 平井勇也

【はじめに】 TOPO (トリオクチルホスフィンオキシド) で代表されるホスフィンオキシドは抽出剤として溶液化学はよく研究されている。比較して結晶状態の化学はそれほど研究されていないので、ホスフィンオキシド錯体の結晶構造と光物性およびメスバウアー測定を行なった。主としてトリフェニルホスフィンオキシド (TPPO) 錯体を扱って研究をすすめたところ、過塩素酸イオンがキレートした錯体が得られることがわかった。

【実験】 $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}; \text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$) の ROH 溶液に 4 倍モルの TPPO の ROH 溶液を加え、ROH を蒸発させると錯体が得られた。元素分析等により、 $\text{Ln}(\text{tppo})_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{MeOH}$, $\text{Ln}(\text{tppo})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) とわかった。

^{151}Eu メスバウアー測定：メスバウアー分光器に Wissel 社 MR-260A, MA-260 と DF-500 を使い、線源に $^{151}\text{SmF}_3$ (3.7 GBq) を用いて、試料 (60 mgEu cm^{-2}) の温度を 77~290 K の間で変化させて測定した。Moss Winn を用いて解析し、異性体シフト (δ_{Eu}) は線源基準で表わした。

^{155}Gd メスバウアー測定：自作の線源を用いて、線源 ($^{155}\text{Eu}/\text{SmPd}_3$) と試料 (80 mgGd cm^{-2}) を 12 K に冷却しながら、Wissel 社の 1200 駆動システムを使って測定した。線源の駆動速度はレーザ干渉計で測定した。解析は、 $5/2-3/2$ の遷移について、ローレンツ型関数を用いて行なった。 δ_{Gd} は線源基準で表わした。

発光スペクトルおよび励起スペクトル：SPEX Fluorolog-3 を用いて、室温で測定した。

【結果と考察】 TPPO 錯体の過塩素酸塩は、Nd~Yb まで同形の錯体が得られた。X 線構造解析から、錯体の分子の構造は TPPO₄ 分子と 2 分子の ClO_4^- が対称的にキレートした 8 配位十二面体型構造であることがわかった。過塩素酸イオンは非配位性のイオンとして知られ、配位した例は余り知られていない。 $\text{Eu-O}(\text{ClO}_4)$ は平均 2.549 Å であり、TPPO との距離 2.283 Å よりもかなり長い。これはそれほど強く配位していないことを示しているが、メタノール溶液の ESI-MS を測ったところメタノール溶液中でも過塩素酸イオンの配位は保持されることがわかった。水を加えると過塩素酸イオンが水と交換した。トリエチルホスフィンオキシド (TEPO) でも同構造の錯体 $[\text{Eu}(\text{tepo})_4(\eta^2\text{-ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ が得られ、構造を確認した。硝酸塩は、 NO_3^- がキレートした 9 配位錯体 $[\text{Ln}(\text{tppo})_2(\eta^2\text{-NO}_3)_3(\text{EtOH})]$ であった。

これらの Eu 錯体はジクロロメタン溶液中で、紫外光により $^7\text{F}_n \leftarrow ^5\text{D}_0$ の赤色の発光をすることを確認した。フェニル基あるいは P=O のアンテナ効果により効率よく紫外光で励起されている。硝酸錯体では $^7\text{F}_0$ への発光が非常に弱く、過塩素酸塩に比べて配位環境の対称性が高いことが示唆された。Dy 錯体でも同様に $^6\text{H}_n \leftarrow ^4\text{F}_{9/2}$ による黄緑色の発光が観測された。

Eu 錯体の過塩素酸塩 (Eu-A と標記) および硝酸塩 (Eu-B と標記) の 77 K での ^{151}Eu メスバウアーパラメータは、 δ_{Eu} , 四極結合定数 e^2qQ_{Eu} の順に、0.20, 5.36 mm s^{-1} (Eu-A), 0.30, 3.68 mm s^{-1} (Eu-B) であった。 δ_{Eu} の値は、Eu-A は 8 配位としては小さめであるが、妥当な値であった。Gd-A と Gd-B の ^{155}Gd メスバウアーパラメータは δ_{Gd} , e^2qQ_{Gd} の順に、0.67, 6.63 (Gd-A), 0.61, 1.99 (Gd-B) であった。 e^2qQ の値から、Eu, Gd 両錯体の EFG V_{zz} を求めると、Eu-A と Gd-A は 3.37×10^{21} , $3.66 \times 10^{21} \text{ V m}^{-2}$ とほぼ一致するのに、Eu-B と Gd-B は 2.32×10^{21} , $1.10 \times 10^{21} \text{ V m}^{-2}$ と差が見られた。

Crystal structures, and ^{151}Eu and ^{155}Gd Mössbauer spectra of lanthanide complexes with phosphine oxides: TAKAHASHI, M., HIRAI, Y.

【はじめに】基礎および応用化学への寄与が期待できるテクネチウム錯体の研究例は、テクネチウムに安定同位体が存在しないため、他の金属錯体の研究例と比べて少ない。本研究室では、新規高酸化テクネチウム 7 価錯体、[(L)TcO₃](L:三座配位子)の合成ならびにフルキヤラクタリゼーションに成功した。本発表では、[(L)TcO₃]と種々のアルケンとの反応により得られたテクネチウム 5 価錯体、[(L)TcO(glycolate derivatives)]のフルキヤラクタリゼーション、ならびに反応機構について報告する。

【実験】 [(L)TcO₃]と種々のアルケンを 1 : 1 の割合で水またはアセトニトリル中で攪拌し溶媒を除去、得られた錯体を再結晶により精製し、IR, NMR, 単結晶構造解析によりキヤラクタリゼーションを行った。また反応メカニズムを解明するため、テクネチウムの 10 倍量のアルケン溶液に、[(L)TcO₃]錯体を加え、UV-Vis スペクトルの測定を行い、反応速度定数(k)ならびに活性化エネルギーを算出した。

【結果と考察】 [(tpzm*)TcO₃]⁺ (tpzm* : tris(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methane) と (1R,4S)-bicyclo[2.2.1]hept-2-eneの反応により得られた5価錯体の構造をFig.1に示す。tpzm*がテクネチウムに配位しており、(1R,4S)-bicyclo[2.2.1]hept-2-eneの二重結合が[(tpzm*)TcO₃]⁺の二つの酸素原子と反応しジオールを生成していることが分かる。3つの配位窒素原子のうち、ターミナル酸素原子のトランスにあるTc1-N1の結合距離が他のテクネチウム-窒素原子結合距離に比べ約0.2 Å長い。これは、ターミナル酸素原子のトランス影響によるものと考えられる。一方、UV-Visスペクトルより算出したln[Tc^{VII}]と時間(s)のプロットをFig.2に示す。Fig.2のプロットがほぼ直線状であることより、この反応は[(L)TcO₃]に対して擬一次反応で進行していることが分かる。さらに、Eyring plotより活性化エンタルピー(44 kJmol⁻¹)及びエントロピー(-114 e.u.)を求めた。正のエンタルピーより反応が発熱反応であること、負のエントロピーより反応は会合機構を伴うことが示唆された。同様の方法で、アミノ酸、カルボキシル基、ヒドロキシル基などを含む種々のアルケンと反応させ20°Cでの反応速度定数をもとめた。その結果、k = 0.047 ~ 46 M⁻¹s⁻¹とアルケンによって反応速度定数は、大きく異なることが確認された。これは、共役系、超共役系によるアルケンの反応性、立体障害に起因するものと推測される。これらの基礎データをバックグラウンドに、生体分子のひとつであるグルコースにアルケンを導入し、[(tacn)TcO₃]⁺ (tacn : 1,4,7-triazonane)と反応を試みた。反応は予想どおり穏やかに進み、^{99g}Tcのみならず^{99m}Tcにおいても類似した結果が得られた。

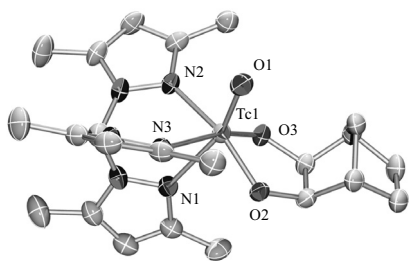


Fig.1 Crystal structure of [(tpzm*)TcO(bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-diolate)]

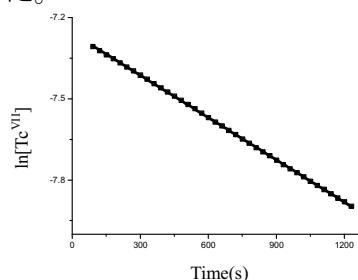


Fig.2 The plot of the ln[Tc(VII)] vs Time(s)

Structural and kinetic investigations for the labeling of biomolecules with the {TcO₃}-core

Y. Tooyama, H. Braband and Roger Alberto

加速器質量分析（AMS）セッション 9月28日（月）

1A09 ～ 1A12：依頼講演 A会場（国際会議場）

1A13 ～ 1A18：一般講演 A会場（国際会議場）

加速器質量分析は、特に長半減期の放射性同位体 (^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{129}I など) の検出に優れる。これらの核種は、宇宙線と物質との相互作用によって生成することから、しばしば「宇宙線生成核種」(CRNs = Cosmogenic Radio Nuclides) と呼ばれる。大気中で生成した宇宙線生成核種は、物質循環によって運ばれ、地上にあまねく降下する。宇宙線生成核種の生成率は、宇宙線の強度に依存する。一方、それは、地球環境変動や気候変動を考える上では重要なパラメーターである、地磁気強度と太陽活動によって変化する。したがって、過去の宇宙線生成核種の生成量を記録した試料 (アイスコアや堆積物など) は、古環境研究にとって重要である。

最近では、地球表層プロセスを調べるために、宇宙線が直接地表の岩石中に生成する核種 (in situ CRNs) もよく利用される。In situ CRNs の AMS のターゲットとして代表的なものは、 ^{10}Be と ^{26}Al であるが、その濃度や深度分布は、地表面の露出時間や侵食速度などの情報を持っている。これらのデータは、単に局所的な地表の履歴を示すだけでなく、地域的な気候条件を知る重要な手がかりともなる。

人類の核エネルギーの利用 (核実験、原子力発電) により、 ^{14}C , ^{36}Cl , ^{129}I などの核種が人為的に生成される。こうした核種も物質動態の新しいトレーサーとなっている。 ^{129}I を例にとると、今日人為起源の ^{129}I によって、地球表層の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は pre-anthropogenic の時代に比べて数桁上がっており、またその値は、表面の条件やヨウ素の動態によって空間的・時間的に極めて大きく変動する。したがって、人為起源の ^{129}I は、元素としてのヨウ素の動きを示している。また、ヨウ素は、有機物と親和性が高いことから、 ^{129}I が、炭素循環の新たな側面を明らかにするための鍵となるのではないかと期待されている。

加速器質量分析で測定可能なこれらの同位体は、その存在度 (安定同位体との同位体比) が極めて低く、他の手法での検出が困難である。したがって、加速器質量分析によって地球環境中に、まったく新しい同位体システムを見出すことが可能であり、このことによって、地球環境科学の分野で独自の貢献をしているといえる。

1A10

加速器質量分析(AMS)による ^{36}Cl の測定とその応用

(筑波大・応用加速器) ○笹 公和

【はじめに】 長半減期核種の ^{36}Cl ($T_{1/2}=301$ kyr)は、主として2次宇宙線と大気中の ^{40}Ar との核破砕反応によって生成される。全球平均生成率は ~ 20 atoms $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 程度と見積もられている(J. Masarik, 1999)。成層圏および対流圏で生成された ^{36}Cl は比較的短時間でよく混合し、海塩起源の塩素とともに湿性あるいは乾性降水物として地表に降下する。自然界の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比は 10^{-13} から 10^{-14} 程度であり、海水では 10^{-15} 以下である。 ^{36}Cl は中性子捕獲反応 $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 等により、核実験や原子力関連施設などでも生成される。特に1950年代の海洋核実験により、 ^{36}Cl は大量に生成されている(H. A. Synal, 1990)。塩素は海洋や陸域に広く分布しており、 ^{36}Cl は長半減期核種の有用な環境トレーサーとして、その利用が急速に進展しつつある。

【 ^{36}Cl -AMS 測定】 加速器質量分析(AMS)による ^{36}Cl の測定では、同重体である ^{36}S (存在度0.02%)が妨害因子となるため、硫黄の多い試料は試料処理の段階で硫黄をできる限り取り除く必要がある。測定用試料としては、1~5 mg 程度の AgCl が用いられる。 ^{36}Cl の AMS 測定では、 ^{36}S との分離識別の為に、一般的に5 MV以上のタンデム静電加速器が用いられる。世界では10施設程度が ^{36}Cl の AMS 測定を実施しており、国内では東京大学 MALT (5MV)と筑波大学 AMS システム (12MV)において ^{36}Cl の AMS 測定が可能となっている。東京大学 MALT では、ガス充填型電磁石を用いて AMS 測定を実施しており (T. Aze, 2007)、筑波大学 AMS システムでは、 ^{36}Cl を 100 MeV まで加速し、ガス及び半導体検出器からなる ΔE -E検出器により計測をおこなっている (K. Sasa, 2007)。筑波大学 AMS システムの ^{36}Cl 検出感度は、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比で $\sim 10^{-15}$ であり、測定精度は3%となっている。2008年に ^{36}Cl 測定が可能で世界の8施設が参加して、 ^{36}Cl -AMS 測定の研究室間比較検定が実施された (S. Merchel, 2009)。各 AMS 施設の ^{36}Cl -AMS 測定の現況と研究室間比較検定の結果について紹介する。

【 ^{36}Cl -AMS の応用研究】 ^{36}Cl は、環境トレーサーとして地球環境科学分野での応用研究が活発に進められている。地下水や土壌、大気循環のトレーサーとしての研究や核廃棄物関連研究にも応用されている。地下水の滞留時間の推定では、長半減期を利用して非常に規模の大きな帯水層における数十万年オーダーの地下水の年代測定に用いられてきた (H. W. Bentley, 1986 and Y. Mahara, 2007)。また、 ^3H の代替として、核実験起源パルスを利用した数十年オーダーの新しい地下水への適用も進展している (Y. Tosaki, 2008)。 ^{36}Cl は石灰岩の溶食速度の定量や隕石の宇宙線照射年代、落下年代の推定にも利用されている。氷床コア研究においては、 ^{36}Cl の放射壊変を利用したコア年代の推定及び過去の気候変動や宇宙線変動の研究にも適用が進んでいる。その他、広島・長崎原爆被ばく線量評価システム DS-02 の検証 (M. Hoshi, 2008) や JCO 臨界事故における中性子線量推定 (R. Seki, 2003) などにも利用されている。また、放射線発生施設の遮蔽コンクリート中の ^{36}Cl 測定により、クリアランスレベル評価や中性子積算線量を推定する試みもおこなわれている (K. Bessho, 2006)。本発表では、これらの ^{36}Cl を用いた応用研究例についても紹介をおこなう予定である。

筑波大学の ^{36}Cl 研究の一部は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「極微量放射性核種 AMS による原子力施設環境モニタリング研究」の成果である。

Accelerator mass spectrometry of ^{36}Cl and its applications
SASA, K.

1A11

I-129 の AMS 分析とその環境化学および地球化学研究への応用

(学習院大理¹、東大院工²) ○村松康行¹、伊藤絵理佳¹、遠山知亜紀¹、松崎浩之²

【はじめに】 ヨウ素-129 (半減期: 1570 万年) は消滅核種として知られるが、現在でも宇宙線と大気中の Xe との反応や U の自発核分裂などにより極微量ながら生成されている。海水中では ^{129}I と安定ヨウ素 (^{127}I) は均一に混ざり、その比はほぼ一定 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比: 1.5×10^{-12}) に保たれていると推定される。そのため、海水から堆積する (又は堆積物中に閉じこめられる) と、新しい ^{129}I が供給されず、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は半減期に従い減少する。そこで、試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を正確に測ることにより、ヨウ素が海水から分離された年代を推定できる。また、この核種は人工的にも生成されており、核実験や原子力施設 (再処理施設) の稼働により環境中に加わっている。そのため、 ^{129}I は地球化学および環境科学の視点から興味を持たれている。

以前我々は、放射化分析法を用い環境試料中の ^{129}I の微量分析を行った。しかし、表層土壌などレベルが高い試料については測定できても、自然界の値に近い濃度は検出限界以下であった。そこで、AMS の分析に適した試料からのヨウ素の分離法を検討して、分析を行った。

【実験】 AMS 用のターゲット (AgI 沈殿) を作成するために、まずは、試料からのヨウ素の分離を検討した。ヨウ素濃度の高い鹹水試料については、直接、溶媒抽出法でヨウ素を分離した後、ヨウ化銀を加え AgI 沈殿を作成した。固体試料 (土壌など) については、石英管の中で 1000°C に加熱し、揮発したヨウ素をアルカリ溶液でトラップした。安定ヨウ素濃度の測定は、トラップ溶液の一部を用い ICP-MS で分析した。残りのトラップ溶液に既知量の I をキャリア (2mg) として加えた後、鹹水と同様、溶媒抽出法で分離し、AgI ターゲットを作成した。AMS 測定に関しては Matsuzaki et al. (2007, 2008) に従った。

【結果及び考察】 分析に関しては、AMS 法を用いることにより $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比として 5×10^{-14} 程度まで測定できることが分かった。この値は、放射化分析よりも 4 ~ 5 桁ほど感度がすぐれている。土壌試料などではヨウ素のキャリアを加えるので検出感度は上記の値よりは少し落ちるが、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比として 1×10^{-11} (又は濃度として 0.01 mBq/kg 程度) まで測定できた。検討した方法を用い、環境試料や地球化学的試料の分析を実施した。

地球化学的試料としては、ヨウ素を高濃度に含む地下鹹水や流体が日本列島の各地で産出することから、それらに含まれる $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定した。千葉県、東京都、埼玉県などで採取した上総層群の試料では、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比として 1.7×10^{-13} 前後の値が得られた。この値からヨウ素が蓄積した年代を推定したところ 4900 万年前であった。これは、鹹水が存在する地層よりもかなり古く、ヨウ素に富んだ流体が移動してきたと推定した。また、その他の地域 (宮崎県、新潟県、群馬県、北海道など) で採取した試料についても分析を行ったので、それらの結果についても報告し、起源についても考察する。

環境試料としては、土壌を中心に ^{129}I の濃度分析を行った。その結果、我が国の土壌中の ^{129}I 濃度は、 $0.01 - 180 \text{ mBq/kg}^{-1}$ と幅広い範囲にあり、そのうち東海村の再処理施設周辺土壌などに含まれる ^{129}I は高い傾向にあった。森林は樹冠に大気からヨウ素が沈着しそれが降雨などに流され土壌に加わるため、森林土壌の方が畑地などに比べ ^{129}I 濃度が高かった。また、深度分布を調べたところ、表層 10cm 以内にほとんどの ^{129}I が蓄積していた。また、チェルノブイリ地域で採取した土壌中の ^{129}I を分析し、事故により放出されたが半減期が短いため測定データが少なかった ^{131}I の濃度推定を行い、被曝線量再構築の可能性を検討した。

Analysis of I-129 by AMS and its application to environmental sciences and geochemistry
MURAMATSU, Y., ITO, E., TOYAMA, C., MATSUZAKI, H.

1A12

考古研究と ^{14}C : 現状とこれからの課題

(国立歴史民俗博物館¹、パレオ・ラボ(株)²、名大年代セ³) ○今村峯雄¹、
坂本稔¹、尾寄大真²、宮田佳樹³

【はじめに】今世紀に入って ^{14}C 年代法のパフォーマンスと精度は格段に向上し、考古学への応用が考古学研究者の中にも広がりつつある。精度 $\pm 0.2-0.4\%$ (炭素年代換算で $\pm 16-32$ ^{14}C 年) での定常測定が、年数千/装置の規模で一般的に行われるようになってきている。ここでは、AMS 法による ^{14}C 測定と考古学研究の現状を展望し、将来に向けた新たな課題について考えてみたい。

【考古学と AMS- ^{14}C 測定】「考古学研究に於いて最も重要且つ殆ど最終の目的とせらるゝものは、その資料の時代決定なり」というのは、浜田耕作による古典的名著『通論考古学』(1922)における言であるが、これは ^{14}C 年代測定法が考古学において果たしうる役割と可能性を示すものである。 ^{14}C 年代法は、これまで主に先史時代の考古学に貢献してきた。一方、今世紀における AMS 法のパフォーマンスと測定精度の向上は、年代較正法の進歩と相まって歴史時代を含む研究にも広がり始め、応用研究はあらたな段階に入ったと考えられる。

【AMS による ^{14}C 測定の現状】AMS 装置を有する世界の 70 ほどの施設のほとんどで ^{14}C 測定が行われていると推測される。上述したように現在、精度 $\pm 0.2-0.4\%$ での定常測定が、年2~3千/装置の規模で一般的に行われ、一部には、1回の計数が 10^6 に達し実測で 0.12% (± 10 炭素年に相当) の再現性を実現している。試料炭素量の極小化も多く研究者が取り組んでいる課題である。通常は 1mg の炭素量が標準であるが、 0.1mg さらにそれ以下での測定報告も増加しつつある。

一方、測定値の絶対値については測定機関間で測定精度を超える違いがしばしば報告される。測定値の品質管理が問われる所以であるが、一方で、国際的に多数の測定機関が参加して共通の試料について前処理を含めて測定し、結果の比較検討を行なう取り組みが行われている。データの信頼性を比較チェックすることが可能になり、問題や課題を抽出するチャンスとなる。濃度の異なる複数の標準試料の結果を同時に得て、データの信頼性のチェックを行うことは、利用者側でも行なわれる品質管理の1方法である。

【 ^{14}C 年代測定と較正曲線】 ^{14}C 年代測定法では、測定で得られた試料の ^{14}C 濃度を、較正曲線(キャリブレーションカーブ)で較正して実年代を得る。較正曲線は年輪年代法で暦年を特定した古木等の年輪資料を用いて、その ^{14}C 濃度を測定して得られる。現在北半球に対して一般に用いられる IntCal104 は、過去 2.6 万年の ^{14}C 年代や大気 ^{14}C 濃度の変動(1950 年相当の大気濃度に対する偏差値、 $\Delta^{14}\text{C}$)を与える。過去 12000 年の部分は、欧米の木材で測られたデータ、それ以前についてはサンゴや海洋年縞堆積物から得られたものである。なお、海洋に対しては Marine04 のデータセットが大気データとモデル計算から与えられている。

【較正曲線と地域効果、年変動】較正曲線は、北半球の範囲では統一的に用いることができると考えられてきたが、歴博における研究からその濃度が有意に(数十炭素年)上記の IntCal104 からはずれる時期があることが判明し、新たな取り組みが必要であることが示唆される。過去 1 万年の大気 ^{14}C 濃度の変動は、地磁気の長期変動と太陽活動による宇宙線強度

の変化と考えられているが、気候変動の影響もマイナーな効果として存在するようである。なお、11年周期の太陽活動による濃度変化は、約3%の振幅をもっているが、校正曲線では、こうした短周期の変動は隠されている。それは、IntCal04においては10年または20年の平均値としての大気¹⁴C濃度の変動が与えられているからである。通常の精度での年代測定にはこの影響は小さいが、今後測定精度が高くなると考慮しなければならない要素である。

【高精度・高確度の年代決定法：¹⁴C ウィグルマッチ法】

¹⁴C年代法の1つのテクニックとしてwiggle-matching法がある。校正曲線の年変化の凸凹特性—wiggle—を利用するもので、たとえば木材試料のように数十年の年輪層があれば、年輪ごとの¹⁴C濃度が暦年校正曲線のwiggleに一致する年代をベイズ統計で絞り込む。条件を適切に選べば、測定誤差±数年～十数年での歴年代決定が可能である。

¹⁴Cウィグルマッチ法はIntCal04が10年単位のデータとして提供されるようになった2005年以後威力を発揮し始めたといえよう。すなわち、年輪年代が不可能な広葉樹や小試料（辺材を持つ）に適用できるようになった結果、年代精度の必要な歴史関連資料に有効になった。この¹⁴Cウィグルマッチ法による測定例はわれわれの関係する測定に限っても数十に達する。

【年代測定の高度化に向けた課題】歴博では、縄文時代・弥生時代に使われた各土器型式の使用期間（文化編年）を統計的に解析判定することで、考古学編年から実年代への転換を行ない、新しい縄文・弥生の年代観を提示してきた。これらの研究における年代測定の対象は、おもに出土物である。歴史的な建築木材環境からの汚染は問題とならないが、出土物ではそれをどう評価するかが重要となる。また、試料によっては同じ時代のものが異なった¹⁴C濃度を示す。たとえば、動物の骨コラーゲンには種による違いがみられることがあり、食物連鎖の違いが海洋などのリザーバーの差を反映していることを示唆した。

歴博では、木材・炭化材・炭化種子のほかに土器に着いたスス・焦げを主な試料とした。木材や炭化材の年代測定には長い歴史があり、洗浄法が確立しているが、スス・焦げについては研究例が少なかったことから、多くのデータを分析しその統計的妥当性を検証した。例えば、木材・木炭・漆など他の共伴遺物の測定値との整合性などである。

今後取り組む必要がある重要課題として、日本産樹木の地域効果の精密測定とともに、年単位での¹⁴Cデータ整備がある。試料の¹⁴Cの変動パターンがどの太陽活動サイクルに一致するかを判定することで、誤差±3年程度での歴年代決定が可能であると考えられる。

【おわりに】¹⁴C年代測定法は考古学に多くの実りをもたらすことになった一方で、新しい知見は旧来の「学説」と食い違いを見せることも多く、¹⁴C批判がしばしば繰り返されてきた。その中には、年代測定に伴う統計現象への無理解も含まれる。年代測定では、個々の「測定値」にかかわる誤差のほかに、測定対象物と目的事象に関わる不確定性（枯死年と事象の関係など）があるほか、考古学資料のもつ固有の不確定性（「共伴」と「モンテリウス則」、資料と文化事象の関係など）が存在する。考古学と自然科学を総合し統計的に分析解釈する視点が重要である。また、粘り強い研究とともに学際的な協力関係が肝要である。

1A13

過去 10 年間の大気中 ^7Be , ^{10}Be 濃度, $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ と太陽活動の関係

(日大院・総合基¹、福岡県保健環境研究所、日大・文理²、東大院・工学系)

○山形武靖¹、榑崎幸範²、池田佑一郎³、永井尚生³、松崎浩之⁴

【はじめに】大気中における ^7Be ($T_{1/2}=53.3\text{d}$) と ^{10}Be ($T_{1/2}=1.36\times 10^6\text{y}$)の生成速度は大気の深さに対して指数関数的に減少しているため、成層圏で全体の 2/3 が、対流圏で 1/3 が生成している。生成速度は宇宙線強度に依存するため、太陽活動の 11 年周期とともに変動しているが、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 生成速度比はほぼ一定であると考えられる。生成後は酸化され、エアロゾルに吸着し移動する。エアロゾルの平均滞留時間が 1-2 年と ^7Be の半減期より長い成層圏では ^{10}Be が蓄積する一方であるのに対し、 ^7Be は蓄積すると同時に壊変により減少するため成層圏の ^7Be , ^{10}Be 濃度, $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は高くなっている。北半球では春期に成層圏-対流圏の交換が起きるため、地表付近の ^7Be , ^{10}Be 濃度, $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ が高くなる。大気中 ^7Be 濃度の永年変動は宇宙線強度の変動の影響を受けているとされているが、成層圏-対流圏の交換速度が毎年変化している場合、宇宙線強度の変動と異なる変動パターンを示す可能性も考えられる。本研究では東京、八丈島、太宰府において 1998-2008 年まで ^7Be , ^{10}Be 濃度の観測を行い、濃度と $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ の変動と太陽活動の関係について考察を行った。

【実験】試料は福岡県太宰府市の福岡県環境保健環境研究所と八丈島の八丈島灯台、東京都世田谷区の日本大学においてハイボリュームエアサンプラーを用いてろ紙に回収したエアロゾルを用いた。回収した試料はまず γ 線スペクトロメトリーを行い ^7Be ($E_\gamma=477.6\text{ keV}$)の定量を行った。測定後、ろ紙の 1/4 に Be 担体 0.5 mg を添加し分解液をろ過を行った。ろ液から陽イオン交換カラムを用いて Be を単離した。回収した Be を BeO として東京大学 MALT において ^{10}Be -AMS を行った。

【結果】太宰府、八丈島、東京の大気中 ^7Be , ^{10}Be 濃度はほぼ一致した。大気中 ^7Be , ^{10}Be 濃度は毎年 3-6 月と 10-11 月に高く、7-8 月に低くなる季節変動を示した。 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は 3-6 月に高くなる季節変動を示した。大気中 ^7Be , ^{10}Be 濃度は強い季節変動を持つため、一年を成層圏からの影響がある年前半 (1-6 月)と無い年後半 (7-12 月)に分け平均し、太陽活動と比較すると、 ^7Be 濃度は年前半、後半共に太陽活動と同様の変動パターンを示したが、 ^{10}Be 濃度は年前半がほぼ一定で、年後半は太陽活動と同じ変動パターンを示した。 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は年前半と後半で変動パターンが大きく異なり、年前半は太陽活動の 1-2 年遅れの変動パターンを示し、年後半はほぼ一定であった。

生成速度が宇宙線強度に比例して変化する 2 ボックスモデルを用いて大気中 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ を求め、観測した結果と比較した。その結果、エアロゾルの平均滞留時間は成層圏で 2 年、対流圏で 33 日であり、成層圏-対流圏の大気交換の時期と交換速度は毎年ほぼ一定で、2-6 月にその他の時期より約 3 倍になると算出できた。また生成速度は地表で観測された宇宙線強度の変動量の 4 倍変動することがわかった。これは Masarik and Beer(1999)が見積もった変動量と同等であった。

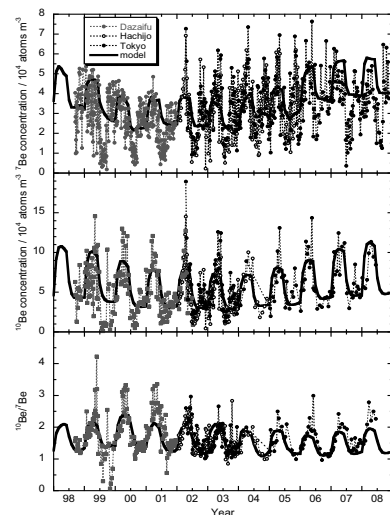


Fig. 1 The decadal variations of ^7Be , ^{10}Be concentration and $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ in the atmosphere in Dazaifu, Hachijo-Island and Tokyo during 1998 to 2008.

Correlation between the concentrations of cosmogenic Be isotopes in atmosphere and solar activities.
YAMAGATA, T., NARAZAKI, Y., IKEDA, Y., NAGAI, H., MATSUZAKI, H.,

1A14

AMS を用いた土壌中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比

(筑波大院数物・筑波大 AMS グループ[#]、東大 MALT^{\$}、KEK[®])

玉理美智子、○末木啓介、天野孝洋、笹公和、高橋努[#]、松四雄騎^{\$}、戸崎裕貴[#]、大木俊征[#]、長島泰夫[#]、木下哲一[#]、松村宏[%]、別所光太郎[%]

【はじめに】 長半減期核種 ^{36}Cl は宇宙線が大気中の Ar と核反応を起こして生成する。しかし、1952-1958 年の間に水上核実験によって大量の ^{36}Cl が生成した。この核実験起源の ^{36}Cl は地球科学研究の良いトレーサーとなっている。我々は表層土壌中から希硝酸によって抽出される成分中の塩化物イオンを取り出して、その中の塩素同位体比 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ に注目した。その同位体比の地域差および深度分布について詳細なデータを得て、核実験起源の ^{36}Cl の影響の度合いや環境中の塩素循環に関するトレーサー利用の可能性などを含めて検討した。

【実験】 日本列島の等緯度地域 (37° 20' N ~ 37° 30' N) において、日本海側から太平洋側にかけて 6 サイト合計 27 地点で土壌を採取した。土壌試料の処理操作には改良した方法を用いた¹⁾。土壌試料は、120 °C で乾燥し、フルイによって不純物を除去した後、希硝酸で塩素を抽出し、活性炭で溶解性有機物を吸着除去した。最後に過酸化水素により溶存有機物を完全に分解した後、一般的な AMS 試料調整法にしたがって AgCl 塩とした。筑波大学タンデム加速器の AMS 装置により $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比を測定した。

【結果・考察】 全 27 地点の表層土壌および 3 地点の 1 m 土壌コア (5 cm または 10 cm の深度区画) の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比、 ^{137}Cs 濃度および強熱減量 (LOI) の結果を得た。27 地点の表層 (約 2-6 cm) における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比の測定値は 0.1×10^{-13} から 3.7×10^{-13} の幅広い範囲を示した。サイトによる差異としては日本海側の KK サイトにおいて全体に低い値が得られた。ただし、次の深度分布で表されるように表面から 20-30 cm の深度までの分布はその場所によって異なるため表面から 6 cm までの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比を単純に比較することができない。1 m までのコア試料から KK-9, KK-12, AB-1 の 3 地点での深度分布が得られた。図(B)にはそのうちの KK-12 と AB-1 を示す。KK-9 は日本海の海岸の試料で 0.1×10^{-13} で 1 m までほとんど変化が観測されなかった。それに対して、KK-12 は 10-15 cm の深度で 1.7×10^{-13} と最大を示し、深くなるほど同位体比は小さくなった。AB-1 は 0-5 cm で最大を示し、同位体比は 3.7×10^{-13} で、30 cm までは下がっていくが、それ以深 100 cm まではほぼ一定の値を示した。これらの結果から土壌中の塩化物中の同位体比は場所によって異なる傾向を示すことが分かった。また、図(A)には現在の宇宙線による ^{36}Cl の生成量と海岸からの距離による降下塩素量を仮定して求めたそれぞれの場所における同位体比を示した。

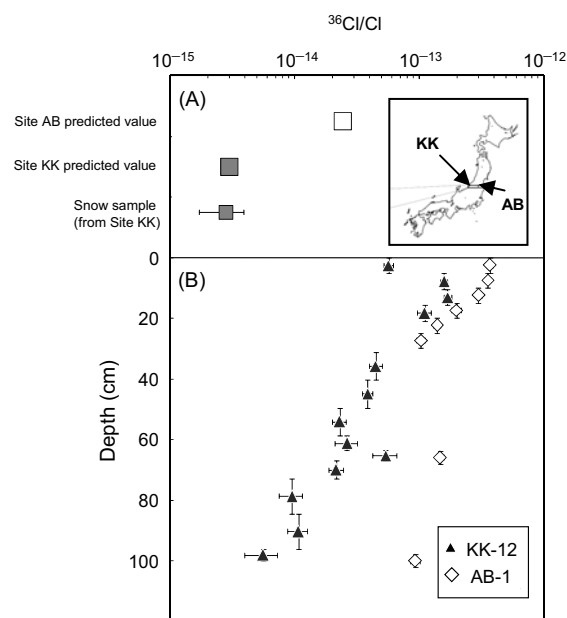


Figure Depth profiles of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ in KK-12 and AB-1, predicted $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ in rainwater and observed $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ in snow at KK site.

1) 玉理ら、第 52 回放射化学討論会 1P06、広島(2008).

Isotope ratios of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ in soils by AMS

TAMARI, M., SUEKI, K., AMANO, T., SASA, K., TAKAHASHI, T., MATSUSHI, Y., TOSAKI, Y., OKI, T., NAGASHIMA, Y., KINOSHITA, T., MATSUMURA, H., BESSHO, K.

1A15

日本海盆及び大和海盆における ^{129}I の分布

(原子力機構・環境動態¹、中央水研・海洋放射能²)○鈴木崇史¹、皆川昌幸²、
外川織彦¹

【はじめに】

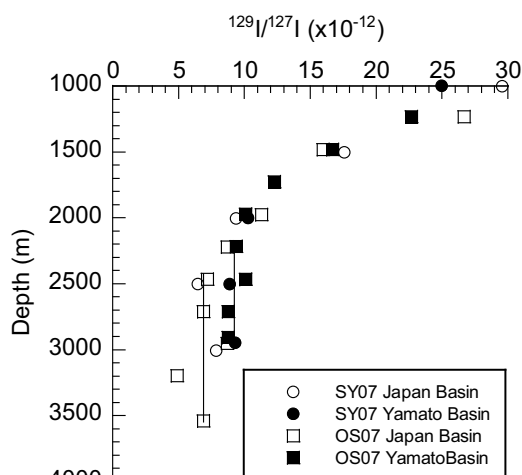
日本海は海水中の溶存酸素量の減少や海水温の上昇など地球温暖化の影響に対して鋭敏に反応する海域であることが知られているが、海水循環構造等不明な点が多い。また日本海の海水は約 100 - 200 年で入れ替わるといわれており、原子力利用による放射性核種の放出期間 (約 60 年) がこの時間スケールと近いことから、これらの放射性核種は日本海海水循環を解明する上で有用なトレーサーであると考えられる。さらに ^{129}I や ^{14}C は加速器質量分析装置を用いることにより、供試料量が非常に少なく短時間で測定することが可能なため特に有用であると考えられる。そこで本研究では日本海における、日本海盆及び大和海盆中の ^{129}I 及び ^{14}C を測定することにより、日本海底層水における海水の循環構造について議論する。

【実験】

2007 年 7 月に中央水研所属の蒼鷹丸(SY07)にて日本海盆(41°00 N, 138°00 E)と大和海盆(38°30 N, 135°00 E)で ^{129}I 及び ^{14}C 用の海水試料を採取した。また 2007 年 11 月に北海道大学所属のおしよる丸(OS07)にて日本海盆(41°10 N, 137°40 E)と大和海盆(38°30 N, 135°30 E)で ^{129}I 用の海水試料を採取した。 ^{129}I 及び ^{14}C はそれぞれヨウ化銀及びグラフアイトとして抽出後、日本原子力研究開発機構青森研究開発センターに設置してある加速器質量分析装置によって測定した。

【結果および考察】

図 1 に水深 1000m 以下における日本海盆及び大和海盆におけるヨウ素同位体比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) の鉛直分布を示す。海水温の測定結果から日本海盆及び大和海盆における日本海底層水はそれぞれ水深 2500 m 及び 2200 m 以下であった。この水深以下では $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の分布は両海盆とも鉛直方向に一定値を示し、日本海底層水は鉛直方向に均一な水塊であることが分かる。日本海盆及び大和海盆における $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ はそれぞれ $(6.7 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ 及び $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ を示し、海盆毎に濃度が異なることが分かった。この結果から日本海底層水は鉛直方向には均一であるが、海盆により各種の濃度差が存在することが明らかになった。この濃度差は日本海底層水が表面海水の沈み込みにより形成される際持っていた海水中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ を反映していると考えられる。 ^{129}I は原子力利用に伴い環境中に放出され、表面海水中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は年々高くなってきているので底層水中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は濃度が高いほど新しい海水であると考えられる。すなわち今回得られた結果からは大和海盆は日本海盆より新しい海水であると考えられる。これは日本海底層水が大和海盆から日本海盆に流れているとする流速計からの結果(Senjyu *et al.*, 2005)と一致している。以上のことから ^{129}I は日本海底層水の循環を考える上で有用なトレーサーであると考えられ、より広範囲な調査を行うことで日本海底層水の詳細な循環構造を解明できる可能性がある。



The distribution of ^{129}I in the Japan Basin and Yamato Basin
SUZUKI, T., MINAKAWA, M., TOGAWA, O.

1A16

石質隕石中の ^{36}Cl 生成率(II)

(首都大院理工¹, 筑波大², 東大³, 高エネ研⁴) ○浜中芳文¹, 大浦泰嗣¹, 海老原充¹, 笹公和², 長島泰夫², 高橋努², 戸崎裕貴², 松四雄騎³, 玉理美智子², 天野孝洋², 末木啓介², 別所光太郎⁴, 木下哲一²

【はじめに】 隕石中に含まれている宇宙線生成核種は、隕石の照射年代や落下年代といった年代測定や、地球に落下する前の大きさの推定などに用いられている。宇宙線生成核種の1つである ^{36}Cl (半減期 30 万年) は、金属相中では主に Fe や Ni の核破砕反応によって生成され、特に南極隕石の落下年代測定に用いられている。また、ケイ酸塩相中では Fe と Ni のほかにも K や Ca などの核破砕反応や、 ^{35}Cl の中性子捕獲反応によっても生成される。陽子による核破砕反応の ^{36}Cl 生成励起関数は標的元素ごとに系統的に変化しているため、(n, γ) 反応も含めて隕石中での各元素からの ^{36}Cl 生成率を求めることで、宇宙線照射環境について深く議論できると考えられる。そこで我々は過去に2つの石質隕石中での元素あたりの ^{36}Cl 生成率を求めた[1]。試料によって ^{36}Cl 生成率が異なることを期待したが、得られた生成率はほぼ同じであったため、今回、新たな隕石試料を用いて、各標的元素での ^{36}Cl 生成率を推定したので報告する。

【実験】 Gold Basin 隕石(L コンドライト)を2断片と、Gao 隕石(H コンドライト)1断片を砕いて粉末状にし、磁石でケイ酸塩相と金属相に分離した。得られたケイ酸塩相はさらに硝酸で処理することにより酸可溶相と不溶相に分けて、各試料で6つの相を得た。これらの ^{36}Cl 濃度を筑波大学タンデム型加速器を用いた加速器質量分析法により定量した。また、標的元素濃度を3種類の放射化分析法により定量した。

【結果】 どの隕石断片でも、ケイ酸塩の硝酸可溶相で ^{36}Cl 濃度が最も高くなり、以前に分析した Allegan や Barwell 隕石とは異なった傾向を示した。Welten et al.[2]は、Gold Basin 隕石 15 断片中の宇宙線生成核種濃度を報告しているが、今回定量した ^{36}Cl 濃度はそれらと同様の傾向を示した。Welten et al.はモデル計算も用いて、核破砕反応と中性子捕獲反応からの寄与をそれぞれ推定した。本研究では ^{36}Cl が寄与の大きな Cl, (K + Ca), (Fe + Ni) の元素群からのみ生成されると仮定して、初めて実験値のみから生成率を推定した。得られた ^{36}Cl 生成率は、Welten et al.による核破砕反応と中性子捕獲反応の相関とほぼ一致した(図1)。よって、本法による生成率の推定値は妥当であると考えられる。(n, γ) による寄与が系統的に少し高くなっている様でもあるが、本法により得られる ^{36}Cl 生成率の値は、Cl 濃度に大きく依存するので、より正確な Cl 濃度を求める必要がある。

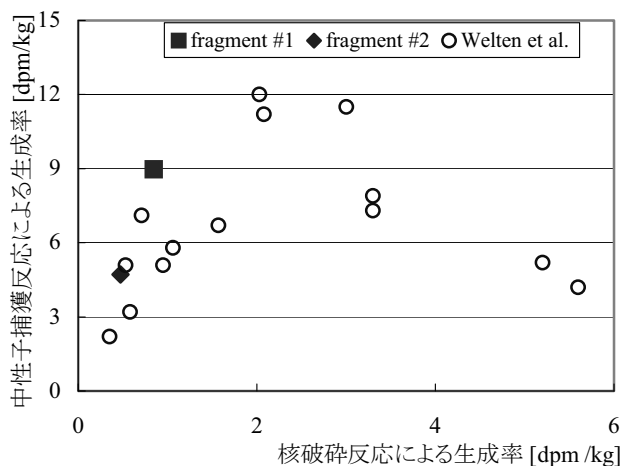


図1 ケイ酸塩相の ^{36}Cl 生成率

[1] 大浦 他, 第 51 回放射化学討論会 1A09 (2007)

[2] K.C.Welten et al., Meteor. Planet. Sci. 38, 157-173 (2003)

Production rate of ^{36}Cl in chondritic meteorites (II)

HAMANAKA, Y., OURA, Y., EBIHARA, M., SASA, K., NAGASHIMA, Y., TAKAHASHI, T., TOSAKI, Y., MATSUSHI, Y., TAMARI, M., AMANO, T., SUEKI, K., BESSHO, K., KINOSHITA, N.

1A17

p 核 Sm-146 の AMS 測定

(¹ 筑波大加速器, ²Hebrew Univ., ³Univ. of Notre Dame, ⁴Argonne National Laboratory, ⁵TANDAR Laboratory, ⁶Univ. Libre de Bruxelles, ⁷Northwestern Univ., ⁸ 東大海洋研, ⁹ 阪大院理, ¹⁰ 東北大多元研, ¹¹ 東北大核理研, ¹² 金沢大理工学域)

○木下哲一¹, M. Paul², G. Feinberg², H. Nassar², P. Collon³, Y. Kashiv³, D. Robertson³, C. Schmitt³, X. D. Tang³, C. Deibel⁴, B. DiGiovine⁴, J. P. Greene⁴, D. J. Henderson⁴, C. L. Jiang⁴, B. Kay⁴, H. Y. Lee⁴, S. T. Marley⁴, R. C. Pardo⁴, N. Patel⁴, K. E. Rehm⁴, R. Scott⁴, R. Vondrasek⁴, M. Notani⁴, J. M. Figueira⁵, S. Goriely⁶, L. Jisonna⁷, 天川裕史⁸, 高橋成人⁹, 三頭聰明¹⁰, 大槻勤¹¹, 廣瀬健太郎¹¹, 中西孝¹², 横山明彦¹²

サマリウム-146 ($T_{1/2}=1.03 \times 10^8$ yr) は p プロセスで元素合成される核種のひとつで、娘核種の ¹⁴²Nd の同位体比異常の測定より太陽系誕生時の存在量が知られている。Sm-146 の半減期は太陽系初期に存在していた ¹⁴⁶Sm を元素合成することになったイベント等に関する年代を考える上で非常に重要である。我々のグループは天然に存在する放射性核種 ¹⁴⁷Sm から ¹⁴⁶Sm を製造し、¹⁴⁶Sm の半減期を ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁷Sm 原子数比と放射能比、¹⁴⁷Sm の半減期の積より計算することを計画した。α スペクトロメリーにより ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁷Sm 放射能比を定量し、東大海洋研の表面電離型質量分析計を用いて測定を試みたところ、天然に存在する ¹⁴⁶Nd の妨害が見られ、Argonne National Laboratory にて加速器質量分析を行った。

金属状態に還元した Sm を ECR イオン源に挿入し、¹⁴⁶Sm²²⁺ を超伝導ライナックで 750 MeV にまで加速、ガス充填電磁石 (Fig. 1) を用いて ¹⁴⁶Nd と ¹⁴⁶Sm を分離し軌道の違いを位置検出器 (PPAC) で測定、更にその後方に配置された電離箱を用いて dE/dx 測定を行った (Fig. 2)。またその一方でビームを ¹⁴⁷Sm²²⁺ に切り替え新たに加速し、ガス充填電磁石の手前のファラデーカップで ¹⁴⁷Sm²²⁺ の電流値を測定し、2 つの測定より ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁷Sm 原子数比を導出した。しかしながら、この AMS では標準がないために 2 つの異なるイオンのイオン源から検出器までの輸送効率、ガス充填電磁石内の輸送効率、ビームの不純物に配慮した測定をする必要がある。測定の結果、これらの影響は小さいことが分かった。加速器質量分析の手法が確立され、Sm-146 の半減期が求まりつつある。

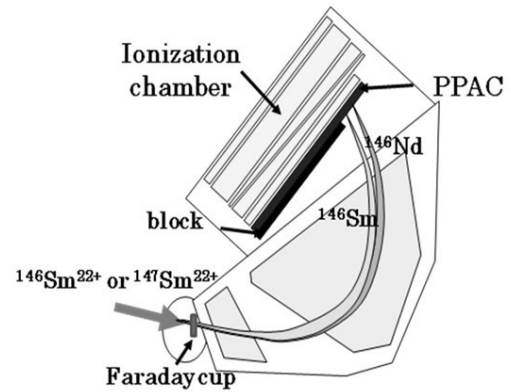


Fig. 1. Schematic diagram of gas filled magnet.

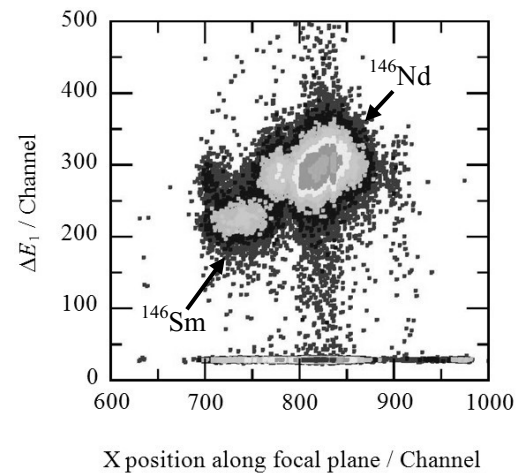


Fig. 2. 2D plot of ¹⁴⁶Sm and ¹⁴⁶Nd.

AMS measurement of p-nuclei Sm-146

KINOSHITA, N., PAUL, M., FERINBERG, G., NASSAR, H., COLLON, P., KASHIV, Y., ROBERTSON, D., SCHMITT, C., TANG, X.D., DEIBEL, C., DIGIOVINE, B., GREENE, J.P., HENDERSON, D.J., JIANG, C.L., KAY, B., LEE, H.Y., MARLEY, S.T., PARDO, R.C., PATEL, N., REHM, K.E., SCOTT, R., VONDRASEK, R., NOTANI, M., FIGUEIRA, J.M., GORIELY, S., JISONNA, L., AMAKAWA, H., TAKAHASHI, N., MITSUGASHIRA, T., OHTSUKI, T., HIROSE, K., NAKANISHI, T., YOKOYAMA, A.

1A18

バイオマス由来度測定法の標準化可能性について

(バイオインダストリー協会¹、北大院・農学研究院²)○大島一史¹、木村俊範²、奥石君子¹

【はじめに】 バイオ燃料、バイオ化学品（エチレン、プロパンジオール、コハク酸、乳酸など）、バイオ化成品（界面活性剤やインク原料など）、さらにプラスチック（酢酸セルロースやポリ乳酸、また近未来にはポリオレフィンやPETも）など、原料（の一部）に化石資源から生物資源（バイオマス, BM）を使用する素材が開発され、単独で、あるいは多種多様な有機物/無機物と複合化されて日常品として登場してきた。中でもバイオ燃料はその普及が低炭素型社会への移行や石油節約などの観点から税制上の優遇措置がとられ、国がその普及を率先している。これら素材の見かけ・品質は石油由来品との識別が困難であり、正しい普及を計るためにはその BM 由来を科学的に担保する公平な仕組みの構築が望ましいことから、放射性炭素測定法の標準化可能性について調査した（(財) JKA の機械工業振興事業補助金の交付を受けて行う (財) 機械システム振興協会の (財) バイオインダストリー協会への委託による事業として実施）。

【実験】 BM 由来成分を含む各種素材（約 30 種）中の ¹⁴C 含量を加速器質量分析法(AMS)及び液体シンチレーション法(LSC)で計測して BM 由来度を評価する分析法の標準化可能性を、米国材料試験法 (ASTM D 6866 ; CO₂あるいは C₆H₆へ変換した LSC 法/CO₂化へ変換した AMS 法)との対比の上で調査・検討した。

【結果】 バイオ燃料など液状系については物質変換することなく LSC 法が、また BM 由来プラスチックなど固体系資材ではグラファイト化した AMS 法が実用性に富んでいることを確認した。前者については新たな標準化が可能であり、その工業規格化(JIS 化)/国際標準化(ISO 化)を国に提案し、現在その先導研究 (フィージビリティスタディ)を進めている。

On the Possibility of Standardization of Analysis Method of "Bio-Degree" of the Biomass-based Materials
OHSHIMA, K., KIMURA, T., KOSHIISHI, K.

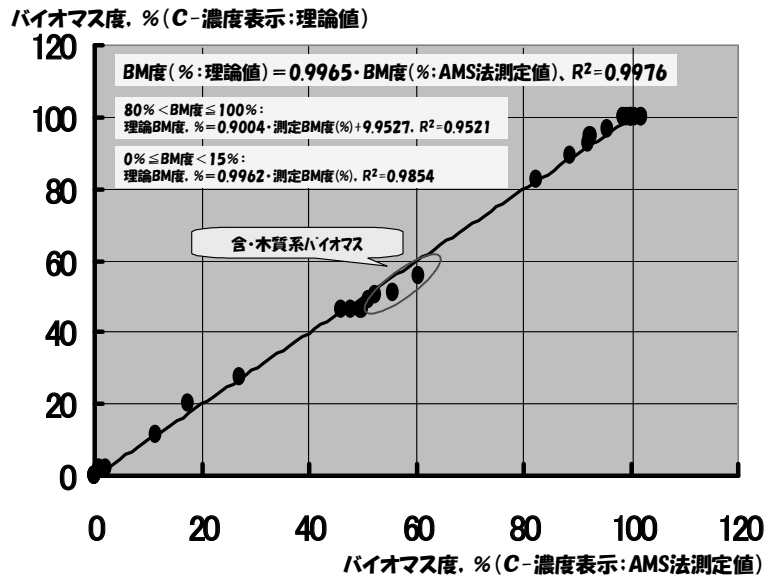


図1 C-化 AMS 法による測定結果

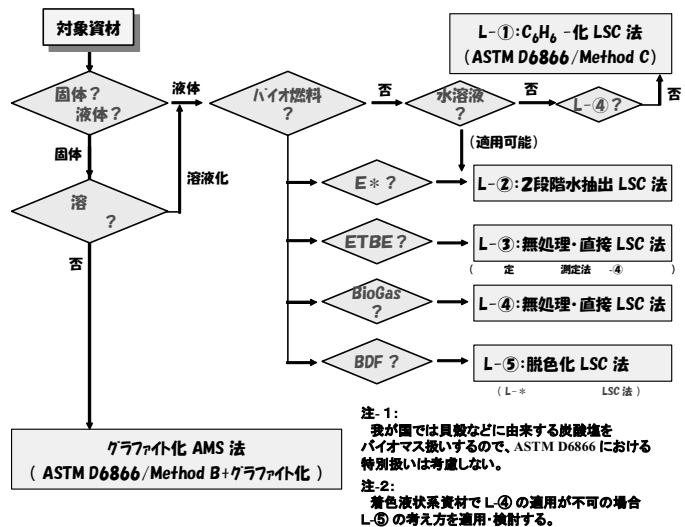


図2 ¹⁴C測定法標準化プロトコル案

研究発表要旨

9月28日(月)

1B01 ~ 1B19 : 口頭発表 B会場(会議室2)

1B01

超重元素化学実験に向けたサマリウム共沈 α 線源作成法の開発

(理研・仁科セ)○笠松良崇、羽場宏光、江崎豊

これまでの超重元素の化学的研究は、その生成率の低さと寿命の短さから 1 原子を対象とせざるをえず、主に迅速な多数回の交換反応を伴うクロマトグラフ研究に限られてきた。気相系と液相系の化学実験が 104-108 番元素、112 番元素などを対象として行われ、結果として、112 番元素までが d 軌道の価電子をもつ遷移金属元素に属することが報告されている。しかし、化学的性質の詳細な研究はまだこれからである。近年、108 番元素、Hs (ハッシウム) を対象とした画期的な実験結果が報告された[1,2]。これは、Hs が MO_4 の化合物となって揮発するという 8 族元素特有の性質を持つことを確認した実験であり[1]、さらに揮発した化合物が水酸化ナトリウムと反応すると固体表面に固着することを確認した[2]。これは、簡潔ゆえに明確に Hs の化学的性質 (周期表中の属性) を調べ、化学種までをも示唆することができた結果である。本研究は、世界でも初となる超重元素の沈澱を作成し、錯形成等をも議論することを目的としており、Hs の研究のように、新らしく、そして簡潔な化学実験手法を確立することにより、明確な超重元素の化学的性質を調べるものである。

超重元素の化学実験では、短寿命の核種が対象となるため、加速器で合成された生成核をガスジェット気流を利用して迅速に化学室に搬送し、化学処理を施す。本研究では、加速器で生成した核反応生成物であるマルチトレーサーを実際の超重元素実験と同様にガスジェットで化学室へ迅速搬送したものをを用いて迅速な沈澱線源の作成法の開発を行った。ANODISC (whatman) というアルミナを利用した濾紙上に前もって薄く均一に Sm の水酸化物沈澱を敷いておき、その上にガスジェットを一定時間吹き付け、その後 Sm を含んだ塩基性溶液を上から流して吸引濾過することで沈澱線源を作成した。その後、沈澱線源の放射能 (α 線と γ 線) を測定して収率等を求めた。単純に固体表面上にガスジェットを吹き付けただけでは、エアロゾル (KCl) の蓄積とともに α 線測定におけるエネルギー分解能が悪くなるのに対して、本手法で作成した試料は高分解能を維持できることが分かった。その上、各元素の化学的性質に依存した収率の差を観測することができた。これは、化学的性質が未知である超重元素の沈澱に関する性質を本手法で調べることができることを示唆している。

水酸化物沈澱線源作成実験は、加速器オンライン実験だけでなく、マルチトレーサー溶液を用いた通常の手法でも行った。アンモニア水や 0.1-6 M 水酸化ナトリウム水溶液などを用いて水酸化物沈澱を作成し、沈澱の収率の変化を観測し、各元素の水酸化物沈澱の性質を調べた。また、104 番元素の Rf (ラザホージウム) を第一の研究対象と定め、同じ 4 族元素である Zr と Hf の放射性トレーサー ^{88}Zr 、 ^{175}Hf を用いて水酸化物沈澱を作成、その収率を測定することにより、Rf の実験条件を検討した。

[1] Ch. E. Düllmann *et al.*, *Nature* **418**, 859 (2002).

[2] A. von Zweidorf *et al.*, *Radiochim. Acta* **92**, 855 (2004).

Application of the rapid α source preparation method, samarium hydroxide coprecipitation method, to superheavy element chemistry
KASAMATSU, Y., HABA, H., EZAKI, Y.

1B02

Db を模擬した 5 族元素 Nb ならびに Ta のオンライン等温ガスクロマトグラフ挙動 (原子力機構先端基礎研究セ¹, 理研仁科セ²) ○佐藤哲也¹, 塚田和明¹, 浅井雅人¹, 豊嶋厚史¹, 笠松良崇², 李 子杰¹, 佐藤 望¹, 菊池貴宏¹, 永目諭一郎¹

超アクチノイド元素ドブニウム(Db, Z=105)の化学的性質を明らかにするため、Db 化合物の等温ガスクロマトグラフ挙動を調べることを目的に、オンライン気相化学分離装置の開発を行っている。Db の模擬として Nb および Ta の短寿命核種を用い、開発した装置における 5 族元素の等温ガスクロマトグラフ挙動を確かめた。

実験は原子力機構タンデム加速器実験施設で行った。Nb および Ta の短寿命核種として、^{nat}Gd(¹⁹F, xn) および ^{nat}Ge(¹⁹F, xn) 反応により合成した ⁸⁸Nb および ¹⁷⁰Ta を用いた。

実験装置は反応室、石英製等温カラムおよびガスジェット槽から構成され、核反応槽に直結されている。核反応生成物は、反跳によって標的より核反応槽内に飛び出し、キャリアガス流により反応室に輸送される。運ばれた核反応生成物は、反応室に導入されている反応ガスと混合されて揮発性化合物を形成し、等温カラムへと運ばれる。反応ガスとしては SOCl₂ 飽和乾燥空気を用いた。等温カラムでは、化合物の揮発性に応じて分離が行われる。カラム末端に到達した揮発性化合物は、He/KCl ガスジェット搬送法により測定系へと運ばれ、放射能測定が行われる。等温カラム温度に対する収率の変化から、対象化合物の揮発性について知ることができる。

はじめに、カラム温度を揮発性化合物が通過するのに十分高温な 400 °C に固定し、キャリアガス流量、反応室温度および反応ガス流量について実験条件の最適化をおこなった。得られた最適条件は、He キャリアガス流量 0.75 L/min, 反応室温度 500 °C, 反応ガス流量 200 mL/min (Air) であり、反応効率は約 90% だった。

この条件下で、観測したカラム温度に対する収率の変化を図 1 に示す。Nb の挙動は、Türler らによって報告された傾向とよく一致した [1]。揮発性化合物としてオキシ塩化物生成が見込まれる条件下において、Ta 化合物の分離挙動は本研究で初めて観測され、その揮発性は Nb > Ta であることがわかった。この傾向は、Nb および Ta オキシ塩化物の昇華温度の関係と一致する。

[1] A. Türler et al., *Radiochim. Acta* 73 (1996) 55.

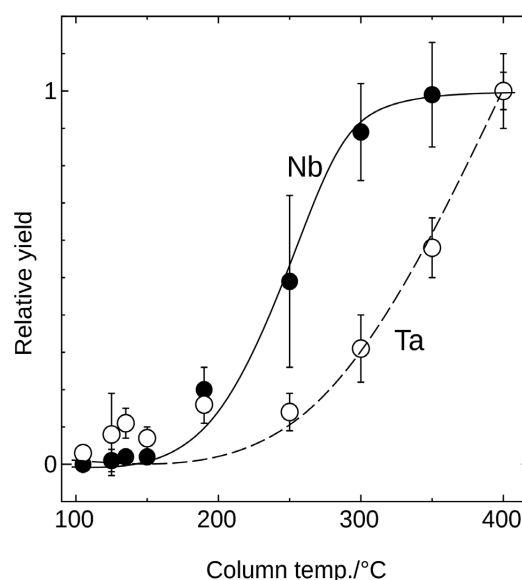


図 1. Nb および Ta のカラム温度-収率曲線。反応室温度 500 °C, He キャリアガス流量 0.75 L/min, Air/SOCl₂ 200 mL/min (Air).

On-line isothermal gas chromatographic behavior of group 5 elements Nb and Ta as homologues of Db

SATO, T. K., TSUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., KASAMATSU, Y., LI, Z., SATO, N., KIKUCHI, T., NAGAME, Y.

1B03

気相化学分離された化合物の搬送に関する研究

(新潟大理¹、機器分析セ²、原子力機構³) ○村山裕史¹、後藤真一²、工藤久昭¹、塚田和明³、浅井雅人³、豊嶋厚史³、佐藤哲也³、永目諭一郎³

【はじめに】 超重元素の化学的性質を調べる実験手法の一つに、目的元素の揮発性化合物を生成しカラム表面との吸着・脱離の挙動を調べる気相化学分離法があり、当研究室では、これまで4族元素(Zr,HfおよびRf)塩化物を対象とした実験を行ってきた。Rfのような超重元素のほとんどは短寿命のアルファ放射体であるため、同定・定量のためには等温カラムを通過した揮発性化合物を検出部に迅速かつ効率よく再搬送しなくてはならない。しかし、これまで再搬送条件に関する詳細な報告はなされていない。そこで、本研究では揮発性化合物に対する再搬送装置を開発し、最適な搬送条件を得ることを目的に実験を行った。

【実験】 Fig.1 に気相化学実験装置の概略図を示す。加速器による実験の前に²⁵²Cfを用いたoff-line実験を行った。²⁵²Cfからの自発核分裂生成物はカーボンクラスターにより反応部へ搬送される。そこで生成した揮発性化合物は等温部を通過したのちリクラスタチェンバー内でエアロゾルに付着し、再搬送される。再搬送された核種の同定・定量はリクラスタチェンバーから約1m下流の捕集部にてHPGe検出器によりガンマ線スペクトロメトリにより行った。エアロゾルは、均一にチェンバー内に流れ込むよう4箇所からチェンバー内に導入した。直径40mmのリクラスタチェンバーは長さを50,100,150mmと変えることで体積を変えられるようにした。キャリアガスの種類と流量、エアロゾルの種類、リクラスタチェンバー体積などを変化させ、核分裂生成物の再搬送効率を求めた。

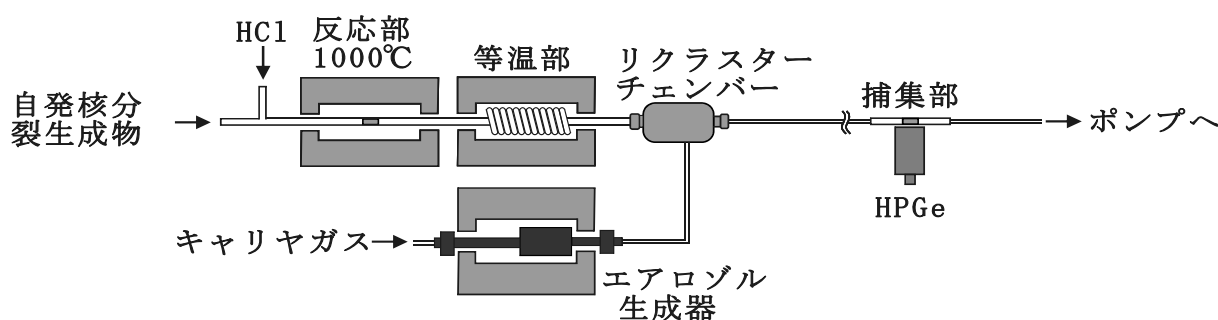


Fig. 1 気相化学実験装置概略図

【結果】 off-line実験では、塩化水素により揮発性化合物を生成する核種のうちγ線スペクトル中でピークが見やすい¹⁰¹Tc,¹⁰⁴Tc,¹⁰⁷Rhについて、再搬送条件を検討した。再搬送効率は、等温部の直前で冷却捕集した際の放射能に対する、リクラスタチェンバー下流の捕集部での放射能の比とした。その結果、キャリアガスはHeよりN₂を使用したほうが再搬送効率は高くなった。エアロゾルをKCl、キャリアガスをN₂、ガス流量1.4 L/min、リクラスタチェンバーの長さ50mmのとき、再搬送効率は約40%となった。講演では詳細な実験結果について報告する。

Research on transportation of chemical compounds after gas phase chemistry

MURAYAMA, H.,GOTO, S., KUDO, H.,NAGATA, K., ASAI, M.,TOYOSIMA, A.,SATO, T.,NAGAME, Y.

1B04

レーザーイオン化質量分析法の気相化学分離法への適用

(新潟大院自然¹、新潟大機器分析セ²新潟大理³)

○茂野雄太¹、後藤真一²、工藤久昭³

【緒言】

超アクチノイド元素の化学的性質は、軌道電子に対する相対論効果の増大により同族元素の化学的性質の傾向から逸脱する可能性が示されている。超アクチノイド元素の化学的性質を調べるための手法の一つに気相化学分離法があり、これまで当研究室では多くの金属と揮発性錯体を形成する dipyrvaloylmethane (DPM, $M=184.23$) を用いた研究を行ってきた。しかし、化学的性質を議論するためには生成した揮発性化合物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、揮発性化合物をなるべく分解させず、選択性の高い、波長可変レーザーを用いた共鳴多光子イオン化 (REMPI) 質量分析法の適用について検討を行っている。

【実験】

イオンチェンバーを用いた以前の研究により、DPM 由来イオン強度のレーザー波長依存性が確認されている。そこで REMPI により生成するイオン種を明らかにするために質量分析を行った。

60 °Cに加温した DPM を He ガスでバブリングし、REMPI 用に改造した二重収束型質量分析器内のイオン源へと導入した。REMPI には YAG レーザー励起色素レーザー (LDS698)の第二高調波(330~360 nm)を用いた。DPM のイオン化エネルギーは 7.9 eV であるので、二光子共鳴一光子イオン化が起これと考えられる。

測定は任意の m/z のイオン強度をイオン検出器で測定する。また、イオンを生成した際のレーザー強度も同時にモニターできるようにした。

【結果と考察】

右図は波長 320.0 nm のレーザーにより DPM をイオン化させ、そのフラグメントイオンである $m/z=57$ についてある一定のレーザー強度に対するイオン強度を測定した結果である。レーザー強度を大きくしていくと(range1→2→3)、イオン検出器からのシグナルも対応して大きくなっていくことが確認できた。このようにしてイオン強度のレーザーパワー依存性を調べることでイオン化が REMPI によるものかどうか判断できると考えられる。講演では他フラグメントイオンの結果などについて発表する予定である。

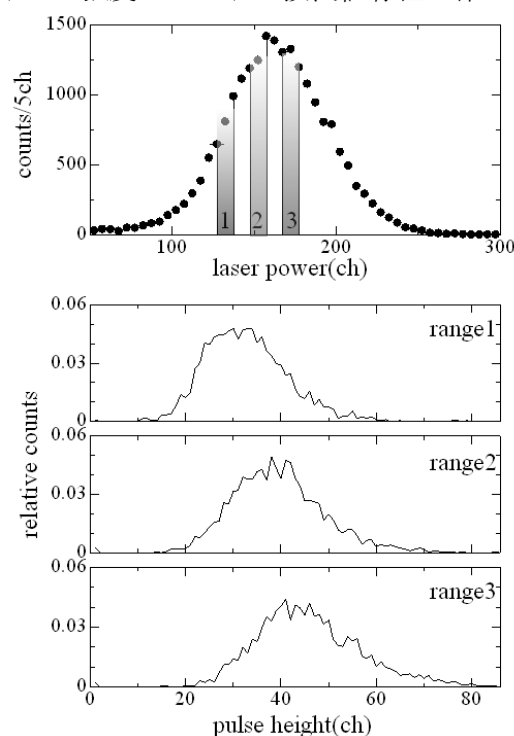


図. レーザー強度スペクトル(上)及び任意のレーザー強度におけるイオン強度分布(下)

Application of laser ionization mass spectroscopy for gas phase chemistry
SHIGENO, Y., GOTO, S., KUDO, H.

1B05

HF/HNO₃水溶液系における 105 番元素 Db の陰イオン交換挙動

(原子力機構・先端基礎研究セ¹、理研・仁科セ²、首都大院・理工³、阪大院・理⁴、新潟大・理⁵、金沢大院・自然科学⁶、金沢大・理工⁷)○笠松良崇^{1,2}、豊嶋厚史¹、浅井雅人¹、塚田和明¹、Li Zijie¹、石井康雄¹、佐藤哲也¹、西中一朗¹、菊池貴宏¹、羽場宏光²、工藤祐生²、佐藤望^{1,2}、大浦泰嗣³、秋山和彦³、大江一弘⁴、藤沢弘幸⁴、篠原厚⁴、後藤真一⁵、工藤久昭⁵、荒木幹夫⁶、西川恵⁶、横山明彦⁷、永目諭一郎¹

原子番号が 104 番以上の超アクチノイド元素（超重元素）は、第 7 周期の 6d 遷移金属元素に相当することが最近分かってきており、その化学的性質の解明に大きな興味が寄せられている。日本原子力研究開発機構（原子力機構）では、これまでに 104 番元素 Rf のフッ化物錯形成をイオン交換法によって詳細に調べることに成功している[1]。そして、そのフッ化物錯形成の様子が同族元素とは大きく異なっていることが分かった。6d 遷移金属元素のフッ化物錯形成の系統的な研究を進め、超アクチノイド元素の化学的性質の理解をより深めるために、我々はより重い 105 番元素（Db、ドブニウム）へと研究対象を拡げている。先行研究では、14 M HF 中での Db の陰イオン交換挙動を調べ、同族元素とは異なる挙動を観測した[2]。本研究では、HF/HNO₃ 混酸を用いて希薄なフッ化物イオン濃度条件下での Db の陰イオン交換実験を行い、そのフッ化物錯形成の様子を調べた。

原子力機構のタンデム加速器を利用した ²⁴⁸Cm(¹⁹F, 5n)²⁶²Db 反応により 105 番元素 ²⁶²Db (半減期：34 秒) を合成した。合成した核種を迅速に化学室へガスジェット搬送し、オンライン迅速イオン交換・α線検出装置（AIDA-II）を用いて HF/HNO₃ 水溶液系での陰イオン交換挙動を調べた。同族元素である Nb ならびに Ta の陰イオン交換挙動も、より多様な水溶液濃度条件下で調べ、その結果を基に Db のイオン交換反応における K_d 値を求めた。得られた結果の一部を同族元素である Nb, Ta ならびに Pa の結果とともに Fig. 1 に示す。

今回の実験で得られた Db の K_d 値が、周期表上で最も近い同族元素 Ta（第 6 周期）の値よりも小さく、より軽い同族元素の Nb や擬同族元素である Pa の値に近いことが分かった。本発表では、これらの結果から Db のフッ化物錯形成、及び陰イオン交換樹脂との相互作用について議論する。

[1] Y. Nagame *et al.*, *Radiochim. Acta* **93**, 519 (2005).

[2] K. Tsukada *et al.*, *Radiochim. Acta* **97**, 83 (2009).

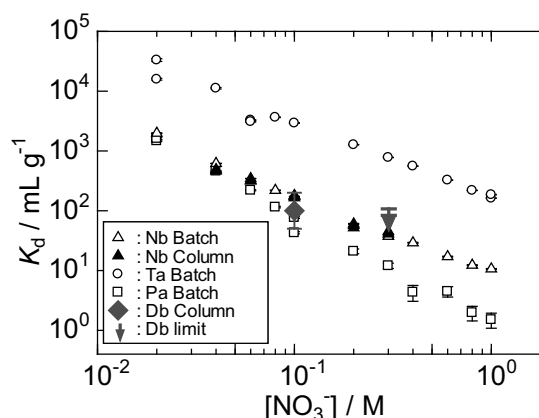


Fig. 1: Distribution coefficients, K_d , of Nb, Ta, Pa, and Db on the anion-exchange resin in HF/HNO₃ solutions.

Anion-exchange behavior of element-105, Db in HF/HNO₃ mixed solution

KASAMATSU, Y., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., TSUKADA, K., LI, Z., ISHII, Y., SATO, T. K., NISHINAKA, I., KIKUCHI, T., HABA, H., KUDOU, Y., SATO, N., OURA, Y., AKIYAMA, K., OOE, K., FUJISAWA, H., SHINOHARA, A., GOTO, S., KUDO, H., ARAKI, M., NISHIKAWA, M., YOKOYAMA, A., NAGAME, Y.

1B06

104 番元素 Rf の化学的性質解明に向けた TIOA、TTA 逆相クロマトグラフィーの研究

(金沢大院自然¹、金沢大理²、金沢大理工³) ○荒木幹生¹、武田勇樹²、南里朋洋¹、横山明彦³

【はじめに】 本研究では超重元素 Rf の化学的性質の解明に向け、アミン抽出剤 TIOA やキレート抽出剤 TTA 保持した固定相を用いた逆相クロマトグラフィーによって液-液抽出データの獲得を目指している。半減期の短い超重元素の分離・分析は短時間で行う必要があるため、マイクロスケールの実験装置、平衡到達時間の速い実験系が求められる。そこで、カラムのサイズや流速などの実験条件を変えた溶離挙動を調べることで逆相クロマトグラフィーの Rf 実験への適用可能性を検討した。

【実験】 固定相の調製は、アセトン中で保持担体 CHP20Y (スチレンジビニルベンゼン共重合体) またはシリカゲルに抽出溶媒である TIOA または TTA-オクタノール溶液を滴下し、一晚攪拌後 55 °C でアセトンのみを蒸発させることで行った。バッチ実験は以下の手順で行った。調製した固定相を遠沈管に量りとり、各濃度の HCl もしくは各フッ化物イオン濃度の HF/0.1 M HNO₃ 混合溶液を無担体の ⁸⁸Zr、¹⁷⁵Hf トレーサーと共に加え、攪拌した。遠心分離後、Ge 半導体検出器により水相の放射能を定量することで、分配比 (D) を決定した。カラム法は①マイクロカラム (3.5 mm φ × 6.5 mm)、②テフロンチューブ (1.6 mm φ)、③マクロスケールのカラム (5.0 mm φ) のサイズの異なる 3 種類で行った。第 1 溶離液で Zr、Hf トレーサーを溶液化し、カラムを通った溶出液を捕集後、ストリッピング溶液を流し、吸着放射能を捕集した。加えたトレーサーに対する各フラクションの相対的放射能を Ge 半導体検出器で定量し溶離曲線を獲得した。

【結果】 Fig. 1 に TTA 固定相によるマクロサイズのカラム (5 mm φ × 10 mm) を用いた溶離曲線、Fig. 2 に TTA 固定相によるマイクロカラム (3.5 mm φ × 6.5 mm) を用いた溶離曲線を示す。マクロスケールでのクロマトグラフィーでは、バッチ法の分配比の結果と一致した溶離曲線を得た。しかし、反応時間の短いマイクロカラムの場合には、吸着率の挙動はバッチ法の抽出挙動と矛盾しないが、最初のフラクションに固定相と反応せずに溶出する放射能があるため、分配比を決定するまでには至らなかった。反応速度の速い実験条件の更なる模索と、平衡未到達であっても平衡状態の分配比を理論的に予測する方法を検討する必要がある。

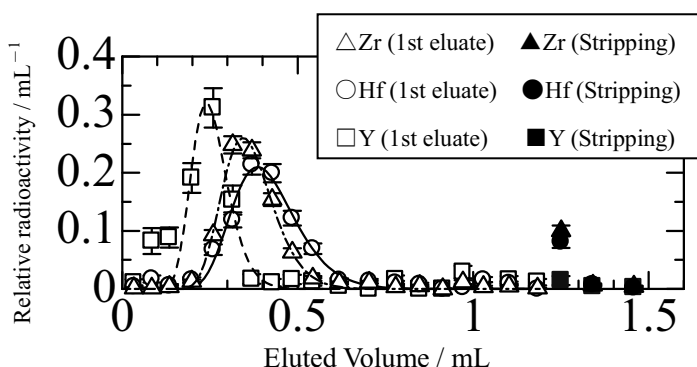


Fig. 1 Elution curves of Zr, Hf and Y with macro size columns (5 mm φ × 10 mm).

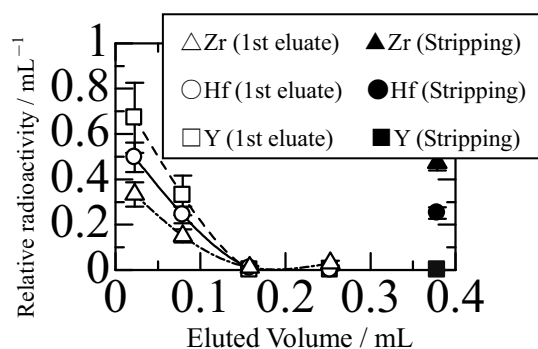


Fig. 2 Elution curves of Zr, Hf and Y with micro-columns (3.5 mm φ × 6.5 mm).

Study on the reversed phase chromatography with TIOA or TTA extractant for chemistry of Element 104, rutherfordium (Rf)
 ARAKI, M., TAKEDA, Y., NANRI, T., YOKOYAMA, A.

1B07

106 番元素シーボーギウムの同族元素モリブデンの溶媒抽出挙動

(阪大院理¹、理研仁科セ²、阪大核物理セ³)○大江一弘¹、矢作亘¹、小森有希子¹、藤沢弘幸¹、高山玲央奈¹、菊永英寿¹、吉村崇¹、高橋成人¹、羽場宏光²、工藤祐生²、江崎豊²、高久圭二³、篠原厚¹

【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。これまで Sg の溶液化学については 2 例の報告がなされているものの、それ以降は全く報告例がなく、より詳細な Sg の化学的性質についての知見を得るためにはさまざまな実験系で実験をおこなう必要がある。本研究では昨年、Sg の同族元素であるタングステン(W)について、塩酸溶液からのイオン対抽出挙動の報告を行った[1]。しかし、同じく同族元素であるモリブデン(Mo)の溶媒抽出挙動のデータが取得できておらず、また抽出化学種についての知見もほとんど得られていなかった。そこで今回、Mo の塩酸溶液からの塩化テトラフェニルアルソニウム(TPAC)-クロロホルムおよび Aliquat 336-クロロホルム溶液による溶媒抽出実験を行い、さらに Mo、W の分配比の抽出剤濃度依存性も調べたので、報告する。

【実験】実験には、加速器を用いて重イオン核融合反応により合成した短寿命 Mo、W 同位体を用いた。Mo の実験では、理化学研究所 AVF サイクロトロンを用いて、 $^{nat}\text{Ge}(^{22}\text{Ne},\text{xn})$ 反応により合成した ^{90}Mo (半減期 5.7 時間)を He/KCl ガスジェット搬送システムにより搬送し、ナフロンシートに 5 分間吹き付けた。これを塩酸 200 μL で溶かし出し、同体積の TPAC-クロロホルム溶液または Aliquat 336-クロロホルム溶液と混合して振とうを行った。振とう時間は TPAC による抽出で 15 分、Aliquat 336 による抽出で 3 分とした。各相 160 μL ずつを別々に分取して Ge 検出器を用いて γ 線測定を行い、各相の放射能から Mo の分配比を求めた。W の実験では、大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用いて、 $^{nat}\text{Dy}(^{16}\text{O},\text{xn})$ 反応により合成した ^{173}W (半減期 7.6 分)を用いて実験を行った。実験手順は Mo と同じとした。

【結果と考察】Fig. 1 に、Mo の分配比の塩酸濃度依存性を、昨年報告した W の結果[1]とともに示す。各抽出剤濃度は 0.05 M であった。Mo の抽出挙動は W によく似ており、W よりも Mo の分配比が大きいことがわかった。塩酸濃度増大とともに Mo の分配比が大きくなっていることから、Mo の陰イオンの塩化物錯体が形成されていることが示唆される。Mo、W の分配比の抽出剤濃度依存性(塩酸濃度は 11 M、抽出剤は Aliquat 336)を調べ、分配比の対数を抽出剤濃度の対数に対してプロットすると、Mo で傾き 1.08 ± 0.04 、W で傾き 1.21 ± 0.02 の直線が得られ、どちらも -1 の電荷をもった錯体が抽出されていることが示された。今後さらにプロトン濃度一定下における分配比の塩化物イオン濃度依存性を調べ、抽出化学種の特定を行う予定である。

【参考文献】

[1] 大江他, 第 52 回放射化学討論会 3P26 (2008).

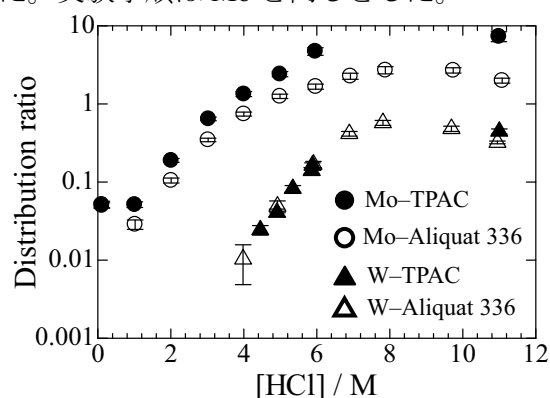


Fig. 1 Mo、W の分配比の塩酸濃度依存性
抽出剤濃度 : 0.05 M

Extraction behavior of molybdenum as homologue of element 106, seaborgium

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

1B08

電気化学的手法による 101 番元素メンデレビウム(Md)の還元(原子力機構¹、阪大院理²、理研仁科セ³)○豊嶋厚史¹、塚田和明¹、浅井雅人¹、佐藤哲也¹、李子杰¹、佐藤望¹、菊池貴宏¹、北辻章浩¹、永目諭一郎¹、大江一弘²、篠原厚²、笠松良崇³、羽場宏光³

【はじめに】重アクチノイド元素では、5f 軌道の安定化によって低酸化状態が比較的安定になる。特に 101 番元素メンデレビウム(Md)は 2 価イオンだけでなく 1 価イオンに還元される可能性があり、非常に興味深い。これまで我々はシングルアトムレベルにおける電気化学的手法を開発し[1]、102 番元素ノーベリウム(Nv)の酸化に成功した[2]。本研究では、電気化学的手法を用いて 101 番元素メンデレビウム(Md)の 2 価への還元を調べたので報告する。

【実験】原子力機構タンデム加速器施設において、 $^{248}\text{Cm}(^{11}\text{B}, 4n)$ 反応によって半減期 27 分の ^{255}Md を合成した。反応生成物を He/KCl ガスジェット法により化学室に搬送し、迅速化学分離装置に 10 分間捕集した。 α 線測定妨害となる KCl を除去するために、捕集物を 0.1 M HCl 水溶液に溶解して HDEHP 抽出カラム(Eichrom 社 Ln resin、1.6 mm ϕ ×30 mm)に導入し、KCl を溶出させるとともに Md^{3+} を吸着させた。捕集、溶解の手順を 9 回繰り返した後、カラムに吸着した Md を 6.0 M HCl 水溶液 350 μL を用いて流し出した。溶出液を Ta 皿に収集し、He ガスとハロゲンランプを用いて強熱して蒸発乾固した後、0.1 M HCl 水溶液 220 μL に溶解した。この溶液をフロー電解カラム装置に導入し、0.1 M HCl 水溶液 1500 μL を用いて溶離展開した。カラム作用電極には 0 ~ -0.9 V の電圧(Ag/AgCl 参照電極)を印加した。溶出液を 300 μL ずつ 5 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流し出した。溶出液を 300 μL 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 7 つの Ta 皿の α 線測定を行った。

【結果と考察】予備的結果ではあるが、図 1(a)、(b)にそれぞれ印加電圧 0 V 並びに -0.9 V で観測された ^{255}Md と ^{250}Bk (副反応生成物)そして別の実験で得た $^{85}\text{Sr}^{2+}$ の溶出挙動を示す。印加電圧 0 V では、 Md は 0.1 M HCl 水溶液で溶出せず、3.0 M HCl で溶出した。この挙動は Bk^{3+} と同じであり、 Md が 3 価イオンとして水溶液中に存在する事を示している。一方、-0.9 V では、 Md は 0.1 M HCl 水溶液で溶出した。この溶出挙動は Sr^{2+} と同じであり、2 価に還元された事がわかる。

【参考文献】

[1] A. Toyoshima *et al.*, *Radiochim. Acta* **96**, 323-326 (2008).

[2] A. Toyoshima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9180-9181 (2009).

Reduction of element 101, mendelevium, with flow electrolytic column chromatography

TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., ASAI, M., SATO, T. K., LI, Z. J., SATO, N., KIKUCHI, T., KITATSUJI, Y., NAGAME, Y., OOE, K., SHINOHARA, A., KASAMATSU, Y., HABA, H.

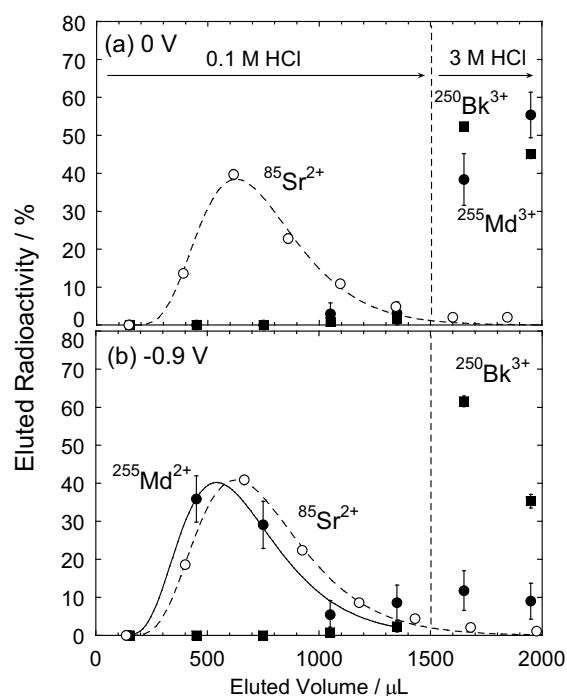


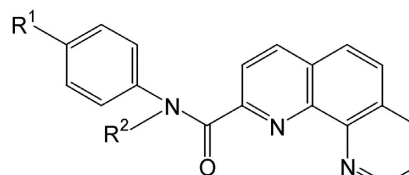
Fig. 1. Elution behavior of ^{255}Md and ^{250}Bk at the applied potentials of (a) 0 V and (b) -0.9 V (vs. Ag/AgCl) together with that of $^{85}\text{Sr}^{2+}$ for comparison.

1B09

新規酸素・窒素ヘテロドナー配位子 PTA のアクチノイド抽出特性と錯形成特性

(原子力機構・放射光¹)○小林徹¹、鈴木伸一¹、池田篤史¹、塩飽秀啓¹、岡本芳浩¹、阿久津和宏¹、矢板毅¹

特定のアクチノイドを分離・抽出できるイオン認識化合物の創製は、核燃料サイクルにおける分離技術や放射性廃棄物の除染技術の開発などに関連する重要なテーマである。特に、3価アクチノイドと3価ランタノイドは化学的性質が類似しており、その分離は困難を極める。近年、3価アクチノイドが3価ランタノイドより僅かにソフトであるという性質を利用してこれらを分離できるソフトドナー系抽出剤が注目されており、芳香族窒素配位子を中心に抽出剤の開発研究が活発に行われている。しかしながら、芳香族窒素化合物は、酸性条件下では窒素原子がプロトン化するため、金属イオンへの錯形成能が著しく低下してしまう。従って、芳香族窒素系抽出剤の殆どは、強酸性溶液から金属イオンを抽出することができない。このような背景から、強酸性条件下においても3価アクチノイドを3価ランタノイドから効率よく分離・抽出できる抽出剤の開発が重要な課題となっている。一方で、ハードドナーである酸素ドナー系抽出剤は、アクチノイドやランタノイドと高い親和性を示し、また、プロトン化を受けないため、酸性条件下においても非常に高い抽出能を示す。このハードドナーの性質とソフトドナーの性質を相補的に利用することができれば、酸性条件下においても高い分離・抽出能を有する抽出剤を開発できると考えられる。そこで我々は、酸素・窒素の両方をドナー元素として併せ持つヘテロドナー化合物に着目し、*N*-alkyl-*N*-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide (PTA、図1)を合成し、そのアクチノイド抽出特性や錯形成特性を検討した。



N-alkyl-*N*-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide (PTA)
R¹ = H or Me
R² = Me or Oc

図1. 酸素・窒素ヘテロドナー配位子 PTA

PTAによるアクチノイド抽出実験を行った結果、Am³⁺/Eu³⁺の分離能が高く、水相の硝酸濃度が1M以上と高い酸濃度領域においてもAm³⁺を抽出できるなど、非常に優れた抽出特性を示すことが明らかとなった。そこで、錯形成における酸素ドナー導入の効果を検討するために、UV/vis 分光滴定実験により酸解離定数およびEu³⁺との錯生成定数を算出したところ、酸素ドナーを持たない1,10-phenanthroline (Phen)とPTAでは、窒素原子の塩基性度には殆ど変化が無いにも関わらず、PTAの錯形成能はPhenより100倍以上も大きいなど、酸素ドナーが金属イオンとの錯形成に積極的に関与することを示唆する結果が得られた。また、得られた錯生成定数から酸性条件下における錯体種のスペシエーションを計算したところ、Phenは酸濃度が0.1M以上では殆ど錯形成出来ないのに対し、PTAは酸濃度が1M以上でも錯形成していることがはっきりと確認できるなど、酸素ドナーを導入することで酸性領域での錯形成能が飛躍的に向上していることが明らかとなった。さらに、吸収スペクトルの時間変化を検討した結果、酸素ドナーを導入することで錯形成速度も大きく向上していることが分かった。本発表では、錯体の単結晶X線構造解析やEXAFS等の結果も示し、PTAの錯形成特性について分子構造論と化学平衡論に基づいて議論する。

Actinides extraction and complexation properties of new oxygen-nitrogen hetero donor ligand PTA
Kobayashi, T.; Suzuki, S.; Ikeya-Ohno, A.; Shiwaku, H.; Okamoto, Y.; Akutsu, K.; Yaita, T.

1B10

3 価アクチノイドの活性炭への選択的吸着

(日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門)

○有阪 真、渡邊雅之、木村貴海

【緒言】使用済み核燃料に含まれる 3 価アクチノイド (An(III)) は、長半減期の α 線放出核種であるため、個別に分離し、処分されることが望ましい。しかし、同時に含まれるランタノイド (Ln(III)) と化学的挙動が似ていることから、その分離は難しい。最近我々は、酸性溶液中の An(III) が Ln(III) に比べて、活性炭に選択的に吸着されることを見いだした¹⁾。本研究では、表面酸化処理を行った活性炭 (CAox) および未処理の活性炭 (CA) への An(III) および Ln(III) の硝酸溶液からの吸着挙動を調べ、それらの吸着機構について検討を行った。

【実験】活性炭 (和光純薬：おがくず、 $ZnCl_2$ 賦活) の酸化処理には、濃硝酸 (60°C) を用いた。活性炭 (50 mg) とトレーサ量の Am-241 および Eu-152 を含む硝酸溶液 (2 ml) を 25°C で 3 時間振り混ぜた。その後、水相を分取し、Ge 半導体検出器を用いてそれらの放射能を測定すると共に、pH を測定した。Am(III) および Eu(III) の分配係数 (K_d) は、次式を用いて求めた。

$$K_d = (C_0 - C) / C_m \quad [C_0: \text{初期放射能}, C: \text{平衡放射能}, V: \text{溶液体積 (ml)}, m: \text{活性炭乾燥重量 (g)}]$$

【結果・考察】CA および CAox に対する Am(III) および Eu(III) の K_d の pH 依存性を下図に示す。どちらの活性炭の場合も pH の増加に対してほぼ直線的に K_d が増加した。このことは、プロトンとの競争反応が存在し、何らかの静電的相互作用により吸着が起こっていることを示唆する。

表面酸化処理により、それらの比表面積は CA の 1482 m^2/g から CAox の 873 m^2/g へと減少したが、Am(III) および Eu(III) の K_d は共に増大した。一方で、それらの分離係数 ($SF = K_d(\text{Am}) / K_d(\text{Eu})$) はより小さい値となった (pH 2.0 において 1.9 から 1.4)。濃硝酸による表面酸化処理では、活性炭表面にカルボキシル基やカルボニル基などの酸素ドナー官能基が生成するため、生成したそれらの官能基との静電的相互作用により、イオン半径が同程度の Am(III)/Eu(III) 間で K_d の差が小さくなったと考えられる。また、CA を用いた場合、一連の Ln(III) 間でそれらの K_d にほとんど差が見られないこと²⁾、官能基を持たないグラファイト (炭素純度 99.999%) を用いても Am(III) および Eu(III) の吸着が起こり (それらの K_d は CA のそれに比べて小さい)、同様に Am(III) が選択的に吸着されること²⁾などを勘案すると、芳香環の π 電子との相互作用により分離が達成されている可能性が考えられる。

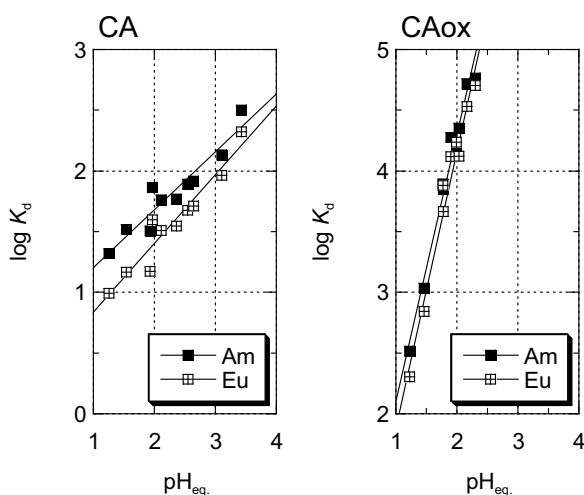


図 Am(III) および Eu(III) の K_d の pH 依存性

¹⁾ 三価ランタノイドと三価アクチノイドの分離方法 (特願 2008-277239) 有阪 真、渡邊 雅之

²⁾ 日本原子力学会 2009 年春の年会予稿集 E17, E18

本研究は科研費若手研究(B) (21760708) の助成を受けたものである。

Selective Adsorption of Trivalent Actinides to Activated Carbon
ARISAKA, M., WATANABE, M., KIMURA, T.

1B11

電極触媒反応に基づく Np(IV)の迅速還元調製

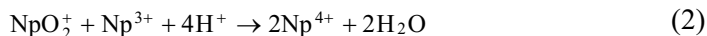
(原子力機構¹、京都悠悠化学研究所²)○北辻章浩¹、木村貴海¹、木原壯林²

【はじめに】 多様な原子価をとるアクチノイド(An)イオンを目的の原子価に調整することは、選択的な分離や精密な分析に欠かせない。電解による原子価調整は、化学試薬の添加を必要とせず、電位設定により自在に反応を制御できる利点をもつ。しかし、ジオキソイオンの金属-酸素結合の開裂あるいは形成を伴う $\text{An}^{4+}/\text{AnO}_2^+$ 間の酸化還元は電気化学的に非可逆性を示し、大きな過電圧を要するなど複雑で、詳細な電極反応も明らかでない。本研究では、定電位差電解あるいはボルタンメトリーにより NpO_2^+ の還元反応を調べ、その反応機構を明らかにすると共に、見出した反応機構に立脚した NpO_2^+ から Np^{4+} の迅速な還元調整を試みた。

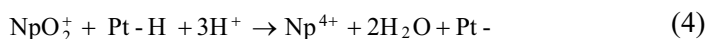
【実験】 Pt の網状作用電極、Ag-AgCl 参照電極(SSE)、Pt 網対極からなる電解セルを用い、攪拌子により試料溶液を攪拌しながら一定電位でバルク電解した。 NpO_2^+ 溶液は、 NpO_2^{2+} を +750 mV で電解還元して調製した。白金黒電極は、塩化白金酸溶液中で 1.6 mA cm^{-2} の電流密度で 5 時間電解還元して白金網に白金を電析させて作製した。

【結果・考察】 右図(a)は、白金網電極を用いて -40mV および -70mV で NpO_2^+ を定電位差電解した時の電解電流(i)の時間(t)変化を示している。一般的な定電位差電解では、 i は酸化還元活性種の濃度に比例し、 t に対し指数関数的に減少する。一方、 NpO_2^+ の還元はピーク形状を持つ特徴的な $i-t$ 曲線を示した。ボルタンメトリー測定結果と併せて、この還元を次の二つの機構によるものと結論した。

(i) $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ 電子移動メディエータによる化学反応



(ii) 白金上へ還元吸着した水素による電極触媒反応



NpO_2^+ をより短時間で電解還元するには、より負電位(大きな過電圧)で電解する必要がある[図(a)参照]が、随伴する水素ガス発生が著しく大きくなり電流効率が低下するとともに、電解後の Np^{4+} , Np^{3+} 混合溶液中の Np^{3+} 割合が増加する。

そこで、電極触媒反応(3),(4)を効果的に高めるため白金網に白金を電析させた電極(白金黒)を用いて NpO_2^+ を電解還元したところ、図(b)に示すように、より小さな過電圧で迅速な Np^{4+} への電解還元成功した。電解後の Np^{4+} の純度は 99%以上であった。 $i-t$ 曲線の解析から、電解還元はほぼ一次反応であり、その速度定数は NpO_2^{2+} から NpO_2^+ への可逆な還元の場合と同程度であり、物質輸送速度に律速された迅速な電解還元を達成できた。

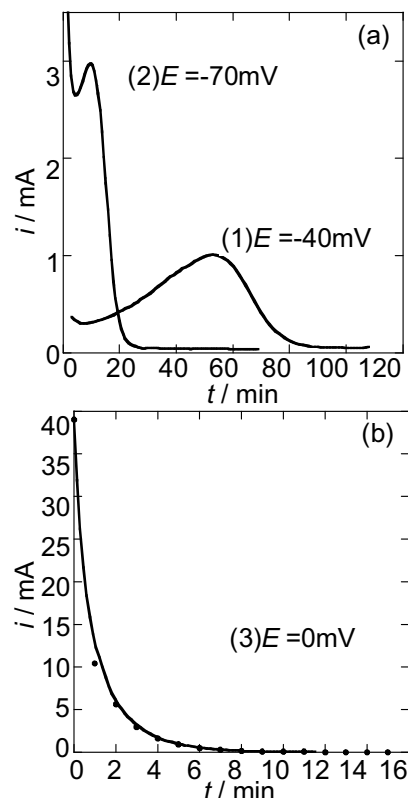


図 NpO_2^+ 還元の $i-t$ 関係曲線
 溶液: $3 \text{ mM NpO}_2^+ + 1 \text{ M HClO}_4$
 電極: (a)白金, (b)白金黒
 E: (1)-40, (2)-70, (3) 0 mV vs SSE

Rapid reductive preparation of Np(IV) based on the electrocatalytic reaction
 KITATSUJI, Y., KIMURA, T., KIHARA, S.

1B12

窒素ドナー化合物 *N,N*-dialkyl-2-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-pyridine-6-carboxamide の開発と f 元素との錯形成挙動の解明

(原子力機構・放射光¹、茨大院・理工²)○阿久津和宏^{1,2}、小林徹¹、塩飽秀啓¹、鈴木伸一¹、池田篤史¹、岡本芳浩¹、矢板毅^{1,2}

【緒言】三価ランタノイド(Ln^{3+})から三価アクチノイド(An^{3+})を分離することは、高レベル放射性廃棄物処理における重要なプロセスの一つである。Phenanthroline や Benzimidazole-pyridine などの窒素ドナー化合物は、優れた An^{3+} の認識・分離能を有していることが近年明らかとなり、その応用が期待されている。我々は、新規窒素ドナー化合物：*N,N*-dialkyl-2-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-pyridine-6-carboxamide (BIZA) に着目し、その開発を行った。更に、 Ln^{3+} との錯形成挙動を分光滴定及び XAFS を用いて解明した。

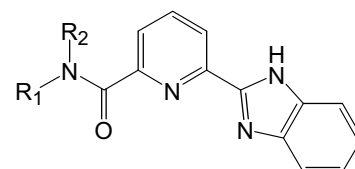


図1 BIZAの構造

R₁=Methyl, Butyl, Octyl
R₂=Methyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Toly

【実験】BIZA 誘導体は、2-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-pyridine-6-carboxylic acid に任意アミンを作用させてアミド化することで合成した。更に、種々のアミンを用いることで、R₁, R₂ が異なる 6 種の BIZA 誘導体を系統的に合成した。また、分光滴定及び XAFS 実験では、6 種の BIZA の Eu^{3+} との錯形成挙動を比較し、R₁, R₂ が錯形成に及ぼす影響を検討した。なお、XAFS の測定は、SPring-8 BL11XU 及び KEK-PF BL27B において行った。

【結果と考察】分光滴定及び XAFS の結果から、 Eu^{3+} と BIZA は 1:1 及び 1:2 の錯体を形成することが判明した。また、分光滴定により Eu^{3+} と BIZA 誘導体との錯生成定数 ($\log\beta_1$, $\log\beta_2$) を算出したところ、アルキル鎖が長い BIZA (R₁=Octyl) 誘導体はアルキル鎖が短い BIZA (R₁=Methyl) 誘導体と比べて錯生成定数が一桁近く小さいことが明らかとなった(図 2)。更に、R₁=Butyl の BIZA 誘導体は、両者の中間の値であった。一方、 Eu^{3+} -BIZA 錯体の XAFS を解析した結果、 Eu^{3+} に配位した O, N 原子と Eu との結合距離の平均値は、R₁=Octyl の誘導体の方が R₁=Methyl の誘導体よりも長くなる結果が得られた。これらの傾向は、アルキル鎖の立体障害の影響によるものと推測される。これらの結果から、アルキル鎖の種類や導入位置など、より効果的に錯形成する化合物開発の方向性が示唆された。

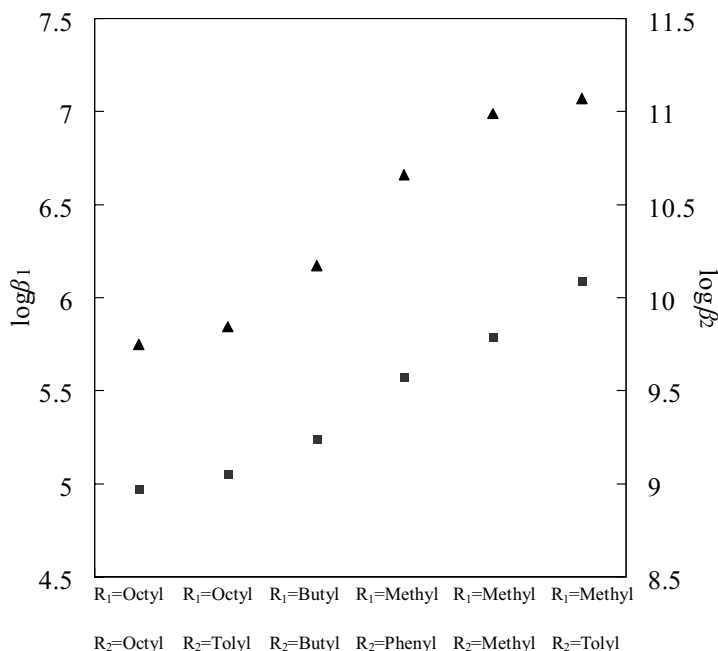


図 2 BIZA 誘導体の錯生成定数 $\log\beta_1$, $\log\beta_2$ の比較。

■: $\log\beta_1$, ▲: $\log\beta_2$ 。

本発表では、BIZA の An(III)及び Ln(III)の抽出特性についても紹介する。

N,N-Dialkyl-2-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-pyridine-6-carboxamide and Elucidation of Their Complexation Toward f-element Ions.

AKUTSU, K., KOBAYASHI, T., SHIWAKU, H., SUZUKI, S., IKEDA-OHNO, A., OKAMOTO, Y., YAITA, T.

1B13

不純物をドーブした酸化亜鉛中の局所場観察

(金沢大理工¹、京大原子炉²)○佐藤渉¹、大久保嘉高²、横山明彦¹、中西孝¹

【はじめに】

酸化亜鉛 (ZnO) は透明伝導性をもつ内因性の n 型半導体である。本来の伝導性に加え、ZnO は不純物の存在で電気伝導度が大きく変わるため、不純物の種類・量・導入条件を変えることにより、物性を制御することが可能となる。我々はこれまでの研究において、不純物としてインジウム (In) を添加した粉末 ZnO の局所場を、 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) をプローブとする γ 線摂動角相関法で観察し、バルクの伝導性と相反する局所場の電気伝導異常を見出した[1]。この伝導異常は局所構造変化に起因すると考えられるが、いまだプローブの占有位置を特定するには至っていない。従って本研究では、プローブサイトに関する情報を得るべく、In のドーブ量に対するプローブ核位置での電場勾配の変化に着目して実験を行った。

【実験】

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液に ZnO 粉末を加え、エタノールが完全に蒸発するまで加熱攪拌して粉末試料を得た。In 濃度は Zn に対して原子数比でそれぞれ 0.05%、0.5%、2%、10% となるように調製した。これらの粉末試料と In をドーブしない ZnO 粉末を別々に錠剤成形して、1,273 K で 3 時間焼成した。これらの焼成試料に ^{111}In の塩酸溶液を滴下し、1,373 K で 2 時間焼成して摂動角相関測定用の試料とした。測定には従来の 4 検出器法を採用し、室温から 1000 K の温度範囲において、摂動角相関スペクトルの温度依存性を調べた。

【結果】

Fig. 1(a)に In を 0.5%、Fig.1(b)に 10%ドーブして得られた室温での摂動角相関スペクトルを示す。双方共にプローブ核と核外場との電気四重極相互作用を反映する典型的な摂動パターンであり、全体の 86%がフィッティングラインで示される振動成分である。In を 0.5%ドーブしたスペクトル (Fig.1(a)) には、 ^{111}In の EC 壊変に伴う後遺効果を示唆する damping が観測された。一方、In を 10%ドーブした場合 (Fig.1 (b)) は、Fig.1(a)と同様の damping に加えて、スペクトルの振動パターンが時間経過と共に消失する現象が現れている。これはプローブ核位置での電場勾配に分布が生じているためであると考えられる。ドーブ量によって、スペクトルの温度依存性にも違いが見られた。本講演では、電場勾配とそれらの分布の度合い、さらにこれらの温度依存性について議論する。

【参考文献】

[1] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B. **78**, 045319 (2008).

Local fields in impurity-doped ZnO

SATO, W., OHKUBO, Y., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

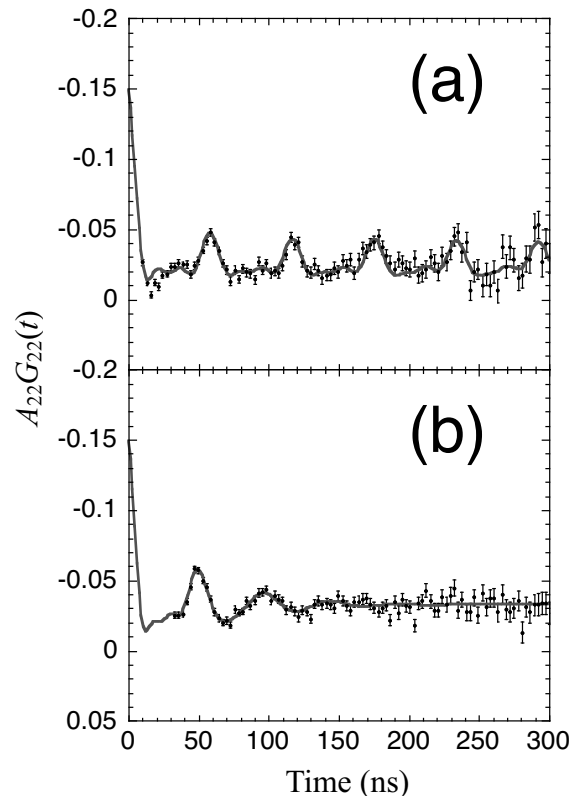


Fig. 1. TDPAC spectra of ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) (a) in 0.5 at.% and (b) in 10 at.% In-doped ZnO at room temperature.

1B14

イオン注入酸化スズ薄膜の希薄Feイオンの磁気状態

(東大院工¹、Dresden-Rossendorf 研²)

○野村貴美¹、ネメスゾータン¹、ロイターヘルフリート²

[1] はじめに——希薄磁性半導体(DMS)の室温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。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の磁性発現と注入鉄イオンの状態について解析した。室温でイオン注入したものは強磁性を示さなかったが、基盤温度を500°CにしてFeをイオン注入するとKerr効果が認められ、これらの⁵⁷Fe転換電子メスバウアー(CEM)スペクトルの解析結果を報告する。

[2] 実験方法—— 1×10^{-5} hPa、基盤温度500°Cの酸化スズ薄膜(0.1%Sbまたは3%Sb)に 5×10^{16} Fe/cm² 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5%の極大鉄濃度を持つ。自作の後方散乱型ガス比例計数管によるエネルギー弁別⁵⁷Fe CEMスペクトルを測定した。

[3] 結果——基盤温度500°Cで 5×10^{16} Fe/cm² イオン注入した酸化スズ膜(0.1%Sb)は、図1b)のようにKerr効果を示した。透明な鉄ドープ酸化スズ膜が得られたが、抵抗は非常に高くなった。この皮膜のCEMスペクトルには、常磁性Fe²⁺とFe³⁺のピークの他にマグネタイト(Fe₃O₄のサイトA:B = 1:2)の磁気分裂ピークが観測された(図1a))。表面層ではFe₃O₄のピーク強度が高く、またFe³⁺常磁性ピークがFe²⁺常磁性ピークよりも大きかった。これから、酸化スズ薄膜の強磁性出現は、Fe₃O₄微粒子の析出によるものである。400°Cでポスト・アニールしても強磁性の振る舞いは、消失しなかった。そのCEMスペクトルには、Fe³⁺とFe²⁺の常磁性ピークの他に一組のブロードな磁気分裂ピークが観測されたことから、これは同じスピネル構造を有する強磁性マグヘマイト(γ -Fe₂O₃)によると考えられる。3%Sbを含む酸化スズ皮膜のFeイオン注入についてもFe₃O₄や γ -Fe₂O₃のピークが観測され、これらの強度は小さかったが0.1%Sb酸化スズ皮膜と同様な結果が得られた。

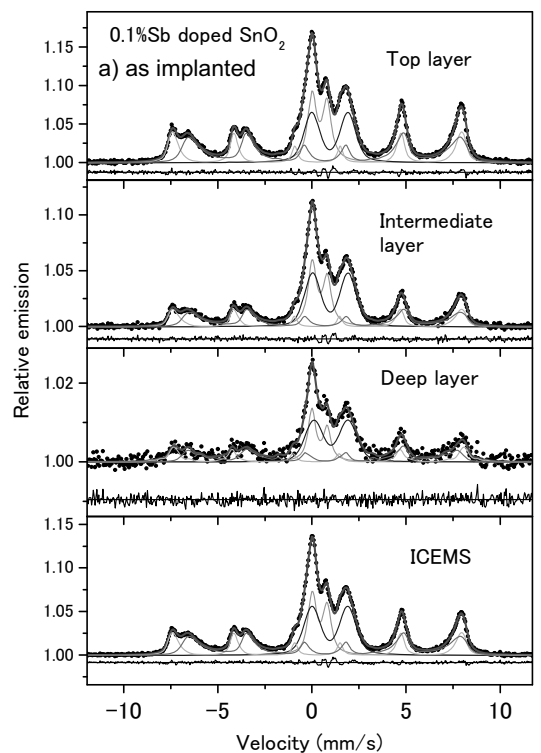
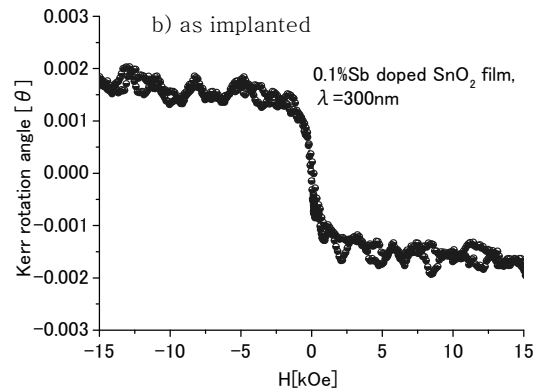


図1, 500°Cにおいて⁵⁷Feイオン注入した酸化スズ皮膜(0.1%Sb)のKerr効果(回転角の磁場ヒステリシス)およびエネルギー弁別CEMスペクトル

Magnetism and Mossbauer study of SnO₂ films implanted with ⁵⁷Fe,
NOMURA K., NEMETH Z., and REUTHER H.

【はじめに】 酸化バナジウムを主成分とするバナジン酸塩ガラスは半導体として知られており、電気抵抗の大きさはメガオーム ($M\Omega\text{cm}$) オーダーである。西田らは、酸化カリウム-酸化鉄-酸化バナジウム系ガラスを作成し、これをガラス転移温度以上、結晶化温度以下の温度領域で適度に再加熱することにより、電気抵抗をキロオームオーダーまで減少させることに成功した¹⁾。この酸化カリウムを成分とするバナジン酸塩ガラスの特徴として、ガラス骨格が一次元的であることが挙げられる。バナジン酸塩ガラスの導電機構は、ガラス骨格を構築する3価あるいは4価のバナジウムから5価のバナジウムへの電子の連続的なホッピングであることが知られている。そこで西田はガラス骨格に3次元性を付与する目的で、新たに酸化バリウム-酸化鉄-酸化バナジウム系ガラスを作成し、これをガラス転移温度以上で再加熱することにより、電気抵抗をメガオームから数オームの範囲で任意に変化させることに成功している^{2,3)}。

これらの研究開発において「ガラスを再加熱するといかなる構造変化が生じるか」を解明する上で、ガラス骨格を構成する鉄 (^{57}Fe) のメスバウアー分光法が極めて有効となる。メスバウアー分光法を有効活用することにより「環境科学」や「材料科学」分野における核や放射線の独自性、優位性を実証できることが期待される。

【実験】 炭酸バリウム、酸化鉄(III)、酸化バナジウム(V)の必要量を精秤し、よく混合したものを白金のつぼ (あるいはアルミナシリカつぼ) に取り、電気炉中 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 90 分加熱溶解した。その後、この熔融物を、予め別の電気炉中で $350\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の設定温度に加熱しておいたステンレス製容器に流し出し、それぞれの温度で適度に再加熱した後、これを電気炉中で放冷することにより電気抵抗の異なる種々の新規導電ガラス (登録商標: *NTA* ガラスTM) を作成した。これらの導電ガラスを、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を求めることにより、電気伝導の活性化エネルギー (E_a) を算出した。メスバウアースペクトルの測定は 370 MBq の $^{57}\text{Co(Rh)}$ 線源を用いて室温で定加速度法により行った。

【結果】 再加熱した *NTA* ガラスTM のメスバウアースペクトルを測定すると、 Δ の値が熱処理温度と熱処理時間に応じて 0.68 mm s^{-1} から 0.50 mm s^{-1} まで連続的に減少した。このことから、熱処理により FeO_4 四面体の「ゆがみ」や、 FeO_4 四面体と頂点酸素を共有してガラス骨格を構築している VO_4 四面体の「ゆがみ」が小さくなる (ガラス骨格が「構造緩和」する) ことが分かる。熱処理前の試料の電気伝導の E_a は 0.38 eV であったが、熱処理と共に E_a は小さくなり、最終的には 0.13 eV 程度まで減少した。またこれに伴い σ の値が直線的に増加した。

以上の結果を総括すると、ガラス骨格の構造緩和により伝導帯 (CB) に存在するキャリア (電子) 数が増え、 σ が上昇すると考えられる。このようにメスバウアー分光法を用いることにより、原子あるいはナノレベルで新素材の材料設計や開発を行うことが可能となる。今後、資源・エネルギー問題や環境問題の解決に放射化学が貢献できることを願っている。

References

- [1] Nishida, T., Kubota, J., Maeda, Y., Ichikawa, F. and Aomine, T., *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 1889-1896.
- [2] Fukuda, K., Ikeda, A. and Nishida, T., *Solid State Phenom.*, **90-91** (2003) 215-220.
- [3] 西田哲明、特許第 3 8 5 4 9 8 5 (2 0 0 6) .

Mössbauer Spectra of New Electrically Conductive Vanadate Glass
NISHIDA, T., YASUMITSU, H., ISODA, S.

1B16

シュウ酸及びマロン酸鉄(Ⅲ)錯体のメスバウアー分光学的研究

(首都大院理工)○片田元己、菊池玲央奈、両角 伸、秋山和彦

【はじめに】 シュウ酸基やマロン酸基を配位子とする鉄錯体は、放射線分解、光化学、分子磁性体など多くの研究が行われてきた。特に、架橋配位子となりやすいシュウ酸基の場合には、自己集積化により多次元錯体を形成することが期待され、構造化学的にも興味がある。

一方、単純な八面体型のトリスシュウ酸鉄(Ⅲ)錯体やトリスマロン酸鉄(Ⅲ)錯体は、スピンスピン緩和やスピナー格子緩和が観測され、メスバウアースペクトルでは線幅の広いシングレットとして観測される。本研究では、対イオンとして長鎖のアルキルアンモニウム($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$)を用いることにより、鉄-鉄間の距離を系統的に変化させ、鉄-鉄間の距離に依存した緩和現象についてメスバウアー分光法により検討するとともに、シュウ酸基で架橋した二量体鉄(Ⅲ)錯体において観測された四極分裂の緩和現象についても検討したので合わせて報告する。

【実験】 n -モノアルキルアンモニウムを対イオンとするシュウ酸及びマロン酸鉄(Ⅲ)錯体は、アルキルアンモニウムイオンと対応するトリスジカルボン酸鉄(Ⅲ)酸イオンを用いて水溶液あるいは水-アセトン(エタノール)混合溶液中で合成し、C、H、N元素分析により同定した。また、シュウ酸架橋構造を含む鉄(Ⅲ)の二核錯体(1) $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{NCS})_8]$ 、(2) $\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{acac})_4$ 、(3) $\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{salapn})$ などの合成は既報の合成法を参考に行った(H_2ox =シュウ酸、 Hacac =アセチルアセトン、 H_2salapn = $\text{N,N}'$ -(ビスサリチルアルデヒド)-(1,3-ジアミノペンタン)。メスバウアースペクトルの測定は、液体ヘリウム温度から室温までの温度領域で測定した。

【結果と考察】

液体窒素温度におけるモノアルキルアンモニウム錯体のメスバウアースペクトルはいずれも線幅の広いシングレットとして観測された。シュウ酸鉄(Ⅲ)錯体の場合には、アルキル基の炭素数 n が 12 から 18 へと増加するにつれて線幅は、 $2.78 \sim 3.7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ と直線的に増加し鉄-鉄間の距離の広がりに対応して緩和時間が長くなることが示唆されたが、マロン酸鉄(Ⅲ)の場合には、明確な依存性は観測されなかった。さらに、いずれの場合にも線幅が減少すると予測された $n=10$ において、逆に線幅が増加した。特にマロン酸鉄(Ⅲ)の場合には、 $4.8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ と $n=12$ (2.7 mms^{-1}) と比較して倍近く、鉄-鉄間距離の変化では説明できない。そこで、 $n=10$ について、室温から液体窒素温度まで測定した結果、170 K 近傍で急激な増加が観測され、線幅の広がりにはスピンスピン緩和によりスピナー格子緩和の方が支配的である。

二核鉄(Ⅲ)錯体の系では、表1に示すように四極分裂の非対称性の程度が配位子に依存していることがわかった。配位座が多い salapn の方が構造的に歪んでおり、軸対称性が低くなり、緩和時間も短くなった結果、スペクトルの対象性がよくなったものと推定される。

表1 メスバウアーパラメータ (液体窒素温度)

鉄錯体	異性体シフト $\text{IS}/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	四極分裂 $\text{QS}/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	線幅 $\text{HW}/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
(1) $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{NCS})_8]$	0.53	0.20	1.57 0.68
(2) $\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{acac})_4$	0.56	0.72	0.87 0.63
(3) $\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{salapn})$	0.51	0.94	0.63 0.50

Mössbauer spectroscopic studies of oxalate and malonate iron(III) complexes

KATADA, M., KIKUCHI, R., MOROZUMI, S., AKIYAMA, K.

1B17

プラスチックシンチレーション検出器を用いた ^{57}Mn インビームメスバウアー分光における S/N 比の向上

(ICU¹、理研仁科セ²、東理大理³、阪大院理⁴、金大理工⁵、日大生産工⁶、放医研⁷)
○長友傑¹、小林義男²、久保謙哉¹、山田康洋³、三原基嗣⁴、佐藤渉⁵、宮崎淳⁶、佐藤眞二⁷、北川敦志⁷

【はじめに】 近年の不安定核ビームの目覚ましい開発によって、原子核物理のみならず物質科学や化学への新しい応用がもたらされた。我々は、 KMnO_4 [1]、graphite (HOPG)、固体酸素 [2] や Si 半導体中 [3] に、高エネルギーに加速した β 崩壊性不安定核 ^{57}Mn ($T_{1/2} = 1.45$ min.) を植込み、その娘核である ^{57}Fe のエキゾチックな化学状態をメスバウアー分光法によって研究してきた。メスバウアー効果の検出には、 ^{57}Fe を濃縮したステンレス膜吸収体を内蔵した平行平板雪崩検出器 (PPAC) を使用した [4]。使用した PPAC には γ 線の共鳴信号と母核 ^{57}Mn から放射される β 線の信号との分解能がない為に、共鳴信号とその β 線によるノイズとの比 (S/N 比) の悪化が懸念されていた。本研究では、薄いプラスチックシンチレーション検出器を用いて、 β 線の信号を選別し除去することにより、S/N 比の向上を目指した。

【実験】 実験は、放医研 HIMAC の二次ビームコースにて行った。核子あたり 500 MeV に加速した ^{58}Fe イオンを 27mm 厚の Be 標的に照射し、入射核破碎過程によって高エネルギーの ^{57}Mn を生成した。生成された ^{57}Mn は、二次ビームコースによって他の破碎片から選別され、適切なエネルギー減衰後、非磁性金属 Al 板 (50mm x 50 mm x 1mm 厚) に植え込まれた。 ^{57}Mn の β 崩壊後、 ^{57}Fe から放射される 14 keV の γ 線のメスバウアー共鳴吸収を、メスバウアードライブに設置した PPAC により測定した。PPAC とサンプルの間に、0.5mm 厚のプラスチックシンチレーション検出器を設置し、14 keV γ 線と β 線とのアンチコインシデンスをとり、 β 線由来の信号を除去した。

【結果】 アンチコインシデンス法によって測定された室温の Al 中での ^{57}Fe の発光メスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。測定時間は 1.5 時間、PPAC の β 線信号除去後の計数率は約 2.0cps/ch であった。Fig. 1 に示されるように、I.S. = 0.42(1) mm/s (面積強度 0.82) と I.S. = 0.03(1) mm/s (面積強度 0.18) の 2 本のシングレットで解析でき、それぞれ置換格子位置と格子間位置であった。ベースラインの計数が 61 カウントであるのに対し、置換位置に対応するピークの計数は 182 カウントと、実に約 3 倍もの計数であった。 β 線を除去しない以前の測定ではこの計数比が 1.2 倍 (測定時間 : 15 時間) であったことから、 β 線除去により短時間で質の高いスペクトルを得る事に成功した。

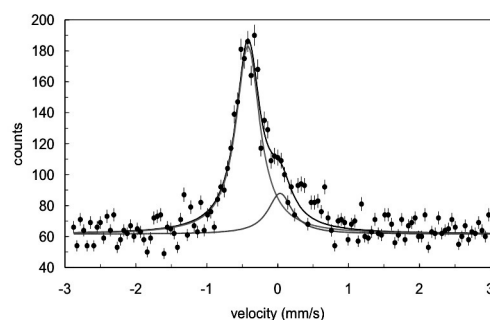


Fig. 1 In-beam emission Mössbauer spectrum of ^{57}Fe implanted in nonmagnetic metal Al as a function of velocity with the β -ray rejection.

- [1] Y. Kobayashi et al., J. Rad. Nucl. Chem., 255 (2003) 403.
- [2] Y. Kobayashi et al., Hyp. Int., 166 (2005) 357.
- [3] Y. Yoshida et al., Physica B, 401-402 (2007) 101..
- [4] T. Saito et al., J. Rad. Nucl. Chem., 255 (2003) 519.

Improvement of signal to noise ratio in ^{57}Mn -in-beam Mössbauer spectroscopy by utilizing a plastic scintillation counter.

NAGATOMO, T., KOBAYASHI, Y., KUBO, M.K., YAMADA, Y., MIHARA, M., SATO, W., MIYAZAKI, J., SATO, S., KITAGAWA, A.

1B18

酸化アルミニウム固体中の⁵⁷Mn インビーム・メスバウアー分光実験

(ICU¹、理研²、東理大理³、阪大院理⁴、放医研⁵、日大生産工⁶、金大理工⁷)

長友傑¹、小林義男²、久保謙哉¹、山田康洋³、三原基嗣⁴、佐藤眞二⁵、北川敦志⁵、宮崎淳⁶、○佐藤渉⁷

【はじめに】 酸化アルミニウム (Al₂O₃) は、ルビーやサファイアの主成分としても知られているように、結晶中に存在する不純物によって多様に発色するため、不純物の種類や存在量と発色との関係は、大変興味深い研究対象となっている[1]。しかし、発色をはじめとする様々な物性に関して、Al₂O₃ 結晶中での不純物の担う役割は完全には理解されていない。そこで本研究では、我々が開発を手がけたインビームメスバウアー分光法を応用し、Al₂O₃ 中の不純物鉄サイトの微視的な情報を得ることを目的として実験を行った。

【実験】 実験は放射線医学総合研究所の重粒子加速器施設にて行った。⁵⁸Fe の一次ビーム (500 MeV/u) をベリリウムターゲットに照射し、入射核破碎反応で生成された⁵⁷Mn ($T_{1/2} = 1.45$ m) を電磁石で分離して、Al₂O₃ 試料 (50 mm φ × 5 mm, フルウチ化学製) にイオン注入した。インビーム法で測定する場合、測定時のバックグラウンドが S/N 比を低減させる原因となっていたので、今回は以下の二つの点を工夫して S/N 比を向上させた。1) ビームをパルス化して測定することによって、ビーム照射による放射化で生成される短寿命核の影響を排し、2) Al₂O₃ 試料中の⁵⁷Mn から放出されるβ線を反同時計数法によって除いた[2]。試料中の⁵⁷Mn の壊変によって放出される 14.4 keV のメスバウアーガンマ線は、平行平板電子なだれ型検出器[3]を用いて室温で測定した。

【結果】 室温測定で得られたメスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。上記の工夫によって、S/N 比が飛躍的に向上した。スペクトルには補助線で示したように、シングレット (I.S. = -0.44 mm/s) とダブルット (I.S. = -0.72 mm/s, Q.S. = 1.9 mm/s) の 2 成分が存在している。シングレットは高スピンの Fe³⁺ で、これは Al³⁺ の置換位置を占有している成分であると考えられる。一方ダブルットの成分については、四極分裂が観測されているため、Al₂O₃ 格子間隙に入った Fe²⁺ の成分である可能性を示唆している。今後はクライオスタットを導入して、スペクトルの温度依存性から成分の帰属を行う予定である。

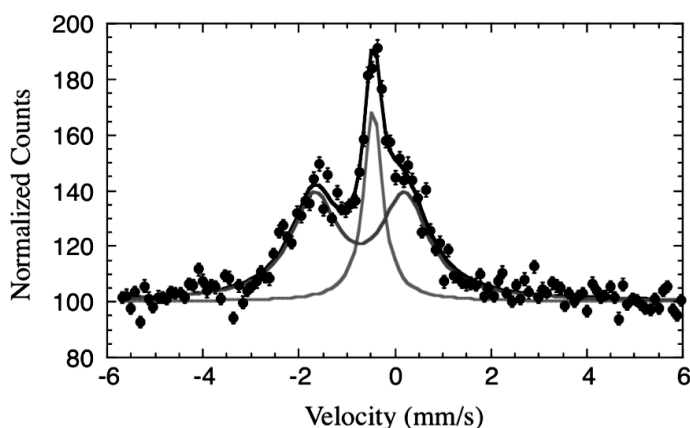


Fig. 1. In-beam Mössbauer spectrum of ⁵⁷Fe(←⁵⁷Mn) implanted in polycrystalline Al₂O₃. The measurement was performed at room temperature. The velocity on the abscissa is relative to an α-Fe standard in emission mode, which takes inverse signs to conventional transmission mode.

【参考文献】

[1] J. M. Garcia-Lastra *et al.*, *Phys. Rev.* **B79**, 241106 (2009).

[2]長友傑 他、本要旨集 1B17.

[3]小林義男、ぶんせき 277 (2004).

In-beam Mössbauer spectroscopy of ⁵⁷Mn implanted into aluminum oxide

NAGATOMO, T., KOBAYASHI, Y., KUBO, M. K., YAMADA, Y., MIHARA, M., SATO, S., KITAGAWA, A., MIYAZAKI, J., SATO, W.

1B19

酸化マグネシウム固体中の⁵⁷Mn インビーム・メスバウアー分光実験

(国基督大¹、理研仁科セ²、東理大理³、阪大院理⁴、金大理工⁵、日大生産工⁶、放医研⁷) 長友傑¹、小林義男²、久保謙哉¹、○山田康洋³、三原基嗣⁴、佐藤渉⁵、宮崎淳⁶、佐藤眞二⁷、北川敦志⁷

【はじめに】⁵⁷Mn ビームを用いた⁵⁷Fe インビーム・メスバウアー分光法はプローブ原子核のエキゾチックな化学状態や周囲の物質の電子構造を知る有効な手段である。我々はこれまでにKMnO₄やO₂固体に⁵⁷Mnを注入した結果について報告してきた。放射線医学総合研究所の重イオン加速器HIMACを用いた測定手法の開発により、スペクトルのS/Nが格段に向上したため、様々な物質での測定が可能となった。ここでは、単純な岩塩型構造を持つMgO固体へ⁵⁷Mnを注入した結果について報告する。MgO:Feのメスバウアースペクトルについては様々な報告があり、マン托ルに含まれるフェロペリクレーズ(Mg,Fe)Oの他にも、酸化鉄と酸化マグネシウムの混合物や、⁵⁷FeをドーブしたMgOなどが報告されているが、これらはいずれも多量のFeを含むものである。⁵⁷Mnを注入する測定法は非常に感度がよいため、極微量のプローブ原子でも測定が可能であるため、試料中でのプローブ原子の凝集がないMgO試料中の環境を反映したスペクトルが得られる。

【実験】⁵⁷Mnは、放射線医学総合研究所HIMACで⁵⁸Feビームの核破砕反応によってつくり、選別した。試料には多結晶MgO円盤(50 mm φ × 5 mm; フルウチ化学製)を用いた。⁵⁷Mnの壊変に伴い⁵⁷Feから放出される14.4 keV γ線を平行平板電子なだれ型検出器PPACを用いて測定した。測定法の詳細については本発表に先立って発表する(1B17, 1B18)通りである。

【結果と考察】⁵⁷Mnを注入したMgO試料の室温メスバウアースペクトルはFig. 1に示すように、シングレット($\delta = -0.91$ mm/s)とダブルット($\delta = -0.55$ mm/s, $\Delta E_q = 1.3$ mm/s)の組み合わせとして解釈することができる。ただし、検出器を加速しながら測定する発光メスバウアースペクトルであるため、速度軸は通常の透過法による測定とは符号が逆転している。主成分であるシングレットは高スピン2価鉄であり、6個の酸素原子に取り囲まれたMg²⁺置換位置の鉄であると帰属される。ダブルット成分の帰属には様々なものが可能であるが、O欠陥に隣接するFe原子や格子間隙中のFe原子などの可能性が考えられる。密度汎関数法によるクラスターモデル計算の結果と比較することで帰属を行う。

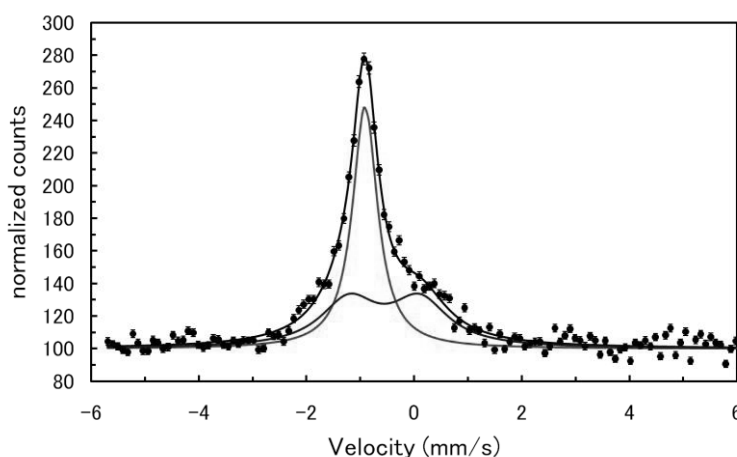


Fig. 1. Room temperature in-beam Mössbauer spectrum of⁵⁷Fe (←⁵⁷Mn) implanted in polycrystalline MgO.

In-beam Mössbauer spectroscopy of⁵⁷Mn implanted into magnesium oxide

NAGATOMO, T., KOBAYASHI, Y., KUBO, M. K., YAMADA, Y., MIHARA, M., SATO, W., MIYAZAKI, J., SATO, S., KITAGAWA, A.

研究発表要旨

9月28日（月）

1P01 ～ 1P40：ポスター発表 P会場

1P01

AMS を用いた南極ドームふじ氷床コア中の ^{10}Be の分析

(東北大院理¹, 東北大高教セ², 弘前大院理工³, 東京大院工⁴, 学習院大理⁵, 国立極地研⁶)

○岩崎敦史¹, 関根勉², 堀内一穂³, 松崎浩之⁴, 村松康行⁵, 本山秀明⁶

【緒言】過去に南極で降った雪は年々積み重なり、その当時の大気中の成分を取り込んだまま氷床を形成する。その氷床コア中の成分を分析することにより過去の地球の環境変動に関する情報が得られる。氷床コアには、過去に降下した ^{10}Be も記録されており、 ^{10}Be の濃度を測定することで太陽活動や地球磁場強度の変動を知ることができると考えられている。

宇宙線生成核種 ^{10}Be (半減期 150 万年) は地球に流入する銀河宇宙線と高層大気圏の酸素原子や窒素原子との核破碎反応によって、大気中で生成される。生成後は、酸化され ^{10}BeO となりエアロゾル粒子に付着し、乾性沈着や降雪によって地上に降下する。銀河宇宙線の流入量は太陽風や地球磁場強度によって変動するため、 ^{10}Be の生成量も変動する。例えば、太陽活動が活発になると太陽風の強度が増し、地球に到達する宇宙線は減少して ^{10}Be の生成量も減少する。このように太陽活動と ^{10}Be の生成量には、密接な関係がある。

本研究では試料として南極ドームふじ氷床コアを用い、加速器質量分析法 (AMS) で ^{10}Be の定量を行い、得られた結果と宇宙線生成核種 ^{14}C (IntCal04) と黒点数 (S.K.Solanki et al 2005) の経年変化を比較して太陽活動の極大、極小の時期を検討した。

【実験】試料はドームふじで採取した氷床コア 20 サンプル (深度 290.5m-300.5m : 推定年代 9477 year~9816 year b2k、1 サンプル 15~20 年相当) を用いた。なお、b2k 年代は西暦 2000 年を 0 年としたときの年代を示す。陽イオン交換樹脂を用いて Be を分離した後、アンモニア水を加え $\text{Be}(\text{OH})_2$ の沈殿を調製した。それを脱イオン水で洗浄し、約 850°C で加熱して BeO とした。これを粉末ニオブと 1:1 で混合し、東京大学タンデム加速器研究施設 (MALT) において AMS を用い $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比を測定した。

【結果と考察】測定結果から氷 1 g 中の ^{10}Be 濃度を求め、雪の堆積速度を考慮した ^{10}Be の降下量 (フラックス) を算出した。その結果を Fig.1 に示す。 ^{10}Be のフラックス変動の範囲は $20 \times 10^4 \sim 55 \times 10^4 \text{ atoms/cm}^2/\text{y}$ で変動している事が分かった。 ^{10}Be の増大が見られる 9540, 9600~9700, 9750 年前付近は、太陽活動が極小であり、地球への銀河宇宙線の流入量が多かったと推測される。次に、 ^{10}Be の濃度変動と宇宙線生成核種 ^{14}C (IntCal04) と黒点数 (S.K.Solanki et al 2005) の経年変化を比較したところ数十年のずれはあるが、変動パターンに類似性が見られた。この年代のずれはアイスコアの年代モデルの不確実性によるもので、 ^{14}C (IntCal04)、黒点数 (S.K.Solanki et al 2005) の経年変化と比較することでアイスコアの年代モデルを補正することも可能と考える。

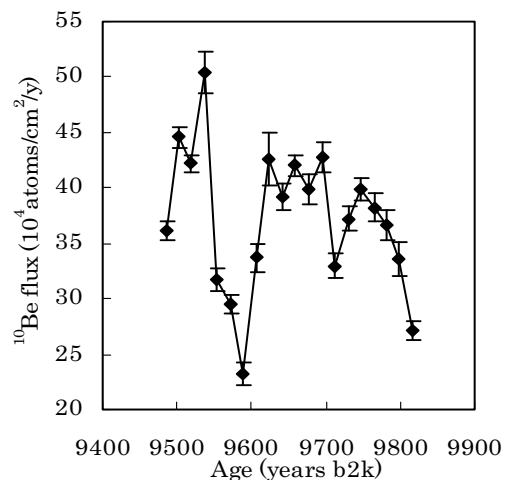


Fig.1. Secular variation of ^{10}Be flux

AMS Analysis of ^{10}Be in the Dome Fuji ice core, Antarctica
 IWASAKI, A., SEKINE, T., HORIUCHI, K., MATSUZAKI, H., MURAMATSU, Y., MOTOYAMA, H.

1P02

日本列島における露出炭酸塩岩の長期的侵食速度:

カルサイト中の宇宙線生成核種 ^{36}Cl を用いた推定

(東大・工¹、筑波大・応用加速器²、筑波大・RIC³、筑波大・生命環境科学⁴)

○松四雄騎¹、笹 公和²、末木啓介³、高橋 努²、長島泰夫²、松倉公憲⁴

【はじめに】 炭酸塩岩は地表面積の約 20%を占めており、その化学風化（溶解）速度は珪酸塩岩のそれに比べて 2–4 オーダー大きい。このため、炭酸塩岩の化学風化は、気圏および岩圏の炭素を水圏へと輸送する上で重要な役割を果たしていると考えられる。従来、岩石の化学風化による炭素の循環フラックスの推定には、大河川の水質データなどに基づいたマスマランスによるアプローチがなされてきた。しかしこの手法では、炭酸塩岩と珪酸塩岩それぞれの風化速度や、河川の溶存成分に対する寄与率などが十分に検討されておらず、気候変動やテクトニックな変動といった環境変化に対し、岩石の化学風化システムがどのような応答をするのかについての知見を得ることは難しい。また、炭酸塩岩の分布域では、気候環境に応じた多様なカルストがみられるが、そのような地形的特徴が、どのような速度で、どのような時間スケールで形成されるのかについて、古くから地形学的な興味を持たれている。本研究では、カルサイト中の宇宙線生成核種 ^{36}Cl を用いて、亜熱帯から亜寒帯の環境下における石灰岩の長期平均的な削剥速度を定量し、その気候依存性を定式化する。

【方法】 亜熱帯気候に属する沖縄地方から、亜寒帯気候に属する北海道北部まで、日本列島各地の付加体炭酸塩岩地域（9 地域）を対象に試料採取を行った。各地域において丘頂部の数地点を選択し、地表面に露出したピナクル先頂部から数百グラムの岩石試料を採取した。岩石試料はミルで粉碎し、0.5–0.125 mm に篩過・整粒して洗浄したのち、硝酸によるエッチングで粒子表面の 10%を溶解することで、大気起源の ^{36}Cl およびその他の汚染を取り除いた。乾燥させた試料を ~20 g 秤量し、同位体希釈のため 99atom% の ^{35}Cl キャリアを 1 mg 添加した。試料は硝酸を用いて溶解したのち、 AgCl 沈殿を取り出して加速器質量分析用の標的とした。Cl 同位体比の定量は、筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門の加速器質量分析システムを用いて行った。また、日本原子力研究開発機構の JRR-3M 原子炉を用いた即発ガンマ線分析によって、岩石試料中の主要元素および中性子吸収核の濃度を求め、 ^{36}Cl の生成率を決定した。得られたデータを用いて逆解析モンテカルロシミュレーションを行い、炭酸塩岩の削剥速度を決定した。

【結果および考察】 測定された ^{36}Cl 濃度は 10^5 – 10^6 atom g^{-1} のオーダーであり、核種の生成率 (20 – $40 \text{ atom g}^{-1} \text{ yr}^{-1}$) からみて、 10^4 – 10^5 年スケールでの長期平均的な地表面の削剥を反映しているものと推定された。計算された地表面の削剥速度は、 ~ 15 – 60 mm kyr^{-1} であり、温帯に区分される日本列島の中央部において低い値を示し、冷帯に属する北海道や東北北部、および亜熱帯の沖縄で相対的に高い値を示した。各地域における現在の気候条件を用いてこの傾向のモデリングを行ったところ、気温、降水量、凍結融解交代日数に依存して、カルスト地形の削剥過程における化学的作用（溶解）と物理的作用（凍結破砕）の相対的寄与が変化していることが示唆された。特に西南日本における溶解作用については、アレニウスの式をベースにした平均気温と年間降水量の関数として表現可能であることがわかった。

Long-term denudation rates of karst surfaces in Japan: estimates from cosmogenic ^{36}Cl in calcite
MATSUSHI, Y., SASA, K., SUEKI, K., TAKAHASHI, T., NAGASHIMA, Y., MATSUKURA, Y.

1P03

土壌有機物中の ^{36}Cl に対する測定の試み

(筑波大院・数理物質¹、筑波大・AMS²、東大・MALT³、高エネ研⁴) ○天野孝洋¹、末木啓介¹、玉理美智子¹、北川潤一²、笹公和²、長島泰夫²、高屋康彦²、高橋努²、大木俊行²、木下哲一²、戸崎裕貴²、松四雄騎³、別所光太郎⁴

【序論】

塩素の放射性同位体である ^{36}Cl (半減期: 約 30 万年) は、大気中では主に宇宙線による ^{40}Ar の核破砕反応で生成されている。しかし、1952 年から 1958 年にかけては、水上核実験の影響を受けて大量に生成され、一時的に大気中に放出された。 ^{36}Cl は大気中の安定塩素と同様に、雨や雪とともに地上へ降下するため、核実験期及びその後数年の ^{36}Cl 降下量は大幅に増加している。このことを利用した研究の例として、地下水の滞留時間の推定等がある。

土壌中における ^{36}Cl は、塩化物や有機塩素化合物などが起源として考えられ、塩素循環のトレーサーとなる可能性や、土壌における放射能汚染の指標となる可能性を持っている。当研究室では、土壌試料に対して純水や希硝酸で抽出した塩化物中の ^{36}Cl を主な対象にしてきたが、今回は有機物中の ^{36}Cl に注目し、土壌を燃焼する方法について検討した。

【実験】

筑波大学アイソトープ総合センター周辺の表層土壌 (RIC) を用いて、試料処理方法の検討を行った。0.01 mol/l の HNO_3 水溶液で土壌中の塩化物を抽出し、抽出した溶液に活性炭 2 g を加えて 3 時間振とうした。1 日放置後、溶液と活性炭を分離し、これを抽出サンプルとした。抽出に使用した土壌と活性炭は、酸素気流中約 1000 °C で 2~3 時間燃焼し、発生した気体を、 Na_2SO_3 を約 1 g 加えた 1.25 mol/l NaOH 水溶液でトラップした。燃焼終了後、トラップ溶液に 30 % H_2O_2 水溶液を加え、燃焼サンプルとした。それぞれのサンプルに濃 HNO_3 水溶液を加えて酸性にし、さらに 0.03 mol/l AgNO_3 水溶液を加えて AgCl 沈殿を生成させた。その沈殿を精製し、乾燥させた後、AMS によって同位体比 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の測定を行った。

また、青森県六ヶ所村で採取した深さ 1 m までのコアサンプル土壌を用いて、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と深度の関係調べた。

【結果】

RIC 土壌において、燃焼サンプルの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = (9.8 \pm 1.0) \times 10^{-14}$ は抽出サンプルの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = (6.0 \pm 0.5) \times 10^{-14}$ よりも高い値を示し、土壌全量を燃焼させたサンプルは $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = (8.5 \pm 0.7) \times 10^{-14}$ と、燃焼サンプルと抽出サンプルの間の値を示した。このことから、土壌中の塩素の起源の違いによって、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 値も異なる可能性があることがわかった。

コアサンプル土壌と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と深度の関係を図 1 に示す。抽出サンプルの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 値は、表層から約 30 cm 深にかけて徐々に小さくなっていき、それ以降はほぼ一定となっている。一方燃焼サンプルの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 値は、深くなるに従って増加するという傾向が観測された。

抽出サンプルと燃焼サンプルの間に相関性が見られなかった。今後、燃焼サンプルに含まれている塩素の起源について、さらなる議論が必要である。

Measurement of ^{36}Cl in organic substance of soil

AMANO, T., SUEKI, K., TAMARI, M., KITAGAWA, J., SASA, K., NAGASHIMA, Y., TAKAYA, Y., OKI, T., TAKAHASHI, T., KINOSHITA, N., TOSAKI, Y., MATSUSHI, Y., BESSHO, K.

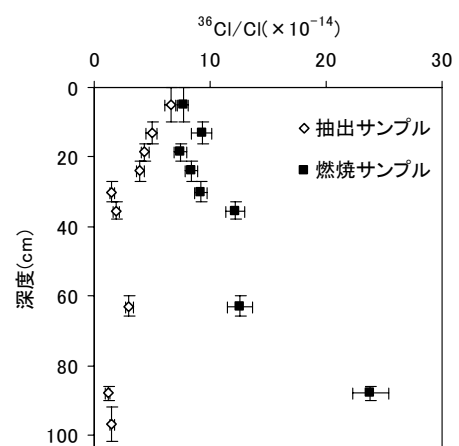


図 1 コアサンプル土壌の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と深度の関係

1P04

JAEA-AMS-TONO による ^{14}C 測定法の改良

(原子力機構¹、(株) ペスコ²) ○ 國分(齋藤)陽子¹、西澤章光²、大脇好夫²、西尾智博²、鈴木元孝¹、石丸恒存¹

【はじめに】

日本原子力研究開発機構 東濃地科学センターではタンデム型加速器質量分析装置を用いて機構内部及び外部機関から受け入れた試料中の ^{14}C 年代測定を行っている。これらのデータは、放射性廃棄物の地層処分における地質環境の安定性の評価のほか、年代決定を必要とする地球科学分野などの研究に寄与している。現在、グラファイト量として 1 mg の試料が必要であるが、近年さらに少量の試料を対象とした測定要求が増えている。そのため、本研究では、極微量の試料での測定に対応できるよう、装置の改良及び試料調製方法の検討を行ったので報告する。

【実験】

1. 装置の改良

微量試料では得られるイオンビーム量が少ないため、精度のよいデータを得るためには安定したビームが必要である。イオンビームの発生量の安定性に影響を与えているイオン源セシウムオープンの温度に注目し、その温度制御システムの改良を行った。改良では既存の温度制御システムに温度調整器及び熱電対、リレー等を装着した。これらの改善効果を調べるため、標準試料のシュウ酸 (NIST HOxII) を測定した。

2. 試料調製方法の検討

試料が少ない場合、また既にグラファイトに調製された試料が少ない場合の 2 通りの試料調製方法等について検討した。試料は標準試料の NIST HOxII、石灰華 (IAEA C2)、大理石 (IAEA C1) を用いた。試料が少ない場合については、試料量を所定量の 100%、75%、50%、25% と段階的に減少させて検討した。また、既にグラファイトに調製された試料が少ない場合については、単体ではカソードに加圧整形できない試料量 0.25 mg と鉄粉 1 mg を下記の 2 種類の方法で加えて測定試料を作製し、通常と同様 12 回の繰り返し測定を行い検討した。

方法 1: グラファイト及び鉄粉を混ぜた後、カソードに詰め加圧成形する。

方法 2: カソードにグラファイトを入れた後、鉄粉を加え加圧成形する。

【結果及び考察】

1. 装置の改良

イオン源セシウムオープンの温度制御システムの改良により、改良前は 1 回の測定 (約 40 時間) でオープン温度が約 5°C ぐらい変動していたが、改良後は 1°C 以内に制御できるようになった。また NIST HOxII の低エネルギー側 ^{12}C の測定中の変動は、約 10% だったものが 5% 以下となり、ビームの安定性は改善された。

2. 試料調製方法の検討

試料量が少なくなると生成するグラファイト量も少なくなると考えられるが、鉄粉に反応させ作製したグラファイト試料を観察したところ、特に外見上の違いは見られなかった。またカソードに成形できない量のグラファイトに鉄粉を加える試料調整方法では、方法 1、2 とも測定可能な試料を作製することができた。方法 1 の ^{14}C カウント数は、繰り返し測定中比較的一定であった。一方、方法 2 のカウント数は方法 1 に比べ、測定し始めは高いものの徐々に減少する傾向を示した。発表では、各方法の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の結果についても報告する。

Improvement of ^{14}C measurement by JAEA-AMS-TONO

Saito-Kokubu, Y., Nishizawa, A., Ohwaki, Y., Nishio, T., Suzuki, M., Ishimaru, T.

1P05

微弱放射線測定用タングステン遮へい

(金沢大 LLRL) ○浜島靖典

【はじめに】 微弱放射線測定の指標として FOM (Figure Of Merit) が用いられる。S をシグナル強度、B をバックグラウンド(BKG)強度とすると、 $FOM = S^2/B$ で表される。FOM を大きくするには、検出効率を上げ (試料の減容等も含む)、長時間測定を行って、S を大きくすることはもちろんであるが、B を小さくすることも重要となる。B を小さくする方法の 1 つは、効果的な遮へいを行うことであり、密度が大きく放射性不純物が少ない遮へい材を用いる。よく用いられる材料は Pb (密度 $d=11.3 \text{ g cm}^{-3}$) であるが、通常の Pb には半減期 22.3 年の ^{210}Pb が含まれる。 ^{210}Pb は 46.5 keV のガンマ線(放出率 4.3%)を放出する。ガンマ線測定の際に問題となるのは、46.5 keV の他に娘核種の ^{210}Bi から放出される 1.16 MeV のベータ線に起因する制動放射線がある。また、Pb の X 線が妨害する場合もある。これに対処するため、Pb の内側に Cu (同 8.9)や Hg (同 13.5)を用いたり、Fe (同 7.9)を遮へい材とする場合もある。尾小屋地下実験室(OUL)の Ge 検出器には、通常鉛による遮へいの内側に、製造後 200 年以上経過したと思われる約 4cm 厚の Pb (通称金沢城 Pb)を用いて B を小さくしている。金沢城 Pb はもはや入手不可能であったため、本研究では、金沢城 Pb に代わる遮へい材として、最近しばしば目にする密度の大きい W (同 19.3)遮へい体に注目し、微弱放射線測定に利用可能か検討した。

【実験】 W 粉を焼結し、円柱(外径×高さ×厚さ:130 mm×200 mm×10 mm)と、円盤(外径×厚さ:130 mm×10 mm) を試作依頼した。焼結 W の比重は 17.9 であった。テストに使用した OUL の井戸型 Ge (Ge 結晶の直径×高さ:68 mm×70 mm, 結晶の井戸径×深さ:22 mm×54 mm)には金沢城 Pb で作成したほぼ同じ内径で高さ×厚さは約 150 mm×約 40 mm の円柱及びほぼ同形の円盤を用いている。これと W 遮へいを交換し BKG を測定した。

【結果と考察】 焼結 W 遮へいの BKG スペクトルを図 1 に示す。比重を考慮した厚みでは金沢城 Pb 遮へいの約 2/5 しかなく、形状も異なっているので単純には比較できないが、焼結 W 遮へいの 50 KeV から 2000 KeV までの積算 BKG 計数率は、金沢城 Pb 遮へいの 1.6 cpm から 7.9 cpm 増加し 9.5 cpm となった。主なピークは ^{40}K (1461 keV

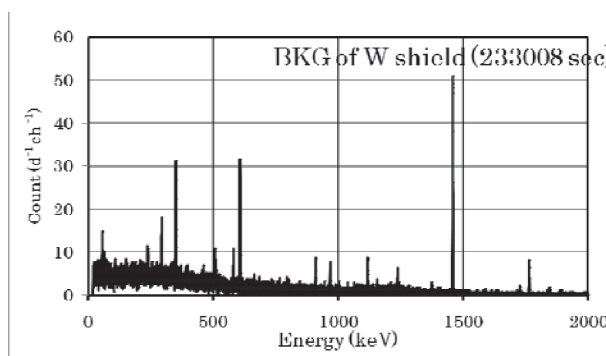


Fig.1 BKG spectrum of W shield.

で 0.31 cpm, 金沢城 Pb の 44 倍), ^{214}Pb , ^{214}Bi (609 keV で 0.13 cpm, 同 26 倍), ^{228}Ac , ^{208}Tl , などであった。最も低エネルギーのピークは W の X 線である。 ^{210}Pb は見られない。また、70 keV から 200 keV の間にピークは全く見られない。この焼結 W 遮へいは、地上で長時間放置し、OUL に持ち込み後直ちに設置し測定したが、環境中性子放射化で生成する ^{187}W (半減期 23.7 時間)の 686 keV はごく僅かであった。今回試作した焼結 W 遮へいは、OUL の遮へいに用いるには BKG が高い。しかし、積算 BKG 増加分を考慮すると、70 keV から 200 keV の測定や U, Th 系列以外の核種の測定には利用できる可能性がある。

Tungsten shield for low level counting
HAMAJIMA Y.

【はじめに】秘密裡に行われる核開発など未申告原子力活動の痕跡を探知するための技術的手法として、IAEAは原子力関連施設の内部及び周辺を綿製の布で拭き取って採取した極微量核物質の同位体比分析を導入している。我々はその分析に必要なUとPuの極微量化学分離法を開発している。ICP-MSによる極微量分析において分析試料のW濃度がUよりも高いと、U同位体のピークに重なるWの分子イオン ($^{184}\text{W}^{16}\text{O}_3^1\text{H}(233)$ 、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3(234)$ 、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3^1\text{H}(235)$) が正確なUの同位体分析を妨げる。また、ウラン分析を行うために我々が適用している塩酸系陰イオン交換分離法ではWがUとともに溶出してしまうため、分離したU分画からWを陽イオン交換などの分離法で除去する必要があった。これには器具の準備や分離作業に時間がかかる上、試料処理作業の増加に伴って試薬や樹脂等からUが混入する機会が増えるなどの問題があった。そこで化学分離作業を簡素化するため、既存のUとPuの陰イオン交換分離法にUとWの分離過程を追加することを考えた。HCl + HF混合溶媒によるWのイオン交換分離が効果的であったので報告する。

【実験方法】ポリエチレン製カラム(4mmφ×70 mm [カラム容量(CV) 0.84 ml])に詰めた陰イオン交換樹脂(三菱化成製CA08P, Cl⁻形、75-150μm)をイオン交換分離に用いた。試料は濃度既知のICP-MS校正用W溶液(試料量: 9 ng)と²³³Uスパイク溶液(試料量: 2.2 ng)を混合したものをを用いた。9 M HCl溶液に調整した試料をカラムに流してUとWを吸着させた後、組成と液量を変えたHCl + HF混合溶媒を流して両元素を分離した。得られた溶出液を2%硝酸溶液に調整してWとUをICP-MSで定量した。両元素の分離性能は溶離曲線を作成して検討した。

【結果と考察】異なる2つの方法、①U分離に先立ちWを除去する方法と、②Wを溶出させずにUを分離する方法それぞれに最適な混合溶媒の組成を検討した。①の方法に対しては、溶離液のHCl濃度を7 M~9 Mと変えてもWの溶離ピーク位置は変わらなかったが、8 Mのとき溶離ピークの幅が最も鋭くなった。また、HF濃度を0.2 Mから1 Mへと高くするに従ってWは早く溶離したが、Wとともに溶出するU量も増加した。8 M HCl + 0.5 M HF 混合溶媒を10 ml (12 CV)で分離した場合、W分画にはU量の0.5%程度しか溶出せず良い分離性能が得られた。②の方法に対しては、0.1 M HCl + 1 M HFを用いた分離が効果的であった。図1にUとWの溶離曲線を示す。溶離液を10~15 ml (12~18 CV)流すことでUをほぼ完全に回収でき、かつWの溶出率を0.1~0.5%に抑えることが出来た。ウラン溶出分画におけるWの除染係数は①が500、②が700であり、両者ともに実試料に応用できることが分かった。

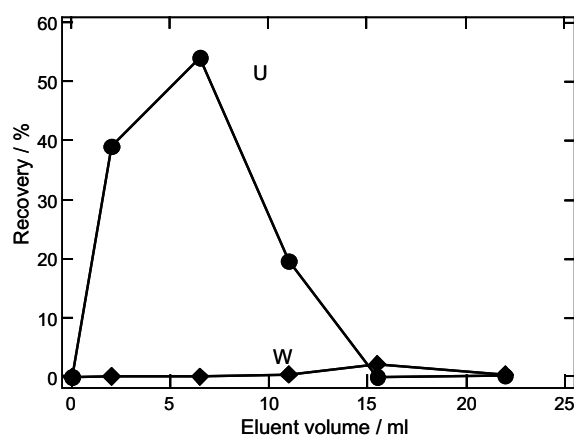


Fig. 1: Elution curves of U and W with the mixture of 0.1 M HCl + 1 M HF.

*本報告には文部科学省からの委託で実施している「保障措置環境分析開発調査」の成果の一部が含まれる。

Ion-exchange separation for accurate trace analysis of environmental samples for safeguards
MIYAMOTO, Y., YASUDA, K., MAGARA, M., KIMURA, T.

1P07 Particle size distributions of ^7Be -aerosols in surface air at Nagano City

(Fac. of Edu., Shinshu Univ.) ○H. Muramatsu, T. Konuma, and A. Miyajima

Introduction For the particle size distribution of radioactive aerosols, several observations have been made so far in various radionuclides, mainly in fission products released into atmosphere in nuclear accidents. For the aerosol particles attached by ^7Be , scarce observations have been reported due to its low concentrations in surface air. Because of not only being in low radioactivity concentration but also having extremely small diameter, suitable method for the determination of its size distribution has been hardly found for ^7Be -aerosol particles. Then, for this kind of radioactive aerosols, it is almost impossible to utilize other techniques such as diffusion method (parallel-plate or screen mesh diffusion battery) that is quite effective to aerosols in submicron region.

Experimental Air samplings were carried out at the sampling station on the roof of the building (height above ground level 12 m) located in our university campus (36°39'N, 138°12'E). Aerosol particles were collected on glass fiber filters (GB100R, Toyo Roshi Kaisha Ltd.) using the Andersen-type classifier (AH-600, SIBATA) combined with the high volume air sampler (HV-500F, SIBATA). When a constant flow rate of 566 l/min is adopted, according to their particle size, aerosols are collected on five each glass fiber filters, i.e., over 7.0 μm in the first-stage, 3.3-7.0 μm in the second stage, 2.0-3.3 μm in the third stage, and 1.1-2.0 μm in the fourth stage, respectively. Aerosols smaller than 1.1 μm in diameter are finally collected on a back-up filter. Typical total volume was about 10000~15000 m^3 . The 477-keV γ -rays from ^7Be in the sample was counted by a hyperpure germanium detector (HPGe; CANBERRA) connected with a 4k-channel pulse height analyzer for $(3-4)\times 10^5$ s.

Results and discussion About 80% of collected activities were found in the back-up filter, which means that the majority of ^7Be activity would be attached to aerosols with the diameters less than 1.1 μm . (See Fig.1) This has been already known and no information has been given for sub-micron aerosols, when using this type of classifier. However, apart from sub-micron size aerosols, three middle data in Fig.1, which certainly correspond to particle-size ranges of 3.3-7.0, 2.0-3.3 and 1.1-2.0 μm , were used for the estimation of Activity Median Aerodynamic Diameter (AMAD) under the assumption that the particle size distribution of ^7Be -aerosols in surface air is in a lognormal and unimodal distribution. (See Fig.2) Estimated AMADs in early summer and in autumn were 0.43 μm and 0.55 μm , respectively, which should correspond to the mean value of so-called *accumulation mode* aerosols formed by coagulation of ultrafine aerosols.

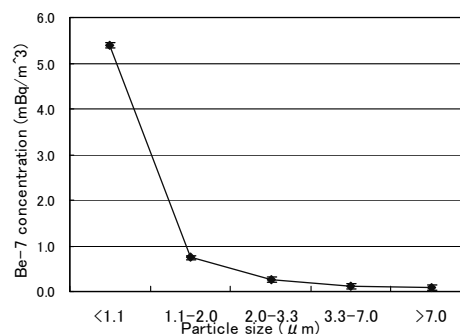


Fig.1 Observed ^7Be activities in each stage.

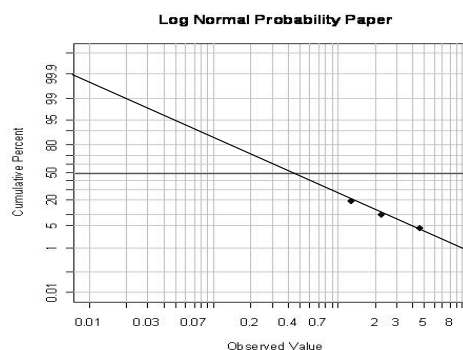


Fig.2 Probability plot under the assumption that the particle size distribution of ^7Be -aerosols in surface air is in a lognormal and unimodal distribution.

Particle size distributions of ^7Be -aerosols in surface air at Nagano City
MURAMATSU, H., KONUMA, T., MIYAJIMA, A.

1P08

降水・落下塵中に含まれる放射性核種の長期測定

(海洋大院・海洋科学技術¹、海洋大・海洋環境²)○鈴木芙美恵¹、大橋英雄²

【はじめに】

天然及び人工の放射性核種はエアロゾルに吸着され、降雨等により地表に降下し、大気から除去される。中でも ^{210}Pb は土壌起源物質の指標、 ^7Be は上層大気の輸送や大気物質の鉛直輸送のトレーサーとして用いられてきた。そこで本研究では、これらを含む降下物を観測することにより、黄砂等の風送ダストやエアロゾルの挙動を調べることを目的とした。

【実験】

有効面積 0.2m^2 の水盤を設置し、降水及び落下塵を 2005 年から 2009 年にかけて、1 ヶ月間隔で採取した。これを 2 段カラム装置を用いてイオン交換樹脂(POWDEX)に吸着させ、乾燥・定型したものを試料とし、東京大学宇宙線研究所 (ICRR) 内地下実験室に設置した Ge 半導体検出器で測定を行った。さらに試料を灰化したものも同様に測定を行い、これらのデータを解析し、 ^7Be 、 ^{210}Pb 、 ^{40}K 、 ^{137}Cs の降下量・降水中濃度等を求めた。なお、降水量は最寄り地点のアメダスデータを用いている。

【結果】

本研究期間では ^7Be 、 ^{210}Pb とともに降下量・降水中濃度に顕著な季節変動等は見られず、降水量に依存している可能性が高いことがわかった。灰化試料については、現在測定・解析を継続中である。

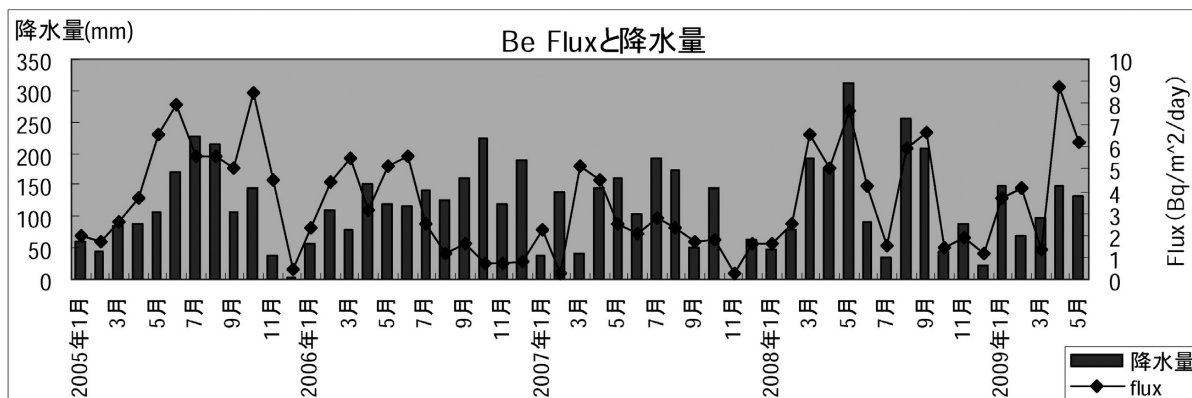


図1 ^7Be の Flux と降水量の比較

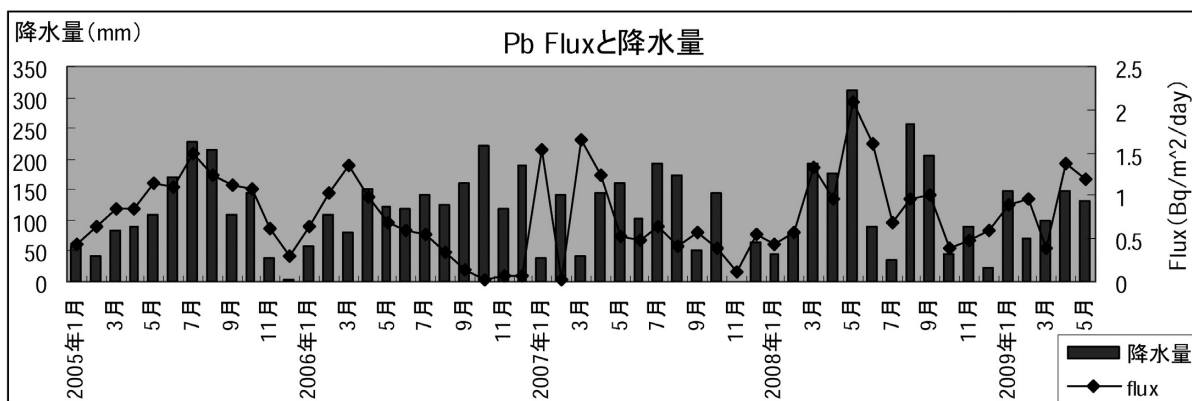


図2 ^{210}Pb の Flux と降水量の比較

Long-term measurement of radioactive nuclides in rainfall and fallen dust
SUZUKI, F., OHASHI, H.,

1P09

広島原爆フォールアウト ^{236}U の探索

(金沢大・LLRL¹, 広島大・理², 広島大・原医研³, 京大原子炉⁴, Wien 大⁵)

○川合健太¹, 坂口 綾², 星 正治³, 今中哲二⁴, Steier P.⁵, 山本政儀¹

【はじめに】

広島原爆由来のフォールアウト分布を調査することは、原爆後の残留放射線による被曝線量評価の観点から非常に重要である。これまで土壤中の ^{137}Cs を用いての分布調査が数多くなされてきたが、未だ解決に至っていない。広島に投下された原子爆弾がウラン爆弾であることに着目すると、 $^{235}\text{U}(n,\gamma)$ 核反応で ^{236}U ($T_{1/2}$: α -decay, 2.342×10^7 y) が生成して可能性がある。原爆由来の ^{236}U の生成量は、おおよそ 4.7×10^{22} (^{236}U 原子数) と試算される。本研究では、タンデム加速器質量分析計 AMS による微量 ^{236}U 測定を試みると共に、広島表層土壌を用いて広島原爆由来のフォールアウトの分布解明の可能性を試みた。

【実験】

分析試料は、広島大学から譲渡された土壌(昭和 51、53 年度採取、表層 0-10cm まで)及び広島(7 地点)、石川(3 地点)の計 10 地点で採取した未攪乱と考えられる土壌(2008,2009 年採取、表層 0-30cm まで)を用いた。 ^{236}U (^{238}U) は抽出、化学分離後、ウィーン大学の AMS によりウラン原子数比 ($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$) 測定を行い、抽出 ^{238}U の測定は α 線測定により行った。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 原子数比及び抽出 ^{238}U 量から、土壌に含まれる ^{236}U 蓄積量を見積もった。また土壌中のフォールアウト核種である ^{137}Cs 、 $^{239+240}\text{Pu}$ をそれぞれ γ 線測定、 α 線測定 (一部 ICP-MS) により測定し、広島原爆とグローバルフォールアウト ^{236}U の識別には、 $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$ 比および $^{236}\text{U}/^{239,240}\text{Pu}$ 比での検討を行った。

【結果と考察】

広島大学から譲渡された表層土壌(0-10cm, 0-30cm)を用いた測定結果(^{236}U 、 $^{239+240}\text{Pu}$)を Fig.1 に示した。石川県で採取した B.G.としての土壌(0-30cm)の $^{236}\text{U}/^{239+240}\text{Pu}$ 比は、 $(1.56 \pm 0.10) \times 10^{11}$ (atoms/Bq) で、グローバルフォールアウト ^{236}U の存在を確認した。広島土壌中に含まれる ^{236}U は 2.0×10^{11} - 2.6×10^{13}

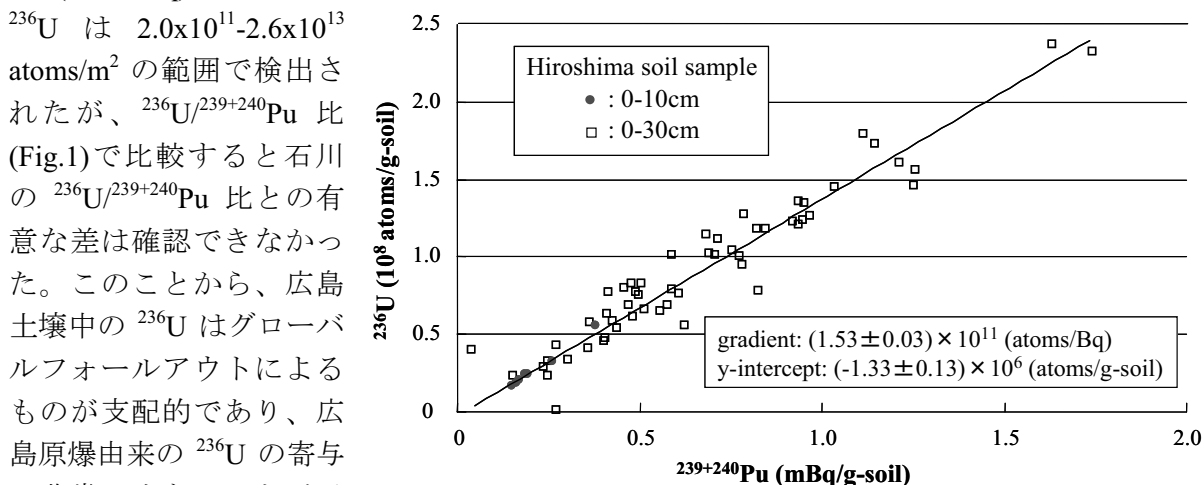


Fig.1 Results of radionuclides in surface soil samples from Hiroshima Prefecture

atoms/m² の範囲で検出されたが、 $^{236}\text{U}/^{239+240}\text{Pu}$ 比 (Fig.1) で比較すると石川の $^{236}\text{U}/^{239+240}\text{Pu}$ 比との有意な差は確認できなかった。このことから、広島土壌中の ^{236}U はグローバルフォールアウトによるものが支配的であり、広島原爆由来の ^{236}U の寄与は非常に少ないことが示唆された。本年会では、さらに広島、石川土壌について ^{236}U 、 ^{137}Cs 、 $^{239+240}\text{Pu}$ の深度分布の結果を示し、これらの核種の挙動についても議論を行う予定である。

Research of Local Fallout ^{236}U produced by Hiroshima atomic bomb

KAWAI, K., SAKAGUCHI, A., HOSHI, M., IMANAKA, T., YAMAMOTO, M.

1P10

天然水中のラドン濃度

(大妻女子大・社会情報)○堀内公子

【はじめに】水は生命の源であり人間をはじめとして地上のあらゆる生命にとって欠くことの出来ない貴重な環境資源である。近年人間活動の拡大と発展に伴って、ますます水の需要が拡大されて来ており、貴重な水の保護と活用の向上のため、国や各地域で「名水」の指定が行われている。天然水には湧水、地下水、河川水、温泉水等多くの種類があるが、そのいずれにも多かれ少なかれラドンが含まれている。天然水の基本データ収集の一環として1985年環境庁が全国規模で指定した「名水百選」とその周辺の天然水中のラドン濃度を測定した。

【実験】測定はトルエン抽出-液体シンチレーション測定法により行った。同時にpH,電気伝導度も計測した。

【結果及び考察】

結果の一部を表1に示した。ラドン濃度が最も高かったのは広島県府中町の「出合清水」であり、長野県飯田市の「猿庫の泉」がそれに続いた。

表 1 測定結果 (一部)

No.	名水の名称	水の形態	℃	μ S/cm	pH	Rn (Bq/l)
4	富田の清水	湧水	17.3	205.4	6.4	5.99 ± 0.08
11	力水	湧水	12.3	186.3	7.6	14.5 ± 0.07
21	風布川・日本水	湧水	10.6	180.5	8.5	1.07 ± 0.03
23	お鷹の道湧水群	湧水	15.4	171.5	6.5	21.5 ± 0.07
36	瓜割の滝	湧水	11.9	91.8	8.7	12.3 ± 0.08
42	猿庫の泉	湧水	11.4	36.4	7.1	66.0 ± 0.15
63	天の真名井	湧水	13.9	116.6	9.7	3.84 ± 0.07
70	出合清水	湧水	18.7	197.0	6.2	98.9 ± 0.26
86	島原湧水群	湧水	16.3	202.6	6.2	15.2 ± 0.13
93	竹田湧水群	湧水	16.7	137.3	7.7	2.25 ± 0.06

「出合清水」 広島市の東側府中町の住宅街のまん中に2000年も前から湧出し地域の人々の生活用水として利用されている。水源は榎川の上流、水分峡の奥から地下を通して湧き出していると言われている。この付近一帯の基盤はペグマタイト(巨晶花崗岩層)でトロゴム石、褐れん石等多数の放射性鉱物を含んでいる。湧水は中国山脈の降水を起源とした伏流水で基盤岩の影響によりラドン含有量が高くなる。

「猿庫の泉」 飯田市の北西にそびえる風越山の南麓に湧出している。風越山は中央アルプス山系の一部をなし、白亜紀の花崗岩を主とした深成岩類で構成された山である。昔から茶の湯に適した水として知られている。

ラドン濃度分布図を描いてみるとほとんどの名水が25Bq/l以下である中で上記の湧水はかけ離れて高いラドン濃度を示した。多くの名水は水道水源、生活用水、茶の湯用水等として利用されているが、近年湧出量の減少や人為的汚染が心配されるものも出て来ている。

Radon concentration in natural water
HORIUCHI, K.

1P11

水試料からのラドンの散逸に関する実験的検討

(金沢大院自然¹, 金沢大理工²)

○山田記大¹, 上杉正樹¹, 佐藤 渉², 横山明彦², 中西 孝²

【はじめに】 ラドン(Rn)分析用試料水を採取する際、Rn 散逸防止が不可欠である。このような観点に立って地下水湧出点からの地表距離とともに Rn 濃度がどのように変化するかをフィールドで測定した結果、Rn 濃度は距離とともに減少し、緩やかに流れる方が速く流れる方よりも散逸の割合が少ないことが分かった。そのほか気温や気圧、大気との接触面積等が散逸率に影響すると考えられる。また²²²Rnの娘核種である²¹⁰Pbや²¹⁰Poを測定する際には試料輸送時における揺れや輸送時間等によってRn散逸量は変化すると考えられる。本研究では、水試料からのRn散逸に関係すると考えられる種々のパラメーターについて順次検討することを開始した。

【実験】 実験に使用した水試料は、一般にRnを多く含むとされる地下水である。石川県金沢市の医王山中腹の湧水地点から地下水が流れ出ているので、その地下水をそのまま使用した。実験は、Rn散逸に影響があるとされるパラメーター（流速、時間、温度、圧力、水深等）を個別に変動させるよう、ほかのパラメーターを固定し、注目しているパラメーターのみを変動させ、変動前後のデータからRn散逸率を検討した。水試料中のRnを測定するために、試料水50 mLとシンチレータ（トルエン500 mLにPPO 2 gとPOPOP 0.05 gを溶解して調製）50 mLを100 mLのテフロンびんに入れ、直接法にて液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。

【結果と考察】 パラメーター変動の一例を図1に示す。100 mLの水試料をスターラーで攪拌し、攪拌の回転数と攪拌時間によってRnがどのように散逸するかを検討した結果である。攪拌条件以外の条件が一定のとき、0 rpmでは5分放置後の値以外はRn残留率がほぼ100%に近い値を示し、20分程度の静置でもほとんど散逸しないことが分かった。また60 rpm, 300 rpmで攪拌した結果、5分間の攪拌でRn残留率が90%~80%近くに減少することが分かった。繰り返し実験が必要であるが、図1を見る限り、攪拌時間に比例してRn残留率が減少することが分かった。このことから、攪拌によってRn

を閉じ込めている空間が壊れ、それによりRnの散逸経路が確保されているものと考えられる。攪拌の回転数と残留率の関係についてさらに詳細な検討を計画している。

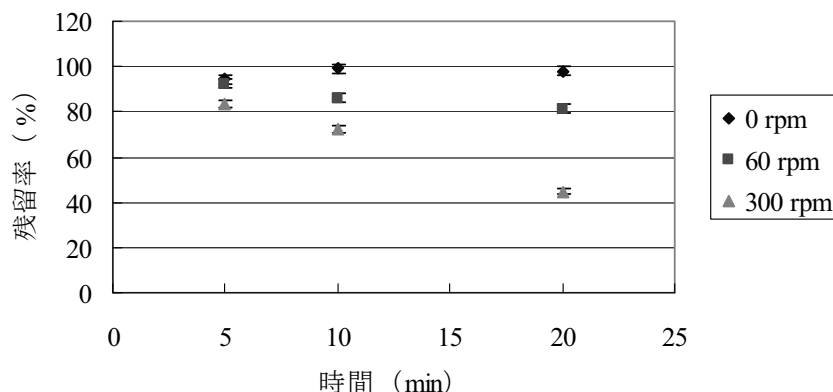


図1 回転数と攪拌時間

Experimental study on radon loss from water sample

YAMADA, N., UESUGI, M., SATO, W., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

【はじめに】環境における汚染物質の地下水移行に関しては、従来から関心の高い課題であるが、近年溶存態での移行と共に、微細なコロイドという形態での挙動に関心が高まっている。特に地下水汚染や高レベル放射性廃棄物の地層処分に関連したコロイド挙動については、詳細な挙動を把握することが急務となっている。一方、ウランは天然の放射性核種であると同時に高レベル放射性廃棄物中にも含まれている核種であり、その天然での挙動はナチュラルアナログとして有用な知見を提供するものとして注目を集めている。しかし、地層水中のウラン系列核種とコロイド挙動等については、未だ研究例が少なく明確な検討がなされていない。本研究では、地下水の実態把握のために採取された地下水について、ウラン系列核種とコロイド挙動を調べたので、これらの結果の一部について報告する。

【試料採取と実験方法】山形県と新潟県の県境付近に位置する金丸地域は、ウラン鉱探査地域として昭和 30 年代から調査されてきた。当地域周辺は、白亜紀の岩船花崗岩類の上に、新第三紀の釜杭層（主としてアルコーズ質砂岩・礫岩）と上位の下関層（泥岩・ベントナイト層）などが堆積している。当地域に掘削された孔底深度約 30m の Br1, Br2 の他にマルチパッカー仕上げの Br3-3（孔底深度約 45m）、さらに山頂付近の Br4（孔底深度約 55m）等の井戸から定期的に地層水を採取した。その一部について数回にわたり水質やウラン系列核種を検討した。一方、地層浸透水や湧水などを現地でも採取直後に 0.1、0.2、0.45、0.8、1.0 μm のメンブランフィルターでろ過し、酸を加えて実験室に持ち帰って分析、または、ポリタンクに試料水を採取し、実験室に持ち帰ってから公称分画分子量 1 万、2 万、5 万、10 万の限外濾過膜でろ過して分析などを行った。さらに予察的に Br3-3 井戸のウラン濃集部付近の深度 9.95-11.05m で採取された未処理試料（酸が無添加）を用い、0.45 μm 、50nm メンブランフィルター、及び分画分子量 10,000 D のウルトラフィルターユニット USY-1（アドバンテック社製）を用いてろ過し、分離した各フラクションの分析を行った。

【結果と考察】掘削初期の井戸からの地層水では、Br1 および Br2 で採取した 2002 年の地層水のウラン系列核種を分析したところ、浅部地層水で低ウラン、深部地層水で高ウランという結果、および $U-234/U-238 > 1$ であり、浅部地層水で $Th-230/U-234 > 1$ 、深部地層水で $Th-230/U-234 < 1$ という結果が得られた。2005 年 1 月、5 月も継続して調査したところ、 $Th-230/U-234 < 1$ という結果であり、 $Th-230$ の過剰は認められなかった。これらは大気開放系のボーリングで上下の坑内水の移動や混合の可能性があるため、マルチパッカーシステムを有する Br3-3 における地層水の調査も行った。その結果、最上部の地層水で $Th-230/U-234 > 1$ となり、コロイドや懸濁物の可能性が示唆された。地層浸透水や湧水などではウラン濃度の変化はあまり大きくなく、溶存態が多いものと推定された。Br3-3 井戸の深度 9.95-11.05m（ウラン濃集層準）での地層水の粒径毎の分析結果でも、全ウラン濃度は、 (0.9 ± 0.1) ppb 程度と見積もられ、これまでの同層準の地層水（1.4 ppb）と比べ、幾分低いものの同じオーダーであり、粒径毎に分画したウラン濃度も懸濁物態では低く、微細なコロイド態もしくは溶存態としての濃度の方が高いと推定された。これについては、今後さらに検討する必要がある。

Uranium series nuclides bound to colloids in borehole groundwater in Kanamaru area, Niigata and Yamagata Prefectures

KANAI, Y., SEKI, Y. and OKUZAWA, K.

1P13

腐植酸を含む土壌における金属イオンの吸着形態

(東大院総合)○伊藤祐生、小豆川勝見、松尾基之

【はじめに】天然の土壌中には多量の腐植酸が含まれており、土壌に対する金属イオンの吸着量に大きな影響を与えている。そのため土壌環境を正確に評価するには腐植酸の寄与を検討することは重要であるが、吸着量と吸着形態の関係に着目した研究はあまりなされていない。そこで本研究では日本の土壌に多く含まれている非晶質粘土鉱物のアロフェンを用いて吸着量と吸着形態の関係を検討した。腐植酸を機器中性子放射化分析にかけたところ、金属イオンではカルシウムが最も多く含まれていた。このことから腐植酸とカルシウムは親和性が高いと考え、本研究では金属イオンとしてカルシウムを使用した。

【実験】アロフェンは(株)白川製作所により提供された合成アロフェンを使用した。腐植酸は市販のものをさらに精製して使用した。アロフェン 0.1 g に $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液 5 cm^3 と pH5、7、9、11 の 20ppm 腐植酸水溶液 5 cm^3 を加えたものを調製し、24 時間振とうした。この時、コントロールとして腐植酸を含まない溶液でも同様の操作を行った。振とう後、溶液をろ過し、カルシウム濃度を測定して反応前後の濃度の差からカルシウムの吸着量を求めた。また、吸着試料のカルシウムの K 吸収端 EXAFS スペクトルの測定を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行った。

【結果と考察】アロフェンの IR スペクトルを測定したところ、ヒドロキシル基を確認することができた。そのため、カルシウムイオンの吸着反応は以下の式で表すことできる。



図 1 は反応開始時の pH を横軸とし、アロフェンへのカルシウムの吸着量を棒グラフ、反応後の pH を折れ線グラフで表したものである。上式より pH が高いほど吸着量が増加すると考えられ、実際に pH が高いほど吸着量が多くなる傾向が見られた。腐植酸を含む系と含まない系で反応後の pH に差が生じたのは腐植酸の酸中和能が働いて pH を低下させたためであり、pH11 において吸着量、反応後の pH がほぼ同じになったのはアロフェンの吸着限界に達したためだと考えられる。

pH9 において腐植酸を含む系と含まない系で吸着量に大きな差が生じた。IR スペクトルから腐植酸もヒドロキシル基を持つことが確認でき、このヒドロキシル基は塩基性条件下において水素イオンを解離する。そのため塩基性条件下ではアロフェン、腐植酸は負に帯電する。この時、正電荷を持つカルシウムイオンが存在すると図 2 のモデルのようにカルシウムイオンがアロフェンと腐植酸に挟まれる構造を取り、吸着を補助していると考えられる。このことを裏付けるために腐植酸を含む条件と含まない条件で測定した XAFS スペクトルの解析を進めている。

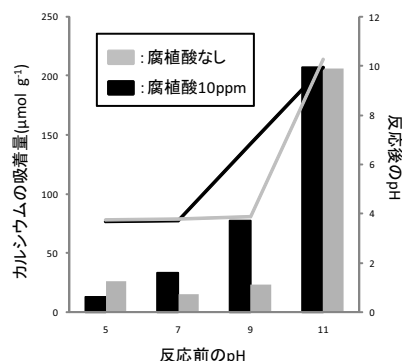


図 1. 吸着量と pH の関係 (棒グラフが吸着量、折れ線グラフが反応後の pH を表す)

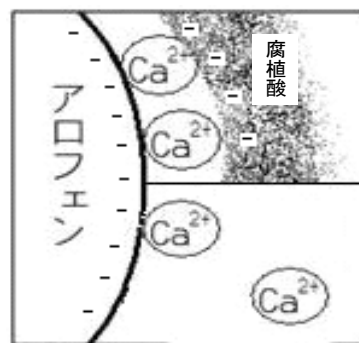


図 2. 吸着モデル (上: 腐植酸あり、下: 腐植酸なし)

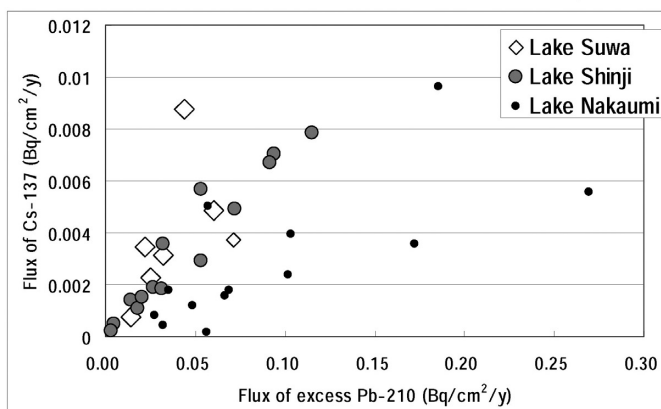
Adsorption structure of metal ion on soil including humic acid
 ITOU, Y., SHOZUGAWA, K., MATSUO, M.

【はじめに】湖底堆積物中における鉛-210 とセシウム-137 は、底質の堆積速度、堆積年代を算出するために利用されるが、それぞれの起源ならびに挙動は異なっている。即ち、前者は大気中に放出されたラドン-222 の壊変によって生じた娘核種がエアロゾル等に付着し地表に降下して堆積物表層に堆積しており、ほぼ一定のフラックスと見なせるのに対し、後者は過去の核実験等で大気中に大量に放出されたセシウム-137 が降下して堆積するのであるが、現在での放出量はほとんど無いため、現在でのフラックスは過去の降下物の巻き上げによる運搬堆積とみられている。しかし、堆積物中にみられるこれらの放射性核種の深度プロファイルは、このようなフラックスの変化とは明確に対応しておらず、堆積過程において様々な地質学的なプロセスが考えられる。そこで本研究では、湖底堆積物のコアで認められたこれら鉛-210 とセシウム-137 の深度プロファイルとフラックス、さらにはインベントリーとについて、地質学的モデルとの関係を検討したので、その結果について報告する。

【試料データ】検討に使用したデータは、これまでに演者らが測定を行ってきた諏訪湖、宍道湖、中海などの底質の鉛-210 やセシウム-137 などの測定値である。諏訪湖は淡水湖、宍道湖と中海は汽水湖で、一つの湖につき数カ所において底質のコアを採取している。

【結果と考察】一つの湖においても、場所によって堆積速度が異なっており、堆積環境が異なっていることが示唆されている。しかし、鉛-210 とセシウム-137 について、過去からの放射性核種の蓄積量を示すインベントリーは、同一の湖においてはほぼ比例関係が認められる。これは大まかにみて過去から現在までの蓄積として平均化したものであるためと考えられる。さらにそれぞれの地点での表層堆積物中における両核種のフラックス（セシウム-137 のフラックスは濃度と平均堆積速度の積で求めた）は、現時点でのフラックスと推定されるが、概ね比例関係が認められている(図参照)。

湖底における鉛-210 のフラックスには、大気からの降下フラックス、水中において生成するフラックス、河川から供給されるフラックスなどの合計と考えられるが、水中でのフラックスは海水では大きいものの内陸湖ではそれほど大きくはなく、大気からと河川からの両者のフラックスが主体となる。セシウム-137 では大気からのフラックスはかなり小さく、河川から供給されるフラックスが大きなものである。このように両者の放射性核種のフラックス起源が異なるため、湖の表層底質における両者のフラックスは原点を外れる関係と想定されるが、実際には原点に近い比例関係であることが多い。このことは、それぞれが単独に一つの湖内で堆積しているのではなく、両者が湖内に入った後に混合・均質化が起こり、堆積していることが推定され、これをモデル計算で検証した。



表層堆積物における過剰 Pb-210 と Cs-137 のフラックスの関係

1P15

極低レベル放射能測定による旧ソ連地下核実験場土壤中の ^{208}Bi 測定の試み
(愛知医大・医¹, 金沢大・LLRL², 阪大・RIセンター³)

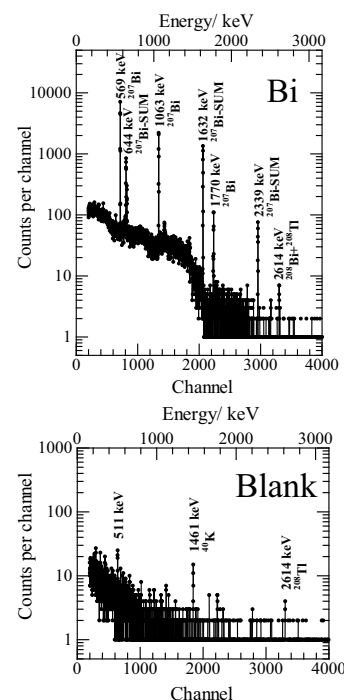
○小島貞男¹, 有信哲哉¹, 小須田誓¹, 濱島靖典², 山本政儀², 斎藤直³

【はじめに】旧ソ連セミパラチンスク核実験場で採取した土壤試料から核分裂生成物である ^{137}Cs , および, 中性子誘導放射性核種である ^{60}Co , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, $^{152,154}\text{Eu}$ が検出されている。また, Bi キャリアを加えた土壤試料から溶媒抽出法, イオン交換法などの化学分離操作により精製・単離した Bi 試料から ^{207}Bi が検出されている(小島 2007)が, その生成核反応は明らかになっていない。 ^{207}Bi と同様に生成されていると考えられる ^{208}Bi (EC 壊変, 半減期: 3.68×10^5 年, 放出 γ 線: 2615 keV, 100%) を測定し, $^{208}\text{Bi}/^{207}\text{Bi}$ 比を得れば, その生成核反応を明らかにできることが期待される。しかしながら, ^{208}Bi の放出 γ 線エネルギーは Th 系列の ^{208}Tl の放出 γ 線と同じであり, 通常の測定ではその検出は困難である。本研究では, 金沢大 LLRL の極低レベルバックグラウンド放射能測定施設で核実験由来の ^{208}Bi の測定を試みた。

【実験】1994 年 10 月にセミパラチンスク核実験場から採取された土壤試料 (Bolapan-1+2, <1mm) 3.51g に Ni, Sr, Ag, Ba, Pb, Bi キャリアを各々 1~3mg を添加し, 混酸 ($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$) を加え, 酸分解を行った。ろ紙によるろ過を行い, ろ液に HCl を加え, 沈殿となった Ag, Pb を除き, ろ液に NaOH 水溶液を加え, pH を約 8 として Bi を含む沈殿を遠心分離により, アルカリ金属元素(^{137}Cs など), アルカリ土類金属などから分離した。濃 HCl を加えて沈殿を溶解し, 8M NaOH 水溶液を $\text{Al}(\text{OH})_3$ が溶解するまで加え, 遠心分離を行った。Bi を含む沈殿を HCl を加え溶解し, 6M HCl 性溶液とし, 4-メチル-2-ペンタノンを加え, 溶媒抽出を行い, Fe を除去した。水相を蒸発乾固し, HCl に溶解し, 1M HCl 性として陽イオン交換カラムに通した。Bi フラクションである溶出液をプラスチック試験管に集め, 蒸発乾固し, ^{208}Bi 測定用試料とした。また, Bi キャリアを蒸発乾固した試料をブランク試料とした。これらを金沢大 LLRL の極低レベルバックグラウンド放射能測定施設の井戸型 Ge 検出器により γ 線測定を行った。

【結果および考察】化学分離前後の ^{207}Bi の測定値から, Bi の化学収率は 44%であった。LLRL での ^{208}Bi 試料(492,992 秒測定)および Blank 試料(295,361 秒測定)の測定結果を右図に示す。 ^{208}Bi 試料では ^{207}Bi のピークとそのサムピークが顕著に検出され, また, ^{208}Bi およびバックグラウンドの ^{208}Tl からと考えられる 2615 keV のエネルギー領域では, $(6.1 \pm 1.1) \times 10^{-5}$ cps のピークが検出された。一方, Blank 試料の測定では, ^{208}Tl からの $(3.4 \pm 1.1) \times 10^{-5}$ cps のピークが検出された。ここで, 陽イオン交換分離の過程で ^{152}Eu (1408.0 keV, 20.8%), ^{154}Eu (1274.5 keV, 35.5%)が Bi フラクションから完全に除去されていることから,同様の挙動をする Th も完全に除去されていると考えられる。したがって, ^{208}Bi 由来の γ 線は $(2.7 \pm 1.5) \times 10^{-5}$ cps とみなすことができる。現在, 更なる測定を行うとともに, ^{208}Bi の検出効率の検討を行っており, 発表当日には, ^{208}Bi の定量値に基づく考察を行う予定である。

【文献】小島 他, 第 51 回放射化学討論会要旨集 3B05, 104(2007)



Extremely low background measurement of ^{208}Bi in the soil of the Semipalatinsk nuclear test site in the former USSR.

KOJIMA, S., ARINOBU, T., KOSUDA, C., HAMAJIMA, Y., YAMAMOTO, M., SAITO, T.

1P16

Ba と Ra の二酸化マンガンへの共沈挙動

(金沢大院自然¹、金沢大理工²)○日南宗一郎¹、中西 孝²

【はじめに】 水試料中のRaを定量する際のRa濃集法としてBaSO₄共沈法がよく用いられる。BaとRaが同じ2族のアルカリ土類元素であり、化学的挙動が似ているからである。しかし化学的性質が似ているが故に、多くのBa試薬中にRaが含まれている。その結果、BaSO₄共沈法を用いてRaを定量する際には、Ba試薬のブランク値を差し引く必要がある。しかしブランク値が水試料中のRaの量と同程度あるいはそれ以上である場合、Ra定量に支障をきたす。そこで水試料中の微量のRaを濃集する際に、Ba試薬の量を制限して鉛試薬を補助共沈剤として併用したりしている。しかし、Ba試薬からRaを分離除去できれば、Raの検出下限を下げることであり、Ra濃集の際のBa試薬使用量の制限や鉛試薬の併用も不必要となる。

そこで本研究ではBa試薬からの簡便・迅速なRa除去法の開発を目指して、まず二酸化マンガン共沈法によるBaとRaの分離について検討した。

【実験】 ①²²³Ra(半減期 11.4 d、²³¹Paから分離) トレーサー3 M 硝酸溶液(40-60 Bq/ mL)1 mL、②安定Ba同位体を含む¹³³Ba(半減期 10.5 y、Ba試薬への制動放射線照射で製造) トレーサー3 M 硝酸溶液(6-7 Bq/ mL, 1.3 mM Ba)1 mL、③蒸留水 1 mL、④MnCl₂水溶液(272 mM Mn)1 mLを 15 mL遠沈管にとって混合した。この混合溶液を 70 °Cのウォーターバスで 30 分間加熱後、KMnO₄水溶液(91.1mM Mn)を 2 mL加え、40 mmの振とう幅・300 rpmで 1 時間混合溶液と生成するMnO₂を振り混ぜた。その後、遠心分離でMnO₂沈殿と上澄みを分離し、上澄みをGe半導体検出器で測定した(¹³³Baと²²³Raのγ線を測定)。MnO₂共沈後の上澄み液中の¹³³Baと²²³Raの量を共沈系に添加した¹³³Baと²²³Raの量と比較し、MnO₂へのBaとRaの共沈分配比と共沈率を評価した。また、このMnO₂共沈系に 1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン(18-Crown-6、18C6 と略)を共存させる場合についても検討した(③蒸留水 1 mLの代わりに 18C6 の水溶液(6.49 mM 18C6)を 1 mL添加した)。

【結果】 MnO₂共沈系に存在するBaとRaの原子数比はおよそ 10¹³ : 1 であるにもかかわらず (Mn : Ba は 約 350 : 1) Raが優先的にMnO₂に共沈することが分かった。また、18C6 が存在する場合のBaとRaそれぞれのMnO₂への共沈率は両方とも 18C6 が存在しない場合よりも上昇し、BaとRaの分離係数も向上した。

表 1 BaとRaのMnO₂共沈分配比

	18C6	
	なし	あり
D_{Ra}	62	286
D_{Ba}	27	51

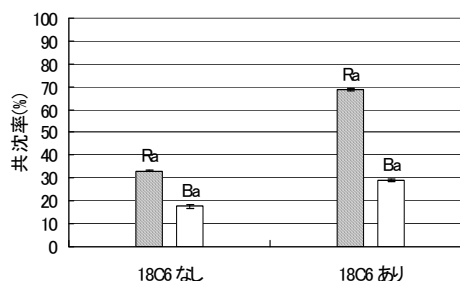


図 1 BaとRaの MnO₂への共沈率

The coprecipitation behavior of Ba and Ra with manganese dioxide
HINAMI, S., NAKANISHI, T.

1P17

日本海、東シナ海、オホーツク海の表層海水における ^{228}Th 濃度と $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の水平分布

(金沢大 LLRL¹、中央水研²、むつ海洋研究所³、原子力機構⁴、西海水研⁵、東農大⁶)○吉田圭佑¹、井上睦夫¹、皆川昌幸²、中野佑介¹、小藤久毅³、乙坂重嘉⁴、清本容子⁵、塩本明弘⁶、浜島靖典¹、山本政義¹

日本海は、海水の出入り口が浅く、準閉鎖系海域である。日本海周辺諸国からの汚染物質輸送等の観点から表層海水の水平方向の循環を解明することが強く望まれる一方、主に対馬海流、さらにはリマン海流などが複雑に絡み合い、その循環は非常に複雑である。このような特徴をもつ日本海表層海水の海水循環を解明することは困難である。海水中に極微量に存在する放射性核種は、さまざまな半減期と異なる地球化学的挙動を持つため、物質循環を探るための強力なトレーサーとなる。しかし通常の γ 線測定には多量の海水 (200-1000 L) と複雑な化学処理が必要で多大な労力を必要とする。本実験施設が最近確立した極低バックグラウンド γ 線測定法の進歩および化学処理法の確立により、少量 (20 L) の表層海水で ^{228}Th 、 ^{228}Ra および ^{226}Ra 濃度の測定が可能となった。これにより多くの地点でのサンプリングが可能となり、より多くのデータを得ることができるようになった。

2005年～2009年の初夏(6月～8月)に、日本海、東シナ海、オホーツク海(計25地点)で表層海水を20L採取した(Fig. 1)。これら海水試料に低バックグラウンド γ 線測定を適用し、 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 濃度を測定した。

^{228}Th は ^{228}Ra の娘核種であり、Ra 同位体が一般的に溶存性であるのに対して、Th 同位体は粒子反応性が高く、海水中の粒子物質循環のトレーサーとなりうる。本研究の結果、日本海南部海域(対馬海盆、大和海盆、本州沿岸)では、北部(大和堆、日本海盆、北海道沿岸)に比べ、 ^{228}Th 濃度が低いという傾向がみられた。本年会では、 ^{228}Th の水平分布、さらには $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比との比較により、日本海とその周辺海域における粒子物質循環に関する議論を行う予定である。

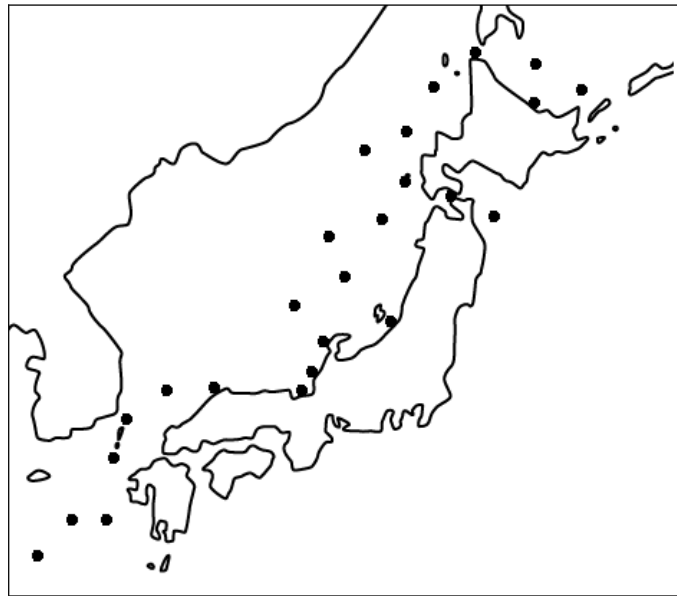


Fig.1 Locations of sampling sites for seawater

Lateral distributions of ^{228}Th activity and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of surface water within the Sea of Japan, the East China Sea, and the Sea of Okhotsk.

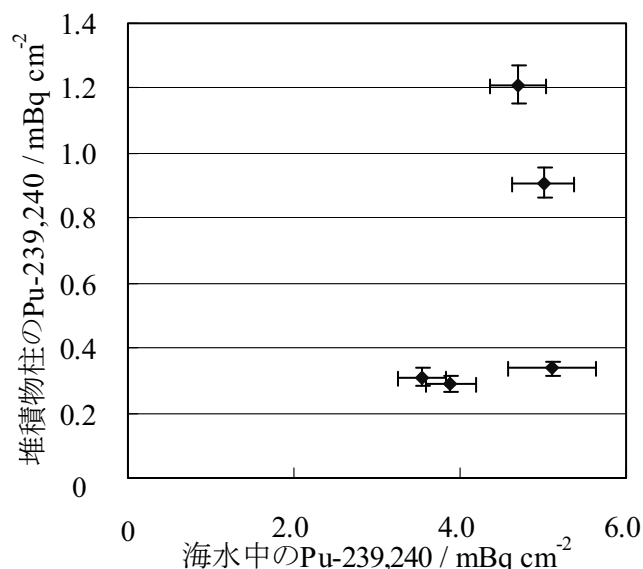
Yoshida, K., Inoue, M., Minakawa, M., Nakano, Y., Kofuji, H., Otsuka, S., Kiyomoto, Y., Shiimoto, A., Hamajima, Y., Yamamoto, M.

【はじめに】 大気圏内核実験(1945~1980年)によって人工放射性核種Pu-239,240 ($T_{1/2} = 2.41 \times 10^4$ y, 6.56×10^3 y) が環境に放出された。Puは骨親和性元素であるため人体に取り込まれると排泄されにくい上に、Puの長半減期同位体は α 放射体であるため高い放射性毒があり、環境Puの量・濃度及び挙動に関する知見の蓄積は重要である。大気圏内核実験によって放出されたフォールアウトPuの多くが海洋にもたらされたが、分布に海域差があることが分かってきている。しかし、東部太平洋はPuデータが乏しい海域であり、Pu濃度分布等のデータを充実させることが求められている。

【実験】 東大海洋研 白鳳丸のKH-03-1次研究航海(東部太平洋)において採取された海水試料(10測点)と堆積物試料(5測点)についてPu分析を行った。海水試料(1試料: ~250 L)は、船上で²⁴²Pu (3.75×10^5 y) 収率トレーサーと鉄(III)担体の添加および鉄共沈によるPu予備濃集処理が行われた。持ち帰られた鉄共沈試料の 8 mol L^{-1} 塩酸溶液からのジイソプロピルエーテルによる大部分の鉄の抽出除去、Puの水酸化物共沈の後、水酸化物沈殿を硝酸または塩酸に溶解して亜硝酸ナトリウムでPuをIV価に調整した。硝酸系及び塩酸系で陰イオン交換樹脂カラム法によりPuを分離・精製した。精製されたPuをステンレス板上に電着し、Si半導体検出器を用いて α 線スペクトロメトリーを行い、Pu同位体を定量した。

風乾堆積物試料は減圧乾燥して秤量し、収率トレーサー²⁴²Puを既知量添加した後、アルカリ溶融を行った。融解物を蒸留水でニッケルるつぼから出し、硫酸鉄(II)アンモニウムを添加してPuを低酸化状態に保ちながら水酸化物沈殿へのPu共沈率を向上させた。水酸化物沈殿を遠心分離した後、濃塩酸に溶解し、析出したゼラチン状のケイ酸を除去した。その後Puの鉄共沈を行い、さらに海水試料と同様の操作を行った。

【結果】 海水柱のPu-239,240 深度分布は、表層で低く、500~800mに濃度極大があり、中層で低濃度となった後、海底付近で濃度が高くなるという他の海域と同様の特徴を示した。また、海水柱のPu-239,240 蓄積量は $0.8 \sim 5.1 \text{ Bq/cm}^2$ であった。一方、堆積物柱のPu-239,240 蓄積量は $0.3 \sim 1.2 \text{ Bq/cm}^2$ であり、海水柱と堆積物柱のPu-239,240 蓄積量比は $3.9 \sim 15.2$ であった(図)。太平洋中央部(ビキニ環礁)から西部太平洋では海水柱と堆積物柱のPu-239,240 蓄積量比は $0.9 \sim 3.4$ と報告されており、東部太平洋では明らかに海水中にPu-239,240 が多く残っていることが分かった。すなわち、東部太平洋における海水中Pu-239,240 の沈降は遅い。



1P19

還元的环境下における東京湾底質に含まれる元素の化学状態

(東大院総合) ○原直樹、小豆川勝見、松尾基之

【はじめに】東京湾では近年水質が改善したと言われるが、青潮の発生により漁業への影響が報告される等、未解決の問題を抱えている。特に夏季には還元的環境が発達し、貧酸素水塊の発生が頻繁に見られる。また干潟は堆積物が溜まりやすく、堆積時の水質環境が底質中に保存されることから、研究対象として好例であると考えられる。そこで本研究では、東京湾の干潟底質、そして比較用として、小網代湾の干潟底質を鉛直方向に採取し分析することで、水質の還元的環境と底質中の元素の化学状態との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】干潟底質は多摩川河口域、及び小網代湾の干潟において、コアサンプラーで鉛直方向に採取した。採取した底質は深さ方向に 3cm ごとにカットし、それぞれ窒素雰囲気下で加圧ろ過を行った後、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-9A において、X 線吸収微細構造による状態分析を行い、堆積環境を評価した。採取時には、サンプリング地点の水質と底質の酸化還元電位(ORP)を測定し、ORP の大小と底質中の元素の化学状態との関係について考察を行った。

【結果と考察】図 1 に多摩川河口干潟底質の酸化還元電位(ORP)の鉛直変化を示した。深さ 20cm 以上の試料では ORP は負の値を取っており、深層の試料ほど ORP が小さくなる、即ち還元的環境になるという顕著な傾向が見られた。また図 2 には多摩川河口干潟底質の S の K 端 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを示した。図 2 中の(1)から(3)は、それぞれ(1)が $S^{2-}[-II]$ (2472eV)、(2)が $SO_3^{2-}[+IV]$ (2474eV)、(3)が $SO_4^{2-}[+VI]$ (2480eV)のピークを示す。

ORP が正の試料では小さかったピーク(1)が、ORP の値が小さくなるにつれ大きくなっている。また(2)のピークに関しては、表層の試料ではピークが目視出来ないが、深層の試料になるにつれ、徐々にピークが見られるようになっていく。更に、ORP が小さくなるにつれ(3)のピークが小さくなり、鉛直方向で S の状態変化が顕著に見られることが分かる。東京湾では貧酸素水塊が発生し、干潟等において非常に還元的な環境が作られている。還元的環境下では、硫酸還元により S が還元されることから、このような S の顕著な状態変化が起こったと考えられる。この結果から、底質の元素の化学状態から東京湾の還元的環境を評価できると示唆された。

本発表では、比較用として採取した入江干潟の小網代湾干潟における底質試料についても、合わせて報告する。また今後、貧酸素水塊下の浚渫地においてもサンプリングを行い、より還元的な環境下の元素の化学状態についても示したいと考えている。

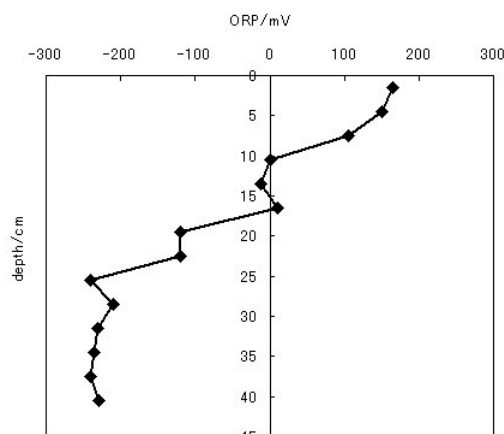


図 1. 多摩川河口干潟底質の酸化還元電位

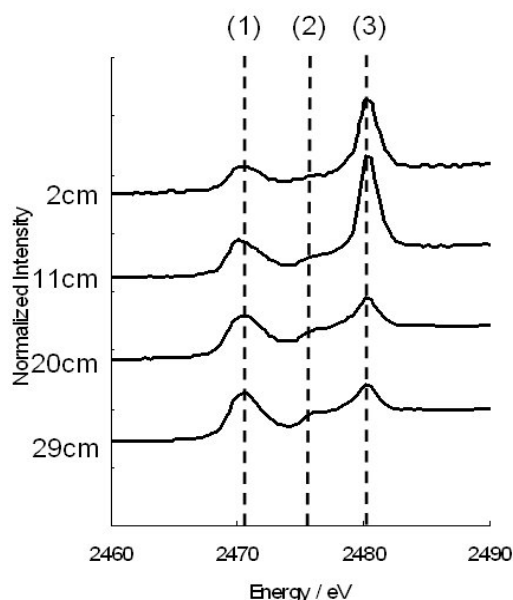


図 2. 多摩川河口干潟底質における S の K 端 XANES スペクトル(深度別)

1P20

有機態ハロゲン (EOX) のカワウ (*Phalacrocorax carbo*) 体内における組織器官分布

(愛媛大・農¹、イーグレット・オフィス²) ○河野公栄¹、志岐勇馬¹、梶 拓也¹、松田宗明¹、須藤明子²、森田昌敏¹

【はじめに】 環境中で化学的に安定な有機化合物が地球規模で環境中に広く拡散分布し、さらにヒトをはじめ野生生物体内に蓄積していることが明らかにされ毒性影響が懸念されている。特に代表的な残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)について国連環境計画(UNEP)の主導のもと POPs に関する国際条約締結国を中心に国際的な環境モニタリングと環境流出の低減化が図られている。現在、POPs としてリストアップされている多くの化合物は有機ハロゲン化合物である。そこで本研究では、環境試料から抽出される有機ハロゲン化合物を含む画分を中性子放射化分析に供し、有機ハロゲン化合物を有機態ハロゲン(Extractable Organic Halogens: EOX)総体として分析し、EOX 濃度レベルを明らかにすることを試みた。人間活動に伴って陸域から流出した有機ハロゲン化合物は、水圏へ流入し、さらに魚介類に高濃縮されることが推定される。そこで本研究では、陸水域の魚類を摂食し、体内の POPs 濃度が比較的高い魚食性野生鳥類であるカワウを研究対象とした。

【試料と方法】 琵琶湖産カワウの死亡個体から得た代表的な組織、器官(筋肉、肝臓、脂肪、精巣、肝臓、肺、脳、心臓)及び血液を分析に供した。EOX 抽出法は、POPs 分析に一般的に利用されている方法に準じ、上記試料 1g 程度を精秤し、アセトンおよびヘキサンによる抽出を行い、その後純水を用い有機溶媒中の無機ハロゲンを水洗除去した。得られた抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、ポリエチレン容器に封入し、さらにその外部を清浄なポリエチレン袋に入れポリシーラーで封入した。中性子照射は、日本原子力研究開発機構 JRR-3M 原子炉、中性子束密度 $4.7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で 2 分間照射後、直ちに塩素、臭素、ヨウ素の誘導核種から放出される γ 線を測定した。なお γ 線計測には CANBERRA GX1519-7500SL 及び CANBERRA 556A を用いた。

【結果と考察】 分析に供した全てのカワウ組織、器官試料から EOX が検出され、最低濃度が腎臓から、最高濃度が脂肪組織から得られた。脂肪組織に次いで脳が高濃度を呈した。カワウ成鳥(♂)2 個体の EOX 組織、器官分布を比較したところ、脂肪組織に次いで脳が比較的高濃度という結果が得られ同じ傾向を示した。一方、EOX を構成する EOC_l, EOBr, EO_I の濃度順位は EOC_l > EOBr > EO_I で地殻存在度の順位と同じであった。さらに各組織、器官について EOC_l と EOBr、EOC_l と EO_I の濃度比関係について検討したところ、組織器官によって特徴的な濃度比を示し、EOBr/EOC_l 比は脂肪組織が脳より大きく、脂肪組織では塩素、臭素原子を含む有機化合物が集積し易いことが考えられ、それらは脂溶性を有することが推定された。他方、脳では EOC_l 濃度が高いものの EOBr, EO_I いずれも低レベルであった。脳には血液・脳関門が存在し、POPs は一般には脳へ移行し難いことが知られているが、本研究で得られた結果は脳に移行しやすい有機塩素化合物の存在を示唆している。脳から検出されるこれら化合物は、脂肪組織から検出される化合物とは化学構造が異なり生体内で薬物代謝酵素によって化学構造が一部変化した代謝物で血液・脳関門を通過し易い化学構造を有し、しかも脳中の生体成分と親和し易い化学構造であることが推定される。

Distribution of Extractable Organohalogens (EOX) in Tissues and Organs of Great Cormorant (*Phalacrocorax carbo*)

KAWANO, M., SHIKI, Y., KAKOI, T., MATSUDA, M., SUDO, A., MORITA, M.

1P21

亜鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における微量元素の定量とタンパク質の変化
(静岡大院・理¹、静岡大理・放射研²)○下山弘高¹、村松航¹、山本督²、川島
美智子¹、菅沼英夫²、矢永誠人²

【緒言】

生体内にはさまざまな微量元素が存在するが、それらの多くはタンパク質と結合しており、特に亜鉛は亜鉛酵素として非常に多くの酵素反応に関与していることが知られている。我々は、マウスをモデル動物として、亜鉛欠乏状態における生体内微量元素の濃度変化からそれらの相互作用について研究を行ってきた。これまでの実験結果より、亜鉛欠乏マウスの骨とすい臓中の亜鉛濃度が対照マウスに比べて大きく減少すること、また、すい臓では1週間の亜鉛欠乏飼育で著しく亜鉛濃度が減少し、その後は、その濃度が一定に保たれていることがわかっている。このすい臓での亜鉛濃度の変化の理由は、タンパク質の変化に起因するものと考えられる。そこで、本研究では、1週間の亜鉛欠乏マウスのすい臓に着目し、亜鉛欠乏初期におこる亜鉛濃度の変化に関係するタンパク質の変化について調べることにした。

【実験】

ICR系雄マウスに亜鉛欠乏餌を与える「亜鉛欠乏群」と対照餌を与える「対照群」の二群に分けた。8週齢から1週間の飼育後、すい臓を摘出し4頭分を一試料としてホモジナイズを行った後、遠心分離法による細胞分画を行い、サイトゾル画分を分離した。このサイトゾル画分は多くのタンパク質を含むため、SDS-PAGEおよび二次元電気泳動によるタンパク質の分離を行い、両群間での変化を調べた。さらに、ゲルろ過クロマトグラフィーを用いることによりサイトゾル画分を分子サイズ別に分離した後、タンパク質濃度の定量や原子吸光分析による亜鉛濃度の定量を行った。

【結果と考察】

SDS-PAGEおよび二次元電気泳動の結果より、亜鉛欠乏群と対照群の両群間におけるタンパク質のバンドやスポットには大きな変化は見られなかった。このことから、新たなタンパク質の発現あるいは既存のタンパク質の消失が起こっているとは考えにくい。しかし、過去に行った機器中性子放射化分析の実験結果より両群間の亜鉛濃度には大きな差が見られていることから、現時点では、亜鉛含有タンパク質中の亜鉛が遊離したアポタンパク質として存在している、もしくはタンパク質中の亜鉛が他の金属によって置換されている等の可能性を考えている。

Determination of trace elements and transformation of proteins in pancreas of zinc-deficient mice
SHIMOYAMA, H., MURAMATSU, W., YAMAMOTO, O., KAWASHIMA, M., SUGANUMA, H.,
YANAGA, M.

【緒言】 インスリン様成長因子-I (IGF-I)は 7649Da のポリペプチドで、脳梗塞や神経変性疾患の改善に有用な物質であると考えられている。血流による脳内への高分子物質輸送は脳血液関門(BBB)により阻害を受けやすいため、その投与法は脳実質内または脳室内への直接注入という侵襲的な方法が取られる。本研究室では一部の重金属が嗅神経を介し、かつ BBB を迂回して脳内へと移行することを見いだした。IGF-I もまた鼻腔内投与により BBB を迂回して直接的に脳内へと移行する輸送経路が動物実験で確認されているものの、その輸送機序や輸送時間は未だ明らかとなっていない。本研究ではこれらの解明に向けマウスの鼻腔または尾静脈に比放射能の異なる放射性ヨウ素(¹²⁵I)標識 IGF-I 溶液を投与し、脳神経系への経時的な移行について比較検討を行った。

【実験】 ICR 系 8 週齢雄性マウスに 3 種の異なる比放射能(10.1MBq/μg、101kBq/μg、1.01kBq/μg)の ¹²⁵I-IGF-I 溶液を、鼻腔内投与法では右鼻腔内に 10μl を、静脈投与法では 100μl を尾静脈から投与した(n=4,5)。投与後 5、10、30、60、180、360 分で血液と脳神経組織(嗅球、大脳、中脳、橋・延髄、小脳、三叉神経)を摘出し、湿重量を測定してからウェル型ガンマカウンタで計測して各経過時間における単位重量あたりの取込率(%dose/g)を求めた。また鼻孔周囲の皮膚および鼻腔も摘出しウェル型ガンマカウンタで計測してから取込率(%dose)を求めた。

【結果と考察】 鼻腔内投与群では比放射能が低くなるにつれ鼻腔の取込率、そして血液および脳神経組織での単位重量あたりの取込率が上昇した。これは比放射能の低下、つまり溶液中の総 IGF-I 濃度の上昇によって鼻腔内への ¹²⁵I-IGF-I の滞留性が向上し、持続的に血液および組織中へと取り込まれることによると考えられる。また、比放射能が 101kBq/μg および 1.01kBq/μg の IGF-I 溶液鼻腔内投与群では嗅球および三叉神経で投与後 60 分までの単位重量あたりの取込率はその他の脳神経組織と血液に比べて高くなり、嗅神経または三叉神経を介した脳神経系への直接的な輸送経路が示唆された。以上より IGF-I は鼻腔内投与によって嗅覚経路を介して脳内へ速やかに輸送できることが期待できた。

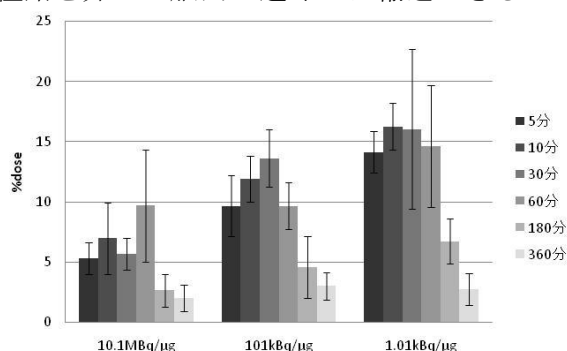


図1. 各比放射能での鼻腔の取込率

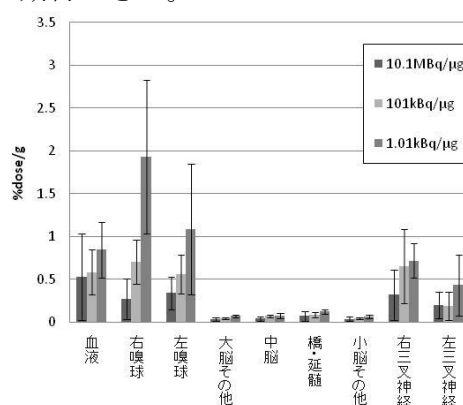


図2. 鼻腔内投与 60 分後の各組織についての単位重量あたりの取り込み率

1P23

抗体標識が可能な無担体 Lu-177 の製造法の開発

(原子力機構¹、群馬大学院医²)○渡辺 智¹、橋本和幸¹、渡辺茂樹¹、

飯田靖彦²、花岡宏史²、遠藤啓吾²、石岡典子¹

【はじめに】 ^{177}Lu (半減期 6.73 日) は、がん治療に適した β 線 (最大エネルギー: 498 keV) に加えてがんへの集積状況をモニター可能な γ 線 (208 keV 及び 113 keV) を同時に放出するため、内用放射線治療への適用が有望視されている。我々は、がんに特異的に濃集するモノクローナル抗体へ ^{177}Lu を標識した ^{177}Lu -抗体を開発し、 ^{177}Lu -抗体のがん治療薬としての有用性を評価することを目指している。そのためには、高純度で安定同位元素を含まず放射性同位元素だけの無担体の ^{177}Lu が必要である。そこで、本研究では、 ^{177}Lu -抗体の合成が可能な高純度で無担体の ^{177}Lu の製造法の開発を目的とした。

【実験】 無担体 ^{177}Lu の製造法としては、 $^{176}\text{Yb}(n, \gamma)^{177}\text{Yb}$ (半減期 1.91 時間) \rightarrow ^{177}Lu 反応を用い、約 2 mg の濃縮 $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ (濃縮度 97.6%-99.7%) を原子炉 JRR-3 で照射した。照射済みの濃縮 $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ を塩酸と過酸化水素水で溶解して蒸発乾固の後 0.01M HCl 溶液とした。この溶液を HPLC (逆相シリカゲルカラム: Waters Resolve C18 Radial-Pack 8 mm ϕ x300 mm) にチャージし、溶離液として 0.25 M 2-ヒドロキシイソ酪酸 (2-HIBA) /0.1 M 1-オクタンスルホン酸ナトリウム (1-OS) を用い、流速 2 ml/min で、 ^{177}Lu とターゲットである Yb とを分離した。分離後の Lu フラクションを陽イオン交換カラム (Bio Rad AG50Wx8, 8 mm ϕ \times 20 mm) に通して Lu を樹脂に吸着させておき、0.1 M HCl を流して 2-HIBA/1-OS を完全に除去した後、6 M HCl で ^{177}Lu を溶離して最終 ^{177}Lu 溶液とした。次に、この最終 ^{177}Lu 溶液を蒸発乾固した後 0.1M 酢酸で溶解し、酢酸緩衝液と NuB2 (悪性リンパ腫に多く発現する CD20 抗原を認識する抗体) にキレート剤である DOTA (1,4,7,10-tetraazacyclododecan- N,N,N',N'-tetraacetic acid) を結合させた化合物を加えて 40°C で反応させて ^{177}Lu -DOTA-NuB2 の合成を試みた。標識率 (標識率% = 合成した ^{177}Lu -DOTA-NuB2 の放射エネルギー/標識実験に用いた ^{177}Lu の放射エネルギー \times 100) は、薄層クロマトグラフィーにより求めた。

【結果及び考察】 上記方法により製造した ^{177}Lu を用いて、抗体への標識を試みた結果、標識率は 5% 以下と悪いことが判明した。ICP-MS による不純物元素の定量を行い、この原因を調査した結果、2-HIBA/1-OS 試薬中の不純物元素 (Ca, Fe, Zn) が原因で ^{177}Lu -DOTA-NuB2 の標識阻害が起きていることが分かった。そこで、これらの不純物元素の混入を可能な限り抑制するために、2-HIBA については陽イオン交換カラム (Bio Rad AG50Wx8, 15 mm ϕ \times 113 mm)、1-OS についてはキレート交換カラム (Bio Rad Chelex-100, 15 mm ϕ \times 113 mm) を用いて精製し、各不純物元素の最終 ^{177}Lu 溶液中の含有量を 80% 程度まで減少 (Ca: 87 \rightarrow 18 ppb, Fe: 340 \rightarrow 83 ppb, Zn: 77 \rightarrow 10 ppb) させた。さらに、上述の精製過程の陽イオン交換操作の後に、陰イオン交換操作 (Bio Rad AG1x8, 8mm ϕ \times 20mm) を追加して更なる不純物除去対策を施すことにより、最終的な Ca, Fe 及び Zn 濃度を、それぞれ 13, 18, 9 ppb まで減少させた。以上の結果、本改良法により分離・精製した ^{177}Lu を用いた場合、抗体への標識率は 80% 以上となり、抗体への標識が可能な高純度無担体 ^{177}Lu の製造が可能となった。

Production of Lu-177 capable of labeling antibodies

WATANABE Sa, HASHIMOTO K, WATANABE Sh, IIDA Y, HANAOKA H, ENDO K, ISHIOKA N

1P24

PZC ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータの開発と ^{186}Re 及び ^{188}Re -DMSA の合成

(東大アイソトープ総合セ¹、原子力機構²、明治大学研究・知財戦略機構³)

○野川憲夫¹、橋本和幸²、栗原雄一³、小池裕也¹、森川尚威¹、井尻憲一¹

【はじめに】がん治療に適したエネルギーの β 線及び核医学イメージングに適した γ 線を同時に放出する優れた特性を持つレニウム-186 (β 線 max 1.08 MeV) 及びレニウム-188 (β 線 max 2.12 MeV) について、我々は①高比放射能 ^{188}Re の製造技術の開発、②放射性レニウム標識化合物の実用的調製法の開発、を行っている。①については、タングステンの吸着容量がアルミナの数十倍以上もあるジルコニウム系無機高分子 PZC (Poly Zirconium Compound) を用いた新規の小型 ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータの実用化を目指す。②については、がんの診断・治療のための放射性薬剤として注目される ^{186}Re 及び ^{188}Re -ジメルカプトコハク酸 (DMSA) の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射性薬剤と同様に随時使用可能となるような簡便な操作法による合成法の開発を目指す。

【実験】①トレーサー量の ^{188}W を用いて、 ^{188}W の PZC への最適吸着条件 (pH、反応温度、反応時間等) 及び ^{188}Re 溶出挙動について調べた。PZC は (株) 化研製で製造時期と粒径の異なる製品を実験に用いた。 ^{188}W は原子力機構製でその化学形は WO_4^{2-} である。吸着実験は、反応温度 90°C 一定とし、0~180 分間約 30 分間隔で反応溶液の一部採取し、PZC への ^{188}W の吸着率と溶液の pH を測定した。吸着率は、採取液を約 10 日後 ^{188}W の子孫核種である ^{188}Re (半減期 17 時間) を γ カウンタ (株) パーキンエルマー、コブラ (クワンタム 5003)) で測定し、加熱前の放射能に対する割合で求めた。② ^{186}Re 及び ^{188}Re -DMSA の合成には、還元剤として塩化第一スズを用いた。まず、塩化第一スズが溶解するアルカリ溶液 (pH14) で標識化を行い、標識物の放射化学的収率及び分子量を求めるための TLC 及びゲルクロマトグラフィーの分析条件について検討した。

【結果と考察】① ^{188}W の PZC への吸着率の時間変化を Fig. 1 に示す。その結果、製造時期及び粒径に依らず 90°C で 180 分間加熱すると吸着率は 90%以上を示した。pH は反応開始前 7 前後から反応終了後 6~4 に低下した。PZC をガラスカラムに充填し生理食塩水で ^{188}Re を溶出させた結果、 ^{188}Re に対する不純物として溶出する ^{188}W の割合は $1\sim 3\times 10^{-4}$ で、その内微粉状は $0.2\sim 0.7\times 10^{-4}$ であった。②アルカリ溶液中で合成した ^{186}Re 及び ^{188}Re -DMSA の放射化学的収率は、反応液を酸性後 TLC 分析により求められ、その分子量を推定するにはゲル "Sephadex G-10" を用いればよいことがわかった。結果の詳細については、ポスターで発表する。

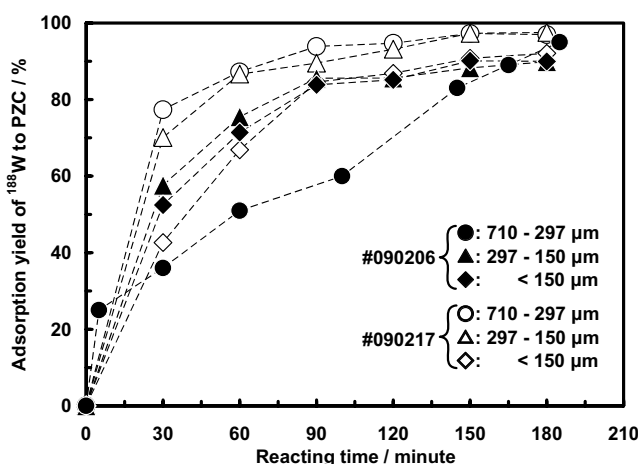


Fig. 1 Variation of adsorption yield of ^{188}W to PZC with reacting time.

本研究は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「先進的ながん診断・治療を実現する RI-DDS 開発研究」の成果である。

Study of the ^{188}W - ^{188}Re generator using PZC and synthesis of ^{186}Re and ^{188}Re -DMSA
NOGAWA, N., HASHIMOTO, K., KURIHARA, Y., KOIKE, Y., MORIKAWA, N., IJIRI, K.¹

1P25

加速器を用いたアルファ放射体 ^{230}U の製造および分離精製に関する基礎的検討
(金沢大医薬保健¹、阪大院理²、金沢大院自然科学³、金沢大理工⁴)

○鷺山幸信¹、高橋成人²、荒木幹生³、横山明彦⁴、篠原厚²、天野良平¹

【はじめに】アルファ粒子は、生体組織中で短飛程且つ高 LET という特徴を持つことから核医学領域において癌治療への応用が期待されている。これまでに $^{223}\text{RaCl}_2$ を用いた転移性骨腫瘍の治療や ^{213}Bi , ^{211}At 標識モノクローナル抗体などがヒト臨床試験に応用されている。しかし臨床試験を推進するために十分な量のこれらのアルファ放射体を確保することは難しく、これがアルファ放射体の核医学利用進展の妨げの要因となっている。この状況を打開するために加速器によってアルファ放射体を製造する試みが世界的に行われている。日本では臨床応用が可能な量のアルファ放射体を貯蔵している研究施設は皆無に等しく、現実的な供給体制を考慮すると、加速器で製造可能なアルファ放射体の確保が今後重要となってくる。この動きの中で近年、 ^{232}Th の陽子誘起核反応により生成する ^{230}Pa ($T_{1/2} = 17.4 \text{ day}$) を出発物質として、その β^- 壊変で生成する ^{230}U ($T_{1/2} = 20.8 \text{ day}$) を用いることが注目されている。 ^{230}U は α 壊変の後に取り扱いやすい半減期の ^{226}Th ($T_{1/2} = 31 \text{ min}$) になる (Fig. 1) ため、ジェネレーターとしての利用ができる。さらに ^{226}Th はその後 ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3 \text{ y}$) に至るまで 4 回 α 壊変を行い (Fig. 1)、いずれも半減期が 1 分以下であるため、全体で 27.7 MeV のエネルギーを標的組織に対して照射が可能である。したがって ^{230}U – ^{226}Th ジェネレーターの開発や、或いは ^{230}U そのものを薬物標識した *in vivo* generator は、これからの α 線を用いた内用放射療法では有用なものになりうる。そこで本研究では加速器を用いた ^{230}Pa および ^{230}U の国内における製造の可能性および標的からの分離精製に関する基礎的検討を行った。

【実験】酸化トリウム (ThO_2) 80mg を加圧成型し、直径 7 mm Φ のペレットとした。この標的に対して、大阪大学核物理研究センター K-70 AVF サイクロトロンから得られる陽子ビームを K コースに導入して、陽子照射を行った。陽子の加速エネルギーは文献を基に 26 MeV とし電流値は約 1 μA とした。照射後、金沢大学アイソトープ理工系研究施設に移動し、4 週間放置して短寿命核分裂核種の減衰および、 ^{230}Pa の減衰により生成する ^{230}U の成長を待った。 ^{230}Pa の生成は γ 線スペクトロメトリーで確認した。その後、 ThO_2 を硝酸で溶解し、塩酸系にしたのち、陰イオン交換樹脂カラム法を用いて ^{230}U を分離精製した。 ^{230}U の確認は α 線スペクトロメトリーで行った。さらに ^{230}U を陰イオン交換樹脂に着点し、ジェネレーターを作成した。ジェネレーターに 8M HCl を流し、 ^{226}Th の溶離を行った。

【結果】 ThO_2 の陽子核反応で ^{230}Pa が生成することを確認した。また放射化学分離を行うことで、 ^{230}U の生成を確認した。さらにジェネレーターを作成して ^{230}U から成長する ^{226}Th および ^{210}Pb に至るまでの壊変に伴う α 線の放出を確認した。討論会では、これらの技術的詳細および、 ^{226}Th を用いた標識化合物の安定性や娘核種の標的の内保持の評価について報告する。

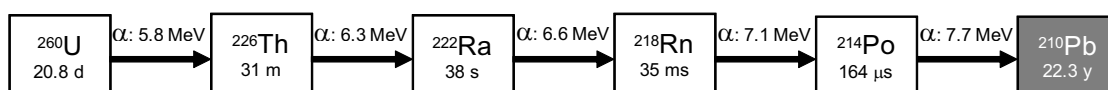


Fig. 1. Decay chain of ^{260}U

Preliminary evaluation for production & radiochemical separation of an α -emitting radionuclide, ^{230}U
WASHIYAMA, K., TAKAHASHI, N., ARAKI, M., YOKOYAMA, A., SHINOHARA, A., AMANO, R.

1P26

広島大学病院 18 MV 医療用電子リニアック室内における中性子束の箔放射化法及びコンセントビスの放射化量による評価

(徳大HBS¹、徳大RIセ²、広大病院診療支援部³、高エネ研⁴、清水建設原子力⁵)○
阪間稔¹、佐瀬卓也¹、大野吉美³、中村一⁴、豊田晃弘⁴、飯島和彦⁴、小迫和明⁵、
大石晃嗣⁵、榎本和義⁴

【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構築や、加速器施設内での放射化状況に関するクリアランス制度の検討について、放射線安全管理の立場から議論が行われている。これまで本研究グループでは、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、金箔を主とした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）を適用し、小規模放射線発生装置使用施設での中性子束測定法の標準化を目指した基礎データの解析・蓄積を行ってきた¹⁾。今回、新たな調査対象となる 18MV外部放射線治療用電子リニアック装置（医療用として最高エネルギーに属する小規模放射線発生装置）での中性子束測定結果と、施設内に設置されているコンセントビスや本体部品等の放射化状況について報告を行う。

【実験】 今回、調査した 18MV 外部放射線治療用電子リニアック装置は、広島大学病院第 1 リニアック室のバリアン社製 CLINAC 2300C/D である。リニアック室内中心に位置する電子リニアック本体との位置関係を考慮しながら、金箔の箔放射化法では 2 枚の箔（各厚さ 0.1 mm）をカドミウム板（厚さ 1.0 mm）で覆われているものと覆われていないものを一組（ポリエチレン袋などには梱包せず）とし、治療台下やガントリー本体、側壁、迷路等、計 10ヶ所に設置した。また、速中性子測定用としてインジウム箔とアルミニウム箔についても計 3ヶ所に設置した。金属箔の照射時間は、平日一日の外部放射線治療の照射時間〔2008 年 11 月 7 日（金）〕に合わせて行った。その照射終了後、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、リニアック室内の比較的容易に採取できるコンセントビス（Ni メッキの真鍮材 Cu : Zn \approx 6 : 3.5、過去約 13 年間の 18MV 照射）から放射化量を調べ、金箔での熱中性子束の結果と比較検討した。また、本装置は解体及び更新時期にあり、本調査時において解体現場に立ち入ることができた。そこで本体の部品等を回収し、イメージングプレート（富士フィルム社製 BAS-MS）による放射化状況の可視化も行った。

【結果】 コンセントビスに含有する亜鉛の⁶⁴Zn(n, γ)⁶⁵Znで生成される⁶⁵Zn ($T_{1/2} = 244.26$ d) の放射エネルギーから熱中性子束を評価したところ、第 1 リニアック室内（迷路部を除く。）において、 $3.3 \times 10^4 \sim 9.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲で分布していることが確認できた。その分布傾向は、ガントリーヘッドの回転軸に垂直な平面に位置する側壁（回転軸から 3.4m 離れた所）の熱中性子束が高く、その垂直面から遠ざかるに従って低かった。一方、迷路部での熱中性子束の値は検出下限（ $< \text{約 } 5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）であり、遮蔽壁の効果が確かめられた。金箔による熱中性子束の評価結果については、コンセントビスと同様な傾向であった。さらにガントリーヘッドの回転角度変動に伴う固定照射から、直接の X 線（18MV）照射に伴う¹⁹⁷Au(γ, n)¹⁹⁶Au 反応で生成する¹⁹⁶Au ($T_{1/2} = 6.183$ d) の放射能を回転軸に垂直な平面上の側壁及び天井で確認した。

1) 阪間稔他, 日本放射線安全管理学会誌 第 7 巻 2 号 138-147 (2008).

Estimation of neutron fluxes at the 18 MV medical electron linac room in Hiroshima University Hospital by an activation foil method and activation activities of the screws of wall sockets.

SAKAMA, M., SAZE, T., OHNO, Y., NAKAMURA, H., TOYODA, A., IIJIMA, K., KOSAKO, K., OISHI, K., MASUMOTO, K.

1P27

水溶性放射性同位体内包フラーレンの合成

(筑波大院¹、首大院²、原子力機構³)○末木啓介¹、長崎芳紀¹、上司智義¹、秋山和彦²、塚田和明³、浅井雅人³、豊嶋厚史³、永目諭一郎³

【はじめに】 水溶性のフラーレン化合物は生物科学および医学分野での応用に興味を持たれる物質である。金属原子を内包したフラーレン類については内包元素を放射性同位体にするにより新たな機能が与えられる可能性がある。一般的な金属フラーレンはC₈₂などのフラーレンに内包されていることが多く、内包元素を中性子放射化することで放射性同位体を導入することが可能である。しかし、生体内での挙動などへの応用はC₆₀を中心にした化合物が多く用いられている事もありその応用にはC₆₀に放射性同位体を内包させることによって応用は更に広がると考えられる。フラーレン類と酸化物などの化合物とを混合して、加速器で特定の放射性同位体を合成すると同時に反跳エネルギーを利用して、フラーレン類に打ち込む方法で放射性同位体内包フラーレンの合成の試みが大槻らによって多くの報告されている¹⁾。本研究では(p,n)反応で合成した⁷⁵Se、¹²⁴Sb、¹²⁶IをC₆₀およびC₇₀に導入を試み、取扱が便利な⁷⁵Se@C₆₀を用いて水酸基をフラーレン骨格に導入する条件を既存のLa@C₈₂およびSm@C₈₂などと比較した²⁾。

【実験】 粉末のC₆₀およびC₇₀と酸化物をAl箔に包んだ直径8mmの円盤状に固めた照射試料を原科研タンデム加速器で陽子13MeV、1μAにて2時間の照射を行った。冷却後、照射試料はCS₂で溶解した後に0.2μmのフィルターを用いてろ過し、溶媒をo-ジクロロベンゼンに置き換えた。5PBB固定相を用いたHPLC展開を行った。更に、RI@C₆₀と考えられる分画試料をBuckyprep固定相にクロロベンゼンで展開して溶離挙動を調べた。不純物の除去をした⁷⁵Se@C₆₀のトルエン溶液2.5mlに対して、飽和KOH水溶液1mlとTBAH10%溶液3滴を加えて激しく振とうさせて化学反応を起こさせ、水溶性分子の反応時間などの合成条件を検討した。¹⁴⁰La@C₈₂、¹⁵³Sm@C₈₂などの既存金属内包フラーレンを中性子放射化で標識した分子からの合成条件との比較を行った。

【結果】 加速器で生成した放射エネルギーとHPLC展開して得られたRI@C₆₀、RI@C₇₀の放射エネルギーから⁷⁵Seおよび¹²⁴Sbについては約1-2×10⁻⁴の割合でC₆₀、C₇₀に取り込ませることが可能であることが明らかになった。5PBB固定相へのHPLC挙動は既報の結果と非常に一致した¹⁾。しかし、¹²⁶Iに関しては溶離挙動が異なっていることが示された。⁷⁵Se@C₆₀を用いた水酸基の誘導体の生成については反応時間が短いとSephadex G25に吸着される成分が存在し、安定な生成物を得るためには1時間以上の反応時間が必要である事が明らかになった。反応時間による各相への放射能の分布は¹⁵³Sm@C₈₂の結果²⁾と良く一致している。

- 1) T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. B, 60, 1531 (1999) and T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. B 65, 073402 (2002).
- 2) K. Sueki and Y. Iwai, J. Radiat. Nucl. Chem. 272 (2007) 505-509.

Synthesis of water-soluble encapsulated-radioisotope fullerenes

SUEKI, K., NAGASAKI, Y., KAMITSUKASA, T., AKIYAMA, K., TSUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., NAGAME, Y.

(首都大院・理工¹、筑波大・院数理物質²)○秋山和彦¹、古川英典¹
齋藤陽博¹、濱野達行¹、末木啓介²、片田元己¹

【はじめに】近年、フラーレンは機能性物質の材料として様々な分野で用いられるようになってきている。このフラーレンに金属原子を内包している金属フラーレンはその特異な分子構造と電子状態から興味深い物質の一つでありながら、生成量が代表的なフラーレンである C₆₀ に比べ 1/1000 以下と非常に少ないため、十分な研究が進展しているとは言えない状態にある。このような少量の物質の性質を調べる上で、試料から放出される放射線を検出手段とするラジオクロマトグラフィーは非常に強力な手法であると言える。本研究ではラジオクロマトグラフィーを用いてピレニル固定相における La~Gd までのランタノイド元素を内包した金属フラーレン M@C₈₂ の溶離挙動から、それぞれの M@C₈₂ の持つ双極子モーメントを解析的に求めたので報告する。

【実験】金属内包フラーレンを含むススは 5 種類のランタノイド (La、Ce、Pr、Nd、Gd) を混合した炭素棒を電極とし、He 雰囲気、圧力 500 Torr、DC50 A の条件でアーク放電を行い合成した。このススから 1,2,4-トリクロロベンゼンによって抽出したフラーレン成分を日本原子力研究開発機構 (JAEA) の JRR-3M HR-1 孔 (flux: 9.6×10¹³ n/cm²·sec) 及び PN-1 (flux: 5.2×10¹³ n/cm²·sec) においてそれぞれ 6 時間及び 20 分間熱中性子照射を行った。この放射化試料を Pyrenyl 固定相の Buckyprep カラムへ流速 3.2 mL/min でトルエン展開した。溶出成分を 20 秒ごとに分画し、各分画より放出されるγ線を高純度 Ge 半導体検出器にて測定し、各 M@C₈₂ 成分の保持時間を調べた。

【結果及び考察】図は Buckyprep 展開における M@C₈₂ の HPLC 溶離挙動を示している。M@C₈₂ の保持時間はそれぞれ La : 60.2、Ce : 60.9、Pr : 61.0、Nd : 61.0、Gd : 62.2 であった。HPLC の保持時間は固定相と溶質分子とのある種の平衡反応と見なすことができ、保持時間と自由エネルギーとの間には相関があると言える。Buckyprep カラムにおける Pyrenyl 固定相と極性を持った金属フラーレンとの相互作用の大きさは分散相互作用と双極子-誘起双極子相互作用の和として表すことができる。¹ 各パラメータは既に報告されている実験値等を参考にし、定数 C は実験的に得られた La@C₈₂ の双極子モーメント 4.4 D から求め、Ce, Pr, Nd, Gd の M@C₈₂ の双極子モーメントをそれぞれ 5.1 D、5.4 D、4.5 D、6.3 D と決定した。

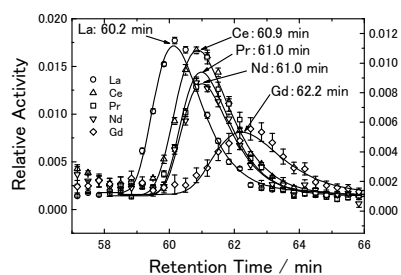


図. M@C₈₂ の HPLC 溶離挙動

Reference:

1. M@C₈₂ の保持時間 t_R と Pyrenyl 固定相との相互作用の関係は以下のように表すことができる。

$$\ln\left(\frac{t_R - t_0}{t_0}\right) = C + \frac{1}{RT} \left(\left(\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6} \right)$$

ここで、 I はイオン化ポテンシャルを α は分極率、 r は M@C₈₂ の重心と固定相の平均ファンデルワールス距離を示している。各パラメータにおける添え字は 1: 固定相、2: M@C₈₂ のものであることを示す。

Study on HPLC Elution Behavior of Lanthanide Metallofullerenes Using Pyrenyl Stationary Phase.
AKIYAMA, K., FURUKAWA, H., SAITO, A. HAMANO, T. SUEKI, K. KATADA, M.

(阪大院理、阪大RIC²、東北大多元物質科学研³)○高山玲央奈¹、大江一弘¹、小森有希子¹、藤沢弘幸¹、栗山亜依¹、菊谷有希¹、菊永英寿¹、吉村崇¹、高橋成人¹、斎藤直²、三頭聡明³、篠原厚¹

【緒言】

本研究では溶媒抽出法を用いてアクチニドの化学的性質を系統的に調べることを目的としている。その手始めとして di(2-ethylhexyl)phosphoric acid(HDEHP)を抽出剤として用い、Am, Cm, Cfの分配比の硝酸濃度依存性と HDEHP 濃度依存性を調べたところ、Cm が Am, Cf と異なる挙動を示した。また、比較対照としてランタニドの分配比の硝酸濃度依存性と HDEHP 濃度依存性も同時に取得した。

【実験】

²⁴¹Am, ²⁴³Cm, ²⁴⁹Cf, ¹³⁹Ce, ¹⁵²Euを硝酸 6 mLに溶解し、HDEHPを含んだベンゼン 6 mLと混合し 10 分間振とうした。1 分間遠心分離後、両相 4 mLずつ分取しγ線スペクトロメトリーを行い、分配比(D)を求めた。また、希土類標準溶液 (Pmを除く)を用いてランタノイドの分配比を以下の操作で調べた。120 μL希土類標準溶液(10 ppm)をドライアップし、硝酸 6 mLに溶解し、HDEHP-ベンゼン 6 mLと混合し 10 分間振とうした。1 分間遠心分離後、両相 4 mLずつ分取した。有機相は 13 mol/L濃硝酸で逆抽出した。各相 4 mLをドライアップして 5%硝酸に溶解した。両相の希土類濃度をICP-MSで測定し、分配比を求めた。

【結果と考察】

図 1 に Am, Cm, Cfの硝酸濃度変化による分配比を示す。Am と Cf では直線関係が得られたのに対し Cm の分配比は硝酸濃度 0.03 mol/L 以下、もしくは 0.3 mol/L 以上ではほぼ一定の値を示した。

Am, Cfはランタニドと似た、傾きが -3 程度の直線を得た。

Cm の挙動を詳しく調べるため硝酸濃度 0.01 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L での HDEHP 濃度依存性を調べたところ、硝酸濃度 0.01 mol/L, 0.5 mol/L では Cm が Am, Cf と挙動が異なり、硝酸濃度 0.1 mol/L では Am, Cf と似たような挙動を示した。このような Cm の挙動に対する考察は発表時に報告する。

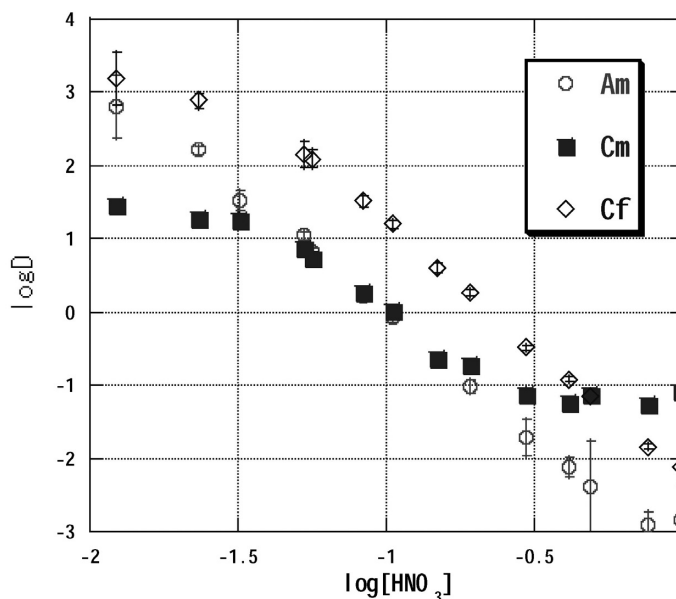


図 1 Am, Cm, Cfの分配比の硝酸濃度依存性
[HDEHP] = 0.5 mol/L

Extraction behavior of trivalent actinides with HDEHP

TAKAYAMA, R., OOE, K., KOMORI, Y., FUJISAWA, H., KURIYAMA, A., KIKUTANI, Y., KIKUNAGA, H., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., SAITO, T., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

【はじめに】 我々は、2-ヒドロキシイソ酪酸イオン(HIB⁻)を錯形成剤に用いてランタノイドとアクチノイドの分離挙動と分離の際の化学種との関係を研究している。本研究では、HIB⁻が配位したウラニル錯体を新たに合成し、X線結晶構造解析により、その構造を特定した。

【実験】 酢酸ウラニル 50 mg (0.12 mmol)と過剰量の2-ヒドロキシイソ酪酸 150 mg (1.45 mmol)を 3 mLの水に混合し、室温で数日間放置したところ、黄色の単結晶が得られた。この結晶について、X線および赤外吸収スペクトル測定を行った。

【結果と考察】 図1にウラン周囲の配位構造を示す。ウランは7配位で五角両錐形構造をとっている。ウランのアキシャル位には、2つのオキソが配位し、O=U=Oは178.3(2)°とほぼ直線になっていた。エカトリアル位には、HIB⁻の5つの酸素原子が配位している。HIB⁻は2つのウラニルをカルボキシル基で架橋しヒドロキシ基は非配位のもの、一つのウラニルにカルボキシル基とヒドロキシ基でキレートし、さらにカルボキシル基の一つの酸素原子が隣接するウラニルに架橋したものの2種類が存在している。アキシャル位の酸素原子とのU-O結合距離は、1.762(6)および1.783(5) Åで一般的なU=O 2重結合とほぼ同様であった。また、エカトリアル位の酸素原子との結合距離は2.336(5)–2.444(5) Åで、U-O単結合の距離であるが、ウランとヒドロキシ基の酸素原子との結合距離は2.444(5) Åと長いことから、HIB⁻のヒドロキシ基は脱プロトン化せずに配位していることが示唆される。図2にこの錯体のネットワーク構造を示す。上記のように2つのHIB⁻がウラニルを架橋することにより、2次元ハニカム形構造をとっている。

赤外吸収スペクトルは、1614 および 1561 cm⁻¹にカルボキシル基に由来する伸縮振動が観測された。これは、架橋および架橋キレート配位した2種類のHIB⁻によるものと考えられる。

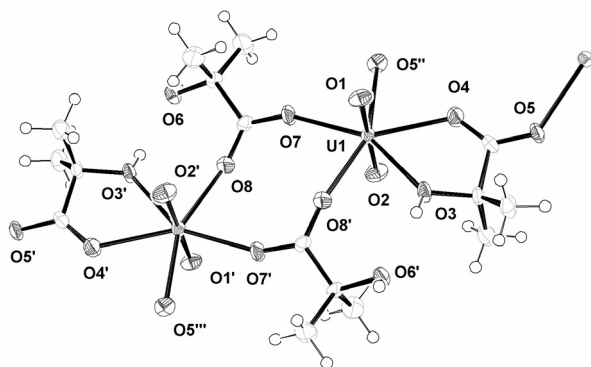


図1. 錯体の構造

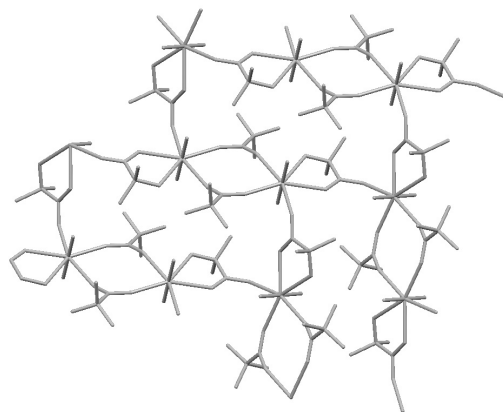


図2. 錯体のネットワーク構造

本発表は、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、国立大学法人大阪大学が実施した平成20年度「再処理システムに向けた核分裂生成物の高効率分離・分析法の開発」の成果です。

Synthesis and Structure of Uranyl(VI) Complex Containing 2-Hydroxyisobutyrate
YOSHIMURA, T., KIKUNAGA, H., SHINOHARA, A.

1P31

Cation-exchange behavior of Zr, Hf, and Th in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixed solutions—towards to study on sulfate complexation of $_{104}\text{Rf}$

(Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency ¹) ○ Z. J. LI ¹,
A. TOYOSHIMA ¹, K. TSUKADA ¹, M. ASAI ¹, T. K. SATO ¹, T. KIKUCHI ¹,
N. SATO ¹, Y. NAGAME ¹

【Introduction】 We have so far studied the chloride, nitrate, and fluoride complexations of Rf. It was found that Rf behaves like the group-4 elements Zr and Hf in HCl and HNO_3 , but not like the pseudo-homologue Th, confirming that Rf is one member of the group-4 elements. The adsorption strength on the anion-exchanger indicated that the affinity of the Cl^- ion to the group-4 elements decreases as $\text{Rf} > \text{Zr} > \text{Hf}$. On the other hand, it was found that ion-exchange behavior of Rf is significantly different from that of Zr and Hf in HF and in HF/HNO_3 mixed solutions, and that the fluoride complexation of Rf is remarkably weaker than that of Zr and Hf. The sulfate ion SO_4^{2-} is a strong complexing agent for the group-4 elements. The stabilities of Zr and Hf complexes formed with the various inorganic ligands decrease in the order of $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^- \geq \text{NO}_3^-$. Therefore, it is of great interest to investigate the properties of Rf sulfate complexes by comparing them with those of Zr and Hf sulfate complexes. In this work, cation-exchange behavior of Zr, Hf, and Th in the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixed solutions at $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ and $[\text{SO}_4^{2-}] = 4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ has been studied by a batch method using the carrier-free radiotracers ^{88}Zr , ^{175}Hf , and ^{234}Th . On-line chromatographic behavior of Zr and Hf has also been studied by a rapid chemical separation apparatus (1.6 mm i.d. \times 7.0 mm micro-column) to examine reaction kinetics and then to find out appropriate conditions for the study of Rf.

【Results and discussion】 Figure 1 shows the variation of the distribution coefficients (K_d s) of Zr, Hf, and Th on the cation-exchanger as a function of $[\text{HSO}_4^-]$ in the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixed solutions at $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$. It can be seen that the adsorption sequence on the resin is $\text{Th} \gg \text{Hf} > \text{Zr}$, confirming that Zr has a stronger ability to form sulfate complexes than Hf and Th. The K_d values of these elements gradually decrease with $[\text{HSO}_4^-]$, reflecting successive formation of sulfate complexes. Further analysis of the slopes at each $[\text{HSO}_4^-]$ shows that $\text{M}(\text{SO}_4)^{2+}$ and $\text{M}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{and Th}$) are the dominant aqueous species in 0.04–0.2 M $[\text{HSO}_4^-]$. The K_d values of Zr and Hf measured from the on-line chromatograms are also drawn in Fig. 1 by the respective closed symbols. It can be seen that the K_d values of Hf obtained in the batch and on-line experiments are in good agreement, indicating the achievement of chemical equilibrium. While, the K_d values of Zr from the on-line experiments are smaller than those from the batch ones, indicating that the reaction kinetics of Zr is somewhat slow. At $[\text{SO}_4^{2-}] = 4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, the $\log K_d$ values linearly decreased with an increase of $\log [\text{H}^+]$, attributed to the displacement of these metal ions from the resin by H^+ .

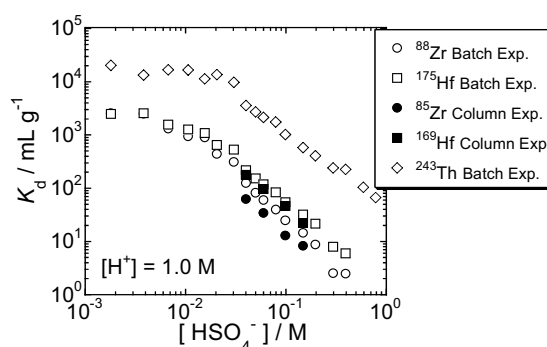


Fig. 1. The variation of the K_d s of Zr, Hf, and Th on the cation-exchanger as a function of $[\text{HSO}_4^-]$ in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixed solutions at $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$.

Cation-exchange behavior of Zr, Hf, and Th in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixed solutions – towards to study on sulfate complexation of $_{104}\text{Rf}$

Z. J. LI, A. TOYOSHIMA, K. TSUKADA, M. ASAI, T. K. SATO, T. KIKUCHI, N. SATO, Y. NAGAME

1P32

Rf を模擬した同族元素 Zr ならびに Hf の α -HiB 錯形成

(茨城大院理工¹, 原子力機構先端研², 理研仁科セ³, 中国近代物理研⁴)

○菊池貴宏^{1,2}, 豊嶋厚史², 李子杰², 塚田和明², 浅井雅人², 佐藤哲也²,
佐藤 望², 永目諭一郎², 笠松良崇³, Fan Fangli⁴

【はじめに】原子番号 104 以上の超アクチノイド元素(あるいは超重元素)についての化学的性質は、その短い半減期と核反応生成率の低さ故に化学実験が困難で、未だ不明な部分が多い。さらに、この領域では相対論的効果により、その元素の周期性から逸脱した性質が現れると予想されている。原子力機構超重元素核化学研究グループによる最近の研究では、周期表第 4 族に位置する 104 番元素ラザホージウム(Rf)のフッ化物形成が同族元素 Zr ならびに Hf の性質とは大きく異なることを実験で確認している。本研究では、この第 4 族元素をさらに系統的に理解するため、金属イオンの電荷やイオン半径に依存した錯形成をする α -ヒドロキシイソ酪酸(α -HiB)を用いて、陽イオン交換法により Zr ならびに Hf の α -HiB 錯体形成を調べた。また今後の原子力機構タンデム加速器施設を利用した Rf のオンライン実験への検討を行った。

【実験】調整した陽イオン交換樹脂 MCI GEL CK08Y 10 - 200 mg, 放射性トレーサー(⁸⁸Zr, ¹⁷⁵Hf)を溶解した 0.1 - 2.6 M HNO₃ 水溶液 50 μ L, 及び α -HiB/HNO₃ 混合水溶液 2950 μ L を遠沈管内で混合し、25°C で振とうした。目的時間まで振とう後、試料を遠心分離し、上澄みを分取して γ 線測定により分配係数 K_d 値を得た。Zr ならびに Hf の α -HiB 錯形成の平衡到達時間を振とう時間を変化させて調べた。また K_d 値と $[H^+]$ ならびに $[\alpha\text{-HiB}]$ の関係も求めた。

【結果】Zr ならびに Hf の α -HiB との錯形成の平衡到達時間はおよそ 180 分であり、また K_d 値の変化から Zr, Hf はほぼ同様の挙動を示すことがわかった。下図はこの平衡時における K_d 値を水溶液中の $[\alpha\text{-HiB}]$ の変化に対してプロットしたものである。 $[\alpha\text{-HiB}]$ の増加に伴って、Zr ならびに Hf の K_d 値が減少していることから、陽イオン錯体の逐次形成反応が起きていると考えられる。さらに、平衡時における K_d 値の変化を混合水溶液中の水素イオン濃度の変化について調べることで、溶存錯体の化学種を推定した。発表では、溶存化学種やオンライン実験への適用性も含めて議論する。

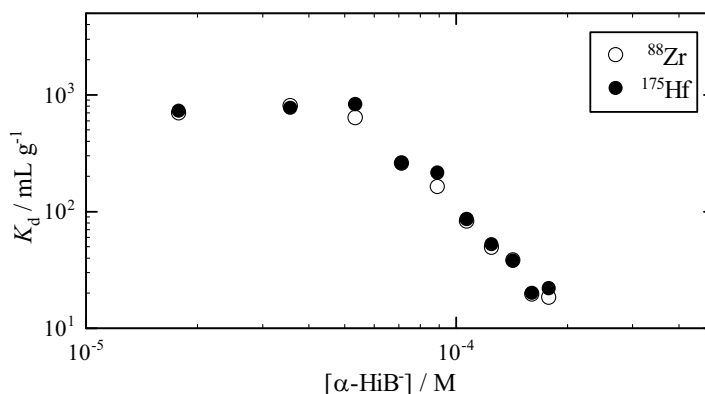


図. 0.01 - 0.1 M α -HiB / 0.1 M HNO₃ 混合水溶液中での陽イオン交換樹脂への⁸⁸Zrと¹⁷⁵Hfの分配係数 (K_d 値)と α -HiBイオン濃度の関係 (振とう時間 : 180 分)

α -HiB complexation of Zr and Hf as homologues of Rf.

KIKUCHI, T., TOYOSHIMA, A., LI, J., TSUKADA, K., ASAI, M., SATO, T., SATO, N., NAGAME, Y., KASAMATSU, Y., FAN, F. L.

【はじめに】 我々は核燃料再処理システム向けに、核分裂生成物の中でも分離が困難なランタニドおよびアクチニドを対象にキャピラリー電気泳動法を用いて迅速に分離・分析する手法を開発してきている。本研究ではキャピラリー電気泳動装置と液体シンチレーション検出器を接続し、オンラインで使用済核燃料を分析できる一連の装置の開発を目指して、 α/β 粒子弁別能を持った液体シンチレーション検出器を作成し、基礎データを取得したので報告する。

【実験】 今回作成した液体シンチレーション検出器は光電子増倍管に浜松ホトニクス株式会社製の R331-05, ディレイライン増幅器に ORTEC 製 460, 入力波高分析器に ORTEC 製 552, 時間差波高変換器に ORTEC 製 567 を用いた。ADC は岩通計測製の A3100 を用いて、エネルギー情報と蛍光寿命情報を同時に記録した。

まず、パイレックスガラス管(10 mm ϕ \times 75 mm)に α 線放出核種として ^{241}Am , β 線放出核種として ^{152}Eu を含んだ 0.0128 M PBBO/1.57 M naphthalene/0.18 M HDEHP - toluene 溶液(HDEHP 抽出シンチレータ) 1 mL を封入した試料を用いて α/β 粒子弁別能のテストを行った。次に、 α 線放出核種として ^{226}Ra とその娘核種を含んだ HDEHP 抽出シンチレータ溶液を同様に測定し、エネルギー分解能の評価を行った。

オンライン化の前段階として、U 字型のガラスセルを作成し、連続送液した状態で液体シンチレーション測定することを試みた。シンチレータはキャピラリー電気泳動後の試料を測定することを考慮して乳化シンチレータ (Ultima Gold AB, PerkinElmer 社製) を用いた。2 台の液体シンチレーション検出器を 20 cm のテフロンチューブで連結し、 ^{241}Am および ^{152}Eu を含んだ乳化シンチレータを 700 $\mu\text{L}/\text{min}$ で 30 秒流し、続いて放射能を含まない乳化シンチレータを同じ流速で流しながら、各検出器の計数をリストモードで記録した。

【結果と考察】 ^{241}Am - ^{152}Eu 試料を測定したときのエネルギー情報と蛍光寿命情報の 2 次元スペクトルを Fig. 1 に示す。 α 線由来の計数とそれ以外が明確に分かれており、計数効率は 99.6% であった。また、 ^{226}Ra 線源を用いて測定した分解能は、FWHM = 192 keV (4784 keV), 395 keV (7687 keV) であった。

連続送液した状態の液体シンチレーション測定では各検出器間の距離に相当した時間差で ^{241}Am , ^{152}Eu の放射線が検出された。しかし、送液中のテーリングが強く起こっており低粘性のシンチレータを用いる等の改良が必要と考えられる。

本発表は、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、国立大学法人大阪大学が実施した平成 20 年度「再処理システムに向けた核分裂生成物の高効率分離・分析法の開発」の成果です。

Development of liquid scintillation detector for analysis of spent nuclear fuel
KIKUNAGA, H., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.

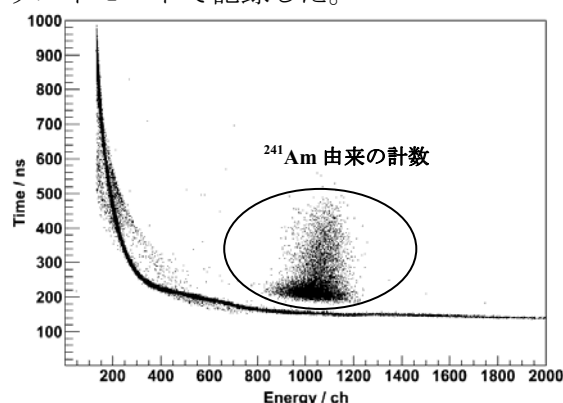


Fig. 1. エネルギー情報 vs. 蛍光寿命情報の 2 次元スペクトル

1P34

プロトン捕獲による Pm-146 の生成率

(¹筑波大加速器, ²金沢大理, ³金沢大自然, ⁴金沢大理工, ⁵大阪大院理)

○木下哲一¹, 森田祐一郎², 荒木幹生³, 横山明彦⁴, 高橋成人⁵

【緒言】

現在の宇宙を構成する元素の中で Fe 近傍核よりも軽い元素は星の中で作られ、それよりも重い元素は超新星爆発の高温・高密度の中で中性子の多重捕獲と β^- 壊変を主体とした核反応により生成される。しかしながら、現在の地球上に約 30 核種の中性子不足核 (p 核) が存在し、生成に関しては中性子の捕獲反応では説明不可能で、中性子の放出もしくは陽子の捕獲により生成する。近年元素合成に関して、特に生成率については熱核反応が考慮され、温度を仮定しプランクの黒体放射のエネルギー分布をした光子との光分解と、マクスウエル分布のエネルギースペクトルをしたプロトンや中性子の捕獲反応が考えられている。p 核の生成には光分解では閾値付近の (γ, n) 反応、プロトンの捕獲では数 MeV のクーロンバリア以下の低エネルギーの (p, γ) や (p, n) 反応が支配的である。Sm-146 も p 核のひとつで、Sm-146 の生成には Sm-147 の光分解と Nd+p 反応から始まるプロトンの捕獲が考えられる。本研究では $^{146}\text{Nd}(p, n)^{146}\text{Pm}$ 反応の経路に着目し、核反応断面積の測定を行った。

【実験】

濃縮度 97.1% の ^{146}Nd 濃縮同位体を純度 99.999% の Al ホイルに電着し、 ^{146}Nd ターゲットを調製した。複数枚の ^{146}Nd ターゲットを重ね合わせて、阪大 RCNP の AVF サイクロトロンより得られるプロトンビームの照射を行った。照射後にガンマ線スペクトロメトリーを行い ^{146}Pm の放射能を定量し、核反応断面積を計算した。また、それぞれのターゲットに入射したエネルギーは OSCAR コードを用いて計算した。

【結果と考察】

Fig. 1 に $^{146}\text{Nd}(p, n)^{146}\text{Pm}$ 反応の励起関数を示す。また、比較として NON-SMOKER と ALICE コードによる計算値も示す。いずれの計算コードにも、実験値と約 1 桁の隔たりが見られる。元素合成温度下の $^{146}\text{Nd}(p, n)$ 反応からの ^{146}Pm の生成率は、マクスウエル分布のプロトンエネルギースペクトルと核反応断面積の積で示す事ができる。実験で得られた $^{146}\text{Nd}(p, n)^{146}\text{Pm}$ 核反応断面積を NON-SMOKER 計算を基に低エネルギー側に外挿することで温度と生成率の関係を得ることができた。また、NON-SMOKER による他の核反応の計算を用いて、プロトン捕獲による Sm-146 の元素合成の経路について考察した。

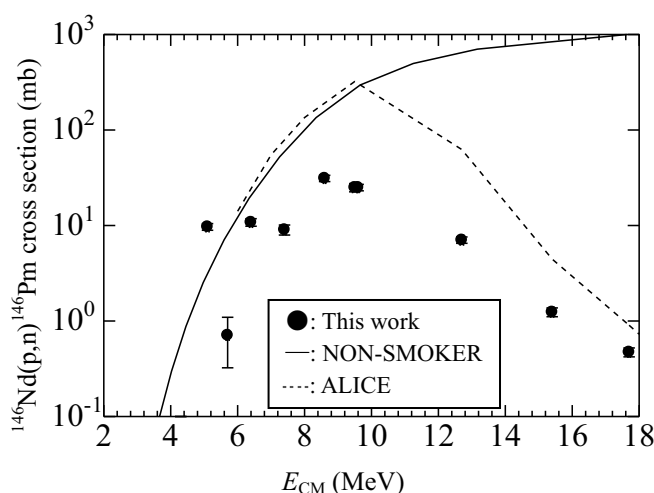


Fig. 1. Excitation function for $^{146}\text{Nd}(p, n)^{146}\text{Pm}$ reaction.

Production rate of Pm-146 via proton capture reaction

KINOSHITA, N., MORITA, Y., ARAKI, M., YOKOYAMA, A., TAKAHASHI, N.

1P35

Tb-159 変形核に対する O-16 重イオン核融合反応の励起関数

(金沢大院自然¹、阪大院理²、金沢大理工³) ○貝谷 英樹¹, 荒井 美和子¹,
浅野 敦史¹, 西川 恵¹, 大江 一弘², 菊永 英寿², 高橋 成人², 横山 明彦³

【序論】重イオン核融合反応では、近年標的核にアクチノイド等の変形核がよく用いられるようになった。この場合、球形核と比べて反応の入口チャネルでのクーロン障壁が異なるため、生成確率の変化が予想される。本研究では、アクチノイドと同様に比較的変形が大きく、核分裂が起こりにくいために反応断面積の測定が容易なランタノイド元素に着目し、Tb (¹⁵⁹Tb:100%) をターゲットとした¹⁶Oとの核融合反応実験を行った。Tb原子核では、回転楕円体近似の回転軸方向の長さを a 、回転軸に垂直な方向の長さを b とすると、電気四重極モーメント (+ 1.432) から求めた変形度 a/b の値は 1.07 である。一方、¹⁶Oは球形核であり、この反応系のextra push energyは小さいので、ターゲットの変形に敏感な実験系である。この反応系で反応生成物の放射能を測定し、そこから断面積を導出し理論的な励起関数との比較を行った。

【実験】大阪大学核物理研究センターにて、スタック法及びガスジェット法による照射実験を行った。前者は、長寿命生成物の測定を目的とし、後者は、輸送効率の補正が必要だが短寿命生成物の測定が可能である。ターゲット (1.9~2.4 mg/cm²厚) はテルビウム酸化物をAl箔 (スタック法) またはTi箔 (ガスジェット法) に分子電着して調製した。スタック法では、ターゲットを 3 枚重ね合わせてスタックとし、¹⁶Oイオンを照射した。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半導体検出器を用いて、得られた放射性反応生成物の γ 線測定を行った。ガスジェット法では、同じ重イオンをターゲットに照射し、反跳して飛び出した反応生成物を、ガスジェットを用いて実験室に搬送しフィルターで捕集した後、同様にGe半導体検出器を用いて γ 線測定を行った。両方の測定において定量した放射能から、反応断面積を求めた。

【結果と考察】 γ 線測定の結果、スタック法では¹⁷²Ta、^{168,170,171}Hf、^{167,169}Lu、ガスジェット法では¹⁶⁸⁻¹⁷⁰Ta、¹⁶⁸Hfが検出された。実験から得られた励起関数の一部を計算コードALICEによる球形を想定した理論値とともに図に示した。検出された^{168,170}Hf、¹⁶⁹Luのほとんどは、先行核であるTaの流れ込みによると考えられるため、この実験値をTaの理論値と比較した。比較において、変形核の効果が期待される反応断面積の絶対値 (入口チャネル)、各生成物の断面積 (出口チャネル)、融合反応のしきい値について注目した。絶対値については、全体的に理論値より小さかった。各生成物の断面積については、データにばらつきがあるが、¹⁷⁰Taについては、ピークの位置は理論値とほぼ一致した。¹⁶⁹Taでは、立ち上がりは理論値とほぼ一致した。理論値とのずれについては、変形核の影響を含めてどのようなパラメーターが影響しているか検討する必要がある。

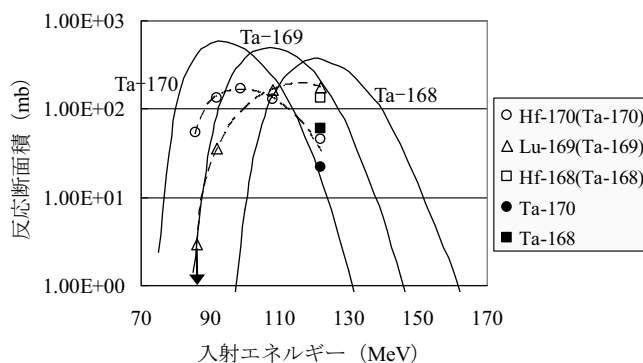


図 ¹⁵⁹Tb(¹⁶O,xn)^{175-x}Ta反応の励起関数。白丸はスタック法、黒丸はガスジェット法で得られた実験値を、破線は実験値を結んだ線を示す。実線は理論値を示す。

Excitation Function for Fusion Reaction of the O-16 Projectile with a Deformed Nucleus of Tb-159
KAIYA, H., ARAI, M., ASANO, A., NISHIKAWA, M., OOE, K., KIKUNAGA, H., TAKAHASHI, N., YOKOYAMA, A.

【はじめに】 磁性のない TiO_2 や SnO_2 に遷移金属イオンを微量ドーピングした半導体は室温強磁性を示すことが報告され、スピントロニクス材料として注目されている。本研究では、2種類の異なる濃度の磁性イオン ($\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$) をドーピングした SnO_2 半導体の粉末を作製し、磁気特性を調べた。

【実験方法】 $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_2$ 粉末試料を、ゾル・ゲル法を用いて作製した。 Cl^- , NO_3^- , クエン酸を含む Sn^{4+} , Fe^{3+} および Co^{2+} 溶液を所定の比 ($0 \leq x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$) で混合、エチレングリコールを加えてゾルを作製し、 90°C で加熱濃縮してゲル化し、空气中で 250°C , 2 時間仮焼結した。その後、 550°C で空气中 2 時間焼成して粉末を得た。得られた試料は、粉末 X 線回折 (XRD)、振動試料型磁力計 (VSM)、メスバウアースペクトル (MS) による測定を行った。

【結果】 XRD を測定した結果、全試料がルチル構造を示し、(110) のピーク位置から Co の増加で高角へ、Fe の増加と共に低角側に移動した。Co ドーピングにより格子が小さく、Fe ドーピングにより大きくなることを示す。さらに、結晶の格子定数比 (c/a) は、 SnO_2 に Fe、Co のドーピング量とともに減少して、1% で高い異方性があることが確認された (図 1)。また、VSM による磁気モーメントの測定結果も同様に Fe : Co = 1 : 1 の 1% ドーピング量するとき $0.212 \mu_{\text{B}} / (\text{Co}, \text{Fe})$ と最大値を示した (図 2)。また、このとき保持力が最も小さかった。Co 濃度が 0.5% のときに保持力が大きかった。MS の測定からは、Co 濃度の増加と共に磁気分裂ピークの強度が減少していることが示された。Co のドーピングにより結晶内の Fe の磁氣的相互作用が減少したためと考えられる。常磁性ピークは 2 種類観測され、四極子分裂 QS が大きい常磁性ピークは、酸素欠陥近傍の Fe^{3+} とよると考えられる。Co 一定で Fe の変化による磁気特性の変化は当日示す。

Magnetic properties of Co and Fe codoped SnO_2 powders prepared by sol-gel method.
NOMURA, K., OKAMURA, K., YAMADA, Y.

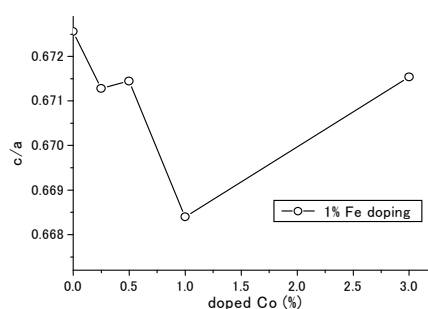


図 1 Coドーピング量の格子定数比の変化 (Fe:1% 一定)

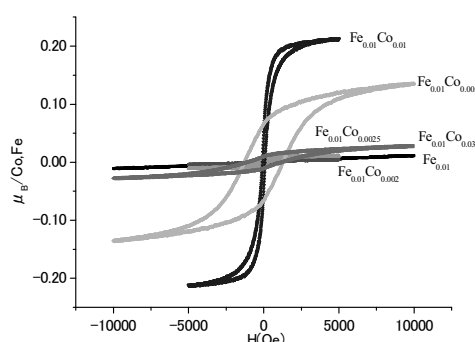


図 2 酸化スズの磁気ヒステリシス

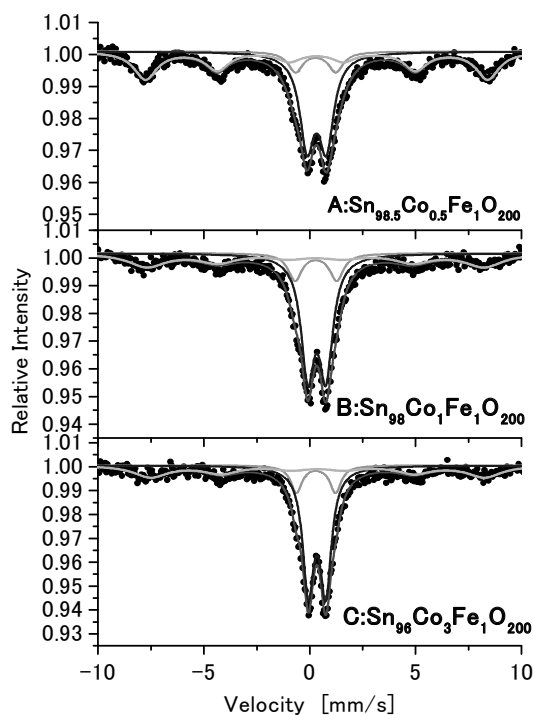


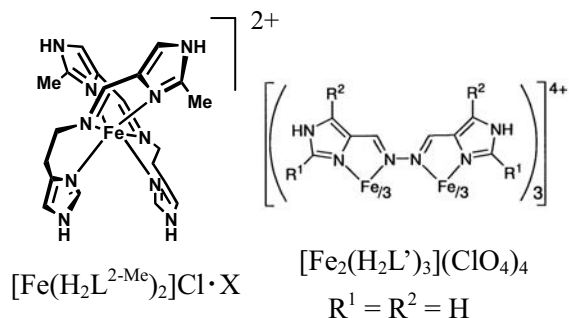
図 3 Coドーピングに伴うメスバウアースペクトル変化

1P37

イミダゾール含有配位子-Fe(II)錯体の示す2段階スピントスオーバー挙動：メスバウアー分光法による研究

(産総研¹、熊本大院・自然²、岡山大・理³)○飯島誠一郎¹、平田芳樹¹、矢吹聡一¹、佐藤鉄也²、西 晃史朗²、松本尚英²、川本亮平³、藤田邦洋³、丸山久志³、小島正明³

【はじめに】 イミダゾール基を含む多座配位子の Fe(II)錯体は、多様なスピントスオーバー(SCO)挙動を示すことが知られている。今回は、右図の錯体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{X}$ に見られる一段階および二段階の SCO 転移、また類似の配位子から構成される 2 核錯体 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}')_3](\text{ClO}_4)_4$ における LS(低スピン) -HS(高スピン) \rightarrow HS-HS 転移について報告する。



【結果と考察】 錯体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{ClO}_4$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを図 1 に示した。78 K 以下の低温では LS-Fe^{II} ($\delta = 0.53$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.24$ mm/s)が支配的であるが、温度の上昇につれて HS-Fe^{II}成分が増加し、298 K では HS-Fe^{II}成分のみ($\delta = 0.94$ mm/s, $\Delta E_Q = 1.47$ mm/s)となることが分かる。ピーク面積比から求めた HS のモル分率は図 2a のとおりであり、比較的広い温度範囲で 1/2(LS-Fe^{II} + HS-Fe^{II})の状態をとる 2 段階の SCO 転移となった。一方、対陰イオンを置き換えた $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{PF}_6\cdot 0.8\text{EtOH}$ は、一段階のシャープな SCO 転移を示した(図 2b)。X⁻ = ClO₄⁻, PF₆⁻のいずれも NH \cdots Cl 水素結合に基づく類似の二次元構造をとるが、イオンの大きさが層間の相互作用に影響を与えているものと推測される。また、前者では、SCO 転移に伴って、空間群も変化するのに対し、後者では空間群の変化は起きないという差異も見出されている¹⁾。二核錯体 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}')_3](\text{ClO}_4)_4$ は、4.2 K-200 K の広い温度範囲で LS-Fe^{II} + HS-Fe^{II} で表される中間的なスピン状態をとり、昇温によって、HS-Fe^{II} + HS-Fe^{II} へシャープな転移を示した。メスバウアースペクトルの線幅および ΔE_Q 値の温度変化から、二つの Fe サイトは非等価であることが示唆された。

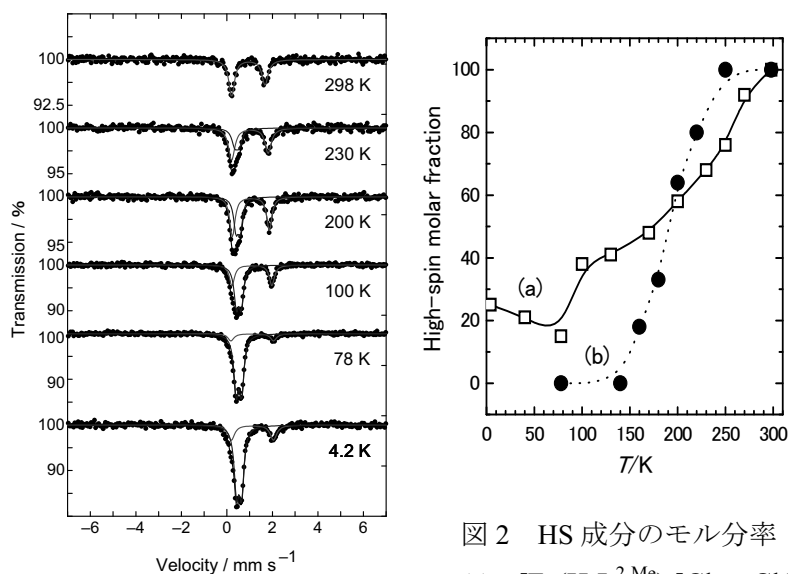


図 1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{ClO}_4\cdot 0.5\text{EtOH}$ のメスバウアースペクトル

図 2 HS 成分のモル分率
(a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{ClO}_4\cdot 0.5\text{EtOH}$, (b) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{PF}_6\cdot 0.8\text{EtOH}$

1) 西、荒田、松本、他、第 59 回 錯体化学討論会、1Ba-07 (2009).

Mössbauer study of two-step spin-crossover in Fe(II) complexes of imidazole-containing ligands
IIJIMA, S., HIRATA, Y., YABUKI, S., SATO, T., NISHI, K., MATSUMOTO, N., KAWAMOTO, R., FUJITA, K., MARUYAMA, H., KOJIMA, M.

【はじめに】架橋配位子としてビス(4-ピリジル)型配位子を用いた集積型錯体は、多彩な構造をとることが可能である。特に、架橋配位子として1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp)、アニオンとしてNCX(X = S, Se, BH₃)を用いた鉄錯体は珍しい二次元相互貫入構造となり、その中でFe(NCBH₃)₂(bpp)₂ではスピנקロスオーバー挙動を示す。この錯体にベンゼン分子を包接させることが可能で、この場合、一次元鎖状構造となる。このベンゼン包接体ではどのNCX(X = S, Se, BH₃)の場合でもスピנקロスオーバー挙動を示さない。現在、これらの集積型錯体の鉄原子の一部を亜鉛やコバルトで置換してスピン状態を制御できないか検討している。その結果、NCSe をアニオンとして用いた二次元相互貫入構造では、混晶にした効果が見られた。本研究では、一次元鎖状構造となるベンゼン包接体での混晶の効果を明らかにすることを目的とした。

【結果と考察】合成は、鉄とコバルトがそれぞれ1:1となるように秤量して拡散法で行った。ベンゼン分子を包接させるかどうかは、溶媒にベンゼンを用いるかどうかで制御した。同定は粉末X線回折、単結晶X線構造解析により行った。

Fe(Co)(NCS)₂(bpp)₂•2(benzene)の単結晶X線構造解析より、その構造はFe(NCS)₂(bpp)₂•2(benzene)と同型であることが分かった。

ベンゼン包接体の混晶の78Kでのメスバウアースペクトルを図1に示す。すべて、異性体シフト値は1.1 mm/s程度であり、二価高スピンであることを示す。アニオンの違いは、四極分裂値の違いに反映された。これを室温で測定しても二価高スピンのままであった。これらのメスバウアースペクトルパラメータは、相当する鉄錯体のパラメータとほぼ同じであり、混晶とした効果は認められなかった。

相当する鉄錯体のベンゼン包接体は、ベンゼン分子が脱離することにより、骨格構造が一次元鎖状構造から二次元相互貫入構造へ変わることが分かっている。今回の混晶についても、放置することによりベンゼンが脱離し、骨格構造が変化するかどうかを検討した。室温で半年間放置した

Fe(Co)(NCS)₂(bpp)₂•2(benzene)は、メスバウアースペクトルの変化より、ベンゼン脱離による構造変化が示唆された。一方、相当するNCSe錯体とNCBH₃錯体では、半年間冷凍庫に保管していたためメスバウアースペクトルの変化は認められず、ベンゼン分子は包接されたままであると判断された。現在、室温で放置することによりベンゼン分子が脱離するかどうか、そして骨格構造が変化するかどうかを検討している。

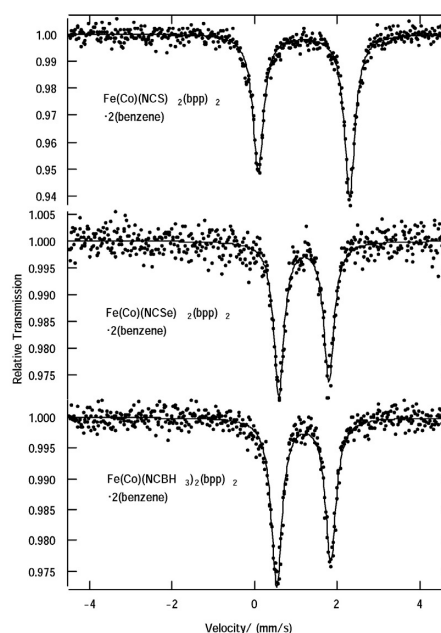


図1 78Kでのメスバウアースペクトル

ウランは +3~+6 の酸化状態をとり、 U^{3+} 、 U^{4+} 、 UO_2^+ 、 UO_2^{2+} と、酸化数によりイオンの構造が変化する。その中でも、 UO_2^{2+} が最も安定で、配位構造は、6 配位では八面体型、7 配位では五方両錐型、8 配位では六方両錐型が一般的である。

ウラン(VI)に窒素が配位した錯体の結晶構造の報告例は少数である。例えば、Alcock 等が報告した $[UO_2(acac)_2py]$ がある。この錯体は、ウランのアキシアル位にウラニルの酸素が配位し、エクアトリアル平面に 2 つのアセチルアセトナートの酸素がキレート配位し、1 つのピリジンが配位した五方両錐型 7 配位である。しかしながら、最近、 $[UO_2(acac)_2py]$ の py の部分をピリジン誘導体に置き換えた錯体 $[UO_2(acac)_24-Mepy]$ 、 $[UO_2(acac)_22,4-dmpy]$ や、py の部分を架橋配位子に置き換えた錯体 $[UO_2(acac)_2(4,4'-bpy)]$ や、窒素が 1 つ配位しているウランのサイトと酸素のみが配位しているウランのサイトが共存する錯体 $[UO_2(acac)_2(4-tmp)]\{UO_2(acac)_2(H_2O)\} \cdot CH_3OH$ といった、数多くの窒素が配位したウラニル(VI)錯体が報告された。

$[UO_2(acac)_2(4-Etpy)]$ 錯体は py 錯体や 4-Mepy 錯体と同様の構造をしており、U(VI) 周りのアキシアル位にウラニルの 2 つの酸素が配位し、エクアトリアル平面に、acac の 4 つの酸素原子と 4-Etpy のピリジンが配位した五方両錐型 7 配位錯体であった。空間群は *P-1* であり、 $[UO_2(acac)_2(4-Mepy)]$ とは同じであるが、 $[UO_2(acac)_2py]$ の *Fdd2* とはパッキングの様式が大きく異なっていた。これは、ピリジン環の γ 位にあるメチル基やエチル基の影響で、 $[UO_2(acac)_2py]$ よりも、 $[UO_2(acac)_2(4-Mepy)]$ や $[UO_2(acac)_2(4-Etpy)]$ の分子表面積が大きくなった為と考えられる。本研究で構造を明らかにした 4-Etpy, nic 錯体の基本構造は、既知の py, 4-Mepy, 2,4-dmpy と同様で、U(VI) のアキシアル位にウラニルの酸素が配位して直線的な UO_2^{2+} 骨格を作り、U(VI) のエクアトリアル平面に 2 つの acac がキレート配位してピリジン環が 1 つ配位した五方両錐型 7 配位錯体であった。また、いずれの錯体でも、U-N 距離の方がエクアトリアル平面の U-O 距離よりも長い。これは、第一に、窒素原子は酸素原子よりも共有結合半径が長い事が原因であると考えられる。第二に、硬さの違いによるものと考えられ、ウランは窒素よりも硬い塩基である酸素とより相性がいいと考えられる。また、U-O_{acac} 距離や、U=O 距離に大きな差は見られなかった。

ピリジン環が配位した錯体について、いずれも acac の酸素とピリジン環の窒素が作るエクアトリアル平面は高い平面性を持ち、U(VI) もこの平面上にほぼ存在する。ピリジン環の 4-位に側鎖が付いた配位子を持つ 4-Etpy 錯体の py twist は、同じくピリジン環の 4-位に側鎖が付いた配位子を持つ 4,4'-bpy, 4-Mepy 錯体や、側鎖の無い py 錯体と同程度であった。しかし、3-位にかなり嵩高い側鎖を持つ nic 錯体の py twist は、py 錯体等よりも大きく、2-位に側鎖を持つ 2,4-dmpy 錯体の py twist は、更に大きい。以上の事から、 $[UO_2(acac)_2]$ フラグメントに 2,2'-bpy や terpy 等のピリジン環の α 位に嵩高い側鎖を持つ配位子は配位できないと考えられ、U(VI) に窒素が 2 つ以上配位した錯体の合成に acac を U に配位させるのは比較的難しいのではないかと考えられる。

1P40

植物の養分吸収におけるR Iリアルタイムイメージング装置の開発

(東大院農生科)○中西友子、山脇正人、菅野里美、石橋弘規、田野井慶太郎

【はじめに】作物の養分吸収は農業現場における植物生育に大きな影響を与えるにも関わらず、植物がいつどのように養分を吸収するかはほとんど判っていない。植物の養分吸収動態が可視化されかつ解析することができれば植物生理学のみならず、現場における作物生産に大きな影響を与えることができると予想される。イメージングについてはその技術開発が近年目覚しく、イオン、化合物のみならず、細胞器官の動きなども目で見えるようになってきた。しかし、生物研究で用いられるイメージングのほとんどが蛍光色素や蛍光プローブなどを用いているため、定量的な解析を行うことは非常に困難である。放射線を用いるリアルタイムイメージングは、中性子線をはじめとする量子ビームの利用ならびにPET (Positron Emission Tomography)などが行われているものの、いずれも大型設備を必要とするため手近なRI実験室で行うことができない。そこで、私達は市販のβ線放出核種 (^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{45}S など)を用いる、RIリアルタイムイメージング装置を開発したので報告する。

【実験方法・結果】本研究では根から吸収された養分が地上部へどう運ばれるかを可視化する、植物個体全体をイメージングするRIマクロイメージング装置、ならびに、蛍光顕微鏡で放射線像も同時に取得できるRIマイクロイメージング装置を開発しているが、今回はマクロ装置について報告する。市販のβ線放出核種を水耕液に添加して根から吸収させ、植物から放出されるβ線を、シンチレータを蒸着させたファイバー・オプティック・プレート (FOS)により光に変換させた。その微弱光をGaAsPイメージ・インテンシファイアーを通し、高感度CCDカメラ (浜松ホトニクス、AQUACOSMOS/VIM)で画像化した。シンチレータの種類を検討した結果、プラスチックシンチレータやCaFよりもCsI(Tl)の係数効率が高く、特にβ線エネルギーが低い ^{14}C の場合には、CsI(Tl)はCaFよりも検出感度が3倍ほど高かった。またシンチレータの厚さは、 ^{14}C では約 $25\mu\text{m}$ 、 ^{45}Ca の場合には約 $100\mu\text{m}$ で良好な画像を得ることができた。分解能は約 $100\mu\text{m}$ 、検出限界は ^{32}P で $0.5\text{Bq}/\text{mm}^2$ であるが、検出感度はイメージングプレート (IP)よりも10倍以上高くなった。 ^{45}Ca を根から吸収させたダイズの葉について画像を取得すると、本システムで1分間積算して得られた画像はIPに15分間コンタクトさせて得られた画像に匹敵することが示された。ダイズの根に ^{32}P 標識リン酸 $37\text{Bq}/30\text{ml}$ を吸収させたところ、まず、若い組織に優先的にリン酸が移行し、各節ならびに葉脈の分岐点でリン酸が一時的に蓄積されることが判った。さらに、ダイズの初葉ならびに本葉においてリン酸は葉脈に沿って移行したものの、葉によっては葉脈間にスポット的に多量に蓄積する場合も示された。まだダイズのサヤにおいては、まずサヤの下部にリン酸が蓄積し、サヤ中の種子には、サヤと接続した反対側から蓄積されていくことが示された。画像解析結果から、サヤ中の各種子にはほぼ同量のリン酸が同時期に移行することも判った。また、イネを用いた ^{14}C 標識グルタミン吸収においては、溶液中から根に吸収されるグルタミン、ならびに根中のグルタミン動態も合わせて解析ができることが示された。

【おわりに】開発された本システムにより、リアルタイムで植物が ^{32}P ならびに ^{35}S で標識された化合物やイオンがどのように根に吸収されまた地上部に以降するかを実際の動画として見る事が可能となった。また画像解析により、養分吸収過程の定量的な検討が可能となった。最後に、ダイズに吸収されたリンの化学系を調べたところ、短時間で吸収されたリンについては無機リンの形態で移行していることが示されたことを付け加えたい。

Development of real-time RI imaging system for plant nutrient uptake.

NAKANISHI, T.M., YAMAWAKI, M., KANNNO, S., ISHIBASHI, H., TANOI, K.