

一般講演： 9月29日(水)

3B01～3B13： 口頭発表 B会場

3B01

古筆切の¹⁴C年代と書写年代・書風・伝承筆者との関係

(名大年代セ¹、中央大文²、多賀高校³)

○小田寛貴¹、池田和臣²、安裕明³

【目的】一般に、木製資料の¹⁴C年代測定において得られる較正年代は、その資料が何らかの役割をもって歴史の中に登場した歴史学的な年代よりも古い値を示す。いわゆる old wood effect とよばれる現象である。歴史資料に¹⁴C年代測定法を適用する際には、測定で得られる¹⁴C年代と探求すべき歴史学的年代との関係を明らかにしておく必要がある。そこで本研究では、古筆切の¹⁴C年代測定の有効性を検証するために、書写年代の判明している古筆切・古文書の測定を行った。

【実験】古筆切の余白から数十 mg の紙片を分取し、蒸留水に浸しながら裏打紙を剥離した。文字の書かれている本紙を蒸留水中での超音波洗浄、1.2N HCl・1.2N NaOH による交互洗浄に供した。これを CuO によって酸化させ(850°C,3h)、生成した CO₂ を H₂ によって還元することで(650°C,7h,cst-Fe)、グラファイトを調製した。このグラファイトをターゲットとして、(株)パレオ・ラボ Compact-AMS・名大タンデトロン AMS による¹⁴C年代測定を行った。

【結果】奥書などから十数年以下の誤差で書写年代の判明している古筆切の結果を図1に、書風から「平安後期」といった形で書写年代の与えられている古筆切の結果を図2に示した。古筆切には、その筆者(伝承筆者)を記した極札という鑑定書が付されているものがある。図3は、極札をもつ古筆切の¹⁴C年代と伝承筆者の生没年との関係を示したものである。なお、図中の折線は¹⁴C年代と暦年代の関係を示す較正曲線である。

【考察】図1では、測定結果が較正曲線から大きく外れるものがないことがわかる。和紙は、楮・雁皮などの低灌木から生産される一種の木製文化財であるが、old wood effect による年代のずれが極めて小さいことを図1は示している。その理由として、製紙原料には生えて数年程度の枝が選択的に利用されることが挙げられる。また、長期間保存した和紙は書写に適さなくなる「風邪を引く」とよばれる現象を起こすため、原則的には製紙から料紙として利用されるまでの期間も短かったと考えられる。和紙は木製資料の一種であるが、樹齢や乾燥期間などに由来する old wood effect が小さく、¹⁴C年代測定に適した資料であるといえる。図2からは、書風年代も幅が大きいものの¹⁴C年代とほぼ一致していることがわかる。ただし、平安末～鎌倉初期(12世紀後半～13世紀初頭)とされる古筆切の中には、鎌倉後期～室町期に書かれたものが混在している。これは、平安末～鎌倉初期の書風がこの時代固有のものではなく、その後も使用され続けたことを示しており、この時期の流麗な書が手本とされてきたことと関連していると考えられる。図3からは、伝承筆者と¹⁴C年代とが矛盾する古筆切が多く存在することがわかる。特に、藤原定家・西行・小野道風らの書とされるものであり、書写年代とはまったく異なる有名人の名が極札に記されていることを図3は示している。

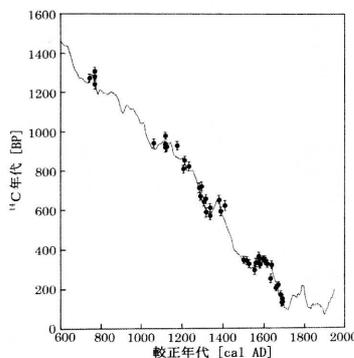


図1. 書写年代と¹⁴C年代

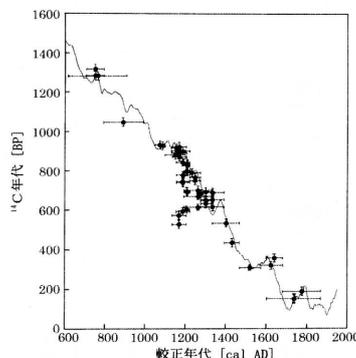


図2. 書風と¹⁴C年代

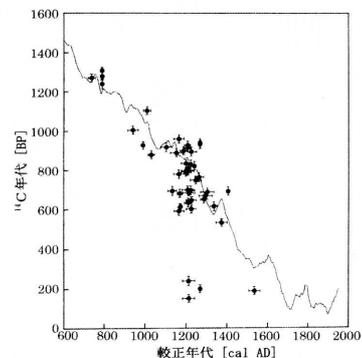


図3. 伝承筆者と¹⁴C年代

Radiocarbon age, calligraphical style and kiwamefuda certificate of kohitsugire calligraphy
ODA, H., IKEDA, K., YASU, H.

3B02

土壌における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比の段階抽出測定

(筑波大院・数理物質¹、筑波大・AMS²、産総研・地質情報³、京大・防災研⁴、高エネ研⁵) ○天野孝洋¹、末木啓介¹、玉理美智子¹、北川潤一¹、笹公和²、長島泰夫²、高橋努²、木下哲一²、黒住和奈²、戸崎裕貴³、松四雄騎⁴、別所光太郎⁵、松村宏⁵

【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おり、地球上に広く分布している。その中には水上核実験の影響を受けて大量に生成された ^{36}Cl も含まれている。土壌中の ^{36}Cl は塩素の循環などを調べるのに重要な役割を持つと考えられ、当研究室では今まで希硝酸によって抽出した土壌中の塩化物の ^{36}Cl について測定を行ってきた。本研究では、希硝酸では抽出できない塩素にも注目し、段階的な抽出を用いて塩素リザーバー別の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比測定を試みた。

【実験】

表層土壌を用いて、図 1 のような実験操作を行った。それぞれのサンプル(A~C)に濃 HNO_3 水溶液を加えて酸性にし、その後 $0.03 \text{ mol/l AgNO}_3$ 水溶液を加えて AgCl 沈殿を生成させた。沈殿を精製し、乾燥させた後、筑波大学の加速器質量分析装置 (Accelerator Mass Spectrometry: AMS) を用いて $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比の測定を行った。

【結果と考察】

抽出過程から、各サンプルの主な塩素リザーバーは A が土壌水、B が有機物、C が無機鉱物と考えることができる。

それぞれの測定結果を図 2 に載せる。今回の結果は、塩素の供給源の違いによって $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比も異なることを示した。特に A と B の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比の関係に注目してみると、 $A < B$ となっていることから、土壌中の塩化物と有機塩素化合物の間には何らかの相互作用があると考えられる。一方で C の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比については、A や B との相関が見られず、無機鉱物中の塩素は土壌水中の塩素及び有機物中の塩素との関連性が低いという可能性が指摘された。

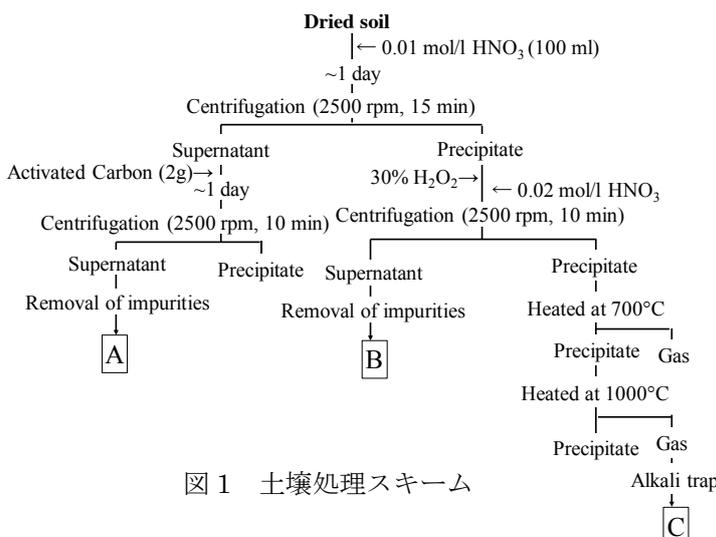


図 1 土壌処理スキーム

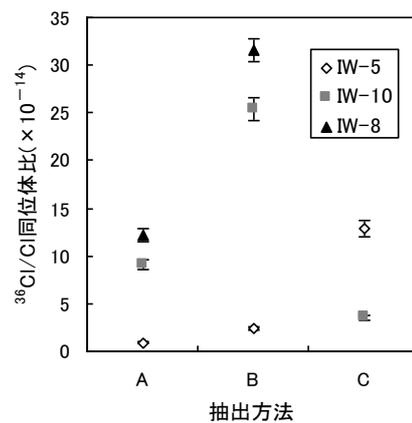


図 2 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比の段階抽出測定

Measurements of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ in soil by using multi-step extractions

AMANO, T., SUEKI, K., TAMARI, M., KITAGAWA, J., SASA, K., NAGASHIMA, Y., TAKAHASHI, T., KINOSHITA, N., TOSAKI, Y., KUROSUMI, K., MATSUSHI, Y., BESSHO, K., MATSUMURA, H.

3B03

AMS を用いた東京・秋田における大気降下物中 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の経年変化

(学習院大自然科学¹、学習院大理²、気象研³、東京大⁴) ○遠山知亜紀¹、
内田悠香¹、伊藤絵理佳¹、村松康行²、五十嵐康人³、松崎浩之⁴

[序論] 核実験や原子力事故などで環境中に放出される放射性ヨウ素のうち、 ^{129}I は生成量は少ないが、半減期(1570 万年)が極めて長いため、環境中における濃度や挙動を調べる必要がある。 ^{129}I は自然界において、 ^{238}U の自発核分裂や大気上層で ^{129}Xe と宇宙線との反応によって生成される。人工的には核実験や原子力施設(特に使用済み核燃料再処理施設)より環境中に放出される。再処理施設周辺におけるモニタリングで土壌などに含まれる ^{129}I の分析データは出されているが、大気降下物中の ^{129}I に関するデータはほとんどない。また、過去における大気降下物中の ^{129}I の変動についても知られていない。そこで、本研究では 1963~2003 年までに東京・秋田で採取された大気降下物中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を加速器質量分析法 (AMS)により測定し、核実験が盛んな頃から現在までの ^{129}I の経年変化とその起源を推定した。

[試料及び実験方法] 降下物試料は、気象研究所が 1963~2003 年までに東京と秋田で採取したものを使用した。なお、試料は月ごとに採取されているが、今回は、東京は 5 月(または、6 月)と 9 月、秋田は 5 月のものを選び分析に供した。

70 度で乾燥させた降下物試料(約 0.1g)を燃焼ボートに量り取り、石英管中で水蒸気を多く含んだ酸素を送りながら 1000 度で加熱し、揮発してきたヨウ素をアルカリ溶液で捕集した。この溶液から 1ml を別途取り分け、適宜希釈し、ICP-MS でヨウ素と臭素の濃度を測定した。残りの溶液は、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の測定のため、キャリアー(I)を 2mg 加え、溶媒抽出・逆抽出を行い、ヨウ素を精製した。精製した溶液は濃縮後、硝酸銀を加えてヨウ化銀の沈澱を作り、乾燥させた。それをターゲットとし、東京大学の AMS を用いて $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定した。

[結果及び考察] これまで ^{129}I の定量には放射化分析法が用いられてきたが、土壌試料などの分析でも通常数十 g を要した。しかし、今回、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低いヨウ素をキャリアーとして用い化学分離を行った後、AMS で測定することで試料量が 0.1g 程度でも ^{129}I を感度良く測定することができた。測定の結果、東京における 1980 年以前の 5 月の降下物中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は、 1×10^{-8} 程度で大きな変動はなかった。しかし、1980 年以降になると、 8×10^{-8} まで増加し、1991 年以降に再び減少していた。これは、核実験により放出された ^{137}Cs や ^{90}Sr の示す経年変化とは異なっており、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の変動は核実験とあまり関係していないことが分かる。一方、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の増加が見られる 1980 年代には海外の再処理施設における処理量も増加しており、国内では東海村の核燃料再処理施設が運転を開始している。このことから、大気中の ^{129}I は核実験ではなく再処理施設からの影響を大きく受けることが考えられる。また、興味深いことに降下物中の ^{127}I 濃度は、年々増加傾向にあることがわかった。尚、東京で 9 月に採取された試料と秋田で 5 月に採取された試料については、現在データをまとめているところである。

Studies on the secular variation of $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in the atmospheric fallout in Tokyo and Akita using AMS

Toyama, C., Uchida, Y., Ito, E., Muramatsu, Y., Igarashi, Y., Matsuzaki, H.

3B04

海産生物中ヨウ素の ICP 発光分光分析法による定量

(放医研¹、東京ニュークリアサービス²) ○藤田 一広¹、白坂 純一²、
田上 恵子¹、内田 滋夫¹

【はじめに】高レベル廃棄物の深地地層処分に関する安全評価のために、人間の生活環境のある地層における放射性核種の挙動を把握、予測することは重要である。海産物はヨウ素濃度が高いことが知られており、将来的に環境に放出された長半減期核種 I-129 を蓄積する可能性がある。I-129 の環境挙動は長期的には安定ヨウ素と同様になると考えられるため、安定ヨウ素濃度を調査・把握することも重要である。そこで ICP 発光分析による測定法を検討した。水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いて緩和な条件で試料調製し、海産生物中ヨウ素を定量した。分析共試料量及び繰り返し精度、分析精度、安定性を確認し、 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ オーダーの試料に適用可能であったので報告する。

【実験方法】乾燥粉碎済みの海産生物試料 0.05-0.15 g を密栓型 PFA 製 6 ml バイアルに秤取り、Milli-Q 水 1 ml 及び 25 % TMAH (超高純度分析用) 1 ml を添加して、60 °C で 15 時間加熱した。海産生物分解液を遠沈管に移し入れ、45 ml に定容希釈し、遠心分離器を用いて 3000 rpm で 10 分間分離した。冷蔵庫で半日以上静置した後、0.45 μm のフィルター (Mixed cellulose ester 製) を用いて濾過し、ICP-OES (SII 製, VISTA PRO) により定量した。認証標準物質は NIES No.9 ホンダワラ及び No.3 クロレラ、NMIJ CRM 7402-a タラ魚肉粉末、IRMM BCR-279 アオサを用いた。ヨウ素標準溶液 (1000 ppm) は 0.1 mol $\cdot\text{l}^{-1}$ KI を純水で希釈して調製した。検量線作成の際に測定試料と同程度になるようヨウ素標準液に TMAH を添加した。

【結果および考察】ICP-OES の諸々の測定条件を検討した。十分な精度を得るために測定波長の検討をした。強度の大きい三波長を選択し、測定に用いた。最大強度を示す第一波長 178.215 nm は近接線にリンがあり、試料中のリンの影響が大きいため、除外した。また第三波長 179.847 nm は TMAH 添加によるバックグラウンドの増加がみられ、窒素の Ritz wavelength (179.855 nm 付近) が現れることから第二波長 182.976 nm を採用した。試料量は標準物質の均一性の確保のため、100 mg 以上の秤取り量とした。ブランクの標準偏差の 3 倍から算出した試料 100 mg 中での検出下限値は 150 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。標準物質との比較を行ったところ、NEIS No.9 ホンダワラ中のヨウ素の参考値は 520 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、本測定法による定量値は $544\pm 44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、両値はよく一致した。繰り返し精度 (n=3) は 5 % であった。実試料として宮崎県大淀川及び茨城県那珂川河口域で採取された海産生物中のヨウ素の定量をおこなった。藻類では 150-500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ の範囲であり、標準偏差は 5 % 程度であった。貝類・甲殻類は検出下限以下であった。TMAH 加熱分解・濾過後の試料中ヨウ素の安定性を確認した。2 ヶ月間冷蔵庫で保存した試料では濃度低下はみられなかった。

本研究の一部は資源エネルギー庁放射性廃棄物共通技術調査等委託費の予算で行われた。

Determination of iodine in estuarine biota by ICP-OES
FUJITA, K., SHIRASAKA, J., TAGAMI, K., UCHIDA, S.

3B05

熊本平野地下水の ^{85}Kr 年代測定

(九大 RI¹、九大院理²、熊大院自然³、産総研⁴、熊大理⁵、京大原子炉⁶、総合地球研⁷) ○百島則幸¹、井上史²、杉原真司¹、嶋田純³、小野昌彦³、井川怜欧⁴、利部慎³、山口かほり⁵、太田朋子⁶、馬原保典⁶、谷口真人⁷

【はじめに】地下水の年代測定は、核実験トリチウムを用いて行われてきたが、最近は地下水のトリチウム濃度が低くなり適応が困難になりつつある。核燃料再処理由来の ^{85}Kr は全量が再処理施設から大気に放出されているので、 ^{85}Kr の大気中濃度は漸次増加傾向にあり、現在の大気中濃度は 1.5Bq m^{-3} まで増加している。地下水に溶存している ^{85}Kr を分析して、報告されている大気中濃度の経時変化と比較すれば、 ^{85}Kr による地下水年代測定が行える。ここでは、 ^{85}Kr 年代測定のための地下水溶存 Kr の回収法と ^{85}Kr 分析法及び熊本の地下水に適応した例を報告する。

【実験】地下水中の溶存ガスは溶存ガス回収装置で現場でポンペに回収する。溶存ガス回収装置は、中空糸モジュール (SEPAEL EF-040P, Dainippon Ink and Chemical Co. Ltd)、真空ポンプとコンプレッサーを組み合わせたもので、地下水を約 24L/min で処理し、Kr を気相に抽出効率 99%で回収することができる¹⁾。気相に抽出した溶存ガスはポンペに詰めて実験室に持ち帰る。溶存ガスの大部分を占める N_2 と O_2 は活性炭トラップで粗分離を行い、その後 Kr はガスクロマトグラフで分離する。分離した Kr は石英製のバイアルに封入し液体シンチレーションカウンター (ALOKA LB-5) で ^{85}Kr 放射能を測定する²⁾。ガスクロの TCD で求めた Kr 量と ^{85}Kr 測定値から $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ の比放射能を求め、過去の大気中の値と比較すれば年代を決定できる。2008年3月に熊本平野の大津(涵養域)と江津湖(湧出域)でサンプリングを行った。大津は観測用井戸で地下水面は地表から 65m、また、江津湖は自噴井である。

【結果と考察】

熊本平野には阿蘇火砕流堆積物が基盤岩類や火山岩類を覆って広く堆積している。熊本地域の帯水層は阿蘇火砕流堆積物により形成されており、浅層の不圧帯水層(第一帯水層)と湖成層起源の難透水層で浅層と区分される深層の被圧帯水層(第二帯水層)がある。地下水は標高が高い阿蘇外輪山近傍で涵養され、有明海に向かって流動しているが、一部の第二帯水層の地下水は熊本市内で自噴井を形成している。阿蘇外輪山で涵養された雨に、大津で白川の伏流水が30-40%混じり流動していることが¹⁸⁰Oの分析から明らかとなっている。大津の地下水に2008年の雨が30-40%混合していると仮定すると、 ^{85}Kr 年代は14-18年と推定され、伏流水が地下水面に到達して混合するのに5年かかると仮定すると ^{85}Kr 年代は13-16年と推定される。江津湖の湧水は、大津の地下水が第二帯水層を移動したもので移動途中での涵養はないと考えられる。過去に測定された江津湖の自噴井のトリチウム濃度は、ほぼトリチウムの半減期で減少していることから、単純なピストン流で地下水が移動していると考えてもよいであろう。大津から江津湖までの移動時間は、 ^{85}Kr 濃度の減少から13-14年と評価された。大津と江津湖の移動が直線的とすると、移動速度は $1.1-1.3\text{ km y}^{-1}$ となる。

1) Ohta, T. et al., (2009) *Journal of Hydrology* 376, 152-158.

2) Momoshima, N. et al., (2010) *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 615-621.

Application of ^{85}Kr dating to groundwater in Kumamoto Area, Japan
MOMOSHIMA, N., INOUE, F., SUGIHARA, S., SHIMADA, J., ONO, M., IKAWA, R.,
KAGABU, M., YAMAGUCHI, K., OHTA, T., MAHARA, Y., TANIGUCHI, M.

3B06

核爆発検知のための放射性キセノンバックグラウンド源同定に向けて
(軍縮センター¹、原子力機構²)
○米沢仲四郎¹、小田哲三²、山本洋一²

【はじめに】放射性キセノン (^{131m}Xe , ^{133m}Xe , ^{133}Xe , ^{135}Xe 、本稿ではRXと省略)は、核分裂収率が大きく、化学的に不活性なため、地下で行われた核爆発でも地上に漏れ出してくる可能性が高い。このため、RXは核爆発の検知に使われる。これまで、大気捕集からRXの分離・精製、そして放射能測定までを自動で行う測定装置が開発され、包括的核実験禁止条約(CTBT)の国際監視制度(IMS)の観測方法の一つとして、世界中27カ所の観測所(我国では群馬県高崎市)に設置された。最終的に、RXの測定装置は40カ所の放射性核種観測所に設置される予定である。これまでIMS観測所での数年以上に渡った観測により、地球上のRX濃度が明らかにされつつある。その結果、原子力施設や医療用 ^{99}Mo 製造施設が集中する北米と西ヨーロッパのRX濃度が際立って高く、南半球は低いことが明らかにされた。我国の場合、高崎観測所の ^{133}Xe 濃度は欧米に比べて1/100以下と低いが、図に示すように核爆発とは関係なく ^{133}Xe と ^{131m}Xe が時々観測されるため、核爆発との区別を難しくしている。このことから、我国に於けるRXの発生源について検討し、高崎観測所のRX計数への影響を調べる取り組みを紹介する。

【RXの発生源】高崎観測所で検出されるRXの発生源としては、1)発電用原子炉、2)研究用原子炉、3)使用済み核燃料再処理施設、4)粒子加速器、5)医療施設、6)自然バックグラウンド、7)海外からの流入が考えられる。5)の医療施設は、肺の換気機能検査等の診断用に使われる ^{133}Xe である。これらのうち、7)海外からの流入を除く1)から6)までの国内の発生源について、公開されたデータから年間発生量を見積り、発生源毎の高崎観測所への影響を検討する。

【発生源の同定】各発生源から高崎観測所への影響は、各核施設の排気塔からの気体状放射性核種の排気モニタリング記録や使用記録データを用い、大気輸送モデル(ATM)計算によって調べる予定である。ATMプログラムとしては原子力機構が開発された、WSPEEDI、WSPEEDI-II、そしてCTBT機関で使用されている、WEB-GRAPE及びFLEXPARTを使用する。今後、排気塔のモニタリングデータや使用記録データの使用について関係機関との調整が必要である。

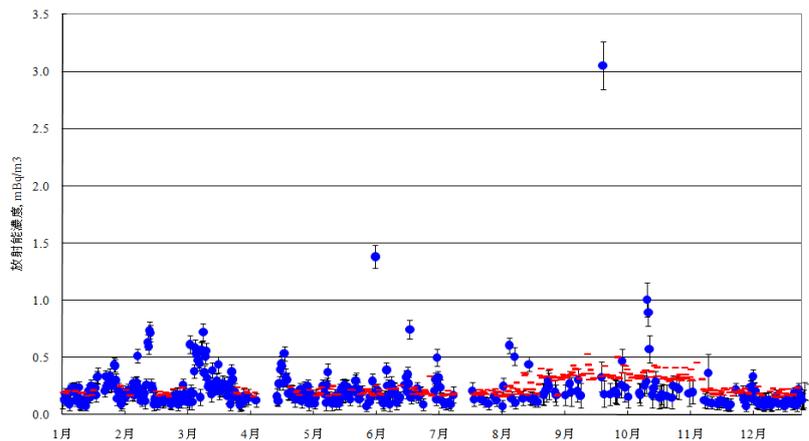


図 高崎観測所における ^{133}Xe 濃度(2009年)
(赤印は最低検出可能放射能濃度)

An Approach Toward Identification of Radioxenon Background for Nuclear Explosion Verification
YONEZAWA, C., ODA, T., YAMAMOTO, Y.

3B07

二酸化マンガンへの吸着を利用した Ba と Ra の分離

(金沢大院自然¹、金沢大理工²)

○日南宗一郎¹、佐藤 渉²、横山明彦²、中西 孝²

【はじめに】 水試料中のRa分析においてBaSO₄共沈法がよく用いられているが、この方法では分析に用いるBa試薬にRa汚染があるためにブランク値の補正が必要になり、そのブランク値が試料から回収したRaの量と同程度かそれ以上である場合はRaの定量に支障をきたす。このため、Ra分析に用いるBa試薬にはRaの汚染が少ないことが望まれる。Ba試薬からRaを除去する場合には、多量のBaから極微量のRaを分離する選択性の高い分離系を構築することが求められる。昨年は、MnO₂共沈法によるBaからのRaの分離について報告した[1]が、その後の実験でMnO₂を共沈剤ではなく吸着剤として用いた方がより効率よくBaからRaを分離できることがわかった。そこで今回はMnO₂吸着法によるBaとRaの分離について報告する。

【実験】 3M硝酸 2 mL、蒸留水 1 mL、272 mM MnCl₂水溶液 1 mLを 15 mL遠沈管に採取して混合し、この混合溶液を 70 °Cの湯浴で 30 分間加熱後、91.1mM KMnO₄水溶液を 2 mL加え、振とう幅 40 mm、300 rpmで 1 時間混合溶液を振り混ぜ、MnO₂を調製した。その後この遠沈管から上澄みを除き、各濃度の硝酸 1 mLずつで 3 回洗浄した。次に洗浄に用いたのと同じ濃度の硝酸に溶かした²²³Ra (半減期 11.4 d、²³¹Paから分離) のトレーサー溶液 (13-36 Bq/ mL) と安定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) のトレーサー溶液 (3 Bq/ mL, 7 mM Ba) の各 1 mLおよびトレーサー溶液と同じ濃度の硝酸 4 mLをMnO₂の入った遠沈管に加えて 1 時間振り混ぜた。振り混ぜ終了後に遠心分離で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 (¹³³Baと²²³Raのγ線を測定) して、MnO₂へのBaとRaの吸着率 (%A) と吸着分配比 (D) を評価した。

【結果】 BaおよびRaをMnO₂に吸着させる溶液の硝酸濃度を 0.1 Mから 1.0 Mの範囲で変化させた実験の結果を図に示す (図 1: 吸着率、図 2: 吸着分配比)。吸着率および吸着分配比の結果と、溶液中に存在するBaとRaの量が原子数比で約 10¹¹: 1 であるということから、Raに対してBaが過剰にある系においてもRaがMnO₂に優先的に吸着していることがわかった。

また硝酸濃度 vs. 吸着分配比を両対数でプロットした結果 (図 2) をみるとBaとRaのいずれのプロットもほぼ-2 の傾きである。このことから、Ba²⁺イオンまたはRa²⁺イオンのMnO₂への吸着は化学量論的イオン交換機構に従っていると考えられる。

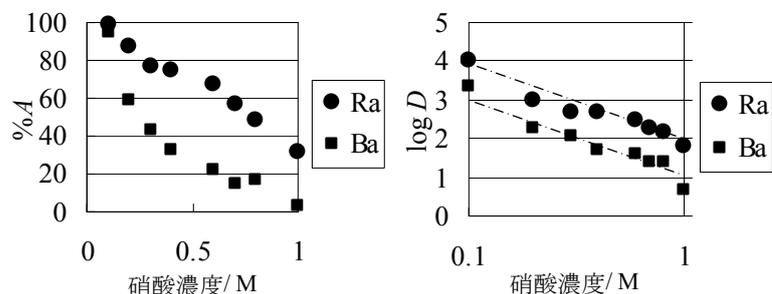


図 1 各硝酸濃度に対する吸着率

図 2 各硝酸濃度に対する分配比

【参考文献】 [1]日南宗一郎 他, 第 53 回放射化学討論会 研究発表要旨集 1P16 (2009).

Separation of Ba and Ra using the difference of their adsorption to manganese dioxide
HINAMI, S., SATO, W., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

【はじめに】

²²²Rn, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi の子孫核種 ²¹⁰Po ($T_{1/2}=138.376\text{d}$) は環境のいたるところに存在する。近年、飲料水（特に地下水）の安全、放射線の人体と環境への影響評価において、親核種の ²¹⁰Pb ($T_{1/2}=22.3\text{y}$) と共に ²¹⁰Po の濃度が注目されてきている。また、親核種の ²¹⁰Pb の定量には生成してきた ²¹⁰Po が利用される。極微量の ²¹⁰Po の分析操作では、容器への吸着、蒸発時の揮散などの注意すべき問題点がいくつか存在している。それらの一つに測定線源の調製に係る問題がある。本研究では、迅速性と高い収率が期待できる上に安価なステンレス板を用いることができることから、Po の電解電着を試みることにし、電解時間・電流・温度・電解液の酸濃度の電着収率への影響や Po 電着時の共存放射性元素の電着挙動について検討を行った。

【実験】

- 電着板はステンレス製で直径 24 mm, 厚さ 0.3 mm の円板を用いた。円筒状の電解セルは、テフロン製、内径は 20 mm である。陽極（白金線：0.5 mm φ）と陰極の間は 5 mm とした。
- 電解液量は 5 mL とした。²⁰⁹Po トレーサ溶液 37 mBq を添加した電解液（0.5M HCl soln. など）4 mL をステンレス板が装着された電解セルに移し、これに飽和アスコルビン酸 1 mL を加えた。電解電流については 4 段階の定電流（0.1A, 0.2A, 0.3A, 0.4 A）を検討した。電解液の温度は室温(25±3 °C)と 90±5 °C に設定した。通電時間については 10 分～120 分の範囲で変化させた。電解の終了直前に、アンモニア水 1 mL を加え、電着板を水とアセトンで洗浄した。

【結果】

²⁰⁹Po を添加した 0.5M の塩酸溶液では、電流 0.2-0.3 A ($\sim 0.1\text{ A/cm}^2$), 2 時間の通電により、90-100% の電着収率で Po の電着が可能であった。また、濃い塩酸溶液からの析出の他、硫酸やリン酸からの析出も可能であった (Table 1)。また、共存放射性元素の電着挙動は、酸の濃度によって制御できることが分かった。すなわち、酸濃度が 0.5 M 以上では、Ra, U, Th, Pu, Am は析出しなかった。また、特別な攪拌装置や保温装置は不要であった。なお、自然析出法と電解析出法の比較において、ステンレス板は銀板と同様に Po の自然析出が認められたが、自然析出法では収率が安定しなかった。

以上のことから、電解電着法は Po の測定線源を調製する際、自然析出させる方法より効果的であり、安定的に高い電着収率が得られることがわかった。

Table 1 Electrodeposition yield of Po from acid solutions

Solution	Concentration (M)	Yield *1 (%)	Average*2 (%)	Trials
HCl	0.5	94-100	98±2	9
	1	98-100	99±1	5
	3	95-100	97±3	3
	4	86-100	94±6	4
	6	73-91	84±10	4
HNO ₃	0.5	73-99	88±13	5
	1	89	89	1
H ₂ SO ₄	2	96	96	1
	0.5	75-97	87±8	6
	1	78-89	85±5	4
	4	75-96	88±11	3
H ₃ PO ₄	6	92-99	96±4	3
	0.5	73-99	86	2
	3	96	96	1
	6	92-98	96±3	3

Electrolysis condition: With ascorbic acid, in room temperature, 0.2-0.3 A ($\sim 100\text{ mA/cm}^2$) in current, for 120 min. in plating

*1: Error of 5% is involved due to counting error and tracer certification.

*2: Average with standard deviation of measured yields.

Plating method of Po from acid solution onto a stainless-steel disk

UESUGI, M., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

【はじめに】岩石や大気浮遊じんなどの環境試料の成因や起源などをU, Th, Pbおよびランタノイドの元素組成や同位体組成から探ることを目的とし、sub-ng量のこれら元素の簡便な化学分離法の確立を目標に分離条件を検討してきた。その結果、酢酸を主体とした混酸溶媒を用いると、一本の陰イオン交換カラムだけで目的元素を逐次分離することが出来た⁽¹⁾。この分離法を自動化すると、分離時間の短縮化や閉鎖系での分離による汚染混入の削減が期待できる。そこで分離の自動化に向けて溶離液の流速など最適な分離条件を検討したので報告する。また、分離を自動化するにあたってFe除去の溶離液組成も検討したので報告する。

【実験】分離試料はICP-MS校正溶液から調製したU, Th, Pb, ランタノイドなどの元素を含む溶液を用いた。逐次分離は白田ら⁽²⁾が開発した圧縮ガスで溶離液を押し出すシステムを応用した。このシステムは溶離液が送液ポンプの可動部分などに触れることがないので溶離液の汚染を低く抑えられる。一端をテフロン繊維で栓をしたテフロンチューブ(内径 2 mm)に水でけん濁させた陰イオン交換樹脂(三菱化成CA08S, Cl形, 粒径 11 μm)をコンプレッサーの圧縮空気(0.3 MPa)で詰めてカラムとした。このカラムをテフロン製のコネクタで切換バルブなどから成るシステムにつないだ。テフロン製ループに詰めた一定量の溶離液を圧縮空気で押し出してカラムに流した。流速は圧縮空気の圧力を変えることで調整し、手動バルブで溶離液の組成を切り換えた。一定時間毎に採取した溶出分画の重量を測定した後、蒸発乾固させてから 2%硝酸 2 mL溶液に調製してICP-MSで定量した。

【結果と考察】9 M 塩酸+0.1 M ヨウ化水素酸の混合溶媒による U からの Fe の分離は、ヨウ化水素酸は精製や高純度試薬の入手が困難なこと、そして分解生成物であるヨウ素の除去に手間がかかるなどの問題があった。酢酸と硝酸の混合溶媒を用いると Fe の除去に効果があること、そして 65 vol.%酢酸+1 M 硝酸の混合組成が最も効果的であることが分かった。この溶離液を含めた混合溶媒で ICP-MS 校正溶液を分離した場合の溶離曲線を Fig.1 に示す。カラムの長さは 4.2 cm(カラム容量 0.13 mL)、送液用圧縮空気圧は 0.4 MPa である。分離時間は 3 時間で目的の元素はそれぞれ完全に分離することができた。この実験では Pb のブランクが高かったため、溶離曲線を破線で示してある。今までの逐次分離法(自然落下による分離)と比べて、分離時間が 1/4 と迅速化することが出来た。更に樹脂粒径を細かくしたことで分離ピーク幅が半分となり分離性能が向上した。

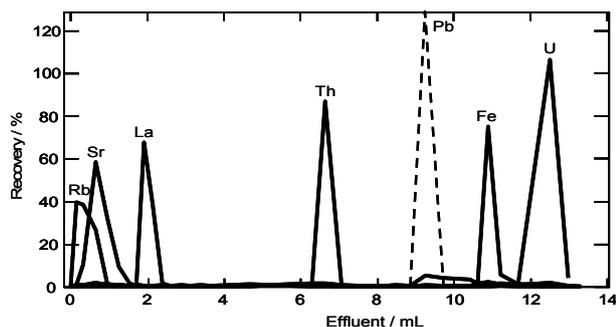


Fig.1 Chromatogram of the representative elements with a pressurized anion-exchange system.

本発表には科研費基盤研究(C) (22550143)からの助成を受けて得られた成果の一部が含まれる。

(1) Y. Miyamoto *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci., 10 [2], 7 (2009).

(2) S. Usuda *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., 109, 353 (1987).

Optimization of Automated Sequential Anion-Exchange Separation of Ultra-trace Elements

MIYAMOTO, Y., YASUDA, K., MAGARA, M., KIMURA, T.

3B10

全自動固相抽出法を組み合わせたオンラインICP-DRC-MSによる環境試料中のウラン、トリウム及び主要元素の定量・同位体分析の開発
(徳島大院 HBS 保健¹、徳島大 RI セ²、エムエス機器³、パーキンエルマー・ジャパン⁴) ○阪間稔¹、佐瀬卓也²、北出崇³、敷野修⁴

【はじめに】2009年度中、本学医学部保健学科は放射線技術科学専攻学生の教育及び研究向上に資する目的で、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）による多元素同時分析および同位体比分析の分析装置システムを整備した。今回導入した ICP-MS 装置は、多原子干渉を除去できるダイナミックリアクションセル（DRC）方式を採用している ICP-DRC-MS 形式である。さらに、測定試料（環境試料や生体試料の固体・液体試料）の全分解を迅速かつ容易に行うことができるマクロウェーブ試料前処理装置、フローインジェクション分析（FIA）に基づく試料溶液の希釈、分離精製、ICP-MS へのインジェクションを行う全自動固相抽出装置（SPE）、別系統で自動希釈機能を有するオートサンプラー装置も同時に整備された。本研究発表では、このシステム導入の経緯から整備開発及び現況、依頼分析等について報告する。

【システムの構成】図1に当該システムの概略図を示す。ICP-DRC-MS 装置：PerkinElmer 社製 ELAN DRC II（40 MHz 高周波、RF 最大出力 1600W、質量分析範囲 1~270 amu）、マイクロウェーブ試料前処理装置：PerkinElmer 社製 Multiwave3000（2つのマグネトロンによるマイクロ波最大出力 1400W）、全自動固相抽出装置：Gilson 社製 Model GX-271（自作のダイレクトインジェクションモジュール付属）、オートサンプラー：CETAC 社製 ADX-500（自動希釈機能）。

【現況と依頼分析】現在、順調に整備・稼働しており、本学の医歯薬系教室からの依頼分析（例、マウスの脂肪及び肝臓の鉄濃度分析や医薬品の不純物同定など。）も担っている。（本学蔵本キャンパス内の唯一の ICP-MS 装置である。）



図1 医学部保健学棟内に整備された誘導結合プラズマ質量分析装置システム

Development of elemental and isotopic analyses of uranium, thorium, and macro elements in the environment using an automatic SPE injection equipment coupled to ICP-DRC-MS

SAKAMA, M., SAZE, T., KITADE, T., SHIKINO, O.

3B11

グローバルフォールアウト U-236 と日本海物質循環解明

(広島大・理¹、金沢大・LLRL²、ウィーン大・VERA³)

○坂口綾¹、山本政儀²、門倉彰伸¹、吉田圭祐²、Peter Steier³

【はじめに】 近年、機器分析技術の進歩により、欧米では環境中 ^{236}U (半減期 2.342×10^7 年) の測定やそのトレーサー利用が試みられつつある。特に核関連施設周辺の放射能漏えいや、事故による周辺環境への飛散など、燃焼ウラン(U)汚染を特定できる有用な指標として ^{236}U が注目されている。このような中、一般環境土壤中に核実験によるグローバルフォールアウト ^{236}U の存在が示唆された。本研究では、表層土壤中のグローバルフォールアウト ^{236}U を他の代表的なフォールアウト核種(^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$)と併せて蓄積量や深度分布を定量的に評価する。

さらに環境中 ^{236}U 測定の実用研究として、外洋の特徴を凝縮した“ミニチュアオーシャン”日本海において、 ^{236}U の深度分布やインベントリーを時空間的に分析・解析することで、水塊循環解明の一助とすることを試みる。

【方法】 2008年8月石川県能美市の土壌長期観測地点にて、直径4.8cm 深度0-10, 0-20, 0-30cm の円筒土壌コア試料を併せて12本採取した。試料を風乾後、粉碎・均一化しGe半導体検出器によるγ線測定で ^{137}Cs を定量した。それら土壌を硝酸で煮沸抽出し、ウラン、プルトニウムをそれぞれ精製後αスペクトロメトリー、高分解能誘導結合プラズマ質量分析および加速器質量分析にて ^{238}U 濃度、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 原子比、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度を定量した。

海水試料は2009年7月の蒼鷹丸航海において日本海盆(水深3850m)と大和海盆(水深2900m)にて表層から海底まで16深度、14深度各50L採取した。海水試料は採取後に孔径0.5μmのカートリッジフィルターを用いてろ過処理後、ウラン精製を行い上記と同様な方法で ^{238}U 濃度、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 原子比を定量した。

【結果】 土壌中 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 原子比および ^{236}U 濃度範囲はそれぞれ 1.85×10^{-8} - 1.09×10^{-7} 、 8.92×10^8 - 3.76×10^9 (atoms/g)であった。これはインベントリーで 4.72×10^{12} - 1.39×10^{13} (atoms/m²)に相当する。U-236 深度分布は $^{239+240}\text{Pu}$ とよい相関を示し $^{236}\text{U}/^{239+240}\text{Pu}$ 比は $(1.56 \pm 0.10) \times 10^{11}$ (atoms/Bq)であった (Fig. 1)。これら測定結果と全グローバルフォールアウト $^{239+240}\text{Pu}$ (14PBq)から、グローバルフォールアウトとして全世界にばらまかれた ^{236}U は約900kgと見積もられた。このように、低い濃度の表層土壌中 ^{236}U 測定から核施設などによる燃焼U汚染を評価する際には、グローバルフォールアウト ^{236}U の影響も考慮することが重要であると示唆された。

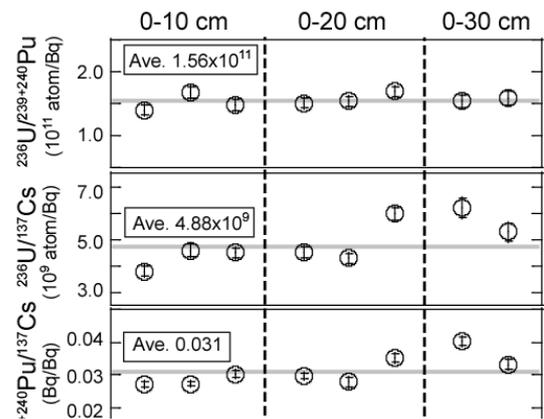


Fig.1 Comparison of ratios among fallout nuclides, $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$ and $^{236}\text{U}/^{239+240}\text{Pu}$ in the soil cores from Ishikawa pref. Japan.

発表ではこのグローバルフォールアウト量と併せて、日本海における ^{236}U の深度・空間分布も併せて報告し、今後の海水循環トレーサー利用の可能性について議論する。

Feasibility of using global fallout ^{236}U to construct the circulation of seawater

SAKAGUCHI, A., YAMAMOTO, M., KADOKURA, A., YOSHIDA, K., STEIER, P.

3B12

ほうれん草のウラン吸収について

(岡山県環境保健セ¹、放医研²) ○森上嘉亮¹、信森達也¹、田上恵子²

【はじめに】一般に、リン酸肥料にはウランが多く含まれていることが知られており、施用により農耕地土壌中に蓄積されていくことが知られている。当センターが行っている環境放射線等監視事業で得られたデータを解析したところ、畑土壌とほうれん草中ウラン濃度に長期間の施肥による相関が認められた¹⁾。そこで、肥料濃度を変えた畑土でほうれん草を栽培し、リン酸肥料がほうれん草中ウラン濃度に短期的にどのような影響を与えるか調査した。

【実験方法】

(1) 栽培条件

実験に用いたほうれん草の品種はサンライトである。岡山県西大寺地区の畑において発芽後 26 日間露天にて栽培した。リン酸施肥条件は、0、7.5、15、30、60 および 120 kg/a で行った。なお、15 kg/a が標準施肥量である。用いたリン酸肥料のウラン濃度は 36.2 μ g/g 乾であった。

(2) 分析条件

(F-1) 土壌 (水抽出) : 土壌 3g に超純水 (Milli-Q) 30 mL を加え、6h 連続振とう、遠心分離、濾過の後に ICP-MS を用いて測定した。

(F-2) 土壌 (0.1N HNO₃ 抽出) : 土壌 3g に 0.1N HNO₃ を 30 mL 加え、1h 振とう、遠心分離、濾過の後に 10 倍希釈液を ICP-MS を用いて測定した。

(F-3) 土壌 (全量) : U-8 容器に詰め、Ge 半導体検出装置を用いて測定した。

(P) 植物体 (全量) : 乾燥物 1g に 0.1N HNO₃ を加え加熱分解、濾過の後に希釈液を ICP-MS を用いて測定した。

【結果及び考察】

上記分析条件 F-2 (0.1N HNO₃ 抽出) の U 濃度は施肥量と共に増加し、施肥量の違いによる影響が確認できた。また、抽出量は時間経過と共に低下したことから、F-2 画分は、徐々に土壌固相により強く収着したと考えられた。一方、F-1 (水抽出) U 濃度は施肥量が増えるほど減少し、時間の経過と共に元の水準に戻る傾向が認められた。このことから、施肥による pH 低下が土壌に存在する水溶性 U を難溶性 U へと変化させたと推定された。

植物体中 U 濃度と各土壌成分 U 濃度の散布図を作成したところ、水抽出画分 U 濃度のみ相関が認められた。また、植物体中 U 濃度と Al 濃度の散布図を作成したところ、ほぼ 0 を通る近似線が得られ、相関が認められた。U と Al は非必須元素であるため植物体は積極的に吸収しないが、これらの実験結果から、ほうれん草の根が水分を吸収する際に、水に溶解込んだイオンとして吸収されたため、U と Al が同じ挙動を示したことが示唆された。

1) 森上嘉亮, 道広憲秀, 清水光郎, 宮崎清 : 土壌および植物中の Ra-226 またはフッ素の U-238 との濃度関係について, 岡山県環境保健センター年報, 32, 75-81, 2008

Investigation of absorption pattern of uranium in spinach.
MORIKAMI, Y., NOBUMORI, T., TAGAMI, K.

3B13

つくばにおける降下物中のトリウムについて

(上智大理工¹、気象研²)○廣瀬勝己¹、木川田嘉一¹、五十嵐康人²

【緒言】大気降下物中には微量ではあるが、人工の放射性核種(¹³⁷Cs, Pu など)に加え天然の放射性核種が存在する。いずれの放射性核種も、大気中の物質の動態を知るためのトレーサーとして用いられてきた。降下物中の天然の放射性核種のうち、トリウムに付いては比較的研究例は少ない。大気降下物中のトリウムは主に土壌粒子に由来すると考えられているので、黄砂等土壌起源ダストの良い指標物質になる可能性がある。一方、トリウムは石炭に比較的多く含まれており、石炭等の燃焼による煤塵由来の可能性も排除できない。特に、中国の経済発展により多くの石炭が消費されており、その結果放出される汚染物の潜在的危険性が懸念されている。トリウムには幾つかの比較的半減期の長い放射性同位体が存在する。主な放射性核種の ²³²Th の他、²³⁰Th、²²⁸Th 等が存在する。この内、²²⁸Th は ²³²Th の子孫核種であり、²³⁰Th は ²³⁸U の子孫核種であることから、トリウム同位体比の変動は、発生源の違いを反映していると考えられる。ここでは、1990 年から 2007 年までの月間降下物中のトリウムを測定した結果を報告する。

【観測】つくばで月間降下物(降水/落下塵)を採取面積 4 m²の降水採取器で採取した。採取した降下物は、全て蒸発乾固した。固形物の重量を測定したのち、γ線スペクトロメトリーで ¹³⁷Cs を分析した。その後、酸で分解して、イオン交換法により Pu 及び Th 分離精製したのち、Th は銀板上に電着し、α線スペクトロメトリーで定量した。

【結果と考察】1990 年から 2007 年までのつくばにおける ²³²Th 月間降下量は 4.2 から 73.4 mBq/m²/month の範囲にあった。年によって変動はあるが、²³²Th 月間降下量は、春期に極大を示す季節変化を示す。²³²Th 年間降下量については、この間 164 から 463mBq/m²/year で、平均は 280mBq/m²/year であった。²³²Th 年間降下量は ^{239,240}Pu 降下量とは異なり、年々変動は黄砂の出現頻度と関係していない。降下物残渣に含まれる ²³²Th 濃度(質量 ²³²Th 濃度)を求めた所、比較的高濃度が冬期に出現した。質量 ^{239,240}Pu 濃度の最大濃度が春期に出現することと比べると、質量 ²³²Th 濃度の季節変化は ^{239,240}Pu とは異なっていることが分かった。降下物中の ²³⁰Th/²³²Th 比は、0.71 から 1.53 まで変動し、早春期に地殻の比より大きな値が観測された。この原因は、早春期の地域的な風塵による肥料起源の微量のウラン含む土壌粒子の舞上がりとの寄与のためであると考えられる。事実、つくばの畑地の土壌で高い ²³⁰Th/²³²Th 比(2.5)が観測されている。このことは、降下物に局地的再浮遊の寄与の存在を示唆している。一方、黄砂等の遠方の寄与分については、鉱物中の U/Th 比に近いことが考えられ、事実、中国土壌の ²³⁰Th/²³²Th 比は約 0.6 であった。従って、単純な 2 ボックスモデルを考えることによって、²³⁰Th/²³²Th 比から、黄砂などの遠方からの寄与部分と局地的な再浮遊を分離することが可能となる。ここで、トリウム降下量の内遠方成分を D_{Th,R} とすると、D_{Th,R} は次の式で与えられる。

$$D_{Th,R} = D_{Th,o} (R_{Th,L} - R_{Th,o}) / (R_{Th,L} - R_{Th,R})$$

なお、D_{Th,o} はつくばで観測されたトリウム降下量を示す。また、R_{Th,L} と R_{Th,R} はそれぞれつくばの土壌と遠方に由来するものの ²³⁰Th/²³²Th 放射能比を、R_{Th,o} はつくばの降下物中の ²³⁰Th/²³²Th 放射能比を示す。計算した結果、早春期(2月、3月)に局地的な発生源に由来するトリウム降下量が極大となる。また、全体としては局地成分より遠方成分が多いことが分かった。

Thorium isotopes in deposition samples observed at Tsukuba
HIROSE, K., KIKAWADA, Y., IGARASHI, Y.