

研究発表要旨

9月12日(金)

2A01～2A13 A会場

2B01～2B10 B会場

2A01

ラドン娘核の α 線測定による、防護服材料の不織布に関する帯電防止性能の評価

(愛知医大¹、京大炉²、三井デュポン³、メディテックジャパン⁴)○市原千博¹
三澤毅²、佐藤賢治³、中田一之³、青山正貴³、小西武四⁴

【はじめに】福島原発事故収束作業はじめ、今後数十年以上にわたって次々に訪れる廃炉作業などには多量の防護服を必要とする。防護服へ付着した放射性物質

は、作業者の被爆の原因となるばかりでなく、使用済み防護服の廃棄にも困難な問題を生じる。そこで、防護服が帯電することによる放射性物質の付着を極力減らす必要があると考え、帯電性の低い防護服材料の開発を行っている。三井デュポンポリケミカル(株)の開発した EntiraAS フィルムはきわめて優れた帯電防止性能を持つ。また、フィルムであるためダストやエアロゾル状の放射性物質の浸透を許さないにもかかわらず、透湿性が高く作業中の発汗を抑えることもできる。これを不織布で裏打ちすれば放射線作業に適した防護服材料ができると期待される。

不織布や高分子フィルムなどの帯電防止性能は、表面抵抗率や帯電減衰などにより評価されてきたが、ごく微量の放射性物質の付着に対する帯電現象はこの方法では評価が難しい。今回、空気中のラドン娘核の付着を α 線検出器で測定することによって評価する方法を確立し、EntiraAS と不織布を貼り合わせた材料を含めた数種類の防護服材料について帯電防止性能の評価を行い、EntiraAS を使った材料が防護服に期待される性能を満足することが分かった。

【実験】京都大学臨界実験装置の炉室は2m程度のコンクリートからなり、空調を停止している週末などの時間帯には、コンクリートから侵出する放射性ラドン娘核が豊富に空気中に放出される。この雰囲気中に1~2週間試料を放置すれば、試料によって異なる帯電性に応じた量のラドン娘核が付着する。これを α 線サーベイメータで測定すればきわめて高感度な帯電性の評価ができる。

測定には3-4台の α 線サーベイメータを使用するため、それぞれの感度の違いを天然ウランの表面線源を利用して校正した。この α 線源からは γ 線も放出されるが、サーベイメータの測定面にアルミ箔の遮蔽を付けたときと付けないときの間有意な測定値の差がないことから、 γ 線の混入による α 線サーベイメータの測定エラーがないことを確かめた。

また、ラドン娘核の付着が帯電によることは、①試料を床面に水平置きしたときと、垂直につるしたときと α 線計数に有意な差が存在しないこと、②試料表面にステンレス金網で作ったグリッドを置き、これの有無によりラドン娘核の付着量が有意に変化すること、の2つの結果から確認した。

ラドン娘核を付着させた試料は、 α 線サーベイメータの汚染を防止するため、市販の食品用ラップで覆い測定を行った。このラップによる減衰は天然ウランの線源を測定した場合60%に達する。また、新鮮なアルミ箔の上での α 線測定を行い、各 α 線サーベイメータのバックグランド計数とした。

それぞれの試料について10分間の計数を測定したが、ラドン娘核は複雑な時間挙動をするため α 計数の絶対値による評価は行わず、試料同士の比較に留めた。

これまで7回にわたってEntiraAsを含む10種類程度の防護服材料の帯電性をこの方法で評価してきた。得られた結果は、①EntiraAsはすべての試料の中で最も帯電性が低い。②しかし防護服材料にするため一般的な不織布で裏打ちすると帯電性が悪化し、帯電を考慮しない防護服材料と同程度以上になる。③その際、EntiraAs側の帯電が不織布側より2倍程度高い。④また、EntiraAsの厚みが増せば帯電量が大幅に減少する。

これらを踏まえ、EntiraAsの厚みの最適化、および最も帯電量を少なくすることのできる裏打ち用不織布の決定を行うことにより、理想的な防護服材料を速やかに開発して今後予想される放射性物質に関わる作業に貢献したいと考える。

Determination of antistatic properties of non-woven fabrics of protective-cloths by utilizing α -ray measurement from radioactive radon daughters
ICHIHARA, C., MISAWA T., SATO, K., NAKATA, K., AOYAMA, M., KONISHI, T.

(ナイス) ○臼田重和、内藤倣孝

【はじめに】

福島第一原発(1F)の廃炉作業の際など、燃料デブリの再臨界を防ぐために未臨界度(臨界までの余裕度)の監視方法の開発が求められている。従来は中性子束を監視していたが、炉心由来の中性子測定は困難である。核分裂生成(FP)希ガスの同位体比を測定して未臨界度を監視する方法は、中性子法に代わる有効な手法である[1]。 ^{135}Xe 濃度を確認して臨界の兆候を監視しているとの情報があるが、これは出力を監視しているに過ぎない。本発表では、燃料デブリ領域で生成するFP希ガスの捕集法を中心に本法を1Fに適用した際の課題を検討した。

【監視方法の原理】

例えば、 ^{235}U の熱中性子誘導核分裂と ^{244}Cm の自発核分裂で生じる ^{135}Xe と ^{88}Kr の累積核分裂収率の比 $Y(\text{Xe})/Y(\text{Kr})$ に注目すると、 ^{235}U で1.86に対し ^{244}Cm では17.6となり、一桁近く異なる[2]。中性子実効増倍率(k_{eff})と核分裂時におけるXeとKr核種の生成量比 $R_0(\text{Xe}/\text{Kr})$ には、

$$(1 - k_{\text{eff}})/k_{\text{eff}} = \{Y_{\text{U}}(\text{Xe}) - R_0(\text{Xe}/\text{Kr}) \times Y_{\text{U}}(\text{Kr})\} / \{Y_{\text{Cm}}(\text{Kr}) \times R_0(\text{Xe}/\text{Kr}) - Y_{\text{Cm}}(\text{Xe})\}$$

の関係がある。 $R_0(\text{Xe}/\text{Kr})$ は γ 線スペクトルを測定して求めるが、炉内での希ガスの発生から炉外での測定までの時間遅れ τ を別途求め、これで測定値を補正する必要がある。

【検討結果と考察】

気体試料の採取に際しては、FP希ガスのみを捕集するため、原子炉格納容器(PCV)に N_2 ガス注入量を調節し、空気中の安定希ガスが混入しないように工夫する。迅速な試料採取のため、既設のPCVガス管理システムが利用できるか、専用の気体試料導入ラインが必要か調査する。また、単純でコンパクトなオンライン分析を念頭に、それぞれの目的に応じたフィルターの吸脱着特性を調べる(Fig.1参照)。

効果的な希ガスの吸着/脱着のためには、必要に応じ冷却/加熱操作を加える。少なくとも半減期2.84 hの ^{88}Kr が検出できる迅速前処理・捕集法を確立する。時間遅れ τ は、 $^{133\text{m}}\text{Xe}$ (2.19 d)、 ^{133}Xe (5.25 d)、 ^{135}Xe (9.10 h)など半減期の異なる複数の核種を利用して、 γ 線強度比から求める。個々の希ガス核種を定量する場合は、移行率や回収率など誤差要因が多数存在するが、同位体相関をとることによりこれらの誤差要因はかなり解消される。そのため、 $R_0(\text{Xe}/\text{Kr})$ の推定精度が向上し、有効な未臨界度監視が期待できる。

本法については、予め ^{244}Cm や濃縮ウランを用いた基礎的な試験を行い、プレカーサーの挙動に起因する問題点などを整理し、 k_{eff} を効果的に得られる最適条件を求めることが望まれる。その際、より短寿命の希ガス核種(^{87}Kr (76 min)、 ^{138}Xe (14.1 min)など)の測定による応答時間の短縮化が可能か検討する。また、中性子法との比較により本法の妥当性も検証する。

- 1) 内藤他、日本原子力学会「2013年秋の大会」J48(八戸工業大学, 2013年9月), 予稿集, p.450.
- 2) 臼田他, 第15回「環境放射能」研究会(KEK, 2014年3月), 要旨論文集, No.6.

Consideration of sub-criticality monitoring method by measuring isotope ratio of FP rare gas
—Focusing on collection of radioactive rare gas from the fuel debris—
USUDA, S., NAITO, Y.

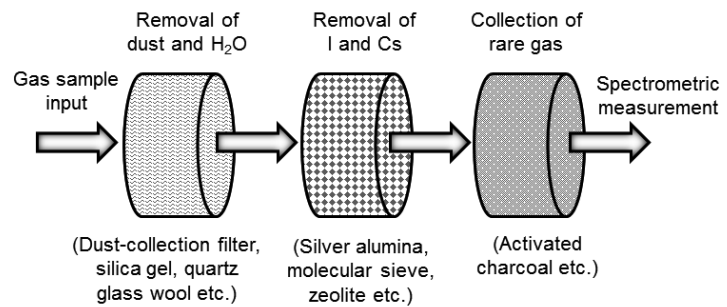


Fig.1 Pretreatment and collection of FP rare gas

2A03

環境中における福島第一原子力発電所由来のウラン・超ウラン同位体組成

(筑波大数理¹、金沢大 LLRL²、Univ. of Vienna³、東大院理⁴)

○坂口綾¹、山本政儀²、Peter Steier³、高橋嘉夫⁴

【はじめに】 福島第一原子力発電所事故により放出された放射性核種の環境中における分布や組成は、特に主要放出核種である放射性セシウムに関して各省庁や数多くの研究者らにより調査・研究が行われ、その実態も比較的明らかになりつつある。しかし、難揮発性であり炉燃料の組成情報を持つと予想されるウラン・超ウラン元素同位体においては、Pu 同位体で一部報告があるものの、Am、Cm に関しては皆無である。特に、Cm 同位体は半減期が短く (²⁴²Cm : 162.94 日, ²⁴³Cm : 18.1 年, ²⁴⁴Cm : 29.1 年)、α 放射体としてその人体影響評価の観点からも正確な定量は必須である。本研究では、最終的には各炉の事故時における燃料組成や燃料からの放出形態などを明らかにすべく、福島原子力発電所周辺および福島県内から採取した表層試料におけるウラン・超ウラン元素組成について明らかにした。

【方法】 道路粉じん(黒い物質)、リター、土壌コア(直径 6.5 cm 深さ 10 cm)試料は、事故数ヶ月後から 2013 年の間に、飯舘村、南相馬市、浪江町、双葉町、大熊町、富岡町、楡葉町、広野町、いわき市の合計 100 地点以上から採取された。試料を風乾後、十分に均質化し Ge 半導体検出器でγ線測定を行った。ウラン・超ウラン元素同位体測定のために、試料の一部(数十~数百グラム)を分取し、450 度で灰化した試料を濃硝酸と少量の過酸化水素を用いて 12 時間煮沸抽出した。リター試料に関しては、これら酸に過塩素酸をさらに加えて全分解した。それぞれの同位体に適した手法により濃縮精製分離を行い、²³⁶U/²³⁸U は AMS で、²³⁸U および ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu は ICP-MS で、²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ²⁴²Cm, ²⁴³⁺²⁴⁴Cm はα線測定にて定量した。

【結果・考察】 土壌コア分析から得られた ¹³⁷Cs 蓄積量は、約 100 - 17000 kBq/m² の範囲であり太平洋側におけるグローバルフォールアウト ¹³⁷Cs の 100-10000 倍と非常に高蓄積量であった。一方 Pu 蓄積量は 0.24-55 Bq/m² であり、原子力発電所事故由来の Pu は平均すると 0.20 ± 0.37 Bq/m² と見積もられた。これは、我々のグループにより報告されているグローバルフォールアウト Pu(約 40-50 Bq/m²)よりもかなり低蓄積量であり、原子炉からの寄与は小さいことが明らかになった。土壌、リター、黒い物質中のウラン・超ウラン元素同位体分析の結果を以下の表に示す。Pu/¹³⁷Cs 比は原子炉内での組成と大きく異なり、揮発性である Cs が圧倒的に放出・沈着していることが分かる。ウラン・超ウラン元素比は、西原ら(2013)により見積もられた炉内の組成比と大きく違わず、見積もりが確からしいこと、かつこれら同位体は原子炉内の組成を保ったまま環境中に放出されていることが明らかになった。また、原子炉からの距離や方向に寄る組成の違いは、はっきりとは見られなかった。

福島県内から採取した土壌、リター、黒い物質中のウラン・超ウラン組成 (Sakaguchi et al., 2014; Yamamoto et al. 2014)

核種組成	原子炉コア中のインベントリ*			試料中の放射能比		
	1号炉	2号炉	3号炉	試料数	平均値	中央値
Pu/ ¹³⁷ Cs	7.86x10 ⁻³	0.754	9.96x10 ⁻³	137	(2.34±3.50)x10 ⁻⁷	1.29x10 ⁻⁷
²³⁶ U/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	3.63x10 ⁻⁴	3.66x10 ⁻⁴	2.84x10 ⁻⁴	12	(5.84±4.43)x10 ⁻⁴	5.12x10 ⁻⁴
²³⁸ Pu/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	2.90	2.38	2.30	137	1.73±0.75	1.79
²⁴¹ Am/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0.35	0.23	0.23	122	0.56±0.16	0.54
²⁴² Cm/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	56.1	46.5	43.3	122	28.1±13.1	26.7
²⁴² Cm/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Cm	32.5	27.6	20.0	122	28.3±9.9	25
²³⁴⁺²⁴⁴ Cm/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	1.72	1.68	2.16	122	1.10±0.61	1.06
Atom ratio						
²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu	0.34	0.32	0.36	9	0.33±0.02	0.34

*:西原ら (2013)

Isotopic composition of Uranium and Transuranium in the environment derived from Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident
SAKAGUCHI,A.,YAMAMOTO, M., STEIER,P., TAKAHASHI,Y.

2A04

電頭オートラジオグラフィーを用いた金雲母中放射性セシウムの局所的分布の観察

(福大理工¹、福大環境研²) ○佐々木美雪¹、高瀬つぎ子²、山口克彦¹

【緒言】福島第一原子力発電所の事故により、多量の放射性物質が環境中に放出された。その結果、放出された放射性物質の一種である放射性 Cs が土壤中に吸着された。マクロな autoradiography (ARG) による観察によって、土壤中の粘土鉱物に放射性 Cs が吸着しやすいことは明らかになってきているが、Imaging Plate 法 (IP 法) などでは分解能が低いため、ミクロな構造と放射性核種の吸着・保持機構の関連性を議論することが困難であった。本研究では乳剤を用い、電子顕微鏡で観察を行う電頭 ARG により、金雲母中放射性 Cs のミクロな局所的分布の観察を試みた。

【実験】電頭 ARG の手順は、図 1 のようになる。洗浄した金雲母は、Scotch tape method により薄片処理し、IP で反応が見られたものを実験に用いた。また反応が見られたものに対して、Ge 半導体検出器による測定を行い、放射性 Cs が含まれているか確認を行った。乳剤は水で 10 倍程度に希釈したものを使用し、それを金雲母に塗布した後に暗室で露光した。現像処理した後、SEM・EDX により Ag の観察を行った。

【結果】現像処理した金雲母を反射電子を用いた SEM による観察をした結果、図 2 のような 5 μm 程度の Ag の粒が見られた。大きさはサンプルによって異なり数 μm～数十 μm で、粒状のものが連なったような形状である。この形状は現像処理時間、サンプルの放射能によって変化した。EDX 像を見ると、Ag と共に S が局在しているのは、定着材が Ag と共に残留したためである。K 分布を見ると、局在しておらず、均一に K がある中で K40 が局所的に存在する可能性は低い。よって K40 からの反応ではないと考えられる。

【まとめ】数十 μm 単位で金雲母上の放射性 Cs の局所的分布を観察することができた。この手法は金雲母だけでなく他の物質への応用も可能であり、放射性核種の吸着形態・保持機構の解明に有効な手段になると考えられる。

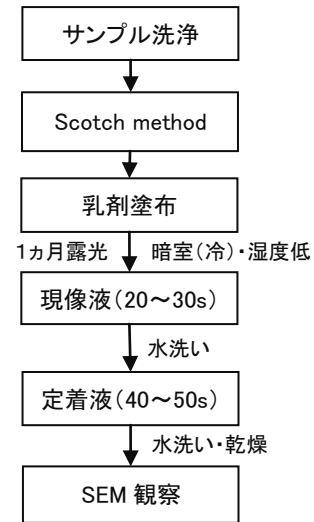


図1 電頭オートラジオグラフィー実験手順

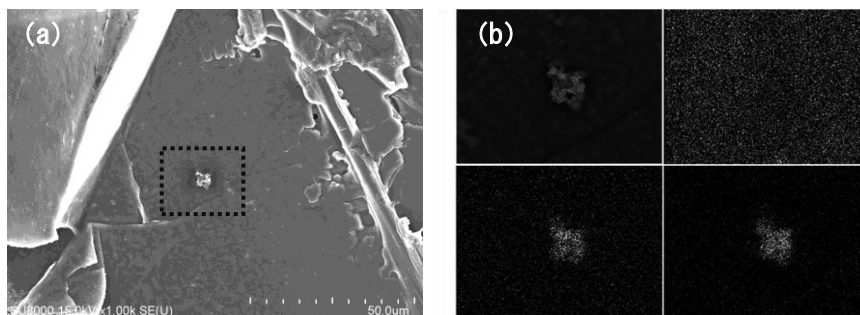


図2 金雲母上に析出した Ag の様子

(a): ×1.00k SEM (b): ×5.00k EDX (左上:電頭像 右上:K分布 左下:Ag分布 右下:S分布)

Microscopic distribution radioactive Cs in the phlogopite, using electron microscope autoradiography. SASAKI, M., TAKASE, T., YAMAGUCHI, K..

【緒言】 福島第一原子力発電所で発生した滞留水の処理においてスラッジ等の二次廃棄物が発生する。その処分のためには二次廃棄物中の放射性核種濃度を評価する必要があるが、直接スラッジ等进行分析することが困難であるため、処理前後の汚染水を採取し、間接的にインベントリーを評価している。評価対象候補核種として ⁹³Zr を含む約 40 核種が選定され、分析が進められているが、⁹³Zr に関しては分析法が確立されていなかった。そこで、TEVA レジンを用いて Zr、Nb 及び Mo を模擬海水成分から分離した後、さらにそれぞれを相互分離する分離法を開発した¹。今回、この分離法を適用し、福島第一原子力発電所の滞留水に含まれる ⁹³Zr を分析したので、その結果について報告する。

【実験】 0.1 ml の滞留水に 3 ml の 0.01 M HF を加えて滞留水試料を調製した。また、同様の滞留水試料に 50 μl の 2 ppm ⁹⁰Zr 濃縮同位体溶液を添加したスパイク試料も調製した。これらの試料溶液をあらかじめコンディショニングした TEVA レジン(1 ml)に通液し、13.6 ml の 0.01 M HF でカラムを洗浄した。その後、6.8 ml の 7 M HCl-0.5 M HF により Zr を回収し、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により定量した。

【結果と考察】 Zr フラクシオンの質量数 93 での計数率を表に示す。滞留水試料とスパイク試料の計数率はブランクの計数率と誤差の範囲で一致しており、有意な ⁹³Zr は検出されなかった。ブランク試料の計数率と標準偏差から求められた検出限界での計数率は 272 cps であった。また、添加した ⁹⁰Zr の定量値から求めた Zr の回収率は 100±2%であった。天然組成の Zr 標準溶液を調製し、質量数 90, 91, 92, 94, 96 での計数率から作製した検量線の傾きと切片を図に示す。質量数 91 から 94 において、単調な減少が見られたため、質量数 93 での検量線は、質量数 92 と 94 の傾きと切片の平均値を用いて導出した。この検量線と試料量等に基づいて算出した滞留水中の ⁹³Zr 濃度は 0.1 ng/mL(9 mBq/ml)以下であった。

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託による「平成 25 年度発電用原子炉等廃炉・安全技術基盤整備(事故廃棄物処理・処分概念構想に係る技術検討調査)」の一部として実施したものである。

1 A. Shimada, K. Takahashi, Radchem 2014 要旨

Analysis of ⁹³Zr in the contaminated water generated at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Shimada, A., Kameo, Y.

表 Zr フラクシオンの質量数 93 での計数率(cps)

	ブランク	滞留水試料	スパイク試料
計数率	239±11	246±14	227±8.1

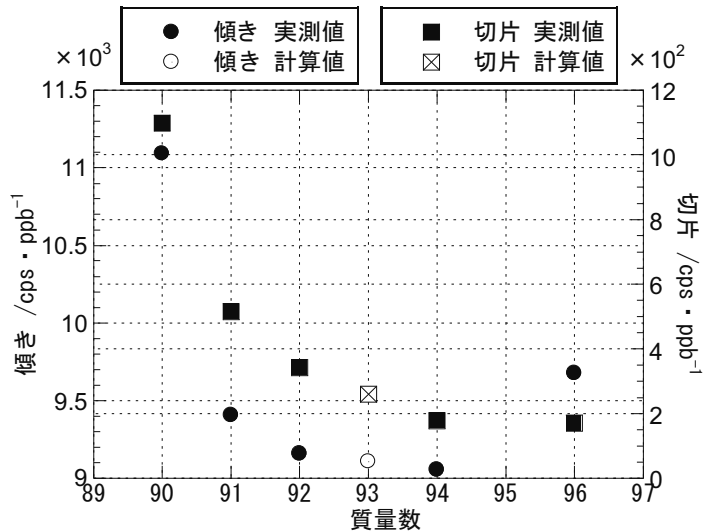


図 質量数 90, 91, 92, 94, 96 での Zr の検量線の傾きと切片と算出された質量数 93 での検量線の傾きと切片

2A06

河川中のセシウム 134、137 とヨウ素 129 の挙動

(筑波大数理¹、筑波大学院数理²、筑波大学基盤セ³、東大 MALT⁴、東大生研⁵、東農工大院農⁶、東大院新領域⁷) ○末木啓介¹、柴山尚大²、佐藤志彦²、笹公和¹、高橋務³、松中哲也³、松村万寿美³、松崎浩之⁴、村上道夫⁵、山下麗⁶、Mahua Saha⁶、高田秀重⁶、鯉淵幸生⁷、Soulichan Lamxay⁷、呉海鍾⁷、守利悟朗⁵、沖大幹⁵

東電福島第一原発事故以来、陸域における放射性セシウムの移流拡散の問題は大きく取り上げられ様々な研究者によってその動態が研究されている。しかし、放射性ヨウ素に関しては原発事故当初大きな問題となったヨウ素 131 が数か月で検出することが不可能となり、その移流拡散についての報告はほとんどない。本研究では、長寿命核種ヨウ素 129 を用いて河川水中でのヨウ素の動態研究を行った。長期観測のフィールドとして関東の市街地が適当に発達している千葉県大堀川を選び、懸濁物質 SS と溶存態 DM を中心に河川流域調査及び経時変化の調査を行っている。2012 年4月から河底質土、懸濁物質中の放射性セシウム濃度および溶存態中の放射性セシウム濃度と長寿命放射性核種 ¹²⁹I の長期変動を観測した。中間地点の昭和橋に SS サンプラーを設置し懸濁物質を2週間から1か月ごとに回収し、同時に河川表層水を採取し約2年間の経時変化を追った。2012年4月、11月、2013年4月の3回にわたり大堀川流域の5~8ヶ所で採取した。

採取した河川水は0.7 μm のフィルター(ワットマン GF/F)でろ過して懸濁物質を回収し、ろ過水は再度0.2 μm のフィルター(アドバンテック親水性 PTFE)でろ過した。懸濁物質は0.7 μm のフィルターと一緒に、ろ過水は2L マリネリ容器に入れてγ線測定を行い¹³⁷Cs の濃度を求めた。ろ過水1L を用いて溶媒抽出法でヨウ素を取り出した。同様に河底質土は凍結乾燥させてからU8 容器に入れてγ線測定で¹³⁷Cs の濃度を求め、そののちボールミルを用いて粉末状にした試料から0.2-0.5g 分取して、1000°C で加熱し、放出されたヨウ素を TMAH 水に捕集した。河川水からの直接の溶媒抽出およびトラップ水からは担体として既知量のヨウ素を加えて、ヨウ化銀として回収し、東大 MALT-AMS で¹²⁹I を測定した。試料に含まれるヨウ素量は ICP-MS を用いて¹²⁷I の濃度を求めた。

2012 年5月から大堀川の間地点の昭和橋においては浮遊砂サンプラーとその場での河川表層水採取を行って約2年間の経時変化を追った。河川水中の溶存態としての放射性セシウム濃度は懸濁物質の 10^{-5} と非常に低い濃度を示す、懸濁物質と溶存態中の放射性セシウム濃度はかなり良い相関を示している、分配係数として $[SS]/[DM]=4.0 \times 10^4$ が得られた。放射性セシウムへの調査とともに行われた¹²⁹I の溶存態中の濃度変化は放射性セシウムのそれと強い相関を示して変動していることが分かった(図)。2012年4月、11月、2013年4月の3回にわたり大堀川流域の5~8ヶ所で採取した河川水の溶存態中の¹³⁷Cs、¹²⁹I 濃度を求めた。セシウム 137 もヨウ素 129 のどちらの核種においても、新駒木橋から新橋の間で濃度の低下を示し、昭和橋から呼塚橋の間で濃度上昇を示した。その濃度変化は、前者が大堀川浄化事業のために利根川から江戸川へつなぐ北千葉導水が新駒木橋下流での流入と呼塚橋上流での地金堀からの流入があり、その影響に起因する。ここでも溶存態中の¹³⁷Cs、¹²⁹I は良い相関を示した。

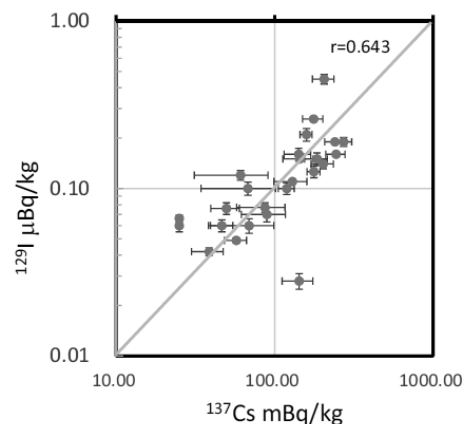


Fig. ¹³⁷Cs vs. ¹²⁹I in dissolved matter at Showa-bashi, Ohori River.

Behavior of Cesium-134, 137 and Iodine-129 in River

SUEKI, K., SHIBAYAMA, N., SATOU, Y., SASA, K., TAKAHASHI, T., MATSUNAKA, T., MATSUMURA, M., MATSUZAKI, H., MURAKAMI, M., YAMASHITA, R., SAHA, M., TAKADA, H., KOIBUCHI, Y., LAMXAY, S., O, H., MOURI, G., OKI, T.

2A07

福島原発事故当時に大気浮遊粒子状物質 (SPM) 計で捕集された SPM のオートラジオグラフィと $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比

(首都大院理工¹, 東大気海洋研², 国環研³) ○大浦泰嗣¹, 鶴田治雄², 海老原充¹, 大原利真³, 中島映至²

【はじめに】 土壌や大気浮遊塵の分析により東京電力福島第一原子力発電所(FDNPP)の事故で放出された ^{134}Cs と ^{137}Cs の放射能比は約 1 であること, また, $^{134+137}\text{Cs}$ が濃縮している粒子(高放射能粒子と呼ぶ)が存在している事が良く知られている. 我々は, FDNPP 事故直後に放出された放射性物質の広域での大気中濃度を求めるため, また, この結果を用いての大気輸送モデルの検証/改良のために, 東日本の自治体が運用している大気浮遊粒子状物質(SPM)計において捕集された SPM の核種分析を行ない, これまでに約 100 地点における 2011 年 3 月 11 日または 15 日から 3 月 23 日までの 1 時間ごとの大気中放射性 Cs 濃度を明らかにした. そこで, これらの SPM 試料の一部をもちいて, 高放射能粒子がどこでいつ観測されるか, また, $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比に捕集地点と日時により差が見られるか調べた.

【実験】 SPM 計で使用されたロール状のテープろ紙には, 1 時間ごとの SPM が円状(スポットと呼ぶ)で捕集されている. 各スポットで SPM が捕集された日時を同定した後, 1 スポットごとに切断し, γ 線測定用試料を作成した. これらの測定で得られた各捕集地点における 2011 年 3 月 11 日から 24 日までの大気中 ^{137}Cs 濃度の経時変化グラフにおいて, ピークトップ部の試料を用いてイメージングプレートによるオートラジオグラフィ(暴露時間は 1 時間から 2 日間)を行い, スポット内での放射能強度の分布を調べた. また, ^{134}Cs の 604 keV の計数値が 10 万カウント以上得られるように Ge 半導体検出器で再測定した.

【結果と考察】 オートラジオグラフィ: 福島県から神奈川県までで 3 月 15 日に捕集され, 現在までに測定を行なったほとんどの SPM で, 捕集面の放射能強度は不均一で, 強放射能粒子が観測された. しかし, 3 月 21 日は, 多くの地点で強放射能粒子は少なかった.

$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比: 所有する ^{134}Cs と ^{137}Cs の標準線源の校正値はそれぞれ 1.5%と 1.7%の相対誤差を持っているので, より相対誤差の小さい条件で比較するために, 捕集時の放射能比ではなく捕集時での計数率比で試料間の比較を行なった. 現在までに得られている計数率比を図 1 に示す(相対誤差は約 0.45%). ほとんどの SPM 試料の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 計数率比は 0.991 であるが, 一部 0.889 と 0.975 である試料が存在する. これらの計数率比は, 放射能比に換算すると 1.03, 0.921, 1.01 となる. 放射能比が 0.921 である試料は, 3 月 12 日 21~24 時に福島第一原発よりも北に位置する福島県内の 3 地点で捕集された SPM だけであった. これは, 3 月 12 日 15 時 36 分に起こった 1 号機の爆発に伴って放出されたと考えられ, 西原らにより ORIGEN2 コードにより評価された 1 号機炉心での放射能比 (0.941) の値に近い. 一方, 放射能比 1.01 は, 3 月 16 日に捕集された SPM のみで観測された. これもある限られた発生源があるのかもしれない.

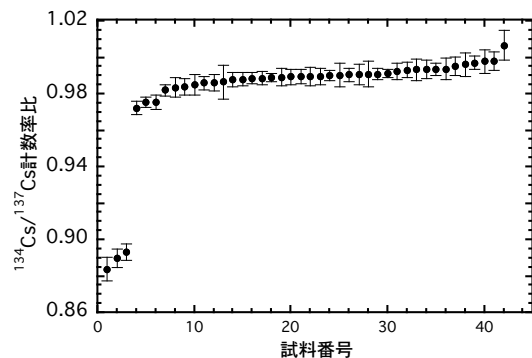


図 1 SPM 試料の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 計数率比. 試料は, 計数率比の小さいものから大きいものへ順番に並べた.

Autoradiography and $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratios of SPM collected at automated SPM monitoring stations at the FDNPP accident.
OURA, Y., TSURUTA, H., EBIHARA, M., OHARA, T., NAKAJIMA, T..

2A08

福島第一原子力事故初期に採取された大気試料中の ^{140}Ba の分析

(阪大理¹、茨城大理²、東大大気海洋研³、気象研⁴)○張子見¹、二宮和彦¹、北和之²、鶴田治雄³、五十嵐康人⁴、篠原厚¹

【イントロダクション】 福島第一原子力発電所の事故により環境中に大量に放出された放射性核種の中に ^{140}Ba がある。事故後に多数測定されている ^{137}Cs と異なり ^{140}Ba は非揮発性の元素であり、事故状況によっては ^{137}Cs と ^{140}Ba の放出比は異なってくると期待される。また、長半減期の β 線放出核種である ^{90}Sr は ^{140}Ba と同族であり、通常の原子炉運転時に両核種は燃料中で似た化学挙動をとることが知られている。しかし、過酷事故時では ^{90}Sr および ^{140}Ba の化合物は高熱により分解され酸化物となり、 BaO は SrO に比べて、より低い温度で燃料体から気相に放出されることが知られている[1]。以上のことから、 ^{140}Ba 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr の放出量を比較することでより詳細な事故状況の理解につながると考えられる。本研究では事故後に東日本で採取された大気試料中の ^{140}Ba 、 ^{137}Cs および ^{90}Sr を定量し、時系列に並べて比較することで事故初期における各核種の放出挙動とその経時変化を調べた。

【実験】 本研究では茨城県日立市、水戸市、つくば市、神奈川県川崎市で採取された大気試料について分析を行った。それぞれの地点における試料採取開始日は、つくば市および川崎市が 2011/03/12、日立市が 2011/04/02、水戸市が 2011/04/05 である。各試料はハイボリュームエアダストサンプラーにより採取され、大気吸引量は 230–3100 m^3 であった。

^{137}Cs および ^{140}Ba の定量は高純度ゲルマニウム半導体検出器による γ 線測定により行った。 ^{137}Cs は 661keV のピークを用いて、 ^{140}Ba に関しては 537keV の γ 線ピークが ^{137}Cs 等のコンプトン散乱の寄与により定量することが難しかったため、娘核種の ^{140}La の 1596keV の γ 線から定量した。 ^{140}Ba の放射能への換算には採取日と測定日間の放射壊変平衡を考慮した。さらに ^{140}Ba の放射能が定量されたいくつか大気試料について、 ^{90}Sr の放射能を破壊分析により定量した。具体的な方法として酸により ^{90}Sr を抽出し、固相抽出剤の Strontium Rad Disk とイオン交換分離により ^{90}Sr を単離した。得られた ^{90}Sr 水溶液試料を連続的にチェレンコフ光測定し、娘核種の ^{90}Y の成長と放射平衡到達を観察することで、 ^{90}Sr の放射能を求めた。得られた放射能はすべて 2011/03/15 に半減期補正した。

【結果】 ^{140}Ba と ^{137}Cs の放射能濃度比の経時変化を図 1 に示す。大量の放射性核種の放出が起きた 2011/03/15 につくば市および川崎市で採取された大気試料の $^{140}\text{Ba}/^{137}\text{Cs}$ はほぼ一致しており 0.07 であった。4 月以降の大気試料の $^{140}\text{Ba}/^{137}\text{Cs}$ は、より高い 0.15 程度であった。発表では ^{90}Sr との比較、原子炉インベントリを踏まえたチェルノブイリ原子力事故との比較、といったより詳細な議論を行う。

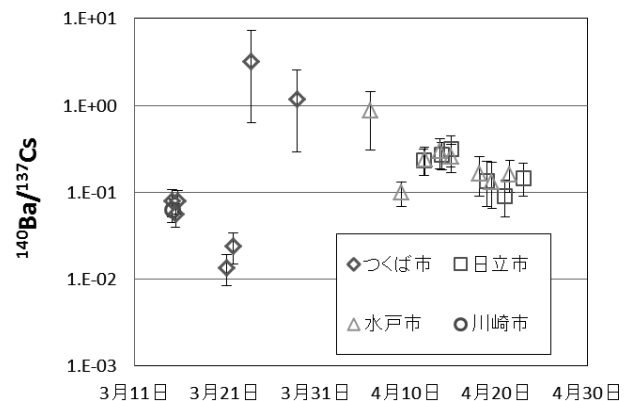


図 1 $^{140}\text{Ba}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の経時変化

[1] J. Rest et al., Journal of Nuclear Materials 150, 2, 203–225. (1987)

Radioactive measurement of ^{140}Ba in air-dust samples collected in the early phase of FDNPP
ZHANG, Z., NINOMIYA, K., KITA, K., TSURUTA, H., IGARASHI, Y., SHINOHARA, A.

2A09

福島第一原発事故の初期段階で放出された球状 Cs 粒子

(気象研¹、東理大²、筑波大環境動態センター³)○五十嵐康人¹、足立光司¹、梶野瑞王¹、財前祐二¹、中井泉²、阿部善也²、飯澤勇信²、佐藤志彦³、末木啓介³

【緒言】福島第一原発事故では大量の人工放射性核種が放出された。しかしながら、現時点に至るもその物理・化学性状については未解明の点が多い。特に大気中でエアロゾル態をとる放射性核種については、環境動態や人体への影響評価、さらには除染作業の基礎となるべき情報にもかかわらず報告例は数少ない。そこで我々は IP や電子顕微鏡等を用いて、福島第一原発事故で放出された放射性 Cs の物理・化学性状を調べた (Adachi et al., 2013)。放射性核種の地表面沈着はその担持粒子の粒径と吸湿特性により支配される。明らかとなった放射性 Cs の物理・化学性状を Kajino et al. (2012) のモデルに導入し、粒径、吸湿特性の違いでどのように地表面への沈着が変化し得るか、計算機実験を行った (Adachi et al., 2013)。また、得られた Cs 粒子を大型放射光施設 SPring-8 において μ ビーム X 線による非破壊分析を行い、さらに詳細にその物理・化学性状を追及した (Abe et al., 2014)。こうした放射性 Cs 粒子は気象研究所の試料だけではなく、筑波大で得たフィルター試料からも見いだされた (末木ほか, 2013)。

【手法】 HV サンプラーにより石英フィルター (203mm×254mm) 上に 6 時間～1 日積算でエアロゾルを捕集した。 γ 線スペクトル分析に供する前にポンチでくり抜き分取試料を得た。これら試料をイメージング・プレート (IP) で放射能の二次元分布を調べた。IP で黒点を与える粒子を選別し、カーボンテープと μ マニピュレーターを用いてフィルター試料を細分割し、IP の黒点または Ge 半導体検出器での γ 線測定で放射性 Cs を追跡して、最終的に走査型電子顕微鏡で撮像とエネルギー分散型 X 線分析を行い、放射性 Cs 粒子の特定を行った。得られた Cs 粒子を SPring-8 においてシンクロトロン放射光 μ ビーム X 線分析に供し、粒子中の元素のマイクロなマッピング、X 線吸収端近傍構造 (XANES) 分析により着目元素の化学状態を、さらに X 線回折 (XRD) 分析により粒子自体の結晶性を調べた。

【結果と議論】つくば市に 2011 年 3 月 14,15 日に到来した最初の放射性プルームを捉えた試料のみから～数 μm の球状で Fe, Zn, O 等と Cs を含む粒子を見出した。筑波大のフィルター試料からも同様の粒子を検出した。球状 Cs 粒子は数 Bq の放射能しかないが、比放射能は極めて高くサブ TBq/g に及ぶ。Cs 同位体比 (134/137) はほぼ 1 となり、福島第一原発事故起源であることを示す。試験したところ、不溶性であることがわかった。以降、この粒子を Cs ボールと呼称する。放射光 XRF 分析により、Cs ボールから Mo, Zr, Ba, Sn などの元素が検出された。これらは核分裂生成物起源と考えられる。さらに XANES 分析で Mo, Sn などが高酸化数をとること、XRD 分析では Cs ボールが非晶質であることが示された (Abe et al., 2014)。溶解性試験をさまざまな溶媒で試みたところ、アルカリ性の溶液のみで Cs ボールは溶解した (末木ほか, 2013)。熱濃硝酸に不溶のフィルター残渣からも Cs ボールが検出された。現状のエアロゾル数値モデルに湿性および乾性沈着率、雲物理過程を左右すると考えられる Cs ボール粒径ならびに非吸湿性を導入することで、その輸送・沈着が従来のサルフェート仮定による計算とかなり異なることを確かめた。今後のさらなる研究が必要と考えられる。

Physical and Chemical Characteristics of Radio-Cs Emitted during the Early Stage of the Fukushima Nuclear Power Plant Accident

IGARASHI, Y., ADACHI, K., KAJINO, M., ZAIZEN, Y., NAKAI, I., ABE, Y., IIZAWA, Y., SATOU, Y., SUEKI, K.

2A10

福島第一原発北西部における $^{110m}\text{Ag} : ^{137}\text{Cs}$ 比を用いた汚染地域の分類 (筑波大 AMS¹、清水建設²) ○佐藤志彦¹、末木啓介¹、笹公和¹、松中哲也¹、 柴山尚大¹、高橋努¹、木下哲一²

【緒言】 放射性核種の同位体比・元素比は、放出炉が複数ある福島第一原発事故において、放出源の特定ならびに放出時における個別の炉状態の推定など、事故の実態解明を行う上で重要な情報源である。2011年に文科省が実施した福島県内の広域土壌調査では、原発から北西エリアにおいて $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比の変化が確認され、とりわけ原発近傍 20 km 以内では顕著に見られた。しかし北西エリアは ^{137}Cs 、 ^{134}Cs が高濃度に沈着しており、立入りが制限されていることから、詳細な研究は十分行われてこなかった。そこで本研究では異なる $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比を示した原因を明らかにするため、2013年から原発から北西に広がるエリアの陸域環境調査を実施して、その原因解明を試みた。

【結果と考察】 Fig. 1(a)で ^{137}Cs 沈着量が 5 MBq/m^2 を越えると比のバラツキが小さくなり、最終的に3つの値に収束した。 $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比を3種類にグループ化すると、Fig. 1(a)で0.018(赤グループ)を示したグループは北西方向の最も北側かつ原発から 20 km 以内に局在し (Fig. 1(b))、同時に $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比は 0.92 を示した。西原ら(2012)による ORIGIN2 の計算結果と比較すると、 $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比ともに 1号機の値とほぼ一致した。一方、他のグループの $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比はいずれも約 1 で異なっていた。Fig. 1(b)で原発から北西方向に延びる高空間線量地域において、飯舘村に到達したグループは 0.0049(緑グループ)を示しているが、原発近傍では 0.0019(青グループ)のグループが線量マップに重なっている。飯舘村での線量上昇が観測されたのは 15日であり、また銀の放出量は炉内温度に依存することから (Pontillion et al., 2010)、0.0049のグループが 15日に放出したイベントと推測される。また 0.0019の沈着は炉内温度がそれより低下してから生じた放出起源と予想される。以上から、福島第一原発から北西方向で見られた、 $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比が異なる現象は、3つの異なる放出状況により、それぞれが独立して形成されたためと考えられる。

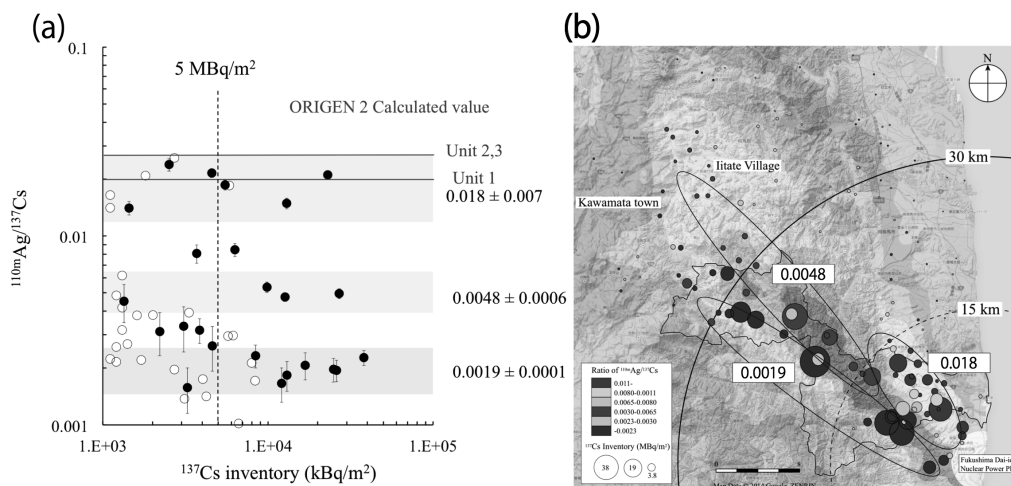


Fig. 1 (a) $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比と ^{137}Cs インベントリーの関係。(b) $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 比と Cs インベントリーの分布図。

Classification of radioactive contamination according to $^{110m}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ ratios in the northwest area of the Fukushima Daiichi NPP

SATOU, Y., SUEKI, K., SASA, K., MATSUNAKA, T., SHIBAYAMA, N., TAHASHI T., KINOSHITA, N.

2A11

低圧の H_2+CO および H_2+CO_2 混合ガスにおけるミュオン転移過程の研究
 (阪大院理¹、原子力機構²、高エネ研³、国際基督教大⁴) ○吉田剛¹、二宮和彦¹、稲垣誠¹、伊藤孝²、髭本亘²、長友傑³、ストラッサー・パトリック³、河村成肇³、下村浩一郎³、三宅康博³、三浦太一³、久保謙哉⁴、篠原厚¹

【緒言】 負ミュオンは電子の約 200 倍の質量がある負の電荷を持つ粒子で、軌道電子と同じくミュオン固有の原子軌道を形成し、ミュオン原子をつくる。負ミュオンが水素原子に捕獲された場合、生成するミュオン水素原子は核電荷がキャンセルされた中性の粒子として振る舞い、電子雲からの反発を受けずに他の原子の原子核近傍まで近づくことができる。そして、ミュオン水素原子から原子番号の大きい原子がつくるより深いミュオン原子軌道へミュオンが移動する。このミュオン水素を経て捕獲される過程は、ミュオンが原子に直接捕獲される過程と捕獲過程が異なることが過去の実験から示唆されているが、原子によるミュオンの捕獲率の違いを定量的に議論したものは少ない。今回は、ミュオン転移過程を詳細に調べるために、炭素と酸素から成る単純な分子、 CO 、 CO_2 に着目した。これらと水素ガスとの混合試料に低エネルギーミュオンビームを照射し、ミュオン転移後、ミュオン脱励起過程で発生するミュオン特性 X 線の詳細な解析を行ったので報告する。

【実験】 本実験は茨城県東海村の J-PARC 物質生命科学実験施設ミュオン実験施設(MUSE) D1 ビームラインで行った。 H_2 ガスに CO および、 CO_2 を 1%の混合比で混ぜたガスを試料とし、ガスチェンバー(容積 7.0 L)に低圧条件(50 kPa, 99 kPa)で封入後、負ミュオンを照射した。また、 CO と CO_2 によるミュオンの直接捕獲も観測するため、純粋な CO (40 kPa)と CO_2 (20 kPa)への負ミュオン照射も実施した。ミュオン特性 X 線はゲルマニウム半導体検出器を用いて測定し、それぞれのサンプルにつき 9~16 時間測定を行った。

【結果と考察】 CO の C 原子に捕獲されたミュオンが放出する Lyman 系列のミュオン特性 X 線を K_α X 線で規格化した強度として図.1 に示す。直接捕獲課程はミュオンが直接 CO の C 原子に捕獲された時の、転移過程はミュオン水素から C 原子への転移により捕獲された時に発する X 線である。これらを比較すると、 K_β 以上の高遷移 X 線の強度が異なることがわかった。これは、ミュオンが捕獲された初期の量子状態が異なることを表しており、 CO への直接捕獲と、転移による捕獲の捕獲プロセスの違いを示している。講演では、この結果について定量的な議論をするとともに、ミュオンが転移する原子周囲の化学的環境の影響を、 CO と CO_2 で比較し、C 原子と O 原子のミュオンの捕獲率の違いとして議論する。

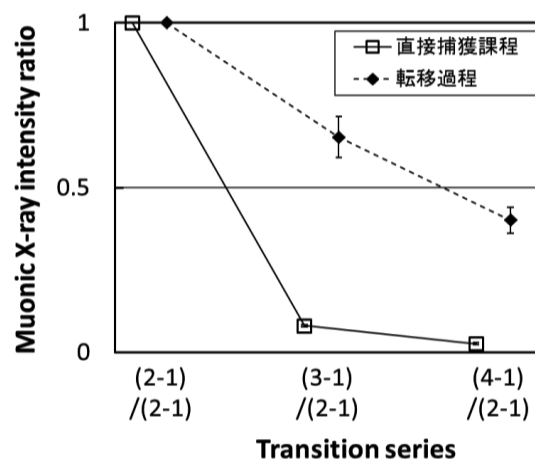


図.1 CO の C 原子に捕獲されたミュオンが発するミュオン特性 X 線の放出パターン。(2-1)はミュオンが主量子数 $n=2$ から 1 へ遷移する時に発生する X 線(K_α 線)を意味する。

Muon transfer process for H_2+CO and H_2+CO_2 mixtures in low pressure gaseous conditions
 YOSHIDA, G., NINOMIYA, K., INAGAKI, M., ITO, T.U., HIGEMOTO, W., NAGATOMO, T., STRASSER, P., KAWAMURA, N., SHIMOMURA, K., MIYAKE, Y., MIURA, T., KUBO, M.K., SHINOHARA, A.

(阪大院理¹、国際基督教大²、JAEA³、KEK⁴)○稲垣誠¹、吉田剛¹、二宮和彦¹、
久保謙哉²、髭本亘³、河村成肇⁴、三宅康博⁴、三浦太一⁴、篠原厚¹

【緒言】 負ミュオンが物質中で停止すると、それが物質中の原子の持つ電子と置き換わり、ミュオン原子と呼ばれる系が生成する。ミュオンが水素原子に捕獲されるとミュオン水素原子が生成する。ミュオンは質量が大きくその軌道が原子核に非常に近くなるため、ミュオン水素原子は擬似的に中性粒子として物質中を拡散し、他の原子核の近くまで接近してミュオンを転移させる特異なふるまいをする。これをミュオン転移過程という。負パイオンにより生成するパイオン水素原子でも同様の現象が起こり、これをパイオン転移過程という。

ミュオン原子やパイオン原子の形成過程では、ミュオンやパイオンを捕獲する原子の化学的状態が影響する化学効果が知られている [1]。パイオン転移過程によるパイオン原子の形成でも化学効果が報告されているが [2]、ミュオン転移過程における化学効果はいまだ報告されていない。本研究では、パイオン転移過程において化学効果が報告されているベンゼン(C₆H₆)およびシクロヘキサン(C₆H₁₂)に着目し、ミュオン転移過程における化学効果の検討を行った。

【実験】 C₆H₆ および C₆H₁₂ を気体として用い、C₆H₆ or C₆H₁₂ (0.2 kPa) + Ne (3.0 kPa) + H₂ (96.8 kPa)の混合気体をサンプルとして調製した。転移過程によるミュオン原子形成が主となるよう、水素の混合比を高くした。また、ネオンは各サンプルにおける転移速度の基準として用いた。これらのサンプルに対し、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の MLF MUSE D1 ポートにおいてミュオン照射実験を行い、ミュオン原子が形成されたのち、ミュオンの脱励起に伴って放出されるミュオン特性 X 線を Ge 半導体検出器で測定した。

【結果と考察】 得られたミュオン特性 X 線の時間スペクトルから、ミュオンパルスに同期した成分(prompt)と、prompt に続いて観測される成分(delayed)の 2 つを抽出した。delayed は、まずミュオン水素原子が形成し、ミュオン転移過程によりミュオン原子が形成したときに放出されるミュオン特性 X 線である。したがって、delayed スペクトルにおける炭素とネオンのミュオン特性 X 線の強度比は、炭素原子とネオン原子へのミュオン転移速度の比となる。炭素のライマン系列とネオンのバルマー系列の X 線からのこの比を求めたところ、C₆H₆+Ne+H₂ サンプルで $\mu\text{C}/\mu\text{Ne} = 6.4 \pm 0.7$ 、C₆H₁₂+Ne+H₂ サンプルで $\mu\text{C}/\mu\text{Ne} = 5.7 \pm 0.5$ となった。本実験の測定精度の範囲では、本実験系においてミュオン転移速度の差は有意ではなかった。

パイオン転移過程においては、C₆H₆ または C₆H₁₂ に四塩化炭素を混合した液体において、C₆H₆ の炭素に対するパイオン転移速度が C₆H₁₂ の炭素に対する転移速度の 2 倍であると報告されている [2]。また、本実験に先立って行った、パイオン実験と同じ液体系におけるミュオン照射実験においては、パイオン実験と同じ傾向の化学効果が示唆される結果が得られた [3]。液体の系においては密度が高くミュオン転移速度が大きくなり、励起状態のミュオン水素が転移速度に影響を与えて化学効果が観測された一方、今回の気体の系においては基底状態まで脱励起したミュオン水素からの転移が主となり、本実験の精度で観測できる化学効果が現れなかったと考えられる。

- [1] J. D. Knight *et al.*, Phys. Rev. A **13**, 43 (1976). [2] A. Shinohara *et al.*, Hyperfine Interact. **106**, 301 (1997).
[3] M. Inagaki *et al.*, APSORC'13, Kanazawa, Japan, 24-NCP-05 (2013).

Muon transfer process from muonic hydrogen in gaseous benzene and cyclohexane
INAGAKI, M., YOSHIDA, G., NINOMIYA, K., KUBO, M. K., HIGEMOTO, W., KAWAMURA, N., MIYAKE, Y., MIURA, T., SHINOHARA, A.

2A13

μ SR 法とメスバウアー分光法による 混合原子価カルボン酸鉄三核錯体の原子価遷移の追跡

(大工大¹、高エネ研(J-PARC)²、国際基督教大³、東レリサーチセンター⁴、東邦大⁵)
酒井陽一¹、幸田章宏²、○久保謙哉³、三宅康博²、中本忠宏^{4,1}、尾中 証¹、
小木曾 了¹、高橋 正⁵、高山 努¹

【緒言】 混合原子価カルボン酸鉄三核 ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$) 錯体 ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3$, 右図) は、分子の中央部にほぼ正三角形の配置をとる3つの鉄イオンを含む。 ^{57}Fe メスバウアー分光法で原子価揺動を調べてきたが¹⁾、正ミュオンスピンで原子価揺動をプローブすべく μ SR 実験を行った。今回は、カルボン酸として酢酸、ペンタフルオロ安息香酸である、次の2錯体の多結晶を研究対象とした。 $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、化学式の最後尾の $2\text{H}_2\text{O}$ と CH_2Cl_2 は結晶溶媒分子である。

【実験】 試料錯体は既報^{1,2)}の方法で合成した。メスバウアースペクトルは通常の方法で5~300 Kで測定した。 μ SR 実験はJ-PARC/MLFのMUSE/D1エリアの正ミュオンビームと μ SR測定装置を使い、ゼロ磁場、横磁場、縦磁場10~1000 G下、11~300 Kで行った。

【結果と考察】 $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトル、ミュオンスピン横磁場(20 G)回転時間スペクトルの温度依存性を、それぞれ、図1、2に示す。

図1において、78Kでは Fe^{3+} と Fe^{2+} の区別(原子価トラップ)が大きく残存して測定されている。温度の上昇により原子価デトラップ(平均化)型となり、300Kでは $\text{Fe}^{2.7+}$ のほぼ単一成分となった。図中のフィッティングラインは電子ホッピングモデルにしたがったもので、左側の数値は求められたホッピング速度である。

ミュオンスピン回転スペクトル(図2)において、縦軸(=Asy)のコサイン振動の振幅の時間変化がミュオンスピン偏極の減少速度(ミュオンスピン緩和速度)にあたる³⁾。緩和速度は170 Kが最大となっている。この温度付近にミュオンスピン偏極に影響をあたえる錯体の電子的揺らぎがあることを示唆している。同様のメスバウアー/ μ SR 結果は、 $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ でも得られた。

同一の混合原子価錯体の原子価揺動を2つの手法で観測し、両者の測定原理の類似点・相違点に注目して考察を行う。

- 1) Y. Sakai et al. *Hyperfine Interactions*, **205** (2012) 1;
S. Onaka et al. *Dalton Transactions*, **43** (2014) 6711.
- 2) T. Sato et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 3450.
- 3) K. Nagamine "Introductory Muon Science", Cambridge Univ. Press (2003).

Research of Fluctuating Valence-state in Mixed-valence Trinuclear Iron Carboxylate Complexes by Muon Spin Relaxation and Mössbauer Spectroscopy

SAKAI, Y., KODA, A., KUBO, M. K., MIYAKE, Y., NAKAMOTO, T., ONAKA, S., OGISO, R., TAKAHASHI, M., TAKAYAMA, T.

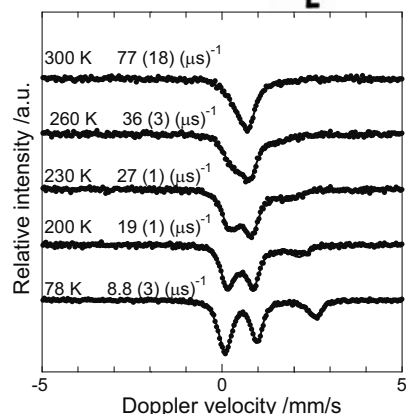
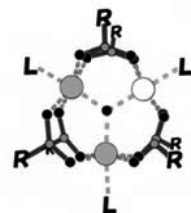


図1. $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトルの温度依存性 (図中の数値は、温度と電子のホッピング速度)

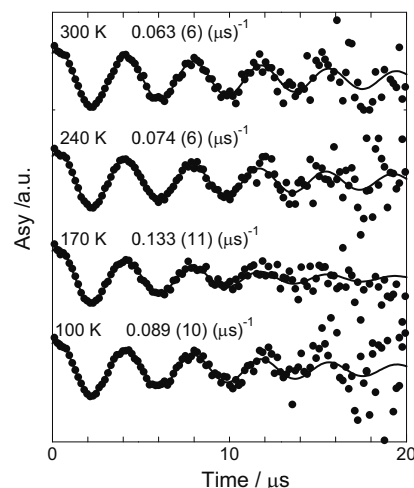


図2. $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のミュオンスピン回転スペクトルの温度依存性 (図中の数値は、温度とミュオンスピン緩和速度)

2B01

マイクロ波を利用した環境試料中トリチウムの分析前処理手法に関する基礎検討

(核融合研¹、九環境²、環境科技研³、産総研⁴)○赤田尚史¹、高山定次¹、田中将裕¹、玉利俊哉²、柿内秀樹³、佐野三郎⁴

【緒言】 水素の放射性同位体であるトリチウムは、環境試料中に「組織自由水トリチウム」(FWT: Free Water Tritium) および「有機結合型トリチウム」(OBT: Organically Bound Tritium) として存在している。FWT と OBT を定量する為には水として回収するのが一般的であるが、凍結乾燥法による水分回収、乾燥有機物の燃焼による水分回収等、水素を水として回収する為の前処理に時間を要する。近年、急速に普及してきたマイクロ波加熱による乾燥及び灰化技術をトリチウム分析の前処理に適用することで、有機物処理-水分捕集システムの迅速化・効率化が期待できる。松葉は全国各地に自生しており、環境汚染を監視するための指標植物として数多くのモニタリング結果が報告されている。本発表では、松葉試料を対象にトリチウム分析の為のマイクロ波を用いた水分回収システムの基礎検討を行った結果について報告する。

【実験】 本研究では、松葉試料をマイクロ波加熱した際の温度変化および化学変化の進行に伴う物理的な変化(重量変化, 熱変化)を明らかにすることを目的に、熱分析システムを用いて熱重量(TG)・示差熱分析(DTA)を行った。研究所敷地内で採取した松葉は、2mm程度に裁断し、約30mgを白金パンにセットし、N₂(100cc/min)、Air および O₂(100cc/min) 気流下において、TG・DTA 測定システム(EXSTAR6000, Seiko Instruments Inc.)を用いて分析した。

【結果と考察】 図に N₂ ガス 100cc/min 気流下、5°C/min の条件で昇温した際の松葉試料の TG および DTA の時間経過を示す。TG は昇温開始から約 110°C までの間で急激に減少する傾向が認められた。この時、DTA も低下し、TG 曲線がフラットになる(約 110°C) のと同時に定常状態に戻った。TG と DTA が同時に低下する傾向は試料からの組織自由水脱水反応であると考えられ、今回の結果から松葉試料の脱水反応はおおよそ 110°C まで昇温することで終了するものと考えられる。その後、TG は約 400°C まで緩やかに減少し、600°C までは明瞭な変化は認められなかった。一方、DTA は約 400°C までやや上昇しているように見えるが、明らかな曲線の変化は認められなかった。

実験条件が N₂ 気流下であるため、試料の燃焼は考えにくい。そのため、250°C 付近から 400°C 付近までに認められる TG 曲線の変化は、有機物の熱分解により生成した低分子物質の発生によるものと推測される。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 26340032 の助成を受けたものです。

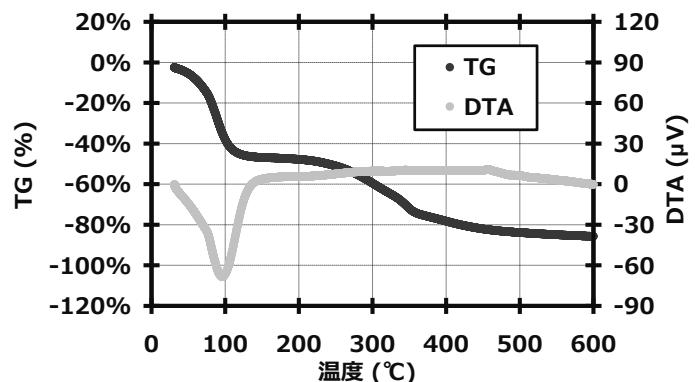


図 松葉試料の昇温条件下での TG・DTA 曲線

A study on pretreatment of tritium analysis in environmental samples using microwave heating method

AKATA, N., TAKAYAMA, S., TANAKA, M., TAMARI, T., KAKIUCHI, H., SANO, S.

2B02

機能性セラミック膜の水素分離機能を利用したトリチウム検出システムの開発

(核融合研¹、名大院工²)○田中将裕¹、杉山貴彦²

【緒言】トリチウムは半減期 12.32 年を有するベータ線放出核種であり、1 GW_{th} の核融合発電炉では年間におおよそ 56 kg が燃料として使用される。従って、核融合炉システムでのトリチウム安全取扱いでは、高濃度から低濃度まで、その状態/化学形態に合わせた測定手法が必要となる。ここでは施設における排出規制値レベルの気体状トリチウム測定を対象に、妨害物質の除去や HTO による検出器内残留トリチウムの影響低減、トリチウム成分の分離濃縮を目的として、機能性セラミック膜と市販の比例計数管を組み合わせたトリチウム検出システムを開発した。本発表では、機能性セラミック膜の水素同位体抽出特性報告を中心に、比例計数管と組み合わせたトリチウム検出システムの機能評価結果についても報告する。

【実験装置/方法】機能性セラミック膜として、水素同位体を選択的に抽出分離できる固体電解質プロトン導電体を選択した。セラミック組成は、化学的安定性と機械的強度の観点から、CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α}[片閉じ型、外径: 14 mm, 内径: 12 mm, 長さ: 340 mm]を選択した。試料の内外に白金ペースト電極[外側電極面積: 62 cm²]を取り付け、アノードおよびカソードとした。実験では、室内空気を恒温水槽に浸したトリチウム水[HTO]バブラに通気し、試料のアノード側に導入した。試料を電気炉で 973 K に加熱し、電極間に直流電流を通電することでトリチウムを抽出した。カソード側に抽出されたトリチウム[HT]は、アルゴンガスでページされ、水バブラ法もしくは市販の比例計数管[LB-110, Berthold]により濃度を測定した。

【実験結果】図 1 に、定電流動作における水素回収率と抽出トリチウム濃度の水蒸気分圧依存性を示す。プロトン導電体では、水素同位体抽出量が水蒸気分圧の 1/2 乗に比例することが知られている。一方で、定電流動作では、水蒸気分圧が回収率に直接影響を与える。提案しているシステムでは、濃縮倍率や測定されたトリチウム濃度とともに、回収率も考慮しなければならない。図 2 に、導入したトリチウム濃度と検出システムにより推定されたトリチウム濃度の相関を示す。値はエラーの範囲で一致しており、本システムの妥当性が示された。

【謝辞】本研究は、核融合科学研究所 LHD 装置計画予算[NIFS13ULAA022]、および一部 LHD 計画共同研究[NIFS13KOBA029]の支援を受けました。

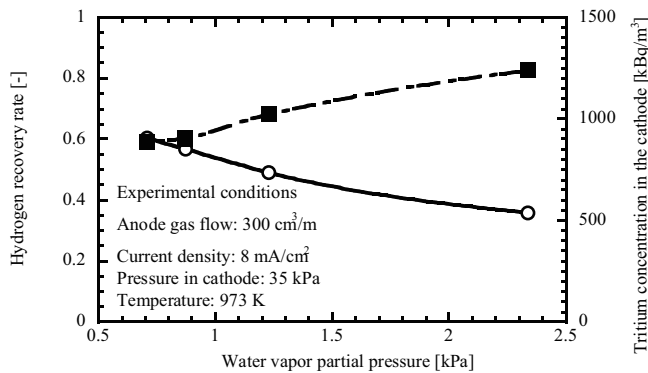


図 1 水素同位体の回収率と抽出トリチウム濃度の水蒸気分圧依存性

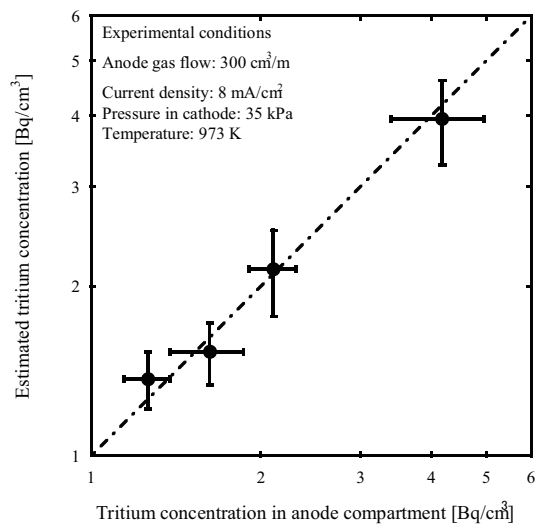


図 2 検出システムにおける供給および推定されたトリチウム濃度の相関

Development of tritium detector system combined with proton conductor ceramic membrane
TANAKA, M., SUGIYAMA, T.

2B03

水バブラーと CuO 触媒を用いたトリチウム回収ダイナミクス

(静大院理¹、富山大水素研²) ○佐藤美咲¹、湯山健太¹、原 正憲²、波多野雄治²、松山政夫²、近田拓未¹、大矢恭久¹

【緒言】

放射線施設では水素同位体のトレーサーとしてトリチウムが用いられるが、元素状(気体)のトリチウムは HEPA フィルター等に捕集されずそのまま環境中に放出される。社会的受容性を高めるためには、環境への放出前に安全で確実な回収が必要である。本研究では、トリチウム実験で用いられ、真空容器から排気されたトリチウムガス(HT)を種々の条件で酸化銅にて酸化した後の水バブラーでの回収挙動について評価した。また、酸化銅の温度やキャリアガスの流量をパラメータとすることでトリチウムガスの酸化反応速度の定量を行った。

【実験】

静岡大学理学部放射科学実験棟に設置されたトリチウムイオン照射装置に排気トリチウムガスモニタリングシステムを設置し、トリチウム回収実験を行った。本システムでは、測定部として比例計数管と酸化触媒として酸化銅、HTO 回収系として水バブラーを用いた。照射装置から排気された HT を回収ガスである PR ガスとともに一つ目の比例計数管に導入し、排気された全てのトリチウム量を測定した。二つ目の比例計数管の直前に酸化触媒管及び水バブラーを設置し、酸化された HT は HTO として水バブラーで捕集されることを利用し、二つ目の比例計数管にて未反応の HT のみを測定した。一つ目と二つ目の比例計数管で測定したトリチウム濃度の比を転換率と定義し、酸化触媒温度を 298 - 815 K、回収ガス流速を 10 - 150 sccm にて変化させ、各パラメータと転換率の相関性を明らかにすることでトリチウム酸化反応における反応速度論を検討した。

【結果・考察】

転換率の触媒温度依存性実験の結果、触媒温度が上昇すると触媒反応の進行速度が増加し転換率が増加することが示された。また、回収ガスの流速依存性実験では流速の上昇と共に転換率は減少した。これは、HT が触媒により酸化されるための十分な時間が確保できないためだと示唆された。図に、各温度における酸化反応速度を示す。473 K 以上の温度領域では酸化反応の律速段階がひとつの反応機構に支配されており、酸化反応速度は $k [s^{-1}] = 5.4 \times 10^2 \exp(-0.65 [eV] / k_B T)$ で表された。本発表では、算出した酸化反応速度式を用い目標とするトリチウム除去率(1/1000)を達成するために必要な反応管の長さの温度依存性を見積もり、実験装置設計のために重要な指標について議論する。

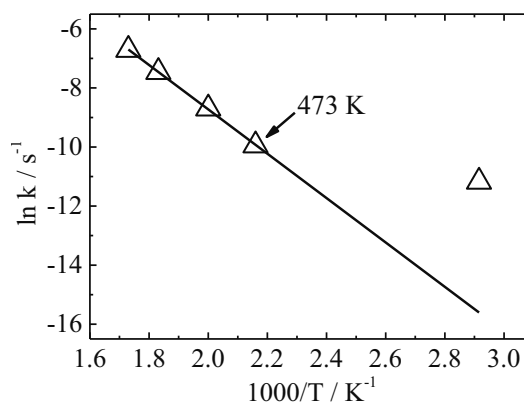


図 各温度における酸化反応速度

Dynamics of tritium recovery systems using water bubbler and CuO catalyst

SATO, M., YUYAMA, K., HARA, M., HATANO, Y., MATSUYAMA, M., CHIKADA, T., OYA, Y.

2B04

アクチノイドの電解還元に伴う微粒子形成

(原子力機構)○北辻章浩、音部治幹、渡邊雅之、木村貴海

【緒言】非酸性溶液中のアクチノイドイオンは水酸化物錯体を形成し易く、特に 4 価イオンなどの大きな電荷を有するイオンはコロイドや酸化物微粒子を形成することが知られている¹⁾。発表者らは、弱酸性から中性溶液中でのアクチノイドイオンの酸化還元電極反応や、原子価変化に伴う微粒子形成反応を調べてきた。これまでに弱酸性溶液中での電解による U(VI)の U(V)への還元に伴い電極表面やバルク溶液相にウランの凝集体が析出すること、これらが結晶性の低い UO_2 であること、凝集相存在下で U(V)の不均化反応や U(V)の電極還元が促進されることなどを明らかにしてきた²⁾。本発表では、高濃度 U 溶液での電解還元挙動と凝集相形成について調べた結果を述べる。

【実験】金微小電極 (直径 10 μm) を作用極に用いてボルタンメトリー測定を行った。参照極及び対極にはそれぞれ銀-塩化銀電極 (SSE) 及び白金電極を用いた。支持電解質として NaClO_4 を含む U 溶液を調製し、 N_2 ガスによる除酸素を十分に行った後、電気化学測定した。一定時間・電位差で前電解した後ボルタンメトリー測定し、吸着化学種の酸化還元挙動を調べた。

【結果・考察】電解還元に伴う U の電極への吸着挙動を調べるために、5 mM のウランを含む pH 1 から 3 の溶液中で -0.3V で 600 秒間前電解を行い、その後サイクリックボルタンメトリー測定したところ、pH 3 以上の溶液中で +0.2 V に析出化学種の酸化に起因する顕著な電流ピークを観測した。一方 pH 2 より低い酸性度の溶液中では酸化電流ピークは観測できなかった。U 濃度を 50 mM に増したところ、pH 2.0 及び 3.0 の溶液中で +0.2V 付近に酸化電流ピークが観測され、特に pH 3.0 の場合に顕著であった (図参照)。また、pH 2.0 の場合に -0.17 V に観測される U(VI)→U(V)の可逆性の高い還元波が、pH 3.0 の溶液では大きく変化した。これは U(VI)の電極還元により電極上に析出した化学種により電極反応が阻害されていることを示唆している。一方、pH 1.0 の溶液の場合、酸化電流ピークは -50mV に観測された。前電解後に一時的に電位印加を停止すると同電流ピークが消滅し、この析出化学種は容易に電極から脱離するなど、これまでに観測された上述の化学種とは化学的性質が異なる。

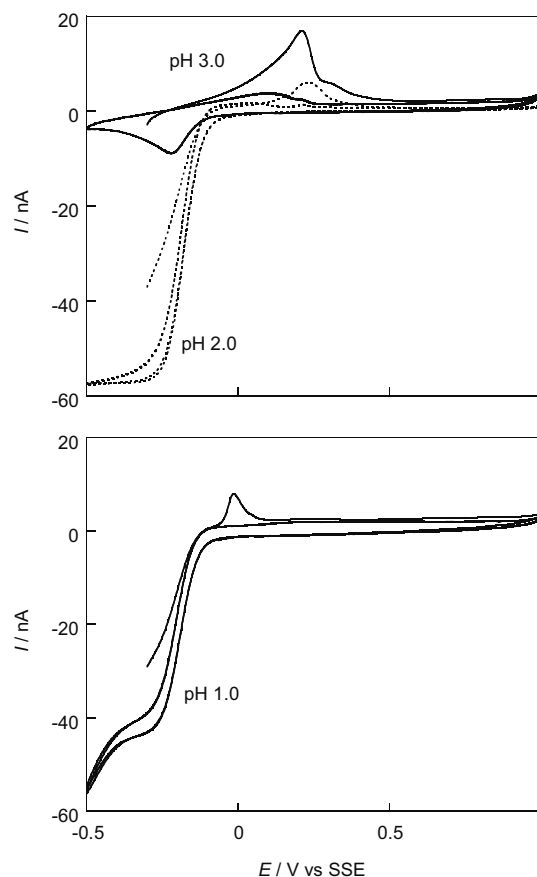
1) Neck, N., et al., *Radiochim. Acta* 89(2001)1.2) Y. Kitatsuji et al., *Electrochim. Acta*, in press.

図 U(VI)のストリッピングボルタモグラム 電極：10 μm ϕ 金ディスク電極、溶液：50 mM U(VI) + 0.1M NaClO_4 、前電解電位：-0.3V vs SSE、電位掃引速度：0.1V s^{-1} 。

Aggregation of actinide ion associated with electrode reduction
KITATSUJI, Y., OTOBE, H., WATANABE, M. KIMURA, T.

アクチノイドやそのアナログ元素であるランタノイド (Ln) の溶液中で安定な化学種の考察は、これらのイオンの化学分離や地球表層での挙動を理解する上で基礎的である。特にこれらのイオンは通常ハードなイオンとしてふるまい、酸素配位の配位子との錯生成が重要である。地球表層で金属陽イオンと錯生成する酸素配位配位子として、水酸化物イオン以外に炭酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオンなど (=オキソ酸イオンとする) が重要である。これらはいずれも酸素配位のハードな配位子であるが、どんな陽イオンが水酸化物イオンとオキソ酸イオンのいずれを好むかという点について、これまで明確には議論されてこなかったとみられる。しかし、例えば空気平衡の炭酸イオン存在下で様々なイオンの溶存種を計算すると、イオン半径の大きなイオンほど炭酸イオンを好む傾向があることが分かる。

このような水酸化物とオキソ酸錯体の安定性の違いは、水和した金属イオン $M^{2+} \cdot nH_2O$ と配位子 L との錯生成反応の標準反応自由エネルギー変化 (ΔG_0) と、その反応の標準反応エンタルピー変化 (ΔH_0) および標準反応エントロピー変化 (ΔS_0) から議論でき、このうち ΔS_0 は、錯生成反応により脱水和した水の数に支配されると期待される。熱力学的データが豊富で炭酸と類似している錯体として、酢酸錯体の熱力学的定数を用い、水酸化物イオンとの錯体のデータと比較をした。酢酸錯体について、小さなイオン (2 価では Be^{2+} , Mg^{2+} など; 3 価では Al^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} など) では正の ΔS_0 を示すが、大きなイオン (2 価では Cd^{2+} , Ba^{2+} ; 3 価では Sc^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+}) では負ないし 0 に近い ΔS_0 を示す。カルボキシル基や炭酸イオンは、多くの水分子が除かれどのようなイオンでも ΔS_0 が正になる。しかし、水酸化物イオンの場合、小さな陽イオンでは水酸化物イオンとの錯生成による水和構造の破壊が大きな ΔS_0 を生むが、大きなイオンではこの効果は小さく ΔS_0 の利得は小さい。そのため、大きなイオンでは相対的に加水分解が起きにくく、オキソ酸錯体が相対的に安定になる。

次に量子化学計算を用いて、これらのイオンと配位子の距離を調べた。特に、金属イオン (M: Be^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}) と配位子 (L: 水酸化物、カルボン酸、炭酸、リン酸) の錯体 ML に配位した H_2O を 1 つずつ増加させ ($ML(H_2O)_n$, $n=1-20$)、金属イオンと配位子の結合距離 (r_n) を見積もった。この r_n 値から、 $n=0$ の結合距離 (r_0) を引き、 nH_2O のときの M-L の結合距離の増加量 (Δr_n) を求め、以下の議論に用いた。計算には Gaussian09 による Hartree-Fock 法を用い、基底関数として 6-31G* (H, O, C) および LANL2DZ (Be, Ca, Ba, Sc, Y, La) を使った。イオン半径の小さなイオン (Be^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+}) の場合、 Δr_n ($n=20$) は配位子によらずほぼ一定の値を示した。一方、イオン半径の大きなイオン (Ba^{2+} , La^{3+}) の Δr_n ($n=15$) では、OH との場合だけ顕著に Δr_n が長くなった。つまり、イオン半径が大きなイオンと OH の結合は相対的に弱く、より外圏型の錯体を生成し、脱水和する水の数が少ないために、OH 錯体の安定性が低いことが分かった。

こうしたイオン間の違いは、天然の鉱物の存在にも反映され、小さなイオンである Be^{2+} はアルカリ土類イオンであるが炭酸塩には分配されにくい。また Mg^{2+} は水酸化物の沈殿 (brucite) を形成するが、 Ca^{2+} 以降のより大きなアルカリ土類イオンは水酸化物よりも炭酸塩やリン酸塩を好む。3 価でも同様に、サイズが小さな Al^{3+} や Fe^{3+} では水酸化物の沈殿が重要であるが、 Ln^{3+} は炭酸塩・リン酸塩鉱物として見出され、金属資源として重要である。

Systematic difference in the stabilities of complexes of hard cations with various oxygen-donor ligands

TAKAHASHI, Y., MIYAJI, A., TANAKA, M.

2B06

ウラン化合物を含有するイオン液体の合成と分光特性

(JAEA 基礎工¹、東北大多元研²)○青柳登¹、渡邊雅之¹、木村貴海¹、桐島陽²、佐藤修彰²

【緒言】 アクチノイド元素のなかで、ウランは原子価や配位子場に応じて発色が変化し、強い発光を示すことから、分光学的研究が広くなされてきた¹。近年われわれは、ウラニルペンタキスイソチオシアナト錯体、 $\text{UO}_2(\text{NCS})_5^{3-}$ 、のサーモクロミズムを見出し、熱耐性の高いチオシアナト含有イオン液体を用いて、6 価ウラニル (UO_2^{2+}) の赤道面の配位数を系外からの熱の授受によって制御できるしくみを明らかにした²。一方、チオシアナト含有イオン液体は、溶存する気体を凍結乾燥で容易に除去できるとともに、4 価のウラナスイオン (U^{4+}) を高濃度に溶解でき、大気雰囲気下で水溶液や有機溶媒よりも長期にわたり安定に溶存させることが可能である。液相中の 4 価の分光研究では、錯体の発光に関するものが希少であり、錯体構造と電子構造の相関は多くが未解明である³。本研究では、ウラナス含有イオン液体を合成し、UV-Vis-NIR (紫外可視近赤外) 吸収分光、時間分解発光分光を測定し、基本的な分光的性質を調べた。

【実験】 四ハロゲン化ウラン、 UX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、は封管系あるいは開放系における固気反応により合成した。一例として塩化物の合成を簡単に記す。酸化ウラン (U_3O_8) をアルゴン雰囲気下で通気した CCl_4 との接触反応 (420°C , 2 時間) により黒緑色の UCl_4 粉末を得た後、減圧下での昇華精製 (542°C , 6 時間) により、濃緑色結晶の UCl_4 を単離した。結晶粉末は XRD 測定によってピーク帰属し、結晶相を同定した。得られた UX_4 を 1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムチオシアナトに溶解し、UV-Vis-NIR スペクトルを測定した。分光特性の比較のためにテトラヒドロフラン (THF)、1,4-ジオキサンといった有機溶媒についても同様の試験を行なった。

【結果】 $5f \rightarrow 5f$ 遷移が 1,4-ジオキサン中で $6,000\text{--}10,000\text{ cm}^{-1}$ に、 $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ 遷移が $16,000\text{--}37,000\text{ cm}^{-1}$ に観測された。さらに、 $5f \rightarrow 5f$ 遷移はイオン液体中ではより高エネルギー側にまで分布した。有機溶媒中とイオン液体中での配位環境が異なり、特に、イオン液体中では電子スペクトルが広範囲に分布すると考えられる。時間分解発光スペクトルにより、4 価錯体の発光寿命はジオキサン中で 12.8 ns 、イオン液体中では 18.6 ns となり、1.5 倍程度長くなっていることから、発光準位と基底状態のエネルギー準位における差の増大が示唆される。この四ハロゲン化ウランを出発物質として、化学量論的に加えた KSCN および $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ (1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムクロリド) を乾燥・脱気したアセトニトリル中で攪拌し、メンブランフィルターで固液分離後、ろ液を留分除去し、緑色の目的物 $[\text{C}_n\text{mim}]_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$ を得た。紫外光照射下においてこの物質は白色発光を示した。時間分解分光スペクトル測定結果では既述の UX_4 を 1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムチオシアナトに溶解したものと同様の形状であった。本発表では分光測定の詳細を述べる。

【参考文献】

[1] K. Takao, et al. (2013) *Inorg. Chem.* 52, 3459-3472.

[2] N. Aoyagi, et al. (2011) *Chem. Commun.* 47, 4490-4492.

[3] N. Aoyagi, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, accepted.

Synthesis and spectroscopic properties of uranium-containing ionic liquids, AOYAGI, N., WATANABE, M., KIMURA, T., KIRISHIMA, A., SATO, S.

2B07

密度汎関数法を用いたマイナーアクチノイドの選択的分離に対する計算化学的アプローチ

(広島大院理¹、広島大 N-BARD²)○金子 政志¹、宮下 直¹、中島 寛²

【緒言】使用済み核燃料の再処理プロセスにより生じる高レベル液体放射性廃棄物(HLLW)の処理が大きな課題となっている。HLLW 中に含まれる Am, Cm などのマイナーアクチノイド(MA)とランタノイド(Ln)の分離挙動を記述するうえで、量子化学計算は非常に強力なツールである。我々はこれまでに ¹⁵¹Eu, ²³⁷Np メスバウアー異性体シフト(δ)実験値と、スカラー相対論(ZORA)密度汎関数計算とのベンチマーク研究によって、B2PLYP 汎関数が Eu, Np 錯体の結合状態を精確に再現することを示した^[1]。この理論を用いて、抽出配位子 Cyanex-272, -301 を用いた MA/Ln 分離挙動に対する計算化学的アプローチを行った。

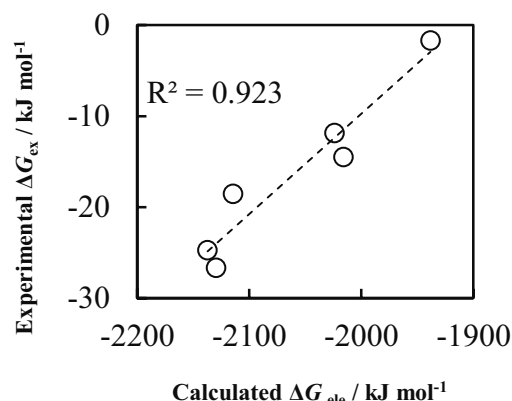
【計算】全ての DFT 計算はプログラム ORCA^[2]によって行った。相対論効果は ZORA ハミルトニアン、スピン軌道相互作用ポテンシャルによって考慮し、相対論的に縮約した全電子基底関数である SARC 基底を全元素に割り当てた。構造最適化は BP86 汎関数、一点計算には B2PLYP 汎関数を用いた。Cyanex-272, -301 のモデル配位子にはそれぞれジメチルホスフィン酸($\text{Me}_2\text{PO}_2\text{H}$)、ジメチルジチオホスフィン酸($\text{Me}_2\text{PS}_2\text{H}$)を用い、 ML_3 ($\text{M} = \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Am}^{\text{III}}, \text{Cm}^{\text{III}}$; $\text{L}^- = [(\text{Me}_2\text{PO}_2)_2\text{H}]^-, [(\text{Me}_2\text{PS}_2)_2\text{H}]^-$)に対して計算を行った。

【結果と考察】まず最適化構造の金属-配位子距離を実験値と比較した結果(表)、Sm, Cm 錯体の結合距離をよく再現した。また、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + 3\text{L}^- \rightarrow \text{ML}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ の錯形成反応を考慮し、一点計算による錯形成ポテンシャルエネルギーと溶媒抽出実験によるギブスエネルギー^[3]のプロットを行ったところ(図)、よい相関が得られた。これは、MA / Ln 分離の起源が錯形成の選択性にあることを示唆している。また、Eu / Am の錯形成ポテンシャルを比較すると Cyanex-272 錯体でそれぞれ $-2129.5 / -2114.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、Eu 錯体の方が錯形成しやすいのに対し、Cyanex-301 錯体では $-1938.4 / -2023.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と逆転した。これは、原子価 f 電子の結合性に対する関与が Eu と Am で異なることが原因であると考えられる。本発表では、密度解析を用いてスピン密度解析および、状態密度・重なり密度解析などの手法を用いて結合性に対する詳細な議論を行う。

【参考文献】[1] 金子、宮下、中島、第 51 回アイソトープ・放射線研究発表会、3p-VI-02 (2014 年) [2] F. Neese, *Program ORCA package ver. 3.0*, 2013, University of Bonn, German. [3] M. P. Jensen, A. H. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9870. [4] M. P. Jensen, A. H. Bond, *Radiochim. Acta*, **2002**, 90, 205.

表 Sm, Cm 錯体の結合距離の比較

Metal	Cyanex-272		Cyanex-301	
	Calc.	Exp. ^[3]	Calc.	Exp. ^[3]
Sm ³⁺	2.33	2.30	2.83	2.80
Cm ³⁺	2.35	2.32	2.83	2.83

図 抽出実験によるギブスエネルギー^[4]と錯形成ポテンシャル計算値の相関

Computational approach to the selective separation of minor actinides by means of density functional theory
KANEKO, M., MIYASHITA, S., NAKASHIMA, S.

【緒言】 我々の研究チームでは、大強度陽子加速器計画(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)において、中性子核反応測定装置(ANNRI)の整備を実施し、マイナーアクチノイド(MA)と長寿命核分裂生成物(LLFP)の中性子捕獲反応断面積測定及び即発 γ 線を用いた微量分析を実施している。

中性子捕獲反応断面積測定では中性子捕獲反応により発生する即発 γ 線を測定する。即発 γ 線のカウント数は中性子捕獲反応断面積と物質質量、検出器の検出効率の積が測定されるため、中性子捕獲反応断面積測定と即発 γ 線分析は対象とする物理量が異なるだけで、測定の手順や手法などで共通する点が多い。そこで、本発表では ANNRI に設置した実験装置の概要や、断面積測定の例、断面積測定の側から見た即発 γ 線分析との共通点及び違いについて報告を行う。

【ANNRI の概要】 ANNRI には多数の Ge 検出器からなる「大型 Ge スペクトロメータ」が中性子源から 21.5m の位置に設置されており、中性子捕獲反応によって発生する即発 γ 線のエネルギーと中性子飛行時間法により中性子のエネルギーを同時に測定する事が出来る。陽子ビーム出力 300 kW 運転時の試料位置における中性子強度は中性子エネルギー 1.5-25 meV の領域で 1.2×10^7 n/s/cm²、0.9-1.1 keV の領域で 1.8×10^6 n/s/cm² となっている。同様の装置はスイスの欧州原子核研究機構(CERN)や米国のロスアラモス国立研究所(LANL)にもあるが、ANNRIの試料位置での中性子強度はこれまでの世界最高の LANL の装置に比較しても約 7 倍強いため放射性同位元素の断面積測定や微量分析が可能となる。また、J-PARC は 1MW での運転が計画されており、中性子強度のさらなる増強が見込まれる。

【核データ測定の一例】 ANNRI における中性子捕獲反応断面積測定の一例として、²⁴⁴Cm 試料 (1.8 GBq, 0.6 mg) の測定結果を図 1 に示す。1mg 以下で 1.8GBq という強い比放射能を持つ試料でも 2~200 eV の範囲で中性子捕獲反応断面積を導出できた。特に 20 eV 以下の共鳴については世界で最初に得られた実験値である。

この結果は、ANNRI を用いる事により、放射性同位元素の断面積測定や微量分析が可能である事を示している。

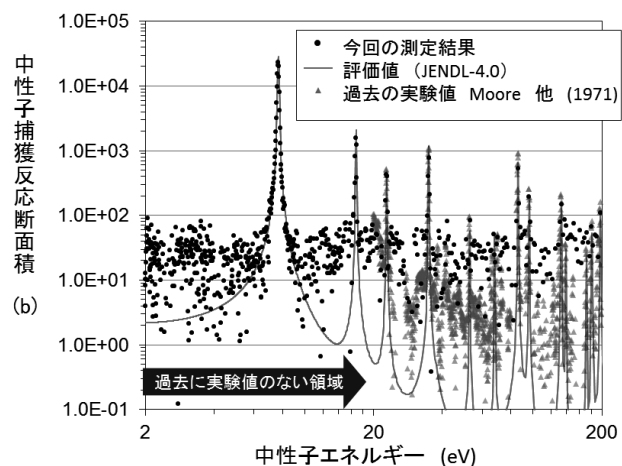


図 1 中性子捕獲反応断面積測定の一例
²⁴⁴Cm の中性子捕獲反応断面積値。

ANNRI での測定結果(黒丸印)を評価値(JENDL-4.0、赤線)及び過去の実験値(青三角印)と比較した結果。

【緒言】 J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の BL04 に設置されている中性子核反応測定装置 (ANNRI) では、即発ガンマ線分析(PGA)、核データ、宇宙核物理などに関する実験が行われている。MLF では大強度陽子加速器からのパルスビームにより、高強度のパルス中性子が得られる。即発ガンマ線分析では中性子捕獲反応によって放出されるガンマ線を測定するが、原子核の多くは熱外中性子エネルギー領域に固有の共鳴を持つ。飛行時間法(TOF)によってパルス中性子のエネルギーを測定し、共鳴エネルギーに相当する即発ガンマ線スペクトルを解析すれば、ノイズとなるバックグラウンドガンマ線に比べて捕獲反応からのガンマ線が相対的に強くなる。ANNRI ではこの TOF を PGA に適用した分析法の研究開発を行なっている。ANNRI に設置されている装置のうち PGA で用いる検出器は、モデレータから 21.5m の位置に設置されており、7つの結晶から構成されるクラスターGe 検出器 2 台、コアキシャル型 Ge 検出器 8 台とコンプトンサプレッサー用の BGO 検出器から構成されている。ANNRI では複数台の Ge 検出器によって測定を行うため、即発ガンマ線の同時計数測定によって生成される MPGA スペクトルも得られる。また、上流部にはダブルディスクチョッパー、ロータリーコリメータ、X ステージコリメータなどが設置されており、バックグラウンドの低減や中性子ビームサイズおよび強度を変更するための機構を備えている。

【分析法開発】 平成 24 年度より PGA、核データ、宇宙核物理の分野横断的なプロジェクト研究「パルス中性子による中性子核反応研究」が採択され、3 分野の研究者の協力のもとで研究開発が推進されてきた。これまでに標準試料を用いた検証実験などを行うとともに、解析ソフト開発やそれに用いるデータベースの整備、バックグラウンドを低減させるための遮蔽体の改良、サンプルチェンジャーの高機能化なども行ってきた。図 1 に ANNRI の Ge 検出器を用いた実験で得られた Au および Ag 試料の TOF スペクトルの例を示す。Au および Ag はそれぞれ 4.9eV と 5.2eV に第一共鳴を持つが、TOF スペクトル上でそれらに対応するピークが観測されている。これらの単元素試料の他に標準試料の測定も行い、得られたスペクトルを解析して従来法との比較を行っている。

本発表では飛行時間法を用いた多重即発ガンマ線分析法開発の状況や ANNRI 装置の高度化について述べるとともに、これまでに得られた実験結果等から明らかになった課題と今後の展望についても述べる。

本研究は科研費 JSPS (22750077) の助成を受けた成果を含む。

Current status of development of multiple prompt gamma-ray analysis with time-of-flight method
TOH, Y.

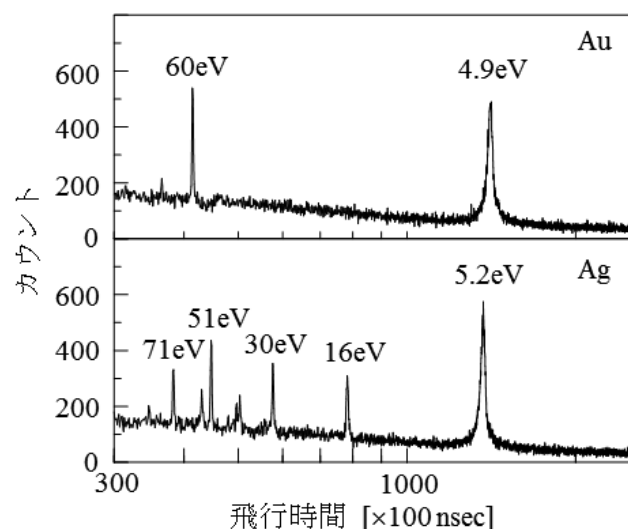


図 1 ANNRI で得られた飛行時間スペクトル

2B10

J-PARC BL04 ANNRI による TOF-MPGA 法を用いた元素分析

(産総研¹、首都大院²、JAEA³、東大院⁴) ○三浦勉¹、海老原充²、藤暢輔³、松尾基之⁴、千葉光一¹、木村敦³、大浦泰嗣²、小豆川勝見⁴

【緒言】大強度陽子加速器施設/物質生命科学実験施設 J-PARC/MLF BL04 に設置された中性子核反応測定装置 (ANNRI: Accurate Neutron-Nucleus Reaction Measurement Instrument) によるパルス状中性子ビームを励起源とする新たな非破壊元素分析法の開発を試みている。パルス状中性子ビームによる飛行時間法を用いた中性子共鳴吸収分光法は元素 (同位体) 特異性の高い分析法¹⁾であるが、ビーム強度が低い場合は長時間の照射と大量の供試料が必要であった。J-PARC/MLF BL04 ANNRI では高強度パルス状中性子ビームと高効率 Ge スペクトロメーターによる飛行時間・即発 γ 線測定を組み合わせた測定が可能になる。よって元素分析における試料量として実用的な 100 mg 程度の試料での中性子共鳴吸収ピークの測定が可能となり、種々の試料への適用が期待できる。

【実験】試料として Alfa Aesar 社製銀パラジウム合金箔 (Pd-Ag; 75:25, 質量; 21.6 mg, 厚さ; 0.025 mm, 9.28 mm×9.28 mm) を用いた。試料を FEP で 2 重に溶封し、ビーム照射領域に合致するようにサンプルホルダーにセットした。パルス状中性子ビームを 23000 秒照射し、測定した。得られたデータを 1 ms/channel の条件でソーティングし TOF スペクトルを得た。TOF スペクトルを以下に示す。中性子共鳴吸収ピークの同定には JENDL-4.0 を用いた。試料組成に対応したピークが確認できた。現在、詳細な解析を進めており、Pd-Ag 合金中の Ag の定量を当面の目標としている。

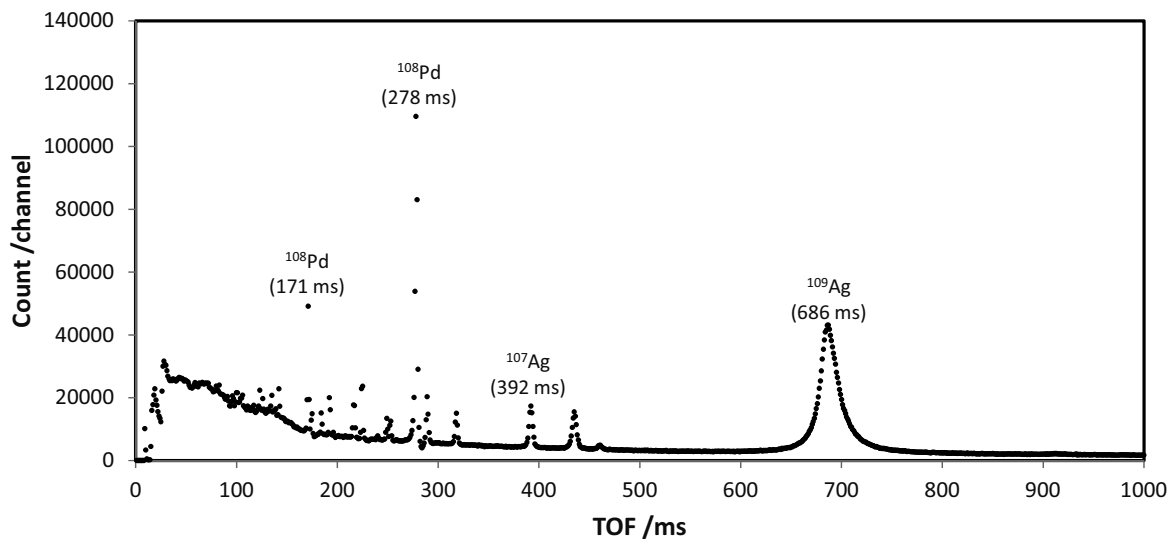


図 Pd-Ag 合金箔試料の TOF スペクトル

参考文献

1. H. Postma *et al*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 248, 115-120, 2001.
2. K. Shibata *et al*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48, 1, 2011.

Elemental Analysis using Time of Flight-Multiple Prompt Gamma Ray Analysis Method on J-PARC BL04 ANNRI

MIURA, T., EBIHARA, M., TOH Y., MATSUO, M., CHIBA, K., KIMURA, A., OURA, Y., SHOZUGAWA, K.

研究発表要旨

ポスター発表

P01～P54

IB 館プレゼンテーション スペース

P01

104 番元素 Rf の同族元素 Zr、Hf のキレート配位子を用いた溶媒抽出挙動の研究

(新潟大院自然¹、東北大電子光セ²、新潟大理³)○田中彰¹、大江一弘¹、菊永英寿²、後藤真一¹、工藤久昭³

【緒言】 超重元素であるラザホージウム (Rf) は現在まで主としてハロゲン化物イオン等の無機配位子を用いた化学研究が行われてきたが、有機配位子を用いた化学研究は非常に少ない。そこで本研究では Rf に関して有機配位子を用い、その錯形成反応を調べることを目的とした。今回は非常に広く利用されているキレート抽出剤の一つであるテノイルトリフルオロアセトン (TTA) を用い、Rf の同族元素であるジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) の溶媒抽出実験を行い、Rf 実験に向けた基礎的なデータの収集を行った。

【実験】 東北大学サイクロトロンにて $^{89}\text{Y} (p, 2n)$ 、 $^{175}\text{Lu} (p, n)$ 反応によって $^{88}\text{Zr} (T_{1/2} = 83.4 \text{ d})$ 、 $^{175}\text{Hf} (T_{1/2} = 70 \text{ d})$ トレーサーを製造し、陰イオン交換分離により無担体トレーサーを調製した。精製したトレーサーは 1 M 硝酸溶液に溶解し、トレーサー溶液 1-2 μL を含む 1 M 硝酸溶液 600 μL と TTA-トルエン溶液 600 μL をポリプロピレンチューブで混合し、25 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温槽中で振盪を行った。30 秒間の遠心分離後、両相 420 μL ずつ分取し、それぞれ Ge 半導体検出器により γ 線を測定し、分配比 D を求めた。

【結果と考察】 はじめに分配比 D の振盪時間依存性を調べた。 ^{88}Zr 、 ^{175}Hf に対し、それぞれ 0.01 M、0.025 M の TTA-トルエン溶液を用いて 1 M 硝酸溶液から溶媒抽出を行ったところ、両元素とも 5 時間程度の振盪時間で分配比が一定となった。そのため以降の実験では 5 時間の振盪時間で抽出操作を行った。 ^{88}Zr 、 ^{175}Hf の 1 M 硝酸溶液からの分配比の TTA 濃度依存性を図 1 に示す。一般に Zr と Hf の抽出挙動は非常に似通っていることが知られているが、本実験の結果では分配比が 1 桁程度異なる結果が得られた。そのため、この抽出系において Rf がどのような挙動を示すかに興味もたれる。

また ^{88}Zr では TTA 濃度が 3×10^{-3} - 3×10^{-2} M の範囲で、 ^{175}Hf では 1×10^{-2} - 5×10^{-2} M の範囲で良好な直線関係が得られた。最小二乗法によりその傾きを求めると、 ^{88}Zr 、 ^{175}Hf とともに傾きは 3.3 となった。これにより 1 M 硝酸溶液中の金属イオンに TTA が 4 配位した錯体ではなく、加水分解による水酸化物イオン、もしくは硝酸イオンが金属イオンに配位した錯体に TTA が配位して抽出されていると考えられる。討論会では水相に過塩素酸を用いた結果と合わせて抽出化学種についての考察を行う。

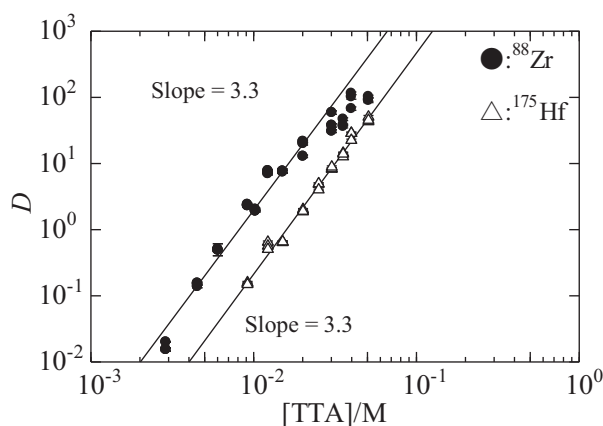


図 1. ^{88}Zr 、 ^{175}Hf の分配比の TTA 濃度依存性
水相：1 M HNO_3 有機溶媒：トルエン

Study on solvent extraction behavior of zirconium and hafnium as homologs of rutherfordium (element 104) with chelate extractant

TANAKA, A., OOE, K., KIKUNAGA, H., GOTO, S., KUDO, H.

P02

104 番元素 Rf 実験に向けた自動抽出装置を用いた Zr と Hf の固液抽出

(阪大院理¹、阪大理²、阪大 RI セ³、理研仁科セ⁴) ○横北卓也¹、木野愛子¹、重河優大¹、豊村恵悟¹、中村宏平¹、笠松良崇¹、高橋成人¹、安田勇輝²、吉村崇³、小森有希子⁴、羽場宏光⁴、金谷淳平⁴、黄明輝⁴、村上昌史⁴、篠原厚¹

【緒言】 本研究グループでは 104 番元素 Rf の抽出平衡下での分配係数 (K_d) を取得することを目指し、抽出挙動の時間依存性を取得できるバッチ型固液抽出装置の開発と同族元素の Zr と Hf の TIOA/HCl 系の固液抽出実験を行ってきた¹。しかし、30 wt% TIOA 樹脂に吸着した Zr と Hf を逆抽出するために 6 M HNO₃/0.01 M HF を用いる必要があり、10 回程度までしか同じ樹脂を繰り返し使用できないという問題点があった。そこで本研究では、抽出剤を Aliquat 336 に変えて抽出を行い、さらに 4 M HCl での逆抽出率や樹脂の使用回数について調べた。また、大阪大学核物理研究センターと理化学研究所にて He/KCl ガスジェット搬送システムとバッチ型固液抽出装置を用いて連続で Zr と Hf のオンライン実験を行った。

【実験】 Aliquat 336 樹脂は MCI GEL (CHP20/P30) に Aliquat 336 を吸着させたものを用いた。オフライン実験では大阪大学核物理研究センターにて ⁸⁹Y(*p,2n*)反応と ^{nat}Lu(*p,xn*)反応により製造した ⁸⁸Zr と ¹⁷⁵Hf を精製後に使用した。28、35、48 wt% Aliquat 336 樹脂を含むバッチ型固液抽出装置の反応容器に ⁸⁸Zr と ¹⁷⁵Hf を含むトレーサー溶液を 0.04 mL を加え、流速 0.84 mL/min で 10 M HCl を 15 s 間送液し、10 s 間振とうした後に溶液を空圧で溶出させた。その後、4 M HCl を約 0.25 mL 反応容器に送液し、振とうし、溶液を空圧で 10 s 間溶出させる逆抽出を複数回行った。この操作を数回ごとに RI トレーサーを加え、102 回連続で行った。また、大阪大学核物理研究センターにて ^{nat}Sr(*α,xn*)反応と ^{nat}Yb(*α,xn*)反応で製造した ^{89m,g}Zr と ¹⁷³Hf、理化学研究所にて ^{nat}Gd(¹⁸O,*xn*)反応で製造した ¹⁶⁹Hf を用いたオンライン実験を行った。

【結果・考察】 Figure 1 に Zr と Hf を 4 M HCl で逆抽出したときの逆抽出率と逆抽出回数との関係を示す。Zr は 28 と 35 wt% Aliquat 336 樹脂では 1 回の逆抽出で約 90% が逆抽出され、48 wt% では約 50% が逆抽出された。また、Hf では 28 wt% では 1 回の逆抽出で約 60% が逆抽出され、Aliquat 336 濃度の増加に伴い、逆抽出率が低下している。これらの結果から、Zr の方が Hf に比べ反応が速いことがわかり、28 wt% Aliquat 336 樹脂では 4 M HCl で 3 回逆抽出を行うことにより Zr と Hf はほぼ全量逆抽出されることが確認できた。そして、この条件での樹脂の使い回しは 100 回程度可能であることを確認した。また、28 wt% Aliquat 336 樹脂を用いたオンライン実験で K_d の時間依存性を調べ、得られた K_d はオフラインで得られた平衡到達下での値と一致し、Rf の実験条件を決定することができた。

(1) A. Kino *et al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. **46**, 241 (2013).

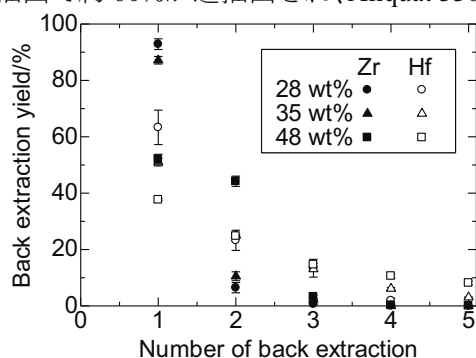


Figure 1: The Back extraction yields of Zr and Hf from 28, 35, and 48 wt% Aliquat 336 resin using 4 M HCl.

Solid-liquid extraction of Zr and Hf using automated solid-liquid extraction apparatus for element 104, Rf, experiment

YOKOKITA, T., KINO, A., SHIGEKAWA, Y. TOYOMURA, K., NAKAMURA, K., KASAMATSU, Y., TAKAHASHI, N. YASUDA, Y., YOSHIMURA, T., KOMORI, Y., HABABA, H., KANAYA, J., HUANG, M., MURAKAMI, M., SHINOHARA, A.

P03

120 GeV, 400 MeV 陽子と Y による軽核の核反応断面積の測定

(京大原子炉¹、京大防災研²、東大タンデム加速器³、高エネ研⁴、清水建設⁵、JAEA⁶、アトックス⁷、フェルミラボ⁸、阪大院理⁹、阪大核物理研究センター¹⁰、Purdue 大¹¹、カリフォルニア大学バークレー校¹²、理研¹³) ○奥村慎太郎¹、関本俊¹、八島浩¹、松四雄騎²、松崎浩之³、松村宏⁴、豊田晃弘⁴、大石晃嗣⁵、松田規宏⁶、春日井好己⁶、坂本幸夫⁷、中島宏⁶、D. Boehnlein⁸、R. Coleman⁸、G. Lauten⁸、A. Leveling⁸、N. Mokhov⁸、E. Ramberg⁸、A. Soha⁸、K. Vaziri⁸、二宮和彦⁹、嶋達志¹⁰、高橋成人⁹、篠原厚⁹、M. W. Caffee¹¹、西泉邦彦¹²、柴田誠一¹³、大槻勤¹

【緒言】 加速器質量分析法(AMS)は、考古学分野における骨や衣服の年代測定、地球化学分野における河川の浸食速度調査など、様々な分野で用いられている。また AMS はその測定精度の良さから、核データ分野における宇宙線生成核種(¹⁰Be, ²⁶Al, ³⁶Cl など)の生成断面積の測定にも有効に利用されている。本研究では、AMS を用いて、これまで測定データがないエネルギー領域における、中重核を標的核とした軽核の陽子誘起核反応断面積を測定したので、その結果を報告する。

【実験】 400 MeV, 120 GeV 陽子照射はそれぞれ大阪大学核物理研究センターのリングサイクロトロン、米国フェルミ国立加速器研究所の Meson test ビームラインにおいて行った。陽子照射後の Y, Tb ターゲットに、Be, Al キャリアを添加し、硝酸で溶解し、シュウ酸塩として Y, Tb を沈殿除去した。陽イオン交換法で目的イオンを単離し、沈殿法で得た水酸化物を、電子レンジ増埧あるいは、電気炉でそれぞれ酸化物に焼成した。AMS 用カソードにプレスし、東京大学タンデム加速器研究施設において ¹⁰Be-, ²⁶Al-AMS に供した。測定結果から ¹⁰Be, ²⁶Al を定量し、⁸⁹Y(p, x)¹⁰Be (E_p= 400 MeV, 120 GeV), ¹⁵⁹Tb(p,x)¹⁰Be (E_p= 400 MeV)の核反応断面積を算出した。

【結果】 本研究の結果と文献値[1-3]を用いて、¹⁰Be の核反応断面積を標的核の質量数に対してプロットした(Fig.1)。照射エネルギーが 400 MeV の場合、質量数が小さい領域では、標的核の質量数が大きくなるにつれて反応断面積は減少するが、標的核の質量数が 80 程度以上になると、反応断面積が標的核の質量数の増加とともに大きくなる傾向が示唆された。発表時には各照射エネルギーにおける、¹⁰Be, ²⁶Al の生成断面積と標的核の質量数との関係について詳細に議論する。

【参考文献】 [1] R. Michel et al., Nucl. Instrum. Methods B **129**, 153 (1997). [2] Th. Schiekel et al., Nucl. Instrum. Methods B **114**, 91 (1996). [3] S. Shibata et al., Phys. Rev. C **48**, 2617 (1993).

Measurements of cross sections for production of light nuclides by 120 GeV and 400 MeV proton bombardment of Y

OKUMURA, S., SEKIMOTO, S., YASHIMA, H., MATSUSHI, Y., MATSUZAKI, H., MATSUMURA, H., TOYODA, A., OISHI, K., MATSUDA, N., KASUGAI, Y., SAKAMOTO, Y., NAKASHIMA, H., BOEHNLEIN, D., COLEMAN, R., LAUTEN, G., LEVELING, A., MOKHOV, N., RAMBERG, E., SOHA, A., VAZIRI, K., NINOMIYA, K., SHIMA, T., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A., CAFFEE, M. W., NISHIIZUMI, K., SHIBATA, S., OHTSUKI, T.

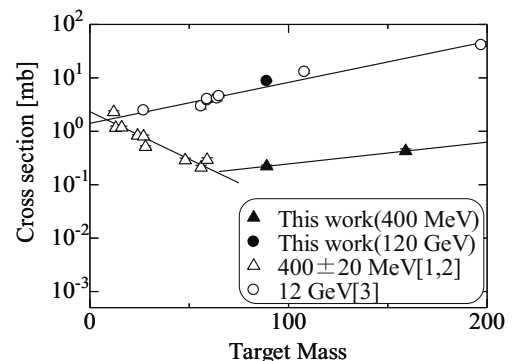


Fig.1. Cross section of ¹⁰Be as a function of target mass number

【緒言】 超重元素の化学研究において、等温ガスクロマトグラフィは揮発性化合物の吸着エンタルピー ΔH_{ads} を求める手法としてよく利用されており、多くの場合モンテカルロ法による解析が行われている。しかし、シミュレーションに採用する実験条件に関わるパラメータの不確かさを見積もることは困難であるため、得られた吸着エンタルピーの正確度について評価をすることが求められている。そこで本研究では、天然放射壊変系列中の核種として簡便に手に入れられる²¹²Biをトレーサーに用いて、比較的揮発性の高いBiCl₃の等温ガスクロマトグラフィ挙動を実験装置の較正に利用する手法を検討した。

【実験】 マクロ量での実験を行うに当たって、塩素や塩化水素といった取扱いに危険を伴う塩素化剤を用いず、塩化物を直接揮発させることとした。しかし、塩化ビスマス(BiCl₃)には潮解性があり、また、水和水がついた状態で急激に加熱すると不揮発性の塩化酸化ビスマス(BiOCl)が生成する。そこで、まず、市販の塩化ビスマスを用いて、加熱により塩化物が揮発するかどうかを確認した。実験装置のセットアップをFig.1に示す。Heガスを流量0.8 L/minで流し、ポンプの排気を調節することで内部圧力を101 kPaとした。BiCl₃ 7.6 mgを詰めたガラス管を反応部に入れ、100 °Cで1時間乾燥させた。その後、反応部の温度を500 °Cに設定し、1,2,4,6,8,10分毎に反応部から揮発した成分を捕集した。最初の1分のみ廃棄用ガラス管に捕集した。捕集したBiCl₃を2 M HClに溶解し、チオ尿素を用いたビスマス錯体による比色定量を行った。

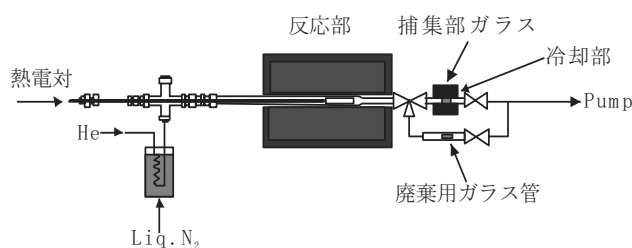


Fig.1 実験装置のセットアップ

【結果】 Fig.2 は反応部の温度上昇に伴い揮発した成分中に含まれるBiの量を示したものである。捕集開始後1~3分程度の間には捕集量が最大となった。揮発し始める温度は、約250 °C程度であることがわかった。また、反応部に残ったBiはほとんどなく、不揮発性塩化酸化物の生成を抑制できた。以上の結果からこの装置に等温部を接続して一定時間でカラムを通過する揮発性化合物の割合を調べることで、カラムとの吸脱着挙動を調べることができる。講演ではさらに詳細な実験結果について報告する。

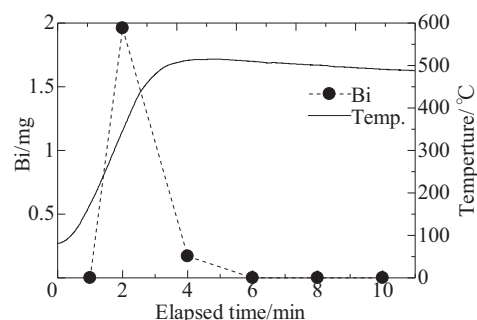


Fig.2 捕集量の時間変化

GARIS を用いた 113 番元素研究の総括

(理研仁科セ¹、九大理²) ○加治大哉¹、森本幸司¹、羽場宏光¹、森田浩介^{1,2}

新元素発見を目的とした 113 番元素探索を、2003 年秋から 2012 年秋までの 10 年間にわたり、理研の気体充填型反跳分離装置 GARIS を用いて取り組んできた。理研-重イオン線形加速器から供給される ⁷⁰Zn ビームを約 450 μg/cm² の ²⁰⁹Bi 標的に照射し、²⁰⁹Bi(⁷⁰Zn,n)²⁷⁸113 反応を起こさせた。この反応によって生成した 113 番元素の同位体 ²⁷⁸113 を GARIS により入射粒子や副反応生成物から分離した後、焦点面検出器へと搬送した。飛行時間検出器と位置敏感型シリコン検出器を組み合わせることにより粗い質量測定を行い、さらに同じ位置から引き続いて起こるα崩壊や核分裂事象を観測することで核種同定を行った。10 年にわたるビーム照射の軌跡を図 1 に示した。正味の照射日数として 576 日かけて、⁷⁰Zn 粒子を平均ビーム電流 0.5 pμA で 1.4×10²⁰ 個を ²⁰⁹Bi 標的に照射をおこなった。

2004 年、2005 年に 4 回の α 崩壊後の ²⁶²Db が自発核分裂する崩壊連鎖を 2 事象確認した(図 2) [1,2]。当時、²⁴⁹Bk+²²Ne および ²⁴³Am+²⁶Mg 反応により合成報告[4,5]のあった ²⁶⁶Bh への到達を根拠に新元素発見を主張したが、事象数不足ならびに既知核へ到達が欠如しているとの判断により新元素認定には至らなかった[6]。2009 年、既知核への到達を確固たるものとするために、²⁴⁸Cm+²³Na 反応による ²⁶⁶Bh 合成実験を行った。これにより、新元素認定基準の一つである親-娘核間の相関関係の確立に加え、認定基準の一つであるクロスボンバードメントも成立した[7]。本報告は、次回の新元素認定審査対象(2008 年 7 月 31 日以降の成果報告)として初となる“experimental demonstration”である。さらに、待望となる 3 事象目の観測に成功し、それは ²⁶²Db および ²⁵⁸Lr の α 崩壊をし、既知核への到達を示す決定的な根拠となった(図 2)[8]。

本報告では、113 番元素同定に至る過程を総括する。

参考文献

[1] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., JPSJ 73, 2593(2004).
 [2] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., JPSJ 76, 045001(2007).
 [3] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., JPSJ 81, 103201(2012).
 [4] P. A. Wilk et al., PRL 85, 2697 (2000).
 [5] Z. Qin et al., Nucl. Phys. Rev. 23, 400 (2006).
 [6] R. C. Barber et al., Pure Appl. Chem. 83, 1485 (2011).
 [7] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., JPSJ 78,064201(2009).

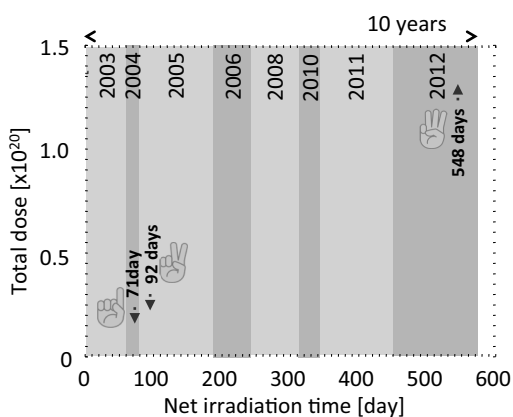


図 1. 113 番元素探索における dose 積算量、3 事象の観測時期。

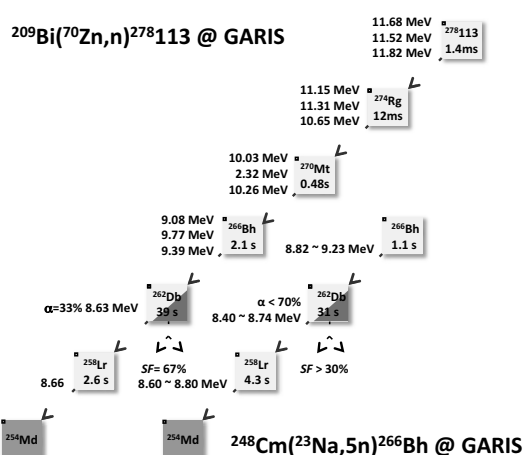


図 2. 113 番元素探索で観測された崩壊連鎖[1-3]とクロスボンバードメント実験で観測された ²⁶⁶Bh からの崩壊連鎖[7]。

Summary on the 113th element search using GARIS
 KAJI, D., MORIMOTO, K., HABA, H., MORITA, K.

【緒言】我々のグループでは、105番元素 Db の化学研究の基礎実験において、同族元素である Ta の無担体の放射性トレーサーを使用するために、Ta の長寿命同位体である ^{179}Ta ($T_{1/2} = 1.82$ y) を $^{nat}\text{Hf}(p, x)$ 反応や $^{nat}\text{Hf}(d, x)$ 反応で製造し、これらの反応の生成断面積や収量を調査してきた[1,2]。しかし、 ^{179}Ta は γ 線を放出しないため、その定量のためには EC 壊変後に放出される Hf の特性 X 線を測定する必要があるため、他の核種の寄与や妨害を受けやすい。同じく長寿命の Ta 同位体である ^{182}Ta ($T_{1/2} = 114.74$ d) は γ 線放出核種であるため、より利便性がよい。一般に、 ^{182}Ta は原子炉で ^{181}Ta の中性子捕獲反応で製造されているが、この方法ではマクロ量の Ta が含まれるため、シングルアトムスケールで行われる Db 実験用のトレーサーとしては適さない。最近、Tárkányi ら[3]は 40 MeV の α ビームを用いた $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)$ 反応による生成核種の断面積を測定しており、エネルギーとともに増加する $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)^{182}\text{Ta}$ 反応の励起関数を報告している。本研究では、この反応による ^{182}Ta の効率的な製造条件を調べるため、よりエネルギーが高い 50 MeV の α ビームによる $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)$ 反応で製造される核種の生成断面積を測定した。

【実験】 ^{nat}Hf 箔 (97%, 23 μm) 12 枚と ^{nat}Cu 箔 (99.9%, 9 μm) 12 枚のスタックに、理研 AVF サイクロトロンから供給される 50 MeV の α ビームを 31 分間照射した。 ^{nat}Cu 箔はビームモニターとして使用し、 $^{nat}\text{Cu}(\alpha, x)^{67}\text{Ga}$ モニター反応により求めた平均ビーム電流は 0.23 μA であった。照射終了後、各標的箔について Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーを行った。

【結果と考察】今回、 $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)^{176,177,178}\text{W}$, $^{175,176,177,178,182,183}\text{Ta}$, $^{175,179}\text{m}^2\text{Hf}$ 反応の生成断面積が測定された。図 1 に本研究の目的である $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)^{182}\text{Ta}$ 反応の励起関数を示す。測定した励起関数は 41.5 \pm 1.2 MeV において、最大の断面積 8.3 \pm 0.3 mb を示した。先行研究[3]の結果は 33.6 MeV 以上においては本研究の結果と矛盾しない一方、30.7 MeV 以下では低い値を示した。TALYS-1.4 コード[4]による理論計算はピーク近傍において低い値を示すが、概ね実験値を再現している。測定した断面積に基づいて見積もった 50.2 MeV までの積算収量は 5.2 kBq/ μAh であった。

【参考文献】

- [1] M. Murakami et al., Appl. Radiat. Isot. **90**, 149 (2014).
- [2] M. Murakami et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. **47**, in press.
- [3] F. Tárkányi et al., Appl. Radiat. Isot. **91**, 114 (2014).
- [4] A. J. Koning et al., in Proceedings of the International Conference on Nuclear Data for Science and Technology, edited by O. Bersillon et al. (EDP Sciences, 2008) p. 211.

Excitation functions for the $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)$ reactions
MURAKAMI, M., HABA, H., SHIBATA, S., KUDO, H.

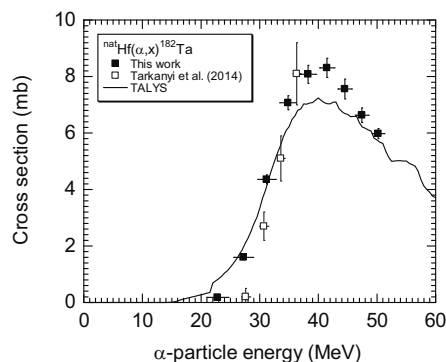


図 1. $^{nat}\text{Hf}(\alpha, x)^{182}\text{Ta}$ 反応の励起関数。

【緒言】我々のグループでは、Tc および Re の担体無添加 RI トレーサーを製造して 107 番元素ボーリウム(Bh)の化学研究に向けた基礎実験を行うことを計画している。本研究では、今後 Tc の RI トレーサー、特に半減期が長くトレーサー実験に利用しやすい ^{95m}Tc ($T_{1/2} = 61$ d) を定量的に製造していくため、 $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)$ 反応により生成する Tc 同位体の励起関数をスタックフォイル法により測定した。得られた結果を先行研究のデータや理論計算コードの値と比較したので報告する。

【実験】実験は理研 AVF サイクロトロンを用いて行った。天然同位体組成の Mo 箔 (純度 99.95%, 厚さ 20.9 mg/cm²) 17 枚, Ti 箔 (99.5%, 9.2 mg/cm²) 16 枚, Ta 箔 (99.95%, 16.1 mg/cm²) 16 枚から成るターゲットスタックに 24 MeV の重陽子ビームを 1 時間照射した。Ti 箔は $^{\text{nat}}\text{Ti}(d,x)^{48}\text{V}$ 反応により重陽子のビーム強度と入射エネルギーを校正するために、Ta 箔は重陽子のエネルギーを減衰させるために用いた。平均のビーム電流は 0.17 μA であった。照射後、各ターゲット箔について Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーを行い、 $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)$ 反応で生成した Tc, Mo, Nb 及び Zr 同位体の反応断面積を求めた。

【結果と考察】本研究では、 $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)$ 反応により生成する $^{93m,93g,94m,94g,95m,95g,96m,96g,97m,99m,101}\text{Tc}$, $^{93m,99,101}\text{Mo}$, $^{90g,92m,95m,95g,96g}\text{Nb}$, ^{89g}Zr の励起関数を測定することができた。結果の一例として、 $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)^{95m}\text{Tc}$ 反応の励起関数を図 1 に示す。本研究で得られた ^{95m}Tc の励起関数は先行研究[1-3]の結果と誤差範囲内で一致している。一方、理論計算コード TALYS [4]は、10 MeV 以上の領域において $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)^{95m}\text{Tc}$ 反応の断面積を過小評価することがわかった。得られた生成断面積から見積った Tc 同位体の Thick-target yield を図 2 に示す。23.7 MeV での ^{95m}Tc の収率は 0.35 MBq/ $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ であることがわかった。

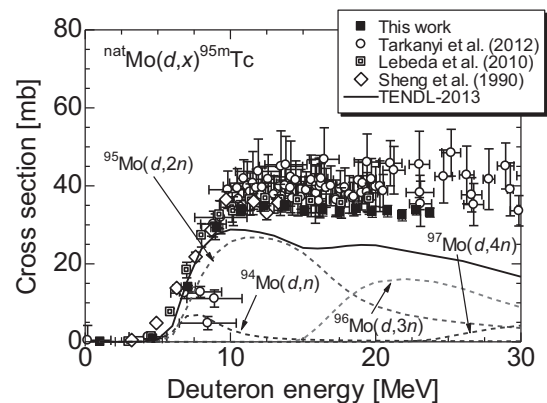


図 1. $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)^{95m}\text{Tc}$ 反応の励起関数.

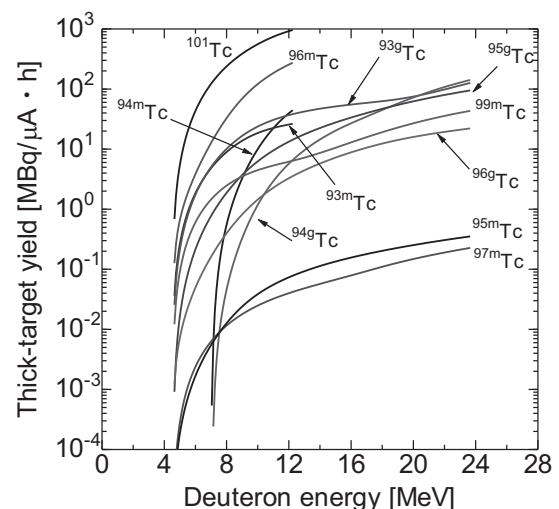


図 2. 生成断面積から求めた Tc 同位体の Thick-target yield (1 μA で 1 時間照射後の生成放射能).

- [1] W. Sheng et al., Inst. Nucl. Sci. Technol. Sichuan Univ. Rep., NST-004 (1990).
 [2] O. Lebeda et al., Appl. Radiat. Isot. **68**, 2425 (2010).
 [3] F. Tárkányi et al., Nucl. Instrum. Meth. B **274**, 1 (2012).
 [4] A. J. Koning et al., TENDL-2013: TALYS-based Evaluated Nuclear Data Library, 2013.
 Measurement of production cross sections of Tc isotopes in the $^{\text{nat}}\text{Mo}(d,x)$ reactions
 KOMORI, Y., MURAKAMI, M., HABA, H., SHIBATA, S.

【緒言】104番元素 Rfの化学的性質を明らかにするために、これまで Rf および同族元素である Zr, Hf の塩化物に対する等温ガスクロマトグラフィ実験が Kadhodayan らや Türlér らによって行われた[1,2]。その結果、Zr, Hf, Rf 塩化物の吸着エンタルピー $-\Delta H_a$ をそれぞれ -74 ± 5 , -96 ± 5 , -77 ± 6 kJ/mol と求め、揮発性の序列を $ZrCl_4 \geq RfCl_4 > HfCl_4$ とした。しかし、 $ZrCl_4$ と $HfCl_4$ の揮発性の関係がマクロ量における蒸気圧曲線の関係[3]と異なり、このことについて妥当な説明がなされていない。本発表では、マクロ量の Zr, Hf 塩化物およびトレーサーを用いた実験の等温ガスクロマトグラフィ挙動について議論する。

【実験】Zr および Hf の四塩化物は空気中の水分により加水分解を起こすため、定量的に取り扱うことが困難である。そこで、マクロスケールの実験では、Zr および Hf の塩化酸化物の熱分解反応によって塩化物を生成した。He 気流によって搬送された塩化物は等温カラムを通過した後、水冷却捕集部にて一定時間捕集された。捕集された Zr および Hf の定量は、アルセナゾⅢを用いた吸光光度法にて行った。等温カラム温度は70—450 °Cの範囲で変化させた。

次に、上記の実験において、揮発性化合物の等温カラムとの吸脱着挙動が、気相化学で一般的に用いられる吸着モデルに従っているのかを詳細に調査するため、トレーサーを用いてカラムを通過する揮発性化合物の量の時間変化を測定する実験を行うこととした。モデルによると、等温カラムが低温度の場合、揮発性化合物は等温カラム表面との吸脱着に時間がかかる為、ゆっくりとカラムを通過するはずである。

しかし、トレーサーをマクロ量の塩化酸化物と単純に混合して熱分解反応させてもトレーサーがマクロ量の成分とは異なる挙動を取るなどの問題点がある為、酸化物を四塩化炭素で塩素化[4]することで塩化物を生成した。

【結果】マクロスケールにおける等温カラム温度に対する収率を Fig.1 に示す。揮発性の順番は $Hf \geq Zr$ となり、蒸気圧曲線から考えられる関係と一致した。また、トレーサーを用いた酸化物の塩素化の効率は、30%前後であった。発表では、トレーサー実験の結果も加えてより詳細な実験と結果について報告する。

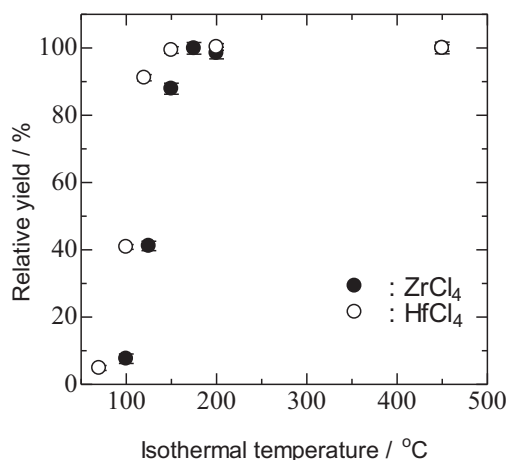


Fig.1 マクロスケール実験における収率曲線

[1] B. Kadkhodayan *et al.*, *Radiochim. Acta* **72**, 169 (1996)

[2] A. Türlér *et al.*, *J. Alloys Comp* **271**, 287 (1998)

[3] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hessemann, Eds., *Thermochemical properties of inorganic substances II*, Berlin, Springer Verlag (1991)

[4] W. S. Hummers, S. Y. Tyree, Jr., S. Yolles, "Zirconium and Hafnium Tetrachlorides" in *Inorganic Synthesis IV*, McGraw-Hill Book Company, Inc (1953)

P09

Sg の同族元素 Mo, W のシュウ酸水溶液からのイオン対抽出挙動

(新潟大院自然¹、原子力機構²、広島大院理³、茨城大院理工⁴、金沢大院自然⁵、理研⁶、新潟大理⁷)○後藤尚哉¹、大江一弘¹、村上昌史^{1, 6}、後藤真一¹、塚田和明²、豊嶋厚史²、浅井雅人²、佐藤哲也²、宮下直³、金谷佑亮^{2, 4}、北山雄太⁵、羽場宏光⁶、小森有希子⁶、工藤久昭⁷

【緒言】 当研究室では 106 番元素シーボーギウム(Sg)の溶液化学実験に向けて、同族元素モリブデン(Mo)ならびにタングステン(W)を用いた基礎研究を進めている。化学実験に用いられる²⁶⁵Sg は半減期が約 10 秒と短いことから、迅速な抽出系で実験を行う必要がある。これまでに Mo ならびに W の放射性トレーサーを用いていくつかの抽出系を調べ、水相にシュウ酸水溶液、有機相に四級アンモニウム塩 Aliquat 336 を溶解させたトルエン溶液を用いることによって、迅速な抽出が可能であることが示唆された。そこで本研究では、この抽出系における Mo と W の抽出挙動の振とう時間依存性や抽出剤濃度依存性等を詳細に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、^{nat}Y(⁶Li, xn)および^{nat}Lu(⁶Li, xn)反応により生成した^{93m}Mo(6.85 h)ならびに¹⁷⁶W(2.5 h)を He/KCl ガスジェットシステムにより化学実験室に搬送し、PTFE 製シート上に捕集した。搬送物を 700 μL の 0.01 M シュウ酸/0.1 M HCl/0.9 M LiCl 水溶液に溶解し、等量の Aliquat 336-トルエン溶液を加えて一定時間振とう後、30 秒間遠心分離を行った。その後、両相から 500 μL ずつ分取して、放射能を測定し、分配比 D を算出した。分配比は有機相と水相中の放射能の比として定義した。W については^{nat}Ta(p, n)反応により生成した¹⁸¹W トレーサー(121.2 d)を用いた実験も行った。

【結果】 分配比の振とう時間依存性を調べた結果、Mo, W 共におよそ 30 秒から 1 分程度で平衡に到達し、迅速な抽出が可能であることが分かった。今後、当研究室で開発中の迅速溶媒抽出装置[1]を用いて更なる迅速抽出を検討する予定である。次に、Mo, W の分配比の Aliquat 336 濃度依存性を図 1 に示す。Mo は 10⁻⁴ M 以下の濃度領域で傾き 2.1 の直線を示し、W は 10⁻³ M より低い濃度で傾き 1.3 の直線を示した。Mo と W はシュウ酸水溶液中で MO₂(C₂O₄)₂²⁻ (M = Mo, W)として存在すると報告されており[2, 3]、我々の Mo のデータはこれらの報告に一致している。一方、W のデータは文献とは異なり電荷-2 の錯体形成を示しておらず、異なる錯体を形成している可能性がある。今後、W の錯体に関してさらに検証を進める予定である。

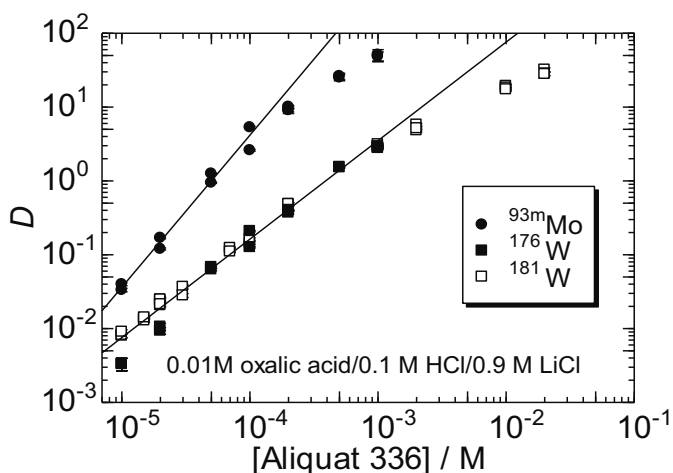


図 1. Mo と W の分配比(D)の Aliquat 336 濃度依存性。

[1]T. Koyama *et al.*, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry ' 13 (APSORC 13), 25NCP05.

[2]矢ヶ部憲児, 南晋一, 日本化学会誌, (1983), 1045.

[3]矢ヶ部憲児, 岩元浩一, 南晋一, 日本化学会誌, (1985), 714.

Solvent extraction behavior of Mo and W from oxalic acid solution by Aliquat 336

GOTO, N., OOE, K., MURAKAMI, M., GOTO, S., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., SATO, T. K., MIYASHITA, S., KANEYA, Y., KITAYAMA, Y., HABA, H., KOMORI, Y., KUDO, H.

P10

U-235mの脱励起過程の研究に向けた反跳核捕集装置の開発
(阪大院理)○重河優大¹、笠松良崇¹、篠原厚¹

【緒言】 「内部転換」のような原子核と軌道殻電子の相互作用を伴う核壊変過程では、殻電子の状態に依存して核壊変の確率が変化することが期待される。^{235m}Uは化学状態の変化に伴って最大で5%程度の半減期の変化が観測された核種である[1]。^{235m}Uは76.8 eVという非常に低い励起エネルギーを持ち、内部転換によって脱励起する。内部転換に寄与できるのは外殻電子のみであり化学状態が核壊変の確率に影響を与える。これまでいくつかの化学形に対して半減期の測定が行われているが、系統的な理解には至っていない。本研究では、内部転換電子のエネルギースペクトルを測定することでどの殻電子がどの程度内部転換に寄与するかを調べ、半減期変化と軌道殻電子の状態の変化の関係を詳細に議論することを目標とする。^{235m}Uは²³⁹Puの α 壊変により生成する。今回、²³⁹Puから反跳によって飛び出す^{235m}Uを捕集するための装置を製作した。テスト実験として、 α 壊変エネルギーがよく似た²²⁸Thを用いて反跳生成物の²²⁴Raを捕集し、捕集効率を求めることで、反跳核捕集装置の性能評価を行った。現在、低エネルギー内部転換電子のエネルギースペクトル測定装置の開発を進めている。

【実験】 まず、反跳核捕集装置の設計、製作を行った。²²⁸Th試料は、Smとの共沈によって3種類(ϕ 10, ϕ 18の試料, 厚めの試料)作成し、電着によって3種類(ϕ 10の試料 2種類, バナーで加熱していない試料)作成した。反跳核捕集装置を用いて²²⁸Th ($T_{1/2} = 1.913$ y) から反跳してくる²²⁴Ra ($T_{1/2} = 3.66$ d)を捕集し、捕集板を α 線測定して捕集効率を求めた。²²⁸Th試料の種類(6種類)、線源と捕集板間の距離(1.5 mm, 6 mm)、気圧(N₂ 1 atm, 真空)、線源と捕集板間の印加電圧(0~650 V)を変化させ、捕集効率の変化を調べた。また、²²⁴Raを捕集した捕集板を溶液(水, 0.1 M HCl, ヘプタン)で洗い、溶液化効率を求めた。

【結果と考察】 真空中で捕集した場合、捕集効率は電圧によらず一定であるのに対して、N₂ 1 atm中で捕集した場合、電圧の増加に伴って捕集効率が増加し、ある電圧以上になると捕集効率は一定となった(Fig. 1)。捕集効率の最大値は線源試料の厚さに大きく依存することが分かった。²³⁹Pu試料は ϕ 18, 厚さ 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度で作成することとした。その際の捕集効率は10%程度であると推定され、30分の捕集で約6000 Bqと電子測定に十分な量の^{235m}Uが得られると見積もることができた。溶液化効率は、N₂ 1atmで捕集した場合で100%に近く、真空中で捕集した場合は捕集板内部まで²²⁴Raが打ち込まれるため10~20%程度と低い値を示した。N₂ 1atmで捕集した場合は反跳核が捕集板表面に存在し、容易に溶液化できるため、迅速に化学状態を変えることができると考えられる。

[1] M. N. Mevengnies *et al.*, Phys. Lett. 49B(5), 428 (1974).

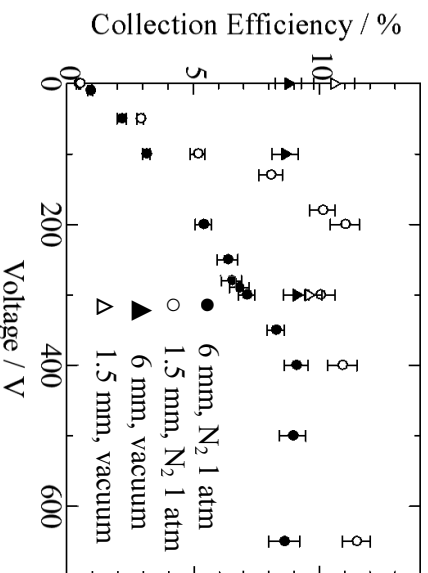


Fig. 1 Collection efficiency of ²²⁴Ra from precipitated ²²⁸Th source

Development of a collection apparatus for recoil products toward the study of the deexcitation process of U-235m
SHIGEKAWA, Y., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A.

P11

超重核研究のための焦点面検出器の開発

(理研仁科セ¹、山大院理工²、山大理²、原子力機構⁴) ○加治大哉¹、森本幸司¹、若林泰生、武山美麗^{1,2}、門叶冬樹^{1,3}、浅井雅人⁴

はじめに

当研究室では、2 台の気体充填型反跳分離装置(GARIS および GARIS-II)を用いて行われる超重核研究に合わせた焦点面検出器を開発している。最近、超重核の α 崩壊や核分裂事象に伴って放出される γ (X)線を同時計測することを目的として、Si-Ge 検出器アレイを新規に開発した(図 1)。 $^{207,208}\text{Pb}+^{48}\text{Ca}$ 融合反応によって生成する $^{253,255}\text{No}$ を用いて α - γ (X)線同時計測を行い、その性能評価を行った。あわせて、 $^{206}\text{Pb}+^{48}\text{Ca}$ 融合反応によって生成する ^{252}No を用いて、自発核分裂に対する応答性も調べた。

実験

実験は、理研重イオン線形加速器施設で行った。主要な実験条件を以下に示す。

- Target: $530 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ^{208}Pb on $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ C
- Target: $371 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ^{207}Pb on $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ C
- Target: $353 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ^{206}Pb on $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ C
- Projectile: $218.5 \text{ MeV } ^{48}\text{Ca}^{11+}$ $I = 0.86 \mu\text{A}$
- Magnetic rigidity: 2.064 Tm for $^{253,254,255}\text{No}$
- Filled gas: pure He at $P = 73 \text{ Pa}$

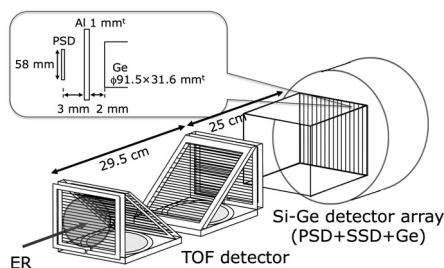


図 1. 新焦点面 Si-Ge 検出器アレイ [1]。

結果と考察

α - γ (X)線同時計測の一例として、 $^{207}\text{Pb}(^{48}\text{Ca}, 2n)^{253}\text{No}$ 実験で得られた結果を図 2 に示す。 ^{253}No に起因する 8.004 MeV α 崩壊に伴って放出される γ 線 $150.4, 221.5, 279.5 \text{ keV}$ を明確に計測した。これらは、先行研究で報告されている遷移エネルギーと良く一致している[2]。同様に $^{208}\text{Pb}(^{48}\text{Ca}, xn)^{253,255}\text{No}$ 反応生成物の分光測定にも成功した。 $0.86 \mu\text{A}$ という大強度重イオンビーム照射実験にもかかわらず低バックラウンドでの測定ができたことから、さらに重い超重核への応用が期待できる。加えて、 $^{206}\text{Pb}(^{48}\text{Ca}, 2n)^{252}\text{No}$ 反応生成物の自発核分裂に伴って放出される γ 線との同時計測からビーム起源事象と核分裂事象を区別するためのプローブとしての有用性が得られた。

本報告では、それらの詳細に加えて、GARIS-II の焦点面検出器開発の現状についても報告する。

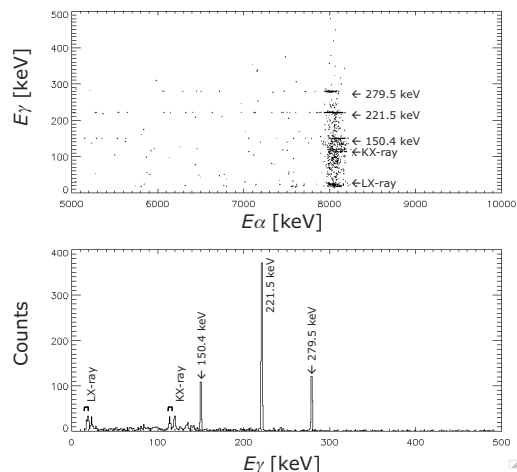


図 2. (a) α - γ 線同時計測の二次元プロットおよび (b) γ エネルギー軸への投影[1]。

参考文献

- [1] D. Kaji, K. Morimoto et al., Contribution to Advances in Radioactive Isotope Science (ARIS2014).
- [2] F. P. Heßberger et al., Eur. Phys. J. A48, 75 (2012).

R&D of focal plane detector for superheavy element study

KAJI, D., MORIMOTO, K., WAKABAYASHI, Y., TAKEYAMA, M., TOKANAI, F., ASAI, M.

はじめに

超重金属を合成するためには、大強度重イオンビーム照射に耐える標的システムが必要不可欠である。当研究室では、気体充填型反跳分離装置の特徴を生かしたガス冷却型回転標的を用いることで、標的の溶融といった熱的ダメージを回避している[1]。標的の放熱プロセスとして熱伝導、熱対流、熱輻射が考えられるが、何に起因してどのような時間スケールで標的が冷却されているのかを知ることは、標的の開発において重要である。そこで、輻射温度計を用いて重イオンビーム照射に対する標的の温度上昇を測定し、標的の冷却メカニズムについて考察を行った。

実験

実験は、理研重イオン線形加速器施設で行った。気体充填型反跳分離装置 GARIS-II の回転標的円盤上に、種々の標的を設置した。充填ガスあり・なしの条件下、ビーム照射による温度上昇の変化を輻射温度計で観測した(図 1)。主要な照射条件と用いた温度計の仕様を以下に示す。

標的組成: C/²⁰⁸Pb, C/²⁰⁹Bi, Ti/¹⁶⁹Tm

標的厚: 300~400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

入射粒子: 120 MeV ²³Na⁷⁺, 125 MeV ²⁷Al⁸⁺

輻射温度計: ハザマ測器(株) IN5-L+

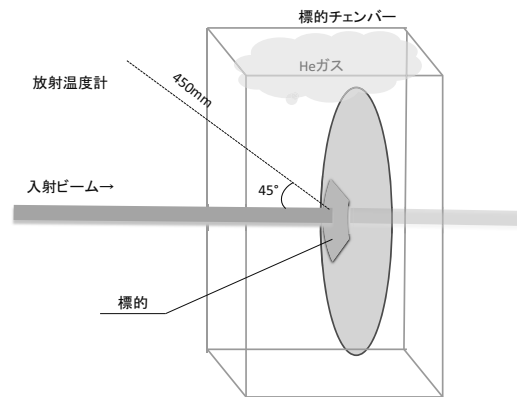


図 1. 温度測定の概要。

結果と考察

測定の一例として、真空条件下で ²⁰⁹Bi 標的を 271pA 125 MeV ²³Na⁷⁺ビームで照射した際の結果を図 2 に示す。ビーム ON から 0.81 s で平衡に達し、ビーム OFF から 0.93 s という短時間で室温に戻ることがわかった。真空条件下であることから、標的物質中における熱伝導および熱輻射による冷却プロセスが考えられるが、短時間での変化を示すことから熱輻射が支配的であると考えられる。ガスを充填した場合、平衡温度は下がり、ビーム OFF からの温度減衰時間が短くなることもわかった。熱伝導・熱輻射による冷却加えて、充填ガスの熱対流による冷却も効いている事がわかった。

本報告では、重イオンビーム照射に対する標的の温度変化について紹介し、熱伝導・熱対流・熱輻射を考慮した熱計算シミュレーションによって冷却メカニズムを議論する。その詳細に加え、回転標的に設置された個々のセクター標的の ID 化などのモニターシステムについても紹介する。

参考文献

[1] D. Kaji et al., Nucl. Instr. and Meth. A590, p.198 (2007).

R&D of target for superheavy element production and its monitoring system
KAJI, D., TANAKA, K., MORIMOTO, K.

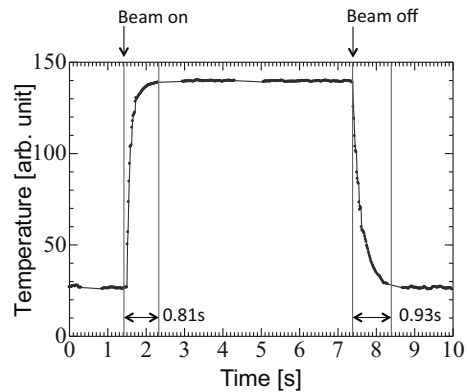


図 2. 真空条件下で ²⁰⁹Bi 標的を 271pA 125 MeV ²³Na⁷⁺ビームで照射した際の標的の温度応答。

超重元素ラザホージウム (Rf) の溶液化学実験のための TTA 逆相クロマトグラフィーによる Zr, Hf の吸着挙動

(金沢大院自然¹、理研²、原子力機構³、東北大電子光セ⁴、新潟大院自然⁵、金沢大理工⁶)○福田芳樹¹、北山雄太¹、羽場宏光²、塚田和明³、豊嶋厚史³、菊永英寿⁴、Huang M. H.²、村上昌史^{2,5}、小森有希子²、千代西尾伊織⁶、後藤尚哉⁵、津藤翔平⁵、長岡哲也⁵、大江一弘⁵、谷口拓海¹、上野慎吾¹、林和憲¹、横山明彦⁶

【緒言】 これまで、陽イオン交換樹脂を用いた HF/HNO₃ 混酸系での 104 番元素ラザホージウム (Rf) のフッ化物錯体に関する研究[1]が行われてきたが、溶存化学種の特定には至っていない。本研究では、金属錯体の価数に対して抽出挙動に依存性を示す TTA に着目し、逆相クロマトグラフ法により Rf の溶存化学種を特定すると共に、そのフッ化物錯体形成定数を決定することを目指している。今回、Rf 実験に向け、同族元素 Zr, Hf のオンライン TTA 逆相クロマトグラフィー実験を行い、得られた溶離曲線から分配係数 (K_d) を求めた。これとバッチ実験の K_d 値 (各攪拌時間の見かけの値) を比較し、フッ化物イオン濃度依存性について調べた。この結果から、バッチ実験とクロマトグラフィー実験の K_d 値の一致、及び Zr, Hf の K_d 値の差が観測できる条件に着目し、Rf 実験に適する実験系について考察した。

【実験】 **バッチ実験**：固相抽出の抽出相として、TTA と等重量のオクタノールに溶かした溶液と保持樹脂 CHP20/P20 を 1:1 の重量比で混ぜ合わせ、TTA 樹脂を調製した。攪拌用バイアル中に TTA 樹脂を 50 mg 分取し、各濃度の HF/0.01 M HNO₃ 混酸溶液 2.95 mL、⁸⁸Zr, ¹⁷⁵Hf 無担体トレーサー溶液 (2 kBq/mL) 50 μ L を加え、攪拌した。固液分離後、ろ液 2 mL を分取し、 γ 線スペクトロメトリーにより Zr, Hf の放射能を定量し、加えた放射能との比から K_d 値を求めた。

クロマトグラフィー実験：理化学研究所の K70 AVF サイクロトロンにて、^{nat}Y₂O₃/^{nat}Lu₂O₃ または ^{nat}Ge₂O₃/^{nat}Gd₂O₃ ターゲットを用い、それぞれ ^{nat}Y(d, xn)^{89m}Zr, ^{nat}Lu(d, xn)¹⁷⁵Hf 反応または ^{nat}Ge(¹⁸O, xn)⁸⁵Zr, ^{nat}Gd(¹⁸O, xn)¹⁶⁹Hf 反応によって ^{89m,85}Zr, ^{175,169}Hf を生成した。反応生成物を KCl/He ガスジェット法により迅速輸送し、迅速化学分離装置 (ARCA) に捕集した。各濃度の HF/0.01 M HNO₃ 溶液で捕集物を溶液化し、バッチ実験と同じ TTA 樹脂を充填したマイクロカラム (内径 1.6 mm \times 8 mm) に流速 (FR) を一定にして導入した。溶出液を数フラクションに分けて捕集し、捕集した溶液を Ge 検出器で γ 線測定した。各フラクション中の Zr, Hf それぞれの相対放射能から溶離曲線を描き、 K_d 値を求めた。

【結果・考察】 バッチ実験 (60 秒攪拌) 及びクロマトグラフィー実験による Zr, Hf の K_d 値のフッ化物イオン濃度依存性を図 1 に示す。バッチ実験の結果、 2×10^{-5} M 以上の濃度では Zr, Hf ともに K_d 値が減少を示しており、フッ化物錯体が形成していることが分かる。また、その濃度領域では Zr, Hf の K_d 値に差が観測されており、錯形成定数の違いが反映されていると考えられる。次に、両実験を比較すると、低濃度領域では両結果の一致は悪い一方、高濃度領域では一致することが分かる。それゆえ、 2×10^{-5} M 以上の濃度における Rf 実験が有望であり、この濃度条件で Zr, Hf のクロマトグラフィー実験のデータをさらに詳細に取得する予定である。

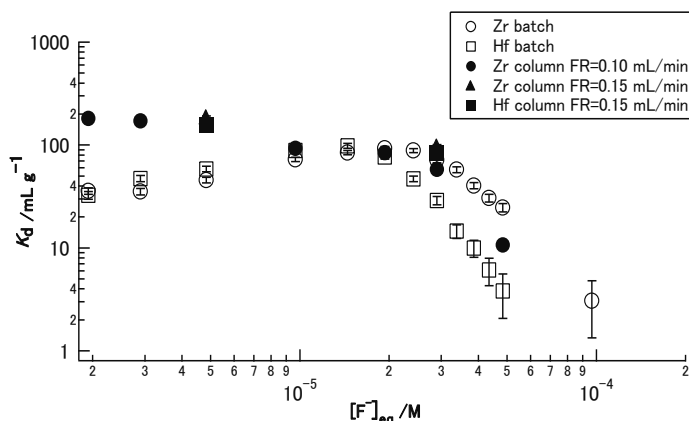


図 1. バッチ実験・クロマトグラフィー実験の K_d 値のフッ化物イオン濃度依存性 (水相 HF/0.01 M HNO₃)

【参考文献】 [1] Ishii et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 84, 903-911 (2011)

Adsorption behavior of Zr and Hf by TTA-reversed-phase chromatography for aqueous chemistry of a super-heavy element Rf

FUKUDA, Y., KITAYAMA, Y., HABA, H., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., KIKUNAGA, H., HUANG, M. H., MURAKAMI, M., KOMORI, Y., CHIYONISHIO, I., GOTO, N., TSUTO, S., NAGAOKA, T., OOE, K., TANIGUCHI, T., UENO, S., HAYASHI, K., YOKOYAMA, A.

【緒言】 原子の第一イオン化エネルギーは最外殻電子の結合エネルギーを直接反映する物理量であり、元素の化学的性質とも極めて密接に関係する。我々は超重元素の化学的性質を明らかにする研究の一環でイオン化エネルギーに着目し、103番元素 Lr の第一イオン化エネルギー測定を目標に研究を進めてきた。第一イオン化エネルギーは 99番元素 Es までレーザー共鳴イオン化法により測定されているが、100番元素以上では測定に必要な原子の数が足りず、既存の方法が適用できない。我々は半減期が短く生成量の極めて少ない Lr に適用できる方法として、新たに表面電離イオン化法を開発し、種々の短寿命希土類元素を用いて実験を行い、その有効性を検証してきた。本手法では、表面電離イオン化効率を記述する Saha-Langmuir の式を用い、イオン化効率の実験値から第一イオン化エネルギーを決定する。今回、イオン化プロセスにおける原子とイオンの励起準位の寄与を厳密に考慮することで、種々の希土類元素のイオン化効率の実験値を非常に良く再現することに成功したので報告する。

【方法及び結果】 表面電離イオン化効率は、過去の主な論文[1,2]では以下の式で表される。

$$\alpha = \frac{N^+}{N^0} = \frac{g^+}{g^0} \exp\left(\frac{\phi - IP}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\phi - IP^*}{kT}\right)$$

N^+/N^0 は表面におけるイオンと中性原子の数の比、 ϕ は表面の仕事関数、 IP は対象元素のイオン化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 g^+ 及び g^0 はイオン及び中性原子が取り得る状態の数 (統計重率) で、通常基底状態の電子配置の全角運動量 J を用いて $g = 2J + 1$ と計算される。ところが基底状態近傍に低励起準位が存在すると、高温金属表面の原子やイオンはボルツマン分布に従って励起状態にも分布する。その場合、基底状態間のイオン化だけでなく、原子の励起準位からのイオン化やイオンの励起準位へのイオン化も考慮する必要があり、これらを厳密に考慮すると前述の Saha-Langmuir の式は以下ようになる[3]。

$$\alpha = \frac{N^+}{N^0} = \frac{Z^+(T)}{Z^0(T)} \exp\left(\frac{\phi - IP}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\phi - IP^*}{kT}\right); \quad Z(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{e_i}{kT}\right)$$

$Z(T)$ は分配関数で、 e_i 及び g_i はそれぞれ励起準位 i のエネルギー及び統計重率である。これらの式を用いてイオン化効率の実験値を実効イオン化エネルギー IP^* に対してプロットすると図 1 のようになり、励起準位を考慮することですべての実験値を Saha-Langmuir の式で良くフィットすることができた。この効果は 1950 年代には既に定式化されていたが[3]、その影響は小さいとしてこれまであまり考慮されて来なかった[1,2]。今回の結果により、表面電離イオン化法の有効性を確立することができた。

【参考文献】

- [1] R. Kirchner, Nucl. Instrum. Methods **186** (1981) 275.
 [2] G. R. Hertel, J. Chem. Phys. **48** (1968) 2053.
 [3] É. Ya. Zandberg and N. I. Ionov, Sov. Phys. Usp. **67** (1959) 255.

Effect of excited states in atom and ion contributing to the surface-ionization efficiency
 ASAI, M., SATO, T. K., KANEYA, Y.

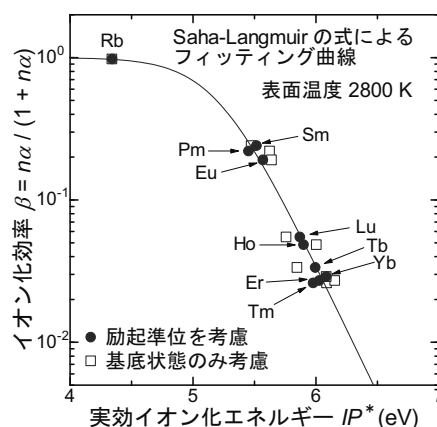


図 1: 表面電離イオン化効率の実験値を実効イオン化エネルギー (励起準位の考慮有り、無し) に対してプロット。

P15

短寿命プローブ核 ^{19}F ($\leftarrow^{19}\text{O}$) の応用に向けた オンライン γ 線摂動角相関測定システムの構築

(金沢大院自然¹、阪大院理²、金沢大理工³)○藤澤照功¹、島田昌英¹、
三原基嗣²、佐藤渉^{1,3}

【序論】

フッ素(F)を含有する物質の物性研究を行う上で、F 原子周辺の局所構造に関する情報は必要不可欠である。F 原子核位置での局所構造を調べる方法の一つに F 原子核位置での電場勾配を測定する摂動角相関法(PAC)がある。PAC 法ではプローブ核を試料に導入する必要があるが、F の場合は唯一の安定同位体である ^{19}F が最も有力な候補となるが、 ^{19}F 核の基底状態($I=1/2$)は電場勾配の導出に必要な電気四重極モーメントを持たない。そこで本研究では ^{19}O からの β 壊変によって生じる ^{19}F の第二励起準位($I=5/2$)の利用に着目し、 ^{19}O の試料への導入を試みている。しかし親核 ^{19}O は半減期が 26.9s と短いため、通常の化学操作での試料への導入が困難である。従って本研究では加速器を用いてプローブ核を直接試料へ導入するオンライン摂動角相関法を開発し、当該励起準位の電気四重極モーメントを決定することを目指している。

【実験】

実験は大阪大学のヴァンデグラフ加速器施設にて Ti^{18}O_2 ターゲットに重陽子を照射して、 $^{18}\text{O}(d, p)^{19}\text{O}$ の核反応により ^{19}O を生成し、反跳した ^{19}O をそのまま試料のフッ化マグネシウム(MgF_2)に導入する手法を採用した。オンライン PAC 法ではオフラインの時と異なり、ビーム由来のバックグラウンドが非常に高いので、回路調整によってバックグラウンドの抑制を行った。構築した回路を Fig.1 に示す。検出器には時間分解能に優れる BaF_2 シンチレーターを採用し、データをリスト形式で保存可能な VME 規格のデータ収集システムを使用した。

【結果】

Fig.2 に測定により得られた PAC スペクトルを示す。このスペクトルから ^{19}F ($\leftarrow^{19}\text{O}$) プローブ核とその周りの電価が核位置に作る電場勾配との相互作用による、核スピンの歳差運動を反映したと考えられる振動成分が観測された。しかし本来予想される異方性の値と隔たりがあるため、純粋に振動成分のみが寄与しているのではない可能性も否定できない。現在、バックグラウンドの更なる抑制と、統計精度の向上を目指して測定系の改良を行っている。

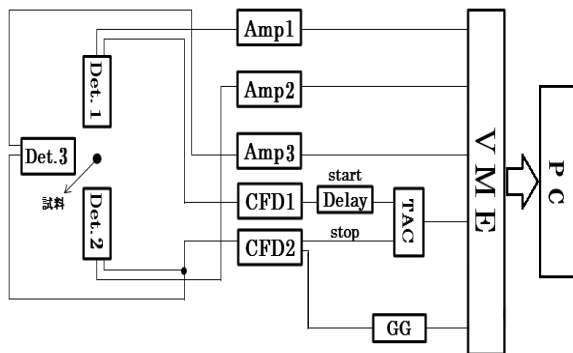


Fig.1 オンライン PAC 測定の回路図

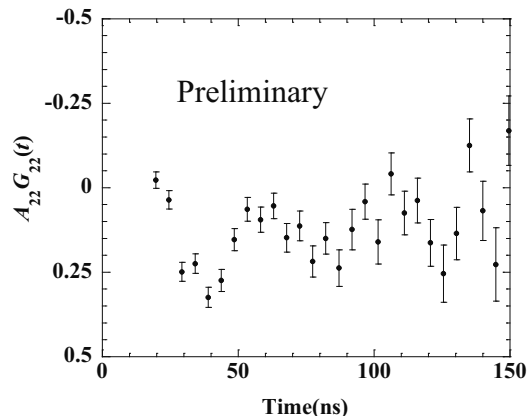


Fig.2 MgF_2 中の ^{19}F ($\leftarrow^{19}\text{O}$) の
PAC スペクトル

Development of an online perturbed angular correlation measurement system for the application of the short-lived ^{19}F ($\leftarrow^{19}\text{O}$) probe
FUJISAWA, T., SHIMADA, M., MIHARA, M., SATO, W.

P16

発光メスバウアー分光法による Co と Mn を共ドーピングした ZnO の希薄磁性の研究

(金沢大院自然¹、金沢大理工²)○加納康大¹、鈴木卓也¹、佐藤渉^{1,2}

【緒言】 希薄磁性半導体(DMS)は電子スピンの制御により電流特性を制御するスピントロニクスに応用できる材料として期待されている。DMS の候補となる物質の中で、豊富にある資源で安価に手に入る酸化亜鉛(ZnO)を用いた系が現在注目されている。しかし、遷移金属をドーピングした ZnO の希薄磁性について多数報告されているが、不純物の存在状態に関して統一した見解に至っておらず、磁性の発現の真偽を含め議論すべき点が多い。本研究では、異なる濃度で Co と Mn を共ドーピングした ZnO を合成し、発光メスバウアー分光法により試料中の不純物の状態を原子レベルで観測することを目的として実験を行った。

【実験】 Co と Mn を 1%および 3%ずつ共ドーピングした ZnO 試料を、粉末 ZnO と金属粉末の Co と Mn を出発物質とした固相反応法にて合成した。Co と Mn を硝酸に溶解させ十分に攪拌した後、錠剤成型した ZnO に滴下し赤外線ランプで乾燥させた。その後空气中 200°C で仮焼きをし、続いて 1100°C で焼成した。合成した各 ZnO 試料について粉末 X 線回折測定(XRD)を行った。それらの試料に微量の ⁵⁷Co の HCl 溶液を滴下し、1100°C で焼成した後、発光メスバウアー分光測定を行った。

【結果と考察】 XRD においては、いずれの試料も ZnO 由来以外の回折ピークは見られなかった。これには、1) Co と Mn が固溶している可能性と 2) XRD での検出限界以下のため観測されなかったという二通りの可能性が考えられるが、XRD の結果のみでは両者の判別は困難である。

Co 位置の局所構造、および磁性を精査するために行った ⁵⁷Co を線源とする発光メスバウアー分光測定の結果を Fig.1 に示す。いずれの試料においてもメスバウアースペクトルに強磁性を示す磁気分裂が見られなかったため、異なった化学環境下におかれた二つのダブルレットの成分を仮定して解析を行った。主成分パラメーター C1 においてはいずれも誤差範囲で一致しており、異性体シフトの値からも ZnO 格子中の Zn²⁺を置換した Co²⁺の可能性が高い¹。また、共ドーピングした濃度が高くなるにつれ、副成分の割合が大きくなっている。室温で強磁性は示さなかったが、低温で磁性を発現する可能性がある。現在、低温測定装置の立ち上げを行っているところである。

Reference

¹ Y.Abreu et al. Solid State Communication 185 (2014) 25-29

Study of dilute magnetism for Co and Mn codoped ZnO by means of emission Mössbauer spectroscopy
KANO, Y., SUZUKI, T., SATO, W.

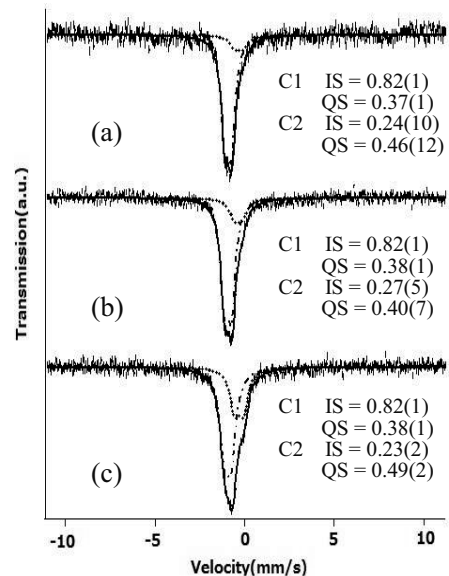


Fig.1 ZnO 中の ⁵⁷Co の発光メスバウアー分光スペクトル (a) ZnO 中の ⁵⁷Co、(b) Co と Mn を 1%ずつ共ドーピングした ZnO 中の ⁵⁷Co、(c) Co と Mn を 3%ずつ共ドーピングした ZnO 中の ⁵⁷Co

P17

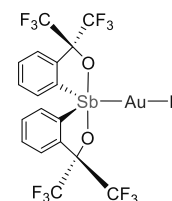
有機金配位子と結合した超原子価アンチモン化合物の ^{121}Sb メスバウアー ースペクトル

(東邦大理) ○大野将太、佐藤明日美、高橋正、松川史郎

【緒言】 高周期典型元素は超原子価をとることができるため、ルイス酸点として働くことができる。このため、一般的な金属と配位子間の相互作用とは異なる $\text{M} \rightarrow \text{L}$ への相互作用が期待できる。実際に、広島大学の秋葉-山本グループは超原子価アンチモンのエクアトリアル位に $\text{FeCp}(\text{CO})_2$, $\text{FeCp}(\text{CO})\text{PPh}_3$, $\text{MCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) などが結合した化合物^{1, 2)}を報告している。そこで本研究では、超原子価アンチモンのエクアトリアル位に有機金錯体が結合した化合物(**1**'~**7**)を合成し、 ^{121}Sb メスバウアーースペクトルにより、 Au-Sb 相互作用の知見を得ることを目的とした。

【実験】 **1**'~**7** は $\text{Rf}_2\text{Sb}^-\text{Li}^+$ と AuCIL ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(p\text{-Tol})_3$, $\text{P}(o\text{-Tol})_3$, PMes_3 , PCy_3 , PEt_3 , SMe_2) を乾燥 THF 中で還流させて得た。化合物 $\text{Rf}_2\text{SbAuP}(o\text{-Tol})_3$ (**3**), $\text{Rf}_2\text{SbAuPEt}_3$ (**6**), $\text{Rf}_2\text{SbAuSMe}_2$ (**7**) の ^{121}Sb メスバウアーースペクトルは $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ (16 MBq) を線源として 12 K で測定した。

【結果と考察】 メスバウアーパラメーターを Table 1 に示す。化合物 **3**, **6**, **7** の異性体シフト(δ)の値(12 K での InSb 基準)は、スチボラニド $[\text{Rf}_2\text{Sb}^-][\text{NEt}_4^+]$ (**I**) と比べて正側にシフトしており、これは 5 配位スチボランの範囲内である。Figure 1 に四極子結合定数(e^2qQ)と δ の関係を示した。図では δ は負に大きいほど Sb 原子上の 5s 電子密度が高いことを示し、 e^2qQ が正に大きいほどアンチモン原子のエクアトリアル平面上の p_x , p_y 電子密度が高いことを示す。そのため、アンチモン原子上に非共有電子対を持つスチボラニド $[\text{Rf}_2\text{Sb}^-][\text{NEt}_4^+]$ (**I**) は δ と e^2qQ のどちらの値も最も大きな値を示す。一方、5 配位スチボランの Rf_2SbTol ($\text{Tol} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) (**A**) は δ と e^2qQ のどちらの値も最も小さい値をとる。M-Sb σ 結合を持つ化合物はスチボラニドとスチボランの中間の値をとることが知られており³⁾、エクアトリアル面内には **A** のときよりも多くの電子が存在している。今回測定した化合物 **3**, **6**, **7** のパラメーターはこれらの M-Sb 結合を持つ化合物のうち、鉄化合物と同程度の値を示した。



- 1**' : $\text{L} = (\text{PPh}_3)_2$, **2** : $\text{L} = \text{P}(p\text{-Tol})_3$
3 : $\text{L} = \text{P}(o\text{-Tol})_3$, **4** : $\text{L} = \text{PMes}_3$
5 : $\text{L} = \text{PCy}_3$, **6** : $\text{L} = \text{PEt}_3$
6' : $\text{L} = (\text{PEt}_3)_2$, **7** : $\text{L} = \text{SMe}_2$

$p\text{-Tol}$ = 4-methylphenyl, $o\text{-Tol}$ = 2-methylphenyl
 Mes = 2, 4, 6-trimethylphenyl

Table 1. ^{121}Sb Mössbauer parameters for Rf_2SbX .

X	δ mm s^{-1}	e^2qQ mm s^{-1}	η	
AuSMe₂	7	2.63	-23.9	0.67
AuPEt₃	6	2.39	-22.9	0.58
AuP(o-Tol)₃	3	2.45	-22.1	0.56
Tol³⁾	A	4.16	-18.3	0.15
FeCp(CO)₂³⁾	B	2.46	-21.3	0.34
FeCp(CO)PPh₃³⁾	C	2.07	-23.6	0.37
FeCp(dppe)³⁾	D	1.18	-23.6	0.38
RuCp(CO)₂³⁾	E	2.71	-21.2	0.33
CrCp(CO)₃³⁾	F	2.35	-20.0	0.32
MoCp(CO)₃³⁾	G	2.48	-19.8	0.44
WCp(CO)₃³⁾	H	2.67	-19.7	0.49
LP(NEt₄)³⁾	I	-1.37	-24.9	0.84

^arelative to InSb

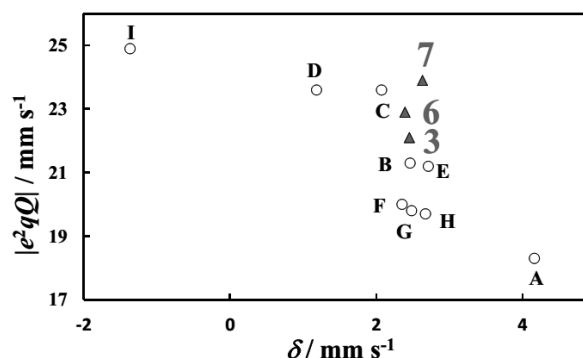


Figure 1. Plot of $|e^2qQ|$ against δ for Rf_2SbX .

1) Yamamoto, Y.; Okazaki, M.; Wakisaka, Y.; Akiba, K.-y. *Organometallics* **1995**, *14*, 3364-3369. 2) Toyota, K.; Yamamoto, Y.; Akiba, K.-y. *Organometallics* **2000**, *19*, 5134-5142. 3) Takahashi, M. et al. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 631-639.

^{121}Sb Mössbauer spectra of pentacoordinated stiboranes with Au(I) fragments.
 OHNO, S., SATO, A., TAKAHASHI, M., MATSUKAWA, S.

P18

マイナーアクチノイドの中性子誘起核分裂および中性子捕獲断面積の同時測定法の開発

(新潟大院自然¹、JAEA²、York Univ³、茨大理工学⁴、新潟大理⁵)

○田村信行¹、西尾勝久²、廣瀬健太郎²、西中一朗²、牧井宏之²、木村敦²、
太田周也²、A. Andreyev³、M. Vermeulen³、S. Gilesire³、M. Bentley³、
永山達郎⁴、大江一弘¹、後藤真一¹、工藤久昭⁵

1. 背景

原子炉の運転に伴い発生する使用済み核燃料には、長寿命核種が多数存在し処理場周辺の環境における長期的な放射線影響が懸念されている。長寿命核種の多くはマイナーアクチノイド(MA、特に Np, Am, Cm) であり、MA の分離変換を行うことで放射線影響を低減することを検討している。これら MA を変換する技術として加速器駆動炉システム(ADS)の研究開発が行われている。ADS の実現のためには、MA の精確な中性子誘起核反応断面積が必要とされている。

本研究では、大強度陽子加速器実験施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)で得られる中性子ビームを利用し、²⁴¹Am の中性子誘起核分裂反応断面積および中性子捕獲反応断面積を同時に測定する方法を開発した。

2. 実験と考察

図1に実験のセットアップを示す。アルミニウムカプセル内に保持し密封された²⁴¹AmO₂標的に中子を照射し、3台の液体シンチレータを用いて、即発中性子および即発γ線を同時検出した。3台の液体シンチレータのうち2台からの時間差情報とそれぞれの検出器のパルス波形の情報から、即発中子を検出することで核分裂イベントを得た。また即発γ線を検出することで中性子捕獲断面積を得た。得られた相対的な反応断面積のうち第一共鳴部分について JENDL-4.0[1]の断面積で規格化して反応断面積の絶対値を得た。得られた断面積(図2)を、JENDL-4.0と比較してある。

・参考

[1] K. Shibata, O. Iwamoto, T. Nakagawa, N. Iwamoto, A. Ichihara, S. Kunieda, S. Chiba, K. Furutaka, N. Otuka, T. Ohsawa, T. Murata, H. Matsunobu, A. Zukeran, S. Kamada, and J. Katakura: "JENDL-4.0: A New Library for Nuclear Science and Engineering," J. Nucl. Sci. Technol. **48**(1), 1-30 (2011)

Development of the simultaneous measurement of neutron-induced fission and capture cross-sections of the minor actinides.

TAMURA, N., NISHIO, K., HIROSE, K., NISHINAKA, I., MAKII, H., KIMURA, A., HARADA, H., OOTA, S., ANDREYEV, A., VERMEULEN, M., GILESIRE, S., BENTLEY, M., NAGAYAMA, T., OOE, K., GOTO, S., KUDO, H.

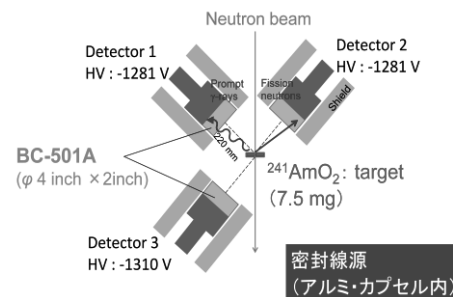


図1 実験のセットアップ

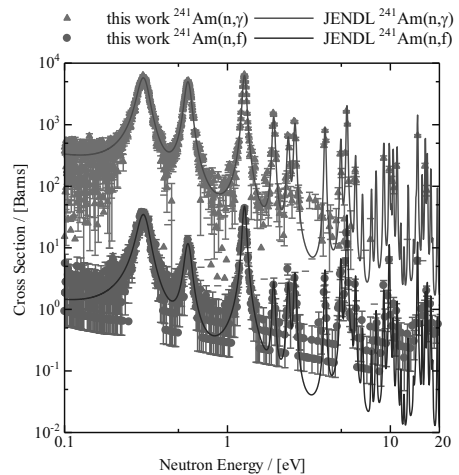


図2 ²⁴¹Am の中性子誘起核反応断

P19

土壌試料中の Pu, Am 逐次分析における溶解と前濃縮の迅速化の検討

(金沢大学院自然, 金沢大理工, 金沢大学際)

○鈴木開登, 上杉正樹, 横山明彦, 中西 孝

1. はじめに

Pu 及び Am は核爆発や原子炉中の核燃料において生成し、福島原発事故においてもわずかではあるが、環境中に漏れ出したことが判明している。一般に、土壌試料中に存在する放射性物質の定量法は、1)試料の濃縮及び分解、2)精製分離、3)測定試料の調製、4)測定、といった工程を経て行われるが、こと微量の Pu や Am の逐次分析においては、精製分離を繰り返し、共存する妨害物質を除去する必要がある。本研究では土壌試料中の Pu 及び Am の定量分析の迅速化を目的とし、各分析工程に存在する課題を順次検討し、改善することにした。まず土壌試料の溶解法の検討を行った後、抽出した溶液の濃縮法を検討し、次いで福島県の環境試料に適用した。

2. 実験

α 線スペクトロメトリーでは、試料中の Pu 及び Am を完全に溶解し、収率補正用トレーサーと均質に混合させる必要があり、長時間かけて試料の分解と溶解がなされる。そこで、試料の溶解と濃縮、測定試料の調製法に焦点を絞り、改善を図った。

- ① **土壌試料の溶解法**：土壌試料を迅速に溶解する方法として、アルカリ融解法と硝酸アンモニウム融解法を試みた。試料に ^{243}Am , ^{242}Pu トレーサー溶液を加え、異なる溶解方法により Pu と Am を溶解し、これ以降の操作は、Pu と Am の逐次分析を行った。
- ② **土壌溶出液を想定した溶液の濃縮法**：高濃度の硝酸溶液から Pu と Am を蒸発濃縮するには時間がかかるので、代替の方法を検討した。50mL の 8M 硝酸に ^{243}Am , ^{242}Pu トレーサー溶液を加えた溶液に過マンガン酸カリウムを加え、加熱により二酸化マンガンを吸着沈殿させる方法及び溶媒抽出法について Pu と Am の固・液濃縮及び液・液濃縮を調べた。
- ③ **測定試料の調製**：従来の電着法よりも早く測定試料を調製するため Sm 共沈法を検討した。 ^{243}Am トレーサー溶液に微量の Sm を混合し、アンモニア水で塩基性にした後、生成した沈殿を吸引ろ過し、測定試料とした。

3. 結果

- ① **土壌試料の溶解法**：表 1 に硝酸浸出法(8M 硝酸で 2 時間加熱)及びアルカリ融解法、硝酸アンモニウム融解法を福島県の環境試料に用いた時の結果を示す。硝酸浸出法、アルカリ融解及び硝酸アンモニウム法の処理時間は、硝酸アンモニウム法<硝酸浸出法<アルカリ融解であった。
- ② **土壌溶出液を想定した溶液の濃縮法**：二酸化マンガによる方法では、Pu と Am はともに溶液の方に分配されており、二酸化マンガ沈殿にはほとんど吸着されなかった。一方で溶媒抽出の結果は 良好であった。
- ③ **測定試料の調製**：Am は Sm と共沈し、測定試料は 20 分程度で作成することができたが、エネルギー分解能は電着法で作成したものに大きく劣る結果となった。

表 1 溶解法の違いによる土壌の分析結果

方法	収率[%]	$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq/kg]	^{238}Pu [mBq/kg]	238/239+240 比
公定法	32.2±1.2	626±41	1533±77	2.45±0.20
アルカリ融解	27.7±1.6	183±37	394±56	2.15±0.53
NH ₄ NO ₃ 20g	37.8±1.4	272±39	772±61	2.84±0.47
NH ₄ NO ₃ 10g+濃硝酸	61.7±2.6	186±26	420±41	2.26±0.39

Development of rapid dissolution and pre-concentration in sequential analysis of Pu and Am in soil samples

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

【緒言】

放射能をガンマ線スペクトロメトリー等で定量する場合、測定する試料の幾何学的な条件が非常に重要となる。実際、同じ放射能でも点状の線源と容積線源では検出効率は大きく異なるため、未知の試料の放射能を測定する場合、既知の放射線源と幾何学的条件を合わせて測定することが多い。そのため、温泉沈殿物等の鉱物の放射能を測定する場合、しばしば試料を破壊して幾何学的条件を合わせた上で測定していた。しかし、北投石などの鉱物は非常に貴重であるため、できれば試料を破壊せずに放射能を定量できることが望ましい。また、福島第一原子力発電所の事故由来の汚染試料にもできれば非破壊で測定したいものが多数存在する。

そこで、近年低価格化により普及が進んでいる3Dプリンタを利用し、放射能を持つ試料の模擬試料を作成し、ガンマ線スペクトロメトリーにてその放射能を定量する方法を開発した。

【実験】

試料は、玉川温泉産の北投石で1964年10月に湯滝で採取したものをを用いた。はじめに、北投石の形と大きさをできるだけ詳細に測り、3DCGソフトウェア(Shade 3D)を用い、コンピュータ上で北投石をモデリングした。さらに、モデリングした北投石を、直径50mmφ高さ20mmの円柱モデルと重ね合わせ、ブル演算処理で北投石の形状を差し引いた凹みのある円柱図形を作成し、線源容器とした。

モデリングした線源容器は、3Dプリンタ(UP! Plus2)で複数プリントアウトし、北投石の形に合わせて作られた凹みに濃度が既知のモナズ石、塩化カリウム、フッ化ランタン等を充填し、模擬線源とした。

模擬線源は高純度ゲルマニウム半導体検出器によって測定し、線源の検出効率を得た。検出器固有の検出効率曲線をこの得られた検出効率の場所に平行移動させ、測定線源用の検出効率曲線とし、実試料の濃度を求めた。

【結果と考察】

本実験方法により、北投石の形状にあった検出効率を得られたため、3Dプリンタを利用し任意の形の放射能濃度を迅速に非破壊で定量する方法がある程度確立できた。今回は北投石試料を手作業で採寸し、モデリングの形状を得たが、3Dプリンタ同様近年低価格化・高精度化が進んでいる3Dスキャナを用いれば、さらに短時間で高精度のモデリングが可能となると考えられる。

また、今回の模擬線源は線源内の放射能が均一であると仮定した。しかし、実試料などは、鉱物中で放射能が層状に分布しており均一ではないため、まだ正確な検出効率を得られていない。今後、イメージングプレートなどを用いて試料内での放射能の分布を調べつつ、模擬線源用の試料・試薬の充填方法を工夫し、より正確な濃度が測定できるようする予定である。

P21

チェレンコフ光によるストロンチウム 90 測定法の最適化

(九環協¹⁾ ○川崎伸夫¹、玉利俊哉¹

【緒言】

環境試料中ストロンチウム 90 の測定では、 2π ガスフローカウンタにより β 線計数する方法が主に用いられている一方で、液体シンチレーションカウンタによりチェレンコフ光を測定する方法も古くから知られている。チェレンコフ光測定では Sr を分離精製した溶液を直接測定するため、測定時における Y-90 単離のための試料調製が不要である等のメリットがある。ただし低濃度試料において精度良く測定するためには、計数効率やバックグラウンド計数率等の測定条件について予め評価しておく必要がある。今回、測定時における最適条件を得るため、材質、容量の異なる数種類の測定用バイアルを比較するとともに、いくつかの環境試料について測定を行ったので報告する。

【実験】

チェレンコフ光の測定は、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（日立アロカメディカル^株； LSC-LB5）を用いて行った。関心領域（Region of interest, ROI）のチャンネル設定は、バックグラウンド試料と標準試料を測定し、性能指数（FOM : Figure of merit; $\text{eff}(\%)^2/\text{BG}$ ）が最大になるように設定した。

【結果と考察】

図 1 にチェレンコフ光測定のバックグラウンド試料と Sr-90 (Y-90) 溶液のスペクトルを示す。バックグラウンドスペクトルとチェレンコフ光のスペクトルのエネルギー領域は殆ど重なっており、これらをスペクトル上で分離することは困難であるため、繰り返し測定し検定を行う必要があることが判る。

図 2 にバイアル毎の BG 値と FOM を示す。安定ストロンチウムが豊富に存在する試料では、化学分離後の炭酸ストロンチウムの溶解操作が煩雑となるため、バイアル体積は大きいほうが良いが、BG 値はバイアル体積の小さいほうが低かった。計数効率はバイアル毎に殆ど変わらなかったため、FOM は 20ml バイアルのほうが高く計算された。低拡散ポリエチレンバイアル (20ml) は、テフロンバイアル (20ml) よりも比較的 FOM が高くまた安価であり、有効であると考えられる。

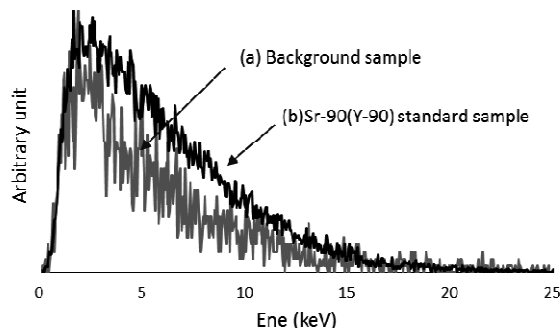


図 1 チェレンコフ光測定のスペクトル
(スペクトル最大値を規格化して表示)

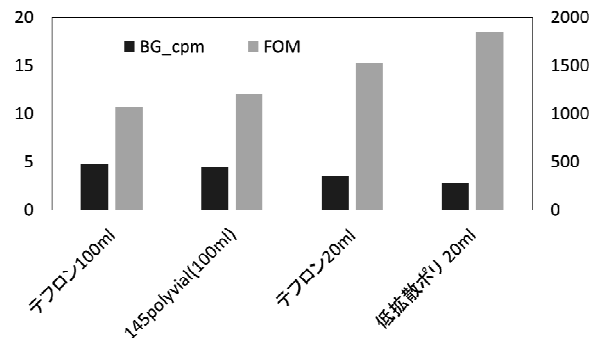


図 2 バイアル毎の BG 値と FOM

Investigation for Measurement of Strontium-90 by using Cherenkov Counting
KAWASAKI, N., TAMARI, T.

P22

市販試薬を用いて作成した検出効率曲線による 標準試料中 γ 線放出核種の定量

(明大院理工¹、明治大研究知財戦略機構²、明大理工³)

○鈴木亮一郎¹、松田渉¹、岩鼻雄基¹、栗原雄一²、中村利廣³、小池裕也³

【緒言】 ゲルマニウム半導体検出器を用い定量する場合、検出器の効率校正のために検出効率曲線の作成が必要となる。通常、検出効率曲線の作成は、放射能容積線源等の標準試料を用いて γ 線測定を行い、 γ 線エネルギーに対して効率をプロットする。管理区域を有する施設では、放射性物質を使用できるため、標準試料を準備することで容易に効率校正を行うことができる。しかし、一般的な施設では放射性物質を用いた線源は使用できないため、検出効率曲線の作成は難しくなる。そこで、一般的な施設内で使用できる市販の塩化カリウム及びフッ化ランタンの試薬を線源として用い、検出効率曲線の作成を試みた。作成した効率曲線により、含有放射性核種濃度が既知の標準試料として、岩石標準試料及び土壌標準試料中の γ 線放出核種を定量することで、その有効性を検討した。

【実験】 検出効率曲線作成用の市販試薬には、塩化カリウム（和光純薬, 99.9%）及びフッ化ランタン（関東化学, 99.99%）を、標準試料には、岩石標準物質（JR-1）及び土壌標準物質（IAEA-444）を用いた。試薬、標準試料はそれぞれブリキ製コンテナ（34 mmφ × 12 mmH）に充填した。岩石標準物質は、天然の放射性核種を定量するために、充填後容器を密封して1ヶ月間放置して放射平衡の状態とした後に γ 線測定を行った。 γ 線測定装置には高純度 Ge 半導体検出器（PGT 社製）を用いて、サム効果を考慮し検出器と試料との距離を 6 cm 離れた状態で測定に供した。

【結果】 市販試薬の測定結果から作成した検出効率曲線を Fig. 1 に示す。検出効率曲線のエネルギー範囲は 789 keV から 1461 keV であったため、外挿によって 295 keV から 1461 keV までエネルギー範囲を拡張した。得られた検出効率曲線により、JR-1 中のウラン及びトリウム系列の放射性核種と IAEA-444 中の放射性核種について定量分析し、それぞれ参照値と比較した。

全ての核種において参照値と実測値はよく一致したため、市販試薬を用いて作成した効率曲線は有効であると考えられる。また、参照値との比較から外挿した低エネルギー側の測定も可能であった。市販試薬を用いて作成した検出効率曲線によって、人工放射性核種の ^{60}Co (1173 keV, 1332 keV) や ^{137}Cs (662 keV) のみでなく、 ^{214}Pb (295 keV) や ^{214}Bi (609 keV) といった様々な放射性核種を定量することができた。市販試薬のみを用いて検出効率曲線を作成することができるため、一般施設内の検出器の効率校正法の 1 つとして適用できると考えられる。

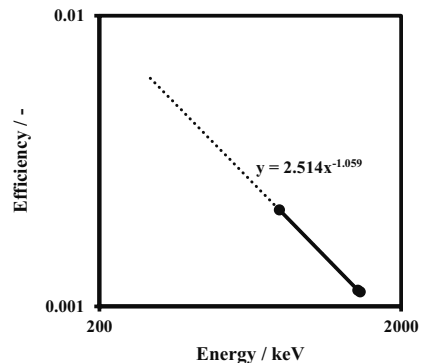


Fig. 1 Detection efficiency curve of ^{40}K and ^{138}La .
 — : Detection efficiency curve
 : Extrapolated detection efficiency curve

Gamma-ray spectrometry of radionuclides in standard sample with detection efficiency curve using chemical reagents
 SUZUKI, R., MATUDA, W., IWAHANA, Y., KURIHARA, Y., NAKAMURA, T., KOIKE, Y.

P23

Te と Cs の移行量に pH が及ぼす影響

(京大炉¹、京大(農)²)○藤原慶子¹、高橋知之¹、木野内忠稔¹、福谷哲¹、服部友紀²、高橋千太郎^{1, 2}

【緒言】原子力安全・保安院により東京電力福島第一発電所の事故による Te-127m の放出量は 1.1×10^{15} Bq と報告されているが、放射性 Te の環境中での挙動に関するデータは十分とは言えない。Te-127m の半減期は 109 日と比較的長く、事故初期における内部被ばく線量に寄与している可能性が考えられるため、Te の環境中での挙動を確認する必要がある。本研究では、経根吸収に関する実験に広く利用されているラディッシュ (*Raphanus sativus var. sativus*) の水耕栽培の実験系を用い、安定 Te と Cs の経根吸収と、葉と根への移行・沈着について調べた。特に、Te は pH5.5 付近 (酸化還元電位: 200-500mV 付近) で溶液中の化学形が変化するとされていることから、経根吸収時における培地の pH の影響について検討した。

【実験】ラディッシュは発芽 1 週間後に水耕栽培の培地 (1 mM Ca(NO₃)₂, 1 mM KCl, 0.5 mM MgSO₄, 0.25 mM (NH₄)₂HPO₄, 0.18 mM Fe(III)-EDTA, 46 μM H₃BO₃, 9 μM MnCl₂, 0.8 μM ZnSO₄, 0.3 μM CuSO₄, 0.08 μM (NH₄)₆Mo₇O₂₄) へ移し、暗 8 時間、明 16 時間、温度 22°C で 2-3 週間生育した。Te 標準溶液と CsCl を 1.0ppm (pH3.2-3.8 と pH6.6-6.8) に調整した溶液に 2 時間浸し、すすいだ後、培地に戻し 7 及び 10 日後に収穫した。なお、pH 調整は NH₃(aq) により行った。収穫したラディッシュは葉と根に分けた後、乾燥し、70% HNO₃、30% H₂O₂ を用いて湿式灰化した。試料は希釈後、ICP-MS(HP-4500, Yokogawa, and Element 2, Thermo Fisher Scientific) で測定した。

【結果・考察】pH3.2-3.8 の Te と Cs 溶液に浸漬した場合、植物の個体間で収穫後の Te・Cs 濃度のばらつきがかなり大きく、相対標準偏差 (RSD) は 4-117% であった。それに対し、pH6.6-6.8 の場合では、ばらつきが小さく RSD は 6-17% であった (Table 1)。濃度については、酸性の場合の方が Te と Cs 共に低く、中性付近では安定して Te と Cs の両方が植物に移行すると分かった。この結果は、酸性土壌に比べ中性付近の pH に調整された畑において Te と Cs 共に植物への移行量が増える可能性を示しており、事故初期における内部被ばく線量の推測にあたって pH の変化が植物への移行量に影響することを示唆している。

Table 1 Average of concentration of Te and Cs

nuclide	interval to harvest (day)	part	pH	Te-mg/dry-mg (ppm)	RSD (%)
Te	7	root	7	5.7 ± 0.34	6
		leaf		5.4 ± 0.49	9
Cs	7	root	7	117.8 ± 14.09	12
		leaf		160.5 ± 10.88	7
Te	10	root	7	5.3 ± 0.53	10
		leaf		5.6 ± 0.54	10
Cs	10	root	7	84.9 ± 14.66	17
		leaf		130.2 ± 20.80	16
Te	7	root	3.5	3.5 ± 4.11	117
		leaf		0.8 ± 0.04	4
Cs	7	root	3.5	1.05 ± 0.48	46
		leaf		1.12 ± 0.13	11
Te	10	root	3.5	4.33 ± 2.88	66
		leaf		0.77 ± 0.31	40
Cs	10	root	3.5	0.51 ± 0.40	79
		leaf		1.12 ± 0.43	38

Effect of pH on the Uptake and Retention of Tellurium and Cesium in Radish (*Raphanus sativus var. sativus*) Cultured under Hydroponic Condition

FUJIWARA, K., TAKAHASHI, T., KINOCHI, T., FUKUTANI, S., HATTORI, Y. and TAKAHASHI, S.

P24

長野県東北信地域における放射性セシウムの動態

(信州大院¹、信州大教育²、野尻湖ナウマン博³)○松尾海¹、小松一成²、村松久和²、近藤洋一³

【はじめに】

2011年3月11日に発生した東北太平洋沖地震に伴って起きた東京電力福島第一原子力発電所の事故によって環境中に放射性核種が放出された。その中の一部は長野県東部や北部にまで届いている。本研究では放射性セシウムの様々な試料中の濃度を測定することで、それらの環境中での動態を調べることを目的とする。

【研究方法】

植物試料として、2011年度から教育学部キャンパス内でイロハモミジ(以下モミジ)、イチョウ、クヌギ、スズカケの落ち葉を採集した。2012年度より若葉と落ち葉の両方を継続的に採集した。また、モミジに着目して、2012年度より採集点を増やし、3点採集した。これらの葉を文部科学省発行の環境試料測定法に従い、105°Cで一昼夜乾燥させたのち400°Cで炭化、灰化し測定試料とした。土壌試料は各樹木の根元と長野県内東北信地域から採取した。また、山岳地域の土壌試料として、斑尾山の土を採取した。これらは105°Cで一昼夜乾燥のち篩にかけて根や石を除き測定試料とした。生物試料として、2012及び2014年度にブラックバス、2013年度にワカサギを野尻湖より採取した。処理方法は植物と同様とした。試料からのγ線は、CANBERRA社製とORTEC社製の高純度Ge半導体検出器を用いて100000~200000sec程度測定し、¹³⁴Csと¹³⁷Cs、⁴⁰Kの濃度を求めた。検出効率は¹⁵²Euを用いて同一形状の試料を作成して求めた。

【結果と考察】

図1に、植物の年度別¹³⁴Csの乾燥重量当たりの濃度を示した。(2011年落ち葉は値が高いので除いてある。)全体として濃度は減少の傾向にある一方、樹種によって、落ち葉になると若葉の時に比べて濃度が上昇するものもある。樹種ごとにそれぞれの特徴があることが予想されることに加えて、今年度の葉についての結果と比較してさらに検討する。

図2に斑尾山の標高別¹³⁴Cs濃度を示した。標高が上がると濃度も高くなる傾向が見られるが、山頂での濃度が低いなど、標高と相関があるかどうかは不明である。測定された土壌への沈着量と福島原発から放出された¹³⁴Csを含むプルームが流入した方向や高度、当時の降雨量との間に何らかの関係があると考えられる。標高の異なる山岳地域からも土壌を採取し、比較検討する必要がある。また、長野県東北信地域の土壌マップについても発表する。

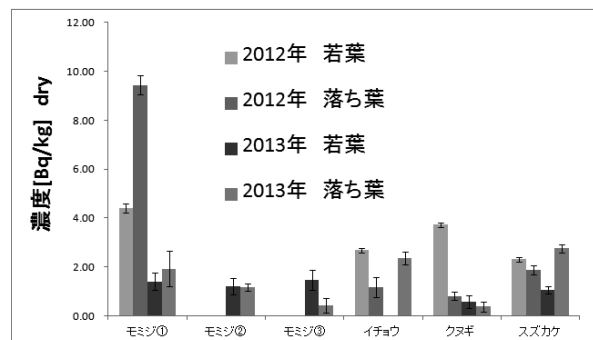


図1 植物中の年度別¹³⁴Cs濃度

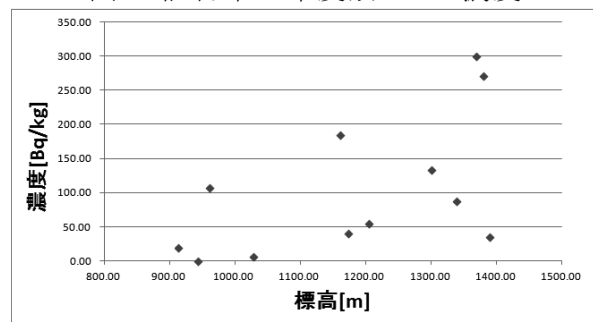


図2 斑尾山標高別¹³⁴Cs濃度

The behavior of radioactive cesium in the northern and eastern region of Nagano prefecture
Matsuo, K., Komatsu, K., Muramatsu, H., Kondo, Y.

東京電力福島第一原子力発電所事故後の多摩川集水域における放射性セシウムのモニタリング

(明大院理工¹、明大研究・知財戦略機構²、福島大学 FURE³、明大理工⁴)○青林諒¹、栗原雄一²、岩鼻雄基¹、野川憲夫³、中村利廣⁴、小池裕也⁴

【緒言】2011年3月に発生した東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故により、原子炉内の放射性物質が放出され、環境汚染を引き起こした。環境中に放出された放射性物質を定量的に把握することは、除染や事故発生時の迅速な対応に繋がるため重要である。本研究では、多摩川集水域における河川水および底質中の放射性セシウムの定量分析を行い、河川集水域での放射性セシウムの挙動を追った。河川水中の溶存態放射性セシウムはリンモリブデン酸アンモニウム (AMP) で予備濃縮してから γ 線測定により定量した。

【実験】2013年6月に多摩川上流域 (U1からU6)、2013年8月に多摩川下流域 (D1からD5)、2013年11月に多摩川中流域 (M1からM4) の計15地点で100Lの水試料及び底質を採取した。採取した水試料は、定量濾紙5C (粒子保持能1 μ m) を用いて吸引濾過を行い、懸濁物質を取り除いた。濾液 (5L) に塩酸30mLとAMP2gを加えて1時間攪拌した。一晚静置してからデカンテーションを行い、残りの濾液を定量濾紙5B (粒子保持能4 μ m) を用いて自然濾過により、AMPを回収した。濾紙はU-8容器に詰め、高純度ゲルマニウム半導体検出器で γ 線測定を行った。採取した底質は105 $^{\circ}$ Cで乾燥後、U-8容器に高さ5cmになるように詰めて、高純度ゲルマニウム半導体検出器で γ 線測定を行った。

【結果と考察】多摩川集水域における放射性セシウムの放射能濃度をTable 1に示す。上流域である奥多摩地域の河川水中には原発由来の放射性セシウムは残存していない可能性が高く、下流で¹³⁴Cs、¹³⁷Csが検出されていることから、上流の放射性セシウムは下流に移行していると考えられる。下流域の溶存態放射性セシウムの放射能濃度は顕著な差はなく、河口からある一定の距離までは放射性セシウムが滞留していると考えられる。

Table 1 Activity concentrations of radiocesium in Tamagawa River watershed.

Sampling Locations	Dissolved fraction		Sediment	
	Activity concentration / mBq L ⁻¹		Activity concentration / Bq kg ⁻¹	
	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs
U1	N.d. (0.5)	N.d. (0.6)	N.d. (3.1)	N.d. (3.5)
U2	N.d. (0.6)	N.d. (0.6)	N.d. (8.0)	7.0 ± 1.3 (4.1)
U3	N.d. (0.6)	N.d. (0.7)	N.d. (4.6)	11.8 ± 1.5 (4.4)
U4	N.d. (0.6)	N.d. (0.6)	N.d. (3.6)	N.d. (3.8)
U5	N.d. (0.7)	N.d. (1.0)	11.4 ± 1.3 (4.7)	27.1 ± 2.3 (5.1)
U6	N.d. (1.1)	N.d. (1.0)	7.7 ± 1.3 (3.9)	21.3 ± 2.2 (6.5)
M1	N.d. (0.5)	N.d. (0.8)	N.d. (2.0)	N.d. (3.3)
M2	2.8 ± 0.2 (0.6)	7.4 ± 0.4 (1.1)	10.8 ± 1.3 (3.8)	24.9 ± 2.0 (6.0)
M3	N.d. (0.5)	N.d. (0.8)	N.d. (3.5)	8.9 ± 1.5 (4.4)
M4	N.d. (0.5)	2.3 ± 0.3 (0.9)	N.d. (1.9)*	6.2 ± 0.9 (2.7)*
D1 (June)	3.3 ± 0.3 (0.8)	7.5 ± 0.4 (1.1)	29.7 ± 1.6 (1.1)	52.7 ± 2.9 (1.1)
D1 (August)	3.9 ± 0.3 (0.8)	8.6 ± 0.4 (1.1)	35.4 ± 1.8 (4.4)	65.9 ± 3.2 (3.9)
D1 (November)	2.1 ± 0.3 (0.8)	5.5 ± 0.4 (1.1)	19.8 ± 1.9 (5.6)	45.5 ± 3.2 (9.5)
D2	4.0 ± 0.3 (0.7)	9.1 ± 0.4 (1.2)	15.1 ± 1.2 (4.0)	27.6 ± 2.0 (4.1)
D3	1.4 ± 0.2 (0.7)	3.4 ± 0.3 (0.9)	30.2 ± 1.6 (4.8)	60.7 ± 3.0 (4.5)
D4	4.4 ± 0.3 (0.8)	9.2 ± 0.4 (1.3)	4.8 ± 1.3 (4.6)	10.0 ± 1.9 (5.1)
D5	5.2 ± 0.3 (0.9)	12.7 ± 0.5 (1.4)	87.8 ± 2.7 (8.2)*	183.5 ± 4.5 (13.6)*

N.d.; Not detected, () ; Detection limit, *; the soils collected around the sampling point
U; Upstream, M; Midstream, D; Downstream

Monitoring of radiocesium in Tamagawa River watershed after Tokyo Electronic Power Company's Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident
AOBAYASHI, R., KURIHARA, Y., IWAHANA, Y., NOGAWA, N., NAKAMURA, T., KOIKE, Y.

【はじめに】 2011年3月の福島第一原子力発電所事故により環境中に放出された ¹²⁹I (半減期：1,570万年) の蓄積状況を評価するため、東日本で採取された事故前(2010年)及び事故後(2012年)の土壌(採取深度：0~5cm)中の ¹²⁹I 濃度を加速器質量分析法により定量した。調査地域は関東地方7都県(茨城県、栃木県、群馬県、埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県)及び東北地方3県(岩手県、宮城県、福島県)である。

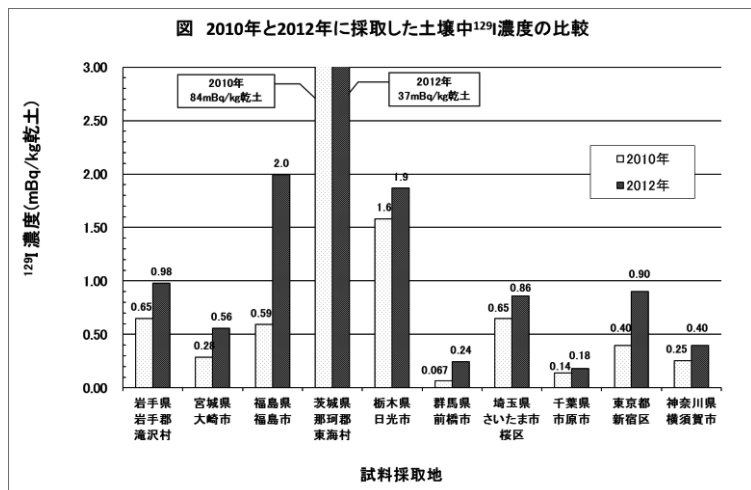
【分析方法】 乾燥土壌中のヨウ素を燃焼法によりアルカリ溶液に捕集した。この溶液の一部を分取し、ICP-MSで安定ヨウ素(¹²⁷I)を定量した。残りの溶液にヨウ素担体を加え、溶媒抽出によりヨウ素を分離・精製後、ヨウ化銀を調製した。これをターゲットとし、(独)日本原子力研究開発機構の加速器質量分析装置を用いてヨウ素の原子数比(¹²⁹I/¹²⁷I)を測定し、¹²⁹I濃度を算出した。

【結果及び考察】 調査地点の土壌中 ¹²⁹I濃度は、事故前では0.067(群馬県)~1.6(栃木県)(mBq/kg乾土)であり、事故後では0.18(千葉県)~2.0(福島県)(mBq/kg乾土)であった。事故前と事故後の ¹²⁹I濃度を比較すると、0.04(千葉県)~1.4(福島県)(mBq/kg乾土)程度の増加が見られ、事故前後の濃度比は1.2~3.6であり、福島第一原子力発電所事故の影響があったと考えられた。参考として、「東京電力福島第一原子力発電所事故による環境モニタリング等データベース、ヨウ素129の分析を通じた土壌中ヨウ素131の放射能濃度分析結果(村松ら)」のデータに、福島市内の土壌中の ¹²⁹Iは0.51~3.5(mBq/kg)との報告がある。今回分析した福島市の土壌中 ¹²⁹I濃度は2.0(mBq/kg乾土)であり、村松らの報告値の範囲内であった。なお、茨城県(東海村)については東海村再処理施設の影響により、事故前から他の地域と比較して ¹²⁹I濃度が高い傾向にあるため、事故に起因する ¹²⁹I濃度の上昇は確認出来なかった。(図参照)

茨城県を除いた土壌中 ¹²⁹I/¹²⁷I原子数比は、事故前では 6.1×10^{-10} (群馬県) ~ 1.1×10^{-8} (岩手県)であり、事故後は 1.2×10^{-9} (群馬県) ~ 3.2×10^{-8} (福島県)とわずかながら上昇が見られた。

今回の調査では東日本10都県を対象として実施したが、今後も引き続き他の道府県についても ¹²⁹I濃度を調査し、全国の ¹²⁹Iの分布、蓄積状況及び福島第一原子力発電所事故の影響等を把握する予定である。

本調査は、原子力規制庁の委託事業「平成25年度環境放射能水準調査」の一部として実施した。



【はじめに】福島第一原子力発電所の事故によって大量の放射性物質が環境中に放出され、この放射性物質による環境汚染が大きな問題となっている。特に飲食物の放射能汚染に対しては国民の関心が高く、例えば、福島県では産米の全量全袋放射能検査が実施されている。このような背景により、様々な角度から農作物の生育環境における放射能汚染の影響に対する研究が実施されている。本研究では、農作物の生育環境の基本要素である粘土質土壌を含む放射性セシウム汚染水の放射能分析を試みた。

【測定方法】分析対象の汚染水は福島で採取した放射性セシウム汚染土壌に非汚染水を加えることで作製した。微細土壌を含む汚染水の各成分の放射能濃度を調べる目的で、まずは、測定対象の土壌の最大粒径を 300 μm とした。実験の流れを図 1 に示す。まず、ふるいにかけて選別した粒径が 300 μm 以下の土壌粒子をさらに 125 μm のふるいにかけて、300 μm ～125 μm および 125 μm 以下の土壌粒子に分級した。125 μm 以下の土壌粒子に水を加え、土壌粒子を含んだ汚染水を作製した。この汚染水を保持能が 25 μm ～20 μm のろ紙でろ過し、125 μm ～25 μm の土壌粒子と 25 μm 以下の土壌微粒子を含む汚染水に分離した。土壌微粒子を含む汚染水に対してアルミニウム電極を使用した電解凝集法により土壌微粒子を凝集させ、先ほどと同様のろ紙でろ過し 25 μm 以下の土壌微粒子と土壌粒子を含まない汚染水に分けた。これらの過程により、300 μm ～125 μm 、125 μm ～25 μm 、25 μm 以下の凝集沈殿土壌粒子および凝集沈殿処理後の汚染水の 4 つに分類し、さらに各操作段階での試料の放射能測定を行った。放射能測定には主に低放射能濃度汚染試料測定用に製作した対向型 NaI(Tl)シンチレーションシステムを使用した。

【測定結果】測定結果を表 1 に示す。土壌試料（粒径<300 μm ）の全放射能の約 80%が粒径<125 μm の土壌粒子によることが分かった。本作成試料中の粒径<25 μm の微粒子の割合はわずかであったが、電解凝集法によってこの成分を回収できること、また、汚染土壌から水へ放射性セシウムはほとんど溶出しないことが確認できた。今後さらに粘土質成分の多い水田中の汚染水の分析を行う予定である。

表 1 測定結果 (^{134}Cs)

土壌粒子の 粒径[μm]	重量比 [%]	放射能 [Bq/sample]
300 以下	100	502 \pm 9
300～125	33	99 \pm 3
125 以下	64	366 \pm 6
125～25	58	313 \pm 5
25 以下 (電解凝集前)	< 1	1.98 \pm 0.12
25 以下 (電解凝集後)	< 1	1.55 \pm 0.11
0 (残留水)	0	0.23 \pm 0.03

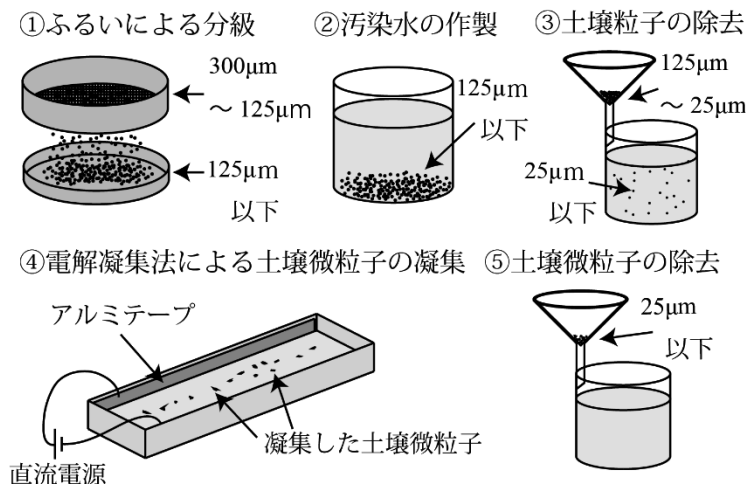


図 1 実験手順

A trial of radioactivity measurement on radioactively-contaminated water including clay soils
YANO, Y., ZUSHI, N., SATO, F., KATO, Y., IIDA, T..

【はじめに】

福島第一原子力発電所事故後の福島県内における環境中トリチウム濃度は、河川水、湖沼水、海水等について調査され、現在は発電所近傍の海水を除く殆どが事故前と同程度であることが報告されている¹⁾。一方、大気データのデータは極めて限られている。現況における大気中トリチウム濃度を把握するため、福島第一原子力発電所から約 30 km の福島県田村市と福岡市（対照地点）において、2013 年 10 月から大気水蒸気と雨水を 1 ヶ月毎に採取しデータを得た。今回はこの結果について報告する。

【実験】

2013 年 10 月より福島県田村市の船引町、常葉町（2014 年 4 月以降は船引町のみ）、及び対象地点である福岡市（九環協敷地内）において、大気中水蒸気状トリチウム(HTO)をモレキュラーシーブ (MS-3A) により 1 ヶ月間毎連続捕集した。また、月間雨水も採取した。大気中 HTO はモレキュラーシーブを窒素気流中で加熱し、離脱した水蒸気をコールドトラップして回収、精製した。月間雨水は電解濃縮を行った。前処理により得た水試料をシンチレータと混合後、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ (Hitachi Aloka LB-5 または LB-7) によりトリチウム濃度を測定した。

【結果】

田村市、福岡市における 2013 年 10 月から 2014 年 4 月までの大気中 HTO 濃度を図 1 に示す。現時点でデータ数が少ないものの、両地点の濃度に大きな差は認められず、田村市においても事故前と同等のレベルにあることが確認された。降水試料、及び 2014 年 5 月以降の大気試料は現在測定中である。季節変動等の傾向は今後のデータによる。発表当日は最新のデータを加えて報告する。

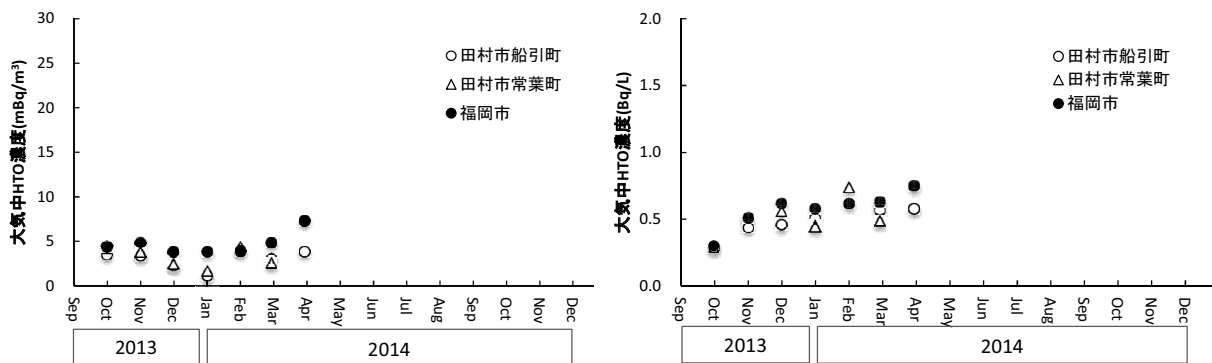


図 1 田村市及び福岡市における大気中 HTO 濃度 (単位: 左図 mBq/m³、右図 Bq/L)

1) 河川等の環境放射線モニタリング調査結果 (トリチウム、2013 年度後期分) について (福島県、http://www.pref.fukushima.lg.jp/sec_file/monitoring/k-2/tritium131202-131226.pdf)

福島第一原発事故旧警戒区域内被災動物中放射能分布

(東北大院理¹、東北大加齢研²、帯広畜産大原虫病セ³、新潟大自⁴、東北大院農⁵、宮城大食⁶、東北大高教機⁷、東北大院歯⁸) ○木野康志¹、入澤 歩¹、小荒井 一真¹、鈴木正敏²、漆原佑介²、阿部靖之³、山城秀昭⁴、福田智一⁵、磯貝恵美子⁵、小林 仁⁶、岡 壽崇^{1,7}、関根 勉⁷、篠田 壽⁸、福本 学²

【緒言】 東日本大震災に引き続き、福島第一原子力発電所事故が起き、多量の放射性物質が東日本一帯に飛散した。2011年4月22日に原発から20km圏内は、民間人の立ち入りが禁止される警戒区域に指定され、その後区域内に取り残された牛・豚等の家畜の安楽死処分が行われる事になった。我々のグループでは、同年8月29日から同区域に立入り、低線量率による内部被ばくや外部被ばくの生物学的影響を調べるため、福島第一原発事故の旧警戒区域内に取り残されたウシ300頭をはじめ、ブタ、イノブタのどの家畜や、害獣として駆除されたサル、イノシシなどの野生動物から血液、臓器、歯骨を採集し、様々な分析を行っている[1]。本研究では、内部被ばく推定の基礎となるそれぞれの部位での放射能濃度を測定し、体内分布や生物学的半減期などを求めた。

【実験】 処分されたウシ、ブタ、イノブタ、サル、イノシシの臓器(10数種類の骨格筋、舌、心臓、肺、肝臓、胆嚢、脾臓、膵臓、腎臓、副腎、膀胱、胃、小腸、大腸、直腸、脳、眼球、前立腺、耳下腺、顎下腺、甲状腺、歯)、血液、尿、糞便、胃内容物、胆汁等を採材するとともに、飼料、土壌、草等を採取した。試料は細かくカットし均一化した後、100 mLの容器に入れ、ゲルマニウム半導体検出器により放射能濃度を測定した。放射能は、原子炉が停止した2011年3月11日に壊変補正した。

【実験】 事故から5ヶ月以上経つためI-131等の短半減期の放射性核種は見られなかったが、Cs-134(半減期2.1年)、Cs-137(半減期30年)、Ag-110m(半減期250日)、Te-129m(半減期34日)が見つかった。Cs-134、Cs-137は全ての試料から検出され、臓器の中では筋肉中に多かった。Cs-134とCs-137同位体の放射能比は、ほぼ1であった。Te-129mやAg-110mはそれぞれウシの腎臓と肝臓から検出された。Te-129mは2011年の試料のみであったが、Ag-110mは2013年の試料でも検出された。Ag-110mは一部の血液中および土壌や草の環境試料から2011年には検出されたが、Cs-137と比べ微量だった。Te-129mは環境試料からは検出されなかった。また、ウシ以外のほ乳類(ブタ、イノブタ、サル、タヌキ、アナグマ)からAg-110mは検出されなかった。Cs濃度とTe-129mやAg-110m間には相関が見られず、これらの取り込み経路の違いが示唆された。ウシ、ブタの各臓器と血中の放射能濃度は直線相関にあり、空間線量とも相関があった。Cs濃度の各臓器と血液間には強い相関がみられた。胎児をもつ個体もあり、胎児の臓器からは母体よりも高い濃度のCsが検出されたが、Ag-110m、Te-129mは検出されなかった。母、仔関係にあるウシでは、Cs、Ag-110m、Te-129mが同様に高い濃度で検出された。

【参考文献】 T. Fukuda *et al.*, *PLOS ONE*, 8, (2013), e54312; E. Isogai *et al.*, *Rad. Emer. Med.*, 2, (2013), 68-71; H. Yamashiro *et al.*, *Sci. Rep.*, 3 (2013) 2850; H. Yamashiro *et al.*, *Recent Advance in Cryopreservation*, edit. H. Yamashiro, *InTech, Croatia*, Ch. 5 (2014) 73.

Distribution of Artificial Radionuclides in Abandoned animals in the Ex-evacuation Zone of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident

KINO, Y., IRISAWA, A., KOARAI, K., SUZUKI, M., URUSHIHARA, Y., ABE, Y., YAMASHIRO, H., FUKUDA, T., ISOGAI, E., KOBAYASHI, J., OKA, T., SEKINE, T., SHINODA, H., FUKUMOTO, M.

P30

福島県東部地域の河川における ^{137}Cs 濃度と蓄積量との関連

(環境科学技術研究所¹、現所属：核融合科学研究所²) ○落合伸也¹、植田真司¹、長谷川英尚¹、柿内秀樹¹、赤田尚史^{1,2}、大塚良仁¹、久松俊一¹

【はじめに】福島第一原子力発電所事故により河川流域に沈着した ^{137}Cs は河川を通じて流出している。粒子状物質に強く吸着している ^{137}Cs (懸濁態 ^{137}Cs) に比べて、溶存態 ^{137}Cs は移動性が高く、水道水や水田への影響を及ぼす可能性が示唆されている。出水時に急増する懸濁態 ^{137}Cs に比較して溶存態 ^{137}Cs は平水時にも定常的に輸送されることから、その濃度の支配要因を明らかにすることは今後の移行予測の観点から重要である。そこで、福島県東部地域の河川における福島第一原発事故による ^{137}Cs の濃度分布と、それらに影響を与える流域環境条件を検討するため、7河川水系(16地点)において、平水時の懸濁態および溶存態 ^{137}Cs の濃度分布の観測を行った。

【手法】福島県東部地域の7河川水系(宇多川、真野川、新田川、太田川、小高川、請戸川および阿武隈川)内の計16地点において、2012年および2013年の6月～9月に平水時の河川水を採取した。採水した河川水は原水を全 ^{137}Cs (懸濁態+溶存態) 分析試料とし、 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したものを溶存態分析試料とした。原水およびろ液は、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合して充填したカラムを通し、懸濁態および溶存態 ^{137}Cs を吸着させた。樹脂は乾燥後、U-8容器に封入し、Ge半導体検出器によって ^{137}Cs 濃度を測定した。懸濁態 ^{137}Cs 濃度は全 ^{137}Cs から溶存態 ^{137}Cs を差し引くことで求めた。集水域の ^{137}Cs 蓄積量は、文部科学省による航空機モニタリング(第5、6次)による沈着量の測定結果に基づいて推定を行った。

【結果と考察】河川水の懸濁態および溶存態 ^{137}Cs 濃度は、それぞれ $6.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-1}\ \text{Bq L}^{-1}$ 、および $9.9 \times 10^{-3} \sim 5.9 \times 10^{-1}\ \text{Bq L}^{-1}$ の値を示した。河川水の溶存態 ^{137}Cs 濃度は各採水地点に対する集水域内の ^{137}Cs 蓄積量の平均値と高い相関を示した(Fig. 1)。一方、河川水の懸濁態 ^{137}Cs 濃度と蓄積量の相関は比較的低かった。このことは、平水時における溶存態 ^{137}Cs の流出は、ほぼ集水域内蓄積量に強く支配されることを示唆している。

また、採水地点での溶存態 ^{137}Cs 濃度と供給源からの距離との関連を検討した。集水域内の各点から落水方向に沿って採水地点までの流路長を計測し、採水地点からある流路長の範囲内の平均蓄積量を見積もった。様々な流路長内での ^{137}Cs 平均蓄積量と溶存態 ^{137}Cs 濃度との関連を検討した結果、溶存態 ^{137}Cs 濃度は採水地点近傍のみではなく、集水域全体からほぼ均一に寄与を受ける可能性が示唆された。本記載事項は、青森県からの受託事業により得られた成果の一部である。

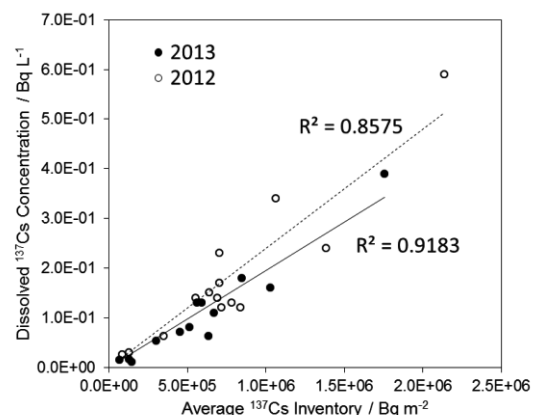


Fig. 1 Relationship between dissolved ^{137}Cs concentration and average inventory in the river catchments.

Relationship between ^{137}Cs concentration in river water and inventory in catchment areas in eastern Fukushima Prefecture, Japan
OCHIAI, S., UEDA, S., HASEGAWA, H., KAKIUCHI, H., AKATA, N., OTSUKA, Y., HISAMATSU, S.

P31

福島原発事故由来の低レベル ^{134}Cs をトレーサーとした阿賀野川河川粒子の挙動

(金沢大 LLRL) 米岡修一郎、○上村宙輝、井上睦夫、落合伸也、長尾誠也、山本政儀、浜島靖典

【研究背景・目的】

2011年3月11日の福島第一原子力発電所事故により、周辺環境中に多量の放射性核種が放出された。太平洋側においてはこれらの核種の移行挙動を探るために、土壌、海水、大気および海底堆積物についても調査が行われてきた。一方で日本海側の調査において、佐渡海盆の海底堆積物中に ^{134}Cs が検出された (Inoue *et al.*, 2013)。一般に、原発事故由来 Cs の拡散経路は、①原発からの汚染水直接流入 ②大気経由のフォールアウト ③河川経由での陸域土壌からの流入、の3つに大別される。日本海側では、原発からの汚染水の直接流入はなく、大気からのフォールアウトによる影響も極めて小さい。つまり、佐渡海盆の ^{134}Cs の大部分は陸地に沈着したものが河川による浸食・運搬作用によって海まで運ばれたものであると推測される。阿賀野川は、その上流を福島県にもち、新潟県を経て日本海にそそぎ込む。本研究では、阿賀野川流域から河口域における、河川粒子、海底堆積物の ^{134}Cs の分布を調べることで、阿賀野川河川粒子が河川から海底に堆積するまでのプロセスを議論する。

【試料採取・処理】

阿賀野川および信濃川において、2013年6月と11月、2014年1月に河川水 20-60L を計 16 試料採取した。さらに、2010年～2013年の間に新潟沿岸から沖合にかけて、海底堆積物合計 48 試料を採取した。河川水は研究室で、5A 濾紙と $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルターで濾過し、粒子態と溶存態に分離した。尾小屋地下測定室または当施設 (地上レベル) に設置の Ge 半導体検出器を使用した低バックグラウンドγ線測定により ^{134}Cs 濃度を測定した。

【結果・考察】

信濃川河川粒子の ^{134}Cs 濃度は 20-30 Bq/kg-dry に対し、阿賀野川では 100-700 Bq/kg-dry であり、河川水粒子中の ^{134}Cs 濃度が著しく高いことが分かった。また、阿賀野川河口付近の海底堆積物の ^{134}Cs 濃度は 2-30 Bq/kg-dry で、河口に近いほど高い値を示した。阿賀野川が福島原発起源の ^{134}Cs を日本海に運搬したと考えられる。本年会では、 ^{134}Cs からみた河川水粒子の移行挙動を議論する。

文献 Inoue *et al.* (2013) *Appl. Radiat. Isot.* **81**, 340-343.

Migration pattern of riverine particles in the Agano River; implications from the FDNPP-derived low-level ^{134}Cs .

YONEOKA, S., UEMURA, H., INOUE, M., OCHIAI, S., NAGAO, S., YAMAMOTO, M., HAMAJIMA, Y.

P32

モルタルへのアクチノイドおよび核分裂生成核種の浸透汚染と分配平衡モデルによる深度分布予測

(清水建設¹、筑波大数理²、金沢大理工³)○木下哲一¹、大石晃嗣¹、鳥居和敬¹、末木啓介²、横山明彦³

福島原発事故により放射性同位元素が格納容器から外に放出され、これらの核種が原子炉建屋内外の壁面や土壌など付着し、作業員への被ばくと放射性廃棄物を生み出す要因になっている。その一方で、炉心を冷却するために大量の水を炉内に注水しており、水溶性の核種は水に溶け、汚染水となって原発建屋の地下などに滞留している。原発建屋壁面や建屋内部のコンクリートでは降雨や汚染水と接触し、放射能汚染は表面から内部に浸透している。一般的に除染は、汚染した厚みを削り取ればよいが、浸透の程度に応じて厚みを評価しなければならない。特に原発建屋内部の汚染水には放射性セシウムその他、放射性ストロンチウムや燃料のウランやプルトニウムも存在する。コンクリートへの浸透には元素や化学種ごとの差が懸念され、最も深くまで浸透した核種に応じた除染が必要不可欠となる。一方で、過度の深さまで除去することは大量の放射性廃棄物の発生させることになる。本研究では、建屋除染による放射性廃棄物の問題を解決するための基礎データとして、粉末モルタルを用いた深度分布と分配係数 K_d の関係を明らかにし、多量の水が浸透し飽和した系における深度分布をモデルと実験データより明らかにした。

本研究では 1:3 モルタルをスタンプミルで粉末にしたものを用いた。粉末状のモルタルを詰めたカラムに pH がほぼ中性の ^{85}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{238}U 溶液既知量を通し、深度分布の測定を行った。また粉末状のモルタルを ^{85}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{238}U 、 ^{242}Pu 、 ^{241}Am の標準溶液中で 30 分間攪拌し、これらの核種との K_d を測定した。

図 1 に示すように、モルタルと吸着解離を繰り返しながら浸透するモデルを用いて深度分布をモデル化ができる。理論段数 n 段目における固相中の RI 量と固相の量をそれぞれ C_n と V_c 、液相中の RI 量と液相の量を S_n と V_s とおくと、 $K_d = (C_n/V_c)/(S_n/V_s)$ と $C_{n+1} + S_{n+1} = S_n$ の関係式が得られる。これらより n 段目における RI 濃度は $\exp\{-n \cdot \ln(4 \times K_d + 1)\}$ の傾きで指数関数的に減少し、また深度分布の傾き(図 1)より理論段数 1 段分の厚みは 1 g/cm^2 程度と見積もられた。図 2 に示すように、本モデルによる推定値と実測値は良く一致した。 K_d と深度分布の傾きの関係より、モルタルにおける濃度が表面の $1/1000$ になる深さは Sr では 90 mm 、Cs は 5 mm 、U は 4 mm 、Pu は 3 mm 、Am は 2 mm と見積もられ、福島原発建屋内では特に ^{90}Sr の深い浸透を懸念しなければならないことが明らかになった。

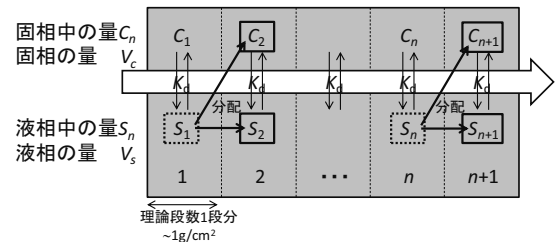


図 1 浸透における固液平衡の模式図

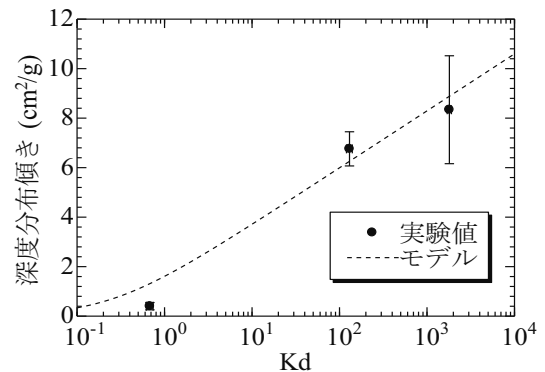


図 2 K_d と深度分布傾きの関係

Penetration of actinoids and fission products in mortar and estimation of distribution using a partition equilibrium model
KINOSHITA, N., OISHI, K., TORII, K., SUEKI, K., YOKOYAMA, A.

P33

選択的 U(VI)沈殿剤 DMPU および DMI の耐熱性

(近大院総理工¹、近大理工²、東工大原子炉³)○野上雅伸¹、田中康仁²、
三宅恭平²、西田哲大¹、鈴木智也^{3*}、池田泰久³ (*現:JAEA)

【緒言】 環状尿素化合物は、硝酸酸性水溶液系における U(VI)への選択的沈殿剤としての可能性を有する。これまで、2 種の候補沈殿剤 (1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU : 6 員環) および 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI : 5 員環)) の耐γ線性および耐熱性について検討し、その定性的な分解挙動を一部明らかにしてきた[1,2]。本稿では、両者のより定量的な耐熱性の評価を試みた。

【実験】 1 mol/dm³(=M) DMPU または DMI を含む硝酸 (最大 4 M) 100 cm³ を、最高 70 °C、最大 360 分の条件で加熱した。加熱試料は ¹H NMR (300 MHz, 溶媒 : D₂O) により分析し、各試料におけるスペクトルの各ピークの面積比から両沈殿剤の残存率を算出した。また DMI の定量は LC (カラム : Shim-pack FC-ODS (150 mmH×4.6 mm φ), 温度 : 40 °C, 移動相 : 水 - アセトニトリル(AN)(H₂O/AN= 3(v/v), 移動相流速 : 1 cm³/min, ピーク検出 : 紫外線吸収(254 nm), 内部標準物質 : 1-n-propyl-2- pyrrolidone)によっても行った。

【結果および考察】 4 M 硝酸中、50 °C で加熱した DMPU の残存率の経時変化を図 1 に示す。残存率には硝酸濃度依存性がほとんどなく、360 分後で約 50 %であった。一方、70 °C 加熱時の残存率は、約 30 ~ 60 分後において 4 M 硝酸試料の値が 1, 2 M 硝酸の場合より低かったが、360 分後には全ての硝酸濃度で約 40 %となった。これより DMPU の分解は硝酸濃度増大よりも温度上昇の影響を受けやすいことが明らかとなった。DMI については、1 M 硝酸、50 °C での加熱では殆ど分解していないことがわかった。しかし、より高濃度の硝酸中、高温での加熱では明らかに分解が顕著になり、その定量が ¹H NMR および LC の両分析法によっても共に困難になった。今後この改善が必要である。

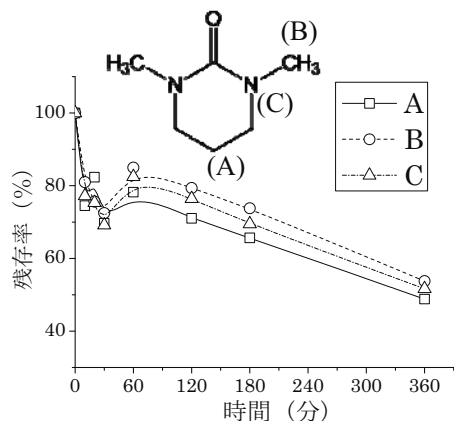


図 1 4 M 硝酸中、50°C で加熱した DMPU の残存率の経時変化

なお、両沈殿剤の分解生成物が結晶として析出した。両沈殿剤は環を構成する炭素数が一つ異なるのみであるが、DMPU から析出した結晶がマロン酸と同定された[2]のに対し、DMI の場合はこれに対応するシュウ酸ではなく、その前段階のアミノカルボン酸化合物であることが、結晶の ¹³C NMR スペクトルから新たに示唆された (図 2)。

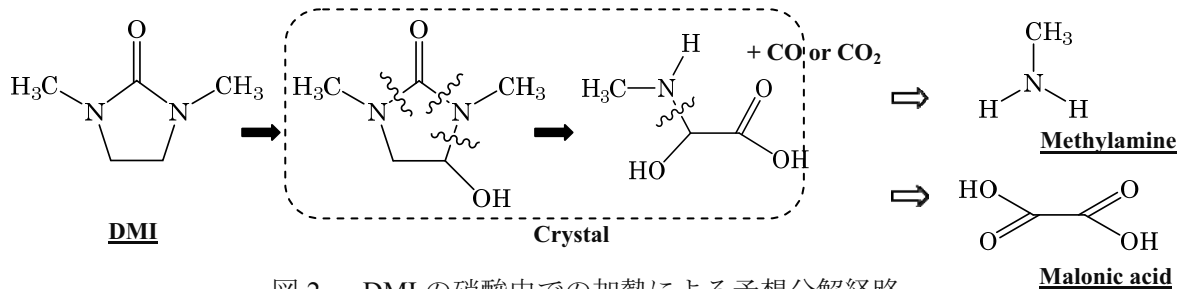


図 2 DMI の硝酸中での加熱による予想分解経路

[1] M. Nogami, et al., Prog. Nucl. Energy, **53**, 948 (2011)., [2] 野上 他、第 56 回放射化学討論会

Stability of DMPU and DMI for selective U(VI) precipitation against heating

NOGAMI, M., TANAKA, Y., MIYAKE, K., NISHIDA, T., SUZUKI, T., IKEDA, Y.

P34

石川県内の環境試料中の放射性炭素濃度の時間的変動

(北陸大薬) 安池賀英子, ○石川敬士, 佐々木千嘉, 松田矩幸, 板津裕昌,
山田芳宗

【目的】我々は、人為的に環境中に放出された ^{14}C の時間的及び空間的変動に関する知見を得る目的で、種々の環境試料の測定を行って来た。近年は、人為的影響の少ない農村部である石川県金沢市平等本町 (36.5°N, 136.7°E) 及び海岸部に位置する石川県羽咋郡志賀町 (37.0°N, 136.8°E) にて大気 CO_2 の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比 (^{14}C 濃度とする) を測定している。今回は、両地点における 2013 年の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度変動を比較した。更に、2013 年の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度と 20 年前の人為的影響の少ない農村部である金沢市大桑町 (36.3°N, 136.4°E) の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度を比較し、季節変動と減少率について検討を加えた。また、大気 CO_2 採取地点と同地点にて稲を採取し、米の ^{14}C 濃度と大気 CO_2 の ^{14}C 濃度との相関を検討した。

【実験】4M 水酸化ナトリウム溶液 2L を 10 日間大気に曝露し、大気 CO_2 を捕集した。捕集後の溶液に塩化アンモニウム溶液を添加し、pH を 11 以下とした。これに、塩化カルシウム溶液を混和し、炭酸カルシウムを生成した。稲は採取後、乾燥し、分離した米を、酸化銅と共に石英管に詰め、窒素：酸素 (1:1) 気流下、温度を 110°C から 800°C まで徐々に上昇させ、燃焼した。燃焼時に発生した二酸化炭素は、液体窒素で冷却したエタノールトラップで捕集し、アンモニア溶液に吸収させた。この溶液から、炭酸カルシウムを合成した。炭酸カルシウム 40g に過塩素酸を滴下し、二酸化炭素を再度発生させ、減圧下においてベンゼンを調製した。調製したベンゼンに Butyl PBD Toluene を加え全量を 20mL とし、液体シンチレーションカウンタで測定した (測定時間: 100 分×10 回×4 サイクル)。

【結果及び考察】2013 年における金沢市平等本町の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度は、4 月から 6 月半ばまでは大きな変化は見られなかったが、その後、9 月上旬にかけて徐々に増加し、冬に減少した。金沢市平等本町の ^{14}C 濃度変動と約 55km 離れた海岸部に位置する羽咋郡志賀町の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度変動を比較すると、両者の ^{14}C 濃度はほぼ一致していた。このことから、2013 年における大気 CO_2 の ^{14}C 濃度は両地点では大きな差はなかったことがわかった。我々は、1991 年 4 月から 2000 年 3 月までの約 10 年間、金沢市大桑町の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度変動を測定した。この結果から、大気 CO_2 の ^{14}C 濃度は春から夏にかけて増加し、冬には減少するという一定の季節変動パターンを繰り返し、年々 5% 減少したことを報告している。今回、測定した金沢市平等本町の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度にも、同様の季節変動が認められた。また、大気 CO_2 の ^{14}C 濃度は、20 年間で約 100% 減少していることが分かった。2013 年の金沢市平等本町の米の ^{14}C 濃度と 6 月下旬から 8 月上旬の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度の平均値を比較すると両者に大きな差は認められなかった。羽咋郡志賀町小浦においても同様の結果が得られた。このことから、米の ^{14}C 濃度は、米が成長する期間の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度を反映していることがわかった。米の ^{14}C 濃度を測定することで、大気 CO_2 の ^{14}C 濃度の時間的及び空間的変動を把握することが可能である。

Temporal variations of carbon-14 concentrations in environmental samples in Ishikawa Prefecture
YASUIKE, K., ISHIKAWA, T., SASAKI, C., MATSUDA, N., ITAZU, H., YAMADA, Y.

P35

福島第一原子力発電所事故後の石川県金沢市内の環境中のトリチウム濃度及び C-14 濃度の変動

(北陸大薬) ○安池賀英子, 木崎彰則, 島田陽介, 山田芳宗

【目的】環境中のトリチウム濃度は年々減少傾向にあり、石川県金沢市においては近年 1Bq/L 未満まで減少していた。2011 年 3 月 11 日、福島県沖地震及び津波の影響により、福島第一原子力発電所事故が発生した。福島第一原子力発電所事故が石川県金沢市の環境中のトリチウム濃度に与える影響を検討するために、事故後、金沢市内において降水中のトリチウム濃度の変動を測定した。合わせて、大気 CO₂ の ¹⁴C/¹²C 同位体比 (¹⁴C 濃度とする) の変動も測定した。2011 年 3 月から 9 月までの両者の変動について報告する。

【実験】北陸大学薬学部 (36.5°N, 136.7°E) 構内に設置した 560mm×405mm のステンレス製のバットで、降雨あるいは降雪ごとに降水を採取した。採取した降水は、不純物を取り除くため、KMnO₄ を添加し、減圧蒸留した。試料水 40mL を 100mL テフロンバイアルに入れ、乳化シンチレータ ULTIMA GOLD LLT (Perkin Elmer 製) 60mL と混合し、測定試料を調製した。測定試料は、3 日間冷暗所で保存した後、低バックグラウンド (BG) 液体シンチレーションカウンタ Aloka LSC-LBV で測定した (50 分×20 回×4 サイクル)。大気 CO₂ は、4M 水酸化ナトリウム溶液 2L を 10 日間大気に曝露し、捕集した。この溶液に NH₄Cl 溶液を添加し、pH を 11 以下とした。これに、CaCl 溶液を混和し、CaCO₃ を生成した。CaCO₃ 40g に HClO₄ を滴下し、CO₂ を再度発生させ、減圧下において C₆H₆ を調製した。調製した C₆H₆ に Butyl PBD Toluene を加え全量を 20mL とし、低 BG 液体シンチレーションカウンタ Aloka-LBIII で測定した (100 分×10 回×4 サイクル)。

【結果及び考察】金沢市における降水中のトリチウム濃度の変移は、以下のとおりである。3 月 16 日 9:00~20:30 の降雪で 15.23Bq/L の値を示した後、3 月 22 日 14:40~18:00 の降雨では 0.5Bq/L 程度まで減少した。しかし、その直後に降ったみぞれでは 4.65Bq/L まで再び上昇した。これは 3 月 11 日~3 月 15 日かけて福島第一原子力発電所からトリチウムが環境中に放出され、さらに、3 月 21 日~3 月 22 日にかけて再びトリチウムが放出されたことを示唆している。その後の降水中のトリチウムの濃度は 4 月中旬~下旬及び 5 月下旬には平常値の 2 倍近くまで上昇することはあったが、福島第一原子力発電所の影響はほとんど見られなくなった。5 月 30 日 9:00~13:40 の降雨ではトリチウム濃度は 131.64Bq/L、6 月 13 日 21:30~14 日 9:00 の降雨では 99.95Bq/L 検出された。この原因として、① 大気上層部に巻き上げられ、停滞していたトリチウムが低気圧の通過に伴い地表に戻された、② 高濃度のトリチウムを含む汚染水が海水に流出し、蒸発したことで、降水として金沢まで流れてきた、と考えている。同期間の大気 CO₂ の ¹⁴C 濃度変動は、3 月から 9 月にかけて徐々に上昇するという過去に測定した大気 CO₂ の ¹⁴C 濃度の季節変動と同様であった。福島第一原子力発電所事故の影響は、大気 CO₂ の ¹⁴C 濃度には観察されなかった。

Variations of tritium concentrations and carbon-14 concentrations in environmental samples in Kanazawa city, Ishikawa prefecture after the accident at the Fukushima No. 1 nuclear power plant
YASUIKE, K., KIZAKI, A., SHIMADA, Y., YAMADA, Y.

P36

AMS 法による ^{129}I 分析における標準試料を用いた精度管理

(環境研¹, 現所属: 核融合研², 九環協³) ○柿内秀樹¹, 赤田尚史^{1,2},
川村秀久³, 天日美薫³, 久松俊一¹

【緒言】 I の放射性同位体である ^{129}I は、 β 線放出核種であり、その物理学的半減期は 1570 万年である。この ^{129}I は、宇宙線と大気中のキセノンとの反応などで極少量ながら自然界でも生成される一方、原子炉でも生成され、使用済燃料を再処理する過程で環境中に放出される。大気中に放出された ^{129}I の一部は再処理施設周辺の土壌に蓄積されることが知られている。六ヶ所村における大型燃料再処理施設本周辺の ^{129}I 濃度レベルを把握するため、六ヶ所村の未耕地、および耕作地において採取した土壌や植物試料を AMS (Accelerator Mass Spectrometer) 法により ^{129}I を測定している。土壌試料と植物試料では試料中 I 濃度が大きく異なるため ^{129}I 濃度も大きく異なる。したがって環境試料中 ^{129}I 分析に当たり土壌試料と植物試料それぞれについて品質管理を行う必要がある。しかし ^{129}I 濃度が認証されている標準試料は IAEA-375 (soil) のみである。そこで IAEA-375 と ^{129}I 濃度が IAEA-375 より低いと見込まれる有機物の標準試料の繰り返し分析を行って精度管理を行った結果について報告する。

【実験】 試料として ^{129}I 濃度が認証されている IAEA-375 (soil) の他に、NIST-8435 (whole milk powder)、NIST-1547 (peach leaves) を用いた。石英製管状炉を用いて試料を 900°C で焼き出し、揮発した I を tetra methyl ammonium hydroxide 溶液に捕集後、AgI として沈殿させ、沈殿中 ^{129}I をパデュー大学の AMS により定量した。

【結果と考察】 Fig. 1 に標準試料中 ^{129}I 濃度の測定結果を示す。IAEA 375 中 ^{129}I 濃度の平均値は $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ Bq g}^{-1}\text{-dry}$ ($n=21$) であり、 ^{129}I 認証値 $1.7 \times 10^{-6} \text{ Bq g}^{-1}\text{-dry}$ (95%信頼区間 $1.3\text{-}2.1 \times 10^{-6} \text{ Bq g}^{-1}\text{-dry}$) とよく一致した。NIST-1547 中 ^{129}I 濃度は $(2.1 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ Bq g}^{-1}\text{-dry}$ ($n=20$)、NIST-8435 中 ^{129}I 濃度は $(8 \pm 2) \times 10^{-9} \text{ Bq g}^{-1}\text{-dry}$ ($n=17$) であった。NIST-1547、NIST -8435 は IAEA 375 と比較して 1 桁から 2 桁低い ^{129}I 濃度であったが再現性よく測定が行われていることが確認できた。

今回用いた標準試料を用いて、環境試料中 ^{129}I 分析の品質管理を行うことができることが示された。

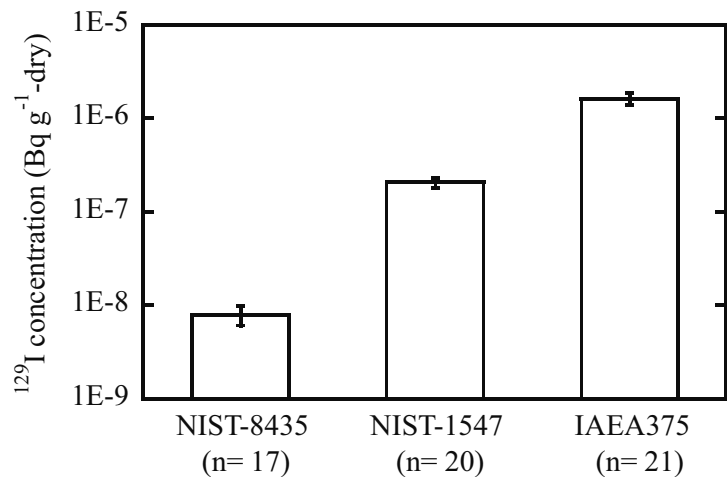


Fig. 1 Concentration of ^{129}I in reference materials. Error bars on data are standard deviations of 17 to 21 replicates.

本記載事項は青森県からの受託事業により得られた成果の一部である。 ^{129}I 測定は Purdue 大学 Marc Caffee 教授、Susan Ma 氏にご協力頂いた。記して御礼申し上げます。

Quality assurance of ^{129}I analysis by AMS.

KAKIUCH, H., AKATA, N., KAWAMURA, H., TENNICH, Y., HISAMATSU, S.

P37

土壤中テクネチウム-99 分析法の確立

(原子力機構¹⁾○井上和美¹、藤田博喜¹、初川雄一¹

【はじめに】

テクネチウム-99 (⁹⁹Tc、半減期約 21 万年) は核分裂生成物であり、大気圏内核実験、原子力施設等を起源として環境中に存在する。環境中に存在する ⁹⁹Tc は、その半減期が長いことから、長期的な環境モニタリングの観点において重要な核種である。しかし、その放射能濃度は表土中で 10⁻²~10⁻¹ Bq/kg・dry 程度と低く、また純β核種である (β max= 0.294 MeV) ため、分析・測定が困難な核種の一つであることから、長期的なモニタリングは実施されていない。このため、定常的なモニタリングへの適用を目的として、土壤中の ⁹⁹Tc 分析法について検討した。

【実験・結果】

土壤試料の前処理法として、燃焼法と浸出法の 2 種類を検討した。まずは、10 g の土壤試料に ⁹⁹Tc を 2 Bq 添加し、燃焼法及び浸出法によりそれぞれ前処理を行い、試料中に含まれる ⁹⁹Tc 濃度を高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) で測定し、回収率を求めた。

燃焼法では図 1 に示した燃焼装置により土壤を 200~1000℃ で段階的に加熱し、燃焼ガス中の ⁹⁹Tc をアルカリ溶液で捕集した。一方、浸出法では図 2 に示すフローにより土壤中の ⁹⁹Tc を浸出して分析した。これらの前処理法で溶液化した試料は、TEVA レジンをを用いて化学分離を行った。

測定結果としては、燃焼法では安定した回収率を得られなかったが、浸出法では約 80% 程度の回収率を安定して得られた。

次に、50 g の土壤試料に ⁹⁹Tc を添加し、浸出法により分析した結果、約 70% の回収率を安定して得られた。

以上のことから、土壤中 ⁹⁹Tc 分析法における前処理法として浸出法を適用することにした。

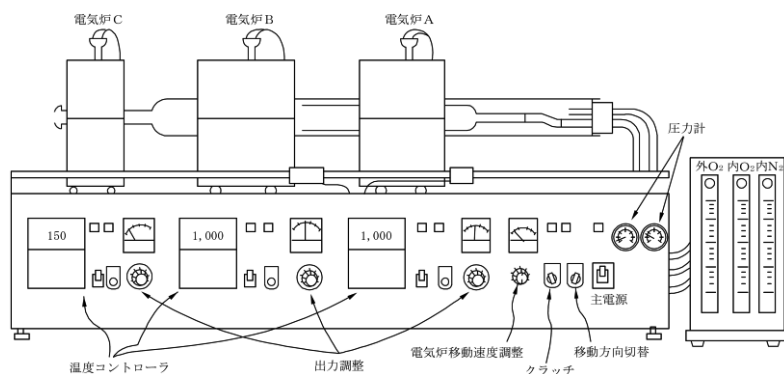


図 1. 燃焼装置

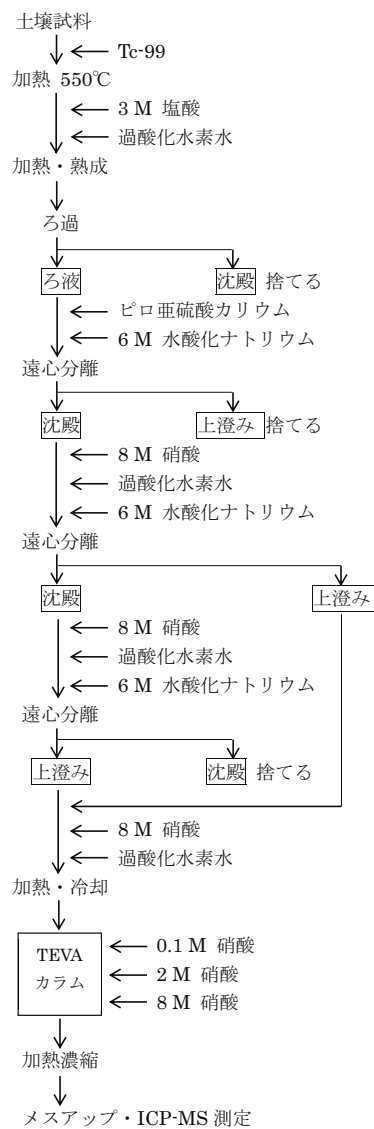


図 2. 分析フロー

Establishment of Analytical Method for Technetium-99 in Soil
INOUE, K., FUJITA, H., HATSUKAWA, Y.

逐次抽出法を利用した土壌中の I-127 と I-129 のエイジング効果の調査

(筑波大学院数理¹、東大 MALT²、東大院原子力³、日大文理⁴、筑波大数理物質⁵)○本多真紀¹、松崎浩之²、斉藤拓巳³、永井尚生⁴、末木啓介⁵

【緒言】

日本の土壌には、数千年スケールで海洋から継続的に供給されている定常状態の ^{127}I が存在している。定常状態であるために時間経過による ^{127}I の土壌中の存在形態の変化（エイジング効果）や、その深さ依存性を調査することは困難である。そこで半減期 1570 万年の I-129 をトレーサーとして ^{127}I の存在形態の経時変化を推定する。 ^{129}I は大気圏内核実験及び使用済み核燃料再処理工場からの放出により約 60 年前から大気中に供給されている。核種間での時間スケールの違いによって、土壌中での存在形態の分布割合が異なることが推定されるのでこれを利用する。 ^{129}I は 2011 年 3 月に発生した福島第一原子力発電所（FDNPP）の事故でも大気中に放出され土壌に降下した。放出源が明確であり短期間に放出された事故由来の ^{129}I は土壌中のヨウ素の挙動を知るうえで有用な核種であるため、本研究では事故後に飯館村で採取した土壌を用いて分画実験を行った。

【実験】

^{129}I の存在形態の深さ依存性を調査するために、飯館村木戸地区の畑土で採取した土壌コアの表層から 4 層（深さ約 7 cm 相当）を分画実験に供した。同位体間の違いを調査するために、全ての層の全分画成分において、 ^{127}I および ^{129}I の測定を行った。また再現性をみるために、同じ場所で採取した別の土壌コアの表層 1 層（約 2 cm）の分画実験を 3 回行った。各層から湿土 0.2 g を分取し 30 mL の超純水、1 M 酢酸アンモニウム溶液（pH 7）、0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸溶液（pH 2.0）、5% 水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）による抽出を行い水溶性、イオン交換性、鉄・マンガ、有機物分画それぞれを得た。（鉍物とヒューミンを含む）残さは、熱加水分解法^[1]にてヨウ素を抽出した。残さを含む 5 つの分画に対して、 ^{127}I の測定には ICP-MS を、 ^{129}I には加速器質量分析を行い定量した。

【結果・考察】

土壌中の ^{129}I は約 60%が非晶質の鉄・マンガ酸化物に、約 30%が有機物に化学吸着している結果となった。Whitehead らによれば^[2]、前者の場合は IO_3^- が鉍物表面の水酸基との反応で、外圏錯体または内圏錯体型の化学形態をしており、後者の場合は有機物の構成元素である炭素と直接共有結合していることが予想される。5-10%の ^{129}I が移動性の高い画分（水溶性、イオン交換性）に存在するのに対して ^{127}I では 1-3%であることから、福島土壌でも同位体間で分布が異なることを示唆している。少なくとも表層約 7 cm まででは ^{129}I の化学形態の分布の深さ依存性はない。これは降下してきた ^{129}I を吸着する側の吸着能力が決まっており ^{129}I の存在割合は土壌中の ^{129}I 濃度に依存しないことを示唆している。

【参考文献】

- [1] Y. Muramatsu et al., *Quat. Geochronol.*, **3**, pp291-297 (2008)
 [2] D.C. Whitehead et al., *J. Sci. Fd Agric.*, **25**, pp73-79 (1974)

A study for aging effect of I-127 and I-129 used sequential extraction
 HONDA, M., HIROYUKI, M., SAITO, T., NAGAI, H., SUEKI, K.

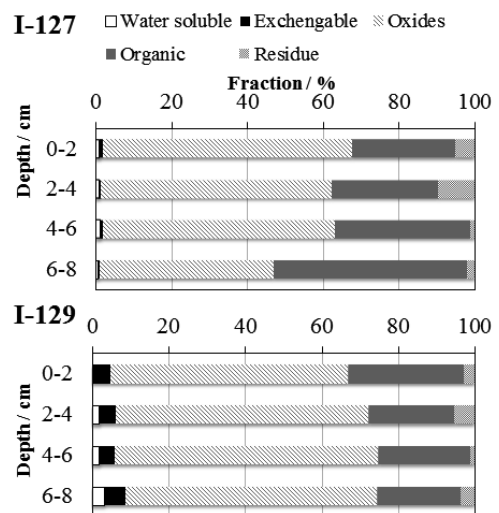


図 畑土中における ^{127}I と事故由来 ^{129}I の存在形態の分布割合

P39

宍道湖・中海（汽水湖）における $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 比の分布特性

（島根大教育¹、金沢大 LLRL²、海洋振興財団³）○野村律夫¹、井上睦夫²、小藤久毅³

【緒言】 汽水域での水の流動は、水のもつ塩分の違いによって推測される。しかし、推測された水の流動には新旧の時間概念が無いなどの問題がある。たとえば、閉鎖性水域で停滞した“古い”水に水域外から“新しい”水が流入する場合、放射性元素を利用すれば新旧の水の混合過程を時間的に追跡できよう。水の流動特性を理解することは、沿岸汽水域の水環境の保全にとって重要なことと考えられる。海外では、放射性同位体を用いた方法で沿岸水の滞留日数を求めるなど、時間概念を導入している研究もある(Moore et al., 2006)。沿岸汽水域の流動特性の理解のためには半減期の短いラジウム (^{224}Ra : 半減期 3.66 日) と半減期の長いラジウム (^{228}Ra : 半減期 5.75 年) の利用が効果的である。ラジウムは花崗岩質の岩石に多く含まれており、沿岸の砂浜や湖底のヘドロに多く存在している。今回、汽水域の放射能比の分布について新たな知見を得たので報告する。

【実験】 水中のラジウム放射能比の測定にあたっては、マンガン繊維（約 20g）を水中に 2 時間～3 時間放置し Ra を吸着させた試料を使った。宍道湖では 20 地点の上層水（水深 1m）、下層水（湖底から 0.5m 上）からそれぞれ試料を採取した。 ^{224}Ra の分析は、回収後 2 日以内で遅延式同時計測装置（RaDeCC）を使って 1.5 時間の測定を行った。さらに ^{228}Th の寄与を取り除くために同試料を 1 ヶ月後に測定し、 ^{224}Ra のみの濃度を求めた。 ^{228}Ra 濃度は、 ^{224}Ra の一連の測定が全て終了した後、乾燥・灰化させ、粉体試料として U9 管に 1 ヶ月密閉したあとで γ 線を測定した。また、本研究では湖水へのラジウムの付加様式を検討するため、ラジウム放射能比の変化を水深 1～3m ごとに測定した。調査地は、宍道湖、中海、境水道、美保湾の 4 地点で行った。

宍道湖各地点での測定結果によると、ラジウム放射能比は、ほとんどの地点で下層水のほうが低く、上層水が高い値になった。また、上層水では、沿岸や斐伊川河口域で、0.30～0.48 と高い値を示し、湖心や宍道湖大橋に向かう地点では 0.19～0.20 と低い値になった。

この結果から崩壊定数に基づいて日数に換算すると、上層水は、湖心で約 17 日、西部で 12 日、東部で 14 日かけて流動していることになる。下層水のラジウム放射能比は、誤差値が大きく、崩壊が進んでいる。このことは、下層水の流動が少ないことを示唆している。

水深とラジウム放射能比の関係をみると、水深が深くなるほど比が低くなっていく傾向を示している。このことから、沿岸にある砂がかき混ぜられるような現象によって、上層水にラジウムが付加されていくものと推測できる。

2つの結果から宍道湖の湖水の流動は上層水と下層水で別の流動をしており、湖水のラジウム付加はおもに沿岸で行われ、一般的には湖底のヘドロからの付加は少ないことが分かった。

Moore, W.S., Blanton, J.O., Joye, S.B., 2006, Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okatee Estuary, South Carolina. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 111, C09006

$^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ratios in coastal lagoon and the water dynamics in Lakes Nakaumi and Shinjiko
NOMURA, R., INOUE, M., KOFUJI, H.

P40

$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比からみた対馬暖流の循環パターン

(金沢大 LLRL¹、中央水研²、東京農大³)○古澤佑一¹、城谷勇陸¹、井上睦夫¹、吉田圭佑¹、藤本賢²、皆川昌幸²、塩本明弘³、長尾誠也¹、山本政儀¹、浜島靖典¹、小藤久毅¹

東シナ海大陸側の浅い大陸棚および沿岸堆積物より海水に供給されるラジウム同位体は、東シナ海を通過し日本海にもたらされた後、対馬暖流とともに循環する。当研究室では、これまで短半減期 (5.75 年) の ^{228}Ra 濃度 ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比) を利用することにより、日本海の海水循環を調査してきた。本研究では、2009-2013 年の 7 月の蒼鷹丸調査航海測線 (SY09, 10, 12, 13) (Fig. 1) において採取された日本海表層海水の ^{228}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の水平分布を、低バックグラウンド γ 線測定により求めた。

測線 SY12 (2012 年 7 月) の測定結果を Fig. 2 に示す。北緯 $\sim 39^\circ\text{N}$ で、 ^{228}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比が明らかに高くなった。 ^{228}Ra に富む大陸側浅層海水の寄与が大きいことを示唆する。対馬海峡西水道を通過した後韓国半島に沿って北上した対馬暖流沖合分枝の影響が考えられる。さらに北上すると、SY09、SY13 の日本海側では、 ^{228}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比ともに、SY12 の沖合分枝とその沿岸域の間の値を示した。2 つの水塊の混合が考えられる。

さらに 2014 年 7 月の調査航海においても、大和堆～新潟沿岸～大和海盆の測線で表層海水 27 試料を採取した (SY14) (Fig. 1)。この結果より、SY12 測線以東の海域における沖合分枝と沿岸分枝の循環およびその混合メカニズムに関する議論を追加する予定である。そのうえで、 ^{228}Ra 濃度、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比および塩分より、日本海における対馬暖流の循環パターンの解析を試みる。

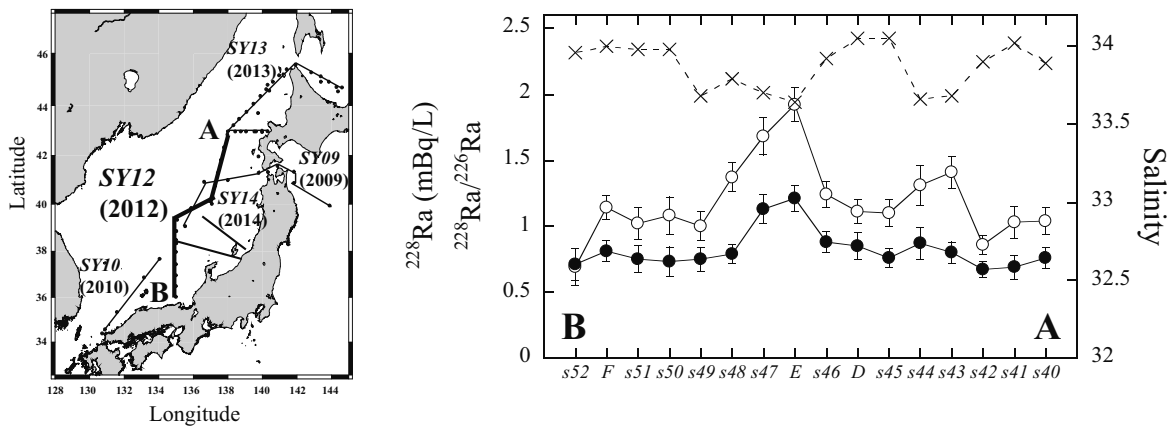


Fig. 1 (left): Sampling locations for surface waters of transects SY09–14

Fig. 2 (right): Lateral profiles of ^{228}Ra activity, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio, and salinity in surface waters on transect SY12.

謝辞：海水採取にご協力いただいた、蒼鷹丸の同乗研究者、船長および乗組員の皆様に感謝いたします。

Migration pattern of the Tsushima Warm Current; Implication from $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio

FURUSAWA, Y., SHIROTANI, Y., INOUE, M., YOSHIDA, K., FUJIMOTO, K., MINAKAWA, M., SHIOMOTO, A., NAGAO, S., YAMAMOTO, M., HAMAJIMA, Y., KOFUJI, H.

P41

AMS による低濃度ベリリウム-10 及びアルミニウム-26 測定のための試薬等の選定

(原子力機構¹、ペスコ²)○國分(齋藤)陽子¹、松原章浩¹、藤田奈津子¹、西尾智博²、大脇好夫²、眞田勝樹²、西澤章光²、三宅正恭²

【緒言】

宇宙線照射年代測定法による岩体の露出年代や侵食速度の推定を目的として、ベリリウム-10 (^{10}Be) 及びアルミニウム-26 (^{26}Al) が加速器質量分析法 (AMS) で測定される。近年、これらの核種の深度分布を測定し、その分布から高い精度での年代値を求められてきている (e.g. Shiroya, 2009)。このような年代測定のためには、低レベルの ^{10}Be 及び ^{26}Al の測定が必要であり、試料の前処理から測定までの過程でバックグラウンドの原因となる要素を検討し、低減対策を行う必要がある。本研究では、測定のためのブランク評価用試薬や試料調製に用いる試薬中の ^{10}Be 及び ^{26}Al を測定し、適切な試薬の選定を試みたので、その結果を報告する。

【実験】

AMS で ^{10}Be 及び ^{26}Al を測定する際の試料は、ともに酸化物であるため、測定のためのブランク評価用試薬として市販の酸化物粉末試薬が利用可能である。そこで、種々の市販酸化ベリリウム及び酸化アルミニウム粉末の同位体比を測定し、試薬間の比較を行った。また、測定試料を作製する際に用いるキャリア及びプロセスブランクの評価に用いる Be 及び Al 原子吸光分析 (AAS) 用または誘導結合プラズマ発光分光及び質量分析 (ICP) 用標準溶液についても調べた。標準溶液は、数十 ml を石英ビーカーに入れ、ホットプレート上で蒸発乾固した後、電子レンジ用るつぼに入れ、電子レンジ 500W で 15 分加熱することにより焼結させ酸化物とした。測定は、原子力機構東濃地科学センターの JAEA-AMS-TONO で行った。

【結果と考察】

酸化ベリリウム試薬として、和光純薬製及び三津和化学製の 2 種類を比較した。 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比は、 10^{-15} ~ 10^{-14} レベルであり、和光純薬製より三津和化学製の方が低い値を示した。また、キャリア等として用いる標準溶液は 4 種類を比較した。図にそれぞれを 7 個ずつ測定した結果の平均値を示す。Merck 製のものは、和光純薬製及び関東化学製に比べ、半分程度同位体比が低かった。また、Merck 製の AAS 用と ICP 用では、差がなかった。これは、メーカーによる原料の違いを反映しており、同じメーカー内では、同一の原料を用いていると思われる。このような $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比が低い試薬を用いることにより、低バックグラウンド測定が可能となり、さらに高精度の年代測定が期待できる。

発表では、同様に検討した Al 試薬の結果についても報告する。

Shiroya et al., *Geochemical J.* 44, 23 (2010).

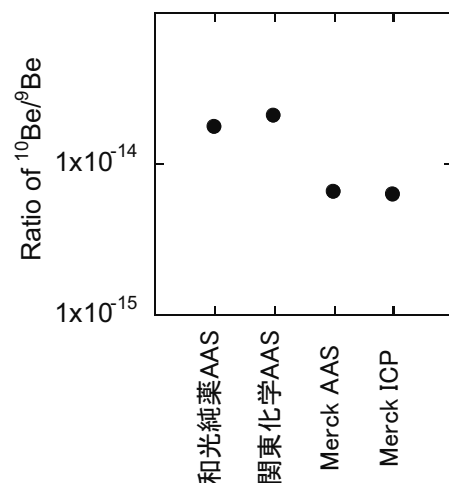


図 各標準溶液中の $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比

Selection of reagents for measurement of low concentrations of ^{10}Be and ^{26}Al by AMS
SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., NISHIO, T., OHWAKI, Y., SANADA, K., NISHIZAWA, A., MIYAKE, M.

P42

青銅器に対する ^{14}C 年代測定法適用の可能性

(名大年代セ¹, 元興寺文化財研²)

小田寛貴¹, 塚本敏夫², 山田哲也², 加藤丈典¹

【緒言】緑青(塩基性炭酸銅, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)は, 青銅器に発生するさびである。これは, 青銅器に含まれるCuと大気中の CO_2 から生成されたものである。また, 緑青は一旦形成されるとそれ以上新たな緑青の形成を阻止する性質をもっている。したがって, 緑青に含まれる炭素の抽出とその ^{14}C 年代測定が可能となれば, そのさびが形成された年代が得られ, さらに青銅器が使用された年代を求めることが実現する可能性がある。そこで本研究では, まず ^{14}C 年代測定のための緑青の調製法を開発することを第一の目的とした。その上で, 考古学的な視点から年代の判明している青銅器の緑青について ^{14}C 年代を測定することで, 緑青が形成当時の大気中 CO_2 を保持していることを実証し, 青銅器に対する ^{14}C 年代測定の有効性を検証することを第二の目的とした。

【実験・結果】塩基性炭酸銅は加熱により, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ のように分解し, CO_2 を生成する。その分解条件を求めるため, 以下のような実験を行った。まず, 市販の Na_2CO_3 は石灰岩を原料とするソルベー法により生成されるため, Dead Carbon に富む。この点に着目し, Na_2CO_3 と CuSO_4 との反応から Dead Carbon に富む $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を合成した。この $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を真空中にて, 温度(100, 150, 200, 250, 300, 400 $^\circ\text{C}$)と時間(1, 2, 4h)を変えて加熱し, 生成する CO_2 の収率および $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。その結果, 1h, 250 $^\circ\text{C}$ 以上の加熱で, CO_2 が収率90%以上で抽出されること, $\delta^{13}\text{C}$ も約10‰で安定した値が得られることが判明した。また, この $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ の ^{14}C 年代測定を2点行い, 14800 ± 360 , $14290 \pm 280\text{BP}$ という結果を得た。その上で, 考古学的に年代の判明している青銅器から緑青を採取し, その ^{14}C 年代測定を行った。資料は中国の夏王朝から周王朝(BC2070頃~BC256)のものとする爵とよばれる青銅器2点と, 和歌山県日高郡天音山道成寺に伝わる弥生後期の銅鐸1点である。青銅器表面から採取した緑青を真空中で加熱し(250 $^\circ\text{C}$, 2h), 生成した CO_2 からグラフィイトを調製した。この ^{14}C 年代を(株)パレオ・ラボ Compact AMS, 名大タンデトロンによって測定した。結果を表1に示す。

表1. 青銅器付着緑青の ^{14}C 年代測定結果

資料	考古代	^{14}C 年代 [BP]	較正暦年代 [cal BC, AD]
爵1	夏~周	2153 ± 21	BC338~BC169
爵2	夏~周	3623 ± 25	BC2027~BC1940
道成寺銅鐸	弥生後期	1759 ± 19	AD241~AD324

【考察】道成寺銅鐸の較正暦年代は, 弥生時代末期から古墳時代前期にかかる結果であった。銅鐸が廃棄・埋納などされ, 緑青が生成するまでの時間差を考慮すると, 最初に形成された緑青が保存されていたことを示している。これは, 青銅器に対する ^{14}C 年代測定法の有効性を実証した初例である。一方, 2点の爵については, 考古学的年代の誤差が大きい, 爵1は周代, 爵2は夏代の結果を示しており, 青銅器に対する ^{14}C 年代測定の有効性を補強する結果となった。今後, 考古学的年代の判明した青銅器についての測定例を増やし, 更なる実証を重ねたいと考えている。

【謝辞】本研究の趣旨をご理解いただき銅鐸の緑青資料を快くご提供いただきました和歌山県日高郡天音山道成寺様のご好意に感謝いたします。

Possibility of radiocarbon dating to bronze implement
ODA, H., TSUKAMOTO, T., YAMADA, T., KATO, T.

P43

石川石から溶出するトリウムおよびラジウムの同位体の放射能強度比

(明大院理工¹、明大研究・知財戦略機構²、明大理工³、東大院⁴)

○小松原健太¹、栗原雄一²、塩原良建³、野村貴美⁴、中村利廣³、小池裕也³

【緒言】

これまでに、放射性鉱物のモナズ石 (Ce, La, Nd, Th) PO₄ 及びユークセン石 (Y, Ca, Ce, U, Th) (Nb, Ta, Ti)₂O₆ や花崗岩と様々な pH の酸溶液とを接触させた溶出実験において、酸溶液の pH の変化に伴い Th 及び Ra 同位体間 (²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Th 及び ²²⁸Ra, ²²⁶Ra, ²²⁴Ra) で溶出挙動が異なることが報告されている¹⁻³⁾。Th 及び Ra 同位体間では、より多くの壊変を経て生成された核種の方が溶出され易い傾向を示している。しかし、ユークセン石の溶出実験における ²³²Th と ²³⁰Th との間 及び ²²⁸Ra と ²²⁶Ra との間の溶出挙動は異なる挙動を示す²⁾。この同位体間 (²³²Th と ²³⁰Th 及び ²²⁸Ra と ²²⁶Ra) の溶出挙動の差異がユークセン石固有の現象であるのかを調べるため、同じウラン鉱物である石川石 (Y, Fe, U, Ca)(Nb, Ta)O₄ を用いて同様の溶出実験を行い、溶出液中の Th 及び Ra の同位体の放射能強度比を観測した。

【実験】

実験には福島県石川町で採取された試料を用いた。溶出実験は、pH を 0, 1, 2 に調整した塩酸及び硝酸溶液と粉末にした分析試料とを 25°C で 15 日間接触させて行った。各溶出液中の Th の同位体の放射能強度比は α 線スペクトロメトリにより、Ra の同位体の放射能強度比は γ 線スペクトロメトリにより測定した。

【結果及び考察】

各溶出液の pH に対する ²²⁸Th/²³²Th 及び ²²⁴Ra/²²⁸Ra の放射能強度比、²³⁰Th/²³²Th 及び ²²⁶Ra/²²⁸Ra の放射能強度比を Fig. 1, 2 にそれぞれ示す。Fig. 1 より、溶出液中の ²²⁸Th/²³²Th 及び ²²⁴Ra/²²⁸Ra の放射能強度比は、鉱物

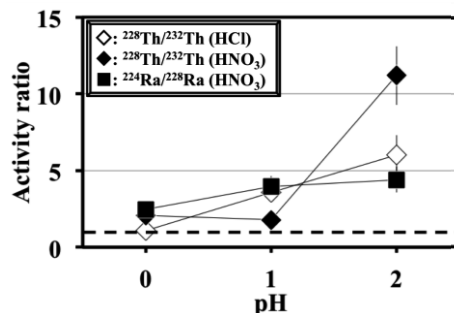


Fig. 1 ²²⁸Th/²³²Th and ²²⁴Ra/²²⁸Ra activity ratios in leachate from Ishikawaite sample in HCl and HNO₃ aqueous solutions.
 - - - : ²²⁸Th/²³²Th and ²²⁴Ra/²²⁸Ra activity ratios in the sample (1.0).

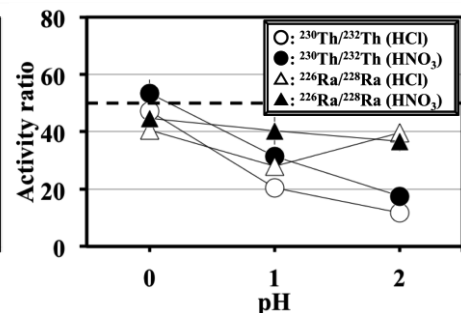


Fig. 2 ²³⁰Th/²³²Th and ²²⁶Ra/²²⁸Ra activity ratios in leachate from Ishikawaite sample in HCl and HNO₃ aqueous solutions.
 - - - : ²³⁰Th/²³²Th and ²²⁶Ra/²²⁸Ra activity ratios in the sample (50).

中の値 (1.0) より高い値を示し、溶出液の pH の値が高くなるにつれて大きくなる傾向が見て取れる。これは、娘核種が生成されるまでの壊変履歴に起因するものと考えられる^{1,3)}。Fig. 2 より、溶出液中の ²³⁰Th/²³²Th 及び ²²⁶Ra/²²⁸Ra の放射能強度比は、鉱物中の値 (50) より小さい値を示し、溶出液の pH の値が高くなるにつれて小さくなる傾向が見て取れる。^{(²³⁰Th/²³²Th 放射能強度比に関してはユークセン石と同様の傾向)²⁾。これらの同位体間の溶出挙動の差異は、鉱物中に含まれる U 及び Th の割合に起因しているのかもしれない。}

【参考文献】

- 1) K. Nagai, E. Hashimoto and J. Sato: *Radioisotopes*, **56**, 567 (2006)
- 2) K. Nagai, Y. Kurihara and J. Sato: *Radioisotopes*, **56**, 719 (2007)
- 3) K. Nagai, M. Takahashi and J. Sato: *Radioisotopes*, **56**, 811 (2007)

Activity ratios of thorium and radium isotopes leached from ishikawaite
 KOMATSUBARA, K., KURIHARA, Y., SHIOBARA, R., NOMURA, K., NAKAMURA, T., KOIKE, Y.

地表付近の大気中の ^7Be , ^{10}Be 濃度の変動

(日大院総合基¹、日大文理²、東大博物館³)

○佐藤晴紀¹、辻田一樹¹、山形武靖²、永井尚生²、松崎浩之³

【緒言】 ^7Be ($T_{1/2}=53.29\text{d}$), ^{10}Be ($T_{1/2}=1.36\times 10^6\text{y}$)は二次宇宙線の中性子と大気中の ^{14}N , ^{16}O の核反応により生成し、約2/3が成層圏、約1/3が対流圏で生成する。 ^7Be , ^{10}Be は生成後酸化されてエアロゾルに吸着し大気中を移動する。エアロゾルの平均滞留時間は成層圏で1-2年、対流圏で10-30日であると考えられており、成層圏では対流圏に比べ ^7Be , ^{10}Be の生成速度が大きくエアロゾルの滞留時間が長いから ^7Be , ^{10}Be 濃度が高く、また ^7Be が飽和状態となるため、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ も高くなる。北半球では春季に成層圏-対流圏交換(STE)が起こり地表付近に成層圏大気の空気塊が流入するため ^7Be , ^{10}Be 濃度と $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ が高くなる季節変動を示す。本研究では、地表付近の大気中の ^7Be , ^{10}Be 濃度の定点観測を行い2002-2012年における中性子フラックスとの変動を比較し、宇宙線強度との関係について検討を行った。

【実験】東京都世田谷区においてハイボリュームエアサンプラー(AS-810, 紀本電子工業(株))を用いて大気中のエアロゾルをペーパーフィルター(Whatman 41, 20.3cm×25.4cm)に採取した。採取期間は約1週間で積算流量は約2000~6000 m^3 である。フィルターは γ 線測定により ^7Be ($E_\gamma=477.6\text{keV}$)を定量した後、1/4を分取しBe担体約0.5mg, 1M HNO_3 を加え溶解し、陽イオン交換によりBeを分離した。Beを $\text{Be}(\text{OH})_2$ とし沈殿洗浄を行った後BeOに変換し、東京大学MALTにおいて ^{10}Be のAMS測定を行った。

【結果】 ^7Be , ^{10}Be 濃度は、毎年3-6月と10-11月頃に高く、7-8月頃に低くなる季節変動を示し、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ は3-6月頃に高くなる季節変動を示した。この変動は、3-6月はSTE、7-8月および10-11月は対流圏内の鉛直混合の変化による影響であると考えられる。次に、宇宙線強度との比較を行った。ここで、2002-2012年にデラウェア州(北緯39.7°西経75.7°高度約50m)[1]で観測された中性子フラックスの年間平均値の相対変動に比例するように ^7Be , ^{10}Be の生成速度を変動させ、成層圏と対流圏をボックスとした2ボックスモデルにより ^7Be , ^{10}Be の対流圏から地表へのフラックス($F_{\text{out}(T)}$)を算出した。計算では対流圏における滞留時間(τ_T)を $\tau_T=21\text{d}$ とした。また、 ^7Be は成層圏における滞留時間(τ_S)が $\tau_S \geq 1\text{y}$ のとき飽和状態となるとし、 ^{10}Be では $\tau_S=1, 2, 3\text{y}$ として、それぞれ $F_{\text{out}(T)}$ の年間平均値を算出した。これを地表付近の大気中濃度の相対値とし、観測値と比較して図1に示す。 ^{10}Be 濃度(b)および $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ (c)について、 $\tau_S=2\text{y}$ のときの $F_{\text{out}(T)}$ が観測値に近い値となったため、実際の τ_S は2年程度であると考えられる。また、 ^7Be 濃度(a)、 ^{10}Be 濃度(b)の観測値と計算値は共に2009年に極大となる変動を示したことがわかった。

【参考文献】

[1]Cosmic ray data for National Geophysical Data Center (NGDC) in Boulder, CO, USA, <http://www.ngdc.noaa.gov/ngdc.html>

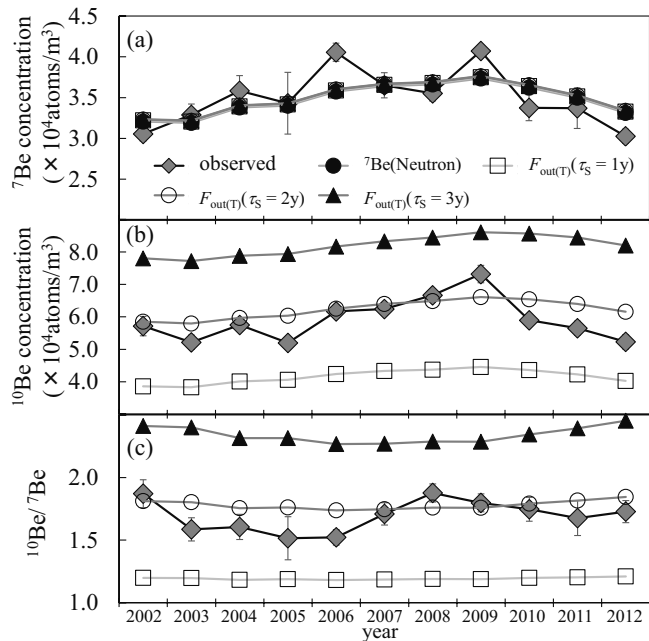


図1 東京都における2002-2012年の大気中の ^7Be 濃度(a), ^{10}Be 濃度(b)および $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ (c)と、ボックスモデルにより算出した ^7Be 濃度(a), ^{10}Be 濃度(b)および $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ (c)の相対値($F_{\text{out}(T)}$)の年間平均値。 $F_{\text{out}(T)}$ は成層圏の滞留時間 $\tau_S=1, 2, 3\text{y}$ としたときの対流圏からの降下フラックスであり、地表付近の濃度の相対値として示した。

Variation of ^7Be and ^{10}Be concentrations in the atmosphere near the Earth's surface. SATO, H., TSUJITA, K., YAMAGATA, T., NAGAI, H., MATSUZAKI, H.

P45

東シナ海～日本海表層における $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比の水平分布

(金沢大 LLRL¹、名古屋大水循環セ²、水大校³、中央水研⁴) ○城谷勇陸¹、古澤佑一¹、井上睦夫¹、長尾誠也¹、山本政儀¹、浜島靖典¹、上村宙輝¹、小藤久毅¹、森本明彦²、滝川哲太郎³、藤本賢⁴

海洋環境において粒子吸着性である ^{228}Th はスキャベンジングにより、親核種の溶存 ^{228}Ra に比べ優先的に海水表層より除去される。それゆえ、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比は粒子吸着性元素 (成分) さらには粒子の挙動を探る指標となる。東シナ海表層においても、黒潮海水で $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が高く、大陸側浅層海水で $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が低い (スキャベンジングの寄与が大きい)、という水塊による顕著な違いが確認されている (Inoue *et al.*, 2012)。しかし日本海表層における粒子吸着性核種の挙動は、明らかになっていない。本研究では、2009-2013 年の 7-10 月に東シナ海～日本海で採取した表層海水の ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Th 濃度を尾小屋地下測定室を利用した低バックグラウンドガンマ線測定法により求め、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の水平分布を調べた。その結果より調査海域の物質循環を議論する。

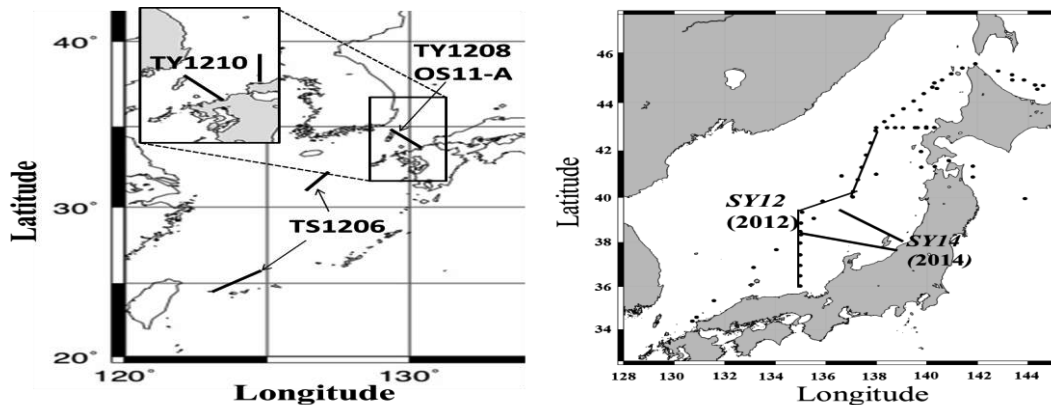


Fig. 1: Sampling locations for surface waters.

表層海水採取地点を Fig. 1 に示す。現在のところ、東シナ海表層においては $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比に大きな変動がみられている ($<0.05-0.7$)。対馬海峡および日本海においては $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が低く変化が小さい傾向 ($<0.05-0.3$) を示すなど、海域における違いが明らかになりつつある。今後、試料数を増やすことにより、本年会では、東シナ海東部および日本海表層における水塊に関する情報 (例えば ^{228}Ra に富む浅層海水の割合) を $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比から得たうえで、各水塊の ^{228}Th のスキャベンジングに関して $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比より議論する予定である。

謝辞：海水採取にご協力いただいた、蒼鷹丸、おしよろ丸、天鷹丸、淡青丸の同乗研究者、船長および乗組員の皆様に感謝いたします。

文献：Inoue *et al.* (2012) *Geochem. J.* **46**, 429-441.

Lateral profile of $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ ratio in seawater from the East China Sea and the Sea of Japan
SHIROTANI, Y. FURUSAWA, Y. INOUE, M. NAGAO, S. YAMAMOTO, M. HAMAJIMA, Y. UEMURA, H. KOFUJI, H. MORIMOTO, A. TAKIKAWA, T. FUJIMOTO, K.

北部北太平洋における海水中の宇宙線生成核種 Be-7, Be-10 の分布

(日大院総合基¹、日大文理²、弘大被ばく医療³、東大博物館⁴)○増田雄基¹、山形武靖²、長谷川憲¹、田副博文³、松崎浩之⁴、永井尚生²

【緒言】⁷Be($T_{1/2}=53.3$ 日), ¹⁰Be($T_{1/2}=1.36 \times 10^6$ 年)は地球に降り注いでいる宇宙線が大気中の¹⁴N, ¹⁶Oと核反応を起こすことにより生成される。生成後酸化され、エアロゾルなどに吸着し、風や雨によって降下する。また降下は大気循環の影響を受けるため地表や海洋に不均一に分布すると考えられる^[1]。海洋に降下した⁷Beは表層で、滞留時間と比較し半減期が短いため深くなるにつれて減少していく。¹⁰Beは海洋中で粒子再生型の鉛直分布を取る。本研究では、北部北太平洋の表層海水中⁷Be, ¹⁰Beの測定を行い、それぞれのフラックスを算出し、¹⁰Beの移動情報を得ることを目的とした。

【実験】海洋研究開発機構研究船白鳳丸 KH-12-4 次航海(Fig.1)において、BD04-17(6-800m)で大量採水器により採水された海水を試料として用いた。船上にて海水 250L に濃塩酸 250mL と担体として Be 2mg, Fe 2g を添加し、濃アンモニア水により鉄沈殿を生成、⁷Be, ¹⁰Be を捕集し沈殿を実験室に持ち帰った。溶媒抽出により Fe を除去し、その溶液を濃縮し鉄沈殿を生成し、沈殿洗浄を行い脱塩した。濃塩酸で溶解した後 2.5mL まで濃縮しγ線測定により⁷Be($E_{\gamma}=477.6$ keV)の定量を行った。γ線測定後陽イオン交換により Be の単離精製を行い石英ビーカー中で蒸発乾固し、これを 850°C に加熱して BeO とした。銅製カソードに詰めて東京大学博物館タンデム加速器施設において¹⁰Be の加速器質量分析を行った。

【結果・考察】⁷Be, ¹⁰Be の 350m までの鉛直分布を Fig.2 に示した。⁷Be は滞留時間と比較して半減期が短いため 100m 以深では消滅して存在していない。100m までは指数関数的に減少しており、水温と相関があった。表層⁷Be の分布は BD04 と BD15 を除いて西部で高く、東部で低い分布となった。これは北部北太平洋西部では降水量が多く、また成層圏と対流圏の大気交換が盛んに行われている^[2]と考えられており、その影響が表層の⁷Be 濃度に影響を及ぼしていると考えられる。¹⁰Be の鉛直分布は 100m 程度までほとんど一定の濃度で存在しており、それ以深では徐々に濃度が増加していった。Be は粒子吸着性が高く、植物プランクトンの遺骸などに吸着し沈降すると考えられている。そこでクロロフィル a の濃度と比較すると、クロロフィル a の濃度が激減している 100m 付近で¹⁰Be 濃度が増加している。これは 100m 以深でクロロフィル a の濃度が急激に減少しており、生物生産による除去速度の増加がなくなると考えられる。

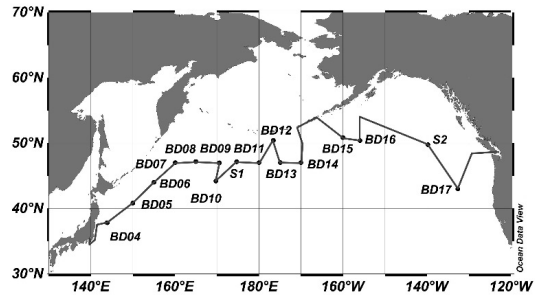


Fig.1 Sampling station

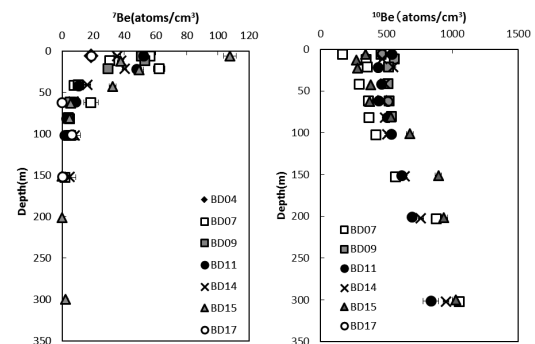


Fig.2 Vertical profile of ⁷Be and ¹⁰Be concentrations

【参 考 文 献】[1] 齋藤千春, 山形武靖, 松崎浩之, 永井尚生, 東部北太平洋の海水中の宇宙線生成核種 ⁷Be, ¹⁰Be の分布, 日本大学文理学部自然科学研究所「研究紀要」第 40 号(2005) [2] Michio Aoyama, Katsumi Hirose, Yasuhiro Igarashi, J. environ. monit., 2006, 8, 431-438
Distribution of cosmogenic ⁷Be and ¹⁰Be in the northern north Pacific
MASUDA, Y., YAMAGATA, T., HASEGAWA, A., TAZOE, H., MATSUZAKI, H., NAGAI, H.

P47

宇宙線表面照射年代測定のためのマグネタイト試料のシュウ酸溶液への溶解方法の検討

(高エネ研放射線セ¹, 筑波大数理物質², 筑波大加³, UCバークレー宇宙科学研⁴)

○松村 宏¹, 末木啓介², 松村万寿美³, 笹 公和³, 西泉邦彦⁴

【緒言】 加速器質量分析法 (AMS) の発展に伴い, 二次宇宙線により地表の岩石中に生成する ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl などの長半減期放射性核種 (AMS 核種) を定量する宇宙線照射年代測定法が, 地形学等の研究に使われるようになった。この宇宙線照射年代測定法では, 石英中の ^{10}Be と ^{26}Al を定量する手法が主であるが, 我々はマグネタイト中の AMS 核種の定量を新手法の候補として着目した。AMS で分析可能な核種として ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{53}Mn が候補として挙げられ, 多種の半減期の核種を利用できる点では石英よりも優れている。我々は, これまでにチリ・アタカマ砂漠から採取した玄武岩から分離したマグネタイト中の ^{10}Be 及び ^{36}Cl を定量し, 宇宙線照射年代を求め, 本手法が有効であることを確認した[1]。この実験において, マグネタイト試料を溶解するためにシュウ酸・シュウ酸アンモニウム溶液を使用した, 必要溶液量が多い, 溶解時間が長い等の汎用化には改善を要する点があった。本発表では, 溶液量, シュウ酸量, 溶解温度, 溶解時間を検討し, 溶解方法の最適化を行ったので報告する。

【実験】 市販のマグネタイト(産出: 島根県仁多郡奥出雲町竹崎, 鳥上羽内谷鉱山, 粒度: 0.1~0.5mm 程度) をタングステン乳鉢で軽く粉碎後, 不純鉱物を除くためにマグネタイトを磁力選鉱した。マグネタイトを, 酸・アルカリ洗浄後に, シュウ酸二水和物及び水と一緒にポリ瓶に入れて, 暗下で恒温加熱振とうした。振とう後, 溶け残ったマグネタイトを秤量して溶解率を得た。振とう中に生成した黄色沈殿は分けて洗浄・乾燥し, 秤量した。

【結果と考察】 マグネタイト溶解速度について, シュウ酸・シュウ酸アンモニウム溶液とシュウ酸溶液では大きな差が見られなかった。よって, シュウ酸アンモニウム無添加で以降の化学分離操作を単純化できる。マグネタイト 1g に対してシュウ酸二水和物約 5g でほぼ完全に溶解できることがわかった。また, 温度が高いほど溶解速度が速くなり有利である(図 1 参照)が, 溶解中に沈殿するシュウ酸鉄(II)二水和物が 60°C を境に増加し, 生成速度と沈殿生成の許容を考慮して, 70°C で 6 日間溶解するのが最適であると結論付けた。最適化により, 溶解液量, 溶解時間, 試薬種類・数量の条件が前実験[1]より大幅に改善した。

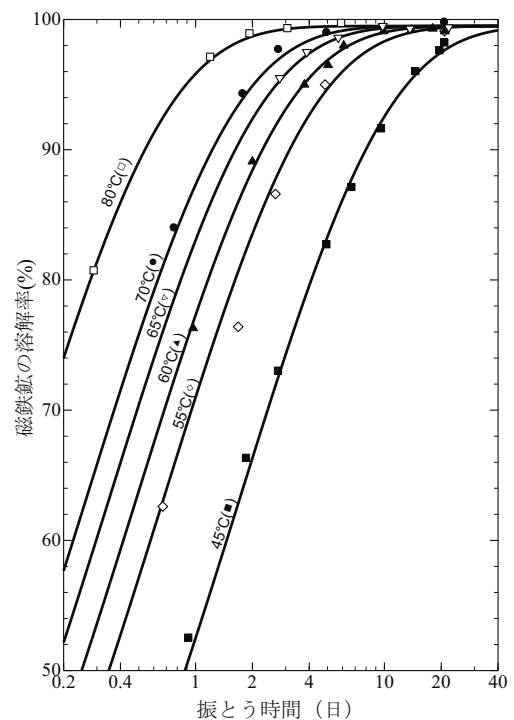


図 1 マグネタイト 1g の 5g シュウ酸二水和物水溶液 15mL への溶解率の時間変化

[1]松村宏ら, 「地表岩石中のマグネタイトにおける宇宙線生成長半減期放射性核種」, 日本地球化学会年会 (2009)

An optimization of magnetite dissolution method using oxalic acid for cosmogenic nuclide exposure age dating
MATSUMURA, H., SUEKI, K., MATSUMURA, M., SASA, K., NISHIZUMI, K.

高速中性子照射の反跳効果を利用した Sr-85 を内包した 金属フラーレンの生成に関する研究

(首都大院理工¹, JAEA 量子ビーム応用²)○宮下由香¹, 秋山和彦¹,
初川雄一², 只井智浩¹, 千葉和喜¹, 佐藤祐太¹, 久富木志郎¹

【緒言】高い比放射能を持つ放射性金属内包フラーレンを得るため、これまでに核反応の反跳効果を利用した多くの実験が行われてきた。しかし、プロトンなどの核反応を用いた場合には、C₆₀などの標的フラーレン分子への放射線損傷が無視できないため、それらの生成率は極めて小さいことが知られている^[1]。一方、電荷を持たない高速中性子では、直接フラーレンケージを構成する炭素原子核に衝突した際の損傷のみを考慮すればよく、より効率的に放射性金属内包フラーレンの生成ができると考えられる。そこで我々は、14 MeV の高速中性子による ⁸⁶Sr (n, 2n) ⁸⁵Sr 反応の反跳効果を用いて ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成を試みた。本研究では、標的とするストロンチウム塩としてそれぞれ密度の異なる Sr(NO₃)₂ (2.99 g/cm³) と SrC₂O₄ (2.08 g/cm³) を用い、⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率を評価した。

【実験】Sr(NO₃)₂ (A) および SrC₂O₄ (B) と C₆₀ の混合物をポリエチレンバイアルに封入し、日本原子力研究開発機構の核融合中性子源(FNS)にて ³H の重陽子核反応(D-T 反応)で生じる 14 MeV の高速中性子を照射した。その後、照射試料を CS₂、アニリン、水および HCl_{aq} の順で抽出を行い、それぞれの溶液をメンブレンフィルターでろ過して、放射能測定用の試料とした。放射能測定は、各抽出溶液中に存在する ⁸⁵Sr が放出する 514 keV のγ線を Ge 半導体検出器により測定した。

【結果・考察】一般的に、C₆₀ を含む空のフラーレンは CS₂ に抽出されるが、Sr@C₆₀ はアニリン中に抽出されることが知られている^[2]。表は、A 及び B の各抽出溶液、フィルター上の残渣の計数率とその割合を示している。アニリン溶液中から観測された ⁸⁵Sr の割合は A では 0.1% 未満であったが、B では約 0.75% であり、有意な差がみられた。これらの結果は、高速中性子照射の標的として SrC₂O₄ を用いた際、より効率的に ⁸⁵Sr@C₆₀ が生成されたことを示唆している。また、SEM による標的ストロンチウム塩の観測結果から SrC₂O₄ の結晶サイズはほぼ均一であり粒径は約 1 μm 程度であることがわかった。一方で、Sr(NO₃)₂ では 1-50 μm 程度と広い粒径分布をもつことが確認された。このことから、SrC₂O₄ が密度の小さい均一な小粒径の結晶であることが ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率上昇に影響を及ぼしたのではないかと考えられる。

表：各抽出溶液、フィルター上の残渣の計数率と割合

サンプル	A* 計数率 (cps) / 割合 (%)	B* 計数率 (cps) / 割合 (%)
CS ₂	検出限界以下	検出限界以下
アニリン	0.00352 / 0.0959	0.00730 / 0.751
水 / HCl _{aq}	3.65 / 99.3	0.570 / 58.6
フィルター	0.0208 / 0.567	0.395 / 40.6
計	3.67 / 100	0.973 / 100

※A: Sr(NO₃)₂, B: SrC₂O₄

[1] Ohtsuki, T. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2834(2000).

[2] Kubozono, Y. *et al.*, *Chem. Lett.*, **25**, 453(1996).

Synthesis of endohedral Sr-85 metallofullerene by nuclear recoil using high energy neutron
MIYASHITA, Y., AKIYAMA, K., HATHUKAWA, Y., CHIBA, K., TADAI, T., SATO, Y., KUBUKI, S.

P49

理研 AVF サイクロトロンを用いた頒布用 RI の調製 (1)¹⁰⁹Cd

(理研仁科セ¹、アイソトープ協会²) 脇谷雄一郎^{1, 2}、矢納慎也^{1, 2}、

山田崇裕^{1, 2}、羽場宏光¹、○柴田誠一¹、高橋和也¹

【緒言】 理研仁科加速器研究センターでは日本アイソトープ協会と共同で、加速器技術の産業応用を通じた社会貢献に資する事業の一環として、2007年より AVF サイクロトロンを用いた RI の製造及びその有償頒布を行っている。これまで⁶⁵Zn (半減期：244.3 d)、¹⁰⁹Cd (半減期：462.6 d)、⁸⁸Y (半減期：106.6 d) の頒布実績があり、累計頒布件数は100件を超えている。

¹⁰⁹Cd については、¹⁰⁹Ag(*d,2n*)¹⁰⁹Cd 反応によって製造してきたが、照射した Ag ターゲットからの¹⁰⁹Cd の化学分離・精製法として AgCl 沈殿法を用いていたために、¹⁰⁹Cd がこの沈殿と共に沈し、化学収率が約 75%と、その損失が小さくないという問題があった[1, 2]。そこで本研究では、Ag の分離に HBr を用いた陰イオン交換法[3, 4]を採用し、化学収率の向上について検討した。

【実験】 ¹⁰⁹Cd は、¹⁰⁹Ag(*d,2n*)¹⁰⁹Cd 反応により、重陽子エネルギー 24 MeV、ビーム強度 9 μ A、照射時間 37 時間で製造した。Ag ターゲットには、天然同位体組成の Ag 板 (純度 99.99%以上、直径 15 mm、厚さ 0.6 mm) を用いた。照射後、Ag ターゲットを c. HNO₃ で溶解し、蒸発乾固後、c. HBr で溶解し、蒸発乾固した。得られた残渣を 7 M HBr で溶解し、陰イオン交換法 (Dowex 1X8, 100-200 mesh) により Ag を除き、次いで、副生成物の ⁶⁵Zn を 0.02 M HCl で分離し、最終的に ¹⁰⁹Cd は 3 M HNO₃ で分離した。図 1 に化学分離スキームを示す。¹⁰⁹Cd の放射能及び放射性核種純度は、Ge 検出器を用いた γスペクトロメトリにより決定した。

【結果と考察】 今回の HBr を用いた陰イオン交換法により ¹⁰⁹Cd の化学収率を従来約 75%から 98%へと向上させることができた。放射性核種純度は、従来製品と同程度 (>99%) であった。討論会では、ICP-MS による化学純度や比放射能の結果についても報告する。

【参考文献】

- [1] 脇谷他、第 48 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集(2011) 25.
- [2] 脇谷他、第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集(2012) 21.
- [3] F. W. E. Strelow et al., Anal. Chem. 40 (1968) 2021.
- [4] M. K. Das et al., 3rd International Conference on Application of Radiotracers and Energetic Beams in Sciences (ARCEBS-14), Jan. 2014, Kolkata, India.

Preparation of ¹⁰⁹Cd for the fee-based distribution at the RIKEN AVF cyclotron
WAKITANI, Y., YANO, S., YAMADA, T., HABA, H., SHIBATA, S., TAKAHASHI, K.

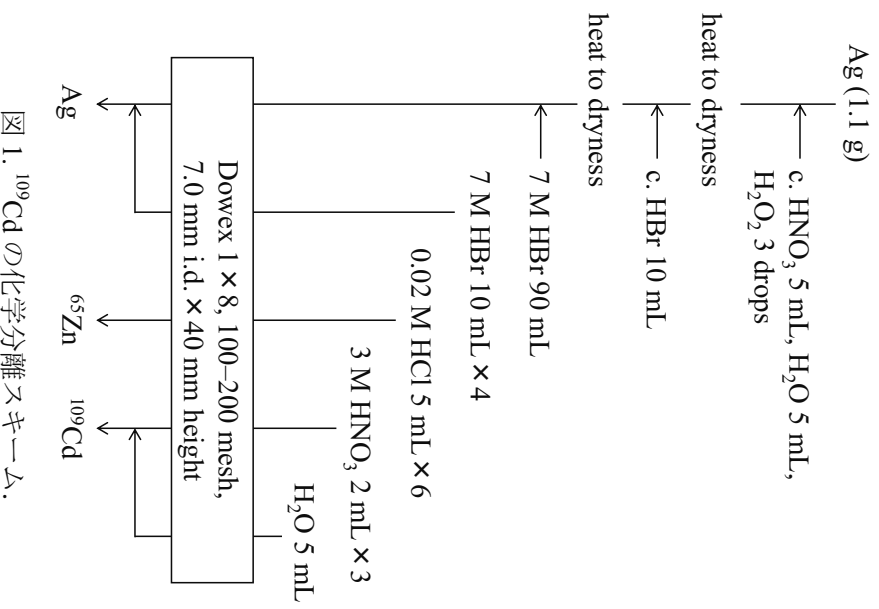


図 1. ¹⁰⁹Cd の化学分離スキーム.

P50

理研 AVF サイクロトロンを用いた頒布用 RI の調製 (Ⅱ)⁸⁵Sr

(理研仁科セ¹、アイソトープ協会²) 矢納慎也^{1, 2}、脇谷雄一郎^{1, 2}、

山田崇裕^{1, 2}、羽場宏光¹、金谷淳平¹、○柴田誠一¹、高橋和也¹

【緒言】 理研仁科加速器研究センターでは日本アイソトープ協会と共同で、加速器技術の産業応用を通じた社会貢献に資する事業の一環として、2007年より AVF サイクロトロンを用いた RI の製造及びその有償頒布を行っている。

近年、特に福島第一原子力発電所の事故以後、長寿命環境汚染核種 ⁹⁰Sr (半減期: 28.9 y) の分析や除染技術の開発において γ 線放出核種 ⁸⁵Sr (半減期: 64.85 d) がトレーサとしてしばしば用いられており、特に高比放射能の ⁸⁵Sr の需要が高まっている。そこで本研究では、^{nat}Rb(*d,x*)⁸⁵Sr 反応によって ⁸⁵Sr を製造し、無担体化学分離を行うことにより高比放射能 ⁸⁵Sr を調製することを検討した。

【実験】 ⁸⁵Sr は、^{nat}Rb(*d,x*)⁸⁵Sr 反応により重陽子エネルギー 24 MeV、ビーム強度 3 μ A、照射時間 24 時間で製造した。照射ターゲットには、天然同位体組成の RbCl (純度 99.99%以上、直径 15 mm、厚さ 500 mg cm⁻²) を用いた。照射後、RbCl ターゲットを水に溶解して硝酸酸性とし、蒸発乾固した。得られた残渣を 8 M HNO₃ で溶解し、Eichrom 社製 Sr resin (100-150 mesh) で Rb と Sr を分離し、さらに、陽イオン交換法 (Dowex 50WX8, 200-400 mesh) で Sr を精製した。図 1 に化学分離スキームを示す。⁸⁵Sr の放射能及び放射性核種純度は、Ge 検出器を用いた γ スペクトロメトリにより決定した。また、比放射能は ICP-MS による安定同位体の定量により評価した。

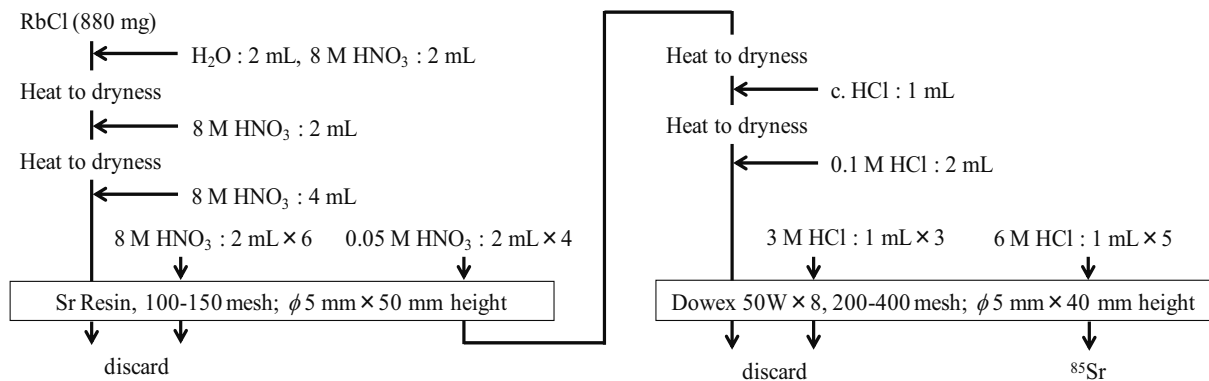


図 1. ⁸⁵Sr の化学分離スキーム

【結果と考察】 今回の重陽子ビーム照射による ⁸⁵Sr の製造効率、約 3 MBq μ A⁻¹ h⁻¹ であった。また、化学収率は 89% で、⁸⁵Sr の放射性核種純度は 99.9% 以上であった。ICP-MS の分析結果より、今回の化学分離操作において混入した安定 Sr は 0.2 μ g と定量された。これらの結果より、既に市販されている ⁸⁵Sr と比較して飛躍的に高い比放射能をもつ ⁸⁵Sr の供給が可能となった。今後はこの ⁸⁵Sr 溶液の放射能濃度について校正を行い、放射性標準溶液として供給することを想定した検討を進める。

Preparation of ⁸⁵Sr for the fee-based distribution at the RIKEN AVF cyclotron

YANO, S., WAKITANI, Y., YAMADA, T., HABA, H., KANAYA, J., SHIBATA, S., TAKAHASHI, K.

【緒言】我々は SPring-8 の軟 X 線ビームライン (BL23SU) において、軟 X 線照射によって生成した不對電子をその場 (*in situ*) 測定できる ESR 装置を開発し、DNA 構成原子の内殻電子励起及びイオン化が、突然変異の誘発の原因となる DNA の損傷生成にどのように寄与しているかを明らかにしてきた[1-2]。本発表では、ピリミジン塩基の薄膜試料に単色軟 X 線を照射し、窒素および酸素の K 殻イオン化によって生じる不對電子収量の置換基依存性について報告する。

【実験】金メッキした無酸素銅のロッドに真空蒸着器 ($\sim 10^{-4}$ Pa) で蒸着したウラシル薄膜およびその誘導体である 5-ブロモウラシル薄膜を、X-band ESR 装置 (日本電子製、JES-TE300) の真空槽中にあるキャビティーに導入し、軟 X 線を照射しながら ESR 測定を行った。ESR キャビティー内の真空度は $\sim 10^{-7}$ Pa、測定は室温で行った。窒素および酸素の XANES 領域で照射する軟 X 線のエネルギーを掃引しながら ESR 測定を繰り返し不對電子収量のエネルギー依存性を得た。また、それぞれの試料の XANES スペクトルを全電子収量法から測定した。

【結果と考察】ウラシルの不對電子収量のエネルギー依存性は、窒素と酸素のどちらの領域においても XANES 強度とほぼ同程度であった。これまでの研究で我々は、同じピリミジン塩基のチミンとシトシンでは、チミンの不對電子収量は窒素と酸素のどちらの領域においてもウラシル同様 XANES のそれとほぼ同程度である一方、シトシンは不對電子収量が XANES 強度の約 2 倍に増感することを報告した[1]。これらの塩基との比較から、不對電子収量はピリミジン環の置換基によって変化することが予想された。そこで、5-ブロモウラシルで同様の測定をしたところ、不對電子収量のエネルギー依存性は π^* や σ^* といった微細構造はごくわずかに観測されるものの、不對電子収量はイオン化閾値以上のエネルギー領域で XANES のそれを大きく下回った。このことから、ピリミジン塩基中に存在する置換基が照射中にのみ塩基上に誘起される不對電子の生成もしくは消滅に深く関係している、すなわち、置換基依存性があることが明らかになった。

参考文献

[1] T. Oka *et al.*, App. Phys. Lett., 98 (2011) 103701.

[2] T. Oka *et al.*, Phys. Rev. Lett., 109 (2012) 213001.

The substituent dependence on the yield of the unpaired electrons of soft X-ray irradiated pyrimidine DNA-bases

OKA, T., YOKOYA, A., FUJII, K., KINO, Y., SEKINE, T.

【はじめに】近年、フラーレン(C₆₀)やその誘導体は化粧品や医薬品の有効成分として注目を集めている。その一方で、これらはナノ毒性が指摘されており、医薬・化粧品分野への応用に向けてはより詳細な体内動態の調査が必要である。その調査手段の一つに ¹⁴C 標識された C₆₀ をトレーサーとして用いて生体内に投与する方法がある。この手法の有効な点は、フラーレンケージ骨格の炭素を標識した C₆₀ を使用するため、誘導体の場合でも毒性の指摘がされているケージ自体の挙動を最後まで追えることである。¹⁴C 標識された C₆₀ の合成は 1994 年に Scrivens らによって報告されており^[1]、当研究室ではこの合成法を改善することにより収率が 0.73%、比放射能が 18.4 mCi/mmol の C₆₀ を合成することに成功した^[2]。しかしながら、この合成の際に用いたアーク放電法では、これ以上の収率・比放射能の向上が見込めないことに加え、副生成物の煤による放射能汚染の危険性が極めて高いことなどの問題点があり、新規の ¹⁴C 標識 C₆₀ の合成を考える必要がある。そこで、これらの問題点の改善することを目的として有機合成手法^[3]による C₆₀[¹⁴C]の全合成を試みた。

【実験】C₆₀ の全合成は、図 1 の反応スキームに示した通りである。まず、原料となる 3-フェニルプロピオン酸 [¹⁴C] をポリリン酸と共に加熱してトルクセンを合成した。次に、このトルクセン/THF 溶液に *n*-BuLi を滴下してリチオ化させたものを、1-ブロモ-2-ブロモメチルナフタレンと反応させて C₆₀H₃₆Br₃ を合成し、さらに、Pd 触媒を用いた環化反応により C₆₀ の前駆体となる C₆₀H₃₀ を合成した。最後に、これをクロロホルムに溶解させて白金粉末に滴下し、乾燥させた後、真空下で 450 °C に加熱することで C₆₀ を得た。各中間体の同定は ¹H-NMR と APCI-MS 測定、C₆₀ の同定は UV-vis 吸収スペクトル測定、¹³C-NMR、APCI-MS 測定により行った。

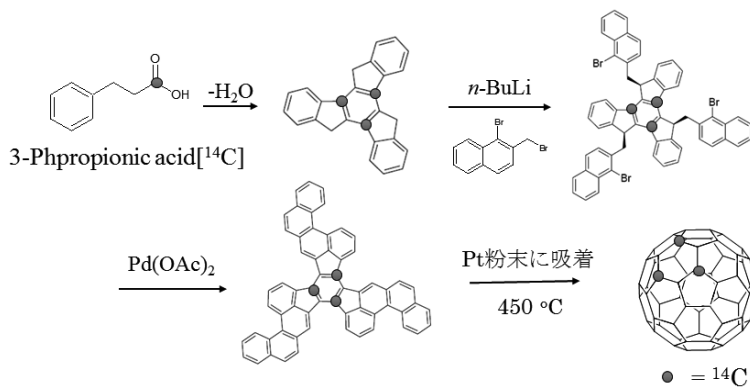


図 1. C₆₀ 全合成の反応スキーム

【結果】アーク放電法とは異なり飛散する物質を生成しないため、放射能汚染の危険性も少なく安全に合成することができた。先行研究を参考に C₆₀ の収率を見積もると最大で 20%に、また、フラーレン 1 分子に対して 3 つの ¹⁴C を導入できることから、比放射能を最大で 180 mCi/mmol に向上させることが可能だと考えられる。発表当日は収率や実際の比放射能などについてアーク放電法の結果と比較して議論する予定である。

【参考文献】 [1] Scrivens W. A. *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, 116, 4517-4518, 1994.

[2] 只井 他、APSORC13 24-APP-07.

[3] Gonzalo Otero *et al.*, *Nature*, 454, 865-868, 2008.

Study toward total synthesis of ¹⁴C-labeled C₆₀
TADAI, T., AKIYAMA, K., KUBUKI, S.

P53

Be(p,n)反応による高速中性子による医療用 ^{90}Y の合成研究

(徳島大院¹、原子力機構²、徳島大 HBS 研究部³) ○武田晋作^{1,2}、塚田和明²、佐藤哲也³、浅井雅人²、永井泰樹²、阪間稔³

【緒言】 核医学用放射性同位体(RI)は、高感度の診断(癌、脳神経疾患、心疾患等)や治療のために医療の現場で非常に多く使用されている。本研究では、治療用 RI として最近利用されてきた ^{90}Y ($T_{1/2}=2.67$ d) を、加速器で得られる高速中性子(数 MeV 以上)を用いて効率的に合成する事を試みる。特に、本研究では、医療機関に PET 等への利用を目的に導入されてきた小型サイクロトロンなどから得られる 15~30 MeV の陽子ビームに着目し、効率よく中性子が発生できるとの報告がある Be を標的として、実際に発生する高速中性子で ^{90}Y の合成試験を行った。同時に生成する副生成物の影響についても評価したので報告する。

【実験】 実験は原子力機構タンデム加速器において行った。目的核種である ^{90}Y を合成するため、15、25、30 MeV の陽子ビームを Be 金属標的に約 300 nA のビーム量で照射し、Be(p,n) 反応によって高速中性子を発生させ、直径 10 mm、重さ 0.3 g の ZrO_2 ペレット (98.80% 濃縮 ^{90}Zr) をビーム前方の大気中に設置し約 5 時間中性子照射を行った。照射した Zr は冷却後取り外し、Ge 半導体検出器によって γ 線測定を繰り返し行い、その結果、 ^{90}Y と同時に生成する $^{90\text{m}}\text{Y}$ ($T_{1/2}=3.19$ h) の励起関数測定と $^{90\text{m}}\text{Y}$ および副生成物を定量した。

【結果と考察】

γ 線スペクトロメトリより、それぞれの照射エネルギーにおいて生成された核種およびその生成量を得た。Fig.1 に 30 MeV 陽子照射における試料の γ 線スペクトルを示す(照射終了後 1 時間)。スペクトルから、目的核種である $^{90\text{m}}\text{Y}$ の合成を確認できた。その他検出された副生成物は、 ^{89}Zr ($T_{1/2}=78.4$ h)、 $^{87\text{m}}\text{Sr}$ ($T_{1/2}=2.81$ h)、 ^{91}Y ($T_{1/2}=49.71$ m)、 ^{90}Nb ($T_{1/2}=14.6$ h) であり、 $^{90}\text{Zr}(n,2n)^{89}\text{Zr}$ 、 $^{90}\text{Zr}(n,\alpha)^{87\text{m}}\text{Sr}$ などの反応で生成されたと考えられる。また、主な副生成物である ^{89}Zr は $^{90\text{m}}\text{Y}$ と比べ、陽子エネルギーへの依存が大きいことが、陽子エネルギー 2.5 MeV 以上においては $^{90\text{m}}\text{Y}$ との比は大きく変化しないことが分かった。

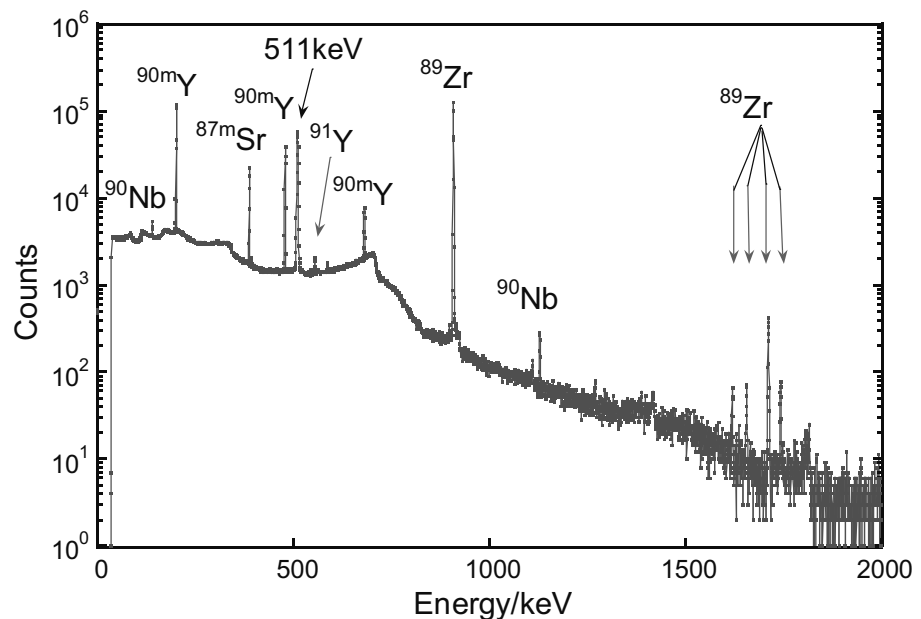


Fig.1 Be に 30 MeV 陽子を照射することで発生する高速中性子を照射した Zr 試料の γ スペクトル(照射終了後 1 時間)

Production of medical radioisotope ^{90}Y with fast neutrons by the Be(p,n) reaction
TAKEDA, S., TSUKADA, K., SATO, T.K., ASAI, M., NAGAI, Y., SAKAMA, M.

P54

核医薬品利用に向けたアスタチン-211 の溶媒抽出とその抽出プロセスにおける化学形の研究

(金沢大院自然¹、金沢大理工²、原子力機構³、阪大院理⁴、金沢大医薬保健⁵)

○谷口拓海¹、前田英太¹、村上拳冬²、西中一朗³、高橋成人⁴、鷺山幸信⁵、横山明彦²

【緒言】がんの治療法として、放射性核種が導入された薬剤を、人体に投与することで治療を行うアイソトープ治療がある。アイソトープ治療への応用が期待されている核種の中でも特に、²¹¹At(アスタチン-211 半減期：7.2 時間)は α 線放出について適度なエネルギーと分岐比を持つことや、すでに実用化されている ¹³¹I と同じくハロゲン元素であることから、最も注目されている。しかし、At は安定同位体を持たないため、その化学的な性質については未だに不明な点が多い。本研究では、照射後の Bi 標的からの At の分離法の一つである湿式分離法に着目し、その抽出プロセスにおける At の化学形を解明し、分離後の導入過程設計に資することを目的とした実験を行った。

【実験】²⁰⁹Bi を Al 箔(純度 99.99%)に対して厚さ 1.0-1.5 mg/cm²となるように真空蒸着し、標的とした。この Bi 標的を数枚重ねてスタックとし、大阪大学核物理研究センターAVF サイクロトロンにて 40MeV の α ビーム(1.0-1.5 μ A)を照射して、核反応 ²⁰⁹Bi(α ,3n)²¹⁰At によって ²¹⁰At を製造した。照射後の Bi 標的を乾式蒸留して At を濃度の異なる塩酸に捕集、等量のジイソプロピルエーテル(DIPE)によって溶媒抽出を行い、抽出後の両相を分取してそれぞれ Ge 半導体検出器による γ 線測定を行うことで分配比の塩酸濃度依存性を決定した。また At を捕集した塩酸に NaCl を加えて同様の操作を行って塩化物イオン濃度依存性についても調べた。

【結果】DIPE-HCl 抽出における分配比塩酸濃度依存性(図 1)では、塩酸濃度 2 M を境に高濃度では正の相関、低濃度では負の相関をしていることがわかった。(データの一部分は発表済み [1]) 塩化物イオン濃度(図 2)については過去の研究[2]と比較して[H⁺]によって[Cl⁻]の影響が異なることが示唆された。

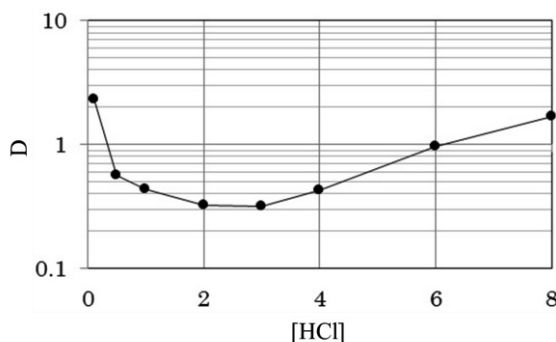


図 1 DIPE-HCl 抽出
分配比[HCl]依存性

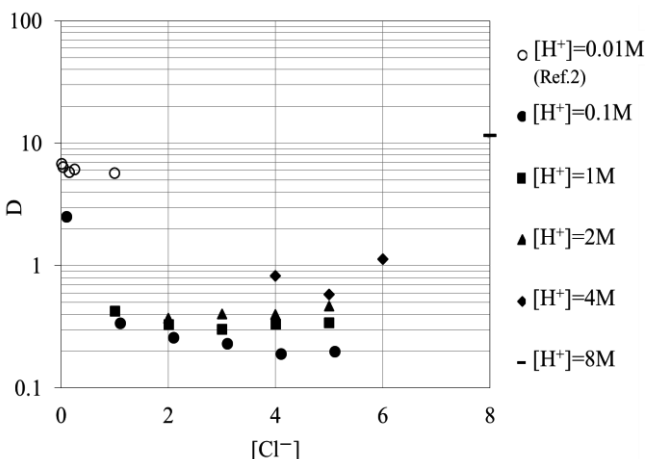


図 2 DIPE-HCl 抽出
分配比[Cl⁻]依存性

References

- [1] E. Maeda *et al.*, APSORC13 proceeding, to be published in J. Radioanal. Nucl. Chem.
 [2] C. Alliot *et al.*, Radiochem. Acta **97** (2009) 161-165

Solvent extraction of astatine-211 for radiopharmaceutical use and its chemical form in the extraction process

TANIGUCHI, T., MAEDA, E., MURAKAMI, K., NISHINAKA, I., TAKAHASHI, N., WASHIYAMA, K., YOKOYAMA, A.