

【緒言】 超重元素の化学研究では揮発性化学種を用いた気相化学実験が行われている。石英ガラス製カラムを用いた吸着ガスクロマトグラフィでは、一般にトレーサスケールでの吸着エンタルピーとマクロスケールの昇華エンタルピーの相関関係を利用し化学的性質が議論されてきた[1]。しかしながら吸着エンタルピーと昇華エンタルピーの関係にはばらつきが多く、十分な精度で昇華エンタルピーを推定することは困難である。当研究室では、これまで等温ガスクロマトグラフィにより 4 族塩化物の吸着エンタルピーを求めてきており、この手法を用いて種々の金属塩化物の吸着エンタルピーを求めようとしている。本研究では、⁶⁵Zn トレーサを用いた塩化亜鉛に対する実験を行ったので報告する。

【実験】 トレーサを用いた実験に先立ち、マクロスケールの ^{nat}Zn を用いて塩化亜鉛の生成とその揮発温度の調査を行った。2 M 塩酸に金属亜鉛を溶解し調製した 10 μg/mL の亜鉛塩酸溶液 60 μL を石英ウールに含ませて石英管内に導入した。ロータリーポンプにより系内の空気を除いた後、乾燥 He を 0.8 L/min で導入し圧力を大気圧程度にした。次に、石英管を管状炉で 100 °C、15 分間加熱し塩化亜鉛を生成した。その後温度を上昇させ、石英管を通過した揮発性化学種を管状炉の出口に設置した水冷捕集部で 1 分ごと分画して捕集した。捕集部を 1 M 硝酸で洗浄し、亜鉛と塩化物イオンをそれぞれ定量することで揮発性化学種を同定・定量した。トレーサを用いた実験では、揮発性化学種を水冷式の厚さ 3 mm の銅板に吹き付けて捕集し、銅板の背面から高純度 Ge 半導体検出器でガンマ線を測定した。銅板への吹き付け捕集の確認を行うため、前述した亜鉛塩酸溶液に ⁶⁵Zn を加えた溶液を用いたテストを行った。その後、⁶⁵Zn 塩酸溶液のみを用い、トレーサスケールでの等温ガスクロマトグラフィ実験を行った。

【結果と考察】 揮発性化学種の揮発挙動の温度依存性を図 1 に示す。管状炉の温度が塩化亜鉛の融点を超えるとすぐに揮発し始め、迅速に揮発することが分かった。また、捕集された揮発性化学種の亜鉛と塩素の物質比は 1:2 であり、塩化亜鉛 (ZnCl₂) が揮発していることが確認できた。しかし、管状炉と捕集部間のコールドスポットに塩化亜鉛が付着してしまったため、累積収率が 16% と低くなった。

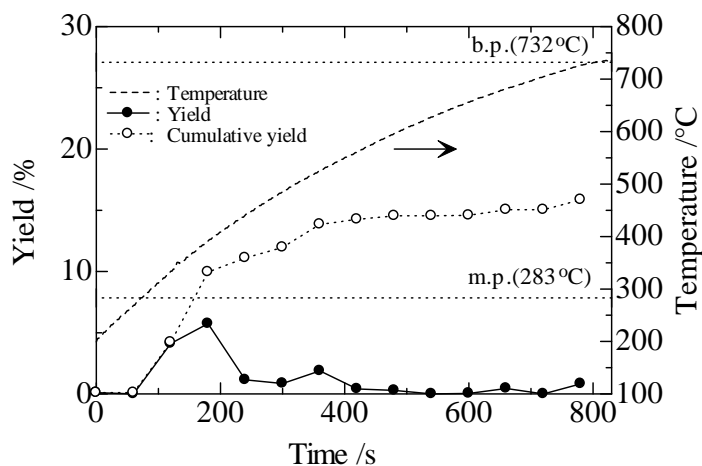


図 1 捕集開始からの経過時間に対する揮発性化学種の収率

発表では ⁶⁵Zn トレーサを用いて行った実験の結果について詳細に発表をする。

[参考文献]

[1] B. Eichler, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9296 (1999).

Isothermal gas chromatography of zinc chloride with zinc-65 tracer
MORIYAMA, T., GOTO, S., KUDO, H.

Rf の化学研究に向けた Zr, Hf および Th の硝酸系イオン交換実験

(¹阪大院理、²阪大理、³理研仁科セ) ○渡邊 瑛介¹、二宮 秀美¹、近藤 成美¹、重河 優大¹、安田 勇輝¹、大内 昂輝¹、速水 翔²、笠松 良崇¹、横北 卓也³、篠原 厚¹

【緒言】 本研究グループでは、これまでにバッチ型迅速固液抽出装置 AMBER を用いて 104 番元素 Rf の HCl 系における陰イオン交換反応の平衡到達を確認し、分配係数 (K_d) を取得することに成功している¹。本研究では、HCl 系よりも錯形成が弱く未だ平衡到達の直接確認が行われていない HNO₃ 系における Rf の陰イオン交換実験を行い、Rf の硝酸溶液中における化学的性質を調べることを目指している。²⁶¹Rf の半減期が 68 s であるため、平衡到達下の分配係数を得るためには、平衡到達の速い系で実験を行う必要がある。本研究では、先述の HCl 系実験で使用された実績のある Aliquat 336 樹脂等を用いて、Rf の同族元素 Zr と Hf および擬同族元素 Th の HNO₃ 系における陰イオン交換実験をバッチ法により行い、Rf の硝酸イオンとの錯形成を調べるのに適した反応系を探索した。

【実験】 Aliquat 336 樹脂は逆相カラム用樹脂 MCI GEL (CHP20/P30) に Aliquat 336 を吸着させて調製した。大阪大学核物理研究センターにて ^{nat}Y(*p,xn*)⁸⁸Zr および ^{nat}Lu(*p,xn*)¹⁷⁵Hf 反応により製造された ⁸⁸Zr と ¹⁷⁵Hf、また ²³⁸U から溶媒抽出により分離した ²³⁴Th をそれぞれ陰イオン交換カラムクロマトグラフィーにより精製した後にイオン交換実験に使用した。⁸⁸Zr、¹⁷⁵Hf および ²³⁴Th を含んだ 500 μL の 2.3 - 9.7 M HNO₃ と 20 - 35 mg の Aliquat 336 樹脂 (53.9 wt%) を 25°C の恒温槽中で 10 s - 180 min 振とうした後に遠心分離により水相と樹脂を分離し、γ線測定を行い K_d 値を求めた。⁸⁸Zr、¹⁷⁵Hf および ²³⁴Th の γ線をゲルマニウム半導体検出器で測定し、 K_d 値を求めた。Aliquat 336 樹脂以外にも Muromac[®] 1×8 などの陰イオン交換樹脂を用いて同様の実験を行った。

【結果】 Aliquat 336 樹脂 (53.9 wt%) を用いた場合、1-2 分程度の振とうで抽出平衡に到達したことから、Rf の平衡到達下の K_d 値を取得できる見込みがあることが分かった。 K_d 値の HNO₃ 濃度依存性について調べた結果を

Figure 1 に示す。硝酸濃度 6 M においては、Hf、Zr および Th の K_d 値がそれぞれ 1、10、1000 程度になり、元素間に顕著な差が見られた。先行研究²で示されている Zr、Hf と Th の硝酸イオンとの錯形成における明らかな違いが本研究でも確認され、これらとの比較から Rf の硝酸イオンとの錯形成について議論することができると考えられる。発表では化学状態の推定や他の陰イオン交換樹脂を用いた結果を含めて報告する。

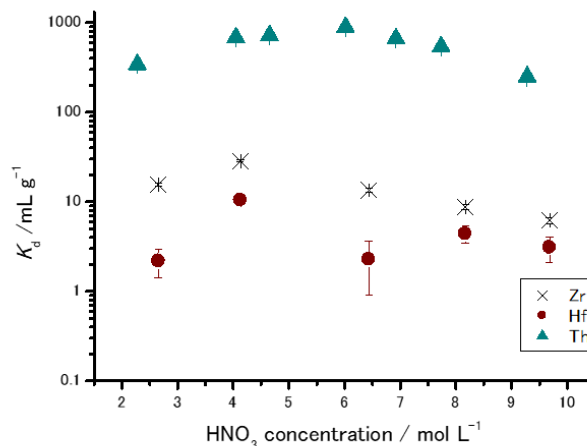


Figure 1. Variation of the distribution coefficient (K_d) for Zr, Hf, and Th on Aliquat 336 resin (53.9 wt%) as a function of HNO₃ concentration.

[1] Yokokita, T. *et al.*, *Dalton. Trans.* **45**, 18827–18831 (2016).

[2] Haba, H. *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 143-146 (2002)

Anion-exchange behavior of Zr, Hf, and Th in nitric acid for the experiment of Rf
WATANABE, E., NINOMIYA, H., KONDO, N., SHIGEKAWA, Y., YASUDA, Y., OUCHI, K., HAYAMI, S., KASAMATSU, Y., YOKOKITA, T., SHINOHARA, A.

P03

Lr の化学研究に向けた加速器オンライン抽出装置による Eu と Am の溶媒抽出

(¹阪大院理,²阪大理)○二宮 秀美¹, 渡邊 瑛介¹, 速水 翔², 笠松 良崇¹, 篠原 厚¹

【緒言】

本研究グループでは、これまでに 103 番元素ローレンシウム(Lr)を除く全ての 3 価ランタノイドとアクチノイドの HDEHP / HNO₃ 系での溶媒抽出挙動を系統的に調べてきた。最も原子番号の大きな Lr は半減期が短く、生成率が低いため、加速器オンラインでの化学実験の必要があり、これまで実験が困難であった。最近、当研究室でオンライン実験用フロー型溶媒抽出装置(ISE)の開発に成功し、実際に 104 番元素ラザホージウムの溶媒抽出挙動を観測した。本研究の目的は、Lr の抽出挙動を調べるための手法を確立することである。基礎実験としてまず、Am 及び Eu を用いたバッチ法による溶媒抽出実験を行い分配比の抽出剤濃度依存性を調べた。その後、当研究室で開発した ISE を用いて Eu の溶媒抽出実験を行い、Lr に適した実験条件を調べた。

【実験】

放射性トレーサー²⁴¹Am, ¹⁵²Eu のバッチ法による溶媒抽出実験では、水相に 0.1 M 硝酸、有機相には 0.1 - 0.5 M HDEHP-Benzene を用いた。両相の金属濃度をγ線測定によって決定し、分配比の抽出剤濃度依存性を調べた。また、ISE を用いた溶媒抽出実験では、¹⁵²Eu を水相に溶解し、有機相とともに ISE に送液することで迅速に溶媒抽出と相分離を行った。その後、水相と有機相をそれぞれ pp チューブに分取し、γ線測定を行い、分配比を求めた。このとき、抽出ユニットの長さは 10, 20, 30 cm, 抽出ユニットの粒径は 250-500, 500-710, 710-1000 μm を使用し、温度は 30°Cで行った。

【結果】

バッチ法による溶媒抽出実験では、各条件における ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu の分配比の抽出剤濃度をプロットすると良い直線性を示した。この実験では、グラフの傾きが 3 となったことから、先行研究と同様、抽出化学種は M(AHA)₃ (A=DEHP)であることが示唆された。

ISE を用いた溶媒抽出実験をいくつかの条件で行ったところ、Fig. 1 に示すように、抽出ユニットの粒径 : 250-500 μm, 長さ : 30 cm の時に得られた分配比は、バッチ法を用いた実験で得られた値と近い値であった。このことから、ISE を Lr 実験へ適用できることを確認した。

今後はより確実に平衡到達する条件を調べ、Lr の化学実験に向けた準備を進めていく。

[1] 高山玲央奈, 大阪大学理学研究科, 修士論文 (2010).

[2] 鈿優香, 大阪大学理学部, 卒業論文 (2010).

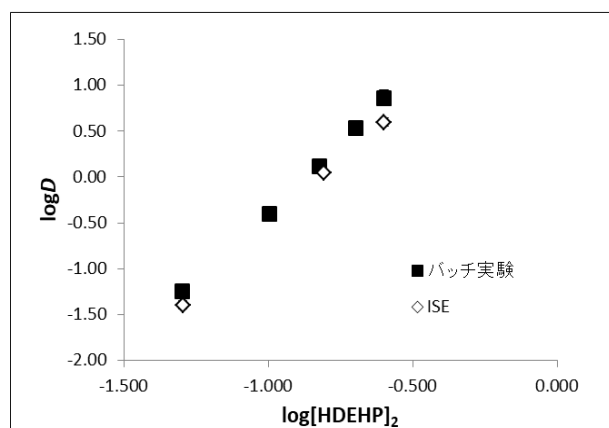


Fig. 1 ¹⁵²Eu の分配比の HDEHP 濃度依存性
抽出ユニットの粒径 : 250-500 μm
抽出ユニットの長さ : 30 cm
[HNO₃] = 0.10 M

加速器質量分析による ^{237}Np の定量に向けた ^{236g}Np トレーサーの製造

(金沢大院自然¹, 筑波大数理², 理研仁科セ³, 阪大院理⁴, 金沢大理工⁵)

○早川 優太¹, 山守 航平¹, 坂口 綾², 関口 佳汰², 矢納 慎也³,

小森 有希子³, 横北 卓也³, 羽場 宏光³, 篠原 厚⁴, 横山 明彦⁵

【Introduction】

Np 同位体は原子力関連施設で生成し天然中に微量に存在する。測定対象となる ^{237}Np (半減期約 200 万年)を分析するためのトレーサーとして現在、短寿命 Np や化学挙動が類似している Pu が使用されているが、十分に満足できるものはない。 ^{236g}Np は半減期が約 15 万年と ^{237}Np に次いで長い同位体トレーサーであり、加速器質量分析(AMS)に適用できるという利点がある。しかし ^{236g}Np は製造方法が確立しておらず、核反応に関するデータも少ない。また、 γ 線の放出確率が低く (< 1%)、Ge 半導体検出器で定量することが困難である。本研究では ^{236g}Np の製造が可能な U+p 及び Th+Li の 2 種類の核反応を実施して、同時生成する γ 線定量可能な準安定状態の ^{236m}Np の反応断面積を求め、 ^{236g}Np 生成の最適条件を検討し、トレーサーとして使用可能な ^{236g}Np の製造を試みた。

【Experimental】

核反応は以下の照射によって実施した。

$^{232}\text{Th}(^7\text{Li}, 3n)^{236}\text{Np}$ の反応を理化学研究所 AVF サイクロトロンにて 42 MeV ^7Li 照射で実施した。

$^{238}\text{U}(p, 3n)^{236}\text{Np}$ の反応を大阪大学核物理研究センター AVF サイクロトロンで 40 MeV 陽子照射で実施した。これらのエネルギー領域では測定を妨害する ^{237}Np の生成を抑えることが期待できる。

それぞれの照射実験において、 ^{236g}Np の製造を目的とした 100 mg/cm² のターゲットと、反応断面積データ収集のための 2~3 mg/cm² のスタックターゲットに照射を行った。照射後の試料を溶解し TEVA レジンをを用いて Np の化学分離を行い、Ge 半導体検出器の測定により Np 同位体の生成断面積を求めた。また同位体比を観測できる AMS 測定も実施した。

【Result】

2 種類の核反応によって質量数 234、235、236 の Np 同位体が得られた。 ^{236g}Np の生成の指標となる ^{236m}Np の生成断面積を上図に示す。U+p の核反応では約 20~40mb の断面積をとり、ビームエネルギーの増加に伴い励起関数は減少する形状となり、先行研究[1]とも良好な一致を示した。Th+Li 反応では上記反応と同様の形状をとったが、断面積の値は約 0.1~0.3mb と比較的小さい値をとった。照射試料を AMS で測定し、生成した ^{236g}Np の定量及び ^{237}Np との生成比も調査中である。本結果をもとにしてトレーサー製造の最適条件を検討する。

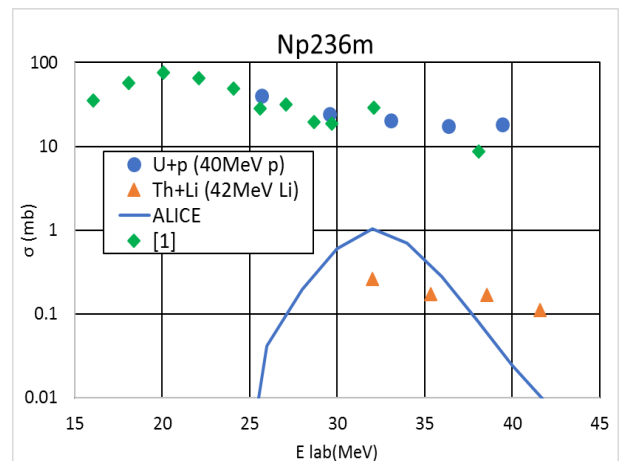


図 Np-236m の生成断面積

[1] Ageev et al, Nucl. Phys. **46**, 392-395 (1987).

Production of ^{236g}Np tracer for determination of ^{237}Np by Accelerator Mass Spectrometry

HAYAKAWA. Y, YAMAMORI. K, SAKAGUCHI. A, SEKIGUCHI. K, YANOU. S, KOMORI. Y, YOKOKITA. T, HABA. H, SHINOHARA. A, YOKOYAMA. A

P05

表面電離イオン源内における短寿命同位体の吸着脱離挙動の解析に向けたモンテカルロシミュレーション開発

(原子力機構先端研¹、茨城大院理工²、PSI³、新潟大院自然⁴、茨城大理⁵)
 ○床井 健運^{1,2}、佐藤 哲也¹、Robert Eichler³、伊藤 由太¹、富塚 知博^{1,4}、
 鈴木 颯人^{1,5}、浅井 雅人¹、塚田 和明¹、豊嶋 厚史¹、Nadine M. Chiera¹、
 永目 諭一郎^{1,2}

超重元素は加速器による重イオン核反応によって合成されるが、低生成率かつ短寿命であるため、単一原子レベルでしか扱えない。そのため、実験的には電子構造ならびに化学的性質の情報はほとんど得られていない。最近、我々は真空クロマトグラフ法と表面電離法を組み合わせた新規の実験手法を開発し、103番元素ローレンシウム(Lr)の高温金属(Ta)表面への吸着挙動を調べた。その結果Lrの吸着挙動は、ランタノイド元素の中でも低い揮発性をもつルテチウム(Lu)の挙動と類似していた[1]。本研究では、Lr原子のTaカラム内におけるイオン化とクロマトグラフ挙動を解析するため、新たにモンテカルロシミュレーションコードの開発を行った。

本シミュレーションでは、カラム内に投入された半減期 $T_{1/2}$ をもつ短寿命同位体の原子について以下のようにふるまうと仮定している(図1)。

1. 表面に吸着した原子は、吸着エンタルピー ($-\Delta H_a$) に依存して時間 t そこに滞在する。
2. 原子が表面から脱離するときイオン化効率 I_{eff} でイオン化される。ただし I_{eff} は表面電離を記述する Saha-Langmuir 式に従う。
3. 表面電離されなかった脱離原子は、イオン源内を直進し次の表面に吸着される。
4. 表面電離されたイオンは熱プラズマ内に閉じこめられる。ただし、ある確率で電子と再結合し原子に戻る。

吸着時間 t の合計 $\sum t$ が $T_{1/2}$ から確率的に求まる寿命 τ 内に目的原子がイオンの状態でカラム出口に到達した場合、イオンとして引き出されたとみなす。発表では開発したシミュレーションコードの詳細と計算結果について報告する。

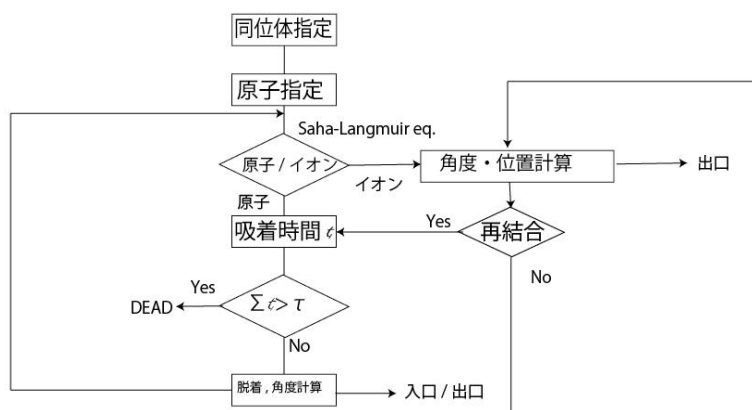


図1 開発したモンテカルロシミュレーションの流れ

【参考文献】 [1] 金谷 他、2016 日本放射化学会年会・第 60 回放射化学討論会 (新潟)

Development of a Monte Carlo simulation code for analyses of adsorption and desorption behavior of short-lived isotopes in a surface ion-source
 TOKOI, K., SATO, T.K., EICHLER, R., ITO, Y., TOMITSUKA, T., SUZUKI, H., ASAI, M., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., CHIERA, N.M., NAGAME, Y.

P06

ノーベリウムの化学研究に向けた Mg, Ca, Sr, Ba, Ra の水酸化物沈殿実験

(¹ 阪大理、² 阪大院理) 永瀬 将浩¹、○笠松 良崇²、近藤 成美²、二宮 秀美²、渡邊 瑛介²、篠原 厚²

【緒言】 102 番元素ノーベリウム (No) はアクチノイド元素の 1 つであり、f ブロック元素の中で唯一水溶液中における最も安定なイオンの価数が+2 価[1]となる化学的に非常に興味深い元素である。しかし、重元素であるため、低生成率、短寿命であり、その化学的性質はほとんど調べられていない。本研究では、104 番元素 Rf への適用に成功した水酸化サマリウム共沈法[2]を利用することで、No の水酸化物錯体に関する性質を調べることを目的とする。今回は、基礎実験として、抽出などにおける性質が No と類似していると報告されていたアルカリ土類金属の水酸化物沈殿の実験を行った。マクロ量のアルカリ土類金属の水酸化物沈殿実験、及びマイクロ量の放射性トレーサーを用いた水酸化サマリウム共沈実験を行い、No の実験に適した条件の検討を行った。

【実験】 沈殿実験は、Mg, Ca, Sr, Ba のそれぞれの溶液を調製し、個別に行った。0.10 M の金属イオンを含んだ酸溶液に塩基性溶液として dil.NH₃、conc.NH₃、0.10、1.0、6.0、12 M NaOH を加えることで、様々な条件下での水酸化物沈殿を生成した。10 秒もしくは 10 分攪拌後、吸引ろ過により沈殿とろ液に分け、0.010 M EDTA 溶液での滴定により金属濃度を決定した。水酸化サマリウム共沈実験は、⁸⁵Sr と ¹³³Ba、さらには ²²⁶Ra の放射性トレーサーを用いて行った。各金属濃度はγ線測定により求めた。双方の実験において、各試料及び標準試料の金属濃度から沈殿収率を算出した。

【結果】 攪拌時間 10 秒と 10 分では、おおよそ同じ沈殿収率が得られ、非常に迅速な化学平衡の到達を観測することができた。ただし、Sr と Ba に対しては若干の差異が観測され、十分に反応を進めるには 5 分程度の攪拌時間が必要であることがわかった。研究対象となる ²⁵⁵No は半減期が 3.1 分であるため、本条件は適用可能である。沈殿収率は、水酸化物イオンの濃度が大きくなるにつれて上昇した。ここで、原子番号が大きくなるにつれて、より高い水酸化物イオン濃度にて沈殿収率が上昇し始めた。この傾向は、各金属の溶解度積の傾向と一致していた。しかし、トレーサーを用いたマイクロ量でのサマリウム共沈の収率は、これとは異なった傾向を示した。マクロ量の実験では多核錯体が生成している可能性もあり、理論計算を含めたさらなる研究が必要であるが、同条件下で No がどのような傾向を示すのか、非常に興味深い。

【参考文献】

[1] Maly, J, Sikkeland, T, Silva, R, Ghiorso, A. *Science* **160**, 1114-1115 (1963).

[2] Kasamatsu, Y. et al. *Applied Radiation and Isotopes* **118**, 105-116 (2016).

Hydroxide precipitation experiment of Mg, Ca, Sr, Ba, and Ra for chemical study of Nobelium
NAGASE, M., KASAMATSU, Y., KONDO, N., NINOMIYA, H., WATANABE, E., SHINOHARA, A.

P07

X線観測による超重核の原子番号直接同定に向けた Si-Ge 検出器アレイの開発

(¹理研仁科セ、²九大院理) ○加治 大哉¹、光岡 駿^{1,2}、平野剛^{1,2}、庭瀬暁隆^{1,2}、森本幸司¹

【緒言】 特性 X 線観測による超重核の原子番号 Z の直接同定は新元素認定基準の一つである。理研の気体充填型反跳分離装置 GARIS-II を用いた超重核探索実験において、α 崩壊や核分裂事象に伴って放出される γ (X) 線の観測は、既知核へ到達しない中性子過剰な超重核の核種同定に一石を投じる開発要素である。

【実験】 X 線領域の低エネルギー光子に対して感度の高い大容量プレーナー型 Ge 検出器 (CANBERA BE6530 : 0.5 mm 厚グラファイト製入射窓) と大面積位置感応型 Si 検出器ボックス (Si-box : Micron W1-1000) を組合せ、Si-Ge 検出器アレイを構築した(図 1)。Si 検出器は真空チャンバー内に設置し、1 mm 厚 Al 製の真空隔壁で隔てた大気側に Ge 検出器を配置した。検出効率を向上させるため、焦点面に位置する Si 検出器と Ge 検出器の面間距離は、真空隔壁を含め 6 mm となるよう近接させた。

γ 線混合標準線源(²⁴¹Am, ⁵⁷Co, ¹³³Ba, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co)、単色 α 線源(²⁴¹Am)、三色 α 線源(²³⁷Np, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm)を用いたオフライン試験により、検出器アレイの基本性能を評価した。その後、加速器オンライン実験により、⁵¹V + ^{nat}La 反応によって生成する Hg 同位体(^{184,185}Hg)を用いて α-γ (X) 線同時測定を行い、性能評価も行った。合成ならびに分離・収集の主要な条件は、以下の通りである。

Target: 280-290 μg/cm² ^{nat}La on 0.8 μm Al

Projectile: 250.9 MeV ⁵¹V²⁰⁺, I = 2.3 pnA

Beam ON/OFF = 60s/60s

Magnetic rigidity: 1.656 Tm

Filled gas: pure He at P = 72 Pa

【結果・考察】 Si-box による α 線測定により、⁵¹V + ^{nat}La 系で生成された ^{184,185}Hg および ^{183,185}Au に起因する α 線ピークを同定し、Si-Box の α 線検出効率が 84 % であると見積もられた。β⁺崩壊に伴う陽電子と γ (X) の同時測定に加え、¹⁸⁵Hg の α 崩壊 (5.570 MeV) に伴う特性 X 線 (K_{α1}, K_{α2}, K_{β1}, K_{β3}) と γ 線 (79.4 keV, 94.0 keV) の測定に成功した(図 2)。

本講演では、オフラインおよび加速器オンライン実験の結果を詳細に報告する。あわせて、PHITS コードを用いたシミュレーションとの比較も報告する。

Development of Si-Ge detector array for identification of superheavy nuclide using X-ray measurement

KAJI, D., MITSUOKA, S., HIRANO, T., NIWASE, T., MORIMOTO, K.

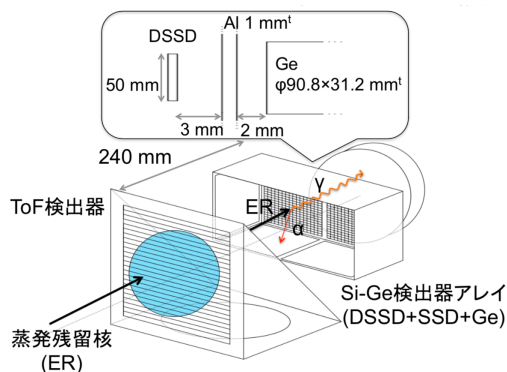


図 1. Si-Ge 検出器アレイの概要

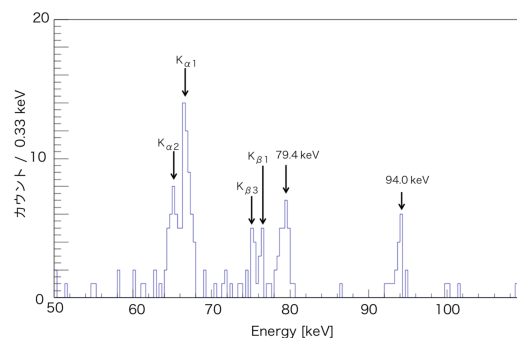


図 2. ¹⁸⁵Hg の α 崩壊線 (5.570 MeV) と同時計測された γ (X) 線スペクトル

Rf の塩酸系での溶媒抽出挙動の有機溶媒依存性

(¹ 阪大院理、² 阪大理、³ 理研仁科セ) 近藤 成美¹、○笠松 良崇¹、永瀬 将浩²、安田 勇輝¹、重河 優大¹、大内 昂輝¹、神田 晃充¹、二宮 秀美¹、渡邊 瑛介²、羽場 宏光³、久保木 祐生³、小森 有希子³、横北 卓也³、矢納 慎也³、佐藤 望³、篠原 厚¹

【緒言】 超重元素のこれまでの溶液化学研究は、イオン交換法を含めた固液抽出法で行われた実験が多い。溶媒抽出法を利用した超重元素化学実験用装置の開発は難しく、実験例が非常に少ない。我々は、これまでに Rf の溶媒抽出実験に向けて、同族元素 ⁸⁸Zr および ¹⁷⁵Hf の溶媒抽出実験と超重元素の溶媒抽出に適したフロー式抽出分離装置(ISE)の開発を進めてきた。溶媒抽出系として、抽出反応の平衡到達が比較的速い陰イオン錯体の抽出剤である Aliquat 336 を CHCl₃ または CCl₄ に溶解させた有機相と、7.8-11.2 M HCl を用いた場合に、溶媒の違いによって抽出挙動が明確に変化する様子を観測した。そして、これまでに ISE を用いた Rf のオンライン実験を行い、CHCl₃ を溶媒とした場合に Rf が同族元素とは異なる抽出挙動を示すことを明らかにした[1]。今回、ISE を用いてさらに CCl₄ を用いた場合の Rf の溶媒抽出挙動を調べた。

【実験と結果】 理化学研究所にて ²⁶¹Rf ($T_{1/2} = 68$ s) および ¹⁶⁹Hf ($T_{1/2} = 3.24$ min) をそれぞれ核反応 ²⁴⁸Cm (¹⁸O,5n)²⁶¹Rf、^{nat}Gd(¹⁸O,xn)¹⁶⁹Hf にて合成し、溶媒抽出装置 ISE を用いて加速器オンライン溶媒抽出実験を行った。今回の実験では水相に 9.3 M HCl、有機相に 0.0005, 0.0013, 0.002 M の Aliquat 336-CCl₄ 溶液を用いた。実験では、核反応によって生成した核種を He/KCl ガスジェット搬送システムで実験室まで運搬し、溶液化装置にて水相に溶解後、有機相と共に ISE に送液することで迅速に溶媒抽出と相分離を行った。その後、水相と有機相をそれぞれ Ta 皿に捕集し、乾固した後に α 線測定を行った。溶液化開始から測定までの時間は有機相が約 85 秒、水相が約 105 秒であった。このような実験を 309 回繰り返し、²⁶¹Rf および ²⁵⁷No の α 線を合計 55 カウント観測した。また、 α 線測定終了後に Ge 検出器により γ 線測定することで ¹⁶⁹Hf を定量した。結果として Fig. 1 に示すように、各条件における Rf と Hf の分配比を求めることができ、実験を行った条件においては、Rf の分配比は、Zr に近い値となった。有機溶媒の違いによる抽出挙動の変化など、同族元素と比較して考察し、Rf の化学的性質について議論をおこなったので、本発表にて報告する。

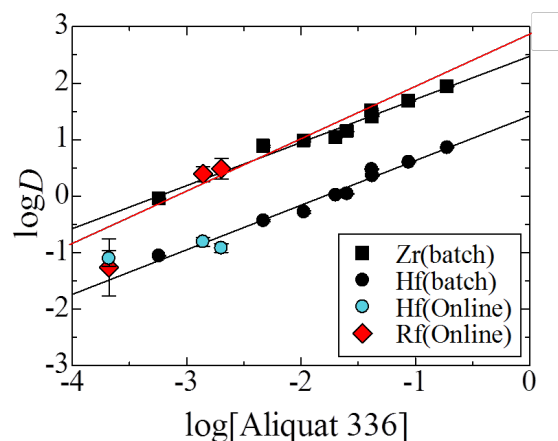


Fig. 1. Zr, Hf, Rf の分配比の溶媒濃度依存性

[1] 近藤成美 他, 第 61 回放射化学討論会 3B08 (2017).

Extraction behavior of Rf from HCl to Aliquat 336 in CHCl₃ or CCl₄

KONDO, N., KASAMATSU, Y., NAGASE, M., YASUDA, Y., SHIGEKAWA, Y., OUCHI, K., KANDA, A., NINOMIYA, H., WATANABE, E., HABA, H., KUBOKI, Y., KOMORI, Y., YOKOKITA, T., YANO, S., SATO, N., SHINOHARA, A.

【緒言】アメリカシウム以降の重アクチノイド元素は、水溶液中では基本的に 3 価イオンの状態が最も安定である。ゆえに、同族元素であり同じく水溶液中で 3 価が安定なランタノイドとの比較においては、4f、5f 軌道に関わる差異や相対論効果の影響など興味深い性質の違いが期待される。しかし、アインスタイニウム以降の重アクチノイドは、生成や取り扱いの困難さからイオン半径などの基礎的なデータが未だ明らかになっていない。昨年度、原子力機構がオークリッジ国立研究所からアインスタイニウムを入手した。その分離精製には陽イオン交換と錯形成剤である α -ヒドロキシイソ酪酸(α -HIBA)を用いているが、これは各イオンの安定度定数の違いを利用している。安定度定数の違いはイオン半径の違いに基づく有効電荷の差異に起因すると考えられる。そこで本研究では、アクチノイドとランタノイドのイオン半径と溶出位置の相関を調べ、アクチノイドの未知のイオン半径の推定を試みた。

【実験】陽イオン交換樹脂(CK08Y, 三菱ケミカル製)と α -HIBA(Aldorich 製)水溶液を用い、カラム温度 80°C でアクチノイドとランタノイドの各イオンの分離を行った。カラムサイズは 2 mm ϕ ×300 mm、流速は 0.5 mL/min であった。溶離剤である α -HIBA 溶液の pH をアンモニアで調製し、 α -HIBA の陰イオン濃度を 0.05-0.25 M で変化させて溶離条件を変えながら分離操作を行った。得られたフラクションを、アクチノイドについてはゲルマニウム半導体検出器または α 線測定用シリコン半導体検出器を用いて、ランタノイドについては ICP-MS を用いてそれぞれ定量した。その結果から溶離曲線を評価し、その分離係数を求めた。さらに、pH 一定で α -HIBA 濃度を変化させて分離係数を求め、 α -HIBA とランタノイドイオンの化学量論的関係を明らかにした。

【結果と考察】ランタノイドに関して、プロメチウムを除く全元素でサマリウムの分離係数 0.7 を基準にして他元素の分離係数を得ることができた。pH 一定で α -HIBA 濃度を変化させて行った溶離実験から α -HIBA とランタノイドイオンの化学量論的関係は 4 : 1 であることが明らかとなった。これより、 α -HIBA が 2 座配位子であると仮定して、ランタノイドイオンが 8 配位の時のイオン半径[1]を用いて解析を行った。その結果、Fig. 1 に示す通り、分離係数とランタノイドのイオン半径に相関が見られた。現在、アクチノイドのイオン半径の相関を確立させるために、Cm と Bk のデータを取得中である。討論会では、それらのデータを含めた相関から Es ならびに Fm のイオン半径を評価する。

【参考文献】

[1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).

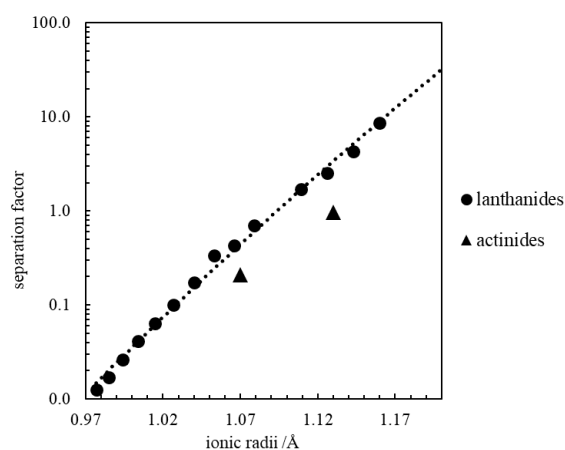


Fig. 1. Relationship between separation factors and ionic radii in lanthanide and actinide.

乾式分離過程で発生した気相中アスタチン化合物の熱クロマトグラフ測定

(¹阪大院理, ²阪大放射線機構, ³阪大院医, ⁴阪大RIセ) ○市村 聡一郎¹, 豊嶋 厚史², 張 子見¹, 池田 卓海¹, 大江 一弘³, 永田 光知郎^{2,4}, 吉村 崇^{2,4}, 篠原 厚^{1,2}

【緒言】 近年、 α 線放出核種である ^{211}At を用いた放射性医薬品によるがん治療が注目されており、実用化に向けた研究が行われている。我々の研究グループでは、乾式分離法を用いて精製分離した ^{211}At を溶液として用い、医学応用などに向けた実験を行っている。この乾式分離法では、閉鎖系内において ^{211}At を含む金属 Bi を高温で熱して ^{211}At を揮発させ、キャリアガス流に乗せてコールドトラップに集積させた後、溶媒に溶かすことによって高比放射能の ^{211}At 溶液を得ている。これまで、使用するガスの組成を変えることにより ^{211}At の収率が変化する結果を得ており[1]、ガス条件によりアスタチンの化学種やその組成が異なるためと考えられる。本研究ではこれを実験的に明らかにするため、新たに熱クロマトグラフ装置を開発し、キャリアガス組成を変化させたときの石英表面に対するアスタチン化合物の吸着挙動を調べた。

【実験】 大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用いて $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$ 反応を用いて ^{211}At を製造した。標的は $10\ \mu\text{m}$ の Al 箔上に $10 - 30\ \text{mg}/\text{cm}^2$ の Bi 金属を $1.4\ \text{cm}^2$ の面積で蒸着することにより作製した。約 $2\ \mu\text{A}$ の $28\ \text{MeV}$ の α ビームを 30 分から 1 時間照射した。開発した熱クロマトグラフ装置を Fig.1 に示す。照射した Bi 標的をガスを通して管状炉内で 850°C まで加熱したのち、30 分間その温度を維持し、温度勾配をかけた石英カラム表面に ^{211}At を吸着させた。キャリアガスは 1) He $20\ \text{ml}/\text{min}$, 2) He $20\ \text{ml}/\text{min} + \text{O}_2\ 5\ \text{ml}/\text{min}$, 3) 数%の水蒸気を含んだ He $20\ \text{ml}/\text{min}$, ならびに 4) 数%の水蒸気を含んだ He $20\ \text{ml}/\text{min} + \text{O}_2\ 5\ \text{ml}/\text{min}$ の 4 条件を選んだ。石英カラムの温度勾配は、約 -40°C から約 210°C であった。その後、取り外した石英カラムをイメージングプレートを用いて測定した。観測された ^{211}At の吸着位置と石英カラムの温度勾配の比較からアスタチン化合物の吸着温度を決定した。

【結果】 ガス組成条件ごとに、石英表面に対する ^{211}At の熱吸着挙動は異なっていた。また、それぞれの組成条件で、異なる数種類の温度に ^{211}At の吸着が観測された。これは、揮発性の異なる数種類のアスタチン化合物が同時に生成されている事を示唆する。我々の乾式分離法における収率の違い[1]は、数種のアスタチン化合物が異なる組成で生成されるためであると考えられる。アスタチンの化学形や吸着温度の詳細は討論会で報告する。

【参考文献】

[1] 豊嶋ら、第 62 回放射化学討論会 (2018).

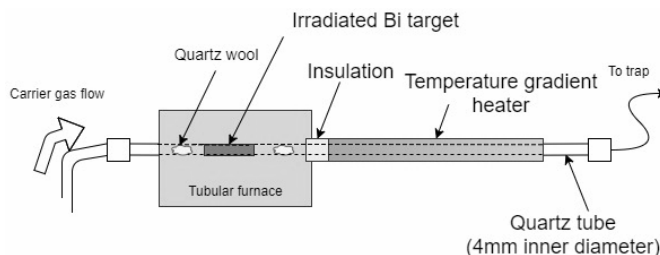


Fig. 1. Developed thermo-chromatography Apparatus.

Thermal-chromatography of astatine compounds in gas-phase generated in dry-separation process

ICHIMURA, S., TOYOSHIMA, A., ZHANG, Z., IKEDA, T., SHINOHARA, A., OOE, K., NAGATA, K., YOSHIMURA, T.

Ac-229 の β^- 線—電子同時計数測定による Th-229m の内部転換電子観測の試み

(¹ 阪大院理) ○重河 優大¹, 笠松 良崇¹, 安田 勇輝¹, 近藤 成美¹, 二宮秀美¹, 渡邊 瑛介¹, 速水 翔¹, 篠原 厚¹

【緒言】 ^{229m}Th は核異性体の中で最も低い $7.8 \pm 0.5 \text{ eV}$ [1]の励起エネルギーを持つ。価電子の結合エネルギー程度の励起エネルギーであるため、化学状態に応じて核壊変過程（内部転換、 γ 線放出、電子架橋）が変化し、半減期も劇的に変化すると期待されている。また、超高精度な原子核時計への応用にも大きな注目が集まっている。最近、 ^{229m}Th 由来の内部転換電子が初めて観測され[2]、内部転換半減期が $7 \mu\text{s}$ 程度であることが分かった[3]。しかしながら、正確な励起エネルギーの大きさは未だに分かっておらず、 γ 線の観測に成功した例もない。本研究では、内部転換電子のエネルギーを測定することで、 ^{229m}Th の励起エネルギーを直接的かつ正確に決定することを最終的な目標とする。今回、 ^{229}Ac から ^{229m}Th に壊変する際に放出される β^- 線をトリガーとして、 $7 \mu\text{s}$ 程度遅れて発生する ^{229m}Th の内部転換電子の観測を試みた。内部転換電子に対応した減衰曲線が観測されれば、線源と電子検出器の間に阻止電圧（負電圧）を印可することで内部転換電子を分光測定し、内部転換電子のエネルギーを決定できると考えられる。

【実験】 まず、大阪大学核物理研究センターにおいて ^{232}Th ($\sim 5 \text{ mg/cm}^2$)に 20 MeV のプロトンを4時間照射し、 ^{232}Th (p, α) ^{229}Ac 反応によって ^{229}Ac を製造した。照射後の試料を1%クエン酸 (pH 2) に溶かして Muromac[®] 50WX8 に着点し、樹脂を洗った後、 6 M HNO_3 で Ac, La, Ce, Sr, Ba 等を溶離させた。溶液を乾固した後、 0.05 M HCl に溶かして Eichrom[®] Ln resin に着点し、樹脂を洗った後、 0.1 M HCl を 1 mL ずつ流した。 3 mL 目のフラクションを用いて、電着法によって ^{229}Ac 線源を作製した。測定は図1のスキームで行った。 β^- 線検出の時間情報およびエネルギー情報、電子検出の時間情報を測定し、 β^- 線検出時を 0 s とした電子の時間スペクトルを得た。

【結果】 精製後に得られたフラクション中には ^{229}Ac が約 500 Bq 、 ^{228}Ac が約 1100 Bq 、 ^{142}La 約 20 Bq が含まれており、 ^{229}Ac を不純物の Th, Pa, 核分裂生成物から分離することに成功した。 β^- 線—電子同時計数測定により得られた時間スペクトルには、 ^{229m}Th の内部転換電子に対応するマイクロ秒オーダーの減衰曲線は観測されなかった。この原因は、 ^{229}Ac 電着線源が厚く不均一になっており、平均自由行程の短い低エネルギーの内部転換電子が脱出できなかったためであると考えられる。今後は電着の条件を最適化して、質の高い ^{229}Ac の線源を作製し、 ^{229m}Th からの内部転換電子の観測を目指す。

[1] B. R. Beck *et al.*, LLNL-PROC-415170 (2009). [2] L. v. d. Wense *et al.*, Nature **533**, 47 (2016). [3] B. Seiferle *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 042501 (2017).

Coincidence measurement of the beta-particle and the electron from Ac-229 for observing the internal conversion electron of Th-229m
SHIGEKAWA, Y., KASAMATSU, Y., YASUDA, Y., KONDO, N., NINOMIYA, H., WATANABE, E., HAYAMI, S., SHINOHARA, A.

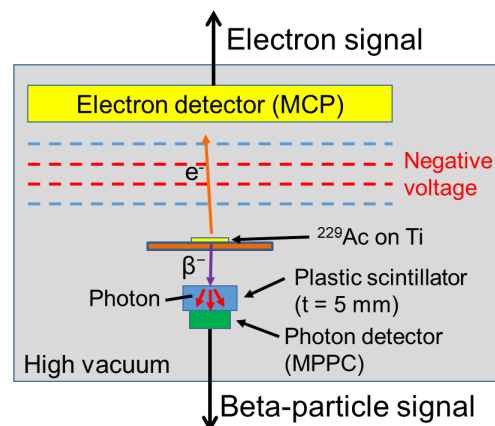


図1. Ac-229 の β^- 線—電子同時計数の測定スキーム

簡単な照射系を用いた光核反応励起関数の検証

(¹ 東北大電子光セ, ²JFE エンジニアリング, ³ 首都大院理)

○菊永 英寿¹, 柏木 茂¹, 高橋 健¹, 南部 健一¹, 塚田 暁¹, 野田 秀作²,
井田 博之², 井村 亮太², 大浦 泰嗣³

【緒言】 東北大学電子光理学研究センターでは光核反応を用いた RI 製造を行っている。その生成量の見積もりは、ターゲットに照射される制動放射線スペクトルと光核反応の励起関数を掛け合わせることで得られる。このうち制動放射線スペクトルは光子輸送計算コードでよく再現できる[1]。一方、光核反応の励起関数を測定することは難しく、簡単な(γ,n)反応の場合でも、光子エネルギーを Tagged Photon 法などで決定した上で、大型のスペクトロメータで放出される中性子を検出するなど、多大な労力とコストを要する。そのため、最も単純な(γ,n)反応でさえ励起関数の実測例はそれほど多くなく、その絶対値も実験ごとに差が見られる。そこで本研究では、簡便な放射化法を用いて、文献値や計算コードから得られる励起関数の検証を試みたので報告する。

【実験】 実験には東北大学電子光理学研究センターの大強度電子線形加速器で 15-50 MeV に加速された電子ビームを用いた。今回はできるだけ簡単な照射系となるように、図 1 のような W コンバーターで発生した制動放射線が全てターゲット箔(C, Ti, Co, Ni, Zn, Mo, Au)に入射するようなセットアップで実験を行った。加速電子から得られる制動放射線が全てターゲットに照射されるとすると、その照射終了時の生成放射エネルギー A_{EOB}は、

$$A_{EOB} = n \cdot f \cdot \int_0^{E_0} P(E)\sigma(E) dE \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \tag{1}$$

$$= n \cdot f \cdot Y(E_0) \cdot (1 - e^{-\lambda t}), \tag{2}$$

と表せる。ここで、n はターゲット量(厚み), f は電流量, E₀は加速電子のエネルギー, P(E)は 1 電子当たりの制動放射線スペクトル, σ(E)は励起関数, λは生成 RI の壊変定数, tは照射時間, Y(E₀)は 1 電子当たりの生成収率である。実験により A_{EOB}の測定値が得られ、実験条件より Y(E₀)を求めることができる。これを光子輸送計算コードから得られた P(E)と文献値σ(E)から計算した Y(E₀)と比較することで光核反応励起関数の検証を行った。

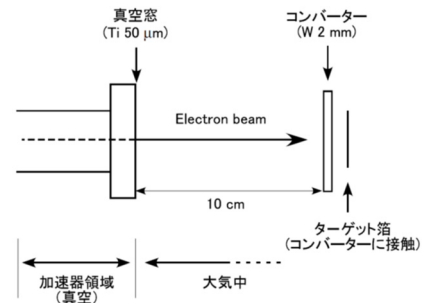


図 1. 今回の実験のセットアップ

【結果】 結果の一例として図 2 に ¹⁰⁰Mo(γ,n)⁹⁹Mo 反応の生成収率曲線を示す。この反応では実験値と文献値が比較的よく一致していた。発表当日は他の元素をターゲットとしたときの(γ,n)反応や(γ,p)反応についても議論する。

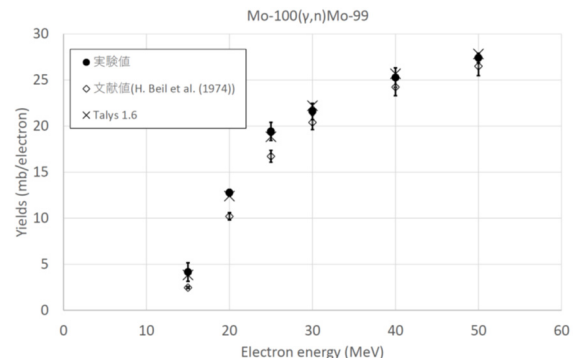


図 2. ¹⁰⁰Mo(g,n)反応収率曲線の比較

【参考文献】

[1] 例えば T. Sato et al., Benchmark study of the recent version of the PHITS code, Journal of Nuclear Science and Technology 54 (2017) 617.

Verification of excitation functions for photonuclear reactions with simple irradiation system.
KIKUNAGA, H., KASHIWAGI, S., TAKAHASHI, K., NANBU, K., TSUKADA, K., NODA, S.,
IDA, H., IMURA, R., OURA, Y.

P13

Hauser-Feshbach 統計モデルを用いた Ia 型超新星爆発の中での p 核生成理論計算

(清水建設) ○木下 哲一

Ia 型超新星爆発は、寿命が尽きた恒星への他の天体の外層の流入がきっかけで爆発する現象で、瞬間的に 1×10^9 K (1 GK) を超える高温と高密度環境になる。その際にプロトン、中性子、光子との核反応により中性子捕獲だけでは作られない中性子不足核 (p 核) がつくられる。Ia 型超新星爆発の中での密度や温度の時間変化は Kusakabe ら¹⁾によりシミュレーションされた。また、爆発的環境を想定した多数の核反応

研究も行われ、Hauser-Feshbach(HF)統計モデルを用いた理論計算において実験値を最もよく再現する準位密度や光学模型が検討されてきた。本研究では、HF モデルによる核反応計算において標準のパラメータとこれまでの実験値を最もよく再現するパラメータの 2 種類を用いて炭素からキュリウムまでの 3052 核種との核反応断面積を計算した。次に、この核反応断面積を用いて爆発的環境下でつくられる p 核の存在量を計算した。

図 1 に $^{182}\text{Pt} + \gamma$ 反応の核反応率を示した。核反応の計算において、実験値を最も再現するパラメータと標準のパラメータを用いて計算された核反応率を比較すると、 α の放出する核反応率が大きく異なる。この傾向は本研究で用いた全核種で見られ、p プロセスの経路の違いに影響する。

一方で、温度とプロトンと中性子の密度が図 2 のように時間変化する領域において、3 ms 後と 5 ms 後に存在する核種の存在量を図 3 に示した。図 1 に示すように、超新星爆発が始まってすぐにプロトンと中性子の密度が極大に達し、数ミリ秒遅れて温度が極大に到達する。はじめに(n, γ)反応により中性子過剰核が作られ、その後、中性子密度が下がり(γ ,n)に反応が支配的になり、中性子不足核が作られることが明らかになった。中性子不足側のドリップラインの近くにつれ、プロトンや α 粒子の放出反応が支配的になり、原子番号が小さい核種が作られ、最終的には EC/ β^+ 壊変により安定核にまで放射壊変する。ここで示した環境下では質量数 80 付近と 150 付近の p 核が多く作られた。核反応計算におけるパラメータの違いが及ぼす p プロセスの経路と p 核の生成量の違いについて議論する。

参考文献 1) Kusakabe et al., *Astrophys. J.* 726, 1-11 (2011).

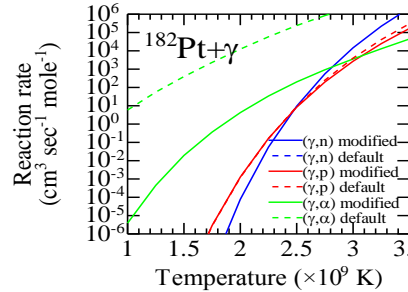


図 1 異なるモデルによる $^{182}\text{Pt} + \gamma$ 反応率

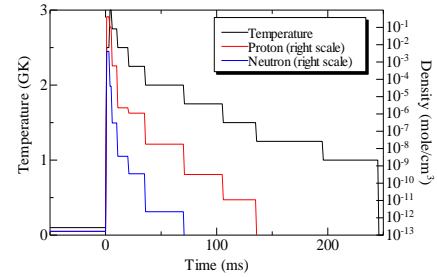


図 2 シミュレーションに用いた温度とプロトン密度と中性子密度の時間変化

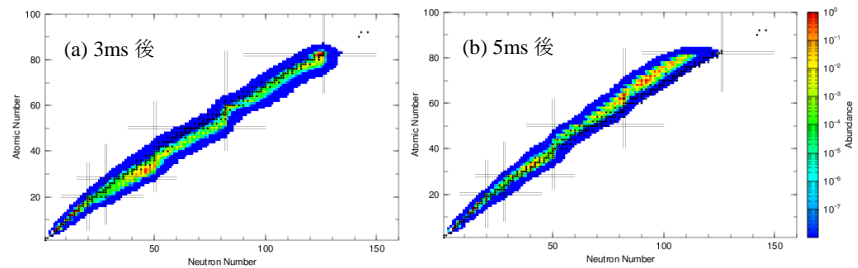


図 3 元素合成開始から 3 ms 後(a)と 5 ms 後(b)の生成量

(¹環境科学技術研、²金沢大環日本海セ) ○植田真司¹, 落合伸也², 長谷川英尚¹
柿内秀樹¹, 佐藤雄飛¹, 大塚良仁¹, 久松俊一¹

【緒言】

¹²⁹Iは半減期1570万年のβ線放出核種であり、福島第一原子力発電所事故で放出された長半減期核種の一つである。事故後の環境中の¹²⁹I濃度については放射性Csに比べて報告数が少ないが、Muramatsu et al. (2015)は福島県内の土壌中¹²⁹I濃度を分析し、事故初期の被ばくに寄与した短半減期¹³¹Iによる線量の再評価に¹²⁹I濃度を利用した。一方で、¹²⁹I自体の被ばく線量に与える影響は小さいが、その半減期の長さから環境中に長期間にわたって存在すると考えられ、その蓄積状況や移行過程を知ることは重要である。

本会では、事故後7年経過した福島県東部における河川水中¹²⁹Iの濃度及びその分布傾向を報告する。

【方法】

福島県東部の浜通りの河川水系(請戸川、小高川、太田川、新田川、真野川、宇多川、広瀬川、阿武隈川)から14地点を対象に、2016年8月及び2017年8月にサンプリングを行った。河川水試料は0.45 μmメンブランフィルターでろ過し、ろ過水を溶存態試料として分析に供した。試料中の¹²⁹Iは加速器質量分析計(AMS)により、¹²⁷Iは誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて測定した。また、溶存態¹³⁷Cs濃度はGe半導体検出器で測定した。¹³⁷Csの分析結果は2011年3月11日を基準日として減衰補正した。

【結果】

2016年における河川水中¹²⁹I濃度の最大値は請戸川の1.6E-6 Bq L⁻¹で、最小値は広瀬川の2.4E-7 Bq L⁻¹であり、両者間には約7倍の差があった。2017年においても概ね同様な傾向が認められた。これらの河川水中¹²⁹I/¹²⁷I比(原子数比)は、2016年が4.9E-9~7.4E-8、2017年が3.9E-9~6.7E-8であり、最大値はいずれの年も請戸川であった。また、河川水中¹²⁹I/¹²⁷I比と溶存態¹³⁷Cs濃度との間には、強い相関(R=0.92)を示した。Ochiai et al. (2015)は請戸川上流の集水域である浪江町津島地区は¹³⁷Csの陸域への沈着量が多いため、河川水中の溶存態¹³⁷Cs濃度が他の河川と比較して高くなることを明らかにしており、加えて、Muramatsu et al. (2015)は請戸川上流域に¹²⁹Iが多く沈着しており、土壌中の¹²⁹I/¹²⁷I比が1E-6オーダーの高い値であることを報告している。一方、広瀬川や宇多川のように¹²⁹I沈着量の少ない流域の河川水中では¹²⁹I濃度は低かった。これらのことから、福島県東部の河川水中¹²⁹I濃度は上流域における¹²⁹I土壌沈着量の影響を強く受けており、事故後7年を経過している現在でも、同様の傾向が継続していることが認められた。

【参考文献】

Muramatsu et al. (2015) J. Environ. Radioact., 139, 344-350.

Ochiai et al. (2015) J. Environ. Radioact., 144, 86-95.

*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。

Concentrations of ¹²⁹I in river waters of eastern Fukushima, Japan
UEDA, S., OCHIAI, S., HASEGAWA, H., KAKIUCHI, H., SATOH, Y., OHTSUKA, Y.
HISAMATSU, H.

放射性セシウムを含む都市ごみ焼却飛灰中重金属の存在形態分析条件の検討

(¹明大理工,²明大院理工) ○高橋 朋基¹, 水沼 丈也², 笠利 実希², 小池 裕也¹

【緒言】一般廃棄物は高温で焼却処理されるため、廃棄物に含まれる放射性セシウムや重金属類が焼却飛灰に濃縮される特徴がある¹⁾。焼却飛灰を適切に処理するためには、放射性セシウムや重金属類の溶出挙動を把握することが重要となるため、都市ごみ焼却飛灰中に含まれる有害元素の溶出挙動を、Tessier ら²⁾が考案した逐次抽出法を応用して調査してきた³⁾。しかし、この手法は土壌を対象とした手法のため、焼却飛灰を対象にした際の存在形態分析の結果が不正確な可能性がある。本研究では、化学形態が明確な化学試薬を二酸化ケイ素と混合した焼却飛灰模擬試料を調製し、逐次抽出法による溶出物質を評価することで適切な抽出条件を検討した。

【実験】2013年9月に福島県の一般廃棄物処分場で採取された都市ごみ焼却飛灰を実試料とし分析した。焼却飛灰中の重金属の存在形態割合を Fig. 1 示す。鉛の約 75% は水溶性の化学形態で存在していた。これまでの研究により、水溶性の形態で存在する元素の多くは塩化物であることがわかっている³⁾。そこで、焼却飛灰模擬試料には、塩化鉛(II) (関東化学: 鹿特級) と二酸化ケイ素 (和光純薬工業: 試薬特級) を質量比 1 :

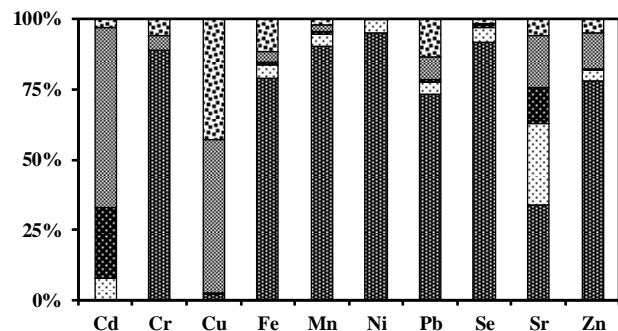


Fig. 1 Chemical state of heavy metals in Fly Ash Sample d at municipal waste incinerators in Fukushima in Sep., 2013.

■:WS fraction; □:IE fraction; ■:CB fraction;
■:OX fraction; □:OB fraction; □:RES fraction.

99 の割合で混合したものを用いた。模擬試料中の鉛は、逐次抽出法により、水溶態 (Water soluble; WS)、イオン交換態 (Ion exchangeable; IE)、炭酸塩態 (Bound to carbonates; CB)、酸化物態 (Fe-Mn oxides; OX)、有機物態 (Bound to organic matter; OB) 及び残留物態 (Residual; RES) の六つの区分に分画した。実試料と焼却飛灰模擬試料の抽出液は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Thermo Fisher Scientific 社製, iCAP 6500 Duo) を用いて元素分析を行った。

【結果と考察】塩化鉛 (II) と二酸化ケイ素により調製した模擬試料中の鉛の存在形態を分析した結果、WS が $63.44 \pm 0.05\%$ 、IE が $2.55 \pm 0.02\%$ 、CB が $1.29 \pm 0.06\%$ 、OX が $0.07 \pm 0.02\%$ 、OB が $0.49 \pm 0.04\%$ 、RES が $32.16 \pm 0.20\%$ であり、鉛の約 60% が水溶態として分画された。塩化鉛試薬のみに対し水溶態抽出操作を行うと全て溶解するため、二酸化ケイ素と混合し、逐次抽出操作を施すことで存在形態が変化する可能性が示唆された。これは溶解した鉛が二酸化ケイ素と抽出操作の過程で吸着などの反応を起こして溶出しにくくなったことが要因であると考えられる。都市ごみ焼却飛灰中の難溶性態には、従来は水溶性として分画されるはずの放射性セシウムや重金属類が存在する可能性がある。逐次抽出によって分画される存在形態に即した化学試薬について同様の検討を行っており、都市ごみ焼却飛灰中の様々な重金属に対する存在形態分析条件を最適化したいと考えている。

【参考文献】

- 1) K. OHITA, *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, **143**, 1-6 (2015).
- 2) A. Tessier, *et al.*, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851 (1979).
- 3) 藤井健悟ら: *放射化学*, **34**, 1-11 (2016).

Examination of Chemical States Analysis Condition of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Containing Radioactive Cesium
TAKAHASHI, T., MIZUNUMA, T., KASARI, M., KOIKE, Y.

可搬型 NaI シンチレーションカウンタによる放射性セシウムの 野外定量分析法の検討

(明大理工¹、明大院理工²) ○持丸貴之¹、秋山将人²、萩原健太¹、
小池裕也¹

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所事故以降、放射性セシウム (^{134}Cs , ^{137}Cs) による健康被害が懸念されている。放射性セシウムについて多くの研究機関で汚染分布や経年変化に関する調査が行われ、分析には据え置き型の Ge 半導体検出器によるガンマ線スペクトロメーターが多く用いられている。しかし、この方法は、採取した試料を装置のある場所まで運搬する必要があり、迅速な野外分析には適していない。一方で、可搬型の測定機器を用いる分析方法は、採取した試料をその場で定量でき、従来法よりも短時間での汚染分布とその度合いを調査することが可能となる。本研究では、可搬型 NaI シンチレーションカウンタを用いた、より迅速で野外定量分析に適した方法を検討する。

【実験】 IAEA 標準試料 (国際原子力機関、Japan PT Sample 10 Air filter) に対して、NaI シンチレーションカウンタ (リガク社製、Get Smart XR) を用いて、ガンマ線スペクトリを行い、Get Smart XR のエネルギー校正を行った。次に、土壌試料の酸抽出液を 3MTM エムポアTM ラドディスク セシウム (3MTM 社製、0.5 mmt、47mm ϕ) に通液し、これを Get Smart XR と高純度 Ge 半導体検出器 ICG-10200 NPR (HPGe : PGT 社製) により、ガンマ線スペクトルを測定した。HPGe の 662 keV における検出効率と ^{137}Cs の放射能濃度から、Get Smart XR の 662 keV での検出効率を算出した。この検出効率から Get Smart XR を用いてディスク型試料の放射能濃度を算出した。

【結果、考察】 Fig. 1 にディスク型試料のガンマ線スペクトルを示す。HPGe による ^{134}Cs と ^{137}Cs のピーク位置と一致することが確認でき、定性分析が可能と考えられる。Get Smart XR の 662 keV における ^{137}Cs のピークは、605 keV における ^{134}Cs のピークと重なりブロード化している。このため、Get Smart XR により検出効率曲線を用いて、 ^{137}Cs の放射能濃度を算出するには、 ^{134}Cs を考慮する必要がある。そこで、HPGe により算出される放射能濃度から、Get Smart XR の検出効率を算出した。Get Smart XR の 662 keV における検出効率を用いて放射能濃度を算出し、HPGe により得られた放射能濃度と比較した。その結果、二つの放射能濃度の相対誤差は $\pm 5\%$ 以下となった。よって、Get Smart XR は定量分析にも使用可能と考えられる。

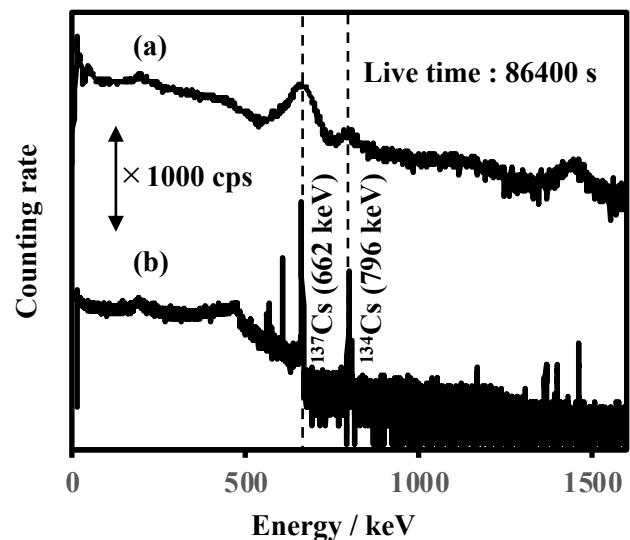


Fig. 1 Gamma-ray spectrum of the disk sample passed through the acid extract of soil using (a) Get Smart XR and (b) ICG-10200 NPR.

On-site determination of radioactive cesium in environmental sample using portable NaI scintillation counter.

MOCHIMARU, T., AKIYAMA, M., HAGIWARA, K., KOIKE, Y.

$^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比からみた日本海表層の物質循環

(¹ 金沢大 LLRL ² 中央水産研究所 ³ 日本海区水産研究所 ⁴ 島根大臨海 ⁵ 新潟大臨海 ⁶ 島根県水産技術センター ⁷ 松江水産事務所) ○諸角季生¹、井上睦夫¹、城谷勇陸¹、藤田充司¹、花木祥太郎¹、小藤久毅¹、森田貴己²、三木志津帆²、本多直人³、広橋教貴⁴、安東宏徳⁵、佐藤勇介⁶、森脇和也⁷、長尾誠也¹

【緒言】ラジウム同位体 (^{226}Ra , $t_{1/2} = 1600$ y; ^{228}Ra , $t_{1/2} = 5.75$ y) は海洋環境において溶存放射性核種であり、海水と共に循環している。主な供給源は沿岸堆積物や浅層大陸棚で、 ^{228}Ra の短い半減期を反映して沿岸域の海水では $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が高くなる。また、トリウム同位体 (^{228}Th ; $t_{1/2} = 1.91$ y, ^{234}Th ; $t_{1/2} = 24$ d) は粒子吸着性であり、選択的に海水表層から粒子によって除去される。それゆえ、親核種と娘核種である $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ および $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、粒子さらには粒子吸着性成分の挙動を探る指標となる。本研究では、空間的高分解能の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ および $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比の水平分布および季節変動を探ることにより、日本海表層における海水循環および粒子吸着性核種の粒子除去の寄与を議論する。

【試料・実験】2014 - 2018 年に日本海本州沿岸 (島根県沖～新潟県沖) で未濾過表層海水～20 L を採取した。BaSO₄ および Fe(OH)₃ 共沈法を適用し、海水より ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{234}Th を分離・回収した後、尾小屋地下測定室に設置したゲルマニウム半導体検出器を用いた低バックグラウンド γ 線測定法によりこれらの核種の放射能濃度を計測した。

【結果・考察】図 1 に示した日本海表層の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は春から秋に上昇し、冬から春先にかけて減少する季節変動が認められた。本学会では $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比からみた海水循環と比較しながら、半減期が異なる $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 、 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比を用いて日本海表層での粒子除去を考察する。

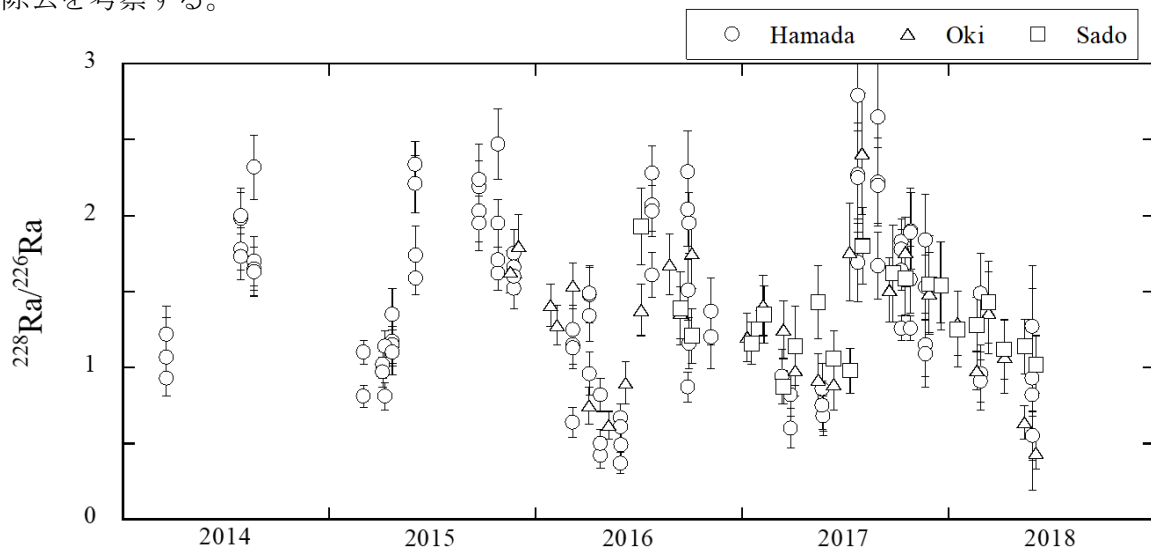


図 1 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の経時変動

The Geochemical cycles at the surface in the Sea of Japan implied from lateral profiles and seasonal variations of $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ and $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio
MOROKADO, T., INOUE, M., SHIROTANI, Y., FUJITA, A., HANAOKI, S., MORITA, T., MIKI, S., HONDA, N., HIROHASHI, N., ANDO, H., SATO, Y., MORIWAKI, K., NAGAO, S.

Distribution of I-129 in forest soil from the boundary of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

(¹ IREM, Hirosaki Univ., ² IER, Fukushima Univ.) ○Guosheng Yang ¹, Hirofumi Tazoe ¹, Hirofumi Tsukada ², Masatoshi Yamada ¹

【Introduction】 The total amounts of ¹³¹I, ¹³³I, and ¹²⁹I released into atmosphere during the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident were estimated to be 65.2–380, 146, and $(0.66\text{--}5.5)\times 10^{-5}$ PBq, respectively [1]. Although the amount of ¹²⁹I released from the FDNPP is smaller than the amounts released by atmospheric weapons testing and nuclear fuel reprocessing plants, the signal of ¹²⁹I from FDNPP can be observed in the local region obviously [2]. Therefore, it is feasible to use long-lived ¹²⁹I ($t_{1/2} = 1.57\times 10^7$ y) reconstruct the early dispersion and distribution of FDNPP derived ¹³¹I ($t_{1/2} = 8.03$ d) in the environment, and to study the behavior of radioiodine after deposition onto terrestrial system. In this study, core soil samples were collected from forest at about 1.1 km south from the FDNPP in 2017, and the distribution of ¹²⁹I from the FDNPP accident was determined.

【Experimental section】 About 1 g soil was extracted by 25 mL of 10% TMAH at 90 °C for 2 h. After centrifugation and getting the aqueous phase, a 0.1 mL aliquot of the aqueous phase was taken out, and diluted with 0.01% (NH₄)₂SO₃ to measure ¹²⁷I concentrations, with 5 ng mL⁻¹ Cs as internal standard by ICP-MS. For the remaining solution, after iodine release from organic matter by adding about 0.03 g K₂S₂O₈, solvent extraction, and back-extraction, iodine was collected with 1.5 mL of 0.01% (NH₄)₂SO₃ solution as I-. Finally, the ¹²⁹I/¹²⁷I atom ratio was analyzed by ICP-MS/MS [1]. Three core soil samples were collected about 1.1 km south from the FDNPP, on September, 28, 2017. After collection with stainless steel core sampler (Fujiwara, Hand Sampler HS-30), each soil column was generally cut every 5 cm, and dried at 50 °C for one week. Finally, only the fine fraction of soil particles (diameter below 2 mm) was analyzed.

【Results and discussion】 The surface soil samples (0–5 cm depth) were heavily contaminated with ¹³⁴Cs (262–1,588 Bq g⁻¹) and ¹³⁷Cs (259–1,570 Bq g⁻¹) (decay corrected to March 11, 2011). The ¹²⁹I activities decreased sharply with the soil depth, from 1,211 to 34.1, 534 to 78.9, and 2,536 to 51.3 mBq kg⁻¹, respectively, for the three sites (Fig. 1). The ¹²⁹I inventories were 35.0 ± 1.0 (0–15 cm depth), 28.2 ± 0.9 (0–17.5 cm depth), and 55.1 ± 1.8 (0–15 cm depth) Bq m⁻², respectively.

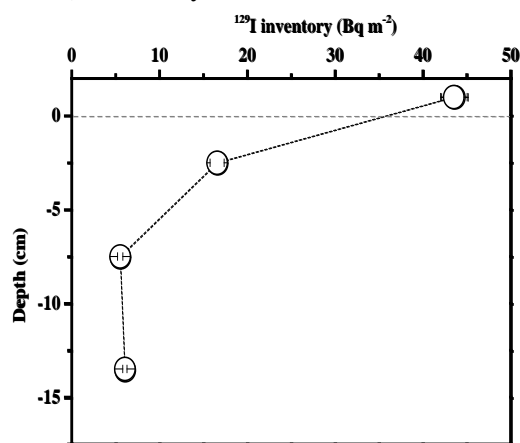


Fig. 1. The depth profile of ¹²⁹I inventory in one core soil sample

References

- [1] Yang *et al.* Analytica Chimica Acta 2018, 1008, 66–73.
- [2] Yang *et al.* Scientific Reports 2017, 7, 15369. DOI: 10.1038/s41598-017-15714-w.

(¹金沢大 LLRL, ²中央水研) ○井上 睦夫¹, 山下 詩央里¹, 竹原 亮成¹,
三木 志津帆², 長尾 誠也¹

【はじめに】

2011年3月の福島第一原子力発電所事故によって、大量の放射性セシウムが海洋環境中へと放出されたことから、海産物のモニタリング調査がこれまでにない頻度で行われた。しかし日本海側においては、福島原発由来の放射性セシウムの汚染寄与が太平洋側に比べ小さいことから、通常原発近辺のモニタリングがあるのみである。本研究では、事故後に日本海沿岸で採取した海産物の微弱放射性セシウム濃度を行うことにより、その汚染レベル、さらにはそれら供給源と取り込み経路を明らかにする。

【試料と実験】

日本海(鳥取-新潟)沿岸域において、2012-2017年に多種にわたる海産物(魚類, 貝類, 藻類)を採取した。通常海産物の γ 線測定では、⁴⁰Kがもたらすコンプトン効果の寄与が、微弱放射性セシウム濃度の測定を妨げる大きな要因となる。本研究では、硝酸酸性(pH1)溶液で、灰化した海産物試料を1時間攪拌することにより、~98%の⁴⁰Kを溶液に除去、リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)により溶液中に溶出した放射性セシウム(~90%)を回収、残渣+AMPを乾燥後、ガンマ線測定用試料とした(セシウム回収率: ~99%) (Inoue *et al.*, 2017)。⁴⁰K除去処理済海産物試料に、地下測定室を利用した低バックグラウンド γ 線測定法を適用した。

【結果】

その短い半減期(2.06年)を反映し、現在海産物で検出しうる¹³⁴Csは、福島原発事故由来である。2012-2017年においては、¹³⁴Cs濃度(採取時補正)は、魚類で~0.005-0.02 Bq/kg-wetの範囲内で推移、藻類・頭足類では検出限界以下(¹³⁷Cs濃度は、魚類で<0.05-0.17 Bq/kg-wet, 藻類・頭足類で<~0.05 Bq/kg-wet)であった。この期間の濃縮係数は、日本海海水の¹³⁴Cs濃度(Inoue *et al.*, 2018)との比較より、それぞれ魚類で30-100, 藻類・頭足類で<30と見積もられた。これら日本海海産物の濃集係数は、福島原発事故以前に¹³⁷Csで記録された値と同じレベルである。海産物中の¹³⁴Csが、周辺海水(およびエサ)からの取り込みを反映しているものと考えられる。

文献: Inoue *et al.* (2017) *Appl. Radiat. Isot.* **120**, 17-21; Inoue *et al.* (2018) *J. Environ. Radioactivity* **182**, 142-150.

謝辞: 福井県原子力環境監視センター, 中央水産研究所には, 海産物試料をご提供いただきました。ここに感謝いたします。

【緒言】 原子力災害等で環境中に放射性セシウム (RCs) が放出されてから数年以降の植物への移行経路は、その生活形態に依存すると考えられる。すなわち、陸上では経根吸収が主たる経路であるが、イネのように湛水条件下で生育する農作物については、地上部の一部からも RCs が吸収される[1], [2]。ただし福島第一原発事故から2、3年後には、灌漑水中の RCs 濃度が低下し、経根吸収がイネへの RCs 移行の主経路となっており、RCs の土壌固相への固定が進んで、移行の程度は福島第一事故以前にまで低下した[3]。一方、河川や湖沼などの淡水環境の水生植物は、常時水に浸かる条件であり、水から直接 RCs を体表面吸収する、または堆積物から経根吸収する経路がある。しかし、水中の RCs 濃度が低下した現在、どちらが主たる経路になっているのかについては、明らかにされていない。そこで、本研究では陸上植物の経根吸収能を指標として、水生植物の RCs の濃縮係数について検討を行なった。

【材料及び方法】 陸上植物は、量研機構放医研 (千葉県千葉市) において2012-2017年に複数回採取した草本植物試料 (地上部) を用いた。採取後すぐに研究室に持ち帰り、生重量を計測後洗浄した。次に試料を電気乾燥機 (80°C) に入れて恒量に達するまで乾燥した後、混合・粉砕し、U8 容器に充填して Ge 半導体検出装置 (Seiko EG&G) で ¹³⁷Cs の定量を行なった。土壌も対象期間中に採取し、石や植物根を除去後、乾燥したものを測定した。

水生植物データは環境省が「東日本大震災の被災地における放射性物質関連の環境モニタリング調査：公共用水域」(http://www.env.go.jp/jishin/monitoring/results_r-pw.html#ao) に公表している植物、水および堆積物データを用いた。なお、2016年は台風の影響で植物に堆積物が付着して高濃度になっている可能性があったため、データを用いなかった。

【結果及び考察】 イネ科の水生植物であるヨシ (*Phragmites australis*) は、地上部の多くが気中にある抽水性であるが、イネと同様に水からの Cs 吸収も考えられる。一方、イネ科ではないが沈水性及び浮葉性の植物は Cs を経根ではなく植物体表面から吸収すると考えられる[4]。すなわち、土壌からも吸収する分、ヨシの方が ¹³⁷Cs 濃度は高くなる可能性がある。そこで沈水性・浮葉性植物及びヨシ中の ¹³⁷Cs 濃度と水中 ¹³⁷Cs 濃度との関係を調べた (Fig. 1)。ヨシも水中からの ¹³⁷Cs 吸収能が沈水性・浮葉性植物と同程度であると仮定すると、ヨシ中の ¹³⁷Cs 濃度の約20%が水起源と推定された。堆積物からの見かけ上の経根吸収割合は陸上植物よりも10倍程度高かったが、実際の群落内の堆積物中濃度測定が重要であろう。

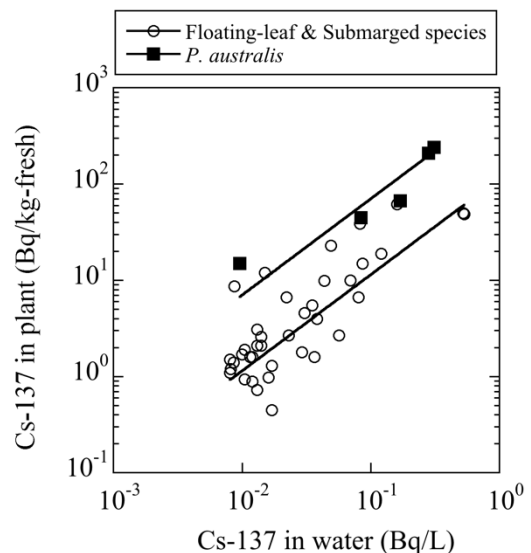


Fig.1 Correlations between ¹³⁷Cs in water and aquatic plants.

【引用文献】 [1] Suzuki Y. et al. (2015) *Soil Sci. Plant Nutr.* 61, 161. [2] Uematsu S. et al. (2017) *New Phytologist* 214, 820. [3] Tagami K. et al. (2018) *Environ. Sci. Technol.* doi: 10.1021/acs.est.8b01745. [4] Pinder III J. E. et al. (2006) *J. Environ. Radioactiv.* 85, 23.

Root Uptake Effect on Cs-137 Concentration in Aquatic Plants
TAGAMI, K., UCHIDA, S.

P22

可搬型モニタリングポストによる福島県内の空間放射線量率測定

(日本分析センター) ○宮田 賢, 田中 博幸, 佐藤 昭二, 太田 裕二, 磯貝 啓介

【緒言】平成23年度に福島県内の80地点に設置された可搬型モニタリングポストについて、原子力規制庁の委託事業である環境放射能水準調査の一環として日常的に空間放射線量率の監視を実施している。平成24～29年度までの空間放射線量率の監視結果を基に、人為的要因や自然的要因を含めた変動事例の考察を行った。

【調査内容】福島県内80地点において、可搬型モニタリングポスト(富士電機株式会社製、シリコン半導体検出器20台、NaIシンチレーション/シリコン半導体検出器60台)を用いて空間放射線量率を日常的に監視し、変動が見られた場合はその原因を調査した。調査方法として、現地の降雨等の気象データの確認、NaIシンチレーション検出器のエネルギースペクトルによる確認、現地での確認等の手段を用いた。

【結果および考察】平成24～29年度の空間放射線量率の変化から、人工放射性核種(^{134}Cs および ^{137}Cs)の減衰が確認できた。減衰による変化量は放射性核種の沈着量の多い地域ほど大きくなる傾向が見られた。これは空間放射線量率に占める人工放射性核種からの放射線量の割合に起因すると考えられる。

また、空間放射線量率の変動について、人為的な要因としては、除染作業による空間放射線量率の低下や除染廃棄物の仮置きなどによる空間放射線量率の増加、遮へいとなる物品の移動による影響が見られた。

自然的要因としては、積雪による空間放射線量率の低下や降水による空間放射線量率の変動が見られた。一般的には降水時には空間放射線量率が増加することが知られているものの、空間放射線量率の高い地点では水たまりによる遮へい効果が働き、空間放射線量率が低下する事例も確認できた。

なお、本調査結果は、原子力規制庁委託事業「環境放射能水準調査(平成24年度～平成29年度)」の成果の一部である。

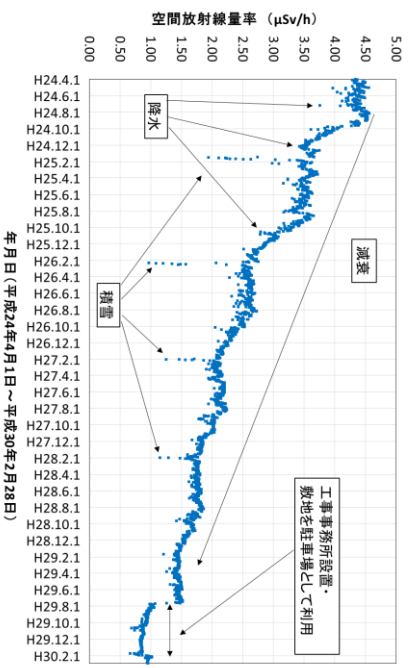


図1 北部コミュニケーションセンター(双葉町)の空間放射線量率の推移

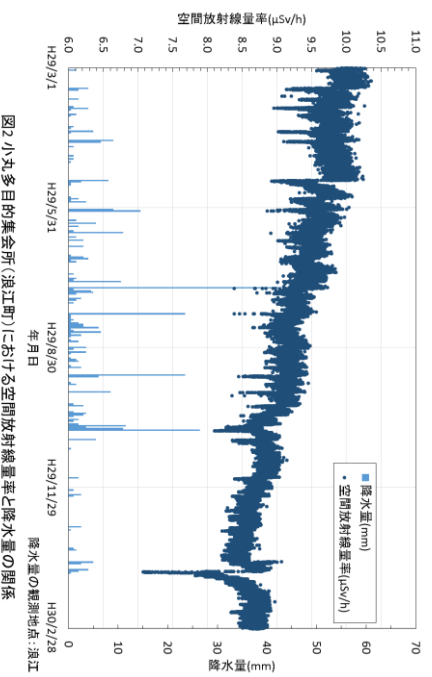


図2 小丸多目的集会所(浪江町)における空間放射線量率と降水量の関係

機器中性子放射化分析と同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法によるクロム鉄鉱試料 (GPt-5) の白金族元素の定量

(¹ 首都大院理、現: ^a バングラデシュ原子力委員会、^b 早大教育) ○白井 直樹¹, Rabeya Akhter^{1a}, 海老原 充^{1b}

【緒言】 白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir と Pt) 含有量を求めることにより、惑星形成初期に起きた核・マントル分離やその形成過程を明らかにすることが可能である。マントル由来の岩石の研究から、火成活動では Os, Ir と Ru は適合元素として、Rh, Pd と Pt は不適合元素として振舞うことが知られており、クロム鉄鉱が白金族元素の挙動に重要な役割を果たしていると考えられている。白金族元素の定量には、誘導結合プラズマ質量分析法が最もよく使われており、岩石試料から白金族元素の抽出には、NiS fire-assay 法あるいは逆王水を用いた酸分解法 (カリアスチューブ法あるいは HPA-S 法) が用いられている。NiS fire-assay 法では、岩石試料に含まれるクロム鉄鉱を完全に分解することができないという報告がある。そこで、本研究では、クロム鉄鉱の Ir 含有量を機器中性子放射化分析法で求め、同試料を NiS fire-assay 法を組み合わせた同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法で Ir を含めた 6 個の白金族元素含有量を求めた。2 つの方法で得られた Ir 含有量を比較することにより、NiS fire-assay 法を用いてクロム鉄鉱を分解することが可能であるのか検証した。2 つの方法で得られた結果から GPt-5 の化学的特徴の考察を行った。

【実験】 本研究で用いたクロム鉄鉱は、中国地質科学院地球物理化学探査研究所が作製した GPt-5 である。機器中性子放射化分析法は、京都大学複合原子力科学研究所で行った。6 個の粉末試料 (20~60mg) を Pn-3 にて 10 秒間中性子を照射し、ただちにガンマ線を測定した。その後、Pn-2 にて 4 時間照射した。定量のための標準試料は、JB-1 と Allende 隕石を用いた。Ir のための化学標準試料は、ろ紙に SPEX 社の Ir 標準液を滴下後乾燥したものを用いた。機器中性子放射化分析法で分析した 3 個の GPt-5、濃縮安定同位体 (⁹⁹Ru, ¹⁰⁵Pd, ¹⁸⁹Os, ¹⁹¹Ir と ¹⁹⁶Pt) を添加した SiO₂, Ni, S と融剤とともに溶解し、白金族元素を NiS 中に抽出した。NiS を塩酸に溶解して不溶性白金族硫化物を分離した後、塩酸と過酸化水素水で溶解し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (iCAP Qc; Thermo Scientific 社) に導入した。

【結果・考察】 機器中性子放射化分析法で、12 元素 (Mg, Al, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn と Ir) を定量することができた。本研究で得られた値は、Ni を除き、10%以内で文献値とよい一致を示した。誘導結合プラズマ質量分析法では、4 つの白金族元素 (Os, Ir, Ru, Rh) が定量可能であり、Pd と Pt 含有量は、検出限界以下であった。本研究で得られた 4 つの白金族元素の値は、文献値と一致していた。

機器中性子放射化分析法と誘導結合プラズマ質量分析法で得られた Ir の値の比較を行った。2 個の試料では、機器中性子放射化分析法と誘導結合プラズマ質量分析法で得られた Ir の値は、誤差の範囲で一致していたが、1 個の試料で違いが見られた。この違いは、誘導結合プラズマ質量分析法による操作ブランクの寄与率が高く、違いが生じたと考えられる。よって、本研究で用いた NiS fire-assay 法によりクロム鉄鉱を完全に溶解することができ、クロム鉄鉱を含む苦鉄質岩や超苦鉄質岩の高確度な白金族元素の定量が可能であることがわかった。Ru/Rh 比から、GPt-5 はポディフォームクロム鉄鉱に分類されることがわかった。

福島第一原子力発電所近隣における 2016 年採取土壌の放射性セシウムの深度分布

(¹大阪大, ²茨城大, ³福島大, ⁴慈恵医大, ⁵京都大, ⁶東北大, ⁷尚絅学院大, ⁸原子力機構, ⁹筑波大, ¹⁰国環研, ¹¹東京理科大, ¹²早稲田大, ¹³金沢大, ¹⁴広島大, ¹⁵明治大, ¹⁶国際基督教大, ¹⁷東京大, ¹⁸弘前大, ¹⁹高エネ研) ○二宮 和彦¹, 北 和之², 篠原 厚¹, 河津 賢澄³, 箕輪 はるか⁴, 藤田 将史¹, 大槻 勤⁵, 高宮 幸一⁵, 木野 康志⁶, 小荒井 一真⁶, 齊藤 敬⁷, 佐藤 志彦⁸, 末木 啓介⁹, 竹内 幸生¹⁰, 土井 妙子¹⁰, 千村 和彦¹⁰, 阿部 善也¹¹, 稲井 優希¹, 岩本 康弘¹², 上杉 正樹¹³, 遠藤 暁¹⁴, 大河内 博¹², 奥村 真吾¹⁵, 小野 貴大¹¹, 小野崎 晴佳¹¹, 勝見 尚也¹², 神田 晃充¹, 金野 俊太郎¹², グエン タット タン¹⁴, 久保 謙哉¹⁶, 小池 裕也¹⁵, 末岡 晃紀¹², 鈴木 正敏⁶, 鈴木 健嗣³, 鈴木 杏菜¹, 高瀬 つぎ子³, 高橋 賢臣¹, 竹中 聡汰¹³, 張 子見¹, 中井 泉¹¹, 長尾 誠也¹³, 中村 駿介¹⁴, 南部 明弘¹, 西山 純平⁶, 西山 雄大⁵, 福田 大輔¹⁵, 藤井 健悟¹⁵, 宮澤 直希¹³, 村野井 友⁶, 森口 祐一¹⁷, 谷田貝 亜紀代¹⁸, 山守 航平¹³, 横山 明彦¹³, 吉田 剛¹⁹, 吉村 崇¹, 渡邊 明³

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所の事故により、大量の放射性物質が放出され、大規模な陸域での放射能汚染が起こった。事故後すぐに有志の研究グループが、福島県を中心とする大規模な土壌採取のフィールド実験を実施し、初期の汚染状況を明らかにした[1]。

本研究グループでは、事故 5 年後の調査として、2016 年に福島県内の帰還困難区域を中心として、100 箇所以上の地点で空間線量の測定と土壌の採取実験を行った[2]。放射性セシウム (¹³⁴Cs および ¹³⁷Cs) の汚染状況を明らかにし、放射性セシウムが緩やかに土壌深部へと移行していることを明らかにした[2]。本発表では、調査時に採取したコア土壌試料について分析を行ったので、その結果について報告する。

【実験】 福島県の帰還困難区域の公共施設を中心として、2016 年 6 月から 9 月にかけて 31 箇所において、円筒状の専用の採土器を用いて 20-30 cm の土壌採取を行った。土壌は採取地点で 2.5 cm ごとに土壌を切り取って保管した。土壌は自然乾燥後よく攪拌し、石や植物片を取り除き U8 容器へ高さ 3 cm に充填した。放射性セシウム濃度はゲルマニウム半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーにより定量した。

【結果と考察】 本研究により得られた典型的な深度分布として、浪江町で得られたものを図 1 に示す。表層の放射能が高く、深部につれて放射能濃度が低下していく傾向が得られた。本研究で得られたコア試料すべてについて平均をとったところ、表層 5 cm までの放射能が占める土壌全体の放射能は 74%だった。また、得られた放射性セシウムのインベントリーは、試料採取時に測定した 5 cm および 1 m の空間線量とよい相関が得られることがわかった。

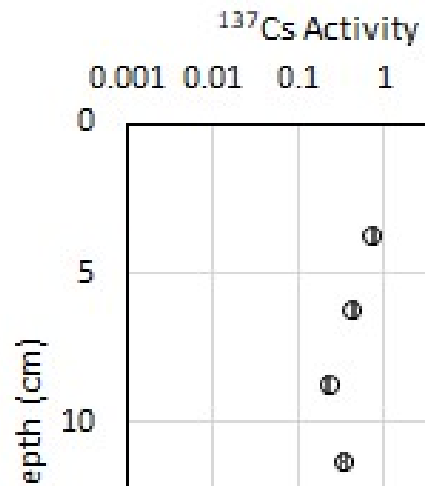


図 1：浪江町で採取したコア試料の放射性セシウムの深度分布

[1] K. Saito et. al., Journal of Environmental Radioactivity 139 (2015) 308-319.

[2] K. Ninomiya et. al., Proceedings of the 13th Workshop on Environmental Radioactivity 2017-6 (2017) 31-34.

安定同位体を用いた水田土壌の除染

¹静岡大院・総合, ²徳島大・ARREMC, ³東大・RIC, ⁴イング, ⁵岩手医大・サイクロ, ⁶静岡大・理) ○出沢 良樹¹, 三好 弘一², 桧垣 正吾³, 森 一幸⁴, 世良 耕一郎⁵, 矢永 誠人⁶

【緒言】 2011年3月に発生した福島第一原子力発電所事故により、環境中に多量の放射性物質が放出された。農地の汚染による農作物への放射性物質の移行が懸念され、多くの農産物の放射能が測定されるようになった。福島県では毎年、米の全袋調査を行い、安全性を検査している。しかし、セシウムが土壌粘土鉱物に吸着するという性質があることから、土壌からイネへの移行は少なく、現在では基準値を超えるセシウムは検出されていない。しかしながら、放射性物質が土壌に存在することによる風評被害により、福島県産の米の価格は低調であるため、土壌の除染が必要ではないかと考えられる。我々は稲作を行いつつ水田土壌を除染する方法を検討している。以前、模擬汚染土壌で栽培したイネにおいて、安定同位体を添加したものはセシウムの吸収量が増加することを報告した。本研究では、実際に福島県で採取した土壌を用いて栽培試験を行い、時間が経過した土壌でも同様の結果が得られるか、また添加する安定同位体の量を変えることによって放射性セシウムの吸収量やイネの生育に影響が見られるかどうかを検討した。

【実験】 2017年6月～11月にかけて、実験室内においてワグネルポットを用いてイネの栽培試験を行った。土壌は福島県のY地区とO地区の水田土壌（休耕田）から採取したものを使用した。安定同位体のセシウムは灌水後にポットに添加し、添加量を変えて試験を行った。収穫したイネは室内で十分に乾燥させた後に籾摺りし、玄米をU-8容器に入れてGe半導体検出器で放射能を測定した。また、葉や茎も細かく切断し、同様に放射能の測定を行った。

【結果】 玄米の放射能測定の結果を図1に示した。安定同位体を添加した添加群(I)と添加群(II)は安定同位体を添加していない無添加群(III)に比べ、玄米中の放射能が増加しており、土壌に吸着した放射性セシウムと添加した安定同位体セシウムの交換が起きたことを示していると考えられる。また、地区によって安定同位体添加の効果に差が見られ、土質の違いによる影響が大きいことも分かった。添加群IIでは添加した安定同位体の量を添加群Iの3倍に増やしたが、添加群Iと比べて、玄米中の放射能に大きな差は見られなかった。また、添加群IIではイネに生育不良が見られ、玄米の収量が他に比べて少なかった。単に安定同位体添加量を増やしても、イネの取り込み量は増加しないため、より少ない量で効果が見込める量を検討する必要がある。

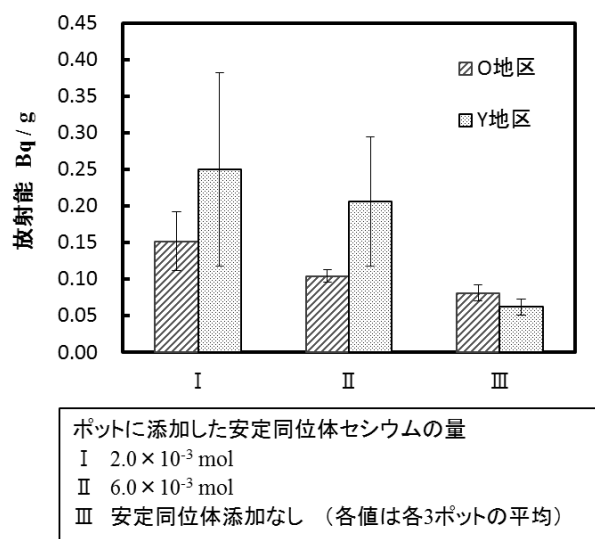


図1 玄米に含まれる¹³⁷Cs放射能

Decontamination of paddy field soil using a stable isotope

DEZAWA, Y., MIYOSHI, H., HIGAKI, S., MORI, K., SERA, K., YANAGA, M.

Decontamination of paddy field soil using a stable isotope
DEZAWA, Y., MIYOSHI, H., HIGAKI, S., MORI, K., SERA, K., YANAGA, M.

浪江町の野生アライグマの臓器ごとの Cs-137 放射能濃度の測定

(¹ 東北大・理, ² 東北大院・理, ³ 東北大・高教機構, ⁴ 東北大病院, ⁵ 東北大院・歯, ⁶ 東北大・災害研, ⁷ 弘前大・保健学, ⁸ 弘前大・被ばく研, ⁹ 北海道科学大・薬, ¹⁰ 東北大・災害機構, ¹¹ 新潟大・農) ○小野拓実¹, 小荒井一真², 木野康志², 田巻廣明¹, 岡壽崇^{2,3}, 高橋温⁴, 鈴木敏彦^{5,6}, 清水良央⁵, 千葉美麗⁵, 藤嶋洋平⁷, Valerie Goh See Ting⁷, 有吉健太郎⁸, 中田章史⁹, 鈴木正敏¹⁰, 山城秀昭¹¹, 三浦富智^{7,8}, 関根勉^{2,3}, 篠田壽⁵

【緒言】我々は、福島第一原子力発電所事故により放出された放射性物質の野生動物への被ばく影響を明らかにするため、原発周辺の自治体に生息する野生動物試料の収集・解析を行っている。野生動物は生息環境によって核種の取り込み量が異なる可能性がある。アライグマは森林部以外に人間が住む市街地にも生息しており、様々な環境で生息しているアライグマの放射線生物影響を評価するためには、個体毎に正確な線量の推定が必要である。そこで本研究では野生アライグマの臓器ごとの Cs-137 濃度を測定し、体内での分布を明らかにした。

【実験】2017年11月から2018年4月にかけて浪江町で箱罠を用いて12頭のアライグマを捕獲した。遺伝子解析など生物学的影響調査のための試料と一緒に、放射能測定試料として大腿筋、腎臓、心臓、肝臓、脾臓、肺および血液を採取した。アライグマ捕獲地点の空間線量率は、捕獲時に測定した。各試料は U8 標準容器に底から均一に充填して測定試料とした。Cs-137 の放射能は高純度 Ge 半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーによって定量した。

【結果と考察】Figure 1 にアライグマ捕獲地点の空間線量率とアライグマ大腿筋の Cs-137 濃度の関係を示す。空間線量率が 0.5 μGy/h 以下の地域を低線量率地域、0.5 μGy/h 以上の地域を高線量率地域とした。低線量率地域は除染完了地域とほぼ一致していた。高線量率地域で 1 点外れ値があった。低線量率地域では空間線量率と大腿筋中 Cs-137 濃度に相関はなかったが、高線量率地域では外れ値を除くと強い正の相関がみられた。アライグマは行動範囲が広いと、生息範囲が市街地と山間部の両方と重なっていた可能性があり、大腿筋中 Cs-137 放射能濃度が捕獲地点の空間線量率を必ずしも反映せず、個体ごとの測定が重要である。Figure 2 に各アライグマの大腿筋に対する Cs-137 放射能濃度の比の平均±SD を示す。どの個体でも大腿筋の濃度が一番高く、血液の濃度は大腿筋濃度より 1 桁以上低いという傾向がみられた。また、各臓器の濃度はどの臓器でも大腿筋の半分程度の濃度であった。このように、本研究では浪江町に生息する野生アライグマの臓器ごとの Cs-137 の分布を明らかにした。

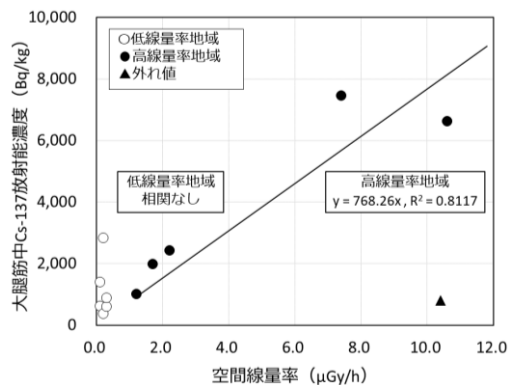


Figure 1. 空間線量率と大腿筋中 Cs-137 濃度の関係

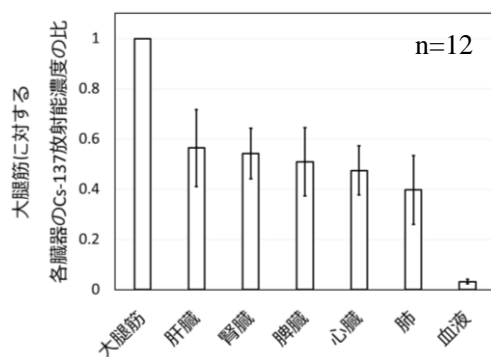


Figure 2. 大腿筋に対する各臓器の Cs-137 放射能濃度比

Measurements of Cs-137 activity concentration in individual organs of wild raccoons in Namie town.

TAKUMI, O., KAZUMA, K., YASUSHI, K., HIROAKI, T., TOSHITAKA, O., ATUSHI, T., TOSHIHIKO, S., YOSHINAKA, S., MIREI, C., YOHEI, F., VARERIE GOH SEE TING, KENTARO, A., AKIFUMI, N., MASATOSHI, S., HIDEAKI, Y., TOMISATO, M., TSUTOMU, S., HISASHI, S

【はじめに】

トリチウムは半減期 12.32 年の β 線放出核種であり、環境中では大気上層で宇宙線により生成するものの他、過去の核実験起源及び原子力発電所の管理放出など施設起源のものも存在している。核実験による大気中への負荷が大きかった 1960 年代前半から 50 年以上経過した現在、施設影響を受けていない環境中のトリチウム濃度はおよそ天然レベルまで低下しており、精度良い分析測定を行わなければ、その濃度の大小を評価することが難しい状況にある。本発表では、九州地方において採取した雨水、河川水、海水、そして試料量を確保し難い大気中水蒸気も含め、全ての試料について電解濃縮法による分析測定を行い、精度良く現況の濃度レベルを把握できたので紹介する。

【方法】

雨水、及び大気中水蒸気は九環協敷地内で採取した。雨水は、一降雨毎に 2016 年 2 月～2018 年 5 月に採取した。大気中水蒸気は、1 ヶ月間の大気をモレキュラーシーブ 3A (以下 MS) に捕集し、2016 年 6 月～2018 年 5 月に採取した。捕集流量は、各月の平均気温、相対湿度、MS の水分捕集可能量を考慮し、1 ヶ月の水蒸気捕集水量 100mL 以上となるよう設定した。海水と河川水は、2017 年 3 月と 5 月に福岡、佐賀、大分、熊本、宮崎、鹿児島各県で採取した。採取量は約 1L である。

採取した全ての環境試料水は、常圧蒸留による精製処理後、アルカリ電解法によるトリチウムの電解濃縮処理を行った。電解濃縮後の試料水を再度蒸留精製し、試料水とシンチレータ (Ultima Gold uLLT, PerkinElmer) を測定バイアル内で混合した後、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (LB5 または LB-7, 日立製作所) で 500 分以上測定を行った。

【結果】

降水と大気中の水蒸気 (水分あたり) のトリチウム濃度は、それぞれ 0.08～1.25 Bq/L、0.19～0.88 Bq/L の範囲にあった。また、海域起源の気団による影響で低濃度となる夏季だけでなく、秋季 (特に 10 月) も濃度が低い傾向が認められた。また、陸域起源の気団による影響で春季にやや濃度が高くなる傾向 (スプリングピーク) が確認された。海水のトリチウム濃度は 0.05～0.15 Bq/L の範囲にあったが、0.1 Bq/L を上回る地点は、塩分がやや低いことから陸水の影響であることが推察された。河川水のトリチウム濃度は、0.16～0.27 Bq/L の範囲であった。

近年の環境水中トリチウムは、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによる直接測定では濃度の大小を論じることが難しい濃度レベルにあり、濃度を精度良く求めるには、試料水の電解濃縮前処理が必須であることを改めて示唆する結果が得られた。

なお、採取試料水の中で最も高いトリチウム濃度を示した降水を 1 年間摂取すると仮定した場合、成人の経口摂取による実効線量は 1.6×10^{-5} mSv であった。

【緒言】複数の γ 線をカスケードに放出する核種を測定した γ 線スペクトルには、同時計数効果によりサムピークが観測される。サムピークの強度は核種の壊変形式、放射能、計数効率に依存し、複数のサムピークを用いることで放射能と計数効率を測定試料自身のスペクトルから計算で求めることが原理的に可能である。本検討ではこれまでに報告されているサムピーク法^{1),2)}を用いて環境試料中の ^{134}Cs の定量を試み、その有効性を評価した。

【検討方法】 ^{134}Cs 点線源、 ^{134}Cs 体積線源及び東京電力福島第一原発事故後に千葉市で採取した降下物試料の γ 線スペクトルから、サムピーク法により ^{134}Cs の放射能を求めた。 ^{134}Cs 点線源はエンドキャップとの距離を0~6cmまで変えて測定し、サムピーク法で求めた値(以下「計算値」という。)と検定強度を比較した。 ^{134}Cs 体積線源(円筒型容器(5cm ϕ), 充填高0.5~4.8cm, アルミナ製)を相対効率の異なる2台の検出器で測定し、計算値と検定強度を比較した。降下物試料(円筒型容器(5cm ϕ), 充填高0.2~0.5cm)は ^{134}Cs の濃度が異なるものを用い、計算値と通常の測定・解析によって求めた値(以下「測定値」という。)と比較した。なお、測定に用いた検出器は同軸型であり、計算に用いた ^{134}Cs のピークは10~13本である。

【結果及び考察】 ^{134}Cs 点線源では、計算値/検定強度は0.88~1.00であった。 ^{134}Cs 体積線源では、相対効率28%の検出器では計算値/検定強度は0.69~0.95、相対効率58%の検出器では0.71~0.96であった。降下物試料では計算値/測定値は0.91~1.03であった。 ^{134}Cs 点線源では、エンドキャップとの距離が大きくなると過小評価となる傾向があった(図1)。 ^{134}Cs 体積線源では、相対効率による違いは見られなかったが、充填高が大きくなると過小評価となる傾向があった(図2)。点線源のエンドキャップとの距離の関係と、体積線源の充填高の関係は同様の傾向を示している。これは、効率関数及び非効率関数の係数が一定と見なせないことを意味している可能性がある。本法を原発事故後の2011~2012年に採取した降下物試料(^{134}Cs が検出された)に適用したところ、放射能濃度の低い試料を除いて良好な結果が得られた(図3)。以上の検討結果より、複数のサムピークを検出できる条件であれば測定スペクトルのみから放射能を求めることができ、得られた結果は検出器の相対効率や試料の放射能にあまり依存しないことが確認できた。本法の適用には測定条件の制約(試料とエンドキャップの距離、充填高など)はあるが、相対効率の大きい検出器、Well型検出器などのサム効果が起こりやすい検出器を用いた ^{134}Cs 測定では有効な手法となる可能性がある。

【参考文献】

- 1) 山田崇裕, 石津秀剛, 高野直人, 加算同時計数効果を用いたGe検出器の計数効率関数決定法, 第51回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, 50 (2014)
- 2) 日本アイソトープ協会理工学部会次世代スペクトル解析専門委員会, RADIOISOTOPES, 65, 267 - 285 (2016)

Determination of ^{134}Cs by Sum peak method using Ge semiconductor detector
SUZUKI, K., AKIYAMA, M., OTA, Y., ISOGAI, K.

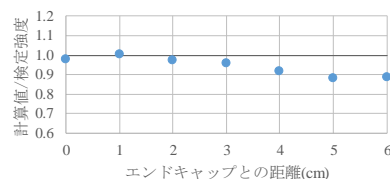


図1 エンドキャップとの距離と計算値の比較

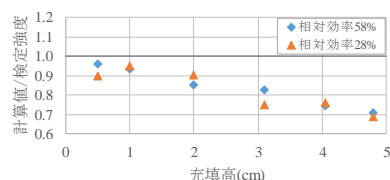


図2 体積線源の充填高と計算値の比較

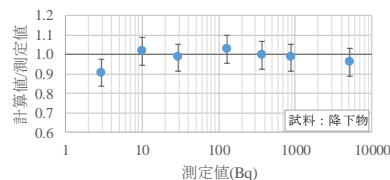


図3 本法の計算値と通常法の測定値の比較

プルーム中を飛行する無人機に付着するエアロゾル量の推定

(¹岡山大自支セ,²原子力機構,³応用地質) ○長田 直之¹, 石崎 梓², 西澤 幸康³, 結城 洋一³, 眞田 幸尚²

【緒言】

環境放射線の測定を目的とした小型無人飛行機を用いたモニタリング技術は、福島第一原発事故を契機とする放射性物質の拡散状況を調査するために有用な手法と考えられている。無人飛行機がプルーム中を飛行すると、プルームに含まれる放射性エアロゾルが飛行機に付着し、その放射線が線量測定を妨害する可能性がある。本研究では、さまざまな条件下で無人飛行機体に付着するエアロゾルの量を測定し、その影響を考察した。

【実験】

- 1) 試験対象の飛行機は福島の実験環境モニタリングで使用されている無人飛行機と無人ヘリコプターとした。各機器のスペックを Fig. 1 に示す。
- 2) エアロゾル発生装置は TSI 社製 Six-jet Atomizer model 9306 を用いた。エアロゾル溶液は酢酸カリウム水溶液 (約 10mol/L) とし、散布量 6.5L/min、最大濃度 10⁷particles/cm³ で、機体の前方下方より噴出、ばく露させた。エアロゾルの粒径分布測定装置は TSI 社製 Electrostatic Classifier Model 3802 及び Ultrafine condensation particle counter model 3776 を用いた。ダストサンプラーは、日本放射線エンジニアリング社製 ES-7404 に HE-40T のフィルターをセットしたものを用いた。スミア濾紙にはコイン型 25φのものを用いた。
- 3) 福島県南相馬市で行った屋外実験では、扇風機 (スイデン社製 SF-45VS-1VP2) で風速 3.6m/s の定速風を発生させた。屋内実験は大阪産業技術研究所和泉センターの人工気象室で実施した。風速は、飛行時の速度を想定し、3m/s または 10m/s に設定し、風速計 (マザーツール社製 AH-4207SD) により試験中における風速を連続的に記録した。
- 4) 検出器を搭載した無人航空機に数点の関心領域を 20cm 四方設定し、その領域を清拭した後、1~5 時間程度定速風速中でばく露させ、機体へ付着させた。ばく露時間終了後、湿らせたスミア濾紙により付着したエアロゾルを採取した。
- 5) 採取した濾紙は蒸留水に浸漬し、溶出したカリウムを原子吸光分析器 (日立製作所製 Z-9000) により測定した。

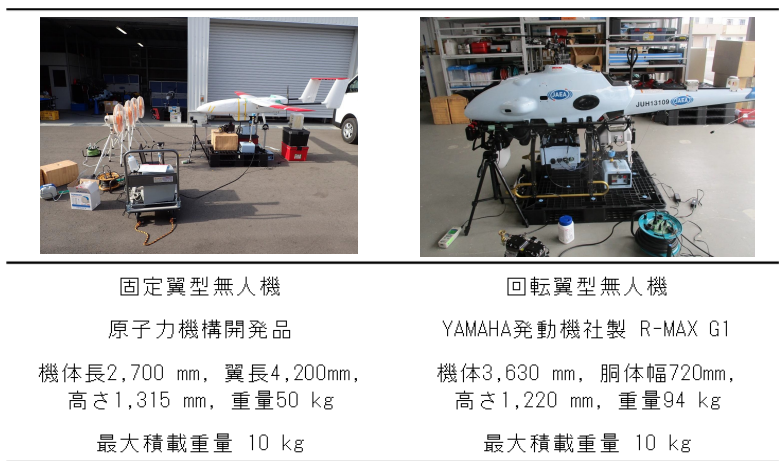


Fig. 1 試験対象とした無人機

【結果】

原子吸光測定による分析により気体や主翼ではエアロゾルの沈着が認められた。機体周辺で採取した空気中のカリウム濃度と気体に付着したカリウム濃度の比を沈着速度と定義すると、検出器への影響が最も大きいと想定される機体下部の検出器への沈着速度は 2.0×10⁻⁴ から 9.7×10⁻³ m/s 程度と評価された。この結果は原子力災害時におけるプルーム中を無人機が飛行した場合にもたらされる自己汚染評価の基礎データとなりうる。

Estimation of aerosol attachment to airplane flying in plume from nuclear power plant
OSADA, N., ISHIZAKI, A., NISHIZAWA, Y., YUUKI, Y., SANADA, Y.

つくばと飯館における福島第一原発事故由来の大気中放射性セシウム濃度の変化と高濃度現象の要因

(¹国立環境研,²ふくしま再生の会,³高エネ研) ○土井 妙子¹, 高木 麻衣¹, 田中 敦¹, 菅野 宗夫², 土器屋 由紀子², 田尾 陽一², 榎本 和義³

【緒言】 福島第一原子力発電所 (FDNPP) の事故により大量の放射性物質が環境中に放出された。茨城県つくばで事故直後の 2011 年 3 月 15 日から 2014 年 12 月まで大気中の放射性核種濃度を測定した。2011 年 9 月 7 日までの結果は公表*しているが、その後の濃度変化と福島県飯館村で 2012 年 3 月末より作業環境の安全性を調べる目的で、大気中放射性 Cs 濃度と放射性 Cs の付着したエアロゾルの粒径分布、エアロゾルの成分、放射性 Cs が通常より高濃度を示した時の原因などを考察したので報告する。

【実験】 大気試料はつくばの国環研で約 1 週間ごとに HV エアサンプラーで捕集した。飯館では佐須と伊丹沢 (役場) でつくばと同様に大気を捕集した。飯館の粒径別の大気試料は 12 段の定圧アンダーセン型サンプラー (LP-20、東京ダイレック) により 2013 年 8 月 6 日から 9 月 20 日に採取した。大気試料中の放射性核種の定量は KEK と国環研の Ge 半導体検出器を使用した。放射性 Cs が高濃度を示したフィルターについては IP プレートにより画像を取得後、フィルターの一部を水溶性の陽・陰イオン成分はイオンクロマトグラフィー (ICS-2000:Thermo Fisher Scientific) により測定した。捕集された金属成分の情報は波長分散型蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II : リガク) により分析を行った。

【結果と考察】 2011 年 9 月以降のつくばにおける大気中放射性 Cs 濃度レベルは 10^{-4} Bq m⁻³、2013 年には 10^{-5} Bq m⁻³ と検出限界付近の濃度となった。毎年 2-3 月に $1-1.5 \times 10^{-4}$ Bq m⁻³ と高くなる様子がみられ、風速が大きい時と一致した。高濃度となる現象は放射性 Cs が付着している土壌の再飛散によると推定される。

2012 年 2 月 20 日から 2016 年 12 月の飯館村の大気中放射性 Cs の濃度レベルは 10^{-4} Bq m⁻³ で、同時期のつくばの濃度の 10 倍程度である。2012 年 4 月初めに佐須(s1)で ¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs がそれぞれ $2.0-2.3 \times 10^{-3}$ Bq m⁻³ を示した原因は、低気圧に伴う強風による ¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs の付着した土壌粒子の再飛散のためと考えられる。2013 年 3 月の伊丹沢(i2) (¹³⁴Cs + ¹³⁷Cs : 5.1×10^{-3} Bq m⁻³) と 2014 年 10 月(s4)と 2016 年 6 月(s5)の佐須で高濃度を示した原因は、局地的な除染作業による放射性 Cs の付着した土壌等の高濃度 Cs の再飛散によると推測される。2013 年 8 月の FDNPP における「がれき撤去」による粉じんの影響は佐須(s3)と伊丹沢(i3)でも大気中濃度の上昇として観測された。

事故後 2 年半経過した飯館の放射性 Cs エアロゾル粒子の粒径分布は 1.2μm 以上であった。放射性 Cs エアロゾルの粒径が 1-1.5μm 付近に分布していることから、一部分は肺胞にまで取り込まれて排出に時間がかかる恐れがある。しかし、飯館村の大気中放射性 Cs 濃度の最大値 (i2) から推定した呼吸からの年間内部被曝の影響は低いと考えられる。

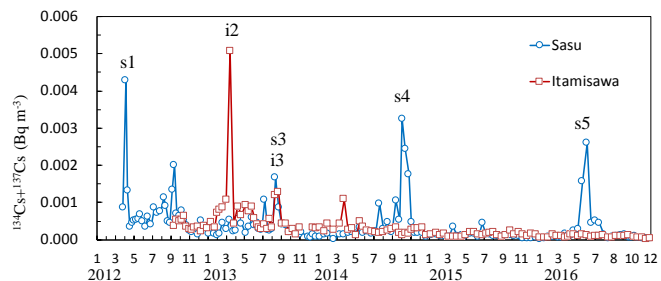


Fig. Radioactive caesium activities (Bq m⁻³) in surface air at Sasu during March 2012-December 2016 and Itamisawa during September 2012-December 2016.

*Doi et al., *J. Environ. Radioact.* **122**, 55-62 2013

The variation of atmospheric radioactive caesium concentration from Fukushima Daiichi nuclear accident in Tsukuba and Iitate, and the factors of high concentration phenomena
DOI, T., TAKAGI, M., TANAKA, A., KANNO, M., DOKIYA, Y., TAO, Y., MASUMOTO, K.

人形峠環境技術センター露天採掘場跡地におけるラジウムを高濃度に含む地下水の成因

(原子力機構) ○竹内 絵里奈、富田 純平、小原 義之

【緒言】 向骨性があるラジウム(Ra)は、放射線防護上重要な元素の1つであるため、環境中における濃度分布やその挙動を把握することは重要である。一般的に、地下水中の ^{226}Ra 濃度は、塩分の増加に伴い高くなる傾向があり、淡水系では非常に低濃度(～数 mBq L^{-1} 程度)である場合が多い。しかしながら、岡山県にある人形峠環境技術センター内露天採掘場跡地には、低塩分にも関わらず高濃度(10^3mBq L^{-1})の ^{226}Ra を含む地下水の存在が知られており、そのような地下水の成因は環境中におけるRa同位体挙動の観点から興味深い。本研究では、人形峠環境技術センター内露天採掘場跡地内の①地下水中のRa同位体(^{226}Ra 、 ^{228}Ra)、②岩石中のウラン(U)系列(^{238}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra)及びトリウム(Th)系列(^{232}Th 、 ^{228}Ra)の核種濃度の測定を行い、淡水系にも関わらず ^{226}Ra が高濃度となる地下水の成因について考察した。

【実験】 人形峠環境技術センター内の露天採掘場跡地において、U抽出後に埋め戻した捨石中の地下水(3地点)と、風化花崗岩又は堆積岩中の地下水(6地点)を採取した。また、地下水を採取した観測孔のうち、8つの観測孔のボーリングコアを岩石試料として採取した。地下水試料(8～40 L)は、現地において $0.45 \mu\text{m}$ 孔でろ過した。地下水中の陽イオンはICP-AES、陰イオンはイオンクロマトグラフィー、アルカリ度は滴定により定量した。地下水中のRa同位体は、 BaSO_4 共沈により回収・封入後、3週間以上放置し、 γ 線スペクトロメリーにより定量した。岩石試料は乳鉢を用いて粉末・均一化した。岩石中のRa同位体は、試料を封入後、同様に γ 線スペクトロメリーにより定量した。U・Th同位体は、粉末試料を HF 、 HNO_3 、 HClO_4 分解及び Na_2CO_3 融解により全分解し、ICP-MSにより ^{238}U 及び ^{232}Th 濃度を測定した。また、分解溶液中のU・Th同位体を陰イオン交換カラム法により放射化学的に分離・精製し、電着後、 α 線スペクトロメリーにより $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比を測定し、 ^{234}U 及び ^{230}Th 濃度を算出した。

【結果及び考察】 露天採掘場跡地内の地下水中 ^{226}Ra 濃度は、26～2425 mBq/kg と幅広い濃度分布であり、その最高値は捨石中の地下水から得られた。地下水中 ^{226}Ra 濃度と塩分(溶存成分

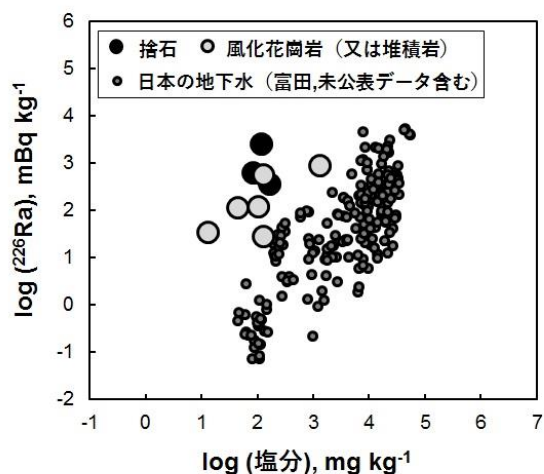


図. 地下水中の ^{226}Ra 濃度と塩分の関係

の総和)の関係を下図に示す。本研究で得られた地下水中 ^{226}Ra 濃度は、塩分の増加とともに高くなる傾向が見られた。また、国内の淡水系地下水と比べると、露天採掘場跡地内地下水の ^{226}Ra は、塩分から予想される値よりも高い濃度であった。地下水中の ^{226}Ra 濃度が最も高濃度であった観測孔に着目すると、U抽出後に捨石中のTh同位体(^{232}Th 、 ^{230}Th)から成長するRa同位体の放射能比($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$)は、地下水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比よりも1桁以上高く見積られる。このため、捨石中のTh同位体の α 壊変に伴う α 反跳によるRaの供給では、水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を説明することは困難であり、水中の ^{226}Ra は、捨石中の ^{226}Ra を高濃度に含む鉱物等からの溶出により水中へ供給されている可能性が考えられた。

Formation of groundwater with high radium in the former mining open-pit at Ningyo-toge Environmental Engineering Center of the Japan Atomic Energy Agency
TAKEUCHI, E., TOMITA, J., OHARA, Y.

一号機由来の放射性粒子に対する SEM-EDS による成分分析

(¹筑波大学、²JAEA、³気象研、⁴茨城大学) ○石井 達也¹、末木 啓介¹、松尾 一樹¹、長谷川 涼¹、佐藤 志彦²、足立 光司³、五十嵐 康人⁴

【緒言】 2011年3月に福島第一原発事故が起こり、多くの放射性物質が放出された。その中に放射性セシウムを高濃度に含む不溶性の放射性粒子が存在している¹⁾²⁾。放射性粒子の物理的、化学的な性質を調べることは、事故発生時の原子炉内部の様々な情報を理解することにつながると思われる。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて、一号機由来の放射性粒子の成分分析を行った。

【実験】 <放射性粒子> 福島第一原発から北北西に 2 km 地点にある工場敷地内のダスト試料の中から放射性粒子を約 50 個取り出した。ゲルマニウム半導体検出器を用いて放射性粒子の γ 線を測定し、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ を求めた。 <SEM-EDS 分析> SEM-EDS を用いて、それぞれの放射性粒子について、数十点の点分析を行い、各元素の X 線強度を求めた。各元素の X 線強度をケイ素の X 線強度で割って標準化した値の 2 成分プロットなどから放射性粒子の成分分析を行った。

【結果】 取り出した放射性粒子の大きさは数百マイクロメートルであり、放射能は ^{137}Cs で数 Bq から数 kBq であった。放射能比を求めると、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.92 - 0.94$ で一号機由来であると考えられる³⁾。

放射性粒子の SEM 像の一例を図 1 に示す。図 1 の白く光って見える部分は Fe や Zn である。これらは高温で融けているガラス質に Fe や Zn を含む固体物が付着したものだと思われる。そのため、金属元素が濃集している点を除き、ガラス質の部分の点分析からケイ素の強度を分母にして元素の X 線強度の 2 成分プロットを作成した。その例を図 2 に示す。Na と Mg には正の相関があり、K と Ca も同様に正の相関があった。これに対して、Na, Mg と K, Ca には負の相関があり、相補的な関係があると考えられた。Ti, Fe, Zn, Pb も K, Ca と同様に Na, Mg に対して負の相関があった。このように、放射性粒子に含まれる元素成分の相関に着目して、放射性粒子の生成機構を議論する。

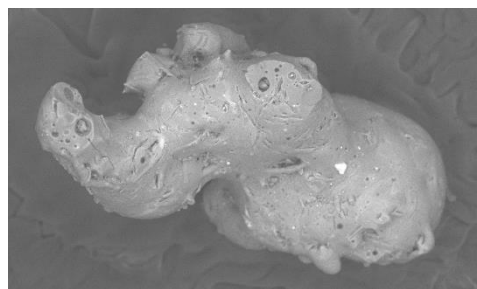
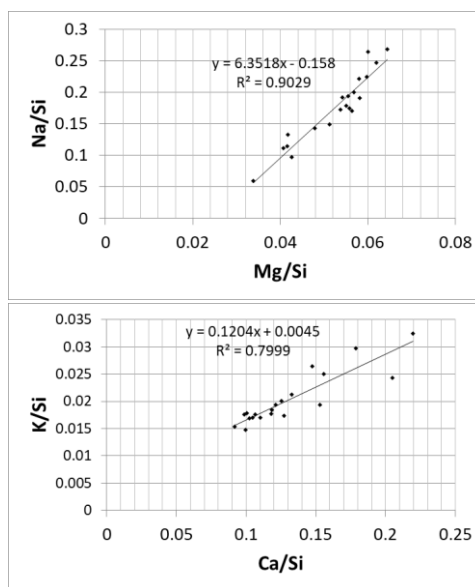


図 1 放射性粒子の SEM 像



【参考文献】

- 1) Adachi, K. *et al.*, 2013, *Sci. Rep.*, 3, 2554.
- 2) Satou, Y. *et al.*, 2016, *Anthropocene*, 14, 71-75
- 3) Satou, Y. *et al.*, 2018, *Geochem. Journal*, 52, 137-143

Component Analysis by SEM-EDS on Radioactive Particles Emitted from Unit 1 of FDNPP.
ISHII, T., SUEKI, K., MATSUO, K., HASEGAWA, R., SATOU, Y., ADACHI, K., IGARASHI, Y.

U-236 and uranium isotope ratios in soil samples from Hunan Province, China

(¹ IREM, Hirosaki Univ., Japan, ² IHEP, CAS, China) ○Yang Shao ^{1,2}, Guosheng Yang ¹, Hirofumi Tazoe ¹, Masatoshi Yamada ¹

【Introduction】 More nuclear power plants (NPPs) are being built in China. However, presently, the background ²³⁶U data in Chinese environmental samples are very limited. Therefore, it is urgent to establish the database of ²³⁶U and other uranium isotopes for enhanced rapid emergency response analysis and evaluation of the influence of possible NPP accidents on the public and environment. In the present study, inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was applied to analyze ultra-trace ²³⁶U in 48 soil samples from Hunan Province, China, and to study its potential sources using uranium isotope ratios.

【Experimental section】 The ashed soil samples were digested with 20 mL concentrated HNO₃ for 24 h on a hot plate. After filtration, the eluate was diluted to get a 6 M HNO₃ solution for DGA resin purification. After resin precondition, the sample solution was loaded onto the resin and then interference elements were eluted with 6 M HNO₃ and 8 M HNO₃. Finally, uranium was eluted with 15 mL 0.1 M HNO₃. Subsequently, the uranium fraction was evaporated to dryness and re-dissolved in 1.5 mL 4% HNO₃. Uranium concentrations and isotope ratios were analyzed with ICP-MS and ICP-MS/MS, respectively.

【Results and discussion】 The ²³⁶U concentrations were measured as $(1.61\text{--}21.3)\times 10^7$ atoms g⁻¹, and the ²³⁶U/²³⁸U, ²³⁴U/²³⁸U and ²³⁵U/²³⁸U atom ratios were $(0.470\text{--}4.91)\times 10^{-8}$, $(5.10\text{--}9.31)\times 10^{-5}$ and $(7.11\text{--}7.82)\times 10^{-3}$, respectively. Comparing with other studies, ²³⁶U concentrations in Hunan Province were lower than that in forest soils from Ishikawa Prefectures, Japan $((8.92\text{--}37.6)\times 10^8$ atoms g⁻¹) [1], similar to soils from La Palma, Spain $((1.43\text{--}8.12)\times 10^7$ atoms g⁻¹) [2] and soils collected from Fukushima Prefectures, Japan not affected by the NPP accident $((0.953\text{--}20.2)\times 10^7$ atoms g⁻¹) [3]. As shown in Fig. 1, the results of ²³⁶U concentrations and ²³⁶U/²³⁸U in soil samples from Hunan Province were limited to a small range of lower ²³⁶U concentrations and ²³⁶U/²³⁸U atom ratios. Similar characteristics were also exhibited in global fallout results from La Palma, Spain [2] and Fukushima Prefectures, Japan [3]. Global fallout results from Ishikawa Prefectures, Japan, had characteristics of lower ²³⁶U/²³⁸U atom ratios and a relatively wide range of ²³⁶U concentrations [1]. Considering the facts that neither nuclear tests nor nuclear accidents have occurred in Hunan Province and that the ²³⁶U/²³⁸U atom ratio results are included in the global fallout values ranges, the ²³⁶U data in soil samples from Hunan Province may be mainly from global fallout.

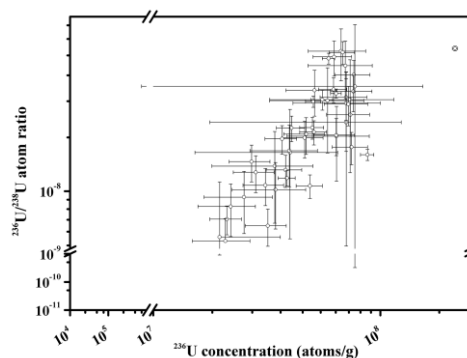


Fig. 1 ²³⁶U concentrations vs. ²³⁶U/²³⁸U atom ratios in soils from Hunan Province, China.

[1] Sakaguchi, A. et al., 2009. Sci. Total. Environ. 407, 4238–4242.

[2] Srnčik, M., et al., 2011. J. Environ. Radioact. 102, 614–619.

[3] Yang, G., et al., 2017. Sci. Rep. 7, 13619.

U-236 and uranium isotope ratios in soil samples from Hunan Province, China
SHAO, Y., YANG, G., TAZOE, H., YAMADA, M.

(愛知医大医) ○小島 貞男, 有信 哲哉

【緒言】 福島原発事故によって大気中に放出された放射性核種の種類および放射エネルギーを測定することは、事故発生時における原子炉内でのそれらの核種の存在状態、挙動を明らかにする上で重要である。本研究では土壌中の放射性核種を化学分離することで、非破壊γ線スペクトロメトリーでは検出されない核種を測定し、炉内インベントリ、放出過程に関する知見を得ることを目的とする。

【実験】 2011年5月19日に浪江町内で採取された土壌約30gの試料について非破壊γ線スペクトロメトリーを行った。その後、化学分離操作の過程で生じるそれぞれのフラクションについてγ線測定を行った。これら概要はすでに報告している。¹⁾ 今回の報告では、不溶性残渣および化学分離したフラクションで、現在までに同定できていなかったγ線ピークの解析を行った。

【結果と考察】 前述したように、化学分離操作を行う前の非破壊γ線測定および化学分離した各フラクションの測定結果についてはすでに報告している。¹⁾ (1) 土壌試料を濃硝酸処理したときに生じた不溶性残渣中に⁹⁵Nb(35.0日, 765.8 keV, 99.8%)のピークが観察されたが、使用したGe検出器の分解能では^{110m}Ag(250日, 765.0 keV, 72.8%)のピークと分離できない。同じジオメトリーで測定した非破壊測定(30,000秒)と不溶性残渣測定(54,000秒)のγ線スペクトルを図1に示す。^{110m}Agが複数のγ線を放出することを利用すると、⁹⁵Nbのピーク面積を計算することができる。試料採取時における土壌中放射能濃度(kBq・kg⁻¹)は、非破壊γ線測定および不溶性残渣測定から、それぞれ4.9±0.3, 4.2±0.2と算出された。(2) 核燃料被覆管はジルカロイであり、その化学組成は西原健司らにより報告されている。²⁾ Zrを主成分とし、Cr, Fe, Ni, Snがそれぞれ204, 530, 102, 2977(単位g/tHM)含まれる。AgCl沈殿生成により^{110m}Agを除去した試料のγ線スペクトルを図2に示す。¹¹³Sn(EC壊変, 半減期115日)のピークが見られる。¹¹²Snの同位体存在度は0.97%であり、¹¹²Sn(n, γ)¹¹³Sn反応により¹¹³Snが生成される。¹¹³SnはEC壊変により¹¹³Inとなり、さらに¹¹³In(n, γ)^{114m}In反応により^{114m}Inが生成される。このような核反応の過程を考慮することで¹¹³Sn, ^{114m}Inが検出されたことを説明することができる。これは核燃料被覆管由来の中性子誘導核種が放出されたことを示している。(3) 核分裂生成物の測定結果から炉内インベントリおよび放出過程に関して明らかになったことを発表当日に詳報する。

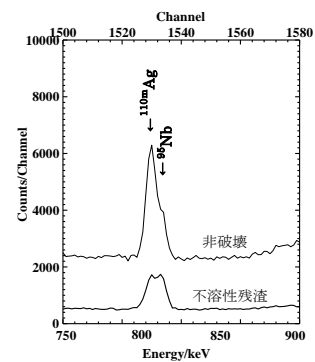


図1. ⁹⁵Nbのγ線スペクトル

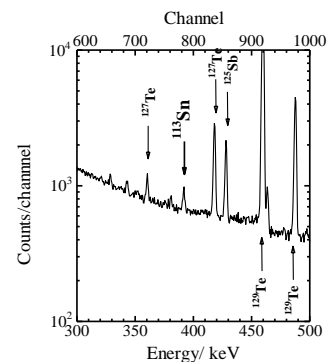


図2. ¹¹³Snのγ線スペクトル

【参考文献】

- 1) 小島貞男, 別冊化学(検証!福島第一原発事故), 84-87, 化学同人, 2012
- 2) 西原 健司ら, 福島第一原子力発電所の燃料組成評価, JAEA-Data/Code 2012-018, p.4

Radiochemical analysis of fission and activation products released by Fukushima nuclear accident
KOJIMA, S., ARINOBU, T.

大気由来放射性核種と炭素・窒素同位体比に基づいた熊木川河川水懸濁粒子の特性と時系列変化の解析

(¹ 金大院自然,² 金大環日セ,³ 金大理工)○田原 龍之介¹, 長尾 誠也², 落合 伸也², 長谷川 卓³, 後藤 晶子³

【緒言】河川の懸濁粒子は水田や森林土壌の流入、工業・生活排水、河床堆積物の再懸濁、大気からの降下物が主な起源である。流出した懸濁粒子は河口付近の生態系に影響を及ぼす。一方、農林業の衰退が水田土壌の流出による土地の生産性低下や人工林の裸地化を引き起こしている。先行研究では⁷Be/²¹⁰Pb_{ex}比を、懸濁粒子の年代や最近の地形の侵食による懸濁粒子フラックスの指標に用いている。本研究では大気から供給されている⁷Be (T_{1/2}=53d)、¹³⁷Cs (T_{1/2}=30.1y)、²¹⁰Pb_{ex} (T_{1/2}=22.3y)と有機物の炭素・窒素同位体比から、過疎高齢化、耕作・森林管理放棄地が増加している石川県七尾市にある熊木川における懸濁粒子の流出挙動を調査した。

【実験】河川調査は図1に示した石川県七尾市にある熊木川で、2016年4月から2018年3月まで毎月実施した。熊木川流域は上流の森林、中流から下流にかけての水田地帯、住宅地が分布し、土地利用に明確な違いが認められる。熊木川の上流、中流、下流に測点を設定した。観測毎に水質・流速を測定し、採水した河川水から連続遠心法により懸濁粒子を回収した。凍結乾燥後にγ線測定を行い、⁷Be、¹³⁷Cs、²¹⁰Pb_{ex}を測定した。

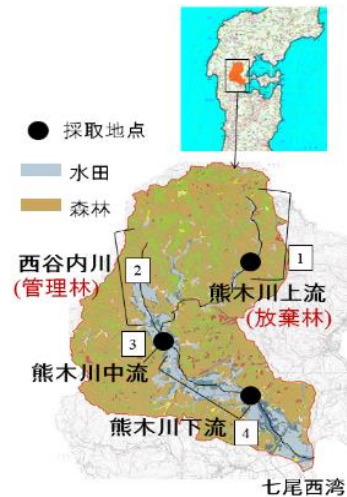


図1 熊木川流域の土地利用形態

測定終了後に 1M HCl で炭酸塩を除去した後に TOC、TN は元素分析計、 $\delta^{13}C$ と $\delta^{15}N$ は質量分析計、 $\Delta^{14}C$ は加速器質量分析計により測定した。

【結果と考察】図2には月ごとの河川水中の懸濁粒子濃度と懸濁粒子中の¹³⁷Cs/²¹⁰Pb_{ex}放射能濃度比と C/N 比を示した。平水時は4~5月の田起こし時期を除いて、粒子濃度が1~15mg/Lであったが、降水量20mm/d以上の翌日に採取した降雨の影響が見られる2016年7月、9月、12月と2017年4月では下流の粒子濃度が10~20mg/Lであった。また、下流の¹³⁷Cs/²¹⁰Pb_{ex}比は月ごとの増減傾向が異なるが、降雨時サンプルは¹³⁷Cs/²¹⁰Pb_{ex}比、C/N比ともに上流、中流、下流の3地点で同じような値を示した。この結果から平水時は下流では中流一下流間からの懸濁粒子の流入が支配的であるが、降雨時には上流からの粒子の流出が下流まで達していることが明らかとなった。

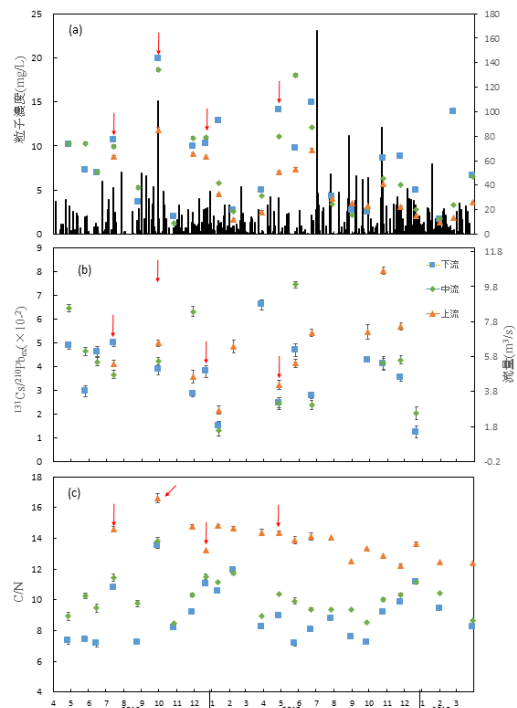


図2 懸濁粒子濃度(a)と懸濁粒子の¹³⁷Cs/²¹⁰Pb_{ex}放射能濃度比(b)とC/N比(c) 降雨データは雨量月報(2016年4月~2017年1月) 気象庁アメダス(七尾市、2017年2月~2018年3月)

2種類のケイ酸化合物からなる放射性粒子に対する組成分析

(¹筑波大、²JAEA、³気象研、⁴茨城大、⁵東理大、⁶工学院大) ○松尾一樹¹、末木啓介¹、石井達也¹、長谷川涼¹、佐藤志彦²、足立光司³、五十嵐康人⁴、阿部善也⁵、中井泉⁵、坂本哲夫⁶、森田真人⁶

【緒言】 2011年3月のFDNPP事故で、大量の放射性物質が放出された。その中で不溶性の放射性粒子が、土壌中などから発見された。特徴はケイ酸ガラス質で¹³⁴Cs、¹³⁷Csが主な放射線源で、事故時の原子炉内部の情報などを持つとされる物質であることが報告された¹⁾。本研究では、その粒子の中で発見されたNaリッチな部分とKリッチな部分という2種類のケイ酸化合物からなる放射性粒子に対して、様々な組成分析を行った。

【実験】 <試料の採取> 原発から北北西約2 kmに位置する工場敷地の塵埃中から放射性粒子を、IPを利用して乾式で摘出した。<分析方法> 採取した放射性粒子は、Ge半導体検出器でγ線強度を測定し、¹³⁴Cs、¹³⁷Csの放射能を計測し、SEMで粒子の像を得て、SEM-EDSで表面の元素マッピングとEDSスペクトルを得た。表面分析の結果、元素が分別している粒子が見いだされた。この粒子について、SPring-8のBL-37XUでX線マイクロビームでの分光分析(XRF, XANES, XRD)を行い、非破壊分析後、試料の微細加工機能をもつFIB-TOF-SIMS装置²⁾を用い、2成分が分別している境界付近の断面の質量イメージングを行った。

【結果】 ¹³⁴Cs、¹³⁷Csの放射能から、対象粒子(CF-01M04)の2011/3/11時点の¹³⁴Cs/¹³⁷Cs(Bq/Bq)を求めたところ、 0.93 ± 0.04 で1号機由来の粒子と推定された¹⁾。SEM-EDSの結果から、図の粒子はSi主体であるがNaリッチな部分(以下、Ball)とKリッチな部分(以下、Base)に分別しており、他元素においても同様の現象が観測された(Ball側: Na, Ca, Mg; Base側: K, Al)。SPring-8のXRD分析結果から、BallとBaseはともに非結晶であった。XRFスペクトルの結果から、Base側においてのみKやRbのピークが特徴的に存在しているなど、より原子番号の大きい元素でも分別が確認された。一方でCsは試料の厚みによらず、比較的均一に存在していた。TOF-SIMSの結果によると、CsはBall, Baseに関わらず、表面付近に多く存在していることが分かった。また、粒子内部においてはBall側の方にCsが多いことが判明した。BallとBaseの境界面は完全に癒着していたが、Ball側の境界面から数μmのところには気泡が並んでいたものがあった。また、NaではBase側への移行が境界から数μmの深さまで一部確認された。

【考察・まとめ】 以上の結果より、この放射性粒子では、BallとBaseの間で明らかに構成元素が異なっていた上に、2成分の境界がはっきりと存在していたため、素地となる2種類のケイ酸化合物が癒着して形成したと推定された。加えて、Csが表面に多かったことから、2成分の癒着後にCsが沈着した可能性が示唆された。

【参考文献】 ¹⁾ Y. Satou *et al.* 2018. *Geochem. J.* 52, 137 – 143.

²⁾ T. Sakamoto *et al.* 2008. *Appl. Surf. Sci.* 255, 1617 – 1620.

Composition analysis of radioactive particles composed of two kinds of silicate compounds
MATSUO, K., SUEKI, K., ISHII, T., HASEGAWA, R., SATOU, Y., ADACHI, K., IGARASHI, Y., ABE, Y., NAKAI, I., SAKAMOTO, T., MORITA, M.

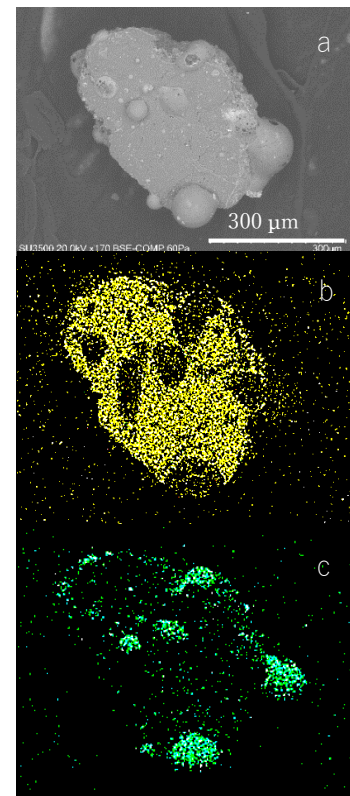


図 a) CF-01M04のSEM像
b) Kの元素マッピング
c) Naの元素マッピング

群馬県山岳湖沼における福島原発事故由来放射性セシウムの堆積評価

(¹金沢大院自然, ²金沢大環日セ, ³群馬水試, ⁴高知大) ○宮坂 将平¹, 長尾 誠也², 落合 伸也², 鈴木 究真³, 渡辺 峻³, 新井 肇³, 久下 敏宏³, 森 勝伸⁴

【はじめに】

2011年3月11日の東日本大震災とそれに伴う津波によって発生した東京電力福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性セシウムが大気中・海洋中に放出された。放出された放射性セシウムの一部は陸域へ沈着し、航空機サーベイのモニタリング結果などから、その汚染範囲は関東地方を含む広範囲に及んでいる。湖沼堆積物へ放射性セシウムが沈着する経路には、河川からの運搬や、大気からのフォールアウトが存在する。流入河川を持つ湖沼においては前者の経路が支配的であるのに対し、標高の高いカルデラ湖のように集水域が狭く、流入河川がない、もしくは規模が小さい湖沼では後者の経路が優位だと考えられる。しかし、このような湖沼の堆積物において、放射性セシウムの堆積状況を調査・分析した研究は少ない。そこで本研究では、大気から降下した放射性セシウムの寄与が大きいと考えられる群馬県山岳湖沼における堆積物を分析し、放射性セシウムの堆積状況について評価した。

【実験】

堆積物試料は、2011年12月に赤城大沼の3地点（湖心・流入・流出）で、2017年10月には赤城大沼の湖心部で採取した。試料は、乾燥後に2mmメッシュのふるいを通し、均一化を行ってから容器にパッキングした。その後、Ge半導体検出器により¹³⁴Cs並びに¹³⁷Csの放射能濃度を測定した。また、堆積速度を求めるため、²¹⁰Pbの放射能濃度の測定も同時に行った。

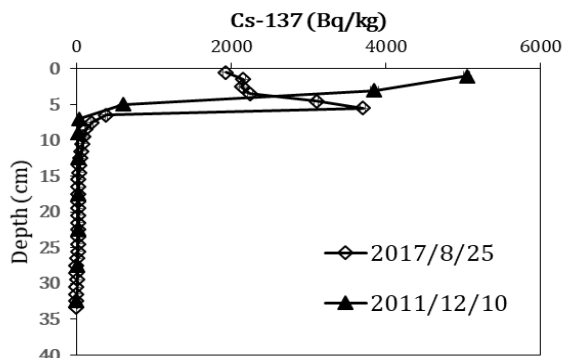


図1 赤城大沼湖心における¹³⁷Cs鉛直分布

【結果・考察】

赤城大沼湖心堆積物における¹³⁷Csの鉛直分布を図1に示す。¹³⁷Cs濃度の最大値（深さ）は、2011年で 5.0×10^3 Bq/kg (0-2 cm)、2017年では 3.7×10^3 Bq/kg (5-6 cm)であった。また、大気由来の²¹⁰Pb (excessPb-210)の鉛直分布（図2）より堆積速度を計算したところ、2011年で 0.060 g/cm²/y、2017年では 0.058 g/cm²/yとなり、両者はほぼ一致した。以上より、赤城大沼湖心部では、堆積速度が変化することなく原発事故由来の¹³⁷Csのピークが下層へと移動していることが示唆された。また、2011年3月11日に壊変補正を行った¹³⁷Csインベントリーを比較すると、2011年で 1.8×10^4 Bq/m²、2017年では 2.3×10^4 Bq/m²となり、周囲から湖心部へ¹³⁷Csが移動・堆積していることが考えられる。

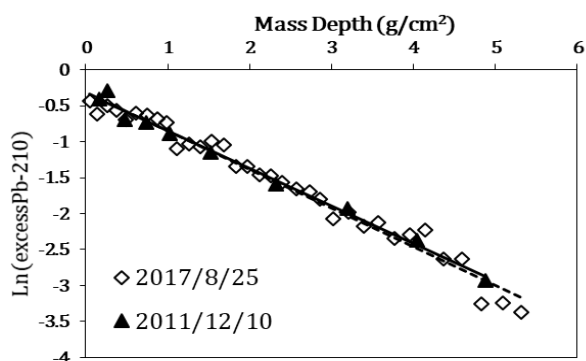


図2 赤城大沼湖心におけるex²¹⁰Pb鉛直分布

Evaluation on Deposition of Fukushima Derived Radiocesium to Bottom Sediment at Mountain Lakes in Gunma Prefecture, Japan

MIYASAKA, S., NAGAO, S., OCHIAI, S., SUZUKI, K., WATANABE, S., ARAI, H., KUGE, T., MORI, M.

(北見工大¹、秋田県立大²、大同大³) 鈴木京子¹、鈴木勉¹、○山内繁²、栗本康司²、高山努³、酒井陽一³

【緒言】 近年、木質炭化物は従来の用途である燃料としてよりも、吸着、調湿あるいは電磁波遮蔽等の機能について注目されている。一般に木質炭化物の吸着能、調湿能は比表面積との相関を有し、電導性は結晶性に依存するが、われわれは金属塩を担持させて炭化するとメソ孔が増加し、結晶性も向上することを明らかにしている。なかでも鉄の示す触媒作用は注目されるが、炭化過程における鉄の化学状態に着目した研究はほとんどない。また、ある温度以上で炭化した鉄担持木質炭化物は磁性を帯びるが、この磁性に焦点をあてた研究も少ない。鉄の化学的変化を追跡して複雑な炭化機構を探ることは、木質炭化物の機能向上と新用途開発に貢献すると期待できる。本研究では、炭化条件の異なる鉄担持木質炭化物のメスバウアースペクトルを測定し、木質炭化物中の鉄磁性体に関し、いくつかの興味深い知見を得たので報告する。

【実験】 鉄担持木質炭化物は大別して2通りの方法で合成した。一つは硝酸鉄水溶液を含浸させた木粉を105°Cで一定時間乾燥し、その後目的温度まで上昇させ炭化する方法である(方法1)。もう一つは、硝酸鉄を含浸させた木粉を500°Cで炭化し、次いで得られた炭化物を再度より高温で炭化する方法(方法2-1)である。また、鉄を含浸させずに500°Cで炭化した炭化物に硝酸鉄を添加し、さらにより高温で炭化する方法(方法2-2)も試みた。いずれの炭化法も窒素気流中で行った。⁵⁷Feメスバウアースペクトル測定(線源:⁵⁷Co(Rh)、基準: α -Fe)にはTopologic Systems MD-222B Mössbauer spectrometerを用い、298 Kまたは78 Kで測定を行った。

【結果】 図1に4種の鉄担持木質炭化物の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。これらの試料はいずれも磁石に引きつけられた。解析結果は完全には確定していないが、いずれの試料でも磁性を有する成分が、鉄化学種全体の大部分を占めていることは明らかである。また、試料a,bには内部磁場の大きい酸化物が一定の割合で含まれているのに対し、試料c,dでは検出されず、磁気成分としては金属鉄(α 及び γ)とセメンタイト(Fe_3C)が確認された。試料a,bとc,dの違いは炭化方法の影響が大きいと推定しているが、この点については現在検討中である。また、腐食に強い強磁性体であるセメンタイトが生成しやすくなる2段階炭化は、機能的な炭化物材料を合成する上での重要なポイントになると考えている。

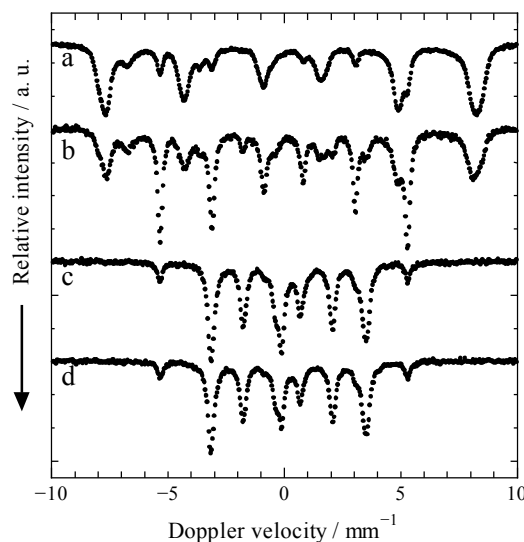


図1 鉄担持木質炭化物試料の室温におけるメスバウアースペクトル

a, スギ炭化物(方法1, 800°C); b, コナラ炭化物(方法1, 800°C); c, ヒノキ炭化物(方法2-1, 850°C); d, カラマツ炭化物(方法2-1, 850°C) ()内温度は炭化温度

Mössbauer Spectroscopic Characterization of Iron in Iron-loaded Woody Charcoals

SUZUKI, K., SUZUKI, T., YAMAUCHI, S., KURIMOTO, Y., TAKAYAMA, T., SAKAI, Y.

密閉容器中の放射性物質に対する負ミュオンを用いた 非開封元素分析法の開発

(¹阪大院理, ²国際基督教大, ³KEK-MSL) ○工藤 拓人¹, 二宮 和彦¹,
久保 謙哉², 篠原 厚¹, 反保 元伸³, 三宅 康博³

【緒言】放射性物質の元素分析には現在、ICP-MS や放射線計測などが広く用いられている。しかしながら前者の方法は、目的の試料を溶解するという破壊的な処理が必要であり、場合によっては化学分離が必要となる。放射線計測の場合も、放射性物質が金属やコンクリートに埋まっていたり、目的の放射性物質の γ 線が弱い場合、目的の物質以外の γ 線が強い場合は測定することは難しい。このように、放射性物質の量が多かったとしても、試料によっては非破壊での分析が難しい。

本研究グループでは負ミュオンを用いた元素分析法の開発を行っている。負ミュオンは負の電荷と電子の約 200 倍の質量を持つ粒子である。負ミュオンが原子に捕獲されるとミュオン原子を形成し、高い励起準位から特性 X 線を放出し 1s 軌道へと遷移していく。ミュオン特性 X 線のエネルギーは電子の約 200 倍あり透過力が高いため、ミュオン特性 X 線を用いれば、金属に埋まっていたとしても放射性物質を分離することなく元素分析することができると期待される。

本研究では、密閉容器中の放射性物質に対する負ミュオンを用いた非開封元素分析の実用化のために、放射性物質の中でも核燃料を想定した高 Z 原子の Bi をアルミ箱に密封して負ミュオンを照射し、ミュオン特性 X 線の測定を行った。測定したミュオン特性 X 線スペクトルより元素の同定を行い、密閉容器中の放射性物質に対する負ミュオンを用いた非開封元素分析法の適用可能性について検討した。

【実験】試料へのミュオン照射は J-PARC の MLF 棟の D2 ビームラインで行った。3 台の Ge 半導体検出器を試料の周りにセットし、特性 X 線と γ 線を測定した。アルミニウムの箱で密閉した Bi にちょうど停止するようにミュオンの入射運動量は 40 MeV/c を選択した。

【結果と考察】測定の結果 Bi のミュオン特性 X 線を測定でき、アルミニウム箱で密封された Bi を非破壊で、選択的に分析することができた。照射したミュオンビームはパルス状になっており、1 パルスの時間幅の中で検出器が X 線を検出したタイミングを測定することで、ビームと同期したミュオン特性 X 線のデータを得ることができる。この方法により、図 1 に示すようにミュオン特性 X 線を数え落とすことなく、放射性物質由来の放射能を想定したバックグラウンドを 4 千分の 1 以下に低減させることができた。また、ミュオンが Bi に捕獲され Bi 原子核に吸収されたのちに、生成する励起状態の Pb から放出される γ 線についても定量した。 γ 線強度から、ミュオン核吸収による Pb 同位体の生成率を求めると、中性子をつつ放出する $^{209}\text{Bi}(\mu n)^{208}\text{Pb}$ が最も優位な反応であることが分かり、先行研究[1]の結果と一致した。以上のようにミュオン特性 X 線と γ 線を測定することで、放射性物質に対して非破壊の元素分析が可能であることを示すことができた。

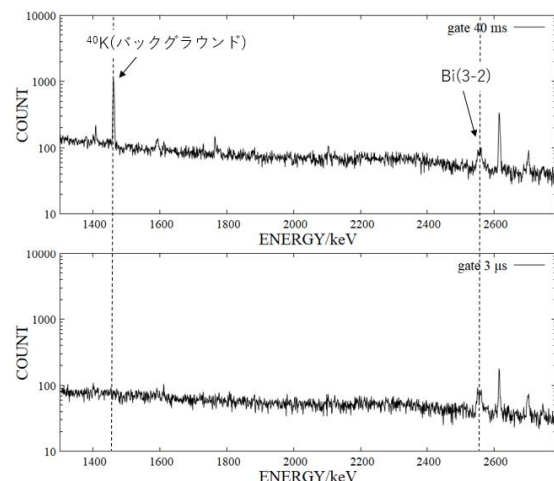


図 1. 40 ms(上)と 3 μ s(下)の時間幅で得た
ミュオン特性 X 線スペクトル

[1]G. Backenstoss *et al.*, Nucl. Phys. A 162 3 (1971) 541-551

Feasibility study for identification of radioactive materials sealed in container using negative muon
KUDO, T., NINOMIYA, K., KUBO, K., SHINOHARA, A., TAMPO, M., MIYAKE, Y.

【緒言】希薄磁性半導体 (DMS) とは磁性元素を微量ドーピングした半導体であり、スピントロニクス分野において応用が期待されている材料である。広いバンドギャップを持つ ZnO は安価で埋蔵量が豊富なため、ZnO を用いた DMS の開発に注目が集まっている。しかし、希薄磁性のメカニズムは未だ解明されておらず、同一の系であっても一致した見解に至っていないのが現状である。従って不純物を原子レベルで観測し、希薄磁性発現の有無をミクロな視点で調べるのが重要である。本研究では、室温強磁性の発現に関する理論予測[1]を基に Co および Mn を 6.25 at.% ずつ共ドーピングした ZnO (CMZO) および Co を 11 at.% ドーピングした ZnO (CZO) の Co サイトの情報を得るべく、 ^{57}Co 発光 Mössbauer 分光測定を行い、共ドーピング法が希薄磁性の発現に及ぼす影響を検証した。更に、Mn を 6 at.% ドーピングした ZnO (MZO) を同様の方法で合成し、三試料の磁化測定を実施し、共ドーピング法の有効性をマクロな視点からも調べた。

【実験】まず CMZO を固相反応法により合成した。ZnO 粉末に Co 粉末および Mn 粉末を目的の化学量論比に加え、触媒としてクエン酸粉末を加えて均一に混合した。混合粉末試料を錠剤成型し、1373 K で 36 h 焼成してから粉砕し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により二次相の有無を調べた。次に同様の方法で CZO および MZO を合成し XRD 測定により二次相の有無を調べた。その後再び CMZO および CZO を錠剤成型した後 ^{57}Co HCl 溶液を滴下し、1373 K で 12 h 焼成し ^{57}Co を熱拡散させた。この二試料を用いて ^{57}Co 発光 Mössbauer 分光測定を行い、スペクトルの温度依存性を調べた。また、CMZO, CZO および MZO の磁化測定を室温 (RT), 100 K および 6 K で行い、バルクでの磁性発現の有無を調べた。

【結果と考察】CMZO, CZO および MZO の XRD 測定では ZnO 由来のピークのみが検出された。よって ZnO 中に Co および Mn が固溶していると考え、CMZO および CZO の ^{57}Co 発光 Mössbauer 分光測定を行った。RT でのスペクトルは二試料とも顕著な磁気分裂成分が確認されなかったため、ダブルレット二成分の存在を仮定して解析した (Fig.1)。両試料共に各成分の超微細相互作用パラメータは Co 酸化物のそれらと異なるため、試料中に Co 酸化物は析出していないと考えられる。CMZO のスペクトルには 100 K 以下で変化が見られたため、磁気分裂成分の存在を仮定して解析した。その結果、温度低下により磁気分裂成分の強度が増加することが判明した。CMZO の各成分の温度依存性は Co および Mn を 5 at.% ずつ共ドーピングした ZnO と同様であった[2]。CZO の Mössbauer スペクトルは 250 K 以下で CMZO とのスペクトルとの違いが顕著であり、現在解析中である。また、磁化測定の結果から 6 K で CMZO のみが常磁性からわずかに変化した。このことは、Co および Mn の共ドーピングによる希薄磁性の発現を期待させるものである。

[1] J. Dai *et al.*, *Physica B* **409**, 5 (2013).

[2] W. Sato *et al.*, *Hyperfine Interact.* **237**, 28 (2016).

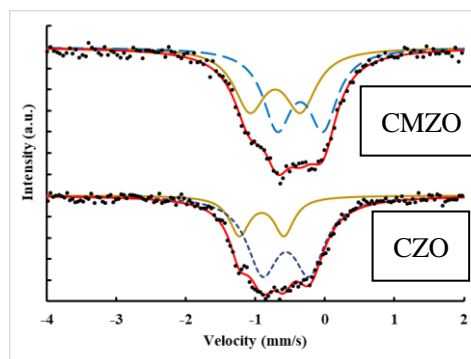


Fig.1 Emission Mössbauer spectra of ^{57}Co in CMZO and CZO at RT

ベンゼンおよびシクロヘキサンにおけるミュオン転移過程への分子構造の影響

(¹阪大院理、²阪大 RCNP) ○稲垣 誠¹、二宮 和彦¹、工藤 拓人¹、寺田 健太郎¹、佐藤 朗¹、川島 祥孝²、友野 大²、篠原 厚¹

【緒言】ミュオンが原子核のクーロン場に捉えられると、ミュオンが軌道を形成し、ミュオン原子が生成する。特にミュオンが水素原子に捉えられると、ミュオンと陽子のみから成るミュオン水素原子が生成する。ミュオン水素原子は疑似的に中性粒子として振る舞い電子雲を通り抜けて他の原子核に接近し、他の原子にミュオンを転移させる現象を起こす。これをミュオン転移と呼ぶ。ミュオンが原子に直接捕獲される過程では原子の種類のみでなく物質の化学的環境が影響することが知られており、化学効果と呼ばれているが[1]、ミュオン転移過程における化学効果についてはほとんど知られていない。我々はこれまでに、気体のベンゼンおよびシクロヘキサンについてミュオン転移における化学効果を調べてきたが、化合物間での捕獲過程の違いは測定精度未満であることが分かった[2]。本研究では、液体のベンゼンおよびシクロヘキサンを用い、高密度の凝縮系におけるミュオン転移過程の化学効果について調べた。

【実験】実験は、大阪大学核物理研究センター (RCNP) の MuSIC-M1 ビームラインにおいて行った。ベンゼンまたはシクロヘキサンに四塩化炭素を 15%、30%、70% 混合した液体試料に対してミュオンビームを照射し、ミュオン原子形成に伴って放出されるミュオン特性 X 線を 2 台の Ge 半導体検出器で測定した。

【結果】シクロヘキサンに四塩化炭素を 70% 混合した試料において得られたミュオン特性 X スペクトルを図 1 に示す。ミュオン特性 X 線の強度から、各試料における炭素原子および塩素原子へのミュオン捕獲確率を求めた。また、ミュオン捕獲についてのモデル式を立て、ミュオン捕獲確率を用いて各試料における炭素原子へのミュオン転移速度を求めた。その結果、ベンゼン分子の炭素原子へのミュオン転移速度はシクロヘキサン分子の炭素原子に対するものに対して 1.22 ± 0.38 倍であることが分かった。 1σ の範囲内の差ではあるものの、この転移速度の比が 1 倍より大きい確率は 72% である。この結果について、気体試料を用いた実験やパイオンを用いた実験の結果との比較から議論した。詳細は講演にて報告する。

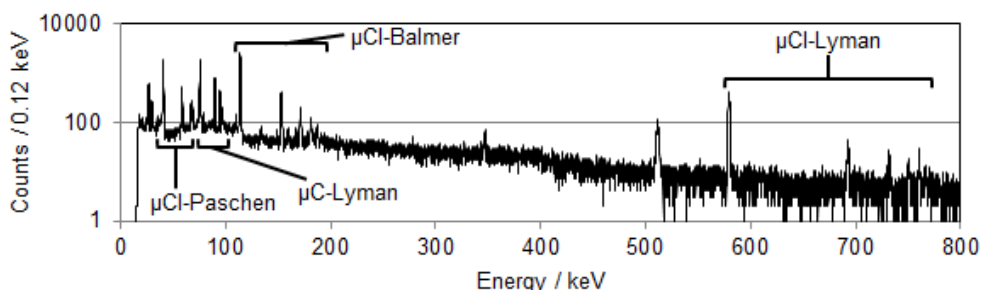


図 1. シクロヘキサンに四塩化炭素を 70% 混合した試料におけるミュオン特性 X 線スペクトル

[1] J. D. Knight *et al.*, Phys. Rev. A **13**, 43 (1976). [2] M. Inagaki *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **18**, 5 (2018).

Effect of molecular structure on the muon transfer process in benzene and cyclohexane
INAGAKI, M., NINOMIYA, K., KUDO, T., TERADA, K., SATO, A., KAWASHIMA, Y., TOMONO, D., SHINOHARA, A.

【緒言】

ペロブスカイト型酸化物の一つであるチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は、半導体として熱電材料等への応用が期待されている。 SrTiO_3 は、本来はバンド絶縁体だがドナーやアクセプターとなり得る不純物元素の欠陥構造に応じて伝導電子や正孔が供給され、伝導性をもつ。従って SrTiO_3 の物性制御のためには、低濃度で分散する格子欠陥構造を原子レベルで把握し、不純物が果たす機能や熱的挙動を明らかにすることが肝要となる。そこで我々は、 SrTiO_3 に $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ を微量で導入し、これをプローブとして用いた γ 線摂動角相関(TDPAC)法により SrTiO_3 中にドーパされた $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ の局在量子構造とその熱的特性を調べた。

【実験】

試料は市販の酸化チタン(TiO_2)と炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、 ^{111}In 塩酸溶液を原料とする固相反応により合成した。 TiO_2 と SrCO_3 の粉末が 1 : 1 となるようにメノウ乳鉢中で 1 時間混合した。得られた混合粉末を錠剤成型したものに、 ^{111}In 塩酸溶液を滴下し空气中 1473 K で 24 時間焼鈍して得られた試料を石英管に真空封入し、273 K ~ 1000 K で PAC 測定した。なお、本実験と同様の手順で放射性 ^{111}In 塩酸溶液を添加せずに SrTiO_3 試料を作成し、粉末 X 線回折法により目的の試料が合成されていることを確認した。

【結果と考察】

Fig.1 に室温における SrTiO_3 中 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ の PAC スペクトルを示す。 SrTiO_3 の構成元素はすべて非磁性元素であるため、電場勾配を仮定した成分で解析を行った。その結果、電気四重極周波数 $\omega_{Q1} = 48.9(1)$ Mrad/s、 $\omega_{Q2} = 52.1(2)$ Mrad/s の二成分がそれぞれの成分比 $f_1 = 68(3)\%$ 、 $f_2 = 36(3)\%$ で観測された。 SrTiO_3 に類似した酸化物(SrHfO_3)中にドーパした $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ が Hf サイト位置を置換したことや[1]、イオン半径を考慮すると SrTiO_3 中にドーパされた $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ は Ti サイト位置を置換している可能性が高いと考えられる。しかし、 SrTiO_3 は立方晶で Ti サイト位置での電場勾配は 0 であるため、プローブ核が Ti サイト位置を置換する場合、電気四重極周波数は観測されないはずである。本実験で電気四重極周波数が観測された理由として、プローブ核近傍に微視的な欠陥構造が存在する可能性が考えられる。本発表ではさらに PAC スペクトルの温度依存性を示し、 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ の占有サイトやその近傍の局所構造について議論する。

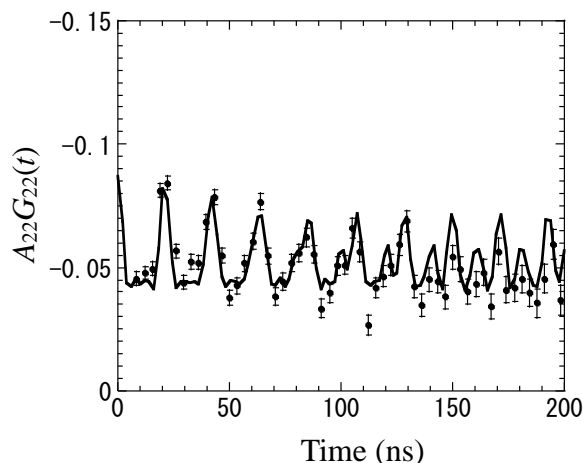


Fig.1 TDPAC spectrum of $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ in SrTiO_3 at room temperature

[1] P. Presa *et al* J. Phys. Chem. Sol., **60** (1999) 749

【緒言】金属パラジウム (Pd) は自身の体積の約 900 倍の水素を吸蔵することができる。この水素固溶体の化学的な安定性から Pd は水素貯蔵材としての応用が期待される。しかしながら、Pd 中に吸蔵された水素の濃度によって異なる格子定数を持つ水素固溶相が形成され、この格子不整合のために生じる格子欠陥の形成により Pd の水素吸蔵能が低下する (水素脆化) ことが知られている[1]。Pd の水素吸蔵特性に関するより詳細な知見を得るためには、水素の導入によって生じる欠陥の存在状態を調べることが重要である。

本研究では水素起因性欠陥に着目し、電気化学的に水素を導入した Pd 試料に対し、陽電子消滅寿命分光法 (PALS) および ¹¹¹Cd(←¹¹¹Ag)プローブを用いた摂動角相関 (PAC) 測定を行い、Pd 内部に形成される格子欠陥の状態と水素の挙動を観察した。

【実験】アニーリング処理を施した厚さ 0.5 mm の Pd 板試料を陰極とし、0.1 M KOH 水溶液中、電流密度 5 mA/cm² で電気分解を 20 時間行い、Pd 試料内部に水素を導入した。この試料に対し ²²Na 線源を用い、室温で PALS 測定を行った。また、別の Pd 試料に対し京大原子炉にて中性子照射を行い、¹¹⁰Pd(n,γ)^{111,111m}Pd 反応によって Pd 試料内部に ¹¹¹Cd (←¹¹¹Ag←^{111,111m}Pd) プローブ核を生成した。アニーリングにより格子欠陥を取り除いた後、水素を導入した。PAC 測定はこの水素導入の前後で行い、導入の効果を調べた。

【結果】Fig.1 に水素導入前後の室温における PAC スペクトルを示す。水素固溶パラジウム PdH_{0.32} の PAC スペクトルには小さな摂動が見られ、Pd 格子点に存在する ¹¹¹Cd プローブ位置に電場勾配がもたらされたことがわかる。

Fig.2 に水素濃度 X = 0 ~ 0.5 の範囲における PdH_x の平均陽電子寿命 τ_{ave} を示す。水素導入によって τ_{ave} は増加し、内部に多量の格子欠陥が形成されたことを示唆している。ポスター発表では、両測定手法の結果に基づいて Pd 内の水素起因性欠陥を評価する。

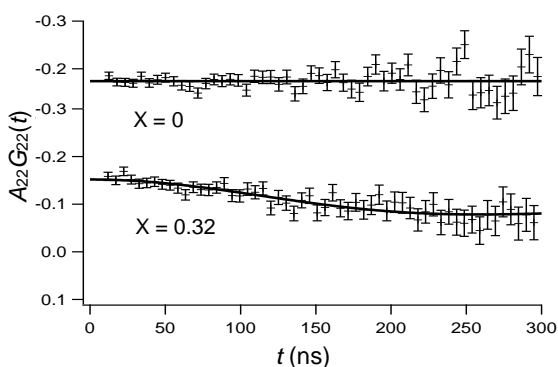


Fig. 1 水素導入前後のPdのPACスペクトル

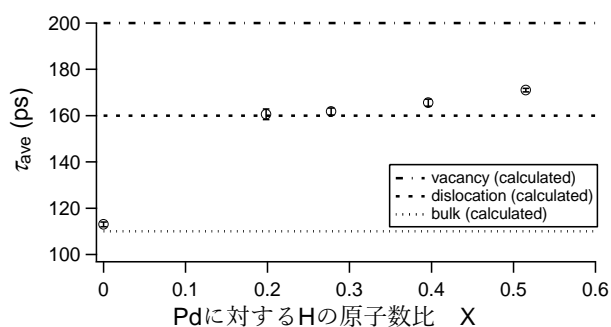


Fig. 2 PdH_xの平均陽電子寿命 τ_{ave}

[1] 南雲道彦 水素脆性の基礎 水素の振るまいと脆化機構 内田老鶴圃 (2008).

熱分離法を用いたがん治療用 ^{67}Cu 製造分離法の開発

(千代田テクノル¹、量研機構²、原子力機構³) ○太田朗生^{1,2}、川端方子^{1,2}、本石章司^{1,2}、佐伯秀也^{1,2}、橋本和幸²、塚田和明^{2,3}、初川雄一²、永井泰樹²

【緒言】診断も可能ながん治療用 RI として着目されている ^{67}Cu は大量製造が難しい為、研究開発が遅れていた。我々は ^{67}Cu の大量製造を目指し、加速器中性子を用いて ^{68}Zn から ^{67}Cu を製造し、湿式法によって Zn と Cu の分離・精製を行ってきた。¹⁾ しかし、湿式法では処理する Zn の量が増えるに伴い、化学処理に要する時間が増える。そこで、蒸気圧の差を利用した熱分離法²⁾を用いて Zn と Cu の分離時間の短縮を目的とした製造方法の開発を行った。

【実験】下図に示したように石英製真空容器、管状電気炉、冷却塔、ポンプからなる熱分離装置を製作し、未照射の天然 Zn 金属顆粒を用いて熱分離の条件の最適化を行った。その後、天然 Zn 金属タブレット試料約 10 g に中性子照射し（東北大学サイクロトロン加速器および JAEA タンデム加速器）、 $^{68}\text{Zn}(n,x)^{67}\text{Cu}$ 反応 ($x=n'p, d$) で ^{67}Cu を製造した。照射後試料は電気炉内に設置し、減圧下において加熱した。加熱された Zn 金属は気化、電気炉内を低温領域へ移動し、析出する。この間、CZT 半導体検出器を用いて試料から放出されるガンマ線のリアルタイム測定を行った。

【結果】加熱条件の最適化の結果を下表に示す。ターゲットの重量と形状によって最適な温度と時間の条件に影響を受けることが分かった。次に、この結果を踏まえてホット試験を行った。加熱中の試料から放出されるガンマ線を測定した結果、 ^{67}Cu 由来ガンマ線計数値 (185 keV) に大きな変動は無く、 ^{69m}Zn 由来ガンマ線計数値 (439 keV) は時間と共に減少し、最終的にはほぼ 0 になった。Zn 金属は 60 分でほぼ全て熱分離され、Cu は昇華されず、試験管内に残ったと判断できる。実際の亜鉛分離収率は重量法により 99% であり、熱分離法の有効性を確認できた。以上の結果、試験管内に昇華されずに残った ^{67}Cu フラクションを小カラムを用いて分離・精製することにより、高純度の ^{67}Cu を得ることができる目途が立った。なお、本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K10374 の助成を受けたものです。

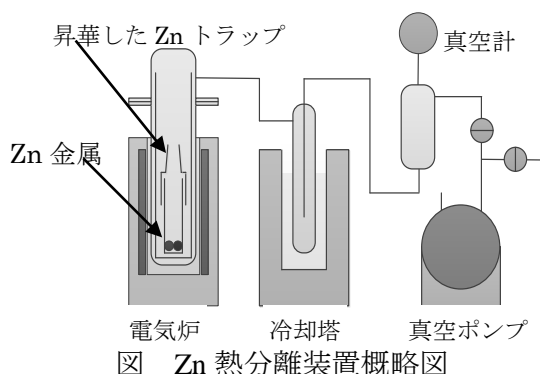


図 Zn 熱分離装置概略図

表 加熱条件の最適化

試料重量 [g]	最高温度/保持時間 [°C/min]	Zn昇華率 [%]	試料形状
10.329	500/60	99.9%	顆粒
30.458	500/60	60.2%	顆粒
30.454	550/60	93.3%	顆粒
11.819	550/112	100%	タブレット

参考文献

- 1) Y. Sugo et. al., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 023201 (2017)
- 2) Lu Zhan et. al., Separation and Purification Technology 68, 397 (2009)

Production method development of ^{67}Cu using thermoseparation for cancer therapy. OHTA, A., KAWABATA, M., MOTOISHI, S., SAEKI, H., HASHIMOTO, K., TSUKADA, K., HATSUKAWA, Y., NAGAI, Y.

ラドンガス密封シリンジを利用した Rn-At ジェネレーターシステムの開発

(¹金沢大院自然,²金沢大理工,³福島医大先端セ,⁴量研量子ビーム,⁵理研仁科セ)
○川崎 康平¹, 新 裕喜¹, 青井 景都², 鷺山 幸信³, 西中 一朗⁴,
羽場 宏光⁵, 矢納 慎也⁵, 横山 明彦²

【序論】²¹¹At はアイソトープ治療に有用な核種として注目されており、At の化学種の探求や抽出方法の研究は盛んである。しかし、半減期が 7.2 時間と短く、加速器から遠隔地での使用は困難である。そこで ²¹¹At の親核種である ²¹¹Rn (半減期 14.6 時間) からミルキングを行うことにより、遠隔地での使用を可能にすることが出来る。以前の研究では、湿式、乾式法を用いた ²¹¹Rn の回収を行っていたが、今回はターゲットを硝酸で溶かした際に発生する ²¹¹Rn ガスを密封容器に保存する方法を用いた。この方法では純粋な ²¹¹Rn ガスのみを回収出来るのでよりきれいな ²¹¹At だけを取り出せるという利点がある。また、今第三の液体として注目を浴びているイオン液体を溶媒とし、空孔に合うサイズの金属を捕獲する性質を持つクラウンエーテルを抽出剤として使用した ²¹¹At の抽出、逆抽出の挙動についても研究を行った。

【実験】日本原子力研究開発機構タンデム加速器において ²⁰⁹Bi (⁷Li,5n) ²¹¹Rn 反応で ²¹¹Rn を製造した。²⁰⁹Bi ターゲットを密閉したシリンジ内で 6M 硝酸を用いて溶解し、²¹¹Rn ガスだけを別のシリンジへ回収した。密閉したシリンジ内で一晚 ²¹¹At の成長を待った。その後、成長した ²¹¹At を 4mL の硝酸、塩酸を用いて回収を行った。また、イオン液体を用いて硝酸、塩酸から ²¹¹At の液-液抽出を行った。ここではイオン液体に抽出剤として、18-crown-6 を溶解させて用いた。その後、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを用いてイオン液体から ²¹¹At の逆抽出を行った。²¹¹Rn の放射能測定には Ge 半導体検出器、²¹¹At の放射能測定には液体シンチレーションカウンタを用い、ターゲットからの ²¹¹Rn の回収率、²¹¹Rn ガスからの ²¹¹At の回収率、²¹¹At のイオン液体への抽出率、イオン液体からの逆抽出率を求めた。

【結果】右図に示すように、イオン液体に 18-crown-6 を入れたものでは、硝酸濃度が 0.1 M の際に ²¹¹At の抽出率が 90% を超えた。また硝酸濃度が高くなるにつれて抽出率が下がっている事が分かった。これは硝酸溶液とイオン液体がカチオン交換反応を行っているので、H⁺と At 陽イオンが競合しているからだと考えられる。イオン液体からの逆抽出実験では、1M より濃度の高い水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムは 90% 近くの高い逆抽出率となり、逆抽出に適していると考えられる。²¹¹Rn の気相回収実験では、ターゲットからの ²¹¹Rn ガスの回収は 30% 程度、²¹¹Rn ガスから成長した ²¹¹At の塩酸による回収で 60% 程度の回収率が得られた。また ²¹¹Rn ガスが密閉容器から逃げることはなかった。以上の結果から、この方法はジェネレーターシステムとして有望ではないかと考えられる。

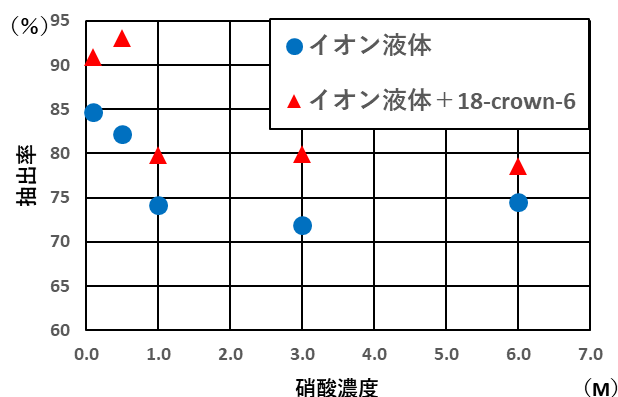


Fig.1 各硝酸濃度に対するイオン液体抽出率

Development of a Rn-At generator system using radon gas enclosed within a syringe

KAWASAKI. K, SHIN. Y, AOI. K, WASHIYAMA. K, NISHINAKA. I, HABA. H, YANO. S, YOKOYAMA. A

【緒言】 ²²³Ra は半減期が 11.43 日、その壊変過程において高 LET 放射線である α 線を 4 回放出することから、²²⁵Ac と同等のがん細胞の抑制および殺傷効果が期待できる。既に塩化ラジウム(²²³RaCl₂)はがん細胞への抑制効果が認められ市販されているものの、その適用範囲としては基本的に骨組織に限られる。我々は他臓器への適用拡大に寄与するため、安定なラジウム錯体を作るキレーターの開発を進めている。しかし、ラジウムはイオン半径が大きい (1.5~1.7 Å) ため¹⁾、そのサイズに適合するキレーターが無く、ラジウム錯体の安定性は低い ($K_{\text{EDTA}} < 10^{10}$)。そのため、薬剤として使用できる程度 ($K > 10^{20}$) に安定なラジウム錯体の報告は未だ無い。本研究ではラジウムに対して高い錯安定性およびイオン半径選択性を付与するためのキレーターとして、Diaza-18-crown-6-ether に 2 つのピコリン酸アームを導入した分子 (**L1**, **L2**²⁾, 図 1) を用いて、アルカリ土類金属およびアルカリ金属イオンの錯体合成および錯安定性評価を行ったので報告する。

【実験】 ラジウム錯体合成および安定性評価の前段階として、同族でイオン半径が近く非放射性である Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ と、Ra²⁺ と同等のイオン半径を有する Rb⁺, Cs⁺ を用いて、**L2** および **L1** が配位した錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造を特定した。各々の金属イオン (Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) に対して、電位差滴定による 0.1 M KNO₃ 中での錯安定性評価を行った。さらに、トレーサー量での ⁸⁵Sr, ¹³³Ba, ²²⁶Ra 錯体合成を検討した。

【結果】 **L1** 錯体 (Ba, Rb, Cs) の X 線結晶構造解析の結果、金属と配位原子の平均結合距離 M-O_{av.} および M-N_{av.} から各イオン半径を比較したところ、Ba (1.57 Å) ≤ Rb (+0.09 Å) < Cs (+0.28 Å) の順にイオン半径が大きくなっていった。この結果、**L2** は Ba より大きな金属イオンでも 1:1 の錯体を形成できることが判明した。**L2** を有する Rb 錯体と Ba 錯体の構造を詳細に比較すると結合距離や配向はほぼ同一で、族による違いは見られなかった。次に **L1** と **L2** の Ba 錯体の構造を比較したところ、ほぼ同様な配位様式であったが、エステルからカルボン酸になることで、Ba-O_{carboxylate} は **L2** と比較して **L1** で 0.2 Å 短くなっていた。その一方、クラウンエーテル部位との結合距離 (Ba-O_{crown}、

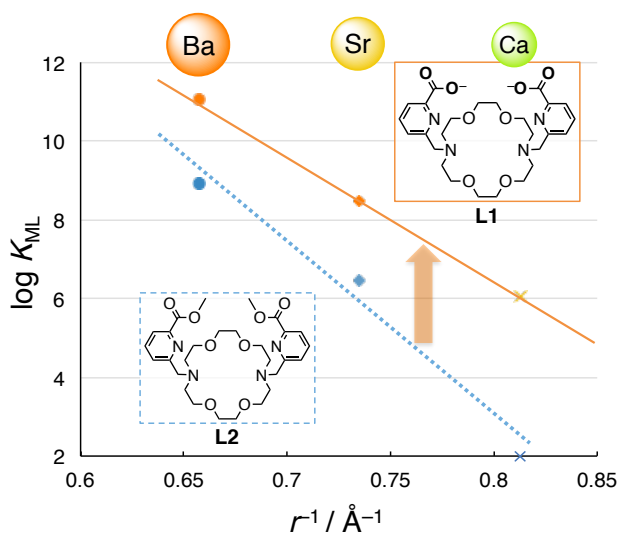


図 1. Ca, Sr, Ba に対する **L1** および **L2** の錯安定性

クラウンエーテル部位との結合距離 (Ba-O_{crown}、Ba-N_{crown}) が伸長していた。この静電相互作用の違いは、カルボン酸である **L1** の方が、エステルである **L2** よりも高い錯安定性を示す要因となっている。そのときの安定度定数 K_{ML} は Ca < Sr < Ba であり、イオン半径が大きくなるに従い安定度定数が増大する傾向にあった。最後に **L1** を用いたトレーサー量での錯体合成を行い、⁸⁵Sr, ¹³³Ba, ²²⁶Ra 錯体の定量を Ge 半導体検出器で行った。当日は以上の詳細について報告する。

【参考文献】 1) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751. 2) T. Rodriguez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3331.

(¹ 福島医大先端臨床研究センター, ² 住重加速器サービス, ³ 住友重機械工業)
 ○鷲山 幸信¹, 粟生木 美穂¹, 佐々木 茂範², 小田 敬³, 西嶋 剣一¹, 高橋 和弘¹

【緒言】 近年、アルファ放射体の医学利用に対する興味が広がりつつある。平成 29 年度原子力白書[1]においても、放射線・放射性同位元素の利用の展開のひとつとして紹介されるなど、国内での認知も高まっている。医学利用が期待されるこの α 放射体は 8 核種程度が知られているが、なかでも半減期 7.2 時間の ^{211}At は加速器で製造可能であり、国内での供給を考えた場合最も臨床応用が期待されるアイソトープである。国内では現在 6 つの施設で ^{211}At の製造および標識・非臨床試験が実施されている。福島県立医科大学は住友重機械工業が開発した中型サイクロトロン MP-30[2]と垂直ビーム照射ターゲットシステムを導入し、2016 年から ^{211}At の製造を開始している。製造には 32MeV まで加速した α ビームを Bi 金属に照射し、 $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$ 反応を用いている。本研究では垂直ビーム照射法による ^{211}At 製造に関して最適な条件を見出すために、照射ビームの電荷量、ターゲット面でのビーム径、デグレーダーによるエネルギーの減弱、Bi 金属の充填量、ターゲット容器の形状等を変化させ、製造量の最適化を行った。

【実験】 種々の形状の Al ターゲット容器を作成し、それぞれの容器形状に応じた Bi の照射試料を準備した。照射中に Bi 標的が融解することを前提とした形状と、照射中に Bi が溶けない様に冷却を施した形状である。 α ビームは MP-30 で 32MeV まで加速した後水平方向に取り出し、その後マグネットで 90° 下方向に曲げられ、照射装置に入射される。ビームはハーバー箔やデグレーダーによって 28~29MeV に減弱してビスマス標的に照射した。照射は最大 20eUA とし 5~90 分間照射した。照射試料は、短寿命核種を減衰させてから Ge 半導体検出器で ^{211}At の放射能を定量した。また、照射後の試料は乾式分離装置に導入し、乾式分離を行った。

【結果と考察】 各エネルギーにおける生成放射能は IAEA の報告値[3]とほぼ一致した。一方、乾式分離では、生成放射能に対して 50%程度を回収した。詳細については討論会の中で報告する。

[1] 原子力白書 (2017)

[2] Taniguchi et al., Proceedings of the 14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Sapporo, Japan, 162 (2017).

[3] S. M. Qaim et al. (eds.), IAEA Technical Report Series No. 473, IAEA, Vienna, Austria (2011).

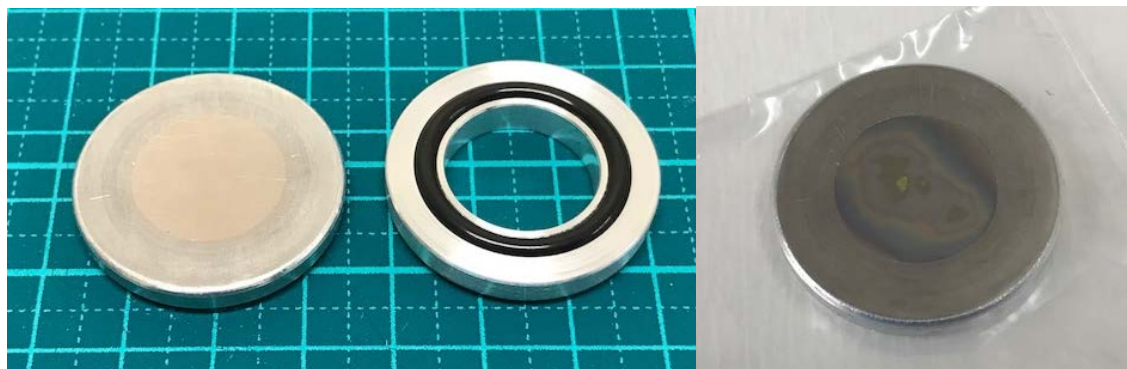


図 1. ^{211}At 製造用ターゲット容器と照射後のターゲット表面

Production of ^{211}At using middle-sized cyclotron, MP-30 and its purification
 WASHIYAMA, K., AOKI, M., SASAKI, S., ODA, T., NISHIJIMA, K., TAKAHASHI, K.

(¹化研、²東京大学、³京都大学) ○川上 智彦¹、ジャン ジェウン²、鈴木祐未¹、津口 明¹、蓼沼克嘉¹、関本 俊³、上坂 充²、大槻 勤³

【緒言】放射性テクネチウム (^{99m}Tc) は、我が国では年間 90 万件 (全世界で 3000 万件) のがんや臓器疾患の核医学診断に使われているが、その原料 (親核種) である ⁹⁹Mo の全量を海外に依存し、毎週大量に輸入している。⁹⁹Mo を国産する場合、ウランを使わないモリブデンを原料として電子線形加速器による ¹⁰⁰Mo (γ,n) ⁹⁹Mo 生成反応を利用する方法が検討されている。当社では ⁹⁹Mo から ^{99m}Tc を抽出する ^{99m}Tc マスターミルカー法 (TcMM) と小型 ^{99m}Tc ジェレレータ用アルミナ (NaC) により、高濃度・高品質の ^{99m}Tc 製造技術を開発した。加速器による製造は原子炉製造法に比べると比放射能が低く天然モリブデンから ¹⁰⁰Mo を濃縮することで改善されるが、この濃縮 ¹⁰⁰Mo は非常に高価でありリサイクルを実施する必要がある。本発表では、電子線加速器による ⁹⁹Mo 製造のための Mo 照射ターゲット材の検討や Mo 回収 (リサイクル) の検討などを行った結果を報告する。

【⁹⁹Mo/^{99m}Tc 製造プロセス】

⁹⁹Mo 製造用 Mo ターゲットの原料候補は、Mo 金属、MoO₃ である。Mo 金属は、1mm φ×10mm のワイヤーを束ねて照射サンプルとした。MoO₃ は、粉末原料を SPS 法 (放電プラズマ焼結法) により焼結し、照射用ターゲットを製作した。Mo を原料とする電子ライナック照射 ⁹⁹Mo-^{99m}Tc 製造プロセスを Fig.1 に示す。Mo ターゲット製造→ライナック照射→化学溶解精製→^{99m}Tc 抽出・診断利用のフローとなる。

【¹⁰⁰Mo 回収プロセス】

TcMM 法と NaC による使用済み ¹⁰⁰Mo は、Na₂MoO₄ 溶液となり、この溶液を再び Mo ターゲットとするための ¹⁰⁰Mo 回収プロセスを検討した。Na₂MoO₄ 溶液に HCl を加え、Mo を H₂MoO₄ として沈殿させた。アンモニア水で再溶解し、HCl を添加することで Na などの不純物を Mo から除去した。沈殿を遠心分離し、乾燥の工程を経て Air 雰囲気下で

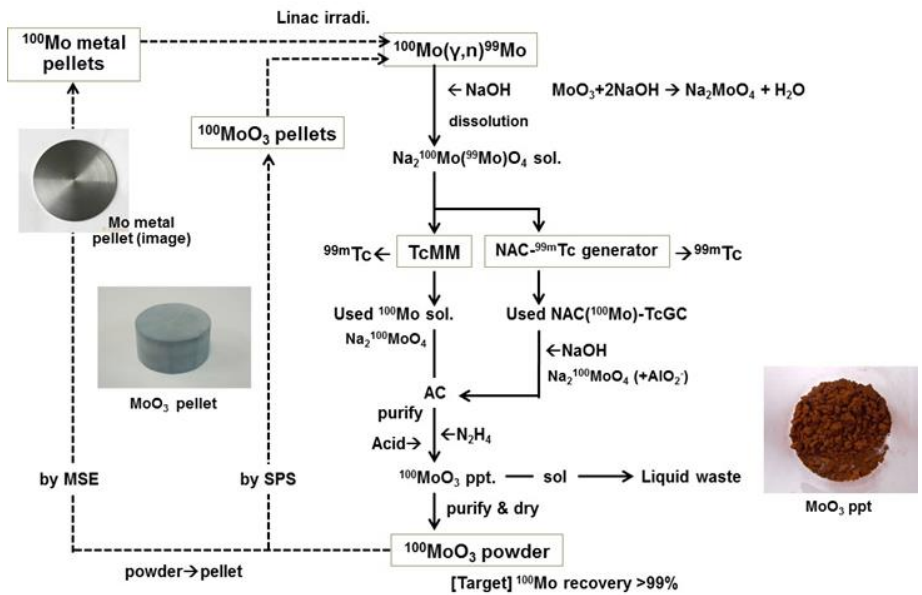


Fig.1 電子ライナック照射 ⁹⁹Mo-^{99m}Tc 製造プロセス

470℃に加熱し、MoO₃とした。更に 4%水素を含む Ar ガスに切り替え、600℃→1000℃と昇温することで高効率に金属 Mo に還元した。今後リサイクル Mo ターゲットにより ⁹⁹Mo/^{99m}Tc 製造プロセスを実施することでシステムの有効性を確認する。

Development of medical nuclide production system using electron linear accelerator

Study of Mo target for manufacturing Mo99-Tc99m

KAWAKAMI, T., JANG, J., SUZUKI, Y., TSUGICHI, A., TATENUMA, K., SEKIMOTO, S., UESAKA, M., OHTSUKI, T.

$^{211}\text{Rn}-^{211}\text{At}$ ジェネレーター開発のためのアスタチン溶媒抽出の研究
— ^{131}I との抽出挙動の比較及び酸化剤の効果の調査—

(¹金沢大院自然, ²金沢大理工, ³福島県医大先端セ, ⁴量研量子ビーム,
⁵理研仁科セ) ○新 裕喜¹, 川崎 康平¹, 青井 景都², 横山 明彦², 鷲山 幸信³,
西中 一朗⁴, 矢納 慎也⁵, 羽場 宏光⁵

【緒言】 α 線放出核種は β 線放出核種よりも高いがん治療効果が得られる。中でも ^{211}At は、 α 線放出率が強く半減期(7.2時間)も治療に適した長さであり、既に治療に使われている ^{131}I と同じハロゲン元素であることから注目されている。しかし、 ^{211}At は加速器で製造されるため、加速器施設から離れた場所での利用が困難である。そこで本研究室では親核種である ^{211}Rn から壊変してできた ^{211}At をミルキングする手法を研究してきた。現在、 ^{211}Rn を含んだドデカンから ^{211}At を溶媒抽出により分離しているが、 ^{211}At 逆抽出液であるエタノール水溶液中にN-ブロモスクシンイミド(NBS)を加えることで逆抽出率が向上することがわかっている。そのメカニズムについてはNBSから生じた Br_2 がAtを酸化すると予測しているが明確ではない。今回、 Br_2 の代わりに Cl_2 、 I_2 が生じるNCS、NISを用いた実験を行い、酸化剤の酸化還元電位の違いがAt逆抽出に与える影響を調べた。また、臭素水を酸化剤として添加した実験を ^{211}At と ^{131}I で行い、抽出挙動の違いを比較した。

【実験】 ^{211}At は理化学研究所のAVFサイクロトロン加速器で $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)$ 反応によって製造された。照射済みターゲットを6M硝酸に溶解し、1Mに希釈後 ^{211}At をドデカンに抽出した。 ^{131}I は1M硝酸溶液に調製してドデカンに抽出した。NCS、NBS、NISの比較実験では、90%エタノール水溶液中に0.18 mM, 1.8 mM, 18 mMとなるようにNCS、NBS、NISを加え、ドデカンから ^{211}At を逆抽出してAt分配比(水相/有機相)及び逆抽出率を求めた。 ^{211}At と ^{131}I の比較については、それぞれを含んだドデカン溶液から臭素水を0.18 mMとなるように添加した水、エタノール水溶液で逆抽出し、分配比及び逆抽出率を求めた。

【結果・考察】 NCS、NBS、NISの比較実験では全ての濃度でNBS>NCS>NISの順にAt分配比、逆抽出率が大きい値となった。NCSはNBSよりも酸化還元電位が大きくNBS同様にAtを酸化できるはずであるが、NCSから発生した塩素がエタノール水溶液中から揮発してしまったためこのような結果になったと推測する。 ^{211}At と ^{131}I の比較実験では、図に示したように ^{211}At は臭素水添加により分配比、逆抽出率が向上したが ^{131}I は変化がなかった。これは ^{211}At だけが臭素により酸化されて逆抽出されやすい化学形に変化したためだと考えられる。

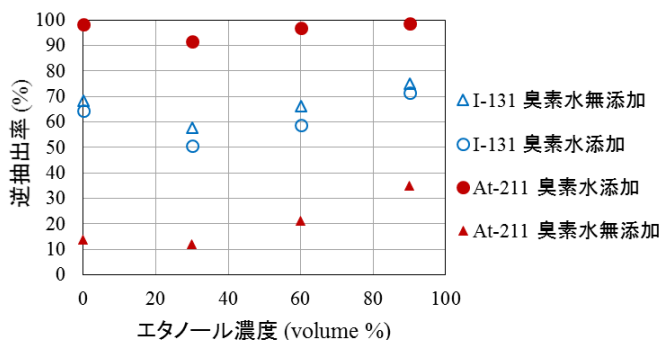


図 アスタチンとヨウ素の逆抽出率

Investigation on solvent extraction of astatine for $^{211}\text{Rn}-^{211}\text{At}$ generator
—Comparison to the ^{131}I behavior and investigation on the effect of oxidizing agents in extraction
SHIN, Y., KAWASAKI, K., AOI, K., YOKOYAMA, A., WASHIYAMA, K., NISHINAKA, I.,
YANO, S., HABA, H.

ケイ素—アスタチン交換反応を用いたアスタチン標識アミノ酸誘導体の合成

(¹量研高崎,²バングラデシュ国立核医学関連科学研究所,³群馬大院理工)

○渡辺 茂樹¹, Azim Mohammad Anwar-Ul^{1,2}, 西中 一朗¹, 佐々木 一郎^{1,3}, 大島 康宏¹, 山田 圭一³, 石岡 典子¹

【緒言】

α 線標的アイソトープ治療(TAT)ではアスタチン-211(²¹¹At)の利用が切望されており、その標識薬剤合成ではスズ—ハロゲン交換反応が広く用いられてきた。しかし、前駆体となる有機スズ化合物は、酸や熱に弱いために合成経路が複雑になるだけでなく、前駆体自身の潜在的な毒性が懸念される。そこで、我々は、スズと同じ第14族元素であるケイ素がハロゲンと交換反応を起こす点に着目し、ケイ素—アスタチン交換反応を用いた²¹¹At標識化合物合成について研究を進めてきた。本発表では、がん細胞への集積が期待される4-[²¹¹At]アスタト-L-フェニルアラニンの合成におけるケイ素—アスタチン交換反応の有用性を報告する。

【実験】

²¹¹Atは、量研高崎のAVFサイクロトロンを用いて加速した28.1 MeVヘリウムビームをビスマス(Bi)に照射することで²⁰⁹Bi(α ,2n)²¹¹At反応により生成した。その後、ターゲットを加熱することで²¹¹Atを乾式蒸留分離し、クロロホルムあるいはメタノール/N-クロロスクシンイミド溶液を用いて回収した。溶媒を窒素ガスで留去後、4-トリエチルシリル-L-フェニルアラニンを添加し、トリフルオロ酢酸(TFA)中70°Cで反応させた。TFAを留去後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析・放射能画分を分取し、得られた放射能画分をアミノ酸の集積が見られるヒト大腸がん細胞(LS-180)に添加することで取込み実験を行った。

【結果】

ケイ素前駆体と²¹¹Atとの反応生成物のHPLC分析した結果、保持時間(t_R)16.8分に大きなピークが見られた(図1)。この保持時間は別途合成した4-[¹³¹I]ヨード-L-フェニルアラニンとほぼ同じであった($t_R = 15.8$ min)。その後、回収した放射能画分をLS-180に添加した結果、放射能の取込みは時間依存的に増加するとともに、阻害剤存在下で細胞への取込みが有意に減少したことから、放射能成分はアミノ酸トランスポーター-1(LAT-1)依存的に取り込まれることが示された。以上の結果から、得られた放射能成分は4-[²¹¹At]アスタト-L-フェニルアラニンであることが明らかとなった。収率は64~75%、放射化学的純度は99%以上であった。

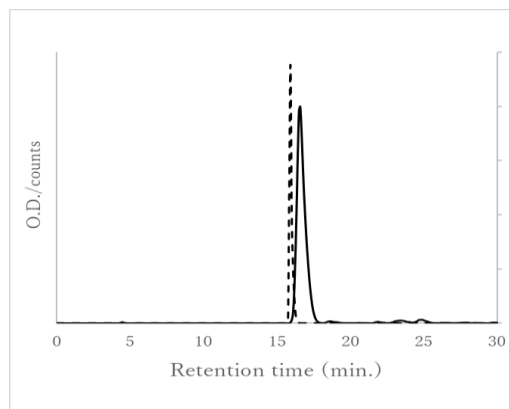


図1 反応後(—)、4-[¹³¹I]ヨード-L-フェニルアラニン(……)のHPLC分析結果

【まとめ】

4-[²¹¹At]アスタト-L-フェニルアラニン合成にもケイ素—アスタチン交換反応が有用であることが示された。フェニルアラニンはTAT薬剤として利用が期待される生理活性ペプチドの構成アミノ酸であることから、本法は²¹¹At標識ペプチド合成への応用も期待できる。

Synthesis of an astatinated phenylalanine derivative via silicon-astatine exchange reaction.

WATANABE, S., AZIM M.A., NISHINAKA, I., SASAKI, I., OHSHIMA, Y., YAMADA, K., ISHIOKA, N.S.

【緒言】金属内包フラーレンは籠状のフラーレン分子に金属原子が内包された非常に安定な構造を持つ。この堅牢な分子構造を利用して、放射性同位体を罹患部へ安全に輸送する放射性医薬品としての応用が期待されている^[1]。しかし、従来から用いられてきたアーク放電法等の合成法では金属内包フラーレンの生成効率が非常に低いため^[2,3]、上記のような応用研究はほとんど進んでいない。そこで我々は高速中性子による核反跳現象を利用した合成法に取り組んでいる。この方法では反跳された放射性金属原子が直接フラーレン分子に挿入されるためアーク放電法に比べ副生成物が少なく、生成する金属内包フラーレン化学種が単一であるという利点がある。先行研究^[4]ではこの方法により Sr@C₆₀ の合成を確認した。本研究では先行研究で用いられた Sr と同程度の反跳効果が期待される Y を反跳核として用い、中性子エネルギー 30 MeV 及び 50 MeV について Y@C₆₀ の合成を試みた。

【実験】粒径 400 nm (高純度化学研究所、純度 99.99%) 及び、粒径 30-50 nm (IOLITEC GmbH、純度 99.95%) の Y₂O₃ を用意し、それぞれに対し重量比 1:1 になるように C₆₀ (東京化成工業、純度 99.9%) を粉末状態、または CS₂ に溶解させた状態で混合した。これらを導電性黒色カーボンポリアリ袋に封入し D-C 反応により生じた高速中性子 (30 MeV 及び 50 MeV) を日本原子力研究開発機構 (JAEA) TANDEM 加速器及び、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター (CYRYC) にて照射した。照射後の試料を CS₂ に溶解しメンブレンフィルターでろ過し、フィルターを十分に乾燥させた後、ここにアニリンと conc. HCl を順に通じた。これらの溶液試料のガンマ線を Ge 半導体検出器で測定した。

【結果・考察】表 1 に各試料に対して作用させたそれぞれの溶液から検出された ⁸⁸Y の放射能の割合を示した。どの試料においても ⁸⁸Y の大半が HCl 溶液から検出されていることから、反跳された ⁸⁸Y の多くが標的物質である酸化物中に捕獲されていることが分かった。アニリン溶液からは数%から数%程度の放射能が検出されたが、CS₂ 溶液からはほとんど検出されなかった。アニリンには M@C₆₀ が溶解することが知られており、アニリン溶液中の放射能は ⁸⁸Y@C₆₀ に由来と考えられ、その収率は数%であることが分かった。この結果は先行研究における Sr を標的として用いた M@C₆₀ の収率と同程度であった。また、粉末状態で混合した試料が、C₆₀ を CS₂ に溶解させて混合した試料に比べて収率が大きくなる傾向がみられたことから、核反跳現象を利用した合成において C₆₀ を溶液にして混合し試料を調整する方法比べ、単純に粉末状態の C₆₀ を混合するほうがより適していることが分かった。

表 1 各試料のそれぞれの溶液における ⁸⁸Y の割合

粒径 (nm)	400	400	30 - 50	30 - 50	400	400	30 - 50	30 - 50
重量比 (mg:mg)	10:10	10:10	10:10	10:10	10:10	10:10	10:10	10:10
CS ₂ に溶解	有	無	有	無	有	無	有	無
高速中性子エネルギー (MeV)	30				50			
CS ₂	0	0	0.14 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.05 ± 0.003	0.09 ± 0.004	0	0.11 ± 0.005
アニリン	1.02 ± 0.03	0.96 ± 0.03	1.73 ± 0.05	2.67 ± 0.08	1.16 ± 0.02	2.11 ± 0.05	0.29 ± 0.01	0.47 ± 0.01
HCl	48.49 ± 1.4	97.88 ± 2.0	63.71 ± 1.2	53.46 ± 1.7	96.15 ± 4.0	93.39 ± 2.4	98.36 ± 3.4	97.67 ± 2.0
Filter	50.49 ± 1.7	1.16 ± 0.05	34.42 ± 0.98	43.69 ± 1.15	2.64 ± 0.05	4.41 ± 0.1	1.35 ± 0.05	1.75 ± 0.04
合計	100	100	100	100	100	100	100	100

[1] D. Michael, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5131-5138, (2007). [2] K. Akiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 181 (2001). [3] K. Sueki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 140 (1999). [4] 宮下由香, 首都大学東京大学院 修士学位論文 (2015)

【緒言】 金属内包フラーレン(EMF)はフラーレンに金属原子を内包した構造を持つ包摂化合物の一種である。ランタノイド元素(Ln)を内包したフラーレン(Ln@C₈₂)は金属原子から炭素ケージに電子が2ないし3つ移動しており、その電子状態は内包原子の種類よりも電荷移動数が大きく反映される。一方、HPLC 分析など多段階の吸脱着反応を用いた分離では固定相と直接相互作用する炭素ケージ上の電荷が等しくても、内包原子が変わると保持時間に差が表れる。このような化学平衡に現れる EMF の摂動的な電子状態の差が内包原子のどのような性質を反映しているのか明らかにすることは非常に興味を持たれるところである。実際に保持時間の微小な差異を議論するためには基準となる EMF との差を精密に測定する必要がある。このような分析を行うためには他元素同時分析が可能な放射化学的手法が非常に有効である一方、分析に適した放射性核種を使用できない場合には分析が非常に困難なものとなる。我々は La を標的として加速器で製造した ¹³⁹Ce を基準として一連の軽ランタノイド元素を内包した Ln@C₈₂ について保持時間の差異を調べてきた。一方で重ランタノイド元素については Dy や Er などのように半減期の比較的短い核種を使わざるを得ないものも存在し、いまだ分析は進んでいない。そこでトレーサー量の ¹³⁹Ce@C₈₂ フラーレンを基準として安定な Er、Dy フラーレンの挙動を調べることを試みている。本研究ではキャリアフリーな ¹³⁹Ce を得るために化学分離を行い、EMF 合成に適したトレーサーが可能であるかを評価・検討した。

【実験】 図に示した分離フローに沿って、¹³⁹Ce を K₂Cr₂O₇ で酸化させて水相(①)から有機相(②)に抽出しこれを水相(③)に逆抽出した。溶液①～③中の ¹³⁹Ce の量をそれぞれγ線測定によって定量し、キャリアとなる Cr や La の残留量を比色分析によって決定した。更に調製した ¹³⁹Ce トレーサーに新たなキャリアとして Tb を加えて硝酸塩とした後、多孔質炭素棒に含ませてアーク放電を行い EMF 合成への影響を評価した。

【結果】 表に各抽出段階における計数率及び Ce の抽出%を示した。最終的に得られた水相中(③)に観測された ¹³⁹Ce の放射能は抽出分離前の 93%でありほぼ定量的に回収できることが分かった。水相(③)中における Cr³⁺の量は酸化剤として加えた K₂Cr₂O₇ の 2.5%程度であることが分かり、標準物質の La は分離前の約 0.03%であったことから本抽出分離によりほぼ無担体といえる ¹³⁹Ce のトレーサー調製に成功した。更にこの ¹³⁹Ce を用いて合成した EMF を HPLC 分析した結果、HPLC クロマトグラムより EMF に相当する部分のピークが確認でき、本手法で調製した無担体 ¹³⁹Ce を用いて EMF の合成に影響がないことを確認した。

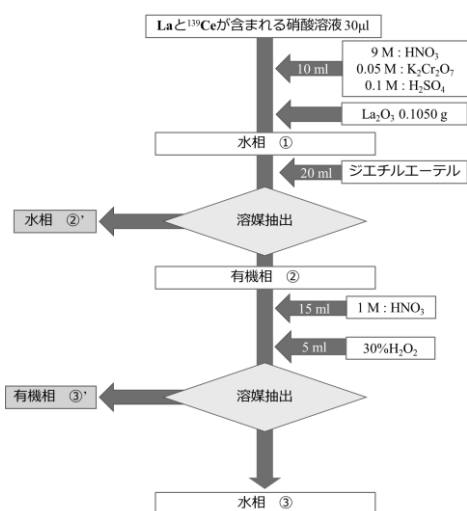


図 La と ¹³⁹Ce の分離フロー図

表 各試料の計数率と抽出%

	①	②	③
計数率 (cps)	1.09±0.01	0.99±0.01	1.01±0.01
		②'	③'
		0.057±0.004	< D.L.
¹³⁹ Ce の抽出%		②	③
		94.6±1.0	100

※ < D.L.は検出限界以下を表す

【緒言】東京湾では、夏季においてしばしば溶存酸素量が極端に少ない貧酸素水塊が発生し、魚介類の大量死を招く青潮の原因になりうるとして問題視されている。過去の大規模な浚渫によりできた窪地との関係などが明らかにされつつあるが、貧酸素水塊発生・拡大のメカニズム、およびその挙動などは未だ不明な点も多いのが現状である。現在、貧酸素水塊の評価は主に水質モニタリングにより行われているが、この方法では測定時点の貧酸素水塊の動態しか明らかにすることができない。我々は過去に発生した貧酸素水塊の履歴が直下の堆積物に記録されているものと捉え、堆積物を鉛直方向に採取し、酸化還元状態に敏感な(redox sensitive)元素の濃度や化学状態を堆積年代別に分析することで、過去の貧酸素水塊の履歴を明らかにすることを試みた。

【実験】サンプリングは千葉県幕張沖(2016年9月)および神奈川県横浜沖(2016年8月と2017年9月)にて実施した。幕張沖では、浚渫窪地内、およびその比較対照点として、窪地外の自然海底で行った。底質コアは、船上から不攪乱柱状採泥器により採取した。試料は深さ方向に2 cm ごとに切り分け、測定に供した。また、採泥と同時に、多項目水質計により溶存酸素量、酸化還元電位等の鉛直分布を観測した。

【結果および考察】機器中性子放射化分析(INAA)法により堆積物中の redox sensitive な元素として Fe, Mn, U, Th, Ce に着目して元素分析を行った。その結果、浚渫窪地では Mn の濃度が低くなっていたのに対し Fe では大きな違いが見られず、今回試料採取した浚渫窪地では Mn の沈殿が起こるほど酸化的环境にはなりにくい、Fe の沈殿が起こる程度には酸化還元電位の低下がとどまっていることが分かった。また、U, Th, Ce の濃度に注目し、酸化還元状態の評価を試みた。U は酸化的環境で溶解しやすく、還元的環境で沈殿しやすいが、Th, Ce は逆の挙動をとるので、Th/U, Ce/U 比が大きくなるほど、より酸化的環境になってものと推定される。その結果、横浜沖<幕張沖自然海底<幕張沖浚渫窪地の順に還元的環境になっていることが分かった(Fig. 1)。この結果は、水質データや、昨年報告した ⁵⁷Fe メスバウアー分光法による推定結果とよく一致した。このことから、これらの手法を併せて用いることは、底質の酸化還元状態をより緻密に評価する上で大いに有効であると考えられる。

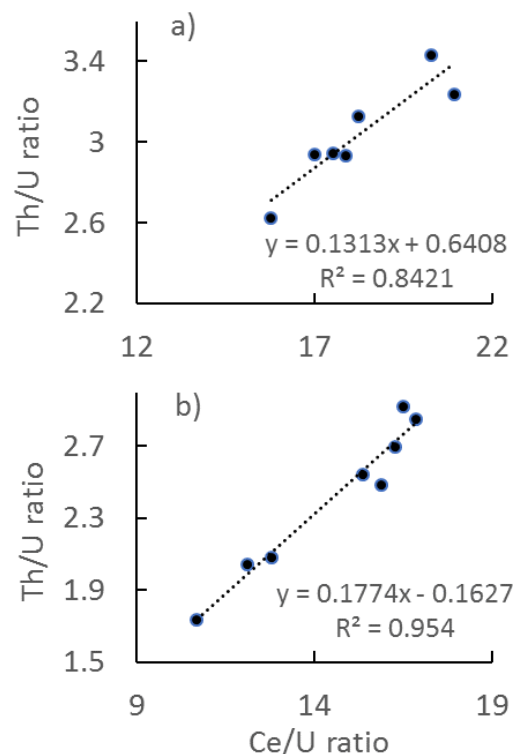


Fig. 1. Th/U-Ce/U plots in the sediments collected from (a) flat seafloor off Yokohama and (b) dredged trench off Makuhari.

A study on the sedimentary environment of Tokyo-bay sediments under hypoxia.

MATSUO, M., KOMIRI, M., SHOZUGAWA, K., OKUMURA, R., IINUMA, Y., TAKAMIYA, K.

【緒言】 近年、スマートグリッドの核心である二次電池の開発が盛んに行われている。電力貯蔵用二次電池として米国等で実際に使用されているバナジウム・レドックスフロー電池 (VRFB、図 1) は、4つの酸化状態を有するバナジウムの2組の酸化還元対を正負極活物質として利用する。VRFB のセル内は、正負極室が陽イオン交換膜で隔てられており、両極活物質の混合を防いでいる。しかし、膜の性質上、膜透過による活物質の混合は避けられないため、これを極小にするイオン交換膜の研究開発が進められている。開発したイオン交換膜の評価では、単一元素を活物質として利用するという VRFB の特徴上、ICP-AES 等の元素分析による運転時の膜透過の観察が困難であり、本研究はこれに代わる放射性バナジウム V-48 の放射線測定による膜透過の直接観察法を開発する。

【実験】 放射性バナジウムは、東北大学電子光理学研究センターの加速器を用いた γ 線照射により製造した。照射ターゲットとして V_2O_5 をペレット成形し、 $(\gamma, 3n)$ 反応より V-48 を得た (図 2)。放射性不純物として生成する放射性スカンジウムを HDEHP-シクロヘキサンによる溶媒抽出法にて分離し、バナジウムの安定同位体と V-48 を含む硫酸溶液を調製した。膜透過測定 (図 3) では、測定側に安定同位体だけの硫酸バナジウムを入れ、対側に V-48 を含む硫酸バナジウム溶液を入れてポンプにて溶液を循環した。鉛遮へい体に覆われた放射線測定器は測定側の流路にあり、内に引き込んで対側からの強力な放射線を遮へいした状態で測定した。放射線測定器には Ge 半導体検出器を用い、溶液を循環した状態で放射線量の経時変化を観察した。

【結果】 イオン交換膜に Nafion117 を用い、VRFB 放電状態に対して V-48 の放射能測定を行ったところ、一定のばらつきを有した右肩上がりの分散図を得た。最小自乗近似による V-48 の平均壊変数を決定し、実測値との差を標準化した分布図を作成したところ、ガウス分布に概ね一致することが確認できた。さらに、予め導出した V-48 の放射能とバナジウム安定同位体の濃度の相関関係より、バナジウムの膜透過量が評価できた。

Investigation of direct observation system for measurement of crossover in VRFB by using V-48
SHIRASAKI, K., YAMAMURA, T.

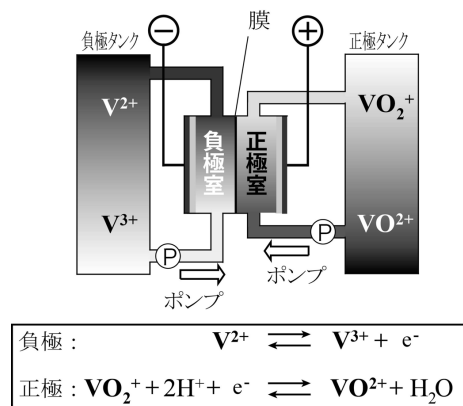


図 1 VRFB の概略図

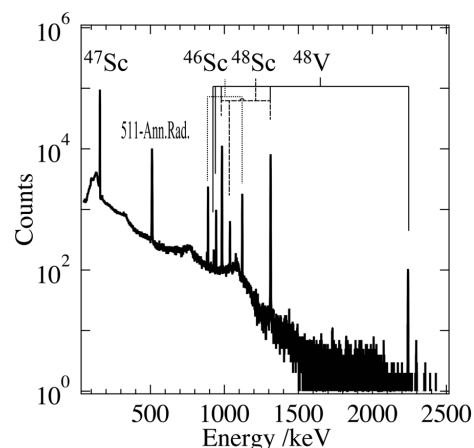


図 2 照射後試料の γ 線スペクトル

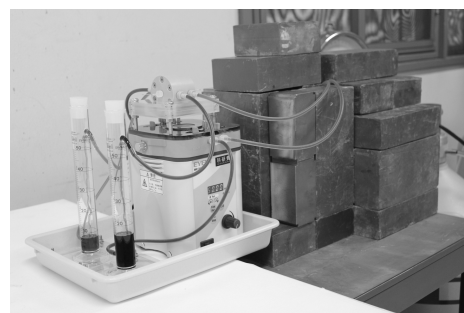


図 3 膜透過測定に使用した実験装置

【緒言】 福島第一原発事故における初期被ばく量の評価においては、短半減期核種の寄与が大きくなる。演者らは短半減期核種として放射性テルルや放射性銀に着目した研究を進めている。 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (半減期 250 日) は、福島県内において広く検出されているが、放射性ヨウ素と比較して報告数は多くない。データの少なさに起因する被災住民の不安解消のためにも、線量 (特に、内部被ばく線量) の評価は重要な課題であり、環境や生体内での放射性物質の挙動を把握するために植物実験および動物実験を行う必要がある。そこで、本研究では、このような実験に適したキャリアフリーの ^{105}Ag (半減期 41.3 日) の製造と精製について検討を行った。

【実験】 ^{105}Ag は、カドミウムに光量子を照射することで製造した。石英管内に塩化カドミウム水和物を 2.5 g 入れ、 350°C で 5 時間加熱し脱水させ、真空溶封し標的試料とし、京大複合研の電子ライナックにおいて、30 MeV の電子を水冷白金に照射して発生する制動放射線 (光量子) を 12 時間照射した。照射したカドミウムから ^{105}Ag を精製するために、水酸化物生成および陰イオン交換樹脂の 2 つの方法を組み合わせで行った。塩化カドミウムを 0.1 M HCl に溶解したものを初期溶液とした。この溶液に水酸化ナトリウムを加えて、カドミウムを水酸化物の沈殿として除去した。 ^{105}Ag の一部が共沈するため、沈殿を塩酸で溶解した後、再度、沈殿処理を行い、 ^{105}Ag の回収を行った。回収した溶液に塩酸を加え pH を 1 程度にした溶液を陰イオン交換樹脂 (Cl 型、100 – 200 mesh) に通すことで、まずナトリウムを除去し、次に 0.1 M HCl を通すことでカドミウムを除去した。最終的に、0.1 M HNO_3 により ^{105}Ag を樹脂から溶離した。光量子照射により、 ^{105}Ag の他に ^{109}Cd も製造される。両核種のガンマ放射線をゲルマニウム半導体検出器で測定し、精製操作における元素の分配挙動を確認した。最終製品に含まれるカドミウム濃度の測定には、ICP-AES を用いた。

【結果】 照射終了時の誘導放射能は、 ^{105}Ag および ^{109}Cd が、それぞれ 2.0×10^5 Bq および 1.7×10^5 Bq であった。水酸化物生成による精製では、上澄み溶液の pH が 11 のとき、 ^{105}Ag の上澄みへの残留率は 0.72 となり、 ^{109}Cd の除染係数はおおよそ 10^3 となった。陰イオン交換樹脂による精製では、溶離液が 0.1 M HCl のときは ^{109}Cd のみが溶出し、0.1 M HNO_3 のときに ^{105}Ag が溶出した。 ^{109}Cd の溶離曲線はテールを引くため、溶離液の総量がベット体積の 140 倍に及ぶが、 ^{105}Ag のフラクション中に含まれる ^{109}Cd の放射能は検出限界以下にすることができた。これは、除染係数が 10^3 であることに相当する。2 つの精製方法の組み合わせにより、除染係数が 10^6 程度になることが期待できたので、初期溶液に対して精製を施し製品を得たところ、 ^{105}Ag の比放射能は 6.8 (kBq/mL)、安定カドミウム濃度は 10ppb となった。この結果は、除染係数が 6.7×10^6 であることに相当する。水酸化物生成および陰イオン交換樹脂を用いることで、生物に対して毒性のあるカドミウム濃度を低く抑えたキャリアフリーの ^{105}Ag トレーサーを製造することができた。今後、製造したトレーサーを使用して土壌植物移行実験や動物への吸収実験を行い、福島原発事故における短半減期核種 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の線量寄与について研究を進めていく。

本研究の一部は、環境省委託事業「平成 30 年度放射線健康管理・健康不安対策事業 (放射線の健康影響に係る研究調査事業)」において実施したものである。

Production and Purification of ^{105}Ag

KUBOTA, T., IWATA, T., FUKUTANI, S., TAKAHASHI, T., TAKAHASHI, S.

飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析による Ni 基超合金の非破壊元素分析

(原子力機構¹、IMP²、NAT³)○藤 暢輔¹、黄 明輝^{1,2}、瀬川 麻里子¹、前田 亮¹、常山 正幸^{1,3}、木村 敦¹、中村 詔司¹

【緒言】 中性子ビームを用いた非破壊元素分析法として、即発ガンマ線分析(PGA)と中性子共鳴捕獲分析(NRCA)がある。J-PARC の物質・生命科学実験施設の BL04 に設置されている中性子核反応測定装置(ANNRI)では、大強度パルス中性子を用いることで、PGA と NRCA を同時に測定する事ができるほか、更にこの2つの分析手法を組み合わせた分析(TOF-PGA)も同時に行う事ができる[1]。TOF-PGA は、ガンマ線のエネルギーと中性子のエネルギー(共鳴のエネルギー)を同時に用いる事ができるため、優れた峻別性能をもち、容易に核種を同定することができる。そのため、複雑な組成を持つ試料の分析を行う際に威力を発揮する。

Ni 基超合金は、高温強度、耐食性、耐酸化性などにおいて優れているため、高温タービン等に用いることを目的とした次世代 Ni 基超合金の開発が進められている。一般的に Ni 基超合金は多くの金属元素を含むため、それぞれの元素の含有量を正確に知ることが難しい場合がある。そのため、ANNRI において開発した TOF-PGA を Ni 基超合金試料に適用し、その評価を行う事とした。

【実験と結果】 Ni の他に 10 種類程度の金属元素を含む 2 種類の Ni 基超合金の模擬試料を作成し、ANNRI に設置されている 2 台のクラスター Ge 検出器と 8 台のコアキシャル Ge 検出器を用いて測定を行った。ANNRI で用いているデータ収集系は複雑なデータバッファを持ち、特殊な波形成形を行っているため、デッドタイム補正が容易ではない。デッドタイム補正のための半経験的な補正式を導出し、その補正法を Ni 基超合金の PGA、NRCA、TOF-PGA 測定データに適用した。前述の通り、ANNRI では PGA、NRCA、TOF-PGA 測定を行う事ができるが、即発ガンマ線や共鳴のエネルギーや強度は元素(核種)毎に異なるため、Ni 基超合金に含まれる金属元素毎に最適な測定条件が異なる。このため、PGA、NRCA、TOF-PGA 測定データを解析し、元素毎に最適な測定法を求めた。本発表では TOF-PGA の開発状況や、フィルター装置などの ANNRI 装置の高度化について報告するとともに、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。

【謝辞】

本研究は科研費 JSPS (JP17H01076) の助成を受けた成果を含む。

【参考文献】

1) Y. Toh et al., Anal. Chem. 86, 12030–12036 (2014)

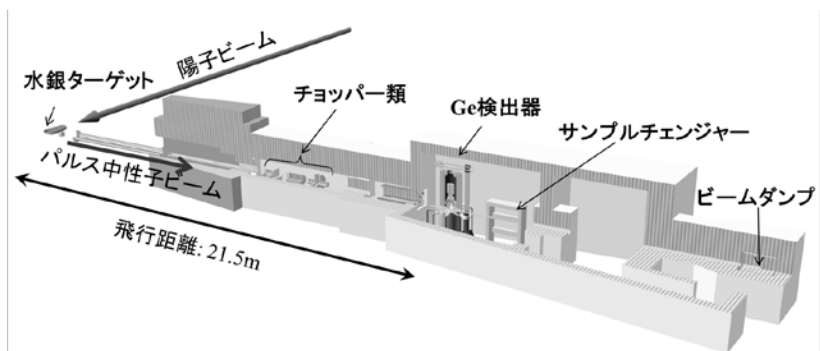


図 1 中性子核反応測定装置 ANNRI

Non-destructive elemental analysis of Ni-based super alloys by using time of flight prompt gamma-ray analysis, TOH, Y., HUANG, M., SEGAWA, M., MAEDA, M., TSUNEYAMA, M., KIMURA, A., NAKAMURA, S.

【緒言】 X 線あるいは重粒子 (炭素) 線の照射により水溶液試料中に生じる活性酸素種 (ROS) の生成量の定量的評価を試みた。ヒドロキシラジカル ($\bullet\text{OH}$)、過酸化水素 (H_2O_2)、および酸化反応量について、電子スピン共鳴におけるスピントラッピング法またはレッドククスプローブ法によって測定し LET 依存性を調べた。

【実験】 $\bullet\text{OH}$ の生成量は、電子常磁性共鳴 (EPR) スピントラッピング法により DMPO をスピントラップ剤として測定した。様々な濃度の DMPO 水溶液に X 線または異なる LET の炭素線を照射し、試料溶液中に生じる DMPO-OH を X-band EPR 装置で測定して、 $\bullet\text{OH}$ の生成量とその生成密度を評価した。TEMPOL 水溶液への X 線照射による TEMPOL の消失が H_2O_2 の生成を反映する反応であることから、炭素線を照射した 0.1 mM の TEMPOL 水溶液を X-band EPR 装置で測定し、X 線での H_2O_2 生成量と TEMPOL 焼失量の関係に基づいて炭素線の H_2O_2 の生成量を予想した。異なる濃度の H_2O_2 と 0.1 mM の TEMPOL を含む反応溶液に UVB を照射あるいは 1 mM の $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を添加し、UVB 照射後の TEMPOL 濃度あるいは Fe^{3+} 添加後の TEMPOL 濃度の揭示変化を X-band EPR で測定して、異なる H_2O_2 濃度における TEMPOL 消失量との関連を調べた。また別に、X 線または炭素線を照射した milli-Q 水に 50 mM の DMPO と 50 μM の FeSO_4 を添加し、試料中に生じる DMPO-OH を X-band EPR 装置で測定し、 H_2O_2 生成量を予想した。酸化反応量は、主に $\bullet\text{OH}$ およびヒドロペルオキシラジカル (HO_2^\bullet) によって生じるものと仮定し、0.1 mM の TEMPOL と 1 mM の GSH を含む反応溶液に X 線または炭素線を照射し、照射後の TEMPOL の消失量を X-band EPR で測定して酸化反応量を評価した。また酸化反応量については低酸素条件下でも実験を行い、 HO_2^\bullet の寄与を評価した。

【結果】 $\bullet\text{OH}$ の生成は、mmol/L あるいは mol/L レベルの 2 つの異なる密度の $\bullet\text{OH}$ 生成が予想された。 $\bullet\text{OH}$ の総生成量は、線量が一定であれば、X 線でも炭素線でもほぼ一定で 1.2~1.3 $\mu\text{mol/L/Gy}$ 程度であった。しかしながら mmol/L レベルの比較的疎な $\bullet\text{OH}$ の生成量は、LET が大きくなるにしたがって減少し、X 線では 0.61 $\mu\text{mol/L/Gy}$ 、20 あるいは 80 keV/ μm の炭素線ではそれぞれ 0.53 と 0.38 $\mu\text{mol/L/Gy}$ であった。TEMPOL の減衰に基づく H_2O_2 生成量の予想では、X 線、20 あるいは 80 keV/ μm の炭素線ではそれぞれ 0.21、0.57、0.35 $\mu\text{mol/L/Gy}$ であった。しかしながら、異なる過酸化水素条件での TEMPOL 水溶液への UVB 照射および Fe^{3+} 添加による TEMPOL の減衰は、高濃度の H_2O_2 生成のみで生じたことから、放射線照射による TEMPOLNO 減衰は高濃度の H_2O_2 生成のみを反映していると考えられた。 Fe^{2+} 添加後の $\bullet\text{OH}$ 生成量に基づく H_2O_2 生成量の予想では、X 線、20 あるいは 80 keV/ μm の炭素線でそれぞれ 0.22、0.26、0.29 $\mu\text{mol/L/Gy}$ であった。酸化反応量は、X 線、20 あるいは 80 keV/ μm の炭素線でそれぞれ 2.74、1.17、0.66 $\mu\text{mol/L/Gy}$ であった。低酸素の照射条件では、酸化反応量が低 LET 照射で減少したが高 LET 条件では変化は見られなかった。ROS の生成量は局在しており、また LET に応じて変化するため、炭素線照射では試料内に生成する ROS は一様ではないことがわかった。

LET Dependence of Reactive Oxygen Species Generations in an Aqueous Sample Irradiated by Heavy-Ion Beam

MATSUMOTO, K., NYUI, M., UENO, M., OGAWA, Y., NAKANISHI, I.

(¹名大 ISEE, ²中央大文, ³多賀高校, ⁴龍谷大古典籍セ) ○小田 寛貴¹, 池田 和臣², 安 裕明³, 坂本 昭二⁴

【はじめに】 平安・鎌倉時代以前の写本は、現在するものが極めて少ない。これは、室町時代以降の茶道の流行に伴い、古写本が茶室で鑑賞する掛軸の題材に利用されてきたためである。江戸時代になるとこうした古筆を収集することが流行し、集めた古筆を貼り並べたアルバム帖(古筆手鑑)まで制作されるに至る。こうした状況の中、平安・鎌倉以前の古写本・絵巻・経典などは頁毎ないし数行ごとに裁断され、時には表裏を剥いで二枚にし、解体されるようになる。やがて古筆手鑑に貼り並べる書の順番に一定の形式が形成されるようになる。すなわち、巻頭には聖武天皇の書、次に光明皇后、3番目には嵯峨天皇、4番目には檀林皇后といった具合である。さらに、古筆手鑑が武家や公家の嫁入り道具の一つとなるに至って、古写本解体は一層加速されることになる。同時に、入手できず欠落した部分を、偽物で補うことも行われるようになる。特に、代理のきかない歴史上の有名人の書は不足することになり、その分、偽物も多くなることになる。本研究では、こうした歴史上有名な人物の手になるとされる書の真贋判定を目的として、その¹⁴C年代測定を行った。

【実験】 測定資料は、表1に挙げた3人のものとされる書4点である。これらの端から試料を裁断し、蒸留水中に浸し、文字の書かれている本紙を裏打紙から剥離させた。その後、超音波洗浄、HCl・NaOHによる処理、グラファイト合成を行い、(株)パレオ・ラボ Compact AMSによって¹⁴C年代を得た。

【結果】 結果を表1に示す。暦年代への換算には、IntCal13 較正曲線を用いた。

表1. 歴史上の有名人の手になるとされる書の¹⁴C年代測定

伝承筆者名	伝承筆者の生没年	¹⁴ C年代[BP]	較正暦年代[cal AD]
小野道風	894~966	1004±20	1017~1027
西行	1118~1190	594±21	1316~1401
西行	1118~1190	782±22	1224~1277
後鳥羽上皇	1180~1239	698±22	1278~1290

【考察】 較正暦年代を通覧するに、いずれの書も、筆者とされる人物の生没年よりも新しい年代を示している。すなわち、これらはいずれも真筆ではなく、後世の別人の手になる書であるという結果である。しかし、この年代値からは、多くの偽物で考えられてきたこととは異なる原因が浮かび上がってくる。有名人の書の偽物が制作されたのは、古筆手鑑を補完するために、それらの需要が高まったところに原因があり、その時期は古筆手鑑制作が活発化した江戸時代以降であるとするのが通常である。これに対し、本研究で得られた年代値は、いずれも真筆ではないものの、江戸時代よりも古い時代を示している。つまり、偽物を制作する意図のもとで書かれたものではなく、別の解釈を与えることも可能である。その一つは、悪意ある模写ではなく、有名人の流麗な筆跡を手本として書いた後世の写しであるという解釈である。また、全く別人の書が、後世になって、小野道風や西行の書と鑑定されたと考えることもできる。この場合、その書は稚拙なものではなく、道風や西行クラスの書として高い格付けをなされたことになる。本研究の結果は、偽物といっても一概に稚拙な書である、ないしは、江戸時代に書かれたものであると論ずることはできないことを示している。偽物に関する研究は、真筆研究ほど進んではないが、偽物作成には偽物を作成する歴史的な原因が存在するはずであり、その探求も歴史研究の一つであると考えている。

【緒言】福島第一原子力発電所事故で発生した汚染水が滞留する建屋や貯蔵タンク内の安全性評価及び汚染水の適切な処理を行う上で、汚染水中のアクチノイド (An) の挙動の把握・解明が重要である。しかし、汚染水環境は An コロイドが形成し易い条件であるため挙動把握の困難さが指摘されている。これまで発表者らは、原子価変化に伴う析出反応に着目し、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を用いて、弱酸性溶液中で U(VI) から U(V) への還元に伴い形成する U(IV) 析出物が、析出過程は三段階の過程で進行し、2 段階目で U(IV) 水酸化物を形成し U(V) から U(IV) への還元に対する触媒作用を有すること、3 段階目で U(IV) 酸化物を形成することを見出している^{1),2)}。本研究では、An 元素での電解析出反応の違いを明らかにするために、Np(V) の還元に伴う析出反応を調査した。

【実験】試料は、5 価と 6 価が混在するネプツニルイオン溶液 (最終濃度 1 mM) に支持電解質として NaClO₄ (最終濃度 1 M) を添加し、NaOH で pH を 3.0~4.0 に調整した。あらかじめ +0.6 V でバルク電解して原子価を調整した Np(V) 溶液を、作用極、対極及び参照極として、金蒸着水晶振動子、白金及び銀/塩化銀電極を用いて EQCM 測定した。

【結果と考察】pH 3 と 4 の Np(V) 溶液のサイクリックボルタモグラムを測定したところ、高い pH ほどより正電位 (pH 3: -0.8 V, pH 4: -0.5 V) で還元種の析出が確認され、Np の析出反応にも U 同様水酸化物の関与が示唆される。一方、pH 4 で Np(V) が Np(IV) へ還元する電位として -0.75 V を印加し還元電流及び析出量の時間変化を測定したところ、電解開始直後より還元電流及び Np 析出物が観測されたが、1.6 µg 程度 (析出化学種 10 層程度相当) の析出で還元電流が観測できなくなり析出量が一定となった。この析出挙動は、電解とともに U(IV) が析出し続ける U と大きく異なる。Np(V) の電解還元の電気量と析出量の関係を解析した結果、Np(IV) 酸化物 (NpO₂) として析出していることが分かった。以上のことから、Np の析出反応では、還元反応に伴い Np(IV) 水酸化物が形成し、この析出物が酸化物へ状態変化する過程が推定される。また、電極表面が酸化物で覆われることにより Np(V) の還元が阻害されることが示唆される。次に、U/Np 間での析出反応が異なる要因を考察するために、各析出物のインピーダンススペクトルを測定した。析出物を有する電極の等価回路に基づきスペクトルを解析したところ、U(IV) と Np(IV) 析出物の電気抵抗値は、それぞれ $6.7 \times 10^8 \Omega/\text{mol}$, $1.1 \times 10^{14} \Omega/\text{mol}$ となり、Np(IV) 析出物は U(IV) 析出物よりも電気抵抗値が約 15 万倍大きかった。よって、Np 析出物による Np(V) の還元反応の阻害は、電気抵抗の大きさによることが明らかになった。本研究は JSPS 科研費 JP15H04247, JP18K14160 の助成を受けたものです。

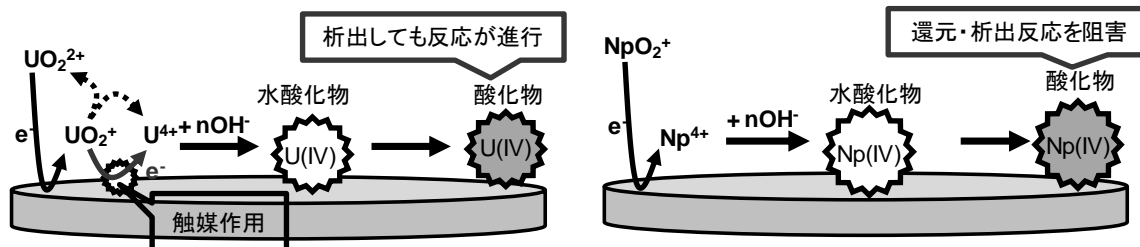


図 ウランとネプツニウムの電解析出の推定機構。

1) Y. Kitastuji, H. Otake, T. Kimura and S. Kihara, *Electrochim. Acta.*, **2014**, 141, 6. 2) K. Ouchi, H. Otake, Y. Kitastuji, M. Yamamoto, *ECS Trans.*, **2017**, 75, 51.

Difference in electrolytic deposition of uranium and neptunium
OUCHI, K., OTAKE, H., KITASTUJI, Y.

短寿命 α 線核種の合理的規制のためのデータ取得による安全性検証と安全管理・教育方法の開発

(¹ 阪大院理、² 阪大 RI セ、³ 阪大放射線機構、⁴ 阪大院医、⁵ 京大複合研、⁶ 東北大金研、⁷ 東北大 ELPH、⁸ 理研仁科セ、⁹ 福島医大) ○篠原厚^{1,3}、吉村崇²、豊嶋厚史³、兼田加珠子^{1,3}、張子見¹、永田光知郎²、渡部直史⁴、大江一弘⁴、畑澤順⁴、山村朝雄⁵、白崎謙次⁶、菊永英寿⁷、羽場宏光⁸、鷲山幸信⁹

【背景】 短寿命 α 核種は医学応用のための研究が精力的に進められている。近い将来、これらの核種の大量製造と医学利用が盛んになると期待される。作業員、公共の安全を確保しつつ、研究開発を支えるための合理的な放射線管理のために、法令および安全管理の根拠となる飛散量、排気、排水への混入量、表面汚染に関するデータを取得することと、管理手法の開発が必須である。本研究は、昨年度に始まった原子力規制庁の放射線安全規制研究戦略的推進事業費の受託研究（H29-30）として進めている。

【目的】 本研究では、²¹¹At、²²³Ra および ²²⁵Ac とそれらの壊変核種について空気中への飛散量、表面汚染、排気、排水中への混入量のデータ取得を目的として、RI 製造・精製・標識（化学合成）・細胞実験・動物実験に対するモデルとなる実験を行うこと、及び放射線業務従事者、医療従事者の作業実態を調査するとともに、効果的な教育訓練プログラムを作成することを目的としている。

【結果】 これまでに具体的に以下の項目について実験・調査が行われた。

- 化学実験における ¹³¹I の飛散率のデータ取得
- 化学実験における ²¹¹At の飛散率、表面汚染、排水中濃度のデータ取得
- 動物実験における ²¹¹At の飛散率、表面汚染、排水中濃度のデータ取得
- 化学実験における ²²³Ra の飛散率、表面汚染、排水中濃度のデータ取得
- 各種実験下における ²²⁵Ac の空気中濃度・表面汚染・排気、排水中濃度データの取得による安全性の検証
- 医療従事者の安全確保のための ²²³Ra 医療現場調査
- 短寿命 α 線核種の安全管理、安全取扱教育法開発

新たに提案したセットアップ（図 1 参照）で、¹³¹I の飛散率実験を行い、実験のプロトコルの作成と、文献値[1]の比較から方法論の妥当性を検討した。主な結果として、²¹¹At の飛散率は、大きな値となる場合もあるが、実験条件により大きく変動し、化学形が不明なことが課題として明らかとなった。また、動物へ投与した場合、主な排出経路と考えられている糞尿と体内残留量の測定から、呼気等からの飛散が少ないことが推定された。

現在、データの再現性と種々の化学的条件におけるデータ取得、及びその結果の評価法の検討を進めている。

【参考文献】 [1] 高田茂、武藤利雄、伊藤伸彦、北原 明治、千坂治雄、久世逸郎、立石恒夫、中村吉秀、池田正道, RADIOISOTOPES, Vol 32, 260-269 (1983).

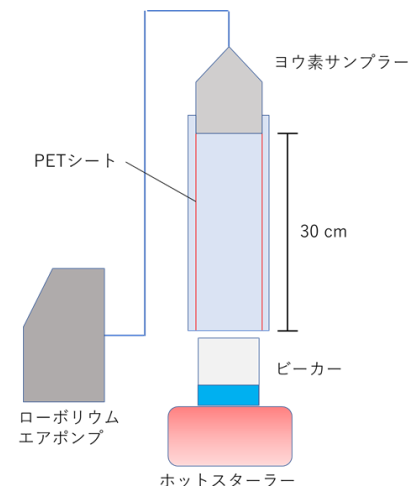


図 1. 飛散率測定のためのセットアップ

Safety verification by experimental data for rational regulation of short-lived α -emitting nuclides and development of radiation safety management and educational method
SHINOHARA, A., YOSHIMURA, T., TOYOSHIMA, A., KANEDA, K., ZHANG, Z., NAGATA, K., WATABE, T., OOE, K., HATAZAWA, J., YAMAMURA, T., SHIRASAKI, K., KIKUNAGA, H., HABA, H., WASHIYAMA, K.

【緒言】 ^{111}In は、核医学分野において造血骨髄の骨髄シンチグラムによる診断や ^{90}Y による RI 標識抗体療法 of 適否判断のためのシンチグラムに使用されている。 ^{111}In は半減期 2.8 日で EC 壊変し、171keV(分岐比 90.7%)と 245keV(同 94.1%)の γ 線をカスケードに放出する。このため、sum-peak 法により放射能を算定することができる可能性がある。今回、 ^{111}In の放射能算定に sum-peak 法の適用を試みた。

【実験】 塩化インジウム($^{111}\text{InCl}$)注(放射性医薬品、日本メジフィジックス)、74 MBq/1mL を10倍希釈し、約 50 kBq をガラスろ紙(GF/C, Whatman)上に滴下した。乾燥後、パウチして密封した。高純度 Ge 検出器(GEM35190, Ortec)の検出器軸上で、線源-検出器間(SD)距離を変えて測定した。また、2in NaI(Tl)検出器(51BP51/2-X, SCIONIX)の軸上で、SD 距離を変えて測定した。

【結果と考察】 Fig.1 に HPGe 検出器で測定した ^{111}In の γ 線スペクトル一例を示す。2本の γ 線およびそのサムピークが主要なピークであるが、他に、245keV の γ 線のチャンスコインシデンスおよび $^{114\text{m}}\text{In}$ (半減期 50 日)のピークも観察できる。 $^{114\text{m}}\text{In}$ の混入率を検定日時で計算すると 0.25%であり、Ge 検出器で測定する限り、サムピーク法での放射能評価にはあまり影響しなかった。 ^{111}In の放射能を sum-peak 法および modified sum-peak 法^[1]で計算した結果、検定日時において 67 MBq および 70 MBq と評価され、製品の検定値である 74 MBq に近い値となった。一方、NaI(Tl)検出器では、計数効率が高いことおよびエネルギー分解能が低いことの影響により、各ピークを十分に分解することができず、sum-peak 法の適用は、難しかった。

sum-peak 法により放射能の定量ができると、組織内に存在する ^{111}In の放射能を推測することができ、組織の取り込み率などの情報を得ることができるようになる。

【結語】 ^{111}In の放射能を sum-peak 法で計算することができることが分かった。

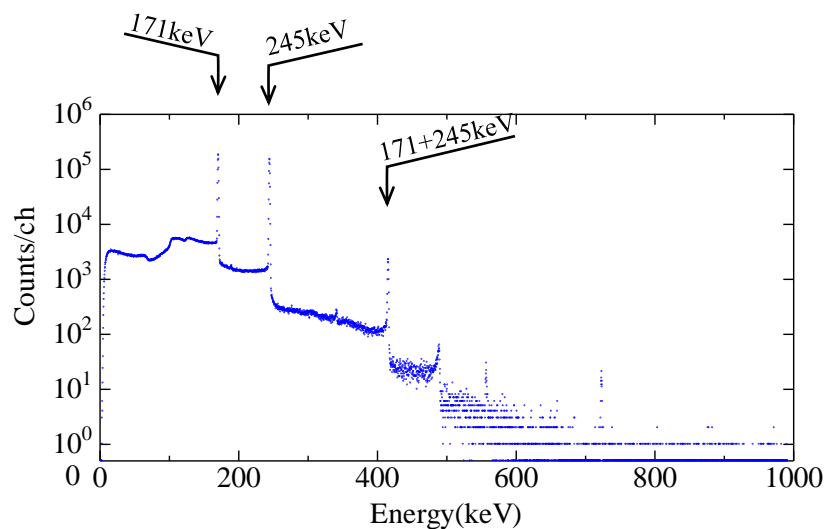


Fig. 1 An energy spectrum of ^{111}In .

[1] Ogata, Y., et al., 'Development of a Modified Sum-peak Method for Activity Determination of Some Gamma Emitters' Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, 775: 34-40 (2015)

P63

液体シンチレーションカウンタによる緑茶中トリチウム直接測定におけるクエンチング挙動とその低減化

(静岡大院¹, 富山大水素研², 静岡大³) ○戸苺 陽大¹, 仲田 萌子¹, 周 啓来³, 波多野 雄治², 原 正憲², 大矢 恭久¹

【緒言】液体中のトリチウム直接測定には、一般に液体シンチレーションカウンタ(LSC)が用いられる。蛍光体として用いられるジフェニルオキサゾール(PPO)の発光スペクトルは、近紫外部から可視部にかけて 350 nm - 450 nm の領域に存在する。しかし、緑茶中に含まれるトリチウムを測定する際、緑茶の呈色成分であるクロロフィル類の短波長側吸収スペクトルが 300 nm- 500 nm 付近に存在し、PPO の発光スペクトルと重複するため、クエンチング(消光)現象により計数効率を過小評価することが知られている。試料を漂白することができれば、トリチウムを緑茶より単離することなく、より簡便に直接測定を行うことが可能となる。以前の実験より、本実験では、トリチウム水を混合した緑茶を酸化剤を用いて漂白し、吸光度計および LSC を用いて測定を行い、クエンチング挙動および低減化の効果を評価した。

【実験】市販の緑茶飲料をろ過したのちトリチウム水を混合した試料に対し、次亜塩素酸カルシウムを異なる濃度に希釈した溶液を滴下し、紫外可視吸光度計を用いて吸光度を、また LSC を用いて放射能を測定した。さらに、反応の加熱影響を評価するため、各試料を 50℃の湯浴で 30 分間加熱したのち、吸光度・放射能測定を行った。

【結果】図 1 に各試料のトリチウム計数率測定結果を示す。No. 1 - 5 はそれぞれ次亜塩素酸濃度 0、0.01、0.05、0.1 mol / L 試料および 0.1 mol / L 純水対照試料である。0.01 mol / L 試料 (No. 2) では、次亜塩素酸を加えていない試料 (No. 1) と比較して計数率が大きく減少したが、濃度を増加させたところ、計数は大きく増加し、対照の水準まで上昇した。緑茶を用いず次亜塩素酸のみを加えた試料 (No. 5) においては、対照と比較し計数が低下したことから、次亜塩素酸自体がクエンチャーとして働くことが示された。吸光度測定結果を図 2 に示す。No. 2 試料においては、No. 1 と比較して、紫外領域の吸光度が大きく減少した一方で、300 nm 付近の吸光度は増加した。これは 270 nm 付近にて吸光ピークを示すカテキンが呈色成分へと酸化されたためであると考えられ、トリチウム計数の低下もこれに由来すると考えられる。さらに次亜塩素酸が高濃度の試料では、290 nm 付近に次亜塩素酸イオンの吸光ピークが現れ、No. 5 試料において最大となった。

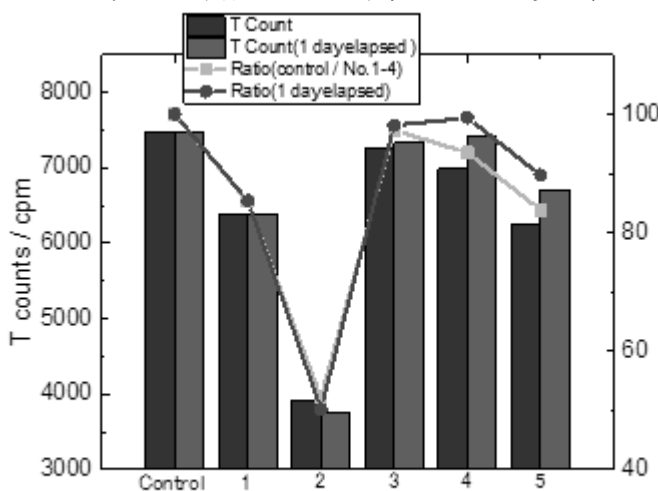


図 1 HClO 添加試料のトリチウム計数率

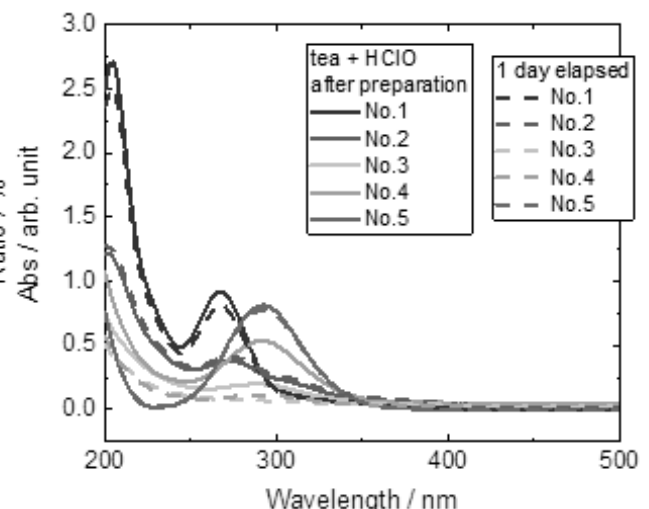


図 2 HClO 添加試料の吸光度測定結果

The effect of quench and its reduction for direct measurement of tritium in green tea
 TOGARI, A., NAKATA, M., ZHOU, Q., HATANNO, Y., HARA, M., OYA, Y.

ミュオン X 線を使った青銅鏡の非破壊元素分析

(¹ 国際基督教大学, ² J-PARC, ³ 大阪大学大学院, ⁴ 歴史民俗学博物館) ○黒田 絢子¹, 反保 元信², 二宮 和彦³, 竹下 聡史², 三宅 康博², 齋藤 努⁴, 工藤 拓人³, 藤尾 慎一郎⁴, 上野 祥史⁴, 久保 謙哉¹

【緒言】 青銅鏡の作成過程の詳細には不明の部分があり、現代の技術でも大きなものは作れない。再現実験によると、湯が流れ込んでいく間に金属が偏析し、場所によって元素組成が異なる青銅となることが知られているが、歴史的青銅鏡での詳細は明らかになっていない。実際、古青銅鏡の表面は錆化していて、表面の錆層の組成は内部と元素組成が異なるため、青銅鏡の内部の元素組成の場所による異同を非破壊的に測定できる手法が待たれている。負ミュオン X 線測定によれば物体内部の元素組成を非破壊で測定できることから、本研究では、ミュオン X 線元素分析の実際の青銅鏡での元素の偏析解明の応用可能性を検討した。

【実験】

J-PARC MLF D2 ポートにおいて、2 世紀に中国で作られた直径約 12 cm の銅鏡の鏡面部 6 点に Figure 1 のように負ミュオンビームを照射した。今回の実験に使用したビームの直径は約 2 cm である。500 kW の陽子ビーム強度、ミュオンの運動量は 35 MeV/c を使用した。負ミュオンは表面からおよそ 0.4 mm の深さで停止した。試料の前方、ビーム上流に 3 台、試料の後ろ、ビームの下流側に 1 台のゲルマニウム検出器を配置し、ミュオン特性 X 線を検出した。なお、ゲルマニウム検出器は、LeGe と GMX の 2 種類を使用し、それぞれの検出エネルギー範囲は 50 keV か



Figure 1: 銅鏡におけるミュオンの照射位置

ら 400 keV と、100 keV から 2000 keV であるとした。また、各測定点においての測定時間は、およそ 10 時間であった。

【結果】

25 Hz でダブルパルスとして銅鏡にあたっているミュオンビームのうち、はじめの 40 ns の間に放出されたミュオン X 線と γ 線を解析に用いた。

Figure 2 からこの銅鏡の主な元素組成は、銅、スズ、鉛の 3 つ元素であることがわかる。得られたスペクトルの詳細な解析を行っている。

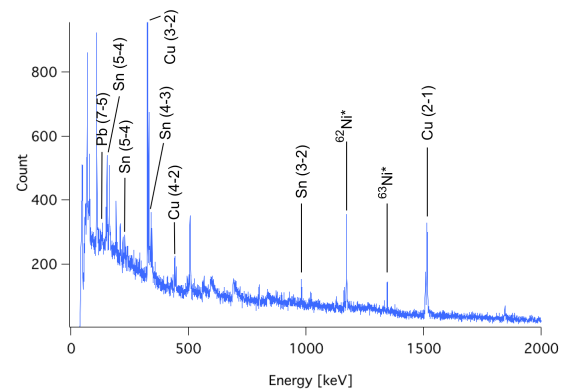


Figure 2: 銅鏡のミュオン X 線のスペクトル。括弧内の数字は主量子数で、ミュオン X 線の initial state から final state への遷移を表す。

Non destructive analysis of bronze mirror by using characteristic muonic X-rays

KURODA, A., TAMPO, M., NINOMIYA, K., TAKESHITA, S., MIYAKE, Y., SAITO, T., KUDO, T., FUJIO, S., UENO, Y., KUBO, M. K.

(¹長岡技大, ²京大複合研, ³東北大金研, ⁴アジレントテクノロジー)○鈴木 達也¹, 山村 朝雄², 阿部 千景³, 小無 健司³, 鹿籠 康行⁴

【緒言】アクチノイドの定量や組成を分析することは原子力化学分野で重要な役割を持つ。アクチノイド分析では、 α 線測定が中心であったが、近年の誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の発展に伴い、ICP-MSによる分析も行われるようになってきた。ICP-MSによる分析では、分子イオンや同重体イオンによる干渉が問題となる。特にアクチノイドは多くの同位体を持ち、また壊変による影響もあるため、より干渉の除去が重要となる。干渉を取り除くためには、干渉を引き起こすものを化学的に分離することであるが、分離が不十分であったり、そもそも分離が困難であったりすることもある。そのような場合には別の干渉除去法が必要になる。その方法の一つが ICP-MS のコリジョン/リアクションセルを用いた分子イオンの除去や分子イオン生成によるマスシフトである。また、この手法を用いることにより、分離作業の工程を省略あるいは簡略することも可能となる。本研究では、アクチノイド (U, Np, Pu, Am, Cm) を対象にして、QQQ 型 ICP-MS/MS で、 H_2 , He, O_2 をコリジョンガスとした時の分子イオン生成について調査を行った。また、 O_2 については流量を変化させて酸化物イオン (MO^+)、二酸化物イオン (MO_2^+) の生成量の変化についても詳細に検討したので報告する。

【実験】本研究では、東北大学金属材料研究所大洗に設置された ICP-MS/MS (アジレント 8900) を用い、低マトリクス条件のプラズマで試験を行った。1 つ目の質量分析(Q1)は、常に測定するアクチノイド核種の質量(M)に合わせ、2 つ目の Q2 は、M、水素化物(MH^+)、 MO^+ 、 MO_2^+ の4種類の質量に合わせて測定を行った。測定したアクチノイド核種は ^{238}U , ^{237}Np , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm であり、 ^{238}U は ICP-MS 用標準試料を用い、 ^{240}Pu は ^{244}Cm の娘核種を用い、酸素流量依存性の測定では、 ^{237}Np も ^{241}Am の娘核種を用いている。濃度評価は α 線全量測定によって行った。

【結果と考察】まず、Q1 っだけ用い、コリジョンガスを用いない(no gas mode)での測定が最も感度が高いことを確認した。 O_2 mode では、軽いアクチノイドほど、 MO_2^+ になりやすく、Pu と Am の間に大きなギャップがあることを確認した(Tab. 1 参照)。 O_2 流量依存では、流量の増加に従い、 $M^+ \rightarrow MO^+ \rightarrow MO_2^+$ と変化して行くが、軽アクチノイドほど、より流量が少ない条件で変化する。これらの現象はアクチノイドの電子配位で説明が出来る。

アクチノイドには、 ^{241}Pu , ^{241}Am や ^{238}U , ^{238}Pu などの同重体干渉を起こす組合せの核種が存在するが、前者はマスシフトで簡単に分別でき、後者は複数の酸素流量で測定し、比較することで分別化能であり、他の組合せでも同様に対処できる。

本研究は、東北大学金属材料研究所の共同利用研究(No.17F0018)により行われたものであり、文部科学省「国際原子力人材育成イニシアティブ事業」「放射性廃棄物処理・処分における分離・分析に関する教育」(代表：東北大学)の一環として実施した長期指導型実習の成果を含んでいる。また、JSPS 科研費基盤(B)16H04628 による成果の一部も含んでいる。

Tab. 1 Oxide ion formations of O_2 mode. O_2 Flow rate: 30% (100%: 1.5mL/ min in N_2 gas)

%	M^+	MO^+	MO_2^+
^{238}U	0.0	0.2	99.8
^{237}Np	0.0	1.6	98.4
^{240}Pu	0.0	15.0	85.0
^{241}Am	0.2	98.6	1.2
^{244}Cm	0.1	99.9	---

【緒言】 地下水中に普遍的に存在するフミン物質 (HS) が廃棄体からの放射線に晒された場合、その化学状態が分解反応等により変化し、核種との錯生成能ひいては核種の地下水移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。本研究では HS にガンマ線を照射し、酸解離特性の照射線量および線量率依存性を滴定実験により評価するとともに、銅イオンとの見かけの錯生成定数についても同様に検討した。

【実験】 HS には、国際腐植物質学会が頒布する Eliot soil humic acid(SHA)および Suwannee river fulvic acid(SFA)、Aldrich フミン酸を精製したもの(ALHA)の3種を用いた。茶褐色の SHA, ALHA 溶液および淡茶色の SFA 溶液を、京大複合研の ⁶⁰Co ガンマ線照射装置を用いて、1.0 kGy/h および 0.1 kGy/h で 10~500 kGy の吸収線量を照射した。HS に対してプロトン化滴定を行い、酸解離特性の線量依存性を評価した。pH 3 に調整した HS 溶液に、0.05 M NaOH-0.05 M NaClO₄(イオン強度 $I=0.1$)を 0.010 mL ずつ滴下し、滴下量と pH (終点 pH 10.5) との関係調べた。また、HS-Cu 錯体の見かけの錯生成定数 $\beta_{app}(= [Cu-L]/([Cu][R]))$ 、ここで、 $[R](\text{eq/L})$ は解離官能基濃度、 $[Cu^{2+}]$ は遊離 Cu イオン濃度、 $[Cu-L]$ は錯生成した Cu イオン濃度を表す)を Cu イオン選択性電極用いた滴定法により決定した。Cu 総濃度 $[Cu^{2+}]_{ini}$ が既知の溶液(NaClO₄により $I=0.1$ に調整)に、プロトン化滴定により官能基総濃度 C_R が既知の HS 溶液を 0.100 mL ずつ滴下し、電極電位 $E [mV \text{ vs. } Ag/AgCl]$ が安定した後、その値から $[Cu^{2+}]$ を決定した。なお、滴定中は 0.01 M NaOH の滴下によって pH を一定に保ち、スターラで攪拌した。

【結果と考察】 10 kGy、100 kGy ガンマ線照射後の溶液試料の外観については、未照射のものとの相違は見られなかった。500 kGy のガンマ線照射後、SHA および SFA 溶液はどちらも退色し、SHA 溶液では黒色の沈殿が生じた。HS の酸解離定数測定においては、実測 pH と滴下量から $[R]$ を求めた。照射によって $[R]$ の減少が見られ、特に弱酸性域で $[R]$ が大きく減少したことから、カルボキシル基の分解が顕著であることが分かった。10 kGy および 100 kGy 照射した SHA の β_{app} の値は、未照射の SHA の既報値[1]と概ね一致し、また、酢酸より大きくジカルボン酸に対する β と同程度であった。このことから照射後の Cu 錯体も多座配位している可能性が示唆された。1.0 kGy/h で 500 kGy まで照射した際、3種の HS の β_{app} は 0 - 100 kGy の照射において、どれも 1 桁程度上昇したが、500 kGy では逆に 1 桁低下することが分かった[2]。なお、低線量率 (0.1 kGy/h) でもほぼ同様の結果が得られた。当日は分光分析による化学構造特性の評価等を参考に、これらの原因について考察する予定である。

参考文献

- [1] Smith, R.M.: NIST Critically Selected Stability Constants of Standards & Technology, Gaithersburg (2003). [2] Sasaki, T.ら, J. Nucl. Sci. Technol. (2018); doi.org/10.1080/00223131.2018.1503573.