

## **e-ポスター発表**

**P01-P40:e-ポスター会場**

**9月9日(水)**

**奇数番号コアタイム**

**9月10日(木)**

**偶数番号コアタイム**

**【緒言】** フランシウム(Fr)は最も重いアルカリ金属元素である。Fr には安定同位体が存在せず、最も半減期の長い  $^{223}\text{Fr}$  でも半減期が 22 分と短いため、その化学的性質についての研究は他の天然元素に比べて非常に少ない。我々の研究グループでは、Fr の化学的性質や電子状態、特に重元素領域で顕著に出現する相対論効果の影響についての知見を得るため、これまでに環の大きさや置換基の異なるクラウンエーテルを用いて、Fr とその同族元素である Cs, Na, K の溶媒抽出挙動を系統的に調べてきた[1]。これらのクラウンエーテルを用いた溶媒抽出では、イオン半径が非常に近い Fr と Cs の分配比は同程度であった。一方、Haverlock らは、カリックスアレーン Calix[4]arene-bis(benzocrown-6)を用いて  $\text{NaNO}_3$  水溶液から Fr と Cs の溶媒抽出を行い、 $\text{NaNO}_3$  濃度が  $[\text{NaNO}_3] \leq 0.1 \text{ M}$  では Fr の分配比が Cs よりも約 1 桁高いことを報告している[2]。Fr と Cs の分配比にこのような大きな差が生じることは、Fr の電子状態や化学結合を考察する上で非常に興味深い。今回、 $^{221}\text{Fr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  トレーサーを用い、Haverlock らの Calix[4]arene-bis(benzocrown-6)による Fr, Cs の溶媒抽出実験を追試したところ、先行研究とは異なる結果が得られたので報告する。

**【実験】** LN レジン (Eichrom Technologies, 100–150  $\mu\text{m}$ ) を用い、 $^{225}\text{Ac}/^{221}\text{Fr}$  ジェネレータカラム ( $\phi 5.0 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ) を作製した。4 MBq の  $^{225}\text{Ac}$  を 0.01 M  $\text{HNO}_3$  に溶解し、カラムに着点させた。カラム内で  $^{221}\text{Fr}$  を成長させた後、0.01 M  $\text{HNO}_3$  を 500  $\mu\text{L}$  流して  $^{221}\text{Fr}$  を溶離させた。これに 500 Bq の  $^{137}\text{Cs}$  を含んだ水溶液を 5  $\mu\text{L}$  加えて乾固し、 $10^{-4}$ – $3 \text{ M NaNO}_3$  水溶液 1400  $\mu\text{L}$  に溶解した。この溶液 700  $\mu\text{L}$  をポリプロピレン製チューブに移し、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ M Calix[4]arene-bis(benzocrown-6)-1,2}$ -ジクロロエタン溶液を 700  $\mu\text{L}$  加え、5 分間振とうした。遠心分離後、有機相と水相を 500  $\mu\text{L}$  ずつ分取し、Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行った。有機相と水相の放射能比から、 $^{221}\text{Fr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の分配比を求めた。同様の実験を、Haverlock らと同じ実験条件、すなわち水相にマクロ量の Cs ( $10^{-4} \text{ M}$ ) を含んだ  $10^{-4}$ – $3 \text{ M NaNO}_3/10^{-4} \text{ M CsNO}_3$  水溶液と  $1.5 \times 10^{-3} \text{ M Calix[4]arene-bis(benzocrown-6)-1,2}$ -ジクロロエタン溶液の抽出系でも行った。

**【結果と考察】**  $10^{-4}$ – $3 \text{ M NaNO}_3$  と  $10^{-4}$ – $3 \text{ M NaNO}_3/10^{-4} \text{ M CsNO}_3$  の両水溶液系において、 $^{221}\text{Fr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の分配比は同程度 ( $^{137}\text{Cs}$  の分配比が  $^{221}\text{Fr}$  よりわずかに大きい)であった。しかし、 $10^{-4}$ – $3 \text{ M NaNO}_3/10^{-4} \text{ M CsNO}_3$  系では、 $10^{-4}$ – $3 \text{ M NaNO}_3$  系に比べて Fr, Cs の分配比がともに 2–14 倍小さい値であった。これは、 $^{221}\text{Fr}^+$  と  $^{137}\text{Cs}^+$  の抽出系に共存するマクロ量の  $\text{Cs}^+$  (Calix[4]arene-bis(benzocrown-6)-1,2 に対して 0.07 倍当量) によって、Fr と Cs の抽出率が低下したためと考えられる。Haverlock らは、トレーサー量の  $^{221}\text{Fr}$  と  $10^{-4} \text{ M}$  の Cs を用いて Fr と Cs の抽出実験を別々に行ったため、Fr と Cs の分配比に大きな差を見出したと考えられる。発表では、今回のカリックスアレーンによる結果を、既報[1]のクラウンエーテルを用いて得られた Fr, Cs の分配比と比較して議論する。

[1] Y. Komori et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. **52**, 185 (2019).

[2] T.J. Haverlock et al., J. Am. Chem. Soc. **125**, 1126 (2003).

**【緒言】** $^{175}\text{Hf}$  ( $T_{1/2} = 70$  d)は、104番元素ラザホージウム(Rf)の同族元素であるHfの長寿命トレーサーとして、Rfの実験条件の検討や基礎データの取得に用いられている。 $^{175}\text{Hf}$ は、 $^{nat}\text{Lu}$  標的に対する陽子および重陽子照射で製造することができるが、 $^{nat}\text{Lu}(p,xn)$ および $^{nat}\text{Lu}(d,xn)$ 反応による $^{175}\text{Hf}$ の生成断面積はほとんど報告されていない[1]。本研究では、 $^{175}\text{Hf}$ を効率良く定量的に製造するため、これらの反応の励起関数を積層標的法と $\gamma$ 線スペクトロメトリーによって測定した。また、本研究を進めていたところ、生成核種の1つである $^{173}\text{Hf}$ の半減期が最新の核データベース[2]の値よりわずかに長いことが示唆された。そこで本研究では、 $^{173}\text{Hf}$ の半減期の精密測定も行った。

**【実験】**実験は理研のAVFサイクロトロンとハンガリー科学アカデミー原子核研究所(ATOMKI)のMGC-20Eサイクロトロンを用いて行った。標的には天然同位体組成のLu箔(純度99%, 厚さ20.7, 27.1, 27.6 mg/cm<sup>2</sup>), Ta箔(純度99.95%, 厚さ17.0, 17.1 mg/cm<sup>2</sup>), Ti箔(純度 $\geq$ 99.6%, 厚さ4.4, 5.7 mg/cm<sup>2</sup>)を用いた。理研では、Lu, Ta, Ti箔から成る2組の積層標的に、14 MeVの陽子ビームと24 MeVの重陽子ビームを照射した。ATOMKIでは、Lu, Ta, Ti箔から成る積層標的と、Lu, Ti箔から成る積層標的に、それぞれ18 MeVの陽子ビームと10 MeVの重陽子ビームを照射した。照射時間は2時間、ビーム電流は180–240 nAであった。照射後、積層標的を解体し、各標的箔についてGe半導体検出器を用いた $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行い、HfとLu同位体の生成断面積を求めた。さらに、Lu箔(純度99%, 厚さ27.1 mg/cm<sup>2</sup>)3枚に191 nAの重陽子ビームを10分間照射し、 $^{137}\text{Cs}$ を用いた参照線源法[3]により $^{173}\text{Hf}$ の半減期を求めた。

**【結果と考察】**本研究では、 $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{173,175}\text{Hf}$ 反応と $^{nat}\text{Lu}(d,x)^{173,175}\text{Hf}$ ,  $^{173,174m,174g,176m,177m,177g}\text{Lu}$ 反応の励起関数を取得できた。理研とATOMKIで測定した断面積は互いに良く一致した。 $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$ の励起関数は、先行研究[1]の結果に一致した。他の励起関数は、本研究で初めて測定することができた。 $^{nat}\text{Lu}(p,xn)$ および $^{nat}\text{Lu}(d,xn)$ 反応の励起関数から見積った $^{175}\text{Hf}$ のThick-target yieldは、17.2 MeVの陽子で0.47 MBq/ $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ , 24.0 MeVの重陽子で2.0 MBq/ $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ であった。また、 $^{173}\text{Hf}$ の半減期は $24.176 \pm 0.012$  hであった。これは最新の核データベースで採用されている $23.6 \pm 0.1$  h [2]と比較して $0.58 \pm 0.10$  h長い。発表では、得られた励起関数をTALYSコードによるTENDL-2019データライブラリ[4]とも比較して議論する。

[1] Bennet et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **276**, 62 (2012).

[2] Nudat 2.8, Nat. Nucl. Data Center, Brookhaven National Laboratory.

<<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>>

[3] M.A.L. da Silva et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **264**, 571 (2005).

[4] TENDL-2019: TALYS-based Evaluated Nuclear Data Library, 2019.

<[https://tendl.web.psi.ch/tendl\\_2019/tendl2019.html](https://tendl.web.psi.ch/tendl_2019/tendl2019.html)>

Rf の化学研究に向けた  $^{89m}\text{Zr}$  の硝酸系でのオンライン陰イオン交換実験

(阪大院理<sup>1</sup>、理研仁科セ<sup>2</sup>、阪大理<sup>3</sup>)○渡邊瑛介<sup>1</sup>、笠松良崇<sup>1</sup>、  
横北卓也<sup>2</sup>、速水翔<sup>1</sup>、東内克馬<sup>3</sup>、重河優大<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

**【緒言】**  $^{104}\text{Rf}$  の溶液化学研究はこれまで主に F<sup>-</sup> や Cl<sup>-</sup> との錯形成挙動に注目しており、未だ錯形成の傾向について系統的な理解は得られていない。さらなる無機配位子との錯形成を調べるため、我々は、Rf と硝酸イオンとの錯形成挙動に着目している。硝酸中において同族元素の Zr や Hf は陰イオン錯体を形成しないのに対して、擬同族元素の Th は大きな配位数を持つアニオン錯体  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  を形成するという明確な違いがあるため、硝酸系陰イオン交換実験における陰イオン錯体の形成挙動から Rf のもつ電子状態の知見が得られると考えている。我々はこれまで、バッチ型固液抽出装置 (AMBER)<sup>1</sup> による Rf の加速器オンライン実験を目指し、陰イオン交換樹脂 Adogen 464 樹脂を用いる実験条件を決定した<sup>2</sup>。本研究では実際の Rf 実験を模して、短寿命の  $^{89m}\text{Zr}$  ( $T_{1/2}=4.18$  min) を対象に加速器オンラインでの硝酸系陰イオン交換実験を行った。

**【実験】** 理化学研究所 AVF サイクロトロンにおいて  $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89m}\text{Zr}$  反応で  $^{89m}\text{Zr}$  を製造し、He/KCl ガスジェット搬送システムにて AMBER の溶液化部に捕集した。 $^{89m}\text{Zr}$  は 8.1 M HNO<sub>3</sub> に溶解させ、30 mg の Adogen 464 樹脂を含む反応容器に導入した。10–120 s 振とう後に、空圧により反応容器から液相のみを溶出し、Ge 検出器による  $\gamma$  線測定で  $^{89m}\text{Zr}$  の放射能  $A_s$  を測定した。樹脂に残った  $^{89m}\text{Zr}$  は 0.1 M HCl にて 4 回洗浄することで除去した。 $^{261}\text{Rf}$  実験を模し、この操作を 30 回連続で行った。また樹脂を使用せずに同様の操作を行い、溶液の標準放射能  $A_{STD}$  を求めた。樹脂量を  $w$  (g)、液相の体積を  $V$  (mL) として、分配係数  $K_d$  を  $K_d = (A_{STD} - \alpha A_s)V / \alpha A_s w$  の式により求めた。なお  $\alpha$  は、一部の  $^{89m}\text{Zr}$  の反応容器内への吸着を考慮するための補正係数である。

**【結果と考察】** 振とう時間 30 秒の連続実験における、各サイクルで取得された  $K_d$  値を図 1 に示す。バッチ実験と一致する  $K_d$  値が、連続実験中安定して取得された。我々は以前、樹脂量を 3 mg とすると、Th の高い  $K_d$  値はバッチ実験と一致するが Zr は過大に算出されることを報告した<sup>2</sup>。本研究から、樹脂量の適切な設定により硝酸系陰イオン交換における幅広い  $K_d$  値が AMBER で取得可能であることが分かった。そして Rf 実験に求められる多数回の連続実験を加速器オンラインの条件下でも実行可能であることが示された。

**【参考文献】**

1. Y. Kasamatsu *et al.*, *Radiochim. Acta*, **103**, 513-521 (2015).
2. 渡邊瑛介 他、日本放射化学会第 63 回討論会, 1A07 (2019).

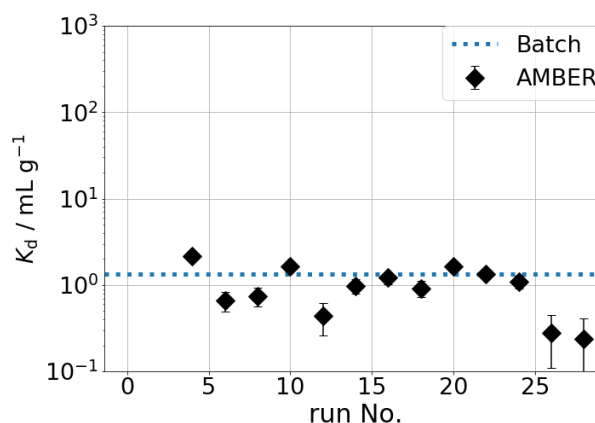


図 1. 連続実験における Zr の  $K_d$  の推移

Online anion-exchange experiment of  $^{89m}\text{Zr}$  in HNO<sub>3</sub> for chemical study of Rf  
WATANABE E., KASAMATSU Y., YOKOKITA T., HAYAMI S., TONAI K., SHIGEKAWA Y.,  
HABA H., and SHINOHARA A.

# P04

## 106 番元素 Sg の水酸化サマリウム共沈実験手法の開発のための基礎実験

(阪大院理<sup>1</sup>、京大複合研<sup>2</sup>)○笠松良崇<sup>1</sup>、東内克馬<sup>1</sup>、速水翔<sup>1</sup>、渡邊瑛介<sup>1</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

**【緒言】** 原子番号の大きな重元素は、相対論効果の影響によって同族元素とは異なる性質を持つ可能性が示唆されており、非常に興味深い。しかし、特に原子番号が 100 を超えるような元素は、短半減期かつ低生成率であるため化学実験を行うことが困難であり実験報告も少ない。本研究室では重元素の研究手法として、水酸化サマリウム共沈法[1]を開発してきた。この手法は微量の金属元素を水酸化サマリウムと共沈させることによって、その水酸化物錯体やアンミン錯体の形成挙動を調べる手法であり、過去には 104 番元素 Rf への適用も成功している。6 族元素には水酸化物沈殿を形成しないという d ブロック元素の中では特徴的な性質があり、Sg の性質を調べることは大変興味深い。実際にマルチトレーサーを用いて行った水酸化サマリウム共沈実験[2]では、6 族元素の Mo は塩基性溶液中で共沈せず、これはマクロ量では溶解する挙動と一致した。また、反応時間を短く設定すると沈殿が生じ、溶解の反応速度について見識を得られる可能性が示唆された。半減期が約 9 秒と非常に短い <sup>265</sup>Sg の実験を行うためには迅速さ、簡便さに特化した手法の開発が必要である。本研究では、連続溶液化装置と液体シンチレーション検出器の間に沈殿捕集装置を挟んだ新規装置の開発を目指し、<sup>99</sup>Mo を用いた沈殿実験と装置開発のためのテスト実験を行った。

**【実験】** マクロ量 <sup>99</sup>Mo を用いた水酸化物沈殿実験と、トレーサー量 <sup>99</sup>Mo とサマリウム標準液を用いた共沈実験を行った。それぞれ塩基性溶液を加え攪拌した後、ろ過にてろ過した。塩基性溶液には、dil. NH<sub>3</sub>, conc. NH<sub>3</sub>, 0.1 M NaOH, 1 M NaOH, 6 M NaOH の 5 種類を用い、攪拌時間は 10 秒、30 秒、10 分の 3 通りで行った。ろ液や沈殿の  $\gamma$  線計数率から沈殿（共沈）収率を算出した。また、Sg 実験用に開発した沈殿捕集装置を用いてろ過する共沈実験を、dil. NH<sub>3</sub> の攪拌時間 10 秒、30 秒、10 分と、conc. NH<sub>3</sub> の攪拌時間 30 秒の計 4 通りで行い、沈殿捕集部のテストを行った。

**【結果と考察】** 平衡状態でマクロ量 <sup>99</sup>Mo とトレーサー量 <sup>99</sup>Mo の収率が約 0% で一致し、水酸化サマリウム共沈実験によって沈殿挙動について調べられることが分かった。また、短い反応時間では先行研究と同様に沈殿が発生しており、Mo が陽イオン錯体から陰イオン錯体 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> に変化して溶解するまでに、途中経由する中性錯体の共沈が観察された可能性が示された。Sg についても短い反応時間における時間依存性を観察することで、同族元素間で反応の速さを比較でき、そこから Sg の性質を調べられる可能性が示唆された。沈殿捕集装置を用いて得られた共沈収率は、同条件下でのろ過にてろ過して得た共沈収率と一致した。このことから本装置を用いた実験によって、信頼できる共沈収率が Sg に対しても得られると考えられる。

[1] H. Kikunaga *et al.*, Appl. Radiat. Isot. **67**, 539 (2009).

[2] Y. Kasamatsu *et al.*, Appl. Radiat. Isot. **118**, 105 (2016).

Coprecipitation experiment of <sup>99</sup>Mo with samarium hydroxide for chemical experiment of Sg  
KASAMASTU, Y., TONAI, K., HAYAMI, S., WATANABE, E., TAKAMIYA, K., SHINOHARA, A.

# P05

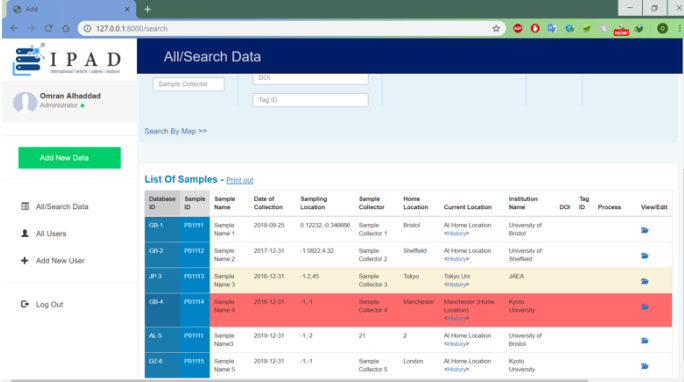
## 放射性微粒子データライブラリーの開発

(原子力機構<sup>1</sup>、京大複合原子力研<sup>2</sup>、英ブリストル大<sup>3</sup>)○佐藤志彦<sup>1</sup>、五十嵐康人<sup>2</sup>、Peter G. Martin<sup>3</sup>、Omran Alhaddad<sup>3</sup>、Thomas B. Scott<sup>3</sup>

**【緒言】** 放射性微粒子は福島第一原発事故の実態解明において重要な役割を果たすことが期待される物質の1つであり、国内外の機関で盛んに研究が行われている。しかしながら放射性微粒子は1つの粒子を系統的に分析すればさまざまな情報を得られるが、多くの場合、それぞれ個別の粒子について離散的な分析がされることが多い。また喫緊の課題として、放射性微粒子を精力的に研究してきた研究者がまもなく定年退職を迎えようとしている。その後、これらの試料をどのように保管・管理していくか早急に検討を進めなければ、放射性物質故、将来的に湧き出し事象のようなトラブルにつながる恐れもある。そこで採取から分析までの履歴と分析結果を記録するデータライブラリーを開発した。

**【構築内容】** 本件は放射性微粒子を物理的に保管する倉庫に当たる設備と、そこに保管されている放射性微粒子を俯瞰的に管理するデータライブラリーにより構成されている。データライブラリーを構築する上で特に問題となるのが試料の帰属と機関ごとに定めた統一性のない試料名である。本システムでは各研究機関が独自に採取した放射性粒子に付与されている試料名に対し、システムから機械的に付与されるIDを紐付けて管理することとした。また試料採取地点を地図上に表示させる機能も含めた。履歴については所有者はもちろんのこと途中の作業を実施した者も全て記録し、さらに貸出にも対応できるように、移動履歴も残すようにしている。実験記録は非破壊分析であるγ線放出核種の定量結果、

SEM-EDS 観察結果、放射光実験 (XRF、XRT、XRD 等) についてデータを集積する。破壊分析も<sup>90</sup>Sr、Pu 定量、SIMS、TEM などに対応するが、必要に応じてさらなる拡張も可能である。これらのデータを一括管理することで、対象放射性微粒子を破壊分析してしまっても初期状態まで遡れるように設計した。



The screenshot shows a web browser displaying the IPAD application. The page title is 'All Search Data'. There is a search bar with 'Sample Collector' and 'Tag ID' fields. Below the search bar is a 'Search By Map' button. A table titled 'List Of Samples - Print out' displays the following data:

Database ID	Sample ID	Sample Name	Date of Collection	Sampling Location	Sample Collector	Home Location	Current Location	Institution Name	DCI ID	Process	View/Edit
DB-1	PS111	Sample Name 1	2016-09-25	0.12332 -0.348956	Sample Collector 1	Bristol	At Home Location	University of Bristol			
DB-2	PS112	Sample Name 2	2017-12-31	-1.08024 32	Sample Collector 2	Sheffield	At Home Location	University of Sheffield			
DB-3	PS113	Sample Name 3	2016-12-31	1.2.45	Sample Collector 3	Tokyo	Tokyo Univ	JAEA			
DB-4	PS114	Sample Name 4	2016-12-31	-1.1	Sample Collector 4	Manchester	Manchester Physics Laboratory	Kyoto University			
DB-5	PS115	Sample Name 5	2016-12-31	-1.2	21	2	At Home Location	University of Bristol			
DB-6	PS116	Sample Name 6	2016-12-31	-1.1	Sample Collector 6	London	At Home Location	Kyoto University			

**【今後の展開】** 未公開データの国境を超えた共有は輸出管理の対象となるため、当面は日英独立してそれぞれの保有するサーバー上でデータ蓄積を行っているが、最終的には世界的に共有可能なデータベースとして公開する計画である。また放射性微粒子を長期的に安定して物理的に保管する方法の検討も進めて計画である。

Development of sample data library for radioactive particles  
SATOU, Y., IGARASHI, Y., MARTIN P.G., ALHADDAD, O., SCOTT, T.B.

# P06

## 乳児における母乳摂取による内部被ばく線量評価 ～バックグラウンドデータの把握～

(日本分析センター<sup>1</sup>、東京大学<sup>2</sup>、帝京平成大学<sup>3</sup>、国立保健医療科学  
院<sup>4</sup>、秋田大学<sup>5</sup>、広島国際大学<sup>6</sup>)○太田智子<sup>1</sup>、松崎浩之<sup>2</sup>、児玉浩子<sup>3</sup>、  
寺田宙<sup>4</sup>、野村恭子<sup>5</sup>、太田裕二<sup>1</sup>、王暁水<sup>1</sup>、飯田素代<sup>1</sup>、日比野有希<sup>1</sup>、  
岡山和代<sup>6</sup>、戸谷美和子<sup>2</sup>、渡邊美保<sup>1</sup>

**【緒言】** 東京電力福島第一原子力発電所事故直後、国民の間に放射性物質への不安が広がった。特に放射性ヨウ素は体内に取り込まれると甲状腺に濃縮するため、甲状腺がんとの因果関係が心配されている。本研究では、放射性ヨウ素への感受性が高い乳児について、その主たる栄養源である母乳中のヨウ素 129 を測定し、母乳摂取による乳児の預託実効線量を算出し内部被ばく評価を行った。

### 【方法】

#### (1)検体の採取

母乳育児をおこなっている健康な母親から母乳(5mL~20mL)と尿(10mL)を採取した。検体の採取は2018年3月~2018年12月の期間で行い、106名分の検体(出産日からの経過日数:40日~592日、採取場所:神奈川県 他)を採取した。検体を採取した際に、食物摂取頻度調査(FFQ)による栄養調査も実施した。

#### (2)分析方法

母乳の分析において重要なのは脂肪分をいかに除去するかということである。脂肪分の除去については、燃焼法(管状型電気炉で1000℃で燃焼)を用い検討を行い、本研究における母乳の前処理方法として「吸収材を使用し液体の検体を燃焼する方法」と「凍結乾燥した母乳を燃焼する方法」を採用した。

**【結果】** 採取した母乳検体(106検体)のヨウ素 129 及びヨウ素 127 の分析を実施し、母乳摂取によるヨウ素 129 による内部被ばく線量評価を行った。乳児の母乳摂取によるヨウ素 129 の預託実効線量は次により算出した。母乳中ヨウ素 129、ヨウ素 127 及び預託実効線量の平均値、標準偏差、中央値等を表1に示す。

**預託実効線量(mSv/年)=母乳中ヨウ素 129 放射能濃度(mBq/kg)×乳児の母乳摂取量(kg/年)×線量換算係数(mSv/mBq)**

表1 母乳中ヨウ素分析結果

	I-129 (mBq/kg)	I-127 (mg/kg)	預託実効線量 (mSv/年)
平均値	2.21 10 <sup>-3</sup>	0.375	8.45 10 <sup>-8</sup>
標準偏差	3.87 10 <sup>-3</sup>	0.633	1.48 10 <sup>-7</sup>
最小値	2.09 10 <sup>-5</sup>	0.0246	7.97 10 <sup>-10</sup>
最大値	3.42 10 <sup>-2</sup>	4.19	1.31 10 <sup>-6</sup>
中央値	1.31 10 <sup>-3</sup>	0.190	5.01 10 <sup>-8</sup>
25 パーセンタイル	8.76 10 <sup>-4</sup>	0.109	3.35 10 <sup>-8</sup>
75 パーセンタイル	2.39 10 <sup>-3</sup>	0.329	9.11 10 <sup>-8</sup>

\*本研究は科研費(17H03527)の助成を受け、帝京平成大学の倫理委員会の承認(29-073)を得て実施。

The evaluation of <sup>129</sup>I internal exposure of infants due to intake of breast milk

OTA T., MATSUZAKI H., KODAMA H., TERADA H., NOMURA K., OTA Y., Wang X., IIDA M., HIBINO Y., OKAYAMA K., TOYA M., WATANABE M

## P07

(日本分析センター)○太田智子、太田裕二、佐藤昭二、鈴木勝行、西森千幸、渡邊美保、磯貝啓介

【緒言】 IAEA は 1995 年に、緊急時に信頼できる迅速な分析を行うための技術共有を目的としたネットワークとして、ALMERA (Analytical Laboratories for the Measurement of Environmental Radioactivity) を設立した。ALMERA には 2020 年 5 月時点で 89 カ国 187 機関が登録されており、日本分析センター (以下、「当センター」と示す。) は 2008 年から参画している。ALMERA の主な活動として、技能試験 (Proficiency test)、分析法の開発、標準試料の開発、ワークショップ・研修の実施等があり、また、年に 1 回年次会議を開催し、情報交換が活発に行われている。放射能分析・測定の精度管理の強化が求められる中、当センターは外部精度管理として IAEA が主催する ALMERA 技能試験に参加している。技能試験は毎年実施され、プログラムの内容は毎回異なっている。今回、2019 年に実施された技能試験を中心に、IAEA ALMERA における技能試験の動向について紹介する。

【内容】 2019 年に IAEA が主催した ALMERA 技能試験 (IAEA-TEL-2019-04 ALMERA) のプログラムを表 1 に示す。

表 1 IAEA-TEL-2019-04 ALMERA

試料番号	試料	対象核種
Sample01	Spiked water	$\gamma$ 線放出核種, Sr-90, Ra-224, Ra-226, Ra-228, 全 $\alpha$ , 全 $\beta$
Sample02	Spiked water	$\gamma$ 線放出核種, Sr-90, Ra-224, Ra-226, Ra-228, 全 $\alpha$ , 全 $\beta$
Sample03	Quality control	-
Sample04	Shrimp	$\gamma$ 線放出核種, Pb-210, Po-210, Ra-224, Ra-226, Ra-228, U-234, U-235, U-238, 全 $\alpha$ , 全 $\beta$
Sample05	Simulated aerosol filter	$\gamma$ 線放出核種, 全 $\beta$
Sample06	Simulated aerosol filter	$\gamma$ 線放出核種, 全 $\beta$
Sample07	Simulated aerosol filter	$\gamma$ 線放出核種, 全 $\beta$

注) 速報報告: Sample01, 04, 05, 06, 07 の  $\gamma$  線放出核種については試料受領後 5 営業日で報告 ⇒ 緊急時を想定したプログラム

注) 最終報告: 試料受領から報告までの期間は約 4 ヶ月半程度

最終報告の際には、「放射能濃度」「不確かさ(k=1)」及び「検出下限値」を報告するが、2019 年より  $\gamma$  線放出核種の検出下限値の算出方法として ISO11929 に準拠していることが推奨された。また、食品摂取による内部被ばく線量の寄与が大きいことからポロニウム 210 を注視すべき放射性核種と位置付けているのか、2018 年プログラムには水中のポロニウム 210 を、2019 年には海産生物(shrimp)中のポロニウム 210 を対象としたプログラムが展開されている。

\*本研究は原子力規制庁委託費 (環境放射能水準調査) 事業の成果の一部である。

Trends in Proficiency Tests Provided by IAEA ALMERA

OTA T., OTA Y., SATO S., SUZUKI K., NISHIMORI C., WATANABE M., ISOGAI K



【緒言】 福島第一原発事故による  $^{90}\text{Sr}$  の放出量は、放射性 Cs に比べると小さかったが、Sr は骨への集積性があることから、食品を介した  $^{90}\text{Sr}$  からの被ばく線量を評価しておくことが重要である。水生生物中の放射性物質濃度は、濃縮係数 (CR=生物中濃度 [Bq/kg FM]/水中濃度 [Bq/L]) により、水中の濃度から推定することができる。我が国が消費する水生生物の量は欧米諸国よりも多く、種類も豊富であることから、できるだけ詳細にデータを収集・整理することが、現実的な線量評価に役立つと考えられる。しかし、これまで国際的に集約された水生生物データは、種別の記載がない。放射性 Cs については、福島原発事故後に多くのデータ収集が行われ、複数の水生生物に対する CR が蓄積された。しかし、Sr についてはデータが無いため、本研究では、文献調査により世界中から水生生物への CR データを収集し、解析を行った。

【材料および方法】 国際的な移行パラメータ集 (例えば IAEA Technical Report Series No. 422 や No.472 等) から遡ってデータ収集を行うとともに、論文検索サイトを用いて直近までの論文を調査した。さらに、原子力規制庁の「環境放射線データベース」<https://search.kankyo-hoshano.go.jp/servlet/search.top> 及び環境省の「水生生物」[http://www.env.go.jp/jishin/monitoring/results\\_r-pw.html#ao](http://www.env.go.jp/jishin/monitoring/results_r-pw.html#ao) から水生生物中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度データとその採取日の前後 1 週間以内の水中濃度データセットを作成した。海水中  $^{90}\text{Sr}$  濃度は、日本全国で濃度の経年減衰傾向が一致していたことから、フィッティングにより、生物採取日における濃度を導出して CR を求めた。

【結果および考察】 本調査により、約 3700 の CR データ (淡水生物 756、海産生物 3002) を種別に収集できた。部位の分類は可食部、全体、骨等である。前出の IAEA 等のデータでは、安定同位体と  $^{90}\text{Sr}$  のデータがまとめて解析されたが、今回はグローバルフォールアウト  $^{90}\text{Sr}$  や安定同位体等の区別ができるようにデータセットを作成した。

例として、淡水生物のうち、データ数が多かったコイ (*Cyprinus carpio*) 及びフナ属 (*Carassius sp.*) について、 $^{90}\text{Sr}$ -CR の経年変化を Fig.1 に示した。予想されたように、筋肉部のみよりも骨を含む全身に対する CR 高かった。全身への CR について、コイでは現在までほとんど変化は見られないが、フナ属では 2011 年以降の CR が、それ以前の値より高めであった。そこで、水中の電気伝導率を指標に CR データを整理したところ、これまで報告されたように負の相関が見られた ( $R=-0.74$ ,  $p<0.001$ )。従って 2011 年以降に見られた高めの CR 値は、電気伝導率の低い水系で魚が捕獲されたことが要因であったと言える。

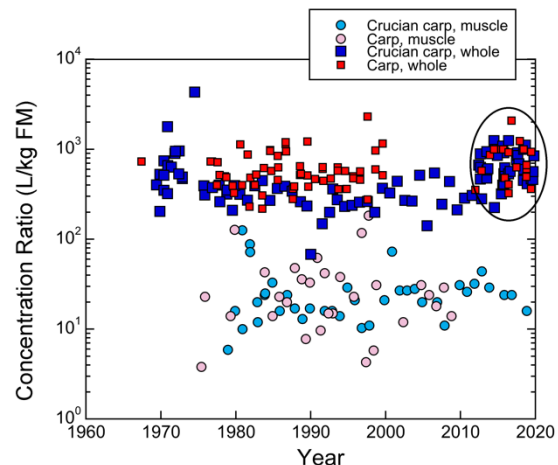


Fig. 1. Changes of concentration ratio of Sr with time for crucian carp and common carp (muscle and whole body). Data in the circle after 2011 were mainly obtained in Fukushima.

【緒言】 Ge 検出器による $\gamma$ 線スペクトロメトリーでは、測定試料中に放射性核種が一樣に分布していることを前提として核種の定量が行われる。しかし、容器に充填した試料内で核種が均一に分布しているとは限らず、不均一であった場合は測定結果に影響する不確かさ要因となる。容器内の分布に起因する測定の不確かさを見積もるには、実際の分布を知る必要があるが、直接測定で求めることは困難である。そこで、EGS5によるモンテカルロシミュレーションを用いて検討し、これに起因する不確かさをJCGM 101:2008 (ISO/IEC Guide 98-3/Supplement 1:2008)の枠組みに従い評価した。

【検討方法】 EGS5において、同軸型 p タイプ Ge 半導体検出器及び直方体の測定容器（底面 4.2cm×4.2cm の正方形、5cm $\phi$ 円筒型容器（U-8 容器）と断面積が同程度）を配置した。測定容器内に充填された試料（材質：アルミナ）を 1 辺 2 mm の立方体に区切り、その全立方体から 10% をランダムに選出し $\gamma$ 線を発生させ、計数効率（count/光子発生数）を算出した。これを繰り返し行うことで得られた頻度分布から不確かさを評価した。なお、繰り返し回数は 10,000 回とし、試料の充填高は 1.0cm～5.0cm の 5 通り及び $\gamma$ 線エネルギーは 88.03keV、661.7keV、1836.1keV の 3 通りの計 15 通りの条件で実施した。また、光子発生数については、充填高に応じて 1,000,000～2,000,000 個とした。

【結果及び考察】 全ての条件で計数効率の頻度分布は図 1 のように正規分布とよく一致した。また、表 1 からは、本研究の条件では、測定容器内の放射性核種の分布の不確かさを試料の充填高及び $\gamma$ 線エネルギーによらず一律で評価する場合は、約 2.5% と評価することができた。

なお、本研究成果は令和元年度放射線対策委託費（放射能測定法シリーズ改訂）事業の成果の一部である。

【参考文献】

- 1) Octavian Sima, Marie Christine Lépy, Application of GUM Supplement 1 to uncertainty of Monte Carlo computed efficiency in gamma-ray spectrometry, Applied Radiation and Isotopes, 109, 2016, 493-499.
- 2) 今井秀孝, (編). 測定における不確かさの表現のガイド[GUM]ハンドブック, 日本規格協会, 2018

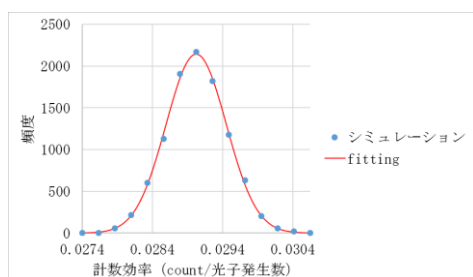


図 1 計数効率の頻度分布

充填高 1.0cm、 $\gamma$ 線エネルギー 661.7keV

表 1 それぞれの条件での相対標準不確かさ

充填高 (cm)	$\gamma$ 線エネルギー (keV)		
	88.03	661.66	1836.06
1.0	1.68%	1.48%	1.59%
3.0	2.15%	1.84%	1.73%
5.0	2.41%	2.03%	2.00%

## 福島原発事故により放出された不溶性粒子のプルトニウム同位体比

(阪大院理<sup>1</sup>、量研<sup>2</sup>、原子力機構<sup>3</sup>、北京大物理<sup>4</sup>、筑波大院数理物質科学<sup>5</sup>)○五十嵐淳哉<sup>1</sup>、鄭建<sup>2</sup>、張子見<sup>1</sup>、二宮和彦<sup>1</sup>、佐藤志彦<sup>3</sup>、福田美保<sup>2</sup>、倪有意<sup>2,4</sup>、青野辰雄<sup>2</sup>、末木啓介<sup>5</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

**【緒言】**Pu は化学的毒性が強く原子力施設等事故において最も注目される放射性核種の一つであり、2011年に起こった福島原発事故後にも Pu の汚染調査が行われている。環境中には本事故前から大気核実験によるグローバルフォールアウト (GF) 由来の Pu が存在している。本事故での Pu の放出量は極めて少ないために[1]、GF 由来の Pu の影響が大きく、本事故による汚染の正確な評価は困難な状況にある。本事故のみの寄与を明らかにするために、これまで核実験や原発事故ごとに異なる値を取る Pu 同位体比に注目した分析が行われてきたが、実際にその多くは GF による影響を受けて同位体比が大きくばらついていることが報告されている[2]。一方で本事故では SiO<sub>2</sub> の母材に放射性 Cs が濃集した水に不溶性粒子 (不溶性粒子) が放出されたことが知られている[3]。不溶性粒子は放出時の物理化学状態を保持しており、原子炉から放出後に環境からの汚染を受けないと考えられる。したがって不溶性粒子の Pu を分析することにより、GF の影響を受けていない本事故由来の Pu 同位体比を得ることが期待される。

**【実験】**微量な Pu 分析のために、不溶性粒子から Pu を放射化学的手法により分離濃縮し、ICP-MS 質量分析により定量した。具体的には、福島県双葉町で採取した不溶性粒子をアルカリ溶解により溶液化し[4]、TEVA, UTEVA, DGA レジンを用いたクロマトグラフィーにより、Pu の分離を行った[5]。分離溶液について、SF-ICP-MS により質量数が 239, 240, 241 の領域を測定することにより、Pu 同位体 (<sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu) を定量した[6]。

**【結果と考察】**<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs から 1 号機から放出されたと推測された、合計 6 個の不溶性粒子について Pu 同位体が定量できた。同位体比の平均値を求めると、<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu で 0.383 ± 0.019、<sup>241</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu で 0.171 ± 0.012 となり、各々の炉内インベントリー計算値は 0.320~0.356 および 0.183~0.192 [7]で、少しずれる傾向が見られた。福島原発付近の環境試料の Pu 同位体と比較を行うと、土壌は GF の値 (0.180 および 0.00194) [8]に近い同位体比を持つ試料が多く存在し、GF の影響を強く受けていることがわかった。黒い物質や植物では、粒子の平均値と良く一致した同位体比を持つものが存在した。落ち葉の同位体比は粒子の平均値よりも低く GF の値よりも大きかったため、粒子が放出された 1 号機とは別の原子炉からの Pu 汚染の影響を受けている可能性が示唆された。

**【参考文献】**[1] J. Zheng et al, Sci. Rep. (2012) 2, 0304. [2] J. Zheng et al., Environ. Sci. Technol. (2013) 47, 9584-9595. [3] K. Adachi et al., Sci. Rep. (2013) 3, 2554. [4] Z. Zhang et al., Environ. Sci. Technol. (2019) 53, 10, 5868. [5] Z. Wang et al., Anal. Chem. (2017) 89, 2221. [6] J. Igarashi et al., Sci. Rep. (2019) 9, 11807. [7] K. Nishihara et al., JAEA-Data/code. (2012) 2012-018, 65-117. [8] J. Kelly et al. Sci. Total. Environ. (1999) 237/238 483-500.

Isotopic ratios of plutonium in the radioactive particles released by the accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant.  
IGARASHI, J., ZHENG, J., ZHANG, Z., NINOMIYA, K., SATOU, Y., FUKUDA, M., NI, Y., AONO, T., SUEKI, K., SHINOHARA, A.

## 1. はじめに

河川水、水道水等の環境試料において、放射性ヨウ素及び放射性セシウムが測定容器等の壁面に吸着することはよく知られており、吸着を防止するために添加剤が用いられている。放射能測定法シリーズ No. 24「緊急時におけるγ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」の改訂作業にあたり、添加剤による吸着防止効果を確認するため、測定容器壁への放射性核種の吸着に関する実験的検討を行った。

## 2. 方法

放射能測定法シリーズや厚生労働省のマニュアル、海外の事例などを踏まえ、添加剤として塩化ナトリウム、硝酸、チオ硫酸ナトリウムを検討した。2 L マリネリ容器内に塩化ビニル製の内袋を装着し、水道水 2 L を入れた後、塩化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、または硝酸のいずれかを添加し、比較対照としていずれも添加していないものを含めた 4 個のマリネリ容器を用意した。I-131 及び Cs-137 標準溶液(担体含む)を一定量添加し、測定試料とした。これらを添加直後、1、2、5、10 及び 15 日後に Ge 半導体検出器を用いて測定した。測定終了後、内容物を取り出し、イオン交換水で洗浄した内袋を測定して、内袋壁面に放射性核種が存在するか確認した。ポリエチレン製の内袋及びポリプロピレン製小型容器(U-8 容器)についても、吸着状況を確認した。また、放射性核種が測定容器壁面に吸着した幾何条件に対する Ge 半導体検出器のピーク計数効率を評価するため、計算シミュレーションを行った。

## 3. 結果

各種添加剤について、洗浄した内袋を測定したところ、チオ硫酸ナトリウムを添加した試料以外で I-131 が検出された。塩化ビニル製内袋への吸着があることが判明したため、計算シミュレーションで得られたピーク効率を用いて、内袋への吸着割合を算出した。一方、Cs-137 については、添加剤の違いに関わらず、塩化ビニル製内袋への吸着は認められなかった。また、ポリエチレン製内袋、ポリプロピレン製小型容器についても、添加剤としてチオ硫酸ナトリウムを用いた場合、I-131、Cs-137 の吸着は認められなかった。

## 4. 結論

チオ硫酸ナトリウムの添加が I-131 に対する測定容器壁への吸着防止に有効であることを確認した。改訂した放射能測定法シリーズ No. 24 では、測定容器壁への吸着防止のための添加剤として、放射性ヨウ素に対してはチオ硫酸ナトリウムを、放射性セシウムに対しては汎用されている硝酸または塩酸を採用した。

※本研究成果は平成 30 年度放射線対策委託費(放射能測定法シリーズ改訂)事業の成果の一部である。

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所事故後、放射能に関する分析データに対して、より厳しい目が向けられ、信頼性の高いデータを提供することが求められている。全国規模で実施している環境放射線モニタリングとしては原子力規制庁が実施している環境放射能水準調査があるが、同調査はデータの質の保証を行う仕組みも併せ持っている。公益財団法人日本分析センター（以下、「分析センター」という。）は原子力規制庁の委託を受け、日本における放射線モニタリングの信頼性を確保するために全国 47 都道府県の分析機関を対象に ISO/IEC17043 に準じた相互比較分析を行っている。今回、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーを対象として 2019 年度に実施した相互比較分析について報告する。

【方法】 分析センターは分析機関に分析比較試料(分析センターが付与値を確定した試料)を配布し、分析機関は分析比較試料を分析、測定する。分析機関の分析、測定結果を付与値と比較し評価する。評価方法は Z スコアで行い、ロバスト法により算出した。分析比較試料を表 1 に示す。

表 1. 分析比較試料一覧

試料名	形状	確認項目
寒天	数種の $\gamma$ 線放出核種を添加し高さの異なる複数試料(U-8容器)	測定器の効率
模擬土壌	数種の $\gamma$ 線放出核種を添加したアルミナ(U-8容器)	測定操作全般
模擬牛乳	$^{131}\text{I}$ , $^{137}\text{Cs}$ 及び $\text{K}(^{40}\text{K})$ を添加したイオン交換水	マリネリ容器の効率
海水	数種の $\gamma$ 線放出核種を添加した海水	対象核種捕集操作
海産生物	数種の $\gamma$ 線放出核種を添加した魚肉(すり身)	灰化处理操作

【結果】 評価結果を表 2 に示す。また、結果をロバスト変動係数(RobustCV% = NIQR / 中央値  $\times$  100)を用いて考察すると、寒天は 5%以内、模擬土壌は 3%以内、模擬牛乳は 3%以内、海水は 6%以内、海産生物は 5%以内であった。

表 2. 評価結果

試料	機関の割合(%)の範囲			RobustCV %
	$ z  \leq 2.0$ 満足	$2.0 <  z  < 3.0$ 疑わしい	$3.0 \leq  z $ 不満足	
寒天	80~100	0~14	0~8.0	0.9~4.4
模擬土壌	84~100	0~10	0~6.0	2.0~2.8
模擬牛乳	92~95.9	0~4.0	4.0~6.0	2.6~2.9
海水	81~95.2	0~14.3	4.8~9.5	3.7~5.4
海産生物	76.2~90.5	4.8~19	4.8~9.5	3.4~4.5

【結言】 評価結果より、相互比較分析では精度の高い分析ができていた。なお、不満足であった結果もそれぞれ原因を追究し、再分析、再解析等で満足となる評価が得られ改善が認められた。

\*本研究は平成 31 年度原子力規制庁委託費（環境放射能水準調査）事業の成果の一部である。

Quality assurance in environmental radioactivity monitoring.

ABE, G., OHTA, H., KAWAMURA, T., KONNO, Y., TOYOOKA, S., SUZUKI, K., SATO, S., OTA, T.

降水で発生する生態学的セシウム再浮遊—粗大バイオエアロゾル

(京大複合原研<sup>1</sup>、気象研<sup>2</sup>、茨大理<sup>3</sup>、香川大工<sup>4</sup>、農研機構<sup>5</sup>、筑波大<sup>6</sup>) ○五十嵐康人<sup>1</sup>、木名瀬健<sup>2</sup>、北和之<sup>3</sup>、林菜穂<sup>3</sup>、石塚正秀<sup>4</sup>、足立光司<sup>2</sup>、小坂橋基夫<sup>5</sup>、関山剛<sup>2</sup>、恩田裕一<sup>6</sup>

**【緒言】** 福島第一原発事故によって大気へ放出され、地表面を広く汚染した放射性 Cs の大気への再浮遊の影響と主な要因を明らかにするため、避難区域内の典型的な山村地域で観測を行ってきた。特に森林での Cs 再浮遊の発生源や放出メカニズムを明らかにするため、降水の有無によるサンプリングを実施した結果、降水時には落葉広葉樹林内では、大気中の <sup>137</sup>Cs 濃度が非降水時の約 2.4 倍に増加したことを見出した。

**【観測・実験】** 福島県内の帰還困難区域にて大気エアロゾルを HV サンプラーにより捕集、<sup>137</sup>Cs をγ線スペクトロメトリで計測した。大気エアロゾル捕集には石英製フィルターを使用し、サイズカットは適用しなかった。2 台の HV サンプラをクリマテック社製の降雨検出器で結び、0.5 mmφ 以上の雨滴を検知すると、1 時間の試料捕集を行うシステムを構築した。このシステムを用いて、広葉樹林、針葉樹林などでのサンプリングを実施した。光学顕微鏡 (Karl Zeiss 社製 Axio Imager M2m) でフィルター試料観察を行い、有色粒子の粒径分布解析にフリーウェアである ImageJ を用いた。

**【結果および考察】** 2014 年夏季の観測で、降雨時には森林内大気中 <sup>137</sup>Cs 濃度が非降雨時よりも上昇する傾向が認められ、針葉樹林で平均で約 1.4 倍(統計的有意度 75%)、広葉樹林ではこの傾向は特に顕著なことがわかった(平均約 2.4 倍(有意度 99%以上))。光学顕微鏡観察によるフィルターのさらなる調査で、捕集された有色のエアロゾルはバイオエアロゾルで、とりわけ真菌類胞子は放射性 Cs を含むため、有色の粒子を真菌類胞子と仮定して解析を行い、その個数濃度と大気中 <sup>137</sup>Cs 濃度とは相関があること (Fig. 1)、<sup>137</sup>Cs 再浮遊担体である真菌胞子の発生源が、降雨時と非降雨時で異なることを見いだした (Fig. 2)。

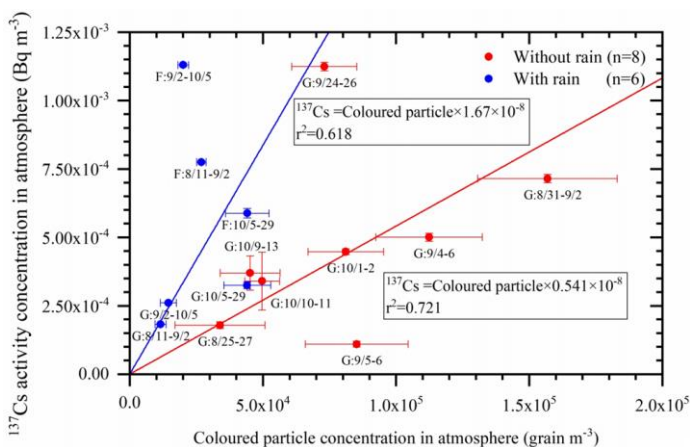


Fig. 1 Relationship between the coloured fungal particle number concentration and <sup>137</sup>Cs activity concentration in the air (inside the forest (F) and the bare ground (G)) during 2016. Sampling dates are expressed as mm/dd.

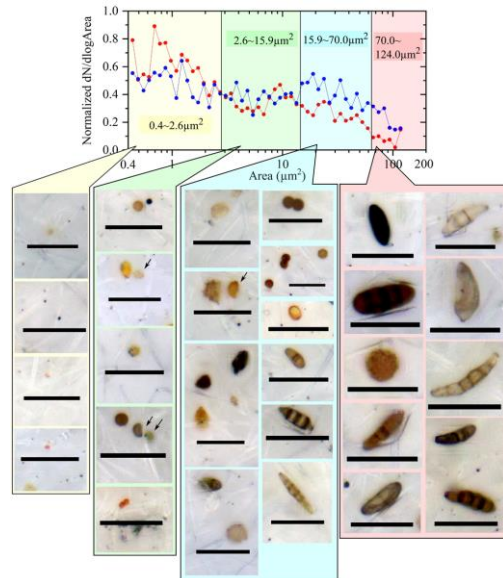


Fig. 2 Typical examples of fungal spores taken during 2016 summer, which are plotted along 4 projection size bins experimentally classified. The bar length is 20 μm. Fungal spores are sorted according to the projection area. Beyond 15 μm<sup>2</sup> range conidia was significant.

Ecological cesium resuspension generated by precipitation-Coarse bioaerosol

IGARASHI, Y., KINASE, T., KITA, K., HAYASHI, N., ISHIZUKA, M., ADACHI, K., SEKIYAMA, T.-T., KOITABASHI, M. & ONDA, Y.

## 福島第一原発事故により生じた放射性微粒子のレーザー照射による模擬生成実験

(京大院工<sup>1</sup>、京大複合研<sup>2</sup>)○佐藤諒<sup>1</sup>、稲垣誠<sup>2</sup>、関本俊<sup>2</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、  
沖雄一<sup>2</sup>、大槻勤<sup>2</sup>

【緒言】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環境中に放出された。放出された放射性物質の物理的・化学的形態は原子炉内や環境中での沈着や移行に影響を及ぼし、かつそれらの動態は放射性物質の生成・放出時の初期状態と密接に結びついていると考えられているため、その情報の解明が必要不可欠である。放射性物質はガス、エアロゾル、固体粒子といった様々な形で放出されたと考えられるが、その一例として数  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  の大きさの、水や酸に不溶な微粒子の形で放出されたものが環境中から発見されている[1]。エアロゾルが水や酸によって変化を起こすことに対し、この放射性微粒子は変化を起こさないことから放出時の形態をある程度残したまま環境中に残留していると考えられ、この放射性微粒子は放射性物質の放出時の状態やそれが生成した事故時の炉内環境を知るうえで極めて重要な手がかりとなる。現在、この微粒子についての分析はいくつか行われており、含まれる放射性物質に関する情報や、微粒子本体の元素組成に関する情報などが報告されている[2-4]。しかし、このような微粒子の分析のみでは得られる情報は限られており、炉内での生成過程や放出直後の形態を明らかにするには不十分である。そこで我々は、模擬実験による観測事実の再現、すなわち、(1)実際の放射性微粒子の分析、(2)事故時の原子炉内を想定した様々な条件による模擬微粒子の生成とその分析、(4)実際の微粒子と模擬微粒子との比較検討を行うことにより、微粒子の生成過程や放出直後の形態の解明を目指すこととした。今回はレーザー加熱による模擬微粒子の生成実験を行ったので報告する。

【実験】試料を高出力のレーザーで加熱することにより、模擬微粒子を発生させる実験を行った。珪藻土などのシリカ質の物質を試料として用い、そこに Nd:YAG レーザー (LDD 社製、1080 nm、300 W) を照射しヒューム状に発生した微粒子をインパクターにより吸引してフィルター上に捕集した。その後、走査型電子顕微鏡 (SEM) により、得られた微粒子の観察を行った。

【結果と考察】SEM 観察により、フィルター上に直径 1~20  $\mu\text{m}$  の球状粒子が多数捕集されていることが確認され、本実験装置にて球状の微粒子が生成できることが分かった。この他、放射性微粒子の材料の候補となる物質を用いて模擬生成実験を行い、実際の放射性微粒子との比較検討を行ったので、詳細は講演にて報告する。

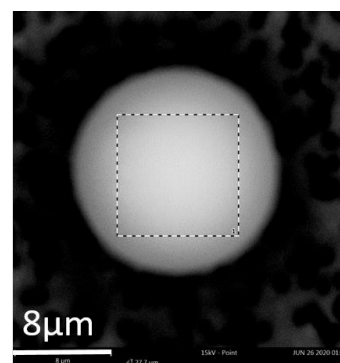


Fig.1 生成した球状粒子の SEM 像

[1] K. Adachi *et al.*, *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2554, 2013.

[2] Y. Abe *et al.*, *Anal. Chem.*, vol. 86, p. 8521, 2014.

[3] T. Ono *et al.*, *Bunseki Kagaku*, vol. 66, p. 251, 2017.

[4] Y. Igarashi *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, vol. 205–206, p. 101, 2019.

# P15

## 原発周辺土壌中におけるストロンチウム-90 とセシウム-137 の分布とその比の方角依存

(阪大院理<sup>1</sup>、阪大放射線機構附属 RI セ<sup>2</sup>) ○梶原知啓<sup>1</sup>、二宮和彦<sup>1</sup>、篠原厚<sup>1</sup>、山口喜朗<sup>2</sup>

【緒言】2011年3月の福島原発事故により、大量の放射性核種が環境中へと放出された。中でも<sup>137</sup>Csと<sup>90</sup>Srは大きな炉内インベントリーと長い半減期から、環境への影響という観点で原子力事故において最も注目される核種である。<sup>137</sup>Csはγ線による非破壊定量分析ができる簡便さから多くの研究が行われているのに対し、<sup>90</sup>Srは純β線放出核であり、定量には化学分離を要するため、<sup>137</sup>Csに比べ研究は圧倒的に少ない。<sup>137</sup>Csと<sup>90</sup>Srでは化学的性質の違いから炉内で揮発する温度特性が異なる。そのため炉内温度の時間変化に応じて<sup>90</sup>Srと<sup>137</sup>Csの比は変化し、炉内からの放出時イベント時にはその時の炉内温度を反映した<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csを持つことになる。各放出イベントはその時の降雨、風向きなどにより放射性核種が沈着する場所が異なるため、原発周辺各地の<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csを調べ、その地域の汚染源となるプルームを特定することで、放出過程や放出時の炉内温度を知ることができると期待される。本研究では原発周辺土壌中の<sup>90</sup>Sr濃度を測定し、<sup>137</sup>Csとの比を算出することで各地点の<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csを調べた。そして<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csから地域ごとの汚染を分類し、その汚染源となるプルームを特定した。

【実験】2016年に福島県の21か所で採取した5cmの表層土壌について[1]、<sup>137</sup>Csの放射能を測定したのち<sup>90</sup>Srの分析を行った。土壌の乾燥、有機物分解後、Srレジンを使った固相抽出法にて<sup>90</sup>Srを分離し、液体シンチレーションカウンターで<sup>90</sup>Srの放射能を測定した。収率はICP-MSにてSrキャリアの回収率から決定した。

【結果・考察】分析の結果、<sup>137</sup>Cs濃度は4.8~294 Bq/g、<sup>90</sup>Sr濃度は0.41~34 mBq/gであった。図1に本実験のサンプリングポイントとそこでの<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csを地図上にプロットしたものを示す。福島第一原子力発電所からの方角に応じて<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csが異なり、北~北西方向では $10^{-4}$ オーダー、西方向では $10^{-5}$ 、南方向では $10^{-4}$ 程度であるということがわかった。このことは放射性物質の放出は<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Csから少なくとも3つのグループへ分類できることを意味している。例えば北西方向のグループは3月15日に2号機から放出されたと考えられる。他の地域についても、これまで報告されている汚染プルームと関連付けて考察を行い、炉内温度についての議論も行った。

[1] K. Ninomiya et al. Proc. of the 18th workshop on Environmental Radioactivity. (2017) 31-34

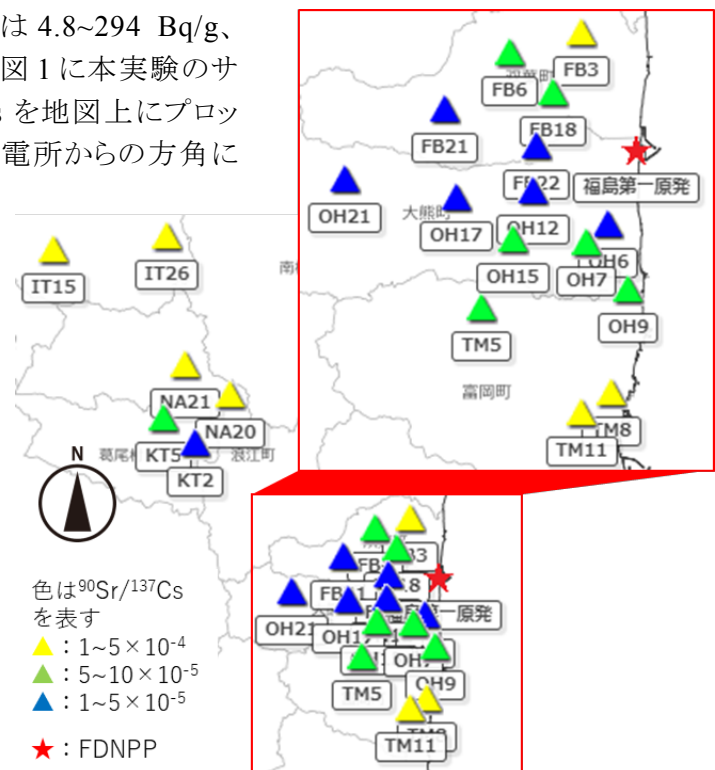


図1 本研究でのサンプリングポイントと得られた<sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Cs (地理院地図を加工)

Distribution of <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, and direction dependency of <sup>90</sup>Sr/<sup>137</sup>Cs around the FDNPP  
KAJIWARA T., NINOMIYA K., SHINOHARA A., YAMAGUCHI Y.



(京大院工<sup>1</sup>、京大複合研<sup>2</sup>)○竹内佑<sup>1</sup>、竹内裕弥<sup>1</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、稲垣誠<sup>2</sup>、関本俊<sup>2</sup>、  
沖雄一<sup>2</sup>、大槻勤<sup>2</sup>

【緒言】 東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故により、原子炉内の核分裂生成物(Fission Product; FP)などの放射性物質が環境中に大量に放出された。中でも大気中に放射性エアロゾルとして放出された放射性物質は、広範囲に拡散し広域にわたって放射能汚染をもたらした。この事故において溶融した炉心付近で生成された放射性エアロゾルの性状及びその生成メカニズムを知ることは、それらが環境中に放出された後の移行を推測する上で重要な情報となる。

そのため、我々の研究室では FP を含んだ放射性エアロゾルを模擬的に生成する装置を開発し、生成させた放射性エアロゾルの性質を調べることで、その生成メカニズムを解明することを目指している。これまでの研究では、自発核分裂性核種である <sup>252</sup>Cf や、研究用原子炉 KUR で中性子を照射したウラン試料から FP を放出させ、溶液状エアロゾルに付着して放射性エアロゾル粒子が生成する過程について考察を行ってきた。本研究では放射性エアロゾル生成過程における FP の化学的な効果をより詳細に検討することを目的として、従来よりもウラン試料への中性子の照射時間を短縮し、短寿命の核種も対象とすること、また照射後に長期保管した試料を用いて長寿命の核種も対象とすることで、対象とする FP の種類を拡張し、FP の化学的性質の影響をより多角的に検討することを試みた。

【実験】 短寿命及び長寿命の FP を用いて溶液状エアロゾル粒子への付着挙動を観察するために、次の 2 通りの条件において FP の放出率及び付着率を測定した。短寿命 FP に関しては <sup>235</sup>UO<sub>2</sub> 試料に中性子照射を 5 分を行い、30 分後に試料の一部を石英管に封入して実験に用いた。長寿命 FP に関しては、中性子照射を 30 分を行い、120 日後に試料の一部を石英管内に封入して実験に用いた。中性子照射により <sup>235</sup>U(n<sub>th</sub>,f) で生成した FP は、<sup>235</sup>UO<sub>2</sub> 粉末内部に存在しており、石英管を管状電気炉で 1000°C に加熱することで FP を放出させた。放出した FP はアトマイザーで発生させた溶液エアロゾルとチェンバー内で混合し、エアロゾル粒子に付着した FP をフィルターで捕集した。Ge 半導体検出器を用いて、加熱前のウラン試料、捕集後のフィルター、加熱後のウラン試料の  $\gamma$  線スペクトルを測定し、FitZPeaks を用いてスペクトル解析を行った。それぞれの光電ピークに対して得られた計数率から、照射したウラン試料からの FP の放出率、及びそれらのエアロゾル粒子への付着率を見積もった。

【結果】 以前の実験条件では 15 種の FP の放出率が得られ、これらのうち 8 種類の FP について付着率が得られていたが、本研究では 13 種の FP の放出率、及び 3 種の FP の付着率を新たに見積もることができた。特に <sup>92</sup>Sr については約 35% の放出率が得られ、事故時における大きな影響が懸念される <sup>90</sup>Sr を含んだ放射性エアロゾルの生成過程の考察が可能になると考えられる。また、Ru や Te、I については複数の同位体に関する放出率が得られ、Ru と Te については放出率が一致し、実験の再現性を確認することができた。一方で、I の同位体については放出率に有意な差異があり、FP か否かなどの生成条件の違いによりウラン試料中での化学的な存在状態に差異が生じる可能性が示された。溶液エアロゾル粒子への FP の付着率については、先行研究と同様に FP の違いによる付着率の差異が見られたことから、FP の付着過程における化学的性質の影響の存在が確認できた。

硬組織内部の <sup>90</sup>Sr の分布測定のための少量試料中 <sup>90</sup>Sr の測定

(<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>福島大、<sup>3</sup>東北大、<sup>4</sup>理研)

○小荒井一真<sup>1</sup>、松枝誠<sup>1,2</sup>、青木譲<sup>1,2</sup>、柳澤佳代<sup>2</sup>、藤原健壯<sup>1</sup>、寺島元基<sup>1</sup>、木野康志<sup>3</sup>、岡壽崇<sup>1</sup>、奥津賢一<sup>3</sup>、山下琢磨<sup>3</sup>、高橋温<sup>3</sup>、鈴木敏彦<sup>3</sup>、清水良央<sup>3</sup>、千葉美麗<sup>3</sup>、小坂健<sup>3</sup>、佐々木啓一<sup>3</sup>、関根勉<sup>3</sup>、福本学<sup>3,4</sup>、篠田壽<sup>3</sup>、北村哲浩<sup>1</sup>、阿部寛信<sup>1</sup>

【緒言】 歯や骨は組織内に生体の <sup>90</sup>Sr の取り込み履歴を記録する可能性がある。ただし硬組織内の <sup>90</sup>Sr の分布測定の場合、試料量がわずかであると想定されるため、放射能測定を検出下限値 (LOD) が大きくなることが懸念される。高感度な ICP-MS 法を用いればより少ない試料量の硬組織を分析することが可能となるが、測定干渉を引き起こすマトリックス元素や同重体の除去が必要となる。測定干渉元素の除去には、Sr resin による化学分離や ICP-MS での酸素リアクションが有効であることが知られている。本発表ではこれらの手法を組み合わせ、0.10 g の硬組織中 <sup>90</sup>Sr の ICP-MS による測定を試みた。また、ICP-MS 法の妥当性を明らかにするために放射能測定法との比較を行った。

【測定試料と実験方法】 測定試料としたウシの歯と骨は、2012 年に福島県内 (福島第一原発から 5 km 西) において採取し、粉碎により均一化した。0.10 g もしくは 1.0 g の歯と骨はマイクロウェーブ分解によって溶液化した。溶液化試料は蒸発乾固後、10 mL の 8 M 硝酸に再調製した。ICP-MS 測定用の化学分離では、再調製後の溶液を Sr resin に導入し、8 M 硝酸による洗浄後、超純水によって Sr を溶離した。この溶離液を酸素リアクション条件に調整した ICP-MS での <sup>90</sup>Sr 測定に用いた。放射能測定用の試料溶液には、1 mg 相当の Sr キャリアーを添加した。添加後の溶液を Sr resin に通液し、ICP-MS 法と同様に化学分離を行った。得られた溶離液は <sup>90</sup>Y の成長を待つため 2 週間放置した。成長した <sup>90</sup>Y は水酸化鉄と共沈させ、この沈殿を測定に用いた。放射能測定は 6 時間測定を 5 日間繰り返し、<sup>90</sup>Y 由来の β 線のみを測定していることを確認した。それぞれの化学分離工程における Sr 回収率は化学分離前後の溶液濃度より算出した。

【結果と考察】 ICP-MS での <sup>90</sup>Sr 測定に干渉するマトリックス元素や同重体は、化学分離と酸素リアクションにより除去できた。ICP-MS 法の LOD は 3.8 Bq L<sup>-1</sup> であり、0.10 g の硬組織の測定の場合 19 Bq kg<sup>-1</sup> に相当する値であった。表に示すように、定量値のばらつきは大きい (RSD10-40 %) が、ウシの歯と骨中の <sup>90</sup>Sr を定量できた。ICP-MS 法と放射能測定法の定量値を比較すると同程度の値であった。ICP-MS 法の LOD は、試料量が 1.0 g の放射能測定法の LOD に及ばなかった。ただし、0.10 g の試料量の分析に限ると、ICP-MS 法は放射能測定法よりも LOD が低く、少量の硬組織分析には有利であった。今後、定量値のばらつきや検出感度を改善することで、生体の <sup>90</sup>Sr 取り込み履歴の調査に応用できると考えられる。

表. ウシ硬組織中 <sup>90</sup>Sr の定量値

試料	骨			歯		
	ICP-MS	放射能測定		ICP-MS	放射能測定	
測定方法	ICP-MS	放射能測定	放射能測定	ICP-MS	放射能測定	放射能測定
試料重量 / g	0.10 g	0.10 g	1.0 g	0.10 g	0.10 g	0.10 g
<sup>90</sup> Sr 濃度 / Bq kg <sup>-1</sup>	670 (RSD 40 %)	800±42	710±12	270 (RSD 10 %)	250±23	200±7
回収率 / %	82±6	87	94	81±4	91	90
LOD / Bq kg <sup>-1</sup>	19	91	8.4	19	87	8.9

ICP-MS 法 : 測定の前平均値 (骨 : n=6、歯 : n=4)、放射能測定 : <sup>90</sup>Sr 濃度±計数誤差

Strontium-90 measurement in trace amount of hard tissues for distribution analysis

KOARAI, K., MATSUEDA, M., AOKI, J., YANAGISAWA K., TERASHIMA, M., FUJIWARA, K., KINO, Y., OKA, T., OKUTSU, K., YAMASHITA, T., TAKAHASHI, A., SUZUKI, T., SHIMIZU, Y., CHIBA, M., OSAKA, K., SASAKI, K., SEKINE, T., FUKUMOTO, M., SHINODA, H., KITAMURA, A. and ABE, H.

## 野生動物の歯を用いた ESR 線量計測のための試料前処理法の検討

(原子力機構<sup>1</sup>, 東北大院理<sup>2</sup>, 東北大病院<sup>3</sup>, 東北大高教機構<sup>4</sup>, 東北大院歯<sup>5</sup>, 東北大院医<sup>6</sup>, 弘前大保健<sup>7</sup>, 福島県立医大総合科学<sup>8</sup>, 北海道科学大薬<sup>9</sup>, 新潟大農<sup>10</sup>, 東北大災害研<sup>11</sup>, 理研<sup>12</sup>, 弘前大被ばく研<sup>13</sup>)

○岡 壽崇<sup>1</sup>, 光安優典<sup>2</sup>, 高橋 温<sup>3</sup>, 小荒井一真<sup>1</sup>, 木野康志<sup>2</sup>, 関根 勉<sup>4,2</sup>, 奥津賢一<sup>2</sup>, 山下琢磨<sup>4,2</sup>, 清水良央<sup>5</sup>, 千葉美麗<sup>5</sup>, 鈴木敏彦<sup>5</sup>, 小坂 健<sup>5</sup>, 佐々木啓一<sup>5</sup>, 藤嶋洋平<sup>6</sup>, 漆原佑介<sup>6</sup>, Valerie Swee Ting Goh<sup>7</sup>, 有吉健太郎<sup>8</sup>, 中田章史<sup>9</sup>, 山城秀昭<sup>10</sup>, 鈴木正敏<sup>11</sup>, 福本 学<sup>12</sup>, 三浦富智<sup>13</sup>, 篠田 壽<sup>5</sup>

**【緒言】** 東京電力福島第一原発事故で環境中に放出された放射性物質によって野生動物は長期的な低線量被ばくを受ける。野生動物の外部被ばく線量は、通常、捕獲した地点の線量率を元に計算で推定するが、生息域の履歴がわからないため推定した被ばく線量には不確定要素が大きい。そこで、環境からの放射線によって歯のエナメル質に誘起される炭酸ラジカルの強度から被ばく線量を推定することを試みている (ESR 線量計測法)。動物の歯には ESR 測定を阻害する金属成分が含まれていることがあり、その場合、炭酸ラジカル量の定量ができない。動物のエナメル質から妨害元素を除去する前処理法を検討し、捕獲した個体の被ばく線量の推定を行ったので報告する。

**【実験】** 福島県浪江町で捕獲した野生アライグマの歯からエナメル質を抽出して試料とした。金属成分の除去は TiTriplex III 水溶液, NaOH 水溶液を用いて行った。337 mT 付近に現れる炭酸ラジカルと有機ラジカルの ESR スペクトルを EPR Dosimetry プログラム [1] でデコンボリューションして炭酸ラジカル強度を求めた。さらにこの試料の<sup>60</sup>Co ガンマ線照射と ESR 測定を繰り返し、当該個体の外部被ばく線量の推定を行った。

**【結果・考察】** アライグマのエナメル質の ESR スペクトルには、ニホンザルのエナメル質の方 ESR スペクトルと同様、金属由来のブロードなピークが存在した。しかし、化学処理を行うとブロードなピークが除去でき、ESR Dosimetry プログラムで炭酸ラジカル強度を求めることが可能になった。また、炭酸ラジカル強度と吸収線量の関係が直線であったことから、アライグマの歯にも ESR 線量計測法が適用可能とわかった。この直線関係を利用して外部被ばく線量を推定したところ、68.8 mGy (±55 mGy) の被ばくを受けていることがわかった。推定線量のばらつきが大きいのは、ESR スペクトルのデコンボリューションのばらつきが大きいことが原因である。このばらつきを抑えるためには、アライグマのエナメル質の元素分析を行い、アライグマのエナメル質に特化した金属成分の除去法を検討する必要がある。

[1] Koshta et al., Appl. Radiat. Isot. 52, 1287-1290 (2000).

Sample preparation procedure for ESR dosimetry using teeth of wild animal

OKA, T., MITSUYASU, Y., TAKAHASHI, A., KOARAI, K., KINO, Y., SEKINE, T., OKUTSU, K., YAMASHITA, T., SHIMIZU, Y., CHIBA, M., SUZUKI, T., OSAKA, K., SASAKI, K., FUJISHIMA, Y., URUSHIHARA, Y., GOH, V., ARIYOSHI, K., NAKATA, A., YAMASHIRO, H., SUZUKI, M., FUKUMOTO, M., MIURA, T., SHINODA, H.

Ra-228/Ra-226 比と Cs-134 濃度からみた日本海南西域表層の物質動態  
 (金沢大 LLRL<sup>1</sup>、長崎大水産環境<sup>2</sup>、島根大臨海<sup>3</sup>、島根県水産技術セ<sup>4</sup>、水産資源研究所<sup>5</sup>) ○花木祥太郎<sup>1</sup>、井上睦夫<sup>1</sup>、竹原亮成<sup>1</sup>、諸角季生<sup>1</sup>、城谷勇陸<sup>1</sup>、滝川哲太郎<sup>2</sup>、吉田真明<sup>3</sup>、沖野晃<sup>4</sup>、三木志津帆<sup>5</sup>、長尾誠也<sup>1</sup>

### 【緒言】

ラジウム同位体 ( $^{226}\text{Ra}$ : 半減期 1600 年,  $^{228}\text{Ra}$ : 半減期 5.75 年) は海洋環境において溶存性核種であり、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、 $^{228}\text{Ra}$  の短い半減期を反映して、沿岸域の表層海水では  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  放射能比が高くなる。我々のグループの先の研究では、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比を利用し、日本海対馬暖流の循環を探った。その一方で対馬第二分枝を含む日本海南西域表層の海水循環は明らかではない。本研究では  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比の高分解能時空間変動を求め、さらに福島第一原発由来の放射性セシウムの循環とも比較することにより、日本海南西域表層の物質動態を議論する。

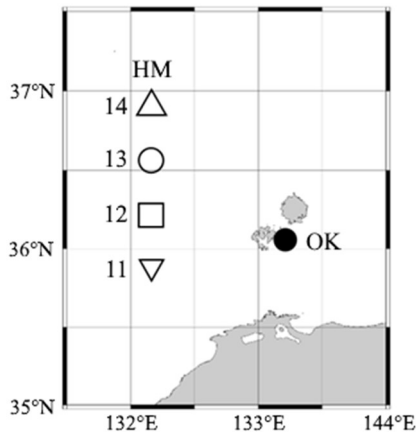


図.1 海水試料採取地点

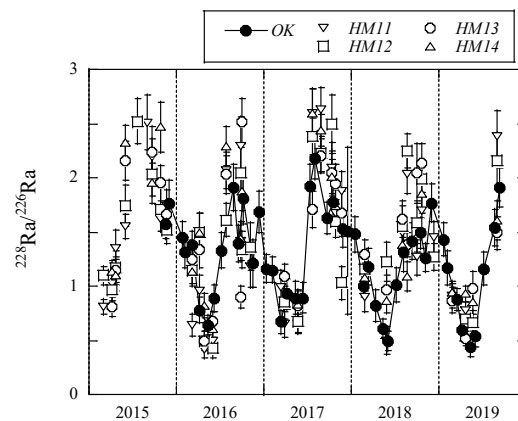


図.2  $\text{Ra}^{228}/\text{Ra}^{226}$  比の季節変動

### 【試料・実験】

2015–2019 年に季節変動の観測点として、島根県浜田沿岸から沖合で 4 地点 (HM 11-14) で 2–3 ヶ月、隠岐島沿岸 (OK) で一ヶ月に一度、表層海水を (20 L) を採取した (図.1)。BaSO<sub>4</sub> 共沈法により、海水から  $^{228}\text{Ra}$  および  $^{226}\text{Ra}$  を分離・回収した。以上の試料に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  $\gamma$  線測定法を適用した。

### 【結果・考察】

$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比の季節変動は、夏から秋にかけて、 $^{228}\text{Ra}$  濃度の高い東シナ海浅層海水の混合比が高くなる (図 2)。さらに HM 試料では OK 試料と比較して  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比が高くなる。これは HM 地点への浅層海水の寄与が大きいと考えられる対馬第二分枝の影響によると推測される。本年会では、黒潮とともに日本海にもたらされる放射性セシウム (特に  $^{134}\text{Cs}$ ) の分布とも比較しながら、日本海南西域表層の溶存成分の循環を議論する。

Surface water circulations in the southwestern Sea of Japan: Implications from the Ra-228/Ra-226 ratio and Cs-134 concentration

HANAKI S., INOUE M., TAKEHARA R., MOROKADO T., SHIROTANI Y., TAKIKAWA T., YOSHIDA M., OKINO A., MIKI S., NAGAO S.

## P20

### Method development for simultaneous determination of $^{237}\text{Np}$ and Pu isotopes in seawater by SF-ICP-MS with a single column chromatographic separation

(QST<sup>1</sup>, 南京大学<sup>2</sup>) ○張 帥<sup>1,2</sup>、楊国勝<sup>1</sup>、鄭建<sup>1</sup>、潘少明<sup>2</sup>、青野辰雄<sup>1</sup>

**【緒言】** Plutonium in seawater is a well-known tracer in biogeochemical processes with its particle-reactive properties. Recent studies evidenced that another transuranic isotope,  $^{237}\text{Np}$  ( $t_{1/2}=2.14\times 10^6$  y) has a similar behavior of  $^{137}\text{Cs}$ , thus shows great potential to act as a tracer for water mass circulation for decadal and longer time scales. However, information on  $^{237}\text{Np}$  presented in seawater, especially in open ocean is very scarce, the distribution and inventory of  $^{237}\text{Np}$  in the ocean remains largely unknown due to its low concentration in seawater and great analytical challenge for its measurement. Most methods for analysis of  $^{237}\text{Np}$  need a large volume seawater, tedious chemical separations, and long counting times in the radiometric methods of alpha spectrometry, and the expensive AMS devices. In this study, we present a new method for simultaneous determination of  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes in seawater by SF-ICP-MS.  $^{242}\text{Pu}$  was employed as a non-isotopes yield tracer for  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes. A single column anion-exchange (AG MP-1M) chromatography was used for chemical separation of  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes from seawater matrix.

**【実験】** 10-15L of pre-filtered seawater is transferred into a plastic container. To concentrate  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes,  $\text{TiCl}_3$  is used to adjust Pu to Pu(III) and Np to Np(IV), and a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  co-precipitation with  $\text{pH}=8.8-9.1$  was conducted. Then, a  $\text{CaF}_2/\text{LaF}_3$  co-precipitation was introduced to further remove the seawater matrix. After dissolving the  $\text{CaF}_2/\text{LaF}_3$  precipitate in 7.2 M  $\text{HNO}_3$ , a single column anion-exchange (AG MP-1M) chromatography was used for separation and purification of  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes from the samples after Pu(III) is oxidized to Pu(IV) via the addition of  $\text{NaNO}_2$ . Finally,  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes in the collected samples were measured by APEX-Q/SF-ICP-MS.

**【結果】** In this study, almost 100%  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes were concentrated based on the  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  co-precipitation in small volume seawater (15L), and the chemical recovery of  $^{242}\text{Pu}$  yield tracer ranged from 71%-91%. A high U decontamination of  $\sim 10^7$  was achieved, which made the U interference negligible for the determination of ultra-trace level  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes in seawater. This method was applied to determine the seawater samples collected from the Pacific Ocean for the first time. In the four seawater samples measured,  $^{237}\text{Np}$  activity concentrations ranged from 0.037 to 0.062  $\mu\text{Bq/L}$  and the  $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$  atom ratio ranged from 2.5 to 8.9;  $^{239+240}\text{Pu}$  activity concentrations ranged from 0.98 to 2.44  $\mu\text{Bq/L}$  and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atom ratios ranged from 0.21 to 0.25, indicating the influence of the Pacific Proving Ground (PPG) derived Pu.

This work was supported by Environmental Radioactivity Research Network Center (I-20-24), and partly supported by the Grant of Fukushima Prefecture related to Research and Development in Radiological Sciences.

Method development for simultaneous determination of  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes in seawater by SF-ICP-MS with a single column chromatographic separation.

Zhang S., Yang G., Zheng J., Pan S., Aono T.

## P21

### 不溶性 Cs 放射性粒子の大気再飛散

○唐鵬<sup>1</sup>、畑中恒太郎<sup>1</sup>、北 和之<sup>1</sup>、佐藤志彦<sup>2</sup>、二宮和彦<sup>3</sup>、篠原厚<sup>3</sup>、  
木名瀬 健<sup>4</sup>、足立光司<sup>4</sup>、五十嵐康人<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>茨城大理、<sup>2</sup>原研 CLADS、<sup>3</sup>阪大理、<sup>4</sup>気象研、<sup>5</sup>京大総合原子力)

東電福島第一原子力発電所事故によって、不溶性の放射性 Cs 微粒子が生成され環境中に放出された。このような粒子は福島第一原子力発電所での廃炉作業におけるリスク要因と考えられる。本研究では、このリスク評価のため、環境中に放出された不溶性放射性 Cs 微粒子が大気中に再飛散する可能性、および再飛散した粒子の特徴について検討した。福島県の 1F から約 25 km の帰宅困難地区で、2015、2016、2018、2019 年に捕集された計 186 の大気粒子サンプルの中から、20 個の放射性 Cs 微粒子が検出された。うち 15 個について SEM-EDS 分析を行い、全て粒径が 1-2  $\mu\text{m}$  のいわゆる type-A 粒子であった。このような放射性 Cs 微粒子が頻度は少ないものの大気再飛散しうることが明らかになった。

Re-suspension of insoluble Cs radioactive particles to the atmosphere

TANG, P., HATANAKA, K., KITA, K., SATOU, Y., NINOMIYA, K., SHINOHARA, A, and IGARASHI, Y.

**【緒言】** 福島第一原子力発電所の廃炉作業において、核燃料物質を含んだ微細な燃料デブリの環境中への放出が懸念されている。核燃料物質であるウラン(U)は、化学種により水への溶解性が大きく異なるため、環境中のウランの移行挙動を推定する上で、ウランの化学種を把握する必要がある。これまで、粒径数マイクロメートル程度のウラン微粒子の化学種を分析するために、顕微ラマン分光分析法が主に用いられてきた。ただし、顕微ラマン分光分析法では、非晶質の物質からラマンピークが得られず、その化学種を判別できない課題がある。そこで本発表では、非晶質の物質に対しても化学種を分析できる、マイクロビーム X 線吸収分光法を用いてウラン微粒子の化学種分析を可能にするため、化学種の明確なウラン標準試料を用いた検討を行った。

**【実験】** ウラン標準試料として、二酸化ウラン( $\text{UO}_2$ )、過酸化ウラニル( $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸ウラニル六水和物( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を用いた。まず、各化学種の標準となる X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを取得するため、各ウラン試料を窒化ホウ素と混合し、錠剤成型機でペレット試料を作製した。大型放射光施設 BL01B1 において、各ウラン試料の標準スペクトルとなる、ペレット試料の XANES スペクトルを測定した。次に、各ウラン試料をカーボンテープ上に担持し、微粒子試料を作製した。マイクロビーム X 線吸収分光法の実験は、大型放射光施設 BL37XU において行った。ビームサイズ約 500 nm 程度に集光された X 線マイクロビームにより、基板上的  $\text{U L}\alpha$ 線強度をマッピングしてウラン粒子を検出し、各ウラン粒子の XANES スペクトルを取得した。

**【結果】** 図 1 には、ガラス状炭素基板の二酸化ウラン粒子に対し、X 線マッピング分析を行った結果を示した。粒径 3  $\mu\text{m}$  程度の粒子(P1)と、粒径 2  $\mu\text{m}$  程度の粒子(P2)があることが確認できる。これらの粒子に対し、粒子個々の XANES スペクトルを測定した結果を図 2 に示した。P1 については、標準スペクトルと同じく、17163eV にピークトップを持つ XANES スペクトルが得られ、粒径 3  $\mu\text{m}$  程度の  $\text{UO}_2$  粒子の化学種を正しく判別することができた。一方、粒径 2  $\mu\text{m}$  程度の P2 より得られたスペクトルではノイズが大きい。粒径が小さくなったことで、スペクトルのノイズが増加した要因としては、測定中の X 線マイクロビームのずれ、支持体中の臭素の蛍光 X 線による影響などが考えられる。発表では、その他の化学種のウラン粒子の分析結果についても報告する。

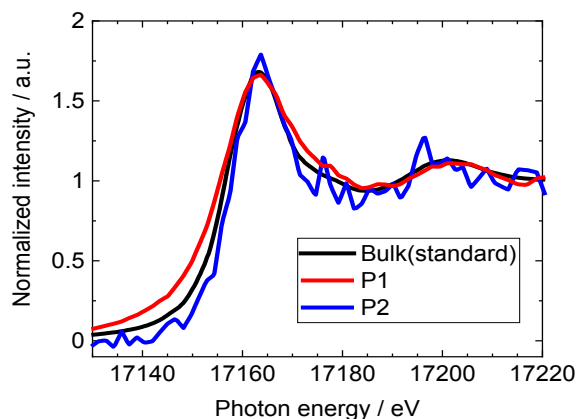
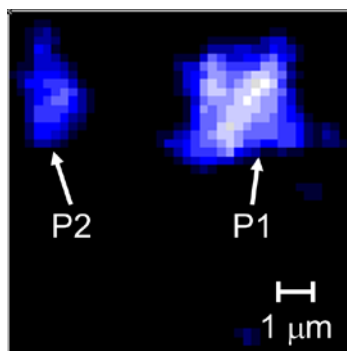


図 1. X 線マッピングによる  $\text{UO}_2$  粒子の検出 図 2.  $\text{UO}_2$  の XANES スペクトル測定結果

福島第一原発の燃料デブリ取り出し時に発生するアルファ微粒子のオンラインモニタリング法の検討

(阪大放射線機構<sup>1</sup>, 阪大リノ<sup>2</sup>, 阪大院工<sup>3</sup>, 阪大院理<sup>4</sup>)○豊嶋厚史<sup>1</sup>, 古谷浩志<sup>2</sup>, 寺本高啓<sup>1</sup>, 牟田浩明<sup>3</sup>, 床井健運<sup>4</sup>, 吉村崇<sup>1</sup>, 豊田岐聡<sup>4</sup>, 篠原厚<sup>4</sup>

**【緒言】** 福島第一原発事故により発生した燃料デブリは 2021 年度から気中工法により取り出し作業が始められる計画であるが、切削によってアルファ線放出核種を含む放射性微粒子（アルファ微粒子）が生じる事が懸念されている。我々はアルファ微粒子が炉外環境に漏出するのを防ぐ事を狙いとして、単一微粒子質量分析計（ATOFMS）を用いたアルファ微粒子のオンラインモニタリング法を提案している。現在、本モニタリング法の実現性検証に向け、図 1 に示すように、模擬固体試料と模擬液体試料からそれぞれレーザーアブレーション法ならびに噴霧法により模擬微粒子を発生させ、ATOFMS を用いたオンライン検出実験を行う準備を進めている。また、オフライン測定により模擬微粒子の性状についても調査する計画である。本発表では、ウランを含む模擬試料の作製、微粒子発生装置の開発状況、ATOFMS を用いた微粒子のテスト測定の結果など、研究の現状について報告する。

**【実験と結果】** まず、模擬酸化物燃料デブリとして、 $UO_2$  顆粒および  $ZrO_2$  粉末から熱処理や放電プラズマ焼結法により立方晶および正方晶の  $(U,Zr)O_2$  を合成し、XRD 測定により結晶構造を評価した。また、模擬ウラン溶液試料として、それぞれ酸性ならびに塩基性の  $[UO_2]^{2+}$  及び  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  溶液を調製し、吸収スペクトルにより生成物を評価した。次に、アブレーションを行うための照射槽を新規に製作した。現在、レーザーを入射するための光学系を構築している。また、液体試料から固体エアロゾルを製造するため、ネブライザーと拡散ドライヤーを用いたエアロゾル生成装置を製作した。

この装置を用いて、Zr エアロゾルの生成テスト実験を行い、さらに ATOFMS を連結して Zr 微粒子のテスト検出実験を行った。実験の詳細については討論会で報告する。

**【謝辞】** 本研究は、日本原子力研究開発機構廃炉国際共同研究センターが実施する「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」共通基盤型原子力研究プログラムの支援を受け実施しています。

Feasibility study on the on-line monitoring of tiny particles containing alpha-emitters generated in the fuel-debris retrieval from the reactors of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant  
TOYOSHIMA, A., FURUTANI, H., TERAMOTO, T., MUTA, H., TOKOI, K., YOSHIMURA, T., TOYODA, M., SHINOHARA, A.

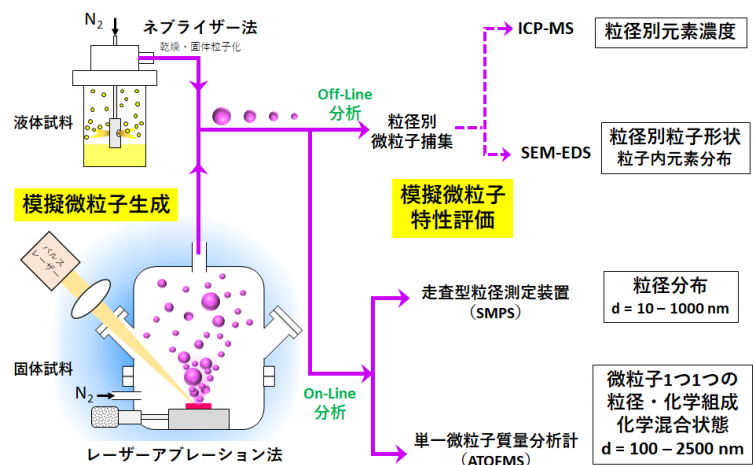


図 1. 本研究での実験スキーム。



# P24

## 二次元シリコン検出器を用いた負ミュオン X 線測定実験

(阪大理<sup>1</sup>, Kavli IPMU<sup>2</sup>, JAXA<sup>3</sup>) ○ 邱 奕寰<sup>1</sup>, 梶野 芽都<sup>1</sup>, 篠原 厚<sup>1</sup>, 二宮 和彦<sup>1</sup>, 武田 伸一郎<sup>2</sup>, 桂川 美穂<sup>2</sup>, 都丸 亮太<sup>2</sup>, 藪 悟郎<sup>2</sup>, 長澤 俊作<sup>2</sup>, 高橋 忠幸<sup>2</sup>, 渡辺 伸<sup>3</sup>

**【緒言】** ミュオンビームを用いることで、物質内部の元素を非破壊で分析することが可能である。ミュオンは物質に入射すると、ミュオン原子を形成しミュオンの原子軌道間遷移に伴いミュオン特性 X 線を放射する。ミュオン特性 X 線をエネルギー分解能が優れる検出器で測定することで、物質内部の元素を非破壊で分析することが可能になる。さらに、高い位置分解能のシリコン両面ストリップ型検出器(以下 Si 検出器)を用いれば、ミュオン特性 X 線によるイメージの再構成が可能である。本講演は Si 検出器の開発と性能の詳細を紹介する。そして、開発した Si 検出器を用いた、J-PARC でのミュオン特性 X 線実験の詳細を報告する。

**【実験】** 世界最高強度の負ミュオンビームが利用可能な、J-PARC 加速器において負ミュオンビームの照射実験を行い、放出されるミュオン特性 X 線を Si 検出器で用いて測定した。実験セットアップは図1で示す。本実験では Si 検出器に加えて、CdTe 検出器を用いた実験も同時に行った[1]。ポリプロピレン製のイメージング用模擬試料をビーム中心に合わせて置き、これを 30 分ごとに 22.5 度を回転させながらミュオンの照射とミュオン特性 X 線測定によるイメージ像を取得した。

**【結果と考察】** 試料に由来する炭素のミュオン特性 X 線は、Si 検出器では 14 keV の低いエネルギー領域検出される。ストリップ検出器において検出された場所を特定するためには、p サイド、および n サイドの電極において同じシグナルが検出された場合を特定する必要がある。またイメージの再構成にあたり、多くのバックグラウンドシグナルとノイズの除去が必要である。本研究では、ノイズレベルなどの解析における条件付けについて詳細な検討を行い、イメージ像の再構成を行った。得られたイメージ像を図2に示す。

[1] 邱 奕寰 他、日本放射化学会第 64 回討論会(2020) 2B06

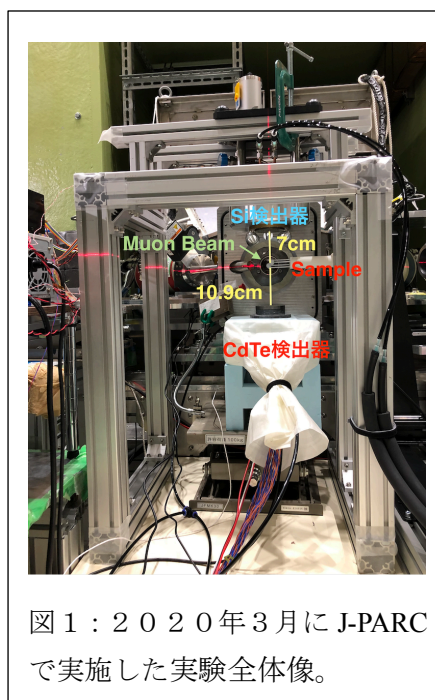


図 1 : 2020年3月に J-PARC で実施した実験全体像。

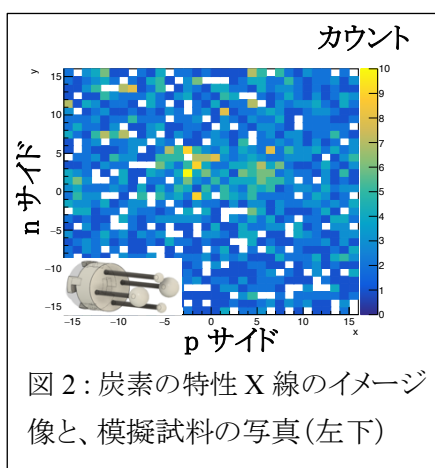


図 2 : 炭素の特性 X 線のイメージ像と、模擬試料の写真(左下)

Non-destructive image experiment using Muonic X-ray with Si Double-sided Strip Detector.  
Chiu I., Kajino M., Shinohara A., Ninomiya K., Takeda S., Katsuragawa M., Tomaru R., Yabu G., Nagasawa S., Takahashi T., Watanabe S.

(秋田県立大<sup>1</sup>、成蹊大<sup>2</sup>、大同大<sup>3</sup>) ○山内繁<sup>1</sup>、山岬崇之<sup>2</sup>、栗本康司<sup>1</sup>、鈴木暎<sup>1</sup>、高山努<sup>3</sup>、酒井陽一<sup>3</sup>

**【緒言】**世界的な統計は、木材の主な用途は暖房用燃料、建築材料そして製紙原料であり、生産される原木のほとんどがこの3つの用途に充てられることを示している。しかしながら、化石資源枯渇や気候変動の懸念から、木質バイオマスを炭素原料として有効利用しようとする研究が多方面で行われている。一方、高い電気伝導性を示す結晶性炭素は、様々な視点から機能性材料としての研究が進められている。低コストで導電性フィラー用炭素を製造する方法の開発もその1つであり、金属塩を含有させた木質バイオマスを原料とする炭化法の実用化が進められており、なかでも鉄塩が注目されている。われわれは、この反応機構解明のため、炭化条件による木質炭化物中铁の化学状態、特に酸化状態の変化をメスバウアー分光法で検討している。

本報では、炭化温度と冷却速度を変えて鉄担持木質炭化物を合成して、木炭中铁の酸化状態をメスバウアー分光法で鉄酸化状態を調べ、鉄が関与する炭化反応のメカニズムについて考察した結果を発表する。

**【実験】**鉄担持木質炭化物は、硝酸鉄(III)を含浸させたスギ木粉 (Fe: 3%) を原料として、窒素気流中で合成した。炭化温度は 600°C から 850°C で、昇温速度 10°C/分 で炭化温度まで昇温した後 1 時間保持し、急冷 (~50°C/分) または徐冷 (2°C/分) して木質炭化物を得た。<sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトル測定 (線源: <sup>57</sup>Co(Rh)、基準:  $\alpha$ -Fe) には Topologic Systems MD-222B Mössbauer spectrometer を用い、室温で測定を行った。ラマンスペクトルの測定には Renishaw 社製 inVia Raman Microscope を使用し、励起光源には固体半導体レーザー (532 nm) を用いた。

**【結果】**図 1 に 850°C で炭化し、急冷及び徐冷によって得た鉄担持スギ炭化物の 298K におけるメスバウアースペクトルを示す。急冷では大部分の鉄は還元され、 $\alpha$ -Fe (青)、 $\gamma$ -Fe (紫) または Fe<sub>3</sub>C (緑) になっており、常磁性 Fe<sup>3+</sup> (橙色) の相対量はわずかであった。

一方、徐冷では木質炭化物中に、かなりの量の磁気分裂を示す複数種の鉄酸化物 (灰色) の生成が示唆された。また、 $\alpha$ -Fe は検出されたが、 $\gamma$ -Fe 及び Fe<sub>3</sub>C は確認できず、急冷とは鉄の化学状態が大きく異なった。さらに、他の炭化温度でも急冷と徐冷ではメスバウアースペクトルに有意の違いが認められ、炭化反応全体について重要な情報が得られた。発表では、炭化反応における鉄の化学状態について考察した結果を報告する。

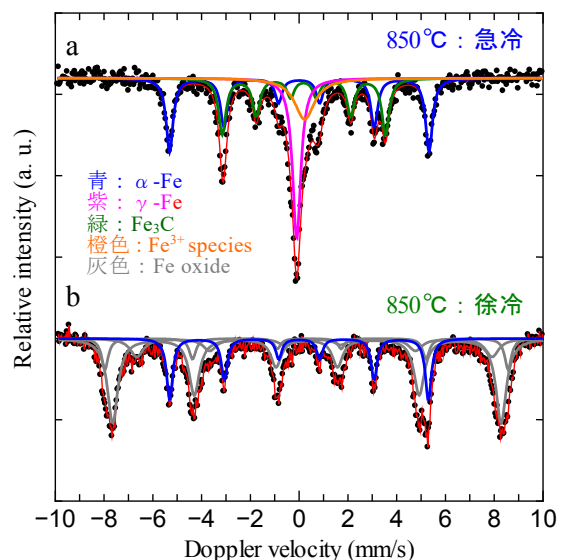


図 1 鉄担持スギ炭化物のメスバウアースペクトル (298K) の冷却速度依存性

Mössbauer Characterization of Iron Oxidation State during Carbonization of Iron-Loaded Woody Biomass

YAMAUCHI, S., YAMAGISHI, T., KURIMOTO, Y., SUZUKI, H., TAKAYAMA, T., SAKAI, Y.

## 【序論】

スピネル化合物は面心立法構造をもつアニオンの四面体位置である A サイトと八面体位置である B サイトにカチオンが占有する構造を持ち、特にその電気特性、磁気特性について研究が行われている物質である。本研究室ではスピネル化合物に対して摂動角相関法(PAC)による超微細場の研究を行ってきた[1,2]。先行研究では、 $^{111}\text{Cd}$ (← $^{111\text{m}}\text{Cd}$ )プローブを用いた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  の PAC 測定を行い、A サイトを占有するプローブ核について  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  では無摂動、 $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  では核スピン緩和によると思われるカスケード  $\gamma$  線の異方性が減少する摂動パターンをそれぞれ観測した。この異方性の減衰は予想外の興味深い結果であり、その原因は未だに特定できていない。そこで本研究では、この核スピン緩和現象の原因解明に向け、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  の中間的な性質を持つと予想される  $\text{Cd}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) に対し、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法による Fe 位置の超微細場の測定を行った。

## 【実験】

先行研究の試料作製にならない、目的の組成となるように  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$  の各粉末を秤量し、乳鉢上で 1 時間混合した。その後錠剤成型を行い、 $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  に関しては空气中、その他は真空中  $1100^\circ\text{C}$  で 45 分間焼成した。XRD によって目的の物質の生成を確認した後、各試料に対し  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定を行った。

## 【結果と考察】

Fig. 1 に  $x=0.25, 0.75$  で測定したメスバウアースペクトルを示す。 $x=0.25$  では A サイト 1 成分と B サイト 3 成分の計 4 成分の存在を示唆する結果が得られた。 $x=0.75$  のスペクトルは、A サイトと B サイトの常磁性 2 成分で解析した。 $x=1.0$  においては、1 成分のみ観測され、B サイトの常磁性成分に帰属された。A サイトの面積強度は Cd の濃度の増加とともに減少し、この結果は Cd が A サイトのみを占有することを示唆しており、先行研究の結果と整合する。また今回の測定では、両サイトの Fe とともに核スピン緩和と思われる現象がスペクトルに表れていないため、 $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  の PAC 測定で観測された緩和は、Cd イオンに特有の現象であることが示唆された。その他のパラメーターについてはポスターにて議論する。

[1] W. Sato et al., J. Appl. Phys, **120**, 145104 (2016).

[2] W. Sato et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **316**, 1289 (2018).

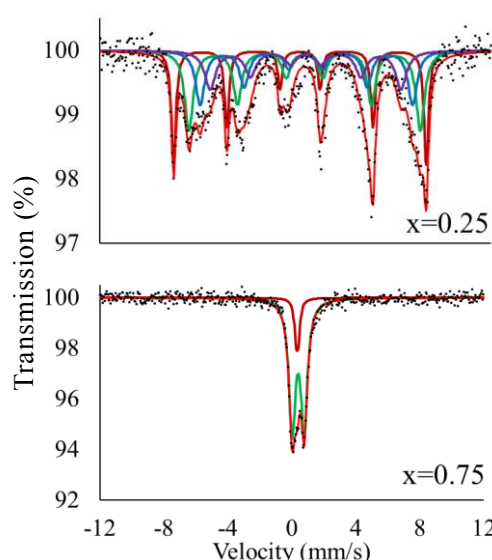


Fig. 1  $x=0.25$  および  $0.75$  における  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル (室温)

【緒言】鉄は、酸化物や硫化物として、あるいはケイ酸塩中の金属イオンを置換した形で地殻中に広く分布する。これらの鉄の存在状況を知ることは、地球科学や環境科学にとって極めて重要である<sup>[1]</sup>。メスバウアー分光法は、鉄原子の酸化状態や配位環境、磁性などのミクروسコピックな知見を与えるため、鉄の分析方法のとして有力な手段のひとつである。

神奈川県鎌倉市周辺には、多くの砂浜が存在するが、稲村ヶ崎海岸の砂浜全域のみ、黒色の砂をなしている。本研究では、稲村ヶ崎海岸の砂を試料として<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法とX線粉末回折法を行い、Feの存在状態についての知見を得たので報告する。

【実験】稲村ヶ崎海岸の砂を7地点12種類採取した。採取した試料を風乾させた後、室温および77 K、15 Kで<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルを測定した。メノウ乳鉢で試料を粉碎して、X線回折測定をした。これらの結果から、Feの存在状態に関して検討した。

【結果および考察】稲村ヶ崎海岸のある地点(#4)での砂を室温、77 K、15 Kで測定した。得られたスペクトルは、それぞれdoublet(D)とsinglet(S)の2成分で解析ができた。15 KでのI.S.とQ.S.の値は、D成分で $\delta = 1.31(1)$  mm/s、 $\Delta E_Q = 2.35(2)$  mm/s、S成分は、 $\delta = 0.29(4)$  mm/sを得た。これらの値から、DはFe<sup>2+</sup>(H.S.)、Sは、Fe<sup>3+</sup>(H.S.)と考えられる。スペクトルには、明確な磁気分裂が見られなかったことから、常磁性であると判断できる。面積強度の温度依存性から、Fe<sup>2+</sup>が支配的に存在していることが明らかとなった。<sup>57</sup>FeメスバウアースペクトルとX線回折から、Feの存在状態とその帰属について議論する。

[1]松尾基之；メスバウアースペクトロメトリーの地球化学・環境化学への応用-堆積物中の鉄の化学状態を指標とした堆積環境の推定-,RADIOISOTOPE, **63**, 215-225 (2014)

<sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of sand samples of Inamuragasaki in Kamakura  
Yoshida, M., Endo, K, Kobayashi, Y

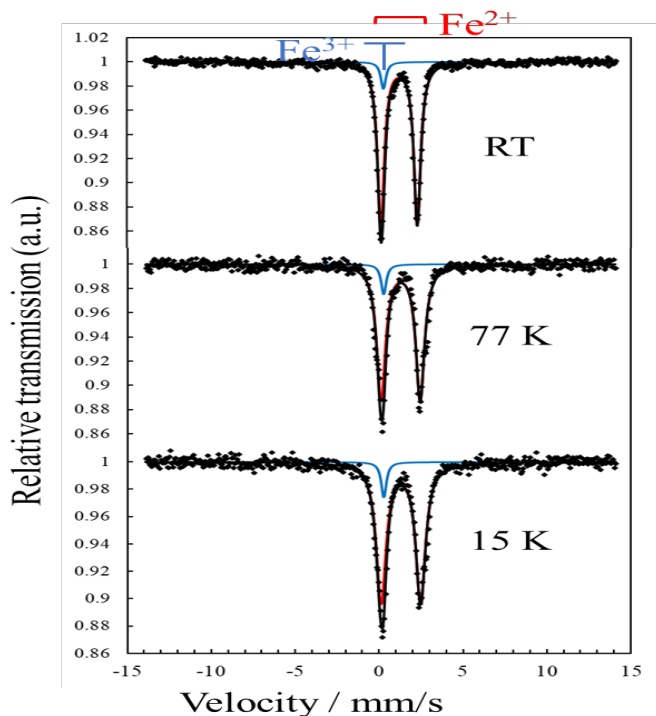


図 1.稲村ヶ崎海岸の砂のメスバウアースペクトル(#4)

(東邦大理)○高橋 正, 飯塚忠寿

**【緒言】** 5 配位の有機アンチモン(v)化合物は三方両錐 (TBP) 構造をとるのが普通で, 正方錐 (SP) 構造を取る例は限られている。最も有名な例は  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  であるが, それ以外は特殊なケースに属する。その特殊な例としては, 酸素二座配位子となるカテコールが配位するときである。SP 構造は Berry 擬回転で TBP の立体配置が変わるときの中間状態としても知られている。これまでも 5 配位のアンチモン化合物について, 理想的な TBP 構造から SP 構造への変形について, X 線構造解析をもとに研究が行われてきた。SP 型に興味を持ち, カテコール系配位子をもつ化合物のメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

**【実験】** カテコール (cat) および 2,3,4,5-テトラクロロカテコール ( $\text{Cl}_4\text{cat}$ ) 化合物  $\text{SbR}_3\text{L}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{o-Tol}, \text{p-Tol}, \text{o-Xyl}, \text{Mes}$ ;  $\text{L} = \text{cat}, \text{Cl}_4\text{cat}$ ) は, 文献の方法を参考に合成した。 $^{121}\text{Sb}$  メスバウアースペクトルは,  $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$  (18.5 MBq) を線源として, 線源吸収体 ( $15 \text{ mgSb cm}^{-2}$ ) とともに 20 K にして測定した。X 線構造解析は APEX II (Bruker) を用いて 120 K で測定し, SHELXT と SHELX-L を用いて初期構造決定と精密化を行なった。

**【結果と考察】** これまでに 6 種類の化合物について X 線構造解析をおこない, Avnir の continuous symmetry measure (S) 解析<sup>1)</sup>を SHAPE ver. 2.1 を用いて行なった。その結果を Figure 1 に示す。 $S(\text{TBP})$  と  $S(\text{SP})$  はそれぞれ理想的な TBP および SP 構造からのずれの大きさを表す指標で, プロットでは左上にあるほど SP 的で右下にあるほど TBP 的構造となる。解析した化合物の中では  $\text{o-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl}_4\text{cat})$  が最も SP 的で,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl}_4\text{cat})$  が最も TBP に近い構造であった。

図 2 に示すように, 異性体シフト  $\delta$  は  $4.32 \sim 3.90 \text{ mm s}^{-1}$ , 四極結合定数  $e^2qQ$  は  $-8.6 \sim -12.2 \text{ mm s}^{-1}$ , 非対称定数  $\eta$  は  $0.24 \sim 0.66$  であった。TBP 型の  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$  の  $\delta = 2.90$ ,  $e^2qQ = -20.6 \text{ mm s}^{-1}$  とは明らかに異なり, とくに  $e^2qQ$  がおよそ 1/2 の値である。SP 構造なので  $V_{zz}$  がアキシアル方向を向いている ( $e^2qQ > 0$ ) ことも予想されたが,  $e^2qQ < 0$  でありベーサル面に平行で, カテコールの方向を向いているようである。これはカテコールが電子吸引的であることが影響していると思われる。図 2 に示すようにカテコール錯体よりもテトラクロロカテコール錯体の方が  $e^2qQ$  は負に大きくなっている。 $\delta$  や  $e^2qQ$  が SP 構造の程度をどのくらい反映しているかについては, 電子的な影響の方が大きく, SP 構造の程度はある程度は反映しているが目立ってはいない。

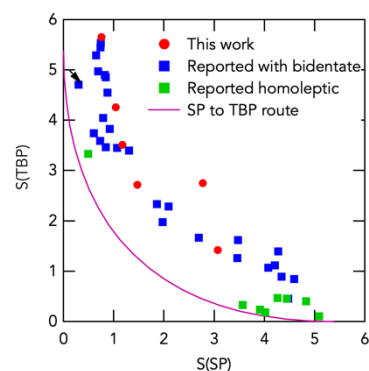


Fig. 1. TBP-SP deformation analysis

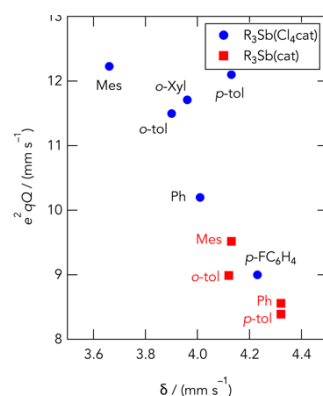


Fig. 2. Relation between  $\delta$  and  $e^2qQ$  of SP complexes.

Antimony-121 Mössbauer spectra of square pyramidal organoantimony compounds with catechol ligands

TAKAHASHI, M., Iitsuka, T.

**【緒言】** 近年、太陽光発電に代表される再生可能エネルギーの普及に伴い過剰電力の貯蔵媒体としての二次電池に高い関心が寄せられている。バナジウム・レドックスフロー電池 (VRFB、図 1) [1]は電力貯蔵用二次電池の有力候補として国内外にて広く研究・実用化されている。VRFB は正極及び負極の活物質に単一元素のバナジウムを用いるため、多くの

利点と共に、隔膜を介したバナジウムイオンの膜透過による電流効率の低下、自己放電という課題を有する。近年、課題解決のためのイオン交換膜研究が世界中で盛んに行われているが、両極同一元素であるため膜透過の原因(拡散、電気泳動、電気浸透)解明に一般的な元素定量法(ICP-AESを用いた濃度測定など)を適用することが困難である。そこで我々は、放射性バナジウム $^{48}\text{V}$ を元素プローブとすることによりVRFBの膜透過を直接観察する手法を確立した[2]。本研究では、この手法を用いて、陽イオン交換膜(Nafion 117)、陰イオン交換膜(Selemion APS)及びイオン交換能を有さないセパレータにおけるバナジウムイオンの膜透過を評価した。

**【実験】** 東北大学電子光物理学研究センターの直線加速器を用いた制動 $\gamma$ 線照射により $^{48}\text{V}$ を製造し、LN レジンをを用いたカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。精製後の $^{48}\text{V}$ を含む硫酸バナジウム溶液を用い、VRFBにおける膜透過をGe半導体検出器による $^{48}\text{V}$ の定量により評価した。価数不安定性を配慮して、II価及びV価の溶液のハンドリングは窒素ガスを流したグローブボックス内で行った。

**【結果】** イオン交換機能を有さないセパレータにおける膜透過を測定(図3及び4)することにより、隔膜を介したV(III)及びV(IV)の挙動が膜構造により大きく異なることが推測される。さらに、イオン交換膜では価数による膜透過挙動の変化が観察された[2]。これらの結果から膜構造がバナジウムイオンの膜透過に及ぼす影響を考察する。

(参考文献)

[1] E. Sum, M. Skjllas-Kazacos, J. Power Sources, 15 (1985) 179.

[2] K. Shirasaki, T. Yamamura, J. Membr. Sci., 592 (2019) 117367.

VRFB membrane permeability tests using radiotracer  $^{48}\text{V}$   
SHIRASAKI, K.

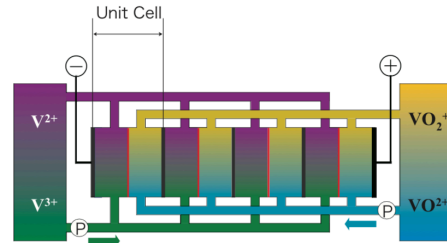


図 1. VRFB の概略図

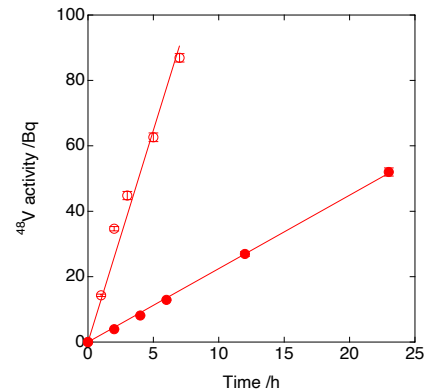


図 2. V(III)→V(IV)の膜透過

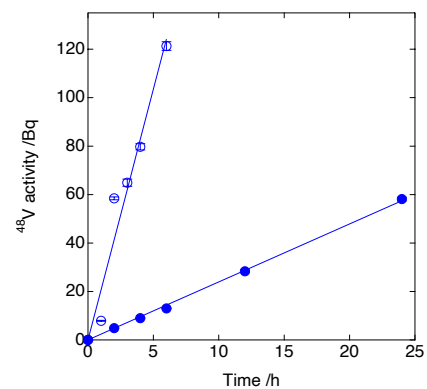


図 3. V(IV)→V(III)の膜透過

(阪大院理<sup>1</sup>, 阪大放射線機構<sup>2</sup>, 阪大 RI セ<sup>3</sup>, 阪大院医<sup>4</sup>)○中川創太<sup>1</sup>, 角永悠一郎<sup>2</sup>, 豊嶋厚史<sup>2</sup>, 大江一弘<sup>2,4</sup>, 神田晃充<sup>3</sup>, 永田光知郎<sup>2,3</sup>, 寺本高啓<sup>2</sup>, 床井健運<sup>1</sup>, 吉村崇<sup>2,3</sup>, 篠原厚<sup>1,2</sup>

【緒言】 $^{211}\text{At}$ (半減期 7.2h)は $\alpha$ 線核医学治療法への利用を期待されている。分子標的薬へ $^{211}\text{At}$ を標識する方法には様々なものがあるが、有機スズや水銀等の金属を用いた置換反応が一般的であり、実用化の際にはその有害性が問題になることが懸念されている。そこで本研究では、電気分解を用い、酸化剤や金属脱離基の含まれないクリーンな反応系での標識法の開発を目指している。具体的な化合物としては、以前 LAT1 への親和性が高いと報告され注目された、現在水銀を用いて標識が行われているアスタト- $\alpha$ -メチル-L-チロシン( $^{211}\text{At}$ -AAMT)を選択した。本発表では、まず電解酸化による $^{211}\text{At}$ の酸化状態の変化について検討し、次に電解標識反応を試みたので報告する。

【実験】 $^{209}\text{Bi}(\alpha,2n)^{211}\text{At}$ 反応によって $^{211}\text{At}$ を製造し、これを乾式分離法によって分離して $^{211}\text{At}$ ストック水溶液を得た。そのストック溶液から 10 mM 硫酸酸性(pH2.3)ならびに中性(pH7.2, 電解質として 100 mM NaCl を添加)の $^{211}\text{At}$ 水溶液試料を調製し、それらの試料に対して様々な印加電圧をかけて電解酸化を行った。電解にはフロー電解カラム装置[1]を用いた。電解後の試料を少量分取し、展開溶媒( $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:1$ )を用いて薄層クロマトグラフィー(TLC)を展開し $^{211}\text{At}$ 化学種の極性の違いによる分離を行った。その後イメージングプレートを用いて $^{211}\text{At}$ の分布を観測した。また、pH や印加電圧を変えて電解酸化した $^{211}\text{At}$ を用いて $\alpha$ -メチル-L-チロシンへの標識を行った。

【結果と考察】複数の pH、印加電圧において実験を行ったが、その一例として図 1 に酸性条件、印加電圧 250 mV(vs Ag/AgCl)での電気分解前後の TLC 展開の結果を示す。電解前(図 1(a))には、 $R_f$ 値 0 以外のスポットはブロードになっているが、 $R_f$ 値 0.50-0.58 には At スポットは存在しなかった。一方、電解後(図 1(b))には、 $R_f$ 値 0.50-0.58 に明確な At スポットが存在した。先行研究[2]で示された電位-pH 図と比較すると、この実験条件では  $\text{At}^-$ が  $\text{At}^+$ に酸化されていると考えられる。他の実験条件においても、それぞれ異なる  $R_f$ 値の At スポットの分布変化が観察されており、電解酸化された可能性が考えられる。 $^{211}\text{At}$ -AAMT の電解標識実験の詳細は討論会で発表する。

#### 【参考文献】

- [1] Toyoshima *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **131**,9180-9181 (2009).  
[2] Sergentu *et al.*, Chem. Eur. J. **22**, 2964-2971 (2016).

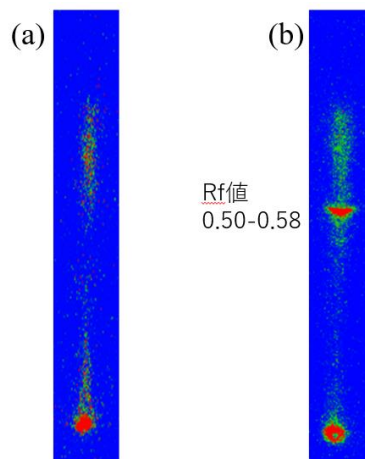


図 1. (a)電解前ならびに(b)電解後の TLC 展開の結果(硫酸酸性、印加電圧 250 mV).

Development of  $^{211}\text{At}$  labeling method by electrolysis.

NAKAGAWA, S., KADONAGA, Y., TOYOSHIMA, A., OOE K., KANDA, A., NAGATA, K., TERAMOTO, T., TOKOI, K., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.

**【緒言】** 近年、短寿命の  $\alpha$  線放出核種を用いた  $\alpha$  線核医学治療法の研究開発が注目を浴びている。 $^{211}\text{At}$  は、適度な半減期 (7.2 h) や  $\alpha$  線の放出確率が実質 100%である点から、 $\alpha$  線核医学治療法に適した核種である。しかし、 $\text{At}$  は短寿命核種しかない放射性元素であるため、 $\text{At}$  の化学的性質は不明な点が多い[1]。たとえば、 $\text{At}$  化学種を確証づけて決定された報告はない。 $^{211}\text{At}$  の医療応用によって需要が高まっているという観点からも、これまで以上に  $\text{At}$  がどのような化合物を形成するかといった情報などの  $\text{At}$  の基礎化学的な情報の重要性は高まっているといえる。

化学種を直接決める方法として、質量分析法があげられる。我々は超微量の  $\text{At}$  の分析のため、イオン化を促すマトリクスを添加し、分析を行うマトリクス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI-MS)を検討している。この際、マトリクスとして金ナノ粒子を検討しており、この粒子は、MALDI-MS で使用されるレーザー波長に吸収を持ち[2]、目的物質のイオン化の促進が期待できる。また、少ない物質の分析にはサンプルの濃縮が重要である。金ナノ粒子は定量的に  $\text{At}$  と結合することが報告され[3]、 $\text{At}$  のサンプル濃縮に応用できる可能性がある。本研究では、 $\text{At}$  の質量分析するための装置の開発計画と、 $\text{At}$  の同族元素である  $\text{I}$  を用いた、MALDI-MS の検討結果を報告する。

**【装置開発】**  $\text{At}$  化合物の質量測定は図 1 のような構成を考えている。全体は  $\text{At}$  を設置するサンプルプレート、イオンを輸送するイオンガイド、飛行時間型質量分析計(TOFMS)

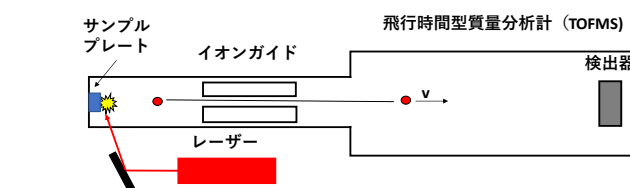


図 1 質量分析の流れ

からなる。サンプルプレートにレーザーを照射し、試料をイオン化する。イオン化された試料をイオンガイドを用いて、高効率で TOFMS に導入し、質量スペクトルとして検出する。

**【実験】**  $\text{At}$  のための MALDI-MS 検討として、最初に金ナノ粒子とヨウ素との反応効率を調べる。金ナノ粒子は粒子径により、対象物質との反応効率が変わることが知られている。手法として、ヨウ素標準溶液(Sigma-Aldrich 社)と様々な粒形の金ナノ粒子を混ぜ、金ナノ粒子を取り除き、溶液中のヨウ素を ICP-MS で分析することにより、反応効率を調べた。金ナノ粒子の粒子とヨウ素との反応効率を調べたあと、実際にヨウ素と金ナノ粒子のサンプルの MALDI-MS 分析を行う。この実験では、ヨウ素の原子数を変化させたときのスペクトルの強度を調べる。詳細については討論会で報告する。

#### 【文献】

1. 豊嶋厚史、篠原 厚、Radioisotopes, **67**、461、2018
2. 川崎英也、J.Mass Spectrom. Soc. Jpn. **61**、1、2013
3. 角永ら、日本放射化学会第 63 回討論会 **3A02**、2019

Development of identification method for chemical form of astatine using mass spectrometry  
TOKOI, K., TOYOSHIMA, A., KADONAGA, Y., TERAMOTO, T., SHINOHARA, A.



## 重陽子照射で発生する加速器中性子によるがん治療用 $^{47}\text{Sc}$ の製造に関する検討

(量研東海量子ビーム<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、千代田テクノ<sup>3</sup>)○橋本和幸<sup>1</sup>、塚田和明<sup>1,2</sup>、佐伯秀也<sup>1,3</sup>、川端方子<sup>1,3</sup>、太田朗生<sup>1,3</sup>

**【緒言】**  $^{47}\text{Sc}$  (半減期 3.35 日) は、がん治療に適した  $\beta$  線 (平均エネルギー 162 keV) と画像化に適した  $\gamma$  線 (159 keV) を同時に放出するため、その臨床応用が期待されている。そのため、原子炉熱中性子及び加速器による荷電粒子等を用いた製造手法の研究が行われてきたが、臨床応用に必要な品質を確保できていない等の問題がある。そこで我々は、従来、誰も検討してこなかった加速器で発生させる高速中性子 (加速器中性子) を用いた製造法について検討している。今回は、主に、ターゲット物質である Ti からの  $^{47}\text{Sc}$  分離挙動について、天然 Ti 金属を用いた実験結果を報告する。

**【実験】** 東北大学サイクロトロンの重陽子ビーム (40 MeV, 最大 5  $\mu\text{A}$ ) をベリリウム標的に照射して得られる高速中性子を天然 Ti 金属板 (ニラコ製 99.5%, 15 mm×15 mm×0.15 mm 厚、4 枚重ね) に 12 時間照射して放射性 Sc を生成した。分離実験は、JAEA 原科研 RI 製造棟にて行った。照射済み Ti に濃塩酸/フッ化水素酸 (400/1) を加え、湯浴中で軽く加温して溶解した。得られた Sc/Ti 溶液に過酸化水素水を加えて Ti(IV) への酸化を行い、超純水で約 2 倍に希釈した。Sc と Ti の分離は、DGA ノーマルレジン (eichrom 社製, 2 ml カートリッジ) を用いて行い、6 M  $\text{HNO}_3$ , 6 M  $\text{HCl}$  で洗浄後、0.1 M  $\text{HCl}$  で Sc を溶出させた。Ti の溶出挙動は、過酸化水素を用いた比色定量法 (400 nm) により調べた。

**【結果・考察】** 図に、照射済み Ti 溶解液のガンマ線スペクトルを示す。目的 RI である  $^{47}\text{Sc}$  ( $^{47}\text{Ti}(n,p)^{47}\text{Sc}$ ) をはじめ、Ti と高速中性子の核反応生成物である  $^{44\text{m}}, ^{46}, ^{48}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ca}$  等が検出された。DGA レジンをを用いた Sc/Ti 分離では、Ti は DGA レジンにほとんど吸着されず、溶解液及び 6 M  $\text{HNO}_3$  にて溶出した。放射性 Sc は、0.1 M  $\text{HCl}$  によって溶出し、その回収率は、98% 以上であった。以上の結果、DGA ノーマルレジンをを用いた分離法により、Ti と Sc の良好な分離挙動を示した。なお、本成果は、科研費基盤研究 (C) (19K08163) 及び短寿命 RI 供給プラットフォームの助成を受けて得られたものである。

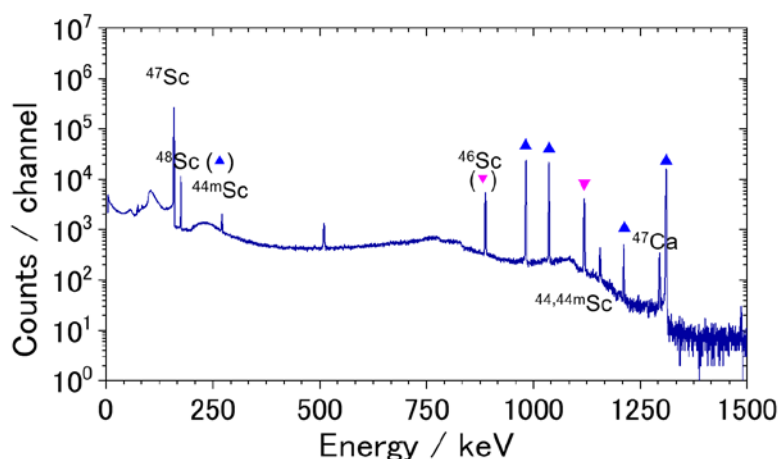


図 照射済みチタン溶解液のガンマ線スペクトル (照射後 134.7 時間後、測定時間 3600 秒)

## 溶媒抽出法とカラムクロマトグラフィーを用いた As-74 の化学分離

(東北大サイクロ<sup>1</sup>, 東北大電子光セ<sup>2</sup>, 東北大院環境<sup>3</sup>, 量研高崎研<sup>4</sup>)○池田隼人<sup>1,2</sup>, 菊永英寿<sup>2</sup>, 黄田毅<sup>3</sup>, 銭照杰<sup>3</sup>, 簡梅芳<sup>3</sup>, 井上千弘<sup>3</sup>, 鈴井伸郎<sup>4</sup>, 河地有木<sup>4</sup>, Danni Ramdhani<sup>1</sup>, 渡部浩司<sup>1</sup>

【緒言】我々は陽電子放出核種による植物内における元素挙動を、イメージングより解明することを目指している。ヒ素(As)は代表的な毒性元素であり、その植物内における挙動の解明は、汚染土壌の改善方法開発のために重要である。我々は As の陽電子放出核種の一つである As-74(半減期 17.77 日)の製造を行い、化学分離法の最適条件を検討した。

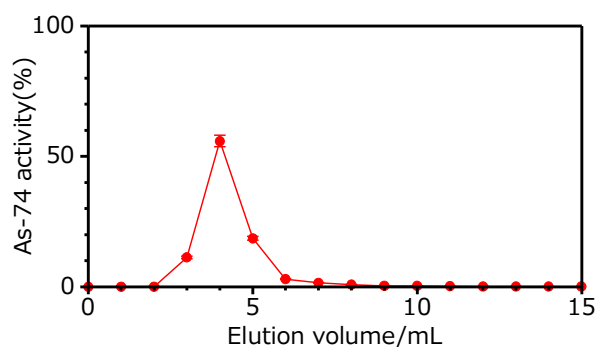
【実験】As-74 の製造は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの AVF サイクロトロンによって行った。天然の酸化ガリウムをペレットとしたものをターゲットとし、30 MeV の  $\alpha$  粒子を 1 時間照射して As-74 を製造した。副生成物である As-71, As-72 を十分に減衰させるため、照射 1 ヶ月後に化学分離を行った。照射した酸化ガリウムを 12 M 水酸化ナトリウム水溶液に加熱しながら溶解した。6 M 塩酸を約 2 mL 加えて中和した後にリン酸ビス(2-エチルヘキシル) (HDEHP) の濃度を 1 M とした有機溶媒 5 mL により溶媒抽出を行った。有機溶媒はベンゼン、トルエン、酢酸エチル、ヘキサンの 4 種で有機相への抽出率を比較した。溶媒抽出後は水相のみを取り出し、エタノールを加えて 50 mL として塩化ナトリウムを沈殿分離した。上澄み液は 2 mL の陰イオン交換樹脂カラムに通した。カラムを 20 mL の水で洗浄した後、0.1 M 塩酸で As-74 を溶離した。

【結果】102.5 mg の酸化ガリウム中には、照射終了時刻において 830 kBq の As-74 が生成した。溶媒抽出によって有機相へ移行する As-74 は表 1 のとおりとなった。この結果よりヘキサンを抽出溶媒として選択した。陰イオン交換カラムクロマトグラフィーの溶離曲線を図 1 に示した。溶離液である 0.1 M 塩酸を 8 mL 程度カラムに流すと、ほぼ全量の As-74 が溶出されることがわかった。

【まとめ】本研究により As-74 の化学分離法を決定することができた。さらに本手法で得られた As-74 を用いた植物イメージングの画像も当日のポスターにて紹介する。

(表 1) 溶媒抽出後の As-74 の放射能 (%)

溶媒	水相	有機相
ベンゼン	91±2	8±1
トルエン	84±3	15±1
酢酸エチル	68±2	31±2
ヘキサン	92±3	8±1



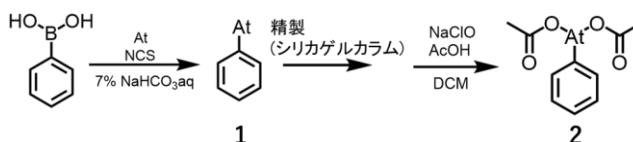
(図 1) 陰イオン交換カラムクロマトグラフィーにおける As-74 の溶離曲線

Chemical separation of As-74 using solvent extraction and column chromatography

IKEDA, H., KIKUNAGA, H., KOHDA, T., QIAN, Z. J., CHIEN, M. F., INOUE, C., SUZUI, N., KAWACHI, N., RAMDHANI, D., WATABE, H.

(阪大院理<sup>1</sup>、阪大放射線機構 RI セ<sup>2</sup>、阪大放射線機構<sup>3</sup>)○神田晃充<sup>1</sup>、  
永田光知郎<sup>2</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、篠原厚<sup>1,3</sup>、吉村崇<sup>2</sup>

【序論】 $\alpha$ 線核医学治療に利用可能な $\alpha$ 核種として At-211 ( $T_{1/2} = 7.2$  h)が注目されている。At-211 は、加速器を用いて国内で大量製造が可能であるが、長半減期の同位体が存在しないために化学的な性質が詳しく分かっていない。特に、腫瘍集積性薬剤に At を化学的に安定に標識する手法が求められている。既存の At 標識手法では一般に+1 価芳香族 At 化合物として At が薬剤に標識されるが、+3 価(超原子価)芳香族 At 化合物では At が平面 3 配位構造をとるため環状構造に組み込むことでより安定に At を化学結合すると期待される[1]。一方、意外にも+3 価芳香族 At 化合物の化学的性質は調べられた例が無く、配位子による電子的効果や立体効果が At 標識化合物に与える影響を調べることで、より安定な At 標識薬剤の開発や、芳香族 At 化合物の化学的挙動の詳細な理解に繋がると期待される。本研究では、超原子価芳香族 At 化合物の化学研究に向けて、アスタトベンゼン(Scheme 1, **1**)に 2 分子の酢酸イオンが配位した+3 価芳香族化合物である(ジアセトキシアスタト)ベンゼン(Scheme 1, **2**)の合成経路検討を行った。



Scheme 1. (ジアセトキシアスタト)ベンゼンの合成

【実験】大阪大学の研究グループで開発した手法[2]により、Scheme 1 の通りアスタトベンゼンを合成、精製した。(ジアセトキシアスタト)ベンゼンの合成は、(ジアセトキシヨード)ベンゼンの合成法[3]を参考に、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いて酢酸存在下でアスタトベンゼンを酸化する手法を用いて合成を試みた。反応後の溶液を radio-HPLC (オンライン NaI 検出器)で分析した。

【結果と考察】酸化反応後の溶液の radio-HPLC では、保持時間 8.5 分に強くテーリングするピークが生じた(Fig. 1, ①)。(ジアセトキシヨード)ベンゼンは同じ分析条件で保持時間 4.2 分にピークをもつため、生じた化合物の構造が目的化合物と異なっていることが示唆された。この溶液に還元剤である亜硫酸ナトリウムを含む水溶液を添加したところ、保持時間 8.5 分のピークが消失し、アスタトベンゼンに対応する保持時間 12.5 分にピークが生じた (Fig. 1, ②)。このことから、アスタトベンゼンを酸化した溶液中には、還元剤の存在下でアスタトベンゼンが再生する超原子価 At 化合物が生成していることがわかった。At と I の化合物での HPLC の保持時間の違いについて考察するため、放射性ヨウ素を用いた実験や、電子求引性または電子供与性置換基をもつ酢酸イオンを導入する実験を計画している。

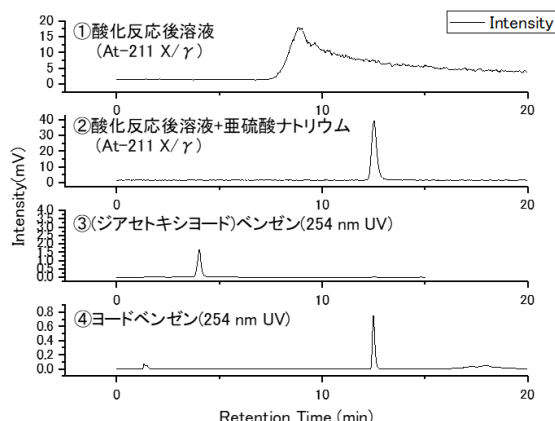


Figure 1. 各溶液の HPLC クロマトグラム

[1] JF. Gestin, *et al.*, US20130004420 A1 (2011) [2] Y. Shirakami, *et al.*, BER2018 (2018)

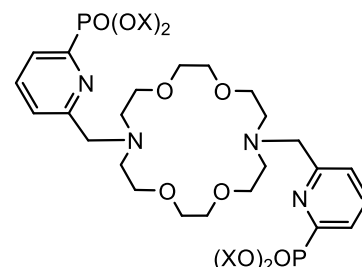
[3] A. Watanabe, *et al.*, *J. Org. Chem.*, 83, 14262-14268 (2018)

Development of a synthetic method for an aromatic hypervalent astatine compound  
KANDA A., NAGATA K., TOYOSHIMA A., SHINOHARA A., YOSHIMURA T.

## ホスホン酸ピリジンアームを持つ新規大環状配位子が配位した放射性金属錯体の合成

(<sup>1</sup>阪大院理, <sup>2</sup>阪大 RI セ, <sup>3</sup>関西大化学生命工) ○馬場 一彰<sup>1</sup>, 永田 光知郎<sup>2</sup>, 矢島 辰雄<sup>3</sup>, 吉村 崇<sup>2</sup>

**【緒言】**放射性金属錯体をがん細胞に特異的に集積させることで、がん細胞を選択的に破壊する核医学治療が近年注目されている。核医学治療に適切とされている  $\alpha$  線放出金属元素は <sup>225</sup>Ac などが挙げられる。この薬剤開発においては、配位子は温和な条件で錯形成し、金属と安定な結合形成をすることが求められる。2009 年に報告された *N,N'*-Bis[(6-carboxy-2-pyridyl)methyl]-4,13-diaza-18-crown-6 (**macropa**)は Ln 系列において最大のイオン半径を持つ La に対する選択性が高く、Ac と温和な条件かつ短時間で錯体生成することが明らかとなった[1][2]。しかし、La(III)錯体の安定度定数の値は小さく、実用には至っていない。今回、錯安定度の向上を図って **macropa** のカルボン酸をホスホン酸に変えた新規配位子 **macropp** (図 1)を合成し、その Ac(III)錯体の合成を試みた。



**macropp<sup>Et</sup>** : X = Et

**macropp** : X = H

図 1. 本研究での目的配位子

**【実験・結果】** **macropp<sup>Et</sup>** は 4,13-Diaza-18-crown 6-Ether と 2 当量の Diethyl (6-(Chloromethyl)pyridin-2-yl)phosphonate を反応させて合成された。**macropp** は **macropp<sup>Et</sup>** を塩酸中で加熱し、エチルエステル部位を加水分解することで得られた。これらの配位子と安定同位体の La を反応させて錯体を合成し、TLC での挙動を調べた。0.01 M の配位子の水溶液と 0.01 M の LaCl<sub>3</sub> 水溶液を室温で混合し、0.1 M HEPES で展開した。アルミナの TLC は UV で、セルロース TLC は BCG で呈色し、スポットを確認した(図 2)。配位子のみの場合と配位子と LaCl<sub>3</sub> を混合した場合の結果を比較すると R<sub>f</sub> 値が異なることから、室温で容易に La 錯体が生成していることを確認した。**macropp<sup>Et</sup>** および **macropp** の Ac 錯体合成については、当日報告する。

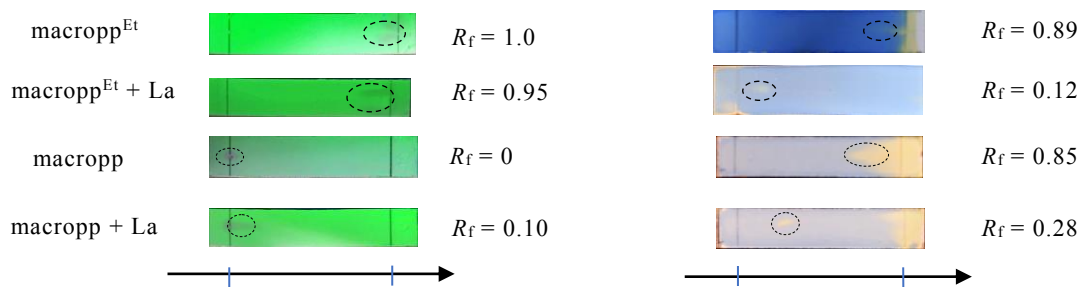


図 2. TLC 上での各溶液の挙動(左：アルミナ、右：セルロース)

[1] Adrián Roca-Sabio *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3331-3341

[2] Nikki A. Thiele *et al.*, *Angew. Chem.*, **2017**, *56*, 14712-14717

Synthesis of Radiometal Complexes Coordinated with New Macrocyclic Ligand Bearing Phosphonate Pyridine Arms

Baba, K., Nagata, K., Yajima, T., Yoshimura, T.

**【緒言】** 質量数 47 のスカンジウム同位体( $^{47}\text{Sc}$ )は、適度な半減期 ( $T_{1/2}$ : 3.35 d), 比較的低い $\beta$ -線の最大エネルギー ( $E_{\beta-} = 440 \text{ keV}(68\%), 600 \text{ keV}(32\%)$ ), および SPECT 撮像に適した $\gamma$ 線放出特性 ( $E_{\gamma} = 159 \text{ keV}(68\%)$ ) を持つため, 核医学検査や治療に利用できること期待されている。また,  $^{46}\text{Sc}$  は長い半減期 ( $T_{1/2}$ : 84 d) を持ち, サンプル法が適用できる単純な $\gamma$ 線放出特性 ( $E_{\gamma} = 889 \text{ keV}(99.98\%), 1121 \text{ keV}(99.99\%)$ ) を持つため, 標準試料や基礎研究, 教育等に用いられる。

用途によってはこれらの核種を作り分けることが重要となる。特に核医学目的に  $^{47}\text{Sc}$  を製造する場合,  $^{46}\text{Sc}$  はできるだけ少ない方が良い。 $^{47}\text{Sc}$  は中性子照射や陽子照射など様々な方法[1]で作られるが, 最も不純物が少ない反応経路の一つは  $^{47}\text{Ca}$  ( $T_{1/2}$ : 4.5 d,  $^{47}\text{Sc}$  の親核種) を経由する製造方法である。しかしながら, この経路は  $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ ,  $^{46}\text{Ca}(n, \gamma)^{47}\text{Ca}$  など高価なターゲットが必要となる。そこで本研究では比較的安価な  $^{nat}\text{Ti}$  や  $^{48}\text{Ti}$  を利用して  $^{47}\text{Sc}$  および  $^{46}\text{Sc}$  トレーサーの製造を検討したので報告する。

**【実験】**  $^{nat}\text{TiO}_2$  約 1g を直径 10 mm の円筒形に成型して石英管に封入したものを  $^{nat}\text{Ti}$  の照射試料, 濃縮度 99.6% の  $^{48}\text{TiO}_2$  約 10 mg を石英管に封入したものを  $^{48}\text{Ti}$  の照射試料とした。東北大学電子光理学研究センターの大強度電子 LINAC で 20-50 MeV に加速した電子ビームを, 3 mm 厚の Ta を主とした水冷式コンバータで制動放射線に転換して各試料に水冷しながら 10-30 分間照射した。照射後の試料は高純度 Ge 半導体検出器による $\gamma$ スペクトロメトリーを行った。

**【結果】**  $^{nat}\text{Ti}$  試料および  $^{48}\text{Ti}$  試料の測定から得られた照射終了時の  $^{46}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$  放射能比 (照射中の壊変は補正済) を図 1 に示す。参考までに 2 mm の W コンバータを用いて金属  $^{nat}\text{Ti}$  を空气中で照射した結果を同時に示す。今回示したデータではコンバータや試料の材質や形状に関係無く,  $^{nat}\text{Ti}$  を用いると  $^{48}\text{Ti}(\gamma, pn)^{46}\text{Sc}$  のしきい値 (~22 MeV) 付近で  $^{46}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$  放射能比が最も小さくなり,  $^{46}\text{Sc}$  放射能は  $^{47}\text{Sc}$  の 0.7% 程度となる。濃縮  $^{48}\text{Ti}$  を用いた場合はエネルギーを上げるほど  $^{48}\text{Ti}(\gamma, pn)$  反応により  $^{46}\text{Sc}$  が増えてくる。本データは核医学目的等で  $^{46}\text{Sc}$  をできるだけ含まない  $^{47}\text{Sc}$  を製造するための参考となる。発表では  $\text{TiO}_2$  と Sc の分離スキームを検討した結果を合わせて報告する予定である。

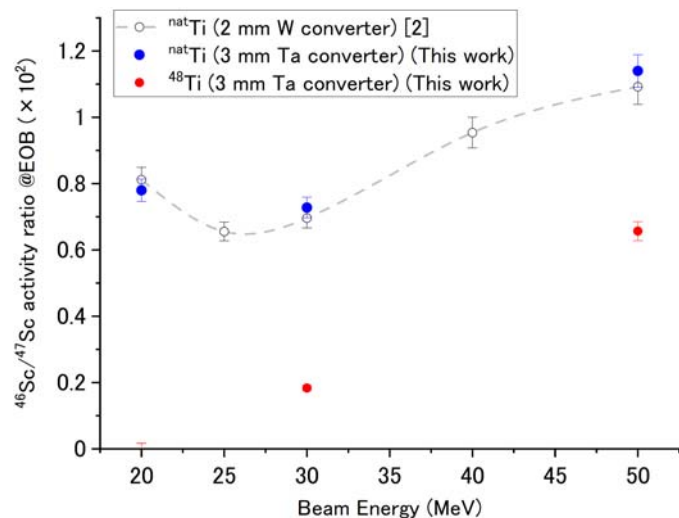


Fig.1.  $^{46}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$  放射能比の照射エネルギー依存性

**【参考文献】**[1] D.A. Rotsch *et al.*, Appl. Radiat. Isot. 131 (2018) 77 and refs. therein.

[2] 菊永他, 2018 日本放射化学会年会

## Effect of Sodium Nitrate Concentration and pH on Adsorption Behavior of Trivalent Actinides and Lanthanides on Pyridine Resin in Aqueous Solution

(長岡技大<sup>1</sup>、東北大<sup>2</sup>) ○Fauzia Hanum Ikhwan<sup>1</sup>、阿部 千景<sup>2</sup>、  
小無 健司<sup>2</sup>、鈴木 達也<sup>1</sup>

**[Introduction]** Since trivalent actinides (An(III)) and lanthanides (Ln(III)) have similar ionic radii, the chemical behaviors in aqueous solution is similar. Thus, the separation of these elemental group is difficult. We have been studying the adsorption behaviors of these elemental groups on pyridine resin. In our previous studies, we found that the group separation is available in HCl system [1], whereas in HNO<sub>3</sub> system, the group separation phenomenon does not occur as the adsorption is due to the ionic radii [2]. The reason why this difference appears is that the adsorption mechanism of An(III) in HCl system is complex formation with pyridine group and the adsorption of An(III) and Ln(III) in HNO<sub>3</sub> system is ion exchange [3,4]. In the present study, we investigated the adsorption behaviors of An(III) and Ln(III) in NaNO<sub>3</sub> aqueous solution.

**[Experimental]** <sup>241</sup>Am was used as An(III). Stable Eu with <sup>152</sup>Eu, and stable Nd were used as Ln(III). Adsorption experiments were conducted by chromatography using short column of 10 cm height, of 8.5 cm<sup>3</sup> volume. The pH was adjusted from 7 to 11, NaNO<sub>3</sub> concentration was from 4 and 11 mol/L. The flow rate was about 50 mL/h. <sup>241</sup>Am and <sup>151</sup>Eu were detected by  $\gamma$ -ray spectrometry. Stable isotopes were detected by ICP-MS.

**[Results and Discussion]** We found that both An(III) and Ln(III) strongly adsorb on pyridine resin with increasing concentration of NaNO<sub>3</sub>. This effect means that the complex formation An(III) and Ln(III) with NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is important role on the adsorption of pyridine resin. We confirmed that the separation phenomena of these groups occur in only high pH condition. The example chromatogram is shown in Fig. 1. In this figure, adsorption order, Am > Nd > Eu, is not due to the ionic radii; Nd > Am > Eu. This result shows that the pyridine works the soft donor ligand by suppressing the protonation. In conclusion, we found the feasibility of group separation of An(III) and Ln(III) in HNO<sub>3</sub> system.

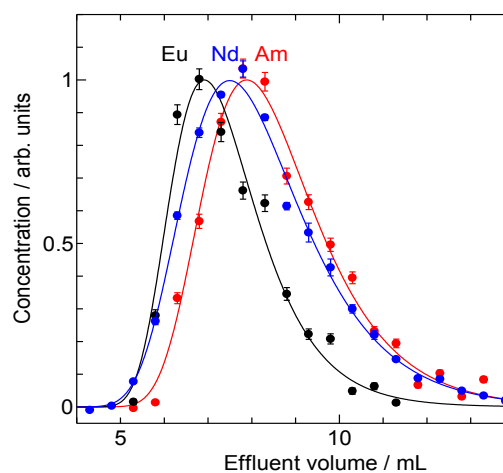


Fig. 1 Chromatogram of An(III) and Ln(III) in 4 M NaNO<sub>3</sub> aqueous solution with pH 11.

1.T. Suzuki, M. Aida, Y. Ban, Y. Fujii, M. Hara, T. Mitsugashira, J. Radioanal. Nucl. Chem.255(2003)581 .

2.T. Suzuki, K. Otake, M. Sato, A. Ikeda, M. Aida, Y. Fujii, M. Hara, T. Mitsugashira, M. Ozawa, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272(2007)257 .

3.T. Suzuki, M. Tanaka, Y. Ikeda, S. Koyama, J. Radioanal. Nucl. Chem., 296(2013)289 .

4.T. Suzuki, Y. Fujii, T. Mitsugashira, J. Ion Exchange, 29(2018)67.

Effect of Sodium Nitrate Concentration and pH on Adsorption Behavior of Trivalent Actinides and Lanthanides on Pyridine Resin in Aqueous Solution

FAUZIA H. I., ABE, C., KONASHI, K., SUZUKI, T.

## C2-POPhen を用いたマイナーアクチノイド分離機構の解明を目指した DFT 計算

(1\_広島大院理、2\_広島大院先進理工、3\_広島大 N-BARD)○中島智哉<sup>1</sup>、  
深澤優人<sup>2</sup>、中島覚<sup>2,3</sup>

【緒言】原子力発電により生じる高レベル放射性廃液には半減期の長いマイナーアクチノイド(MA)が含まれており、廃液の保存期間の長期化が問題視されている。MA は半減期の短い核種へ核変換することが提案されているが、高レベル放射性廃液に含まれるランタノイド(Ln)がこれを阻害するため化学的性質が類似した MA と Ln の分離が重要となる。この選択的分離には溶媒抽出法が有用であり、実験と計算を用いた分離機構の解明が進められている。

Ln よりもソフトな酸である MA は、N, S などのソフトなドナー原子を持つ抽出剤と相性が良いとされている。最近、濃硝酸や放射線への高い安定性を持つ N, O ドナー抽出剤として C2-POPhen (tetraethyl (1,10-phenanthroline-2,9-diyl)phosphonate)が合成され、抽出実験において高い分配比と MA 選択性を示した[1]。本研究では、理論計算を用いてこの C2-POPhen の抽出機構を明らかにすることを目的としている。

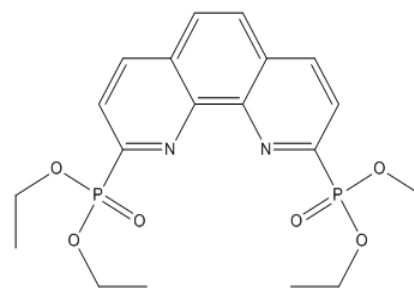


Fig.1 C2-POPhen

【実験】DFT(密度汎関数理論)を用いて C2-POPhen の Eu 錯体と Am 錯体の計算を行った。DFT 計算は ORCA3.0.0 を用いて実行した。先行研究 [1]により抽出錯体の組成は金属 : 配位子 = 2 : 3 であることが示されたため、抽出種については  $ML(NO_3)_3$  と  $ML_2^{3+}$  が混在していると考えた。類似錯体である  $Cu(C2-POPhen)_2PF_6Cl_6$  と  $Y(CyMe_4-BTPhen)(NO_3)(CN)_3$  から目的の構造を切り出し、構造最適化とエネルギー計算を行った。エネルギー計算の結果から、結合次数、分子軌道、MOOP (Molecular Orbital Overlap Population)の解析を行った。

【結果】結合次数の解析により、金属と配位子の O 原子との結合は Eu 錯体の方が Am 錯体より強いということが分かった。また Fig.2 に示したように、配位 N 原子と金属の f 軌道との相互作用が確認され、その大きさは Am 錯体の方が Eu 錯体よりも大きいことが確認された。さらに MOOP 解析において金属の f 軌道と配位 N 原子の軌道の重なりを評価し、Am-N 結合の Eu-N 結合よりも強い結合性が示された。

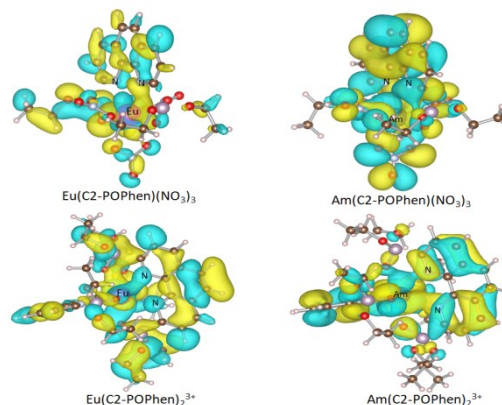


Fig.2 金属 f 軌道と N 原子の軌道の重なり

これらの結果から C2-POPhen の MA 選択性には、金属 f 軌道と N 原子の軌道相互作用の違いが影響していることが明らかになった。

[1] L. Xu et al., *Inorg. Chem.* 2019, **58**, 4420–4430

DFT calculation for elucidation of MA separation mechanism using C2-POPhen  
NAKASHIMA, T., FUKASAWA, Y., NAKASHIMA, S.

近年、大学の環境は近年大きく変化している。制度面では、2000年度に旧帝大において全部局の重点化が行なわれ、2004年に国立大学は独立行政法人に変わった。他方、教育面では、留学生や外部進学者が増加し、安全教育やハラスメント防止にも注力する必要がある。このように、研究室を運営するスタッフには研究、教育、行政という多方面で活躍することが求められている。しかし、理系研究室の研究統括者（PI; Principal Investigator）は、ヒト・モノ・カネについて管理上の注意を受けるのみであり、マネジャーとしてのスキルを獲得する機会はほとんどない。そのため、研究室の運営には多くの教授が苦慮しており、試行錯誤しながら対応しているという現状が存在する(Kwok,2018)。

そこで、本研究の目的は、日本の化学実験系の大学院理系研究室におけるラボラトリーマネジメントに内在する課題を明らかにし、その対応策を提示することである。具体的には、PI・スタッフ・学生に対し、非構造化インタビューを実施し、化学実験系の大学院理系研究室に内在する問題（現象）を明らかにし、その後、経営学の理論に基づきその問題の検討を行い、問題に対する対応策の提示を試みる。

まず、PI・スタッフ・学生に対する非構造化インタビューにより、化学実験系の大学院理系研究室における問題として、以下の3つの現象が明らかになった。第1に、学生が互いの研究進捗状況をチェックしながら、研究に関して手抜きをしてしまう現象である。第2に、学生がPIやスタッフの顔をうかがい、自発的に研究を実施しないことである。第3に、学生が民間企業の内定を得たことにより、現在の研究に対するモチベーションを失うことである。

次に、この3つの問題をマネジメント理論の観点から検討し、対応策を提示する。第1の現象は「組織的怠業」と呼ばれており、頑張った学生に対する教員の評価基準の高まりによって、他の学生が相対的に低評価になってしまうことが原因である。この対策とし、PIは学生の状況を詳細に把握した上で評価基準を構築する必要がある。第2の現象は、「ヒラメパラドクス」と呼ばれており、経験のない未成熟の学生にPIが幅広い自由裁量を与えることが原因である。この対策として、PIがSL理論に基づき、学生の成熟度に応じたリーダーシップ（指示型、コーチ型、援助型、委任型）をとる必要がある。第3の現象は、研究の目的が修士号を取得することであるという学生の認識が原因である。この対策として、PIは就職後の学生の仕事の詳細を把握し、現在の研究によって獲得するスキルが将来の仕事に役立つことを学生に認識させる必要がある。



連続四面体構造でモデリングした次世代ヘリカル核融合炉 FFHR  
の中性子輸送 MC (PHITS) 計算

(徳大医歯薬<sup>1</sup>, 核融合研<sup>2</sup>) ○ 阪間稔<sup>1</sup>, 小林真<sup>2</sup>, 佐瀬卓也<sup>2</sup>, 後藤拓也<sup>2</sup>, 宮澤順一<sup>2</sup>, 濱邊大<sup>1</sup>, 神谷慶和<sup>1</sup>, 横田健斗<sup>1</sup>, 大谷怜<sup>1</sup>, 松本 (川口) 絵里佳<sup>1</sup>

**【緒言】**核融合科学研究所 (NIFS) では次世代ヘリカル核融合炉 FFHR の核融合原型炉実現に向けた R&D 炉物理工学的研究が, 宮澤順一らの NIFS 炉設計グループを中心に精力的な活動が進捗している。本発表者らは, 2019 年 4 月より当該グループとの共同研究に参画し, 本研究室で進展している放射線輸送モンテカルロシミュレーション (MC) 計算コードの PHITS (Particle and Heavy Ion Transport System code) の高度な利用研究に結び付け, FFHR で発生する中性子輸送計算評価ならびに, TBR (トリチウムブリーディング) を含む各種構造体の中性子放射化評価を, 放射線防護研究の立場から担当している。FFHR 計画では, 現有の大型ヘリカル装置 (Large Helical Device: LHD) の実験炉からの次のステップにあたる原型炉である。FFHR の炉設計では, 当然のことながら LHD における多くの課題点を改良しつつ, すでに 3D CAD が構築している。FFHR の新型ブランケット (TBR ブランケットと中性子遮蔽ブランケット) に, CARDISTRY-B (CARtridges Divided and InSerTed Radially - Blanket) という新しい方式を提案している。ブランケット群をプラズマ本体であるトロイダル角 (全角  $360^\circ$ ) に対して,  $2^\circ$  ごとのユニット化とすることで, LHD よりも製作や鋼材移送の点で容易となり, かつ装置維持管理の点で放射化影響を低減することが期待される。しかし, 部品点数が多くなり, 炉設計での CAD データも複雑となっている。この複雑さは, 中性子輸送の MC 計算において, 大きな障壁となる。そこで本発表では, PHITS 計算コードにおける MC 計算の高精細な体系作成が可能な連続四面体メッシュ構造を採用し, その進捗状況について報告する。**【方法】**これまでの FFHR の 3D CAD データは, Autodesk 社製 Fusion 360 のクラウドアーカイブ形式でストレージされ, 研究グループメンバー間で自由に CAD データの共有が図られている。FFHR-b2\_ver07.f3d のファイルアーカイブで ver 7.0 までの設計更新に至る。PHITS は, ver 3.17 と 3.20 を使用し, 計算実行におけるハードウェアでは, 本研究室所有の Linux (Ubuntu) が 2 台, Mac Pro が 1 台, 外部計算機には, 東京都立大学 TMUNER の Linux (RedHat) や, Microsoft Azure クラウドの Linux (Ubuntu) となっている。連続四面体メッシュ構造化では, 数値計算科学的なアルゴリズムで連続四面体メッシュ構造化を行う TetGen (<http://wias-berlin.de/software/index.jsp?id=TetGen&lang=1>) による方法と, 熱流体力学解析で有名な ANSYS FLUENT の meshing 機能による方法 (NASTRAN バルクデータ形式の生成) について検討を行った。**【結果と考察】**TetGen による FFHR の TBR ブランケットについて, 四面体メッシュ構造化がある程度で達成できたが, PHITS への連成において, 正確に体系を再現できない場合 (PHITS 側で四面体領域の判定が上手く行かないエラーが発生) もあり, その解決策や FLUENT の実践を検討している。

Tetrahedral Mesh Structure Modeling of New Generation Helical Fusion Reactor FFHR at NIFS for the Neutron Transport Simulation using PHITS code  
Sakama, M., Kobayashi, M., Saze, T., Goto, T., Miyazawa, J., Hamabe, D., Kamiya, K., Yokota, K., Otani, R., Matsumoto-Kawaguchi, E.