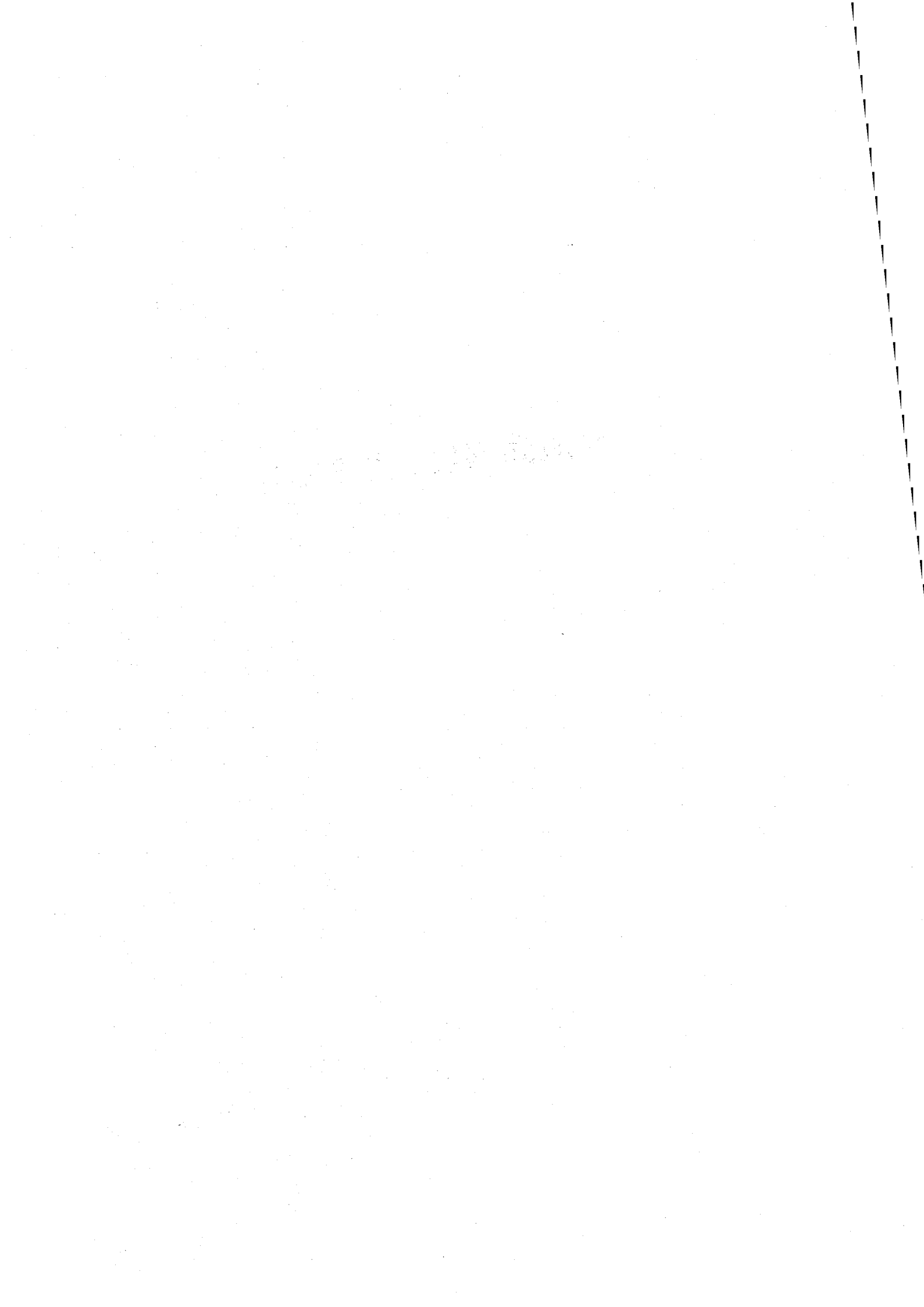


一般講演(10月3日)



ジオキソビス(ペンタン-2,4-ジオナト)ピリジンネプツニウム(VI)の
合成と ^{237}Np メスバウアースペクトル

(原研^{*}、東邦大^理) ○川崎武志^{*†}、中田正美^{*}、佐伯正克^{*}、北澤
孝史[†]、竹田満洲雄[†]

【序論】

^{237}Np メスバウアー分光法では異性体シフト δ の分布範囲が大きく、自然幅 ($2\Gamma_{\text{nat}} = 0.07 \text{ mm s}^{-1}$) の千倍以上の範囲に分布し、また、線幅が狭い為、四極分裂と磁気分裂を明瞭に観測できる。従って、ネプツニウム化合物の構造と物性の研究に極めて有効である。これまで窒素が配位したネプツニル錯体の ^{237}Np メスバウアースペクトルは報告が無く、スペクトルがどの様になるか興味を持たれる。今回は、Alcock 等により報告されたネプツニル(VI)にピリジンが 1 つ配位した五方両錐型 7 配位錯体ジオキソビス(ペンタン-2,4-ジオナト)ピリジンネプツニウム(VI) $[\text{Np}(\text{acac})_2\text{py}]$ ($\text{acac}=\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$; $\text{py}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)の研究について報告する。

【実験】

合成はグローブボックス中で行った。硝酸ネプツニル(VI)約 250 mg を約 3 ml アセトニトリルに溶かした溶液に、やや過剰のアセチルアセトンとピリジンを直接加え、茶褐色粉末結晶 $[\text{Np}(\text{acac})_2\text{py}]$ を得た。粉末 X 線回折を用いて同定した後、 ^{237}Np メスバウアースペクトルを測定した。 ^{237}Np メスバウアースペクトルは ^{241}Am 金属線源を用いて 11, 20, 30, 及び 40 K の温度で測定した。速度の基準点 0 は NpO_2 の δ を -6.1 mm s^{-1} にとることにより NpAl_2 基準に変換した。

【結果と考察】

スペクトルは四極分裂と磁気分裂による 16 本の吸収線を示した(Fig.)。スペクトルは現在解析途中であるが、その δ は大体 -40 mm s^{-1} 付近であり、これ迄に測定された Np(VI) 化合物の範囲内に収まる。7 配位錯体としては小さく、8 配位の範囲と重なり、Jové 等が報告した全配位原子との平均結合距離と δ との間の直線関係から少し外れる。これらの事実は、窒素が 1 つ配位している影響と考えられる。更に、温度の上昇とともに Np(VI)-Np(VI) 間の相互作用によるものと思われる緩和現象が観測された。

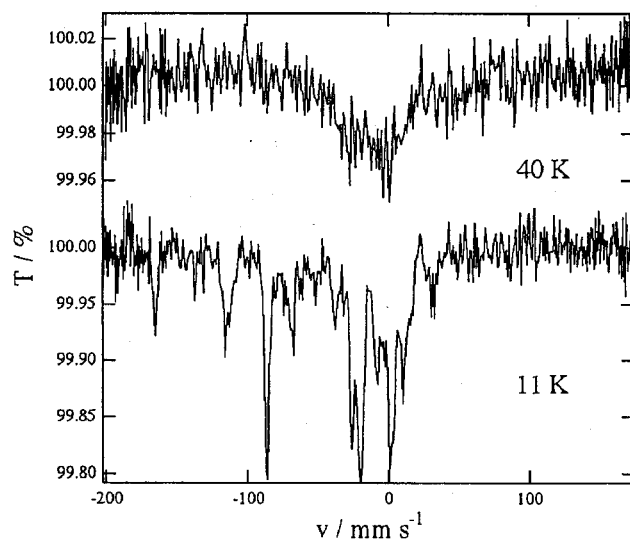


Fig. ^{237}Np Mössbauer spectra for $[\text{Np}(\text{acac})_2\text{py}]$

Synthesis and ^{237}Np Mössbauer Spectra of Dioxobis(2,4-pentanedionato)(pyridine)neptunium (VI)

KAWASAKI, T., NAKADA, M., SAEKI, M., KITAZAWA, T., TAKEDA, M.

中性子照射した固体トリチウム増殖材中に生成した
照射欠陥の消滅過程とトリチウム放出との相関関係

(静岡大放射研¹)(九大総理工²)(京大炉³) ○小柳津誠¹, 木村宏美¹,
森本泰臣¹, 佐々木政義¹, 宗像健三², 西川正史², 岡田守民³, 奥野健二¹

緒言 核融合炉ブランケットの重要な役割の一つにトリチウム生成がある。トリチウムを生成するためにトリチウム増殖材(リチウム化合物)がブランケット構造に組み込まれており、そこで生成するトリチウムの放出挙動の解明は、燃料回収・精製系の確立にとって重要な研究課題である。これまでに Li_2O 及び Li_4SiO_4 について、照射欠陥の消滅とトリチウムの挙動の間には相関関係があることが明らかにされてきた^{1,2}。今回は、有力な増殖材の一つである Li_2TiO_3 について、照射欠陥の熱アニーリング過程を ESR により観察し、そのトリチウム放出挙動との相関関係について調べ、これまでに行われた Li_4SiO_4 の結果と比較検討した。

実験 試料は、原子燃料工業社製の Li_2TiO_3 ペブル及び Fzk で調製された焼結 Li_4SiO_4 を用いた。中性子照射は京大原子炉実験所 圧気輸送管(熱中性子照射フルエンス:約 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)で行った。照射した試料を ESR 測定セルに真空封入し、等時及び等温アニーリング実験を行った。等時アニーリング実験では、試料を室温から最大 873 K まで段階的に昇温し、各温度で一定時間加熱した。等温アニーリング実験では、423, 473, 523, 573, 673 K の各温度で最大 2 時間加熱した。それぞれの実験において ESR(日本電子(株)製 JES-TE200)測定は液体窒素温度で行った。トリチウム放出実験は、中性子照射した試料を 0.1% H_2/He 気流下で等速昇温することにより行った。この時、放出されるトリチウムは通気式電離箱を用いて測定した。

結果と考察 等時アニーリング実験から、照射欠陥の消滅温度領域は、約 400~700 K であった。従って、等温アニーリング実験は 423~673 K の温度範囲で行った。その結果、照射欠陥の消滅過程は、速い過程と遅い過程からなることが判明した。2 つの消滅過程の各温度における速度定数をアレニウスプロットし、活性化エネルギーを求めた。その結果、速い過程では 0.431 eV、遅い過程では 0.408 eV であった。Fig. 1 に照射欠陥の等時アニーリング実験で得られた ESR ピーク強度の変化率とトリチウム放出曲線を示す。照射欠陥のアニーリング曲線は Peak 1 と 2 に分離でき、それぞれ上述の速い過程と遅い過程に匹敵するものと考えられる。トリチウム放出曲線も同様に 2 つのピーク(Peak A と B)に分離できたが、Peak A は照射時試料の発熱により放出され、その後表面に吸着したトリチウムに起因するものと推測される。従って、 Li_2TiO_3 からの本来のトリチウム放出は Peak B と考えられ、Peak 2 の欠陥消滅過程との相関関係が推測できる。発表では、上記結果に加え、固体トリチウム増殖材に関し包括的に理解するため、以前行われた Li_4SiO_4 に関し、類似した挙動に着目し、議論する予定である。

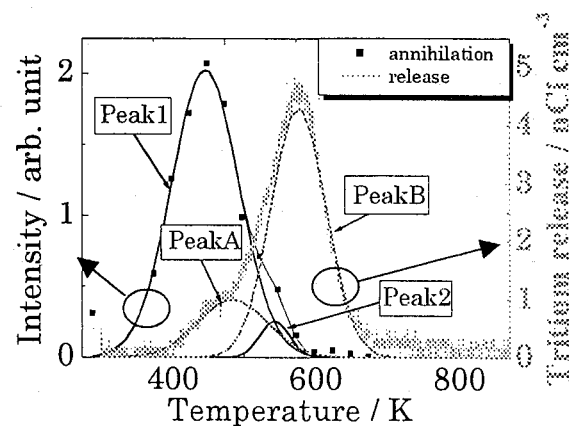


Fig. 1 The comparison between annihilation of radiation defects and tritium release

1 K. Okuno and H. Kudo, *Nucl. Mater.* **138**, 31 (1986).

2 S. Akahori et al., *J. Radiochem. Nucl. Chem.* **255**, 257 (2003).

Correlation Between Thermal Annealing Behavior of Radiation Defects and Tritium Release Behavior in Neutron-Irradiated Solid Tritium Breeding Materials

OYAIIDZU, M., KIMURA, H., MORIMOTO, K., MUNAKATA, K., OKADA, M., NISHIKAWA, M., OKUNO, K.

salen 型配位子をもつトリカルボニルテクネチウム(I)錯体の配位様式

(東北大院理) ○原野有教, 高山努, 関根勉, 工藤博司

salen 型 Schiff 塩基配位子をもつテクネチウム錯体は 3, 4, 5 および 6 価のものが報告されているが, 低酸化数のものは報告されていない。本研究では $(Et_4N)_2[Tc^I Cl_3(CO)_3]$ を原料として Tc(I)-salen 錯体の合成を目指した。また salen 型配位子のイミノ基を還元したアミンフェノール配位子についても Tc(I)錯体を合成した。

salen 型 Schiff 塩基配位子として H_2salen および $H_2dmsalen$ を用いた(図 1)。 $(Et_4N)_2[Tc^I Cl_3(CO)_3]$ と等量の配位子をアセトニトリル中で攪拌した後, 溶媒を留去し, エーテルで洗浄した。反応生成物について 1H NMR および IR スペクトルを測定した。 H_2hben および $H_2dmhben$ 配位子についても同様の実験を行なった。

H_2salen と $(Et_4N)_2[Tc^I Cl_3(CO)_3]$ の反応生成物の IR スペクトルでは, 金属配位カルボニルの伸縮振動および salen 配位子の C=N 伸縮振動を観測した。また 1H NMR スペクトルでは, フリーの H_2salen と比較してエチレン鎖および芳香環由来のシグナルに低磁場シフトとスピン多重度の変化がみられた。これらの結果は $fac-[Tc^I(CO)_3]^+$ に salen 配位子が 3 座配位した $[Tc^I(CO)_3(Hsalen)]$ の生成を示唆する(図 2)。

また, $H_2dmsalen$ を用いた反応ではテクネチウム錯体は生成しなかった。一方, H_2hben および $H_2dmhben$ を用いた反応ではどちらの場合もテクネチウム錯体が生成した。 $H_2dmsalen$ で錯体が生成しないのはメチル基の立体障害が原因であり, 同じメチル基をもつ $H_2dmhben$ で錯体が生成するのは炭素-窒素原子間単結合の回転により立体障害が回避されることによると考える。

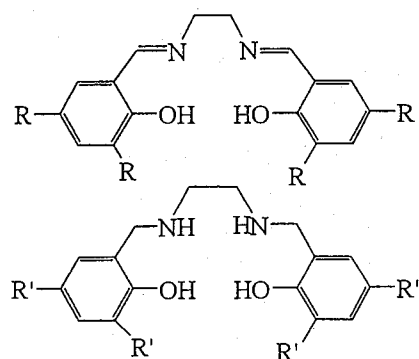


図 1. 合成に用いた配位子
 R = H (H_2salen), Me ($H_2dmsalen$)
 R' = H (H_2hben), Me ($H_2dmhben$)

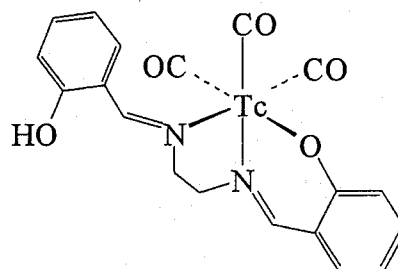


図 2. $Tc(CO)_3(Hsalen)$ の推定構造

Coordination geometry of tricarbonyl technetium(I) complexes with salen type ligands
 HARANO, A., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KUDO, H.

Tc^{IV}Cl₂(salen)型錯体の構造とテクネチウム d 軌道の安定性

(東北大院理) ○大道健太郎, 鴻渡亮治, 高山努, 関根勉, 工藤博司

我々が以前報告した ⁹⁹TcCl₂(dmsalen)は salen 型シッフ塩基配位子をもつ初めての 4 価のテクネチウム錯体であり,¹ その電子状態に興味をもたれる。この錯体のサイクリックボルタモグラムには Tc(IV)/Tc(III)に対応する可逆な酸化還元波が観測されるが、その電位は錯体の電子状態と密接に関連する。本研究では TcCl₂(salen)型錯体の芳香環上の置換基および架橋アルキル鎖長を変えて酸化還元電位を測定し、錯体の電子状態を検討した。

芳香環上の置換基およびアルキル鎖長の異なるシッフ塩基配位子をもつ TcCl₂(salen)型錯体を合成し(図 1), サイクリックボルタンメトリーにより酸化還元電位を測定した。また, ¹H NMR を用いた Evans 法による有効磁気モーメント測定を行った。

X線構造解析より、錯体はテクネチウムに salen 配位子が平面 4 座配位し、クロロ配位子がトランス配位した八面体構造であることが示された。また、有効磁気モーメントの測定値(約 3.8 μ_B)は、これらの錯体が 3 つの不对電子をもち、錯体が八面体構造であることから不对電子は 3 つの dπ軌道をそれぞれ占有していることを示唆する。錯体の酸化還元電位は芳香環上の置換基が *tert*-ブチル基など電子供与性が大きいものほど低く、またアルキル鎖長が長くなるほど低くなった(表 1)。すなわち芳香環への電子供与性置換基導入および架橋アルキル鎖長の増加が dπ軌道のエネルギーを高める。

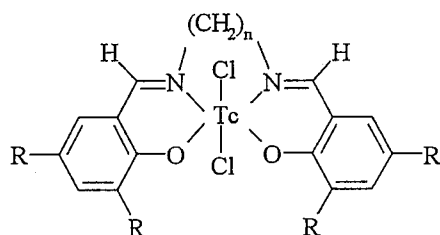


図 1. 本研究で用いた錯体

salen; n = 2, R = H
 salpn; n = 3, R = H
 salbn; n = 4, R = H
 dmsalen; n = 2, R = CH₃
 dcsalen; n = 2, R = Cl
 dbsalen; n = 2, R = (CH₃)₃C

表 1. 各錯体の酸化還元電位

	$E_{1/2} / \text{V}$
TcCl ₂ (salen)	-0.410
TcCl ₂ (salpn)	-0.511
TcCl ₂ (salbn)	-0.567
TcCl ₂ (dcsalen)	-0.166
TcCl ₂ (dmsalen)	-0.522
TcCl ₂ (dbsalen)	-0.545

1) T. Takayama, R. Koudo, T. Sekine, and Hiroshi Kudo, J. Nucl. Radiochem. Sci, 4, N1 (2003).

架橋アルキル鎖にベンジル基を導入した PnAO 配位子をもつ
テクネチウム錯体(V)の *syn-anti* 異性体生成比決定要因

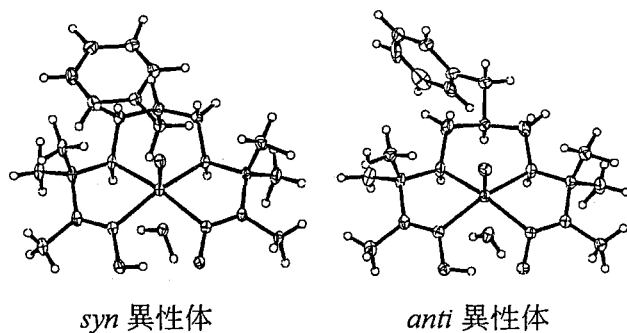
(東北大院理) ○高山努, 森元康明, 関根勉, 工藤博司

置換基を導入したプロピレンアミノキシム(PnAO)配位子の錯形成時に生ずる異性体の構造やその生成機構が注目されている。特に異性体生成比の決定要因の解明はテクネチウム錯体の立体選択的合成のために重要である。本研究では、架橋アルキル鎖部にベンジル基を導入した PnAO 型配位子をもつニトリドテクネチウム(TcN)錯体およびオキソテクネチウム(TcO)錯体について、*syn-anti* 異性体生成比の決定要因の解明を目的とした。

置換基としてベンジル基、*p*-ニトロベンジル基および *p*-アミノベンジル基をもつ PnAO (bzPnAO, nbzPnAO および abzPnAO)配位子と $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ との反応により TcN 錯体を合成した。TcO 錯体は bzPnAO または nbzPnAO と $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{TcOCl}_4]$ との反応により合成した。錯体の *syn-anti* 異性体生成比は $^1\text{H NMR}$ スペクトルにより求めた。

TcN 錯体の結晶構造解析例として、 $[\text{TcN}(\text{bzpnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$ を図に示す。TcN 錯体の錯イオン部は六配位のゆがんだ八面体構造であり、ベンジル基が PnAO の 4 つの窒素原子で定義される平面に対してニトリド配位子と同じ側を向く *syn* 異性体と、その反対側を向く *anti* 異性体が存在する。また、プロピレン鎖を含む六員環は PnAO 型配位子をもつ椅子型コンフォメーションであった。その他の TcN 錯体も同様の構造的長をもつことを明らかにした。一方、TcO 錯体でも *syn* および *anti* 異性体が生成し、PnAO 配位子は平面 4 座配位するが、プロピレン鎖を含む六員環部分は舟型コンフォメーションであった。

各錯体について *syn-anti* 異性体生成比を求めた結果、TcN 錯体ではほぼ 50:50 であるのに対し、TcO 錯体については *anti* 立体選択性が確認された(表)。この結果は、生成反応における立体選択性がベンジル基とニトリド配位子またはオキソ配位子との間の立体障害に起因することを示唆する。すなわち六員環部分がいす型で立体障害が小さい TcN 錯体では両異性体がほぼ等量生成するのに対し、六員環部分が舟型で立体障害が大きい TcO 錯体では *anti* 異性体が選択的に生成する。

図. $[\text{TcN}(\text{bzpnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$ の構造表. *syn-anti* 異性体生成比

	<i>syn</i>	<i>anti</i>
$[\text{TcN}(\text{bzpnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$	45	55
$[\text{TcN}(\text{nbzpnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$	49	51
$[\text{TcN}(\text{abzpnao})(\text{H}_2\text{O})]^+$	48	52
$[\text{TcO}(\text{bzpnao}-2\text{H})]$	14	86
$[\text{TcO}(\text{nbzpnao}-2\text{H})]$	7	93

A factor governing the formation ratio of *syn* to *anti* isomers of technetium(V) complexes of PnAO ligands with benzyl group in bridging alkyl chain

TAKAYAMA, T., MORIMOTO, Y., SEKINE, T., KUDO, H.

理研加速器における RI 製造と次世代マルチトレーサーの製造

(理研)榎本秀一、羽場宏光、蛭沼利江子、五十嵐香織、矢野安重

近年、マルチトレーサー(MT)ユーザーの研究分野の多様化や研究対象元素の選別にともない、現有 MT 製造法では製造困難な RI の供給や、実験効率向上を目的とした MT 核種の相互分離、シングルトレーサーの供給が切望されるようになった。一方、RI 供給元の RI の国内製造中止および改廃にともない、セレンや亜鉛などといった生物研究に欠かせない RI が入手困難になりつつある。この抜本的改善のため、RIBF 計画を含めた著者らの取り組みを紹介したい。

次世代マルチトレーサーと装置開発: 落送管式 MT 製造装置の老朽化、理研リングサイクロロン(RRC)出力向上に伴い、標的冷却効率や照射時の漏洩放射線などの諸問題が軽視できなくなってきた。そこで著者らは、短寿命 MT 製造を目的としたガスジェット結合型多重標的照射装置と大強度ビーム対応型長寿命 MT 製造装置の複合型照射装置を新規開発した。新装置は、比較的短寿命の RI 製造を目的としたガスジェット結合型多重標的照射室と長寿命 RI 製造照射室に分割されている。RRC で 135MeV/n まで加速された重イオンビームは、1cm 間隔でスタックされた厚さ 1~2 μ m の金属標的を合計 30 枚貫く。標的から飛び出した生成核はヘリウムガス中で減速され、エアロゾルに吸着して数秒のうちに照射室から階下の化学実験室へ輸送される(ガスジェット法)。MT を吸着したエアロゾルは化学実験室のフード内でガラスフィルターに捕集され、これを任意の溶液に溶解することによって直ちに応用研究可能な MT 溶液が得られる。本手法では標的からの化学分離が不要で、数秒程度の短寿命の RI まで研究の対象にできる。また、本装置によって周期表上のあらゆる元素を標的にでき、また、標的構成を変えることで MT に含まれる核種を最適化できる。自動化学分離装置と結合して特定 RI をイオン交換法や溶媒抽出法により濃縮分離し、ユーザーの研究対象 RI のみを含んだ効率的 MT を供給するシステムを開発している。ガスジェット結合型多重標的照射室を出たビームは、続いて長寿命 RI 製造照射室に入射する。ここでは、従来と同様にチタン、銀、金などの標的数枚の照射ができる。標的冷却は、水冷に加えてヘリウムガスによる冷却も行えるように改良し、冷却効率のアップを図った。本装置完成後、RI 製造効率は従来の 3~5 倍となった。また、漏洩放射線に関しては、チャンバーを厚さ 15cm の鉄と 30cm のコンクリート遮蔽体に閉じ込めることによって、従来の 1/4 に低減することに成功した。

AVF サイクロロンによるシングルトレーサー製造: MT 法の汎用化にともない、現有 MT に含まれない RI の供給も期待されるようになった。さらに、RI 供給元の RI 製造の縮小および改廃などにともない、セレンや亜鉛などといった生体必須微量元素群の RI が入手困難になりつつあり、著者らは、理研 K70 AVF サイクロロンを用いて(p,n)や(p, α)などの比較的単純な核反応を用いて製造できるシングルトレーサーの製造を開始した。既に製造と多くの生物研究がスタートしている。一方、重い極限領域における原子の電子状態に関する情報得ることを目的として、超重元素の化学的性質を調べる研究が注目されているが、著者らの製造した ^{89}Zr 、 $^{92\text{m}}\text{Nb}$ 、 ^{175}Hf ならびに ^{177}Ta は、超重元素である ^{104}Rf ならびに ^{105}Db の同族元素の RI で、Rf や Db を模擬したイオン交換や溶媒抽出などの基礎研究に利用されている。

超伝導 RI ビーム生成分離器 BigRIPS による RI カクテル製造: 理研の RIBF 計画では、RI ビームを全元素領域にわたって世界最大強度で発生できる。これは基礎科学分野のみならず、多数の有用元素探索が可能となり、革新的診断・治療薬の創薬や工業、環境科学分野における産業技術の高度化が期待される。著者らは、この RI ビームを直接、気体や液体中に打ち込み、周期表上のすべての元素について利用目的に最適な寿命や壊変特性を有する RI を製造、供給していくことを計画している。本手法によって供給される RI は、従来の手法で製造されるものと比較して極めて多彩かつ高純度であり、また、化学的手法による RI の精製が不要である。RIBF では、医学、工学、理学などの分野で今後利用が期待される比較的長寿命の RI を 1 秒間に 10^{10} ~ 10^{13} 原子程度のビームとして供給できる。例えば、 ^{28}Mg 、 ^{67}Cu などの RI は、生化学的な研究に有用な γ 線放出核種であるが、通常の加速器や原子炉によっては製造が困難であった。RIBF では、 ^{28}Mg や ^{67}Cu ビームをそれぞれ 1 秒間当たり 2.1×10^9 個、 4.6×10^{10} 個の強度で供給することができ、これを 1 日間溶液に打ち込めば、それぞれ 1.2GBq、11GBq 量の ^{28}Mg や ^{67}Cu を製造できる。以上のことは、特に核医学分野での放射性医薬品の創薬の可能性を広げる。もちろん、ガンマ線放出核種の新規計測法の開発も必要であるが、著者らが開発している電極分割型ゲルマニウム半導体検出器を用いた多核種同時 γ 線イメージング装置(GREI)も基礎的研究段階から、実用化への一歩を踏み出している。この装置開発と呼応する形で、民間企業と臨床医家と新規核医学診断装置の開発が始まっている。とかく外国からの輸入に頼る我が国の RI 供給は RIBF の稼動により革新的な進歩がもたらされるであろう。著者らは、2007 年度からの RIBF 本格的始動に向けて、現有加速器施設にある RI ビーム発生装置(RIPS)を用いた技術的試験研究を開始している。

Evolution of the Multitracer Production Technology on the RI Beam Factory Project
ENOMOTO, S., HABA, H., HIRUNUMA, R., IGARASHI, K., YANO, Y.

亜鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における微量元素濃度の変化

(静岡大・理) ○衣川信之、大山拓也、小木貴憲、梶田良行、
野口基子、菅沼英夫、矢永誠人

【緒言】 亜鉛は生体内においてタンパク質と結合することで、様々な生理活性を示す元素である。この亜鉛が体内で不足すると、成長遅滞、皮膚障害、味覚・嗅覚障害、などの亜鉛欠乏症状が現れる。これまで我々は、マウスを実験動物とし、亜鉛欠乏時における各臓器中の微量元素濃度の変化を調べ、微量元素間の相互作用について研究してきた。亜鉛濃度については、肝臓、腎臓、精巣などの主な臓器で亜鉛欠乏群と対照群との間で顕著な差は認められなかった。しかし、すい臓および骨中では、対照群に比べて亜鉛欠乏群の亜鉛濃度が大きく低下していた。そこで本研究では、すい臓に着目し、各細胞成分中の微量元素濃度の変化を調べることにした。

【実験】 ICR系雄マウスを2群に分け、一方に亜鉛欠乏餌を、もう一方に対照餌を与え、8週齢から3週間飼育をおこなった。8頭分のすい臓を1試料とし、遠心分離法による細胞分画をおこない、非破壊細胞および核、ミトコンドリア、マイクロソーム、可溶性画分の4つの画分に分離した。その後、機器中性子放射化分析法を用いて各画分中の10元素(Na, Mg, Cl, Mn, Fe, Co, Zn, Se, Br, Rb)の含有量を定量した。

【結果および考察】 図1は、すい臓1gあたりに換算した各画分中の亜鉛およびコバルトの含有量を示したものである。この図から、分析した全ての画分において亜鉛欠乏群の亜鉛濃度は対照群のそれより低下している事がわかる。それに対し、コバルトでは核画分および可溶性画分において亜鉛欠乏群の濃度が対照群のそれより増加していた。以前に行ったマルチトレーサー法による実験から、亜鉛欠乏下においては、 Co^{2+} の取り込み率が增加することが明らかになっており、本研究で濃度の増加が見られるコバルトもコバラミンとしてのコバルトではなく Co^{2+} であると考えている。本研究での核画分には非破壊細胞も多く含まれていることを考慮すると、ミトコンドリア画分やマイクロソーム画分でコバルトの増加が認められなかったことから亜鉛欠乏下においても Co^{2+} は細胞内小器官には取り込まれないか、あるいは、取り込まれたとしても亜鉛の流出とともに消失しているものと考えられる。

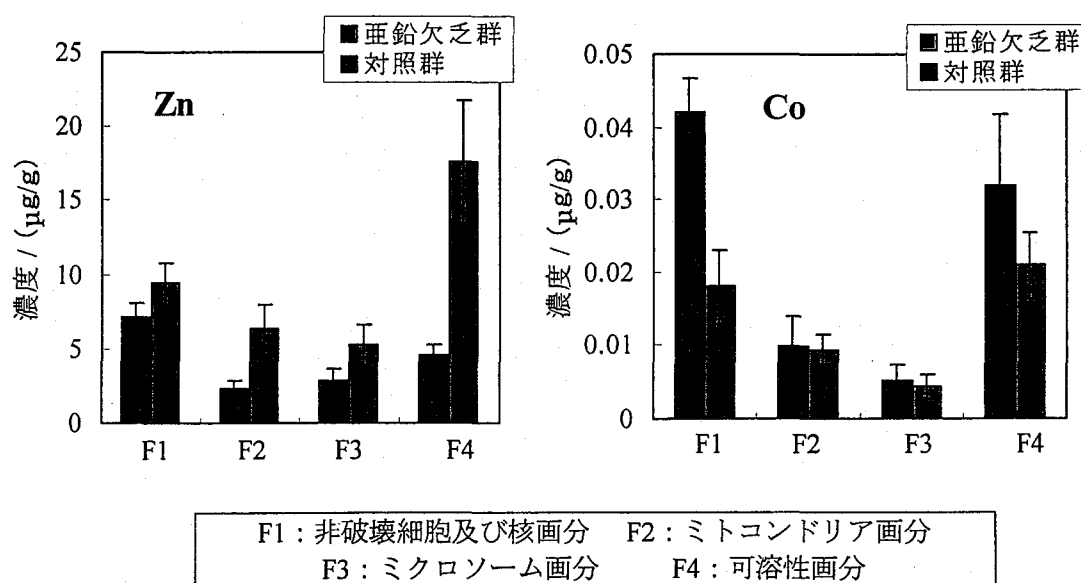


図1 すい臓1gあたりの元素含有量

Change of concentrations of trace elements in pancreatic cell of zinc deficiency mice

KINUGAWA, N., OHYAMA, T., OGI, T., KAJITA, Y., NOGUCHI, M., SUGANUMA, H., YANAGA, M.

亜鉛欠乏による生体内微量元素濃度の変動に關与する
金属結合因子の探索

(静岡大理¹、理研²、放医研³)

○大山拓也^{1,2}・渡辺健一³・衣川信之¹・矢永誠人¹・野口基子¹・
菅沼英夫¹・石川勝利¹・蛭沼利江子²・高橋和也²・榎本秀一²・

【緒言】

これまでの研究により、亜鉛欠乏状態のマウスでは正常時と比べて肝細胞可溶性画分中の微量元素(マンガン、鉄、コバルト)の濃度が上昇することを見出している。¹⁾ 生体内において、微量元素は一般的にタンパク質を主とした種々の因子と結合することによって特異的な生理活性を示す。そのため、亜鉛欠乏条件における微量元素濃度の変動は、亜鉛欠乏症と呼ばれる多くの疾患と密接に関わっていることが考えられる。本研究では、その濃度変化を引き起こした原因と思われる可溶性画分に存在する金属結合因子を探索し、亜鉛を中心とした生体内微量元素との相互作用を解明することを目的とした。さらに、マルチトレーサー法を用いてこれらの金属結合因子と金属との結合親和性を調べることを試みた。

【実験】

8週齢のICR系雄マウスを購入後、亜鉛欠乏餌と純水を与えて飼育する欠乏群と、対照餌と純水を与えて飼育する対照群の2群に分けて飼育した。対照餌は、亜鉛欠乏餌に亜鉛を添加したものをを用いた。3週間後、摘出した肝臓を105000g、65分の条件下で遠心分離し、その上清部分を可溶性画分とした。得られた可溶性画分は、カラムの容量を70ml、流速を10ml/hとしたゲルろ過クロマトグラフィー法によって、2ml×35本のフラクションに分別した。各フラクション中のタンパク質の量および微量元素濃度について、それぞれBCA protein assay、ICP-MSを用いて定量し、タンパク質の量に対する亜鉛濃度の比を算出した。その比の値の高いフラクションに対して、Agターゲットより調製したマルチトレーサー溶液(pH 7.4)を添加した。一定時間のインキュベーションの後、限外ろ過膜を用いてフラクション中のタンパク質をろ液と分別した。ろ過膜およびろ液から放出されるγ線は、ゲルマニウム半導体検出器によって検出した。

【結果】

ゲルろ過クロマトグラフィー法によって分別された可溶性画分の各フラクションにおけるタンパク質の量に対する金属濃度では、流量26ml(A)、30から32ml(B)、56ml(C)の3点において、亜鉛欠乏群にピークがあることが認められた。上記のピークを示したフラクション中に存在するタンパク質に対して、マルチトレーサー法により金属との結合率を調べたところ、AとCでは欠乏群と対照群の間で金属との結合率に有意な差は認められなかったが、Bにおいては欠乏群のマンガン、コバルト、セレンの結合率が対照群のそれより増加していた。この結果から、Bのフラクション中には亜鉛欠乏状態において、これら3つの元素を多く取り込むタンパク質の存在を強く示唆した。

- 1) T. Ohyama et al., Proceeding of International Symposium on Bio-Trace Elements 2002, 80-82(2003).

Searching for the metal binding factor responsible for a variation of concentration of trace elements under the Zn-deficient condition

OHYAMA, T., WATANABE, K., KINUGAWA, N., YANAGA, M., NOGUCHI, M.,
SUGANUMA, H., ISHIKAWA, K., HIRUNUMA, R., TAKAHASHI, K., ENOMOTO, S.

高温酸化焼成に伴う石英からのルミネッセンス特性変化
 (新潟大院自^{*1}、新潟大理^{*2})
 ○山口 貴弘^{*1}、田近 靖博^{*2}、橋本 哲夫^{*2}

1. はじめに

天然石英は電離放射線との相互作用の結果、青色もしくは赤色の熱ルミネッセンス (Thermoluminescence, TL) や光励起ルミネッセンス (Optically stimulated luminescence, OSL、青色光励起で 400 nm より短波長のルミネッセンスを測定) を放出する。天然石英粒子を用いた TL, OSL 環境放射線線量測定は行われつつあり、年代測定にも応用可能であるため、現在注目されている。しかしながら、天然に存在する石英は、TL に感度が高いものと低いものが混在している。この違いは、石英の起源、履歴さらに含まれている OH 関連不純物含有量等の違いに起因していると考えられる。当研究室では、マダガスカル産石英の薄片を用いて、OH 関連不純物が多く存在する部位ほど青色 TL (BTL) 感度が低いことを見出した。放射線照射時、BTL の発光センターである Al ホールセンターが、放射線分解により OH 関連不純物から生成される水素ラジカルと結合してしまうため BTL の減少をもたらすと考えた¹⁾。

本実験では、マダガスカル産石英を用い、熱処理に伴う TL および OSL 感度変化と IR 吸収スペクトル特性の変化に着目した。すなわち熱処理条件に伴う、IR 吸収スペクトル特性と TL, OSL 特性変化を調べ、相互関係を比較検討した。

2. 実験

マダガスカル産石英を、隣り合った部位で厚さ 1 mm の薄片 2 枚に調製した。一枚はそのままで、残りは、1100°C で 100 時間の熱処理を施した。カラーセンターイメージ (CCI)、熱ルミネッセンスカラーイメージ (TLCI) の観察を行い、そのパターンを基にカラー部、カラーレス部の小薄片にした。再度 X 線を照射し、TL 波長分光、TL および OSL 測定を行い熱処理による特性変化を調べた。顕微 FT-IR 測定器による IR 吸収スペクトル測定により、OH 関連不純物の情報を得た。また ICP-MS と中性子放射化分析を用いて、カラー部位、カラーレス部位での Al, Li, Na 含有量を測定した。

3. 結果と考察

熱処理なしのマダガスカル産石英薄片は、明瞭なカラーセンターのパターンが見られ、温度上昇に伴う BTL の発光パターンと一致した。不純物定量の結果、カラーレス部位の方がカラー部位よりも多く不純物を含んでいることが分かりこれまでの報告とも一致するものであった¹⁾。OSL においても TL 同様、カラー部位の方が発光が強く、OSL においても水素ラジカルによるクエンチングが確認された。熱処理を行ったものでは、全体的に色濃いカラーセンターが確認され、非常に強い発光が見られた。熱処理によりピーク温度は 320°C から 390°C へとシフトし、電子トラップはより安定になった。右図に熱処理前後での IR 吸収スペクトルの変化を示す。熱処理後には、Al-OH 以外の OH 関連不純物由来の吸収は減少していることが分かった。水素ラジカルの供給源である OH 関連不純物が熱処理により、H₂O として揮散除去され、その結果 TL および OSL 感度が増加したと考えた。

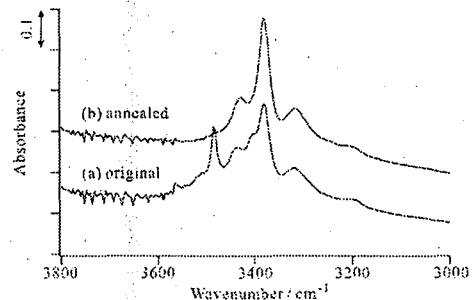


図 IR 吸収スペクトル変化

1) Hashimoto, T., Yamaguchi, T., et al., *Radiat. Meas.*, **37**, 479 (2003).

Changes of luminescence property from quartz accompanied with thermal treatments in oxidative condition

YAMAGUCHI, T., TAZIKA, Y. and HASHIMOTO, T.

様々な電離放射線照射による鉱物からのルミネッセンス特性への影響
(新潟大院自、新潟大理*) ○八幡 崇、清水 伸浩*、橋本 哲夫*

1. はじめに

環境中に広く存在する石英粒子などの絶縁性白色鉱物は、電離放射線との相互作用の結果、放射線由来の発光現象(ルミネッセンス)を示すことが知られており、加熱に伴う発光である熱ルミネッセンス(thermoluminescence; TL)が、第四紀の年代測定の手法として認知されつつある。特に当研究室で世界に先駆けて発見した赤色熱ルミネッセンス(RTL)は蓄積線量評価に対して高い信頼性を有していることを報告してきた^{1,2)}。このようなTLを用いた蓄積線量評価にはβ線源やγ線源のような50 mCi以上の標準RI線源が必要となるが、日本国内においてこのような線源の利用は法律上制限を伴う。そこで、当研究室ではX線をRI線源に替わる標準放射線源として利用することをこれまで提言してきた。

本研究では、このX線の特性を調査することで標準線源としての妥当性を評価した。また、この線源を用いることでルミネッセンス発光に対する石英粒子固有の特性を調査した。

2. 実験方法

ルミネッセンス測定には、当研究室が開発したルミネッセンス自動測定システムを用いた^{3,4)}。この装置に搭載されているX線管からのスペクトルと、X線管と試料の間に設置したAl吸収板の厚さを変化させることで最適な照射条件を決定した。

RTLを示す石英試料である宮城県愛島火山灰層から抽出した石英粒子を標準石英粒子とし、この粒子表層をフッ化水素酸で除去した試料と除去していない試料を用意した。それぞれの蓄積線量の違いを粒径0.1mm以上の単粒子を用いるシングルグレインの手法により評価した⁵⁾。

3. 結果および考察

測定に用いたX線は約30keVにピークを有している連続スペクトルであり、Al吸収板をサンプルの前に置くことで低エネルギー側の成分を除去でき、再現性のよいルミネッセンス測定が行えることを確認できた。

右図に示すように石英粒子表層を除去した試料から得られた蓄積線量は除去していない試料の値よりもばらつきの少ない結果が得られた。このことから石英粒子表層の物理化学的な特性がルミネッセンス発光に何らかの影響を及ぼしていることが考えられ、その原因としては石英粒子の「透過度」、「散乱」、「屈折」の3要因が示唆された。

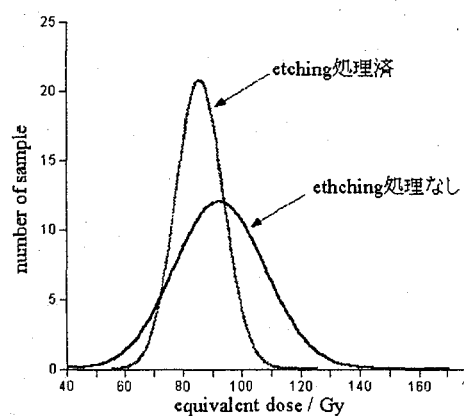


図 愛島火山灰層から抽出した石英粒子の蓄積線量に対するガウス分布。エッチング条件：48% HF, 50°C, 超音波拵取下

- 1) Hashimoto *et al.*, *Geochem. J.*, **20**, 111 (1986), 2) *idem*, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **16**, 3 (1989), 3) *idem*, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **39**, 108 (2002), 4) 橋本, 八幡ら, *分析化学*, **51**, 625 (2002), 5) T. Yawata, T. Hashimoto. *Quaternary Geochronology*, in press.

Influence of some kinds of radiation on luminescence property from white minerals
YAWATA, T., SHIMIZU, N., HASHIMOTO, T.

長石の熱処理条件の違いによる赤色熱ルミネッセンス(RTL)と赤外光励起赤色域ルミネッセンス(R-IRSL)の特性変化

(新潟大院自*¹、新潟大学理学部*²) ○三田村直樹*¹、橋本哲夫*²

1. はじめに

長石に赤外線を照射した時のルミネッセンスである赤外光励起ルミネッセンス(infrared stimulated luminescence, IRSL)の発光色に、これまで知られていた緑や黄色の他に 600 nm 以上の赤色領域の発光が存在することを我々は見出してきた¹⁾。長石のルミネッセンス感度は石英と比べ高いために、現在、この赤色 IRSL (R-IRSL) および 710~750 nm 付近にピークを有する長石の赤色熱ルミネッセンス(RTL)の年代測定への適用の可能性が議論され注目されている。これら長石の赤色発光は、長石中に含まれている不純物である鉄の 3 価に由来すると現在考えられている²⁾。

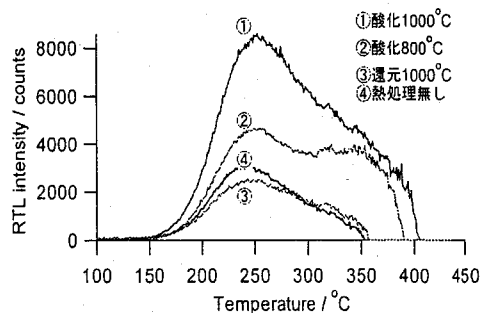
そこで本実験では、長石試料を異なる雰囲気(酸化、還元)で熱処理を施し、電子スピン共鳴(ESR)測定により鉄の 3 価のシグナルを、RTL および R-IRSL 測定により発光感度変化を調べた。また、RTL、R-IRSL の線量応答性について調査した。

2. 実験方法

曹長石(新潟県小滝産)と微斜長石(インド産)を用いて粒子試料を作成し、酸化および還元雰囲気において 600°C、800°C、1000°C で 10 時間熱処理を施した(昇温速度 10°C/min、冷却速度 -1°C/min)。また各試料に対して ESR 測定を行い鉄の 3 価のシグナル変化を調べた。RTL、R-IRSL 測定は TL/OSL 自動測定システムを用いて行った。まず、それぞれの試料に対して一定線量を照射後、測定を行い、熱処理雰囲気および温度の違いによる発光感度変化を調べた。発光強度が強かった試料を用いて、RTL、R-IRSL の線量応答性をそれぞれ調査した。

3. 結果および考察

測定結果より、RTL、R-IRSL とともに 800°C を超える高温かつ酸化雰囲気で熱処理されるにつれて発光強度が増加することがわかった。このことは、R-IRSL と RTL の発光に同じ成分が関与していることを示唆し、ESR 測定による鉄の 3 価のシグナル強度も 800°C 以上で強くなったことから、長石の赤色発光(710~750 nm)への鉄の 3 価の関与が考えられた。酸化雰囲気では鉱物中の鉄が酸化され、3 価の鉄が増えたために発光強度が強くなったと考えられる。逆に還元雰囲気では鉄が還元されるために発光強度は低くなったのであろう。事実、酸化焼成した試料は赤色への着色が強くなり、還元焼成した試料は無色へと変化し、鉄の原子価状態と着色特性とが一致した。



1) Hashimoto, Mitamura, *et al.*, *Ancient TL*, **21**, 1-6 (2002).

2) Townsend, *et al.*, *Radiat. Meas.*, **14**, 43-49 (1988).

図 曹長石からの RTL グローカーブ
熱処理条件：10 時間

Property changes of red thermoluminescence (RTL) and red infrared-stimulated luminescence (R-IRSL) from feldspars annealed in either oxidative or reductive condition

MITAMURA, N., HASHIMOTO, T.

焼成考古遺物の年代測定に向けた長石からの赤外光励起
赤色域ルミネッセンス (R-IRSL) の定量測定への基礎実験

(新潟大院自然*1、新潟大理*2) ○薄田隼人*1、中田裕子*2、橋本哲夫*2

1. はじめに 石英粒子からの放射線誘起ルミネッセンスは、その発光量が自然放射線由来の蓄積放射線量に依っていることから、その場での年間線量との関係に基づくルミネッセンス年代測定への利用が注目されている。また、石英よりも結晶構造が複雑でルミネッセンスの原因である準安定電子捕捉部位の多い長石は、ルミネッセンス感度が石英よりも高く、捕捉電子の寿命が短いものが多いため、放射能事故等、緊急時における環境放射線モニタリングにおいて有効であると考えられている。また、焼成考古遺物は、石英と長石粒子試料を抽出し、それぞれに適したルミネッセンス法による蓄積線量評価を行うことでクロスチェックが可能となる。そこで今回、特に長石からの赤外光励起ルミネッセンス (IRSL) に注目した。演者ら^{1,2)}は、一部の花崗岩に含まれる長石部分からの IRSL 発光に 450nm 以下 (紫) と 500-600nm (緑と黄色) 以外に 600nm 以上の波長を有する赤色成分があることを分光スペクトル測定から見出した。長石粒子試料で顕著に生ずるルミネッセンスシグナルの異常減少 (anomalous fading) が赤色領域のルミネッセンスでは起こらない可能性が示唆されている。本実験では、より定量的な赤色域の IRSL (R-IRSL) の測定のための基礎実験を行い、焼成考古遺物に対する放射線蓄積線量評価の適用について考察したので報告する。

2. 実験方法 定量的なルミネッセンス測定には、TL/OSL 自動測定システムを使用し、光電子増倍管 (PMT) には赤色部分の検出のため R649S (浜松ホトニクス製) を用いた。この場合、PMT の検出波長域と励起光用の赤外 LED の発光波長域が接近することによる高バックグラウンドが予想されるため、LED 前に短波長カットフィルター、ルミネッセンス検出部分に長波長カットフィルターと赤色フィルターを組み合わせ使用し、バックグラウンドの低減化を試みた。さらに、新たに作成した LED ホルダに 2 種の IR-LED を各 16 個組み込みそれらの性能を評価するとともに、実験で得た最適条件の下で線量応答性を確かめ、天然蓄積線量測定の有効性を調べた。

3. 結果および考察 写真撮影の結果、両長石から明らかに R-IRSL 発光を示すことを確認できた。定量的なルミネッセンス測定でも、上記のフィルターの組み合わせにより、低バックグラウンドで R-IRSL の減衰曲線を作成することができた (右図、BG で 3000cps 程度)。800°C 以上の高温での熱処理を施すことにより R-IRSL 発光強度が強くなることがわかった。また、赤色成分の発光量の違いから、試料の被熱での酸化還元条件やその温度の情報を探っている。

1) Hashimoto, Usuda *et al.*, *Ancient TL*, **20**, 19-23 (2002)

2) Hashimoto, Usuda *et al.*, *Ancient TL*, **21**, 1-6 (2003)

Corresponding Author: usuda@curie.sc.niigata-u.ac.jp

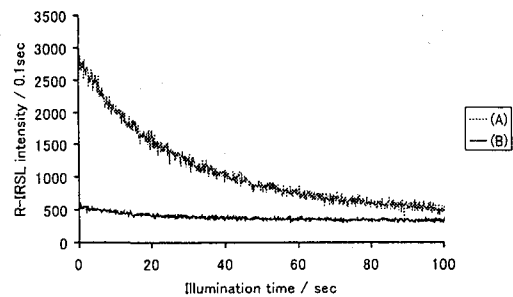


図 R-IRSL 減衰曲線

(A) 熱処理曹長石 (B) 先カンブリア花崗岩 それぞれ粒子試料

Development of new infrared stimulated luminescence in red regions (R-IRSL) from feldspar for dating of archaeologically burnt materials

USUDA, H., NAKATA, Y., HASHIMOTO, T.

鉱物からのラジオルミネッセンス特性

(サイクル機構¹、新潟大理²) 藤田 博喜¹、橋本 哲夫²

1. はじめに

絶縁性白色鉱物と電離放射線との相互作用の結果の一つとしてルミネッセンス現象があり、鉱物中の不純物や欠陥を探る手法として有効であるばかりでなく、線量測定や年代測定等に利用されている。ルミネッセンス現象による線量測定法は、これまで熱ルミネッセンス (TL) や光励起ルミネッセンス (OSL) 現象が利用されてきている。

しかし、これらの線量測定法は、ルミネッセンスの励起源として熱源や光源を必要とする。そこで、熱源や光源を必要としない放射線照射中に観測されるラジオルミネッセンス (RL) の減衰特性を利用した新しい線量測定法の開発及びルミネッセンスメカニズム解明を行なっている¹⁾。この測定法を開発するために、RL 測定装置を自作し、石英からの RL を測定しその発光及び線量特性を求めた。

2. 実験

本実験においては、愛島産火山灰層より抽出した石英粒子の粒径を揃えるために篩い分けを行い、測定試料とした。

X 線照射により発生する RL の検出には有機光ファイバーをライトガイドとして用い、光電子増倍管 (PMT) に導入した。赤・青色領域のルミネッセンス検出に応じて、それぞれ R-649S、R-585S の PMT と光学フィルターを組み合わせて光子計数し 0.5 秒毎に強度を読み取った。

X線照射は小型 X 線発生装置 (バリアン製 VF-50J 型) を用い、任意の照射線量率に調整して行なった。

3. 結果と考察

右図に示したように X 線照射開始とともに青色 RL (B-RL) 強度は急速に増加し、100 秒程度でほぼ飽和傾向を示した。さらに、X 線照射を一旦停止後に再度照射を繰り返すと、照射停止前の高い B-RL 強度から出発し先述と同様 B-RL 強度の急激な上昇とゆるやかな飽和傾向を示した。

一方、赤色 RL (R-RL) 強度には、右図に見られるように 500 秒の照射後も飽和傾向が見られなかった。

これらは、同一試料から一定量 (約 20mg) 分取した石英の B-RL 測定を 3 回実施し、再現性を確認した。同一重量に規格化した石英粒子の B-RL 強度は、 $\pm 5\%$ 以内の再現性を得ることができた。

また、照射線量率が増加すると B-RL 強度も増加し、その強度変化は照射線量率に比例することが分かった。

1) 橋本、藤田ら, *Radioisotopes*, **48**, 673-682 (1999)

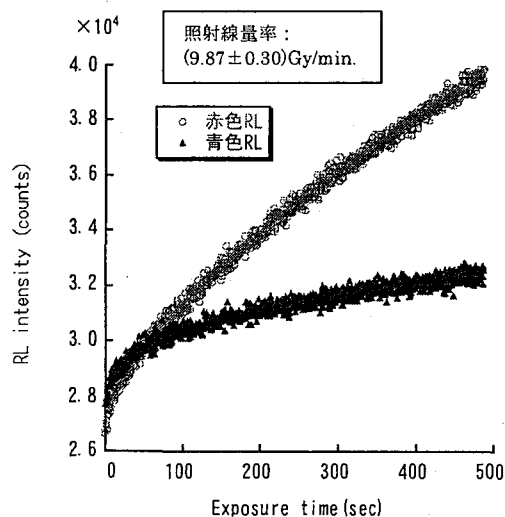


図 X 線照射時間に対する愛島産石英からの青色と赤色ラジオルミネッセンス (B- & R-RL) 強度変化

Radioluminescence properties from white minerals
Hiroki Fujita, Tetsuo Hashimoto

環境中に存在する ^{36}Cl の測定

(筑波大学 AMS グループ¹, 高エネ研²) 松広岳司¹, 関 李紀¹,
長島泰夫¹, 高橋 努¹, 笹 公和¹, 三浦太一², 別所光太郎²,
松村 宏², Wang Quingbin², 大野智司¹, 末木啓介¹, 遠藤祐希子¹

《はじめに》 ^{36}Cl は、半減期が約 30 万年と非常に長い放射性核種である。環境中では主に大気中の Ar の破砕反応によって生成され蓄積する。その他の起源として、1) 大気圏内の核爆発実験で放出された中性子によって環境中の ^{35}Cl が放射化されて ^{36}Cl が生成する、2) 原子力施設内で生成された ^{36}Cl が放出されものがあり、環境中の $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ の原子数比の値を変動させる。この $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ を測定することで中性子線量評価や核実験等の影響を知る事ができる。

《 ^{36}Cl の測定》 筑波大学 AMS グループでは、筑波大学加速器センターに設置されている 12UD タンデム加速器 (最大 12MV) を用いた AMS (加速器質量分析法) で ^{36}Cl の測定を行ってきた。現在の環境中では ^{36}Cl は極く低レベルなために、AMS が唯一の測定法である。AMS は原子を高エネルギーに加速することで分解能を高め、特定原子を検出する手法である。これまで、JCO 臨界事故や広島原爆の中性子線量再評価、加速器遮へい材の廃棄処理問題に応用してきた。

この方法は高感度であるために、測定試料の調製に注意をする必要がある。特に、同重体の ^{36}S が多く存在すると、測定の妨害となり、大きな誤差を生じる。

本研究では環境試料として日本各地の表層土壌試料に着目した。土壌試料には様々な物質が多く含まれており、高純度の塩化銀の精製を阻害する。そのため土壌試料からの塩素の抽出と硫黄の除去を慎重に行った。その結果、各種土壌中の ^{36}Cl を比較的精度良く測定できるようになった。

《原子力施設周辺土壌中の ^{36}Cl 》 1999 年 9 月 30 日に茨城県東海村のウラン燃料 JCO で臨界事故が起こった。この時、環境中に放出された中性子の線量を算出するために、 ^{36}Cl を測定した。 $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ は遠距離になるほど減衰していき、ある程度のところで変化が見られなくなった。この一定となった $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ が予想よりも高いということがわかった。比較のためにつくば市などの土壌の測定も行ったが、最も高い場所で 100 倍近い差が見られた。この原因の一つとして、周辺の原子力施設からの ^{36}Cl の長期的な放出によって一般の環境中よりも $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ が高くなったとことが考えられる。そこで各地の土壌中の ^{36}Cl を測定し、現在の環境レベルを研究した。

Determination of ^{36}Cl in soils environment by AMS

Matsuhiro, T.,^a Seki, R.,^a Nagashima, Y.,^a Takahashi, T.,^a Sasa, K.,^a Miura, T.,^b
Bessho, K.,^b Matsumura, H.,^b Wang, Q.,^b Ono, S.,^a Sueki, K.,^a Endo, Y.^a (^aAMS group of the University of Tsukuba, ^bKEK)

加速器施設のコンクリート遮蔽体中に生成される ^{36}Cl の加速器質量分析

(高エネ研、筑波大 AMS グループ¹⁾) ○別所光太郎、松村宏、松広岳司¹、三浦太一、王慶斌、榎本和義、長島泰夫¹、関李紀¹、高橋努¹、笹公和¹、末木啓介¹

【はじめに】 加速器施設のコンクリート遮蔽体中に生成される放射性核種の濃度を評価することは、作業者の安全や放射化物管理などの点から、加速器の放射線安全管理上重要な課題の一つとされている。コンクリート中に生成される核種のうち、 ^{36}Cl は半減期が約 30 万年と長くコンクリート中における塩素の含有量も約 100 ppm と微量であるため、通常の放射線計測法による測定は容易ではない。筑波大 AMS グループでは、筑波大加速器センターのタンデム加速器 Pelletron 12UD を利用した ^{36}Cl 測定用の加速器質量分析 (AMS) システムを開発し、広島原爆や JCO 事故関連の土壌、コンクリート試料中などに生成された ^{36}Cl 濃度の測定を行っている。本研究では、各種の加速器施設のシールドコンクリート中の ^{36}Cl 分析に AMS を適用し、シールドコンクリート中における ^{36}Cl 濃度の深度分布を測定した。他の放射性核種の生成濃度と比較し、その特徴について考察した。

【実験】 東京大学原子核科学研究センター SF サイクロトロン、東北大学原子核理学研究施設 300 MeV 電子ライナック、高エネルギー加速器研究機構旧田無分室 1.3 GeV 電子シンクロトロン、高エネルギー加速器研究機構 12 GeV 陽子シンクロトロンのビームラインからコンクリート試料を採取した。粉碎したコンクリート試料を希硝酸とともにテフロン製の分解容器に密閉して 120°C で 18 時間加熱し、Cl を抽出した。筑波大学 AMS システムは 10^{-10} ~ 10^{-14} 程度の $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比の測定に適したシステムであり、同位体比 10^{-10} をこえる ^{36}Cl が生成されている試料の分析においては、希釈により同位対比を減少させる操作が必要である。そのため、抽出溶液中の Cl をイオンクロマトグラフ法で定量した後、適量の塩化ナトリウム水溶液を添加して希釈した。硝酸、過酸化水素水、硝酸銀水溶液を添加して AgCl 沈殿を生成させ、BaSO₄ 沈澱法により AgCl 中の S を除去した後、 ^{36}Cl AMS の測定試料として用いた。

【結果】 Fig. 1 に、東北大 300 MeV 電子ライナックのシールドコンクリート中において測定した $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比の深度分布を、Ge 検出器により測定した ^{152}Eu 、 ^{60}Co の濃度と比較してプロットする。 $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比は表面から 10 cm 付近の領域で最大値を示し、その後深度とともに減少した。この特徴は熱中性子により生成される ^{152}Eu 、 ^{60}Co に共通していることから、 ^{36}Cl も主に熱中性子により生成されていることが分かった。他の 3 加速器施設においても $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ の深度分布には同様のビルドアップが見られた。なお、4 加速器施設のシールドコンクリート中で観測された $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比は最大で 3×10^{-8} 程度であり、放射能濃度として 2×10^{-3} Bq/g 程度に相当し、原子力施設において算出されているクリアランスレベルの 2 Bq/g に比べて十分に低い濃度である。

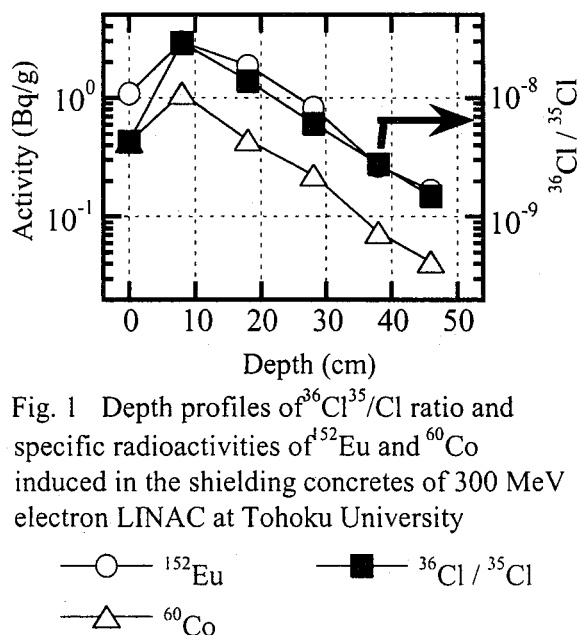


Fig. 1 Depth profiles of $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ratio and specific radioactivities of ^{152}Eu and ^{60}Co induced in the shielding concretes of 300 MeV electron LINAC at Tohoku University

○— ^{152}Eu ■— $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$
△— ^{60}Co

AMS measurement of ^{36}Cl induced in shielding concrete of various accelerator facilities

Bessho, K., Matsumura, H., Matsuhiro, T., Miura, T., Wang, Q., Masumoto, K., Nagashima, Y., Seki, R., Takahashi, T., Sasa, K., and Sueki, K.

Analysis of tritium in shielding concrete of various accelerator facilities

(KEK) Qingbin Wang*, Kotaro Bessho, Kazuyoshi Masumoto, Hiroshi Matsumura, Taichi Miura and Tokushi Shibata

Purpose

Many radioisotopes are induced in the shielding concrete of accelerator facilities by secondary neutrons. Within radioisotopes in activated concrete, the tritium is difficult to determine because of its decay by emitting only low-energy beta-rays. The objective of this study is to establish a rapid, simple and quantitative method for analyzing tritium in shielding concrete samples of accelerator facility. As the usual heating method using an electric furnace is time-consuming, we tried to use an IR-furnace for tritium extraction. After being studied on the collection conditions regarding heating temperature and heating time, tritium in concrete samples for three kinds of accelerator facilities were measured. The thermal neutron flux in an accelerator room during operation was estimated by using tritium activity and Li concentration determined by Atomic Absorption Spectrometry.

Experiment

1) Sampling

Sample were collected from various accelerator facilities, such as 1) SF-cyclotron, Center for Nuclear Study, University of Tokyo, 2) 1.3-GeV Electron Synchrotron, Tanashi Branch, KEK and 3) 300-MeV Electron Linear Accelerator, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University. Concrete core samples were sliced into an appropriate thickness and crushed into powder by a stamp mill.

2) Tritium extraction and measurement

The tritium was extracted by heating with IR furnace (IRGold Image Furnace, ULVAC RHL-410P) under the Ar -gas flow rate of 200ml/min and collected in two cold traps cooled by dry ice-ethanol. The temperature and time were controlled by the programmable controller (ULVAC TPC-100062-1). About 1g of sample was weighed and put on a quartz boat and set into a quartz tube put on the furnace. The water trapped was mixed with 20ml liquid scintillator and measured with the liquid scintillation counter (Packard 2000CA/LL).

Results and discussion

(1) The tritium collection yield was investigated by changing heating temperature from 200°C to 900°C and fixing the temperature keeping time for 30 min. The tritium collection yield reached 100% over a temperature of 700°C. (2) The heating time dependence of tritium collection yield was also studied by selecting heating time for 10, 20, 30, 40 and 50 min respectively, and fixing the heating temperature at 800°C. The tritium was completely collected as the heating time over 30min.

Therefore, the heating program was adjusted as follows: 1) temperature is increased to 800°C at 15min, 2) kept at 800°C for 30min, 3) cooled to room temperature at 10min. The tritium extraction time just needs 1 hour and can be save 3 hours than that of usual heating.

Table 1 shows the typical analytical results of surface concrete samples obtained from three accelerator facilities. Obtained neutron fluxes were almost same as that obtained by the relation between ^{60}Co and Co concentration. It was concluded that tritium was induced by the thermal neutron reaction, because the depth profile of tritium in concrete was almost same as that of ^{60}Co , ^{134}Cs and ^{152}Eu

Table 1. Tritium in surface concrete samples at three accelerator facilities and neutron flux estimation.

Sample	Tritium (Bq/g)	Lithium($\mu\text{g/g}$)	Neutron Flux ($\text{n/cm}^2/\text{s}$)
SF-cyclotron	0.78	15.96	1.02×10^4
Electron synchrotron	0.57	17.32	0.68×10^4
Electron linac	1.68	7.66	4.56×10^4

* On leave from IHEP, Beijing.