研究発表要旨
9 月 25 日 (木)

1A01～1A08：　口頭発表　A 会場

1B01～1B19：　口頭発表　B 会場

1A01

極微量ウラン、トリウム、鉛、ランタノイドの定量・同位体分析のための逐次イオン交換分離

（原子力機構）○宮本ユタカ、安田健一郎、國分（斎藤）陽子、
間柄正明、臼田重和

【目的】 岩石や隕石鉱物、大気浮遊じん等の環境試料の成因や起源等を調べる上でU, Th, Pb, ランタノイドの元素組成ならびに同位体組成は重要な鍵となる。これらの組成分析を正確に行うため、化学分離を伴う分析を行うことが多い。分析対象元素が複数ある場合は多段階の化学分離で系統的に対象元素を分別するのが一般的である。分離操作が複雑になると外界や容器、試薬などから目的元素が混入し分析値の不確かさの大きな要因になりやすい。極微量分析においてはそのような不確かさの要因を取り除くため、出来る限り化学分離方法を単純化することが望ましい。そこで１本の陰イオン交換樹脂カラムと、高純度あるいは精製が容易な試薬から成る溶離液による単純な化学分離方法を検討してきた。今回、表題に示した元素を逐次分離することができたので報告する。

【実験方法】 ポリエチレン製カラム（カラム容積1 ml）に詰めた陰イオン交換樹脂（ムロマック1x8、Cl形、100-200 mesh）にU, Th, Pb, ランタノイド等の元素（各50 ng）を吸着させた後、様々な組成の溶離液で分離した。カラム溶出液を4 ml毎にテフロンビンに集めて溶離液を蒸発させた後、2%硝酸溶液2 mlに調製してICP-MSで元素の溶出量を定量し、溶離曲線を作成した。

【結果と考察】 酢酸は比較的精製がしやすく、また高濃度では比較的多くの元素が陰イオン交換樹脂に吸着することから、主成分の酢酸に塩酸と硝酸を加えた混合溶媒をランタノイドとThの分離に用いることにした。混合溶媒の組成を変えて吸着特性を調べた結果、90% 酢酸＋0.5M 硝酸の混合溶媒を用いると目的元素全てが吸着した。また、酢酸＋塩酸の混合溶媒ではUやPbが吸着したままでThやランタノイドが溶離した。80～90% 酢酸＋0.7～0.9M 塩酸の混合溶媒に硝酸を加えると、ランタノイドの溶出挙動に大きな変化はないが、Thは硝酸濃度が高くなるに従い溶出しにくくなり、硝酸濃度を0.7 M以上にすることでランタノイドをThから分離できた。

図１には分離した溶離曲線の例を示す。アルカリ元素（Rbを代表として図示した）やアルカリ土類など環境試料の主成分元素が溶出した後、溶離液の組成を変えることでランタノイド、Th、Pbの順に分離することができ、どの元素もほぼ全量を回収できた。図には示していないが、最後に0.1M 塩酸でUを溶出することができた。Thの溶離に用いた混合溶媒の組成では、Thの溶離が緩慢であるため、全量の6%程度がPbの溶離分画に混入した。今後、詳細な分離条件を検討して改善するとともに、環境試料の分離・分析へ応用し、本法の有効性を確認する。更にpgレベルの極微量分析を可能にするべく分離・分析技術開発を目指す。

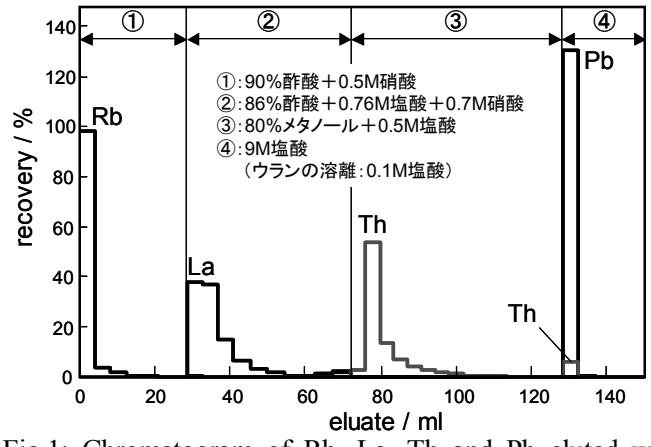


Fig.1: Chromatogram of Rb, La, Th and Pb eluted with mixture of acetic acid, HCl and HNO_3.

Sequential Ion-Exchange Separation for Isotopic and Quantitative Analyses of Trace Amounts of U, Th, Pb and Lanthanoid

MIYAMOTO, Y., YASUDA, K., KOKUBU-SAITO, Y., MAGARA, M., USUDA, S.

1A02

極微量核物質分析における品質管理と測定の不確かさ
－保障措置環境試料分析の信頼性向上のために－

(原子力機構[1]、放振協[2]) ○臼田重和[1]、間柄正明[1]、江坂文孝[1]、桜井 聡[1]、李 致圭[1]、安田健一郎[1]、國分(齋藤)陽子[1]、鈴木大輔[1]、篠原伸夫[1]、村田富士夫[2]

１．はじめに

原子力機構では、保障措置(SG)の強化策の一環として導入された環境試料分析に対応するため、関連する研究開発とIAEA及び国からの依頼分析を行っている。環境試料分析とは、主に極微量核物質(ウラン及びプルトニウム)の同位体比を測定することにより、未申告の原子力活動の‘環境への痕跡’を探知するための新たなSG手段である。この極微量分析では、測定結果の信頼性確保のために、方法の妥当性確認と測定の不確かさ評価[1)]を国際標準レベルで行うことが要求される。本発表では、IAEAネットワーク分析所(NWAL)の一員として進めている環境試料分析における品質管理と測定の不確かさ評価について、その現状と課題を紹介する。

２．分析法と清浄度環境の品質管理

NWAL 認証の際、国際規格(ISO/IEC 17025[JIS Q 17025])で規定された要求事項が品質管理の基本となる。従って、その原則・精神を尊重して、分析法及び清浄度管理の品質マニュアルと分析・清浄度環境(CLEAR 施設)を整備し、極微量分析を実施する。その際、分析法の妥当性のみならず、分析の体制や品質システムが重要である。エリアブランクや相互汚染の低減を考慮し、人や物の出入りを含めた清浄度管理を行い、極微量分析のための環境維持に心掛けている。また、定期的な分析チーム毎の打合せ、施設利用者・安全衛生の会議、必要に応じて QA/QC 委員会などを開催し、計画・分析法・安全性・分析結果の妥当性を検討している。

３．測定の不確かさ評価

IAEA は、ブランクのレベル、量と同位体比の範囲、それらに応じた精確さなどの目安を提示している。バルク分析では、同位体希釈法を用いて、スパイクにより測定のトレーサビリティを確保するとともに、プロセスブランクやマスバイアスを求め測定値を補正する。同位体比測定では、テーリングや分子イオンの補正も行う。測定の不確かさは、その表現ガイド[2)]に従い、A タイプ(統計的解析による評価)と B タイプ(それ以外の手段による評価)のばらつきを合成して求める。通常、B タイプは殆ど無視できる程度であり、A タイプが主たる要因となる。一方、パーティクル分析では一つ一つの粒子を測定対象とする。同位体比の異なる複数の粒子を同時に測定すれば、中間の同位体比が観測される(ミキシング)。粒子の回収法を工夫するとともに、SEM/EDS(走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光)法やフィッショントラック法を駆使して、ミキシングの回避や高濃縮ウラン粒子の選択的検出に成功している。

４．今後の展望

本 SG 手段を一層強力にするには、分析の感度と信頼性の更なる向上、時宜を得た結果報告(timeliness)などが求められる。その際、スパイクの容器への吸着など新たな不確かさの要因が問題になるかも知れないので、その程度を評価する必要がある。分析能力と妥当性の確認のためには、今後とも関連する国際比較試験に参加する(試験所間比較)。IAEA は実試料以外に QA/QC 試料やブランク試料を NWAL に分析させ、測定の品質を評価している。NWAL 専門家会議では、測定や評価の結果及び今後の方向を議論する。当面の課題は、プルトニウム含有微粒子の同位体比測定技術やその精製時期推定法(aging)の確立などである。

1) 例えば、産業技術総合研究所 計量標準総合センターの HP < http://www.nmij.jp/info/>
2) Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), 1995.

Quality control and uncertainty of measurement in ultra-trace analysis of nuclear materials
–Toward higher reliability in the safeguards environmental sample analysis–

USUDA, S., MAGARA, M., ESAKA, F., SAKURAI, S., LEE, C.G.,. YASUDA, K., SAITO-KOKUBU, Y., SUZUKI, D., SHINOHARA, N., MURATA, F.

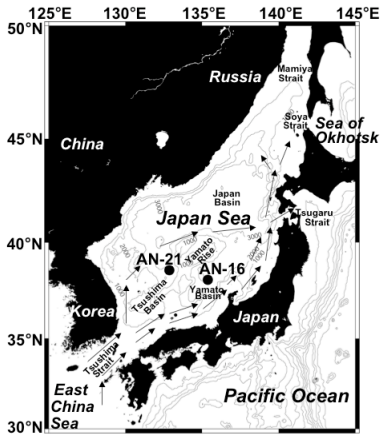
1A03

日本海におけるプルトニウム同位体比の中期的変化

（放医研環境影響）○山田　正俊、鄭　建

【緒言】

プルトニウムは、主に大気圏核実験によるグローバルフォールアウトおよびビキニ環礁における核実験によるローカルフォールアウトにより北太平洋表層にもたらされた。海洋環境中にプルトニウムが放出されてから 60 年以上が経過しているが、定常状態には達していない。そのため、海水柱中での濃度やインベントリーも時間とともに変化している。$^{240}Pu/^{239}Pu$ 同位体比は、原子炉のタイプ、核燃料の種類や燃焼時間、核兵器のタイプなどによって異なることが知られており、環境試料中の同位体比の測定からその起源と輸送過程を推定することが期待できる。本研究は、日本海の大和海盆と対馬海盆から採取した海水中の $^{239+240}Pu$ 濃度と $^{240}Pu/^{239}Pu$ 同位体比の鉛直分布の測定から、同位体比とインベントリーの 10 年スケールでの変化およびプルトニウムの主要な起源を解明することを目的とした。



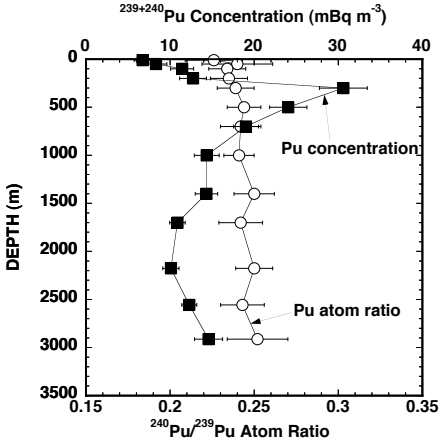
図−１　日本海における試料採取地点

【方法】

海水試料は、大和海盆と対馬海盆において（図-1)、2 筒式大量採水器（1984 年、東大海洋研白鳳丸航海）またはニスキン採水器付 CTD/RMS（1993 年、JAMSTEC なつしま航海）を用いて採取した。アルファ線測定後の試料を陰イオン交換法により精製し、高分解能誘導結合プラズマ質量分析法(SF-ICP-MS)を用いて、^{239}Pu と ^{240}Pu を定量した。

【結果と考察】

大和海盆の $^{239+240}Pu$ 濃度と $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比の 1984 年における鉛直分布を図-2 に示す。海水柱中での $^{239+240}Pu$ のインベントリーは、42.8 mBq m^{-2} であったが、1993 年には 86.6 mBq m^{-2} に増加していた。この 1993 年のインベントリーは、グローバルフォールアウトによる降下量に比べ、約 2 倍である。対馬海盆におけるインベントリーも同様の増加傾向を示した。$^{240}Pu/^{239}Pu$ 比は、水深 3000 m まで深さによらずほぼ一定の鉛直分布を示し、平均値は 0.24 であった。1993 年も同様な鉛直分布であった。この $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比は、グローバルフォールアウト比である 0.18 に比べ有意に高い値であり、ビキニ環礁における核実験起源のプルトニウムが 1984 年にはすでに 3000 m の深海まで達しており、しかも鉛直的にほぼ均一になっていたことを示している。



図−２　大和海盆における $^{239+240}Pu$ 濃度と $^{240}Pu/^{239}Pu$ 同位体比の鉛直分布

Decadal variation of $^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratios in water columns of the Japan Sea

YAMADA, M., ZHENG, J.

1A04

高分解能誘導結合プラズマ質量分析法による環境試料中の短半減期核種 ^{241}Pu と ^{241}Am 迅速定量法の開発

(放医研 [1])○鄭　建 [1]、山田正俊 [1]、

Mass spectrometric technique has been widely used for rapid determination of long-lived actinides in a variety of environmental samples. Due to the rapid development of ICP-MS, the accurate determination of U and ^{239}Pu, ^{240}Pu has become almost a routine analysis. However, for the actinides with relatively short half-life, for example, ^{241}Pu ($t_{2/1}$ = 14.4 y) and ^{241}Am ($t_{2/1}$ = 432.7 y), their determination by mass spectrometric technique is still a great challenge, especially in low-level environmental samples.

Studies on the distribution and behavior of ^{241}Pu and ^{241}Am in the environment is of great importance for radioecology and environmental radioactivity monitoring. Due to the decay of ^{241}Pu, ^{241}Am is continuously increasing and will reach its maximum activity in the middle of the 21st century. The activity ratio between ^{241}Pu and ^{239}Pu is a useful tracer for source identification, similar to ^{240}Pu/^{239}Pu fingerprint, and the ^{241}Pu → ^{241}Am decay study could provide information about the release time of Pu in the environment. In addition, ^{241}Am is an ideal geochemical tracer to study the process of particle scavenging. Recently, we explored the feasibility of determination of ^{241}Pu and ^{241}Am in environmental samples using sector-field ICP-MS (SF-ICP-MS). We modified the anion-exchange chromatographic separation and purification procedure for Pu isotopes, with particular emphasis on reducing the background at m/z 241 as a result of elimination of $PbCl^+$ polyatomic interference using HBr for Pu elution, instead of the commonly used NH_4I-HCl system. Using SF-ICP-MS with a high efficiency sample introduction system (APEX-Q), we achieved a detection limit of 0.5 fg/ml, or ca. 2 mBq/g. For ^{241}Am, we developed a rapid analytical method using a selective CaF_2 co-precipitation followed by extraction chromatography to effectively remove sample matrix and pre-concentrate ^{241}Am. Low detection limit of 0.32 fg/g or 0.041 mBq/g, which is better than that of alpha counting, was achieved. Applications to various environmental samples will be discussed.

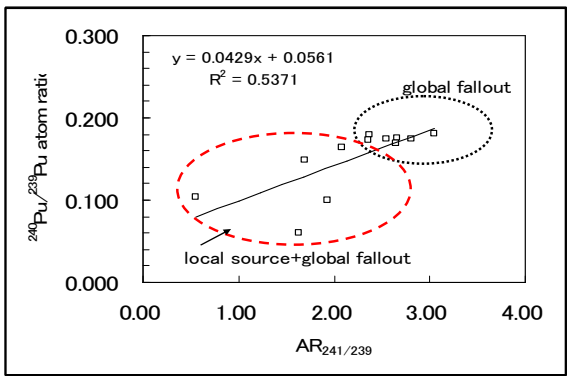


Fig. 1 Pu isotopic compositions in Sediments of Lake Qinghai.

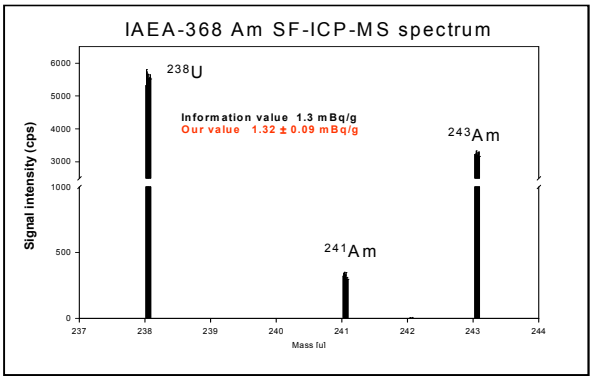


Fig.2 Determination of ^{241}Am in IAEA-368 ocean sediment SRM.

Rapid determination of short-lived radionuclides, ^{241}Pu and ^{241}Am in environmental samples using SF-ICP-MS

ZHENG, J., YAMADA, M

1A05 液シンカウンターによる環境水中トリチウム測定の簡潔化

（核融合研[1]、名古屋大保健[2]）○佐久間洋一[1]、緒方良至[2]

【緒言】低バック型液体シンチレーションカウンターの測定下限以下に低下した環境水のトリチウム濃度を，液シン測定法によって簡単かつ正確に測定できる手法を開発することが目的である。逆浸透濾過（RO）と高分子電解質膜式電解装置，大型バイアル式低バックグラウンド液シンカウンターを用いて，それまで 2 週間程度の時間を要していた測定を，3 日間程度で測定できる手法を確立した。その手法で 2003 年から 2007 年まで土岐地区の環境水中濃度を測定しほぼ 0.1～0.5 Bq/L の値を得た。この値は，電解濃縮を行わなければ有意な値を得られない濃度である。また，更なる省力化と時間短縮を行って，同程度の精度を得る手法も開発した。

【結果と考察】電解濃縮を伴ってトリチウムを液シン測定する場合，文科省のマニュアルでは，簡単に述べると下記のような手順であり，この方法は現在も使われているものである。

(1) 採集した試料を濾過して蒸留（**大量の試料蒸留は時間を要する**）
(2) 電解質を添加して電解濃縮（**電流密度小で長時間，電解質濃縮のため限界と爆発の危険あり**）
(3) 濃縮試料に中和剤を加えて蒸留（**コンタミに注意が必要**）
(4) 精製した濃縮試料とカクテルを混合してバイアルに入れ液シン測定
(5) 濃縮度はスパイク法で決定（**誤差が大きい**）

これに対して我々が開発した手法は，

(1) 採集した試料を逆浸透膜(RO)で濾過（RO **膜の大きさにも依るが通常** 30 **分未満**）
(2) 濾過した試料をそのまま電解濃縮（**電流密度大で短時間，濃縮限界なし，爆発の危険なし**）
(3) 電解濃縮後の処置はない（**時間と手間の大きな省略**）
(4) 濃縮試料とカクテルを混合してバイアルに入れ液シン測定
(5) 濃縮度は重水濃縮度を質量分析して決定（**精度は高いが時間と手間が掛かる**）

と云うものである。この手法で 2003 年から 2005 年の 3 年間土岐地区の環境水試料を測定した。RO 濾過装置はセーレン社製 S-300 改，電解はペルメレック電極社製 TRIPURE で 1,400 mL から 70 mL，液シンカクテル(パーキンエルマー社製 ウルチマゴールド LLT)と試料の混合率 65 mL 対 65mL で総量 130 mL，液シン測定はアロカ社製 LB5 で 1,500 分間，重水測定はマイクロマス社製 PRISM Model で行った。測定結果は水蒸気を除くとほぼ 0.1～0.5 Bq/kg の値であり，電解濃縮を行ったので正確な値が得られたことを示している。水蒸気の値は僅かではあるが他の試料より有意に高かった。この手法を再検討したところ，電解は 1,000 mL から 33 mL への体積濃縮度 30 倍に 47 時間，カクテルと試料の混合比 100 mL 対 30 mL，液シン測定時間 1,000 分間で行ってもほぼ同様の結果が得られることが分かった。また，重水濃度測定に精密密度計アントン・パール社製 DMA5000 を用いれば，質量分析計による測定と同程度の精度を簡単な操作で得られることが分かり，密度測定に換えた。2006 年からはその方法によって測定した。結果はそれまでの測定とほぼ同様で，水蒸気を除くとおよそ 0.1～0.5 Bq/L の値であった。

電解濃縮を併用する場合，最終濃縮量が少ないほど有利である。したがって，小容量バイアル仕様の低バック液シンカウンターと電解濃縮を組み合わせる方が有利である。TRIPURE と LB5 で 20 mL バイアルを用いて測定しても，従来式より十分に有利な測定が可能である。

Simplification of Tritium Measurement in the Environmental Water by Liquid Scintillation Counter
SAKUMA Y. and OGATA Y.

1A06

海水中トリチウム自動計測を目的とした簡易精製法の検討

○小藤久毅[1]、秋濱(澤藤)奈都子[1]、佐久間洋一[2]、河村日佐男[1]
（日本海洋科学振興財団[1]、核融合科学研究所[2]）

【はじめに】「六ヶ所村沖合海洋放射能等調査」の一環として、海洋におけるトリチウムの希釈・拡散過程の調査等を実施しており、今後、多数のトリチウム測定データが必要となる。現行の海水試料中トリチウム測定では、時間および労力を要する蒸留による精製が主体であるが、より多くのデータを得ていくには、簡便かつ迅速な手法の整備が必要であり、理想的には採水から精製・測定まで自動的に行える装置の整備が望ましい。本研究では、自動計測に対応可能な手法として、安全かつ省電力で脱塩が可能な、逆浸透膜を用いた簡易精製法[1,2]について検討した。

【実験】人工海水（純水に NaCl、Na_2SO_4、$NaHCO_3$、KCl、$MgCl_2・6H_2O$、$CaCl_2$ を添加して調製)、および溶存有機物濃度が異なると考えられる港湾（大湊港）および外洋（三陸沖）で採取した海水を試料として、手動脱塩装置（KATADYN Survivor 06）で精製した。精製試料の一部は減圧蒸留により更に精製を行った。逆浸透膜精製試料および減圧蒸留試料は、それぞれ約 54 Bq/L となるようトリチウムを添加し、シンチレータカクテル（Ultima Gold-LLT）と混合して液体シンチレーションカウンター（アロカ LB 5）で測定した。また、精製方法の違いがケミルミネッセンスに与える影響を知るため、数種類のシンチレータカクテルを用い、トリチウム未添加試料と混合した直後からの計数率の時間的変化にを調べた。

【結果と考察】塩分 33～34 である人工海水、港湾海水および外洋海水から逆浸透膜により精製した試料の電導度は、いずれも約 0.5 mS/cm であり、減圧蒸留試料（約 1μS/cm）よりも精製度合いは低いものの、約 99%の塩分を除去した精製水を 1 時間あたり約 1L 得ることができた。混合後十分に静置した後の測定結果は、トリチウム添加・未添加試料ともに逆浸透膜精製水と減圧蒸留精製水で有意な差は見られなかった。混合直後からの計数率変化は、使用したいずれのシンチレータカクテルの場合でも、逆浸透膜精製水と減圧蒸留精製水で大きな差異は見られなかった。これらのことから、本手法が海水中トリチウム測定のための簡易精製法として有効であることが確認できた。

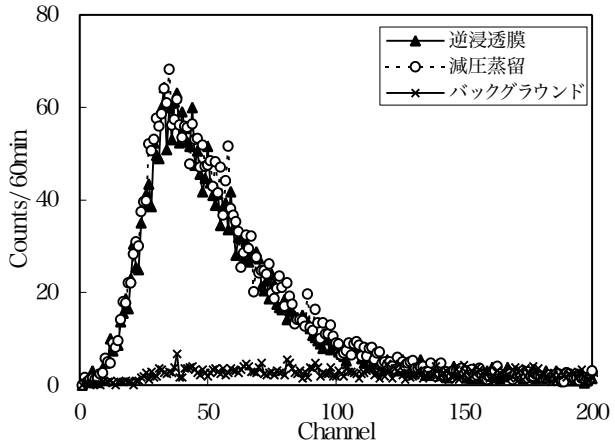


図 1　^{3}H 添加試料（^{3}H 濃度約 54 Bq/L）計測時の β 線スペクトル（外洋水試料および Ultima Gold-LLT 使用の場合、積分時間 250 分）

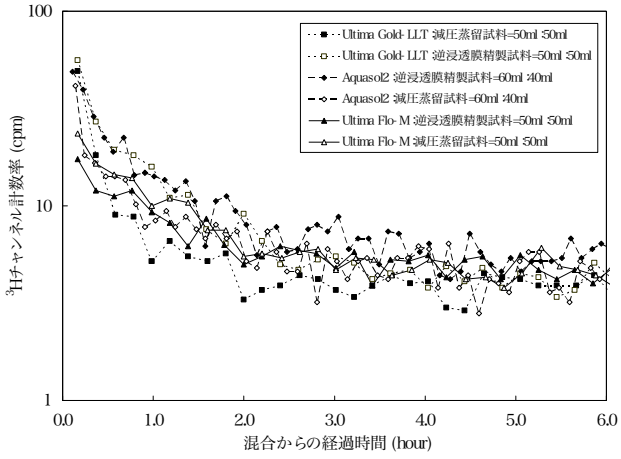


図 2　^{3}H 未添加試料とシンチレータカクテルの混合直後からの ^{3}H チャンネル（20-89 ch）計数率の変化（外洋海水試料、積分時間 5 または 10 分）

本研究は青森県からの受託事業「六ヶ所村沖合海洋放射能等調査」の成果の一部である。

【参考文献】

1) 小金澤孝之ほか, Radioisotopes, 53/5（2004）p.277-285
2) 河村日佐男, 澤藤奈都子, 第 44 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集（2007）p.151

An examination of simple purification method for automatic seawater tritium measurement

KOFUJI, H., AKIHAMA, N., SAKUMA, Y., KAWAMURA, H.

1A07

テクネチウムの化学アナログとしてのレニウムの植物中転流について

（放医研）○田上恵子、内田滋夫

【緒言】物理学的半減期21万年の長半減期核種であるテクネチウム-99（^{99}Tc）は、非必須元素であるのにもかかわらず土壌から植物への移行割合が高く、特に葉に移行しやすいことが知られている。しかし、一旦植物の各部位に転流したTcが他の部位に再転流するかどうか（例えば、農作物であれば可食部等に再転流するかどうか）を明らかにすることは環境安全評価上重要である。今回、我々は同族元素であり化学形が類似しているレニウム（Re）をTcの化学アナログとして検討を行った。

【材料および方法】

Test-1：TcとReの吸収挙動とRe濃度の影響　ハツカダイコン（*Raphanus sativus*　L.）は、発芽後、Hyponex養液で20日間養液栽培した後、① ^{99}Tc (0.25 μM)、② ^{99}Tc (0.25 μM)+Re (13μM)、③ ^{99}Tc (0.25 μM)+Re (134μM)及び④Controlを含む養液に移植し、各処理区3連で3日間栽培した（根のみ養液に接触）。3日後に植物試料を葉、茎、根に分け、それぞれのTc及びRe濃度をICP-MS及びICP-OESで測定した。

Test-2：Reの再転流　ハツカダイコン（第2葉まで生長）を670μM-Reに調整した養液にて2日間栽培した（本実験でも根のみ養液に接触）。一部はReを吸収させた直後にサンプリングし、残りはReを含まない養液に移植し、新葉の生長を待って6日後及び15日後に根、茎、葉（双葉、第1葉、第2葉…）の部位別にサンプリングし、各部位中のRe濃度をICP-OESで測定した。

【結果と考察】Test-1において、溶液中量及び植物中量の合計は初期添加量と一致しており、植物体から気体として放出されなかったことが確認できた。また、成長は無処理区④と差がなかった。図1にはTc及びReの各植物部位中の吸収全量に対する分布割合を示した。この結果から、養液中のRe濃度がTc量の50及び500倍量であっても、Reの吸収挙動はTcと同様であり、根を通り主に葉に転流していることが分かった。次にTest-2では一時的に高濃度のReを含む養液により植物体内中に取り込まれたReの再転流について調べたが、新しく生えた葉の中にはReは確認されなかった。このことから、葉に蓄積されたReは再転流しないことがわかった。Tcも同様であると予想される。

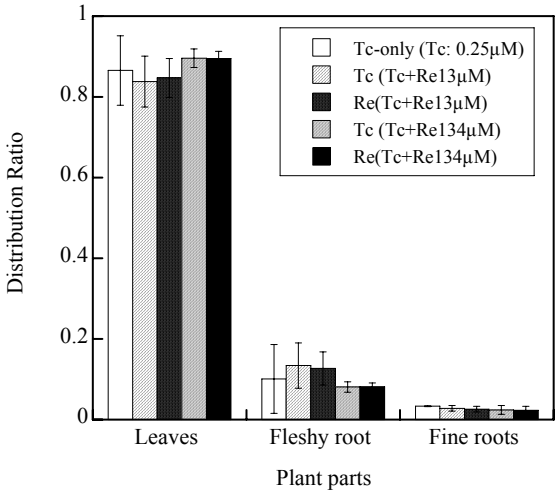


図1　各部位中のTcとRe分布割合

謝辞：本研究の一部は資源エネルギー庁放射性廃棄物共通技術開発調査費の予算で行われた。

Translocation of rhenium in a plant -Use of rhenium as a chemical analogue of technetium-
TAGAMI, K., UCHIDA, S.

1A08

環境放射能のキノコへの挙動について
－キノコの種属と内部分布－

（石川県保健環境センター）　○小浦利弘、川畑俊之、吉本高志、柿本均

【目的】過去に日常食中の放射能調査[1)]を実施した中で、食材にキノコが含まれた場合に、大気圏内核実験から数十年が経過しているにも関わらず、Cs-137 濃度が高い傾向がみられた。このため、環境放射能のキノコへの挙動を石川県七尾市の山林で採取した自生キノコ（アカモミタケ、ウスタケ他、全 46 種）について調査した。キノコ中の放射能に関しては、体内被曝線量評価の観点からその濃縮性が着目されているところであり、原子力施設や今後の核実験から放出が予想される核種の挙動に関して予察的検討を行う必要がある。その基礎資料を得るため、キノコ、宿木、土壌に含まれる放射能及び安定同位元素について、元素間の親和性や移行について調査している。

これまで、自生キノコ中には、高い濃度の Cs-137 が含まれること、上部（カサ）に濃縮されること、高い移行係数を示すこと、Rb との間に相関があることなどを報告してきたが、さらに多くの種を採取することで、種属による相違等も確認されたので報告する。

【方法】自生キノコは石川県七尾市にて、2005 年 10 月 31 日に 2 科 2 属 3 種、2006 年 10 月 16 日に 5 科 6 属 8 種、2006 年 10 月 30 日に 4 科 4 属 5 種、2007 年 9 月 28 日に 9 科 11 属 18 種、2007 年 10 月 15 日に 10 科 12 属 16 種、2007 年 10 月 31 日に 5 科 11 属 14 種、2007 年 11 月 31 日に 3 科 4 属 5 種の採取を行った。キノコは、水洗して付着した落葉・土壌を除去した後、低温の乾燥器で余分な水分を除去し、上部（カサ）と下部（ジク）に分け、細かく裁断し、凍結乾燥処理もしくは 105℃で加熱乾燥処理したものを測定試料とした。測定の結果によっては、450℃で灰化処理を行うことでさらに濃縮し測定試料とした。

測定は、ゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA 製）を用いて 80,000 秒間測定した。K-40 や Cs-137 の痕跡が見られた場合については、順次時間を延ばして再測定を行った。

【結果と考察】　K-40 は、タコウキン科の一部を除き、500～2,440 Bq/kg(乾燥)であり、濃度には 5 倍の幅があった。(今回測定を行ったタコウキン科は、コルク質や革質のキノコであるため、他の肉質のキノコとの間に相違が確認されたと考えられる。)それに対し、Cs-137 は N.D. を除き 0.4～4,070 Bq/kg(乾燥)であり、約 10,000 倍の幅があった。科別に比較すると、Cs-137 濃度が高いのは、イッポンシメジ科、ホウキタケ科、ラッパタケ科であった。

キノコ内部での分布を確認するため、放射性核種濃度の上部（カサ）／下部(ジク)比を算出した。K-40 では、0.5～2.4 であり、キノコ全体としての部位別の偏在傾向は確認されなかった。それに対し Cs-137 では、スギエダタケを除いて 1.3～4.7 であり、上部（カサ）の濃度が高い傾向が確認された。安定同位体元素では、Mg、Cu、Zn、Rb、Ag、Cd,、Cs で上部が高い傾向が確認された。

キノコへの基質（土壌、宿木）からの移行は、K-40 では、土壌からの移行係数で 1.4～5.7、宿木からで 0.19～28 であり、K-40 は移行し易いことが確認された。Cs-137 では、土壌からで 0.019～52、宿木からで 0.56～6.0 であり、キノコの種類により移行の程度に大きな差があることが確認された。

【文献】1)内田賢吾:石川県保健環境センター研究報告書 33,221-222（1996）

Behavior of environmental radioactivity in Mushrooms

KOURA, T., KAWABATA, T., YOSHIMOTO, T., KAKIMOTO, H.
(Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

1B01

選択硫化反応を用いた再処理法の開発
－^{236}Pu を用いた Pu 硫化挙動の検討－

（東北大・多元研）○桐島 陽、仁平敏史、三頭聰明、佐藤修彰

１．緒言　核燃料サイクルの再処理工程におけるウランの分離回収、廃棄物低減および省工程化に優れる新しい乾式湿式ハイブリッド再処理法として、当研究グループでは選択硫化と硫化物の酸溶解に基づく方法を提案している。この中で、ウランとともに核燃料物質であるプルトニウムの回収･利用は必要不可欠であり、種々のプロセスや工程におけるその挙動の解明が重要である。これまで、セリウムを模擬元素としてその挙動を調べてきたが、本研究では ^{237}Np のγ照射により得られる ^{236}Pu トレーサーを用いて、プルトニウムの硫化挙動および酸溶解挙動を検討した。

２．実験　^{236}Pu トレーサーは以下の手順で作製した。真空封入した NpO_2 ターゲット（^{237}Np 約 30 mg 相当）を東北大学原子核理学研究施設の電子ライナック第 1 ビームコース照射設備の制動放射照射用白金コンバータの後方に取り付け、電子エネルギー50 MeV(最大電流約 120 μA)で、約 10 時間照射した。照射後、試料を溶解し陰イオン交換により精製し、最後にαスペクトロメトリーにより同位体純度および放射能強度を求めた。得られた ^{236}Pu 溶液をウラニル溶液と混合し、重ウラン酸アンモニウム（ADU）を生成後、空気中において加熱処理することにより、^{236}Pu 添加 U_3O_8 試料を調製した。この試料を用いて CS_2 による硫化実験を行った。ここでは CS_2 溶液に窒素ガスをバブリングして得られる混合ガスを供給し、試料を所定温度(400℃、450℃、500℃)まで昇温後 1 時間反応させた。硫化処理済み試料は 50℃に加熱した 1 M 硝酸 100 ml 中で 1 時間酸溶解を行い、溶液を吸引濾過により残渣と分離した。この溶液に含まれる ^{236}Pu とウランをアンモニア水により沈殿させ、^{236}Pu と ^{238}U のαスペクトロメトリーにより放射能強度を測定した。ここから、硫化処理済み試料中のプルトニウムとウランの 1 M 硝酸への溶解率を計算した。

３．結果と考察　硫化処理済み試料から 1M 硝酸溶液中への Pu と U の溶解率を Fig. 1 に示す。400, 450 °C では Pu, U ともほとんど溶解しておらず、500 °C では溶解率がわずかに上昇しているが、U, Pu ともに溶解率は 3%以下と低い。U および Pu の酸化物は 1M 硝酸に不溶であり、一方、これらの硫化物は比較的酸に溶けやすいことが知られている。ここから、試料中の U と Pu は 500 °C で、ごく一部が CS_2 により硫化され、この結果、1M 硝酸に数% 溶解する結果となったと考えられる。これまでに行った検討から、これらの温度領域で希土類酸化物は選択的に硫化することができ、得られる希土類硫化物も酸に選択的に溶解することが分かっている。従って、この関係を利用すれば使用済み燃料中から、選択硫化と酸溶解により U, Pu と希土類との分離が可能となることが期待される。

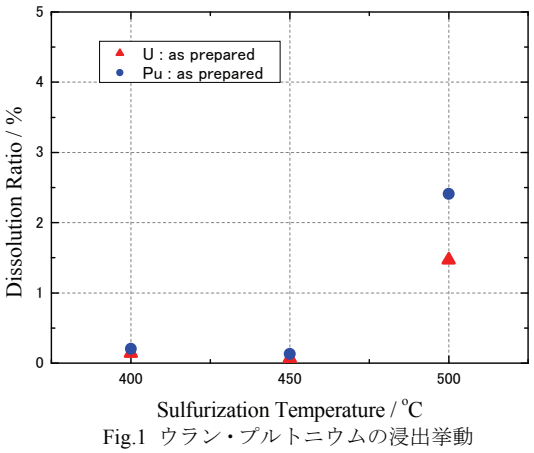


Fig.1 ウラン・プルトニウムの浸出挙動

Development of Spent Fuel Reprocessing Process by Selective Sulfurization
- Study on the Pu Sulfurization by the use of ^{236}Pu -
Kirishima, A., Nihei, T., Mitsugashira, T., Sato, N.

1B02

アルカリ金属塩化物水溶液中での f-元素の 3 級ピリジン樹脂への吸着挙動

(東工大原子炉[1]、JAEA 大洗[2])○鈴木達也[1]、田中真以子[1]、小山真一[2]

【緒言】3 級ピリジン樹脂は弱塩基性陰イオン交換樹脂としての機能とソフトドナー配位子としての機能を併せ持ち、その特性を効果的に利用することにより、様々な各種の分離に利用できることを示してきた[1]。特に f-元素の吸着挙動については塩酸系溶液中ではソフトドナー配位子として、硝酸溶液系では陰イオン交換基としての機能が発現することにより、3 価のアクチノイド(An(III))と希土類元素(RE)の分離[2]あるいはそれらグループ間の元素分離[3,4]に応用できることを示してきた。本報告では、アルカリ金属塩化物水溶液中における 3 級ピリジン樹脂への f-元素吸着挙動について報告する。

【実験】RE のみのコールド試験と An(III)を含むホット試験を行った。コールド試験では樹脂高 50cm で、ホット試験では樹脂高 10cm で試験した。アルカリ金属塩化物は LiCl もしくは LiCl-KCl 混合塩を用いた。

【結果と考察】RE の分離例として塩素イオン濃度で 10M に成るように調整したアルカリ金属塩化物塩(Li:K=3:2)での RE のクロマトグラムを Fig. 1 に示す。ランタノイドでは Gd を除き、最も軽い La から溶離して重い元素が順に溶離している。吸着挙動が観測される塩素イオン濃度が 5M 以上では同じ傾向が観測された。この傾向は重い元素から溶離する塩酸系での吸着挙動とは全く異なる挙動である[5]。なお、Y は溶離順は異なるものの重い元素のように振舞うという点では塩酸系と比較的似た傾向を持つ。Fig. 2 にホット試験の結果(塩素イオン濃度 10M)のものを示す。希土類元素との比較では、RE が溶離してから An(III)が溶離する挙動は塩酸系溶液[2]と同じである。なお、Fig. 1 より Eu の分配係数は 6.52 で Fig.2 より Cm は 26.2, Am は 34.8 となり、RE が溶離後に An(III)が溶離することの証左となる。また、An(III)内の溶離挙動も塩酸溶液系と同じように重い Cm より溶離していることを確認した。

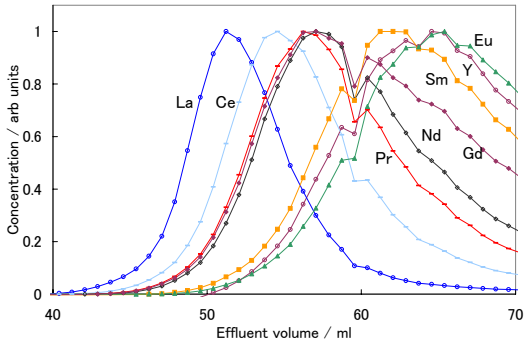


Fig. 1 Chromatogram of rare earth elements in aqueous alkali metal chloride solution. (10M Cl ion)

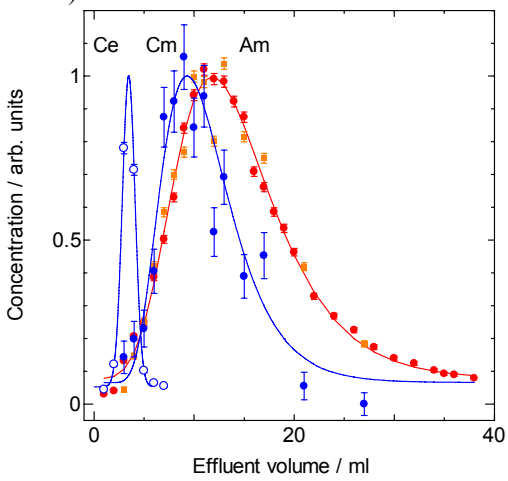


Fig.2 Chromatogram of trivalent actinide and Ce in aqueous alkali metal chloride solution (10M Cl ion)

【謝辞】本報告は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、国立大学法人東京工業大学が実施した平成１９年度「乾式再処理廃塩からのマイナーアクチニド回収に関する研究開発」の成果です。

1. T. Suzuki et al. Prog. Nucl. Energy 50(2008)456. 2. T. Suzuki et al. JRNC 255(2003)581.
3. T. Suzuki et al. ibid 272(2007)257. 4.T. Suzuki et al. J. Alloys & Comp. 408-412(2006)1013.
5. A. Ikeda et al. JRNC263(2005)605

Adsorption behavior of f-elements on tertiary pyridine resin in aqueous alkali metal chloride solution
SUZUKI, T., TANAKA, M., KOYAMA, S.

1B03

流液系迅速イオン移動セルによるアクチノイドの電解抽出分離

(原子力機構[1]、京都工芸繊維大学[2]、龍谷大理工[3]、熊本大教育[4])
○北辻章浩[1]、奥垣智彦[2]、糟野　潤[3]、前田耕治[2]、木村貴海[1]、
吉田善行[1]、木原壯林[4]

【緒言】金属イオンなどの分離に用いられる溶媒抽出法では、目的イオンと安定な錯体を生成する疎水性配位子や疎水性対イオンにより目的イオンを有機溶液相中で安定化させ、水溶液中のイオンを有機相に移動させる。これに対し、演者らは水相と有機相間に電位差を印加して、イオンに水相から有機相への移動エネルギーを与えることにより移動させる電解抽出分離法を研究してきた。同法によれば、印加する電位差により抽出率や分離係数を精度良く制御できる利点がある。これまでに迅速かつ高精度にイオン移動を実現できる流液系迅速電解イオン移動セル(FECRIT)を開発し、各種金属イオンの迅速かつ高選択的な電解抽出分離の可能性を調べてきた。本講演ではアクチノイド(An)と選択的に錯生成する中性配位子を用いたU, Np およびPu の電解抽出分離法について述べる。

【実験】FECRIT の概略図を図１に示す。内径 1.0mm, 長さ 50cm, 孔径 1μm の多孔質の中空テフロン管内に 0.8mmφの銀線を挿入したもの(b)を、白金線と共にガラス製容器内に満たした有機溶液に浸す(a)。有機溶液を含浸させた中空テフロン管と銀線との間隙に試料水溶液を一定流速で送液することにより水相(aq)／有機相(org)界面を形成させる。本セルでは aq の体積に対する aq／org 界面の面積割合が大きく、流液による撹拌効果もあり、迅速なイオン移動を達成できる。銀線（aq 側対極および参照極）と白金線（org 側対極）、org に浸した参照電極を用いて aq／org 界面に電位差を印加し、ボルタモグラムを記録するとともに、目的イオンの電解抽出を行う。

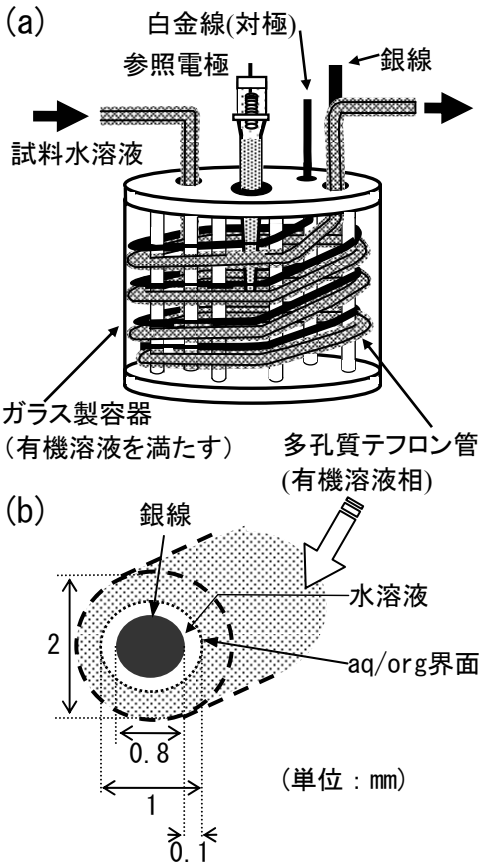


図１　流液系迅速電解イオン移動セル(a)および多孔質テフロン管(b)の概略図

【結果と考察】 bis(diphenylphosphinyl)methane (BDPPM)を中性配位子として 1,2-dicholoroetane に加えたときの各種酸化状態の An イオンの界面移動電位は、An(VI)が最も負電位であり、An(IV)は約 20mV、An(III)はさらに約 30mV 正電位側に観測された。また、同じ原子価の An イオンを比較すると移動電位はほぼ一致した。一方、Np(V)は極めて親水性であり、移動電位は電位窓内に観測できなかった。また、bis(diphenylphosphinyl)ethane (BDPPE)を用いると An(VI)に対し高い選択性が得られた。これらの結果に基づくと、迅速全電解可能なカラム電極電解法で An イオンの酸化状態を調整しながら FECRIT で電解抽出することにより U(VI), Np(IV), Pu(IV)を逐次分離できる。

Separation of Actinide ion based on Electrolytic extraction by Flow Electrolysis Cell for Rapid Ion Transfer
KITATSUJI, Y., OKUGAKI, T., KASUNO, M., MAEDA, K., KIMURA, T., YOSHIDA, Z., KIHARA, S.

1B04

ジチオカーバメイト誘導体を用いたEu(III)とAm(III)の溶媒抽出

([1] 静大理放射研, [2] 東北大金研)
○宮下　直[1]　佐藤　伊佐務[2]　矢永　誠人[1]　奥野　健二[1]　菅沼　英夫[1]

【緒言】

化学挙動が酷似している3価ランタノイドとアクチノイドイオンの分離を目的とし、分離に有効であると考えられる軟らかい化学的特性の硫黄を配位原子として持つ抽出剤であるジチオカーバメイト誘導体をさまざまな2級アミンを用いて合成した。その合成した抽出剤による ^{152,154}Eu(III)と ^{241}Am(III)の溶媒抽出を行い、その抽出能を比較した。その中で最も高い抽出能をもつジベンジルアンモニウムジベンジルジチオカーバメイトを用いてその抽出機構を調べた。

【実験】

2級アミンであるジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジベンジルアミン、ジエチルヘキシルアミンを用いて以下の方法によりジチオカーバメイト誘導体を合成した。各アミンを溶解させたジエチルエーテル溶液を 0℃に冷却しながら、二硫化炭素をアミン量の数倍量を加えながら1時間撹拌した。ジエチルエーテルと残留した二硫化炭素をエバポレートにより除去し、真空乾燥により乾燥し、ジオクチルアンモニウムジオクチルジチオカーバメイト(DODTC)、ジデシルアンモニウムジデシルジチオカーバメイト(DDDTC)、ジベンジルアンモニウムジベンジルジチオカーバメイト(DBzDTC)、ジエチルヘキシルアンモニウムジエチルヘキシルジチオカーバメイト(EHDTC)を得た。

合成した抽出剤を用い、以下の操作に従って溶媒抽出を行った。その抽出操作には水相に0.10 mol/dm^{3}の酢酸緩衝溶液水溶液を、有機相に前述の抽出剤をさまざまな濃度に調整したニトロベンゼン溶液を用いた。そして抽出の両相溶液に同量をバイアルに取り、さらに ^{152,154}Eu あるいは ^{241}Am を含む0.10 mol/dm^{3}の過塩素酸水溶液を1.0 µl加え、297 Kで1時間浸とうした。分配平衡後に両相を同量分取し、各相の放射能をNaI(Tl)シンチレーションカウンタを用いて放射能を測定し、分配比を算出した。また平衡時の水素イオン濃度として測定した pHを用いた。

【結果・考察】

抽出剤濃度を0.050 Mに調整したニトロベンゼン溶液を用いた場合、どの抽出剤においてもEu(III)の抽出能は低く殆ど抽出されず、Am(III)の分配比はDBzDTC > DDDTC ≃ DODTC > EHDTCとなった。最も高い分配比を示すDBzDTCを用いてその抽出機構を調べた。その結果、水素イオン濃度変化に対する分配比の変化の傾きは3となり、また有機相の抽出剤濃度変化に対する分配比の変化の傾きも3となった。以上の結果より、抽出機構は次式のようであると判断した。

$$M^{3+} + 3HEx \rightleftharpoons MEx_3 + 3H^+ \qquad HEx = DBzDTC$$

Study on solvent extraction of Eu(III) and Am(III) using dithiocarbamate derivatives.
MIYASHITA, S., SATOH, I., YANAGA, M., OKUNO, K., SUGANUMA, H.

1B05

α-HIBA/酢酸溶液中での電気泳動法によるランタニドおよびアメリシウム，キュリウム，カリホルニウムの錯安定度定数の導出と加速器実験への適用

(阪大院理[1]，理研[2]，東北大金材研[3])○菊永英寿[1]，栗林隆宏[1]，吉村崇[1]，高橋成人[1]，篠原厚[1]，羽場宏光[2]，江崎豊[2]，榎本秀一[2]，三頭聰明[3]

【はじめに】3 価のアクチニドとランタニドの性質は類似しているが，それぞれの系列内，又は両系列間で化学挙動を系統的に比較することで，4f 電子と 5f 電子の結合に対する関与の違いを調べることが出来る。しかしながら，重アクチニドの中には加速器を用いることでしか製造できない核種もあり，系統的に研究している例は少ない。我々は重アクチニドの化学的性質を調べることを目的に，キャピラリー電気泳動法に着目し，これまでに Am, Cm の相互分離に成功している[1]。本研究ではこの条件を元に，ランタニドおよび Am, Cm, Cf の詳細なデータを取得しイオン半径等を求めた。また本手法を加速器実験に適用したので報告する。

【実験】ランタニドを含むマルチトレーサーは理研リングサイクロトロンで金の核破砕反応で製造したものを，Am, Cm, Cf は東北大金研大洗センターにより譲渡されたものをそれぞれ精製して使用した。電気泳動は内径 100 μm, 全長 60 cm のキャピラリーに，α-hydroxyisobutyric acid を含んだ酢酸溶液を泳動媒質として充填し，落差法（10 cm, 10 s）により試料を導入した後， 30 kV の電圧を印加して行った。電気泳動された試料をキャピラリーの陰極側に接続された分取装置により一定時間ごとに分取し，αおよびγスペクトロメトリーにより定量した。加速器実験では Ln(^{16}O, xn)反応により短寿命のランタニド核種を製造して実験を行った。生成核種をガスジェット搬送システムで化学実験室に搬送し，それを溶液化してキャピラリー電気泳動の試料とした。

【結果と考察】この溶液系ではランタニド，アクチニドの電気泳動移動度は，8 以上の配位数を持っているときのイオン半径の順に大きくなることが分かった。イオン半径が既知の元素について，電気泳動移動度とイオン半径の逆数の関係を Fig. 1 に示す。この関係を用いて Cm の電気泳動移動度よりイオン半径を求めると，108.5±20 pm であった。発表では導出された錯安定度定数および加速器実験の結果もあわせて報告する。

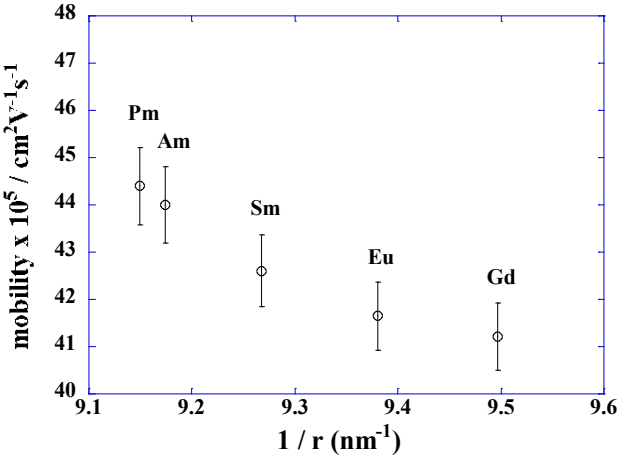


Fig. 1. The relation between the mobility and the inverse of ionic radius (CN = 8).

[1]栗林 他 第 51 回放射化学討論会 3A05 (2007)

本発表は，特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として，国立大学法人大阪大学が実施した平成１９年度「再処理システムに向けた核分裂生成物の高効率分離・分析法の開発」の成果を含みます。

Measurement of stability constant of lanthanide, americium, curium, and californium in HIBA/acetate system using capillary electrophoresis and its application to short-lived nuclides produced with an accelerator

KIKUNAGA, H., KURIBAYASHI, T., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A., HABA, H., EZAKI, Y., ENOMOTO, S., MITSUGASHIRA, T.

1B06

2-ヒドロキシイソ酪酸イオンが配位したランタニドの分離挙動と分子構造との相関

(阪大院理)○吉村　崇、菊永英寿、篠原　厚

【緒言】我々は重アクチニドの化学的性質に関する研究を行っている。化学的性質を知る上で結合距離や結合角等の構造情報を得ることは重要である。しかしながら、重アクチニドは加速器を用いて合成することが必要な元素もあること、マクロ量を取り扱うことが困難なことから、これらの元素の構造情報を得ることは難しい。そこで、我々は性質の良く似たランタニド(Ln)での化学挙動と構造情報との関係を導出し、その関係に基づいてアクチニド(An)の分子構造に関する情報を得たいと考えている。今回は、ランタニドやアクチニドを効果的に相互分離する錯形成剤の一つである 2-ヒドロキシイソ酪酸イオン (HIB$^-$)に注目し、この配位子をもつ化合物の Ln–O 結合距離と分離挙動との関係を導出した。

【実験】Ln 塩と過剰の 2-ヒドロキシイソ酪酸を混合し、pH2-3 の酢酸溶液に調整した後、溶液を数日間放置した。プロメチウムを除くランタニド 13 種およびイットリウムで単結晶が得られた。これらの構造は単結晶X線分析により特定した。

【結果と考察】セリウムからテルビウムまでのイオンでは[Ln(HIB)$_3$(H$_2$O)]ユニットからなる１次元ポリマー構造、テルビウムからルテチウムおよびイットリウムでは H[Ln(HIB)$_4$]が得られた。合成法はほぼ同一にも関わらず得られる化合物の構造が異なるのは、ランタニドの後半に位置する元素が、より強く配位子を引きつけるためである。HIB$^-$は、ヒドロキシル基とカルボキシル基でキレート配位し、全ての化合物で八配位構造であった。図１に八配位のイオン半径、各ランタニドでの八つの Ln–O 結合距離の和をプロットした図を示す。Ln–O 結合距離の和は原子番号とともに徐々に小さくなり、八配位のイオン半径と非常に良い１次の相関を持つ。なお、イットリウムはこの相関から外れる。これは、f 電子を持たないことが要因と考えられる。HIB$^-$を錯形成剤に用いた場合、キャピラリー電気泳動での分離挙動はイオン半径に対しておおよそ１次の相関が見られ、Ln–O 結合距離との間にも 1 次の相関を導出できることが分かった。さらに、電気泳動の移動度のデータを基に HIB$^-$が結合したアメリシウムやキュリウム化合物の An–O 結合距離を見積もった。

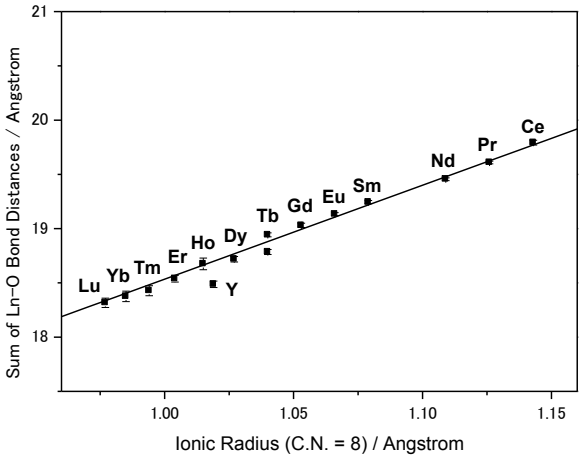


図１．Ln–O 結合距離の和とイオン半径の関係

本発表は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として国立大学法人大阪大学が実施した平成１９年度「再処理システムに向けた核分裂生成物の高効率分離･分析法の開発」の成果です。

A relation between mutual separation behavior and structural parameters in lanthanide 2-hydroxybutyrate complexes

YOSHIMURA, T., KIKUNAGA, H., SHINOHARA, A.

1B07

2,2’-bpy を含むウラン(VI)錯体の合成と結晶構造

(東邦大理)○北澤　孝史、川﨑　武志

U(VI)に、acacがキレート配位子した錯体は、多く知られており、２つのacac配位子がU(VI)に配位している７配位錯体の結晶構造も明らかにされている。[1,2]

今回、U(VI) に acac と 2,2’-bpy を同時に配位させる事を狙って合成を行ったが、その結果得られた錯体は、U(VI) 周りのアキシアル位にウラニルの2つの酸素が配位し、エクアトリアル平面に、acac の2つの酸素原子と 硝酸イオンの4つの酸素が配位した六方両錐型8配位錯体$(2,2’\text{-bpy})_2H[UO_2(acac)(NO_3)_2]$であった。

2,2’-bpy は、U(VI) に配位せず、H^+ と配位結合している。2,2’-bpy が U(VI) に配位して $[UO_2(acac)_2(2,2’\text{-bpy})]$ と示される錯体が生じなかった理由として、立体障害が考えられる。2,2’-bpy は、$[UO_2(acac)_2]$ フラグメントの acac とウラニルの酸素の強い反発により、近付きにくいのが容易に想像できる。また、2,2’-bpy の pK_a は -0.2 (25 ℃, / H_2O) と低く、Hacac を脱プロトン化させる能力が低かった為、ウラン(VI)に対して acac が1つしか配位できなかった事も考えられる。しかしながら、$[UO_2(acac)(2,2’\text{-bpy})]X$ (X= 1価の適当なアニオン) や、$[UO_2(NO_3)_2(2,2’\text{-bpy})]$ の様な組成の錯体が生じる事は考えられる。これ等の結晶が得られなかった理由として、以下の事が考えられる。まず、U(VI) は6配位よりも7、8配位とる傾向にある事であると考えられる。その為、$[UO_2(acac)(2,2’\text{-bpy})]$ の様な6配位構造はとりにくいと考えられる。次に、立体的な安定性の違いが考えられる。$[UO_2(NO_3)_2(2,2’\text{-bpy})]$ では、硝酸イオンの4つの酸素と 2,2’-bpy の2つの窒素が U(VI) のエクアトリアル位に配位しているが、2,2’-bpy と硝酸イオンとの反発の為、これ等の平面性は低く、歪んだ六方両錐型を成している。この様な歪んだ構造を作るよりは、エクアトリアル面の平面性が高い $[UO_2(acac)(NO_3)_2]^-$ を作った方が安定だと考えられる。そして、$[UO_2(acac)(NO_3)_2]^-$ は大きいアニオンである。大きいアニオンは大きいカチオンと塩をつくりやすい傾向にあるので、大きいカチオンである $(2,2’\text{-bpy})H^+$ と塩を成していると考えられる。

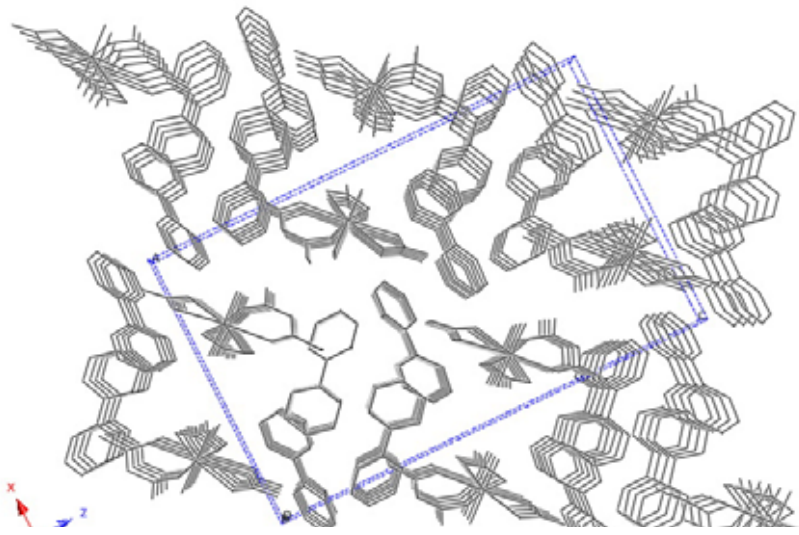


Figure　crystal structure　for $(2,2’\text{-bpy})H[UO_2(acac)(NO_3)_2]\bullet(2,2’\text{-bpy})$
(H atom are omitted for clarity)

[1] T. Kawasaki and T. Kitazawa, Acta Cryst. (2008). E64, m673
[2] T. Kawasaki and T. Kitazawa, Acta Cryst. (2008). E64, m788

Preparation and crystal structure of U(VI) coordination compound containing 2,2’-bpy ligand
KITAZAWA ,T., KAWASAKI, T.

1B08

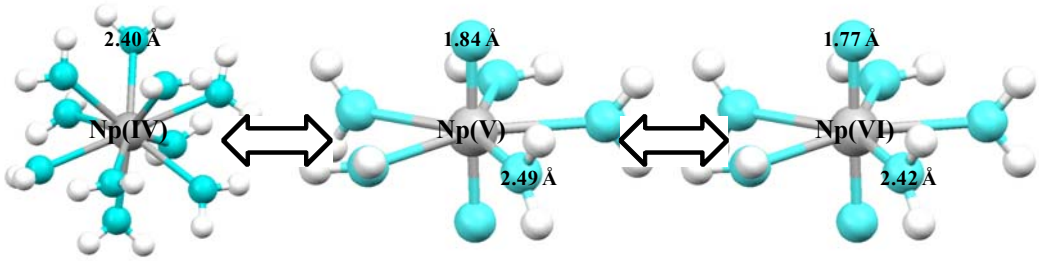
EXAFS 及び量子化学計算による水溶液中でのネプツニウムの構造同定

（日本原子力研究開発機構[1]、Forschungszentrum Dresden-Rossendorf [2]）
○池田篤史[1, 2]、矢板毅[1]、岡本芳浩[1]、塩飽秀啓[1]、津島悟[2]、Christoph Hennig[2]

【緒言】ネプツニウム（$_{93}$Np）は、使用済み核燃料の再処理、及び処理後に発生する放射性廃棄物の処理・処分において、考慮されるべき重要なアクチノイドの一つである。特に、ネプツニウムの溶液中における化学的特性の理解は、再処理プロセスの研究や廃棄物処分の評価等にとって重要である。しかしながら、溶液中でのネプツニウムの化学的知見、特に溶存化学種の錯体構造に関しては、現在でも不明な点が多い。本研究では、放射光を利用したX線吸収微細構造（XAFS）分光法、及び量子化学計算法を用いて、ネプツニウムの各種水溶液中で形成されている化学種を同定し、酸化数や溶液組成の変化による錯体構造の変化についての検討を行った。

【実験】試料原液は焼結NpO_2（^{237}Np）を濃硝酸溶液中に加熱溶解させた後、過塩素酸溶液系に変えた物を用いた。XAFS測定用試料は、試料原液を蒸発乾固させた後、各種水溶液中に溶解、電気化学的に価数調整を行った物を用いた（[Np] = 0.04 M）。XAFS測定は欧州共同放射光施設European Synchrotron Radiation Facility（ESRF）内の放射性物質専用ビームラインBM20（ROBL）にて透過法で実施した。密度汎関数法による量子化学計算は、Gaussian 03 パッケージを利用し、CPCM溶媒和モデルとUAHF半径を適用してB3LYPレベルにおける水溶液中でのNp錯体の構造最適化計算を実施した。

【結果】水溶液系の化学種を議論する上で、純水和錯体は最も基本的な化学種である。そこで、先ず過塩素酸溶液（1 M $HClO_4$）中におけるNpの溶存化学種に関しての検討を行った。過塩素酸イオン（ClO_4^-）はアクチノイドイオンに対する配位能力が非常に低く、10 M $HClO_4$以上の高濃度溶液中でもClO_4^-はアクチノイドイオンの第一配位圏に配位しない事が知られている[1]。従って、1 M $HClO_4$中で形成されている溶存化学種は純水和錯体であると考えられる。EXAFSスペクトルを解析した結果、Np(IV)は$[Np(H_2O)_{10}]^{4+}$、Np(V)とNp(VI)はネプツニル構造を伴った$[NpO_2(H_2O)_5]^{n+}$（Np(V): n = 1、Np(VI): n = 2）を平均構造として取っている事が示唆された。一方、炭酸ナトリウム溶液（1.5 M Na_2CO_3）中では、Np(V)とNp(VI)は三炭酸錯体$[NpO_2(CO_3)_3]^{n-}$（Np(V): n = 5、Np(VI): n = 4）として溶存しており、さらにpH = 13 以上の塩基性溶液中ではNp(VII)が安定化し、EXAFSと量子化学計算による構造同定の結果、$[NpO_4(OH)_2]^{3-}$を形成している可能性が高い事が示唆された。



[1] L. Sémon, et al., *ChemPhysChem*, **2**(*10*), 591-598 (2001).

Structural Determination of Neptunium Species in Aqueous Solutions by EXAFS and Quantum Chemical Calculations
IKEDA-OHNO, A., YAITA, T., OKAMOTO, Y., SHIWAKU, H., TSUSHIMA, S., HENNIG, C.

1B09

化粧品の放射化分析

（お茶女大[1]、都立大[2]、武蔵工大[3]、慈恵医大[4]）
○古田悦子[1]、中原弘道[2]、岡田往子[3]、箕輪はるか[4]

【はじめに】　2001年より、化粧品の全成分表示が義務付けられた。これにより、化粧品のパッケージなどに成分が表示されている。しかし、含有率の表示義務はないため、殆どの場合「○%含有」といった表示はされていない。

最近の流行として化粧水、美容液、クリーム等に、白金、金、銀を含むと謳った基礎化粧品が存在する。加えた目的の謳い文句はさまざまであるが、多くの場合ナノサイズのこれら金属元素の美容効果が謳われている。白金、金、銀を含むことが特徴のはずであるが、これら金属元素についてもやはり、含有率の表示はない。従って、これらの金属元素を各化粧品がどの程度含有しているのか疑問である。さらに化粧品には、砒素、カドミウム等のネガティブリスト（添加禁止成分）やポジィティブリスト（添加すべきではない成分）が存在する。これらにリストアップされた金属元素は含まれていないのかを確認すべきである。

本研究は、中性子放射化分析法を用い、化粧品中の微量元素の同時分析を行った。

【方法】　白金、金、銀を含むと謳っている基礎化粧品を化粧品専門店、百円ショップ及び通信販売より購入した。白金試料が10種、金試料が2種、銀試料が3種類である(重複あり)。標準試料として、白金、銀、金の原子吸光用試薬（和光純薬）の3種類の濃度を用いた。試料は、ろ紙（ADVANTEC 5A, φ16 mm、東洋濾紙、最大5枚）に吸収させ、赤外線ランプを用いて乾燥させ、ポリエチレンフィルムを用いて2重に封入した。試料重量は150～300 mgであった。日本原子力研究開発機構JRR-3, PN-1（熱中性子束；5.2×10^{13} n/cm^2･sec）において10分間中性子照射し、2日間冷却後に測定を開始した。この測定開始は、^{24}Naの生成が極めて強いと考えられるためである。また、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置（SEM-EDX)、蛍光X線分析により試料の画像およびX線スペクトルを得ることにより、金属元素の定性および形状確認を行った。

【結果および考察】　試料中1種類のクリームのみ肉眼により金色の物質が確認された。この物質は、SEM-EDXにより金であることが確認された。金は数mmから10 μm程度のものまで、種々含まれていた。また、ナノ化白金を含むとする美容液には肉眼で確認可能な粒子は含まれていなかったが､SEM－EDXにより100から200 nmの白金粒子が確認された。

化粧品は有機化合物を多く含むため、中性子照射の際、試料の揮発および温度上昇が問題となる。しかし、本研究における試料調整により、中性子照射が可能であった。検出限界は、例えば白金では、5,000秒測定において1 ppmであった。

試料は、各々が含有すると謳っている金属元素を含むものもあれば、検出限界以下のものもあった。また、ネガティブリストに挙げられている砒素、カドミウムは、本測定条件では検出されなかった。金属元素の含有率には差があり、例えば白金では、1 ppm～80 ppmまで、幅があった。一方、化粧品の価格と、これら金属元素の含有率や不純物の含有量には、相関関係が認められなかった。

Instrumental neutron activation analysis of cosmetics
FURUTA, E., NAKAHARA, H., OKADA, Y., MINOWA, H.

1B10

主成分元素を内部標準とする中性子放射化分析

(産総研計測標準[1]、原子力機構量子ビーム[2])
○三浦勉[1]、松江秀明[2]、黒岩貴芳[1]、千葉光一[1]

【緒言】中性子放射化分析法は原子炉等の中性子源からの中性子により目的元素を放射性元素に変換し、目的元素が変換した放射性同位体の放出する放射線の強度を測定することにより、目的元素を定量する分析法である。歴史的に放射化分析法は、宇宙地球化学的試料への応用や標準物質の分析に大きな成果をあげてきた。近年、特に標準物質の分析においては分析値の SI へのトレーサビリティと不確かさの評価が要求されており、中性子放射化分析法においてもその要求に答える必要がある。中性子放射化分析法の主な不確かさ要因としては、(1)照射中性子束の均質性、(2)放射線計測に伴う計数誤差、(3)検量線の直線性が考えられる。照射中性子束の均質性の補正には試料、比較標準と同時に照射したフラックスモニターを用いて補正する方法が一般的である。しかし、フラックスモニター法では試料に直接入射した中性子束を知ることはできない。一方、フラックスモニター法とは別に試料及び比較標準に既知量の内部標準物質を添加するかもしくは主成分元素を内部標準として用いることで、上記(1)～(3)の主要な不確かさを低減できる可能性がある。本研究では、国家標準としての無機標準液原料物質の純度評価を行うために必要な微量成分の分析を、主成分元素を内部標準物質として用いる中性子放射化分析法で行った。具体的には、Zr 標準液の原料物質である高純度金属 Zr 中の Hf を主成分の Zr を内部標準とする中性子放射化分析法で定量した。得られた分析値の不確かさを評価するとともに ICP 質量分析法で得られた結果とも比較し、最終的に内部標準併用中性子放射化分析法の有用性を評価することを目的とした。

【実験】日鉱マテリアルズ製高純度金属 Zr(Lot No.Zr-LO-2, Hf を除いた純度表示値 99.995%、酸素 : 100 ppm 以下、1 g ずつの個別包装）を試料とした。高純度金属 Zr 中の Zr 濃度は、NMIJ Zn 標準液で校正した 0.01M EDTA を用いる滴定法で求めた。Hf 定量には、NIST SRM3122 Hf standard solution[Hf:9.92 mg/g±0.02 mg/g (k=2.02)]を検量線の作成に用いた。照射試料の作成には、日立電線製高純度ポリエチレンを用いた。個別包装された 1 g の金属 Zr、5 袋から、約 50mg（およそ 2mm 角の立方体）の金属 Zr をそれぞれ 4 個、個別の日立電線製高純度ポリエチレン袋に精秤した。さらに清浄なアドバンテック社製 No5C ろ紙（15mm×15mm）を同一のポリエチレン袋に入れた。ここに NIST SRM 3122 Hf standard solution から段階的に希釈した Hf 標準液と高純度金から調製した金標準液を 30 mg 滴下した後、ポリエチレン袋を二重封入した。中性子照射は日本原子力研究開発機構 JRR-3M PN-1（熱中性子束 5.2×10^{17} m^{-2} s^{-1}）で 20 分間行った。3 日間冷却後、照射キャプセルを開封し、外袋を交換後 ^{95}Zr、^{181}Hf、^{198}Au が放出するγ線を測定した。γ線測定は各試料 3 回以上行った。γ線スペクトルの解析は Spectrum Navigator (SEIKO EG&G) と Hypermet-PC(KFKI, Hungary)で行った。

【結果と考察】現在、γ線測定を継続中である。発表では内部標準適用による不確かさ要因の低減効果、定量値の不確かさ、ICP 質量分析法による Hf 分析値との比較等について講演する。

Neutron Activation Analysis of Hf in Zr metal using an Internal Standard Method
MIURA, T., MATSUE, H., KUROIWA, T., CHIBA, K.

1B11

多重即発ガンマ線分析による農産物等の測定

(原子力機構[1]、科学技術振興機構[2])○藤 暢輔[1]、大島真澄[1]、
小泉光生[1]、古高和禎[1]、木村敦[1]、村上幸弘[2]

【緒言】日本原子力研究開発機構の研究 3 号炉中性子ガイドホール C-2 ラインに多重ガンマ線を用いた即発ガンマ線分析(MPGA)を行うための装置を開発している。従来法である PGA が 1 台の即発ガンマ線検出器を用いるのに対し、MPGA では 2 台以上のガンマ線検出器を用いて 2 本以上の同時に放出される即発ガンマ線を検出する。これにより、他元素の影響を受け難い、元素の同定が容易になる等のメリットが得られる。

即発ガンマ線分析(PGA)は完全な非破壊分析であり、殆ど前処理を必要としないため、スクリーニング分析に適している。しかし、農産物やプラスチック等は水素を多く含むため、従来法の PGA では水素の妨害により精度を向上することが難しい元素が多く存在した。水素は即発ガンマ線を同時に 1 本しか放出しないため、MPGA ではその影響を効果的に取り除く事が出来る。

PGA と MPGA との比較の他、シグナル･ノイズ比(S/N)の改善のための装置開発、スクリーニング法のための補正法の検証を行なった。

【装置開発及び実験】多重即発ガンマ線分光装置は立体角が大きいため、ビームラインに存在する空気(窒素)からの即発ガンマ線も検出され、バックグラウンドとなる。このバックグラウンドを減らすためにビームラインの密閉化等を行ない、ヘリウム(または炭酸ガス)によって空気を置換することにより S/N を改善した。多重即発ガンマ線分光装置を用いて玄米粉末標準試料(NIES CRM No.10)、プラスチック標準試料(BCR680,681)等の測定を 1 試料につき 30 分から 220 分程度 PGA と MPGA にて行った。

【結果と考察】PGA と MPGA スペクトルの比較により、バックグラウンドとなる水素からの即発ガンマ線が低減されていた（参照：図１）ほか、PGA スペクトルでは同定が困難な即発ガンマ線ピークが MPGA で容易に行なえる元素があった。また、標準試料からカドミウムの検量線を得た。サンプルホルダーや中性子遮蔽体に含まれるフッ素からの即発ガンマ線を用いた補正により検量線は良好な直線性を示した。

【謝辞】本研究の一部は、JST イノベーションサテライト茨城における育成研究として行ったものであり、ここに謝意を示す。

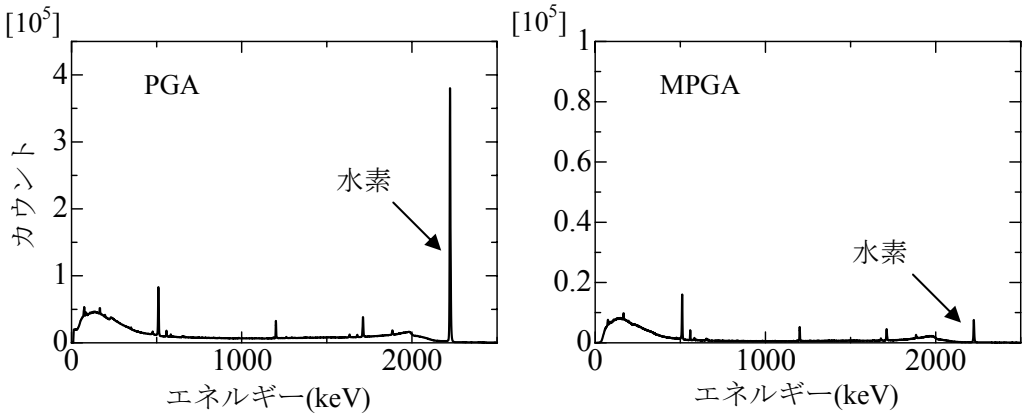


図 1 標準試料の測定で得られた PGA 及び MPGA（射影）スペクトル

Measurements of agricultural samples using MPGA
TOH, Y., OSHIMA, M., KOIZUMI, M., FURUTAKA, K., KIMURA, A., MURAKAMI, Y.

1B12

多重即発ガンマ線分析装置の完成

(原子力機構[1]、科学技術振興機構[2])○大島真澄[1]、藤　暢輔[1]、古高和禎[1]、村上幸弘[2]、木村敦[1]、小泉光生[1]

新たな分析法である多重即発ガンマ線分析法（Multiple Prompt Gamma-ray Analysis, MPGA）を実現するために開発してきた多重ガンマ線検出装置（STELLA）が、平成 20 年 7 月に日本原子力研究開発機構 研究用原子炉 JRR-3 の中性子ガイドホール C2-3-2 ビームラインにおいて完成したので、その概要について報告する。

NEDO 外部ファンド（代表：藤暢輔、平成 16 年 10 月より 3 年間）および原子力機構プロパー研究予算を合わせ、平成 19　年 12 月にクローバ検出器の 8 セットが揃った。高速データ収集装置の開発を合わせて行い、従来と同程度の分解能で、処理時間 6μ秒という 10 倍以上の高速化が図られた。また、自動測定を可能にする液体窒素供給装置とオートサンプラーを整備した。平成 19 年度より JST 地域イノベーション育成研究（代表：大島真澄、平成 19 年 4 月より 3 年間）を開始し、上記クローバ検出器８台に加え、同軸型検出器４台を増設し、迅速ガンマ線エネルギー較正ソフト、定量ソフトウェアおよび核種毎のガンマ線データベース(db)の開発を進めている。[1)] これらは現在試用を進めており、来年度末に完成する。

この STELLA 装置の完成により、東大原子力専攻、東レリサーチセンターと原子力機構の共同研究である連携重点研究（H18 年度より約 10 の研究機関が参加）のメンバーによる MPGA の利用を平成 20 年 7 月より開始した。この機会に JRR-3M での MPGA 装置の現状、また最近進展のあった J-PARC における MPGA 利用についてもご紹介する。

本研究の一部は、JST イノベーションサテライト茨城における育成研究として行ったものであり、ここに謝意を示す。

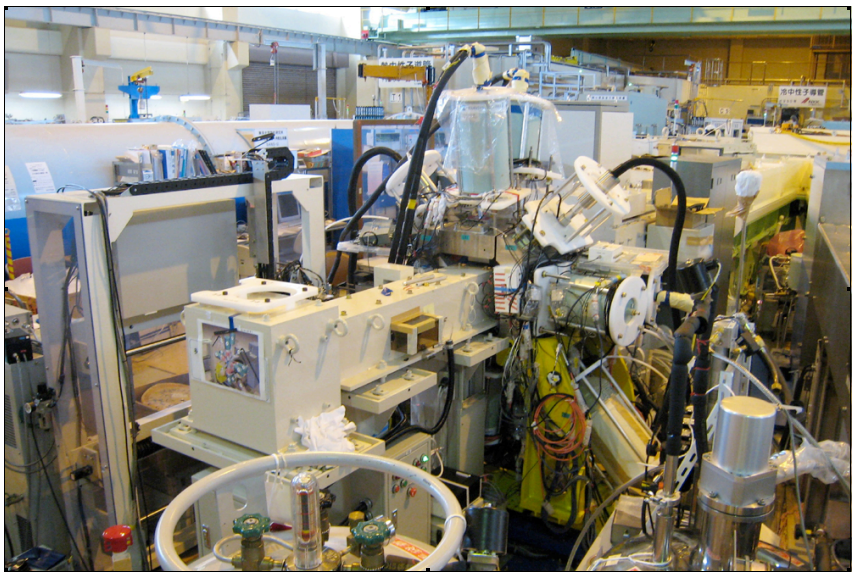


図 1　原子力機構 JRR-3 における多重即発ガンマ線分析装置 STELLA

参考文献: 1. 村上他，本予稿集 1B13(2008).

Completion of Multiple Prompt Gamma-ray Apparatus

OSHIMA, M., TOH, Y., FURUTAKA, K., MURAKAMI, Y., KIMURA, A., KOIZUMI, M.

1B13

多重即発ガンマ線分析法による標準試料測定評価

(科学技術振興機構[1]、原子力機構[2]、東レリサーチセ[3])○村上幸弘[1]、大島真澄[2]、藤暢輔[2]、木村敦[2]、小泉光生[2]、古高和禎[2]、初川雄一[2]、須志田一義[3]、谷口舞[3]

微量元素定量分析を行う有力な手法の一つとして即発ガンマ線分析法が知られている。即発ガンマ線分析では原子核が中性子捕獲直後に放出される即発ガンマ線を計測し、そのガンマ線のエネルギーから元素同定、その強度から試料中に含まれる元素の定量評価を行うことができる。

現在、我々は多くの即発ガンマ線がほぼ同時に同一の原子核から放出されることに注目し、即発ガンマ線分析に多重ガンマ線分析法を適用した多重即発ガンマ線測定による迅速・非破壊・高感度な微量元素分析法の開発を進めている。多重即発ガンマ線分析法では多元素同時・非破壊分析であり誘導放射能が無視できるほど低いなどの即発ガンマ線分析法の特徴に加え、多重測定を行うことによる検出限界や精度の向上が期待される。

今回、日本原子力研究開発機構の研究用 3 号炉中性子ガイドホールに設置された多重即発ガンマ線分析装置を用いて標準単元素試料およびプラスチック標準試料に対する多重即発ガンマ線測定を行ったので、その測定結果に基づき本手法の特徴を紹介する。多重即発ガンマ線測定における標準単元素試料の測定結果例としてプラスチック標準試料（BCR680）に対する 2 次元マトリクスを図に示す。この 2 次元マトリクス上のピーク位置（同時測定された 2 本のガンマ線のエネルギー）と強度から試料中に含まれる元素を同定・定量することができる。

本研究の一部は(独)科学技術振興機構イノベーションサテライト茨城における育成研究課題として行ったものである。ここに謝意を表する。

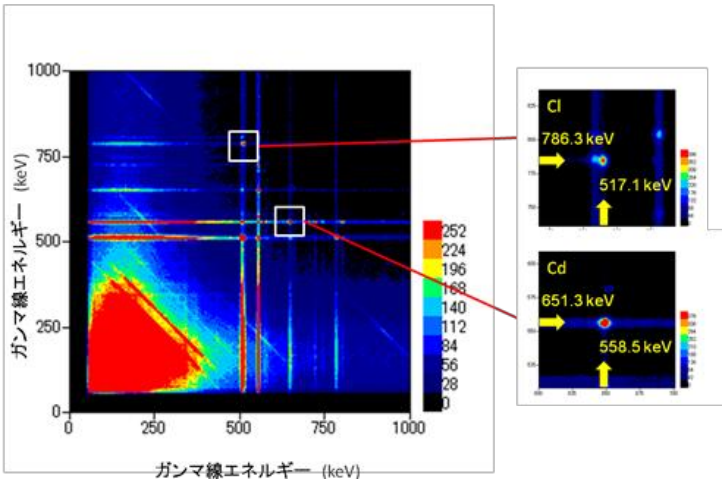


図 1　プラスチック標準試料（BCR680）に対する 2 次元マトリクス

Measurement of standard samples by multiple prompt gamma-ray analysis
Murakami, Y., Oshima, M., Toh, Y., Kimura, A., Koizumi, M., Furutaka, K., Hatsukawa, Y., Sushida, K., Taniguchi, M.

1B14

多重即発ガンマ線分析(MPGA)法による宇宙化学的試料の分析

(首都大院理工[1]，原子力機構[2])○大浦泰嗣[1]，海老原充[1]，大島真澄[2]，藤　陽輔[2]，木村　敦[2]，小泉光生[2]，古高和禎[2]

【はじめに】　中性子ビームを利用した即発ガンマ線分析(PGA)法は，隕石や岩石を構成する主要元素のほとんどを定量することができる．また，原子炉内に試料を挿入する必要がないため分析に供する試料サイズの制限が緩く，大きな試料でも非破壊で分析することが可能なため，隕石の初期分析に適した方法である．しかし，ほとんどの元素は多数の即発ガンマ線を放出するため即発ガンマ線スペクトルは非常に複雑で，複数の元素からのガンマ線が重畳することも少なくない．また，微量元素からのガンマ線の検出は困難なことが多い．

多数の検出器で試料を囲み，即発ガンマ線を同時計数する多重即発ガンマ線分析(MPGA)法は，微量元素の検出を可能にし，ガンマ線重畳の減少により定量値の確度向上ができる[1)]．そこで，2007 年に JRR-3 実験ホールにほぼ完成した MPGA 装置を用いて，隕石・岩石試料の多元素分析を試み，本装置の性能を調べた．

【実験】　検出器群は 8 台のクローバー型 Ge 検出器(計 32 個の Ge 結晶に相当．ただし，実験日は 2 結晶未使用)と BGO 検出器(ただし，実験日は未使用)からなる[2)]．FEP フィルムに熔封した試料に CO_2 ガス雰囲気下で冷中性子を 30 分～3 時間照射しながら，即発ガンマ線を測定した．同時計数されたガンマ線をイベントごとに記録した．一部の試料については，従来の PGA と同様にシングル測定を行った．

【結果】　感度: ホウ素試薬を用いて，シングル測定での感度を JRR-3 に設置されている従来の PGA 装置の場合と比較した．PGA は 0.85 cps/μgB に対し，MPGA では検出器 30 台の合計は 42.5 cps/μgB で，約 50 倍感度が高かった．

ガンマ線ペア: 核構造データ(ENSDF)からは強度がわからないので，試薬試料を照射して，強度の強い同時計数ガンマ線ペアを調べた．最も強度の強かった(検出器の計数効率も含む)ペアを次に示す(単位は keV); Na = 781 - 91，Mg = 390 – 585，Si = 3539 – 4934，Ti = 342 -1382，Fe = 230 – 122，Ni = 362 - 156．Si 以外はすべて ENSDF の adopted level にカスケードとして記載されていたが，Si は記載されていなかった．Si でのペアは熱中性子による ^{28}Si(n, γ)反応によるレベルとして採録されおり，本実験での結果はこのデータと矛盾しない．

内標準法による定量: Si-Ti-Fe 混合物(0.4227 g，比較標準試料)，JB-1(250.9 mg)，Allende 隕石(256.6 mg)，南極隕石(154.46 mg)を照射し，元素定量を試みた．不感時間の補正ができないため，Si を内標準元素として元素濃度比を求めた．表 1 に JB-1 と Allende の定量値を推奨値とともに示す．JB-1 は推奨値とほぼ一致した定量値が得られたが，Allende は JB-1 に比べて推奨値との一致が良くなかった．本実験では試料量が適当でなかった可能性もあるが，正味計数率の算出法や true coincidence と chance coincidence の関係を検討する必要がある．検出限界は従来 PGA 法とほとんど同じレベルであったが，BGO を用いた Compton suppression 測定を行うことで向上すると考えられる．

表 1　定量結果

	JB-1	Allende
Ti/Si	0.0330 (0.0323)	0.00425 (0.00561)
Fe/Si	0.285 (0.257)	2.06 (1.47)

(　)内は推奨値

参考文献: 1. Y. Toh et al., Appl. Radiat. and Isotopes 64 (2006) 751.　2. 大島他，本予稿集 1B12(2008).

Analysis of cosmochemical samples by multiple prompt gamma-ray activation analysis
OURA, Y., EBIHARA, M., OSHIMA, M., TOH Y., KIMURA A., KOIZUMI M., FURUTAKA K.

1B15

短寿命核種を用いた海洋生物の中性子放射化分析

(石巻専修大理工[1]、ダルハウジー大 SLOWPOKE-2[2])○福島美智子[1]、Amares CHATT[2]

【緒言】海洋生物は酸分解が困難な多糖類や、マトリックス元素として高濃度の NaCl を含む。そのため、微量元素を分析するのが困難な試料である。酸分解による溶液化を必要としない放射化分析法は、このような特徴をもつ試料の分析には適した手法である。しかし、中性子放射化分析法では、共存する Br から誘導される核種が多数の異なるエネルギーのガンマ線を放出するため、妨害を避ける方法として、短時間照射による短寿命核種を用いた定量か、十分な冷却時間をもうけた後の長寿命核種による定量が考えられる。そこで、今回は短時間照射を比較的容易に行える小型原子炉による短時間照射によって、海草、ホヤ、カキ軟体部の元素分析を行った。

【実験】**分析試料の調整**：分析試料である海草は、宮城県石巻市女川湾に自然に生息するワカメを、12 月から 3 月の期間に異なる生育段階のものを採取した。ホヤは女川湾で養殖された個体を用いた。カキは宮城県北部および韓国で養殖されたマガキを入手した。試料はすべて水道水、蒸留水で洗浄後、余分な水分をペーパータオルで除去し、ワカメは長さ方向に７ー２０cm に分断、ホヤおよびマガキは器官ごとに分類して、凍結乾燥した。ミルで粉砕して、得られた乾燥粉末 0.3~0.5g をポリエチレンバイアルに封じ込み、照射試料にした。

比較標準物質：用いた比較標準物質は、以下の通りである。NIST SRM 1566a, 1566b Oyster Tissue, NIST SRM 1549 Non Fat Milk Powder, NIST RM 8415 Whole Egg Powder, NIES/NIRS CRM Typical Japanese Diet, BCR CRM No. 279 Sea Lettuce, NIES CRM No.9 Sargasso, NRCC DOLT-1, NRCC TORT-2, NRCC TORT-1, BCR CRM 278 Mussel Tissue, NIES No. 6 Mussel, BCR CRM 414 Plankton。

照射：照射はダルハウジー大学 SLOWPOKE-2 研究用原子炉施設で行った。５秒間から６０秒間の照射後に適切な冷却時間をもうけ、その後コンプトン　サプレッション システムによるγ線測定を行った。

元素の定量：元素の定量は、各元素の標準溶液あるいは比較標準物質を同様の条件で照射、測定することで行った。今回定量に用いた核種の性質を表１に示す。

表１　定量に用いた核種

定量目的元素	生成核種	半減期	γ線エネルギー (keV)
Ag	Ag-110	24.6 s	657.76
Al	Al-28	2.24 min	1778.99
Br	Br-80	17.68 min	616.3
I	I-128	24.99 min	442.9
Se	Se-77m	17.45 s	161.93
V	V-52	3.75 min	1434.08

【結果と考察】比較標準物質を照射、測定したγ線スペクトルには、表１のγ線の他に、Ba-131m (14.6 min, 108.12 keV), Sc-46m (18.75 s, 142.53 keV), Rb-86m (1.02 min, 556.07 keV), Cu-66 (5.10 min, 1039 keV)に起因するピークが検出された。しかし、分析試料にはこれらγ線はほとんど検出されなかったので、定量は表１に示す６元素について行った。結果の詳細は当日述べる。

Neutron Activation Analysis of Marine Samples by Short-life Nuclides
FUKUSHIMA, M., CHATT, A.

1B16

過剰 ^{230}Th により年代決定された遠洋性海洋堆積物表層における Aragonite-Calcite 相転移

(東大院総合[1]、産総研[2]、東大海洋研[3])○小豆川勝見[1]、金井豊[2]、佐野有司[3]、松尾基之[1]

[はじめに] 海洋堆積物の生物遺骸に多く含まれる aragonite は自生作用によって calcite へと結晶構造が変化することが知られている。これは aragonite が calcite と比較して結晶構造が僅かに不安定であることに起因しているが、この自生過程における結晶構造変化の詳細な過程が未解明である。試料採取地点における自生過程を高時間分解で解明することは、堆積環境が異なる地点における自生作用の解明にも大きく寄与することが出来る。そこで本研究では過剰 ^{230}Th 年代測定法(U-Th 年代決定法)による堆積年代決定とともに、放射化分析法による多元素分析、堆積物中の Ca をターゲットにした XAFS 測定によって Ca 結晶構造変化を高時間分解能で明らかにすることを目的とした。

[実験] 試料は南太平洋上 New Zealand 領 Chatham 諸島沖の約 4600m の深海底から採取された遠洋性海洋堆積物の表層である。試料のリカバリはマルチプルコアラを用いて採取したため約 30cm であり、採取時の攪乱はないものと推定される。試料は鉛直方向に 0.5-1.0cm 間隔で裁断し、日本原子力研究開発機構研究炉 JRR-4 機器中性子放射化分析法および高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory 内の BL-9A/9C による XAFS 測定を適用した。

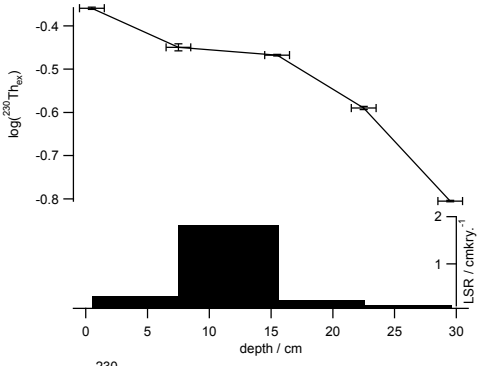


Fig. 1 log(^{230}Th$_{ex}$) and liner sedimentation rate by depth.

[結果と考察] 堆積物の区間毎の堆積速度(Liner Sedimentation Rate ; LSR)を Fig. 1 に挙げた。0-7.5cm, 15.5-22.5cm, 22.5-29.5cm の LSR は 1-3mm/1000yr であり遠洋性堆積物として通常の速度であるのに対して 7.5-15.5cm の LSR は 18mm/1000yr という高速な堆積速度であることから氷期に堆積していることを示唆している。また、放射化分析法による多元素分析と XRD 測定から、堆積物に含まれるすべての炭酸塩は low Mg calcite であり、存在しうる結晶構造は calcite と aragonite である。Fig. 2 は堆積年代別の Ca K-edge XANES スペクトルである。堆積年代 1.6kyr. の堆積物のスペクトル(a)の edge はシャープであると同時に edge 近傍には Fig. 2 中の(1)で示す位置に特徴的なショルダーを有し、aragonite に酷似している。堆積年代 4.1kyr. の堆積物のスペクトル(b)では aragonite と calcite の比がほぼ 1 : 1 になり、128kyr. のスペクトル(c)では、ほぼ完全に aragonite 状に変化する(Fig. 2 の領域 2 参照)。この傾向はコアボトムまで連続的に続いた。採取地点の深度が CCD 境界を越えているため、aragonite のみが海水や間隙水に溶脱した可能性があるが、Ca 元素濃度および XRD スペクトルからその可能性は低い。従ってこれらのスペクトル変化の原因は自生作用に因るものであり、高時間分解による aragonite - calcite の連続的な結晶構造変化が明らかになった。

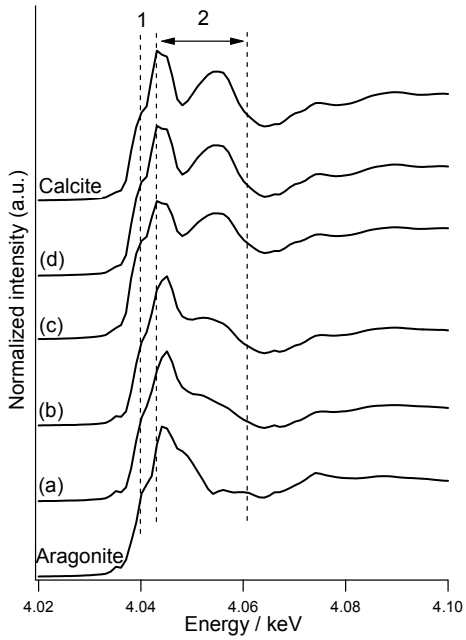


Fig. 2 Ca K-edge XANES spectra of pelagic sediments of various sedimentation ages. (a): 1.6kyr (depth: 1.5cm), (b):4.1kyr (7.5cm), (c):128kyr (19.5cm), (d):201kyr(29.5cm). Line 1 indicated shoulder on edge at ca. 4.04keV. Spectra had specific variation in region 2.

Aragonite-calcite phase transition of pelagic surface sediment dated by excess ^{230}Th

SHOZUGAWA, K., KANAI, Y., SANO, Y., MATSUO, M.

1B17

岩石試料のウランL-$_{III}$吸収端XANESの蛍光分光法による高感度測定

(広島大院理[1]、産総研[2]、SPring-8/JASRI[3])○山本祐平[1]、高橋嘉夫[1]、金井豊[2]、渡部芳夫[2]、宇留賀朋哉[3]、谷田肇[3]、寺田靖子[3]、清水洋[1]

[はじめに] 天然でのウランの挙動を知ることは放射性廃棄物の地層処分の安全評価やウラン系列核種の性質を利用した地球化学的研究を行う上で重要である。地球表層のウランの挙動はウランの酸化状態に大きく支配されており、XAFS(X-ray absorption fine structure)法を用いた天然試料中のウランの酸化状態決定はウランの挙動予測に有効である。しかし地球化学試料中のウランのXAFS分析は、これまでウラン濃度が数百mg/kg以上の鉱石や高濃度汚染試料などが主な対象であった。その原因として、ウランのL$_{III}$吸収端の蛍光XAFS分析で用いられるU Lα線が、地球化学試料に普遍的に含まれるRb Kα線やSr Kα線に近接していることが考えられる。本研究では、ラウエ型の分光結晶(BCLA, Oxford)を用いてこれらの干渉X線の排除、ウランの蛍光X線の選択的な抽出を行い、得られたXANESからこれまでは困難であったウラン濃度が低い試料中のウランの酸化状態の決定を試みた。

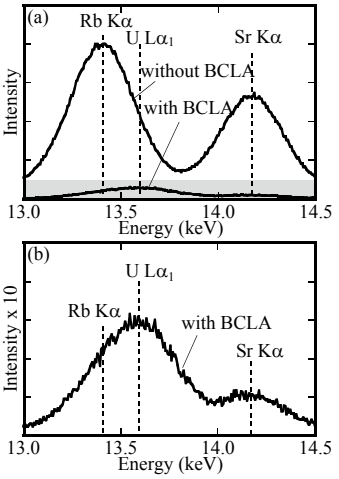


Fig. 1. XRF spectra with and without BCLA

[試料・分析] 天然試料として新潟県金丸鉱山周辺で得られたボーリングコア試料(Br3-3、深度 50 m、直径 68 mm)を用い、異なる深度から 7 試料を得た(Br331～Br337)。試料の分解を行い試料中のU、Rb、Sr濃度をICP-MSで測定した。XAFS測定のためコア試料は粉末状にした後でペレット状に成型した。U L$_{III}$-吸収端XANES(X-ray absorption near edge structure)はSPring-8 BL37XUにおいて測定した。Rb Kα線(13.395 keV)とSr Kα線(14.165 keV)が、蛍光XAFS測定に用いるU Lα$_1$線 (13.615 keV)にどの程度干渉しているかを確認するために、BCLAの使用の有無によるXRFスペクトル及びU L$_{III}$-吸収端XANESの違いを調べた。

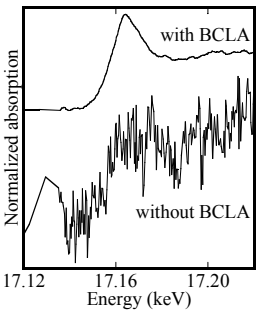


Fig. 2. XANES spectra with and without BCLA

[結果・考察] コア試料中のウランの濃度範囲は 0.960～124 mg/kgであった。BCLAの使用によってRb Kα線とSr Kα線からの干渉X線は大部分が排除され、U Lα$_1$線が選択的に抽出されることが分かった(Fig. 1)。ウランの蛍光X線に対するバックグラウンドの比(S/B比)はBCLAの使用により向上し、XANESスペクトルの質も向上した(Fig. 2)。S/B比とU/Rb比には相関があり、U L$_{III}$-吸収端XANESの測定にはウランの絶対濃度だけではなく、干渉元素との存在比が影響することが示唆された。BCLAの使用によって、ウラン濃度が 0.960 mg/kgの試料についてもU L$_{III}$-吸収端XANESを用いてウランのおおよその酸化数の推定が可能であることが示された。本研究の結果を基に様々な標準物質についてウランの絶対濃度とU/Rb比を比較し、U L$_{III}$-吸収端XANESを用いて酸化状態が決定できる可能性のある天然試料の検討を行った。その結果、酸性火成岩、鉄マンガンノジュール、様々な堆積物及び堆積岩等について、U L$_{III}$-edge XANESが得られる可能性が示された。

High-sensitive measurement of uranium L$_{III}$-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) for the determination of the oxidation states of uranium in crustal materials

Yamamoto, Y., Takahashi, Y., Kanai, Y., Watanabe, Y., Uruga, T., Tanida, H., Terada, Y., Shimizu, H.

1B18

炭素 14 抽出のための石英溶融炉の設計

(京都大学原子炉実験所[1]、名古屋大学年代測定総合研究センター[2])
○窪田卓見[1]、太田朋子[1]、馬原保典[1]、中村俊夫[2]

【緒言】

宇宙線の照射を受けることで、石英中に炭素 14 が生成する。炭素 14 は地球化学において有効な分析ツールのひとつであり、例えば、生成量より地表の削剥速度を算出することができる。石英は化学的に安定であるため、信頼性の高い記録媒体となる。炭素 14 の分析のために、本研究では以下の処理を行う。石英粉末に石墨(担体炭素)を加えて石英溶融炉で加熱処理(2000℃で 3 時間)を施し、発生する一酸化炭素を加熱した酸化銅に通すことで二酸化炭素に転換した後、精製を行う。精製ガスの一部は安定炭素同位体比測定に供し、残りは水素雰囲気下でグラファイトに還元し AMS 測定に供する。

これまでに、宇宙線による炭素 14 の生成量が無視できる地下深部から採取した石英を分析したところ、担体炭素の回収率は 2%、炭素 14 年代は 28,277(yBP)、δC-13 は-5‰となった。本稿では、定量的な分析のため、担体炭素の回収率の向上についての検討および前述の結果と担体炭素の同位体分析の結果との比較について報告する。

【実験方法】

担体炭素の回収率向上のため、二酸化ケイ素粉末と石墨に添加物(CuO、Fe_2O_3、Fe、Pt)を加えて石英溶融炉で加熱処理し、炭素回収率を求めた。石墨の炭素 14 年代および安定同位体比を測定した。この測定値と加熱処理を施し回収した炭素の値とを比較し、加熱処理による同位体比の変動を確認した。添加物による炭素の安定同位体比の変動を確認するため、試料を石英管内に封入して 900℃で 3 時間処理を施して回収した炭素の分析を行った。

【結果】

酸化銅を加えることにより炭素の回収率は向上し、最大で 6 割程度の回収率に達した(表 1)。石墨の炭素 14 年代は>46,000(yBP)、δC-13 は-15.1‰となり、前述の結果と大幅に異なった。炭素の安定同位体比は石英溶融炉で処理したものだけが極端に異なった(図 1)。担体炭素の回収率が 40%を超える場合には、回収した炭素の安定同位体比は石墨の値と一致した。石英溶融炉による炭素回収率は低かったが、添加物として酸化銅を加えることで回収率が向上した。これにより、石英を溶融し抽出した炭素 14 を用いて定量的な分析を行える見通しを得た。

表 1 添加物の種類と担体炭素回収率

添加物	担体量(mg)	回収率(%)
無し	5~220	1~2
CuO (1 g)	11~12	37~58
Fe_2O_3 (1 g)	11	6
Fe (68 mg)	30	3
Pt (58 mg)	60	0

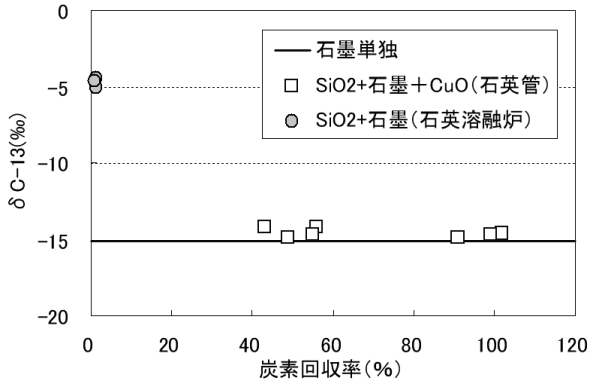


図 1 炭素回収率とδC-13 の関係

Design of Quartz Fusion Furnace for Extraction of Carbon-14
KUBOTA, T., OHTA, T., MAHARA, Y., NAKAMURA, T.

1B19

Fermilab 反陽子ターゲットステーションでのガス実験
Gas Experiment at Fermilab anti-proton target station

(KEK[1], JAEA[2], KUR[3], Kyushu Univ.[4], Shimizu Co.[5], Fermilab[6])

○N. Kinoshita[1], H. Matsumura[1], H. Iwase[1], A. Toyoda[1], K. Masumoto[1], K. Bessho[1], T. Sanami[1], M. Hagiwara[1], Y. Kasugai[2], N. Matsuda[2], Y. Iwamoto[2], H. Nakashima[2], Y. Sakamoto[2], H. Yashima[3], N. Sigyo[4], H. Arakawa[4], S. Nakamura[5], K. Oishi[5], A. Leveling[6], N. Mokhov[6], D. Boehnlein[6], K. Vaziri[6], G. Lautenschlager[6], W. Schmitt[6], V. Cupps[6], B. Kershisnik[6] and S. Benisch[6]

Various radiations, such as proton, neutron, pion, γ-ray, and X-ray produced by bombarding high energy beam to a target, occur in a target station used for a high energy nuclear physics during machine operation. On the other hand, such kinds of radiations are also present at the upper atmosphere. Therefore, we could assume high energy accelerator environment as a mimic environment of the upper atmosphere. In the upper atmosphere, not only cosmogenic nuclides such as Be-7 and Cl-36 but also various molecules are produced by a cosmic-ray irradiation and photodegradation of terrestrial gaseous materials by an UV-ray etc. It is believed that these nuclides and/or molecules adsorb on aerosol and then migrate. Sometimes, cosmogenic nuclides are used for a proxy to investigate airborne particles. But, the behavior of halogen has not been known well. In this work, we investigated behavior of the nuclides using Fermilab anti-proton target station.

120 GeV-proton beam was introduced to the Inconel 600 target at Fermilab anti-proton target station. Primary and secondary particles activate the target and air. Various radionuclides which originate from the target and air are present in the target vault. Particulate and gaseous component were collected by the filter stack, ADVANTEC 5A filter, Teflon membrane filter with pore size of 0.1 μm, charcoal filter, and $NaCO_3$-impregnated filter, using an air pump. The 5A and membrane filter were subjected to rough size-discrimination of the particle, charcoal filter to gaseous component. The $NaCO_3$-impregnated filter was subjected to collect acid gaseous component which was not adsorbed on the charcoal filter. After sampling, radioactivity in each filter was measured using a HPGe detector.

Approximately 70% of Be-7 and Na-22, produced by activation of air, were collected to 0.1 μm membrane filter, and 5% of other spallogenic activities such as Mn-54 and Co-56, originate from target, were collected to 5A filter. These nuclides were not detected in the charcoal filter. Cl-39 and Br-82 were observed in only charcoal filter. No activity was detected in the $NaCO_3$-impregnated filter. It was confirmed that halogen migrates as gaseous state and the radioanuclides except for halogen as particulate material.

This work was supported by Grand-in Aid (No. 19360432) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan. Fermilab is a U.S. Department of Energy Laboratory opened under Contact E-AC02-07CH11359 by the Fermi Research Alliance, LLC.

Gas Experiment at Fermilab anti-proton target station
KINOSHITA, N., MATSUMURA, H., IWASE, H., TOYODA, A., MASUMOTO, K., BESSHO, K., SANAMI, T., HAGIWARA, M., KASUGAI, Y., MATSUDA, N., IWAMOTO, Y., NAKASHIMA, H., SAKAMOTO, Y., YASHIMA, H., SIGYO, N., ARAKAWA, H., NAKAMURA, S., OISHI, K., LEVELING, A., MOKHOV, N., BOEHNLEIN, D., VAZIRI, K., LAUTENSCHLAGER, G., SCHMITT, W., CUPPS, V., KERSHISNIK, B., BENISCH, S.

研究発表要旨
9 月 25 日 （木）

1P01～1P30：　ポスター　P 会場

1P01

亜鉛欠乏初期におけるマウス肝細胞中の微量元素濃度およびタンパク質の変化

（静岡大理放射研[1]、静岡大理生物[2]）○村松航[1]、上島淳慈[1]、川島美智子[1]、山野喜[1]、菅沼英夫[1]、野口基子[2]、矢永誠人[1]

【緒言】我々のこれまでの研究結果より、亜鉛欠乏初期におけるマウス肝臓中の元素濃度を正常なマウスのそれと比較すると、亜鉛濃度には有意な変化は見られないが、コバルト濃度が増加するということがわかっている。生体内において亜鉛やコバルトなどの微量金属元素の多くはタンパク質と結合していることから、本研究では亜鉛欠乏初期におけるマウス肝細胞成分中の微量元素濃度やタンパク質の変化について調べた。

【実験】ICR 系雄マウス 8 週齢を 2 群に分け、一方には亜鉛欠乏餌を、他方には対照餌を与え、1 週間飼育した。それぞれのマウスから肝臓を摘出し、遠心分離法により、6 つの細胞成分画分に分離した後、機器中性子放射化分析法（INAA）による元素濃度の定量を行った。

また、多くのタンパク質を含むことが知られているサイトゾルについては、ゲルろ過クロマトグラフィーにより 90 フラクションに分離し、各フラクション中のタンパク質濃度を BCA protein assay により定量した。

【結果・考察】INAA による肝細胞成分中の元素濃度定量の結果、亜鉛濃度には亜鉛欠乏群と対照群の間で変化は見られなかったが、亜鉛欠乏群のいくつかの画分においてコバルト濃度の増加が見られた。当研究室のこれまでの実験結果から、亜鉛欠乏餌を 3 週間与えて飼育したマウスにおいては、亜鉛欠乏群の肝細胞のいくつかの画分での亜鉛濃度の減少し、全ての画分でのコバルト濃度の増加することがわかっている。これらのことから、亜鉛欠乏初期においては、亜鉛濃度が減少するよりも先にコバルト濃度が増加するということがわかった。

ゲルろ過クロマトグラフィーによって分離した各フラクション中のタンパク質濃度を図に示した。両群間でタンパク質濃度に有意な差が見られるフラクションはなかった。このことから、亜鉛欠乏初期において、特定のタンパク質の濃度が変化する可能性は低いと考えられる。

今後は、分離したフラクション中の金属元素濃度を定量することにより、タンパク質中の金属元素の置換や遊離などの変化について調べていく予定である。

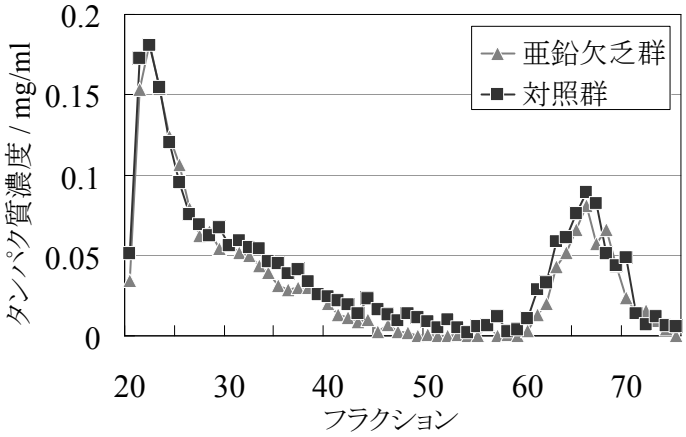


図 ゲルろ過クロマトグラフィーによって分離した各フラクション中のタンパク質濃度

Change of concentrations of trace elements and proteins in hepatocyte of mice at early stage of zinc deficiency

MURAMATSU, W., KAMISHIMA, J., KAWASHIMA, M., YAMANO, Y., SUGANUMA, H., NOGUCHI, M., YANAGA, M.

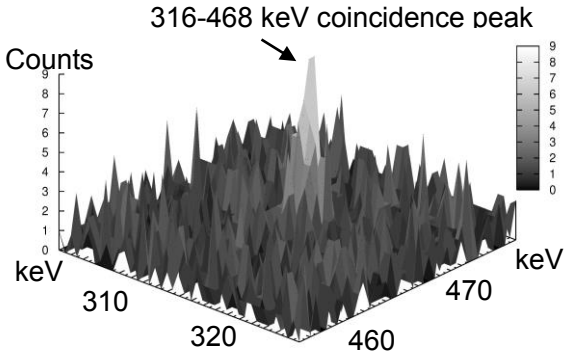
1P02

多重ガンマ線放射化分析法によるイリジウムの高感度分析

（原子力機構）初川雄一、大澤崇人、松江秀明、瀬川麻里子、大島真澄、藤暢輔、木村敦、小泉光生、古高和禎

【緒言】イリジウムは地球科学的に地球外物質の影響を大きく受ける元素であり、その分析は多くの分野で興味がもたれている。大島ら[1,2]により開発された、同時計測に基づいた多重ガンマ線分析法は中性子放射化分析と組み合わせることにより高感度の元素分析を可能にした。　本研究は多重ガンマ線分析法を利用することにより非破壊で地球科学試料中のイリジウムの超高感度分析を試みたものでこれを紹介する。　秤量した 50 から 200mg の試料を高純度石英管に溶封し、これらをイリジウムの標準溶液より作成した 100ng のイリジウム標準試料と共に照射カプセルに入れて原子力機構研究炉 JRR-3 において 48 時間照射を行った。約３から４週間冷却した後に多重ガンマ線分析装置 GEMINI－II においてガンマ線同時計測を行った。　一試料当たり約一日の測定を行い、標準試料から得られたピーク強度との比較によって試料中のイリジウム量を定量した。　また測定時に Ge 検出器やデーター収集系において発生するデッドタイムの補正は測定試料と同時に ^{133}Ba の標準線源を測定しそのピークの数え落としから見積もった。　測定試料は標準岩石試料で、これらの測定を通して本法の有用性を示し、さらに最近行った地質試料中のイリジウムの分析研究の紹介を行う。

【結果と考察】
グリーンランド ISUA 岩石試料測定により得られた、2 次元マトリクス中に観測されたイリジウムからのガンマ線のコインシデンスピークを図に示す。　316-468keV のコインシデンスピークが観測されている。　ピーク強度よりイリジウム含有量は 18±3ppt と定量された。



図。 グリーンランド ISUA 岩石試料の多重ガンマ線放射化分析法により得られた 2 次元マトリクス中に見られる ^{192}Ir からの 316-468keV のコインシデンスピーク。
この試料中の Ir 濃度は 18ppt と見積もられた。

1）M. Oshima, Y. Toh, Y. Hatsukawa, T. Hayakawa, N. Shinohara, J. Nucl.Sci. Technol. Vol. 39 (2002) 292.
2) Y. Toh, M. Oshima, Y. Hatsukawa, T. Hayakawa, and N. Shinohara, J. Radioanal. Nucl. Chem. 250 (2001)373.

Measurement of Iridium using Neutron Activation Analysis with gamma-gamma coincidence
HATSUKAWA, Y., OSAWA, T., MATSUE, H.,SEGAWA, M., OSHIMA, M., TOH,Y.,KIMURA, A., KOIZUMI, M. , FURUTAKA, K.

1P03

放射化分析法を用いた干潟の変遷と底質中の元素垂直分布の関連性の検討

（東大院総合）　○諸町大地、松尾基之

【はじめに】近年干潟の重要性が認識され、保全や再生が行われているが、諫早湾干拓事業と有明海の漁業被害の問題のように、周辺の埋立てや干拓が干潟環境に与える影響は未解明な部分が多い。我々はこれまでに千葉県谷津干潟において、底質中の元素垂直分布と環境変遷との関連を調べてきた。谷津干潟は四方が埋立てられ、その影響が元素垂直分布に大きく現われていた。谷津干潟はさらに高架橋によって大小２つのエリアに分断されたが、その影響が元素垂直分布にどのような変化を与えたかはこれまで未解明であった。本研究では、分断による影響が大きく働いたと考えられる地点で底質の採取を行い、埋め立てと分断の影響の共通点と相違点を明らかにしたので報告する。

【実験】高架橋により分断された谷津干潟の大小２つのエリアのうち、西側の小さなエリアにおいて底質を垂直方向に約 50 ㎝採取し、３㎝ごとに切り分け、機器中性子放射化分析法・中性子誘起即発ガンマ線分析法により元素の垂直分布を、メスバウアー分光法･Ｘ線吸収微細構造法により元素の化学状態変化を測定した。

【結果及び考察】多くの元素の垂直分布が深さ約 20 ㎝と約 40 ㎝で変化していた。このうち深さ約 40 ㎝での変化は、これまでに測定したもう一方のエリアの元素垂直分布の変化とよく一致し、周辺の埋立ての影響と考えられる。深さ約 20 ㎝での変化は高架橋による分断による影響と考えられ、多くの元素では０㎝から約 20 ㎝までの濃度が、約 20 ㎝から約 40 ㎝までの濃度と約 40 ㎝以深の濃度の中間的な値となった。このことから埋立てによる影響が分断によって緩和されたことがうかがえる。これは、埋立てにより海水の流れが弱まり還元的環境となった後、高架橋による分断により狭い水路のような状態になったため、単位面積あたりの流量が増え、溶存酸素量が増加して還元度合が弱まったためと考えられる。また、Fe の化学状態が変化する深さは 20 ㎝からずれており、Mn 濃度は埋立て後も高架橋の建設後もともに低下している。これは元素によって、影響する酸化還元の度合が異なるためと考えられる。

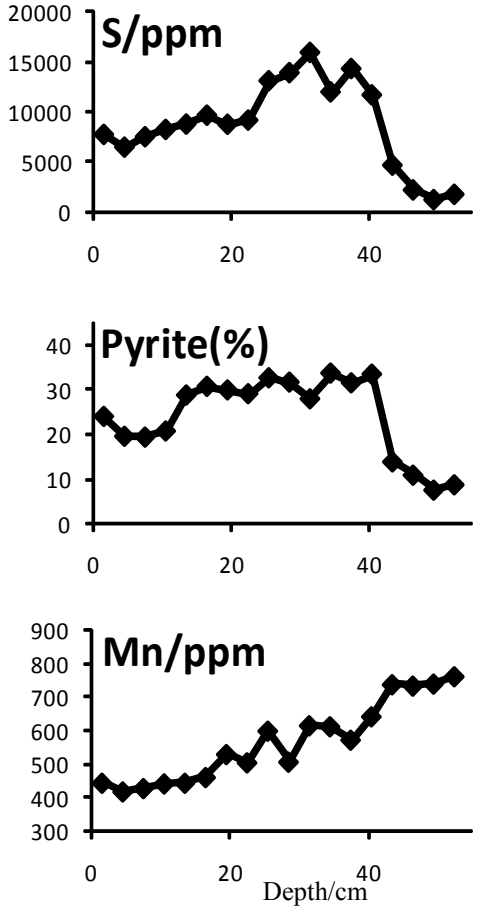


図１．S, Pyrite, Mn の垂直分布

Investigation of relation between transition of tideland and vertical distribution of elements by neutron activation analysis

MOROMACHI, D., MATSUO, M.

1P04

自己組織化単分子膜を用いた Am(III)と Eu(III)の分離の試み(2)

(静岡大理放射研[1]、東北大金研[2]、信州大[3])
○加藤順也[1]、矢永誠人[1]、佐藤伊佐務[2]、中村俊夫[3]、菅沼英夫[1]

【緒言】

原子力発電所から生じる使用済み核燃料からウランとプルトニウムを回収した残りの高レベル放射性廃棄物(HLW)中には、半減期が数千年のものを含むマイナーアクチノイド(MA(III))が含まれている。そのため HLW の保管期間の長期化が問題となっている。

HLW から MA(III)のみを分離し、それを核反応により短寿命核種へと変換することができれば HLW の保管期間を短縮できる。しかし、HLW 中には、MA(III)と化学的性質の類似した半減期が十数年以下のランタノイド(Ln(III))が多量に含まれているため、両イオン群の分離が必要であるが、それは容易でない。本研究では、軟らかい化学的性質の硫黄を機能性部位に持つ自己組織化単分子膜(SAMs)上への、Ln(III) の ^{152,154}Eu(III)と MA(III)の ^{241}Am(III)の吸着に相違を生じる化学環境を調べる研究を行った。

【実験】

シリカゲル上に機能性部位として 3-mercaptopropyl を持つ SAMs（1）とこの SAMs（1）と二硫化炭素を反応させ作成した SAMs(2)を用いて、両 SAMs に対する ^{152,154}Eu(III)と ^{241}Am(III)の吸着実験を以下の手順で行った。

SAMs（1）と SAMs（2）をトレーサー量の ^{152,154}Eu(III)および ^{241}Am(III)を含む 1.0 M 硝酸ナトリウム水溶液中に浸漬させ、298 K で 1 時間振とうした。その後 SAMs をろ過し、ろ液と SAMs の放射能量を NaI(Tl)固体シンチレーションカウンタを用いて測定し、膜への吸着量を計算した。

【結果と考察】

^{152,154}Eu(III)と ^{241}Am(III)の膜への吸着は、両イオン共に pH の減少に伴い両 SAMs への吸着量の減少を示した(図 1 参照)。また 1.0 M の硝酸ナトリウムを含む溶液を用いた場合、両 SAMs ともにイオン強度の低い溶液を用いた場合と異なり、^{152,154}Eu(III)の方が ^{241}Am(III)よりも膜に吸着され易いことが解った。溶液中の陰イオンの吸着に対する影響を調べるため、他の溶液を用いて実験を行っている。

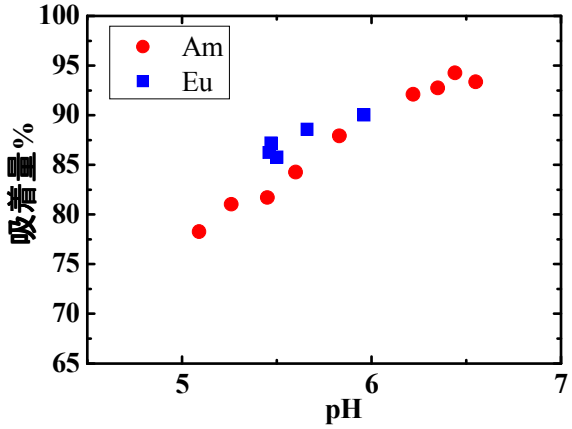


図 1 pH 変化に伴う SAMs（2）への吸着/%の変化

Study on the separation of Am(III) from Eu(III) using self assembled monolayers (2)
KATO, J., YAMAGA, M., SATOH, I., NAKAMURA, T., SUGANUMA, H.

1P05

長崎湾から採取した堆積物コア中のプルトニウム

(原子力機構[1]、近畿大[2]、大阪市立大[3]、長崎大[4])
○國分（齋藤）陽子[1]、間柄正明[1]、臼田重和[1]、篠原伸夫[1]、
山崎秀夫[2]、吉川周作[3]、村上晶子[3]、辻本 彰[3]、長岡信治[4]

【緒言】近年の研究により、長崎原爆由来のプルトニウムが、従来考えられていた以上の広範囲に蓄積し、現在でも環境中にその痕跡が残存していることが明らかになってきた[1)]。本研究では、現在でも原爆由来のプルトニウムが最も多く蓄積する西山地区から流下する西山川が流入する長崎湾内で採取した堆積物コア中のプルトニウムを分析し、そこに記録されていると考えられる長崎原爆の痕跡を探索することとした。また同コアには、その後に行われた核実験により放出されたプルトニウムも蓄積しており、それらの時系列に沿った蓄積も評価する。

【実験】長崎湾中央部から表層コア（0.9 m）及びロングコア（4.05 m）を採取した。コア試料は厚さ 2～2.5 cmに分割及び乾燥して分析試料とした。試料（約 1.5 g）に 8M硝酸でリーチング後、陰イオン交換法によりプルトニウムを分離した。その後、ICP-MSを用いて^{240}Pu/^{239}Pu同位体比を求めるとともに、同位体希釈法によりプルトニウムを定量し、$^{239+240}$Pu濃度（Bq/kg）に換算した[2)]。

【結果と考察】分析深度は両コア合わせて 1.2 mまである。検出された$^{239+240}$Pu濃度は検出限界以下から 3.5 Bq/kg、^{240}Pu/^{239}Pu比は 0.05～0.27 であった。深度 1 m以深ではプルトニウムが検出されないことから、それ以浅が長崎原爆当時及び戦後の堆積層であると思われる。発表では 0.9 m付近の分析結果を示し、原爆由来のプルトニウムの痕跡についても言及する予定である。深度が浅くなるにつれて濃度及び^{240}Pu/^{239}Pu比が上昇し、深度 0.5 m付近で極大となった。これはマーシャル諸島等で行われた海洋中での核実験プルトニウム（^{240}Pu/^{239}Pu比=0.21～0.36 [3)]）及び大気圏内核実験フォールアウトプルトニウム（^{240}Pu/^{239}Pu比=0.06～0.34 [4,5)]）の蓄積の経年変化を反映していると考えられる。

1) Y. Saito-Kokubu et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**, 183 (2007).
2) Y. Saito-Kokubu et al., *J. Environ. Radioact.*, **99**, 211 (2008). 3) K.O. Buesseler., *J. Environ. Radioact.*, **36**, 69 (1997).
4) M. Koide et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **72**, 1 (1985). 5) T. Warneke et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **203**, 10477 (2002).

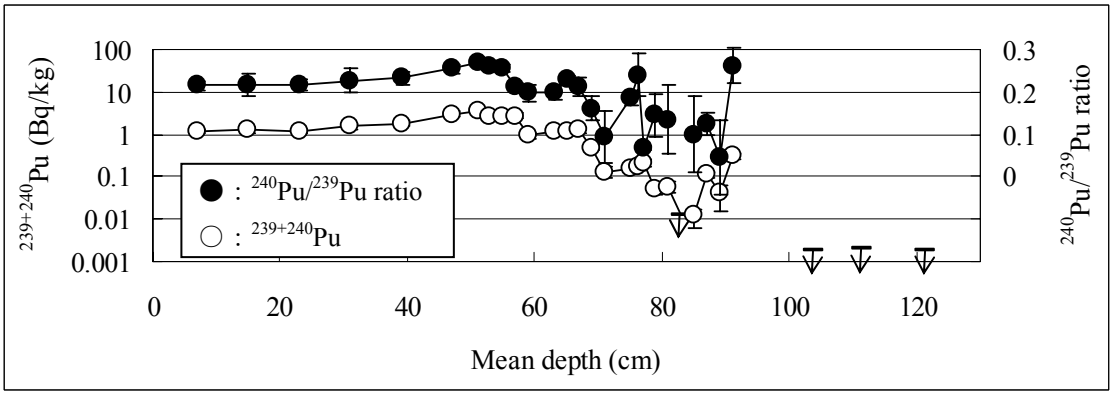


Fig.1 Concentrations of $^{239+240}$Pu and ^{240}Pu/^{239}Pu ratios in sediments.

Plutonium records in sediment core from Nagasaki Bay, Japan
SAITO-KOKUBU, Y., MAGARA, M., USUDA, S., SHINOHARA, N., YAMAZAKI, H., YOSHIKAWA, S., MURAKAMI, A., TSUJIMOTO, A., NAGAOKA, S.

1P06

土壌試料中の ^{36}Cl の定量

○玉理美智子[1,2], 末木啓介[1,2], 笹公和[1,2], 高橋努[2], 戸崎裕貴[2], 松四雄騎[2,3], 大木俊征[2], 三原正三[2], 長島泰夫[2], 木下哲一[4], 松村宏[4], 別所光太郎[4]
([1]筑波大数理物質, [2]筑波大 AMS, [3]東大工, [4]KEK)

【緒言】^{36}Cl は塩素のトレーサーとして，土壌中での塩素の循環などを調べる上で重要な役割を持つと期待される．環境試料中の ^{36}Cl の測定には，一般に加速器質量分析法（AMS: accelerator mass spectrometry）が用いられている．表層土壌は有機物質を多量に含んでおり，同重体として ^{36}Cl-AMS を妨害する ^{36}S も有機硫黄として多量に存在する．本研究では，^{36}Cl-AMS における土壌試料の処理方法について検討した．

【実験・結果】筑波大学アイソトープ総合センター周辺で表層土壌（深さ~5 cm）を採取した．120 °C で乾燥後, 孔径 2 mm のふるいにかけた. 粒径 2 mm 以下の土壌粒子 100 – 200 g をビーカーにとり，抽出剤を添加した．抽出剤には，超純水（RIC-A, B），0.8 M HNO_3（RIC-C, D, E, F）の 2 種類を用い，RIC-E, F にはさらに 30% H_2O_2（RIC-E: 15 ml/100 g soil, RIC-F: 170 ml/100 g soil）を添加した．遠心分離によって残渣と抽出溶液とに分離した後，RIC-B, D の抽出溶液には 30% H_2O_2（15 ml/100 g soil）を加えて十分に反応させた．次に，全ての抽出溶液に 3 M NH_4OH 水溶液を添加し，沈殿した金属水酸化物を除去した．上澄み溶液を加熱濃縮した後，$AgNO_3$ 水溶液を用いて AgCl 沈殿を生成させた．精製した AgCl を AMS にて測定し，^{36}Cl/Cl 同位体比を求めた．また ^{36}S カウント数と ^{35}Cl 電流値の比（counts/μC）をとることにより AgCl 中に残存した硫黄の量を検討した（Table 1）．抽出溶液に H_2O_2 を添加して十分に反応させた試料（RIC-B,D）は添加しなかった試料（RIC-A, C）に比べて ^{36}S の妨害を減少させることができた. また土壌に大過剰の H_2O_2 を添加した試料（RIC-F）は少量しか添加しなかった試料（RIC-E）に比べて ^{36}S の妨害が大幅に減少した．RIC-C，RIC-E は他に比べ高い ^{36}Cl/Cl 比を示したが，これは ^{36}S の妨害によって ^{36}Cl のカウント数を過大評価したためと考えられる．改良した処理方法により，日本各地における表層土壌の ^{36}Cl を測定した結果についても報告する予定である．

Table 1. Results of ^{36}S-assay and ^{36}Cl-AMS for soil samples

Sample	^{36}S/^{35}Cl (counts/μC)	^{36}Cl/Cl (× 10^{-13} atoms/atoms)
RIC-A*	-	-
RIC-B	220.2	1.07±0.11
RIC-C	413.2	2.92±0.50
RIC-D	52.2	0.94±0.05
RIC-E	1324.6	1.28±0.20
RIC-F	51.6	1.08±0.06
Blank	68.2	0.08±0.01
STD†	7.3–156.0	100

* ^{36}S の妨害が大きかったため，測定できなかった.

† ^{36}Cl-AMS 標準試料（^{36}Cl/Cl = 1.00×10^{-11}）.

また，試料中の SO_4^{2-}を取り除く方法として，$BaCO_3$ 法を開発した. この方法では, SO_4^{2-}が $BaCO_3$ 沈殿と共沈する現象を利用する．$^{35}SO_4^{2-}$を用いたトレーサー実験により，試料処理における SO_4^{2-} の挙動を確認した結果，Ba^{2+}濃度が CO_3^{2-}濃度よりもわずかに大きい条件下で，SO_4^{2-}が高効率に溶液中から除去されることがわかった（>95%の除去率）.

Determination of ^{36}Cl in soil samples

TAMARI, M., SUEKI, K., SASA, K., TAKAHASHI, T., TOSAKI, Y., MATSUSHI, Y., OKI, T., MIHARA, S., NAGASHIMA, Y., KINOSHITA, N., MATSUMURA, H., BESSHO, K.

1P07　東部太平洋における海水中の ^{239,240}Pu の分布

（金沢大院自然 [1]，高エネ機構 [2] 金沢大理工研究域 [3]）　○隅 貴弘 [1]，
木下 哲一 [2]，横山 明彦 [3]，中西 孝 [3]

【はじめに】 環境 ^{239,240}Pu の主な発生源は大気圏内核実験（1945～1980 年）であるが，フォールアウト ^{239,240}Pu をトレーサとして Pu がどのようなメカニズムと時間スケールで海水中から海底堆積物中へ除去されていくかについて知見を深めておくことは，原子力施設などから Pu が海洋に漏出した際の影響予測に資するものである。本研究では，Pu の海洋動態を解明する研究の一環として，データが少ない東部太平洋において，フォールアウト Pu の分布状況を調べた。

【実　験】 海水試料：東大海洋研・白鳳丸の KH 03-1 次研究航海の際に東部太平洋の 10 測点で深度別の大量採水が行なわれた。海水試料（１試料 約 250 L）は塩酸酸性（～pH 2）とし，船上で収率トレーサ ^{242}Pu と ^{243}Am を添加後，鉄共沈が行なわれ，水酸化物沈殿が持ち帰られた。

Pu の化学分離・測定：　持ち帰られた水酸化物沈殿について，東大海洋研で，まず Th と Pa の分離が行われ，その後，本研究で Pu の分析を行った。Pu フラクションを 8M 硝酸溶液とし，亜硝酸ナトリウムで Pu をⅣ価に調整してから，硝酸系での陰イオン交換樹脂カラム法により Pu の分離・精製を行った。精製された Pu を電着し，Si 半導体検出器を用いるα線スペクトロメトリにより Pu 同位体の定量を行った。

【結果と考察】 ^{239,240}Pu 濃度の深度分布は，深度 600 m 付近に濃度極大層があり，中層で比較的低濃度となり，海底付近で濃度が上昇する。濃度極大層の ^{239,240}Pu は溶存状態であると考えられる。また，海底近傍で濃度が上昇しているのは，一旦海底堆積物に沈積した Pu が再溶出しているためと考えられる。南半球で ^{238}Pu が明瞭に検出された。同じ経度の北半球側と南半球側で ^{239,240}Pu 濃度の深度分布パターンに差があり，^{238}Pu/ ^{239,240}Pu 放射能比も大きく異なるので(Fig.1)，北半球と南半球で水塊は相互に混ざり合っていないと考えられる。

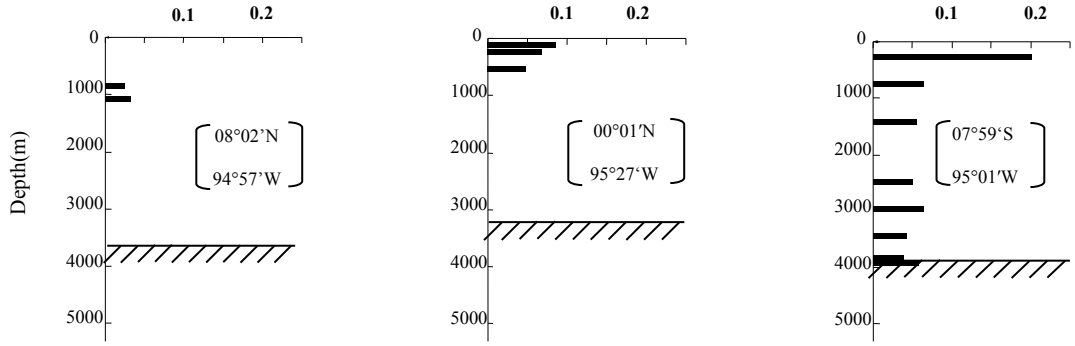


Fig. 1　^{238}Pu/ ^{239,240}Pu activity ratio

^{239,240}Pu in the water columns of the Eastern Pacific

SUMI, T., KINOSHITA, N., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.,

1P08

Am-241 の海水中濃度分布：1997 年東部インド洋，2003 年東部太平洋

（金沢大院自然[1]，金沢大理工[2]，KEK[3]，放医研[4]）　○永岡美佳[1]，
和泉拓郎[1]，隅貴弘[1]，横山明彦[2]，中西孝[2]，木下哲一[3]，山田正俊[4]

【はじめに】　人工放射性核種^{239,240}Pu（$T_{1/2}$＝24100 yr, 6560 yr）は主に1945-1980年に行われた大気圏内核実験によって放出され，地球表面積の約70 %を占める海洋がその最大の受容圏となった。一方，近年では原子力利用に伴いPuの生産，取り扱いが増加しており，環境へのPu放出の可能性も考えられている。Puの長半減期同位体はほとんどがα放射体であるが，^{241}Pu（$T_{1/2}$=14. 35 yr）はβ$^-$壊変によりα放射性の^{241}Am（$T_{1/2}$=432. 2 yr）になる。α放射性核種は，体内に取り込まれた場合それによる身体への影響も懸念され，海水中の放射性核種は，海産物を通して人体に取り込まれる場合が考えられるため，海水中のPuとAm同位体の分布や挙動を調べることは，海洋化学のみならず，放射線防護の観点からも意義のあることである。また，Amにおいては，海水中濃度が低く分析された試料も少ないため，十分なデータが得られていない。そのため，海水中のAmの地球化学的挙動等に関する理解を深めるために，様々な海域で海水と海底堆積物のAmの研究が必要である。

【実験】　東大海洋研 白鳳丸のKH-96-5 (PA), KH-03-1 (HY) 研究航海の際に，それぞれ東部インド洋とその周辺海域，東部太平洋で深度別海水が約250 Lずつ採取された（図１）。海水試料は船上で塩酸酸性とし，既知量の収率トレーサーとFe^{3+}担体が添加され鉄共沈が行われた。陸上に持ち帰られた水酸化物沈殿から，陰イオン交換樹脂カラム法によってPu，Amを粗分離し，さらに精製の後，電着線源を調製してα線スペクトロメトリにより^{239,240}Pu, ^{241}Amを定量した。

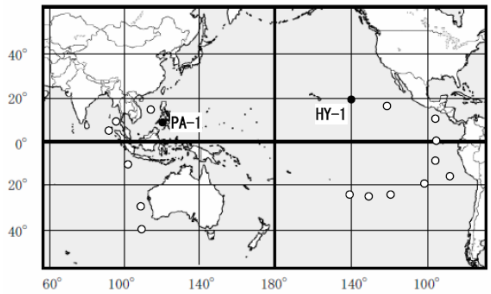


図１　試料採取地点

【結果と考察】　^{239,240}Pu，^{241}Am 深度分布の例を図２に示す。閉鎖的な PA-1（スールー海）では，^{241}Pu から生成した ^{241}Am が沈降粒子に担われて Pu よりも迅速に逐次沈降していると推論される。東部インド洋の測点列では，海洋大循環の浅層流が太平洋からインド洋へ流れていることを反映すると考えられる ^{239,240}Pu, ^{241}Am の深度分布パターンの変化がみられた。一方，東部太平洋の HY-1 では，^{239,240}Pu と ^{241}Am の濃度極大層が一致しており，また ^{241}Am/^{239,240}Pu 放射能比がどの深度でもグローバルフォールアウトの値に近いので，粒子の沈降が活発でなく Pu と Am の沈降に顕著な差が生じていないと考えられる。

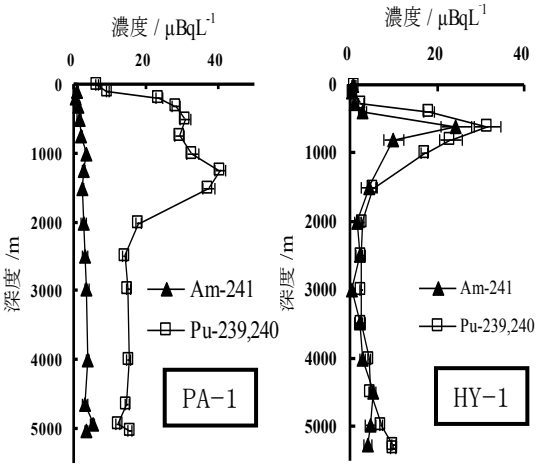


図２　実測された ^{239,240}Pu と ^{241}Am の深度分布（例）

Distribution of ^{241}Am concentration in water column of the eastern Indian Ocean and its adjacent sea in 1997 and eastern Pacific in 2003.
Nagaoka, M., Izumi, T., Sumi, T., Yokoyama, A., Nakanishi, T., Kinoshita, N., Yamada M.

1P09

能登半島地震後における地下水の自然放射性核種濃度（続報）

（金沢大院自然[1]，福井県原子力セ[2]，金沢大理工[3]）
○山田記大[1]，上杉正樹[1]，清水健彦[2]，横山明彦[3]，中西　孝[3]

【はじめに】2007 年 3 月 25 日に能登半島地震が発生して以来，1 年間以上にわたって我々は能登半島地震の震源域周辺で毎月地下水を採取し，自然放射性核種（^{210}Pb，^{210}Po；^{238}U，^{234}U，^{230}Th，^{226}Ra；^{232}Th）濃度の変化を追跡してきた。その目的は，能登半島地震前の濃度がどのようであったかを推定する手がかりを得，地震後に観測された濃度と比較して地震に伴う地下水のラドン濃度変化を間接的に明らかにすることである。

【実　験】輪島市の 2 地点（図 1）において，2007 年 4 月 4 日から約 1 ヵ月に 1 回の頻度で地下水試料を採取した。1 分析あたりの試料量は 2007 年の 4 月から 10 月までは 20 L であったが，^{226}Ra の定量には不十分ということが判明したので，2007 年 11 月からは門前町で Ra 分析用に 100 L を採取した。

採取地で塩酸酸性にした地下水試料を研究室に持ち帰り，化学分離と線源調製を行った後，α線スペクトロメトリにより，^{238}U，^{234}U，^{230}Th，^{210}Pb，^{210}Po 及び^{232}Th を定量し，γ線スペクトロメトリにより^{214}Pbを測定して^{226}Ra を定量した。

図 1　地下水試料採取地点
×：本震の震源地

【結果と考察】Th 同位体に関しては両地点とも殆ど検出されなかった。

U 同位体に関しては，門前町においては地震後に ^{238}U，^{234}U 濃度が高く，その後減少する傾向にあり，^{234}U/^{238}U 放射能比はほとんどの試料で 1 より高かった。杉平町では ^{238}U，^{234}U 濃度が徐々に増加し，一定になっていく傾向が見られ，^{234}U/^{238}U 放射能比はほぼ 1 で変動が無かった。水溶性が高い U の濃度は帯水層における岩石破壊の程度を反映していると考えられ，^{234}U/^{238}U 放射能比は新たな水脈形成を反映していると考えられるので，門前町の帯水層では能登半島地震により岩石が破壊された可能性がある。杉平町でのU同位体濃度の増加は，地震後に井戸水の使用量が減少したこと（すなわち井戸水の滞留時間が長くなったこと）が主に影響していると考えられる。

U 同位体や ^{226}Ra の濃度に比べて 2007 年 4 月 4 日の ^{210}Pb 濃度は両地点で過剰であり，門前町では 7.5 mBq/L と U 濃度の約 15 倍，^{226}Ra 濃度の約 7.5 倍であった。この過剰な ^{210}Pb 濃度は地震に伴って ^{222}Rn が地下水に供給されたためと考えられる。また ^{210}Po に関しては，門前町では 6 月まで U 濃度を超えており，7 月以降はほぼ同レベルに落ち着いてきた。杉平町では ^{210}Pb と ^{210}Po が類似した変動をたどり，ほとんどの試料で U 濃度より高かった。

以上のことから，今回の能登半島地震に伴って地下水系に平常時以上の Rn の供給があったことは明らかであるが，地震に伴って震源域の岩石からどの程度の割合の Rn が放出されるのかを明らかにすることが今後の課題である。

The concentrations of natural radionuclides in groundwater samples after the Noto Peninsula Earthquake 2007(a follow-up)
YAMADA, N., UESUGI, M., SHIMIZU, T., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

1P10　中国北西部土壌中 Pu の分布

（放医研[1]、中国科学院地化研[2]）○鄭　建[1]、山田正俊[1]、
呉豊昌[2]、廖海清[2]

The $^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratio is characteristic for various Pu sources and therefore accepted as a good indicator for identifying Pu sources. For Chinese nuclear tests conducted in the 1970s, however, no systematic study addressing Pu isotopes has been conducted. The characteristics of isotope compositions of fallout Pu in terrestrial environment in China remain unknown.

We investigated the total $^{239+240}Pu$ activities and $^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratios in surface soils (0-5 cm) in the Kumtag Desert in western Gansu Province, and in a soil core sample in Lanzhou using sector-field ICP-MS. In the surface soils, $^{239+240}Pu$ activities in fine particles (<150 μm) were 1.3 to 2.1 times of those in coarse particles which ranged from 0.005 to 0.157 mBq/g. $^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratios in the surface soils ranged from 0.168 to 0.192 with a mean of 0.182 ± 0.008. Surprisingly, this mean was like that of a typical global fallout value although the Kumtag Desert was believed to have received close-in fallout derived from Chinese nuclear tests mainly conducted in the 1970s. A mean $^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratio that was like that of a typical global fallout value was also observed in the soil core sample in Lanzhou. In the soil core sample, $^{239+240}Pu$ activities in the various layers ranged from 0.012 to 0.23 mBq/g, and the inventory of $^{239+240}Pu$ (32.4 Bq/m^2, 0 -23 cm) was slightly lower than that expected from atmospheric global fallout (42 Bq/m^2) at the same latitude. Rapid downward migration of Pu isotopes was observed in Lanzhou soil core sample layers. The contribution of top 10 cm layer of surface soils to total inventory was only 17 %, while the contribution of deeper layers (10-23 cm) was as high as 83 %. The $^{239+240}Pu$ activity levels and $^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratios in soils in Gansu Province, China are similar to those in atmospheric deposition samples collected in the spring season in recent years in Japan; this finding supports the hypothesis that the temporal change of $^{239+240}Pu$ deposition in eastern Asia is controlled by the long-range transport of suspended soil dust particles originating from the East Asian arid and desert areas.

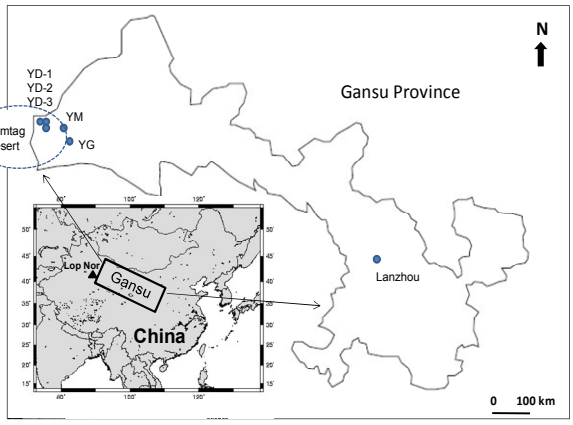


Fig. 1. Map showing the soil sampling sites.

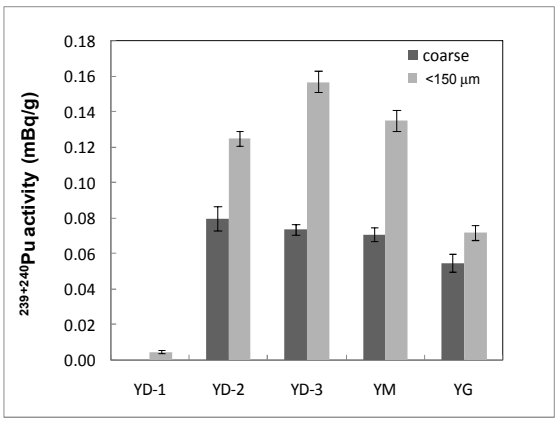


Fig. 2. Activities of $^{239+240}Pu$ in surface soil.

Characterization of Pu isotopes in soils of Gansu in northwestern China
ZHENG, J., YAMADA, M., WU, F. C., LIAO, H. Q

1P11 地下水の Pb-210 と Po-210 分析のための予備濃集操作における問題と対策

(金沢大院自然[1]，金沢大理工[2])○上杉正樹[1]，横山明彦[2]，中西　孝[2]

【はじめに】2007 年 3 月 25 日に能登半島地震が発生した。震源域付近では地表の放射能濃度が異常に高くなったとの報告があった。そこで震源域付近 2 箇所の地下水を採取し，その中に含まれている ^{210}Pb と ^{210}Po を継続的に定量した。水試料からの予備濃集法には，重金属の捕集によく使用される水酸化鉄共沈法を適用したが，^{210}Pb の濃集不良，^{210}Po の保管容器への吸着等が見られた。そこで，それぞれの核種について予備濃縮における共沈の状況を明らかにすることとした。沈殿分離に影響する事項として，担体の種類，化学形による沈殿溶解の検討を行った。また，担体に含まれる自然放射能によるブランク値及び実験廃液の処理の観点から，対策を検討した。

【実験】試料水は塩酸酸性（pH：～2）にして研究室に持ち帰っている。予備濃集では，試料 1～3 L に鉄担体を添加し，アンモニア水で水酸化鉄を生成させて ^{210}Po を共沈させた。濃集した試料を希塩酸で溶解し，共存イオンをクエン酸，EDTA でマスクした後，DDTC 溶媒抽出法により分離精製した。^{210}Pb の定量値は，^{210}Po を分離した試料の全量を保管し，^{210}Po の新たな生成を 3 ヶ月以上待って，再度 ^{210}Po を分離定量することで求めた。Po の容器内壁への吸着を考慮して ^{210}Pb の定量では，保管容器（3L）の内壁を 30 mL 硝酸で洗浄した。^{210}Po の濃集条件の検討では，試料に既知の ^{210}Po を添加した後，鉄担体の添加量を変化させ（Fe^{3+}：2.5～40 mg/L)，回収率を求めた。なお，化学回収率の補正には ^{209}Po 既知量を添加して求めた。

【結果と考察】^{210}Pb は，$Pb(OH)_2$ 又は $PbCO_3$ の形で水酸化鉄に共沈すると考えられたが，Fe^{3+} 担体を約 40 mg/L 添加しても共沈は不十分であった。（Table 1）対応策は鉛担体を添加し，$PbCO_3$ として回収する方法であるが，鉛の毒性と試薬ブランク値（鉛担体中 ^{210}Po：0.06～11Bq/g）の増加に注意が必要である。現状では，鉛担体の添加をしないで残存試料及び分離フラクションを保管利用する方がよいと考える。^{210}Po の予備濃集は，Fe^{3+}が 5 mg/L 以上あればほぼ 100%捕集可能であることが判明した。しかし，水酸化鉄の生成が早く，^{210}Po より先に沈殿してしまうことがあり，一夜放置が必要であった。

Table 1　Retention of ^{210}Pb in supernatant on the $Fe(OH)_3$ coprecipitation

Sampling date	Place	Fe^{3+} carrier (mg/L)	Activity of $Fe(OH)_3$ (mBq/L)	Activity of supernatant (mBq/L)	Retention (%)
2007. 4. 4	Monzen	41	4.5 ± 0.8	3.7±0.5	45
2007. 4. 4	Sugihira	41	0.99 ± 0.26	3.2±0.3	76
2007. 4. 29	Monzen	8	−0.07 ± 0.18	4.2±0.8	100
2007. 4. 29	Sugihira	8	−0.05 ± 0.18	1.6±0.4	100
2007. 5. 23	Monzen	8	0.43 ± 0.16	3.7±0.9	90
2007. 5. 23	Sugihira	8	−0.21 ± 0.12	3.1±0.6	100
2008. 1. 23	Monzen	8	0.31 ± 0.09	5.1±0.3	94
2008. 1. 23	Sugihira	8	0.04 ± 0.08	0.99±0.14	96
2008. 1. 30	Monzen	8	0.15 ± 0.06	4.5±0.3	97
2008. 1. 30	Sugihira	8	0.01 ± 0.08	1.1±0.1	99

The problem and measure on the determination of Pb-210 and Po-210 in groundwater sample
UESUGI, M., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

1P12

東広島市における環境放射能の変動

(広島大 N-BARD、広島大理)○生田総司、松嶋亮人、稲田晋宣、中島覚

【緒言】これまで私たちは広島大学東広島キャンパスの下流に位置する、角脇調節池および公共下水道から得られた水サンプルの放射能を約１５年間測定してきた。その一部を図１に示す[1)]。角脇調節池では顕著な変化がみられなかったが、公共下水道水において全β放射能に季節変動が確認され、その季節変動には残渣重量が関係していた。公共下水道水は気象変化の影響を比較的受けにくいこと、その水の特殊性、pH の経月変化等から、微生物の影響が考えられた。本研究ではさらに環境放射能と微生物との関係の観点から公共下水道水の特殊性を明らかにするため、東広島市内の色々な地点で水サンプルを採取し、それぞれの放射能を測定して比較することとした。

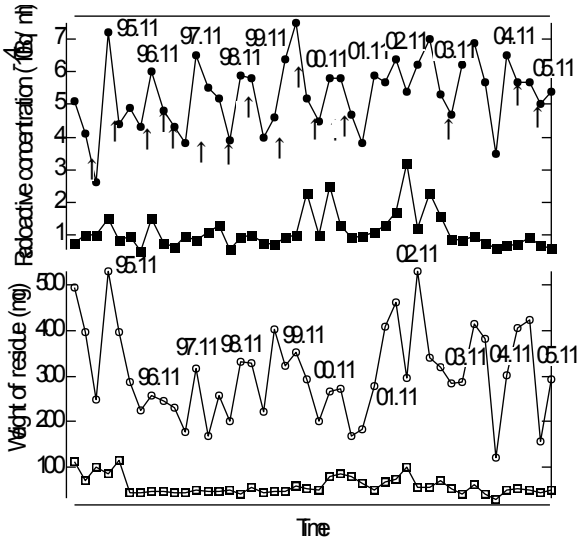


Fig.1　Time dependences of the total radiation concentrations from β-emitter (●：Junction to public sewerage system、■：Kadowaki Chosetsu Pond) (upper) and of the weight of residue (○：Junction to public sewerage system、□：Kadowaki Chosetsu Pond) (bottom).[1)]

【結果と考察】東広島市内の様々な１０の採水地点を選んだ。サンプルはこれら１０カ所から水を１Ｌ採取し、そのまま Ge 半導体検出器を用いて核種別分析を行った。また、測定後 500ｍＬを濃縮乾固して全β測定を行った。残り 500ｍＬで pH 測定を行った。

今回得られた全β測定の結果は最大で 2.3×10^{-4}Bq/ml であった。これに対して、公共下水道水では 7.5×10^{-4}Bq/ml まで高いことがあり、公共下水道水の特殊性が分かった。また、全β放射能と残さ重量との間には相関関係がみられた。

また核種別分析では、Pb-214 と Bi-214 には相関関係がみられた。各測定点を比較すると、これらの放射能が比較的低く月別変化が比較的少ない地点（千足池など）と放射能が比較的高く月別変化が比較的大きい地点がみられた。その違いは今後検討する。

これらのサンプルの pH を測定した。どの場所でも７付近の値を示し、顕著な経月変化は得られていない。これらの結果は公共下水道水の特殊性を示すものである。

1) K. Inada et al., Proceedings of the Seventh Workshop on Environmental Radioactivity, 191 (2006).

Variation in Environmental Radioactivity in Water at Higashi-Hiroshima, Japan
IKUTA, S., MATSUSHIMA, A., INADA, K., NAKASHIMA, S.

1P13

伊豆大島火山の山頂噴出物における $^{226}Ra/^{230}Th$ 放射能比の経年変化

(明治大理工) ○栗原雄一、高橋賢臣、佐藤　純

【緒言】島弧の火山から噴出するマグマは、沈み込むプレートから放出される H_2O を主体とする流体とマントルとの相互作用によって発生すると考えられている。ウランおよびラジウムはトリウムに比べて H_2O を主体とする流体によって移動し易いため、島弧の火山の下で発生したばかりのマグマでは、ウラン系列の ^{238}U-^{230}Th-^{226}Ra 間が、^{230}Th に比べて ^{238}U および ^{226}Ra が多い $^{230}Th/^{238}U < 1$, $^{226}Ra/^{230}Th > 1$ の放射非平衡になると考えられる。これまでに、伊豆弧に属する三宅島火山の噴出物および富士火山 1707 年噴出物では、$^{230}Th/^{238}U < 1$, $^{226}Ra/^{230}Th > 1$ の放射非平衡が報告されている[1, 2]。また、伊豆大島火山カルデラ形成以後 (約 1,000 年) の噴出物では、$^{230}Th/^{238}U < 1$ の放射非平衡が報告されている[3]。我々は、伊豆大島火山カルデラ形成以後の山頂噴出物の $^{226}Ra/^{230}Th$ 放射能比を観測し、噴出年代を用いて噴出時の値に補正した $^{226}Ra/^{230}Th$ 放射能比の経年変化について考察した。

【実験操作】試料中のウランとトリウムの同位体は、試料を HF-$HClO_4$-HNO_3 の混酸により分解した後、陰イオン交換樹脂を用いて分離した。さらに、UTEVA Spec. resin と TEVA Spec. resin によりそれぞれを精製した後、ステンレス皿に電着して α 線スペクトロメトリ用の線源を作製し、同位体希釈法により ^{238}U と ^{230}Th を定量した。一方、試料中の ^{226}Ra は、試料をブリキ製の測定容器に入れて密封し、^{226}Ra の娘核種が放射平衡に達するまで 30 日以上保管した後、γ 線スペクトロメトリにより定量した。

【結果と考察】伊豆大島火山カルデラ形成以後の山頂噴出物の ^{230}Th-^{226}Ra 間は、^{230}Th に比べて ^{226}Ra が多い $^{226}Ra/^{230}Th > 1$ の放射非平衡であった。図 1 に伊豆大島火山カルデラ形成以後の山頂噴出物のトリウム濃度および噴出時の $^{226}Ra/^{230}Th$ 放射能比の経年変化を (a) および (b) としてそれぞれ示す。図 1 (a) において、噴出物中のトリウム濃度は、9 世紀から 1778 年かけて増加し、1951 年以降では減少しているのが見て取れる。このトリウム濃度の減少に対応して、1951 年以降の噴出時の $^{226}Ra/^{230}Th$ 放射能比は、それ以前の値よりも高くなっているのが図 1 (b) から見て取れる。これは、1778 年以前に噴出したマグマとは別のマグマが伊豆大島火山の下のマグマ溜まりに新たに注入されたことを示しているのかもしれない。

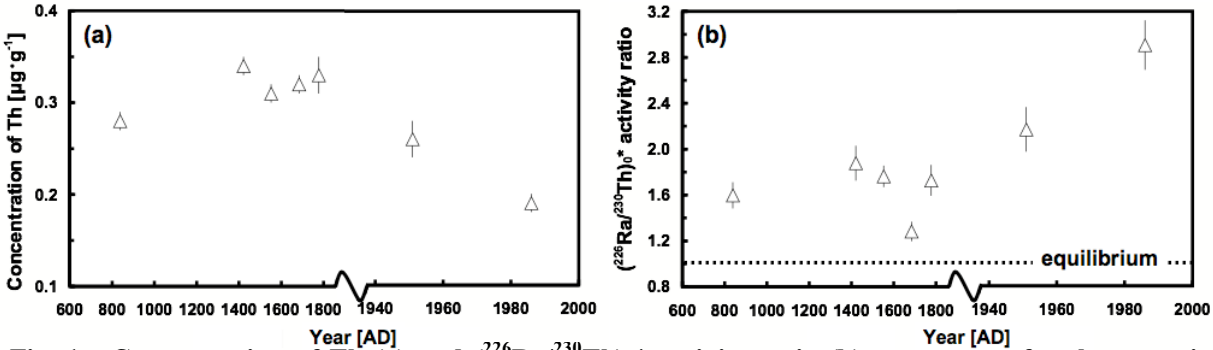


Fig. 1　Concentration of Th (a) and $(^{226}Ra/^{230}Th)_0$* activity ratio (b) *versus* year for the summit products of the post-caldera eruptions from Izu-Oshima volcano.　*: The $(^{226}Ra/^{230}Th)_0$ activity ratio is the decay-corrected $^{226}Ra/^{230}Th$ activity ratio to the date of the eruption.

【参考文献】

1) T. Yokoyama, K. Kobayashi, T. Kuritani and E. Nakamura, *J. Geophys. Res.*, **108**, doi:1029/2002JB002103 (2003)

2) Y. Kurihara, M. Takahashi and J. Sato, *RADIOISOTOPES*, **57**, (2008) in press

3) Y. Kurihara, M. Takahashi and J. Sato, *RADIOISOTOPES*, **56**, 795-809 (2007)

Secular variation of $^{226}Ra/^{230}Th$ activity ratio in the summit products from Izu-Oshima volcano, Japan

KURIHARA, Y., TAKAHASHI, M. and SATO, J.

1P14

酸中和能の観点から見た土壌における Ca の吸着形態の分析

(東大院理[1]、東大院総合[2]) ○山ノ井俊[1]、小豆川勝見[2]、松尾基之[2]

【緒言】

我々はこれまでに関東地方の枯損域土壌では、酸中和能に影響を与える交換性陽イオンの中でも Ca が酸中和能に対して最も大きな影響を与えることを報告した。酸中和能は日本の森林の酸性雨による被害の抑制という面で大きな役割を果たしており、酸中和能について詳しく知ることで酸性雨の被害の抑制につながると考えられる。土壌中には様々な形態の Ca が含まれており、どの形態の Ca が酸中和能に影響を与えているのかは明らかにされていない。そこで本研究では日本の土壌に多く含まれる非晶質粘土鉱物であるアロフェンを人工的に合成し Ca を吸着させることで、アロフェン中の Fe が酸中和能に対しどのような影響を与えるかについて検討した。

【実験】

1969 年に小坂らにより報告された合成方法[*1]に従い Fe を含む非晶質粘土鉱物であるアロフェンを合成した。続いてアロフェン 0.15 g を 0.01 mol/L 水酸化カルシウム水溶液と 1 h 反応させることにより、アロフェン上に Ca を結合させた。吸引濾過にて固相を取り出し ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて反応前後の鉄の化学状態を調べた。その後、吸着された Ca の酸性雨条件下での変化を調べるため、反応後のアロフェンを pH4.5 に保たれた硝酸水溶液にて 1 日振とうさせ、鉄の化学状態を調べた。また、Si/Al 比の異なる数種類のアロフェンを合成し、同様の吸着実験を行い、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-9A において蛍光法により、Ca の K 吸収端 EXAFS を測定した。それぞれのアロフェンの Ca 吸着形態を比較することにより Ca の Fe に対する吸着形態について検討した。

【結果と考察】

右図に鉄を含むアロフェンの ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。Ca を吸着することでアロフェン内の OH 基を持つ表面鉄の量が減少し、構造鉄の量が増加した。次に酸で振とうすることで再び表面鉄が増加し構造鉄が減少する様子が観察された。この結果からアロフェンに含まれる鉄は内圏的錯体を形成し Ca を吸着し、それを放出することで酸中和能に影響を与えていることが明らかになった。また、EXAFS のスペクトルの解析から Ca は鉄から約 2.5 Åの第二配位圏に結合していることが確認され、Fe による Ca の吸着形態が明らかになった。

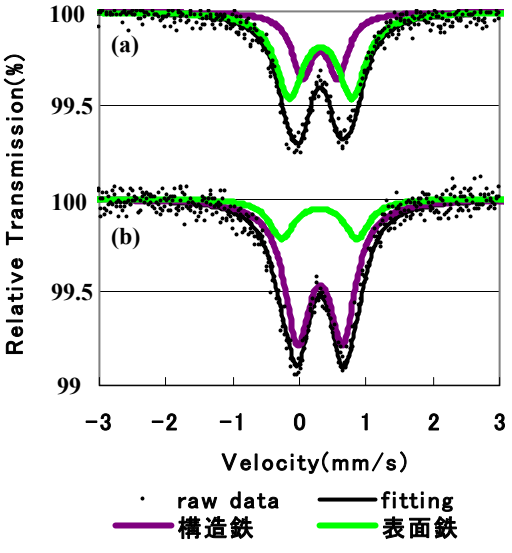


図. 鉄を含むアロフェンの ^{57}Fe メスバウアースペクトル
(a)Ca 吸着前 (b)Ca 吸着後

[*1] 小坂他, 日本化學雑誌, 90 (1969) 1288

Chemical states of Ca adsorbed on soil in connection with acid neutralization capacity.

Yamanoi, S., Shozugawa, K., Matsuo, M.

1P14

酸中和能の観点から見た土壌における Ca の吸着形態の分析

(東大院理[1]、東大院総合[2]) ○山ノ井俊[1]、小豆川勝見[2]、松尾基之[2]

【緒言】

我々はこれまでに関東地方の枯損域土壌では、酸中和能に影響を与える交換性陽イオンの中でも Ca が酸中和能に対して最も大きな影響を与えることを報告した。酸中和能は日本の森林の酸性雨による被害の抑制という面で大きな役割を果たしており、酸中和能について詳しく知ることで酸性雨の被害の抑制につながると考えられる。土壌中には様々な形態の Ca が含まれており、どの形態の Ca が酸中和能に影響を与えているのかは明らかにされていない。そこで本研究では日本の土壌に多く含まれる非晶質粘土鉱物であるアロフェンを人工的に合成し Ca を吸着させることで、アロフェン中の Fe が酸中和能に対しどのような影響を与えるかについて検討した。

【実験】

1969 年に小坂らにより報告された合成方法[*1]に従い Fe を含む非晶質粘土鉱物であるアロフェンを合成した。続いてアロフェン 0.15 g を 0.01 mol/L 水酸化カルシウム水溶液と 1 h 反応させることにより、アロフェン上に Ca を結合させた。吸引濾過にて固相を取り出し ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて反応前後の鉄の化学状態を調べた。その後、吸着された Ca の酸性雨条件下での変化を調べるため、反応後のアロフェンを pH4.5 に保たれた硝酸水溶液にて 1 日振とうさせ、鉄の化学状態を調べた。また、Si/Al 比の異なる数種類のアロフェンを合成し、同様の吸着実験を行い、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-9A において蛍光法により、Ca の K 吸収端 EXAFS を測定した。それぞれのアロフェンの Ca 吸着形態を比較することにより Ca の Fe に対する吸着形態について検討した。

【結果と考察】

右図に鉄を含むアロフェンの ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。Ca を吸着することでアロフェン内の OH 基を持つ表面鉄の量が減少し、構造鉄の量が増加した。次に酸で振とうすることで再び表面鉄が増加し構造鉄が減少する様子が観察された。この結果からアロフェンに含まれる鉄は内圏的錯体を形成し Ca を吸着し、それを放出することで酸中和能に影響を与えていることが明らかになった。また、EXAFS のスペクトルの解析から Ca は鉄から約 2.5 Åの第二配位圏に結合していることが確認され、Fe による Ca の吸着形態が明らかになった。

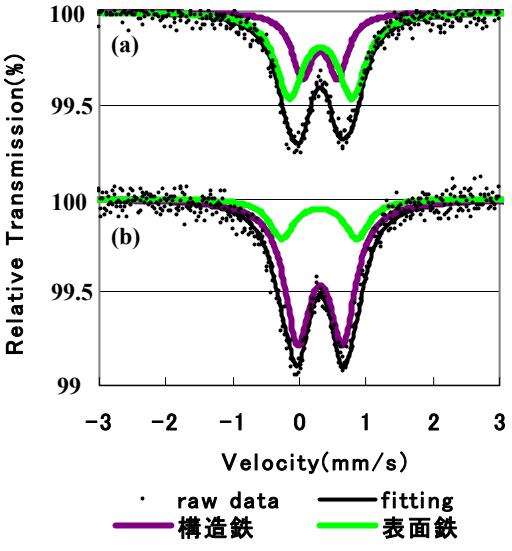


図. 鉄を含むアロフェンの ^{57}Fe メスバウアースペクトル
(a)Ca 吸着前 (b)Ca 吸着後

[*1] 小坂他, 日本化學雑誌, 90 (1969) 1288

Chemical states of Ca adsorbed on soil in connection with acid neutralization capacity.

Yamanoi, S., Shozugawa, K., Matsuo, M.

1P15　手取川流域の降水、地下水、河川水における ^{3}H, ^{7}Be, ^{22}Na, ^{137}Cs および Ra 同位体の分布

(金沢大学 LLRL[1]、日本海洋科学振興財団 [2])
○井上睦夫 [1]、中野佑介 [1]、福山泰治郎 [1]、小藤久毅 [2]、浜島靖典 [1]

降水として地表にもたらされた水は地下水、河川水の供給源となり、その後も循環を続ける。それら降水および陸水には、宇宙線生成核種 (^{3}H、12.3 年 ; ^{7}Be、53.3 日 ; ^{22}Na、2.60 年)、天然放射性核種 (^{226}Ra、1600 年 ; ^{228}Ra、5.75 年)、人工放射性核種 (^{137}Cs、30.2 年) など様々な起源、半減期をもつ放射性核種が含まれている。陸水におけるこれら核種濃度はその生成、供給、希釈、循環過程の壊変など水循環にともない、徐々に変化していくことから、水の履歴を探る重要な指標核種となりえる。ここで注目する核種の多くは、降水の ^{7}Be などの例外を除き、陸水中には極めて微量にしか存在しておらず、低バックグラウンドγ線測定においても、数百リットル以上の地下水が必要となるなど、その測定は困難とされてきた。本研究では、石川県西部に位置する手取川流域をフィールドとし、降水、地下水、河川水さらには沿岸海水試料を採取 (地下水は中国および九州地方でも採取) (Fig. 1)、低バックグラウンドγ線測定法を適用、これら放射性核種の分布を探る。

本研究では、採取地点におけるイオン交換樹脂 (主に Powdex 樹脂) を使用したバッチ法 (一部、研究室での共沈法) により、300 L の地下水、河川水試料および 20 L の降水、沿岸海水試料より目的核種を分離した。これら試料に対し、尾小屋地下測定室における低バックグラウンドγ線測定法を適用した。^{3}H 濃度については、電解濃縮後、β線計測をおこなった。これら微弱γ線放出核種の検出には、γ線バックグラウンドレベルの低減を目的とした地下測定室の利用が不可欠である。γ線測定は、石川県小松市の尾小屋地下測定室 (水深換算 270 m) に設置したゲルマニウム検出器を使用しておこなった。

本年会では、この測定結果が、降水の涵養時の土壌との相互作用、地下水の帯水層の移動メカニズム、さらには降水、河川水、沿岸海水との濃度の比較により、これら核種が本地域における地下水の履歴にもたらす知見を議論する。

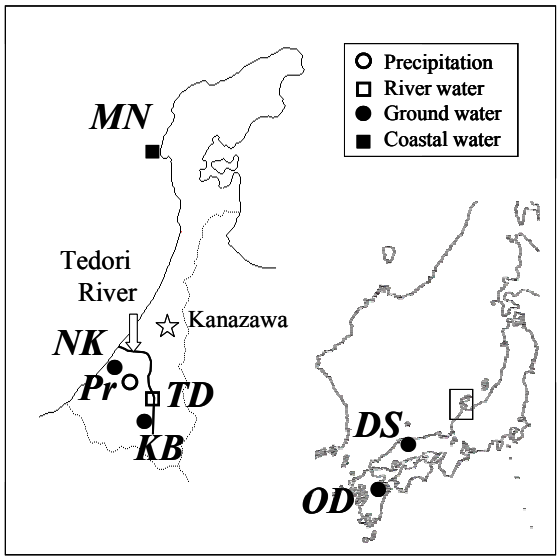


Fig. 1 Sampling sites of water

Distributions of ^{3}H, ^{7}Be, ^{22}Na, ^{137}Cs and Ra isotopes in rain water, ground water and river water of the Tedori River Basin

Inoue, M., Nakano, Y., Fukuyama, T., Kofuji, H., Hamajima, Y.

1P16

阿武隈山地における Al-26 と Be-10 の定量による照射年代の測定

(京大院工[1]、京大炉[2]、東大院工学系[3])○曹順美[1]、関本俊[2]、高宮幸一[2]、沖雄一[2]、柴田誠一[2]、佐々木隆之[1]、松崎浩之[3]、窪田卓見[2]、馬原保典[2]

【緒言】2 次宇宙線と地表面物質との核反応により生成する長寿命放射性核種 $^{26}Al(T_{1/2}=7.17\times10^5$ 年)と $^{10}Be(T_{1/2}=1.51\times10^6$ 年)を定量することで表面露出年代や埋没年代、浸食速度を測定することが出来る(1)。これらの情報により地形変化を定量的に議論することが出来る。これまでに当研究室では、阿武隈山地から採取した石英について ^{26}Al と ^{10}Be を定量し、その深度プロファイルを作成することで浸食速度と照射年代を算出した(2)。本研究では、同採取地の掘削斜面にある河岸段丘から試料を採取し、^{26}Al と ^{10}Be を定量した。また、^{14}C 年代測定法により同試料の年代測定を行うため、^{14}C 抽出法の開発も進めている。

【実験】福島県田村市船引町上移(北緯 37° 30′ 51″,東経 140° 40′ 11″,標高 530m)にある河岸段丘礫、段丘礫層下の 5 地点(0-10cm,20-30cm,40-50cm,65-75cm,100-110cm)から風化花崗岩試料を採取し、石英を分離した。石英試料(7-9g)を HCl 処理、HF,HNO_3 処理し石英の精製を行った。次に Be キャリアを添加し、マイクロ波加熱式湿式分解装置を用いて混酸(HF+HNO_3+$HClO_4$)で試料を加圧溶解 (4atm,150℃) した。pH を調整し、溶解液中の Al イオンと Be イオンを沈殿法で回収し、陰イオン・陽イオン交換法で単離した。さらに pH を調整し沈殿を生成した後、電気炉で焼成した。得られた酸化物の同位体比 $^{26}Al/^{27}Al$ と $^{10}Be/^{9}Be$ を東京大学タンデム加速器研究施設において測定した。各石英試料の ^{27}Al 含有率($\mu g/gSiO_2$)は石英を溶解した後の溶液を分取し、ICP 発光分析により測定した。

【結果と考察】これらの測定結果と添加した Be キャリア重量から石英重量あたりの ^{26}Al と ^{10}Be の核種量を算出した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1. Preliminary results of in situ-produced ^{26}Al and ^{10}Be concentrations measured

Sample ID	Depth (cm)	$^{26}Al/^{27}Al$ ($\times10^{-13}$)	^{27}Al ($\mu g/gSiO_2$)	^{26}Al (10^5atoms/$gSiO_2$)	Quartz (g)	$^{10}Be/^{9}Be$ ($\times10^{-14}$)	Be carrier (μg)	^{10}Be (10^5atoms/$gSiO_2$)	$^{26}Al/^{10}Be$
0	段丘上	2.750 ± 0.152	110.697	6.793 ± 0.376	7.155	6.146 ± 0.569	307.505	1.764 ± 0.163	3.850 ± 0.415
1	0-10	0.895 ± 0.120	16.502	0.329 ± 0.044	8.849	0.593 ± 0.267	312.726	0.140 ± 0.063	2.352 ± 1.104
2	20-30	1.046 ± 0.091	112.692	2.630 ± 0.229	9.052	1.539 ± 0.265	314.251	0.357 ± 0.061	7.371 ± 1.421
3	40-50	0.921 ± 0.076	60.529	1.243 ± 0.103	8.897	0.525 ± 0.245	308.949	0.122 ± 0.057	10.208 ± 4.835
4	65-75	1.168 ± 0.094	60.784	1.584 ± 0.127	9.075	2.529 ± 0.288	316.130	0.588 ± 0.067	2.692 ± 0.375
5	100-110	0.957 ± 0.080	61.939	1.322 ± 0.110	8.775	1.599 ± 0.293	310.797	0.378 ± 0.069	3.494 ± 0.703
Blank		<0.016				1.897 ± 0.157	610.353		

得られた $^{26}Al/^{10}Be$ 値に深度ごとの大きな変化はなかった。これを基に河岸段丘の形成とその後の地形変化のプロセスについて考察を進めている。また、^{14}C の抽出については最適な試薬(石英試料,石墨,CuO)の配合比率、ガス回収温度、回収率について検討中である。

文献(1) S. Shibata. et. al., J. Nucl. Radiochem. Sci., 7 (2006) 33-35.

(2)北條浩章, 京大院工 修士論文 (2008).

Measurement of exposure age by determination of Al-26 and Be-10 in Abukuma Plateau

CHO, S., SEKIMOTO, S., TAKAMIYA, K., OKI, Y., SHIBATA, S., SASAKI, T., MATSUZAKI, T., KUBOTA, T., MAHARA, Y.

1P17

大阪大学核物理研究センターにおける単色中性子を用いた核反応断面積の測定

(阪大院理[1]、京大炉[2]、高エネ研[3]、阪大 RCNP[4]、パーデュー大[5]、カリフォルニア大[6])○二宮和彦[1]、尾本隆志[1]、中垣麗子[1]、高橋成人[1]、関本俊[2]、八島浩[2]、柴田誠一[2]、木下哲一[3]、松村宏[3]、嶋達志[4]、Marc W. Caffee[5]、Kees C. Welten[6]、篠原厚[1]、西泉邦彦[6]

【研究背景】

隕石や地表岩石中に含まれる宇宙線由来の核種を調べることは、隕石への宇宙線の照射の歴史や地球上での地形形成の様子などを知る上で非常に重要である。宇宙線のほとんどは高エネルギーの陽子であるが、宇宙線由来核種の生成において中心的な役割を担うのは二次的に生成する中性子となる。このため研究の基礎データとして精度の高い中性子核反応断面積のデータが求められている。しかし、特に 100 MeV 以上のエネルギーを持つ中性子核反応はほとんど研究がなく、核反応断面積の値は計算コードや陽子核反応の値を用いているのが現状である。このように中性子による核反応断面積を精度よく求めることは、核反応の機構に関する興味だけでなく、宇宙地球化学の点からも重要な研究テーマである。本研究では大阪大学核物理研究センター（RCNP）において、高エネルギー領域の中性子核反応断面積の導出を行うために単色中性子の照射を行った。

【実験・結果】

中性子の照射は RCNP リングサイクロトロン棟 N0 コースにおいて行った。392 MeV の陽子を ^{7}Li ターゲットへと照射し準単色の中性子を得た。本研究では、陽子ビームの入射方向に対して 0° と 30° に照射サンプルを設置し中性子照射を行った。0° 方向へ放出される中性子は単色成分と低エネルギー領域まで続く散乱成分から、30° 方向は散乱成分のみからなっており（図 1)、これらのスペクトルの引き算を行うことにより単色の中性子の成分を得ることができる（図 2)。つまり二つのサンプルから得られた生成核種の生成率を引き算することによって、高エネルギーの単色中性子による核反応断面積を求めることができる。本研究では珪素や酸素、また鉄といった隕石や岩石の主成分となる元素を照射サンプルに用いた。^{7}Be や ^{10}Be といった生成核種をガンマ線スペクトロメトリーおよび加速器質量分析により定量を行い、中心エネルギー362 MeV の単色中性子による核反応断面積が得られたので報告する。

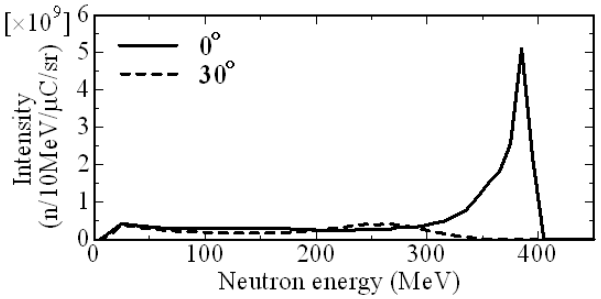


図 1：0° および 30° 条件の照射における中性子スペクトル

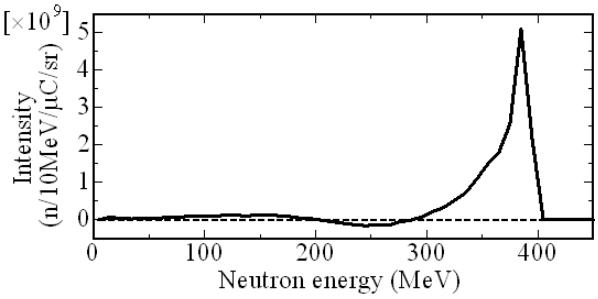


図 2：スペクトルの減算により単色化した中性子スペクトル

Cross section measurements for monoenergetic neutron-induced nuclear reaction at RCNP
NINOMIYA, K., OMOTO, T., NAKAGAKI, R., TAKAHASHI, N., SEKIMOTO, S., YASHIMA, H., SHIBATA, S., KINOSHITA, N., MATSUMURA, H., SHIMA, T., CAFFEE, M. W., WELTEN, K. C., SHINOHARA, A., NISHIIZUMI, K.,

1P18

KCl, KF エアロゾルを利用した核反応生成物の He ガスジェット迅速搬送と陰イオン交換実験

(原子力機構[1]、新潟大理[2]、理研[3]、首都大院理工[4])○笠松良崇[1]、豊嶋厚史[1]、塚田和明[1]、浅井雅人[1]、石井康雄[1]、西中一朗[1]、佐藤哲也[1]、Li Zijie[1]、菊池貴宏[1]、永目諭一郎[1]、後藤真一[2]、羽場宏光[3]、秋山和彦[4]

【はじめに】原子番号が 104 以上の超アクチノイド元素は、加速器を利用した核反応でしか合成できず半減期も非常に短いため、一度に 1 個の原子を対象に化学的性質を調べなければならない。実際に我々は迅速な化学操作を何度も繰り返すことでそれらの元素の化学的性質を調べており、本研究では 105 番元素、ドブニウム（Db）の研究を進めている。

ドブニウムは第 7 周期の 5 族元素に相当すると報告されているため、同族元素である Nb や Ta、擬似同族元素 Pa のフッ化物錯形成を HF/HNO_3 混酸中での陰イオン交換実験によって調べ、Db のフッ化物錯形成を調べるための実験条件を模索してきた。それら同族元素の基礎実験の結果を基に、1 条件ではあるが Db のイオン交換挙動を調べることに成功し、Db の溶離挙動が Ta よりも Nb に近いことが分かった。しかし、これまでの実験手法では溶液濃度によっては Nb が強く樹脂などに物理吸着してしまう等の問題点があった。そこで、より迅速で安定したフッ化物錯形成を実現するため、本実験ではエアロゾルをこれまで広く使用されてきた KCl から KF に変更して、生成物の搬送テストとオンライン陰イオン交換実験を行ったのでその結果を報告する。

【実験と結果】 原子力機構のタンデム加速器によって加速された陽子ビーム又は ^{19}F ビームを利用した核反応 $^{nat}Zr/^{nat}Hf(p, xn)Nb/Ta$ 並びに $^{nat}Ge/^{nat}Gd(^{19}F, xn)Nb/Ta$ によって Nb と Ta それぞれの放射性同位元素を合成し、生成物を He/KCl、He/KF ガスジェットにて化学室まで迅速搬送した。搬送効率は、$^{88,90g,90m}Nb$、$^{170,178}Ta$ のγ線（X 線）強度を測定して求めた。その結果を図 1 に示す。He ガスの流速が 2.0 L/min、2.4 L/min の条件下で、KF 温度 700℃近辺から搬送効率が立ち上がり 760-770℃において最大となり、一定となる事が分かった。また、搬送効率の最大値は KCl 使用時（640℃）とほぼ同じ値であった。

次に、KF エアロゾルで搬送された核種の陰イオン交換挙動を迅速イオン交換装置(ARCA)を用いて調べた。0.01–1.7 M HF/0.04–0.3 M HNO_3 の範囲で溶液濃度を変えて実験を行った。結果として KCl をエアロゾルとして用いた時とは明らかに異なり Nb が樹脂に強く物理吸着する現象がなくなり、挙動もより安定化する様子が観測された。バッチ法で取得していた Nb, Ta の溶離挙動をも良く再現しており、He/KF ガスジェットの使用によって迅速なオンライン実験条件下でも Nb のフッ化物錯形成を詳細に調べることができるようになった。今後より多様な条件下で Nb を比較対象とした Db の実験を進めていくための実験条件を見出すことができた。

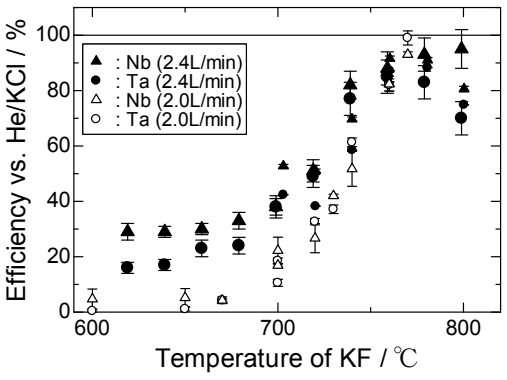


図 1. Nb と Ta の He/KF ガスジェット搬送効率。

Anion-exchange experiments of nuclear reaction products transported by He/KCl and He/KF gas-jet systems

KASAMATSU, Y., TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., ASAI, M., ISHII, Y., NISHINAKA, I., SATO, T. K., Li, Z., KIKUCHI, T., NAGAME, Y., GOTO, S., HABA, H., AKIYAMA, K.

1P19

Ion-exchange behavior of Zr and Hf as homologues of Rf in sulfuric acid solution

Li Z.,[1] Toyoshima A.,[1] Kasamatsu Y.,[1] Asai M.,[1] Tsukada K.,[1] Nagame Y.,[1] Haba H.,[2] (Advanced Science Research Center, JAEA,[1] Nishina Center, RIKEN[2])

【Introduction】Chemical investigation of Rf indicates that Rf is one of the group-4 elements. Chloride complexation of Rf was found similar to that of Zr and Hf and the Rf chloro-complex is more stable than those of Zr and Hf. On the other hand, ion-exchange behavior of Rf fluoro-complexes is significantly different from that of Zr and Hf complexes. Adsorption order of these fluoro-complexes on anion-exchange resin is Zr ≈ Hf > Rf, suggesting that the Rf complex is less stable than Zr and Hf complexes. It's well known that the stability of sulfate complexes of the group-4 elements is higher than that of chloro-complexes of these elements, but lower than the stability of fluoro-complexes. Therefore, it is interesting to investigate properties of Rf sulfate complexes as a part of the systematical studies on Rf chemistry. Theoretical prediction indicates that the stability of sulfate complexes of the group-4 elements is in the order of Zr > Hf >> Rf. In the present study, ion-exchange behavior of Zr and Hf in 0.018 – 0.991 M H_2SO_4 was studied by a batch method to find out appropriate experimental conditions for on-line experiments of Rf. Cation- and anion-exchange resin, MCI GEL CK08Y and CA08Y, were used, respectively.

【Results and discussion】 The results showed that the carrier-free radiotracers ^{88}Zr and ^{175}Hf in sulfuric acid solution were strongly adsorbed on the cation-exchange resin as well as the anion-exchange one, indicating that cationic and anionic species coexist in sulfuric acid solution. Ion-exchange behavior of Zr and Hf was very similar to each other and distribution coefficients (K_ds) of these elements decreased with increasing the sulfuric acid concentration. Adsorption sequence on the anion-exchange resin was Zr > Hf, while that on the cation-exchange resin was Zr < Hf, confirming that Zr has a stronger ability to form sulfate complexes than Hf. Separation factors of Zr and Hf were about 3 (K_d(Zr) / K_d(Hf)) in 0.028 – 0.991 M H_2SO_4 on CA08Y and around 4 (K_d(Hf) / K_d(Zr)) in 0.087 – 0.991 M H_2SO_4 on CK08Y.

It is interesting that in the 0.097 – 0.980 M $[HSO_4^-]_{eq}$ range, log K_d of Zr and Hf decreased linearly with an increase of log $[HSO_4^-]_{eq}$ for both CA08Y and CK08Y. In this concentration region, it is known that ① hydrolysis of Zr and Hf can be neglected, ② $[SO_4^{2-}]_{eq}$ is almost constant and ③ CA08Y is in the HSO_4^- form. Taking account of these considerations, we analyzed the formation of sulfate complexes of Zr and Hf and the ion-exchange process, then found that the slope in the log K_d – log $[HSO_4^-]_{eq}$ plot represents major chemical species of Zr and Hf combined with the resin. It was found that under the present experimental condition, M^{4+} is the dominant cationic species of Zr and Hf on CK08Y, while $M(SO_4)_3^{2-}$ is the dominant anionic species on CA08Y.

In the symposium, the possibility of applying the present ion-exchange process in the investigation of Rf sulfate complexes will be discussed.

Ion-exchange behavior of Zr and Hf as homologues of Rf in sulfuric acid solution
Li Z., Toyoshima A., Kasamatsu Y., Asai M., Tsukada K., Nagame Y., Haba H.

1P20

超重元素の溶液化学研究のための新実験システム開発

（原子力機構先端基礎）
○塚田和明、笠松良崇、浅井雅人、豊嶋厚史、石井康雄、永目諭一郎

原子力機構タンデム加速器施設において、超重元素の溶液化学的研究を行うために、液体クロマトグラフィーの溶出液を試料採取からα線測定まで、オンラインで実験可能なシステムを開発し、104 番元素ラザホージウム(Rf)の溶液化学的挙動に関する興味深い研究成果を報告してきた[1]。しかし、「Rf で明らかになった興味深い現象が、他の超重元素でどのように現れるか」という疑問に対し、その研究対象をより半減期が短く生成量も少なくなる他の超重元素に広げ、また系統的な研究を行っていくためには、試料測定までの時間が最短でも 50 秒ほどかかる本システムの性能では不十分である。

当研究グループでは、Rf と同様に 105 番元素ドブニウム(Db)の溶液化学的研究を進めている。研究対象とする ^{262}Db は ^{248}Cm と ^{19}F の核融合反応で合成されるが、その生成量は 1 分間に 0.25 個と極端に少ない上に、その半減期は 34 秒と短い。従ってα線測定試料の調整時間が半減期より長い既存の実験システムでは、統計の良い実験データを得ることが難しい。そこで、液体クロマトグラフから溶出してくる測定試料を連続的に滴下・乾燥し、そのα線をより短い時間で測定する事が可能な新しい実験システムを開発した。

新実験システムでは、ガスジェット搬送法で照射装置から運ばれてくる核反応生成物を、液体クロマトグラフで分離し、溶出液を 30cm の長さの Ta 板上に滴下する。Ta 板は連続的に乾燥用ヒーター下を通り、ヘリウムを満たしたα線測定チェンバーに移動する。このため、滴下した溶出液は溶離の分布を保持しつつ、自動的に乾燥され、そのα線を測定することができる。α線測定試料の調整時間は、滴下開始から 20 秒程度に短縮され、また、12 個の検出器によってα線を連続的に測定するため、これまで溶離曲線を直接測定することが難しかった短寿命のα線放出核種の溶出分布を観測することが可能になった。

発表では実験システムの特徴とその性能、テスト実験で得た結果と今後展開可能な超重元素の化学研究について報告する。

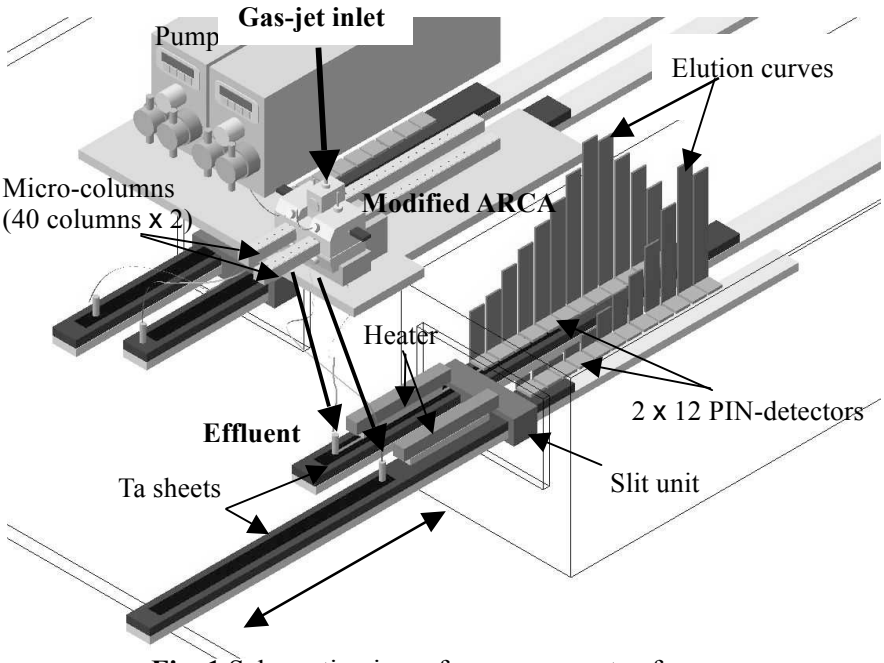


Fig. 1 Schematic view of a new apparatus for aqueous chemistry of the heaviest elements.

【参考文献】
[1] Y. Ishii *et al*., Chem. Lett. **37**, 288 (2008).など

New apparatus for aqueous chemistry of the heaviest elements
TSUKADA, K., KASAMATSU, Y., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., ISHII, Y., NAGAME. Y.

1P21

104 番元素 Rf の化学的性質解明に向けた TTA 逆相クロマトグラフィーの研究

（金沢大院自然[1]、原子力機構[2]、金沢大理工[3]） ○荒木幹生[1]、南里朋洋[1]、豊嶋厚史[2]、横山明彦[3]

【はじめに】

104 番元素 Rf の液相中での溶媒抽出能を調べるために TTA（2-テノイルトリフルオロアセトン）を抽出溶媒として用いることで、様々な価数の陽イオンを吸着する陽イオン交換樹脂では困難である抽出化学種の特定が期待される。そこで本研究では、TTA を保持させた逆相クロマトグラフィー用固定相（TTA-Resin）を調製し、その固定相が Rf 実験に適用可能か検討した。TTA-Resin を用いた基礎的な実験として同族元素の Zr、Hf についてバッチ抽出実験により分配比を導き、固定相の抽出能を決定した。Zr、Hf の抽出化学種については液-液抽出実験により確認した。また Rf 実験は迅速化学分離が求められるため、固定相の平衡時間についての検討も行った。

【実験】

TTA-Resin は、保持担体 MCI GEL CHP20Y をアセトン中で攪拌しながら TTA-ドデカン溶液を保持容量が 30 %となるよう滴下し、一晩攪拌後乾燥させることで調製し、調製前後の Resin の質量差によって溶媒の吸着量を求めた。バッチ抽出実験は TTA-Resin を量りとった遠沈管に、各濃度の塩酸もしくはフッ酸／硝酸溶液を加え、^{88}Zr、^{175}Hf トレーサー溶液用いて行った。溶液を攪拌後、水相を測定容器に分取し、γ 線測定により分配比 *D* を決定した。抽出化学種については有機相の TTA 濃度を変えて通常の液-液抽出実験を行い、分配比 *D* のプロットの傾きをとることで確認した。また、TTA-Resin と水相の接触時間を変化させ、分配比 *D* の変化をみることで平衡時間についての調査を行った。

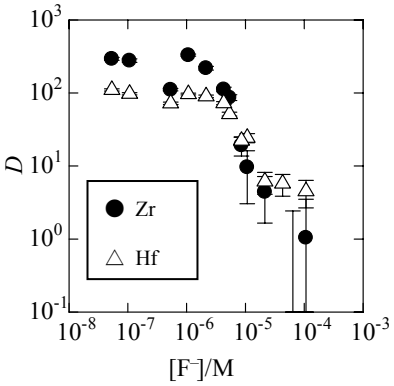


Fig.1 Variations of distribution ratios of Zr and Hf on TTA-Resin as a function of F^- concentration.

【結果】

Fig.1、Fig.2 にそれぞれフッ化物イオン濃度、塩酸濃度に応じた TTA-Resin に対する分配比 *D* を示す。TTA-Resin による抽出で、カウンターイオン濃度の増加による Zr、Hf の錯形成の様子が確認できた。また、液-液抽出実験により TTA は 4 価の陽イオンと錯形成して抽出することが確認できた。平衡時間については現在検討中であるが、迅速化学分離のために、平衡時間の早い実験条件、resin 調製法について調査を行っている。

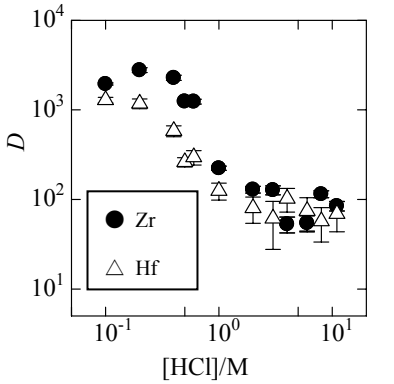


Fig.2 Variations of distribution ratios of Zr and Hf on TTA-Resin as a function of HCl concentration.

Study on reversed phase chromatography with the TTA extractant for chemistry of Element 104, rutherfordium (Rf)

ARAKI, M., NANRI, T., TOYOSHIMA, A., YOKOYAMA, A.

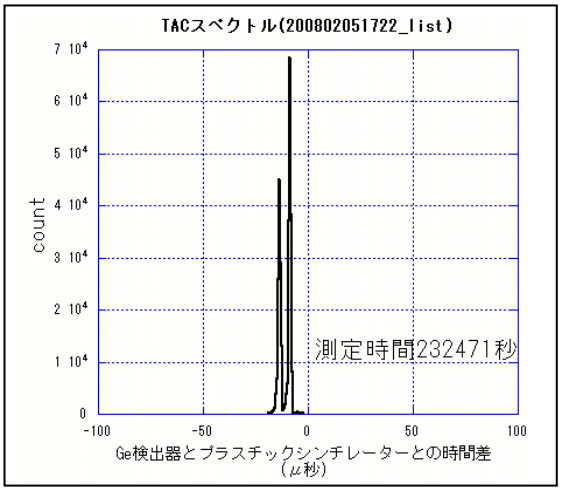
1P22

薄いプラスチックシンチレータと波長変換ファイバーを用いたGe用宇宙線除去装置の開発

（金沢大学　LLRL）○浜島靖典，古沢優太

【緒言】Ge 検出器のバックグランド(BKG)成分の一つに，2 次宇宙線成分のミュー粒子に由来する成分がある。この成分を除去する一手段として，遮へいの外側に数センチ厚のプラスチックシンチレータ(PS)を設置し，Ge 検出器との逆同時計数が行なわれる。この方法では PS の事象が多いため，Ge の真の事象を逃すことがある。この問題を解決するため，また，簡便な取扱いと安価に製作する目的で，鉛遮へいの間に挿入する薄い PS と波長変換光ファイバー(WSF)を用いて Ge 検出器用の宇宙線除去装置の開発を試みた。

【装置】KURARAY 製　SCSN-81 PS (180×200 mm 厚さ 3 mm，ピーク発光波長 440 n m（青），減衰長 1.4 m) の周囲に幅 1.2 mm 深さ 2.0 mm の溝を彫り，　BICRON 社の BCF-91A (直径 1.0 mm，ピーク発光波長 494 nm（緑），減衰時間 12 n sec，減衰長 3.5 m 以上)WSF を挿入した。この WSF を浜松ホトニクス製 H3165-10 光電子増倍管（1/2 インチ；バイアルカリ光電面，感度波長 300-650 nm，ピーク 420 nm）に接続した。PS は酸化チタン反射材を塗布したフィルムで覆い遮光した。Ge 検出器の 2π をカバーするため，この PS と WSF を 5 組用いる。5 本の WSF はまとめて 1 本の光電子増倍管に接続し，和事象とする事が可能であり，このための電子回路が不要となる。タイミング系の全回路を省略し，信号は全て直接岩通計測 A3100 に入力し list モード測定をテストした。



【結果と考察】Sr-90 線源を用いて PS の計数効率の入射位置による違いを測定したところ±20%程度の差が見られたが，実用性には問題ないと考えている。

図に Ge の事象を基準にした時間差スペクトルを示す。-10μ秒付近に 2 本のピークが観測されたが，時間幅を-20 から 0μ秒とするとほぼ全ての同時事象を検出できる。右のピークと同時計数する Ge のエネルギーは 4MeV 以上のみ，左は 0-4MeV 全体に分布していた。

5PS シングル，100%Ge シングル，両者の同時事象の計数率はそれぞれ約 1k，130 (BKG 高い)，50 cpm で，厚さ 3 mm の PS でも充分にミュー粒子由来成分を検出でき，PS の計数率も下げることができた。しかし，同時計数率はまだ 50%以下であり，調整不足である。

Ge 検出器の 1 事象に対し複数個の PS 事象が観測される事があった。

システム全体について検討すべき点はあるが，本装置は宇宙線除去装置として充分使用可能である。

Cosmic ray BKG reduction system for Ge detector utilizing thin plastic scintillators and wavelength shifting fibers

Hamajima, Y., Furusawa, Y.

1P23

^{133}Xe内包フラーレンの生成率の注入エネルギー依存性

（原子力機構）○渡辺　智、石岡典子

【緒言】放射性同位元素（RI）をフラーレンのかごの中に内包したRI内包フラーレンは、核医学への応用が期待されている。これは、がん等への親和性を持ったフラーレン誘導体を作り、目的に応じてβ線、γ線等を放出するRIを内包させれば、診断・治療が可能になると考えられるためである。我々は同位体分離器を用い、フラーレンターゲットに^{133}Xeイオンを注入して^{133}Xe内包フラーレンの生成に成功している。^{133}Xe内包フラーレンの医学利用には、現状の研究規模から^{133}Xe内包フラーレンの生成量を向上させる必要がある。現在の同位体分離器を用いた生成法では、30 keVの注入エネルギーを用いているが、^{133}Xe内包フラーレンを生成させるには200 eV程度で十分であり、30 keVでは注入エネルギーが高すぎて、むしろフラーレンターゲットや生成した^{133}Xe内包フラーレンを壊してしまうと考えられる。ただし、精度の良い質量分離を実現するためには同位体分離器の加速エネルギーを30 keV以下にすることができない。そこで、本研究では、ターゲット側に電圧をかけて^{133}Xeイオンを減速させるための装置を開発した。また、この装置を用いて^{133}Xeイオンを減速させたときの生成率を調べた。

【実験】イオン注入：日本メジフィジックス製^{133}Xeガス 370 MBqを真空ラインにより3.8リットル試料ボンベに移送した。質量分離における質量の指標として約0.2 cm3の^{129}Xe濃縮同位体も同じボンベに充填した。このボンベを同位体分離器のECRイオン源に接続し、30keVで^{133}Xeを加速した。また、^{133}Xeのイオン注入量は1×10^{12}個/cm^{2}から1×10^{14}個/cm^{2}とした。

減速装置：蒸着法で作製したフラーレンターゲットを減速装置にマウントし、これを同位体分離器の収集箱のビーム焦点面に設置した。この減速装置に15 kVの電圧をかけた。これによりターゲットに注入される^{133}Xe$^+$イオンは、加速エネルギーの30keVから15 keVに減速される。

HPLC：イオン注入後の試料は、Ge検出器で^{133}Xeのγ線（81 keV）を測定して放射能量を求めた後、o-ジクロロベンゼンに溶解し、メンブレンフィルターでろ過し不溶物を取り除いてHPLCにより^{133}Xe内包フラーレンのフラクションを得た。

生成率：^{133}Xe内包フラーレンの生成率は、ターゲットにイオン注入された^{133}Xeの放射能に対する^{133}Xe内包フラーレンの放射能の割合（%）と定義した。

【結果と考察】15 keVで^{133}Xeを約2×10^{12}個/cm^{2}注入した試料の生成率は約0.65%であった。減速装置を用いず30 keVで^{133}Xeを約2×10^{12}個/cm^{2}注入した試料の生成率は約0.5%であることから、減速装置を用いて15 keVで注入することにより、従来の30 keVの場合に比べて生成率が約30%上昇した。フラーレンに内包されるXeイオンのエネルギーは130 eVから200 eVと見積もられている。減速装置を用いない場合、30 keVでフラーレンターゲットに入射した^{133}Xeは、エネルギーを失い空のフラーレンを無定形炭素化しながらターゲット中を通過し、200 eVになったときにフラーレンに内包されると考えられる。200 eVに達するまでに一度生成した^{133}Xe内包フラーレンに衝突すると、この^{133}Xe内包フラーレンも無定形炭素化する。ここで、減速装置を用いて注入エネルギーを15 keVにした場合、空のフラーレンおよび^{133}Xe内包フラーレンの両者の無定形炭素化が減ると考えられ、このため生成率が増加したと思われる。注入エネルギーは、^{133}Xe内包フラーレンの生成率に大きく寄与しており、このエネルギーをより減少させることにより生成率をさらに増加させることが可能と考えられる。

Incident Energy Effect of the Production Yield of Endohedral ^{133}Xe-Fullerene

WATANABE, S., ISHIOKA, N. S.

1P24

ミュオン転移過程により形成されたミュオン原子の測定

(阪大院理[1]、国際基督教大学[2]、理研[3]、高エネ研[4])○中垣麗子[1]、二宮和彦[1]、久保謙哉[2]、石田勝彦[3]、松崎禎市郎[3]、松村宏[4]、三浦太一[4]、篠原厚[1]

【はじめに】

負ミュオンは電子と同様原子軌道をつくりミュオン原子を形成する。ミュオンは電子の約 200 倍の質量を持ち Bohr 半径が非常に小さくなるため、軌道電子はミュオンを捕獲した原子に対して Z−1 原子様の電子構造へと再配列する。特にミュオンが水素へ捕獲された場合は見かけ上電荷が 0 となり、擬似中性子として振舞う。このためミュオン水素原子は他の原子の電子雲に容易に入り込むことができ、ミュオンを他の原子に転移することができる(ミュオン転移過程)。本研究では転移過程および直接捕獲過程を経て捕獲されたミュオンの初期状態を明らかにするため、それぞれの過程で生成したミュオン原子から放出される特性エックス線(ミュオニック X 線)を測定し、収率や強度パターンの比較から捕獲過程について考察する。

【実験】

実験は英国ラザフォードアップルトン研究所、RIKEN-RAL ミュオン施設の Port1 にて行なった。圧力 30bar の Ar, H_2, H_2(Ar を 0.1%混合), H_2(Ar を 0.3%混合) 計 4 種類のガスサンプルにミュオンを照射し、放出されるミュオニック X 線を 2 台のゲルマニウム検出器を用いて測定した。測定する際、アルゴン、水素を用いてミュオンの最適運動量を決め、ミュオンビームを収束させるため縦方向の磁場をかけて測定した。

【結果と考察】

アルゴンに照射した場合、ミュオンは直接アルゴンに捕獲されミュオニック X 線を放出する。水素と微量のアルゴンを混合したものに照射した場合、ミュオンはまず水素に捕獲され、次にミュオン水素原子からアルゴンへミュオンが転移しミュオニック X 線が放出される。それぞれの X 線スペクトルを図 1, 2 に示す。図のμAr(3-2)はミュオンが主量子数 3 から 2 に脱励起した際に放出されるアルゴンのミュオニック X 線を示している。得られたピーク強度を比較するため、それぞれ 2-1 の遷移を基準として相対値をとって解析した。混合ガスで観測された 3-2, 4-2 のμAr X 線強度比は、アルゴンガスのそれに比べ非常に小さく、ミュオン原子の形成過程により X 線の構造に明らかな変化が見られた。実験値の X 線強度比をカスケード計算とあわすことにより、捕獲されたミュオンの初期状態の違いについて考察した。

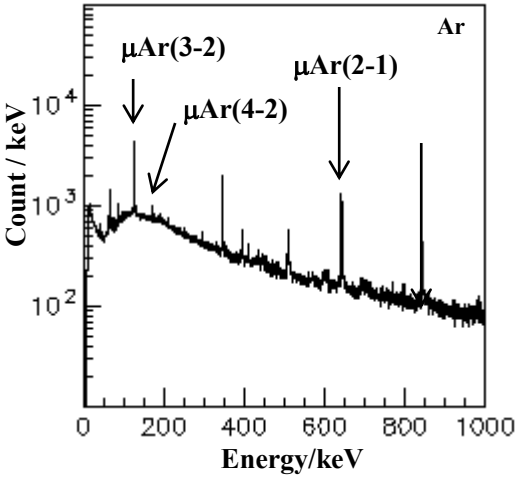


図 1. Pure Ar にミュオンを照射して得られるエックス線スペクトル

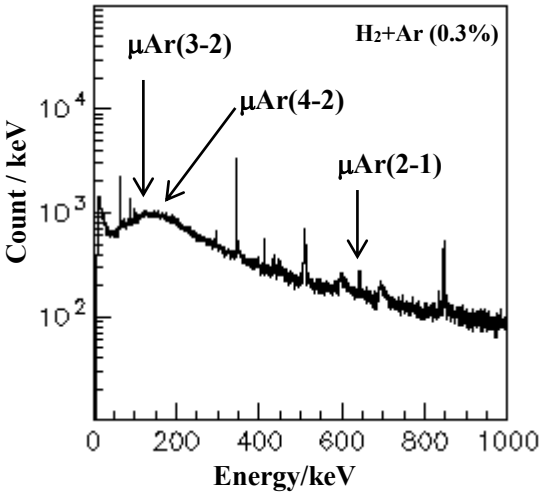


図 2. H_2+Ar (0.3%)にミュオンを照射して得られるエックス線スペクトル

Detection of muonic atom formed by muon transfer process

NAKAGAKI, R., NINOMIYA, K., KUBO, K., ISHIDA, K., MATSUZAKI, T., SHINOHARA, A.

1P25

シリカガラス中の鉄の状態解析

（阪大院理[1]、長浜バイオ大[2]、大阪大谷大薬[3]、阪大ＲＩセンター[4]）
野村泰弘[1]、川瀬雅也[2]、森本正太郎[3]、池田泰大[1]、○斎藤 直[4]

【はじめに】シリカガラス-酸化鉄コンポジット材料は情報記憶媒体や磁気冷凍、光磁気固体デバイスなど様々な分野への応用が期待される機能性材料として広く研究されてきている。高機能化には、シリカガラス中の酸化鉄の制御が重要であるが、これまでコンポジット中の鉄の状態についての詳しい検討は十分なされていない。

酸化鉄は主に 3 価の鉄原子と酸素原子で構成されており、α、β、γ、ε相の４つの多形が存在している。その中では強磁性体であるγ-Fe_2O_3 と、大きな保磁力を持つことが最近わかったε相がコンポジット機能を担う重要な酸化鉄として注目されている。

本研究は出発原料の鉄原子の原子価の影響を比較するために、2 価と 3 価の化合物が入手可能な硫酸鉄を原料とし、コンポジット中の鉄の状態についての詳しい検討を行うことを目的とした。従来、出発原料とされてきた硝酸鉄からも試料調製を行って比較した。

【実験】酸化鉄-シリカガラス・ナノコンポジット試料はゾル-ゲル法を用いて作製した。10 分間焼結の温度を 700～1000℃の範囲で生成物への影響を調べた。

鉄のメスバウアースペクトルを室温と 4K で測定した。鉄化合物の生成状況を調べるためにＸ線回折装置(Rigaku MiniFlex)を用いてＸ線回折パターンを測定した。試料の磁化は SQUID(Quantum Design MPMS-XL5L)を用いて 300 K と 5 K で 5 T から-5 T の磁場を印加することにより測定した。XAFS 測定による原子価の評価も行った[1]。

【結果と考察】硫酸鉄(Ⅱ)と硫酸鉄(Ⅲ)を出発原料にした試料ではε-Fe_2O_3 を生成し、硝酸鉄(Ⅲ)を出発原料にした試料ではα-Fe_2O_3 を生成することがメスバウアー測定結果からわかった。今回実験した全試料でγ-Fe_2O_3 が見られたと解釈した。γ-Fe_2O_3 はその粒径が小さいために超常磁性を示し、低温でのみ磁化が観測でき、X 線回折（室温）では散乱線を与えないために、メスバウアー効果測定で確認できたと考えた。

硫酸鉄(Ⅱ)と硫酸鉄(Ⅲ)を出発原料にして作製した試料を比較すると、前者の方が低い焼成温度でε-Fe_2O_3 が生成された。鉄化合物中のε-Fe_2O_3 の生成割合は、同じ焼成温度で作製した場合、硫酸鉄(Ⅱ)を出発原料にした試料の方が多いことが、室温メスバウアー効果測定からわかった。これらの結果は、試料の焼成温度の上昇とともに残留磁化（300K で測定）が増加する傾向とあっていると考えられる。

ε-Fe_2O_3 は、硝酸鉄を出発原料にした試料よりも硫酸鉄を出発原料にした試料のほうが生成され易い。これはε-Fe_2O_3 を高温で焼成するとα-Fe_2O_3 に固相転移するけれども、酸化が抑制されるとα-Fe_2O_3 を生成せず、ε-Fe_2O_3 に留まる機構が作用すると考えられる。硫酸鉄と硝酸鉄を比較した場合、硫酸鉄の方が鉄と対イオンとの結合力が強く、焼成時に還元剤が生成されるためにε-Fe_2O_3 を生成しやすいと考える。硫酸鉄(Ⅱ)と比較して、硫酸鉄(Ⅲ)の方がε-Fe_2O_3 を生成しにくいのは、硫酸鉄(Ⅲ)では対イオンとの結合力が強く、硫酸基の量も硫酸鉄(Ⅱ)より多いために酸化鉄(Ⅲ)への化学変化そのものが制限されたためであると推論できる。

結論として、ε-Fe_2O_3 生成の最適条件は、出発物質を硫酸鉄(Ⅱ)とし、焼成温度を 1000℃とすることである。

[1] 長谷坂、川瀬、斉藤、池田、森本、日比野、八尾、第 11 回 XAFS 討論会（姫路）6O04。

State analysis of iron in iron oxide-silica glass nanocomposites
NOMURA, Y., KAWASE, M., MORIMOTO, S., IKEDA, Y., SAITO, T.

1P26　Yb 酸化物および塩化物の ^{170}Yb メスバウアースペクトル

（東邦大理）○高橋　正，今井和貴，淺香俊貴

【緒言】ランタノイド元素では Ce を除く 13 元素でメスバウアー効果が観測される．これまでにわれわれは ^{155}Gd, ^{161}Dy および ^{166}Er メスバウアー測定を行なってきた．最近，^{170}Yb メスバウアー測定ができるようになったので報告する．^{170}Yb のメスバウアー遷移は E_γ = 84.26 keV の I_g = 0 と I_e = 2 の間の E2 遷移であり，励起状態の寿命は 1.5 ns（W_o = 2.08 mm s^{-1}）である．これらの特性は ^{166}Er に似ている．

【実験】メスバウアー線源には ^{170}Tm/Al_2Tm を使用した．Al_2Tm は化学量論比の Al と Tm をアーク溶融してからディスク状に切り出した．Al_2Tm 92 mg を JAEA HR-2 照射孔（fth = 5.5 ×10^{13} cm^{-2} s^{-1}）で 55 分間照射して作成した．メスバウアー測定は，^{170}Tm（$t_{1/2}$ = 128.6 d）の 84.26 keV のγ線を LEPS で計数しておこなった．測定は Wissel 社製 1200 メスバウアーシステムを用い，線源と吸収体を 20 K に冷却しておこなった．線源の駆動速度はレーザー干渉計で測定した．Yb_2O_3 では 1 スペクトルの測定に 7〜8 日を要した．

【結果と考察】始めに Yb_2O_3 を用いて吸収体厚みによるスペクトルの違いを確認するために 56 〜 336 mgYb cm^{-2} でスペクトルを測定し，以降は 112 mgYb cm^{-2} の厚みで測定することにした．この吸収体厚みで測定したスペクトルを，Fig. 1 に示した．

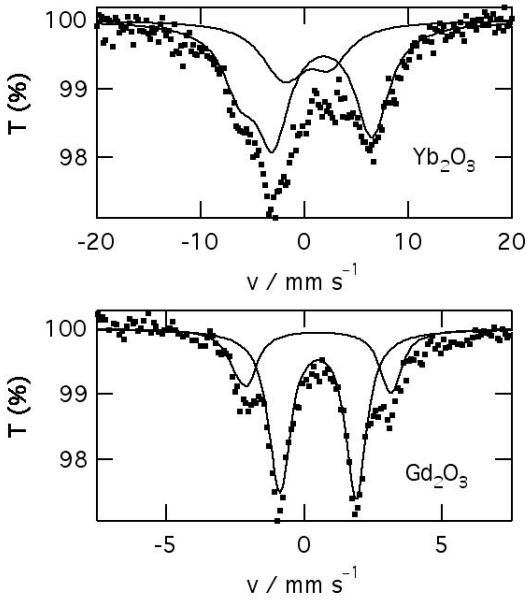


Fig. 1 ^{170}Yb and ^{155}Gd Mössbauer spectra of Ln_2O_3 (Ln = Yb , Gd)

C 型 Yb_2O_3 には結晶学的に 2 サイト存在し，S_3 対称の 8a 位置に Yb の 1/4 が，C_2 対称の 24d 位置に 3/4 が存在する．メスバウアースペクトルでは，これら二つのサイトが識別できている．帰属は四極結合定数 e^2qQ = 10.8 mm s^{-1} の吸収が C_3 サイトで， 25.3 mm s^{-1} が C_2 サイトとなる．Gd_2O_3 も Yb_2O_3 と同形で，^{155}Gd スペクトルでは，二つのサイトが明瞭に識別できる．C_3 サイトは e^2qQ = 10.85 mm s^{-1}. C_2 サイトが e^2qQ = 5.53 mm s^{-1} と帰属できる．e^2qQ の値をもとに電場勾配を計算すると，Yb_2O_3 では C_3 サイト 1.5×10^{22} V m^{-2}，C_2 サイト 3.4×10^{22} V m^{-2}，Gd_2O_3 では C_3，C_2 サイトはそれぞれ 2.5×10^{22} および 1.3×10^{22} V m^{-2} となる．全般的に Yb_2O_3 のほうが電場勾配が大きくなっているのは，ランタニド収縮によって結晶格子が小さくなったためと考えられるが，Yb_2O_3 と Gd_2O_3 では C_3 と C_2 サイトの電場勾配の大きさが逆になっている．その原因は不明である．

^{170}Yb Mössbauer spectra of ytterbium(III) oxide and chloride
TAKAHASHI, M., IMAI, K., ASAKA, Y.

1P27

シアノ架橋 Fe(III)-Gd(III) 錯体の ^{155}Gd および ^{57}Fe メスバウアースペクトル

（東邦大理）○北澤　孝史、嶋　友樹子

常磁性ランタノイドイオンを含む化合物は、4 f 軌道に由来する磁気モーメントを持つので興味をもたれている。一方、$[M(CN)_6]^{3-}$ (M=Fe、Cr、Mn)を構成単位とする 1～3 次元配位ポリマーを与えるハイブリッドな金属イオンを含むシアノ架橋プルシアンブルー類似体は多様な構造と磁気的性質を持つため注目されている。すでに連続 1 次元連結構造をもつ trans-$[Fe(CN)_4(\mu\text{-}CN)_2Gd(H_2O)_4(bpy)]\cdot 4H_2O\cdot 1.5bpy$【Ⅰ】に関して研究がなされている。本研究では、この 2,2'ービピリジル配位子のかわりに 1,10ーフェナントロリン配位子を用いて新規な化合物の合成を行いその特性を評価した。

合成は、酸化ガドリニウムを少量の硝酸に溶解し、蒸発乾固させ得られた硝酸ガドリニウム水和物と、フェリシアン化カリウムを等モルで水に溶解させ、これと 1,10ーフェナントロリン一水和物を水に溶解させたものを接触させ静置する事により化合物を得た。

得られた 1,10ーフェナントロリン配位子とする化合物について、元素分析、熱分析、IR 測定、固体密度測定、蛍光X線測定、単結晶X線構造解析、SQUID 測定、^{57}Fe および ^{155}Gdーメスバウアー分光法により特性評価を行った。単結晶X線構造解析により Fig.1 に示すような組成 mer-$[Fe(CN)_3(\mu\text{-}CN)_3Gd(H_2O)(o\text{-}phen)_2]\cdot 3H_2O$【Ⅱ】の構造をしている事がわかった。歪んだ十二面体八配位の Gd と八面体六配位の Fe が CN 基で架橋しており、Gd まわりは 3 つの架橋シアノ配位子と 2 つの 1,10ーフェナントロリン配位子と 1 つの水分子が配位しており、Fe まわりは 3 つの架橋シアノ配位子と 3 つの単座シアノ配位子が配位している。【Ⅰ】は単純な連続 1 次元連結構造であり、【Ⅱ】ははしご状連続 1 次元連結構造をしている。Fig.2 は SQUID 測定のデータである。磁場が弱い時(100 Oe・1000 Oe)は、3.5 K、8.1 $cm^3mol^{-1}K$ 付近で minimum となり低温でフェリ磁性、高温では常磁性で Curie 則に従っており、磁場が強い時(10000 Oe)は、低温で反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。また 12 K での ^{155}Gdーメスバウアーパラメータは、I.S. = 0.56 mms^{-1}、e^2qQ = 3.47 mms^{-1} であり、Gd まわりに N が 7 つと O が 1 つ配位している環境と関連していると考えられる。

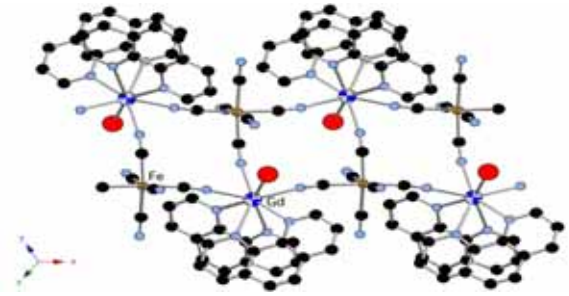


Fig.1　$GdFe(CN)_6(C_{12}H_8N_2)_2H_2O\cdot 3H_2O$ の構造

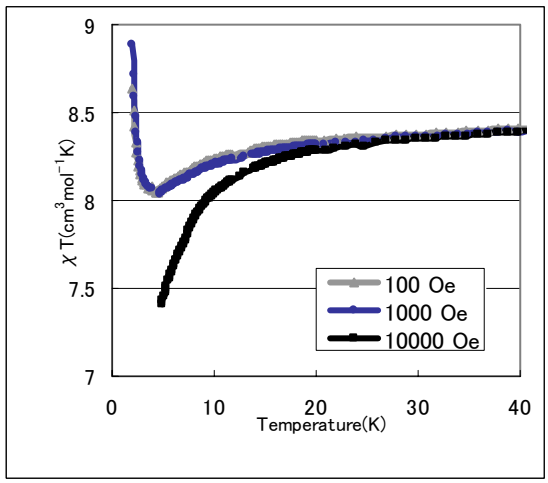


Fig.2　$GdFe(CN)_6(C_{12}H_8N_2)_2H_2O\cdot 3H_2O$ の磁化率

^{57}Fe and ^{155}Gd Mossbauer spectroscopic studies of cyano-bridged Fe(III)-Gd(III) complexes
KITAZAWA, T., SHIMA, Y.

1P28

がん治療に有用な ^{188}Re のマルチカラム法による濃縮装置の開発

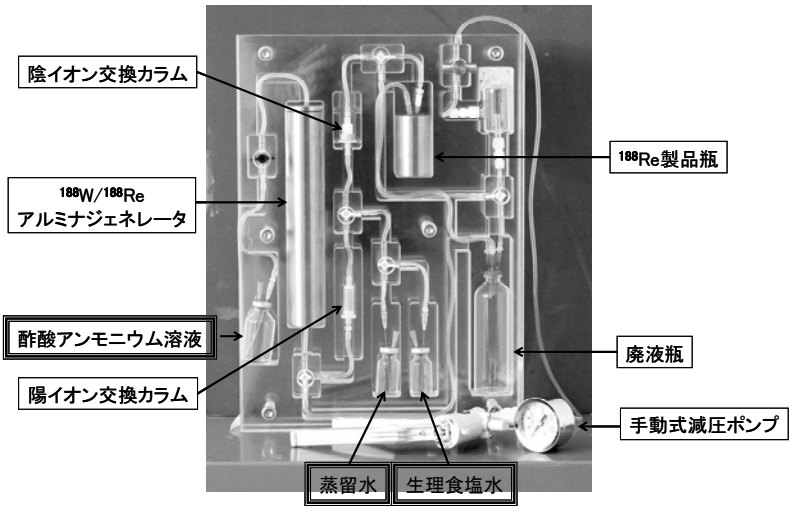
(原子力機構[1]、放振協[2])

○橋本和幸[1]、本石章司[1]、佐伯秀也[2]、反田孝美[1]、松岡弘充[1]

^{188}Re は、半減期が 17.0 時間、がん治療に有用な β 線（最大エネルギー：2.12 MeV）及び画像化に適した γ 線（155 keV）を放出することから、RI の体内分布をモニタリングしながらがん治療が可能である核種として注目されている。さらに、^{188}W (半減期 69.4 日）の娘核種であるため、^{188}W をアルミナカラムに吸着させたジェネレータから、生理食塩水により、無担体の ^{188}Re を繰り返し溶出させることができる。しかし、^{188}W は、^{186}W の二重中性子捕獲反応により製造するため、比放射能が低く、アルミナカラムの容積が大きくなり、^{188}Re の放射能濃度が低くなる問題点がある。そこで本研究では、簡便な方法でより高い放射能濃度の ^{188}Re 溶液を得るために、アルミナカラムに陽イオン及び陰イオン交換型固相抽出カラムを連結するマルチカラム法 [S. Guhlke *et al*., *J. Nucl. Med*. **41**, 1271(2000)] について、濃縮条件の最適化及びその装置化を検討した。

^{188}W／^{188}Re ジェネレータは、JRR-3（照射時間：25 日）を用いて製造した ^{188}W（25 MBq）をアルミナカラム（12 mm I.D.×62 mm L）に吸着させて調製した。陽イオン交換型固相抽出カラムとして、オルテック IC-H またはダイオネクス OnGuardⅡH を陰イオン交換型としてウォーターズ QMA SepPak を使用した。アルミナジェネレータからの ^{188}Re の溶離は、酢酸アンモニウム溶液を用いて行った。QMA SepPak に吸着した ^{188}Re は、蒸留水で洗浄後、生理食塩水 1 ml で溶出させた。^{188}Re の放射能量は、HPGe 検出器による 155 keV の γ 線測定から求めた。

陽イオン交換型固相抽出カラムの種類及び酢酸アンモニウム濃度をパラメータとし、濃縮特性の検討を行った結果、陽イオン交換型固相抽出カラム OnGuardⅡH と 0.15 M 酢酸アンモニウムの組み合わせが最適であった。この場合の ^{188}Re 最大放射能濃度を WO_3 のアルミナへの吸着量、JRR-3 での 1 サイクル照射時の ^{188}W の照射終了直後の生成率及び ^{188}Re 溶離収率等から見積もると、600 MBq/ml（照射後 50 日経過時）となる。アルミナジェネレータから直接生理食塩水の溶離によって得られる ^{188}Re の最大放射能濃度が約 11 MBq/ml であることを考慮すると、最大 50 倍以上の濃縮が可能であることを明らかにした。装置化にあたっては、利用者の被ばくの軽減、利便性の向上を念頭に置き、以下の点を考慮した。1) アルミナジェネレータを遮へい 2) 装置全体を透明アクリル板（遮へいも兼ねる）の裏側に固定 3) イオン交換カラムは、使い捨てであるため、交換が容易であること 4) つなぎ目からの液漏れの心配の少ない減圧式の採用。試作した濃縮装置（右図：縦 420 mm×横 300 mm）の性能評価を実施した結果、所定の濃縮特性が得られる事を確認した。



Development of an apparatus to concentrate ^{188}Re solutions by a multi column system for cancer therapeutic experiments

HASHIMOTO, K., MOTOISHI, S., SAEKI, H., SORITA, T., MATSUOKA, H.

1P29

理研 AVF サイクロトロンによる RI の製造と有償頒布

(理研仁科セ)○江崎豊、神原正、羽場宏光、高橋和也

【はじめに】理研仁科センターでは，2007 年 10 月より，加速器技術を通じた社会貢献を目的として，^{65}Zn と ^{109}Cd の精製アイソトープを，（社）日本アイソトープ協会の協力を得て有償で頒布している。本発表では上記 2 核種の製造及び精製過程と品質評価について報告する。また，我々はガスジェット法を用いたユニークな短寿命 RI の製造も行っている。本手法では，標的物質からの化学分離が不要で，半減期が数秒程度である RI をユーザーに供給することができる。標的チェンバーには最大 5 種類の標的をスタック可能で，複数の核種を含んだマルチトレーサーを製造できるなどの利点もある。

【実験】 ^{65}Zn と ^{109}Cd はそれぞれ天然同位体組成の銅板と銀板（純度 99.99%以上，厚さ 0.125mm×直径 10mm）を 2 枚重ねたものを標的とし，AVF サイクロトロンからの 14MeV 陽子ビームによる(p,n)反応で製造した。照射後，^{65}Zn は塩酸系陰イオン交換法，^{109}Cd は塩化銀沈殿法と塩酸系陰イオン交換法を用いて化学分離を行った。また，精製 RI の比放射能や不純物濃度を評価するため，照射無しで全く同様の化学分離過程を経た対照試料を ICP-MS で測定した。一方，ガスジェット実験では，分子電着法を用いて作成した Y，Zr ならびに Pr の酸化物標的（厚さ約 100μg/cm^2）をそれぞれ 3，1，1 枚ずつチェンバーにスタックし，^{65}Zn または ^{109}Cd 用標的の上流側に配置した。照射中，反跳分離された RI を，KCl エアロゾル/He ガスジェットシステムにて 45m 離れたホットラボまで輸送し，グラスフィルター（ADVANTEC GB-100R）上に捕集した。本装置の性能評価を行うため，He ガスの流量を 0.5～2.0L/min, エアロゾルジェネレーターの温度を 580～620℃の範囲で変化させ，捕集された RI の放射能を測定した。

【結果と考察】 ^{65}Zn 及び ^{109}Cd の製造及び ICP-MS 分析結果の一例を Table 1 に示す。^{65}Zn に関しては，標的物質である銅の濃度が 1ppm であったが，分離係数が 6×10^4 であったことから，同様のイオン交換分離を繰り返すことで ppb レベルへの精製が可能である。その他の元素については，^{65}Zn と ^{109}Cd 共に全て ppb レベルであった。

ガスジェット法による RI 製造では，1.5L/min，620℃の条件下で最大の収率が得られた。一例として，ビーム強度 11μA，60 秒間で，グラスフィルター上に捕集された ^{89m}Zr，^{90m}Nb 及び ^{141m}Nd の放射能はそれぞれ 110kBq，130kBq，43kBq であった。これらの核種を用いた応用研究の例として，本討論会講演 3P17[1]ならびに 3P25[2]を参照いただきたい。

Table 1. Summary of productions of ^{65}Zn and ^{109}Cd at the RIKEN AVF Cyclotron.

	Irradiation time [hr]	Beam current [μA]	Activity [MBq]	Chemical yield [%]	Concentration [ppb]	Specific activity [kBq/ng]
^{65}Zn	41	7.3	73	99	60(Zn)	410
^{109}Cd	36	6.3	16	74	11(Cd)	340

【参考文献】

[1] 南里他，本討論会 3P17.
[2] 菊永他，本討論会 3P25.

Production of RI for Charged Distribution at the RIKEN AVF Cyclotron
EZAKI, Y., KAMBARA, T., HABA, H.,TAKAHASHI, K.

1P30

理研マルチトレーサー(MT)および MT 標識 EDTMP, DOTMP 化合物のマウス体内挙動について

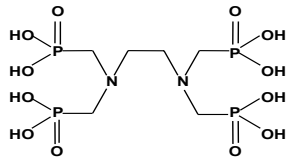
(金沢大院医系[1]、金沢大医[2]、理研[3])

○鷲山幸信[1]、中村梨沙[2]、越田晴香[2]、羽場宏光[3]、榎本秀一[3]、天野良平[1]

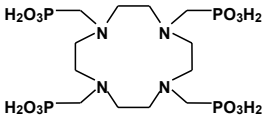
【緒言】サマリウム-153 標識エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 (EDTMP)やホルミウム-166 標識 1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン-1,4,7,10-テトラメチレンホスホン酸(DOTMP)は転移性骨腫瘍の疼痛緩和剤や多発性骨髄腫治療のための骨髄破壊照射剤として核医学の領域で利用されている。どちらのホスホン酸化合物も骨に集積する性質を有している。一般に、標識ホスホン酸化合物の利用法は、標識に選択した核種の半減期、壊変様式、放出エネルギー、標識後の薬物動態に依存する。したがって、標識化合物の実用的な適用性を調べるためにこれらの体内代謝情報を取得することは、新規放射性医薬品の開発にとって重要である。理化学研究所で開発されたマルチトレーサー(MT)法では、同一実験条件下で多数の元素について効率的かつ多元素間の関連性を持った情報を取得できる。本研究では MT 標識 EDTMP(MT-EDTMP), MT 標識 DOTMP(MT-DOTMP)および生理食塩水中の MT をマウスに投与した場合の微量元素の体内分布の違いおよび経時的変化について比較検討を行った。

【実験】理化学研究所リングサイクロトロンにて^{12}C重粒子イオンを照射してAg (99.99%)ターゲット中にMTを生成した。金沢大学にて化学分離を行いMT-生理食塩水溶液を調製した。一部のMT溶液はEDTMP, DOTMP溶液と混合してMT-EDTMP溶液, MT-DOTMP溶液とした。これらの溶液を 8 週齢ICR系雄性マウスに尾静脈投与し、1, 3, 6, 12, 24 時間経過後、血液及び臓器（肝臓、腎臓、小腸、大腸、大腿骨、脳）を摘出し、Ge半導体検出器を用いてγ線スペクトロメトリーを行った。^{57}Co, ^{65}Zn, ^{75}Se, ^{83}Rb, ^{88}Zr, ^{88}Y, ^{101}Rh等の核種を追跡し、それらの核種について各経過時間における単位重量あたりの取込率(%dose/g)を求めた。

【結果と考察】^{57}Co, ^{65}Zn, ^{101}Rhは骨への取込率がキレート溶液で増加した。^{75}Se, ^{83}Rbはキレート溶液と生理食塩水との間に大きな違いはみられず、EDTMPおよびDOTMPとキレート形成する性質がないと考えられる。^{88}YはEDTMPとキレート形成させた場合に血液、肝臓、腎臓に対する骨への取込みの比率が大きく上昇した。^{88}ZrはEDTMPとキレート形成させることにより、投与後の早い時間から骨への取込みが増加することが判明した。^{88}Y-EDTMPは骨集積薬剤として利用でき、^{88}Zr-EDTMPは早期の骨集積をみる薬剤としての利用が可能であると考えられる。



EDTMP



DOTMP

図 1. EDTMP および DOTMP の構造式

The biodistribution of Riken Multitracer and MT-EDTMP, MT-DOTMP in mice

WASHIYAMA, K., NAKAMURA, R., KOSHIDA, H., HABA, H., ENOMOTO, S., AMANO, R.