ポスター発表

第3日 10月15日（金）
13：30 ～ 15：30

P1会場（401室） 3P01 ～ 3P20
P2会場（402室） 3P21 ～ 3P43
P3会場（403室） 3P44 ～ 3P67

3P01

クロロアルカリ工場跡地付近の環境に残留する有機態ハロゲン(EOX)

(愛媛大農・ミシガン州立大環境毒性研[1]・横浜市大医[2])
○河野公栄、K. Kannan[1]、鹿島勇次[2]、松井三明[2]、J. P. Giesy[1]、脇本忠明

【はじめに】

有機ハロゲン化合物は環境残留性が強く、生物に毒性影響を及ぼすことから環境汚染物質として注目されている。環境中で安定な毒性の強い代表的な有機ハロゲン化合物としてDDTsやダイオキシン類を挙げることができる。その他、環境汚染を引き起こしている多数の人工有機ハロゲン化合物が知られている。一方、それらに加えて未知の有機ハロゲン化合物の存在も懸念される。そこで本研究では、機器中性子放射化分析法により有機態ハロゲン[extractable organohalogens: EOX(EOCl, EOBr, EOI)]を、さらに同時にGC-MS等の分析機器を用い代表的な既知の個別化合物(PCBs, HCB, HCHs, CHLs, DDTs, PCNs, PCDDs/DFs)を測定し、EOXと既知化合物による汚染を明らかにするとともに未検討の有機ハロゲン化合物の存在について検討した。特に本研究では、米国・ジョージア州で40年間、クロロアルカリ工場として操業し、現在は閉鎖されている工場跡地の産業廃棄物による環境汚染を評価する目的で、付近の河川底質と生物について検討した。

【試料と方法】

生物試料として、魚介類5種、は虫類1種、鳥類5種を、また底質試料も採取した。EOXの分析は、有機溶媒による抽出の後、無機ハロゲンを水洗除去し、濃縮の後、ポリエチレン管に入れ、日本原子力研究所の原子炉JRR-4を用いる機器中性子放射化分析法により測定した。なお、放射化には中性子束3.7x10^{13} n/cm^2・秒で、2分間照射し生成した放射性核種 ^{38}Cl (1643 keV, 2168keV), ^{80}Br (617keV, 666keV), ^{128}I (443keV)をγ-スペクトロメトリーにより計測した。またPCBs, HCB, HCHs, CHLs, DDTs, PCNs, PCDD/DFsなど代表的な人工有機塩素化合物は常法に従って有機溶媒抽出を行い、カラムクロマトグラフィーによる妨害物の除去の後、GC-ECD及びGC-MSにより定量した。

【結果と考察】

分析の結果、全ての試料からEOXは検出され、濃度順位は、EOCl≫EOBr>EOIであった。本研究で検出された魚介類試料中のEOCl濃度は、これまで報告されているEOCl濃度に比べ最も高濃度であった。このことは、クロロアルカリ工場は有機塩素化合物による環境汚染の汚染源になりうることを示唆している。また底質中のEOCl濃度も比較的高く、これまで報告されている製紙工場の廃水の影響を受けている底質中の濃度に匹敵した。因みに製紙工業では、塩素が漂白過程で使われ、廃水中に二次的に生成した有機ハロゲン化合物が高濃度含まれていることが知られている。

さらにPCBs, PCDD/DFs, PCNs, 有機塩素系農薬類など既知化合物のEOClに占める割合は平均で各々48, 35, 5-25, 1-14, 4.2%であった。この結果は、EOClを構成する有機塩素化合物の多くが未知化合物であることを意味している。これら未知有機塩素化合物の底質と生物における蓄積性について検討したところ、比較的強い蓄積性を示した。このことは、未知化合物が食物連鎖を通じて高次生物に濃縮される可能性を示唆している。これら未知化合物の化学構造の解明とその毒性的な影響評価について、さらに検討が必要である。

Extractable organohalogens (EOX) in sediment and organisms collected at a former chloralkali facility

Kawano, M., Kannan, K., Kashima, Y., Matsui, M., Giiesy, J. P. , Wakimoto, T.

3P02

セレン欠乏ラット肝細胞分画中の元素分布

（昭和薬大、理研*）○松本謙一郎、上田幸代、浦田ひろみ、遠藤和豊、
蛭沼利江子*、榎本秀一*、安部靜子*、安部文敏*

【はじめに】セレン（Se）は生体内必須微量元素の一つであり、生体内では酸化的障害に対する防御因子として重要な働きをしており、また甲状腺ホルモンの機能調節にも深く関っていると考えられている。更に様々な金属元素に対する拮抗作用が知られており、それらの金属元素との相互作用についても注目されている。これまで我々の研究室においても、Seとその他の金属元素との関連を明らかにする目的から、中性子放射化分析法、あるいはマルチトレーサー法を用いて、Se欠乏ラット生体内における様々な元素の動態について解析を行ってきた。

これまでにSe欠乏症におけるFe過剰症の併発が多くの文献で報告されていおり、SeとFeとの何らかの相互作用が示唆されている。最近、Se欠乏ラット肝における鉄（Fe）の取り込み増加がマルチトレーサー法を用いて確認された。しかし、Se欠乏からFe過剰にいたる具体的な機構はあまりよく解っていない。そこで今回は各元素の動態を更に詳しく解析するため、中性子放射化分析法によって肝臓の細胞分画におけるFe、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、コバルト（Co）の分布を調べると同時に、マルチトレーサー法を用いて各画分への各元素の取り込み量を調べ比較した。

【方法】妊娠確定15日のWistar系ラットを購入し、市販のSe欠乏餌と超純水を与えて飼育し仔を出産させた。出産後も親ラットには同様のSe欠乏餌と超純水を与えて飼育を続けた。仔ラットは4週目に離乳し、その後はSe欠乏餌と超純水を与えて実験に用いるまで飼育した。

8週齢の雄ラットをペントバルビタールで麻酔し腹大動脈から脱血した後、直ちに肝臓を生理食塩水（0.9% NaCl）で充分に灌流し摘出した。肝臓1 gに対して3 mlの1.15% KClを加えホモジナイズした。得られた肝ホモジネートを2,500 ×gで20分間遠心し残渣と上清1に分離した。次に上清1を9,000×gで15分間遠心しミトコンドリア画分（Mit）と上清2に分離した。更に上清2を100,000×gで60分間遠心しミクロソーム画分（Mic）と可溶性画分（CS）を分取した。得られたMit、Mic、CSを凍結乾燥した後、それぞれ一定量を怦取し立教大学原子力研究所の原子炉で中性子照射を行った。

8週齢の雄ラットをエーテルで麻酔しマルチトレーサー溶液100 μlを尾静脈より投与した。2日後、上記と同様にMit、Mic、CSを得た。但し凍結乾燥は行わず、湿重量で一定量をチューブに分取した。

各試料をGe半導体γ線検出器で測定して、放射化した試料から各元素の分布を、マルチトレーサー投与試料からは元素の取り込み量ををそれぞれ解析した。

【結果と考察】放射化分析の結果から、Feは正常ラットでもSe欠乏ラットでも主にMicに分布しており、Se欠乏ラットではMicの分布量が有意に増加することが分かった。Mnは測定した3画分の間では分布に有意な差はみられなかった。ZnはCSに比較的多く分布していた。MnおよびZnについては正常ラットとSe欠乏ラットの間で有意な差はみられなかった。Se欠乏ラットでは各画分においてCoの分布量が有意に少なかったが、これは餌中のCo量を反映しているものと思われる。

マルチトレーサー法の結果より、肝臓へ取り込まれたFeはMitおよびMicに分布することがわかた。CSではFeの分布は認められなかった。正常ラットMitへのFeの分布は一例でのみ確認された。正常ラットよりもSe欠乏ラットでFeの取り込み量が多い傾向は見られたものの、既に報告されている様な有意な差は得られなかった。今回の正常ラット試料ではFeのγ線ピーク検出が困難であったため、ピーク検出による誤差が大きく影響した結果と思われる。現在も各試料の測定を続けており、再度検討を行う予定である。MnおよびZnは正常ラットおよびSe欠乏ラットともにMicへ比較的多く取り込まれていることがわかったが、どの画分においても正常ラットとSe欠乏ラットの間で有意な差は見られなかった。CoはMitおよびMicにおける取り込み量がSe欠乏ラットで有意に増加していた。これが元々のCo分布量に起因するものかどうかは不明である。

Distribution of Elements in Cell Fraction of Selenium-Deficient Rat Liver

Matsumoto, K., Ueda, Y, Urata, H., Endo, K., Hirunuma, R., Enomoto, S., Ambe, S., Ambe, F.

3P03

ラットの即発γ線分析

(都立大院理・理研[1]) ○大浦泰嗣，榎本秀一[1]，中原弘道

[はじめに] 動物や植物中の微量元素濃度が生体内分布や特定器官での役割解明のため，様々な方法で定量されている．一般的に，動物の臓器中の元素濃度を定量するためには屠殺する必要がある．したがって，例えば，同じ個体を使って臓器中の投与した元素濃度の時間変化を追うことはむずかしい．もし，同じ生きていてる個体を使ってこの元素分布の時間変化や代謝研究が行うことができれば，個体差による変動のない何かおもしろい情報が得られるに違いない．そこで，これまで大型考古学的試料に適用し，その有用性を示してきた内標準法を用いる即発γ線分析法を生体試料に応用した．最終目標は，動物を生かしたまま中性子照射し，各臓器中の元素濃度の時間変化を得ることである．まず，その前段階として，ラットから摘出した臓器のPGA法による分析と予備的に生きたラットの中性子照射を行ったので，その結果を報告する．

[実験] 中性子照射は日本原子力研究所JRR-3M実験ホール内の即発γ線分析装置にて行った．内標準法によりHとの濃度比を算出した．

[ラット臓器] PGA法で高感度なB，Cd，またはHgを腹腔内投与したラットから脳，肝臓，腎臓，筋肉，骨を投与3時間，22時間，ならびに65時間後に摘出し，照射直前まで冷凍保存した．解凍後，新たな処理を施さずそのまま冷中性子または熱中性子を1～3時間照射し，即発γ線を測定した．Bは投与3時間後に摘出した臓器にのみ検出され，22時間後と65時間後の臓器では検出されなかった．Bは吸収後すぐに尿へ排泄されるという報告と矛盾しない結果が得られた．一方Cdは脳では検出されず，また，Cd/H比は腎臓より肝臓の方が大きかった．そして，Cd/H比は肝臓と腎臓ともに経過時間が増加するに従い，徐々に増加した．Hgは投与3時間後の臓器のみ分析を行った．Hg/H比は腎臓が一番大きく(158±4)，脳と骨では検出できなかった．Hgは主に腎臓に蓄積されることが知られており，Hg/H比でも同じ傾向が得られた．本方法で試料に特別な処理を施さずに，非常に簡単にB/H，Cd/H，Hg/H比を定量することができた．試料処理中の飛散に注意する必要のあるHgに対しては特に有効であろう．

[生きたラットのPGA] 既存の中性子ビームサイズは20mm×20mmと，ラット体内の臓器を直接照射するには大きすぎる(ねらった臓器以外も照射されてしまう)ので，厚さ20mmの^{nat}LiFブロックでコリメータを製作し，10mm×10mmのビームサイズにした．ビームサイズはイメージングプレートを用いて確認した．Cdを投与したラットに麻酔をかけ，開腹後，テフロン製架台に寝かせ肝臓に中性子を照射した．照射後，肝臓を摘出し，もう一度即発γ線測定を行い，同じCd/H比が得られるか確認した．その結果は，体内照射の場合が20.8±1.3で，摘出照射のときが34.6±0.6であり，同じ定量値がえられなかった．今後は，これの原因を探るとともに，同じラットを用いた時間変化の測定を試みていく予定である．

Prompt gamma ray analysis of rats.

Oura, Y., Enomoto, S., Nakahara H.

3P04

薄膜中の炭素、窒素の非破壊光量子放射化分析

(NTT PH研、KEK*、核理研**)
○鹿野弘二、加藤正明、桝本和義*、大槻　勤**

1.はじめに　近年、材料の薄膜化が進み、薄膜作製のための基板表面や作製された薄膜中ならびにその表面における軽元素のキャラクタリゼーションが益々重要になってきている[1,2]。軽元素の正確な定量には荷電粒子放射化分析法が最適である[3]。しかし、バルク分析と異なり、薄膜分析では分析試料と比較標準試料の阻止能の違いを補正する近似法がないため、あらかじめ薄膜標準試料を用いて測定した目的核反応の励起関数と試料の厚さ（深さ）方向に変化する阻止能から数値計算によりこの違いを補正しなければならない[4]。一方、中性子および光量子放射化分析法ではバルクの比較標準を用いて薄膜中の軽元素量を正確に定量できる。そこでBについては中性子即発γ線分析でB量を決定したB薄膜を荷電粒子放射化分析の薄膜標準試料として用いた[4,5]。しかしながら、C、N、Oの薄膜標準試料はこれまで作製されていなかった。本研究では、荷電粒子放射化分析用のCおよびNの薄膜標準試料を作製することを目的として、Si基板上に作製した炭化(SC)膜、窒化(SN)膜中のC、Nの非破壊光量子放射化分析を行なった。

2.実験　*試料*　分析に用いた薄膜試料はSi基板（100 φ x1mm厚）上に作製したSC膜およびSN膜で、膜厚は約0.1、0.3、0.6 μmである。これを、5x5mmに切断して分析試料とした。また、比較標準試料には5x5mmに切断した厚さ0.5mmのグラファイト板ならびに窒化ホウ素焼結体を用いた。*照射と測定*　分析試料2枚の薄膜面を重ねて厚さ8 μmのAl箔に包み照射試料とした。これをAl箔で包んだ比較標準試料2枚で挟み、石英管（内径9 φ mm）に挿入した。石英管内を真空にし、Heで置換する操作を繰り返した後、封入した。制動放射線照射は東北大学理学部付属原子核理学研究施設の電子線加速器により、照射エネルギー25～30MeVで10min行った。放射能測定はGe(Li)検出器−4096ch波高分析装置により繰り返し行い、511keV γ線の減衰曲線を求めた。

3.結果と考察　*妨害核反応*　$^{12}C(\gamma,n)^{11}C(\beta^+$、半減期20.38min)および$^{14}N(\gamma,n)^{13}N(\beta^+$、9.96 min)反応に対する共存元素からの妨害核反応を検討した結果、照射エネルギーを30MeV以下にすることで無視できることがわかった。また、He置換した照射ではSi基板から$^{29}Al(\beta^-$、6.6min)のみ生成するが、これらの妨害は照射後約30minで無視できることがわかった。このことから、試料封入時にHe置換を行えば大気からの汚染を防止でき、C、Nの非破壊分析が可能なことがわかった。なお、本法の定量限界値はCで0.6 μg/cm^2、Nで6 μg/cm^{2}であった。*定量結果*　本法により種々の膜厚のSC膜、SN膜中のC、Nの非破壊分析を行った結果を表1に示す。表より、8～38 μg/cm^{2}のCおよび9～53 μg/cm^{2}のNが定量され、いずれも膜厚の増加にしたがい元素濃度が増大することがわかる。また、膜厚分布を測定し、これら薄膜試料が荷電粒子放射化分析用の軽元素標準試料として適用できることを明らかにした。

Table 1 Analytical results for carbon and nitrogen in thin films.

Sample	Thickness (μm)	Concentration (μg/cm^2)
SC-1	0.1	7.9±0.6
SC-2	0.3	19.5±0.6
SC-3	0.6	37.8±0.7
SN-1	0.1	9.0±0.8
SN-2	0.3	27.1±0.6
SN-3	0.6	53.0±3.0

参照文献

1) 高萩、応用物理 166(1997)1311
2) 池田他、応用物理 166(1997)1326、
3)K.Shikano, et al., J.Radioanal.Nucl.Chem.,167(1993)81
4)H.Yonezawa, et al., J.Radioanal.Nucl.Chem.,217(1997)289
5)C.Yonezawa, et al., J.Radioanal.Nucl.Chem.,198(1995)125

Determination of carbon and nitrogen in thin films on silicon substrates by non-destructive photon activation analysis

Shikano, K., Katoh, M., Masumoto, K., Ohtsuki, T.

3P05

Ｍｎ濃度の比較的高い鉄鋼試料中のＭｎとＶのＩＮＡＡ

（立教大・原研）　戸村健児・○戸室裕行

１．はじめに

Ｍｎ濃度の高い鉄鋼試料中のＭｎやＶのＩＮＡＡにおいては，　高計数率に伴うPile-up効果を補正したり，　中性子自己遮蔽について検討する必要がある．ここでは日本鉄鋼協会（ＪＳＳ）の標準鉄試料を例に Pile-up補正と中性子自己遮蔽の影響について検討した結果を報告する．

２．方法

立教炉のＲＳＲで１～３分照射し，　Ｇｅ検出器より２０㎝の距離で　Live-time Modeで２～３分計数する．Pile-upの補正は^{137}Ｃｓと^{60}Ｃｏ線源を使い全計数率とPile-up効果の関係を予め求めておき，この結果を使い行った．

中性子自己遮蔽については試料採取量を変える方法と酸に溶解し水に希釈する方法の２つによって検討した．

３．結果及び考察

ＪＳＳの鋳物用銑１種１号Ａ（１１０－９），低合金鋼２号（１５１－１１）と微量元素分析専用鋼（１７０－５）の各２ｇを１分照射し，照射後３～５分後と約３時間後に１８０秒間計数を行い，　Pile-up補正なしと補正をしてＭｎを定量した結果を比較したのがＴａｂｌｅ　１である．　これから明らかなようにPile-up補正を行えば計数率が高い照射直後でも，計数率が低くなって測定した結果とほぼ同じとなり，Ｖのような短半減期核種を生成する元素のＩＮＡＡも可能であることがわかった．ただし試料重量を２ｇも採ったため中性子自己遮蔽によってＪＳＳの保証値より低い値が得られた．

Table 1　Comparison of Mn contents obtained without and with the Pile-up correction

Sample JSS No.	Certified value (%)	Counting time after irradiation (min)	Dead time (%)	Results(%)	
				Without Pile-up	With Pile-up
110-9	0.44	5	17.8	0.361	0.420
		394	2.8	0.399	0.409
151-11	1.61	3	63.9	0.825	1.31
		241	20.6	1.23	1.46
170-5	0.40	3	16.1	0.326	0.373
		207	6.1	0.352	0.371

試料の量を変えてＪＳＳ　１５１－１１中のＭｎとＶをＩＮＡＡで定量した結果をＴａｂｌｅ　２に記す．

これから明らかなように試料量を減らすことによりＭｎとＶの保証値１．６１％と６１０ｐｐｍに近づく．２ｇ以上の試料を採ることは中性子自己遮蔽の影響を受け危険であるので，できれば試料量は０．５ｇ以下にすることが望ましい．

Table 2

Sample weight(g)	2.003	1.043	0.5283	0.2024
%Mn	1.46	1.52	1.55	1.54
ppmV	492	563	586	579

The determination of Mn and V in iron samples containing considerable amounts of Mn by INAA.
Tomura, K., Tomuro, H.

3P06

シダ植物成熟葉と未成熟葉中の希土類元素分布について

（京大原子炉・京大演習林[1]）○高田実弥、西村和雄[1]、田中愛子、
藤井紀子、赤星光彦

我々は既にシダ植物がその葉組織中に希土類元素を特異的に集積することを報告してきた。しかしながら、採集地点と植物種の異なる多くの試料中の希土類元素の分布パターンは極めて大きな変動を示すため、正確な含量に言及するには困難があった。今回、採集地点を京都大学芦生演習林に、また、試料もシシガシラに限定し、かつ、同じ個体から成熟葉と未成熟葉とを同時に採集した試料 200 個体を用いて既定の方法で放射化分析をおこなったところ、未成熟葉では希土類元素の集積は観察されず、またそれぞれの変動も 1～2 桁小さくなることが判った。

方法：1998 年 8 月に京都大学芦生演習林にて採集したシシガシラを既定の方法で処理し、京大原子炉を利用して放射化分析にかけた。なお採集時に同一個体から必ず未成熟葉（葉長 5cm 以下に限定）同時に採集し、成熟葉とは分けて分析した。

結果と討論：測定結果の一例として未成熟葉（○）と成熟葉（●）に分離してプロットされた La-Sm 含量の散布図を図１に示す。成熟葉、未成熟葉の集団はそれぞれ 2 桁程度の測定範囲におさまることが明らかである。比較のため、従来の条件（日本各地７カ所から採集された７種類のシダ植物）で得られた同じ La-Sm 含量の散布図を図２に示す。

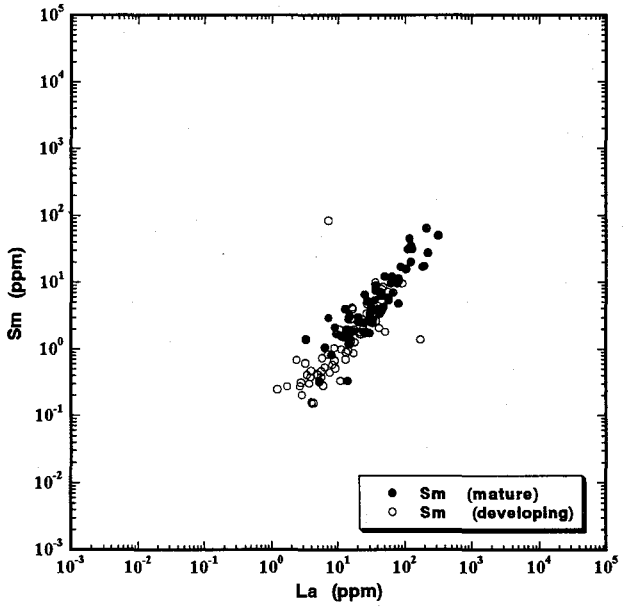


Fig 1. Correlation between the La and Sm contents in mature and developing fern leaves of *Blechnum*.

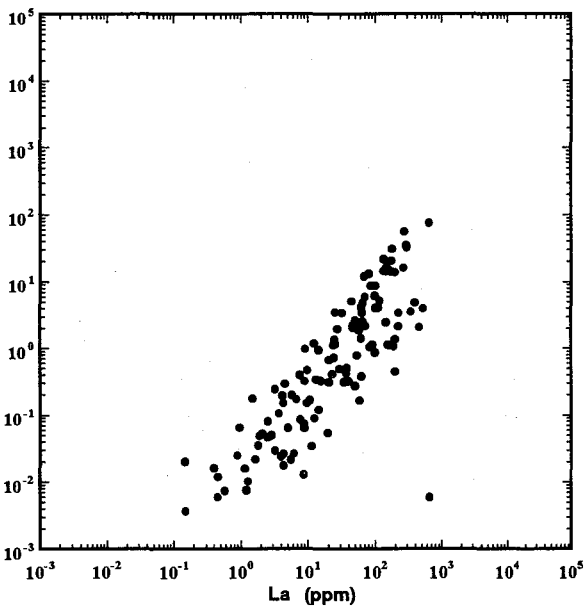


Fig 2. Correlation between the La and Sm contents in fern leaves.

シダ植物葉中の希土類元素含量の変動が４桁以上に広がる原因として、採集地点の違い、植物種の違い等が考慮されてきたが、今回の測定によって、さらに同一個体の中でも成熟未成熟の違いが変動の原因となることが明らかにされた。未成熟葉では含量は低く、他の植物にも見られるレベルであり、集積とは考えられない。すなわちシダ葉は成長段階において希土類元素を集積するものと考えられる。

Rare Earth Element Concentrations in Mature and Developing Leaves of Fern Collected from the Same Site

Takada J., Nishimura K., Tanaka Y., Fujii N., Akaboshi M.

3P07

琵琶湖の堆積物および間隙水中の微量元素の放射化分析

(愛知医大[1)]、名大年代セ[2)]、京大学原子炉[3)]、琵琶湖研[4)]、四日市大環境情報[5)])
○小島貞男[1)]、小田寛貴[2)]、中村俊夫[2)]、高田實彌[3)]、横田喜一郎[4)]、古川路明[5)]

【はじめに】琵琶湖は近畿地方の 1400 万人の水資源であり、その環境保全は社会的に重要な問題である。琵琶湖における化学元素の濃度や分布の時間的、空間的変動を調査することは、環境保全の基礎的な研究として有意義である。琵琶湖の湖底堆積物中の微量元素の分布については従来からよく研究が行われてきた。堆積物中での元素の動きが、その元素の酸化還元反応との関連が認識されており、湖の富栄養化との関係で興味を持たれている。堆積物中での元素の移動は、堆積物中の元素の分析に加え、間隙水中の元素の分析を行うことにより、より理解を深めることができる。本研究では湖底堆積物、間隙水および直上水中の微量元素の鉛直分布を求め、それらの元素の堆積物中での続成課程を明らかにするとともに、琵琶湖における富栄養化に関する知見を得ることを目的としている。

【実験】琵琶湖の堆積物試料および間隙水試料の採取には、「はっけん号」(琵琶湖研) を利用した。堆積物試料の採取にはＫＫ式コアラー (55mm φ) を用いた。20 ～ 40cm の柱状試料を採取し、船上において 0.5 ～ 2cm 毎に分取した。分取した堆積物を遠心分離管に詰め、窒素雰囲気下で遠心分離を行った。間隙水をポアサイズ 0.45 μ m のフィルターでろ過し、堆積物から分離た。堆積物表面の直上約数 cm の水も採取した。試料を研究室に持ち帰った後、間隙水、直上水、堆積物の各試料を冷凍した後、真空凍結乾燥機を用いて水を除去した。乾燥させた試料について京大原子炉で非破壊γ線スペクトロメトリによる中性子放射化分析を行った。短寿命の ^{24}Na、^{28}Al、^{56}Mn は京大原子炉で、^{46}Sc、^{59}Fe、^{60}Co、^{76}As、^{122}Sb などの中長寿命核種は愛知医大の井戸型 Ge 検出器で測定した。

【結果と考察】1998 年 11 月 11 日に琵琶湖北湖の水深 88.9m の地点から採取した試料について、間隙水と直上水の分析結果を表１に示した。Na、Al、Mn、Fe および As の濃度は他の元素に比べて 100 倍以上高くなっている。この５元素の中で Na は直上水と間隙水で濃度がほぼ等しくなっているが、他の４元素は間隙水中での濃度が非常に高くなっている。堆積物中の元素濃度の鉛直分布は Mn と As を除いては大きな変動を示さない。堆積物中の Na に対する堆積物中の Mn および As の濃度比 $(X/Na)_{Sed}$ と直上水の濃度比 $(X/Na)_{BW}$、間隙水の濃度比 $(X/Na)_{PW}$ を比較すると、$(X/Na)_{BW} < (X/Na)_{Sed} < (X/Na)_{PW}$ であり、Mn および As は間隙水への溶出が Na を上まわっていることが分かる。他の元素では $(X/Na)_{BW} < (X/Na)_{PW} < (X/Na)_{Sed}$ となっている。しかしながら Fe の直上水における $(Fe/Na)_{BW}/(Fe/Na)_{Sed}$ 比は 10^{-3} より小さいが、間隙水中では $(Fe/Na)_{PW}/(Fe/Na)_{Sed}$ 比は深くなるにつれ高くなり、深さ 30cm では約 0.4 にまで上昇している。このような変動は堆積物中における還元的な雰囲気による、Mn や Fe などの元素の還元反応が反映されたものであるが、学会当日には季節変動、試料採取場所による違いについても考察を行う予定である。

表１．間隙水および直上水中の微量元素濃度 (1998 年 11 月 11 日採取：C10 水深 88.9 m)

試料	Na/μ g・cm^{-3}	Al/μ g・cm^{-3}	Sc/μ g・cm^{-3}	Mn/μ g・cm^{-3}	Fe/μ g・cm^{-3}	Co/μ g・cm^{-3}	As/μ g・cm^{-3}	Sb/μ g・cm^{-3}
直上水	8.19 ± 0.11	0.090 ± 0.016	1.99E-06 ± 4.3E-07	0.2050 ± 0.0027	0.0180 ± 0.0030	3.65E-05 ± 4.8E-06	0.00202 ± 0.00005	1.54E-04 ± 0.07E-04
0-0.5 cm	8.59 ± 0.19	0.254 ± 0.060	3.52E-05 ± 1.3E-06	11.744 ± 0.051	2.449 ± 0.020	5.24E-04 ± 1.8E-05	0.0936 ± 0.0011	2.82E-04 ± 1.5E-05
0.5-1 cm	8.83 ± 0.18	0.337 ± 0.111	4.00E-05 ± 1.4E-06	12.477 ± 0.052	3.869 ± 0.027	5.61E-04 ± 1.9E-05	0.1199 ± 0.0015	2.85E-04 ± 5.9E-05
1-2 cm	10.22 ± 0.26	LLD	2.33E-04 ± 4.4E-06	14.325 ± 0.068	7.127 ± 0.063	6.17E-04 ± 3.7E-05	0.2370 ± 0.0027	1.44E-04 ± 2.1E-05
2-3 cm	10.90 ± 0.28	1.073 ± 0.077	5.09E-04 ± 6.7E-06	14.158 ± 0.064	10.173 ± 0.081	7.34E-04 ± 4.7E-05	0.2315 ± 0.0030	LLD
3-4 cm	10.07 ± 0.25	LLD	2.18E-04 ± 3.2E-06	11.651 ± 0.055	7.663 ± 0.049	1.42E-03 ± 3.8E-05	0.1443 ± 0.0020	LLD
4-5 cm	9.37 ± 0.24	LLD	3.42E-05 ± 3.1E-06	12.758 ± 0.058	14.668 ± 0.090	6.95E-04 ± 3.5E-05	0.2179 ± 0.0028	LLD
5-7 cm	9.20 ± 0.22	0.452 ± 0.119	6.59E-05 ± 2.9E-06	12.671 ± 0.057	14.038 ± 0.082	9.80E-04 ± 3.6E-05	0.1767 ± 0.0020	1.24E-04 ± 1.6E-05
19-21 cm	9.29 ± 0.25	0.187 ± 0.045	2.35E-05 ± 3.6E-06	15.488 ± 0.069	17.698 ± 0.117	2.23E-03 ± 6.6E-05	0.1548 ± 0.0022	LLD
29-31 cm	10.34 ± 0.28	0.317 ± 0.087	9.57E-05 ± 4.5E-06	16.355 ± 0.075	25.551 ± 0.143	1.65E-03 ± 5.4E-05	0.1994 ± 0.0024	1.42E-04 ± 1.3E-05
39-41 cm	11.59 ± 0.36	LLD	1.14E-04 ± 5.8E-06	17.909 ± 0.091	25.740 ± 0.164	1.98E-03 ± 7.3E-05	0.2003 ± 0.0030	LLD

Studies on behavior of trace elements in sediment and pore water of Lake Biwa by neutron activation analysis.

Kojima, S., Oda, H., Nakamura, T., Takada, J., Yokota, K., Furukawa, M.

3P08

サイクル機構における加速器質量分析計の性能と同位体地球化学的研究への応用

サイクル機構　東濃地科学センター　○濱　克宏、徐　勝

1．はじめに

核燃料サイクル開発機構（サイクル機構）東濃地科学センターでは、高レベル放射性廃棄物地層処分の研究開発の基盤となる研究（地層科学研究）を、岐阜県東濃地域（土岐市～瑞浪市）において実施している。地層科学研究においては、地表から地下深部までの地層（地質環境）の長期安定性、ならびに地質環境が本来備える特性やそこに生起している現象について過去・現在を究明し、将来変化を予測するための技術開発を目的としている。本研究を実施するためには、深部地下水および岩石の年代に関するデータが必要であり、年代測定技術の開発を行う必要がある。

深部地下水および岩石の年代測定技術開発の一環として、サイクル機構では、平成８年度に加速器質量分析計を導入し、試運転、性能確認試験、を経て、平成１１年度より定常運転を開始した。本報では、加速器質量分析計の仕様、性能確認試験結果、同位体地球化学的研究への応用例を報告する。

2．実施内容

① 加速器質量分析計の導入

タンデム型加速器質量分析計（NEC製15SDH-2ペレトロン）を導入した。

・最大加速電圧：5MV

・測定対象核種：^{14}C,^{35}Cl,^{10}Be,^{129}Iなど

② 性能確認試験

IAEA標準試料を用いて、^{14}C測定精度および確度を測定した。

③ 地下水試料の測定

東濃地域の堆積岩中に掘削された試錐孔（深度約150m）から、採水深度の圧力・雰囲気を保持したまま地下水を採取し、^{14}C濃度の測定を行った。

3．結果と考察

① 性能確認試験

IAEA-C1(0.00 pMC)試料を測定した結果、試料前処理から測定までのﾊﾞｯｸｸﾞﾗｳﾝﾄﾞは0.12pMCであった。このﾊﾞｯｸｸﾞﾗｳﾝﾄﾞを考慮すると、全てのIAEA標準試料について、誤差範囲内で標準値と測定値は良い一致を示した（表）。なお、相対標準偏差は0.2%程度であった。

② 地下水試料の測定結果

地下水中の^{14}C濃度測定値に、岩石・化石の溶解によるデッドカーボンの供給の補正をい、地下水の^{14}C年代を算出した結果、約１万年の値が得られた。

表．IAEA 標準試料測定結果

IAEA Code	IAEA 標準値 ^{14}C (pMC)	測定値 ^{14}C (pMC)
IAEA-C1	0.00 ± 0.02	0.12 ± 0.01
IAEA-C2	41.14 ± 0.03	41.23 ± 0.10
IAEA-C3	129.41 ± 0.06	129.31 ± 0.28
IAEA-C4	0.32 ± 0.12	0.31 ± 0.01
IAEA-C5	23.05 ± 0.02	23.13 ± 0.08
IAEA-C6	150.61 ± 0.11	150.54 ± 0.19
IAEA-C7	49.54 ± 0.13	49.77 ± 0.11
IAEA-C8	15.03 ± 0.18	15.04 ± 0.12

Performance of Accelerator Mass Spectrometer and its Application to the Study on Isotope Geochemistry

Hama,K., Xu Sheng

3P09

Rf硝酸錯体の電子状態

（原研）　○平田勝, Turgut Bastug, 永目諭一郎

1.はじめに

１０４番元素であるRfは超アクチノイド系列の最初の元素として化学的に非常に興味深い。このRfは周期表上では4A族に属しており、その化学的性質は同族元素であるZr, Hfと類似しているはずである。しかしながら、重元素特有の価電子帯での相対論的な効果によって外殻の電子配置は通常の4A族と異なることが予測される。さまざまな気相、溶液中における実験結果から、Rfは４価であることが知られている。しかしながら、その４価の状態がZr^{4+}, Hf^{4+}に近いのか、それともTh^{4+}, Pu^{4+}に近いのかという疑問が残されており、これを解決することが近年の超アクチノイド元素の実験的、理論的研究の課題の一つとなっている。

我々は、相対論密度汎関数法を用いてRf硝酸錯体の電子状態計算を行い、Zr, Hf等の4A族と比較することにより類似点、相違点を見出そうと試みた。

2.計算方法

電子状態計算には、相対論密度汎関数法[1]を用いた。基底関数としては、Rfは1s~7p軌道までを、O,Nは1s~2p軌道、Hは1s軌道の数値基底関数を用いた。硝酸錯体の構造は、４価の$Th(NO_3)_4(H_2O)_4$, $Ti(NO_3)_4$などを基にして、Fig.1 に示すモデルクラスターを選んだ。

3.結果および考察

Fig.2に$Zr(NO_3)_4(H_2O)_4$, $Hf(NO_3)_4(H_2O)_4$および$Rf(NO_3)_4(H_2O)_4$の価電子帯のエネルギーレベル構造を示す。HOMO近傍の被占軌道は硝酸の酸素の2p軌道が主成分であり、LUMOは、Zr系、Hf系については、Zr 4dおよびHf 5d軌道が主成分であった。しかしながら、Rf系では硝酸および水分子の酸素の2p軌道が主成分であり、Rf6d軌道はやや高いエネルギー位置に現れることが分かった。また、HOMO-LUMO間のエネルギーギャップは、Zr=2.95eV, Hf=3.11eV, Rf=3.04eVであり、Hf > Rf > Zrの順に僅かながら減少する。4A族の基底状態での電子配置は、$(core)d^2s^2$であり、これらのd^2s^2電子を失って４価のイオン($(core)d^0s^0$)を形成する。錯体を形成した時のこれらのd軌道、s軌道への電子の流れ込み方は、それらのイオン性を特徴づけており大変興味深い情報である。セルフコンシステント計算後のd電子数は、Rf(2.832) > Zr(2.814) > Hf(2.664)の順に減少し、s電子数は、Rf(0.325) > Hf(0.279) > Zr(0.199)の順に減少することから、Zr, Hfと比較してRfはよりFig.1のような錯体構造が安定であることが予測できた。

[1] T. Bastug et al., Phys. Rev. A, 55, 1760 (1997)

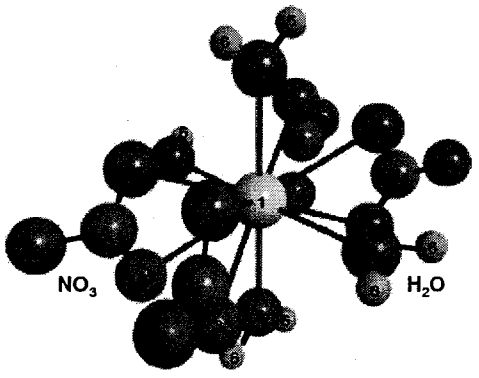


Fig. 1 Model cluster of $Rf(NO_3)_4(H_2O)_4$

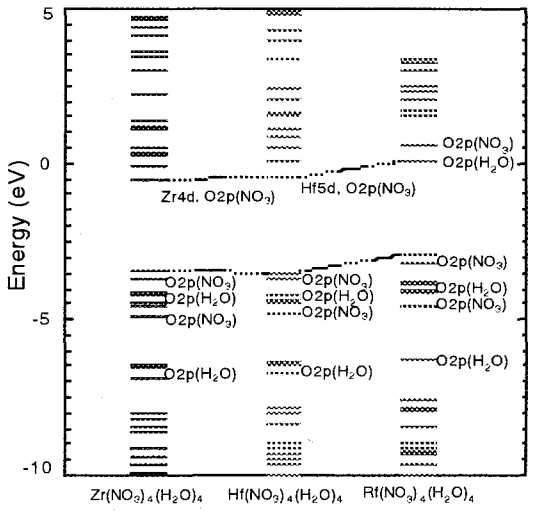


Fig. 2 Valence energy level structures for $M(NO_3)_4(H_2O)_4$ complexes

Electronic structure of Rutherfordium nitrate
Hirata, M., Bastug, T., Nagame, Y.

3P10

オンライン同位体分離器を用いた軽元素不安定核の分離(2)

(原研)
○長　明彦、関根俊明、小泉 光生

【はじめに】

我々は原研高崎AVFサイクロトロンに接続したオンライン同位体分離器(TIARA-ISOL)を用いて、核物性研究のプローブとして軽元素のオンライン分離を行っている。75MeV $^{12}C^{3+}$ ビーム及び220MeV $^{12}C^{5+}$ ビームをSiCセラミックターゲットに照射した結果を、昨年報告したグラファイトターゲットの結果と比較する。

【実　験】

TIARA-ISOLでは核反応生成物を表面電離型イオン源でイオン化・分離している。表面電離型イオン源ではアルカリ金属が効率よくイオン化できるので、^{37}K($T_{1/2}$ = 1.226 s)を生成するためにSiをターゲット物質としてイオン源に取り付ける方法を検討した。このイオン源は、高温に熱せられるためSi金属(融点1410℃)より高融点でターゲットの成型がしやすいSiCセラミック(融点～1600℃)を使用した。0.2 mm^t SiCセラミック円板をイオン源蒸発室内にターゲット兼捕獲箔として置いて照射した。照射に用いたイオンビームは75 MeVの$^{12}C^{3+}$ビーム(100 MeVの$^{16}O^{4+}$ビームを数%含む)と、220 MeVの$^{12}C^{5+}$ビームである。核反応生成物は表面電離型イオン源でイオン化し、ISOLで質量分離したあとテープ装置に捕集し、ビーム収集位置、テープ移送測定位置の両方でγ線スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

Cをターゲットとして生成する^{20}Na, ^{21}Na, ^{24m}Na, ^{24g}Na,^{25}Na, ^{25}Al, ^{26m}Alに加えSiをターゲットとした^{36}K,^{37}K,^{38}K,^{39}Ca,^{42}Scの分離が確認できた。グラファイトターゲットを75 MeVで照射する実験で確認された^{24m}Na ($T_{1/2}$=20.20 ms)の分離が確認され、捕獲材の性状に依存せずNaは非常に速く放出されていることが確認できた。同じくアルカリ金属の^{36}K($T_{1/2}$=342 ms)も確認できた。イオン源構造材への影響として、SiCセラミックターゲットの場合グラファイトターゲットと比較して一次ビーム入射窓として用いているTa金属箔(1.5 μm^t)に照射終了後、脆化が見られた。アルカリ金属のイオン化に関してはイオン源運転温度を低く設定してもイオン化効率に影響が出にくいので、Si金属、SiO_2などをターゲットとした実験を検討していく。

Table 1 Nuclides produced in the SiC target and separated by the TIARA- ISOL

Nuclide	Reaction	$T_{1/2}$	γ-ray energy used for identification (keV)
^{20}Na	$^{12}C(^{12}C,p3n)$	447.9 ms	1633.6
^{21}Na	$^{12}C(^{12}C,p2n)$	22.4 9s	350.7
^{24g}Na	$^{12}C(^{13}C,p)$	14.9590 h	1368.6
^{24m}Na	$^{12}C(^{13}C,p)$	20.20 ms	472.2
^{25}Na	$^{16}O(^{12}C,3p)$	59.1 s	974.7
^{25}Al	$^{16}O(^{12}C,p2n)$	7.183 s	511($\gamma^{\pm}$)
^{26m}Al	$^{16}O(^{12}C,pn)$	6.3452 s	511($\gamma^{\pm}$)
^{36}K	$^{12}C(^{28}Si,p3n)$	342 ms	1970.3
^{37}K	$^{12}C(^{28}Si,p2n)$	1.23 s	2796.0
^{38}K	$^{12}C(^{28}Si,pn)$	7.64 m	2167.4
^{39}Ca	$^{16}O(^{28}Si,\alpha n)$	0.86 s	511($\gamma^{\pm}$)
^{42}Sc	$^{16}O(^{28}Si,pn)$	62 s	436.9

On-line Isotope Separation of Unstable Light-element Nuclides(2)

Osa, A., Sekine,. T., Koizumi, M.

3P11

テクネチウム98の半減期

○小林貴之、末木啓介[1]、海老原充[1]、中原弘道[1]
(日大・文理、都立大院[1])

【はじめに】

テクネチウムは'MISSING ELEMENT'として、最終的にSegreらによって加速器を用いて人工的につくられるまでに、いくつかの43番元素発見の報告があったが確認されるに至らなかった。テクネチウム発見後、その存在を地球上物質中などに求めたが現在も核合成が行われていると考えられる星のスペクトル中や天然原子炉痕などにのみ存在が確認されただけである。これは地球の年齢およそ46億年に比較して長半減期のテクネチウムが存在しないことで説明できる。現在、テクネチウム同位体でもっとも半減期が長いと考えられているのは質量数98である。これまでの報告(S. Katcoff(1955), G. D. O'Kelly(1957)など)からテクネチウム98は100%β壊変であり2本のγ線をカスケード状に放出すると考えられている。しかし、A=98のマスパラボラを書いてみると図1のようになり、エネルギー的に考えてテクネチウム98はEC壊変を起こし得る可能性がある。また半減期測定方法についても現在の機器を用いればさらに精度の良い値が求められると考えられる。

【実験】

テクネチウム98のEC壊変の可能性は核分裂生成物からテクネチウム99を抽出した試料中に含まれているテクネチウム98を高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いて722と787keV付近のガンマ線を測定することによって行った。また濃縮モリブデン97ペレットを20MeVの重陽子で8時間照射し製造した試料も用いた。原子数の測定はモリブデン照射試料をTIOA抽出、陰イオン交換およびTEVAレジン(アメリカ、アイクロムインダストリー社製)を用いて精製後、ICP-MSを用いて行った。

【結果】

テクネチウムのEC壊変時に放出されると推定したガンマ線を確認することはできなかった。EC/β壊変比はβ壊変時に放出される2本のガンマ線と比較して求めたところ上限値として3.7%になり、予想した結果に比べて小さな値となった。

このためテクネチウム98の放射能は、100%β壊変と推定し、求めることとした。原子数の測定はテクネチウム以外のモリブデンなどの妨害を完全に除去することはできなかったが、妨害の補正を行い、放射能のデータとともに半減期の推定を行ったところ、予備的な値として$6.6 \pm 1.0 \times 10^6$yという値を得た。この値はこれまでの報告値4.2×10^6yに比較して約1.6倍である。討論会ではさらに詳しいデータとともに議論する。

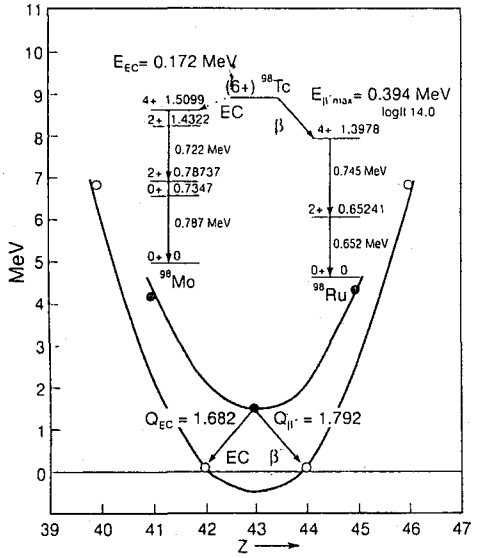


Fig.1 Mass parabola for A=98 and level scheme of ^{98}Mo and ^{98}Ru.

Half life of Technetium-98.

Kobayashi T., Sueki K., Ebihara M., Nakahara H.

3P12

タングステン化合物のガスクロマトグラフ的挙動

(新潟大理) ○ 金子哲也、木村進一、工藤久昭

[はじめに] 本研究は短寿命超・重アクチニド元素の on-line 化学分離に利用される等温/熱クロマトグラフ法の基礎研究として行なわれた。

等温/熱クロマトグラフ法では、目的元素を気相反応によって揮発性化合物に変え、キャリアーガスを用いてカラムを通過させることで、その化合物のもつ吸着エントロピーや吸着エンタルピーの差異を利用して連続的に分離が行なわれる。

近年では Zvára らによる Sg(Z=106) 塩化物、酸塩化物の熱クロマトグラフ実験 [1] や、Vahle らによる Sg の同族元素である W 酸化物の等温クロマトグラフ実験 [2] が報告されているが、どちらも目的元素の化学形が特定されないままモデルに依存して議論されているのが実情である。

そこで我々は、この迅速化学分離法の基礎的研究として気相における錯形成反応について詳細に検討するために、ガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS) を用いてタングステン化合物のガスクロマトグラフ挙動について詳細に検討した。タングステンは Sg(Z=106) のモデルとして用いた。

[実験] 試料には核反応生成物の gas-jet による輸送を考えて WCl_6 を用いた。WCl_6 と各種反応ガスとの反応によるガスクロマトグラム輸送に関係する化学種を質量分析によって観察することとした。

本研究に用いた装置を Fig.1 に示す。この装置は GC-MS を基に錯形成試薬蒸気発生部、反応部そして検出部から構成されている。

キャリアーガスとしての He ガスは、蒸気発生部を通り、反応室内に導入される。この反応室は耐熱ガラス製であり、ガラスフィルターに真空蒸着された WCl_6 が設置されている。錯形成試薬との反応によって生成した反応生成物は He ガスによってそのまま検出部である質量分析器に運ばれ、同定が行なわれる。錯形成試薬には dipivaloylmethane (dpm) または H_2O が用いられ、He ガスの流量を 2 つの流量計を用いて調節することで蒸気量を調節している。また、反応室はガスクロマトグラフオーブン内に設置してあり、反応室の温度制御ができるようにした。

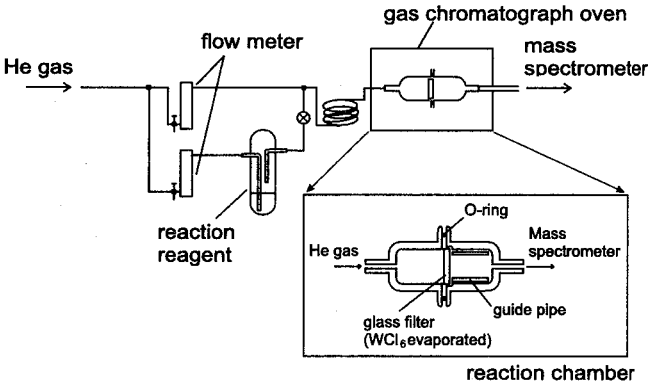


Fig. 1: Schematic diagram of experimental apparatus for gas phase reaction of WCl_6

[結果と考察] これまでに我々の研究室では $LaCl_3$ の dpm との気相錯形成反応についての検討がなされている [3]。発表では $LaCl_3$+dpm の系との WCl_6+dpm の系の比較、WCl_6+O_2(or Air) の系で観測される揮発性 W 化合物の化学形およびクロマトグラフ挙動、さらに WCl_6+H_2O の系で観測される揮発性 W 化合物の化学形およびそのクロマトグラフ挙動について報告する。

参考文献

[1] I. Zvára, et al. : Radiochim. Acta, **81**, 179 (1998)
[2] A. Vahle, et al. : Radionchim. Acta, **84**, 43 (1999)
[3] T. Kaneko, K. Tamura, S. Kimura, H. Kudo: J. Radioanal. Nucl. Chem. **240**, 53 (1999)

Gaschromatographic Behavior of Tungsten Compounds
Kaneko, T., Kimura, S., Kudo, H.

3P13

軽アクチノイド陽子誘起核分裂における核分裂片の角運動量

(新潟大理・東北大サイクロ[1])
○後藤真一，加治大哉，工藤久昭，藤田正広[1]，篠塚 勉[1]，藤岡 学[1]

【はじめに】

原子核分裂における核分裂片の角運動量は，核分裂機構を解明する上で有用な量であり，数多くの研究がなされている．我々の研究室でもこれまでに，^{238}U, ^{232}Th + p における核分裂生成物の核異性体生成比をさまざまな陽子エネルギーで測定し，統計モデル計算から核分裂片の角運動量を見積もってきた[1]．

今回は，^{232}Th + p の系における核分裂片の角運動量の陽子エネルギー依存性に関する解析と，^{238}U + p (24 MeV) の系との比較を引き続きおこなったので報告する．

【実験】

実験は東北大学サイクロトロンRIセンターにておこない，反応系は ^{232}Th + p，入射陽子エネルギーを 13–26 MeV とした．生成した核分裂生成物を IGISOL (イオンガイド型同位体分離装置) で目的の質量数に分離し，HPGe による γ 線測定によって核種の同定・定量をおこなった．

【結果と考察】

分裂直後の核のスピン分布が統計分布

$$P(J) = P_0\,(2J+1)\exp\left\{-J(J+1)/J_{\rm rms}^2\right\}$$

に従うものとし，脱励起による分布の再分配を GROGI-2 および STAPRE 計算コードにより計算した．このように計算された核異性体生成比 (低スピン核異性体に対する高スピン核異性体の独立収率比) が実験値を再現するように一次分裂片の角運動量分布を見積もった．ここでは，角運動量の大きさの指標として分布幅 $J_{\rm rms}$ を用いた．

一次分裂片の角運動量は陽子エネルギーに対して構造を持ったような依存性を示すことがわかった．例として，^{121}Cd および ^{135}Xe の核異性体生成比と角運動量を Fig. 1 に示す．二核種とも陽子エネルギーの増加に対して核異性体生成比は滑らかに増加しているが，角運動量はそれとは異なるエネルギー依存性が見られる．このような角運動量の挙動に対して，分裂核および分裂片の励起エネルギー，また分裂時の集団運動の影響などの観点から検討しているところである．

さらに，陽子エネルギー 24 MeV における ^{232}Th と ^{238}U の系の核分裂片の角運動量について比較・検討した結果を報告する予定である．

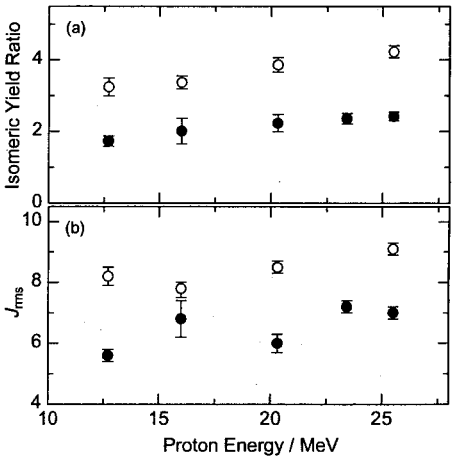


Fig. 1. Energy dependence of the isomeric yield ratios (a) and $J_{\rm rms}$ (b) of ^{121}Cd (open circle) and ^{135}Xe (closed circle)

【参考文献】

[1] Tanikawa *et al.*, Z. Phys. **A347**, (1993) 53

Angular Momentum of Fission Fragment in Proton-Induced Fission of Light Actinoides
Goto, S., Kaji, D., Kudo, H., Fujita, M., Shinozuka, T., Fujioka, M.

3P14

アクチノイド核分裂における質量・運動エネルギー分布の励起エネルギー依存性異常

(原研・先端研[1], 新潟大院理[2], 東大理[3], 都立大院理[4]) ○西中一朗[1], 後藤真一[2], 谷川勝至[3], 趙宇亮[4], 永目諭一郎[1], 塚田和明[1], 浅井雅人[1], 市川進一[1], 中原弘道[4]

軽アクチノイドの陽子核分裂における質量分布は, 低励起エネルギーでは非対称質量分割成分からなる二つ山(P_{eak})の質量収率曲線を示し, 励起エネルギーの増加とともに対称質量分割に対応する成分が増加し, 質量収率曲線の谷(V_{alley})に相当する部分が浅くなる特性を示す. この山と谷の比(P/V比)の励起エネルギー依存性は, 核分裂障壁近傍の核構造と関連があることが示唆された.[1] また, 核分裂片の質量数(A)・運動エネルギー(E_k)の励起エネルギー依存性から大局的には非対称・対称質量分割の二つのモードが存在することが明らかになった.[2] このように, 核分裂における観測量の励起エネルギー依存性から, 質量分割機構に関する多くの知見が得られてきたが, 核分裂障壁から切断点に至る変形過程における動的因子, あるいは切断点近傍での分裂片の殻構造などが, どのように質量分割機構に関与しているのかは未だ十分に理解されてはいない.

本研究では, ^{232}Thと^{238}Uの陽子誘起核分裂において精密測定された分裂片の$A \cdot E_k$の励起エネルギー依存性に関する実験データ[2]を詳細に再検討した. その結果, 球形殻効果に関連する分裂片の質量領域に異常な励起エネルギー依存性を示す成分を新たに見出したので報告する.

図1に, 12.0 MeV p + ^{232}Th系での収率$Y(A,E_k)$の等高線図を示した. 太い等高線の間隔は1000カウントである. 丸印・四角印は, E_k分布のガウス分布を使った解析で求めた対称・非対称質量分割モードの最確値を示す. この最確値の収率$Y(A,E_k)$及び質量分布のPとVの値について, 陽子の入射エネルギー13.2 MeVと12.0 MeVでの比を求め, 図2に示した. 対称質量分割モード(黒丸)および質量数が136よりも大きな典型的非対称分割モード(黒四角)では, それぞれV(点線)およびP(破線)と類似した収率比を示した. ところが, 分裂片の陽子数50と中性子数82の魔法数に対応する質量領域128~135の非対称質量分割モード(白四角)では, 典型的な非対称質量分割モードに比べ, 大きな収率比を示した. この非対称分裂モードの最確値の収率には, 対称質量分割モードの寄与はほとんどない. また一般に, この質量領域の球形殻効果は, 励起エネルギーが増加すると急速に弱まると理解されている.[3] したがって, この成分は, これまでの殻効果の概念では理解できない異常な励起エネルギー依存性を示していることが分かる. このような多様な励起エネルギー依存性は, 質量分割モード間での競争過程を反映していると考えられる.

講演では, 反応系の比較や核分裂障壁近傍のポテンシャルエネルギー面の理論計算との比較などをもとに, 質量分割モード間での競争過程の観点から質量分割機構について考察する.

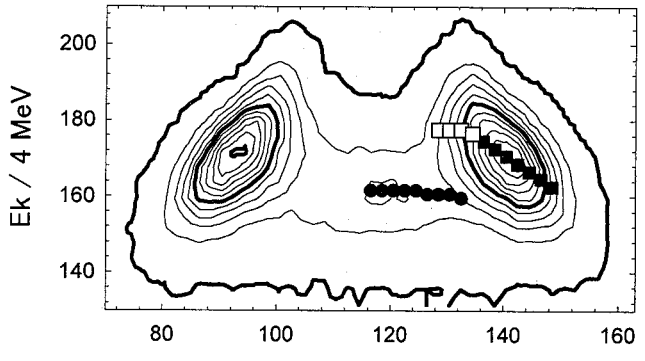


図1 収率$Y(A \cdot E_k)$の等高線図

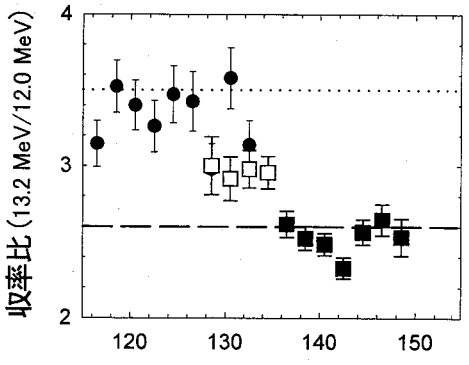


図2 収率比

参考文献
1)T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. C48, 1667 (1993).
2)Y. Nagame et al., Phys. Lett. B387, 26 (1996).
3)R. Vandenbosch and J. R. Huizenga, "Nuclear Fission", 1973

Anomalous excitation function of mass and kinetic energy distributions in proton-induced fission of light actinides.
Nishinaka, I., Goto, S., Tanikawa, M., Zhao, Y., Nagame, Y., Tsukada, K., Ichikawa, S., Nakahara, H

3P15

$^{233}U(n_{th},f)$における核分裂片の運動エネルギーと励起エネルギー

(京大原子炉・阪大院理[1]・阪大 RI セ[2])○高宮幸一・荒木宏一[1]・真田 潤[1]・豊嶋厚史[1]・横山明彦[1]・高橋成人[1]・斎藤 直[2]・馬場 宏[1]・篠原 厚・中込良廣

核分裂片の励起状態を明らかにするためには、核分裂片の脱励起の主な成分である即発中性子の直接測定が有効である。我々は ^{233}U の熱中性子核分裂事象について、核分裂片と即発中性子の同時計測を行い、核分裂片の励起状態についての考察を行った。

実験は京大原子炉の中性子導管設備にて行い、核分裂片の測定には Si 表面障壁型検出器を、中性子の測定には液体シンチレーターを用いた。測定データの解析により、核分裂片の質量・運動エネルギーと、即発中性子の個数・運動エネルギーの相関が得られた。放出された中性子の個数および運動エネルギーから、切断時の核分裂片の励起エネルギー(E_X)を求めた。軽核分裂片領域における中性子の運動エネルギーの平均値は 12.5 MeV で、重核分裂片領域での値 9.1 MeV に比べ大きくなることがわかった。

核分裂片の励起エネルギーは切断時における核分裂片の変形状態を示し、全運動エネルギー(TKE)は核分裂片全体での変形状態を表すので、これらの値の相関を調べることにより、核分裂片の変形と系全体の変形との関係が明らかになる。この相関はすべての質量領域で直線関係にあったので、1 次関数によるフィッティングを行い、得られた傾き $-dE_X/dTKE$ と核分裂片質量との相関を図に示した。下の軸は重核分裂片の、上の軸は軽核分裂片の質量を表している。この結果、軽核分裂片の傾きが重核分裂片の傾きに比べ大きな値をとり、重核分裂片領域には A = 134 の位置に "dip" が存在することがわかった。傾きの大きさは系全体の変形に対する各々の核分裂片の変形の度合いを示したもので、核分裂片の変形のし易さを示している。得られた軽・重核分裂片の変形のし易さの組み合わせにより、切断時の核分裂片の性質に 3 種類の特徴的な組み合わせが存在することが考えられる。これらの組み合わせは、二重速度二重エネルギー測定から得られた系全体での優勢な変形状態と対応しており、今回の結果によりそれぞれの変形状態について更に詳しい性質を明らかにした。

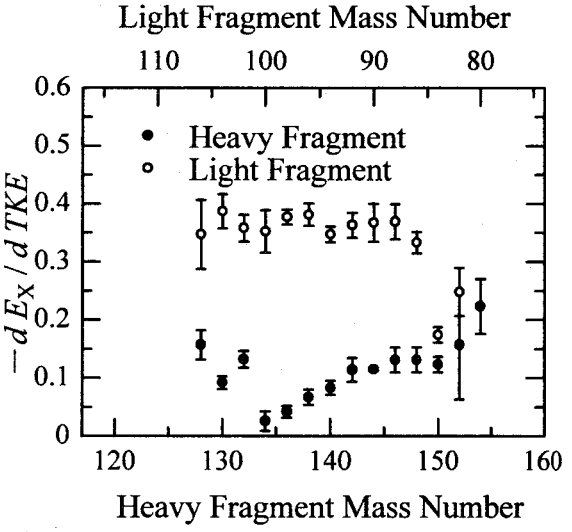


図 核分裂片質量と $-dE_X/dTKE$ の相関。

Correlation between the Kinetic and Excitation Energies of Fission Fragments for $^{233}U(n_{th},f)$

Takamiya, K., Araki, H., Sanada, J., Toyoshima, A., Yokoyama, A., Takahashi, N., Saito, T., Baba, H., Shinohara, A., Nakagome, Y.

3P16

中高エネルギー光子によって起こるフラグメンテーション反応

（金沢大理・金沢大医[1]・原研[2]・都立大院理[3]・京大原子炉[4]・追手門学院大経[5]・四日市大環境情報[6]・日大文理[7]・東大原総セ[8]）○松村　宏，鷲山幸信[1]，羽場宏光[2]，山下万寿美，坂本　浩，宮本ユタカ[2]，大浦泰嗣[3]，柴田誠一[4]，藤原一郎[5]，古川路明[6]，永井尚生[7]，小林貴之[7]，小林紘一[8]

1．はじめに

中高エネルギーの光子が比較的大きな原子核に入射したときにベリリウムやナトリウム等の小さな原子核が核破砕や核分裂とは違ったメカニズムで生成する。このタイプの反応はハドロン誘起反応にも存在することが知られていて，フラグメンテーションと呼ばれている。そのメカニズムは現在も未知の部分が多く，近年発見されたクラスター壊変と関連して大変興味深い反応の一つとなっている。そこで我々のグループではこのメカニズム解明の手がかりを探るために，約十年前から様々な標的核から光核反応により生成する軽核の収率を ^{7}Be, ^{10}Be, ^{22}Na, ^{24}Na 並びに ^{28}Mg を中心に測定してきた[1]。現在ではそのデータ数は千を越え，本発表ではこれらのデータを基に見えてきたフラグメント生成の特徴を総括する。

2．実験

KEK 田無分室の 1.3GeV ES で加速した電子を Pt コンバータに照射して得られる制動放射線(最大エネルギー, E_0 = 250-1200MeV)を様々な標的核(B-Bi)に照射した。制動放射線を用いているため，照射は E_0 を細かく変化させて行った。ビーム強度は Al のモニター反応[2]により求めた。照射後，必要に応じて照射ターゲットをそれぞれ溶解し，Be, Na, Mg 等を放射化学分離し，^{7}Be, ^{22}Na, ^{24}Na, ^{28}Mg 等のγ線スペクトロメトリーを行った。特に ^{22}Na は極低レベル放射能測定を要し，金沢大 LLRL の尾小屋地下測定室[3]で測定した。^{10}Be は東大原総センターのタンデム加速器を用いて AMS により定量した。

3．結果と考察

本研究のエネルギー領域では，収率は E_0 の増加とともに増加し，E_0 = 600 – 1000 MeV で最大に達する典型的な(3,3)共鳴の傾向を示した。また，重核標的ではしきい値との関係がフラグメンテーションの存在を示唆している。E_0 = 1000MeV における ^{7,10}Be, ^{22,24}Na 並びに ^{28}Mg の収率の標的核質量に対する変化は２成分を示し，それぞれ核破砕の成分（軽標的部分）とフラグメンテーションの成分（重標的部分）が対応すると考えられる。これは核破砕や核分裂の生成核質量分布から得られる分類とも矛盾しない。こうして得られたフラグメンテーションの成分の変化は生成核に非常に特徴的であり，中性子不足核 ^{7}Be と ^{22}Na は標的核が重くなると減少し，一方，中性子過剰核 ^{10}Be, ^{24}Na 並びに ^{28}Mg は増加する傾向にある。標的核は重いほど中性子の割合が高くなることから，フラグメントの生成は標的核の陽子・中性子の構成に敏感に対応していて，中性子の割合が高い原子核からは中性子の割合の高いフラグメントが出来やすくなることを示す。メカニズムを明らかにして行くには，次にフラグメントの相棒探しが必要である。

参考文献　(1) 鷲山他，第 42 回放射化学討論会他. (2) K. Osada et al., Res. Rept. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. 20, 299 (1987). [3] K. Komura, in Proceedings of 1997 International Symposium on Environmental Radiation, Tsuruga, Fukui, Japan, p. 56 (1997).

Studies of fragmentation in photonuclear reactions at intermediate-energies.

Matsumura, H., Washiyama, K., Haba, H., Yamashita, M., Sakamoto, K., Miyamoto, Y., Oura, Y., Shibata, S., Fujiwara, I., Furukawa, M., Nagai, H., Kobayashi, T., Kobayashi, K.

3P17

重核領域における中高エネルギー光核破砕反応の放射化学的研究

(金沢大理[1], 原研[2], 金沢大医[3], 都立大院理[4], 京大原子炉[5], 追手門学院大経[6], 四日市大環境情報[7]) ○山下万寿美[1], 吉田幸市[1], 寺田佳之[1], 永野章[1], 河嶋由希[1], 長田大輔[1], 羽場宏光[2], 松村 宏[1], 鷲山幸信[3], 坂本 浩[1], 宮本ユタカ[2], 大浦泰嗣[4], 柴田誠一[5], 藤原一郎[6], 古川路明[7]

[はじめに] 我々は原子核と中高エネルギー光子との相互作用の結果引き起こされる様々なタイプの反応について, 反応収率 $Y(E_0)$ の入射光子エネルギー(E_0)或いは標的核質量数(A_t)依存性を系統的に調べ, 光核反応機構や原子核構造等に関する興味深い情報を引き出してきた[1]. 最も支配的な出口チャンネルである光核破砕反応に関して, 測定が不充分[2]であった重核領域の中で特に ^{197}Au 標的核についてさらにデータ蓄積を続け, 光核破砕反応生成核の荷電分布及び質量収率分布を求めた. その結果を用いて, 核破砕断面積を表す Rudstam の経験式[3]によるフィッティングを試み, [4]との照合や既報[2]の中重核標的核の同様の結果及び光子励起核破砕の理論計算結果とを比較することにより光核破砕反応の特徴を議論する.

[実験] 高純度の Au 金属板をビームモニターの Al 板と共に, 最大エネルギーE_0= 50－1100MeV の制動放射線(50～100MeV 間隔)を照射した. 光子源には高エネルギー加速器研究機構田無分室の 1.3GeV 電子シンクロトロン及び東北大学理学研究科附属原子核理学研究施設 300MeV 電子ライナックを用いた. 照射後, 目的核種を化学分離または非破壊にて, それぞれ Ge 検出器を用いてγ線スペクトロメトリーを行なった. 特に希土類元素は HPLC 装置を用いた陽イオン交換法にて相互分離を行なった.

[結果と考察] 本研究では, ^{197}Au 標的核より, 既報の測定核種 ^{196}Au から ^{175}W までの総計 37 核種よりもさらに多い, ^{196}Au から ^{131}La までの総計 105 核種の測定を行なった. これらのデータを基に, 先駆核の補正が比較的単純な核種と補正を必要としない独立収率が得られる核種の計 44 核種の測定値について, 5 つのパラメータを含む Rudstam の経験式へ非線形最小二乗フィッティングした結果が図 1 である (E_0= 1000MeV). 白抜き印は先駆核の壊変補正をした測定収率, 黒印は質量収率を示す. このフィッティングから得られたパラメータにつき, それぞれ E_0, A_t あるいは生成核の荷電及び質量依存性を既報の値と比較する. また, 理論計算 PICA98 コード[5]で得られる結果との比較も行なう予定である.

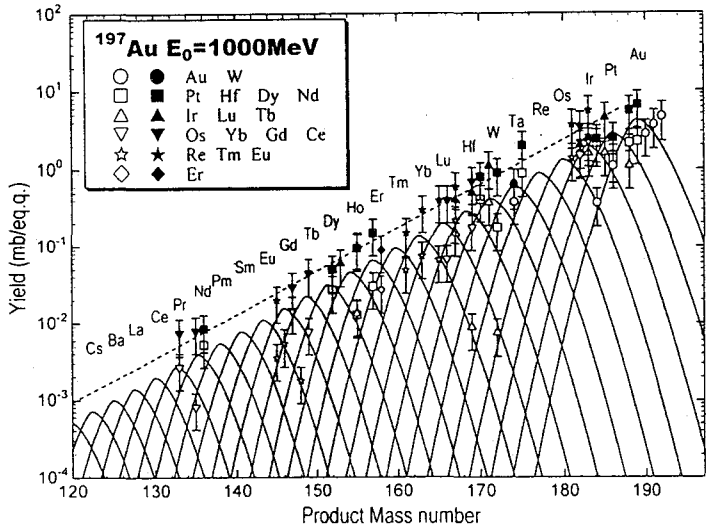


図 1 ^{197}Au からの同位体収率分布の Rudstam 式への最小二乗フィッティング

[参考文献][1] たとえば, K. Sakamoto et al., Phys. Rev., C59 1497 (1999)他. [2] S. R. Sarkar et al., Radiochimica Acta 55 113;139 (1991). [3] G. Rudstam, Z. Naturforsch., 21a 1027 (1966). [4] G. G. Jonsson and K. Lindgren, Phys. Scr., 7 49 (1973). [5] T. Sato et al., Nucl. Instr. Meth. A (1999) (in press).

Radiochemical study of photospallation of heavy targets at intermediate energies

Yamashita, M., Yoshida, K., Terada, Y., Nagano, A., Kawashima. Y., Osada, D., Haba, H., Matsumura, H., Washiyama, K., Sakamoto, K., Miyamoto, Y., Oura, Y., Shibata, S., Fujiwara, I. Furukawa, M.,

3P18

^{197}Au と ^{209}Bi の中高エネルギー光核分裂反応の放射化学的研究

(原研, 金沢大理[1], 金沢大院自然科学[2], 金沢大医[3], 都立大院理[4], 京大原子炉[5], 四日市大環境情報[6], 追手門学院大経[7]) ○羽場宏光, 五十嵐学[1], 笠岡 誠[1], 菊永英寿[1], 松村 宏[2], 山下万寿美[2], 坂本 浩[1,2], 鷲山幸信[3], 大浦泰嗣[4], 柴田誠一[5], 古川路明[6], 藤原一郎[7]

[序] これまで我々の研究グループでは, 中高エネルギー光核反応機構の解明に向け, 核破砕反応, 軽核放出反応, 並びに(γ,π^+)と$(\gamma,\pi^- xn)(x\geqq 0)$で表されるパイ放出反応の系統的収率測定を進めてきた. しかし, 中高エネルギー光核反応の全様を理解するには重い原子核に特徴的な核分裂反応の測定が不可欠である. U や Th より軽い原子核に関しては全核分裂収率値を除けばこれまでほとんど報告がなく, 未だに荷電分布や質量収率分布等の詳細は不明である. 本研究では ^{197}Au 並びに ^{209}Bi を標的核に選び, 核反跳法と放射化学分離法を駆使し, 核分裂生成核の反跳特性や反応収率, さらにこれらを基に荷電分布や質量収率分布を決定した.

[実験] Au 並びに Bi 金属箔の前後をマイラー箔で挟み, thick-target thick-catcher foil 法に基づいて光子照射を行った. 光子源には高エネルギー加速器研究機構田無分室の 1.3GeV 電子シンクロトロンから得られる最大エネルギーE_0=300～1100MeV(50～100MeV 間隔)の制動放射線を用いた. 照射後, 標的箔の前後別に集めたマイラー箔, 標的箔, さらに標的の一部から化学分離した試料(Au: K, Sc, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Ba; Bi: Sc, Fe, Ga, As, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, I, Ba)について Ge 半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーを行った. 実験法並びにデータの動力学的解析法の詳細は既報の通りである[1,2].

[結果と考察] まず, ^{197}Au 標的核においては, 生成核質量数領域 $42\leqq A\leqq 131$ で総計 53 核種の核分裂収率を測定できた. これらの収率値に, most probable charge(Z_p)を A の一次関数, 分布の半値幅 C_Zを A によらず一定と仮定したガウス関数を最小二乗フィットさせ荷電分布を求めた. Z_p 並びに C_Z 値は, $E_0\geqq$600MeV で変化せず一定で(C_Z=2.2c.u., Z_p=0.424A+0.7), 既に核破砕やパイ放出反応において見出された反応機構の limiting behavior を支持する. これらの荷電分布パラメータを基に収率データがある質量数で質量収率を求め, その例として E_0=1000MeV の結果を Fig.1 に○で示す. この対称的質量収率分布はガウス関数で再現でき, その半値幅(FWHM)と most probable mass(A_p)はともに $E_0\geqq$600MeV の範囲で一定であった(A_p=92±1m.u., FWHM=39±2m.u.). 同様に ^{209}Bi 標的核においても, $46\leqq A\leqq 131$ の範囲で総計 52 核種の核分裂収率値を基に荷電分布並びに質量収率分布を決定できた. E_0=1000MeV における質量収率値を Fig.1 に■で示す. ^{209}Bi における Z_p, C_Z, A_p, FWHM 等のパラメータもまた $E_0\geqq$600MeV で一定で, 中高エネルギー光核反応を特徴付ける. $E_0\geqq$600MeV での A_pは 96±1m.u.で, ^{197}Au より 4 大きく, 一方 FWHM は 34±2m.u.で 5 小さい. また, E_0=1000MeV における全核分裂収率値は 9.8mb/eq.q.であり ^{197}Au の 3.2mb/eq.q.に比べて約 3 倍大きい. これらの違いは, 分裂核の殻構造や励起エネルギー等の核分裂機構に関する重要な情報と考えられ, 理論的解釈が望まれる. 討論会では, 分裂片の反跳特性に加え, 最近, 東北大学大学院理学研究科付属原子核理学研究施設 300MeV 電子ライナックを用いて行った E_0=60 並びに 200MeV における結果や, 競合する核破砕, 軽核放出, 並びにパイ中間子放出反応の結果も踏まえながら, 中高エネルギー光核反応機構の全体像について議論を進める.

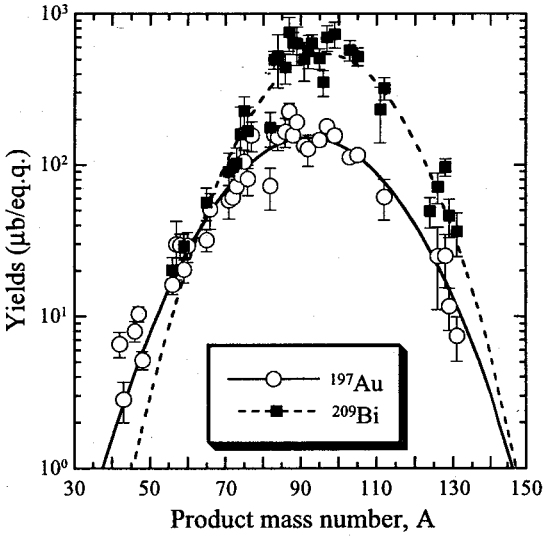


Fig.1. Mass yield curves of the photofission of ^{197}Au and ^{209}Bi at E_0=1000MeV.

[参考文献] [1] 羽場ほか, 国際放射化学シンポジウム APSORC'97, [2] 羽場ほか, 第 40, 42 回放射化学討論会.

Radiochemical studies of the photofission reactions of ^{197}Au and ^{209}Bi at intermediate energies

Haba, H., Igarashi, M., Kasaoka, M., Kikunaga, H., Matsumura, H., Yamashita, M., Sakamoto, K., Washiyama, K., Oura, Y., Shibata, S., Furukawa, M., Fujiwara, I.

3P19

低エネルギー光子照射による軽核生成反応の放射化学的研究

(金沢大・医, 金沢大院[1], 金沢大・理[2], 原研[3], 都立大・理[4], 京大原子炉[5], 四日市大・環境情報[6], 追手門学院大・経済[7], 日大・文理[8], 東大原セ[9])
○ 鷲山幸信, 松村 宏[1], 坂本 浩[2], 羽場宏光[3], 宮本ユタカ[3], 大浦泰嗣[4], 柴田誠一[5], 古川路明[6], 藤原一郎[7], 永井尚生[8], 小林貴之[8], 小林紘一[9]

【はじめに】

我々はこれまで光核反応における質量数が 30 くらいまでのクラスター(主に ^{7}Be, (^{10}Be), (^{22}Na), ^{24}Na, ^{28}Mg)の生成について, そのエネルギー依存性, 標的核質量数依存性, さらに生成収率比(^{10}Be/^{7}Be, ^{24}Na/^{22}Na)と標的核の陽子対中性子数比$(N/Z)_t$との関係を報告してきた[1-4]。 今回, さらにこれらの軽核が(3, 3)共鳴以下の低エネルギー領域(準重陽子共鳴)において生成した場合, 生成収率がどの様に変化するのか, また軽核の生成収率が標的核の変化に対してどのように変化していくかをあわせて報告する。

【実験】

照射は東北大学理学部付属原子核理学研究施設 300MeV 電子 LINAC から得られる制動放射線(最大エネルギーE_0=60, 150, 200MeV)を用いた。ビーム強度は Al または Au のモニター反応から求めた。標的は, 高純度の C, Al, Si, Fe, Cu, Ag, Au を用い, 照射後 Fe, Cu, Ag, Au は化学分離を行った。^{7}Be, ^{24}Na, ^{28}Mg はγ線スペクトロメトリー, ^{10}Be は加速器質量分析により生成収率を求めた。

【結果と考察】

今回の実験でいずれの標的からも ^{24}Na の生成が確認されその生成収率が求められた。Fe, Cu, Ag ならびに Au での生成は核破砕反応のしきい値よりも低いエネルギーから確認されておりこれは ^{24}Na が核破砕反応による残留核ではなくクラスターとして生成した可能性を表している。このことをさらに検証する為に, Au から ^{24}Na が二体分裂で生成したと仮定した場合の残留核に対応する Er 同位体の生成収率を見積もった結果, Er は上限値を与えるにとどまりそれぞれの生成収率はおおよそ ^{24}Na よりも大きいことが判明した。しかし二体分裂の残留核が何であるかを特定するためにはさらなる実験が必要である。

また, 今回並びに既報のデータによる ^{24}Na の生成収率の標的核質量数(A_t)依存性を図1に示す。いずれの E_0 でも A_t 依存性は2成分になった。その中において E_0=1000－400MeV の範囲では A_t 依存性の変化の割合は少ないがそれ以下の E_0=400－60MeV の範囲ではかなりの変化が見られた。この変化を陽子誘起反応のものと比較した結果, E_0=1000－400MeV と E_0=200MeV はそれぞれの範囲では Ep=500MeV , Ep=200MeV のと同傾向であり, E_0=60MeV は対応するDATAが不足しているものの Ep=100MeV 以下のものと傾向が似ていることが判明した。これは核内での核破砕並びにクラスター生成機構に関する重要な手掛りであると考えられる。

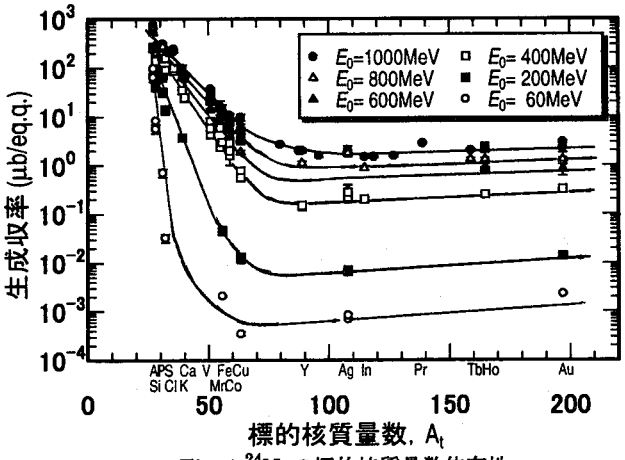


Fig. 1 ^{24}Naの標的核質量数依存性

討論会ではBe, Mg等の生成収率の結果も加え, 陽子誘起反応の結果と比較しながら議論する。

【参考文献】

1) 柴田ほか, 第 31, 33, 38 回放射化学討論会
2) 松村ほか, 第 40 回放射化学討論会, 国際放射化学シンポジウム APSORC'97
3) Shibata et al., Radiochim. Acta **80**, 181 (1998)
4) 鷲山ほか, 第 42 回放射化学討論会

Radiochemical study of light nuclei-production irradiating with low-energy bremsstrahlung beams.
WASHIYAMA, K., MATSUMURA, H., SAKAMOTO, K., HABA, H., MIYAMOTO, Y., OURA, Y., SHIBATA, S., FURUKAWA, M., FUJIWARA, I., NAGAI, H., KOBAYASHI, T., KOBAYASHI, K.

3P20

XAFS 法による硝酸水溶液中における Cm(Ⅲ)および ランタノイド(Ⅲ)の存在状態解析

(原研[1]・LBNL[2]・LLNL[3]) ○矢板　毅[1]・成田弘一[1]・鈴木伸一[1]
館盛勝一[1]・N.M.Edelstein[2]・D.K.Shuh[2]・J.J.Bucher[2]・L.Rao[2]・P.G.Allen[3]

緒言　アクチノイドの溶液化学研究は主にトレーサー実験がほとんどであり、構造などマクロ量が必要なデータは報告例が少ない。しかしながら ESRF、SSRL や PF など放射光施設にアクチノイド測定が可能なビームラインの建設され、超プルトニウム元素を含む溶液内錯体の構造データなど、従来マクロ量が必要だった測定が可能になりつつある。これらに伴って、従来三価ランタノイドの延長線上で考えられることが多かった超プルトニウム元素の化学の姿が明らかになりつつあるといえる。我々のｸﾞﾙｰﾌﾟでは溶液内での超プルトニウム元素の挙動を理解する目的で、一連の溶液中でのイオンの存在状態に関する研究を行っている。本研究では、アクチノイドおよびランタノイドの分離に用いられる基本的な水溶液である硝酸溶液を取り上げ、溶液中における存在状態に関する情報を得たので報告する。

実験　試料は、ランタノイド(La~Lu)に関しては、0.01~0.1M になるように塩化ランタノイドを約 0.1~13M 硝酸水溶液に溶解した。^{248}Cm(Ⅲ)に関しては、1mM 溶液になるように 0.1, 13M 硝酸水溶液に溶解することにより試料溶液を調整した。また同様に ^{242}Pu, ^{243}Am(Ⅲ)について、0.1M 硝酸溶液に溶解し試料を作成した。測定は、アクチノイドおよび一部ランタノイドについてスタンフォード大学放射光施設(SSRL) BL4-1 を用いて透過法および蛍光法を用いる XAFS スペクトルの測定を行った。残りのランタノイドの XAFS スペクトルについては、高エネ研放射光施設(PF)の BL27B ラインを用いて透過法にて行った。解析に用いる散乱因子および位相パラメータは FEFF7 を用いる計算により求めた。

結果と考察　図１に 0.1M 硝酸溶液中における試料における XAFS から得られた原子間距離を示した。図中 CN=8,9 は Shannon(1976)によって報告されたランタノイドのイオン半径（配位数 8 および 9）に酸素のイオン半径を加えたものである。この溶液濃度では XAFS スペクトルはほぼ１成分からなり水のみが水和していることがわかった。また図１より配位数が９から８に変化する様子が理解できる。一方三価アクチノイドは同じ f 電子数を持つランタノイドよりも約 0.05Å 長い原子間距離をとること、高い配位数をとる（10～９配位）ことが分かった。

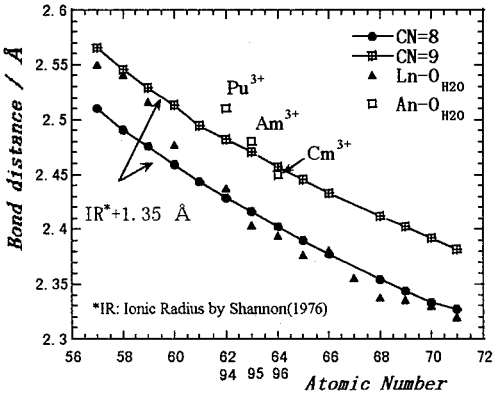


Fig.1 Relationship between bond distance and atomic number of lanthanides and actinides in aqueous nitrate solutions.

Spaciation of Cm(III) and lanthanides(III) in aqueous nitrate solutions by XAFS
Yaita,T., Narita,H. ,Suzuki,S. ,Tachimori,S., Edelstein, N.M, Shuh, D.K., Bucher,J.J., Rao, L., Allen, P.G.

3P21

高エネルギー陽子加速器のトンネル内で生成する放射性エアロゾル(II)

(高エネ研・原研[1]) ○沖 雄一、遠藤 章[1]、神田征夫、近藤健次郎

1. はじめに

運転中の高エネルギー陽子加速器のトンネル内には、核破砕反応により空気から主に生成する種々の放射性核種が、エアロゾルやガスとして存在している。これらの生成に関する知見は、物理・化学的な興味のみならず、保健物理の観点からも非常に重要である。演者らは昨年より、加速器トンネル内に設置した照射チェンバーを用いてトンネル内に生成する放射性エアロゾルの粒径分布などを測定している。昨年、短半減期核種である^{11}Cなどの粒径を報告したのに続き、今回は、^{7}Be、^{24}Naなどの安定なエアロゾルの粒径の特徴について述べ、非放射性エアロゾルの粒径と比較して議論する。

2. 実験

高エネ研の12GeV陽子シンクロトロンのEP2ビームライン内にあるPtターゲット直後に、照射チェンバー(Al製、容量0.67 m^3)を設置し、これを往復各2本の配管(長さ20 m)によりトンネル外の実験ステーションに接続した。実験ステーションよりチェンバーに、HEPAフィルターを通してエアロゾルを除去した空気または高純度空気を導入し、生成したエアロゾルの粒径分布と濃度を測定した。非放射性エアロゾルの濃度の測定にはCondensation Particle Counter (CPC)を使用した。粒径分布の測定にはスクリーンタイプの拡散バッテリーを用いた(図1)。放射性エアロゾルの粒径と濃度は、拡散バッテリーを通過したエアロゾルを、ミリポアフィルター(孔径0.45μm)により捕集後、Ge半導体検出器により核種分析を行って算出した。また非放射性エアロゾルの粒径分布は拡散バッテリー通過後のエアロゾル濃度をCPCで測定して求めるとともに、走査型モビリティー粒径分析器(SMPS)も併用した。

3. 結果および考察

^{7}Beと^{24}Naの粒径(半径)は、0.01～0.04 μm、非放射性エアロゾルについては、0.006～0.03 μmとなった。また非放射性エアロゾルの個数濃度は非常に高く、10^6～10^7個/cm^{3}であった。大気エアロゾルと比較して非常に小さいエアロゾルが加速器トンネル内の高放射線場では生成していることがわかる。また、^{7}Beと^{24}Naの粒径はすべての実験で非常に良い一致を示し、同一の生成機構により生成することが示唆される。放射性エアロゾルは非放射性エアロゾルに対し、常に大きな粒径となった。これは放射性エアロゾルが、非放射性エアロゾルに放射性核種が付着することにより生成すること[1]を示唆しているが、今回の実験系はチェンバー内で非放射性エアロゾルの生成、凝集による生長、放射性核種の生成と付着が同時に起こるものであり、解釈は一般に複雑である。現在、エアロゾルの凝集と付着のモンテカルロ法による粒径変化のシミュレーションを試みており、実験結果と比較、議論する予定である。

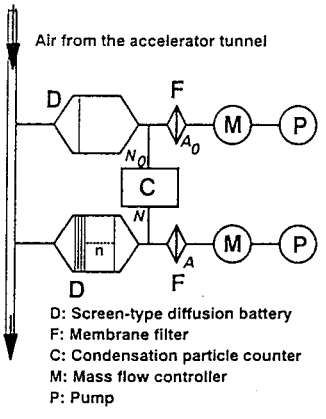


図1 拡散バッテリーによる粒径測定

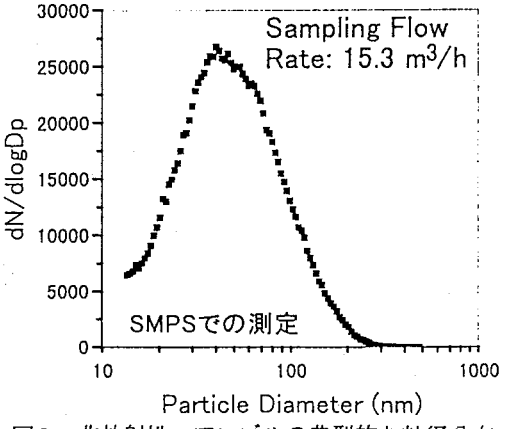


図2 非放射性エアロゾルの典型的な粒径分布

参考文献(1) H. Muramatsu *et al., Appl. Radiat. Isot.*, **39**, 413–419 (1988)

Characterization of radioactive aerosols formed in air of a high-energy proton accelerator tunnel (II).
OKI, Y., ENDO, A., KANDA, Y., KONDO, K.

3P22

高エネルギー陽子加速器のトンネル内で生成する ^{13}N ガスの化学形

(原研・高エネ研[1]) ○遠藤 章・神田 征夫[1]・沖 雄一[1]・近藤 健次郎[1]

1. はじめに

高エネルギー陽子加速器施設においては，核破砕反応により空気中に様々な放射性核種が生成される。これらは作業者等の被ばく源となるが，吸入摂取による被ばく線量評価においては，核種の粒径，化学形等が重要なパラメータとなる。前回の討論会では，陽子加速器トンネル内において生成量が大きい ^{11}C，^{13}N，^{15}O に対し，エアロゾルとガスの割合，ガス状 ^{11}C の化学形について報告した。[1] 今回は，ガス状 ^{13}N の化学形について報告する。

2. 実験

実験は，高エネ研 12 GeV 陽子シンクロトロン EP2 ビームラインにおいて行った。前回報告した照射装置[1] を用い，エアロゾル成分を除去した実験ホールの空気 (温度 25 ~ 31°C，相対湿度 56 ~ 72%)，加湿した高純度 N_2–O_2 混合ガス (N_2 79%，O_2 21%，温度 34°C，相対湿度 29%) について照射を行った。核破砕反応で生成された ^{13}N のうち，窒素酸化物の ^{13}N の濃度は図 1 の捕集システムを用いて評価した。$^{13}NO_2$，^{13}NO は，$H^{13}NO_2$ と $H^{13}NO_3$ を選択的に捕集する Na_2CO_3 含浸フィルタを通した後，それぞれ NiO 含浸フィルタ，Co_2O_3 含浸フィルタに捕集した。また，$H^{13}NO_2$ と $H^{13}NO_3$ は，デニューダにより NaOH 水溶液に捕集した後，$^{13}NO_2^-$ をアスコルビン酸で，$^{13}NO_3^-$ をヒドラジンとアスコルビン酸の 2 段で，それぞれ ^{13}NO へ還元し，Co_2O_3 含浸フィルタに捕集した。各フィルタに捕集した ^{13}N の 511keV の γ 線を，Ge(Li) 半導体検出器で測定し，化学形ごとの濃度を求めた。^{13}NN の濃度は，モレキュラシーブカラム及び活性炭カラムを用いたラジオガスクロマト分析，Na_2CO_3 含浸フィルタ等の窒素酸化物捕集フィルタと通気型電離箱を用いた測定から評価した。

非放射性の O_3，NO_x の濃度は，紫外線吸収式 O_3 モニタ，化学発光式 NO_x モニタで測定した (図 1)。

3. 結果

図 2 に，ビーム強度 2.2×10^{11} 及び 5.5×10^{11} protons/s における照射時間に対する ^{13}N の化学組成を示す。窒素分子と窒素酸化物の割合は，照射時間に対する依存性は小さく，それぞれ 50 ~ 60%，50 ~ 40%であった。また，窒素酸化物の中では，$^{13}NO_2$ が主成分 (70 ~ 90%) であることが分かった。発表では，非放射性 O_3，NO_x の濃度，計算シミュレーションモデルを用いた解析結果等についても報告する。

参考文献 1) 沖 雄一，他：第 42 回放射化学討論会要旨集 1C16，1C17 (1998).

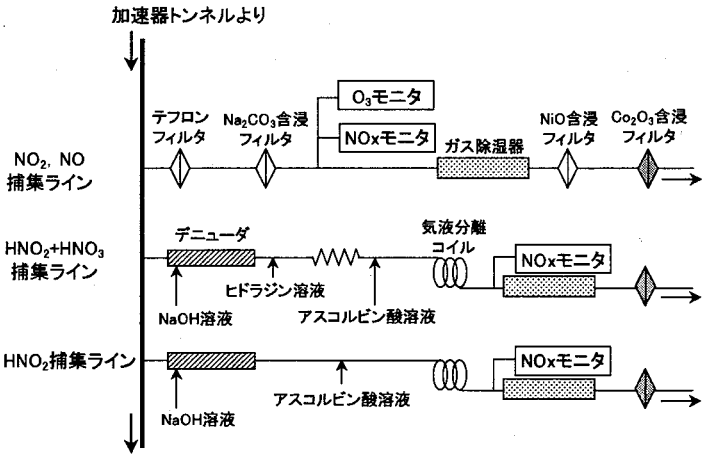


図 1: 窒素酸化物 ^{13}N の捕集システム

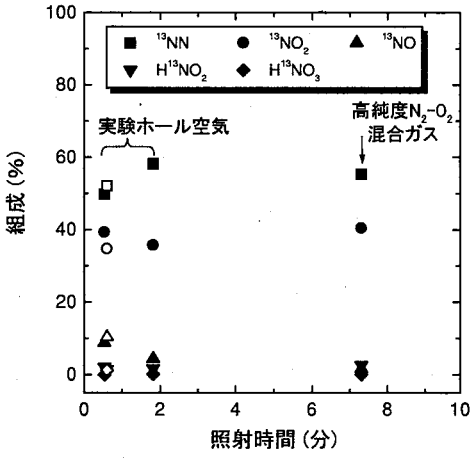


図 2: 照射時間に対する ^{13}N の化学組成 (黒: ビーム強度 2.2×10^{11} p/s，白：同 5.5×10^{11} p/s)

Chemical forms of gaseous ^{13}N induced in air of a high-energy proton accelerator tunnel.
ENDO, A., KANDA, Y., OKI, Y., KONDO, K.

3P23

高エネルギー陽子加速器施設における内部被曝線量評価のための放射能測定法の開発

(高エネ研) ○沼尻正晴、沖　雄一、三浦太一、鈴木健訓、近藤健次郎

1．はじめに

陽子加速器施設では、運転中のビーム損失によって生じる二次粒子によって加速器構造体や周辺機器が放射化し残留放射能が蓄積される。放射化した加速器構造体を加工する際に発生する粉塵等を吸入することによる内部被曝線量を評価するためには、作業者に摂取された放射能量を何等かの方法で算出する必要がある。　本機構では、作業環境モニタリングとして行われる作業者の周囲の空気中の放射性物質の濃度及び滞在時間等から計算によって摂取量（吸入量）を推定し、内部被曝線量評価を行っている。放射線業務従事者の内部被曝は空気中に飛散した放射性物質の吸入によって起こることがほとんどであるので、日常的な放射線管理では、空気中の放射能をエアサンプリングによってフィルターに捕集し、作業後に放射性エアロゾル等の濃度をGe検出器を用いて測定を行うか、あるいはサンプルの数や測定時間等の制約からGM計数管サンプルチェンジャーを用いて摂取量の評価が行われる。また、作業前にあらかじめ内部被曝の程度を評価するためは、加工物に含まれる放射性核種の種類、濃度、作業により放射能がどれだけ空気中に放出されるかを与える飛散率等に関する情報が必要不可欠となる。本報告では、内部被曝線量評価を行うために必要な上述のような基礎的なデータを得るために行った実験結果を中心に報告する。

2．測定方法

加速器施設で使用される主要な9種類の試料を高エネルギー加速器研究機構の陽子加速器施設の遅い取り出しビームライン（東カウンターホール、EP2)周辺に置き照射実験を行い、実際に放射化によって生成する放射性核種が材質や経過時間によってどのように変化するかを検討した。また、照射試料を強酸で溶解しネブライザーで霧状にして、実際のダストサンプリングで用いられる40mm φのフィルターに付着させた。

3．結果

測定試料に対してGe検出器を用いて放射性核種の同定及び濃度を、またGM計数管を用いて計数率を計測し、経過時間に対するGM計数管の検出効率を求めた。

また、^{55}Feは鉄中で生成しやすく半減期も比較的長く内部被曝評価の上重要な核種であるので、LEPSで測定し、他のγ線放出核種との関係を調べた。例として、加速器トンネル内の6ヶ所に置かれた鉄中に生成した^{55}Feと^{54}Mnの飽和放射能の関係を図1に示す。また、あわせて内部被曝線量評価上の様々の問題点についても言及する。

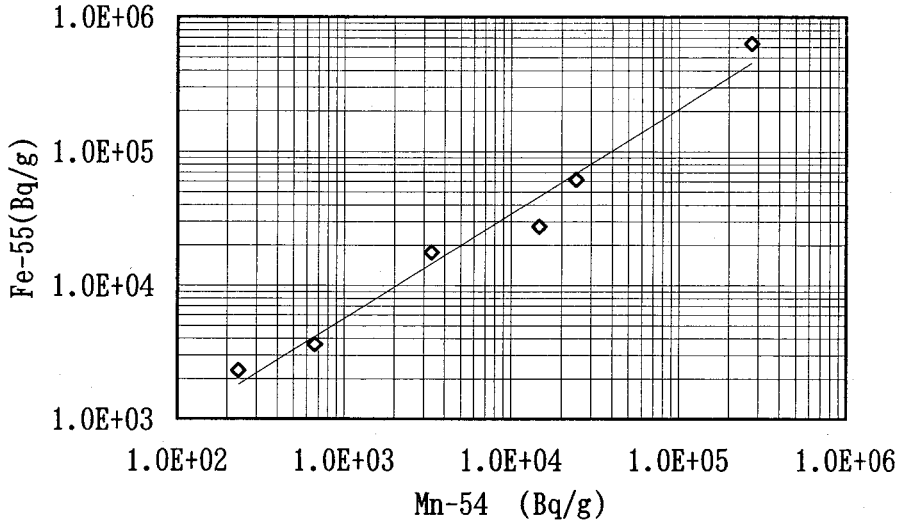


図1　鉄中のFe-55とMn-54の飽和放射能の関係

Study of radioactivities for internal exposure around the high energy accelerator facilities
NUMAJIRI, M., OKI, Y., MIURA, T., SUZUKI, T., KONDO, K.

3P24

放射化法による入射粒子数モニターの校正

(高エネ研) ○沼尻正晴、三浦太一、沖　雄一、鈴木健訓、近藤健次郎

1．はじめに

現在、高エネルギー加速器研究機構の陽子加速器（主リング）から取り出された陽子などの粒子は、実験施設である北及び東カウンターホール内のビームライン(EP1, EP2)で物理実験等に利用されている。主リング取り出し後のビーム強度は、ＳＥＣ（Secondary Emission Chamber、二次粒子放出検出器）やＩＣ（電離箱）などのビームモニターで測定しており、その値は放射線管理上からも重要である。ビームモニターの中でＳＥＣは、遅い取り出し（時定数の長い）で比較的強度の強いビームを測定するのに適している。しかしながら、ＳＥＣは製造時に個性が生じることとビーム照射の影響などから長期間使用により出力応答が変化することから、使用前の校正とともに使用中も定期的に校正する必要がある。また、ＩＣは速い取り出し時や低いビーム強度のビームラインで用いている。

ビームモニターを校正する方法として、AL, Cu箔中の核種の生成量から入射粒子数を求める放射化法を用いた。陽子については主に12GeVに対して1987年から現在までＳＥＣの校正を行ってきており、ビームモニターの径年変化などを調べた。近年は、4-12 GeVの陽子, 1-6 GeV/uの重陽子, 2-6 GeV/uのα粒子についても入射粒子数とビームモニターの応答について結果が得られたので比較検討を行う。また、高エネルギーのモニター反応として使用できる断面積データについて述べる。

2．入射粒子数の測定方法

校正方法として、モニターに入射する粒子数の絶対値を10%以下の精度（断面積の精度に依存）で比較的容易に測定できる放射化法を用いた。照射試料としては、C、Al、Cu等を用いた。照射箔は、３枚一組（一枚は25-50 μm(Al)程度の厚さ）とし中央の箔を測定に用いた。ビームの通過した位置を知る方法として放射線の線量により色の変化するラドカラー（日東電工）やビームカラー（住友電工）を用いた。ビームの大きさは、ビームラインの場所で若干変化するが、ワイヤーチェンバー等の測定から10-20mmϕであり、変色部の大きさにほぼ一致する。試料は、ビームの通過した部分（変色部）を中心にいくつかの部分に切り取り、部分ごとの入射陽子数を測定した。その結果、少なくとも40mmϕの範囲に入射粒子の99%が通過することがわかった。

入射陽子数は、試料中に生成する核種（たとえば半減期53.3日のBe-7、半減期14.96時間のNa-24）の放射能を測定することにより求められる。薄い標的についての入射粒子数(Np)は、以下の式から求めた。

Np(入射粒子数) = N（生成核数）／　{σ(断面積) x Nt(単位面積あたりの標的核数)}

ここで、単位面積あたりの標的核数(Nt)は、1.62×10^{20} 個/cm^{2}である。

たとえばAl(p,x)Be-7反応から入射粒子（陽子）数を求める場合には、断面積 σは、7.89×10^{-27} cm^2 (7.89 ± 0.16mb, 28GeV陽子）である。Be-7の生成数を求める際の誤差は、検出効率によるもので5%、ピークカウント数による統計誤差1.7%である。断面積の誤差は、2%であるので、全体で、5.6%の誤差となる。

校正後のモニターの使用については、校正によって得られた因子から
実陽子数 = ＳＥＣの計数 x 3×10^9 / 因子
として利用している。

3．入射粒子数に用いる断面積データの検討

陽子については、GeV以上の高エネルギーで比較的測定値のある ^{12}C (p,pn)^{11}C, Al(p,3pn)^{24}Na反応の断面積データを用いている。また、12GeV陽子についてのAl(p,3pn)^{24}Na断面積は、KEKで測定されている。しかしながらAl(p,3pn)^{24}Naの断面積を使用する場合には、二次粒子（主に中性子）によるAl(n,α)^{24}Na等の反応による過大評価に注意する必要がある。そのため、二次粒子の影響の少ないと考えられるしきい値エネルギーが高い反応のAl(p,sp)^{7}BeやCu(p,sp)^{24}Naの断面積についても検討を行った。これらの生成断面積は、数GeV以上でほぼ一定の値である。放射線損傷の評価のため実験試料を長時間照射するために利用できる反応としてAl(p,sp)^{22}Naの断面積を求め、他の実験データと比較した。

重陽子、α粒子については、^{12}C (d,dn)^{11}C,Al(d,3p2n)^{24}Na, ^{12}C (α, α n)^{11}C反応の断面積を使用し求めた値と12GeV陽子で校正されたＳＥＣとＩＣを用いて荷電数を考慮した値と比較を行った。

Calibration of beam intensity monitors using activation method
NUMAJIRI, M., MIURA, T., OKI, Y., SUZUKI, T., KONDO, K.

3P25

加速器室内における中性子空間分布のイメージ化

（高エネ研）　○桝本和義、豊田晶弘、江田和由

【はじめに】

加速器施設においては、一次ビームによる核反応の結果生成する中性子が建屋内に拡がり、加速器の構造体のみならず建屋にも放射化を生じさせることがある。従来、施設内の中性子量は中性子モニターやフィルムバッジにより測定されてきた。しかし、実際の運転中に発生する中性子の空間分布を測定する試みはこれまで殆どない。本研究では、放射化検出器とイメージングアナライザを組み合わせることによって中性子の空間分布の測定が非常に迅速且つ簡便に行えることが確かめられたので報告する。

【実験】

放射化には金箔とアクミニウム箔を用い、熱中性子は $^{197}Au(n,\gamma)^{98}Au$ 反応、速中性子は $^{197}Au(n,2n\gamma)^{96}Au$ および $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$ 反応の生成量から評価することにした。実験は東京大学原子核科学研究センターの SF サイクロトロン施設において行った。陽子 20MeV、重陽子 20MeV および α 粒子 40MeV で運転されている加速器本体室内の床、壁、ビームライン上にモニターを設置した。運転停止後、本体室平面図上のモニター設置箇所に回収したモニターを張り付け、そのままイメージングプレート(BAS III)と重ね合わせて。10-20 分間露光した。露光像はバイオイメージングアナライザ(BAS-1000)で測定した。

【結果】

画像から読み取った PSL 値と生成放射能(Bq)が比例すること、PSL 値は露光時間にも比例することを確かめた。このことから、PSL 値から Bq への換算係数を求めた。Bq から中性子束密度の計算は放射化の式を用いて求めた。放射化された金箔を 10 分間の露光した場合、$10^4/cm^2/sec$ のフルエンスを測定するに十分な感度があった。

図 1 に重陽子 20MeV 加速実験の例で、図の上方にビームを輸送した際の中性子の測定結果である。丸い点が測定ポイントで、黒い点ほど中性子束が高いことを示しているが、実際にはカラーイメージとして得られる。このような測定から、1）中性子は室内に拡がることなく、加速器本体近くで高いこと、2）とくに、ビーム引き出し側の片側半分が高いこと、2）床面から天井までの垂直方向では中性子強度に大きな差は無いことなどが分かった。放射化後に多数のモニターの生成放射能を Ge 検出器で測定したのでは、数日を要し、半減期補正を含め計算も煩わしいが、本法では直ちに画像として得られ、中性子分布がそのまま評価できるという点で優れているといえる。

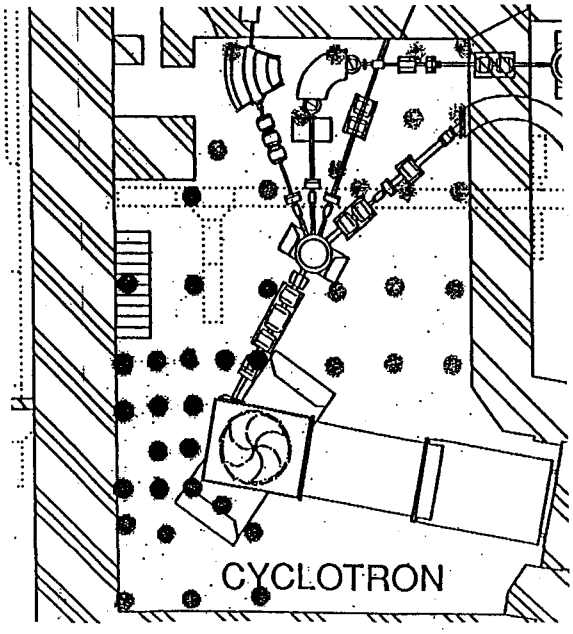


図 1．　重陽子加速の場合の本体室の中性子空間分布

Imaging technique for the measurement of neutron distribution in accelerator room

MASUMOTO, K., TOYODA, A., EDA, K.

3P26

高エネ研東カウンターホール床下土壌中に生成する放射性同位元素濃度

（高エネ研・TNS[1]）　○三浦太一、別所光太郎、石浜茂夫[1]、大塚憲一[1]

【はじめに】　高エネルギー陽子加速器実験施設である東カウンターホールは加速器運転以来約２０年にわたり使用されており、シールドコンクリート同様に床下土壌も、高速中性子による核破砕反応や熱中性子捕獲反応により僅かではあるが放射化している。また床下に滞留する地下水も、地下水中に直接生成する^{3}Hのみならず、土壌中に生成した放射性核種の一部が地下水へ溶出することにより放射化している。放射化の様子は、ビームの損失状況等条件により様々でありかなり複雑である。今回ビームライン床下土壌中及び地下水中の放射能濃度の現状を把握するため、条件の違う２カ所の床下土壌をコア抜きボーリングにより採取し放射能濃度の深度分布を測定した。またボーリング穴及び東カウンターホールに隣接する地下水汲み上げ用井戸で地下水を採水し、地下水中の放射能濃度を求めた。さらにこの放射化した土壌を用い、沈降速度を求めるためカラム実験を行った。

【測定】　放射能濃度の測定は、約１００ｇの土壌を容器に入れ、γ線をＧｅ半導体検出器を用い測定した。また^{3}Hについては、間隙水と土壌について別々に測定した。土壌約１ｇを試料とし、まず１００℃に加熱し、間隙水をエタノールードライアイスでトラップし、液体シンチレーションカウンターで測定した。次に試料を１０００℃に加熱し、乾燥土壌中の結晶水等をエタノールードライアイスでトラップし、液体シンチレーションカウンターで測定した。カラム実験は、５ｃｍφのガラス管に床下土壌とほぼ同じ成分で放射化していない土壌を約７０ｃｍ詰め、その上部に放射化した土壌をのせ、一週間に約２０ｍｍの地下水を上から流して放射能の沈降を測定している。

【結果】　床下土壌中に確認された放射性核種は、^{3}H、^{7}Ｂｅ、^{22}Ｎａ、^{46}Ｓｃ、^{54}Ｍｎ、^{60}Ｃｏ、^{134}Ｃｓ、^{152}Ｅｕ及び^{154}Ｅｕであり、放射能濃度が最も高かったのは^{3}Hであった。放射能濃度の深度分布の一例として、固体標的床下土壌及び間隙水中の^{3}Hの放射能濃度深度分布を図１に示す。床下約１ｍまでは、間隙水及び乾燥土壌中の^{3}H濃度に差はなく深度に従い濃度は減少している。それ以深では^{3}H濃度は、間隙水中の方が高いものの各々一定であり、土壌中から間隙水中へ溶出していると思われる。またコア抜きした穴に染み出してきた地下水中からは、^{3}Hの他^{22}Ｎａ及び^{54}Ｍｎが検出され、これらの核種が土壌から地下水へ溶出しているのが確認されたが、土壌中の放射能濃度との比較から、溶出割合は、^{22}Ｎａの方が^{54}Ｍｎより数倍大きかった。カラム実験では、いずれの核種も溶出割合は小さいものの、約６ヶ月で溶出した放射性同位元素の５０％以上が約１０ｃｍ以上沈降しており、移動速度は、^{3}Ｈ＞^{22}Ｎａ＞^{54}Ｍｎの順である。さらなる詳細は討論会で報告する。

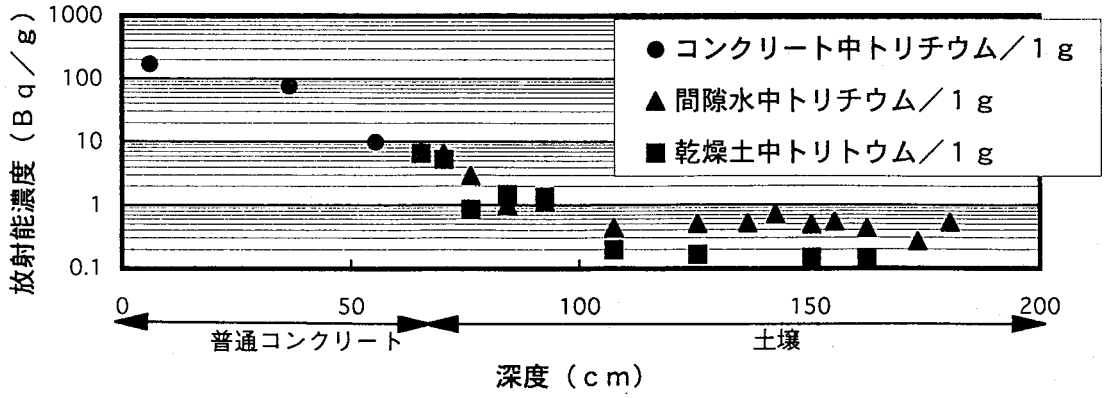


図１　高エネ研東カウンターホール固体標的床下土壌中の^{3}Ｈ濃度の深度分布

CONCENTRATION OF RADIONUCLIDES INDUCED IN SOIL BELOW THE EAST COUNTER HALL IN KEK
Miura, T., Bessho, K., Ishihama, S. and Ohtsuka, N.

3P27

富士山頂での^{7}Beの濃度変動－O_3との比較

○五十嵐　康人[1]・小村　和久[2]・堤　之智[3]・
青山　道夫[1]・山本　政儀[2]・広瀬　勝己[1]
(1 気象研 地球化学, 2 金沢大 低レベル放射能実験施設, 3 気象研 環境・応用)

1. はじめに

^{7}Beは，ごく普通に大気中に見い出される半減期約54日の天然の放射性核種で，窒素，酸素原子と高エネルギーの宇宙線との核反応で生成する宇宙線生成核種の仲間である。その生成率は，宇宙線のフラックスに依存するので，宇宙線が侵入しやすい極側で大きく，赤道域で小さい。一方，生成率は高度とともに上昇して，計算によれば中緯度域では15-20 kmで最大値をとる。地表近傍では，大気上層部のおよそ1/100と小さい。大気中濃度は，その生成，輸送および除去の速度により決まり，成層圏では滞留半減期が長いためその濃度が大きい。したがって，^{7}Beは11～12km付近から濃度が急激に上昇するため，上層大気（下部成層圏，上部対流圏大気）のよいトレーサーとなる。また，478 keVのγ線をその放射壊変にともなって放出するので，容易に検出・定量でき，^{3}H, ^{14}Cと異なり，ガス状ではなくエーロゾル態で存在するため，エーロゾルの除去過程などについて研究する際にも有力な手段となる。本報告では，1998年夏季に富士山頂において観測した^{7}BeとO_3について主として述べ，富士山頂における大気化学成分変動の要因につき考察する。^{7}Beが上層大気のトレーサーとして有効に活用できることを示す。

2. 方法

富士山測侯所の協力を得て，1998年7月11日から21日まで有人で種々の化学成分を集中観測した。^{7}Beは，大容量の大気浮遊塵採取装置（柴田科学製HVC1000）を用い，石英ろ紙上に1～12時間で約50～600 m^{3}の空気を通じて捕集した。石英ろ紙試料をもち帰って加圧成型した後，放射線のバックグラウンドが極めて低い金沢大学低レベル放射能実験施設の尾小屋地下測定室で，Ge半導体検出器を用いたγ線分光法によって^{7}Beを測定・定量した。また、O_3観測データは，紫外分光法による連続データである。

3. 結果および考察

サンプラーの停止などによる欠測があるが，^{7}Beの連続した観測データを得た。その濃度レベルは，0.2～30 mBq/m^{3}と二桁の大きな変動を示した。気象研究所での通常測定では0.2 mBq/m^{3}の濃度レベルで約50 m^{3}の試料量（1時間捕集）では，^{7}Beの検出は不可能であるが，金沢大学での数日間/試料の極低レベル測定により高精度で定量することができた。一方，O_3の濃度レベルは90ppbvを記録し，全般に高かった。

今回の観測期間は梅雨期に該当したため，富士山頂を覆う大陸性気塊と海洋性気塊とはひんぱんに交代し，これと上層大気の輸送は連動していたと考えられる。^{7}Beの大きな濃度変動はこの過程を反映していると思われる。また，^{7}BeとO_3の時間変動は全般によく相関している。特に7/14, 15および7/18, 19は露点が低下して乾燥した空気塊が富士山頂を覆った。これらの期間には^{7}Be濃度は20ないし30 mBq/m^{3}の濃度レベルに上昇し，同時にオゾン濃度も上昇した。このことは，上層からの空気塊の輸送を示唆している。一方，7/16, 17にはオゾン濃度は相対的に低く，^{7}Be濃度は大きく低下して数mBq/m^{3}以下で推移した。このことから，この期間のオゾンは対流圏内での光化学反応で生成した部分が主体を占めていると考えられる。^{7}BeとO_3との相関から導かれる関係から，成層圏からのO_3の輸送成分と光化学成分とを見積もった。

^{7}Be concentrations observed at the summit of Mt. Fuji – Comparison with those of O_3
Igarashi, Y., Komura, K., Tsutsumi, Y., Aoyama, M., Yamamoto, M. and Hirose, K.

3P28

つくばにおける表土中の人工及び天然放射性核種について

（気象研）廣瀬勝己、五十嵐康人、青山道夫

1．はじめに

気象研究所では1957年より長寿命人工放射性核種（^{137}Cs, ^{90}Sr, $^{239,240}Pu$）の降下量を測定してきた。1980年の第26回大気圏中国核実験以降、大気圏では核実験は行われていないので、1985年以降は成層圏に由来する放射性フォールアウトは極めて低い水準にあると考えられる。1986年にはチェルノブイリ原子力発電所事故による高いフォールアウトがつくばでも観測されたが、その影響は比較的短期間で低下した。1990年代にはいって、人工放射性核種の降下量は変動はあるものの一定のレベルで推移している。この原因として、一度地表に降下した放射性核種の強風等による再浮遊の結果ではないかと推定されている[1]。しかし、どこで如何なる条件下で再浮遊した放射性核種が、つくばの降下物として観測されているかは不明である。その原因を明らかにするため、つくばの気象研究所周辺の表土を採取し含まれる人工放射性核種を測定した。同時に天然の放射性核種であるトリウム同位体の濃度も測定し、局地的な再浮遊の影響の可能性を検討した。

2．試料の採取及び測定方法

気象研究所周辺の水田、畑地、道路の側溝等（12地点）から表土を採取した。水田と畑地については表面から約5 cmの深さまで土壌を採取し、乾燥した後植物等を取り除いた。その後、表土試料は110 ℃で乾燥し、篩によって土壌を粒径別に分け、粒径57 μ m以下の土壌粒子を今回の分析試料とした。土壌試料はプラスチック容器に入れ、γスペクトロメトリーで ^{137}Cs を測定した。次に、試料は湿式分解をした後、発煙硝酸法で Sr を分離精製した後、ガスフローカウンタで ^{90}Sr の放射能を測定した。$^{239,240}Pu$ については Sr の分離の過程で得られたプルトニウム画分を硝酸酸性の条件で陰イオン交換樹脂を用い分離精製した後、ステンレススチール上へ電着した。一方、トリウム画分については銀板上へ電着した。プルトニウムとトリウム同位体の放射能はαスペクトロメトリーで測定した。

3．結果及び考察

つくばにおける表土（粒径57 μ m以下）中の ^{137}Cs, ^{90}Sr 及び $^{239,240}Pu$ 濃度はそれぞれ2.8 ～ 19.8 Bq kg^{-1}、0.57 ～ 4.4 Bq kg^{-1}、0.029 ～ 0.41 Bq kg^{-1} であった。表土の採取場所によって一桁近い変動があることが分かった。水田及び畑地の表土中の人工放射性核種濃度は、道路の側溝で得られた試料に比べ高い傾向を示した。なお、水田表土のプルトニウム濃度は茨城県の水田で得られた値と同じレベルであった[2]。一方、天然の放射性核種のトリウム濃度は4.4 ～ 31.8 Bq kg^{-1} であった。トリウムの場合、人工放射性核種と異なり、水田及び畑地より道路の側溝で高い値を示した。トリウム同位体比（$^{230}Th/^{232}Th$）については水田及び畑地（1.1 ～ 2.4）より道路の側溝の試料（0.54 ～ 0.61）で低い値を示した。つくばの表土中で得られた人工及び天然放射性核種濃度を最近の降下物中の放射能と比較して議論をする。

参考文献

1）Igarashi, Y. et al., J. Environ. Radioactivity 1996, 31,157-70.

2）Muramatsu, Y. et al., J. Anal. At. Spectrom. 1999 in press.

Anthropogenic and natural radionuclides in surface soil samples at Tsukuba.

Hirose, K., Igarashi, Y., Aoyama, M.

3P29

最近の西部北太平洋海水中のCs-137濃度

（気象研　地球化学）○青山道夫、広瀬勝己、宮尾孝、五十嵐康人

１、はじめに

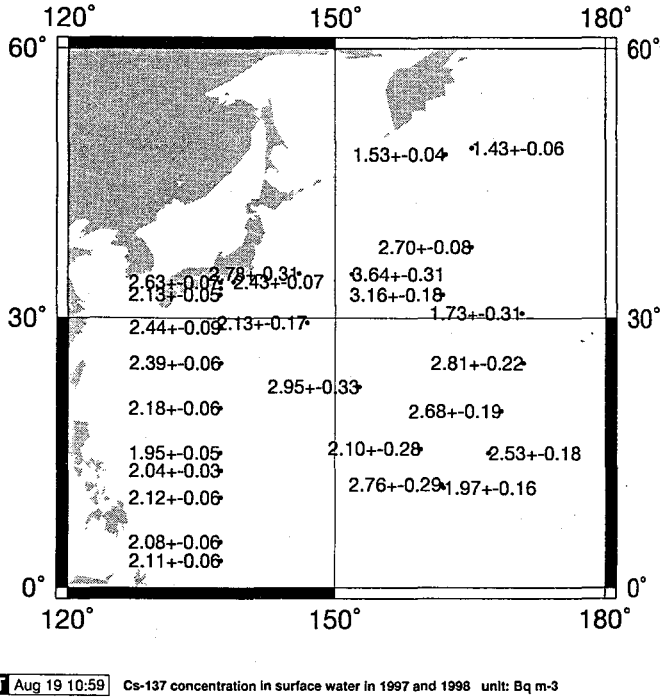
気象研究所では、１９５０年代から海水中の長寿命人工放射性核種の濃度を測定してきた。過去における西部北太平洋における表面海水中のCs-137の分布の特徴は、１）１９６０年代では北緯３０度から北緯４０度の間で１０-２０ Bq m^{-3}と最大となる。北緯３０度から赤道にかけては徐々に減少し、赤道付近では約5 Bq m^{-3}になる。２）１９７０年代には北緯３０度から赤道にかけての南北の濃度勾配は徐々に小さくなり、３）１９８０年代では、北緯３０-４０度付近と赤道付近の濃度はほぼ同じとみなせるようになった。本報告では、１９９０年代に我々が西部北太平洋で行った観測結果を用いて西部北太平洋でのCs-137の挙動を検討した。また、１９９０年代に入って、リンモリブデン酸アンモニウム（以下AMP）吸着捕集法によるセシウムの捕集の際に、AMPそのものの回収率が極端に低下してきていることを見い出したので、同捕集法について再検討をおこなった。

２、試料の採取および測定

海水試料は１試料あたり２０-１００リットルを、凌風丸９７０１次、凌風丸９８０９次およびIAEA97航海（望星丸）において採取した。AMP吸着捕集法においては、次の操作により安定した回収率が得られる。試料の海水20リットルに対し濃硝酸40mlを加え、pHを1.6-2.0に調整する。次に、塩化セシウム0.26gを担体として加え、撹拌したのち４ gのAMPを加え１時間バブリングして撹拌する。沈殿は6時間から24時間以内に回収する。この方法によりAMPとして平均98%の重量回収率が得られた。本法により得られた約４ gのAMPを、280ccの有感体積を持つ井戸型ゲルマニウム半導体検出器で測定した。

３、結果および考察

１９９０年代後半の西部北太平洋の表面海水中のCs-137濃度を図に示す。北緯４０度より南側赤道までCs-137濃度は1.73-3.64 Bq m^{-3}の範囲にあり、明瞭な南北の勾配は認められない。赤道付近では、放射壊変を考慮すると１９６０年代と同じレベルにある。北緯５０度付近では、明らかに北緯４０度より南側赤道までより低い値を示し、淡水流入による希釈効果あるいは冬季の深い鉛直混合の結果を反映している可能性が高い。



Recent Cs-137 concentrations in the surface water in the western North Pacific.

Aoyama, M., Hirose, K., Miyao, T, Igarashi, Y.

3P30

堆積物における生物攪乱と放射性核種の分布

(地質調査所)　金井　豊

【はじめに】

河川からの供給物は堆積場での環境や生態系に与える影響が大きく、その供給量の変化と環境の変化とを評価することは今後の環境保全に有用である。そのため、堆積速度や堆積環境を明らかにすることは重要であり、安定した堆積場の場合には、堆積物の供給速度(w)が常に一定で、また、表層での堆積物中鉛-210濃度は常に一定に保たれるモデル(CICモデル)、もしくは鉛-210のフラックス(F)が常に一定であるというモデル(CRSモデル)で平均的な堆積速度が計算される。一方、堆積場は様々な要因で攪乱が生じており、堆積速度が一様でないこともある。最も大きな要因は、堆積物の表層にいる種々の底棲生物によるものであり、その活動によって上下の物理的混合が起こると考えられる。こうした混合過程のある場合における解析手法を種々検討し、今までに得られた鉛-210およびセシウム-137のコアにおける分布と対比させて検討したので、これについて報告する。

【混合過程における解析方法例】

種々の底棲生物の活動によって上下の物理的混合が起こる場合、一般に短い時間だと底棲動物の活動は輸送過程として、長い時間でみると拡散過程の混合と見なすことができるので、実際の放射性核種(鉛-210)の分布は、拡散係数を用いる混合過程で近似することができる。堆積層iでの拡散係数をD_iとすると、

(1)D_1=D, D_2=0 : 表層dまでが係数Dで拡散・混合の影響を受けそれ以深は拡散がない2層混合モデルである(Goldberg and Koide, 1962; Christensen, 1982)。

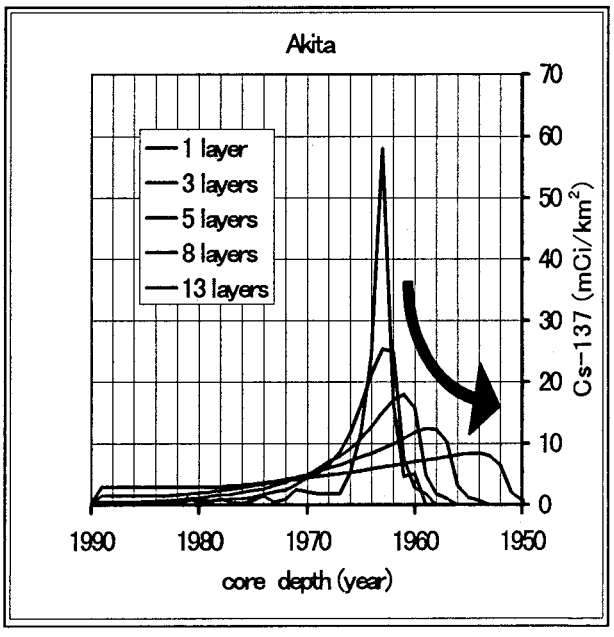
(2)D_1=∞, D_2=0 : これは表層dまで完全混合するモデルであり、Berger and Heathモデルである。混合の速さが堆積速度と比べ十分に速い完全混合である。

(3)D_1=∞, D_2=D : ここでは表層dまでが完全混合で、その下が拡散係数Dで混合されるモデルで、(1)と(2)とを組み合わせたものとなる。

(4)D_1=∞, D_2=D, D_3=0 : これは表層d_1までが完全混合で、その下d_2までが拡散係数Dで混合され、更にその下は混合のない3層のモデルである。(1)と(3)の組み合わせとして解を求めることができる。

(5)D_1=D_2=D : これは下部まで混合が行われるモデルで、深部で放射能強度が0となる境界条件の定常的一次元方程式を考えると、放射能変化は指数関数的に減少する。

一方、セシウム-137は拡散混合によってピーク位置は変わらず、形がつぶれるのみと考えられたが、実際にBerger and Heathモデルでシミュレートすると、ピーク位置が下部にずれていくことが判明した(右図を参照)。



Bioturbation and radionuclide distributions in sediment.

Kanai, Y. (Geological Survey of Japan)

3P31

深海堆積物中の天然Pu-244の探索

（金沢大院自然）橋本 有司
（金沢大理）新中 浩介 ・ ○中西　孝 ・ 坂本　浩

【はじめに】1971年にD. C. Hoffmanらは，希土類鉱物から商業的にCeを抽出する工程で生じたHDEHP廃液から，^{244}Pu（$T_{1/2}$=8.08×10^{7} y）を検出したと報告した（Nature, **234**, 132(1971)）。そして，その希土類鉱物（(Ce・La)CO_3F）は10^{9}年以上前（先カンブリア紀）に固化したもので，人工^{244}Puによる汚染の可能性もないので，太陽系構成元素の合成が行われた星の超新星爆発時につくられた^{244}Pu（初生起源）が，太陽系の誕生（約4.6×10^{9}年前）及びその後の地球化学的過程を経て，その鉱物に濃縮したものと説明した。しかし，^{244}Puの濃縮率はCeの濃縮率に比べてかなり高いので，K. Sakamotoは，Hoffmanらが検出した^{244}Puの由来と量について再検討し，^{244}Puを含む太陽系外起源の宇宙塵の地球への定常的流入があれば，Ceの濃縮率でHoffmanらの^{244}Pu濃度値を説明うることを示した(Nature, **248**, 130(1974))。 Sakamotoの考えに基づけば，現在に至るまで太陽系外宇宙塵が定常的に流入しており（^{244}Puの流入フラックスは，約4×10^{-5} atoms-^{244}Pu/cm^{2}・sec），堆積速度が1 mm/10^{3} y程度の深海堆積物の表層試料には約3×10^{10} atoms (8μBq)-^{244}Pu/kg(乾)が含まれると期待される。8 μBqの^{244}Puは，我々のα線スペクトロメータ（計数効率：約25％，^{244}Pu領域のバックグランド約0.2 cpd）で約200日間測定すれば有意に検出しうる。

そこで，太平洋中央海盆で採取された深海堆積物を入手して本研究を開始し，^{244}Puの検出を試みた。

【実　験】本研究で用いた深海堆積物は，日本金属鉱業事業団・第二白嶺丸の1992年調査航海の際に，9° 30'N, 174° 18'W（ハワイ沖，水深5,800 m）でドレッジされたものである（試料番号92SAD01）。約80 kgの湿堆積物試料を蒸留水中でふるい分けして得られた細粒（<0.117 mm）部分を風乾・粉砕・混合し，約13 kgの粉末試料を得た。粉末試料の一部を用いて，まずフォールアウト^{239,240}Puを定量した。次に，粉末試料1,020 gを分取して，30 gずつに分けてアルカリ溶融・主要元素除去を行った後，得られた酸溶液を1つにまとめて陰イオン交換樹脂カラム法によるPuの分離・精製を行った。電着線源を調製して^{244}Pu定量のためのα線スペクトロメトリーを行った。スペクトルデータは，約1カ月ごとにセーブしながら蓄積を続け，また適宜バックグランドの測定も行った。Puの収率は，試料に含まれるフォールアウト^{239,240}Puをトレーサーとして求めた。さらに，^{244}Puが多く^{239,240}Puが少ない鉱物部分を探すために，粉末試料から段階的溶出フラクションや磁性物質の分離を行ってPu同位体を定量した。

【結果と考察】今回用いた堆積物試料中の^{239,240}Pu濃度は，34 μBq/ g(乾)であった。1,020 gの堆積物試料から分離したPuフラクションのα線スペクトルの一例（350日間の蓄積データ）を下図に示す（Puの化学収率は約40％）。546日間測定した段階で，(^{244}Pu領域の計数値)/(^{239,240}Puピーク計数値)は，158 c./152,403 c.であった。^{244}Pu領域の計数値をバックグランド（^{239,240}Puのtailingを含む）とみなして^{244}Puの検出限界を見積もった結果，13 μBq/kg（4.8×10^{10} atoms/kg）となり，今回の試料中にはこれ以下の濃度でしか^{244}Puが含まれないことになる。上限値を与えるにとどまっているが，前述の期待値とは矛盾しない。段階的溶出処理の結果，^{244}Pu含有量が多いと考えられる難溶性残渣部分には全^{239,240}Puの40％が含まれることが分かった。一方，5.47 kgの粉末試料から分離した57.8 mgの磁性物質中には^{239,240}Puが極めて少なく，^{244}Puが検出されるか否かの確認を目指してα線スペクトロメトリーを継続している。

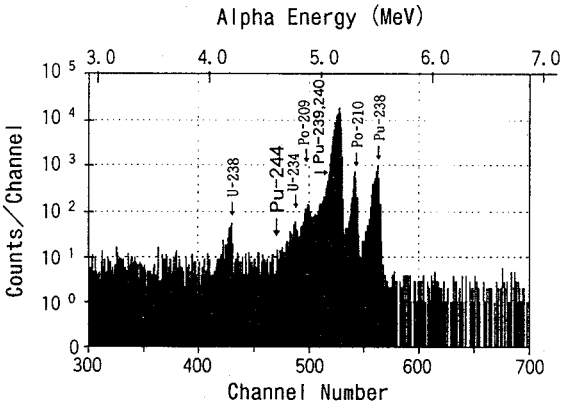


Fig. The α-spectrum of Pu fraction separated in 40 % yield from 1 kg of deep-sea sediment.

A search for natural Pu-244 in deep-sea sediment

Hashimoto, Y., Shin-naka, K., Nakanishi, T., Sakamoto, K.

3P32

埋没スギ材年輪試料の C-14 年代測定－２

大阪府大、先端科学研）○柴田せつ子、川野瑛子
（福島大学教育学部生物学教室）木村勝彦

１．はじめに

我々は年輪年代法によって相対的生育年代を推定した一連の年輪試料（COR、87 試料）の ^{14}C年代測定を行い Calib-93[1] を用いてその生育時期を推定した[2]。今回、^{14}C年代-暦年変換計算ソフト OXCAL（インターネット配布）を用いて COR および各スギ材について生育年代を推定、両者の整合性から相対的年輪年代の正確さを調べ、より精度高い生育時期の推定を試みた。実験の詳細は文献[2]を参照。

2. 結果と考察

OXCAL では Calib-93 および Calib-86 使用が可能であり、両 curve を用いて計算した。我々の計算結果 4315 BP（最古年輪試料 A77-5a 中点の年代）は COR-87 の OXCAL-93 計算結果 4319～4314 BP(2σ)と矛盾しない。しかし OXCAL-86 の方が若干高い Overall-agreement（Overall-A）を示すため、OXCAL-86 を用いて以下の検討を行った。この時全試料使用では Overall-A が非常に悪いため、各スギ材-OXCAL 計算において Agreement（A）10%以下の年輪試料（7 個）を除いて再計算した。その結果、COR-80 は Overall-A 8.9%（限界値 An;7.9%)、A77-5a 中点年代は 4352～4326 BP（3σ）であった（下表)。各スギ材最古年輪試料中点の生育時期は B63 スギ材を除いて、COR-80-および各スギ材-両 OXCAL 計算において互いに矛盾は無い。第４列目に年輪年代法から推定されるスギ材間の ring-code-gap、5 列目には各スギ材-OXCAL 計算からの ring-code-gap を示すが、B63-B109 の gap に若干の矛盾がある。以上から B63 または B109 の ring-code に問題のある可能性が示唆される。B63 スギ材を除いて OXCAL-86 計算した時 Overall-A は 32.5%(An ; 8.9%)、A77-5a 中点は 4353～4333 BP（2σ)、B109 スギ材を除いた場合 Overall-A 8.1%（An ; 8.8%)、A77-5a 中点は 4342～4323 BP（2σ）であった。

参考文献

(1) CALIB rev. 3, Radiocarbon, 35 (1993) 215
(2) Shibata, S et al., J. Radioanal. Nucl. Chem.,239, (1999) 507-510

表　OXCAL 計算から推定される各スギ材最古年輪試料の生育時期(80 試料、Overall-A 8.9%, 3σ)

スギ材	スギ材 An	Overall A	スギ材最古年輪試料 ring-code	ring-code gap	スギ材-OXCAL ring-code-gap	スギ材-OXCAL スギ材最古年輪試料生育時期(BP)	COR-OXCAL スギ材最古年輪試料生育時期(BP)
A77	23.6%	84.0%	1320			4470 ～ 4300	4352 ～ 4326
A15	21.3%	95.0%	1197	123	50 ～ 280	4250 ～ 4190	4229 ～ 4203
A103	22.4%	56.1%	1020	177	75 ～ 220	4115 ～ 4030	4052 ～ 4026
B74	15.8%	43.6%	891	129	110 ～ 234	3920 ～ 3881	3923 ～ 3897
B63	17.7%	46.6%	453	438	424 ～ 500	3457 ～ 3420	3485 ～ 3459
B109	18.9%	124.4%	310	143	15 ～ 137	3405 ～ 3320	3342 ～ 3316

Radiocarbon dating for tree-ring samples of buried Japan Cedars 2.
Shibata, S., Kawano, E., Kimura, K.

3P33

ICP-MSによる環境試料中のウラン同位体比測定
－抽出クロマトグラフィック・レジンによるウランの分離・濃縮法について－

（放医研・セビリア大[1]）○田上恵子、内田滋夫、R. García-Tenorio[1]

【はじめに】近年、環境試料中のウランの定量分析において、高感度かつ迅速測定が可能なICP質量分析法（ICP-MS）で^{238}Uを測定する方法が多用されるようになってきた。高速スキャンが可能な四重極型ICP-MSは^{234}Uや^{235}Uも^{238}Uとほぼ同時に測定できるため、ウランの同位体分析という点においても注目されている。天然中存在度が^{238}Uに比べ極めて低い^{234}Uや^{235}Uの計測を高精度で行うためには、環境試料中に含まれる多量元素からウランを分離・濃縮する必要があるが、これまでの方法はICP-MS測定に必ずしも適していなかった。そこで本研究では、ICP-MSに適した環境試料からウランの分離・濃縮法について検討した。

【材料及び方法】試料はスペインにおいてリン酸肥製造工場が隣接する河川から採取された底質土壌であり、主成分は$CaSO_4 \cdot 2H_2O$である。乾燥・粉砕後、約100mgを分取し、濃硝酸を加えて約140℃で2時間加熱分解し、Uを溶出した。これを蒸発乾固し、残さを濃塩酸により溶解した。ろ過後、ろ液は洗液とあわせて約6M塩酸に調整した。これは、高濃度塩酸系において抽出クロマトグラフィック・レジン（EIChroM Ind. Inc., TEVA resin）によるUの保持力が極めて高いためである。得られた試料溶液（Initial solution）を、あらかじめコンディショニングしたミニカラム充填済のTEVAレジンに通水した（Eluate-A）。さらに、共存多量元素を除去するために、6M塩酸溶液によりレジンを洗浄した（Eluate-B）。TEVAレジンに吸着したUは0.1M硝酸（30 mL x 3）により溶離した（Strip-1, -2, -3）。溶液中のウラン同位体の測定はQ-ICP-MS（横河アナリティカルシステムズ、PMS-2000）により行った。

【結果及び考察】ICP-MSとの結果を比較するために、今回用いた試料はセビリア大においてα線スペクトロメトリーで測定した試料と同様のものとした。酸抽出溶液中のウラン分離におけるTEVAレジンによる回収率については、通水前の^{238}U濃度及びTEVAレジンカラム通過液中の各フラクションにおける^{238}U濃度により求めた。結果を表１に示す。0.1M硝酸による最初の溶離液（Eluate-1）にほぼ100%のウランが回収できたことがわかった。ほとんどの共存多量元素やTh等はEluate-A及び-Bに含まれており、Eluate-1には混入しなかった。本法よるウランの定量及び同位体比の測定結果は、α線スペクトロメトリーの結果とよく一致しており、したがって、本法がウラン同位体分析に利用できることがわかった。

表１　TEVAレジン溶出液中のUの回収率

	Sample A		Sample B	
Solution	Counts/sample	Recovery (%)	Counts/sample	Recovery (%)
Initial solution	6525900 +/- 32600	(100)	5936700 +/- 32400	(100)
Eluate-A (20 mL)	5900 +/- 5400	0.1 +/- 0.1	13400 +/- 9400	0.2 +/- 0.2
Eluate-B (20 mL)	12500 +/- 7900	0.2 +/- 0.1	n.d.	-
Strip-1 (30 mL)	6858000 +/- 34500	105.1 +/- 0.5	6056000 +/- 38700	102.0+/- 0.7
Strip-2 (30 mL)	3300 +/- 100	0.1 +/- 0.1	8300 +/- 4300	0.1 +/- 0.1
Strip-3 (30 mL)	4800 +/- 2800	0.1 +/- 0.1	900 +/- 100	0.0 +/- 0.0

Determination of uranium isotopic ratios in environmental materials by ICP-MS -Separation and concentration of uranium by an extraction chromatographic resin-.

Tagami, K., Uchida, S., García-Tenorio, R.

3P34

バイカル湖湖底堆積物の^{210}Pb法による堆積速度と^{137}Cs濃度

(国立環境研・明治大学理工[1]) ○土井妙子、高松武次郎、佐藤 純[1]

1．はじめに

湖沼の堆積物の過去100年位の堆積速度を求めるためによく使われる方法として^{210}Pb法がある。この方法は近年の人類活動の増大による湖底堆積物汚染の過程に時間軸を組み込む手段として使われている。本報では湖沼堆積物にγ線計測による非破壊^{210}Pb年代測定法を用いて堆積速度を求め、さらに^{137}Csや他の重金属元素濃度も測定したので報告する。

2．試料と方法

堆積物はロシアのバイカル湖で 1996 年 9 月に採取されたボックス・コア試料である。コアの各層の堆積物を凍結乾燥後粉末にして容器に封入し、放射平衡を確保するため数週間放置後測定試料とした。^{210}Pbの46.5keVと過剰鉛算出のために^{214}Pbの 351.9 keVと^{137}Csのγ線を GMXHpGeで、46.5keVは LEPSでも測定し堆積速度を算出した。金属元素はICP-AESで測定した。

3．結果及び考察

堆積物の各層に存在する ^{210}Pb 濃度と過剰鉛濃度はともに堆積物の深さが増すに従って濃度が減少する傾向がみられた。過剰鉛濃度と堆積物の深さの関係から堆積速度は0.11±0.01cm/y となった。

同時に測定した ^{137}Cs 濃度と堆積物の深さの関係も^{210}Pb 濃度と同様に堆積物の深さが増すに従って減少する傾向がみられ、深さ 6cm 以上の層には検出されなかった。^{137}Cs濃度と堆積物の深さの関係に ^{210}Pb法から求めた年代を当てはめると過去50年間の^{137}Cs濃度の変化をみることができる。1970年頃までは ^{137}Csの増加率が大きく、頻繁におこなわれた大気圏核実験のフォールアウト由来と思われる。

堆積物各層の元素濃度の分析値は各層とも大きな変化がみられなかったため、過去50年位の間バイカル湖では顕著な金属元素の汚染は観測されなかった。

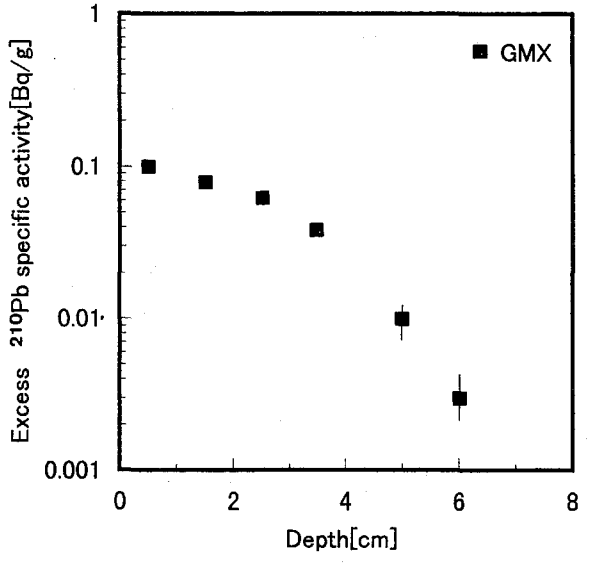


Fig. Activities of excess ^{210}Pb as a function of depth.(Barguzin Bay)

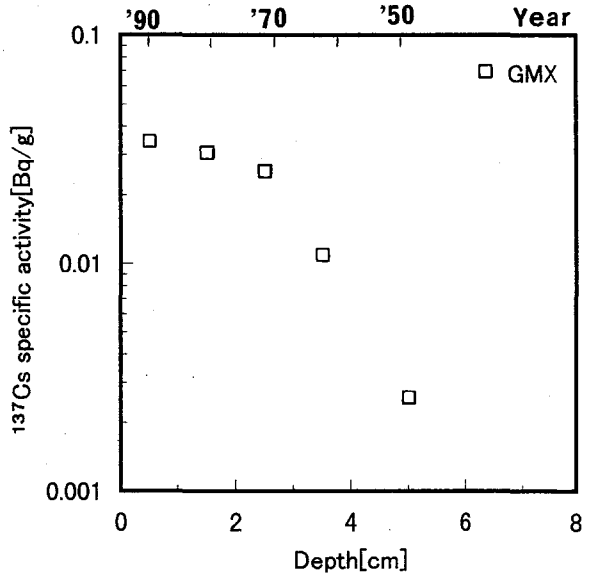


Fig . Activities of ^{137}Cs as a function of depth.(Barguzin Bay)

Sedimentation rate of Lake Baikal from ^{210}Pb contents and ^{137}Cs concentrations.
Doi, T., Takamatu, T., Sato, J.

3P35

混合溶媒（メタノール／水）溶液中におけるLu^{3+}およびLuF^{2+}の配位数変動

（静岡大院理工[1]・静岡大理[2]）有阪　真[1]・多久和直子[2]・○菅沼英夫[2]

【はじめに】現在では、溶液中の極微量濃度の金属イオンはいくつかの方法により定量することが可能である。極微量濃度の金属イオンの溶液中の化学的挙動が極微量濃度以上のものと必ずしも同一でないことも知られている。極微量濃度の金属イオンの溶液中の化学的挙動を支配する溶媒和（水和）の情報を得る手法が現在のところ確立しているとは言い難い（ないに等しい）。近年、発表者らの研究室では放射能の持つ特性を生かして、フッ化物イオンとの接触イオン対および塩化物イオンとの溶媒共有型イオン対の生成定数と熱力学的な数値から、混合溶媒溶液中の極微量濃度の三価のランタノイドイオンおよびアクチノイドイオンの溶媒組成変化に伴う溶媒和数（配位数）変動を調べる研究を行ってきた。バルク溶液の溶媒組成の変動に伴い配位数が変化すれば、（1）接触イオン対の生成定数からは三価の陽イオンおよびそのモノフルオロ錯体の溶媒和エネルギー、および三価の陽イオンとフッ化物イオン間の引力に不連続が生じることを利用している。[1,2] 他方、（2）溶媒共有型イオン対の生成定数からは配位数が変化すれば第一溶媒和圏の大きさの不連続が生じることを利用する。[3] 今回は混合溶媒（メタノール／水）溶液系でのLu(Ⅲ)についての研究成果の発表を行う。

【実験】^{177}Luを日本原子力研究所から購入し、極微量濃度(10^{-8} mol/dm^{3}以下）でのLu(Ⅲ)の実験を行った。LuF^{2+}生成のβ_1(F)はイオン強度0.10 mol/dm^{3}の混合溶媒(メタノール/水)溶液での値、$LuCl^{2+}$生成のβ_1(Cl)はイオン強度1.00 mol/dm^{3}の混合溶媒(メタノール/水)溶液での値である。これらの生成定数はビス(2-エチルヘキシル)水素リン酸塩-トルエン溶液を用いた逆溶媒抽出法により求めた。β_1を求める際の水素イオン濃度補正はpHメータによる数値を用いた。混合溶媒中のフッ化物イオン濃度はイオン選択電極により測定した。塩化物イオン濃度については完全解離しているとした。

【結果と考察】図1に溶液中のメタノールモル分率(X_s)変化に対する$\ln\beta_1$(F)の変動を示す。$\ln\beta_1$(F)の変動は(1)F^-の移行ギブズ自由エネルギー(ΔG_{tr}(F)/RT)と(2)Lu^{3+}とLuF^{2+}のギブズ溶媒和エネルギーおよびLu^{3+}とF^-の間の引力を含む項($\Delta G/RT$)で表される。X_s=0.12付近からの$\Delta G/RT$の減少はLu^{3+}の第一溶媒和圏の溶媒和数が8から7へ移行をしていること示唆し、X_s=0.22付近からの$\Delta G/RT$の増加はLuF^{2+}のLu(Ⅲ)の配位数が8から7へ移行をしていること示唆し、X_s=0.27付近からの$\Delta G/RT$の減少はLu^{3+}の第一溶媒和圏の溶媒和数が7から6へ移行をしていることを示唆している。図2は混合溶媒（メタノール/水)の誘電率変化(ε)に対する$\ln\beta_1$(Cl)の変動の様子を示したものである。この様子は図1で示唆されたLu^{3+}の溶媒和数変化の様子と一致する。

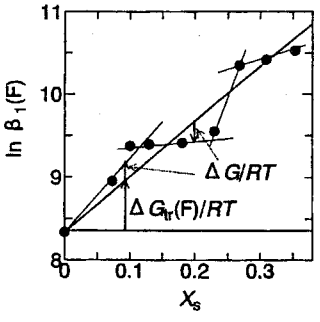


図1　$\ln\beta_1$(F) vs. X_s

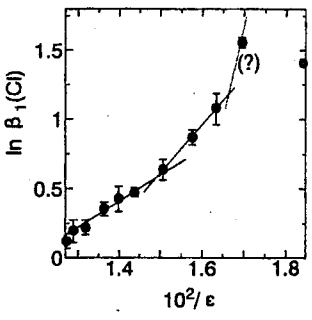


図2　$\ln\beta_1$(Cl) vs. $10^2/\varepsilon$

【参考文献】1)H. Suganuma, M. Arisaka, I. Satoh, T. Omori, and G. R. Choppin, Radiochim. Acta, 83, 153(1998). (2) M. Arisaka, T. Takuwa, and H. Suganuma, Bull. Chem. Soc. Jpn. (in press). (3) H. Suganuma, M. Nakamura, T. Katoh, I. Satoh, and T. Omori, J. Radioanal. Nucl. Chem., 223, 167(1997).

Inflection Points in the Coordination Number around Lu^{3+} and LuF^{2+} in a Mixed System of Methanol and Water.

Arisaka, M., Takuwa, N., Suganuma, H.

3P36

放射性ヨウ素及びアスタチンの溶媒抽出挙動

(阪大院理)Mahfuza Sharifa Sultana、○豊嶋厚史、高橋成人、三藤安佐枝、
馬場宏

1.はじめに

溶媒抽出法は単に分離手段として用いられるのみならず、溶存化学種の化学形やその挙動を研究するのに広く利用されている。

これまでに、ヨウ素の溶媒抽出に関してトレーサー量での放射性ヨウ素の分配比はマクロ量での分配比に比べ著しく低く、その値はヨウ素濃度に対してS字型構造を取ることが実験的に明らかになった。また逆抽出課程においても、ヨウ素濃度に対して分配比が大きく変化することが分かった。これらのヨウ素の挙動について、我々はラジオコロイド等の形成を仮定し、抽出機構及び逆抽出機構をうまく説明した[1]。

さらに今回、最も重いハロゲンであるアスタチンについて放射性ヨウ素と同様の実験を行い、溶媒抽出挙動を調べ、ヨウ素とアスタチンの溶媒抽出挙動を比較した。

2.実験

アスタチンは大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用いて、$^{209}Bi(\alpha,3n)^{210}At$ 反応により生成した。まず、核反応より生成したアスタチンを溶媒抽出によりターゲットのビスマスと分離し、アルカリ溶液とした。この溶液から一定量を取り出し、キャリアフリーであるいは様々な濃度のキャリアを加え、HNO_3-H_2O_2 系により酸化した。一定時間酸化した後に CS_2 溶液を加え振とうし、遠心分離により二相を分離した。一定量を両相から取り出し、HPGe 検出器でγ線を測定し、分配比を求めた。また、H_2O_2 濃度、酸化時間等による分配比の変化を調べた。さらに、CS_2 溶液から NaOH 溶液への逆抽出についても調べた。

3.結果及び考察

キャリアフリーでのアスタチンの酸化時間による分配比の変化を図 1 に示す。酸化時間が増加するに従って分配比は次第に減少している。このことはヨウ素の場合とは完全に異なっている。

さらに、キャリア濃度に対する分配比の変化を図 2 に示す。酸化剤を加えた後直ちに抽出を行った場合は分配比はヨウ素の濃度によらず一定となるが、30 分間酸化した後抽出した場合はヨウ素と同じような傾向を示すことが分かった。

このようなヨウ素とアスタチンの溶媒抽出挙動の違いは最初の化学形が異なるためか、または反応機構が異なるためかという事を考察する。

参考文献

[1]H.Baba,Y.Tamiya,N.Takahashi,D.Yano and M.S.Sultana,Radiochim.Acta 81(1998)163

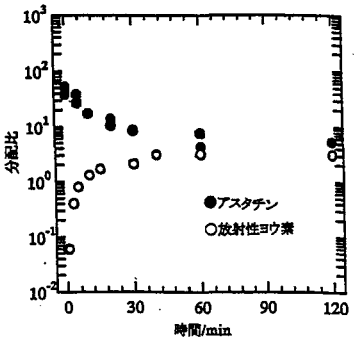


図 1 酸化時間に対する分配比の変化。

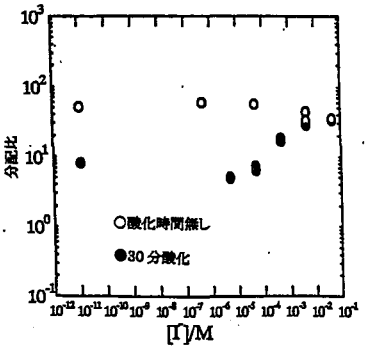


図 2 キャリア濃度対分配比。

Solvent Extraction Behavior of Radioiodine and Astatine

Sultana M.S.,Toyoshima A.,Takahashi N.,Mito A.,Baba A.

3P37

$^{186}W(d,2n)^{186}Re$ 反応の励起関数の測定：^{186}Re の製造

（原研）○石岡典子、松岡弘充、渡辺智、長明彦、小泉光生、関根俊明

1．はじめに

我々は、イオンビームを用いて β^- 崩壊核種の製造技術の開発を行っている。これまで、放射性治療薬剤として有用な ^{186}Re を無担体で得るために $^{186}W(p,n)^{186}Re$ 反応における励起関数の測定および化学分離法を確立した[1),2)]。^{186}Re を無担体で効率よく得るために、陽子ビームに比べて反応断面積が大きいと期待される $^{186}W(d,2n)^{186}Re$ 反応における励起関数を測定し、$^{186}W(p,n)^{186}Re$ 反応における励起関数の値と比較する。

2．実験方法

天然同位体組成を持つ 28.95 mg/cm^2 厚さのタングステン箔（KOCH Chemical LTD）をターゲットとして用いた。タングステン箔と数種類の厚さのアルミニウム箔および薄い銅箔を重ねて積層ターゲットとして、原研高崎 AVF サイクロトロンの 35 MeV の重陽子ビームを照射した。各ターゲットは、0.5 μA のビーム電流で 1 分間照射した。各タングステン箔への入射エネルギーは、Zieglers の式[3)]に基づいて作られた OSCAR コード[4)]による計算から決定した。照射中の平均ビーム電流は銅箔中に生成した ^{65}Zn の放射能から決定した。照射後の試料は化学分離せずに、HPGe 検出器を用いて各試料中の放射能量をγ線スペクトルから求めた。検出効率はアマシャム社によって供給された混合γ線源を用いて決定した。

3．結果と考察

^{186}Re と ^{65}Zn の放射能は表 1 の核データを参照して求め、平均のビーム電流は、Fulmer ら[5)]によって報告されている $^{65}Cu(d,2n)^{65}Zn$ 反応の励起関数を用いて求めた。図 1 に得られた励起関数を示す。$^{186}W(d,2n)^{186}Re$ 反応における励起関数はこれまで Pement ら[6)]と Nassiff ら[7)]による報告がある。得られた励起関数は Nassiff らの報告に近いと言える。

我々は、これまで 17 MeV までしか実験的に求められていなかった励起関数を 34 MeV まで測定し、その結果、$^{186}W(d,2n)^{186}Re$ 反応における反応断面積は 16 MeV で約 350mb であることがわかった。従って、$^{186}W(p,n)^{186}Re$ 反応に比べ約 3 倍反応断面積が大きく、同じビーム電流であれば $^{186}W(d,2n)^{186}Re$ 反応を用いる方が無担体 ^{186}Re の製造に適していると結論される。

表 1 ^{186}Re と ^{65}Zn の物理的特性

核種	半減期	崩壊形式	γ線	
			エネルギー	放出割合
^{186}Re	90.64 h	β^- 92.2%, EC 7.8%	137.2 keV	9.3%
^{65}Zn	244.3 d	EC 98.54%. β^+ 4.16%	1116 keV	50.75%

参考文献

1) Shigeta N., Matsuoka H., Osa A., Koizumi M., Izumo M., Kobayashi K., Hashimoto K., Sekine T. and Lambrecht R. M., J Radioanal. Nucl. Chem., 205 (1996), 85.
2)Ishioka N. S., Sekine T. and Lambrechtb R. M., J Radioanal. Nucl. Chem., 241 (1999), 383.
3)Ziegler J. F., Biersack J. P. and Littmark U., "The stopping and range of ions in solids, Volume 1 of the stopping and ranges of ions in matter", Pergamon Press (1985).
4)Hata K. and Baba H., JAERI-M 88-184 (1988).
5)Fulmer C. B. and I. R. Williams, Nucl. Phys., A155 (1970), 40.
6)Pement F. W. and Wolke R. L., Nucl. Phys., 86 (1966), 429.
7)Nassiff S. J. and Monzel H., Radiochim. Acta, 19 (1973), 97.

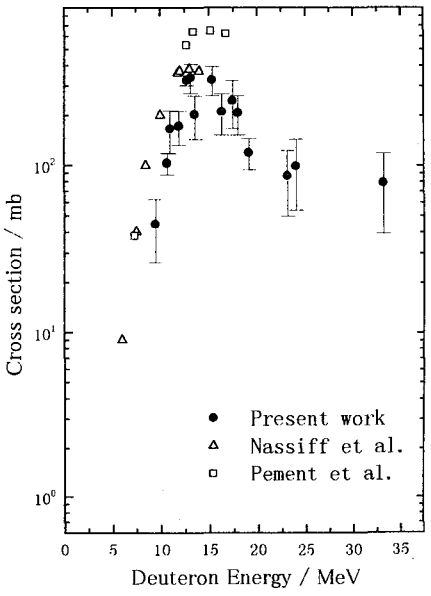


図 1 $^{186}W(d,2n)^{186}Re$反応の励起関数

Measurement of the excitation function of the $^{186}W(d,2n)^{186}Re$ reaction: Production of no-carrier-added ^{186}Re

Ishioka, N. S., Matsuoka, H., Watanabe, S., Osa, A., Koizumi, M. and Sekine, T.

3P38

植物研究のための金属元素ポジトロン放射体の製造

（原研）○渡辺　智、石岡典子、長　明彦、小泉光生、関根俊明

1. はじめに

植物用ポジトロンイメージング装置(PETIS)の開発により、ポジトロン放射体が植物の生理的な機能解明に有用であることが最近分って来た。我々は、この研究に用いるポジトロン放射体として[^{11}C]CO_2、[^{11}C]メチオニン、[^{13}N]NO_3^-/NO_2^-、[^{13}N]NH_4^+、[^{18}F]F^-、[^{18}F]FDG の製造法及び標識法[1]を既に報告した。今回は、新たにポジトロン放出金属元素核種 ^{48}V、^{52}Mn、^{52}Fe、^{62}Zn について製造開発を行ったので報告する。

^{52}Mn は半減期 5.591 d で壊変（β^+ 28%, EC 72%）して安定な ^{52}Cr になる。この ^{52}Mn は、マンガンのポジトロン放射体のなかで半減期がいちばん長い核種である。マンガンのポジトロン放射体としては、β^+壊変の割合がほぼ 100%である ^{51}Mn もあるが、半減期が 46.2 m と短い。一般に植物中での金属元素の挙動は遅いと考えられるため、植物実験には ^{51}Mn よりも半減期の長い ^{52}Mn が適している。

^{62}Zn は半減期 9.186 h で壊変（β^+ 7%, EC 93%）して ^{62}Cu になる。さらに娘核種の ^{62}Cu は半減期 9.74 m で壊変（β^+ 97.8%, EC 2.2%）して安定な ^{62}Ni になる。植物中の ^{62}Zn は ^{62}Cu と放射平衡に達しており、また、^{62}Cu は壊変する前に親核種の ^{62}Zn から離れて移動することはないと考えられるので、^{62}Cu からのポジトロン放出も ^{62}Zn からのものとして計測することができる。

2. ^{52}Mn の製造

^{52}Mn の生成反応とターゲットについて表 1 に示した。このターゲットを日本原子力研究所の TIARA AVF サイクロトロンにより表 2 に示した照射条件で照射した。Cr 箔からの ^{52}Mn の化学分離は、Fessler ら[2] による ^{52}Mn の鉄共沈法を用いた。最終的な ^{52}Mn の植物用トレーサー溶液は、約 4 ml の希塩酸溶液（pH=4）とした。これを Ge 検出器で測定したところ、放射性不純物として 1.4×10^4 Bq の ^{54}Mn（半減期 312.12 d、EC100%）が含まれていた。今回の実験では天然存在比の Cr 箔を用いたため、^{54}Cr(p, n)^{54}Mn により ^{54}Mn が生成された。しかし、この ^{54}Mn は 835 keV のγ線を放出するが、単一のγ線であり、また、少量のため無視できると考えられる。トレーサー溶液中の非放射性不純物元素を原子吸光分析法で調べた結果、Cr<2 μg/ml、Fe<2 μg/ml および Mn<1 μg/ml であり、いずれも定量限界以下であった。

3. ^{62}Zn の製造

表 1 および表 2 に ^{62}Zn の生成反応、ターゲットおよび AVF サイクロトロンによる照射条件を示した。Cu 箔からの ^{62}Zn の分離は、Bormans ら[3] の方法に準じてイオン交換分離法により行った。植物用トレーサーとしては、0.005 M HCl 溶出液から ^{62}Zn の相対濃度が高い約 5 ml を分取して用いた。この溶液を Ge 検出器で測定したところ、5.5×10^4 Bq の不純物核種 ^{65}Zn（半減期 244.26 d, β^+1.46%, EC 98.54%）が含まれていた。天然存在比の Cu 箔をターゲットとして用いたため、^{65}Cu(p, n)^{65}Zn により ^{65}Zn が生成された。溶液中の非放射性不純物元素を原子吸光分析法で調べた結果、Cu<0.1 μg/ml と定量限界以下であった。

^{65}Zn は、^{62}Zn 及び ^{62}Cu と共にポジトロン放出核種であるため、PETIS による測定において不純物核種 ^{65}Zn の影響を考慮する必要がある。この影響を補正するためのファクターを計算したところ、植物実験終了時（E.O.B.から約 50 時間後）でも 0.9993 であった。したがって、植物用トレーサー溶液に含まれていた不純物核種 ^{65}Zn は無視できると結論づけられた。

なお、^{48}V 及び ^{52}Fe の製造については本討論会会場で詳細を発表する予定である。

参考文献

1) N. S. Ishioka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **239** (1999) 417.
2) A. Fessler, et al., Radiochimica Acta 65 (1994) 207.
3) G. Bormans, et al., Appl. Radiat. Isot. 43 (1992) 1437.

表 1　反応およびターゲットの特性

核種	反応	ターゲット	製造元	純度	厚さ	同位体組成
^{52}Mn	^{nat}Cr(p, xn)^{52}Mn	Cr 箔	gooodfellow	99.99%	500 μm	天然
^{62}Zn	^{63}Cu(p, 2n)^{62}Zn	Cu 箔	ニラコ	99.9%	500 μm	天然

表 2　照射条件と放射能量

核種	入射ビーム	入射エネルギー	平均電流	照射時間	放射能量（E.O.B.）
^{52}Mn	p	19 MeV	1 μA	2.4 h	5 MBq
^{62}Zn	p	29 MeV	1 μA	30 m	50 MBq

E.O.B. = End of bombardment

Production of positron emitters of metallic elements for application to study of plants.
Watanabe, S., Ishioka, N. S., Osa, A., Koizumi, M., Sekine, T.

3P39

機器中性子放射化分析法による標準土壌試料の無機元素分析

（明治大農[1]、昭和薬大[2]、静岡大理[3]、NIST[4]、Missouri大[5]、Maryland大[6]）　○塚田正道[1]、佐藤大英[1]、遠藤和豊[2]、矢永誠人[3]
L. A. Currie[4]、M. D. Glascock[5]、J. M. Ondov[6]and M. Han[6]

１．はじめに

１９８２年から1985年にかけて日本土壌肥料学会が８種類の標準土壌試料（NDG-1～8を作製した。これらは全窒素、全炭素、交換性Ca、交換性Mg、数種の酸に可溶な重金属に対して参考値、保証値が示されている[1)]。これらの値は土壌の管理上欠かせないものであるが、今日のように機器分析法が広く利用される中では、より多くの情報を得るために多数にわたる元素の全量を正確に求めておことが必要である。このようなことから、ＩＮＡＡ法、ＩＣＰ－ＭＳ法を利用して土壌を構成する主要元素８種類、希土類元素１５種類その他の微量元素を定量した。

２．実験

（１）試料及び比較標準：８０℃で８時間乾燥、保存してあるNDG-1～8は10～20mgを正確に取り、ポリエチレン小袋に二重封入、あるいは石英小管に封入した。放射化分析（INAA）用として比較標準GSJ JG-1a、JB-1a、NIES Pond sediment、NIST SRM 2710、化学薬品を使用した。ただし、ICP-MS法では化学薬品以外の固体は全てテフロン製ビーカーに取り、加熱しながらフッ化水素酸分解したあと、１％硝酸水溶液として保存、使用した。

（２）使用機器：立教大学原子炉TRIGA MARK II、Missouri Univ. Research Reactor(USA)とそれらの測定施設、メリーランド大学および昭和薬科大学放射線測定施設を使用した。

３．結果と考察

（１）主要元素（Al、Fe、Ti、Co、Mg、Mn、K、Na）の分析値は文献値とよく一致した。各試料の鉄に対するマンガンの含有量の比をみると、黒木土（NDG-1、-2、およびNDG-5、-６、畑土および多量施肥土と少量施肥土）、黄色土（NDG-3、-4、畑土）、灰色低地土（NDG-7、-8、水田土）など、土壌の性質の違いによく対応した変化が見られた。（２）希土類元素の放射化分析法とICP-MS法による分析値は、ばらつきとかたよりを９５％の信頼確率でF-検定、t-検定により整理した。これらの土壌の母岩は花こう閃緑岩であり、基本的には似て値をとると考えられる。Y、Pr、TmはICP-MSによる測定を採用した。その他の２４種の微量元素について分析値を得た。Zrの分析値はINAA法で大きな値となるが、他はICP-MS法の値とおおむね一致した。

Determination of Inorganic Elements in Japanese Standard Soil Materials by means of Instrumental Neutron Activation Analysis.
M. Tsukada(1), D. Sato(1), K. Endo(2), M. Yanaga(3), L. A. Currie(4), M. D. Glascock(5), J. M. Ondov(6) and M. Han(6)

文献　1)土壌標準分析．測定法委員会編：”土壌標準分析．測定法”、ｐ．348（1990）、博友社。

3P40

植物による元素の取り込み過程で生じる元素間の拮抗作用に関する研究

(理研、武蔵大[1]、東大アイソ総セ[2])
○尾崎卓郎、川村昌寛、安部静子、榎本秀一、
薬袋佳孝[1]、巻出義紘[2]

1.はじめに

植物は主に根を介して種々の元素の取り込みを行う。その際、根の細胞表面には元素特異性の高いトランスポーターが多数存在し、各元素はそれらを介して植物体内に取り込まれる。また、この取り込み過程においては元素間での拮抗作用が生じることが知られているが、詳細については依然として不明な点が多い。そこで、本研究では種々の元素の挙動を効率良く追跡することができるマルチトレーサー法を利用することにより、植物の元素取り込み過程における拮抗性を多種の元素間について調べ、元素間での拮抗作用についての新たな知見を得ることを試みた。

2.実験

比較的生育の容易なニンジン（*Daucas carota* cv. U.S. harumakigosun）を植物材料として用いた。70%エタノールで滅菌した種子をろ紙上で発芽させ、生育の良いものを選別して人工栽培土に移植し、全長が約7cmになるまで生育した。根に付着した土壌粒子からの影響を少なくするために、元素の取り込みを行わせる直前3日間は超純水のみで生育し、その間は数時間ごとに超純水の交換を行った。

マルチトレーサーの製造は、理化学研究所のリングサイクロトロンで135 MeV/nucleonにまで加速した炭素ビームを金に照射することによって行った。照射後、王水に溶解した金を溶媒抽出法により除去し、無担体、無塩のマルチトレーサーを得た。

上記のマルチトレーサーに既知濃度の$AlCl_3$、$ZnCl_2$および$RbCl$を添加し、希HClでpH4.5±0.2、50mLとしたものを取り込み溶液として用いた。この取り込み溶液中に植物体の根を固定し、日照時間12時間/日、照度10000ルクスのもとで2日間各元素の取り込みを行わせた。根を0.1MHClで洗浄後、植物体を室温で乾燥させ測定試料とした。ガンマ線測定はゲルマニウム半導体検出器により行い、根および葉への各元素の取り込みの度合いを調べた。

3.結果と考察

製造したマルチトレーサーを用いて、^{7}Be、^{22}Na、^{54}Mn、^{59}Fe、^{58}Co、^{65}Zn、^{83}Rb、^{85}Sr、^{139}Ce、^{143}Pm、^{153}Gdおよび^{173}Luの取り込みに関しての実験結果を得た。また、添加した無機塩（$AlCl_3$、$ZnCl_2$、$RbCl$）は全て塩化物であることから、本研究において見出された実験結果は、アニオンではなくカチオンの影響によるものであると考えた。

添加カチオンによる影響は、添加したカチオンの価数と同じかそれより小さい価数を持つ元素の取り込みに対して主に現われた。このことは、元素の取り込みに対する拮抗作用の発現には、添加元素の価数が大きく影響することを示唆していると考えられる。また、細胞表面には負に帯電した部位が多く存在することが知られている。つまり、ここで得られた結果は、添加カチオンのこれらの部位への吸着の度合いが、拮抗作用の大きさに影響することを示しているものと考えられる。

Study on Competition between Uptake of Ions in Plants.

Ozaki, T., Kawamura, Y., Ambe, S., Enomoto, S., Minai, Y., and Makide, Y.

3P41

マルチトレーサー法による有機金属錯体の合成および応用研究

（理研 ・金沢大医１） ○川村昌寛、尾崎卓郎、榎本秀一、天野良平1

1. はじめに

近年、ガンの診断・治療などの目的で、放射性核種と抗体を結合させた合成有機キレート剤（放射性モノクローナル錯体）を用いた研究が盛んに行われている[1]。しかし、医薬品として実用化されているものも含め、多くのモノクローナル錯体には患部特異性、治療の有効性など改善すべき点がある[2]。そこで、本研究では、臨床応用を目指して、種々の金属との間に強い配位能を有するＤＴＰＡおよびＤＯＴＡを骨格とした化合物と抗体（IgG）からの誘導体を合成し、生理食塩水中などにおける金属との安定度をマルチトレーサー法により測定した。

マルチトレーサー法とは、理化学研究所のリングサイクロトロンで加速した重イオンビームを金属ターゲットに照射することによって生成する多くの放射性核種を一度に実験系に供与する画期的は実験法であり、医学・生物学・環境科学など様々な分野への応用が進んでいる。

2. 試薬の調整および測定方法

ＤＴＰＡ誘導体等とＩｇＧのリジンのアミノ残基を結合させ、この化合物をカラムにより分離精製後、マルチトレーサーを加え、種々の元素と錯生成を行わせた。この錯体の安定度を透析膜を用いて測定した。透析後、膜内部および外部の溶液の一部をとり、高純度Ｇｅ半導体検出器によりγ線スペクトル測定を行うことによって各元素と誘導体との錯生成の安定度を求めた。

マルチトレーサーは理化学研究所のリングサイクロトロンで加速した窒素ビームを金ターゲットに照射することによって製造した。

3. 結果および考察

ＤＴＰＡ錯体については、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｇおよびランダノイドとの間で錯生成を行うことが分かった。そのうち、Ｆｅ、Ｙおよびランタノイドとの間では特に高い安定性を示すことが分かった。しかし、Ｓｅやアルカリ金属であるＮａやＲｂに関しては結合が見られなかった。また、Ｍｎ、Ｒｈ、Ｉｒについてはわずかながらの錯生成がみとめられた。これらの結果は、一般に知られているような、金属とキレート部位との親和性とほぼ同様の傾向を示している。そして、本手法が、*ｉｎ ｖｉｔｒｏ*におけるモノクローナル錯体と種々の金属との安定性を検討する良好な手法であることが示されたと考えられる。

参考文献

(1) Yuanfang, L. et al., *Pure & Appl. Chem.*, **1991**, 63, 427-463
(2) Gansow, O. A., *Int. J. Rad. Appl. Instrum B.*, **1991**, 18, 369-381
(3) Ambe, S. et al., *Chem. Lett.*, **1991**, 149-152

Synthesis of labeled organometalic chelating agent using multitracer technique

Kawamura, Y., Ozaki, T., Enomoto, S., Amano, R.

3P42

アミノメチレンリン酸を配位子とする ^{188}Re 錯体のヒドロキシアパタイトへの吸着

（原研東海）○橋本 和幸、松岡 弘充

【はじめに】 リン酸基を含む化合物を配位子とする放射性レニウム錯体は骨集積性を示し、転移性骨がんの疼痛緩和効果が期待されている。本研究では、昨年の討論会で合成法を報告したアミノメチレンリン酸｛EDTMP: Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetrakis(methylenephosphonic acid), EDBMP: Ethylenediamine-N,N'-bis(methylenephosphonic acid), NTMP: Nitrilotris(methylenephosphonic acid)｝を配位子とする ^{188}Re 錯体の骨集積機構の基礎的な検討として、骨の無機質の主成分であるヒドロキシアパタイトへの ^{188}Re-EDTMP の吸着挙動をバッチ法により調べ、吸着係数に対する振とう時間, pH, イオン強度などの影響を調べた。さらに、^{188}Re-EDBMP 及び ^{188}Re-NTMP の吸着挙動と比較検討した。

【実験】 実験に使用した ^{188}Re は、原研 JMTR を用いて調製した ^{188}W／^{188}Re ジェネレータからミルキングによって得た。^{188}Re 溶液には、必要に応じて NH_4ReO_4 を担体として添加した。^{188}Re 錯体合成は、アミノメチレンリン酸溶液、pH 調整用溶液（HCl）、アスコルビン酸溶液、^{188}Re 溶液及び塩化スズ（Ⅱ）溶液を加えて攪拌後、沸騰水中で 30 分間静置して行った。吸着実験は、次のように行った。ヒドロキシアパタイト（HAP）100 mg に pH 調整用溶液（蒸留水, HCl, NaOH）及びイオン強度調整用 NaCl 溶液（計 1.5 ml）を加えて懸濁させた溶液に、^{188}Re 錯体溶液（0.5 ml）を加えて湯浴中（37℃）で振とうした。一定時間後、遠心分離を行い、上澄みから一定量分取し、^{188}Re の放射能を測定した。また、溶液中の ^{188}Re 錯体の存在割合をシリカゲル ITLC により求め、溶液中の ^{188}Re 錯体の放射能量を補正した。溶液中の放射能量と添加放射能量との比較により ^{188}Re 錯体の吸着量を求めた。^{188}Re の放射能は、水中におけるチェレンコフ光を液体シンチレーション計数器で測定して求めた。

【結果と考察】 ^{188}Re-EDTMP の吸着係数 [ml/g] ｛=（HAP 単位重量当たりに吸着した ^{188}Re 錯体量）／（溶液単位体積中の ^{188}Re 錯体量）｝の振とう時間依存性を図 1 に示す。吸着係数は、振とう時間 24 時間以上で、ほぼ一定値を示した。次に、^{188}Re-EDTMP 中の Re 担体量を変化させて吸着量を求めた。図 2 に示すように、溶液中の Re 濃度に対する吸着相中の Re 濃度の関係は原点を通る直線関係を示した。したがって本実験条件下では、直線的吸着平衡が成立しており、さらに非可逆的吸着は無視できると思われる。他のパラメータについても検討した結果、^{188}Re-EDTMP の HAP への吸着係数は、溶液の pH に大きく依存しており、実験を行った pH 範囲（3～4）では pH が低いほど大きいことがわかった。また、イオン強度が低いほど吸着係数が大きいことが認められた。さらに、アミノメチレンリン酸配位子の違いによる ^{188}Re 錯体の吸着挙動を比較した結果、同一条件下では、^{188}Re-EDBMP < ^{188}Re-NTMP < ^{188}Re-EDTMP の順に吸着係数が増大することが明らかになった。

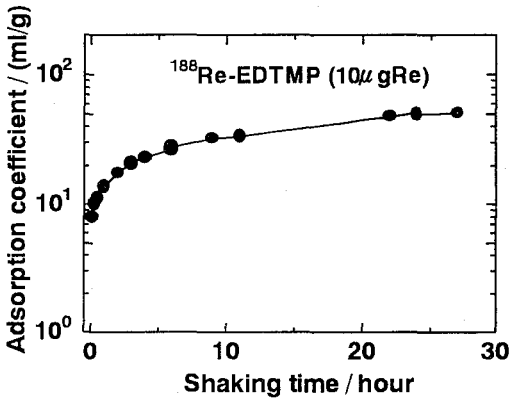


図 1．^{188}Re-EDTMP の吸着係数の振とう時間依存性（pH 3.5, HAP 100 mg）

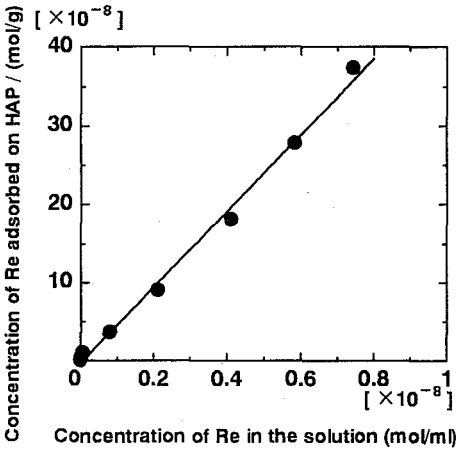


図 2．^{188}Re-EDTMP の吸着等温線（pH 3.5, HAP 100 mg, 24 h）

Adsorption of ^{188}Re Complexes with Aminomethylenephosphonate on Hydroxyapatite
HASHIMOTO, K., MATSUOKA, H.

3P43

高分解能X線発光・吸収分光法による軽元素分子の構造異性体識別

（ＮＴＴ生活環境研究所）　村松康司

【はじめに】　アンジュレータを主光源とする第三世代放射光源の出現にともない，高輝度放射光を用いたX線発光・吸収分光研究は従来の実験室系分光装置では取扱うことがいささか困難であった軽元素分子をも対象とすることが可能となり，かつその測定分解能も従来に比べて格段に向上してきた。この放射光励起高分解能X線発光・吸収分光法を用いれば，一般にスペクトル形状が類似した構造異性体の識別や，これらの電子構造を詳細に解析することが可能になり得るものと考えられる。そこで，水素化フラーレンとキュービックシリコンを例にとり，本法によるこれら軽元素分子の構造異性体の識別について検討した。

【実験】　水素化フラーレンは市販の $C_{60}H_{36}$ 粉末試料，キュービックシリコンはＮＴＴ基礎研究所において作製された粉末状の octa-*tert*-butylpentacyclo [4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}] octasilane (octasilacubane と記述)と 1,2,3,4,5,6,7,8-octa-*tert*-butyltetracyclo [4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}] octasilane (octasilasecocubane)を用いた。水素化フラーレンの C KX線発光・吸収分光測定は，Advanced Light Source (ALS) の放射光を励起光に用いて測定した。キュービックシリコンの Si $K\beta$X線発光スペクトルはX線管球を励起源とする通常のニ結晶分光器で測定し，吸収スペクトルは Photon Factory (PF)の放射光を用いて測定した。さらに，DV-Xα分子軌道計算法を用いて電子状態密度(DOS)スペクトルを算出することにより，これらの分光スペクトルを解析した。

【結果および考察】　多くの構造異性体をもつ水素化フラーレン $C_{60}H_{36}$ のうち，熱力学的に T, T_h, および D_{3d} 対称の異性体が安定に存在すると言われている。測定した $C_{60}H_{36}$ の C KX線発光・吸収スペクトルと，これら３種の C2p-DOS スペクトルを図１に示す。主ピークと高エネルギショルダからなる発光X線スペクトルは３種の構造異性体の占有 C2p-DOS スペクトルでほぼ再現されることから，発光スペクトル測定からはこれらの構造異性体を識別することはいささか難しいことがわかる。一方，非占有 C2p-DOS スペクトルは異性体間で明瞭な差異が現れるため，吸収スペクトル測定から構造異性体の識別が可能であり，実際に測定した $C_{60}H_{36}$ は T 対称の異性体であることが示唆される。キュービックシリコンについては，Si $K\beta$領域における占有 Si3p-DOS スペクトルと非占有 Si3p-DOS スペクトルの両者において異性体間での差異が現れ，吸収スペクトルのみならず発光スペクトルからも識別可能であることがわかった。

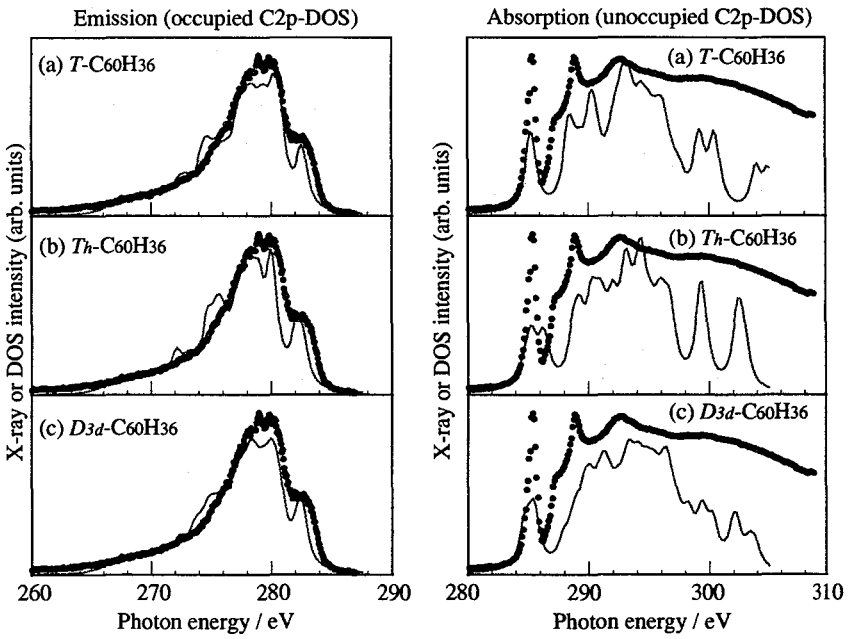


図１．$C_{60}H_{36}$ の C KX線発光・吸収スペクトル（点線）と３種類の $C_{60}H_{36}$ 構造異性体の C2p-DOS スペクトル（実線）との比較。

High-Resolution X-ray Emission and Absorption Spectroscopy for Identifying Structural Isomers of Light Element Molecules.

MURAMATSU, Y.

3P44

シロキサン重合体中でのポジトロニウムの寿命

（信州大教育）　○下村晴彦、村松久和

【はじめに】

ポジトロン(e^+)と電子が結合したポジトロニウムには、e^+とe^-のスピンが平行なオルトーポジトロニウム(o-Ps)と反平行なパラーポジトロニウム(p-Ps)がある。オルトーポジトロニウムの真空中での平均寿命は142nsであるが、このような長い寿命を全うすることはなく、周囲の物質のスピン平行なe^-をピックオフし、消滅してしまう。有機化合物中での平均寿命は１～３nsであり、ピックオフ消滅の寿命と自由体積や空隙の大きさには、対応関係があることが知られている。

今回の研究では、ゾルーゲル法によってテトラエトキシシランとアルキル基を置換させたトリエトキシシランからシロキサン重合体を作製し、シロキサン重合体中ではどのような寿命をもつのか、置換基の種類によってポジトロニウムの寿命がどのように変化するかを調べた。

【実　験】

寿命測定装置には、プラスチックシンチレータを検出器とした遅延同時計数回路を用いた。スタート信号には^{22}Naがβ^+崩壊後放出する1.28MeVのγ線を、ストップ信号には対消滅する際放出される0.511MeVのγ線を使用した。ポジトロンを打ち込む試料は、テトラエトキシシラン($Si(OC_2H_5)_4$)又はアルキル基をもつトリエトキシシラン($Si(OC_2H_5)_3(C_nH_{2n+1})$)にエタノール、塩酸、水を加え、35℃で静置し作製した。試料を十分乾燥させた後、密度測定とポジトロニウムの寿命測定を行った。得られたスペクトルは、最小二乗法を用いたプログラム「POSITRONFIT」で解析した。

【結果及び考察】

得られたシロキサン重合体は、オクチル基をもつ重合体のみ液状であった。また、アルキル基を含まないテトラエトキシシランを原料とする重合体は、多孔質であった。

ポジトロニウムの寿命測定の結果を表１に示す。アルキル基なし（シリカゲル）には、長寿命成分（寿命~20.8ns）が存在した。置換基であるアルキル基が長くなるほど、寿命τ_3は長くなり、逆に密度は低くなっていくことから、重合時に立体障害が生じ、シロキサン結合(-Si-O-Si-)の形成が困難になると考えられる。シリカゲルを除くと、アルキル基の炭素鎖が長くなるとともに強度I_3は小さくなる傾向が見られる。シリカゲルのI_3が小さくなるのは、重合時の反応部位がアルキル基を含むものより１つ多いために、より密な構造をとることができるためと考えられる。

表１　アルキル基の種類とo-Psの寿命、強度、密度の関係

アルキル基	寿命, τ_3 (ns)	強度, I_3 (%)	密度 (g/cm^3)
なし	2.354±0.013	12.206±0.061	1.72
メチル基	2.372±0.004	18.659±0.047	1.32
エチル基	2.457±0.007	17.897±0.073	1.25
オクチル基	2.438±0.015	12.272±0.098	0.91

Positron annihilation in siloxane polymers.

Shimomura, H.,　Muramatsu, H.

3P45

液体シンチレータ中でのポジトロニウムの消滅過程

(東北大院理・東大原総セ[1]・KEK[2])
○木野康志、関根　勉、佐藤靖祥、工藤博司、伊藤泰男[1]、鈴木健訓[2]

1. はじめに

現在、神岡において大量 (1,200 m^3) の液体シンチレータを用いるニュートリノ観測実験が東北大を中心とする実験グループにより計画されている (KamLAND 実験)。この実験では $\bar{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n$ 反応後生じるγ線 ($e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma_{511\,keV}$、$n + p \rightarrow d + \gamma_{2.2MeV}$) を同時に計測することにより反ニュートリノ ($\bar{\nu}_e$) を検出する。本研究では、KamLAND グループに陽電子消滅に関する基礎データを得るため液体シンチレータ中での陽電子の消滅速度を測定した。また実験条件を変え液体中でのオルトポジトロニウム (*o*-Ps) の生成・消滅過程を明らかにする。

表 1.　τ_3、I_3 の溶存気体依存性

	τ_3 (ns)			I_3 (%)		
気体	IP	PC	LS	IP	PC	LS
He	3.3	3.0	3.2	40	44	49
Ar	3.3	3.0	3.4	41	44	50
N_2	3.5	3.0	3.4	39	46	49
O_2	1.9	1.8	1.8	41	44	49

2. 実験

イソパラフィン (IP)、プソイドクメン (1,2,4-トリメチルベンゼン;PC)、およびこれらの混合物である液体シンチレータ (LS;=0.8IP+ 0.2PC) に、酸素、窒素、ヘリウム、アルゴン、酸素・窒素混合気体を 1 気圧下で飽和させた試料中での陽電子寿命を室温 (25 ℃) で測定した。約 0.6 MBq の ^{22}Na をカプトン膜に密封して陽電子線源とし試料中に沈め、陽電子寿命スペクトルを同時計数法により得た。スペクトルは 3 つの寿命成分からなり、～ns の最長寿命成分 (第 3 成分) を溶液中での *o*-Ps の寿命 (τ_3) とした。

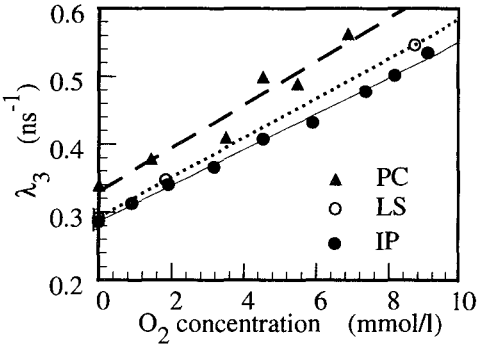


図 1. λ_3 の溶存酸素依存性

3. 結果

① 溶存気体依存性

表 1 に示すように、τ_3 は酸素を溶解させたとき大きく減少する以外はほぼ一定の値をとり、酸素以外の気体分子は *o*-Ps と強く反応しないことを示す。また *o*-Ps の強度 (I_3) は溶存気体によらず一定の値をとり、溶存気体は Ps 生成には関与しないことを示す。

② 溶存酸素濃度依存性

図 1 に示すように、*o*-Ps の消滅速度 (λ_3) は溶存酸素濃度に対して、線形性を示した。従って、この依存性は *o*-Ps と酸素分子の 2 体衝突中での PsO_2 中でのピックオフ、またはスピン交換の 2 つの反応によると考えることができ、反応速度定数 k は $3\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ となった。

③ IP・PC 混合比依存性

図 2 に示すように、λ_3 は混合比に対して線形性を示し、*o*-Ps の消滅する環境は IP と PC の境界でなく、同種の分子が集まった場所であることが示唆される。また PC の添加による I_3 の立ち上がりは PC のパイ電子により陽電子の周りに電子が供給され Ps の生成量が増えたと解釈できる。

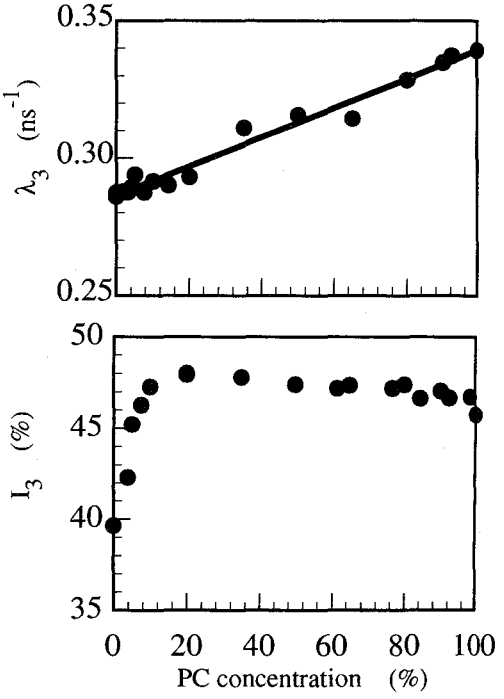


図 2. λ_3 と I_3 の IP・PC 混合比依存性

Positronium Annihilation Process in Liquid Scintillators
Kino, Y., Sekine, T., Sato, Y., Kudo, H., Ito, Y., Suzuki, T.

3P46

極低温におけるポジトロニウム生成の増加について

（KEK、総研大[1]、東大原総セ[2]） ○鈴木健訓、 Tomasz Goworek、近藤健次郎、
浜田栄作[1]、伊藤泰男[2]

1．はじめに

物質中に入射した陽電子は、エネルギーを失い、熱化した後、物質中の電子と水素原子のようなポジトロニウム(Ps)を形成し消滅するか、或いは、Ps を形成しないで自由陽電子の状態で消滅する過程を経る。陽電子消滅寿命測定法（PALS)は、陽電子の発生から消滅までの陽電子寿命を測定する方法であり、陽電子消滅のどの過程を経るかによって異なった寿命を得る。高分子材料中の陽電子消滅では、陽電子が Ps を形成した後、Ps は高分子構造の空隙（自由体積）に捕捉され、空隙の中でその大きさに相関した寿命で消滅するという特徴を持っている。この消滅の寿命を測定すると、実験式を使うことによって大まかな空隙の体積を推定できることが知られるようになり、PALS は高分子材料の新解析手法として注目されるようになった。

PALS から得られる情報は Ps 消滅に関する寿命とその強度であり、寿命からは空隙の大きさに相関した量を得ることが出来る。しかし、強度は高分子の化学状態、構造、温度等多くの要素に関係し、（一時は空隙の量に比例している等の解釈がなされたが）一義的な相関を記述することは困難で、その解釈は慎重になされなければならない。これまで、高分子材料を極低温（～ 100K）に冷却すると Ps 生成強度の増加することが報告されてきた。冷却すると空隙の量は減少の方向にあるが、増加する理由は、高分子構造の運動停止に伴い冷却する前には分子運動等で Ps が入れなかった空間に入れるようになったからであるという説明がなされたこともあった。

このような低温における Ps 生成強度の増加は、Hirade et al.[1] の実験によって大きく進展する事になった。彼らの PMMA を用いた実験では、Ps の増加は高分子間に形成された浅いポテンシャルに、陽電子と相互作用をして生成した自由電子が捕捉され、この捕捉電子が陽電子にトラップされて、Ps 生成が増加すると説明している。また、これは Ito et al[2] によってポリエチレン(PE)でも確認された。

2．結果と議論

陽電子消滅寿命測定から得られる情報は、陽電子寿命とその寿命成分の強度である。寿命は高分子構造中の空間の大きさに相関した量であり、高分子構造の特徴を知る上で重要な量である。強度は高分子材料のどのような量と相関を持つかは単純には言えないが、高分子の化学構造、空隙、構造等、多くの要素に対して相関を持っている。このことは、サンプルをどのように作成するかによって、高分子の特性や放射線化学に関する基礎過程の研究ができることを示唆しており、今後、陽電子消滅法の基礎過程の理解が進むことによって、強度から得られる多くの情報を利用できるようになることが期待される。図１は低温に冷却した PE 中で Ps 生成が増加し、光を照射すると Ps 生成が減少する

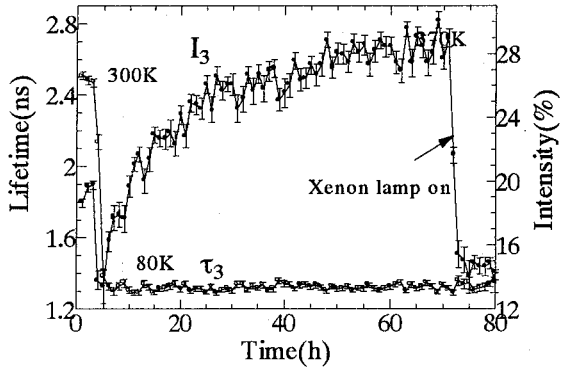


Fig. 1, I3 and τ 3 for PE cooled from RT to 80K

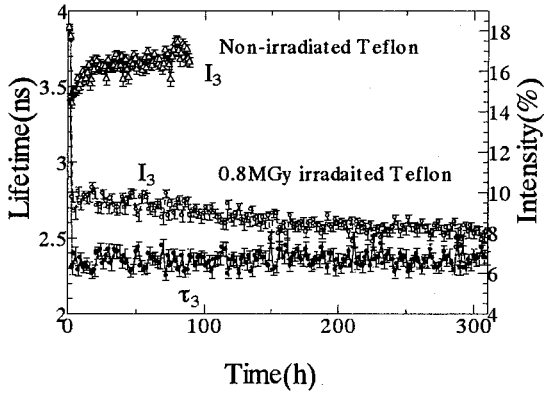


Fig.2, I3 and τ 3 for teflon: radiation effect.

ことを示している。図２はガンマ線照射しないテフロンでは Ps 生成が増加するが、0.8MGy の照射したサンプルでは 300 時間経過しても Ps 生成は増加しないことを示している。

Reference
(1)Hirade, T. et al., The 35th Annual Meeting on Radioisotopes in the Physical Science and Industries. June30th - July1st, Tokyo, Japan, Abstract p89. (1998)
(2)Ito, Y. etal., Ac ta Physica Polonica A, 1999, 95, 575-580

Increase in positronium formation at low temperature
Suzuki T., Goworek T., Kondo K., Hamada E., Ito Y.

3P47 反陽子ヘリウム原子のエネルギー準位の原子衝突による補正

（東北大院理・九大理[1]）○西村直之、木野康志、上村正康[1]、工藤博司

反陽子($\bar{p}$)は通常物質中に打ち込まれるとps程度の間に消滅するが、ヘリウム(He)中に打ち込まれた$\bar{p}$のうち約3パーセントが、その10^6倍も長い寿命（数ms）を持つ。He中に打ち込まれた$\bar{p}$はHe原子中の束縛電子と入れ替わり、中性の「反陽子ヘリウム原子($\bar{p}He^+ = \bar{p} + He^{2+} + e^-$)」の3体系を形成する。長寿命成分はこの3体系の中で$\bar{p}$が大きな軌道角運動量を持つ準安定な状態である(図1)。

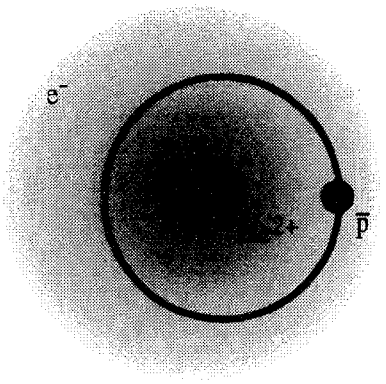


図1. $\bar{p}He^+$の準安定状態。

我々はこれまで$\bar{p}He^+$3体系の準安定状態間の遷移波長の精密計算を行い、表1に示すように理論値[1]と実験値[2]はppm以下の高精度で実験誤差の範囲で一致する結果を得た。表1中の「Correction」とは、$\bar{p}He^+$が周囲のHe原子との衝突に起因するHe密度補正を示す。またこれまで観測された他の11個の遷移波長(He密度補正なし)も我々の計算結果に対し系統的に長波長側にppm程度シフトしている。

表1. 共鳴遷移波長の計算値と実験値。J、vはそれぞれ$\bar{p}He^+$の全軌道角運動量、振動量子数を表す。

Transition	λ(Theory) (nm)	λ(Experiment) (nm)	
$(J_i, v_i) \rightarrow (J_f, v_f)$		with Correction	without Correction
(35, 3)→(34, 3)	597.2573	597.2570(3)	597.259(2)
(34, 2)→(33, 2)	470.7220	470.7220(6)	470.724(2)

本研究では、$\bar{p}He^+$とHeの2体衝突中に$\bar{p}He^+$の波動関数の位相が2体間の相互作用により変化し遷移波長がシフトすると考え、シフトのHe密度依存性を計算した。衝突は図2に示すように古典的な直線軌道を仮定した。2体間の相互作用は双極子近似を用いると、

$$V_{\bar{p}He^+ - He} \approx \frac{1}{R^3}\left\{\mathbf{D}_{\bar{p}He^+}\cdot\mathbf{D}_{He} - 3\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{D}_{\bar{p}He^+}\,\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{D}_{He}\right\}$$

と表せる。**D**はそれぞれの電気双極子モーメントを表す。2次の摂動論によりHeの分極率を使うと2体間のファン・デル・ワールスポテンシャルが得られる。この相互作用と我々の$\bar{p}He^+$高精度の波動関数を使い$\bar{p}He^+$の波動関数の位相変化を計算し、衝突軌道とMaxwell-Boltzmann分布について平均して遷移波長のシフトを得た。このモデルを使うと遷移波長のシフトはHe密度に比例するが、これは実験の傾向とよく一致している。表2に遷移波長のシフトのHe密度に対する傾き(比例定数を波長で割ったもの)を示す。傾きは全て正の値をとり、遷移波長の実験値の長波長側へのシフトをうまく説明する。

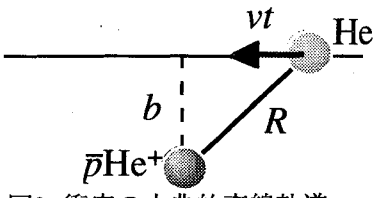


図2. 衝突の古典的直線軌道。

表2. 遷移波長のシフトの密度に対する傾き。

System	Transition	Slope (ppm/(g/ℓ))
$\bar{p}^4He^+$	(35, 3)→(34, 3)	1.65
	(34, 2)→(33, 2)	1.01
	(35, 2)→(34, 2)	1.28
$\bar{p}^3He^+$	(34, 3)→(33, 3)	1.79
	(33, 2)→(32, 2)	1.11
	(34, 2)→(33, 2)	1.40

参考文献

[1] Y. Kino, M. Kamimura and H. Kudo, Hyp. Interact. **119** (1999) 201 .

[2] H.A. Torii et al., Phys. Rev. **A59** (1999) 223.

Atomic collisional correction of energy levels of antiprotonic helium atom

Nishimura, N., Kino, Y., M. Kamimura, Kudo, H.

3P48

金属イオンの中性子捕獲反応による金属内包フラーレンの安定性

（都立大理）○末木啓介・秋山和彦・伊藤いずみ・菊地耕一・中原弘道

[はじめに] 金属内包フラーレンを原子炉において放射化することによって放射性金属フラーレンを作り様々なトレーサー実験に応用してきた [1,2]。原子炉内における(n,γ)反応によるホットアトムの反跳現象での分子の破壊と修復がどの程度起こっているのか、またγ線等の放射線照射の影響はどうなのか等の詳しい検討を進めてきている。今までに、Sc, Y, La 等のそれぞれの金属フラーレンを用いてどの程度元の分子が(n,γ)反応において生き残れるのかを検討してきた [3]。しかし、化学的な処理に様々な問題が生じて再現性などで問題が起こることがよくあった。今回は同位体の生き残り率の違いから反跳金属とフラーレンケージとの間の相互作用について、もう一つはいくつかの金属を混合した金属フラーレンを用いて生き残り率について検討したので報告する。

[実験] ①Yb, Gd の金属フラーレンを含む粗抽出物から $Yb@C_{82}$, $Yb@C_{84}$, $Gd@C_{82}$ を HPLC を用いて分離した。この試料を立教炉および原研 3 号炉において中性子照射を行い、CS_2 に溶解した後、トルエン溶媒に変えて HPLC(Buckyprep/Toluene)展開して元の分子種を回収した。この回収された分子における放射性同位体比($^{169}Yb/^{175}Yb$, $^{153}Gd/^{159}Gd$, $^{153}Gd/^{161}Gd(^{161}Tb)$)を調べた。②8 種類のランタノイド金属(La, Ce, Pr, Gd, Tb, Ho, Er, Lu)を含む炭素棒からアーク放電法によって、金属フラーレンを含む粗抽出物を得た。この粗抽出物から 2 種類のカラムを用いて HPLC で分離し $M@C_{82}$ を得ることが出来る。粗抽出物を中性子放射化する前にこの化学操作をした場合と中性子放射化後にこの化学操作をした場合との比から分子種の生き残り率を求めた。この方法で 2 種類の実験において化学操作が全く同一に行われたとしたら化学操作による違いを無視することが出来ると考えられる。

[結果] ①Yb フラーレンの同位体比を用いて金属フラーレンの放射化後の化学的な操作について検討することが出来た。この結果は同位体比から HPLC 展開して元の分子種であることを確認することの正当性が確認された。また、放射線の影響についても異なる放射線ドーズでの照射などで検討した。HPLC で元の $Yb@C_{82}$ であることが確認された分子種の $^{169}Yb/^{175}Yb$ 比は 0.76 ± 0.03 という値が得られた。これは $Yb@C_{84}$ や $Gd@C_{82}$ でも同様な結果が得られた。この同位体比について Q 値から即発γ線の放出を推定して反跳エネルギーを計算から求めて実験値と比較した。その結果は約 26 eV の閾値を得た。②8 種類のランタノイドが混ざった金属フラーレンについて粗抽出物を中性子放射化する前に化学操作をした場合と中性子放射化後に化学操作をした場合との比から分子種の生き残り率を求めた。その結果、元素による差がほとんどなく約 20 %という結果が得られた。これに対して①の同位体比の結果から得られた閾値からは生き残り率は約 40 %を与えると考えられる。両者の間に約 50 %の違いが生じていることが見出された。これに対して、γ線照射による金属フラーレンの変化ではγ線照射ドーズに関係なく約 58 %が生き残ることが示された。この結果と先の結果を考えると同位体比で金属とフラーレンケージの間の物理的な破壊に必要なエネルギーが求められ、前後の比はそれにγ線の照射効果が加わっている物と考えられる。詳しくは当日報告する。

参考文献

1) K. Kobayashi et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Article 192 (1995) 81, and K. Sueki et al., Fullerene Sci. Tech. 5 (1997) 1435.
2) W. Sato et al., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 133, and W. Sato et al., Phys. Rev. B 58 (1998) 10850.
3) K. Sueki et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 234 (1998) 95.

Stability of metallofullerenes following neutron capture reaction on the metal ion.

Sueki, K., Akiyama, K., Ito, I., Kikuchi, K., Nakahara, H.

3P49

7配位金属カルボニル[$MI_2(CO)_3(SbPh_3)L$]および[$MI_3(CO)_3(SbPh_3)]^-$ (M = Mo, W; L = PPh_3, $AsPh_3$) の ^{121}Sb ならびに ^{127}I メスバウアースペクトル

（東邦大理）石黒　淳，○高橋　正，竹田満洲雄

われわれは，遷移金属元素と重いpブロック元素間の結合に興味をもってメスバウアー分光法による研究を行なってきている．6族および8族の金属カルボニルに配位した三級スチビン類についての研究で，スチビンの孤立電子対の5sおよび5p電子が遷移金属に供与され，その程度が金属元素の電気陰性度と関連があることを明らかにした．[1] 配位数の違う場合について検討する目的で，7配位の標題化合物を^{121}Sbおよび^{127}Iメスバウアースペクトルから研究したので報告する．

［実験］　錯体は，文献記載の方法（*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2729 (1988)）で不活性雰囲気中で合成した．メスバウアースペクトルの測定は，既報の方法により，いずれも20 Kにおいて測定した．

［結果と考察］得られた^{121}Sbメスバウアーパラメータを表1にまとめた．既に[$M(CO)_5SbR_3$] (M = Cr, Mo, W) および [$M(CO)_4SbR_3$] (M = Fe, Ru) 系で明らかになっているように，$SbPh_3$が配位することによって四極結合定数（e^2qQ）が減少し，異性体シフト（δ）は正の方向に増大している．これもまた$SbPh_3$の孤立電子対の5sおよび5p電子が，金属に供与されているとして理解できる．

δの値は6配位錯体[$M(CO)_5SbPh_3$] (M = Cr, Mo, W) と変わらない．これに対してe^2qQの値は7.3 ～ 9.7 mm s^{-1}であり，6配位錯体の値 12.8 ～ 13.2 mm s^{-1}よりも明らかに小さくなっている．これは7配位錯体の方が，M–Sb結合に対する5p電子のσ結合的な寄与が大きいことを示している．π逆供与が7配位錯体で大きいことも考えらるが，スチビンはπ受容能が小さいので，この可能性はほとんどない．

中性錯体 [$MI_2(CO)_3(SbPh_3)L$]のほうがアニオン錯体 [$MI_3(CO)_3(SbPh_3)]^-$よりも，δが若干小さくなる傾向が見られる．また中性錯体では，W錯体のほうがMo錯体よりもδが大きく，e^2qQが小さくなっている．これは，6配位錯体（これも中性錯体である）のときと同じ傾向である．これに対して，アニオン錯体ではδの値はMo錯体とW錯体とではほとんどかわらず，しかもe^2qQは，Mo錯体の方がW錯体よりも小さな値となっている．以上のことは，アニオン錯体と中性錯体の電荷の違いや構造の違い（$SbPh_3$は中性錯体ではLのtrans位に，アニオン錯体では面冠位に位置する）を反映していると思われるが，詳しいことはわからない．

^{127}Iメスバウアースペクトルは，M–I結合もまたσ結合であることを示している．$SbPh_3$との違いは，結合には5p電子のみが関与していることである．錯体間での結合の著しい違いはなかった．

Table 1　^{121}Sb and ^{127}I Mössbauer parameters for seven-coordinate carbonyl complexes and populations of iodine 5s and $5p_z$ orbital ($N_x = N_y = 2.0$ are postulated).

Complex	δ (Sb)* mm s^{-1}	e^2qQ (Sb) mm s^{-1}	η (Sb)	δ (I)† mm s^{-1}	e^2qQ (I) mm s^{-1}	N_s	N_z
[$MoI_2(CO)_3(SbPh_3)(PPh_3)$]	1.63	9.7	0.06	–0.08	–16.7	1.97	1.66
[$WI_2(CO)_3(SbPh_3)(PPh_3)$]	1.65	7.8	0.00	–0.11	–17.0	1.98	1.66
[$MoI_2(CO)_3(SbPh_3)(AsPh_3)$]	1.70	8.7	0.00	–0.10	–16.2	1.98	1.67
[$WI_2(CO)_3(SbPh_3)(AsPh_3)$]	1.85	7.3	0.02	–0.09	–17.1	1.97	1.65
(Bu_4N)[$MoI_3(CO)_3(SbPh_3)$]	1.90	7.8	0.00	–0.08	–17.1	1.97	1.65
(Bu_4N)[$WI_3(CO)_3(SbPh_3)$]	1.90	8.9	0.00	–0.10	–16.8	1.98	1.66

* relative to InSb at 20 K, † relative to KI at 20 K

1) 竹田，日化第77秋季年会，科研費・特定共催シンポ「インターエレメント結合の化学」，札幌（1999.9）．

^{121}Sb and ^{127}I Mössbauer spectra for seven-coordinate metal carbonyls, [$MI_2(CO)_3(SbPh_3)L$] and [$MI_3(CO)_3(SbPh_3)]^-$ (M = Mo, W ; L = PPh_3, $AsPh_3$)

ISHIGURO, A., TAKAHAShi, M., TAKEDA, M.

3P50

Gd(III)-EDTA錯体の^{155}Gdメスバウアースペクトルと結晶構造

（東邦大理）○王軍虎、野本 裕子、 高橋 正、 竹田 満洲雄

1．はじめに

我々はErとGdのEDTA錯体について、X線構造解析とメスバウアー分光法を用いて配位構造とメスバウアーパラメータの関連を調べている。これまで、Er(III)-EDTA錯体のNa塩、NH_4塩およびK塩について結晶構造と^{166}Erメスバウアースペクトルを測定し、その結果を報告した[1]。今回、Gd(III)-EDTA錯体のNa塩とNH_4塩などの^{155}Gdメスバウアースペクトルおよびk塩の結晶構造について報告する。

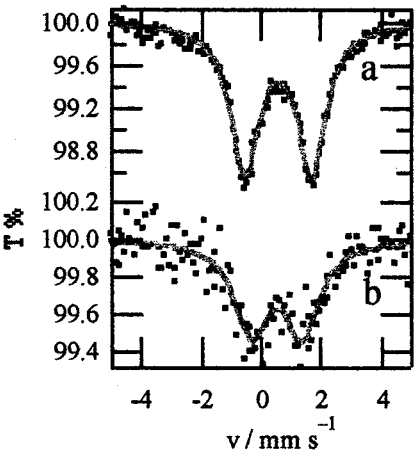
2. 実験

合成：Gd_2O_3(3.0 mmol)を濃塩酸で溶解後、Na_2H_2edta(6.0 mmol)水溶液を加え、1％NaOH水溶液でpH 7.0に調整し、$Na[Gd(edta)(H_2O)_3]\cdot 5H_2O$を得た。同様にして$K[Gd(edta)(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$および$NH_4Gd(edta)\cdot 6H_2O$を得た。メスバウアースペクトルの測定：線源と吸収体を共に、冷凍機を用いて12 Kに冷却してWissEl社の駆動システム（DFG-1200, MDU-1200, MVT-1000）を用いて測定した。線源は自作した$^{155}EuPd_3$メスバウアー線源（231 MBq）を使用した。吸収体の厚さは115 mgGd/cm^{2}とした。ホルダーの試料面積は1.76 cm^{2}である。

3. 結果および考察

X線構造解析により、K塩はGd^{3+}の周りにEDTA１分子と水3分子が配位した面冠正方ねじれプリズム型構造の9配位錯体であることが新たにわかった。EDTAの一つのN原子が面冠位に位置している。既に報告したEr(III)-EDTA錯体のK塩は、Er^{3+}の周りにEDTA１分子、水1分子のほか隣接した錯体中のカルボキシ酸素原子一つが配位した正方ねじれプリズム型8配位構造である。同じカリウム塩で中心金属がErとGdとでは、配位構造が異なることがわかった。Gd(III)-EDTA錯体[2]およびEr(III)-EDTA錯体[1]のNa塩は今回のK塩と同じように９配位型構造であるが、これらは配位水のO原子が面冠に位置している。Er(III)-EDTA錯体のNH_4塩はEr^{3+}の周りにEDTA１分子と水2分子が配位した正方ねじれプリズム型構造の8配位錯体であるが、GdのNH_4塩の構造はまだわかっていない。

Na塩とNH_4塩の^{155}Gdメスバウアースペクトルを図に示す。両者とも四極相互作用による２本の吸収線を示した。Na塩、NH_4塩の異性体シフト(δ)はそれぞれ0.62 (2) mm/sと0.60 (1) mm/sであり、大差がなかった。しかし、四極結合定数(e^2qQ)はそれぞれ4.7(3) mm/sと3.6 (2) mm/sであり、差異が認められた。この変化の傾向は次のように、Er(III)-EDTA錯体の場合と逆である。従って$NH_4Gd(edta)\cdot 6H_2O$の構造決定を行い、この点を検討する予定である。ところで、以前報告したEr(III)-EDTA錯体のNa塩とNH_4塩では常磁性磁気緩和したメスバウアースペクトルであり、e^2qQがそれぞれ1.3(2) mm/sと3.0 (4) mm/sであることがわかっている。これらはEDTA錯体中のGd^{3+}あるいはEr^{3+}の周りにいずれも電場勾配が存在することを示している。



^{155}Gd Mössbauer Spectra for Na(a) and NH_4 (b) of Gd(III)-EDTA Complex

文献 (1) 高橋ら、日本化学会74春季年会、京都（1998年3月）.
(2) Lieselotte, et al, Acta Cryst., *B38*, 2155(1982).

^{155}Gd Mössbauer Spectra and Crystal Structure of Gd(III)-EDTA Complexes

J. Wang, Y. Nomoto, M. Takahashi, M. Takeda

3P51

$[Fe(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{n-}$ (n=2,3)におけるSb-Fe結合の ^{57}Fe および ^{121}Sb メスバウアー分光法による研究

(東邦大理) ○前田 正樹、高橋 正、竹田 満洲雄

【はじめに】これまでに我々は、アンチモン一遷移金属結合を持つ金属カルボニル錯体：$M(CO)_nSbR_3$ (M=Fe, Ru, Cr, Mo, W ; R=CH_3, C_6H_5 ; n=4, 5)について^{121}Sbメスバウアー分光法による研究を行なってきた[1),2)]。今回は鉄を中心金属とする八面体6配位錯体，$[Fe(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{n-}$ (n=2,3)について、^{57}Feおよび^{121}Sbメスバウアー分光法による研究を行なったので報告する。

【実験】今回測定した化合物の合成は、文献記載の方法で行なった[3)]。^{121}Sbメスバウアースペクトルの測定は、$Ca^{121m}SnO_3$ (16.3MBq)を線源として、φ16mmの真鍮製ホルダーに15mgSb/cm²になるようにした試料を、線源、吸収体ともに12Kに冷却して測定した。^{57}Feメスバウアースペクトルの測定は、^{57}Co/Rh (1.5GBq)を線源として、φ10mmの真鍮製ホルダーに10mgFe/cm²になるようにした試料を、室温で測定した。

【結果と考察】得られた^{121}SbメスバウアーパラメータをTable 1に示す。$[Fe(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{n-}$ (n=2,3)のメスバウアーパラメータは、$Sb(C_6H_5)_3$と比べ、異性体シフト(δ)は増大し、また、四極結合定数(e^2qQ)は減少していることがわかる。δの増加は、アンチモンの孤立電子対が鉄にσ供与されることによる5s電子密度の減少として、また、e^2qQの減少はアンチモンの孤立電子対が鉄にσ供与されることによる$5p_z$電子密度の減少として説明される。e^2qQの符号から鉄からアンチモンの$5p_x$, $5p_y$軌道への逆供与はほとんどないことがわかる。鉄の価数に着目すると、2価よりも3価では^{121}Sbのδは増大し、e^2qQは減少していることがわかる。これは、2価よりも3価では電子受容性が増大し、その結果、アンチモンの5s, $5p_z$電子がより多く供与されたとして説明され、金属の電子受容性が、酸化数の増大に伴い増大することとよく一致する。IRスペクトルにおいても、Fe-Sb伸縮振動とアンチモンのトランスに位置するC≡N伸縮振動が2価よりも3価では高波数側にシフトしており(ν(Fe-Sb)は570cm⁻¹から580cm⁻¹に、ν(C≡N)は2093cm⁻¹から2113cm⁻¹にシフト)、これもまた、アンチモンから鉄への電子供与が増大していることを示唆している。鉄フラグメント，$Fe(CO)_4$と$[Fe^{III}(CN)_5]^{2-}$では、鉄周りの配位数や配位子の種類、酸化数は異なるが、鉄フラグメント全体としてのよく似た電子受容性が確認できた。

Table 1 ^{121}Sb Mössbauer parameters for $[Fe(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{n-}$ (n=2,3) at 12K.

Compound	δ* mm/sec.	e^2qQ mm/sec.	η	$\Gamma_{exp.}$ mm/sec.	
$[Fe^{II}(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{3-}$	1.28	14.0	0.06	2.13	This work
$[Fe^{III}(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{2-}$	1.67	8.8	0.03	2.96	This work
$Sb(C_6H_5)_3$	-0.76	17.2	0.08	2.46	This work
$Fe(CO)_4Sb(C_6H_5)_3$	2.12	8.4	0.01	2.83	(2)

*relative to InSb at 12K.

(1) 竹田、日化第77秋季年会、科研費・特定共催シンポ「インターエレメント結合の化学」、札幌(1999.9.)
(2) 石黒、高橋、竹田、日化第74春季年会、京都 (1998.9.). ; 石黒、高橋、竹田、第42回放射化学討論会、仙台 (1998.9.).
(3) Von R. Nast and K. W. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **341**, 189-195 (1965).

^{57}Fe and ^{121}Sb Mössbauer Spectroscopic Studies on Sb-Fe bonds in $[Fe(CN)_5\{Sb(C_6H_5)_3\}]^{n-}$ (n=2,3).
MAEDA, M., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M.

3P52

アンチモンーアンチモン二重結合を持つ化合物の ^{121}Sb メスバウアースペクトル

（東邦大理・九大有基研[1]・日本女子大理[2]）○竹田満洲雄，石黒　淳，高橋　正，笹森貴裕[1]，時任宣博[1]，岡崎廉治[2]

［はじめに］ 高周期15族元素（E）を含むE＝E二重結合の存在は、E= P[1)]、Sb[2)]、Bi[3)]について、日本人により初めて明らかにされた。アゾ化合物の高周期元素類縁体であるこれらの新規な二重結合の性質には興味が持たれ、X線構造決定など種々の手法を用いて研究されている。その結果、Eが重くなるにつれ、5s、5p軌道間のエネルギー差の増大と相対論効果の影響により、混成が少なくなると言われている。

安定なジスチベン（Sb=Sb）誘導体としては、非常に嵩高いトリス［ビス（トリメチルシリル）メチル］フェニル基（Tbt基）により速度論的に安定化された化合物（TbtSb＝SbTbt）が、1998年に時任らにより合成された。[2)] その結晶構造から、Sb＝Sb二重結合が大きなTbtに囲まれていることがわかったが、興味深いことに、この固体化合物は格子定数のわずかな増大を伴うものの、結晶格子を保ったまま酸素を取り込み、その際に二重結合が切れて、Sb-O-Sb-Oという形の4員環を持つ$TbtSbO_2SbTbt$に変化することもわかっている。[2)]

^{121}Sb メスバウアースペクトルはアンチモン原子の5sおよび5p電子の密度と分布に関する知見を、ほぼ独立にs, p電子を識別して得られるという大きな長所を持っている。そこで、本研究では、TbtSb＝SbTbtの^{121}Sbメスバウアースペクトルを測定し、単結合の$Ph_2Sb-SbPh_2$および Sb－Sb結合をもたないPh_3Sbの^{121}Sbメスバウアースペクトルと比較検討した。その結果、TbtSb＝SbTbtのアンチモンの孤立電子対が最もs軌道性が強く、最もp軌道性が弱い事が明らかになった。

［実験］ TbtSb＝SbTbtの合成は文献[2)]に従がい、$Ph_2Sb-SbPh_2$の合成は文献[4)]に従がった。メスバウアー測定は既報の方法により20Kで行なった。

［結果と考察］ 得られたメスバウアーパラメータを表に示す。酸化数の定義に従えば、アンチモンの酸化数はTbtSb=SbTbtで+1、$Ph_2Sb-SbPh_2$で+2、 Ph_3Sbで+3であるが、得られた異性体シフト（δ, 20 KのInSb基準）の値は、これらの化合物の原子価は同じ+3価であることを示している。これは、またSb=Sb、Sb-Sb結合の共有結合性が大きいことを示唆している。

δはTbtSb=SbTbt、$Ph_2Sb-SbPh_2$、Ph_3Sbの順に増大している。これは、この順に核位置の電子密度が減少すること、すなわちTbtSb=SbTbtで最も5s電子密度が大きいことを示す。 これは孤立電子対のs性がTbtSb=SbTbtで最大であるためである。

四極結合定数（e^2qQ）はTbtSb=SbTbt、$Ph_2Sb-SbPh_2$、Ph_3Sbの順に増大している。これは、この順に5p軌道電子分布の非対称性が増大して、核位置の電場勾配が増大することを示す。すなわちTbtSb=SbTbtで、p電子分布が比較的対称的であり、孤立電子対のp性が最小であることを示す。

永瀬らによる母体化合物の系での理論計算を用いた電子密度解析の計算結果を表に示すが、三種のアンチモン化合物におけるδの変化は、計算の傾向と全く一致している。e^2qQの説明のためには、電場勾配の主軸が、孤立電子対の方向と一致している時の価電子分布が必要であり、現在検討中である。

$TbtSbO_2SbTbt$のパラメータ（$\delta = -1.86$ mms^{-1}, $e^2qQ = 24.0$ mm s^{-1}, $\eta = 0.59$）は、アンチモンの原子価が+3価であることを示す。

Table　Mösssbauer Results, and Electron Populations Calculated for Model Compounds

Compound	δ mm/s	e^2qQ mm/s	η	Model Compound	electron 5s	populations 5p
TbtSb=SbTbt	-2.16	11.6	0.78	HSb=SbH	1.80	3.00
$Ph_2Sb-SbPh_2$	-1.31	12.4	0.06	$H_2Sb-SbH_2$	1.72	2.93
Ph_3Sb	-0.77	16.7	0.12	H_3Sb	1.65	2.83

「参考文献」 1) M. Yoshifuji et al., J. Am. Chem. Soc., **103**, 4587 (1981), 2) N. Tokitoh et al., J. Am. Chem. Soc., **120**, 433 (1998), 3) N. Tokitoh et al., Science, **277**, 78 (1997), 4) W. Hewertson and H. R. Watson, J. Chem. Soc., 1490 (1962), F. F. Blicke et al., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1025 (1931).

^{121}Sb Mössbauer spectra of the compounds with Sb=Sb double bond

Takeda, M., Ishiguro, A., Takahashi, M., Sasamori, T., Tokitoh, N., Okazaki, R.

3P53

$(Ph_4Sb)_3[Fe(CN)_6]$の^{57}Feおよび^{121}Sbメスバウアースペクトルと結晶構造

(東邦大理) ○北澤　孝史，森野　寛士，高橋　正，竹田　満洲雄

1，はじめに

ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン$[Fe(CN)_6]^{3-}$は，シアノ基が単座配位子および架橋配位子として挙動すが知られている。$K_3[Fe(CN)_6]$のようにシアノ基が独立して存在する場合や，プルシアンブルーのようにすべてシアノ基が架橋して３次元ポリマーになる場合や，一部のシアノ基のみが架橋して鎖状構造をとる場合などが知られている。ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの鉄はt_{2g}^5の電子配置をもち，各種関連化合物が精力的に^{57}Feメスバウアー分光法を用いて研究されいる。今回，スチボニウム塩Ph_4SbBrを選びヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム$K_3[Fe(CN)_6]$との反応を試みたところ，新規な$(Ph_4Sb)_3[Fe(CN)_6]$と表される化合物を得た。この化合物について単結晶Ｘ線構造解析を行い，^{57}Feおよび^{121}Sbメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

2，実験

Ph_4SbBrと$K_3[Fe(CN)_6]$をモル比3:1を含む水溶液を湯浴上で溶解させ，室温で静置することにより，新規化合物$(Ph_4Sb)_3[Fe(CN)_6]$を得た。得られた単結晶についてRigaku AFC5S　により単結晶Ｘ線構造解析を行なった。^{57}Feメスバウアースペクトルの測定は粉末試料について，通常の方法により室温から80Kまで，測定した。^{121}Sb メスバウアースペクトルの方法は既報の方法により20Ｋで行なった。

3，結果と考察

単結晶構造解析より，八面体構造を持つ$[Fe(CN)_6]^{3-}$のシアノ基の３つのＮ原子がSb原子と2.55(4), 2.64(5), 2.52(4) Å の距離にあり，Sbまわりは三方両錘構造$[SbPh_4(CN)]$であることがわかった。Feまわりは，歪んだ八面体構造になっており，　Ph_4Sb^+と相互作用しているシアノ基はmer位置に位置している。

^{57}Feメスバウアースペクトルの異性体シフトは，-0.13 mm/s（室温)で鉄原子は３価の低スピンであることが確認された。四極分裂1.55 mm/s（室温）は，$K_3[Fe(CN)_6]$の値0.3 mm/sと比べかなり大きくなっており，FeC_6八面体が歪んでいることを示しており，これは構造解析の結果とも一致する。80Kから室温までの温度変化に対して，異性体シフト，四極分裂および面積強度は，温度が室温に近づくにつれて一定の割合で減少し，急激な変化は観測されなかった。各温度でのピーク面積をもとにデバイ温度を計算したところ30.９Kと見積もられた。

^{121}Sbメスバウアースペクトルは，ピーク幅の狭い比較的対称のものが得られた。異性体シフトの値は3.32 mm/s (20 KのInSb基準）であり，Sbが５価であることが確認された。非対称定数は0.14であり，電荷分布は，Sbのp電子はシアノ基の窒素原子に供与されているが，Sbまわりは単結晶Ｘ線構造解析からの知見を踏まえると比較的球対称であることがわかる。しかしながら，e^2qQが0にならないことは，Ph_4Sb^+のSb原子とシアノ基の窒素原子間に弱い相互作用が存在していることを示唆している。

^{57}Fe and ^{121}Sb Mössbauer spectra and Crystal structure of $(Ph_4Sb)_3[Fe(CN)_6]$

Kitazawa, T.,　Morino, K., Takaahshi, M.,Takeda, M.

3P54

α型水酸化ネプツニル(VI)無水塩のNp-237メスバウアースペクトルと結晶構造

(東邦大理[1]・原研[2]) ○北澤　孝史[1]，斉藤　貴史[1,2]，王　軍虎[1,2]，
中田　正美[2]，山下　利之[2]，佐伯　正克[2]，竹田　満洲雄[1]，

1，はじめに

核燃料の再処理やアクチニド廃棄物の処理に関連するバックエンド化学において，Np化合物の基礎化学的情報を集積することは大変重要なことである。一方，　Np化合物の性質には，5f電子が関与しており，新規な物性を期待できる。このような，Np化合物において，^{237}NpメスバウアースペクトルはおのおののサイトのNp原子の環境について有力な情報を与える。

一般的にU化合物とそれに対応するNp化合物は，同形なものが多い。　ところでβ-$UO_2(OH)_2$と同形なβ-$NpO_2(OH)_2$は報告されているが[1,2]，α-$UO_2(OH)_2$と同形なα-$NpO_2(OH)_2$は報告されていない。そこで，1水和物の熱分解という手法を用いて，α-$NpO_2(OH)_2$の合成に成功したので，今回報告する。

2，実験

まず，文献[2]記載の方法で斜方晶系型の$NpO_2(OH)_2 \cdot H_2O$を得た。この化合物を１３０℃で熱分解して，α-$NpO_2(OH)_2$を得た。得られた化合物について，XRDを測定し，α-$UO_2(OH)_2$の単結晶構造解析のデータをもとにして，Rietveld解析を行なった。^{237}Npメスバウアースペクトルの測定には，^{241}Am線源を用い，速度補正はレーザーキャリブレイターを用いて行い，異性体シフト（δ）はNpO_2の文献値（δ = -6.10 mm/s)を用いて$NpAl_2$基準に換算した。

3，結果と考察

β-$NpO_2(OH)_2$は，Np(VI)イオンまわりは酸素6配位であるが，今回得られたα-$NpO_2(OH)_2$は，Rietveld解析より，Np(VI)イオンまわりは酸素8配位であることが支持された。α-$NpO_2(OH)_2$の4.5 Kのメスバウアースペクトルよりδ = -40.2 mm/s , e^2qQ = 170 mm/sを得ており，これは報告されている酸素8配位の領域に位置しており，酸素6配位であるβ-$NpO_2(OH)_2$の4.8 Kのメスバウアーパラメータ　δ = -46.2 mm/s , e^2qQ = 193 mm/s と大きく異なっている。このことは，β-$UO_2(OH)_2$は低温ではα-$UO_2(OH)_2$へ変化することが報告されているが，β-$NpO_2(OH)_2$ではこのような変化が起こらないことを示しており，U化合物と同形なNp化合物においても性質が異なってくるを示している。また，α-$NpO_2(OH)_2$とβ-$NpO_2(OH)_2$のδの違いは，Np-Oの平均結合距離とδの相関に関連しており，現在Rietveld解析により結合距離についての検討を行なっている。

合成法においては，α-$UO_2(OH)_2$を得るのと同じ方法ではα-$NpO_2(OH)_2$が得られず，斜方晶系型の$NpO_2(OH)_2 \cdot H_2O$を熱分解することにより得られたことも，UとNpの差異を示すものである。斜方晶系型の$NpO_2(OH)_2 \cdot H_2O$は，α-$NpO_2(OH)_2$と同様に酸素8配位構造であるが，11 Kのメスバウアーパラメータがδ = -39.9 mm/s , e^2qQ = 179 mm/s であり。熱分解前後でNpまわりの環境が変化していることを示している。ＸＲＤにおいても，熱分解前後で構造が変化していることが確認された。

[1] K. W. Bagnall and J. B. Laidler, *J. Chem. Soc.*, 2693 (1964).

[2] T. Saito, J. Wang, T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takeda, T. Nakamoto, N. M. Masaki, T. Yamashita and M. Saeki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 319 (1999).

^{237}Np Mössbauer spectra and crystal structure of α-$NpO_2(OH)_2$

Kitazawa, T., Saito, T., Wang, J., Nakada. M., Yamashita. T., Saeki, M., Takeda, M.

3P55

Np(V)及び Np(VI)化学種を含む硝酸凍結溶液の ^{237}Np メスバウアー分光

（原研・東邦大理[1]）○中田正美、王軍虎[1]、北澤孝史[1]、竹田満洲雄[1]、
筒井智嗣、正木信行、山下利之

はじめに

アクチノイドは、使用済燃料の再処理や処分に関して、その化学的挙動が注目されている。しかし、アクチノイドを研究する手段は、アクチノイド自身が放射性元素（多くがα放射体）であり、限定されている。^{237}Np メスバウアー分光法は、線源に ^{241}Am 金属の密封線源を用い、メスバウアーγ線のエネルギーが約 60keV と高いので、試料となる ^{237}Np 化合物を金属製容器に封入して測定可能である。これまで、ネプツニル化合物を合成し、^{237}Np メスバウアースペクトルを測定し、物性の研究をおこなってきた。メスバウアーパラメータの一つであるアイソマーシフト（IS）と結晶構造、特にネプツニウムの配位数と相関があることがわかった[1]。

本報告では、^{237}Np メスバウアー分光法を Np 水溶液系に応用し、化学状態を調べることを試みた。

実験

試料濃度は、^{237}Np を 50mg/ml、硝酸濃度を 0.6N 及び 7N、雰囲気制御を行わずに調整した。

調整した ^{237}Np 硝酸溶液は、溶液用に設計した試料容器に入れ、封入した。試料容器は 3 重の容器で構成され、一番内側の容器は、酸やアルカリの使用、γ線の透過率を考慮し、黒鉛製とした。真ん中及び外側の容器は、金属製とγ線の透過率を考慮し、アルミニウム製とした。液体ヘリウム温度まで密封状態を保つように、外側の容器には、In 金属でシールするようにした。

試料容器をサンプルホルダーに取り付け、線源とともに液体窒素中に入れ、急冷した。次に、サンプルホルダーを冷凍機冷却式クライオスタットに入れ、メスバウアードライブを取り付けた。その時、冷凍機は予め最低温度（冷凍機ヘッドで約 6K）まで冷却しておいた。メスバウアーγ線は計測は、Ge 半導体検出器または NaI(Tl)シンチレーション検出器を用い、メスバウアースペクトル測定は、透過法を用いた。一つのスペクトルにつき約 1 ヶ月の測定時間を要した。速度校正には、レーザーを用い、基準値（速度 0mm/s）は、NpO_2 を文献値（-6.1mm/s）に換算することにより、$NpAl_2$ 基準に換算した。

結果及び考察

図に Np(V)及び Np(VI)の 0.6N 硝酸溶液のメスバウアースペクトルを示した。IS 値は、Np(V)が -17.4(2)mm/s、Np(VI)が -37.2(3)mm/s であった。水溶液中では、Np(V)と Np(VI)は、ネプツニルイオンとして存在することが知られている。IS 値と配位数とは相関関係があることから、Np(V)の配位数は 7、Np(VI)の配位数は 8 であると考えられる。また、Np(VI) 硝酸溶液中にわずかに生成している Np(V)のメスバウアーパラメータは、Np(V)硝酸溶液の結果とほとんど同じであった。Np(VI)硝酸溶液中で生成した Np(V)は、7 配位と考えられる。また、硝酸濃度を濃くすると生成する Np(V)の量は、減少する傾向が見られた。

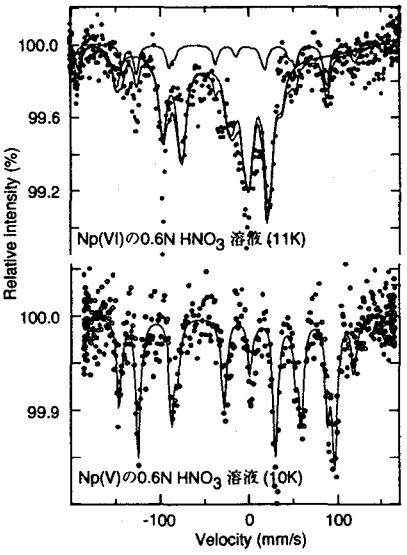


図 Np(V),Np(VI)の 0.6N 硝酸溶液のメスバウアースペクトル

参考文献

1) M. Saeki, et al., J. Radioanalitical and Nuclear Chemistry, 239(1999)221.

^{237}Np Mössbauer spectroscopic studies of Np(V) and Np(VI) species in frozen nitric acid solutions

Nakada, M., Wang, J., Kitazawa, T., Takeda, M., Tsutsui, S., Masaki, N., Yamashita, T.

3P56

$[Fe_3O(paza)_6(py)_3]\cdot 3py$ の構造と非局在化原子価状態

(九大院理，CAST*，分子研**) 真子輝明，速水真也*，矢野弥生，
井上克也**，○前田米蔵

[序] 混合原子価多核錯体における原子間電子移動速度を左右する因子を解明することは機能性材料の構築および，生体内における電子移動の解明に重要である．近年，混合原子価錯体の中でも，酢酸を主配位子とする三核混合原子価錯体は，配位子および溶媒分子を選択することにより速い電子移動速度を示すことが知られるようになった．

[概要] 図１に示す $[Fe_3O(pazo)_6(py)_3]3py$ は酢酸のかわりに 4-phenylazobenzoic acid を用いて合成した．さらに鉄にはピリジンが配位している．

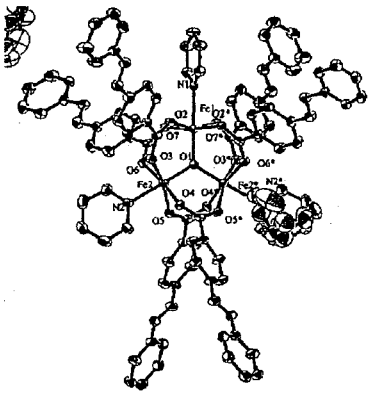


図１ $[Fe_3O(pazo)_6(py)_3]3py$ の構造

この錯体のメスバウアースペクトルの温度変化は図２に示すように 78K では鉄(III)と鉄(II)のピークが２：１で現れている．120K 以上では鉄(III)のピークと，鉄の 2.5 価と推定される成分が現れている．その比は１：２である．このことは鉄(II)と，２個の鉄(III)のうちの１つとの間で速い電子移動を起こした結果であることを示している．

X線回折線による構造解析の結果，結合距離の考察からもこのことは裏付けられた．面白いことに鉄(III)に配位しているピリジンは，３つの鉄の構成する面に垂直であり，2.5 価に相当する鉄に配位しているピリジンはこの面に平行であった．

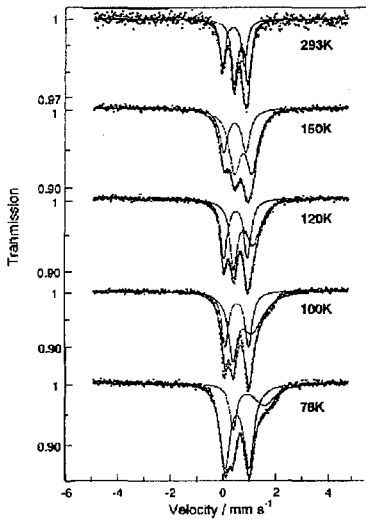


図２．$[Fe_3O(pazo)_6(py)_3]$のメスバウアースペクトルの温度変化

図２の現象はこの二核錯体のポテンシャルエネルギーカーブに非等価な double minimum を持っていることを示している．図２のメスバウアースペクトルのシミレーションにより電子移動に要する活性化エネルギーは 5.5 kcal/mol であった．

真空中に保存することにより格子中に存在する溶媒分子を除去すると，鉄原子間電子移動速度は遅くなったことより，溶媒分子の存在が重要であると推定される．

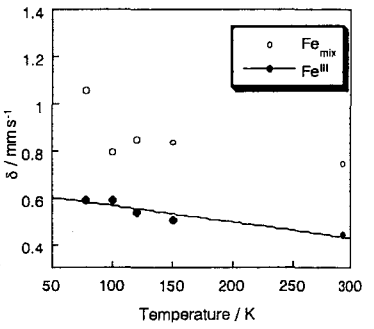


図３．$[Fe_3O(pazo)_6(py)_3]$のアイソマーシフトの温度依存性

Valence Delocalization and Crystal Structure of $[Fe_3O(pazo)_6(py)_3]\cdot 3py$:

Manago, T., Hayami , S., Yono, Y., Inoue, K., Maeda, Y.

3P57

ヘキサシアノ鉄(III)酸テトラエチルアンモニウムのメスバウアースペクトル

（生命工研）○飯島誠一郎、水谷文雄

1．はじめに

フェリシアン化カリウム $K_3Fe(CN)_6$ は、ごく初期から ^{57}Fe メスバウアー分光の対象となっており、相転移温度（130 K）近傍でメスバウアーパラメータの不連続性があること、低温で slow paramagnetic spin relaxation に基づくと考えられるスペクトル線幅の増加があること、0.13 K では反強磁性体となり磁気分裂スペクトルを与えること、等が明らかになっている [1,2]。今回我々は、カリウムイオンを“イオン半径”の大きなテトラエチルアンモニウム(NEt_4^+)に置き換えた形の化合物、$[NEt_4]_3[Fe(CN)_6]$についてメスバウアースペクトルを測定し、$K_3Fe(CN)_6$との比較を行った。

2．結果と考察

$[NEt_4]_3[Fe(CN)_6]$は既報に従って合成した [3]。メスバウアースペクトルは、4.2 ～298 K の温度範囲で測定し、そのいくつかを図１に示した。200 K 以上の温度では、スペクトルは通常の常磁性に基づくシャープな四極ダブレットを与え、ピーク強度比はほぼ１：１であった（図 1a)。温度を 200 K から下げていくと、強度比は１：１のままで低エネルギー側のピークが徐々にブロードになっていき（図１ｂ)、78 K では、両ピークの線形の差異が顕著となった（図 1c)。低温では、線形に slow paramagnetic spin relaxation の影響が現れているものと考えることができ、ピークの非対称性から、この系では電場勾配テンソルの主軸成分（V_{zz}）の符号が負であることが分かる。40 K 近傍から緩和スペクトルとしての特徴がはっきりするようになり（図 1d)、4.2 K では、スペクトル線幅は一層増大した（図 1e)。$K_3Fe(CN)_6$ の場合と比べ [1]、4.2 K における$[NEt_4]_3[Fe(CN)_6]$の（見かけの）線幅ははるかに大きい。K^+をかさ高い NEt_4^+に置き換えたために、結晶格子内での Fe(III)－Fe(III)間距離が拡大し、その結果として、スピンースピン緩和がさらに遅くなったものと考えられる。$[NEt_4]_3[Fe(CN)_6]$の四極分裂の値は、78 K で 0.83 mm/s、298 K で 0.49 mm/s と温度依存性を示したが、$K_3Fe(CN)_6$ について 130 K 付近で認められたような不連続な四極分裂の変化 [1]は認められなかった。現在、より大きな陽イオンを有する$[NBu_4]_3[Fe(CN)_6]$についても検討を行っている。

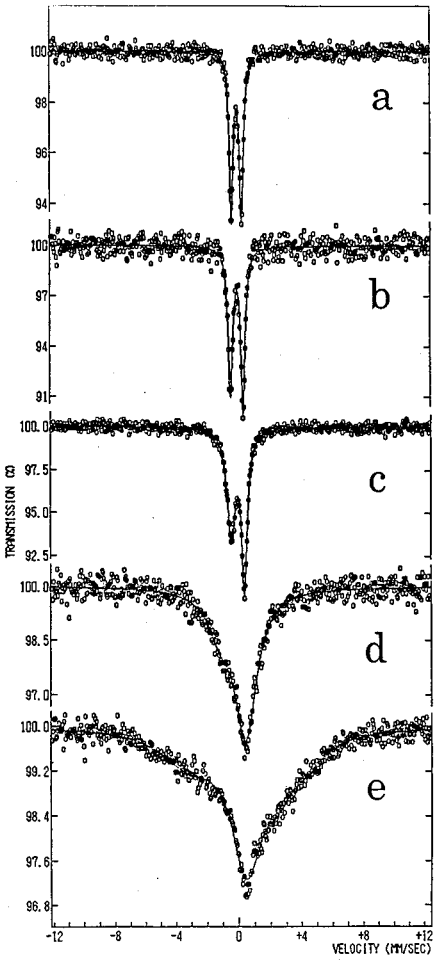


図１ $[NEt_4]_3[Fe(CN)_6]$のメスバウアースペクトル
(a) 200 K, (b) 120 K,
(c) 78 K, (d) 40 K, (e) 4.2 K

(1) W. T. Oosterhuis, et al., *Phys. Lett.*, 24A, 346 (1967). (2) M. Shinohara, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 7, 170 (1968). (3) P K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 25, 245 (1986).

Mössbauer spectra of tetraethylammonium hexacyanoferrate(III)
Iijima, S., Mizutani,F.

3P58

層間化合物 MxTiS2のDV−Xα計算

（甲南大・理）酒井　宏、○世木　隆、町田信也、重松利彦

1．はじめに

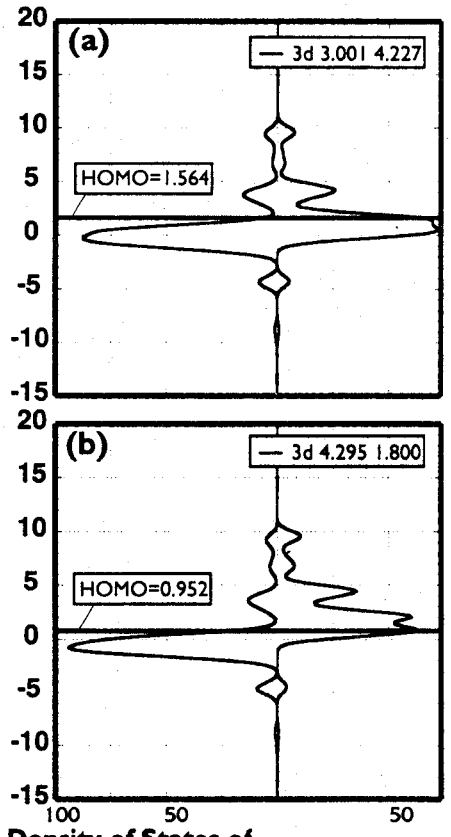
TiS_2 は CdI_2 構造を有する層状化合物であり、その層間に種々の原子や分子を挿入することができる。Fe や Co などの遷移金属を挿入した層間化合物は、ホストの TiS_2 に比べ、電気的性質や磁気的性質が大きく異なり興味が持たれてきた。Fe を挿入した Fe_xTiS_2 の ^{57}Fe メスバウアースペクトルは、その異性体シフトより Fe^{2+} 高スピンで存在していることを示した。[1、2]　一方、Co を挿入した Co_xTiS_2 はそのＸＰＳパターンより、Co^{2+} 低スピンで存在している。[3]　本研究はこれらの系についてＤＶ−Ｘα計算を行い、実験結果との比較を行った。

2．計算方法

ＤＶ−Ｘα法で結晶の電子状態計算を行うためには、それぞれの結晶の原子座標を用意し、その中から数百程度の原子を切り出し、その原子群(クラスター）を用いて計算を行う。本研究ではTiS_2、$FeTiS_2$、$Fe_{1/3}TiS_2$および$Co_{1/3}TiS_2$について計算を行った。但し、計算時間の制約からスピンを考慮した計算は$Fe_{1/3}TiS_2$及び$Co_{1/3}TiS_2$の局所的なモデルについてのみ行った。使用したプログラムは京都大学の足立裕彦氏らによって開発された「SCAT」[4]である。

3．結果および考察

TiS_2ホストの電子状態についての計算結果は次の通りである。TiおよびＳの正味の電荷は、$Ti^{+0.67}S^{-0.32}$であり、$Ti^{+q}S^{-q/2}$の比率に近くなっている。また、Ti3d-S3p軌道間に比較的強い共有結合が存在する。$FeTiS_2$の電子状態においては、TiS_2ホストのバンドギャプにFe 3d電子が重なり、伝導体としての性質が現れる。APW-Band計算でも同様の計算が行われているが、採用している基底関数の性質の違いからエネルギーに対する絶対値の差が有るという点以外は遜色のない計算結果が得られた。これらについては、それぞれの電子状態図（DOS）を用いて当日報告する。右図はスピンを考慮した$(FeS_6)^{-12}$および$(CoS_6)^{-12}$クラスターにおけるそれぞれのM-3dイオンのDOSである。中心から右が up spin、左が down spinを示している。HOMOのエネルギーレベルから下の面積（電子が占有している）は、Co-3dイオンの場合は左右あまり差がないのに対し、Fe-3dイオンの場合は左右で大きな差がある。不対電子数を調べるとCoイオンは1.1個であるのに対し、Feイオンでは2.49個であり、Coは低スピン状態、Feは高スピン状態である。この小さなクラスターの場合でも実験結果を良く説明する。



Density of States of (a) Co-3d and (b) Fe-3d.

参考文献

(1) M. Katada and R. H. Herber, J. Solid State Chem., 33, 361 (1980).
(2) M. Inoue, M. Matsumoto, H. Negishi and H. Sakai, J. Mag. Mag. Mat., 53, 131 (1985).
(3) A. Fujimori, S. Suga, H. Negishi and M. Inoue, Phys. Rev., B38, 3676 (1988).
(4) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875 (1978).

DV-Xα Calculation of $MxTiS_2$ Intercalation Compounds

Sakai, H., Segi, T., Machida, N., Shigematsu, T.

3P59

長石からの放射線誘起ルミネッセンス特性について

（新潟大理）○橋本 哲夫、高野 雅人、坂上 央存

1. 長石へ放射線照射した際にイオン化に伴い捕捉電子と正孔が生成蓄積し、その脱励起によりアフターグロー（afterglow：AG）や熱や光励ルミネッセンス（Thermoluminescence：TL, Optically stimulated luminescence：OSL）などの燐光や蛍光現象が観察される（1）。近年、長石類を用いた太陽光露曝によるゼロセッティングを利用した堆積物のIRSL（赤外線励起ルミネッセンス）年代測定法の進展が注目されてきている。長石は石英に比して構造が複雑であり、含有元素種も多岐に亘るためその放射線誘起ルミネッセンスの発光機構は複雑である。本研究はその一端を明らかにし、OSL検出に適した波長域を調べることを目的とし、幾つかの長石からの放射線誘起ルミネッセンスのカラー画像について考察するとともに、一部の長石の放射線損傷について照射温度、熱処理および光の作用の影響について考察した。

2. 実験に用いた16種の長石試料のほとんどは鉱物標本から得た良質の自形結晶であった。結晶を約1mm厚の薄片上ならびに粒子に粉砕したものをルミネッセンス測定に用いた。

薄片試料をX線照射し、照射直後および保存後加熱することによりそれぞれAG、TLを高感度フィルムを用いてカラー画像として観察し、長石全体についての発光特性の傾向を調べた。より詳細なAGスペクトルは高感度CCDカメラを備えた分光器（浜松ホトニクス, PMA-11）により測定した。

3. アルカリ長石群からのAGCIは二例を除いて青色が顕著であり強い発光を示していた。微斜長石は帯状のルミネッセンス構造を示すものがあり、異なるアルカリ元素由来の長石が交互に帯状（シスト）構造を示すパターンと一致していた。一方、斜長石群からのAGCIは、殆ど全てが赤色の斑状を示しており、ほぼ均一な分布を与えるアルカリ長石群とは対照的な結果を示した。

TLCIからはアルカリ長石のみで青系統のカラー画像を得ることができ、微斜長石群からは極く微弱な赤色パターンがかすかに観察できた。強いAGを有するアルカリ長石群の発光スペクトル測定結果からは、図1に示すように主に750nm付近に極大を与える赤～赤外バンドから赤色発光のみを示す試料と、同様な赤色領域の発光とともに強い450nm付近の発光が伴う試料に大別でき、前者は火山噴火など被熱に関係しており、後者はアルカリ長石からの強い青色発光の原因であることが確認できた。

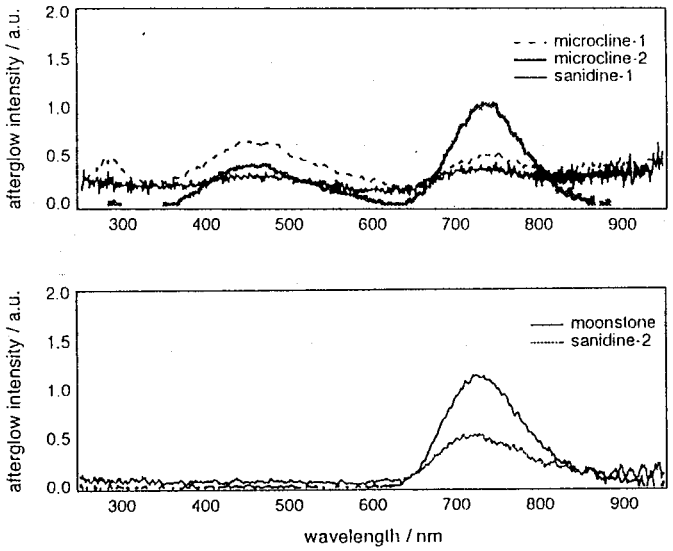


図1　カリ長石からのAGの発光スペクトル

参考文献

（1）Hashimoto et al., Radiat. Meas., **29**, 491-502（1998）

Features of radiation-induced luminescence from some feldspars

○Hashimoto, T., Takano, M., Sakaue, H.

3P60

Comparison of equivalent dose values determined by luminescence stimulation using blue and green light

([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University*;

[2]*Department of Physics and Astronomy, The University of Edinburgh.*)

○D.G. Hong[1] and R. B. Galloway[2]

ABSTRACT

The use of optically stimulated luminescence (OSL) for dating applications was first demonstrated by using the green light (514.5nm) from an argon ion laser to stimulate luminescence from quartz for dating sediments. An alternative approach to OSL has been to use a halogen lamp, using optical filters in order to select suitable stimulation wavelengths from a broad-band light source. Galloway introduced a compact arrangement of 16 green light emitting diodes (LEDs) for luminescence stimulation, but the intensity from the system is significantly lower. Later, Galloway et al. reported a substantially improved green LED system for luminescence stimulation, which provides sensitivity comparable to that of the traditionally used argon ion laser system. More recently, a new blue LED system was constructed, developed from the previous green LED assembly.

Equivalent dose values for sedimentary and heated quartz were evaluated by a single aliquot method. Results obtained using a recently constructed assembly with Nichia blue LEDs are compared with results from a similar established system with Nichia green LEDs. The blue LED assembly provided equivalent dose values of better precision than the values from the green system for sedimentary quartz.

3P61

筑波大学タンデム加速器を用いたCl-36のAMS測定

(筑波大環境・筑波大医療短大[1]・筑波大加速器セ[2]・国立環境研[3]・筑波大化[4])
○新井大輔・長島泰夫[1]・高橋努[2]・久米博[3]・関李紀[4]

【序論】

半減期約30万年の^{36}Clは天然に^{36}Cl/^{35}Cl比で10^{-12}～10^{-15}と極微量存在する放射性核種である。これを測定することで地下水や海水の循環、隕石の年代測定など数百万年におよぶ地球規模の情報を知ることができる。加速器質量分析法（Accelerator Mass Spectrometry、以下AMSとする）を用いた^{36}Clの測定では少量の試料でなおかつ短時間で測定できるという利点がある。しかし、問題点もいくつか存在する。AMSでは質量数の等しい核種を電場、磁場で分離することは不可能であり、^{36}Clの同重核種である^{36}Sを化学的処理によってppbレベルにまで除去しなければならない。また、加速器の電圧安定性や転送効率も測定に大きく影響する。ここでは、このような問題点を考慮し建設された筑波大学AMS装置での^{36}Cl測定の現状を報告する。

【実験】

調製した試料をAMSイオン源に装填して、筑波大学加速器センターのタンデム型静電加速器12UD Pelletronで加速・分離し、専用の測定系を用いて^{36}Clの測定を行った。

○加速器質量分析装置

AMS装置の概要を図1に示す。イオン源より出射したイオンビームは120°マグネット、入射電磁石を通り加速器で加速後、各電場、磁場で^{36}Clが中心軌道を通過するように設定した。^{36}Sも^{36}Clとほぼ同一の軌道を通過するため、検出にはΔE-E検出器を用いてガス中のエネルギー損失を利用し^{36}Sを分離した。加速器の電圧制御はスリットコントロール法を用いた。これは、測定試料に炭素（グラファイト）を加えてイオン源より出射した$^{12}C_3^-$を加速器に入射し加速した後、分析電磁石を出射したときの$^{12}C^{3+}$の軌道で加速器電圧を安定化させるものである。

○試料調製

AMS測定で用いる試料は塩化銀とした。塩化銀は導電性の固体試料であり、溶解度積が小さく試料から塩素を効率的に回収できるためAMS測定に適している。本研究では試料に硝酸銀溶液を加えることで塩化銀の沈殿として生成させた。また、この沈殿中に極微量存在する硫黄は2種類の方法を用いて除去した。塩化銀に硝酸を加えて硫酸イオンを除去する方法と硝酸バリウムを加えて硫酸バリウムの沈殿として除去する方法である。さらに、水は脱イオン水を用い、ガラス器具は硝酸、アンモニア水で洗浄することにより外部からの汚染混入にも細心の注意を払った。試料は原子炉で塩化アンモニウムを照射して作成した標準試料とつくば市の雨水、那珂湊の表層海水、千葉県茂原市の地下水である。

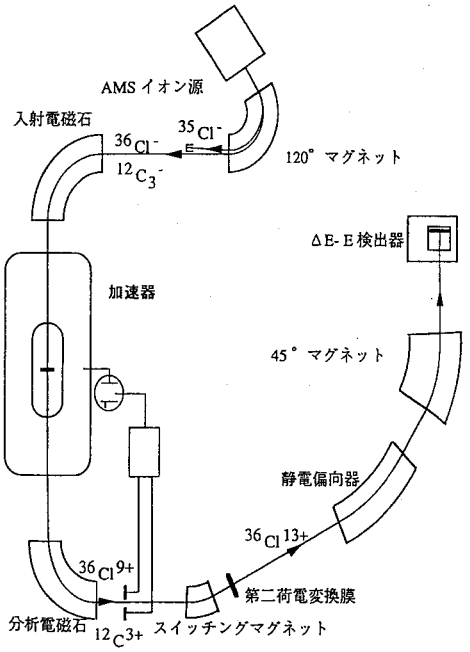


図1　AMS装置概念図

【結果と考察】

15分間の測定を6回連続して行った結果、^{36}Cl/^{35}Cl=2.00×10^{-12}の標準試料での測定精度は±7%であった。また、現状では^{36}Cl/^{35}Cl=1×10^{-13}程度の試料の測定が可能であることがわかった。今後はさらに低レベルの試料の測定を可能とすることが課題である。特に、比較的多量の硫黄を含む海水（9.3×10^5 μg/ℓ）などの試料では妨害核種である^{36}Sの影響をさらに低減させることが不可欠であると考えられる。

Cl-36 AMS measurement using tandem accelerator at University of Tsukuba
Arai,D., Nagashima,Y., Takahashi,T., Kume,H., Seki,R.

3P62

プール型原子炉における燃料破損監視

(立教大理・立教大原研[1])○山田親義・佐々木研一・林脩平[1]・松浦辰男[1]

【はじめに】 原子炉における燃料破損監視 (Fuel Failure Detection; FFD)は，原子炉の安全管理上，重要な測定の一つであるが，応答性のよい簡便な方法は確立されていない．そこで我々は，前報[1)]において，炉心部で生じ1次冷却水中に漏れ出す核分裂生成物(FP)起源の^{88,89}Krおよび^{138}Xeに注目し，冷却水プールに窒素ガスを連続的に吹き込み，これらの希ガスを捕集し，気液向流接触カラム(希ガスを壊変させるカラム)を用い，希ガスと水を接触させ，希ガスの壊変生成物(^{88,89}Rbおよび^{138}Cs)を連続的に水に抽出し測定する連続監視法を報告した．しかし，窒素ガス流速に対してプロットした計数率にばらつきが見られた．ばらつきの原因の1つと考えられる窒素ガス吹き出し位置の設定のずれを小さくしたところ，計数率の再現性が得られたので，窒素ガスの吹き出し位置の影響について報告する．

【実験】 立教大学TRIGAII型原子炉の冷却水プールの中位の深さ(2.4 m)の，異なる水平位置(A:プール中央付近,B:プール内壁付近,C:位置A,Bの中間)において，0.7～8.0 L/minの流速で窒素ガスを吹き込み，FP起源の希ガスを気相に抽出し，プール上で捕集した．このガスを気液向流接触カラム(内径100 mm,長さ2000 mm，親水性の寒冷紗で全面内張り)に下方から導入し，上方から塩化ルビジウム－塩化セシウム溶液を内壁の寒冷紗に沿って流下させ，両者を向流的に接触させ，希ガスの娘核種^{88,89}Rbおよび^{138}Csを水相に抽出し，Ge検出器に導き，10分間ずつ連続的にガンマ線スペクトルを測定した．

【結果と考察】 原子炉出力が100 kWに到達後，希ガスの娘核種の計数率は上昇をはじめ，^{89}Rbは約1 時間，^{138}Csは約3 時間ほどで飽和に近づく．そこで，3 時間から6 時間の間の平均計数率を飽和値とみなし，この値と窒素ガス流速との関係を調べた．窒素ガス吹き出し位置C を正確な測定に基づき設定し，実験を行って得た結果をFig.1 に示した．吹き出し位置を正確に規定したことにより，計数率の再現性は改善された．また，ガス流速の増加と共に計数率は増加し，窒素ガス流速 約3.0 L/minをピークとし次第に減少した．娘核種の計数率を決める要因としては，①プール表面における捕集窒素ガス中の希ガス濃度，②プールからカラムまでの移動時間，③カラムにおける希ガスの滞留(壊変)時間，④カラムから検出器までの移動時間，などであるが，④は前報と同様に一定に保った．これらの要因に対する窒素ガス流速の影響を考慮することによりFig.1 は，定性的に説明できる．

Fig.2 には，吹き出し位置A,B,C において窒素ガスを0.7～3.0 L/minの流速で吹き込んだ場合の結果を示す．吹き出し口はA,C,B の順にプール中心から遠ざかるが，希ガス娘核種の計数率はその順に減少してはいない．これは，プール内のポンプによる循環と対流に基づく希ガス濃度の分布を，吹き込んだ窒素ガスがさらに撹拌をし乱すためであり，上記①の濃度が様々な要素に支配され，大きく変動することを示している．

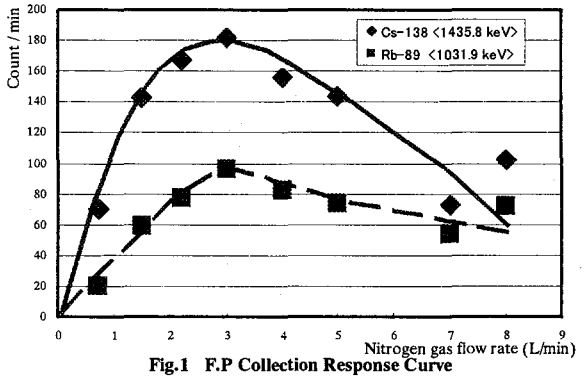


Fig.1 F.P Collection Response Curve

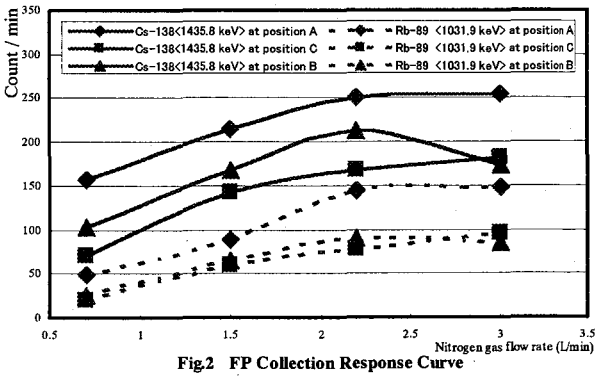


Fig.2 FP Collection Response Curve

1)山田他，第42回放射化学討論会講演予稿集 1C14, 3P26, (1998).

Fuel Failure Detection in A Pool-Type Nuclear Reactor (FFD).
YAMADA,C.,SASAKI,K.,HAYASHI,SHU A.,MATSUURA,T.

3P63

環境中性子による放射化とその利用
(3)食卓塩とキッチンフォイルによる飛行時の中性子測定

(金沢大・理・LLRL)小村　和久

航空機の飛行高度(最高39000フィート)における宇宙線中性子束は地表レベルより約100倍高いことが知られている。このため、地表レベルでは検出困難な中性子反応でも断面積が1バーン程度あれば誘導放射性核種が検出できる可能性がある。さらに、しきい値の高い中性子放射化反応を利用すれば、エネルギー情報を得ることも可能と考えられるので、Na-24生成反応の測定を試みた。

実験

ニューヨーク一成田便は地磁気緯度の高い地点を通過する約12時間の飛行であり、半減期数時間から数日の誘導核種が検出される可能がある。そこで、Na-23(n,γ) Na-24(0.53b)及びAl-27(n,α) Na-24反応(速中性子に対し 0.11b)で生成する半減期15時間のNa-24の検出実験を計画した。ターゲットとしては容易に入手可能な食卓塩とキッチンフォイルを用い旅行者に依頼して持参してもらった。

尾小屋地下測定室でのγ線測定をは成田到着後約10時間で開始できた。試料の量は食卓塩が110g、キッチンフォイルが22gである。7、16、32および60時間後のスペクトルを記録し、1368keVγ線よりNa-24生成量を見積もった。

結果

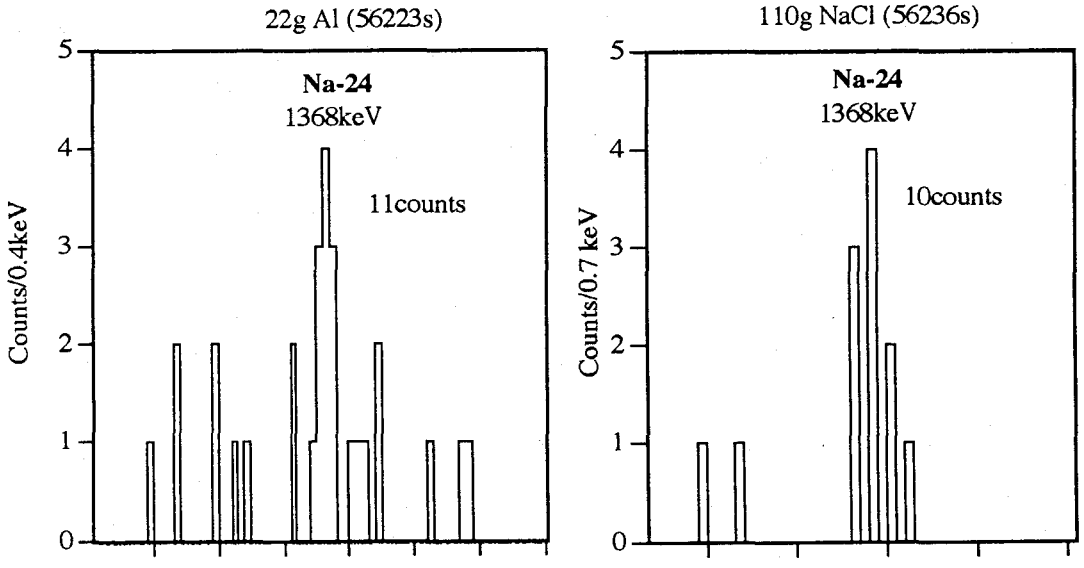
Fig. にキッチンフォイルと食卓塩の1368keV領域のγ線スペクトルを示す。ピーク計数はそれぞれ11個と10個に過ぎないが、バックグラウンド計数がほとんどないでのでこれらの計数はすべてNa-24のそれと考えてよい。サムピークによる計数損失、測定開始時点での壊変を補正して求めた着陸時のNa-24原子数は38±9atom/g-NaClおよび50±11atom/g-Alであった。

これらの値から飛行時間中の生成量の飽和値を見積もり、放射化断面積およびターゲット原子数をから中性子束を計算すると

熱中性子 によるNa-23(n,g)Na-24反応による生成 0.22±0.05 n/cm^2/s

速中性子 によるAl-27 (n,a)Na-24反応による生成0.66±0.15 n/cm^2/s

となる (Preliminary Value)。



Activation of natural materials by environmental neutrons and its scientific use.

(3) Measurement of neutron during air-flight using table salt and kitchen foil.

Komura, K.

3P64

Ag-108mで汚染された銀製品

(金沢大・理・LLRL) ○小村　和久、 Ahmed M. Yousef

市場の銀が高濃度のAg-108mで汚染されているという報告が1960年代に出された。一方、海産物には現在でもAg-108mが検出され場合がある。Ag-108m半減期はTable of Isotopeの第6版で、5 y、その後127年が使用され、最近では418年が推奨されているなど半減期は不確かであるが、γ線関連の核データは比較的良く分かっている。

Ag-108mによる銀の放射能汚染（の再発見）は、鉛のKX線をカットするために内張りに銀板を使用した際に偶然なされた。放射能は極めて低いが、極低レベル放射能測定では無視できない量であり詳細に検討する必要があると考えられる。Ag-108mは人工的起源と考えられるが、環境中性子による放射化の可能性も否定できないため、様々な年代の銀製品を入手し汚染の実態を明らかにすることとした。

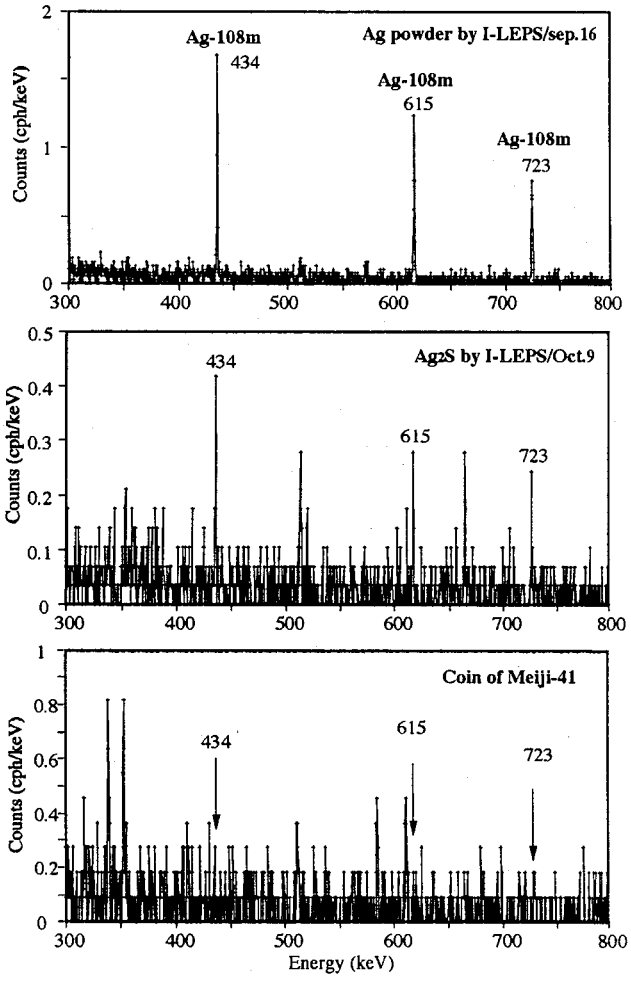
銀試料および放射能測定

測定試料として、環境中性子起源の実証を目的として江戸後期の加賀大聖寺藩の1分銀、明治時代の銀貨、戦前または戦後間もなく購入された種々の銀試薬、昭和30年代の100円銀貨、東京・長野・モスクワオリンピック記念銀貨、成婚記念銀貨及び現在の銀試薬および銀板を入手した。Ag-108mの測定には尾小屋地下測定室の極低バックグラウンドGeを使用し、1日から1週間の測定を行った。

結果

銀粉、硫化銀および明治41年銀貨の測定例を右図に示す。今回の測定により、江戸および明治時代の銀貨ではAg-108mは検出限界以下であること、試薬によってAg-108m濃度に大きな違いがあること、現在の銀にもかなり高い濃度でAg-108mが存在数するものがあることが分かった。古い銀試薬はラベル損傷のため別のビンに入れ替えられており製造年代を知る手掛かりはないが、放射能が検出されたものは恐らく銀市場に汚染物が流通し始めた1950年以降の製造と推定される。またAg-108mの汚染の広がりは、回収された銀のリサイクルによる汚染ではないかと考える。

核データ不足のため、環境中性子による生成量の推定は困難であるが、Ag-110m生成の核データから類推すれば、古い銀試料で検出される可能性もあり。新規購入の井戸型Ge検出器をによる江戸後期の銀貨の測定で決着を付ける予定である。また広島・長崎で中性子被曝した銀試料での測定も必要と考える。



Silverware contaminated with Ag-108m. Komura, K., Yousef, A. M.

3P65

極低レベル放射能測定におけるS/N 比改善
海産物および海水試料の場合

(金沢大・理・LLRL）小村　和久、○小藤　久毅、佐々木圭一

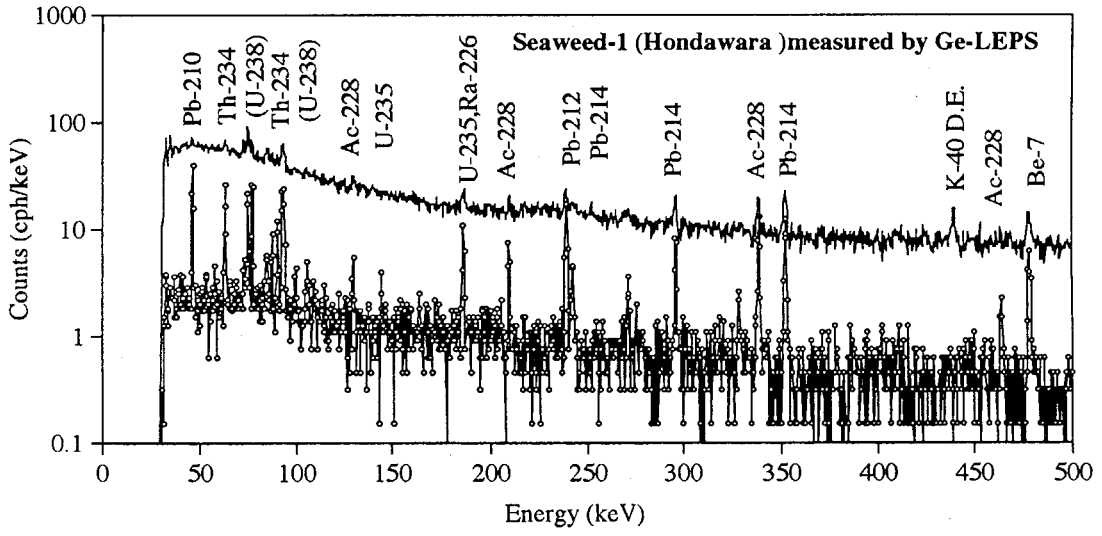
人工核種による環境試料の汚染は極めて低いレベルになり、S/N比の改善や長時間測定なしでは検出限界以下となるケースも多い。海産物や農産物では前処理として灰化による減容が行なわれるが放射能の大部分がK-40で、そのコンプトン散乱線に埋まるピークから極微量の人工核種の検出・定量を余儀なくされる。アンチコンプトン測定は最も有効な対策ではあるが普及していない。化学処理(分離）によるS/N比改善は有効であるが、複雑な分離操作のないものが望ましい。水酸化鉄や硫酸バリウムによる共沈分離はよく行なわれるがこれらの前処理においてもS/N比向上をはかることが必要である。

（１）K除去：海産物や農産物の測定ではKの除去がS./N比改善に有効である。カリボール試薬によるK除去では数100分の１に低減できるため下図のように、埋もれていた多くの核種の定量が可能となる。熱湯処理によるK抽出でも100分の１程度の低減が実現できることが分かった。

（２）ラジウム汚染の少ないバリウム担体：海水試料では硫酸バリウム、水酸化鉄、リンモリブデン酸アンモニウムの共沈分離により、U及びTh系列核種、Be-7、Cs-137の同時測定が可能になる。問題はバリウム担体中のラジウム汚染である。市販のバリウム試薬のラジウム汚染は試薬としての純度に関係なく極めて高いため、使用できない。之に比較して胃の検診時の造影剤（硫酸バリウム）は、バリウム試薬より1桁汚染が少ない。この使用により海水試料中のラジウムの測定精度を大幅に改善することができる。

（３）ラドンと娘核種の影響除去：極低バックグラウンドγ線計測では検出器周辺の空気中のラドンがバックグラウンドに寄与するため、窒素ガスを検出器ヘッド部分導入する方法が一般に採用されている。液体シンチレーション計数では最初のデータを使わないのが防衛策として採用されている。さらには、試料の交換時に検出器ヘッドや遮蔽体の表面に付着するラドン娘核種についての配慮が必要である。静電気を帯びない工夫をするほか、測定開始後2～3時間でリセットすることで避けることができる。

(4)沈殿ろ過時の配慮：沈殿のろ過時に大気中のラドン娘核種が捕集されることへの配慮はほとんどない。Pb-214(27min), Bi-214(20min)はろ過後数時間の保管でよいが、Pb-212（10.6時間）の寄与を考える配必要がある。特にβ線計測では問題となる。



Improvement of S/N ratio in extremely low level radioactivity measurement.
- Case of seaweeds and sea water. Komura, K., Kofuji, H. and Sasaki, K.

3P66

極低バックグラウンドβ線検出器による環境中^{32}Siの測定

（金沢大LLRL）○小藤久毅，小村和久，山本政儀

【はじめに】

宇宙線と大気中Arの核反応により生成する^{32}Siは，半減期が約170年と考えられることから海洋沿岸部及び湖沼域の堆積物の研究において^{14}C法と^{210}Pb法の狭間を埋める有用なトレーサと考えられている。環境中の^{32}Siの研究は1960年のLalら[1]の報告以後いくつかのグループによって行われてはきたが，^{32}Siが極めて低濃度（例えば雨水では0.1～4 dpm/ m^3 [2]）であることによる測定上の困難さから研究例は限られている。我々は環境レベルの^{32}Si測定が可能なβ線検出器の構築，更に実試料の^{32}Si測定のための化学分離精製法について検討してきた。今回で初めて我国の降水及び堆積物中の^{32}Siデータを得たので報告する。

【実験】　試料は当施設屋上で採取した雨水（800 l）及び琵琶湖南湖堆積物（0～15cm, 400 g dry）を使用した。雨水Siはイオン交換樹脂で補集し，堆積物Siは4M NaOH溶液で土壌粒子表面のみを抽出した。これらからSiO_2を精製し，数ヶ月間放置した後^{32}Siから成長した^{32}Pをミルキングした（キャリアーとしてstable P 1 mgを添加）。最終的に$Mg_2P_2O_7$とし，尾小屋地下測定室に設置したSi半導体検出器（PIPS）により^{32}Pのβ線（$E_{\beta\ max}$ = 1.7 MeV）測定した。PIPS検出器は井戸型NaI検出器により逆同時計数を行い，更にRn除去のためにPIPS周辺へN_2ガスを導入することにより^{32}P測定のエネルギー領域（0.24～1.7MeV）において0.006±0.002cpmの低バックグランドを実現している。なお，ミルキング操作における回収率は，放射能測定後に線源を溶解し，モリブデン青法により求めた。

【結果と考察】　琵琶湖堆積物中の^{32}Siからミルキングした^{32}P線源の減衰曲線をFig. 1に示す。約40日間の測定により減衰が見出され，^{32}Pが回収・測定できたことが確認できた。ミルキング操作におけるPの回収率は雨水試料では98%であったが堆積物試料では276%であった。この原因はSiO_2の精製が不十分で堆積物中に数100 ppm存在するPの一部がSiO_2に混入したためと考えられる。

現在のところ堆積物試料で回収率の不確実さは残るものの，^{32}Siの比放射能として雨水試料で（1.7±0.3）×10^2 dpm/ kg SiO_2，堆積物で0.22±0.04 dpm/ kg SiO_2 (total)（但し最大値として）という値を得た。これらはこれまで海外で報告されてきた値の範囲内であった。

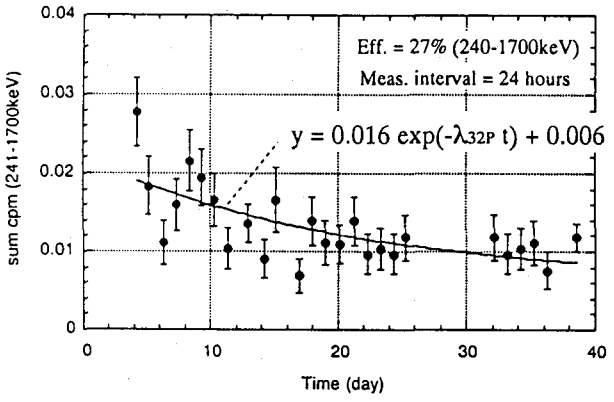


Fig. 1　Decay curve of P-32 milked from Si-32 of sediment in Lake Biwa by PIPS detector : Error bar means 1 σ of counting statistic.

【参考文献】

(1) D. Lal, et al., Science, 131 (1960) 332-337

(2) U. Morgenstern, et al., Earth Planet. Sci. Lett. 144 (1996) 289-296

Measurement of environmental 32Si by ultra-low background beta-ray detector

Hisaki KOFUJI, Kazuhisa KOMURA and Masayoshi YAMAMOTO

3P67

液体シンチレーションスペクトロメータのゼロしきい値への外挿による軟β放射体の絶対測定法

（共立薬科大学）○本間義夫、村瀬裕子

１．　はじめに

積分計数法では、化学クエンチングのための標準線源やγ線照射のための線源を必要とせず、液体シンチレーション装置（LSS)の各ウインド幅における計数値（積分計数率）を求め、これをゼロパルス波高に外挿することにより、α放射体を計数効率100％で、また、β放射体については一般にE_{max}が200keV以上なら、やはりゼロパルス波高への外挿により計数効率100 ％の測定ができる。しかし、E_{max}が200keV以下の軟β放射体では、低エネルギーのβ粒子が測定しうる波高のパルスを生じ得ないため、ゼロパルス波高への外挿値と崩壊率との差は無視できなくなる。これはゼロパルス波高が真の意味での”ゼロ”でないことの基づいている。それ故真に外挿すべき点を明らかにし、その点への外挿を行えば、E_{max}が200keV以下の軟β放射体の崩壊率も求め得ることになる。

本研究では、従来の積分計数法では不可能であった軟β粒子の測定を目的として、まず化学クエンチングの無い^{3}H標準線源を用いて真の”ゼロ”であるゼロしきい値を決定し、それに基づいて改良積分計数法を提案し、実際にE_{max}が200keV以下の軟β放射体の絶対測定が可能なことを示した。また、ＬＳＳを用いる他の測定法との比較を行った。

2．実　験

ゼロしきい値の測定：化学クエンチングの無視できる^{3}H標準線源(Amersham社製）の積分計数率をＬＳＳ(Aloka社LSC-3500）で測定し、ゼロパルス波高を越えてｄｐｍ値に達するまで外挿する。ＬＳＳのゼロしきい値zero detection thresholdは、外挿された積分計数率曲線が^{3}H標準線源のｄｐｍ式と交わる点の横軸の値である。^{3}Hの積分計数曲線は、3～5keV間で直線であるため[1]、外挿は高精度で行うことができる。このゼロしきい値は個々のＬＳＳの光学システムの特性、ＰＭＴ特性（量子効率、増幅度、分光感度特性）の関数であり、ＬＳＳによって異なった値を持つ。

軟β放射体の絶対測定：改良積分計数法の有用性を調べるため、広範囲の化学クエンチングを持つ^{3}Hのクエンチング標準線源、^{14}Cのクエンチング標準線源、および本研究室で作製した^{35}S、^{45}Ｃａクエンチング標準線源を改良積分法により測定した。

3．結果および検討

広範囲のＥＳＣＲ値（化学クエンチングの指標）を示す^{3}Ｈ（ESCR;32～29)、^{14}Ｃ（ESCR;32～27)、^{35}Ｓ（ESCR;29.8～24.2)、^{45}Ｃａ（ESCR;29.4～24.7）の改良積分計数法による測定値は、それぞれの標準ｄｐｍ値とよい一致を示した。一方、ゼロパルス波高への積分計数曲線の外挿値は、標準線源の示すｄｐｍ値よりもかなり低く、従来の積分計数法では崩壊率が得られないことがわかる。[2,3]

誤差：本法による誤差のうち、外挿に基づく誤差（＜±0.3 ％)、計数の統計誤差（＜±0.1 ％）は極めて小さいが、標準線源の検定値に基づくものが最大の誤差の要因になっている。即ち、^{3}Ｈ、^{14}Ｃ、^{35}Ｓ、^{45}Ｃａの検定値（Ｂｑ）には、それぞれ1.3, 1.7, 2.5, 3.0 ％の誤差がある。したがって、検定値の誤差がより少ない標準溶液を使用できれば、さらに誤差を抑えることが可能である。

４．参考文献

(1)　Horrocks, D. L. and Studier, M. H., Anal. Chem. **1961**, *33*, 615.
(2)　Homma,Y., Murase, Y. and Handa, K. , Appl. Radiat. Isot. **1994**, *45*, 341.
(3)　Homma,Y., Murase, Y. and Handa, K. , J. Raioanal. Nucl. Chem. Lett.,**1994**,*187*,367.

Absolute counting of soft beta-emitters by extrapolating the integral spectrum to the zero detection threshod of a liquid scintillation spectrometer.
Homma, Y., Murase, Y.