

ポスター発表

第3日 9月14日(木)

10:30~12:30

P1会場 (211教室) 3P01~3P26

P2会場 (212教室) 3P27~3P50

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF ROCK SAMPLES FOR TRACE U, Th AND LANTHANOIDS

(Graduate School of Sci., Tokyo Metropolitan Univ.¹ Inst. of Materials Reas., Tohoku Univ.²) o Jy. Chai¹, Y. Oura¹, M. Ebihara¹, M. Hara², T. Mitsugasira²

Introduction:

It is important to develop a practicable method to determine the trace lanthanoids (hereafter rare earth elements (REE)), Th and U in geological and cosmochemical rock samples, because their abundances provide a lot of information in considering the origin and the evolution of our solar nebula and the earth. Since the pioneering studies by Schmitt and the co-workers (1960), Morgan and Lovering (1968), REE, Th and U have been extensively analyzed by radiochemical neutron activation analysis (RNAA). As Th and U are the least abundant elements in our solar system (0.0335 for Th and 0.0090 for U (atoms/ 10^6 Si); Anders and Grevesse, 1989), an analytical method with high sensitivity for these elements is to be applied to meteorite samples. For determining ultra low contents of REE, a contribution of neutron induced fission products of U often becomes serious. In order to correct such a contribution property, both U and REE contents need to be obtained for the same irradiated sample. In this study, we developed a RNAA method to determine ultra low U, Th, and REE in the same meteorite samples.

Experimental:

REE: In order to determine trace REE in rock samples, an analytical procedure for RNAA was developed. REE are first separated by hydroxide and fluoride precipitation, and then purified by cation-exchange. A special care was taken in separating the most interfering nuclides ^{46}Sc . Chemical yields are determined by measuring REE carriers by ICP-atomic emission spectrometry.

Th, U: For these elements, we applied different neutron activation methods; epithermal neutron activation analysis (ENAA), instrumental NAA (INAA) and RNAA. For ENAA, a Cd can (0.5mm thickness) was used in irradiating rock samples. ENAA and INAA were carried by using a TRIGA reactor of Rikkyo University. In RNAA of Th and U, we combined the ion-exchange separation and the electro-deposition to purify ^{233}Pa and ^{239}Np , which are neutron-capture products of ^{232}Th and ^{238}U , respectively. Chemical yields were obtained by α -counting of ^{231}Pa and ^{237}Np added as tracers.

Results and discussion:

Table 1 compares detection limits of Th and U for different NAA methods, which were all performed by using the Rikkyo reactor (fn: $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). It is noted that a detection limit of U by ENAA is lowered by a factor of three compared with that by INAA, whereas detection

Table 1 Comparison of detection limits for NAA using the Rikkyo reactor (irradiation time: 6 h)

	Samples	Th (ppb)	U(ppb)
ENAA	JG-1	41	31
INAA	JG-1	48	104
RNAA	JG-2	15	11

limits of Th are not notably changed among INAA and ENAA. Although RNAA yields lower detection limits for both Th and U than ENAA, these values are almost the same as U and Th contents in chondritic meteorites. As we are to switch to JAERI reactors now, we can expect an enhancement of sensitivity by up to 4 orders of magnitudes. For realizing this, we need to improve our RNAA procedures for Th and U, especially by separating radioactive impurities such as ^{46}Sc , ^{140}La , ^{59}Fe and ^{182}Ta and by increasing chemical yields.

(NTTPH研、NEL*、KEK**、核理研***)

○鹿野弘二、西田好毅*、小林健二*、金森照寿、清水 誠、
梶本和義**、大槻 勤***

1.はじめに 希土類イオンをドープしたフッ化物ガラスならびにカルコゲナイドガラスはレーザあるいは光ファイバ増幅器の良好なホスト材料として期待されている¹⁾。しかし、ガラス原料中の酸素、炭素などの不純物がガラスの光学特性に影響を与えるため、これら元素の正確な定量が望まれている。著者らは、 ZrF_4 を主成分とするフッ化物ガラス中の酸素の荷電粒子放射化分析法を検討し、加速エネルギーが7MeV以下の陽子を用いることでマトリックスからの妨害のない検出限界が1ppmの分析法を開発してきた²⁾。一方、カルコゲナイドガラス中の酸素分析についての報告はなかった。

本研究では、これまで酸素濃度が明らかにされていない InF_3 を主成分とするフッ化物ガラスならびにSを主成分とするカルコゲナイドガラスについて、12.5MeVの陽子を用いた $^{18}O(p,n)^{18}F$ 反応による酸素分析法を検討した結果を報告する。

2.実験 試料 分析に使用した試料は、In-Pb-Ga-Zn-Ba-Sr-La-Y-Li系のフッ化物ガラス(以下、 InF_3 系ガラス)とGa-Na-S系のカルコゲナイドガラス(以下、GNSガラス)である。これらを厚さ1mmに研磨、荷電粒子ビーム径(5~10φ)より大きいサイズに切断し、照射試料とした。酸素の比較標準試料として市販の熔融石英板(15x15mm²、厚さ1mm)を用いた。照射 照射は東京大学核研のSFサイクロトロンにより行った。12.5MeVに加速された陽子をアルミニウム箔により所定のエネルギーに減衰し、電流値0.2~1.0μA、照射時間10~40分の条件で照射した。照射後、化学エッチングにより表面数十μmを除去した。 ^{18}F の化学分離 InF_3 系ガラスからの ^{18}F の不足当量分離は文献2)にしたがった。また、GNSガラスについても、硝酸溶液に溶解後、同様に不足当量分離を行った。放射能測定 LaF_3 の放射能は ^{18}F の陽電子消滅にともなう511keVγ線を一對の $Bi_4Ge_3O_{12}$ 検出器からなる同時計数装置で測定した。

3.結果と考察 妨害核反応 ガラス構成元素のThick target yieldsを測定し、 ^{18}F 生成量と比較した。その結果、 InF_3 系ガラスでは ^{18}F と同じ陽電子崩壊核種の ^{61}Cu 、 ^{68}Ga 、 ^{69}Ge 、 ^{86}Y 、 ^{87m}Y の、また、GNSガラスでは ^{69}Ge の生成量が大きく非破壊分析は不可能なことがわかった。一方、 InF_3 系ガラスで問題となる速中性子による $^{19}F(n,2n)^{18}F$ 反応の妨害を測定したところ、酸素濃度に換算して9ppmの補正が必要なことを明らかにした。定量結果 ^{18}F の化学分離を併用し、ガラス中の酸素を定量した結果を表1に示す。 InF_3 系ガラス中の酸素濃度は12ppmと204ppmであり、ガラス合成時に使用したSr原料(湿式合成した $SrHF_3$ ³⁾と市販 SrF_2)の違いにより酸素濃度を一桁以上低減できることがわかった。一方、GNSガラス中の酸素濃度は、0.041%から0.691%と InF_3 系ガラスに比べ数~数十倍大きい。また、通常の場合で合成した場合0.1%の酸素が含まれるが、酸素雰囲気下で合成すると0.7%と数倍に増加する。さらに、合成条件を検討した結果、0.04%まで減少できることがわかった。

表1 定量結果

参照文献

1)S.Sudo, "Optical fiber amplifiers",

(Artec House, Inc., 1997), p.200

2)K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu,

J. Radioanal. Nucl. Chem., 207(1996)413

3)小林他、第10回固体の反応性討論会

予稿集、p13、1999、札幌

分析試料	酸素濃度	備考
InF_3 系ガラス-1	204±9 ppm	市販 SrF_2
InF_3 系ガラス-2	12±1 ppm	合成 $SrHF_3$
GNS系ガラス-1	0.691±0.010%	酸素雰囲気
GNS系ガラス-2	0.111±0.001%	
GNS系ガラス-3	0.041±0.001%	

Charged particle activation analysis of oxygen in fluoride and chalcogenide glasses used for fiber amplifier
Shikano, K., Nishida, Y., Kobayashi, K., Kanamori, T., Shimizu, M., Masumoto, K., Ohtsuki, T.

PIXE分析法によるマウス肝臓および血清・血漿中の微量元素の分析

(静岡大理・RI協会滝沢研¹・岩手医大サイクロ²)○矢永誠人、吉田 努、大山拓也、前津仁美、野口基子、大森 颯、二ツ川章二¹、世良耕一郎²

【緒言】近年、我々は、生体微量元素の一つである亜鉛に注目し、その欠乏が他の微量元素の挙動に与える影響について検討している。その手段として、亜鉛欠乏餌および対照(亜鉛添加)餌で飼育したマウスの各臓器および血清についてのPIXE分析法および中性子放射化分析法による種々の微量元素の定量・比較検討を行っている。食餌中の亜鉛欠乏の影響は、欠乏食を摂取した期間やマウスの週齢(成長期にある場合と成獣の場合)によっても異なることが考えられるため、様々な飼育条件下のマウスを分析対象としているが、今回は、これまでに得られた結果のうち、ほぼ成獣とみなされる8週齢から一定期間、亜鉛を欠乏させたマウス肝臓中および血清中の微量元素濃度の変化を中心に報告する。

【実験】8週齢のICR系マウス(オス)に、亜鉛欠乏餌およびミリポア水あるいは対照餌およびミリポア水を与え、一定期間の飼育を行った。その後、エーテル麻酔下で心臓より採血し、主な臓器を摘出、凍結乾燥した。本研究では、このうち、血清および肝臓を分析対象とした。また、3週齢より、上記と同様に飼育、処理を行ったマウスの血漿についても分析を行った。それぞれについてのPIXE分析は、既報と同様の方法にて行った。[1,2]

【結果】これまでに、8週齢から1、3、6、13週間、上に記した条件にて飼育したマウス肝臓について分析を行った。リン、イオウ、カリウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛およびルビジウムの各元素濃度の定量を行うことができた。ナトリウムおよびマグネシウムのピークも検出することはできたが、これらの特性X線の自己吸収は無視することはできず、定量には至らなかった。リンおよびイオウについても同様のことが言え、その定量値の信頼度は低く、負の誤差が生じている可能性が高いが、亜鉛欠乏群と対照群とを比較することは可能であると考えている。

リン、イオウ、カリウムおよびルビジウムの各濃度については、亜鉛欠乏群と対照群の間に有意な差は認められなかった。一方、亜鉛濃度に関しては、亜鉛欠乏群ではやや低下し、飼育期間が長くなるにつれて両群の差が広がる傾向が認められた。しかしながら、その差は血清あるいは血漿中の亜鉛濃度に認められたほどの差ではなかった。これに対し、鉄については、飼育期間が長くなるにつれて、亜鉛欠乏マウス肝臓中での濃度が高まる傾向が認められた。Fig. 1に、肝臓中の銅濃度と各飼料を用いて飼育した期間との関係を示した。血清中の銅濃度は、両群の間で有意な差は認められなかったが、肝臓中の銅濃度については、Fig. 1のように、亜鉛濃度と同様に、亜鉛欠乏群でやや低下する傾向が認められた。

なお、本研究では、3週齢より欠乏実験を行ったマウス血漿について、PIXE分析および生化学的検査も行ったので、あわせて報告する予定である。

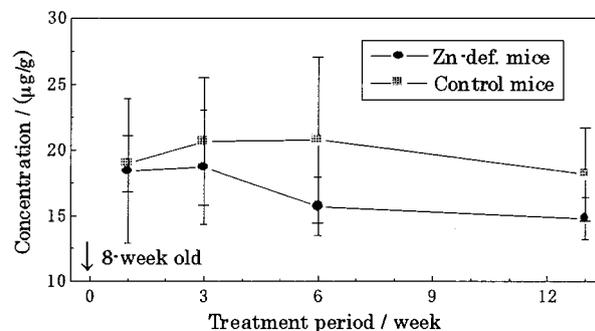


Fig. 1 Copper concentration in mouse liver.

[1] 矢永 他、第41回放射化学討論会、熊本、JA05(1997).

[2] 矢永 他、第42回放射化学討論会、仙台、3P41(1998).

Determination of trace elements in liver, serum and plasma of mice by means of PIXE analysis

Yanaga. M., Yoshida. T., Ohyama. T., Maetsu. H., Noguchi. M., Omori. T., Futatsugawa. S., Sera. K.

亜鉛投与による亜鉛欠乏状態からの回復

(静岡大理) ○前津仁美、犬飼桂子、釜谷恵実、吉田 努、大山拓也、
矢永誠人、野口基子、菅沼英夫、大森 巍

《緒言》

亜鉛は生体内における様々な酵素反応に関与しており、必須性の高い微量元素である。この亜鉛が体内で不足すると、成長障害、皮膚障害、味覚・嗅覚障害などの亜鉛欠乏症状が現れる。本研究では、亜鉛欠乏状態にあるマウスに亜鉛を一定期間投与し、その各臓器について、機器中性子放射化分析を用いて亜鉛および他の元素の定量を行い、正常マウスおよび亜鉛欠乏マウスと比較することにより、欠乏症からの回復について検討した。

《実験》

3日齢、4週齢、8週齢のICR系マウス(オス)を亜鉛欠乏餌で3週間飼育して亜鉛欠乏状態にし、その後、対照餌(亜鉛添加餌)に切り替えて3週間飼育することにより亜鉛投与を行った。それぞれの飼育期間終了後、主な臓器および組織を摘出・凍結乾燥し、日本原子力研究所 JRR-3あるいは立教大学原子力研究所 TRIGA-II型原子炉にて熱中性子照射を行い、高純度 Ge 半導体検出器を用いてγ線スペクトロメトリーを行った。さらに、それぞれ同時期に亜鉛欠乏餌あるいは対照餌を用いて6週間飼育したマウスについても同様に分析し、比較・検討した。

《結果》

授乳期にある3日齢の新生仔マウスを亜鉛欠乏にさせた場合は、対照群に比べて、著しい脱毛症状および成長障害が認められ、離乳後にも継続して亜鉛欠乏餌で飼育した仔マウスでは死亡例もあった。

飼育期間中の体重変化を調べたところ、成長期にあたる4週齢から10週齢まで飼育したマウスでは、亜鉛を投与した切替群で順調な体重増が見られた。8週齢の成獣マウスについても同様の傾向が見られた。一方、3日齢の授乳期から飼育したマウスについては、亜鉛投与によって脱毛症状と体重は回復傾向にあったが、対照群との間にはなお著しい差が認められた。

4週齢から飼育したマウスの骨における各元素の湿重量濃度を図に示した。この図より、亜鉛欠乏群で減少していた亜鉛濃度が亜鉛を投与した切替群で増加し、欠乏群で増加していたコバルト濃度は切替群で減少していた。しかし、亜鉛およびコバルト濃度ともに完全な回復には至らなかった。成獣マウスの骨および精巣においても同様の傾向が見られた。しかしながら、3日齢から3週間亜鉛欠乏餌で飼育し、さらに3週間対照餌で飼育した切替群のこれら全臓器中のコバルト濃度は、対照群と完全に一致していた。

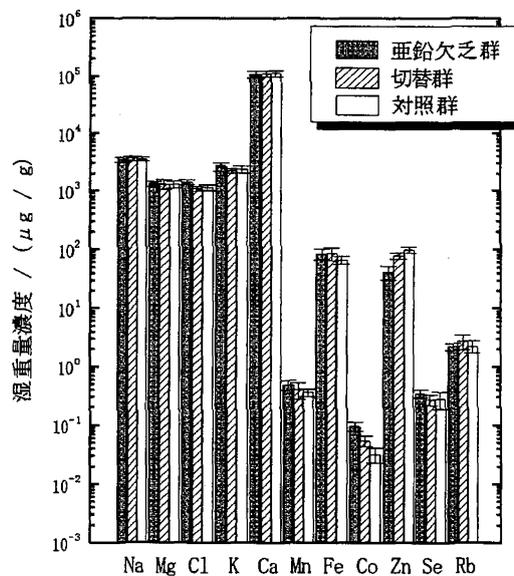


図 4週齢から10週齢まで飼育したマウスの骨における各元素の湿重量濃度

Inductive recovery from Zn-deficiency symptoms by zinc administration

Maetsu.H., Inukai.K., Kamaya.M., Yoshida.T., Ohyama.T., Yanaga.M., Noguchi.M., Suganuma.H., Omori.T.

溶媒抽出分離と液体シンチレーション計数法による
 ^{32}P の放射化学分析
 (原研東海) ○ジャンタ A. リヤナゲ, 米沢仲四郎

Because of phosphorus is one of the most important elements in life sciences and materials, trace determination of phosphorus is essential in many fields. Although NAA is relatively high sensitive for phosphorus, radiochemical separation must be adopted for the determination due to induced radionuclide ^{32}P is pure beta ray emitter. Radiochemical analysis method in conjunction with solvent extraction and liquid scintillation counting has been developed to determine phosphorus by RNAA. To separate ^{32}P from other co-existing radionuclides and measure liquid scintillation with high efficiency and simultaneously, solvent extraction of phosphomolybdate with tri-n-octylamine xylene solution has been studied.

The ^{32}P tracer solution was prepared by irradiating red phosphorus and then dissolved with nitric acid. The solvent extraction experiments were carried out by taking the ^{32}P tracer and standard molybdenum solutions and extraction with TNOA-xylene solution with the total volume of the aqueous phase and organic phase were maintained at 10 ml each and shaken for 3 min. After extraction, beta activity of ^{32}P in the extractants were measured by liquid scintillation counting using a Packard Tri-Carb 2250CA.

The extraction behavior of ^{32}P as phosphomolybdate in various HCl concentration with TNOA-xylene are shown in the Figure. ^{32}P can be quantitatively extracted from 0.01 to 0.05 M HCl with 0.1M TNOA-xylene. From the extraction of various molybdenum and TNOA concentrations, the best concentrations for molybdenum and TNOA were found to be 20 mg/10 ml and 0.1M for Mo and TNOA, respectively. Up to 600 mg of phosphorus can be quantitatively extracted under the established conditions. A counting efficiency of more than 87 % was obtained for ^{32}P with a quencher-free samples in the external standard method and the quench correlation curve shows almost free from the quenching effect due to its high energy beta rays.

The method established for the determination of trace amounts of phosphorus can be used simultaneously for the chemical separation of ^{32}P from other co-existing radionuclides and sample preparation for LSC. This method is applicable not only for the NAA but also evaluation of neutron dose from a radiation accident, measuring ^{32}P produced by ^{32}S (n, p) and ^{35}Cl (n, α) reactions.

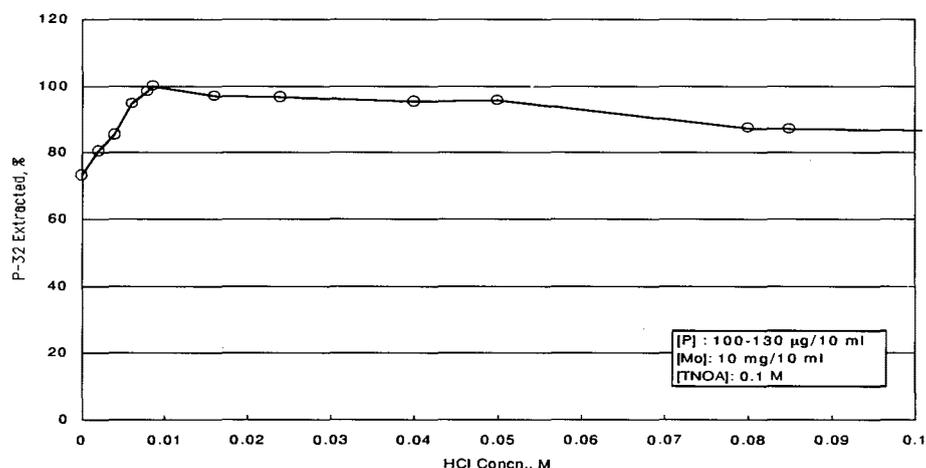


Figure Effect HCl concentration on extraction of ^{32}P

Radiochemical analysis of ^{32}P in conjunction with solvent extraction and liquid scintillation counting
 Liyanage J.A., Yonezawa C.

大学開放研究室における k_0 標準化放射化分析の整備状況

(東京大学原子力研究総合センター) ○澤幡 浩之、川手 稔、伊藤泰男

当センターの全国共同研究部門（大学開放研究室）では、近年ヨーロッパを中心に盛んに利用されている k_0 標準化放射化分析法を逸早く導入し整備を進めてきた。この k_0 標準化放射化分析法は従来の INAA の煩わしさである分析元素毎に必要な比較標準試料の調整やその測定に要する労力などを一掃し、しかも簡便且つ容易に多元素同時分析が可能な分析法である。この分析法を用いた INAA は、国内ではまだ広く利用されていない。このため大学開放研究室ではこれを整備して共同利用することは今後の研究炉利用の活性化に大きな意味を持つと考えている。

この分析法は照射場と検出器に関する Parameter を専用ソフトウェアに与えて濃度算出を行う必要がある。そのソフトウェアの構成は、データ取込みやスペクトルの核種同定・ピーク面積の決定などを行う「SAMPO 90」、検出器の同時計数補正や試料の立体角計算などを行う「SOLCOI」、及び Au 標準試料を基準にして評価された k_0 値を介して元素の濃度計算を行う「KAYZERO」の3つの構成から成る。また、その他にも研究用原子炉 JRR-3M 及び JRR-4 の各照射孔における熱中

性子と熱外中性子の比 (f) 及び 1/E 分布からのずれを補正する係数 α といった照射場固有の Parameter や、使用する γ 線スペクトロメータの計数効率 (ϵ_p) 及び全効率を求めるための Peak-to-Total ratio (P/T) などの検出器固有の特性についての Parameter を正しく「KAYZERO/SOLCOI」へ提供する必要があります。なおこれらの Parameter は予め施設の担当者が測定しておくので共通に用いる事が出来る。

また、今回はより正確な濃度算出を行うために検出器内の End cap-to-Crystal の距離の補正及び、米国 NBS の Tomato Leaves、Peach Leaves、Bovine Liver、Peruvian Soil などの幾つかの標準試料を用いてそれらの推奨値との検証を行ったので、これらの校正及びチューニング結果などについて報告する。また、本討論会にて別記する High Detection Efficiency 検出器及び低エネルギー領域高分解能検出器の2種類の検

出器を備え、高性能アームロボットの制御による Two-Detector auto sample changer System を用いた結果についても合わせて報告する。

k_0 標準化 INAA のための照射場と測定系の組み合わせ

測定系		照射場					
		JRR-3M			JRR-4		
		PN-1,2	PN-3	HR-1,2	PN	T-pipe	S-pipe
大学開放研究室の測定系	手動測定	中・長	中	中・長	中	中・長	長
	ASC	中・長	中	中・長	中	中・長	長
	TD-ASC	中・長	中	中・長	中	中・長	長
原研の測定系	PN-3 附属スペクトロメータ	—	短・中	—	—	—	—
	JRR-4 PN 附属スペクトロメータ	—	—	—	短・中	—	—

短：短寿命核種 (2-10 分) 中：中寿命核種 (1 時間程度まで) 長：長寿命核種 (数時間以上)

網掛けは整備完了、網掛けなしは整備中

The development of the k_0 standardization neutron activation analysis in The Inter-University Laboratory for the Joint Use of JAERI Facilities.

Sawahata. H., Kawate. M., Ito. Y.,

全国共同研究部門における 2 検出器自動 2 線スペクトル測定装置

(東京大学原子力研究総合センター) ○川手 稔、澤幡 浩之、伊藤 泰男

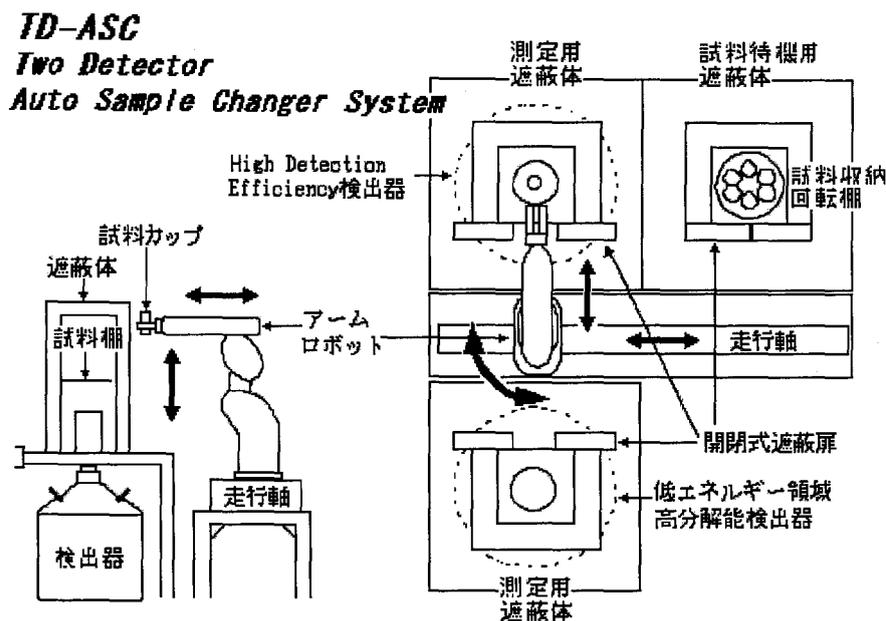
当部門の Auto Sample Changer System(以下 ASC と称する)は稼動以来数多くのユーザーに活用されてきた。しかし、JRR-4 の稼動、立教炉から原研利用への移行などの利用者増加に伴い ASC のユーザーも急増している。また最近の INAA では環境試料の分析が増加傾向にあり、測定の効率化が必須になりつつある。それらの多様なニーズに対応するため既設 ASC より改善された Two Detector Auto Sample Changer System(以下 TD-ASC と称する)を導入することとなった。

この TD-ASC の構成は、アームロボット部、架台部、計測部に大別することができる。アームロボットは、アブソリュートエンコーダ位置検出方式を採用した垂直多関節型で位置繰返しは $\pm 0.04\text{mm}$ と高い精度を誇る。架台部は特別に製作したもので、最大 42 個までの試料が装着可能な回転棚を備えた試料待機用架台及び 2 種類の検出器を装備する測定用架台からなり、いずれも鉛厚 5cm 遮蔽を施して相互に放射線妨害を防いでいる。また試料ホルダーも代表的なポリエチレン袋、石英管が簡単に装着できるよう工夫されている。計測部は 2 つの SSD からの信号をコンピュータ制御多重波高分析器(Spectrum MASTER 919 及び 921(ORTEC))で測定し、

DUALPORT FANOUT BOX(ORTEC)を介してパーソナルコンピュータにデータを取込み、ガンマ線スペクトル集積を行い測定者へ Text Format のデータとして譲渡することとなる。本システムのソフトウェアは自家製で、波高検出器、ロボット、架台の全てを制御しているので、標準的なシーケンス外の測定を行いたい場合にも対応が可能である。

このシステムの特徴は 2 台の特性の異なる SSD を備えていることである。通常は検出効率が約 40% の High Detection Efficiency 検出器を用いるが、低エネルギーガンマ線を測定する際エネルギー分解能を高めてピーク同定に正確を期したい場合(ガンマ線ピークの重なりは低エネルギー領域で多く起こる)に低エネルギー領域高分解能検出器を用いる。

本システムでは、現段階においては試料の位置は予め定められて定位置に限定されるが、将来的には試料と SSD の距離を試料毎に調整して適切な DeadTime で測定できるように、試料位置を自動制御する単軸ロボットを導入する計画中である。これによりこのシステムの自動化はより強固になるとと思われる。



The Two Detector Auto Sample Changer System for INAA in the Inter-University Laboratory for the Common Use of Nuclear Facilities

Kawate.M.,Sawahata.H.,Ito.Y.

JRR-4 の放射化分析用照射孔の中性子束安定性について

(東大原総センター、立正大¹、都立大²)○澤幡 浩之、川手 稔、伊藤泰男、福岡孝昭¹、海老原 充²

日本原子力研究所東海研究所には低濃縮ウラン軽水減速冷却プール型（シリサイド燃料ウラン濃縮度約 20%）の JRR-3M（最大熱出力：20MW）と 20%濃縮ウラン軽水減速冷却スイミングプール型 JRR-4（最大熱出力：3.5MW）の 2 基の研究用原子炉が稼動中である。特に JRR-4 は、昨年度末に立教大学原子力研究所の共同利用が終結したため、中性子放射化分析法(NAA)の拠点として重要となる原子炉である。

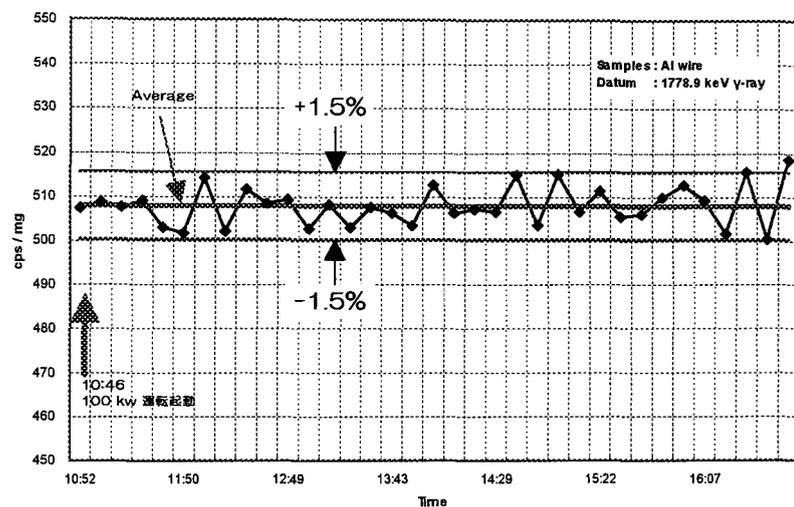
ところで、これまで立教炉（TRIGA-MarkII 100kW）を利用してきた多くの NAA user の経験では 10^{12} n_t/cm²s 程度の熱中性子束が最も放射化分析に適しているとされ、JRR-4 にも同程度の照射場を求める声が強かった。そこで日本原子力研究所研究炉管理部では、年間の運転スケジュールの中に熱出力 100kW での低出力運転日を設けて利用者の希望に応えている。JRR-4 は過去にも低出力運転を行っていたが、その際の中性子束の安定性についてのデータはまだ無い。

本研究ではこの低出力運転時の中性子束の安定性を知るために、Al-Au(0.1%) 線、Al 線 (99.999%)、Au 線(99.95%)の 3 つの Monitor を使用し、JRR-4 気送管照射設備において 10 分間隔で照射・測定を行い、Al(1778.9 keV)及び Au(411.8 keV)の 2 つのガンマ線の計数率を算出し中性子束の安定性について検証した。

その結果、中性子束の変動は約 3%以内となることが確認でき（図参照）、通常の放射化分析にとって十分安定な照射場が提供されていることが分かった。ただし、何回か測定した中には、近接制御棒の動きに連動して中性子束がやや大きく変動した結果もあったので、炉運転データを参照して炉の運転が安定な条件で行われていることを確認する必要があることも分かった。

また、気送管照射孔キャプセル内での中性子束の均一性についても同様の手法を用いて検証を行ったので、合わせて報告する。

Fluctuation of Flux —R4-12-13 cyc (27.JUN.2000)—



About the stability of neutron flux in the pneumatic tube Irradiation channel of JRR - 4.

Sawahata. H., Kawate. M., Ito. Y., Fukuoka. T., Ebihara. M.,

中性子捕獲に伴う X 線・低エネルギー γ 線の
スペクトルプロファイル

(根津化研¹・武蔵大人文²・原研東海³・東大理⁴)

○薬袋佳孝^{1,2}・米沢仲四郎³・松江秀明³・久保謙哉⁴

1. γ 線分析では、試料による自己吸収などのマトリックス効果などのために、X 線領域の低エネルギー γ 線の利用は余り行われていない。しかし、LEPS や Si(Li) 検出器の普及・低廉化により、X 線・低エネルギー γ 線の分析的利用の可能性は一層の広がりを見せている。既に中性子放射化分析では、1980 年前後よりこれらの検出器の利用が様々な形で検討され、環境試料中のウランの定量などに有効であることが明らかとなっている。本研究の目的は、即発 γ 線分析について、X 線・低エネルギー γ 線の分析的利用の可能性を明らかにすることにある。組成分析における分析線としての利用の他に、X 線については化学状態を知るためのプローブとしての利用も考えられる。これは、X 線の放出には核外電子系が関与しているために、スペクトルの微細構造に化学効果が現れる可能性をはらむためである。

2. 中性子捕獲断面積が大きい安定核種を持つ元素を主な対象として、単体または酸化物などの簡単な化合物を試料とした。FEP フィルム中に試料を封入した後、JRR-3M ビームホール設置の即発 γ 線分析装置を利用して、中性子照射に伴い発生する γ 線及び X 線を検出した。測定には、通常の即発 γ 線スペクトルの測定で用いられている測定系 (Ge 半導体検出器/BGO 検出器で構成) の他に、Ge 半導体検出器と向かい合う形で可搬型 PIN ダイオード Si 検出器を挿入し、より低エネルギーの X 線及び γ 線を計数した。

3. 組成分析への利用 上記の測定系を用いての組成分析について、相対検出感度などを比較検討した。高純度金属などを対象として既存の即発 γ 線分析システムで得られたスペクトルと可搬型 PIN ダイオード Si 検出器で得られたスペクトルを比較した。組成分析の見地からは、従来の測定系で良好な結果が得られた。反同時計数での測定が低エネルギー領域での測定に有効に機能することを示すものであった。また、エネルギー分解能も金属単体のような単純なマトリックスでは既存の測定システムで十分であることも示された。ただし、実試料では γ 線などの重なり合いがより頻繁に起こり得ることから、エネルギー分解能の高い PIN ダイオード Si 検出器の利用がより信頼性の高い結果を与えることも考えられる。

X 線スペクトルの微細構造の化学効果 上記のスペクトル X 線スペクトル中のサテライトピークに着目して、相対強度と化学状態との関連性を調べた。エネルギー分解能から判断して、PIN ダイオード Si 検出器で得られた X 線スペクトルの微細構造 (強度比) に化学状態による影響が現れる可能性がある。ユウロピウム化合物を対象として X 線スペクトルを測定し、酸化状態とサテライトピークの相対強度変化との関係について検討を加えた。ユウロピウムの酸化状態や結合原子の種類と X 線スペクトルプロファイルとの関係に着目した。ただし、このエネルギー領域では X 線の自己吸収に関する補正も必要であり、補正方法を含めたデータ処理について検討を加えている。

Spectral profiles of X-rays and low energy γ -rays accompanied by neutron capture
Minai, Y., Yonezawa, C., Matsue, H., Kubo, M. K.

仲ノ神島産カツオドリ(*Sula leucogaster*)に蓄積する有機態ハロゲン(EOX)の機器中性子放射化分析(愛媛大・農、東海大・沖縄地域研究センター¹)○河野公栄、河野裕美¹、脇本忠明

【目的】

海洋環境には陸起源の種々の人工有機化合物が存在し、生態系を構成する生物種を通じて高次生物に次第に高い濃度で蓄積することが知られている。特に代表的化合物としてDDTs, PCBs, CHLs等を挙げることができるが、これら有機ハロゲン化合物は環境中で安定で生物蓄積性を有し、毒性影響が強いことから注目されている。さらに天然起源の有機ハロゲン化合物の存在も知られている。そこで本報告では、海洋生態系の高次捕食者である海鳥 カツオドリ(*Sula leucogaster*)を対象に、機器中性子放射化分析法を用い有機態ハロゲン(Extractable organohalogen: EOX)を測定し、同時にGC-MS, GC-ECD分析で得られた個別有機ハロゲン化合物濃度と比較検討した。

【試料と方法】

試料は、1993年夏期に沖縄県仲ノ神島において許可のもとに捕獲した5検体(雛2検体、幼鳥1検体、成鳥2検体)をEOX分析に供した。分析には皮下脂肪を用い、有機溶媒による抽出の後、無機ハロゲンを除去し、放射化分析法によりハロゲン濃度を計測した。なおEOXとして有機態塩素(EOCl), 有機態臭素(EOBr)及び有機態ヨウ素(EOI)を測定した。中性子による放射化は、調製した有機溶媒抽出液を試料容器に入れ、日本原子力研究所の研究用原子炉JRR-4を用いた。なお、中性子束 3.7×10^{13} n/cm²・秒で、2分間照射し生成した放射性核種³⁶Cl (1642 keV, 2167keV), ⁸⁰Br (617keV, 666keV), ¹²⁸I (443keV)をγ線スペクトロメトリーにより計測した。一方、有機溶媒による抽出の後、カラムクロマトグラフィーによる妨害物除去後、GC-MS, GC-ECDにより個別化合物を定量した。

【結果と考察】

検討した全ての試料からEOXは検出され、EOX濃度順位はEOCl>EOBr>EOIであり、EOClが最も高濃度であった。この濃度順位はこれらハロゲン元素の地殻存在度の順位と同じであった。ここで、有機態ハロゲン濃度と個別化合物の総濃度とを比較することにより未検討の有機ハロゲン化合物濃度を明らかにすることを試みた。本研究では個別化合物としてPCBs, DDTs, CHLs, HCHs, HCB等100種以上の化合物を分析したが、それらの濃度順位はPCBs>DDTs>CHLs>HCHs>HCBであった。一方、これら既知有機塩素化合物に由来する総塩素量とEOCl濃度を比較すると前者は10%以下であった。このことはカツオドリ体内に蓄積している有機塩素化合物の実に90%以上が、未検討の有機塩素化合物であることを意味している。有機臭素化合物及び有機ヨウ素化合物については殆どが未検討の化合物であった。これら未検討の有機ハロゲン化合物が人工由来であるか天然由来であるか、今後検討が必要である。

Determination of Extractable Organohalogen (EOX) in Brown Booby (*Sula leucogaster*) collected at Nakanokamishima Island by Instrumental Neutron Activation Analysis

Kawano. M., Kohno. H., Wakimoto. T.

INAAによる樹木年輪中の微量元素の定量のための基礎的検討
 (京大RIセ、京大大院農¹、京大原子炉²) ○青木 達、幸 進¹、
 高田実彌²、片山幸士¹

1. はじめに

樹木年輪は過去の環境変動を記録しておりバイオモニターとして有用である。たとえばわれわれは年輪中の放射能を測定し、原爆や放射性降下物の影響が年輪にどう反映されているか、また年輪での重金属元素等の分布から過去の環境汚染の推定を行ってきた。微量元素の分析は高感度で多元素分析のできる放射化分析法を用い、年輪毎の元素濃度を定量している。この放射化分析法で得られた結果とICP-MS法やPIXE法のそれを比較し定量性について検討した。

2. 実験

サクラの樹幹部円盤から2年輪ごとに切り出し、測定試料とした。放射化分析には試料を標準物質ともに京大原子炉(KUR)で熱中性子照射した。短半減期核種の測定には30秒間照射を、中・長半減期核種は60分間照射した。生成した核種の半減期に応じて冷却後、半導体検出器でγ線スペクトロメトリを行った。灰化した試料を硝酸で溶解後、メンブレンフィルターでろ過、希釈してICP-MS(横河アナリティカルシステムズ HP 4500)に供した。PIXE分析には京大量子理工学研究実験センターのタンデトロン加速装置を用い、2MeVのプロトンを照射した。試料(2mm厚)にカーボン蒸着し、矩形(5mm x 1mm)のビームで年輪毎に走査してX線を測定した。

3. 結果と考察

INAA、ICP-MS、PIXEの各分析法で得られたMn濃度と年輪形成年次の関係を図1に示す。サクラ樹幹部でMn濃度は形成層側より髄方向に徐々に増加した。Mnはいずれの分析法でも定量でき、3つの異なる分析法でよく似た分布パターンが得られた。

INAAとICP-MSによって求めたZn濃度と年輪形成年次の関係を図2に示す。木部ではZnが0.5~3ppmで1985年輪を中心に高い濃度を示した。外樹皮を除き両分析法で得た結果は比較的よく一致した。図示していないがAlではINAAで得られた濃度に比べ、ICP-MSの結果は低い値となった。

以上の結果より樹木年輪中の微量元素をINAAで定量し、INAAで定量できなかった元素を他のICP-MSやPIXEで定量すれば、MnやZnの値を基準にすることで分析法によらない考察ができることを明らかにした。

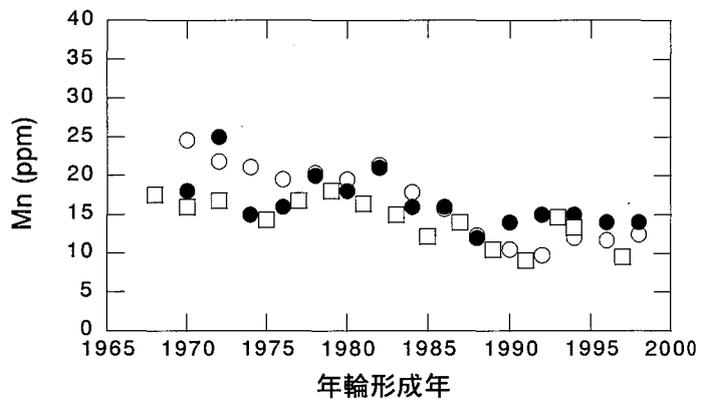


図1 異なる分析法によるサクラ樹幹中のMn濃度
 ○; INAA, ●; ICP-MS, □; PIXE.

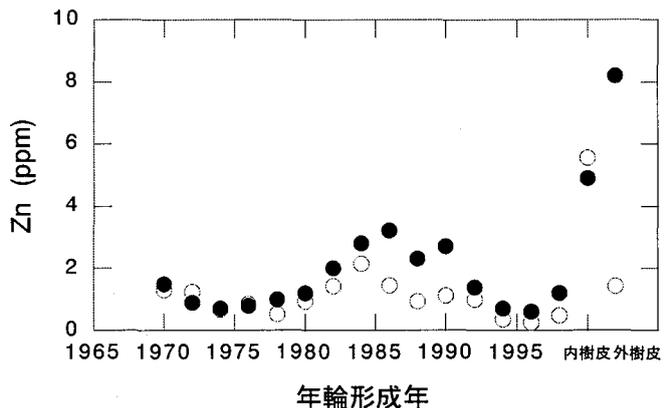


図2 異なる分析法によるサクラ樹幹中のZn濃度
 ○; INAA, ●; ICP-MS.

Fundamental investigation and measurement of trace elements in tree rings using INAA
 Aoki. T., Ko. S., Takada. J., Katayama. Y.

中高エネルギー光核破碎反応の放射化学的研究

(日大文理・金沢大院自然¹・原研²・金沢大院理³・金沢大医⁴・都立大院理⁵・金沢大理⁶・追手門学院大経⁷・京大原子炉⁸・四日市大環境情報⁹)

○松村 宏, 山下万寿美¹, 羽場宏光², 寺田佳之³, 鷲山幸信⁴, 菊永英寿¹, 大浦泰嗣⁵, 宮本ユタカ², 坂本 浩⁶, 藤原一郎⁷, 柴田誠一⁸, 古川路明⁹

我々は光核破碎反応のメカニズム解明のために反応生成物の収率測定, 並びにそのモンテカルロ法による理論計算値との比較を行ってきた[1, 2]。これまで比較の為の計算コードには Gabriel and Alsmiller による PICA コード(Photon-Induced Intranuclear Cascade Analysis Code)[3]が用いられた。この計算コードは単一 π 中間子生成のみを考慮しているため制動放射線の最大エネルギー(E_0)が400MeVまで計算可能であった。計算結果は標的核の質量数が51~89の軽い場合には核破碎収率をよく再現しているが, これより重い場合には再現性が悪いことがわかっている[1]。また, (γ, π^+) と (γ, π^-xn) 反応に関しては中性子が多く放出される場合に過剰評価し, 更に中性子が全く出ない場合に実験値との食い違いが見つかっている[2]。

近年 PICA コードが改良され, 多重 π 中間子生成が考慮されたことにより, より高い E_0 の場合の計算が可能になった。現在の最新コードは佐藤によるPICA98コードである[4]。PICAには組み込まれていなかった巨大共鳴による光子吸収や原子核の媒質効果, 核分裂反応も組み込まれ, 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を用いて得られた $E_0=1200\text{MeV}$ まである我々の蓄積データとの比較は大変興味深い。昨年の発表において π 中間子が放出される反応では, 中性子が放出される場合に良い再現性が得られたことを報告した[5]。本発表では核破碎反応について, 既報のデータに主にこれまで測定されていなかった深い核破碎による収率測定を加えて議論を行う。例として図1, 2に $E_0=1000\text{MeV}$ での ^{89}Y 標的核の実験結果とPICA98の比較を示す。実験値は既報の収率値[6]に ^{39}Cl , $^{46-48}\text{Sc}$, ^{59}Fe , $^{56-60}\text{Co}$ の収率値を加えて, 核破碎収率を表す Rudstam の経験式[7]にフィッティングした。フィッティングにより得られた収率の荷電分布は $A=80, 70, 60, 50$ のそれぞれについて黒丸のPICA98計算値と共に図1に実線で示した。また経験式により実験値を蓄積収率に補正し(○), 破線のPICA98計算値と共に図2に示した。両図より ^{89}Y 標的核について生成核質量全体にわたり, PICA98は良く実験値を再現していることがわかる。本発表では周期表全体にわたる様々な標的核について, E_0 の変化も交えて比較検討した結果を報告する。

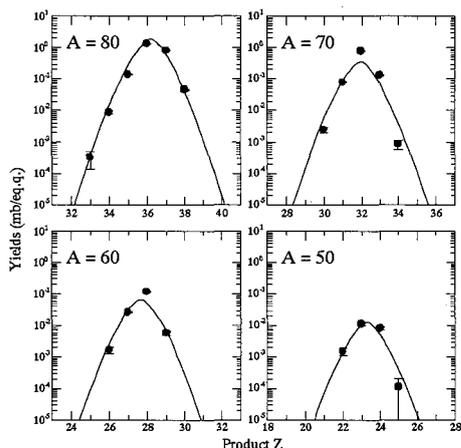


図1 ^{89}Y 標的核の $E_0 = 1000\text{ MeV}$ での核破碎収率の荷電分布 (実線:実験値, ●:PICA98)

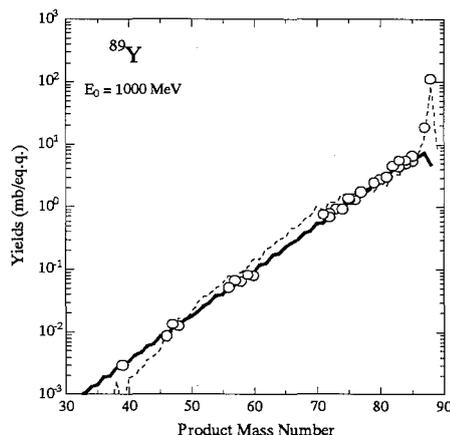


図2 ^{89}Y 標的核の質量収率曲線 (○:実験値, 破線:PICA98)

【参考文献】 [1] S. R. Sarkar *et al.*, *Radiochim. Acta* **62**, 7 (1993). [2] K. Sakamoto *et al.*, *Phys. Rev. C* **59**, 1497 (1999). [3] T. A. Gabriel and R. G. Alsmiller, Jr, *Phys. Rev.* **182**, 1035 (1969). [4] T. Sato, Private communication (2000). [5] 山下ら, 第43回放射化学討論会 [6] S. R. Sarkar *et al.*, *Radiochim. Acta* **55**, 113 (1991). [7] G. Rudstam, *Z. Naturforsch.* **21a**, 1027 (1966).

Radiochemical Study of Photospallation at Intermediate Energies

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

【はじめに】重・超アクチノイド元素の同定、定量は α 線測定によって行われている。 α 線スペクトルの測定には薄く均一な線源が必要とされ、測定は真空中で行われる。現在行われている方法として、金属箔上に溶液を滴下し蒸発乾固させる方法があるが、自動化が難しく、時間がかかるなどの問題点がある。本研究では、オンラインで化学分離・線源作成・測定を連続的に行うための基礎実験として、真空中に溶液を噴霧・乾燥させることを試みたので報告する。

【実験】実験装置を Fig.1. に示す。装置内は真空中に保たれている。テフロンチューブの中をフューズドシリカキャピラリーが通り、チューブは二重構造になっている。溶液はフューズドシリカキャピラリーを通して導入される。空気がテフロンチューブを通して導入されることでそれらはチューブ端で霧状になりアルミニウム板上に吹き付けられる。実験はテフロンチューブとフューズドシリカキャピラリーの先端位置、アルミニウム板とチューブ端との距離、空気の流量、ヒーター温度を変化させ、またフューズドシリカキャピラリーを径の異なるものと交換することにより溶液の流量を変化させて行った。溶液の拡散の度合いは、着色した溶液を噴霧することでアルミニウム板上にスポットを生じさせて観察した。実験から、線源作製に適した条件を検討した。

【結果と考察】アルミニウム板とチューブ端の距離は 20 mm のとき、着色溶液のスポットが直径 25 mm の円内にすべて入った。 α 線検出器の直径、立体角の大きさから、この距離を採用した。空気流量を 1.0 ~ 2.1 l/min まで変化させたところ、流量が多いほど噴霧される水滴が小さくなった。これは迅速な乾燥に有利となる。装置の最大値である空気流量 2.1 l/min、溶液流量 17.5 μ l/s のとき安定した噴霧・速乾が可能であった。このとき装置内の圧力は約 12 Torr であり、圧力、溶液流量ともに自動化装置に適用可能な値と考えられる。ヒーター温度は 100~400 $^{\circ}$ C まで 50 $^{\circ}$ C ごとに変化させて実験を行った。200 $^{\circ}$ C のとき溶液の後方への飛散が無く、噴霧された溶液が速乾しているので、この温度を採用した。発表では噴霧された溶液の捕集効率、及び本実験により作製された線源と電着により作製したものとの α 線スペクトルの比較について報告する予定である。

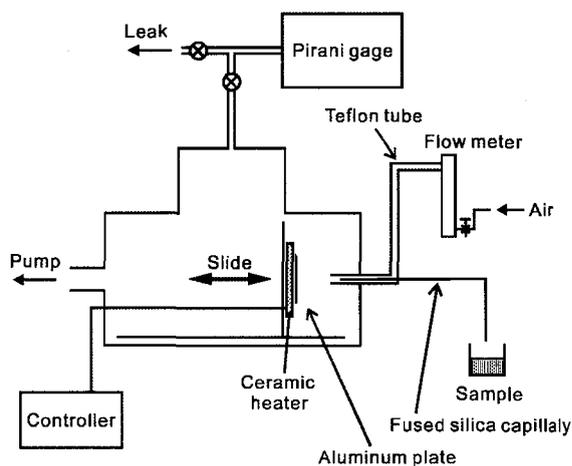


Fig.1. 実験装置図

α -source preparation method for on-line aqueous chemistry

Hirai, T., Kaneko, T., Kaji, D., Kudo, H.

[はじめに] 最近, 原研と GSI 並びに Mainz 大の国際協力研究で硝酸-フッ酸系における 104 番元素 Rf の陽・陰イオン交換挙動の研究が行われた[1]。我々のグループでは, Rf の“atom-at-a-time chemistry”のために迅速に繰り返し実験が可能な液体クロマトグラフの装置 (ARCA) を製作し, 原研タンデム加速器を用いて生成した Rf を対象に塩酸や硝酸などの単純な系でイオン交換挙動を研究することを計画している[2]。超アクチノイド元素の化学的性質に関する研究において特に興味深いのは, 相対論効果が化学的性質に及ぼす影響である。重い原子系では相対論効果による電子殻の一次的収縮並びに二次的拡張が起こり, その化学的性質が軽い同族体の傾向からの予測とずれを生じると予想されている。それを検証するためには Rf のイオン交換における分配係数(K_d)とその同族体である Zr, Hf のそれとを比較することが必要になる。本研究は, ARCA のマイクロカラム充填用樹脂を用いて Rf の同族体 Zr, Hf 並びに擬同族体 Th の塩酸, 硝酸並びに硫酸系における K_d 値を正確に測定する事を目的とした。既にこれらの鉍酸系におけるイオン交換挙動の概要は知られているが[3], 同一の実験条件で Zr, Hf 並びに Th の K_d 値を酸濃度を変えて系統的に測定した例はない。また, 本研究では Rf の“atom-at-a-time chemistry”を考慮してキャリアフリーの放射性トレーサーを用いて実験を行った。

[実験] 実験には放射性トレーサーとして ^{88}Zr (83.4d), ^{175}Hf (70.0d)並びに ^{234}Th (24.1d)を用いた。 ^{88}Zr , ^{175}Hf は原研タンデム加速器を利用してそれぞれ $^{89}\text{Y}(p,2n)^{88}\text{Zr}$, $^{175}\text{Lu}(p,n)^{175}\text{Hf}$ 反応により製造し, 陰イオン交換法を用いて分離精製した。また, ^{234}Th は ^{238}U と放射平衡にあるため, イオン交換法により分離精製した。トレーサー実験の溶液系として 1–11M 塩酸, 1–14M 硝酸並びに 0.5–8M 硫酸を選び, バッチ法で実験を行った。酸濃度は NaOH 滴定を行い正確に求めた。ポリプロピレン遠沈管を用い, 乾燥秤量した陽(陰)イオン交換樹脂[三菱化学株式会社製 MCI GEL CK08Y(CA08Y)]に適切な濃度の酸溶液とトレーサー溶液 50 μl を加えて全量を 2ml または 3ml とした。これを振とう, 遠心分離した後, 上澄み 1ml を分取して測定サンプルとした。また, トレーサー溶液 50 μl に適切な溶液を加えて 1ml とし, これを標準サンプルとした。これらのサンプルを高純度 Ge 半導体検出器を用いて γ 線測定し, 標準溶液との比較から分配係数 K_d [ml/g] を算出した。また, ポリプロピレン遠沈管へのトレーサーの吸着の有無を調べるためにブランク試験も合わせて行った。

[結果及び考察] 結果の一例として塩酸系における Zr, Hf 並びに Th の K_d 値を塩酸濃度の関数として Fig. 1 に示す。ブランク試験の結果, ポリプロピレン遠沈管への吸着は見られなかった。Zr 並びに Hf の K_d 値は塩酸濃度 8M 付近まではほぼ一定であるが, 8M を超えると Zr, Hf ともに K_d 値は急激に増加し, 陰イオン塩化物錯体の生成を示す。一方, Th の K_d 値は HCl 濃度の増加と共に緩やかに減少した。この結果, 9M 塩酸系で Th, Zr, Hf の順に K_d 値は 1 桁ずつ大きくなり, 同族体間の差が最も顕著になる。今後, この濃度での Rf のオンライン化学実験を行い, 同族元素の結果と比較することから Rf の化学形やイオン半径に関する情報を引き出せると期待している。

[参考文献] [1] 塚田ほか, 第 43 回放射化学討論会 1A03. [2] 羽場ほか, 本放射化学討論会 1A11. [3] たとえば K. A. Kraus *et al.*, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 1st, Geneva 7, 113 (1956).

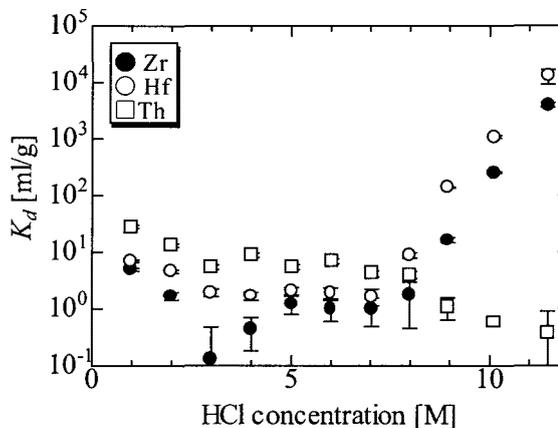


Fig. 1. Distribution coefficients K_d of Zr, Hf and Th on the anion exchange resin [MCI GEL CA08Y] as a function of HCl concentration.

マイクロ波加熱による環境放射能測定用試料処理についての検討

(阪大R Iセ) ○山口喜朗、齋藤 直

【はじめに】

環境放射能を測定する際には大気、降水、土壌、野菜類、日常食、指標生物などのさまざまな試料が用いられる。なかでも指標生物は時間的空間的な変動を比較するために有効で、陸上では松葉、杉葉、ヨモギなど、海洋ではムラサキガイ、ホンダワラなどが用いられる。また、環境中のトリチウムを測定する場合は水試料を対象とすることが多く、試料から水分を抽出し液体シンチレーションカウンターで測定する方法が一般的である。試料に指標生物を用いる場合は真空蒸留、減圧蒸留、低温灰化などの方法により水分を抽出するが、これらの方法では水分抽出に長時間を要するという欠点があった。そこで、水分抽出にマイクロ波加熱を利用し複数の試料を同時に処理することにより迅速化をはかることを検討した。マイクロ波加熱による試料処理の迅速化のための試料には主に松葉及び土壌を用いたが、新たな指標生物についての検討も行った。

【実験】

- ①装置の作製：図1に作製したマイクロ波加熱蒸留装置の概略図を示した。アプリケーション内に試料を封入した硬質ガラス試験管を配置し、加熱により抽出した水分を窒素ガスをキャリアーとして冷却部に送り水分を回収した。
- ②加熱条件：発振器の出力、試料温度、キャリアーガスの流量などを考慮し、複数の試料を処理するための最適水分抽出条件を検討した。
- ③水分回収率：最適水分抽出条件で松葉からの水分回収率を種々の冷却部を用い求めた。

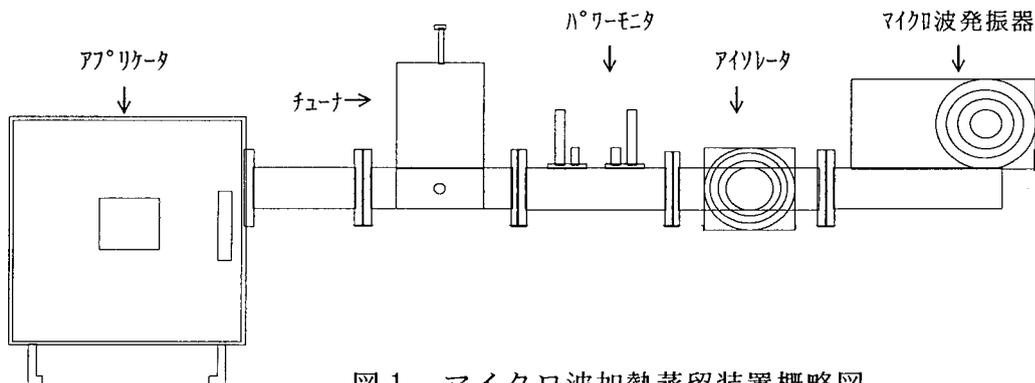


図1 マイクロ波加熱蒸留装置概略図

【結果と考察】

マイクロ波加熱を利用して複数の陸上指標生物を同時に処理し水分抽出を行うことは十分可能であると考えられる。この方法により真空蒸留や減圧蒸留などで数時間を要していた試料処理時間を数十分の一に短縮することが可能である。しかし、今回作製した装置には工業用マイクロ波発振器を用いたため出力が大きく温度調整が難しいという欠点があった。この欠点の解消には発振器を家庭用電子レンジ程度の出力のものする必要があると考えられる。また、近年、指標生物であるヨモギの減少や松食い虫による松の木の立ち枯れなどの被害が多いため新しい指標生物についても検討した。その詳細は当日報告する。

Microwave Assisted Extraction of Water from Environmental Samples for
Radioactivity Monitoring
Yamaguchi, Y., Saito, T.

[はじめに] 焼却されるごみの約半分は紙類である。ごみの焼却の結果環境に排出される放射能について検討するためには、紙類に含まれる放射能について研究する必要がある。前報¹⁾においては、新聞および情報用紙に含まれる放射性核種の濃度を測定し、紙類の焼却により環境に放出される放射能について、石炭の放射能含有量との比較により考察を行った。紙類全体に関しての放射能含有量を知るためには、他の種類の紙や紙製品についても測定が必要である。そこで、本研究においては、雑誌等について天然放射性核種 (^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{40}K) およびフォールアウト核種 (^{137}Cs) の放射能を測定した。

[実験] 1999年または2000年にわが国で発行または販売された雑誌、文庫本、コピー用紙・印刷紙およびノートブックを試料とした。各紙試料は、必要に応じて切り、重ねて一定の大きさとし、ポリエチレン袋に二重に密封して測定試料とした。各試料は、密封後1カ月間以上放置した後、 100cm^3 ゲルマニウム半導体検出器を装備したガンマ線スペクトロメータにより3~4日間測定した。

[結果と考察] 測定した21試料の ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{40}K および ^{137}Cs の濃度範囲は、それぞれ0.4-9.1、0.1-35.3、0.1-36.7、2-26 および0-2.2 Bq kg^{-1} であった。試料を種類別に分類し、それぞれの種類について放射性核種の濃度の平均値を求めた。その結果を表1に示す。それぞれの種類については、試料間で放射性核種の濃度のばらつきは小さかった。表1からわかるように、種類によって含まれる放射能の濃度が大きく異なる。文庫本、写真週刊誌およびカラー雑誌には、天然放射性核種が多く含まれている。また、一般週刊誌の ^{137}Cs の含有量が高いことがわかる。

表1. 紙類に含まれる放射性核種の濃度

種類	試料数	平均濃度 (Bq kg^{-1})*				
		^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	^{40}K	^{137}Cs **
文庫本	5	5.4	21.5	23.7	18.8	N.D.
写真週刊誌	3	6.5	19.9	20.3	11.7	0.04
カラー雑誌	2	6.0	12.0	12.4	13.4	N.D.
一般週刊誌	3	2.8	5.9	6.4	9.3	1.21
漫画週刊誌	3	1.0	2.6	2.8	5.2	0.06
コピー用紙・印刷紙	3	0.7	0.3	0.5	2.6	N.D.
ノートブック	2	1.6	4.1	4.7	5.5	N.D.

* N.D.: 検出せず。

** ^{137}Cs 濃度は補正し2000年1月1日における値とした。

[参考文献]

1. 小橋浅哉, 第41回放射化学討論会(熊本)(1997). A. Kobashi, *Radioisotopes*, 46, 92 (1997).

Radioactivity content of papers (II)

Kobashi, A.

北投温泉の Ra-224/Ra-228 放射能比のモデルによる考察

(熊大理¹・九大院理¹・中原大化²・台湾大農化³) ○草野祐也・百島則幸・杉原真司¹・黄 金旺²・呉 嘉文³

【はじめに】

台湾・台北市郊外の北投温泉は放射能鉱物である北投石 ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$) を産出することで知られている。我々は 1996 年から温泉水の放射能測定を行っているが、この 3 年間にわたり異常に高い Ra-224/Ra-228 放射能比を検出している¹。その放射能比は 6~7 であり、娘核種の Ra-224 が親核種の Ra-228 に比べ高濃度である。放射平衡から大きくずれたこの放射能比を説明するため、地下経路で北投石が沈殿するモデルを構築し検討を行った。その結果、北投温泉水に見出される高い Ra-224/Ra-228 放射能値を説明することができた。

【モデルの構造】

モデルでは地熱水の地下経路中で Ra-228 を含む北投石が沈殿し、そして北投石中で生成した Ra-224 が地熱水に溶解して供給されていると考える。地下経路中における地熱水からの Ra-228 沈殿率および北投石からの Ra-224 溶解率は一定とし、Ra-228 と Th-228 は溶解しないとした。北投石中の Ra-224 は α 壊変の反跳のため Ra-228 より溶出し易いことが知られている²。計算は一日ステップで行い、北投石の沈殿は連続的に起こっていくが、表面からある深さまでの沈殿層が Ra-224 の地熱水への供給源となっていると考える。モデルパラメータは、Ra-228 沈殿率、Ra-224 溶解率、Ra-224 供給層の厚み、地下経路の長さであり、地熱水の Ra-224/Ra-228 初期放射能比は 1 とする。

【結果と考察】

溶脱モデルと成長モデルの二つについて検討した。溶脱モデルは、完全な放射平衡の状態にある北投石に地熱水が接触し Ra-224 が溶解していくモデルであり、一方、成長モデルは、北投石が存在しない地下経路中で Ra-228 の沈殿、Ra-224 の溶解が起こり北投石が成長していくモデルである。すべてのパラメータを同じにした場合、両モデルとも定常状態に達したときの温泉水の Ra-224/Ra-228 放射能比は同じ値になった。放射能比の動向に最も影響を与えるパラメータは、Th-228 量を決める Ra-228 沈殿率であった。さらに、Ra-224 供給層の厚みと Ra-224 溶解率も影響した。北投石中の Ra-224 供給源である Th-228 量が増えると放射能比は上昇する。従って、Ra-228 沈殿率あるいは Ra-224 供給層の厚みのどちらが大きくなっても放射能比は大きくなる。また、

Ra-224 溶解率が大きくなると放射能比は上がるが、Ra-224 の供給量は Th-228 で決まっているためその放射能比の上昇は緩やかである。もう一つのパラメータである地下経路の長さは、温泉水の放射能強度には関係するが放射能比には影響を与えなかった。このシミュレーション結果から考えると、この 3 年間の測定で 2 度起こっている放射能比の低下 (約 3) は、地下熱水の流量あるいは流速が変化したことで、パラメータが変動したためであると考えられる。

¹ 第 42 回放射化学討論会要旨集、p.79 (1998)

² 環境放射能研究会プロシーディング、高エネルギー加速器研究機構、つくば、2000 年 3 月 30-31 日

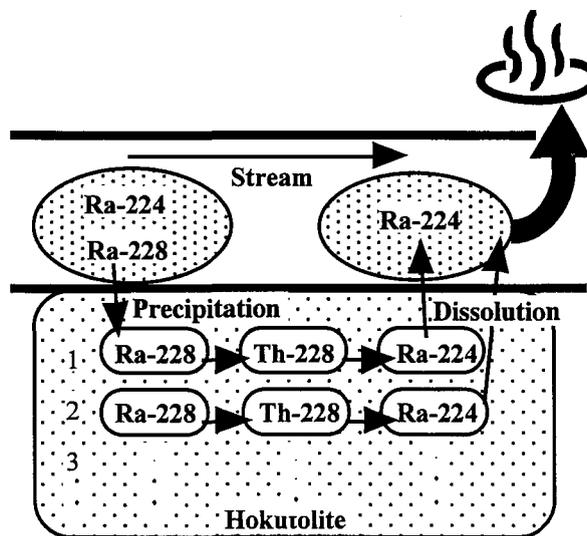


Fig.1 A model of Ra-224 supply system

Simulation of Ra-224/Ra-228 activity ratio in Peitou hot spring water

Kusano, Y., Momoshima, N., Sugihara, S., Wang, H. C., Wen, W. C.

Retrospective dosimetry using luminescence by blue stimulation from quartz at JCO

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University)

○D.G. Hong and T. Hashimoto

Optically stimulated luminescence (OSL) phenomena involve the optical activation of charge carriers (electron and hole) trapped within metastable energy levels of a non-conducting crystal due to exposure to ionizing radiation and their radiative recombination. In the process of detection the luminescence is generally measured in a different spectral region from the stimulating light with suitable filters. Whereas OSL have been applied extensively to dating up to now, similar techniques can be used for retrospective dosimetry of areas affected by nuclear accident[1]. Single aliquot additive dose method and single aliquot regeneration added dose (SARA) protocol, originally developed for the dating analysis, are applied to estimate the retrospective dose using luminescence by blue stimulation from unheated quartz collected in the accident site, JCO Tokai, Japan.

The quartz sample used comes from a core part in a semitransparent bottle of silica sand (manufactured less than a few years by Kanko Chemical Co.) collected around the Uranium Conversion Building (UBG) which is located at about 50m away from the critical accident place. Lower temperature peaks in the thermoluminescence measurement were confirmed the quartz was irradiated of late. All measurements were made using an automated system, with computer control of sample position, exposure to ^{90}Sr beta source, a heater and 16 Nichia blue light emitting diodes for stimulation[2]. Luminescence was detected by a photomultiplier preceded by a combination of filters, Chance HA3 and Schott DUG 11, at room temperature.

Retrospective dose rate for the unheated quartz sample collected at JCO using the two methods were determined as $72\pm 14\text{mGy}$ and $76\pm 11\text{mGy}$, respectively. They were consistent with the values determined by thermoluminescence, for the various materials collected in a similar site[3].

[1] Botter-Jensen L. and Mackeever S.W.S. *Radiat. Prot. Dosim.*, **65** (1996) 273.

[2] Hong D.G. and Galloway R.B. *Nucl. Instrum. Meth. B.*, **160** (2000) 59.

[3] Hashimoto T. et al., *Journal of Environmental Radioactivity*, **50** (2000) 97.

シリコンオイルを利用したラドン捕集方法の検討

(いわき電子) ○広瀬尚幸、露崎典平、山本博康

(東北大金研大洗) 三頭聰明、原 光雄

1. まえがき

自発的な自然崩壊で放出される α 線を直接半導体検出器で検出し、ランダムに計測される α 線による信号の時間間隔をクロックパルスで計測すれば、その計測数は完全な自然乱数となる。また、その時間間隔は指数分布になることが良く知られ、この指数分布から容易に確率を作成する事ができる。いわき電子では、この原理を利用してワンチップの乱数発生器を開発し、確率発生器の開発を進めている。同じ原理に基づく乱数発生器は、IC カードや携帯端末に必要な乱数発生器として利用することも可能である。そのためには、リサイクル負荷が少なく安全性の大きい密封小線源の開発が、必要不可欠となる。現在、初期の使用核種として人工核種でごく微弱線源である約100Bqの ^{244}Cm を購入し、量産に向けて工程上の問題点の検討を行なっているが、できるだけ早い時期に自然界に存在する天然核種である ^{210}Pb 線源に切替えることを、最優先開発課題として検討を進めている。そのために、地下水中の ^{222}Rn 含有量調査、及びシリコンオイルを利用した大気中からのラドン捕集方法等の検討を行なっており、これまでに得られたデータを報告する。

2. 実験とその結果

2-1. 地下水からの ^{210}Pb の捕集

各地の井戸、湧水、温泉水等の自然水中の ^{222}Rn の溶解量を、 ^{214}Pb の γ 線(352KeV)によって測定した。調査した自然水(福島県三春町の温泉水)には最大1000Bq/dm³の ^{222}Rn が含まれていた。それを利用して、トルエンとシリコンオイルへの ^{222}Rn の抽出を検討し、シリコンオイルがトルエンに匹敵するすぐれたラドンの溶剤であることを確認した。

2-2. 空気浄化フィルターからの ^{210}Pb の回収

いわき電子いわき工場のクラス10000のクリーンルームにおいて約2年間使用したHEPAフィルターの濾材を解体し、 ^{210}Pb の捕集量を測定し、HEPAフィルター1台あたり約5000Bqの ^{210}Pb が捕集されていることを確認した。濾材からの ^{210}Pb の回収方法を検討したところ、0.5M以上の硝酸溶液によって大部分の ^{210}Pb が回収できることが判明した。

2-3. ラドンの直接捕集法の検討

^{210}Pb は、ウラン系列の ^{222}Rn (半減期 3.824d)の崩壊により生成される。 ^{210}Pb 線源の量産を可能にするためには、エアロゾル起源の ^{210}Pb をHEPAフィルター等で捕集するより空気中の ^{222}Rn を直接捕集する方が有利である。その可能性を検討する為、スクラバー方式によるラドン捕集装置を試作した。ラドン捕集溶剤は安全性と安定性の点から、シリコンオイル(粘度 10mm²/s (10cSt), 引火点約 200°C)を選定した。空気との接触面積を確保する為に、ナイロン製ビーズ球を入れたラドン捕集塔内にシリコンオイルを上方から重力落下させ、外気は下方からオイル落下方向に対抗させて取り込んだ。

7月19日現在までの積算50m³の空気の通気実験では未だ有意な量の ^{210}Pb の捕集は確認されていない。

Radon-222 and Lead-210 Collection System Utilizing Silicone Oil as a Solvent

Hirose.N., Tsuyuzaki.N., Yamamoto.H.

Mitsugashira.T., Hara.M.

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(Ⅲ)

(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、加速器トンネル内に照射チェンバーを設置して放射化した空気をサンプリングし、加速器運転中に生成している放射性エアロゾルの粒径分布などを測定してきた。本年は、今まで報告してきた¹¹C、⁷Be、²⁴Naなどの放射性エアロゾルおよび非放射性エアロゾルの粒径を総合的に議論し、その生成機構について考察する。

2. 実験

高エネ研の12GeV陽子シンクロトロン(EP2)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 m³)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(図1)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(導入速度約4~60 m³/h)、生成したエアロゾルの粒径分布と濃度を測定した。粒径分布測定にはスクリーン型の拡散バッテリーを用い、エアロゾルを拡散バッテリーに導入した時の透過率から粒径を算出した。放射性エアロゾルの濃度は、エアロゾルをフィルターに捕集して、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濃度測定にはCondensation Particle Counter (CPC)を使用した。さらに非放射性エアロゾルの粒径分布に関しては、走査型モビリティ粒径分析器(SMPS)も一部併用して、分布型を確認した。

3. 結果および考察

図2に得られた粒径の一部を示す。横軸は空気の照射時間(チェンバー内の滞留時間)である。⁷Beの粒径(半径)は、10~40 nm、非放射性エアロゾルについては、6~30 nmとなり、常に放射性エアロゾルの粒径は非放射性エアロゾルよりも大きくなった。照射時間が長いほど粒径が大きくなる傾向は、チェンバー内に留まっている間のエアロゾルの凝集によって基本的に説明できる。また²⁴Naの粒径は⁷Beと非常によく一致し、同一の機構により生成することが示唆される。¹¹Cは照射時間が短い場合に⁷Beに比較して大きな粒径となる傾向があった。¹¹Cは他の多くの核種と異なり、ほとんどが放射性ガスとしてトンネル空气中に生成する。¹⁾ このためエアロゾルへの放射性ガスの吸着(溶解)が、放射性エアロゾルの生成に大きく関与している可能性がある。放射性エアロゾルの粒径が非放射性エアロゾルに対し常に大きい事実は、放射性エアロゾルの生成に、非放射性エアロゾルに放射性核種が付着する機構が関与していること^{2,3)}を示唆している。今回は、エアロゾルの凝集等のモンテカルロ法による粒径変化のシミュレーションなどを通して、実験結果を解釈し、生成機構を議論する予定である。

文献 1) A. Endo et al., *Proc. of 10th International Congress of International Radiation Protection Associations*, P6a-336 (2000); 2) H. Muramatsu et al., *Appl. Radiat. Isot.*, **39**, 413-419 (1988); 3) Y. Oki et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 501-505 (1999).

Characterization of radioactive aerosols formed in air of a high-energy proton accelerator tunnel (III).

OKI, Y., ENDO, A., KANDA, Y., KONDO, K.

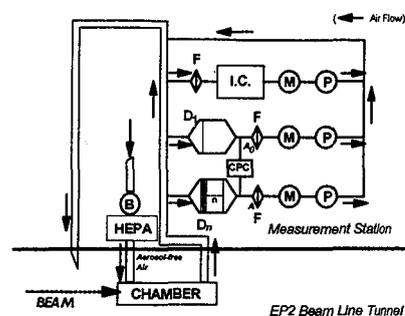


図1 実験ステーション概略図

D₁, D_n: Diffusion battery, F: Filter, M: Mass flow controller, P: Pump, B: Blower, I.C.: Ionization chamber

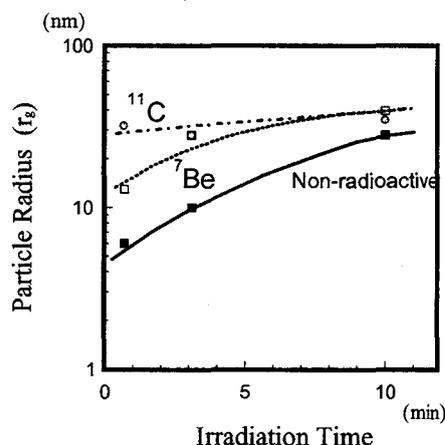


図2 粒径と照射時間との関係

JCO 臨界事故による銀製品および硬貨の放射化
(金沢大学 LLRL) ○小村和久、村田祥全、室山俊浩

はじめに

JCO の臨界事故により環境に漏洩した中性子によって様々な物質が放射化された。科研費調査班で採取した 400 点を超える環境試料のうち金製品、土壌、試薬、ステンレス製品、食卓塩等から生成した中性子誘導核種の生成量と距離依存性についてはすでに報告されているが、未発表の銀製品および硬貨の測定結果について報告する。

試料

銀貨をふくむ銀試料では ^{109}Ag の中性子捕獲反応($4.4 + 87\text{ barn}$)により半減期 249.8 日の ^{110}Ag がまた 5 円、10 円、50 円、100 円、500 円および US の 25、50 セントおよび 1 ドル硬貨、1 ペルーおよび台湾のコインである。これらのコインには ^{65}Zn (244.26d), ^{58}Co (70.82d), ^{60}Co (5.2714y)等が生成するものと推定される。これらは半減期が比較的長く、コバルトを除いて中性子捕獲断面積が小さいので生成量はあまり高くないが、複数の試料を入手でき、生成量の距離依存性についての情報も得られる貴重な試料である。

今回、測定した試料は主として 10 月 8 日にの第一次サンプリング行動で収集したが、他のルートから入手したコイン試料も測定した。

測定結果

生成量が極めて低いために、すべての試料は尾小屋地下測定室の極低バックグラウンド Ge 検出器を用いて最長 1 週間に及ぶ測定をおこなった。

図 1 に銅貨および銀貨の γ 線スペクトル例を示す。銀貨ではウラン転換棟から約 400m 以内で ^{110}Ag を検出したが、200m を超えると銅貨中の ^{65}Zn の検出は容易ではなかった。 ^{58}Ni の (n,p)反応による ^{58}Co は極く近くの試料でのみ検出される一方、 ^{60}Co は多数の試料で検出された。 ^{60}Ni (n,p) ^{60}Co ではなく不純物としてふくまれる Co から生成したものと考えられる。

距離と生成量について他の試料での結果との比較結果についても報告する。

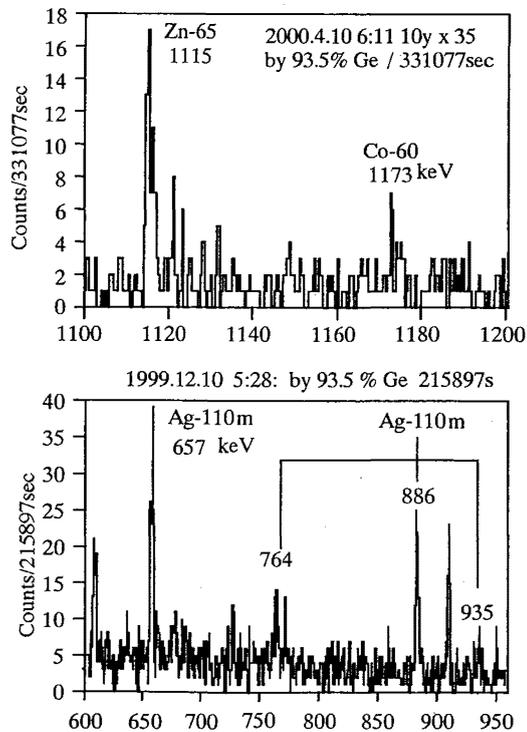


図 1 JCO臨界事故による銅(上)と銀貨(下)の放射化

Activation of silver items and coins by JCO criticality accident.

Komura, K., Murata, Y., Muroyama, T.

JCO臨界事故被ばく作業員の骨中 β 放射性核種の測定
 (放医研) ○渡辺嘉人、湯川雅枝、宮本霧子、西村義一、村松康行、
 武田洋、光野冬樹、上島久正、平間敏靖、明石真言

[目的] JCO臨界事故において被ばくした作業員の中性子線被ばく線量評価に資するため、亡くなられた作業員から提供を受けた骨試料について ^{32}P 、 ^{45}Ca の分析を行った。骨はリン酸カルシウムを主体にして構成されており、熱中性子線による $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ および $^{44}\text{Ca}(n, \gamma)^{45}\text{Ca}$ 反応で生成された ^{32}P 、 ^{45}Ca の全身各部の骨における比放射能分布を明らかにすることにより、中性子線被ばく時の作業員の姿勢や線源との位置関係についての情報を得ることができる。エネルギー弁別法と化学分離法との2種類の方法によって ^{32}P 、 ^{45}Ca の分離定量を行った結果について報告する。

[方法] 2名の被ばく作業員について、それぞれ全身の14ヶ所の部位から骨試料(約1~10g)の提供を受けた。-20°Cで凍結保存した試料は凍結乾燥後450°Cで灰化し、メノウ乳鉢を用いて粉末にした。約0.5gの粉末試料について、低バックグラウンド β 線スペクトロメータ(ピコベータ、富士電気)による β 線の測定を行った。マルチチャンネルアナライザーにより、 ^{32}P (最大エネルギー:1.711 MeV)と ^{45}Ca (最大エネルギー:0.257 MeV)を弁別して定量することを試みた。また、0.2gの粉末試料について硝酸で湿式灰化した後に常法に従って ^{32}P と ^{45}Ca の化学分離を行い、それぞれの核種について β 線スペクトロメータによる測定を行った。試料中のPとCaの安定同位体の濃度をICP発光分光分析法により定量し、 ^{32}P と ^{45}Ca の比放射能を求めた。

[結果と考察] 事故後80日あまりで亡くなった被ばく作業員の骨粉末試料の β 線スペクトルには、 ^{32}P の明瞭なピークが観察された。しかし ^{45}Ca のピークには ^{32}P のピークのテールがかぶさってしまうだけでなく、試料に含まれる天然放射性核種の ^{40}K がバックグラウンドとなるため、 ^{45}Ca の正確な定量には化学分離が必要であった。化学分離による定量の結果、 ^{32}P と ^{45}Ca の比放射能に骨の部位による大きな差異があることが明らかとなり、中性子線被ばくが全身に対して不均等であったことが示された。こうした比放射能の分布に関して ^{32}P と ^{45}Ca の間で高い相関が認められ、どちらの核種とも、骨盤、大腿骨でもっとも比放射能が高かった。このことは、当作業員が体の中央部を中心に中性子線被ばくを受けた事を示している。

事故後200日あまりで亡くなった被ばく作業員の骨試料からは、すでに半減期14.26日の ^{32}P は検出不可能であった。半減期163.8日の ^{45}Ca は粉末試料の β 線スペクトル上でピークが認められたが、微量のため化学分離による定量が必要だった。当作業員の場合にも骨の部位による ^{45}Ca 比放射能の違いが認められ、被ばく時の線源との位置関係の推定が可能であった。

Determination of ^{32}P and ^{45}Ca in bone samples taken from the victims exposed to high-dose neutron irradiation at the criticality accident in Tokai-mura

Watanabe. Y., Yukawa. M., Miyamoto. K., Nishimura. Y., Muramatsu. Y., Takeda. H., Kouno. F., Jyousima. H., Hirama. T., Akashi. M.

ラドン濃度より見た山地小流域の地下水の流出特性

(大妻女子大社会情報¹, 大阪教育大学自然科学系²)○堀内公子¹, 坂田奈緒², 中村知史², 小林正雄²

1. はじめに

近年, 宅地開発やゴルフ場造成にみられるように, 大規模な土地開発が上流域にまで及んでいる。これらの土地改変は自然の水循環系を変化させるだけでなく, 山地崩壊や, 河川水・地下水汚染などの災害や水質循環変化の要因にもなっている。これまで, 山地小流域の流出に関して数多くの調査・研究が行われ, 山地部では降雨流出時における総流出量の約90%が地下水流出成分によって占められていることが分かって来た。しかしこれらの多くは自然環境にある流域での調査例であり, 観測期間も短い。しかし, 土地開発による人工改変地域や地滑り地域を含む流域の流出過程や水循環系の変化が顕在化するまでの期間は相当長期に及ぶと予想され, そのような流域の流出特性を把握するためには長期間の調査・研究が必要と考えられる。本研究では地形・地質及び土地利用形態など, 場の条件が異なる3つの小流域の流出特性を明らかにすることを目的とし, 1998年6月(ラドンは10月)より調査を開始し現在も継続中である。調査はラドン濃度, 降水量, 流量, 地下水位の観測および水質調査等である。

2. 対象流域の概要と調査方法

調査流域は大阪と奈良の県境, 金剛山地と生駒山地の境に位置する寺山の裾野で, 大和川の南側に広がる丘陵地の一角の3流域で, 第1は流域内に断層が分布する地すべり地を含む流域(流域Iとする), 第2は自然流域(流域II), 第3は山地の一方の斜面を削った土, 岩石で谷筋を埋めた人工改変流域(流域III)である。各流域の面積, 地質条件などを表1に示す。ラドンは月2回, その外は毎週1回ほぼ定期的に行なったが多降雨時には随時実施した。

表1 流域の特性

流域名	I	II	III
流域面積 (km ²)	0.042	0.035	0.068
平均標高 (m)	70	131	131
平均傾斜 (度)	10	13	13
植生	果樹園	果樹園	人工改変
地質	大阪層群 安山岩類	寺山デイサイト	
流出	人工排水	河川水	人工排水

3. 結果および考察

流域Iは放射状に打ち込んだ6本の排水パイプから流出する水を試料水として採取し調査を行なったが, 水質の違い及びラドン濃度の違い等から帯水層の違いが推定された。また流域Iは他の流域からの浅層地下水と深層地下水の浸透水が供給されているので, 単に地質や帯水層の違いだけではなく他の流域から供給される浸透水の水質の差異に起因するとも考えられる。

1999年3月16日16時40分頃, 近畿地方では滋賀県北部を震源地とするマグニチュード5.2, 大阪南部で震度2の地震が観測された。この際断層や地滑り地域を含む流域Iで地震前後にラドンとSiO₂濃度の経時変化に特異な変動が観測された。

流域特性の異なる3つの山地小流域, 地滑り地を含む流域(流域I), 自然環境が保たれている流域(流域II), 土地改変地域を含む流域(流域III)に置ける水質調査の結果次のことが明らかになった。

1. 溶存成分濃度は地震発生前後の流域Iを除き季節変化は認められなかった。
2. 水質組成は, 流域IでNa-Cl型とNa・Mg-HCO₃型(Mg・Na-HCO₃型)の2つのタイプがあり, 流域IIはNa-Cl・SO₄型, 流域IIIはNa-HCO₃型となり流域により違いがみられた。
3. 総濃度は, 流域Iが最も高く, 流域III, 流域IIの順に低い。特にSiO₂濃度に顕著な違いがあった。
4. 流域Iでは, ラドンとSiO₂濃度には地震発生前後に特異な変動が観測された。

参考文献

1. 堀内等 第52回日本温泉科学会大会 10 (1999)

Special flow properties of groundwater in a small mountainside area by using radon concentration

Horiuchi K., Sakata N., Nakamura T., Kobayashi M.

核融合研における大気中トリチウムモニタリング

(核融合研・安全管理セ¹, 日本空調サービス²)○篠塚一典¹, 山西弘城¹, 宇田達彦¹, 佐久間洋一¹, 小坂尚樹², 辻 成人²

[はじめに]

核融合科学研究所では大型ヘリカル実験装置(LHD)を主装置として、プラズマ閉じ込め及び定常運転のための物理、技術の開発が進められている。LHD 実験の第 II 期計画では重水素プラズマに重水素ビーム加熱を行う D-D 実験が計画され、この際 D-D 核反応により年間最大 370GBq のトリチウムの生成が予測されている。発生トリチウムの大部分(~99%)はトリチウム除去装置により除去を行い、残りの僅かが環境中に排出される計画となっている[1]。

環境大気中のトリチウムは、主として水蒸気状、水素状、メタン状の化学形別で存在する。当研究所では、以前から九州大学との共同研究によって [2]、環境トリチウムのモニタリング手法の確立及び変動要因の解明を目的とし、当地区の大気中における上記 3 化学形のトリチウムの弁別捕集-分析を行ってきた。しかし、地理的な制約のため分析は年数回に限られていた。

このような状況を踏まえ、環境レベルに対する実験起因のトリチウムの寄与をモニターし、また D-D 実験開始前に大気中トリチウムに関するバックグラウンド変動のより詳細な情報を得るため、大気中トリチウム監視系の整備を行っている。

[検討]

モニタリングポイント決定のため、はじめに気象観測データの整理及びこれを基に排出気体の年間地表平均濃度の試算を行った。観測データは風向、風速、日射量等に関する時系列データとして得られ、データ処理は、発電用原子炉施設の安全解析に関する気象指針[3]に沿って行った。得られた風向頻度分布は、研究所の北東方向及び南西方向に卓越しており、また年間地表平均濃度の最大濃度点は風下方向のほぼ研究所の敷地境界に相当することから、モニタリングポイントとしては、研究所の北東側及び南西側の敷地境界を想定した。

図に大気中トリチウム捕集装置の概要を示す。当研究所での常用に合わせて、岡井ら[2]の装置に若干の変更を行い、H₂酸化触媒には市販のアルミナ担体のものを用いている。本装置は大気中の HTO 成分を初段のモレキュラーシーブトラップに捕集する。残った乾燥空気に無トリチウム水から電解水素ガス及び、ポンベからメタンガスをキャリアーとして添加し、段階的に HT 成分、CH₃T 成分を触媒で酸化後、水としてモレキュラーシーブトラップに捕集する構造となっている。各捕集水は加熱回収し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによってトリチウム濃度を測定する。現在のところ、適当な触媒及び酸化条件の検討を行っている。

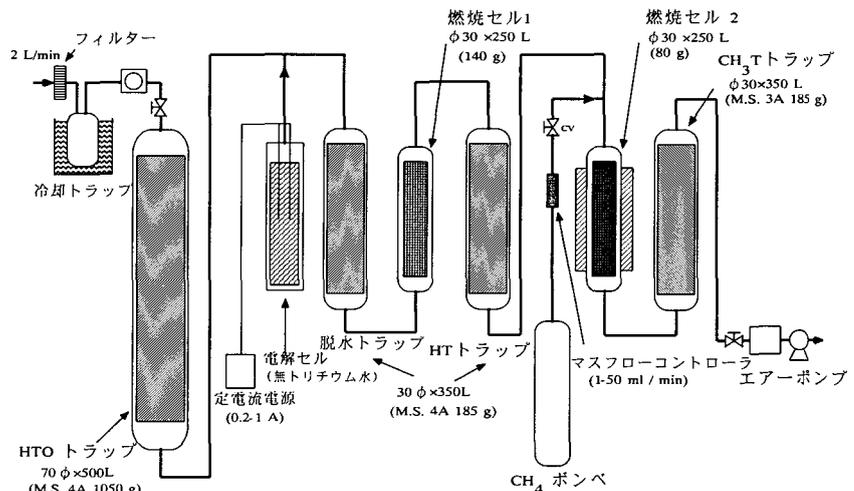


図 大気中トリチウム化学種別分別捕集装置

[参考文献]

- [1]山西弘城, 佐久間洋一, 中村尚司, プラズマ核融合学会誌, 74, 692-735, (1998)
 [2] Okai, et al., The 5th low level counting conference using liquid scintillation analysis, 12-17 (1996).
 [3]改訂 9 版原子力安全委員会安全審査指針集, 163-363 (1998).

Development of environmental tritium monitoring system at Toki site.

○Shinotsuka. K., Yamanishi. H., Uda. T., Sakuma. Y., Kosaka. N. and Tsuji N.

日本海地域における宇宙線生成核種 ^{35}S と SO_4^{2-} 降下量(金沢大 LLRL、福井衛研¹、気象研²) ○舟津 優、山本 政儀、
小村 和久、徳山 秀樹¹、松浦 廣幸¹、五十嵐 康人²

【はじめに】

大気中に存在する硫黄化合物は、酸性雨との関係からその発生源、輸送、循環など、最近では硫黄の同位体比も利用してさかんに研究されている。硫黄同位体の中でもう一つ利用可能な硫黄として、放射性の ^{35}S ($T_{1/2}=87.5\text{d}$ 、 β^-) がある。この核種は成層圏及び対流圏上層で宇宙線と Ar との核反応により生成し、地上の硫黄発生源と異なり、同緯度では比較的均一な生成密度を持っている。生成した ^{35}S は速やかに酸化され、その後の挙動は他の安定同位体と同様であると考えられている。日本海側における酸性雨については、特に冬期の季節風の強い時期に pH が低くなり、東アジア諸国からの硫黄酸化物の長距離輸送が懸念されている。

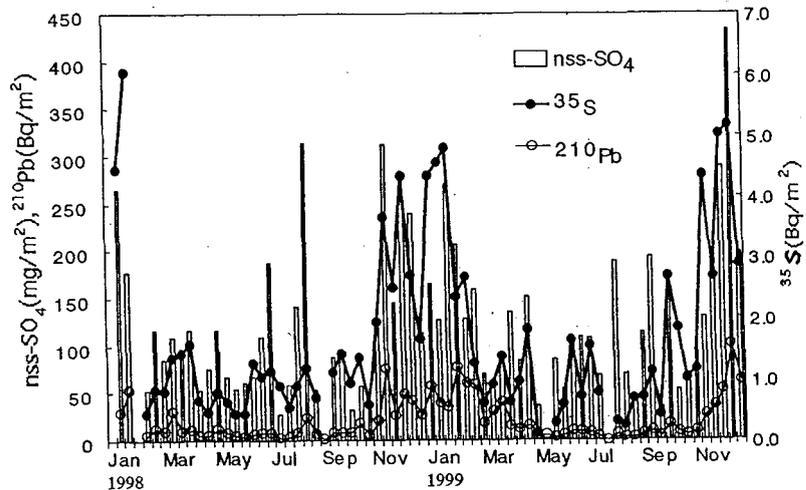
本研究では、硫黄の挙動等を知るためのトレーサーとして ^{35}S を利用する可能性について、石川県辰口町で 1998 年から降下物中の ^{35}S と硫酸イオンの降下量の関係など、同時に測定してきた ^7Be 及び ^{210}Pb も交えて検討した結果を報告する。

【実験方法】

降下物試料は当研究施設屋上にて 1998 年 1 月から約 10 日間毎に採集 (受水面積 0.74m^2) し、試料重量を測定後、化学成分測定用に 300ml 分取 (直ちに $0.45\mu\text{m}$ フィルターでろ過) した。その後、試料を直接陽イオン及び陰イオン交換樹脂 (Graver Company 社製 POWDEX) を充填した 2 段カラム (直径 5cm、下部カラムに各 40g、上部カラムに各 30g) に通して放射性核種を含む懸濁物及び溶存イオンを捕集した。乾燥・混合した樹脂を測定線源としてまず γ 線スペクトロメトリーにより ^7Be 及び ^{210}Pb を定量した。測定後、4M HCl で樹脂から硫黄を浸出させ、鉄共沈操作後 Ba キャリアを加えて硫黄を硫酸バリウムとして回収した。沈殿を乾燥した後、炭酸ナトリウムで融解した。融解物を水で溶解させ生じた炭酸バリウムをろ別後、ろ液に HCl を加え炭酸を分解して蒸発乾固した。生じた乾固物を水で一定容 (20ml) とし、シンチレーター (Packard 社製 Hionic-Fluor 80ml) と混合し液体シンチレーションカウンター (Aloka LB3) で ^{35}S の β 線を測定した。クエンチングの補正には効率トレーサー法を用いた。降下物中の主な化学成分はイオンクロマトグラフで測定した。

【結果と考察】

1998-1999 年の 2 年間に亘って 10 日間毎に測定した降下量の季節変動を Fig. 1 に示した。図に示すように ^{35}S 、 ^{210}Pb 、 nss-SO_4^{2-} の降下量は明らかに晩秋から冬季に高く春-夏季に低い傾向を示す。 ^7Be についても同様な結果が得られた。このようなパターンは、太平洋側での春季と秋季にピークを示すパターンとは全く異なる。 ^{35}S 、 ^{210}Pb 、 ^7Be 、 nss-SO_4^{2-} の 1999 年の年間降下量は、それぞれ、 62.2 Bq/m^2 、 865 Bq/m^2 、 5158 Bq/m^2 、 4.5 g/m^2 であり、11~2 月までの冬季間の降下量は、全降下量の 66.3、71.4、67.8、53.5 % を占めている。 nss-SO_4^{2-} の割合が ^{35}S 、 ^{210}Pb 、 ^7Be と比べて多少低い。最も興味ある $^{35}\text{S}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ (Bq/mg-SO_4^{2-}) 値は、秋-冬季 (1.02 ± 0.50) が春-夏季 (0.62 ± 0.35) より高い傾向にあり、変化していることが示唆される。10 日間毎の降下量に対する $^{35}\text{S}/^7\text{Be}$ 放射能比は、季節変動が少なく平均 0.0125 ± 0.0034 で成層圏での生成率から予想される比の変動範囲内にある。 $^{35}\text{S}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 値の変化原因について、さらに検討を行っている。

Fig.1 1998~99 年の ^{35}S 、 ^{210}Pb 、 nss-SO_4^{2-} 降下量の季節変動Cosmogenic radionuclide ^{35}S and sulfate depositions in the Sea of Japan side

Funatsu.M., Yamamoto.M., Komura.K., Tokuyama.H., Matsuura.H., Igarashi.Y.

高有機物量の土壌・土壌抽出物に含まれる微量ウラン等の分析
一分離効率の検討

(京大炉、近大炉¹) ○藤川 陽子、池田恵美¹、福井正美

著者らは、環境中のウラン同位体に関するこれまでの研究 (Fujikawa et al., 2000) において、有機物量の多い土壌等の環境試料から米国 EICHRON 社製 U-TEVA 樹脂を用いてウランを分離する場合、有機物量の少ない試料の場合に比して、ウランの化学的分離効率が、しばしば低くなる (20%未満) ことを見出してきた。低い分離効率は特に U-234 のように低存在比の同位体を質量分析法で測定する際に大きな問題となる。本研究では、試料の前処理方法を様々に変化させて U-TEVA 樹脂によるウランの回収率を検討し、ウラン分離に最適な前処理操作を検討した。

実験方法

褐色森林土および黒ボク土 (ともに有機物の多いA層から採取)、試薬メーカーから市販されているフミン酸3種 (メーカー名をとって Aldrich-HA, 和光-HA., Fluka-HA と各々略称)、黒ボク土から抽出したフミン酸1種を、ふっ酸・硝酸・過塩素酸で全分解した後、蒸発乾固して、最終的に 2 N の硝酸溶液とした。これを U-TEVA 樹脂を用いたカラム法による化学分離に供し、分離前後の溶液中の U-238 濃度を誘導結合プラズマ-質量分析装置(ICP-MS)により測定定量して、ウランの回収率を算定した。酸分解に先立つ前処理法としては、風乾試料について、(1)粉砕処理のみ、(2)粉砕処理後、510°C灰化、(3)粉砕処理後、Co-60 ガンマ線 680kGy 照射、の3通りについて、比較検討した。

実験結果および考察

えられたウランの分離回収率を、表1に示す。土壌については、510°C乾式灰化で50%を超える回収率が得られたが、フミン酸の場合、試料によっては、乾式灰化よりもガンマ線照射によって回収率が向上する場合があった。ただし、ガンマ線照射の場合、試行間の回収率のばらつきが大きかった。

表1. 有機物の多い環境試料からのウランの化学分離回収率

前処理法 試料名	粉砕のみ	510°C乾式灰化	ガンマ線 680kGy 照射
褐色森林土	17±1 %	56±14 %	90±2 %
黒ボク土	15±1 %	105±1 %	100±5 %
Aldrich-HA	5 % ^{*1}	6±1 %	35±22 % ^{*2}
和光-HA	7 % ^{*1}	100±1 %	36±29 % ^{*2}
Fluka-HA	12 % ^{*1}	51±25 %	30±22 % ^{*2}
黒ボク土フミン酸	実施せず	9 % ^{*1}	59±36 %

¹ 1回しか試行せず。^{*2} 6回の試行の平均値

References

Fujikawa, Y. et al., Variation in Uranium Isotopic Ratios ²³⁴U/²³⁸U and ²³⁵U/total-U in Japanese Soil and Water Samples —Application to Environmental Monitoring, Proc. of IRPA10, P-4a-238,2000

Analysis of Trace Amount of Uranium in Organic Soil and Organic Soil Extracts
- Examination of Chemical Separation Yield

Fujikawa, Y., Ikeda, E., Fukui, M.

(1気象研地球化学、2島津、3林栄、4関総、5ドイツBfS-IAR) 五十嵐康人¹、青山道夫¹、○根本和宏¹、宮尾孝¹、広瀬勝己¹、伏見克彦¹、鈴木幹彦²、安居茂夫²、浅井康裕³、青木巖³、山本茂夫⁴、藤井憲治⁴、Hartmut Sartorius⁵、Wolfgang Weiss⁵

<はじめに> Kr-85(半減期:約11年)は、核燃料再処理施設からの放出を主発生源とする。Kr-85の大気中濃度(約1.3Bq/m³)は、放射壊変による除去を上回る量が放出されているため、年々、約30mBq/m³程度の増加傾向にある。そのため、人体や大気環境への影響を知るうえで、Kr-85濃度の監視は重要である。また、Kr-85は、大気化学におけるトレーサーとして利用され、大気循環モデルの検証にも利用される。これまで国内ではKr-85の連続観測が可能な装置や方法はなく、こうした背景から気象研究所では、ドイツの大気放射能研究所(BfS-IAR)方式-すなわち、CH₄をキャリアガスとしてKrをガスクロ分離してGM管に導入して放射能を計測し、GM管内の安定Kr量を求めてKr比放射能を得る方式-に基づき、市販の部品・装置等を用いてKr-85観測装置を開発した。

<観測方法および装置> 気象研では、活性炭を充填した金属製吸着容器を液体窒素で冷却し、同容器にポンプを用いて、1週間で約10m³の空気からKrを捕集している。捕集後、吸着容器を加熱して希ガス成分を気化し、Heで加圧しアルミ製缶に圧入する。続いて、アルミ缶の試料を今回開発したKr-85観測装置で分析した。装置の構成は、前処理装置-前処理管-濃縮管-ガスクロマトグラフ①(GC1)-ガスクロマトグラフ②(GC2)-閉ループ、GM管-ガスクロマトグラフ③(GC3)となっている。装置はアルミ缶試料を模擬した混合標準ガスにより、最適条件を調整した。

前処理装置では、カラムによりCO₂と水分の殆どを除去し、その後Heキャリアガスを用いて、-90℃に冷却したアルコール浴中の前処理管(活性炭約60ml)に導入し、Krを吸着させ、酸素、窒素等の大部分をクロマト的に分離、除去する。TCD検出器で空気主成分の除去を確認後、前処理管を電気炉で加熱して、Kr画分を気化させ、液体Arで冷却した濃縮管(活性炭約0.5ml)に導入する。濃縮後、キャリアガスをHeからCH₄に変更する。キャリアガスのCH₄への変更は、CH₄をGM管で計測ガスとしても使用するためである。次いでヒータで焼き出しを行い、活性炭への吸着画分をGC1及び2に送りクロマト分離を行う。

濃縮管から送られた試料は、GC1のMS5Aのメインカラムで、空気主成分+Krと水分、CO、N₂O、Xeを分離する。GC2では、メインカラムに活性炭を用いて、酸素、窒素等の空気主成分とKrの分離を行っている。GC1及び2で精製されたKrは閉ループに導入される。気送ポンプで閉ループ内を攪拌し、CH₄中のKrの濃度を均一にさせる。攪拌後に大気圧平衡とし、GM管で放射線計測を行う。BfS-IARで分析した標準ガスを使用して求めたGM管の計数効率50~60%であった。なお標準混合模擬ガスを前処理装置から導入し、試料導入量(約1Bqから40Bq)とGM計数率の関係で、ほぼ直線性があることが確認できた。GM管での放射能測定の一方で、GC3で閉ループ中の安定Kr濃度の精密測定を行う。GC3の繰り返し分析精度は0.5%以下で十分な精度を達成した。GM管より求めた放射能及び予め求めた閉ループ体積と閉ループ内のKr濃度より安定Kr量から比放射能を求めそれに標準大気中のKr濃度(1.14ppm)を乗じて、大気中のKr-85の放射能濃度を求めた。

<ドイツBfS-IAR分析値との比較>

現在サンプリングは2系統で行っており、気象研究所及びドイツBfS-IARでそれぞれ分析してデータの比較をしている。今までに10個の試料分析を行った。そのうち3つは、BfS-IARの分析結果がないため、7個のデータで比較を行った。気象研での分析結果は、BfS-IARの分析結果に4%以内で非常に良く一致しており、その変動傾向についても良く一致した。

Development and implementation of BfS-IAR observation method for ⁸⁵Kr in air at MRI
Igarashi, Y., Aoyama, M., Nemoto, K., Miyao, T., Hirose, K., Fushimi, K., Suzuki, M., Yasui, S., Asai, Y., Aoki, I., Yamamoto, S., Fujii, K., Sartorius, H. and Weiss, W.

【はじめに】ある種の海産生物に特定の元素や放射性核種が濃縮されることはよく知られている。演者らは以前にホヤやフジツボにウラン系列の ^{234}Th や宇宙線生成核種の ^7Be が濃縮されることを報告した¹⁾。本研究は、これらの放射性核種の生物種間の濃度差や地域差、他の核種との濃度差・放射平衡関係などを調べることにより、海水中の放射性核種の分布・挙動や海水から生物への濃縮メカニズムに関する知見を得ることを目的とする。

【方 法】宮城県沿岸において、ホヤ、ムラサキガイ等の海産動物、アラメ、ワカメ及びウミトラノオ等の海藻類を採取した。試料はできるだけ部位別に分けて処理し、約 110°C で乾燥後約 450°C で灰化し、プラスチック容器に詰めてガンマ線スペクトロメトリー用試料とした。放射能の測定には低エネルギー領域までの γ 線測定が可能な Ge 半導体検出器を用いた。試料中の ^{234}Th (24.1d) の減衰を調べるため、放射能測定は繰り返し行った。

【結果と考察】 昨年の6月に採取したホヤの内臓(肝臓)からは ^{238}U の娘核種である ^{234}Th が生重量 1kg 当たり約 50 Bq 検出された。その後数カ月間繰り返し測定したところ、その濃度は ^{234}Th 自身の半減期で減衰し、最終的には親核種の ^{238}U と平衡の約 0.5 Bq/kg (生重量当たり) となった。したがって、ホヤ内臓に最初に検出された ^{234}Th の大部分は海水又は餌から直接的に取り込まれたことがわかった。Fig.1 にホヤの内臓中の ^{234}Th の放射能の減衰曲線を示す。同様な現象は海産動物のみでなく海藻においてもみられた。ただし、海藻の場合は ^{234}Th の濃縮はあまり顕著でなく、最大でもその濃度は約 5 Bq/kg (生) 程度であった。海産動物中のその他の核種では、 ^{210}Pb は最大で約 10 Bq/kg (生) であったが、ウランもしくはトリウム系列の ^{214}Pb (^{226}Ra)、 ^{212}Pb (^{228}Th) はいずれも約 1 Bq/kg (生) 以下であった。ホヤでは体内に残っていた糞中に内臓よりも更に高濃度の ^{234}Th が検出されたことなどから、その濃縮にはプランクトン等の餌が深く関与しているものと推定された。

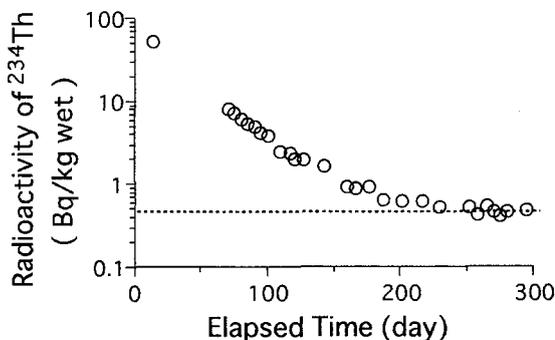


Fig. 1 Temporal Change of Radioactivity of ^{234}Th in Ascidian Livers.

参考文献 1) 石川陽一他、日本放射化学会誌 第1巻、別冊、p.138 (1999).

Natural Radionuclide Concentrations in Marine Organisms on the Coast of Miyagi Prefecture (2).

ISHIKAWA, Y., YOSHIDA, N., KAGAYA, H., HOSHINO, K.

【はじめに】

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関しては、本年6月に特定放射性廃棄物に関する法案が成立して具体的な作業が始まりつつある。地層処分は21世紀における全国民的な重要課題の一つであり、放射化学研究者も長崎晋也先生が放射化学ニュース第2号で指摘しているように地層処分に関する研究に大いに係わる必要がでて来るであろうし、学会としても何らかのアクションを起こす必要があるかも知れない。

数万年から数百万年という超長期にわたる地層中の放射性核種の移行を評価するには、地下水と地層物質における核種の挙動を時間の尺度を加味して解釈することが必要である。しかし、実験室で得られる種々のパラメータは高々数年から数十年の個人の経験によって得られるものであり、そのパラメータを使って数万年から数百万年もの超長期に外挿して予測するのでは、大きな不確定性を除くことはできない。このため、自然界において長時間をかけて既に起こった現象を解析することによって、長期にわたる核種の挙動を解明するというナチュラルアナログ(天然類似性)研究が重要となっている。また、ガラス固化体に含まれる高レベルの超ウラン元素の挙動は、その核種そのもので実験したり、環境中の挙動を調べることは通常困難である。このため、超ウラン元素と同様な挙動をする他の類似核種を使用する。この類似核種で重要なのがウラン、トリウム、希土類元素などで、その挙動を調査研究することが重点課題となっている。

【ナチュラルアナログ研究】

放射性核種の核種移行プロセスは、地下水シナリオで検討される。このようなシナリオで起きる現象を、種々の自然界の地質現象と重ね合わせて、ナチュラルアナログ研究の視点から眺めることが可能である。

- (1) 地下水・温泉水中のウラン濃度——ウラン溶解反応とそれを規制する水質
- (2) 沈殿物・溶液——溶解・吸着反応とそれを規制する水質と物質
- (3) ウラン鉱床——鉱床形成と保持メカニズム
- (4) 存在形態別の研究——存在場所・物質ならびに存在形態
- (5) 風化残留物——ウラン溶解・保持反応とその水質・反応時間
- (6) ウランの原子価——ウラン溶解反応とそれを規制する水質

地球化学的には、自然界での吸着定数や核種の溶解度・存在状態・移行の遅延・酸化還元状態の正確な把握・低温で遅い反応条件下でのパラメータの決定等、重要な課題が多い。ナチュラルアナログ研究でこれらをどのようにカバーするか検討したい。

Behavior of uranium series nuclides and study on natural analog.

Kanai, Y. (Geological Survey of Japan)

放射光励起軟X線分光法により直接検出した多孔質
カーボンの吸着有機分子(原研関西研¹, NTT 環境研²) ○村松康司¹, 上野祐子²

1. はじめに

多孔質カーボン（いわゆる活性炭）は代表的な大気汚染物質の一つであるベンゼン等の有機分子の吸着・捕集剤として広く利用されている。しかし、細孔中に吸着したこれら分子の直接観測は従来の分光手法を用いる限りにおいてはいささか困難であり、このような吸着分子の吸着・化学状態は未だほとんど解明されていないのが現状である。多孔質カーボンはグラファイトに類似した炭素六員環縮合層が不規則に積層した構造をなすため、相互に構造が類似した母材表面に吸着したベンゼン類を検出するには、吸着分子からの微弱な信号を母材からの信号である膨大なバックグラウンドから識別できる高精度・高感度な分光手法が必要となる。そこで、我々はこの条件を満たし得る分光手法として放射光を用いた軟X線分光法に着目し、本法を用いて多孔質カーボンに吸着したベンゼンの直接検出を試みた。さらに、DV-X α 分子軌道法を用いてX線スペクトルを解析し、細孔表面におけるベンゼンの吸着状態について考察した。

2. 実験

市販の多孔質カーボンにベンゼンを十分に吸着させたものを試料とした。分光測定はローレンスバークリ国立研究所の第三世代放射光施設（ALS: Advanced Light Source）において行った。ビームライン BL-8.0.1 の回折格子X線スペクトロメータを用いて、ベンゼン吸着試料およびブランク試料のCK X線発光スペクトルを測定した。スペクトルのS/N比を高めて精度の高い差分スペクトルを得るため、測定時間はそれぞれの試料について7~8時間を費やした。

3. 結果および考察

測定したベンゼン吸着多孔質カーボン(A)とブランクの多孔質カーボン(B)のCK X線発光スペクトル、および吸着ベンゼンのスペクトルを反映すると思われる差分スペクトルとDV-X α 分子軌道法で算出したベンゼン分子のC2p電子状態密度(DOS: density of states)スペクトルを図1に示す。DOSスペクトルは0.5 eV幅のLorentzian関数をDOSに畳み込んで作図され、特徴的なピーク構造を図中a-gで表記した。ブランク試料のスペクトル形状は共にグラファイト粉末のスペクトル形状と類似することから、多孔質カーボンの構造は基本的にグラファイトと同等であることが確認できる。ベンゼン吸着試料からブランク試料のスペクトルを差し引いた差分スペクトルは283 eV付近の高エネルギーピークと278 eV付近の主ピークおよびこれに連なる低エネルギーテールを示す。このスペクトル形状はDOSスペクトルの形状と定性的に一致することから、この差分スペクトルは吸着ベンゼンのみのスペクトルであることが示唆された[1]。スペクトルを詳細に解析した結果、ベンゼン分子とグラファイト面との距離は約3 Åであり、ベンゼン分子はグラファイト面に対してほぼ平行に配向していると推定された[2]。

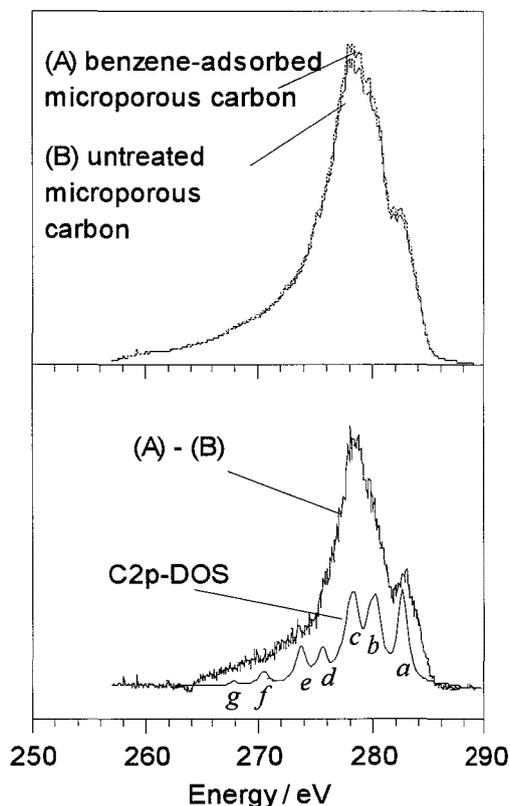


図1 ベンゼン吸着多孔質カーボン(A)とブランクの多孔質カーボン(B)のCK X線発光スペクトル(上図)。差分スペクトル(A)-(B)と、DV-X α 分子軌道法で算出したベンゼン分子のC2p電子状態密度(下図)。

[1] Y. Ueno and Y. Muramatsu, Carbon (in press).

[2] Y. Ueno, Y. Muramatsu, M. M. Grush, and R. C. C. Perera, J. Phys. Chem. (in press).

アマルガム抽出法によるマルチトレーサー製造の試み

(放医研*、理研**) ○柴田貞夫*、榎本秀一**、蛭沼利江子**

【はじめに】

マルチトレーサー法とは、同時に製造した多数の元素の放射性核種を用いることにより、多数の元素についてその物理的、化学的挙動を同一条件同時追跡を可能にする新しいトレーサー技術である。この技術を用いた種々の研究が精力的に進められている一方で、マルチトレーサーの製造法にも多くの改良が加えられてきた。従来から金属箔ターゲットを強酸で溶解後ターゲット物質を除去することがおこなわれてきたが、金ターゲットの場合水銀とアマルガムを作ることによって迅速、簡便にマルチトレーサーが得られることが分かったので報告する。

【実験】

理研リングサイクロトロンで照射した金ターゲット(17mmφ×0.1mm、791.2mg)を放医研RI棟で鋏で裁断した。1/2(387.6mg)は従来法に従い王水2mlに溶解した後、水11ml、農塩酸2mlを加えて酢酸エチル10mlで2回抽出して分離した。1/4(203.1mg)はアマルガム法で処理した。即ち、三角フラスコ中で9.4906gの水銀と接触させ、約60°Cで数分間過熱してアマルガムを生成した。冷却後0.1M塩酸、0.5M塩酸、水、0.1M硝酸、水の順に各5mlと激しく振り混ぜ、ピペットで水相を吸出して分離し、それぞれの分画のγ線をGe半導体検出器で測定した。残りの1/4は対照として金箔のままγ線測定を行った。

【結果と考察】

水銀は多くの金属とアマルガム(合金)を作り、水銀の割合が大きければ液状となって含まれる原子やイオンの溶媒として働く。塩酸、希硫酸、アルカリには溶けないため液-液抽出の一方の溶媒となり得る。

γ線の総計数から洗液である0.1M塩酸、0.5M塩酸、水、0.1M硝酸、水には各々5.6%、6.0%、1.9%、0.9%、0.5%が抽出され、アマルガムには33.1%が残っていることがわかった。希塩酸への抽出率を元素毎に見ると、貴金属類ではAu, Agはほとんど抽出されず、Irは40%程度である。希土類元素(Y, Ce, Pm, Eu, Gd, Yb, Lu)は70~85%、第1遷移金属(Sc, Mn, Fe, Co, Zn)は70~80%、第2第3遷移金属(Zr, Tc, Ru, Hf, W, Re, Os)は50~80%、アルカリ金属(Na, K)とアルカリ土類金属(Be, Sr)は70~100%、非金属類(As, Se, In, Sb, Te)は55~80%であった。

以上の結果から、ターゲットを水銀アマルガムとして薄い酸に抽出することで、迅速、簡便にマルチトレーサーを調整できることが確認された。本法の特徴は使用したい液性のマルチトレーサーを直接作ることが出来る点にあり、揮発性元素(Tc, Ru, Re, Os)をも含むことである。ただし、貴金属類はイオン化傾向が水銀より低いため、またハロゲン族は水銀と不溶性化合物を生成するため抽出されない。

Preliminary Study of Amalgam Extracting Method for Production of Multitracer

Shibata, S., Enomoto, S., Hirunuma, R.

ルテチウム- ^{177m}Lu の製造(原研、TNS¹) 出雲 三四六、○松岡 弘充、橋本 和幸、内田 昇二¹

1. はじめに

甲状腺癌などの進行性癌により生ずる転移性骨腫瘍は激的な疼痛をきたす症例が多いと報告されている。この疼痛を緩和する研究が核医学研究者を中心に進められており、そのための放射性医薬品の候補として ^{89}Sr -Chloride, ^{153}Sm -EDTMP, ^{186}Re -HEDP, ^{177}Lu -EDTMP などが注目されている。 ^{177}Lu は疼痛緩和に有効と考えられる β 線とシンチグラフィに適当な γ 線を放出し、かつ治療に適当な物理学的半減期(6.75 日)を有している。このため転移性骨腫瘍に伴う疼痛緩和のための放射性医薬品となる可能性が高いものと期待されている。

しかし、 ^{177}Lu の放射性医薬品を研究開発する上で、体内動態など長期的に追跡するためには、より物理学的半減期の長い $^{177\text{m}}\text{Lu}$ (160.9 日)が有効と考えられる。このため酸化ルテチウム(Lu_2O_3)の中性子による長時間照射を行い ^{177}Lu の崩壊後に、核異性体である $^{177\text{m}}\text{Lu}$ をターゲット中に存在する不純物由来の副生成物からイオン交換法により分離した。

2. 実験方法

酸化ルテチウム(Lu_2O_3 , Jhonson Matthey) 30 mg を石英管に封入し、原子炉(JMTR,J-5 照射孔)で 591 時間の中性子照射(2.63×10^{14} n/cm²·sec)を行った後、318 日間の冷却期間において分離を行った。

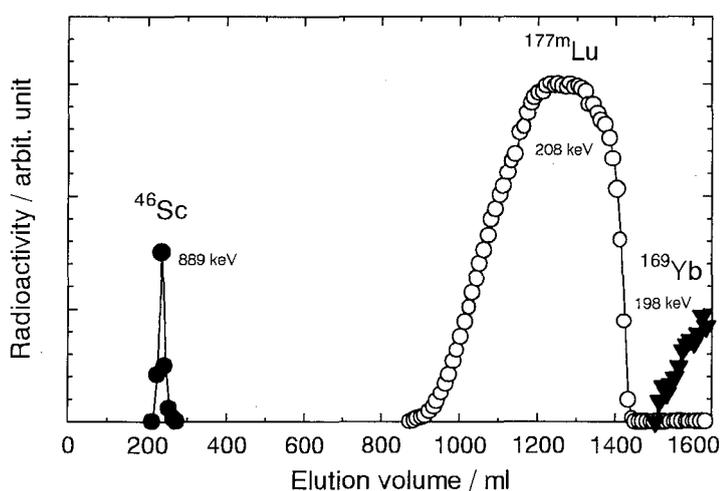
照射済みの Lu_2O_3 を濃塩酸に溶解し蒸発乾固の後、0.1 M 塩酸で再溶解して $^{177\text{m}}\text{Lu}$ を含む LuCl_3 溶液 20 ml(母液)を調製した。そして、陽イオン交換樹脂カラム(Diaion SK-1,100-200 mesh,10 mm ϕ x100 mm,アンモニウム型)を用い、0.12 M ヒドロキシソ酪酸塩溶液を溶離液として、副生成物である ^{46}Sc , ^{169}Yb と目的物の $^{177\text{m}}\text{Lu}$ を連続的に溶離した。(溶離曲線を図-1に示した)

続いて $^{177\text{m}}\text{Lu}$ のフラクションを集め、3 M 塩酸で pH を 1 以下に調製し、陽イオン交換樹脂カラム(Diaion SK-1,100-200 mesh,10 mm ϕ x100 mm,酸型)に注入した。そして、0.1 M 塩酸でカラムを洗浄しヒドロキシソ酪酸塩を除去した後、6 M 塩酸で $^{177\text{m}}\text{Lu}$ を溶出させ蒸発乾固し、最終的に 0.1 M 塩酸溶液として回収した。

$^{177\text{m}}\text{Lu}$ 、 ^{46}Sc などの放射能量は、HPGe 検出器による γ 線測定から求めた。

3. 結果と考察

ターゲット中の不純物由来の副生成物として、 ^{46}Sc , ^{169}Yb , ^{170}Tm , $^{152,154}\text{Eu}$, ^{160}Tb が考えられるが、本イオン交換カラム法では、はじめに ^{46}Sc が、そして $^{177\text{m}}\text{Lu}$ が、ついで ^{169}Yb , ^{170}Tm の順に溶出してくることを確認し、 $^{177\text{m}}\text{Lu}$ の分離が出来た。

図-1. $^{177\text{m}}\text{Lu}$ の溶離曲線

得られた $^{177\text{m}}\text{Lu}$ の放射能量は、製造終了時において 18.2 MBq であった。これはターゲット溶解時の母液中の放射能 18.7 MBq に対して 97.3% の収率であった。また、放射化学的純度は 99.5% 以上であった。

得られた $^{177\text{m}}\text{Lu}$ -塩酸溶液は標識化合物の合成研究に供した。

参考文献

久保田 益充、天野 恕、夏目 晴夫
(n, γ) 反応により製造する精製 RI 中の不純物 ^{177}Lu の純度。

JAERI-memo 3808 (公開)

Preparation of Lutetium- $^{177\text{m}}\text{Lu}$

Izumo, M., Matsuoka, H., Hashimoto, K., Uchida, S.

HPLC 分析

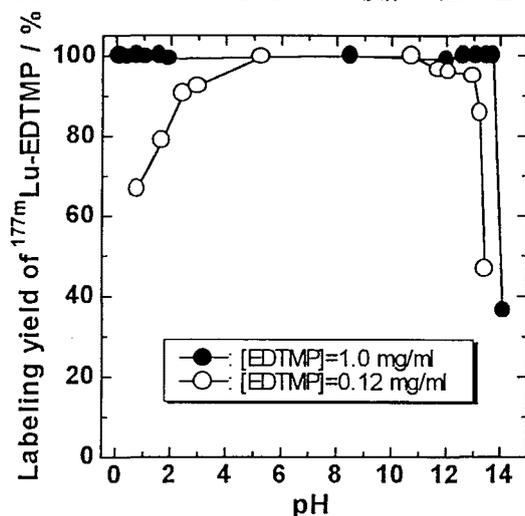
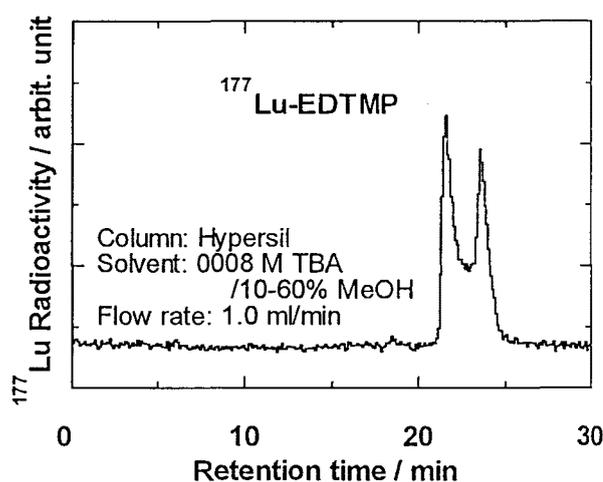
(原研東海、中国原子能研*) ○橋本 和幸、陳 大明*、松岡 弘充、反田 孝美

【はじめに】 Lu-177 (半減期 6.7 日) は、がん治療に適した β 線及び画像化に適した γ 線を放出することから、がん治療用核種の一つとして注目されている。また、Lu-177m は、半減期が 160 日と長いため、標識研究等に有効である。本研究では ^{177}Lu 及び $^{177\text{m}}\text{Lu}$ を用いて、転移性骨がんの疼痛緩和薬としての利用が期待されるルテチウム-177-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: Nitritoltris(methylenephosphonic acid)} 錯体の合成条件の検討を行った。さらに、得られた $^{177, 177\text{m}}\text{Lu}$ 錯体の溶液内安定性及び HPLC 挙動について検討した。

【実験】 実験に使用した ^{177}Lu は、天然 Lu_2O_3 を原研 JRR-3M で 2 日間照射後、 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ に溶解して調製した。 $^{177\text{m}}\text{Lu}$ は、天然 Lu_2O_3 を原研 JMTR で 26-52 日間照射後、同時に生成する副生成核種 (^{46}Sc , ^{169}Yb 等) を陽イオン交換カラムによって分離して得た。錯体合成は、バイアル瓶にアミノメチレンリン酸誘導体溶液、pH 調整用溶液 (HCl, NaOH) 及び $^{177, 177\text{m}}\text{Lu}$ 溶液を加えて攪拌後、5~60 分間室温で静置して行った。 $^{177, 177\text{m}}\text{Lu}$ 錯体の収率は、シリカゲル薄層クロマトグラフィー (ITLC-SG, Gelman Sciences) /1:25 conc $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ より分析から求めた。 $^{177, 177\text{m}}\text{Lu}$ の放射能分布は、イメージスキャナーにより求めた。HPLC 分析は、陰イオン交換クロマトグラフィー及びシリカゲル逆相クロマトグラフィーによって行った。

【結果と考察】 反応温度、反応時間、アミノメチレンリン酸誘導体の濃度、pH 及び担体濃度を変化させて、 $^{177, 177\text{m}}\text{Lu}$ 錯体の収率変化を調べた。その一例として、収率の pH 依存性を図 1 に示す。このようにして、他の反応条件についても検討し、最適反応条件を求めた。その結果、各錯体共に最適条件下では、97% 以上の高い収率が得られた。

次に、得られた錯体溶液に蒸留水、グリシン溶液又は人血清アルブミン溶液をそれぞれ加えた時の安定性について調べた。その結果、EDTMP 錯体が最も安定であり、いずれの場合も 10 日経過後で 97% 以上の放射化学的純度を示した。続いて NTMP 錯体が安定であり、最も安定性が悪かったグリシン溶液中での純度が 10 日後で 84% であった。EDBMP 錯体は最も安定性が低く、グリシン溶液中での純度は 10 日後で 70% ほどであった。さらに、化学形の情報を得るために、HPLC による分析を行った。その結果、図 2 に一例を示したように、各錯体共に複数の化学種が認められた。

図 1 $^{177\text{m}}\text{Lu}$ -EDTMP の収率の pH 依存性図 2 ^{177}Lu -EDTMP のシリカゲル逆相クロマトグラフィーによる分析

Synthesis and HPLC Analysis of $^{177, 177\text{m}}\text{Lu}$ Complexes with Aminomethylenephosphonate
Hashimoto, K., Chen, D., Matsuoka, H., Sorita, T.

【はじめに】

金属内包フラーレン (M@C₆₀) など種々の原子を内包するフラーレンは、主にアーク放電法をはじめいくつかの方法により作成されている。本研究では、放射性核種である ¹³³Xe を内包する C₆₀ フラーレンの作製をイオン注入法により試みた。ターゲットには、Ni 基板上に蒸着させた C₆₀ と加圧成型したペレットを用い、¹³³Xe@C₆₀ が生成されるかどうか、またその生成率を検討した。

【実験】

同位体分離装置を用いて、¹³³Xe (半減期 5.25 日) を 40keV に加速し、C₆₀ フラーレンにイオン注入した。イオン注入のターゲットとして、Ni 基板上に蒸着した C₆₀ フラーレン、C₆₀ と CsI 又は CsCl の混合組成を種々に変え、加圧成型によりペレット状にしたものを用いた。イオン注入の後、ターゲットを o-ジクロロベンゼンに溶解させ、ミリポアフィルターによりろ過をした。HPLC により C₆₀ のピーク位置を確認するとともに、30 秒又は 1 分ごとに溶液を分取し、LEPS によって ¹³³Xe からの 81keV の γ 線を測定をした。

【結果及び考察】

Ni 基盤上に蒸着した C₆₀ をターゲットとした試料の HPLC と LEPS 測定の結果が Fig.1 である。実線は UV 検出器による吸収を示し、1 分毎に分取した溶液の LEPS 測定の結果を点で示してある。UV のピークは 4~6 min に現れており、LEPS 測定のピーク位置とほぼ重なっている。また、UV と LEPS のピークはこの 1 本のピークしか現れなかった。この結果から、¹³³Xe@C₆₀ が生成されていると考えられる。

また、Fig.2 には C₆₀+CsCl (1:2) ペレットをターゲットにした時の結果を示した。C₆₀ 蒸着のターゲットと同様に UV ピーク (2~3.5min) と LEPS 測定のピークがほぼ一致している。C₆₀ 蒸着のターゲットの結果とピーク位置が異なっているが、これは HPLC の実験条件が異なるためである。

ペレットの混合組成を変えたものにおいても同様の結果が得られており、イオン注入法により ¹³³Xe@C₆₀ の作製が可能であることが確認された。

Behaviors of the ¹³³Xe atoms implanted into C₆₀ Fullerenes

Shimomura.H., Yoshikawa.K., Muramatsu.H., Watanabe.S., Ishioka.N., Osa.A., Koizumi.M., Sekine.T.

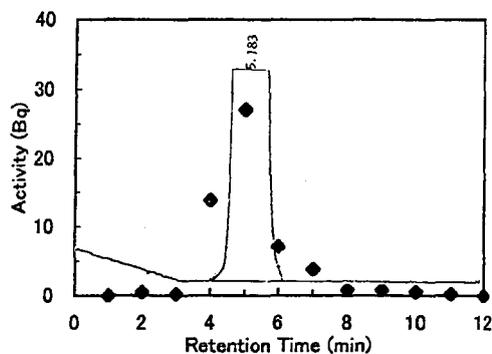


Fig.1 HPLC elution curve. (C₆₀ stacks on Ni foil by vacuum evaporation)

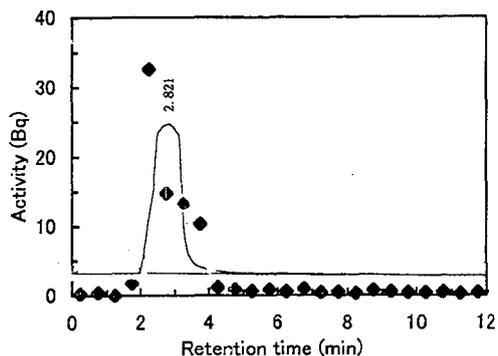


Fig.2 HPLC elution curve. (C₆₀ pellet mixed with CsCl)

マルチトレーサー法による花崗岩間隙水中での
元素の拡散に関する研究

(広大院理¹、理研²)

○江川智絵¹、高橋嘉夫¹、榎本秀一²、蛭沼利江子²、清水 洋¹

【はじめに】 放射性廃棄物が地層処分された後、地下水によって放射性核種が処分場から漏洩する可能性が考えられる。その場合、周辺岩盤中の核種の拡散現象を定量化し、そのメカニズムを明らかにすることが地層処分の安全評価において必要である。本研究では透過拡散実験にマルチトレーサー法を取り入れ、完全に同一の条件のもと、岩石の間隙水中における多種類の元素の拡散挙動を観察し、多種の元素間の相互比較を行った。多種の元素に関する情報を得ることは、拡散モデルを構築する上で重要である。また、オートラジオグラフィによる元素の移行経路の観察や、黒雲母への元素の吸着挙動特性の評価も行った。

【実験】 ①円盤状に加工された岩石試料(土岐花崗岩)により2つに仕切られた拡散セルの一方(トレーサーセル)にマルチトレーサーを入れ、透過拡散実験を行った。Ge 半導体検出器によりγ線スペクトルを測定し、岩石試料を介して他方のセル(拡散セル)に透過した放射性核種を定量した。岩石試料は健岩部(風化少)と風化部の2種類を用いた。②オートラジオグラフィにより岩石内におけるトレーサーの移行経路を調べた。③岩石試料を鉱物分離して得た黒雲母にマルチトレーサーを加え、元素による吸着特性の違いを調べた。

【結果と考察】 透過拡散実験より得られた各元素のトレーサーセル中の初期濃度に対する拡散セル中の濃度の経日変化を Fig. 1 に示す。マルチトレーサーに含まれた 14 元素(Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Ru)のうち、V, Cr, Fe, As, Zr, Ru の透過は 40 日間の実験では観察されていない。風化部の岩石で拡散が速く(Fig.1)、その原因は、風化部では間隙率が大きいと考えられる(風化部:1.0%、健岩部:0.42%)。Fig.1 のグラフの傾きから、有効拡散係数 D_e を求めた。求められた D_e は、イオンポテンシャルに依存する自由水中での拡散係数 D_v と正の相関が見られた。オートラジオグラフィにより観察された移行経路は、移行経路が健岩部では主に黒雲母・斜長石・鉱物粒界に存在し、風化部では岩石全体に細かく存在することがわかった。このうち黒雲母を鉱物分離によって取り出し、各元素の黒雲母への吸着特性を調べた。性質の異なる多種の元素の拡散・吸着挙動の結果をふまえた拡散モデルを、現在検討中である。

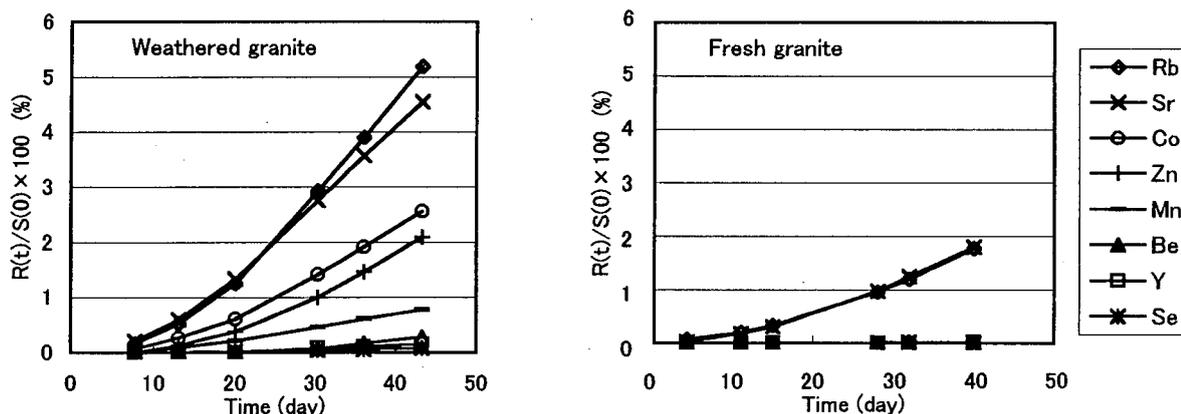


Fig. 1. Diffusion curves through 5mm thick granite disk. Y-axis shows the ratio of concentration of each element in a diffusion cell to the initial concentration in a tracer cell.

A multitracer study on the diffusion of various elements in pore water of granite
Egawa, C., Takahashi, Y., Enomoto, S., Hirunuma, R., Shimizu, H.

混合溶媒(メタノール/水)溶液中におけるテルビウム(III)の溶媒和数の変動

(静岡大理¹、静岡大院理工²、東北大金研³、原研⁴)

馬淵祐一¹、○渡邊寿彦²、川崎幹生¹、矢永誠人¹、菅沼英夫¹、佐藤伊佐務³、矢板毅⁴、高井木の実⁴、成田弘一⁴、鈴木伸一⁴、館盛勝一⁴

【緒言】Fourest¹⁾の3価ランタノイドイオンのイオン半径に対する水和数のS字変動の様子よりテルビウム(III)イオンは水和数が8から9へと変わる境界に位置している。今回は混合溶媒(メタノール/水)溶液中のTb(III)の溶媒和数の変動を(1)溶媒抽出法と(2)EXAFS法により調べた。(1)種々のメタノールモル分率(X_s)で溶媒共有型イオン対を形成すると考えられる $TbCl_2^+$ の生成定数($\beta_{1(Cl)}$)を求め、 $\beta_{1(Cl)}$ をBorn型自由エネルギーの式に適用し、 Tb^{3+} と Cl^- のイオン間距離(d_{Tb-Cl})を算出して、その変動の様子から溶媒和数の変化を推定した。(2)EXAFS法によりTb(III)の周りの溶媒和数を調べた。

【実験】(1)Tb(III)はトレーサ濃度の¹⁶⁰Tbを用いた。 $\beta_{1(Cl)}$ は混合溶媒(メタノール/水)($0 \leq X_s \leq 0.309$)溶液におけるそれぞれイオン強度1.0 Mでの値である。この生成定数はビス(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。

(2) $TbCl_3$ を混合溶媒(DMSO/水)に溶解してTb(III)の濃度を0.2 Mとした。イオン強度は過塩素酸を加えることにより1.4 Mにした。EXAFS測定はKEK放射光施設のビームライン27Bにて透過法により行った。解析ソフトはwinxas97を用い、位相シフトおよび後方散乱因子はFEFF7により求めた。

【結果と考察】溶媒抽出法によって求めた d_{Tb-Cl} の X_s に対してプロットしたものをFig. 1に示す。 X_s が増加しても d_{Tb-Cl} は変化していないことがわかる。これは、メタノールが Tb^{3+} の第一溶媒和圈内に存在しないことを示す。EXAFS法によって推定した Tb^{3+} とその第一溶媒和圈内の分子の最近接原子であるOとの距離(d_{Tb-O})、その距離に存在するOの数(配位数; N)をTable 1に示す。 $0 \leq X_s \leq 0.785$ において配位しているOは2.37-2.38 Åにあり、それは H_2O のOである。 $X_s = 0.978$ および $X_s = 0.989$ では第一溶媒和圈内に水とメタノールがそれぞれ存在している。その合計の配位数は $0 \leq X_s \leq 0.785$ におけるそれとほぼ同じような値をとる。したがって、溶媒抽出法およびEXAFS法による結果を合わせて考察するとそれらの結果はよく一致し、 X_s を変化させても $X_s = 0.989$ まではTb(III)の溶媒和数は変化しないということがわかった。

【参考文献】1)B. Fourest et al. *Radiochimica Acta*, **36**, 191(1984)

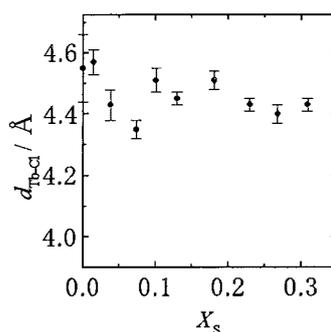


Fig. 1 d_{Tb-Cl} vs. X_s

Table 1 N and d_{Tb-O} of Tb^{3+}

X_s	adjacent atom	N	d_{Tb-O}
0		7.5	2.38
0.014	Tb-O(H_2O)	7.7	2.38
0.037		7.7	2.38
0.072		7.6	2.37
0.099		7.5	2.37
0.128		7.5	2.37
0.178		7.7	2.38
0.226		7.5	2.37
0.304		7.4	2.37
0.395		7.5	2.37
0.502		7.7	2.38
0.629		7.7	2.38
0.785		7.6	2.38
0.978		Tb-O(H_2O)	5.2
	Tb-O(MeOH)	2.2	2.57
0.989	Tb-O(H_2O)	4.7	2.38
	Tb-O(MeOH)	2.8	2.57

Solvation number of Tb(III) in a mixed system of methanol and water

Mabuchi, Y., Watanabe, T., Kawasaki, M., Yanaga, M., Suganuma, H., Satoh, I., Yaita, T., Takai, K., Narita, H., Suzuki, S., Tachimori, S.

メスbauer一分光法による微粒子ゲータイトの体積分布 — 耐候性鋼内層安定錆 —

(理研¹、学習院大理²、富山医薬大³、新日鐵先端技研⁴) ○小林義男¹、岡田卓也¹、石井康行²、溝口正²、田村一郎³、高木康夫⁴、紀平寛⁴、鈴木茂⁴、伊藤実⁴

耐候性鋼と普通鋼の内層安定錆層に含まれる組成を明らかにし、錆の主成分である α -FeOOH 微粒子の体積分布を定量的に評価することを目的として、メスbauer一分光、磁化測定、X線回折を行なった。反強磁性ゲータイト (α -FeOOH, $T_N = 403$ K および γ -FeOOH, $T_N = 73$ K) のスピンの方向は、結晶磁気異方性により定められている。しかし、粒子体積が極端に小さくなると熱揺らぎによってスピンの方向がゆらぎ、さらに容易軸の逆方向に反転するので、メスbauerスペクトルの温度依存性から主成分である α -FeOOH 微粒子の体積分布を求めることができる。試料は、35年間暴露した耐候性鋼および普通鋼の内層錆を用いた。

耐候性鋼の安定錆層における組成比は、 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 がそれぞれ 83.5%、15%、1.5%で、普通鋼もほぼ同等の組成比 (83%、15%、2%) であった。主成分である α -FeOOH 微粒子の超常磁性成分の緩和時間 τ を、その粒子体積 V と温度 T の比 V/T の関数で定義できるとしてメスbauerスペクトルを解析した。すべての測定温度における実験結果を再現できる粒子体積分布の結果を図1に示す。普通鋼の錆に含まれる α -FeOOH は、比較的大きな粒子の比率が高くかつ粒子体積 $3 \sim 7.5 \times 10^{-24} \text{ m}^3$ には分布を持たないのに対して、耐候性鋼では極微粒子まで連続的に分布し、緻密な構造を形成していることが明らかとなった。

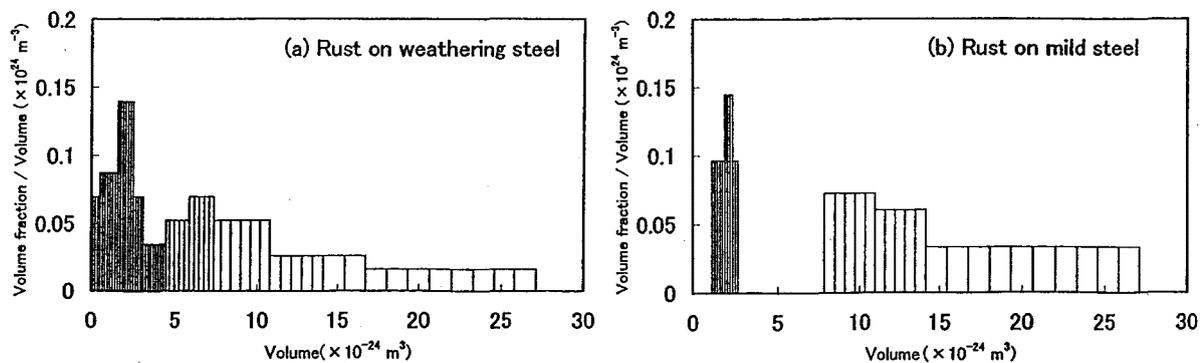


図1 耐候性鋼(a)および普通鋼(b)における α -FeOOH 粒子の体積分布

Ref: T. Okada et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 3382-3391 (2000).

Mössbauer studies on particle volume distribution of α -FeOOH in rust formed on weathering steels

Kobayashi Y., Okada T., Ishii Y., Mizoguchi T., Tamura I., Takagi Y., Kihira H., Suzuki S., Ito M.

谷津干潟底質中の元素の垂直分布とメスバウアー分光法による鉄の状態分析

(東大院理、東大院総合) ○片岡正樹、松尾基之

【はじめに】干潟は多くの生物の生活の場であると同時に環境浄化作用を持っており、周辺の水の汚れを除去し、綺麗な水を海へ流し出すことでも知られている。このような干潟の底質中で、どのような物質移動及び化学変化が起こっているかを明らかにすることは、環境評価の上で重要な情報を与える。本研究ではフィールドとしてラムサール条約登録地である谷津干潟を選び、機器中性子放射化分析(INAA)、及び中性子誘起即発 γ 線分析(PGA)を用い、30数元素の定量を行った。また、底質中では嫌気性の微生物である硫酸還元菌が硫酸イオンを還元し、硫化水素を発生させていることが知られている。その際に底質中の鉄イオンと反応し、硫化鉄やPyrite(FeS_2)が生成している。このことから、メスバウアー分光法で底質中の鉄の化学状態を測定することにより、これらの鉄の硫化物の分布を明らかにすることを試みた。

【実験】試料は東京湾奥に位置する谷津干潟の底質を垂直方向に採取した。採取には内径11cmのHR型不攪乱柱状採泥器を用い、得られた約50cmのコアを現地で3cmごとに分別し、 N_2 中に封入した。得られた試料は N_2 を用いた加圧濾過により間隙水を取り除き、メスバウアー測定に用いた。またその後、風乾し、めノウ乳鉢で粉碎し、INAA,PGAの測定に用いた。INAA法に関しては立教大学原子力研究所を利用した。短寿命核種は気送管で1分間照射し、10分間冷却後、 γ 線を測定した。中、長寿命核種については回転試料棚で6時間照射をし、中寿命核種は3日間冷却後測定を行い、長寿命核種は約2週間の冷却後、東大アイソトープ総合センターにて測定を行った。PGA法に関しては、日本原子力研究所JRR-3M冷中性子ビームガイドに設置された即発 γ 線分析装置を用い、He中で40分間、即発 γ 線を測定した。

【結果と考察】INAA,PGA法により、30数元素の垂直分布を得ることができた。谷津干潟底質中の重金属元素の多くは他の東京湾に流入する河川の底質に比べ濃度が低く、汚染が少ない場所であるということがわかった。得られた元素を垂直分布の特徴に従って、いくつかのグループに分けることができた。表層部から深層部に行くに従って減少する元素としてはNa, Ca等があった。Naは底質の母岩を構成する鉱物中に含まれており、深層部に行くほど溶脱が進んでいるものと解釈された。また、Sc, La等の微量元素の一部は深層部に行くに従って増加する傾向が見られた。底質深層部では粒径が細かく、底質の表面積が広がっており、それらの元素の吸着がより多く起こっていると思われた。更に、これらの元素間の濃度に関して相関係数を計算することにより、類似の挙動をとる元素の分類を数値により明確に表すことを試みた。メスバウアー分光法を用いた鉄の状態分析についての結果をFig.1に示す。Pyriteと常磁性高スピン Fe^{3+} が非常に隣接したピークを有しているため、Pyriteのピーク位置を固定し、解析を行った。その結果、Pyriteが20-35cmに多く存在する傾向が見られた。また、Pyriteの増加に伴い Fe^{3+} が急激に減少していることがわかった。これは20cm付近を境にして底質中は著しく還元的になっており、主に Fe^{3+} が硫酸還元菌によってPyriteになり底質中に固定されたものであると解釈された。このことから干潟底質中の鉄の化学状態を指標として底質中の酸化還元環境の変化を知ることができた。

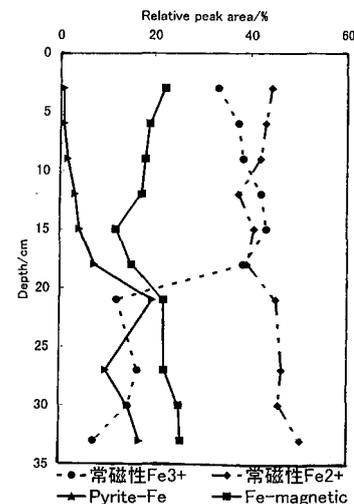


Fig.1 メスバウアー分光法による鉄の各成分の垂直分布

Vertical Distribution of Elements and Chemical States of Iron by Mössbauer Spectroscopy in Yatsu Tideland Sediment

Kataoka, M., Matsuo, M.

【序】アザフェロセンは、重要な有機金属塩基として近年関心を集めており、鉄部分とピロール環の窒素部分の2つの酸化サイトが存在する点で大変興味深いものである。以前の研究から、アザフェロセンそのものでは、鉄部分が酸化されるのに対し、ピロール環に電子供与基であるメチル基を導入した系では、窒素部分が酸化されることが明らかになっている。そこで今回は、アザフェロセンの酸化挙動に関して、シクロペンタジエニル環にメチル基を導入したときの効果を検討した。

【結果と考察】まず、1,2,3,4,5'-ペンタメチルアザフェロセンの合成を試みたが、単離には至らなかった。そこで、ピロール環にもメチル基を含む1,2,2',3',4',5,5'-ヘプタメチルアザフェロセン(1)について検討した。合成は、ペンタメチルシクロペンタジエニル鉄ジカルボニル二量体にヨウ素を加えてヨウ化物を得た後、2,5-ジメチルピロールを作用させて行った。次に、酸化物として、N-メチル誘導体とヨウ素塩を合成した。

1、N-メチル誘導体、ヨウ素塩の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを80Kで測定した。異性体シフト値はそれぞれ0.50、0.52、0.34 (mm/s)、四極分裂値は2.46、2.29、0.03 (mm/s)であり、酸化前と酸化後の四極分裂値を比較すると、N-メチル誘導体では、酸化前に比べて若干の減少が観測され、一方、ヨウ素塩では、大幅な減少が観測された。この結果は、それぞれ窒素部分、鉄部分が酸化されたことを示している。2,5-ジメチルアザフェロセンでは窒素部分が酸化されることから、ピロール環へのメチル基の導入は、窒素部分の酸化を容易にし、シクロペンタジエニル環へのメチル基の導入は、鉄部分の酸化を容易にすることが分かった。

次に、これらの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。N-メチル誘導体とヨウ素塩は、共に酸化前に比べて低磁場側にシフトした。ヨウ素塩のこの結果は、メスバウアーの結果と矛盾する。そこで、1にヨウ素を添加しながら $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。図に化学シフト値の変化を示す。(1)は1回目、(2)は2回目の測定結果である。 β 位のプロトンは、最初、低磁場シフトし、その後、高磁場シフトしたが、 α 位のメチル基とCp*のプロトンは、最初に高磁場シフトし、その後、低磁場シフトした。半値幅の変化を見ると、最初、各シグナルは、ヨウ素の添加と共にブロードになり、更に添加していくと低磁場側に再びシャープなシグナルが現れた。これは、最初に鉄部分が酸化され、その後、構造変化が起こったことを示唆する。この試料のマススペクトルより、二核錯体の存在が認められた。構造及び反応機構は、現在検討中である。

また、ピロール環に電子吸引基であるホルミル基を導入した系について、同様の検討を行っている。

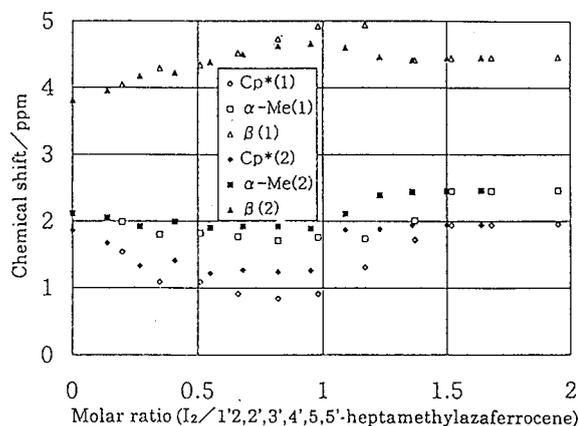


Fig. Change of chemical shift by adding I_2 .

Oxidation and structural change of azaferrocene derivatives.

○Tanaka. M., Nakashima. S., Okuda. T.

(滋賀医大物理・大阪市大理¹・交野市教委²) ○中西章夫, 萩原直樹¹,
小林隆幸, 三尾野重義¹, 真鍋成史²

【はじめに】

古代の製鉄技術について調べるために、古代の製鉄炉と同じ形の炉を作り、製鉄工程を再現する実験が交野市教育委員会によって行われた。炉は粘土でつくられ、炉の上部より粉末状の原料と燃料として木炭が挿入される。炉は約12時間操業し、その間多量の滓を、炉の下部から排出した。本研究では、それらの滓及び炉壁を⁵⁷Feをプローブとしたメスバウアー分光法でしらべ、滓及び炉壁にどのような含鉄鉱物が含まれているか、そして、滓の組成に原料による違いが現れるかどうかを調べた。さらに、炉壁の一番内側を調べることにより、炉の操業時の内部の状態が分かるかどうかを調べた。

【実験】

今回の実験では、製鉄炉を2基つくり、1つの炉では原料として砂鉄、もう一方では鉄鉱石を使用した。それぞれの炉より流出した滓及び鉄鉱石炉の炉壁より試料を採取し、室温で透過法によりメスバウアースペクトルを測定した。鉄鉱石炉の炉壁には熱電対が埋め込まれており、試料を採取した位置での温度は測定されている。

【実験結果及び考察】

メスバウアースペクトルより原料の鉄鉱石は、magnetite から出来ており、そのA site とB site の sextet の面積比は、1:2 でほとんど不純物を含んでいないことが分かった。一方、今回実験で使用した砂鉄のスペクトルでは、magnetite の sextet 以外に haematite に起因する sextet と ilmenite に起因する doublet が観測された。さらに、magnetite の B site の sextet の線幅は広がっており、このことは、B site 中に Fe に代って Ti が多く含まれ、そのために内部磁場が分布を持っていることを示している。このように、鉄鉱石に比べて砂鉄には多くの不純物や種々の含鉄鉱物を含んでいることがわかり、砂鉄を原料とする方がより高度な製鉄技術が必要であることを示している。

鉄鉱石炉の上部、中部、下部より炉壁を採取し、その一番内側の黒いガラス状になった部分のスペクトルを測定した。スペクトルは magnetite, haematite の sextet 及び2価と3価の鉄に起因する doublet から構成されている。これらの doublet はガラス質に含まれる鉄に起因すると考えられる。ガラス質中の Fe³⁺/Fe²⁺の値はガラスが作られた時の温度と酸素分圧 (oxygen fugacity) に依存するので、熱電対で測定された温度を用い、Fe³⁺/Fe²⁺の値より oxygen fugacity を推定することを試みた。

炉より流出した滓のスペクトルは主に2組の doublet からできており、その IS, QS の値より fayalite であることがわかった。原料の違いによる滓のスペクトルの違いも若干みられた。

1. はじめに

我々は、 ^{155}Gd メスバウアー分光法を用いて Gd(III) 化合物の構造と化学結合についての知見を得るために、実験を行ってきた。Gd(III)-EDTA 錯体の Na 塩と NH_4 塩の 12 K の ^{155}Gd メスバウアースペクトルの測定では四極結合定数 (e^2qQ) には差異が認められたが、異性体シフト (δ) にはほぼ同じであった。種々の Gd(III) 錯体に対して δ の有効性を検討するため、Gd(III) アセチルアセトン (acac) 誘導体錯体を取り上げ系統的に調べている。今回はこれらの結果を報告する。

2. 実験

(1) 錯体の合成：文献に従って合成した。acac 誘導体は同仁化学製のものをそのまま使用した。粉末 X 線回折 (XRD) パターンの測定は理学電機製 RAD-2C を使用した。計算 XRD パターンの計算にはソフトウェア CrystalDiffract 2.1 を用いて行なった。(2) メスバウアースペクトルの測定：線源 $^{155}\text{EuPd}_3$ と吸収体は共に 12 K に冷却して、WissEl 社製 MDU-1200 および DFG-1200 を用いて測定した。駆動速度の測定は WissEl 社製 MVC-450 を用いて行なった。

3. 結果および考察

XRD より今回合成した Gd(dpm) $_3$ (dpmH: ジピパロイルメタン) は、既に報告されている dpm 配位子が架橋した二量体構造で、各 Gd $^{3+}$ イオンは酸素 7 配位であることが確認できた。bfaH (ベンゾイルトリフルオロアセトン), bzaH (ベンゾイルアセトン), taaH (トリフルオロアセチルアセトン) 錯体は文献の報告を参考にして 2 水和物とした。

表にメスバウアーパラメータと錯体中の Gd $^{3+}$ イオンの配位状況を示した。報告済みの EDTA 錯体および最近新たに測定したシアノ架橋錯体の結果も一緒に示した。 δ は線源基準である。金属間化合物の δ は文献の報告によると約 -0.2 mms^{-1} から 0.9 mms^{-1} の間で変化する。これに対して今回の acac 誘導体錯体の δ は 0.63 mms^{-1} から 0.65 mms^{-1} であり、誤差を考えるとほぼ同じであることがわかる。これは acac 誘導体錯体では、誘導体の置換基が δ に与える影響が小さいためと考えられる。Gd(dpm) $_3$ 錯体の e^2qQ は $6.49(9) \text{ mms}^{-1}$ であり、他の三つの acac 誘導体錯体と大きく違うが、これは Gd(dpm) $_3$ が 7 配位の二量体構造を有していて、二水和物の 8 配位構造と異なるためと推測される。

2 種の EDTA 錯体中の Gd $^{3+}$ イオンはそれぞれ GdN $_2$ O $_6$ あるいは GdN $_2$ O $_7$ 型配置である。4 種のシアノ架橋錯体中の Gd $^{3+}$ イオンは GdN $_6$ O $_2$ 型配置である。これらの錯体の δ と acac 誘導体錯体の δ を合わせて考察すると、錯体中で Gd $^{3+}$ イオンに結合する窒素原子の数が増えると、 δ は小さくなる傾向が見られる。

 ^{155}Gd Mössbauer parameters and configuration for some Gd(III) complexes at 12 K

Complex	δ mm/s	e^2qQ mm/s	Configuration	Complex	δ mm/s	e^2qQ mm/s	Configuration
Gd(dpm) $_3$	0.65(2)	6.49(9)	GdO $_7$	Gd(bfa) $_3$ •2H $_2$ O	0.63(3)	3.09(5)	GdO $_8$?
Gd(taa) $_3$ •2H $_2$ O	0.63(5)	4.47(5)	GdO $_8$?	Gd(bza) $_3$ •2H $_2$ O	0.64(3)	4.43(8)	GdO $_8$?
NaGd(edta)•8H $_2$ O	0.62(2)	4.72(3)	GdN $_2$ O $_7$	NH $_4$ Gd(edta)•6H $_2$ O	0.60(1)	3.62(2)	GdN $_2$ O $_6$?
GdFe(CN) $_6$ •4H $_2$ O	0.61(1)	4.24(2)	GdN $_6$ O $_2$	GdCo(CN) $_6$ •4H $_2$ O	0.58(1)	4.19(4)	GdN $_6$ O $_2$
KGdFe(CN) $_6$ •3H $_2$ O	0.54(1)	4.49(3)	GdN $_6$ O $_2$	KGdRu(CN) $_6$ •3H $_2$ O	0.61(1)	4.71(3)	GdN $_6$ O $_2$

^{155}Gd Mössbauer spectra and crystal structures of some gadolinium(III) complexes with acetylacetonone derivatives
Wang J., Takahashi M., and Takeda M.

(甲南大・理)○世木 隆、藤井 敏司、酒井 宏

1. はじめに

メスbauerパラメータである四極子分裂(Q.S.)は、価電子の電荷分布の変化を反映して大きく変化する。そのために今まで幾つかの理論的Q.S.の評価を分子軌道法で行うことが試みられてきた¹⁾。最近機能性錯体として注目されているiron-dithiocarbamate錯体は、配位子が強い共有結合で結合しているため、分子軌道計算には好都合である²⁾。今回第一原理分子軌道計算であるDV-X α 法を用いて、その電子構造と理論的Q.S.の評価を試みた。

2. 計算方法

図1にFe(dtc)₂X錯体の一般的な分子構造を示す。Feは原点にあり、X原子はz軸上に配置されている。基底関数は原子軌道波動関数を使用し、Hartree-Fock-Slater(X α)近似による一電子ハミルトニアンを用いて固有値および、固有ベクトルを求めた。なお、DV-X α 計算の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を用いた³⁾。

$$Q.S.=1/2eV_{zz}Q(1+\eta^2/3)^{1/2}$$

式は、Q.S.と電場勾配テンソルの対角要素であるV_{zz}の関係式であり、対角要素はMO係数を用いることで決定できる。

3. 結果および考察

表1は、X=ClおよびNOにおけるFeイオンの正味電荷と、UpSpinとDownSpinの電子密度差分を示した。一連の錯体はすべて常磁性的な性質を有しているが、それらは非常によく再現された。また、有効共有結合密度は0.4~0.7前後と非常に強い共有結合を示している。図2はFe-3d軌道のエネルギー準位図を示している。添え字0の軌道は3d_{z²}であり、黒の軌道は3d ± 1 の成分を示している。UpSpinとDownSpinの電子を区別して計算した結果、このようなスピン分極が再現された。それらの結果を踏まえてV_{zz}は求められ、図3に示す理論Q.S.を得ることが出来た。併せて実験値と共に示した。X=Clを付加させた場合の計算結果がもっとも実験値と近かったが、X=NOの場合は実験値の約1.6倍の大きさのQ.S.となった。なお、この理論Q.S.は $\eta=0$ 、 $Q=0.21$ barnという仮定の下で計算したものである。さらに精密な計算結果について当日報告する。

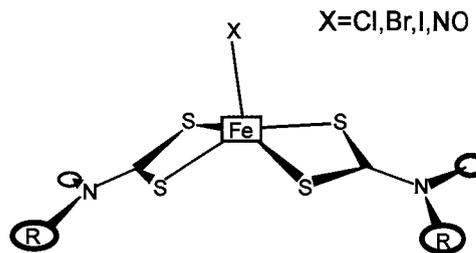
Fig.1 The typical structure of Fe(dtc)₂X.

Table.1 Eigen Vectors

Net Charge		$\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$
X=Cl	+0.3416	2.7310
X=NO	+0.1302	1.2511
Bond Overlap Population		
X=Cl	Fe-S	0.4772
	Fe-Cl	0.5060
X=NO	Fe-S	0.5027
	Fe-N	0.7003

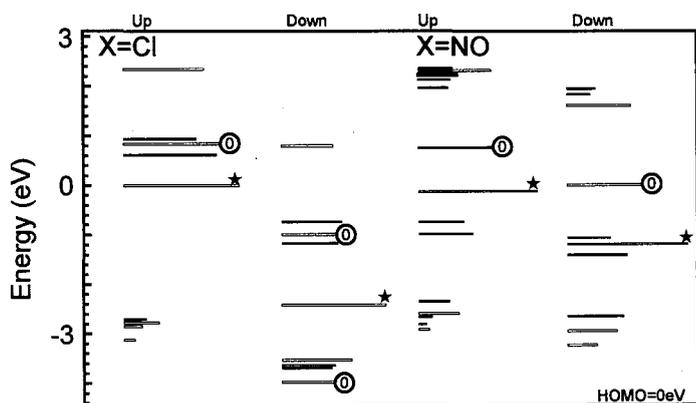


Fig.2 Energy levels of Fe 3d orbital.

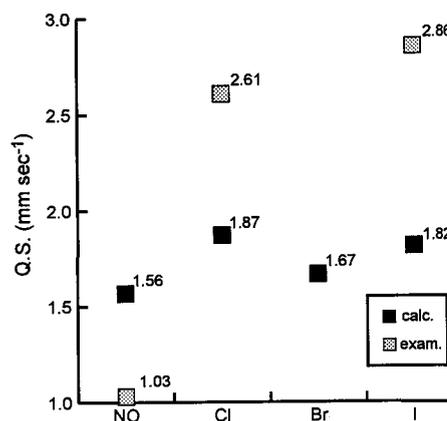


Fig.3 Values of calculated and examined Q.S.

¹⁾J.L.K.F. de Vries, C.P. Keijzers, and E. de Boer, *Inorg. Chem.*, **11**, 1343 (1972).

²⁾Satoshi Fujii and Tetsuhiko Yoshimura, *Coordination Chem. Rev.*, **198**, 89 (2000).

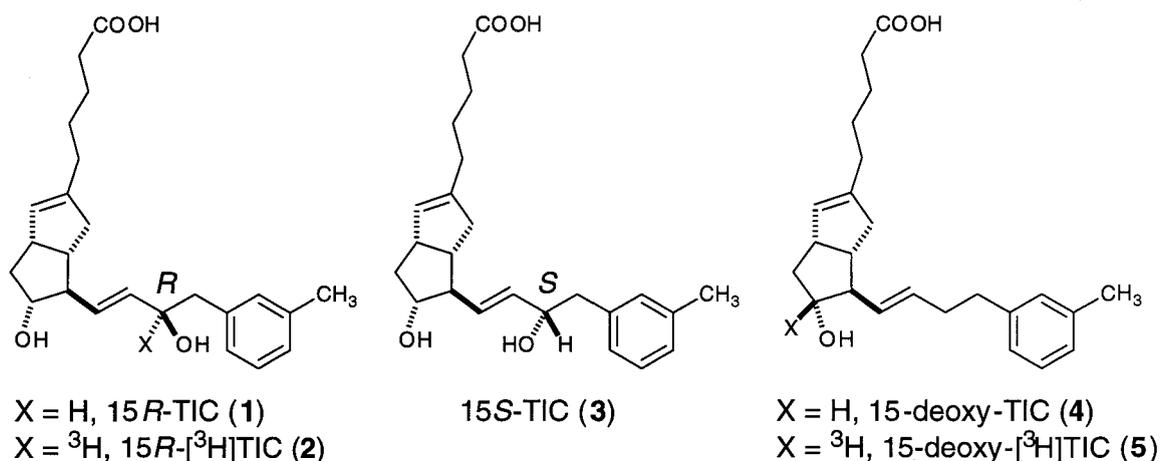
³⁾H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978).

3P43

脳内IP₂受容体へ高結合親和性を有する15-deoxy-TICのトリチウム標識化とその活用

(岐阜大工¹、大阪バイオ研²、大阪市大医³、名大院理⁴) 鈴木正昭¹、大山倫史⁴、福永広文⁴、○細谷孝充¹、渡辺由美子²、渡辺恭良^{2,3}、野依良治⁴

最近我々は、脳実質内に新しい中枢型プロスタサイクリン (PGI₂) 受容体サブタイプ (IP₂) を発見するとともに、このIP₂に強くかつ特異的に結合する高安定性探索分子15*R*-TIC (1) の創製に成功した。1の15位トリチウム化体2を用いたin vitroオートラジオグラフィーによるIP₂受容体の局所解析を行い、IP₂が情動行動、嗅覚、記憶、学習、痛覚、聴覚を掌る部位に局在することを明らかにした。さらに、15*R*-TIC (1) が非天然型のC-15位不斉中心を持つことと、15*S*-TIC (3) がIP₂だけでなく末梢型PGI₂受容体 (IP₁) にも強く結合することに着目して、C-15位の不斉を消去し、構造をより単純化した化合物15-deoxy-TIC (4) を設計・合成した。4の結合実験を行った結果、4が1に比べIP₂受容体に対して10倍高い結合親和性および選択性をもつことがわかった。今回、4の11位トリチウム標識体5を合成し、これを活用してin vitroオートラジオグラフィーによるIP₂受容体の脳内局在解析および結合実験を行った。



Synthesis of tritium-labeled 15-deoxy-TIC with high binding affinity and selectivity to prostacyclin receptor in the central nervous system

Suzuki. M., Ohyama. T., Fukunaga. H., Hosoya. T., Watanabe. Yu., Watanabe. Y., Noyori. R.

1. はじめに

レニウム (Re) は, テクネチウム (Tc) と周期表同族の遷移元素であるが Tc と異なり, Hydroxymethylene diphosphonate (HMDP) や Meso-2, 3-dimercaptosuccinic acid (DMSA) 等とは, 多い還元剤量, 高い温度, 長い時間等 Tc に比べて厳しい条件でなければ反応しない。

ペニシラミン (Pen, Fig. 1) は反応性の高い-SH 基と-NH₂ 基を有している。¹⁸⁶Re -Pen 多核錯体は人体内で骨等に集積することが知られ, ¹⁸⁶Re の β 線 (0.932, 1.07 MeV max) によるガン疼痛緩和・ガン治療への利用が期待される。合成法が穏和で簡便であれば治療現場での合成が容易になるので, 適切な反応条件を見出すための実験を行った。

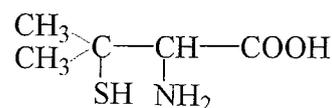


Fig. 1 Penicillamine

2. 実験

反応は, Na¹⁸⁶ReO₄ (原研製), SnCl₂ · 2H₂O (Sn と略, 還元剤), HCl, L-Ascorbic acid (酸化防止剤) の各濃度及び温度と時間を変えて行った。放射化学的収率 (収率と略) は, 反応終了後, シリカゲル薄層クロマトグラフィー (展開溶媒: アセトン又はブタノール (6) · 酢酸 (4) · 水 (6)) で 1 時間展開し, イメージングプレート (富士写真フィルム, BAS1500Mac) で放射能を定量して求めた。反応液の吸収スペクトルは, 紫外・可視分光光度計 (島津, UV-160) で測定した。

3. 結果と考察

Pen, Sn 及び L-Ascorbic acid 濃度を一定にして Re 濃度を変えた場合 (Re/Pen の比 0.004 ~ 0.00016), 反応温度が 0, 40, 60, 80, 95°C と上昇するに従って収率は向上した。

95%以上の収率を得た条件は以下の通りである。

[氷水~室温] Re : Pen : Sn = 1 : 2.7 : 1.1 で Re 濃度が 0.05 mol/l の場合, 溶媒に 2N HCl を用い 10 分間攪拌。収率は, 10 分間の反応時間 (RT) で HCl を 2N にすると 100%を示した (Table 1)。溶液は反応開始直後に薄緑から褐色 (約 340nm) へ急激な変化を示すので, 反応時間は 10 分間より短くてもよいと思われる。50°C でも同様の結果であった。6N にすると HCl の還元作用により, Sn を加えなくても収率は約 30%を示した。Table 1 Radiochemical Yield (%)

[95°C] Re 濃度が 900 と 3.6 μmol/l の場合, Re に対する Pen と Sn のモル比はそれぞれ 250 : 100 と 31,000 : 13,000 である。反応液の pH は 0.5~1.2 で, 攪拌時間は 40 分間である。Re 濃度が低い場合には, 高い温度と長い反応時間が必要である。

R T (min)		R T (min)		
		10	20	30
HCl (N)	0.5	86	85	97
	1	86	82	84
	2	100	100	100

4. 結論

¹⁸⁶Re -Pen 多核錯体は室温でも簡便に合成されことを確認した。今後は錯体の安定性, 構造などについて詳細に調べる予定である。

The reaction of Re-186 and penicillamine.

Nogawa. N., Makide. Y., Morikawa. N., Onoma. K., Kobayashi. K., Motoishi. S.

サイクル機構東濃地科学センター

○濱 克宏、徐 勝、岩月 輝希

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、岩石や地下水などの天然試料に含まれる同位体分析を目的として、平成8年度に加速器質量分析計を導入した。装置の試運転、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、平成11年度の装置の運転状況と今後の運転計画について報告する。

2. 運転状況

① 加速器質量分析計の仕様

タンデム型加速器質量分析計（NEC製15SDH-2ペレトロン）

- ・最大加速電圧：5MV
- ・測定対象核種： ^{14}C 、 ^{10}Be など

② 運転実績

平成11年度は固体イオン源により ^{14}C の測定を実施した。総ビーム発生時間は949時間であった（図1）。総測定試料数は795試料であり、このうち77試料は外部からの受託試料であった（図2）。

③ 保守状況

現在までの主な不具合は、ルーサイト破損、ローテーティングシャフト破損、イオン源冷却水の冷却循環装置のモーター部の異常発熱などであった。

3. 今後の計画

① ガスイオン源による ^{14}C 測定

現在、ガスイオン源による ^{14}C の測定精度および確度の確認試験を実施中である。これまでに、IAEA標準の一部について測定を終了している。確認試験が終了後に、ルーチン測定を実施する計画である。

② ^{10}Be の測定

^{14}C 以外の核種については、 ^{10}Be の測定を計画しており、今後基礎的な測定条件などの検討を開始する予定である。

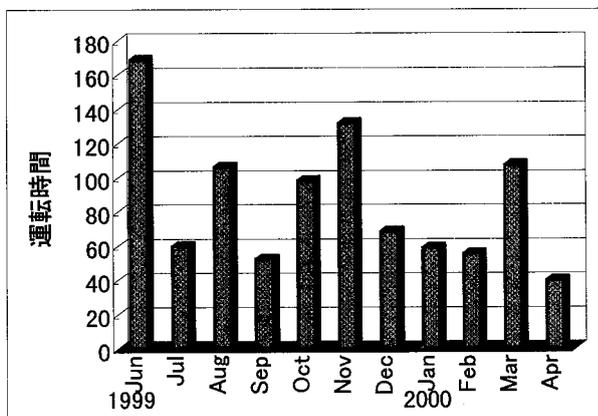


図1 月別ビーム発生時間

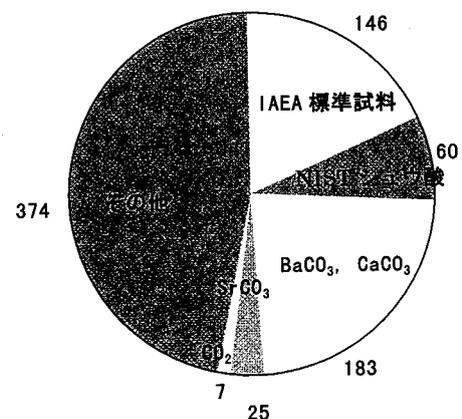


図2 測定試料の種類

Performance of Accelerator Mass Spectrometer in JNC
Hama, K., Xu Sheng, Iwatsuki, T.

(九大院工¹、九大院理²、(財)九環協³、九電総研⁴)

○坂本典子¹、有馬立身¹、稲垣八穂広¹、出光一哉¹、古屋廣高¹、川村秀久^{2,3}、松岡信明^{1,3}、田脇紳次⁴

[はじめに]

近年の有機合成技術の進展により、食品の中には天然品に比較し品質の劣らない化学合成品が一部で流通している。これは天然品が高価であるのに対し、化学合成品は廉価で生産性も高く、一般消費者の需要に柔軟に対応できるためである。しかし、一般消費者が天然品か化学合成品かを判別しその素性を確認できるのは、その食品に表示されたラベルを判断する以外に手段はないのが現状である。炭素には、放射性同位体である¹⁴C (β -線放出核種、半減期 5730 年) と、安定同位体である¹²C および¹³C が存在する。大気中¹⁴C 濃度は産業革命以降、¹⁴C を全く含まない化石燃料の大量消費により減少し、1960 年代に世界規模で実施された核実験の影響でピークを迎えると、その後は徐々に減少傾向にあることが年輪分析により明らかになっている。この傾向は食品にも反映されているはずである。また、食品に化石燃料を原料にした化学合成品が混入しているなら、その¹⁴C 濃度は現在レベルに比較し希釈されることになる。一方、植物中の炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)は、C3 植物と C4 植物では大きく異なり、それぞれ-22‰~-32‰、-10‰~-16‰を示すことが知られている。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値から C3 植物または C4 植物を推定することが可能である。本研究では、¹⁴C 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値から食品の素性を推定することを目的とした。また、窒素安定同位体比($\delta^{15}\text{N}$)についても検討を試みた。

[実験]

食品は一般に市販されている食用オイル 9 試料(植物性 8 試料、動物性 1 試料)を分析に供した。また現在レベルの¹⁴C 濃度を見積るために、日本各地で生育した 1999 年産米 7 試料を選定した。試料はステンレス製密閉容器(Parr 社製: No.1108 oxygen combustion bomb)により燃焼し、試料中炭素を二酸化炭素として回収した。この二酸化炭素の一部は、安定同位体比質量分析装置(Finnigan MAT 社製: delta)により $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。二酸化炭素の残り試料は、TASK ベンゼン合成装置によるベンゼン合成に供した。合成したベンゼンはシンチレーターと混合後、液体シンチレーションカウンター(PACKARD 社製: TRI-CARB 1050 TR/LL)により¹⁴C 濃度を測定(1000 分)した。

[結果及び考察]

1999 年産米¹⁴C 濃度の平均値は 241.8 ± 2.6 mBq/(炭素-1g)であり、生育地点による差異は小さかった。この値を現在の¹⁴C レベルとして食用オイル中¹⁴C 濃度と比較した結果、7 試料は同レベルであったことから、ごく最近まで生育していた植物試料を原料にしていたと思われた。残り 2 試料のうちオリーブオイルは高い値(250.2 mBq/(炭素-1g))を、スクワランオイルは低い値(226.3 mBq/(炭素-1g))を示した。オリーブオイルは、数年程度以前に生育していた植物試料を原料にしていたことが推定される。またスクワランオイルは、化石燃料の混入よりもその原料となる深海鮫が生育していた環境の¹⁴C 循環に起因していると考えられた。植物性オイルの $\delta^{13}\text{C}$ 値はいずれも C3 植物または C4 植物に明らかに分類された。このことから C3 植物への C4 植物の混入もしくは C4 植物への C3 植物の混入がないことが確認された。スクワランオイルの $\delta^{13}\text{C}$ 値-21.0‰は、深海鮫の食性や代謝過程での同位体分別に強く影響されていると思われた。以上の結果から、本研究に供した食用オイルは化石燃料を原料にした化学合成品の混入はなく、また表示成分以外のオイルの混入もないことから、表示されていたラベルは適正であったと判断される。発表当日は $\delta^{15}\text{N}$ についても考察を加える。

Concentration of radiocarbon and isotope compositions of stable carbon and nitrogen in food.

Sakamoto.N., Arima.T., Inagaki.Y., Idemitsu.K., Furuya.H., Kawamura.H., Matsuoka.N., Tawaki.S.

【はじめに】 $\cdot\text{OH}$ の消去能を調べる分析手段の一つとして、ESR スピントラッピング法がある。この方法では、発生する短寿命の $\cdot\text{OH}$ ラジカルをジメチルピロリンオキシド (DMPO) でスピントラップし、生成した長寿命のアダクト (DMPO-OH) を ESR で測定する。この時、

$\cdot\text{OH}$ を消去する抗酸化剤が共存すると、生成したアダクト量が減少することから、この減少量を抗酸化剤の $\cdot\text{OH}$ 消去能として評価するという原理にもとづいている。この原理が成り立つためには、抗酸化剤を含まない試料 (コントロール) をはじめとする全ての試料中で、単位時間あたりに発生する $\cdot\text{OH}$ 量は同じでなければならない。

【従来法 (フェントン法) と本法 (放射線法) の相違】 ところで、従来法では、この $\cdot\text{OH}$ 発生系に、フェントン反応系 ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) を用いている。この方法には幾つかの問題点があり、上記条件を満たさないことが最近判ってきた。そこで、我々は、 $\cdot\text{OH}$ 発生系に γ 線を用い、水の γ 線分解生成物である $\cdot\text{OH}$ を DMPO でトラップし、照射後の DMPO-OH の時間変化を追跡することにより、抗酸化剤の $\cdot\text{OH}$ 消去能と DMPO-OH 消去能を速度論的解析により、独立に知る方法を考案し、当学会で昨年報告した。この方法 (ここでは仮に、液相スピントラッピング法と呼ぶ) では、 γ 線照射中に、抗酸化剤は $\cdot\text{OH}$ だけでなく、DMPO-OH をも消去する。従って、この DMPO-OH の消去を出来るだけ少なくするために、線量率の高い γ 線を短時間照射するということが必要であった。一方、我々は、以前、固相スピントラッピング法を提案した。この方法は高線量率の線源を必要とはしないが、 $\cdot\text{OH}$ と抗酸化剤及び DMPO との反応を -78°C で比較するものであり、この二つの方法で得られる結果には反応温度やその他の条件の違いによる影響が現れると思われる。この研究では 4 種の茶カテキンについて得られた結果を比較する。

【結果及び考察】 液相スピントラッピング法を用いた場合、 $\cdot\text{OH}$ に対する 4 種茶カテキンと DMPO の速度定数の比は、 $k_{\text{EGCg}}/k_{\text{DMPO}}=11.1$ 、 $k_{\text{EGCg}}/k_{\text{DMPO-OH}}=5.7$ 、 $k_{\text{ECg}}/k_{\text{DMPO}}=6.1$ 、 $k_{\text{EC}}/k_{\text{DMPO}}=3.7$ であった。一方、固相スピントラッピング法の場合は、 $k_{\text{EGCg}}/k_{\text{DMPO}}=13.1$ 、 $k_{\text{EGCg}}/k_{\text{DMPO-OH}}=7.5$ 、 $k_{\text{ECg}}/k_{\text{DMPO}}=4.9$ 、 $k_{\text{EC}}/k_{\text{DMPO}}=3.1$ となった。両者であまり差は無く、EGCg が最も大きく EC が最も小さい値となったが、これは一般的に知られている抗酸化能の傾向と一致している。しかし液相スピントラッピング法において緩衝溶液の代わりに水を用いた場合には 4 種のカテキンは共に 6-7 の値となり、差が見られなかった。これはカテキンのフェノール性水酸基の解離に関係していると考えられる。

Comparison of hydroxyl radical scavenging activity by the solid- and liquid- state spin trapping methods

-Determination of the radical scavenging activities of four tea catechins-

Yoshioka H., . Ohashi. Y., Kawasaki. M., Konishi. M., Hase. T., Yoshioka. H

(新潟大理) ○坪井 隆志, 橋本 哲夫

1. 緒言

電離放射線を受けた絶縁物が熱せられたとき発光する現象を熱ルミネッセンスという。この熱ルミネッセンスを測定することにより、不純物や欠陥に関する情報を得るだけでなく、年代測定などに応用することが可能であり、さまざまな側面から研究が行われている¹⁾。このうち、石英の熱ルミネッセンスでは、不純物として含まれているアルミニウムが重要な役割を果たしていると考えられているが、発光機構の詳細については十分にわかったとはいえない。今回、不純物としてアルミニウムを含まない系に着目して研究を行った。

2. 実験

シリコンウェハ上に水酸化ナトリウム水溶液を塗布した後、1000°Cで12時間熱処理することにより表面に酸化物を作成した。これを試料としてX線を約15 kGy照射した後、1°Cs⁻¹の昇温速度で加熱した。この際の発光をカラーフィルムで写真撮影するとともに、発光強度を温度と波長の関数として測定した。

3. 結果と考察

熱ルミネッセンスのカラー写真から、今回用いた試料は青色の発光がみられた。測定した発光スペクトルの結果をFig. 1に示す。熱ルミネッセンスのピークは波長が410 nm、温度が130°Cに観測できた。一方、アルミニウムを不純物として多く含んでいる天然石英では300°C付近に強い熱ルミネッセンスがみられることが知られているが、今回の試料からはその付近に発光は観測できなかった。

今回の結果から、アルミニウムを不純物として含まない酸化物からも熱ルミネッセンスが観測されることがわかった。

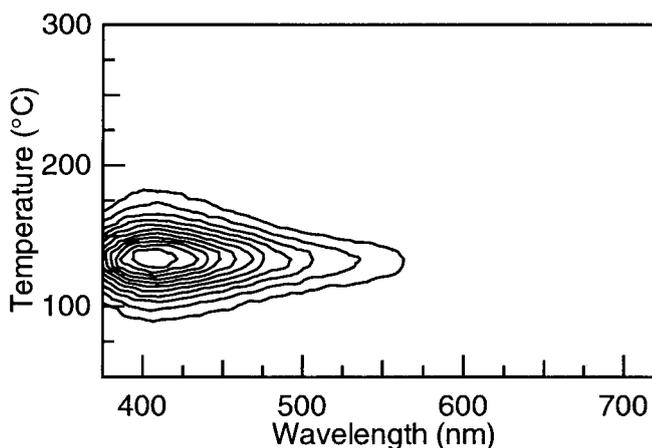


Fig. 1 Contour plot of thermoluminescence spectrum for oxide on silicon wafer.

参考文献

- 1) 例えば, T. Hashimoto, H. Hase, D. G. Hong, H. Fujita, and H. Katayama, J. Nucl. Radiochem. Sci. **1**, 47 (2000).

Thermoluminescence from oxide formed on silicon wafer
Tsuboi, T., Hashimoto, T.

汎用型放射能計数装置による高精度多核種分離
測定法の確立と環境モニタリングへの応用

(宮崎医大実機セR I¹、宮崎医大実機セ²、宮崎医大医³)

○後藤 稔男¹、川井 恵一²、田原 義弘³

【目的】ラジオアイソトープ (R I) の使用施設において、放射線作業環境下の空气中及び排気中の放射能濃度、固体表面汚染密度等の放射能を測定 (環境モニタリング) することは、放射線作業員及び施設周辺一般公衆の放射線障害を防止するために必要不可欠であり、法令で義務づけられている。しかしながら、環境モニタリングの試料はその放射能が微量であるため、検出・定量は容易ではない。特に、複数の核種が混在する場合、各々の核種が放出する放射線エネルギーのスペクトルが重なり合うなど、核種毎の放射能を評価することは困難である。環境モニタリング専用の波高分析器等を用いれば存在核種の同定が可能であるが、測定に時間を要し、機器も高価である。本研究では、ほとんどのR I使用施設が現有し、医学・生物学分野の研究や核医学検査で繁用されているNaI(Tl)シンチレーションカウンターを用いて、環境モニタリングにおける微量放射能測定への応用を目的とした、迅速かつ高精度な核種の同定及び各々の放射能の効率のよい定量法の確立について検討した。

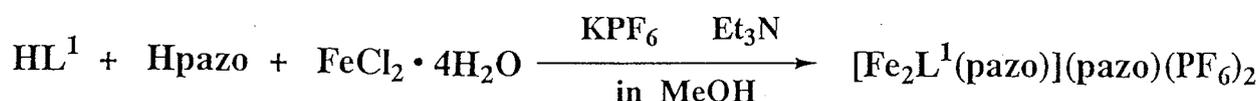
【実験方法】医学・生物学分野の研究や核医学検査でよく使用される⁶⁷Ga,^{99m}Tc,¹¹¹In,¹²³I,¹²⁵I,¹³¹I,²⁰¹Tlについて、既知放射能の試料を作成し、NaI(Tl)シンチレーションカウンターで測定した。測定放射線エネルギーのウィンドウを変えながら測定効率を算出し、最適な測定条件を検討した。次に、既知放射能の任意の2核種又は3核種が混在した試料を作成し、測定対象核種のウィンドウに混入する、測定対象外核種が放出する放射線の影響 (spill over) を検討し、補正条件を確立した。

【結果及び考察】各々の核種において、放出するγ線近傍のウィンドウでは高い計数効率が得られた。また、多核種が混在した試料ではspill overを補正することにより、高精度で効率よく分離測定、定量することができた。簡便な作業環境モニタリング法として充分実用可能であると思われる。

Establishment of the Highly Precise Separation Method
for Multi Nuclides Activity Measurement with the NaI(Tl) Scintillation Counter
Goto.T.,Kawai.K.,Tahara.Y.

(序論) これまで多くの鉄(II)、鉄(III)錯体のスピנקロスオーバー挙動が研究されており、それらは温度や圧力の変化、または光照射(LIESST)によって、スピン転移を示す。この実験の目的は、光照射による配位子の立体障害の変化に基づいてひき起こされるスピנקロスオーバー挙動を観測することである。今回の実験では、光 cis-trans 異性化を起こす配位子として、図1に示す 4-フェニルアゾ安息香酸(Hpazo)、また主配位子に二核化九座配位子 HL¹を用い、図2に示す鉄(II, III)錯体を合成した。この trans 錯体と cis 錯体が異なる磁氣的挙動を取れば、配位子の光異性化により、中心鉄(III)のスピン状態の変化が引き起こされる可能性がある。

(合成) 錯体合成は以下の要領で行った。



得られた錯体はアセトニトリルとエタノールの 1:1 混合溶媒から再結晶を繰り返した。錯体は FAB-MS と元素分析の結果から同定した。

(結果と考察) メスバウアースペクトル(図3)と磁化率の結果(295Kで7.13B.M.、80Kで6.13B.M.)から、この錯体は鉄(II)が高スピン状態、鉄(III)が低スピン状態であることが解った。吸収スペクトルには、ITバンドが観測されなかったことから、この錯体は、鉄(II)と鉄(III)の間で電子移動が起きていないと考えられる。また、313nmの紫外光を照射したときの吸収スペクトルでは、330nm付近のトランス-アゾ基の吸収は照射時間とともに減少した。しかしそれに伴う鉄(III)CTバンドの短波長側へのシフトが見られなかったため、この錯体においては、配位子の光異性化による中心鉄(III)イオンのスピン状態の変化は起きなかったと考えられる。

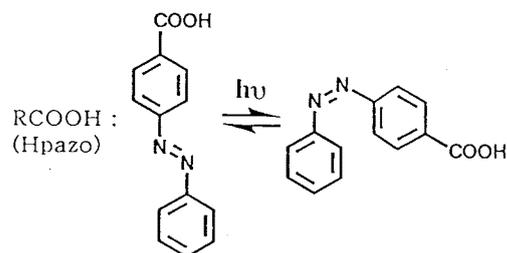


図1. Hpazoの光照射による互変異性

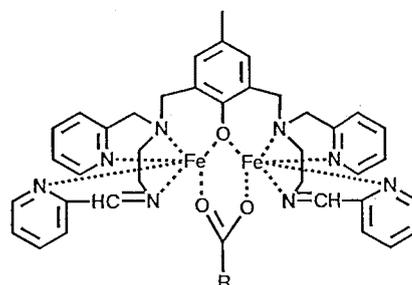


図2. [Fe₂L¹(RCOO)]³⁺の化学構造

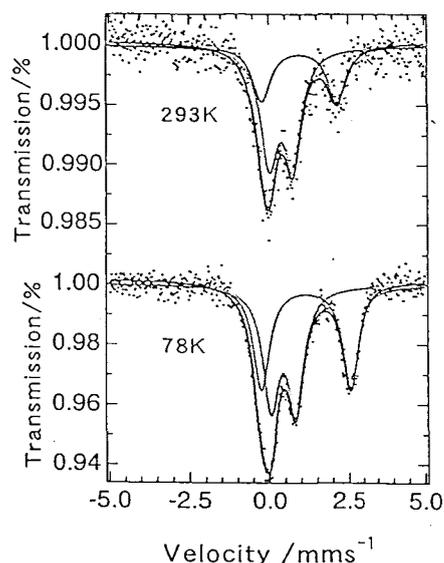


図3. [Fe₂L¹(pazo)](pazo)(PF₆)₂のメスバウアースペクトル

Synthesis of Mixed Valence Iron(II, III)Complexes with Photoisomerizable Ligand

Ohto S., Maeda Y., Suenaga M.