研究発表要旨：９月２８日（水）

1A01～1A15：　口頭発表　Ａ会場

1B01～1B15：　口頭発表　Ｂ会場

1P01～1P21：　口頭発表　Ａ会場
ポスター　Ｐ会場

1P22～1P42：　口頭発表　Ｂ会場
ポスター　Ｐ会場

1A01

^{232}Th の 12MeV 陽子誘起核分裂における一次・二次分裂片の電荷分布

(原研先端基礎研, 都立大) ○西中一朗, 中原弘道

核分裂で生じる２つの分裂片の核電荷は均一なのか，それとも分裂片間で核電荷の分極が起こるのかという，いわゆる分裂片の電荷分布は，核分裂研究において基本的な研究課題の一つである．分裂直後の励起状態にある一次分裂片は，中性子を放出して二次分裂片となり，それらの半減期に従ったベータ壊変によって，さらに原子番号を変えながら核分裂生成物となる．ベータ壊変鎖列には，放射能測定によって生成断面積を決定することのできる核種が存在することから，いわゆる放射化学的手法を用いた二次分裂片の電荷分布の研究が盛んに行われてきた．ところが中性子測定実験の困難さのため，分裂時の一次分裂片電荷分布についての信頼性のある研究例は限られている．最近，我々は ^{232}Th の 12MeV 陽子誘起核分裂において，分裂片の質量分布と分裂片から放出される中性子数について報告した [1]．本研究では，同じ系において放射化学的手法で測定された核分裂生成物の生成断面積 [2] と，二次分裂片質量分布・放出中性子数 [1] のデータに基づいて，二次分裂片と一次分裂片の電荷分布について考察を行い，２つの分裂片間での核電荷分極についての新しい知見を得たので報告する．

二次分裂片の電荷分散曲線は，ガウス分布（次式）として表される．

$$\frac{Y(Z)}{Y_A} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_Z} \int_{Z_{ini}}^{Z+0.5} \exp\left(-\frac{(Z-Z_p)^2}{2\sigma_Z^2}\right) dZ, \qquad \begin{cases} Z_{ini} = Z - 0.5 & \text{(独立収率)} \\ Z_{ini} = 0 & \text{(累積収率)} \end{cases}$$

放射化学的に求めた核分裂生成物 (Z,A) の収率 $Y(Z)$[2] と分裂片の飛行時間とエネルギーの同時測定で求めた質量収率 Y_A[1] から，σ_Z=0.63[3] として上式を用いて Z_p を求めた．この A と Z_p をもつ二次分裂片について，中性子数 $\bar{\nu}$[1] を補正し，一次分裂片質量数 A_{pri} を求めた $(A_{pri} = A+\bar{\nu})$．得られた一次分裂片の電荷分布 (A_{pri},Z_p) から核電荷分極の指標 $dZ = (Z_p - Z_{UCD})_H = (Z_{UCD} - Z_p)_L$ を求め，重い分裂片（A_H）と軽い分裂片（A_L）の質量数の関数として図に示した．Z_{UCD} は，核電荷密度が分裂核（Z_f,A_f）と同じ値であり，$Z_{UCD} = \frac{Z_f}{A_f} A_{pri}$ として求まる．dZ=0 のとき分極は無い．放射化学的手法で得た ^{127,128,129}Sb についてのデータ点は，dZ が正の値となるように分極しているのに対して，他は，液滴模型によるポテンシャルエネルギーの極小値（LD, 実線）や Q 値の極大値（Q_{gg}MAX, 細線）の傾向と同様に負の値となる．負の分極傾向は，9.5–15.6 MeV p + ^{232}Th での放射化学的手法による研究報告 [4] とよく一致する．一方，dZ の正の分極は，本研究によって初めて明らかになった．これらの結果及び他の研究報告に基づき，分裂片間での核電荷分極の要因について，分裂片の殻構造や分裂モードの観点から考察する．

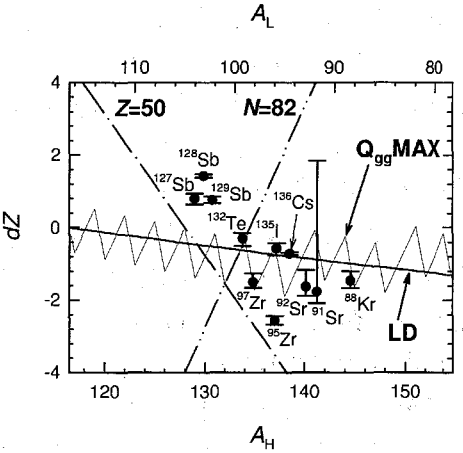


図　一次分裂片の核電荷分極

参考文献

[1] I. Nishinaka *et al.*, Phys. Rev. C **70** (2004) 014609.
[2] H. Kudo *et al.*, Phys. Rev. C **25**, 3011 (1982).
[3] J. A. McHugh and M. C. Michel, Phys. Rev. **172**, 1160 (1968).
[4] S. H. Fried *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 3155 (1968), R. W. Eaker and G. R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 31 (1973).

Charge distributions of primary and secondary fragments in 12 MeV proton-induced fission of ^{232}Th

NISHINAKA, I., NAKAHARA, H.

1A02

光子測定による ^{229m}Th の崩壊過程の研究

（阪大院理[1]，金沢大院自然[2]，京大炉[3]，東北大金研・大洗[4]，東北大・核理研[5]）○笠松良崇[1]，中嶋啓二[1]，菊永英寿[2]，高宮幸一[3]，三頭聰明[4]，中西孝[2]，大槻勤[5]，大久保嘉高[2]，篠原厚[1]

超低エネルギー励起核 ^{229m}Th の研究は、^{233}U の α 崩壊に伴われるγ線エネルギーの詳細測定の結果、その励起エネルギー$E_{i.s.}$が約 3.5±1.0 eV であると報告されてから多くの研究者の興味を引いてきた。というのも、この準位はγ線遷移の確率が小さく、内部転換により素早く基底状態に遷移すると考えられていたが、3.5eV ではエネルギー的に内部転換が禁止されるため、寿命が長くなり、また、通常の核ではほとんど観測例のない電子架橋機構を観測できる可能性があると指摘されたからである。その上、電子架橋過程では原子核の脱励起に軌道殻電子が関与するが、$E_{i.s.}$ = 3.5 eV であれば関与できる電子が価電子に限られるため、化学状態によりその遷移確率が変化すると期待される。言い換えると、^{229m}Th 試料の化学種の違いによって核崩壊の半減期と放出光子のエネルギーが変化するといった現象が期待されるのである。

様々な実験的試みがなされてきたにもかかわらず、^{229m}Th の崩壊を確実に、そして直接的に観測した例はまだない。我々も ^{229m}Th からの α 線測定の試みと同時に効率を重視した光子測定を試みてきたが、^{229m}Th 起源と思われる光子放出の観測は未だ達成できていない。我々の光子測定実験は大きく二種類に分かれている。ひとつは分光をせずに、効率を重視した光子測定で、170－650 nm の光子を効率よく測定してきた。もう一方は、分光器を導入した上で、高効率をできるだけ維持した装置を開発し、光子測定を行ってきた。

100mg の ^{233}U から陰イオン交換法により分離精製した ^{229m,g}Th を試料として、硝酸溶液系試料に対して、全く光子放出が観測されないといった結果を得た。この結果から ^{229m}Th のエネルギーと半減期の情報を解析した結果、塩酸溶液中の ^{229m}Th の半減期が実験的観測に耐えうる程度に大きく 3 分以上であると仮定すると、放出光子が 2.1-3.6 eV の範囲にあれば、硝酸溶液中の ^{229m}Th の半減期が 3 分以下か、60 時間以上であるといった結果を得た。結果の一例を図 1 に示す。結果的に、放出光子のエネルギーが 3.5 eV よりも若干高いか、半減期がどちらかの化学種に対して非常に短い可能性が指摘された。また、この結果の議論を進めるためにはどうしても塩酸溶液中の ^{229m}Th の半減期の情報が不可欠である。

今回、塩酸溶液系の ^{229m}Th 試料を迅速に作成し、その試料に対して高効率光子測定実験を非分光、分光双方の装置を用いて行った。また、この試料を用いた実験では2.1-5.9 eVの光子に対して高効率光子測定を行うことができた。その結果を報告すると共に、これまでの結果と合わせて総合的に考察する。

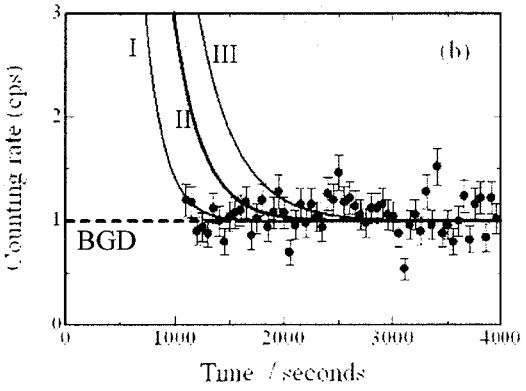


図 1. Th-229m 硝酸溶液試料に対する検出光子量の時間依存性

Investigation of decay property of ^{229m}Th by photon measurement

KASAMATSU, Y., NAKASHIMA, K., KIKUNAGA, H., TAKAMIYA, K., MITSUGASHIRA, T., NAKANISHI, T., OHTSUKI, T., OHKUBO, Y., SHINOHARA, A.

1A03

^{233}U の α 壊変を用いた ^{229m}Th の半減期測定

（金沢大院自然[1]，阪大院理[2]，理研[3]，東北大金研・大洗[4]，京大炉[5]，
東北大・核理研[6]，）
○菊永英寿[1]，笠松良崇[2]，羽場宏光[3]，三頭聰明[4]，原光雄[4]，
高宮幸一[5]，大槻勤[6]，篠原厚[2]，横山明彦[1]，中西孝[1]

【はじめに】　本研究の対象である ^{229m}Th はその存在を直接確認されていないが，励起エネルギーが 2.5～6.5 eV と言われており，一般的な原子核と比べ極端に低い。そのエネルギーがトリウムの第一イオン化エネルギー（～6 eV）より低ければ，内部転換過程が禁止され電子架橋過程（EBM）の非常に良い検証の場として期待できる。EBM が起こる確率は最外殻電子の状態に依存するため，^{229m}Th の半減期はその化学状態により変化すると考えられており，化学的な観点から見ても非常に興味深い。我々は ^{229m}Th の崩壊に伴う光子や α 線を検出し，^{229m}Th の存在を直接的に観測しようと試みてきた。^{229m}Th 起源と思われる α 線は観測されたがその半減期の決定には問題が多く，暫定的な半減期として 13.9±3 h が得られているのみである。本実験では ^{233}U の α 壊変により ^{229m}Th を製造し，その α 線を測定することにより ^{229m}Th の半減期を新たに推定したので報告する。

【実験】　約 93 mg の ^{233}U を陰イオン交換樹脂カラム(Dowex 1×8, 200-400 mesh)に着点し，^{229m,g}Th を 1 時間成長させた。その後，カラムからトリウムを溶離して，溶離液を別の陰イオン交換樹脂カラムに通してトリウムを精製し，水酸化サマリウム共沈法によって線源を調製し α 線スペクトロメトリーを行った。トリウム溶離開始から測定開始までは約 15 分で行った。

【結果】　測定開始から 1.6 時間(6000 s)測定したスペクトルと 1.6 時間から 3.2 時間までのスペクトルを Fig.1 に示す。これは同じ実験を 27 回繰り返して，結果を足し合わせている。また破線は ^{229g}Th のスペクトルである。もし，^{229m}Th が存在し，十分に半減期が長ければ漸近量子数から考えて ^{229g}Th のスペクトルにはほとんど存在しない 4930 keV の α 線が検出されるはずである。　Dykhne *et al.* (1996) が見積もった ^{229m}Th が EBM や γ 遷移で壊変しない場合，すなわち ^{229m}Th が長半減期である場合の α 線スペクトルを実線で Fig. 1 に示した。4930 keV に ^{229m}Th 由来の長半減期成分は検出されず，実験条件よりその半減期は 1 h より短いと考えられる。今後は実験を繰り返し，より詳細な半減期を求める予定である。

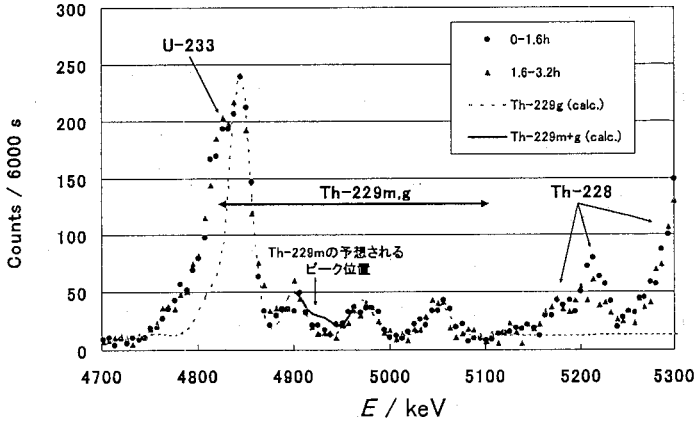


Fig. 1. 一連の実験で得られたスペクトル.

Half-life measurement for ^{229m}Th from α-decay of ^{233}U.

KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., HABA, H., MITSUGASHIRA, T., HARA, M.,
TAKAMIYA, K., OHTSUKI, T., SHINOHARA, A., YOKOYAMA, A.,NAKANISHI, T.

1A04

マイクロチップを利用したオンライン迅速溶媒抽出法の開発

（阪大院理[1]，理研[2],）○雑賀大輔[1] 北本優介[1] 松尾啓司[1] 田代祐基[1]
高部智正[1] 吉村崇[1] 佐藤渉[1] 高橋成人[1] 羽場宏光[2] 榎本秀一[2] 篠原厚[1]

【はじめに】我々のグループでは短寿命の重アクチノイドの化学的挙動を調べることを目的として、様々な手法を用いて迅速な反応、測定方法を研究している。本研究では迅速な溶媒抽出を行う目的で 100 μm 幅の流路をもつ微小な反応器（マイクロチップ）を用いて、短寿命の放射性ランタノイド元素を対象に加速器オンライン実験を行ったので報告する。

【実験】まずマイクロチップの性能テストとして、溶媒抽出平衡に到達するまでの時間を調べた。水相として ^{139}Ce,^{153}Gd,^{88}Y,及び ^{170}Tm を 0.1 M 酢酸緩衝液(pH 4.5)に溶解したトレーサー溶液を、有機相として 0.044 M TTA(thenoyltrifluoroacetone)-トルエン溶液を、それぞれシリンジポンプを用いてマイクロチップ内に通液し、抽出を行った。Outlet から水相、有機相を分取し、γ線スペクトル測定より抽出率を求め、平衡到達までの時間を調べた。

オンライン実験は、理研リングサイクロトロン E3b コース及びホットラボ実験室で行った。^{14}N ビーム(135 MeV/nucleon)と Ta ターゲットの核破砕反応による生成物を He/KCl ガスジェットで搬送し、1 分間捕集した後、酢酸緩衝液に溶解した。これを水相として、上述の方法で抽出、及びγ線測定を行い、有機相/水相の分配比Dを算出した。またマイクロチップの抽出の妥当性を確認するための比較実験として通常のバッチ法による実験を行った。バッチ実験では、核破砕反応生成物を 5 分間捕集して酢酸緩衝液に溶解し、この溶液を約 30 分間冷却した後に抽出、測定を行った。

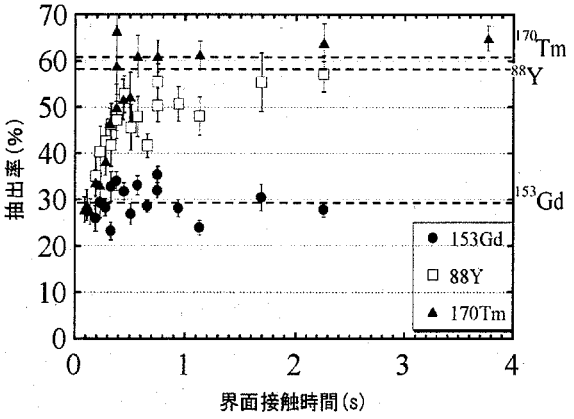


Fig. 1 平衡到達時間測定
図中の破線はトレーサーを用いて
バッチ実験により求めた抽出率を示す

【結果と考察】トレーサー実験の D 値の変化からマイクロチップ内では 1 秒以内に抽出平衡に到達していることが確認された（Fig.1）。また、マイクロチップを用いた抽出と通常のバッチ抽出での各元素の D 値は誤差の範囲内で良い一致を示し、イオン半径の小さい元素ほど D 値が高い傾向が見られた（Fig.2）。オンライン実験で測定までに要した時間は 2 分以下であり、γ線スペクトルでは半減期が 1 分程度の短寿命核種も観測された。このことからマイクロチップを利用することで、短寿命の重アクチノイドの溶媒抽出も可能である。

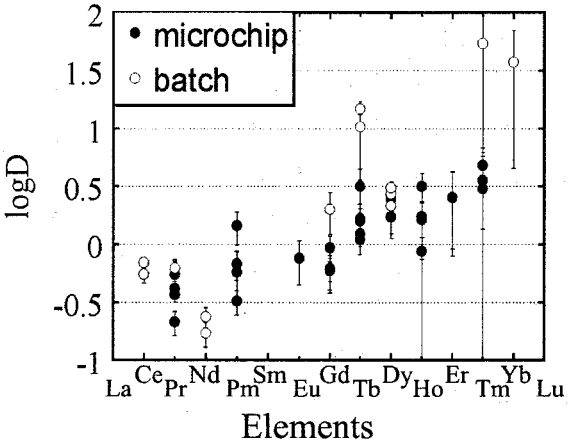


Fig. 2 バッチ法との抽出比の比較

Development of online solvent extraction system with microchip

Saika,D. Kitamoto,Y. Matsuo,K. Tashiro,Y. Takabe,T. Yoshimura,T. Sato,W. Takahashi,N. Haba,H. Enomoto,S. Shinohara,A.

1A05

超重元素ラザホージウムの塩化物錯体形成

(原研先端基礎[1], 理研加速器[2], 筑波大院数理物質[3], 静大院理工[4], 茨大理[5], 原研放射光[6], 新潟大理[7], 阪大院理[8], 金沢大院自然[9], 徳島大医[10], 首都大院理[11], GSI[12])

○塚田和明[1], 豊嶋厚史[1], 羽場宏光[2], 浅井雅人[1], 秋山和彦[3], 石井康雄[1,4], 當銘勇人[1,5], 西中一朗[1], 佐藤哲也[1], 市川隆敏[1], 市川進一[1], 平田勝[1], 永目諭一郎[1], 矢板毅[6], 後藤真一[7], 池沢孝明[7], 佐藤渉[8], 松尾啓司[8], 北本優介[8], 田代祐基[8], 横山明彦[9], 新井理人[9], 阪間稔[10], 大浦泰嗣[11], 末木啓介[3], 篠原厚[8], 工藤久昭[7], Matthias Schädel[12]

【はじめに】 超重元素である 104 番元素ラザホージウム(Rf)の溶液化学的性質を明らかにするため, 我々の研究グループでは, 塩酸系における Rf の陰イオン交換挙動を同族元素の Zr および Hf と比較し調べてきた[1]. また, 同溶液系における Zr および Hf の溶存状態を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定により明らかにし[2], Rf の溶存状態を推定した. 本研究では Rf の塩化物錯体形成に関してより確かな情報を得るために, 同溶液系にメタノールを添加した場合の Rf および Zr,Hf のイオン交換挙動の変化および EXAFS 法による同条件での Zr および Hf の溶存状態研究を行った.

【実験】 原研タンデム加速器を用いて Ge(^{18}O,xn)ならびに Gd(^{18}O,xn)反応で合成した ^{85}Zr(半減期 7.9 分), ^{169}Hf(同 3.3 分)を対象に, α線測定装置結合型イオン交換分離装置(AIDA)を用いて塩酸とメタノールの混合比を変えた条件の下でオンラインでの陰イオン交換挙動実験(三菱化学製強塩基性イオン交換樹脂 MCI GEL CA08Y, 1.6 mm φ x 7.0 mm)を行った. 特にメタノール添加効果が顕著に現れる 7 M および 8 M の塩酸濃度領域において, ^{248}Cm(^{18}O,5n)反応で生成する ^{261}Rf(同 78 秒)の樹脂への吸着率を測定した.

また, 高エネルギー加速器研究機構放射光施設(KEK-PF)BL27B において, メタノール添加塩酸溶液中の Zr および Hf の溶存状態および樹脂への吸着状態を EXAFS 法により調べた.

【結果と考察】 7 M および 8 M 塩酸溶液におけるメタノール添加量と各元素の陰イオン交換樹脂への吸着率の関係を Fig. 1 に示す. Rf の吸着率は, 8 M 塩酸／33%メタノール溶液においては 92%であり, Rf は Zr および Hf と同様に高い吸着率を示した. また, 7 M 塩酸／9%メタノール溶液においては 41%の吸着率を示し, Zr とほぼ同じであった. この結果から Rf および Zr と Hf の吸着率がメタノールの添加とともに増加することがわかる. 一方, メタノールの添加が Zr および Hf への塩化物イオンの配位を促進し陰イオン交換樹脂への吸着率の増加として陰イオン交換挙動に反映していることを EXAFS 法により明らかにした. これらの現象はメタノールの添加が Zr および Hf の水和量を相対的に減少させ, 塩化物イオンとの陰イオン錯体形成を促進していると考えられる.

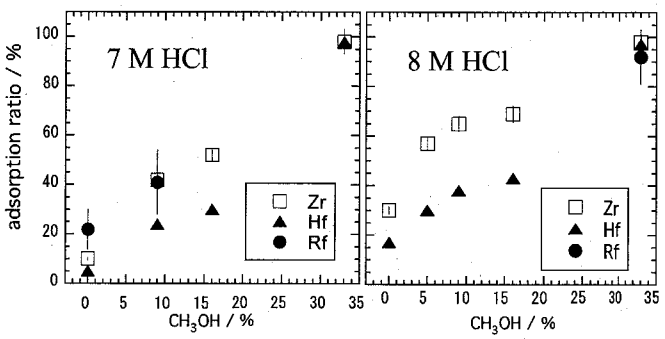


Fig. 1 Variations of adsorption ratios of Zr and Hf as a function of methanol concentration.

先の報告で明らかにした 7ー12 M における塩酸濃度変化がもたらす陰イオン交換挙動が Rf と同族元素で同じ傾向を示すという事実に加え[2], メタノール添加下でも Rf が同族元素の Zr および Hf と同様の吸着挙動を示すことが明らかになった. このことは塩酸溶液中で Rf と同族元素が塩化物イオンと水分子の関与する同一の配位機構で塩化物錯体を形成することを強く示唆し, 陰イオン交換樹脂に吸着する Rf は同族元素と同様に6配位の陰イオン錯体$[RfCl_6]^{2-}$を形成していると推測できる.

【参考文献】[1] H. Haba *et al.*: J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 143 (2002). [2]羽場他, 2003 年放射化学会年会 1A05 (2003)

Formation of anionic chloride complex of rutherfordium (Rf)

TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., HABA, H., ASAI, M., AKIYAMA, K., ISHII, Y., TOME, H., NISHINAKA, I., SATO, T., ICHIKAWA, T., ICHIKAWA, S., HIRATA, M., NAGAME, Y., YAITA, T., GOTO, S., IKEZAWA, T., SATO, W., MATSUO, K., KITAMOTO, Y., TASHIRO, Y., YOKOYAMA, A., ARAI, N., SAKAMA, M., OURA, Y., SUEKI, K., SHINOHARA, A., KUDO, H., SCHÄDEL, M.

1A06

超重元素ラザホージウムの TBP-HCl 系逆相抽出クロマトグラフィー

(原研先端研[1], 理研加速器[2], 筑波大院数理物質[3], 阪大院理[4], 新潟大理[5], 金沢大院自然[6], 首都大院理[7]) ○豊嶋厚史[1], 羽場宏光[2], 塚田和明[1], 秋山和彦[3], 浅井雅人[1], 石井康雄[1], 當銘勇人[1], 西中一朗[1], 市川隆敏[1], 佐藤哲也[1], 市川進一[1], 永目諭一郎[1], 佐藤渉[4], 松尾啓司[4], 北本優介[4], 田代祐基[4], 篠原厚[4], 池沢孝明[5], 坂牧雅巳[5], 後藤真一[5], 工藤久昭[5], 新井理太[6], 鎌滝真次[6], 横山明彦[6], 大浦泰嗣[7], 末木啓介[3]

[はじめに] 我々はこれまでに塩酸(HCl)溶液系におけるラザホージウム(Rf)の陰イオン交換挙動を調べ、その吸着率の順列が Rf > Zr > Hf となる事を見出している[1]。最近では HCl/メタノール混合溶液系における陰イオン交換樹脂への吸着挙動などを調べ、新たな知見も得ている[2]。一方、HCl 溶液系における Rf のリン酸トリブチル(TBP)抽出挙動は、LBNL[3]と GSI[4]のグループによって報告されているが、データの精度が不十分で、結果も互いに矛盾している。我々は Rf の TBP 抽出挙動を明確にするために、TBP 逆相クロマトグラフ樹脂を開発し、それぞれ Ge(^{18}O,*xn*)並びに Gd(^{18}O,*xn*)反応によって生成した ^{85}Zr 並びに ^{169}Hf のオンライン実験を行ってきた[5]。本研究では、7-8 M HCl 溶液系において Rf の TBP 逆相抽出クロマトグラフ挙動を系統的に調べ、吸着率の順列を明らかにした。

[実験] 原研タンデム加速器施設において、それぞれ ^{248}Cm(^{18}O,5*n*)並びに Gd(^{18}O,*xn*)反応で生成した ^{261}Rf 並びに ^{169}Hf を He/KCl ガスジェット法によりα線測定装置結合型イオン交換分離装置まで搬送した。捕集した生成物を濃 HCl 溶液に溶解した後、1.6 mm i.d.×7.0 mm の TBP 逆相抽出カラムに ^{261}Rf 並びに ^{169}Hf を吸着させた。その後、7.2, 7.5, 7.8 並びに 8.0 M HCl 溶離液を流し、溶出液をタンタル(Ta)皿に捕集した(Fr.1)。さらに、4.0 M HCl 溶離液を流してカラム内に残った ^{261}Rf 並びに ^{169}Hf を溶出させ、溶出液を別の Ta 皿に捕集した(Fr.2)。二つの Ta 皿を赤外ランプと加熱した He ガスにより強熱し、溶出液を蒸発乾固させてα線測定試料とした。これらの試料のα線を PIPS 検出器を用いて測定し、γ線を Ge 検出器を用いて測定した。

[結果] TBP 逆相抽出カラムへの吸着率(%*ads*)を、%*ads*=100A_2/(A_1+A_2)式から算出した。ここで、A_1 は Fr.1 に含まれる放射能、A_2 は Fr.2 に含まれる放射能を示す。Fig. 1 に HCl 濃度の変化に対する TBP 逆相抽出カラムへの吸着率の変化を示す。Cm/Gd 並びに Ge/Gd は使用したターゲットの種類を示す。Rf の吸着率は Hf のそれと同じかあるいは小さく、また Zr の吸着率は Rf 及び Hf のそれよりも明らかに大きいことがわかる。吸着率の順列は Zr > Hf ≥ Rf であり、上記の陰イオン交換樹脂への吸着率の順列[1]とは Rf のみが異なり、非常に興味深い。

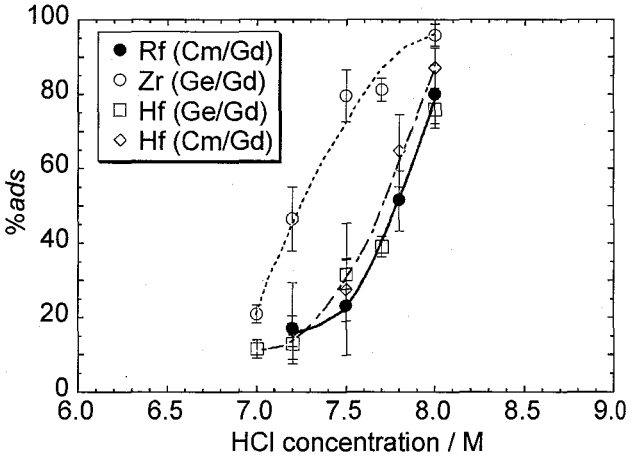


Fig.1. Variations of percent adsorption values of Rf, Zr and Hf as a function of HCl concentration. The lines are a guide to the eye.

[参考文献] [1] Haba *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 143 (2002). [2] 塚田ら, 本討論会 1A05 (2005). [3] Kacher *et al*, Radiochim. Acta **75**, 127 (1996). [4] Günter *et al.*, Radiochim. Acta, **80**, 121 (1998). [5] 羽場ら、第 48 回放射化学討論会 1A01 (2004).

Reversed-phase extraction chromatography of rutherfordium in the TBP-HCl system

TOYOSHIMA, A., HABA, H., TSUKADA, K., AKIYAMA, K., ASAI, M., ISHII, Y., TOME, H., NISHINAKA, I., ICHIKAWA, T., SATO, T., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., SATO, W., MATSUO, K., KITAMOTO, Y., TASHIRO, Y., SHINOHARA, A., IKEZAWA, T., SAKAMAKI, M., GOTO, S., KUDO, H., ARAI, M., KAMATAKI, S., YOKOYAMA, A., OURA, Y., SUEKI, K.

1A07

超重元素ラザホージウムのフッ化物錯体形成

(原研先端研[1], 理研加速器[2], 筑波大院数理物質[3], 新潟大理[4], 阪大院理[5], 金沢大院自然[6], 徳島大医[7], 首都大院理[8], 都立大院理[9], GSI[10])○豊嶋厚史[1], 羽場宏光[2], 塚田和明[1], 浅井雅人[1], 秋山和彦[3], 後藤真一[4], 石井康雄[1], 佐藤渉[5], 松尾啓司[5], 雑賀大輔[5], 北本優介[5], 横山明彦[6], 阪間稔[7], 大浦泰嗣[8], 西中一朗[1], 佐藤哲也[1], 市川隆敏[1], 平田勝[1], 市川進一[1], 末木啓介[3], 篠原厚[5], 工藤久昭[4], 永目諭一郎[1], 中原弘道[9], Matthias Schädel[10]

我々はこれまでα線測定装置結合型イオン交換分離装置(AIDA)を用いてフッ化水素酸(HF)溶液系[1]並びにフッ化水素酸/硝酸(HF/HNO_3)混合溶液系[2]における陰イオン交換挙動を系統的に調べ、ラザホージウム(Rf)と同族体 Zr 並びに Hf の分配係数(K_d 値[mL/g])に著しい差異を見出した。また、これらの実験データから単一原子化学を基にした Rf の化学平衡を超重元素化学で初めて議論する事ができた。本講演ではこれらの成果をまとめて報告する。

HF 溶液系においては、1.9-13.9 M HF で Rf の K_d 値は Zr 並びに Hf の K_d 値に比べて小さく、また HF 濃度の増加に対していずれの K_d 値も減少する事を明らかにした。陰イオン交換樹脂中で陰イオン錯体と競争する HF_2^- イオン(カウンターイオン)の増加により K_d 値が減少する(交換平衡)と考えられる。濃厚溶液であるためその定量的理解には活量の評価が必要であり、現在検討中である。

HF/HNO_3 溶液系においては、フッ化物イオンが金属イオンへの配位子として存在する一方、硝酸イオンがカウンターイオンとして作用する。フッ化物イオン濃度($[F^-]_{eq}$)を一定とした条件下では溶液中における錯体の存在比が一定となり、硝酸イオン濃度($[NO_3^-]_{eq}$)と K_d 値の関係、すなわち $\log K_d$-$\log[NO_3^-]_{eq}$ プロットの傾きは形成された陰イオン錯体と樹脂中で交換する硝酸イオンの数、つまり形成錯体の電荷を示す。実験で得られた傾きは Rf、Zr 並びに Hf とも -2 であり、-2 の電荷を持つ陰イオン錯体の形成が結論付けられる。また、フッ化物イオン濃度に対する K_d 値の変化を図1に示す。Zr 並びに Hf に対して 0.01, 0.03, 0.1 並びに 0.3 M $[NO_3^-]_{eq}$ での K_d 値を、Rf に対して 0.01 並びに 0.015 M $[NO_3^-]_{eq}$ での K_d 値を示す。硝酸イオン濃度の違いによる K_d 値の違いは、前述の交換平衡に起因しており、硝酸濃度の増加に伴って K_d 値が減少するのがわかる。また、$[F^-]_{eq}=5\times10^{-3}$ M 以上での K_d 値の減少は、カウンターイオンとして作用する HF_2^- イオンの増加に基づく。フッ化物イオン濃度の増加に対する K_d 値の増加は、前述の-2 の電荷を持つ陰イオン錯体の逐次的な形成を反映している。Zr 並びに Hf の錯形成定数[3]から予想される K_d 値の変化を図1にそれぞれ破線並びに点線で示すが、実験結果とよく一致しており、Zr 並びに Hf ではヘキサフルオロ錯体($[ZrF_6]^{2-}$ 並びに $[HfF_6]^{2-}$)が $[F^-]_{eq}=1\times10^{-5}$ M 程度から形成されている事がわかる。Rf に対しても同じ錯体である $[RfF_6]^{2-}$ が $[F^-]_{eq}=5\times10^{-4}$ M 程度で形成され始めていると推測され、その形成が同族体に比べ著しく弱い事が示唆される。

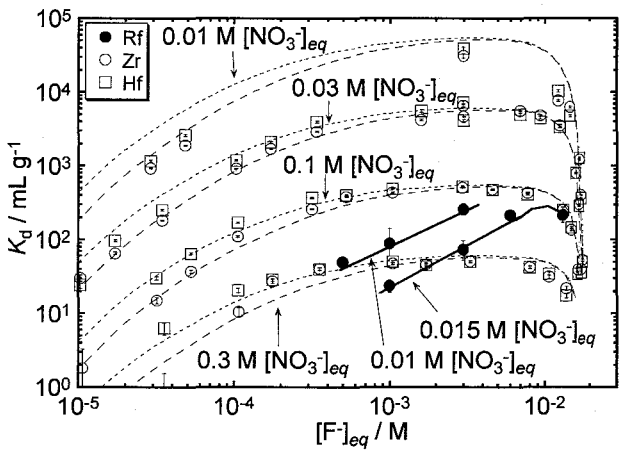


Fig.1. Variations of the K_d values of Rf, Zr and Hf as a function of fluoride ion concentration ($[F^-]_{eq}$) in the HF/HNO_3 solutions. The broken and dotted lines represent the variations of the K_d values expected from the formation constants of Zr and Hf, respectively [3]. The solid lines for Rf are a guide to the eye.

[参考文献] [1] Haba *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5219 (2004). [2] 豊嶋ら, 第48回放射化学討論会 1A02 (2004). [3] Norén, Acta Chem. Scand. **21**, 2435 (1967); Norén, *ibid*, **21**, 2457 (1967).

Fluoride complexation of rutherfordium

TOYOSHIMA, A., HABA, H., TSUKADA, K., ASAI, M., AKIYAMA, K., GOTO, S., ISHII, Y., SATO, W., MATSUO, K., SAIKA, D., KITAMOTO, Y., YOKOYAMA, A., SAKAMA, M., OURA, Y., NISHINAKA, I., SATO, T., ICHIKAWA, T., HIRATA, M., ICHIKAWA, S., SUEKI, K., SHINOHARA, A., KUDO, H., NAGAME, Y., NAKAHARA, H., SCHÄDEL, M.

1A08

^{261}Rfのα-γ核分光実験

(原研先端基礎, 徳島大医[1], 理研加速器[2], 原研物質科学[3], 筑波大院数理物質[4], 名大RI[5], 広島大院工[6], 首都大[7])
○浅井雅人, 塚田和明, 阪間 稔[1], 羽場宏光[2], 石井哲朗[3], 永目諭一郎, 西中一朗, 秋山和彦, 豊嶋厚史, 市川隆敏, 市川進一, 末木啓介[4], 柴田理尋[5], 小島康明[6], 大浦泰嗣[7]

超重核の安定性は原子核の殻構造に大きく依存する。殻構造は一粒子軌道のエネルギー間隔や順序に直接的に現れるが、陽子数101，中性子数153を超える原子核の基底状態や励起準位のエネルギー，スピン・パリティ，陽子中性子の軌道配位を実験的に決定した例はない。我々は最近、^{257}Noのα-γ(e)同時計数測定により、陽子数102，中性子数155を持つ^{257}Noの基底状態のスピン・パリティ，中性子軌道配位を初めて実験的に決定することに成功した[1]。今回は、その親核に当る^{261}Rfのα-γ同時計数測定の結果を報告する。

^{261}Rf（半減期68秒）は原研タンデム加速器を用いて^{248}Cm(^{18}O, 5n)反応で合成し、ガスジェット搬送後、回転円盤型の測定装置に捕集し、α-γ同時計数測定を行った。図1に、観測されたLX線領域のスペクトルを示す。^{261}Rfと娘核^{257}Noのα線はエネルギー的に区別できないため、比較のため^{257}Noのみのスペクトルを図1(a)に示す。図1(b)は、^{261}Rfと^{257}Noが1:1.1の割合で混じったスペクトルである。^{261}Rfのα崩壊に伴うLX線がはっきり観測された。一方、KX線は観測されず、強度の強いγ線も観測されなかった。このことから、γ遷移は低エネルギーのM1遷移かE2遷移で、^{261}Rfの基底状態の中性子軌道配位としては$3/2^+[622]$と$11/2^-[725]$が除外されることが明らかとなった。

参考文献

[1] M. Asai et al., Phys. Rev. Lett. (2005) in press.
[2] Table of Isotopes, 8th ed., edited by R. B. Firestone and V. S. Shirley (Wiley & Sons Inc., New York, 1996).

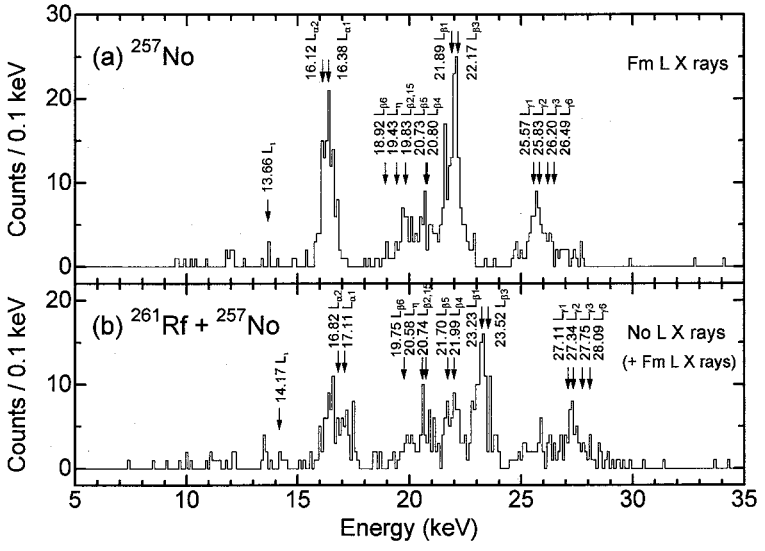


Fig. 1. L X-ray spectra observed in coincidence with α particles of (a) ^{257}No and (b) ^{261}Rf + ^{257}No. Arrows indicate the energies of (a) Fm L X rays and (b) No L X rays evaluated in Ref. [2].

Alpha-gamma spectroscopy of ^{261}Rf

ASAI, M., TSUKADA, K., SAKAMA, M., HABA, H., ISHII, T., NAGAME, Y., NISHINAKA, I., AKIYAMA, K., TOYOSHIMA, A., ICHIKAWA, T., ICHIKAWA, S., SUEKI, K., SHIBATA, M., KOJIMA, Y., OURA, Y.

1A09

中性子過剰未知 Eu の探索

（原研重元素核物理[1]，原研加速器管理室[2]，原研先端基礎[3]，名大院工[4]，広島大院工[5]，名大RI[6]）○佐藤哲也[1]，長 明彦[2]，浅井雅人[3]，塚田和明[3]，林 裕晃[4]，小島康明[5]，柴田理尋[6]，市川進一[1]

【はじめに】質量数 160 近傍の中性子過剰希土類核の半減期やβ崩壊エネルギー等の核的性質は、恒星中における元素合成過程 (r 過程) の理解や原子炉技術にとって重要である。また、この領域の原子核は大きく変形しているため、核構造的に非常に興味深い。そこで、中性子過剰希土類核の同位体分離に用いる表面電離型イオン源を新たに開発し、未知 Eu 核の探索と崩壊についての研究を行った。

【実験】実験は原研タンデム加速器に敷設されている同位体分離器(JAERI-ISOL)を用いておこなった。表面電離型イオン源に炭化ウラン(^{nat}U 620 mg/cm^2, (U:C)$_{atom}$=1:10) を標的として装着し、30MeV, 200 nAの陽子ビームを照射することにより生成する着目核種をイオン化・質量分離した。質量分離された核種は、連続的にアルミニウム蒸着マイラテープ上に捕集し、一定時間ごとに放射線測定のために測定位置に送った。測定位置には β 線測定にプラスチック検出器を、γ線測定に二台のHPGe検出器（ORTEC LOAXおよびORTEC GAMMA-X）を配置し、これらの検出器を用い β-γ および γ-γ 同時計測をおこなった。

【結果】質量数 164 でβ線と同時計測されたγ線スペクトルを右図に示す。^{164}Euのβ$^-$崩壊に伴い放出されたGd KX線が明瞭に確認できる。さらに、73 keV, 168 keV γ線は、それぞれ、娘核種^{164}Gdの $2^+ \rightarrow 0^+$, $4^+ \rightarrow 2^+$準位間のエネルギー差[1]に一致し、Gd KX線とのコインシデンス関係を確認した。これより、未知核種^{164}Euを初めて確認すると共に、図中に示したGd KX線と 2 本の γ 線の減衰曲線から半減期を 4.1±0.1 秒と決定した。さらに、本実験では新核種^{163}Eu、^{165}Euの発見に成功し、その半減期をそれぞれ 5.9±0.3 秒、2.2±0.1 秒と決定した。

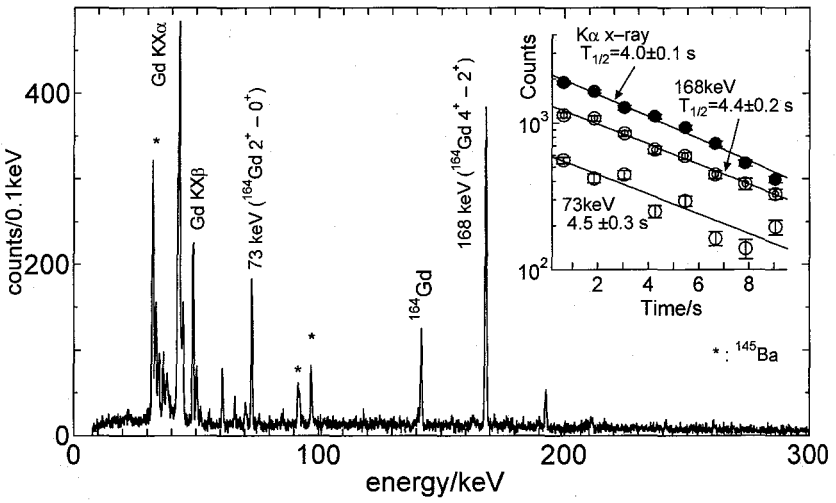


図. 質量数 164 におけるβ線と同時計測されたγ線スペクトルと Gd KX 線、73, 168 keV γ線ピークの減衰曲線

Reference

[1] E. F. Jones, et al. J. Phys. G, **30** (2004) L43-L48

Identification of New Neutron-Rich Eu Isotopes

SATO, T. K., OSA, A., ASAI, M., TSUKADA, K., HAYASHI, H., KOJIMA, Y., SHIBATA, Y., ICHIKAWA, S.

1A10

^{209}Bi(^{70}Zn,n)^{278}113 反応を用いた 113 番元素の合成

(理研[1], 埼玉大[2], 新潟大[3], 東大 CNS[4], 原研[5], 筑波大[6], 中国近代物理研[7], 北京高エネ研[8]) ○加治大哉[1], 森田浩介[1], 森本幸司[1], 秋山隆宏[2], 後藤真一[3], 羽場宏光[1], 井手口栄治[4], 小浦寛之[5], 工藤久昭[3], 大西哲哉[1], 小沢顕[6], 須田利美[1], 末木啓介[6], H. Xu[7], 山口貴之[2], 米田晃[1], 吉田敦[1], Y.-L. Zhao[8]

はじめに

周期表の末端をめぐる新元素探索の先陣争いは，低エネルギー重イオン完全核融合反応による人工的な合成方法を用いて行われている。我々は，理化学研究所の重イオン線形加速器(RILAC)施設に設置された気体充填型反跳分離装置(GARIS)を駆使して，^{208}Pb(^{58}Fe,n)^{265}Hs, ^{208}Pb(^{64}Ni,n)^{271}Ds, ^{209}Bi(^{64}Ni,n)^{272}Rg, および ^{208}Pb(^{70}Zn,n)^{277}112 反応によって生成する超アクチノイド核種の確認に成功し，その詳細を報告してきた[1]。最近，さらに重い 113 番元素の探索を試みたので，その結果を報告する。

実験

RILAC から供給される ^{70}Zn ビーム(標的中心で349MeV)を ^{209}Bi 標的(450 μ g/cm^2)に照射し，^{209}Bi(^{70}Zn,n) ^{278}113 反応を起こさせた。この反応によって生成した 113 番元素の同位体 ^{278}113 を GARIS により入射粒子や副反応生成物から分離した後，検出器系へ搬送した。検出器系は，飛行時間検出器と位置敏感型シリコン半導体検出器を組み合わせたものを用いた。核種同定は，生成核およびその娘核に固有なアルファ線を観測することによって行った。

結果と考察

^{70}Zn 粒子 1.7×10^{19} 個を ^{209}Bi 標的に照射することで新核種 ^{278}113 を 1 原子合成し，その生成核に起因するアルファ壊変連鎖を観測した(右図) [2]。合成された ^{278}113 は 4 回の連続的なアルファ壊変をした後，^{262}Db で自発核分裂をした。測定された ^{267}Bh の壊変時間とアルファ壊変エネルギー，および ^{262}Db の壊変時間が既に報告されている値[3]と矛盾しないことを根拠として，この 2 つの壊変に先立つ3つの壊変が ^{278}113→^{274}111→^{270}Mt→であると結論づけた。今回観測した核種 ^{278}113 は，原子番号と質量数が実験的に初めて決められた 113 番元素の同位体である。

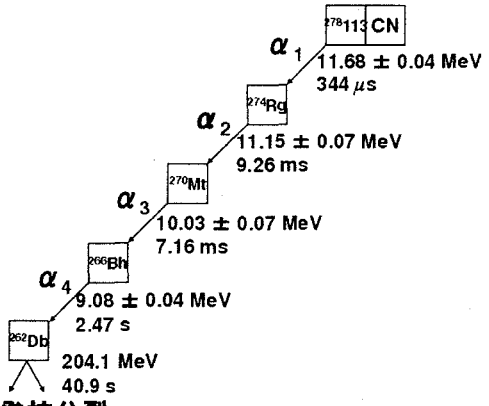


図. 観測された新核種 **^{278}113** 起因のアルファ壊変連鎖[2]。各々の原子核の壊変エネルギーと壊変時間を示した。

参考文献

[1] 加治ほか, 第48回放射化学討論会 **1P04**, (2004). 加治ほか, 第47回放射化学討論会 **1A06**, (2003). 加治ほか, 第 46 回放射化学討論会 **3P09**, (2002).
[2] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji, T. Akiyama et al., JPSJ **73**, 2593(2004).
[3] P. A. Wilk et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2697(2000).

Synthesis of element 113 by the reaction of ^{209}Bi(^{70}Zn,n)^{278}113

KAJI, D., MORITA, K., MORIMOTO, K., AKIYAMA, T., GOTO, S., HABA, H., IDEGUCHI, E., KOURA, H., KUDO, H., OHNISHI, T., OZAWA, A., SUDA, T., SUEKI, K., Xu, H., YAMAGUCHI, T., YONEDA, A., YOSHIDA, A., ZHAO, Y.-L.

1A11

放射性核種ビーム加速実験装置、TRIAC、の現状

(原研 物質科学) 市川 進一

原研東海研究所と高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所との共同研究に基づき進めてきた、再加速型放射性核種ビーム加速実験装置、TRIAC (Tokai Radioactive Ion Acceletrator Complex) のタンデム加速器施設への移設は2004年7月に終了し、同年8月から加速器のチューニングを開始した。TRIAC は、ECR イオン源を基本とした荷電増幅器 (CB-ECRIS)、分割同軸型 RFQ 線型加速器 (SCRFQ)、インターディジタル H 型線型加速器 (IH) から構成され、タンデム加速器と敷設された同位体分離器 (JAERI-ISOL) により供給される1価の放射性核種ビームを核子当たり 1.1MeV のエネルギーまで加速できる。また安定核ビームを供給する ECR イオン源 (SNB イオン源) も用意されている。

2005年2月に、SNB イオン源から供給された $^{14}N^{2+}$ならびに $^{16}O^{2+}$イオンを、エネルギー1.1MeV まで加速することに成功した。その時の加速器の移送効率は 70%であった。加速されたビームのプロファイルを分析電磁石の電流値とともに図1に示す。なお、移送効率とエネルギー分散の設計値は、90%ならびに 0.6%である。同年 3 月には、放射性核種 ^{138}Xe($T_{1/2}$=14.08 min.)ビームの加速に初めて成功した。^{138}Xe はウランの陽子誘起核分裂で生成し、FEBIAD イオン源を装着した JAERI-ISOL で1価のイオン・ビームとして引き出し、CB-ECRIS で 20^{+}に荷電増幅し線型加速器群で再加速した。図2に IH 加速器の出口に設置したプラスチック検出器で、加速器の Rf を off にした後、観測したβ線強度の減衰を示す。これより、^{138}Xe ビームが核子当たり 1.1MeV まで再加速されたことが確認された。

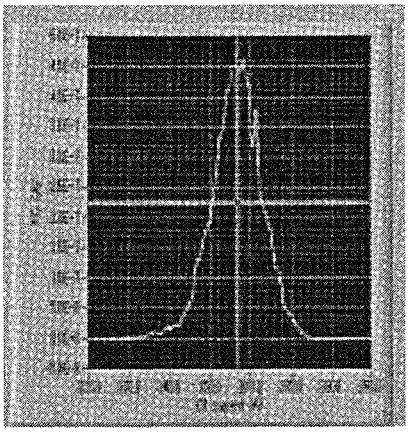


図. 1 加速された $^{14}N^{2+}$ビームのプロファイル。横軸は IH 加速器の直後に設置された分析電磁石の電流値。

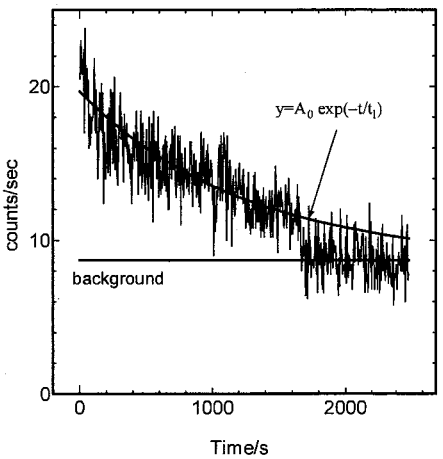


図. 2 IH 加速器出口に設置したプラスッチク検出器で観測したβ-線強度の時間変化。

TRIAC の共同利用は、2005年10月から開始される。本年度採択された課題は、① ^{8}Li を用いた初期宇宙での元素合成過程の研究、② 偏極ビームを用いた ^{132}Sn 近傍の原子核構造研究、③ 傾斜箔膜法を用いた偏極ビームの生成と In,Cs,Ba の磁気モーメントの測定、④ ^{138}Xe のクーロン励起、の4件である。共同利用開始に向け、現在、^{8}Li ($T_{1/2}$=0.84 s) の再加速、希ガスおよび金属イオンの荷電増幅ならびにビーム移送効率の向上試験を進めている。

Status of the ISOL-based radioactive ion beam facility at JAERI, Tokai

ICHIKAWA, S.

1A12

ウラン標的 FEBIAD イオン源の開発

(原研、KEK[A)]) 長 明彦、佐藤哲也、市川進一、松田 誠、
塚田和明、浅井雅人、鄭 淳讃[A)]、片山一郎

原研-KEK 短寿命核ビーム（RNB）加速計画に基づく、放射性核種ビーム加速実験装置（TRIAC：Tokai Radioactive Ion Accelerator Complex）での RNB 加速を目的に、原研タンデム加速器に敷設されたオンライン同位体分離器に用いるウラン標的 FEBIAD イオン源（Fig.1）の開発を進めた。開発したイオン源の性能を確認するため、ウランの陽子誘起核分裂で生成する中性子過剰核の分離強度と放出時間の測定を行った。

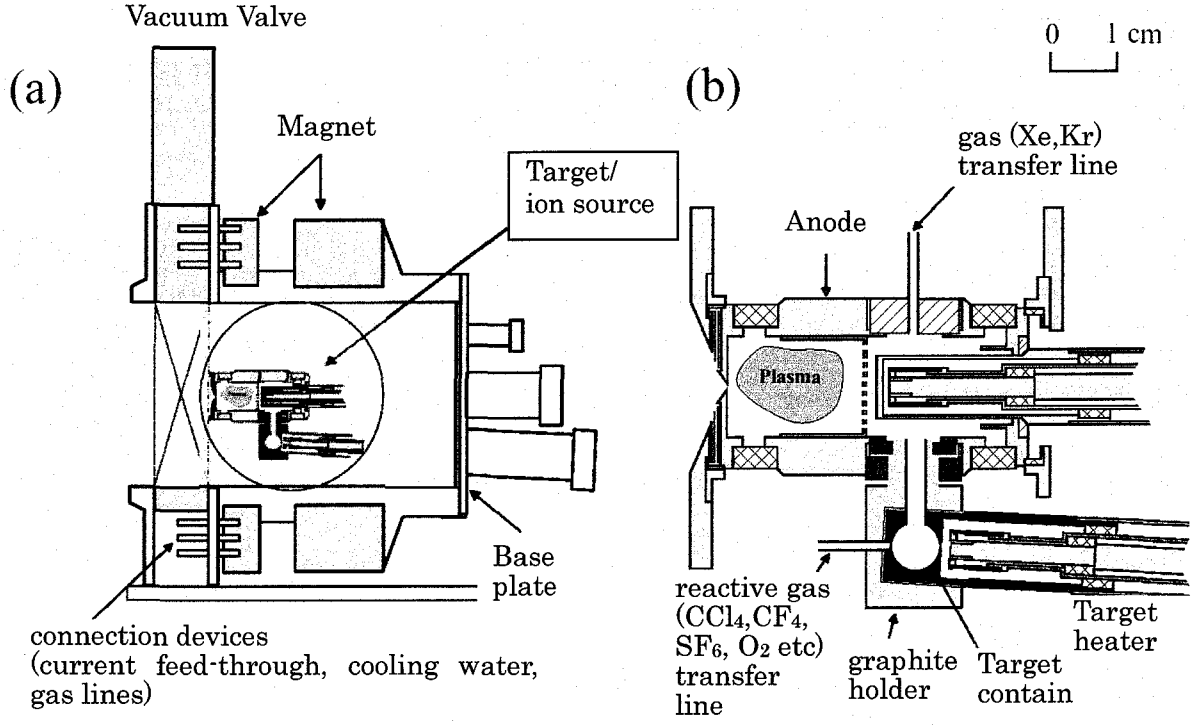


Fig.1. Schematic view of the FEBIAD ion source.

FEBIAD イオン源に装着した炭化ウラン標的(800mg/cm^2)を 33MeV 陽子ビーム(300nA) で照射し、核反応生成物をオンライン同位体分離器で質量分離した。RNB はアルミ蒸着マイラテープに捕集した後、テープ装置で測定位置に移送した。Ge 検出器でγ線測定を行い、15 元素 82 核種の分離強度を求めた。ほとんどの場合、質量分離した RNB は同重体を含む Cocktail ビームである。今回の照射・イオン化条件で二重閉殻核種 ^{132}Sn を 1×10^4 pps の強度で分離することができたが、この RNB にはほぼ同強度の ^{132}Sb を含んでいた。

イオン源からの放出時間については、Kr、In、Sn、Xe 元素を対象に測定した。また、実験条件でのイオン源温度（ターゲット、Anode）を測定した。本講演では、得られた分離ビーム強度、放出時間、イオン源温度を基に開発してイオン源の性能を評価する。

Development of a FEBIAD-type integrated-Uranium-target-ion source system

OSA, A., K.SATO, T., ICHIKAWA, S., MATSUDA, M., TSUKADA, K., ASAI, M.,
JEONG, S.C., KATAYAMA, I.

1A13

三価 4f および 5f ブロック元素イオンと チオシアン酸イオンとの相互作用

(静岡大院理工[1], 静岡大理[2], 東北大金研[3])
○森友隆[1], 石井康雄[1], 矢永誠人[2], 佐藤伊佐務[3], 菅沼英夫[2]

【はじめに】　核燃料廃棄物の中に多量に存在する三価ランタノイド(Ln)から長半減期アクチノイド(An)の分離には社会的要請がある。この両グループの化学的挙動に差が生じる化学的環境を探すことは重要で興味深い事である。

今までに、有阪らは高濃度塩化物水溶液系での Eu(III)と Cm(III)の陰イオン交換樹脂への分配挙動に差を見つけることができた。これを水/メタノール混合溶媒溶液にすると、同じ分配挙動の差を得るのにメタノールモル分率の高まりにつれて塩化物濃度を下げられることも明らかにした。

そこで今回は、Ln(III)の 4*f* 電子と An(III)の 5*f* 電子の働きの相違をより際立たせるために、軟らかい配位子であるチオシアン酸イオンを用いて研究を行なった。

【実験】　Ln(III)と An(III)の代表として、Eu(III)と Am(III)についてビス-2-エチルヘキシルリン酸水素塩(HDEHP)を抽出剤とした溶媒抽出法により、それぞれのチオシアナト錯体の生成定数を 298 K で求めた。更に、チオシアン酸イオンを含む溶液系でろ紙電気泳動法によりそれぞれの移動度を求めた。

【結果と考察】　混合溶媒(メタノール/水)溶液でメタノールモル分率(X_{MeOH})を高めると Eu(III)および Am(III)のチオシアナト錯体の生成定数は共に増加したが、Am(III)の方にその傾向が強く現れた。また、X_{MeOH} = 0.23 の混合溶媒溶液でチオシアン酸イオンの濃度が 0.2 ~ 0.6 Mの時は両元素のろ紙電気泳動における移動距離に比較的大きな差を見つけることができた(図 1)。更に、両元素のろ紙電気泳動における移動度の差は溶液中での Eu(III)と Am(III)化学種が持つ平均電荷によって説明された(図 2)。

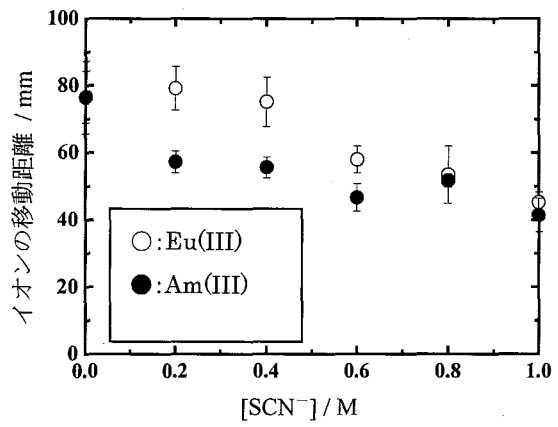


図 1　1.1 M (H^+, Na^+)(ClO_4^-, SCN^-)混合溶媒(メタノール/水)溶液(X_{MeOH} = 0.23)での[SCN^-]に対する Eu(III), Am(III)の移動距離の変化

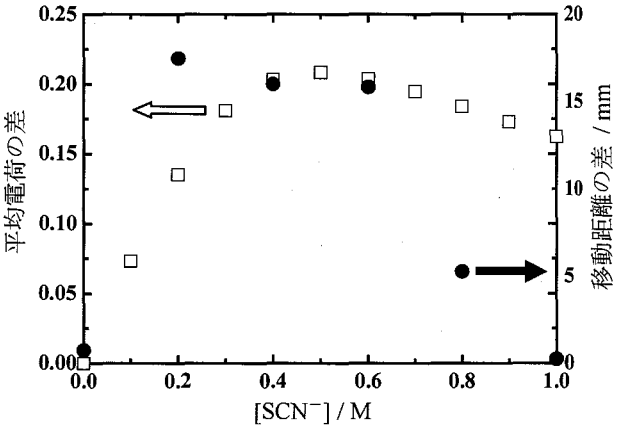


図 2　(H^+, Na^+)(ClO_4^-, SCN^-)混合溶媒(メタノール/水)溶液での Eu(III)と Am(III)化学種が持つ平均電荷の差とろ紙電気泳動における移動距離の差の比較

The interaction between trivalent 4f and 5f block elements and thiocyanate ion
MORI, T.,ISHII, Y., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.

1A14

3級ピリジン樹脂を用いた硝酸/メタノール混合溶液による アメリシウムとキュリウムの分離

(東京工大原子炉[1]、東北大金研[2]、サイクル機構[3])
○鈴木達也[1]、佐藤真由美[1]、大竹弘平[1]、池田篤史[1]、相田昌男[1]、藤井靖彦[1]、原光雄[2]、三頭聰明[2]、小澤正基[1,3]

【緒言】我々は3級ピリジン型樹脂を用いてf元素分離に関する研究を行なってきた[1-3]。希土類元素と3価アクチノイド元素は塩酸溶液で分離することを確認し[1]、希土類元素間の分離は硝酸とアルコールの混合溶液により分離が可能であることを確認している[2]。3価アクチノイドについても希土類元素と同様に硝酸とアルコールの混合溶液により分離が可能であることを示唆した[3]。本研究では硝酸濃度およびメタノール混合比を変化させて3価アクチノイドであるAmとCmの分離の最適化を試みた。

【実験】3級ピリジン樹脂は直径約60μmのシリカに担持したものを用い、クロマトグラフィにより分離・吸着実験を行った。分離・吸着実験は、^{241}Amと^{243}Cm(もしくは^{242}Cm)を試料とし、硝酸濃度およびメタノール混合比をカラム(Φ1cm、樹脂高 10cm)に通液した後、同じ混合比の硝酸とメタノールの溶液を用いて溶離した。核種同定はγ線分光(^{242}Cmを用いたときはα線分光も行なった。)で行った。

【結果と考察】図1にメタノールの割合を60%に固定して、硝酸濃度を変化させたときに得られるAmとCmの分配係数を示す。分配係数はクロマトグラフィで得られた結果から計算した。図を見ると明らかなように硝酸濃度が高いときに必ずしも分配係数が大きくなるわけではなく、10M 程度の濃度で最大値を持つ。また、ここでは示していないが、分離係数および分解能の計算も行なっている。その結果、分離係数と分解能は硝酸濃度によらずほぼ一定であることを確認した。図2では8Mの硝酸とメタノールの混合比を変えてAmとCmの分配係数を評価した。メタノールの混合により分配係数がほぼ指数関数的に増加していくことが分かる。分離係数および分解についてはほぼ一次関数的に増加する傾向を持っていることを確認した。以上のことから、実用的にAmとCmを分離するにはメタノールの割合を高めて、硝酸濃度を下げて行なうのが望ましいのではないかと思われる。

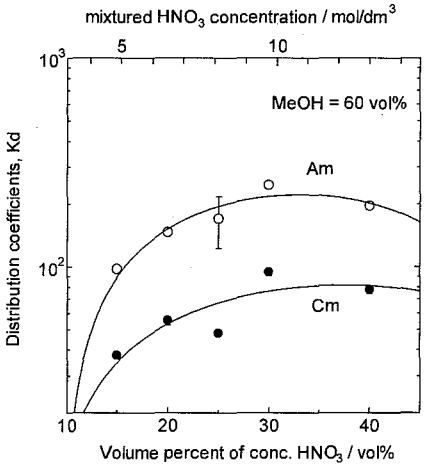


図1. AmとCmの分配係数の硝酸濃度依存性

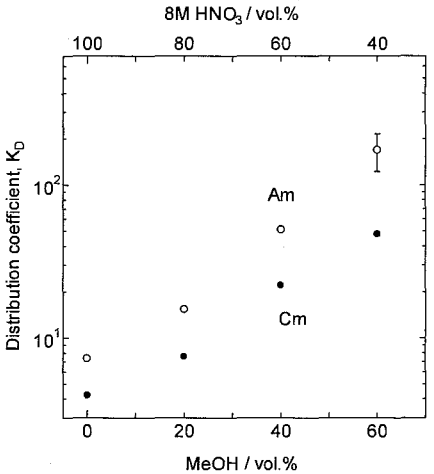


図2. 分配係数のメタノール効果

【謝辞】本研究は科学研究費補助金基盤研究A(2)(16206095)の一部として行なわれた。

[1] T.Suzuki, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255 (2003) 581.
[2] T. Suzuki, et al. to be published in *J. Alloys & Compounds*
[3] A. Ikeda, et al. *J. Nuclear Sci. and Technol.* 2004, *41*, 915.

Separation of Americium and Curium by use of Tertiary Pyridine Resin in Nitric Acid / Methanol Mixed Solvent System

Suzuki, T., Sato, M., Otake, K., Ikeda, A., Aida, M., Fujii, Y., Hara, M., Mitsugashira, T., Ozawa, M.

1A15

イオン性液体中におけるウランの酸化還元特性

（原研東海）　○有阪　真、北辻章浩、永石隆二、木村貴海

【緒言】　イオン性液体（室温で液体となる有機塩）は、1）広い温度領域で液体である、2）多くの物質をよく溶かす、3）紫外から近赤外の波長領域で光学的にほぼ透明である、4）電位窓が広いなど、金属イオンの溶液化学研究を行う上で、有利な特徴を多く持っている。また、その合成方法は簡便であり、適当なカチオンとアニオンの組合せを選ぶことで、粘性、疎水性、酸塩基性などを制御できるため、新たな反応場としても大きな可能性を有している。本研究では、アクチノイドイオンの高効率な分離の達成を念頭に、簡便な原子価調整法開発を目的として、イオン性液体中におけるウラン（U）の酸化還元特性を調べた。

【実験】　本研究では、diethylmethyl(2-methoxy)ammonium cation ($DEMMA^+$)、または 1-butyl-3-methyl imidazolium cation (BMI^+) と bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion ($TFSI^-$)とを組み合わせた 2 種類のイオン性液体を用いた。10 mM UO_2^{2+}-イオン性液体溶液を調製し、過塩素酸不在、または存在下において、エタノールによるUO_2^{2+}の光還元反応を調べた。また、UO_2^{2+}-イオン性液体溶液、及び光還元反応により調製したU^{4+}-イオン性液体溶液を試料として、GC電極、Pt電極、Ag/AgCl電極を、それぞれ作用極、対照極、参照極としたサイクリックボルタンメトリーを行った。

【結果と考察】　水銀ランプによる光還元：DEMMA-TFSI系では、0.1 M過塩素酸、0.1 Mエタノール存在下において、U^{4+}の生成を吸収スペクトルにより確認した（Fig. 1）。一方、過塩素酸不在下では、黒い微粒子が生成し、U^{4+}の生成を明確に確認することはできなかった。また、BMI-TFSI系では、UO_2^{2+}の光還元は起こらず、UO_2^{2+}の脱励起へのBMI^+の関与が示唆された。

サイクリックボルタンメトリー：DEMMA-TFSI系のみを対象とした。得られたボルタモグラムより、Uの電極反応に起因する二つの酸化波（(IV)/(VI)及び(III)/(IV)）と二つの還元波（(VI)/(IV)及び(IV)/(III)）を同定することができた（Fig. 2）。それらの電極反応は、非可逆な反応であること、微量ながらも含まれる水分量に対して敏感であることがわかった。

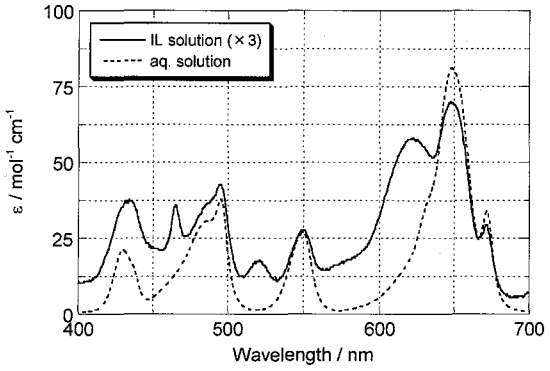


Fig.1 Absorption spectra of U(IV) in IL and aqueous solutions ([U(IV)] = 10 mM).

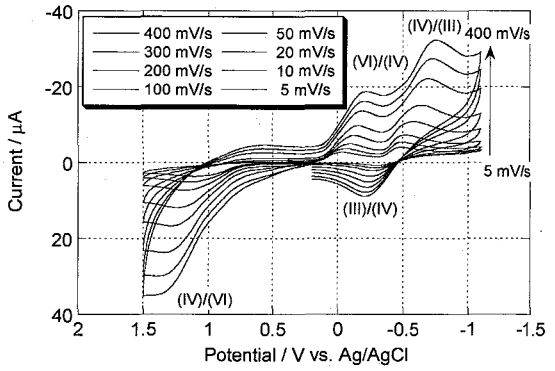


Fig.2 Cyclic voltammograms of U(IV) in IL solution: Initial scan direction, anodic: working electrode, GC (0.08 cm^2).

Redox behavior of uranium ion in room-temperature ionic-liquid
Arisaka, M., Kitatsuji, Y., Nagaishi, R., Kimura, T.

1B01

太平洋における^{137}Csとプルトニウムの分布について： BEAGLE2003の結果について

（気象研[1]，金沢大学LLRL[2]）○廣瀬勝己[1]，青山道夫[1]，小村和久[2]

気象研究所では、1950 年代から太平洋を主な対象海域として海水中の^{137}Csやプルトニウム等の長寿命人工放射性核種の濃度を測定するとともに、それらの海洋での挙動の研究を行ってきた。海洋の人工放射性核種は1945 年以前には全く存在しなかったものであり、海洋の物理的循環、生物地球化学的素過程を解明するための最もすぐれたトレーサーとなっている。この目的のために、気象研究所では歴史的なデータを収集したデータベース(HAM)を作成した。その結果、北太平洋に比べ南太平洋の放射能データが著しく少ないことが明らかになった。また、この間地下施設の利用などで、^{137}Csの分析感度が大幅に改善され、少量の試料でも測定可能となり、海洋放射能の高密度観測が可能となった。今回は、比較のため気象庁凌風丸によりおこなわれた東経165 度線での精密観測(2002 年7 月と同10 月)に触れるとともに、海洋開発研究機構「みらい」による南半球世界一周BEAGLE2003 航海で得られた南太平洋の^{137}Csおよび^{239,240}Puの分布について報告する。

2002 年に凌風丸（0206 航海及び0210 航海）により東経165 度線に沿って北緯50 度～南緯6 度の範囲で精密観測をおこなった。また、2003/2004 年に「みらい」によりほぼ南緯30 度線に沿って太平洋大西洋インド洋と地球を一周する観測を行った。測点間隔は 300-500kmであり測点の総数は東経165 度線で19 点、南太平洋で57 点である。1000m以浅では100-200m毎に1 試料あたり約10 リットルを採取した。1000m以深では、200～1000m毎に1 試料あたり20 リットルから100 リットルを採取した。試料の総数は東経165 度線で約320、南半球で800である。^{137}Cs の分析については、1000mより浅いところの試料はつくばにある気象研究所の測定室で測定を行ない、深層での^{137}Cs の濃度が極めて低いところの試料については、金沢大学低レベル放射能実験施設尾小屋地下測定室でGe半導体検出器による測定をおこなっている。^{239,240}Puについては気象研究所で放射化学的分離精製後、α—スペクトロメトリーで測定を行うと共に、韓国原子力安全研究所と協同してICP-MSによる同位体測定を行っている。

南太平洋の南緯30 度に沿った表面水中の^{137}Cs濃度は0.1-1.5Bq m^{-3}であった。南太平洋の中西部亜熱帯域の^{137}Cs濃度は北太平洋の亜熱帯域と同程度であった。一方、南アメリカに近い測点では極めて低い値が観測された。^{137}Csの鉛直分布では200-600m深に南北両半球亜熱帯域で大きな違いが見いだされている。北太平洋では200-600m深に2Bq m^{-3}を超える亜表層極大が見られるのに対して、南太平洋では亜表層極大が顕著ではなく、深さと共に単調に減少している。南北太平洋ともに1000m深では0.2-0.4Bq m^{-3}程度に減少する。北緯30 度および南緯30 度付近での蓄積量で比較すると北半球では 1400Bq m^{-2}であるのに対し南半球では 800Bq m^{-2}となる。南太平洋の亜熱帯域の表面水中の^{239,240}Pu濃度は0.5-4.1 mBq m^{-3}であり、北太平洋亜熱帯域と同程度かやや低い値が観測された。南太平洋表面水中の^{239,240}Pu濃度の変動は系統的であり海洋構造を反映している。^{239,240}Pu濃度の鉛直分布における南北両太平洋亜熱帯域での大きな違いは、表層では差が小さいにも係らず、200-2000m深では南北両半球でおよそ 10倍の濃度の違いが見られることである。

南北両太平洋亜熱帯域で^{137}Csおよび^{239,240}Puの鉛直分布の違いは、大気中および海洋内部でのそれぞれの輸送過程の違いが合わさって生じているとすれば理解できる。

Spatial distributions of ^{137}Cs and plutonium in the Pacific: Results of BEAGLE2003 cruise

HIROSE, K., AOYAMA, M., KOMURA, K.

1B02

西部北太平洋および周辺海域における表面水中のプルトニウム同位体

（放医研防護体系）○山田　正俊，鄭　建，王　中良

【はじめに】

太平洋におけるプルトニウム同位体の主要な起源は、大気圏核実験によるグローバルフォールアウトと米国がマーシャル諸島で行った核実験によるローカルフォールアウトである。太平洋およびインド洋における $^{239+240}$Pu のインベントリーは、グローバルフォールアウト起源が 4.3 PBq、ローカルフォールアウト起源が 2.0 PBq と見積もられている[1]。また、特に北西太平洋では、水柱中の $^{239+240}$Pu のインベントリーは、グローバルフォールアウトによる量に比べ、過剰に存在していることが知られている。^{240}Pu/^{239}Pu 同位体比は、その起源により値が異なっており、海洋における移動・除去過程や起源を知る上で、有効なトレーサーとなる。そこで本研究は、西部北太平洋および周辺海域より表面海水を採取し、その $^{239+240}$Pu 濃度と ^{240}Pu/^{239}Pu 同位体比を測定し、その起源の解析を試みた。

【方法】

Pu 測定用表面海水試料は、東大海洋研「白鳳丸」KH-96-5 次航海(Piscis Expedition)のクルーズトラックに沿って採取した(Fig.1)。試料は、白鳳丸の船底からポンプによってくみ上げている研究用海水を用いた。$^{239+240}$Pu は分離・精製後、ステンレス板に電着し、α線スペクトロメーターで測定した。α線測定後、ステンレス板から溶解し、精製後、SF-ICP-MS により ^{240}Pu と ^{239}Pu の同位体を測定した。

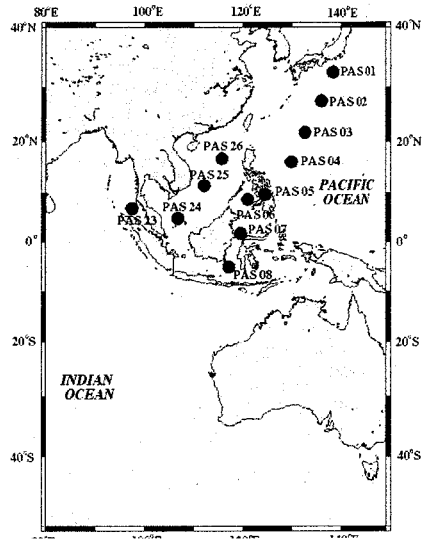


Fig. 1. Map showing the seawater sampling locations.

【結果と考察】

表面水中の $^{239+240}$Pu 濃度は、採取した海域により大きく異なっており、スルー海、セレベス海において最も高く、南シナ海、西部北太平洋の順に低くなり、アンダマン海が最も低い値であった。^{240}Pu/^{239}Pu 同位体比も海域により異なっており、スルー海、セレベス海、南シナ海において、西部北太平洋に比べ高い値を示した。また、いずれの海域においても、グローバルフォールアウト比である 0.176 ± 0.014 [2]、0.180 ± 0.014 [3]に比べ高い ^{240}Pu/^{239}Pu 同位体比を示した。この同位体比を用いて、Pu の起源について考察する。

【参考文献】[1] Aarkrog, A., Deep-Sea Research II, **50**, 2597-2606(2003)
[2] Krey et al., Transuranium Nuclides in the Environment, pp. 671-678(1976)
[3] Kelley et al., Science of the Total Environment, **237/238**, 483-500(1999)

$^{239+240}$Pu and ^{240}Pu/^{239}Pu atom ratios in the surface waters of the western North Pacific Ocean and its adjacent seas

YAMADA, M., ZHENG, J., WANG, Z.-L.

1B03

ICP 質量分析計によるイカ肝臓中微量金属元素及び Pu 同位体の定量

（日本分析セ）○及川 真司，松田 秀夫，磯貝 啓介

1. はじめに

多くの原子力関連施設が海洋に面して立地しており，海洋環境は放射性核種濃度などに関するモニタリングの最重要対象のひとつである。特に，海水を対象とした放射性核種分析では，その濃度レベルが極めて低いため，容易に分析・定量できない核種が多いことから，大量の海水を処理する必要がある。

ある種の海産生物がその生命活動に伴って海水中の微量金属元素を体内に取り込み，濃縮することは以前から知られている。また，わが国は海洋に囲まれているので全国各地で同時期に同種の海洋生物を入手することが比較的容易である。我々は日本周辺に広く生息するスルメイカに着目し，これを海洋環境モニタリングに応用するための分析方法に関する検討を行ってきた。スルメイカは一年生で回遊し，肝臓に多くの微量金属元素を濃縮する。この濃縮された元素（あるいは核種）は，当該年度の広範囲に渡る海洋中微量金属元素の分布などを反映するものと考えられ，大量海水の代替試料として利用できる可能性がある。

本研究では，放射能に関する海洋環境モニタリングに応用する観点から，スルメイカ肝臓中の重金属元素あるいは Pu 濃度及び同位体比を定量し，元素濃度（濃縮係数），経年変化，さらには Pu 同位体比を基に，海洋における Pu 同位体について議論する。

2. 対象試料と分析方法

日本各地で採取したスルメイカから取り出した肝臓を重量測定したのち，105℃で一昼夜乾燥させ，次いで 450℃で 24 時間灰化した。この灰試料について，硝酸，過塩素酸等による湿式分解した後，重金属元素（V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Th, U）をICP-MS（元素によりICP-AES併用）により定量した。一方，Puについては，灰試料に^{242}Puトレーサを添加後，陰イオン交換カラム法により分離・精製して，二重収束型ICP-MSにより^{239}Pu及び^{240}Puを定量した。

3. 結果

スルメイカ肝臓中に含まれる重金属元素の定量結果については，中性子放射化分析法による分析結果と比較し妥当であることを確認した。重金属元素の定量結果を海水中の標準的な重金属元素濃度と比較することによって濃縮係数を求めた結果，高いもので 10^5～10^6（Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ag, Cd）の値が得られた。海洋環境モニタリングでは，これら元素の放射性核種が対象となり，大量海水から分離・精製することなく，スルメイカ肝臓を代替試料として利用できる可能性を持つと考えた。一方，Pu濃度については，平均的な海水中$^{239+240}$Pu濃度と比較すると，およそ 10^3程度の濃縮係数であった。

Pu同位体比（^{240}Pu/^{239}Pu）については，生体内に取り込まれる際に同位体分別が起こらないと仮定し，生育・回遊に伴い移動する性質のもと，その間の海水中Pu同位体の分布を反映していると考えた。当日は全国 9 地点で同時期に採取したスルメイカのPu濃度及び同位体比を交えて報告を行う。

参考文献

山県 登：「生体濃縮（環境科学特論）」，初版，産業図書（1978）．
Folsom et. al., *Nature*, 206, 803（1965）．
及川，Song，前山，岸本，戸村，樋口：分析化学，52, 551（2003）．
野崎義行：地球化学，26，25（1992）．

Determination of trace elements and Pu isotopes in squid liver samples by ICP-MS.

OIKAWA, S., MATSUDA, H., ISOGAI, K.

1B04

土壌中の $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比に関する研究

(学習院大[1]、放医研[2]、大阪市大[3]、近畿大[4]、東京ニュークリアサービス[5])
村松康行[1]、吉田聡[2]、吉川周作[3]、山崎秀夫[4]、山崎慎之介[5]

プルトニウムの同位体は質量数 232 から 246 まで知られているが、環境汚染を考える上で重要なものは、主として ^{239}Pu（半減期: 24110 年）と ^{240}Pu （半減期: 6570 年）である。環境中におけるこれらの核種の精度良い分析を行うことは、核実験により放出された Pu の環境動態や原子燃料サイクルに係わる環境安全評価を行う上で重要と考えられる。我々は既に環境試料中の Pu の分離濃縮法と ICP-MS を用いた測定法を検討し、わが国および、チェルノブイリ、マーシャル諸島などの土壌の Pu 濃度および $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比の測定を行い、その起源などを考察した。

今回は、土壌中や湖底堆積物中での Pu 濃度および $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比の深度分布を中心に調べた。土壌試料は主としてわが国の土壌を用い、また、湖底土試料としては長崎市西山用水池の湖底堆積物を使用した。分析法の概要は次の通りである。土壌試料（0.2-1g）をテフロン容器に入れ、硝酸、ふっ化水素酸、過塩素酸を加え、マイクロウェーブオーブンで加熱分解した後、ホットプレート上で乾固させた。それを硝酸に溶かし、Fe^{2+}を添加した後、アンモニア水を加え水酸化鉄の沈殿を生成した。沈殿物を硝酸で溶解した後、イオン交換樹脂を用いて Pu の分離濃縮を行った。測定には、二重収束型 ICP-MS（Finnigan MAT ELEMENT）を用いた。

得られた結果の一例（青森県六ヶ所村の土壌）を表に示す。この表から分かるように、土壌表層 2cm までの Pu 濃度が 3Bq/kg 程度と高く、深度とともに減少の傾向が見られた。一方、$^{240}Pu/^{239}Pu$ 比は、表層土壌で 0.166 であったが、深度とともに高くなり、20-30cm では 0.194 となった。他の地域においても同様に深度が増すと $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比が減少する傾向が見られた。これは、$^{240}Pu/^{239}Pu$ 比が低く土壌表層に保持され動きにくい分画と、$^{240}Pu/^{239}Pu$ 比が高く移動しやすい分画が存在することを示唆する。また、土壌試料から異なる濃度の酸で Pu を逐次抽出した結果からも、Pu の同位体比とその化学形態について考察する。

表　森林土壌（青森県）中 Pu の深度分布と同位体比

Depth (cm)	$^{239+240}Pu$ (Bq/kg)	SD	$^{240}Pu/^{239}Pu$ (atom ratio)	SD
0-2	**3.02**	± 0.023	**0.166**	± 0.001
2-5	**2.62**	± 0.024	**0.170**	± 0.004
10-20	**0.74**	± 0.008	**0.174**	± 0.002
20-30	**0.15**	± 0.002	**0.194**	± 0.005

その他、長崎市西山地区の森林土壌を分析したところ、$^{240}Pu/^{239}Pu$ 比は Pu 爆弾の影響を受け 0.03 程度と低い値が得られ、深度による $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比はほぼ同程度であった。また、西山用水池の堆積物コア（327cm）を調べたところ、315cm あたりからコア最深部にかけ Pu 濃度の上昇が見られ、最深部の $^{240}Pu/^{239}Pu$ 比は 0.0288 と非常に低かった。これらの結果から堆積層中の Pu の深度分布について考察する。

Studies on the $^{240}Pu/^{239}Pu$ ratios in soil

Muramatsu, Y., Yoshida, S. Yoshikawa, S., Yamazaki, H. and Yamazaki, S.

1B05

電解濃縮を用いた環境水中トリチウム濃度測定の時間効率化3

(1核融合研,2名大院工,3名大医保健,4日本空調サービス㈱,5学習院大理,6富大理,7富大水素研)
佐久間洋一[1], 山西弘城[1], 飯田孝夫[2], 緒方良至[3], 辻成人[4], 垣内正久[5], 佐竹洋[6], 鳥養祐二[7]

1. はじめに

環境水のトリチウム濃度は、大気圏内核実験の影響が薄れ、電解濃縮を行わないと液シンカウンターでは測定できない。従来の電解濃縮法は時間が掛かる割にそれほど精度が高くなかった。手法や装置を改良することにより、効率化を測ると共に精度の高い方式を開発し、数カ所の環境水を毎月1回2年に亘り測定した。また、より効率化を図る検討を行ったところ、装置と手法に更に検討した。

2. 測定方法

測定方法は、試料水をRO濾過し電解濃縮で体積比20倍に濃縮、大型バイアルを用いる液シンカウンターで50分測定を15回2サイクル行ったものである。トリチウム濃縮度は、電解前後の試料の重水濃度を質量分析し、重水素の濃縮度からトリチウムの濃縮度を求めた。電解濃縮装置はペルメレック電極社製 TRIPURE、液シンカウンターはアロカ社製 LB 5 を用いた。1試料の処理に要した時間は、RO濾過約30分、電解濃縮約50時間、液シン測定約25時間であった。

3. 測定結果および考察

土岐・名古屋・敦賀・富山の水道水と土岐の湧水と水蒸気を毎月、土岐雨水を3ヶ月毎に2003年1月から2年間測定した。土岐の水蒸気は研究棟廊下の除湿器で集めたものである。結果をまとめて図1に示した。水蒸気以外のトリチウム濃度はいずれも 0.1～0.6Bq/L。土岐の水蒸気のトリチウム濃度は他の試料に比べれば僅かではあるが有意に高かった。また、測定法をさらに効率化するため、小型バイアル仕様の低バック液シンの使用を検討し、濃縮時間の短縮が図れて有利であることを確かめた。

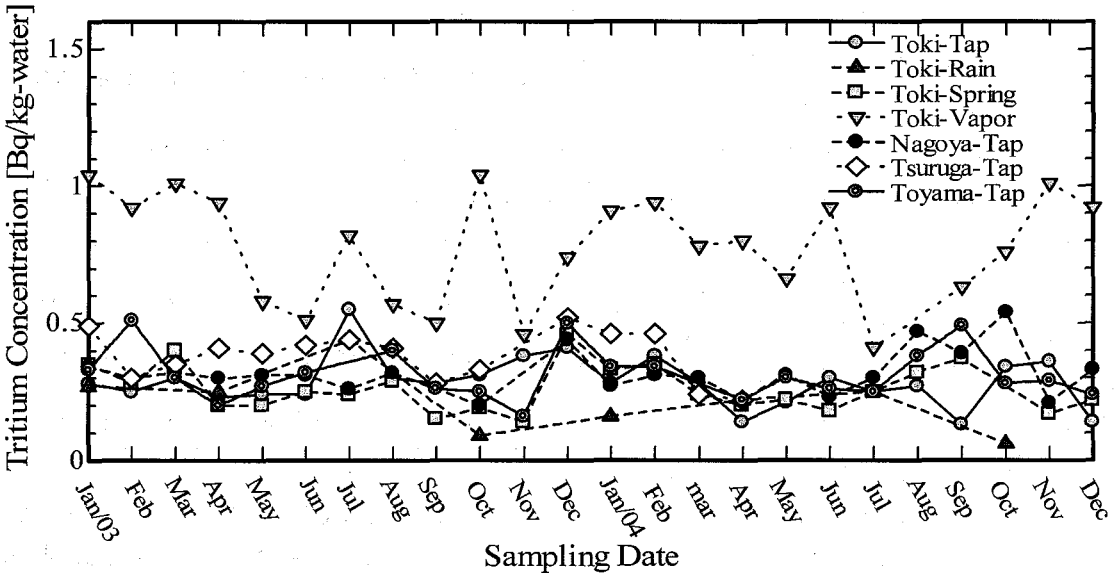


図1　トリチウム濃度測定結果

4. まとめ

新手法によって環境水試料のトリチウムを簡単かつ高精度に測定できた。測定範囲内で、環境試料は殆どが低バックグラウンドカウンターの測定下限以下であることが分かった。

Time efficiency of tritium measurement in the environmental water by electrolysis enrichment 3
SAKUMA, Y., IIDA, T., YAMANISHI, H., OGATA, Y., TSUJI, N., KAKIUCHI, M., SATAKE, H., TORIKAI, Y.

1B06

Determination of U isotopes in marine environmental samples using ICP-MS

o Jian Zheng, Masatoshi Yamada, Tatsuo Aono and Masashi Kusakabe
Nakaminato Lab. Marine Radioecology, Nat. Inst. Radiol. Sci., Japan

Introduction The determination of U is important for environmental radioactivity monitoring, which investigates the releases of U from nuclear facilities and of naturally occurring radioactive materials, and it is also important for studies on the biogeochemical behavior of U in the environment. In this paper, we describe our recent work on the investigation on U isotopic compositions ($^{235}U/^{238}U$ atom ratio and $^{234}U/^{238}U$ activity ratio) in marine environmental samples, such as seawater and sediments using quadrupole ICP-MS and sector-field ICP-MS.

Experimental For sediment core samples, U was leached using 8 M HNO_3 and purified using anion-exchange and extraction chromatography for HP 4500 ICP-QMS analysis. Seawater, collected from the offshore of Aomori, was diluted 10-fold with 4 % HNO_3. After ^{233}U spike (10 pg/ml), they were measured with Element 2 SF-ICP-MS.

Results and discussion Fig.1 shows the results of U isotopes in a sediment core from Obuchi Lake. The $^{235}U/^{238}U$ atom ratios ranged from 0.00723 to 0.00731, indicating a natural U origin. The activity ratios of $^{234}U/^{238}U$ ranged from 1.06 to 1.15, suggesting the mixing of seawater U supplied by the tidal action and the lithogenic U of sands in the sediments. The concentration of U and salinity in seawater samples showed a good correlation as shown in Fig.2. Normalized to a salinity of 35, the average U concentration is 3.22 ng/ml (± 0.07 1 SD, n = 42), which agrees well with the values reported in the literature. The $^{235}U/^{238}U$ isotope ratios indicated a natural U origin in the seawaters.

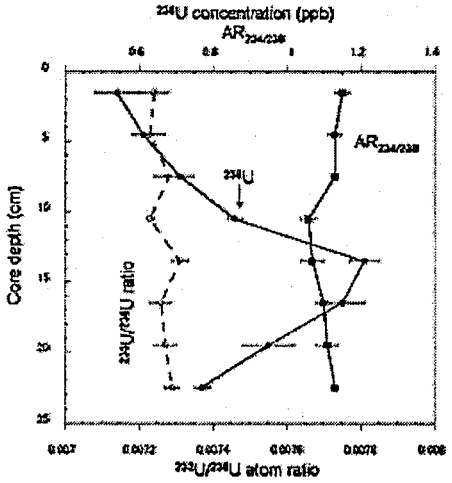


Fig. 1. Sediment core depth profiles of U

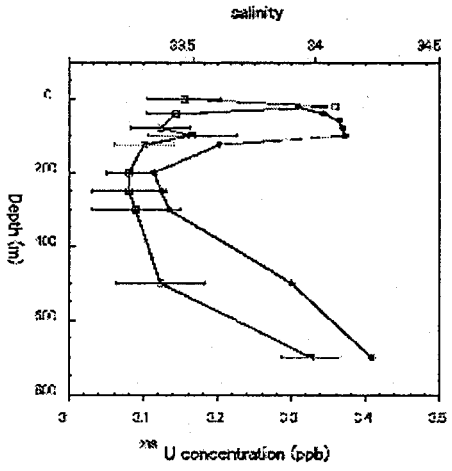


Fig. 2 Vertical profiles of U and salinity

References

1. J. Zheng, M. Yamada, *JEM*, 2005, 7, 792.

2. J. Zheng, M. Yamada, *Talanata*, in press.

1B07

石こうにおけるU-234/U-238 非平衡

（立教大院理）○新井邦生、佐々木研一

1．はじめに

石こうの製法により区別される呼称の一つである化学石こうは、ウランとなじみの良いリン酸塩（とくに過リン酸石灰肥料）の製造残渣から成るため、測定可能量のウランを含む。これまでに当研究室では、一部の過リン酸石灰肥料および石こうボードから、ウラン同位体U-238 と U-234 の放射非平衡を検出した。そこで本研究では、他の石こうボードおよび焼石こうについて、さらに詳しくその放射能を測定し、非平衡の成因と物質移動について、黒田モデルの適用性を考察した。

2．実験

焼石こうはそのまま、石こうボードは切削または粉砕して抽出液に浸漬し、遠心分離後上澄みを回収した。抽出液は水、0.1 M 塩酸、1 M 塩酸、8 M 塩酸を用い、この順に抽出を行った。水による抽出ではほとんどの場合有意な放射能は検出されなかったが、石こうは最初の浸漬で多くの水を吸収するため、最初は必ず水で抽出した。残渣は一部を耐圧テフロン容器に移し、フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸を加え、電気炉 180 ℃で 4 時間加圧分解した。全ての溶液は次の手順のため、8 M 塩酸溶液にした。

陰イオン交換樹脂（Dowex 1-X8, 200-400 mesh）により上記の 8 M 塩酸溶液からウランを回収した。ウランはクロム(II)で還元し、三頭等[1]によるフッ化サマリウム共沈法により測定試料を作成した。アルファ線スペクトロメトリーはシリコン検出器を用いて真空下で行った。

3．結果、考察

それぞれの試料の抽出フラクションについて、ウランの全抽出量に対するコアへのウラン残量の関数として放射能比をプロットすると、抽出が進むにつれ比がいったん大きくなり、フッ酸フラクションで下がるという傾向が見られた(Fig.1)。これは、反跳によりシリカなどの難溶性粒子の表層へウランが打ち込まれると、そこではU-234 の濃縮が起きるが、反跳粒子が届かないコア部分では本来の放射平衡を保持するという黒田モデルを支持している。比の上昇するフラクションは石こうの種類によって異なった。

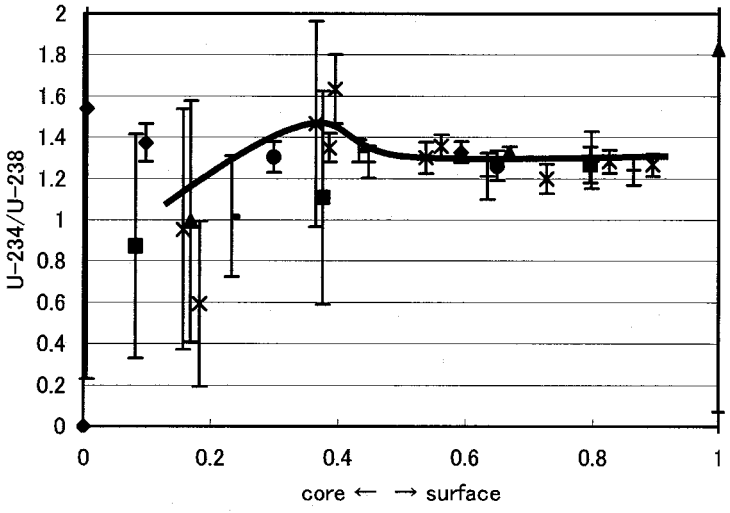


Fig. 1. U-234/U-238 activity ratio in a gypsum board

---

[1] T. Mitsugashira et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 345-349 (1999).

U-234/U-238 disequilibrium in gypsum

ARAI, K., SASAKI, K.

1B08

ウラン粒子含有ポリカーボネートフィッショントラック検出器のエッチング挙動

（原研東海）○李致圭、井口一成、間柄正明、桜井聡、渡部和男、臼田重和

【はじめに】 フィッショントラック(FT)法による保障措置環境試料中の極微細ウラン粒子の検知効率はFT検出器の化学エッチング条件に大きく依存する。ウランのような核分裂性粒子を閉じこめたFT検出器では、熱中性子照射によって引き起こされるFTの数は粒子の濃縮度の増加とともに増加する。核分裂片によって作られる検出器の損傷の大きさは、照射時の熱中性子のフルエンスが同じであれば、粒子に含まれている^{235}U原子の量のみに依存するので、高濃縮度のウラン粒子によるFTのエッチング速度は速くなることが考えられる。本研究では、核分裂性粒子含有FT検出器のエッチング挙動を調べる目的で、ウラン粒子を閉じこめたポリカーボネート検出器を作製し、エッチング速度に対するウラン濃縮度の影響を調べた。

【実験方法】 試料：平均粒径分布が 1-3 μmのウラン同位体標準物質(U_3O_8)の粒子（濃縮度：0.72, 5, 10, 35, 85%)。検出器の作製及びエッチング：ウラン粒子をスワイプ材（TX304、Texwipe）に付着させ、吸引法によりポリカーボネートフィルター上に捕集した。そのフィルターを有機溶剤で溶解して再固化することにより粒子を閉じこめたフィルム状の試料（検出器）にした。検出器を原研の原子炉(JRR-4)により熱中性子照射(フルエンス：8×10^{14} n/cm^2)し、55℃の 6M NaOH溶液中にて化学エッチングを行った。エッチング速度：エッチングによる重量の変化から評価した。重量測定には電子天秤（UMX2, METTLER）を用い、エッチングによる重量変化が微量であるため、測定前に静電気による影響を防ぐために静電気除去装置（IRISYS-SX、高砂熱学工業（株））を利用した。

【結果及び考察】 図１(a)に示したように、エッチングによる検出器の重量変化はウラン粒子の濃縮度に大きく依存し、高濃縮度のウラン粒子を含む検出器ほど重量減少は大きい。全体に、検出器の重量減少の挙動はエッチング初期の非線形領域とそれに続く直線的な領域に分けられる。エッチング初期の非線形挙動は、すべて検出器において飛跡が初めて現れるエッチング時間が非線形領域内にあることから、主に飛跡の出現によると考えられる。その後の直線的な挙動は、出現した飛跡の拡大に対応している。検出器のエッチング速度は、検出器の中に含まれているウラン粒子の濃縮度と強い相関を示し、粒子１個当たりに換算したエッチング速度(●)は(濃縮度)$^{2/3}$に比例することが分かった(図１(b))。このような飛跡のエッチング挙動とウラン粒子の濃縮度との相関を利用することにより高濃縮度のウラン粒子だけを優先的に検出可能であることが示唆された。

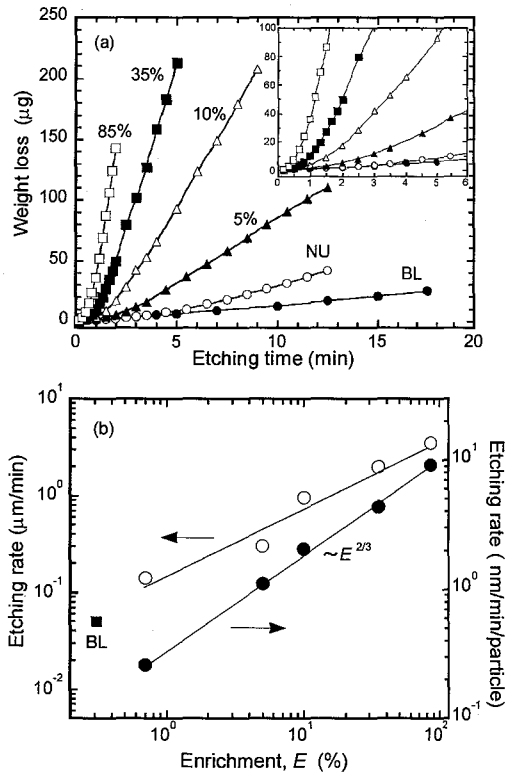


図１．(a)エッチングによる重量変化、BLは粒子を含まない試料、(b)エッチング速度の濃縮度依存性(○)、●は粒子１個当たりのエッチング速度。

Etching behaviors of polycarbonate fission track detector containing uranium particles

LEE, C. G., IGUCHI, K., MAGARA, M., SAKURAI, S., WATANABE, K., USUDA, S.

1B09

本邦の河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比

(明治大理工)　○中野（太田）朋子、佐藤　純
ナカノ　オオタ　トモコ　サトウ　ジュン

1 緒言

天然水中の ^{228}Ra と ^{226}Ra の放射能強度比（$^{228}Ra/^{226}Ra$）は、ラジウム同位体を供給する岩石の Th/U 放射能強度比や地下水の滞留時間などによって左右されると考えられる。この観点に立つと、滞留時間の短い河川水中のラジウム同位体の放射能強度比は、岩石から地下水中に溶出される $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比とほぼ等しく、地下水の接触する岩石中の Th/U 放射能比を反映することが期待される。石原の報告によると、堆積岩地帯の Th/U 放射能比は 1.4-2.0 程度であり [1]、富士山周辺の玄武岩地帯の岩石中の Th/U 放射能比は、0.7-1.0 の範囲にあって [2]、堆積岩地帯の岩石より低い。そこで、富士山周辺の河川と堆積岩地帯を流れる全国のいくつかの河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比を比較した。

2 操作

濃度を 0.3 M に調整した過マンガン酸カリウム溶液 1 *l* にアクリル繊維 100 g を加えアクリル繊維にマンガン化合物を含浸させた。これを脱イオン水で洗浄後、乾燥させたものをラジウム同位体の捕集物質として用いた。この捕集物質を河川の流水中に投入し、3 日間放置して、ラジウム同位体を捕捉させた。回収した捕集物質はブリキ製測定容器に密封し、約1ヶ月放置したあとラジウム同位体をHPGe半導体検出器で測定して、$^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比を求めた。

3 結果

本邦の岩石と河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比のヒストグラムを Fig. 1 に示す。本邦の河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比は、0.7-2.9 の範囲にあった。河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比は岩石中のものと同じ程度かやや高い範囲にあった。富士山周辺の河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比は、堆積岩地帯の河川より低く、岩石中の Th/U 放射能比を反映したものと考えられる。

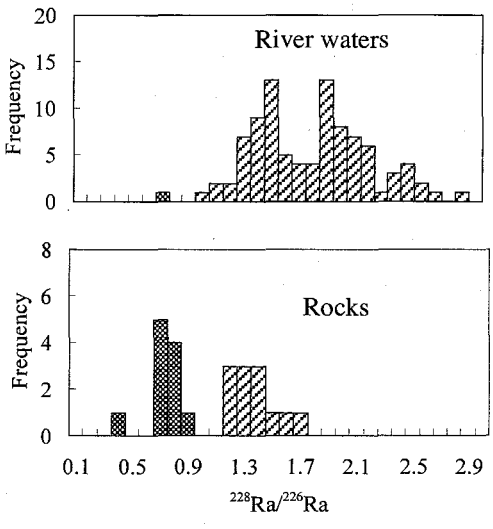


Fig. 1　$^{228}Ra/^{226}Ra$ activity ratio in river waters and relevant rocks.

参考文献

1) 石原舜三, 坂巻幸雄, 望月常一, 寺島 滋, 遠藤祐二, 地質調査所月報, **32**, 329 (1981).

2) 高橋春男, 佐藤 純, 佐藤和郎, 東京大学地震研究所彙報, **57**, 351 (1982).

$^{228}Ra/^{226}Ra$ activity ratio in river waters in Japan

NAKANO-OHTA, T., SATO, J.

1B10

微生物によるポロニウムのガス化

（熊大理[1]、熊大院自然[2]）○百島則幸[1]、福田紋子[2]、石田昭夫[1]、吉永千恵[1]

【はじめに】ポロニウムは周期表で16属に位置し、酸素、硫黄、セレン、テルルの下にある元素で、すべて放射性である。室内実験においてポロニウムがある種の微生物の作用によりガス化されることが明らかとなっている。本研究では、特定の微生物を用いてポロニウムガス化活性を調べ実態の解明を目指した。

【実験】大腸菌、枯草菌、クロモバクテリウムの３種類の微生物について、Po-208トレーサを含む培地に前培養した微生物を少量加え30℃で振とう培養を行った（培養実験）。0.2μmのメンブランフィルターを通して連続的に空気を導入し、培養液上部の空気を液体シンチレータに捕集した。シンチレータの放射能を測定してガス化率を評価した。

【結果と考察】調べた３種類の微生物はいずれもポロニウムのガス化を引き起こすことがわかった。培養実験の結果をFig.1に示す。縦軸はガス化率、横軸は培養時間を示す。培養実験における微生物の増殖は、使用した培地の量からすると数日で飽和に達していると考えられる。大腸菌とクロモバクテリウムに培養開始後に高い揮散量を示した。しかし、枯草菌は培養開始後の高い揮散ピークは観察されなかったし、揮散量の値も他の微生物と比べると、一桁から二桁低い。クロモバクテリウムは培養開始後に最も大きい揮散量を示し、その後も高い揮散量を継続して示した。一時的に培養温度を 0℃に温度を下げて培養を行った。そして再び 30℃に戻した。0℃では揮散量は低下しほぼゼロを示した。30℃に戻すと揮散量は回復した。ポロニウムの揮散が微生物の活動によるものであり、微生物の種類によりポロニウム揮散能力が異なることが明らかになった。

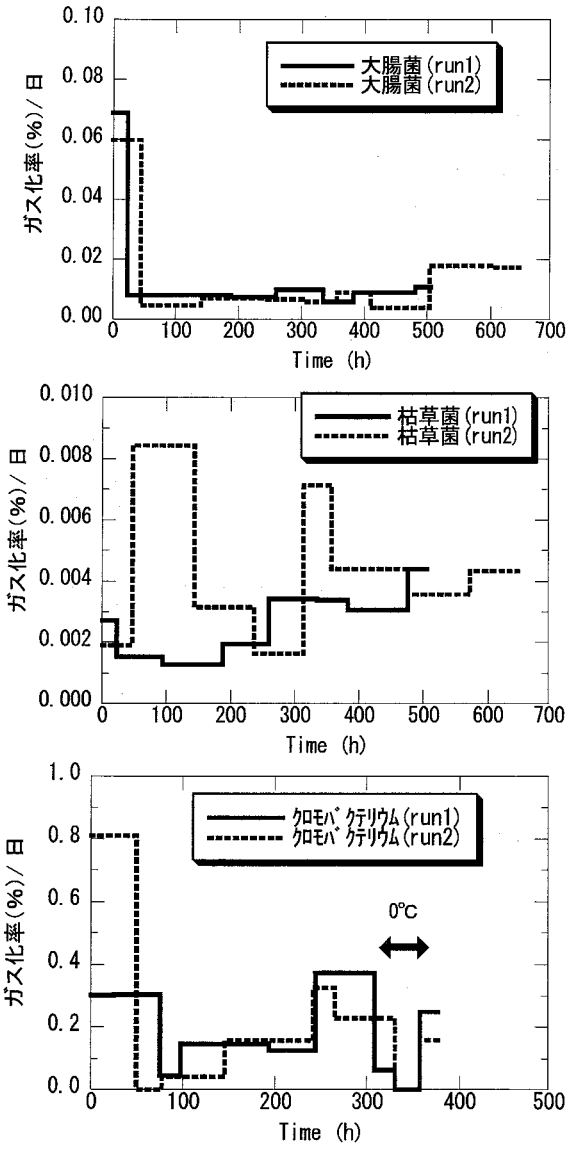


Fig.1 Volatilization of Po by different microorganisms

Volatilization of Po by microorganism

MOMOSHIMA, N., FUKUDA, A., ISHIDA, A., YOSHINAGA, C.

1B11

降水中の短寿命宇宙線誘導核種の測定とトレーサー利用への試み

(金沢大院自然[1]、金沢大 LLRL[2])○桑原雄宇[1]，阿部琢也[1]，小村和久[2]

【はじめに】

一次宇宙線と地球大気主成分である N と O 及び Ar 等との核破砕反応によって多くの宇宙線誘導核種が生成している。その多くは1950-60年代の雨水試料の測定により確認されたものであり、これらのうち半減期が比較的長い ^{7}Be(Half-life:53.29 d)や ^{22}Na(2.603 a)は大気や水循環のトレーサーとして既に利用されているが、半減期の短い ^{24}Na(14.96 h)や ^{28}Mg(20.9 h)は検出したとの報告があるのみでこれらを用いた応用研究例はない。我々は、50-60 *l* の雨水試料を用いて放射性核種の迅速化学分離と極低バックグラウンドγ線検出器の使用により、^{7}Be、^{24}Na、^{28}Mg、^{39}Cl(56 m)はほぼ確実に検出可能となった。精度は低いが ^{38}S(2.83 h)、^{38}Cl(37.2 m)、^{18}F(109.7 m)が試料によっては検出できることがわかった。雨の降り始めからの時間経過による組成変動、大気滞留時間の解析を行い、実際の天候データとの比較を行う。

【実験方法】

集水域は施設屋上(約 29 m^2)とし、雨樋から流れてきた雨水 50-60 *l* を大型バケツに採取した。直ちに陽イオン交換樹脂(Powdex-PCH)・陰イオン交換樹脂(Powdex-PAO)をそれぞれ 2 g/10 *l* ずつ加えてバッチ法で捕集・濃縮した。ろ紙で樹脂を集めて水切りした後ポリエチレン袋に封入して測定試料とした。目的核種のγ線測定には主として相対効率 89%及び 93.5%の極低バックグラウンド同軸型 Ge 検出器を用いた。

【結果・考察】

放射能濃度は ^{7}Be:0.075-3.7 Bq *l*$^{-1}$、^{24}Na:0.16-6.5×10^{-3} Bq *l*$^{-1}$、^{28}Mg: 0.16-6.3×10^{-3} Bq *l*$^{-1}$ であった。2004 年 9 月 5 日の連続サンプリングの結果を Fig.1 に示す。濃度が徐々に高くなっているが、これは 9 月 4 日深夜から断続的に 40 mm 超の雨が降っており、wash out よりも rain out の寄与が大きいためと考えられる。今後、更にデータを集めることで異なる降水条件における比較・検討を進めていく予定である。また、半減期の短い ^{18}F、^{38}S、^{38}Cl、^{39}Cl のほぼ確実な検出を目指す。

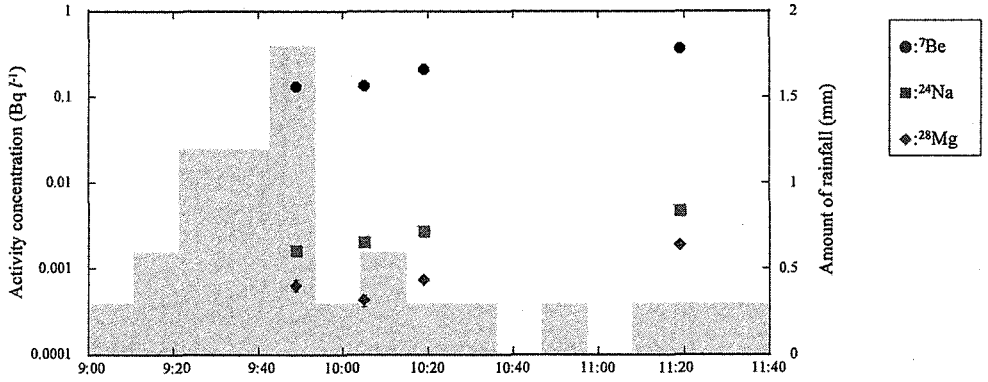


Fig.1 Variation in the activity and amount of rainfall at 2005.9.5

Measurement of short-lived cosmogenic nuclides in rain and application in tracer use

Kuwahara, Y., Abe, T., Komura, K.

1B12

^{108m}Ag を用いる新しい原爆中性子評価

金沢大 LLRL 小村和久

【はじめに】^{152}Eu ($T_{1/2}$ = 13.33 y)及び ^{60}Co ($T_{1/2}$ = 5.27 y)による原爆中性子評価は、半減期が短いため現時点では 1 km 以遠の試料への摘要は困難である。これらに代わりる方法として、半減期 418 年の ^{108}Ag の可能性について検討したところ、^{152}Eu より 3 桁以上も感度が高いことが分かった(Taboe 1)。これまで、気付かなかったのは ^{108}Ag の半減期が長いことに加え中性子放射化断面積が小さいことに目を奪われ、ターゲット数が 6 桁も有利なことに気付かなかったためと考えられる。本報告では、原爆被ばく試料の ^{108m}Ag の実測結果と今後の見通しについて紹介する。

Table 1. Production of ^{108m}Ag and ^{152}Eu induced by Atomic Bomb neutrons

Reaction	^{108m}Ag	^{152}Eu	^{108m}Ag/^{152}Eu
Half-life (y)	418	13.33	
Isotopic abundance (%)	51.84	47.8	1.08E+00
Target (atoms g^{-1}sample)*	2.90E+21	1.34E+15	2.16E+06
Activation cross section (barn)	1.2	9900	1.21E-04
Activity at Aug 2005 (Bq g^{-1} sample)	1.66E-01	9.66E-04	1.72E+02
Gamma ray abundance (photon decay^{-1})	2.7 434+615+722 keV	0.264 344 keV	10.4
Overall merit of ^{108m}Ag at 2005			1.79E+03

* Ag = 100%, Eu = 0.5 ppm

【試料および測定】広島原爆資料館から借用した銀製の勲章（爆心から 450 m、31 g, Ag 95%）を測定したところ、^{108m}Ag からの 3 本の γ 線を容易に検出出来た(Fig. 1)。また、似島に埋葬された犠牲者の真鍮製の指輪でも極めて微量の ^{108m}Ag が検出された。銀は蛍光 X 線分析より検出できず、不純物の銀の放射化に由来すると考えられる。これらの事実は ^{108m}Ag による中性子評価が極めて有効なことを示している。これらの他、刀の鍔、長崎原爆資料館から借用した真鍮製のスプーンと懐中時計でも ^{108m}Ag が検出された。

【考察】^{108m}Ag は(1)非破壊 γ 線測定が可能で、化学分離・精製をが必要な ^{152}Eu より労力が少なくてよい、(2) γ 線測定の妨害核種がない、(3) ^{108m}Ag からの 3 本の γ 線の放出率は ^{152}Eu からの 344keV γ 線(26.6%)と比較し 1 桁多いことなど、有利な点が多く原爆中性子の新しい評価法として極めて有望である。銀含有量の高い被ばく資料を測定すれ、広島で爆心から 1.6 km、長崎で 1.4 km まで中性子評価が可能と思われる。原爆資料館収蔵の資(試)料の他、市民に呼び掛けて測定に使える被ばく試料を借用することが不可欠である。被爆者が身につけていた銀製品、例えば指輪やロザリオを測定すれば個人の中性子線量を直接評価できることが ^{108m}Ag の大きな特長と言える。

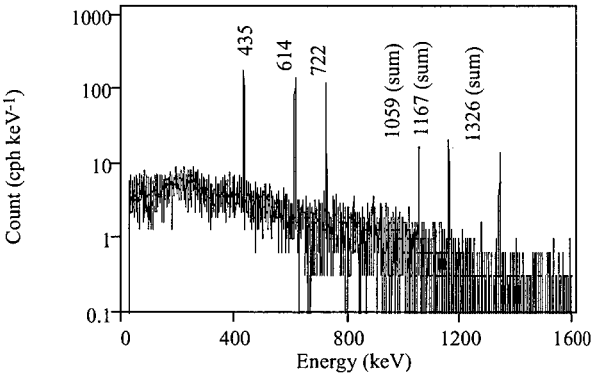


Fig. 1 Gamma ray spectrum of Silver Medal exposed at 450 m from the hypocenter of in Hiroshima.

New evaluation method of Atomic-Bomb neutrons using ^{108m}Ag

KOMURA, K.

1B13

チェルノブイル周辺森林中植物を用いた実環境中におけるテクネチウム移行係数の測定

（放医研）○田上恵子，内田滋夫

【はじめに】長半減期核種テクネチウム-99（^{99}Tc）は長期的には環境中に蓄積していく可能性があり、放射線影響や環境安全の観点から、環境中での挙動が注目されている。環境中に放出された^{99}Tcが環境媒体を経て人体へ移行する重要な経路の一つに、土壌-植物を介した食物摂取により移行する経路がある。この系における放射性物質の移行挙動を明らかにするために、実環境試料分析は有効な手法である。しかし、^{99}Tcの場合は、安定同位体がないこと、フォールアウトによる濃度レベルが極めて低いことから、実試料を用いた分析は困難であった。これまでにトレーサー実験により環境移行パラメータ等が求められているが、実際の環境中における挙動は十分に解明されたとは言えない。特に土壌中においては、様々な環境要因がTcの挙動に影響していると考えられる。本研究では、実環境中でのTcの移行係数を得ること目的として、高いチェルノブイル周辺森林の土壌と植物試料を測定した。

【材料及び方法】土壌及び植物試料は1994年及び95年にチェルノブイル原発（CNPP）30km圏内の3つの森林（6, 26, 28.5 km）において採取されたものである。土壌試料は風乾後篩別し、燃焼装置による^{99}Tc揮散・分離前に450℃で灰化し有機物を分解した。植物試料（キイチゴ、シダ、カシ、カバ等）は葉の部分だけを用いて^{99}Tc分析を行った。灰化試料をビーカーに移し 4M硝酸を添加して時計皿で覆い、140℃で6時間^{99}Tcを抽出した。土壌、植物試料ともそれぞれTEVAレジンカラム（Eichrom）によりTcを分離濃縮し、最終的には2%硝酸 5mLに調整し、ICP-MSにより測定した。なお、化学収率用トレーサーには^{95m}Tcを使用し、植物に対し平均76%を得た。

【結果及び考察】土壌中^{99}Tc濃度ともCNPPに近いほど高かった。植物をシダ、草本、木本に分類したときの各々の^{99}Tc濃度は<0.03-3.8、0.02-6.0、<0.006-0.094 mBq g^{-1}となった。木本試料はほとんど測定することができないほど^{99}Tc濃度が低かったが、草本試料は用いた全試料で測定することができた。植物試料中^{99}Tc濃度は26km地点の森林が最も低い値であった。草本に着目して移行係数をサイトから近い順に並べると、Fig.1のようになる。移行係数も26kmの森林で低くなった。この森林の地下水位が高いことから、還元的な土壌になっていたためにTcが不溶化し、植物移行が低減したと考えられる。

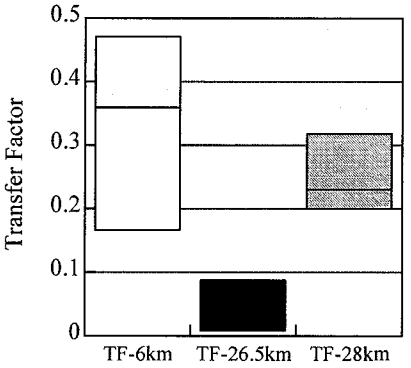


Fig. 1. Transfer factor of ^{99}Tc for herbaceous plants collected near the CNPP.

【謝辞】ドイツのDr. W. Rühm (Ludwig Maximilians Uni. Munich, Germany)、Dr. M. Steiner (BfS・Inst. Radiat. Hygiene) 及びDr. E. Wirth (Inst. Atmospheric Radioactiv., Germany) より土壌及び植物試料を、また、^{95m}Tcは東北大学大学院理学研究科の関根勉先生より提供していただきました。ここに心より御礼申し上げます。

Measurement of technetium soil-to-plant transfer factors near the Chernobyl site.

TAGAMI, K., UCHIDA, S.

1B14

TECHNETIUM(IV) OXIDE COLLOIDS AND THE PRECURSOR PRODUCED BY BREMSSTRAHLUNG IRRADIATION OF AQUEOUS PERTECHNETATE SOLUTION

（東北大院理）○Muhammad Zakir, Tsutomu Sekine, Tsutomu Takayama and Hiroshi Kudo

[**Introduction**] We previously reported the formation of technetium(IV) oxide colloids, as an aggregate of nanoparticles, by bremsstrahlung irradiation of aqueous pertechnetate solution.[1] It was proposed that the colloids appear through the solidification process of its precursor (unknown soluble Tc(IV) species). Here, we report the production of soluble Tc(IV) species to shed light on the formation processes of the radiolytically produced $Tc(IV)O_2 \cdot nH_2O$ colloids.

[**Experimental**] Pertechnetate concentration of target solutions was adjusted to the range of 2.56 x 10^{-6} – 1.12 x 10^{-4} M. The solutions were bubbled with Ar, O_2, N_2, or H_2 gas. The target solutions of pH 1.8 and 2.7 were prepared by acidifying with sulfuric acid. The target solutions were irradiated with bremsstrahlung from an electron linear accelerator of the Lab. of Nuclear Sci., Tohoku Univ.

[**Results and Discussion**] When the acidic solution (pH 1.8) was irradiated, the colloids were not formed [Fig. 1(a)], but a soluble Tc(IV) species was formed [Fig. 1(b)]. This Tc(IV) species was assigned to a polymeric Tc(IV) species.[2] In the target solution with the initial pH at 2.7, both $TcO_2 \cdot nH_2O$ colloids and soluble Tc(IV) species were formed by the irradiation [Figs. 1(a) and 1(b)]. It can be seen in the figures that the soluble Tc(IV) species is produced early in the low dose region and followed by generation of the $TcO_2 \cdot nH_2O$ colloids. Namely, the soluble Tc(IV) species partly changed to $TcO_2 \cdot nH_2O$ colloids at pH 2.7 as the dose increases. Hence, it seems reasonable to consider that the soluble Tc(IV) species should be a precursor of the $TcO_2 \cdot nH_2O$ colloids.

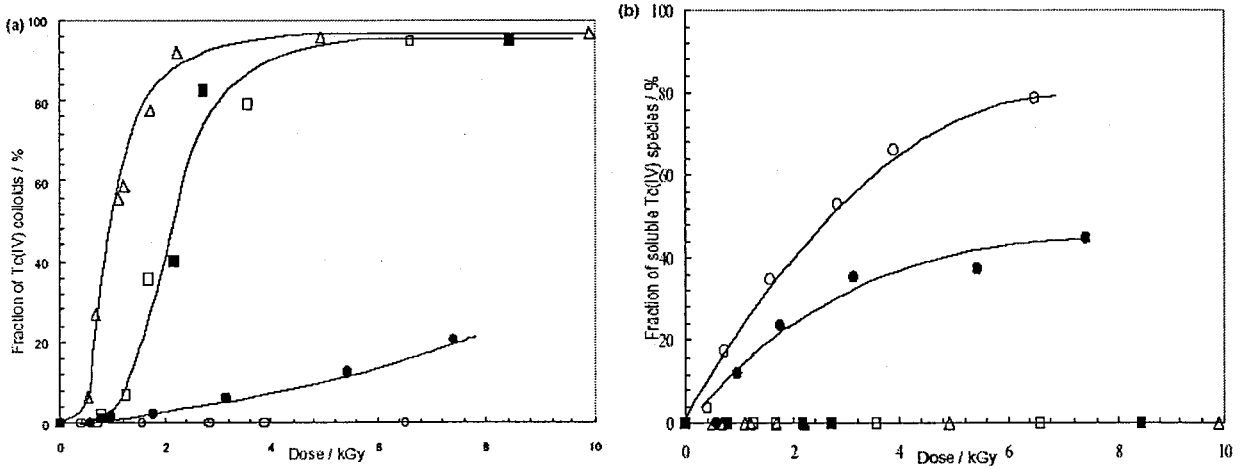


Fig. 1. Fraction of Tc(IV) colloids (a) and soluble Tc(IV) species (b) in the irradiated pertechnetate solutions as a function of dose. pH of the target solutions was: △, neutral (6/7); ■, pH 4.6; □, pH 4.6 + 0.01 M Na_2SO_4; ●, pH 2.7; ○, pH 1.8. Solid lines are a guide for eyes.

[**References**] (1) T. Sekine *et al.*, Radiochim. Acta, **90,** 611 (2002).
(2) L. Vichot, PhD thesis. Univ. of Paris XI Orsay (2001).

Technetium(IV) oxide colloids and the precursor produced by bremsstrahlung irradiation of aqueous pertechnetate solution

ZAKIR, M., SEKINE, T., TAKAYAMA, T., KUDO, H.

1B15

制動放射線照射によるテクネチウムのアセチルアセトン錯体の生成

（東北大院理）M. Zakir，谷口浩規，○高山努，関根勉，工藤博司

【序】過テクネチウム酸イオン($Tc^{VII}O_4^-$)水溶液を制動放射線照射すると，二酸化テクネチウム($Tc^{IV}O_2 \cdot nH_2O$)コロイドが生成する。この現象は高レベル放射性廃棄物から環境へのテクネチウムの移行に関連するだけでなく，放射線を利用するナノ粒子の調製法にもなりうるため，その生成機構に興味が持たれている。$TcO_2 \cdot nH_2O$ コロイドの生成過程には，コロイド前駆体である水溶性の Tc(IV)化学種の存在が指摘されている。しかし，水溶性 Tc(IV)化学種は容易にコロイドに変化するため単離されておらず，その分子構造は明らかではない。そこで本研究では TcO_4^- 水溶液照射時にキレート配位子であるアセチルアセトン(Hacac)を共存させることで，水溶性 Tc(IV)化学種の構造に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】$^{99}TcO_4^-$ (5×10^{-3} M)を含む水/エタノール混合溶媒に Hacac を添加し，アルゴンで飽和した後，ポリプロピレン容器に封入してターゲットとした。ターゲットの制動放射線照射には東北大学原子核理学研究施設の電子 LINAC を用いた。照射試料の分析は UV-vis および ^{1}H NMR スペクトルで行った。

【結果と考察】照射前に透明だった試料溶液は，照射後は赤色となった。照射試料中に含まれるテクネチウム化学種をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離したところ，4 つのフラクションに分離できた。このうち最もテクネチウムの含有量の多い成分を分析した。UV-vis スペクトルでは 500～530 nm の領域に $^{99}TcO_4^-$ や $TcO_2 \cdot nH_2O$ コロイドでは見られない吸収ピークが存在する(図 1)。一方，^{1}H NMR スペクトルでは，acac 配位子の CH_3 基のシグナルが 2.2 ppm に，また CH 基のシグナルが 3.9 ppm にそれぞれ観測される。これは常磁性錯体である $Tc^{III}(acac)_3$ (CH_3; 10.9 ppm, CH; 7.4 ppm) や $[Tc^{IV}(acac)_3]^+$ (CH_3; 56.67 ppm, CH; 46.42 ppm)の ^{1}H NMR シグナルの観測領域と異なり，フリーの Hacac (CH_3; 2.0 ppm, CH; 5.5 ppm)に近い値である。この結果は生成物が acac 配位子を含む反磁性の Tc(IV)錯体であることを示唆する。以上のことから，図 2 に示す $Tc^{IV}(\mu\text{-}O)_2Tc^{IV}$ 複核構造をもつ acac 錯体を推定した。

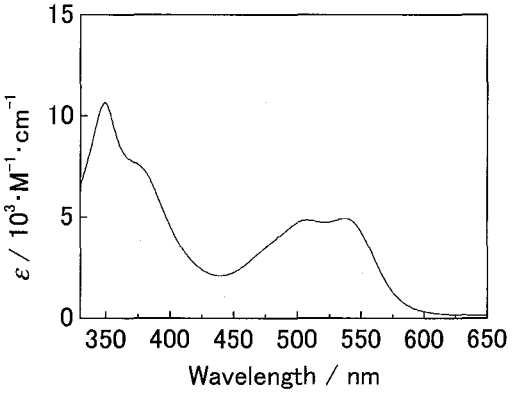


図 1．分離した化学種の UV-vis スペクトル

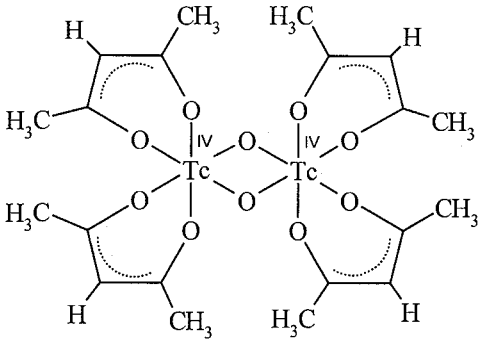


図 2. 制動放射線照射により生成した Tc-acac 錯体の推定構造

Radiolytic formation of technetium-acetylacetonate
ZAKIR, M., TANIGUCHI, H., TAKAYAMA, T., SEKINE. T., KUDO, H.

1P01

^{229m}Thの脱励起に伴う光子の可視紫外領域における分光測定

(阪大院理[1]、金沢大自然[2]、京大炉[3]、東北大金研・大洗[4]、東北大・核理研[5])
○中嶋啓二[1]、笠松良崇[1]、斎宮芳紀[1]、菊永英寿[2]、高宮幸一[3]、三頭聰明[4]、中西孝[2]、大槻勤[5]、篠原厚[1]

^{229}Thには非常にエネルギー準位の低い核異性体^{229m}Thが存在し、その脱励起エネルギーは3.5eV程度で、これは350nmの紫外光に相当する。また、脱励起の過程として通常のγ線遷移の他に、外殻の電子と作用する電子架橋機構が高い確率で起こることが予測され、これによりエネルギーのより低い可視光を発する可能性も指摘されている。

本研究の目的は^{229m}Thの脱励起による発光を観測することである。これまで他研究グループでも^{233}U試料を用いた光測定が行われてきたが、検出器にバックグラウンドの高いCCDを採用した分光装置を用いているが^{229m}Thの脱励起に由来する発光は未だ確認されていない。また^{229m}Thの親核、または娘核からのα線の影響で測定の妨害となる発光が観測されてきた。そこで我々のグループでは低バックグラウンド、高検出効率を重視した非分光測定装置を用いて、化学分離によって妨害核種を除去した^{229}Th試料に対して可視、紫外光測定を行ってきた。本研究では、脱励起光の観測から崩壊過程の変化について議論するためには分光測定が不可欠であるため、分光測定装置を開発し^{229m}Th試料の分光測定を試みた。

測定に用いた分光装置を図１に示す。試料からの発光をリフレクターで集光し、これをレンズで平行化する。スリットを通過した平行光は回折格子で分光され、光電面が 16ch に分かれた光電子増倍管で検出する。光電子増倍管の１～16ch はそれぞれ 200～650nm に対応するように配置した。図２に示すように発光ダイオードを用いたテスト測定を行った結果、ほぼ予想通りに、分光されていることが確認できた。その他に分解能、検出効率を左右するスリット幅の決定、配線部分の絶縁などによるバックグラウンドの安定化、ノイズの軽減化を行って測定条件を整えた。

この分光装置を用いて、^{233}Uのα崩壊によって生成された^{229m,g}Thを、陰イオン交換法によって化学分離した測定試料に対して分光測定実験を進めているので、その結果も含めて報告する。

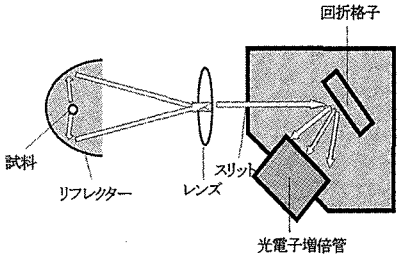


図１　分光装置の概略図

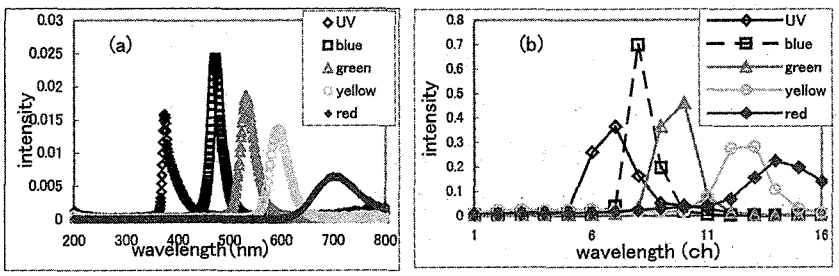


図２　測定に用いた発光ダイオードの波長情報(a) と分光テスト測定の結果(b)

Spectroscopic measurement of visible and ultraviolet light originating from de-excitation of ^{229m}Th
NAKASHIMA, K., KASAMATSU, Y., ITSUKI, Y., KIKUNAGA, H., TAKAMIYA, K., MITSUGASHIRA, T., NAKANISHI, T., OHTSUKI, T., SHINOHARA, A.,

1P02

気相化学のための質量分析の基礎的研究

(新潟大理) ○池沢孝明、後藤真一、工藤久昭

[はじめに] 重・超アクチノイド元素は、ほとんどすべて短寿命の放射性核種で、かつ生成断面積が極めて小さいため一度に扱える量が極めて少ない。よって、それらの化学的性質を調べるためには、迅速化学分離法を適用する必要がある。そのひとつに、目的の物質を揮発性化合物に変えて、その挙動を調べる気相化学分離法がある。

当研究室では以前から揮発性のジピバロイルメタン (DPM) 錯体を利用した気相化学分離法の研究を行なってきている。しかし、生成した揮発性化合物の化学形が明確ではなく、目的物質の化学的性質を議論するためには化学形を明らかにすることが課題であった。そこで、質量分析によって化学形を同定するために、波長可変レーザを用いた共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法の適用を検討してきた。REMPI は原子や分子の励起準位への共鳴遷移を利用するので、選択性が極めて高いと言われている。

本研究では、気相化学実験で使用している DPM の共鳴波長を探索するための実験について報告する。

[実験] 装置のイオン検出部の概略図を Fig. 1 に示す。検出器は、比例計数管と同じような原理で動作する。加温によって発生した DPM 蒸気は、メタンガスによって検出器に運ばれる。メタンガスは検出ガスとしてもはたらく。レーザは色素レーザの倍波を用い 335－360 nm の波長範囲で、0.1 nm 刻みで変化させ、イオン化を測定した。

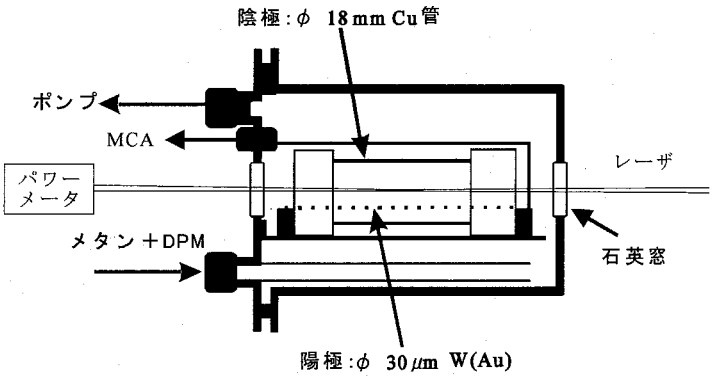


Fig. 1 装置概略図

[結果と考察] Fig. 2 に得られた DPM のイオン化スペクトルを示す。345－360 nm では DPM の有無でパルス波高に違いが見られなかったが、338－345 nm では DPM を流したときに共鳴ピークと思われる変化が観測された。DPM 由来の共鳴ピークであるかを確認するため、種々の実験条件を変化させてそれらの挙動を調べた。発表では、これらの結果をもとに質量分析への利用の可能性について議論する。

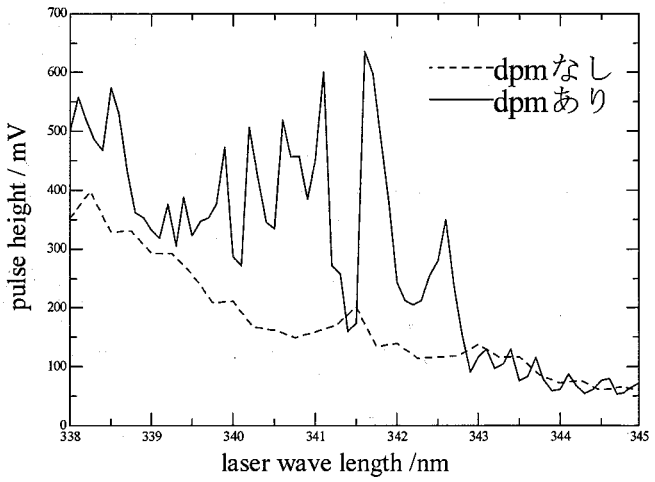


Fig. 2 イオン化スペクトル

Basic study of the mass spectrometry for gas phase chemistry

IKEZAWA,T., GOTO, S., KUDO, H

1P03

超重元素ラザホージウムを模擬した 同族元素 Zr、Hf のフッ化物錯形成による陽イオン交換挙動

(静岡大院理工[1], 静岡大理放射研[2], 理研加速器[3], 筑波大院数理物質[4], 原研先端研[5]) ○石井 康雄[1], 菅沼 英夫[2], 羽場 宏光[3], 秋山 和彦[4], 豊嶋 厚史[5], 浅井 雅人[5], 塚田 和明[5], 永目 諭一郎[5]

【はじめに】

我々はこれまでα線測定装置結合型イオン交換分離装置(AIDA) を用いて、フッ化水素酸(HF) を含む溶液系におけるラザホージウム(Rf)の陰イオン交換挙動を調べ、Rf のフッ化物錯形成が同族元素である Zr および Hf のそれより著しく弱いことを明らかにした[1, 2]。現在、更に定量的な議論を行うため、Rf とフッ化物イオン(F^-)との錯形成定数の取得を目指している。本研究では、過塩素酸/フッ化水素酸($HClO_4$/HF)混合溶液系における Zr および Hf の陽イオン交換挙動を調べ、Rf を用いたオンライン実験への適応性を検討した。

【実験】

原研タンデム加速器を用いて $^{89}Y(p,2n)$および $^{175}Lu(p,n)$反応によりそれぞれ ^{88}Zr(83.4 d)と ^{175}Hf(70.0 d)を製造した。これらを陰イオン交換法によってターゲットから分離し、無担体トレーサーとして用いた。

3 M および 4 M $HClO_4$ を支持溶液として HF 濃度を 0～10^{-2} M($[F^-]$=0～10^{-6} M)と変化させ、陽イオン交換樹脂(三菱化学製 MCI GEL CK08Y、粒径 25 μm)に対する分配係数(K_d値)をバッチ法で測定した。15 mL ポリプロピレンチューブに約 100 Bq のトレーサーを含む 3 mL $HClO_4$/HF 混合溶液と 5～100 mg 陽イオン交換樹脂を加え、24 時間混合した後、3 分間遠心分離した。上澄みを 1 mL 分取して測定試料とし、γ線をゲルマニウム半導体検出器で測定して、得られる溶液と樹脂中との放射能の比から K_d 値を算出した。

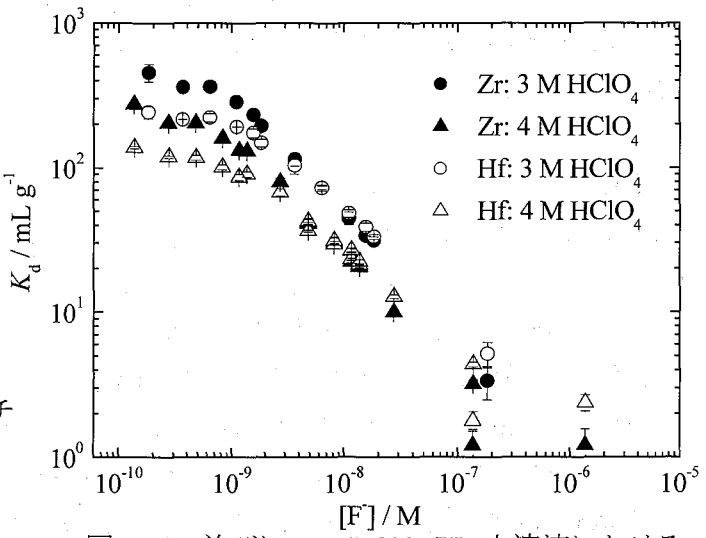


図 3 M 並びに 4 M $HClO_4$/HF 水溶液における フッ化物イオン濃度($[F^-]$)と K_d 値の関係。

【結果と考察】

フッ化物イオン濃度に対する Zr および Hf の K_d 値の変化を図に示す。$[F^-]<3\times10^{-9}$ M において Zr の K_d 値は Hf のそれに比べて大きいが、$[F^-]$の増加と共にその差が無くなることがわかる。これは Zr と F^-との錯形成の強さが Hf のそれに比べて大きいため、$[F^-]$の増加に伴って Zr の K_d 値の減少する度合いが Hf に比べて大きいためであると考えられる。一方、支持溶液となる$[HClO_4]$の増加に伴い、カウンターイオンである水素イオン濃度が増加し、Zr、Hf ともに K_d 値は全体的に減少することがわかる。AIDA を用いて測定できる K_d 値の範囲は限られているため、オンライン実験において$[HClO_4]$を調整することにより Rf の吸着率を変化させ、錯形成定数の取得に最適な条件を設定することができる。

討論会では本研究で得られた Zr と Hf のフッ化物イオンの錯形成定数、バッチ法における K_d 値の混合時間依存性、またカラム法による K_d 値の結果も併せて検討する。

[参考文献] [1]H. Haba *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **126**, 5219(2004). [2]豊嶋ら, 第48回放射化学討論会, 1A02(2004).

Cation exchange behavior of Zr and Hf fluoride complexes– Model experiments for chemical characterization of superheavy element rutherfordium

ISHII, Y., SUGANUMA, H., HABA, H., AKIYAMA, K., TOYOSHIMA, A.,ASAI, M., TSUKADA, K., NAGAME, Y

1P04

4族臭化物錯体の陰イオン交換実験に関する基礎研究

(新潟大機器分析セ[1], 新潟大理[2]) ○後藤 真一[1], 廣瀬 春美[2], 佐藤 宏樹[2], 工藤 久昭[2]

【はじめに】

近年，104番元素ラザホージウム(Rf)のHFおよびHCl系における陰イオン交換挙動の研究が日本原子力研究所を中心に精力的に行われてきた．その結果，フッ化物錯体における分配係数(K_d)はRf ≪ Hf≈Zr [1)]，塩化物錯体においてはHf < Zr < Rf [2)]と考えられている．この結果を踏まえ，1.0 – 9.0 M HBrを用いた臭化物錯体に対する研究も行われているが，この濃度範囲ではK_d値が非常に小さく元素間の違いは見出されていない．

そこで本研究では，HBrよりも臭化物イオン濃度を高くすることができるLiBrを用いたイオン交換を試み，ZrおよびHf臭化物錯体の陰イオン交換挙動の基礎データを取ることを目的としている．

【実験】

ZrおよびHfのトレーサーとして，^{89}Y(p, 2n)および^{175}Lu(p, n)の反応により^{88}Zrおよび^{175}Hfを製造した．これらは，塩酸系陰イオン交換によりターゲットと分離され，キャリアフリーのトレーサ溶液として以下の実験に供された．

イオン交換樹脂は三菱化学社製CA08S（粒径 11±2 μm）110 mg（乾燥重量）を用いた．これを内径 2 mm のテフロン製カラムに充填し，使用する溶離液でコンディショニングを行った．トレーサー溶液 10 μL を導入し，種々の臭化物イオン濃度の溶離液を送液ポンプで流した，溶離液は 0.5 – 1.0 mL ずつ収集し，それぞれ放射能を測定して溶離曲線を作成した．また，カラム法による実験と並行して，バッチ法による実験も行った．

【結果と考察】

予備的な結果として，バッチ法での結果をFig. 1に示す．Hfの誤差が大きいため順列ついての議論は難しいが，臭化物イオン濃度の増加とともにK_dが増加することがわかった．発表では，LiBrを用いた臭化物イオン濃度の高い範囲でのカラム法によるイオン交換挙動について論じる．

1) H. Haba, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 5219
2) H. Haba, *et. al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci., **3** (2002) 143

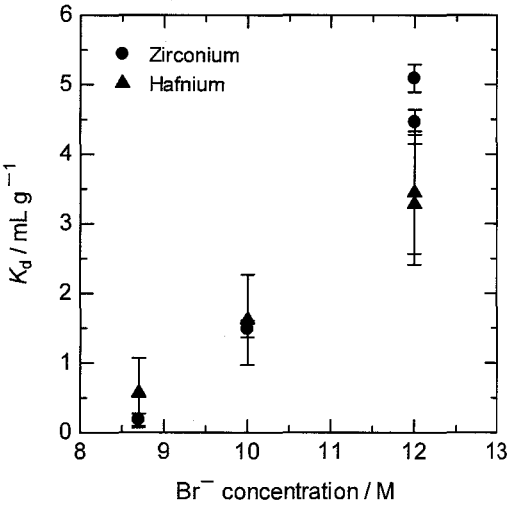


Fig. 1 ZrおよびHf臭化物錯体の陰イオン交換樹脂に対する分配係数

Basic study on anion-exchange experiment for bromide complex of group-4 elements

GOTO, S., HIROSE, H., SATO, H., KUDO, H.

1P05

105番元素ドブニウムの化学研究に向けた同族元素Nbならびに Taのフッ化水素酸溶液中における溶存状態に関する研究

（筑波大院数理物質[1]，原研先端基礎[2]，理研加速器[3]，原研放射光[4]）
○ 秋山和彦[1]，塚田和明[2]，浅井雅人[2]，羽場宏光[3]，末木啓介[1]，豊嶋厚史[2]，矢板毅[4]，永目諭一郎[2]

【はじめに】我々はこれまでに105番元素ドブニウム（Db）のフッ化水素酸(HF)系における陰イオン交換挙動を調べ、周期表同族元素である第5族元素のニオブ(Nb)、タンタル(Ta)などの挙動との比較を行ってきた[1]。　Nb、Taのフッ化水素酸溶液中における溶存状態、陰イオン交換樹脂に吸着している錯体構造などに関する系統的な情報はDbの吸着挙動を理解する上で非常に重要である。HF溶液中におけるNbの溶存状態についてはKeller [2] によるラマン分光の実験などの報告があるものの、Nb, Ta共に樹脂中における吸着構造は未だ明らかになっていない。本研究では、構造同定手段として広域X線吸収微細構造（EXAFS）測定を用いてNb, Taの最近接構造を調べ、HF溶液中および樹脂中におけるNb, Taの溶存状態および吸着構造を明らかにした。

【実験】　Nb, Taのフッ化物塩をそれぞれ0.1～26Mのフッ化水素酸に溶解した。この溶液の一部を分取し、陰イオン交換樹脂(CA08Y)と混合して樹脂試料とした。これらの試料からおよそ1　ml分取し、ポリエチレン袋に封入して測定を行った。測定はKEK-PF　BL27Bにおいてビーム軸に対して45°に試料を配置し、NbについてはK吸収端、TaについてはL_{III}吸収端の蛍光EXAFS測定を行った。

【結果】　図はNb, TaのHF溶液中及び樹脂試料のEXAFS振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数の絶対値である。Nbの動径構造関数は溶液中においてはHF濃度の増加と共に緩やかに構造変化している一方で、樹脂中におけるNbは14 Mを境にして劇的に変化していることが明らかとなった（図a, b）。この構造変化はHF濃度10～14Mにおいて Nbの陰イオン交換挙動が大きく変化する傾向と良く一致している。これに対して Taの溶液中における動径構造関数は0.1Mでは他の濃度に比べ若干強度が小さく、樹脂中では測定を行った濃度範囲において変化が見ず（図c, d）、これも Taの陰イオン交換挙動と良い一致を示している。これらNb、Taの溶存状態の詳細、Dbの溶存状態に関する考察については討論会において報告する。

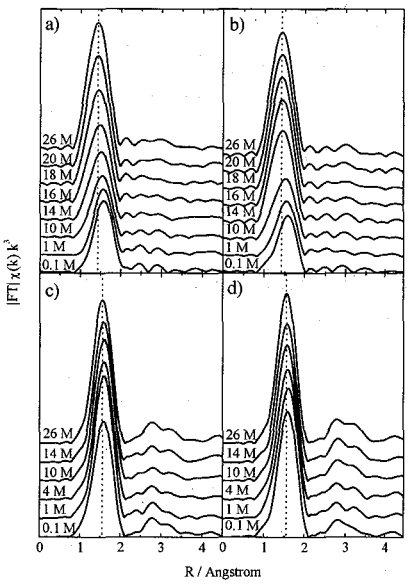


図: Nb, Taの動径分布関数の絶対値それぞれ、a) Nbの HF溶液中、b) Nbの樹脂中、c) Taの HF溶液中、d) Taの樹脂中における動径構造関数を示す。

【参考文献】

[1] 塚田　他, 第47回放射化学討論会 1A04(2003)., [2] O. L. Keller, Jr., Inorg. Chem. 2, 783 (1963).

Structural study of Nb and Ta in HF solution for chemical characterization of Dubnium.

AKIYAMA, K., TSUKADA, K., ASAI, M., HABA, H., SUEKI, K., TOYOSHIMA, A., YAITA, T. NAGAME, Y.

1P06

理研AVFサイクロトロンを用いた重元素化学研究のための環境整備

（阪大院理[1]，理研加速器[2]）○高部智正[1]，北本優介[1]，雑賀大輔[1]，
松尾啓司[1]，田代裕基[1]，吉村崇[1]，羽場宏光[2]，加治大哉[2]，篠原厚[1]

はじめに

我々のグループでは、理研AVFサイクロトロンを用いて、重・超重元素の核化学的研究を展開していく予定である。今回はその立ち上げのために、ガスジェット結合型重元素合成装置や回転式α線連続測定装置などを整備した。また、^{nat}Gd(^{22}Ne,xn)反応で生成するW同位体を用いて、一連のシステムの性能試験を行った。

実験

^{nat}Gd標的(180 μg/cm^2)は、重元素のα線測定の際妨害となる鉛由来の生成核を低減するため塩酸/メタノール系陽イオン交換分離によって精製し、厚さ2.0 mg/cm^{2}のBe箔上に電着して作製した。理研AVFサイクロトロン本体室にガスジェット結合型重元素合成装置を設置し、^{nat}Gd標的にエネルギー122 MeV（on target）の^{22}Ne^{7+}ビーム（最大強度440pnA）を照射した。反跳生成核は、He/KClガスジェット法により直下のE7実験室に搬送し、グラスファイバーフィルター上に捕集した。核種の同定は、γ線スペクトロメトリーによって行った。また、KCl加熱管温度（580～620℃）、Heガス流量（3.0～5.0L/min）、ビーム強度（40～330pnA）をパラメータとして、搬送最適条件を決定した。ガスジェット効率は、反跳生成核すべてを厚さ10 μmのAlキャッチャーフォイルに捕集した試料と比較して求めた。一方，ガスジェット結合型回転式α線連続測定装置を用いて、本システムのα線バックグラウンドを評価した。

結果

図1は、350 pnAの^{22}Neビームを180 s間照射した際に得られたグラスファイバーフィルターに捕集された生成核のγ線スペクトルの一例である。冷却時間ならびに測定時間はそれぞれ60、180秒であった。図1に示したように、^{nat}Gd(^{22}Ne,xn)反応で生成する$^{170\sim175}$W,とその娘核種^{170}Taのγ線ピークを同定できた．その他，Gd標的からの核子移行反応によって生成する^{162}Tb、^{161}Gdに加え、^{28}Al、^{29}Al、^{27}Mg、^{24}Na、^{25}Naなどの生成核が見られた。

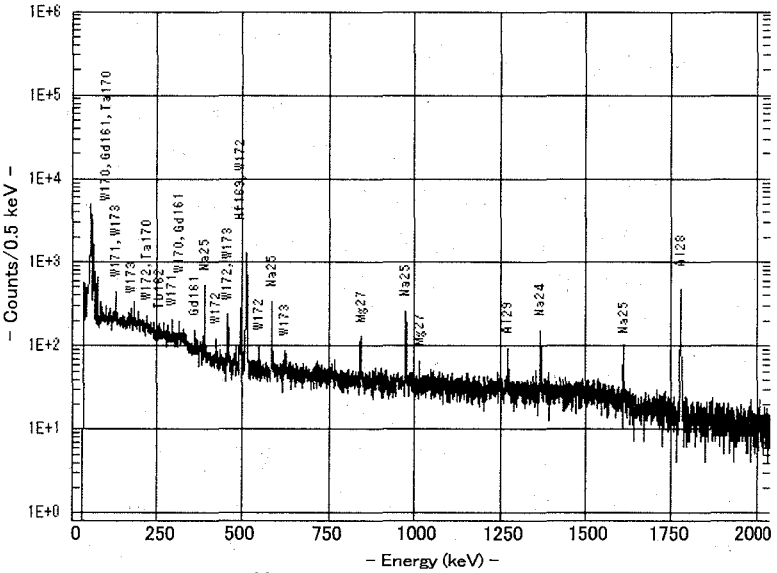


図1 ^{nat}Gd(^{22}Ne,xn)反応 γ線スペクトル一例

ガスジェット搬送最適条件は、^{172}W、^{173}Wの130 keVのγ線などによって評価し、KCl加熱管温度620℃、Heガス流量4.5 L/minを決定した。発表では、回転式α線連続測定装置を用いて測定したα線スペクトルの解析結果などについても報告する。

Development of the gas-jet transport system for the superheavy element chemistry using the RIKEN AVF Cyclotron

Takabe, T., Kitamoto, Y., Saika, D., Matsuo K., Tashiro, Y., Yoshimura, T., Haba, H., Kaji, D., Shinohara, A.

1P07

極微量濃度における重元素化学のための逆相クロマトグラフ樹脂特性についての研究

（金沢大理[1]，理研[2]，金沢大院自然[3]）○鎌滝真次[1]，森下景子[1]，羽場宏光[2]，横山明彦[3]

【序】超アクチニド元素に代表される極微量濃度重元素の溶媒抽出系での化学的性質はまだ良く調べられていない。本研究では、原研 ARCA を用いた Rf-261 の TBP（リン酸トリブチル）溶媒抽出研究を行うことを想定し、発表者自ら TBP-Resin を作製し、バッチ法による Zr および Hf トレーサー試料に対する溶媒抽出の分配係数 K_d を決定した。この測定値を TBP マクロ量の性質と比較して、この樹脂による極微量濃度の化学的性質決定の可能性と ARCA を使用した Rf 実験への適用を検討した。

【実験】TBP（関東化学株式会社製，純度 98.0%）を使用し、三菱化学 MCI GEL CHP20Y（スチレンジビニルベンゼン共重合体，　粒径:30 μm）を担持担体として TBP-Resin を以下の手順で調製した。担持担体を 110℃で 6 時間真空乾燥後秤量し、メタノール中で攪拌しながら TBP-Resin 中の TBP 重量%が約 20%となるよう、樹脂に担持させたい量の TBP を滴下した。一晩攪拌後、さらに攪拌しながら赤外線ランプで温め、十分にメタノールを蒸発させた後、110℃で 6 時間乾燥して TBP-Resin を調整した。

大阪大学核物理研究センターAVF サイクロトロンにて製造した ^{88}Zr, ^{175}Hf 無担体トレーサーを、予め TBP-Resin を秤り取ったポリプロピレン製蓋付遠沈管にそれぞれ加え、種々の濃度の塩酸または硝酸溶液に調整した。撹拌後遠心分離し、溶液 1mL を測定容器に分取した。最初に加えた放射能と分取試料の放射能を Ge 半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーによって定量し、分配係数 K_d を決定した。

【結果と考察】測定した Zr, Hf の K_d 値を Figs. 1, 2 に示した。マクロ量の液液平衡の文献値[1]より、約 1 桁大きい値となったが、酸濃度変化による K_d 値変化の傾向は一致していた。この結果から、6～8M の領域で K_d 値が測定し易く、また硝酸系で特に Zr と Hf で差があるため、Rf と比較研究できる可能性を示した。

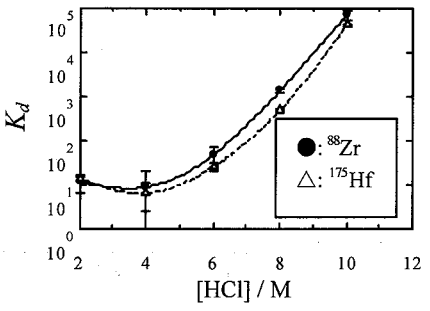


Fig. 1. Distribution coefficients measured with ^{88}Zr and ^{175}Hf tracer on TBP-Resin as a function of HCl concentration.

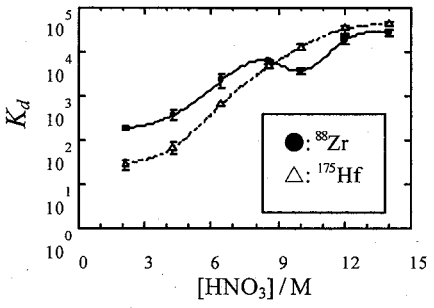


Fig. 2. Distribution coefficients measured with ^{88}Zr and ^{175}Hf tracer on TBP-Resin as a function of HNO_3 concentration.

参考文献[1]田中元治、赤岩英夫、溶媒抽出化学、裳華房（2001）p. 247, p. 249

Distribution coefficients measured with non-carrier tracers of Zr-88 and Hf-175 on TBP-Resin in hydrochloric acid and nitric acid solutions

KAMATAKI, S., MORISHITA, K., HABA, H., YOKOYAMA, A

1P08

核分裂片原子番号のオンライン測定のための検出器の開発

(新潟大理[1]、新潟大機器分析センター[2]) ○坂牧雅巳[1]、後藤真一[2]、工藤久昭[1]

【はじめに】

アクチノイドの低エネルギー核分裂において、核分裂片の質量分割が対称になる分裂と非対称になる分裂が確認されているが、非対称分裂の機構に関してはいまだ十分な解明がなされていない。当研究室ではこれまでに、ウランやプルトニウム同位体の陽子誘起核分裂における核分裂片の運動エネルギー分布や質量分布の精密測定を行ない、非対称質量分割には核分裂片の殻効果が影響していることを実験的に示唆する結果を得ている。そこで本研究では、核分裂片の運動エネルギーや質量と同時に電荷 (原子番号 : Z)を高分解能で測定し、核分裂で生じる核種の収率を直接求めることで、核分裂片の殻効果の影響を明らかにすることを目的としている。この目的のため、核分裂片の電荷を測定する検出器の設計・製作を行ない、その動作テストを行なった。

【検出器の概要】

検出器にはTOF検出器とアノードを分割したグリッド電離箱を用いた。核分裂片の電荷測定の方法として、まずはこれまで行なわれてきたようにTOF検出器で測定した飛行時間と、グリッド電離箱で測定した運動エネルギーから、分裂片の質量を求める。さらに、これらにエネルギー損失 (dE/dX)を加味することでZを求めることができる。分割するアノードの大きさや分割数によって、Zの測定に必要な分解能を得ることができる。

【結果と考察】

作製したグリッド電離箱でエネルギーを測定できるか確認するため、^{252}Cfのα線を用いて測定を行なった。充填気体をイソブタン (13.0 kPa)、グリッド-カソード間の距離を43 mm、印加電圧をアノード : 1000 V、グリッド : 0 V、カソード : –2500 Vとした。得られたα線スペクトルの一部をFig.1に示す。このときの分解能は、α線エネルギー4.53 MeVに対して103 keVであった。発表では、印加電圧特性など、分解能向上のための条件について議論する。

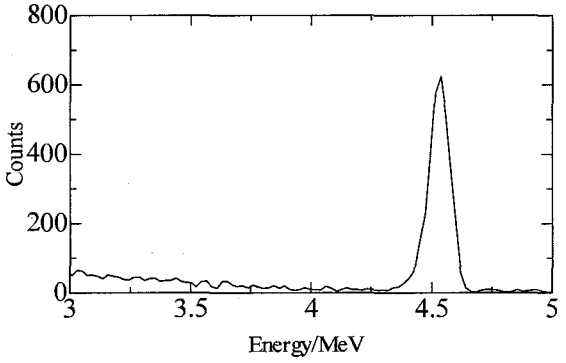


Fig.1 ^{252}Cfのα線スペクトル

Development of detector for on-line measurement of atomic number of fission fragments

SAKAMAKI,M.,GOTO,S.,KUDO,H.

1P09

原子間力顕微鏡による CR-39 中のエッチピット測定の試み

（金沢大院自然[1]　金沢大理[2]　高エネ機構[3]）
○新井理太[1]、横山明彦[1]、平野智則[2]、松村 宏[3]

【序論】　核反応生成物の測定において固体飛跡検出器を利用すれば、生成物の飛跡をエッチング処理してエッチピットとして観測するため、安定核種や短半減期の核種でも測定が可能である。核反応生成物の同定方法が確立できれば、核反応のメカニズムの解明や、原子核物理や宇宙核物理など幅広い分野への応用が期待できる。これまで核種や運動エネルギーが広く分布するフラグメンテーション生成物の同定を試みたが、入射粒子による検出器の損傷や標準データがないことから、それぞれの核種の分離が非常に困難であった[1]。そこで本研究では、損傷が少ないと考えられる中性子を入射粒子として用いた照射実験、標準となる高速粒子を直接 CR-39 に打ち込む実験を行った。これらの照射によるエッチピットを、三次元情報が得られる原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope：AFM）を用いて観測した。

【実験】　① 高エネルギー加速器研究機構 KENS 高エネルギー中性子照射コースで、Au（1 μm）、Al（1.5 μm）、Cu（2.5 μm）の 3 種類のターゲットを CR-39（0.45 mm）で挟み、それぞれを密着させて 1 つのターゲットとし、3.27×10^{19} 個の 500 MeV 陽子をタングステンブロック(11.68 cm 厚)に衝突させて発生した二次中性子を，0 度方向，コンクリート中にある照射スペースで照射した[2]。　② 若狭湾エネルギー研究センターで、25 MeV ^{12}C ビームの弾性散乱を用いて標準データの取得を試みた。照射はターゲットとして Al（1.5 μm）を用い、真空下で行った(図 1 参照)。計 2 回の照射で 5 種類のエネルギー（23.7 MeV、20.2 MeV、15.7 MeV、11.4 MeV、8.1 MeV）の ^{12}C の飛跡を CR-39（0.45 mm）に残した。

【結果と考察】　中性子を照射したサンプルを 45℃の 6N NaOH 中で 5 分、15 分とエッチングし、AFM でエッチピットを観測した。その結果、全ての検出器の両面にエッチピットが観測された。これはターゲット起源以外の生成物の影響が中性子照射においても多く生じることを示し、検出器である CR-39 自身がターゲットとなったと考えられる。しかしエッチング時間が短ければフラグメンテーション生成物のみの観測ができる可能性を示唆する結果も得られたので、照射方法、測定方法などを工夫して照射を行う事を検討している。また、^{12}C を照射したサンプルは、45℃の 6N NaOH 中でエッチングし、5 分ごとに AFM でエッチピットの観測を行った。ここで得られた標準データを、以前行った ^{12}C + ^{197}Au フラグメンテーション反応の同定に用いる事を検討している。

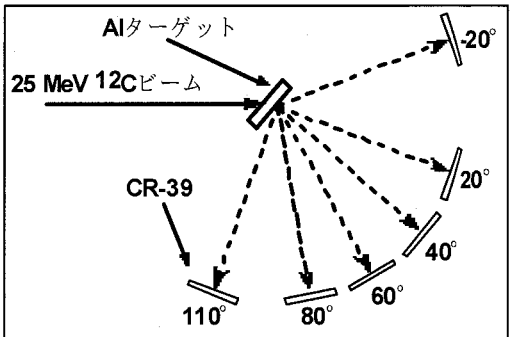


図 1　^{12}C ビーム照射の概略図

参考文献 [1] 新井 他、2004 年放射化学討論会 1P11（2004）, [2] H. Matsumura et al.: Radiation Protection Dosimetry, to be published./ KEK Preprint 2004-14.

Measurement of etch pit profile in CR-39 with an atomic force microscope

ARAI, M., YOKOYAMA, A., HIRANO, T., MATSUMURA, H.

1P10

金の中性子自己吸収の評価と中性子束測定への適用

(金沢大 LLRL[1], 近畿大原研[2])
○村田祥全[1], 小村和久[1], 古賀妙子[2], 森嶋彌重[2]

【はじめに】金の安定同位体である ^{197}Au の中性子捕獲反応 (^{197}Au (n, γ) ^{198}Au) を利用する中性子検出器は、電気およびメンテナンスが不要であり、コストパフォーマンスや携帯性に優れ、あらゆる場所に設置可能であるという大きな利点がある。金沢大学低レベル放射能実験施設が保有する、尾小屋地下測定室に導入した極低バックグラウンド高純度ゲルマニウム半導体検出器を利用することにより、環境中の中性子束レベル (約 10^{-2} n·cm^{-2}·s^{-1}) の照射でも、生成する ^{198}Au を測定することが可能になった。しかし、^{197}Au の反応断面積の大きさゆえに、中性子の自己吸収があり、^{198}Au 生成量から中性子束を計算する際に、過小評価するという問題が生じるため、^{198}Au を中性子検出器として実際に利用する際には、中性子の自己吸収の程度をあらかじめ把握し、これを補正する必要がある。これまでに発表者らは、金粒や重ねた金板を環境中性子および近畿大学原子炉内および炉外中性子による照射を行い、中性子の自己吸収を実験的に評価してきた。本研究では、近畿大学原子炉を用いて過去の実験よりも多数枚重ねた金板の中性子放射化を行った。生成する ^{198}Au の金 1 g あたりの放射能を比較することにより、金の厚みによる自己吸収の影響について評価し、金を検出器として用いる中性子束測定への補正の適用を目指した。

【実験方法】本実験は、平成 17 年度近畿大学原子炉共同研究として行った。約 10 × 10 × 0.15 mm、重量約 290 mg の 30 枚の純金板を重ねたものを、近畿大学原子炉内の中央ストリンガー付近 (熱中性子束 : 1 × 10^{7} n·cm^{-2}·s^{-1}) で約 10 分間中性子照射を行った。また、40 × 30 mm、厚さ 0.2～0.7 mm、重量 6～17 g の純金板合計 10 枚を重ねたものを原子炉外生体遮蔽外壁 (熱中性子束 : 10 n·cm^{-2}·s^{-1}) に鉛直方向と平行になるように設置し、後方からの中性子の照射を避けるために Cd 板および直径 20 cm のパラフィン半球で覆い、遮蔽外壁から漏洩する中性子による照射を 6 時間行った。照射後、高純度 Ge 半導体検出器を用いて、炉内照射した金板は 1 時間、炉外照射した金板は 3 日間 ^{198}Au の放射能をそれぞれ測定した。壊変補正を行い、金 1 g あたりの相対的な放射能を計算した。

【実験結果】炉内照射した金板の ^{198}Au 放射能が最も強い外側の試料を 1 としたときの相対放射能の値をプロットしたものを Fig. 1 に示す。両側からそれぞれ 1 mm までは減少が大きいが、それより内側は 0.5～0.6 の間でほぼ一定の値であった。これは、金板に進入してきた中性子束は、金による吸収により減少していくが、中心に近い部分は両方向からの照射の影響を同程度に受けるため、見かけ上一定になっていると考えられる。実際に金試料を環境中性子束測定用に用いる場合は、両側から中性子照射を受けるので、本実験の結果は自己吸収の補正に貴重な情報を与えると考えられる。

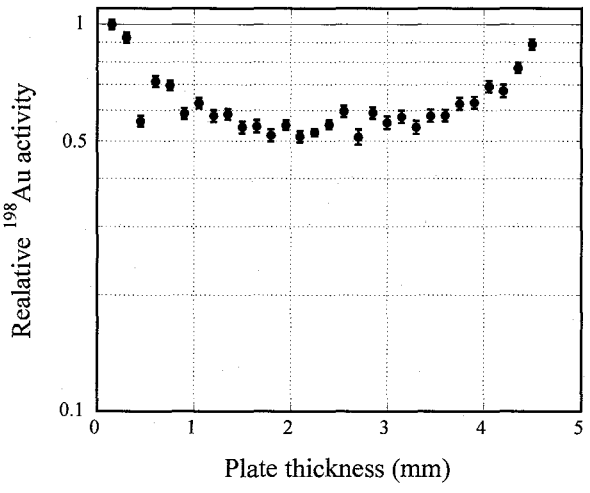


Fig. 1 Relative ^{198}Au activity in pure gold plates irradiated by neutron of UTR-KINKI reactor.

Evaluation of neutron self-absorption in gold and application to measurement of neutron flux.
MURATA, Y., KOMURA, K., KOGA, T., MORISHIMA, H.

1P11

アクチノイドの抽出挙動と液体シンチレーションカウンターを用いた自動検出システムの開発

(阪大院理)
○田代祐基，北本優介，雑賀大輔，松尾啓司，高部智正，佐藤渉，高橋成人，吉村崇，篠原厚

【はじめに】

当研究室では重元素の化学的性質について実験的研究を行っている。本研究では原子番号100 番以降の重アクチノイドの化学的性質を調べるため、数種類のランタノイドおよびアクチノイドである Am, Cm について 2-Thenoyltrifluoroacetone (TTA)等の β-diketone による抽出挙動を調べた。また、溶媒抽出から測定までのオンライン化に向けて、液体のまま α 線の検出が可能な液体シンチレーションカウンターとの接続を試みている。また、現在取り組んでいる α 線と β 線との弁別能の向上への試みについても報告する。

【実験】

ランタノイドトレーサーとして ^{88}Y, ^{169}Yb 等を含むマルチトレーサー、アクチノイドトレーサーとして ^{241}Am, ^{243}Cm を用いた。トレーサー溶液は HCl で pH を調整し、イオン強度は 0.1M KCl で一定化した水溶液 1 ml を用いた。ここに 2-Thenoyltrifluoroacetone (TTA), 1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetylacetone (HFA), 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedion (TPB)のベンゼン溶液 1 ml をそれぞれ加え溶媒抽出を行った。さらに pH 変化、および β-diketone 濃度変化による分配比 (D=有機相に存在する溶質の全化学種の濃度 / 水相に存在する溶質の全化学種の濃度) の変化を測定した。

【結果】

一例として Y について Fig.1.に示した様にランタノイドの D の pH 依存性は、縦軸を D の対数とした時に傾きがほぼ 3 の直線をあたえた。ランタノイドの分配比は同一抽出剤に対し Tm>Yb>Y の順となり、イオン半径からの結果の予想とほぼ同じになった。また、同一元素における抽出剤毎の分配比を比較すると TTA>TPB>HFA となり、電子供与能の高い配位子ほど分配比が高くなるという結果を与えた。アクチノイドの溶媒抽出挙動については現在検討中である。

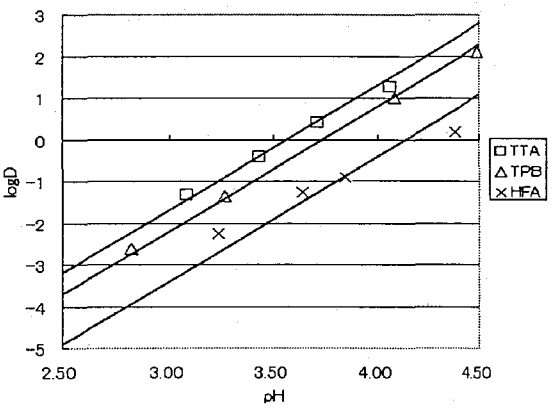


fig.1. β-diketoneによるYの抽出

液体シンチレーションカウンターを用いたオンライン化については迅速な抽出が可能なマイクロチップとの連結を、β 線バックグラウンド低下による弁別能の向上にむけては測定試料の低温化および厚さの薄いチューブでのフロー検出を試みており、それらのテスト実験の結果も併せて報告する。

Extractive behavior of actinide elements and development of an automatic liquid scintillation counting system for the α-ray detection.

Tashiro, Y., Kitamoto, Y., Saika, D., Matsuo, K., Takabe, T., Sato, W., Takahashi, N., Yoshimura, T., Shinohara, A.

1P12

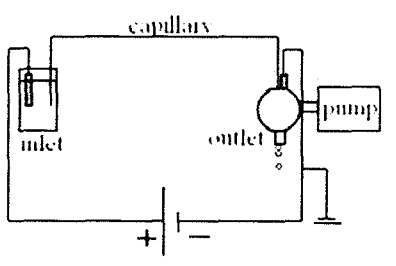
キャピラリー電気泳動法によるアクチノイドの分離とイオン半径の導出

（阪大院理[1]，理研加速器[2]，金研大洗[3]）○北本優介[1]，雑賀大輔[1]，
松尾啓司[1]，高部智正[1]，田代祐基[1]，佐藤渉[1]，高橋成人[1]，吉村崇[1]，
羽場宏光[2]，榎本秀一[2]，三頭聰明[3]，篠原厚[1]

はじめに　原子番号が１００を超える重・超アクチノイド元素では、一度に扱うことのできる原子数は１個程度と限られており、検出においては副生成物の除去が重要となる。しかし、これらの元素はその短い半減期の為、副生成物の分離に時間を割くことは難しく、分離操作自体から化学的情報を得られる実験手法が望まれる。我々は、高分離能かつ錯形成安定度定数やイオン半径に関する知見が得られる手法として、キャピラリー電気泳動法に着目し、装置開発を行っている。キャピラリー電気泳動法では通常、より良い分離検出の為にオンキャピラリーでの検出が行われる。重･超アクチノイド元素はα線による検出が必須であるが、これはキャピラリー外壁を通過できない為、オンキャピラリーでの検出は困難である。今回、これに代わる方法としてフラクション分取用電気泳動装置（Fig.1）を開発し、アクチノイド元素の同族体である希土類元素の相互分離を行ったので報告する。

実験　試料は、理研リングサイクロトロン E3b コースで ^{nat}Au ターゲットに 135MeV/nucleon の ^{14}N ビームを照射して生成した核破砕生成物を pH4.0 の塩酸に溶解させたマルチトレーサー溶液を用いた。これを泳動液（12mM α-HIBA, 10mM creatinine, 酢酸で pH4.01 に調整）で満たした内径 75μm、60cm のフューズドシリカキャピラリーに落差法（10cm, 10s）により導入し、+30kV の電圧を印加して電気泳動を行い、キャピラリーから流出してきた試料を分取した。検出は Ge 半導体検出器によるγ線測定により、行った。

結果と考察　Fig.2 に希土類元素の電気泳動図を示す。2 価 Sr と 3 価希土類元素の分離に加え、3 価で共に化学形が同じである希土類元素の相互分離にも成功した。オンキャピラリー検出ではなく分手法を用いている為、溶離位置がブロードになることが危惧されたが、イオン交換などの手法に比べてシャープなピークが得られた為、隣り合った元素同士の分離も達成することができた。希土類元素はイオン半径が大きくなるにつれα-HIBA との錯形成安定が大きくなることが知られており、原子番号の大きな元素ほどこの錯形成による見かけの電荷が減少する為に移動度が減少し、遅く溶出する。実験結果はこの予想と一致している。また、この結果から 2 価の Sr はα-HIBA との相互作用が小さいと考えられる。当日は、各元素の移動度のイオン半径との関連についてより詳細な議論を行う。またα線放出核種である ^{241}Am と ^{243}Cm の分離検出についても述べる。



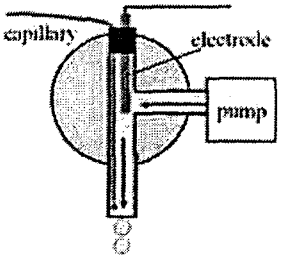


Fig.1　電気泳動装置概念図（右はアウトレット部分の拡大図）

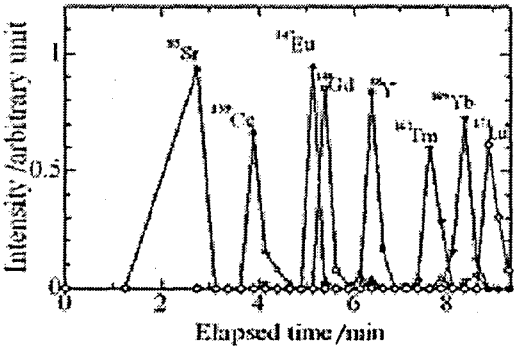


Fig.2 ランタノイド元素の分離結果

Separation of the actinide elements by capillary electrophoresis and derivation of the ion radius.

KITAMOTO, Y., SAIKA, D., MATSUO, K., TAKABE, T., TASHIRO, Y., SATO, W., YOSHIMURA, T., HABA, H., ENOMOTO, S., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

1P13

メスバウア分光及びXAFSによる(Y,Zr)-Np-O系の研究（2）

(原研東海[1]、TNS[2]) ○中田正美[1]、音部治幹[1]、山下利之[1]、
赤堀光雄[1]、湊和生[1]、本橋治彦[2]

(はじめに)　ホタル石型安定化ジルコニア化合物系は、高い融点や構造の安定性から、原子力分野において核変換ターゲットや廃棄物等に有用であり、また非原子力分野では、酸素センサーなど広い用途を持っている。本研究では、イットリウム安定化ジルコニア中にNpを5%及び20%加えた化合物を合成し、メスバウア分光及びXAFS測定を行った。昨年は、主にメスバウア分光について報告した。本報告では、主にXAFSについて測定結果を報告する。

(実験)　$(Y,Zr)_{0.95}Np_{0.05}O_{2-x}$ 及び $(Y,Zr)_{0.8}Np_{0.2}O_{2-x}$ を約1500℃、8%H_2／He気流中で焼成し、合成した。XAFS測定は、試料を樹脂で固化し、透過法により高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設で測定した。

(結果)　得られたXAFSスペクトルを図1に示した。17、17.6、18keV付近から見られる吸収は、それぞれY (K吸収端)、Np (L_3吸収端)、Zr (K吸収端) によるスペクトルである。WinXAS Ver. 3.1[1]を用いて、Y、Np、ZrのEXAFSスペクトル解析を行った。解析する際、関係する元素が多いので、近似的に単純化して行った。$(Y,Zr)_{0.95}Np_{0.05}O_{2-x}$ の場合、第一配位圏は、酸素8配位とした（実際の組成からは、7.728配位である）。また、原子数比は、Zr:Y:Np=0.815:0.135:0.05であり、大部分をZrが占めることから、第二配位圏は、Zrの12配位として解析を行った。解析した結果を図2に示した。第一配位圏、Zr-O、Np-O、Y-Oの結合距離は、それぞれ2.210、2.248、2.354Åと得られた。また、解析時に非対称パラメータを用いた方がフィッティングが良いことから、酸素が格子位置からずれていると推測できる。第二配位圏、Zr-Zr、Np-Zr、Y-Zrの結合距離は、3.545、3.612、3.675Åと得られた。$(Y,Zr)_{0.8}Np_{0.2}O_{2-x}$ の場合も同様に解析を行った結果、Zr-O、Zr-Zrの結合距離がそれぞれ2.235、3.578Åなどが得られ、結合距離が長くなっている傾向を示した。これは、粉末X線回折測定による格子定数と同様の傾向である。

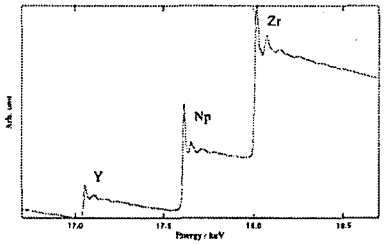


図1　Y, Np, ZrのXAFSスペクトル

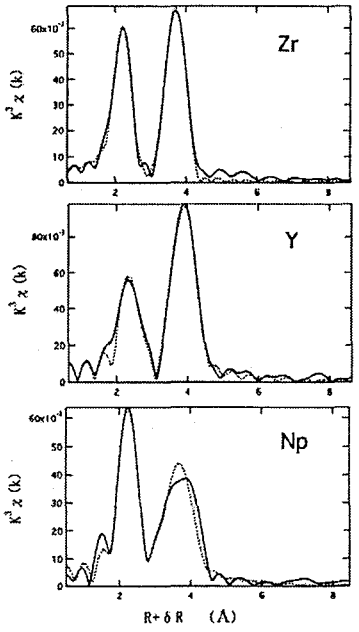


図2　Zr, Y, NpのEXAFS解析（実線：データ、破線：解析線）

(参考文献)　1) T. Ressler, J. Synchrotron Rad., 5(1998)118.

Mössbauer and XAFS spectroscopic studies of (Y,Zr)-Np-O systems (2)

NAKADA, M., OTOBE, H., YAMASHITA, T., AKABORI, M., MINATO, K., MOTOHASHI, H.

1P14

窒素及び酸素が配位したウラニル(VI)錯体の結晶構造

(東邦大理)　○川崎武志、北澤孝史

【緒言】ウラニル(VI)イオン UO_2^{2+} に窒素が配位した錯体の報告例は少なく、これ迄に報告されているウラニル(VI)に窒素が配位した錯体は、$[UO_2(acac)_2py]$[1], $[UO_2(NO_3)_2(2,2'\text{-bpy})]$[2], $[UO_2(OTf)_2(terpy)]$[3] 等がある。本研究では、ウラニル(VI)に窒素が配位した時の影響を調べる為、ウランに三座の窒素系配位子であるα,α',α''-ターピリジン (terpy) が配位した、これ迄に結晶構造が報告されていない錯体である $[UO_2(NO_3)_2(terpy)]$ の合成と構造解析を行った。

【合成】terpy 0.06 g (0.25 mmol) をクロロホルム 10 ml に溶解した溶液に、硝酸ウラニル(VI)六水和物 0.13g (0.25 mmol) をアセトニトリル 10 ml に溶解した溶液を、両者が混ざらない様に静かに注いで、そのまま静置させて黄色針状結晶を得た。

【結果】今回得た $[UO_2(NO_3)_2(terpy)]$ は、U 周りのアキシアル位にウラニルの 2 つの酸素が配位し、エクアトリアル平面に、terpy の 3 つの窒素と 硝酸イオンの 3 つの酸素が U が配位した六方両錐型 8 配位錯体であった。U に配位している硝酸イオンは、単座と二座の 2 種類があり、二座硝酸イオンの酸素　U　との距離は 2.556(6), 2.532(7) Å で、単座の硝酸イオンの酸素と U との距離 2.432(6) Å よりも長い。また、エクアトリアル平面に於いて、U-N 距離は、2.595(6), 2.574(6), 2.565(7) Å で、U-O 距離よりも長く、これは、$[UO_2(acac)_2py]$ や、$[UO_2(OTf)_2(terpy)]$ 等と同じ傾向にある。

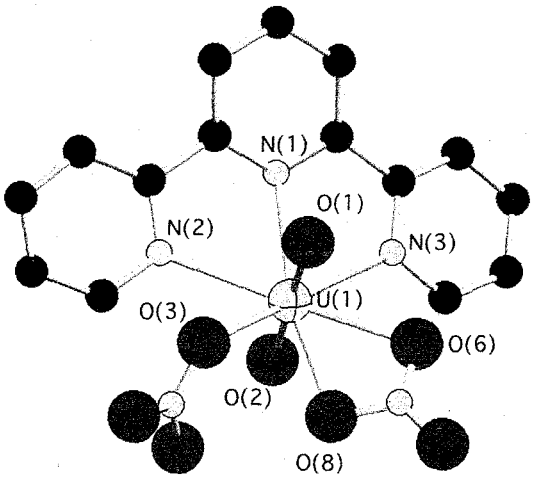


Fig. Molecular Structure of $[UO_2(NO_3)_2(terpy)]$

1) N. W. Alcock, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 679-681(1984).
2) N. W. Alcock, et al., *Inorg. Chim. Acta*, 94, 279-282(1984).
3) J. Berthet, et al., *Dalton Trans.*, 2814-2821(2004).

Crystal structure of the Uranyl(VI) complex coordinated by both ligand N and O atoms

KAWASAKI, T., KITAZAWA, T.

1P15

ジオクチルジチオカーバメイトを用いた 3価ランタノイドとアクチノイドの溶媒抽出

(静岡大院理工放射研, 東北大金研[1], 静岡大理放射研[2],)
○宮下直,佐藤伊佐務[1],矢永誠[2],菅沼英夫[2]

【緒言】

現在、使用済み核燃料からウランとプルトニウムが回収された後、残りは高レベル放射性廃棄物として処理される。この高レベル廃棄物中には大量に存在し半減期が長くても十数年と比較的短い 4f ブロック元素のランタノイド(Ln)、そして放射能性の毒性の高いα放射体で半減期が数千年を持つものもある5fブロック元素であるアクチノイド(An)が存在している。LnからAnを分離した後、長寿命Anのみを核反応により短寿命核種へ変換することで高レベル放射性廃棄物の保管期間短縮化を図ることが考えられている。

しかし、水溶液中で3価安定なLnとAnはその化学的な挙動が類似しているため、それらを分離する簡便な化学的手法は未だ確立されてない。本研究はソフトドナー配位子であるジオクチルジチオカーバメイトを抽出剤に用いた溶媒抽出法によるLnからAnの分離を目的として研究された。

【実験】

ジオクチルジチオカーバメイト(DODTC)を合成し、それを抽出剤として用いた溶媒抽出法により Ln(III)と An(III)の水－有機相間の分配挙動を研究した。

溶媒抽出は以下のように行った。

有機相としてDODTC－ニトロベンゼン溶液、水相として 1 M(H,Na)NO_3水溶液を用いた。両相を同量とり、さらにLnとして^{152,154}Eu、Anとして^{241}Amをトレーサー量含んだ 0.1 M過塩素酸水溶液をそれぞれ極少量加え、298 Kで 30 分間振とうした。遠心分離後、各相を同量とりNaI(Tl)固体シンチレーションカウンターを用いて両相の放射能を測定し、分配比を算出した。

【結果】

0.51 M DODTC を用いた溶媒抽出の結果を図 1 に示した。5＜pH＜7 の範囲で Am と Eu ともに抽出される。Eu に較べ Am が 4 桁程よく抽出されることがわかった。これは Eu(Ⅲ)より Am(Ⅲ)の僅かに柔らかい性質をジチオの配位部位が極めて巧く引き出された事によると推定される。

pH に対する log$D$ の傾きが Eu では 3 であったのに対して、Am では傾きが溶液の水素イオン濃度増加に伴い 5 から 3 に変化した。 Am の pH に対する log$D$ の傾きの変化は有機相中の DODTC 濃度が pH に依存し、DODTC 濃度依存に硝酸による DODTC の分解も寄与している。

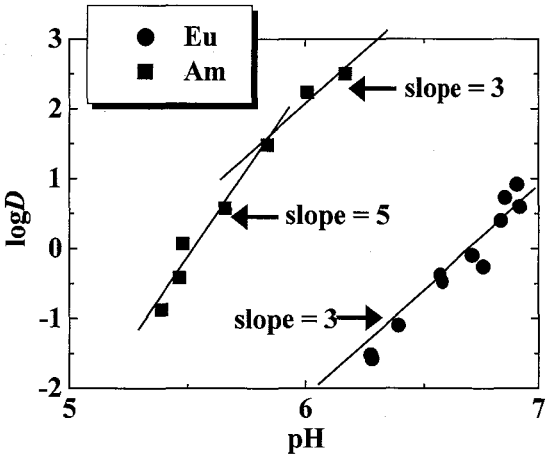


図 1　1 M(H,Na)NO_3系における 0.51 M DODTCによる抽出

Solvent extraction of trivalent lanthanide and actinide using dioctyldithiocarbamate.
Miyashita, S., Satoh, I., Yanaga, M., Suganuma, H.

1P16

トリス（2−メチルピリジル）アミンによる Am(III)および Eu(III)の抽出分離

（原研物質科学[1], 阪市大理[2]）石森健一郎[1], ○渡邉　雅之[1], 矢板毅[1], 木村貴海[1] 山田卓司[2], 片岡悠美子[2], 篠田哲史[2], 築部浩[2]

【緒言】

長寿命マイナーアクチノイドと希土類元素の相互分離には、ソフトなドナーをもつ配位子が有効である[1]。発表者らは、三脚状の配位子に着目し、Am(III), Eu(III)の抽出分離を検討してきた[2]。最近 Fig.1 に示す tris(2- methylpyridyl)amine（TPA）のメチレン鎖部位にメチル基を置換することで、分離性能が向上することを見出した[3]。しかしながら、これまで TPA およびその類縁体による Am(III)および Eu(III)の抽出平衡については、明らかにされてこなかった。そこで、TPA による Am(III)および Eu(III)の抽出における新たな分離条件の探索と、その抽出平衡を明かにすることを本報の目的とした。

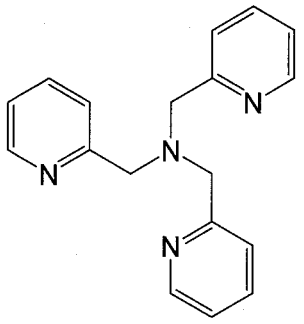


Fig. 1 TPA
(tris(2- methylpyridyl)amine)

【実験】

抽出実験においては、Am-241 と Eu-152 が共存する系で抽出を行い、ガンマ線スペクトルにおいてそれぞれの核種のピーク面積より抽出分配比を求めた。

【結果と考察】

有機溶媒として、オクタノール（Oc）、ニトロベンゼン（NB）、ジクロロエタン（DCE）対イオンとして硝酸イオン（alone）ピクリン酸イオン（pic）、デカン酸イオン（dec）を用いた結果を下表に示す。Oc での Am(III), Eu(III)分配比は疎水性の陰イオンである dec の添加により若干向上する。しかし、分配比は小さく、分離係数も最大で 9 と、充分な分離は達成できなかった。有機溶媒として DCE, NB を用いると、alone での分配比の向上は小幅であったが、疎水性陰イオンの pic および dec の添加により分配比は著しく向上し、分離係数も 20 以上と飛躍的に増大した。そこで、DCE を用いた場合の抽出平衡を詳細に解析した結果、pic を用いた場合、一分子もしくは、二分子の TPA が錯形成に関与し、抽出されるのに対し、dec を用いた場合では、一分子の TPA が錯形成に関与し、抽出されることが明らかとなった。

Extraction of Am(III) and Eu(III) with tpa in the absence or presence of ion-pair reagent into organic phase

Extractants	Solvent	pH	Distribution ratio		Separation factor
			Am	Eu	(Am/Eu)
tpa alone	Oc	5.06	0.01_4	0.00_2	7
tpa-Hpic	Oc	-	*	*	*
tpa-Hdec	Oc	5.53	0.18	0.02	9.0
tpa alone	DCE	5.08	0.00_7	0.00_1	7
tpa-Hpic	DCE	5.07	26.73	1.20	22
tpa-Hdec	DCE	5.10	2.05	0.07	29
tpa alone	NB	5.59	0.04_2	0.00_2	21
tpa-Hpic	NB	4.84	3.94	0.08	49
tpa-Hdec	NB	5.18	5.24	0.26	20

1.0×10^{-2} M tpa, 1.0×10^{-2} M HX, I=1.0×10^{-1}M (Na, H)NO_3, 25° C. DCE; 1,2-dichloroethane, Oc; 1-octanol, NB; nitrobenzene.

*Not measured because precipitate was observed after shaking.

【参考文献】

[1] *Chem. Lett*, **32**, 96 (2003).
[2] *J. Alloys Compd.*, (2005) *in press*.
[3] *Chem. Lett.*, **34**, 1112, (2005).

Extraction equilibrium of Am(III) and Eu(III) with tris(2-methylpyridyl)amine

ISHIMORI, K., WATANABE, M., YAITA, T., KIMURA, T., YAMADA, T., KATAOKA, Y., SHINODA, S., TSUKUBE, H.

1P17

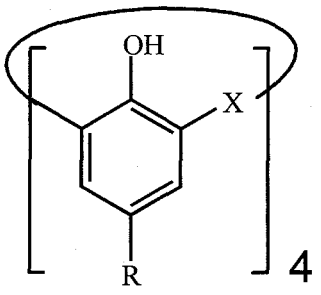
チアカリックス[4]アレーンとその酸化物による f-ブロック元素イオンの溶媒抽出

(静岡大院理工、静岡大理[1]、東北大金研[2])
○井戸端玲子、宮下直、松山和正、
矢永誠人[1]、佐藤伊佐務[2]、菅沼英夫[1]

【緒言】原子力発電所で生じる核燃料廃棄物には短半減期のランタノイド(Ln)と長半減期のアクチノイド(An)が含まれており、Ln から An を分離して処理することは廃棄物保管期間短縮のために非常に重要である。しかし、3 価 Ln と An は化学的挙動が似ているため分離技術が未だ確立されていない。本研究では、チアカリックス[4]アレーンとその酸化物が持つ金属イオンの硬さと軟らかさに対する選択的な錯形成能に着目し、溶媒抽出により、ランタノイドの Eu(Ⅲ)とアクチノイドの Am(Ⅲ)の抽出能および抽出機構を調べた。

【実験】抽出方法を以下に示す。

有機相として抽出剤濃度を調整したクロロホルム溶液、水相として濃度を調整した過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた。水素イオン濃度は水酸化ナトリウム水溶液と過塩素酸水溶液を用いて調整した。水相と有機相を同量混合後、^{152,154}Eu(Ⅲ)、^{241}Am(Ⅲ)をトレーサー量含む 0.1M過塩素酸水溶液を加え、298Kで恒温振とうした。遠心分離後、各相を 1mlずつ分取、NaI 固体シンチレーションカウンターを用いて放射能測定し、分配比を算出した。



抽出剤	X	R
1	S	Bu^t
2	S	Oc^t
3	SO	Bu^t
4	SO	Oc^t
5	SO_2	Bu^t
6	SO_2	Oc^t

図 1. 抽出剤：カリックス[4]アレーンの構造
Bu^t = - $C(CH_3)_3$, Oc^t = - $C(CH_3)_2CH_2(CH_3)_3$

【結果・考察】Eu(Ⅲ)と Am(Ⅲ)の抽出は、両金属ともスルフィニル体、スルホニル体の順で抽出され、チア体ではほとんど抽出されなかった。これは金属イオンと抽出剤との錯形成において、配位している架橋基の原子の違いによるものと考えられる。

水相に酢酸緩衝溶液を用いた場合に抽出能が低かった抽出剤 1 に対して、水相に過塩素酸ナトリウム水溶液を用いて抽出実験を行ったところ、抽出能を高めることができた。

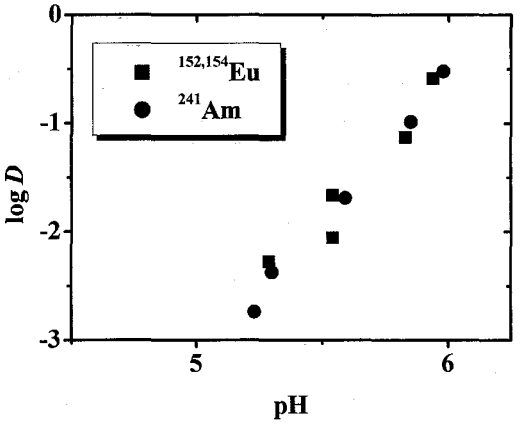


図 2　1MNaClO$_4$水溶液系における
抽出剤 1 による pH に対する log$D$ 変化

Solvent extraction of f-block ions with thiacalix[4]arenas and their oxides
IDOBATA,R., MIYASHITA,S., MATUYAMA,K., YANAGA,M., SATOH,I., SUGANUMA,H.

1P18

ヨウ化物イオンと3価fブロック元素イオンとの相互作用

(静岡大理工[1], 静岡大理[2], 東北大金研[3])
○林和則[1], 森友隆[1], 石井康雄[1], 矢永誠人[2], 佐藤伊佐務[3], 菅沼英夫[2]

【はじめに】水溶液中で3価安定なランタノイド(Ln)とアクチノイド(An)イオンはその化学的性質がよく似ているため今なお両者の分離が困難な状況にある。両者の違いはAn(III)のほうがわずかに共有結合性を持つことである。このため溶媒分子から金属イオンへの電荷移動はAn(III)のほうが幾分大きい。したがって，第1溶媒和圏の溶媒分子の表面電荷はAn(III)のほうがLn(III)より正になることが期待され，溶媒共有型または溶媒分離型イオン対の生成に差が生じることが予想される。本研究はこの差を利用した両イオンの分離を目的として行った。配位子として，結晶イオン半径に比べStokes半径が小さいI⁻を用いた。

【実験】1.0 mol dm^{-3} (H, Na)(I, ClO_4)メタノール/水混合溶媒系で，I⁻と ^{152,154}Eu(III)および ^{241}Am(III)との生成定数をビス-2-エチルヘキシルリン酸水素塩(HDEHP)-トルエンを抽出剤とした溶媒抽出法により，メタノールモル分率(X_{MeOH}) = 0～0.4の混合溶媒系について求めた。I⁻濃度はイオン選択電極により測定した。

【結果と考察】メタノール濃度の上昇 (溶媒の活量と誘電率の低下) とともにI⁻とEu(III), Am(III)との錯体の生成定数は両者とも増大した。この傾向はAm(III)でより大きく現われた(図1)。X_{MeOH} = 0.31および0.40の系では1次全生成定数はEu(III), Am(III)間でほぼ等しくなった。しかしAm(III)は2次生成定数の寄与が見られた。またEu(III)およびAm(III)とI⁻間の距離 d をβ_1に基づきBornタイプの式[1]から推定した(図2)。

X_{MeOH} = 0.40の系で両イオン間の生成定数に比較的大きな差があり，配位子交換反応速度の大きいfブロック元素イオンでは溶液中の溶媒共有型イオン対の平均電荷に差が生じている。この差を利用した分離の可能性がわかった。

【参考文献】[1] G. R. Choppin, P. J. Unrein, *Transplutonium Elements*, p97 (1976)

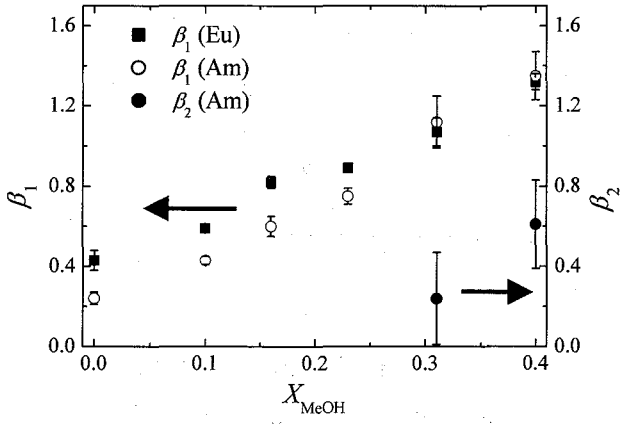


図1　X_{MeOH}に対する生成定数の変動

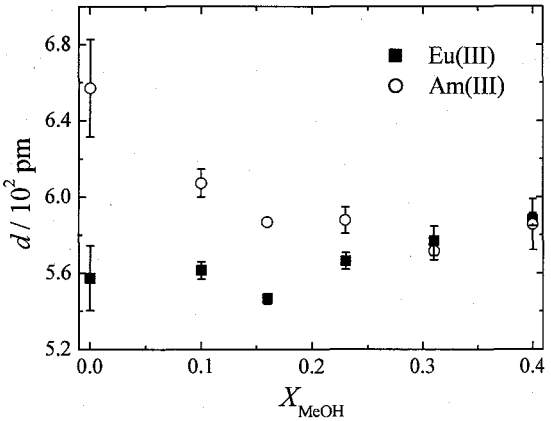


図2　X_{MeOH}に対する金属イオンとI⁻間の距離 d の変化

The interaction between trivalent f-block element ions and iodide ion

HAYASHI, K., MORI, T., ISHII, Y., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.

1P19

金属内包フラレノールの放射化学的研究

（筑波大院数理物質） 岩井　雄、○末木　啓介

［序論］フラーレン誘導体の一つとして水酸基を付加した水溶性金属内包フラーレン（金属内包フラレノール）の合成と特性の研究がなされ、さまざまな分野での応用、特に医学分野での可能性を広げてきた。現在までに、金属内包フラレノールの合成方法，特性などの報告はなされてきたが、その合成過程における定量的検討はほとんど報告されていない。そこで本研究では、中性子放射化で生成した ^{153}Sm を用いたトレーサー実験を行い、$Sm@C_{82}$ の相転移触媒を用いた塩基性条件下でのフラレノール合成過程を検討した。また、合成した $Sm@C_{82}(OH)_n$ の中性子放射化を行い、照射時間変化による $^{153}Sm@C_{82}(OH)_n$ の生成量を調べた。これにより原子核反応による反跳効果と放射線の影響についての検討も行った。

［実験］He雰囲気下でアーク放電し得られたススから抽出した粗抽出物を原子炉で熱中性子照射した。照射後粗抽出物をトルエンに溶かしてHPLC（固定相:Buckyprep，展開液:トルエン）で展開し、^{153}Smを含む$Sm@C_{82}$を分取した。

分取した $Sm@C_{82}$ と担体として C_{60} を含むトルエン（3.5mL）を用意し、飽和 KOH 水溶液（1mL）と 10%TBAH（3drops）を加え 8 時間激しく振とうした。振とう後、生成された沈殿物をろ過し、ろ液と沈殿物とに分けた。ろ液はトルエンを蒸発させた後に、沈殿物は MtOH で洗浄し、残存している KOH と TBAH を除去し蒸留水（5mL）を加えて 7 時間振とう溶解した後に、それぞれの水溶液をサイズ排除ゲルクロマトカラム（固定相:Sephadex G-25 fine，展開液:蒸留水）で展開し、$Sm@C_{82}(OH)_n$ を分取した。その後、展開液を 1M HCl 水溶液に替えて再度展開し、溶出液を分取した。実験操作後の Sm の分布と $Sm@C_{82}(OH)_n$ の収率については ^{153}Sm からのγ線を Ge 半導体検出器で測定し求めた。

また、振とう時間を変えてトルエン相とアルカリ水溶液相をそれぞれ取り出し PTFE フィルターに通して各相でのトレーサー量の変化を調べた。

$Sm@C_{82}(OH)_n$ のみの試料と、担体として $C_{60}(OH)_m$ を多量に含む $Sm@C_{82}(OH)_n$ の混合試料の 2 種類を原子炉で照射時間を変えて中性子放射化した後に、蒸留水で溶解し、サイズ排除ゲルクロマトカラムで展開し、$^{153}Sm@C_{82}(OH)_n$ の収率を調べた。

［結果と考察］8 時間の振とう後、沈殿物、ろ別された溶液（トルエン相＋KOH 水溶液相），洗浄に用いた MtOH についてのそれぞれの Sm の収率を求めた。反応後は、溶液中に Sm は約 10%しか存在しておらず、8 割以上が沈殿物になっていた。ろ液と蒸留水で溶解した沈殿物をそれぞれサイズ排除ゲルクロマトカラムで展開し溶離曲線を Sm の相対量として求め。$Sm@C_{82}(OH)_n$ を精製できることを確認した。カラムによる展開で得られた $Sm@C_{82}(OH)_n$ の収率は全体で約 60%となった。カラムで展開すると Sm が減少しているため、溶出せずにカラム上に残っている化合物が存在している可能性があった。そこでカラムに 1M HCl 水溶液で展開したところ、溶離液に Sm の存在を確認することが出来た。これは、$Sm@C_{82}$ から $Sm@C_{82}(OH)_n$ を合成する過程で，ケージから Sm が放出されている可能性を示す。

振とう時間によるトルエン相と KOH 水溶液相の、Sm の存在度の変化を調べるために、振とう時間を変えてそれぞれの相の ^{153}Sm の放射線量を調べた。トルエン相は振とう時間に反比例して減少しており、振とう開始後 5 分で 3%まで減少していた。このことから、トルエン相に溶解している $Sm@C_{82}$ は短時間のうちにトルエンに不溶な分子に変わることが分かった。一方、KOH 水溶液相は振とう開始後 60 分までは増加するが、その後は 8 時間まで約 10%で一定であった。

$Sm@C_{82}(OH)_n$ の中性子照射を行った。照射時間を変えてそれぞれの試料の $^{153}Sm@C_{82}(OH)_n$ の収率を求めたところ、$Sm@C_{82}(OH)_n$ のみの試料は収率 5～15%、$C_{60}(OH)_m$ を多量に含む $Sm@C_{82}(OH)_n$ の混合試料は収率 65～88%となった。照射時間を変えることによる $^{153}Sm@C_{82}(OH)_n$ の収率に顕著な変化はなかったが、$C_{60}(OH)_m$ が多量に共存している状態で照射すると収率が向上するという、興味深い結果が得られた。

Study of metallofullerenols by radiochemical method.
IWAI, Y., SUEKI, K.

1P20

放射性トレーサー^{181}Hfを用いたHf金属フラーレンの研究

(1筑波大院数理物質科学、2名大院理)
○遠藤祐希子[1]、末木啓介[1]、秋山和彦[1]、篠原久典[2]

【序論】我々はこれまでに周期表第4族元素Hfの新規金属フラーレンHf_3C_{82}、Hf_2C_{82}、Hf_2C_{84}、Hf_2OC_{80}を報告した[1)]。しかしこれらのHf金属フラーレンは$Hf_2C_2@C_{78}$を除き極めて低収率であるため、その詳細な構造と性質は明らかになっていない。本研究では^{181}Hfをトレーサーとして用い4種類のフラーレン分離用固定相 5PBB (ペンタブロモベンゼン系)、Buckyprep (ピレン系)、Buckyprep-M (フェノチアジン系)、Buckyclutcher (ニトロベンゼン系) に対する$Hf_2C_2@C_{78}$を含めたHf金属フラーレンの高速液体クロマトグラム (HPLC) 溶離挙動を調べ、各固定相との相互作用の違いからHf金属フラーレンの性質を明らかにする。

【実験】Hf金属フラーレンはアーク放電により合成したススからo-キシレンを用いて抽出した。このHf金属フラーレン粗抽出物をBuckyprepカラムを用いてHPLCで展開を行い、これまでの結果を元にしてC_{88}～C_{92}の溶出部分 (fraction1)、C_{94}の溶出部分 (fraction2)、C_{96}の溶出部分 (fraction3) を分取した。分取した試料は日本原子力研究所 (JAERI) の研究用原子炉JRR4において30分間熱中性子照射を行い^{181}Hf ($T_{1/2}$=42. 4day) を生成した。試料は十分冷却後、各4種類の固定相を用いてHPLC展開を行い、溶出成分を1分毎に分画し、放出されるγ線 (482keV) をGe半導体検出器で測定した。

【結果】図1に主成分として$Hf_2C_2@C_{78}$を含むfraction1を各カラムに展開した結果を示す。曲線はUV検出器で得られたフラーレンの溶離曲線、黒丸及び線 (-●-) は^{181}Hfの放射能から得られたHfフラーレンの溶離曲線である。Buckyprepカラム展開 (図1a) において$Hf_2C_2@C_{78}$はC_{90}とほぼ同一の溶離位置となる。これに対し 5PBBカラム展開 (図1b) では$Hf_2C_2@C_{78}$がC_{90}より早く溶離した。またBuckyprep-Mカラム展開 (図1c) 及び Buckyclutcherカラム展開 (図1d) では$Hf_2C_2@C_{78}$がC_{90}より遅く溶出し、C_{90}に対する$Hf_2C_2@C_{78}$の保持比を比較すると後者の固定相が大きいことが分かった。溶離の差違は金属フラーレンまたは空フラーレンの各固定相に対するπ-π相互作用や双極子相互作用などの違いを反映しており、発表ではこの点を踏まえてHf金属フラーレンの性質を議論する。

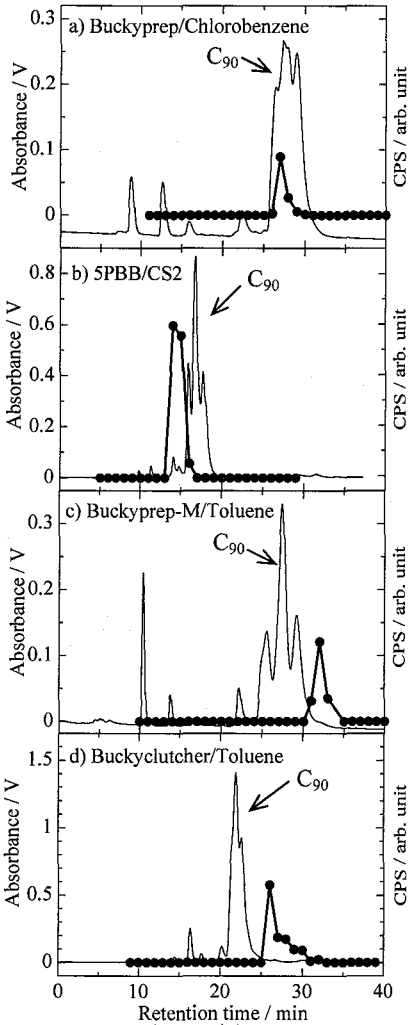


図1. 各種固定相における Hfフラーレンの溶離挙動

1) Y. Endo et al. The 27th Fullerene Nanotube General Symposium, July 2004, Tokyo. 2) K.Akiyama et al. Chem. Phys. Lett. **317** (2000) 490 3) H. Moribe et al., The 28th Fullerene Nanotube General Symposium, January 2005, Nagoya.

Study on Hf metallofullerenes using ^{181}Hf radioactive-tracer

ENDO, Y., SUEKI, K., AKIYAMA, K., SHINOHARA, H.

1P21

アルミナ製 $^{188}W/^{188}Re$ ジェネレータから溶出する ^{188}Re の濃縮

（原研研究炉部[1]，放振協[2]）本石章司[1]，佐伯秀也[2]，反田孝美[1]，
○橋本和幸[1]，松岡弘充[1]

^{188}Re は、半減期が 17.0 時間、がん治療に適したβ線（最大エネルギー：2.12 MeV）及び画像化に適したγ線（155 keV）を放出し、親核種である ^{188}W（半減期 69.4 日）の β^- 崩壊により生成する娘核種であるために入手が容易であり、高比放射能であることから、がん治療用核種として注目されている。しかしながら、^{188}W は、^{186}W の二重中性子捕獲反応により製造するため、比放射能が比較的低く、従来から使用されているアルミナカラムジェネレータでは、カラム容積が大きくなり、生理食塩水により溶出した ^{188}Re の放射能濃度が低くなる問題点がある。そこで本研究では、簡便な方法でより高い放射能濃度の ^{188}Re 溶液（生理食塩水）を得るために、アルミナカラムジェネレータに陽イオン交換型及び陰イオン交換型固相抽出カートリッジを連結する方法（Guhlke ら[1], 図参照）について適用可能性及び問題点を調べた。

使用した $^{188}W/^{188}Re$ ジェネレータは、原研 JRR-3 または JMTR（照射時間：25-29 日）を用いて製造した ^{188}W (25 MBq) をアルミナカラム（アルミナの充填量：5 g, カラムサイズ：12 mm I.D.×62 mm L）に吸着させて調製した。イオン交換型固相抽出カートリッジとして、オルテック IC-H（陽イオン）及びウォーターズ QMA SepPak（陰イオン）を使用した。アルミナジェネレータからの ^{188}Re の溶離は、酢酸アンモニウム溶液を用いて行った。QMA SepPak に吸着した ^{188}Re は、蒸留水で洗浄後、生理食塩水で溶出させた。^{188}Re の放射能量は、HPGe 検出器による 155 keV のγ線測定から求めた。

アルミナジェネレータから溶出した ^{188}Re（$^{188}ReO_4^-$）は、陰イオンであるため、陰イオン交換型カートリッジ QMA SepPak に吸着可能であるが、他の陰イオンが共存すると吸着できずに溶出してくる。従って、生理食塩水を用いてアルミナカラムから溶出した ^{188}Re の濃縮には適用できない。そこで、Guhlke らは、アルミナカラムからの ^{188}Re の溶離を、酢酸アンモニウムを用いて行い、陽イオン交換型カートリッジ IC-H で NH_4^+ を H^+ にイオン交換して酢酸イオンを酢酸に変換することにより、共存陰イオンの寄与を除いている。まず、文献と同じ 0.3 M 酢酸アンモニウムを使用し、IC-H と QMA SepPak を連結したところに、^{188}Re の 0.3 M 酢酸アンモニウム溶液を通過させ、^{188}Re の QMA SepPak への吸着挙動を調べた。その結果、9 ml 以上通液させると ^{188}Re の溶出が観察され、^{188}Re の回収率の低下に繋がることが明らかになった。また、陽イオン交換型カートリッジ IC-H に、^{188}Re が 20～30%残存する現象が観察され、回収率減少の主要因となっている。この要因として、IC-H カートリッジのコンディショニング条件や洗浄用酢酸アンモニウム溶液の容量等に関して検討を行っている。その結果、これまでの所、約 7 倍濃縮に相当する 90%の ^{188}Re を 1 ml の生理食塩水溶液として回収できた。

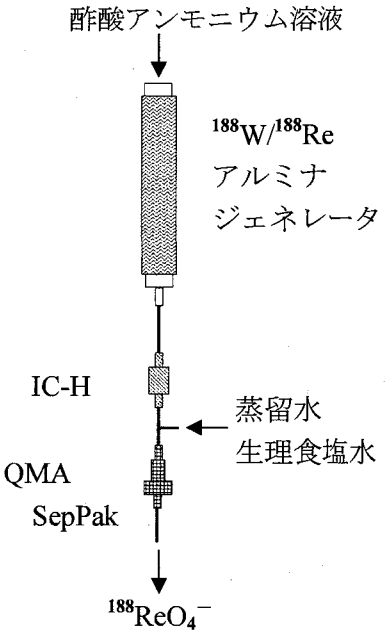


図 ^{188}Re 濃縮システムの概略図

（参考文献）[1] S. Guhlke *et al.*, *J. Nucl. Med.* **41**, 1271(2000).

Concentration of ^{188}Re solutions from alumina-based $^{188}W/^{188}Re$ generator

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

1P22

Variations of ^{7}Be concentrations in surface air at Nagano City during the last five years

(Shinshu Univ.) ○H. Muramatsu, M. Wada, T.Ishii, T. Abe, Y. Horiuchi, S. Yoshizawa, and K. Nakagami

Introduction

Several observations have been made so far in Japan for the concentrations of ^{7}Be in surface air. Most of them have been done in the districts faced on the Pacific Ocean area, and similar results were obtained at least as far as the seasonal variations having two peaks in spring and autumn is concerned. In contrast to the sampling sites on preceding studies, our sampling site, Nagano City, is located in the inland province of central Japan, in very much mountainous district with higher altitude, and in the place, if anything, near the district faced to the Sea of Japan. This contrast makes us excite our interest in whether the observation for the concentrations of ^{7}Be in surface air at Nagano City differs from those of preceding studies or not.

Experimental

Air samplings were carried out at the sampling station on the roof of the building (height above ground level 12 m) located in our university campus (36°39′N, 138°12′E). Aerosol samples were collected on glass fiber filters (GB100R, Toyo Roshi Kaisha Ltd., 203mm×254mm) using the high volume air sampler (HV-1000F, SIBATA) with a constant flow rate of 1000 l/min for 8.5 hours, being a total volume of 504.9 m^{3}. The filters were changed once 3-5 days. The 477-keV γ-rays from ^{7}Be in the sample were counted by a hyperpure germanium detectors (HPGe; CANBERRA or ORTEC) connected with a 4k-channel pulse height analyzer for (2-3)×10^{5} s.

Results and discussion

The average monthly concentrations of ^{7}Be in surface air were in the range of 2.5-14 mBq/m^{3} with pronounced two peaks in spring and autumn, which is almost in agreement with those observed at Osaka, Chiba, and Tsukuba in Japan. (See Fig.1) When comparing the present data at Nagano City with those at these cities, the most remarkable difference is that in winter the values at Nagano City are apparently lower, which may be conjectured that this difference is mainly due to snowfall, that is, at Nagano City there is a lot of snowfall during winter, on the other hand, at Osaka, Chiba, and Tsukuba very little. Together with anticorrelation between events of precipitation and concentrations of ^{7}Be, it is confirmed that wet precipitation is one of the main and important factors for the variations of ^{7}Be concentrations in air, especially as a short-period reduction. A pronounced increase in the daily concentrations of ^{7}Be was sometimes found in winter, which was interpreted as a low pressure trough coming close to the Japanese Islands with high concentrations of ^{7}Be is responsible for a marked increase under the characteristic distribution of atmospheric pressure around the Japanese Islands.

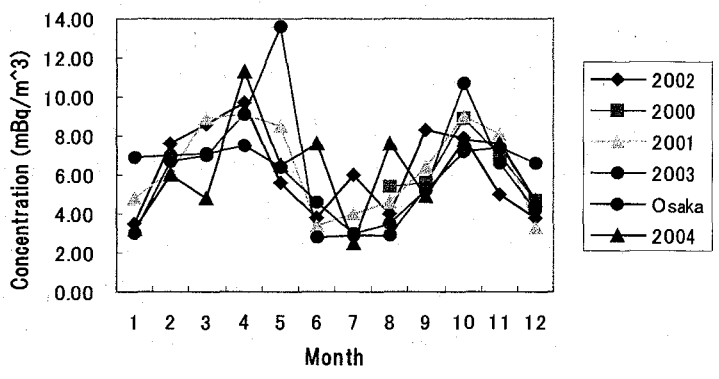


Fig.1 Seasonal variations in surface air concentrations of ^{7}Be at Nagano City in 2000-2004. The data at Osaka are also shown for comparison.

1P23

大気中の放射性核種変動の高解像度同時観測
- 気象条件や自然災害の影響 -

(金沢大 LLRL[1], 大阪市大 RI[2]) ○山口 芳香[1,2], 阿部 琢也[1],
村田 祥全[1], M.Manikandan N[1], 小村 和久[1]

【はじめに】

大気中に存在する放射性核種は、大気及び大気中汚染物質の移行やその滞留時間を知る非常に有用なトレーサーである。これらの濃度変化を気象変動の時間スケールに応じた間隔で、空間的に距離をおいた複数地点で試料を同時に採取して測定するには超高感度検出器の使用が不可欠であり、これまで実現できなかった。本研究は、水深換算 270m の尾小屋地下測定施設（OUL）に設置した 11 台の極低バックグラウンドγ線検出器を用いて、上記の条件を満たした観測を行なうことにより、気象変動や自然災害に伴う大気中放射性核種の濃度変動について、従来よりも時間的に一桁高い解像度で議論することを目的に実施した。

【実験】

定常観測拠点として石川県能美市 （旧辰口町）にある当実験施設 (LLRL, 海抜 40m) 、鉛直分布の測定に適した獅子吼高原 (石川県白山市, 海抜 640m) 、および大陸や本土からの影響評価の拠点として舳倉島（能登半島沖約 50km）をモニタリング地点として選び、サンプリングを行った。

試料採集には HV エアサンプラーを用い、700-900 L/ min の流速で大気浮遊塵を石英繊維濾紙上に採集した。採集時間は通常時のサンプリングは LLRL と獅子吼高原では原則 1 日間隔、舳倉島は 1 週間間隔とし、気象条件の変動が見込まれる際や自然災害発生時には、1-3 時間間隔で集中観測を行った。^{210}Pb 及び ^{7}Be は尾小屋地下測定室設置の極低バックグラウンド Ge 検出器によるγ線測定、^{210}Po は ^{209}Po を収率トレーサーに加えて鉄イオンと共沈させ銀小片上に電着したものを、Si 検出器により 2-6 日間α線計測することにより定量した。

【結果と考察】

^{210}Po の定量において、サンプリングから化学分離までの間に親核種 ^{210}Pb から成長する ^{210}Po の補正を小さくするには、サンプリングから分離までの時間を可能な限り短くする必要がある[2]。2 時間（大気 80-100m^3 相当）サンプリングでは濾紙のブランクと鉛からの成長補正量が相対的に大きいため、数日以内に分離しなれば期待する精度が得られないことが判った。これまで、降雨時前後を除き ^{210}Pb 及び ^{7}Be 濃度の変動は小さいと考えられていたが、短時間間隔の同時観測の結果、これらが急激に大きく変動することや[1]、^{210}Po /^{210}Pb も台風通過時や降雪時に、特徴的な変動を示すことが分かった。

【参考文献】

[1] Yamaguchi et al., *Proc. 5th Workshop on Environmental Radioactivity, KEK Proceedings 2004-8, pp. 137-144 (2004)*

[2] 山口ら, 第 42 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集 *pp. 135*

High resolution and Simultaneous Measurements of Airborne radionuclides
- Influence of Meteorological Conditions -

YAMAGUCHI,Y., ABE,T., MURATA,Y., M.MANIKANDAN N., KOMURA,K.,

1P24

全国河川湖沼水のトリチウム分布と、現在に残る核実験の影響

（九大院理[1]，九大 RI センター[2]，富山大理[3]）○小西良典[1],杉原真司[1],大崎進[2],前田米藏[1],佐竹洋[3]

トリチウムは半減期 12.3 年のβ線放出核種であり、大気上層での宇宙線による核破砕反応によって生成し、また核実験や核関連施設などから人工的にも生成する。

核関連施設などから環境中へ放出されたトリチウムは酸化されて水となり、雨水として地表へ降下し、河川を経由して海洋へと移動する。このトリチウムの循環過程の中で、特に河川水や湖沼水は人間の生活とかかわりが深いため、被爆評価の観点から現在のバックグラウンドレベルの把握を含めたトリチウムの挙動解明は重要である。

現在環境中に存在するトリチウムは宇宙線により生成したものの他、1960 年代にさかんに行われた大気中核実験により大量に生成し放出されたものである。だが、現在大気中核実験に由来するトリチウムは減衰しており、環境中のトリチウム濃度は核実験が行われる前のバックグラウンドレベルにまで戻りつつある。

そこで、2005 年現在における環境水中トリチウムのバックグラウンド値を地域ごとに測定すること、また環境中のトリチウムは 1980 年代に詳細な測定が行われており、この文献値と今回の測定値を比較することによって、現在の核実験由来トリチウムの残存状況を調査することを目的に、日本全国の代表的な河川、湖沼水中のトリチウム濃度を測定した。その中間結果について報告する。

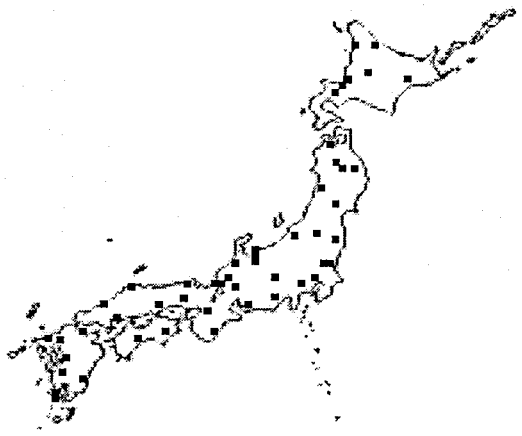


Fig.1 測定した河川、湖沼

Tritium distribution in river and lakes and effect of nuclear tests

KONISHI,Y, SUGIHARA,S, OSAKI,S, MAEDA,Y, SATAKE,H

1P25

鹿児島県における環境試料中ﾄﾘﾁｳﾑ濃度—2000～2002 年度—

(鹿環保ｾ[1]，九環協[2]) 榮哲浩[1]，白坂邦三郎[1]，大津睦雄[1]，今村博香[1]，
出雲信明[1]，○川村秀久[2]，福田真博[2]，田籠久也[2]，平井英治[2]，松岡信明[2]

【1. はじめに】

ﾄﾘﾁｳﾑは半減期 12.33 年，最大ｴﾈﾙｷﾞｰ 18keV のβ-線放出核種である。ﾄﾘﾁｳﾑは天然で生成されている一方で，大気圏内核実験や原子力の平和利用に伴い人工的にも生成され環境中へ放出されている。鹿児島県では，川内原子力発電所において 1 号機(PWR 型)が昭和 59 年 7 月から，また 2 号機(同様)が昭和 60 年 11 月から営業運転(いずれも出力 89 万ｷﾛﾜｯﾄ)を開始し現在に至っている。その運転過程において，放射性液体廃棄物としてのﾄﾘﾁｳﾑが 10^{12}～10^{13}Bq/年放出されていることが報告されている(放出管理基準値：1.1×10^{14}Bq)。その値は宇宙線起源ﾄﾘﾁｳﾑ存在量($1.0\sim1.3\times10^{18}$)に比較すると，ﾄﾘﾁｳﾑ放出源としての寄与は大きくはない。しかし，原子力発電所起源ﾄﾘﾁｳﾑは局地的に放出されている懸念から，環境ﾓﾆﾀﾘﾝｸﾞが必要な核種の 1 つとされている。本研究では，鹿児島県内におけるﾄﾘﾁｳﾑの環境動態を探り，また内部被ばく線量を評価する際の基礎ﾃﾞｰﾀを得ることを目的として，各地で採取した環境試料のﾄﾘﾁｳﾑ濃度を調べた。

【2. 実験】

2. 1. 大気中水蒸気状ﾄﾘﾁｳﾑ(HTO)ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ： 発電所に近い小平(川内市久見崎町小平局)，川内市(川内環境監視ｾﾝﾀｰ)および鹿児島市(環境保健ｾﾝﾀｰ)で，ﾓﾚｷｭﾗｰｼｰﾌﾞを用いた 1 ヶ月間の連続捕集により毎月採取した。採取期間は 2000 年 4 月から 2003 年 3 月までの 36 ヶ月間である。

2. 2. 河川水，海水，生物試料ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ： 発電所周辺と対照地点である鹿児島市および志布志町周辺で採取した。河川として川内川と安楽川を，また生物試料として松葉やしらすなど 6 試料を選定した。

2. 3. 前処理とﾄﾘﾁｳﾑ測定： HTO は加熱脱着した水蒸気をｺｰﾙﾄﾞﾄﾗｯﾌﾟにより回収して測定に供した。河川水および海水は電解濃縮して測定に供した。一方，生物試料は組織自由型と結合型のﾄﾘﾁｳﾑ(TFWT と TBT)に分別した。TFWT は真空凍結乾燥して，また TBT は TFWT 回収後の試料を石英燃焼管を用い酸素気流中で燃焼することにより水試料として回収した。いずれの水試料も，ｼﾝﾁﾚｰﾀｰと混合させてβ-線測定試料を調製し，液体ｼﾝﾁﾚｰｼｮﾝｶｳﾝﾀｰでﾄﾘﾁｳﾑを測定した。

【3. 結果と考察】

HTO(試料水 1L 換算値)濃度は，小平で 0. 40～5. 36(平均値 1. 74)Bq/L，川内市で ND～3. 94(平均値 0. 68)Bq/L，鹿児島市で ND～1. 54(平均値 0. 38)Bq/L であった。また，HTO(大気 $1m^3$ 換算値)濃度は，小平で 7. 64～52. 90(平均値 20. 73)mBq/m^3，川内市で ND～38. 74(平均値 9. 32)mBq/m^3，鹿児島市 ND～19. 20(平均値 5. 53)mBq/m^3 であった。いずれの値も小平＞川内市＞鹿児島市の順で，発電所からの距離が長くなるほど低くなる傾向を示していた。特に，小平では 2002 年 1 月(5. 36Bq/L，52. 90mBq/m^3)と 2 月(4. 54Bq/L，41. 89mBq/m^3)に高い値を示していた。小平では管理放出された発電所起源ﾄﾘﾁｳﾑの HTO への寄与が推定される。一方，鹿児島市の低い値は後述するように低いﾄﾘﾁｳﾑ濃度を示す海水の蒸発により HTO 濃度が希釈されていることがその理由の 1 つと考えられた。なお，いずれの地点においても季節変化は明確ではなかった。河川水濃度は，川内川で 0. 29～0. 36Bq/L，安楽川で 0. 25～0. 39Bq/L であり，両河川の間に差異は見られなかった。海水濃度は発電所近傍で 0. 09～7. 58Bq/L，川内市唐浜で 0. 10～0. 16Bq/L，志布志湾で 0. 08～0. 25Bq/L であった。発電所近傍での高い値は，管理放出された発電所起源ﾄﾘﾁｳﾑの寄与によることが推定される。なお，そのﾃﾞｰﾀを除く海水平均値は 0. 14Bq/L であり，河川水平均値の 0. 32Bq/L よりも低い傾向を示していた。河川水には核実験起源ﾄﾘﾁｳﾑが依然として地下から供給されていると考えられる。生物試料のうち，発電所周辺で採取したものの中には，TBT もしくは TFWT の値が比較的高い傾向を示す試料が確認されたが，十分な結論を得るにはﾃﾞｰﾀの蓄積が今後の課題として残された。本研究結果から見積もられた呼吸や農水産物の摂取による預託実効線量は 10^{-9}～10^{-6}mSv のﾚﾍﾞﾙであった。

Tritium concentrations in environmental samples collected at Kagoshima Pref. –2000～2002–

SAKAE, N., SHIRASAKA, K., OHTSU, M., IMAMURA, H., IZUMO, N., ○KAWAMURA, H., FUKUDA, M., TAGOMORI, H., HIRAI, E. and MATSUOKA, N.

1P26

AMSによる土壌試料中の^{129}I測定法—ターゲット調製法—

(九環協)○川村秀久，天日美薫，松岡信明

【1.はじめに】

^{129}Iは半減期1570万年のβ-線放出核種である。^{129}IはXeと宇宙線との反応やUの自発核分裂などにより天然で生成されている一方，人工的にも生成され環境中へ放出されている。原子力の平和利用に伴って環境中へ放出される^{129}Iは，モニタリングが必要な長半減期核種の一つとされている。本研究では，環境レベルの土壌試料中^{129}IをAMS法により測定することを目的として，土壌試料中ヨウ素を定量的に回収して^{129}I測定試料（AgI）を調製する手法について検討した。

【2.実験】

2.1.ヨウ素回収とAgI調製

石英管燃焼装置を用い，土壌試料とV_2O_5の混合試料の燃焼により揮発するヨウ素をアルカリ吸収（Tetramethyl Ammonium HydroxideとNa_2SO_3の混合溶液）させ回収した。このアルカリ吸収溶液を分液ロートに移した後に，有機溶媒，HNO_3および$NaNO_2$を順に加え，よく振とうすることにより，ヨウ素を有機相中に抽出した。水相を除去した後，有機相に蒸留水，Na_2SO_3を順に加え，よく振とうすることにより，ヨウ素を水相に逆抽出した。有機相を除去後の水相にアンモニア性$AgNO_3$溶液を加えることにより，ヨウ素をAgIの黄色沈殿として回収した。

2.2.バックグラウンド評価

土壌試料を加えずに上記燃焼操作（空焼き）を行い，得られたアルカリ吸収溶液中のヨウ素をICP-MS（HP4500，横河アナリティカルシステムズ）で測定することにより，試料燃焼過程でのバックグラウンドを評価した。なお，ICP-MSによるヨウ素測定には，^{103}Rhによる内部標準添加法を用い，^{127}I/^{103}Rh強度比を算出して評価した。

2.3.回収率評価

試料燃焼過程でヨウ素が定量的に回収されることを確認するため，①岩石標準試料JSd-3と②2地点の異なる未かく乱地域で採取した土壌試料にヨウ素キャリアーを添加した試料の2種類を用いて，上記燃焼操作を行い回収率を評価した。

【3.結果と考察】

未使用のアルカリ吸収溶液と空焼き後のそれの^{127}I/^{103}Rh強度比を比較することにより，石英管やセラミックボートなど器具由来のヨウ素，もしくはメモリー効果により残留していたヨウ素が，過熱に伴って揮発しアルカリ吸収溶液中に混入していることが確認された。しかし，空焼きを30分間程度継続することにより，器具由来および残留していたヨウ素を除去できることが確認された。なお，その他の試薬に起因するバックグラウンドは十分に小さく無視できた。

回収率評価のために選定したJSd-3のヨウ素測定結果は，平均して4380±90ppbであった。この値は文献値（4250±390ppb）とよく一致していることから，燃焼過程でヨウ素が定量的に回収されていることが確認された。一方，ヨウ素キャリアーを添加した土壌試料のうち，ヒゲ根など有機物が比較的多く含まれている土壌試料の中には，回収率がやや低下しているものが確認された。そのような土壌試料を燃焼すると，キャリアーとして添加したヨウ素が揮発するだけでなく，相当量の二酸化炭素も同時に生成しアルカリ吸収溶液中に回収されていると考えられた。そのため，生成した二酸化炭素がアルカリ吸収溶液の安定的なヨウ素回収の妨げになっている可能性が考えられた。有機物が多く含まれている土壌試料中ヨウ素の定量的回収方法の確立が今後の検討課題として残される。

Method for measurement of ^{129}I in soil sample by using AMS –Target preparation–

○KAWAMURA, H., TENNICHI, Y. and MATSUOKA, N.

1P27

海洋細菌 *Halomonas* sp.の Tc-99 不溶化について

（中央水研）○藤本　賢・皆川昌幸・森田貴己

【目的】テクネチウム-99（^{99}Tc）は 2.111 X 10^5 年の半減期をもつ人工放射性核種で、大気中核実験や使用済核燃料再処理過程で放出される。水溶液中では ^{99}Tc(VII)O_4^- イオンの状態が安定であることから、海洋へ放出されるとその汚染の影響は広範囲に広がることが予想される[1]。こうした汚染を修復することを目的として、^{99}Tc を水溶液から回収する技術が必要とされている。本研究では、微生物を用いた ^{99}Tc 回収技術の確立のために、水溶液から ^{99}Tc 除去作用を示す微生物を探索し、その諸性質を調べた。

【方法】中央水産研究所所属の調査船蒼鷹丸による平成 16 年度調査で採取した海底土、海水、海産生物などから ^{99}Tc 添加平板培地を用いて、コロニー内に ^{99}Tc を蓄積する微生物をスクリーニングした。単離した細菌を 16s rDNA の塩基配列の解析から同定した。^{99}Tc 添加液体培養実験により、本菌の ^{99}Tc の不溶化能を検討した。ペーパークロマトグラフィーにより ^{99}Tc の化学種を特定した[2]。

【結果】海洋表面から深海海底土に及ぶ広い範囲の試料中より ^{99}Tc を蓄積する細菌が単離された。その中で最も多く ^{99}Tc を蓄積する菌株、TC202 株について 16s rDNA 配列を解析したところ本菌は *Halomonas* 属と同定された。TC202 株を終濃度 10 Bq / mL の ^{99}Tc(VII)O_4^- を添加した PPES-II 培地で培養（15℃、24 時間）後、菌体（不溶性画分）と水溶性画分に遠心分離（15000 rpm、5 分間）した。それぞれの画分の放射能濃度を液体シンチレーションカウンターで測定したところ、添加した ^{99}Tc の 53.5 ±3.2%が不溶性画分へ分離されていた。ペーパークロマトグラフィーの結果、可溶性画分では Tc(VII)のバンド（Rf=0.7）が、不溶性画分では Tc(VII)のバンドに加え Tc(V)のバンド（Rf=0.0）が確認された。^{99}Tc の不溶性画分への移行は、培養液中添加した金属イオン（Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}）やキレート剤（EDTA、EGTA）によって阻害された。

【参考文献】

[1] Beasley, T. M., et al., J. Environ. Radioact., 3, (1986): 1-22
[2] J. R. LLOYD, et al., Appl. Environ. Microbiol., 62 (2), (1996): 578-582

Insolubilization of Tc-99 by marine bacteria *Halomonas* sp.

FUJIMOTO, K., MINAKAWA, M., MORITA, T.

1P28

伊豆・小笠原海溝周辺における海底堆積物中の ^{239,240}Pu 蓄積量

（金沢大院自然）○木原　忍，西澤明子，長南洋平，中西　孝

＜はじめに＞　現在の環境中に存在する人工放射性核種 ^{239,240}Pu（$T_{1/2}$= 2.41×10^4 y, 6.56×10^3 y）は大気圏内核実験（1945～1980 年）によって放出され，地球の約 70 %の表面積をもつ海洋はその最大の受容圏となった。我々は，海水中での Pu の沈降挙動を明らかにするために，伊豆・小笠原海溝，日本海溝などの海域において海水と海底堆積物を採取して ^{239,240}Pu 深度分布の測定を行っている。海面に降下した Pu の海水中から海底堆積物中への移行過程（Pu を担っている沈降粒子の化学組成や沈降速度）については未だ十分な知見が得られていないので，本研究では，海水中の Pu 深度分布が測定された海溝域周辺の海底堆積物について Pu の深度分布を測定し，海水柱中と堆積物柱中とで Pu 蓄積量の比較を試みた。

＜実　験＞　東大海洋研・白鳳丸の KH–94–3 次研究航海において日本海溝，伊豆・小笠原海溝近傍で採取された海底堆積物（断面積 44.18 cm^2，1～5 cm 間隔に切断）を試料とした。風乾堆積物試料を減圧乾燥して秤量し，収率トレーサー^{242}Pu を既知量添加後，アルカリ溶融を行い，強塩基性溶液での水酸化物沈殿（Al, Na 等除去），濃塩酸からの Si 析出・除去，溶媒抽出（Fe 除去）の後，陰イオン交換樹脂カラム法により Pu を分離・精製した。精製された Pu をステンレス板上に電着し，Si 半導体検出器を用いてα線スペクトロメトリーを行った。

＜結果と考察＞　伊豆・小笠原海溝の西方約 400 km の海域（30°22'N, 138°39'E / 水深 3255 m）における堆積物柱の ^{239,240}Pu 深度分布，および伊豆・小笠原海溝の海水柱（29° 05 N, 142° 51 E / 水深 9472 m）の ^{239,240}Pu の深度分布をそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Fig. 1 に示す堆積物柱中の Pu 蓄積量は約 1.7 mBq cm^{-2}, Fig. 2 に示す海水柱中の Pu 蓄積量は約 4.6 mBq cm^{-2} であり，この海域の海面への Pu 降下の約 90 %は 1966 年までに終わったとし，1966 年から Pu が海水中を沈降し始めたと単純に仮定すると，1966 年から堆積物採取の 1994 年までの 28 年間に約 27 %のフォールアウト Pu が海水から海底堆積物に移行したことになる。

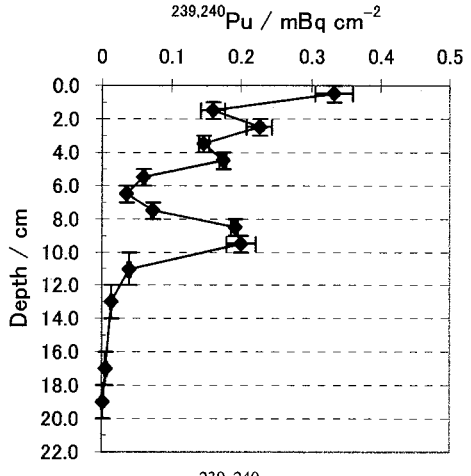


Fig. 1　Depth profile of ^{239,240}Pu in a marine sediment in the vicinity of the Izu-Ogasawara Trench

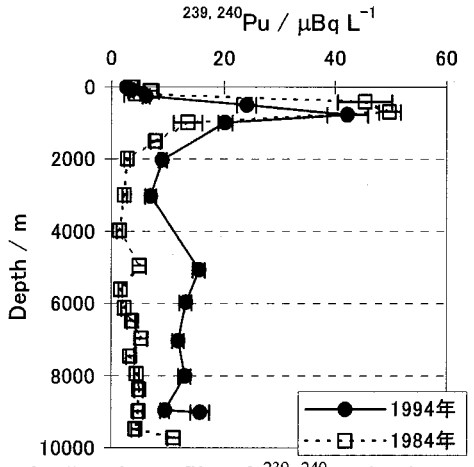


Fig. 2　Depth profile of ^{239,240}Pu in the water column of the Izu-Ogasawara Trench

^{239,240}Pu inventories in marine sediments in the vicinity of the Izu-Ogasawara Trench

KIHARA, S., NISHIZAWA, A., CHONAN, Y., NAKANISHI, T.

1P29

マンガンクラスト中の核実験フォールアウトの深度分布と年代測定

（金沢大院自然[1]，日大院総合基礎[2]，日大文理[3]）○佐藤 優子[1]，
木下 哲一[1]，山形 武靖[2]，永井 尚生[3]，横山 明彦[1]，中西 孝[1]

現在の太陽系内では半減期~10^8 年以下の核種は消滅核種とされている。その消滅核種が地球上で見つかるならば過去数億年以内に太陽系近傍で起こった超新星爆発の際に元素合成されたものが流入している可能性が考えられ，我々は海底堆積物中に ^{244}Pu ($T_{1/2}$=8.08×10^7 y)の探索を行って検出できたが，現在までのところ核実験起源で説明づけられた。消滅核種の探索を行うには核実験汚染のない試料を用いる必要があり，我々は核実験フォールアウトの汚染が表面部分のみに局在していると期待されるマンガンクラストを入手し，消滅核種探索前のステップとして核実験フォールアウトの ^{239,240}Pu 深度分布を測定するとともに，^{230}Th，^{231}Pa，^{10}Be を用いてマンガンクラストの成長速度を求めることとした。

1994 年にウェーク島（19°17′N，166°36′E）－ジョンストン島（16°45′N，169°31′W）間の水深 1551 m の海山で採取されたマンガンクラスト（表面積 420 cm^2，厚み 4.5 cm）を 5 mm 厚にスライスし，各層の一部を塩酸・過酸化水素水に溶解した後，沈殿分離，溶媒抽出，イオン交換を行い Be，Th，Pa，U，Pu を分離・精製した。^{10}Be 存在量は，東京大学原子力研究総合センタータンデム加速器研究施設で加速器質量分析装置を用いて測定した。Th，Pa，U，Pu 放射能はそれぞれをステンレス板に電着しシリコン半導体検出器を用いてαスペクトロメトリーを行った。Fig. 1 に ^{10}Be 濃度の深度分布を，Fig. 2 に ^{239,240}Pu 濃度の深度分布を示す。

^{10}Be 濃度より 2.3 mm/10^6 y の成長速度が求まった。また ^{239,240}Pu 放射能はマンガンクラストの表面部分に多く存在していることかが分かった。0.5 cm よりも深い部分が ^{244}Pu の探索に適していると考えられる。

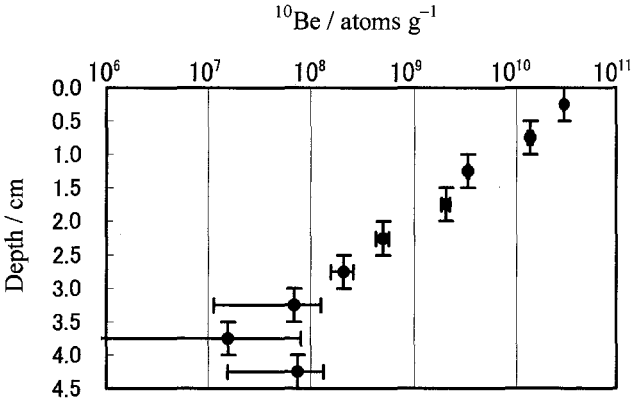


Fig. 1　Depth profile of ^{10}Be

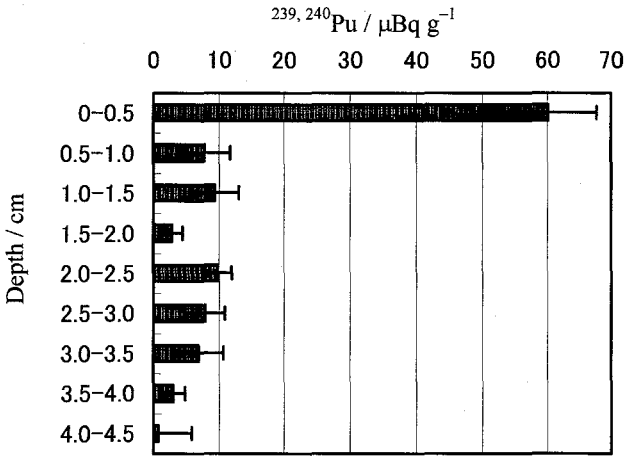


Fig. 2　Depth profile of ^{239,240}Pu

Depth profile of radionuclides in a ferromanganese crust

SATO, Y., KINOSHITA, N., YAMAGATA, T., NAGAI, H., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

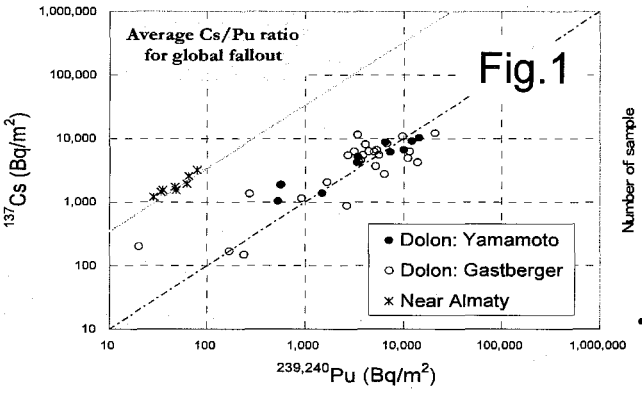
1P30

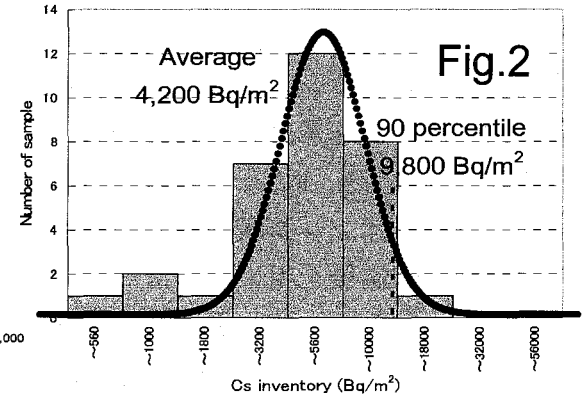
セミパラチンスク核実験場からのフォールアウトによるドロン村での外部放射線量評価

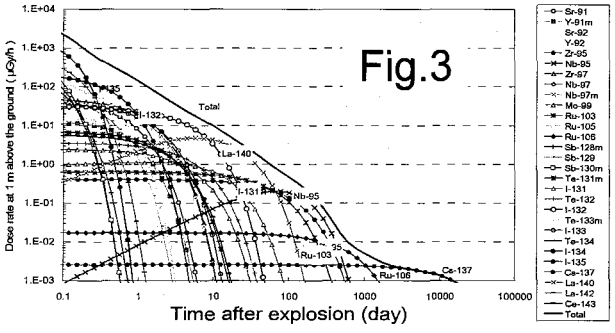
（京大原子炉[1]、金沢大 LLRL[2]、広島大原医研[3]）
○今中哲二[1]、福谷哲[1]、山本政儀[2]、坂口綾[2]、星正治[3]

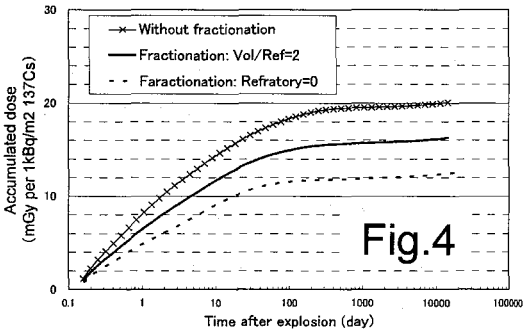
【目的】1949 年 8 月にセミパラチンスク核実験場で行われた旧ソ連最初の核実験は、実験場の外まで大きなフォールアウト汚染を起こし、グランドゼロから約 110km に位置するドロン村での外部放射線量として 1～2 Gy という値が報告されている。ソ連最初の原爆が長崎型のデッドコピーであったことを考えると、このことは、長崎原爆のフォールアウトによって福岡市あたりの住民が大きな被曝を受けたことに相当する。本研究では、ドロン村の最近の土壌測定データと FP 組成計算を組み合わせて 1949 年当時の汚染状況を再構成し、沈着フォールアウトからのγ線による空間線量を評価してみた。

【方法・結果】Fig. 1 はドロン村土壌サンプルの ^{137}Cs と ^{239,240}Pu の関係をプロットしたもので、Cs/Pu 比の小さいことがドロン村の汚染の特徴である。Fig. 2 は、Almaty の ^{137}Cs 平均値（1,900Bq/m^2）を BG として差し引いたときの土壌中 ^{137}Cs 分布で、対数正規分布に基づく fitting を示してある。その分布の 90 パーセンタイル値をドロン村 ^{137}Cs 汚染の代表値とすると、1949 年当時に換算して 32kBq/m^2 となった。Fig. 3 は、FP 組成の時間変化を追いながら、^{137}Cs 沈着 1kBq/m^2 当りの地上 1 m空間線量率を計算したものである。Fig. 4 は爆発 3 時間後にフォールアウトが降ったときのその後の積算空間線量で、FP 組成のまま、揮発/難融元素の沈着比が 2、難融元素がなかったという 3 つの場合の値である。結局、フォールアウト沈着後 1 年間のドロン村の外部放射線量として、0.51±0.13 Gy という値が得られた。









External dose assessment for Dolon village due to fallouts from the Semipalatinsk Nuclear Test Site

IMANAKA, T., FUKUTANI, S., YAMAMOTO, M., SAKAGUCHI, A., HOSHI, M.

1P31

紙類に含まれる放射能（IV）

（東大理）　小橋　浅哉

［はじめに］紙類は、多量に生産・消費され、廃棄・リサイクルされているため、環境における放射線・放射能の増減をもたらす原因の一つとなっていると考えられる。著者は、前報[1]において、雑誌等の紙類に含まれる放射性核種の濃度の測定結果について報告するとともに、天然放射性核種の濃度レベルや源について考察した。本研究では、フォールアウト核種 ^{137}Cs の濃度レベルおよび環境中での動態について考察したので、報告する。

［実験］試料は、1999 年または 2000 年にわが国で発行または販売された雑誌等である。^{137}Cs の濃度をガンマ線スペクトロメトリーにより決定した。また、試料を構成する紙質の異なるすべての紙について、使用されているパルプの種類を知るため、フロログルシン呈色試験によりリグニン含有量を調べた。

［結果と考察］図 1 に、^{137}Cs 濃度測定結果を示す。この図から、総合週刊誌、漫画週刊誌および新聞において ^{137}Cs が検出されたことがわかる。総合週刊誌は、他の種類の試料に比べて著しく高い濃度の ^{137}Cs を含んでいる。その濃度は、木材の ^{137}Cs 濃度に匹敵する。総合週刊誌の重量の約 60%を占める本文部分は、高いリグニン濃度を示した。また、この部分には、顕微鏡観察の結果、古紙パルプに特徴的な残留インキの粒子が認められなかった。これらの結果から、総合週刊誌の本文部分は、新品の機械パルプから成ると推定され、そのため、原料木材に含まれていたフォールアウトの ^{137}Cs の大部分を保持していると考えられる。総合週刊誌以外の試料については、紙の製造の過程で ^{137}Cs の大部分が水溶液に溶けて失われたものと推定される。わが国で 1 年間に、紙の製造において原料木材から水溶液に移動する ^{137}Cs の放射能を試算したところ、2000 年において 15GBq という結果を得た。

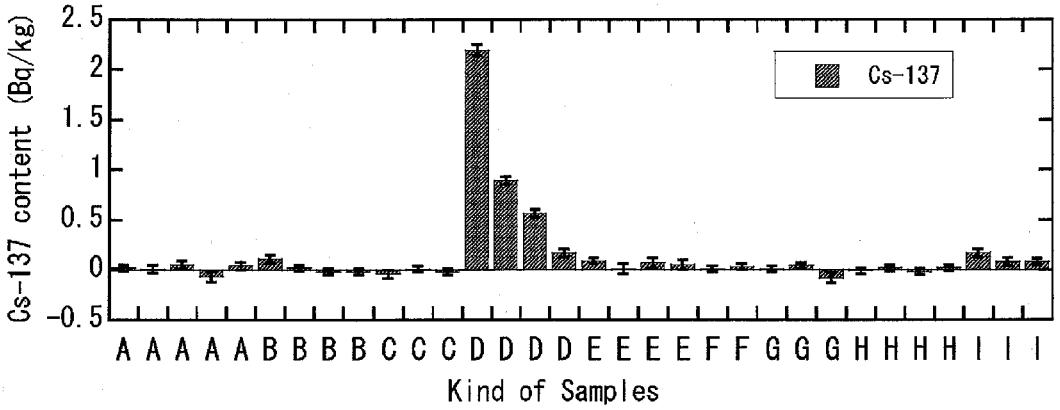


図 1　紙類試料に含まれる ^{137}Cs の濃度
試料の種類は、次の通りである。A　文庫本、B　写真週刊誌、C　カラー雑誌、D　総合週刊誌、E　漫画週刊誌、F　印刷用紙、G　コピー用紙、H　ノートブック、I　新聞

1) 小橋浅哉，第 48 回放射化学討論会（東大）（2004）A.Kobashi, Radioisotopes (in press)

Radioactivity content of papers (IV)
KOBASHI,　A.

1P32

過去50年における樹木年輪セルロース中の^{14}C濃度の時間的変動

（北陸大薬[1]，金沢大自然計測応用セ[2]）○安池賀英子[1]，山田芳宗[1]，小村和久[2]

【目的】我々は、人為的に環境中に放出された^{14}Cの時間的及び空間的変動に関する知見を得る目的で、樹木年輪セルロース中の^{14}C濃度の測定を行ってきた。樹木の基幹成分の一つであるセルロースは、年輪形成時の^{14}Cをそのまま固定していると考えられるからである。

今回は、1949年から1999年における石川県志賀町(37.1°N, 136.5°E)で伐採した松の年輪セルロース中の^{14}C濃度の変動を、石川県辰口町(36.4°N, 136.5°E) 及び、東アジアの他地域で伐採された幾つかの樹木年輪の^{14}C濃度の変動と比較した。

【実験方法】石川県志賀町で採取した樹齢67年の松の年輪を一年毎に分離し、1949～1999 年の年輪からセルロースを精製した。セルロース（1年分 100g）を燃焼させ、発生したCO_2を液体窒素で冷却したエタノールトラップ（～-110℃）で捕集し、これをアルカリ溶液に吸収させて炭酸カルシウム（約280g）として保存した。保存しておいた炭酸カルシウム 40gに過塩素酸を滴下し、再度CO_2を発生させ、減圧下で3.5～4.0gのベンゼンを合成した。合成したベンゼンを測定試料とし、低BG液体シンチレーションカウンターを用いて^{14}C放射能を測定した（100分X40回）。

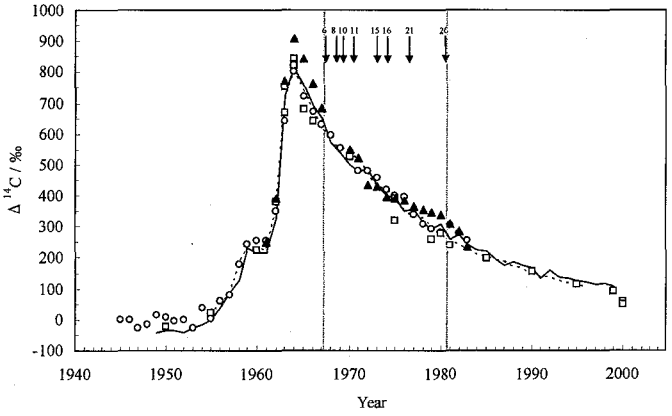


Fig. Comparison of annual variation of $\Delta^{14}C$ values in tree rings from different sites.

Arrows and numerals at the top of the figure represent the number and time of year of the Chinese thermonuclear bomb test.
The solid line: pine tree in this work (37.1°N, 136.5°E)
▲: spruce from Dailing, China (47°N, 129°E), by D. Kaimei et al.
□: red pines from Mt. Chiak (37°23'N, 128°3'E and 37°20'N, 128°4'E) and Mt. Kyeryong (36°20'N, 127°13'E), Korea, by J. H. Park et al.
○: Japanese cypress from Kiso mountainous district, Gifu prefecture, Japan (35.6°N, 137.5°E), by T. Nakamura et al.
The dotted line: compiled atmospheric ^{14}C curve for the northern hemisphere temperate region by Q. Hua and M. Barbetti

【結果と考察】樹木年輪セルロース中の^{14}C濃度の時間的変動については、石川県志賀町と石川県辰口町において、大きな違いは認められなかった。これらの結果を、東アジアの他地域の樹木年輪の^{14}C濃度と比較すると、1963年～1967年及び1970年～1981年の期間で、Δ^{14}C値に地域差が認められた。1963年～1967年におけるΔ^{14}C値の違いは、北半球の高緯度地域での一連の大気圏核実験の影響によると考えられる。一方、1970年～1981年におけるΔ^{14}C値の違いは、1970年～1981年にかけて、特に、1970年、1976年、及び1978年～1981年に、大気CO_2の^{14}C濃度が東アジア地域でかなり掻き乱されたことを示唆している。この現象は、度重なる中国の大気圏核実験によって引き起こされた可能性が高い。中国が大気圏核実験を停止した後、東アジアの異なった地域のΔ^{14}C値に差がないことは、先の推測を裏付けていると考える。

Temporal variation of Carbon-14 concentration in tree-ring cellulose for the recent 50 years
YASUIKE, K., YAMADA, Y., KOMURA, K.

1P33

炭酸バリウム共沈/α線液体シンチレーションスペクトロメトリーによる環境水中のラジウムの定量に関する研究

（武蔵工大工[1]　東北大金研[2]）○大野博之[1], 岡田往子[1], 鈴木章悟[1], 平井昭司[1], 三頭聡明[2], 原光雄[2]

1. はじめに

α線液体シンチレーションスペクトロメトリーを用いてラジウムを定量するためには、ラジウムを分離・回収する必要がある。一般的には硫酸バリウム共沈法により行なわれているが工程が複雑である。本研究ではラジウムを簡単に分離・回収する方法として、炭酸バリウム共沈法について添加実験により検討を行なった。添加実験で使用する試料は硝酸トリウム溶液を使用し、これに含まれる半減期が 3.66 日の Ra-224 の放射能により分離操作の回収率の検討を行なった。また、炭酸バリウム共沈法を用いて有馬温泉中に含まれるラジウムの定量を行なった。

2. 実験及び結果と考察

純水 1L に硝酸トリウム溶液 10μL（Ra-224 = 134mBq）と硝酸バリウム約 40mg を添加し塩基性下で炭酸バリウム共沈させ、ろ紙上に捕集した。その後、0.2M 硝酸で溶解して抽出シンチレターRADAEX（1.5mL）により 2 回溶媒抽出し、サンプルを 2 つに分けた。測定はα線液体シンチレーションスペクトロメーターを使用した。添加実験の結果を Table 1 に示す。±は計数誤差。添加実験では約 87%の回収率を得ることができ、また相対標準偏差も 5%と再現性も得ることができた。1 回目の溶媒抽出では約 50%抽出でき、2 回目で約 30%抽出できている。バリウムの妨害により、1 回の溶媒抽出ではラジウムの回収率が下がると考えられる。また、バリウムの量を少なくすると、炭酸バリウムの溶解度の影響により、共沈率が下がることが予備実験でわかっている。有馬温泉 1L 中に含まれるラジウムは Ra-226 が 3.6±0.3mBq/L, Ra-224 が 1.5±0.1mBq/L であった。

Table 1 炭酸バリウム共沈法による Ra の回収率

Sample No.	RADAEX(mL)	定量値 (mBq)	回収率 (%)	合計定量値(mBq)	合計回収率(%)
1.1	1.5	68±3	51±2	115±4	86±3
1.2	1.5	47±2	35±2		
2.1	1.5	69±3	51±2	124±4	92±3
2.2	1.5	55±2	41±2		
3.1	1.5	72±3	53±2	114±4	84±3
3.2	1.5	42±2	31±2		
平均				118	87
標準偏差				6	4
相対標準偏差(%)				5	5

Study of determination of radium in environmental water by barium carbonate coprecipitation / liquid scintillation alpha spectrometry

OHNO, H., OKADA, Y., SUZUKI, S., HIRAI, S., MITSUGASHIRA, T., HARA, M.

1P34

極低バックグラウンドγスペクトロメトリーによる大気中放射性核種の準地域的な高解像度同時観測

（金沢大院自然[1]，金沢大 LLRL[2]）○阿部 琢也[1]，山口 芳香[1]，
マニカンダン ムグンタ[2]，小村 和久[2]

【はじめに】

大気中に存在する放射性核種は、大気塊の移動やその中に含まれる汚染物質の滞留時間及び除去過程を知る上で有用なトレーサーである。そのため大気浮遊塵と挙動を共にする放射性核種が含まれる降雨・大気試料について多くの観測が行なわれてきた。このような手法の研究は、試料採集期間に応じた半減期を持つ核種の利用とその時間スケールの現象への適用が前提である。すなわち短い気象変動に伴う鋭敏な大気状態を把握するには、短時間間隔（高解像度）での試料採集と短寿命核種（~1 日）を用いた観測が有用であると考えられる。しかしながら、複数の地点での高解像度同時観測は短寿命核種では壊変の問題が、長寿命核種では濃度が低いという問題があり、測定上の困難さから行なわれていなかった。

本研究は、尾小屋地下測定施設（OUL）に設置した 11 台の極低バックグラウンド Ge 検出器を用いて非破壊γ線測定を行なうことで、^{210}Pb 及び ^{7}Be に加えて ^{212}Pb（$T_{1/2}$=10.6 h）の観測を行ない、準地域的な大気の移動を論じることを目的として実施した。

【実験】

観測拠点として地理的環境の異なる 3 点、すなわち①金沢大学低レベル放射能実験施設（LLRL）、②高度分布の観測地点として獅子吼高原（標高 640 m、石川県白山市）、③大陸及び本土からの影響を評価するため能登半島輪島沖 50 km 北方に位置する舳倉島（石川県輪島市）を選んだ。

大気浮遊塵はハイボリュームエアサンプラー（SIBATA HV-1000F）を用いて流速を 700-900 L/min として 2-4 時間間隔で石英ろ紙上に採集した。ろ紙は、その一部を油圧式プレス機を用いて直径 35 mm・厚さ 3 mm のディスク状に形成しγ線測定試料とした。^{212}Pb の測定のため、①の試料は採集直後に LLRL において、②及び③の試料は OUL において 4-12 時間のγ線測定を行なった。全ての試料について測定を終えた後に、再度 OUL において ^{210}Pb 及び ^{7}Be の測定を 2-3 日間行なった。

【結果】

長寿命核種である ^{210}Pb 及び ^{7}Be の濃度は 3 地点においてほぼ同程度であり、日変動等の周期的な変動は見られなかったが、寒冷前線通過時に 3 地点で同時に濃度の減少が見られた。このことから ^{210}Pb 及び ^{7}Be の空間分布は、今回の観測地点間の距離スケールにおいてほぼ均一であると考えられる。

一方 ^{212}Pb の濃度は、日変動と共に、3 地点で時間的なずれが生じていることが確認された。このずれは 3 地点間の空間的距離の差を反映しているものと考えられ、さらなる観測結果の蓄積と風向・風速・気圧配置等の気象データの参照により、大気の準地域的な移動に関する情報を得ることを検討している。

High resolution simultaneous measurements of airborne radionuclides at sub-regional sampling points by ultra low background gamma spectrometry

ABE, T., YAMAGUCHI, Y., MANIKANDAN, M., KOMURA, K.

1P35

固体中の環境中性子深度分布

（金沢大学 LLRL）○浜島靖典，小村和久

1. はじめに

環境中性子は，2 次宇宙線成分の一つとして 1970 年代以降よく調べられている。しかし，カウンターを用いた大気中の高度分布は報告されているが，固体や水中深度分布の詳細な報告例は無かった。昨年報告した淡水及び海水中の深度分布に続き，$^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au$ 反応で生成した Au-198 を測定することにより，鉄及び鉛中の環境中性子分布を深度分解能，中性子束共に精度よく測定した。この測定は通常しゃへいの測定器では不可能であり，旧尾小屋鉱山トンネル内の地下測定室（水深換算 270m）に設置した計 11 台の高分解能・高効率・極低 BG の Ge 検出器(Hamajima, Komura, 2004)を同時に用いる事により，可能となる。さらにコンクリート中の分布も測定し報告する予定である。

2. 実験

16 から 33g の金板（約 40 x 300 mm , 0.1mm 厚）7或いは 8 枚を，重ねた鉄板(550 x 450 x 750 mm)の 0 (2 枚), 22, 55, 110, 165, 275 mm の間に，また重ねた鉛板（500 x 500 x 330 mm）の 0 (2 枚), 5, 10, 15, 20, 30 mm の間に挿入した。照射は LLRL で約 20 日行った。測定は尾小屋地下測定室の井戸型，同軸型，平板型 Ge 計 8 台で，生成した Au-198 の 412keV ガンマ線を約 4 日間同時に測定した。

金試料中の放射能は全て熱中性子によって生成したと仮定し（反応断面積 98.8b），各深度の中性子束を求めた。その他の実験条件及び補正は Hamajima, Komura, 2005 と同じ。

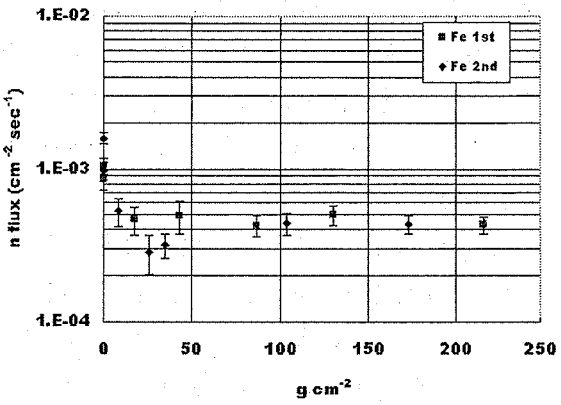


Fig.1. Depth profiles of thermal neutron flux in iron.

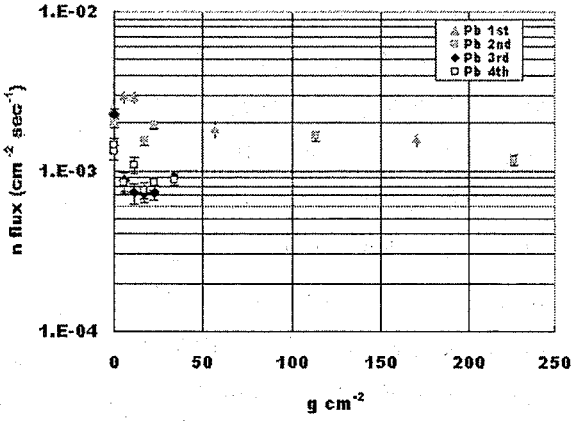


Fig.2. Depth profiles of thermal neutron flux in lead.

3. 結果と考察

鉄及び鉛中の環境中性子深度分布をそれぞれ図1，2に示す。図中の誤差はピーク面積の統計誤差のみを示した。深度 0 g cm^{-2} の絶対値の差は，照射期間中の空気中環境中性子束強度差に由来する。鉄中の分布は 0 g cm^{-2} から 26 g cm^{-2} までは減少し，その後 216 g cm^{-2} までの範囲ではほぼ一定であった。極大は見られなかった。今回測定した鉛中の分布（図 2 の Pb3rd と Pb4th）は鉄の分布とほぼ同じ傾向であった。前回報告した結果（Pb1st と Pb2nd）に見られた極大は無かった。前回の実験ではターゲットは同一厚の鉛板 2 枚で挟んだが，今回は実験で示したように重ねた鉛板の中に挿入した。照射条件の差が，特に浅い深度分布に影響しているのかもしれない。鉄及び鉛中の分布はそれぞれ 26, 17g cm^{-2} より深い深度では減少せず，前回報告した水中の分布（指数関数的に減少）とは異なった。

Hamajima, Y. & Komura, K., 2004. Background components of Ge detectors in Ogoya Underground Laboratory. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 179-183.

Hamajima, Y. & Komura, K., 2005. Depth profiles of environmental neutron fluxes in water and lead. *J. Environ. Radioactivity*, in press.

Depth profiles of environmental neutron flux in solids.
HAMAJIMA, Y., KOMURA, K.

1P36

原爆被ばく試料中の極微弱 Eu-152 定量における Sm の妨害

(金沢大院自然)○井上 裕, 能村哲平, 和泉宏謙, 細谷梨沙, 横山明彦, 中西 孝

【はじめに】現行の放射線防護基準の主要部は，広島・長崎における被ばく者の推定被ばく線量と障害発生率等の関係を根拠としており，その被ばく線量の推定は，現在，2002 年線量評価体系(DS02)によって行われている。中性子線量に関する DS02 計算方式の妥当性を検証するために，様々な被ばく地点における中性子誘導放射性核種(^{152}Eu など)の比放射能の実測が行われてきた。今回我々は，長崎において実測値が得られていない 1200 m 以遠の ^{152}Eu(半減期 13.542 年)の比放射能を実測によって求めるため，爆裂点から 1595 m の地点で発見されたコンクリート試料を入手し，^{152}Eu の比放射能測定を行うための実験を続けてきた。^{152}Eu の定量は ^{152}Eu の電子捕獲(^{152}Eu→^{152}Sm)に伴って放出される X 線の測定によって行うが，この X 線は Sm の KX 線であり，測定試料中に含まれる Sm の蛍光 X 線とは区別できない。そのため，^{152}Eu 測定試料に Sm が含まれると ^{152}Eu の放射能を過大評価する可能性が考えられる。そこで本研究では，^{152}Eu 測定試料中の Sm などの共存元素による ^{152}Eu 定量に対する妨害について検討を行った。

【実　験】被ばく試料から化学分離した残留 ^{152}Eu 測定用試料の元素組成に準拠してポリエチレン容器(内径 30 mm，肉厚 2 mm)の底面に Fe，Yb，Sm，^{152}Eu を既知量蒸発乾固して自己吸収評価用試料を調製した。また同様のポリエチレン容器を用いて Sm のみの試料を調製した。さらに一定量の Sm に対し異なった量の ^{210}Po を加えて，α放射能による Sm の蛍光 X 線発生の様子を調べる試料とした。^{152}Eu の測定には低エネルギー光子検出器を使用し，39–40 keV の Sm–KX 線を測定した。

【結果と考察】Table 1 に自己吸収評価用試料で測定された計数効率を示す。Fe, Yb を加えた試料は ^{152}Eu のみの試料と比較して自己吸収によって計数効率が低下している。しかし，さらに Sm を添加した試料では，計数効率が増加し Sm の蛍光 X 線発生が確認された。Fig. 1 にα放射能と Sm–KX 線計数率の関係を示す。α放射能の増加に比例して計数率が増加していることがわかり，極微弱な残留 ^{152}Eu の測定は慎重に行わなければならないことが分かった。

Table 1　Effects of coexisting elements on counting of 39–40 keV X–rays from ^{152}Eu

Sample	Counting efficiency(%)
^{152}Eu(828.4 Bq)	19.39±0.17
^{152}Eu(822.8 Bq)+Fe(100 mg)+Yb(35 mg)	15.70±1.41
^{152}Eu(815.2 Bq)+Fe(100 mg)+Yb(35 mg)+Sm(10 mg)	18.20±1.40

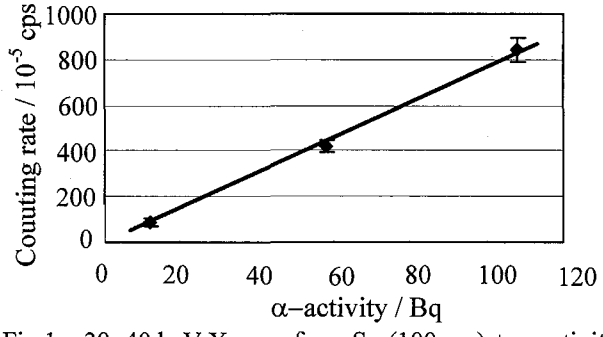


Fig.1　39–40 keV X–rays from Sm(100 mg) +α–activity

Obstruction of Sm to the determination of ultra–low–level ^{152}Eu separated from a sample exposed to atomic bomb

INOUE, Y., NOMURA, T., IZUMI, H., HOSOTANI, R., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

1P37

TEVAディスクを用いた環境試料中極微量 ^{99}Tc 分析法の開発

（環境研[1]，東北ニュークリア[2]，東北大院[3]）
○大塚良仁[1]，木村盛児[2]，高久雄一[1]，関根勉[3]，久松俊一[1]，稲葉次郎[1]

^{99}Tc は半減期 21 万年の人工放射性核種であり、^{235}U や ^{239}Pu の核分裂により生成される。一般環境試料中 ^{99}Tc は極低濃度であるために、エネルギーの低い ß 線しか放出しない当該核種の定量は困難であったが、近年では ICP-MS の高感度化に伴い、極低濃度の ^{99}Tc 分析が可能となっている。しかしながら、質量分析器による ^{99}Tc 定量時には、Mo や Ru 等による妨害があるため、これらの元素との化学分離が必要となる。そこで本研究では、TEVA ディスクと陰イオン交換樹脂を用いた環境試料中 ^{99}Tc 分析法を開発した。極低濃度の ^{99}Tc を正確に分析するために、試薬は全て半導体規格を用い、回収率モニターには ^{99}Tc フリーの ^{95m}Tc を特別に製造したものを使用した。

土壌や生物試料は強熱灰化して、有機物を分解する必要があるが、Tc 化合物の中には沸点の低いものも存在するため、灰化時の温度を変えて、試料に添加した ^{95m}Tc の損失率を調べた。その結果、800 度以上で ^{95m}Tc が昇華することが明らかになったため、本分析では450度を灰化温度に設定した。灰化後の試料中に残存する有機物は、硝酸＋過酸化水素を用いて完全に分解した後、水に溶解させ、硝酸で pH 2 に調整した。海水等の水試料については、ろ過した後、硝酸を添加して pH 2 に調整した。これら溶液中 Tc を TEVA ディスクに 2 回通流することで、ほぼ完全に回収することができた。このディスクは TEVA 樹脂と同様に Ru との分離も同時に行うこともできるため、迅速で効率よく処理することが可能である。Tc と Mo との分離は、TEVA ディスクだけでは完全な分離はできなかった。そこで、Mo の除去を行うために陰イオン交換樹脂を用いたところ、ほぼ完全に分離することができた。本研究で構築した分析法を用いて国際標準物質（土壌：IAEA-375、海水:IAEA-381）を分析したところ、良好な結果を得た。本分析法を北日本産コンブ中の ^{99}Tc 分析に応用し、これも良好な結果を得た。

本研究は、青森県からの委託調査事業（平成 16 年度放射性物質等分布調査）で実施した成果の一部である。

Analytical method of trace level ^{99}Tc in an environmental sample by using TEVA disc

OHTSUKA, Y., KIMURA, J., TAKAKU, Y., SEKINE, T., HISAMATSU, S., INABA, J.

1P38

環境試料の極微量ウラン、トリウムおよび鉛の分析
－陰イオン交換法による分離の検討－

(原研東海) ○宮本 ユタカ，國分(斎藤) 陽子，間柄 正明，
桜井 聡，臼田 重和

【目的】ウランやトリウムが放射壊変を繰り返して最終的に鉛の安定同位体になることを利用して、岩石や隕石鉱物中のウランやトリウム、鉛の元素組成ならびに同位体組成の分析から生成年代や成因、起源などが調べられている。同様の方法を保障措置環境試料分析にも適用すれば、濃縮や再処理の情報が得られるだけでなく、ウラン鉱石の起源や精製の有無あるいは精製からの経過時間などに関する情報も得られる。岩石や隕石などの分析試料に対して様々な化学分離方法が開発されているが、これらの方法の多くは多段に渡る分離・精製過程を必要とするので、容器などからの浸出や実験室環境からの混入によるプロセスブランク増加の可能性が高まる。環境試料中の極微量ウラン、トリウムおよび鉛の量ならびに同位体比を正確に分析するにはプロセスブランク量の低減が重要である。そこで、イオン交換カラム一本でこれらの元素を簡単に分離できれば、分離操作が削減されることによりプロセスブランク量が低減できるのではないかと考え、その分離方法を検討した。

【実験方法】3種類のICP-MS多元素標準溶液を混合、希釈して10 ppbに調整した溶液を試料とした。カラムは陰イオン交換樹脂（ムロマチテクノス製ムロマック1X8、Cl形、100-200 mesh）をポリエチレンカラム（内径5.5 mmφ×高さ42 mm：カラム容積 1.0 ml)に詰めたものを用いた。試料溶液0.5 ml（各元素量50 ng）をほぼ蒸発乾固させた後、溶離液1～2 mlに溶かしてイオン交換樹脂に吸着させた。引き続いて種類や濃度が異なる溶離液を流して元素分離した。溶離曲線を作成するため、溶出液を30滴毎にテフロンビンへ受け取り、一旦、蒸発乾固させた後、2%硝酸溶液にしてICP-MSで元素濃度を測定した。測定を含めた一連の操作は原研・高度環境分析研究棟のクリーンラボで行った。

【結果と考察】溶離液が硝酸や塩酸だけの場合、ウラン、トリウムおよび鉛の相互分離は困難であった。アルコール＋硝酸系を用いることによって分離性能は改善されたが、目的元素相互の分離が不十分であったり、ウランの溶離に20カラム容量以上の溶離液が必要であった。これに対して、アルコール＋塩酸系を用いると、目的元素を相互分離することが出来た（図1）。トリウムの分離については、溶離液をより多く流すことで鉛から分離できる見込みを得ている。またウランも10カラム容量程度の溶離液で分離ができた。今後、樹脂の粒径や溶離温度などの分離条件を検討し、分離能の向上や分離時間の短縮を目指すとともに、プロセスブランク量の評価も行っていく予定である。

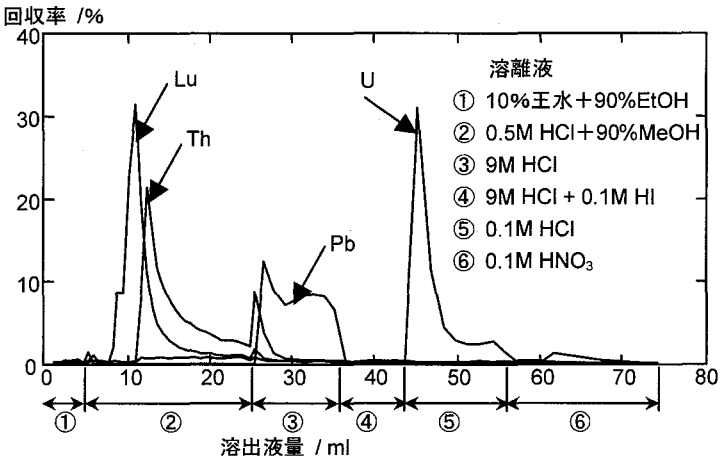


図1：塩酸－アルコール混合溶離液によるU, ThおよびPbのイオン交換分離

Trace analysis of uranium, thorium and lead in the environmental samples - examination of the scheme of anion-exchange separation -

MIYAMOTO, Y., SAITO-KOKUBU, Y., MAGARA M., SAKURAI, S., USUDA, S.

1P39

尿中ウランの迅速分析法の開発

（原研東海）○桑原　潤，渡部陽子，野口　宏

【はじめに】原研では内部被ばく検査として、定期的に放射線業務従事者の尿中の放射性核種の分析を実施している。これまでに尿中ウランの分析についての高感度化を検討してきた。検出器としては誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を採用し、これに原研で開発した自動分析装置を接続することにより多数の灰化済尿試料に対し自動的に化学分離・測定を行うシステムとして構築した。今回、緊急時への対応及びルーチン業務への適用のためのより一層の迅速化を目的として、自動分析装置の改良を行った。

【自動分析装置の概要】自動分析装置の概要を図に示す。硝酸及びシュウ酸の溶液はポンプによって送液され、分離カラムを通りそれぞれ廃液タンク及び ICP-MS へと接続されている。今まで 1 本の分離カラムを用い化学分離・精製用の溶液と溶離・測定用の溶液を切り替えて分析を実行していたのに対して、今回の改良では 2 つの分離カラムを用い、並列に使用できるようにした。2 つの分離カラムは 2 つの送液ライン間を交互に切り替わるようになっており、時間的な無駄を極力排除するため、一方のカラムがシュウ酸ラインで溶離・測定中のときにもう一方のカラムは硝酸ラインで試料注入及びマトリクス除去工程が行えるようにしている。

【分析法】2 ml の尿試料を石英製の試験管に入れ、これに 0.2 ml の過酸化水素水（30%）を添加し、低圧水銀ランプを用いた紫外線照射装置により、2 時間程度有機物分解操作を行い無色透明の灰化済み試料を得た。この試料に超純水及び特級硝酸を加え、4 M に調製し、測定用試料溶液とした。試料中のウランの化学分離及び検出については、自動分析装置及び ICP-MS により U-238 を定量した。自動分析装置と ICP-MS による試料の分析には 1 試料当り 7 分を要していたが、2 つの分析を並列に行うことで 3.5 分間隔で測定結果を得ることが出来た。試薬については全て安価な特級試薬を使用しているが、検出下限値は尿中ウランレベルとして 1 ng/l 以下であり、ウランの内部被ばく検査には十分な感度を達成している。このように、本分析法は低コストで迅速かつ高感度な内部被ばくの検査が可能となる極めて有用な分析法といえる。

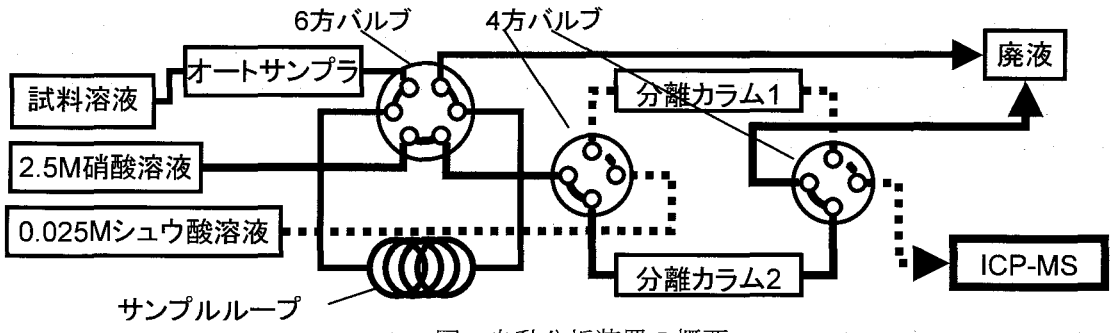


図　自動分析装置の概要

Development of a rapid analytical method for uranium in urine.

KUWABARA, J., WATANABE, Y., NOGUCHI, H.

1P40

環境放射能分析用試料の多元素分析

（宮城県原子力セ）
○石川陽一、面川和信、佐藤信俊

【はじめに】近年、環境中に存在する過去の核実験フォールアウト起因の放射性核種はその数が減少しまた濃度も低くなっているため、動態を調べることが困難になっている。しかし、原子力災害などに備えるため、今後も更に環境中のこれらの核種の動態を調べることは必要である。そこで、最近普及してきた多元素分析装置などを利用して、放射性核種と分布や挙動が類似した元素を見い出して相関関係をしらべるなどの研究を行うことは意義が深いと考えられる。本研究では、環境放射能分析用としてこれまでに採取・保存されてきた多数の海産生物試料の元素濃度を分析し、生物種間の差などを調べた。

【方法】海産生物試料は宮城県の沿岸で各々数 kg 程度を採取し、110℃で乾燥後電気炉にて約 450℃で灰化した。灰化した試料は 0.59 mm 目のふるいにかけて貝殻等の混入物を除去した。各々の灰試料の数 g を分取して原子吸光法、ICP 法及び蛍光X線分析法の試料とした。ICP 法（一部 ICP-MS 法も使用）による分析に関しては外部の分析機関に委託した。

【結果と考察】Table 1 にICP法によって分析した海産生物中の鉛、亜鉛、鉄及びマンガンの濃度の平均値を示す。あわびの肝臓やかきの軟組織では、元素によってはその濃度がほかの試料より著しく高い傾向がみられた。これらはいずれも環境放射能と関連性の深い元素であり、鉛は天然のラドン子孫核種である^{210}Pb、また亜鉛、鉄及びマンガンは核実験や原子力平和利用にともなって環境に放出される可能性がある^{65}Zn、^{59}Fe及び^{54}Mnなどの放射性核種との関連性が考えられる。他の研究者によって過去に数多く調べられたこれらの放射能データなどと比較すれば、興味深い事実がわかる可能性がある。現在、蛍光X線分析法による多元素分析を進めており、今後更にほかの元素濃度とも比較検討する計画である。

Table 1 Concentrations of Lead, Zinc, Iron and Manganese in Marine Organisms

species	year of collection	concentration of heavy metal elements (mg/kg wet) [a]											
		Pb			Zn			Fe			Mn		
greenling (flesh)	1998-2003	0.024	± 0.009	(7)	4.6	± 0.8	(4)	2.8	± 1.1	(4)	0.82	± 0.35	(4)
abalone (edible parts)	1998-2003	0.028	± 0.013	(8)	7.3	± 0.9	(8)	29	± 7	(8)	0.27	± 0.07	(8)
abalone (livers)	2000-2001	0.19	± 0.04	(2)	35	± 7	(2)	558	± 211	(2)	2.05	± 0.03	(2)
oyster (soft parts)	1993-2004	0.17	± 0.16	(36)	259	± 80	(20)	34	± 9	(20	13	± 3	(20)
ascidian (edible parts)	1993-2004	0.070	± 0.029	(15)	43	± 7	(9)	12	± 12	(9)	2.3	± 1.0	(9)
mussels (soft parts)	1998-2003	0.13	± 0.04	(23)	18	± 1	(4)	20	± 7	(4)	1.18	± 0.07	(4)
brown algae (leaves) [b]	1998-2003	0.016	± 0.014	(22)	1.9	± 0.4	(9)	3.4	± 1.0	(9)	0.45	± 0.11	(9)

a) Numbers of analysis are shown in parentheses.
b) *Eisenia bicyclis* ("Arame" in Japanese)

Multi-elemental Analysis of Environmental Samples collected for Radiological Analysis

ISHIKAWA, Y., OMOKAWA, K., SATO, N.

1P41

ウラン・トリウム同位体組成から見るバイカル湖の堆積環境

（金沢大院自然[1]、金沢学院大[2]、金沢大 LLRL[3]）
○坂口　綾[1]、佐々木圭一[2]、柏谷健二[1]、山本政儀[3]

[はじめに] バイカル湖は3000万年の歴史を持つ世界最古・最大の淡水湖である。世界で最も典型的な内陸性気候を示すという地理的条件から、気候変動の将来予測を目的とし、堆積物を用いた短期・長期的気候変動復元が露・米・日などでの共同研究プロジェクトにより進められている。その中でも珪藻殻を主成分とする生物起源シリカ(Bi-SiO_2)およびウラン(U)は、気候変動に敏感なプロキシとして注目され、さらにUの生物濃縮という観点からも興味が持たれている。しかし気候変動とBi-SiO_2生産性、さらにBi-SiO_2との関係を主としたUの沈降・堆積挙動については未だに不明瞭な点が多い。そこで、より正確な堆積年代測定(^{238}U-^{234}U, ^{234}U-^{230}Th年代測定)、古環境復元のプロキシとしての確立を目的とし、U(Th)の沈降・堆積挙動の基礎研究として本研究を遂行した。

[方法] 本研究では、バイカル湖アカデミッシャンリッジ(53°44'46" N, 108°24'38" E)において1998年9月に採取した柱状堆積物試料 VER98st6 (約 10 m)を用いた。この柱状堆積物試料は、酸素同位体比ステージ7 (B.P. 230 ky)までカバーしており、中川ら(2000)によって有機物含有量、炭酸塩含有量、Bi-SiO_2 含有量測定、粒径解析が行われている。今回、U・Th 同位体および化学的情報を得るため、全分解・逐次抽出後（炭酸塩、Fe-Mn 酸化物、有機物、Bi-SiO_2、残さフラクション）U・Th 同位体の化学分離・α線測定(^{238}U, ^{234}U, ^{232}Th, ^{230}Th, ^{228}Th)、AES による安定元素の測定を行った。また、同様に採取した VER98st5 の特徴的な 3 試料 A(氷期、低 Bi-SiO_2/低 ^{238}U 含有量)、B(間氷期、高 Bi-SiO_2/高 ^{238}U 含有量)、C(間氷期、高 Bi-SiO_2/中 ^{238}U 含有量)を用いて OMS、XRD、XRF、SEM、FE-TEM 分析も併せて行った。

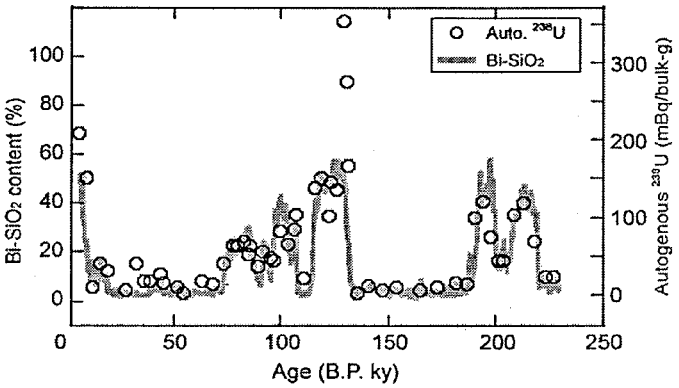


Fig. 1 The depth profiles of Bi-SiO_2(%) and autogenous ^{238}U(Bq/kg-bulk) in sediments(VER98 st6) from Lake Baikal.

[結果・考察] U 濃度及び ^{234}U/^{238}U 放射能比(n=57)はそれぞれ 62.5-402.9 mBq/g、1.00-1.92 の広い範囲で変動し、これら変動は自生性 U の吸着割合に起因することが U の識別から明らかになった。また、この自生性 U の変動に関して一部(B.P. 130 ky)を除き、Bi-SiO_2 含有量と非常によい対応が見出された(Fig. 1)。しかし逐次抽出実験の結果、Bi-SiO_2 フラクションへの U 濃縮は確認されず、バルク U の 61.5-86.1%という高い割合で炭酸塩および Fe-Mn 酸化物フラクションに抽出されることがわかった。現在 ^{238}U-^{234}U 法による堆積年代測定、U と Bi-SiO_2 の関係を中心に分析結果を集約・検討中である。

中川 裕文：バイカル湖底堆積物の分析に基づく過去数十万年の陸水・気候シグナル; 金沢大修論(2000)

Sedimentary Records of U and Th Isotopes in Bottom Sediments from Lake Baikal.

SAKAGUCHI, A., SASAKI, K., KASHIWAYA, K., YAMAMOTO, M.

1P42

核分裂マルチトレーサーを用いた土壌への放射性核種の吸着挙動の観測

(京大工[1], 京大炉[2], 放医研[3]) ○福西隆志[1], 高宮幸一[2], 福谷哲[2], 高橋知之[2], 辻戸亮平[1], 柴田誠一[2], 内田滋夫[3]

【はじめに】

現在のところ核分裂生成物に対する土壌への吸着率のデータは少なく、その多くは巨視的量の元素を用い、化学分析をすることにより得られている。しかし、環境中での元素の移行のような極低濃度系での化学種の挙動を調査する場合、トレーサーレベルの実験を行う必要がある。そこで、本研究では複数の放射性元素を同条件で追跡できるマルチトレーサーを用いて、土壌への核分裂生成物の吸着挙動を調べた。マルチトレーサーは複数種の極微量元素をキャリアフリーの状態で含み、系内での複数の元素の移行を調べるのに大変有効である。

【実験】

京都大学原子炉実験所において、天然ウラン（$^{nat.}UO_2$）と塩化ルビジウムとの混合粉末をペレット状にしたものを中性子照射した。ペレットは 0.01 N 塩酸に溶解後、濾過および希釈することにより、核分裂生成物のみを含んだマルチトレーサー溶液とした。この溶液 20 mL と各土壌サンプル 2.0 g を混合し、２週間にわたって１日１回の攪拌を行い、十分土壌に放射性核種を吸着させた。その後、遠心分離した混合溶液の上澄み 10 mL と、比較のために土壌と接触させていないマルチトレーサー溶液の 10 mL をゲルマニウム検出器を用いてγ線の測定を行った。図に試料１（グライ低地土・北海道）の上澄み溶液(a)と比較溶液(b)のγ線スペクトルデータを示す。

【結果と考察】

γ線測定の結果得られたスペクトルを FitzPeaks Ver.3.45 を用いて解析を行い、各々の核種の光電ピーク面積を求めた。得られた光電ピーク面積から核種の土壌への吸着率と分配係数Ｋｄ値を算出すると、希土類元素ではほぼすべての土壌で大きな Kd 値が観測されたが、Xe, Rb, Ru, I 等は土壌試料によりばらつきが見られた。このような元素による吸着挙動の違いから、土壌中での極微量元素の吸着のメカニズムについて考察を行う。

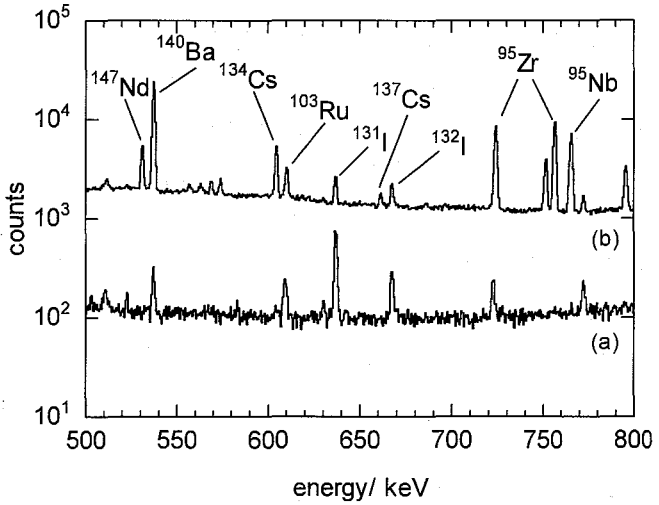


図 試料１へ吸着後の上澄み(a)と比較試料(b)のγ線スペクトルの一部。

Observation of adsorption behavior of fission-multitracer in soils

Fukunishi,T., Takamiya,K., Fukutani,S., Takahashi,T., Tsujito,R., Shibata,S., Uchida,S.