

一般講演： 9月28日(火)

2A01～2A10： 口頭発表 A会場

2B01～2B10： 口頭発表 B会場

2A01

カルコゲン架橋テクネチウム六核錯体の電子状態

(大阪大院理¹、大同大教養²、東北大高教セ³、東北大院理⁴) ○吉村 崇¹、
高山 努²、関根 勉³、木野康志⁴、篠原 厚¹

【はじめに】我々は図1に示す6つのテクネチウムイオンが八面体状に配置した多核テクネチウム錯体を研究している。現在までにターミナル配位子にハロゲン化物イオンやシアン化物イオン、キャップ配位子に硫黄、セレン等をもつ錯体の合成に成功している。今回、テクネチウム六核錯体の電子状態と物性との関係調べるためにシアン化物イオンをターミナル部位にもち、硫黄もしくはセレンがキャップ部位に配位したテクネチウムおよびレニウム六核錯体のDFT計算を行った。

【結果と考察】X線結晶構造解析で求めたデータをもとに構造最適化計算(B3LYP, LANL2DZ)した。すべての錯体について、計算で得られた結合距離は、実測の値と良く似ていた。また、CN伸縮の振動数の計算値も、実測の振動数と良く一致した。すべての錯体について、HOMOは主に金属イオンから成っており、LUMOは完全に金属イオン由来の軌道であった。HOMOおよびLUMO近辺はテクネチウムおよびレニウム六核錯体ともに非常に良く似た電子状態をとっていることが明らかとなった。図2に示すように、 $M_6(23e/24e)$ の酸化還元電位とHOMOのエネルギーは良好な1次の相関を示し、テクネチウム六核錯体とレニウム六核錯体が非常に良く似た電子状態をとっていることを支持した。HOMO-LUMO間のエネルギーギャップは、硫黄キャップ錯体、セレンキャップ錯体ともにテクネチウム六核錯体は、レニウム六核錯体に比べて0.6 eV程度小さくなっていることが分かった。最適化された構造を用いてTD-DFT計算をし、実測の紫外可視吸収スペクトルと比較した。計算の結果は、実測の吸収スペクトルと良く似た傾向を示した。400-500 nmの吸収帯は、テクネチウム、レニウム六核錯体ともに六核ユニット内の電子遷移に基づいていることが分かった。また、テクネチウム六核錯体の小さなエネルギーギャップを反映して、計算、実測のスペクトルともに、レニウム六核錯体に比べて、吸収帯が長波長側にシフトしていることが明らかとなった。

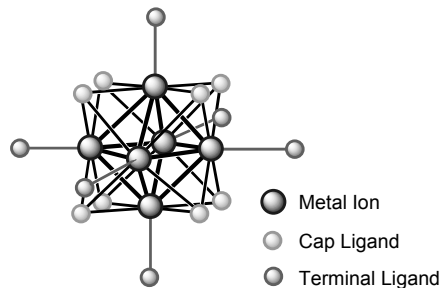


図1. 六核錯体

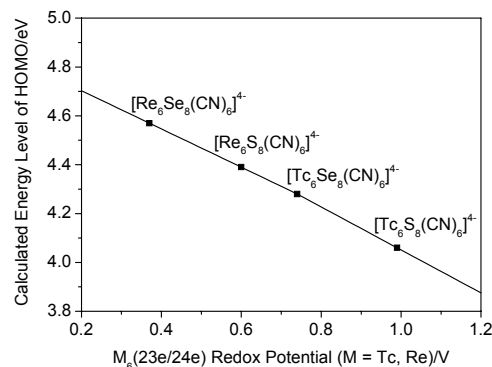


図2. HOMOと $M_6(23e/24e)$ 酸化還元電位の関係

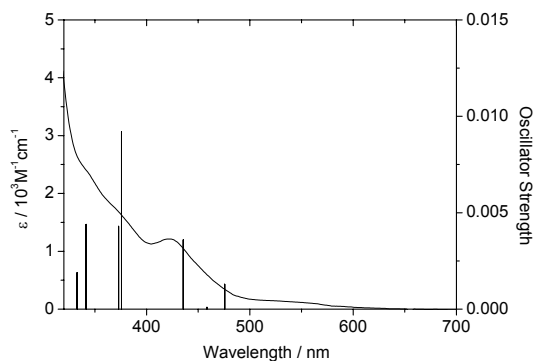


図3. $[Tc_6S_6(CN)_6]^{4+}$ の吸収スペクトル

Electronic structure of chalcogenide-capped octahedral hexatechnetium complexes
YOSHIMURA, T., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KINO, Y., SHINOHARA, A.

【はじめに】アクチノイド錯体において、中心金属イオンの酸化還元電位が、配位子の置換基によって変化することを示した研究は非常に少ない。我々は、図1に示すサロフェン型配位子が2つウラン(IV)に配位した錯体 $[U(R_1/R_2)_2]$ の R_1 および R_2 部位にメチルや水素をもつウラン錯体の酸化還元挙動を調べてきた。今回、新たに R_1, R_2 部位にクロロ、メトキシをもつ錯体を合成し、それらの錯体のウラン(IV/V)の酸化還元電位が置換基のハメット定数と相関があることを見出した。

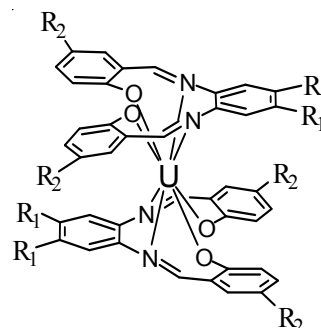


図1. 錯体 $[U(R_1/R_2)_2]$ の構造

【実験】塩化ウラン(IV)に対し、2当量の $H_2(Cl/Cl)$ もしくは $H_2(Cl/OMe)$ と4等量のトリエチルアミンを加え、THF中で加熱還流することにより、錯体 $[U(Cl/Cl)_2]$ (1), $[U(Cl/OMe)_2]$ (2)を新たに合成した。これらの錯体の酸化還元電位をジクロロメタン中でサイクリックボルタメトリーにより測定した。

【結果と考察】錯体2についてX線結晶構造解析を行ったところ、ウラン(IV)は2つの配位子にサンドイッチされた8配位構造をとっていることが分かった。錯体2では、2つの配位子は互いに逆方向を向いたhead-to-tail構造をとっていた。同様の結果は、 R_1 にメチル、 R_2 に水素が結合した4でも得られている。 R_1, R_2 に水素が結合した錯体では、2つの配位子は互いにほぼ同じ方向を向いたhead-to-head構造をとっている。そのため、2つの配位子の置換基同士の立体的な反発が、錯体の構造に主に関与していることが明らかとなった。錯体2では、他の同形構造の錯体と同じく、ウラン中心は配位子の N_2O_2 平面から浮き上がった位置におり、U-OおよびU-N結合距離はそれぞれav. 2.24(4)およびav. 2.62(4) Åであった。これらの値は、以前に報告されたhead-to-head型、head-to-tail型錯体で観測された値とほぼ同一であった。

錯体1, 2のU(IV/V)の電位は、それぞれ+0.48および+0.22 V vs. Ag/AgClに観測された。錯体1, 2および以前に合成した錯体3 ($R_1/R_2 = Cl/H$), 4 ($R_1/R_2 = Me/H$), 5 ($R_1/R_2 = Me/Me$), 6 ($R_1/R_2 = Me/OMe$)の酸化還元電位を R_2 部位の置換基のハメット定数(パラ効果)でプロットしたものを図2に示す。これらのプロットは $R_1 = Cl$ および $R_1 = Me$ でそれぞれ直線関係になり、置換基の電子供与能に応じてU(IV/V)の酸化還元電位が系統的に変化することが分かった。

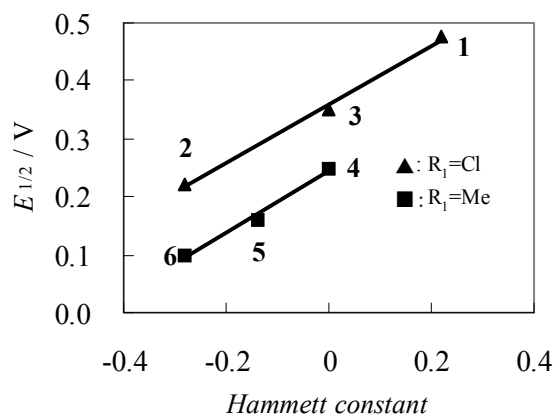
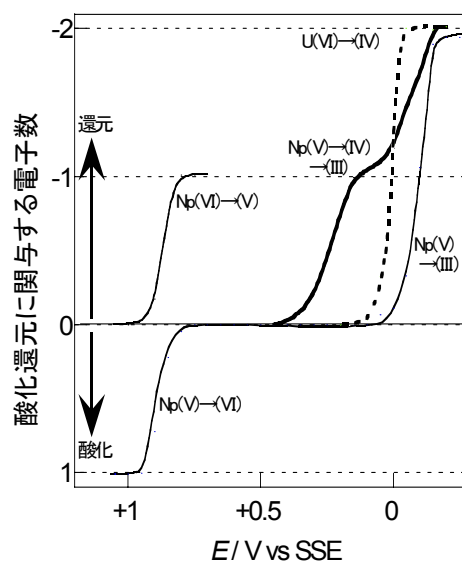


図2. 錯体1-6のハメットプロット

【はじめに】多様な原子価をとるアクチノイド(An)イオンを目的の原子価に調整することは、溶液中でのこれらのイオンの挙動を理解し、選択的な分離法や精密な分析法を開発する上で不可欠である。特にジオキソイオンの金属-酸素結合の開裂あるいは形成を伴う $\text{An}^{4+}/\text{AnO}_2^+$ 間の酸化還元は電気化学的に非可逆性を示し、大きな過電圧を要することが、これらのイオンの原子価制御を困難にしている。演者らはこれまでに Np(V)の還元について、(i)Np(III)との電荷交換反応、(ii)白金電極上へ還元吸着した水素による電極触媒反応、の二つの機構により電解還元されること[1]、電極触媒反応に基づけば過電圧を低減できることを報告した。本研究では、電極触媒機能を付加したフロー電極を用いて、Np の迅速かつ簡便な原子価調整を試みるとともに、他の An イオンの酸化還元挙動を明らかにし、電解還元の選択性を調べた。

【実験】グラッシーカーボン (GC) 繊維を作用極とするカラム電極 [2] に試料溶液を送液しながらフロー電解を行った。電極触媒機能を持つカラム電極は、塩化白金酸溶液を流しながら +0.3~-0.5V の範囲で電位掃引を繰り返し、GC 繊維上に白金黒を電析させて作製した。

【結果・考察】フロー電解による Np および U の酸化還元の電解電位-電流曲線を図に示す。縦軸は反応に関与する電子数で、電流から換算した。GC を作用極とするカラム電極で Np を電解したとき、細線で示した電位-電流曲線が得られた。-0.05 V に、反応(i)による Np(V)→(III)の二電子還元波が、+0.9 V に Np(V)/(VI)の一電子酸化還元波が観測された。GC に白金黒化処理を施した (Pt/GC) 電極を用いたとき、+0.3 V に Np(V)→(IV)、-0.05 V に Np(IV)→(III)の一電子二段逐次還元波が観測された(太線)。Pt/GC 電極では、反応(ii)によって Np(V)から Np(IV)への還元を要する過電圧を大きく低減できるが、Np(V)/(VI)の酸化還元波は変化しないので、同電極を用いれば、3~6 価のいずれの原子価の Np 溶液からでも Np(IV)の迅速な電解調製が可能であることが分かった。一方、Pt/GC 電極で U(VI)を電解し、破線の二電子一段還元波を観測した。従来の GC 電極で、U(VI)共存下の Np(V)を電解還元すると、Np(III)が生成する(細線参照)と共に、U(VI)も 4 価に還元されるが、Pt/GC 電極を用いれば、+0.2V での電解によって、U(VI)を還元することなく Np のみを 4 価に還元調製できる。



フロー電解で得られる Np、U の酸化還元曲線: (細線) GC 電極(太線、破線)、 Pt/GC 電極; 溶液: 1 mM Np (細線、太線) または U(VI) (破線) + 1 M HClO₄.

[1] Y. Kitatsuji, T. Kimura, S. Kihara, J. Electroanal. Chem., 641 (2010) 83.

[2] H. Aoyagi, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, S. Kihara, Anal. Chim. Acta, 538 (2005) 283.

Selective electrocatalytic reduction of Np(V) to Np(IV) at a flow-through electrode
KITATSUJI, Y., KIMURA, T., KIHARA, S.

【はじめに】ウランは 0 価（金属）のほか 3 から 6 価の多数の酸化状態を有し、それぞれが興味ある異なる化学を示す。ウラン 3 価は 4 価と共に有機金属化学においても重要な元素として研究が行われ、その反応性や、磁氣的性質に興味を持たれている[1,2]。ウラン 3 価は容易に酸化するために、その調製の困難さから十分に理解されていない。ウラン 3 価化合物の調製において、ハロゲン化物が重要な出発物質となり得る。ウラン 3 価ハロゲン化物で、特に UI_3 や $UI_3(thf)_4$ (THF = テトラヒドロフラン) のようなウラン 3 価ヨウ化物は現在のウラン 3 価化合物の合成の出発物質として中心的役割を担っている [3]。これらウラン 3 価ヨウ化物の調製には、ウラン金属を出発物質としており、入手または取り扱いに困難が伴う。一方で、ウラン 3 価塩化物は 4 価塩化物との対比という観点からも、重要なハロゲン化物のひとつである。しかし、無水のウラン 3 価塩化物はヨウ化物とは異なり、有機溶媒に対する溶解度が低い。塩化物を効果的に利用する方法として、THF 溶液中で UCl_4 と水素化ナトリウムなどの還元剤との反応により調製できる $UCl_3(thf)_x$ が報告されている[4]。

本研究では、ウラン酸化物を原料とする水溶液中での電解法を用いたウラン 3 価塩化物の調製とこの調製法により得たウラン 3 価塩化物について構造と磁性を報告する。

【実験】

ウラン酸化物を塩酸に溶解することにより得られるウラン 6 価塩酸溶液を水銀陰極上で電解還元し、ウラン 3 価の塩酸溶液を得る。この 3 価溶液をエバポレートすることにより、塩化ウラン(III)水和物の固体 **1** を得る。この固体を THF 中で水素化ナトリウムにより脱水し、不溶性不純物を除去後、減圧乾燥することにより、固体 **2** を得た。

【結果と考察】

赤紫の固体 **1** は水やエタノール、THF に溶解し、気泡を発生しながら酸化する。また、空気中では潮解性を示し、気泡を発生しながら酸化する。元素分析により $UCl_3 \cdot 3H_2O$ (**1**) と同定した。赤紫の固体 **2** は元素分析により $UCl_3(thf)_{1.5}$ と同定した。 $UCl_3(thf)_{1.5}$ を 2 - 300 K において磁化率の測定を行った結果、有効磁気モーメントは U^{3+} の自由イオンに期待される値 ($3.62 \mu_B; \beta$) と同程度の $3.58 \mu_B$ であった。 $UCl_3(thf)_{1.5}$ は THF はもちろんのこと、ピリジン (Py) やジメチルホルムアミド、アセトニトリルの極性溶媒に溶解し、特に THF や Py 中では他の溶媒よりも安定である。また、**2** のピリジン溶液から得られた結晶から 2 種類の結晶構造を決定した。一つは Cl を 3 個を共有する 7 配位 mono(square-face-capped) trigonal prismatic 構造と 8 配位 square antiprismatic 構造を持つウランの二量体であり、一つは、Cl を 3 個、中心は 6 個を共有する 8 配位 square antiprismatic 構造を持つウランの三量体である。

このように $UCl_3(thf)_{1.5}$ は様々な極性溶媒に溶解し、特に THF や Py 中ではウラン 3 価が比較的安定に存在し、錯体合成の出発物質になりうる。

【参考文献】

- [1] L. R. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger, eds., The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, Third edn., Springer, 2006.
- [2] S.コットン著, 足立吟也ら訳, 希土類とアクチノイドの化学, 丸善 (2008)
- [3] L. R. Avens, et. al., Inorg. Chem., 33, (1994) 2248.
- [4] D. C. Moody, et. al., J. Inorg. Nucl. Chem., 41 (1979) 533.

The new methods for preparing trivalent uranium and its structure and magnetism
YAMAMURA, T., OHTA, S., SHIRASAKI, K., SATOH, I., SHIKAMA, T.

2A05

HDEHP を用いた三価重アクチノイドの溶媒抽出挙動

(阪大院理¹、理研仁科セ²、阪大 RI セ³、原子力機構⁴)○高山玲央奈¹、大江一弘¹、小森有希子¹、藤沢弘幸¹、栗山亜依¹、菊谷有希¹、菊永英寿²、笠松良崇¹、吉村崇¹、高橋成人¹、斎藤直³、豊嶋厚史⁴、浅井雅人⁴、三頭聰明⁴、篠原厚¹

【はじめに】我々は溶媒抽出法を用いたアクチノイドの化学的性質に関する系統的な研究を行っている。本研究では、HDEHP (Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid) を抽出剤として三価のアクチノイド (Ac, Am, Cm, Cf, Es, Fm) とランタノイドの溶媒抽出挙動を調べ、それらの抽出定数に関して系統的な比較を行った。

【実験】大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンにおいて $^{238}\text{U}(^{16}\text{O}, 4n)$ 反応によって ^{250}Fm ($T_{1/2} = 30$ min) を合成した。生成物を He/KCl ガスジェット搬送システムにより搬送し、ナフロンシートに 30 分間捕集した。これを水相 200 μL で溶解し、同体積の有機相を加え 10 分間振とうした。水相には 0.1 M 硝酸を、有機相には 0.1–0.3 M の HDEHP–ベンゼン溶液を用いた。遠心分離により二相を分離した後、各相を 160 μL ずつ分取した。蒸発乾固した後 α 線スペクトロメトリーを行った。抽出剤濃度の関数として分配比を測定し、Fm の抽出平衡係数 K_{ex} を決定した。また、同様の溶液条件で ^{241}Am , ^{243}Cm , ^{249}Cf , ^{253}Es , ^{144}Pm トレーサーならびに希土類混合溶液 (Pm を除く) を用いてそれぞれの K_{ex} を決定した。

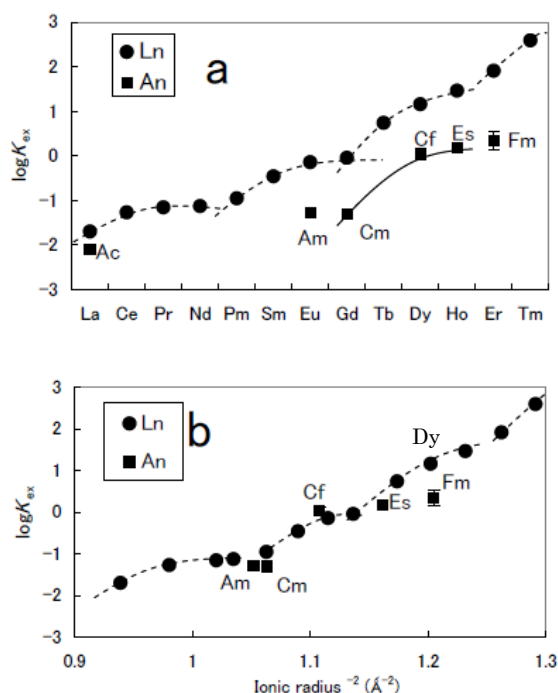
【結果と考察】得られた K_{ex} を Figs. 1(a), (b) に示す。ランタノイドとアクチノイドの K_{ex} は直線的に増加せず、段階状のテトラド効果が観測されている事がわかる。また、Fig. 1(b) に示すように、配位数 6 のイオン半径 [1-3] の逆数の二乗に対してプロットすると、Am, Cm, Cf ならびに Es はランタノイドに近い K_{ex} を示すが、Fm (0.911 Å [2]) はイオン半径の近い Dy (0.912 Å) よりも K_{ex} が小さい事がわかる。討論会では 0.1 M 塩酸における Am, Cm, Cf とランタノイド (Pm を除く) の抽出挙動についても報告する。

【参考文献】

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
 [2] W. Bröchle *et al.*, *Inorg. Chim. Acta.* **146**, 267 (1988).
 [3] R. G. Haire and R. D. Baybarz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 489 (1973).

Solvent extraction of heavy actinides (III) with HDEHP

TAKAYAMA, R., OOE, K., KOMORI, Y., FUJISAWA, H., KURIYAMA, A., KIKUTANI, Y., KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., SAITO, T., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.



Figs. 1(a)(b). The log K_{ex} values of lanthanides (Ln) and actinides (An) with HDEHP as functions of atomic number and (b) the inversed square of the ionic radius [1, 2, 3].

新規 R-BTP 吸着剤を用いた簡素化マイナーアクチノイド分離プロセス確立への挑戦

(東北大 CYRIC¹、産総研東北センター²)○白田重和¹、倉岡 悦周¹、劉 瑞芹¹、徐 由来¹、金 聖潤¹、山崎 浩道¹、石井 慶造¹、和久井 喜人²、林 拓道²

【はじめに】抽出クロマトグラフィにより、高レベル廃液中の希土類(RE)を含む核分裂生成物(FP)から三価マイナーアクチノイド(MA: Am, Cm)のみを直接回収できる簡素化 MA 分離プロセスの開発に挑戦している¹⁾。抽出剤として、MA に対し高い選択性を有する含窒素芳香族化合物 R-BTP (BTP: 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine, R: アルキル基)に注目した。これは R 基の構造により、吸着性と安定性が変わる²⁾。最も適当と思われる R-BTP 抽出剤を合成し、これを多孔性シリカ/ポリマー複合単体(SiO₂-P)に含浸担持させて、新規 R-BTP 吸着剤を調製した。本発表では、主に *isohexyl*-BTP 吸着剤を用いて、模擬廃液中の Am 及び FP に対する吸着性能、並びに耐硝酸性、耐放射線性などの安定性を調べた結果について述べる。

【実験】粒径約 60 μm の SiO₂-P に *isohexyl*-BTP 抽出剤を含浸担持させて R-BTP 吸着剤を合成した。模擬廃液は、0.1~4M 硝酸溶液に ²⁴¹Am(III)及び FP(RE, Zr, Mo, ⁹⁹Tc, 白金族など)を溶かして調製した。バッチ法により、硝酸溶液におけるこれら元素の吸着分配係数(K_d)を求めるとともに、純水による脱着性能も調べた。吸着剤の安定性については、全有機炭素分析により R-BTP の分解溶出量を求めるとともに、硝酸溶液(0~3 M)と長期間(3~4 ヶ月)接触させた状態で、低い線量率(約 50 Gy/h)で γ 線を照射し、吸着性能の変化などを調べた。

【結果と考察】Fig.1に*isohexyl*-BTP吸着剤による0.1~4 M硝酸溶液からの K_d を示す。2~3 M以上の硝酸溶液中では、Amは比較的重いREからも分離できることが分かる(分離係数 ≈ 100)。同様に高い K_d を示したPdとの分離は、別途検討する必要がある。一方、吸着速度は遅く、Fig.2に示すように、純水による脱着速度も遅かった。また、未照射の場合は長時間でも分解溶出量は比較的少なかったが(3M硝酸中120日後 ≈ 300 ppm)、照射線量が増加するにつれ、硝酸濃度とともに吸着性能の顕著な劣化が認められた。現在、吸着剤の改良(アルキル基の環状化など)とその性能評価に取り組んでいる。

本研究の一部は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「新規 R-BTP 吸着剤による簡素化 MA 分離プロセスの開発」の成果である。

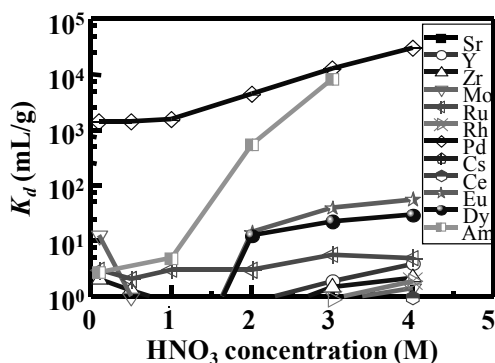


Fig.1 Dependence of K_d on HNO₃ concentration at 25 °C (Contact time: 3 h).

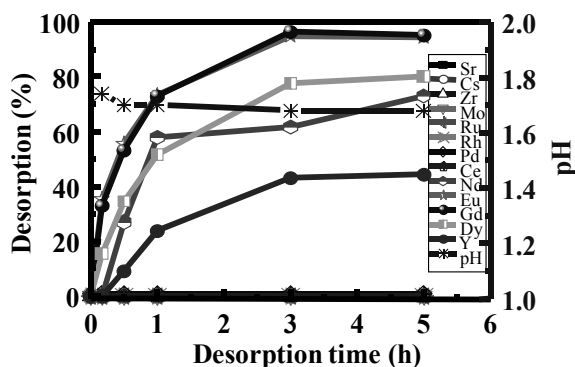


Fig.2 Dependence of desorption of metal ions on desorption time with H₂O at 25 °C.

1)S. Usuda *et al.*, J. Ion Exchange, **21**, 35 (2010); 2)Y.-Z. Wei *et al.*, J. Alloys Comp., **374**, 447 (2004).

Challenge for establishing a simplified separation process of trivalent minor actinides using novel R-BTP adsorbents

USUDA, S., KURAOKA, E., LIU, R., XU, Y., KIM, S.Y., YAMAZAKI, H., ISHII, K., WAKUI, Y., HAYASHI, H.

【はじめに】核燃料サイクルの再処理工程におけるウランの分離回収、廃棄物低減および省工程化に優れる新しい乾式湿式ハイブリッド再処理法として、核分裂生成物の選択硫化と生成した硫化物の酸溶解に基づく方法を提案し、その基礎的研究を行った。本発表ではウラン酸化物にマイナーアクチノイドや核分裂生成物のトレーサーを添加した試料の試験結果について報告する。

【実験】(1) 試料作製 空気中での加熱処理（ボロキシデーション）後の使用済核燃料を模擬して、²³⁶Pu やマイナーアクチノイド(MA)トレーサー(²³⁷Np, ²⁴¹Am)および核分裂生成物トレーサー(¹⁵²Eu, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr)を添加した U₃O₈ 試料を作製し、後述する試験に用いた。この試料は U に対して約 0.1 wt%の ²³⁷Np を含有し、その他の元素（酸素を除く）は全てトレーサー量であり、化学組成には影響しない。

(2) 硫化処理 作製したトレーサー添加 U₃O₈ 試料を用いて CS₂ ガスによる硫化処理を行った。ここでは、試料を石英反応管内にセットし、系内を真空排気後、不活性ガスをパージした。続いて不活性ガスを CS₂ 溶液にバブリングして得られる混合ガスを反応管内へ導入して、所定温度 (300~550 °C) にて 1 時間硫化処理を行った。

(3) 酸溶解処理 硫化処理後の試料を 50°C に加熱した 1 M 硝酸 100 ml 中で 1 時間振とうし、酸溶解処理を行った。溶解後、溶液を濾過して、残渣を分離する。この溶解液に含まれる U、Pu、MA および核分裂生成物の放射能を測定し、硫化処理済み試料中の各元素の溶解率を求めた。ここでは、α線を放出するトレーサーについてはαスペクトロメトリにより、γ線を放出するトレーサーについてはγ線スペクトロメトリにより測定した。

【結果と考察】 硫化処理済み試料から 1M 硝酸溶液中への Pu と U の溶解率を Fig. 1 に示す。図中縦軸上のプロットは硫化処理を行っていない試料を酸溶解処理した際の各元素の溶解率である。未硫化試料からの各元素の溶解挙動と比較すると、硫化温度が上昇すると、いずれの元素の溶解率も増加していることが分かる。一般に酸化物に比べ硫化物やオキシ硫化物は希硝酸への溶解度が高いため、硫化温度の上昇により、各元素の硫化が進行した結果、溶解率も増加したと考えられる。硫化温度 300 °C では U と Pu の溶解率はそれぞれ、約 5% と 30% であり、Am および Eu は 43% 程度、Cs と Sr は 90% 以上溶解している。この温度領域で硫化条件や溶解条件をより詳細に検討し、Pu の溶解をより抑制できれば、使用済燃料中から、選択硫化と酸溶解により核燃料物質と核分裂生成物との分離への適用が可能となることが期待される。

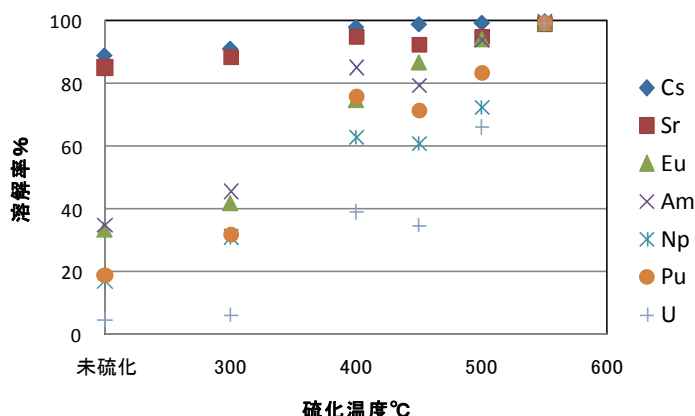


Fig.1 硫化後試料からの各元素の酸溶解挙動

*本報告は、文部科学省からの受託事業（原子力基礎基盤戦略研究イニシアチブ）として、東北大学が実施した平成 21 年度「硫化反応を用いる核燃料再処理法の基礎研究」の成果を一部含みます。

Basic research of spent fuel reprocessing process based on sulfurization: (1) sulfurization of tracer doped sample
KIRISHIMA, A., Ohnishi, T., SATO, N.

2A08

モリブデン粉末からの微量レニウム分離について

(放医研・廃棄物¹、放医研・分イメ²、東京ニュークリア³)

○田上恵子¹、内田滋夫¹、永津弘太郎²、鍵谷茂雄³

【はじめに】核医学診断で用いられる ^{99m}Tc (半減期 6.01 時間) は、 $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ ジェネレータにより供給されているが、我が国では ^{99}Mo を全て輸入に頼っている。しかし現在、 ^{99}Mo の世界的な供給不足が生じており、国内でも RI 製造に向けた研究開発プロジェクトが進んでいる。放医研では、 ^{100}Mo (p, 2n) ^{99m}Tc により製造後、 ^{99m}Tc のみを分離して供給する方法を独自に開発している。今回は、ターゲット元素である Mo から ^{99m}Tc を分離するにあたって、化学的性質の類似するレニウム (Re) を用いた分離方法について検討した結果を報告する。

【実験方法】 ^{100}Mo 量として 100-500mg が予定されているため、以下の実験条件で検討した。(条件-1) Mo 粉末 100-500 mg を 3-5 mL の H_2O_2 で溶解し、超高純度 Re 溶液 (ReO_4^- , 1000 mg-Re/L in H_2O) を 40-500 μL 添加した。充分攪拌の後、TEVA レジンカラム (Eichrom 社製) を用いて分離し、Mo の除去率と Re の回収率を ICP-OES により求めた。

(条件-2) Mo 粉末 500 mg を H_2O_2 及び NH_4OH で溶解し、Re を添加して充分攪拌してから、TEVA レジンカラムにて Re を分離した。さらに、Dowex 1X4 を用いて TEVA レジンカラムでは除去しきれなかった Mo の除去を行い、最終的に Re を 6N HCl により回収した (Fig.1)。

【結果及び考察】本分析条件を決定するにあたり達成する目標として、(i)最終的には ^{99m}Tc を人に投与できるようにするために、Mo 濃度として充分低い濃度 (1ppm 程度) にまで除去しなければならない、また、(ii) 最終溶液は塩酸であること、さらに (iii) ターゲットである ^{100}Mo は再利用するため、できるだけ単純な溶媒で回収すること、が挙げられる。

条件-1 で行ったように Mo 粉末を H_2O_2 で溶解すると試料溶液は酸性を示し、TEVA レジンにそのまま通水すると、Re は 100%レジンに収着したが、Mo も 65-80%がレジンに残った。その後、0.5-1.5N の硝酸でカラム洗浄を行ったところ、Mo は Re のフラクションとほぼ同時に流出してくることがわかった。すなわちこの条件では、Mo と Re は分離できない。

条件-2 では H_2O_2 に加えて NH_4OH を添加しており、液性はアルカリ性である。以前我々が Tc を用いて TEVA レジンへの収着を NaOH 条件下で検討した際、Tc の回収率は 100%であり、また高い塩濃度の溶液からも Tc を回収できた¹⁾。Re は TEVA レジンに対し Tc と類似の挙動を示すので²⁾、Tc と同様に高い回収率が期待された。実際、TEVA レジンでの Re 回収率は $99 \pm 1\%$ であった。一方、Mo の除去と回収については、本条件の場合には、94%がカラムを通過し、また、希 NH_4OH 溶液でカラムを洗浄することにより 99%回収できた。しかし、最終的に全量の 0.1% (0.5mg 程度) が Re 溶離液に入ってくることが判った。さらに精製するために、陰イオン交換樹脂を用いたところ、最終的に Re フラクションに混入した Mo は $1\mu\text{g}$ 未満となった。なお、本法は ^{99m}Tc にも応用し、収率 85%以上を得た。

【引用文献】1) 内田、田上、藤川、Radiotopes 45, 784-787 (1996). 2) Tagami, K. and Uchida, S., Anal. Chim. Acta 405, 227-229 (2000).

A newly developed rhenium (technetium-99m) separation method from molybdenum matrix TAGAMI, K., UCHIDA, S., NAGATSU, K., KAGIYA, S.

```
Mo powder (ca. 500mg)
| +Dissolve in  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$ 
TEVA resin
| +Wash with dil.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,
| 1.5N  $\text{HNO}_3$ 
| +Extract Re with 8N  $\text{HNO}_3$ 
| +Neutralize with 8N NaOH
Dowex 1x4 resin
| +Wash with water,
| 1N HCl
| +Extract Re with 6N HCl
Re fraction
```

Fig.1. Re separation scheme from Mo.

^{52}Fe と ^{62}Zn の製造と PET 用ヘマトポルフィリン錯体の合成

(大阪大院理¹、理研仁科セ²) ○栗山亜依¹、大江一弘¹、小森有希子¹、藤沢弘幸¹、高山玲央奈¹、菊谷有希¹、菊永英寿²、中井浩二¹、高橋成人¹、吉村 崇¹、笠松良崇¹、篠原 厚¹

【はじめに】ポルフィリン化合物は癌細胞に集積することが見出されており、癌診断への適応が期待されている。放射性薬剤を用い PET で癌診断を行うには、適度な半減期である陽電子放出核種を含んだ比放射能の高い薬剤が大量に必要である。本研究では PET で癌診断する為の新規放射性薬剤として、 ^{52}Fe ($T_{1/2}=8.3\text{ h}$) および ^{62}Zn ($T_{1/2}=9.2\text{ h}$) のヘマトポルフィリン錯体の合成を目指している。そこで今回は ^{52}Fe 、 ^{62}Zn を製造し、ターゲットから目的 RI を迅速に効率よく取り出す為の基礎実験、並びに安定同位体の鉄や長寿命の ^{65}Zn ($T_{1/2}=244\text{ d}$) を用いたヘマトポルフィリン錯体の合成を行った。

【 ^{52}Fe と ^{62}Zn の製造】

^{52}Fe 、 ^{62}Zn は大阪大学核物理センターの AVF サイクロトロンを用いて、 $^{nat}\text{Cr}(^3\text{He},\text{xn})^{52}\text{Fe}$ と $^{nat}\text{Ni}(\alpha,\text{xn})^{62}\text{Zn}$ 反応により製造した。反跳した目的 RI を捕獲する為に、ターゲットには微粒子状のターゲット物質と KCl 粉末を混合したペレットを用いた。照射後のターゲットを pH 3 の塩酸溶液に懸濁し、KCl に捕獲された ^{52}Fe 及び ^{62}Zn を溶解した。その後、吸引ろ過により不溶のターゲット物質から分離した。ターゲット物質と KCl の混合割合およびそれぞれの粒径を変化させ、分離した目的 RI の放射エネルギーを調べた。一例として、Fig.1 にペレット 1 mg 当たりから得られた ^{62}Zn の放射エネルギーを Ni と KCl の混合モル比でプロットした図を示す。 ^{62}Zn の反跳飛程 (0.6 μm) や Ni の粒径 (0.4 μm , 2 μm) をパラメータとして、 ^{62}Zn の生成量からモデル計算したところ、Ni:KCl が 5:1 から 3:1 (モル比) で、最大になると予想した。しかし実験結果は、Ni:KCl が 1:1 の時に最大となり、粒径の依存性も見られず予想とは異なる結果となった。

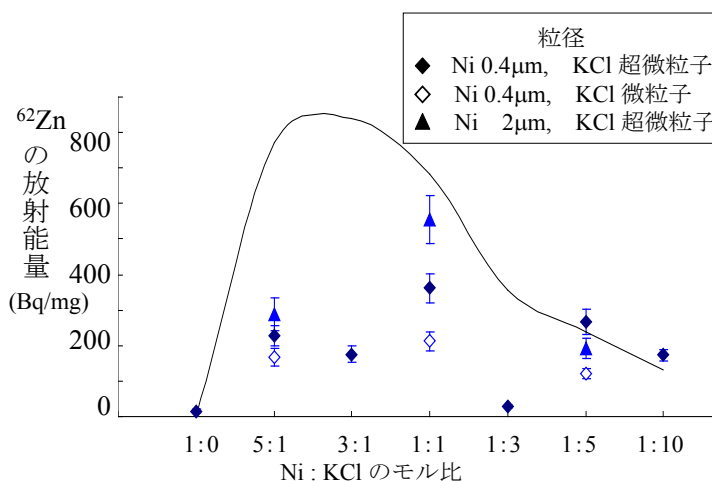


Fig. 1. ターゲットから分離した溶液中の ^{62}Zn の放射エネルギー
実線は Ni 粒子 2 μm の時のモデル計算値を示す。

【鉄・亜鉛ヘマトポルフィリン錯体の合成】

亜鉛ヘマトポルフィリン錯体の合成は ^{65}Zn を用いて、キャリアフリーでの合成を行った。 ^{65}Zn ヘマトポルフィリン錯体は、過剰量のヘマトポルフィリン ($2.8 \times 10^{-11}\text{ mol}$) と ^{65}Zn ($3.0 \times 10^{-18}\text{ mol}$, $1.0 \times 10^2\text{ Bq}$) をメタノールに溶かして室温下で振とうすることで、90%以上の収率で合成できた。また鉄ヘマトポルフィリン錯体の合成では、数時間の加熱還流が必要である。そこで今回は還流の代わりにマイクロ波を利用し、鉄ヘマトポルフィリン錯体合成を行った。その結果、マクロ量の塩化鉄(III)とヘマトポルフィリンの合成では時間短縮に成功した。今後は ^{55}Fe ($T_{1/2}=2.7\text{ y}$) を用いて、キャリアフリーでの合成が可能か検討する予定である。

Productions of ^{52}Fe and ^{62}Zn and synthesis of iron- and zinc-hematoporphyrin complexes for PET imaging

KURIYAMA, A., OOE, K., KOMORI, Y., FUJISAWA, H., TAKAYAMA, R., KIKUTANI, Y., KIKUNAGA, H., NAKAI, K., TAKAHASHI, N., YOSHIMURA, T., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A.

2A10

PZC を用いた新規 ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータの開発

(明治大研究・知財戦略機構¹、東大 RIC²、原子力機構³)

○栗原雄一^{1,2}、野川憲夫²、橋本和幸³、小池裕也²、森川尚威²、井尻憲一²

【はじめに】 Re-188 ($T_{1/2} = 17.0$ h) は、がん治療に適したエネルギーの β 線 ($E_{\beta\text{max}} = 2.12$ MeV) および核医学イメージングに適した低エネルギーの γ 線 (155 keV) を放出する特性を持っており、 ^{188}W ($T_{1/2} = 69.4$ d) の β^- 壊変により生成する娘核種であるため、 ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータから得ることが出来る。しかし、親核種である ^{188}W は、 ^{186}W の二重中性子捕獲反応によって生成するため、その比放射能は低く、 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータなどで用いられているアルミナカラムでは、カラム容積が大きくなってしまふ。そのため、アルミナを用いた ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータでは、溶出した ^{188}Re の放射能濃度が低くなる問題点がある。我々は、 ^{188}Re 放射能濃度の高い溶液を簡便に得るために、タングステンの吸着容量がアルミナの数十倍以上あるジルコニウム系無機高分子 PZC (Poly Zirconium Compound) を用いた新規の小型 ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータの実用化を目指す。

【試料・実験】 PZC は (株)化研製で、実験には製造方法 (Lot. No. 090206 および 090217, 090619, BE-090819, BE-090901, BE-090909, BE-091022, BE-091130) の異なる製品を用いた。また、 ^{188}W は原子力機構製で、その化学形は WO_4^{2-} である。吸着実験は、反応開始前の溶液の pH を 7 前後とし、反応温度 90°C 一定、吸着時間 180 分間で行った。吸着実験中、30 分間隔で反応溶液の一部を採取し、pH および PZC への ^{188}W の吸着率を測定した。吸着率は、反応溶液を採取してから約 10 日後、 ^{188}Re からの γ 線を γ カウンタ (PerkinElmer, Cobra Quantum 5003) で測定し、反応開始前の放射能に対する割合で求めた。

【結果・考察】 PZC に対する 180 分後の ^{188}W の吸着率および反応溶液の pH の変化を Table 1 に掲げる。Lot. No. 090206 および 090217 の PZC では、90°C で 180 分間加熱すると、 ^{188}W の吸着率は 80% 以上であった。一方、Lot. No. 090619 および BE-090819, BE-090901, BE-090909, BE-091022, BE-091130 の PZC を用いて、90°C で 180 分間の吸着実験を行ったところ、 ^{188}W の吸着率はそれぞれ 40% および 60 - 80% であった。これは、製造方法の違いにより、PZC の物性が異なるためであると考えられる。

発表では、180 分後の ^{188}W の吸着率が 80% 以上であった PZC を用いて、 ^{188}W - ^{188}Re ジェネレータを作製し、生理食塩水を用いた無担体 ^{188}Re の溶出率についても報告する。

Table 1 Adsorption yield of ^{188}W to PZC after 180 minutes and variation of pH in reacting solution

Lot No.	Variation of pH	Adsorption yield of ^{188}W [%]
090206	8 → 2	80 - 90
090217	8 → 2	80 - 100
090619	7 → 1	35 - 40
BE-090819	7 → 5	75
BE-090901	7 → 4	60
BE-090909	6 → 2	70
BE-091022	6 → 1	70 - 80
BE-091130	5 → 1	80

本研究は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「先進的ながん診断・治療を実現する RI-DDS 開発研究」の成果である。

Study of the ^{188}W - ^{188}Re generator using PZC

KURIHARA, Y., NOGAWA, N., HASHIMOTO, K., KOIKE, Y., MORIKAWA, N. and IJIRI, K.

2B01

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究
(XXIII) ～ステンレス基板上に成膜したボロン膜中における水素同位体の化学的滞留挙動の解明～

(静岡大理放射研¹、核融合研²)○藤島徹生¹、小林 真¹、倉田理恵¹、押尾純也¹、鈴木優斗¹、濱田明公子¹、松岡和志¹、芦川直子²、相良明男²、大矢恭久¹、奥野健二¹

【緒言】核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では、真空容器内の不純物の除去及びプラズマへの不純物混入を抑制するため、ボロニゼーションが実施されている。この際にボロン膜には炭素や酸素等の不純物が混入することが予測されるとともに、プラズマから漏洩した高エネルギーのトリチウムが打ち込まれ、膜内でボロン及び混入した不純物と相互作用すると考えられる。さらに、真空容器材料であるステンレス(SS316)は容易に酸化膜を形成することが知られており、ボロニゼーション時に、酸化膜中の酸素がスパッタされ、ボロンと共に蒸着され、水素同位体の滞留挙動に影響を与えることが予想される。そこで本研究ではステンレス上に成膜したボロン膜とこれまで研究を実施してきたシリコン基板上中の水素同位体滞留挙動を比較し酸化膜による影響を解明するため、昇温脱離(TDS)法およびX線光電子分光(XPS)法を用いて評価した。

【実験】プラズマ化学気相蒸着法を用いてボロン膜をステンレスに不純物ガス(O₂,CO₂ etc...)を混入しないようにして成膜した。次に加熱処理を行った後、XPS 測定を行った。その後室温において、重水素イオン(D₂⁺)照射を、イオンフラックスを1.0×10¹⁸ D⁺ m⁻² s⁻¹とし、イオンフルエンスを1.0×10²² D⁺ m⁻² で行い、XPS 測定を行い、元素組成比及び化学状態を評価した。そして、重水素の滞留挙動を明らかにするために、昇温速度を0.5 K s⁻¹、昇温領域を室温から1000 K においてTDS 測定を行った。

【結果・考察】XPSの結果から、SS316 基板上に成膜したボロン膜の元素組成比はボロンが43%、酸素52%、炭素は5%であった。これまでの研究より、SS316基板上のボロン膜中での酸素とボロンの化学結合状態は、主にB₂O₃状態であり、その重水素の捕捉状態はB-O-D結合であることが示唆され、また、酸素量の多いボロン膜ではD₂⁺照射によりO-D結合を形成しても、更なるD₂⁺照射により重水素となって放出するということが考えられている。^[1] 図にD₂⁺照射した試料のD₂ TDSスペクトルを示す。これまでの研究から、このTDSスペクトルは、500 KはB-D-B結合、630KはB-D結合、780 KはB-O-D結合からのD₂脱離であると帰属されており、^[1] また、全体的に重水素滞留量はシリコン基板のデータと比べて著しく少ないという結果が得られた。以上のことより、SS316基板上のボロン膜では、酸化膜の影響からボロニゼーションする際に、ボロン膜中の酸素含有量が増加するので水素同位体滞留量が全体的に減少するということが示唆された。

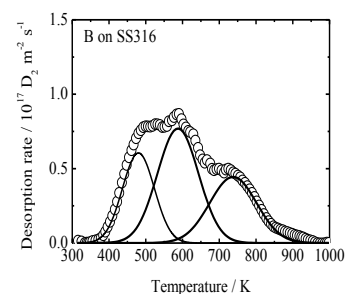


図 SS316 基板上に成膜したボロン膜に D₂⁺照射後のD₂ TDS スペクトル

[1] A. Yoshikawa, et al., J. Nucl. Mater. 367–370 (2007) 1527–1530.

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids(XXIII)
- Study of Retention Behavior of Hydrogen Isotopes in Boron Film Deposited on SS-316-
FUJISHIMA,T.,KOBAYASHI,M.,KURATA,R.,OSUO,J.,SUZUKI,M.,HAMADA,A.,MATSUOKA,K.,
ASHIKAWA,N.,SAGARA,A.,OYA,Y.OKUNO,K

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究
(XXIV) ～重水素-炭素-ヘリウムイオンを同時照射したタングステン中の
重水素の化学的挙動の解明～

(静岡大理放射研¹、核融合研²、九州大応力研³) ○川崎浄貴¹、倉田理江¹、
小林 真¹、押尾純也¹、鈴木優斗¹、濱田明公子¹、松岡和志¹、相良明男²、
吉田直亮³、大矢恭久¹、奥野健二¹

【緒言】現在、重水素(D)とトリチウム(T)を燃料とする D-T 核融合炉の研究が進められている。核融合炉には不純物排気のためにダイバータが設けられており、材料として損耗率が低く耐熱性に優れるタングステンと、特に熱負荷が高い部分への耐熱性と熱伝導性に優れる炭素繊維複合材(CFC)の併用が検討されている。ダイバータは直接プラズマに曝されるため、CFC 中の炭素がスパッタされ、プラズマより漏洩した高エネルギー水素同位体、ヘリウムなどとタングステンに同時照射され様々な相互作用を起こし、水素同位体滞留挙動に影響を与えると考えられる。トリチウムリサイクリングの観点から、各イオン同時照射下でのタングステン中の水素同位体滞留挙動解明は重要である。本研究では、タングステンに対し重水素イオン(D₂⁺)と炭素イオン(C⁺)、D₂⁺とヘリウムイオン(He⁺)の二種同時照射の結果から、各イオン種の重水素滞留挙動への影響を明らかにし、これらの結果から三種同時照射における重水素滞留挙動について検討した。

【実験】試料にはアライドマテリアル社製タングステン 10 mm^φ×0.5 mm^tを用いた。はじめに不純物除去を目的とした加熱処理を 1173 K にて 10 分間行った。その後、D₂⁺、C⁺、He⁺のフルエンスをそれぞれ 1.0×10²² D⁺ m⁻²、0.2×10²² C⁺ m⁻²、0.2×10²² He⁺ m⁻²、イオンエネルギーを打ち込み深さが等しくなるようにそれぞれ 3.0 keV D₂⁺、10 keV C⁺、3.0 keV He⁺として、室温にて各種の同時照射を行った。試料の化学状態評価のために光電子分光法(XPS)による測定を照射前後に行い、重水素の滞留挙動評価のために昇温脱離法(TDS)による測定を行った。

【結果・考察】図に各種イオン同時照射試料における D₂ TDS スペクトルを示す。図より、D₂⁺-He⁺同時照射試料は D₂⁺単独照射試料と同様に 400-600 K にピークを持つが、重水素滞留量は増加した。これは試料固有の欠陥(結晶粒界及び格子間サイト等)に加え、He⁺照射による照射欠陥が同様の重水素脱離温度の捕捉サイトとして存在しているからであると考えられた^[1]。D₂⁺-C⁺同時照射試料は他と異なり、750 K および 950 K にもピークが見られた。これらはそれぞれ C⁺照射による照射欠陥および C-D 結合として捕捉された重水素の脱離であると考えられた^[2]。D₂⁺-C⁺-He⁺同時照射試料では、重水素脱離温度領域は D₂⁺単独、D₂⁺-He⁺同時照射試料と同様であり、750 K、950 K のピークは見られず、重水素滞留量は二種同時照射試料に比べ少なかった。また、XPS の結果から、三種同時照射試料にて D₂⁺-C⁺同時照射試料と比較して C-C 結合の減少が見られた。このことから照射された He⁺によるスパッタリングが C-C 結合形成を抑制し C-D 結合による捕捉が減少すること、また C⁺照射による照射欠陥への重水素の滞留にも影響を与えることが示唆された。

[1] H.T.Lee *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **363** (2007) 898.

[2] M. Kobayashi *et al.*, *Phys. Scr.* **T138** (2009) 014050.

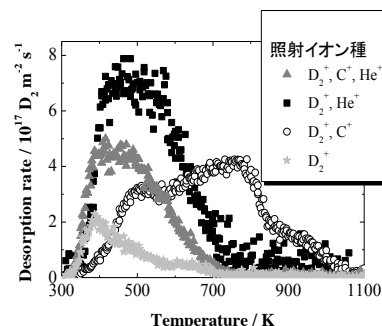


図 各同時照射での D₂ TDS スペクトル

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids(XXIV) ~Elucidation of chemical behavior of deuterium in tungsten under simultaneous energetic triple ion (C⁺, D₂⁺ and He⁺) implantation

KAWASAKI, K., KURATA, R., KOBAYASHI, M., OSUO, J., SUZUKI, M., HAMADA, A., MATSUOKA, K., SAGARA, A., YOSHIDA, N., OYA, Y., OKUNO, K.

2B03

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究 (XXII)

— γ 線照射した酸化リチウム中における照射欠陥消滅過程に関する研究—

(静岡大理放射研¹、京大炉²)○宮原祐人¹、小林 真¹、倉田理江¹、押尾純也¹、鈴木優斗¹、濱田明公子¹、松岡和志¹、藤井俊之²、山名元²、大矢恭久¹、奥野健二¹

【緒言】重水素(D)及びトリチウム(T)を燃料とするD-T核融合炉において、トリチウムは、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 及び ${}^7\text{Li}(n, n'\alpha)\text{T}$ の核反応により生成する。そのため、ブランケットにはトリチウム増殖材としてリチウム酸化物の導入が検討されている。トリチウム生成時、リチウム酸化物中では中性子等の照射や生成した反跳粒子の衝突により照射欠陥が衝突過程および電子励起過程により複合的に生成し、その欠陥中にトリチウムが様々な化学形で存在し、欠陥消滅に伴い放出する事が予想されている^[1]。そのため、固体トリチウム増殖材中におけるトリチウムの化学的挙動の解明のためには照射欠陥の消滅過程の理解が重要となる。しかし、欠陥の消滅過程は、欠陥の集合や対となる欠陥の再結合等の過程が複雑に起こりえることが予想される。そこで本研究では、トリチウム増殖材の基礎となり得る酸化リチウムを用いて照射欠陥消滅の基礎的な知見を得るために、 γ 線照射により形成した照射欠陥消滅挙動を、電子スピン共鳴(ESR)測定法を用いて測定、調査した。

【実験】試料として Li_2O ペブル(0.8 mm ϕ 、川崎重工株式会社製)を用い、He減圧下で加熱処理後、京都大学原子炉実験所にてコバルト $60({}^{60}\text{Co})$ γ 線照射装置を用いて照射線量を300 kGyまで γ 線照射を行った。照射後、等時加熱アニーリング実験として、室温から723 Kまで25 Kごとに5分間加熱し、液体窒素温度でのESR測定および加熱を繰り返し行った。次に、等温加熱アニーリング実験として、等時加熱アニーリング実験の結果より決定した照射欠陥消滅温度領域中の448 K、473 K、523 K、548 K、573 Kの5点で最大8時間の加熱を行い、各アニーリング時間での加熱後にESR測定を液体窒素温度にて行った。

【結果・考察】 γ 線照射前後のESRスペクトルから、 γ 線照射により酸化リチウム中に F^+ -centerと O^- -centerの形成が確認された。図に γ 線照射した酸化リチウムの等時加熱アニーリング実験における、各照射欠陥のピーク強度変化を示す。アニーリング温度の上昇に伴い F^+ -centerと O^- -centerの減少が確認された。 F^+ -centerと O^- -centerはFrenkel対の関係であるため、再結合過程により同様の消滅過程をすると考えられた^[2]。しかし、得られた F^+ -centerの消滅過程は O^- -centerと異なり2段階の過程により進行することから、 F^+ -centerの一部は加熱により集合しF-center集合体を形成したと思われた^[3]。さらに、等温加熱アニーリング実験より、照射欠陥の再結合の活性化エネルギーを0.36 eVと算出した。

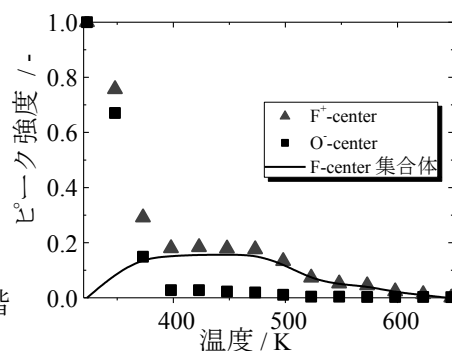


図 γ 線照射した Li_2O における等時加熱アニーリング実験結果

[1] K. Okuno et al., *J. Nucl. Mater.* **32** (1986) 138.

[2] V. Grishmanov et al., *Fus. Eng. Des.* **39** (1998) 685.

[3] H. Moriyama et al., *J. Nucl. Mater.* **179-181** (1991) 839-842.

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (XXII)- Annihilation behavior of irradiation defects generated in gamma-ray irradiated lithium oxide- MIYAHARA, Y., KOBAYASHI, M., KURATA, R., OSUO, J., SUZUKI, M., HAMADA, A., MATSUOKA, K., FUJII, T., YAMANA, H., OYA, Y., OKUNO, K.

【はじめに】

リチウムイオン電池正極材料としては LiCoO_2 と LiNiO_2 が用いられているが、環境負荷が大きいことや埋蔵量が少ないなどの理由で、米国やカナダで既に鉄を主成分とする LiFePO_4 (オリビン型) が用いられている。然しながら、 LiFePO_4 (オリビン型) の合成は N_2 ガスや Ar ガスなどの不活性ガス中で行う必要がある。岡田ら^{1,2} は、鉄粉とリン酸 (P_2O_5) の混合物に水を加えたものをボールミルに入れ、これを空気中で 24 時間ミリングすることにより非晶質の FePO_4 を作成し、これを適度に熱処理してリチウムイオン電池正極材料を開発した。この FePO_4 を用いた電池を 2.0 V まで放電した後、電池から Ar 雰囲気中で正極を取り出し、ラミネート加工したものを室温でメスバウアー測定すると Fe^{III} はすべて Fe^{II} に還元される。次にこの正極を電池に戻し、4.0 V まで充電した後にメスバウアー測定すると Fe^{II} はすべて Fe^{III} に酸化される。本研究では、導電性 LiFeVPO_x ガラスおよび Fe の一部を他の金属に置換した導電性ガラスを新規正極活物質として開発した。リチウムイオン電池の充放電後にメスバウアー測定することにより、新規正極活物質のナノ構造と充放電特性の相関を明らかにした。

【実験】

Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5 の必要量を 1000 °C で 1 h 熔融後、銅板で急冷することにより均質な導電性 LiFeVPO_x ガラス³⁾ を作成した。これを適度に再加熱したものを新規正極活物質とした。メスバウアー測定は $^{57}\text{Co(Rd)}$ を線源として室温で定加速度法により行った。

【結果と考察】

LiFeVPO_x ガラスを正極活物質とするリチウムイオン電池の放電後 (~2.0 V) のメスバウアースペクトルを Fig. 1(top) に示す。ここでは当初 100 % であった Fe^{III} の 77 % が Fe^{II} ($\delta: 1.14 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta: 2.17 \text{ mm s}^{-1}$) に還元され、 Fe^{II} は $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ 八面体を形成している。

Fig. 1(bottom) には 4.0 V まで充電した後のスペクトルを示す。ここでは $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ 八面体の面積強度が 88 % となり、 δ と Δ の値はそれぞれ 0.43 および 0.53 mm s^{-1} であった。

リチウムイオン電池を放電すると Li^+ イオンと電子が正極に提供され、 Fe^{III} は Fe^{II} に還元される。一方、充電すると Li^+ と電子は正極から放出され、 Fe^{II} は Fe^{III} に酸化される。このように、メスバウアー分光法は充放電における正極の酸化還元反応を定量的に評価する上で極めて有効である。今後、原子核をプローブとするこの手法が資源・エネルギー問題の解決のため積極的に活用されることを願っている。

References

- [1] S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga and T. Nishida, *J. Power Sources*, **146** (2005) 570.
 [2] T. Shiratsuchi, S. Okada, J. Yamaki and T. Nishida, *J. Power Sources*, **159** (2005) 268.
 [3] T. Nishida, Y. Yoshida, Y. Takahashi, S. Okada and J. Yamaki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **275** (2) (2008) 417.

Mössbauer Spectra of New Cathode Active Material for Lithium Ion Battery
 NISHIDA, T.

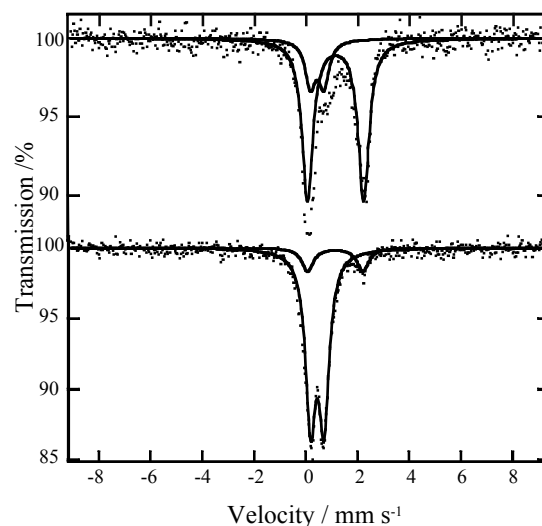


Fig. 1. Room temperature Mössbauer spectra of cathode active material, LiFeVPO_x glass, for lithium ion battery, measured after discharge (top) and charge (bottom).

2B05

ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln = Dy, Yb) および CeO₂-Gd₂O₃系固溶体の結晶構造とメスバウアースペクトル

(東邦大理¹, 原子力機構先端基礎研²)○高橋 正¹, 今井和貴¹,
松川史郎¹, 山本悦嗣², 中村彰夫²

【はじめに】ホタル石型構造をとる M^{IV}O₂ に Ln₂O₃ が固溶するとき金属イオンの価数の違いによる酸素欠陥 V_Oが生じる。これがランダム (F相) か秩序化するか (C相) は, MO₂-Ln₂O₃系固溶体 M_{1-y}Ln_yO_{2-y/2} の性質を考える上で重要な基本的な知見である。これまでも様々な研究者が構造の研究を行なっているが, 全領域に関して長距離構造を粉末 X線回折 (XRD) で, 局所構造をメスバウアースペクトルから明らかにすることを目的に行なった。

【実験】試料: ZrO₂-LnO_{1.5} (Ln = Dy, Yb) は LnO_{1.5} はモル分率 y が 0.04~0.98 の範囲で 0.02 刻みで, CeO₂-GdO_{1.5} は y が 0.05 から 0.95 まで 0.05 刻みで作製した。共沈させた Zn-Ln 硝酸塩を 800 °C で仮焼成後, 1450 °C, 12 h の焼成を 2 回繰り返した。

測定: XRD の測定は JDX3530K により Cu K_α線を用いて 10° ≤ 2θ ≤ 110° の範囲を測定した, 高角の K_{α1} による反射を用いて格子定数を決定した。¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルは, ¹⁵¹Eu/¹⁵⁴SmPd₃ (231 MBq; JRR-3 で中性子照射をして作製) を線源として 12 K で 86.5 keV の γ 線を検出することで測定した。試料の吸収体厚みは原則として 110 mgGd cm⁻²とした。

【結果と考察】組成による格子定数の変化を Fig. 1 に示した。純粋な ZrO₂ は単斜晶系であるが, 異種金属イオンを固溶するとホタル石型構造をとり V_O はランダムに存在する (F相)。 y が大きくなると V_O が立方体の体対角方向 (8b site) と面对角方向 (24d site) に秩序化する (C相)。C-LnO_{1.5} はその極限である。Fig. 1 にはこれらの相も示した。Zr-Dy 系は幅広い y の範囲で固溶体を形成し, 特に F相が 0.12 ≤ y ≤ 0.65 の広い範囲で観測され, これは Zr-Gd 系の 0.18 ≤ y ≤ 0.62 よりも広い。Zr-Yb 系では 0.10 ≤ y ≤ 0.42 で F相がみられた。0.42 ≤ y ≤ 0.80 で δ 相と呼ばれる Zr₃Yb₄O₁₂ が混在する。この相では Zr 原子の 1/3 が 6 配位サイトに秩序化している。このような相が Zr-Dy 系でも出現する可能性があるが, この試料では見られなかった。Ce-Gd 系では混合相は現れず, $y = 0.30$ で F型から C型に変化した。

Ce-Gd 系の ¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルからは, C相では y が 1 から小さくなるにつれ Gd は 24d サイトを優先的に占め, $y = 0.50$ 付近では, 24d サイトしか観測されなかった。0.30 ≤ y ≤ 0.5 ではスペクトルに本質的な違いはなく, X線的には C相であるが, 局所構造は F相と違いがないことが明らかになった。また C相の 8b サイトは y の減少に伴い, 配位構造の歪みが増加することが分かった。

Crystal structures and Mössbauer spectra of ZrO₂-LnO_{1.5} (Ln = Dy, Yb) and CeO₂-GdO_{1.5} solid solutions

TAKAHASHI, M.; IMAI, K.; MATSUKAWA, S.; YAMAMOTO, E.; NAKAMURA, A.

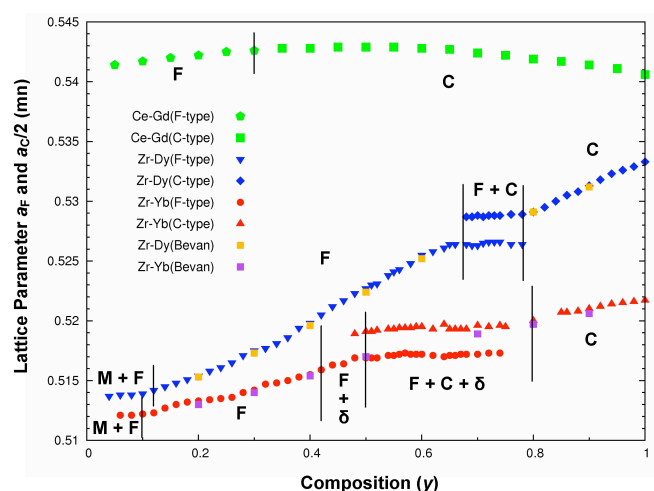


Fig. 1 Variation of lattice parameter with y in Zr_{1-y}Dy_yO_{2-y/2}, Zr_{1-y}Yb_yO_{2-y/2}, Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}. (M): monoclinic, (F): fluorite, (C): C-type solid solution.

2B06

ペロブスカイト型マンガン酸化物の超微細場測定

(金沢大理工¹、金沢大院自然²、原子力機構加速器³、原子力機構先端基礎研⁴、京都大原子炉⁵) ○佐藤 渉¹、南 大地²、長 明彦³、佐藤哲也⁴、大久保嘉高⁵

【はじめに】ペロブスカイト型マンガン酸化物 (AMnO_3) は超巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示すことで知られている。CMR とは磁気転移にともなって電気抵抗が急変する現象であり、これまでに最大で $10^5 \sim 10^6$ 倍もの変化を示す化合物が報告されている。マンガン酸化物を機能性材料として応用するためには、バルクの物性情報に加えて磁気特性を微視的に調べるのが重要となる。本研究ではマンガン酸化物の中でも比較的大きな CMR 効果を示す $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c \sim 245 \text{ K}$) を研究対象とし、プローブとなる極微量の放射性核種を試料に導入して、 γ 線摂動角相関法によってプローブ核位置での超微細場を測定した。先行研究において、A サイトに導入した ^{140}Ce ($\leftarrow^{140}\text{La}$) 核位置における Mn からの transferred field を測定することに成功しているが[1]、この磁場が Ce イオンの 4f 電子のスピン偏極を介するものか否かは明らかになっていない。そこで本研究では、 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) を試料に導入して局所場を測定し、非磁性のプローブ核位置での transferred field の有無を調べることを目的として実験を行った。

【実験】試料の $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ は以下の固相反応で合成した。原料の La_2O_3 、 MnO_2 、および CaCO_3 を当該量秤量して十分に混合し、1273 K での仮焼結後に再び混合・錠剤成型して 1473 K で焼結した。その後、粉末 X 線回折法と磁化測定により目的の試料が合成されていることを確認した。試料への ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブの導入には、1) 原子力機構タンDEM加速器施設において $^{96}\text{Mo}(^{19}\text{F}, \text{xpyn})$ 反応で生成された質量数 111 の核種 (^{111}In 、 ^{111}Sn 、 ^{111}Sb) を JAEA-ISOL により分離して 30 kV で照射する方法と、2) 無担体の ^{111}In の塩酸溶液を試料に滴下する 2 種類の方法をとった。格子欠陥を修復するため、両方法ともにプローブの導入後に試料を焼鈍した。摂動角相関測定には BaF_2 シンチレータによる従来の 4 検出器法を採用し、室温以下におけるスペクトルの温度変化を調べた。

【結果】Fig. 1 に室温における $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) の摂動角相関スペクトルを示す。このスペクトルは、上述の質量数 111 の核種をビームでイオン注入する方法で得られたものである。照射後に熱処理することによってプローブ環境の均一化を図ったところ、スペクトルに周期的な振動成分が現れた。常磁性領域での測定温度であるため、内部磁場を考慮せずプローブ核位置での電場勾配のみを仮定してフィッティングを行った。スペクトルの大きな damping は、電気四重極相互作用の周波数に分布を導入することでデータを再現している。さらに常磁性-強磁性転移点以下で測定したが、 ^{140}Ce プローブの場合と結果が異なり、スペクトルに顕著な温度変化は見られなかった。本講演では、 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブの占有サイトならびに transferred field の効果について議論する。

【参考文献】

[1] W. Sato *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **8**, 89 (2007)

Observation of local fields in a perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
SATO, W., MINAMI, D., OSA, A., SATO, T. K., OHKUBO, Y.

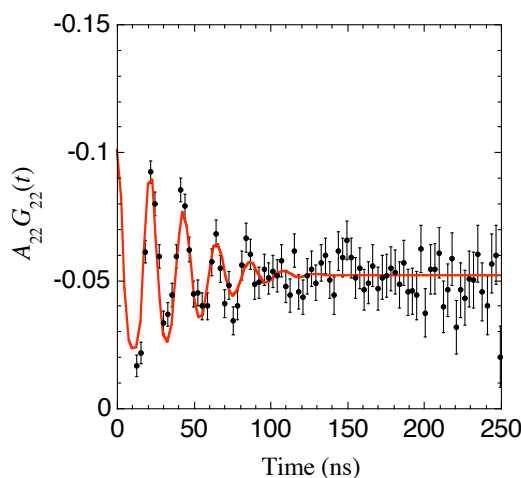


Fig. 1. TDPAC spectrum of ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ at room temperature.

【はじめに】 マグマは、上部マントル内で発生し上昇して、いったん地殻内のマグマ溜まりに蓄えられた後、結晶分化作用などの過程を経て地表に噴出すると考えられている。これまでに、世界のいくつかの火山からの 100 年以内の噴出物において、 $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} < 1$ および $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} > 1$ の放射能強度比が観測されている¹⁾³⁾。この放射能強度比は、マグマ溜まりからの ^{222}Rn の散逸による ^{210}Pb の減衰 ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} < 1$) およびマグマ溜まり内での ^{222}Rn の集積による ^{210}Pb の蓄積 ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} > 1$) によるものと考えられている¹⁾³⁾。日本の火山からの噴出物では、 $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ 放射能強度比の観測はほとんど行われていない。我々は、本邦火山噴出物について、 $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ 放射能強度比の観測を行った。

【試料・実験】 試料には、1993 年に雲仙火山 (普賢岳) で形成した溶岩ドームの破砕物、桜島火山の 1976 年および 1977 年、1978 年の噴火による降下軽石、桜島火山から 1779 年および 1946 年に流出した溶岩流、伊豆大島火山から 1421 年に流出した溶岩流を用いた。試料は、粗粉碎した後、脱イオン水で超音波洗浄を行い、ボールミルを用いて精粉碎した。試料中の ^{226}Ra は、ブリキ製の測定容器に試料を入れて密封し、子孫核種が放射平衡に達するまで 30 日以上保管した後、 ^{214}Pb からのガンマ線 (351.9 keV) を分析線として、ガンマ線スペクトロメトリにより定量した。一方、試料中の ^{210}Pb は、底面 (検出器に向ける面) にマイラー™ 膜を貼ったアクリル製の測定容器に試料を充填し、 ^{210}Pb からのガンマ線 (46.5 keV) を分析線として、ガンマ線スペクトロメトリにより定量した。

【結果・考察】 桜島火山からの 1779 年の噴出物では、 $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ 放射能強度比は 1.0 であった。雲仙火山からの 1993 年の噴出物では、 ^{210}Pb が少ない $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} < 1$ の放射能強度比が観測された。桜島火山からの 1946 年および 1976 年、1977 年、1978 年、伊豆大島火山からの 1421 年の噴出物では、 ^{210}Pb が多い $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} > 1$ の放射能強度比が観測された。 $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} < 1$ の放射能強度比は、マグマ溜まりからの ^{222}Rn の散逸による ^{210}Pb の減衰が原因であると考えられる¹⁾。一方、 $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} > 1$ の放射能強度比は、マグマ溜まり内において集積した ^{222}Rn からの ^{210}Pb の蓄積が原因であるとも考えられるが³⁾、噴出から数百年以上経過している試料においても $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} > 1$ が観測されたことや、同時に ^{137}Cs も検出されたことから、大気中の ^{210}Pb の降下が原因であると考えられる。

Table 1 ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{137}Cs data for the products from Unzen, Sakurajima and Izu-Oshima volcanoes

Volcano	Sample identification	Eruption year	Activity concentration [mBq g ⁻¹]			Activity ratio $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
			^{137}Cs	^{226}Ra	^{210}Pb	
Unzen	TF93040103	1993 AD	n. d.	26.4 ± 0.6	24.5 ± 1.1	0.93 ± 0.05
Sakurajima	TF82100606	1779 AD	n. d.	19.6 ± 0.4	26.4 ± 0.6	1.02 ± 0.05
	TF82101603	1946 AD	1.11 ± 0.09	16.5 ± 0.3	36.3 ± 1.4	2.20 ± 0.09
	SA76051301-A	1976 AD	n. d.	17.2 ± 0.6	19.0 ± 0.8	1.11 ± 0.06
	77/7/20	1977 AD	n. d.	16.6 ± 0.6	17.8 ± 0.7	1.07 ± 0.06
	KS781221-1	1978 AD	n. d.	15.6 ± 0.5	19.4 ± 0.8	1.24 ± 0.07
Izu-Oshima	OSM050517-01	1421 AD	5.00 ± 0.13	3.13 ± 0.21	11.6 ± 0.5	3.72 ± 0.29

参考文献

- 1) P. -J. Gauthier and M. Condomines, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **172**, 111-126 (1999)
- 2) S. Turner, S. Black and K. Berlo, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **227**, 1-16 (2004)
- 3) M. Condomines, O. Sigmarsson and P. J. Gauthier, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **293**, 331-338 (2010)

Activity ratio of $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ in the volcanic products
KURIHARA, Y., KOIKE, Y. and SATO, J.

2B08

放射性核種による宝石サンゴの成長速度の推定

(放医研環境影響¹、高知大海洋施設²、産総研地質情報³)

○山田正俊¹、岩崎 望²、鈴木 淳³、鄭 建¹

【はじめに】

宝石サンゴは、古くから数珠やお守りなどの宗教的用途や宝飾品として利用されてきた。地中海では古代から採取が行われており、2万5千年前のドイツの遺跡の出土品等に残っている。宝石サンゴは、名前が同じ「サンゴ」なので造礁サンゴとよく混同されるが、分類学上刺胞動物門花虫綱八放サンゴ亜綱ヤギ目サンゴ科に属し、熱帯・亜熱帯の浅海域でサンゴ礁を形成する造礁サンゴとは亜綱のレベルで異なっている動物である。造礁サンゴとは異なり、その生息水深は幅広く、数10mから1500mくらいである。例えば日本産アカサンゴは100mから200m、ミッドウェー産深海サンゴは1000mから1500mである。さらに、造礁サンゴとは骨格を形成する炭酸カルシウムの結晶形が異なり、高マグネシウム方解石の骨格を持つ。高知・鹿児島・沖縄・小笠原などの日本近海から台湾、北部南シナ海、さらには、ミッドウェーやハワイ近海および地中海に分布していることが知られている。成長の過程で骨格に環境変動を記録している可能性があり、過去の地球環境を復元することを期待できるが、宝石サンゴを対象とした研究はほとんど行われていない。特に、宝石サンゴの成長速度に関するデータは極めて少ない。そこで本研究では、放射性核種を用いて骨軸の肥大成長速度を推定することを目的とした。

【実験】

本研究では、日本近海から採取したモモイロサンゴ、シロサンゴ、アカサンゴ、深海サンゴを試料として用いた。モモイロサンゴおよびアカサンゴは、沖縄本島～石垣島にかけての海域において、水深200-300m付近から採取した。シロサンゴは、高知県室戸岬沖の水深100mから、また、深海サンゴは小笠原諸島付近の海域の水深1420-1620mにおいて採取したものである。また、参考としたウミタケは天皇海山～沖ノ鳥島にかけての海域において、水深700m付近から採取した。分析用切削試料は、成長軸から成長輪を横切る方向に精密サンプリングを施した。化学的収率モニターとして²⁰⁹Poを加えて切削試料を硝酸で溶解し、銀板上に電着後、PIPS検出器付α線スペクトロメータを用いて²¹⁰Poを測定した。

【結果】

日本近海産アカサンゴの²¹⁰Pb濃度の鉛直分布を図1に示す。²¹⁰Pb濃度は骨軸表面から内部に向かって指数関数的に減少するという分布を示した。この結果から骨軸肥大成長速度は、1年で0.22mmと非常に遅いことがわかった。この速度は、大人の小指ほどの太さになるのに50年位かかるということである。宝石サンゴの成長速度に関するデータはほとんどなかったが、このように放射性核種の²¹⁰Pbを用いて宝石サンゴの成長速度を推定することが可能となった。

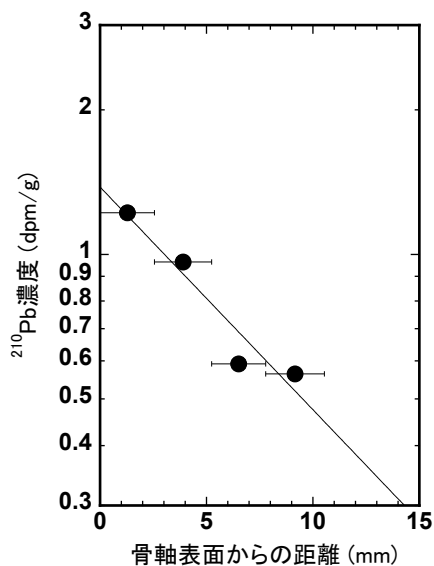


図1 ²¹⁰Pb濃度の鉛直分布

Determination of the growth rate of precious corals using the natural radionuclide
YAMADA, M., IWASAKI, N., SUZUKI, A., ZHENG, J.

2B09

p 核 Sm-146 元素合成における核反応

(筑波大加速器¹、金沢大理²、金沢大理工³、金沢大 LLRL⁴、高エネ研⁵、京大原子炉⁶、東北大電子光セ⁷、阪大院理⁸、Hebrew Univ.⁹)

○木下哲一¹、森田祐一郎²、横山明彦³、浜島靖典⁴、榎本和義⁵、八島浩⁶、関本俊⁶、廣瀬健太郎⁷、大槻勤⁷、高橋成人⁸、Michael Paul⁹

現在の我々の身の回りを構成する原子番号が約 40 以上の安定同位体の中に 35 核種の中性子不足核が同位体存在度~1%以下で存在している。これらの核種は中性子の捕獲反応では元素合成されない p 核として知られ、 10^9K 以上の温度下で中性子やプロトンのなどの粒子の放出反応と捕獲反応により生成する。 ^{146}Sm もその寿命のため現在は存在しない p 核のひとつで、娘核種の同位体異常から太陽系初期の存在量が知られている。一方、 ^{146}Pm は 34% が ^{146}Sm に壊変するので、 ^{146}Sm の生成経路には ^{146}Pm を通る経路も考えられる。元素合成温度下での生成率 $\langle\sigma\rangle$ は $[\Phi(E,T) \times \alpha(E)] dE$ で表されるが、ここで $\Phi(E,T)$ は粒子のエネルギースペクトルを示し、粒子の放出反応ではプランクの黒体放射、粒子の捕獲反応ではマクスウェル分布を用いる。また $\alpha(E)$ は核反応断面積を示す。本研究では、 ^{146}Sm の元素合成の熱核反応に着目し、元素合成温度下での生成率や経路を考えるために $^{146}\text{Nd}(p,n)^{146}\text{Pm}$ 、 $^{147}\text{Sm}(\gamma,n)^{146}\text{Sm}$ 、 $^{147}\text{Sm}(\gamma,p)^{146}\text{Pm}$ 反応の断面積測定を行い、より精度の高い生成率の議論を目指した。

アルミホイルに ^{146}Nd 濃縮同位体を分子電着したターゲットを複数枚重ね、大阪大学核物理研究センターにてプロトンの照射を行った。また東北大電子光理学研究センターと京都大学原子炉実験所の電子ライナックを用いて、最大エネルギー 10-50 MeV の制動放射線を利用してそれぞれ ^{147}Sm 濃縮同位体を照射した。照射試料について、 γ 線測定により ^{146}Pm 放射能を定量し、また Argonne National Laboratory にて ^{146}Sm -AMS を行い $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ 比を定量した。これらの測定から核反応断面積を求めた。

図 1 に $^{146}\text{Nd}(p,n)^{146}\text{Pm}$ 核反応断面積を NON-SMOKER コードを用いた計算値と共に示した。本研究により入射エネルギーが 3.5 MeV 以上の $^{146}\text{Nd}(p,n)^{146}\text{Pm}$ 核反応断面積が明らかとなり、核反応断面積の 3.5-13.0 MeV の領域をガウス関数でフィッティングして得られた元素合成温度下での $^{146}\text{Nd}+p \rightarrow ^{146}\text{Pm}$ の生成率と温度の関係が図 2 のように得られた。 $^{147}\text{Sm}(\gamma,n)^{146}\text{Sm}$ と $^{147}\text{Sm}(\gamma,p)^{146}\text{Pm}$ 反応でも同様な解析を行った。これらの生成率を比べることにより主な生成経路が定量的に議論できるようになった。

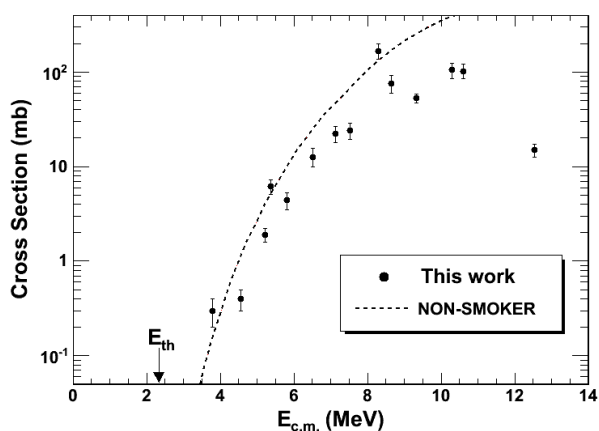


図 1 $^{146}\text{Nd}(p,n)^{146}\text{Pm}$ 核反応断面積

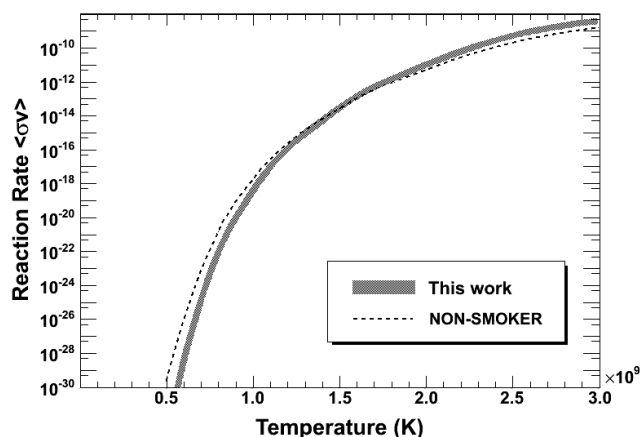


図 2 $^{146}\text{Nd}+p \rightarrow ^{146}\text{Pm}$ における温度と反応速度の関係

Nuclear reaction rates for nucleosynthesis of the p-nucleus Sm-146

KINOSHITA, N., MORITA, Y., YOKOYAMA, A., HAMAJIMA, Y., MASUMOTO, K., YASHIMA, H., SEKIMOTO, S., HIROSE, K., OHTSUKI, T., TAKAHASHI, N., PAUL, M.

2B10

放射性炭素を用いた十勝川水系における溶存有機物の移行挙動研究

(金沢大 LLRL¹、神戸大農²、原子力機構青森セ³、国環研化学⁴、佐賀大総合分析セ⁵)○長尾誠也¹、藤嶽暢英²、田中孝幸³、荒巻能史⁴、児玉宏樹⁵、山本政儀¹、内田昌男⁴、柴田康行⁴

【はじめに】近年の土地利用改変に伴い、河川流域土壌の流出、土壌有機物の分解等が進行し、生態系への影響評価が重要な検討課題と考えられている。そのため、河川流域から供給される溶存有機物の特徴を明らかにし、その供給機構、流域環境との関連性を把握することが必要不可欠である。本研究では、溶存有機物の大部分を占める腐植物質の放射性炭素と炭素安定同位体比に着目し、北海道十勝川上流、中流および下流で採取した試料について分析した結果を報告する。

【実験】河川水中の溶存腐植物質は、北海道の十勝川上流の共栄橋において 2004 年と 2005 年の 6 月、下流の茂岩橋では 2003 年 9 月と 2005 年 6 月、十勝川中流に位置する支流の小河川、売買川では 2005 年 6 月に DAX-8 樹脂等を用いて河川水から分離した。DAX-8 樹脂に吸着した腐植物質は水酸化ナトリウムで脱離させ、塩酸で pH 1 に調整し、沈殿するフミン酸と溶液に溶存するフルボ酸に分離した。フルボ酸は再度 DAX-8 樹脂に吸着させ、その他の有機物と分離し、陽イオン交換樹脂、浸透膜を用いて精製した。最終的には、真空凍結乾燥により粉末状の試料を得た。

C-14/C-12 の測定は、日本原子力研究開発機構青森研究開発センターむつ事務所、及び国立環境研究所の加速器質量分析計を使用した。測定した値は $\Delta^{14}\text{C} = (((\text{pMC}/100) - 1) \times 1000)$ として表した。また、C-13/C-12 の測定は、質量分析計により $\delta^{13}\text{C}$ 値として表した。腐植物質の炭素・水素・窒素含量は元素分析計により測定した。

【結果と考察】十勝川水系の河川水フミン酸(HA)とフルボ酸(FA)試料の測定結果は図 2 に示した。十勝川河川水の腐植物質は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-27.7 \sim -26.5\text{‰}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は $-247 \sim +23\text{‰}$ と比較的大きな変動幅を示した。河川水のフルボ酸はフミン酸に比べて $\delta^{13}\text{C}$ 値は低く、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は高い傾向であった。上流の共栄橋では $\Delta^{14}\text{C}$ 値がプラスであり、核実験以後の有機物が流域から供給されていることを示唆している。また、十勝川下流の腐植物質の $\Delta^{14}\text{C}$ 値はフミン酸とフルボ酸ともに上流に比べて低く、支流の売買川が一番低い値であった。このことは、上流から下流に流下するまでに、比較的古い腐植物質の河川への供給量が増加することが考えられる。



図 1 十勝川水系における観測地点

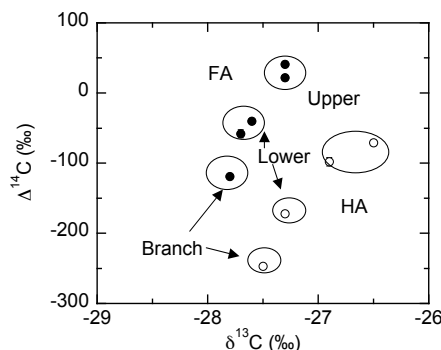


図 2 十勝川河川水フミン酸とフルボ酸の $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ 値

Study on transport of dissolved organic matter in the Tokachi River system using radiocarbon. NAGAO, S., FUJITAKE, N., TANAKA, N., ARAMAKI, T., KODAMA, H., YAMAMOTO, M., UCHIDA, M., SHIBATA, Y.