

# 研究発表要旨

## 2日目

9月26日(土)

2A01-2A07 A会場

2B01-2B07 B会場

## 2A01

### $^{208}\text{Pb} + ^{48,50}\text{Ti}$ 反応における中性子欠損 Rf 同位体の合成

(理研仁科セ<sup>1</sup>、新潟大院自然<sup>2</sup>、新潟大理<sup>3</sup>)○青野竜士<sup>1,2</sup>、後藤真一<sup>2</sup>、加治大哉<sup>1</sup>、森本幸司<sup>1</sup>、羽場宏光<sup>1</sup>、村上昌史<sup>2</sup>、大江一弘<sup>2</sup>、工藤久昭<sup>3</sup>

#### 【緒言】

我々のグループでは、核分裂機構の解明を目的として、超重核の自発核分裂特性に関するより詳細な知見を得るため、自発核分裂性核種の同位体が比較的多い Rf を対象とした核分裂特性の系統的な研究を計画している。既知の Rf 同位体の中で中性子欠損側の末端部に位置する  $^{253}\text{Rf}$  と  $^{254}\text{Rf}$  は、半減期がそれぞれ  $48_{-10}^{+17} \mu\text{s}$  と  $23_{-3}^{+3} \mu\text{s}$ [1] と比較的似ており、自発核分裂性核種の同定という実験的な難しさを考慮すると、これらの核種が同一核種である可能性が否定できない。そこで本研究では、短寿命自発核分裂の測定に向けたテスト実験として、 $^{208}\text{Pb} + ^{48,50}\text{Ti}$  反応により生成する中性子欠損 Rf 同位体の壊変事象を低バックグラウンド環境下で測定し、それらの壊変特性を確認した。

#### 【実験】

実験は理化学研究所の重イオン線形加速器 (RILAC) と気体充填型反跳分離装置 (GARIS) を用いて行った。Rf 同位体は  $^{208}\text{Pb}(^{48}\text{Ti}, xn)^{256-x}\text{Rf}$  および  $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, xn)^{258-x}\text{Rf}$  反応により合成した。 $^{48}\text{Ti}$  ビームは、ターゲット中心におけるエネルギーが  $E_{\text{lab}} = 224.7\text{--}239.2 \text{ MeV}$  で、平均電流は約  $350 \text{ pA}$  であった。 $^{50}\text{Ti}$  は  $E_{\text{lab}} = 203.5\text{--}270.0 \text{ MeV}$  で、約  $570 \text{ pA}$  であった。ターゲットは炭素箔 ( $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) に  $^{208}\text{Pb}$  (約  $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) を蒸着させ、直径  $30 \text{ cm}$  の回転円盤に 16 個取り付け、 $2000 \text{ rpm}$  で回転させた。本実験では、ターゲットのビーム上流側に Al デグレーダーを取り付け、加速エネルギーを変えることなく 4 種類のエネルギー (Al 厚 0, 0.8, 2.0,  $3.0 \mu\text{m}$  に相当) で反応を観測することができるように、加治らが開発したターゲット ID システム[2]を採用した。これにより、GARIS を通過して検出したイベントがどのターゲットに由来するものかを対応付けることができる。生成核は GARIS (He ガス圧  $73 \text{ Pa}$ , 磁気剛性  $2.05 \text{ T m}$ ) によってビームや副生成物から分離され、GARIS 焦点面に設置した位置感応型検出器 (PSD) とそれを取り囲む半導体検出器 (SSD) で崩壊事象を観測した。

#### 【結果】

予備的な結果では、 $^{208}\text{Pb}(^{48}\text{Ti}, xn)$  反応において、 $^{253}\text{Rf}$  の自発核分裂事象として 11 事象、 $^{254}\text{Rf}$  として 2 事象観測された。半減期はそれぞれ約  $20 \mu\text{s}$ 、約  $12 \mu\text{s}$  となり過去に報告されている半減期[1, 3]と同程度のオーダーであった。発表では、さらに詳細な解析結果について報告する。

#### 【参考文献】

- [1] F. P. Heßberger *et al.*, *Z. Phys. A* **359**, 415 (1997).
- [2] D. Kaji *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. A* **792**, 11 (2015).
- [3] I. Dragojevic *et al.*, *Phys. Rev. C* **78**, 024605 (2008).

Production of neutron-deficient rutherfordium isotopes in the  $^{208}\text{Pb} + ^{48,50}\text{Ti}$  reactions  
AONO, R., GOTO, S., KAJI, D., MORIMOTO, K., HABA, H., MURAKAMI, M., OOE, K., KUDO, H.

## 2A02

### $^{261}\text{Rf}$ の $\alpha$ 崩壊核分光

(原子力機構<sup>1</sup>、名大院工<sup>2</sup>、名大アイソトープ<sup>3</sup>) ○浅井雅人<sup>1</sup>、塚田和明<sup>1</sup>、佐藤 望<sup>1</sup>、佐藤哲也<sup>1</sup>、豊嶋厚史<sup>1</sup>、石井哲朗<sup>1</sup>、宮下 直<sup>1</sup>、金谷佑亮<sup>1</sup>、嶋 洋佑<sup>2</sup>、柴田理尋<sup>3</sup>

**【緒言】** 陽子数 100, 中性子数 152 を超す原子核の核構造は、実験的な困難さからほとんど研究されておらず、 $\alpha$  崩壊や自発核分裂の観測により得られた半減期や  $\alpha$  線エネルギーなどの僅かな実験データを基にこれまで議論されてきた。一方、核構造をより詳細に調べるには、分光学的手法により原子核の基底状態や励起準位の構造を明らかにすることが重要である。我々はこれまでノーベリウムやラザホージウム同位体の  $\alpha$ - $\gamma$  核分光実験を行い、基底状態や励起準位のエネルギー、スピン・パリティ等を実験的に決定することで、超重核領域の核構造を明らかにしてきた[1]。  $^{261}\text{Rf}$  についても、過去に  $\alpha$ - $\gamma$  核分光実験を行ったが、統計量が少なく、はっきりとした結論を出すには至らなかった。  $^{261}\text{Rf}$  は陽子数 104, 中性子数 157 を持ち、分光学的に核構造が研究された最も重く最も中性子数の多い原子核の一つであり、陽子数・中性子数が更に多い超重核の構造を予測する上でも鍵となる原子核である。今回我々は、  $^{261}\text{Rf}$  の  $\alpha$ - $\gamma$  同時計数測定の実験を行い、統計量を増やすことで前回の実験結果を補強するとともに、新たに高分解能  $\alpha$  線微細構造測定を行うことで、  $^{261}\text{Rf}$  の核構造に関する新たな実験データを取得した。

**【実験】**  $^{261}\text{Rf}$  は、原子力機構タンデム加速器を用いて  $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)^{261}\text{Rf}$  反応で合成した。標的から反跳脱出した核反応生成物をガスジェット搬送法により 25 m 離れた測定室まで搬送し、回転円盤型測定装置を用いて  $^{261}\text{Rf}$  の  $\alpha$  崩壊に伴って放出される  $\alpha$  線と  $\gamma$  線を同時計数測定した。高分解能  $\alpha$  線微細構造測定では、Si 検出器を線源から検出効率 15% の距離に離して配置することで、 $\alpha$  線とその後に放出される内部転換電子や低エネルギー X 線等とのカスケードサムを抑制し、また斜め入射の影響による  $\alpha$  線ピークの低エネルギー側テイルを低減し、より真に近いエネルギースペクトルの測定を目指した。

**【結果】**  $\alpha$ - $\gamma$  同時計数測定では、前回の実験結果を再現し、且つ統計量が向上したことで、  $^{261}\text{Rf}$  の  $\alpha$  崩壊に伴う 2 本の  $\gamma$  遷移の存在をはっきりと確認することができた。一方、 $\alpha$  線微細構造測定では、  $^{261}\text{Rf}$  の  $\alpha$  線エネルギーの文献値 8.28 MeV [2] には  $\alpha$  線ピークは観測されず、8.23 MeV あたりにピークが観測された。過去の実験では Si 検出器を線源に近い距離に配置して測定しているため、内部転換電子等とのカスケードサムの影響で  $\alpha$  線エネルギーが高エネルギー側にシフトして観測されたと考えられる。今回の実験でも、 $\alpha$  線ピークの高エネルギー側に若干テイルが観測されており、内部転換電子とのカスケードサムが示唆される。この結果は、  $^{261}\text{Rf}$  の  $\alpha$  崩壊図式に数多くの低エネルギー  $\gamma$  遷移のカスケードがあることを意味しており、 $\gamma$  線測定の結果とも矛盾しない。発表では、  $^{261}\text{Rf}$  及び娘核  $^{257}\text{No}$  の準位構造を議論し、更に  $^{261}\text{Rf}$  の核異性体に関する文献データも組み合わせて、この領域の超重核の核構造を議論する。

[1] M. Asai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 102502; Phys. Rev. C **87** (2013) 014332.

[2] A. Ghiorso *et al.*, Phys. Lett. **32B** (1970) 95.

Alpha-decay spectroscopy of  $^{261}\text{Rf}$

ASAI, M., TSUKADA, K., SATO, N., SATO, T.K., TOYOSHIMA, A., ISHII, T., MIYASHITA, S., KANEYA, Y., SHIMA, Y., SHIBATA, M.

## 2A03

# GARIS を用いたホットフュージョン反応 $^{248}\text{Cm}+^{48}\text{Ca}\rightarrow^{296}\text{Lv}^*$ に関する研究②

(理研仁科セ<sup>1</sup>、山大院理工<sup>2</sup>、埼大院理工<sup>3</sup>、東理大院理工<sup>4</sup>、新大院自<sup>5</sup>、山大理<sup>6</sup>、原子力機構<sup>7</sup>、IMP<sup>8</sup>、GSI<sup>9</sup>、九大理<sup>10</sup>) ○加治大哉<sup>1</sup>、森本幸司<sup>1</sup>、羽場宏光<sup>1</sup>、若林泰生<sup>1</sup>、武山美麗<sup>1,2</sup>、山木さやか<sup>1,3</sup>、田中謙伍<sup>1,4</sup>、M. Huang<sup>1</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、金谷淳平<sup>1</sup>、村上昌史<sup>1,5</sup>、鹿取健二<sup>1</sup>、長谷部裕雄<sup>1</sup>、米田晃<sup>1</sup>、吉田敦<sup>1</sup>、門叶冬樹<sup>1,6</sup>、吉田友美<sup>1,6</sup>、山口貴之<sup>3</sup>、浅井雅人<sup>7</sup>、Z.Gan<sup>8</sup>、L. Ma<sup>8</sup>、H. Geissel<sup>9</sup>、S. Hofmann<sup>9</sup>、J. Maurer<sup>9</sup>、藤田訓裕<sup>1,10</sup>、成清義博<sup>1,10</sup>、田中泰貴<sup>1,10</sup>、山本翔也<sup>1,10</sup>、森田浩介<sup>1,10</sup>

### はじめに

ホットフュージョン反応  $^{248}\text{Cm}+^{48}\text{Ca}\rightarrow^{296}\text{Lv}^*$  によって生成する核反応生成物を気体充填型反跳分離装置 GARIS によって探索した。昨年報告した研究[1]を進展させるため、本研究では励起エネルギーを約 3 MeV 下げた入射条件に設定し励起関数を測定した。

### 実験

実験は、理研重イオン線形加速器(RILAC)施設で行った。検出系は、飛行時間検出器と Si-Ge 検出器アレイを用いた[2]。主要な実験条件を以下に示す。

Target:  $290\ \mu\text{g}/\text{cm}^2\ ^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$  on  $2\ \mu\text{m}$  Ti backing

Projectile:  $^{48}\text{Ca}^{11+}$  258 MeV (from RILAC)

Average intensity:  $5.5\times 10^{12}$  ions/s (0.66 pμA)

Total dose:  $5.0\times 10^{18}$

Magnetic rigidity: 2.174 Tm

Filled gas: pure He at 73 Pa

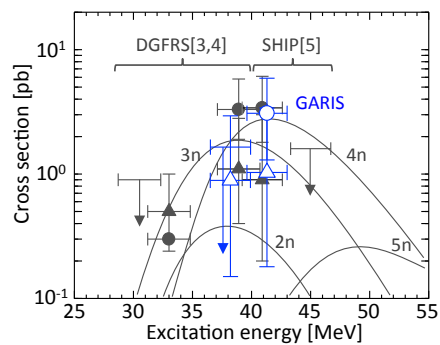


図 1 励起関数。先行研究 [3-5]との比較。

●: 4n, ▲: 3n。

### 結果と考察

正味 14.2 日にわたるビーム照射の結果、あらたに二事象の崩壊連鎖を観測した[3]。一事象は、先行研究 (Dubna-Livermore 研究グループ[3,4]と GSI SHIP 研究グループ[5])で 3n 反応として同定されている崩壊連鎖と同様なものであった。もう一つの事象は、この反応に起因する事象と考えられるが同定には至っていない。GARIS の通過効率を 35%と仮定すると、生成断面積は  $\sigma_{3n} = 0.9^{+2.1}_{-0.7}$  pb,  $\sigma_{4n} < 1.6$  pb となる。報告されている励起関数[3-5]と比較すると、誤差範囲内で一致していることがわかった(図 1)。今後、さらに重い超元素探索を行っていくため、最適入射エネルギー条件やこの反応系における最大生成断面積値を知る必要がある。加えて、我々自身の結果から核種同定を言及するためにも、励起エネルギー 45 MeV での測定を行い、先行研究の検証を引き続き行う予定である。

本報告では、先行研究の結果と比較しながら、観測された崩壊連鎖や励起関数について考察する。加えて、新元素研究に向けた装置開発の現状についても報告する。

### 参考文献

- [1] 加治ほか, 第 58 回放射化学討論会 1A02, (2014).
- [2] D. Kaji et al., JPS Conf. Proc. 6, p.030106 (2015)
- [3] D. Kaji et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. 48, (2015). [In print]
- [4] Yu. Ts. Oganessian et al., Phys. Rev. C70, 064609 (2004).
- [5] Yu. Ts. Oganessian et al., JINR preprint, E7-2004-160,p.1 (2004).
- [6] S. Hofmann et al., Eur. Phys. J. A48, 62 (2012).

Study on hot fusion reaction of  $^{248}\text{Cm}+^{48}\text{Ca}\rightarrow^{296}\text{Lv}^*$  using GARIS

KAJI, D., MORIMOTO, K., HABA, H., WAKABAYASHI, Y., TAKEYAMA, M., YAMAKI, S., TANAKA, K., HUANG, M., KOMORI, Y., KANAYA, J., MURAKAMI, M., KATORI, K., HASEBE, H., YONEDA, A., YOSHIDA, A., TOKANAI, F., YOSHIDA, T., YAMAGUCHI, T., ASAI, M., GAN, Z., MA, L., GEISSEL, H., HOFMANN, S., MAURER, J., FUJITA, K., NARIKIYO, Y., TANAKA, T., YAMAMOTO, S., MORITA, K.

# 2A04

## 制動放射線による RI 製造 : (γ, p) / (γ, n) 反応収率比の測定 および計算値との比較

(東北大電子光セ)○菊永英寿、塚田暁、須田利美

**【はじめに】** 東北大学電子光理学研究センターには大強度電子線形加速器があり、光核反応による RI 製造や光量子放射化分析を中心とした共同利用研究に利用されている。RI を利用した研究では無担体 RI が度々要求される。最大エネルギー数十 MeV の制動放射線を用いて無担体 RI を製造する場合は(γ,p)反応が重要な役割を果たすが、(γ,p)反応断面積については(γ,n)反応と比べて十分な文献値<sup>[1]</sup>があるとは言えず生成放射エネルギーを見積もることは難しい。何らかの計算コードを用いて(γ,p)反応断面積を見積もることができれば、照射位置での電子と制動放射線スペクトルを掛け合わせることで生成放射エネルギーを見積もることができる。本研究では計算コードがどの程度実験値を再現するか確かめるために (γ,n)と(γ,p)反応の収率比を求め、計算値と比較したので報告する。**【実験】** 本研究ではある核種をターゲットとして起こる(γ,n)反応と(γ,p)反応の反応収率比  $Y_n(E)/Y_p(E)$  を求める。

$$Y(E) = A_0/N_t f(1 - e^{-\lambda t})$$

ここで  $A_0$  は照射終了時の放射エネルギー、 $N_t$  はターゲット原子数、 $f$  はフラックス、 $\lambda$  は生成核種の壊変定数、 $t$  は照射時間である。さらに  $Y_n(E)$  と  $Y_p(E)$  を同一照射ターゲットから求めて比を取ることにより、 $N_t$  や  $f$  の項が相殺される。このようにして求めた比は比較的誤差が少なくなり、計算コードのベンチマーク試験の良いデータとなり得る。図 1 に Yb 周辺の核図表を抜粋する。 $^{168}\text{Yb}$  と  $^{176}\text{Yb}$  は隣り合う安定同位体が存在しないため天然の Yb ターゲットを用いても (γ,n)と(γ,p)反応生成物を(γ,pn)反応など他反応の影響をほとんど受けずに γ 線測定のみで定量することができる。

本研究では  $^{28}\text{Ni}$ ,  $^{38}\text{Sr}$ ,  $^{40}\text{Zr}$ ,  $^{44}\text{Ru}$ ,  $^{50}\text{Sn}$ ,  $^{56}\text{Ba}$ ,  $^{58}\text{Ce}$ ,  $^{60}\text{Nd}$ ,  $^{64}\text{Gd}$ ,  $^{70}\text{Yb}$ ,  $^{74}\text{W}$ ,  $^{78}\text{Pt}$  の金属または酸化物をターゲットとした。照射は電子線形加速器で 30 MeV および 50 MeV に加速された電子線を 2 mm 厚の白金板で変換した制動放射線で行った。50-300 mg のターゲット物質を直径 10 mm に成形して石英管に封入し白金板の後方約 3 cm の位置、水冷下で 1-5 分照射した。照射後のターゲットはポリエチレン袋に封入し、高純度 Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーにより生成放射能を定量した。

**【結果】**  $Y_n(E)/Y_p(E)$  は幅広い値を示しており 50 MeV 照射で  $^{58}\text{Ni}$  の 0.45 から  $^{176}\text{Yb}$  の 127 ままで得られている。大まかな傾向としては陽子過剰核側では低い比を示し、中性子過剰核側では高い比を示す。講演では計算で得られた制動放射線スペクトルと核反応断面積を用いて求めた生成収率比との比較を報告する。

Lu 168	Lu 169	Lu 170	Lu 171	Lu 172	Lu 173	Lu 174	Lu 175 97.4 %	Lu 176 2.6 %	Lu 177	Lu 178
Yb 167 17.7 m ε+β*	Yb 168 0.123 %	Yb 169	Yb 170 2.98 %	Yb 171 14.1 %	Yb 172 21.7 %	Yb 173 16.1 %	Yb 174 32.0 %	Yb 175 4.2 d β-	Yb 176 13.0 %	Yb 177
Tm 166	Tm 167 9.25 d ε	Tm 168	Tm 169 100 %	Tm 170	Tm 171	Tm 172	Tm 173	Tm 174	Tm 175 15.2 m β-	Tm 176

図1. Yb 周辺の核図表。黒色のマスは安定同位体を示し、その数値は天然同位体の存在比を示す。 $^{168}\text{Yb}$  と  $^{176}\text{Yb}$  は隣り合う位置に安定同位体が存在していない。

[1] K. Shoda, Phys. Rep. 53 (1979) 341 など

Measurement of (g,p)/(g,n) reaction yield ratios and comparison of the results with calculated values  
KIKUNAGA, H., TSUKADA, K., SUDA, T.

# 2A05 テクネチウム 98 の半減期

(日大・文理)○小林貴之

**【緒言】** テクネチウム 98 の半減期は 1955 年に 2 つの異なる値が報告されている。Katcoff[1]は Ru(n,p)反応で生成した線源から $<10^5$ y を、O'Kelly と Larson は論文未公表ではあるが Mo(p,xn)反応から得られた線源で  $1.5 \pm 0.7 \times 10^6$ y をそれぞれ報告している。その後 1973 年 O'Kelly 私信のデータから現在  $4.2 \pm 0.3 \times 10^6$ y の半減期が採用されている。O'Kelly の私信データは 1966 年 C. F. Goeking, Jr. のテネシー大学修士論文[2]を元にしてはいるが、原子数測定と壊変形式について再検討の必要性を以前指摘した[3]。今回テクネチウム 98 の半減期等を再測定したので報告する。

**【実験】** 本実験では 2 種類の試料を用いた。1 つは Amersham 社製市販 37MBq テクネチウム 99(TCS1)を精製した試料と同位体濃縮金属モリブデン 97(92.9%)ペレットにサイクロトロンを用いて重陽子(Ed=14MeV)を 12 時間照射した試料である。照射モリブデンペレットは過酸化水素水で溶解後、活性アルミナカラムと陰イオン交換樹脂または eichrom 社の TEVA resin 等を用いてテクネチウムを精製した。放射線測定は同軸型および井戸型のゲルマニウム半導体検出器を用いた。原子数測定は ICP-MS で行った。化学収率については市販テクネチウム 99 線源、もしくは京都大学原子炉実験所原子炉で製造したテクネチウム 99m を利用した。

**【結果と考察】** 本実験で用いたテクネチウム線源から検出された  $\beta^-$ 壊変からのガンマ線は  $652.5 \pm 0.2$ keV と  $745.4 \pm 0.3$  keV で、これまでの報告値  $652.3 \pm 0.4$  keV と  $745.6 \pm 0.7$  keV に一致した。想定していた EC 壊変からのガンマ線は検出できず、バックグラウンドの  $3\sigma$  を検出限界としたところ  $EC/\beta^- < 0.3\%$ であった。TCS1 線源で測定したガンマ線から推定した放射能比は  $A_{99}/A_{98} = 2.41 \times 10^8$ となった。この線源はウラン 235 の熱中性子核分裂物から精製されたと仮定し、A.C. Wahl の Zp モデルと JENDL-4.0 データセットから原子数比を求めた。原子数比と放射能比から半減期を推定したところ、Zp モデル値からは  $1.7 \times 10^6$ y、JENDL-4.0 データセット値からは  $7.4 \times 10^6$ y の値が得られた。重陽子照射で製造した 2 つの線源はガンマ線測定から放射能を、ICP-MS から原子数を求め、これまでより長い  $6.2 \pm 0.6 \times 10^6$ y を得た。

**【参考文献】**

- [1] Katcoff, S. et al., Phys. Rev., **99**, 1618 (1955).
- [2] Goeking Jr., C.F., Master Sci. thesis, Univ. of Tennessee (1966).
- [3] Kobayashi, T. et al., Radiochem. Acta., **63**, 29(1993).

Half-life of Technetium-98  
KOBAYASHI, T.

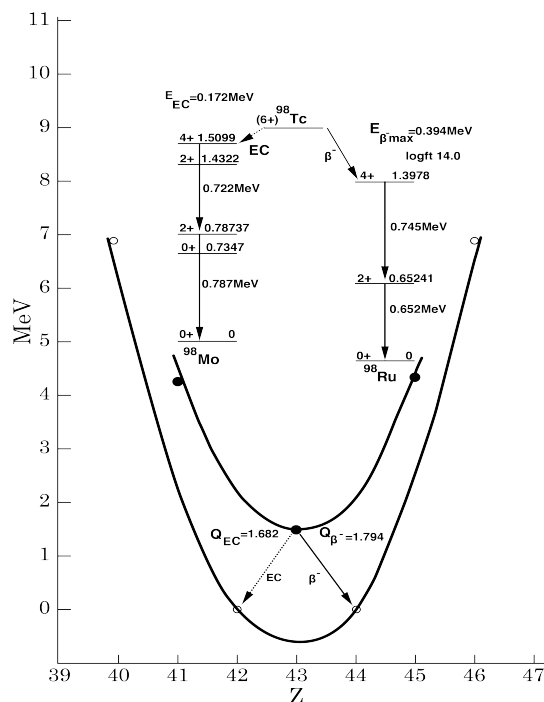


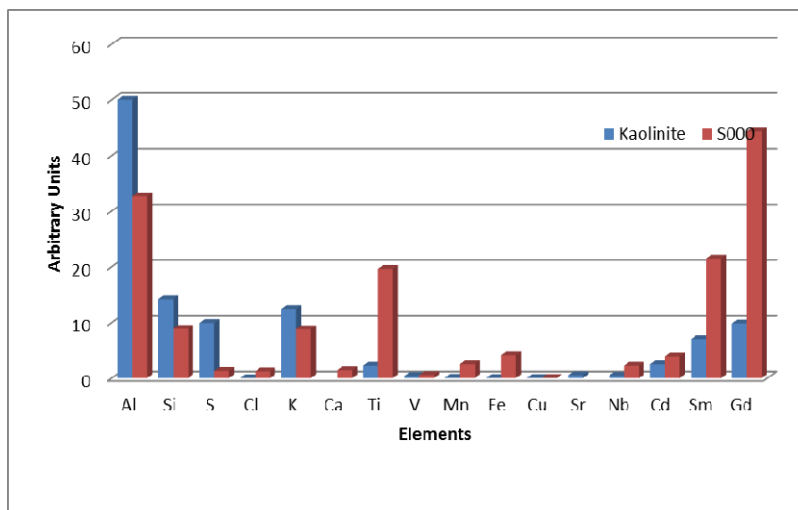
Fig. Mass parabola for A=98 and level scheme of <sup>98</sup>Mo and <sup>98</sup>Ru.

【諸言】福島における放射性セシウムを除染に関して粘土鉱物におけるセシウムイオンの脱着機構解明への研究が進展している。【1】それにより特定の粘土鉱物からの除染方法が開発されることが期待されるが、本研究では非破壊、多元素同時定量が可能な分析法である即発ガンマ線放射化分析法を用いて微量元素成分の元素分析を行い、元素含有量の相関関係より、粘土鉱物試料の分類法の開発を試みた。実験は米国国立標準技術研究所 (NIST) の研究用原子炉にて行った。6種類の粘土鉱物標準試料を含む25試料の分析を行い、16元素の分析に成功した。

### 【実験と結果】

測定試料として福島県より採取した粘土鉱物試料の他に日本粘土学会より入手した粘土鉱物試料 6 試料の測定を行った。用いた粘土標準試料は Kaolinite (JCSS110b), Saponite (JCSS3501), Montmorillonite (JCSS3101), Montmorillonite (JCSS3102), Pyrophyllite (JCSS2101), Dikeite (JCSS1301) である。【2】測定試料は約 1 グラムを秤量しテフロン薄膜で包装した。測定は米国標準局 (NIST) の研究炉に設置された即発ガンマ線放射化分析用ビームライン (NG-7) において行った。照射位置での中性子束は  $8.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  で一試料あたり約 1 万秒を目途に測定を行った。測定器は検出効率 35% の Ge 半導体検出器を使用した。

図に標準粘土試料 Kaolinite と福島試料 S000 の測定から得られた元素濃度比を例として示す。このように 16 元素の存在比のパターン解析を試み、粘土試料中の元素の相関性について本会議において報告する。



図。即発ガンマ線放射化分析法により得られた元素濃度比。青は標準試料 Kaolinite を赤は福島の土壌試料 S000 を示している。

### 文献

- (1) 矢板ら、日本原子力学会誌、56,14-19 (2014)
- (2) 宮脇ら、粘土科学、48、158-198 (2010)

Elemental analysis of clay minerals sample using Prompt Gamma ray Activation Analysis method.  
HATSUKAWA, Y., SUZUKI, S., YAITA, T., PAUL, R.

**【緒言】** J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)では大強度陽子加速器からのパルスビームにより、高強度のパルス中性子が得られる。即発ガンマ線分析(PGA)では中性子捕獲反応によって放出されるガンマ線を測定するが、原子核の多くは熱外中性子エネルギー領域に固有の共鳴を持つ。飛行時間法(TOF)によってパルス中性子のエネルギーを測定し、共鳴エネルギーに相当する即発ガンマ線スペクトルを解析すれば、ノイズとなるバックグラウンドガンマ線に比べて捕獲反応からのガンマ線が相対的に強くなる。MLF の BL04 に設置されている中性子核反応測定装置 (ANNRI) では、検出限界と峻別性能の向上を目指し、TOF を PGA に適用した分析法(TOF-PGA)の研究開発を行なっている[1]。

分離変換技術とは廃棄物処分的大幅な負担軽減を目指し、高レベル放射性廃棄物をいくつかのグループに分離し、長寿命のものを核変換して短寿命化する技術である。群分離されたグループのうち Tc・白金族元素は、管理すべき Tc-99、Pd-107 の長寿命の放射性核種を含む一方で、有用な金属資源として再利用することも検討されている。再利用のためには白金族の定量だけでなく、これらの放射性核種の定量も重要であるが、Pd-107 は純 $\beta$ 核種であり、Tc-99 も殆ど崩壊 $\gamma$ 線を放出しないため、破壊法によっても定量することが困難である。

そこで、本研究では、群分離後の Tc・白金族元素の非破壊分析を確立する事を目的として、ANNRI を用いた TOF-PGA 法による放射性核種分析の実現可能性実験を行った。

**【実験】** 実験は ANNRI の 21.5m 位置に設置されているクラスター Ge 検出器 2 台とコアキシャル Ge 検出器 7 台を用いて実施した。試料は高レベル放射性廃液[2]を模擬するため、それに近い元素比となるように調整した。Tc-99 と Pd-107 は Al キャプセルに密封されたものにパルス中性子ビームを照射した。また、破壊分析において妨害元素となる Ag を加えた試料も作成し、Ag が TOF-PGA 測定に与える影響も調べた。測定時のビーム強度は約 500kW であり、単元素試料については 30 分から 1 時間程度、模擬試料等については 6 時間程度の測定を行った。

**【結果】** 単元素試料の測定では、従来法の PGA でも TOF でも明瞭なピークを確認できた。しかし、高レベル放射性廃液を模擬した試料では、試料に含まれる複数の元素(核種)からのガンマ線と共鳴のピークがどちらも重なりあうため、多くの元素は PGA でも TOF でも解析が困難であった。一方、TOF-PGA では TOF と PGA の相関を用いる事ができ、TOF にゲートをかかけた PGA スペクトル(及び PGA にゲートをかかけた TOF スペクトル)の解析を行ったところ、模擬試料であっても特定の元素(核種)からのガンマ線(及び共鳴)だけを得る事ができた。また、模擬試料に Ag を加えた混合試料においても TOF-PGA では Ag の影響を受けないことが確認できた。また、本発表では放射性核種の核データ整備の必要性についても述べる[3]。

**【謝辞】** 本研究は科研費 JSPS (22750077) の助成を受けた成果を含む。

#### 【参考文献】

- 1) Y. Toh *et al.*, Anal. Chem. 86, 12030-12036 (2014)
- 2) JAEA Review 2008-037 「再処理プロセス・化学ハンドブック第2版」
- 3) S. Nakamura *et al.*, Nucl. Data Sheets 119,143-146 (2014)

Feasibility of time-of-flight prompt gamma-ray analysis of a radionuclide sample  
TOH, Y., HUANG, M., EBIHARA, M., SEGAWA, M., KIMURA, A., NAKAMURA, S.



## 青銅器に対する炭素 14 年代測定の可能性 — 出雲大社本殿垂木先金具の測定結果から —

(名大年代セ<sup>1</sup>, 元興寺文化財研<sup>2</sup>) ○小田寛貴<sup>1</sup>, 塚本敏夫<sup>2</sup>, 山田哲也<sup>2</sup>

【緒言】緑青(塩基性炭酸銅,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )は, 青銅器に発生するさびである。これは, 青銅器中のCuと大気中の $\text{CO}_2$ から生成されたものである。また, 緑青は一旦形成されるとそれ以上新たな緑青の形成を阻止する性質をもっている。よって, 緑青に含まれる炭素の抽出とその $^{14}\text{C}$ 年代測定が可能となれば, その錆が形成された年代, さらに青銅器が使用された年代を求めることが実現する可能性がある。そこで本研究では, まず緑青の調製法を開発し, その上で, 制作年代が1953年と判明している出雲大社本殿垂木先金具に発生した緑青について $^{14}\text{C}$ 年代を測定することで, 緑青が形成当時の大気中 $\text{CO}_2$ を保持していることを実証することを第二の目的とした。

【実験・結果】緑青は加熱分解により,  $\text{CO}_2$ を生成する。その条件を求めるため, 緑青を真空中で, 温度と時間を変え加熱し, 生成する $\text{CO}_2$ の収率と $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。その結果, 1h, 250℃以上の加熱で,  $\text{CO}_2$ が収率90%以上で抽出され,  $\delta^{13}\text{C}$ も約10%で安定した値が得られることが判明した。錆の形成された年代は, 青銅器の制作年代よりも下るはずである。また, 後世の大気中 $\text{CO}_2$ と置換する可能性も考えられる。そこで, 制作年代が1953年と判明している出雲大社本殿垂木先金具から緑青3点を採取し,  $^{14}\text{C}$ 年代を測定した。また, 和歌山県日高郡天音山道成寺に伝わる弥生後期の銅鐸1点についても測定を実施した。青銅器の緑青を真空中で加熱し(250℃, 2h), 生成した $\text{CO}_2$ からグラファイトを調製, その $^{14}\text{C}$ 年代を(株)パレオ・ラボ Compact AMSによって測定した(表1)。

表1. 青銅器付着緑青の $^{14}\text{C}$ 年代測定結果

資料	考古代	$^{14}\text{C}$ 年代 [BP]	較正暦年代 [cal AD]
出雲大社垂木先金具 1	1953 年	-442±18	1956~1957, 2005~2014
出雲大社垂木先金具 2	1953 年	-507±20	1957, 2004~2014
出雲大社垂木先金具 3	1953 年	-843±20	1957~1958, 1995~1998
道成寺銅鐸	弥生後期	1759±19	241~324

【考察】出雲大社垂木先金具の較正暦年代には, 1957年頃と1995年以降という2つの候補があった。しかし, 金具が制作されて半世紀以上も緑青が発生しなかったと考えることは不自然であり, この金具の較正暦年代は1957年頃を示しているとみることができる。この結果は, 青銅器が制作された年代(1953年)と較正暦年代とのずれが, わずか4年程度しかないことを示している。また, 道成寺銅鐸の較正暦年代も, 誤差は大きい, 弥生後期にかかる結果であった。これらの結果は,  $^{14}\text{C}$ 年代測定法が青銅器の制作年代を知る上で有効な手法となることを示している。今後, 考古学的年代の判明した青銅器についての測定例を増やし, 更なる実証を重ねたいと考えている。

【謝辞】本研究の一部には, 文部科学省科学研究費挑戦萌芽的研究(課題番号:15K12443, 研究代表者;小田寛貴)を使用しました。記して感謝いたします。本研究の趣旨をご理解いただき, 緑青資料を快くご提供いただきました島根県出雲市出雲大社様ならびに和歌山県日高郡天音山道成寺様のご好意に感謝いたします。株式会社パレオ・ラボAMS年代測定グループの皆様には,  $^{14}\text{C}$ 年代測定を行うにあたり大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

Possibility of radiocarbon dating to bronze implement: Application to the metal fittings installed in the rafter of main shrine of Izumo-taisha

ODA, H., TSUKAMOTO, T., YAMADA, T.

## 2B02 森林溪流における有機炭素の流出特性

(原子力機構)○竹内絵里奈、安藤麻里子、小嵐淳、西村周作、武藤琴美、都築克紀、中西貴宏、松永武

【緒言】森林から河川を通じた有機炭素の流出過程を解明することは、森林集水域内の炭素循環における炭素消失を理解する上で重要である。本研究では、森林集水域内(面積：約 0.6 km<sup>2</sup>、標高：580~720 m)の渓流水を対象として、溶存態有機炭素(DOC)濃度の連続測定を行うとともに、懸濁物質を捕集して粒子状有機炭素(POC)の量及び同位体測定を行い、その流出特性を評価した。

【実験】懸濁物質は、森林集水域の最下流付近で渓流水を連続的に 2 つの孔径のカートリッジフィルター(孔径：100 µm 及び 0.5µm, ADVANTEC)に通水することで捕集した。フィルターは約 1 ヶ月ごとに交換し、実験室で懸濁物質を回収した。懸濁物質は粒径毎に篩い分けした後、酸処理をして、炭素量及び炭素・窒素同位体比の測定を行った。DOC 濃度の測定は、フィルターを通過した渓流水の紫外線吸光度(254 nm)を連続測定することで実施した(UV 計、OPSA-150, HORIBA 製)。吸光度から DOC 濃度への換算は、現地で随時採取した水試料の吸光度及び DOC 濃度の分析結果を用いて行った。本報告では、2013 年から 2014 年の 2 年間の結果について考察する。

【結果及び考察】DOC 濃度は降水イベントとそれに伴う河川流量の増加に対応して増加する様子が見られたが、その濃度変化は降水量や先行降雨の状況によって大きく異なった。図 1 は、河川水中 DOC 濃度と河川流量の関係を示す。2013 年は年間降雨量が少なく、2014 年は夏から秋にかけての降雨イベント数、降水量がともに 2013 年よりも多かった。いずれの年においても、台風シーズンなどの高流量期には、流量が多くなると DOC 濃度の増加が頭打ちになった(図 1 の A)。一方で、2013 年の 6 月の梅雨時期のように、小さな降雨イベントで DOC 濃度の急激な上昇が見られるなど(図 1 の B)、流量と DOC 濃度の関係には大きく分けて 2 つの傾向が見られた。これらは降水の河川へ流入経路の違いを反映していると考えられる。当日は POC の結果も交え、より詳細な有機炭素の流出特性について議論する。

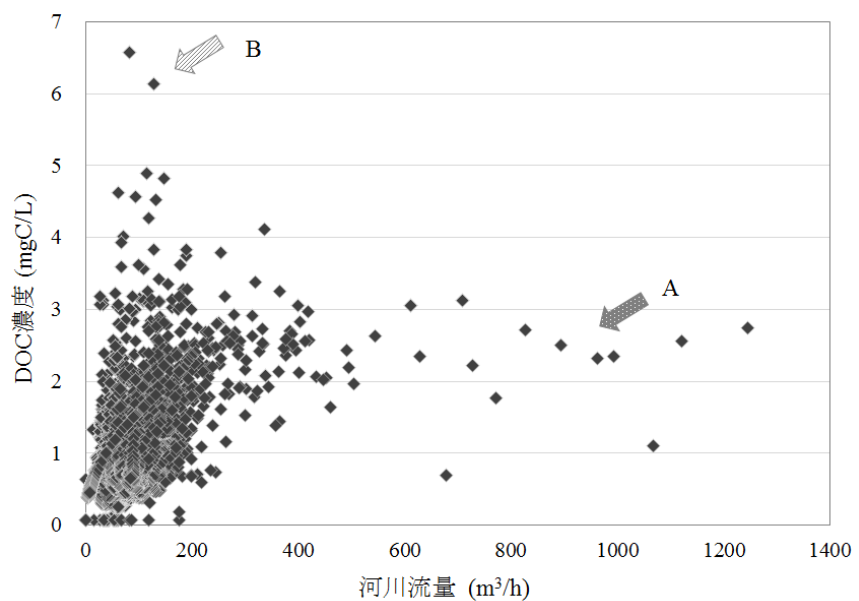


図 1. 河川水中の DOC 濃度と河川流量の関係

Stream-water organic carbon export from a mountainous forest catchment (JAEA)  
TAKEUCHI.E., ATARASHI-ANDOH. M., KOARASHI. J., NISHIMURA. S., MUTO. K.,  
TSUDUKI. K., NAKANISHI. T., MATSUNAGA. T.,

## 【緒言】

核鑑識とは、捜査当局によって押収、採取された核物質あるいは放射性物質に関する元素組成、物理・化学的形態等进行分析し、その物品の出所、履歴、輸送経路、目的等进行分析・解析する技術的手段である。これらの技術は、冷戦後の核物質の違法移転に対抗する目的で開発が行われてきたが、最近では、国際的な核セキュリティ強化の取組として、各国において核鑑識技術を備えることが求められている。

核鑑識分析技術の一つであるウラン年代測定法では、ウラン試料中の  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  同位体比を測定することで、ウランが分離精製されてからの経過時間を推定する。原子力機構では、同位体希釈質量分析法を用いて  $^{230}\text{Th}$  および  $^{234}\text{U}$  の定量を行い、ウラン年代測定を実施してきた。分析試料へ既知量の同位体（スパイク）を添加後に同位体比分析を行う本法は、スパイク添加後に、分析試料が同位体平衡の状態にあることを前提としている。しかし、分析対象であるウランおよびトリウムが存在形態が複雑な試料については、同位体平衡の状態に十分に達していない可能性が、実験結果より示唆された。そこで本研究では、スパイクを添加せず、試料中のウラン同位体比およびトリウム同位体比の測定結果から、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  同位体比を算出する方法を検討した。

## 【実験】

**$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  法の概要：**ウラン試料中の  $^{238}\text{U}$  と  $^{234}\text{Th}$  が放射平衡の状態にあることを利用する。試料中の  $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  比および  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比測定結果と、放射平衡時の  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  同位体比 (=  $1.45 \text{ E-}11$ )から、以下の計算式により  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  同位体比を算出する。

$$\left( \frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{Th}} \right) \times \left( \frac{^{234}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right) \div \left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) = \frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}$$

**検討実験の概要：**1 試料あたり約 20 mg のウランを用いて検討実験を行った。トリウムの分離精製には、陰イオン交換分離法 (①9M HCl カラム (CA-08P, CV=0.3 mL) ② 9M HCl カラム (CA-08P+CA08-Y, CV=0.25mL ③8M HNO<sub>3</sub> カラム (CA-08P+CA08-Y, CV=0.25mL)) を用いた。カラムは、PFA チューブ及び PTFE コネクターを組み合わせて作成した。分離精製した試料は、同日中に表面電離型質量分析計 (TIMS, TRITON Plus, Thermo Fisher Scientific) に導入し、翌日以降にトリウム同位体比測定を行った。ウランの除去率は  $10^{-10}$  ~  $10^{-11}$  であった。TIMS 測定におけるイオン化温度は、ウランの方がトリウムよりも低いことを利用し、測定時にも両元素をさらに分離することができた。 $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  法を用いて算出した  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  同位体比 (分離精製後の  $^{234}\text{Th}$  の壊変についての補正あり) と、同位体希釈質量分析法で測定した  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  同位体比の差は 3~5% 以内であった。

Development of uranium age-dating using  $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  ratios, OKUBO, A., SHINOHARA, N., MAGARA, M..

## 2B04

### $^{60}\text{Fe}$ を用いた超新星爆発の痕跡の探索

(清水建設<sup>1</sup>、オーストラリア国立大<sup>2</sup>、ヘブライ大<sup>3</sup>、筑波大<sup>4</sup>、日大<sup>5</sup>、東大<sup>6</sup>)

○木下哲一<sup>1</sup>、A. Wallner<sup>2</sup>、S. Tims<sup>2</sup>、K. Fifield<sup>2</sup>、M. Paul<sup>3</sup>、本多真紀<sup>4</sup>、  
山形武靖<sup>5</sup>、松崎浩之<sup>6</sup>

$^{60}\text{Fe}$  は半減期が 2.60 My の放射性核種[1]で、重力崩壊型の超新星爆発など中性子密度の高い環境中で多く元素合成されるが、大気中での宇宙線との核反応ではほとんど作られない。また、原始太陽系において  $^{60}\text{Fe}$  の存在は確認されているが、現在はその寿命のため存在しないはずである[2]。太陽系近傍で現在からおおよそ 1000 万年以内に大規模な元素合成のイベントが起これば、太陽系内に流入し地球上に蓄積した痕跡が検出される可能性がある。2004 年に Knie らにより、東太平洋で採取されたマンガンクラストより  $^{60}\text{Fe}$  を検出されたことが報告された[3]。近年ではオーストラリア国立大学 (ANU) において、Knie らの 10 倍の効率で  $^{60}\text{Fe}$  が測定できるようになってきた。我々のグループは Knie らのデータの検証を兼ねて、異なる場所で採取された試料より  $^{60}\text{Fe}$  の検出を試みた。

中央太平洋で採取されたマンガンクラスト、オーストラリア・パース沖のインド洋で採取された海底堆積物、南大西洋で採取されたマンガンノジュールを本研究の試料に用いた。これらの試料を 1–5 mm 厚にスライス、各スライス試料に Be キャリアーを添加した後に、酸分解とイオン交換法により Be と Fe を単離・精製した。 $^{10}\text{Be}/\text{Be}$  比を東大 MALT もしくはウーン大 VERA にて AMS により定量した。 $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  比はオーストラリア国立大 にて AMS により定量した。また安定同位体の Be と Fe を ICP-MS を用いて測定し、 $^{10}\text{Be}/\text{Be}$  比よりスライスした各層の年代を得た。

マンガンクラストと堆積物中の  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  比測定より得られた地球への  $^{60}\text{Fe}$  フラックスの時間変化を Fig. 1 に示す。我々のグループでは、1.7–3.2 Ma の年代の層に  $^{60}\text{Fe}$  流入のピークを検出した。またマンガンクラスト中の 6.5–8.7 Ma の層にも  $^{60}\text{Fe}$  流入のピークを検出した。1.7–3.2 Ma の年代に見られた  $^{60}\text{Fe}$  流入のピークは、年代と  $^{60}\text{Fe}$  流入量共に Knie らにより報告とおおよそ一致する[3]。r プロセスにおける  $^{60}\text{Fe}$  生成量と超新星爆発の観測データより、1.7–3.2 Ma に検出された  $^{60}\text{Fe}$  は、10 Ma 以内に太陽系から 100 pc 以内の位置で起こった超新星爆発が考えられる。

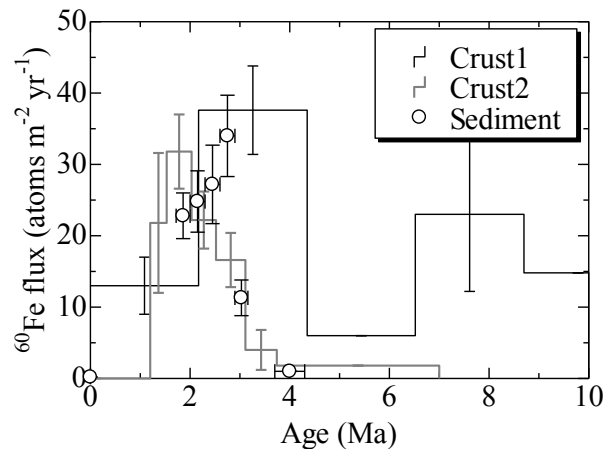


Fig. 1 Temporal variations of  $^{60}\text{Fe}$  fluxes determined from Crust and Sediment samples.

[1] Wallner, A. et al., Phys. Rev Lett. 114, 041101 (2015).

[2] Tachibana, S. and Huss, G. R., Astrophys. J. 588, L41 (2003).

[3] Knie, K., et al., Phys. Rev. Lett. 93, 171103 (2004).

Search for supernova signature of  $^{60}\text{Fe}$

KINOSHITA, N., WALLNER, A., TIMS, S., FIFIELD, K., PAUL, M., HONDA, M., YAMAGATA, T., MATSUZAKI, H.

## 2B05

マイナーアクチノイドの分離に向けた配位子戦略と  
その理論的評価(広島大院理<sup>1</sup>、広島大 N-BARD<sup>2</sup>)○金子政志<sup>1</sup>、宮下 直<sup>1</sup>、中島 覚<sup>1,2</sup>

【緒言】 Am, Cm などのマイナーアクチノイド(MA)をランタノイド(Ln)から選択的に分離することは、高レベル放射性廃棄物の分離・核変換処分へとつながる重要なプロセスである。我々は、これまでに f ブロック錯体の結合状態を再現可能な計算方法を検討し、Am / Eu の選択性に対する解析手法の開発を行ってきた[1-2]。その結果、4f / 5f 電子の結合への寄与がドナー元素の種類により異なることが、分離挙動の起源であることを示唆した[2]。我々は、f 電子の化学結合特性を解析・予測することによって、MA に対して高選択的な新規配位子のデザインを目指している。本研究では、カルボニル酸素の Am / Eu 選択性が、 $\alpha$  位の置換基によってどのように変化するか議論する。

【計算】 カルボニル供与基を有する DGA 型配位子(Fig. 1)を、X = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OH, O(CH<sub>3</sub>)で置換し、CO ドナーの Am 選択性を評価した。三面冠三角柱構造 [M(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> (M = Eu, Am)の 3 つの配位水を DGA 型配位子で置換した構造を作成し、ZORA-BP86 理論により平衡構造を求めた。水溶液中での錯形成による安定化の差が、Am / Eu 選択性を決定すると仮定し、反応式(1)に対する全エネルギーの差( $\Delta\Delta E$ )を ZORA-B2PLYP 理論により求めた。すべての DFT 計算は ORCA ver. 3.0.0 により行った[3]。



【結果と考察】 得られた構造は全て local minimum であり、置換基 X によらず同じ配位幾何学であった。M-O(CO)結合距離は、X の種類でほとんど変化せず、金属と酸素の結合性は、それぞれのイオン半径の和と一致することから、イオン結合的であった。また、 $\Delta\Delta E$  の計算値は、X = CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> で正值となり、X = NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> で負値となった。この結果は、置換基 X を変えることによって、Am / Eu の選択性がわずかに変化することを示唆した。発表では、電子密度に対する詳細な解析により、これらの置換基効果の起源についても議論する。

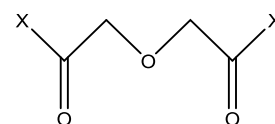


Fig. 1 Structural formula of DGA-type ligand.

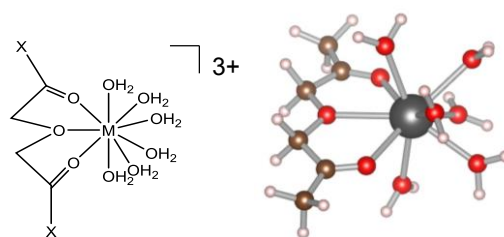


Fig. 2 Geometry of [M(DGA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.

## 【参考文献】

- [1] M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Dalton Trans.*, **44**, 8080 (2015).
- [2] M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Inorg. Chem.*, **54**, 7103 (2015).
- [3] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2**, 73 (2012).

Ligand strategy for the separation of minor-actinides and its theoretical evaluation  
KANEKO, M., MIYASHITA, S., NAKASHIMA, S.

【緒言】ウラニルが酸素原子で架橋された多核錯体は、数多く報告されているが、同形構造で O<sup>2-</sup>架橋と OH架橋を作り分けた例は、ほとんど無い。今回、我々は図 1 に示す t-Busap と U(VI)との反応により、ウラニル(VI)が 3 つ集合した錯体 (シクロウラニル(VI)錯体) を合成した。これらの錯体では、ウラン中心を架橋する配位子が O<sup>2-</sup>か OH<sup>-</sup>の違いで同形構造にも関わらず、結合角、結合距離が大きく異なる錯体になることが分かったので報告する。

【実験】(Et<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(t-Busap)<sub>3</sub>] (**1**)の合成

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O に対して、1 当量の t-BusapH<sub>2</sub> と 3 当量の Et<sub>3</sub>N を THF 中で混合した後、ヘキサンを加えることによって、赤色の結晶を得た。

(Et<sub>3</sub>NH)[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH(t-Busap)<sub>3</sub>] (**2**)の合成

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O に対して、1 当量の t-BusapH<sub>2</sub> と 2 当量の Et<sub>3</sub>N を THF 中で混合した後、ヘキサンを加えることによって、赤褐色の結晶を得た。これらの化合物について単結晶 X 線分析、<sup>1</sup>H NMR および IR スペクトル、DFT 計算により同定した。

【結果と考察】 **1** および **2** の単結晶 X 線構造をそれぞれ図 2 および 3 に示す。 **1**, **2** ともに 3 つの UO<sub>2</sub>(t-Busap)ユニットから成っており、tBusap のフェノキシが U(VI)を架橋している。さらに 1 つの酸素原子(μ<sub>3</sub>-O)が 3 つの U(VI)に配位している。 **1** では、U···U 距離は 3.83 Å、**2** では 3.97 Å であった。U-μ<sub>3</sub>-O 距離は **1** では、2.23 Å、**2** では 2.43 Å と大きく異なっていた。U-μ<sub>3</sub>-O-U 角は **1** では 117~119° で sp<sup>2</sup> 型の結合角を示すのに対し、**2** では 110° で sp<sup>3</sup> 型を示すことが分かった。さらに対カチオンである(Et<sub>3</sub>NH)<sup>+</sup>の数は **1** では 2、**2** では 1 であることから、**2** は -1 の電荷をもつ錯体すなわち、**1** の μ<sub>3</sub>-O 部位にプロトンが付加した μ<sub>3</sub>-OH タイプの錯体と同定した。両錯体について DFT 計算により構造最適化したところ、μ<sub>3</sub>-O では、構造が **1** に類似した。一方、μ<sub>3</sub>-OH では、構造は **2** とよく似ていることが分かった。**1** と **2** の間の構造変化に関しても調べたので報告する。

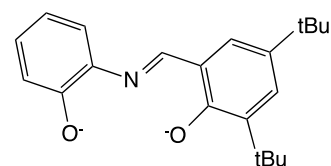


図 1 . tBusap

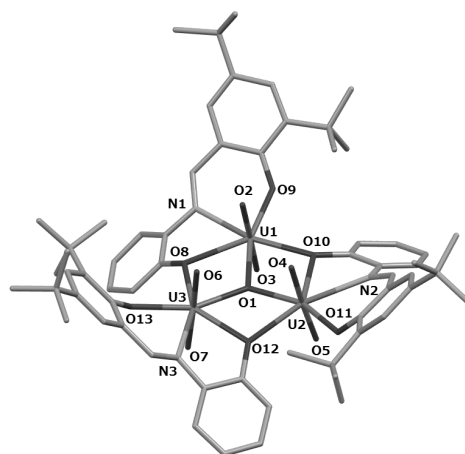


図 2 . **1** の構造

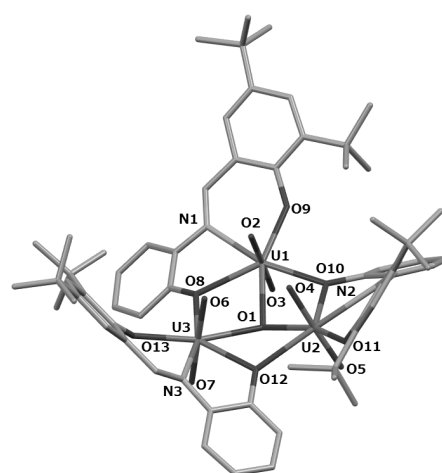


図 3 . **2** の構造

## 2B07 弱酸性溶液中での Np の電極反応

(原子力機構)○北辻章浩、大内和希、音部治幹

**【緒言】** ウランやネプツニウム等のアクチノイドイオンは、3価～6価の高原子価状態にあるため、濃度の高い酸溶液以外の水溶液中では水酸化物錯体を形成しやすい。これらの錯体の形成は、溶液中でのイオンの原子価変化や溶解・析出といった相間移動反応に影響を与える。発表者らはこれまでに、pH 2～4 の弱酸性溶液中でのウラン(VI)イオンの電解還元を調べ、電極表面あるいはバルク溶液相中に還元生成物であるウラン(IV)の凝集体が生成すること、凝集体存在下でウラン(V)の還元速度が増すこと、高濃度ウラン溶液中ではより pH が低い溶液中でも電極上への凝集体の析出が観測されること等を明らかにしてきた。ネプツニウムはウランと同様に溶液中で6価及び4価イオンが比較的安定に存在する、一方、5価イオンも安定であり、ウランで観測される5価イオンの不均化反応が生じないなど、溶液中での挙動を異なる点も多い。本報告では、弱酸性溶液中でのネプツニウムの電解還元挙動を調べた結果について述べる。

**【実験】** ボルタンメトリー測定：金微小電極（直径 10  $\mu\text{m}$ ）を作用極に用いた。参照極及び対極にはそれぞれ銀-塩化銀電極（SSE）及び白金電極を用いた。支持電解質として  $\text{NaClO}_4$  を含む Np 溶液を調製し、 $\text{N}_2$  ガスによる除酸素を十分に行った後、電気化学測定した。一定時間・電位差で前電解した後ボルタンメトリー測定し、電解生成物の電極上への吸着反応と吸着化学種の酸化溶出挙動を調べた。

**【結果・考察】** 酸性溶液中で Np(V)を電解還元すると、還元生成物である Np(IV)/(III)がメディアータとして作用し、Np(V)の還元が生じることをこれまでに報告している[1]が、 $\text{pH} \geq 2$  の溶液中ではこのようなメディアータ反応による Np(V)の還元は観測されなかった。より酸性度の低い溶液中での電極還元をボルタンメトリーにより調べたところ、右図に示すボルタモグラムが得られた。負電位側の折り返し電位を変化させたところ、 $-0.75\text{V}$  に還元電流ピークを観測するとともに、 $+0.5\text{V}$  に酸化電流ピークを観測した。この酸化電流は、 $-0.7\text{V}$  より負電位で電位走査を折り返した場合に観測され、より負電位になるほど酸化電流が大きくなる。微小電極を用いた測定である点を考慮すると、この酸化電流は、還元生成物の電極上への吸着種の溶出反応によると考えられる。前電解として、 $-0.7\text{V}$  を一定時間印加した後、溶出電流を測定すると、酸化溶出電流の電気量には上限があることが分かった。これは、ウランで観測される還元-析出反応との大きな違いである。

[1] Y. Kitatsuji et al., *Electrochim. Acta*, 641(2010)83-89.

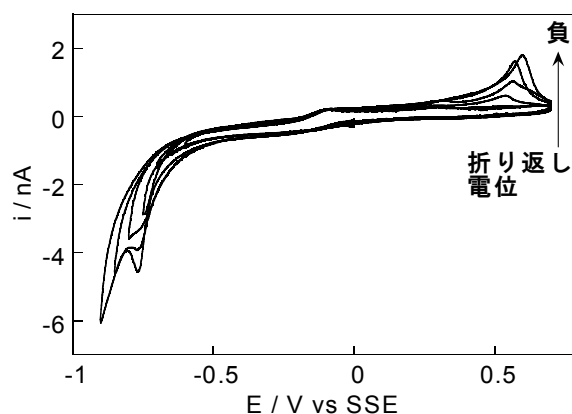


図 Np(V)のサイクリックボルタモグラム  
溶液: 5mM Np(V) + 1M  $\text{NaClO}_4$ , pH 3.8  
電極: 25  $\mu\text{m}$   $\phi$  金円盤電極  
電位掃引速度: 0.1  $\text{V s}^{-1}$ .

Electrode Reaction of Np in a weakly acidic solution  
KITATSUJI Y., OUCHI K., OTOBE H.