

一般講演

9月9日(水)

1A01-1A10:A 会場

1B01-1B10:B 会場

1A01

Np スパイク製造に向けた化学分離法確立と励起関数の作成

(筑波大院数理¹、筑波大数理²、金沢大院自然³、理研仁科セ⁴、金沢大理工⁵、ウィーン大⁶、QST⁷)○中島朗久¹、坂口綾²、早川優太³、羽場宏光⁴、松村夏紀⁵、寺西翔³、森田涼雅³、横北卓也⁴、小森有希子⁴、Yang Wang⁴、森大輝⁴、Karin Hain⁶、山崎信哉²、Jian Zheng⁷、末木啓介²、横山明彦⁵

【緒言】人類の核活動によって環境中に放出された ^{237}Np ($T_{1/2}=2.14\times 10^6$ y) は、易動性核種として環境中に長期間留まることや、環境動態トレーサーとして有用であることが示唆されている⁽¹⁾。しかし、放射線測定において煩雑な化学分離が必要であることや低放射能である上に、質量分析では化学収率や機器効率を補正するために必要な「スパイク」が存在していないため、包括的な研究に至っていないのが現状である。本研究では Np スパイクとして ^{236g}Np ($T_{1/2}=1.54\times 10^5$ y) に着目し、 $^{232}\text{Th}(^7\text{Li}, 3n)^{236}\text{Np}$ 反応により製造を試みることにした。この反応では、準安定状態の ^{236m}Np ($T_{1/2}=22.5$ h) や測定対象核種の ^{237}Np も同時に生成する可能性があるため、まずは $^{232}\text{Th}(^7\text{Li}, xn)^{239-x}\text{Np}$ 反応の核データ取得のための実験を行った。併せて、この実験やスパイク製造に必要な化学分離法の確立も行った。

【実験】<化学分離法確立>照射試料を溶解した模擬試料として、20 mg の ^{232}Th と ^{239}Np ($T_{1/2}=2.36$ d) を添加した溶液を TEVA レジン及び TK400 レジンにより分離を行った。また、質量分析に用いる模擬試料として、 ^{238}U 、 ^{242}Pu 、 ^{239}Np を添加した溶液を UTEVA レジンにより Np 分離を行った。これら実験から測定妨害核種の除去率や Np の回収率を放射線測定、質量分析により求め、手法を最適化した。<Np 製造実験>理化学研究所 AVF サイクロトロンを用いて ^{232}Th 箔を 4 枚重ねたスタック試料に $^7\text{Li}^{2+}$ (42 MeV) を約 15 時間照射した。Th 箔を一枚ずつに分け溶解後、確立した化学分離法によって Np を精製し、Ge 半導体検出器により γ 線放出核種の定性と定量を行った。その後 ^{236m}Np の壊変核種 ^{236}U 、 ^{236}Pu を分離し、 ^{236g}Np 、 ^{237}Np の質量分析用試料とした。

【結果】二つの化学分離法について、90%以上の Np 回収率と測定妨害核種の十分な除去率が確認され、分離法を確立した。しかし実際の照射試料の ^{236m}Np 測定における Np 回収率は 19-97%とばらつきがみられた。精製試料の γ 線測定から、複数の Th 箔において ^{236m}Np の生成が確認できた。測定した放射能と回収率から、実際に生成された ^{236m}Np 量を求め、核反応断面積を算出した(図)。現在この試料の ^{236g}Np と ^{237}Np を質量分析中であり、その結果からスパイクとして適した製造条件の最適化を行っていく予定である。

【参考文献】

- (1) P.Thakur et al., *Applied Radiation and Isotopes*, **2012**, *70*, 1747-1778
- (2) M. Herman et al., *NDS*, **2007**, *108*, 2655-2715

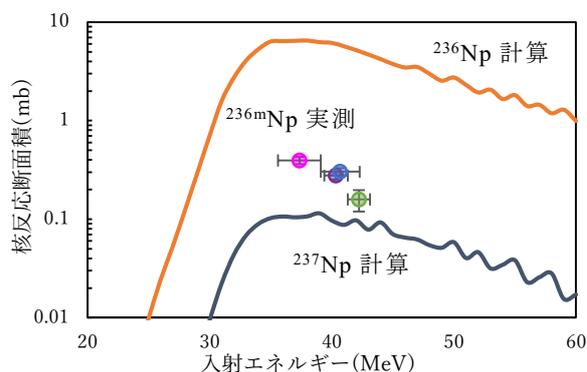


図 シミュレーションによる励起関数⁽²⁾と本研究により得られた ^{236m}Np の核反応断面積

Creation of chemical separation methods and the determination of excitation functions for Np-spike production

NAKAJIMA, A., SAKAGUCHI, A., HAYAKAWA, Y., HABA, H., MATSUMURA, N., TERANISHI, K., MORITA, R., YOKOKITA, T., KOMORI, Y., Yang, W., MORI, D., Harin, K., YAMASAKI, S., Zheng, J., SUEKI, K., YOKOYAMA, A.

$^{232}\text{Th} + ^7\text{Li}$ 反応の Np 合成系における不完全融合反応の影響(金沢大院自然¹, 筑波大数理², 理研仁科セ³, 金沢大理工⁴)○寺西 翔¹, 森田 涼雅¹, 早川 優太¹, 坂口 綾², 中島 朗久²,小森 有希子³, 横北 卓也³, 森 大輝³, 羽場 宏光³, 横山 明彦⁴

【Introduction】 $^{237}\text{Np}(t_{1/2}=2.1\times 10^6\text{y})$ は、原子力関連施設で生成するため環境汚染調査が必要な核種とされ、加速器質量分析(AMS)による極微量分析が期待されている。AMSで ^{237}Np を測定する際のスパイクとして $^{236g}\text{Np}(t_{1/2}=1.5\times 10^5\text{y})$ の利用が考えられている。当研究グループでは、そのための基礎データとして $^{232}\text{Th} + ^7\text{Li}$ 反応で製造される生成物の反応断面積を収集してきた。 ^7Li を用いた系においては、入射粒子の全てがターゲット核と融合する完全融合反応(CF)と ^7Li が α と t に分裂し一部のみがターゲット核と融合する不完全融合反応(ICF)が特徴的に起こることが知られている。本研究ではこのICFの生成物であるPaの励起関数を測定し、実験値と計算コードEMPIREの値を比較しICFのメカニズムを推定した。また、Pa, Np生成の全反応断面積を推定し、これらを比較することで不完全融合反応が反応全体に与える影響を調べた。

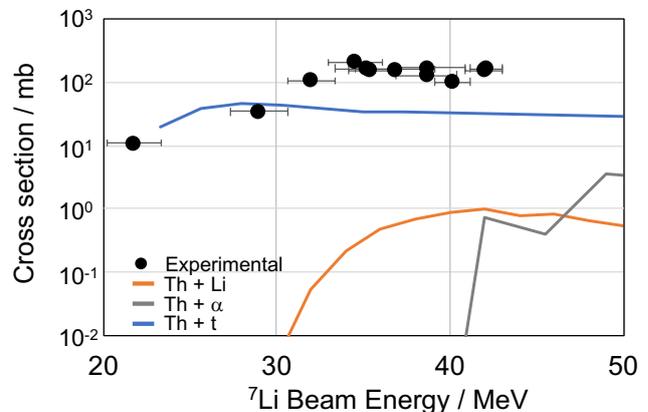
【Experiment】 Th金属箔を複数重ねたスタックターゲットを用いて、理化学研究所AVFサイクロトロンにて43 MeV ^7Li 照射をした。照射後のターゲットを酸溶解し、TEVAレジン, TK400レジンを用いてNp, Pa同位体を分離し、Ge半導体検出器を用いた γ 線分光法により定量を行った。

【Results】不完全融合反応のメカニズム

本実験では $^{232}, ^{233}, ^{234}\text{Pa}$ 同位体の反応断面積が得られた。また、計算コードEMPIREにより $^{232}\text{Th} + ^7\text{Li}$ と $^{232}\text{Th} + \alpha$, $^{232}\text{Th} + t$ の理論計算を行った。この ^{233}Pa の実測値と理論計算の比較をFigure 1に示す。いずれの核種も実験値の励起関数の形やしきいエネルギーが ^7Li 反応, α 反応よりも t 反応に近く、このことからPaは ^7Li が α と t に分裂し、一部がターゲットと融合する不完全融合反応によって生成していることが示唆された。

Np生成反応に対する不完全融合反応の影響

不完全融合に対するNp生成反応を調べるためにPa, Np生成の全反応断面積を算出した。Paの全反応断面積は $^{232}, ^{233}, ^{234}\text{Pa}$ の励起関数を足し合わせることで推定をした。またNpの全反応断面積は ^{234}Np の測定値とEMPIREの理論計算を一部援用して推定した。本発表ではこの推定したPa, Np生成の全反応断面積を比較しNp生成反応に対する不完全融合反応の影響について検討を行う。

Figure 1 $^{232}\text{Th} + ^7\text{Li}$ 反応系の ^{233}Pa の励起関数

$$E_{\alpha} = E_{\text{Li}} \times \frac{4}{7}, E_t = E_{\text{Li}} \times \frac{3}{7}, \sigma_{\text{ICF}} = 0.3\sigma_{\text{CF}} \text{を仮定}$$

An effect of incomplete fusion on the Np production in the $^{232}\text{Th} + ^7\text{Li}$ reaction

TERANISHI, K., MORITA, R., HAYAKAWA, Y., SAKAGUCHI, A., NAKAJIMA, A., KOMORI, Y., YOKOKITA, T., MORI, D., HABA, H., YOKOYAMA, A.

(金沢大院自然¹, 筑波大数理², 筑波大院数理³, 理研仁科セ⁴,
金沢大理工⁵)

○森田 涼雅¹, 寺西 翔¹, 早川 優太¹, 坂口 綾², 中島 朗久³,
小森 有希子⁴, 横北 卓⁴, 羽場 宏光⁴, 横山 明彦⁵

[導入] $^{232}\text{Th}+^7\text{Li}$ 反応系は、トレーサーとしての利用が期待されている ^{236}Np が製造可能であるため興味深い。 ^{236}Np が生成する 40MeV 以下のエネルギーで競合する核分裂断面積測定を試みた。分裂片捕集のための catcher foil をスタックに組むと ^7Li ビームエネルギーの減衰が大きく、一度の照射で多くのデータ点が得られないので、分裂片がターゲット外へ飛び出す確率(分裂片反跳率)を求めて実測値を補正する方法を考案し catcher foil を用いない核分裂断面積測定を試みた。

[実験] 一つの実験では、理研の AVF サイクロトロンで約 $13\mu\text{m}$ の ^{232}Th 金属箔を $20\mu\text{m}$ の Al で挟み込んで ^7Li を照射し分裂片反跳率を実測した。別に 3 枚の $8\mu\text{m}$ の Th 金属箔のみを重ねたスタックについて照射する一方で、実際に観測される核分裂生成核種の質量数(約 85~155)の中から 7 核種選び、Th 中、または Al 中での飛程を SRIM コード[1]によって計算した。次いでこれらのターゲットからの反跳原子が各フォイルに及ぼす断面積のずれを補正するための反跳に関わる計算式を導出した。図 1 に示したように、分裂片ごとに反跳率の実験値と理論値を比較して分裂片の質量数に対する補正値を求め、ターゲットの厚みを考慮できる関数を求めて核分裂断面積を得た。

[結果] 実際に catcher foil を使用せずに照射したデータに反跳率補正を適用した結果を理論値 [2] と文献値 [3] と比較して図 2 に示した。補正によって滑らかな励起関数を得た。この手法は一度の照射で多くのデータを得られるだけでなく、実験のコストを抑える点でも非常に有意義である。

[参考文献]

- [1] Ziegler, J. F., The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Vol. 5, Pergamon Press Inc. (1980).
[2] Blann, M., Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-20169 (1985).
[3] Zhao, Y. L. et al., Radiochim. Acta **86**, 79-88 (1999).

A recoil correction method of fission cross section measurement in the $^{232}\text{Th}+^7\text{Li}$ reaction
MORITA, R., TERANISHI, K., HAYAKAWA, SAKAGUCHI, A., NAKAJIMA, A., Y., KOMORI, Y.,
YOKOKITA, T., HABA, H., YOKOYAMA, A.

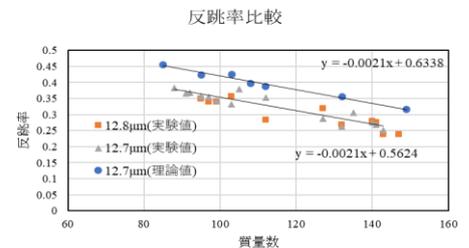


図 1 反跳率の実験値と理論値の比較

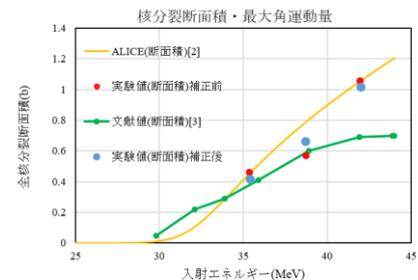


図 2 $^{232}\text{Th}+^7\text{Li}$ 系核分裂断面積

【Introduction】 ^{225}Ac is one of the most promising alpha-particle emitting radionuclides for targeted radionuclide therapy [1]. However, a stable supply system of ^{225}Ac has not been established yet in Japan even at the basic research scale (~ 100 MBq). In this work, we investigated the feasibility of producing ^{225}Ac in the $^{232}\text{Th}(^{14}\text{N},xny)p)^{225}\text{Ac}$ reaction using the RIKEN multitracer technique [2].

【Experimental】 Metallic ^{232}Th targets ($69 \text{ mg/cm}^2 \times 6$) and ^{27}Al energy degraders ($415 \text{ mg/cm}^2 \times 2$) were irradiated with a 132 MeV/u ^{14}N beam extracted from RIKEN Ring Cyclotron. The typical beam intensity was 20 pA . After irradiation, the targets were subjected to γ -ray spectrometry with Ge detectors to determine production cross sections of ^{225}Ac ($T_{1/2} = 10.0 \text{ d}$) and its precursor ^{225}Ra ($T_{1/2} = 14.9 \text{ d}$). $^{232}\text{ThO}_2$ pellet targets ($1.1 \text{ g/cm}^2 \times 2$) were separately irradiated with the 132 MeV/u ^{14}N beam to develop a chemical separation procedure of ^{225}Ac from the ^{232}Th target material as well as many nuclear reaction products.

【Results and Discussion】 The cross sections of ^{225}Ac and ^{225}Ra were determined at 132 and 116 MeV/u by following the 440-keV γ -ray intensity of ^{213}Bi ($T_{1/2} = 45.59 \text{ min}$) on their radioactive decay chain for more than 110 days. In Figure 1, excitation functions for the $^{232}\text{Th}(^{14}\text{N},xny)p)^{225}\text{Ac};^{225}\text{Ra}$ reactions are shown together with those calculated by the PHITS (Particle and Heavy Ion Transport code System) code [3]. The PHITS code reproduces the cross sections of ^{225}Ac , while it overestimates those of ^{225}Ra by a factor of 4.

The production yield of ^{225}Ac was evaluated to be $3.3 \text{ MBq}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ at $132\text{--}80 \text{ MeV/u}$ by normalizing the PHITS function to the experimental cross sections. Based on our typical experimental conditions (incident beam energy: 132 MeV ; beam intensity: $1 \mu\text{A}$; target thickness: 4.5 g/cm^2 ; irradiation time: 2 days), 150 MBq of ^{225}Ac can be produced at the end of the irradiation. In the symposium, the chemical separation procedure of ^{225}Ac and the quality of the purified ^{225}Ac will also be presented.

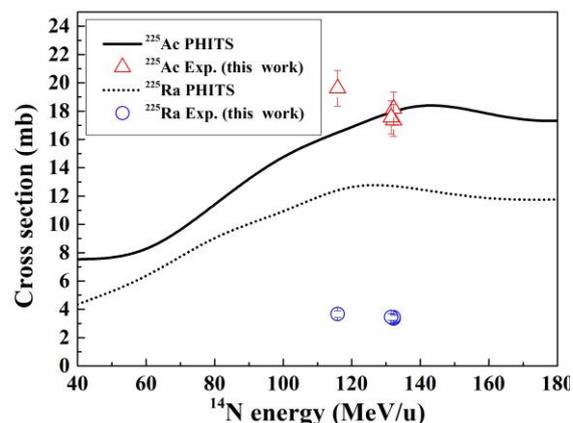


Fig. 1. Excitation functions of the $^{232}\text{Th}(^{14}\text{N},xny)p)^{225}\text{Ac};^{225}\text{Ra}$ reactions.

References

- [1] G. Maryline *et al.*, *Radiochim. Acta* **107**, 9-11 (2019).
- [2] H. Haba *et al.*, *Radiochim. Acta* **93**, 9-10 (2005).
- [3] Y. Iwamoto *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.* **54**, 5 (2017).

Production of ^{225}Ac in the $^{232}\text{Th}(^{14}\text{N},xny)p)^{225}\text{Ac}$ reaction
YIN X., NAMBU A., KOMORI Y., MORI D., HABA H.

(量研東海量子ビーム¹、量研放射線生物²、バングラデシュ原子力委員会³)○西中一朗^{1,2}、橋本和幸¹、石岡典子²、渡辺茂樹²、佐々木一郎²、
Mohammad Anwar-Ul Azim³

【緒言】 α 放射性核種を用いた標的アイソトープ治療は、新しい癌治療法として注目を集めている。研究対象のひとつである ^{211}At は加速器で少量でしか合成できないため、その研究は限定的であり、基礎化学研究の重要性が唱えられている[1]。著者らは、核反応 $^{208}\text{Pb}(^7\text{Li}, \text{xn})^{207-211}\text{At}$ での合成と乾式蒸留分離精製法を調べ[2]、溶存アスタチン化学種同定などの基礎化学研究を行ってきた[3]。本研究では、開発した乾式蒸留分離精製法について、 ^{211}At の一般的な合成核反応 $^{209}\text{Bi}(^4\text{He}, 2\text{n})^{211}\text{At}$ に対する適応、分離条件を調べるとともに、調整した ^{211}At トレーサー溶液を薄層クロマトグラフィー (TLC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析により、溶存化学種の同定を試みた[4]。

【実験】 量研高崎量子応用研究所 TIARA 研究施設の AVF サイクロトロンから供給された ^4He ビームを 28 MeV で金属 Bi 薄膜標的に照射して 4~156 MBq の ^{211}At を合成した。照射試料を窒素置換した試験管内で 650°C の電気炉で加熱し、 ^{211}At を乾式蒸留分離した (図)。分離中と後、試験管内の ^{211}At 放射能を CdZnTe (CZT) ガンマ線スペクトロメータで測定し、放射能強度の時間変化、分布を求めた。電気炉とペルチェ冷却器の間の試験管外壁温度を熱電対で測定して吸着温度を求めた。分離後、試験管から標的を取り除いた後、内壁に付着した ^{211}At を 1.6 mL の溶媒 (水、エタノール、メタノール、クロロホルム) で洗浄し、トレーサー溶液を調製した。このトレーサー溶液を、シリカゲルを固定相、50%エタノール水溶液を移動相として TLC 分析し、加えて YMC J'sphereODC-M80 逆相カラムに、0.05 M テトラブチルアンモニウムとアセトニトリルの 1:1 混合液を溶媒として、 1 mLmin^{-1} の流速で HPLC 分析した。

【結果】 蒸留分離に必要な加熱時間は約 6 分であり、蒸留した ^{211}At の吸着温度は約 20°C であることが分かった。 ^{211}At トレーサー溶液の回収率は 26-75% であった。TLC 分析では溶存化学種 I^- 、 IO_3^- 、 IO_4^- を同定し、HPLC 分析では I^- と IO_3^- を同定することができた。

講演では、結果詳細、考察、本研究ならびに先行研究で明らかにしたアスタチン化学について報告する。

参考文献

- [1] D. Scott Wilbur, Nature Chemistry 5, 246, (2013)
 [2] I. Nishinaka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 304 (2015) 1077-1083.
 [3] I. Nishinaka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 318 (2018) 897-905; 322 (2019) 2003-2009.
 [4] I. Nishinaka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. (2020). To be published.

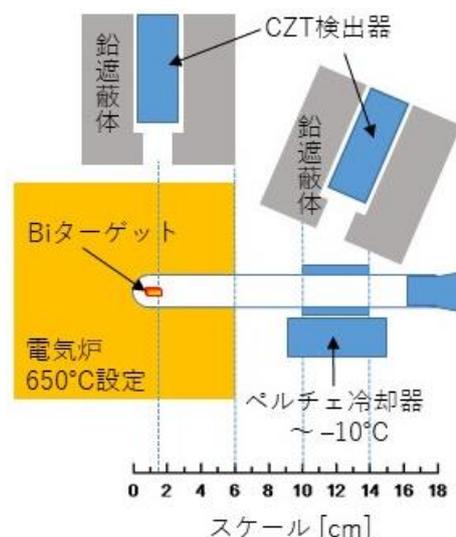


図 乾式蒸留実験セットアップ

Astatine chemistry elucidated in the purification of no-carrier-added astatine by dry distillation
 NISHINAKA I., HASHIMOTO K., ISHIOKA N. S., WATANABE S., SASAKI I., AZIM A. M.

重元素領域では、相対論効果の影響により電子構造における周期律からの逸脱が理論的に予測されている。相対論効果は原子番号の二乗に比例するため、より大きな原子番号を持つ元素で顕著である。特に 103 番元素ローレンシウム(Lr)の基底状態の電子配置に着目すると、価電子は周期律から想定される $6d_{3/2}$ 軌道とは異なる $7p_{1/2}$ 軌道を取り、周期表で初めて電子構造の周期律異常が出現すると予測されている。我々の研究グループでは、近年 Lr の第一イオン化エネルギーの測定に成功し、 $7p_{1/2}$ 軌道を強く支持する結果を得た[1]。これを受けて現在、価電子軌道の直接決定を行うための原子線分光に向けた低速原子ビーム生成法の開発を行っている。

本研究では、低速原子ビーム源として、イオンと電子の再結合を用いた電子再結合型原子ビーム源の装置開発を行った。電子再結合型では、元素依存性が小さいことに加え、低エネルギーでの原子ビーム生成が可能であるという利点がある。本装置では、最初にイオン源で生成されたイオンビームを、アインツェルレンズとステアラーで収束・位置調整する。その後、電子収束電極によって発生させた高密度電子雲に入射し、電子と再結合させることで原子ビームを生成する(図1)。この手法により、極めて小さな電子-イオン再結合断面積を補い、効率的な原子ビーム生成を可能とする。

実験では、50-200 eVの Rb^+ ビームを用いて、電子雲通過後のイオンビーム電流の減衰を測定することで間接的に中性化を評価した。結果として、電子雲中心を通過したイオンビームに対して100%近い減衰を観測することに成功した。そして、電子雲に対してどの位置でも同条件で入射できるようイオンビーム光学系の改良を行った後、より信頼性の高いデータを得るために原子ビームの直接測定に向けた検出器の改良を進めている(図2)。講演では、これまでの測定結果と原子ビームの直接測定、および今後の展望について報告する。

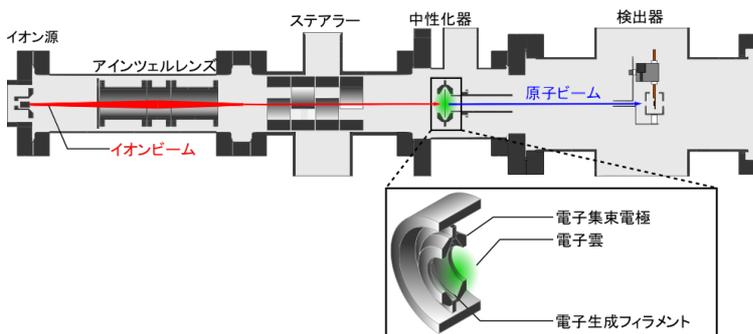


図 1: 電子再結合型原子ビーム源の概要図

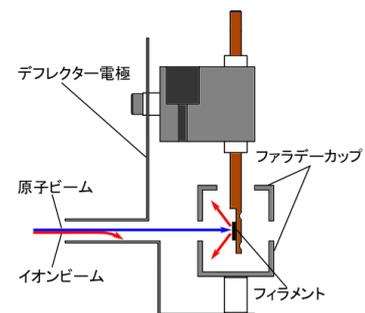


図 2: 原子ビーム検出器

デフレクター電極でイオンを除去し、原子由来の二次イオンを検出する。

[1]T.K. Sato, et al., *Nature* **520** 209 (2015)

Production of an atomic beam by ion-electron recombination for atomic-beam spectroscopy of superheavy elements

SUZUKI, H., ITO, Y., SATO, T., AOKI, R., TSUKADA, K., ASAI, M., NAGAME, Y.

MRTOF+ α -TOF による ^{257}Db の直接質量測定

(九大理¹、理研仁科セ²、高工研³、香港大⁴、IBS⁵、IMP⁶、中国科学院大⁷、蘭州大⁸、阪大理⁹、山形大¹⁰、原子力機構¹¹、暨南大¹²、NMSU¹³)
 ○庭瀬暁隆¹²³、P. Schury³、和田道治³、P. Brionnet²、S. Chen⁴、橋本尚志⁵、羽場宏光²、平山賀一³、D. S. Hou⁶⁷⁸、飯村俊⁹²³、石山博恒²、石澤倫¹⁰²、伊藤由太¹¹、加治大哉²、木村創大²、小浦寛之¹¹、J. Liu⁴、宮武宇也³、J. Y. MOON⁵、森田浩介¹²、森本幸司²、長江大輔¹、M. Rosenbusch²、高峰愛子²、渡辺裕³、W. Xian⁴、S. X. Yan¹²、H. Wollnik¹³

【緒言】 原子核質量は核子間相互作用を議論するための最も基本的かつ重要な物理量である。質量は核種固有の値であるため、精密な質量分析から原子核の原子番号と質量数の一意な識別が可能となる。超重核は極めて小さな生成断面積に起因して一度に取り扱える量が少なく、その質量は質量既知核からの α 崩壊連鎖のQ値を辿ることによる、間接的な決定しかなされていない。我々は超重核の直接質量測定に向けて、重核の飛行時間とそれに相関した α 崩壊を測定することができる革新的な検出器 α -TOF[1]の開発を行った。この開発によって、非常に稀な事象においても確度の高い実験が可能になった。

【実験】 実験は理化学研究所の線形加速器(RILAC-II)およびリングサイクロトロン(RRC)を用いて行った。冷たい融合反応である $^{208}\text{Pb}(^{51}\text{V}, 2n)$ 反応によって合成された105番元素 ^{257}Db を気体充填型反跳分離装置GARIS-II[2]によって一次ビームから分離、焦点面への輸送を行い、高純度ヘリウムガスセルと高周波多段トラップからなるシステムによってイオンの熱化および多重反射型飛行時間測定式質量分光器MRTOFへと輸送し、質量測定を行った。MRTOFにはイオン検出器として α -TOFが組み込んであり、 ^{257}Db の飛行時間とそれに起因した α 崩壊の相関測定を行った。

【結果】 総計4日間のビーム照射で、11の ^{257}Db および娘・孫核の α 崩壊イベントに相関した飛行時間信号を取得した[3]。図1にそれぞれの相関イベントの α 崩壊エネルギーおよび崩壊時間の二次元プロットを示す。11個の飛行時間信号から質量を導出し、世界初となる超重核の直接質量測定に成功した。本講演では、実験および結果の詳細について報告を行う。

【参考文献】

[1]T. Niwase et al., Nucl. Instrum. Methods., Phys., A, 953(2020) 163198

[2]D. Kaji et al., Nucl. Instrum. Methods Phys., B 317, (2013) 311

[3]P. Schury, T. Niwase et al., arXiv:2006.02605, submitted to Phys. Rev. Lett.

Direct mass measurement of superheavy nuclei ^{257}Db via MRTOF+ α -TOF.

NIWASE, T., SCHURY, P., WADA, M., BRIONNET, P., CHEN, S., HASHIMOTO, T., HABA, H., HIRAYAMA, Y., HOU, D. S., IIMURA, S., ISHIYAMA, H., ISHIZAWA, S., ITO, Y., KAJI, D., KIMURA, S., KOURA, H., LIU, J. J., MIYATAKE, H., MOON, J. Y., MORIMOTO, K., MORITA, K., NAGAE, D., ROSENBUSCH, M., TAKAMINE, A., WATANABE, Y. X., XIAN, S. X., YAN, S. X., WOLLNIK, H.

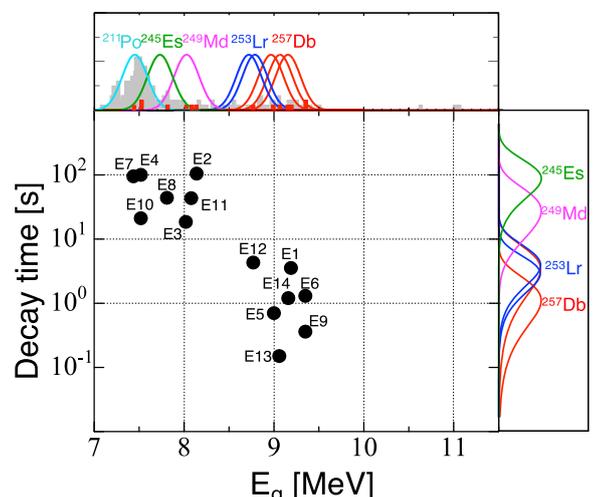


図 1. 飛行時間信号に相関した α 崩壊イベントの崩壊エネルギーと崩壊時間分布

(理研仁科セ¹、理研香取研²、KEK 和光原子核科学セ³)○重河優大¹、山口敦史²、佐藤望¹、高峰愛子¹、和田道治¹、羽場宏光¹

【緒言】ガスセルと高周波 (RF) カーペットを用いた高周波イオン収集装置は、加速器等で生成された高速の RI イオンを高効率 (数 10%) かつ短時間 (数 10 ms) で低速の RI イオンビームに変換できる革新的な装置である[1]。これまでは、生成された低速 RI を利用して核物理研究(重元素の精密質量測定[2]等)が行われてきたが、この装置を核化学研究に適用することで様々な新しい研究が可能になる。例えば、この装置をガスクロマトグラフ装置と組み合わせることで、半減期 1 秒以下の超重元素について迅速気相化学分析が可能となる。また、低速 RI イオンをイオントラップに導入することで、希少 RI イオンとガスの化学反応を調べたり、^{229m}Th の壊変特性の研究を実施したりできると期待される。本研究では、核化学研究用の高周波イオン収集装置を新たに開発し、イオンの引き出し効率や引き出し時間等を評価した。そして、核化学実験に装置を適用する際の最適な条件を決定した。

【実験】図 1 に示すイオン収集装置を製作した。He ガスセルを真空容器内で冷凍機に固定し、50–70 K 程度まで冷却できるようにした。He ガスは 2 つのガス精製器を経てガスセルに導入される。He ガスの精製・冷却により He 中の不純物を低減でき、イオンの中性化や分子化を抑えることができる。ガスセル内には DC シリンダー (φ100 mm, 長さ 225 mm) と RF カーペット (φ90 mm, 中心孔 φ0.32 mm) を設置した。He との衝突により減速したイオンは、DC シリンダーが作る電場勾配によって RF カーペットまで運ばれる。RF カーペットには低周波 (AF) を重畳した RF が印加され、カーペット上のイオンを損失なく中心孔まで運ぶことができる。中心孔まで運ばれたイオンは四重極イオンガイド (QPIG) によって高真空中に運ばれる。イオンの引き出し効率・引き出し時間を評価するため、²²⁴Ra 線源から反跳した ²²⁰Rn イオンを引き出し、Al 箔上に捕集して Si 半導体検出器で捕集量を測定した (図 1)。その際、He 圧力 (室温換算で 50–200 mbar)、RF カーペットの RF (10.63 MHz) の強度・AF 強度・AF 周波数、QPIG の RF (1.6 MHz) の強度・DC 電圧などの条件を変えて測定した。

【結果】最大の引き出し効率は 60–70% 程度であり、その効率がいずれの He 圧力でも得られた条件は、RF カーペットの RF 強度 : 73 Vpp 以上、AF 強度 : 8.8 Vpp 程度 (AF 周波数 200 kHz の時)、QPIG の RF 強度 : 58 Vpp 以上、QPIG の DC 電圧 : 10 V 以上であった。一方、引き出し時間は He 圧力に依存し、100 mbar で平均~20 ms、200 mbar で平均~30 ms であった。従って、最適な条件を設定することにより、半減期 100 ms 以上の RI であれば十分に高い効率で引き出せることが分かった。本装置により、これまで研究が難しかった様々な短寿命 RI を用いた核化学研究が可能になると期待される。

[1] M. Wada *et al.*, Nucl. Instr. Meth. B **204**, 570 (2003).
[2] Y. Ito *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 152501 (2018).

Development of an RF ion-collection system for nuclear-chemistry studies

SHIGEKAWA, Y., YAMAGUCHI, A., SATO, N., TAKAMINE, A., WADA, M., HABA, H.

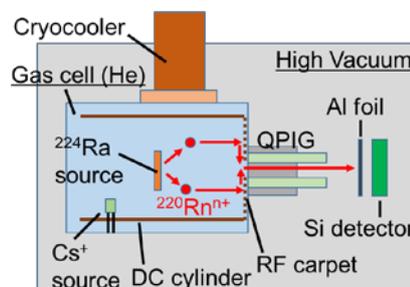


図 1. 開発したイオン収集装置の構成と ²²⁰Rn イオン引き出し実験のセットアップ

U-233の α - γ 同時計数測定によるTh-229の原子核励起状態の半減期の決定

(理研仁科セ¹、理研香取研²、岡山大基礎研³、東北大電子光セ⁴)○重河優大¹、山口敦史²、鈴木健太³、羽場宏光¹、平木貴宏³、菊永英寿⁴、西村俊二¹、笹尾登³、吉見彰洋³、吉村浩司³

【緒言】^{229m}Th 原子核の第一励起準位 (^{229m}Th) は、8.3 eV[1]という極端に低い励起エネルギーを持つ。そのため、原子核の半減期が化学状態に依存して変化したり、^{229g}Th を ^{229m}Th にレーザーで励起することで高精度な周波数標準である原子核時計を作製できたりすると期待されている。最近 ^{229m}Th の内部転換過程が初めて観測されたが[2]、^{229m}Th の γ 線は未だ明確に観測されていない。²²⁹Th の高励起準位 (図1) の壊変の性質 (半減期や分岐比等) を解明すれば、^{229m}Th の γ 線放出半減期を予測でき、 γ 線を観測する際の助けになる。過去の研究では、高励起準位の半減期の測定データが不十分だったため、本研究では、²³³U の α - γ 同時計数測定を実施し、図1に示す複数の準位の半減期を調べた。

【実験】²³³U 線源 (12.9 kBq, Φ 24 mm) を電着法で作製し、真空容器の中に設置した。²³³U から

放出された α 粒子は真空内に設置された高時間分解能型の Si 検出器で測定し、 γ 線は真空外に設置された LaBr₃(Ce)シンチレータでカプトン箔 (厚さ 0.1 mm) を通して測定した。各検出器からの信号をアンプで増幅し、時間計測用信号とエネルギー計測用の信号に分割した。 α 粒子と γ 線の時間計測用信号が同期したときにトリガー信号が生成されるようにした。各信号は最終的に CAMAC モジュールに送られ、トリガー信号が検出されたときのみ、各信号の時間情報とエネルギー情報を取得した。

【結果】4784 keV の α 粒子と 42.4 keV の γ 線の計測時間差から、42.4 keV の半減期を 171(4) ps と決定した。この値は文献値 172(6) ps[3]と一致した。4729 keV の α 粒子と 97.1, 42.4 keV の γ 線の計測時間差から得られた 97.1 keV の半減期は、それぞれ 89(9), 104(12) ps となり誤差範囲内で一致したが、これらの値の平均値は文献値 147(12) ps[3]より明らかに短い。一方、4664, 4754 keV の α 粒子と 66.1, 71.8 keV の γ 線の計測時間差から、163.2, 71.8 keV の半減期を初めて決定した。今回決定した半減期と過去に計測された γ 線放出分岐比等から各遷移の遷移係数を算出し、^{229m}Th の γ 線放出半減期を推定して、本講演で報告する予定である。

[1] B. Seiferle *et al.*, Nature **573**, 243 (2019). [2] L. v. d. Wense *et al.*, Nature **533**, 47 (2016).

[3] H. Ton *et al.*, Nucl. Phys. A **155**, 245 (1970).

Half-life determination of nuclear excited states of ²²⁹Th by the α - γ coincidence measurement of ²³³U

SHIGEKAWA, Y., YAMAGUCHI, A., SUZUKI, K., HABA, H., HIRAKI, T., KIKUNAGA, H., NISHIMURA, S., SASAO, N., YOSHIMI, A., YOSHIMURA, K.

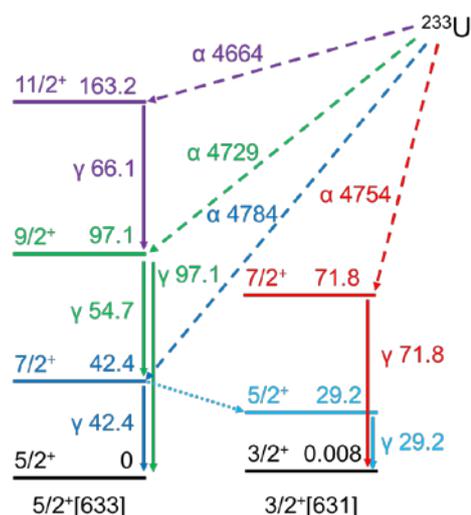


図1. 本研究で半減期が測定された ²²⁹Th の励起準位および、半減期測定に使用された α , γ 遷移 (単位:keV)

^{234}Np 新核異性体の発見とその崩壊特性

(原子力機構先端基礎セ¹、九大院理²、名大院工³、京産大理⁴、ヨーク大⁵、徳島大院医⁶、名大 RI セ⁷) ○浅井雅人^{1,2}、末川慶英²、東 聖人²、鎌田裕生³、戸部晃久⁴、A. N. Andreyev^{1,5}、廣瀬健太郎¹、伊藤由太¹、牧井宏之¹、西尾勝久¹、庭瀬暁隆²、R. Orlandi¹、阪間 稔⁶、佐藤哲也¹、柴田理尋⁷、洲寄ふみ¹、鈴木颯人¹、床井健運¹、富塚知博¹、塚田和明¹

【緒言】 重い原子核の核構造研究は、超重元素領域の原子核の安定性や殻構造を明らかにする上で重要である。しかし実験的な困難さから、アクチノイド領域の原子核であっても核構造が詳しく調べられている核種は少なく、励起準位すら観測されていない核種も多い。我々はこれまで崩壊核分光により短寿命中性子欠損アクチノイド核の核構造研究を行ってきた。この中で最近、基底状態の半減期が 4.4 日の ^{234}Np に半減期約 9 分の未知核異性体が存在することを発見した。本研究では、この新核異性体 $^{234\text{m}}\text{Np}$ の崩壊様式、半減期、励起エネルギー、スピン・パリティ、核構造を明らかにする実験を行った。

【実験】 実験は原子力機構タンデム加速器施設に付設されたオンライン同位体分離装置 ISOL を用いて行った。 ^{233}U 標的に ^6Li ビームを照射し、標的から反跳脱出した核反応生成物をヘリウムガス中で減速し、 CdI_2 エアロゾル粒子に付着させてガスジェット搬送法により ISOL イオン源まで搬送した。表面電離イオン源でイオン化されたイオンを 30 kV で加速し、双極電磁石で質量分離した後、アルミ蒸着マイラーテープにインプラントして捕集し線源とした。1600 秒間捕集した後テープを動かして線源を測定位置に運び、測定することを繰り返した。測定は 2 台の Ge 検出器を用いて行い、 γ 線エネルギー、検出時間、同時計数関係をリストモードで記録した。また Si PIN フォトダイオードを用いて、 $^{234\text{m}}\text{Np}$ の核異性体転移に伴う内部転換電子スペクトルを測定する実験も行った。

【結果と考察】 $^{234\text{m}}\text{Np}$ は主に内部転換電子と LX 線を放出して核異性体転移により基底状態へ遷移し、数%の分岐比で EC 崩壊も起こすことが判った。LX 線の時間減衰から半減期を精度良く決定し、その遷移確率から核異性体転移が E4 遷移であると推定した。LX- γ 同時計数並びに内部転換電子測定から、E4 遷移とカスケード関係にある 33 keV の M1 遷移も観測した。遷移の多重極度は実験で得られた内部転換係数から決定した。これらの結果より、 $^{234\text{m}}\text{Np}$ の崩壊図式を図 1 のように決定し、 $^{234\text{m}}\text{Np}$ のスピン・パリティを 5^+ と決定した。発表では、実験結果の詳細と $^{234\text{m}}\text{Np}$ の核構造について議論する。

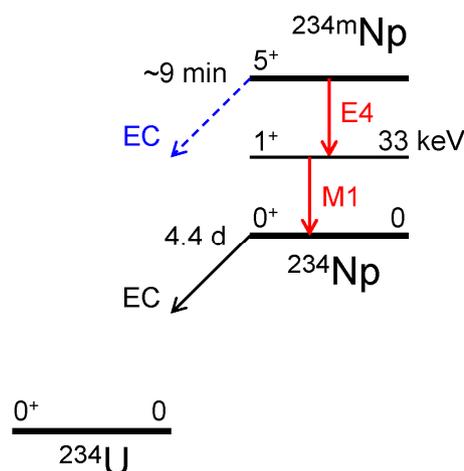


図 1 : $^{234\text{m}}\text{Np}$ の崩壊図式

Discovery of ^{234}Np isomer and its decay properties

ASAI, M., SUEKAWA, Y., HIGASHI, M., KAMADA, H., TOBE, T., ANDREYEV, A.N., HIROSE, K., ITO, Y., MAKII, H., NISHIO, K., NIWASE, A., ORLANDI, R., SAKAMA, M., SATO, T.K., SHIBATA, M., SUZAKI, F., SUZUKI, H., TOKOI, K., TOMITSUKA, T., TSUKADA, K.

【緒言】アクチノイド元素は体内に取り込まれたとき、血液中の鉄輸送タンパク質であるトランスフェリンと結合し、腎臓や骨など特有の組織に移行すると考えられている。そのため、アクチノイド元素への選択的な錯生成によって体外への排出を促す体外除去剤の開発が進められてきた[1]。アクチノイド元素は、トランスフェリン1分子あたり2つ存在する金属配位サイトに配位すると考えられるが、錯生成反応の理解は十分進んでいないのが現状である。体外除去剤のより効果的な探索や検証には、アクチノイド元素とトランスフェリンの錯生成メカニズムや平衡定数を用いた定量的な評価など熱力学的な考察が不可欠である。本研究では、ウラン、トリウム、およびプルトニウムの化学アナログとされるジルコニウムとトランスフェリンを様々な濃度比で混合し、その錯生成反応を紫外可視近赤外分光法 (UV-Vis) を用いて調べた。

【実験】ウラン(U(VI))およびジルコニウム(Zr(IV))の酸溶液にアルカリを加えて得られた水酸化物沈殿を0.1 Mの炭酸水素ナトリウム水溶液と混合、攪拌した後、ろ過することで所定濃度のU(VI)およびZr(IV)の炭酸錯体を含む母溶液(pH 7.4)を調製した。トリウム(Th(IV))の場合は、ニトリロ三酢酸(NTA)を用いて同様の母溶液を調製した。次に、一定濃度(0.01~0.06 mM)のトランスフェリン(Tf)溶液(pH 7.4)とU(VI)、Th(IV)およびZr(IV)の母溶液を所定の濃度比($[U(VI)]_{tot}$, $[Th(IV)]_{tot}$, $[Zr(IV)]_{tot} / [Tf]_{tot} = 0.2 \sim 10$)で混合し、数時間振とうした後、吸光スペクトルを測定した。Tfが金属イオンと反応したとき、240~250nmに吸光ピークが出現することが知られており、Tfのみの溶液をバックグラウンドとして吸光度を得た。また、Zr(IV)については、共存する炭酸イオンの影響を調べるため、全炭酸イオン濃度を50~100 mMの範囲で変化させたときの吸光度も測定した。

【結果と考察】図1に全炭酸イオン濃度25 mM、U(VI)とTfの濃度比が一定($[U(VI)]_{tot} / [Tf]_{tot} = 5.0$)の条件下で、U(VI)およびTfの濃度を変化させた場合の吸光スペクトルを示す。U(VI)およびTfの濃度の増加に伴い、240 nm付近のピークは長波長側にシフトし、吸光度は一旦増加したのち減少した一方、300 nm付近に新たなピークが現れた。このことから、U(VI)およびTfの濃度によって、Tf-金属錯体の配位構造が変化する可能性が示唆された。

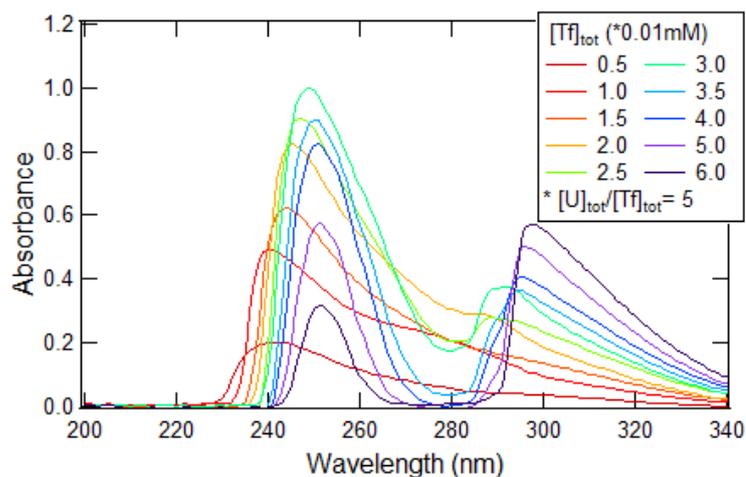


図1 $[U(VI)]_{tot}/[Tf]_{tot}$ 一定下におけるU(VI)、Tf濃度変化による吸収スペクトルの変化

参考文献 [1] 大町, YAKUGAKU ZASSHI, 135, 557-563 (2015).

A thermodynamic study on the complexation of actinides with transferrin.
SUZUKI T., KOBAYASHI T., SASAKI T.

1B02

Development of a rapid analytical method for U, Np, and Pu using ICP-MS and ICP-MS/MS in urine samples for patient screening after radiation accident

(QST) ○楊国勝、鄭建、金ウンジュ、妹尾初穂、古渡意彦、栗原治

【緒言】 Internal contamination with alpha-particle emitting actinides, such as ^{238}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , is likely to bring a large radiation exposure dose to the patient even if the intake amount is small. In order to provide timely information for prompting decision making in radiation emergency medicine, it is critical to use simple and rapid analytical methods to obtain the valuable contamination level as soon as possible. Especially, in case of a large scaled radiological disaster, a simple and low-cost standard method is critical to allow more related laboratories to be involved in the activities of triage of mass-causalities.

【実験】 We attempted to develop a simple and rapid method based on the analysis of ultra-trace level of U, ^{237}Np and Pu isotopes in 20–100 mL urine samples by the SF-ICP-MS and the ICP-MS/MS. A simple single chromatographic column packed with 2 mL AG MP-1M resin (100–200 mesh, chloride form, Bio-Rad, Hercules, CA, USA) was used for the separation of targeted isotopes from the matrix elements and other potential interferences. Finally, 4 urine reference materials with Pu addition and 3 urine reference materials with U addition provided by the Association for the PROMotion of Quality Control in RADiotoxicological Analysis (PROCORAD), France were analyzed by the proposed method and the conventional alpha spectrometry for validation.

【結果】 After elution the major matrix element, especially Th, U isotopes were collected in the 35 mL of 7.2 M HNO_3 elution fraction and measured using ^{233}U as a yield tracer with a yield of ca. 10%. To avoid polyatomic and tailing effects from U during ICP-MS analysis, after the U fraction collection, with the elution of 20 mL conc. HBr (47–49 %), ^{237}Np could be washed from the chromatographic column with Pu. The average chemical fractionations for ^{237}Np and ^{242}Pu during the entire analytical method were 0.978 ± 0.039 and 0.947 ± 0.043 ($^{237}\text{Np}/^{242}\text{Pu}$ recovery ratio, $n=6$, 1σ) respectively for the urine samples without and with Zn-DTPA addition, which is generally administered intravenously for chelation therapy after internal contamination of Pu, Am, or Cm to increase the rates of elimination. This indicates the inter-element fraction between Np and Pu was insignificant during the radiochemical procedures. Therefore, ^{237}Np and Pu isotopes were collected after U fraction and measured using ^{242}Pu as a yield tracer with a yield of ca. 70%. For the urine samples provided by PROCORAD, the results of U and Pu isotopes obtained by the proposed method agreed with all those obtained by the alpha spectrometric method.

Development of a rapid analytical method for U, Np, and Pu using ICP-MS and ICP-MS/MS in urine samples for patient screening after radiation accident

Yang, G., Zheng, J., Kim, E., Seno, H., Kowatari, M., Kurihara, O.

【Introduction】 Gamma-irradiation field generated by radioactive wastes has been recognized to affect the interaction of the radionuclides leached out from the radioactive waste with humic acid (HA) in natural groundwater [1]. The molecular weight of the complexes would be critical for the environmental migration of radionuclides [2]. In the present study, the effect of gamma-irradiation on the chemical properties of humic fractions, and the molecular-weight distribution of metal ions in the presence of HA were investigated.

【Experimental】 The Aldrich HA solutions prepared at pH 8 were irradiated by ^{60}Co gamma-source at 0, 1, 5, 10, 50, 100 kGy, respectively. The HA solutions were filtrated by sequential ultrafiltration method (**Fig. 1**) in the range of > 100 kDa, 50-100 kDa, 10-50 kDa, and < 10 kDa. Then, the difference in chemical properties among these four HA fractions was investigated by TOC analysis and potentiometric titrations. After adding stock solutions of Cs, Sr, and Eu (as an analog of trivalent actinides) to the initial HA solutions, the dependence of gamma-irradiation dose on the molecular-weight distribution of metal ions was also evaluated.

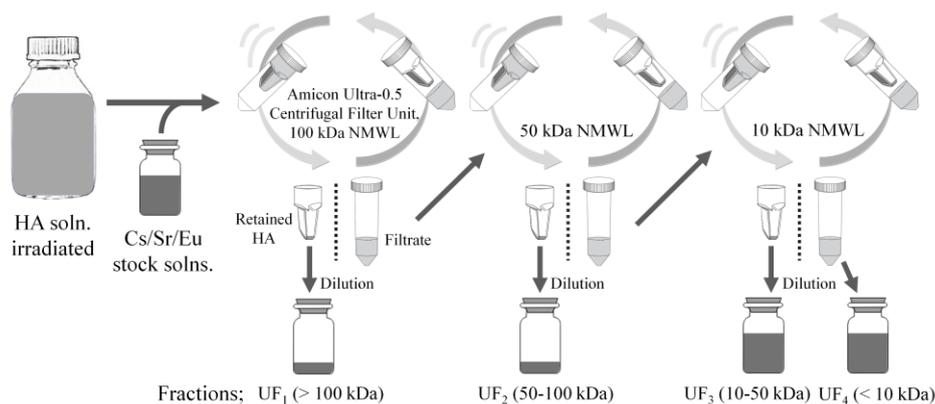


Fig. 1 Schematic diagram of the detailed fractionation procedure

【Results and Discussion】 The obtained TOC data indicated that the gamma-irradiation induced a decarburization of HA with the apparent size reduction of HA molecules. The potentiometric titration data supported that the amount of carboxylic functional group (–COOH) decreased in general trend due to the decomposition by gamma irradiation, while that of phenolic group (–OH) increased. Though a smaller molecular-weight fraction had a higher content of –COOH to phenolic –OH in the non-irradiated system (0 kGy), the opposite tendency of the ratio was observed as the irradiation dose increased. In the presence of Cs, Sr and Eu ions, the metal ions were distributed in smaller molecular-weight fractions with the dose increased.

【References】

[1] Q. Zhao et al., *Chemosphere*. 256 (2020) 127021; [2] H. Geckeis et al., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 217 (2003) 1-3.

Molecular-weight-dependent distribution of humic acid induced by gamma-irradiation complexed with metal ions

Zhao, Q., Kobayashi, T., Sasaki, T.

【緒言】 ルテニウムは硝酸中においてルテニウムニトロシル $[\text{Ru}(\text{NO})]^{3+}$ として存在し、 H_2O や NO_3^- 等と錯形成する。使用済み核燃料の PUREX 再処理を想定した溶媒抽出系において、硝酸中の構造である $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ を保持したまま TBP 相へ抽出されることから[1]、硝酸中における $[\text{Ru}(\text{NO})]^{3+}$ 錯体種の詳細な構造や安定性を理解することは重要である。本研究では、構造異性体を含む 12 個の $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{(3-x)+/-}$ ($x = 0-5$)の錯体種について、DFT 計算を用いて錯体構造や錯生成反応の評価を行った。

【計算手法】 単結晶構造データベース及び分子モデリングソフトウェアを用いて錯体種の初期構造を作成し、先行研究により妥当性を確認した DFT 手法[2]に基づいて構造最適化及び一点エネルギー計算を行った。全ての DFT 計算には、プログラム orca 3.0 を使用し、スカラー相対論及び COSMO による水和を考慮した。構造最適化及び基準振動解析計算には、ZORA-BP86/SVP(SARC)を用い、一点エネルギー計算には、DKH2-B3LYP/TZVP を用いた。ギブズエネルギー(298.15 K, 1 atm)は、一点エネルギーに基準振動解析による熱補正項を加えて算出した。

【結果】 構造異性体間のギブズエネルギーを比較した結果、 NO_3^- が Ru-NO 軸に対してエクアトリアル位に配位した異性体が熱力学的に最も安定な構造となり、トランス影響による安定性の差異が示唆された。また、逐次錯生成反応式(1)により得られた $\Delta G^{\text{stepwise}}$ 及び錯体と置換種(NO_3^- 及び H_2O)との会合エネルギーを補正した $\Delta G^{\text{stepwise}'}$ に基づく錯体種の割合を Fig. 1 に示した。その結果、会合エネルギーを考慮することにより、6 M 硝酸中で $x = 3$ の錯体種が主生成物となり、実験値を再現した[3]。発表では、詳細な計算条件及び電子状態解析についても述べる。

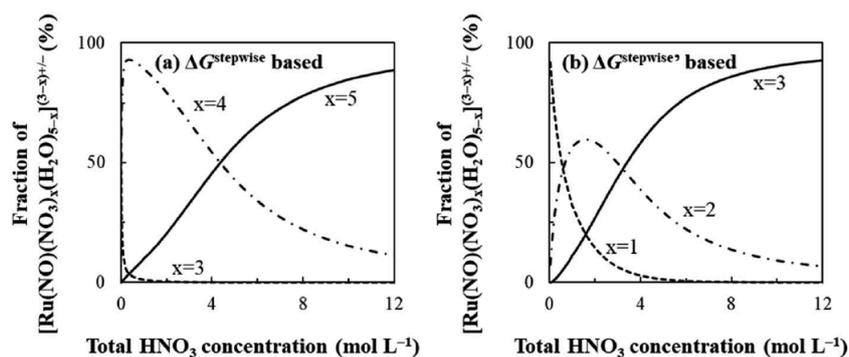
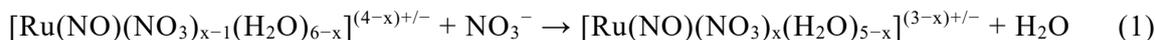


Fig.1 Dependency of fractions of $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{(3-x)+/-}$ on initial HNO_3 concentration based on $\Delta G^{\text{stepwise}}$ (a) and $\Delta G^{\text{stepwise}'}$ (b).

【参考文献】

- [1] C. Lefebvre, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 11292-11301 (2017).
- [2] M. Kaneko, A. Kato, S. Nakashima, Y. Kitatsuji, *Inorg. Chem.*, **58**, 14024-14033 (2019).
- [3] A. Kato, M. Kaneko, S. Nakashima, *RSC Adv.*, **10**, 24434-24443 (2020).

Structure of ruthenium complex in nitric acid solution estimated using DFT calculation
KATO, A., KANEKO, M., NAKASHIMA, S.

【緒言】近年、 $M_2@C_{80}$ 型のフラーレンに関して、内包金属がLaのような軽ランタノイドでは大気下で安定に存在するが、原子番号の増加とともに不安定となる事が知られている。一方で、この不安定とされるGd以降の重ランタノイド $M_2@C_{80}$ 型フラーレンではアニオンを形成することで大気下でも安定になることが報告されている^[1]。非常に還元的な雰囲気によってフラーレン内部で+2価の酸化状態を取るSm、Euを除くと周期表上でGdに隣接することになるプロメチウム(Pm)は、 $M_2@C_{80}$ 型フラーレンの安定性について議論をする上で重要な元素であると言える。

これまで、Pm内包二金属フラーレンが軽ランタノイドの様に大気下で安定であるとの想定の下実験を行ったが、その存在は確認出来なかった。そこで本研究はフラーレンを還元することによって抽出するトリエチルアミン(TEA)/アセトン混合溶媒抽出法^[2]を用いてPm内包二金属フラーレンの抽出を試みた。本抽出法を採用するにあたって、現行のフラーレン回収法では酸素等に曝される機会が多く、生じたアニオン種を酸化する可能性が高いことから、出来るだけ嫌気下で溶媒置換と還元抽出を行う必要がある。そこで、嫌気下の溶媒置換から還元抽出までを行うための手法を開発し、抽出物については移動相にカウンターカチオンを含んだイオンペアクロマトグラフィー(IPC)を用いて同定を試み、Pm内包二金属フラーレンの安定性について検討した。

【実験】約1gの Sm_2O_3 を東北大学電子光物理学研究センターにおいて50 MeVの制動放射線を6時間照射し、Pmの製造を行った。十分に冷却した照射試料から化学分離^[3]によって精製したPmに比較標準として ^{139}Ce トレーサーとキャリアとしてLaを混合して、多孔質炭素棒に含浸させた。RIフラーレン合成用チェンバーにてHe雰囲気下、50 kPaでアーク放電(直流80 A)を行った。得られた煤を CS_2 で回収し、図のような器具を用いて嫌気下でTEA/アセトン混合溶媒(TEA:アセトン=1:3)に溶媒を置換し、6時間還流抽出した。この溶液をメンブレンフィルターでろ過して残渣をさらに CS_2 で洗浄し、得られたTEA/アセトン溶液と CS_2 溶液のそれぞれについて放射能を測定した。ろ液については、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸のアセトン溶液を移動相としたIPCを行った。

【結果】表には先行研究と本研究における ^{143}Pm と ^{139}Ce の収率を示した。還元抽出後のろ液と残渣洗浄液を比較すると、PmやCeを内包したフラーレンの抽出に還元抽出が効果的である可能性が示された。また、本実験で得られたろ液と大気下での抽出液を比較すると ^{143}Pm は3.3倍、 ^{139}Ce は1.2倍となった。この結果は、Ce内包二金属フラーレンと比べてPm内包二金属フラーレンが還元によって大きく安定化することを示している。

本発表ではIPCの結果についても議論する。

[1] A. Velloth *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **121**, 18169 (2017). [2] T. Kodama *et al.*, *Chem. Lett.*, **34**, 464 (2005).

[3] K. Akiyama *et al.*, *ELPH Annual Rep.* p.112 (2015).

Property of Dimetallofullerene Encapsulating Promethium
SUWA, T., AKIYAMA, K., KIKUNAGA, H., KUBUKI, S.

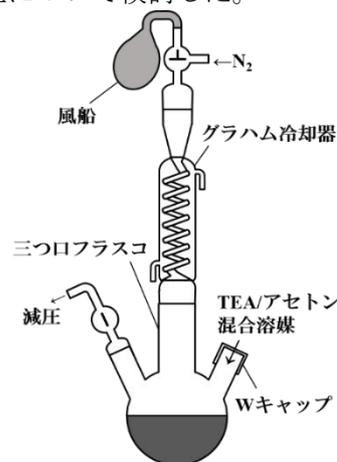


図. 嫌気下の金属フラーレン還元抽出用実験装置の概略図

表. 抽出後の ^{143}Pm と ^{139}Ce の収率

	抽出溶媒	^{143}Pm	^{139}Ce
		先行研究 ^[2]	CS_2 (大気下)
本研究	TEA/アセトン (嫌気下)	0.060%	0.057%
	CS_2 (洗浄)	0.016%	0.0056%

Development of mass spectrometric method for simultaneous determination of hard-to-measure Pu isotopes in environmental and reactor decommissioning waste samples

(QST¹, 南華大学², Agilent³, Peking Univ.⁴) ○鄭建¹、王海²、鹿龍康行³、倪有意⁴、青野辰雄¹

【緒言】 So far, there is no established mass spectrometric method for simultaneous determination of these hard-to-measure ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Pu in environmental mediums. In this study, we developed an advanced mass spectrometry method for simultaneous analysis of important Pu isotopes ($^{238,239,240,241}\text{Pu}$) using triple quadrupole ICP-MS/MS by employing the ion-molecule reaction separate ^{238}U and ^{238}Pu , which was previously difficult to be measured. By introducing a desolvation sample introduction system, we succeeded in increasing 10 times the sensitivity of Pu isotopes and suppressing the production of uranium hydride, we achieved the detection limit of fg level in on-mass mode. We have developed a new low-temperature fusion method for environmental and nuclear decommissioning samples. By combining these new sample preparation techniques with the developed ICP-MS/MS detection, rapid Pu isotope mass spectrometry methods for environmental samples and decommissioning related waste samples were established.

【実験】 In this study, the ICP-MS/MS (Agilent 8800) combined with an APEX-Q high efficiency sample introduction system was used for the analysis of Pu isotopes (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Pu). An established chemical separation method involving low-temperature fusion using NH_4HF_2 [1], $\text{CaF}_2/\text{LaF}_3$ co-precipitation and extraction chromatography separation was used for the separation of Pu from U, Th and other interferences in sediment and concrete samples.

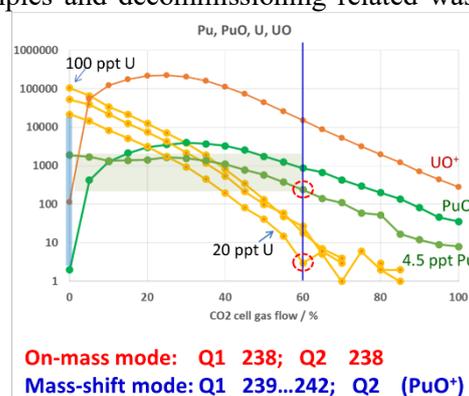


Figure 1. Effects of CO_2 flow rate on intensities of U and Pu, and the formation of UO^+ and PuO^+ .

【結果】 We combined the APEX-Q sample introduction to the ICP-MS/MS to optimize the in-situ ion-gas molecule reaction technique to resolve U/Pu. As shown in Fig. 1, the signal intensity of ^{238}U decreased four orders of magnitudes with the increase of CO_2 gas flow rate. This ion-gas molecule reaction almost eliminated the interference of ^{238}U for the detection of ^{238}Pu using on-mass mode, that is setting both Q1 and Q2 to $m/z = 238$, when ^{238}U concentration is less than 20 ppt. Since the signal intensity of PuO^+ is higher than Pu^+ , the mass-shift mode could be employed for the detection of $^{239,240,241,242}\text{Pu}$ isotopes. For ^{238}Pu , a detection limit of 3.7 fg/ml was obtained under on-mass mode detection; for ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Pu , detection limits of 1.4 fg/ml, 2.9 fg/ml and 1.1 fg/ml, respectively, were achieved under mass-shift mode detection. For the purpose of just analysis of ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Pu in samples, the APEX-ICP-MS/MS without using reaction gas achieved much lower detection limits of 0.29 fg/ml, 0.09 fg/ml, and 0.05 fg/ml, respectively. These detection limits are *ca.* one order of magnitude lower than those obtained with using CO_2 reaction gas, and comparable to the SF-ICP-MS analysis. By combining to the developed chemical separation method involving low-temperature fusion using NH_4HF_2 , the applicability of the developed APEX-ICP-MS/MS analytical system for the determination of Pu isotopes in environmental and nuclear decommissioning samples was demonstrated by the analysis of soil/sediments and concrete samples. High recovery of 83-87% of ^{242}Pu and high dissolution rate of added ^{239}Pu (97-98%) were obtained. [1] H. Wang, Y. Ni, J. Zheng et al., Anal. Chim. Acta, 1050 (2019) 71-79.

This work was supported by the JSPS KAKENHI (Grant Number JP17k00537).
Development of mass spectrometric method for simultaneous determination of hard-to-measure Pu isotopes in environmental and reactor decommissioning waste samples
ZHENG J., WANG H., SHIKAMORI Y., NI Y., AONO T.

1B07

放射性粒子の微量元素組成

(筑波大数理物質¹、筑波大院数理物質²、気象研³、原子力機構 CLADS⁴)

○末木啓介¹、長谷川涼²、松尾一樹²、石井達也²、足立光司³、佐藤志彦⁴

【緒言】 福島第一原発事故によって放出された放射性物質の中に、水に不溶でケイ酸主体の放射性粒子の存在が報告されている [1]。これらの放射性粒子は ^{134}Cs や ^{137}Cs を含んでおり、原子炉内で生成したものと考えられ、放射性粒子の性状や生成過程を解明することで、事故時の炉内状況解明に寄与できると期待されている。放射性粒子は大きく2種類に分けられることが知られており [2]、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比で特徴づけられている。タイプ B は、数十～数百 μm と大きく不定形で $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比が 0.93 程度のため 1 号機由来であると考えられている [2]。そこで本研究では、タイプ B の放射性粒子の混酸による全分解を行い、トリプル四重極型誘導結合プラズマ質量分析 (以下 ICP-QQQ-MS) による多元素定量分析を試みた。

【実験】 放射性粒子をマイクロ波加熱容器に入れ、フッ化水素酸 2 mL と硝酸 3 mL を加えて、マイクロ波加熱 (130°C 10 分、175°C 60 分) によって分解を試みた。10 個の放射性粒子を分解は ^{137}Cs の収率が 82.6~102.4 % と高かったことから大部分が分解された。分解後の溶液を乾燥し 2 % 硝酸に溶解させて、ICP-QQQ-MS による多元素・同位体測定を行った。この分解法による回収率はホウ素や 6 族元素 (Cr, Mo, W) など一部元素を除いてほぼ 100% であった。ケイ素については検出限界以下となった。分解した放射性粒子の分析結果は、軽元素が多く重元素が少ない傾向から、主原料は基本的には核燃料由来でない物質であると考えられる。SEM/EDS 分析などから得られているソーダ石灰ガラスと考えて矛盾ない結果である。ICP-QQQ-MS では放射性粒子の主要元素であるケイ素及び酸素を分析することができない。また、Al, K, Zn などの元素も感度が悪いため全体像を得ることができない。そこで今回は SEM/EDS の結果と合わせ Ca で規格化して主要元素から微量元素までの定量を行った。すべての陽イオンについては酸化物で存在すると仮定して酸素量も求めることで全体像を明らかにした。Si との相関を調べると多くの元素は正の相関をもつが、As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb, U などの元素の相関係数が良くなかった。注目すべきは ^{133}Cs で、 γ 線測定からの得られた ^{137}Cs との比を求めると 10 粒子のうち 6 個が、 ^{235}U の中性子誘起核分裂生成比である約 1 となり、放射性粒子に含まれる ^{133}Cs の大部分が原子炉起源であると推測された。U については含まれる量が $1.0 \times 10^{-3} - 4.6 \text{ ng}$ と非常にばらつきが大きく表れた。特に 4.6 ng を示した粒子は他の粒子に比べて 10 - 100 倍近く多く含まれておりウランの微粒子を含んでいた可能性を示した。得られた粒子の微量元素組成の結果から粒子生成の過程を推測することに寄与することを期待する。

[1] K. Adachi, M. Kajino, Y. Zaizen, Y. Igarashi, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2554.

[2] Y. Satou, et al., *Geochem. J.*, **2018**, 52, 137-143.

Trace element composition of radioactive particles

SUEKI, K., HASEGAWA, R., MATSUO K., ISHII T., ADACHI K., SATOU Y.

福島第一原発事故由来の放射性 Cs 微粒子の蛍光特性

(電機大工¹, 東理大理², 茨大理³, 京大複合研⁴, 都立大理⁵, RESTEC⁶, 東大工⁷) ○阿部 善也^{1,2}, 小野崎 晴佳², 石川 真帆², 中井 泉², 北 和之³, 五十嵐 康人^{3,4}, 大浦 泰嗣⁵, 鶴田 治雄⁶, 森口 祐一⁷

【緒言】 2011年3月の東日本大震災に伴い発生した福島第一原子力発電所の事故により、膨大な量の放射性物質が環境中へと放出された。その一形態である放射性 Cs 含有微粒子 (CsMP: radiocesium-bearing microparticles) のうち、原発2号機由来だと目される Type A は約 1 Bq の ^{137}Cs を含む直径数 μm の微粒子である¹⁾。これらは東日本広域に飛散し、水に対して難溶であるため、環境中で長期的な影響を及ぼすことが懸念される。除染および廃炉の観点から、CsMP を簡易・迅速に同定・検出可能な技術が不可欠である。本研究では Type A の CsMP が持つ蛍光特性を1粒子レベルで評価し、その要因を X 線分析から調査するとともに、除染技術へと応用できる可能性について検証した。

【実験】 事故当時に 10 μm 以下の大気粉塵を捕集していた SPM 計テープろ紙のうち、東日本各地で 2011年3月15日に捕集されたものから、Type A の CsMP を分離した。この CsMP を参照試料と共に東京大学医科学研究所(東京都白金台)のニコンイメージングラボへ持ち込み、多光子励起顕微鏡(Nikon A1RMP)による蛍光分光分析を実施した。本装置は励起源として4種類のレーザー(波長 405, 488, 561, 640 nm)を搭載している。さらに、大型放射光施設 SPring-8(兵庫県佐用郡)の分光分析ビームライン BL37XU において、マイクロビーム X 線を用いた CsMP の蛍光 X 線(XRF)分析および X 線吸収端近傍構造(XANES)解析を実施した。粒子の分離方法および放射光実験の詳細は先行研究を参照されたい²⁾。

【結果】 蛍光分光分析の結果、Type A の CsMP は波長 405 nm のレーザーを照射することで、520 nm 前後の緑色の蛍光を生じることが明らかとなった。Type A の CsMP はケイ酸塩ガラスをマトリクスとし、核燃料の U およびその核分裂生成物に帰属される重元素、そして炉材由来の元素を含む。今回観測された蛍光は、ガラス中に固溶した金属イオンあるいは多原子イオンによるものと考えられ、短波長の光に応答して緑色の蛍光を示すガラス中のイオンとして、 Mn^{2+} と UO_2^{2+} が挙げられる。そこで、これらのイオンを含むガラスの粉末を用意し、CsMP と同じ条件で測定したところ、 UO_2^{2+} 含有ガラスは明瞭な緑色の蛍光を生じたが、 Mn^{2+} 含有ガラスは 405 nm レーザーの照射では蛍光を生じないことが明らかとなった。以上より、本研究で観測された Type A の CsMP の緑色蛍光は UO_2^{2+} 由来である可能性が高い。この可能性を検証するため、蛍光を示した CsMP について XRF 分析を実施したところ、微小ながら U の L 線が検出された。さらに、U-L₃ 吸収端 XANES 解析によって CsMP 中の U の化学状態を調べた結果、参照試料として測定した UO_2^{2+} 含有ガラスと XANES スペクトルの形状がよく一致し、蛍光測定の結果が裏付けられた。蛍光を示す物質は環境中にも数多く存在するが、励起波長および検出波長を限定することによって、特定の蛍光物質のみを選択的に同定することも可能である。本研究で明らかになった Type A の CsMP が持つ蛍光特性が、CsMP を迅速かつ簡便に分離・回収する技術の開発につながると期待したい。

1) Y. Igarashi *et al.*: *J. Environ. Radioact.* **205-206**, 101-118 (2019).

2) Y. Abe *et al.*: *Anal. Chem.* **86**, 8521-8525 (2014).

Fluorescence property of radiocesium-bearing microparticles emitted from Fukushima Daiichi Nuclear Accident

ABE Y., ONOZAKI S., ISHIKAWA M., NAKAI I., KITA K., IGARASHI Y., OURA Y., TSURUTA H., MORIGUCHI Y.

1B09 放射性 Cs 微粒子の表面電位測定のための KPFM 法の検討

(慶大院理工¹、原子力機構²、電機大工³、京大複合研⁴)○奥田知明¹、新家雪実¹、黒澤景一¹、岩田歩¹、佐藤志彦²、阿部善也³、五十嵐康人⁴

【緒言】 福島第一原発事故によって大気中に飛散した放射性物質のうち、放射性 Cs 微粒子 (CsMP: radiocaesium-bearing microparticles) と呼ばれる不溶性の粒子が存在することが知られている[1]。この粒子は生体内に沈着した際に溶出せずに放射線を発し続けるため、健康へのより甚大な悪影響が懸念されている。また大気中のエアロゾル粒子はその帯電によりヒト気道内部での沈着が大幅に促進される[2]。放射性のエアロゾル粒子はその β 崩壊に起因する電子線放射によって自家帯電することが指摘されている[3]ため、CsMP の健康影響を正確に評価するためにはその帯電状態についても明らかにする必要がある。しかしながら、実環境中から採取された粒子個々の詳細な電気的特性を測定する手法は未だ確立されておらず、とりわけ実際の福島第一原発事故由来の粒子について測定した例はない。そこで本研究では、KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) 法を用いて粒子の表面電位を測定する手法を確立し、CsMP の詳細な電気的特性を明らかにすることを目的とした。

【実験】 KPFM は SPM (Scanning Probe Microscopy) の測定モードの 1 種であり、プローブを振動させながら走査し、試料の静電気力による振動周期の変化を検出することで、試料の高さ像と表面電位差像を同時取得することができる測定法である[4]。本研究では島津製作所製 SPM-9700 の KPFM モードを使用し、カンチレバーには n 型ドーピングシリコン (Nanoworld、EFM) を使用した。採取した CsMP はガラス基板上的カーボンテープに固定した。また、帯電量既知の粒子を発生させるため、1 % NaCl 水溶液を噴霧し発生させた粒子を帯電ガンの先につけたチャンバー内で荷電させ捕集した。

【結果・考察】 負に帯電させた NaCl 粒子の KPFM 測定結果を図 1 に示す。帯電させた粒子の表面電位は、基板とは明らかに異なっていた。同様に、帯電量の大きさと極性を変えて複数回の測定を行ったところ、KPFM による表面電位と荷電数の間に一定の線形性が見られる結果となった。今後はこの結果を CsMP に拡張するための検討を行う。

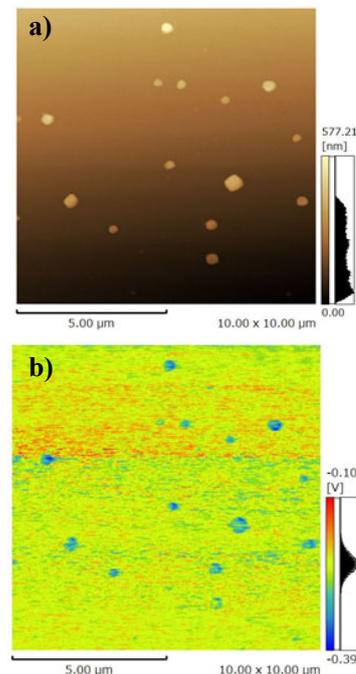


図 1 負帯電粒子の KPFM 測定結果 (a:高さ像, b:電位像)

[1] Igarashi, Y. et al. (2019) *J. Environ. Radioact.*, **205-206**, 101-118

[2] Cohen, B.S. et al. (1998) *Health Phys.*, **74**, 554-560

[3] Gensdarmes, F. et al. (2001) *J. Aerosol Sci.*, **32**, 1437-1458

[4] Nonnenmacher, M. et al. (1991) *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921-2923

Application of Kelvin Probe Force Microscopy to the measurement of surface potential of radiocaesium-bearing microparticles

OKUDA, T., SHINKE, Y., KUROSAWA, K., IWATA, A., SATOU, Y., ABE, Y., IGARASHI, Y.

【緒言】福島第一原子力発電所の事故により、エアロゾルなど様々な形で放射性物質が放出されたと考えられているが、特に、数 μm から数百 μm の大きさの水や酸に不溶性放射性微粒子（以下、不溶性微粒子）が環境中から多数発見されている[1]。この不溶性微粒子は水や酸に不溶であることから、放出時の形態をある程度残したまま環境中に残留していると考えられる。したがって、これら環境中の不溶性微粒子の性質を詳しく調べることにより、その生成および放出過程についての情報が得られ、ひいてはそれが生成した事故時の原子炉内の環境についての情報が得られると期待される。不溶性粒子の材料や生成過程は元素分析などをもとに様々な推定がなされているが、構成元素などからの推定であり、確定的な見解は得られていない。不溶性微粒子の材料や生成過程を明らかにするためには、実物の分析のみではなく、推定される材料をもとに不溶性微粒子を模擬的に生成し、実物の観測結果を再現することが必要となる。本研究では、事故時の原子炉内を想定した様々な条件により模擬的に微粒子を生成し、模擬微粒子と実際の不溶性微粒子の比較検討を行うことで、不溶性微粒子の生成過程や事故時の炉内環境の解明を目指した。今回は、福島第一原発近傍の環境中から採取された不溶性微粒子を分析し、推定された母材を加熱溶解することによって模擬微粒子を生成し、それらの比較検討を行った。

【実験】原発近傍より発見された不溶性微粒子（いわゆる Type B 粒子。以下同じ）の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察およびエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）による元素分析を行った。また、不溶性微粒子の材料として推定した珪藻土及び海水などを電気炉で加熱して模擬微粒子の生成を行った。得られた粒子状物質を SEM-EDS により分析し、環境中から発見された不溶性微粒子と比較検討した。

【結果と考察】不溶性微粒子の EDS 分析から、粒子表面の元素組成は O, Si, Na が主体であり、その他 Ca, Al, Mg などを含むことが分かった。また、SEM 観察により、複数の微粒子の表面から 0.1~1 μm 程度の穴の開いた物体が発見された (Fig. 1)。外観および組成から、この物体は珪藻土であると考えられ、不溶性微粒子の材料の一つと推定した。また、一般的な珪藻土は SiO_2 が主成分であり、Na は微量であることから、珪藻土に加え、Na を多く含む海水を材料の一つと推定した。

珪藻土及び人工海水を加熱して得られた模擬粒子の EDS 分析から、模擬粒子の表面の元素組成は O, Si, Na が主体であり、その他 Mg, Al, Ca, Fe などを含むことが分かった。すなわち、不溶性微粒子と極めて近い組成の模擬粒子が生成された。一つの仮説として、事故時に何らかの形で原子炉内に存在した珪藻土と海水などが加熱され、いずれかの段階で放射性物質を取り込んで不溶性微粒子が生成したと考えることができる。他の材料による検討も行ったので、詳細は公演にて発表する。

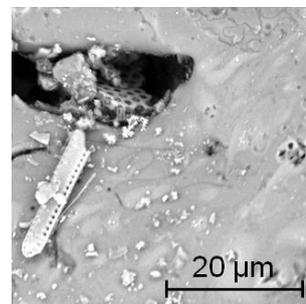


Fig. 1 不溶性微粒子の SEM 像 (一部拡大)

[1] Y. Igarashi *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, **205–206**, 101 (2019).

Analysis and simulated generation of the radioactive particles emitted from the Fukushima nuclear accident

INAGAKI, M., SATO, R., SEKIMOTO, S., TAKAMIYA, K., OKI, Y., OHTSUKI, T.