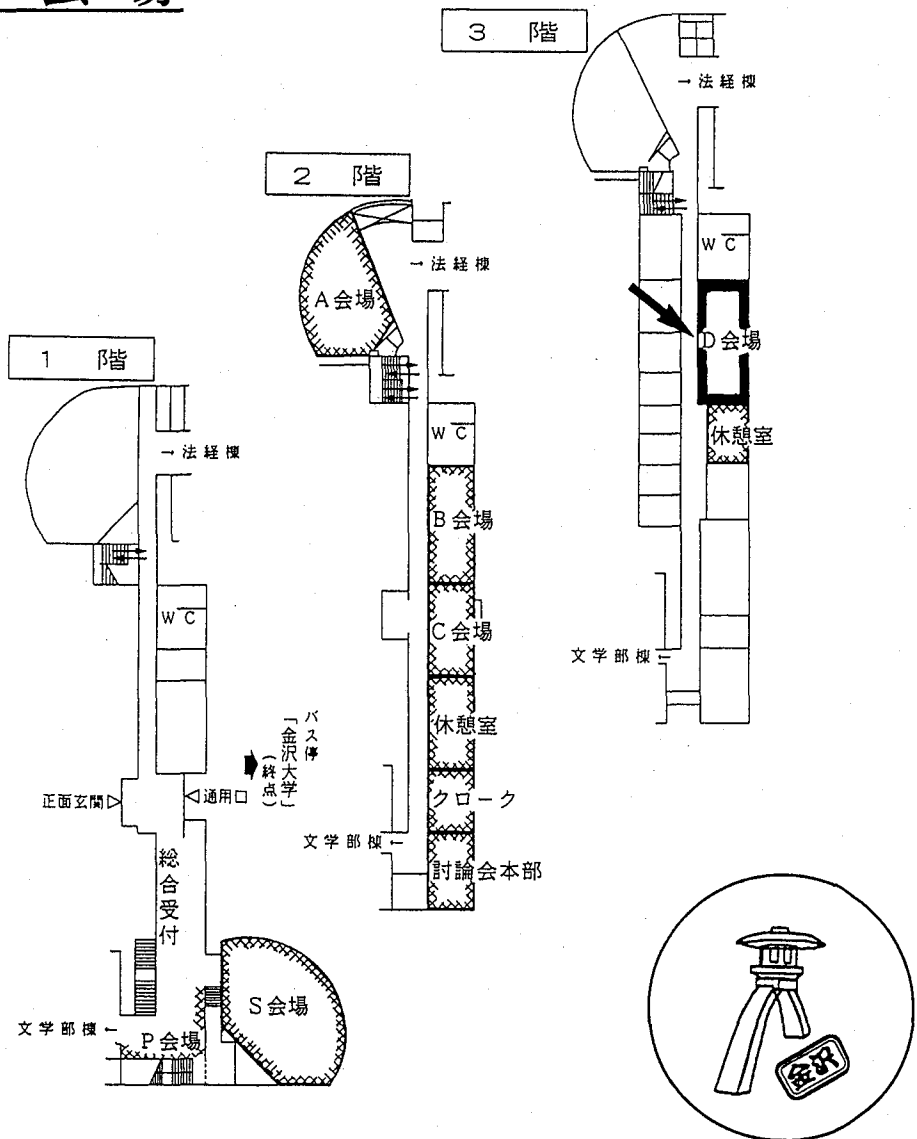


講演発表

D会場



D 会 場

第1日 10月6日(水)

| | |
|-------|-----------|
| 蛍光X線 | 1D01 |
| 熱蛍光 | 1D02~1D05 |
| 放射線測定 | 1D06~1D11 |

第2日 10月7日(木)

| | |
|------------|-----------|
| 環境放射能測定法 | 2D01~2D03 |
| 環境放射能・分離測定 | 2D04~2D06 |
| 環境放射能 | 2D07~2D15 |

第3日 10月8日(金)

| | |
|-------|-----------|
| 環境放射能 | 3D01~3D10 |
|-------|-----------|

(東北大理) ○飯原順次、河合丈太郎、関根勉、吉原賢二

1. 序

われわれの研究室では放射壊変のさいに放射される X 線が原子の化学状態によって強度比変化を起こすことを ⁵¹Cr や ^{99m}Tc について明らかにして来た。このような X 線の化学効果は PIXE の場合にも認められ、また蛍光 X 線についても認められる。蛍光 X 線の場合には二結晶型高分解能スペクトロメーターが使えるため化学効果の本質を電子状態と結び付けて基本的な考察を行える利点がある。

今回の報告では Si 硝子の蛍光 X 線測定について述べる。これについては XPS による表面電子状態の研究は行われているけれども、より内部の電子状態を反映する蛍光 X 線を利用した研究は従来突っ込んで行われたことがなかった。高分解能 X 線スペクトルにより詳しい情報が得られれば大変興味のあるものである。

本研究の Si 硝子はマインツ大学から入手したものであって、ケイ素を中心とし酸素が正四面体状に取り囲んでいる基本構造が、ナトリウムの導入により、-Si-O-Si-架橋切断を生じ、Na-O-Si-の結合が生じている。ケイ素の価電子である 2p 電子が Na によってどの様な影響を受けるかを検討した。その結果 KX 線にいちじるしい強度変化が認められ、これが Na の割合と相関することがわかったので報告する。

2. 実験

SiO₂は直径 40mm 厚さ 3mm、他の試料は直径 15mm 厚さ 5mm の円盤状の試料をターゲットとして用いた。SiO₂-Na₂O 硝子は、Na₂O をモル濃度で 15%、30%、40%、45%の試料を用いた。X 線の測定は、二結晶型の高分解能蛍光 X 線分析装置を用いて行なった。ADP(101)×2(2d=10.65Å) を分光結晶として用いた。励起源には、銅対陰極の解放型 X 線管球を用い、20kV、100mA で測定を行なった。測定は、ステップスキャン方式で行ない 1 チャンネルあたり K_αでは 10 秒、K_βでは 100 秒のため込みを行なった。この測定を各試料について 5 回行ない、5 回の測定の平均を一つの測定結果とした。

3. 結果および考察

得られた Si の K_β X 線スペクトルを Fig.1 に示す。大きく 3 成分が認められ、低エネルギー側から順に、K_{β_S}、K_{β_L}、K_{β_H}と呼ぶこととした。Fig.1 から明らかなように、K_βの各成分線は含まれる Na₂O 成分の割合に応じて大きく変化している。Na₂O 成分の増大に伴って、K_{β_H}の K_{β_L}に対する強度が特に大きくなっている。実際には K_{β_S}、K_{β_L}強度も変化しており、K_α全強度に対する K_β 各成分線の相対強度と Na₂O 濃度の関係を Fig.2 に示す。Na₂O の増大に伴って K_{β_H}は大きく増大、K_{β_S}は少し増大、K_{β_L}は大きく減少している傾向が認められた。これらの強度変化は Na⁺イオンの存在による電子移動によって説明することが出来る。K_{β_H}

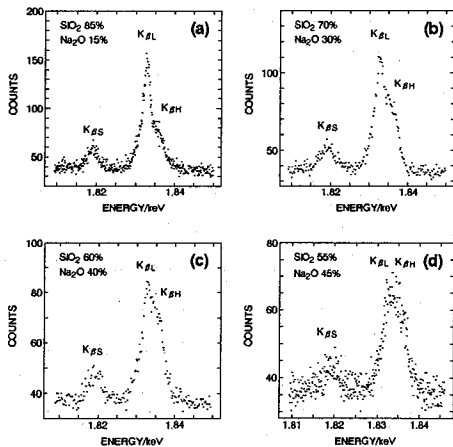


Fig. 1. K_{β} spectrum of Si in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

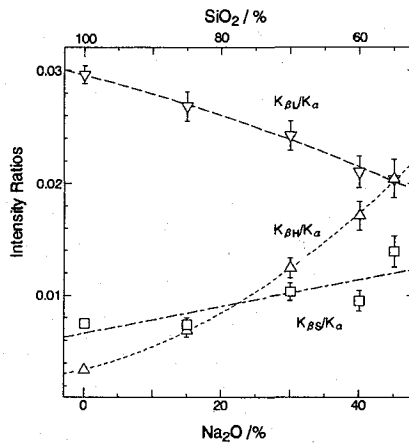


Fig. 2. The intensity change of Si K_{β} against the amount of Na_2O .

の増大は Na-O-Si 結合でナトリウムの電子が酸素原子を經由してケイ素の価電子増大に寄与していると推定される。また、 $K_{\beta L}$ 、 $K_{\beta S}$ の強度変化は $K_{\beta H}$ の増大による二次的な変化であると考えられる。つまり、 $K_{\beta H}$ の増大によって軌道電子間の反発が大きくなり、それを和らげるために $K_{\beta L}$ の電子は $K_{\beta S}$ へ移動し、 $K_{\beta L}$ は減少 $K_{\beta S}$ は増大すると考えられる。

強度変化だけでなく、 K_{β} のエネルギーは Na_2O 成分の増大に伴って低エネルギー側にシフトしている傾向が認められた。この傾向は、価電子密度の増大によって軌道収縮が大きくなり低エネルギー側にシフトすると考えることで説明することができ、エネルギーシフトと強度比との間には相関が認められることが確かめられた。

また、これらのスペクトル変化に及ぼす Na^+ イオンの影響を考察するために、分子軌道計算を行い X 線スペクトルを理論的に計算し検討を行った。

CHEMICAL EFFECTS ON SILICON K_{β} X-RAYS BY THE SODIUM ION IN SILICATE GLASS.

Junji IIHARA, Jyotaro KAWAI, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai 980, Japan.

Si K x-ray spectra in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glass systems were measured with a double-crystal spectrometer. Remarkable change of peak energy, FWHM and intensity depending on sodium contents were found. K_{β}/K_{α} intensity ratios increased with increase of Na_2O contents. Theoretical spectra of Si K_{β} x-rays were calculated to explain the change of x-ray intensity.

＜はじめに＞

天然石英からの熱蛍光 (TL) 現象において青色(BTL)と赤色(RTL)の二種類の石英粒子群があることを我々の研究室で観察してきており、BTL石英粒子は深成岩起源のものに、RTL石英粒子は火山噴出物起源のものに、普遍的に見い出してきている。天然石英粒子はその発光自体が弱く、またRTL・BTL石英粒子の混在した試料や少量または若い年代を有する試料は、効率よく正確に測定する必要がある。そこで一回の加熱で赤色・青色領域において同時かつ高感度にTLグローカーブ測定することのできる装置を開発した。この装置を用いてTL年代測定に大きく関与する320℃付近の発光ピークに対して、捕捉電子と発光中心である正孔との再結合に関連した速度論的なパラメータをRTL・BTL同時にいくつかの方法で測定し、相互比較することを目的とした²⁾。これら速度論的なパラメータ評価する際、その試料のTL発光特性を考慮した上でピークの解析をする必要がある。そのため、TLを温度に対する連続スペクトルとして得ることのできる三次元TL分光システムの適用をも試みた。

＜実験装置＞

RTL・BTLの高感度同時測定システムをFig.1に示す。ヒータ部に、セラミック加熱体と接合した透明石英ガラス板を用い、TL発光を各種フィルター（赤外カットと赤・青色域各波長用バンドパスフィルター）を通して上下方向からの同時検出を目指した。更に二本の石英ライトパイプを挿入することで、TLを出来るだけ効率よく二本の光電子増倍管(PMT)表面に導くことにより高感度化を試みた。二つの光子計数装置からのデータをセーブするバッファをパソコンとの間に挿入し、温度制御部もプログラム温度調節器を用いることにより、一台のパソコンでの処理機能を十分に発揮出来るように工夫した。

また、極微弱光の三次元（波長、温度、強度）TLスペクトルのオンライン瞬間分光測定が可能なIPDA (Image Intensified Photodiode Array) 分光システムでは、TLを分光してバンド状スペクトルとしたものを画像増強部(I.I.)を通してTLスペクトルが得られる。この得られた約400個の連続スペクトルをMachintoshで処理し等高線表示することで、発光特性（ピークの温度、波長）がより明確となった。

＜結果＞

土壌試料（富山県呉羽山火砕流堆積層）から抽出したトリジマイト及び石英粒子を両装置で測定した。Fig.2に示す三次元TL測定結果より石英粒子試料では赤・青色域に発光ピークが存

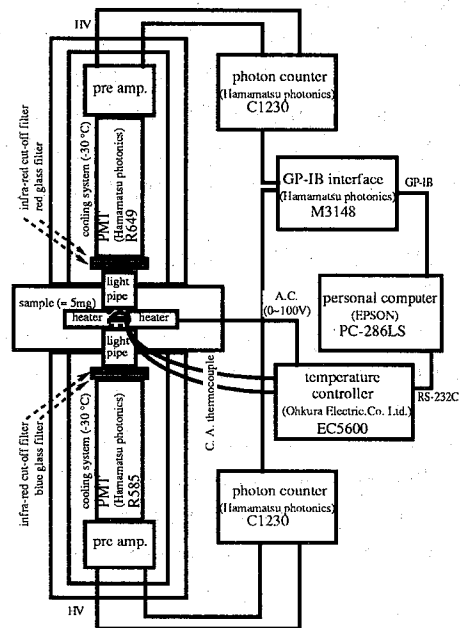


Fig.1 Block diagram of high sensitivity TL-system for simultaneous measurement in red- and blue-regions.

在することが明らかになった。トリジマイト試料でもほぼ同様な等高線スペクトルが得られた。

RTL・BTLの高感度同時TL測定システムの開発により、捕捉電子のエネルギー準位(E値)や関連する他の速度論的パラメータを比較的容易に高精度で測定でき、さらに少量の同一試料からの二波長域同時測定結果を正確に比較することが可能となった。パラメータ測定方法として、(1)繰り返し立ち上がり昇温法(Repeated initial rise method)、(2)異なる昇温速度に伴うピークシフト法(Peak shift method with different heating rates)、(3)等温壊変法(Isothermal decay method)の三つの

方法を用い測定を行った。熱的安定性の高い320℃付近のピークの速度論的

パラメータ測定において、等温壊変法から最も信頼性の高い値が得られた。エネルギー準位の値(E値)においてトリジマイト試料と石英試料を比較した結果、RTL・BTL共にトリジマイトの方が高い値を示しており、石英より高温で生成したことがここからも示唆された。また、RTLの方がBTLよりもE値において約0.2~0.3eV程大きく、熱的により安定であり年代測定においてRTLがより適していることが確認された。

更に、数種の天然石英試料において高温で熱処理(1100℃, 100hr)を施した場合、顕著な発光スペクトルの変化が観察された。この発光特性変化に伴う速度論的パラメータの変化を高感度同時測定装置を用い、等温壊変法で評価を行いつつあり、その結果については現在解析を行っている。

1) Hashimoto, et al., Nucl. Tracks Radiat. Meas., 13, 57 (1987), & 16, 3 (1989).

2) Hashimoto, Kojima, et al., ibid., 21, 217 (1993).

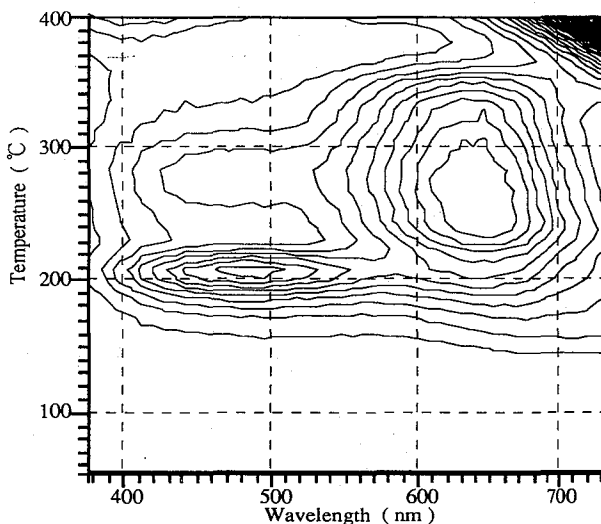


Fig.2 TL contour map of quartz grains from Kurehayama-Maruyama volcanic ash flow, exposed with ^{60}Co γ -rays of 8.7 kGy. Each contour interval is 500 counts.

HIGH SENSITIVITY THERMOLUMINESCENCE SYSTEM FOR SIMULTANEOUS MEASUREMENTS OF KINETIC PARAMETERS IN RED- AND BLUE-COLOR REGIONS

Tetsuo HASHIMOTO, Masahiro ICHINO, Chie NAKAMURA, Faculty of Science, Niigata University

High sensitivity TL-system for simultaneous measurements of RTL and BTL from natural samples has been developed. By using this system, the kinetic parameters of a 320°C TL peak in both RTL and BTL regions of natural quartz and trydimite grains from same origin are evaluated by applying three following methods; a repeated initial rise method, a peak shift method with different heating rates, and an isothermal decay method. Consequently, the most reliable kinetic parameters could be evaluated by using an isothermal decay method among them. The resultant kinetic parameters imply that apparent difference of thermodynamic conditions in their formation between quartz and trydimite are present.

1. 絶縁体に放射線を作用させたとき、電離作用で励起された電子の脱励起に伴い様々なルミネッセンス現象が観察される。照射中の蛍光である、カソードルミネッセンス(CL)、ラジオルミネッセンス(RL)やフォトルミネッセンス(PL)やシンチレーション光が、また照射終了直後のルミネッセンスであるアフターグロー(AG)またはリン光が、そして準安定状態に保存されていた電子に加熱や特定波長の光を作用させた時に観察される、熱蛍光(TL)や光励起による輝尽発光(PSL)または光励起発光(OSL)現象に大別できる。長石、ジルコン、石灰石、蛍石、石英等の白色鉱物やこれらを含む岩石からも当然各種ルミネッセンスをもたらされ、これらのルミネッセンス特性は鉱物中の不純物や格子欠陥など鉱物生成時および生成後の変成や経過時間等の情報をもたらすのみならず、機能性蛍光体の合成と言った応用への情報をも秘めている。前者については、TLやOSL年代測定法が、後者との関連では、放射線検出用ルミノグラフィ材としての高感度の輝尽発光蛍光体の開発が近年注目されている¹⁾。

ここでは、岩石薄片や天然鉱物に放射線を照射した際の幾つかのルミネッセンス画像の簡便カラー写真観察法とその結果を紹介する。ついで、水晶薄片中の不純物元素の分布、および人工的に熱処理(アニール処理)を加えた際にみられる熱蛍光特性の変化との関連を、イメージングプレートを検出材とする中性子放射化オートラジオグラフからの画像、および熱蛍光カラー画像(TLCI)の画像解析から解明するとともに、赤色・青色TLの発光原因および発光機構に関して考察を行ったので報告する。

<実験>

マダガスカル産石英より得られたZカット水晶薄片について、アニール処理(1000℃, 100時間)前後の熱蛍光特性の変化をTLCI観察及び極微弱光用三次元分光装置により明らかにした。さらに、中性子放射化オートラジオグラフ観察法により、Alの二次元分布パターンを観察し、熱蛍光特性との関連を画像解析により調べた。中性子照射には、純粋な熱中性子が得られるKURの黒鉛設備圧気輸送管中性子照射孔を用い、1分間の中性子照射を行なった。続いて、イメージングプレート(Fujix Bio-Imaging Plate, Fuji Film Co.)を用い、中性子誘導放射活性核種のオートラジオグラフ観察を行なった。その画像解析には、Bio-Image, Bas 2000 (Fuji Film Co.)を、またTLCIに対してはImage Analyst (Macintosh, Apple Co.)を使用した。

<結果・考察>

花崗岩薄片から、軟X線照射によるラジオルミネッセンス画像(RLCI)や、アフターグロー画像(AGCI)とともに熱蛍光カラー画像(TLCI)が得られ、温度によりルミネッセンスセンターに変化があることが見いだされた。一方、天然のマダガスカル産水晶は、青色発光のTL(BTL)を示し、そのZカット薄片からは、結晶成長に対応した特徴的なTLCIが得られた。さらに、アニール処理を施した試料のTLCIより、天然試料中においてTL強度の弱かった部位が、特異的に増感作用を受け、さらに天然石英では見られなかった赤色TL(RTL)を示すようになるという結果が得られた。

一方、イメージングプレートを用いた中性子放射化オートラジオグラフ観察からは、純粋な熱中性子を照射することにより、Alの分布を正確に反映したパターンを得た²⁾。さらに、EPMA(電子線マイクロアナライザー)

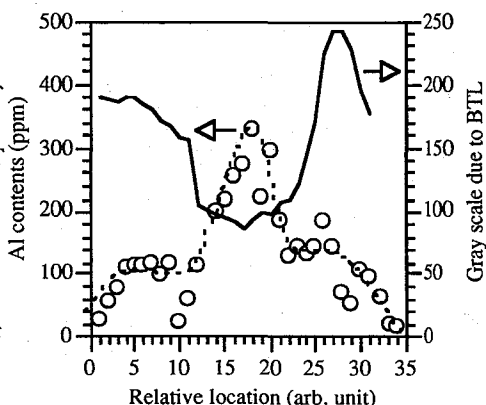


Fig.1 Al-contents from imaging plate & BTL intensities as gray scale on Z-cut quartz slice

を用いても、石英薄片中のAl濃度を高感度で定量的に反映した結果を得ることが可能であった。

これら熱蛍光特性およびAl分布パターンの結果を比較し、画像解析を行ったところ、Fig. 1 に示すように石英薄片中のAl濃度が特に高い部位ほど、天然試料において見られるBTLの強度が弱く、またアニールによる影響を受けBTLからRTLへと変化し易いという傾向が見いだされた。

そこで、薄片試料を小片化し各小片について放射化分析及びTLグローカーブ測定を行なった。その結果、Fig. 2-(a) に示すように、アニール処理前に見られるBTL強度とAl濃度との間には、負の相関が確認でき、天然低温型石英においては、Al不純物原子の増加がTLを妨害する方向に働いているということが示された。さらに、アニール処理後のRTL対BTL強度の比をAl濃度に対してプロットしてみたところ、RTLが顕著に増加していることが明らかになった。そこで、Fig. 2-(b) に示すように、Al濃度とRTL強度を両対数でプロットした結果、勾配2に從うことが見いだされた。すなわち、アニールにより、Al濃度の二乗で赤色TL熱蛍光特性が特に強くなるという結果を示しており、-Al-O-Al結合部位の解裂がRTLセンターに関与していることがわかった³⁾。

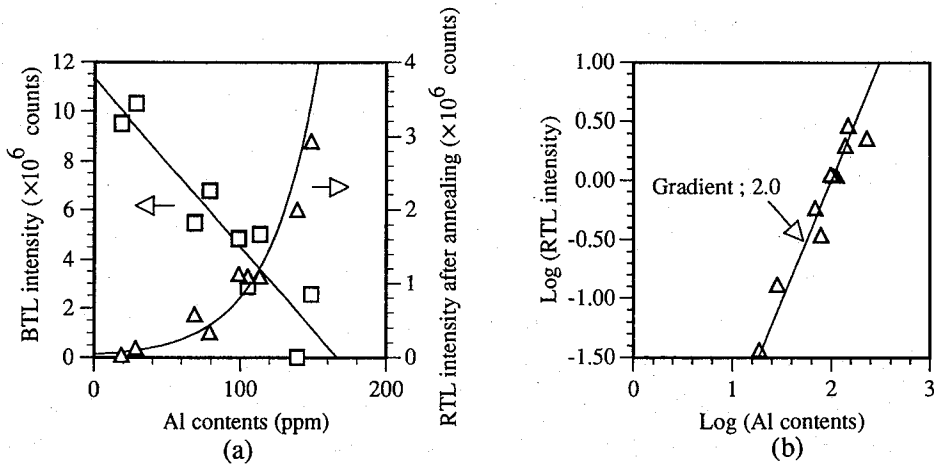


Fig.2 TL & Al-contents accompanied with annealing treatments

- (a) BTL (□) from original quartz pieces and RTL (△) after annealing treatment
 (b) Plots of log[Al] vs log(RTL) for annealed quartz segment

Reference

- 1) 橋本哲夫, 応用物理, 62, 584 (1993).
- 2) T. Hashimoto et al., Radioisotopes, 41, 618 (1992)
- 3) T. Hashimoto et al., Nucl. Trades Radiat. Meas. in press.

CORRELATION OF SOME KINDS OF RADIATION-INDUCED LUMINESCENCE PATTERNS WITH TWO-DIMENSIONAL IMPURITY IMAGES FROM ACTIVOGRAPH AND EPMA ON NATURAL MINERALS

Tetsuo HASHIMOTO, Syuei SAKAUE, Testu OJIMA, Masahiro HOTEIDA, Motoko KANEMAKI*, Faculty of Science, Niigata University, Nihon University*

Some kinds of luminescence colour images due to radiation irradiation on some minerals are described. From the TL-colour changes of Z-cut quartz slice, it was confirmed that original BTL intensities are inversely proportional to the Al contents whereas the changeability of TL-colour towards RTL after annealing treatment was correlated with the square of Al-contents. Finally, the cleavage of -Al-O-Al- bonds or some sites in the vicinity of -Al-O-Al- bonds were plausibly considered to play an important role for the formation of RTL colour centers from BTL killer when annealing procedures were applied.

<はじめに>

天然石英にみられる熱蛍光 (Thermoluminescence, 以下TLと省略する) は、赤色領域および青色領域の発光に大別されることが明らかにされている。このようなTL特性の違いは天然石英の結晶中に含まれる微量不純物元素、または天然石英がそれまでに受けてきた熱作用 (熱履歴) に起因すると考えている。そこで、天然石英中に比較的多く見られる不純物元素Alとその電荷補償であるNaを混入した石英ガラスを合成し、TLとESR (電子スピン共鳴吸収) について測定を行ったところ、青色TL(BTL)強度とAlセンターの信号強度との間に関連性が見られた。またマダガスカル産天然石英水晶について人工的な熱作用によるTLの増強とESR信号の変化についても測定を行ったところ、BTLの高温側のピーク、赤色TL(RTL)、Alセンター、及びペルオキシセンターが700℃以上のアニーリング処理により増加した。

<実験>

実験には天然石英試料としてマダガスカル産水晶を、石英ガラス試料としてはゾル-ゲル法により種々の濃度のAl (及び電荷補償として等モルのNa) を混入させ合成した試料を用いた。オルトケイ酸テトラエチルを原料とし、酸でゾル-ゲル化後、一日当たり300℃以下の昇温速度で加熱し、さらに800℃で24時間保温することによりガラス化を行なった。試料調製は天然石英水晶、及び合成石英ガラスを粉砕し、ふるい分けして60~100メッシュの均一な粒子とした。天然石英試料に対しては700、800、900、1000℃の各温度で100時間アニール処理を施した後、徐冷した。ついで、X線発生装置にて天然石英試料は200秒間、合成石英ガラス試料は600秒間X線を照射した。照射試料は極微弱光瞬間分光装置と青色カラーフィルターを取付けた光電子増倍管、パーソナルコンピューターから成るTL測定装置で測定し、またESR測定は、ESR測定装置装置 (日本電子、JES-FE1XG) により液体窒素温度、または室温で行なった。

<結果・考察>

不純物としてのAl混入なしの合成石英ガラスからは全くTL発光が観察されなかった。一方、Alを混入した合成石英ガラスにおけるTLは、微弱光用三次元分光装置の結果より400~500nmの青色領域にのみピークを有することがわかった。熱的に最も安定である約320℃にピークを有する発光曲線を270~370℃の範囲で積算した値を、Al濃度に対しプロットしたところ、Al濃度が200ppmまでは良い比例性が認められた。ESR測定によるAlセンターについてもBTLと同様な結果が得られ、BTL強度に対しAlセンターのESR信号強度をプロットするとFig.1に示すような直線的な関係が得られた。このことは合成石英ガラスにおいてAl不純物元素のBTL発光機構への直接的な関与を示唆している。

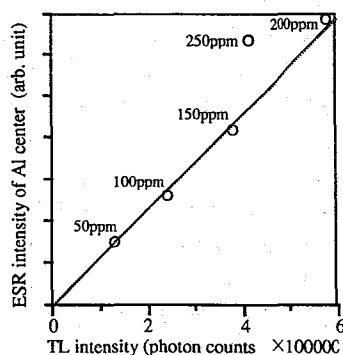


Fig.1 Correlation of BTL and Al-center in synthesized quartz glass. Samples were doped with Al and Na as charge compensators.

一方、BTLを有する天然石英では電離放射線照射前に700℃以上の高温で加熱（アニール）することにより高温部のBTL強度は増大し、またAl含量の高い部位がRTLを発するようになる¹⁾。そこでマダガスカル産天然石英水晶からの粒子状試料のアニール処理によるBTL及びRTL強度とESR信号強度の変化を調べたところ、Fig.2、Fig.3に示すように、BTLへの関与が考えられるAlセンターのESR信号強度はアニール温度と共に顕著に増加し、Peroxyセンターは若干の増加が見られ、一方E1'センターはほぼ一定であった。またアニールした試料を電離放射線照射後プレヒートすると天然試料においては存在しなかった非架橋酸素ラジカル(NBOHC)と思われるセンターがアニール処理により生成し、これがRTLの増加に対応している興味深い結果が得られた。

合成石英ガラス試料では、天然石英試料で見られる様なBTLからRTLへのTL特性変化は現在のところ観察されていない。そこで、石英ガラス試料に対してパルスアニリング法を適用し、各種ラジカル量の熱的安定性を調べ天然石英試料との比較を検討中である。

参考文献

- 1) Hashimoto *et al.*, Nucl. Tracks Radiat. Meas., in press.

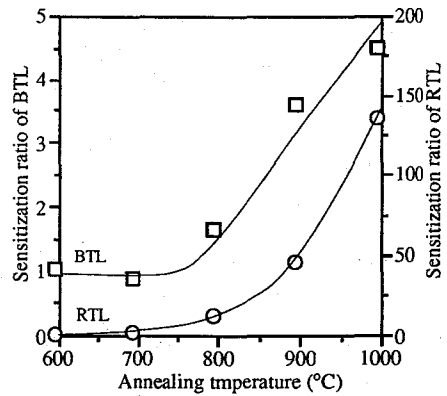


Fig.2 Sensitization of RTL and BTL by annealing treatment. Natural Quartz samples were subjected to annealing for 100 hr before X-ray irradiation.

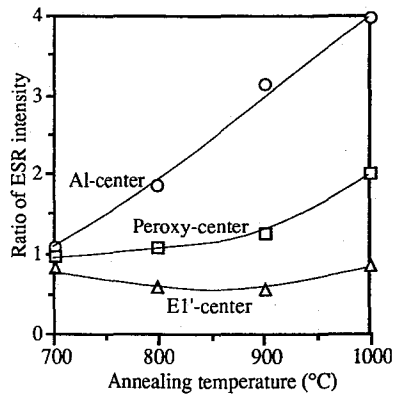


Fig.3 Sensitization of ESR intensity by annealing treatment. Natural Quartz samples were subjected to annealing for 100 hr before X-ray irradiation.

CORRELATION BETWEEN THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES AND ELECTRON SPIN RESONANCE SIGNALS OF NATURAL QUARTZ CRYSTAL AND SYNTHESISED QUARTZ GLASS.

Tetsuo HASHIMOTO, Tetsu OJIMA and Masayoshi KONISHI, Faculty of Science, Niigata University

Our previous works have showed that changes of thermoluminescence (TL) properties are affected on thermal-effect and that those changes might be related to impurity atom such as Al in natural quartz. Using sol-gel method, quartz glasses were synthesized by adding Al-impurity, which is commonly found as a major impurity element in natural quartzes. In this quartz glass, BTL intensities are linearly proportional to Al-content below 200ppm as well as the increasing Al-center in ESR. In natural quartzes, intensities of BTL, Al-center and peroxy-center were enhanced as well as RTL by the increment of Al contents after annealing treatments beyond 700°C.

1D05

赤色域熱蛍光 (RTL) 測定に基づく旧石器 (宮城県高森遺跡) 関連地層の年代評価

(新潟大理) 橋本哲夫・○能登屋信・(金沢大理LLRL) 小村和久

1. はじめに

TL年代測定法は、 ^{14}C 法やK/Ar法などの放射年代評価の適用が困難な旧石器関連地層に対して適用可能な数少ない方法の一つであるために注目されている^{1),2)}。近年、宮城県北部において旧石器に関連した高森遺跡が発掘された。発掘当時よりこの遺跡は約20万年より古いことが推定され、日本での原人の存在の可能性にもかかわるため、一躍マスコミの注目を集めることとなった。このことより絶対年代の評価が急務と考えられ、三つの測定法 (TL年代測定、ESR年代測定、古地磁気年代測定) を用いた複数の団体により地層年代測定が行われた。我々の研究室も当初よりこの測定にTL年代測定で参加しており、現在までの結果を測定方法を踏まえて報告する。

2. 方法

火山噴出物起源の石英試料 (以下天然試料と略) がほとんど赤色発光しか示さないことから、テフラ堆積物に対するTL年代測定には青色域よりも赤色域の方が適することをこれまでに報告している。このことは、高森遺跡の全てのテフラ層試料に既知線量の放射線を付加照射し、波長、温度、発光強度の三次元解析により得られる試料のTL特性からも見出すことができる。我々の研究室ではこの高森遺跡テフラ層に対して、赤色TL測定を行い天然蓄積線量および年代の評価を、付加線量法を用いて行った。天然試料のTL発光量は、天然放射性核種および宇宙線由来の放射線により線量応答性の安定した温度領域 (プラトー領域) においてほぼ直線的に増加するが、400℃以上の加熱ではほぼ消失する (Fig. 1)。したがって天然試料の示すTL発光量は、試料が最後に加熱によって零セットされてから現在までに受けた放射線からのエネルギーの蓄積である。すなわちTL年代は、付加線量法で天然蓄積線量 (Palaeodose: Pd) を見積り、試料の採集土壌に含まれる天然放射性核種および宇宙線の定量から得た年間吸収線量 (Annual dose: Ad) を用いて、次式によって得られる。

$$\text{Age} = \text{Pd} / \text{Ad}$$

天然蓄積線量は、次のように求めた。既知線量の放射線を付加照射したいくつかの石英試料のTLグロークラブからプラトー領域を選定する。このプラトー領域のTL発光量を付加線量 (Gy) に対してプロットし、各プロット点に対して Fig. 2 に示すように関数近似を行う。こうして得られた X 軸との交点の絶対値が天然蓄積線量となる。

年間線量は試料の採集土壌に対して Th 系列、U 系列、K 含量を定量し、放射平衡の仮定のもと β 線と γ 線の試料に対する寄与を求め、さらに含水量、宇宙線の寄与、そして試料の調整時のエッチングの効果に対して補正を行うことにより決定された。

3. 結果と考察

今回、試料調製や測定波長域の選定等について再現性の向上をはかることにより、測定誤差が軽減され

た。高森関連テフラ層は、Fig. 1 のようにほぼ320℃付近にピークを持つTLグローカーブを示していた。グローカーブの解析により、下山里層についてはプラトー領域は250～330℃と決定した。Fig. 2からは、積算TL値が付加線量100Gy付近で明らかに飽和に向かう傾向が見られ、これらの関数近似に従来の直線近似の他に指数関数近似の導入も試みた。この後者の方法から蓄積線量は90Gyと見積もられ、これより下山里層のTL年代は約8万年と評価できた。一方、同様の方法で高森第5層のTL年代は、約40万年と見積もられた。発掘された遺跡層はこの地層より更に四層の火山灰層の真下に位置するので、40万年より古い遺跡と評価でき日本最古の原人の存在は否定できない結果となった。

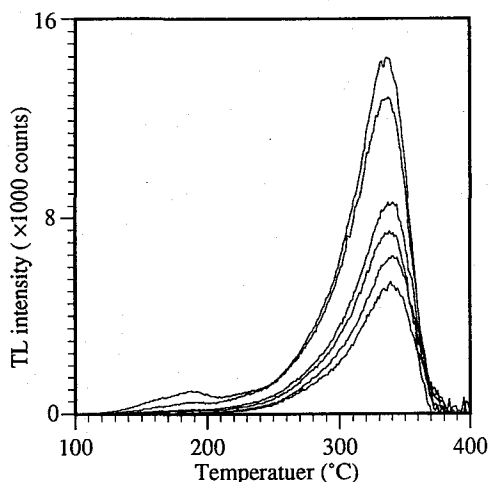


Fig. 1 Variation of glow-curves accompanying additive irradiation of γ -rays.

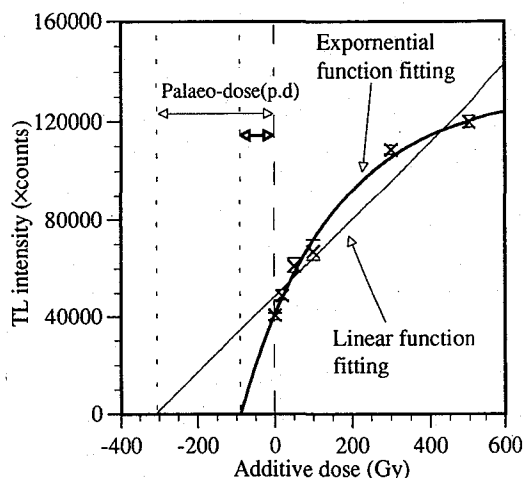


Fig. 2 Palaeo-dose estimation from quartz grain in Shimoyamazato tephra layer.

- 1) 橋本ら (1989) 石英粒子の赤色域の熱蛍光によるナウマン像化石骨関連地層の年代測定. 地球化学. 23, 35-37
- 2) 橋本ら (1990) 石英粒子からの赤色熱蛍光測定による旧石器関連地層の年代測定について. 考古学と自然科学. 23, 13-25.

RED-REGION THERMOLUMINESCENCE (RTL) DATING FOR PRE-HISTORICAL LAYER (TAKAMORI PRE-HISTORICAL SITE)

Tetsuo. HASHIMOTO, ○Shin. NOTOYA, *Kazuhiisa. KOMURA
 Faci. Sci., Niigata Univ., *LLRL. Kanazawa Univ.

The red-thermoluminescence dating using quartz inclusion method was applied to a pyroclastic flow, Takamori-5, and Takamori-1 tephra layers as successive strata close to an important pre-historical sites (Takamori district). The latter to layers (Tm-1 and Tm-5) are particularly interesting layers because oldest stone tools were found under these layers several years ago. Finally, reliable ages are evaluated to be for Shimoyamazato pyroclastic flow and Takamori-5 tephra layers, respectively by applying quartz inclusion method. The latter age ranging 400-500 ka is especially significant results because of giving a certain evidence of a proto-man in Japan.

1. はじめに

当研究室は、Ge半導体検出器を用いる際の精密なエネルギー較正法の開発を進めている。スペクトロメータの伝達関数(装置関数)はすでに解明され、エネルギー較正位置は生成する電荷担体数に基づくセントロイドであることが明らかとなっている¹⁾²⁾。光電ピーク波形関数は入射信号関数に装置関数が畳み込まれたものである。そこで、入射信号の把握が、光電ピーク波形から目的 γ 線エネルギーの較正位置を正確に決定するために必要となる。入射信号のひとつが、 γ 線の偶発的な同時検出事象(ランダムサミング)であることは、これまでに明らかになっている³⁾。本報は、ランダムサミングの要因を探り、光電ピーク波形のより精密な解析を行うことを目的とする。

2. 実験

検出器は、同軸型HPGe検出器(PGT社IGC-521型、ORTEC社1112型およびGEM社10175型)を使用した。線源は、 β^- 壊変核種(^{192}Ir)、 β^+ 壊変核種(^{22}Na)、EC壊変核種(^{54}Mn および ^{133}Ba)およびIT核種(^{137}mBa)を用いた。測定は、検出器に入射する放射線を部分減弱するためのアクリル板を線源検出器間に配置して行った。スペクトロメータの非比例性は、精密パルサー(BNC社PB-4型)を用いて較正した。

3. 結果および考察

(1)ランダムサミングの原因 この原因には、次の互いに独立な4事象が考えられる：① β 線に起因する制動放射、②内部転換電子またはオージェ電子に起因する制動放射、③検出器内コンプトン散乱および④エッジ効果。これらの事象が、ランダムサミングの原因となるか否かを検証するために、壊変形式の異なる核種(β^- 壊変、 β^+ 壊変、EC壊変およびIT遷移)のスペクトルを高計数率で測定した。その結果、どの壊変形式の核種のスペクトルにも、ランダムサミング成分が出現した。特に、 ^{54}Mn ではランダムサミング成分は明確にスペクトルに現れた。その理由は、 ^{54}Mn がEC壊変核種かつ単遷移核種であることによる。Fig. 1は ^{54}Mn のスペクトルの一例を示す。 ^{54}Mn のランダムサミング成分は、目的 γ 線のエネルギー(835keV)の2倍の位置まで延びていた。制動放射は核種が限定されるため、制動放射に基づく事象は、ランダムサミングの主原因ではない。また、エッジ効果は、今回使用

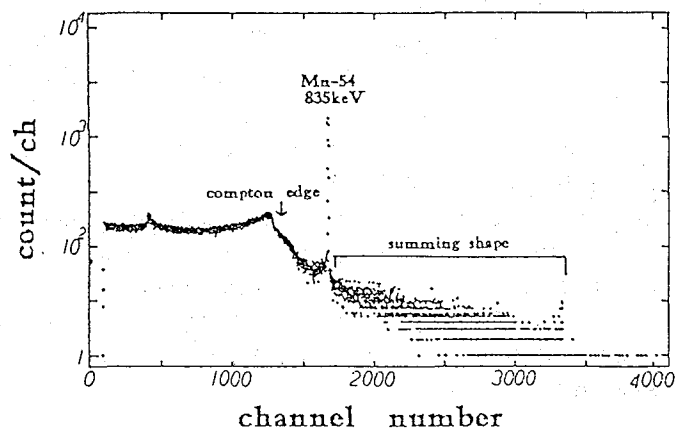


Fig. 1. Mn-54 spectrum with no acrylic plate. Source-detector distance is 35mm.

した同軸型検出器程度の大きさの有感体積があれば無視できる。ゆえに、ランダムサミングの主原因が検出器内コンプトン散乱であることが判明した。

(2)ランダムサミングのピーク波形に及ぼす影響 この影響は、入射放射線強度を変化させて調べられた。Fig. 2は、アクリル板無しを基準とする相対ピーク位置とアクリル板の厚さとの関係を示す。 β^- 壊変核種(^{192}Ir)とEC壊変核種(^{133}Ba)の場合、ピーク位置は、アクリル板が薄くなるにつれて低チャンネル側に移動した。このことは、ランダムサミングがピーク波形に畳み込まれていることを意味する。

(3)ピーク波形からのランダムサミング成分除去 ランダムサミング成分の解析的な除去が、ピーク波形の精密な解析のために必要である。そのためのランダムサミング波形のモデル関数化は、現在考察中である。

4. 結論

検出器内コンプトン散乱は、目的 γ 線とランダムサミングを起こす主要原因であることが判明した。また、ランダムサミング成分は、ピーク形状を構成することが判明した。

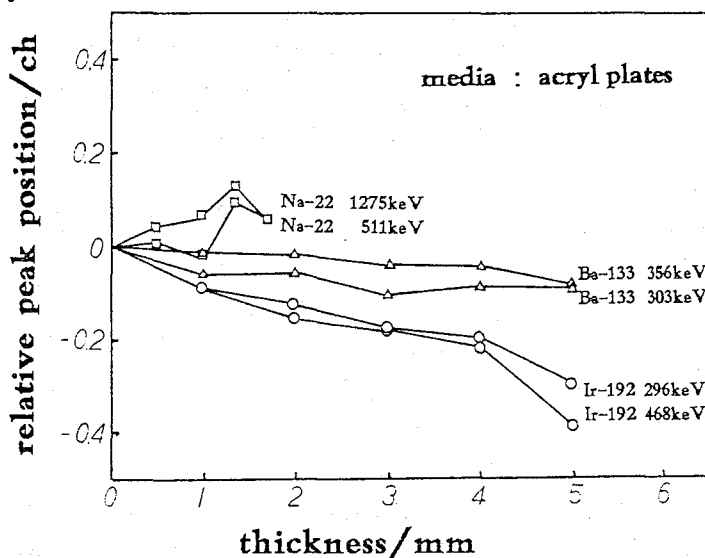


Fig. 2. Relative peak positions of each disintegration.

Na-22 : β^- disintegration.

Ba-133: EC disintegration.

Ir-192: β^+ disintegration.

参考文献

- 1) I. Kishikawa, et al.: Trans. Amer. Nucl. Soc., 65 (Suppl. 1), 73, (1992)
- 2) I. Kishikawa, et al.: Int. J. Radiat. Appl. Instrum. part A, (1993) in press
- 3) 岸川, 西村, 第36回放射化学討論会, 2C14(1992)

GERMANIUM GAMMA-RAY SPECTROMETRY: RANDOM SUMMING COMPONENT IN PHOTOPEAK SHAPE
Kazuhisa NISHIMURA, Toshiaki KISHIKAWA, Kumamoto University

The causes of "random summing" were investigated to analyze precisely photopeak shapes. The spectra of five nuclide (^{192}Ir , ^{22}Na , ^{54}Mn , ^{133}Ba and $^{137\text{m}}\text{Ba}$) were obtained by HPGe spectrometer. The photopeak shapes from these spectra were compared in order to solve causes of random summing. The Compton scattering in the detector was a main cause of random summing.

(新潟大・理) 橋本哲夫・○石塚史彦・米山裕美子・福山直人

<1>はじめに：これまでに我々の研究室では、シンチレータからの α 放射壊変由来のパルス発生時間をパーソナル・コンピュータで統計処理することによって、ミリ秒オーダーの半減期を持つ微量 α 放射性核種を選択的に検出測定することができる時間間隔解析法(Time Interval Analysis Method：以下TIA法と略)について報告してきた。統計処理法として、一定時間間隔内にある全パルスの時間間隔を取り扱う多重時間間隔解析法(Multiple Time interval Analysis method：以下MTA法と略)を適用し、有効な処理法であることを確認してきた¹⁾。さらにMTA法が適用可能な核種(Th系列： $^{220}\text{Rn}\rightarrow^{216}\text{Po}\rightarrow$ ；Ac系列： $^{210}\text{Rn}\rightarrow^{215}\text{Po}\rightarrow$ ；Np系列： $^{221}\text{Fr}\rightarrow^{217}\text{At}\rightarrow$)をランダム事象から選択的に抽出する際の検出限界について、時間間隔分布の理論曲線から検討してきており、相関事象発生率が抽出の効率に大きく関与することを報告した²⁾。今回は、化学分離法を用いて相関事象発生率を増加させ、トリウム系列、アクチニウム系列核種の選択的定量を検討した。また、トリウム、ウランおよびアクチニウム系列を含む化学分離後の試料に対して、相関事象成分の減衰を計算より求め、相関事象発生率の変化をシミュレートした。

<2>実験：天然壊変系列であるアクチニウム系列の親核種である ^{235}U は、天然の存在比が0.72%と極微量しか存在しない。そこでアクチニウム系列核種を効率よく検出するため、 ^{231}Pa の溶液を用いて実験を行った。次いで天然試料であるピッチブレンド(酸化ウラン鉱石)溶液に適用した。化学分離は水酸化物イオンによる共沈と、陰イオン交換法により永続平衡にある壊変系列からラジウム、アクチニウムを分離し、ウラン、プロトアクチニウム、トリウムを取り除いた。得られた試料を、液体シンチレーション・カウンタ(以下LSCと略)、マルチ・チャンネル・アナライザ(以下MCAと略)、及びタイム・カウンタ・モジュールを装備したパーソナル・コンピュータから構成されている測定システムにより観測し、パルス発生の日時ファイルをもとにしてTIA法を適用した。

<3>結果と考察： ^{231}Pa 溶液から得られる α 線スペクトルは、Fig.1に示す

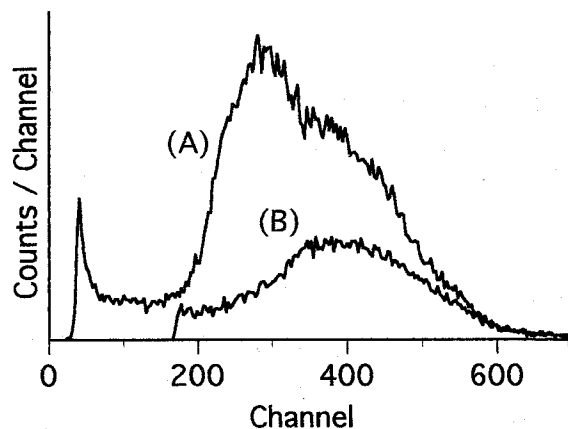


Fig. 1 LSC spectrum changes without (A) and with (B) chemical separation of ^{231}Pa solution.

ように、LSCの分解能の悪さのために、 ^{231}Pa (5.05MeV)、 ^{223}Ra (5.74 MeV)、 ^{227}Th (6.04MeV)、 ^{211}Bi (6.62 MeV)、 ^{219}Rn (6.81MeV)、 ^{215}Po (7.36 MeV)のスペクトルが重なり合った状態で得られる。TIA法における相関事象となる核種は、上記のうちで比較的高いエネルギーを持っているので、それ以下のエネルギー部分をカットすることにより、相関事象計数率を変化させずに、その発生率だけを大きくすることが可能となる。化学分離法では ^{231}Pa 溶液の相関事象発生率は分離

前のおよそ5倍に向上した。このことは α 線スペクトルにおいて低エネルギー側のピークが無くなっていることから明らかである。UとThを含む試料からRaを化学分離したときの計算から求めた相関事象発生率の変化は、Fig.2に示すようにトリウム系列からの壊変事象の寄与が大きく影響することが示唆された。

1) Hashimoto, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 159, 375 (1992), 2) 橋本ら, ラドンシンポジウム論文集, 438 (1992), 3) Hashimoto, Ishizuka, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 173, 87 (1993)

SELECTIVE DETERMINATION OF ACTINIUM SERIES AND THORIUM SERIES BY APPLYING TIME INTERVAL ANALYSIS (TIA) OF PULSE EVENTS AND CHEMICAL PURIFICATION

Tetsuo HASHIMOTO, Fumihiko ISHIZUKA, Yumiko YONEYAMA, Naoto FUKUYAMA,

Faculty of Science, Niigata University

A time interval analysis (TIA) of pulse events for a selective determination of radionuclides has been successfully applied to the correlated decay-events, ^{220}Rn - ^{216}Po (Th-series) and ^{219}Rn - ^{215}Po (Ac-series), by means of a liquid scintillation counter system combined with a personal computer system. Using a multiple TIA technique, it was confirmed that the detection sensitivity was proportionally increased with shortening their half-lives as following orders; $^{215}\text{Po} > ^{217}\text{At} > ^{216}\text{Po}$. Counting rate of correlated events is also concerned in detection limit for multiple TIA.

The correlated event rates were greatly increased by applying a chemical separation for ^{231}Pa solution and pitchblend sample. The simulation for daughter's growth from Ra which was extracted from a sample contain Th-series and Ac-series gave time-dependent changes of correlated event rates. The correlated event rates of Ac-series amounts to the maximum 15 days from the separation, since half-life of ^{224}Ra (3.64 days) is shorter than that of ^{223}Ra (11.43 days).

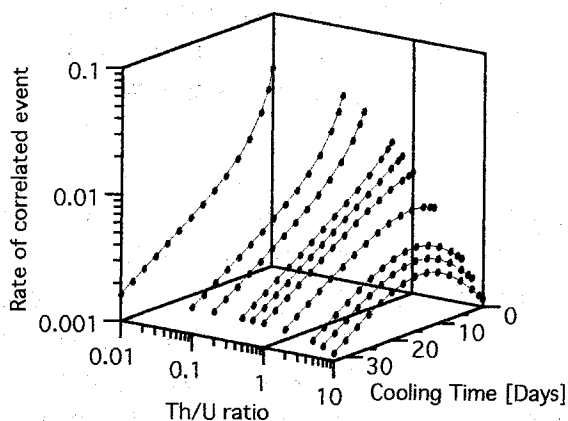


Fig. 2 Theoretical curves for correlated events rate change of extracted Ra sample.

1. はじめに 光子は、媒体を透過する際、媒体を構成する原子と相互作用(コンプトン散乱・光電効果・電子対生成等)をして、そのエネルギーを失う。このため、媒体透過後の光子エネルギーおよび計数值から媒体に関する情報を得られる。本報はコンプトン散乱、特に小角散乱(SAS)に着目し、SASスペクトルの解明を目的とする。さらに、SAS現象を利用した媒体の形態把握の応用を展望する。

2. 理論 SASには、単一散乱と多重散乱がある。単一散乱モデルによると、媒体中の位置 x まで透過した光子は、 x と $x+dx$ の間で電子と衝突し、コンプトン散乱を引き起こす(散乱角 θ)。単一散乱の全確率は、 x を $x=0$ から $x=l$ (l :媒体の厚さ)まで積分して求まる:

$$P(E, E_s, l) = \frac{1}{l} \cdot \frac{\int_0^l dE_s \frac{d\sigma(E)/dE_s}{\sigma(E)} \cdot \Delta E \frac{\mu_{sc}(E)_1}{\mu(E)_0} \int_0^l (1 - \exp(-\mu(E)x)) \exp(-\mu(E_s)(l-x)) dx$$

3. 実験 ①線源: ^{22}Na , ^{82}Br , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{192}Ir , ^{133}Ba 。②媒体:0.5mmアクリル板。③測定器:Ge検出器(ORTEC Model#1112-16180-s)付き波高分析器(PHA)。④媒体:媒体を線源・検出器間に配置。

4. 結果及び考察

(1)光電ピーク形状に出現する小角散乱波形 光電ピーク近傍では、光電ピーク波形と小角散乱波形が重なる。薄い媒体の場合、SAS波形は単一散乱モデルで近似できた。fig.1に全光電ピーク計数で規格化した光電ピーク形状を示す。媒体が厚くなるにつれてSAS波形が変化した。これは、多重散乱光子に起因する。そこで、多重散乱モデルを開発した。

(2) γ 線の媒体による散乱 散乱光子はPHAに収録した。光電ピーク波形の低チャンネル側の終端よりコンプトンエッジ近傍までの計数を散乱計数と定義した。散乱計数は媒体厚の増加に伴い増加した。しかし、この増加率は単調ではなかった。これは、散乱光子の媒体内での吸収及び多重散乱光子に起因した。

(3)小角散乱現象の形態把握への応用 媒体に対する小角散乱計数/全光電ピーク計数比をfig.2に示す。両者の間に相関が得られた。また、薄い媒体の場合、SAS波形は単一散乱モデルで近似できることが分かっている。これより、媒体の形態把握(バルク組成・ポイドの大きさ・密度の分布等)への応用が可能となった。

5. まとめ

- ①多重散乱モデルは、 γ 線計測におけるベース差引関数に利用できる。
- ②小角散乱計数/全光電ピーク計数比法による媒体の形態把握への応用が期待される。

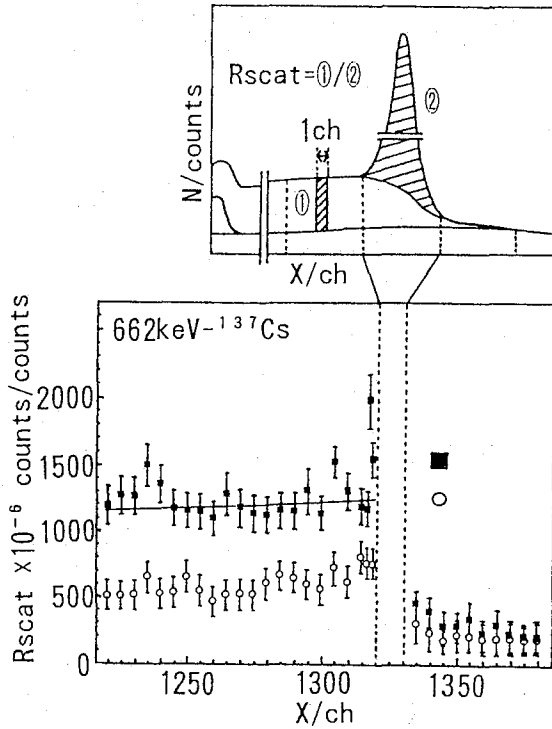


fig. 1 The normalized spectrum by full photopeak counts.
 ■: the media thickness is 2.5cm,
 ○: the media thickness is 0.0cm,
 and the solid line is Rscat simulated in a single SAS model.

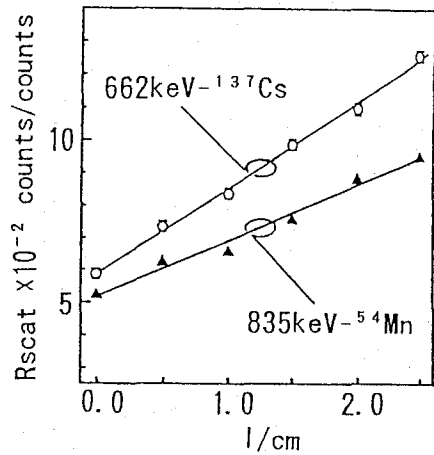


fig. 2 Dependence of the ratio of SAS counts to photopeak counts on media thickness.

GAMMA-TRANSMISSION MEASUREMENT : ANALYSIS OF A SMALL-ANGLE-SCATTERING (SAS) SHAPE APPEARED IN A PEAK PROFILE AND ITS APPLICATION TO STRUCTURE ANALYSIS

Toshiaki KISHIKAWA, Jituya Uemura, Yasuo NONAKA, Faculty of engineering, Kumamoto University

The small-angle-scattering (SAS) signal was studied to determine precisely SAS photon energy in photon spectrometry. The SAS shape was obtained from the experiment with the varied media thickness. The change of the SAS shape near the photopeak shape corresponded to the multiple scattering model.

(日本核燃料開発・NFD) ○松島健一・大内淳弘

【はじめに】

α 線計測用試料を調製する一般的な方法は電着法または静電スプレー法であり、均一分布線源の調製条件が従来から報告されている。しかし、これらの調製方法及び分布形状の確認法を日常的な定量分析の標準工程として採用するにはいずれも操作の繁雑さ、および試料採取量の不確からしさなどに問題があった。蒸発乾固による試料調製法は試料採取量の変動幅が小さい点では実用的であるが、最大の欠点は測定試料の偏析に由来する実効的な計数効率の変動である。特に、小口径の高分解能半導体検出器で相対的に大口径の α 線計測用試料の放射線強度を測定する場合には、測定試料の偏析に由来する測定結果の変動幅が大きくなる。そこで、異なる線源・検出器間距離(2点)における計数率の相対比から偏析に由来する計数率の変動を補正する手法を以下に提案する。

【解析方法と結果】

検出器中心軸を基準として線源全体を同心円状の微小領域帯 j で分割する。微小領域帯 j における全放射能を C_j および試料皿全体に対する面積比を S_j とすると、 $\sum(C_j * S_j) = 1$ となる。線源・検出器間距離 A および B における微小領域帯 j の微視的な幾何学的効率を $G_j(A)$ および $G_j(B)$ とすると、不均一分布線源における全体的な幾何学的効率 $G^-(A)$ 及び $G^-(B)$ は次式で与えられる。

$$G^-(A) = \sum(C_j * S_j * G_j(A)) \quad (1) \text{式}$$

$$G^-(B) = \sum(C_j * S_j * G_j(B)) \quad (2) \text{式}$$

均一分布線源における全体的な幾何学的効率 $G(A)$ および $G(B)$ は、同様に次式で与えられる。なお、均一分布線源においては $\sum(C_j * S_j) = 1$ となる。

$$G(A) = \sum(C_j * S_j * G_j(A)) \quad (3) \text{式}$$

$$G(B) = \sum(C_j * S_j * G_j(B)) \quad (4) \text{式}$$

線源・検出器間距離 A および B における不均一分布線源及び均一分布線源の放射線強度の相対値 (F^- 及び F) はそれぞれの全体的な幾何学的効率の相対比として与えられる。

$$F^- = G^-(A) / G^-(B) = \sum(C_j * S_j * G_j(A)) / \sum(C_j * S_j * G_j(B)) \quad (5) \text{式}$$

$$F = G(A) / G(B) = \sum(C_j * S_j * G_j(A)) / \sum(C_j * S_j * G_j(B)) \quad (6) \text{式}$$

式(5)及び式(6)から次式が得られる。

$$(F^- / F) = (\sum(C_j * S_j * G_j(A)) / \sum(C_j * S_j * G_j(B))) / (G(A) / G(B)) \quad (7) \text{式}$$

$$\sum(C_j * S_j * G_j(A)) = G(A) * (F^- / F) * (\sum(C_j * S_j * G_j(B)) / G(B)) \quad (8) \text{式}$$

(8)式は、近似的に次式で表される。

$$\sum(C_j * S_j * G_j(A)) = G(A) * (F^- / F)^N \quad (9) \text{式}$$

$$\therefore G(A) = \sum(C_j * S_j * G_j(A)) * (F / F^-)^N \quad (10) \text{式}$$

したがって、線源・検出器間距離 A及び Bにおいて測定される不均一分布線源の放射線強度 $\Sigma(C_j \cdot S_j \cdot G_j(A))$ 及び $\Sigma(C_j \cdot S_j \cdot G_j(B))$ の相対比 (F^{\sim})、並びに均一分布線源における全体的な幾何学的効率の相対比 (F) が既知であれば、線源・検出器間距離 Aにおいて測定されるべき均一分布線源換算の放射線強度 $G(A)$ は(10)式から計算される。

幾何学的効率の評価は線源及び検出器半径を微小領域に分割 (50分割以上) して立体角計算で行った。計算方法の妥当性を確認するために Monte Carlo 法¹⁾ および E. S. G. Barron の近似式²⁾ と比較検討した。試料皿と検出器半径の相対比が 0.1-2.2 の範囲および線源・検出器間距離が検出器半径の10倍以下の範囲で Monte Carlo 法による計算結果と良く一致した。Barronの近似式とは、試料皿半径が検出器半径より十分に小さい場合には一致した。

本研究の標準的な測定条件 (検出器有感面積の公称値=100mm²、試料皿半径=12.5mm、線源・検出器間距離A=17.7mm) における計数効率は約0.0155 (Am-241標準線源、線源直径25mm換算) であることから、検出器有感面積の実効値は85.5mm² (検出器半径は5.22mm) と解釈された。本測定条件における(10)式の定数は $F=2.882$ および $N=1.005$ と計算される。なお、試料皿中心部において微小スポット状に偏析した場合には F^{\sim} は最大値 (=3.46) を示し、試料皿最外周部に偏析した場合には F^{\sim} は最小値 (=2.40) を示すと計算される。蒸発乾固法により調製した α 線計測用試料の放射線強度の相対比 (F^{\sim}) は $2.45 < F^{\sim} < 2.95$ の範囲で変動したが、補正式(10)から計算される均一分布線源換算の放射線強度 $G(A)$ の最大変動幅は約1.5%に減少した。最大の誤差要因は線源・検出器間距離 A及び Bにおける計数値の統計誤差であった。

References

- 1) T. Hashimoto, et al.: J. Radioanal. Chem., 79(1)113-122(1983)
- 2) E. S. G. Barron: Radiation Biology, 1, 283(1952)

CORRECTION FOR GEOMETRICAL EFFICIENCY OF NONUNIFORM ALPHA COUNTING SOURCES

Ken-ichi MATSUSHIMA, Atsuhiko OHUCHI, NIPPON NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CO., LTD

Measured activities of the alpha-ray sources prepared from the same sample solution by conventional evaporating method vary in the wide range. This means, their uniformity is wrong. In this work, a simple evaluating method is proposed to correct the effective geometrical efficiency in the nonuniform alpha-sources.

$$I(A)_{\text{unif}} = I(A) \cdot ((G(A)_{\text{unif}} / G(B)_{\text{unif}}) / (I(A) / I(B)))^N$$

where, $I(A)_{\text{unif}}$: normalized activities to the uniform alpha-source.

$I(A)$, $I(B)$: measured activities for the nonuniform alpha-source at the different source-to-detector distances ($B > A$).

$G(A)_{\text{unif}}$: geometrical counting efficiency for the uniform source at the source-to-detector distance (A).

$G(B)_{\text{unif}}$: geometrical counting efficiency for the uniform source at the source-to-detector distance (B).

1D10 放射線検出器のバックグラウンド低減の試み

(金沢大LLRL) ○小村和久, 渡口輝, 山本政儀, 上野馨

市販の「低バックグラウンド」放射線検出装置は必ずしも期待される程バックグラウンドが低くない。バックグラウンドを究極のレベルまで下げるには、検出器の構成材料に至るまで吟味が必要であるが、通常の検出器で、遮蔽材の選択と遮蔽体の構造の改善及びエンドキャップの交換等により大幅にバックグラウンド低減ができたので報告する。

遮蔽効果の判定

遮蔽の改善の判定はNaI(Tl)とGe検出器では100-2700keV領域の計数率を、Ge-LEPS等の低エネルギーγ線検出器では10-400keV領域の計数率を指標として評価した。検出器の構成材にはU系列やTh系列核種がかなり含まれており、遮蔽体内のラドンの寄与もあるので、遮蔽効果を評価するピークとして⁴⁰Kの1461keVが最も適している。U系列核種由来の186keV (²³⁵U, ²²⁶Ra), 295keV, 352keV (²¹⁴Pb), 609keV, 1764keV (²¹⁴Bi), Th系列核種由来の239keV (²¹²Pb), 583keV (²⁰⁸Tl), 911keV (²²⁸Ac), 2614keV (²⁰⁸Tl)のピークは検出器構成材の汚染の指標となる。このさい、ピーク計数率をγ線の放出率で割った「見かけの検出効率曲線」は、系列核種の平衡状態や存在場所についての情報を与える。

低エネルギーγ線検出器では46.5 keV (²¹⁰Pb), 63.2keV及び93keV(²³⁴Th = ²³⁸U), 186keV (²²⁶Ra, ²³⁵U), 239keV (²¹²Pb), 295keV, 352keV (²¹⁴Pb)のピークを指標とした。

遮蔽材

放射線遮蔽材として「陸奥」鉄は必ずしも放射能レベルは低くない。

市販の鉛試料と旧金沢城内の建物に使われていた古い鉛の放射能測定結果をTable 1に示す。鉛の放射性不純物はβ放射体の²¹⁰Pbで、娘核種²¹⁰BiのBremsstrahlungが1MeV以下の領域に現われる。これより古い鉛は極めて遮蔽材に良好なことが分かる。

汚い鉛の内側に2.5cmの鉛を置くことで²¹⁰BiのBremsstrahlungは十分除くことが出来た。鉛10cmの基本遮蔽に無酸素銅、真鍮、水銀、古い鉛で内部遮蔽を施した時のバックグラウンドはをFig. 1に示すように1MeV以下の領域に大きな違いが見られ、古い鉛>水銀>無酸素銅=真鍮という結果で、古い鉛を5cmにしても遮蔽の改善はほとんど見られない。

遮蔽体の構造

遮蔽の弱い方向が一箇所でもあればバックグラウンド計数に大きく寄与する。市販の検出器システムにはFig. 2(a)に示すように「頭隠して尻隠さず」、しかもマリネリピーカーのように大きな試料の測定ができるように大きな空間を持ち、検出器ヘッドを遮蔽体の中に浅くしか入れてないものがあり、精選した遮蔽材を大量に使ってもバックグラウンドが減らないばかりか、試料室のラドンの寄与が大きくて実用にならない。

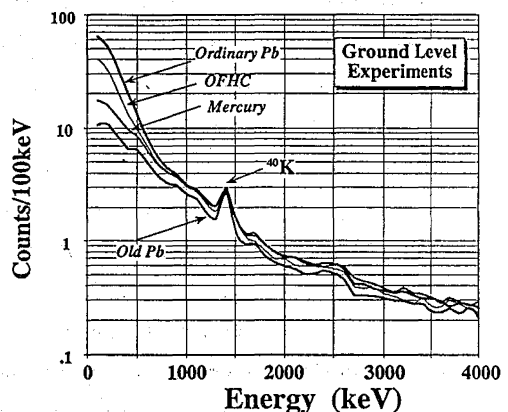
この検出器は検出器の下に6 cmの鉄板を敷き、検出器をぎりぎりの高さまで上げ下方向からのγ線の入

Table 1. Net activity of Lead.

| Shielding Condition | Energy Region (keV) | |
|---------------------|---------------------|-------------------|
| | 50-500 (net cpm) | 50-2650 (net cpm) |
| Old Pb | -0.94 | -1.75 |
| Hg | -0.74 | -1.73 |
| No Sample | 0.00 | 0.00 |
| Pb-1a | 1.80 | 1.39 |
| Pb-1b | 2.12 | 2.23 |
| Pb-2 | 6.80 | 6.32 |
| Pb-3a | 33.00 | 33.52 |
| Pb-3b | 33.33 | 34.11 |

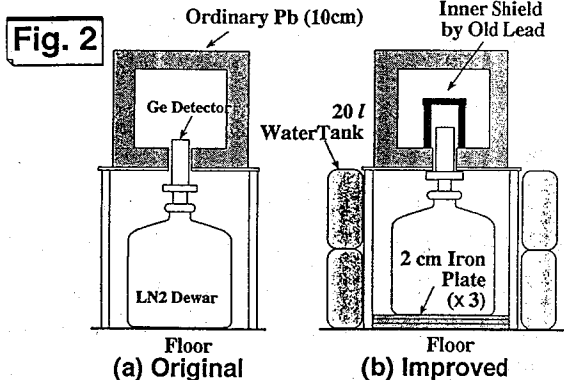
* about 600g of sample was measured by Ge detector.

Fig. 1



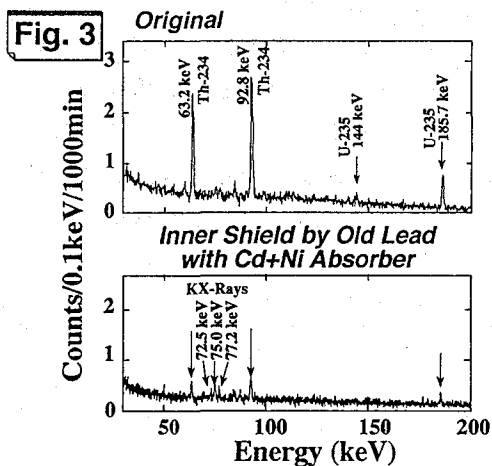
射立体角を大幅に減らす(Fig. 2 (b))ことで大幅にバックグラウンドを低減でき、2.5 cm 厚の古い鉛で(5方向を)最終的に囲むことによって100-2700keV領域の計数率は当初の約1/4, 1461keVのピーク計数率は1/26に下がった。

低エネルギー検出器の場合には古い鉛でバックグラウンドが下がっても鉛のKX線(72-85keV)領域は測定領域であり検出器に鉛が直接面するような配置は避けるべきである。KX線対策として原子番号の低い金属による内張りが効果的であるが、内張りが厚すぎるとかえってバックグラウンドを増加させる。必要最小限の厚さとして0.5mm程度のCd, Ni等で良好な結果が得られた。



Ge-LEPSのBe入射窓の交換によるバックグラウンド低減

低エネルギーγ線測定用の検出器(Ge-LEPS, LO-AX)の入射窓に金属Be(Z=4)が一般に使用されているが、U濃度が概して高くバックグラウンドに寄与する。小口径の検出器では問題にならない場合もあるが、大口径の検出器では63keV, 93keV(²³⁸U=²³⁴Th) 186 keV(²³⁵U)のピークが高く微量のUの測定を困難にする。当施設で13年前に購入した有効面積15cm²のGe-LEPSはBe中のU濃度が高いため、Be窓を強化プラスチック(黒色のFRP)窓に、Al製のエンドキャップを無酸素銅に交換しバックグラウンド低減を試みた。



FRPによるヘリウム透過を抑えると共に輻射による窓表面の結露を防ぐためFRPの内面にAlを蒸着した。またエンドキャップは無酸素銅の棒をくり抜いて作製した。

通常の鉛による基本遮蔽の内側に古い鉛で内部遮蔽を施し、KX線対策として0.5 mmのカドミウムと0.5 mmのニッケルを重ねたものを使用した。

改善前後のバックグラウンドスペクトルをFig. 3に示す。今回の改造で63keVの計数率は1/12.4, 93keVは1/7.3, 186keVは1/4.4に、10-400keV領域の計数率は約1/2と大幅なバックグラウンド低減ができた。地上実験のため宇宙線の寄与があることを考えると、地下測定室では1/10程度まで低減できると思われる。

IMPROVEMENT OF BACKGROUND CHARACTERISTICS OF RADIATION DETECTORS Kazuhiisa KOMURA, Akira TOGUCHI, Masayoshi YAMAMOTO and Kaoru UENO, LLRL, Kanazawa University.

Background characteristics of radiation detectors (mainly γ-ray detector) have been investigated by using various materials and shielding condition. Inner shield by 2.5cm thick old lead was found to be most effective to reduce background count rate. Background activity of Ge-detector could greatly be reduced by adjusting the shielding configuration. Replacements of Be-window and Al endcup of Ge-LEPS by FRP and OFHC Cu, respectively, gave excellent result to reduce the background due to the uranium isotopes.

(慈恵医大) 〇瀧上 誠・名竹 孝志 (東京医歯大) 藤井 張生

(緒言)

β 線は γ 線および α 線と異なり、連続スペクトルを有するため、多数の純 β 放出体を含む試料の分離測定は困難とされてきた。我々は、液体シンチレーション・パルス波高分布から観測方程式をたて、最小2乗法から導かれる正規方程式を解くことにより、多数の純 β 放出体を含む試料について、分離測定が可能となることを既に報告した。本研究では、比較的低放射能レベルの混合試料について、本法を適用し、核種の同定ならびに放射能決定を試みた。

(実験)

放射性試料中に混在が予想される7核種を対象として、液体シンチレーション・パルス波高分布の測定領域に14チャンネルを設定した(図1)。未知試料の測定において、各チャンネルにおける観測方程式($n_i = A \cdot a_i + B \cdot b_i + \dots$; n_i : i チャンネルの計数率、 A, B, \dots : 各核種の放射能、 a_i, b_i, \dots : 各核種の計数効率)に最小2乗法を適用し、得られた正規方程式を解くことにより、放射能を計算する。つぎに、得られた各放射能値に判定基準を適用し(負値及び 2σ 以下を削除)、再計算を行い、核種の同定および各放射能値を決定した。測定においては、液体シンチレーション・スペクトロメータからの出力信号をRS-232C端子を介してパソコンに入力し、計算処理を行った。液シン測定では、クエンチングにより、各チャンネルの計数効率に変化するので、あらかじめ、登録した核種についてクエンチング補正曲線を外部標準法により作成し、パソコンに入力する。

微弱放射能測定においては、figure of merit (= 計数効率 \times 試料量 / BG 計数率) を上げるため多量の放射性試料をシンチレータに加える必要がある。従来のゲルを形成するシンチレータではクエンチング補正曲線との不一致が顕著になり、正確な放射能値を求めることが困難である。この場合、多量の放射性試料を添加しても、溶液状態を呈するシンチレータを用いる

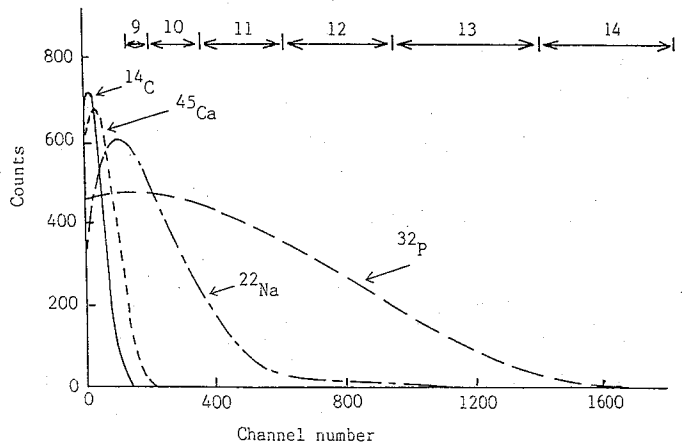


Fig. 1 Scintillation pulse height distributions.

ことにより、この問題点を解消した（図2）。

（結果および考察）

本法の有効性は、放射能既知の純 β 放出体（ ^3H 、 ^{14}C 、 ^{45}Ca 、 ^{32}P ）及び γ 放出体（ ^{51}Cr 、 ^{125}I 、 ^{22}Na ）を用いて確かめた（表）。検出限界値はクエンチング等により変化するが、3時間測定、放射性試料7mlの条件において0.02Bq/ml程度である。なお、 ^{14}C と ^{35}S 、 ^{32}P と ^{86}Rb 等は両核種のパルス波高分布が類似しているため分離測定が困難である。

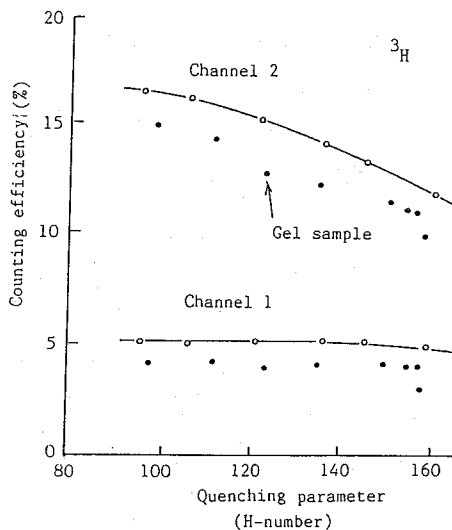


Table Results obtained from this study.

| S# | TIME | H# | Ch | cpm | Ch | cpm | Nucl | Bq * | Ratio ** | (Expected Bq) |
|----|------|-------|-----|-------|----|-------|------|-------|----------|---------------|
| 1 | 180 | 116.0 | 1 | 3.69 | 8 | 9.56 | H | 0.248 | 0.001 | 0.277 |
| | | | 2 | 9.05 | 9 | 7.58 | C | 0.260 | 0.026 | 0.245 |
| | | | 3 | 5.72 | 10 | 3.61 | Ca | 0.222 | 0.044 | 0.265 |
| | | | 4 | 3.88 | 11 | 12.28 | P | 0.563 | 0.225 | 0.552 |
| | | | 5 | 7.51 | 12 | 8.58 | Cr | 0.215 | 0.001 | 0.218 |
| | | | 6 | 13.27 | 13 | 5.98 | I | 0.257 | 0.513 | 0.258 |
| | | | 7 | 5.80 | 14 | 0.61 | Na | 0.243 | 0.162 | 0.190 |
| | | | sum | | | | | | 0.972 | |
| 4 | 180 | 119.3 | 1 | 2.84 | 8 | 5.87 | H | 0.142 | 0.000 | 0.138 |
| | | | 2 | 5.07 | 9 | 7.76 | C | 0.223 | 0.022 | 0.245 |
| | | | 3 | 2.97 | 10 | 3.87 | Ca | ----- | ----- | ----- |
| | | | 4 | 1.81 | 11 | 17.07 | P | 0.987 | 0.395 | 0.965 |
| | | | 5 | 2.67 | 12 | 14.84 | Cr | 0.207 | 0.001 | 0.218 |
| | | | 6 | 6.67 | 13 | 10.10 | I | ----- | ----- | ----- |
| | | | 7 | 3.68 | 14 | 0.39 | Na | 0.108 | 0.072 | 0.095 |
| | | | sum | | | | | | 0.490 | |
| 5 | 180 | 121.0 | 1 | 4.25 | 8 | 19.55 | H | 0.243 | 0.001 | 0.277 |
| | | | 2 | 14.88 | 9 | 9.58 | C | 2.643 | 0.264 | 2.457 |
| | | | 3 | 16.64 | 10 | 5.14 | Ca | ----- | ----- | ----- |
| | | | 4 | 11.81 | 11 | 25.18 | P | 1.358 | 0.543 | 1.517 |
| | | | 5 | 26.44 | 12 | 20.82 | Cr | 0.200 | 0.001 | 0.218 |
| | | | 6 | 55.24 | 13 | 12.27 | I | ----- | ----- | ----- |
| | | | 7 | 25.04 | 14 | 0.51 | Na | 0.202 | 0.134 | 0.190 |
| | | | sum | | | | | | 0.943 | |

Fig. 2 Quenching correction curves.

REFERENCES

- 1) M. Takiue et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **A293**, 596 (1990)
- 2) M. Takiue et al., Appl. Radiat. Isot. **41**, 195 (1990)

LIQUID SCINTILLATION RADIOASSAY FOR LOW-LEVEL BETA-EMITTER MIXTURES

Makoto TAKIUE, Takashi NATAKE, Jikei University School of Medicine
Haruo FUJII, Tokyo Medical and Dental University

The method of least squares has been applied to the liquid scintillation radioassay for low-level radionuclide mixtures containing plural pure-beta and gamma emitters. This technique can get rid of the difficulty of the analysis for pure-beta emitters in a sample. Detection limit for a solution sample was roughly estimated to be 0.02 Bq/ml.

2D01

ゲル化剤を用いた液体シンチレーション計測による環境試料中の¹⁴C濃度測定法

(九大理、九環協*) ○川村秀久、百島則幸、高島良正*

【はじめに】

当研究室では簡便で比較的精度良い環境試料中の¹⁴C濃度測定法として、吸収法の報告を前回は行った。この手法は、まず、環境試料中の炭素を炭酸カルシウムとして回収する。これを酸で分解し、発生した炭酸ガスを吸収装置を用いて市販されている吸収剤

(CARBO-SORBE) に吸収させ、シンチレーター溶液 (PERMAFLUORE) を同量加えた後、液体シンチレーション計測 (LS計測) を行う。計数効率は約50%で、3%の精度 (供炭素量3.4g、1000分測定) での測定が可能であり、現在までに大気、土、地下水など環境試料中の¹⁴C濃度モニタリングに適用してきた。

今回さらに放射能測定試料の調製段階での煩雑さを省き、精度は劣るもののスクリーニングに適した迅速な測定が可能となる手法の開発を目指し、ゲル化剤を用いたLS計測法 (懸濁法) についての検討を行った。懸濁法についてはTURNER¹⁾ らにより、比較放射能の比較的高い試料を炭酸バリウムに変換しLS計測する手法が報告されている。しかし、炭酸バリウムにはラジウム及びその娘核種の混入が考えられ、環境試料中の¹⁴Cを精度良く測定できるものではない。そこで、炭酸バリウムに代わり炭酸カルシウムを使用した懸濁法について研究を行った。

【実験】

本手法は炭酸カルシウムとして回収された炭素をゲル化剤を含むシンチレーター溶液中で固定させ、LS計測を行う (Scheme1)。放射能測定試料の調製法についてはOSAKI²⁾の手法に準じて行った。調製手順を以下に示す。

- 1) ゲル化剤 (1.5%) 及びシンチレーター溶液をバイアルに入れゲル化剤が溶解するまで加熱する。
- 2) ゲル化剤が溶解したら必要量の炭酸カルシウムを加え、十分に振った後、冷却する。
なお、使用したゲル化剤、シンチレーター溶液及び測定機器は以下の通りである。

ゲル化剤 : N-LAUROYL-L-GLUTAMIC- α,γ -DIBUTYLAMIDE

シンチレーター溶液 : toluene 1リッターにPPO 4g、POPOP 0.1gを溶解

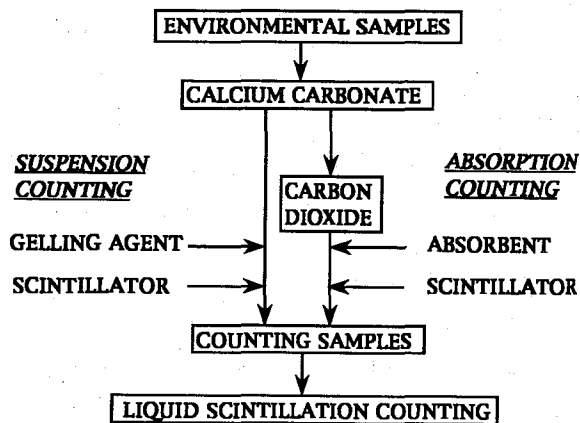
測定機器 : Aloka LB-2 (100ml vial)、PACKARD TRI-CARB2250CA (20ml vial)

また、スタンダード ($\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$) は $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ から調製し、バックグラウンドについては大理石を選定し、酸分解した後 CaCO_3 として回収したものをを使用した。

¹⁴Cスペクトル、B.G.スペクトル、及びESCR、tSIEの測定を行い、ウインドウの決定、ESCR、tSIEと計数効率及びB.G.計数率との相関についての検討を行った。

【結果と考察】

^{14}C スペクトルは一定量のシンチレーター溶液に対しては、加える炭酸カルシウムの量が増すにつれ低エネルギー側にシフトした。B.G.スペクトルは低エネルギー側がやや高く、この影響を除くようにウインドウを決定した。また、四塩化炭素をクエンチャーとしてスタンダード及びバックグラウンド試料に加えて測定するとESCR、tSIEの減少とともに計数効率は減少した。しかし、B.G.計数率についてはESCR、tSIEが減少するにもかかわらず逆に増加した。既知濃度の貝試料を測定したところ期待値よりやや低い値を与えた。そのため現在この点について検討を加えている。



Scheme 1. The method for carbon-14 activity measurement

4. Reference

- 1) J. C. Turner, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, **20**, 761 (1969)
- 2) S. Osaki et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters **165**, 203 (1992)

THE METHOD FOR CARBON-14 ACTIVITY MEASUREMENT IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY LIQUID SCINTILLATION COUNTING WITH GELLING AGENT

Hidehisa KAWAMURA, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshimasa TAKASHIMA*
Faculty of Science, Kyushu University, *Kyushu Environmental Evaluation Association

Suspension counting of calcium carbonate using a gelling agent was applied for carbon-14 activity measurement in environmental samples. Carbon in the environmental samples was transformed to calcium carbonate and directly added in toluene cocktail with gelling agent. The counting samples was measured by liquid scintillation counting. Comparing to the absorption counting method previously proposed, the present suspension counting method can be measured without complicate sample preparation steps. The method would be suitable for screening of ^{14}C such as nuclear installations.

[はじめに]

^{99}Tc はその半減期が21万年と長く、将来環境中に蓄積が懸念されている核分裂生成核種のひとつである。テクネチウムは過テクネチウム酸として水圏を移動しやすいほか、還元性雰囲気下においては還元され堆積物等に吸着されることが知られている。また、当研究室の研究によりフミン酸などの有機ポリ酸とも錯化合物を生成することが明らかとなってきている。したがって、微量テクネチウムの溶存状態を直接的な方法で調べることはその動態を明かにするために重要であり、当研究室ではレーザー光音響法の適用を試みだした。その第一段階として、装置の構築をめざすと共に、微量テクネチウムを適当な配位子を用いて錯化させ、その吸収ピークをより高感度に光音響法で検出することを試みた。今回は、イソチオシアン酸を錯化剤として用いた場合について報告する。

[実験]

光音響検出システムは、窒素レーザーと色素レーザーの組み合わせにより任意の波長の光が得られる光源部、PZT (ピエゾエレクトリックトランデュース) を検出器とする音響検出部、ボックスカーアベレージャとパーソナルコンピュータによるデータ蓄積・解析部からなる。音響検出部は通常の吸光光度測定に用いられる1cm光路長の石英セルが使用できるように自作した。音響データは、ボックスカーアベレージャで積算・平均化した後、高速フーリエ変換処理した。

測定対象としたのは、テクネチウムIV価のイソチオシアン酸錯イオンで、レーザー出力の比較的高い500nmにモル吸光係数 $46900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークを持っている。

[結果と考察]

過テクネチウム酸溶液 ($4\text{ M H}_2\text{SO}_4$) にチオシアン酸アンモニウム溶液を加えると直ちに溶液の吸収スペクトルが変化し、500nmに吸収極大を示す $[\text{Tc(IV)(NCS)}_6]^{2-}$ が定量的に生成する。しかしこの条件下においてはこの錯イオンはさらに還元され、410nmに吸収ピークを持つ $[\text{Tc(III)(NCS)}_6]^{3-}$ が生成してくる (Fig.1)。IV価テクネチウム錯イオンとして安定に溶液中に保つ方法としてアセトンを共存させる方法が知られており、本実験においても60%アセトン溶液として基溶液を調製した。この基溶液から種々の一定量を分取し水で希釈した後、直ちに音響スペクトルを測定した。パルスレーザー繰り返し数20Hz、アベレージング回数3回として計測した。その解析結果をテクネチウム濃度に対してプロットしたのがFig.2であり、 $10^{-7}\sim 10^{-9}\text{ M}$ の幅広い濃度領域にわたってほぼ直線的に音響シグナル強度が変化していることが認められる。

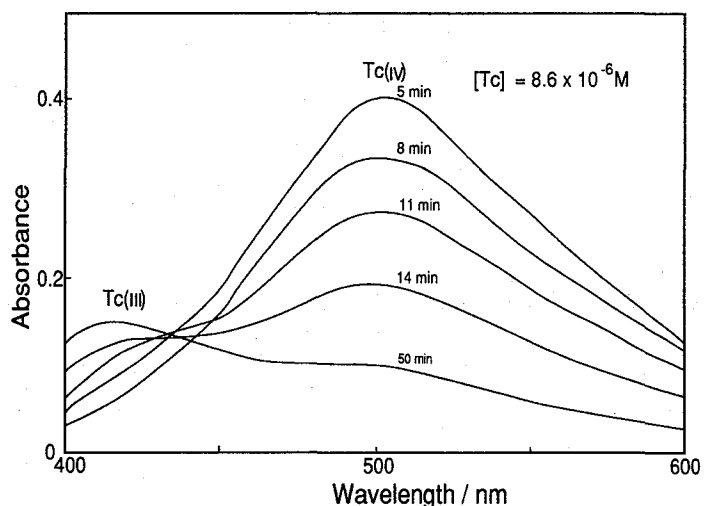


Fig. 1. Change of absorption spectra after mixing TcO_4^- soln. and NCS^- soln. (in the absence of acetone).

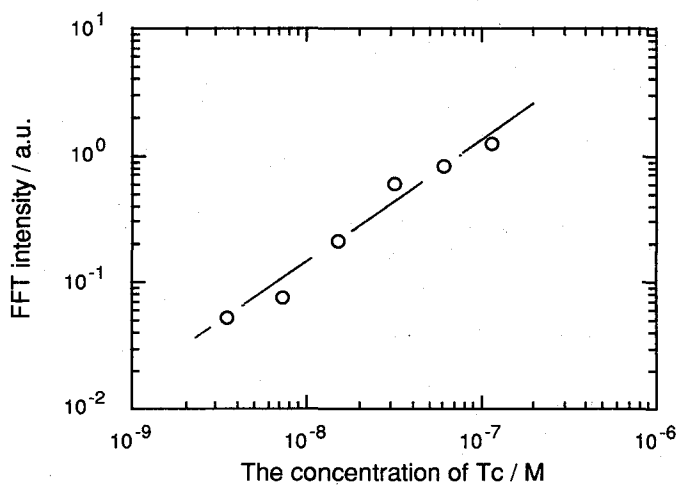


Fig. 2. FFT intensity dependence of Tc concentration.

DETERMINATION OF TECHNETIUM BY LASER INDUCED PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY - BY USING ISOTHIOCYANATE COMPLEX -

Tsutomu SEKINE, Tsutomu FUJITA, Masayuki HIRAGA, Kenji YOSHIHARA

Faculty of Science, Tohoku University

Laser induced photoacoustic spectroscopy (LIPAS or LPAS) was applied to determine trace amounts of technetium in an aqueous media. Pertechnetate (TcO_4^-) ion was treated with isothiocyanate solution under acidic condition to form $[\text{Tc(IV)(NCS)}_6]^{2-}$ quantitatively. Further reduction of this complex by NCS^- ion was prevented by the presence of acetone. FFT (Fast Fourier Transform) analysis was performed for each acoustic spectrum. The linear relationship between peak height of the main component given by FFT analysis and concentration of Tc was obtained for wide range of Tc concentration ($10^{-7} \sim 10^{-9}\text{M}$).

(放医研) ○田上恵子・内田滋夫

(はじめに)

^{99}Tc は物理学的半減期が 2.1×10^5 年と長く、原子燃料サイクル施設からの放出や $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の医学利用に伴い、環境中へ移行・蓄積されていく。陸圏環境中においては、Tcは土壌中を移動しやすく、また、植物へも移行しやすいことが言われている。フォールアウト起源の ^{99}Tc の分析データを得ることは、環境中の挙動を知るうえで重要である。

今回は、陸上試料において ^{99}Tc の蓄積の可能性のある土壌の分析法について、燃焼装置を用いて検討を行なった。通常は、土壌から酸やアルカリ等で溶出する操作を最初に行なうが、その際測定妨害となる元素が多量に溶出してくることから、複雑な分離操作が必要である。本研究は、操作の簡便化をはかることを目的とし、燃焼装置を用いて土壌試料中のTcを分離した後、ICP-MSで測定する方法を検討したものである。

(方法)

供試した土壌は、秋田県および茨城県で採取した水田土と畑土で、風乾後、2mmのふるいを通した。

分析：灰化した土壌試料を燃焼装置に挿入し、 950°C ・3時間、 O_2 気流下で燃焼した。燃焼装置をfig.1に示す。灰化した土壌をそのまま挿入した場合と、希硝酸を数ml添加した場合、導入する酸素に水蒸気を混合した場合についても検討した。

揮散したTcを洗気瓶中の希 K_2CO_3 溶液中に捕集後、この溶液に H_2O_2 を少量添加し 90°C で数時間加熱した。これを分液ロートに移し、シクロヘキサノンを用いて有機相に抽出した。さらに、有機相に四塩化炭素を等量加え、純水5ml中にTcを逆抽出した。この溶媒抽出に関しては、炭酸カリウム溶液の濃度や有機相と水相の体積比によりTcの抽出率がどのように変化するか、最適抽出条件についての検討も実施した。得られた溶液は加熱後、硝酸5%に調整し、ICP-MSで測定を行なった。

回収率：燃焼装置、溶媒抽出の各分析段階と分析法全体の回収率を求めた。トレーサーには $^{95\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2}=61\text{d}$)を用い、Ge半導体検出装置で測定を行なった。

(結果および考察)

燃焼装置による灰化土壌中のTcの捕集実験の結果をTable-1に示す。Tcの揮散がほぼ安定して行なわれており、平均値は約64%であった。また、灰化した土壌に少量の硝酸を添加したり、酸素気流中に水蒸気を導入することにより、揮散率が10%程度上昇する傾向が認められた。この結果は、これらの条件が酸化的雰囲気をつくり、Tcの揮散を促進してい

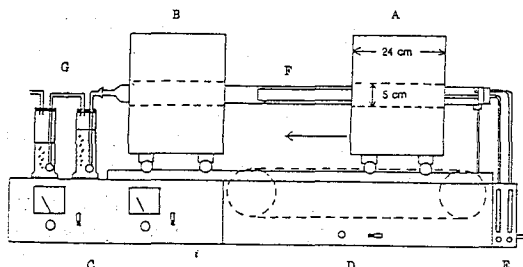


Fig. 1 Combustion apparatus.

Two electric tube ovens (A, B), temperature regulator (C), driving unit for the ovens (A, D), two flow-meters (E), quartz combustion tube (F), two traps (G).

るためと考えられる。

Table-2は、溶媒抽出における抽出条件による抽出率の変化を検討したものである。有機相と水相の体積比が1:6の場合でも、炭酸カリウム溶液の濃度が0.5M以上であれば、ほぼ100%の抽出率が得ることが分かる。

この方法全体の回収率は52-64%であった。ICP-MSで測定する際には、妨害元素の除去やバックグラウンドについて検討する必要がある。ICP-MSで測定する前に加熱処理を行なうことによりバックグラウンドをかなり減少することができた。また、他の元素、特にRuの安定同位体はほとんど除去されていた。標準溶液から計算して得られたICP-MSでの⁹⁹Tcの検出限界は0.5pptであった。

Table-1 Radiochemical recovery of ^{99m}Tc from soil to trap solution by volatilization with the combustion apparatus.

| Soil conditions for volatilization with combustion apparatus | Radiochemical recovery (%) |
|--|----------------------------|
| sample 1 | 56.9±1.3 |
| sample 2 | 63.6±1.1 |
| sample 3 | 62.4±0.9 |
| sample 4 | 65.7±0.8 |
| sample 5 | 70.6±1.5 |
| average | 63.8±6.1 |
| Addition of 5 mL of 0.1N HNO ₃ | 75.1±1.5 |
| Introduction of O ₂ gas containing H ₂ O | 75.1±4.8 |

(Note)±: Counting error for each determination or standard deviation for average value.

Table-2 Extractability of Tc from the aqueous phase to the organic phase.

| Volume ratio cyclohexanone : aqueous phase | Concentration of K ₂ CO ₃ | | | | |
|--|---|-------|-------|------|------|
| | 0M | 0.5M | 1M | 2M | 3M |
| 1:1 | 87±2 | 100±2 | 100±2 | 98±2 | 98±2 |
| 1:2 | 69±2 | 100±2 | 100±2 | 99±2 | 98±2 |
| 1:4 | 35±3 | 99±2 | 99±2 | 98±2 | 98±2 |
| 1:6 | 13±3 | 98±2 | 99±2 | 98±2 | 97±2 |

(Note) ±: Counting error for each determination.

SEPARATION OF ⁹⁹Tc FROM SOIL BY VOLATILIZATION WITH A COMBUSTION APPARATUS AND THE DETERMINATION BY ICP-MS

Keiko TAGAMI, Shigeo UCHIDA, Div. Radioecology, National Institute of Radiological Sciences

Technetium-99 has a long half-life (2.1×10^5 y) and relatively high fission yield. For these reasons, the element is one of the most important radionuclides released from nuclear facilities. Once released into the environment it may be concentrated in plants because of its high absorpability through plant roots. Consequently, it is important to determine the concentration of ⁹⁹Tc in environment samples. Chemical separations are needed for the determination of ⁹⁹Tc in soil, because the nuclide is a pure β -emitter ($E_{\max}=292\text{keV}$). We proposed a simple procedure to separate the element from soil samples with a combustion apparatus. That is, incinerated sample was volatilized in O₂ gas at 950 °C for 3h and Tc was trapped in a K₂CO₃ solution. The recovery of this step was 57-71%. Then solvent extraction was carried out and ⁹⁹Tc was measured by ICP-MS.

(放医研) ○今井靖子・竹下 洋・阿部道子・渡利一夫

【緒 言】

ルテニウムとテクネチウムは、ともに多くの酸化状態を示し、また高温にすると揮発する性質を有するなど類似の化学的挙動を示すことが多い。両者の分離には主として溶媒抽出法、沈澱法、揮発法などが用いられるが実験条件の微妙な変動が大きな影響を及ぼすため結果の再現性の低いことがしばしばである。

著者らはさきに、水溶液中のルテニウムは高酸化状態の陰イオン、 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} とすることによりろ紙、活性炭のような有機系吸着体に特異的に吸着されることをあきらかにし分離分析への利用の可能性を示した¹⁾。

本実験は、このようなルテニウムの吸着現象をテクネチウムとの迅速、簡便な分離に応用することを目的とし、両元素の各種溶液中からの有機系吸着体への吸着挙動をしらべた。

【実 験】

^{106}Ru および ^{99m}Tc を含む各種試料溶液 10ml を三角フラスコにとり、これに任意量の安定ルテニウム (三塩化物溶液) および酸化剤を加え一定時間放置したのち各種吸着体 0.1g を加え上部をパラフィルムで密閉する。一定時間静かにふりませたのち、溶液、吸着体およびパラフィルムの放射能を測定する。また、ガラス壁への吸着もしらべた。

試料溶液には蒸留水、NaOH、NaCl、 NaNO_3 溶液、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)、吸着体としてはろ紙 (No.4A および粉末)、活性炭 (粒状)、非イオン性樹脂 (XAD-7) を用いた。

【結果および考察】

結果の一部を略記する。

はじめに、1M NaOH 溶液中からろ紙、活性炭、XAD-7 への ^{106}Ru の吸着挙動を調べた。結果は Fig.1 に示すとおりで、いずれも 2~5 時間でほぼ定量的に吸着される。比較のために無機系吸着体 (アルミナ) でも同様の実験を行った結果、24 時間振とう後もほとんど吸着されない。

一方、 ^{99m}Tc の吸着を同一条件で調べた結果、24 時間振とう後の吸着率は活性炭には約 50%、XAD-7 には約 30% であったがろ紙にはほとんど吸着されないことが明らかにされた。

なお、カラムクロマトグラフィに用いられるろ紙粉末についても検討を行ったが、ろ紙 (No.4A) の場合と同様に ^{106}Ru は吸着されるのに対し ^{99m}Tc はほとんど吸着されないことが示された。

次に、蒸留水中の ^{106}Ru および ^{99m}Tc の吸着挙動を調べた。24 時間振とう後の結果を Table 1 に示す。

^{106}Ru は各種吸着体に対して 1M NaOH 溶液の場合とほぼ同様の吸着率が得られた。一方、 ^{99m}Tc は、ろ紙、ろ紙粉末にはほとんど吸着されないのに対し、活性炭にほぼ定量的に吸着されることが示された。

以上の結果、NaClO によって ^{106}Ru を高酸化状態にしてろ紙に吸着させることにより ^{99m}Tc との効果的な分離が期待できる。

本実験では、分離の最適条件を求めるために、溶液の種類、酸化剤の量などが吸着に及ぼす影響及び揮発の現象について基礎的な検討を加えた。

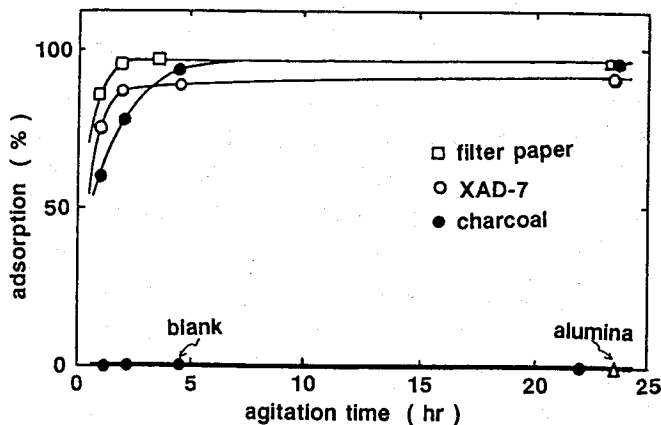


Fig.1. Adsorption of ^{106}Ru from 1M NaOH Solution

Table 1. Adsorption of ^{106}Ru and ^{99m}Tc from Distilled Water

| adsorbent | ^{106}Ru | ^{99m}Tc |
|---------------------|-------------------|-------------------|
| filter paper(No.4A) | >90 (%) | ≈ 0 (%) |
| cellulose powder | >90 | ≈ 0 |
| charcoal(granular) | ≈ 100 | ≈ 100 |
| XAD-7 | ≈ 90 | ≈ 50 |

References

- 1) The 33rd Symposium on Radiochemistry Abstracts of Paper 1C01 p76(1989).
The 34th Symposium on Radiochemistry Abstracts of Paper 3C08 p258(1990).

ADSORPTION BEHAVIOR OF HIGH OXIDATION STATE RUTHENIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS(3)

— APPLICATION TO SEPARATION OF TECHNETIUM AND RUTHENIUM —

Kiyoko IMAI, Hiroshi TAKESHITA, Michiko ABE, Kazuo WATARI

National Institute of Radiological Sciences

There is a close resemblance in the chemical behavior of ruthenium and technetium.

The present study deals with the adsorption of high oxidation state Ru and Tc on organic materials such as filter paper, charcoal, etc. at room temperature.

Based on the results obtained, the separation of Ru and Tc was studied.

(金沢大理) ○山本政儀

(GSF, Germany) G. Rosner, R. Winkler

【緒言】

核実験等に由来する放射性核種の一般環境レベルが漸減している今日、これらの核種を正確に測定するには、多量の試料が必要であるので、同一試料からいくつかの核種を同時あるいは逐次的に分離・測定できる方法の開発が強く求められている。ドイツの Neuherberg にある GSF 研究所では、このような観点に立って、これまでに U, ^{90}Sr , ^{55}Fe , Pu の逐次分離・測定法を開発し、大気浮遊塵、雨水降下物などの環境試料に適用してきた。チェルノブイリ原発事故の際には、この分析法がおおいに役立った。その過程で、ヨーロッパのいくつかの機関から ^{239}Np 検出の報告があり、この研究所でもチェックを試みた。その結果、大部分のデータは通常の Ge(Li) 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーで得られており、同時に高濃度で検出された ^{132}Te (^{132}I) で妨害されていること、また一部の Ge - LEPS による測定でも散乱レベルが高く ^{132}Te (^{132}I) 等で妨害されていることがわかり、揮発性の放射性元素が多量に放出された今回の原発事故のような場合には、 ^{239}Np の直接測定がかなり困難であることが判明した。そこで、本研究ではこれまで用いてきた上記の逐次分析法に Np を加え、 ^{239}Np と ^{237}Np を同時に測定できる手法を開発することを目指して ^{235}Np 収率トレーサを用いる方法を検討した。

【考え方】

測定対象の ^{239}Np および ^{237}Np と収率補正用のトレーサとして用いる ^{235}Np の核データおよび測定法を表 1 に示す。 ^{235}U (d, 2n) で製造される ^{235}Np は U の LX 線 (10 ~ 22 keV, $34 \pm 5\%$) を放出するので、Ge - LEPS あるいは Si(Li) - LEPS で測定可能である。

Table 1 Nuclear properties of Np-235, Np-237 and Np-239

| Nuclide | Half-life | Mode of decay | Energy (MeV) | Method of measurement |
|---------|-----------|---------------|---|--------------------------------------|
| Np-235 | 396.2 d | EC > 99% | no γ U-LX(0.0135, etc.) | Si(Li) or Ge-LEPS |
| Np-237 | 2.14E+6 y | α | α (4.79, 4.77, etc.) γ (0.029, 0.086, etc.) | Si(Au) detector |
| Np-239 | 2.355 d | β | β (0.437, 0.393, 0.382, etc.) γ (0.106, 0.228, etc.) Pu-LX(0.0143, etc.) | Ge(Li) detector Si(Li) or Ge-LEPS |

そこで、次のように考えた。(1) まず 試料中の Np を逐次化学分離・精製し、ステンレス板上に電着する。(2) 次に、Si(Li) - LEPS で ^{239}Np からの PuL_α (14.3 keV) と ^{235}Np からの UL_α (13.5 keV) を測定する。両ピークが多少重なるので、 ^{239}Np が減衰した後再度測定を行い ^{235}Np を評価する。(3) 最後に α 線スペクトロメトリー (Si(Au) 検出器もしくはガスフローカウンタ) で ^{237}Np を測定する。

【実験】

図 1 に GSF 研究所で用いている U, ^{90}Sr , ^{55}Fe , Pu の陰イオン交換カラム法を主体とした逐次分離スキームを示す。このスキームを基本として、Np がどの分画に溶出してくるかを雨水降水物試料等に ^{235}Np (Harwell から購入), ^{239}Np (ミュンヘン工科大で天然 U の中性子照射より製造) を添加して検討した。また併せて ^{132}Te などの核分裂生成核種の

このスキームでの挙動も検討した。

【結果と考察】

上記のトレーサ実験の結果、Np の 20 ~ 30 % が最初の 8M HNO₃ 分画 (Fe の溶離分画) に、50 ~ 60 % が最後の 1.2M HCl 分画に見い出された。Np(V) と Np(IV) の 8M HNO₃ 溶液での陰イオン交換樹脂に対する K_d は ≈ 10⁰ l/kg と > 10³ l/kg であることを考慮すると、H₂O₂ を添加して加熱した 9M HCl 溶液 (カラムに流す試料溶液) 中では、V 価と IV 価の Np が共存していると考えられる。最終的には、この 2 つの分画を合せて、Np を IV 価に調整し、再度陰イオン交換カラムに通すことで Np を精製した。Np は (NH₄)₂SO₄ 電解溶液よりステンレス板上に電着した。平均化学収率は 78 ± 11 % であった。精製した Np 分画への核分裂生成核種、¹³²Te, ⁹⁹Mo, ¹³¹I, ¹⁰⁶Ru, ¹⁴⁰Ba, ¹⁴¹Ce などの混入程度は、0. 数 % 以下であり、Si(Li) - LEPS 測定に影響しないことがわかった。表 2 にいくつかの試料に ²³⁹Np を添加して、実際に ²³⁹Np および ²³⁷Np を測定した結果を示す。Irish海の堆積物についての α 線スペクトロメトリーでの山本らの値は 13.1 ± 0.3 mBq/g である。

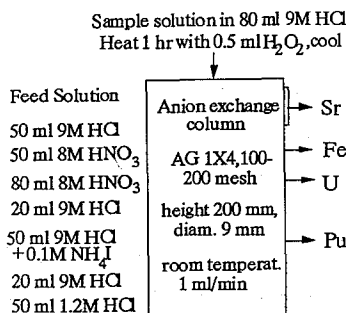


Fig.1 Analytical Scheme for Sr-90, Fe-55, U and Pu in GSF, Germany.

Table 2 Simultaneous determination of Np-237 and Np-239 in various matrices

| Matrix | Np-237, mBq | | Np-239, mBq | |
|--------------------------------------|-------------|----------|-------------|-------|
| | found | given | found | given |
| Synthetic, 0 mg Fe, F.P.* | ≤ 0.9** | 46 ± 1 | 48 ± 3 | |
| Synthetic, 50 mg Fe, F.P. | ≤ 0.9 | 46 ± 1 | 47 ± 3 | |
| Monthly deposition, April 1990, F.P. | ≤ 0.9 | 231 ± 6 | 239 ± 15 | |
| Monthly deposition, May 1990, F.P. | ≤ 0.9 | 231 ± 6 | 253 ± 16 | |
| | mBq/g | | | |
| Irish Sea Sediment*** | 10.6 ± 1.1 | 267 ± 16 | 258 ± 6 | |
| | 12.2 ± 1.0 | 267 ± 16 | 271 ± 8 | |
| | 12.5 ± 0.9 | 267 ± 16 | 269 ± 4 | |
| | 13.3 ± 1.0 | 267 ± 16 | 273 ± 7 | |

*: F.P., analysis carried out in presence of short lived fission products.

** : Lower limit of detection based on contributions from instrumental backgrounds and 1200 min counting time in the Frisch grid ionisation chamber.

***: Subsamples taken from one sample.

SIMULTANEOUS RADIOCHEMICAL DETERMINATION OF ²³⁷Np AND ²³⁹Np WITH ²³⁵Np AS A TRACER, AND APPLICATION TO ENVIRONMENTAL SAMPLES.

Masayoshi YAMAMOTO, G. ROSNER* and R. WINKLER* : LLRL, Kanazawa Univ., Japan, *GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Germany.

Neptunium is sorbed, together with plutonium, uranium and iron on Bio Rad AG 1x4 anion exchange resin from 9M HCl, eluted with 8M HNO₃ and 1.2M HCl, purified on a second, identical column and electrodeposited on stainless steel discs. ²³⁷Np is determined by alpha spectrometry, ²³⁹Np by gamma spectrometry with a Ge detector, or via its 14.3 keV L_α Xrays in a Si(Li) measurement. The Np yield is determined from the count rate of the 13.5 keV L_α Xrays of the tracer ²³⁵Np in a later Si(Li) measurement. The average chemical yield is 78 ± 11%.

(高エネ研) ○三浦太一 沖雄一 沼尻正晴
鈴木健訓 近藤健次郎

1. 緒言 ラドン及びその娘核種による内部被曝を評価するためには、大気中におけるラドン濃度はもちろんのこと、ラドン娘核種のフリー成分比、ラドン娘核種による放射性エアロゾルの粒径分布及び拡散係数等が、重要なパラメーターとなることは良く知られており、これまで様々な観点から研究が進められている。ところが、ラドン濃度を除くこれらの値は、ラドン娘核種の荷電状態により大きく変化する。従ってラドンによる内部被曝を評価する場合、ラドン娘核種の荷電状態を理解することが非常に重要となる。大気中において ^{222}Rn が α 崩壊して生成する ^{218}Po は、生成直後は正の電荷を持っているが、大気中の分子、イオン等との相互作用により電氣的に中性化していく。中性化の速度は、大気電場、大気中の湿度及び二酸化窒素等の影響を受けることは知られているが、中性化速度及び中性化の過程は、実験室における研究も少なく詳細は解っていない。

演者らはこれまでに、各種高純度ガス中における ^{218}Po 、 ^{214}Bi 及び ^{214}Pb の中性化速度の違いについて定性的に検討し、生成直後の非常に早い段階での中性化過程とmsオーダーの遅い中性化過程が存在すること、前者の過程において中性化される ^{218}Po の割合は、メタン、エチレン等の有機ガス及び二酸化窒素等の活性なガス中では大きく、希ガス、窒素等の不活性なガス中では小さいこと、活性なガス中では、 ^{214}Bi 及び ^{214}Pb の中性化速度は ^{218}Po の中性化速度と同じではないことを報告した。今回、 ^{218}Po に関して早い段階で中性化される割合、遅い過程における中性化速度及びその濃度依存性について定量的に解析したので報告する。

2. 実験 ^{226}Ra 線源から成長してくる ^{222}Rn と、希ガス、メタンガス、二酸化窒素等の各種高純度ガスを混合し、平行平板型 decay chamber に導入した。この chamber は2枚のステンレス円盤を5cmのテフロン spacer で区画したもので、内容積は 2450cm^3 である。円盤中央に4cm ϕ の脱着可能な小型円盤が取り付けられている。ガス導入後、両円盤間に0.3~2000Vの電圧を印加した。ラドン及び娘核種の放射平衡が成立後試料ガスを速やかに排気し、両極の小型円盤上に捕集された ^{218}Po の α 線を表面障壁型Si検出器で試料採取2分後から500秒間測定した。得られた計数値を減衰特性に従い解析し、小円盤に捕集された中性及びプラスの電荷を帯びた ^{218}Po の濃度を定量した。両者の値を、Busiginら¹⁾の方法にしたがい解析し、遅い中性化過程まで正の電荷を持つものの割合(f)及び遅い中性化過程における中性化速度(K)を求めた。試料ガスのガス圧はすべて760 Torrである。試料ガス中及び試料ガスを chamber 内に導入する際に混入する不純物は、主として実験室内大気であり、合わせて数十ppmと見積られる。

中性化速度のラドン濃度依存性については、ヘリウムガス、窒素ガス及び窒素とメタンの混合ガス系について、ラドン濃度を変化させ実験を行った。

3. 結果及び考察 陰極に捕集された ^{218}Po 濃度(N^+ : Bq/cm²)及び陽極に捕集され

た ^{218}Po 濃度 (N^0 : Bq/cm^2) と中性化速度 (K : s^{-1}) の関係は、次式で表される。

$$N^+ = N^0 + B \times E \times f \times A_{\text{Rn}} \times \{ 1 - \exp(-5K / (B \times E)) \} / K$$

ここで B ($\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$) は ^{218}Po イオンの電氣的移動度、 E (V/cm) は chamber に印可した電場勾配、 f は早い中性化過程が始まる時点における正電荷を持った ^{218}Po イオンの割合、 A_{Rn} (Bq/cm^3) はラドン濃度である。上式に従い測定値を最小自乗法で解析し得られた値の一部を表1に示す。各種ガス中における ^{218}Po イオンの B の値は実験的に求められていない。従って水銀イオン等の値から質量の違いを考慮して求めた。

^{218}Po イオンの中性化速度は、ヘリウム、窒素、窒素90%+メタン10%の混合ガスのいずれの系においてもラドン濃度の平方根に比例している。これは、Chu & Hopke²⁾の結果と一致しており、ラドンの崩壊に依って生成した負のイオンとの相互作用により ^{218}Po が中性化する事を示唆している。しかしヘリウムガス中に秒単位の寿命を持つ負のイオンが生成し存在するか疑問もあり、さらに検討する必要がある。また f の値は、ラドン濃度に関係なく系ごとに一定の値を示した。

中性化速度がラドン濃度に比例するため、表1に示す K の値は、ラドン濃度 $1 \text{ Bq}/\text{cm}^3$ に規格化した。 f の値は大まかに活性ガスと不活性ガスで大きく違っている。エタンガス中では、 ^{218}Po イオンは早い中性化過程ですべて中性化しているが、ヘリウムガス中ではほぼ100%イオンとして存在している。一方中性化速度は、電氣的移動度の不確かさが大きいヘリウム、六フツ化硫黄を除くと全て近い値を示している。ラドンの崩壊における負イオンの生成を考えると、ネオン及びアルゴンガスと二酸化炭素では同じと考えにくく詳細については検討中である。

Table 1. Charged fraction of ^{218}Po at the end of recoil path (f) and neutralisation rate of charged ^{218}Po (K).

| gas | f | K (s^{-1}) |
|-------------------------------|---------------|-----------------------|
| He | 0.994 ± 0.046 | 1.41 ± 0.108 |
| Ne | 0.880 ± 0.099 | 0.993 ± 0.088 |
| Ar | 0.769 ± 0.058 | 0.662 ± 0.068 |
| N ₂ | 0.831 ± 0.085 | 0.665 ± 0.057 |
| O ₂ | 0.928 ± 0.084 | 0.906 ± 0.063 |
| Air | 0.882 ± 0.091 | 0.696 ± 0.067 |
| CO ₂ | 0.748 ± 0.055 | 0.649 ± 0.072 |
| SF ₆ | 0.246 ± 0.031 | 1.87 ± 0.712 |
| CH ₄ | 0.212 ± 0.032 | 0.905 ± 0.345 |
| C ₂ H ₆ | 0.000 | — |

References

- 1) C. Busigin, A. Busigin and C.R. Phillip, Proc. Int. Conf on Radiation Hazards in Mining, Golden, Co ed. M. Gomez, pp.1043-1047 (1982).
- 2) K. Chu and P.K. Hopke, Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 711.

STUDY ON NEUTRALIZATION RATE OF RADON-DAUGHTERS IN GAS PHASE

Taichi MIURA, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Kenjiro KONDO
National Laboratory for High Energy Physics

Neutralization rate and charged fraction at the end of the recoil path of ^{218}Po were determined in various gas systems. The neutralization rate increased with the increase of radon concentrations. The fraction of ^{218}Po ions in organic gas systems was smaller than that in inorganic gas systems.

(金沢大・医技短) 天野 良平

【はじめに】

エレクトレット(電荷を半永久的に保存する誘電体)材料の探査研究の一環として本実験を展開している。エレクトレットは、1924年江口元太郎¹⁾によってカルナバロウと松脂の混合物を使って、加熱状態で直流高電圧をかけた後冷却し固める方法によって、熱エレクトレットとしてはじめて作製された。その機構は未だ充分には解かっているが、その応用の研究は進んでいる。近年、Kotrappaら²⁾はテフロン³⁾の熱エレクトレットを利用した環境中ラドンのモニタリングについて報告している。

表面電荷の大きいエレクトレットを作製することによって、ラドンの娘核種を効率良く捕集することができるのではないかと考えられる。そこで予備の実験としてテフロンやポリエチレンで熱エレクトレットを作製し、ラドンの娘核種を捕集することを試みてきた。ここでは、熱エレクトレットの作製方法および作製したエレクトレットの性質を述べる。

【実験】

エレクトレット材料は、テフロンシート(0.5, 1.0mm厚, ニチアス製)およびポリエチレンシート(0.8mm厚, 高压法, 低密度)を、直径38mmの円板状に成型し、使用した。熱エレクトレットの作製装置の略図をFig. 1に示す。きれいな円板状材料を、2つのステンレス板電極(直径35mm)で密着し挟み、恒温槽(電気炉)に入れ固定する。種々の温度および電圧のもとで材料の分極操作を行った。分極は印加電圧を3.0-7.5kVの範囲で、温度をテフロンについては230-255°C, ポリエチレンについては80-110°Cの範囲で、3-6時間かけて行い、高印加電圧のまま室温まで徐冷することで完了する。作製した熱エレクトレットは、即時使用する時以外はアルミニウム箔で両面を挟み、電氣的に短絡し保存した。

ラドンの娘核種の捕集は、作製したエレクトレットをFig. 2に示すように配置した捕集容器を使って行われた。この捕集容器をピーカー等の底に置いたラジウム線源の上にかざすことにより、ラジウム(^{226}Ra , ^{228}Ra - - ^{224}Ra)より成長するラドン(^{222}Rn , ^{220}Rn)さらにその娘核種を、捕集することを想定した。作製したテフロ

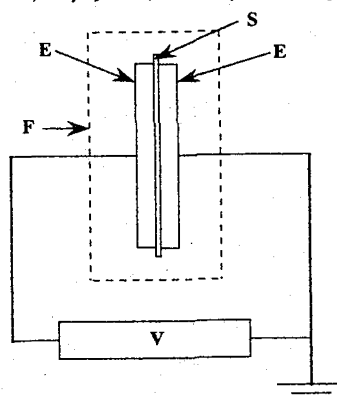


Fig. 1. Experimental Set-up for Preparation of Electret. S: Electret material; E: Electrode; F: Electric furnace; V: Stabilized d.c. high voltage.

ンおよびポリエチレン熱エレクトレットのラドン娘核種の捕集能力を、この系を使ってまず検討した。

放射能測定は、Si (Au)半導体検出器による α -スペクトロメトリーにより行った。エレクトレットの再利用も考え、エレクトレットをマイラー膜で包んで使用することも検討した。

【現在までの結果と問題点】

ラドンの娘核種の捕集実験の典型的な結果を Fig. 3 に示した。捕集実験の結果より、本実験で作製したテフロンおよびポリエチレン熱エレクトレットはともに、ラドン娘核種を捕集できるということが判った (Fig. 3 a)。同時に、使用した誘電体 (テフロン, ポリエチレン, マイラー) が通常の状態でもその誘電体の特性 (その作用はたぶん摩擦等による静電気) によってもラドン娘核種を捕集する能力を、熱エレクトレットほどでないが、有していることが判った (Fig. 3 b)。

エレクトレットの電気的特性とラドン娘核種の捕集能力との関係を理解することが、とりわけ重要であることがわかった。

今後検討する。

- 1). M. Eguchi, *Phil. Mag.*, 49, 178 (1925)
- 2). P. Kotrappa et al., *Health Physics*, 41, 35 (1981)

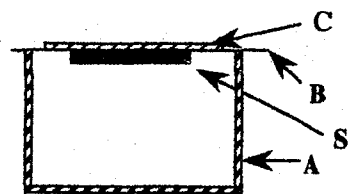


Fig. 2. Collection System for Radon Daughters. S: Electret; A: Stainless mesh; B: Dielectric material.; C: Stainless steel.

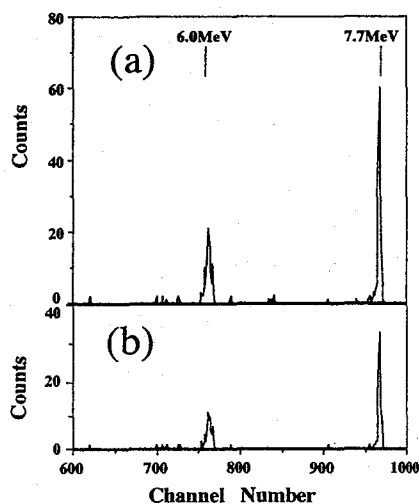


Fig. 3. α -Spectra observed on Mylar Film. (a): Polyethylene electret-covered mylar film; (b): Mylar film. Polyethylene film or teflon film has the same pattern (b).

ELECTRET FOR COLLECTION OF RADON DAUGHTERS

Ryohei AMANO, School of Allied Medical Professions, Kanazawa University

Electret should be a useful tool for collection of radon decay daughters. Thermal electret was prepared using teflon and polyethylene plate, and examined to collect the radon daughter nuclides. This report discussed the method of preparing and characterizing electret.

2D08 尾小屋地下測定室予定地の環境放射能・放射線レベル

(金沢大学LLRL) 小村和久, ○渡口 輝, 山崎誠二, 山本政儀,
上野 馨

石川県小松市の旧尾小屋鉾山跡のトンネルに計画している地下測定室の進捗状況とトンネル内での環境放射能・放射線レベルの測定結果について報告する。

[進捗状況]

- 92年 6月 7.6cmφ x 7.6cm NaI (TI) 検出器 による宇宙線測定開始。
- 92年 11月 電源設備 (40 A) を整備。
- 92年 12月 Pylon AB-5型ラドンモニターによる坑内 ^{222}Rn の測定。
- 93年 3月 風速計 (KANOMAX 製 Model 6621) を用い, 風速と ^{222}Rn の同時測定開始。
- 93年 5月 入口から290 m 付近にプレハブ小屋を建設。
- 93年 6月 坑内に 50 m 間隔で照明設備を設置。

[建設予定地の宇宙線成分]

地下測定室の建設を予定している地点 (入口から290 m) は, 土被りが133 m で厚みが最大の場所である。ここから前後 40 m について10 m 間隔で宇宙線成分 (10 MeV以上の計数を指標とした) の測定を行った。Table 1 に示すように, この付近での宇宙線は 0.51 ~ 0.57 cpm であり予定地付近が最も低いことを確認した。この値はトンネル外の値の約 1/200 以下である。

[^{222}Rn の測定]

空気中の ^{222}Rn は γ 線測定のさいのバックグラウンドとして寄与するため, トンネル内の ^{222}Rn 濃度レベルを測定し, その変動とトンネル内の空気の流速との関連について調べた。

測定は, 入口から290 m の最も土被りの厚い地下測定室建設予定地点で行った (Fig. 1)。 ^{222}Rn 測定には, 検出器にPylon 社製 CPRD (Continuous Passive Radon Detector) 用い, Pylon AB-5型携帯ラジエーションモニタで計測した。風速と風温の測定については KANOMAX 製 MODEL 6621 型風速計を用いた。 ^{222}Rn は 30 ~ 60 分, 風速は 5 ~ 10 分間隔で, 1 ~ 3 日間の測定を繰り返した。

測定の結果, ^{222}Rn は最大 150 Bq/m^3 , 平均 19 Bq/m^3 であり, 一般のトンネル内の ^{222}Rn 濃度よりは低い。トンネル内の風速は, 0 ~ 1.33 m/s, 平均 0.28 m/s であった。 ^{222}Rn 濃度が低いのはトンネルの長さが 546 m と短くて外気との換気がよく行われているためと思われる。測定の例として, 3月19日から22日にかけて結果をFig. 2に示す。極端に ^{222}Rn 濃度の高い場合と低い場合を除いて ^{222}Rn 濃度の逆数と風速の相関をとったところ, 相関係数 0.83 という高い値が得られた (Fig. 3)。これは, トンネル内の

^{222}Rn の大部分がトンネル内で生成したもので、外気による希釈効果が支配的であるためと考えられる。

他にアンダーセン HV サンプラーにより ^{210}Pb 及び ^7Be の粒度分布を測定し、外の空気と比較した。

〔坑内の岩石及び水の分析〕

建設予定地付近の岩石試料のウラン・トリウム系列核種を非破壊 γ 線計測により測定し、ラドン放出源の情報を得たほか、坑内へ漏水してくる水や側溝を流れる水のウラン・トリウム系列核種の測定もおこなった。

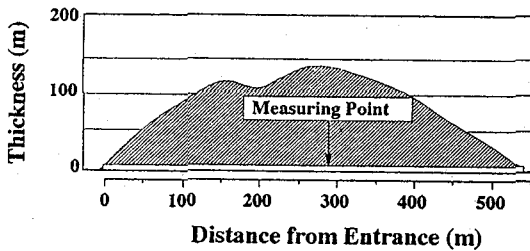


Fig. 1 Crosssectional view of OGOYA Tunnel

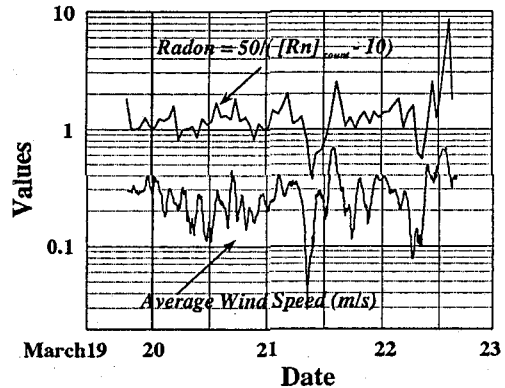


Fig. 2 Variation of ^{222}Rn and wind speed in OGOYA tunnel

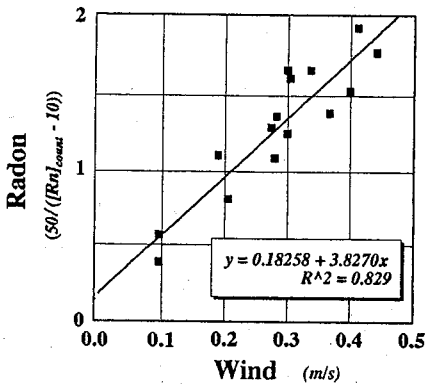


Fig. 3 Correlation between ^{222}Rn and wind speed

Table 1 Contribution of Cosmic-ray in OGOYA Tunnel

| Distance from entrance (m) | Cosmic-ray (>10 MeV) (cpm) | Meas.time (sec.) |
|----------------------------|----------------------------|------------------|
| 330 | 0.57 ± 0.01 | 342200 |
| 320 | 0.52 ± 0.01 | 2514 |
| 310 | 0.55 ± 0.02 | 8400 |
| 300 | 0.52 ± 0.01 | 447900 |
| 290 (Underground Lab.) | 0.51 ± 0.02 | 114162 |
| 280 | 0.55 ± 0.02 | 80001 |
| 270 | 0.54 ± 0.01 | 265200 |
| 260 | 0.55 ± 0.01 | 175400 |

ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY AND RADIATION AT OGOYA UNDERGROUND LABORATORY

Kazuhiisa KOMURA, Akira TOGUCHI, Seiji YAMAZAKI, Masayosi YAMAMOTO and Kaoru UENO, LLRL, Kanazawa University

Attenuation of cosmic-ray component and concentrations of natural radionuclides in rocks and water samples have been measured at and around the point proposed for underground laboratory. A good correlation was observed between reciprocal of radon-222 activity and wind speed in tunnel air.

(高エネ研) ○沖 雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、三浦太一、神田征夫、
近藤健次郎

【緒言】 高エネルギー陽子加速器施設においては、その運転に伴う放射化によって、ビームダクトやマグネットなどの加速器構造体に、 ^3H からターゲット核種に至る、多種類の放射性核種が残留放射能として生成している。このため修理等で、放射化された構造体の一部に溶断などの加工をする場合には、発生する放射性エアロゾルを作業者が吸入し、複数の核種によって内部被曝をする危険性がある。演者らは、これらの多種類の放射性核種を含むエアロゾルに関する基礎的な知見を得るために、陽子加速器施設で放射化させた金属板を試料として、溶断などの小規模の作業を実際に行い、発生した放射性エアロゾルを分析してきた。

放射線管理の観点からは、加工を行う部材に生成している放射性核種の種類と生成量などを把握しておくことが必要であるが、これらの情報はエアロゾル中の核種には直接反映されない場合が多い。特に溶断の場合には、溶融、蒸発、飛散、凝結等のエアロゾルの生成過程で、放射性核種がエアロゾルに濃縮する可能性があり、注意を要する。

今回の発表はまとめとして、溶断により発生する放射性エアロゾル (ヒューム) の粒径分布ならびに、エアロゾルへの放射性核種の濃縮等について報告する。

【実験】 照射： 加速器ビームライン室などで通常見られる、鉄、SUS304、銅、黄銅などの金属あるいは合金を試料として選び、これらの丸棒 (約 100mm ϕ) を約 15mm 厚に切断して照射試料 (母材) とした。これらを高エネルギー物理学研究所にある 12GeV 陽子シンクロトロン遅いビーム取り出し施設 (EP2) 内でターゲットの近傍に置き、1~2 サイクル (20~40 日) 照射した。

エアロゾルの捕集： 照射した試料の溶断は、最も一般的な方法である Ar ガスを用いるプラズマアーク切断等で行った。作業は専用のサンプリングチェンバー (容積約 0.3m³) 中で行った。このチェンバーは中央部からエアロゾルをロープレッシャーインパクト (LP-20) に導くことができ、また上部にハイボリュームエアサンプラ (1200 l/min) が設置されている。エアロゾルを粒径別に捕集するためにはロープレッシャーインパクトを用い、0.06~11.3 μm の粒径範囲を 11 段階に分画した。またエアロゾルへの核種の濃縮度を調べるためには、ハイボリュームエアサンプラを用いて、発生するすべてのエアロゾルを濾紙上に捕集した。溶断を行った時間は試料の材質によって異なるが、5 秒~2 分程度であった。

分析： 溶断した母材ならびに捕集した放射性エアロゾルは、いずれも Ge 半導体検出器によって測定し、放射性核種を同定、定量した。分析した核種は、 ^{22}Na 、 ^{46}Sc 、 ^{48}V 、 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{59}Fe 、 ^{57}Co 、 ^{58}Co 、 ^{65}Zn などである。また、これらの中の安定元素を、原子吸光あるいは ICP 発光分析によって定量した。

放射性核種 i の濃縮係数 (E_i) を次のように定義し計算した。 $E_i = \frac{A_{i,P}}{M_P} / \frac{A_{i,F}}{M_F}$ 。但し、 M_F : フィルターに捕集された金属の重量、 M_P : 母材から溶断により除去された金属の重量、 $A_{i,F}$: フィルターに捕集された核種 i の放射能、 $A_{i,P}$: 母材から溶断により除去された核種 i の放射能。

【結果】 粒径分布： 一般的に、放射性核種の放射能に基づく粒径分布は、0.3~0.5 μm 及び、

4~6 μm ピークを持つ対数正規の2山分布となる傾向があった。また同じ核種であってもその分布は、母材の種類と溶断方法との組み合わせに依存する。これは機械的な加工と大きく異なる点である。しかし、エアロゾル中の安定元素および放射性核種はともに0.06~11.3 μm の粒径範囲に80%以上が分布し、無担体の核種であっても、全く異なる粒径範囲に分布したりすることはないことがわかった。Fig.1に結果の一部を示す。

粒径分布は蒸気圧などの金属の熱的性質に大きく影響をうけている。分布の2つの山は、異なる機構により生成すると推定され、0.3~0.5 μm にピークを持つ分布は、金属蒸気の凝縮により生成するエアロゾルであり、4~6 μm の分布は主に溶融した金属が吹き飛ばされる過程で形成されるものと考えられる。例外はあるものの一般的に、VやCoのような蒸気圧の低い元素ではbimodalな分布となる傾向があるが、元素の蒸気圧が高くなるにつれ、小さい粒径のエアロゾルの割合が増加し、NaやZnのような高い蒸気圧を持つ元素では、大きい粒径のエアロゾルの割合は無視できるほど小さくなる。

濃縮：算出された濃縮係数は、核種、母材の違いにより0.2から数10まで分布した。無担体でない核種(鉄中の ^{59}Fe 、SUS中の ^{59}Fe 、 ^{51}Cr 等)がほぼ1となった他は、多かれ少なかれ濃縮あるいは劣化を示した。特に低沸点のNaやZnの濃縮係数は大きくなる傾向があった。

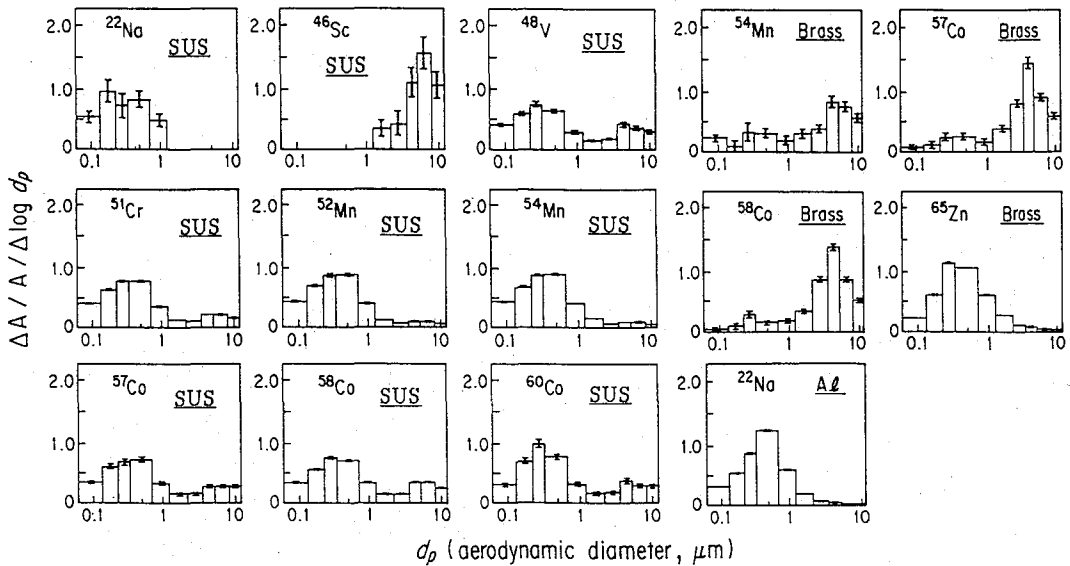


Fig.1 Particle size distribution of radionuclides

BEHAVIOR OF RADIOACTIVE AEROSOLS FORMED IN WELDING AND MACHINING OF ACTIVATED MATERIALS (IV)

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Taichi MIURA, Yukio KANDA, and Kenjiro KONDO. National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

Particle size and enrichment factor of radioactive nuclides were investigated for aerosols generated by heat cutting of activated metals. The aerosols showed lognormal activity distributions with modes at 0.3~0.5 μm and/or 4~6 μm . Some carrier-free radioactive nuclides were remarkably enriched in the aerosols and showed different distribution patterns from matrix metal elements. The results were discussed on the basis of thermal properties of radioactive and matrix elements.

(立教大原研) ○松浦辰男・林 脩平・原沢 進・戸村健児

[はじめに]

立教大学原子炉 (TRIGA II型) の燃料は20%濃縮ウランを使用しており、燃料棒の表面は厚さ0.76mmのアルミ被覆である。この炉はすでに臨界以来約32年を経過した。炉の安全性を確保する業務の一環として、数年前から燃料棒からの核分裂生成物の漏れを迅速に検出する方法の研究に取り組んできた。種々の方法のうち最も基本的なものは、原子炉運転中に、一次冷却水に接している空気をダストサンプラーで吸引し、炉心部で生じて水中に溶け込んだFP希ガスである ^{89}Kr および ^{135}Xe のそれぞれの娘核種である ^{89}Rb (半減期15.2分) および ^{137}Cs (半減期32.2分)を濾紙上に捕集し、その放射能を測定する方法である。この濃度は極めて僅か($\sim 10^{-6}\text{Bq/cc}$ 程度)であって、このものの出所は燃料体からではなく、炉心部を構成する材料の不純物ウランによるものと考えられる十分な根拠がある。このバックグラウンド値を常時モニターしておくことにより、炉燃料になんらかの異常が生じた場合の検出に用いることができる。最近われわれは原子炉冷却水中に窒素あるいはヘリウムのような気体を細かい泡として吹き込み、水中に溶け込んでいる希ガスを効率的に追い出すことにより、 ^{89}Rb と ^{137}Cs の検出効率を数倍に向上させ得ることを見出した。本報告では検出効率に及ぼす諸因子を調べた結果と、最近この測定を連続的に行う装置の試作に着手したので、その結果を報告する。

[実験]

装置の概念図をFig. 1に示す。

[結果]

これまでの実験でわかったことは次の通りである。

- (1) ^{89}Rb と ^{137}Cs との比較。 ^{137}Cs の方が ^{89}Rb よりも感度がやや高い。
- (2) ガスの吹き込み位置の深さの影響については、例えばFig.2 に示すように、3箇所深さについてしらべたところ、一般に深いほうが効率は増す。しかし条件によっては、中くらいの深さ(水面から約300cm)がもっと深いとき(水面から約420cm)よりも効率がよ

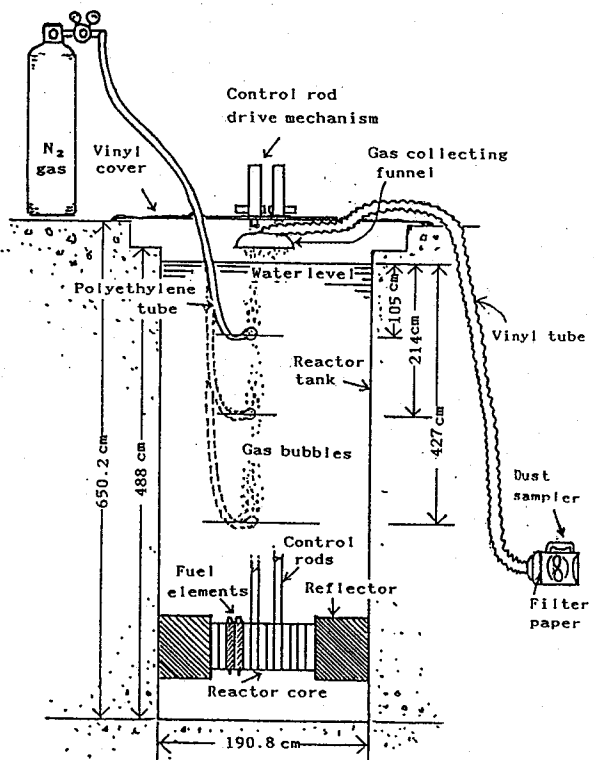


Fig. 1. Schematic set-up of aerosol sampling with bubbling of a gas.

い場合があった。

(3) 流速の影響について、 N_2 で0.044 ~ 約5 l/min、Heで0.40~2.24 l/minまで変えて調べたところ、例えばFig. 2 に示すように、流速が大きくなるほど検出効率が増加した。

(4) サンプリングの時間を5、10、15、20分と変えたところ、15分で最高値を示したが、10分以上であれば大差はない。

(5) 原子炉が100kW に到達してからサンプリング開始までの時間の影響については、 ^{89}Rb は約30分後に、 ^{138}Cs は約1時間後にほぼ一定の値を示すようになる。

(6) 吹き込むガスの種類の影響については、バッチ方式では窒素のほうがヘリウムよりもすこし効率がよいようである。

(7) 連続式装置では、2種の核種のほか ^{41}Ar の顕著なピークが現れた。これには、吹き込み用のガスボンベ中に不純物として混じっている空気による寄与が大きいと考えられる。

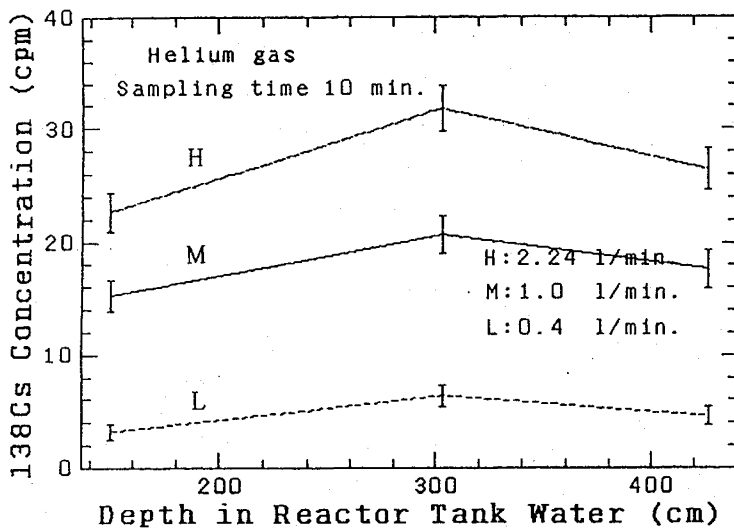


Fig. 2. Dependence of efficiency on the depth of gas inlet and flow rate of gas.

References

T. Matsuura, Shu A. Hayashi, S. Harasawa, K. Tomura: Proc. ASRR-3 (第3回アジャ地域研究炉シンポジウム), Hitachi, Nov. 1991, ほか

F.P.-ORIGINATING RADIONUCLIDES FOUND IN THE AIR ON THE SURFACE OF REACTOR COOLANT WATER AND THEIR APPLICATION TO A FUEL FAILURE MONITORING DEVICE

Tatsuo MATSUURA, Shu A. HAYASHI, Susumu HARASAWA, and Kenji TOMURA, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

^{89}Rb and ^{138}Cs , which are the daughter nuclides of ^{89}Kr and ^{138}Xe respectively, have been detected in the air on the water surface of TRIGA type research reactors. We have recently found that the bubbling of a gas such as nitrogen and helium increased the detection efficiency of these nuclides. The various parameters affecting the efficiency, such as the depth of a gas inlet in the water tank and flow rate of the gas, have been studied. The continuous fuel failure monitoring device is now being developed by using these findings.

(九大工・九環協*) ○岡井富雄・高島良正*

1. はじめに 我々は1984年より九州大学構内で一週間毎に大気中トリチウムを水蒸気状(HTO)、水素状(HT)およびメタン状(CH_3T)に分別捕集して、現在の大気中トリチウムのバックグラウンドレベルおよびその変動要因を一貫して調べている。第35回放射化学討論会において、それまでに得られた大気中トリチウムの結果について報告した。今回はそれ以後の結果を加えて最近9年間の測定結果をまとめて報告する。

2. 実験 大気は月曜日から土曜日まで1サイクルとしてサンプリングし、大気中湿分が多い夏場は 5m^3 以上、湿分の少ない冬場は約 14m^3 の大気を捕集した。大気中に存在するトリチウムは、 HTO 、 HT 、 CH_3T に分別してそれぞれ水の形で捕集した。捕集した水は標準的測定法¹⁾に従って処理し、アロカ製の液体シンチレーションカウンタ-LB-1で20分50回の放射能測定を行ない、以下に示す4種類の濃度を算出した。

- ①大気中 HTO 濃度($\text{Bq/l-H}_2\text{O}$) ②大気中 HTO 濃度($\text{mBq/m}^3\text{-air}$)
 ③大気中 HT 濃度($\text{mBq/m}^3\text{-air}$) ④大気中 CH_3T 濃度($\text{mBq/m}^3\text{-air}$)

3. 結果と考察 Fig. 1に9年間の大気中 HTO 濃度($\text{Bq/l-H}_2\text{O}$)を月毎に平均して示した。 HTO 濃度は7-8月が海洋性気団の影響により約 1.5Bq/l と低く、その他の月は $1.9\sim 2.1\text{Bq/l}$ とほぼ一定であった。Fig. 2に大気中トリチウム濃度($\text{mBq/m}^3\text{-air}$)の9年間の測定結果を月平均値にまとめて示した。 HTO 濃度は夏場に高く、冬場に低くなるという1年を1サイクルとする周期があり、7-8月のデータを除くと大気中湿分とは 0.95 という非常に良い正の相関があった。 HT 濃度は HTO 濃度のような季節変動は見られないが、1985~1987年と1988~1992年にかけて明らかな濃度減少が見られた。このことを詳しく調べるため、Fig. 3に年平均トリチウム濃度の経年変動を示した。 HT 濃度は1985年から1987年まで減少していたのが1988年に上昇し、その後また減少している。1985年~1987年と1988年~1992年の濃度減少より大気中 HT の滞留半減時間を計算すると、おのおの 4.7 年と 5.7 年が得られた。第35回放射化学討論会において計算した1988年~1990年の半減時間は 4.8 年であったので、1990年以後減少傾向がゆるやかになったことがわかる。 HTO 濃度と CH_3T 濃度については変動があるものの、本測定法の誤差を考慮すると有意な差は見られず、最近9年間の濃度はほぼ一定であると考えられる。化学種毎の比放射能を計算すると、 HTO が $15\sim 17\text{ TU}$ 、 HT が $6\sim 10\times 10^5\text{ TU}$ 、 CH_3T が $3.3\sim 4.5\times 10^4\text{ TU}$ であり、化学種毎で大きく異なっていることがわかる。

おかいとみお、たかしまよしまさ

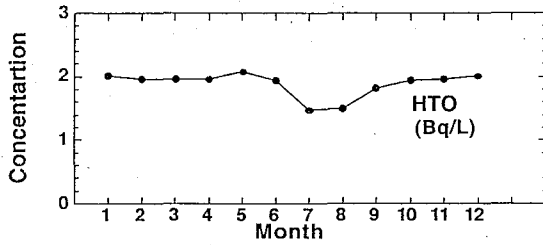


Fig.1 Monthly averaged HTO concentration in the atmosphere.

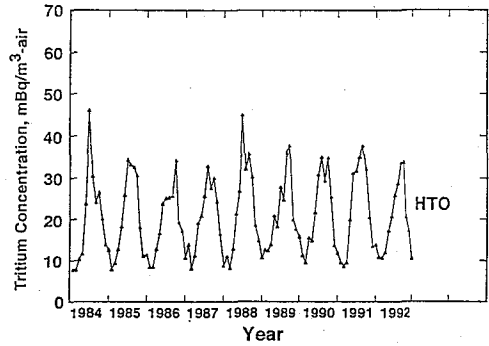


Fig.2 Variation of monthly averaged tritium concentrations in the atmosphere.

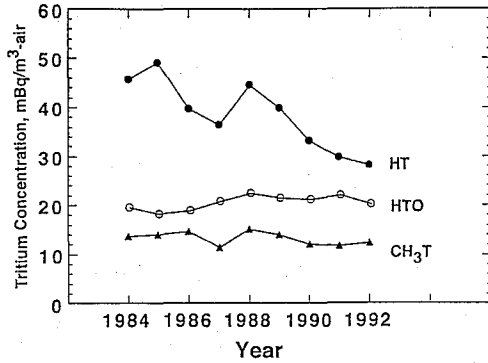


Fig.3 Variation of annual averaged tritium concentrations in the atmosphere

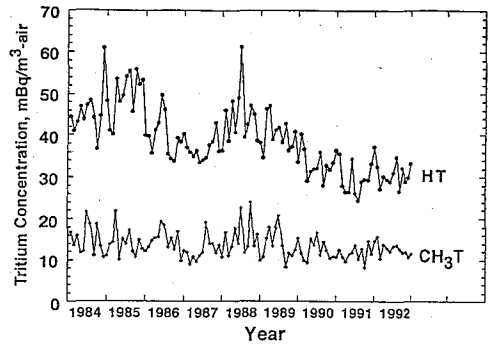


Fig.2 Variation of monthly averaged tritium concentrations in the atmosphere.

Reference

- 1) T. Okai and Y. Takashima, J. Radioanal. Nucl. Chem., 130, 399 (1989)

VARIATION OF ATMOSPHERIC TRITIUM CONCENTRATIONS OVER THE LAST NINE YEARS

Tomio OKAI, Yoshimasa TAKASHIMA*

Faculty of Engineering, Kyushu University, *Kyushu Environmental Evaluation Association

Tritium concentrations of tritiated water vapor (HTO), tritiated hydrogen (HT) and tritiated hydrocarbons (CH₃T) in the atmosphere in Fukuoka were measured once a week from 1984 to the present to evaluate the present background levels of atmospheric tritium. Annual averaged HT concentration has decreased gradually with an apparent half-time of 5.7 years in the years 1988 through 1992. Annual averaged HTO and CH₃T concentrations show the constant values, ranging from 19.3 to 23.3 mBq/m³ and from 11.8 to 15.6 mBq/m³, respectively.

2D12 トリチウム化メタンの環境動態を解明するための基礎研究： 土壌によるメタンの酸化

(九大理、九環協*) ○ポッピー・インタン・チャハヤ、百島則幸、高島良正*

[はじめに]

原子力発電及び核融合炉研究の発展に伴い、将来環境中へ放出されるトリチウムが増加することが予想されている。環境中に放出されるトリチウムの一つはトリチウム化メタン (CH_3T) である。環境中でメタンは主に光化学反応 (OHラジカル反応) で分解され、一部は生物反応で分解されると報告されている。Methane monooxygenase と呼ばれる酵素を持っている土壌中の微生物は大気中メタン酸化に関与している。

本研究では、トリチウム化メタンの環境動態を解明するための基礎実験として、まず土壌によるメタンの酸化速度を調べた。

[実験]

用いた土壌は川底の堆積物と森林の土壌である。土壌表層から約 3 cm から採取し、プラスチックバッグに入れ低温で保存した。実験前に土壌は 9 メッシュのふるいにかけて、植物根、小石、ごみなどを取り除いた。土壌は約 20 ml あるいは 750 ml を反応容器に入れ、 30°C の恒温槽にセットした。反応容器にはゴム製のストッパーとアルミニウムキャップを持つガラス製の採決管 (70 ml) あるいはフラスコ (1000 ml) を使用した。土壌の上部の空気相にメタン濃度が約 20、100、あるいは 150 ppm になるように、メタンガスを注射器で注入し、その後、適当な時間ごとに土壌上部の空気相中のメタン濃度を FID 付ガスクロマトグラフで測定した。

一部の土壌は 110°C で一旦乾燥させ再び元の含有水量に戻した。そしてすぐにメタンの酸化実験を行なった。

[結果と考察]

川の堆積物及び森林土壌によるメタン濃度の時間変化は図 1 に示す。メタンの初期濃度が半分になる時間は堆積物については 45 h で、森林土壌については 30 h であった。乾燥した土壌ではメタン濃度の減少は見られず酸化は起こってないと思われる (図 2)。土壌を 110°C で乾燥させると土壌微生物の活性がなくなるためメタンの酸化反応が停止したと考えられる。同様のことが以前に行った HT の酸化実験でも確認されている。堆積物へのメタンの沈着速度は $1.53 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ で、森林土壌は $1.83 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ でほとんど同じであり大きな違いは見られなかった。土壌中でメタンを放出する菌は嫌氣的な雰囲気の場合

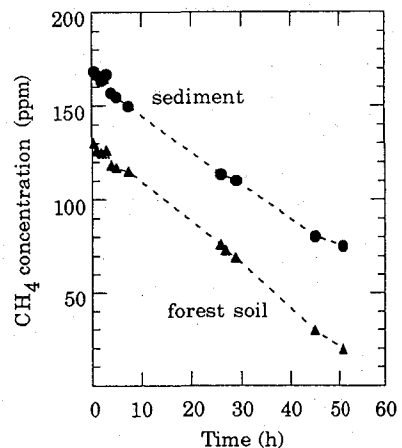


Fig. 1. Time courses for CH_4 oxidation by sediment and forest soil

に存在し、メタンを酸化する菌は好氣的な雰囲気の場合に存在している。得られた沈着速度はメタンの消失と発生のフラックスの差を示していると考えられる。

別の日に採取した森林土壌での実験では、速いメタンの酸化速度が観察された(図3)。メタンの初期濃度が100ppmの場合、約12時間で15ppmまで減少し、メタンの初期濃度が20ppmの場合は約7時間で全てのメタンは酸化され、メタン濃度は検出限界以下になった。これらの実験で得られた沈着のフラックスはメタンの初期濃度が100ppmのときは $8.1\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ 、20ppmのときは $2.78\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ であった。土壌は複雑なシステムであるので、採取時の環境条件の変化に伴い土壌微生物の活性も変化すると考えられる。

当実験で用いた土壌ではメタン濃度はいずれの場合も減少し増加は観測されなかった。このことはこれらの土壌がメタンのシンクとして働いていることを示している。トリチウム化メタンに対しても土壌はシンクとして働くと考えられる。

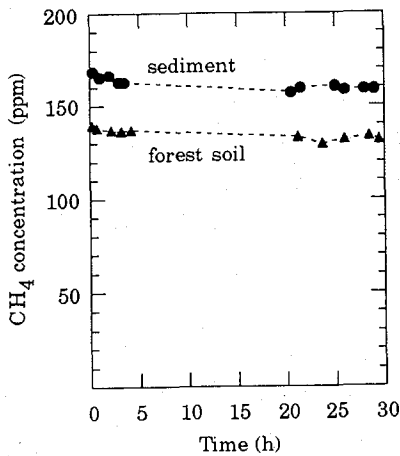


Fig.2. Time courses for CH₄ oxidation by dried and rewetted sediment and forest soil

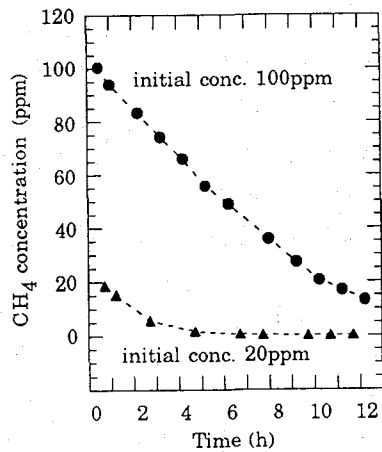


Fig.3. Time courses for CH₄ oxidation by forest soil at initial CH₄ concentrations of 100ppm and 20ppm

A BASIC STUDY TO CLARIFY THE BEHAVIOR OF TRITIATED METHANE IN THE ENVIRONMENT: THE OXIDATION OF METHANE BY SOIL

Poppy Intan TJAHAJA, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshimasa TAKASHIMA*

Faculty of Science, Kyushu University, * Kyushu Environmental Evaluation Association

The development of nuclear facilities and the nuclear fusion research is supposed to increase the tritium release to the environment in the near future. The tritiated methane is one of some chemical forms of tritium released to the environment. An experiment on the oxidation of methane by soil was held as a basic study to clarify the behavior of tritiated methane in the environment. The decrease of methane concentration was observed on air of the soil headspace in which a certain amount of methane was previously injected. Since the methane concentration decrease was not observed on a dried and rewetted soil, it was clear that a biologically mediated oxidation was responsible to the reduction of methane. The methane deposition velocities were obtained as a net flux of methane, i.e. $1.53\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ for river sediment, 1.83, 2.78, and $8.10\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ for forest soil. From this experiment it was clear that soil acts as a biological sink to atmospheric methane, therefore it is also suspected to be a sink of tritiated methane.

(九大理・九大RI*・九環協**) ○田川祐子・兵頭成俊・杉原真司*・
大崎進*・高島良正**

【はじめに】 大気中に存在する宇宙線生成核種やラドン娘核種等の放射性核種は生成後エアロゾルに付着し、挙動を共にする。その放射能を定量し、放射能比から平均滞留時間を求めることにより、エアロゾルの挙動についての情報を得ることができる。今回の研究では試料として、大気中に浮遊するエアロゾルをハイボリュームエアサンプラーで吸引しグラスフィルター上に捕集したもの、雨滴に捕捉されウォッシュアウトされたもの、及び粒子の重力沈降による自然落下（ドライフォールアウト）と雨によるウォッシュアウトを含む総降下物の3種類に分けてサンプリングし、これらのサンプル中に含まれる宇宙線生成核種である ${}^7\text{Be}$ ($T_{1/2}=53.29$ 日)、 ${}^{32}\text{P}$ ($T_{1/2}=14.28$ 日)、 ${}^{35}\text{S}$ ($T_{1/2}=87.51$ 日)、及びラドン娘核種である ${}^{210}\text{Pb}$ ($T_{1/2}=22.3$ 年)、 ${}^{210}\text{Po}$ ($T_{1/2}=138$ 日)の定量を行った。宇宙線生成核種は主に成層圏や対流圏上層部で生成されるため上層粒子の寄与を、ラドン娘核種は地表から大気中に放出される ${}^{222}\text{Rn}$ ($T_{1/2}=3.8$ 日)が壊変することにより生成されるため下層粒子の寄与を見積もることができると考えられる。放射能比 ${}^7\text{Be}/{}^{32}\text{P}$ 、 ${}^{210}\text{Po}/{}^{210}\text{Pb}$ よりエアロゾルの平均滞留時間を算出し、比較を行った。また同サンプル中の安定元素の定量によりエアロゾルの起源の推定を試みた。

【実験】 サンプリングは九州大学構内のRI廃棄物倉庫屋上（地上約4m）で行った。1992年2月から1年間、エアロゾルと総降下物は10日間毎、雨水は降雨毎に採集した。

これらのサンプル中の核種の分離精製と放射能測定の手順をFig.1に示す。 ${}^7\text{Be}$ と ${}^{210}\text{Pb}$ は γ 線放出体であるのでサンプルを乾燥させ、そのままGe半導体検出器を用いて測定した。 ${}^{210}\text{Po}$ は ${}^{208}\text{Po}$ をキャリアーとして添加し、銀板に沈着させ、これをSi半導体検出器により α 線を測定した。 ${}^{32}\text{P}$ と ${}^{35}\text{S}$ はどちらも β 線放出体であるが、 ${}^{32}\text{P}$ はリン酸マグネシウムアンモニウムとして精製した後0.5M塩酸溶液にし、 ${}^{35}\text{S}$ は硫酸バリウムとして精製した粉末をゲル化して β 線を液体シンチレーションカウンターで測定した。安定元素の定量についてはICP-MS及び原子吸光分析により行った。

【結果と考察】 各放射性核種について、エアロゾルは単位体積（大気の吸引量）あたりの10日間の放射能、総降下量は単位面積（採集用の水盤の箱の面積）あたりの10日間の放射能、雨水は単位体積（雨量）あたりの放射能を算出した。その濃度の年間平均値をTable 1に示す。濃度の季節変動について見てみると、どの核種についても夏場に低くなる傾向が共通して見られた。この理由として、ラドン娘核種については気団の影響が挙げられる。ラドン娘核種は土壌性の元素であるので、大陸からのシベリア寒気団が日本上空を覆う冬には、土壌粒子が運ばれて来るため濃度が高くなり、反対に海洋性の小笠原気団に覆われる夏には濃度が低くなると考えられる。宇宙線生成核種については、

対流圏と成層圏の気層の混合の影響が挙げられる。混合が活発になると成層圏で生成された宇宙線生成核種がより多く対流圏にインプットされる。これは春と秋に活発になるということがわかっているため、この間の夏には濃度が低くなると思われる。平均滞留時間の結果をTable 2に示す。 ${}^7\text{Be}/{}^{32}\text{P}$ 比から求められた平均滞留時間は2~316日で、高層の粒子の滞留時間が長いとしてもかなりの幅があったが、200~300日の2、3点を除くとあまり大きな変動は見られず、平均約40日ほどであった。 ${}^{210}\text{Po}/{}^{210}\text{Pb}$ 比から求められる平均滞留時間は地表近くに浮遊している粒子のものであると考えられる。一般に対流圏での平均滞留時間は約7日といわれているが、今回の実験結果によると6~204日とかなり幅があった。これはサンプル採集中に地表から直接土壌粒子が混入して ${}^{210}\text{Po}$ が過剰になり、 ${}^{210}\text{Po}/{}^{210}\text{Pb}$ 比が大きくなったために平均滞留時間が長くなった可能性がある。この粒子の起源を知るために安定元素の定量を行い、現在検討中である。

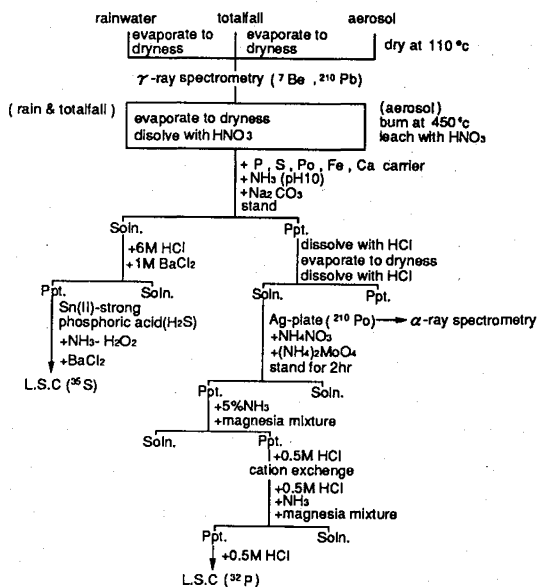


Fig.1 Separation scheme

Table 1. Annual mean concentration of radioactive nuclides in samples

| Sample | Concentration (Bq m ⁻² -totalfall, mBq l ⁻¹ -rain, mBq m ⁻³ -aerosol) | | | | |
|-----------|---|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | ²¹⁰ Pb | ²¹⁰ Po | ⁷ Be | ³² P | ³⁵ S |
| totalfall | 8.2 | 1.1 | 36.6 | 0.67 | 1.1 |
| aerosol | 1.0 | 0.11 | 4.3 | 0.085 | 0.078 |
| rain | 0.27 * | 31.5 | 1.2 * | 31.4 | 44.9 |

* Bq l⁻¹

Table 2. Mean residence time from activity ratios of ${}^{210}\text{Po}/{}^{210}\text{Pb}$ and ${}^7\text{Be}/{}^{32}\text{P}$

| Sample | Mean residence time / day | |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | ${}^{210}\text{Po}/{}^{210}\text{Pb}$ | ${}^7\text{Be}/{}^{32}\text{P}$ |
| totalfall | 6~101 | 2~316 |
| aerosol | 16~70 | 13~200 |
| rain | 12~204 | 2~147 |

DETERMINATION OF ${}^7\text{Be}$, ${}^{32}\text{P}$, ${}^{35}\text{S}$, ${}^{210}\text{Pb}$, ${}^{210}\text{Po}$ IN AEROSOL AND ATMOSPHERIC DEPOSITION

Yuko TAGAWA, Narutoshi HYODO, Faculty of Science, Kyushu University,
Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI, Radioisotope Center, Kyushu University,
Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu Environmental Evaluation Association

The concentrations of cosmic ray produced radionuclides (${}^7\text{Be}$, ${}^{32}\text{P}$, ${}^{35}\text{S}$) and radon daughters (${}^{210}\text{Pb}$, ${}^{210}\text{Po}$) in aerosol were determined to elucidate the behavior of aerosol. The mean residence time of aerosol were estimated from their activity ratio ${}^7\text{Be}/{}^{32}\text{P}$ and ${}^{210}\text{Po}/{}^{210}\text{Pb}$. Stable elements in the same samples were also determined and were tried to the origin of aerosol.

(明治大理工) ○瀬川 透 佐藤 純
(国立環境研) 土井 妙子

1. はじめに

大気中の ${}^{210}\text{Pb}$ は、大気中に放出された ${}^{222}\text{Rn}$ の壊変生成物の 1 つで、エアロゾルに付着して存在している。 ${}^7\text{Be}$ は、主に成層圏において宇宙線と酸素や窒素との核破砕反応により生成し、これも大気中ではエアロゾルに付着して存在している。このため同一試料により両核種の濃度変動を観測し比較することが可能である。

1988-90 年の ${}^{210}\text{Pb}$ 濃度と ${}^7\text{Be}$ 濃度の月平均濃度は、春と秋に濃度が大きくなる二山型のよく似た季節変動パターンを示した。 ${}^7\text{Be}$ と ${}^{210}\text{Pb}$ は、起源が異なっているにもかかわらず、 ${}^{210}\text{Pb}$ と ${}^7\text{Be}$ の 3 年間の月平均濃度には良い相関がある。また、 ${}^{210}\text{Pb}$ の濃度には 1991 年 6 月の Pinatubo 火山の噴火に由来すると考えられる濃度増加も観測されている。

筑波の大気中の ${}^7\text{Be}$ 濃度と ${}^{210}\text{Pb}$ 濃度について 1990 年 1 月から 12 月までの両核種の毎日の濃度変動について検討したので報告する。

2. 方法

エアロゾルは、つくば市の国立環境研究所の 3 階建ての建物の屋上でハイポリウム・エアサンプラーを用いて毎日あるいは数日ずつ連続して捕集した。吸引速度は 1 分間に 1 m^3 である。1 日の大気吸引量は約 1500 m^3 である。フィルターには、ガラス繊維フィルター (Gelman, Type A/E) を用いた。フィルター上に採取されたエアロゾルの量は 100-300 mg 程度で、その時々々の気象条件によって左右された。採集後フィルターを円盤状に加圧成型して測定試料とし、 ${}^7\text{Be}$ は 477 keV の γ 線を HPGe で、 ${}^{210}\text{Pb}$ は 46 keV の γ 線を LEPS で測定した。測定時間は 1 試料あたり $(1-20) \times 10^4$ sec で、測定全体を通しての誤差は 10% 程度である。また、測定に供せられるフィルターの部分は全面積の約 80% である。

3. 結果および考察

1990 年 1 月から 12 月までの ${}^7\text{Be}$ 濃度と ${}^{210}\text{Pb}$ 濃度の 1 日毎の濃度変動を図 1 に示す。1 日毎の測定値にはバラツキがあるので、全体としての濃度変動の傾向を見るために、図中に示した濃度は 1 日毎の測定値に移動平均による平滑化を行ったものである。 ${}^7\text{Be}$ と ${}^{210}\text{Pb}$ の濃度の変動パターンは、1 日毎の変動でもよく一致していて、数日ないしは数週間の短い周期の変動を示している。しかしながら、両核種の濃度の増大・減少の大きさは必ずしもよく対応していない。そのため、個々の測定値全体についての相関はよくない (相関係数: 0.56)。

Pinatubo火山の噴火により成層圏に注入された ^{210}Pb が 1991 年 12 月から翌年 1 月にかけて観測されたが、この時期の ^7Be と ^{210}Pb の濃度にもまた同様の短周期の変動がみられるので、この短周期で起こる濃度の増大は成層圏から対流圏へのエアロゾルの流入に起因するものと考えられる。 ^7Be の半減期は 53 日で、 ^{210}Pb の半減期は 22 年である。成層圏下部に滞留しているエアロゾルの古さにより ^7Be と ^{210}Pb の濃度比は変化すると考えられるので、年間を通して両核種濃度の増減にみられる量的な対応のわるさは、このことを反映しているものと考えられる。

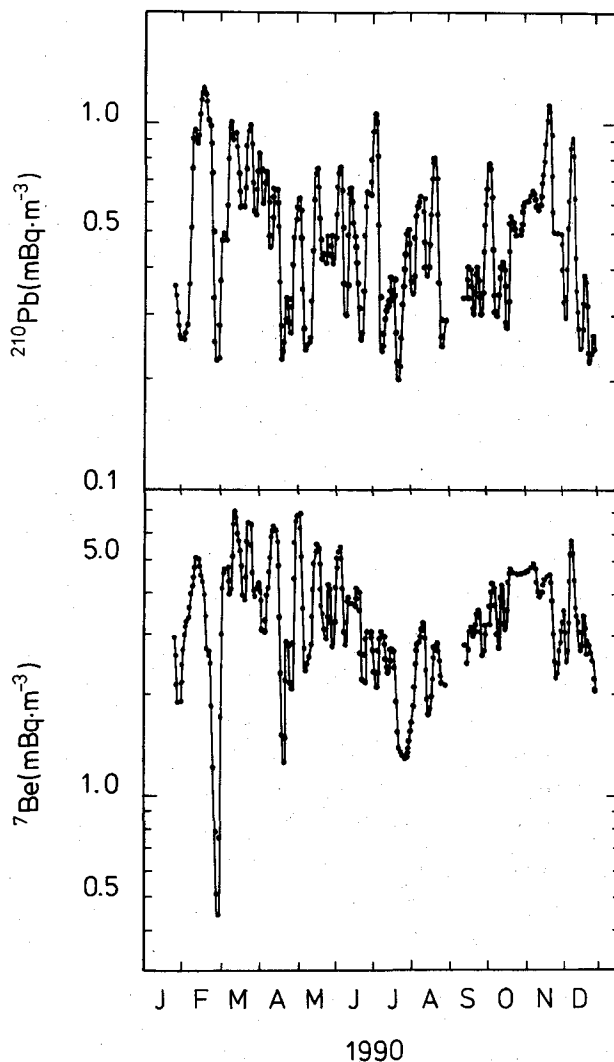


Fig. 1. Daily variations of atmospheric concentrations of ^7Be and ^{210}Pb at Tsukuba (1990).

VARIATION OF ATMOSPHERIC CONCENTRATION OF ^7Be AND ^{210}Pb AT TSUKUBA

Toru SEGAWA, Jun SATO, School of Science and Technology, Meiji University
Taeko DOI, National Institute for Environmental Studies

Daily variation of the atmospheric concentration of ^7Be and ^{210}Pb was observed at Tsukuba from Jan. to Dec., 1990. Both nuclides showed a similar variation pattern to each other: short-term rises and falls appeared repeatedly over the year. The ^{210}Pb having probably been loaded in the stratosphere by the 1991 eruption of Pinatubo volcano also exhibited the same variation pattern.

^{137}Cs のフォールアウト測定における再舞い上がりの影響
 (宮城県原子力セ, 東北大学・理*) ○石川陽一, 小川 武,
 佐藤健一, 小葉松英行, 菊池 格, 関根 勉*, 吉原賢二*

はじめに ^{137}Cs は ^{90}Sr とともに大気圏における重要なフォールアウト核種であるが、近年、成層圏から地表への降水量は極めて少ない。降水物の地域的分布を考える場合、 ^{137}Cs のような長半減期核種では地表付近からの再舞上がりはひとつの重要なファクターで、核種の降水量が少ない時期には相対的に重要になると予想される。本研究の目的は、環境が異なる都市部と農漁村部における ^{137}Cs の降水量の分布差を調べ、その原因を再舞上がりの観点から考察することである。

方法 Fig.1 に降水物試料の採取場所を示す。Site 1~5 は農漁村部に位置する女川町付近、Site 6~8 は都市部に位置する仙台市内の地点である。これまでの月間降水物の測定の結果では、冬期には高めの ^{137}Cs の値が観測されたが、夏期には低くしばしば検出下限未満であった。そこで、有意な量の ^{137}Cs を検出して地点間の比較をするために、数ヶ月間の積算の降水物を測定した。試料は、市販のポリエチレン樹脂製円筒形容器(内径38cmφ)を用いて、降水と塵を合わせた試料を採取した。また、同じ種類の容器の上方に隙間を空けて覆いを付け、降水は遮断されるが風で運ばれて隙間から入ってくる塵のみは採取されるようにし、塵試料のみを採取した。採取した試料は、2mm目の網で大きなゴミ等を除去後、110℃で蒸発乾固、更に450℃で灰化してγ線スペクトロメトリー用試料とした。

試料中の ^{137}Cs 、 ^7Be 及び ^{210}Pb の放射能測定はGe半導体検出器を用いるγ線スペクトロメトリーで行った。

結果及び考察

Fig.2 の上段は8ヶ月間(1991年11月初めから1992年7月初めまで)に、降水+塵及び塵成分を分けて測定した結果である。塗りつぶした棒は降水と塵の両方を含む試料、また斜線を引いた棒は塵のみを含む試料についての ^{137}Cs の値を示す。この図から、降水+塵の試料では、女川周辺よりも仙台の方が顕著に ^{137}Cs 量が多いことがわかる。塵のみを含む試料でもこの傾向はほ

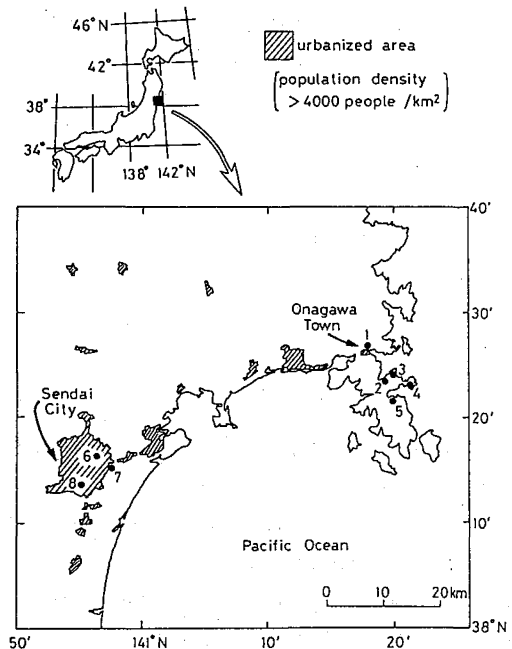


Fig.1 Sampling Locations.

ほぼ同じである。以上のことから、仙台で ^{137}Cs の値が高い原因は塵とともに ^{137}Cs が再舞上がりを起こして容器に採取されるためであることがわかった。仙台における放射性核種の再舞上がりの徴候はFig.2の ^7Be や ^{210}Pb においてもみられる。

^{137}Cs の再舞上がりの原因については次のように考えられる。日本の太平洋岸に位置する宮城県では冬期には極めて降水量が少なく、地表が乾燥している期間が長い。また、仙台と女川周辺とは地表の状態が大きく異なる。仙台のような大都市では露出している地面は少なく、アスファルト舗装またはコンクリート建築物などが多い。そのため、降水とともに落下した ^{137}Cs はこれらの表面に剥離しやすい形で付着していると考えられる。それらが風の作用で微粒子となって巻き上げられ、降下物採取容器に混入し観測されるものと推定される。

一方の農漁村部では地表は地面が露出しているかまたは植物で覆われている。放射性セシウムは土壌粒子に強固に吸着されやすく、更にそれらは地表の植物にさえぎられて再舞い上がりを起こしにくいであろう。

そのため農漁村部では ^{137}Cs の再舞い上がり量が少なく、結果的に小さめの放射能観測データを与えたものであろう。

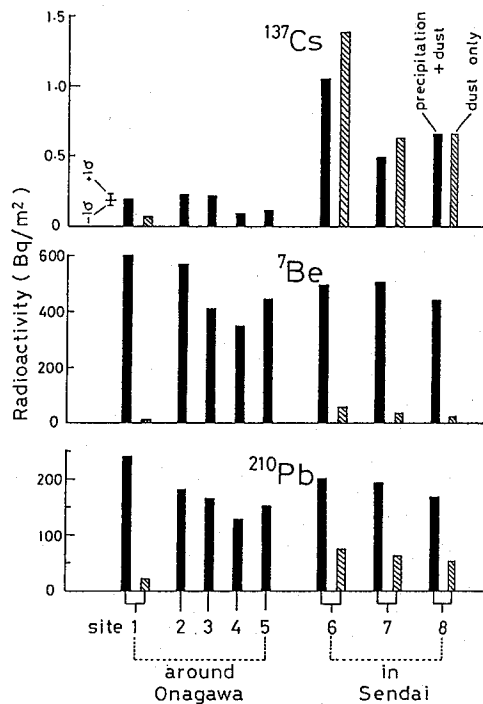


Fig.2 Radioactivities in Precipitation plus dust samples (filled bars) and dust samples (shaded bars).

INFLUENCE OF RESUSPENSION IN MEASUREMENT OF ^{137}Cs FALLOUT

Yoichi ISHIKAWA, Takeshi OGAWA, Kenichi SATO, Hideyuki Kobamatsu, Tadashi KIKUCHI, Tsutomu SEKINE * and Kenji YOSHIHARA *, Environ.Radioact.Res.Inst.Miyagi, Faculty of Science, Tohoku University *

Local distribution of ^{137}Cs fallout was studied at northeast areas of Japan and following results were obtained: (1) deposition of ^{137}Cs in urban areas was several times higher than in rural areas; (2) by independent measurements of radioactivity in precipitation plus dusts and in dusts only at these areas, it was found that ^{137}Cs was observed mostly in dusts, and resuspension of ^{137}Cs was more important in urban areas than in rural areas; (3) resuspension of radionuclides in urban areas were observed not only in ^{137}Cs but also in ^{210}Pb .

(九大RIセ・九環協*) ○杉原真司、大崎 進、高島良正*

〔はじめに〕

環境中に存在する種々の放射性核種について、存在量や土壌における深度分布を測定してきたが、今回は、それらの移動、流出について河川を対象として研究した。河川の流域に降下した放射性核種は、地表水や地下水によって移動し、河川に流入する。河川においては、河川水、懸濁物質及び堆積物間で吸脱着を繰り返しながら移動する。これらの移動を簡単なモデルで図1のように表すことができる。モデル中の移動における種々のパラメータは、その河川において異なり、また、その環境の状態を十分に反映できない恐れはあるが、移動の予測等に活用することが可能である。今回は、モデル作製の為の基礎データとして、河川における移動の媒体である河川水と懸濁物質中の ^{137}Cs の存在量、堆積物中の粒径別の放射性核種とその他の元素を測定し、流出過程における変化を分析した。対象とした河川は、その流域において人間活動の影響が少なく、その流量等が測定されている地点を採用した。

〔方法〕

河川水試料を、100 l採取し、0.45 μm のメンブランフィルタで懸濁物質を採取した。堆積物は、上流から6カ所で採取し、粒径別(100, 200, 400メッシュ)に分取した。それぞれについて、 ^{137}Cs をGe半導体検出器で測定した。また、堆積物については、放射化分析により、安定元素を定量した。照射は、日本原子力研究所(JRR-4、照射時間20分、3時間)で行った。照射試料は冷却した後、 γ 線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。比較標準としては、JB-1、JG-1を使用した。

河川水と懸濁物質間の分配については、混合比率、接触時間をかけて分配係数を測定した。また、試料の表面積及び有機物含量も測定し、 ^{137}Cs 濃度との関係を求めた。

〔結果と考察〕

河川における主な移動の形態である懸濁物質の量は、降水量(流量)により大きく変化する。ただし、対象としている河川には、流量等の調節のため堰が数カ所設けられており、流量の増減はあまり激しくない(年平均2.2 m^3/sec)。しかし、懸濁物の量は台風後の増水時では、約200 mg/l であるが平常の降雨後では、約10 mg/l 程度と大きな差がある。堆積物中における ^{137}Cs は、上流では検出できるが、下流の河川水採取地点では検出できない。しかし、懸濁物は、上流と同程度の濃度を示し、この地点では、堆積せずそのまま流出している。ろ過後の河川水には、 ^{137}Cs は検出できず、河川流域からの流出の媒体は、ほとんどが懸濁物である。

放射化分析では、Co, Cr, Fe, K, Na, Th, Sc, U, Yb, Laの元素が定量できた。また、 γ 線測定により、天然のU、Th系列等の核種を測定した。これらの元素とCs濃度が上流から下流にかけて移動する間にどの様に変化するか検討する。

この流域における降下した ^{137}Cs の蓄積量は、2942.3 MBq/km^2 である。現

在の年間降下量は、約 0.5 MBq/km^2 であり、蓄積量の約 0.02% に相当する。この流域からの流出量は、年間降下量に相当する $0.01 \sim 0.02\%$ である。蓄積量減少は、壊変によるものである。試料の表面積と C_s 濃度については、明かな相関はみられなかった。 C_s は主に粘土鉱物に吸着していると言われており、表面積が粘土鉱物の割合を反映していない為と考えられる。有機物含量等の補正が必要である。ただし、細砂より細かい部分を更に粒度分別した場合は相関がみられた。これらの測定結果について、モデルへの適応を考察する。

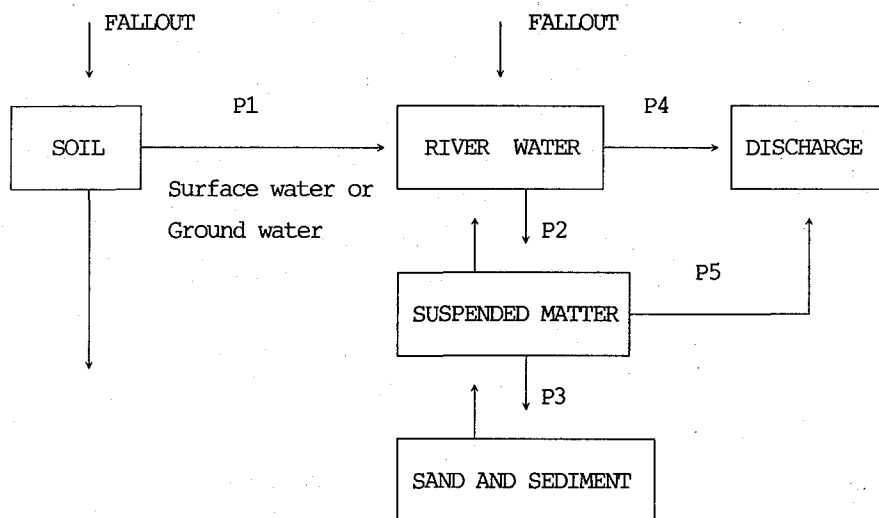


Fig. 1 The migration model of the fallout radionuclides.

THE PROCESS OF MIGRATION AND DISCHARGE OF FALLOUT ^{137}Cs IN RIVER
 Radioisotope Center, Kyushu University, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI
 Kyushu Environmental Evaluation Association, Yoshimasa TAKASHIMA

The fallout ^{137}Cs concentrations were determined in river water, suspended matter and sediments for the modeling of the migration behavior of radionuclides in the river watershed. The relationships between the ^{137}Cs and the metal element determined by neutron activation analysis were examined. Under high flow conditions, a large increase of the suspended matter (particulate ^{137}Cs) was observed. The activity of ^{137}Cs in the suspended matter was similar to that in the sediment collected from the upper stream. The accumulated ^{137}Cs in the watershed was calculated as 2942 MBq/km^2 . The annual loss by the discharge of suspended matter was about 0.02% of the accumulated ^{137}Cs .

(青山学院大理工) ○平入隆宏・原川裕章・斎藤裕子・木村 幹

〈緒言〉河川における重金属元素を定量することは、水の循環に伴う物質の移動を知る上で地球化学的、環境化学的に重要な意義を持つ。本研究では対象河川として南アルプス駒ヶ岳を源とし駿河湾に注ぐ富士川を選び、銅、亜鉛、カドミウム、鉛の定量を行った。このとき、天然起源の重金属元素のトレーサーとして鉛-210を測定して比放射能を求めることにより、河川水中の重金属元素の挙動解析の別の角度からのアプローチとした。

〈実験〉試料水の採取は、Fig. 1 に示すように富士川の本流及び支流の15地点で行った。採取した試料は孔径0.45 μmのメンブランフィルターで濾過して濾液(濃縮)と懸濁物質に分け、酸分解した後Fig. 2のように銅、亜鉛、カドミウム、鉛をジチゾン抽出し炭素炉またはフレイム原子吸光法で定量した。鉛-210は、河川水を濃縮、酸分解後鉛と同様に分離し2πガスフロー型低バックグラウンドGM計数装置でβ線を測定して定量した。また比較のためその他の陽イオンをフレイム原子吸光法、放射化分析法等で、陰イオンを吸光光度法等により定量した。

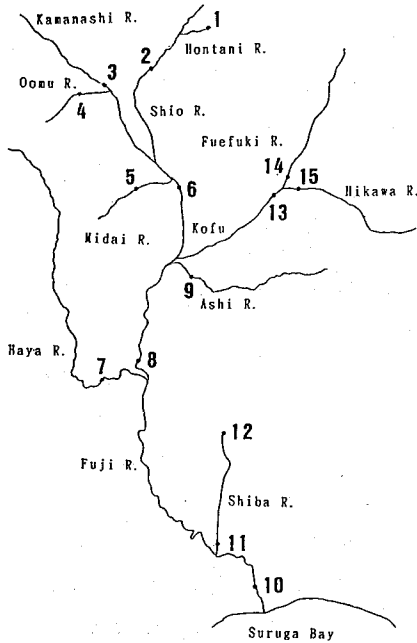


Fig. 1 Sampling station

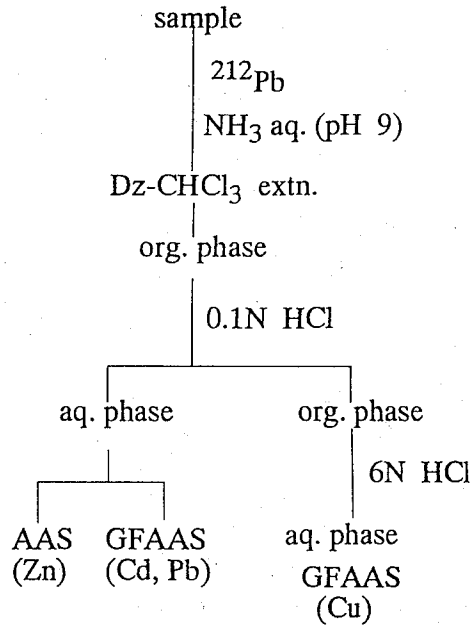


Fig. 2 Analytical procedure

〈結果と考察〉各採取地点での鉛濃度(濾液(FT) + 懸濁物質(SS))をFig. 3に、鉛-210の比放射能をFig. 4に示す。

全鉛濃度は0.05~0.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と変動している。周辺に人家や工場等がなく人為的汚染が少ないと考えられるSt. 1は花崗岩帯に位置しており河川水中の全鉛濃度、濾液中の濃度ともに高く岩帯からの鉛の溶出が考えられる。しかし、St. 1の下流に位置し、堆積岩帯であるSt. 2では全鉛濃度、濾液中濃度ともに低くなっており、河川水中の重金属濃度は河川の周りの岩帯の影響を受け、河川水中の懸濁物質に取り込まれて除去される等、河川の自浄作用による変動が示唆される。一方、鉛-210濃度は0.4~2.0 $\times 10^{-3}\text{Bq}/\text{kg}$ の間であった。一例として先の花崗岩帯のSt. 1では全鉛濃度も高いが、鉛-210も比較的高い。

他の金属、亜鉛は1.5~12、カドミウムは0.002~0.066、銅は0.1~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の定量結果を得た。これらの値を主要イオン濃度などと対比し挙動を明らかにする。

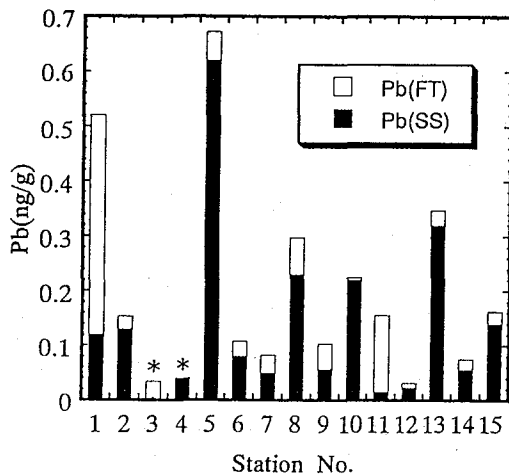


Fig. 3 Pb concentration

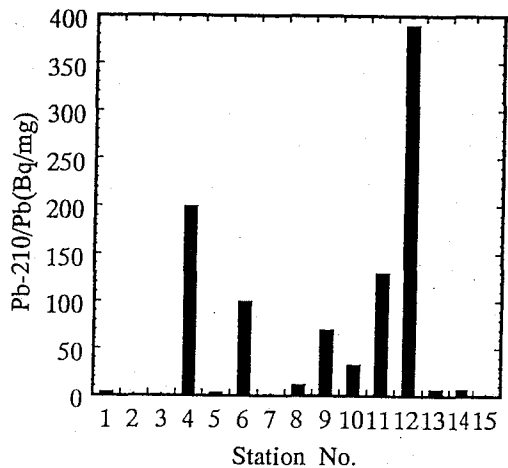


Fig. 4 Specific activity of Pb-210

* SS for St. 3 and FT for St. 4 were not determined.

Copper, zinc, cadmium, lead and lead-210 concentrations in water samples from the Fuji River.

Takahiro HIRAIRI, Hiroaki HAKAWA, Yuko SAITO, Kan KIMURA
College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

Copper, zinc, cadmium, and lead in the river water samples were determined by atomic absorption spectrometry after extracting with dithizone in order to clarify the behavior of heavy metals in the river. Lead-210 was also concentrated with the extraction and measured by a low-background Pico- β counter, possible discrimination of anthropogenic lead from the naturally-occurring lead being tried.

(金沢大理) ○中西 孝

(動 燃) 濱 克宏・山川 稔・瀬尾俊弘・落合洋治

【はじめに】

ウラン鉱床の核地球化学的研究の一環として、我々はU（及びTh）同位体による岐阜県・月吉ウラン鉱床周辺の地下水に関する年代学的研究を行っている（1991年、第35回放射化学討論会で結果を一部報告）。U（及びTh）同位体による地下水の地下滞留時間の推定においては、地下水が実際に接触していた地質媒体中のU同位体の情報（濃度、放射能比）が不可欠であるが、地下水中の懸濁物にその情報が含まれている可能性があり、また懸濁物中のU同位体から地下水が接触していた地質媒体の地下水による風化履歴や懸濁物の由来を推定することも可能と考えられる。そこで本研究では、地下水中のU同位体測定の際にろ別してあった懸濁物を試料として、U同位体に関する検討を行った。

【実験】

今回U同位体の測定を行った地下水中の懸濁物試料（約140試料）は、月吉鉱床の調査坑内に湧出している地下水1～8ℓから、孔径0.4 μmのニュークリポア・フィルターを用いてろ別したものである（いくつかの湧出口については、約1.5年間にわたってU同位体の経時変動を追跡）。フィルター上の懸濁物をフィルターごと乾燥・秤量後、硝酸-過塩素酸溶液中に浸し、超音波をかけて懸濁物をフィルターから剥離させた。懸濁物が剥離してしまったフィルターを希硝酸で洗浄しながら取り出し、懸濁物を含む溶液にU-232トレーサを添加した後、硝酸-過塩素酸溶液の加熱・蒸発乾固により懸濁物を分解した。得られた分解残渣について塩酸添加・蒸発乾固を繰り返した後、8M HCl溶液から陰イオン交換樹脂カラムへのUの吸着、8M HCl及び8M HCl-0.1M HIによるカラム洗浄（Th、Fe等の溶出）、0.5M HClによるUの溶離、U電着線源の調製を順次行い、α線スペクトロメトリーによりU-238とU-234を定量した。

【結果と考察】

大部分の地下水試料において、1～8ℓからでは感度0.1 mgの天秤で秤量しうる量の懸濁物は得られなかった。可秤量の懸濁物が得られた地下水は5試料のみで、地下水中懸濁物濃度の最高値は約9 mg/ℓであった。一方、懸濁物中のU同位体量は、ほとんどの試料でブランク・レベル以下であり、約140試料の内の20試料のみで有意にUが定量できた。

1週間～数か月間間隔の地下水採取を約1.5年間にわたって行った一つの地下水湧出口の試料（懸濁物をろ別した地下水と懸濁物）についての結果をTableに示す（懸濁物中のUを有意に定量できたもののみ）。懸濁物をろ別した地下水中のU-238濃度並びにU-234/U-238放射能比は月吉鉱床周辺では一定値を示さずに時間的に変動しているが、地下水中の懸濁物濃度のみならず懸濁物に担われているU同位体の量・放射能比も時間的に変動している。また、U-238濃度（懸濁物については地下水中の濃度に換算）においてもU-234/U-238放射能比においても、懸濁物をろ別した地下水と懸濁物の間での増減傾向の相関性は低い。ところで、懸濁物中のU-234/U-238放射能比は1以下であるがその懸濁物をろ別した地下水中の放射能比は1以上であることがあり、その場合の懸濁物は地下水によって変性（水和層の形成、いくつかの元素・核種の溶脱など）した地質媒体表層の剥離物であると考えられる。一方、U-234/U-238放射

能比が1前後の懸濁物は比較的新鮮な(地下水との接触時間の短い)地質媒体の剥離に由来し、U-234/U-238放射能比が懸濁物とその懸濁物をろ別した地下水で1以上のほぼ同じ値の場合の懸濁物は地下水からの二次的析出物であると考えられる。月吉鉱床周辺では、U同位体からみて少なくとも3種類に分類できる来歴の懸濁物が地下水中に含まれており、それぞれ間欠的に地下水によって輸送されていると言える。

Table Uranium isotopes in ground waters flowing by the Tsukiyoshi uranium mine.

| Sample (sampling station - sampling date (yymmdd) / analyzed vol. (ℓ)) | in filtered ground water | | in suspended matter | | |
|--|------------------------------|---------------------------|---|---------------------------|---|
| | U-238, mBq/ℓ [ppb] | U-234/U-238 act. ratio | U-238, mBq/suspended matter from 1ℓ ground water | U-234/U-238 act. ratio | mg-suspended matter/ℓ- ground water |
| T-10-880811/8 | 0.1050 ± 0.0079 [0.00850] | 6.87 ± 0.52 | 0.034 ± 0.004 | 1.10 ± 0.15 | < 0.1 |
| -890228/1 | 0.258 ± 0.027 [0.0209] | 6.04 ± 0.64 | 0.245 ± 0.028 | 0.94 ± 0.15 | < 0.1 |
| -890320/1 | 0.217 ± 0.027 [0.0176] | 6.73 ± 0.84 | 0.066 ± 0.014 | 0.72 ± 0.24 | < 0.1 |
| -890606/1 | 1.093 ± 0.081 [0.0886] | 3.11 ± 0.22 | 0.421 ± 0.041 | 0.513 ± 0.081 | 1.7 |
| -890725/1 | 0.214 ± 0.024 [0.0173] | 4.88 ± 0.57 | 1.67 ± 0.13 | 0.543 ± 0.058 | < 0.1 |
| -890824/1 | 0.281 ± 0.035 [0.0228] | 4.63 ± 0.61 | 0.173 ± 0.034 | 0.89 ± 0.25 | < 0.1 |
| -890913/1 | 0.369 ± 0.033 [0.0299] | 3.91 ± 0.35 | 0.121 ± 0.023 | 0.73 ± 0.21 | 1.1 |
| -900419/1 | 0.173 ± 0.024 [0.0140] | 6.26 ± 0.92 | 0.144 ± 0.017 | 0.66 ± 0.12 | < 0.1 |
| -900427/1 | 0.178 ± 0.026 [0.0144] | 4.69 ± 0.74 | 0.022 ± 0.006 | 1.88 ± 0.58 | < 0.1 |
| -900512/1 | 34.8 ± 1.4 [2.82] | 5.206 ± 0.065 | 0.470 ± 0.036 | 4.73 ± 0.35 | < 0.1 |
| -900525/1 | 5.83 ± 0.28 [0.472] | 1.445 ± 0.052 | 0.490 ± 0.035 | 0.761 ± 0.072 | 1.7 |

URANIUM ISOTOPES IN SUSPENDED MATTERS SEPARATED FROM GROUND WATER

Takashi NAKANISHI, Faculty of Science, Kanazawa University

Katsuhiro HAMA, Minoru YAMAKAWA, Toshihiro SEO, Yohji OCHIAI,

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.

Uranium-238 and -234 were measured in suspended matters ($> 0.4 \mu\text{m}$) separated from ground waters around the Tsukiyosi uranium mine and their geochemical implications were investigated. It was found that the concentration of suspended matter in ground water and U-234/U-238 activity ratio as well as uranium content of suspended matter changed with the sampling location and sampling date. U-234/U-238 activity ratios of some suspended matters were less than unity. This suggests that the suspended matters exfoliated from rocks degenerated with ground water. On the other hand, it is presumed that suspended matters, of which the activity ratios were nearly unity, originated from relatively fresh rock in aquifer. The activity ratio of one suspended matter was much higher than unity (4.7), which suggests that the suspended matter was a secondary deposit formed in ground water.

3D04 硝酸溶液中におけるNpの酸化還元挙動

(日立・エネ研) ○深澤哲生・笹平 朗・中村友隆

【はじめに】

再処理溶液中から半減期210万年の²³⁷Npを分離する技術の開発を進めている。開発中のNp分離技術の特徴は、再処理溶液中で比較的安定に存在する非抽出性のNp(V)を抽出性のNp(IV)あるいはNp(VI)に原子価調整(還元あるいは酸化)し^{1, 2)}、その後Npを溶媒抽出法により核分裂生成物(FP)から分離することにある。今回、硝酸溶液中においてソルトフリー試薬を用いたNpの光化学的及び触媒化学的酸化還元挙動を基礎的に検討し、Npを自在に原子価調整できる見通しを得たので報告する。

【実験】

実験に使用した核種は²³⁷Npであり、事前に α 線スペクトロメトリで純度を確認した。Npの酸化状態の同定及び濃度の定量は吸光分光法で実施した。Npの光化学実験は、光源としてXeランプ、ソルトフリー試薬として尿素を、触媒実験は、触媒として白金粉末、ソルトフリー試薬として硝酸ヒドロキシルアミンをそれぞれ用い、純硝酸溶液中及び模擬高レベル廃液中の両方で実施した。模擬高レベル廃液は、放射性核種を安定同位体で模擬して調製した。溶液中に吸光分光法で測定できる濃度のNpとソルトフリー試薬を添加し、光照射あるいは触媒添加(攪拌)した後Npの酸化還元挙動を把握した。

【結果と考察】

純硝酸溶液中におけるNpの光化学的酸化還元挙動をFig. 1に示す。Fig. 1は尿素非添加溶液の光照射によるNp(VI)のNp(V)への還元実験結果、及び尿素添加溶液の光照射によるNp(V)のNp(VI)への酸化実験結果である。尿素を添加しないとNp(VI)はNp(V)へ還元されており、この場合のNp(VI)の還元剤は硝酸の光分解で生成する亜硝酸であることが判明した。尿素を添加すると尿素が亜硝酸のスキャベンジャーとして作用し、亜硝酸と共に硝酸の光分解反応で生成する酸化性化学種によりNp(V)はNp(VI)に酸化する。この際の反応を模式的にFig. 2に示す。

Npの触媒化学的酸化還元挙動をFig. 3に示す。Fig. 3は白金触媒添加及び非添加溶液中における硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)によるNp(V)のNp(IV)への還元実験結果である。触媒非添加の場合は、HANによるNp(V)の還元速度は極めて低いが、白金黒触媒添加により還元速度が大幅に向上することが分かった。これは白金触媒の表面で3HANの分解により生成する水素原子がNp(V)を還元するためであり、この際の触媒還元反応を模式的にFig. 4に示す。

以上の方法で原子価調整されたNp(VI)、(V)、(IV)の比は、それぞれの場合において99%以上であった。Npは模擬高レベル廃液中においても同様の酸化還元挙動を示し、また原子価調整されたNp(IV)及びNp(VI)はリン酸トリブチル(TBP)溶媒により安定に抽出できることを確認した。

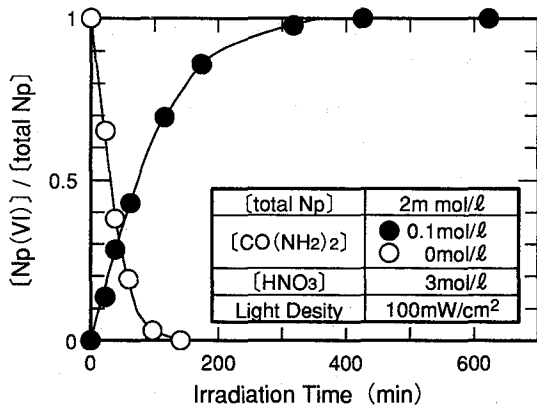


Fig. 1. Photolytic redox behaviors of Np

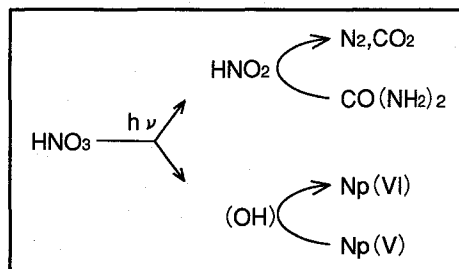


Fig. 2. Redox mechanism.

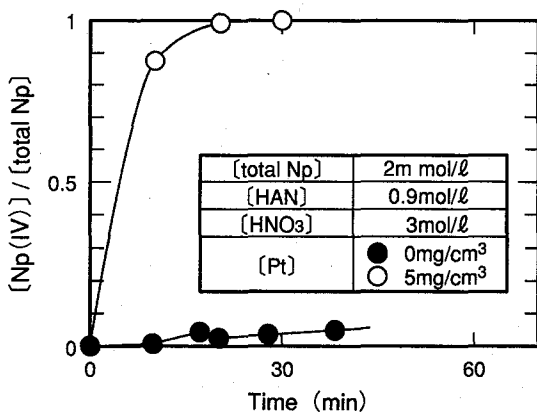


Fig. 3. Catalytic reduction of Np(V).

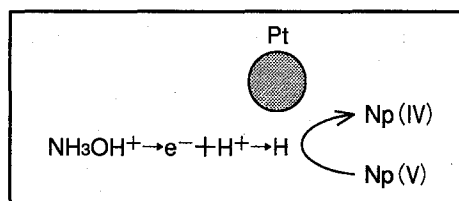


Fig. 4. Reduction mechanism.

References

- 1) T. Fukasawa, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **28**, 27 (1991).
- 1) T. Nakamura, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **29**, 393 (1992).

REDOX BEHAVIORS OF NEPTUNIUM IN NITRIC ACID SOLUTIONS

Tetsuo FUKASAWA, Akira SASAHIRA, Tomotaka NAKAMURA, Energy Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Salt-free valence control method for neptunium has been developed in order to remove neptunium from nitric acid solutions of reprocessing. Fundamental investigations on photochemical redox behaviors of penta- and hexavalent neptunium, and catalytic redox behaviors of tetra- and pentavalent neptunium indicated the possibility of getting any single valence state of neptunium in nitric acid solutions. Hexa- and tetravalent neptunium after valence control could be easily separated from fission products by ordinary solvent extraction.

【緒言】土壌中の水溶性有機高分子酸であるフミン酸は、金属イオンと錯生成しその環境挙動に影響を与える可能性がある。我々は、放射性廃棄物処理の面からも重要なアクチノイド(Ⅲ)とフミン酸との相互作用に関する研究を進めてきた。トレーサーを用いた溶媒抽出実験より得た錯生成定数より、陸水や海水中でアクチノイド(Ⅲ)がフミン酸錯体として存在する可能性があることは、第36回放射化学討論会で報告した。しかし、アクチノイド(Ⅲ)の環境挙動の推定には液相のみでなく、土壌粒子などの固相の影響も考慮する必要がある。この点を明らかにするために、アクチノイド(Ⅲ)-フミン酸溶液系と土壌粒子のモデルの粘土鉱物、シリカゲルが共存した系の実験を行ったので、これを報告する。

【実験】多湿黒ぼく土(栃木県産)より単離したフミン酸を実験に用いた。pHを緩衝剤により、支持電解質濃度 C_s を添加塩(NaClO_4)により調整したフミン酸溶液に、固相(モンモリロナイト、カオリン、シリカゲル)を加え、 ^{241}Am 及び ^{152}Eu トレーサーを導入後、振とうした。水相を分離しミリポアフィルター($0.45\mu\text{m}$)に通した後、放射能測定によりトレーサーの固液分配比を求めた。また吸光度の減少によるフミン酸の固相への吸着量及びpHも測定した。

【結果・考察】(1)フミン酸を含まない場合の Am(Ⅲ) 、 Eu(Ⅲ) は、分配係数 $K(\text{固/液})(1/g)$ が陸水を想定した系($C_s=0.02$, $\text{pH}=7$)で $\log K=3$ 程度となり、固相へ吸着される。

(2)フミン酸溶液、粘土及びトレーサーが共存した系のバッチ実験から、フミン酸の粘土への吸着が無視できない事が分った、図1にこの3成分系(粘土鉱物:カオリン)でのユウロピウム(Ⅲ)とフミン酸の液固分配比の時間変化を示す。時間軸の原点はフミン酸溶液の添加時であり、トレーサーを粘土に吸着させた後にフミン酸を加えた場合と、トレーサーと同時にフミン酸を加えた場合の2通りの実験を行った。フミン酸添加と共に、吸着されていた Eu(Ⅲ) は液相中に溶出し、フミン酸の錯生成能は粘土の吸着能より大きいとみられる。またフミン酸の粘土への吸着も同時にみられた。 Eu(Ⅲ) 濃度はフミン酸の配位子濃度に比べ無視できるため、フミン酸とフミン酸錯体の吸着挙動は同じと仮定できる。このフミン酸の吸着速度は遅いため、溶出し錯生成した Eu(Ⅲ) は8時間以降は漸減した。 Eu(Ⅲ) とフミン酸の液相からの減少傾向は一致しており、前述の仮定の妥当性を示している。十分に時間が経過した後は、3つの比(図1の○、□、▲)は同程度となった。固相に吸着された Eu(Ⅲ) はフミン酸錯体として存在し、平衡ではフミン酸と Eu(Ⅲ) の固液分配に正の相関があることが示された。

(3)粘土-フミン酸複合体と、フミン酸を含まない溶液を混合し数日振とうしても、有意なフミン酸の脱離はみられず、この複合体が非常に安定である事が分かった。そのためフミン酸が十分供給される陸水の系でのアクチノイド(Ⅲ)の固液分配は、フミン酸が飽和吸着した固相(粘土)とフミン酸溶液との間の分配を考えるべきである。フミン酸の粘土鉱物への吸着機構は不明な点が多く、更に検討を進める必要がある。

(4)フミン酸の濃度を変えて粘土への吸着量をプロットすると、単分子層吸着型に近い吸着等温線が得られた。これから求めた飽和吸着量のpH、 C_s 依存性を図2に示す。pHの増加及び C_s の減少は、高分子電解質であるフミン酸の解離度の増加による配位子間の静電反発

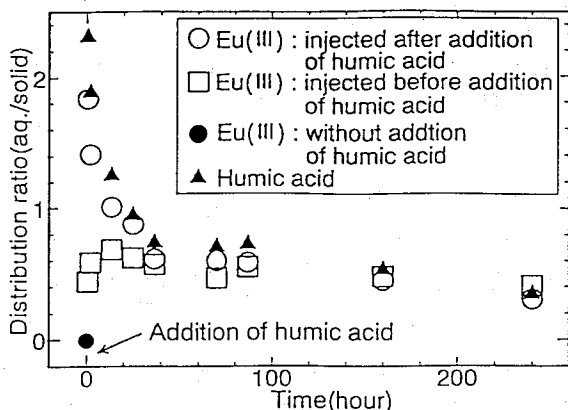


Fig.1 Time dependences of distribution ratios(aq./solid) of Eu(III) and humic acid. (pH=6.07, C_s=0.02)

Aqueous phase : Humic acid solution (initial concentration=0.018g/l, 4ml)
 Solid phase : Kaolin(0.02g)-humic acid complex

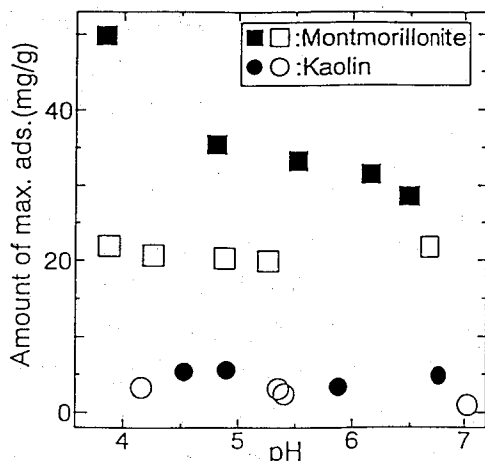


Fig.2 Amounts of maximum adsorption of humic acid on clays at various pH and supporting electrolyte concentrations. Closed symbols: C_s=0.1, Open symbols: C_s=0.02

力を増大させ、フミン酸分子はかさ高くなる。またpHの減少及び塩の添加は、やはり負電荷をもつ粘土とフミン酸との複合体をより安定化させる。このことから、フミン酸の粘土への飽和吸着量はpHに対し減少し、C_sに対し増大することとなる。(2)で述べたように、アクチノイド(III)の分配比はフミン酸の分配比に比例することから、pHの増大、C_sの減少により、アクチノイド(III)が液相中により多く溶出される可能性が示唆される。

(5)フミン酸で飽和した粘土とフミン酸溶液間の金属の分配係数(液/固)は、液相中のフミン酸濃度に比例した。これよりフミン酸で飽和したカオリン1gと、0.01meq/l程度のフミン酸溶液10mlが共存した陸水(pH=7, C_s=0.02)系でのAm(III)、Eu(III)の液相への分配を計算すると約2%となった(モンモリロナイトでは約0.1%)。粘土鉱物あるいは粘土-フミン酸複合体に吸着されたアクチノイド(III)は、フミン酸を含む陸水の存在により液相中に溶出される可能性もあることが示された。

講演では、シリカゲル系の結果についても述べ、粘土鉱物系での実験と比較する。

BEHAVIOR OF ACTINIDE(III) IN THE AQUEOUS SYSTEMS CONTAINING HUMIC ACID AND CLAY MINERALS OR SILICA GEL

Yoshio TAKAHASHI, Yoshitaka MINAI, Takaumi KIMURA*, Yoshihiro MEGURO* and Takeshi TOMINAGA, School of Science, University of Tokyo and Japan Atomic Energy Research Institute*

Tracer (²⁴¹Am(III) or ¹⁵²Eu(III)) experiments were carried out to study behavior of actinide(III) in the aqueous system containing humic acid and clays or silica gel. The distribution of actinide(III) was in proportion to that of humic acid. It suggests that tracers adsorbed apparently on clays or silica gel form humic acid complex on the solids surface. Actinide(III) adsorbed on solids may be dissolved into aqueous phase in the presence of water containing excess humic acid.

3D06

水田土壤中の ^{237}Np 蓄積量の時間的推移

(金沢大理・農業環境技術研究所*) ○小藤久毅・山本政儀・津村昭人*
・山崎慎一*・小村和久・上野馨

環境中に存在する超ウラン元素諸核種は大部分が大気圏内核実験に由来するものであり、これらの元素の地上での挙動を定量的に研究するためには降下量の経年変化を明かにしておく必要がある。 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{90}Sr 及び ^{137}Cs などについては詳細な報告がなされているが、 ^{237}Np ($T_{1/2}=2.14\times 10^6\text{y}$)についてはほとんどデータがない。本研究では年代別に採取した土壌試料中の ^{237}Np を定量し、蓄積量の経年変化について検討した。

試料は1959年から1989年にわたり4、5年間隔で秋田、新潟、石川の3地点で採取した合計24の水田表層土壌(0~12.16 cm)を用いた。試料中の ^{137}Cs 及び天然放射性核種であるU、Th系列核種と ^{40}K は試料30gを用いて非破壊 γ 線スペクトロメトリーで測定した。その後試料40gを用いて $^{239,240}\text{Pu}$ と ^{237}Np の逐次化学分離を実施し、 $^{239,240}\text{Pu}$ は α 線スペクトロメトリーで測定し、 ^{237}Np は環境中のレベルが数mBq/kg dry soilと非常に低く放射能測定が困難なため、二重収束型高分解能ICP-MSで測定した。

Fig. 1に測定結果の例として秋田水田試料の結果を示す。 ^{137}Cs 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 蓄積量は、1959~1967年の試料で急激に増加し、以後は漸減していく傾向がみられた。U、Th系列核種及び ^{40}K 濃度はそれぞれの地点で採取期間を通してほぼ一定であり、土壌組成に変化はないものと考えられる。Fig. 2に秋田水田試料中の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 及び $^{237}\text{Np}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の経年変化を示す。 $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比は平均0.27%であり、1959年は0.22%で、これが1967年には0.31%にまで上昇し、以後は漸減している。放射能比の急激な上昇は、1952~1958年と1961~1962年の核実験の行われた主な2つの期間で降下物中の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比が異なっていたことを示している。また、大気圏内核実験の約95%が1962年までに行われていることを考慮すると、1967年以後の試料中の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比の減少は主に各元素の挙動の違いを反映していると考えられ、土壌中でNpはPuよりも速やかに失われていくことが示唆される。Fig. 2中の直線は ^{137}Cs の半減期による減衰のみを考えた場合の $^{237}\text{Np}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の変化を1967年の値を起点としてプロットしたものである。1967年以後の $^{237}\text{Np}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の増加の傾きが図中の直線の傾きよりも小さいことから、NpがCsよりも移行しやすいことが示唆される。

1967年以後の秋田での実際の蓄積量の減少率と ^{137}Cs 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 降下量データを使用したシミュレーションとの比較から、水田表層の ^{137}Cs 、 $^{239,240}\text{Pu}$ の採取した深度までの見かけの滞留時間をそれぞれ約60~140、90~140年と算出した。 ^{237}Np については、降下量を $^{239,240}\text{Pu}$ の0.3%と仮定し、実際の蓄積量の減少率と比較した結果、滞留時間は約50~70年となった。1959~1967年の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比の増加にこの滞留時間を

考慮すると、1959年以前の降下物中の $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比は0.2~0.3%、60年代は0.4%近くにまで上昇しているという結果を得た。

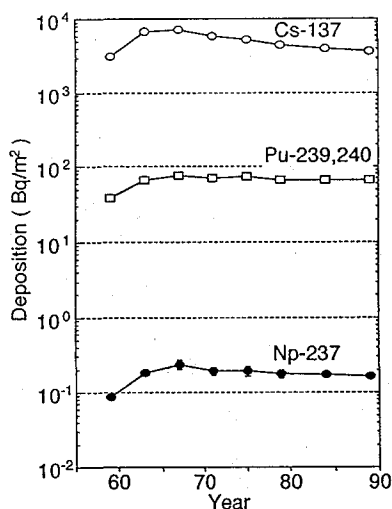


Fig.1 ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs deposition of 13 cm depth in paddy field soils collected from Akita during 1959-1989.

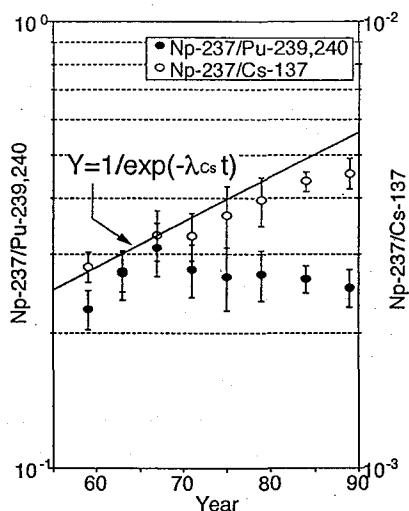


Fig.2 Activity ratios of $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ and $^{237}\text{Np}/^{137}\text{Cs}$ in paddy field soils from Akita.

[参考文献]

C.K.Kim, S.Yamasaki, A.Tamura, Y.Takaku, Y.Igarashi, M.Yamamoto (1991): J. Anal. At. Spectrom., 6, 205-209.

Y.Katuragi (1983): Pap. Met. Gyophys., 33, 277-291.

TIME VARIATION OF ^{237}Np DEPOSITION IN PADDY FIELD SOILS

Hisaki KOFUJI, Masayosi YAMAMOTO, Akito TUMURA*, Shinichi YAMASAKI*, Kazuhisa KOMURA and Kaoru UENO; Low Level Radioactivity Laboratory, Faculty of Science, Kanazawa University, *National Institute of Agro-Environmental Sciences

The global fallout Np-237 in paddy field soils collected periodically between 1959 and 1989 have been studied by high resolution ICP-MS. The Np-237 contents of samples ranged from 0.39 to 4.55 mBq/kg for three locations. The Np-237/Pu-239,240 activity ratio was evaluated to be $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ for the first series of weapon tests, during 1952-1958, and the somewhat higher value of $(3.6 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ for the second series of weapon tests, during 1961-1962. Behavior of Np-237 in paddy field soil was investigated by using the integrated deposits of Np-237 as well as Pu-239,240 and Cs-137 with a simple compartment model. The apparent residence time for Np-237 in surface soils within the depth studied was found to be shorter than those for Pu-239,240 and Cs-137, implying greater mobility of Np-237 than of Pu-239,240 or Cs-137.

(九大理、九環協*) ○ムハマド・サヤド、百島 則幸、萬本 敦子、
柳 哮、高島 良正*

【序論】

広く地球の地殻、マントルに含まれる放射性元素は、マグマの形成過程に関する情報を与えてくれる。例えば、造岩鉱物中の放射性核種の非平衡から岩石の形成や変性についての時間的情報を得ることができる。特にU及びThの同位体比から火山噴出物の噴出年を推定することが行われている。天然放射性核種の ^{238}U は、様々な核種を経て、最終的に安定な ^{206}Pb までのウラン系列を、また ^{232}Th は ^{208}Pb までのトリウム系列を作っている。

ここで、U系列の ^{230}Th に着目すると、UとThが何らかの原因によりフラクシヨネーションを受けた後、その系が外界とから隔離されているとすると

$$\begin{aligned} (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) = & (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}) \cdot (1 - \exp(-\lambda_0 t)) \\ & + (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_0 \cdot \exp(-\lambda_0 t) \end{aligned}$$

が導かれる。ここで λ_0 は ^{230}Th の壊変定数、 t はフラクシヨネーションが起こってから経過時間である。例えば溶岩中のいくつかの造岩鉱物について $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ 及び $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ 比を測定すれば、上式から溶岩形成年(t)を求めることができる。本研究では雲仙普賢岳の火山噴出物について分析を行った。

【実験】

1991年12月に長崎県深江町において雲仙普賢岳より放出された火山噴出物を採取した(図1)。サンプルはジョークラッシャーで粉碎後、ふるいで粒径別に分け、磁力及び重液分離法で鉱物分離を行った。各試料はめのう乳鉢ですりつぶし粉にして化学分析を行った。試料は炭酸ナトリウム溶融あるいはピロ硫酸カリウム溶融して塩酸に溶解した。

^{238}U と ^{232}Th の定量は、この溶液の一部を用いてICP-MS(横河PMS-2000)による標準付加法で行った。残りの溶液は蒸発乾固して8M硝酸溶液とし陰イオン交換樹脂により鉄を分離、そしてThとUを分離した。さらにイオン交換で精製後、Thはステンレス板に電着して、Si半導体検出器で同位体比を測定した。

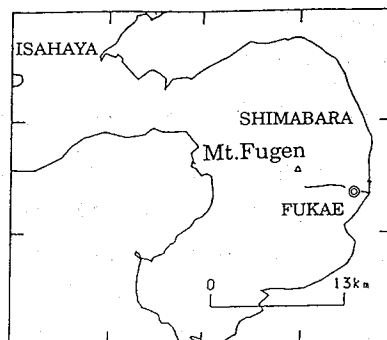


Fig.1 Sampling location

【結果】

岩石全体と白色鉱物の結果を図2に示す。また図2の波線の部分を拡大したものを図

3に示す。図3の岩石全体の分析値に着目すると、 ^{238}U と ^{230}Th はequilineからはずれて非平衡にあり、Uに比べてThが濃縮されている。岩石全体でのU濃度は20Bq/kg程度であり、Th濃度は36Bq/kgである。少なくともこの噴出物がフラクシヨネーションを受けてから、 ^{230}Th が ^{238}U と放射平衡の値に戻るほど時間が経過していないことを示している。白色の鉱物の $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ 比は大きく変化するが、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比はほぼ一定値を示している。白色の鉱物は長石や石英が主成分であると思われるが、UとTh濃度は岩石全体に比べるとUで半分以下でThはかなり少ない。大きな $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ 比の変化はTh量の変動が主な原因である。

図2から分かるようにこの噴出物はフラクシヨネーションを受けてからほとんど時間が経っていない。したがって、UとThの分別は噴出直前の溶岩の溶融状態の時に起こったと推定される。この水平のラインは時間の経過とともにequilineに近づいていくことになる。

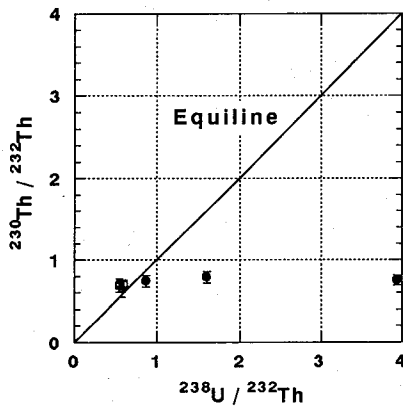


Fig.2 The $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})-(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ isochron diagram

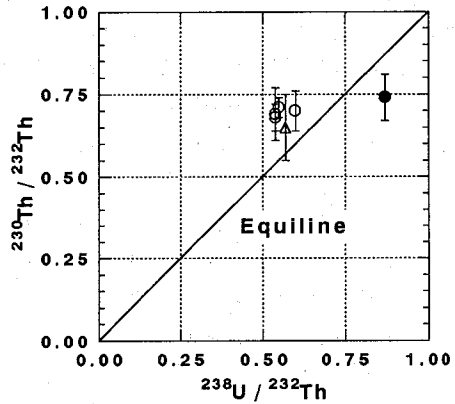


Fig.3 The $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})-(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ isochron diagram

RADIOACTIVE EQUILIBRIUM OF URANIUM AND THORIUM SERIES FOR THE LAVA FROM MT.FUGEN.

Muhammad SAYAD, Noriyuki MOMOSHIMA, Atsuko MAMMOTO, Takeru YANAGI, Yoshimasa TAKASHIMA*

Faculty of Science, Kyushu University, *Kyushu Environmental Evaluation Association

Uranium and Th isotope concentration of the lava from Mt. Fugen was analyzed. Minerals in the lava were separated by ordinary separation methods and their U and Th concentration were determined by ICP-MS and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio was determined by alpha spectroscopy. The bulk rock samples showed dis-equilibrium, suggesting event of fractionation was occurred between U and Th. White color minerals showed quite large variation of $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ but almost constant $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios. This means that the event of the fractionation was probably just before the eruption of the magma.

3D08 外洋海水中のPu-239, 240とAm-241

(金沢大理) ○中西 孝・村松真文・柴 由美子

【はじめに】

我々は海洋環境における超ウラン元素の物理化学的形態と循環の動態及び放射線影響を総合的に理解したいという目的で、海水中のPuとAmの研究を行ってきた。環境中のPuとAmの大部分は1945～80年の間に、ある意味ではパルスのに、大気圏内核実験によって放出されたものであり、海洋におけるそれらの空間的分布は時間とともに変化していることが分かってきている。従って、PuとAmは海洋環境における物質循環並びに海水循環のトランジェント・トレーサーとしての役割を果たしうる可能性がある。

一方、海洋物質（水及び海水中に含まれる物質）の循環に関する研究の歴史を振り返ってみると、放射化学的手法の果たしてきた役割はきわめて大きい。そして、海洋における物質の循環が地球の気候と環境を支配する重要な制御機構であることが深く認識されるようになった今日、放射化学の海洋研究への新しい寄与の仕方を考える必要もある。

今回、海水中のPu, Am濃度の分布から海水循環に関する実証的情報を得る新しい可能性を示唆する予察データを得たのでここに報告する。

【実験】

本研究で用いた海水試料は、東大海洋研・白鳳丸のKH-88-3次研究航海（北部北太平洋，ベリング海）並びにKH-92-4次研究航海（西部太平洋，タスマン海）に参加して採取したものである。表層海水及び深度別海水を1分析につき220～270ℓ採取し、ろ過を一切施さずに船上でトレーサ添加・共沈処理を行った後、我々の研究室に持ち帰ってPu並びにAmの化学分離・精製（陰イオン交換樹脂カラム法）、電着線源の調製、 α 線スペクトロメトリーを行い、Pu-239, 240 (Pu) 並びにAm-241 (Am) を定量した。

【結果と考察】

海水中Pu, Am濃度の深度分布に関する今回の測定結果をFig. に示す。

現在の全地球環境中のAmとPuの放射能比 (Am/Pu) は約0.3であるが、海底堆積物も含めた海洋全体でもこれと同じ放射能比と考えられる。ところが、亜表層以深の海水中のAm/Pu放射能比がどの深度でも0.3以上である（結局、海水柱中でAm過剰である）海域が北部北太平洋にあることをFig. は示している。PuがAmよりも優先的に海底堆積物中に除去されていればFig. のような放射能比の深度分布にはなるが、我々の測定も含めた海水中Pu濃度の深度分布のデータ並びにそのデータから計算される海水柱中のPu蓄積量、さらに深海堆積物中のPu蓄積量の実測データ等から考えて、海面に降下したPuの大部分はまだ海水中に存在しているので、このような説明は成り立たない。また、我々が行った限外ろ過法による海水中Pu及びAmの物理化学形の研究結果によれば、海水中のPuは溶存性が高く（U, Raに匹敵）、Amは粒子吸着態のものが多（Thと同程度である）ので、PuとAmを比較した場合、Amの方が沈降し易いと考えられる。しかし、Puに比べてAmが優先的に沈降しただけでも、Fig. の海水柱内で、Puを基準にしたAmの収支関係は説明できない。従って、Fig. の観測点以外の海域（多分南の海域）でAmの沈降が進んで中層～底層水中でAm過剰となり、そのAm過剰の中・底層水がFig. の海域に主に水平的に移流した結果であるとすればほとんど無理なくFig. を説明する筋書きが描ける。もちろんPuも移流し

ているので、PuとAmの沈降の仕方の違い、深度による海水の移流速度・方向の違いがFig.に反映されているのであろう。

一方、今回得られた表層海水中のPu, Am濃度のデータに基づいて、表層海水中のAm/Pu放射能比の海域分布図をつくってみたところ、アラスカ湾沖の海域 (Fig.の DR-21測点が含まれる) にAm/Pu放射能比が 0.3以上 (0.7~1.4) の海水が広く分布していることが分かった。海水の大循環モデルによれば、アラスカ湾沖は深層海水の湧昇域にあたる。従って、アラスカ湾沖の海域でAm/Pu放射能比が 0.3以上であるという事実は、深度分布から推定された筋書きの続編と考えることができ、PuとAmから海水大循環モデルを実証できる可能性が示唆される。

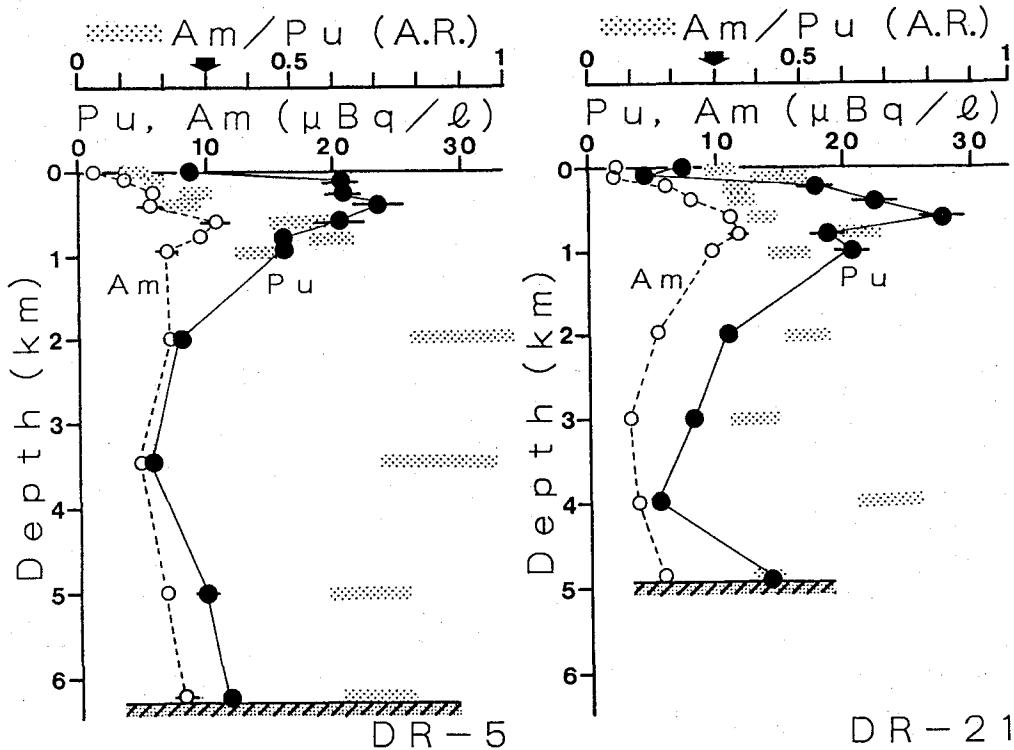


Fig. The vertical profiles of Pu-239,240 and Am-241 in the northern North Pacific.
 St. DR-5 : 40°N, 171°E (June 1988). St. DR-21 : 50°N, 150°W (July 1988).

PLUTONIUM-239,240 AND AMERICIUM-241 IN OCEAN WATER

Takashi NAKANISHI, Masafumi MURAMATSU, Yumiko SHIBA,
 Faculty of Science, Kanazawa University

Fallout plutonium-239,240 and americium-241 were measured using large-volume water samples from the northern North Pacific and the Western Pacific. In the northern North Pacific, the activity ratio of Am-241/Pu-239,240 in seawater tends to increase with depth, suggesting that Am may be settling in preference to Pu, i.e. these nuclides follow different pathways for their vertical and lateral transport in the ocean. The fact that the activity ratio of Am-241/Pu-239,240 in surface and deep waters is higher than 0.3 (the ratio for global fallout) in the northeastern North Pacific then is consistent with the world ocean circulation model.

(高エネ研) ○近藤健次郎、沼尻正晴、沖雄一、鈴木健訓、
三浦太一、神田征夫、平雅文

1、緒言：演者らはこれまで加速器構成材中に生成する核種の中で、生成量が大きく、 γ 線放出を伴わず、通常の半導体検出器等では測定が出来ない様な核種の測定方法及び放射能評価法について検討してきた。これらの核種の中で、実際の取扱いで最も注意を要する核種は ^{55}Fe 、 ^{63}Ni 、 ^3H 等である。 ^{55}Fe 、 ^3H については既に報告した通りである^{1,2)}。今回は加速器構成物品中に多量に使用されているスチール、銅の中に生成する ^{63}Ni (β^- decay, $t_{1/2}=100.1\text{y}$) について、放射化法による中性子束の測定結果をもとにした、放射能濃度の評価法及びその測定法の開発について検討を行なった。実際の測定結果との比較から、放射化法による ^{63}Ni 放射能の評価が放射線安全管理上非常に有用であることが示された。

2、実験：(イ)、化学分離及び測定：高エネルギー物理学研究所12GeV陽子シンクロトロン付帯施設であるEP2ビームラインの数カ所から採取したSUSボルト、及びQマグネットについていた銅パイプあるいは銅線中に生成した ^{63}Ni の放射能濃度の評価を行った。これらのサンプル中には核破砕反応を含む様々な核反応により、 ^{63}Ni を初めとする数多くの放射性核種 (^{54}Mn , ^{60}Co , ^7Be , ^{48}Sc , ^{51}Cr , ^{22}Na , ^{55}Fe 等) が生成するため、測定のためにはNiの化学分離は不可欠である。サンプルを酸に溶解した後、まず陰イオン交換樹脂で12M塩酸で展開しNi及びCrフラクションを分離し、続いて、DMG (bis-dimethyl glyoxime) を用いNi-DMG錯体として沈澱分離した。さらに酸でNiを溶離し、この様にして分離した ^{63}Ni を小島ら³⁾が開発した方法を用いて液体シンチレーションカウンターで測定した。

(ロ)、中性子束の測定：EP2ビームラインの試料採取箇所に銅-disk、金片及びカドミウム板で包んだ金片を置いて、放射化法によって熱中性子束、高エネルギー中性子束を求めた。

3、結果及び考察：SUS材の場合、 ^{63}Ni は主として約10%の割合で含まれる ^{62}Ni (存在比：3.66%) の(n, γ)反応によって生成する。表1にEP2ビームラインで採取したSUSボルトについて化学分離を行い、実験的に求めた ^{63}Ni 濃度と放射化法によって求めた熱中性子束より計算した値を示した。一方銅からの ^{63}Ni の生成は $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ 反応によって生成する。なお ^{63}Cu の存在

Table 1 ^{63}Ni radioactivity in SUS samples

| *1) | n_{th} ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) | $^{63}\text{Ni}(\text{Cal.})$ Bq/g(SUS) | $^{63}\text{Ni}(\text{Exp.})$ Bq/g(SUS) |
|----------|--|--|--|
| Sample-1 | 2.0×10^5 | 2.2 ± 0.7 | 3.7 |
| Sample-2 | 5.2×10^5 | 3.5 ± 1.1 | 1.4 |
| Sample-3 | 4.0×10^5 | 2.0 ± 0.6 | 2.7 |

*1, Sampling positions and irradiation conditions; An average primary-beam intensity was 1.1×10^{12} protons/s, and the samples were exposed to secondaries for about 2 ± 0.6 years. Sample-1; a SUS bolt attached to the magnet 40cm apart from the beam axis. Sample-2; a SUS bolt on the floor 70cm beneath the beam axis and about 5m downstream from the beam splitter. Sample-3; a SUS bolt on the wall about 2.5m apart from the beam-line.

比は69.1%である。放射化法で得られた中性子束及びこれをもとに計算によって得られた値と実験値を表2に示した。放射化法による計算値は実験値の約0.6~2.5倍である。数年以上の冷却時間では、これら加速器放射化物中の ^{56}Fe 、 ^{63}Ni が残留放射能のかなりの割合を占めるようになる。従って十分な冷却期間の経た物品について、表面線量率が極めて小さい場合でも、これらの核種が相当量含まれている可能性がある。これらの放射化材を放射線安全に取り扱う上で、含まれる放射性核種の濃度に関する知見は不可欠であるが、 ^{56}Fe や ^{63}Ni の様な通常の簡便な方法による放射能測定が適用出来ない核種については、照射時間、照射場所等を考慮し、放射化法を用いて、その放射能濃度の評価が可能であることが示された。

Table 2 Integrated hadron fluxes and ^{63}Ni radioactivity produced in Cu

A) Integrated hadron fluxes.

| | n_{th} | Integrated neutron fluxes(n/cm ² /s) | | | | | |
|----------|----------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | >13MeV | >23MeV | >35MeV | >50MeV | >72MeV | >85MeV |
| Sample-4 | --- | 3.3E4 | 1.8E4 | 9.7E3 | 5.5E3 | 1.2E3 | 6.3E2 |
| Sample-5 | 4.8E5 | 2.3E5 | 1.3E5 | 6.5E4 | 2.5E4 | 1.1E4 | 5.0E3 |

E5 stands for 10⁵.

B) ^{63}Ni radioactivity.

| | ^{63}Ni (Cal.) Bq/g(Cu) | ^{63}Ni (Exp.) Bq/g(Cu) |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Sample-4(A) | | 0.69 |
| Sample-4(B) | 0.74±0.20 | 0.73 |
| Sample-5 | 6.6±2.3 | 3.4 |

References

- 1) Y. Oki et al., Appl. Radiat. Isotopes, 43, 1355 (1992).
- 2) M. Numajiri et al., Appl. Radiat. Isotopes, 42, 577 (1991).
- 3) S. Kojima et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 95, 323 (1985).

Estimation of Nickel-63 Radioactivity in Steel and Copper Activated at High Energy Accelerator Facilities

Kenjiro KONDO, Masaharu NUMAJIRI, Yuichi OKI, Takenori SUZUKI, Taichi MIURA,
Yukio KANDA, Masafumi TAIRA,
National Laboratory for High Energy Physics,

^{63}Ni (β^- decay; half-life of 100.1y) is abundantly produced in hardware comprising SUS and copper at high-energy accelerators. A measurement method of its activity using a liquid-scintillation counter has been developed. Its approximate activity could be estimated based on the thermal and fast-neutron fluxes measured by an activation method using gold and copper. After a few tens of years from beam-off, the existence of no radiation level from this accelerator hardware does not necessarily mean that all activity has decayed out, since there is still a possibility that an appreciable amount of ^{63}Ni remains.

(金沢大理) ○中西 孝・三輪謙太郎・大木里夏

【はじめに】

広島原爆被曝試料表層に残留する熱（及び共鳴）中性子誘導放射性核種（ $Ci-36$, $Co-60$, $Eu-152$, $Eu-154$ ）の比放射能に関する“実測値/DS86計算値”の比が、爆裂点からの距離とともに系統的に1からずれることがかなり明瞭に認められている。とくに爆裂点から1 km以遠は、被曝生存者が多く、放射線影響評価の上で重要な地域であるが、“実測値/DS86計算値”の比が約2～約40になっており、この実測値と計算値の不一致は見過ごすことのできない問題となっている。そして、この不一致の原因を明らかにするために、現在も計算方式の見直しと実測値の更なる充実が進められている。

本研究では、そのような研究の一つとして、長崎原爆被曝試料中に残留するEu-152の比放射能について実測面の再検討を行い、長崎でも広島と同様のことがあるのか否かを明確にしようとした。

【実験】

爆裂点からの直線距離が1 km以上あり、爆裂点と被曝地点の地形的な位置関係がなるべく単純で、地表面からなるべく離れて被曝した試料ということ念頭において、長崎原爆の爆裂点を望む高台地区において被曝屋根瓦（約2 cm厚）を採取した。今回結果を報告する試料は、爆裂点からの直線距離約1100 m（海拔約100 m）の地点で被曝した屋根瓦4試料と同1170 m（海拔約25 m）の地点で被曝した屋根瓦2試料である。各試料粉末の一部を用いて中性子放射化分析法によりEu濃度を定量した後、各試料粉末（1試料 976～1900 g）を化学処理して208～855 mgのEu濃縮試料を得た。Eu濃縮試料の大部分（既知量）についてHP Ge LEPSによるEu-152残留放射能測定を行い、他の一部分（既知量）について中性子放射化分析法によりEuを定量した。さらに、残留Eu-152（半減期13.33年）の減衰補正（被曝から測定までの期間は46.75～47.58年）を施して、被曝直後のEu-152比放射能（Eu-152/Eu）を求めた。

【結果と考察】

残留Eu-152放射能測定の幾何効率を上げるとともに妨害核種の除去を目的として行った今回の全化学操作を通じてのEu回収率は49～89%であった。

今回のEu-152比放射能の測定結果（*印）を爆裂点（海拔約5 mの爆心地上空500 m）からの直線距離を横軸とするDS86報告書の図に重ねてFig.に示す。図中の曲線はDS86方式による計算値である。なお、比放射能に付帯する誤差は放射能測定（残留放射能測定、計数効率測定、放射化分析の放射能測定）の統計誤差（ $\pm 1\sigma$ ）のみを考慮したものである。また、建物の被曝位置は確実であるが被曝時に飛散した屋根瓦を試料としているため、爆裂点からの直線距離には ± 15 m程度の誤差が見込まれる。1986年までの測定結果（図中、*以外の印で示されたもの）にも今回の結果にも、計算値との一致・不一致を明確に議論するには更に吟味すべきデータが含まれているが、今回の結果が加わることによって、爆裂点からの直線距離が約1～1.2 kmの地点でのDS86方式のEu-152実測値再現の程度は、長崎原爆の場合の方が広島原爆の場合よりも傾向として良いと考えられる（実測値/計算値の比は、長崎で約0.41～2.3、広島で2.3～3.0）。従って、広島原爆に対するDS86計算方式には、長崎原爆と共通しない部分におい

て、考慮されていないファクターがあると推定される。広島原爆と長崎原爆で共通しない部分はソースタームであり、広島原爆からの中性子の出力とエネルギースペクトルに問題があると考えられる。

なお、我々としては今後、長崎原爆の爆裂点からの直線距離が1500 m程度の位置で適切な試料を採取してEu-152比放射能を測定し、上記の推定により明確な根拠を与える必要がある。

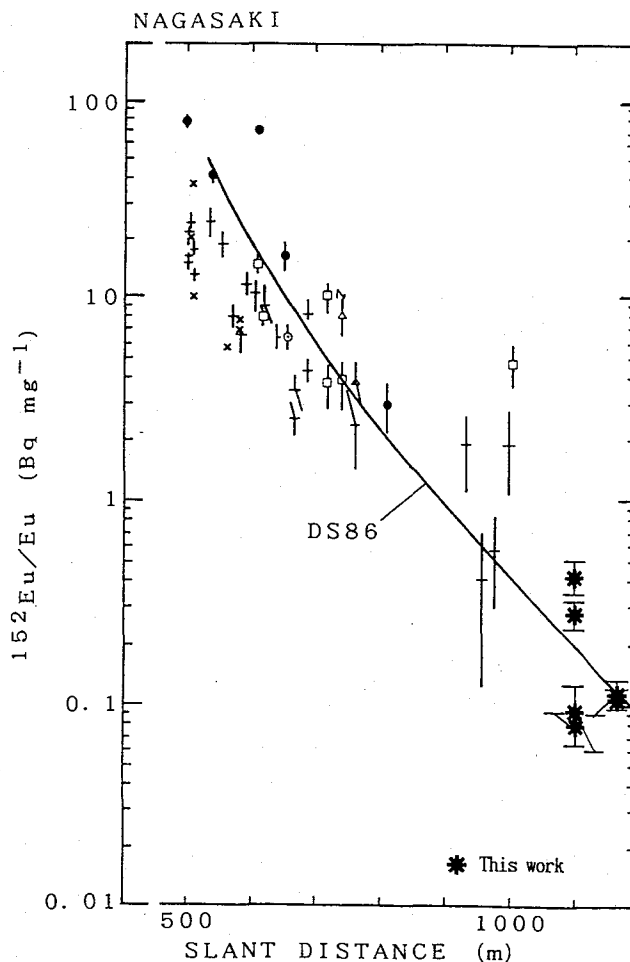


Fig. Specific radioactivity of Eu-152 immediately after the nuclear explosion.

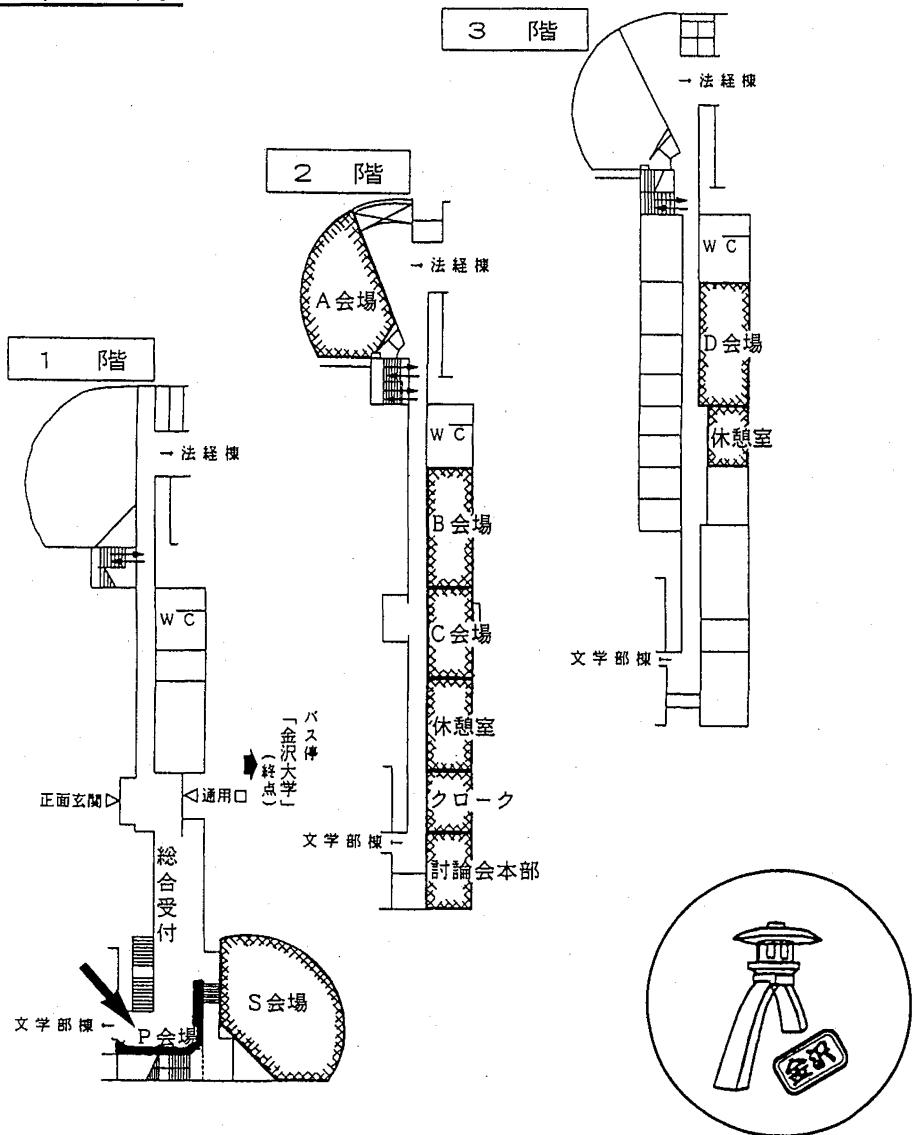
SPECIFIC RADIOACTIVITY OF EUROPIUM-152 IN ROOF TILES EXPOSED TO THE NAGASAKI ATOMIC BOMB

Takashi NAKANISHI, Kentaroh MIWA, Rika OHKI, Faculty of Science, Kanazawa University

Thermal- and epithermal-neutron activation measured at distances beyond ~ 1 km from the explosion point of Hiroshima atomic bomb is two to ten, or more, times higher than that calculated based on the new dosimetry system (DS86). The large discrepancy is in need of solution. In this work, to get a clue to solve the Hiroshima problem, specific radioactivity of Eu-152 was measured in roof tiles exposed to the Nagasaki atomic bomb at locations 1100 m and 1170 m from the explosion point. Results show that europium activation measured beyond ~ 1 km in Nagasaki (at distances most relevant for radiation-risk evaluation) is approximately agreed with that calculated based on DS86. This implies that the output calculations for neutrons from Hiroshima bomb involve problems to be solved.

ポスター発表

P会場



P 会 場

第2日 10月7日(木)

2P01～2P10

(阪大理) 竹迫和浩・○斎藤 直・渡辺誠也・横山明彦・馬場 宏

(理研) 大久保嘉高

(名大理) 篠原 厚・谷口勇仁・古川路明

中高エネルギー領域での重イオン誘起核反応においては、核破碎反応がもっとも主要な反応機構である。標的核破碎反応からの生成核の収率 Y は、その核子数 A が標的核 A_T から離れるにしたがって、指数関数的に減少する： $Y(A) \propto \exp\{p(A - A_T)\}$ 。ここで、 p は片対数表示したときの質量収率曲線の勾配を意味する。それは、軽イオン誘起反応においてはエネルギーと共に増加し、1~2 GeVを超えた高エネルギー領域では一定値を示すことが知られている。われわれは、この極限的様相への遷移が、重イオン誘起核反応でも見られることを示した[1]。さらに、これは励起核の核温度に上限が存在することに起因すると推論した。今回は、その極限的様相への遷移が、入射粒子から標的核への運動量移行でも出現するかを、同じ反応系で調べた結果について述べる。

実験は、理研リングサイクロトロン¹の落送球照射装置[2]を用いて行った。¹⁴¹Prあるいは¹⁶⁵Ho金属箔を、捕集箔で挟んだ標的スタックを重イオンビームで照射した。捕集箔としては、Al、カプトン、マイラーを用いた。実験した反応系をTable 1にまとめる。標的箔と捕集箔は別に、放射性核反応生成物の γ 線スペクトロメトリを行った。その存在量の比から、前方捕集箔による捕集率 F を決め、それに標的箔の厚さ W を乗じて平均射影反跳飛程 FW を求めた。OSCAR計算機コード[3]を用いたシミュレーションによって、 FW からビーム軸方向の反跳速度 β_{\parallel} を求めた。結果は一例をFig. 1に示すように、生成核の質量数が減少するにしたがって β_{\parallel} がほぼ直線的に増加していくことがわかる。この傾向は実験したすべての系に共通したものであった。 β_{\parallel} の平均値 $\langle \beta_{\parallel} \rangle$ ($\sim 10^{-2}$)は、エネルギーの増加と共にわずかに減少していくことがわかった。小さな $\langle \beta_{\parallel} \rangle$ 値は、いま問題にしている生成核への運動量移行が大きいことを示し、反応が原子核の周辺部分で起こっていることがわかる。正面衝突の場合は生成核の励起エネルギーが高くなり、核破碎反応の枠組では納まらなくなって、ここでは無視している軽核を与えるものと推論できる。

FriedlanderとHeckman[4]によると、 $M_F E^*$ なる物理量をビームエネルギー (E_{LAB}) の関数としてプロットすると、 $E_{LAB} = 20$ GeV以上の領域では、 $M_F E^* = 6 \sim 8$ GeV²の一定値になることが知られている [Fig. 2を参照のこと]。ここで、 E^* は $E^* = M_T \beta_{\parallel} \{(\gamma - 1) / (\gamma + 1)\}^{1/2}$ で定義され、 M_F は生成核の質量である。 $E_{LAB} = 1 \sim 20$ GeVの領域では、 $M_F E^*$ は漸近的に極限值に接近していくものと考えられていたが、本実験の結果から一定値をとる領域が存在すると推論できる。すなわち、物理量 $M_F E^*$ は核破碎反応生成物の質量パラメータ p と同じエネルギーで同様な極限的様相に至ることがわかった。しかし、ここでの $M_F E^*$ の様相は過渡的であり、さらに高エネルギー領域において p にはない反応機構の大きな変化が存在すると考えられる。

Table 1. The reaction systems studied.

| | |
|--------------------------------------|------------|
| ¹⁶⁵ Ho + ¹⁵ N | (1.05 GeV) |
| ¹⁶⁵ Ho + ¹⁴ N | (1.89 GeV) |
| ¹⁴¹ Pr + ⁴⁰ Ar | (2.36 GeV) |
| ¹⁴¹ Pr + ⁴⁰ Ar | (3.80 GeV) |

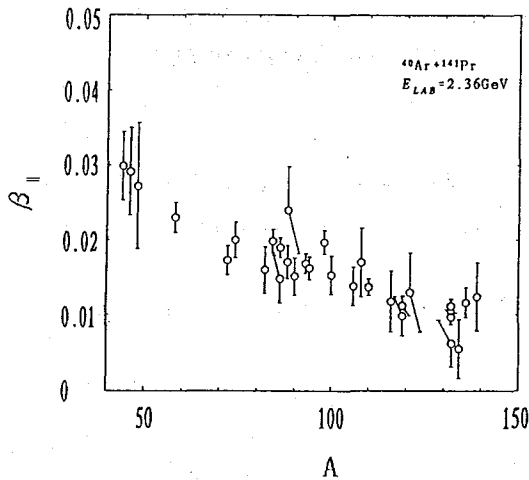


Fig. 1. Recoil velocities β_{\parallel} of the reaction products.

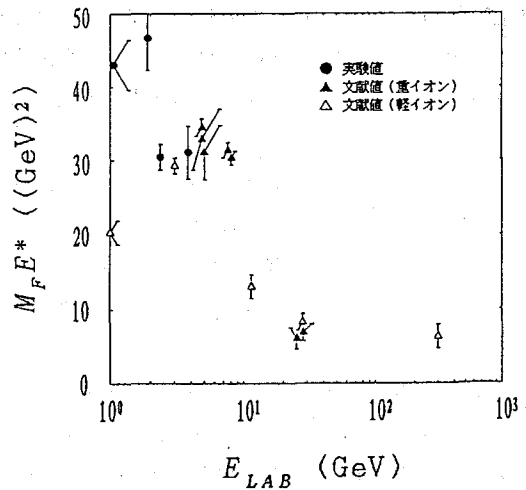


Fig. 2. Limiting behavior of recoil velocity as exhibited in $M_F E^*$.

References

- [1] 竹迫ら、第36放化討論会(八王子、1992年10月)；日化第65春季年会(東京、1993年3月)。
- [2] S. Ambe et al., Chem. Lett. 1991, 149.
- [3] K. Hata and H. Baba, INDC(NDS)-195-GZ p.131 (1981).
- [4] E.M. Friedlander and H.H. Heckman, in "Treatise in Heavy-Ion Science", ed. D.A. Bromley (Plenum Press, 1985) vol.4, chap.4.

TRANSITION TO LIMITING BEHAVIOR IN HEAVY-ION REACTIONS EXHIBITED AT INTERMEDIATE ENERGIES

Kazuhiro TAKESAKO, Tadashi SAITO, Seiya WATANABE, Akihiko YOKOYAMA,

Hiroshi BABA,

Faculty of Science, Osaka University

Yoshitaka OHKUBO,

Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Atsushi SHINOHARA, Eugene TANIGUCHI, Michiaki FURUKAWA,

Faculty of Science, Nagoya University

Nuclear reactions of ^{141}Pr and ^{165}Ho with heavy ions at intermediate energies were studied with radiochemical technique. Radioactive products both in target and catcher foils were gamma-assayed in order to investigate the linear momentum transfer (LMT) from projectiles to targets. The results for all of the reaction systems studied show a similar tendency. This implies that a transient feature is manifested in LMT, but the limiting behavior expected for extremely high energies is not attained as known for the product-mass yields at these intermediate energies.

STUDY OF THE PRODUCTS FROM REACTIONS INDUCED BY
SECONDARY FAST NEUTRONS IN INTERMEDIATE ENERGY
HEAVY ION COLLISIONS

O Wenxin Li*, Yoshitaka Ohkubo, Shizuko Ambe, Yoshio Kobayashi,
Masako Iwamoto, Haruka Maeda, and Fumitoshi Ambe

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

In the intermediate energy heavy ion reactions, a large amount of neutrons will be emitted. However few data have been reported on the reaction induced by these fast neutrons [1]. This paper, as a general survey, will give the experimental results from study of the nuclear reactions on ^{93}Nb and ^{197}Au targets with the secondary fast neutrons produced from the irradiations of thick copper target with 135 MeV/nucleon ^{12}C and 40 MeV/nucleon ^{40}Ar ions.

The experiments were performed on the RIKEN Ring Cyclotron. Two separate irradiations were made with 135 MeV/nucleon ^{12}C and 40 MeV/nucleon ^{40}Ar ions. The heavy ions traversing the primary targets, consisting mainly of 0.1mm thick gold foil, were stopped in a copper Faraday cup with a thickness of 2.5 cm. The secondary target assembly used for neutron irradiation was placed behind the Faraday cup immediately. The target assembly consisted of ^{27}Al , ^{93}Nb , and ^{197}Au foils sandwiched between two additional Al foils. Following irradiations, the secondary targets were analyzed by direct γ -ray spectroscopy. Nuclidic assignment and yield calculation have been done by the conventional nuclear chemistry techniques.

In this work many radioactive products have been identified for each reaction under study. The yields for these products have been determined relative to that of ^{24}Na produced from the reference's reactions of $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$. The mass yield distributions obtained from the experimental data are shown in Fig.1 and Fig.2 for the reactions on ^{93}Nb and ^{197}Au with secondary fast neutrons, respectively. As seen from the figures, the mass yields decrease rapidly and exponentially with increasing mass loss from the target in the entire mass region involved in the experiments. Cumming et al. have examined the energy dependence of the slope of this exponential region for a variety of projectiles interacting with copper and have indicated that the slope is a quantitative measure of the excitation energy deposited in the composite system[2]. It is interesting to note that the similar trend have been found in the secondary fast neutron-induced reactions. In the case of irradiation with 40 MeV/nucleon ^{40}Ar ions, the slopes were calculated to be 2.30 ± 0.27 and 2.48 ± 0.18 for the reactions on ^{93}Nb and ^{197}Au targets, respectively. These two values are larger than the relevant values of 1.35 ± 0.06 and 1.32 ± 0.08 obtained from ^{93}Nb and ^{197}Au targets in the case of irradiation with 135 MeV/nucleon ^{12}C ions. It is obvious that the slope of the mass yield distribution is independent of the target species. In contrast to the heavy ion-induced reactions, however the slope or the excitation energy deposited in the composite system is

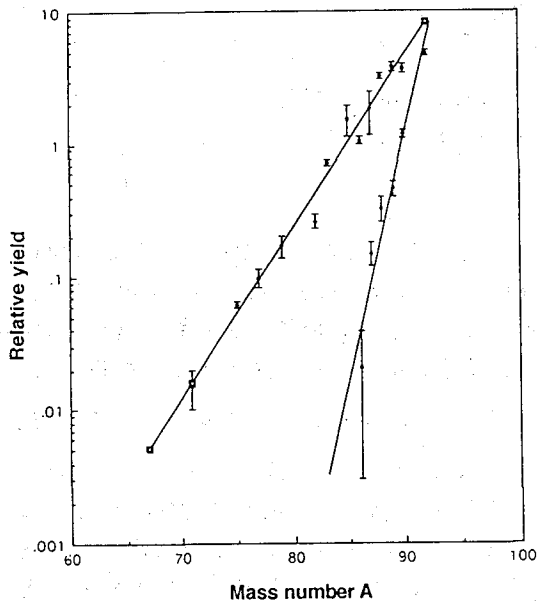


Fig.1 The mass yield distributions for the reactions on ^{93}Nb with the secondary neutrons from the irradiations with 135 MeV/nucleon ^{12}C (solid circle) and 40 MeV/nucleon ^{40}Ar ions (solid triangle).

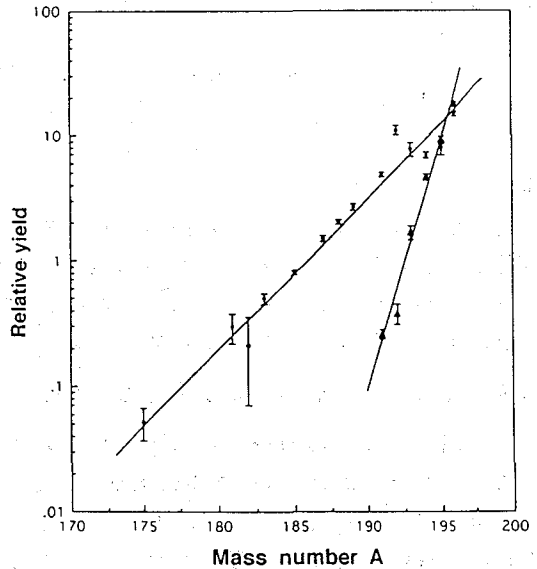


Fig 2 Same as Fig.1 except for the reactions on ^{197}Au .

strongly dependent on the energy per incident nucleon but not on the total energy of the heavy ions (about 1.6 GeV for both ^{12}C and ^{40}Ar ions in this work).

In the irradiation with 135 MeV/nucleon ^{12}C ions, the lightest nuclides found in the experiment are ^{71}As and ^{175}Hf from the ^{93}Nb and ^{197}Au targets activated by secondary neutrons, respectively. Therefore up to 23 nucleons were removed from the composite systems. Thus we can draw the conclusion that a significant fraction of the secondary neutrons has the energy of larger than 220 MeV, which is much larger than the value of 40 MeV reported in previous work [1].

References

- 1) Nakajima, S., Nakanishi, N., Fujita, S., Matsumoto, H., Tanaka, K., and Shikata, T.: RIKEN Accel. Prog. Rep., 26, 183 (1992).
- 2) Cumming, J. B., Haustein, P. E., Ruth, T. J., and Virtés, G.J.: Phys. Rev. C, 17, 1632 (1978)

* On leave from the Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou, China.

(京大・化研*、東北大・理**、ATOMKI Hungary***)

向山毅*、○鍛冶東海**、László Sarkadi***

序

荷電粒子によるイオン化断面積 (σ) の研究は、広く検討されてきている。この現象の理論的検討に際し、electronic relativistic effect, Coulomb-deflection effect, binding-energy effect, polarization effect等を考慮している。入射粒子を狭義の素粒子に限ると、陽子、反陽子に関する研究は一応ある。 π^- 粒子に関しては、ターゲットを銅にした研究はMartir et al.¹⁾ によってなされている。しかし μ^\pm 粒子に関してはない。そこで我々は前記した種々のeffectを考慮して入射粒子として μ^\pm 粒子、 π^\pm 粒子、ターゲットとして銀と金をとりあげ、K殻の電離断面積 (σ_K) を計算し、前記した種々のeffectがどの様に寄与しているかを検討した。なおこれらを検討する事は、これらの粒子の物質への捕獲の機構の根幹にも関わる問題である。この目的の為にPWBAに前記したeffectを考慮した理論式²⁾に基づいて計算した。

結果と考察

μ^\pm 粒子によるK殻電離断面積のデータは銅についてCC¹⁾のみがある。Fig. 1に μ^\pm 粒子、 π^\pm 粒子の銅についてのK殻電離断面積の結果を示した。なお比較の為CCのデータも併せて示した。図中solid curveはCPSSR²⁾; dashed curveはPSSR²⁾; dot curveはCC; dot-dashed curveはRutherford trajectory²⁾を考慮したCCである。なおFig. 1で示しているCCは σ^{CC}/σ^{SCA} である。この図から分かる様に、 μ^- 粒子の場合の σ_K はPWBAの σ_K より大きい、一方 μ^+ 粒子の場合は、この逆である。この理由はbinding energy effectで説明できる。Coulomb-deflection effectは、このエネルギー領域で大きく、従ってこの効果を考慮したCPSSRの σ_K にそれが現れている。Fig. 2にエネルギー領域が1~10MeVのときの銀に対する μ^\pm 粒子、 π^\pm 粒子の σ_K を示す。またFig. 3にエネルギー領域が1~20MeVのときの金に対する μ^\pm 粒子、 π^\pm 粒子の σ_K を示す。銀、金いずれの場合でも、低いエネルギー領域では、負の入射粒子の場合の方が σ_K が大きい。これは、Coulomb-deflectionとbinding-energy effectの為である。高いエネルギー領域でも負の入射粒子の場合の方がやや大きい。これはこのエネルギー領域では、Coulomb-deflection effectが無視できる程小さい。従って、polarization effectが効いてくるからである。polarization effectは正の入射粒子の場合 σ_K が大きくなり、負の入射粒子の場合は σ_K が小さくなるからである。Fig. 4に μ^\pm 粒子の銀と金の σ_K を、縦軸を σ_K^-/σ_K^+ で示した。 π^\pm 粒子の場合はCoulomb-deflection effectが μ^\pm 粒子に較べて小さい。 π^\pm 粒子の場合、Fig. 3の様に表示した場合より少し小さい。なおFig. 2とFig. 3より分かる様に σ_K はエネルギー領域が1~10MeVの領域では銀は 10^{-23} cm²のオーダーである。金は1~20MeVの領域では 10^{-24} cm²のオーダーである。

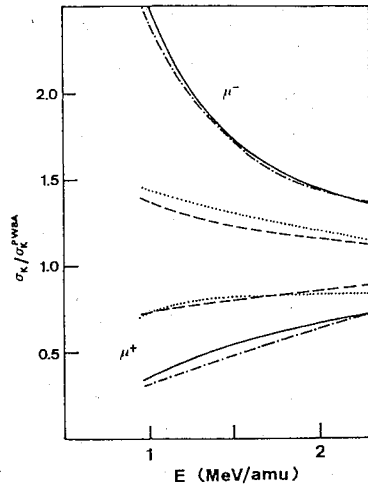


Fig. 1. Copper K-shell ionization cross sections by muons as a function of projectile energy. The cross sections are expressed as the ratios to the first-order Born cross section.

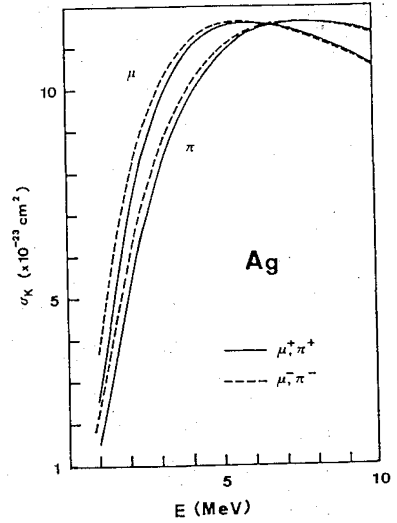


Fig. 2. Silver K-shell ionization cross sections by muons and pions as a function of projectile energy.

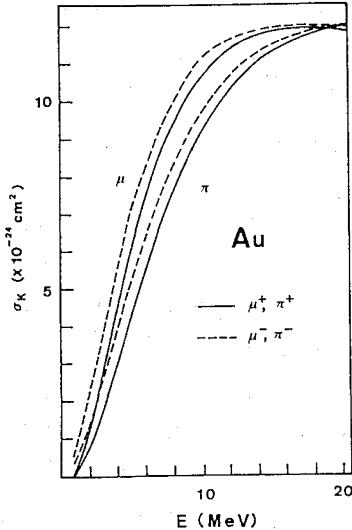


Fig. 3. Gold K-shell ionization cross sections by muons and pions as a function of projectile energy.

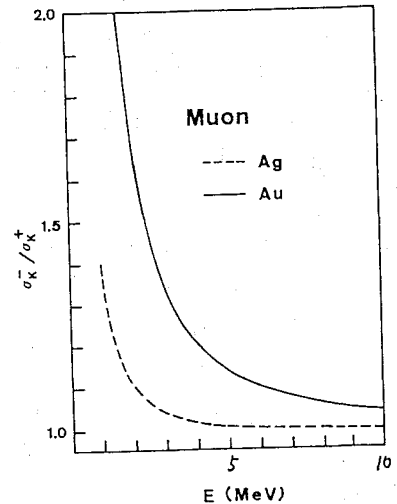


Fig. 4. K-shell ionization cross section ratios for negative and positive muons on silver and gold as a function of projectile energy.

References

- 1) M. H. Martir, A. L. Ford, J. F. Reading, R. L. Becker, J. Phys. B15, 1729 (1982).
- 2) L. Sarkadi, T. Mukoyama, Phys. Rev. A42, 3878 (1990).

K-SHELL IONIZATION OF ATOMS BY MESONS

Takeshi Mukoyama*, Harumi Kaji***, László Sarkadi***, Institute for Chemical Research Kyoto University*, Department of Chemistry Tohoku University**, ATOMKI Hungary***

The K-shell ionization cross sections by negatively- and positively-charged muons and pions have been calculated in the plane-wave Born approximation. The corrections for the electronic relativistic effect, the Coulomb-deflection effect, the binding-energy effect, and the polarization effect are taken into account. The dependence of the K-shell ionization cross sections on the sign of the projectile is studied.

1. 緒言

発光デバイス材料として注目を集めているポーラスシリコンの研究¹は最近活発に行われているがその微細構造についてはまだ明らかにされていない。我々は前回、陽電子消滅寿命及びドプラー拡がり法によりポーラスシリコン中のポジトロニウムを測定し、この方法がポーラスシリコンの微少孔評価に有効であることを報告した²。今回、陽極化成時の電流密度及びHF濃度を変化させて作成した試料の測定結果を報告する。また低温でのポジトロニウムの挙動についても報告する

2. 実験

出発材料として面方位(100)、比抵抗1~2Ωcm、ボロン添加シリコンウエハー(径3")を用い、裏面にアルミを蒸着したウエハーを陽極とし、白金電極を陰極としてHF溶液中で陽極化成を行った。化成条件により得られるポーラス層は図1に示すように3グループに分けられる。領域1ではポーラス層が基板に固着し、ひびのない滑らかな表面を示すが、領域2ではμmオーダーのひびわれがあり、基板に密着していない。領域3は電界研磨の領域でポーラス層は形成されない。本実験には矢印で示した領域の試料を1×2cm²に切断して用いた。陽電子寿命測定は1対のBaF₂検出器によるfast-fastコインシデンス法(分解能210ps)により、ドプラー拡がり高分解能半導体検出器(分解能1.07keV)により測定した。低温での温度依存性(12Kより300K)を10⁻⁷Torrの真空中で測定した。

3. 結果及び考察

図2に長寿命成分(τ_2, τ_3)へのHF濃度の影響を示す。HF濃度の増加にともない、 τ_2, τ_3 は長くなった。図3に多孔度と寿命の関係を示す。 τ_1 (バルクでの消滅)は変化しないが、 τ_2, τ_3 は多孔度の増加に従い短くなっている。ポジトロニウムの寿命から微少孔の径を計算する式³が提案されているが、本実験結果からポジトロニウム形成にはポア表面が影響していることが考えられるので単純にポア径は算出できない。12Kから300KまでのSパラメーターの温度依存性は温度の低下にともないSパラメーターが減少した(図4)。これよりパラポジトロニウムの生成率が推定され、ポア表面構造の理解の一助となることが期待できる。

参考文献

- 1 L.T.Canhan : Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990)
- 2 井田、伊東ほか : 第36回放射化学討論会予稿集 八王子(1992) p 158
- 3 M.Eldrup : Chem. Phys., 63, 51 (1981).

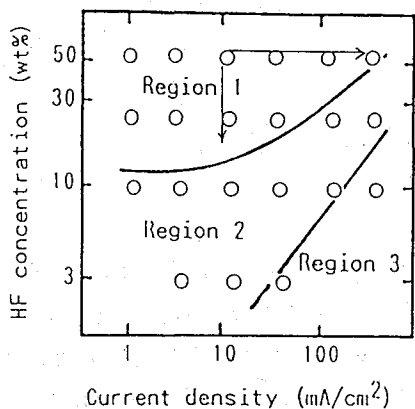


Fig. 1: Three groups of anodization condition.

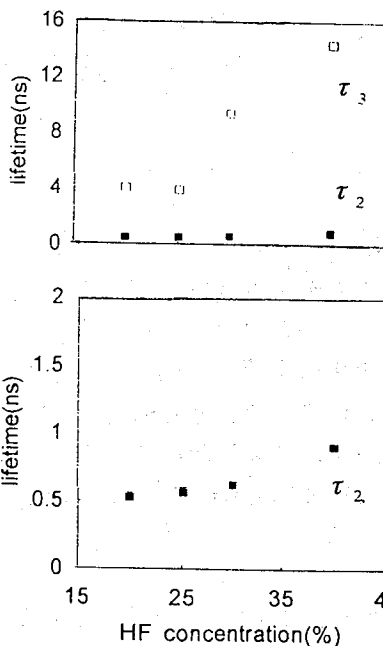


Fig. 2: Lifetime vs. HF concentration.

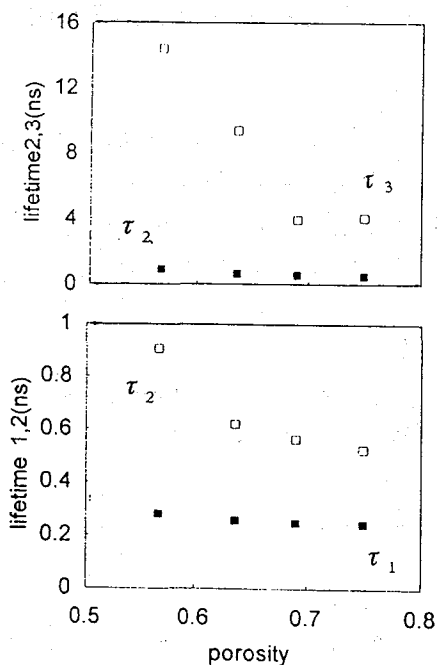


Fig.3 Lifetime components 1,2 and 3 vs. porosity.

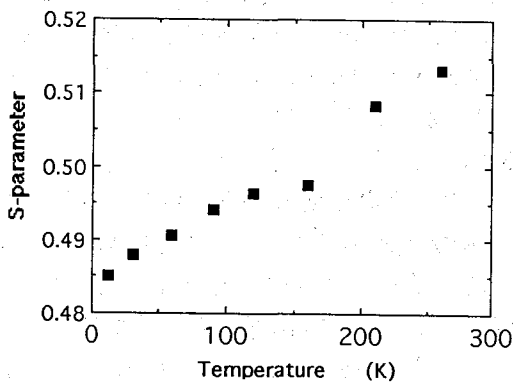


Fig.4: Temperature dependence for S-parameter of Porous Silicon

POSITRONIUM FORMATION IN POROUS SILICON

Yoshiko ITOH, The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN)

Hideoki MURAKAMI, Tokyo Gakugei University

Akira KINOSHITA, Tokyo Denki University

Characterization of porous silicon was performed by means of positron annihilation measurements. Positronium formation in the porous silicon gives much information on the microstructure of porous silicon made by different anodization condition such as HF concentrations and current density.

(北里大衛生¹、理研²)○小林貴之¹、野崎正¹、矢野倉実²、荒谷美智²はじめに

ガラスはH₂OやD₂O中で加熱すると表面のNaがH、Dで置換されることが以前より知られている。このガラス小片を用いてH<->D交換やH->陽イオン逆置換を測定することにより環境中の水蒸気や陽イオンをモニターできないかと我々は以前より考えている。本発表ではいままでに基礎研究としておこなった、1.ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)測定による数種のガラスチップに対する種々の条件下におけるD<->H交換について、2.RBS(Rutherford Back Scattering)とRIトレーサ測定によるH->陽イオン逆置換測定について報告する。

実験

使用したガラスは、表1に示す組成の水ガラス、PYREXガラス、まつなみ社製ガラス、いわき社製デッキガラスおよび特注作成したCガラスの5種で、H₂OまたはD₂O中に入れ表1の条件で加熱し、表面付近にある主としてNaをHまたはDで置換し、その後の実験の試料とした。H->D交換は種々の温度において、試料を軽水または重水中に置いたり、LiClやNaBrなどの飽和溶液と平衡にある気相中に置いたり、また高温(200℃以上)の場合にはMgO-Mg(OD)₂やLa₂O₃-La(OD)₃とともに封管中に置いた。

H->陽イオン置換には、ガラス試料を各種濃度(0.1~1mol/dm³)のRbCl、SrCl₂、CsCl、BaCl₂、TlCl中で40℃と90℃に保った後、RBS測定を行なった。また、¹³⁷Csトレーサー法により、低濃度溶液からの取り込み速度を調べた。

ERDA,RBSは理化学研究所RILACのビームコースA1に設置してある、大散乱槽を利用した。ビームは⁴⁰Ar⁸⁺、51MeV、10nAを利用した。ターゲットはビームに対し30°の角度に設置した。検出器は表面障壁型半導体検出器を3個用い、37度に20μmのAlアブソーバを付けてERDAを、47度でRFSを、157度でRBSをそれぞれ測定した。これらの信号はSEIKO EG&G社製MCA-7800でPHA処理した。

Table.1 Composition of Sample Glasses and H₂O Treatment Temperature.

| | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | TiO ₂ | H ₂ O treatment temp.°C |
|-----------------|------------------|-------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------------------|---------------------------------------|
| Sodium Silicate | 75.01 | 24.05 | 0.008 | 0.019 | 0.007 | 0.004 | 0.002 | 0.021 | 50 |
| PYREX | 80.9 | 4 | | 2.3 | 0.03 | 12.7 | | | 130 |
| Matsunami's | 72 | 1.3 | 8 | 2 | | 0.7 | | | 130 |
| IWAKI's | | | | | | | | | 130 |
| C | 72 | | 20 | 6 | 2 | | | | 130 |

結果・結論

1. PYREXガラスではH->D交換は、置換速度が遅く飽和置換量も少ないが再現性が良く、高温(200℃前後)における極低分圧の残存水蒸気の時間積分モニターに利用できる可能性がある。他のガラスでは、置換速度が大きすぎて、測定するまでの期間に変化を受ける可能性が大きかったり、再現性に難点があったりする。Fig. 1にHの一部をDに置換したサンプルのERDAスペクトルの一例を示す。

2. ガラスの種類により、取り込みやすいイオンは異なる可能性が大きい。いわきガラスとCガラスがとくにCsに対して置換量も多く再現性もよいが、温度の影響も顕著である。

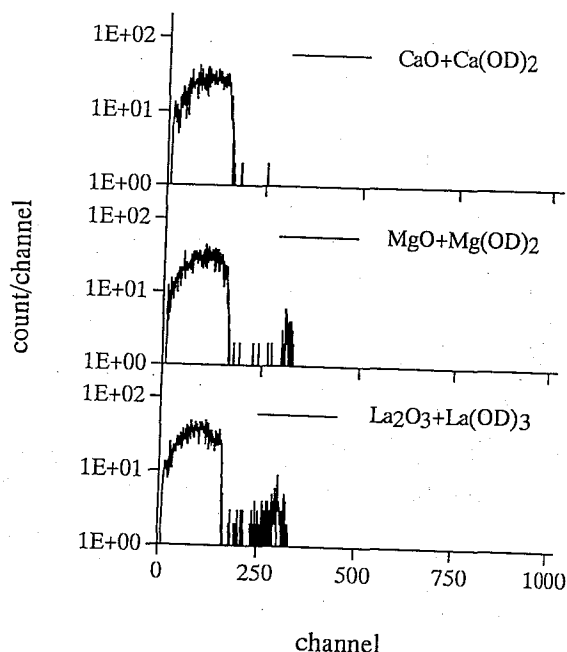


Fig. 1 ERDA Spectrum for D for H Substitution.
sample: H₂O treated PYREX Glass
D for H substitution : Kept with the oxide-hydroxides mixture in a sealed tube for 6h at 200°C.

Ion Beam Analysis and RI Tracer Method for the Observation of Cation Exchange in Glass Surface Layers.

Takayuki KOBAYASHI, Tadashi NOZAKI, School of Hygienic Sciences, Kitasato Univ.,
Minoru YANOKURA, Michi ARATANI, RIKEN.

Metallic ions in surface layers of various glasses were replaced by H or D in hot water. The H-D exchange and H(D)-by-cation replacement in these surface layers were studied by ERDA and RBS, respectively, under various conditions, in order to examine the possibility of the monitoring of moisture and cations in soils.

For the latter study, RI tracer method was also used. PYREX glass gave well reproducible results in the H-D exchange, and can possibly be used for a sensitive monitoring of H₂O vapor at elevated temperatures.

(北里大学衛生学部)

○武井 誠、 野崎 正

小林 貴之、 佐治 有紀子

【はじめに】

$^{42}\text{Ar}-^{42}\text{K}$ ジェネレーターから得られる ^{42}K は、完全に無担体、無塩状態であるため、これを用いて極低濃度カリウムの同位体希釈定量法が可能になると考えられる。半導体工業などで必要な超純水中に含まれるカリウムをクラウンエーテル—ピクリン酸—クロロフォルム抽出により濃縮し、 ^{42}K をトレーサーとして用いて濃縮収率を求め、原子吸光法を適用して、分析感度と信頼度の向上を計ることが本研究の目的である。

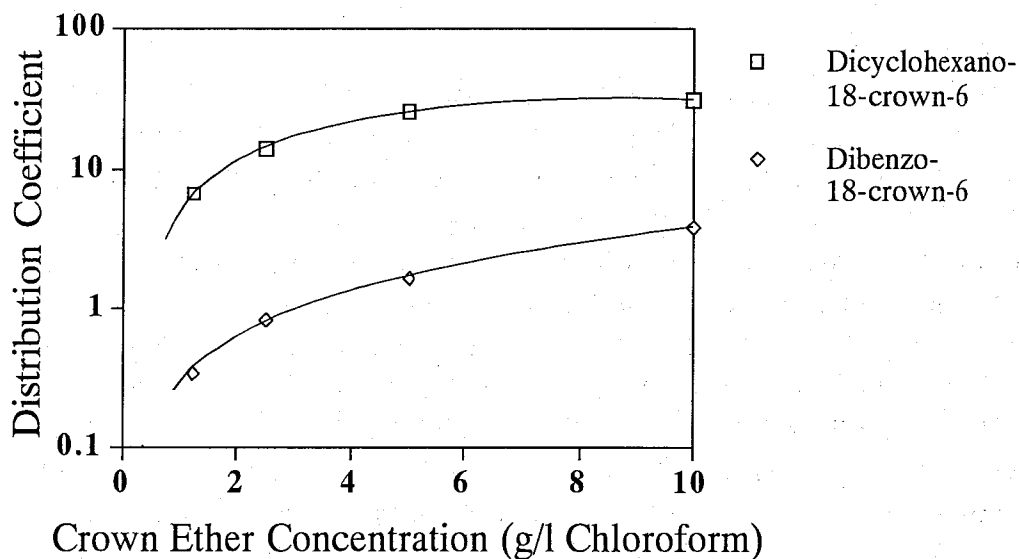
【実験】

まず、 ^{42}K の適した測定法について検出器を比較検討した。超純水製造装置から得られる比抵抗 $17\text{M}\Omega\text{cm}$ の水を主な試料とした。クラウンエーテルは、Dicyclohexano-18-Crown-6-Ether (東京化成工業株式会社) と、Dibenzo-18-Crown-6-Ether (Aldrich Chemical Company) を主に用い、陰イオン源としてピクリン酸リチウムを加えて、クロロフォルムに抽出し、塩酸に逆抽出することにした。また、試薬などからのカリウムの混入を防ぐため、本実験と同種の溶媒抽出または蒸留により、これらの試薬を精製した。おのおのの試薬の濃度や量を変化させて、最適の濃縮条件を探した。

【結果と考察】

今回の測定は井戸型NaIシンチレーションカウンターで行ったが、これを用いた ^{42}K の測定は γ 線 (1.97MeV, 18%) だけではなくて、高エネルギー β 線 (3.6MeV, 81%; 1.5MeV, 18%) をも測定することによって、比較的高感度で行え、しかも簡単かつ非破壊で行える。また、液体シンチレーションカウンターでの ^{42}K の測定は検出効率がほぼ100%だがピクリン酸リチウムによるクエンチングがある。しかし、これは試料が酸性水溶液のときに少量の垂鉛末を加えて常温で3分間振ることにより、簡単に除去できた。そして、2種の測定法の検出効率を求めてあるため補正は常に可能である (液体シンチレーション/井戸型NaIシンチレーション=2.6 (試料0.2ml) ~3.6 (試料2.0ml))。1リットルの水にたいし、ピクリン酸リチウムを0.5gの割合で加え、クラウンエーテル1wt%を含むクロロフォルム50mlで抽出して、1N塩酸4mlへ逆抽出すると、40%の回収率が得られた (100倍濃縮)。分配計数は正抽出では27、逆抽出では0.036であった。また、Fig.1より、分配計数は正抽出では、Dibenzo-18-Crown-6-EtherよりもDicyclohexano-18-Crown-6-Etherのほうが高かった。逆抽出ではともに0.03であった。しかし、再現性にはまだ若干の問題が残っている。

ジェネレーターから得られる完全に無担体、無塩状態の ^{42}K のおかげで簡単に濃縮収率を求めることができた。今後はこの操作により、超純水以外でも濃度の低いものへの測定が可能と思われる。



Aq. to Org. Volume Ratio = 1 : 1

Anion Source : Lithium Picrate , 0.5g/l in Aq. Phase

Fig.1 Distribution Coefficient

Utilization of ^{42}Ar - ^{42}K Generator for the Analysis of Potassium in Ultra-pure Water

Makoto TAKEI, Tadasu NOZAKI, Takayuki KOBAYASI, Yukiko SAZI, School of Hygienic Sciences, Kitasato Univ.,

^{42}K obtained from a ^{42}Ar - ^{42}K generator is salt- and carrier-free, and is useful as the tracer in isotope dilution analysis of potassium. Fundamental data concerning the crown ether solvent extraction of potassium were measured by the use of the ^{42}K , in order to utilize the extraction for the elevation of sensitivity of potassium analysis in ultra-pure water with the aid of recovery measurement also by the ^{42}K . Concentration of potassium to 100 times has been realized by the extraction and back-extraction into hydrochloric acid.

(静岡大理・東北大金研) ○菅沼 英夫・佐藤 伊佐務

【緒言】

今までにイオン強度が1のメタノール/水混合溶媒中における Am^{3+} と Cl^- との間の生成定数が求められている。その β_1 値は溶液中のメタノール溶媒のモル分率 (MF) が0から約0.1まではMFの増加につれてわずかに減少を続け、その後は測定したMF=約0.4まで増加し続けた。このことはMF=約0.1までは溶媒分子で隔てられた Am^{3+} と Cl^- のイオン対 (solvent-separated ion-pair) 間に、水分子より大きいメタノール分子がいくらか入っていくことにより両イオン間の距離が大きくなり、その結果 β_1 値がわずかに小さくなっていったと考えられる。メタノールは水よりアクセプター数 (AN) および双極子モーメントが小さい。そのために Cl^- とメタノール間の相互作用は水のものに較べ小さいと考えられる。MF=0.1以上では前に述べた性質と混合溶媒中でメタノールのモル分率が高くなるにつれて溶媒の濃度が小さくなるために、 Am^{3+} と Cl^- の間からより弱く溶媒和しているメタノールが押しだされ、両イオンの間に残った溶媒和分子を両イオンが共有するイオン対 (solvent-shared ion-pair) 化学種が増えていったために β_1 値が大きくなっていったと考えられる。

本研究では水より電子対供与性が強く、メタノールより受容性が小さく、またメタノールより双極子モーメントが大きいと思われるDMSO (信頼できる明確な数値がない) を用いて Am^{3+} と Cl^- との間の生成定数を調べた。そしてその結果を既に得られているメタノール/水混合溶媒中の Am^{3+} と Cl^- の β_1 値及びDMSO/水混合溶媒中の Eu^{3+} と Cl^- の β_1 値と比較することも目的にして研究が行われた。

【実験】

トレーサ濃度の ^{241}Am を含んだ1M (H, Na) (Cl , ClO_4) のDMSOと水の混合溶媒溶液中の Am^{3+} と Cl^- との間の生成定数を温度制御された条件下でHDEHP-トルエンを用いた逆抽出法により求めた。

【結果と考察】

DMSOのモル分率が異なる11種類の混合溶媒溶液系において、 Cl^- と ClO_4^- 濃度以外DMSOのモル分率、イオン強度、水素イオン濃度および温度一定の条件で Cl^- 濃度を変化させたときのアメリカシウム (Am) の分配比 (D) の変動を調べた。その結果を図1に示した。溶媒中のDMSOのモル分率が0.055以上において、溶液中の Cl^- のモル分率 ($[\text{Cl}^-] / \{ [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}_4^-] \}$) の増大につれてアメリカシウムの分配比は増加した。このような現象は溶媒が水だけの溶液中では一般的に見られない。溶液中にアメリカシウムの化学種として Am^{3+} とイオン対化学種の AmCl^{2+} と AmClO_4^{2+} が存在して、また抽出化学種がいつも $\text{Am}(\text{DEHP} \cdot \text{HDEHP})_3$ であると仮定して、 AmCl^{2+} と AmClO_4^{2+} の生成定数を

β_1 と γ_1 としそれらの値を求めた。その結果を図2にプロットしてある。ここで生成定数は定義上では負の値はないが、ここではアメリシウム³⁺の分配挙動に基づく算術上の数値を意味する。

DMSO/水混合溶媒中におけるEuCl²⁺の β_1 値はDMSOのモル分率が大きくなると減少する傾向を示したが負の値をとらなかった。一方、AmCl¹⁻の場合は同じようにDMSOのモル分率増加にともない同様に β_1 値は減少を示し、DMSOのモル分率が0.055以上では負の値を示した。このことはEu³⁺よりAm³⁺の方がイオン半径が大きいためにClO₄⁻との相互作用が大きくなったと考えられる。しかしより厳密な議論をするには溶媒も化学種であるという観点からする必要がある。

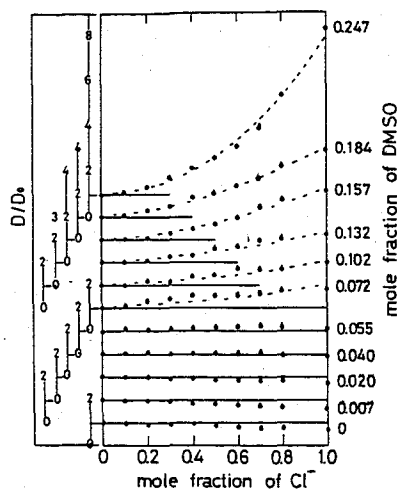


Fig.1 D/D_0 vs. mole fraction of Cl^- . D_0 is the distribution ratio in the absence of Cl^- .

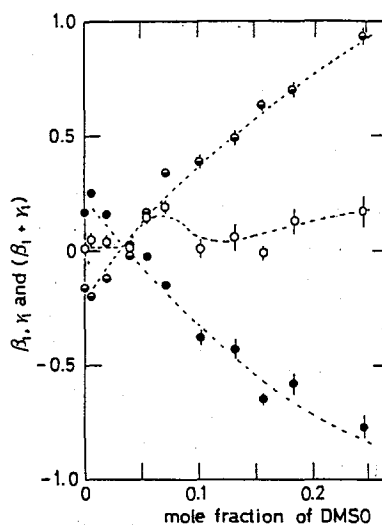


Fig.2 The values of β_1 (●), γ_1 (●), and $(\beta_1 + \gamma_1)$ (○) vs. the mole fraction of DMSO in bulk.

STUDIES ON THE STABILITY CONSTANTS BETWEEN Am³⁺ AND F⁻ IN MIXED (DMSO + H₂O) SOLVENTS

Hideo SUGANUMA, Faculty of Science, Shizuoka University

Isamu SATOH, Institute for Materials Research, Tohoku University

The stability constants for the formation of AmCl²⁺ were determined in DMSO/H₂O solvent mixtures using the solvent extraction technique. The value (β_1) of AmCl²⁺ decreases with an increase in the mole fraction of DMSO and shows negative in arithmetic in the region of ≥ 0.055 mole fraction of DMSO.

2P08

$[\alpha-^{32}\text{P}]$ ヌクレオシドトリホスフェートの合成

(原研) ○三浦文徳・松岡弘充

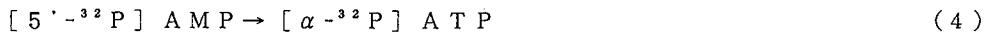
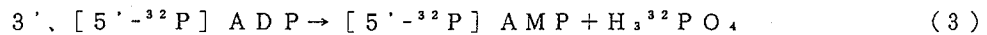
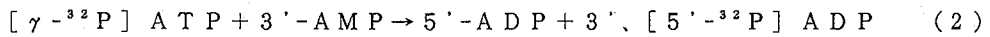
(ハンガリー同位体研) T. Horster

【はじめに】

現在、医学・生化学の分野における世界の趨勢として、遺伝子解析が広範に行われている。遺伝子の重要性は広く理解されているが、その本質は大部分が未知のままであり、今後多くの研究者が遺伝子に関する研究に取り組んでいくと予想される。その遺伝子解析の手法における不可欠な試薬が ^{32}P 標識ヌクレオチドであるが、そのすべては国外から供給されている。今回、原研製の ^{32}P 正リン酸を原料に、酵素反応により、数種の ^{32}P 標識ヌクレオチドを合成したので、この結果を報告する。

【実験】

^{32}P 正リン酸は原研製の無担体のものを使用した。各種酵素はベーリンガー・マンハイム山之内社製のものを使用した。



(1)式は、生体内の解糖系におけるATP合成を利用したものである。ここで合成された $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ が各種の $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]$ ヌクレオシドトリホスフェートの原料である。(2)～(4)式は $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ の反応式であるが、その他のヌクレオシドトリホスフェートは(2)式左辺の3'-AMPを対応するヌクレオシドモノホスフェートにすることで合成される。(2)～(4)式の各反応は連続的に同一の反応容器内で行われ、それぞれpHを合わせた後一定時間室温で静置した。得られた $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]$ ヌクレオシドトリホスフェートの安定度をTLCにより確認した。また、標識位置は、 $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ と $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ を用い、酵素反応により確認した。

【結果と考察】

$[\gamma\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ は90%以上の収率で得られた。各種の $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]$ ヌクレオシドトリホスフェートは、 $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ を基準にして、80%以上の収率で得られた。反応自体はほぼ完全に進行している。しかし、生成物が精製の段階で使うガラス器具に吸着してしまうため、結果として収率が低下してしまった。

得られた $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}$ 、 $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}] \text{GTP}$ そして $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}] \text{dCTP}$ の安定度を調べた結果をFig. 1に示す。それぞれ、室温とフリーザー内に保管したものを比較として示してある。明らかにフリーザー内に保管した方が安定度が高く、フリーザー内に保管

しておけばかなり日数が経過しても使用に差し支えないことが確認された。

^{32}P による標識位置は、合成した $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ と $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ を用いて酵素反応により確認した。結果はTable. 1に示す通りである。95%以上が正しい位置に標識されていることが確認された。

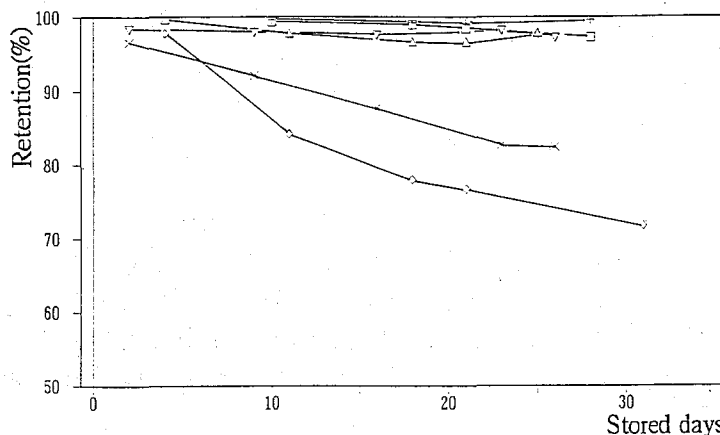


Fig.1. Stability of [^{32}P]nucleoside triphosphates

□ $\gamma\text{-ATP (R.T.)}$ + $\gamma\text{-ATP (-20}^\circ\text{C)}$ ◇ $\alpha\text{-GTP (R.T.)}$
 △ $\alpha\text{-GTP (-20}^\circ\text{C)}$ × $\alpha\text{-dCTP (R.T.)}$ ▽ $\alpha\text{-dCTP (-20}^\circ\text{C)}$

Table 1. Check for labeling position of [$\gamma\text{-}^{32}\text{P}$]ATP and [$\alpha\text{-}^{32}\text{P}$]ATP

| Sample | Enzyme used | Percent of activity of | | | | | |
|---|----------------|------------------------|-----|------|-------------------------|----------------------------|--------|
| | | ATP | ADP | AMP | H_3PO_4 | Glucose 6- ^{32}P | Others |
| $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ | None | 99.2 | | | 0.6 | | 0.2 |
| $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ | Hexokinase(HK) | 0.7 | | | | 91.9 | 7.4 |
| $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ | None | 96.4 | 3.6 | | | | |
| $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ | HK | | 100 | | | | |
| $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ | HK, Apyrase | 1.7 | | 98.3 | | | |

References

- 1) F. Timothy et al., Biochim. Biophys. Acta, 526 (1979) 11-31

SYNTHESIS OF [$\alpha\text{-}^{32}\text{P}$]NUCLEOSIDE TRIPHOSPHATES

Fuminori MIURA, Hiromitsu MATSUOKA, Japan Atomic Energy Research Institute

Tibor HORSTER, Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences

$[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{Nucleoside triphosphates}$ were synthesized from [^{32}P]phosphoric acid by enzymatic method. The labeling positions of $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ and $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ were checked by treatment with hexokinase and apyrase. The α -labeling of the $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ and γ -labeling of the $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ were more than 99%. The stability of obtained $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]\text{Nucleoside triphosphates}$ were checked by TLC.

2P09

トリチウムの綿繊維に対する吸着と脱離

(東大アイソトープ総合セ) ○野川憲夫、巻出義紘

〔はじめに〕

トリチウム水を取扱う実験室に置かれたスマヤろ紙、あるいはトリチウム水をろ過した後水洗したセルロースろ紙などは、液体シンチレーションカウンタ(LSC)で測定すると高い値を示す場合がある。これはトリチウムがセルロース等に吸着されることを示しており、空気中および水中におけるトリチウムの綿ガーゼへの吸着と脱離について、他の材質と比較しつつ放射線管理の観点から調べた。

〔実験〕

トリチウム水を取扱う実験室に巾30cm長さ2mのガーゼ(日本薬局方、タイプI)を吊るした。適宜回収したガーゼは水、湯又は0.01M H_2SO_4 などで洗浄した。トリチウム吸着量は、毛細管現象を利用した非沸騰法¹⁾(Fig. 1)で洗浄液から水を精製し、低バックグラウンドLSC(アロカ、LSC-LB1)で放射能を測定することにより求めた。放置期間中、 $^3H/^{14}C$ 捕集装置(アロカ、HCM-101)を用いて空気中のトリチウムを捕集し、空気中濃度を求めた。

3cm角のガーゼを、比放射能が42kBq/mlのトリチウム水に3~47日間浸漬した後、ろ紙で水分を吸い取り、空気中に放置した。吸着したトリチウムの空気中での脱離過程は、経時的に、秤量したガーゼをACS-IIシンチレータに入れ、直接LSC(パカード、2000CA/LL)で測定して観察した。水中におけるトリチウムの脱離過程は、ガーゼを水あるいは0.01M H_2SO_4 に浸し、経時的に取り出し、残留放射能を測定して観察した。

〔結果と考察〕

空気中のトリチウム濃度が $6 \sim 15 \times 10^{-6} Bq/cm^3$ の室内に吊るしたガーゼに吸着したトリチウム量をFig. 2に示す。放置期間が25日ぐらいまで、ほぼ直線的に増加した。放射性超微粒子用ロープレッシャ

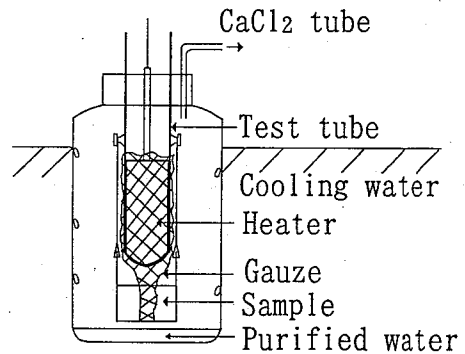


Fig.1 Sub-boiling method

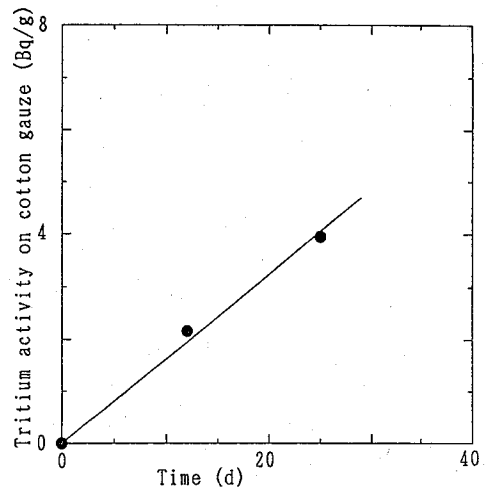


Fig.2 Tritium absorbed on cotton gauze placed in a tritium handling room

インパクトを用いて浮遊粒子を捕集すると、トリチウムを吸着していることが明らかになった。ガーゼには浮遊粒子が付着しており、ガーゼのトリチウムには、気体からの吸着以外に浮遊粒子に吸着したトリチウムも含まれていると考えられる。実験室内空気中のトリチウム水濃度は、告示別表第一で定められている $7 \times 10^{-1} \text{Bq/cm}^3$ の濃度限度の約 10^{-5} であり、トリチウムの吸着量から考えると、ガーゼは高感度のトリチウムモニタとして使える可能性が示された。

ガーゼ、綿布、絹布およびポリエステル布をトリチウム水に3日間浸漬した後、空気中で8時間風乾し測定したトリチウム吸着量は、それぞれ86、60、54、3.7 Bq/g となり、吸着量の最も多いのはガーゼであり、最も少ないのはポリエステル布であった。ガーゼを空気中に放置している間のトリチウムの脱離過程を Fig. 3 に示す。空気中でトリチウムは緩やかに脱離した。

トリチウム水に47日間浸漬した後4日間空気中に放置したガーゼに吸着しているトリチウムは、22時間の浸漬で、水中ではほとんど脱離しないのに対し、0.01M H_2SO_4 では約70%が脱離した。ガーゼを湯(60°C、80°C)又は0.01M H_2SO_4 (60°C) に入れ、経時的に取り出して測定した結果を Fig. 4 に示す。トリチウムは、湯より加熱した0.01M H_2SO_4 中の方がより速く脱離した。また、吸着したトリチウムには、容易に脱離する成分と極めて脱離しにくい成分があることが明らかになった。

1) 野川、巻出 第30回理工学における同位元素研究発表会(東京)14p-3-4 (1993)

ABSORPTION AND DESORPTION BEHAVIOR OF TRITIUM ON COTTON GAUZE

Norio NOGAWA and Yoshihiro MAKIDE

Radioisotope Center, The University of Tokyo

Absorption and desorption of tritium on cotton gauze in the air and water were investigated. Absorbed tritium on cotton gauze was dissolved by treating with hot water or hot 0.01M H_2SO_4 . Water sample purified by sub-boiling method was measured with a low background LSC for tritium analysis. Absorbed tritium on the cotton gauze hung in a tritium handling room at $6 \sim 15 \times 10^{-6} \text{Bq/cm}^3$ level increased linearly for 25 days.

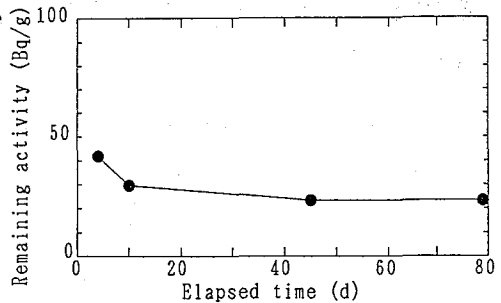


Fig. 3 Change of tritium on cotton gauze placed in the open air

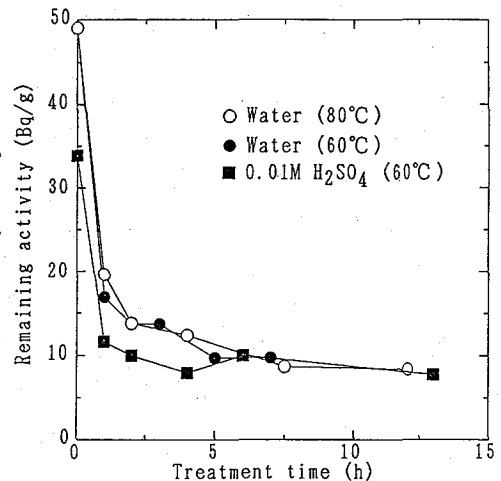


Fig. 4 Change of remaining tritium on cotton gauze with decontamination processes

(静岡大・理) ○長谷川罔彦, 菅沼英夫, 吉岡潤江, 波多江一八郎

【緒言】

静岡県下における深井戸からの地下水を対象として、ラドン含有量の変動を考慮することにより地震予知に役立たせようという動機で、1980年から本研究を開始し、現在まで引きつづき行なっている。ラドン含有量の変動を調べる場合には、ラドンの供給源である帯水層そのものが重要な要因となる。静岡県東部地域のように親核種ラジウムの少ない塩基性岩石よりも比較的ラジウムの多い微粒の粘土質堆積層の発達している西部地域のほうがラドンの供給量がおおくなる。ラドンの溶出量を決定する要因としては帯水層の性質であり、またもう一つは、ラドンのキャリアである地下水の移動の様子である。しかし、地下水の様態そのものも、季節的な雨水の影響などが相互に作用してその解析には困難を要する。

今回は、地下水中の化学成分濃度として、1価の陰・陽イオンとして存在する塩化物イオン濃度およびナトリウムイオン濃度とラドン含有量との相互関係について調べた。

【実験】

1981年から1991年の間に静岡県下に分布する48の深井戸から採水した。それぞれの井戸から年平均4~8回程度採水を行ない、地下水中のラドンの含有量と化学成分濃度の定量を行なった。

ラドン (^{222}Rn) 含有量の測定は、IM泉効計 (理研計器製3型) を用いて行なった。またこれと並行して、水温・pH・電導率 (電気電導度, $\mu\text{S}/\text{cm}$) 溶存酸素 (DO, %) および全炭酸 (CO_2) を現場で測定した。化学成分については、ハロゲナイドイオン (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- の定量を、イオン電極を用いたイオン濃度計及びイオンクロマトグラフィ (横河電機IC500) で行なった。

【結果と考察】

前述したように、ラドン含有量と化学成分濃度との相関は、地下水の様態そのものと、帯水層とが大きな要素として考えられる。地下水の様態については、ラドン含有量の季節的变化、すなわち、夏期にラドン量の極大値、一方冬季には極小値を示す源井水が比較的多いことが既にわかっている。このため10年にわたり年回数4~8を平均した値を、ラドン量及び Cl^- イオンおよび Na^+ の濃度の値とし、それらの相関を見ることとした。これまで採水を行なった静岡県下を地図に示すような地質の性質が同じ地域として、6グループ (1. 静岡, 2. 富士山周辺, 3. 西・南伊豆, 4. 大井川・牧の原, 5. 西遠) とし、それぞれの地域におけるラドン含有量とそれぞれのイオンとの相関を調べた。

塩水化の進んだ井戸は、 Cl^- イオン濃度が Na^+ イオン濃度に比べて著しく大きいことがわかったので、この場合のデータは廃棄した。Fig. 1は富士山周辺地域における相関を調べたものであるが、 Cl^- イオン濃度及び Na^+ イオン濃度は、ラドン含有量の増加するのに従って減少することがわ

かった。Fig. 2は、例として西・南伊豆地域におけるものである。他の5地域は、前者とは反対に両イオンの増加に従って増加する傾向にある。これらの相関傾向の原因について報告する。

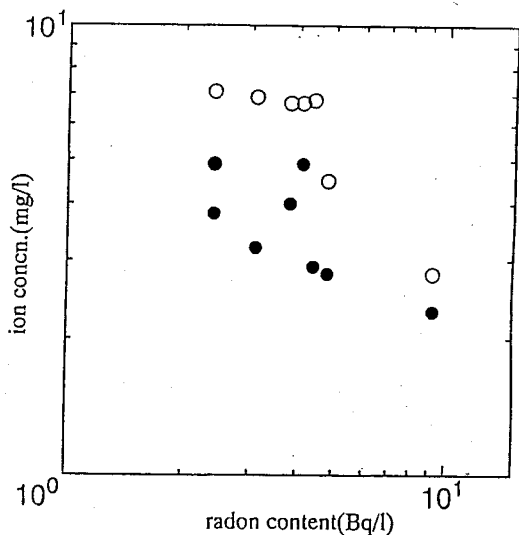


Fig. 1 Dependence of radon content on Na⁺ and Cl⁻ ions at around Fuji district. ○ : Na⁺, ● : Cl⁻

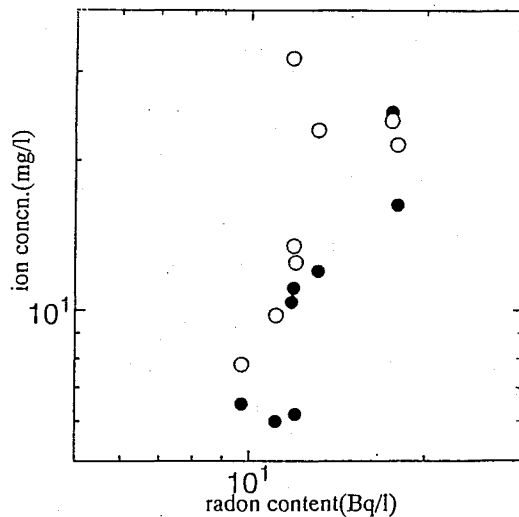


Fig. 2 Dependence of radon content on Na⁺ and Cl⁻ ions at West-South Izu district. ○ : Na⁺, ● : Cl⁻

CORRELATION BETWEEN RADON CONTENT AND THE CONCENTRATION OF CHEMICAL COMPONENT IN THE GROUND WATERS.

Kunihiko HASEGAWA, Hideo SUGANUMA, Hiroe YOSHIOKA, Itsuhachiro HATAE, Faculty of Science, Shizuoka University

Radon content in the ground waters at Shizuoka prefecture has been studying for the earthquake predictions during about past ten years.

Radon content which is responsible for the properties of water zone. Correlation between radon content and the concentrations of sodium and chloride ions have been studied with six districts of the prefecture.

Both radon content and the ions determined might be correlated each other.

