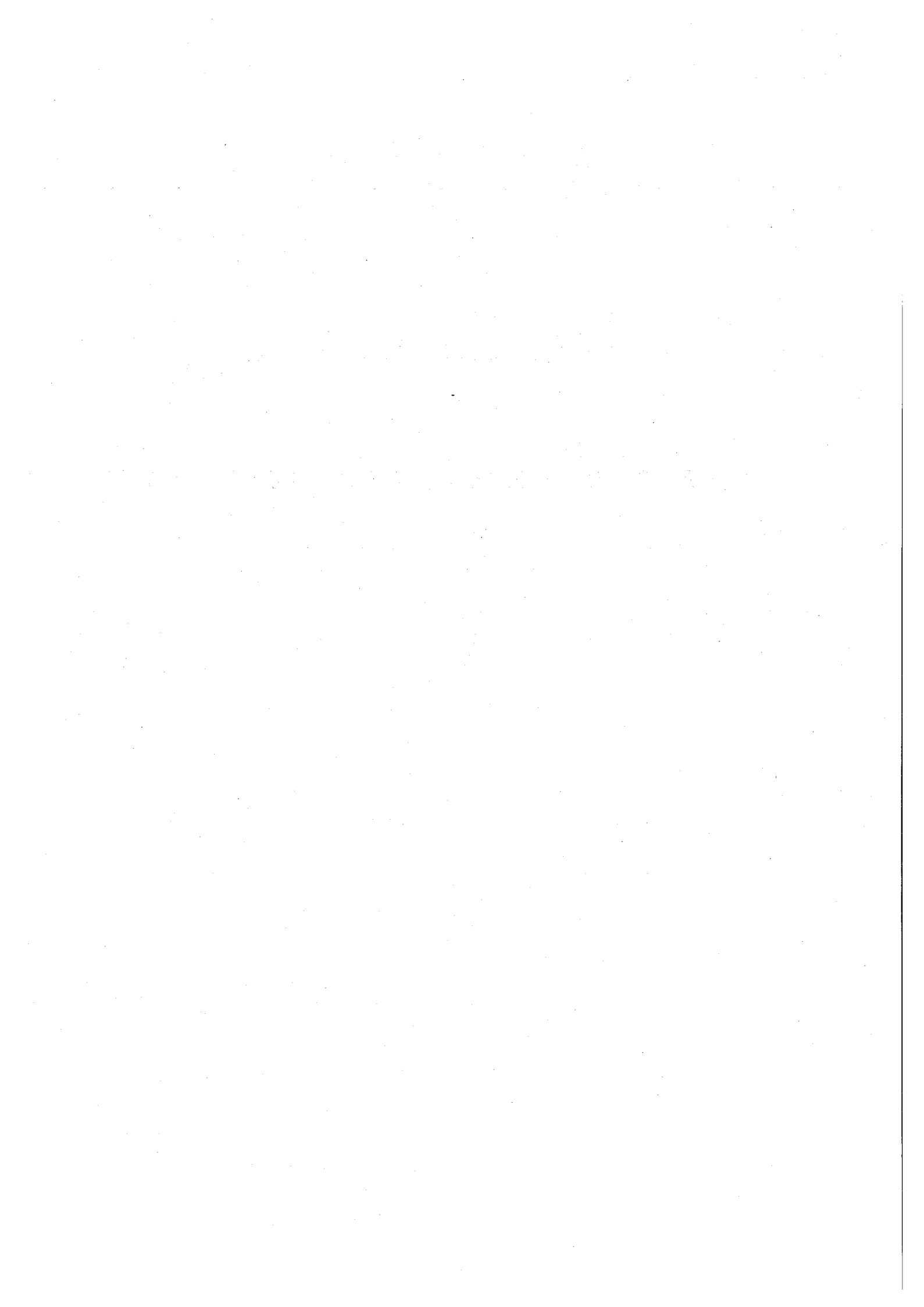


ポスター発表

第3日 9月25日(水)

P会場 3P01~3P60 12:30~14:15



k_0 法に基づく即発 γ 線分析および中性子放射化分析による
底質標準物質の多元素定量

(原研東海)

○松江秀明、米沢伸四郎

【はじめに】 中性子による放射化分析 (NAA) と即発 γ 線分析 (PGA) は、正確さが優れていることや、他の方法では困難な元素の分析が可能であること等から標準物質の調製には不可欠な分析法となっている。 k_0 法は比較標準試料を必要としない NAA の定量法として F. De Corte らによって開発されたが、近年 PGA への適用も研究されている。発表者らはこれまで k_0 -PGA について、27 元素の k_0 係数の測定・評価を行い、中性子スペクトルの影響等の検討を行うとともに各種標準物質の分析に適用してきた。本発表では、新たに有害金属分析用として独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMJ/AIST) で調製された 2 種類の底質試料 (港湾と湖) の k_0 -NAA と -PGA による分析結果を報告する。

【実験】 **k_0 -NAA 法:** 定められた方法によって乾燥させた底質試料約 0.1 g を高純度のポリエチレン袋中にはかりとり、三重封入した。中性子モニターとして Al-Au 合金 (IRMM-530, Au: 0.1%) 0.015 g, Zr 板 (純度 99.7%, 厚さ 0.1 mm) 0.1 g をポリエチレン袋に封入し、中及び長寿命核種測定の場合は試料と同時に、また半減期が分オーダーの短寿命核種測定の場合は、試料とは別に中性子照射をした。分析は測定する核種の半減期に応じ、短寿命、中寿命及び長寿命核種に分けて行った。中性子照射には日本原子力研究所の JRR-4 を使用し、短寿命核種測定の場合は気送管で 10 sec, 中及び長寿命核種測定では TB-パイプで 2 及び 20 min 照射した。 γ 線スペクトル測定には、あらかじめ検出効率とピーク対全計数 (P/T) 比測定によって校正した高純度 Ge 検出器を使用した。得られた γ 線スペクトルを HYPERMET-PC プログラムによって解析し、 k_0 法の解析プログラム KAYZERO/SOLCOI によって元素濃度を定量した。 **k_0 -PGA 法:** 底質試料約 0.3 g を FEP フィルム袋中にはかりとり、日本原子力研究所の JRR-3M 熱中性子ガイドビームの即発 γ 線分析装置を用い、ヘリウム雰囲気中で 20000 ~ 80000 sec 測定を行った。得られた即発 γ 線スペクトルを HYPERMET-PC プログラムによって解析し、既に本装置で測定した k_0 係数を用い、MS-EXCEL によって元素の相対濃度を定量した。

【結果】 k_0 -NAA 法により、短寿命核種測定では Mg, Al, Cl, Ca, Ti, V, Mn が、中寿命核種測定では Na, K, As, Br, La が、そして長寿命核種測定では Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Ba, Cs, Ta, Th 等の合計 22 種類以上の元素が定量できた。既に多くの定量値が報告されている池底質 (NIES No.2) と River Sediment (NIST SRM1645) 標準物質も分析し、定量値の正確さを評価した。その結果、池底質試料の分析結果は、Ca を除き認証値とはその誤差範囲で一致したが、River Sediment の分析結果は認証値より全体的に低めの傾向が見られた。一方、 k_0 -PGA 法では軽元素を中心とした H, B, Si, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Cd 等の 15 元素の定量を行った。 k_0 -PGA 法においても定量値の正確さを評価のために River Sediment の分析を行った結果、分析値は認証値及び参考値と 10% 以下で一致した。さらに、 k_0 -NAA では Al と Mg に関して主成分からの妨害反応補正が必要であった。 k_0 -PGA 法による主成分元素の定量結果からこれらの妨害反応の補正も試みる。

Determination of multielements in reference materials of sediments by k_0 -based neutron activation and prompt gamma-ray analyses

MATSUE, H., YONEZAWA, C..

琵琶湖における湖水・堆積物間隙水および粒子状物質への微量元素の分配

(愛知医大医, 阪大 RI センター¹, 琵琶湖研², 四日市大環境情報³, 京大炉⁴, 名大年代センター⁵) ○小島貞男, 斎藤直¹, 横田喜一郎², 古川路明³, 高田實彌⁴, 小田寛貴⁵, 中村俊夫⁵

1. はじめに

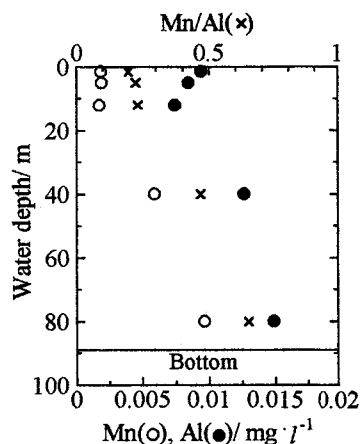
琵琶湖は近畿地方の重要な水源である。琵琶湖における物質の動態を明らかにすることは環境保全からも重要である。特に富栄養化にともなう堆積物中での還元反応によるリン酸などの栄養塩類の再溶出が問題となる¹⁾。本研究では堆積物, 間隙水, 湖水, 懸濁粒子中に存在する鉄, マンガン, ヒ素などの酸化・還元状態により影響を受ける微量元素を定量し, 湖水と粒子状物質間での元素の分配を調べ, それらの動態を明らかにすることを目的としている。今回の発表では主に湖水中懸濁粒子の測定結果について報告する。

2. 実験

琵琶湖北湖3点と南湖1点の定点で湖水を深度別に, また柱状堆積物試料を採取した。試料採取は1995年10月, 1996年2月, 1996年3月に行った。試料の採取に当たっては滋賀県琵琶湖研究所の「はっけん号」を使用した。湖水試料は採取後12時間以内にポアサイズ0.45 μm , 直径47mmのフィルター (Millipore, HVLP04700) を用いて, 吸引ろ過を行った。ろ紙を80°Cで乾燥させ, ポリエチレン袋に封入し, 京大原子炉(KUR)で中性子放射化分析を行った。短寿命核種の測定のためには3MWで2分照射を行い, 照射終了4分後からGe検出器による非破壊 γ 線スペクトロメトリを行った。長寿命核種の測定のためには5MWで40分の照射を行い, 6日後から愛知医大において井戸型Ge検出器を用いて測定を開始した。この測定は現在継続中である。

3. 結果と考察

フィルターに捕集された懸濁粒子からAl, Mn, Naが検出された。南湖のほぼ中央(水深4m)から採取した懸濁粒子試料からはAl, Mn, Naが高濃度で検出され, 南湖では懸濁粒子が多いことがわかった。1995年10月30日に北湖の中央部に近い水深89mの地点から採取された懸濁粒子に含まれるMnとAlを湖水中の濃度として右の図に示した。またMn/Al比も示した。図から湖面から40m位深ではMn, Al濃度は上昇しており, 温度成層が形成されていると考えられる。しかし同時にMn/Al比も上昇していることから, 水深80mにおいてMnは懸濁粒子に捕集されるような化学状態, すなわち酸化状態の雰囲気であることがわかる。1996年3月13日に同じ地点で採取した懸濁物中のMn, Alの含有量およびMn/Al比は水深によらずほぼ一定であった。発表当日は長寿命核種についての結果および他の試料についても報告する予定である。



4. 文献

- 1) 西条八束・三田村緒佐武著「湖沼調査法」講談社 (1995)

Distribution of trace elements at suspended substance-water interface in Lake Biwa

KOJIMA, S., SAITO, T., YOKOTA, K., FURUKAWA, M., TAKADA, J., ODA, H., NAKAMURA, T.

荷電粒子放射化分析によるシリコン半導体中の窒素分析

(KEK¹、ピュアレックス²、住重試験検査³、武蔵大学⁴、NTT⁵、日本アイソトープ協会⁶) ○榎本和義¹、野崎正²、八木宏親³、葉袋佳孝⁴、鹿野弘二⁵、二ツ川章二⁶、斉藤義弘⁶

【はじめに】

半導体をはじめとする各種高純度材料中の軽元素は極微量の存在が品質に大きな影響を与えることがよく知られている。このため、サイクロトロンを用いる軽元素の荷電粒子放射化分析(CPAA)は材料開発および評価にとって非常に重要であるとされている。とくに、CZ シリコンの格子欠陥抑制に対する窒素の添加効果が最近着目されているが、含有濃度が極めて低く、濃度検定方法が確立されていない。このため窒素濃度の校正のための荷電粒子放射化分析の標準化が望まれている。それにもかかわらず、現在 CPAA を実施できる施設が国内に数少ないことから、仁科記念サイクロトロンセンターを標準物質の保証値を決定する際の評価機関の一つとして立ち上げるための準備を行ってきた。初年度は CPAA を行ううえで不可欠な照射チェンバーを製作した後、照射実験を通して、照射、化学分離、測定などの条件を整えてきたので、その結果について報告する。

【実験】

照射施設；日本アイソトープ協会 仁科記念サイクロトロンセンター(岩手県滝沢村)

照射条件；陽子 10 MeV、1 μ A、10 分照射、 $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ 反応を利用

化学操作手順；エッチング→試料粉碎→NaOH による溶解→KMnO₄ による酸化→硫酸(1+3)滴下→LiOH による捕集→Li₂CO₃ 沈殿分離

放射能測定；3 インチ BGO 検出器、同時計数、マルチチャンネルスケーラー

【結果】

照射チェンバーの絶縁性、2 次電子の除去、気密性、ヘリウムガスでの表面冷却などについて最初にテストした。とくに照射電荷量を μC から mC まで変化させ、生成放射能との関係を求めた結果、試料の照射電荷量は精度良く測定できていることを確認した。試料処理に伴う、損失や汚染を極力除くための石製製のピーカー内で試料粉碎、溶解、酸化、炭酸ガス分離までの一連の操作が行えるようにした。測定までの化学操作には 30 分程度かかった。放射性炭素、安定炭素の収率は、再現性はあったが、ともに 70% 弱であった。今後回収率を上げるとともに、処理時間の短縮など実験条件の整備を行う予定である。標準試料と別した測定試料の測定のジオメトリをできるだけ同じくするとともに、検出器の直径が 3 インチのものを使用したため、測定時のジオメトリの補正は不要であった。また、ホウ素の共存は $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ 反応で同じ ^{11}C を生成し妨害となることから、ホウ素の定量についても同時に進める必要があると考えている。

以上のように、仁科記念サイクロトロンセンターでの CPAA が可能になったことから、今後、電子情報技術産業協会 (JEITA) の窒素濃度標準化作業に参加することになっている。

Charged particle activation analysis of nitrogen in silicon

MASUMOTO, K., NOZAKI, T., YAGI, H., MINAI, Y., SHIKANO, K., FUTATSUGAWA, S., SAITO, Y.

ファイバアンプ用ガラス中の炭素の光量子放射化分析

(NTPH 研、東北大核理研*、高エネ研**)

○鹿野弘二、大槻 勤*、結城秀行*、榎本和義**、森 淳、
清水 誠

1. はじめに 希土類イオンをドーピングしたフッ化物ガラス、カルコゲナイドガラスならびにテルライトガラスはレーザあるいは光ファイバ増幅器の良好なホスト材料として期待されている。しかし、ガラス原料中の酸素、炭素などの不純物がガラスの光学特性に影響を与えるため、これら元素の正確な定量が望まれている。これらガラス中の酸素についてはすでに陽子放射化分析の報告例¹⁾があるが、炭素についての報告はなかった。著者らは光量子照射した鉄鋼試料を助燃剤とともに酸素雰囲気下で燃焼し、発生した¹¹C₂O₂を一定流量でカラム中を流れる75%アミノアルコール水溶液に吸収分離するフロー法を提案した²⁾。本研究では、フロー法を¹¹Cの化学分離法とするガラス中の炭素の光量子放射化分析法を検討した結果を報告する。

2. 実験 分析には、Inを主成分とするフッ化物ガラスとGa-Na-S系のカルコゲナイドガラス、TeO₂を主成分とするテルライトガラスを用いた。厚さ1mmに研磨、約5x5mm²に切断し、フラックスモニターのCu箔とともに光量子照射した。炭素の比較標準試料として錠剤成型した炭酸リチウムを用いた。また、正確さの確認のため、鉄鋼標準試料(JSS-1201、1202)を用いた。照射は東北大学核理研の電子ライナックにより、照射エネルギー30MeV、照射電流値100μAで20分間行った。化学分離したアミノアルコール溶液中の¹¹Cの陽電子消滅にともなう511keVγ線を一对のNaI(Tl)検出器からなる同時計数装置で測定した。

3. 結果と考察 マトリックスから(γ, n)、(γ, 2n)、(γ, p)、(n, γ)反応により¹¹²In(T_{1/2}=14.4m、β[±]、EC)、⁶⁸Ga(68m、β⁺、EC)、¹²⁹Te(69.6m、β⁻)など17核種が生成し、フロー法による化学分離が不可欠であることが分かった。また、¹¹Cを¹¹C₂O₂に酸化する助燃剤としてPb₃O₄とB₂O₃の混合物が最適であった。さらに、¹⁹F(γ, n)、²³Na(γ, αn)反応で生成する¹⁸Fが¹¹Cと同様にアミノアルコールに吸収され、測定妨害になること、したがって、本法はテルライトガラス中の炭素分析に有効であることが明らかとなった。本分析法の正確さを確認するため、炭酸リチウムを比較標準とする鉄鋼標準試料中の炭素分析をした結果、分析値は保証値とほぼ一致し、フロー法における化学収率が100%に近いことが明らかとなった。テルライトガラス中の炭素の分析結果もあわせて報告する。

参考文献

- 1) K. Shikano, Y. Nishida, K. Kobayashi, T. Kanamori, M. Shimizu, K. Masumoto, T. Ohtsuk, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol.253, No.1 (2002)25
- 2) K. Masumoto, K. Shikano, T. Ohtsuki, Y. Itoh, Anal. Sci., 2001, Vol.17, Supplement, p.i641

Photon activation analysis of carbon in glasses used for fiber amplifiers

Shikano, K., Ohtsuki, T., Yuhki, H., Masumoto, K., Mori, A., Shimizu, M.

南極昭和基地付近で捕獲したウェッデルアザラシにおける 有機態ハロゲン(EOX)の機器中性子放射化分析

(愛媛大農¹、Fac. of Chem., Univ. of Gdansk, Poland²)

○河野公栄¹、Jerzy Falandysz²、脇本忠明¹

【はじめに】

今日、極めて多種類のしかも大量の化合物が工業的に合成され、それらの恩恵に浴しているが一方では環境汚染による野生生物への毒性影響とヒトに対する健康影響が懸念される。特に人工有機ハロゲン化合物は環境中で安定であり南極に棲息する生物の体内からも検出され、地球規模で拡散分布していることが明らかにされている。このような有機ハロゲン化合物は、人工有機化合物の中でもとりわけ環境中で安定であり、加えて毒性影響が強いという特徴を有する。そこで本報告では、地球規模で環境汚染を引き起こしている有機ハロゲン化合物の検索の一環として、南極生物試料を用い機器中性子放射化分析法により総体としての有機態ハロゲン濃度を求め、一方ではガスクロマトグラフ・マススペクトロメーター(GC-MS)を用い個別化合物を分析し、両者の蓄積性を比較検討した。

【試料と方法】

ウェッデルアザラシは南極海洋生態系の高次に位置し、環境安定性の化合物を比較的高い濃度で蓄積していることが考えられる。成長段階の異なる3試料を1980乃至1982年、昭和基地付近で許可のもとに捕獲した。その他に魚介類などウェッデルアザラシの餌生物も採取した。これらの試料の分析法は、脂肪組織を取り分け、有機溶媒抽出後、水洗、ゲル浸透クロマトグラフィーで無機ハロゲンを除去し、機器中性子放射化分析法により有機態塩素(EOCl)、臭素(EOBr)、ヨウ素(EOI)を分析した。EOX分析は、日本原子力研究所研究用原子炉JRR-4を用い2分間の照射後、直ちにγ線スペクトロメロリーで³⁶Cl、⁸⁰Br及び⁸²Br、さらに¹²⁹Iを定量した。一方、フロリジルカラムクロマトグラフィーで妨害物質を除去後、GC-MSにより代表的な蓄積性の人工有機ハロゲン化合物であるDDTs及びクロルデン化合物(CHLs)を測定した。

【結果と考察】

ウェッデルアザラシ試料として出産直後の個体、3歳と11ヶ月、13ないし14歳、以上3個体を分析に供したが、いずれの試料からもEOCl、EOBr及びEOIが検出され、濃度順位はEOCl>EOBr>EOIであった。それらの濃度範囲は、16~28,000 ng/g(湿重)であった。一方、個別有機塩素化合物としてDDTs(主にp,p'-DDE)、CHLs(cis-chlordane, cis-nonachlor, trans-nonachlor, oxychlordaneが主に検出)さらにPCBsが検出され、それらの濃度範囲は2.0~170 ng/g(湿重)であった。

ウェッデルアザラシの成長に伴う蓄積傾向を、EOClと個別有機塩素化合物について比較すると、加齢とともに個別有機塩素化合物は体内濃度の上昇がみられその傾向はDDTsについてより顕著であった。一方、EOClでは若齢期に顕著な濃度の上昇はあるものの、その後の成長に伴う体内濃度の増加は見られなかった。このことは、ウェッデルアザラシ体内に蓄積している有機塩素化合物は、これまで知られている人工有機塩素化合物と比較して残留蓄積性が低いことを示唆している。一方、EOBrはEOClより蓄積性が強い傾向を示した。

さらに、EOClと個別有機塩素化合物(DDTs, CHLs及びPCBs)濃度を比較したところ、個別有機塩素化合物の総濃度がEOCl濃度に占める割合は、若齢期から比較的高齢期まで一環して1%以下であり、EOClを構成する化合物は多くが未検討の有機塩素化合物であることが明らかとなった。

Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogens (EOX) in Weddell seal collected at near Syowa station, Antarctica.

KAWANO, M., FALANDYSZ, J., WAKIMOTO, T.

生体への酸化ストレス負荷による臓器中元素含量の変化

(昭和薬大) ○遠藤和豊、宇井伊織、松本謙一郎、山崎 慈

【はじめに】Se やビタミン E (VE) が欠乏すると、生体内では抗酸化機能が低下し、生体は酸化ストレスに暴露されると考えられる。Se 欠乏あるいは VE 欠乏により与えられる酸化ストレスと生体内必須微量元素の動態との関係を調べるため、正常ラット、Se-欠乏ラット、VE-欠乏ラットの各臓器に含まれる元素量を中性子放射化分析法により測定し比較した。

【実験】モデルラットの作成は文献 1), 2) に従った。肝臓 1 g ずつ切り取り各群ごとに合わせて凍結乾燥した。肝臓の残りの部分は、各群ごとに合わせ、生理食塩水を加えてホモジェナイズした。遠心分離により核(NU), ミトコンドリア(MT), ミクロソーム(MC), 可溶性画分(CS)を調製し、各画分を凍結乾燥した。中性子照射およびγ線スペクトロメトリーは文献 1), 2) に従った。

【結果】 Fe, Co, Zn, Se について分析し、ここには Fe の結果を記す。どの群においても脾臓でもっとも高濃度に存在した。VE 欠乏ラット臓器中の Fe の濃度は、脾臓および肝臓で正常ラットより高く、その他の臓器では同程度であった。また、VE 欠乏ラットではどの肝細胞画分においても正常ラットより Fe 濃度が高かった。Se 欠乏ラットにおいても肝臓で Fe の増加は認められたが、脾臓では正常ラットよりも低い濃度であった。肝細胞画分では、MC, CS において VE 欠乏ラットとほぼ同程度の増加であったが、NU, MT においては VE 欠乏ラットより低い値を示した。正常餌、Se-欠乏餌中の Fe 濃度は同程度であるが VE 欠乏ラットの脾臓、および肝臓、また Se 欠乏ラット肝臓において正常ラットよりも Fe 濃度が高いのは、VE 欠乏あるいは Se 欠乏による酸化ストレスに関係があるものと思われる。脾臓への Fe の蓄積は VE ラットのみに見られ、VE 欠乏が影響している可能性が考えられる。Se 欠乏ラットにおいては肝臓および脾臓への Fe の蓄積が報告されているが、今回 Se 欠乏ラットの脾臓への Fe の蓄積は見られない。このことは飼育開始時期にあるいは週齢に関係していると思われる。

【文献】

- 1) Matsumoto, K., Inagaki, T., Hirunuma, R., Enomoto, S., Endo, K., *Anal. Sci.*, **17**, 587-591 (2001).
- 2) 松本、宇井、飯田、坂本、遠藤、放射化分析法によるセレン欠乏及びビタミン E 欠乏ラット臓器中元素含量の測定、*Yakugaku Zasshi*, **122**(4), 283-290 (2002).

Change of element distribution in rat organs and liver cell fractions under oxidative stress

Endo, K., Ui, I., Matsumoto, K., Yamazaki, M.

環境条件の違いによる大気浮遊じんの元素組成変動

(原研) ○宮本ユタカ, 齋藤陽子, 間柄正明, 桜井 聡, 臼田重和

【はじめに】 放射性物質や大気汚染物質が環境に与える影響を評価するため、大気浮遊じんがこれらの物質の量や組成をモニタリングする際の指標としてしばしば使われている。大気浮遊じんはモニタリング対象物質の輸送担体となるので、複数からなる構成成分の組成を把握することがこれらの物質輸送を考察する上で重要である。しかし、環境条件によってその組成は異なる。そこで、大気浮遊じんの元素分析から、構成成分を把握し、気象などの環境条件の違いがどのように大気浮遊じんの組成に影響を与えているのかを探ることを試みた。

【実験方法】 大気浮遊じんは、原研東海研敷地内でハイエアーボリュウムサンプラー (SENYA 社製 JL-150: 流量率 130 m³/h) で石英フィルター上に捕集した。捕集期間は 1-8 日 (捕集流量: 2700-26000 m³) で、2001 年 5 月から連続的に行った。大気浮遊じんの元素分析は機器中性子放射化分析法で行った^[1]。

【結果と考察】 試料を捕集した東海研は海岸に近い場所に立地しているため、土壌と海塩粒子の影響が大きいと考えられる。そこで、土壌成分を代表する元素として Sc、海塩成分については Cl、そして土壌と海塩のどちらにも多く含まれる Na を選び、Sc/Na 濃度比に対する Cl/Na 比の分布図を作成した (図 1a)。図の右下、地殻平均の文献値 (■) に近づくほど、土壌成分が大気浮遊じん中に占める割合が大きくなり、海水の文献値 (□) に近づくほど、海塩成分が占める割合が大きくなると言える。試料には図中○印で示したように海塩成分が多く含まれているものがあった。また、捕集期間中に強風が吹いた試料 (◆) や黄砂が目視で観測された試料 (▲) は、図の中間に位置しており、海塩と土壌粒子の影響を大きく受けていると言える。土壌に多く含まれる Al で、同様に Sc/Al 比に対する Cl/Al 比の分布図 (図 1b) を作成すると、海塩成分を多く含む試料や強風時に捕集した試料の構成成分が他のものと異なることが明確になった。今後、試料の元素分析値に捕集期間の気象観測データを重ね合わせ、環境条件が元素組成に与える影響を更に詳しく検討する。

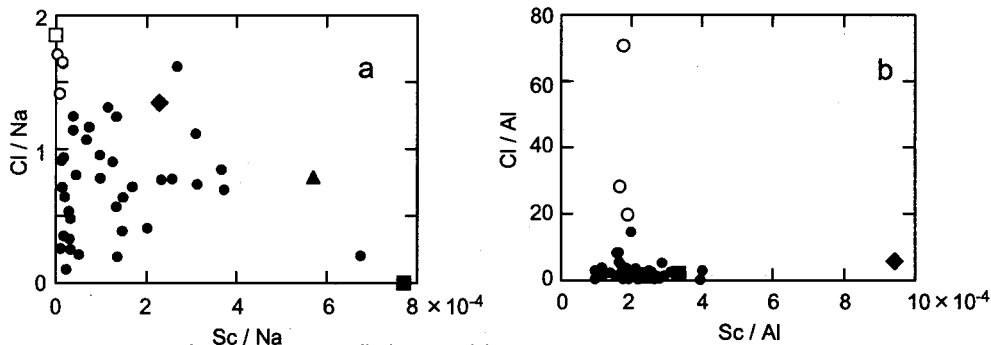


図1 大気浮遊じん試料の Sc/Na 濃度比に対する Cl/Na 濃度比の分布(a)、Sc/Al 濃度比に対する Cl/Al 濃度比の分布(b)

■: 地殻平均, □: 海水(ともに Mason(1966)), ◆: 捕集期間中に強風が吹いた試料, ▲: 黄砂が観測された試料, ○: 海からの影響が大きいと思われる試料, ●: その他の試料

[1] Miyamoto et al., J. Nucl. Radiochem. Sci., Suppl., 2, p187 [3P36] (2001).

Variation of elemental composition of airborne dust with environmental condition
MIYAMOTO, Y., SAITO, Y., MAGARA, M., SAKURAI, S., USUDA S.

(東大原総センター) 伊藤泰男、川手 稔、○澤幡浩之、尾崎大真

1. はじめに

東京大学原子力研究総合センター・大学開放研究室は、日本原子力研究所の大型研究施設を大学の研究者が共同利用するための共通の場である。ここでは研究用原子炉、 γ 線照射施設、電子線照射施設、イオン照射施設などを利用する多様な研究が行われているが、研究用原子炉を用いるものは、(研究課題の多い順に)中性子散乱、放射化分析、即発 γ 線分析、中性子ラジオグラフィ、フィッション・アルファ・トラック法、ホウ素中性子捕捉療法などが行われている。放射化分析は近年利用が漸増しつつあり、大学開放研究室も放射化分析の利用を支援すべく、オートサンプルチェンジャの開発、 k_0 法の導入などを行ってきている。

ところで、新しい利用者の多くは、放射化学的な手法については素人である場合が多い。また、放射化学的な背景をもった研究室でも、新しい学生は放射化分析の基礎を十分に修得することなく放射化分析を実施することが少なくない。放射化分析の手法がある成熟しているので、パソコンによる計算も簡便に行えるようになり、解析なども豊富なデータベースをもとにしたソフトウェアを用いて簡単に行える。

このように便利になってはきたものの、逆に、ソフトウェアに頼りすぎて大きな誤差や間違った結果を生むことも起こりやすくなっている。例えば、評判のよい市販のピーク解析プログラムを使う場合でも、測定系がよく管理されていない状態では、ピークフィッティング関数が正しく評価されなくなってピーク強度計算にの系統的な誤差が生まれたり、ピークの同定を誤ることさえある。解析ソフトウェアをブラックボックスのように使うことが危険であることはあきらかである。

そこで、大学開放研究室では、ブラックボックスでない解析ソフトウェアを開発することにした。これは、以前大学開放研究室で開発した簡易ソフト SPY の大規模改良版でもある。

2. 新しいソフトウェアの特徴

開発しているソフトウェアは、以下の特徴を持つ。

- ・ Visual Basic 言語を用いた Windows アプリケーションとして開発する。
- ・ スペクトルデータは、他種類のフォーマットのものを取り扱うことができる。
- ・ 解析の手順は、放射化分析研究会で編纂中の「放射化分析テキスト」の記述と連動し、オペレータは手順を確認かつ学習しながら解析を進める。これによって全体の解析の速度が遅くなるが、各プロセスでの結果を視認しながら進めることができるので、ブラックボックスの誤りを最大限避けることができる。(大量の類似試料をする場合には、手順をルーチン化することも可能)
- ・ ピーク強度の計算は、全ピーク面積法を中心とする。
- ・ ピークの同定は、可能な核種からの γ 線強度比をグラフィック上で表示してくれるので、同定がより正確になる。
- ・ 間違いやすい同定、妨害反応の可能性などの情報が組み込まれて表示される。

ソフトウェア開発は、ピーク面積計算までは基本的に終了しており、視認的に解析していくことが意外と楽しいと感じられるソフトウェアになっている。ピーク同定も同じように楽しさが伴うように、開発を進めている。

Development of a software "Interactive NAA Windows" for Neutron Activation Analysis.
ITO, Y. KAWATE, M. SAWAHATA H., OZAKI, H

気体充填型反跳分離装置を用いたヘリウムガス中における 重元素の平衡電荷測定

○ 加治大哉^{1,2}, 森田浩介¹, 森本幸司¹, Y. L. Zhao^{1,3}, H. Xu^{1,4}, 米田晃¹,
須田利美¹, 吉田敦¹, 井手口栄治¹, T. Zheng¹, 大西哲哉¹, 羽場宏光¹,
鹿取謙二¹, 末木啓介⁵, 工藤久昭², 谷畑勇夫¹

(理研¹・新潟大理²・中国高エネルギー物理研究所³・中国近代物理研究所⁴・筑波大理⁵)

はじめに

理研では、理研-線形加速器からの大強度重イオンビームと GARIS(気体充填型反跳分離装置)との組み合わせを用いて、原子番号 113 番以上の(超)重元素探索を計画している。それらの元素探索を行うためには、GARIS の適切な磁場設定条件を知ることが重要である。

実験

実験は、理化学研究所の重イオン線形加速器施設で行った。 ^{169}Tm , ^{208}Pb , ^{209}Bi の 0 度反跳, ^{169}Tm , ^{197}Au , $^{208}\text{Pb} + ^{40}\text{Ar}$ 系, ^{169}Tm , ^{208}Pb , $^{209}\text{Bi} + ^{48}\text{Ca}$ 系, nat. Ce , $^{208}\text{Pb} + ^{58}\text{Fe}$ 系, および nat. Ce , $^{208}\text{Pb} + ^{64}\text{Ni}$ 系を用いて, $Z=84, 86, 87, 89, 97, 100, 102, 103, 108$ および 110 を合成し, GARIS を用いてヘリウムガス中での平衡電荷測定 \bar{q} を行った。合成した核種の検出には位置感応型 Si 半導体検出器を用い, 核種の同定は α 相関法を用いて行った。

結果と考察

鉛領域から超アクチノイド領域の元素までの元素合成に成功し, ヘリウムガス中での平衡電荷 \bar{q} を得ることができた。一例として, ^{245}Fm についての測定結果を図 1 に示す。約 50% という高い収集効率が得られた。本講演では, これらの測定結果に基づいて作成した(超)重元素探索のための経験式について報告し, 新元素探索のための GARIS の適切な磁場設定条件を考察する。また, 新元素探索への準備状況についても報告する予定である。

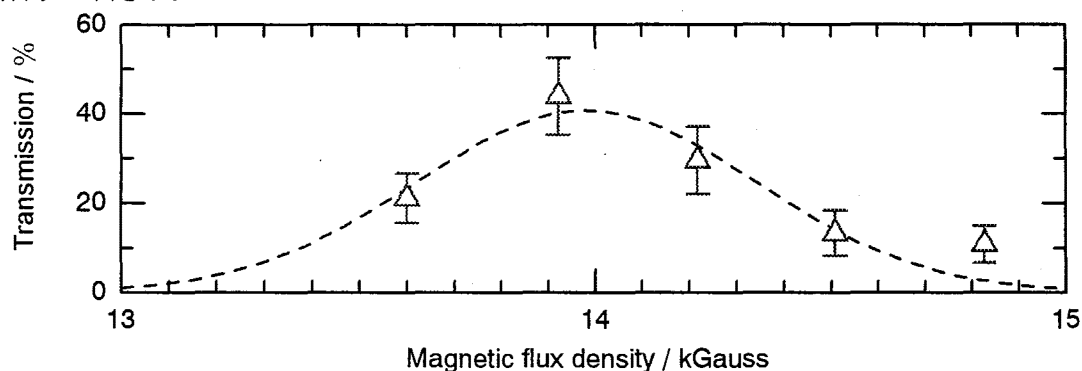


図 1. $^{208}\text{Pb}(^{40}\text{Ar}, 3n)^{245}\text{Fm}$ 系についての平衡電荷測定結果

Equilibrium charge state measurement of heavy element in He gas using RIKEN gas-filled recoil separator
KAJI, D., MORITA, K., MORIMOTO, K., Y. L. ZHAO, H. XU, YONEDA, A., SUDA, T., YOSHIDA, A.,
IDEGUCHI, E., T. ZHENG, OHNISHI, T. HABA, H., KATORI, K., SUEKI, K., KUDO, H.,
TANIHATA, I.

1.はじめに

重・超アクチノイド元素のほとんどは短寿命核種であり、取り扱える量も極めて少ない。そのような元素の化学的性質についての研究法の一つとして、気相での迅速化学分離が行われている。しかしながら、目的元素のみならず同族体元素の揮発性化合物の化学形も明らかになっていないところが多く、これを解明することは非常に重要なことである。そこで、それらの化学形の同定を、波長可変レーザーイオン化を用いた質量分析で行いたいと考えている。通常よく用いられる電子衝撃法 (EI) や化学イオン化法 (CI) では、それぞれ、多数のフラグメントイオンが生じてしまう、反応ガスが試料と反応してしまうといった問題点を抱えている。一方、レーザーイオン化法は目的の物質のみを壊さずにかつ選択的にイオン化できるという利点がある。

本研究では、波長可変レーザーイオン化を行う際の基礎的研究として、イオンを検出するための装置を作成し、それを用いてレーザーイオン化を行った際の動作状況について調べたので報告する。

2.実験

検出器は比例計数管と同じ原理で作動するイオン検出器を作成した。装置全体の概略図を Fig.1 に示す。検出器内を数 Torr の減圧状態に保ち、電圧を印加して目的物質を流しながらレーザーイオン化を行った。波長可変レーザーには、一般的に用いられている色素レーザーを使用している。イオン化によって得られた出力パルスは増幅した後、オシロスコープで観測した。

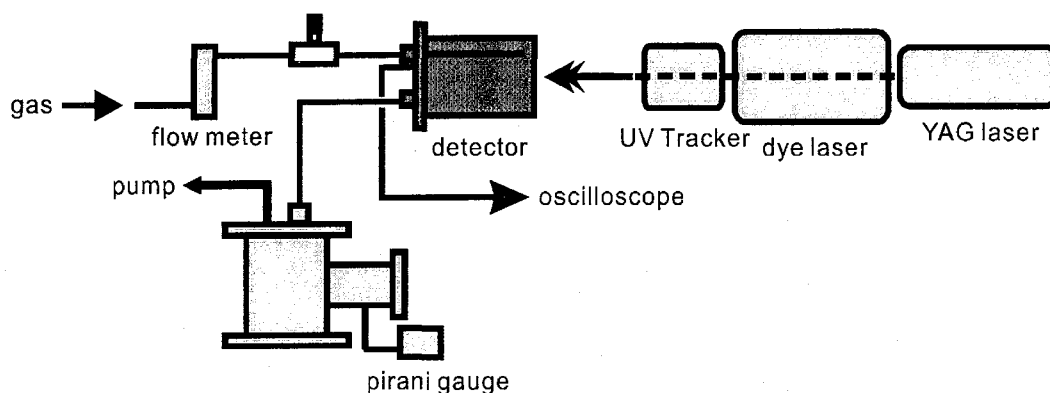


Fig.1 実験装置図

3.結果と考察

電圧を変化させたとき、パルスレーザーからのタイミングで出力に変化が生じており、イオン検出器として動作しているということが確認できた。発表では、イオン化により得られた結果について報告する予定である。

Basic study of the mass spectrometry using tunable laser

ISHIZU, H., GOTO, S., KUDO, H.

Ru および Rh 揮発性化合物の等温クロマトグラフィー

(新潟大理) ○小野佐和子、金子哲也、後藤真一、工藤久昭

【はじめに】

超アクチノイド元素である 108 番元素(Hs)と 109 番元素(Mt)の化学的性質を調査することは、大変興味深いものである。しかし、生成断面積が極めて小さく、短寿命であるために、その研究は困難である。気相迅速化学分離法である等温グロマトグラフ法は、目的元素を揮発性化合物へ変化させ、吸着挙動から吸着エンタルピー・エントロピーを見積もることで、化学的性質を知ることが可能となることから、迅速化学分離法として有効である。当研究室では、多くのβ-ジケトン錯形成試薬が高い選択性・熱的安定性をもち、高い揮発性の化合物を生成することに注目し、dipivaloylmethane (dpm)の気相反応への適応性について検討してきた。本研究では、Hs および Mt と化学的性質が似ていると予想される同族元素の Ru および Rh に注目して、これらの元素と dpm との反応で生じる揮発性化合物の等温クロマトグラフ挙動を検討した。

【実験】

Ru および Rh は ^{252}Cf の自発核分裂生成物を用いた。核分裂生成物は、He/KCl ガスによって連続的に輸送され、気相化学反応室内の石英ウール上に捕集される。反応室には、dpm 蒸気が供給されており、石英ウール上で揮発性化合物が生成される。生成した揮発性化合物は等温石英カラムに運ばれ、その温度によりカラムを通過し、水冷された冷却捕集部で捕集される。冷却捕集部で捕集されない核種は、活性炭トラップを用いて捕集した。核種の同定・定量は高純度 Ge 半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーで行った。

【結果と考察】

化学分離前と後のγ線スペクトルを Fig.1 に示す。Fig.1 より、反応室石英ウール上には様々な核分裂生成物が観測されるが、冷却捕集部では Ru, Rh, Te, I のみ観測されることがわかる。

Ru および Rh は dpm を導入したときのみ得られる。Te および I は dpm を導入しないときにも観測されることから、これらは反応していないと考えられる。最適な反応室温度は、350°C 程度であり、Ru および Rh は、等温カラム温度 200°C 以下でカラムに吸着し、250°C 以上では吸着しないことが観測されている。詳細な等温クロマトグラフ挙動について発表する。

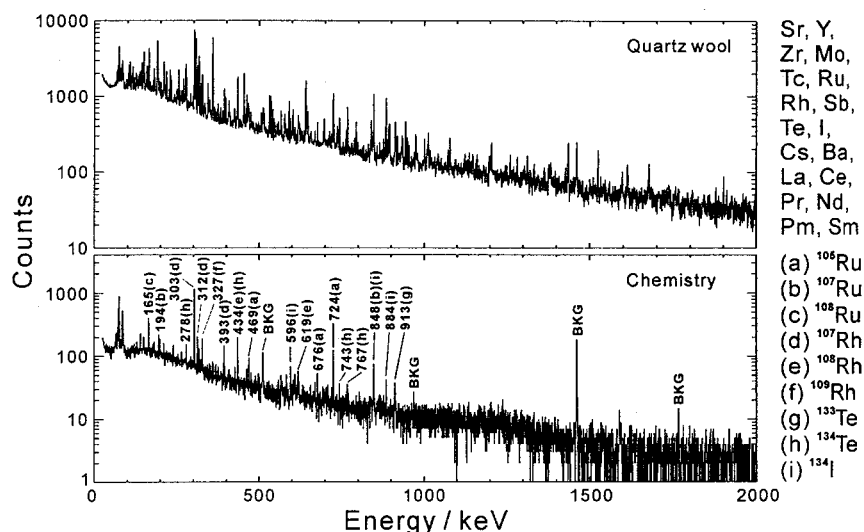


Fig.1 反応室石英ウール位置(上)と冷却捕集部(下)でのγ線スペクトルの例

Isothermal chromatographic behaviors of Ru and Rh volatile complexes

ONO, S., KANEKO, T., GOTO, S., KUDO, H.

重元素オンライン化学のための²⁵²Cf核分裂生成物の迅速自動化学分離実験

(阪大院理¹, 金沢大理², 京大原子炉³)

○ 重川 充¹, 豊嶋厚史¹, 正司譲¹, 岩崎充宏¹, 谷勇氣¹,
長谷川浩子¹, 高橋成人¹, 横山明彦², 高宮幸一³, 柴田誠一³,
篠原厚¹

【はじめに】重イオン核反応で作られる重元素は、短寿命核種であり、また反応断面積が非常に小さい。そのため一度の実験で用いられる原子数は非常に少なく、また迅速な実験が求められる。本研究の目的は、加速器を利用した実験のための模擬実験のシステム作りである。このためイオン交換クロマトグラフを利用した自動迅速化学分離装置の開発と溶液化部分の開発を行った。これらの装置の動作を検証するために重イオンビームとターゲットとの核融合反応の代わりに²⁵²Cfの核分裂生成物の利用した。これは²⁵²Cfの核分裂生成物には軽ランタノイド元素がありこれらは、アクチノイド元素の基礎実験として利用できる。

【実験】He/KCL ガスジェットにより搬送した²⁵²Cfの核分裂生成物を30分間捕集した後、以下に述べる自動迅速化学分離装置[1]により分離を行った。自動化学分離装置は時間の順序により接点信号の on-off を利用してバルブとポンプをコントロールしたものであり、その先にイオン交換カラムを接続したものである。分離に用いたスキームは約90℃の0.1 Mクエン酸溶液200 μlに溶解して陽イオン交換カラム(2.0 mmφ×60 mm)にチャージし、0.5 Mクエン酸溶液を用いてランタノイド元素を溶離させた。その溶離液を9-20 フラクションに分取し、Ge 検出器によりそれぞれのγ線を測定して溶離曲線を作成した。またトレーサーについては¹⁶⁹Tm(p,n)¹⁶⁹Yb, ¹⁶⁷Er(p,n)¹⁶⁷Tm, ¹⁵³Eu(p,n)¹⁵³Gd, ¹³⁹La(p,n)¹³⁹Ce, ¹⁴⁶Nd(n,γ)¹⁴⁷Nd, ¹⁶⁰Tb(n,γ)¹⁶¹Tb, ⁸⁹Y(p,2n)⁸⁸Zr の娘⁸⁸Yの

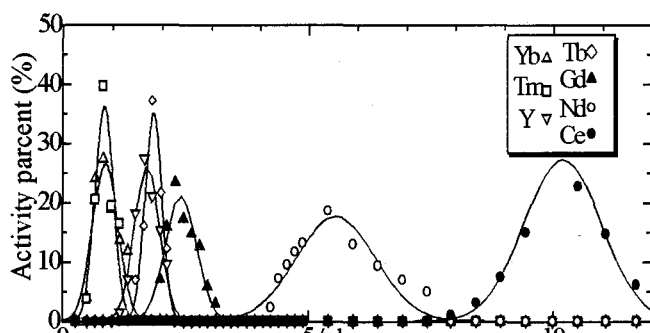


Fig. 1. Elution Curve of Yb, Tm, Y, Tb, Gd, Nd,

Cetrace stock: PH 2.51 Citrite Acid 0.1M

Elution: PH 2.51 Citrite Acid 0.5M flowrate

0.5ml/min temperature 90℃

各核反応で作成したものを使用し、²⁵²Cfの核分裂生成物と同じ位置に溶離してくることを確認した。Fig.1 に示すように Yb と Tm の溶離位置はほぼ同じであったが、Tm より軽い元素は溶離位置に明らかな違いがあった。繰り返し実験にて溶離位置の再現性も得られた。

ガスジェットにより搬送された核分裂生成物を捕集し直接溶かし込む溶液化部については、チェンバーとの圧力差、He ガスの流量依存による搬送効率を調べた。現在溶液化効率が悪いので改良を加える必要がある。

【参考文献】

[1] S. Usuda, JAERI 1315, (1988)

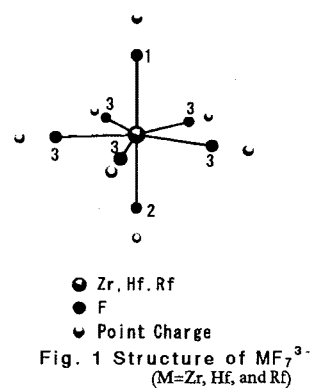
Rapid chemical separation experiment for online heavy elements chemistry using fission fragment from ²⁵²Cf

SHIGEKAWA, M., TOYOSHIMA, A., SHOJI, Y., IWASAKI, M., TANI, Y., HASEGAWA, H., TAKAHASHI, N., YOKOYAMA, A., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., SHINOHARA, A.

ラザホージウム及び4族フッ化物の電子状態
(新潟大理、原研) 平井利幸、平田勝、永目諭一郎、工藤久昭

ラザホージウムの化学的性質を調べるために、揮発性化合物を用いたガスクロマトグラフィーや、ハロゲン化錯体などを用いた液相中でのイオン交換実験などが行われている。最近フッ化水素酸を用いたラザホージウムの陰イオン交換実験で興味ある結果が得られている。しかしその際の化学形に関してはよく分かっていない。今回相対論 DV-X α 法を用いてラザホージウムフッ化物錯体の相対論電子状態計算を行い、同族元素である Zr、Hf との比較を行ったので報告する。

フッ化物錯体の化学形に関しては、Zr は高フッ化水素酸濃度領域において七フッ化物を形成するという報告があることから、Fig.1 に示すような MF $_7^{3-}$ (M=Zr,Hf,Rf) とし、形状は五角両錐形を仮定した。金属-フッ素の延長上に錯体電荷を中性にするため +3/7 価の点電荷を配置した。金属とフッ素の結合距離は各イオン半径の和より、点電荷とフッ素の結合距離は水素とフッ素のイオン半径の和より求めた。対称軌道は C $_{5v}$ としてフッ素原子を3種類に分けた。分子軌道は原子軌道の線形結合により表し、電子密度はマリケンの電子状態解析により求めた。



HOMO-LUMO のエネルギー差、表面電荷密度は ZrF $_7^{3-}$ 、HfF $_7^{3-}$ 、RfF $_7^{3-}$ 共に近い値を示した。陰イオン交換実験において Zr、Hf は挙動が似ており Rf は異なるという報告があることから、Rf の化学形は七フッ化物と異なっていることも考えられる。また Rf-F 原子間距離を変化させたとき、また中心金属を変化させたときは、金属とフッ素の距離が増加するにつれてフッ素の有効電荷は直線的に減少したため、結合はイオン性と考えられる。

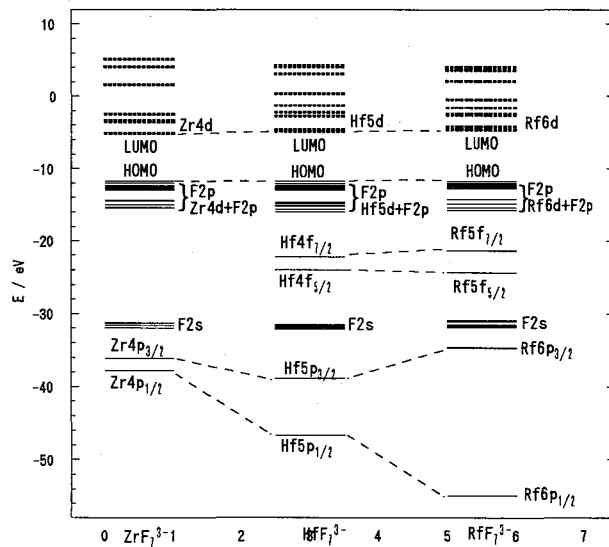


Fig. 2 Level Scheme of ZrF $_7^{3-}$, HfF $_7^{3-}$, RfF $_7^{3-}$

Electronic structure of fluoride complexes of Rutherfordium and the 4th row elements
HIRAI, T., HIRATA, M., NAGAME, Y., KUDO, H.

軽アクチノイド非対称核分裂モードにおける殻効果の特異な励起エネルギー変化

(原研, 東大, 新潟大, 金沢大, 理研, 大阪大) ○西中一郎, 谷川勝至, 後藤真一, 永目諭一郎, 西尾勝久, 横山明彦, 浅井雅人, 羽場宏光, 市川進一, 塚田和明, 秋山和彦, 豊嶋厚史, 工藤久昭

原子核の陽子や中性子の殻効果は、原子核の形状を決める重要な役割を果たしている。また非対称に質量分割する分裂モードでは、観測された分裂片質量分布の形状や運動エネルギーの分裂片質量依存性の特徴から、分裂時の形状に分裂片殻構造が強く影響していると考えられている。しかし、核分裂障壁から切断点への変形過程で、殻効果がどのように分裂核の変形に影響し、最終的な質量分割を決めているのか分かっていない。一般に殻効果は励起エネルギーの上昇とともに弱まることが知られている*。そこで核分裂片の収率の励起エネルギー変化から、殻効果が分裂核の質量分割機構にどのような役割を果たしているか調べた。

原研タンDEM加速器施設に設置した核分裂片二重飛行時間測定装置を用いて、 ^{232}Th の陽子誘起核分裂で生成する核分裂片対の飛行時間を同時測定した。10.0, 11.5, 13.0 MeVで24万38万, 47万事象を計測した。得られた飛行時間から質量分布と全運動エネルギーを求めた。

質量分布を重い分裂片の質量数の関数として図1に示した。曲線は運動エネルギー分布の2成分解析から求めた非対称・対称分裂モードの質量分布である。入射エネルギーの増加とともに対称分裂モードが増加している。これはアクチノイド核分裂に見られる一般的な特徴である。図2は非対称分裂モードの10 MeVの収率に対する11.5, 13.0 MeVの収率比である。陽子数50, 中性子数82の球形殻効果をもつ質量数132近辺の分裂片はほとんど変化していないが、中性子数88の変形殻効果をもつ質量数143近辺の分裂片の収率が、入射エネルギーの上昇とともに大きく減少している。一般により大きな殻効果ほど励起エネルギー増加にともなう殻効果減衰が大きい。そして陽子数50, 中性子数82の球形殻効果の安定性は、中性子数88の変形殻効果により大きい。したがって陽子数50, 中性子数82の球形殻効果の方が、エネルギー上昇とともに相対収率がより小さくなると予測される。しかし、図2の球形殻効果と変形殻効果の相対収率の励起エネルギー変化は、一般的な殻効果のエネルギー依存性に反しており、アクチノイド核分裂のなかでも特異な現象であることが解った。

理論計算の比較などから、この特異な励起エネルギー変化の要因に関して考察する。

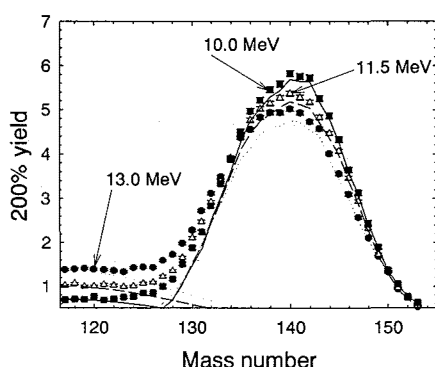


図1 質量収率：全収率を200%規格化

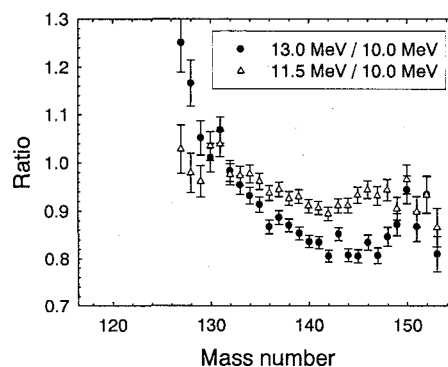


図2 非対称分裂モードの収率比

参考文献*: A. V. Ignatyuk, G. N. Smirenkin, and A. S. Tishin., *Sov. J. Nucl. Phys.* **21** (1975) 255.

Anomalous excitation energy dependence of shell effects in asymmetric actinide fission

Nishinaka, I., Tanikawa, M., Goto, S., Nagame, Y., Nishio, K., Yokoyama, A., Asai, M., Haba, H., Ichikawa, S., Tsukada, K., Akiyama, K., Toyoshima, A., Kudo, H.

アクチノイド陽子誘起核分裂における非対称質量分割の系統的研究

(新潟大理¹・原研²・理研³・東大理⁴)○後藤真一¹, 加治大哉¹, 工藤久昭¹, 西中一朗², 永目諭一郎², 市川進一², 塚田和明², 浅井雅人², 羽場宏光³, 谷川 勝至⁴

【はじめに】

アクチノイドの低エネルギー核分裂での質量分割は主に非対称で、励起エネルギーの増加とともに対称な質量分割の成分が増加する。これまで、熱中性子誘起核分裂や自発核分裂などの系で非対称質量分割機構について多くの研究がなされてきた。その結果、重い分裂片の質量分布において、軽い側のすそが分裂核の質量数によらず $A = 126-128$ に収束し、重い側が分裂核の質量数とともにより重い方へ広がるという現象が確認された [1]。この効果は分裂片の $Z = 50$, $N = 50$ の殻構造の影響であると考えられているが、まだ直接的な実験証拠は得られていない。もし中性子-陽子比 (N_f/Z_f) の異なる系を選べば、分裂片の $Z = 50$, $N = 50$ に対応する質量数が変わるため、質量分布に変化が現れると期待される。そこで、非対称質量分割と分裂片の殻構造との関連をさらに系統的に研究するため、 ^{232}Th , $^{233,235,238}\text{U}$, ^{237}Np および $^{239,242,244}\text{Pu}$ の陽子誘起核分裂 ($N_f/Z_f = 1.52-1.58$) における、質量・運動エネルギー分布を精密に測定したので報告する。

【実験】

実験は日本原子力研究所東海研究所のタンデム加速器を用いておこなった。陽子エネルギーは 13 MeV とし、ターゲットには ^{232}Th , $^{233,235,238}\text{U}$, ^{237}Np および $^{239,242,244}\text{Pu}$ を Ni 箔上に電着したものを用いた。マイクロチャンネルプレート検出器とプラスチックシンチレータからなる核分裂片二重飛行時間測定装置により得られた核分裂片対の速度から、一次分裂片の質量および運動エネルギーを求めた。

【結果と考察】

得られた核分裂片の質量数ごとの全運動エネルギー分布を 2 成分解析することで、分裂片の質量分布から対称分裂成分を差し引き、非対称分裂成分のみを得た。それぞれの核分裂の系において、重い分裂片の質量分布のピーク高に対して 1/5 の収率に対応する分裂片の質量数を分裂核の N_f/Z_f に対してプロットした (Fig. 1)。白丸と黒丸は、それぞれ重い側と軽い側のすその位置に対応している。UCD 仮説から $Z = 50$ あるいは $N = 82$ をもつ分裂片の質量数を、それぞれ破線と点線で示す。その結果、重い分裂片の山の重い側のすそは N_f/Z_f に対して相関はないが、軽い側のすそは、分裂片がある一定の陽子数を持つような傾向に一致した。講演では、さらに詳細な解析結果について報告する予定である。

【参考文献】

[1] 趙ら, 第 42 回放射化学討論会 1A07.

Systematic study of asymmetric mass division in proton-induced fission of actinides

Goto, S., Kaji, D., Kudo, H., Nishinaka, I., Nagame, Y., Ichikawa, S., Tsukada, K., Asai, M., Haba, H., Tanikawa, M.

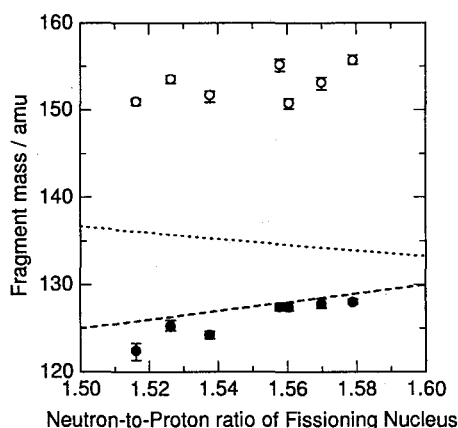


Fig. 1. Correlation between N_f/Z_f of the fissioning nucleus and the mass number at the "one-fifth" yield of the peak for the heavy asymmetric mass distribution.

化学分離を利用した $^{197}\text{Au}+^{12}\text{C}$ 系高エネルギー重イオン核反応生成物の収率測定

(金沢大院自然¹、金沢大理²、阪大院理³、放医研⁴、阪大 RI セ⁵)

○村江卓哉¹、菊永英寿¹、木下哲一¹、横山明彦²、大木俊博³、
重川充³、笠松良崇³、篠原厚³、柴田貞夫⁴、斎藤直⁵

【はじめに】

重イオンの入射エネルギーが数 GeV 以上の領域では、原子核-原子核間相互作用よりも核子-核子間の相互作用が強くなる。また核反応生成物の質量分布が一様になり変化しなくなる臨界現象が報告されている。この臨界現象が起こるような高エネルギー領域の核反応生成物の系統的な記述に EPAX II 経験式がある。この計算式から求めた集積収率値をターゲットフラグメンテーションの測定データと比較をしたところ、ターゲットの質量数が大きくなると EPAX II 計算値よりも実測値が大きくなる傾向があることが分かっている。

今回、このようなずれの大きい $^{197}\text{Au}+^{12}\text{C}(4.8\text{ GeV})$ 系について実験した。これまで行われてきた非破壊 γ 線スペクトロメトリーに加えて、化学分離試料の γ 線スペクトロメトリーを試みた。この照射系における集積収率分布の再現性を確認するとともに、新たな定量核種、およびその生成断面積データを増やし、更に詳細な比較を試みた。

【実験】

照射実験は放医研の重イオン加速器(HIMAC)で行った。ターゲットに用いた Au 箔(50 μm 純度 99.99%) の前後を Au ガードホイル(10 μm 純度 99.99%) で挟み、ターゲットホルダーで固定した。これを真空下において 4.8 GeV ^{12}C ビームで照射した。

照射した金ターゲットはクーリングした後に、Ni, Sr, Y, Zr, Ag, Cs, Ba, ランタノイド, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au の各フラクションについて化学分離し、Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。分離試料の化学収率は重量法または中性子放射化分析で求め、各反応生成物の生成断面積を得た。

【結果】

高エネルギー重イオン核反応では同重体の最大収率を与える電荷 Z_p は中性子不足側にある。したがって多くの場合において β 安定線付近にある β^+ 、EC 壊変核種をその質量の集積収率とみなせる。

現在までに解析が終了した実験結果を、以前に行った $^{197}\text{Au}+^{12}\text{C}(2.2\text{ GeV}, 4.8\text{ GeV})$ 系の生成断面積データと比較して Fig.1 に示す。本実験結果の分布でも、臨界現象の特徴を確認できたが、EPAX II 計算値よりも大きくなった。

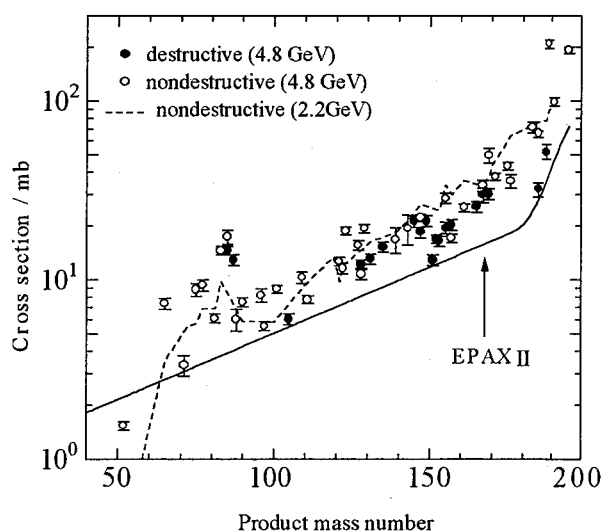


Fig.1 Mass distribution of the fragments from ^{197}Au bombarded with high-energy ^{12}C ions

Radiochemical yield measurement on the fragmentation products from ^{197}Au target with high-energy ^{12}C ions by radiochemical separation

MURAE, T., KIKUNAGA, H., KINOSHITA, N., YOKOYAMA, A., OHKI, T.,
SHIGEKAWA, M., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A., SHIBATA, S., SAITO, T.

^{63}Ni の β 線測定による広島原爆中性子線量の評価

京大院工¹、京大炉²、高エネ研³、歴博⁴、理研⁵、東大 RI セ⁶、東北大院工⁷
 ○奥田康博¹、太田由士行¹、高宮幸一²、柴田誠一²、柴田徳思³、伊藤寛³、
 今村峯雄⁴、上養義朋⁵、野川憲夫⁶、馬場護⁷、岩崎信⁷、松山成男⁷

【緒言】 現在、人に対する放射線の影響は、主に広島・長崎の被爆生存者の追跡調査結果から評価されている。よって原爆の中性子のエネルギースペクトルを求める事は重要であり、そのスペクトル評価値として DS86 (Dosimetry System 1986) が用いられている。しかし、DS86 に基づく線量の評価値に比べ実測値は原爆炸裂点からの距離とともに大きくなっていく。速中性子については原爆投下直後に $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 反応により生じる ^{32}P の測定結果から見積もられているが、 ^{32}P は半減期が 14.26 日と短いため統計誤差が大きく、また測定技術の未熟な当時の測定ではその誤差も大きいことから、信頼できる速中性子線量を得るために放射能測定による実験の評価が望まれている。そこで本研究では、 $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ 反応に注目し、被爆銅試料中に生成した ^{63}Ni (半減期 約 100 年) を化学分離後に定量し、DS86 で予測される値と比較した。

【実験と結果】 試料として、広島原爆炸裂点から 850m に位置する山陰合同銀行避雷針 91g の被爆銅試料 (Ni 含有量 1.187mg) を用いた。試料はまず、混酸 (硫酸、硝酸混合溶液) に Co キャリア 5mg を加えて溶解させた。次に、電気分解により、ほとんどの銅を陰極に析出させて除去した。溶液を塩基性にし、Ni, Co, Cu を水酸化物として沈殿させ、これを濾過した。この沈殿を 6N 塩酸で溶かし蒸発乾固させ、再度 9N 塩酸に溶かし、陰イオン交換樹脂で、Ni, Co, Cu を分離した。Ni についてはジメチルグリオキシムで錯体を形成させクロロホルムで抽出、1N 塩酸で逆抽出後、陽イオン交換、電気焼成により精製した。Ni の化学収率は、ICP-AES で濃度を測定し、52.8% であった。放射能測定は、東京大学アイソトープ総合センターの低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターを用いて行った。この際、クエンチング補正をするために放射能が既知である ^{63}Ni 標準溶液を用いた溶液についても測定した。本試料の測定は 2 回行い、それぞれの測定時間は、1 回目が 390 分、2 回目が 15500 分であった。液体シンチレーションカウンターによる測定の結果、山陰合同銀行試料、ブランク試料の β 線スペクトルが得られた。山陰合同銀行試料のスペクトルとブランク試料のスペクトルの差と、標準 ^{63}Ni の β 線スペクトルの形を比較することにより、解析に用いるエネルギー領域を 10~31keV に決め、被爆時における ^{63}Ni の生成量を定量した。この際、熱中性子による $^{62}\text{Ni}(n_{th}, \gamma)^{63}\text{Ni}$ 反応によって生成される ^{63}Ni の補正、クエンチングの補正を行なった。その結果、それぞれの測定結果について 1.02×10^6 atom/gCu (1st), 8.04×10^5 atom/gCu (2nd) という値が得られた。これらの結果と DS86 によって見積もられた値、また他の地点での測定結果を図 1 に示す。図中の実線及び破線は、Straume ら¹⁾ による実測値及び DS86 による計算値をそれぞれ最小自乗フィットしたものを表しており、本研究の結果は、Straume らの実測値と近い結果となった。

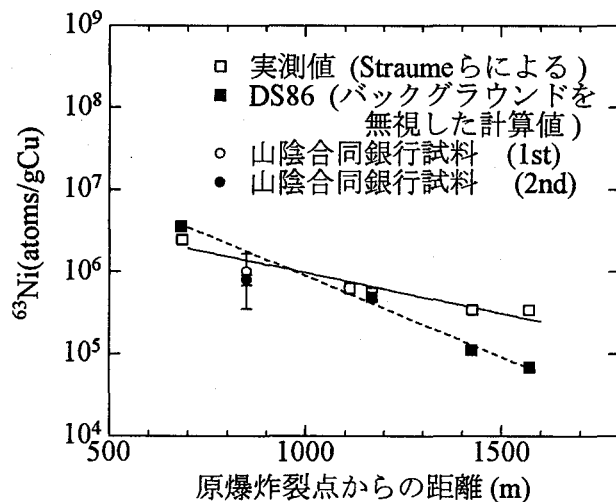


図 1. 原爆炸裂点からの距離と銅 1g 中に生成した ^{63}Ni の個数の相関。

参考文献 1) T. Straume et al., An Update of the Ni-63 and Cl-36 Measurements in Hiroshima and Nagasaki, Joint Meeting of U.S.-Japan Working Group on Reassessment of A-Bomb Dosimetry, Hiroshima (2002).

The estimation of the fast neutron fluence from the Hiroshima atomic bomb by β -ray measurement of ^{63}Ni

OKUDA, Y., OHTA, Y., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., SHIBATA, T., ITOH, Y., IMAMURA, M., UWAMINO, Y., NOGAWA, N., BABA, M., IWASAKI, S., MATSUYAMA, S.

^{53}Mn の半減期測定(Ⅲ)

(都立大院理¹, 科博², 日大文理³) ○大浦泰嗣¹, 永峯隆行¹,
海老原充¹, 米田成一², 本田雅健³

消滅核種の一つである ^{53}Mn は宇宙線生成核種として隕石中に存在し、特に鉄隕石の宇宙線照射年代を得る重要な役割を果たしている。また、最近、質量分析技術の発達により ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定法が可能になり、太陽系形成初期段階での宇宙化学的情報を得る重要な手段の一つとなってきた。年代測定のためには、当然正確な ^{53}Mn の半減期が必要であるが、これは1971年¹⁾ならびに1972年²⁾の報告が最後で、その後再検討されていない。そこで、我々は ^{53}Mn の半減期の再測定を計画³⁾し、APSORC2001でその途中経過を報告した⁴⁾。本講演ではこれまでの研究経過をまとめ、得られた半減期を報告する。

[測定方針] ^{53}Mn の半減期は 3.7×10^6 年⁵⁾とされており、EC壊変し、壊変に伴う γ 線は放出しない。そのため、 ^{53}Mn の放射能と原子数から半減期を求める。放射能はEC壊変に伴い放出される特性X線($\text{Cr } K_{\alpha}$: 5.4 keV)のGe半導体検出器による測定から定量し、Mn量と $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比から ^{53}Mn 原子数を得る。

[^{53}Mn 試料] 493dpm/kgの ^{53}Mn が含まれている南極で発見された鉄隕石ALH77250⁶⁾ 56.3gを化学処理し、宇宙線生成核種として含有する ^{53}Mn を得た。化学収率は約40%と見積もられた。

[$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比] 化学分離して得たMnフラクションを2つにわけ、その一つを原子数比定量に供した。この約1/6を用いて、Micromass社SECTOR54-30質量分析計でReフィラメント-シリカゲル・りん酸塗布法により測定した。 ^{55}Mn ビーム電流が 1×10^{-12} A以上で、 ^{53}Cr による ^{53}Mn への妨害が10%以下のデータを平均し、 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = (5.96 \pm 0.02) \times 10^{-5}$ を得た。

[^{53}Mn 放射能] もう一方のMnフラクションをろ紙($\phi 10\text{mm}$)に滴下・乾燥し、ブックテープとマイラー箔ではさんだ。これをLEPS(結晶サイズ $\phi 16\text{mm} \times 10\text{mm}$)にて、断続的に合計約82日間測定をつづけ、16268カウントの $\text{Cr } K_{\alpha} + K_{\beta}$ 線を検出した。購入した ^{54}Mn を用いて計数効率(10.07%)を測定し、 0.0927 ± 0.0030 Bqを得た。

[Mn量] 放射能測定を行った試料を用いてINAA法 [$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$]により定量した。妨害反応による寄与が無視できるように、Cd比が高いJRR-3 PN-1にて1分間照射した。1.2mgのFeとブランク試料を同時に照射したが、これらから ^{56}Mn は検出されなかった。 ^{53}Mn 放射能測定試料中のMn量は 19.14 ± 0.09 μg であった。

以上の結果より、 ^{53}Mn の半減期として、 3.0×10^6 年(相対誤差5%)を得た。現在利用されている 3.7×10^6 年(相対誤差10%)⁵⁾より20%短く、高精度な値が得られた。しかしながら、年代測定での同位体比測定値の精度よりはるかに大きい。 ^{53}Mn のみならず、年代測定に利用される全長半減期核種に対して、より高精度で半減期が得られる革新的な方法の開発が必要であろう。

- 1) Honda et al., *Phys. Rev.* **C4**, 4 (1971). 2) R. Wölfle et al., *Radiochim. Acta* **18**, 207 (1972).
3) 永峯他, 第44回放射化学討論会(2000). 4) Y. Oura et al., APSORC2001 (2001) 5) *Table of Isotopes* 8th Ed. 6) 瀬戸口, 修士論文, 東京都立大学(2001).

Measurement of Half Life of ^{53}Mn (III)

OURA, Y., NAGAMINE, T., EBHARA, M., YONEDA, S., HONDA, M.

サマリウム-147の半減期の再検討

(金沢大院自然, 金沢大理¹) ○木下 哲一, 中西 孝¹, 横山 明彦¹

我々は、現在の太陽系内では消滅核種とされている ¹⁴⁶Sm (α放射体, 半減期: 1.03×10⁸年) について、過去数億年以内に太陽系近傍で起きた超新星爆発の際に合成されたものの一部が星間塵とともに太陽系及び地球に流入してきている可能性があると考え、深海堆積物などの中に ¹⁴⁶Sm を探索しようと計画している。しかし、現在採用されている ¹⁴⁶Sm の半減期 (1966年に求められた値) は、その値になるまでに紆余曲折を経ている。そのため ¹⁴⁶Sm の半減期の再検討が必要と考え ¹⁴⁶Sm の製造を開始した。東北大核理研の電子ライナックから得られる制動放射線で長時間照射 ¹⁴⁷Sm 濃縮同位体について質量分析計による ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁷Sm 原子数比の測定、α線スペクトロメトリーによる ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁷Sm 放射能比の測定を行った後、¹⁴⁷Sm の半減期を基準に ¹⁴⁶Sm の半減期を決定することとした。しかし、現在の ¹⁴⁷Sm の半減期 1.06×10¹¹ y は 1970年に求められた値であり、その値になるまでに若干の紆余曲折があったにも関わらず 1971年以降再検討されることはなかった。そこで現在の技術等を駆使して ¹⁴⁷Sm の半減期を再検討することとした。

本研究では天然同位体組成の Sm 標準溶液既知量 (Sm-A~Sm-D) と α放射体標準溶液 (²¹⁰Po, ²³⁸U, ²⁴¹Am) 既知量を重量法で秤りとり、均一に混ぜ合わせた後に時計皿 (3 cm φ) 上に滴下し赤外線ランプで蒸発乾固してα線スペクトロメトリー用線源を調製した。この線源についてシリコン半導体検出器を用いてα線スペクトロメトリーを行った。また液体シンチレーションカウンタ用のバイアルに Sm 標準溶液既知量と α放射体標準溶液既知量を重量法で秤りとり、この両者をシンチレーターカクテルに溶解した後に液体シンチレーションカウンタでα線スペクトロメトリーを行った。既知量の ¹⁴⁷Sm のα壊変率をα放射体標準 (²¹⁰Po, ²³⁸U, ²⁴¹Am) を内標準にして求め、¹⁴⁷Sm の半減期を算出した。

得られた結果を Fig. 1 に示す。今回求めた ¹⁴⁷Sm の半減期は(1.17±0.02)×10¹¹ y で、現在採用されている値よりも約 15%長い。

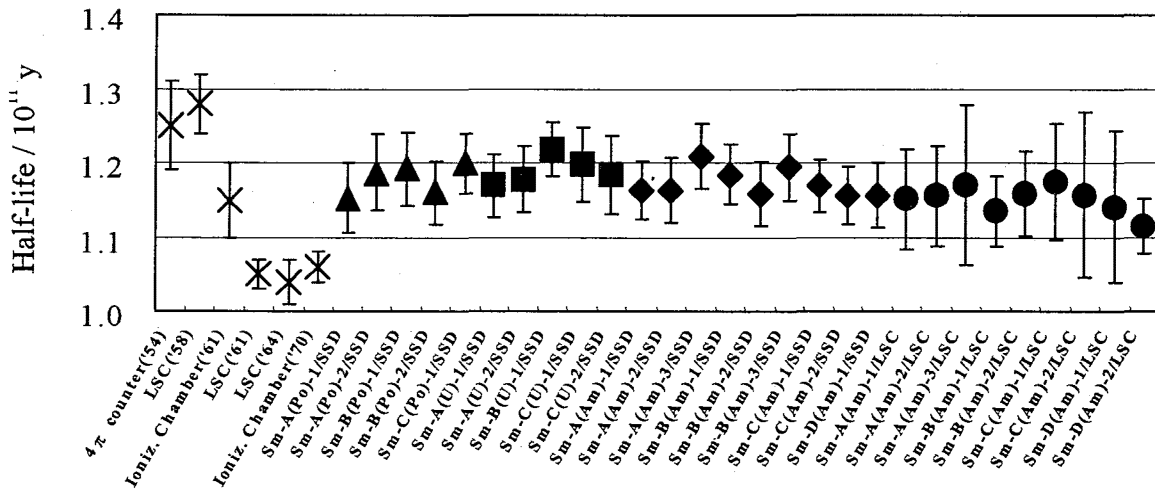


Fig. 1 The half-life of ¹⁴⁷Sm. ×: literature value ▲■◆●: this work

Reinvestigation of the half-life of samarium-147
KINOSHITA, N., NAKANISHI, T., YOKOYAMA, A.

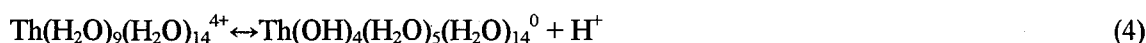
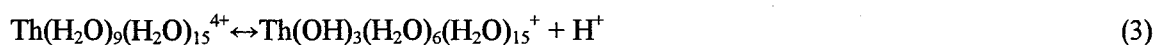
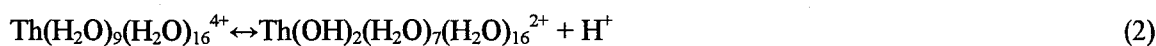
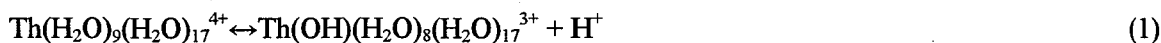
Hydrolysis Reactions of Thorium(IV) Aqua Ion, as Studied by Quantum Chemistry Methods

〔東大院工〕 ○ 楊天笑, 津島悟, 鈴木篤之

Tianxiao Yang*, Satoru Tsushima, Atsuyuki Suzuki

Hydrolysis reactions are significant for all of the actinide ions at pH values found in natural waters. The actinide(IV) ions have high charge-to-radius ratios and form hydrolysis products even in acidic solutions as low as pH=0. Experimental studies show that thorium hydrolysis yields monomeric products of $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, $n=1,2,3,4$.

This work mainly consists of two parts. Firstly, we compute the primary hydration number of $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_n^0$ cluster. Upon removal of three protons from $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$ and $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{4+}$ does not change the coordination state of Th^{4+} aquo ion, and deprotonation of four protons leads the primary hydration number to be 8 (Fig.1). This result is confirmed by the calculations with inclusion of a complete second hydration shell, the geometry optimization of $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5^0(\text{H}_2\text{O})_{14}$ leads to the optimized structure $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4^0(\text{H}_2\text{O})_{15}$ (Fig.2), where one water in the first shell enters into the second hydration shell. In the second part, we focus on calculating the hydrolysis constants of the hydrolysis reactions of Th^{4+} aqua ion. The calculations are carried out at the HF/6-31G* level of theory, and a complete second hydration shell is included explicitly. The electronic correlation effects are included using the MP2 method. The hydrolysis reactions (1)-(4) are calculated.



The Gibbs free energy of H^+ is calculated using Eq 5.

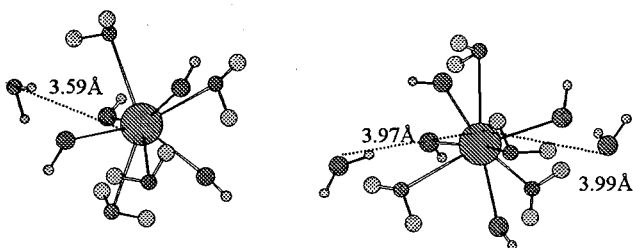


Figure 1. Optimized structures of $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$ and $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{4+}$ upon removal of four protons

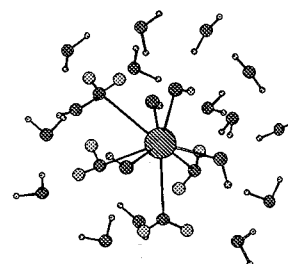


Figure 2. The optimized structure of $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4^0(\text{H}_2\text{O})_{15}$

Luminescence and IR studies on structural determination of extracted complexes of lanthanides(III) and curium(III) with Cyanex301, Cyanex302 and Cyanex272

Guoxin, T., Kimura, T., Yoshida Z., Kato Y. (Advanced Science Research Center, JAERI)

Introduction: Cyanex extractants (Cyanex272, 301 and 302), i.e., three kinds of organophosphorous acids with same substitutive alkyl structure and different donor atoms (Fig. 1), have quite different extraction properties for Ln(III) and An(III). Cyanex301 has excellent selectivity for An(III) over Ln(III) relative to the poor selectivity of Cyanex272 and 302. In order to understand the origin of the selectivity, the structure of the extracted complexes of Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy) and Cm(III) with Cyanex272, 301 and 302 was investigated using Time Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) and FT-IR spectroscopy.

Experimental: Cyanex extractants provided by Cytec Canada Inc, were purified as in reference [1]. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) and Cm(III) stock solutions in H₂O and D₂O were prepared as in reference [2]. The extracted complexes were prepared by using same volumes of 0.5M purified Cyanex Acids in toluene as the organic phase and 0.1M Ln(III) or 3.5×10⁻⁶ M Cm(III) in 1M NaNO₃ solution as aqueous phase. The experimental setup for the luminescence lifetime measurement was described elsewhere [3]. The hydration number of Ln(III) and Cm(III) were calculated from the luminescence decay constants in H₂O and D₂O system ($\tau_{\text{obs(H}_2\text{O)}}$, $\tau_{\text{obs(D}_2\text{O)}}$) using the following relationship: $N_{\text{H}_2\text{O}} = C(1/\tau_{\text{obs(H}_2\text{O)}} - 1/\tau_{\text{obs(D}_2\text{O)}})$, where C is a specific constant for the ion [2]. IR spectra of the extracted complexes were recorded on a JASCO FT/IR-8000 spectrometer in the mode of ZnSe attenuated total reflection (ATR).

Results and Discussion: The results of TRLFS measurement show that there are one or two water molecule(s) coordinated to Ln(III) but no water molecule coordinated to Cm(III) in Cyanex301 complexes. There are 3 to 5 water molecules coordinated to Ln(III) and Cm(III) in Cyanex302 complexes, and the deduced molecular formula is ML₃•nH₂O (n = 3, 4 or 5). There is no water in the first coordination shell of Ln(III) and Cm(III) in Cyanex272 complexes.

The results of IR spectra of the Ln(III) complexes with three Cyanex extractants are consistent with those of TRLFS studies. In the IR spectra of Cyanex301 and 302 complexes, there are two new absorption bands occurring at 3100-3500cm⁻¹(broad) and about 1600cm⁻¹ attributed to the associated stretching and bending bands of H₂O. For Cyanex272 complexes, there is no stretching and bending bands of H₂O in IR spectra, indicating that no water coordinated to Ln(III) in the experimental condition.

Conclusion: The structure of complexes of Ln(III) with Cyanex301 is different from that of Cm(III), namely, there are one or two water molecule(s) coordinated to Ln(III) but no water molecule coordinated to Cm(III), suggesting the excellent extractability of Cyanex301 for An(III) over Ln(III). The structure of complexes of Ln(III) with Cyanex302 and 272 is same as those of Cm(III), which is the reason of the poor selectivity of Cyanex302 and 272 for An(III) and Ln(III).

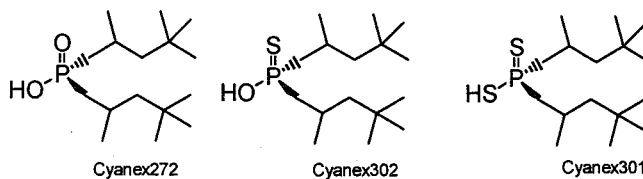


Fig. 1 The structure of the three Cyanex extractants

Reference

- [1] Yongjun, Zh.; Jing, Ch.: Solvent Extr. & Ion Exch., 14(1), 61 (1996).
- [2] Kimura, T.; Nagaishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z.: J. Alloys and Compounds, 323/324,164 (2001).
- [3] Kimura, T.; Kato, Y.: J. Alloys and Compounds, 278, 92 (1998).

Luminescence and IR studies on structural determination of extracted complexes of lanthanides(III) and curium(III) with Cyanex301, Cyanex302 and Cyanex272

Guoxin, T., Kimura, T., Yoshida Z., Kato Y.

液々界面放射能ボルタンメトリーによるアクチノイドイオンの界面移動ギブスエネルギーの決定

(¹原研,²東北大院理,³京工繊大院工芸科学)

○北辻章浩¹、木村貴海¹、工藤博司²、木原壯林³、吉田善行¹

【序論】イオンの二液相間移動ギブスエネルギー(ΔG_{tr})は、両相中でのイオンの溶媒分子、配位子、対イオンとの相互作用によって決まるため、 ΔG_{tr} からこれらの相互作用を解明できる。標準イオン移動ギブスエネルギー(ΔG_{tr}°)は、イオンの水和及び溶媒和エネルギーにより決定される基本的な物性値である。しかし、アクチノイド等の親水性の高い金属イオンの ΔG_{tr}° はほとんど報告がない。演者らは二液相界面での定電位電解法とイオンの放射化学的測定を原理とする液々界面放射能ボルタンメトリーを開発し、親水性イオンの水相/有機相間 ΔG_{tr}° の決定を試みた。本報告では、アクチノイドイオンの ΔG_{tr}° の決定、及びイオンと配位子との錯生成反応を伴う界面イオン移動を調べた結果について述べる。

【原理】二液相界面に電位を印加することにより、水相中の目的イオン(M^{z+})を有機相に移動させる。この時、界面電位を一定(E_{CPE})に保ち電解を続けると M^{z+} の二相間移動反応は平衡に達する。 E_{CPE} と平衡時の両相中の M^{z+} の濃度(c_M)、又はイオン分配比(D_M)の間にはネルンスト式が成り立つ。

$$E_{CPE} = E_{tr,M}^\circ + (RT/zF) [\ln (\gamma_{M,Org} c_{M,Org} / \gamma_{M,W} c_{M,W})]$$

$$= E_{tr,M}^\circ + (RT/zF) [\ln D_M + \ln (\gamma_{M,Org} / \gamma_{M,W})]$$

ここで、 $E_{tr,M}^\circ$ 及び γ_M は、それぞれ、 M^{z+} の標準移動電位及び活量係数である。 $\log D - E_{CPE}$ 関係線から E_{tr}° を、さらに $\Delta G_{tr}^\circ (= zFE_{tr}^\circ)$ を決定する。

【装置】定電位電解：既報[1]のガラス製二重円筒型電解セルを製作して用いた。水相及び有機相の容量は各 25mlとした。電解平衡に達するまでに要する時間を短縮するため、羽根付攪拌棒で界面を直接攪拌しながら一定電位で電解した。放射能測定：NaI シンチレーション検出器を用いた。

【結果】 Am^{3+} の水相 | ニトロベンゼン相間の移動の $\log D_M - E_{CPE}$ 関係線を右図に示す。 $E_{CPE} < +0.330$ V vs. TPhE の範囲で、傾き 0.021 ± 0.001 V/ $\log D$ の直線関係を得た。これより正電位では多量の支持電解質のイオン移動が起こるため、プロットが直線からずれる。水相中のイオンの活量は specific ion interaction theory に基づき、また有機相中のそれは拡張 Debye-Hückel 式に基づき補正した。 $\log D$ vs E_{CPE} の直線部分を $\log D = 0$ になるまで外挿してイオン移動電位を求めた。 Am^{3+} の E_{tr}° 及び ΔG_{tr}° を、それぞれ $+0.390 \pm 0.004$ V、 113 kJ mol⁻¹と決定した。ニトロ

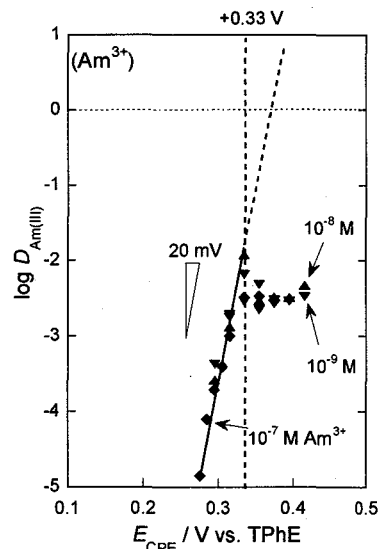


図 Am^{3+} の $E_{CPE} - \log D$ 関係線

ベンゼン相に配位子(例えば BDPPM)を共存させると、イオン移動電位が負電位にシフトする。移動電位のシフト量からイオン-配位子の錯生成定数を決定した。その他のアクチノイドイオンの ΔG_{tr}° 及び錯生成定数についても述べる。[1]Y. Kitatsuji et al., *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 520, 133.

Determination of Gibbs energy for ion transfer of actinides between aqueous and organic solution phases by radio-voltammetry at liquid-liquid interface

KITATSUJI, Y., KIMURA, T., KUDO, H., KIHARA, S., YOSHIDA, Z.

環境ガンマ線測定値に及ぼす冬季雷の影響

(新潟県放射線監視セ¹, 新潟大理²)○山崎興樹¹, 殿内重政¹, 田邊廣和¹, 橋本哲夫²

【はじめに】

新潟県では、原子力発電所周辺地域において環境ガンマ線の測定を実施している。モニタリングデータの評価に際しては、自然放射線の変動レベルを把握しておくことが重要である。地表付近での線量率の平面分布に加えて上空での鉛直分布を把握しておくことは、原子力施設などに由来する放射性物質を評価する上で有意義と考えられる。今回東京電力株式会社の協力により、長期間にわたって地上から上空 117m までの環境ガンマ線鉛直分布を測定する機会を得た。冬期の測定結果に雷からの制動放射線の影響と思われる現象が認められたので報告する。

【方法】

東京電力柏崎刈羽原子力発電所構内誘雷鉄塔(地上高さ 121.5m)において、地上 1, 43, 77, 117m の積算線量を測定した。TLD と蛍光ガラス線量計(RPLD)を用い、1ヵ所当たりそれぞれ6及び3素子を平成13年7月～10月(夏期)及び平成13年10月～平成14年4月(冬期)の間設置した。

【結果】

平均線量率は地上高さとともに減少したが、減衰は上空ほど緩やかとなった。冬期の値はすべての測定点で夏期を上回り、上空では逆に減衰から増加に転じた (Fig. 1)。冬期の高い線量率は、降水とともに地上に降下する短寿命ラドン子孫核種の比放射能が夏期よりも高いことと、小雪のため積雪による地殻ガンマ線の遮蔽効果が少なかったことによると考えられる。一方、上空での冬期の逆転現象は何らかの放射線が発生したことを示唆している。今冬は雷の発生が多く、連続モニタの線量率10分値が雷の影響で延べ12回にわたって一時的に上昇した。うち5回は、電氣的ノイズの影響が考えられる電離箱検出器(IC)ばかりでなく、NaI(Tl)検出器にも上昇が認められた。Fig. 2に鉄塔から約2km離れた連続モニタの上昇例を示す。

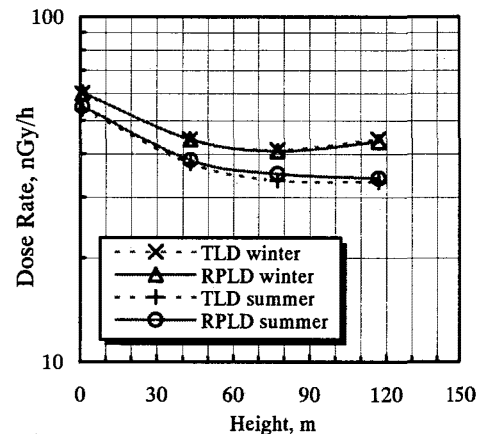


Fig. 1. Vertical profile of mean dose rates.

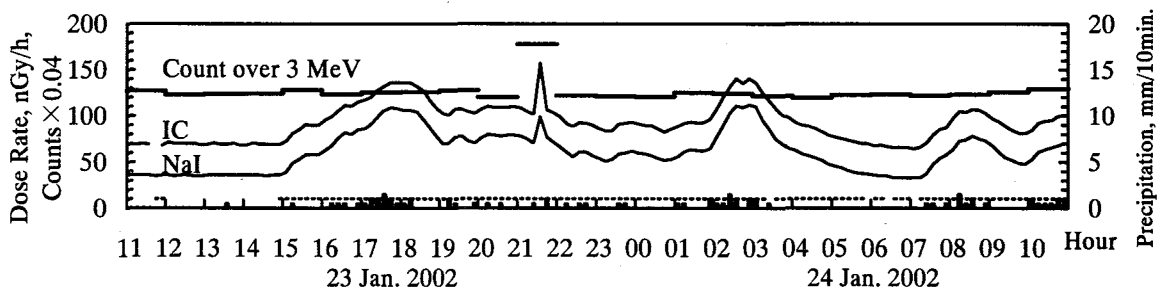


Fig. 2. Variations of dose rates and count over 3MeV using NaI(Tl) and IC detectors in the thunderstorm period.

NaI(Tl)検出器に接続したMCAで1時間毎に測定した3MeV以上の計数も併せて示した。雷が観測された時間帯では、3MeV以下を対象としたNaI線量率ばかりでなく、3MeV以上の計数も増加しており、広いエネルギー範囲の光子が検出器に入射したことを示している。雷雲を模したモンテカルロ計算¹⁾では、一定条件下で制動X線の発生が確認されていることから、逆転現象は雷活動時に上空で発生した制動X線の照射を受けたことによるものと考えられる。

1) Torii, T., et al., Proceedings of the Second International Workshop on EGS, 324-326(2000).

Increases of environmental gamma-ray dose originated from winter thunderstorms.

YAMAZAKI, K., TONOUCI, S., TANABE, H., HASHIMOTO, T.

北海道猿払村における大気中の ^{210}Pb と ^7Be 濃度の季節変動(猿払拓心中・明治大理工¹⁾)○佐藤 深、小池裕也¹、齊藤 敬¹、佐藤 純¹

【はじめに】 大気中の ^{210}Pb ($T_{1/2}$: 22.3 y) は、地殻から放出された ^{222}Rn ($T_{1/2}$: 3.8 d) の壊変生成物で、エアロゾルに付着して存在している。地表付近の ^{210}Pb の濃度は、陸上で $0.1 - 1 \text{ mBq/m}^3$ 程度であり、海洋上よりも陸上の方が高濃度の傾向があるが、観測地点の地質学的背景や気象条件なども大きく反映する^{1)・3)}。大気中の ^7Be ($T_{1/2}$: 53.3 d) は、主に成層圏で酸素や窒素と宇宙線との核破砕反応によって生成し、 ^{210}Pb と同様にエアロゾルに付着して存在する。

日本の太平洋側での大気中の ^{210}Pb 濃度の季節変動は、中国大陸東部と大きく異なり、その要因の一つとして、 ^{210}Pb が付着したエアロゾルが日本の中央部を縦断する山岳地帯で、降雨や降雪とともに大気中から除去されることが考えられる⁴⁾。猿払村 (45°N , 142°E) は、北海道北部のオホーツク海側 (北オホーツクと呼ばれる) に位置し、周辺に Rn やその壊変生成物を含む物質を大気中に排出するような施設をほとんど持たない。そのため、大陸からの大気が大気中の ^{210}Pb 濃度に与える影響やバックグランドレベルの濃度を知らることが可能であると考えられる。

本報では、1年間の観測で得られた結果から、猿払村における大気中の ^{210}Pb 濃度の季節変動について考察するとともに、 ^7Be 濃度との比較から北オホーツクでの大気の動態についても検討を行う。

【実験】 エアロゾル試料は、毎月数回、約 1 日間、ハイボリウムエアサンプラーを用いて捕集された。試料の採取期間は、2001 年 2 月から 2002 年 3 月である。両核種の定量は、 ^{210}Pb は 46.5 keV の γ 線を LEPS で、 ^7Be は 478keV の γ 線を HPGc 検出器で測定する非破壊 γ 線スペクトロメトリーによった。

【結果と考察】 猿払村における大気中の ^{210}Pb と ^7Be の濃度の観測結果を Fig. 1 に示す。両核種ともに、夏季に濃度が低く、冬季に高濃度となる傾向が見られたが、 ^7Be 濃度については、 ^{210}Pb ほどはっきりとした変動は確認できなかった。 ^{210}Pb 濃度の季節変動は、中国大陸東部での観測結果³⁾ とよく似ており、大陸からの大気の影響が考えられる。また、低濃度を記録した日には、オホーツク海からの大気の影響を与えていた可能性がある。一方、 ^7Be の濃度変動には、観測時の気圧配置 (移動性高気圧や低気圧) による影響が考えられる。

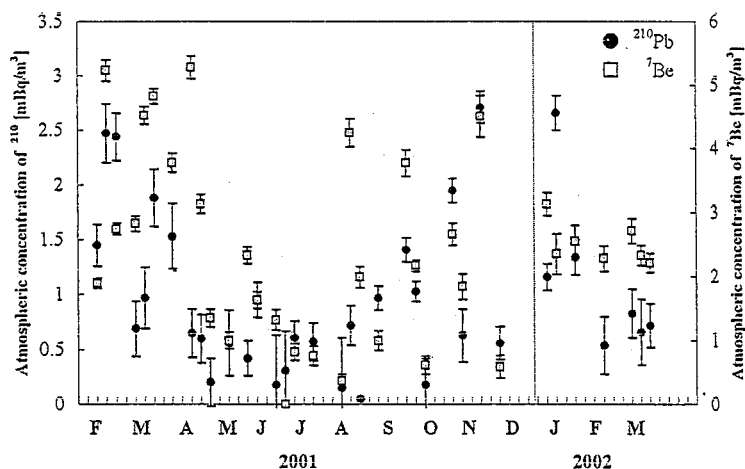


Fig. 1 Atmospheric concentrations of ^{210}Pb and ^7Be at Sarufutsu from Feb., 2001 to Mar., 2002.

【References】 1) Doi, T. and Sato, J., *Radioisotopes*, 44, 701(1995), 2) Sato, S. *et al.*, *ibid.*, 47, 546(1998), 3) Sato, S. *et al.*, *ibid.*, 49, 439(2000), 4) Sato, S. *et al.*, APSORC2001 (Fukuoka, 2001)

Seasonal Variation of Atmospheric Concentrations of ^{210}Pb and ^7Be at Sarufutsu, Hokkaido
SATO, S., KOIKE, Y., SAITO, T., SATO, J.

米粒 ^{14}C 濃度から見る日本における大気 ^{14}C 濃度の地域変動
 阪府大先端研、放射線研究センター
 柴田せつ子、川野瑛子

我々は 1982 年から 5 年または 3 年毎に全国の府県農業試験所から米粒（9 月から 10 月収穫）を収集し、その ^{14}C 濃度測定を行ってきた。1982 年、1987 年、1990 年の結果は既に報告している(1,2)。今回、1993 年、1996 年、1999 年の結果を得たので、1982 年から 1999 年の 17 年間にわたる日本産米 ^{14}C 濃度の経年変化、地域変動について報告する。1993 年産米（6 カ所）の $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、その平均値（ -26‰ ）

を用いて同位体弁別補正を行い $\delta^{14}\text{C}$ を求めた。

図1. 1999年産米 ^{14}C 濃度と産地緯度

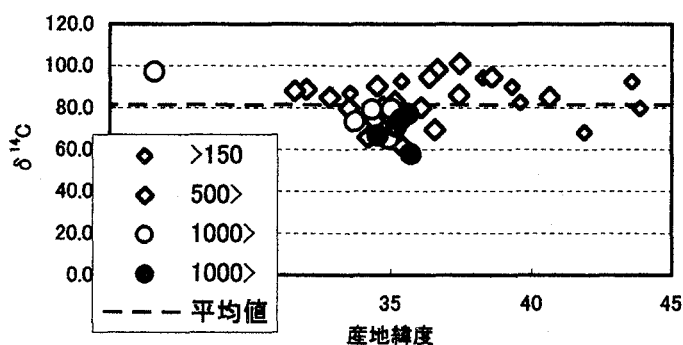


図1に産地緯度と米 ^{14}C 濃度(1999 年産)の関係を示す。産地緯度による $\delta^{14}\text{C}$ の変動はない。1999 年現在、 $\delta^{14}\text{C}$ の平均値は $81.4 \pm 11.1 \text{‰}$ であった。1999 年産米においても産地人口密度と弱い逆の相関が伺える。

図2. 日本産米、 ^{14}C 濃度の経年変化

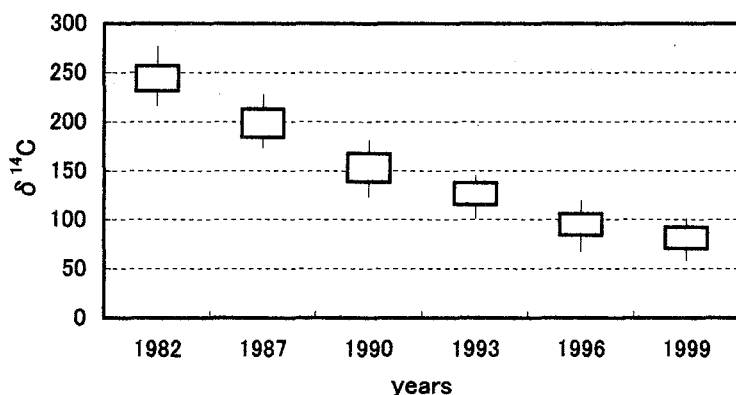


図2に 1982 年から 1999 年の 17 年間ににおける日本産米 ^{14}C 濃度の経年変化を示す。グラフ中 box は $\delta^{14}\text{C}$ データの 1σ 標準偏差範囲を表し、bar は $\delta^{14}\text{C}$ データの最高値と最低値を示す。ヨーロッパで測定された大気 ^{14}C 濃度の変動とほぼ近い経年変動を示す。

(1) J. Appl. Radiat. Isot., vol. 45 815-816

(2) 第36回放射化学討論会(1992)

Estimation of regional change of atmospheric ^{14}C in Japan based on rice grain ^{14}C contents.

SHIBATA, S., KAWANO, E.

土壤中のレニウム可溶性画分の測定について

(放医研) ○田上恵子、内田滋夫
(ANSTO) ジョン・トワイニング

【はじめに】長半減期核種 Tc-99 の長期的な環境挙動に関する知見を得るために、ケミカルアナログであるレニウム (Re) に着目している。Re の存在度は極めて低く、土壤、植物等の環境試料中の濃度データがほとんどない。そこで筆者らは ICP-MS を用いた環境試料中の極微量 Re の定量分析法を開発し、環境中での分布を明らかにしつつある。今回は実際の土壤環境中における Re の動きやすさの指標となる水抽出画分の Re 測定を試みた。

【実験方法】試料は Douglas Daly (NT, Australia) 及び日本の各地で採取した表層土壤 (0-20cm) である。風乾後、2mm の篩で分け、実験に供するまでは室温暗所で保存した。土壤中全 Re 濃度は粉碎した試料 1-2g を用い、アルカリ溶融または王水による湿式分解により Re を抽出した。得られた溶液を中和して水酸化鉄等の沈殿を除去したのち、硝酸を加えて弱酸性としてから TEVA レジンカラム (Eichrom 社製) に通水した。カラムを 40mL の 0.8M 硝酸で洗浄後、5mL の 8M 硝酸で Re を溶離した¹⁾。水抽出画分は土壤中の陰イオン測定法に準じて抽出した。すなわち、土壤固相と純水の比は 1:5 とし、1時間ごとに3分間の攪拌を手動で8回繰り返した。遠心分離ののち、上澄み中の Re を TEVA レジンで分離し、定量を ICP-MS (Yokogawa, HP-4500 及び Agilent-7500) で行った。

【結果及び考察】水で抽出される画分は土壤中を移動しやすく且つ植物に吸収されやすい ReO_4^- が主であることが予想される。水抽出された Re の土壤への再収着の可能性についてオーストラリアで採取した土壤を用いて ReO_4^- 及び TcO_4^- を添加してバッチ法により検討したところ、どちらの元素も土壤に収着しないことがわかった。したがって、本実験において水で抽出した画分中の Re の土壤への再収着はほとんどないと考えられる。Table-1 に全量と水抽出画分の Re の定量結果を示した。それぞれ採取年度による大きな差は見られず、抽出割合は全 Re 量に対して 2-20%

であった。酸化的雰囲気下では Re は容易に ReO_4^- となり安定であるため、ほとんどが可溶性 Re となることが期待されたが、実際はかなり小さい値であった。Re の動的挙動を解明するためには降水中の Re 濃度等、地表面にインプットされる Re のデータが必要であり、今後収集する予定である。

発表時には日本の土壤中 Re 可溶性画分の測定結果についても報告する。

【引用文献】1) Tagami, K. and Uchida, S., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16**, 699-701 (2001).

Table-1. Water soluble and total Re in Australian soils.

Soil type	Year	n	Water soluble Re	Total Re
			pg/g	pg/g
Tippera	2000	9	0.78 ± 0.58	21.1 ± 2.05
	2001	8	0.70 ± 0.25	21.1 ± 1.57
Blain	2000	9	0.62 ± 0.49	4.95 ± 0.93
	2001	12	0.34 ± 0.26	6.34 ± 1.25

Measurement of rhenium in water-soluble fraction of soils

TAGAMI, K., UCHIDA, S., TWINING, J.

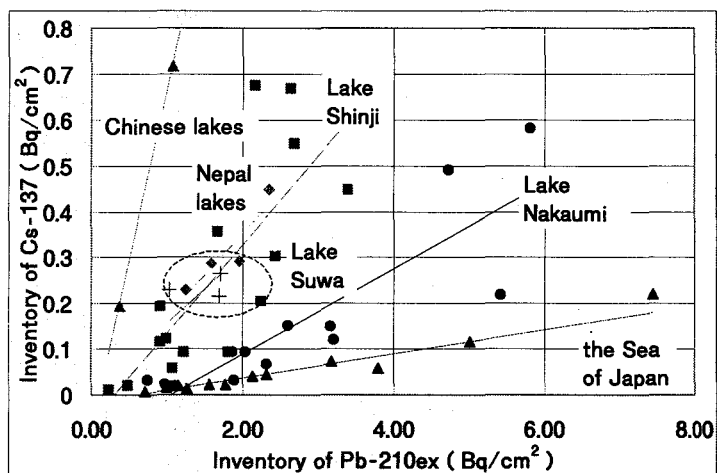
底質における放射性核種の蓄積

(産総研・地質調査総合センター) ○金井 豊

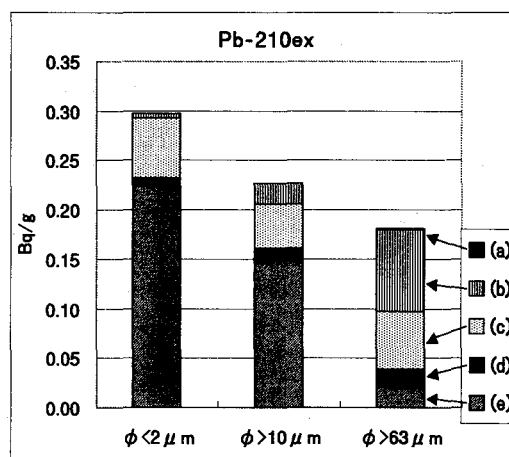
【はじめに】 湖沼などにおける底質は過去からの様々な情報を蓄えており、環境変化や周辺域の人間活動などが巧みに記録されている。一方、河川からの供給物は堆積場での環境や生態系に与える影響が大きく、その供給量の変化と環境の変化とを評価することは環境保全にとっても有用である。そのため、堆積速度や堆積環境を明らかにすることは重要であり、鉛-210法やセシウム-137法はそうした手法としてほぼ確立されているといえる。

このような放射性核種のうち、鉛-210は一定速度で堆積物に付加し、セシウム-137は時間関数的な付加がなされており、その起源、挙動は異なっている。にもかかわらず、底質コア中における両者の蓄積量(インベントリー)はお互いに相関を持っていることが明らかとなった。その詳細について報告する。

【結果と考察】 検討対象とした試料は、諏訪湖・宍道湖・中海などの淡水湖・汽水湖の底質、新潟沖などの海底堆積物、中国・ネパールの湖沼のコアなどで、堆積速度算出に用いた測定データを用いた。それぞれの湖沼での複数のコアでのインベントリーは、鉛-210とセシウム-137との間で相関が見られ、その比は地点毎に異なっていた(第1図)。そうした放射性核種の存在状態を明らかにするために、宍道湖の堆積物を用いて底質の粒子の物質相での放射性核種の分配について検討した。その結果、両者は粘土鉱物などのケイ酸塩フラクションに多いが、鉛-210は鉄・マンガン酸化物フラクション並びに粗い粒子では炭酸塩フラクションにも存在していることが判明した(第2図)。インベントリーの比が異なる理由として、海洋ではPb-210の供給が多いこと、セシウム-137の吸着は共存イオンの影響を受けること等の理由が推察された。



第1図 鉛-210とセシウム-137のインベントリーの関係



第2図 各種粒径における鉛-210のフラクション別濃度

(a):AcONa soluble, (b):AcONa/AcOH soluble, (c):NH₂OH·HCl soluble, (d):H₂O₂ soluble and (e):silicate fractions, respectively

Accumulation of radionuclides in sediment.

○ KANAI Y. (Geological Survey of Japan, AIST)

ポリイミド中空糸分離膜のトリチウムモニタリングへの応用
 (静大放射研、高エネ研*) ○手鹿恵理子、島田亜佐子、木村宏美、
 小柳津誠、佐々木政義、児玉博、森本泰臣、奥野健二、
 佐々木慎一*、鈴木健訓*、近藤健次郎*

【はじめに】 高エネルギー加速器施設における連続実時間測定可能なトリチウムモニタリング法の確立は、放射線防護上重要な課題である。加速器施設では、トリチウムと共に種々の放射性核種(¹¹C, ¹³N, ¹⁵O, ⁴¹Ar 等)が生成され、これらはトリチウム測定上の妨害核種となる。また、トリチウムのほとんど(約 98%)が HTO(水蒸気)の化学形で存在していることがわかっている。

ポリイミド中空糸分離膜は水蒸気を選択的に透過しやすく、空気を透過しにくい性質を有する気体分離膜である。この特性を活かし、トリチウムと妨害放射性核種とを分離し、トリチウムの連続モニタリングを可能にする方法について検討している。本研究では、この気体分離膜の水蒸気分離特性について調べることを目的とした。

【実験】 図 1 に実験装置の概略図を示す。気体分離膜には宇部興産製 UBE メンブレンドライヤー(UM-B2, φ38 mm×65 mm)を使用した。ポンベより水バブラ槽に乾燥空気を送り込むことで水分を添加し、バイパスを設け湿潤空気を希釈することにより湿度 10-80%の水蒸気を含んだ空気を調製した。この水分添加ガスを流量 1 L/min で分離膜に供給し、供給側と透過側に配置した水分計(NTK-HUK0E-HT)にて各ラインの湿度を観測した。また、透過側に配置した水分計を出口側に配置し、湿度約 100%の水添加ガスを膜に供給したときの出口側における湿度を観測した。

【結果と考察】 図 2 に各分岐流における湿度の経時変化を示す。今回使用した水分計の湿度測定下限は 10%RH であることから出口側湿度は検出限界に達しており、供給された水蒸気は膜を透過しているものと考えられる。しかしながら、透過側で十分な流量を設定できなかったため、透過した水蒸気のすべてが水分計に送られたとは考えにくく、供給された水蒸気のほとんどは膜表面に付着した状態で蓄積されているものと考えられる。

今後、出口側の水分量を把握するため極少量の水分定量が可能な露点計を導入し、さらに極少量の水分を添加したガスを供給することにより、本実験で使用する分離膜の水蒸気分離特性について詳細に調べる予定である。

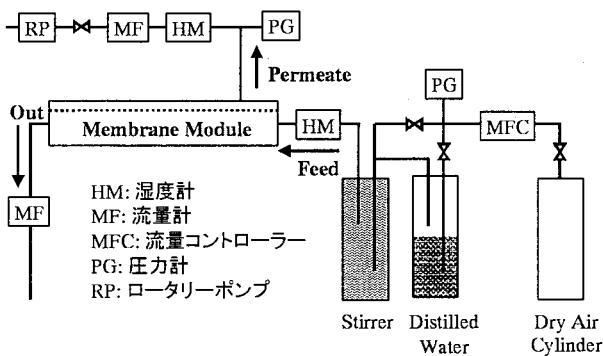


図 1 水蒸気分離試験装置の概略

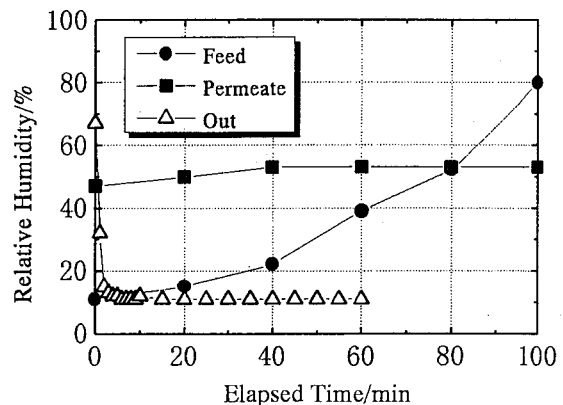


図 2 供給、透過、出口側における湿度の経時変化

AN APPLICATION OF HOLLOW-FIBER POLYIMIDE MEMBRANE TO CONTINUOUS TRITIUM MONITORING SYSTEM
 TEGA, E., SHIMADA, A., KIMURA, H., OYAIKUSU, M., SASAKI, M., KODAMA, H., MORIMOTO, Y., OKUNO, K., SASAKI, S., SUZUKI, T., KONDO, K.

活性炭素繊維による放射性ヨウ素の捕集

(東大アイソトープ総合セ) ○野川憲夫、荒井裕子、奥田有恒、
巻出義紘
(株)ワカイダ・エンジニアリング 若井田靖夫

1. はじめに

空気中の放射性ヨウ素の捕集には粒状活性炭が広く用いられている。一方、活性炭素繊維が大量に製造されかつ優れた捕集性能を有することから、放射性ヨウ素捕集材としての可能性を検討するため、捕集能・保持能等について粒状活性炭と比較しつつ調べた。

2. 実験方法

デシケータ内にヨウ化メチル (CH_3I) と、アドバンテック東洋 (株) の活性炭カートリッジ (CHC-50) に用いられている粒状活性炭 (50 メッシュ)、東洋紡績 (株) のフェルト状及びニット状の活性炭素繊維をそれぞれ置き、経時的に活性炭を秤量してヨウ素 (CH_3I) の捕集量を求めた。保持量は、活性炭をデシケータから出した後経時的に秤量して求めた。

一方、ガラス製捕集管 (内径 8mm、長さ 80mm) の中ほどに融着されているガラス製フィルタ上に、粒状活性炭 30mg、武田薬品 (株) の活性炭白鷺 TNS814 120mg、フェルト状活性炭素繊維 5mg あるいはニット状活性炭素繊維 10mg の試料をそれぞれ置いた。NaI 濃度の異なる ^{131}I 水溶液に 1M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ と 3M 又は 6M H_2SO_4 を加えて空気中に飛散したヨウ素ガス (I_2) を、3~5 個連結した捕集管に 30 分間通気した。その後、 ^{131}I の反応液と各捕集管内活性炭を、 γ カウンタ (Packard) 又は 遮蔽体内 Ge 検出器 (NAIG) で測定した。捕集率は飛散した ^{131}I の放射能に対する各捕集管の放射能の比とした。保持率の経時変化は、これら捕集管に空気を連続通気し、適宜放射能を測定して求めた。

3. 結果および考察

CH_3I の捕集量と保持量：デシケータ内で平衡に達した場合の捕集量は粒状活性炭及び活性炭素繊維とも 1g の活性炭に対し約 1g であった。有機ヨウ素の捕集用添着剤として使用されているトリエチレンジアミン (TEDA) の添着量を多くすると、活性炭素繊維の飽和捕集量は自重の約 0.6 に減少した。

デシケータから取り出した後の保持量は、TEDA 添着量に応じて高かった。粒状活性炭の場合の添着量 (%) と CH_3I の保持量の関係は、取り出して 9 日後で 0% 0、10% 0.2 であった。フェルト状及びニット状活性炭素繊維の場合は、0% 0、2% 0.18、4% 0.23 及び 8% 0.3 であった。

^{131}I を用いた実験：フェルト状およびニット状の活性炭素繊維は粒状活性炭に比べ I_2 捕集率が高かった。捕集率は I_2 の捕集量が多い程、また面速が大きいく程低下した。予備的実験によれば、相対湿度が十数%、50~60%及び 90%で捕集率に大きな差は見られなかった。保持率は I_2 を多く捕集した活性炭ほど低かった。

4. 結論

活性炭素繊維は、粒状活性炭に比べ I_2 に対する捕集速度が大きかった。TEDA 添着量が多いほど CH_3I の保持量が高かったので、ヨウ素が活性炭に捕集されていることを確認するため、今後 $\text{CH}_3\text{-}^{131}\text{I}$ を用いて実験を行う予定である。

Radioiodine Absorption by Activated Carbon Fibers

NOGAWA, N. , ARAI, Y. , OKUDA, A. , MAKIDE, Y. , WAKAIDA, Y.

広島原爆の黒い雨の追跡 — 広島市内の堆積物調査

(京大炉、広大工¹、(株)環境技研²) ○藤川 陽子、静間 清¹、遠藤 暁¹、池田恵美²、福井正美

著者らは、これまでの研究において、広島原爆の「黒い雨」の痕跡を残すしつこい試料の分析によって、黒い雨に、原爆由来の U-235 ならびに鉛・亜鉛等の重金属が含まれていた可能性を明らかにしてきた (Fujikawa *et al.*, 2002)。今回は、江戸時代に菓草園であった「日涉園」(広島市西区三滝)内の池跡の数地点において、堆積物試料を採取し、金属元素分析に供したので、報告する。同園においては、原爆投下当時に黒い雨が降ったことが知られている。

実験方法

「日涉園」の池跡にて採取した長さ 20 cm 程度の柱状堆積物試料は、深さ方向に約 1 cm 刻みに分割し、約 100°C にて乾燥させ、Ge 半導体検出器による Cs-137 分析に供した。さらに、試料の各深さ画分から、円錐四分法によって 1 から 2 g 程度を均質に分取し、セラミック乳鉢で粒径 104 μm (150 メッシュ) 未満に粉碎した。これを 410°C にて 24 時間灰化・マイクロ波照射下で混酸 (HF, HNO₃, HClO₄) による全量分解・フッ化水素酸と珪素成分マトリクスの除去を経て、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析装置) による金属元素分析に供した (手法等については Fujikawa *et al.*, 2000 参照)。なお、湿式化学操作に用いたプラスチック容器類は、全て使用の前に酸洗いに供し、クロスコンタミネーション防止を図った。

実験結果および考察

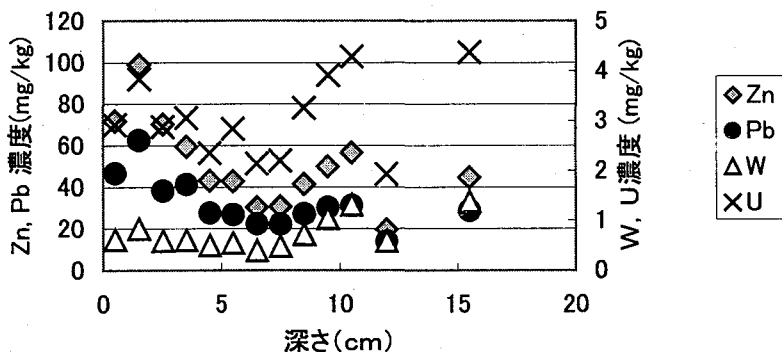


図1 コアNo.2における金属元素濃度分布

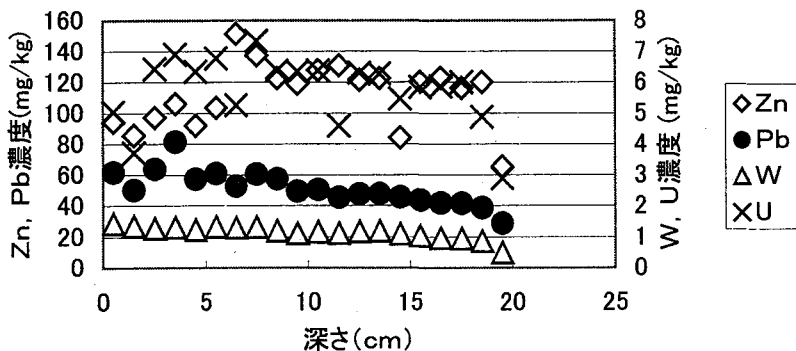


図2 コア No.6における金属元素濃度分布

堆積物中の亜鉛・鉛・タングステン・ウラン濃度の深さ方向分布例を図1 (コア No2) および図2 (コア No4) に示す。コア No2 においては浅層 10 cm 以内に鉛等の濃度が高くなっていることが認められるが、例えば都市郊外域の土壌においては、しばしば表層に高い鉛濃度が認められることから (岡野他、1997、1998)、この結果を以って黒い雨の成分を確定することは困難である。そのため、ウランおよび鉛同位体組成についても検討をすすめている。

References

Y. Fujikawa, K. Shizuma, S. Endo, *et al.*, "Anomalous U-235/U-238 ratio and metal elements detected in the black rain from the Hiroshima A-bomb", Health Phys., in press (2002).
Y. Fujikawa, M. Fukui, "Vertical distributions of trace metals in natural soil horizons

from Japan I. Effect of Soil Type", Water, Air and Soil Pollution, 124(2000) 1-21.

岡野善徳、藤川陽子、菅原正孝他、田園地帯の表層土壌に蓄積した鉛の起源—鉛同位体比による検討。一般講演、1997年土木学会年次学術講演会報文集。

岡野善徳、藤川陽子、菅原正孝他、鉛・ウランの同位体比を指標とする環境汚染調査、一般講演、1998年土木学会年次学術講演会報文集。

Investigation on the *Black Rain* from the Hiroshima A-bomb – Metal Element Analysis of Sediment Core Samples from Mitaki, Hiroshima

Yoko Fujikawa, Kiyoshi Shizuma, Akira Endo, Emi Ikeda, Masami Fukui

原爆被ばく試料中に残留する極微弱 Eu-152 放射能測定のための Eu と Ac の相互分離

(金沢大院自然, 金沢大理¹) ○和泉 宏謙, 中西 孝¹

【はじめに】現在の放射線防護基準の主要部は、広島・長崎の被ばく者の推定被曝線量と疫学的調査による障害発生率等の関係を根拠としている。現在その線量推定は、1986年線量評価体系(DS86)で行われている。DS86計算方式の妥当性を検証するため、中性子誘導放射性核種のうち半減期の比較的長い¹⁵²Eu(半減期 13.542年)の比放射能を実測し、DS86方式の計算値との比較が行われてきた。しかし実測値と計算値が一致しないことが長い間問題として残ったままである。そこで我々は長崎原爆の爆裂点から遠方の実測値のない地点で採取されたコンクリート柱状試料を用いて極微弱¹⁵²Euの比放射能の測定を開始した。7.8kgの試料からランタノイド濃縮試料を得て¹⁵²Euの定量を試みたが、共存する ~ 0.6 Bqの²²⁷Ac(半減期 21.77y)の妨害があるため、推定量 10^{-3} Bqの¹⁵²Euを定量するに至っていない。そこで本研究において、EuからAcを分離除去するためにHDEHPを用いた溶媒抽出法を検討した。

【実験】‘1 mol/L HDEHP-ベンゼン’と‘¹⁵²Euと²²⁸Acを含む0.1, 0.2, 0.3 mol/L硝酸’を振り混ぜて正抽出を行い、遠心分離法で分けた有機層と水層それぞれの γ 線スペクトロメトリーを行ってEuとAcの分配比を求めた。次に上記ランタノイド濃縮試料(実際の被ばく試料から化学分離)を模擬する組成になるようにランタノイドを加えた¹⁵²Euと²²⁸Acの混合物を約0.1 mol/L硝酸に溶解して、正抽出を行った後、有機相を0.2 mol/L硝酸で洗浄を繰り返してEuからのAcの分離挙動を調べた。

【結果と考察】Euを有機相に保持しつつ、Acを効率よく除去していくには0.2 mol/L硝酸系が適切であることが分かった(Fig. 1)。実際のランタノイド濃縮試料においては、¹⁵²Euの放射能に対して²²⁷Acの放射能を100分の1まで減少させれば²²⁷Acの妨害がほとんど無くなると考えられるので、HDEHP溶媒抽出(正抽出)を1 mol/L HDEHP-ベンゼン \sim 0.1 mol/L硝酸の系で行って、ほぼ全てのEuとAcを有機相に一旦抽出し、その後0.2 mol/L硝酸で有機相の洗浄を繰り返すことによりAcを水相へ除去することを考えて模擬実験を行った結果、EuからAcを目標レベルまで除去できる見通しを得られた。

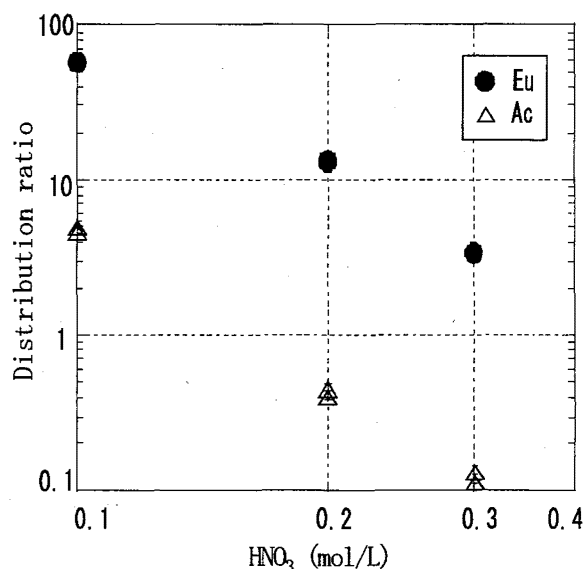


Fig. 1 Extraction of Eu and Ac from HNO₃ into 1 mol/L HDEHP-benzene.

Mutual separation of Eu and Ac for the determination of ultra low-level radioactivity of ¹⁵²Eu in samples exposed to atomic bomb

Izumi, H., Nakanishi, T.

液体シンチレーション測定法による環境水中の
Ra-226 の測定

(熊大院自然、熊大理) 張和原、○百島則幸

一般環境水中の Ra-226 濃度は低いので、精度良く測定するには予備濃縮と低レベル測定技術を組み合わせることが必要である。本研究では、硫酸バリウムによる Ra の予備濃縮と α β 弁別機能付の液体シンチレーションカウンターによる測定について検討した。

【実験】環境水 10 リットルをメンブランフィルターでろ過後、既知量の硝酸バリウムと硫酸を加え pH 1 とし、Ra を硫酸バリウムに共沈させる。一晚放置後、沈殿はあらかじめ空重量を測定したフィルター上に集める。ろ紙に捕集された硫酸バリウムの回収率を Ra の回収率とする。硫酸バリウムは加温した 0.66 M EDTA4Na 溶液に溶解し、ガラス製ガスバブラー中に密栓して Rn-222 の成長を待つ。成長した Rn-222 はガスバブラーからテトラバッグに窒素ガスで追い出し、そして、Rn-222 は液体窒素温度に冷却した U 字管 (ガラス片が詰めてある) にトラップする。U 字管をシンチレータ (Ultima Gold AB、Packard 社) で洗い、シンチレータとガラス片を 20 ml のガラスバイアルに移して α β 弁別機能付の液体シンチレーションカウンター (Triathler、HIDEX 社) で測定する。測定結果はパルス波高、パルス寿命、計数値の 3 次元データとして得られるので、グラフ化し各試料のクエンチングに応じて α パルスのみを抽出する。

【結果と考察】河川水や水道水における硫酸バリウムの回収率は、Ba²⁺ 100mg を使用した場合 82.7~91.0%であった。回収した硫酸バリウムはアンモニア水で pH 11 に調整した 20ml の加温した 0.66 M EDTA4Na 溶液に溶解させることができた。その後、溶液は硝酸で中和してガラス製ガスバブラー中に一ヶ月以上保存して様子を観察したが、沈殿の生成、ガラスすり合わせ面の固着、ガラスシンターの目詰まりなどは見られなかった。ガスバブラーからの Rn の追い出しは、窒素ガスを 100ml/min でガスバブラーに導入すると数分で完了することを電離箱で確認した。Rn の沸点は-71°Cであることから、U 字管を液体窒素で冷却して、Rn を含む窒素ガスを流すと Rn はすべてトラップされると考えられる。しかし、シリカゲルを使用したときは、同時に大量の窒素ガスもトラップされるため、温度の上昇に連れ窒素ガスの放出が起こり、シンチレータの U 字管への導入が困難な場合があった。シリカゲルはシンチレータと一緒にバイアルに流し込むが、透明シリカゲルは顕著なクエンチングは示さなかった。4 時間以上経つと Rn-222 とその娘核種の放射平衡が成立するので、Rn-222 の半減期に従った放射能減少を示すはずであるが、計数値が予想より高い例が見られた。これは、シリカゲル構造中に深くトラップされた Rn がゆっくりとシンチレータへ移行しているためと考えられた。シリカゲルの代わりにガラス片の使用について検討したが、窒素ガスのトラップも少なく、放射能の経時変化も Rn-222 の半減期に従っている。U 字管による Rn-222 の回収率は 60%以上が得られている。

MEASUREMENT OF RA-226 IN ENVIRONMENTAL WATER BY LIQUID SCINTILLATION
COUNTING. HEYUAN, Z., MOMOSHIMA, N.

岩石から溶出するウランの U-234/U-238 放射能比

(金沢大院自然, 金沢大理¹, サイクル機構²) ○山田 豊, 中西 孝¹, 濱 克宏²

【はじめに】地下水は地層中での物質移行に重要な関わりを持っており、その移行系に時間軸を導入するために種々の地下水年代測定が試みられている。我々は U-234 と U-238 の間の放射非平衡 (U-234/U-238 放射能比 > 1) に注目した地下水年代測定を行うために、そのモデル式 (Andrews *et al.*, 1989) に必要なパラメータを実験的に取得しようと水による岩石からのウランの浸出実験を行い、その実測値をモデル式に適用することを試みた。

【モデル式】モデル式は岩石中の U-238 よりも α 反跳効果を経た U-234 の方が地下水に溶出しやすいことを利用しており、次のように表されている。

$$AR_T = 1 + (AR_I - 1)e^{-\lambda T} + 0.235\rho SR(1 - e^{-\lambda T})U_R/U_S$$

AR_T : 採取した地下水の U-234/U-238 の放射能比 T : 地下水の年代 (y)

AR_I : 岩石が初めて水と接触した際に溶出するウランの U-234/U-238 放射能比

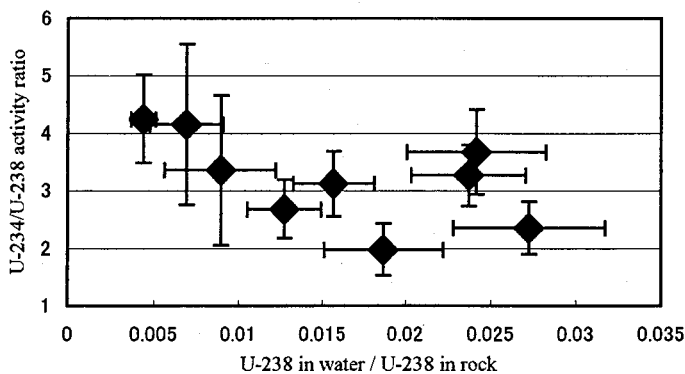
λ : U-234 の壊変定数 (y^{-1}) ρ : 岩石の密度 (g/cm^3)

S : ‘破砕部の表面積’ と ‘破砕部に含まれる地下水体積’ の比 (cm^2/cm^3)

R : U-238 が α 壊変した際の α 反跳 Th-234 の飛程 (cm)

U_R : 岩石の U-238 濃度 ($\mu g/g$) U_S : 地下水の U-238 濃度 ($\mu g/cm^3$)

【実験】本研究で用いた地下水試料並びにその地下水採取層準の岩石試料はサイクル機構 東濃地科学センターで採取されたものである。地下水試料については鉄共沈でウランを予備濃縮した後、溶媒抽出法で鉄を除去し、陰イオン交換樹脂カラム法でウランを精製した。岩石試料についてはフッ化水素酸で全分解し、地下水試料に準じてウランを分離・精製した。さらに岩石を粉末状にしてそれに蒸留水を加えて経過時間 (数日～300日間) ごとに一定量の浸出液を採取し、ウランを分離・精製した。分離・精製されたウランを電着法によって線源に調製し、 α 線スペクトロメトリーを行ってウラン濃度並びに U-234/U-238 放射能比を測定した。



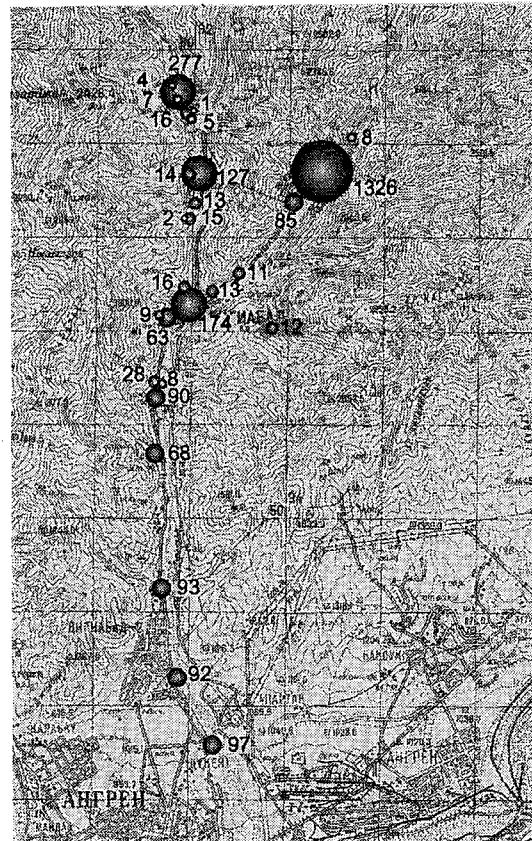
【結果と考察】左図に様々な深度で採取された岩石を用いた浸出実験の結果を示す。モデル式の AR_I に対応する値の平均として 3.2 が得られた。今回の浸出実験は酸素存在下で行われたものであり、実際の地下環境で起こっている現象を再現していない可能性があるが、この AR_I と実測に基づく AR_T など及び S の仮定値を用いて、地下水の年代測定を試みる。

文献 Andrews, J.N., *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 53, 1791-1802(1989).

U-234/U-238 activity ratio in water brought into contact with rock
YAMADA, Y., NAKANNISHI, T., HAMA., K.

ウズベキスタンは旧ソビエト連邦のウラン生産の中心であり、現在も生産量は世界第5位である。同国北部フェルガナ盆地にある Yangiabad では、1960 年代後半に操業が終了するまでウラン採掘が行われ、現在は十分な対策がとられないまま鉱滓が放置されている。世界のウラニウム鉱山のなかで、フェルガナ盆地ほど人口密集地域にあり、しかも鉱山からの流出水が灌漑に利用されている例はない。ウラニウム採掘は坑道を掘り、鉱石を粉砕して硝酸、硫酸、過マンガン酸などでウラニウムを溶出する。残った鉱滓にはウラニウムやトリウムが残され、崩壊の過程で様々な放射性物質に変化し、空中や水中を通じて放射線を出す。フェルガナのウラニウム鉱滓は急峻な谷あいであり、しかも近年の温暖化による洪水被害が予測され、いったん事故が発生すれば下流域各国では国際的な問題が派生すると考えられる。また現状においても、鉱滓でレンガを作り住宅建材に使用しているようであり、冬季に換気をしなければ高いラドン被曝があると考えられている。本研究では現状理解の手始めとして、この地方の Akhangaran 川の水質を調べた。

流域の36地点において、pH, EC 等を分析した後、水試料を採取し、現地ですぐろ過し、実験室に持ち帰り、主要イオン濃度をイオンクロマトで、重金属その他の微量元素濃度を ICP-MS で ¹¹B から ²³⁸U までの16の核種を用いて定量した。全ての試料において、B, Ni, As, Se, Mo, Sb, U が検出限界以上であった。ICP-MS 分析で注目すべき結果としては、分析した流域内でウラン濃度が最高1300ppbであったほか、灌漑用地などになっている下流域も含めてほとんどの地点で WHO が飲料水基準として定める2ppb を大きく上回っていたことがあげられる。これらの川の水をそのまま飲用することはあまり考えられないが、鉱滓や低品位鉱石が放置されている現状において、周辺の動植物および住民への健康被害の危険が示唆される。さらなるモニタリング調査が望まれる。



Concentration of uranium (ppb)

ICP-MS analysis of river water around former uranium mine in Uzbekistan

KO, S., AOKI, T., KATAYAMA, Y.

海水柱中の Pu-239, 240 の沈降挙動 (伊豆小笠原海溝, 日本海溝)

(金沢大院自然, 金沢大理¹) ○西澤 明子, 中西 孝¹

現在の環境中に存在する ^{239,240}Pu (半減期: 24, 110 年, 6, 563 年) のほとんどは大気圏内核爆発 (1945 ~ 1980 年) によって放出されたものであり海洋はその最大の受容圏となったが, 海水中から海底堆積物へ Pu が除去されるメカニズムとタイムスケールについてはまだ十分に分かっていない。

本研究では, 海水柱中の Pu の沈降挙動について知見を深めるために, 1994 年に伊豆・小笠原海溝域と日本海溝域において深度別に採取された海水と海底堆積物について ^{239,240}Pu 濃度を定量し, 1984 年の同海域における結果と比較した。

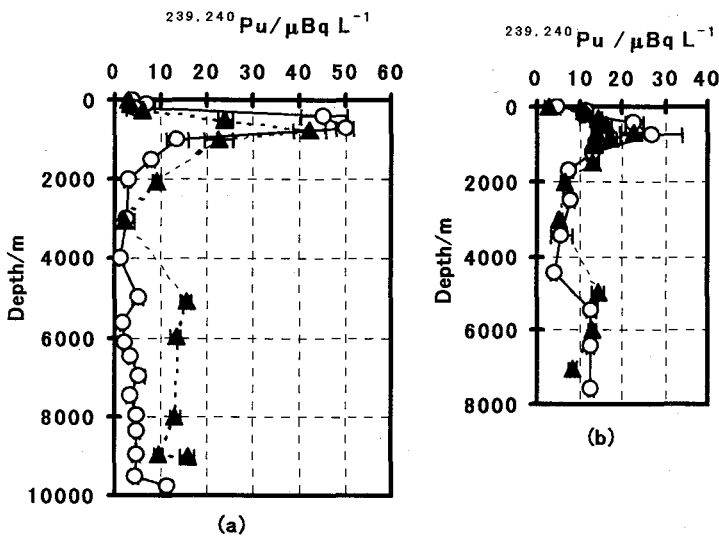


Fig. 1. Vertical profiles of ^{239,240}Pu at the Izu-Ogasawara Trench (a) and the Japan Trench (b). —○— : 1984 —▲— : 1994

その結果, 伊豆・小笠原海溝では ^{239,240}Pu 濃度極大層の深度が 10 年の間に約 100 m 深くなっていることが分かった。海水柱中 ^{239,240}Pu 蓄積量については, 1984 年と 1994 年の間において両海域とも 0-2,000m 層の変化は少ないが, 2,000m 以深ではともに増加しており, とくに伊豆・小笠原海溝の全蓄積量が 2 倍近く増加していることが分かった。このことから, とくに伊豆・小笠原海溝の 2,000m 以深の海水中で水平方向に海溝域へ向かって ^{239,240}Pu の移行があったと言える。また, 海水柱と表層海底堆積物で蓄積量を比較すると, 日本海溝で Pu の海底堆積物への除去が進んでいることが分かった。

Table 1. ^{239,240}Pu inventories in the water columns and surface sediments of the Izu-Ogasawara and Japan Trenches.

	Layer		^{239,240} Pu inventory/mBq cm ⁻²	
	W: water column	S: sediment	1984	1994
	Izu-Ogasawara Trench	W 0 m - 2000 m	W 0 m - bottom	3.77±0.13
	W 2000 m - bottom	S 0 cm - 1 cm	2.79±0.12	7.42±0.29
	W 0 m - bottom		6.56±0.17	11.14±0.35
Japan Trench	W 0 m - 2000 m	W 0 m - bottom	2.80±0.23	2.60±0.23
	W 2000 m - bottom	S 0 cm - 1 cm	5.24±0.23	6.76±0.26
	W 0 m - bottom		8.03±0.33	9.36±0.34
	S 0 cm - 1 cm			0.261±0.026

The sinking behavior of Pu-239,240 in open ocean water column (the Izu-Ogasawara and Japan Trenches)

NISHIZAWA, A., NAKANISHI, T.

金の放射化を用いた近畿大原子炉周辺の環境中性子測定

(金沢大 LLRL¹、近畿大原研²)○村田 祥全¹、小村 和久¹、Ahmed M. Yousef¹、鈴木 敦雄¹、
古賀 妙子²、森嶋 彌重²

【はじめに】金の安定同位体である ^{197}Au (同位体存在度：100%) は、熱中性子および熱外中性子捕獲反応断面積が 98.8 barn と大きい。また、中性子捕獲反応により生成する ^{198}Au が、2.695 日という適度な半減期を持ち、411.8 keV の γ 線を放出率 96 % で放出することにより定量が容易であるため、金は中性子束の指標として、原子炉で主に用いられてきた。しかし、地表の環境レベルの中性子束 ($10^{-2} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) では、 ^{198}Au 生成量が少なく、定量が困難なうえに、 ^3He 中性子カウンターなどの検出器を用いる方が検出感度は高いために、金は環境中性子束の測定に用いられていなかった。金を中性子束測定に用いることは以下のような利点がある。①中性子束測定時に電気を必要としない。②金の化学的安定性ゆえに高温(低温)、水中などの水に直接接触する場所などの通常検出器を設置することが困難な環境でも中性子束が測定可能である。③故障することがなく、メンテナンスを必要としない。④設置に必要な場所が小さく、持ち運びも容易である。⑤ ^3He 中性子検出器と比べると、費用が安価ですむ。以上の理由から、検出感度の問題を解決すれば、金はすぐれた環境レベルの中性子検出器となりうる。金沢大学低レベル放射能実験施設が 10 年前から構築してきた尾小屋地下測定室(水深換算：270 m) を利用することにより、環境レベルの中性子束での ^{198}Au 定量が可能となった。

本研究では、金を環境中性子束測定の検出器として将来用いるための基礎研究として、環境レベルより 3 桁高い中性子束が得られる近畿大学原子炉(出力：1 W) の原子炉室およびその周辺に金試料を設置し、 10^{-2} から $10 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ までの範囲の中性子束における ^{198}Au 生成量を調べた。また、 ^3He カウンターによる測定も併せて行い、 ^{198}Au 生成量との比較を行った。

【実験方法】金板 (1.5cm × 4cm × 0.4 mm、約 8 g) および金粒 (直径 2 mm、約 20 g) を近畿大学原子炉の周囲 16 地点ならびに、原子炉室内 3 地点、原子力研究所敷地内 8 地点、近畿大学構内 4 地点に設置した。金試料を設置した地点の炉心からの距離は、2 m から 250 m の範囲であった。原子炉の周囲 16 地点の金試料は、原子炉が稼動している 2 日間被曝させた後、その他の金試料については約 30 日間被曝させた後回収した。尾小屋地下測定室の極低バックグラウンド Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーにより、生成した ^{198}Au 原子数を見積もった。また、原子炉稼動中に、原子炉室内、原子力研究所敷地内および近畿大学構内で ^3He 中性子カウンターを用いて、中性子数の測定を行った。

【結果と考察】 γ 線スペクトロメトリーにより得られた生成 ^{198}Au 原子数を炉心からの距離に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。炉心からの距離の増加とともに、 ^{198}Au 生成数は減少するが、50 m を過ぎるとほぼ横ばいである。これにより、炉心から 50 m 以遠は、原子炉由来の中性子の影響が環境中の中性子に比べて無視できることがわかる。 ^3He 中性子カウンターの計数は、 ^{198}Au 数の結果と矛盾しておらず、金が環境レベルの中性子束の検出器として利用できることを示している。

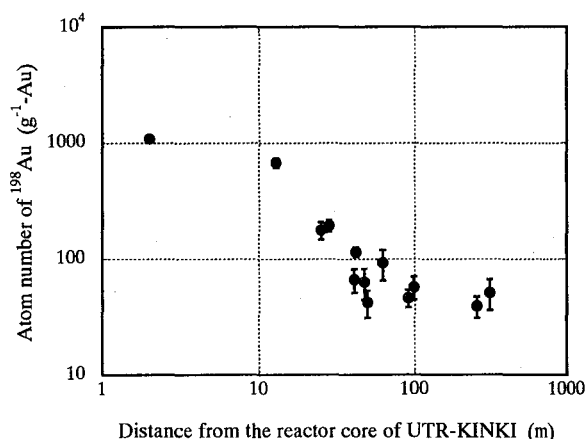


Fig. 1 Atom number of ^{198}Au in the gold samples set around UTR-KINKI.

Measurements of natural neutron around UTRKINKI by activation of gold

MURATA, Y., KOMURA, K., AHMED, M. Y., SUZUKI, A., KOGA, T., MORISHIMA, H.

ビスマス試薬中の放射性不純物についての再検討

(阪大RIセンター、愛知医大医*)○齋藤 直、山口喜朗、小島貞男*

1. はじめに

ビスマスには3種の長寿命放射性同位体がある： ^{207}Bi ($t_{1/2}=31.6\text{y}$)、 ^{208}Bi ($t_{1/2}=3.68\times 10^5\text{y}$)、 $^{210\text{m}}\text{Bi}$ ($t_{1/2}=3.0\times 10^6\text{y}$)。このうち、適度な半減期を持つ ^{207}Bi は γ 線標準線源としても利用されるが、環境放射能としてはあまり認知されていない。1961年に、Eniwetok核実験場で初めて検出されて以降、両極地や日本近海底などにおける検出例がわずかに報告されているだけである。1986年にわれわれは、ビスマス試薬が放射性同位体 ^{207}Bi をほとんど例外なく含み、シンチレータBGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)が低バックグラウンド測定には適さないと警告した¹⁾。さらに、1対の硝酸ビスマス試薬の比較測定から ^{208}Bi を初めて定量して、 ^{207}Bi と ^{208}Bi の存在比 R の概数値として 3×10^3 を得た。この R 値は、混入した放射性同位体が核爆発(主に核分裂)を起源とすると考えて矛盾しないものであった。

最近、EniwetakおよびBikini核実験場の環境試料の測定から $R=12\sim 200$ (1958年の核実験時として)が得られ、およその核実験の特定および核反応の推定が行われた²⁾。この R 値はわれわれの結果と相当離れているので、ビスマス試薬の再測定を実施して、それに含有される放射性同位体の起源が異なるかを確かめてみることにした。現有の γ 線スペクトロメータのバックグラウンドが以前のもものと比較して良好なこともあり、再測定の価値があると考えた。

2. 実験方法

試料は、外径15mmのポリスチロール試験管に高さ40mmとなるように封入して γ 線測定試料とした(試料質量: 3.5–21.3g)。 γ 線測定には、Canberra GCW2022井戸(内径16mm、深さ40mm)型Ge半導体検出器(10cm厚鉛遮蔽体Canberra 737)を用いた。8kch MCAで4MeVまでの γ 線スペクトルをそれぞれ60万秒間測定した。 ^{207}Bi の γ 線としてIPL社製校正線源を、 ^{208}Bi の γ 線として天然Th(^{208}Tl)を参照した。 ^{208}Bi の定量には、その γ 線(2614keV)がTh系列の ^{208}Tl からの γ 線と同一エネルギーであるため、そのバックグラウンドの寄与を差し引かなければいけない。さらに、試薬にもトリウムが含有されている可能性があるため、その補正には583keV γ 線を用いた。加えて、ICP-MS Agilent 7500sを用いたThの定量も試みた。

3. 結果および考察

単純にTh系列核種のバックグラウンドを差し引くと、有意な ^{208}Bi 含有量は得られず、むしろ負の量になった。これは、入射した γ 線が検出器の有感部分でコンプトン散乱を行い、その2次 γ 線が、エネルギーが減少したので、検出器の井戸の中の試料によってより有効に吸収されたためと考えられる。このために、同一化学形の対照試料との比較測定が必要となり、硝酸ビスマス試薬で $R\sim 1000$ を得ることができた。このことから、ビスマス試薬中の放射性同位元素は、太平洋起源ではなく、その他の核実験に由来するものと考えられる。さらに他の試料の測定および解析を進めており、それらの結果を加えて検討を行う予定にしている。

ビスマス試薬中の ^{207}Bi の含有量は、最近の製品ではさらに減少しているが、なお検出可能であった。このような経年変化からも ^{207}Bi が主にフォールアウト起源であると考えられる。

4. 文献

- 1) A. Shinohara, T. Saito, and H. Baba, Appl. Radiat. Isotopes, 37, 1025 (1986).
- 2) V. E. Noshkin, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 248, 741 (2001).

Further investigation on radioisotopic impurities in bismuth chemicals
SAITO, T., YAMAGUCHI, Y., KOJIMA, S.

(名大年代セ¹⁾, 中央大文²⁾)○小田寛貴¹⁾, 中村俊夫¹⁾, 池田和臣²⁾

古典文学は、版本という形での出版が始まる江戸初期以前は、写本として写し伝えられるのが一般的であった。ただし、書写が繰り返されるほど誤写や改竄などによってその本文は原文から離れてゆくことになる。したがって、古典文学の研究には、原本もしくはより原本に近い時期の写本が必要となるのだが、平安・鎌倉時代に書写された写本は極めて希少な存在である。これは、室町時代頃から、掛け軸などにして鑑賞するために古写本が一丁ずつ切断されてきたためである。このような写本断簡を古筆切とよぶ。しかし逆に、完本としては希少な平安・鎌倉時代の写本が、古筆切という形で伝世していることになる。したがって、書風・年代などの面から元は同一の写本であったことが明らかな複数の古筆切を収集することで、原本に近い本文の一部を再構成することが可能となるはずである。

さて、加速器質量分析法(AMS)は、数 mg の炭素試料での¹⁴C年代測定が可能であり、従来の放射線計数法では不可能ないしは困難であった古文書・古經典の年代測定を実現させるに至った。そこで発表者らは、これまで歴史学的に年代の既知である古文書・古經典類の測定を実施することで、AMS¹⁴C年代測定法が和紙の年代判定法としてもつ有効性を提示してきた。

本研究は、こうした研究成果を古写本復元の一助とすることを目的として、書写年代が不明もしくは後世の写しである可能性がある古筆切の¹⁴C年代測定を、加速器質量分析法により行ったものである。

各資料から数十 mg の紙片を分取し、超音波洗浄、1.2N HCl・1.2N NaOH による交互洗浄、0.07M NaClO₂ による漂白、17.5% NaOH による処理を経て、α-セルロースを得た。真空ライン中において、これを CuO とともに加熱(850°C, 2h)することで CO₂ に変換、次いで H₂ によって還元(650°C, 6h)し、グラファイトを合成した。これをターゲットとして名古屋大学タンデロン加速器質量分析計 2 号機によって¹⁴C年代測定を行った。なお、同位体分別効果の補正は同分析計によって測定された¹³C/¹²C比をもって行った。得られた¹⁴C年代を較正曲線(INTCAL98)にもとづいて暦年代に換算した。

以下に二資料を例にして、その解説と¹⁴C年代測定の結果を述べる。

(1. 藤原実方家集切) 平安中期の歌人藤原実方の歌集断簡である。書風の面からは、11世紀後半に書写されたものであり、実方歌集としては特に古い写本となる。しかしながら、京都冷泉家蔵書中に平安時代書写の実方歌集が存在しており、測定に供した資料と同一文章の書かれた部分があることが確認された。すなわちこの資料は、その原本が完全な形で存在しており、後世の写しということになる。¹⁴C年代測定からも、202±20[BP]、較正年代にして1661~1946[cal AD]という結果が得られ、17世紀後半以降の写しであることが判明した。

(2. 伝藤原定家筆古今集抜書切) 古今集の恋歌だけが書写された古筆切で、藤原定家筆と伝えられるものである。定家の若い頃の筆跡に近く、1200年ごろのものということになるが、「連(れ)」や「遣(け)」などのくずし方が定家のくずし方とは異なるという問題点のある資料である。測定結果は、240±23[BP]、較正年代にして1647~1663[cal AD]であり、近世になってから書かれたものであることが明らかとなった。

実方や定家に限らず、歴史上有名な人物の書いたとされる古筆切には、後代の写しや捏造されたものが少なからず含まれている。本研究では、¹⁴C年代測定法が、古筆切に含まれる後世の写し・偽物を判定する有効な一手法であり、古筆切による古写本復元の一助となることが示された。

MALTにおけるCl-36AMSの現状

(日大院総合基礎科学¹, 日大文理², 高エネ研³, 東大原セ⁴)
 ○ 阿瀬貴博¹, 藤村匡胤², 野口真弓¹, 松村宏³, 永井尚生²,
 松崎浩之⁴

【はじめに】

放射性同位体の定量には壊変に伴って放出される放射線を測定する方法が一般的であるが、加速器質量分析(AMS=Accelerator Mass Spectrometry)では壊変せずに残っている核種の個数を直接測定する。したがって長半減期の核種の定量に特に力を発揮する手法である。ここでは東大原子力研究総合センタータンデム加速器研究施設(MALT)における³⁶Cl(半減期30万年)AMSの現状を報告する。³⁶Cl-AMSにおいて感度を決定する大きな要因は同重体の³⁶Sの存在である。したがって本実験では化学処理と測定時において³⁶Sをいかに取り除くことができるかについて最も力を注いだ。

【実験】

標準試料を含めたすべての試料は硫黄を取り除くために化学処理をした。硝酸酸性にした試料に硝酸銀を加えAgClを生成させた後アンモニアを加え溶解させた。その後硝酸バリウム溶液を加え硫酸バリウムの沈殿を生成させ、メンブランフィルターでろ過する操作を3回繰り返した。その後AgClの沈殿を生成し110°Cで一晩乾燥させたものを高純度Al製カソード(99.999%)に詰め、MALTに設置されているタンデム型加速器(加速電圧5MV)を使用して測定を行った。³⁶Cl⁷⁺のイオンを選び、同重体弁別のために気体充填型電磁石(GFM=Gas Filled Magnet)およびガスカウンター(GC=Gas Counter)を使用しΔE-E測定を行った。

【結果と考察】

GFMはZに依存する平衡電荷の違いを利用して³⁶Clと³⁶Sを空間的に分離することができる。最も効率よく同重体を分離するため、GFM内のN₂ガスのガス圧を変化させてその分離の様子を調べた。図1はGFM(ガス圧2torr)による³⁶Clと³⁶Sの分離の様子である。左のピークが³⁶Clで右のピークが³⁶Sになる。したがってGFMの磁場を³⁶Clのピークに合わせることで検出器に混入してくる³⁶Sを1/1000程度にまで減らすことができる。次にGCで測定した、同位体比 7.84×10^{-12} の試料のΔE-Eスペクトルを図2に示す。上のピークが³⁶Sで、下の楕円の内部が³⁶Clのピークである。この楕円内部のピークを測定することで大部分の³⁶Sを分離することができる。これにより同位体比 10^{-13} の桁で³⁶Clを測定精度10%以内で測定することが可能になった。

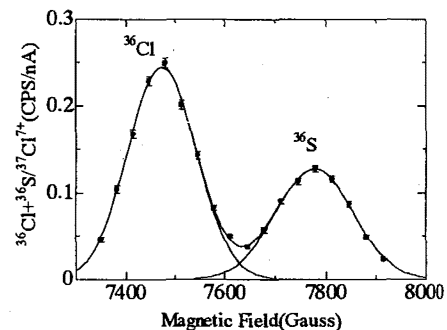


図1 GFMによる³⁶Clと³⁶Sの分離

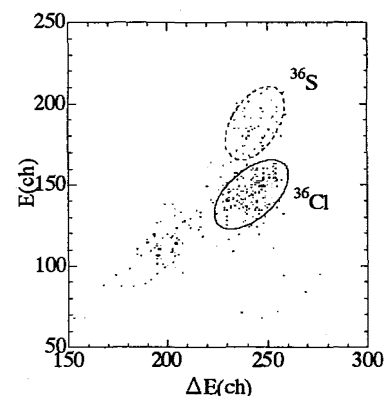


図2 GCによる³⁶Clと³⁶Sの分離

Current status of ³⁶Cl-AMS at MALT.

AZE, T., FUJIMURA, M., NOGUCHI, M., MATSUMURA, H., NAGAI, H., MATSUZAKI, H.

筑波大学 AMS による ^{36}Cl 測定の実況
 (筑波大 AMS グループ) ○松広岳司、関李紀、長島泰夫、高橋努

《はじめに》 現在、筑波大学のグループでは AMS 法 (加速器質量分析法; Accelerator Mass Spectrometry) による ^{36}Cl の測定を行っている。

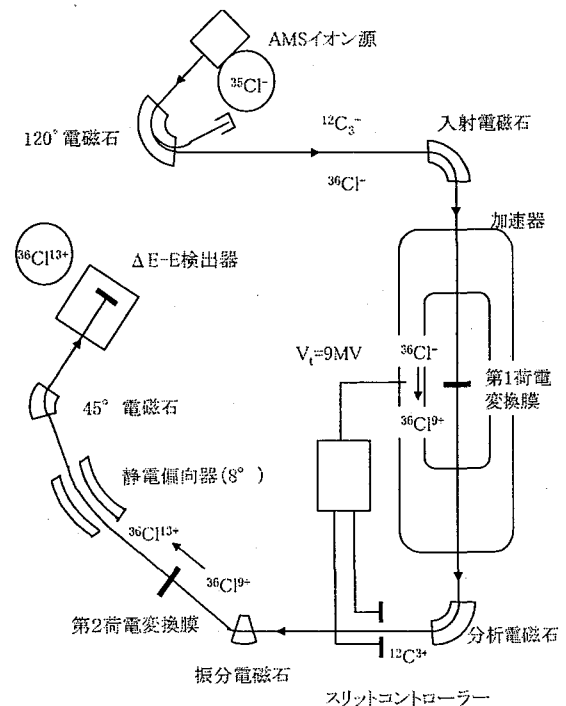
宇宙線起源の ^{36}Cl は主に大気圏において $^{40}\text{Ar}(p, 2p3n) ^{36}\text{Cl}$ の反応により生成される。約 30 万年の半減期を持つ ^{36}Cl を測定することで数十万年前の地下水や海水の挙動、隕石の年代等がわかる。さらに、 $^{35}\text{Cl}(n, \gamma) ^{36}\text{Cl}$ の反応によっても ^{36}Cl は生成され、これを測定することで中性子線量評価を行える。 ^{36}Cl は環境中に $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=10^{-15}\sim 10^{-12}$ しか存在しないために、崩壊時に放出する β 線での測定は困難である。そこで近年 ^{14}C の測定で知られている AMS 法が適用された。AMS 法は測定試料が数 mg 程度でよく、測定時間は数十分程度で可能である。

《概要》 筑波大学の AMS 法では、目的粒子 (^{36}Cl) を陰イオンとした後に、タンデム加速器を用いてイオンを高エネルギーに加速する。この時、加速器の電圧を制御するために、 $^{12}\text{C}_3^-$ をパイロットビームとして用いている。その後、電場や磁場によって ^{36}Cl の運動量、質量を選別する。しかし、同重体の ^{36}S を完全に分離することが不可能なので ΔE -E 検出器により粒子を識別し計数する。AMS システムの全体構成を右図に示す。

《現状》 測定試料中に S が多く存在すると同重体 ^{36}S のバックグラウンドが強くなり測定に誤差を生じるので、試料の前処理段階において S を充分除去しておくことが重要である。そこで飽和 BaNO_3 溶液を加えることで、S を BaSO_4 として沈殿、分離する。この方法やターゲットコーンの改良により、 $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ の比で 1×10^{-14} 程度の高感度測定が実現されている。

現在、広島原爆の中性子で被曝した試料中の ^{36}Cl を測定し、原爆中性子線量評価体系 DS86 と比較し線量の再評価を行っている。試料としては花崗岩を用い、爆心地付近からより遠距離のものを準備した。測定した結果、爆発点から最も近い距離、597m では $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ の比が約 3×10^{-10} と非常に高い値を示した。その他のものは距離に応じて $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ の比が減少していた。1300m 以降になると $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ の比が約 2×10^{-13} 程度となり、変化が見られなくなった。

今後は環境中、特に原子力施設周囲の土壌、加速器の遮蔽コンクリート中の ^{36}Cl などを測定していく予定である。その他、加速器の安定性を向上させより精度の高い測定が可能になるように改良中である。



The present status of measurement of ^{36}Cl by Accelerator Mass Spectrometry at the University of Tsukuba

Matsuhira, T., Seki, R., Nagashima, Y., Takahashi, T.

ポリフェノールのヒドロキシルラジカル消去速度定数の算出法
 — 高速フローESR法を用いた新測定法と
 ESRスピントラッピング法との比較 —

(静岡大理放射研、静岡県立大環境研)○大橋康典、土屋春樹、吉岡寿、吉岡潤江

【はじめに】

放射線障害は、生体の約70%を占める水分子の放射線分解生成物であるヒドロキシルラジカル(HO \cdot)が主な原因である。したがって、ポリフェノール(PP)のHO \cdot 消去能を求めることは、放射線障害の防止、あるいは抑制といった観点からみて非常に重要であると考えられる。我々は、放射線を用いるESRスピントラッピング法を用いてPPのHO \cdot 消去速度定数を求め、これを指標としてPPのHO \cdot 消去能を評価してきた。この手法では、スピントラッピング試薬であるDMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)とPPを含む溶液を ^{60}Co γ 線照射し、生成するDMPO-OHアダクト濃度をESRで定量する。この濃度は、HO \cdot に対するDMPOおよびPPの競争反応速度に依存しているので、実験に用いたPPとDMPOの濃度比を用いて反応速度定数を求めることができる。しかし、この手法においては生成するPPラジカルを測定できないため、詳細な反応機構までは分からなかった。そこで我々は、高速フローESR法を用いてPPラジカルを直接測定し、PPとHO \cdot との反応速度定数を求めるためのより簡便な手法を考案した。今回は、この新測定法を用いて得られた結果について、測定したPPラジカルのESR強度を速度定数算出に用いる方法と、ESRスピントラッピング法のように対照ラジカルのESR強度のみを速度定数算出に用いる方法の二通りの方法で解析をおこない、どのような違いが生じるかを検討した。

【実験】 HO \cdot 発生系としてTi $^{3+}$ + H $_2$ O $_2$ 系を用いた。この系で生成するHO \cdot は、水の放射線分解で生成するものと良く似た性質をもつ。ESRスペクトルは、Bruker社のER4117D-MVT dielectric mixing resonatorを用いて測定した。この装置は、2液をmixing chamber (1.8 \times 0.6 \times 0.3 mm)に流し込んで混合し、そこから9.5 mm離れた点にあるring resonatorで観察するもので、溶液混合から測定までの時間が1 ms程度であり、短寿命のラジカルを検出することができる。混合する溶液としては、A液(Ti $^{3+}$ + PP + EtOH + H $_2$ SO $_4$)およびB液(H $_2$ O $_2$ + H $_2$ SO $_4$)を用意した。EtOHは、HO \cdot に対してPPと競争反応させるために添加した。PPとしては、catechol, resorcinol, pyrogallol, phloroglucinol, gallic acidを用いた。また、PPのかわりにMeOHを添加した実験もおこなった。

【結果】 A液中のEtOH濃度を一定にしてPP濃度を変化させたところ、EtOH由来のCH $_3$ CH \cdot OHとPP由来のPP \cdot の強度比はPP濃度に依存して変化した。この強度比からHO \cdot に対する反応速度定数比を算出した。その結果、速度定数の大きさは、(gallic acid) > (pyrogallol) > (catechol) > (phloroglucinol) > (resorcinol) > (EtOH) (> (MeOH))の順になった。隣接した水酸基を持つものがそうでないものよりもHO \cdot との反応性が大きかった(catechol, pyrogallol, gallic acid > resorcinol, phloroglucinol)。さらに、水酸基が隣接しているものどうしを比較すると、水酸基の数が多いほど反応性が大きかった(pyrogallol > catechol)。また、水酸基が隣接していないものどうしについても同様であった(phloroglucinol > resorcinol)。次に、今回得られた測定結果について、PP \cdot のESR強度は考慮せずに、CH $_3$ CH \cdot OHの増減のみを考慮した速度定数算出もおこなった。この方法は、PP \cdot の測定をおこなうことのできないESRスピントラッピング法で通常用いられる方法である。その結果得られた速度定数は、PP \cdot のESR強度を考慮する解析法による結果と比べて若干の差異が生じた。これは、EtOHのみの場合におけるHO \cdot 消費量と、PPを添加した場合のEtOHおよびPPによるHO \cdot 全消費量に違いがあるためであると考えられる。したがって、本研究のように、検出される2種類のラジカルの強度比から速度定数比を算出するほうがより正確であることがわかった。

Calculation method for rate constants of polyphenols with hydroxyl radical –comparison of a new method using rapid flow-ESR with the ESR spin trapping –

OHASHI, Y., TSUCHIYA, H., YOSHIOKA, H., YOSHIOKA, H.

⁶⁰Co γ線照射による DNA 切断の切断位置特異性
—DNA 二次構造に特異的な切断—

(原研東海、原研高崎¹、東京ニュークリアサービス²)
○坂本文徳、鳴海一成¹、内田昇二²

【緒言】古くから DNA は放射線によって切断されることが知られている。しかし、その切断位置の特定や切断位置の特異性などは詳しく研究されてこなかった。そこで本研究では、⁶⁰Co γ線の照射により DNA を切断し、一塩基単位でその切断位置を特定した。さらに、その切断位置と塩基配列および DNA 二次構造との関連性を考察した。

【実験】500 ng/ul 濃度の pBR322 プラスミド DNA (form I) 水溶液を調製し、照射線量 0.20 Gy の範囲で ⁶⁰Co からの γ線 (0.31 MeV と 1.17 MeV) を照射した。照射後の DNA の一部をアガロースゲル電気泳動にかけ、切断が起きているかどうかを確認した。切断が起きていることを確認したのち、新規に開発した手法[1]により塩基配列レベルでの切断位置を特定した。

【結果と考察】Fig.1 はポリアクリルアミドゲル電気泳動により得られた DNA の切断位置を示すバンドをヒストグラムで示したものである。実際に切断が起きているのは、このピークの塩基の相補側である。若干チミン(T)の位置(相補側なので図中では A)で切断が起きる割合が高いが、これだけでは塩基や塩基配列に特異的に切断が起きているとは断定できない。Fig.2 は、一本鎖 DNA が取りうる安定な二次構造の一部を示している。本来は RNA の二次構造を予測するプログラムであり、また DNA が水溶液中でこのような構造をとっているかはっきりしていないが、興味あることに、全切断塩基 11 個のうち 9 個までがループ上の塩基(図中では丸印で囲んだ塩基)で切断が起きているという結果が得られた。この DNA が水溶液中で同様な構造をとっているならば、二次構造に関連した DNA 切断が起きていると考えられる。現在、DNA の高次構造をシミュレーションしており、さらに DNA の構造と DNA 切断の関係を調査していく予定である。

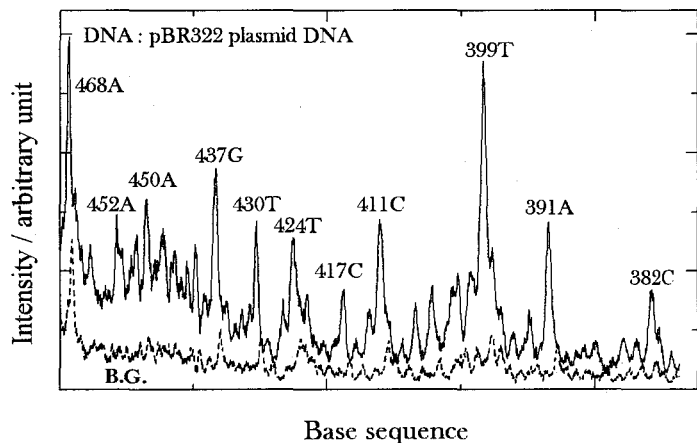


Fig.1 Histogram of DNA scission sites by γ-ray irradiation

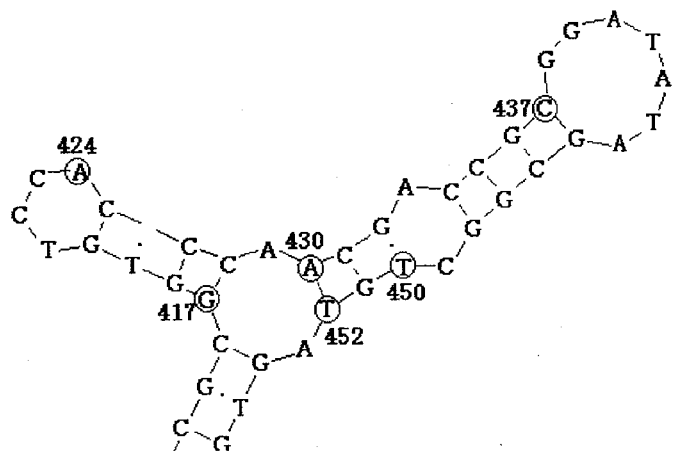


Fig.2 A part of secondary structure of DNA

【参考文献】
[1]F. Sakamoto et al., J. Biochem. Biophys. Methods in press.

Site specificity of DNA scission by ⁶⁰Co γ-ray irradiation
—DNA secondary structures specific scission—
SAKAMOTO, F., NARUMI I., UCHIDA. S.

KUR マルチトレーサー製造と分離法の開発

京大院工¹、京大炉²○中村雅昭¹、高宮幸一²、柴田誠一²

【緒言】放射性トレーサーは医学、薬学、生物学、化学、環境科学などの研究分野において多用な元素の化学的挙動を追跡するのに利用される。我々は京都大学原子炉（KUR）の熱中性子による ^{235}U の核分裂反応を利用したマルチトレーサーの製造法を開発した。製造した KUR マルチトレーサー溶液は金沢大学での医学研究や大阪大学、新潟大学での化学研究用に供給しているが、アルカリ土類元素や希土類元素などの除去や特定核種を含むマルチトレーサーを調製することにより更にその用途を広げることができる。そのため溶媒抽出法を用いた分離法を開発したが、マルチトレーサーを用いる系によっては分離過程で混入する錯形成剤が大きな影響を与える可能性があるので溶媒抽出法以外の分離法の開発も必要である。

イオン交換法では溶媒抽出法に比べて系に錯形成剤や緩衝剤などの試薬の混入がなく、元素の化学形にのみ依存して吸着される利点もある。また、イオン交換法は分離分析の手法としてよく研究されているので、トレーサー量においても分離が容易である。さらにキャリアフリーであるために、含まれる元素は低濃度である。それゆえ分離に必要な樹脂量は非常に少量であり、放射性廃棄物の発生が少ない。これらの利点から本研究ではイオン交換法を用いることによって、マルチトレーサーに含まれる様々な元素を分離する手法の開発を行った。

【実験と考察】KUR マルチトレーサーに含まれ本研究で分離の対象にしている核種は、 ^{95}Zr 、 ^{99}Mo 、 ^{103}Ru 、 ^{131}I 、 ^{140}Ba 、 ^{140}La 、 ^{143}Ce 、 ^{147}Nd 、 ^{239}Np といった半減期の比較的長い核種である。分離に用いたイオン交換樹脂は DOWEX 1-X8 であり、塩酸及び硝酸の濃度を変化させることによりこれらの元素の相互分離を試みた。その結果 ^{239}Np 、 ^{103}Ru 、 ^{95}Zr 、ランタノイド核種と ^{140}Ba については酸濃度、樹脂量などの分離条件を特定することが出来たので、これらの組み合わせにより相互分離スキームの構築が可能になった。

KUR マルチトレーサーには上記の核種以外にも半減期が数十分から数時間の比較的寿命の短い核種も含まれており、これらの核種をイオン交換法により分離し供給することができれば、更に KUR マルチトレーサーの適用範囲が広がる。しかし短寿命核種の分離を行うためには、ペレット試料の中性子放射化に伴うキャッチャー物質からの副放射能が強いことが問題となる。そこで照射条件についても改良を加え、短寿命核種についても分離・精製ができるように、副放射能が弱くなるような試料を用いた照射を試みた。またこれに伴い KUR マルチトレーサーの放射能を強くするために、天然ウランの代わりに濃縮ウランを用いた照射も計画している。今回開発したイオン交換法による相互分離は、分離操作の自動化を行う上でも溶媒抽出法と比較して容易である。今後、本研究で構築したスキームに改良を加え、放射能が強く多様な核種を含むマルチトレーサーの迅速な相互分離・調製法を開発し、その自動化を検討する。

Development for the Preparation and Separation Method of KUR Multitracer

NAKAMURA M., TAKAMIYA K., SHIBATA S.

(金沢大院自然・金沢大医¹⁾)○太郎田 融、藪下 裕子¹⁾、天野 良平¹⁾

【緒言】成人の生体内の亜鉛含有量は比較的多く、一日の食事に含まれる Zn は 10mg 程であるが、吸収されるのはその数%とされている。Zn は多くの酵素の構成成分であり、核酸、蛋白代謝にも重要な働きをしていることが知られている。脳内金属では Na、K、Mg に次いで多く、なかでも海馬 mossy-fiber が Zn を含む線維として知られている。この線維は記憶・学習に関連する重要な部分であることが注目されている。本研究では、成長期における海馬 mossy-fiber の成長および Zn 欠乏が脳および海馬 mossy-fiber の成長に及ぼす影響を検討した。

【実験】Zn 制限食：市販の Zn 欠乏食に Zn を添加することによって準備した。動物実験：亜鉛欠乏マウスは ICR 妊娠マウス 16 日目より Zn 欠乏食(濃度 2ppm)および純水を与え、コントロールマウスは Zn 濃度 36ppm にて飼育した。誕生した仔マウスが 7 日、10 日、14 日、17 日および 21 日齢に達したところで Zn オートラジオグラフィ、Timm 染色を行い、さらに海馬と mossy-fiber の体積を評価した。8 週齢にて step-through 学習試験を行い、また脳各部位を摘出し中性子放射化分析を行った。

【結果および考察】コントロールマウスに比べ Zn 欠乏マウスの成長は遅く、脳重量の減少が見られた。mossy-fiber の成長に関して、Zn 欠乏においてほとんど成長しないのではないかと予想したが、脳の大きさに準じて成長していた。Zn オートラジオグラフィにて mossy-fiber を描出することができた。Zn オートラジオグラフィを用いることにより、海馬 mossy-fiber における Zn の流れを追跡できる可能性がある。21 日齢コントロールマウスの Zn オートラジオグラフィと Timm 染色の結果を Fig.1 に示す。両者を比較すると mossy-fiber はともに Zn が多く分布していることが分かる。しかし、視床および視床下部においては Zn オートラジオグラフィでは分布が見られるが、Zn の分布を見られる Timm 染色では分布していないように見える。これは Timm 染色では Zn^{2+} を染色しているため、Zn オートラジオグラフィにて視床、視床下部に分布する Zn は、無機形ではなく Zn 含有蛋白質等の分布を示していると考えられる。逆に扁桃においては Zn オートラジオグラフィではあまり分布していないが、Timm 染色では多く分布していた。これは Timm 染色にて Zn^{2+} 以外に他の 2 価金属が染色されている可能性もあり、今後検討する必要がある。

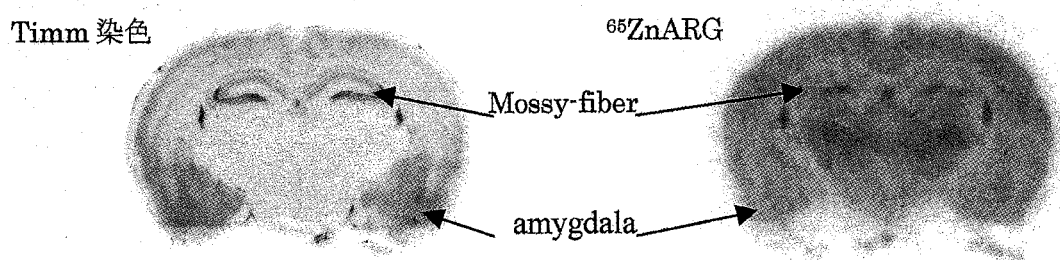


Fig.1 21 日齢コントロールマウスにおける Zn オートラジオグラフィと Timm 染色の比較

Radiochemical study on the local distribution of zinc in brain

TAROHDA, T. YABUSHITA, Y. AMANO, R.

がんの内用放射線治療に有用な 二官能性配位子の ^{188}Re 標識

(原研、東京ニュークリアサービス*) ○橋本 和幸、松岡 弘充、内田 昇二*

【はじめに】 β 線を放出するなどがん治療に有効な核的特性を有するラジオアイソトープ (RI) を生理活性物質 (モノクローナル抗体やペプチド等) に標識した化合物は、がんの内用放射線治療への応用が期待されている。こうした生理活性物質の RI 標識には、両者への結合部位を持つ二官能性配位子が有用である。そこで本研究では、図 1 に示すような二官能性を有する N_4 系 (TETA, DOTA) 及び N_3S 系 (MAG_3) 四座配位子について、がん治療に有効な核的特性を有する ^{188}Re を用いた標識条件 (Re の還元剤の選択及びその濃度, pH, 配位子濃度, 反応時間, 中間体を生成させる transfer 配位子の利用, 担体の有無等) の検討を行った。さらに、得られた ^{188}Re 標識錯体の溶液内安定性について、担体の有無、配位子の違いなどについて比較検討した。

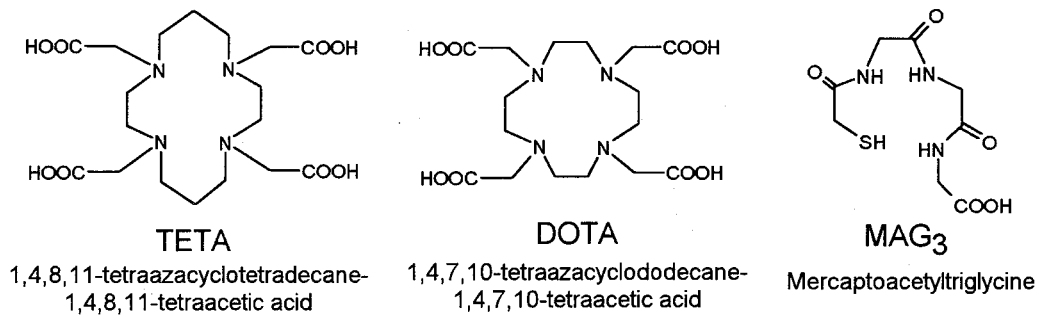


図 1 使用した二官能性配位子

【実験】 実験に使用した ^{188}Re は、原研 JMTR を用いて製造した ^{188}W (照射時間: 26.52 日) をアルミナカラムに吸着させた $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ ジェネレータからミルキングによって得た (^{188}Re : $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ Bq/ml)。 ^{188}Re 溶液には、必要に応じて NH_4ReO_4 を担体として添加した (標識時の Re 濃度: 0.02 mg Re/ml)。 標識は、反応容器に配位子、pH 調整用溶液 (HCl, NaOH)、 ^{188}Re 溶液及び還元剤 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ または NaBH_4) 溶液を加えて室温または沸騰水中で反応させた。 標識率は、HPLC (Waters ProteinPak 60 または Hypersil C₁₈) による分析から求めた。

【結果と考察】 まず、TETA を用いて、 ^{188}Re 標識条件を検討した。還元剤として、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 及び NaBH_4 を用いて合成を行ったところ、 NaBH_4 を用いた場合のみ ^{188}Re -TETA の生成が認められた。そこで、 NaBH_4 濃度、TETA 濃度、pH、反応時間及び担体の添加などの反応条件を変化させて、 ^{188}Re -TETA の標識率変化を詳細に調べた。その一例として、標識率の pH 依存性を図 2 示す。このようにして、他の反応条件についても検討した結果、最適条件下 (反応時間 30 分後) では、担体を含む場合で 80%、無担体の場合で 60%ほどの標識率であった。しかしながら、得られた ^{188}Re -TETA は、反応溶液中でも安定ではなく、時間と共に放射化学的純度が減少した。減少の度合いは、担体を含む場合の方が無担体の場合よりも小さく、安定性の違いが観察された。さらに、DOTA, MAG_3 との比較検討を行った。

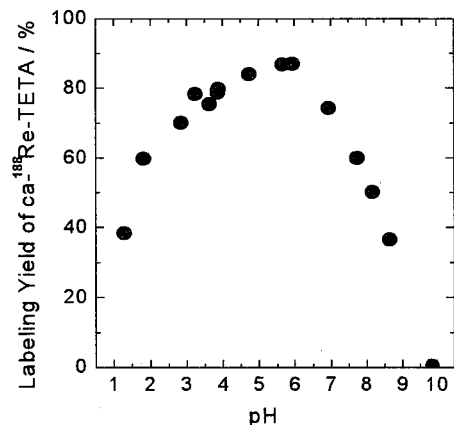


図 2 担体添加 (ca-) ^{188}Re -TETA 標識率の pH 依存性

Labeling of bifunctional chelating agents with ^{188}Re for radiotherapy
HASHIMOTO, K., MATSUOKA, H., UCHIDA, S.

RI 投与方法スクリーニング： マルチトレーサー法によるマウス脳への RI 輸送挙動

(金沢大・医¹, 理研²) ○金山洋介¹, 榎本秀一², 天野良平¹

【はじめに】医学・生物学的に重要と思われる微量元素の生体内における動きと機能に関する研究において、RI を用いることが多くのブレイクスルーをもたらした。それゆえに、目的の臓器や部位へ取り込まれる RI の挙動を考えると、投与方法が与える影響について看過してはならない。

脳は血液脳関門(BBB)などの特殊な機構をもつため、RI の取込み挙動も他臓器とは異なる場合が多い。このため、投与方法が脳への RI 輸送に与える影響について詳細な知見を得ることは重要である。ここでは、マルチトレーサーを用いた多元素同時追跡の特徴を生かし、8種の投与方法によるマウス脳への RI 取込みについてスクリーニングを行ったので報告する。

【材料及び方法】8週齢 ICR 雄マウス 84 匹に対し、生理食塩水で調製した理研マルチトレーサー(MT)溶液を鼻腔内投与(IN)、腹腔内注射(IP)、経口投与(PO)、尾静脈注射(IV)、筋肉内注射(IM)、皮下注射(SC)、皮内注射(IC)、塗布(PC)の 8 法によって投与した。取込率の経時的な変化を捉えるため、それぞれの投与方法において、投与直後、5 分後、30 分後、1.5 時間後、3 時間後、24 時間後のうち、2 から 4 時点の時間間隔を選択して解剖した。各時点で 3 匹それぞれから、血液及びそれから分離した血漿、嗅球を除いた脳の 3 試料を採取し、凍結乾燥後測定試料として Ge 半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーにより取込率を %dose/g として算出した。

【結果及び考察】⁷Be, ⁴⁶Sc, ⁴⁸V, ⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁵⁶Co, ⁶⁵Zn, ⁷⁴As, ⁷⁵Se, ⁸³Rb, ⁸⁵Sr, ⁸⁸Y, ⁸⁸Zr, ^{95m}Tc, ¹⁰³Ru の 16 核種の追跡を行った。投与方法の違いが取込率に与える影響について、核種ごとに異なる結果を供覧する予定である。IV による結果は以前までの我々の研究における取込率と比較して同程度のものであった。脳への取込み率は殆どの核種において、IN, PO 及び PC に比べて他の 5 法(注射による投与方法)が高い取込み率を示す傾向が見られた。投与方法と核種の組み合わせ 128 通りの中で ⁸³Rb の IN 法にのみ特徴的な結果を見出した。即ち、24 時間後の時点で IN だけが他の 7 法に比べ 2 倍近い取込率を示したことである。血液中の取込率に投与方法間で差が見られないことから、鼻腔から脳へ、BBB を経由しない経路を通して ⁸³Rb が移行した可能性を示唆している。

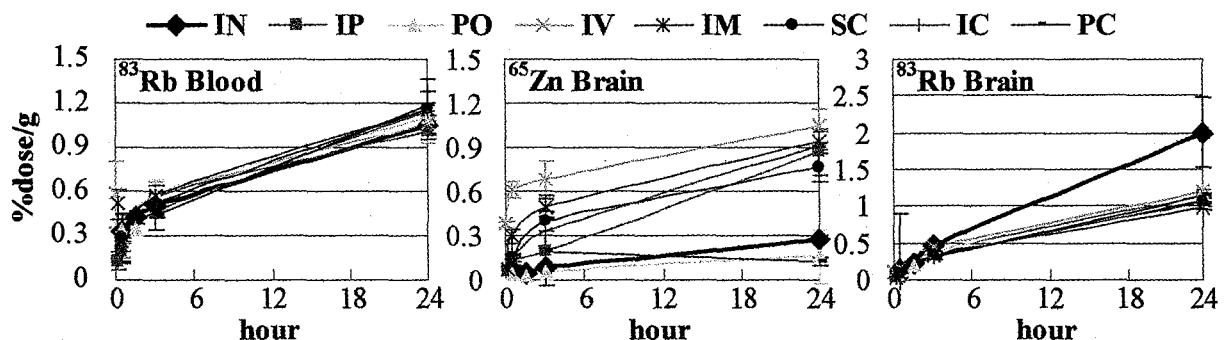


Fig.1. Typical uptake rates of ⁶⁵Zn and ⁸³Rb using 8 administration methods.

Multitracer screening for RI delivery manner — Brain rubidium uptake bypassing blood-brain-barrier —

Kanayama, Y., Enomoto, S., Amano, R.

The mechanisms of gamma-ray energy conversion in water vessels

(名大 CIRSE) ○ チェン・アレン、田辺哲朗、吉田朋子、澤崎俊郎

Although radioactive wastes have serious environmental concerns, they are long-term sources of energy in the forms of energetic alpha, beta, and neutron particles, as well as γ -radiation. Effective utilization of these “by-product” energy sources may lead to some interesting applications, such as the detoxification of water and hydrogen production by γ -radiolysis. The main difficulty lies in the fact that direct γ -radiolysis is very inefficient due to low probabilities for ionization and dissociation. To make this process practical, we have proposed a novel technique using special metal structures to efficiently convert the MeV range γ -ray to low-energy photons and electrons. Using Monte-Carlo transport codes, we have studied the mechanisms of generating lower-energy photons and electrons from γ -ray in water vessels containing metal structure of various geometrical arrangements. Results from the experimental studies will be presented separately in this conference (3P48).

For mechanism studies, we began with a simple geometry using just one or two horizontally oriented metal slabs immersed in a vertical cylindrical water vessel irradiated with γ -ray beam *perpendicular* to the metal slabs. We have demonstrated that the amount of low-energy electrons in water increases with (i) the Z number of the metal, (ii) the volume of the metal, (iii) the ability of low-energy electrons to escape from the metal and enter the water region, (iv) the closeness with adjacent metal slabs (this is dubbed the “double-mirror multiplier effect”), and (v) the ability of metal slabs to reflect high-energy photons in order to trap them within the vessel. With these basic understandings, more complicated structures were designed and compared in computer simulations. Figure 1 illustrates the cross-sectional view of three cylindrical designs, all with similar water-to-lead volume ratio ($V_{\text{Water}}/V_{\text{Pb}} \sim 10$) and under uniform 1.3 MeV γ -ray irradiation *from all directions*. The average densities of sub-keV electrons in the water region, as well as the dose (absorbed energy) ratios between the water and the lead region, are plotted in the same figure. Simulation results showed that in terms of generating low-energy electrons in water, “closed-type” structures, i.e., the sheet-roll and the honeycomb-tube structures, appear to provide a slightly better performance than the “open-type” structure, i.e. the wire structure. However, as indicated by the dose ratios, when the relative amount of energy “wasted” in the metal region (instead of contributing to the γ -radiolysis of water) is considered, the “closed-type” structures do have a clear advantage.

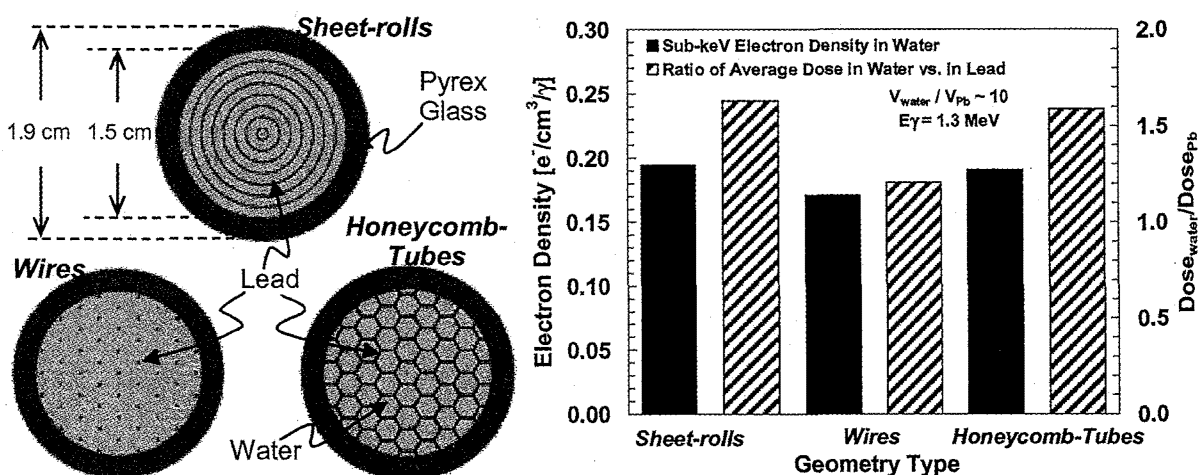


Fig. 1 Scaled cross-sectional view of three cylindrical designs: “sheet-rolls”, “wires”, and “honeycomb tubes”. Incident γ -rays, not shown in the figure, come from *all* directions and have an uniform energy of 1.3 MeV. The average density of sub-keV electrons and the average dose ratios between the water and the lead regions are also plotted.

CHEN, A., TANABE, T., YOSHIDA, T., SAWASAKI, T.

γ 線を利用した水の分解からの水素製造の試み

吉田 朋子¹ ○澤崎 俊郎² チェン アレン¹ 田辺 哲朗¹
(1、名大 CIRSE 2、名大院 工)

γ 線を、金属との相互作用を利用して、低エネルギー電子へエネルギー変換することにより、水の分解反応を促進させ、水素生成量を増加させることを試みた。水中に共存させる金属の形状や配置を制御すれば、エネルギー変換を効率よく行なうことができ、実際に水素生成量も増加することを見出した。

キーワード：水の分解、水素、 γ 線、金属

<緒言>放射性廃棄物は、長期にわたり隔離を必要とするため、その処分は容易ではない。しかし、その廃棄物をエネルギー源として考えると、逆に有効な資源とも考えられる。そこで本研究では廃棄物から出る γ 線に注目した。水を直接分解するには高すぎるエネルギーを持つ γ 線を、金属との相互作用を利用して低エネルギー電子に変換し、より多くの水を分解、それによる水素生成量を増加させることを試みた。実際に、原子番号のより大きい金属を水中に共存させると、より多くの水素が生成されることを見出している。そこで今回は、板状の金属の厚さや相互の間隔を変化させ水中に共存させた場合について、発生電子・光子や吸収エネルギーに関するモンテカルロシミュレーション(3P47 チェン アレン)及び、 γ 線照射による水の分解実験及を行ない、水中に効率よく低エネルギー電子を発生させ、水素生成量を増加させるためのより良い条件を検討した。

<実験>ステンレス製(SS)容器に蒸留水(約100ml)、あるいは蒸留水とSS板(厚さや相互の間隔を変化させて並べたもの)を入れた。容器内のガスを十分排気した後、⁶⁰Co- γ 線照射装置(約5.9kGy/h)で1時間、 γ 線を照射した。照射後に発生したガスはガスクロマトグラフにより定量を行なった。

<結果・考察>水のみを γ 線照射した場合にくらべ、水中にSS板を共存させて照射した場合のほうがより多くの水素が生成された。図1はSS板を水中に共存させた場合の水素生成量の変化を示したものである。SS板の厚さが同じで、その間隔が異なる場合を比較すると、間隔が0.5mm~1.0mmあたりで、水素生成量は最大値をとっていることがわかる。また、間隔が1.0mmでSSの厚さの異なる場合を比較すると、厚さが0.2mmあたりで水素生成量が最大となっていることがわかる。これらの結果により、水中に共存させる金属の厚さや間隔を制御することは、水中に効率的に低エネルギー電子を発生させ、水素生成量を増加させるのに有効であることが確認できた。さらに、これらの結果とシミュレーションにより、より効果的な条件を検討し、 γ 線照射実験を行なった。

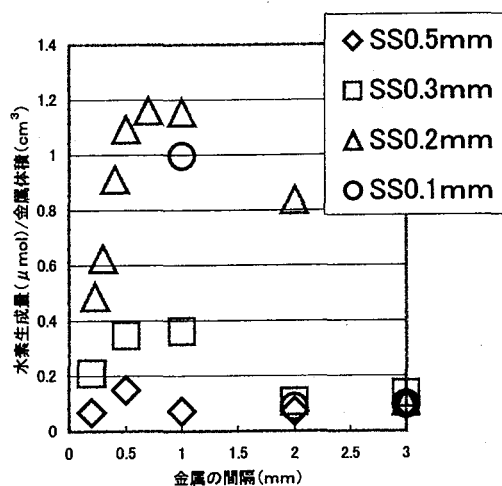


図1. 水中にSS板を共存させて γ 線照射を行なった場合の水素生成量の変化

Enhancement of Hydrogen Production by Gamma-Radiolysis of Water
YOSHIDA, T. ○SAWASAKI, T. CHEN, A. TANABE, T.

旧尾小屋鉱山地下測定室の測定システム

(金沢大学自然計測応用研究センター, LLRL) ○浜島靖典, 小村和久

極低バックグラウンド測定を目指し, 1995 年から稼動している旧尾小屋鉱山トンネル内の地下測定室(水深換算 270m)では, 環境中性子による多数の誘導放射性核種の発見, JCO 臨界事故の環境影響の規模と範囲の評価, 中性子誘導放射性核種の極微弱残留放射能からの中性子束評価など, 通常遮蔽の測定器では不可能な研究を行ってきた。今回新たに Ge 検出器 4 台を加え, 計 8 台の高分解能・高効率・極低バックグラウンドの γ 線測定システムを整備した。ここではこの測定システムと, 通信系(リモートコントロール)について報告する。

表 1 に設置 Ge 検出器の形状, 効率等を示す。また, 図 1 に測定系, 通信系の接続図を示す。

Table 1. Ge Detectors of Ogoya Under Ground Lab.

Ge	type	Eff or size	Room #
J	planar	3800mm ² x 30mm	1
K	planar	3800mm ² x 30mm	1
X	well(22mm ϕ x 60mm)	73%	1
Y	well(22mm ϕ x 60mm)	70%	1
C	well(10mm ϕ x 40mm)	37%	2
I	planar	2800mm ² x 20mm	2
U	coaxial	94%	2
W	well(22mm ϕ x 60mm)	65%	2

1. 測定系

井戸型 4 台, 平板型 3 台, 同軸型 1 台を 2 つのプレハブ小屋内に設置した。3800mm²の J, K の相対効率は約 40%である。8 台の Ge 検出器はそれぞれ 8kch の PHA に接続し, 1 台のパソコン(PC)で制御している。また, バックアップ用にそれぞれ 4kch の PHA にも接続し, 2 台の PC で制御している。

2. 通信系

尾小屋地下測定室の PC は LAN に接続され, LLRL 内の LAN とは, モデムによる LAN 型ダイヤルアップ IP 接続されている。LLRL のどの

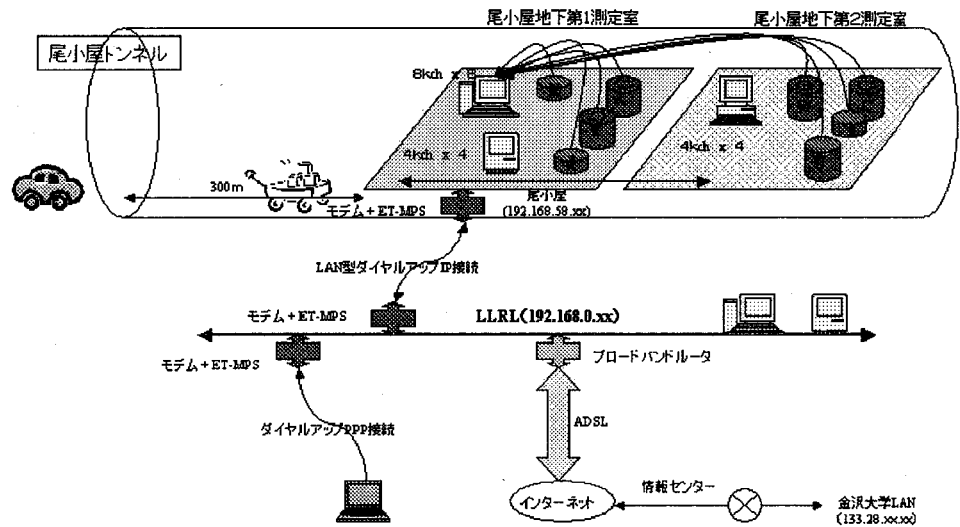


図 1. LLRL-尾小屋地下測定室の測定器 LAN 接続図

PC から尾小屋の 8 入力 PC の画面を見ることができ, 制御, データ転送もできる。また, 外部からインターネット経由もしくは直接ダイヤルアップで LLRL に接続すれば, 尾小屋の PC とも接続できる。

3P50

取 消 し

圧縮 Na 型モンモリロナイト中の Na イオンの移動と電気浸透
 (北大院・工) 東原 知広 木下 久美子 (現:三菱電機 (株))
 佐藤 正知 小崎 完

【緒言】高レベル放射性廃棄物の地層処分や TRU 廃棄物の処分において、ベントナイト緩衝材の使用が有力視されており、様々な核種の拡散係数が決定され、その移行挙動が検討されている。本研究では電位勾配下における圧縮 Na 型モンモリロナイト中でイオン移動および電気浸透流を発生させ、Na⁺イオンとヘリウムの分散係数と分散長を決定した。

【実験】Na 型モンモリロナイト (クニミネ工業社製クニピア-F) を内径 20 mm 高さ 20 mm のアクリル製セルに圧縮し、乾燥密度 1.0 および 1.6 Mg m⁻³ のペレットに成形した。十分に脱気した後、0.1 M-NaClO₄ 溶液中で 30 日間膨潤させ試料とした。Na⁺イオンの移行実験として、²²Na を薄膜状に塗布した圧縮モンモリロナイト試料に電圧を印加し、イオン移動と電気浸透流を生じさせた。実験後、試料を 1.0 mm 間隔に切り分け、各試料片の放射能を測定することによって ²²Na の濃度分布を得た。一方、電気浸透実験では、0.1 M-NaClO₄ 溶液中でヘリウムをバブリングすることによって溶存状態でペレットに接触、飽和させた。これをヘリウムを含まないペレットと組み合わせ試料とし、²²Na の実験と同様に通電した。こちらも通電後に 1.0 mm に切り分け、試料片中のヘリウム量を四重極質量分析計によって測定した。実験は 3.0 × 10⁻² A の定電流で行い、通電時間は 4.0 h、温度は 298 K とした。

【結果と考察】Fig. 1 に乾燥密度 1.0 Mg m⁻³ の圧縮 Na 型モンモリロナイトにおける ²²Na とヘリウムの濃度分布を示す。次の式を用いて ²²Na イオンおよびヘリウムの濃度分布の最適化した。

$$C_{Na} = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_{Na}^a t}} \exp\left[-\frac{(x - U_{Na}^a t)^2}{4D_{Na}^a t}\right]$$

$$C_{He} = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - U_{He}^a t}{2\sqrt{D_{He}^a t}}\right)$$

²²Na の分散係数は 1.0 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹、ヘリウムについては 1.0 × 10⁻⁹ m² s⁻¹ であり、²²Na の見かけの拡散係数 7.4 × 10⁻¹¹ m² s⁻¹

やヘリウムの値 3.6 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ より明らかに大きいことからモンモリロナイト中で両化学種の分散現象が生じたことが分かる。また、分散係数と拡散係数の差から両者の分散長を求めると ²²Na については 7.2 × 10⁵ m、ヘリウムについては 2.4 × 10³ m であった。このことから圧縮 Na 型モンモリロナイト中において ²²Na よりヘリウムの方が分散しやすいことが分かった。²²Na とヘリウムの分散長が大きく異なることからモンモリロナイト中のヘリウムと Na⁺イオンの移行経路は異なる可能性がある。

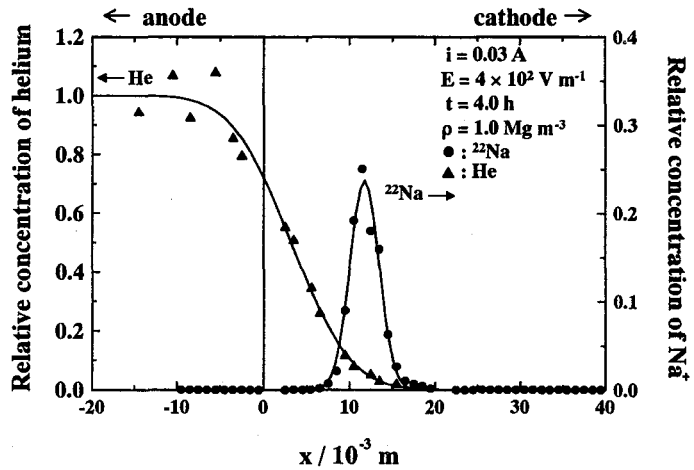


Fig. 1 Concentration profiles of ²²Na and He in water-saturated, compacted Na-montmorillonite at 1.0 Mg m⁻³, 0.1 M NaClO₄ and 298 K

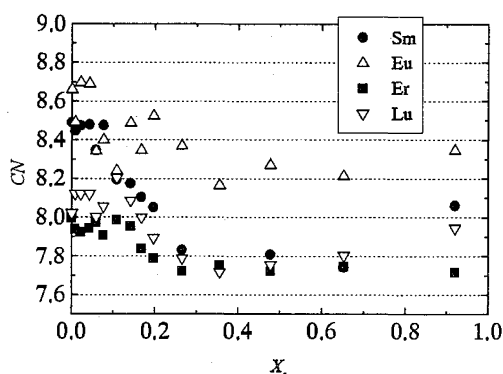
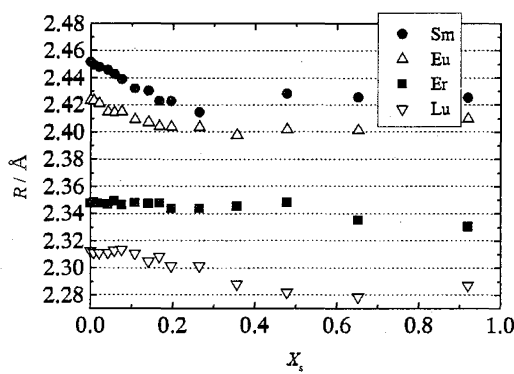
ELECTRIMIGRATION OF SODIUM IONS AND ELECTROOSMOSIS IN WATER-SATURATED, COMPACTED Na-MONTMORILLONITE
 HIGASHIHARA, T., KINOSHITA, K., SATO, S., KOZAKI, T.

EXAFS法による混合溶媒(DMSO/水)溶液中における
3価ランタノイドイオンの溶媒和についての研究(静岡大院理工¹, 静岡大理², 原研³) 渡邊寿彦¹, ○石井康雄¹, 菅沼英夫²,
矢永誠人², 矢板 毅³, 成田弘一³, 館盛勝一³

【目的】 3 価の 4 f と 5 f ブロック元素の相互分離は困難であるが、長寿命 α 核種の核変換技術確立のためには解決されることを期待されている課題である。本研究では混合溶媒系の分離化学の基礎データとなる混合溶媒 (DMSO/水) 溶液中における、溶媒組成変化に伴う 3 価ランタノイドイオンの溶媒和数変動を EXAFS で調べることを目的にして行われた。

【実験】 LnCl_3 (Ln; Sm, Eu, Er, Lu) は Aldrich 社の無水物を用いた。加水分解を防ぐため、 LnCl_3 に少量の過塩素酸水溶液を加えた後、測定に用いる目的の DMSO モル分率を持つ 0.4M LnCl_3 混合溶媒溶液試料を調整した。各元素の L_{III} 吸収端の EXAFS 測定が KEK 放射光研究施設のビームライン 27B にて行われた。適切なスペクトル強度を得るために測定試料をポリエチレン袋に封入し、適切な厚みのテフロンスペーサー同封して光路長を調整した。EXAFS の解析には WinXAS97 ver. 1.1 を使い、フィテングに必要な後方散乱因子、位相シフト計算には FEFF7 を用いた。

【結果と考察】 解析は 1 shell モデルに基づいて行われた。溶液中の DMSO モル分率 (X_s) 変化に対する Ln(III) の第一溶媒和圏の溶媒和数 (CN) と Ln^{3+} と溶媒分子の酸素との間の距離 (R) の変動を X_s に対してプロットしたものを図 1 と図 2 に示す。

図 1 CN vs. X_s 図 2 R vs. X_s

水溶液中で水和数が 9 と 8 の混合状態である Sm(III) は、 $0 \leq X_s \leq 0.3$ において Sm(III) はほぼ一定の割合で CN および R が減少した。水和数が 9 と 8 の混合状態である Eu(III) の CN はばらつき、Sm(III) のものより大きな値を示した (理由はわからない)。しかし、Eu(III) と Sm(III) の R の変動の類似した様子とイオン半径が近い値であることから、両元素は類似した溶媒和数変動挙動をとるとと思われる。 $0.356 \leq X_s \leq 0.920$ では CN および R の変動は小さく、 R 値は X_s の増加に伴いむしろ増加を示している。

水溶液中で水和数が 8 である Er(III) と Lu(III) は X_s が 0.1 を超える領域まで CN は 8 の状態のまま、さらに X_s が増加すると CN = 7 のものが混在してくる。Er(III) と Lu(III) の X_s に対する R 値の変動の様子が異なることから、両元素の配位数が低いものへの DMSO の溶媒和挙動が異なることを示している可能性がある。

(発表では混合溶媒 (メタノール/水) 溶液中ものとの比較も行う。)

Study on the solvation of trivalent lanthanoid ions in mixed solvent (DMSO/water) solutions using EXAFS

Watanabe, T., ○Ishii, Y., Suganuma, H., Yanaga, M., Yaita, T., Narita, H., Tachimori, S.

陽電子消滅ドップラー幅同時測定法の高分子材料への応用(3)

(高エネ機構, 東大原総センター¹)○鈴木健訓、近藤健次郎、何春清、N. Djourellov、伊藤泰男¹

陽電子消滅法(PA)は、物質中の電子状態をプローブする方法として、工学、物理化学、医学等多く
 の分野で広く応用されている。電子状態は物質の状態に多様な相関を示し、PAの情報から物質の特性
 解析を行なうことが可能である。Na-22を陽電子線源として用いると、陽電子崩壊と同時に、1.28MeV
 の γ 線を放出し、その後、物質中の電子と消滅し、511keVの消滅 γ 線を正反対方向に放出する。陽電子寿命
 測定法(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)では、これらの γ 線の時間差を測定してい
 る。PALSを高分子に応用すると、陽電子寿命は高分子中のnmサイズの空隙を推定する手段として有効
 であり、高分子材料の特性解析で重要な自由体積を簡便な方法で検出できるため注目されている。

対消滅により、反対方向に放出される511keVの消滅 γ 線を、Ge-半導体検出器(SSD)で測定する
 ドップラー幅測定法は、半導体中の格子欠陥や Para-Positronium(p-Ps)等を測定する手段として一般
 的に使用されている。2台のSSDを正反対方向に設置し、正反対方向に放出される511keVの γ 線を
 同時測定した事象のみを有効とする方法は、近年、ドップラー幅同時測定法として広く応用されるよ
 うになってきた。SSD1台では511keVの裾野(BG)が高くなり、511keVのスペクトルのピークと
 バックグラウンドとの比は約 10^3 であるが、同時測定の有効事象のみを抽出すると、この比は、 10^6
 に改善される。この手法を高分子材料へ適用すると、高分子中に混入している微量の金属元素や、炭化水
 素を主成分とする高分子中の酸素原子などの特定の元素を抽出することが可能になる。

図1に、 Li_2O と H_3BO_3 中の、図2に高密度ポリエチレン(HDPE)における同時 Doppler 幅測定の結果
 を示す。 Li_2O では多くの陽電子が酸素原子の電子と消滅しており、15~20の運動量成分にピークを持
 つ消滅は酸素原子との消滅を示している。 Li_2O 化合物では、陽電子は選択的に酸素原子の電子と相互
 作用し、酸素と消滅する部分が多い。図2には高密度ポリエチレン(HDPE)を試料として陽電子消滅
 の実験を行なったときの同時測定の結果を示す。真空中で測定を行なっても、測定が長時間に及ぶと、
 酸素部分が増加していることを示している。空気中ではさらに酸素部分の消滅が増加する。これは高
 分子に対する陽電子の放射線効果による。

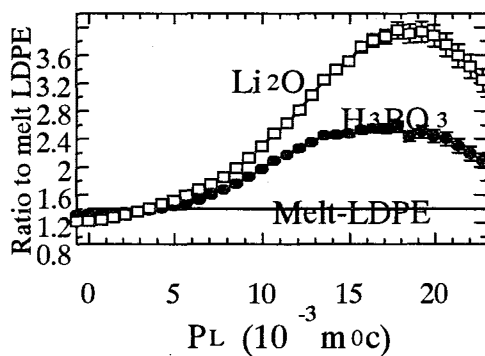


Figure 1, Coincidence Doppler broadening spectra for Li_2O and H_3BO_3

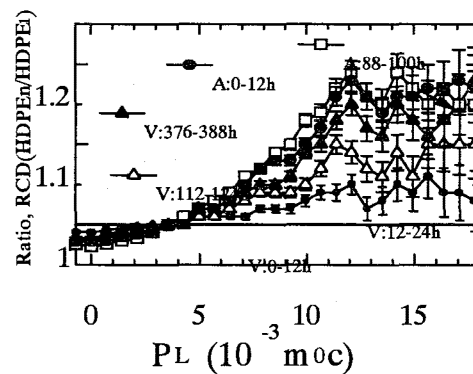


Figure 2, Coincidence Doppler broadening spectra for HDPE under vacuum and air

Reference:

Nagai Y., et al., Phys. Rev. B 60, 11863-11866(1999), Suzuki T., et al., Rad.Phys.Chem (2002)

Coincidence Doppler broadening spectroscopy in polymer studies

Suzuki T., He C.Q., Djourellov N., Kondo K.(KEK), Ito Y. (RCNT)

Construction of a pulsed slow positron beam for polymer films

Chunqing He^{1*}, Nikolay Djourelou¹, Takenori Suzuki¹, Eisaku Hamada²,
Takashi Kumaki³, Hitoshi Kobayashi¹, Kenjiro Kondo¹, Yasuo Ito⁴

¹High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

²Institute for Environmental Sciences, Obuchi, Rokkasho-Mura, Aomori 039-3212, Japan

³Research & Development Center, Hitachi Chemical Co., Ltd, 48 Wadai, Tsukuba, Ibaraki 300-4247, Japan

⁴RCNT, University of Tokyo, JAERI, Tokai-Mura, Ibaraki 319-1106, Japan

A pulsed slow positron beam as shown below using a radioisotope, ^{22}Na , has been constructed to apply to thin polymer films. The structure of this equipment is very simple. The time resolution of positron annihilation lifetime spectroscopy by using the pulsed slow positron beam is determined to be about 500 ps, which is sufficient to measure long-lived positron lifetime in thin polymers. Interface between a 45 nm thick epoxy thin film and the substrate of a single crystal silicon plate was investigated using the pulsed slow positron beam. The result indicates a looser interface exists between the epoxy film and the Si substrate. Surface effect on the glass transition temperature of a polystyrene film has been studied using the system. We observed that the glass transition temperatures for the subsurface layers are much lower than that in the bulk and that the glass transition temperature becomes lower near to the surface.

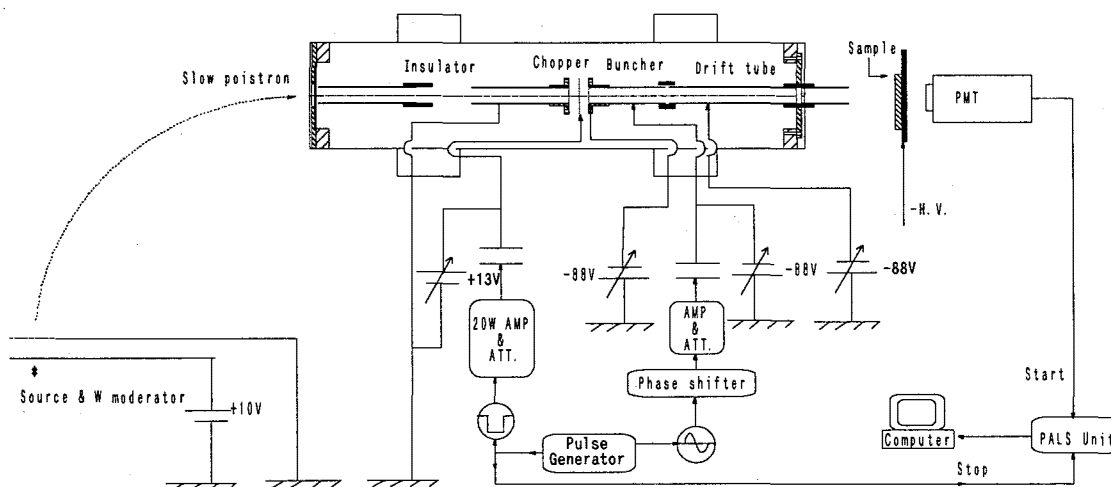


Fig. 1. Schematic diagram of the pulsed slowpositron beam

* Corresponding author. E-mail Address: hecq@post.kek.jp. Fax: +81-298-64-4051

非対称な軸配位子を持つテトラポルフィリナトアンチモン(V)化合物の ^{121}Sb メスバウアースペクトル

(東邦大理、早大理工総研)○遠藤弘樹、徳永絵美子、高橋正、竹田満洲雄、秋葉欣哉

最近、アンチモン(V)のテトラフェニルポルフィリン錯体 $[(\text{TPP})\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{X})]^+\text{OH}^-$ ($\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-p, \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ など)において、置換基定数 σ_1 と $^1\text{H-NMR}$ の化学シフト値に相関がある事が示された。このことは、置換基がSb原子の電子状態に影響を与えている事を示唆している。そこで、より直接的にSbの電子状態を検討する目的で ^{121}Sb メスバウアースペクトルを測定した。

試料は文献を参考に合成した。得られたスペクトルの一例を図1に示した。四極子結合定数 e^2qQ は全て正の値であり、置換基によってかなり変化することがわかった。正の e^2qQ は、軸配位子方向の p_z 軌道の電子密度がポルフィリン環平面の xy 平面より大きい事を示している。軸配位子の一つを CH_3 に固定した時の e^2qQ の値は、 $\text{X}=\text{CH}_3 \geq \text{C}_2\text{H}_5 > \text{OH} > \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ と減少していき、明らかに軸配位子の電子供与能がSbの電子状態に影響を与えていることがわかる。一方、異性体シフト(δ)の値(InSb基準)は若干バラつきがあるものの、 $\text{X}=\text{CH}_3 \leq \text{C}_2\text{H}_5 < \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 < \text{OH}$ と増加している。 e^2qQ 同様に置換基の電子供与能が p 電子だけでなく s 電子密度にも影響しており、置換基の電子供与能が大きいほど、Sbの $5s$ 電子密度が高いことがわかる。以上のことから、この系では軸配位子から供与される電子はSbの $5s, 5p_z$ の両方に収容されることがわかる。

図2はメスバウアーパラメーターと置換基パラメーター σ_1 の関係を示すプロットである。 e^2qQ については特に σ_1 との相関が良い(相関係数=0.999)事がわかる。以上から想像されるように、メスバウアーパラメーターは

$^1\text{H-NMR}$ の化学シフトの値とも良い相関が得られた。現在、 $i\text{-Bu}, \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ などを軸配位子とした錯体の合成を行なっており、より詳細な検討を行なう予定である。

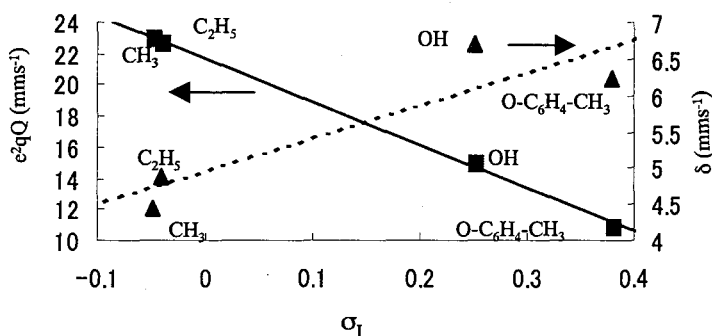


Fig.2 Plot of e^2qQ and δ against σ_1

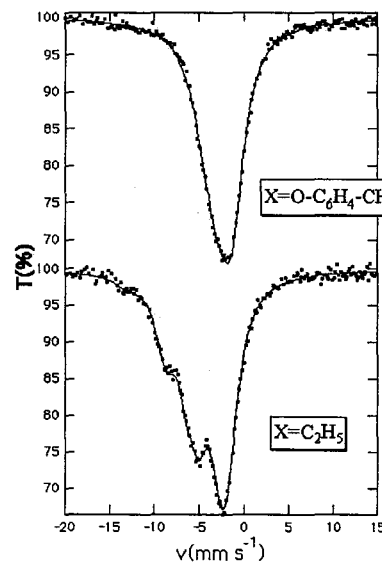


Fig.1 ^{121}Sb Mössbauer spectra at 12K for $[(\text{TPP})\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{X})]^+\text{OH}^-$

^{121}Sb Mössbauer spectra of unsymmetrically substituted antimony (V) tetraphenylporphyrins. ENDO, H., TOKUNAGA, E., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M., AKIBA, K.

4,4'-ビピリジン *N,N'*-ジオキシドを架橋配位子にもつ
Gd 錯体の構造および ^{155}Gd メスバウアースペクトル

(東邦大理) ○鈴木勝也、北澤孝史、高橋正、竹田満洲雄

当研究室では、 ^{155}Gd メスバウアー分光法の Gd(III)金属錯体の構造化学的研究への適用性を探るため、種々の Gd(III)金属錯体を取り上げて、系統的に研究してきた。これまでに Gd(III)シアノ架橋高分子錯体、 β -ジケトナト錯体および edta 錯体について研究してきた。

今回、4,4'-ビピリジン *N,N'*-ジオキシド(dpdo)が Gd(III)金属イオン間を架橋配位しネットワーク構造を形成する金属錯体ポリマーについて研究した。硝酸ガドリニウムと dpdo を用いて 2 種の新規錯体、 $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_3(\text{dpdo})_3]\text{CH}_2\text{Cl}_2(1)$ 、 $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{dpdo})(\mu\text{-dpdo})](2)$ を合成した。

今回得られた化合物(1)、(2)はそれぞれ dpdo を架橋配位子としたはしご型構造と一次元ネットワーク構造であり、化合物(1)、(2)のそれぞれの錯体の Gd^{3+} は 2 座配位の 3 つの NO_3^- と 3 つの dpdo 分子が配位した GdO_9 の 9 配位をとっている。

(結晶学的データ: (1) P-1, triclinic, $a = 11.757(4) \text{ \AA}$, $b = 13.098(2) \text{ \AA}$, $c = 8.080(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.49(2)^\circ$, $\beta = 101.02(3)^\circ$, $\gamma = 86.82(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.039$, $R_w = 0.047$; (2) $P2_1/c$, monoclinic, $a = 9.474(5) \text{ \AA}$, $b = 14.721(3) \text{ \AA}$, $c = 17.446(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.64(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.0590$, $R_w = 0.072$) 図に(1)の構造を示した。

現在、化合物 (1) について ^{155}Gd メスバウアースペクトルの測定を行なっている。測定は、自作の線源 ($^{155}\text{Eu} / ^{154}\text{SmPd}_3$) を用いて、線源および吸収体 ($100 \text{ mg Gd cm}^{-1}$) とともに 12 K に冷却し測定を行なっている。(1)はポリマー錯体ではあるが、 $\text{Gd}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等の三次元ポリマーに比べて吸収強度が弱く、無反跳分率が小さい。これは、架橋配位子の dpdo の長さがシアノ基に比べてかなり長いことに関連していると考えられる。

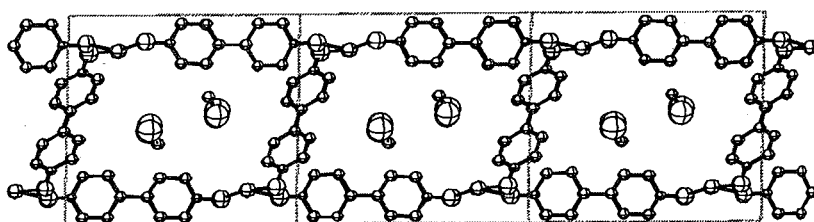


Fig. The unit cell along the *c* axis for $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_3(\text{dpdo})_3]\text{CH}_2\text{Cl}_2(1)$. The nitrate ligands are omitted for clarity.

The structures and ^{155}Gd Mössbauer spectra for Gd complexes bridged by 4,4'-bipyridyne *N,N'*-dioxide ligand
Suzuki, K., Kitazawa, T., Takahashi, M., Takeda, M.

リョウブ中の重金属分布

(北大R Iセ) ○笠原茂、大西俊之、増子捷二、野矢洋一

1. はじめに

植物にコバルト元素が含まれていることは、1920年代後半にG. Bertrandらによって報告されている。その後幾つかの報告があるが、多くの陸中植物の乾物中のコバルト元素濃度は $0.1 \mu\text{g/g}$ のオーダーである。リョウブ *Clethraceae* という科は、リョウブ属 *Cletha* だけの科で、日本には、*C. barbinervis* 1種が広く分布している。山県らは、リョウブ科の植物は他の植物より一桁以上高いコバルト元素が含まれることを報告している¹⁾。しかし、金属元素がどのようにリョウブに分布しているかは知られていない。近年イメージングプレート Imaging Plate が開発され、放射性同位元素を用いるバイオサイエンスの研究分野で放射性同位元素の検出に使用されている。我々は、リョウブその他の植物の葉に中性子線を照射してこれらの葉に含まれる金属元素を放射化し、放射化された金属元素をイメージングプレートで検出することで、植物の葉における金属元素の分布を測定する技法を開発し報告した²⁾。今回我々は、リョウブの葉、枝、さく果等を放射化して、これらに含まれる重金属元素をイメージングプレートで検出する技法を開発したので報告する。

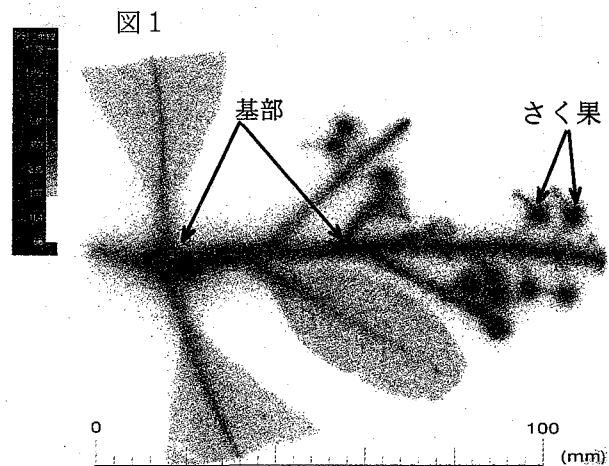
2. 実験方法

札幌市にある北海道大学植物園に生育するリョウブの葉、枝、さく果を採取し、蒸留水で洗浄、乾燥(60度、6時間)後に照射試料とした。日本原子力研究所のJRR-4原子炉(flux $2 \times 10^9 \text{ n/cm}^2$ 、24時間)で照射した。照射後、約5ヶ月冷却し、バイオ・イメージングアナライザ、富士フイルム社 BAS-5000で放射性同位元素を検出し、コバルト-60、セシウム-134、亜鉛-65から放出する放射線分布図を作成した。

3. 実験結果と考察

リョウブの葉、枝、さく果における放射線の分布作成結果(図1)から

- 100mm×100mm程度のリョウブの葉を壊さずに放射化することができた。
- 葉枝、果枝の基部付近に放射化された元素を高濃度に集積している箇所が見受けられた。
- 特にさく果の画像はハッキリした画像になることが分かった。これは、セシウム-134の放射線が露光されたと考えられる。



参考文献

- 1) Yamagata et al.: J. Rad. Res. 4(1):8(1963)
- 2) 大西俊之他、Proceedings of the Second Workshop on Environmental Radioactivity, P186-188(2001)

The Distribution of Heavy Metal Elements in Clethraceae
KASAHARA, S., OHNISHI, T., MASUKO, S., NOYA, Y.

ポジトロン放出核種とイメージングプレートを用いた
植物中の水のリアルタイムイメージング

(東大院農、放医研)

田野井慶太郎、中西友子、北條順子、鈴木和年

植物体にとって水は最も重要な物質であるにもかかわらず、非破壊状態で植物体内の水を検出する方法が未発達である。そこで、ポジトロン放出核種 (^{15}O : 半減期 2 分) を用いて生きた植物体内の水動態をリアルタイムで測定することを試みた。ポジトロン核種はポジトロンカメラによる検出が可能であるが、より手軽で高感度に検出可能なイメージングプレート (IP) を用いて植物における水の吸収動態を調べた。

植物試料には播種後 3 週間水耕栽培を行ったダイズを用いた。ダイズの地上部を垂直に立てた塩化ビニール製の板にテープで固定した後、根から約 $2\text{GBq}/10\text{ml}$ の H_2^{15}O を吸収させた。IP を板の反対側から 1 分間コンタクトさせた後、BAS (バイオイメージングアナライザーシステム) で読み取り、植物に吸収された H_2^{15}O の量を数値化した。「光量」「湿度」を変化させ、水吸収がどのように変化するかを観察した。

水の吸収量は光量と比例関係にあった。また、湿度が高い場合では水の吸収が著しく抑えられることがわかった。また、 ^{15}O は半減期が短く放射能の減衰が早いために、同じ植物体を用いて何度も実験することが可能な反面、測定時間は 20 分が限度であった。

Real-time water imaging in a plant using positron emitting nuclide, ^{15}O and imaging plate

Tanoi, K., Nakanishi, T. M., Hojo, J., Suzuki, K.

木材中の元素分布

(東大院農、東大アイソ)

中西友子、永井幸太、林芳武、田野井慶太郎、
池上奈通子、丹下健、八木久義、野川憲夫

年輪内の元素分布を調べることにより、熱帯雨林など年輪を形成しない樹木の年輪を推定できるかどうか検討した。年輪内では年輪を越えて蓄積する元素動態が知られているものの、まだ元素分布を年輪年代学に応用する試みはほとんど行われていない。そこで、年輪内に分布する元素で一定の割合で変化するものを調べるため、スギ (*Cryptomeria Japonica*) を用い、樹木中の小口材中の元素分布を放射化分析で求めた。

小口材の中心から外側に向けて材を切り分け、各々約 10 g の試料を 80℃ で 3 日間乾燥させた後、500℃ で約 5 時間かけ灰化させた。灰をビニル袋に封入し、日本原子力研究所研究炉、JRR-3M で 10 秒および 20 分の照射を行った。熱中性子束は 1.9×10^{13} n/cm²/s であった。照射後、Na, Mg, Al, K, Ca, Fe および Co などを γ 線スペクトロメトリにより定量した。

測定した元素の中で、K と Mg は心材から辺材に向けて直線的に濃度が減少することが判り、年輪年代学への応用が期待された。そこで、これらの元素を用いて年輪の年代を推定することができるかどうかを調べるため、現在他の樹種でも同様な測定を行っている最中である。Al と Fe の濃度分布パターンは特徴的であり、辺材、心材に無関係に最大、最小値を与えるカーブを示した。

Element Distribution within a Wood Disk by Neutron Activation Analysis

Nakanishi, T.M., Nagai, K., Hayashi, Y., Tanoi, K., Ikeue, N., Tange, T., Yagi, H., N.Nogawa

ピリジン系連結配位子 4,4'-bipyridine を持つ 7 配位ウラニル錯体の構造

(東邦大理) ○西村健、北澤孝史、竹田満洲雄

アクチノイド元素はランタノイド元素と同様に f 電子系列であるが、ランタノイドほど系列内で似た性質を示さず、特に軽アクチノイドでは多くの酸化数をとる。ウラン化合物は+3、+4、+5 および+6 の酸化状態をとり、6 価のウラン化合物が安定であり、特にウラニル(VI)イオン(UO_2^{2+})を含む化合物は最も安定である。ウラニル(VI)錯体の結晶構造は古くから研究されており、6 配位では八面体形、7 配位では五方両錘形、8 配位では六方両錘形が一般的である。7 配位錯体としては、N. W. Alcock(1984)らが単結晶 X 線構造解析により $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$ の構造を明らかにしている。これはウラニル(VI)イオンに 2 つのアセチルアセトン(acac)がキレート配位し、ピリジンの窒素が配位した 7 配位単核錯体である。

本研究では架橋配位子として挙動が期待されるピリジン系配位子、4,4'-ビピリジン (4-bpy) を用いて新規ウラニル(VI)錯体の合成を試み、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。今回はこの新規錯体の構造について報告する。

合成は文献を参考に、アセチルアセトン (3 mmol) とピリジン系配位子(3 mmol) のメタノール(5 ml) 溶液に、硝酸ウラニル(VI)(1.5 mmol) のメタノール(15 ml) 溶液とを混合し、自然濃縮して橙赤色の結晶を得た。

図に示すように、4-bpy 錯体では UO_2^{2+} を基本骨格とし、赤道面にキレート配位した acac が 2 分子、また 2 つのウラン原子を 4-bpy が架橋した 7 配位ウラニル(VI)二核錯体 $[\{\text{UO}_2(\text{acac})_2\}_2(4\text{-bpy})]$ であった。[Crystal Data: monoclinic, $P2_1/n$ (No.14), $a = 7.720(5)$, $b = 15.996(7)$, $c = 13.969(4)$ Å, $\beta = 98.08(3)^\circ$, $V = 1707.9(1)$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{calc}} = 2.125$ g cm⁻³, $R = 0.048$, $R_w = 0.042$]

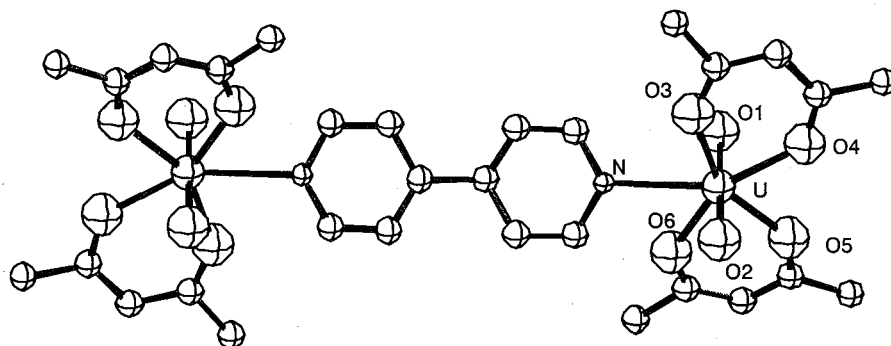


Fig. The Molecular structure for $[\{\text{UO}_2(\text{acac})_2\}_2(4\text{-bpy})]$

$[\{\text{UO}_2(\text{acac})_2\}_2(4\text{-bpy})]$ は既知の $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$ と比べて U - N の結合距離が 2.47(1) Å から 2.70(1) Å と長くなっていた。またウラニル骨格の O - U - O の結合角は py 錯体では 173.5(8)°、4-bpy 錯体では 179.0(5)° であった。この結合距離と結合角の値から 4-bpy 錯体の U - N 相互作用は py 錯体に比べて弱いことがわかった。

The structure of new 7 coordinated uranyl complex containing the bridging ligand 4,4'-bipyridine
NISHIMURA, T., KITAZAWA, T., TAKEDA, M.