

## 研究発表要旨：10月27日(水)

1A01～1A13：口頭発表A会場

1B01～1B13：口頭発表B会場

1P01～1P42：ポスターP会場



Rfを模擬した同族元素 Zr と Hf の TBP-HCl 系逆相抽出クロマトグラフィー  
 (理研加速器<sup>1</sup>, 原研先端基礎<sup>2</sup>, 阪大院理<sup>3</sup>, 静岡大院理工<sup>4</sup>)  
 ○羽場宏光<sup>1</sup>, 塚田和明<sup>2</sup>, 秋山和彦<sup>2</sup>, 浅井雅人<sup>2</sup>, 豊嶋厚史<sup>2,3</sup>,  
 石井康雄<sup>2,4</sup>, 榎本秀一<sup>1</sup>, 永目諭一郎<sup>2</sup>

[はじめに] 我々の研究グループでは,  $\alpha$ 線測定装置結合型イオン交換分離装置(AIDA)を用いて, 104番元素ラザホージウム(Rf)のHCl系における陰イオン交換挙動を調べてきた[1]. 一方, RfのHCl系におけるリン酸トリブチル(TBP)抽出挙動は, これまでLBNL[2]とGSI[3]のグループによって報告されてきたが, データの統計精度は十分でなく, また結果も互いに矛盾している. そこで本研究では, 将来AIDAを用いてRfのTBP抽出実験を行なうため, AIDAのマイクロカラム充填用TBP逆相クロマトグラフ樹脂を合成し, Rfの軽い同族元素であるZrとHfの放射性トレーサーを用いてその性能試験を行った.

[実験] TBPの支持担体として, 三菱化学MCI GEL CHP20Y(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体, 粒径:30 $\mu$ m)を使用した. 110°Cで真空乾燥させたCHP20Yを秤量し, メタノール中で攪拌しながらTBPを滴下した. 密閉系で一晩攪拌した後, 開放系でメタノールを蒸発させ, さらに110°Cで乾燥させた. 樹脂のTBP重量%は, 25.7%であった. 一方, 理研AVFサイクロトロンから得られるpビームを用いて<sup>89</sup>Y(p,n)ならびに<sup>175</sup>Lu(p,n)反応によってそれぞれ<sup>89</sup>Zr(3.3d), <sup>175</sup>Hf(70d)を製造した. これらのトレーサーを用いて, TBP/CHP20Y樹脂に対する分配係数( $K_d$ 値)を, バッチ法により6~12MのHCl濃度範囲で測定した. バッチ法の詳細は, 既報[1]の陰イオン交換樹脂CA08Yの場合と同様である.

[結果と考察] ZrとHfの $K_d$ 値をHCl濃度の関数としてFig. 1aに示す.  $K_d$ 値は, HCl濃度の増大とともに急激に増大する. 今回の抽出機構は, ① $M(H_2O)_6^{4+} + 4Cl^- \rightarrow MCl_4 + 6H_2O$  ( $M = Zr, Hf$ ), ② $MCl_4 + 2TBP \rightarrow MCl_4 \cdot 2TBP(org.)$ の2段階反応で記述される. ZrとHfの $K_d$ 値の差は, ①の錯形成の強さ(四塩化物の安定性)を反映していると考えられる. 分離係数 $K_d(Zr)/K_d(Hf)$ をFig. 1bに示した. 分離係数は, 7Mで最大(~10)で, HCl濃度とともに減少し, 11M以上ではZrとHfの差はほとんど見られない. 7MにおけるZrの $K_d$ 値(37mL g<sup>-1</sup>)は, AIDAによる分析に適した $K_d$ 値範囲にあり, ここでRfの実験を行えば, ZrやHfとの錯形成の差を見出せる. 討論会では,  $K_d$ 値のTBP重量%や平衡時間に対する依存性, さらにAIDAを用いて<sup>261</sup>Rfを模擬して行った<sup>85</sup>Zrと<sup>169</sup>Hfのオンライン実験の結果なども合わせて報告する.

[参考文献] [1] H. Haba *et al.*: J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**(2002)143. [2] Kacher *et al.*: Radiochim. Acta **75**(1996)127. [3] Günther *et al.*: Radiochim. Acta **80**(1998)121.

Reversed-phase Extraction Chromatography of Zr and Hf in the TBP/HCl System -Model Experiments for Chemical Characterization of Element 104, Rutherfordium-  
 HABA, H., TSUKADA, K., AKIYAMA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., ISHII, Y., ENOMOTO, S., NAGAME, Y.

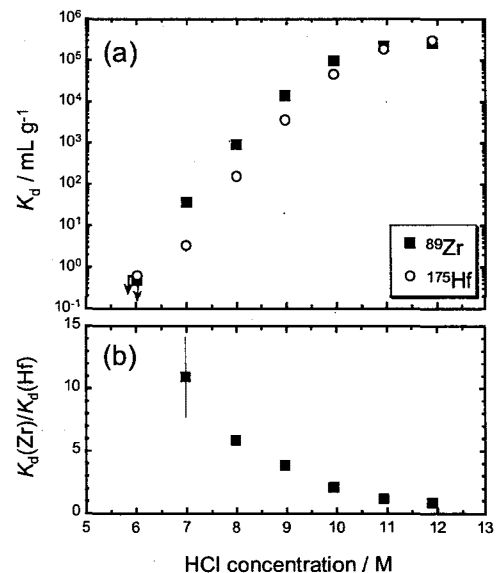


Fig. 1. Variations of (a) the  $K_d$  values of Zr and Hf on the 26 wt.% TBP/CHP20Y resin and of (b) the separation factor  $K_d(Zr)/K_d(Hf)$  as a function of HCl concentration.

Rf フッ化物陰イオン錯体の形成；  
フッ化水素酸/硝酸混合溶液系における陰イオン交換挙動

(阪大院理<sup>1</sup>, 原研先端基礎研<sup>2</sup>, 理研加速器<sup>3</sup>, 静大院理工<sup>4</sup>, 新潟大理<sup>5</sup>,  
徳島大医<sup>6</sup>, 金沢大院自然<sup>7</sup>, 金沢大理<sup>8</sup>, 筑波大化<sup>9</sup>, GSI<sup>10</sup>)

○豊嶋厚史<sup>1,2</sup>, 塚田和明<sup>2</sup>, 浅井雅人<sup>2</sup>, 羽場宏光<sup>3</sup>, 秋山和彦<sup>2</sup>, 石井康雄<sup>2,4</sup>, 西中一朗<sup>2</sup>, 佐藤哲也<sup>2</sup>, 平田勝<sup>2</sup>, 永目諭一郎<sup>2</sup>, 佐藤渉<sup>1</sup>, 松尾啓司<sup>1</sup>, 谷勇氣<sup>1</sup>, 雑賀大輔<sup>1</sup>, 北本優介<sup>1</sup>, 長谷川浩子<sup>1</sup>, 篠原厚<sup>1</sup>, 後藤真一<sup>5</sup>, 伊藤摩耶<sup>5</sup>, 斎藤順子<sup>5</sup>, 工藤久昭<sup>5</sup>, 阪間稔<sup>6</sup>, 横山明彦<sup>7</sup>, 森下景子<sup>8</sup>, 末木啓介<sup>9</sup>, 中原弘道<sup>2</sup>, Matthias Schädel<sup>10</sup>

本研究では、フッ化水素酸/硝酸混合溶液(HF/HNO<sub>3</sub>)系における陰イオン交換法により、周期表第4族元素であるラザホージウム(<sub>104</sub>Rf)のフッ化物陰イオン錯体の形成を調べた。

まず、<sup>88</sup>Zr 及び <sup>175</sup>Hf トレーサーを用いて、バッチ法によって HF/HNO<sub>3</sub> 系での陰イオン交換実験を行い、分配係数( $K_d$  値[mL g<sup>-1</sup>])を得た。また、原研タンDEM加速器において短寿命核種 <sup>85</sup>Zr, <sup>169</sup>Hf あるいは <sup>89m</sup>Zr を生成して陰イオン交換実験を行い、溶離曲線を取得した。さらに、<sup>248</sup>Cm(<sup>18</sup>O,5n)反応で生成した <sup>261</sup>Rf の陰イオン交換実験を AIDA[1]を用いて行った。

バッチ法ならびにカラム法によって得た Zr 及び Hf の  $K_d$  値がほぼ一致した事から(Fig.1)、実験時間内で平衡に到達している事を確認した。また、文献[1]と同様に測定した <sup>261</sup>Rf の吸着率から  $K_d$  値を算出した。フッ化物イオン濃度([F<sup>-</sup>])=3×10<sup>-3</sup> M での硝酸イオン濃度([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>])に対する Zr, Hf 並びに Rf の  $K_d$  値の変化を Fig.1 に、[F<sup>-</sup>]に対する変化を Fig.2 に示した。これらの結果から Rf と Zr, Hf の吸着挙動が大きく異なる事がわかった。

MF<sub>4</sub>, MF<sub>5</sub>, MF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (M=Zr, Hf 並びに Rf) の錯形成反応並びに樹脂中での MF<sub>5</sub> 及び MF<sub>6</sub><sup>2-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び HF<sub>2</sub><sup>-</sup> との交換反応を仮定すると、Fig.1 の log $K_d$ -log[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]プロットの傾きが-2である事から、実験範囲において ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> や HfF<sub>6</sub><sup>2-</sup> と同様に RfF<sub>6</sub><sup>2-</sup> が形成し、樹脂に吸着している事がわかる。また、Fig.2 の [F<sup>-</sup>] 変化から ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 及び HfF<sub>6</sub><sup>2-</sup> は [F<sup>-</sup>]=10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> M で形成されるのに対し、RfF<sub>6</sub><sup>2-</sup> は約2桁高い[F<sup>-</sup>]≈10<sup>-3</sup> M で形成される事が示唆される。詳細は講演にて報告する。

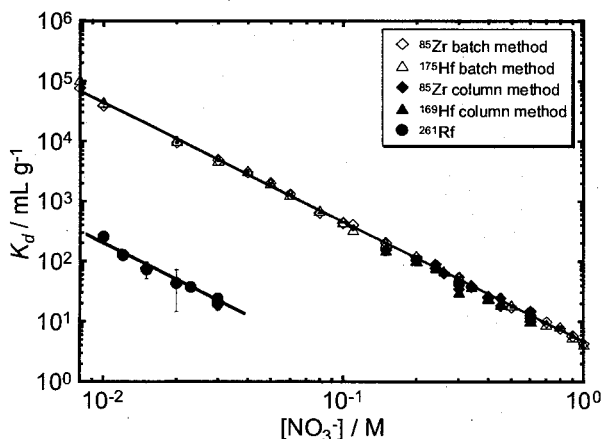


Fig.1. Variations of the  $K_d$  values of Rf, Zr and Hf on CA08Y as a function of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration.

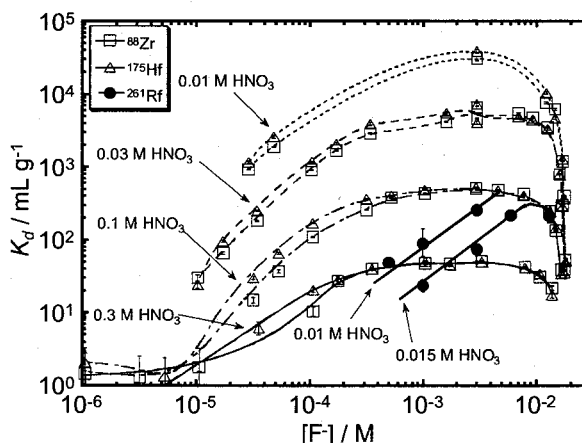


Fig.2. Variations of the  $K_d$  values of Rf, Zr and Hf on CA08Y as a function of F<sup>-</sup> concentration. The lines are guide to the eye.

[参考文献] [1] H. Habu *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **126**, 5219 (2004).

Formation of Anionic Fluoride Complex of Rutherfordium (Rf);

Anion-Exchange Behavior in Hydrofluoric Acid/Nitric Acid Mixed Solution System

TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., ASAI, M., HABA, H., AKIYAMA, K., ISHII, Y., NISHINAKA, I., SATO, T., HIRATA, M., NAGAME, Y., SATO, W., MATSUO, K., TANI, Y., SAIKA, D., KITAMOTO, Y., HASEGAWA, H., SHINOHARA, A., GOTO, S., ITO, M., SAITO, J., KUDO, H., SAKAMA, M., YOKOYAMA, A., MORISHITA, K., SUEKI, K., NAKAHARA, H., SCÄDEL, M.

## 104 番元素ラザホージウムのフッ化水素系 陰イオン交換クロマトグラフ挙動

(原研先端基礎<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>, 理研加速器<sup>3</sup>,  
新潟大理<sup>4</sup>, 金沢大院自然<sup>5</sup>, 筑波大化<sup>6</sup>)

○ 塚田和明<sup>1</sup>, 豊嶋厚史<sup>1,2</sup>, 羽場宏光<sup>3</sup>, 浅井雅人<sup>1</sup>, 秋山和彦<sup>1</sup>, 西中一朗<sup>1</sup>, 永目諭一郎<sup>1</sup>,  
雑賀大輔<sup>2</sup>, 松尾啓司<sup>2</sup>, 佐藤渉<sup>2</sup>, 篠原厚<sup>2</sup>, 石津秀樹<sup>4</sup>, 伊藤摩耶<sup>4</sup>, 斎藤順子<sup>4</sup>, 後藤真一<sup>4</sup>,  
工藤久昭<sup>4</sup>, 菊永英寿<sup>5</sup>, 木下哲一<sup>5</sup>, 加藤千香子<sup>5</sup>, 横山明彦<sup>5</sup>, 末木啓介<sup>6</sup>

本研究グループでは104番元素ラザホージウム(Rf)および同族元素であるジルコニウムおよびハフニウムを対象にフッ化水素酸(HF)系における陰イオン交換挙動を調べ、Rfのフッ化物陰イオン錯体の特異性を報告してきた[1]。これまでの報告では、バッチ法ならびにカラム法によって得たZr及びHfの分配係数( $K_d$ )値が一致していることから、実験時間内において平衡に達していること、そしてRfにおいても同様に平衡に達していると仮定し議論を進めてきた。特にRfの $K_d$ 値は、前記仮定のもとZrおよびHfの吸着率と $K_d$ 値の相関を観測した実験的検量線を用いてRfの吸着率から換算し得ている[1]。本研究では同条件下に於いてRfのカラムクロマトグラフ挙動を観測し、溶出ピーク位置から直接に $K_d$ 値を得ることを試みた。

実験対象とした<sup>261</sup>Rf(半減期78秒)は原研タンデム加速器で加速した<sup>18</sup>Oと<sup>248</sup>Cmの核融合反応で合成し、Rfを含む核反応生成物はガスジェット搬送法を用いてオンライン自動イオン交換分離装置(AIDA)に導入した。AIDAでは5.4M HFで生成物を溶解後、直径1.6mm長さ7mmの小型カラムにおいて0.8 mL/minの流速で溶離し、その溶出液は130  $\mu$ L毎に3分割しTa皿中に捕集した。またカラムに残存するRfは4M塩酸溶液260  $\mu$ Lで全量溶出した。全4フラクションを乾燥後、放出される $\alpha$ 線をSi半導体検出器で観測しその計数から溶離曲線を取得した。一連の操作はオンラインで行い、測定開始まで約1~2分程度で行う事が出来た。

3日間にわたる511回の繰り返し操作で明瞭な溶離曲線の取得に成功し、Rfと同族元素ZrやHfとの溶出位置そのものの違いを明確に得ることができた。このことは我々が進めている一連の実験結果と一致した。また、本溶出ピーク位置から得た $K_d$ 値が、先に報告したRfの $K_d$ 値を図1のように再現した。このことは、短い分離時間にもかかわらず本実験系ではRfの交換反応が平衡に達していることを示すものである。

[参考文献] [1] H. Haba *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5219 (2004).

### Anion-Exchange Chromatographic Behavior Of Rutherfordium (Rf) In Hydrofluoric Acid

TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., HABA, H., ASAI, M., AKIYAMA, K., NISHINAKA, I., NAGAME, Y., SAIKA, D., MATSUO, K., SATO, W., SHINOHARA, A., ISHIZU, H., ITO, M., SAITO, J., GOTO, S., KUDO, H., KIKUNAGA, H., KINOSHITA, N., KATO, C., YOKOYAMA, A., SUEKI, K.

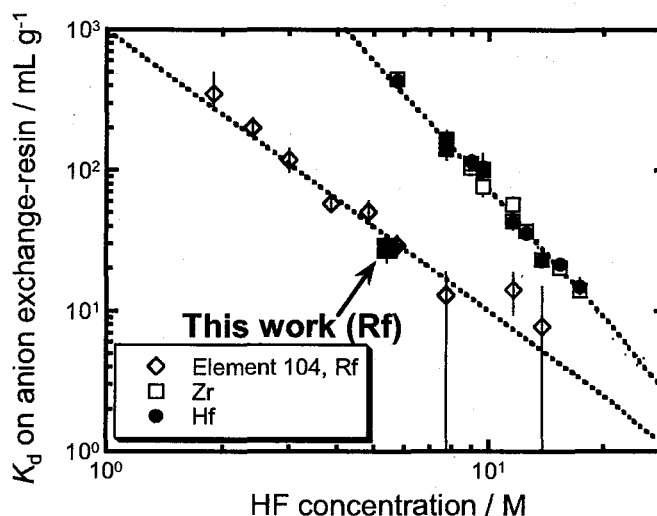
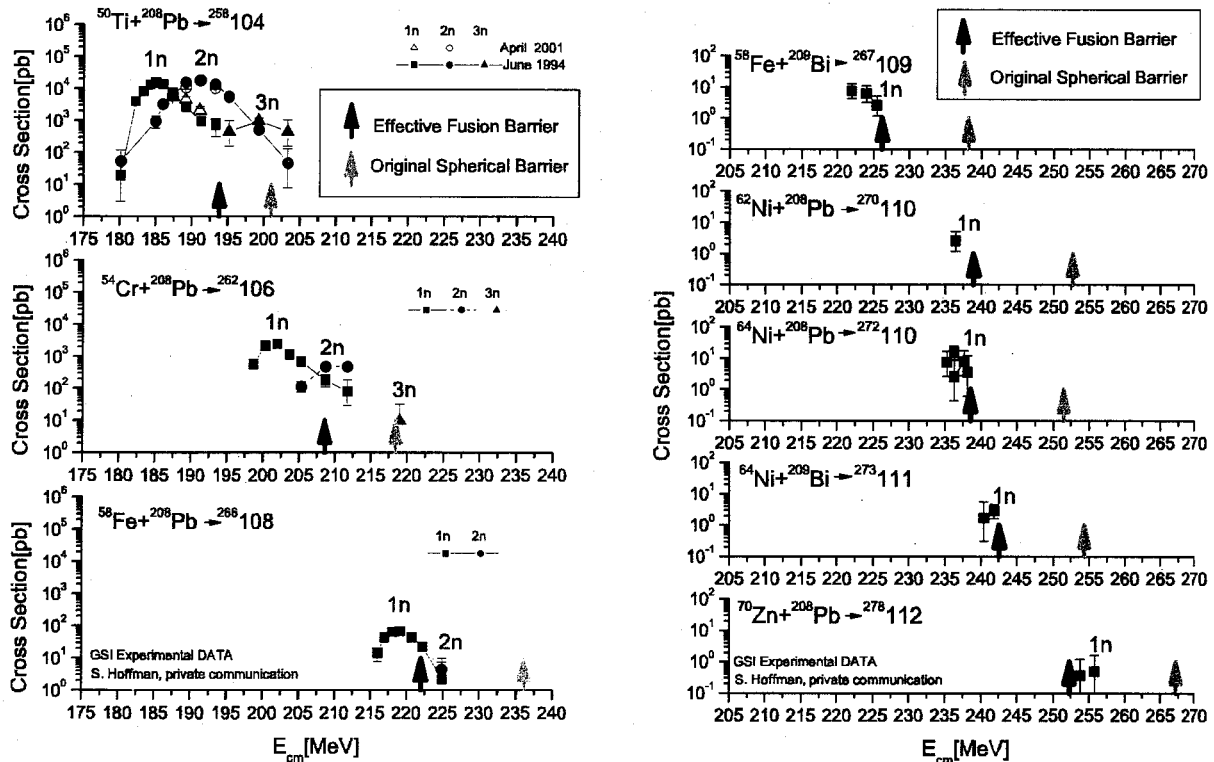


Fig. 1 Variation of the distribution coefficient,  $K_d$ , of Rf, Zr, and Hf on the anion-exchange resin CA08Y as a function of the HF concentration.

コールドフュージョン法を用いた超重核合成反応の接触過程での融合障壁について

(原研<sup>1</sup>, LANL<sup>2</sup>) 市川隆敏<sup>1</sup>, 岩本昭<sup>1</sup>, Peter MOLLER<sup>2</sup>, Arnold J. SIERK<sup>2</sup>

超重核合成では蒸発残留断面積が非常に小さくなるために、入射核の最適な入射エネルギーをどのように選ぶのかが非常に重要である。したがって、コールドフュージョン反応における接触過程(入射チャンネル)での融合障壁の大きさを見積もるための現実的なモデルを構築する必要がある。そこで我々は、入射チャンネルでの入射核の変形と零点振動を考慮に入れたモデルを用いて有効融合障壁を見積もった。入射チャンネルでの系のエネルギーは、入射核と標的核の相互作用エネルギーと入射核の変形に対する自己エネルギーからなる。相互作用エネルギーは Finite Range Liquid Drop Model (FRLDM) を用いて計算し、自己エネルギーには殻効果が考慮されている。そして得られたポテンシャルエネルギーを用いて、入射核の零点振動準位を WKB 法により求めた。入射核がある距離まで標的核に近づくと、零点振動準位が消失し、系が不安定な状態となる。この不安定となる点を融合が始まるきっかけとみなし、その時の系のエネルギーを有効融合障壁と定義する。得られた有効融合障壁は、球形の障壁よりも実験データをよく説明することがわかった。本発表では超重核領域の入射チャンネルでの入射核の変形と零点振動の効果について得られた知見を述べる。



“Effective Fusion Barrier in Entrance Channel for Cold Fusion Reaction Leading to SHE Production”

ICHIKAWA, T., IWAMOTO, A., MOLLER, P., SIERK, A.

短寿命核反応生成物の輸送および線源調製システムの開発  
 京大院工 真辺健太郎、京大原子炉 高宮幸一、京大原子炉 柴田誠一

## 1. 緒言

短寿命核反応性生成物の化学的性質を調べるためには、生成物を迅速に輸送・化学分離・測定する必要がある。我々は短寿命核反応生成物を粉状ドライアイスで輸送するシステムの開発と、化学分離後の溶液に含まれる目的の生成物を、共沈法を用いて迅速に線源とするシステムの開発を行った。粉状ドライアイスを用いた生成物輸送法では、輸送担体となる粉状ドライアイスが生成物の輸送の後に蒸散するため、次に続く化学分離に不純物を混入させることがなく、理想的な輸送システムといえる。また、共沈法での線源調製においては、蒸発法などと比較して生成物の損失が少なく、均一な線源調製が可能である。そこで KUR マルチトレーサーを目的物質として、より迅速な共沈線源の調製法の開発を行った。

## 2. 実験および結果

### 2.1 生成物輸送システムの開発

オフラインで粉状ドライアイス輸送システムの開発を行うため、 $^{252}\text{Cf}$  の自発核分裂生成物を用いた輸送実験を行った。Fig. 1 に輸送システムのセットアップを示す。このように、サイフォン式  $\text{CO}_2$  ポンベ、 $^{252}\text{Cf}$  線源チェンバー、輸送 FP 捕集チェンバーおよび流量計をテフロンチューブで接続した。 $^{252}\text{Cf}$  線源は  $\text{La}^{3+}$  を担体とした共沈により調製したものをを用いた。粉状ドライアイスチューブ内に流すことで、FP をドライアイスに吸着させ輸送した。捕集チェンバー内にはグリスを塗布した FP 捕集紙をガス流路に対して垂直に設置されており、輸送された FP の捕集を行った。別に同様の捕集紙を  $^{252}\text{Cf}$  線源に密着させ、線源より反跳する全 FP の捕集を行った。これらの捕集した試料に対して Ge 検出器を用いた  $\gamma$  線スペクトルの測定を行い、光電ピークの面積比により輸送効率を求めた。この結果短い輸送距離では 41 % の輸送効率が得られたので、実用化に向けて長距離の輸送を行うための条件を探索中である

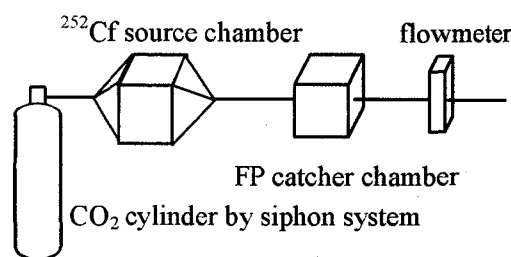


Fig. 1 Experimental set-up for rapid FP transport system.

### 2.2 共沈線源調製システムの開発

線源調製の迅速化のため、以下の手順で共沈線源を調製した。1) 担体( $\text{La}^{3+}$ )をアンモニア水で沈殿を濾過し、 $\text{La}(\text{OH})_3$  の沈殿層を濾紙上に作成した。2) KUR マルチトレーサーを含む硝酸溶液にアンモニア水を加えアルカリ性とし、数秒間攪拌した後に沈殿層に滴下・濾過し、線源とした。このとき濾過は 1~2 秒で完了した。調製した線源は Ge 検出器で  $\gamma$  線スペクトル測定を行い、光電ピークの面積をマルチトレーサー標準溶液のそれと比較することにより収率を求めた。このようにして、マルチトレーサーに含まれるさまざまな核種に対して高い収率での線源調製ができるように、さまざまな条件における線源調製を試みた。この結果、すべての核種について高い収率での調製条件が得られてはいないが、 $^{95}\text{Zr}$  については、わずか 5 秒の攪拌時間で ~100% の収率が得られることがわかった。

また、この手法を用いた  $^{147}\text{Sm}$  と  $\text{La}(\text{OH})_3$  による共沈線源の調製において、極低濃度の溶質が担体の沈殿層の表面付近で沈殿し、 $\alpha$  線スペクトロメトリーにおいて高い分解能が得られることがわかった。

Development of rapid transport system and rapid preparation method for  $\alpha$ -emitting source  
 MANABE, K., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S.

## KENS 実験 1：放射化検出器とイメージングプレートを用いた コンクリート遮蔽体内透過中性子の空間分布測定

(高エネ研) ○榎本和義, 王慶斌, 豊田晃弘, 松村宏, 中尾徳晶, 高橋和智, 川合将義

【はじめに】国内外で高出力の加速器が建設されてきており、高エネルギー中性子の遮蔽および中性子放射化は放射線管理上非常に重要な課題となっている。これまで、ターゲット 90 度方向での測定は行われた例はあるが、ビーム下流側での照射例はない。そこで、高エネルギー加速器研究機構では中性子科学センターの実験施設 KENS 内に高エネルギー中性子照射施設を設置した。最初に行った実験として、コンクリート遮蔽体内を透過する中性子の空間分布を測定した。結果は MARS14 コードでの計算結果と比較し、シミュレーション計算の妥当性が検証できたので報告する。

【実験】図 1 に施設の断面図を示した。500MeV 陽子をタングステン標的に照射し、そこから発生した中性子は、コリメータを通して 2.5m 先のコンクリート遮蔽体まで導かれる。遮蔽体は厚さ 4m のコンクリートで、0、0.4、0.8、1.3、1.85、2.5、3.2m の 7 ヶ所に遮蔽体上部からビーム軸上に照射試料を挿入できるようにしている。実験では遮蔽体内外での中性子の空間分布を調べるため、放射化検出器として金およびアルミニウム箔を各照射プラグに添って垂直方向に 40cm 間隔で設置するとともに、遮蔽体後方のビーム軸、床、水平、垂直位置にも設置した。生成放射能の同時測定にはイメージングプレート (IP) を用いた。放射化箔数枚は Ge 検出器で放射能を測定し、PSL 値を絶対値に変換した。

【結果と考察】Au 箔の測定結果を図 2 に示した。図ではビーム軸からの高さ毎のプロットが重ならないようにずらして表している。ビーム軸方向では指数関数的に減少している。ビーム軸からの高さに関わらず、4m 後方 (遮蔽体外) では全て同じ値に収束した。MARS14 による計算結果も同時に示したが、実験値をよく再現しており、計算コードの妥当性を確認できた。同時に Au 箔を用いてカドミウム比の測定も行ったが、Slot1 を除き、ほぼ一定値 2 を示した。また、遮蔽体透過後の室内の中性子分布はほぼ一定であることがわかった。Al からの  $^{24}\text{Na}$ 、 $^{22}\text{Na}$  生成量も、それぞれ IP を用いて測定した。ビーム軸に沿った反応率の減衰はいずれも Au と同じ傾向を示し、反応に依存せず、中性子スペクトルの低エネルギー領域は変化していないことが分かった。このように IP を利用することで、多数の試料を同時にかつ高感度に測定できるとともに、減衰補正の必要もなく、各試料の放射能比が簡便かつ正確に求められるという利点が活かされ、遮蔽体内外での中性子の空間分布を明らかにすることができた。

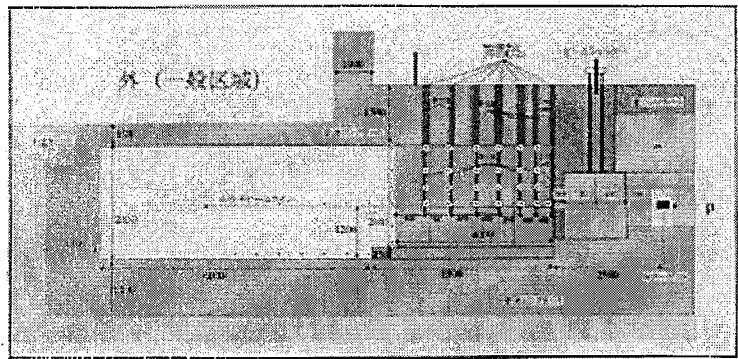


図 1. KENS 高エネルギー中性子照射施設断面図

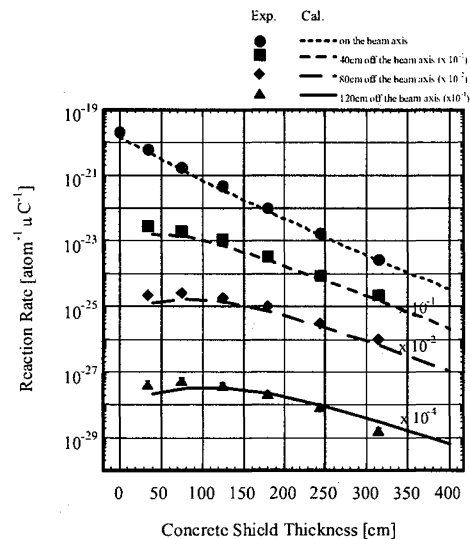


図 2. 遮蔽体中での  $^{198}\text{Au}$  生成反応率の変化

KENS EXPERIMENT 1: MEASUREMENT OF SPATIAL DISTRIBUTION OF NEUTRONS IN CONCRETE SHIELD BY ACTIVATION DETECTORS AND IP TECHNIQUE

MASUMOTO, K., WANG, Q., TOYODA, A., MATSUMURA, H., NAKAO, N., TAKAHASHI, K., KAWAI, M.



## KENS 実験 2 : Au 放射化法による高エネルギー中性子スペクトルの評価

(高エネ研, 東大院理学系<sup>1</sup>, 日大院総合基礎科学<sup>2</sup>)○松村宏, 梶本和義, 中尾徳晶, 豊田晃弘, 川合将義, 阿瀬貴博<sup>1</sup>, 藤村匡胤<sup>2</sup>

【はじめに】 陽子加速器施設で発生する透過力の高い二次中性子は, 放射線管理上重要であるが, そのビーム軸上コンクリート遮蔽体中での中性子の減衰およびスペクトル変化を調べた例はほとんどない。また, 遮蔽実験において, 高線量かつ遮蔽体の限られたスペースでスペクトロメータによる中性子スペクトルの測定は難しい。そこで, 中性子スペクトル評価のための金放射化法を新しく提案し, KENS 中性子透過実験において実際に適用して MARS14 モンテカルロコードで求めた計算結果を評価した。

【実験】 500MeV 陽子を 11.67cm 厚の W 標的に照射して二次中性子を発生させた。一次陽子は W 標的中で停止し, 二次中性子は, 10cm の SUS を透過後, 鉄でコリメートされ, W 標的より 2.5m 下流に設置したコンクリート遮蔽体に入射させた。コンクリート遮蔽体中には陽子ビーム軸上の 8ヶ所の照射スペースを設け, 本研究ではその内, 上流側の slot1, slot2, slot3, slot4, slot5 を用いた。コンクリート表面から各「slot」までの距離はそれぞれ 0cm, 40cm, 80cm, 130cm, 185cm であった。各 slot に 3 種の重量の金板(6~400mg)を配置し, 照射した。照射時間は約一週間, 一次陽子ビーム電流は 5~7 $\mu$ A であった。照射後,  $\gamma$ 線スペクトロメトリで核破碎生成核の生成率を調べた。

【結果と考察】 図 1 に MARS14 で計算された各 slot における中性子スペクトルを示した。図 2 に本実験で得られた Au 標的における核破碎生成核の生成率(白抜き)を MARS14 による計算結果(黒塗り)と共に生成核質量数に対してプロットし, 実線で実験値の傾向を示した。ここで, MARS14 による生成率は, 計算により得られた中性子スペクトルに陽子誘起励起関数を掛けたものを積分して求めた。中性子誘起励起関数との違いから来る影響を少なくする為に 9 以上の核子が放出され, かつ蓄積生成率となる核種を選択した。計算値は実験値を幅広い生成核質量で良く再現し, これは 100~500MeV のエネルギーの反応を反映している。これにより, 図 1 で得られたこのエネルギー領域のスペクトルの正当性が確認出来た。

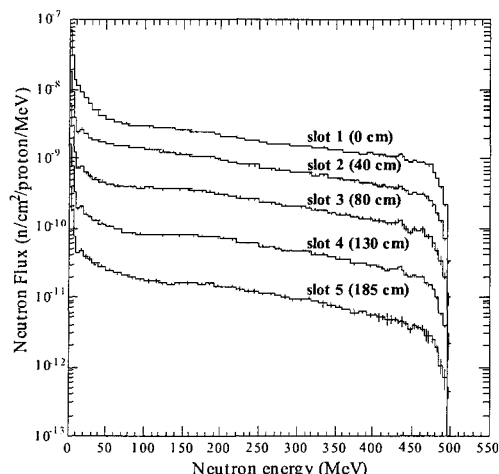


図 1. 各 slot における MARS14 コードにより計算された中性子スペクトル。

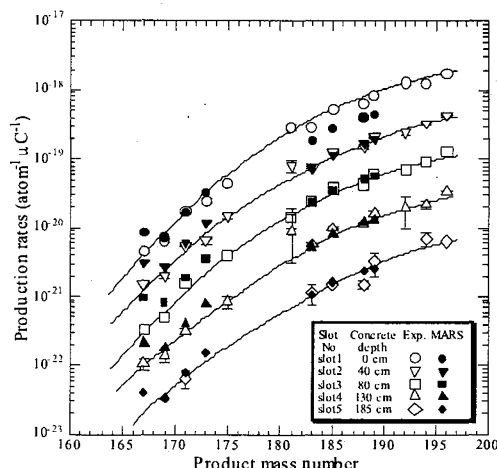


図 2. Au 核破碎生成核の生成率の生成核質量依存性。

KENS EXPERIMENT 2: EVALUATION OF SPECTRA OF HIGH ENERGY NEUTRONS USING THE RADIOACTIVE SPALLATION PRODUCTS ON AU

MATSUMURA, H., MASUMOTO, K., NAKAO, N., TOYODA, A., KAWAI, M., AZE, T., FUJIMURA, M.

### KENS 実験 3:Cl-36 の加速器質量分析法の開発と KENS コンクリート遮蔽体中での Cl-36 の生成反応の評価

(東大院理学系<sup>1</sup>, 日大院総合基礎科学<sup>2</sup>, 高エネ研<sup>3</sup>, 日大文理<sup>4</sup>, 東大原セ<sup>5</sup>)  
 ○阿瀬貴博<sup>1</sup>, 藤村匡胤<sup>2</sup>, 野口真弓<sup>2</sup>, 松村宏<sup>3</sup>, 永井尚生<sup>4</sup>, 松崎浩之<sup>5</sup>,  
 梶本和義<sup>3</sup>, 中尾徳晶<sup>3</sup>, 川合将義<sup>3</sup>

【はじめに】 東京大学原子力研究総合センタータンデム加速器研究施設(MALT)において<sup>36</sup>Cl(半減期 30 万年)の加速器質量分析法(AMS)の開発を行い, 従来に比べ高感度, 高効率の測定システムを構築した。

さらにこのシステムを用いて, 高エネルギー加速器研究機構の中性子科学研究施設(KENS)での中性子のコンクリート遮蔽体透過実験においてコンクリート中に配置された Ca 及び Cl 標的中に生成する<sup>36</sup>Cl 生成率を測定した。<sup>36</sup>Cl 放射能は長期間に照射された線量をそのまま反映するため, 加速器施設のコンクリート放射化物の放射化量の検認のための指標核種として有用であり, 実際に測定も行われている。高エネルギー中性子による<sup>36</sup>Cl の生成は<sup>35</sup>Cl(n,  $\gamma$ )<sup>36</sup>Cl だけではなく, その他のコンクリート成分の核破砕によっても生成されるが, その寄与は中性子核反応データが不足しているため明確ではない。そこで, Cl だけでなくコンクリート中に多く含まれている Ca についても生成率を評価した。

【実験】 500MeV 陽子を W 標的に照射して発生する 0° 方向の二次中性子を遮蔽コンクリート中へ透過させた。遮蔽コンクリート中には試料を装填できるスロットが 8 ヶ所用意されており本実験では上流側のスロット 1~7 を使用した。各スロットまでのコンクリート厚は 0cm, 40cm, 80cm, 130cm, 185cm, 250cm, 320cm であった。Cl 標的として NaCl, Ca 標的として CaCO<sub>3</sub> を選び, 各スロットに設置した。照射期間は約 6 日間で, 積算の陽子ビーム電荷量は  $2.634 \times 10^6 \mu\text{C}$  であった。照射後 CaCO<sub>3</sub> 試料には Cl 担体を加え, 試料から Cl を化学分離して MALT において AMS を行った。

<sup>36</sup>Cl-AMS は加速電圧を 4.5MV とし, 加速後の分析電荷は 7 価を選択した。<sup>36</sup>Cl と安定同位体の<sup>37</sup>Cl を交互に加速器に入射し, 36MeV に加速された<sup>36</sup>Cl と<sup>37</sup>Cl を検出して同位体比を測定した。最終検出器には 2 枚の陽極を備えたグリッド付電離箱を使用し, エネルギー損失の差と残留エネルギーを測定した。

【結果と考察】 図 1 に Ca および Cl 標的の 1 原子当たり陽子  $1 \mu\text{C}$  当たりの<sup>36</sup>Cl 生成率を示した。それぞれの<sup>36</sup>Cl 生成率が 3 桁にわたって指数関数的に減少していく様子が確認できた。Ca からの<sup>36</sup>Cl 生成率は速中性子のフラックスを反映し, Cl からの<sup>36</sup>Cl 生成率は熱中性子のフラックスを反映していると考えられる。すべてのスロットで Ca と Cl からの<sup>36</sup>Cl 生成率は約 2 桁しか差がなく, 生成率比はほぼ一定であった。したがって, 遮蔽コンクリート中の<sup>36</sup>Cl の生成には Ca の寄与が無視できないものと考えられる。

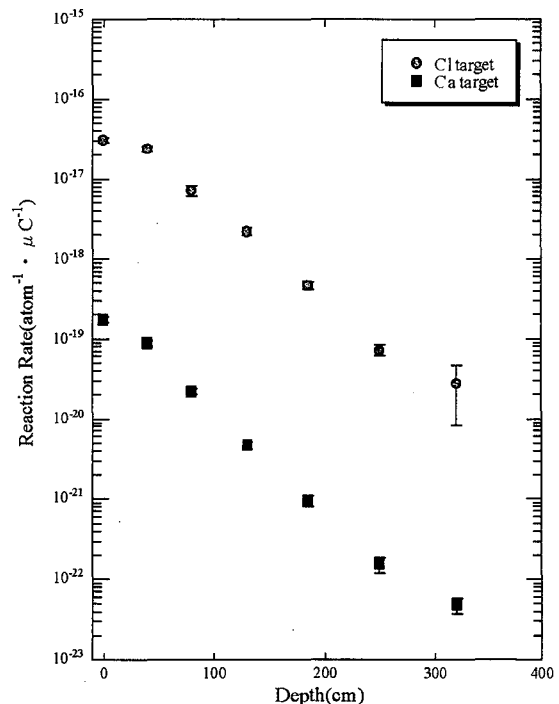


図 1 Ca 及び Cl 標的からの各スロットにおける<sup>36</sup>Cl 生成率

#### KENS EXPERIMENT 3: DEVELOPMENT OF CL-36 AMS SYSTEM AND EVALUATION OF CL-36 PRODUCTION RATES IN KENS CONCRETE SHIELDINGS

AZE, T., FUJIMURA, M., NOGUCHI, M., MATSUMURA, H., NAGAI, H., MATSUZAKI, H., MASUMOTO, K., NAKAO, N., KAWAI, M.

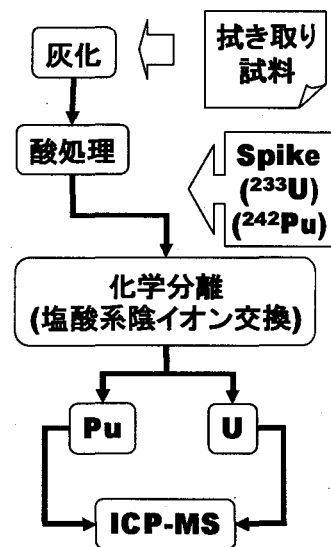
## ICP-MS を用いた極微量核物質の同位体比測定に関する研究\*

(原研・東海)○間柄 正明、市村 誠次、平山 文夫、黒沢 節身、  
江坂 文孝、桜井 聡、渡部 和男、臼田 重和

【はじめに】 湾岸戦争後(1990年代初頭)のイラクや北朝鮮における核疑惑を契機に、原子力関連施設の内部及び周辺から採取した環境試料に含まれる極微量核物質の同位体比を測定することにより、秘密裡に行われる核開発など未申告活動の痕跡を探知する手法が導入された。原研では、環境試料中に含まれる極微量核物質(Uについては数pg、Puについてはfgレベル)の同位体比分析法を開発しており、同位体比測定法のひとつとして、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いた方法を採用している。しかし、ICP-MS の測定では、試料中に共存元素が存在する場合、信号強度が変動するのみならず同位体比測定にも影響を与える。この影響には、共存元素の存在によって観測される同位体比が変動する非分光学的効果と、分子イオン生成による分光学的効果がある。今回は、鉛などに由来する分子イオンの影響について検討したので報告する。

【分析方法】 分析スキームを図に示す。拭き取り試料(10cm 角の綿布上に採取)を 550°Cで灰化し、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸で処理した。その後酸化還元処理をし、塩酸系の陰イオン交換法でプルトニウム、ウランを分離した。ICP-MS の測定は、0.32 M 硝酸溶液で行い、マスバイアスの校正には NBL の同位体標準 U015 ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.015565$ ) 及び SRM947 ( $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}=0.2416$ 、製造時)をウラン濃度約 100 pg/ml、プルトニウム濃度 2 pg/ml で使用した。測定には、サーモエレクトロン社製・高分解能 ICP-MS(ELEMENT)を使用した。ウラン及びプルトニウムの定量は、 $^{233}\text{U}$  と  $^{242}\text{Pu}$  をスパイクとする同位体希釈法で行った。

【ICP-MS による同位体比測定】 原子力施設には、放射線の遮蔽のため鉛が多量に存在し、試料中に多量に混入してくる可能性がある。しかし、現状の分析スキームでは鉛を完全に除くことが出来ず、一部プルトニウムフラクションに混入してくる。鉛の二酸化物は、 $^{236}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$  と同じ質量を持つ分子イオンを作り、それぞれのイオンを分離するためには質量分解能 ( $M/\Delta M$ ) が 3,000 以上必要である。鉛の酸化物についてその生成量を測定したところ、金属イオンに対する酸化物イオンは  $3 \times 10^{-8}$  で、測定溶液中に 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  以上鉛が含まれているとプルトニウムの測定を妨害することがわかった。鉛の酸化物イオンを減らすためには、化学処理をもう一段行う方法もあるが、酸素の供給を絶つ方法について検討した。講演では、分析法の紹介と分子イオンなど妨害要因の低減化法について発表する。



図：保障措置環境試料分析スキーム

Study on isotope ratio measurement of ultra trace amounts of nuclear materials by ICP-MS

MAGARA, M; ICHIMURA, S; HIRAYAMA, F; KUROSAWA, S; ESAKA, F; SAKURAI, S;  
WATANABE, K; USUDA, S

\*本件には文部科学省からの委託で実施している「保障措置環境分析開発調査」の成果の一部が含まれる。

## フィッシュントラック-表面電離質量分析法の

## 保障措置環境試料への応用—その2—

(原研東海) ○李致圭、井口一成、江坂木の実、伊奈川潤、鈴木大輔、  
江坂文孝、間柄正明、桜井聡、渡部和男、白田重和

【はじめに】 原研は2003年1月にIAEAのネットワーク分析所としての分析能力が認定され、保障措置環境試料に含まれる核物質の極微量分析を行っている。粒子一個一個の同位体比分析ができるパーティクル分析は過去の原子力活動も検知できる可能性があり、保障措置上特に有効な手法とされている。原研では、二次イオン質量分析計(SIMS)によるパーティクル分析法を開発しているが、SIMS法では粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の分析は困難である。そこで、保障措置環境試料中の粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のウラン粒子の検出及び同位体比分析を目的としてフィッシュントラック(FT)-表面電離質量分析法(TIMS)の開発も進めている。FT-TIMS法では、FT検出器の化学エッチングによりウラン粒子を検出するので、その効率は検出器のエッチング条件に大きく依存する。FT検出器のエッチングは、ウラン粒子の濃縮度だけではなく、粒径によっても影響を受ける。従って、エッチング条件の最適化には、既知の濃縮度・粒径のウラン粒子による研究が必要である。本研究では、まず、エッチング条件に対する濃縮度の影響について調べた結果について報告する。 $1\mu\text{m}$ 以下のウラン粒子の捕集法及びTIMSによる同位体比測定結果についても紹介する。

【実験方法】 **試料**：ウラン同位体標準物質( $\text{U}_3\text{O}_8$ )の粒子(濃縮度：0.72, 5, 10, 35, 85%)。  
**検出器の作製及びエッチング**：ウラン粒子をスワイプ材( $10\times 10\text{ cm}^2$ , TX304, Texwipe)に付着させ、吸引法によりポリカーボネートフィルター上に捕集した。そのフィルターを有機溶剤で溶解して再固化することにより粒子を閉じこめたフィルム状の試料(検出器)にした。検出器を原研の原子炉(JRR-4)により熱中性子照射(フルエンス： $8\times 10^{14}\text{ n/cm}^2$ )し、放射能を減衰させた後、フィッシュントラックを明瞭にするために $55^\circ\text{C}$ の6M NaOH溶液中にて化学エッチングを行った。検出器の中のウラン粒子はフィッシュントラックから容易に検出できる。フィッシュントラック観察にはデジタル顕微鏡(VHX 100, Keyence)を利用し、同位体比分析は表面電離型質量分析装置(TRITON, Thermo Electron)を用いた。

【結果及び考察】 図1に示すように、エッチングによるウラン粒子の検出及び脱落は粒子の濃縮度に依存する。全体に、高濃縮度ほど粒子の検出と脱落が早まる傾向を示す。85%濃縮度の場合、粒子検出と脱落は0.17分と1.7分のエッチング後に始まる。一方、天然組成のウランの場合、粒子検出と脱落は4分と6分のエッチング後に始まる。例えば、1.5分のエッチングの場合、濃縮度20%程度以上のウラン粒子が脱落なしで検出されるが、それより低い濃縮度の粒子は検出されないことを意味する。この結果は、粒子検出までのエッチング時間から濃縮度の推定が可能であることを示唆する。図の中の斜線の領域は脱落を伴わない粒子検出が可能な範囲であり、エッチング時間を変えることにより目的粒子は効率よく検出できることを示す。今後、エッチング条件に対する粒径及び検出器の表面状態の影響についても調べ、エッチング条件の最適化を図る予定である。

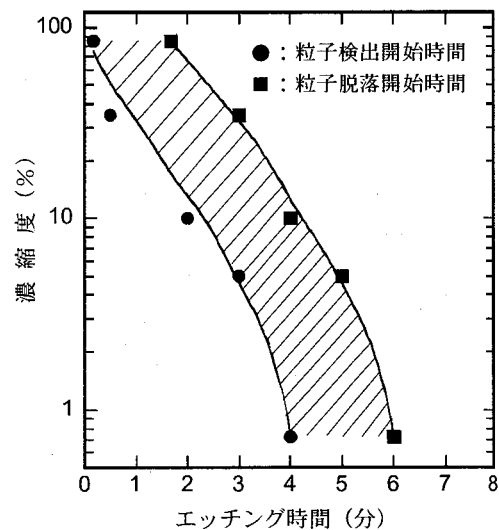


図1 エッチングによるウラン粒子の検出及び脱落と粒子の濃縮度との相関

Application of FT-TIMS Method to Environmental Sample Analysis for Safeguards -2-  
LEE,C.G., IGUCHI,K., ESAKA,K.T, INAGAWA,J., SUZUKI,D., ESAKA,F., MAGARA,M.,  
SAKURAI,S., WATANABE,K., USUDA,S. (JAERI)

## 光量子放射化分析法による大気浮遊粒子中の炭素分析

(都立大院理<sup>1</sup>・都立大理<sup>2</sup>) ○大浦泰嗣<sup>1</sup>, 永幡健<sup>2</sup>, 海老原充<sup>1</sup>

最近, 特に首都圏ではディーゼル車からの排気微粒子が健康に重大な被害を与えるということで問題になっている. 大気中には様々な粒径の粒子が存在するが, 空気動力学径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子( $\text{PM}_{10}$ ), 中でも特に $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子( $\text{PM}_{2.5}$ )の日別濃度変動が日別死亡率と相関することが報告され関心を集めている. 我々は $\text{PM}_{10}$ 大気浮遊粒子をポリカーボネートフィルターで捕集し, その元素組成を中性子放射化分析法(NAA)にて調べている. しかしながら, 浮遊粒子の主要元素の一つで, 自動車からの排出粒子がその主な起源の一つであると考えられる炭素はNAAでは定量できない. そこで, 光量子放射化分析法による浮遊粒子中の炭素濃度の定量を試みたので報告する.

浮遊粒子の採集は, 東京都八王子市(都心から西へ約40km)にある東京都立大学理学部棟屋上にて隔週行なった. ニールフィルターホルダーに $10\mu\text{m}$ 以上の径の粒子をカットするインパクターと石英製フィルタ(QMA, Whatman)をセットし, 流量 $16.7\text{L}/\text{min}$ にて大気を約5日間吸引し, 浮遊粒子を濾過捕集した.

採集した粒子重量を秤量後, 直径10mmの円盤状に2枚切り出し, Al箔で包み, 照射用試料とした. 炭素定量の比較標準試料として直径10mmの炭素板(約2mg)を用いた. これらをスタック状にしてフラックス補正用金箔とともに石英管に封入し, 最大エネルギー25MeVの制動放射線で20分間照射した. 照射後, ただちに試料をAl箔からポリ袋に移し, 厚さ1mmの銅板ではさんで $\gamma$ 線を5分間測定した.

本研究で得た全炭素濃度の経時変化を図に示す. 大気中の炭素重量濃度を●で, 捕集された粒子中の炭素重量濃度を○で示した. 大気中濃度と粒子中濃度の経時変化の様子は一部を除いて非常によく一致した. 一時的に粒子濃度が高かった時期は粒子中濃度が相対的に低くなり, 粒子中濃度の経時変化は大気中濃度の経時変化とは一致しなかった. 炭素含有量が小さい粒子のみが相対的に増加したためと考えられる. 浮遊粒子濃度は約2年間 $20\sim 35\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲でほぼ一定であったのに対し, 大気中炭素濃度は $3.7$ から $11\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで約3倍変化した. 浮遊粒子には多様な起源の粒子が混在しているが, その構成比は元素組成に反映される. 炭素重量濃度の大きな変化は, 同一地点においても起源の異なる粒子の構成比が一定ではないことを示唆している.

浮遊粒子に含有される炭素は元素状炭素または有機炭素に分類される. 特に健康への影響が懸念されている多環芳香族炭素の濃度を調べるため, 照射後有機溶媒による抽出を試みた. ジクロロメタンにて10分間抽出したところ, 全炭素の約0.5%が抽出された. 有機炭素濃度の定量については今後の検討課題である.

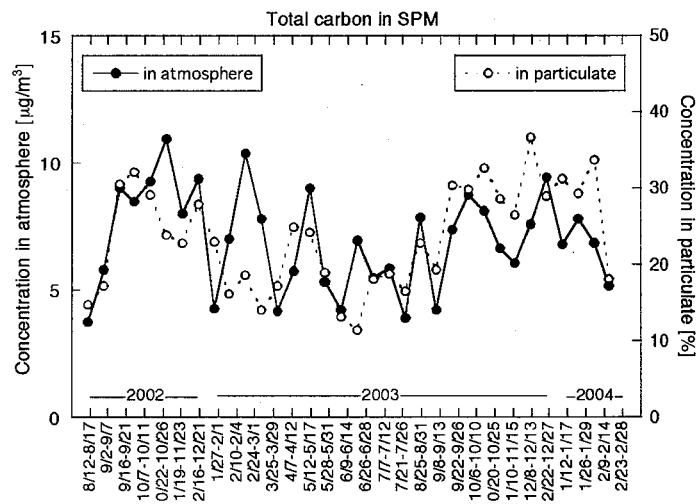


Fig. Carbon concentrations in atmospheric particulate matters collected at Hachioji.

Photon Activation Analysis of Carbon in Atmospheric Suspended Particulate Matters.

OURA, Y., NAGAHATA, T., EBIHARA, M.

放射化分析用  $\gamma$  線スペクトル解析プログラムの開発

(武蔵工大・工) ○鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司

1. 緒言 以前に開発した非線形最小二乗ピークフィッティング法による中性子放射化分析用  $\gamma$  線スペクトル解析プログラム (GAMA98)<sup>1)</sup> の改良を行い, 元素の定量までできる  $\gamma$  線スペクトル解析プログラムを作成した。複合ピークや計数が少なく形状の悪いピークも精度良く解析することができる。プログラムの概要と性能, 適用限界などを報告する。

2. 解析プログラムの概要 本プログラムの解析手順は次の通りである。

- 1) 解析したいデータファイルのタイプを指定し, ファイル名を入力する。その他, 解析に必要な条件を入力する。ラボラトリーイクイップメント社や SEIKO EG&G 社製のマルチチャンネルアナライザー (MCA) のデータファイルタイプを解析できる。
- 2) 平滑化 2 次微分を用いて, ピークサーチを行い, ピーク中心位置を決定する。
- 3) スペクトルを画面上にプロット, 検出ピークに矢印を付け, エネルギー値も表示する。
- 4) 低エネルギー側ピークより順番に解析を行う。ピーク前後のスペクトルを平滑化する。
- 5) エネルギー校正曲線と半値幅のエネルギー依存性より, ピークの半値幅を推定する。
- 6) フィッティング領域を設定する。設定した領域内に次のピーク成分が含まれる場合には複合ピークとしてまとめて解析するために最大 20 ピークまで領域を広げる。
- 7) フィッティングを行う関数のパラメータの初期推定値を計算し, 非線形最小二乗法により, ピーク部分を関数にフィッティングさせる。
- 8) フィッティング結果を判定し, 収束するまで計算を繰り返す。5 回以上繰り返し計算を行っても収束しない場合には解析不能とする。
- 9) 収束した関数のパラメータよりピーク面積とその誤差, ピークチャンネル,  $\gamma$  線エネルギーおよび検出限界を表すバックグラウンド計数値の平方根を 3 倍した値を計算する。
- 10) ピークのエネルギー値とエネルギーデータのライブラリとを比較して, この  $\gamma$  線を放出する可能性のある核種を選ぶ。次のピークに注目して, 4) からの計算を繰り返す。
- 11) 全ピークの計算の終了後, 核種の各エネルギーの放出率を考慮して, さらに核種を絞り込みを行う。スタンダードライブラリがある場合には元素の含有量等が計算される。
- 12) 解析結果を一覧表の形でファイルに出力する。

3. 解析プログラムの性能評価 本解析プログラムの性能と適用限界を明らかにするためテストスペクトルの解析を行った。ピークが重なった複合ピークの解析のため,  $^{60}\text{Co}$  の 1173keV のピークから合成してテストスペクトルを作った。3 種類の測定時間で測定したスペクトルを数チャンネルずらして, 2 つずつ合成して複合ピークを作り, 解析した。複合ピークの面積比が 1:16 位まで, ピーク間隔が半値幅程度まで, 5%以内の精度で解析できた。

参考文献 1) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotopes*, **38**, 315 (1989).

Development of  $\gamma$ -ray spectrum analysis program for neutron activation analysis  
Suzuki, S., Okada, Y., Hirai, S.

中性子即発 $\gamma$ 線分析法による大気浮遊粒子中のホウ素の定量(都立大理<sup>1</sup>・都立大院理<sup>2</sup>・東北公益大<sup>3</sup>)○井口英憲<sup>1</sup>, 永幡健<sup>1</sup>, 大浦泰嗣<sup>2</sup>, 大歳恒彦<sup>3</sup>, 海老原充<sup>2</sup>

ホウ素は環境中に広く分布しており、高等植物では必須元素の一つである。ホウ酸は毒性が弱い、一方、ボラン類は急性毒性を示すなど毒性が強い。最近、水質汚濁に係わる環境基準と土壌の汚染に係わる環境基準にホウ素が追加された。大気汚染に係わる環境基準にはホウ素に関する規定がないが、どの程度含まれているのか興味を持たれる。浮遊粒子中のホウ素濃度の報告例は少なく、そこで、数年前より行っている大気浮遊粒子 PM<sub>10</sub> の化学組成の分析の一環として、ホウ素濃度を即発 $\gamma$ 線分析法にて定量したので報告する。

大気浮遊粒子の採集は東京都八王子市と山形県酒田市にて毎月 1~2 回、数日間ずつ行った。粒径 10 $\mu$ m 以下の粒子 PM<sub>10</sub> を孔径 8 $\mu$ m と 0.4 $\mu$ m の 2 枚のポリカーボネート製フィルタにより粗大粒子(PM<sub>10-2.5</sub> に相当)と微小粒子(PM<sub>2.5</sub> に相当)に分割して捕集した。粒子重量秤量後、半分に切断し、一方を FEP フィルムに熔封して、日本原子力研究所 JRR-3M の即発 $\gamma$ 線分析装置にて、冷中性子または熱中性子で 3~6 時間照射し、即発 $\gamma$ 線を測定した。既知量のホウ酸溶液を滴下・乾燥したろ紙を比較標準試料とした。ホウ素の台形型即発 $\gamma$ 線ピークにはナトリウムのピークが重なる。他のエネルギーの $\gamma$ 線からこの Na $\gamma$ 線の計数値を見積もることができなかつたので、Na の影響がない高エネルギー側の半分のみ用いて定量を行なった。

八王子市と酒田市で 2003 年から毎月採集した浮遊粒子中のホウ素濃度を Fig. に示す(2003 年 12 月は未測定)。八王子と酒田ともにホウ素濃度は 5ng/m<sup>3</sup> 程度であるが、春から夏にかけて濃度が非常に高くなった。これは、微小粒子での大きな濃度変化による。この傾向は八王子よりも酒田で非常に顕著であった。酒田では、必ずホウ素は粗大粒子よりも微小粒子に多く含まれており、ホウ素を含む粒子の多くは人為起源であると推測される。採集地点の北約 10km に石炭を燃料とした火力発電所がある。標準試料 JCFA-1(コールフライアッシュ, GSJ)と SRM1632c(瀝青炭, NIST)中のホウ素を定量したところ 1230ppm と 61ppm であったので、この発電所の影響があるのかもしれない。一方、八王子では酒田に比べて粗大粒子中のホウ素の割合が大きかった。

微小粒子中のホウ素の重量濃度は 2003 年の平均で約 300ppm(八王子)と 700ppm(酒田)であった。直接比較できないがホウ素の水質基準は 1mg/L(=1ppm)であり、非常に高濃度の粒子が大気中を浮遊している。

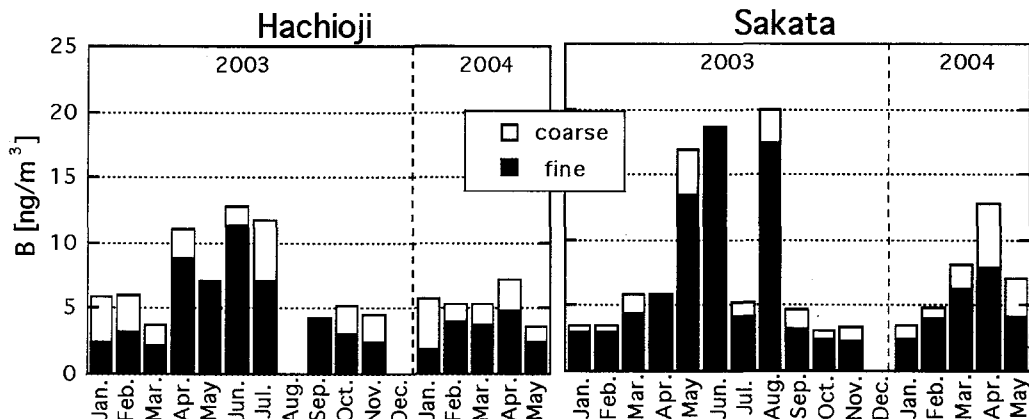


Fig. Boron concentrations in atmospheric particulate matters collected at Hachioji and Sakata.

Neutron induced prompt gamma ray analysis of B in atmospheric particulate matters.

IGUCHI, H., NAGAHATA, T., OURA, Y., OTOSHI, T., EBIHARA, M.

## 中性子照射した $\text{LiAlO}_2$ に生成する照射欠陥の消滅過程と トリチウム放出過程との相関関係についての研究

(静岡大放射研<sup>1</sup>, 九大総理工<sup>2</sup>, 京大炉<sup>3</sup>, 京大院工<sup>4</sup>) ○西川祐介<sup>1</sup>, 小柳津誠<sup>1</sup>,  
木村宏美<sup>1</sup>, 宗像健三<sup>2</sup>, 西川正史<sup>2</sup>, 岡田守民<sup>3</sup>, 森山裕文<sup>4</sup>, 奥野健二<sup>1</sup>

### 緒言

核融合炉ブランケットの重要な役割の一つにトリチウム生成がある。トリチウムを生成するためにトリチウム増殖材(リチウム化合物)がブランケット構造に組み込まれており、そこで生成するトリチウムの放出挙動の解明は、燃料回収技術の確立及び核融合炉の安全評価にとって重要な研究課題である。これまでに我々は  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  及び  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  について、照射欠陥の消滅とトリチウムの挙動との間には相関関係があることを明らかにしてきた<sup>1-3</sup>。今回は、トリチウム増殖材候補の一つである  $\text{LiAlO}_2$  について、照射欠陥の熱アニーリング過程を ESR(電子スピン共鳴)により観察し、そのトリチウム放出挙動との相関関係について調べ、これまでに行われた  $\text{LiAlO}_2$  の結果と比較検討した。

### 実験

試料は、川崎重工業株式会社製の  $\text{LiAlO}_2$  ペブルを用いた。試料は 673 K で加熱処理後、石英アンブルに真空封入し、京大原子炉実験所の圧気輸送管 Pn2 で中性子照射を行った。照射した試料は ESR 測定セルに移し替え、真空封入した後、等時及び等温アニーリング実験を行った。等時アニーリング実験では、試料を室温から最大 1073 K まで段階的に昇温し、各温度で一定時間(5分)加熱した。等温アニーリング実験では、473, 573, 623, 673, 773 K の各温度で最大 2 時間加熱した。それぞれの実験において ESR(日本電子株式会社製 JES-TE200)測定は液体窒素温度で行った。

### 結果と考察

等時アニーリング実験から、照射欠陥の消滅温度領域は、約 500~900 K であることが明らかとなった。従って照射欠陥の消滅過程の速度論を解明するための等温アニーリング実験を 473~773 K の各温度にて行った。Fig. 1 に 673 K における等温アニーリング実験の結果を示す。縦軸は、ESR ピーク強度、横軸はアニーリング時間を示している。ここで、2 つの一次反応を仮定してフィッティングを行った結果、照射欠陥の消滅過程は、図に示すように速い過程と遅い過程の 2 つの一次反応過程からなることが判明した。発表では、トリチウム放出挙動に密接に関わっていると考えられる遅い過程を重点的に議論する。

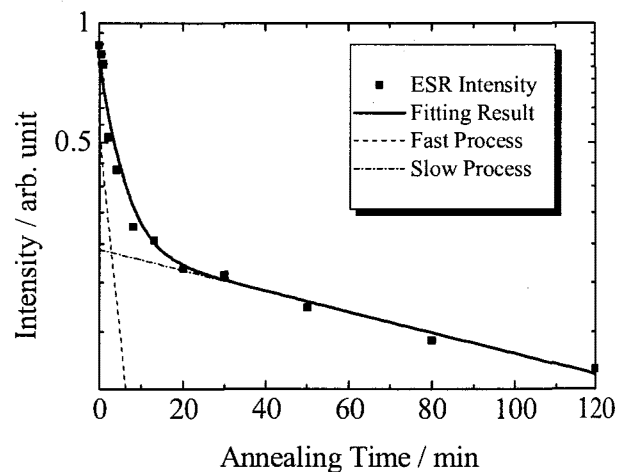


Fig. 1 Isothermal annealing curves of ESR peak area at 673 K

1 K. Okuno and H. Kudo, *J. Nucl. Mater.* **138**, 31 (1986).

2 S. Akahori et al., *J. Radiochem. Nucl. Chem.* **255**, 257 (2003).

3 M. Oyaidzu et al., *J. Nucl. Mater.* **329~303**, 1313 (2004).

Correlation Between Thermal Annealing Behavior of Radiation Defects and Tritium Release Behavior in Neutron-Irradiated  $\text{LiAlO}_2$

NISHIKAWA, Y., OYAIIDZU, M., KIMURA, H., MUNAKATA, K., NISHIKAWA, M., OKADA, M., MORIYAMA, H., OKUNO,



高エネルギー水素同位体の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中における化学的挙動に関する研究  
 (東理大理<sup>1</sup>, 静岡大・放射研<sup>2</sup>, 東大RIセンター<sup>3</sup>, 東大工<sup>4</sup>)  
 ○益原絢子<sup>1</sup>, 木村宏美<sup>2</sup>, 大西祥宏<sup>2</sup>, 大矢恭久<sup>3</sup>, 奥野健二<sup>2</sup>, 田中知<sup>4</sup>

### 1. はじめに

窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) は、現在様々な分野において注目されているファインセラミックスのひとつであり、特に、高温環境下での優れた安定性・機械的特性は、過酷な環境への耐性が求められる自動車のエンジン部品等、工業材料としての幅広い活用を可能にしている。しかし、その際考慮すべき不純物のひとつに挙げられる水素との相互作用については、未だ詳細な報告はされていない。水素は、材料の劣化 (水素脆化) を誘発する可能性が懸念される物質であり、長期的な強度評価の面から、相互作用の解明は重要な問題である。そこで本研究では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ へ高エネルギー重水素を照射し、その滞留・放出挙動について、昇温脱離法 (TDS)、X線光電子分光法 (XPS) を用いて、ホットアトム化学的立場から解明を試みた。

### 2. 実験

本実験では、試料として $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ のディスク (アライドマテリアル製 $\phi 8 \times 1$  mm) を用いた。前処理として高真空下 1300 K で 30 分間、加熱処理を行い、表面に付着する残留不純物を取り除いた。その後、試料に対し重水素イオン ( $\text{D}_2^+$ ) 照射を、1.0 keV でフラックス  $1.27 \times 10^{18} \text{ D}^+/\text{m}^2\text{s}$  として、イオンフルーエンスを  $0.13 \times 10^{22} \text{ D}^+/\text{m}^2 \sim 1.00 \times 10^{22} \text{ D}^+/\text{m}^2$  まで変化させ行った。SRIMコードを用いたシミュレーションにより、1.0 keV で照射された重水素イオンの平均打ち込み深さは、およそ 10 nm と見積もられる。重水素照射前後およびその後の加熱による $\text{Si}_3\text{N}_4$ の化学状態変化をXPSによって分析するとともに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中の重水素滞留量評価および放出挙動について、昇温速度  $0.5 \text{ K/s}$  でTDSにより検討した。

### 3. 結果・考察

図1に、重水素イオンをいくつかの異なるフルーエンスで照射した後の $\text{Si}_3\text{N}_4$ からの重水素TDSスペクトルを示す。この結果から、重水素の放出過程は主に3つ (400 K, 800 K および 1000 K 付近) から成ると考えられる。これまでの報告および結合エネルギーを考慮すると、TDSスペクトルにおける 800 K および 1000 K 付近のピークはそれぞれ、Si-D結合とN-D結合から放出された重水素であると考えられる。今後、さらに詳細な重水素飽和量および注入・放出過程における $\text{Si}_3\text{N}_4$ の化学状態変化について調べ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中での水素挙動を明らかにする予定である。

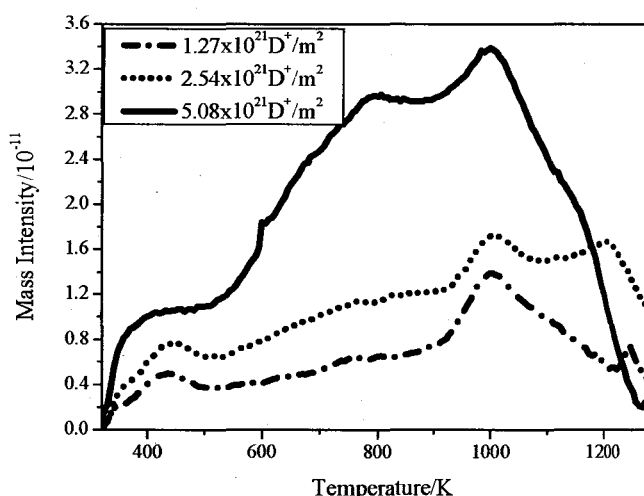


図1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ からの重水素TDSスペクトル

Dynamic behavior of energetic hydrogen isotope in  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
 Masuhara, A., Kimura, H., Onishi, Y., Oya, Y., Okuno, K., Tanaka, S.

固体におけるホットアトム化学的過程に関する研究 (VI)

-ボロン薄膜に打ち込まれた高エネルギー重水素の  
化学的挙動に及ぼす不純物効果-

(静岡大放射研<sup>1</sup>、東大RIセンター<sup>2</sup>、核融合研<sup>3</sup>)

○ 宮内 英夫<sup>1</sup>、吉河 朗<sup>1</sup>、小柳津 誠<sup>1</sup>、木村 宏美<sup>1</sup>、竹田 剛<sup>1</sup>、  
大矢 恭久<sup>2</sup>、相良 明男<sup>3</sup>、野田 信明<sup>3</sup>、奥野健二<sup>1</sup>

1. はじめに: 未来のエネルギーのひとつとしてD (重水素) -T (トリチウム) 反応を用いた核融合が検討されている。その核融合炉のプラズマ対向壁において、その壁からプラズマへ酸素をはじめとする不純物混入を低減させるため、壁表面にボロン(ホウ素)を蒸着させるボロニゼーションが検討されている。すでに、核融合試験装置においてプラズマパラメータの飛躍的な改善がなされている。一方、ボロン膜には、プラズマから高エネルギーのトリチウムや重水素などが打ち込まれるが、特にトリチウムに関しては放射性核種であるため、膜内に打ち込まれた際の化学状態および捕捉状態に関する知見を得ることは核融合炉安全上にとって重要な研究課題となっている。

これまでに、当研究グループでは高純度のボロン膜を調整し、その中で高エネルギー水素同位体の挙動について調べ、ボロン膜中で重水素はB-D-B および B-D 結合を形成して存在していることを明らかにしてきた。しかし実際に酸素不純物がボロン膜中にトラップされていることを考慮すると、ボロン膜中の酸素の存在により、トリチウムを含む水素同位体の捕捉状態およびその化学状態が、どのような影響を及ぼすのかを知ることも重要になる。そこで本研究では、あらかじめ酸素を含んだボロン薄膜を調製し、その中で水素同位体の挙動について X 線光電子分光法(XPS)および昇温脱離法(TDS)を用いて調べ、高純度ボロン膜中での挙動と比較検討し、酸素不純物の影響を評価した。

2. **実験:** ボロン膜の調製は、150 °Cに加熱することにより発生するデカボラン(B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>: 99.99%、第一化成社製)蒸気を、ヘリウム及び酸素で希釈した混合ガスを用いてプラズマ化学蒸着法で行った。その際の基板はSiを用いた。また、参照試料として、酸素を導入せずに膜を同条件で調製した。その後調製したそれぞれの膜についてXPSを用いて組成分析を行った。実験では、室温で1.0 keVの重水素イオンをボロン膜に照射した。その際、重水素のフラックスおよびフルエンスはそれぞれ $2.0 \times 10^{18} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $7.2 \times 10^{21} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2}$ であった。次に、照射された膜についてXPSおよびTDSを行った。
3. **実験結果および考察:** XPS による組成分析の結果から、ボロン膜内には酸素が10%以上含まれていることが分かった。また、重水素イオン照射後の XPS の結果から重水素を照射すると、酸素の有無に関わらず加熱処理時よりも B1s XPS スペクトルは高エネルギー側にシフトしていることや、その半値幅の増加が確認された。図には、酸素を含んだものと高純度のものそれぞれのボロン膜からの重水素 TDS スペクトルを示す。この図から、どちらの場合においても二つの脱離過程の存在が明らかとなった。また、酸素の有無において重水素のそれぞれの脱離サイトにおける量的変化が示唆された。本発表では更なる詳細についてホットアトム化学的観点から議論する。

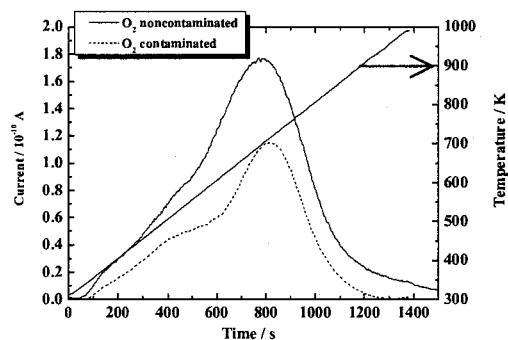


図 重水素 TDS スペクトルに及ぼす酸素不純物効果

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids(VI)

Impurity effects for chemical behavior of energetic deuterium implanted in boron coating film

MIYAUCHI H., YOSHIKAWA A., OYAIIDZU M., KIMURA H., TAKEDA T., OYA Y., SAGARA A. NODA N. and OKUNO K.

${}^3\text{He} (n, p) {}^3\text{H}$  反応で生成した水素原子、トリチウム原子の液体ヘリウム中極低温反応の放射化学的研究

(原研、静岡大理\*) ○荒殿保幸、井口一成、奥野健二\*

### 1. はじめに

ヘリウムは、放射化学の分野では、気相ホットアトム化学反応機構研究のモデレーターとして、かつては大きな役割を演じてきたが、反応性の無い為かヘリウムガスに関する化学分野の関心は低い。一方、物理分野では、20世紀初頭におけるヘリウムの液化の成功と1930年代のヘリウム-4の超流動現象の発見以来、液体、固体ヘリウムを対象とした低温物理分野の研究が活発になされて来ている。近年、化学分野でもその反応媒体としての面白さ(低温、超流動、最小分極率、ゼロ点振動大、バブル原子・スノーボール形成)やトンネル反応等に関する興味から、いわゆる量子媒体としての液体、固体ヘリウムを対象にした低温化学が注目を浴びつつある。演者等は、放射化学的手法により、液体ヘリウム中に生成したH, T原子の化学反応を検討し、超流動-常流動相での反応の違い、トンネル反応の可能性、オルト- $T_2$ の選択的生成等液体ヘリウムに特徴的な現象を見出したので報告する。

### 2. 実験

ヘリウムには ${}^3\text{He}$ と ${}^4\text{He}$ の安定同位体がある。反応場としての超あるいは常流動相は ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 混合比を変化させて選択した。反応温度は1.6Kである。2cm x 1.5cm x 0.2cmの照射容器(SUS304)に、 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 混合ガスを導入し液化させた後、JRR-3MガイドホールT-1ビームラインで照射した。熱中性子束は、 $(3-4) \times 10^{10} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、照射時間は約40時間である。照射終了後液体を気化させ、ラジオガスクロマトグラフによりHT, para- $T_2$ , ortho- $T_2$ の分離を行なった。

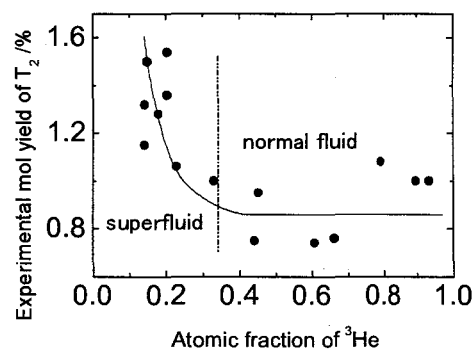
### 3. 結果、考察

液体ヘリウムの分極率は物質中で最も小さいため、外部からの反応種の導入は難しく反応種導入法は実験上の難点の一つである。演者等は核反応法が、反応媒体内部に反応種を生成させることのできる利点を持つことに注目し、 ${}^3\text{He} (n, p) {}^3\text{H}$ によりH, T(トリチウム)を ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ 混合溶液中に生成させた。生成直後のプロトン、トリチウムはいわゆるホットアトムであるが周囲の高濃度の ${}^3\text{He}$ 、 ${}^4\text{He}$ 原子との衝突過程で中和、熱化される。熱化後の原子は $\text{H}+\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ,  $\text{H}+\text{T} \rightarrow \text{HT}$ ,  $\text{T}+\text{T} \rightarrow \text{T}_2$ の反応により水素同位体分子となる。図に $T_2$ 収率の溶液組成依存性を示す。超流動-常流動相の境界付近で収率の変化が見られる。また計算機シミュレーションによる同位体効果の評価等から反応がトンネル機構により進むことが分かった<sup>1)</sup>。生成した $T_2$ 分子の90%以上がオルト体であり、室温での統計値75%を遥かに超えていた。T原子と同じ核スピン1/2を持つH原子の古典的な2体衝突反応機構に基づくと、励起状態において奇数の回転量子数を持つ錯合体が選択的に生成されている可能性を示唆している<sup>2)</sup>。

液体ヘリウム中の化学反応に関しては、特異な現象が見られることが最近報告されつつある。水素同位体の化学反応は、最も簡単で基礎的なものであるが、分光学的な手法では難しいため、本報のような放射化学的手法による研究が様々な情報を与えてくれる。今後、液体ヘリウムの圧縮率の高さ(10気圧で分子容が25%減少)を利用する反応への圧力効果や固体ヘリウム(約30気圧で固化)中での挙動等検討する予定である。

1) Y. Aratono et. al., J. Phys. Chem. A, **107**, 3741(2003).

2) K. Iguchi et. al., Chem. Phys. Letters, **349**, 421(2001).



$T_2$ 収率の超・常流動相依存性

パイ中間子原子形成後に放出される電子 X 線の異常性

(阪大院理<sup>1</sup> 金沢大院自然<sup>2</sup> 京大原子炉<sup>3</sup> 高エネ研<sup>4</sup> 金沢大理<sup>5</sup> 筑波大化<sup>6</sup> 金沢大LLRL<sup>7</sup>) ○二宮和彦<sup>1</sup>, 杉浦啓規<sup>1</sup>, 笠松良崇<sup>1</sup>, 菊永英寿<sup>2</sup>, 木下哲一<sup>2</sup>, 谷勇氣<sup>1</sup>, 長谷川浩子<sup>1</sup>, 八津川誠<sup>1</sup>, 高宮幸一<sup>3</sup>, 佐藤渉<sup>1</sup>, 松村宏<sup>4</sup>, 吉村崇<sup>1</sup>, 横山明彦<sup>5</sup>, 末木啓介<sup>6</sup>, 浜島靖典<sup>7</sup>, 三浦太一<sup>4</sup>, 篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】

負パイ中間子は物質中で原子核のクーロン場に捕獲されパイ中間子原子を生成する。負パイ中間子は質量の大きな電子のように振る舞う。負パイ中間子がオージェ過程により脱励起すると、パイ中間子原子からは電子からの X 線（電子 X 線）が放出される。我々は電子 X 線を精密に測定することによって、負パイ中間子捕獲後の原子系の乱れつまり電子の再配列の様子を調べる実験を行った。本実験において、予期しないことに一部のターゲット（原子番号 Z）で Z-2 原子の電子 X 線に相当するエネルギー領域にピークが得られた。

【実験】

本研究は、KEK-PS の  $\pi\mu$  チャンネルにおいて行われた。測定系として 3 台のゲルマニウム検出器を用い、負パイ中間子の捕獲イベントと同期するシグナルをリストモードで測定した。セットアップの詳細については討論会で報告済みである（二宮他、第 47 回放射科学討論会 1P17(2003)）。ターゲットとしては Z=42~82 の 11 種の元素について金属単体もしくは酸化物を用いた。

【結果と考察】

図 1 に Ho ターゲットで得られた電子 K $\alpha$  X 線領域のスペクトルを示す。本実験の測定条件の下では、このエネルギー領域でのパイ X 線の放出が考えられないことから、Z-2 原子の電子 K $\alpha$  X 線であると同定した。Z-2 原子生成の機構としては負パイ中間子の原子核への吸収反応、 ${}_Z X(\pi^-, p \nu n) {}_{Z-2} Y$  によって生成した Z-2 原子が内部転換によって脱励起し電子 X 線が放出されたのだと考えられる。しかしこの反応は本実験で用いたターゲットすべてで起こる可能性があり、図 2 に示すように一部のターゲットにおいてのみ Z-2 原子の電子 X 線が測定されているという事実を説明できない。この反応の特異性には原子核の大きさや、負パイ中間子の軌道半径が関与していると考えられる。

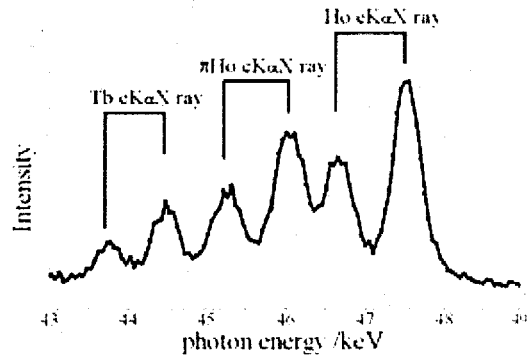


図 1 : Ho をターゲットとしたときの電子 X 線領域スペクトル

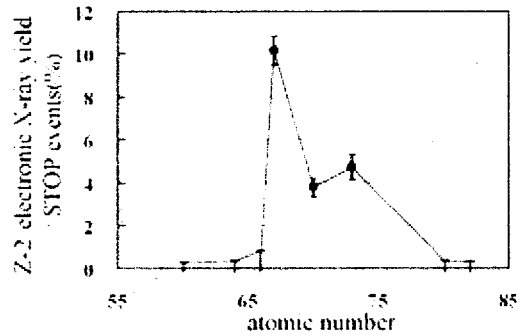


図 2 : Z-2 原子電子 X 線の収率

Abnormal Electronic X-ray Emission from Pionic Atom

Ninomiya, K., Sugiura, H., Kasamatsu, Y., Kikunaga, H., Kinoshita, N., Tani, Y., Hasegawa, H., Yatsukawa, M., Takamiya, K., Sato, W., Matsumura, H., Yoshimura, T., Yokoyama, A., Sueki, K., Hamajima, Y., Miura, T., Shinohara, A.

オンライン $\gamma$ 線摂動角相関法の物質科学への展開(<sup>1</sup>理研・<sup>2</sup>阪大院理・<sup>3</sup>東工大院理工)○佐藤渉<sup>1,2</sup>・上野秀樹<sup>1</sup>・渡辺寛<sup>1</sup>・三好永哲<sup>3</sup>・吉見彰洋<sup>1</sup>・亀田大輔<sup>3</sup>・  
貝原星宇<sup>3</sup>・島田健司<sup>3</sup>・伊藤孝<sup>3</sup>・須田紳一<sup>3</sup>・小林義男<sup>1</sup>・篠原厚<sup>2</sup>・  
旭耕一郎<sup>1,3</sup>

## 【はじめに】

$\gamma$ 線摂動角相関法は、凝縮系の物性研究に有用な原子核をプローブとする分光法である。しかし統計精度や時間スケールの問題により、原子核崩壊特性（中間状態の寿命や核スピンの大きさなど）に制約がつくため、プローブとなりうる原子核の種類が限定される。また、化学操作によってプローブを試料へ導入する場合、その親核は少なくとも数時間程度の寿命をもつことが要求されるため、物性研究に応用可能なプローブはさらにごく一部の核種に限られる。このような現状をふまえ、本研究では角相関法を広く物質科学に応用するため、新規プローブ  $^{19}\text{F}$  の植え込みと測定をオンラインで行う方法を開発して、物性研究への応用の可能性を検討している。

## 【実験】

実験は理研の加速器施設で行った。AVF サイクロトロンとリングサイクロトロンを併用して加速した一次ビーム  $^{22}\text{Ne}$  の入射核破砕反応によって生成した短寿命核  $^{19}\text{O}$  ( $t_{1/2} = 26.9$  s) を入射核破砕片分離装置で選別し、試料（純水、高配向熱分解グラファイト（HOPG）、粉末フラーレン  $\text{C}_{60}$  等）に植え込み、オンラインで角相関測定を行った。 $\gamma$ 線の検出には、16本の  $\text{BaF}_2$  シンチレーターを採用し、 $90^\circ$  方向と  $180^\circ$  方向の相関を観測した。検出器を4つの独立した面に4本ずつ設置して統計精度の向上を図るとともに、検出器面ごとにスペクトルを観察した。

## 【結果】

図1に水、粉末  $\text{C}_{60}$ 、及び HOPG 試料における  $^{19}\text{F}$  プローブの室温での角相関スペクトルを示す。純水のスペクトルから導出した角相関係数は前回の実験結果[1]とよい一致を示しており、実験の再現性が確認された。また、炭素の同素体である  $\text{C}_{60}$  と HOPG については互に対照的なスペクトル挙動を示している。 $^{19}\text{F}$  プローブは  $\text{C}_{60}$  では動的な、HOPG では静的な揺動を核外場から受けていることを示唆している。本講演ではスペクトルの温度依存性、結晶軸方向依存性等について報告する。

## 【参考文献】

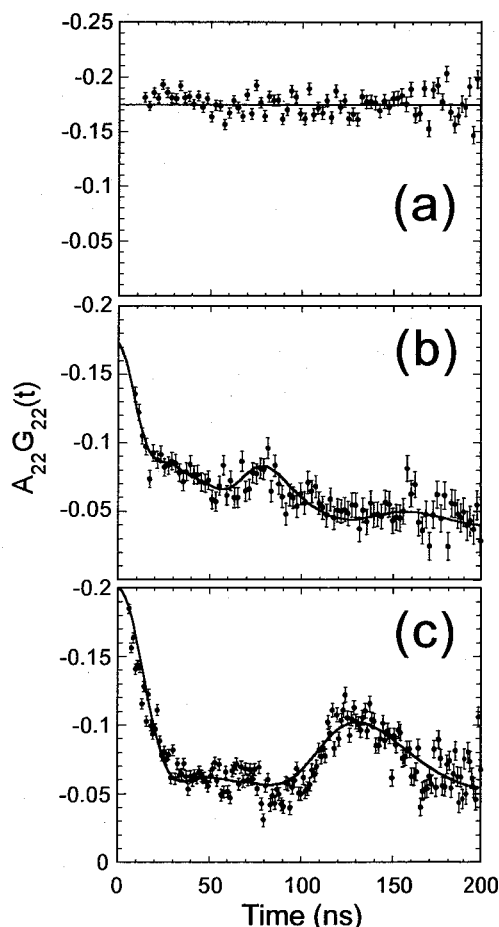
[1] W. Sato *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **255**, 183 (2003).

図1.  $^{19}\text{F}$ の摂動角相関スペクトル  
(a)純水 (b)粉末 $\text{C}_{60}$  (c)HOPG

Application of the On-line Perturbed Angular Correlation Method to Condensed Matter Studies

SATO, W., UENO, H., WATANABE, H., MIYOSHI, H., YOSHIMI, A., KAMEDA, D., KAIHARA, J., SHIMADA, K., ITO, T., SUDA, S., KOBAYASHI, Y., SHINOHARA, A., ASAHI, K.

半導体 (Ge) 検出器同時計測法の陽電子消滅への応用

(KEK) 鈴木健訓, YU Runsheng, DJOURELOV Nikolay, 近藤健次郎, 伊藤泰男

陽電子消滅法では、半導体検出器(Ge)による消滅ガンマ線のエネルギー測定が一般的な手法として、用いられている。2 台の Ge 検出器を正反対方向に配置し、正反対方向に放出される消滅ガンマ線 (511keV のエネルギー) の同時測定(coincidence Doppler broadening spectroscopy, CDBS)を行うと、1 台の測定で得られるスペクトルより、3~4桁の精度でバックグラウンドを下げる事ができ、陽電子が消滅する電子の高エネルギー成分を分離することが可能である。また、陽電子寿命測定 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS))も簡便な手法であり、寿命成分から自由電子消滅やポジトロニウム (Ps) 消滅の割合を求めることが可能である。これらの測定から、陽電子消滅に参与する電子のエネルギー情報を分離できるかを調べるため、高分子や炭化水素の系に応用した。

シクロヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)、ヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) にPALSとCDBSを応用した場合について以下に示す。実験では液体 (室温) の状態で 24 時間測定し、ドライアイスで固体の状態にし 48 時間測定した。液体では、Ps生成によりバブルが形成され、陽電子消滅の過程が異なることが分かっており、液体における消滅と固体における消滅では、消滅する相手の電子の運動量が異なることが予想される。図 1 にはシクロヘキサン固体と液体中の陽電子寿命と強度を示した。固体中では強度は小さく、寿命は短い。図 2 には固体ヘキサンと固体シクロヘキサンのCDBSの比を示した。比の期待値 1.13 はPsの比から得られるものであり、特別な消滅過程がない限りは、高運動量成分は期待値に一致し、運動量軸に平行になる。図 3 には液体と固体のCDBSを示した。液体中では、バブルの中で消滅するPsが多く、固体中の消滅とは異なる。運動量成分が5~15(10<sup>3</sup>m<sub>0</sub>c)の範囲で期待値からずれており、固体中にはバブルが形成されないことから、CDBSの差はバブル内の電子に起因していると考えられる。これらの図を組み合わせると、液体中のバブル内でピックアップ消滅をする電子の運動量分布を得ることが出来る。

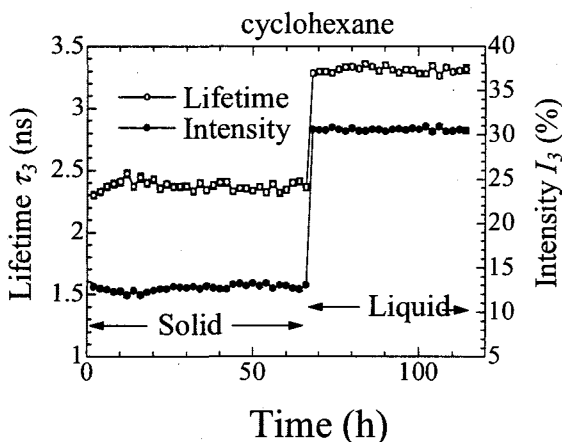


図 1、シクロヘキサンの液体、固体における PALS

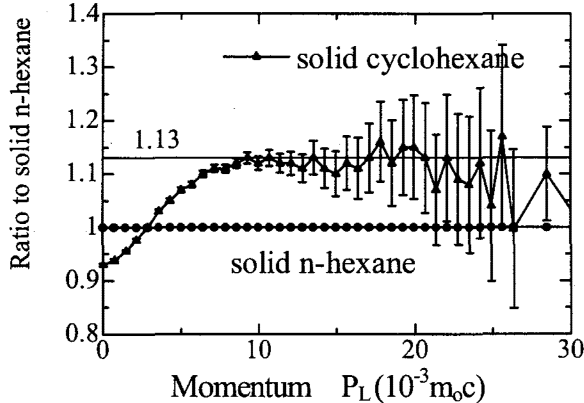


図 2、シクロヘキサン固体とヘキサン固体における CDBS の比

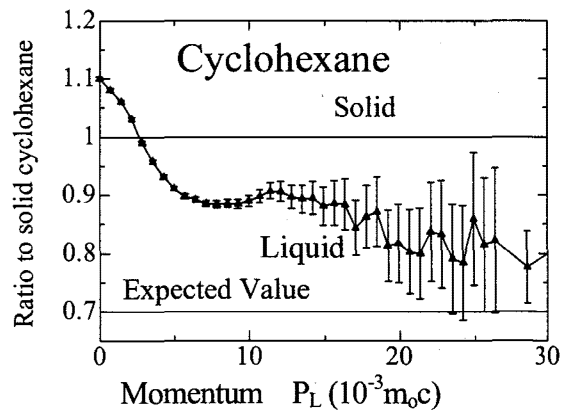


図 3、シクロヘキサン液体と固体の CDBS の比較

Application of coincidence Doppler broadening spectroscopy to positron annihilation

SUZUKI, T., YU, R.S., DJOURELOV, N., KONDO, K., ITO, Y.

## サマリウム-146 の製造と半減期測定

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 都立大理<sup>2</sup>, 阪大院理<sup>3</sup>)○木下 哲一<sup>1</sup>, 天川 裕史<sup>2</sup>, 橋本 知典<sup>1</sup>, 高橋 成人<sup>3</sup>,  
横山 明彦<sup>1</sup>, 中西 孝<sup>1</sup>

サマリウム-146 は半減期  $1.03 \times 10^8$  年とされ、現在の太陽系内では消滅核種とされている。我々は深海堆積物などの中に Sm-146 を探索し、それについて宇宙化学的な議論を試みようとしているが、その上で Sm-146 の半減期は重要なパラメータとなる。しかし、その半減期は 1966 年に求められた値が現在まで採用され、新しいデータがない。そこで、本研究では Sm-146 を過去の実験とは異なる方法で製造し、半減期を再検討することとした。実験手法はまず Sm-146 を Sm-147 ターゲットから製造し、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより  $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  放射能比と質量分析による  $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  原子数比を決定した後、天然の長半減期  $\alpha$  放射性核種 Sm-147 の半減期を基準に算出する。

Sm-146 は 96% の Sm-147 濃縮同位体の酸化物に最大エネルギー 50 MeV の制動放射線を長時間照射し  $^{147}\text{Sm}(\gamma, n)^{146}\text{Sm}$  反応で Sm-146 を製造した。また、上記の Sm-147 濃縮同位体に 21 MeV のプロトンビームを照射し  $^{147}\text{Sm}(p, 2n)^{146}\text{Eu}$  反応により半減期 4.6 日、EC/ $\beta^+$ 放射体の Eu-146 を製造し、照射後に Sm ターゲットから Eu を化学分離し数ヶ月間 Eu-146 の放射壊変を待って Sm-146 を成長させた。この 2 つの核反応で製造した Sm-146 サンプルを水酸化物形で沈殿させ、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の Fiji Film メンブランフィルター上に捕集して  $\alpha$  線源を調製した。この  $\alpha$  線源について Si 半導体検出器を用いて  $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$   $\alpha$  放射能比を測定した。また Sm-146 サンプルの一部について表面電離型質量分析計を用いて  $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  原子数比を測定した。

$^{147}\text{Sm}(\gamma, n)$  反応で製造した Sm-146 サンプルの  $\alpha$  スペクトルを Fig. 1 に示す。このサンプルについて  $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$   $\alpha$  放射能比  $(4.06 \pm 0.29) \times 10^{-3}$  が得られている。また質量分析による  $^{146}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  原子数比については同重体の Nd-146 の干渉を強く受けているので初期的な測定であるが、現在までの測定で Sm-146 の半減期  $1.4 \times 10^9$  年の上限値が得られた。

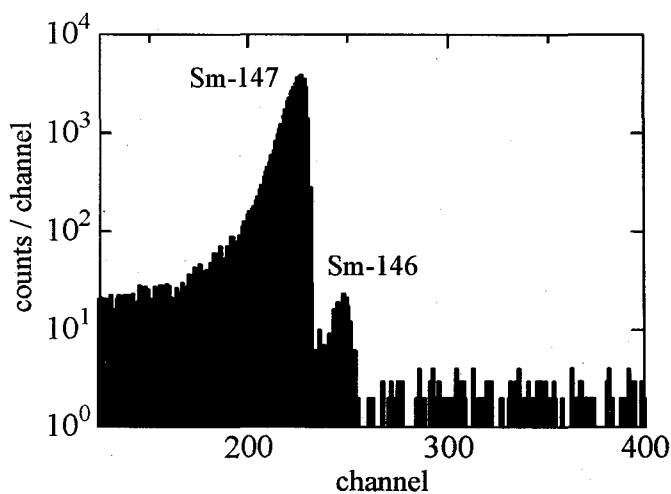


Fig. 1. Alpha spectrum of the Sm-146 sample produced in  $^{147}\text{Sm}(\gamma, n)^{146}\text{Sm}$  reaction. Counting duration is 72 days.

## Preparation and Half-Life Measurement of Samarium-146

KINOSHITA, N., AMAKAWA, H., HASHIMOTO, T., TAKAHASHI, N., YOKOYAMA, A.,  
NAKANISHI, T.

3価希土類およびアクチノイドのピリジン樹脂への吸着特性とアルコール添加効果

(東京工大原子炉<sup>1</sup>、東北大金研<sup>2</sup>、サイクル機構<sup>3</sup>)

○鈴木達也<sup>1</sup>、池田篤史<sup>1</sup>、伊藤桂介<sup>1</sup>、大竹弘平<sup>1</sup>、相田昌男<sup>1</sup>、藤井靖彦<sup>1</sup>、原光雄<sup>2</sup>、三頭聰明<sup>2</sup>、小澤正基<sup>1,3</sup>

【緒言】希土類元素と3価アクチノイド元素(An)は価数が同じであること、イオン半径が類似していることから化学的性質が似ており分離が困難である。我々は3級ピリジン型樹脂を用いてこれら元素の分離研究を行っている[1,2]。本報では塩酸系および硝酸系による希土類元素とAnのピリジン樹脂への吸着挙動の違い及びアルコール添加効果について議論した。

【実験】3級ピリジン樹脂は直径約60 $\mu$ mのシリカに担持したものをを用い、クロマトグラフィにより分離・吸着実験を行った。分離・吸着実験はホット試験と希土類元素のみを用いたコールド試験で行った。ホット試験は、An(<sup>241</sup>Am, <sup>242</sup>Cm)と放射性の希土類元素を試料としカラム( $\Phi$ 1cm、樹脂高10cm)に通液した後、溶離した。核種同定は $\alpha$ 線分光と $\gamma$ 線分光で行った。コールド試験では $\Phi$ 1cm、樹脂高50cmのカラムを用い、元素分析はICP-AESを用いた。

分離・吸着におけるアルコールの影響を見るためにEXAFSによる分析を行った。分析に用いた元素はErで、濃度0.1Mとした。放射光はKEKのPFを用いた。

【結果と考察】図1に分離・吸着試験で得られた分配係数を核種のイオン半径[3]でまとめたものを示す。(a)は硝酸-メタノール混合溶媒(濃硝酸:MeOH=6:4)の結果で、(b)は塩酸-メタノール混合溶媒(濃塩酸:MeOH=7:3)の結果である。図を見ると明らかなように硝酸系ではイオン半径の大きなものほどピリジン樹脂に吸着するが、塩酸系では希土類とAnでは吸着特性が異なり、Anは樹脂に良く吸着している(正確には5f元素、4f元素、f軌道を持たない元素に毎に吸着挙動が異なる)。これらの吸着は傾向の違いはあるが、塩酸系・硝酸系共にアルコール濃度により増加することを確認している。アルコールの効果はイオンに水和している水分子をアルコールが外すことにより塩酸イオンあるいは硝酸イオンが陽イオンと錯形成をし易くなることによると考えている。アルコールによる効果を確認するためEXAFSを用いてイオンの第一水和圏に水和する水分子の数を測定した。動径構造関数を図2に示す。図では動径構造関数はほとんど変わらず、図から得られる水和数および距離はほとんど変化しないことが確認された。この結果はアルコールの効果は第一水和圏の水和数のみでは説明できずより外圏まで考慮しなければいけないことを示唆している。

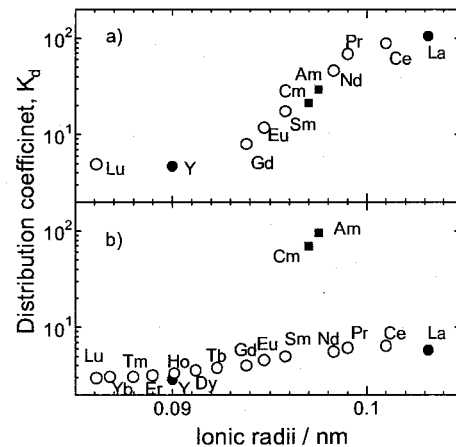


図1. 希土類・アクチノイドの分配係数

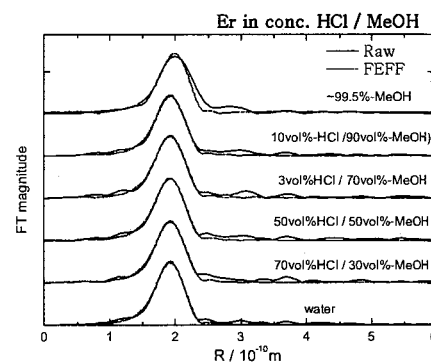


図2. Erの動径構造関数

[1] T.Suzuki, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255 (2003) 581.  
 [2] A.Ikeda, et al. J. Chromat. A, 1041(2004)195.  
 [3] R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751.

Adsorption behavior of trivalent lanthanides and actinides on tertiary pyridine resin and effect of alcohol addition

Suzuki, T., Ikeda, A., Itoh, K., Otake, K., Aida, M., Fujii, Y., Hara, M., Mitsugashira, T., Ozawa, M.



## 微生物と Eu(III) および Cm(III) との相互作用

-レーザー分光法による吸着状態解明-

尾崎卓郎<sup>1</sup>、木村貴海<sup>2</sup>、大貫敏彦<sup>1</sup>、フランシス AJ<sup>3</sup>

(1 原研先端基礎セ、2 原研物質科学、3 米国ブルックヘブン国立研)

## 【はじめに】

微生物は、種々の放射性核種への優れた吸着能を有する。また、ウランなどについては微生物の作用により価数が増えることが知られている。このような微生物との相互作用により、放射性核種の環境挙動は大きな影響を受ける。これまでに、微生物と放射性核種との相互作用について多くの研究がなされてきたが、3 価の f 元素（希土類元素およびアクチノイド）と微生物との相互作用についての研究例は少ない。本研究では、3 価の f 元素の環境挙動への微生物の影響を明らかにするために、6 種類の微生物への Eu(III) および Cm(III) の吸着挙動をバッチ法で調べた。また、3 価の f 元素に高い感度および選択性を示し、それらの化学状態解明に有効な分析手法である時間分解レーザー誘起蛍光分光法 (time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy: TRLFS) を用いて、微生物細胞上に吸着した Eu(III) の状態解明を試みた。

## 【実験】

*Chlorella vulgaris* (単細胞藻類)、*Bacillus subtilis* (グラム陽性細菌)、*Pseudomonas fluorescens* (グラム陰性細菌)、*Halomonas* sp. (中好塩性細菌)、*Halobacterium halobium* および *Halobacterium salinarum* (ともに強好塩性古細菌) を用いた。それぞれの種に適した培養条件で育成した微生物細胞を対数増殖期後期に遠心法で集め、培養条件と等濃度の NaCl 溶液で 4 回洗浄し、バッチ法による吸着実験および TRLFS による吸着状態解明実験に供した。吸着実験では  $1 \times 10^{-6}$  M の  $^{152}\text{Eu(III)}$  および  $1 \times 10^{-8}$  M の  $^{244}\text{Cm(III)}$  を用い、pH 3-5 の溶液からの両元素の吸着速度および接触 20 分後の分配率を測定した。TRLFS 実験には  $1 \times 10^{-3}$  M の安定同位体の Eu(III) を用いた。pH 3-6 の溶液から微生物細胞に吸着した Eu(III) を 394 nm のレーザー光で励起し、615 nm で測定した蛍光寿命から Eu(III) の内圏 (第一水和圏) に配位した水分子の数 ( $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ) を算出した。また、配位子場の強度の目安となる 615 nm と 592 nm の発光スペクトルの面積比 ( $R_{\text{EM}}$ ) から、外圏を含めた Eu(III) の配位環境の特徴を推定した。

## 【結果および考察】

両元素の吸着量はほとんど微生物について 5 分以内に最大に達した。また、吸着量の時間変化から *C. vulgaris* は両元素に親和性を有する有機物を溢泌することがわかった。両元素の分配率は *Halomonas* sp. 以外ではほぼ等しかったが、*Halomonas* sp. については Cm(III) の分配率が Eu(III) のそれよりも有意に大きく、両元素への異なる親和性を有する細胞表面構造の存在が示唆された。分配率の pH 依存性から好塩性微生物 (*Halomonas* sp., *H. halobium*, *H. salinarum*) への両元素の吸着が官能基上の  $\text{Na}^+$  との交換によることが示唆された。TRLFS により、*C. vulgaris* では  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  が 6 以上であるが、その他の種では 3 から 6 であることがわかった。好塩性微生物上の Eu(III) について得られた  $R_{\text{EM}}$  は非好塩性微生物のそれよりも大きく、好塩性微生物上の Eu(III) の配位環境が、より強い外圏性を有することがわかった。高いイオン強度の環境に適応するための複雑な膜構造に起因するものと考えられる。また、歴史的には異種とされながら現在では同種である可能性が指摘されている *H. halobium* および *H. salinarum* 上の Eu(III) の配位環境に大きな違いは見られず、両種が同種であるとする説を支持する結果が得られた。

**Interactions of europium(III) and curium(III) with the cell surfaces of microorganisms examined by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)**

OZAKI, T.,<sup>a</sup> KIMURA, T.,<sup>b</sup> OHNUKI, T.,<sup>a</sup> FRANCIS, A.J.<sup>c</sup> (<sup>a</sup>Adv. Sci. Res. Center, JAERI, <sup>b</sup>Dep. Mater. Sci., JAERI, <sup>c</sup>Environ. Sci. Dep., BNL)

## ろ紙電気泳動法による3価4f、5fブロック元素イオンの分離の基礎研究

(静岡大院理工<sup>1</sup>, 静岡大理<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>) ○石井 康雄<sup>1</sup>, 宮下 直<sup>1</sup>,  
松山 和正<sup>1</sup>, 森 友隆<sup>1</sup>, 矢永 誠人<sup>2</sup>, 佐藤 伊佐務<sup>3</sup>, 菅沼 英夫<sup>2</sup>

[序] 4fランタノイド元素(Ln)およびAm以降の5fアクチノイド元素(An)は溶液中において3価の陽イオンとして安定に存在しており、類似したイオン半径を持つ両者を分離することは難しい。化学的性質の酷似した両者の分離のためには、両者の性質のわずかな差を拡大させる化学的環境を見つけ出すことが必須である。

ろ紙電気泳動によるイオン移動速度は、泳動するイオンの大きさと電荷に依存する。泳動溶液に混合溶媒溶液や対イオンとの相互作用によって移動速度が変化することが予測される。本研究では電解質として泳動イオンと弱い相互作用をする過塩素酸イオンおよびヨウ化物イオンを用いて、混合溶媒(メタノール/水)溶液中におけるLn<sup>3+</sup>とAn<sup>3+</sup>のイオン移動速度を、Eu<sup>3+</sup>とAm<sup>3+</sup>を用いて調べた。

[実験] トレーサー濃度の<sup>152,154</sup>Euおよび<sup>241</sup>Amを0.1 M HClO<sub>4</sub>水溶液に溶かしたものを泳動試料に用いた。NaClO<sub>4</sub>濃度を0~1.0 Mと変化させた泳動溶液(0.1 M HClO<sub>4</sub>を含む)を調整し、250 Vで60分間電気泳動を行いイオン移動速度v(M)のNaClO<sub>4</sub>濃度依存性を調べた。またメタノール/水混合溶媒溶液(10~90メタノールvol%)について同様の実験を行い、その変動を調べた。さらに、NaClO<sub>4</sub>の代わりにNaIを用いた実験を水溶液とメタノール/水混合溶媒溶液(20と40メタノールvol%)においてもを行い、対イオンの異なることによる泳動速度の変化を調べた。

[結果] Fig. 1はメタノール/水混合溶媒溶液中(0, 20, および40メタノールvol%)におけるNaClO<sub>4</sub>濃度とイオン移動速度の関係を示す。このメタノール濃度領域においてイオンの移動速度はメタノール濃度上昇とともに減少の傾向を示す。一方、NaIを用いた実験(Fig. 2)において、泳動溶媒中のNaI濃度を増加させることによってEu<sup>3+</sup>とAm<sup>3+</sup>とのイオン移動速度の間に差があらわれた。I<sup>-</sup>の結晶半径は206 pm<sup>1)</sup>で、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>の245 pm<sup>2)</sup>より小さい。このことは陽イオンと陰イオンが静電的に引き合う場合には、陰イオンの電荷が同じであるのでI<sup>-</sup>の方が有利に働くと考えられる。またAm<sup>3+</sup>の方がEu<sup>3+</sup>より共有結合性があるといわれている。その結果、Am(III)の第一溶媒和圏の溶媒の外側が、Eu(III)のそれより正の電荷になり、Am(III)の方がI<sup>-</sup>との相互作用が大きくなり移動速度が減少したものとも考えられる。

- 1) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) 751.
- 2) D. Bax, C. L. de Ligny, A. G. Remijnse, *Rev. Trav. Chim.*, **91** (1972) 965

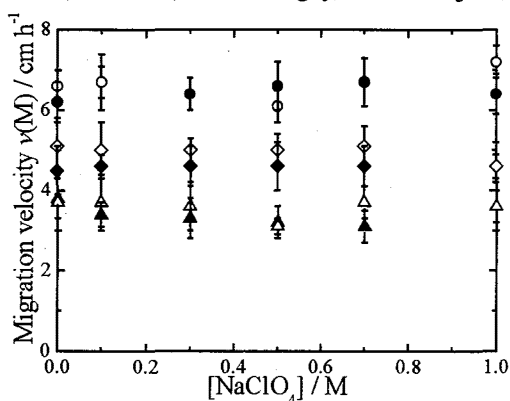


Fig. 1 Variations of Migration velocities for Eu<sup>3+</sup> and Am<sup>3+</sup> as a function of [NaClO<sub>4</sub>]

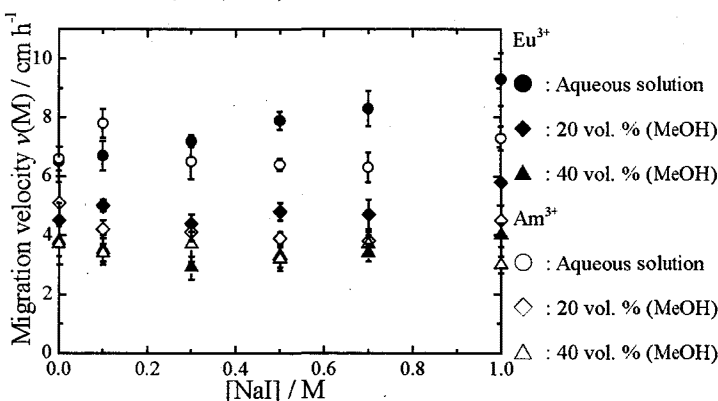


Fig. 2 Variations of Migration velocities for Eu<sup>3+</sup> and Am<sup>3+</sup> as a function of [NaI]

Study on Separation of Trivalent 4f and 5f Block Element Ions by a Paper Electrophoresis.

ISHII, Y., MIYASHITA, S., MATSUYAMA, K., MORI, T., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.

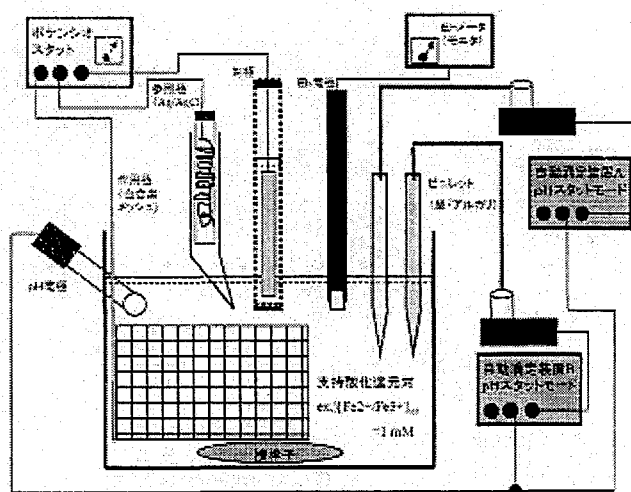
pH-Eh スタットシステムの構築  
-アクチノイド化学への適用に向けて-

(原研) ○桐島陽, 北辻章浩, 木村貴海

**1. 緒言** 水溶液系の実験検討を行う際、バルク溶液の酸化還元電位 Eh は pH やイオン強度にくらべ制御の難しい熱力学因子である。元素の化学的性質はその酸化状態によって大きく変わるため、U, Np, Pu といった溶液中で多様な原子価をとるアクチノイドを研究対象とする場合、系の Eh 変化は着目物質の化学状態を劇的に変化させる。従来から用いられている酸化剤・還元剤を一定濃度共存させ酸化もしくは還元雰囲気にする手法では、大気からの酸素の溶解等の影響により Eh を任意の値に設定し、かつその Eh を長時間維持することは大変困難であった。また、還元剤などの分解生成物の着目反応に及ぼす影響の評価も不可能な場合が多い。これに対し演者らは支持酸化還元対という概念を導入し、この対のフラクションを電気化学手法で制御することにより系全体の Eh を任意に設定する Eh スタットシステムを提案する。これを従来の pH スタットシステムと組み合わせることにより pH-Eh スタットシステムを構築し、アクチノイド化学への適用を試みた。

**2. 実験** イオン強度 0.5M (NaClO<sub>4</sub>) の試料溶液 100ml 中に支持酸化還元対として、[Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>] もしくは [Fe(EDTA)<sup>-</sup>/Fe(EDTA)<sup>2-</sup>] を総濃度 1 mM となるように共存させた。ポテンシオスタット (北斗電工 HA501)、白金黒メッシュの作用電極、多孔質ガラス隔膜により試料溶液と仕切られた白金対極および参照電極 (Ag/AgCl) で構成した定電位電解装置により前述した [Ox.]/[Red.] の比率を任意に変化させることで系全体の Eh を制御した。この際、系の Eh は独立した Eh 電極と Eh メータにより測定した。pH の制御は 1 本の pH 電極に並列につながれた 2 台の自動滴定装置から 0.1~0.5M の HClO<sub>4</sub> または NaOH を pH スタットモードでそれぞれ滴下することにより、任意の pH に調整・保持した。以上の概要を下図に示す。

**3. 結果と考察** [Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>] を pH 1.77±0.02 で用いたところ、系の Eh は 600 mV から 950 mV (vs. SHE) の範囲で任意に設定可能であった。また錯体の形成により標準酸化還元電位 E° の下がる [Fe(EDTA)<sup>-</sup>/Fe(EDTA)<sup>2-</sup>] を用いたところ pH 4.00 ±0.04 で設定可能な Eh は 84 mV から 580 mV (vs. SHE) となった。この範囲で電位を変化させることにより U(VI) から U(IV) への酸化還元反応を観察することが可能となる。目標電位への到達までに要する時間は約 30 分であった。また、作用極へ電位を印加し続けることにより Eh は目的の値に恒常的に保持された。



図：pH-Eh スタットシステムの概要

Development of a pH-Eh stat system to study actinide chemistry in aqueous solution  
KIRISHIMA, A., KITATSUJI, Y. and KIMURA, T.

ウラニル化合物の共鳴ラマン効果 (配位子の種類と数の効果)  
(原研・東海研究所) 曾我 猛

【1】 ウラニルに結合する配位子の種類・数が異なるウラニル化合物の共鳴ラマンスペクトルを測定した。共鳴ラマン効果の大きさ、電子励起状態でのウラニルの全対称伸縮振動、電子励起によりウラニル結合に移行した電子数およびウラニル結合距離の変化の知見を得た。

【2】 ウラニル化合物をジメチルスルホキシド(DMSO)に溶かしたものを測定試料とした。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{UO}_2\text{F}_2$  は一般の薬品を精製して用い、 $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ 、 $\text{KUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$  は合成した。DMSO は分光級の試薬をそのまま用いた。アルゴンイオンレーザーの10本の励起光を用いてウラニルの $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Phi_g f-f$ 電子遷移(450-500nm)に共鳴させてラマンスペクトルを測定した。

【3】  $200\text{cm}^{-1}$ と $830\text{cm}^{-1}$ 近傍の2本のラマンシフトがウラニルに帰属された。前者はウラニルの変格振動、後者は全対称伸縮振動である。共鳴ラマンスペクトルに特徴的である、倍音、結合音は観測されなかった。この全対称伸縮振動の相対強度を励起レーザー光の波長の変化にたいしてプロットして得た共鳴ラマンプロファイル、電子吸収スペクトルの変換理論に基づいて解析した。振動の基準座標解析で求めた力の定数から、電子励起により、ウラニルの分子軌道に移動してきた電子数を求めた。

【4】 一般に、配位子とウラニルの結合がすすむ(配位子数が増加する)と、ウラニルの伸縮振動の波数( $\text{cm}^{-1}$ )が減少する傾向にあるが、DMSO溶液の電子励起状態では伸縮振動の波数が逆に増加した。かつ、その変化が大きかった。図-1に硝酸ウラニルと塩化ウラニル化合物の場合を示した。

【5】 共鳴効果の無視できる528.7nmのレーザーで取得したラマンスペクトルを基準として、共鳴ラマンプロファイルの変動値を共鳴ラマン効果の大きさと定義した。共鳴ラマン効果はギ酸ウラニルが最小(1.9)でフッ化ウラニルが最大(5.5)であった。図-2に、共鳴ラマン効果の大きさと電子励起にともなってウラニル結合に移行した電子数の関係を示した。両者間に直線関係が成立した。

【6】 T. Soga, Spectrochimica Acta, A59(2003)2497-2510.

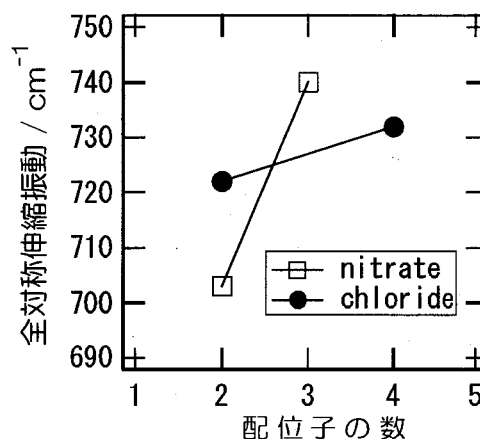


図-1. 電子励起状態での全対称伸縮振動と配位子数の関係。

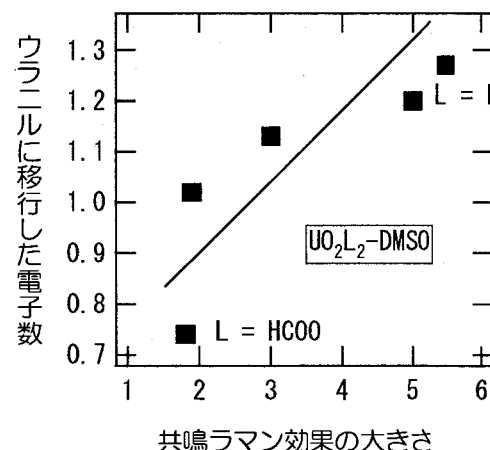


図-2. 共鳴ラマン効果の大きさと電子励起によるウラニルに移行した電子数

The resonance Raman effect of uranyl compounds, SOGA, T.

## 重アクチノイド化学に向けたオンライン溶媒抽出システムの開発

(阪大院理<sup>1</sup>, 京大原子炉<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>) ○雑賀大輔<sup>1</sup>, 北本優介<sup>1</sup>, 松尾啓司<sup>1</sup>,  
谷勇気<sup>1</sup>, 長谷川浩子<sup>1</sup>, 佐藤渉<sup>1</sup>, 高橋成人<sup>1</sup>, 吉村崇<sup>1</sup>, 高宮幸一<sup>2</sup>,  
柴田誠一<sup>2</sup>, 羽場宏光<sup>3</sup>, 榎本秀一<sup>3</sup>, 篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】これまでの報告[1]にあるように、我々グループは重アクチノイド元素の溶媒抽出特性を調べることを目的として、ランタノイド元素による基礎データの蓄積と単一原子を対象にしたオンライン溶媒抽出システムの開発を進めている。本研究では、基礎実験として希土類元素のTTA (Thenoyltrifluoroacetone)抽出挙動を調べ、また現在開発中の溶媒抽出システムを用いてオンライン溶媒抽出実験を行ったので合わせて報告する。

【実験】トレーサー実験では<sup>153</sup>Gd, <sup>170</sup>Tm, 及び<sup>169</sup>Ybを0.5 M酢酸緩衝液(pH4~5)に溶解して調製したトレーサー溶液1mLと0.01-0.1M TTA-トルエン溶液を混合、振とう、遠心分離した後、約0.8mlずつを分取してそれぞれのγ線を測定し、分配比Dを算出した。

オンライン実験は、理研リングサイクロトロンE3bコース及びホットラボ実験室において行った。135 MeV/nuclon <sup>14</sup>NビームとPbターゲットの核破砕反応による生成物をHe/KClガスジェットで搬送し[2]、10分間捕集した。捕集した生成物をメタノール-硝酸溶液(90-10%)に溶解し、陰イオン交換カラム(MCI GEL CA08Y 《三菱化学》2mmφ×60mm)に通して遷移金属元素を除去した後、カラムに保持された希土類元素を酢酸緩衝液(pH 4.46, 5.01)により溶出させた。この溶出液を0.024-0.046 M TTA-トルエン溶液と混合し、遠心分離して約0.8 mlを分取した後、それぞれのγ線測定を行い、分配比Dを算出した。

【結果と考察】分配比Dは $D = V_{aq}A_{org} / V_{org}A_{aq}$  式によって算出した。 $V_{aq}$ 及び $V_{org}$ はそれぞれ水相及び有機相の体積(ml)、 $A_{aq}$ 及び $A_{org}$ はそれぞれ水相及び有機相の放射能(Bq)を示す。トレーサー実験並びにオンライン実験でのTTA濃度に対する分配比の変化を右図に示す。logD-log[HTTA]プロットの傾きからLn(TTA)<sub>3</sub> (Ln; ランタノイド)として有機相に抽出される事が示された。重アクチノイド元素に対しても溶媒抽出実験を考えているが、現時点では測定までに十数分を要するため、より迅速な溶媒抽出システムの開発や液体シンチレーションカウンターを併用した測定のオンライン化[3]を検討中である。

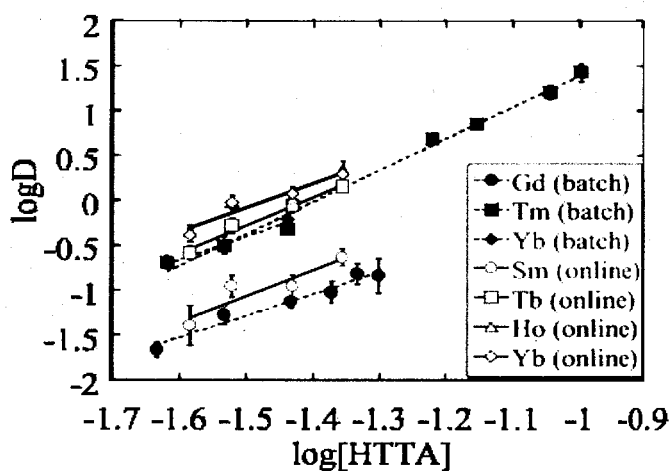


Fig. log[HTTA] vs logD (pH 4.46)

【参考文献】1. 長谷川ら、第47回放射化学討論会 1P03 (2003). 2. 榎本ら、第47回放射化学討論会 3A06 (2003). 3. 谷ら、本討論会 1P05.

Development of online solvent extraction system for heavy actinide chemistry

SAIKA D., KITAMOTO Y., MATSUO K., TANI Y., HASEGAWA H., SATO W., TAKAHASHI N., YOSHIMURA T., TAKAMIYA K., SHIBATA S., HABA H., ENOMOTO S., SHINOHARA A.

## 重元素領域におけるフロー電解セルによる電気化学的手法の開発

(阪大院理<sup>1</sup>,原研先端基礎<sup>2</sup>)○松尾啓司<sup>1</sup>, 豊嶋厚史<sup>1,2</sup>, 佐藤渉<sup>1</sup>,  
高橋成人<sup>1</sup>,吉村崇<sup>1</sup>, 篠原厚<sup>1</sup>, 塚田和明<sup>2</sup>, 浅井雅人<sup>2</sup>, 秋山和彦<sup>2</sup>,  
西中一郎<sup>2</sup>,永目諭一郎<sup>2</sup>

〈はじめに〉我々はこれまで $\text{No}^{3+}$ のイオン半径を得るために、 $\alpha$ -HIB溶液中での酸化剤(過酸化鉛など)を用いた酸化と陽イオン交換分離による2段階操作の実験を行ってきたが、 $\text{No}^{2+}$ の酸化は確認できていない。そこで現在、新たにフロー電解カラムを利用した電気化学的酸化法を採用し、単一原子化学に対応した新しい酸化還元(電解)法の開発を試みている。この方法ではフロー電解カラムによって電解した後のイオンをイオン交換分離し、電解電圧に対する分離挙動からその酸化電位や化学種を推定している。本研究では、Noに近い酸化電位を持つ $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ などの放射性トレーサー(原子数  $10^{10}$ 個程度)の電解実験を行ったので報告する。

〈実験〉 $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{83}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Y}$ を硝酸溶液あるいは $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸( $\alpha$ -HIB)溶液として調製し、まずフロー電解カラムの印加電圧に対する溶出挙動を調べた。0.2-1.8 Vを印加したフロー電解カラム(電極: 4.8 mm i.d.  $\times$  3 cm)にトレーサー溶液 200  $\mu\text{L}$ 及び同じ溶液 2-4 mLを連続的に導入し、溶出液を 8-12 フラクションに分取して、それぞれの $\gamma$ 線を測定した。次に、同じ手順での溶出液( $\alpha$ -HIB溶液系のみ)を陽イオン交換分離してその挙動を調べた。このときはフロー電解カラムと陽イオン交換カラム(MCI GEL CK08Y, 1.6 mm i.d.  $\times$  7 mm)を連結し、陽イオン交換カラムからの溶出液を 8-12 フラクションに分取した。さらに陽イオン交換カラム中に残ったトレーサーを取り出すために 4 M HClを流して1フラクション採取し、それぞれの $\gamma$ 線を測定した。

〈結果〉 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{83}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Y}$ のフロー電解カラムからの溶出挙動は溶液系や印加電圧に関係なく、同じ分布で流れ出たが、 $^{139}\text{Ce}$ 及び $^{54}\text{Mn}$ はそれとは異なり、 $\alpha$ -HIB溶液系では印加電圧に関係なく溶出したが、硝酸溶液系では 1.2V以上の印加電圧では溶出されなかった。次に、陽イオン交換後に $\alpha$ -HIB溶液中に含まれる放射能の割合を印加電圧の変化に対してFig.1に示した。ある印加電圧以上ではその増加と共に $^{139}\text{Ce}$ 及び $^{54}\text{Mn}$ の割合が増加した。 $\text{Ce}^{3+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ イオンのみがそれぞれ約 1.6 V及び 1.5 Vという酸化電位を持つ事と、 $\alpha$ -HIBがより電荷の大きなイオンに対してより強く錯形成すると言う事から、酸化されていることが示唆される。討論会では $^{255}\text{No}$ 電解実験の結果についても報告する。

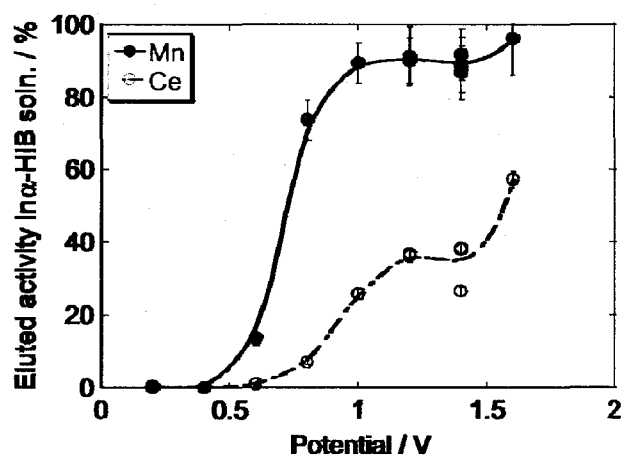


Fig. 1 印加電圧に対する陽イオン交換後の $\alpha$ -HIB溶液中に含まれる放射能の割合

Development of electrochemical method by flow-electrolytic-cell for heavy elements

MATSUO, K., TOYOSHIMA, A., SATO, W., TAKAHASHI, N., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.,  
TUKADA, K., ASAI, M., AKIYAMA, K., NISHINAKA, I., NAGAME, Y.

迅速  $\alpha$  線源調製法の検討

(新潟大理) ○斎藤順子、後藤真一、工藤久昭

## 1. はじめに

超アクチノイド元素は大部分が  $\alpha$  壊変をするので、 $\alpha$  線の測定によって核種の同定・定量が行われる。また、ほとんどが短寿命核種であるために、迅速に線源を調製する必要がある。

そこで、本研究では真空中で溶液を噴霧することによって速乾させることで線源を調製する方法の検討を行った。

## 2. 実験

薄くて均一な線源を調製するため、試料溶液を流すチューブ(内径 0.25 mm、外径 1/16 inch)を別なチューブ(内径 2 mm、外径 4 mm)の中に通し、2本のチューブの間に空気を流して試料溶液を噴霧した。試料皿を下からセラミックヒーターを用いて加熱し、溶液を乾燥させた。また、線源面積が過度に広がらないようにするため、等間隔に配置した 12本の内径 0.25 mm のチューブを用いて、エアカーテンを作製した。ヒーターと試料皿の温度は常にモニターし、ほぼ一定温度に保たれている。

試料溶液側の空気の流量を変化させ、溶液が霧状になる条件を検討した。その条件の範囲内で、ヒーター温度やカーテンの流量なども変化させ  $^{212}\text{Pb}$  を溶解した溶液を噴霧して、 $\gamma$  線の測定により定量し、付着効率の測定を行った。

霧状になった溶液が拡散していないかを確認するために、約 25×25 mm のろ紙を用いて付着効率を測定した。それ以外では、試料皿にろ紙とほぼ同じ大きさの Cu 板を用い測定を行った。

## 3. 結果と考察

試料溶液側の空気の流量が 2.5 L/min 以上で溶液が霧状になる。ろ紙を用いて付着効率を測定したところ、ほぼ 100%の付着効率を得られ、溶液が拡散していないことが確認された。このことより、この方法で、薄くて均一な線源を調製することは可能である。しかし、試料皿に Cu 板を用い、高温で乾燥させると、付着効率は～30%にとどまった。ヒーター温度を 60°C (このときの Cu 板の温度は約 51°C) とし、付着効率の測定を行ったところ、溶液側の空気とカーテンの空気の流量をともに 3.0 L/min (このときのチェンバー内圧力は約 6.0 torr) の条件下で 80%の効率を得ることができた。しかし、再現性に問題がみられた。

現在は、再現性の問題はヒーター温度によるものなのかを検討するとともに、別な乾燥方法の検討を進めている。

Search for rapid preparation method of  $\alpha$  source

SAITO, J., GOTO, S., KUDO, H.

**$^{208}\text{Pb}+^{70}\text{Zn}$  反応を用いた (超) 重元素探索**

(理研<sup>1</sup>, 埼玉大<sup>2</sup>, 新潟大<sup>3</sup>, 東大 CNS<sup>4</sup>, 原研<sup>5</sup>, 筑波大<sup>6</sup>, 中国近代物理研<sup>7</sup>, 北京高エネ研<sup>8</sup>)

○ 加治大哉<sup>1</sup>, 森田浩介<sup>1</sup>, 森本幸司<sup>1</sup>, 秋山隆宏<sup>2</sup>, 後藤真一<sup>3</sup>, 羽場宏光<sup>1</sup>, 井手口栄治<sup>4</sup>, 小浦寛之<sup>5</sup>, 工藤久昭<sup>3</sup>, 大西哲哉<sup>1</sup>, 小沢顕<sup>6</sup>, 須田利美<sup>1</sup>, 末木啓介<sup>6</sup>, H. Xu<sup>7</sup>, 山口貴之<sup>2</sup>, 米田晃<sup>1</sup>, 吉田敦<sup>1</sup>, Y.-L. Zhao<sup>8</sup>

**はじめに**

我々はこれまでに理化学研究所の線形加速器施設に付設された気体充填型反跳分離装置 (GARIS) を駆使して,  $^{208}\text{Pb}(^{64}\text{Ni}, n)^{271}\text{Ds}$  および  $^{209}\text{Bi}(^{64}\text{Ni}, n)^{272}111$  反応により (超) 重元素探索実験を行ってきた [1]。その結果, 両反応系における励起関数のピーク位置がドイツの重イオン科学研究所 (GSI) によって報告されている値から約 4 MeV 高いエネルギー方向へシフトしていることを見出した。そこで本研究は, これらの励起関数の系統性から予測される最適入射エネルギーで  $^{208}\text{Pb}+^{70}\text{Zn}$  反応を用いて 112 番元素探索を行った。この実験は, 将来計画している  $^{209}\text{Bi}+^{70}\text{Zn}$  反応を用いた新元素探索 ( $Z=113$ ) の実験条件を確立する上で興味深い。

**実験**

実験は, 理化学研究所の線形加速器施設で行った。主要な実験条件を以下に示す。検出器系は, 110 番, 111 番元素探索と同様のセットアップ [1] で行った。

Experimental period : April 2nd, 2004 — May 24th, 2004 (Net irradiation time : 28.9 days)

Target composition and thickness : C-backing/ $^{208}\text{Pb}$ /C-cover = 30/450/10 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]

Projectile and energy :  $^{70}\text{Zn}$  ( $E_P = 4.94$  MeV/nucleon at target half depth)

Total beam dose :  $4.4 \times 10^{18}$  (Average beam intensity :  $1.76 \times 10^{12}$  s ; 0.3  $\mu\text{A}$ )

Magnetic rigidity ( $B\rho$ ) for  $^{277}112$  : 2.09 Tm

**結果**

$^{208}\text{Pb}+^{70}\text{Zn}$  反応における蒸発残留核  $^{277}112$  起因のアルファ崩壊連鎖だと考えられる事象を 2 イベント観測することに成功した [2]。本講演では, GSI によって先に報告されている 2 事象のアルファ壊変鎖 [3, 4] と比較し, その詳細について述べる予定である。

**参考文献**

[1] 加治ほか, 第 47 回放射化学討論会 **1A06**, (2003). [2] K. Morita, International Symposium on Exotic Nuclei, (2004). [3] S. Hofmann et al, Z. Phys. **A354**, 229 (1997). [4] S. Hofmann et al, Eur. Phys. J. **A14**, 147 (2002).

Heavy element search using the  $^{208}\text{Pb}+^{70}\text{Zn}$  reaction

KAJI, D., MORITA, K., MORIMOTO, K., AKIYAMA, T., GOTO, S., HABA, H., IDEGUCHI, E., KOURA, H., KUDO, H., OHNISHI, T., OZAWA, A., SUDA, T., SUEKI, K., Xu, H., YAMAGUCHI, T., YONEDA, A., YOSHIDA, A., ZHAO, Y.-L.



液体シンチレーションカウンターによるオンライン重元素測定  
のための基礎研究

(阪大院理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>)

○谷勇氣<sup>1</sup>,長谷川浩子<sup>1</sup>,雑賀大輔<sup>1</sup>,北本優介<sup>1</sup>,松尾啓司<sup>1</sup>  
佐藤渉<sup>1</sup>,高橋成人<sup>1</sup>,吉村崇<sup>1</sup>,羽場宏光<sup>2</sup>,篠原厚<sup>1</sup>

我々のグループでは、加速器で重元素を生成し、オンライン化学実験と検出を行う新たなシステムの構築を計画してきた。

化学操作をできるだけ迅速、かつ自動的に繰り返し行えることが必要であるため、高速液体クロマトグラフィーの手法を用いたカラム抽出システムの開発を行った。錯形成剤を付加したシリカゲル、もしくは PTFE ビーズを充填したカラムで抽出を行い、試料をシンチレーションカクテル溶液として、そのまま LSC 測定を行う、という方式である。アクチノイド元素を用いた模擬実験では、この装置により 2 分以内に化学操作を終えることが可能であった。ただし、バッチ実験による抽出と比べて溶液のロスが大きいところに問題が残っている。

検出系としては、測定の対象とする原子数が非常に少ないため  $\alpha$  線測定が適しているが、従来のシリコン半導体検出器では、吸収効果や試料の蒸発乾固のための時間的ロスが大きいという問題点があるので、液体シンチレーションカウンター(LSC)による測定を行っている。蛍光寿命の違いにより  $\beta$  線を弁別することで、高感度  $\alpha$  線測定(スペクトル例 Fig.1)が可能となった。また、より短寿命である重元素の実験に適應させるために検出系まで含めたシステム全体の自動オンライン化の必要性から、LSC フロー測定法の開発を行った。

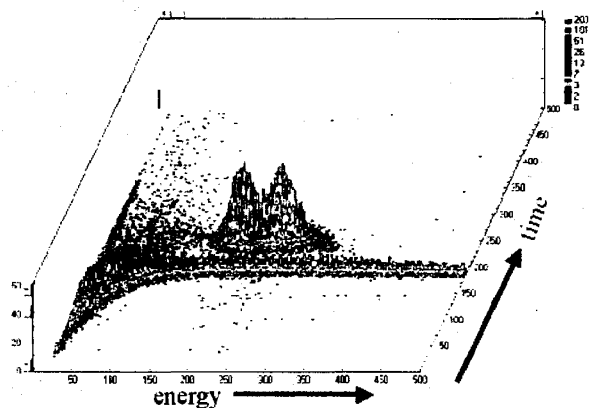


Fig.1 <sup>238</sup>Uと<sup>234</sup>Uの  $\alpha/\beta$  線スペクトル

これまでの研究[1]で、理研リングサイクロトロンにおいて加速器オンライン化学実験を行っており、Pb の N ビームによる核破砕反応生成物を He/KCl ガスジェットにより実験室に搬送し、半自動化された装置でイオン交換と溶媒抽出を行うことに成功している。

今後、重元素のオンライン実験を想定して、この装置を利用して核反応生成物の中から Dy を単離し、 $\alpha$  線放出体である <sup>150</sup>Dy, <sup>151</sup>Dy の LSC 測定を行う実験を予定しており、本発表ではその結果についても報告する。

実験スキーム

核破砕反応生成物  
→ガスジェット搬送、捕集  
→ $\alpha$ -HIB/酢酸水溶液(pH4.5)に溶解  
→陽イオン交換(CK08Y)  
→シンチレーションカクテルと混合、抽出  
→LSC測定

参考文献 [1]雑賀 ほか,本討論会 1P01

Development of liquid scintillation counting system for the on-line  $\alpha$ -ray measurement of heavy elements

TANI, Y., HASEGAWA, H., SAIKA, D., KITAMOTO, Y., MATSUO, K.,  
SATO, W., TAKAHASHI, N., YOSHIMURA, T., HABA, H., SHINOHARA, A.

超低エネルギー励起核 $^{229m}\text{Th}$ の可視、紫外光子測定

(阪大院理<sup>1</sup>、金沢大院自然<sup>2</sup>、京大炉<sup>3</sup>、東北大金研・大洗<sup>4</sup>、東北大・核理研<sup>5</sup>、理研<sup>6</sup>)

○笠松良崇<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>2</sup>、高宮幸一<sup>3</sup>、三頭聰明<sup>4</sup>、中西孝<sup>2</sup>、大槻勤<sup>5</sup>、結城秀行<sup>5</sup>、羽場宏光<sup>6</sup>、佐藤渉<sup>1</sup>、山名元<sup>3</sup>、大久保嘉高<sup>3</sup>、原光雄<sup>4</sup>、二宮和彦<sup>1</sup>、柴田誠一<sup>3</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

## 【はじめに】

$^{229}\text{Th}$ の原子核には、非常に励起エネルギーの低い核異性体 $^{229m}\text{Th}$ が存在する。この励起エネルギーは極端に低いため、 $^{229m}\text{Th}$ 核の脱励起過程として、内部転換が禁止され、 $\gamma$ 線を放出する核異性体遷移が主に起こると予測される。また、電子架橋機構という軌道電子が関与した脱励起が高い確率で起こると予想され、その際、関与できる電子が最外殻電子であるため、化学形に対する崩壊機構の変化が期待されている。

これらの脱励起の際には紫外光や可視光が放出されるため、これまでにいくつかのグループによって $^{229}\text{Th}$ の $\alpha$ 崩壊の親核種である $^{233}\text{U}$ を試料とした光子測定がなされてきたが、成功には至っていない。我々は、様々な工夫を施し光子測定を試みてきた。また、同時に核反応により $^{229m}\text{Th}$ を生成や $\alpha$ 線崩壊の観察をも試みてきた。ここでは、これまでの光子測定の結果をまとめ、測定器の校正結果に基づいた定量的考察を行った。

## 【実験】

$^{233}\text{U}$ が $\alpha$ 崩壊して生成した $^{229}\text{Th}$ を化学分離した試料と $^{232}\text{Th}(\gamma, p2n)^{229}\text{Ac}$ 反応や $^{228}\text{Ra}(n, \gamma)^{229}\text{Ra}$ 反応といった核反応を利用して $^{229}\text{Th}$ の親核種を生成し、それから崩壊してきた $^{229}\text{Th}$ の試料を測定試料とした。

中性子照射は、京都大学原子炉実験所にて、 $\gamma$ 線照射は、東北大学原子核理学研究施設の linac によって加速された電子線の制動放射を利用して行った。

照射後の試料は、それぞれイオン交換や溶媒抽出などの化学分離を利用して親核種である $^{229}\text{Ac}$ を一度精製し、そこから崩壊してきた $^{229}\text{Th}$ を再び分離精製した。

光子測定は、非常に低雑音の光電子増倍管(200-600nm)を用いて行った。楕円体リフレクターを用いて試料からの可視、紫外光だけを光電面に集光したため、試料自身の放射線によるバックグラウンドの上昇などはほとんどなかった。

## 【結果】

バックグラウンドに対して有意な光子放出が観測された結果もあったが、再現するような減衰成分は観測されなかった。全ての実験系に対して観測された光子量が見積もり量よりもはるかに少なかった。これらの結果から、 $^{229m}\text{Th}$ の半減期が非常に短い可能性、 $^{233}\text{U}$ から $^{229m}\text{Th}$ を経由する分岐比が小さい可能性及び $^{229m}\text{Th}$ 脱励起過程の際に光子が放出されないか放出光のエネルギーが測定感度領域と異なる可能性などを挙げるができる。また、同時に検出器の量子効率の確認と実際の光電子増倍管の単一光子検出への対応の確認実験をルミノール光源を用いて行い、それらを含めて総合的な考察を行った。現在、分光器を用いた高効率の単一光子測定装置を開発している。

Visible and ultraviolet light measurement from the ultra low-lying isomer  $^{229m}\text{Th}$

KASAMATSU, Y., KIKUNAGA, H., TAKAMIYA, K., MITSUGASHIRA, T., NAKANISHI, T., OHTSUKI, T., YUKI, H., HABA, H., SATO, W., YAMANA, H., OHKUBO, Y., HARA, M., NINOMIYA, K., SHIBATA, S., SHINOHARA, A.

アルファ線スペクトロメトリーによる極低エネルギー励起核 Th-229m の探索

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>, 京大炉<sup>3</sup>, 東北大金研・大洗<sup>4</sup>, 東北大・核理研<sup>5</sup>, 理研<sup>6</sup>)

○菊永英寿<sup>1</sup>, 笠松良崇<sup>2</sup>, 高宮幸一<sup>3</sup>, 三頭聰明<sup>4</sup>, 原光雄<sup>4</sup>, 大槻勤<sup>5</sup>, 結城秀行<sup>5</sup>, 羽場宏光<sup>6</sup>, 篠原厚<sup>2</sup>, 柴田誠一<sup>3</sup>, 木下哲一<sup>1</sup>, 横山明彦<sup>1</sup>, 中西孝<sup>1</sup>

【はじめに】 最近の研究で Th-229 とその第一励起準位の核異性体 Th-229m とのエネルギー差が 3.5 eV 程度 (化学エネルギーの領域) であることが示された。Th-229m ではエネルギー的に内部転換が禁止されるため (第一イオン化ポテンシャル~6 eV), 電子架橋過程 (Electron Bridge Mechanism, EBM) の良い検証の場となる。EBM が起こる確率は最外殻電子の状態に依存するため, Th-229m の半減期はその化学状態により変化すると考えられており, この核異性体は化学的な観点から見ても非常に興味深い。

【実験】 ①Th-232 ( $\gamma, p2n$ ) 反応で製造した Ac-229 のベータ壊変, ②Th-230 ( $\gamma, n$ )Th-229 反応, および③U-233 のアルファ壊変で製造した Th-229m, g のアルファ線スペクトロメトリーから Th-229m の半減期の測定を試みた。照射は東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを用いた最大エネルギー30 MeV の制動放射線で行った。

【結果】 ①の実験において期待される Th-229m のエネルギー領域に  $\alpha$  線計数が得られた (Fig. 1)。その半減期は 10 時間のオーダー, もしくはそれよりも短いと推測された。しかし核反応による製造では Th-229m の生成量が少なく, その半減期が 10 時間よりも短い場合十分な統計が得られなかった。そこで Th-229m の生成量が多い③の実験を行い Th-229m の半減期を求めることを試みた。現在までに得られている  $\alpha$  線スペクトルを Fig. 2 に示す。今後はこの U-233 実験を繰り返して Th-229m の検出とより詳細な半減期を求める予定である。

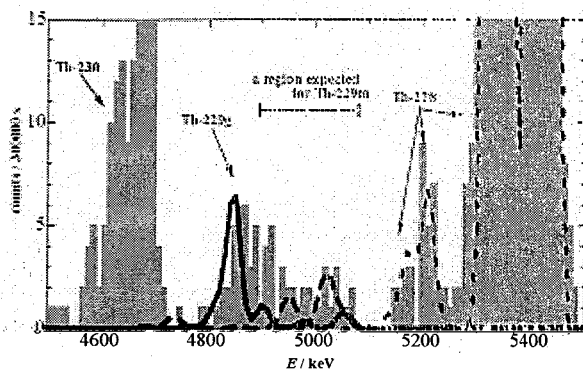


Fig. 1. Expanded alpha spectra obtained in Exp.①.  
Solid curve: Calculated spectrum of Th-229g.  
Dotted curve: Calculated spectrum of Th-228.  
Dashed curve: Calculated spectrum of Pa-231.

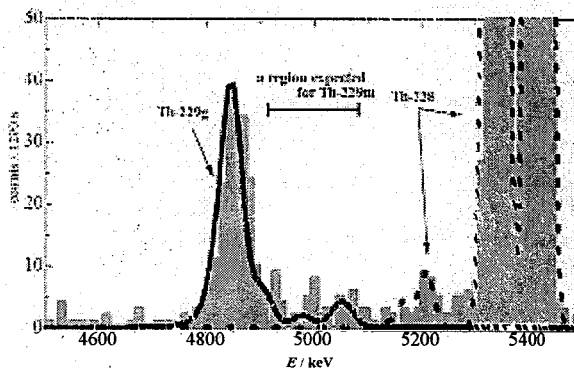


Fig. 2. Expanded alpha spectra obtained in Exp.③.  
Solid curve: Calculated spectrum of Th-229g.  
Dotted curve: Calculated spectrum of Th-228.

Search for the extremely low energy isomer of Th-229 by alpha-spectrometry  
KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., TAKAMIYA, K., MITSUGASHIRA, T., HARA, M., OHTSUKI, T., YUKI, H., HABA, H., SHINOHARA, A., SHIBATA, S., KINOSHITA, N., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

## EXAFS を用いた周期表第 4 族、5 族元素のフッ化水素酸水溶液中における溶存状態に関する研究

(a 原研先端基礎研、b 理研加速器、c 筑波大化、d 阪大院理)

○ 秋山和彦<sup>a</sup>、羽場宏光<sup>b</sup>、塚田和明<sup>a</sup>、浅井雅人<sup>a</sup>、末木啓介<sup>c</sup>、豊嶋厚史<sup>d</sup>、矢板毅<sup>a</sup>、永目諭一郎<sup>a</sup>

【はじめに】 我々はこれまでに周期表 104 番元素ラザホージウム(Rf)、105 番元素ドブニウム(Db)のフッ化水素酸系における陰イオン交換挙動を調べ、またこれらの周期表同族元素である第 4 族のジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、5 族元素のニオブ(Nb)、タンタル(Ta)などとの比較を行ってきた。[1] これら同族元素である Zr、Hf 及び Nb、Ta のフッ化水素酸溶液中における溶存状態、陰イオン交換樹脂に吸着している錯体構造などに関する系統的な情報は Rf、Db の吸着挙動を理解する上で非常に重要である。そこで我々は Rf と同族元素の Zr、Hf、Db と同族元素の Nb についてフッ化水素酸水溶液中、及び陰イオン交換樹脂中における錯体構造を明らかにすることを目的とし、EXAFS によってこれを調べた。

【実験】 測定に用いた試料溶液は Zr、Hf については金属板を Nb についてはフッ化物塩をそれぞれ 0.01M から 10M、Nb に関しては 0.1 から 26M のフッ化水素酸に溶解し、ポリエチレン袋に封入した。この試料溶液を KEK-PF BL27B ビームラインにおいてビーム軸に対して 45° に配置し、Zr、Nb については K 吸収端、Hf については L<sub>III</sub> 吸収端の蛍光 EXAFS 測定を行った。入射 X 線の吸収と共に放出される各目的元素からの蛍光 X 線をビーム方向に対して直角に配置された 7 素子 Ge 半導体検出器で検出した。

【結果】 4 族元素 Zr、Hf に関して、0.01~10M のフッ化水素酸濃度領域において溶液中、樹脂中共に動径構造関数に有意な変化は観測されなかった。これらの動径構造関数のピーク部分 (0.80 ~ 2.15 Å) の逆フーリエ変換を施し、抽出した EXAFS 散乱関数に対して FEFF7 コード [2] より計算された後方散乱因子、位相シフトを用いて最小自乗フィッティングをおこなった。(表参照) これらの最小自乗フィッティングの結果は、Zr、Hf がフッ化水素酸溶液中においておよそ 6±1.2、6.5±1.3 配位のフッ化物錯体として存在しており、溶液中、樹脂中を問わず HF 濃度の変化による錯体構造の変化がないことを示している。一方、5 族元素 Nb に関しては酸濃度の増加と共に酸化フッ化物からフッ化物への構造変化を示す動径構造関数の変化が見られた。

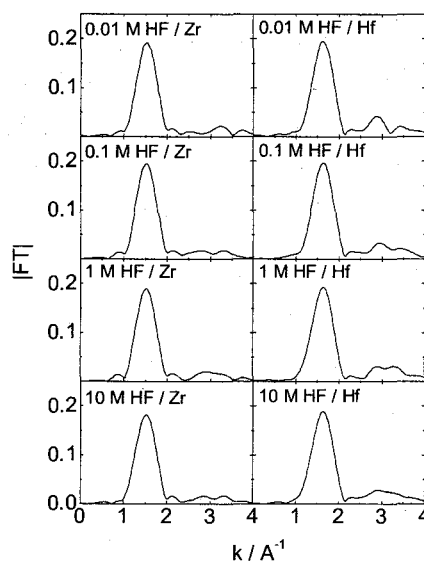


図. Zr、Hf のフッ化水素酸溶液中における動径構造関数；横軸は位相シフトを考慮していない原子間距離。

表 Zr、Hf の HF 溶液中における錯体構造データ: 表中の N、R、 $\sigma$  はそれぞれ配位数、原子間距離、Debye-Waller 因子を示している。

HF 濃度	Target	N	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	Target	N	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$
0.01 M	Zr	6.1	2.02	0.003	Hf	6.5	2.00	0.004
0.1 M	Zr	6.3	2.01	0.003	Hf	6.5	2.01	0.004
1 M	Zr	6.2	2.01	0.003	Hf	6.5	2.01	0.004
10 M	Zr	6.0	2.02	0.003	Hf	6.4	2.01	0.004

【参考文献】 [1] H. Haba *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5219 (2004). [2] S. I. Zabinsky *et al.*, Phys. Rev. B. **52**, 2995 (1995).

EXAFS STUDY OF THE 4TH AND 5TH GROUP OF ELEMENTS IN HYDROFLUORIC ACID.  
AKIYAMA, K., HABA, H., TSUKADA, K., Asai, M., SUEKI, K., TOYOSHIMA, A., YAITA, T., NAGAME, Y.

二重モード核分裂における分裂片対の切断時形状

(原研先端基礎研セ<sup>1</sup>, 都立大学<sup>2</sup>) ○西中一朗<sup>1</sup>, 永目諭一郎<sup>1</sup>, 中原弘道<sup>2</sup>

ラジウムおよびアクチノイド領域での核分裂研究において、質量分布、全運動エネルギー (TKE) 分布などの観測から、非対称と対称に質量分割する二重モード核分裂について盛んに調べられてきた。ところが実験の困難さのため、二重モード核分裂との関連性を示す分裂片からの放出中性子数の精密な測定は行われていない。分裂した後に励起した分裂片から放出される中性子数は、切断時における分裂片間でのエネルギー分配や切断時形状などの基本的で重要な知見をあたえる。

本研究では、<sup>232</sup>Thの12MeV陽子誘起核分裂において、質量分布、全運動エネルギー分布、ならびに放出中性子数を精密に同時測定し、非対称と対称に質量分割する分裂モード間で、分裂片からの放出中性子数が異なることを明らかにし、分裂片間でのエネルギー分配についての知見を導き出した[図1, 文献1]。2つのモードが共存する分裂片質量領域 (A~103, 130) での分裂片の励起エネルギーが異なる。さらに観測された分裂片質量数、放出中性子数、全運動エネルギーの相関にもとづき、原子核の変形エネルギーを計算コード[文献2]を用いて算出し、それぞれの分裂モードでの分裂片対の切断時形状を2つの接する回転楕円体としてもとめた[図2]。<sup>130</sup>Snの切断時形状が、それぞれの分裂モードで大きく異なり、非対称分裂モードでは、陽子の魔法数50の殻構造を反映した小さな変形度を持ち、一方、対称分裂モードでは大きな変形度をもつ。ひとつの原子核が同じ質量数の分裂片対に (A~103, 130) 核分裂するときでも、二重モード間では、分裂片切断時形状 (特に重い分裂片の形状) が大きく異なることをはじめて明らかにした。

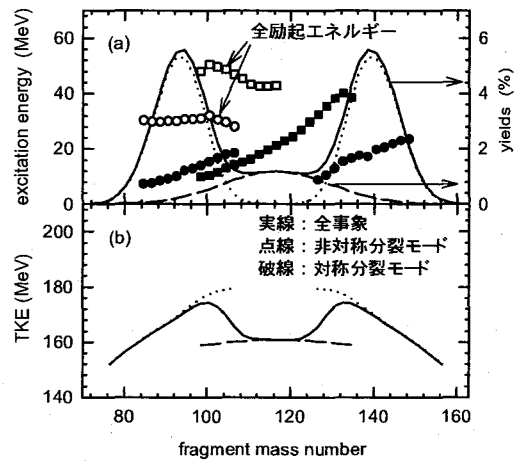


図1 放出中性子数の分裂片質量変化

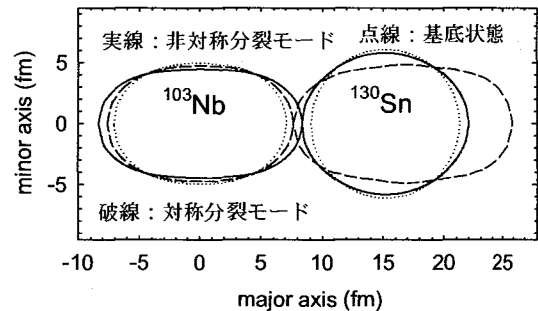


図2 分裂片対切断時形状

文献1 : I. Nishinaka *et al.*, Phys. Rev. C 70 (2004) 014609.

文献2 : F. Garcia *et al.*, Comp. Phys. Commun. 120 (1999) 57.

Nuclear scission shapes of pair fragments in two fission modes

NISHINAKA, I., NAGAME, Y., NAKAHARA, H.

## 4 族元素の等温ガスクロマトグラフ法に関する基礎的研究

(新潟大理) ○伊藤摩耶、後藤真一、工藤久昭

## 1. はじめに

4 族元素である Rf はハロゲン化合物が揮発性を持つことから、等温ガスクロマトグラフ法によりその化学的挙動の研究が行われてきた。当研究室では塩素化剤として  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  を用いてきたが[1]、 $\text{CCl}_4$  の熱分解生成物がカラム内に詰まるため、連続的な繰り返し実験が困難であった[2]。

そこで本研究では、 $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  に代わる塩素化剤として  $\text{Cl}_2$  および  $\text{HCl}$  ガスを用いた時の最適反応条件を Rf の同族体である Zr を用いて検討した。

## 2. 実験

本実験で用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す。 $^{252}\text{Cf}$  の自発核分裂によって得られる核分裂生成物を  $\text{He}/\text{KCl}$  ガスジェットを用いて輸送し反応室内の石英またはカーボンウール上に捕集した。同時に導入される塩素化剤 ( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  ガス) によって揮発性化合物を形成した核種は十分に高温な等温カラムを通過して冷却捕集部に捕集、高純度 Ge 半導体検出器で検出された。反応効率は別経路に設置したフィルター (OKAMA 内) に直接捕集したものの比から求めた。He 流量、反応ガス流量、反応室温度を変化させて最適反応条件を調べた。

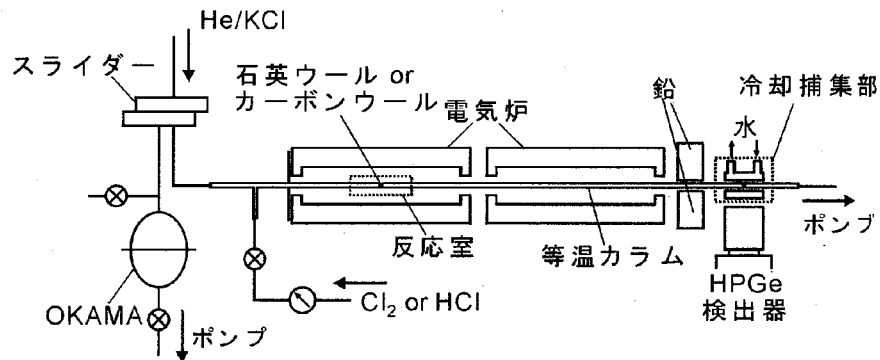


Fig. 1 実験装置図

## 3. 結果と考察

$\text{Cl}_2$  ガスを用いた場合、冷却捕集部には Zr は観測されなかった。 $\text{HCl}$  ガスを用いた場合、反応室内にカーボンウールを用いた時にのみ少量の Zr が観測された。これは揮発性化合物の生成を妨げる系内の酸素をカーボンウールが除去したためと考えられるが、観測された Zr が少量であることから更なる酸素除去が必要である。この条件下でカラム内および冷却捕集部に副生成物は全く見られなかった。発表では反応条件や酸素除去法についてさらに詳しい報告をする予定である。

[1] T. Kaneko, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **255**, 381 (2003)

[2] 後藤 他、2003 年放射化学討論会 1P05 (2003)

Basic studies on isothermal gas chromatography of group-4 elements

ITO, M., GOTO, S., KUDO, H.

原子間力顕微鏡による固体飛跡検出器中のエッチピット測定を試み  
(金沢大院自然<sup>1</sup> 阪大院理<sup>2</sup> 放医研<sup>3</sup>)

○新井理太<sup>1</sup>、横山明彦<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>1</sup>、木下哲一<sup>1</sup>、橋本知典<sup>1</sup>、篠原厚<sup>2</sup>、  
佐藤渉<sup>2</sup>、笠松良崇<sup>2</sup>、八津川誠<sup>2</sup>、柴田貞夫<sup>3</sup>、安田仲宏<sup>3</sup>

【序論】 固体飛跡検出器の利用法の一つとして核反応生成物の測定があるが、この場合半減期の長さを問わず測定が可能である。核反応生成物が撃ち込まれる事によって生成した飛跡は、エッチングを行うと検出器中にエッチピットとして現れる。エッチピットを観測し、検出器中に入射してきた核種を同定する方法を確立できれば、原子核物理、宇宙核物理など幅広い分野への応用が期待できる。本研究では、光学顕微鏡ではオーバーエッチングで見えなくなる様な短い飛程の生成物の観測が期待でき、またエッチピットの大きさ、深さの情報が得られる原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)を用いてエッチピットを観測した。そして核種や運動エネルギーが広く分布するフラグメンテーション生成物についてエッチピットの形状の比較を試みた。

【実験】 厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  の金箔をターゲットとして、その前方 20 mm に厚さ 0.45 mm の CR-39 固体飛跡検出器を設置し、放射線総合医学研究所の重イオン加速器(HIMAC)で 290 MeV/u に加速した  $^{12}\text{C}$  ビームを真空下で照射した。ターゲットとの核反応によって生成するフラグメンテーション生成物による飛跡を CR-39 に残した。照射後、CR-39 を 45°C の 6N-NaOH 水溶液で 1 時間エッチングしてから、AFM(日本電子データム社製 TM 121018-0032)を用いてエッチピットの形状を測定した。

【結果と考察】 AFM で観測した画像の 1 つを図 1 に示した。図 1 は 2×5  $\mu\text{m}$  角の視野で見た時の画像で、照射軸のある中心から約 2.25 cm の距離にある。図 2 にトラック A-B の、図 3 にはトラック A-C の断面図を示した。図 2、3 から、トラック A、C は非常に良く似た大きさ、深さを持っているのに対し、トラック B は異なる形状をしていた。照射軸から比較的遠い場所では、このようにほぼ同種のトラック群とその他のトラック群が存在し、照射軸からの角度によってトラック群の形状に違いがあった。これは見えているトラックが角度依存性を持っているためと考えられる。しかしエッチング時間によって見えるトラックの大きさは変化するため、その変化を追って観測する事を検討している。

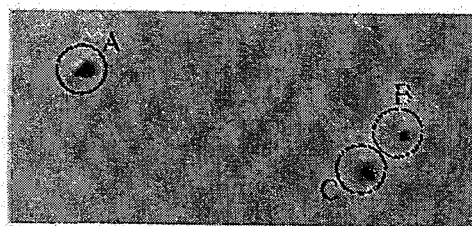


図1 AFM画像

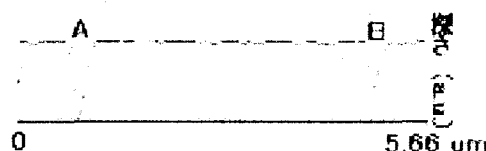


図2 トラックA-Bの断面図

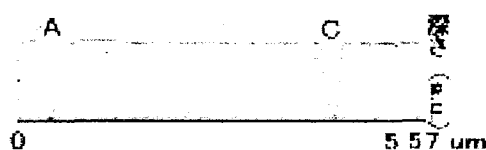


図3 トラックA-Cの断面図

Measurement of Etch Pit Profile in Solid State Nuclear Track Detector with an Atomic Force Microscope

Arai, M., Yokoyama, A., Kikunaga, H., Kinoshita, N., Hashimoto, T., Shinohara, A., Sato, W., Kasamatsu, Y., Yatsukawa, M., Shibata, S., Yasuda, N.

## 近畿大学原子炉を利用した金の中性子自己吸収の実験的評価

(<sup>1</sup>金沢大 LLRL, <sup>2</sup>近畿大原研)○村田祥全<sup>1</sup>, 小村和久<sup>1</sup>, 古賀妙子<sup>2</sup>, 森嶋彌重<sup>2</sup>

## 【はじめに】

金の安定同位体である  $^{197}\text{Au}$  の中性子捕獲反応 ( $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ ) を利用する中性子検出器は、電気およびメンテナンスが不要であり、コストパフォーマンスや携帯性に優れ、あらゆる場所に設置可能であるという大きな利点がある。金沢大学低レベル放射能実験施設が保有する、尾小屋地下測定室に導入した極低バックグラウンド高純度ゲルマニウム半導体検出器を利用することにより、環境中の中性子束レベル (約  $10^{-2} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) の照射でも、生成する  $^{198}\text{Au}$  を測定することが可能になった。しかし、 $^{197}\text{Au}$  の反応断面積の大きさゆえに、中性子の自己吸収があり、 $^{198}\text{Au}$  生成量から中性子束を計算する際に、過小評価するという問題が生じるため、 $^{198}\text{Au}$  を中性子検出器として実際に利用する際には、中性子の自己吸収の程度をあらかじめ把握し、これを補正する必要がある。

本研究では、近畿大学原子炉を用いて粒径の異なる金粒および重ねた金板の中性子放射化を行った。生成する  $^{198}\text{Au}$  の金 1 g あたりの放射能を比較することにより、金の厚みによる自己吸収の影響について評価した。

## 【実験方法】

本実験は、平成 16 年度近畿大学原子炉共同研究として行った。直径 0.8~3.4 mm、重量 6~400 mg の粒径の異なる 7 個の純金粒を選び、近畿大学原子炉内の中央ストリンガー付近 (熱中性子束:  $1 \times 10^7 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) で約 5 分間中性子照射を行った。また、 $40 \times 150 \times 0.1 \text{ mm}$ 、重量約 12 g の純金板 5 枚を重ねたものを原子炉外生体遮蔽外壁 (熱中性子束:  $10 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) に鉛直方向と平行になるように設置し、後方からの中性子の照射を避けるために Cd 板で覆い、生体遮蔽外壁から漏洩する中生子による照射を 6 時間行った。

照射後、尾小屋地下測定室に設置した 3 台の高純度井戸型 Ge 検出器を用いて、金粒は 10 分間、金板は 3 日間  $^{198}\text{Au}$  の放射能をそれぞれ測定した。壊変補正を行い、金 1 g あたりの相対的な放射能を計算した。

## 【実験結果】

最も粒径の小さい金粒の  $^{198}\text{Au}$  放射能を 1 としたときの相対放射能の値を粒径に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。粒径の増加とともに、中性子の自己吸収により  $^{198}\text{Au}$  の生成量が減少し、直径 3.4 mm の金粒は、直径 0.8 mm の金粒の約半分の生成量であった。一方、金板を用いた実験では、金粒ほど大きな  $^{198}\text{Au}$  生成量の減少は見られなかった。

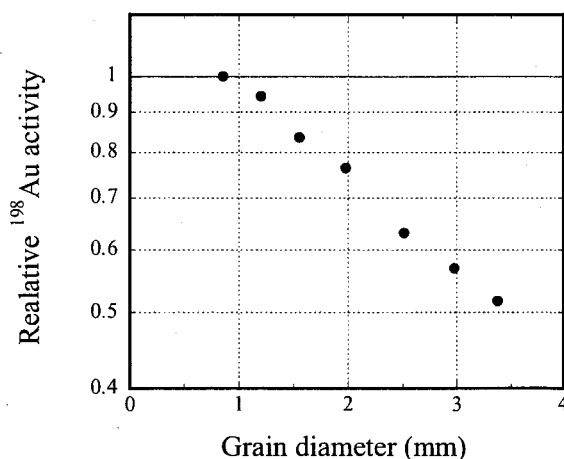


Fig. 1 Relative  $^{198}\text{Au}$  activity in pure gold grain samples.

Experimental Evaluation of Neutron Self-absorption in Gold Target using UTR-KINKI.

MURATA, Y., KOMURA, K., KOGA, T., MORISHIMA, H.



人の足爪試料中のセレンの放射化分析

(筑波大学化学系) 大野 智司・関 李紀

【はじめに】 近年、セレンは人の健康に必要な元素であることが知られている。また、医学の分野においてはセレンを含めた必須微量元素と病気との関係が注目されており、比較のためにも健康なヒトのセレン濃度を把握することは重要になっている。そこで、データがほとんどない日本人の平均を求めるとともに、その日本国内における地域差の有無、性別や加齢による濃度変化について検討することを目的として、平成13年度より研究を行ってきた。

【実験】 1歳から95歳までの日本各地（九つの地域に分類）、及び中国（北京）・台湾に住む健康な男女の足の爪、約300人分を試料とした。試料の照射は日本原子力研究所のJRR-3の気送管(PN-3)で20秒間、熱中性子照射 ( $\Phi_{th} = 1.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ ) を行い、その8秒後にGe半導体検出器で30秒間測定を行った。解析には $^{77m}\text{Se}$  ( $T_{1/2} = 17.4 \text{ s}$ ) の161.9keVの $\gamma$ 線を使用し、検量線法により試料中のセレンの定量を行った。

【結果】 測定の結果を性別・年齢・地域ごとに右に示した（表1・図1）。日本国内全体としてほぼ正規分布を示し、その平均は  $0.92 \pm 0.17 \text{ ppm}$  であった。また、日本国内の各地域においてはセレン濃度に差は見られなかったが、中国の北京や台湾と比べると日本のセレン濃度が高かった。これらの差は食生活や土壌等の環境に起因していると考えられる。また、男女の差については女性のほうが男性よりもセレン濃度が高い傾向が見られた。年齢によるセレン濃度の変化は50代までは特に見られずほぼ一定で、高齢者になると減少傾向が見られた。セレン濃度の差をもたらす要因は、性別や年齢よりも環境による変化の方が大きいものと思われる。

表1 性別及び年齢ごとのセレン濃度

グループカテゴリー	中央値(ppm)	平均値(ppm)	範囲(ppm)
男性	0.89	0.90	0.41-1.23
女性	0.93	0.93	0.37-1.46
20歳未満	0.89	0.90	0.57-1.26
20歳以上30歳未満	0.92	0.92	0.37-1.28
30歳以上40歳未満	0.95	0.94	0.41-1.46
40歳以上50歳未満	0.91	0.94	0.60-1.37
50歳以上60歳未満	0.93	0.92	0.68-1.28
60歳以上	0.85	0.85	0.60-1.06

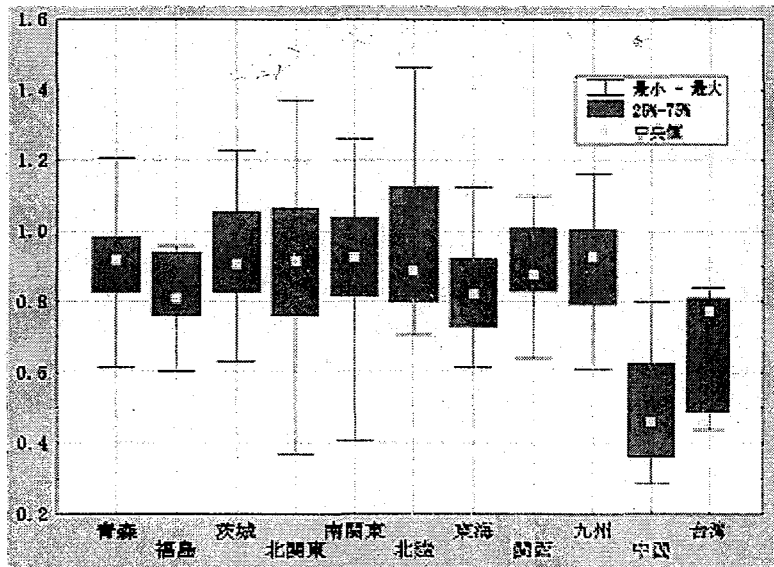


図1 セレン濃度の地域による比較

Neutron activation analysis of Selenium in human toenails

OHNO, Satoshi, SEKI, Riki

亜鉛欠乏マウスの肝臓内における生体微量元素濃度の変化

(静岡大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>)

○皆吉龍二<sup>1</sup>、衣川信之<sup>1</sup>、大山拓也<sup>1</sup>、小木貴憲<sup>1</sup>、石川勝利<sup>1</sup>、  
野口基子<sup>1</sup>、菅沼英夫<sup>1</sup>、高橋和也<sup>2</sup>、榎本秀一<sup>2</sup>、矢永誠人<sup>1</sup>

【緒言】 我々のこれまでの研究結果より、亜鉛欠乏状態におけるマウスの肝臓中の亜鉛濃度は、正常マウスのそれとの間に有意な差は見られないが、亜鉛欠乏の肝臓中ではコバルト濃度は増加することがわかっている。生体内において多くの金属はタンパク質と結合していることから、本研究では、亜鉛欠乏マウス肝細胞の可溶性画分中の、各金属元素濃度およびタンパク質量の変化について調べた。

【実験】 ICR 系雄マウス 8 週齢を 2 群に分け、一方には亜鉛欠乏餌を、もう一方には対照餌を与え、3 週間飼育した。それぞれのマウスの肝臓 8 頭分を 1 試料として、遠心分離法により可溶性画分を分離した。両群の可溶性画分のタンパク質量を同量とし、ゲルろ過クロマトグラフィーにより 40 フラクシオンに分離した。その後、各フラクシオン中の金属元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で、また、タンパク質濃度を BCA protein assay により定量した。得られた結果に基づき、亜鉛欠乏群で亜鉛濃度の低下が顕著であったフラクシオンについて SDS-PAGE を行い、タンパク質の分子サイズ別にさらに分離した。また、亜鉛濃度が著しく低下していたフラクシオンについては、マルチトレーサー溶液を添加し、限外ろ過膜を用いて金属元素とタンパク質の結合について調べた。

【結果・考察】 図 1 は、ICP-MSより得られた亜鉛とコバルトの濃度を示したものである。亜鉛欠乏群で亜鉛濃度が大きく低下するフラクシオンや、コバルト濃度が増加するフラクシオンの存在が確認された。これらのフラクシオンにはタンパク質濃度の低下するものもあった。これらのことより、亜鉛と関与するタンパク質量の低下、もしくは消失が示唆された。しかしながら、SDS-PAGEの結果では、フラクシオン 12 から 21 では、新たなタンパク質の存在や、消失は確認されなかった。また、マルチトレーサー溶液と限外ろ過膜を用いた実験より、亜鉛欠乏群で<sup>65</sup>Znと積極的に結合しようとするタンパク質が存在することがわかった。これより、亜鉛と関係の深いタンパク質は、その濃度は低下するものの、亜鉛の遊離したアポタンパク質として存在している可能性が高いことが示唆された。

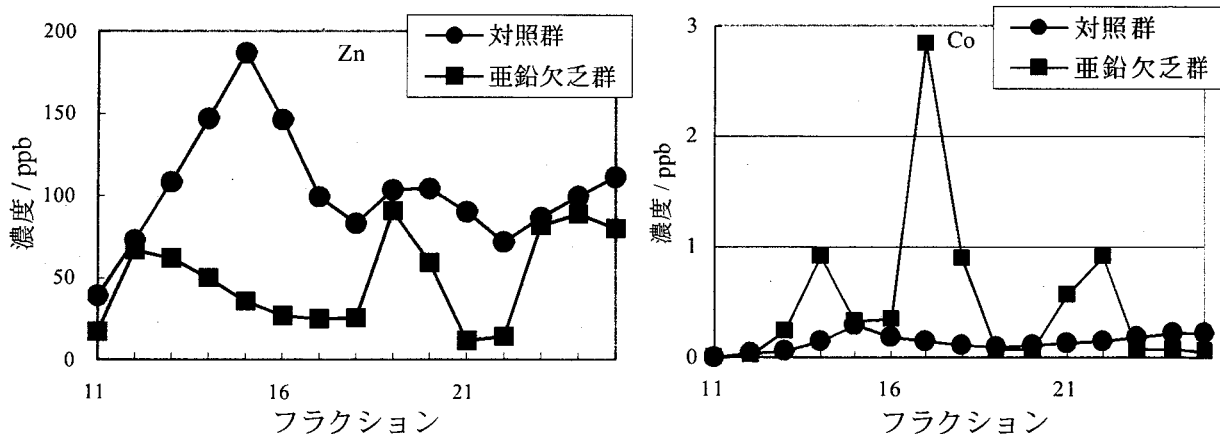


図 1 ゲルろ過クロマトグラフィーにより分離した各フラクシオン中の Zn および Co 濃度

Change of concentrations of trace elements in livers of zinc deficiency mice

MINAYOSHI, R., KINUGAWA, N., OHYAMA, T., OGI, T., ISHIKAWA, K., NOGUCHI, M., SUGANUMA, H., TAKAHASHI, K., ENOMOTO, S., YANAGA, M.

## 亜鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における微量元素濃度の変化(II)

(静岡大理) ○衣川信之、皆吉龍二、小木貴憲、上島淳慈、  
石川勝利、野口基子、菅沼英夫、矢永誠人

## 【緒言】

我々は、亜鉛欠乏マウスの各臓器中の微量元素濃度変化を調べ、微量元素間の生体内相互作用について研究している。これまでの実験では、肝臓、腎臓などの臓器では亜鉛欠乏群と対照群との間で亜鉛濃度には顕著な差は認められなかった。しかし、すい臓および骨中では、対照群に比べて亜鉛欠乏群の亜鉛濃度が大きく低下していた。そこで本研究では、すい臓に着目し、対照群に対する亜鉛欠乏群のすい臓細胞の各画分中の微量元素濃度変化を調べた。

## 【実験】

ICR 系雄マウスを2群に分け、一方には亜鉛欠乏餌を、もう一方には対照餌を与え、8週齢から3週間の飼育をおこなった。それぞれのすい臓8頭分を1試料とし、遠心分離法による細胞画分をおこない、非破壊細胞および核、ミトコンドリア、ミクロソーム、可溶性画分の4つの画分に分離した。その後、各画分について機器中性子放射化分析法を用いて10元素(Na, Mg, Cl, Mn, Fe, Co, Zn, Se, Br, Rb)の含有量を定量した。さらに、生体内に存在する微量元素の多くがタンパク質や酵素と結合した状態で存在することに着目し、可溶性画分についてはSDS-PAGEを行った。

## 【結果・考察】

図1は、すい臓1gあたりに換算した各画分中のZnおよびCoの含有量を示したものである。この図に見られるように、Zn濃度については、全ての画分において亜鉛欠乏群で、対照群より低下していた。Co濃度については、全ての画分において亜鉛欠乏群で、対照群より増加していた。可溶性画分において亜鉛欠乏群と対照群のZnおよびCo濃度に顕著な差が見られたにもかかわらず、銀染色およびCBB染色を行ったSDS-PAGEの結果を両群で比較したところ、特定のバンドの消失または新たなバンドの発現は認められなかった。このことから、すい臓中においては亜鉛欠乏による新たなタンパク質の誘導や消失の可能性は低いと考えられる。

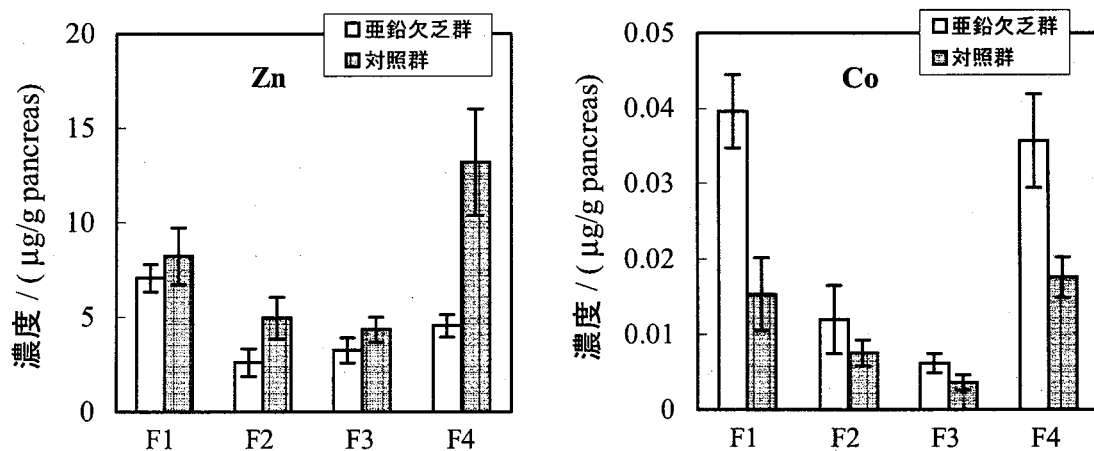


図1 すい臓1gあたりの元素含有量

F1: 非破壊細胞及び核画分    F2: ミトコンドリア画分  
F3: ミクロソーム画分        F4: 可溶性画分

## Change of concentrations of trace elements in pancreatic cell of zinc deficiency mice (II)

KINUGAWA, N., MINAYOSHI, R., OGI, T., KAMISHIMA, J.,  
ISHIKAWA, K., NOGUCHI, M., SUGANUMA, H., YANAGA, M.

機器中性子放射化分析法による廃棄物焼却灰中の有機態  
ハロゲン(EOX)の定量とそのダイオキシン様酵素誘導能  
(愛媛大農<sup>1</sup>、横浜市大医<sup>2</sup>、長野県立短大生活科学<sup>3</sup>)  
河野公栄<sup>1</sup>、松井三明<sup>2</sup>、鹿島勇治<sup>2</sup>、松田宗明<sup>1</sup>、安倍和則<sup>3</sup>、  
脇本忠明<sup>1</sup>

【はじめに】

我国における生活廃棄物の排出量は約 5,000 万トン/年にもおよび、そのうち 8 割程度が一般廃棄物焼却施設で焼却処理されている。このような大量の生活廃棄物の燃焼過程で種々の非意図的生成有機ハロゲン化合物が生成することが明らかにされているが、中でもダイオキシン類(PCDDs、PCDFs 及びコプラナーPCBs)は比較的毒性の強い燃焼生成物として知られている。焼却施設の焼却灰、排出ガス中にはダイオキシン類以外にも毒性を有する有機ハロゲン化合物の存在が懸念される。そこで本研究では廃棄物焼却灰中の未検討のダイオキシン様酵素誘導能を有する化合物の存在について検討した。

【試料と方法】

生活廃棄物、医療廃棄物焼却施設において採取したフライアッシュおよび炉底灰を実験に供した。EOX 分析は機器中性子放射化分析法によった。有機溶媒抽出液中に混入する無機ハロゲンを除去した後、日本原子力研究所 JRR-4 を用い、熱中性子束密度  $4.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  で 3 分照射し、直ちに  $^{38}\text{Cl}$ 、 $^{80}\text{Br}$ 、 $^{128}\text{I}$  の  $\gamma$  線を Ge 検出器で測定した。PCDDs、PCDFs 及びコプラナーPCBs の分析は既報に準じ試料調製後、HRGC-HRMS で測定した。EROD 活性の測定は Kennedy and Jones (1994)<sup>1</sup> の方法に従った。

【結果と考察】

ダイオキシン類は、アリルヒドロカーボンレセプター(AhR)と複合体を形成しチトクローム P450 1A1(Cyp1A1)を誘導合成するが、Cyp1A1 誘導生成量は ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD)活性によって測定できる。そこで本研究では、廃棄物焼却灰の有機溶媒抽出液について分析機器を用いるダイオキシン類の化学分析及び機器中性子放射化分析によりダイオキシン類、有機態ハロゲンを測定し、他方ではバイオアッセイによってダイオキシン様酵素誘導能を EROD 活性として求め、両者の比較によって廃棄物焼却灰における未検討のダイオキシン様毒性化合物の存在の有無を明らかにすることを試みた。

EOX 分析の結果は、灰試料中にダイオキシン類以外に高濃度の有機ハロゲン化合物が存在することを示唆した。特に医療廃棄物の焼却灰から高濃度の有機態ヨウ素(EOI)が検出された。クリーンアップ・分画した試料抽出液に比べ粗抽出液中の EOX が高い濃度傾向を示した。EROD 活性試験結果、医療廃棄物焼却灰が生活廃棄物焼却灰より高い活性を示した。化学分析とバイオアッセイの結果を比較すると、ダイオキシン類以外に薬物代謝酵素誘導能を有する未検討の有機ハロゲン化合物が廃棄物焼却灰中に多量存在することを示唆した。

【参考文献】

1. Kennedy, S.W., and Jones, S.P., Anal. Biochem. 222, 217-223 (1994).

**Extractable organohalogen (EOX) and dioxins in waste ash samples: Comparison to chemical analyses (instrumental neutron activation analysis: INAA, and gas chromatography/mass spectrometry: GC/MS) and to a bioassay (ethoxyresorufin-O-deethylase: EROD assay).**

KAWANO, M., MATSUI, M., KASHIMA, Y., MATSUDA, M., AMBE, K., WAKIMOTO, T., DOI, R

## Ko 法による植物葉含有元素濃度の季節変動

(九大院理) 杉原真司、エフリザル、前田米藏、  
(九大アイセ) 大崎 進

## 1. はじめに

バイオモニターとしての植物の使用は、大気エアロゾルや微量元素の蓄積を評価するためによく確立している技術であり、多くの国々において利用されている。バイオモニターとしての条件を調べるために、形態の異なる種々の植物を採取し、大気中エアロゾルの捕捉能の違いと含有元素の季節変動を調べた。

植物葉含有元素に季節変動や植物種独自の変動が存在する場合は、バイオモニターとしての利用に際し測定値の評価に注意が必要であり、汚染物質の変動を評価する上では、このようなバックグラウンドの評価を事前に行う必要がある。

同時に植物葉、総降下物およびエアロゾルにおける天然放射能 ( $^7\text{Be}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{40}\text{K}$ ) を測定した。これらの発生源の異なる天然放射能は、環境中の物質移動を追跡するために利用される。

## 2. 実験

8種類の植物葉(*Quercus acuta*, *Petasites japonicus*, *Sasa Veitchii*, *Miscanthus sinensis*, *Entodon challengerii*, *Ilex crenata*, *Pinus thunbergii* and *Lycopodium clavatum*) を福岡県の背振山山頂付近で毎月採取した。採取地点は、大気汚染の影響が少ない、植物種独自の元素濃度を反映している場所として選定した。葉試料は  $550^\circ\text{C}$  で灰化し、放射化分析の試料とした。照射は、JRR-3 または JRR-4 で、気送管 (10 秒) と 3 時間照射を行った。短時間照射では、JB-1 を利用した比較法で行ったが、長時間照射については Ko 法を適応した。

灰化試料について、 $^7\text{Be}$ 、 $^{210}\text{Pb}$  および  $^{40}\text{K}$  の放射能を Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$  線スペクトロメトリーで測定した。同時に、総降下物、エアロゾルを採取し、同様の測定を行った。含有元素の季節変動を調査し、放射性核種との関係について比較検討した。

## 3. 結果と考察

大気降下物起源として考えられる植物葉試料中の  $^7\text{Be}$ 、 $^{210}\text{Pb}$  および主に土壌起源である  $^{40}\text{K}$  の放射能の分布は各々特有の変化パターンを示した。 $^7\text{Be}$  と  $^{210}\text{Pb}$  は、一般的に春(4月/5月)に高く、夏(6月~10月)に低いが、冬に増加する試料も見られた。 $^{40}\text{K}$  は *Petasites japonicus* と *Miscanthus sinensis* で明確な季節変動を示し、5月から次年の3月まで減少した。

福岡での総降下物中の  $^7\text{Be}$  および  $^{210}\text{Pb}$  の季節変動は、背振山と同じパターンを示し、冬(12月~2月)から春(3月~5月)にかけて高い濃度を示す。しかし、背振山のエアロゾル中の  $^7\text{Be}$  および  $^{210}\text{Pb}$  には季節変動は、特にみられなかった。これはデータ数が少ないことや採取時間が短いことにも原因がある。

$^7\text{Be}$  と  $^{210}\text{Pb}$  を保持する最も高い能力を持つ植物は *Pinus thunbergii* であった。これは松葉がモニターとしてよく利用されていることからわかる。本研究では、特に高い保持能を持つ植物はなかった。しかし、核種によって保持能力に違いがあり、捕捉時の状態の変化が考えられた。

Ko 法で定量した元素は、Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Br, Rb, Cs, Ba, La, Eu, Yb, Hf, Th, U であり、比較法による定量結果と必ずしも一致しなかった。ここでは絶対値ではなく変動に着目し季節変動等を調査した。海塩由来の Na は、 $^7\text{Be}$  と  $^{210}\text{Pb}$  と相関が高く同じ季節変動を示した。元素間の相関により、変動を分類した。

Seasonal variation of the element concentration in the plant leaf by the Ko method  
SUGIHARA, S., EFRIZAL, MAEDA, Y., OSAKI, S.

## 京大炉における Tc-Pn の特性と、高純度鉄中の

不純物 Mn 測定への適用

(京大院工、日大文理<sup>1</sup>、京大炉<sup>2</sup>)関本俊、小林貴之<sup>1</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、柴田誠一<sup>2</sup>

## 1. 緒言

研究用原子炉における機器中性子放射化分析(INAA)を用いて、高純度鉄中の微量マンガンの定量を行うことは、速中性子による  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  反応の妨害があるため、非常に困難とされている。戸村らは、立教炉のサーマルカラムを用いて INAA を行い、高純度鉄 JSS 001-4[1] 中の微量マンガンを定量し、INAA の際に速中性子の効果を除外する方法について報告している[1]。そこで本研究では、京大原子炉実験所の照射設備の中で、最も速中性子の効果が少ないとされる、黒鉛設備圧気輸送管(Tc-Pn)を用いて、同試料の INAA を行い、戸村らの結果と比較、検討した。今後、本研究の結果を参考に京大炉の Tc-Pn で、同様試料の微量マンガンの定量を行う予定である。

## 2. 実験

高純度鉄 JSS 001-4 (0.25 g)を清浄なポリエチレン袋に二重に封入し、マンガン比較標準試料 (100 ppm マンガン標準液を 2.5 ppm と 0.5 ppm に希釈したものを 20 mg ずつ濾紙に滴下し赤外ランプ下で乾燥させ、試料と同様にポリエチレン袋に封入したもの) とともに、京大炉の Tc-Pn(熱中性子束:  $4 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で 60 分間の中性子照射を行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換してから、非破壊で $\gamma$ 線測定を行った。 $^{56}\text{Mn}$  (846 keV)の $\gamma$ 線を測定することによりマンガンの定量を行った。

## 3. 結果と考察

本実験で得た  $^{56}\text{Mn}$  がすべて  $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)$ 反応で生成したものであるとすると、JSS 001-4 試料中のマンガンは  $0.0390 \pm 0.0025 \text{ ppm}$  であると見積もられた。ただし、この値は京大炉の Tc-Pn における速中性子による  $^{56}\text{Fe}(n,p)$ 反応で生成した  $^{56}\text{Mn}$  の寄与を考慮したものではない。よって高純度鉄中のマンガンの量を正確に見積もるために、戸村らの方法[1]を応用して、測定することを考えている。この定量方法を確立し、今後、同様試料の微量マンガンの定量に利用する予定である。また照射場における熱中性子の存在度の目安となるカドミ比を、Tc-Pn についても再測定する予定である。

## 4. 謝辞

本実験を行うにあたり、本田雅健博士、戸村健児博士からは高純度鉄試料の提供を受けた。ここに記して感謝する。

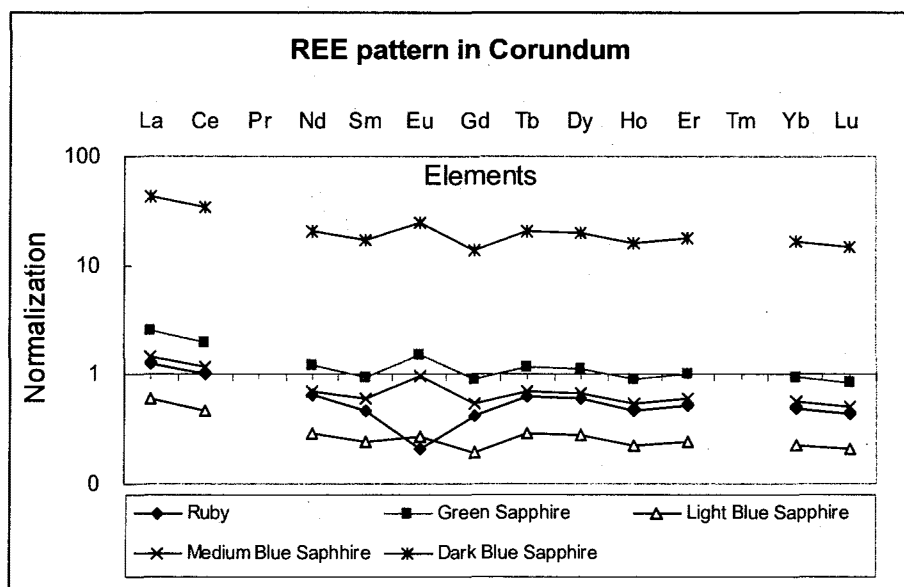
[1]Tomura, K. and Tomuro, H. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 242, No. 1 (1999) 147-153.

The characteristics of Tc-Pn in KUR and their application to determination of trace manganese in high-purity iron.

SEKIMOTO, S., KOBAYASHI, T., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S.

多重ガンマ線分析を用いたルビー・サファイアの分析  
 (原研・東海) 初川雄一<sup>(1)</sup>・Tran Van Luyen<sup>(2)</sup>,  
 藤暢輔<sup>(1)</sup>,大島真澄<sup>(1)</sup>  
 原研・物質科学部,(2)ホーチミン原子力技術センター

我々はガンマ線の同時測定と中性子放射化分析法を組み合わせることにより新たな高感度元素分析法開発し、これにより微量元素の多元素、非破壊、同時定量を可能にし、環境試料、地球科学試料、考古学試料など多岐の分野への応用を行ってきた。本研究では、これを用いてベトナム産の鉱物試料ルビー、サファイア中の微量元素分析を行ったので報告する。ルビー、サファイア試料はともに鉱物学的にはコランダムと呼ばれる酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 主成分とする六方晶系結晶で硬度9とダイヤモンドに次ぐ硬さを示す。ルビーはクロムの混入により赤色になったコランダムのことをいい、大理石、片麻岩など高温で変成作用を受けた岩石中に産することが多い。サファイアはチタンや鉄のために青色になったコランダムで変成岩中、玄武岩中および気成鉱床中に生じる。測定試料はベトナムから産出したものでルビーは北ベトナムの Lucyen 産、サファイアは南ベトナムの ThuongXuan 産の物の分析を行った。試料は超音波洗浄したのちにポリエチレン袋あるいは石英管に封入し、標準岩石 JB-1a, JP-1, JA-1 および標準試料溶液より調整し、ろ紙上に滴下し乾燥させた標準試料とともに原子炉において中性子照射を行った。中性子照射は原研研究炉 JRR-3 を用い、短時間、中時間、長時間照射によりそれぞれ適当な半減期を持つ核種を Ge 検出器によるシングルガンマ線測定および、GEMINI-II による多重ガンマ線測定を行い合計45元素の定量に成功した。得られた元素濃度比などから地質学的考察を加えた。一例として本研究で得られた希土類元素のパターンを図に示す。Eu においてルビーとサファイアが異なる傾向を示していることがわかる。



Trace elements in Ruby and Sapphire samples from Vietnam  
 Hatsukawa Y., Tran Van Luyen, Toh Y., Oshima M.

リストモード測定法による即発及び壊変  $\gamma$  線の分別測定  
(原研東海) ○松江秀明

【はじめに】 JRR-3M の即発  $\gamma$  線分析 (PGA) 装置において、中性子パルスビームによる即発及び壊変  $\gamma$  線の分別測定の検討を行っている。既報では、中性子ビームに同期したトリガー信号をゲートとした同時・反同時測定により即発  $\gamma$  線と壊変  $\gamma$  線の分別測定に成功した。本報では新たに時間情報とエネルギー情報をイベント毎にリスト形式で測定できる MCA 装置を測定系に導入した。本装置の導入により中性子パルス周期中の任意の時間領域で即発・壊変  $\gamma$  線スペクトルの取得が可能となり、さらに  $\mu\text{sec}$  以上の時間分解能を有する 3D 時間分解即発及び壊変  $\gamma$  線スペクトルの取得が可能になった。

【実験】 パルス中性子: JRR-3M PGA 装置内に中性子ディスクチョッパー装置を設置し中性子ビームを発生させた。ディスクの中性子吸収材は  ${}^6\text{LiF}$  であり、1~3000 rpm の範囲で回転の設定が可能である。またディスクは交換可能であり、パルス幅及びパルス周期が 53  $\mu\text{sec}$ ~160 msec 及び 0.033~100 Hz と 2.5 msec~7.5 sec 及び 0.067~200 Hz のパルス中性子を生成できる 2 種類のディスクを実験に使用した。リストモード測定: リストモード MCA には、ラボラトリー・イクイップメント・コーポレーション製の NT-2400M を用いた。本 MCA は、時間情報 (時間分解能 0.1  $\mu\text{sec}$ ~1 sec) とエネルギー (4096 ch) 毎のイベントをリスト形式で記録可能である。スリット開情報をキッカーパルスとして、時間情報とエネルギー情報をイベント毎にリスト形式で記録し、スリット開からの経過時間を z 軸とした 3D 時間分解  $\gamma$  線スペクトルを取得した。測定試料: 測定試料には、通常の即発  $\gamma$  線分析で用いる元素標準試料を用いた。

【結果及び考察】  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  試料を測定試料とした 3D 時間分解即発及び壊変  $\gamma$  線スペクトルの一例を図示する。Na の 92 keV 即発  $\gamma$  線は中性子パルス (周波数 5.3 Hz, パルス幅 94 msec) 照射後直ちに立ち上がり、照射終了後に立ち下がっているのに対し、極短寿命核種である  ${}^{24\text{m}}\text{Na}$  (半減期 20 msec) の 472 keV 壊変  $\gamma$  線では照射中に  $\gamma$  線強度の成長曲線が見られ、照射終了後放射壊変に伴って  $\gamma$  線強度が減衰する様子が認められる。本測定法により、 $\gamma$  線測定スペクトルに時間軸が加わり、飛躍的な情報量の拡大が期待でき、極短寿命核種の半減期情報等の重要な分析情報の利用が可能になる。

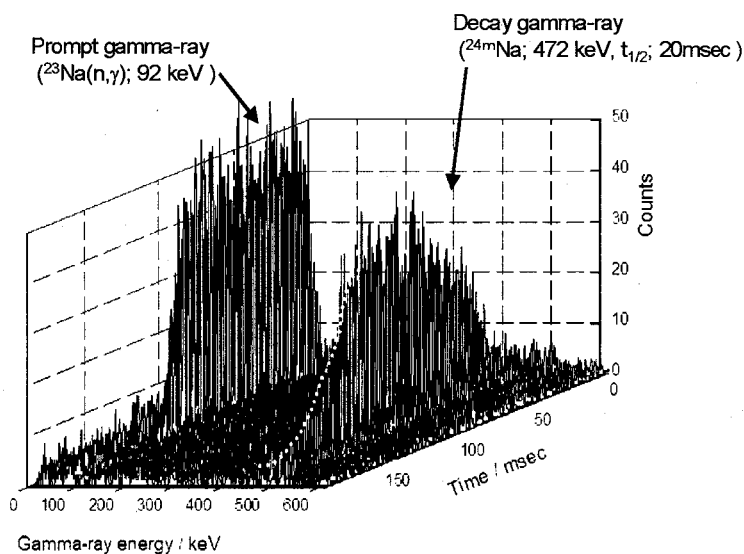


図 3D 時間分解即発及び壊変  $\gamma$  線スペクトル  
測定試料  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.300g, 測定時間; 3000 sec,  
時間分解能; 1 msec, 中性子パルス幅; 94 msec,  
パルス間隔; 188 msec

Time resolved prompt and decay gamma ray spectrometry using list mode measurement system

MATSUE, H.



$^{32}\text{Si}$  の加速器質量分析法の開発

(日大院総合基礎科学<sup>1</sup>, 東大院理学系<sup>2</sup>, 高工ネ研<sup>3</sup>, 日大文理<sup>4</sup>,  
東大原総センター<sup>5</sup>)

○ 藤村匡胤<sup>1</sup>, 阿瀬貴博<sup>2</sup>, 松村宏<sup>3</sup>, 齊藤敬<sup>4</sup>, 永井尚生<sup>4</sup>, 松崎浩之<sup>5</sup>

【はじめに】

$^{32}\text{Si}$ (半減期 100~200 年)は, 主に大気中での Ar の核破砕反応によって生成される誘導放射性核種であり, 環境中に一定量存在する。しかし, 天然に存在する  $^{32}\text{Si}$  は極微量であるため, 放射能測定による  $^{32}\text{Si}$  の定量は容易ではない。そこで, 本研究は天然に存在する  $^{32}\text{Si}$  の定量に加速器質量分析法(AMS=Accelerator Mass Spectrometry)を適用することを試み, 東京大学原子力研究総合センタータンデム加速器施設(MALT)において行っている  $^{32}\text{Si}$  - AMS 開発の現状について報告する。

【試料の化学形と標準試料の作成】

AMS では負イオンを用いる。イオン化効率は試料の化学形に依存するため,  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の二種類を候補として, イオン化効率の比較を行った。 $\text{SiO}_2$  (99.9%, 和光純薬工業)を 1M NaOH で加熱溶解した後, conc.HNO<sub>3</sub> で再沈殿させ, これを強熱乾固し  $\text{SiO}_2$  を生成した。この一部を  $\text{SiO}_2$  試料とし, 残りは Mg 粉末と混合し, Ar 雰囲気下において 650°C で加熱し  $\text{Mg}_2\text{Si}$  試料として,  $^{28}\text{Si}$  ビーム強度を測定した。結果, Table1 に示すように  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は  $\text{SiO}_2$  の約 3 倍のビーム強度が得られたので, 化学形は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  を用いることにした。

高エネルギー加速器研究機構(KEK)の中性子科学研究施設(KENS)において, NH<sub>4</sub>Cl 5 g に最大エネルギー 500 MeV の中性子を約 19 日間照射した。照射後, NH<sub>4</sub>Cl にイオン交換水, 12M NaOH, Si 担体 15 mg を加え煮沸し, 次に NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を加え  $\text{SiO}_2$  の沈殿を生成した。これを 1M NaOH で加熱溶解し, AMS 用  $^{32}\text{Si}$  標準試料溶液を作成した。また, 標準試料溶液からミルキングした娘核種  $^{32}\text{P}$ ( $T_{1/2}=14.28$  day)の放射能( $E=1.7$  MeV の  $\beta^-$ )を GM 計数管で測定し, 標準試料の同位体比( $^{32}\text{Si}/\text{natSi}$ )を約  $2.5 \times 10^{-11}$  と見積もった。

【選択電荷と  $^{32}\text{Si}$  の検出】

Si の荷電変換後の電荷は,  $^{32}\text{Si}$  と同重体の  $^{32}\text{S}$  を検出器で分離するのに必要なエネルギーが得られる 5 価を選んだ。Fig.1 はターミナル電圧が 4.0 MV と 4.7 MV における Si からの荷電分布を示している。 $\text{Si}^{5+}$  の生成率は 6.3% と 11.5% であった。

$^{32}\text{Si}$  の検出にはガスカウンターを用いた。また, ガスカウンター直前にはガスセル(Harvar foil(2.2  $\mu\text{m}$ ) + N<sub>2</sub> gas + Polypropylene(3.0  $\mu\text{m}$ ))を置き,  $^{32}\text{S}$  をセル内で停止させ,  $^{32}\text{Si} \rightarrow ^{32}\text{Si}^{5+}$  の入射方式で  $^{32}\text{Si}$  の測定を試みた。しかし, 試料中に  $^{32}\text{S}$  が予想以上に多く測定不能であった。そこで, 入射する負イオンを  $^{32}\text{Si}$ ( $^{28}\text{Si}=9.5 \mu\text{A}$ )から  $^{32}\text{Si}^{28}\text{Si}$ ( $^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}=400$  nA)に変更し, 検出器に入射するビームの強度を減らし測定を行った。この時のエネルギースペクトルを Fig.2 に示す。標準試料の  $^{32}\text{Si}/\text{natSi}$  は  $7.1 \times 10^{-11}$  と放射能測定の結果と桁で一致した。また, 試料の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の  $^{32}\text{Si}/\text{natSi}$  は  $7.2 \times 10^{-13}$  と標準試料と比べ二桁低い値となった。従って, Fig.2 のピークは  $^{32}\text{Si}$  であると考えられる。

【まとめと今後】

$^{32}\text{Si}^{28}\text{Si}$  を入射することで  $^{32}\text{Si}$  を検出することができたが, 入射イオン強度を減らしたため, 検出効率は Si 入射時と比べ低下すると考えられるので, このシステムは実用的ではない。今後は試料調製の段階で  $^{32}\text{S}$  を取り除く方法を検討し,  $^{32}\text{Si}$  入射による検出を目指す予定である。

Table1 Beam intensity ( $^{28}\text{Si}^-$ )

Sample	Current ( $\mu\text{A}$ )
$\text{SiO}_2$	3.5
$\text{Mg}_2\text{Si}$	9.5

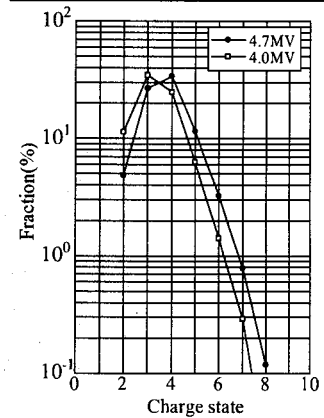


Fig.1 Charge distribution of  $\text{Si}^-$

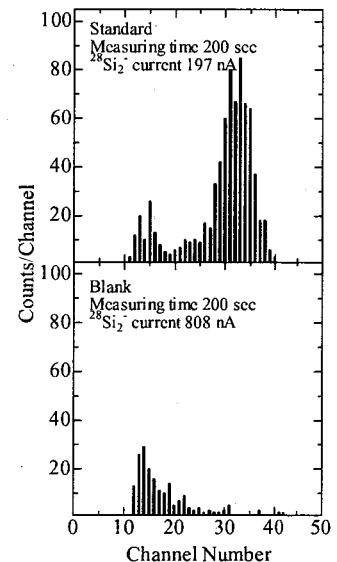


Fig.2 Energy spectra of standard and Blank samples

Development of accelerator mass spectrometry of  $^{32}\text{Si}$

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

高エネ研12GeV陽子加速器施設ニュートリノビームライン  
 室内の中性子束測定とシュミレーション計算の比較  
 (高エネ研、原研<sup>1</sup>、TNS<sup>2</sup>) ○三浦太一、松田規宏<sup>1</sup>、石浜茂夫<sup>2</sup>

【はじめに】 高エネ研と原研東海研が共同で建設中のJ-PARCでは、遮蔽設計に Moyer 法と並行してモンテカルロ計算コード (MCNPX、MARS 等) を使用している。しかしながら計算コードの精度に関しては十分検証されていない。高エネ研12GeV陽子加速器施設ニュートリノビームラインターゲットステーションにおいて放射化法により中性子束密度を測定し、モンテカルロ計算コードの精度検証を行った。

【実験及び計算】 中性子束測定場所を図1に示す。ニュートリノ発生用標的 (Al:65cm) の側壁シールドに金箔及びアルミニウム塊を設置し、約1ヶ月間標的に生成する二次中性子を照射し、 $^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$  及び  $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$  反応で生成した放射能濃度を Ge 検出器で測定した。照射中の陽子数は、 $2.7 \times 10^{12}$  陽子/秒であった。

実験解析には、モンテカルロ計算コード MCNPX を用いた。 $^{198}\text{Au}$  の放射能濃度は、MCNPX 内で中性子スペクトルと金の中性子吸収断面積 (JENDL/Dosimetry File) を掛け合わせることで、 $^{24}\text{Na}$  の放射能濃度は、計算したスペクトルと JENDL/Dosimetry File 及び ALICE 等計算値を基にした中性子反応断面積を掛け合わせることで得た。

【結果】 図1に測定した $^{198}\text{Au}$  及び $^{24}\text{Na}$  の放射能濃度 (中性子束) の分布を示す。詳細な計算は続行中であるが、粗い計算結果では、実験値より大きくなっている。

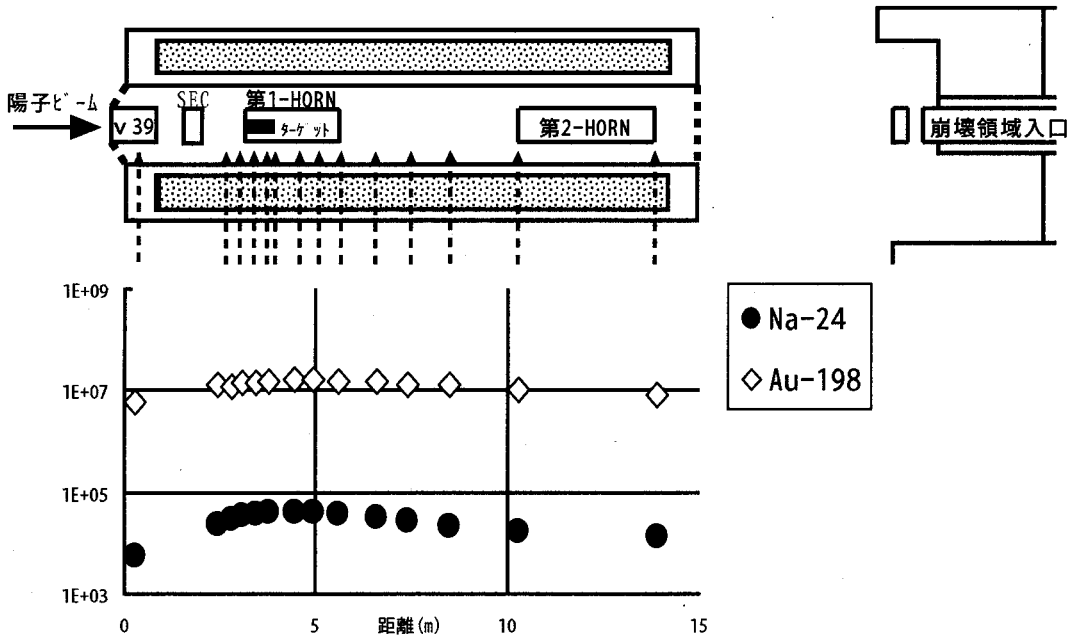


図1 実験場所平面図及び放射能濃度測定結果

Comparison of MCNPX Calculations with Measurement Results of Neutron Fluence in the Neutrino Beam Line of 12GeV Proton Synchrotron Facility at KEK  
 MIURA, T., MATSUDA, N., ISHIHAMA, S.

## フラーレン研究における原子炉照射でのいくつかの問題点

(筑波大院数理物質<sup>1</sup>, 原研先端研<sup>2</sup>, 都立大<sup>3</sup>)  
 ○末木啓介<sup>1</sup>, 遠藤祐希子<sup>1</sup>, 秋山和彦<sup>2</sup>, 中原弘道<sup>3</sup>

[はじめに]今までに金属フラーレンを原子炉で中性子照射して放射性金属フラーレンの様々な研究を行ってきた。金属フラーレンにおける内包金属が放射化される時に起こるホットアトム効果について既に報告してきた<sup>1,2</sup>。原子炉中での放射線場において熱中性子放射化にともなう金属フラーレンが受ける影響は大きく分けて2つあると考えている。1つは熱中性子を捕獲後の即発ガンマ線による核反跳が引き起こす現象であり、2つ目は中性子および $\gamma$ 線の放射線場におけるフラーレン分子自体のラジカル化などによって引き起こされる現象である。既に報告してきたホットアトム効果は元の分子のまままで生き残る割合を2つの影響を込みで観測した結果として示し、その中で中性子捕獲反応のQ値と生成核の質量数に大きな関係があることを明らかにした<sup>1</sup>。本研究では後者の影響に注目して同じ照射場で照射時間を変えることにより分子種によって違いが表れるかを、HPLCを用いて検討した。また、中性子捕獲核反応を利用した反跳法による $C_{60}$ への内包実験を行い、Ohtsukiらによって報告されている加速器を用いた場合<sup>3</sup>との比較を行った。

[実験]①主に $La@C_{82}$ と $La_2@C_{80}$ を含んでいるフラーレン試料を約10mgを原研JRR4で照射時間1, 5, 10, 30分で行った。この照射後の試料に2mlのクロロベンゼンを加えて20分間の超音波照射によって溶解した後0.2 $\mu$ mのフィルターを用いてろ過した。この試料を固定相Buckyprep、展開液クロロベンゼンを用いてHPLC展開を行いUV検出器によるフラーレン類の溶離曲線とNaI(Tl)検出器による金属フラーレンの溶離曲線を得た。 $La@C_{82}$ のフラクションについてはGe半導体検出器を用いて定量を行った。

② $C_{60}$ とセレン酸化物を混合した試料を作成し原研JRR4で1分間の照射を行った。この試料を $o$ -ジクロロベンゼンで溶解してろ過した後、固定相5PBB、展開液 $o$ -ジクロロベンゼンを用いて展開し1分毎に分画してGe半導体検出器で測定しラジオクロマトグラフを得た。

[結果]①HPLCの溶離曲線について中性子照射を行っていない試料も含めて検討した。図にUV検出器を用いた溶離曲線を示す。溶出時間が13-14分のあたりで照射時間による変動が見られる以外はほとんど変わらないことが示された。この13-14分の溶出時間で $La@C_{82}$ が溶出している。放射線測定から17-18分に $La_2@C_{80}$ が溶出しているがUVでの溶離挙動では変化が見られない。照射時間と生成放射エネルギーを検討した結果、 $La_2@C_{80}$ はこの照射時間内ではほとんど変化がないのに対して、 $La@C_{82}$ は照射時間が増えると溶出できる放射能の割合が減少することが確認された。これらの結果から、 $La@C_{82}$ は原子炉内で他の空フラーレンや $La_2@C_{80}$ よりも放射線場の影響を強く受けることが分かり、分子種による影響を考える必要が有ることが強く示唆された。

②原子炉照射内の放射線場のフラーレン類全体への影響も議論したい。

[参考文献]

- 1) K. Sueki, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 234 (1998) 95.
- 2) K. Sueki, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255 (2003) 159.
- 3) T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 073402.

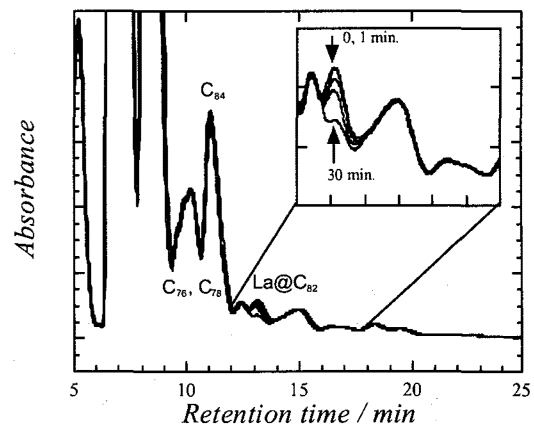


Figure HPLC elution curves of La-crude (Buckyprep column, Chlorobenzene as eluent, monitored with UV absorption at 340 nm).

親水性  $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールの合成法の検討  
(原研高崎<sup>1</sup>, 東北大院理<sup>2</sup>, 信州大教育<sup>3</sup>)

○渡辺 智<sup>1</sup>, 石岡典子<sup>1</sup>, 関根 勉<sup>2</sup>, 工藤博司<sup>2</sup>, 下村晴彦<sup>3</sup>,  
村松久和<sup>3</sup>, 久米民和<sup>1</sup>

【はじめに】我々は、同位体分離器を用いたイオン注入法による  $^{133}\text{Xe}$  内包フラーレンの製造法の開発、および、製造した  $^{133}\text{Xe}$  内包フラーレンへの OH 基の付加反応による親水性の  $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールの合成法の開発を進めてきた。 $^{133}\text{Xe}$  は最大エネルギー346 keV の  $\beta$  線を放出し、また、フラレノールは骨に集積すると報告されていることから、 $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールは骨がんの治療に応用可能と考えられる。昨年度は、 $^{133}\text{Xe}$  内包フラーレンを含んだオルト-ジクロロベンゼン溶液に水酸化テトラブチルアンモニウムと水酸化カリウム水溶液を加えて12時間反応させることにより、 $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールを合成した。しかし、回収率は2%と低い値であった。これは、12時間の合成の間に  $^{133}\text{Xe}$  がフラーレンのかごから抜け出してしまうことが原因であった。今回は、この反応時間を短くすることにより、 $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールの回収率の向上に成功したので、この合成法の詳細について報告する。

【実験方法】 $^{133}\text{Xe}$  内包フラーレンは、蒸着法で作製したフラーレンターゲット ( $\text{C}_{60}$  または  $\text{C}_{70}$ ) に  $^{133}\text{Xe}$  をイオン注入して製造した。製造した  $^{133}\text{Xe}$  内包フラーレン (空のフラーレンを含む) のオルト-ジクロロベンゼン溶液に、触媒としての水酸化テトラブチルアンモニウムと OH 基の元となる水酸化カリウム水溶液とを加えて1分間振とうした。このとき、オルト-ジクロロベンゼン相がフラーレンの紫色 ( $\text{C}_{60}$ ) または赤紫色 ( $\text{C}_{70}$ ) から褐色に変化したことから、 $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノール (フラレノールを含む) が生成したと考えられる。このオルト-ジクロロベンゼン相を取り出し、純水を加えて再び1分間振とうし、純水相に  $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノール (フラレノールを含む) と考えられる褐色の化合物を抽出し、この純水相を最終溶液とした。最終溶液の UV スペクトルを紫外可視分光光度計で測定し、フラレノールの生成を調べた。また、最終溶液中の  $^{133}\text{Xe}$  の放射能を Ge 検出器で測定し、 $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールの回収率を求めた。

【結果と考察】フラレノールの生成確認のため、紫外可視分光光度計で最終溶液の UV スペクトルを測定した結果、標準物質 ( $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ ,  $x=22-26$ , MTR Inc.) の UV スペクトルとほぼ等しいことから、フラレノールの生成が確認された。このことから、フラレノール同様、最終溶液中に  $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールも生成したと結論付けた。また、 $^{133}\text{Xe}$  の放射能測定の結果、最終溶液中の  $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールの放射エネルギーは、合成の出発物質である  $^{133}\text{Xe}$  内包フラーレンの放射エネルギーの約 40% ( $\text{C}_{60}$ ) および 23% ( $\text{C}_{70}$ ) であった。どちらも昨年度報告した方法に比べると、10倍以上回収率が向上した。

医学への応用として、合成した  $^{133}\text{Xe}$  内包フラレノールの 0.9%NaCl 水溶液中での安定性を調べた。5日間経過しても安定であることを確認し、医学利用に供することが可能であることを示した。

Development of a synthetic method of hydrophilic endohedral  $^{133}\text{Xe}$ -fullerenol.

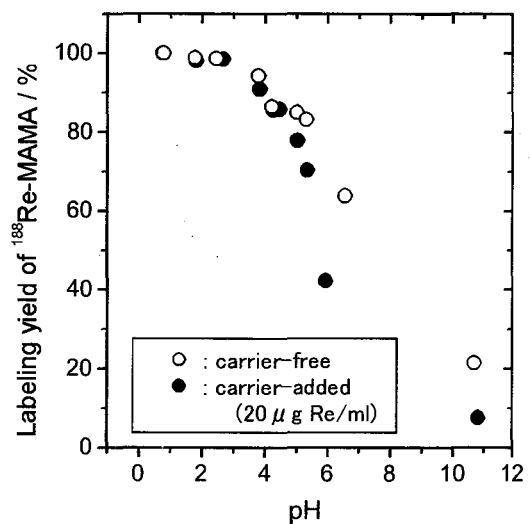
Watanabe, S., Ishioka, N. S., Sekine, T., Kudo, H., Shimomura, H., Muramatsu, H., Kume, T.

無担体<sup>188</sup>Reを用いたN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>型四座配位子 (MAMA) の標識(原研<sup>1</sup>, 京都大院薬<sup>2</sup>, 金沢大<sup>3</sup>, 九州大院薬<sup>4</sup>)橋本和幸<sup>1</sup>, 松岡弘充<sup>1</sup>, 小川数馬<sup>2,3</sup>, 向高弘<sup>2,4</sup>, 佐治英郎<sup>2</sup>

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) をがんへ集積する性質を有する生理活性物質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。N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>型四座配位子であるモノアミン-モノアミドジチオール (MAMA) 配位子は、生理活性物質のRI標識に有用な二官能性配位子のひとつである。本研究では、がん治療に有効な核的特性を有する<sup>188</sup>ReによるMAMA標識について、レニウムの還元剤として塩化スズ、中間体を生成させる配位子としてクエン酸を用いた合成法による標識条件を詳細に検討した。さらに、得られた<sup>188</sup>Re-MAMA錯体の溶液内安定性について、pH及び担体の有無の影響などを調べた。

<sup>188</sup>Re (半減期: 17.0 時間) は、原研JMTR (照射時間: 26-52 日) を用いて製造した<sup>188</sup>W (半減期: 69.4 日) をアルミナカラムに吸着させた<sup>188</sup>W/<sup>188</sup>Reジェネレータから生理食塩水によるミルクングによって得た (2×10<sup>5</sup>~3×10<sup>6</sup> Bq/ml)。<sup>188</sup>Re溶液には、必要に応じてNH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>を担体として添加した (標識時のRe濃度: 20 μg Re/ml)。標識は、MAMAのトリフェニルメチル誘導体 (Tr-MAMA) のTr基をトリフルオロ酢酸 (TFA) とトリエチルシランによって脱保護後、pH調整用溶液 (HCl, NaOH, 酢酸ナトリウム溶液)、塩化スズ溶液、クエン酸溶液及び<sup>188</sup>Re溶液を加えて沸騰水中で1時間反応させた。標識率は、HPLC (カラム: Hypersil C<sub>18</sub>, 溶離液: 0.1%TFA含有H<sub>2</sub>O / 0.1%TFA含有アセトリル [グラジエント: 0 min, 95 / 5 → 30 min, 0 / 100]) による分析から求めた。

pH、塩化スズ濃度、MAMA濃度及び担体の添加などの反応条件を変化させて、<sup>188</sup>Re-MAMAの標識率変化を調べた。一例として、標識率のpH依存性を図1に示す。標識率のpH依存性及び塩化スズ濃度依存性について調べた結果、無担体の場合及び担体を含む場合共に、pHが3以下、塩化スズ濃度が0.225 - 2.25 mg/mlの条件で、98%以上の高い標識率が得られた。MAMA濃度依存性の結果から、MAMAとレニウムが等モルの条件でも定量的に<sup>188</sup>Re-MAMAが生成しており、MAMAのレニウムに対する錯形成能が非常に強いことを示している。以上の結果から、最適条件下では、無担体の場合及び担体を含む場合共に<sup>188</sup>Re-MAMAの生成は、ほぼ定量的 (収率98%以上) であることが明らかになった。さらに、得られた<sup>188</sup>Re-MAMAの溶液内安定性について調べたところ、pHが6-7の領域では、担体の有無にかかわらず非常に安定であることが認められた。以上、<sup>188</sup>Re-MAMAは、低濃度のMAMAを用いて高収率で合成でき、さらに高い安定性を示すことから、MAMAがレニウムに関しても二官能性配位子として優れた性質を持つことが確認された。

図1 <sup>188</sup>Re-MAMA標識率のpH依存性

Labeling of the tetradentate N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ligand (MAMA) with carrier-free <sup>188</sup>Re.  
HASHIMOTO, K., MATSUOKA, H., OGAWA, K., MUKAI, T., SAJI, H.

マイクロエマルションを用いて作製した

白金触媒による水素・重水素交換反応

(名大院工) ○佐久間紀次, 杉村絵里菜, 澤田佳代, 榎田洋一,

山本一良

1. 緒言 マイクロエマルションを用いることで図 1 に示すように界面活性剤に囲まれた微小な液滴を油相中に分散させることができる。この液滴中で金属イオンを還元させることでナノ粒子が得られる。本研究ではマイクロエマルションを用いて白金ナノ粒子を珪藻土に担持した触媒を作製し、水素-重水素交換反応での触媒としての有効性について検討した。

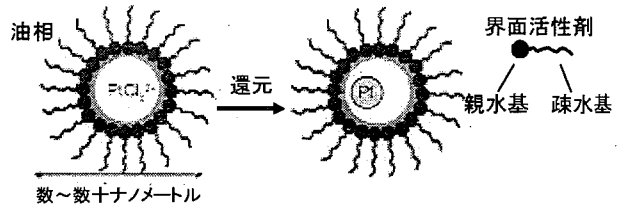


図 1 マイクロエマルションを反応場とする白金ナノ粒子の生成

2. 実験手法の概要 バイアル瓶 2 つにそれぞれ 5.0 cm<sup>3</sup> のシクロヘキサンに非イオン性界面活性剤 tetraethylene glycol monododecyl ether (Brij 30) を 0.59 g 溶解させた。そこに 0.08 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 水溶液と 0.80 mol dm<sup>-3</sup> N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 水溶液をそれぞれ 0.12 cm<sup>3</sup> 分散させて 2 種類のマイクロエマルションを形成させた。2 種類のマイクロエマルションを混合し 10 分間攪拌して白金ナノ粒子を作製し、0.25 g の珪藻土を加えた。さらにテトラヒドロフランを 30 cm<sup>3</sup> 加えてマイクロエマルションを解乳し、白金ナノ粒子を珪藻土に担持させた。遠心分離により珪藻土を回収した後、界面活性剤を熱分解により除去するために空気雰囲気下で 550 °C で 1 時間焼成した。図 2 に水素・重水素交換反応の実験装置概略図を示す。導入部をロータリーポンプで 2 Pa に減圧しておき、作製した触媒 0.25 g に組成比が H<sub>2</sub>:D<sub>2</sub>=2:1 の H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> ガスを通して HD/D<sub>2</sub> 存在比を四重極型質量分析計(ANELVA, M-400QA-M)で測定した。また比較試料として市販されている触媒である Kogel 触媒(昭和エンジニアリング社製)を用いた。反応率は以下のように定義する。

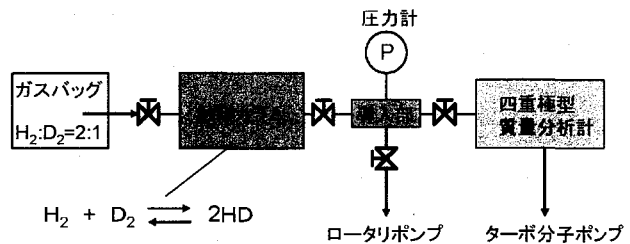


図 2 水素・重水素交換反応の実験装置

$$\text{反応率(\%)} = \frac{\delta - \delta_f}{\delta_{th}} \times 100$$

$\delta$  : 測定した HD/D<sub>2</sub> 存在比  
 $\delta_f$  : 触媒を通さないときの HD/D<sub>2</sub> 存在比  
 $\delta_{th}$  : 平衡に達したときの HD/D<sub>2</sub> 存在比=4

3. 実験結果・考察 HD/D<sub>2</sub> 存在比を測定した結果を表 1 に示す。触媒を通さないときの HD/D<sub>2</sub> 存在比は 0.022 であり、本研究で作製した触媒を通した後の HD/D<sub>2</sub> 存在比は 0.31 となり、触媒を通さないときと比べ 14 倍程度増加した。したがってマイクロエマルションを用いて作製した白金微粒子が触媒性能を有することがわかった。図 3 に作製した触媒の SEM-EDS 分析の結果を示す。図 3(c)において白く輝度の高い部分が存在しているのがわかる。これは白金の存在を意味しており、SEM 写真(a)と比較すると 400 nm~800 nm の白金粒子が生成したと考えられる。表 1 に白金 1 mg 当たりの反応率も併記したが、作製した触媒は Kogel 触媒に比べ 10 分の 1 程度の触媒性能にとどまった。マイクロエマルション中で生成した白金ナノ粒子が担持・焼成過程において凝集し、粒径が大きくなったことで触媒性能が低下したと考えられる。

表 1 作製した触媒と Kogel 触媒の触媒性能

	HD/D <sub>2</sub> 存在比 [-]	反応率	白金 1mg 当たりの反応率
触媒なし	0.022±0.001	-	-
作製した触媒	0.31±0.01	7%	3.9 %/mg
Kogel触媒	1.8±0.01	45%	38 %/mg

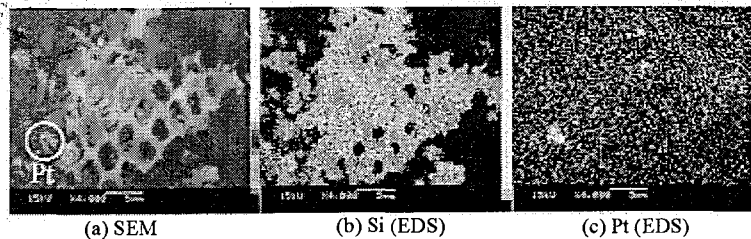


図 3 触媒の SEM 写真および EDS による元素分析

Preparation of platinum catalysts in microemulsions for the H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> isotope exchange reaction  
 Sakuma, N., Sugimura, E., Sawada, K., Enokida, Y., Yamamoto, I.

Mo 吸着剤 PZC を用いた  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  ジェネレーター

(原研) 松岡弘充、橋本和幸

(化研) 菱沼行男、石川幸治、照沼仁、蓼沼克嘉 (TNS) 内田昇二

## 【はじめに】

$^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  ジェネレーターの吸着剤として、従来のアルミナに比べ Mo, W に対して吸着能力の高い (n,  $\gamma$ )  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  ジェネレーター用吸着剤 PZC (ジルコニウム系無機高分子) の適用性を検討した。PZC カラムからの娘核種  $^{188}\text{Re}$  の溶離安定性、親核種  $^{188}\text{W}$  の脱離の確認を行い、溶離した  $^{188}\text{Re}$  を用いて HEDP (Hydroxyethylidene Diphosphonic Acid) と MAG3 (Mercaptoacetyltriglycine) への標識を試み、アルミナカラムの場合との比較を行った。

## 【実験】

$^{188}\text{W}$  ( $T_{1/2}=69.4$  day) は、濃縮安定同位体  $^{186}\text{WO}_3$  (99.79 %) をターゲットとした  $^{186}\text{W}$  (n,  $\gamma$ )  $^{187}\text{W}$  (n,  $\gamma$ )  $^{188}\text{W}$  の二重中性子捕獲反応によって生成した。これを  $\text{Na}_2^{188}\text{WO}_4$  溶液 (1.3~5 MBq) とし PZC と 90°C、3 時間の吸着反応後、反応により生じた微粉末化した PZC を除いた後、ガラスカラムへ充填し生理食塩水で洗浄してジェネレーターとした。放射平衡に達した後、20 ml の生理食塩水によるミルクングを約 150 日間に 5 回に行い  $^{188}\text{Re}$  の溶離安定性を調べた。 $^{188}\text{W}$  の PZC カラムからの脱離の確認は、溶離液 20 ml を試料として  $^{188}\text{Re}$  の半減期 ( $T_{1/2}=17.0$  hr,  $E_\gamma=155$  keV) を、HPGe 検出器で測定する方法で行った。

HEDP と MAG3 への標識では、アルミナカラムと PZC カラムから溶離した  $^{188}\text{Re}$  を用いて、それぞれ同じ方法で合成し、HEDP は薄層クロマトグラフィー (TLC) とペーパークロマトグラフィー (PC) で、MAG3 は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析した。

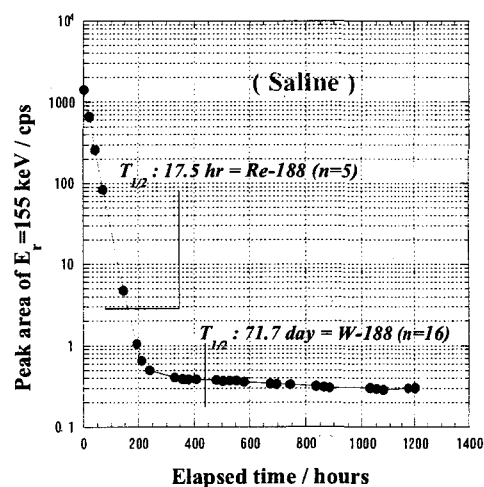
## 【結果と考察】

$^{188}\text{W}$  の PZC への吸着率は 70 % 以上であった。 $^{188}\text{Re}$  の長期間にわたる溶離収率は、時間の経過と共に減少傾向にあるが 60 % 以上であり、全ての溶離において初めの 4~5 ml 中に 90 % 以上の  $^{188}\text{Re}$  が確認できた。

親核種  $^{188}\text{W}$  の PZC カラムからの脱離では、右図における  $^{188}\text{W}$  の崩壊に由来するデータを時間軸ゼロに内挿して放射能を求め、 $^{188}\text{Re}$  の放射能に対して脱離率は 0.03 % であった。

PZC カラムから溶離した  $^{188}\text{Re}$  を用いた HEDP, MAG3 の標識では、共に 90 % 以上の標識率で得られ、従来から利用されているアルミナカラムの場合と大きな差はなかった。以上の結果から PZC の  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  ジェネレーター用吸着剤としての可能性が示唆された。

今後の課題として、カラム調製時の PZC の微粉末化を抑えた物理的強度の高い PZC の合成法の検討、 $^{188}\text{W}$  の脱離率 0.03 % の低減化対策、また、実規模を想定した 1 カラム当りの  $^{188}\text{Re}$  の放射エネルギーを高くした場合 (~200 MBq) の検討が必要と考える。

Decay of  $^{188}\text{Re}$  in the eluentApplication of PZC to  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generator

MATSUOKA, H.,

HASHIMOTO, K.,

HISHINUMA, Y.,

ISHIKAWA, K.,

TERUNUMA, H.,

TATENUMA, K.,

UCHIDA, S.

## 液体キャッチャー法による新規マルチトレーサー製造とその化学効果

(阪大院理<sup>1</sup> 金大院自然<sup>2</sup> 原子力安全技術センター<sup>3</sup>)○八津川誠<sup>1</sup>、笠松良崇<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>2</sup>、木下哲一<sup>2</sup>、橋本知典<sup>2</sup>、  
新井理太<sup>2</sup>、二宮和彦<sup>1</sup>、横山明彦<sup>2</sup>、佐藤渉<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、柴田貞夫<sup>3</sup>、  
篠原厚<sup>1</sup>

## 【はじめに】

我々はこれまで、現在用いられているマルチトレーサー溶液の製造法に取って代わる、液体キャッチャーを用いたシステムを開発し、そのテストを行ってきた。このシステムは、高エネルギー重イオンビームによる核反応の際の運動量移行により、ターゲット箔から飛び出してくる反跳原子を、液体キャッチャーに直接取り込み、その溶液を直接マルチトレーサー溶液として取り出す仕組みになっている(図1)。今回は、捕集率の溶液の酸性度に対する依存性についての報告を行う。

## 【実験】

本実験の照射は放射線医学総合研究所の重粒子線ガン治療装置(HIMAC)を利用して行った。照射条件及び手順は昨年の報告[1]と同様である。昨年度は酸性側でしか実験を行わなかったため、今回は液体キャッチャーに硝酸とアンモニアでpHを調整した溶液(pH3.13, pH5.05, pH5.98, pH9.86)を用いて実験を行った。

## 【結果及び考察】

図2には、今回の照射実験によって得られた、各元素に対する捕集率を示している。ここで、捕集率とは全反跳原子に対する溶液中に捕集された量として定義している。この図を見ると、各元素や溶液の液性による違いは見られるものの、このシステムの液体キャッチャーを用いた搬送効率はほぼ100%であることが分かる。また、昨年と同様に主に金属元素の領域で溶液の酸性度による捕集率の違いがはっきりと見られた。この結果を説明するために、各金属元素の水酸化物の各溶液に対する溶解度に対してその捕集率をプロットすると、溶解度が上昇するにつれて捕集率も上昇する傾向が見られた。

## 参考文献

[1]八津川他、第47回放射化学討論会 1P13 (2003)

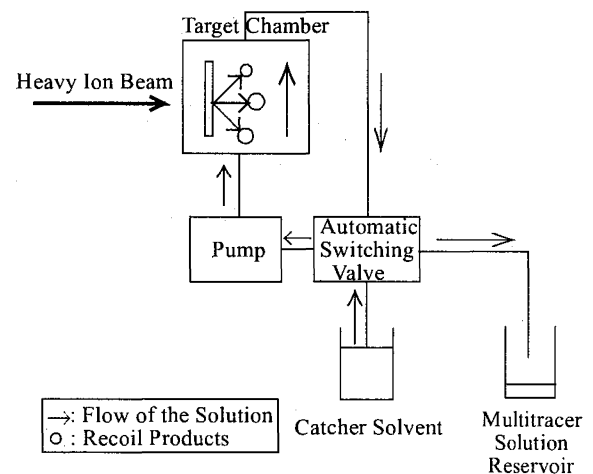


図1：液体循環型ターゲットシステム

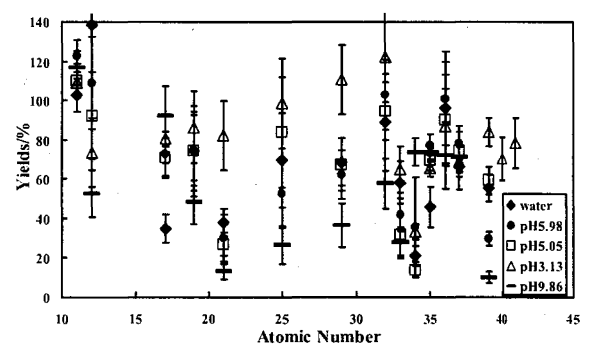


図2：各溶液に対する元素の捕集率のグラフ。複数の核種が確認された元素に関しては、全てを足し合わせて計算している。

## A new method of producing multitracer by using a liquid catcher and the chemical effect of the catcher yields

Yatsukawa, M., Kasamatsu, Y., Kikunaga, H., Kinoshita, N., Hashimoto, T., Arai, M., Ninomiya, K., Yokoyama, A., Sato, W., Takahashi, N., Shibata, S., Shinohara, A.



## 固体高分子電解質膜を用いた電気分解における 水素同位体分離効果

(名大医<sup>\*1</sup>、核融合研<sup>\*2</sup>、若狭エネ研<sup>\*3</sup>、理論放射線研<sup>\*4</sup>)

○緒方良至<sup>\*1</sup>、佐久間洋一<sup>\*2</sup>、大谷暢夫<sup>\*3</sup> 小高正敬<sup>\*4</sup>

[緒言] 電気分解による水素同位体(軽水素(H)、重水素(D)、トリチウム(T))の分離効果は、1940年頃から研究されているが、その機序は十分に解明されているとは言い難い。本研究では、電解における水素同位体効果が水と電極上に形成される二原子水素化物間の同位体効果に基づくと考え、その反応の平衡定数を基に分離係数を計算し、実測値と比較した。

[理論] 化学種 A と B の間の同位体交換反応 ( $A_1 + B_2 = A_2 + B_1$ ;  $A_1, B_1$ :軽い同位体を含む化学種、 $A_2, B_2$ :重い同位体を含む化学種)における平衡定数  $K$  は、化学種(A、B)の換算分配係数比  $\{(s_2/s_1)f_A, (s_2/s_1)f_B\}$  の比として求めることができる(式(1))。換算分配係数比は、各化学種の基準振動数( $\nu_{i,j}$ )を用いて式(2)で計算した。

$$K = (s_2/s_1)f_A / (s_2/s_1)f_B \quad \dots\dots (1) \quad (s_2 / s_1)f = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{u_{2,i}}{u_{1,i}} \frac{e^{-\frac{u_{2,i}}{2}}}{e^{-\frac{u_{1,i}}{2}}} \left( \frac{1-e^{-u_{1,i}}}{1-e^{-u_{2,i}}} \right) \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 $u_{1,i} = h\nu_{1,i} / kT$ 、 $u_{2,i} = h\nu_{2,i} / kT$ 、 $k$ : Boltzmann constant、 $h$ : Plank constant、 $T$ : 絶対温度(K)、添字 1 および 2 はそれぞれ軽い同位体、重い同位体を、 $N$  は化学種を構成する原子数を示す<sup>1)</sup>。水の電解においては、一時的に陰極上に二原子水素化物( $FeH$  など、以下  $MH$ ) が形成され、この  $MH$  が周囲の水と反応して  $H_2$  が生成される。水と二原子水素化物の間の反応、即ち、 $H-T$  交換反応( $H_2O + MT = HTO + MH$ )の平衡定数  $K_{ht}(M)$  および  $D-T$  交換反応( $D_2O + MT = DTO + MH$ )の平衡定数  $K_{dt}(M)$  を式(1)、(2)を用いて求めた。これらの平衡定数を用いて同位体に関する二相分配理論<sup>2)</sup>に基づいて、各陰極材料に対する水素同位体分離係数を計算した。

[実験] 固体高分子電解質膜を用いた電解装置で、 $T$  濃度約  $70 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  の軽水および約  $10 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  の重水を電解した。発生した水素および酸素ガスを  $Pd$  触媒で再結合し、水として捕集した。被電解水中の  $T$  濃度を再結合水中の  $T$  濃度で除することにより  $H/T$  および  $D/T$  分離係数を求めた<sup>3)</sup>。陰極には、多孔質ステンレス(SUS316)、多孔質ニッケルおよび炭素繊維を用いた。Table に温度  $20^\circ\text{C}$  における分離係数の実験および計算結果を示す。

Table Hydrogen Isotope Separation Factors at  $20^\circ\text{C}$

Cathode	Experimental		Theoretical	
	H/T	D/T	H/T	D/T
SUS316	12	2.0	11.9	2.09
Ni	12	2.0	10.0	1.99
C	14	2.5	4.7	1.59

[結果] 換算分配係数比および同位体に関する二相分配理論に基づいた分離係数の計算は、単純なモデルで計算したにも関わらず、SUS および Ni 陰極の場合、計算値は温度特性も含めて実験値と良く一致した。一方、炭素陰極の場合、実験値は計算値より高かった。

1) Kotaka et al. Bull. Research Lab. for Nucl. Reactors, 2, p13 (1977)  
 2) Kakihana et al. J. Nucl. Sci. and Tech., 5, p93 (1968)  
 3) Ogata et al., Proc. 3rd Workshop on Environmental Radioactivity, p115 (2002)

Hydrogen isotopes separation effect by electrolysis using solid polymer electrolyte.  
 Ogata, Y., Sakuma, Y., Ohtani, N., Kotaka, M.

超臨界二酸化炭素および亜酸化窒素中における陽電子消滅過程

(東北大・理<sup>1</sup>、高エネ研<sup>2</sup>) 船越一志<sup>1</sup>、木野康志<sup>1</sup>、○関根 勉<sup>1</sup>、  
工藤博司<sup>1</sup>、鈴木健訓<sup>2</sup>、伊藤泰男<sup>2</sup>

物質中における陽電子消滅過程を系統的に理解するために、気体から超臨界流体を経て液体状態に至る幅広い範囲にわたり連続的に陽電子寿命を測定した。今回、測定対象とした二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)は、ともに等電子数の直線三原子分子であり、臨界条件も似通っている (CO<sub>2</sub>:T<sub>c</sub> = 304.1 K, P<sub>c</sub> = 7.38 MPa, ρ<sub>c</sub> = 6.4 nm<sup>-3</sup>, N<sub>2</sub>O:T<sub>c</sub> = 309.6 K, P<sub>c</sub> = 7.24 MPa, ρ<sub>c</sub> = 6.2 nm<sup>-3</sup>)。ステンレス製高圧セル中に陽電子線源(<sup>22</sup>Na)を設置し、セル内の圧力 (6-30 MPa) および温度 (15-60℃) を制御しながら、気相から液相まで連続的に陽電子寿命を測定した。BaF<sub>2</sub> シンチレーション検出器を用い、同時計数法 (時間分解能 FWHM = 0.25 ns) により得られた寿命スペクトルを POSITRONFIT により解析し 4 つの寿命成分を得た。

図 1, 2 に N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 中で得られた陽電子寿命をそれぞれの密度に対してプロットした。解析の結果、パラポジトロニウム成分 (τ<sub>1</sub>)、自由陽電子消滅成分 (τ<sub>2</sub>)、オルトポジトロニウムのピックオフ消滅成分 (τ<sub>3</sub>, τ<sub>4</sub>) の寿命が得られた。N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 中における寿命の密度変化は概して似通っていた。図 2 の CO<sub>2</sub> の場合を例にとると、τ<sub>2</sub> と τ<sub>4</sub> は約 2 nm<sup>-3</sup> までの密度増加とともに急激に小さくなる。これは気相中において消滅相手となる分子の数が増加し、衝突頻度が増すことによる。さらに密度が増加すると、N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> のいずれにおいても τ<sub>2</sub> はほぼ一定 (1 ns 程度) となったが、τ<sub>4</sub> は密度増加に対して減少する様子が見られ、超臨界流体から液体へとなめらかに変化することがわかった。

N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> における大きな違いは、第 3 の成分 (τ<sub>3</sub>) が N<sub>2</sub>O 中において見いだされたことである。この第 3 成分は臨界密度よりもやや小さな密度 (4.5 nm<sup>-3</sup>) から出現し、密度増加とともにその強度を増したが、CO<sub>2</sub> 中では観測されなかった。τ<sub>3</sub> はナノ秒オーダーの長い寿命を示すことからオルトポジトロニウムのピックオフ消滅であると推定されるが、τ<sub>4</sub> の寿命を持つオルトポジトロニウムとは明瞭に区別される。すなわち、4.5 nm<sup>-3</sup> 以上の高密度領域においては、オルトポジトロニウムの消滅に関わる 2 種類の環境が N<sub>2</sub>O 中において存在することを示唆している。

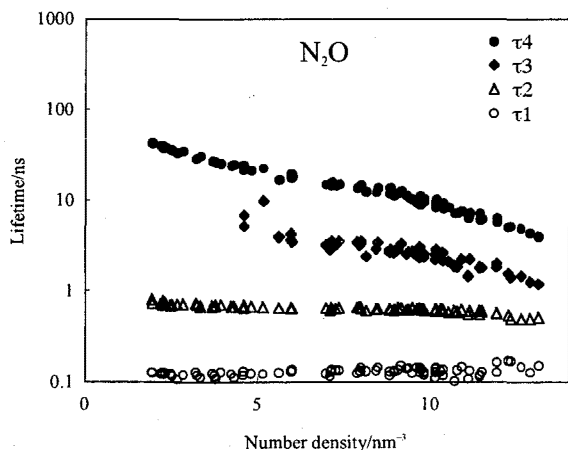


図 1. N<sub>2</sub>O 中における陽電子寿命の密度依存性。

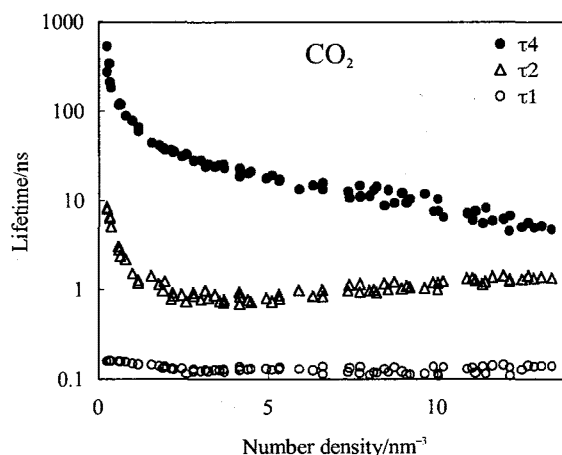


図 2. CO<sub>2</sub> 中における陽電子寿命の密度依存性。

Positron annihilation processes in supercritical fluids of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O

FUNAKOSHI, K., KINO, Y., SEKINE, T., KUDO, H., SUZUKI, T., ITO, Y.

## ノーベリウム水和イオンの電子状態

(原研<sup>1</sup>, Kassel University<sup>2</sup>)○平田勝<sup>1</sup>、永目諭一郎<sup>1</sup>、J.Anton<sup>2</sup>、B.Fricke<sup>2</sup>

日本原子力研究所における超重元素化学研究は、タンデム加速器を用いた超重元素の合成とその迅速化学分離による溶液化学的研究を中心として進めている。我々は、この単一原子レベルでの溶液化学挙動を理解するために相対論密度汎関数法を利用している。最近開発されたスピンを考慮した相対論密度汎関数法は、系の全エネルギーを高精度で解析することができるために、上述の溶液化学反応を理解する上で有用である。今回の発表では、2価のノーベリウム(No)イオンを取り上げ、そのイオン半径と水和エネルギーを求めた結果について報告する。計算手法の詳細はJ.Anton *et al.*, PRA 69 (2004) 012505.に掲載されている。計算対象としたモデルクラスターは、2価の金属イオンの周りに6個の水分子をOh対称に配位させ、中心金属と水分子の酸素原子間の距離を変化させながら全エネルギー計算を行った。

102番目の元素であるNoは2価が最安定(基底状態での電子配置は[Rn]5f<sup>14</sup>7s<sup>2</sup>)であり、3価が最安定である他の重アクチノイド元素とその化学的挙動が異なることが知られている。このため、s<sup>2</sup>配置をとるIIA属金属(Mg,Ca,SrおよびBa)の6配位の水和イオンについて、金属-水分子間距離を変化させながら全エネルギー計算を行い、得られた最安定原子間距離が実験的に得られている6配位イオン半径と良好な相関関係があることを確認した。その結果をもとに、No<sup>2+</sup>の6配位水和イオンの電子状態計算を行った。これまでに報告されているイオン交換実験によって推定されているイオン半径はCa<sup>2+</sup>に類似していると言われていた一方で、溶媒抽出挙動から予測している化学的性質はSr<sup>2+</sup>に近いことが指摘されている。我々の精密な電子状態計算の結果から、No<sup>2+</sup>のポテンシャルエネルギープロファイルはCa<sup>2+</sup>に類似しており、Sr<sup>2+</sup>と異なる結果が得られた。すなわち、本法によって予測されるNo<sup>2+</sup>のイオン半径はCa<sup>2+</sup>に極めて近く、イオン交換による実験結果をサポートする結果となった。

Electronic structure of hydrated No ion.

HIRATA, M., NAGAME, Y., ANTON, J., FRICKE, B.,

### 三価 4f および 5f-ブロック元素イオンと チオシアン酸イオンとの相互作用

(静岡大理・放射研、東北大・金研\*)

○森友隆、菅沼英夫、矢永誠人、佐藤伊佐務\*

はじめに 核燃料廃棄物の中に多量に存在する三価ランタノイド(Ln)から長半減期アクチノイド(An)の分離には社会的要請がある。この両グループの化学的挙動に差が生じる化学的環境を探することは重要で興味深い事である。

今までに、有阪らは高濃度塩化物水溶液系での Eu(III)と Cm(III)の陰イオン交換樹脂への分配挙動に差を見つめることができた。これを水/メタノール混合溶媒溶液にすると、同じ分配挙動の差を得るのにメタノールモル分率の高まりにつれて塩化物濃度を下げられることも明らかにした。

今回は、両グループの化学的挙動の差異をより顕著なものとするために、チオシアン酸イオンを用いてその錯体の生成定数を比較することを目的として研究を行なった。

更に、口紙電気泳動法を用いて両グループの分離を試みた。

**実験 1** Eu(III)とAm(III)について、ビス-2-エチルヘキシルリン酸水素塩(HDEHP)を抽出剤とした溶媒抽出法により、それぞれのチオシアナト錯体の生成定数を 298 Kで求めた。生成定数の算出には式(1)を用いた。

$$D_0/D - 1 = \beta_1[\text{SCN}^-] + \beta_2[\text{SCN}^-]^2 + \dots \quad (1)$$

ここで、 $D$  : Eu(III)と Am(III)の分配比、

$D_0$  : 溶液中にチオシアン酸イオンが含まれて

いない時の Eu(III)と Am(III)の分配比、

$\beta_1, \beta_2, \dots$  : チオシアナト錯体の全生成定数。

溶液には水溶液と水/メタノール混合溶媒溶液を用いた。また塩化物イオンを加え、溶媒の活量変化に伴う生成定数の変動の様子も調べた。

**結果と考察 1** 1.0 Mの水溶液系に塩化物イオン 5.0 Mを加えた系では、Eu(III)と Am(III)の ( $D_0/D - 1$ )の値はともに上昇したが両元素の間に差を見つめることはできなかった。

そこで、水/メタノール混合溶媒溶液系でメタノール濃度を高めていくと、Eu(III)および Am(III)の錯体の生成定数は共に上昇したが、Am(III)の方にその傾向がより強く現れた。特に  $X_{\text{MeOH}} = 0.40$  の時は両元素の間に比較的大きな差を見つめることができた(図 1)。

**実験 2** Eu(III)とAm(III)について、チオシアン酸イオンを含む溶液系で口紙電気泳動法によりそれぞれの移動速度を求めた。

**結果と考察 2** イオン強度 1.1 Mの水溶液系でチオシアン酸イオンの濃度を高めていくと、Eu(III)および Am(III)の移動速度はともに減少した。これによって、口紙上で Eu(III)と Am(III)にチオシアン酸イオンとの相互作用があることが明らかになった(図 2)。

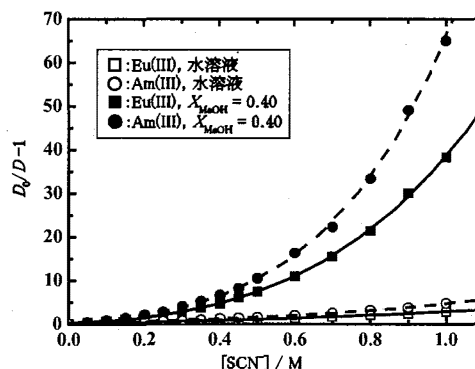


図1 1.0 M(H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>)混合溶媒(メタノール/水)溶液系でのEu(III), Am(III)の( $D_0/D - 1$ )

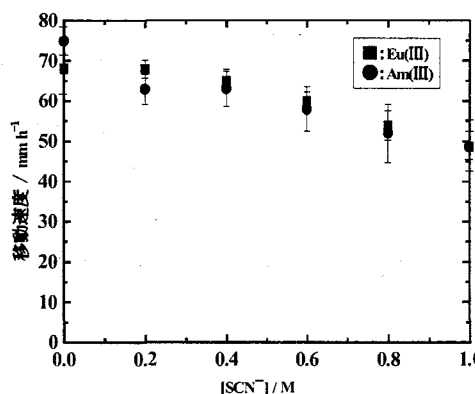


図2 1.1 M(H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>)水溶液系でのEu(III)とAm(III)の移動速度の変化

**The interaction between trivalent 4f and 5f-block elements and thiocyanate ion**  
MORI, T., SUGANUMA, H., YANAGA, M., SATOH, I.

チアカリックス[4]アレーンとその酸化物による  
f-ブロック元素イオンの溶媒抽出 (その2)

(静岡大放射研、静岡大理<sup>1</sup>、東北大金研<sup>2</sup>)

○松山和正、矢永誠人、入川肇<sup>1</sup>、佐藤伊佐務<sup>2</sup>、菅沼英夫

【緒言】原子炉から生じる核燃料廃棄物中には、短半減期のランタノイドと長半減期のアクチノイドが含まれており、これらの化学的な分離技術の確立が望まれている。しかし、これらの元素の中で三価のイオンが溶液中で最も安定なものは、その化学的挙動が似ており、両者の間でその差異を見つけることが困難な状況にある。

そこで、チアカリックス[4]アレーンとその酸化物が持つ金属イオンの硬さと柔らかさに対する選択的な錯形成能に着目した。それらを合成し、ランタノイドである硬い Eu(III)とアクチノイドである幾分柔らかさがある Am(III)を用いて、それぞれの錯形成能を溶媒抽出法で比較した。

【実験】壹岐らの方法<sup>1,2)</sup>により *p*-*tert*-ブチルフェノールと *p*-*tert*-オクチルフェノールからチアカリックス[4]アレーン(1, 4)を合成し、それぞれの酸化物体であるスルフィニル体(2, 5)とスルホニル体(3, 6)を合成し、これらを抽出剤として用いた(図1)。

溶媒抽出の方法としては、緩衝溶液でpHを調整し、トレーサ量の<sup>152,154</sup>Eu(III)もしくは<sup>241</sup>Am(III)が含まれた水溶液に抽出剤濃度を一定(5.0×10<sup>-4</sup> M)としたクロロホルム溶液を加え、十分振とうした後、NaI(Tl)測定器で水相と有機相の放射能を測定し、分配比を求めた。

【結果・考察】Eu(III)と Am(III)の抽出挙動は、pH6.1 付近で両元素ともスルフィニル体、スルホニル体の順で抽出され、チア体ではほとんど抽出されなかった。これは金属イオンと抽出剤との錯形成において、配位している架橋基の原子の違いによると考えられる。

また、抽出剤3と5に対して水相に対してイオンとして過塩素酸ナトリウムを加えたところ、抽出剤3では過塩素酸ナトリウムの濃度が増加するにつれ、分配比が増加し、さらに両元素間の差を幾分顕著にすることができた(図2)。

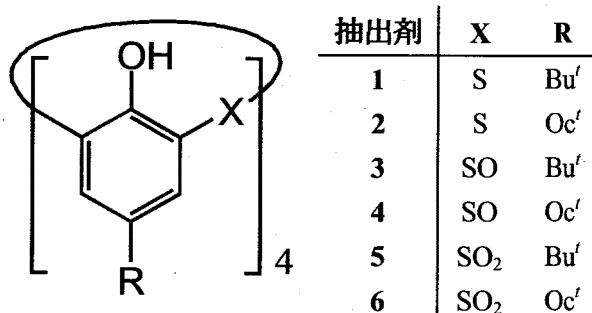


図1. 抽出剤：カリックス[4]アレーンの構造  
Bu<sup>t</sup>= -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Oc<sup>t</sup>= -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

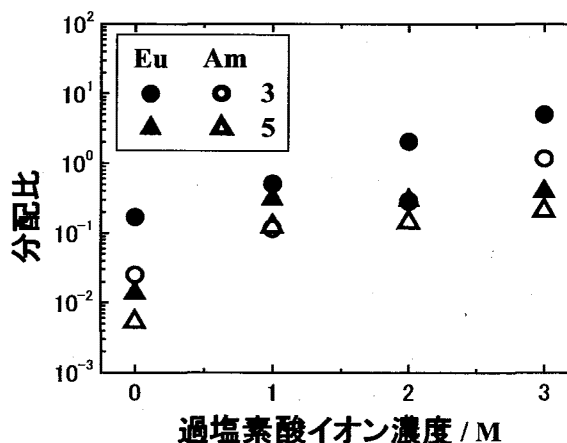


図2. 過塩素酸イオン存在下での抽出挙動(pH 5.3)

参考文献

- 1) N. Iki et. al., *Tetrahedron*, **56**, 1437-1443(2000).
- 2) N. Morohashi et. al., *Tetrahedron*, **57**, 5557-5563(2001).

Solvent extraction of f-block ions with thiacalix[4]arenes and their oxides (2)

MATSUYAMA, K., YANAGA, M., IRIKAWA, H., SATOH, I., SUGANUMA, H.

## キトサン誘導体による3価ランタノイドとアクチノイドイオンの分離

(静岡大理放射研<sup>1</sup>, 静岡大理<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>) ○宮下直<sup>1</sup>, 入川肇<sup>2</sup>, 佐藤伊佐務<sup>3</sup>, 矢永誠<sup>1</sup>, 菅沼英夫<sup>1</sup>

## 【緒言】

現在、使用済み核燃料からウラン、プルトニウムが回収された後、残りは高レベル放射性廃棄物として処理される。この高レベル廃棄物中には大量に存在し半減期が長くても十数年と比較的短い4fブロック元素のLn、放射能性の毒性の高い放射体で半減期が数千年を持つものもある5fブロック元素であるAnが存在している。LnからAnを分離し、長寿命なアクチノイドを核反応により短寿命核種へ変換することで高レベル放射性廃棄物の保管期間短縮化を図ることが考えられている。

しかし、水溶液中で3価安定なLn、Anはその化学的な挙動が類似しているため、それらを分離する技術はいまだ確立されてない。本研究はキトサンの誘導体である油溶化ジチオカーバメイトキトサン(DTCLC)を用いた溶媒抽出法により、LnからAnの分離を目的とし行われた。

## 【実験】

DTCLC\*を用いた溶媒抽出により、Ln(III)とAn(III)の分配のpH依存、抽出剤濃度依存、対イオン濃度効果を調べた。

溶媒抽出実験では以下のように行った。

有機相として濃度を調整したDTCLC-クロロホルム溶液、水相として濃度を調整した過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた。pHは水酸化ナトリウム水溶液と過塩素酸水溶液を用いて調整した。

水および有機相の溶液を5mlとり、さらにLnとして<sup>152,154</sup>Eu、Anとして<sup>241</sup>Amをトレーサー量含んだ0.1M過塩素酸水溶液をそれぞれ5μl加え、25°Cで3時間振とうした。遠心分離後、各相を1mlずつとりNaI固体シンチレーションカウンターを用いて各相の放射能を測定し、分配比を算出した。

- (1) 有機相に2.3 g/LのDTCLC-クロロホルム溶液、水相に0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液を用いてpHを4~6.5の間で変化させ溶媒抽出を行った。
- (2) 水相に0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液、有機相にDTCLC濃度を0.001 Mから0.01 Mまで変化させたクロロホルム溶液を用いて溶媒抽出を行った。
- (3) 有機相に2.3 g/LのDTCLC-クロロホルム溶液、水相に過塩素酸イオン濃度を1 Mから3 Mまで変化させた過塩素酸ナトリウム水溶液を用いて溶媒抽出を行った。

## 【結果・考察】

- (1) 図1に示したようにpH4~6.5の範囲ではAmの方がEuよりlogDが0.5ほど高く、Eu、AmともにpH変化に対するLogDの傾きがおよそ1となった。
- (2) 抽出剤濃度の増加に伴い分配比は増大し、抽出剤濃度変化に対する分配比の傾きがEuはおよそ1、Amはおよそ2となった。
- (3) 過塩素酸イオン濃度の増加に伴い分配比は増大したが、1~3 Mの過塩素酸イオン濃度範囲においてはEu、Am間の分配比の差にこの変化は見られなかった。

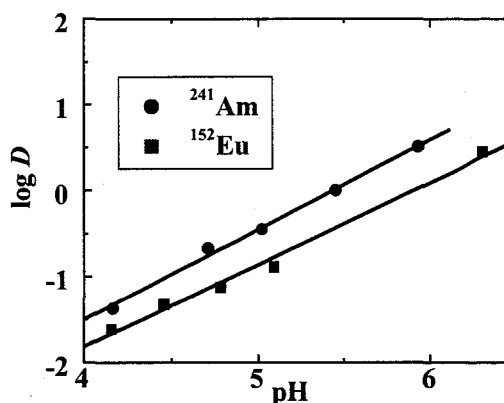


図1 0.1 M NaClO<sub>4</sub>水溶液系におけるpHに対するlogD変化

\*K. Inoue, et al. Chem. Lett., 2001, 698-699

### Study on Separation of Trivalent Actinide Ion from Trivalent Lanthanide Ion using Chitosan Derivatives

MIYASHITA.S., IRIKAWA.H., SATOH.I., YANAGA.M., SUGANUMA.H.

中性子小角散乱およびEXAFSによるジグリコールアミドの  
三価アクチノイド、ランタノイド分離メカニズムの解明

(原研<sup>a</sup>, 産総研<sup>b</sup>, ANL<sup>b</sup>) ○矢板毅<sup>a</sup>, 成田弘一<sup>b</sup>, 木村貴海<sup>a</sup>, M. P. Jensen<sup>b</sup>

はじめに

アミド化合物ジグリコールアミド(DGA)は、2つのアミド基がエーテル基でつながった三座配位化合物である。この化合物は、3価、4価のアクチノイド、3価ランタノイドとの親和性が高く、抽出分離剤として大変優れたものとして注目されている。DGAの基本骨格は、これまでも知られていたが、その適用はpH領域であり、中程度の抽出剤として知られていた。しかしながら、一連の多座配位アミド化合物開発の過程でDGAを含むいくつかの化合物合成し、高い硝酸濃度水溶液からの3価アクチノイドの抽出実験により、これまでにない抽出分離能力を示すことが明らかとなった。その後種々の溶媒適用化実験を行い、テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)の開発に至った。DGAの高硝酸濃度領域での3価アクチノイドなどの分離挙動は、2M以上から急激に上昇することが特徴であり、硝酸分子などとの競争反応による分配比の低下は認められない。これはこれまでの中性抽出剤では見られなかった大変興味深い現象で、この特性が高い分離性能を示す原因になっていることから、この領域における分離機構の解明は大変重要である。そこで本研究では、このメカニズム解明のために中性子小角散乱(SANS)およびEXAFS法により溶液内での抽出種の構造解明を行った。

実験

中性子小角散乱実験: 0.1MTODGA-octane-d<sub>18</sub>により、0.5M~2M硝酸水溶液中に存在するNd, 硝酸等の抽出を行った有機相を試料とした。中性子小角散乱実験は、米国アルゴンヌ国立研究所IPNS SANDビームラインを用いて行った。

EXAFS実験: 上記と同様な要領で重水素化していないオクタノールをもちい、試料を作成した。EXAFS実験は、SPring-8 BL11XU および KEK PF BL27B ビームラインで行った。

結果と考察

右の図は、SANSの結果に対するGunier(A)およびmodified Gunier(B) plotである。球対称を仮定したAによってえられた回転半径から計算される凝集体の体積は、凝集体の分子数と大きさの関係から推定される物に比べ3倍以上の大きい値となった。一方、円柱形を仮定するBによれば、求められる体積との一致が認められ、回転体の形状は円柱形であると考えられる。また2M以上で6量体が形成されていることが分かった。

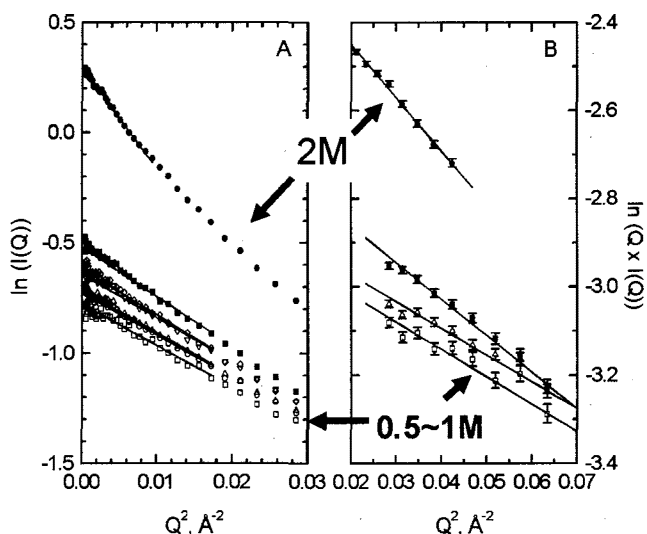


Figure TODGA-オクタノール溶液に対するSANSデータに対するA:GunierおよびB:modified Gunier解析  
(図中濃度は、平衡硝酸濃度)

Study of separation mechanism of actinide and lanthanide with diglycolamide by SANS and EXAFS  
Yaita, T., Narita, H., Kimura, T., Jensen, M. P.

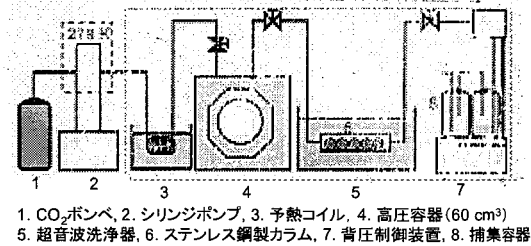
超臨界二酸化炭素中に形成した逆ミセルを利用する  
放射性腐食生成物の除染

名大 清水 亮介 澤田 佳代 榎田 洋一 山本 一良

1. 緒言 軽水型原子力発電所の1次系配管内には放射化したCo, Fe等の酸化物が付着、堆積することが知られている。これらをそのまま一括廃棄すると大量の放射性廃棄物となるため、腐食生成物と配管とを効率よく分離し、分別廃棄することが考えられる。腐食生成物の化学的な分離にはカルボキシル基を有する有機酸が有効であるとの報告がある<sup>1)</sup>。本研究では、環境負荷の低い溶媒である超臨界二酸化炭素中に、カルボキシル基を有する界面活性剤Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA)を用いて形成した逆ミセルを利用して、放射性腐食生成物を除染することを目的とした。まず、逆ミセル形成条件の把握のための相平衡測定を行い、次にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の除染試験を行った。

2. 試験 相平衡測定および除染試験装置を図1に示す。PFOAとH<sub>2</sub>Oを封入した高压容器(60 cm<sup>3</sup>)に二酸化炭素を徐々に送液し、3成分が完全に混和する圧力を測定した。除染試験は、得られた相平衡データをもとに、3成分が混和する条件で行った。除染対象物質は、Black shot (粒径2~3 mm, 高純度化学研究所製)と呼ばれる表面がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に覆われた鉄球を用いた。Black shotを封入したカラムに超音波を印加した状態で、高压容器からCO<sub>2</sub>/PFOA/H<sub>2</sub>Oの混合流体を送液し、静的操作を1時間、動的操作を3時間行った。

3. 結果 図2にCO<sub>2</sub>/PFOA/H<sub>2</sub>O相平衡図を示す。図中に描かれている曲線より上の領域(圧力)では、3成分が混和する条件であることを表している。これより、除染試験はPFOA 1.05 wt%, 圧力16 MPa, 温度323 Kで行った。Black shotの除染の結果を表1に示す。PFOAとH<sub>2</sub>Oが共存する条件でのみ、Black shot表面のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の剥離が目視で確認され、重量が減少した。一方、PFOAとCO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>のみを用いた試験では、除染は確認できなかった。これは、系内にH<sub>2</sub>Oが存在することで、PFOAのカルボキシル基が解離し、効率的な除染が行われたためと考えられる。



1. CO<sub>2</sub>ポンプ, 2. シリンジポンプ, 3. 予熱コイル, 4. 高压容器 (60 cm<sup>3</sup>)  
5. 超音波洗浄器, 6. ステンレス鋼製カラム, 7. 背圧制御装置, 8. 捕集容器

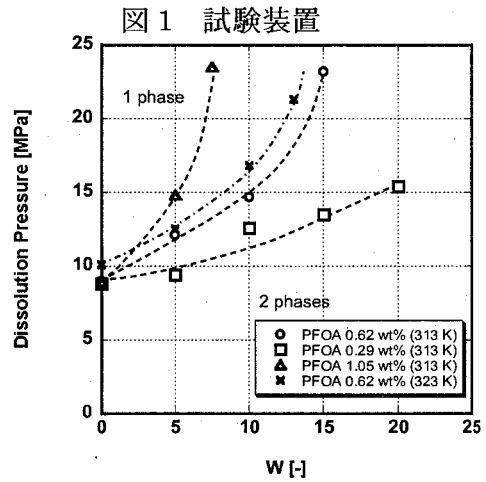


図2 CO<sub>2</sub>/PFOA/H<sub>2</sub>O相平衡図

表1 除染結果

	PFOA [wt%]	H <sub>2</sub> O [μl]	Black shot重量 [mg]		重量変化 [mg]
			除染前	除染後	
1	1.05	100	406.7	404.6	2.1
2	1.05	0	413.0	412.9	0.1
3	0	0	417.2	417.0	0.2

<sup>1)</sup> S. Ranganathan et al., *J. Nucl. Sci. and Technol.*, **34**[8], 810 (1997)

Decontamination of radioactive corrosion products utilizing water-in-CO<sub>2</sub> reversed micelles.

SHIMIZU, R., SAWADA, K., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I.



アルカリ金属イオンは鼻腔から脳実質に直接移行するか (2)  
—Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の挙動について—

(金沢大医<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>) ○金山 洋介<sup>1, 2</sup>, 蛭沼 利江子<sup>2</sup>, 羽場 宏光<sup>2</sup>,  
榎本 秀一<sup>2</sup>, 天野 良平<sup>1</sup>

【目的】嗅覚系を介した鼻腔内から脳内への物質の移行を嗅覚輸送という。嗅覚輸送はその経路から、嗅神経経路、嗅上皮経路、全身性経路に大別される。この中で特に嗅神経経路は血液脳関門を介さず直接脳内へ物質が移行する可能性がある。我々はこれまでに 16 元素の RI を含有するマルチトレーサー<sup>1)</sup>, <sup>86</sup>Rb<sup>+</sup>, <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>, <sup>201</sup>Tl<sup>+</sup>のシングルトレーサーを用いて、嗅神経経路の嗅覚輸送(嗅神経輸送)による嗅球および嗅皮質内への Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>の集積挙動を明らかにしてきた<sup>2, 3, 4)</sup>。これらの結果より、嗅覚輸送の機序は未だ明らかではないものの、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>における嗅覚輸送の可能性が示唆された。本検討は、Ti ターゲットより生成されたマルチトレーサーを用いて、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の嗅覚輸送挙動の有無を明らかにし、これらの嗅覚輸送の機序に迫ることを目的とし、同時に Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>の嗅覚輸送挙動の可能性を探求するものである。

【材料と方法】理化学研究所リングサイクロトロンにて重イオンビームを照射し、Ti ターゲット中にマルチトレーサーを生成した。化学分離後、生理食塩水にて溶解し、<sup>24</sup>Na<sup>+</sup>, <sup>28</sup>Mg<sup>2+</sup>, <sup>43</sup>K<sup>+</sup>, <sup>47</sup>Ca<sup>2+</sup>を含有するマルチトレーサー投与液を作成した。この投与液を、正常 8 週齢雄 ICR マウスの鼻腔にエーテル麻酔下にて滴下することによって鼻腔投与を行った。一群は 6 時間後に解剖し、血液、肝臓、脳を摘出し、脳をさらに左右に分割して嗅球、前脳部分、残り全ての 6 部位に分割した。さらに別群において投与後 6, 12, 24, 48 時間後に解剖を行い、同様の部位を摘出した。秤量後、高純度 Ge 半導体検出器を用いた γ線スペクトロメトリーによって各試料中の取込率を算出し、比較検討を行った。

【結果と考察】K<sup>+</sup>の嗅球内の取込率が他の脳部位と比較して高値を示し、Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>と同様の嗅覚輸送が明らかとなった。Na<sup>+</sup>についてはこのような挙動は見られなかった。Ca<sup>2+</sup>については鼻腔投与により大部分が篩骨部分に滞留し、嗅球へ移行するのは極微量であったが、その移行は嗅覚輸送と考えられる。Mg<sup>2+</sup>は Ca<sup>2+</sup>と類似の挙動を示したが、Mg<sup>2+</sup>の嗅球への取込量は Ca<sup>2+</sup>より多く、嗅覚輸送を介した脳内における Mg<sup>2+</sup>の取込経路の重要性が示唆された。

1) 第 46 回放射化学討論会, 2) 15th International Symposium on Radiopharmaceutical Chemistry, 3) European Association of Nuclear Medicine Annual Congress 2003, 4) 第 47 回放射化学討論会。

Olfactory transport of alkaline metal ions by intranasal administration (2) —Uptake behavior of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>—

Kanayama, Y., Hirunuma, R., Haba, H., Enomoto, S., Amano, R.

## Se-欠乏酸化ストレスにおけるラット胆汁中への微量元素の排泄速度

(昭和薬大<sup>1</sup>、明大院農<sup>2</sup>、NIH<sup>3</sup>、理研<sup>4</sup>) ○遠藤和豊<sup>1</sup>、山崎公輔<sup>2</sup>、  
松本謙一郎<sup>3</sup>、塚田正道<sup>2</sup>、本田智香子<sup>1</sup>、松岡圭介<sup>1</sup>、蛭沼利江子<sup>4</sup>、榎本秀一<sup>4</sup>

【目的】Se は生体必須微量元素のひとつでグルタチオンペルオキシダーゼ (GSH-Px) の活性中心をなす元素で、生体内で過酸化水素の除去に深く関わっている。Se が欠乏すると、生体は酸化ストレスに曝されると考えられる。微量元素の恒常性維持のためには肝臓代謝は重要な役割をもっている。本研究では、酸化的ストレスモデルとして Se-欠乏ラットを作成し正常ラットと比較して胆汁中の微量元素濃度を放射化分析法により定量し、胆汁中への微量元素の排出速度をマルチトレーサー (MT) 法に評価した。

【方法】妊娠確定 15 日目の Wistar 系雌性ラットに Se-欠乏餌と超純水を与えて飼育した。仔ラットは離乳直後から Se-欠乏餌と超純水を与えて飼育した。放射化分析用の試料は 6, 8, 16 週齢のラットを用いた。胆管カニューレ手術を施した後、胆汁を約 3 時間採取、凍結乾燥して石英管に減圧密封して、日本原子力研究所 JRR-4 で中性子照射を行った。Ag 箔に N-14 ビームを照射してマルチトレーサーを調製し、0.9%生理食塩水に溶かし、MT 溶液とした。8 週齢の正常、及び Se 欠乏ラットに胆管カニューレ手術を施し、MT 溶液を尾静脈投与した。投与後、10 分毎に 1 時間胆汁を採取し、放射能強度を測定した。

【結果】放射化分析法では Co, Fe, Zn の 3 元素を定量することができた。Co 濃度は正常ラットに比べ Se 欠乏ラットで少なかった。Fe 濃度は 3 元素のうち最も多く存在し、正常ラットに比べ Se-欠乏ラットでわずかに少なく、特に Se-欠乏ラットの 6 週齢では検出されなかった。MT 法では肝臓から胆汁への排泄速度を Se, Sr, As, Mn, Co, V について解析した。投与後、各核種の胆汁中への排泄はおおよそ 20 分まで増加しその後一定となる。Se-欠乏ラットでは正常ラットに比べて胆汁中への Se 排泄速度は 1/5 以下になった。正常および Se-欠乏ラットにおける MT 溶液投与後 1 時間の排泄を測定したが、Fe と Zn の放射能は検出されなかった。Fe, Zn は吸収が大きく排泄速度は他の元素に比べて大きな差が生じたものと思われる。Fe(III)は血液中でトランスフェリンに結合して、Fe(III)-トランスフェリンとして循環してヘモグロビン合成中の赤血球など Fe(III)を必要とする部位に供給される。そしてフェリチンとして、また、一部は顆粒のヘモシデリンとして肝臓、脾臓、骨髄に貯蔵される。肝臓では、Fe はヘム鉄が代謝されて、胆汁に排泄され、十二指腸で再吸収される。このため胆汁中では Fe の放射能はすぐには観測できないと思われる。血液中で Zn はその 70%がアルブミンと結合して共存するアミノ酸との平衡関係にある。30%は $\alpha_2$ -マクログロブリンと結合して交換不能であり、腸管からの Zn(II)の輸送にこの部分に関与しないとされている。肝臓では Zn(II)と結合したメタロチオネイン (Zn-チオネイン) が貯蔵の形態であり、必要に応じて利用されるため、直ちには胆汁に排泄されないものと思われる。

Excretion rate of biotrace elements in bile of rat under oxidative stress of Se-deficiency

ENDO, K., YAMAZAKI, K., MATSUMOTO, K. TSUKADA, M., HONDA, C., MATSUOKA, K., HIRUMUMA, R., ENOMOTO, S.

## 有機溶媒を用いた放射性レニウム標識化合物の合成

(東京大 RI セ) ○野川憲夫、大城誠司、山口千尋、巻出義紘、  
森川尚威

(原研 研究炉) 松岡弘充、橋本和幸、佐藤彰

[はじめに]

RI 投与による放射線治療として、Re-186 ( $\beta^-$  1.07MeV,  $T_{1/2}$  3.8d) 及び Re-188 ( $\beta^-$  2.12MeV,  $T_{1/2}$  17h) は、疼痛緩和や癌治療に有効と期待されている。Re-186 及び Re-188 薬剤の合成法は、同族元素で化学的に類似する Tc-99m 薬剤の合成法と比較すると、反応液の酸性度が高い、還元剤として過剰の  $\text{SnCl}_2$  が必要、反応温度が高い、反応時間が長い等の厳しい条件を必要とする。放射性 Re 薬剤が医療現場で合成されることを想定すると、その合成法は専門家でなくとも簡便に合成できる方法が望ましい。

溶媒が水の場合、反応収率(収率)は、反応液中に  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  などが存在すると低下し、また  $\text{Cl}^-$  濃度及び  $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$  の比に応じて高まること等を明らかにした。今回、 $\text{OH}^-$  が存在せず  $\text{HCl}$  や  $\text{SnCl}_2$  の少量添加でその比を容易に高められる有機溶媒を用いた場合の標識条件について検討した。

[実験]

Re-186 は原研で製造された  $^{186}\text{ReO}_4^-$  溶液を用いた。Re-188 は原研で製造された W-188 で作成した  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  ジェネレータからの溶離液を用いた。薬剤は Tc-99m 薬剤として使用されている 1-Hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid (HEDP)、meso-2, 3-Dimercaptosuccinic acid (DMSA) 等を用いた。溶媒は MeOH、EtOH、1-Butanol、1-Octanol、THF などの NaCl 飽和溶液を用いた。標識条件として、反応温度は室温から溶媒の沸点温度の範囲、反応時間は 0~60 分である。収率は、TLC (シリカゲル/アルミプレート、アセトン) で展開後、イメージングプレート (FUJI BAS1500) で放射能を測定して求めた。

[結果と考察]

90%以上の収率を示す標識条件を以下に示す。HEDP: MeOH、1-Butanol、1-Octanol の場合、 $\text{SnCl}_2$  は水を溶媒とした場合の 1/50 量、反応は室温で 10 分。DMSA: THF の場合、 $\text{SnCl}_2$  は水を溶媒とした場合の 1/2 量、反応は室温で 10 分。

上記の標識条件は、溶媒が水の場合に比べ、 $\text{SnCl}_2$  量が少なく反応時間が室温で 10 分と短い。有機溶媒中の  $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$  の比の上昇で Re イオンに  $\text{OH}^-$  に代わり  $\text{Cl}^-$  が配位することで Re イオンの反応性が高まり、収率は向上すると考えられる。今後、人体に影響の少ないと思われる EtOH を用いた場合の標識条件を見出すと共に、有機溶媒を用いて標識した薬剤の緩衝溶液中での安定性を調べる必要がある。

Syntheses of Re-186 and Re-186-labelled radiopharmaceuticals in organic solvents.

NOGAWA, N., OOSHIRO, S., YAMAGUTI, T., MAKIDE, Y., MORIKAWA, N., MATUOKA, H., HASHIMOTO, K., SATO, A.

## 高速フローESR法によるヒドロキシルラジカルと DNA塩基との反応の速度定数比の算出

(静岡大理放射研<sup>1</sup>、静岡県大環境研<sup>2</sup>)

○田口英之<sup>1</sup>、竹内悠也<sup>1</sup>、吉岡寿<sup>2</sup>、吉岡潤江<sup>1</sup>

【はじめに】 放射線で生成する活性酸素種は、DNA鎖を切断するなど、生体に対して様々な障害を引き起こすことが知られている。したがって、その反応の機構を解明することは、非常に重要である。我々はこれまでに、水の放射線分解生成物であるヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )によるDNAの損傷機構について、高速フローESR法を用いて研究してきた。その過程で、 $\cdot\text{OH}$ との反応で生成する短寿命のデオキシリボースラジカル及びDNA塩基ラジカルの解析結果を報告した<sup>1),2)</sup>。またこの方法では、競争反応を用い、ESRスペクトルを解析することによって、 $\cdot\text{OH}$ とその消去物質との間の反応速度定数を算出することも可能であった。そこで今回はこの方法を用いて、 $\cdot\text{OH}$ とDNA塩基との反応速度定数を求めることを目的とした。競争反応の基準物質としてアルコールを用いると、副反応の影響で解析が困難となることを報告した<sup>3)</sup>。今回はポリフェノールを基準とすることを試みた。

【実験】  $\cdot\text{OH}$ 発生系としては、フリーな状態の $\cdot\text{OH}$ を多量に発生させることが可能な、( $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ )系を用いた。基準物質としては、既に $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数が既知のポリフェノールである、(+)-カテキン及びカテコールを用いた。ESRスペクトルは、Bruker社のER4117D-MVT dielectric mixing resonatorを用いた高速フロー法により測定した。この装置は、一定の流速で2液を流し、混合部位から9.5 mm離れた測定部分でESR測定を行うため、混合から測定までに要する時間が約1 msと非常に短く、短寿命ラジカルの検出が可能である。混合する溶液としては、A液( $\text{Ti}^{3+} + \text{DNA塩基} + \text{ポリフェノールのH}_2\text{SO}_4$ 溶液(pH≒1))およびB液( $\text{H}_2\text{O}_2$ の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液)を用意した。DNA塩基としてはピリミジン塩基であるシトシンについて調べた。

【結果及び考察】 シトシン+ポリフェノール混合液と $\cdot\text{OH}$ との反応系のスペクトルは、シトシンと $\cdot\text{OH}$ との反応で生成するシトシンラジカルのスペクトルと、ポリフェノールと $\cdot\text{OH}$ との反応で生成するポリフェノールラジカルのスペクトルを重ね合わせたものになった。このことから、この系では、シトシンとポリフェノールが競争的に $\cdot\text{OH}$ と反応して、それぞれのラジカルを生成し、それ以外の副反応は起こらないことが分かった。生成したシトシンラジカルとポリフェノールラジカルの量比は、スペクトルを2回積分することにより求めた。更にこの値を基にして、反応速度定数の比を算出した。その結果、 $\cdot\text{OH}$ とシトシンとの反応の速度定数は、 $\cdot\text{OH}$ とポリフェノールとの反応の速度定数よりも小さかった。このことから、茶カテキンを含むポリフェノール類が $\cdot\text{OH}$ によるDNA塩基の損傷に対して、有効な抑止効果を示すことが示唆された。また、パルスラジオリシスによって求められた速度定数と、今回の実験で得られた値との比較検討もおこなった。

### 【参考文献】

- 1) Y. Ohashi *et al.* 磁気共鳴と医学, **13**, 35-38 (2002)
- 2) 田口英之ほか, 第47回放射化学討論会, 2P36 (2003)
- 3) 田口英之ほか, 日本化学会第84春季年会, 1A2-17 (2004)

**Calculation of the reaction rate constant of DNA base with the hydroxyl radical studied by the rapid flow-ESR method**

TAGUCHI, H., TAKEUCHI, Y., YOSHIOKA, H., YOSHIOKA, H.

## ポリフェノール類とヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の量子化学的分析

(静岡大理放射研<sup>1</sup>、静岡大理<sup>2</sup>、静岡県大環境研<sup>3</sup>)

○竹内悠也<sup>1</sup>、田口英之<sup>1</sup>、平間睦<sup>2</sup>、吉岡寿<sup>3</sup>、吉岡潤江<sup>1</sup>

### 【はじめに】

当研究室では茶カテキンを始めとする天然抗酸化物質の $\cdot\text{OH}$  消去反応を調べてきた。この反応により生成する抗酸化物質のラジカルは、非常に短寿命である為に、その ESR スペクトルを測定することは一般的な方法では困難であるが、高速フロー ESR 法を用いることで可能となった。この方法を用いて、 $\cdot\text{OH}$  とポリフェノールおよびアルコールとの二次反応速度定数を求めた。また抗酸化物質の反応部位である、O-H あるいは C-H 結合の結合解離エネルギー(BDE)を量子化学的に計算し、実験により得られた速度定数との関係を調べた。

### 【実験】

ポリフェノールとしては(+)-catechin, catechol, resorcinol, phloroglucinol, pyrogallol, gallic acid, アルコールとしては ethanol, methanol, *t*-butanol を用いた。測定方法については既に述べた<sup>1)</sup>。

BDE は、 $\phi\text{-H} \rightarrow \phi\text{-H}\cdot$  の反応(ここで  $\phi\text{-H}$  はラジカル消去剤)のエネルギー差として計算した。構造最適化、及びエネルギー計算は計算ソフト SPARTAN の B3LYP 密度汎関数(基底関数 6-311+G\*\*)を用いた。水素ラジカル(水素原子)のエネルギーは、 $-0.50000$  au とした。

### 【結果および考察】

$\cdot\text{OH}$  との反応において、アルコールの場合にはヒドロキシルアルキルラジカルが、ポリフェノールの場合にはフェノキシラジカルのスペクトルが観測され、全て脱水素反応であることがわかった。ethanol と他の抗酸化物質を混合した系では、両者のラジカルのスペクトルが重なって観測された(Fig. 1)ので、ESR 強度比から、その抗酸化物質と $\cdot\text{OH}$  との反応速度定数を、ethanol と $\cdot\text{OH}$  との速度定数に対する相対値として求めることが出来た。抗酸化剤の分子内に、脱水素可能で等価な水素が複数個ある場合には、その数で実測の速度定数比を除し、結合あたりの速度定数比を得た。この速度定数比から計算した反応の活性化エネルギーの相対値と、反応部位の BDE との間には、ポリフェノールにおいて、直線関係(Evans-Polanyi の式)が成立したが、アルコールの値はそこからずれることが分かった。

### 【参考文献】

1) Yoshioka *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1127-1132 (2003)., Ohashi *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**(4), 847-852(2002)

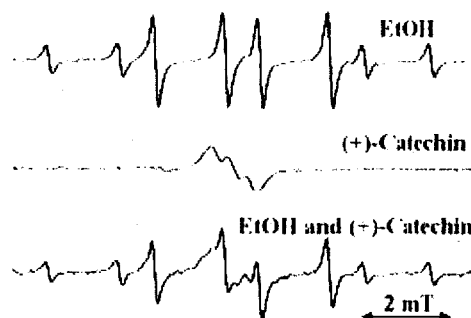


Fig. 1 ESR spectra of products formed by the reaction with  $\cdot\text{OH}$ .

## Quantum-chemical analysis of the reaction rate constants of polyphenols with hydroxyl radical

TAKEUCHI, Y., TAGUCHI, H., HIRAMA, M., YOSHIOKA, H., YOSHIOKA, H.

## 放射性医薬品分析における FUMI 理論に基づいた分析値の信頼性評価

(第一 RI 研究所<sup>1</sup>、国立衛研<sup>2</sup>)○北島昭人<sup>1</sup>、田沢周作<sup>1</sup>、初芝清徳<sup>1</sup>、  
南沢孝夫<sup>1</sup>、松田りえ子<sup>2</sup>、林 讓<sup>2</sup>

【はじめに】医薬品の定量や純度試験においては、分析法バリデーションを実施して分析精度を評価する必要がある。放射性医薬品も例外ではないが、よく用いられる  $^{123}\text{I}$ ( $T_{1/2}$ :13.27h) や  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ( $T_{1/2}$ :6.01h)、PET 核種である  $^{18}\text{F}$ ( $T_{1/2}$ :110m)等は半減期が短いため繰り返し測定から精度を評価することは、放射能の減衰により難しい。便宜的には、測定データを減衰補正し、設定した基準日時での放射能をもとにして精度を計算することになるが、この減衰補正は測定誤差自体を変化させるために、分析精度を正しく評価できるとは言い難い。このことは、放射性医薬品においては品質規格の設定に影響を与える。そこで、1回の測定から精度を求めることができれば、減衰補正に伴う危険性を避けられる。FUMI(Function of Mutual Information)理論<sup>1)</sup>は、分析機器のノイズとシグナルを解析することにより、1回の測定から分析精度を推定する理論であり、HPLC-UV、GC など多くの分析機器においてその妥当性が示されている。本研究では FUMI 理論が HPLC-RI の精度評価に応用可能かを、 $^{123}\text{I}$  標識化合物を用いて評価した。

【実験】試料は  $\text{Na}^{123}\text{I}$  とし、HPLC は次の条件とした。装置：Waters 社製 LC Module I Plus、検出器：RAYTEST 社製 RI 検出器(GABI)、カラム：関東化学 Mightysil 3.0mmI.D×50mm、移動相：水/アセトニトリル混液(1:1)。放射能濃度が 26.3kBq/mL、65.7kBq/mL、136.3kBq/mL、277.7kBq/mL の試料につき、それぞれ6回繰り返し測定を行った。

【結果と考察】  $\text{Na}^{123}\text{I}$  の HPLC-RI 測定における測定精度を、繰り返し測定と FUMI 理論によりそれぞれ求めた。その結果を図1に示す。図の曲線は FUMI 理論から推定した理論曲線を表し、●は繰り返し測定の RSD(相対標準偏差)であり、バーは  $\chi^2$  分布から計算した 95% 信頼区間である。本研究の実験条件では、1回の測定時間は短いため(2分)、6回の連続測定中での放射能の減衰は無視できる。推定精度と実測精度を比較すると良好な一致を示したことから、HPLC-RI では FUMI 理論を用いることで繰り返し測定を行わずに精度が予測できることを確認した。以上の結果から、FUMI 理論を用いた正確な精度評価に基づいて正しい規格値を設定すれば、放射性医薬品のよりよい品質管理ができるものと期待される。

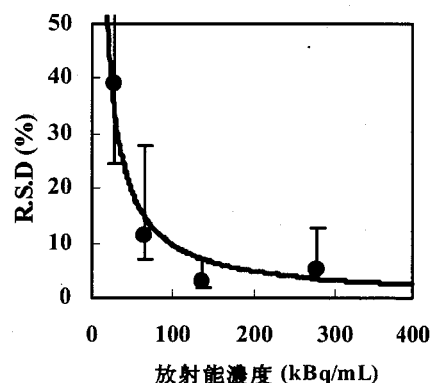


図1 FUMI 理論による精度予測と繰り返し測定から求めた精度の比較

## 【参考文献】

- 1) 林 讓, 松田りえ子: HPLC分析の精度—分析の信頼性を知るために—, 林純薬工業, 1999.

Estimation of measurement precision based on FUMI theory in HPLC analysis for radiopharmaceuticals

KITAJIMA, A., TAZAWA, S., HATUSHIBA, K., MINAMIZAWA, T., MATSUDA, R., HAYASHI, Y.