

## 一般講演： 9月27日(月)

1A01～1A16： 口頭発表      A会場

1B01～1B06： 口頭発表      B会場

1P01～1P57： ポスター発表      P会場

# 1A01

## $^{139}\text{La}+^{16}\text{O}$ , $^{159}\text{Tb}+^{16}\text{O}$ , $^{169}\text{Tm}+^{16}\text{O}$ 系における重イオン核融合反応励起関数の核変形度依存性

(金沢大院自然<sup>1</sup>、大阪大院理<sup>2</sup>、金沢大理工<sup>3</sup>)○貝谷英樹<sup>1</sup>、浅野敦史<sup>1</sup>、戸田光祐<sup>1</sup>、武田勇樹<sup>1</sup>、大江一弘<sup>2</sup>、菊永英寿<sup>2</sup>、高橋成人<sup>2</sup>、横山明彦<sup>3</sup>

【はじめに】重イオン核融合反応について調べることを目的とし、本研究グループは、これまでに $^{\text{nat}}\text{Ba}+^{16}\text{O}$ 、 $^{\text{nat}}\text{La}+^{16}\text{O}$ 、 $^{169}\text{Tm}+^{16}\text{O}$ 、 $^{159}\text{Tb}+^{16}\text{O}$ 系の実験を行った[1-5]。回転楕円体近似において回転軸方向の長さを $a$ 、回転軸に垂直な方向の長さを $b$ とすると、電気四重極モーメントから求めたターゲット核変形度はそれぞれ、 $^{\text{nat}}\text{Ba}$  ( $a/b = 1.01$ )、 $^{\text{nat}}\text{La}$  (1.01)、 $^{169}\text{Tm}$  (0.95)、 $^{159}\text{Tb}$  (1.07)である。これら変形度の異なるターゲットを用いた実験系により得られた励起関数を比較し、さらには理論的な励起関数と比較することで、核変形度が励起関数に与える影響について考察した。

【実験】大阪大学核物理研究センターにて、スタック法（長寿命生成物測定）及びガスジェット法（短寿命生成物測定）による照射実験を行った。スタック法では、ターゲットを3枚重ね合わせてスタックとし、 $^{16}\text{O}$ イオンを照射した。照射後、各ターゲットに分けて、Ge半導体検出器を用いて $\gamma$ 線測定を行った。ガスジェット法では、同じ重イオンをターゲットに照射し、反跳して飛び出した反応生成物を、ガスジェットを用いて実験室に搬送しフィルターで捕集した後、同様にGe半導体検出器を用いて $\gamma$ 線測定を行った。

【結果と考察】 $^{159}\text{Tb}+^{16}\text{O}$ 、 $^{169}\text{Tm}+^{16}\text{O}$ 、 $^{139}\text{La}+^{16}\text{O}$ 系から得られた全融合断面積の励起関数を図に示した。実線は、プロットを近似的に結んだものである。グラフの横軸は各重心系の入射エネルギーからクーロン障壁を差し引いた値で、入口チャネルの違いを補正して比較した。3つの励起関数を比較すると、 $^{159}\text{Tb}+^{16}\text{O}$ 、 $^{169}\text{Tm}+^{16}\text{O}$ 系は、 $^{139}\text{La}+^{16}\text{O}$ 系よりも低エネルギー側から励起関数が立ち上がっていることがわかる。融合断面積の最大値については、ターゲット核の大きさに対応している。融合反応のしき

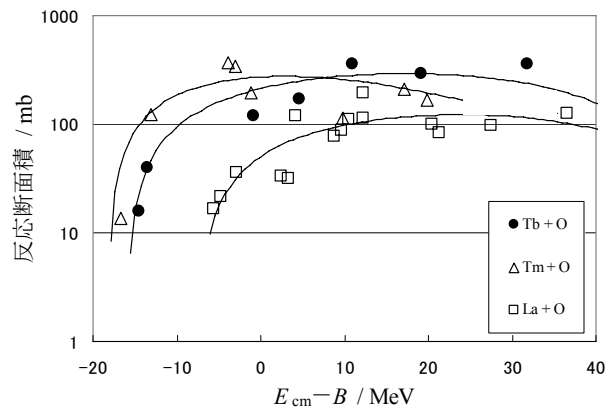


図  $^{159}\text{Tb}+^{16}\text{O}$ ,  $^{169}\text{Tm}+^{16}\text{O}$ ,  $^{139}\text{La}+^{16}\text{O}$ 系の全融合断面積

い値は、変形度の大きい核種のほうが低い結果となり、これは核融合反応において変形核と入射粒子の配置によってクーロン障壁が変化している可能性が考えられる。得られた励起関数は、HIVAPコードとALICEコードにより計算された理論的な励起関数とも比較し、変形度との関係についてさらに詳細に考察できる。

【参考文献】[1] 荒井美和子, 他, 第50回放射化学討論会記念大会 研究発表要旨集 4P03 (2006); [2] 荒井美和子, 他, 第51回放射化学討論会 研究発表要旨集 1A04 (2007); [3] 浅野敦史, 他, 第52回放射化学討論会 研究発表要旨集 3P20 (2008); [4] 浅野敦史, 他, 第53回放射化学討論会 研究発表要旨集 3B06 (2009); [5] 貝谷英樹, 他, 第53回放射化学討論会 研究発表要旨集 1P35 (2009)

Nuclear deformation dependence of the excitation functions of heavy ion fusion reaction in the  $^{139}\text{La}+^{16}\text{O}$ ,  $^{159}\text{Tb}+^{16}\text{O}$  and  $^{169}\text{Tm}+^{16}\text{O}$  systems

KAIYA, H., ASANO, A., TODA, K., TAKEDA, Y., OOE, K., KIKUNAGA, H., TAKAHASHI, N., YOKOYAMA, A.

# 1A02

アクチノイドターゲット重イオン融合核分裂における核分裂片角度異方性  
 (原子力機構<sup>1</sup>、東大理<sup>2</sup>、金沢大理工<sup>3</sup>) ○西中一朗<sup>1</sup>、西尾勝久<sup>1</sup>、谷川勝  
 至<sup>2</sup>、牧井宏之<sup>1</sup>、若林泰生<sup>1</sup>、光岡真一<sup>1</sup>、横山明彦<sup>3</sup>

【はじめに】アクチノイドをターゲットにした重イオン誘起核分裂での核分裂片角度異方性は、標準サドル点模型[1]の予測よりも異常に大きいことが実験的に明らかになり、いわゆる角度異方性異常として注目された[2]。これに対して重イオン反応の標的核  $A_t$  と入射核  $A_p$  の質量非対称度  $\alpha=(A_t-A_p)/(A_t+A_p)$  が角度異方性異常の重要な因子であることが理論的に提唱された[3]。しかし同じ複合核を形成し異なる $\alpha$ をもつ反応系での実験研究例は少なく、角度異方性異常の機構は明らかではない。本研究では複合核  $^{254}\text{Fm}$  を形成する  $^{22}\text{Ne}+^{232}\text{Th}$  ( $\alpha=0.827$ ) と  $^{12}\text{C}+^{242}\text{Pu}$  ( $\alpha=0.906$ ) 反応で核分裂片角度分布を測定し、角度異方性と反応系の質量非対称度 $\alpha$  の関係を実験的に調べた。

【実験】原子力機構タンデム加速器施設 R2 コースに設置した真空散乱槽を用いて 120, 116, 112, 108 MeV  $^{22}\text{Ne}$  ビームを厚さ  $68\mu\text{gcm}^{-2}$  の  $^{232}\text{Th}$  ターゲットに照射し、位置検知型ガス検出器 (PPAC) と Si 半導体検出器 (SSD) で核分裂片を測定した。実験装置の概略図を図 1 に示す。同じ測定系で 86.4, 82.6, 78.7, 74.9 MeV  $^{12}\text{C}+^{242}\text{Pu}$  反応の実験を行った。複合核の励起エネルギーが  $^{22}\text{Ne}+^{232}\text{Th}$  反応と同じ 56.1, 52.5, 48.8, 45.2 MeV になるようにビームエネルギーを設定した。

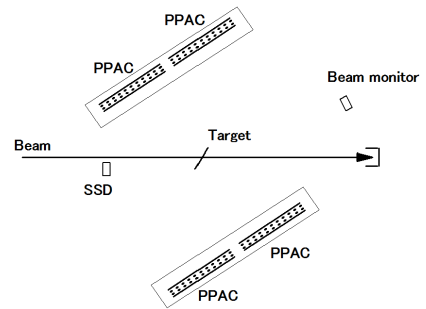


図 1 実験装置概略図

【結果】図 2 に 86.4 MeV  $^{12}\text{C}+^{242}\text{Pu}$  反応の核分裂片角度分布  $W(\theta)$  を示す。 $W(\theta)$  は微分断面積  $d\sigma/d\Omega$  の重心系角度  $\theta$  に対する変化である。図中に示した曲線のフィッティングから  $\theta=180^\circ$  と  $90^\circ$  の微分断面積の比として定義される角度異方性  $A=W(180^\circ)/W(90^\circ)$  を求めた。角度異方性の励起関数を図 3 に示す。誤差はフィッティングの不確かさである (図 2 参照)。質量非対称度  $\alpha$  の小さい  $^{22}\text{Ne}+^{232}\text{Th}$  ( $\alpha=0.827$ ) の方が、 $^{12}\text{C}+^{242}\text{Pu}$  ( $\alpha=0.906$ ) より角度異方性が大きい。この実験結果は、反応系の質量非対称度 $\alpha$ がアクチノイドターゲット重イオン誘起核分裂における角度異方性異常の重要な因子であることを示唆する。

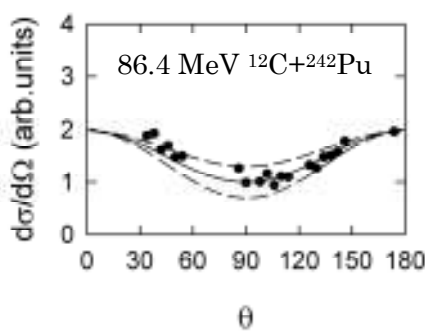


図 2 分裂片角度分布  $W(\theta)$

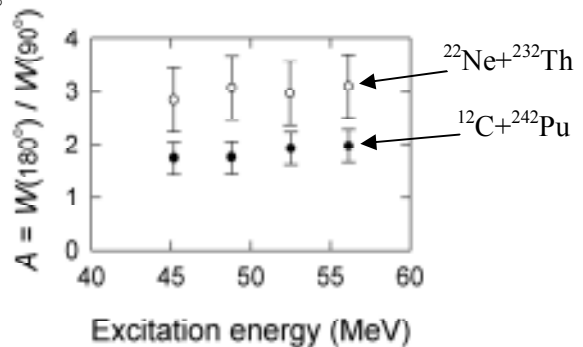


図 3 角度異方性の励起エネルギー変化

参考文献

[1] R. Vandenbosch and J. R. Huizenga, Nuclear Fission (Academic Press, New York, 1973).  
 [2] L. C. Vaz and J. M. Alexander, Phys. Rep. **97**(1983)1-30; S. Kailas, Phys. Rep. **284**(1997)381-416.  
 [3] V. S. Ramamurthy *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 25-28.

Fission fragment anisotropy in heavy-ion-induced fission of actinides  
 NISHINAKA, I., NISHIO, K., TANIKAWA, M., MAKII, H., WAKABAYASHI, Y., MITSUOKA, S., YOKOYAMA, A.

# 1A03

## 京大炉鉛スペクトロメータを用いたマイナーアクチノイド核種の中性子核分裂断面積の測定

(東北大電子光セ<sup>1</sup>、東北大院理<sup>2</sup>、京大原子炉<sup>3</sup>、原子力機構<sup>4</sup>、北海道大院工<sup>5</sup>) ○廣瀬健太郎<sup>1</sup>、大槻勤<sup>1</sup>、柴崎義信<sup>1</sup>、岩佐直仁<sup>2</sup>、堀順一<sup>3</sup>、関本俊<sup>3</sup>、高宮幸一<sup>3</sup>、八島浩<sup>3</sup>、西尾勝久<sup>4</sup>、鬼柳善明<sup>5</sup>

使用済み核燃料に含まれるマイナーアクチノイド(MA)を分離回収し、核燃料として再利用することでエネルギーを長期的に確保できる可能性がある。このような高速炉システム、または加速器駆動型未臨界システムの開発には、燃料となる MA の精度の高い核データが不可欠である。本研究では、革新的原子炉システムに資するために、キュリウム同位体を含む MA 等の中性子核分裂の断面積測定を行ってきた。発表では主に鉛スペクトロメータの中性子強度を活かして得たキュリウム同位体の中性子核分裂の断面積測定結果について報告する。

実験は京都大学原子炉実験所の鉛減速スペクトロメータ(KULS)を用いて行った。図 1 に示すように KULS は一辺が 1.5m の直方体に鉛ブロックを組上げたものであり、ビーム孔、実験孔が設けられている。KULS の中央に設置したタンタル板に 30MeV のパルス電子線を入射し、中性子を発生させる。発生した中性子は鉛中で非弾性・弾性散乱を繰り返しながら減速し、やがて実験孔に設置したサンプルに到達し核分裂反応を引き起こす。中性子エネルギーは鉛中での飛行時間から求めることができる。本研究の測定中性子エネルギー領域は  $3 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3 \text{eV}$  である。中性子のエネルギー分解能は 40%程度であるが、中性子発生標的からサンプルまでの距離を 40cm 程度にすることができるため、非常に高強度の中性子束が得られる。これまでに  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241, 242\text{m}, 243}\text{Am}$ 、

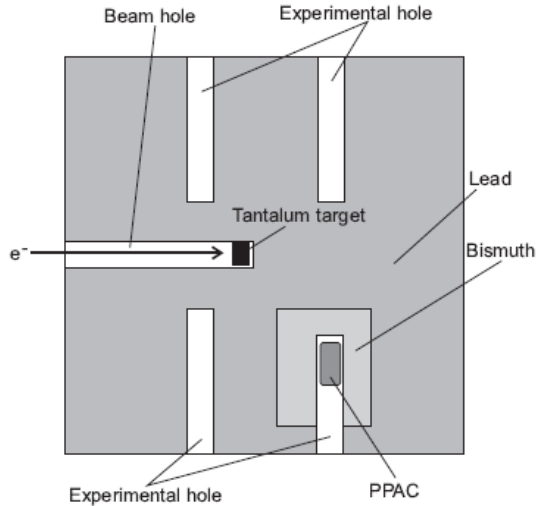


図 1 KULS の概略図。

$^{245, 248}\text{Cm}$  の中性子核分裂断面積の測定を行った。各サンプルは化学分離により不純物を取り除いた後、アルミナフィルター上にマウント、またはステンレス板に電着されている。MA と  $^{235}\text{U}$  の核分裂比から断面積を求めることができるため、MA サンプルと  $^{235}\text{U}$  を同時に照射し、断面積の絶対値を求めた。 $^{248}\text{Cm}$  は自発核分裂による大きなバックグラウンド(分岐比 8.4%)があり、この核種の核分裂断面積測定は実験的に興味深い。発表ではキュリウム同位体等のデータ解析の詳細・結果、また他の測定データや JENDL 評価値との比較・議論を行う。

本報告は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの委託事業として、国立大学法人北海道大学が実施した平成 20 年度「高強度パルス中性子源を用いた革新的原子炉用核データの研究開発」の成果です。

Cross-section measurement for neutron-induced fission of minor actinides using Kyoto University lead slowing-down spectrometer

Hirose, K., Ohtsuki, T., Shibasaki, Y., Iwasa, N., Hori, J., Sekimoto, S., Takamiya, K., Yashima, H., Nishio, K., Kiyonagi, Y.,

# 1A04

## $^{261a,b}\text{Rf}$ の合成と崩壊特性

(新潟大院自然<sup>1</sup>、新潟大機器分析セ<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>、大阪大院理<sup>4</sup>、新潟大理<sup>5</sup>) ○村上昌史<sup>1</sup>、村山裕史<sup>1</sup>、後藤真一<sup>2</sup>、加治大哉<sup>3</sup>、森本幸司<sup>3</sup>、羽場宏光<sup>3</sup>、笠松良崇<sup>3,4</sup>、工藤祐生<sup>3</sup>、米田晃<sup>3</sup>、森田浩介<sup>3</sup>、工藤久昭<sup>5</sup>

【はじめに】最初の超アクチノイド元素である Rf の化学実験では比較的長寿命かつ $\alpha$ 放射体である質量数 261 の同位体( $T_{1/2} = 68$  s,  $^{261a}\text{Rf}$  とする)が用いられている。近年、 $^{261}\text{Rf}$  には短寿命の核異性体  $^{261b}\text{Rf}$  ( $T_{1/2} = 3$  s)が存在することが明らかになってきた[1,2]。半減期数秒の核種の存在は以前から確認されていたが、 $^{262}\text{Rf}$  であるとする報告もあった[3,4]。 $^{261}\text{Rf}$  を直接合成した実験において  $^{261b}\text{Rf}$  の崩壊を観測したという報告はいくつかはなされているが、質量数が 262 ではないことは明確に示されていない。本研究では  $^{261b}\text{Rf}$  の崩壊特性と質量数が 261 であることを確かめることを目的として  $^{261a,b}\text{Rf}$  および  $^{262}\text{Rf}$  ( $T_{1/2} = 47$  ms)を合成してこれらの励起関数を測定した。

【実験】実験は理化学研究所の線形加速器(RILAC)と気体充填型反跳分離装置(GARIS)を用いて行った。Rf同位体は $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, xn)^{266-x}\text{Rf}$ 反応により合成した。ビームエネルギーは88.2, 90.2, 94.9, 101.3 MeVを用いた。平均強度6.1  $\mu\text{A}$  の $^{18}\text{O}$ ビームを $230 \mu\text{g cm}^{-2}$ の $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$ 回転式標的5枚に照射した。実験中は $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$ 回転式標的を1000 rpmで回転させた。生成核をGARIS(He圧力33 Pa, 磁気剛性1.73 Tm)によってビームから分離し、GARIS焦点面に設置した位置感応型検出器(PSD)とそれを取り囲む半導体検出器(SSD)で生成核の崩壊を観測した。生成核の反跳エネルギーが小さく焦点面検出器への入射シグナルが取得できないため、一定時間間隔でビームON-OFFを繰り返し、ビームON期間で蓄積した放射能の減衰をビームOFF期間に測定した。寿命の異なる $^{261b}\text{Rf}$ ,  $^{262}\text{Rf}$ の放射能の減衰を観測するために、ビームON-OFF間隔を6 s-6 sおよび0.1 s-0.1 sとした。

【結果】ビームエネルギー94.9 MeVでの6 s-6 s間隔の照射で測定した $\alpha$ 線スペクトルを図1に示す。 $^{261a}\text{Rf}$  ( $E_\alpha = 8.28$  MeV)およびその $\alpha$ 崩壊の娘核種 $^{257}\text{No}$  ( $T_{1/2} = 25$  s,  $E_\alpha = 8.22, 8.32$  MeV)の $\alpha$ イベントが低いバックグラウンドの下で観測できた。また、核子移行反応により生成した Fm 同位体などが見られた。講演では  $^{261a,b}\text{Rf}$ ,  $^{262}\text{Rf}$  等に対して得られた励起関数の詳細について報告する。

### 【参考文献】

- [1] J. Dvorak *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 242501 (2006).
- [2] Ch. E. Düllmann *et al.*, Phys. Rev. C **77**, 064320 (2008).
- [3] Yu. A. Lazarev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 624 (1994).
- [4] M. R. Lane *et al.*, Phys. Rev. C **53**, 2893 (1996).

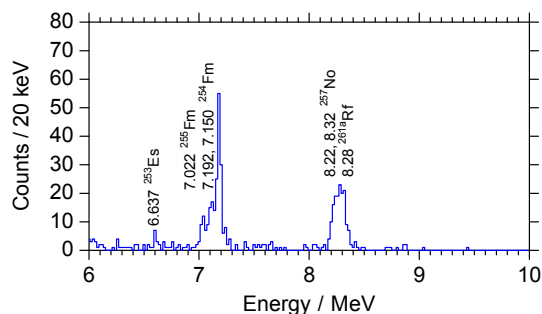


図1. ビームエネルギー94.9 MeVでの $\alpha$ 線スペクトル。6 s-6 s間隔のビームON-OFF、ビーム dose  $5.7 \times 10^{17}$ 。

Production and decay properties of  $^{261a,b}\text{Rf}$

MURAKAMI, M., MURAYAMA, H., GOTO, S., KAJI, D., MORIMOTO, K., HABA, H., KASAMATSU, Y., KUDOU, Y., YONEDA, A., MORITA, K., KUDO, H.

$^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne},5n)^{265}\text{Sg}$  反応による  $^{265}\text{Sg}$  の合成(理研仁科セ<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>, 新潟大理<sup>3</sup>, 原子力機構先端基礎研究セ<sup>4</sup>)○羽場宏光<sup>1</sup>, 大江一弘<sup>2</sup>, 大関和貴<sup>1</sup>, 笠松良崇<sup>2</sup>, 加治大哉<sup>1</sup>, 菊永英寿<sup>1</sup>,  
工藤久昭<sup>3</sup>, 工藤祐生<sup>1</sup>, 小森有希子<sup>2</sup>, 佐藤望<sup>4</sup>, 篠原厚<sup>2</sup>, 住田貴之<sup>1</sup>,  
塚田和明<sup>4</sup>, 森田浩介<sup>1</sup>, 森本幸司<sup>1</sup>, 米田晃<sup>1</sup>

【はじめに】我々のグループでは、理研気体充填型反跳核分離装置 (GARIS) の焦点面にガスジェット搬送装置を設置し、物理的に前段分離された超重元素 (原子番号  $Z \geq 104$ ) を液体クロマトグラフやガスクロマトグラフなどの化学分析装置に導入する新しい化学分析システムの開発を進めている。昨年度、大口径のガスジェットチャンバーと回転式  $^{248}\text{Cm}$  標的を新規に開発し、 $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)$  反応によって生成する 104 番元素  $^{261}\text{Rf}$  を化学実験室まで引き出すことに成功した[1]。今回、同システムを用いて  $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne},5n)$  反応によって生成する 106 番元素  $\text{Sg}$  の化学実験対象核種  $^{265}\text{Sg}$  の製造を試みたので報告する。

【実験】GARIS の焦点面にガスジェットチャンバー (100mm i.d.  $\times$  40mm) を設置し、開口率 84% のグリッドで支持した厚さ 0.68 $\mu\text{m}$  のマイラー箔を用いて両者を仕切った。理研重イオンリニアックで加速した  $^{22}\text{Ne}$  イオン (118MeV, 4 $\mu\text{A}$ ) を Ti 箔 (0.91mg  $\text{cm}^{-2}$ ) に電着した  $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$  標的 (280 $\mu\text{g cm}^{-2}$  または 230 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) に照射し、 $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne},5n)$  反応によって  $^{265}\text{Sg}$  を合成した。GARIS (He ガス圧: 34Pa, 磁気剛性: 1.94, 2.05, 2.16Tm) によって質量分離した  $^{265}\text{Sg}$  をガスジェットチャンバー内で He ガス中に捕獲し、KCl エアロゾルとともに化学実験室に搬送し、回転式  $\alpha$  線連続測定装置を用いて  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行った。既報の  $^{265}\text{Sg}$  の壊変様式[2]を参考とし、 $\alpha$ - $\alpha$  ならびに  $\alpha$ -SF (SF: 自発核分裂壊変) の時間相関事象を解析した。

【結果と考察】本研究では、 $^{265}\text{Sg}$  に帰属される  $\alpha$ - $\alpha$  (ならびに  $\alpha$ -SF 相関事象を合計 42 個観測できた。 $^{265}\text{Sg}$  の  $\alpha$  線は、8.69MeV と 8.84MeV の 2 本のピークに分かれ、それぞれの  $\alpha$  線の壊変様式にもとづいて 2 つの核異性体  $^{265a}\text{Sg}$  (6.7s),  $^{265b}\text{Sg}$  (15s) を同定した。Fig. 1 に本研究で確立した  $^{265}\text{Sg}$  の壊変様式を示す。 $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)$  反応による娘核  $^{261a,b}\text{Rf}$  の合成実験の結果[1,3]も合わせることで、既報の壊変様式[2]の確度と精度を大きく向上することができた。 $^{265a,b}\text{Sg}$  の反応断面積は、GARIS 輸送効率 15%、ガスジェット搬送効率 50%、搬送時間 3.3s を仮定して、それぞれ 200pb, 170pb と見積もられた。討論会では、 $^{nat}\text{Ge}(^{22}\text{Ne},xn)^{90}\text{Mo}$  ならびに  $^{nat}\text{Gd}(^{22}\text{Ne},xn)^{173}\text{W}$  反応を用いて行った  $\text{Sg}$  の軽い同族元素の製造実験についても報告する。

## 【参考文献】

- [1] H. Haba *et al.*, Chem. Lett. **38**, 426 (2009).  
 [2] Düllmann and Türler, Phys. Rev. C **77**, 064320 (2008).  
 [3] H. Haba *et al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. **43** (in press).

Production of  $^{265}\text{Sg}$  via the  $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne},5n)^{265}\text{Sg}$  reaction

HABA, H., OOE, K., OZEKI, K., KASAMATSU, Y., KAJI, D., KIKUNAGA, H., KUDO, H., KUDOU, Y., KOMORI, Y., SATO, N., SHINOHARA, A., SUMITA, T., TSUKADA, K., MORITA, K., MORIMOTO, K., YONEDA, A.

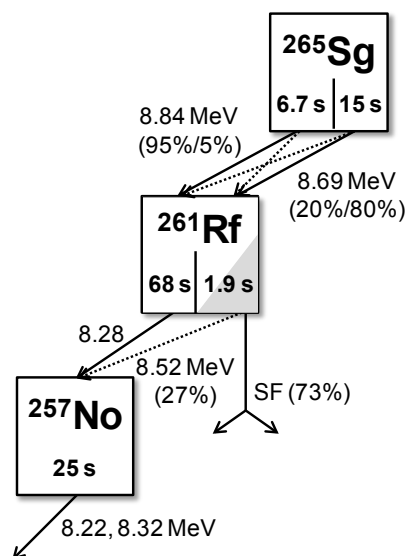


Fig. 1. Decay patterns of  $^{265}\text{Sg}$  observed in the chain  $^{265}\text{Sg} \rightarrow ^{261}\text{Rf} \rightarrow (^{257}\text{No} \rightarrow)$ . Those of  $^{261}\text{Rf}$  and  $^{257}\text{No}$  are from Refs. [2,3].

## 1A06

Rf を模擬した周期表第 4 族元素の  $\alpha$ -HiB 錯形成とイオン交換挙動

(茨城大院理工<sup>1</sup>、原子力機構先端基礎研<sup>2</sup>、大阪大院理<sup>3</sup>、  
中国近代物理研<sup>4</sup>) ○菊池貴宏<sup>1</sup>、豊嶋厚史<sup>2</sup>、李子杰<sup>2</sup>、塚田和明<sup>2</sup>、  
浅井雅人<sup>2</sup>、佐藤哲也<sup>2</sup>、佐藤望<sup>2</sup>、永目諭一郎<sup>1,2</sup>、笠松良崇<sup>3</sup>、范芳麗<sup>4</sup>

【はじめに】原子番号 104 以上の超アクチノイド元素(あるいは超重元素)の化学的性質は、その極めて短い半減期と非常に低い核反応生成率が故に、化学実験が困難で殆ど不明である。その一方で、これら元素は相対論的效果により、周期性から逸脱した化学的性質を示すと予想されており、非常に興味深い。最近、原子力機構超重元素研究グループは、周期表第 4 族に位置する 104 番元素ラザホージウム(Rf)のフッ化物形成が同族元素 Zr ならびに Hf の性質とは大きく異なることを実験で確認している。本研究では、この Rf の性質をさらに系統的に理解するため、金属イオンの電荷やイオン半径に依存した錯形成をする  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸( $\alpha$ -HiB)を用い、陽イオン交換法により Zr、Hf、及び擬同族元素 Th の  $\alpha$ -HiB 錯体形成をバッチ法によって調べた。さらに、オフラインカラム実験を行い、原子力機構タンデム加速器施設を利用した Rf のオンライン実験への適用条件を検討した。

【実験】タンデム加速器を利用したビーム照射により、<sup>88</sup>Zr ならびに <sup>175</sup>Hf を製造した。一方、<sup>234</sup>Th はミルキング法により <sup>238</sup>U からイオン交換分離し、これらを 0.1 – 0.5 M HNO<sub>3</sub> 水溶液中で放射性トレーサーとして調製した。バッチ実験は、調製した陽イオン交換樹脂 MCI GEL CK08Y (5 – 180 mg)、放射性トレーサー(<sup>88</sup>Zr, <sup>175</sup>Hf, <sup>234</sup>Th)を含む HNO<sub>3</sub> 水溶液、及び  $\alpha$ -HiB / HNO<sub>3</sub> 混合水溶液を遠沈管内で混合し、試料溶液(3 – 6 mL)を 60°C で振とうした。目的時間まで振とう後、試料を遠心分離し、上澄みを一定量分取した。これらの試料ならびに標準試料の  $\gamma$ 線測定により分配係数( $K_d$  値)を得た。Zr ならびに Hf の  $\alpha$ -HiB 錯形成の平衡到達時間は振とう時間を変化させて調べた。また  $K_d$  値と [H<sup>+</sup>] ならびに  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸イオンの濃度([ $\alpha$ -HiB<sup>-</sup>])の関係も求めた。

【結果】Zr と Hf の  $K_d$  値の時間変化はほぼ同様で、化学平衡到達時間はおよそ 180 分であった。図 1 は平衡時における  $K_d$  値を水溶液中の [ $\alpha$ -HiB<sup>-</sup>] の変化に対してプロットしたものである。 [ $\alpha$ -HiB<sup>-</sup>] の増加に伴って、Zr ならびに Hf の  $K_d$  値が減少していることから、陽イオン錯体の逐次形成反応が起きていると考えられる。一方、Th 及び参考として用いた周期表第 3 族元素の Y は陽イオン交換樹脂に強く吸着しており、Zr ならびに Hf とは明らかに異なる挙動を示す事がわかる。講演では、Zr, Hf のオフラインカラム実験の結果も併せて報告する。

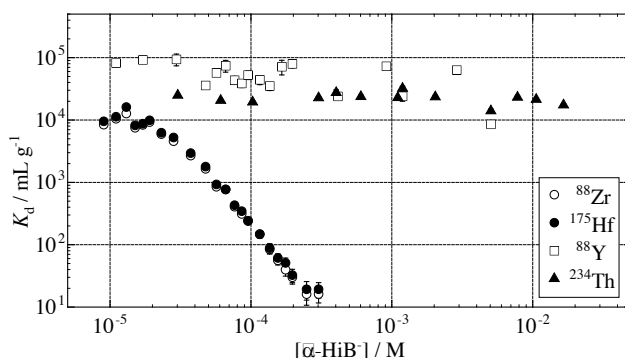


図1. 0.01 - 4 M  $\alpha$ -HiB / 0.1 M HNO<sub>3</sub> 混合水溶液中での陽イオン交換樹脂に対する<sup>88</sup>Zr, <sup>175</sup>Hf, <sup>234</sup>Th 及び<sup>88</sup>Yの分配係数( $K_d$ 値)

$\alpha$ -HiB complexation and ion-exchange behavior of the group-4 elements as homologues of Rf.

KIKUCHI, T., TOYOSHIMA, A., LI, Z., J., TSUKADA, K., ASAI, M., SATO, T.K., SATO, N., NAGAME, Y., KASAMATSU, Y., FAN, F. L.

## 1A07

Sulfate complexation of element 104, Rf, in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  mixed solution ( $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ )

(原子力機構先端基礎研<sup>1</sup>、中国原子能院<sup>2</sup>、大阪大<sup>3</sup>、新潟大<sup>4</sup>、理研仁科<sup>5</sup>、金沢大<sup>6</sup>、筑波大<sup>7</sup>、首都大東京<sup>8</sup>) ○李子杰<sup>1</sup>、豊嶋厚史<sup>1</sup>、浅井雅人<sup>1</sup>、塚田和明<sup>1</sup>、佐藤哲也<sup>1</sup>、佐藤望<sup>1</sup>、菊池貴宏<sup>1</sup>、Matthias Schädel<sup>1</sup>、永目諭一郎<sup>1</sup>、梁小虎<sup>2</sup>、笠松良崇<sup>3</sup>、小森由希子<sup>3</sup>、大江一弘<sup>3</sup>、篠原厚<sup>3</sup>、後藤真一<sup>4</sup>、村山裕史<sup>4</sup>、村上昌史<sup>4</sup>、工藤久昭<sup>4</sup>、羽場宏光<sup>5</sup>、武田勇樹<sup>6</sup>、西川恵<sup>6</sup>、横山明彦<sup>6</sup>、五十嵐訓<sup>7</sup>、末木啓介<sup>7</sup>、秋山和彦<sup>8</sup>

**【Introduction】** Sulfate complexation of  $^{104}\text{Rf}$  was investigated on a “one-atom-at-a-time” scale as a part of our systematical studies of complex formation of Rf using the automated ion-exchange separation apparatus coupled with the detection system for alpha-spectroscopy (AIDA), based on the previous model experiments with the lighter homologues  $^{40}\text{Zr}$  and  $^{72}\text{Hf}$ .

**【Experimental】**  $^{261}\text{Rf}$  ( $T_{1/2} = 78 \text{ s}$ ) and  $^{169}\text{Hf}$  were simultaneously produced in the  $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$  and  $\text{Gd}(^{18}\text{O}, 5n)$  reactions, respectively. After 2 min deposition of transported products on a collection site of AIDA, these were dissolved in 280  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.15–0.69 M)/ $\text{HNO}_3$  mixed solution ( $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ ) and were fed onto a cation-exchange column (1.6 mm i.d.  $\times$  7.0 mm). The effluent was collected as fraction 1. The remaining  $^{261}\text{Rf}$  and  $^{169}\text{Hf}$  were stripped with 250  $\mu\text{L}$  HF (0.1 M)/ $\text{HNO}_3$  (0.1 M) mixed solution and were collected as fraction 2. Both the samples were evaporated to dryness and were then subjected to  $\alpha$ -spectrometry. From the radioactivities  $A_1$  and  $A_2$  observed in fractions 1 and 2, respectively, adsorption probability (%ads) was evaluated using the equation of  $\% \text{ads} = 100A_2/(A_1 + A_2)$ .  $^{85}\text{Zr}$  and  $^{169}\text{Hf}$  were also simultaneously produced with a Ge/Gd mixed target to study their behavior.

**【Results and discussion】** From the 2318 cycles of the experiments, a total of 185  $\alpha$ -events from  $^{261}\text{Rf}$  and its daughter  $^{257}\text{No}$  were registered in the energy range of 8.0–8.4 MeV, including 23 time-correlated  $\alpha$ - $\alpha$  pairs of  $^{261}\text{Rf}$  and  $^{257}\text{No}$ . The contribution of  $^{257}\text{No}$  formed during the collection and separation to the observed  $\alpha$ -events was evaluated, based on results of the separate experiments with  $^{255}\text{No}$  produced in the  $^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 5n)$  reaction.

As shown in Fig. 1, adsorption probability of Rf on the cation-exchanger decreases with increasing  $[\text{HSO}_4^-]$ , indicating successive formation of its sulfate complexes. However, %ads of Rf decreases at much higher  $[\text{HSO}_4^-]$ , indicating that the formation of Rf sulfate complexes is weaker than those of Zr and Hf, which is in agreement with theoretical predictions including relativistic effects. The trend is similar to that of the fluoride complexation and could be interpreted from the HSAB point of view using ionic radii of  $\text{Zr}^{4+}$  (72 pm)  $\approx$   $\text{Hf}^{4+}$  (71 pm)  $<$   $\text{Rf}^{4+}$  (76 pm).

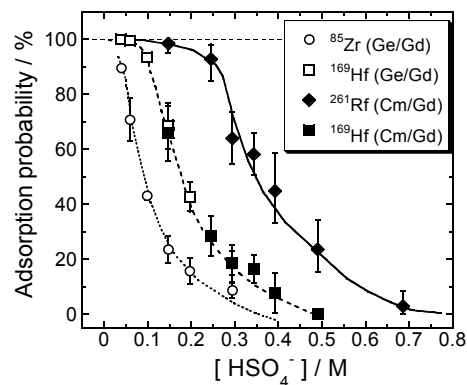


Fig. 1. Variation of adsorption probabilities of Rf, Zr, and Hf on the cation-exchanger as a function of  $[\text{HSO}_4^-]$  at  $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ .

Sulfate complexation of element 104, Rf, in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  mixed solution ( $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ )

LI, Z. J., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., TSUKADA, K., SATO, T. K., SATO, N., KIKUCHI, T., SCHÄDEL, M., NAGAME, Y., LIANG, X. H., KASAMATSU, Y., KOMORI, Y., OOE, K., SHINOHARA, A., GOTO, S., MURAYAMA, H., MURAKAMI, M., KUDO, H., HABA, H., TAKEDA, Y., NISHIKAWA, M., YOKOYAMA, A., IKARASHI, S., SUEKI, K., AKIYAMA, K.



## 1A08

## Db を模擬した 5 族元素の等温ガスクロマトグラフ挙動

(原子力機構先端基礎研<sup>1</sup>、大阪大学理<sup>2</sup>、茨城大<sup>3</sup>) ○佐藤哲也<sup>1</sup>、塚田和明<sup>1</sup>、浅井雅人<sup>1</sup>、豊嶋厚史<sup>1</sup>、佐藤望<sup>1</sup>、李 子杰<sup>1</sup>、笠松良崇<sup>2</sup>、菊池貴宏<sup>1,3</sup>、梁小虎<sup>1</sup>、金谷祐亮<sup>1,3</sup>、永目諭一郎<sup>1</sup>、Matthias Schädel<sup>1</sup>

超アクチノイド元素ドブニウム(Db, Z = 105)の化学的性質を明らかにするため、我々は Db および同族元素である 5 族元素 Nb, Ta の揮発性塩化物を対象としたオンライン気相化学分離装置の開発を進めている。本研究では、Db を模擬して Nb および Ta の短寿命核種を用い、開発した装置における 5 族元素 Nb, Ta の等温ガスクロマトグラフ挙動を確かめた。

実験装置は反応室、一定温度に保たれた石英製カラム（等温カラム）およびガスジェット槽から構成され、核反応槽に直結されている。反跳によって標的から核反応槽内に飛び出した核反応生成物は、キャリアガス流により反応室に輸送され、導入された反応ガスと反応して揮発性化合物を生成する。生成した揮発性化合物は、等温カラムへと運ばれ揮発性に応じて分離が行われる。カラム末端に到達した揮発性化合物は、He/KCl ガスジェット搬送法により搬送・捕集され、放射能測定が行われる。実験は原子力機構タンデム加速器実験施設で行い、Nb および Ta の短寿命核種として、<sup>nat</sup>Gd(<sup>19</sup>F, xn)および<sup>nat</sup>Ge(<sup>19</sup>F, xn)反応により合成した<sup>88</sup>Nb および<sup>170</sup>Ta を用いた。反応ガスとして SOCl<sub>2</sub> 蒸気飽和 N<sub>2</sub>（酸素濃度 1%）を用いた。等温カラム温度に対する収率の変化から対象化合物の揮発性を知ることができる。

あらかじめ調べた核反応生成物の輸送および揮発性化合物生成の最適条件(キャリアガス(He:N<sub>2</sub>=9:1の混合ガス) 1 L/min, 反応室温度 1000 °C, 反応ガス 200 mL/min)において、等温カラム温度を変化させた場合の各核種の収率の変化を図 1 に示す。収率はキャッチャーfoil法により求めた核反応生成物量を1とした。Nb および Ta の最大収率はそれぞれ約 10 %および 15 %だった。各カラム温度-収率曲線は昇華エンタルピーの傾向と一致しており、揮発性の違いによって分離されていることが確認できた。本条件を Db に適用することで、Db と同族元素との比較が可能となることが期待できる。

[1] I. Zvara, Radiochim. Acta, **38**, 95 (1985).

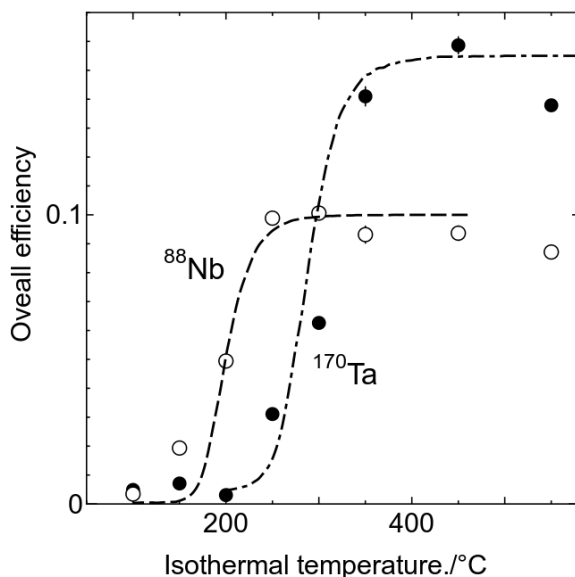


図 1. Nb および Ta のカラム温度-収率曲線。反応室温度 1000°C, キャリアガス流量 1 L/min(He 0.9L/min + N<sub>2</sub> 0.1L/min). 反応ガス N<sub>2</sub>/SOCl<sub>2</sub> 200mL/min(O<sub>2</sub>濃度 1%). 曲線はモンテカルロ計算によって求めた[1].

On-line isothermal gas chromatographic behavior of the group-5 elements Nb and Ta as homologues of Db

SATO, T. K., TSUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., SATO, N., Li Z.J., KASAMATSU Y., KIKUCHI, T., LIANG, X., KANEYA, Y., NAGAME, Y., SCHÄDEL, M.

# 1A09

## 4 族元素塩化物の気相化学研究

(新潟大理<sup>1</sup>、新潟大機器分析セ<sup>2</sup>、原子力機構<sup>3</sup>) ○村山裕史<sup>1</sup>、小嶋貴幸<sup>1</sup>、村上昌史<sup>1</sup>、後藤真一<sup>2</sup>、工藤久昭<sup>1</sup>、塚田和明<sup>3</sup>、浅井雅人<sup>3</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、佐藤哲也<sup>3</sup>、佐藤望<sup>3</sup>、永目諭一郎<sup>3</sup>

【はじめに】 超重元素の化学的挙動について研究する迅速化学分離法の一つに気相化学分離法がある。これは加速器を用いて合成した核反応生成物を化学反応により揮発性化合物とし、その等温カラムへの吸脱着の挙動を調べる手法である。これまで、超重元素ラザホージウム(Rf)の塩化物について、気相化学分離実験が4族同族元素ジルコニウム(Zr)ならびにハフニウム(Hf)とともに行われている[1-3]。しかしながら、実験条件の違いや技術的問題点等から化学的性質の詳細な議論を行うまでには至っていない。そこで、本研究では Rf の化学的性質の解明に向け、同族元素の塩化物の揮発性を調べることを目的として、高効率で長時間安定に稼動する気相化学実験システムを構築し、4族元素塩化物の気相化学実験を行った。

【実験】 新たに開発した気相化学実験装置の概略図を Fig.1 に示す。等温部にガスクロマトグラフオーブンを使用することで、精度の高い温度制御が可能となった。原子力機構タンデム加速器施設において、<sup>nat</sup>Ge/<sup>nat</sup>Gd ターゲットに 108 MeV の <sup>18</sup>O ビームを照射し、<sup>85</sup>Zr( $T_{1/2} = 7.9$  min)および <sup>169</sup>Hf( $T_{1/2} = 3.25$  min)同位体を生成した。核反応生成物をカーボンクラスター表面に付着させ、気相化学分離装置の反応部まで搬送した。反応部で揮発性塩化物を生成させ、等温部を通過させた後にリクラスタチェンバーで KCl に付着させ、捕集部に気流搬送した。各実験手順において条件を検証し、搬送効率、再搬送効率などの最適化を行った。その後、等温部の温度を 100 - 450 °C に変化させ、Zr ならびに Hf の等温クロマトグラフ測定を行った。

【結果】 <sup>85</sup>Zr および <sup>69</sup>Hf に対して最適化した搬送効率は約 50%、揮発性化合物の生成を含めた捕集部への再搬送効率は約 20%であった。Zr および Hf に対して行った等温クロマトグラフ測定について、これまでよりも詳細なデータを得ることができた。講演では、クロマトグラフ実験の詳細について報告する。

### 【参考文献】

- [1] B. Kadkhodayan *et al.*, *Radiochim. Acta*, **72**, 169 (1996).
- [2] A. Türler *et al.*, *J. Alloys. Comp.* **271**, 283 (1998).
- [3] T. K. Sato *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **6**, N1 (2005).

### Research on gas phase chemistry for chlorides of the group-4 elements

MURAYAMA, H., KOJIMA, T., MURAKAMI, M., GOTO, S., KUDO, H., TSUKADA, K., ASAI, M., TOYOSHIMA, A., SATO, T.K., SATO, N., NAGAME, Y.

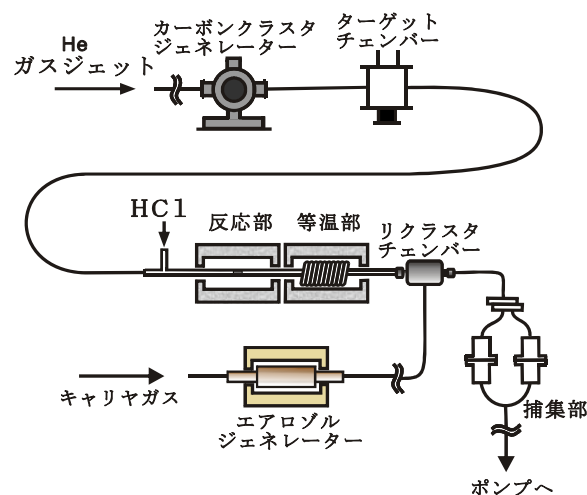


Fig.1 気相化学装置概略図

# 1A10

## 電極マイクロチップを用いたノーベリウムの電解酸化

(大阪大院理<sup>1</sup>、理研仁科セ<sup>2</sup>) ○大江一弘<sup>1</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、藤沢弘幸<sup>1</sup>、栗山亜依<sup>1</sup>、高山玲央奈<sup>1</sup>、菊谷有希<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>1,2</sup>、笠松良崇<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、羽場宏光<sup>2</sup>、工藤祐生<sup>2</sup>、江崎豊<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】原子番号 100 番以降の重元素の酸化還元挙動は、相対論効果の影響を顕著に受けると考えられ、非常に興味深い。重元素化学実験は単一原子化学となり、電流測定を行うことができないことから、重元素の酸化還元実験では酸化還元前後の化学挙動の変化を調べる必要がある。我々はそのための化学装置として、電極反応および溶媒抽出操作が可能なマイクロ化学チップに着目し、マイクロ化学チップに電極を組み込んだ電極マイクロチップの開発を進めてきた[1]。今回新規に電極マイクロチップを作製し、102 番元素ノーベリウム(No)の  $\text{No}^{2+}$  から  $\text{No}^{3+}$  への電解酸化実験を行ったので報告する。

【実験】今回用いた電極マイクロチップの概念図を Fig. 1 に示す。基板はガラス製であり、流路長 60 mm、流路幅 2 mm、流路深さ 15  $\mu\text{m}$  となっている。作用電極、対電極は Pt/Ti 電極を使用し、それぞれ長さは 50 mm、4 mm である。参照電極は Pt/Ti 電極上に電解めっきにより作製した Ag 電極を用いた。

理化学研究所 AVF サイクロトロンを用いて  $^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C},5n)$  反応により合成した  $^{255}\text{No}$ (半減期 3.1 分)を、He/KCl ガスジェット搬送システムにより化学実験室まで搬送した。搬送した No を 0.1 M  $\text{HNO}_3$  1  $\mu\text{L}$  に溶解し、シリンジポンプを用いて電極マイクロチップに流速 3.5  $\mu\text{L}/\text{min}$  で導入した。作用電極への印加電圧は 500 または 1250 mV vs. Ag pseudo-reference electrode とした。電極マイクロチップからの溶出液を捕集後、0.5 M di(2-ethylhexyl) phosphoric acid- $\text{CCl}_4$  溶液を加えて 1 分間振とうを行い、溶媒抽出により  $\text{No}^{2+}$  と  $\text{No}^{3+}$  を分離した。別の実験において、この抽出系では  $\text{No}^{2+}$  の抽出率は 7%程度、また  $\text{Yb}^{3+}$  がほぼすべて有機相に抽出されることを確認しており、大部分の  $\text{No}^{2+}$  は水相に、 $\text{No}^{3+}$  は有機相に分配すると予想される。 $^{255}\text{No}$  の定量は、Si 検出器を用いた  $\alpha$  線測定により行った。

【結果と考察】印加電圧 1250 mV の実験で水相側( $\text{No}^{2+}$ )に 4 カウント、有機相側( $\text{No}^{3+}$ )に 6 カウント、500 mV の実験で水相側に 13 カウント、有機相側に 1 カウントの  $^{255}\text{No}$  を観測した。高い電圧を印加することで有機相側に多くの  $^{255}\text{No}$  が観測されており、1250 mV の実験で No を酸化することができたと考えられる。今後、No の 0.1M  $\text{HNO}_3$  溶液における酸化還元電位の測定を行う予定である。

### 【参考文献】

[1] 大江他, 第 51 回放射化学討論会 1P05 (2007).

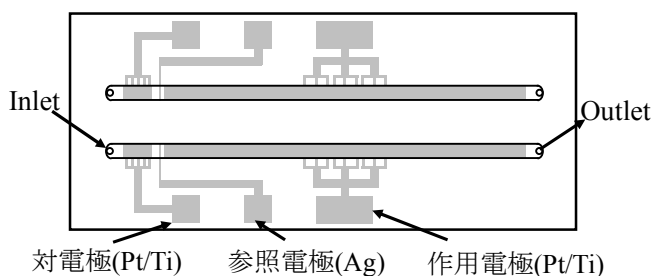


Fig. 1. 今回使用した電極マイクロチップ

### Electrochemical oxidation of nobelium using a microchannel-electrode chip

OOE, K., KOMORI, Y., FUJISAWA, H., KURIYAMA, A., TAKAYAMA, R., KIKUTANI, Y., KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., HABA, H., KUDOU, Y., EZAKI, Y., SHINOHARA, A.

○長田直之<sup>1</sup>, 関本俊<sup>2</sup>, 沖雄一<sup>2</sup>, 柴田誠一<sup>2</sup>  
(京大院工<sup>1</sup>, 京大原子炉<sup>2</sup>)

<はじめに> 加速器の運転に伴い発生する放射線で誘起された電離により化学反応がおこり、空気中にエアロゾルが高濃度に生成している。そのエアロゾルの一部は同時に起こる核反応により生成する放射性核種を取り込み放射性エアロゾルとなっている。加速器室内に生成する放射性エアロゾルの粒径情報は内部被ばく防護の観点から重要であり、また物理・化学的にもその生成機構は興味深い。高エネルギー放射線と空気中の分子や照射ターゲットなどの核反応により加速器室内の放射性エアロゾルは様々な核種を含む。これまで加速器室内空气中に存在するエアロゾルと、放射性エアロゾルとの粒径分布の違いから、生成濃度や生成機構の研究が進められてきた。ラドン娘核種エアロゾルなどと異なり、高エネルギー加速器では多種類の放射性核種が生成し放射性エアロゾルとなっており、生成した放射性核種によって異なる粒径分布を持つ可能性がある。また、半減期が粒径分布に影響を与える可能性があるが、それによる粒径分布の相違については報告されていない。本研究では加速器で生成する、放射性核種を含むエアロゾルの初期状態の粒径分布を仮定しそのエアロゾルが運転中に成長する過程において、どのように粒径分布が変化していくかを計算により模擬した。

<模擬条件> 加速器を運転すると空気中に、放射性核種と放射線化学反応生成物が加速器室内に生成するとした。モンテカルロ法を用いたプログラムを作成し、放射性核種の半減期と粒子の成長速度、生成モデルを変えて放射性エアロゾルの粒径分布の経時変化を計算し予備的な検討を行った。放射性エアロゾルの粒径分布の初期値と成長速度の関数は、横山ら<sup>(1)</sup>により電子線型加速器照射室中で実際に測定された値を用いて定めた。

<模擬結果・考察> 第一に、最も単純な条件を設定し計算を行った。初期条件の放射性エアロゾルは対数正規分布を持ち放射性核種を最初に取り込みそれ以降粒子への付着はないものとした。照射中の粒子の生成は無く、成長途中に凝集や沈着、蒸発を起こさないものとした。計算結果は、加速器の運転中に、粒子が成長し中央径は次第に大きくなった。しかし放射性エアロゾルの中央径も大きくなったが放射性核種の壊変によって放射性エアロゾルの個数濃度が減少し粒径分布は観測出来なくなった。

第二に、エアロゾル粒子への放射性核種の拡散付着機構の取り込みによる放射性エアロゾルの生成を考慮に入れ計算した。単位時間ごとの粒径の成長、核種の壊変と、放射性核種の拡散付着機構による粒子への取り込みを計算し、十分長い時間経過した後の粒径分布を得た。放射性エアロゾルの中央径は、全エアロゾルの中央径よりも大粒径側で安定した(Fig. 1)。初期値として与えた粒径分布は核種の壊変により失われ、拡散付着による取り込み過程で被付着エアロゾル粒子の表面積に比例して放射性核種が付着し、大粒径粒子ほど核種を取り込み放射性エアロゾルになりやすくなるためである。

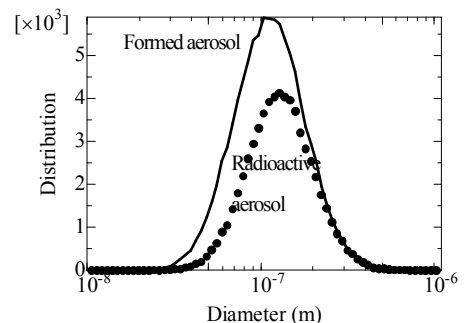


Fig. 1 Calculated particle size distributions 10000 min. after the formation (Half life of the nuclide is 109 min.)

1) 横山須美、山崎敬三、沖雄一、長田直之、保健物理、43(4)、333-340、2008

Relationship between particle size distributions of radioactive aerosols and their half-lives in an accelerator facility  
OSADA, N., SEKIMOTO, S., OKI, Y., SHIBATA, S.

# 1A12

## 酸化マグネシウム中の $^{57}\text{Mn}$ のインビームメスバウアースペクトルの温度依存性

(ICU<sup>1</sup>、理研先端中間子<sup>2</sup>、東理大理<sup>3</sup>、阪大院理<sup>4</sup>、金大理工<sup>5</sup>、日大生産工<sup>6</sup>、放医研<sup>7</sup>) ○長友傑<sup>1</sup>、小林義男<sup>2</sup>、久保謙哉<sup>1</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、三原基嗣<sup>4</sup>、佐藤涉<sup>5</sup>、宮崎淳<sup>6</sup>、佐藤眞二<sup>7</sup>、北川敦志<sup>7</sup>

【はじめに】不安定核ビームを用いたインビームメスバウアー分光法は、プローブ原子核のエキゾチックな化学状態や周囲の物質の電子構造を知る有効な手段である。 $^{57}\text{Mn}$  ビームを用いた  $^{57}\text{Fe}$  インビームメスバウアー分光において、メスバウアー効果で生ずる内部転換電子検出器である平行平板電子なだれ型検出器 (PPAC) の開発に加え、 $^{57}\text{Mn}$  由来の  $\beta$  線除去のアンチコインシデンス法の開発によりスペクトルの S/N が格段に向上した。これらの成果により、極微量のプローブ原子での測定が可能となり、試料中でのプローブ原子の凝集のない、物質本来の電子構造を反映したスペクトルが得られると期待される。また、 $^{57}\text{Mn}$  を高エネルギーでインプラントした場合に生成される化学種や、インプラントーションから 14 keV  $\gamma$  線の放射までのプローブの運動を知ることは、物性研究のために有意義である。本研究では、単純な岩塩型構造である MgO を試料に、高エネルギーの  $^{57}\text{Mn}$  をインプラントし、その  $\beta$  壊変後の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー分光測定を行った。

【実験】放射線医学総合研究所 HIMAC において、 $^{58}\text{Fe}$  ビームの入射核破砕過程によって不安定核  $^{57}\text{Mn}$  を生成し、SB2 コースにより選別を行った。 $^{57}\text{Mn}$  は適切なエネルギー減衰の後、試料、多結晶 MgO 円盤 (50 mm  $\phi$   $\times$  5 mm; フルウチ化学製) にインプラントされた。インプラントされた  $^{57}\text{Mn}$  の  $\beta$  壊変により放射される  $\beta$  線は、アンチコインシデンス法により除去した。 $\beta$  壊変後の  $^{57}\text{Fe}$  から放出される 14keV  $\gamma$  線を、ステンレスをメスバウアー共鳴体として内蔵した PPAC を用いて測定した。試料の温度制御は、低温測定では除振改造を施したパルス式冷凍機 (パスカル製)、高温測定では BN ヒータ (信越化学工業製) を用いて、真空中で測定を行った。温度制御された試料に、250ms にパルス化された  $^{57}\text{Mn}$  ビームを 3.3 秒周期で照射しながらメスバウアー  $\gamma$  線を測定し、メスバウアースペクトルの温度変化を測定した。

【結果】MgO 中の  $^{57}\text{Fe}$  の発光メスバウアースペクトルの温度変化を Fig. 1 に示す。密度汎関数法による予測値から、シングレット成分 (I.S.=-0.94 mm/s) は格子欠陥のない  $\text{Mg}^{2+}$  置換位置占有する高スピン二価鉄である。また、ダブルット成分は格子欠陥のある Mg 置換位置を占有する鉄と考えられる。Fig. 1 に示される MgO 試料の温度に関するスペクトルの変化の詳細を議論する。

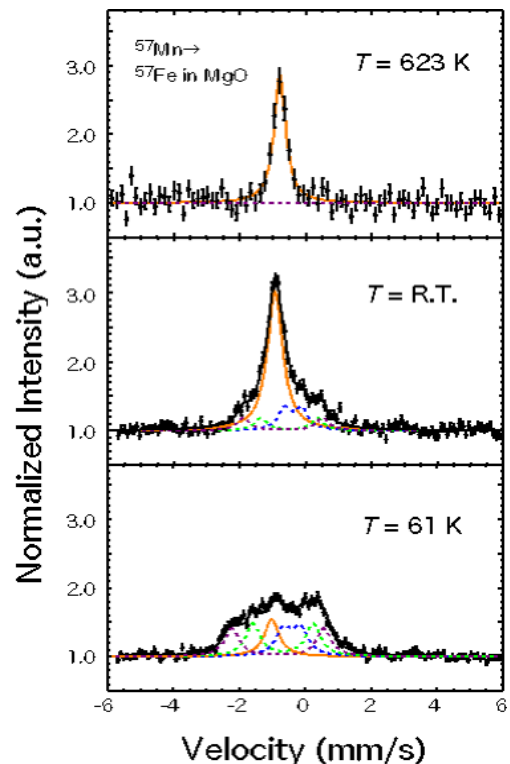


Fig. 1. Obtained temperature dependence of Mössbauer spectra  $^{57}\text{Fe}$  in MgO.

Temperature dependence of In-beam Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Mn}$  implanted into MgO  
NAGATOMO, T., KOBAYASHI, Y., KUBO, M.K., YAMADA, Y., MIHARA, M., SATO, W., MIYAZAKI, J., SATO, S., KITAGAWA, A.

# 1A13

## フッ化ナトリウム中の $^{57}\text{Mn}$ のインビームメスバウアースペクトルの温度依存性

(ICU<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、東理大<sup>3</sup>、金沢大<sup>4</sup>、大阪大<sup>5</sup>、日大<sup>6</sup>、放医研<sup>7</sup>) 長友 傑<sup>1,2</sup>、小林義男<sup>2</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、佐藤 渉<sup>4</sup>、三原基嗣<sup>5</sup>、宮崎 淳<sup>6</sup>、○久保謙哉<sup>1</sup>、佐藤眞二<sup>7</sup>、北川敦志<sup>7</sup>

【はじめに】 $^{57}\text{Mn}$  ビームを用いる  $^{57}\text{Fe}$  インビームメスバウアースペクトル法では、あらゆる固体を対象として、植え込んだ  $^{57}\text{Mn}$  から壊変してできる  $^{57}\text{Fe}$  の生成直後の化学的・物理的状态と挙動についての情報を得ることができる。放射線医学総合研究所の HIMAC を利用することにより、高品質の  $^{57}\text{Mn}$  インビームメスバウアースペクトルが得られるようになった。今回は、フッ化ナトリウムを試料として  $^{57}\text{Mn}$  インビームメスバウアースペクトルを測定した。岩塩型結晶構造をもつハロゲン化アルカリという最も簡単なイオン性固体中での遷移金属原子の存在状態について研究した。

【実験】HIMAC で  $^{58}\text{Fe}$  フェロセンをイオン源とし、500MeV/A に加速した  $^{58}\text{Fe}$  を Be ターゲットに照射し、核破砕反応によって  $^{57}\text{Mn}$  二次ビームを得た。鉛板とアクリル板によって減速し、フッ化ナトリウム単結晶に約 0.5mm 深さに打ち込んだ。大気環境中で 293K のスペクトルを測定した。また高温用炉を用いて、373K、473K、623K、773K の各温度での測定を行った。

【結果と考察】293K と 773K のスペクトルを Fig. 1 に示す。速度軸は通常の吸収スペクトルと符号が反転している。汎関密度法(ADF)による計算の結果を援用することによりピークの同定を行った。室温のスペクトルは 1 本のシングレットと 2 組のダブルレットで解析された。IS =  $-1.3 \text{ mms}^{-1}$  のシングレットは 6 個の F に等方的に囲まれた Na<sup>+</sup>置換サイトの Fe<sup>2+</sup> と同定された。Fe では +1 価が不安定なために +2 価をとっているものと推測される。ダブルレットは同じサイトで F が欠損しているものが観測されていると推定される。773K では信号強度が熱運動のために小さくなり、これは同様の結晶構造をとっている酸化マグネシウムでは信号強度は温度によって大きくは異ならなかったのと対照的で、融点の差を反映しているものと考えられる。773K では明らかに置換位置に対応するシングレットの相対強度が大きくなっており、格子欠陥が少なくなっていることを示している。熱運動によって放射線損傷が修復されていると解釈される。473K と 623K で得られたスペクトルは 293K と 773K のスペクトルの中間形であったが、温度に対して単純な変化を示すものではなかった。生成した格子欠陥の修復過程や、 $^{57}\text{Mn}$  あるいは  $^{57}\text{Fe}$  の停止位置の温度依存性を反映しているものと推測される。

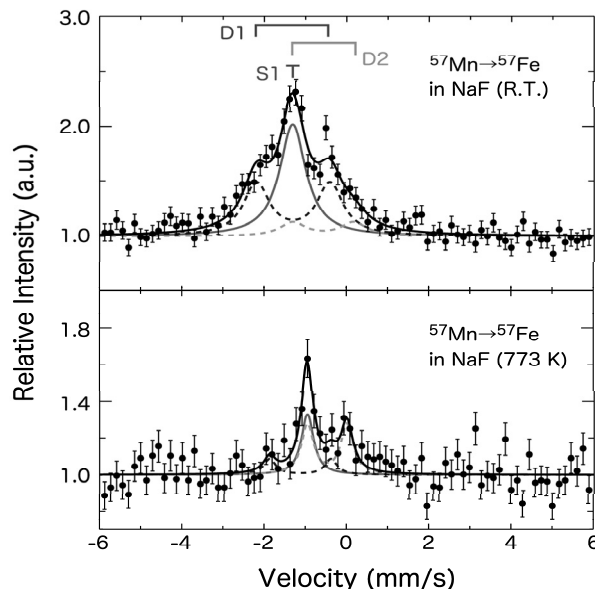


Fig. 1. Emission Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Fe}$  arising from  $^{57}\text{Mn}$  implanted into NaF at 293K and 773K..

Temperature dependence of Mössbauer spectrum of  $^{57}\text{Mn}$  implanted into sodium fluoride  
NAGATOMO, T., KOBAYASHI, Y., YAMADA, Y., SATO, W., MIHARA, M., MIYAZAKI, J., KUBO, M. K., SATO, S., KITAGAWA, A.

【はじめに】新しい機能や物性を有する化合物を合成する上で、配位子設計と開発は重要である。理研機能性有機元素研究グループは、新しい不飽和結合を応用した機能性  $\pi$  電子共役系物質の合成研究を行ない、汎用性の高い置換基を独自に開発した。それは、「縮環型立体保護基」と称されるもので、ヒドロインダセン骨格にヘテロ原子 (N, O, S) を導入した単座配位子で、“Rind 基”と呼ばれている (Fig. 1(a))。この置換基は、合成方法が簡便で、化学的安定性が高く、二つの五員環には独立に飽和または不飽和の  $C_xH_y$  基を導入することが可能なので分子の大きさを容易に制御することが出来き、ベンゼン環の両側に異なる原子を導入できるなどの多くの特徴を持つ。すでに Rind 基配位子は、有機金属化学や機能性材料研究に応用されている [1,2]。伊藤・松尾らは、Rind 基をチオール化、アリル化やアミド化した配位子を用いて、これに Fe 化合物を反応させて、直線型二配位 Fe 錯体の合成に成功した。

直線型二配位構造にある Fe 原子の電子状態やスピン状態を理解することは、錯体化学およびメスバウアー分光の観点から大いに関心のあるところである。講演では、二配位 Fe 錯体に関するメスバウアーと  $\mu$ SR 実験から得た知見を報告する。

【実験】メチル基およびフェニル基を持つ Rind 配位子をチオール化またはアミド化した後、Fe 化合物と反応させ、 $Fe[MPhindS]_2$  と  $Fe[MPhindNH]_2$  を合成した。これらの  $^{57}Fe$  メスバウアースペクトルを 1.5 K–室温で測定した。理研 RAL で  $\mu$ SR 測定も行なった。

【結果】X線構造解析から、 $Fe[MPhindS]_2$  における  $-S-Fe-S-$  結合角は  $161.4^\circ$ 、 $Fe[MPhindNH]_2$  における  $-N-Fe-N-$  結合角は  $179.1^\circ$  であった。4K で得られた 2 つの直線型二配位錯体のメスバウアースペクトルを Fig.1 に示す。1.6 K の  $Fe[MPhindS]_2(-S-Fe-S-)$  のスペクトルには常磁性ダブレット成分のみが観測され、 $I.S.=0.83(1)$  mm/s、 $Q.S.=1.04(2)$  mm/s であった。このパラメータは  $Fe^{2+}(HS)$  を示唆する。一方、 $Fe[MPhindNH]_2(-N-Fe-N-)$  のスペクトルには磁気緩和が観測され、その内部磁場の大きさは約 30T 程度であった。理研 RAL での  $\mu$ SR 実験結果と合わせ、直線型二配位錯体の内部磁場の出現機構について考察を行なう。

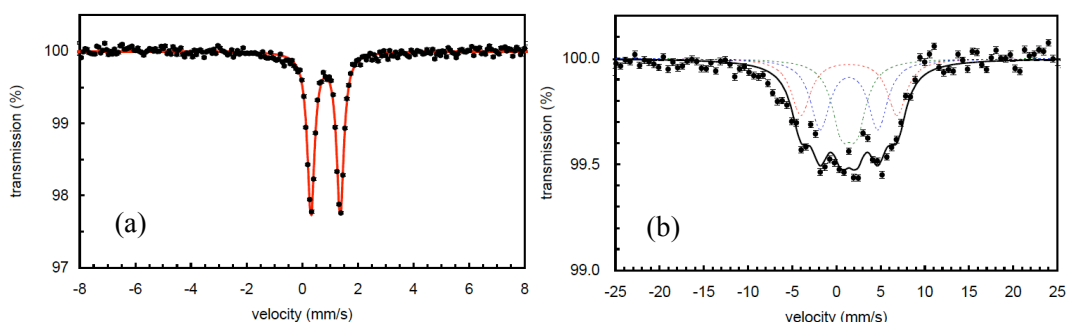


Fig. 1.  $^{57}Fe$  Mössbauer spectra of (a)  $Fe[MPhindS]_2$  and (b)  $Fe[MPhindNH]_2$  at 4 K.

Ref.:

[1] A. Fukazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14165 (2007).

[2] M. Ito *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18024 (2009).

Studies of Giant Hyperfine Magnetic Fields in Linear Two-Coordinate Fe Complexes  
KOBAYASHI, Y., ITO, M., MATSUO, T., ISHII, Y., WATANABE, I., TAMAO, K.

【はじめに】レーザーアブレーションにより試料を気化・蒸着するパルスレーザー蒸着法 PLD を用いると化学組成を制御した薄膜を作ることができ、プラズマ蒸気の高エネルギー密度反応を経由するため、通常の方法では得られない化学種を得ることも可能である。窒化鉄は窒素固溶量に依存して様々な物性をもつことが知られている。組成が Fe:N = 1:1 の窒化鉄には  $\gamma''$ -FeN と  $\gamma'''$ -FeN の 2 種類が存在するが、これらを作り分けることはできず混合物のみが報告されている。我々はこれまでに、窒素雰囲気下で鉄の PLD を行って窒化鉄を合成し、生成条件による組成変化について報告してきた。ここでは、薄膜生成時の基板温度によって、 $\gamma''$ -FeN と  $\gamma'''$ -FeN の生成比が大きく異なることを見出した結果について報告する。

【実験】反応容器内の窒素圧力 (1.2~1300 Pa) を制御しながら、YAG レーザー(532 nm、85 mJ/pulse、10 Hz)を金属 Fe 試料に照射した。蒸発した Fe 原子は試料から 22 mm 離れた Al 基板(40  $\mu$ m 厚)に蒸着させた。蒸着時の基板温度は抵抗加熱ヒーターまたは閉サイクル型ヘリウム冷凍機を用いて制御した。レーザー光の焦点レンズを常に移動させることにより金属 Fe 試料の平滑表面を照射し、ドロップレットの生成を抑制した。PLD を 110000 パルス照射して得られる試料厚みは 1  $\mu$ m 程度であり、窒化鉄薄膜と Al 基板の界面の影響は無視できる。メスバウアー分光法、走査型顕微鏡 SEM、粉末 X 線回折 XRD により測定・観察した。

【結果】基板温度を室温とし、様々な窒素圧力下(1.2~300 Pa)の PLD により得られた薄膜のメスバウアー分光法を測定したところ、70 Pa 以下では  $\alpha'$ -Fe<sub>x</sub>N・ $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N・未知の常磁性成分が得られたが、70 Pa 以上では常磁性の  $\gamma$ -Fe・ $\gamma''$ -FeN・ $\gamma'''$ -FeN が得られた。XRD からこの帰属が正しいことを確認した。次に蒸着時の基板温度を変化させて PLD を行った。窒素圧力を 70 Pa に固定し、基板温度を 100 K、300 K、500 K として PLD を行って得られた薄膜のメスバウアー分光法 (室温) を Fig.1 に示す。基板温度 100 K で得られた試料 Fig. 1a には  $\gamma''$ -FeN( $\delta = 0.07$  mm/s) と  $\gamma'''$ -FeN( $\delta = 0.63$  mm/s) の 2 成分がみられ、 $\gamma''$ -FeN の生成量が多い。基板温度を上昇させて 300 K で生成した場合(Fig. 1b)、 $\gamma'''$ -FeN の生成量が増加した。さらに高温の 520 K では  $\gamma'''$ -FeN が多量に生成したが、新たに窒素を含まない  $\gamma$ -Fe が生成した。また XRD でも基板温度が上昇するにつれてピーク位置が低角側にシフトし、d 値は  $\gamma''$ -FeN、 $\gamma'''$ -FeN の格子定数と良い一致を示した。以上の結果から、PLD によって、 $\gamma''$ -FeN と  $\gamma'''$ -FeN の選別生成が可能であることが示された。

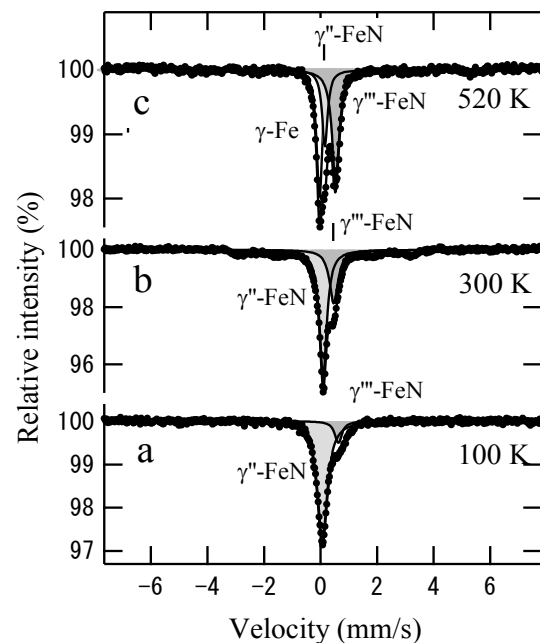


Fig.1 Room-temperature Mössbauer spectra of iron nitride thin films produced by PLD onto Al substrate at 70 Pa. Substrate temperatures during PLD are indicated in the figure.

Iron nitride films with high nitrogen content produced by laser deposition.  
USUI, R., YAMADA, Y., KOBAYASHI, Y.



【はじめに】我々は、透明な酸化物半導体  $\text{SnO}_2$  に着目し、Fe の遷移金属イオンを添加すると室温強磁性を示し、濃度とともに飽和磁化が大きくなることを報告してきた[1]。一方、 $\text{SnO}_2$  に V のみを添加したとき V の添加量が 2% に低くなると磁気モーメントが増加することが報告されている[2]。強磁性の発現機構の解明と磁気ヒステリシス形状の制御を目指し、今回、Fe と V の 2 種類の遷移金属イオンを  $\text{SnO}_2$  に共添加したときの結果を報告する。 $\text{SnO}_2$  に Fe の磁性イオンが共存する場合の V の添加効果について、磁気ヒステリシスの特性と化学結合状態の相関を調べた。

【実験方法】試料は、ゾル・ゲル法によって作製した。 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{4+}$  の塩化物溶液にクエン酸を加え、 $\text{SnO}_2:\text{Fe}_n\text{V}_x$  ( $n=1, 2, x=0.5, 1, 2$ ) となるように混合し、エチレングリコールを加えてゾルを作製した。その後、約  $80^\circ\text{C}$  で濃縮しながらゲル化する。空气中で  $250^\circ\text{C}$ 、2 時間仮焼成した後、 $550^\circ\text{C}$  で 2 時間本焼成を行い、酸化物粉末を得た。得られた結晶について、粉末 X 線回折法(XRD)、振動試料型磁力計(VSM)、室温透過型  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの測定を行なった。

【実験結果】XRD の測定の結果、Fe と V を 1~2% 共添加しても、結晶構造は  $\text{SnO}_2$  のルチル型構造で不純物ピークは認められなかった。Fe 濃度を 1% に固定し V の濃度を変化させても、格子定数 a、c に違いは見られなかった。Fig.1 の VSM に示すように、Fe 濃度 1% かつ V 濃度が 0.5% の時に飽和磁化( $M_s$ )が最大となった。V 濃度を増やすと  $M_s$  が減少し、2% では室温強磁性が失われた。Fig.2 にメスバウアースペクトルを示す。2 種類の常磁性  $\text{Fe}^{3+}$  のダブレットの他、磁気分裂または磁気緩和スペクトルが認められた。室温で大きな  $M_s$  を示す  $\text{SnO}_2\text{Fe}_1\text{V}_{0.5}$  は、他 2 つと異なる磁気分裂( $B_{\text{hf}} = 50.7 \text{ T}$ ,  $\delta = 0.38 \text{ mm/s}$ ,  $2\varepsilon = -0.29 \text{ mm/s}$ )を示している。 $M_s$  の増加は、メスバウアースペクトルの磁気分裂成分の増加と関係していることがわかった。

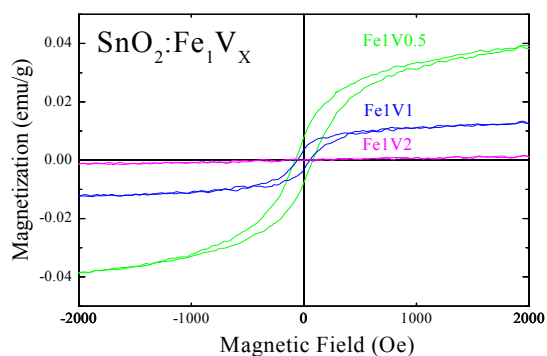


Fig. 1 Fe, V 添加  $\text{SnO}_2$  の磁化の V 濃度依存性

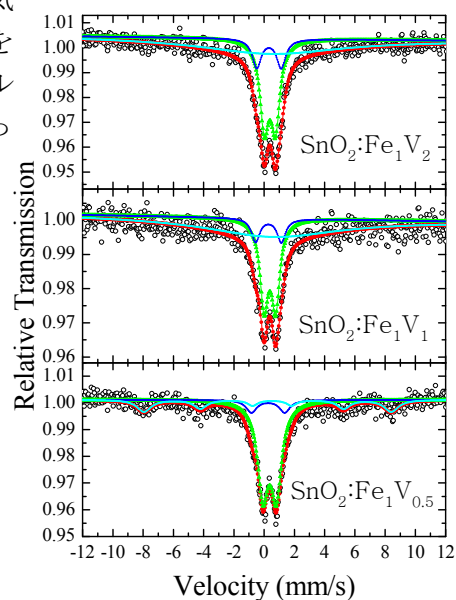


Fig. 2  $\text{SnO}_2:\text{Fe}_1\text{V}_x$  ( $x=0.5, 1, 2$ ) の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル

[1] K. Nomura, et al, Phys. Rev. B **75**, 184411 (2007).

[2] Li Zhang, et al, J. Appl. Phys. **104**, 123909 (2008).

Dilute magnetism and Mössbauer spectra of nano  $\text{SnO}_2$  powders co-doped with Fe and V ions  
KONO, S., NOMURA, K., OKABAYASHI, J., YAMADA, Y.

# 1B01

## 中性子放射化分析法 (INAA 及び PGAA) を用いた Small Scale Mining による汚染試料中の Hg と Au の分析法

(原子力機構<sup>1</sup>、デンマーク・グリーンランド地質学調査所<sup>2</sup>、フィリピン大学<sup>3</sup>、アテネオ大<sup>4</sup>。) ○初川雄一<sup>1</sup>、大澤崇人<sup>1</sup>、P.Appel<sup>2</sup>、C.Arcilla<sup>3</sup>、E.Perez<sup>4</sup>

【はじめに】 現在、途上国では個人レベルの小規模採鉱 (Small Scale Mining) が広く行われており、世界 50 カ国で 1300 万から 2000 万人が従事していると推定されている。その中で金の小規模採鉱は金の精製に水銀アマルガム法が広く用いられているため、精製過程を通して大量の水銀が環境中に放出されてしまい、深刻な水銀汚染を引き起こしている。しかし従事者の多くは零細な貧困層であるため、放出する水銀の対処は皆無に等しい。現在フィリピンには 30 万人以上の金の小規模採鉱従事者がおり、多量の水銀が恒常的に排出され続けている。本研究は途上国各国で行われている金の小規模採鉱によって深刻化している水銀環境汚染を解決する普遍的プログラムを確立するため、フィリピンをモデルケースとした現地の汚染状況の詳細調査と経済的に達成可能な簡便な水銀除染法を現地に浸透させることを目的とする。水銀除去法としては 19 世紀に用いられた State Battery 法を候補としており汚染環境中に含まれる金の抽出を現地の採鉱者に行わせる過程で水銀の除染が行われるものである。State Battery 法とは薄く水銀を塗布した銅版上に水銀や金を含んだ土砂を流しながら金の回収を行うもので、この作業において水銀の回収も同時に行われるものである。このため汚染試料中の水銀濃度のみならず金含有量の正確な分析が求められる。

【実験】 実験は水銀分析を即発ガンマ線分析 (PGAA) により、金分析は機器放射化分析 (INAA) を用いて同一試料中の 2 元素分析を試みた。

2010 年 2 月にフィリピンの北カマリネス州にある 2 ヶ所の小規模金採鉱 (Small Scale Mining) の行われている現場において粉碎した鉱石の集積所において試料採取を行った。採取された試料は 0.1 から 1 グラムほど分取し、原子力機構研究炉 JRR-3 において 10000 秒ほどの PGAA を行った。PGAA 測定において Hg-200 からの 368 keV の即発ガンマ線の測定に成功した。さらに PGAA 測定を行った試料を 1 から 2 日の冷却後に Ge 半導体検出器 PGAA 測定中に放射化されて生成した Au-198 からの 411 keV のガンマ線の検出を行った。これらの一連の測定により、同一試料中の水銀と金の定量が可能となった。

【結果と考察】 2 つの水試料を含めた 11 試料を PGAA および INAA により水銀及び金のガンマ線測定を行った。砕石試料中では 2.5~393ppm の水銀含有量が観測された。それらには 1~3.9ppm の金を含んでいることが確認された。これらの結果から現地の水銀の汚染の深刻さが確認できた。また同時に金の含有が確認されたため、所謂“Hidden Mine”の可能性もあることも判った。今後地元の小規模採鉱者に対して金を抽出した水銀汚染された鉱石から残された金の回収を行うように指導してゆくことにより自発的に水銀の回収作業が行われ水銀除染の可能性が開かれた。今後 State Battery 法や類似の金抽出に伴い水銀除染を効果的に行える方法の開発に努める。本年 9 月に第 2 回目の現地調査とフィリピン金属産業研究開発センター (MIRDC) との共同研究で State Battery 法を現地の状況に合わせて最適化するプロジェクトが計画されている。本会議において最新の研究開発の状況について報告する。

本研究は平成 21 年度住友財団環境研究助成の援助を得て行われた。

Measurements of Mercury and Gold concentrations in samples from tailing dams which contaminated by Small Scale Mining, using PGAA and INAA  
HATSUKAWA, Y., OSAWA, T., APPEL, P., ARCILLA, C., PEREZ, E. ·

# 1B02

## 雪氷中の粒子状物質を用いた大気環境に対する人為的影響の評価

(東京大院総合<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、福井大<sup>3</sup>) ○藤井政光<sup>1</sup>、小豆川勝見<sup>1</sup>、松尾基之<sup>1</sup>、藤 暢輔<sup>2</sup>、村上幸弘<sup>3</sup>、古高和禎<sup>2</sup>、木村 敦<sup>2</sup>、大島真澄<sup>2</sup>、小泉光生<sup>2</sup>

【はじめに】東アジア地域が発生源とされる大気汚染物質は、日本国内の大気環境に大きな影響を与えていることが知られている。また、中国の乾燥帯で発生する黄砂は増加傾向にあり、黄砂は工業地帯上空で大気汚染物質を吸着し、偏西風によって日本上空に達することが指摘されている。黄砂などの吸湿性のエアロゾルは氷晶核として機能するため、降雪後に融解せず凍結した雪氷には冬季のエアロゾルが蓄積して保存されている。このことから、雪氷を採取することで冬季の平均的な大気の状態の評価ができると考えられる。雪氷中の粒子状物質は、その濃度が非常に希薄であり、かつ多元素で構成されるという特徴があることから、機器中性子放射化分析法 (INAA) に加えて、多重即発ガンマ線分析法 (MPGA) による元素分析を行った。これらの相補的な定量結果を利用し、enrichment factor (EF) の観点から大気浮遊粉塵の起源について検討することを本研究の目的とする。

【実験】降雪の要因、北西季節風の影響、地域的な汚染源の存在の有無などを考慮して、2008年から2010年にかけて北陸地方、関東地方、北海道の複数地点で雪氷試料を採取した。採取した雪氷は自然融解後、融解液中の粒子状物質を孔径 0.22 $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタで吸引濾過して固液分離した。得られた粒子状物質は濾紙とともにポリエチレンまたはFEPフィルムに封入し、日本原子力研究開発機構のJRR-3MにてINAA及びMPGAによる元素分析を行った。濾紙上の粒子状物質の質量の測定は難しいため、同時にブランク濾紙の測定を行い、各試料の定量結果との差分を求めることで、粒子状物質中の各元素の質量を算出し、EFの観点から検討を試みた。

【結果と考察】本研究では、既に一部の試料についてINAAによる元素分析に加えて、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) による粒子状物質の観察やX線吸収微細構造法 (XAFS) による状態分析を行っている。その結果、立山地域における雪氷中に石炭火力発電所由来のフライアッシュが含まれることや、大陸の土壌由来の粒子状物質が存在することを確認した。また、本研究で採取した試料を使用した小豆川ほか<sup>1)</sup>の研究より、MPGAで雪氷中の粒子状物質を測定する際の測定条件の最適化に関する知見が得られた。これを受けて、現在までに全ての雪氷試料についてINAA及びMPGAの測定を行っており、解析を進めている (fig. 1)。

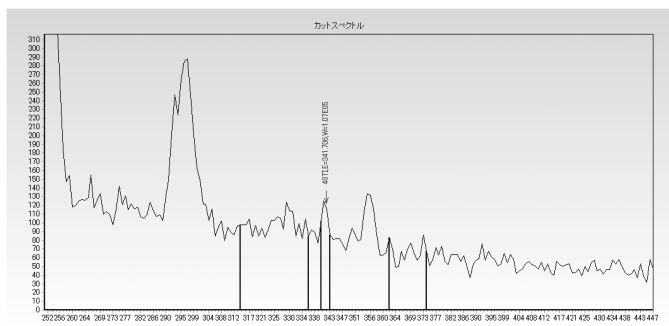


fig. 1: 富山県城端市内の雪氷試料における

<sup>48</sup>Ti の 342-1382keV スペクトル

<sup>1)</sup>小豆川、松尾、大島、藤、木村、小泉, 第 53 回放射化学討論会要旨集, 3A03, 70(2009)

Estimation of anthropogenic influence on atmospheric environment by analyzing particulate matter in snow cover

FUJII, M., SHOZUGAWA, K., MATSUO, M., TOH, Y., MURAKAMI, Y., FURUTAKA, K., KIMURA, A., OSHIMA, M., KOIZUMI, M.

## Bulk chemical analysis of hydrogenous meteorites by neutron induced prompt gamma-ray analysis

(<sup>1</sup>Grad. School of Sci. & Eng., Tokyo Metropolitan Univ., <sup>2</sup>Quantum Beam Sci. Directorate, JAEA, <sup>3</sup>National Institute of Polar Research, Tachikawa, Tokyo)

○Islam, M.A.<sup>1</sup>, Ebihara, M.<sup>1</sup>, Matsue, H.<sup>2</sup>, Kojima, H.<sup>3</sup>

Meteorites are generally heterogeneous in chemical composition. Bulk chemical analysis of meteorites offers a challenge for representative sampling. Therefore, relatively large amount of sample (~1 gm) is desirable for better analytical representativeness compared with conventional sample size (~0.2 gm) used in neutron-induced prompt gamma-ray analysis (PGA). In practice, increasing sample mass introduces neutron flux perturbation and gamma-ray self attenuation inside the sample. Moreover, the changes of analytical sensitivity with increasing of disk-shaped sample mass in the presence of strong scatterer like H (bound atom scattering cross-section 80 b) in the sample was reported<sup>1</sup>. Among the recovered meteorites, CI and some CM carbonaceous chondrites contain the high abundance of H (up to 2 wt %). In this study, we aimed to determine element contents in the hydrogenous meteorites by using PGA.

To evaluate analytical sensitivity variation of the elements with sample mass and H content, cold pressed disk (12 mm diameter) samples were prepared using homogeneous mixture of GSJ basaltic rock JB-2 and oxalic acid with 2 wt % H. The disk samples were inserted into a cylindrical PTFE sample holder one after another to increase the sample mass. All samples and standards were irradiated by guided beam of thermal neutrons at JRR-3M of JAEA. The analytical sensitivity of the elements remains constant within the error of counting statistics when a disk mass increases up to 0.5 gm and after that decreases with increasing of the disk mass (Fig. 1). Therefore, in PGA analysis of hydrogenous meteorites (~2 wt% H) up to 0.5 gm sample, the uncertainty due to the analytical sensitivity changes can be ignored.

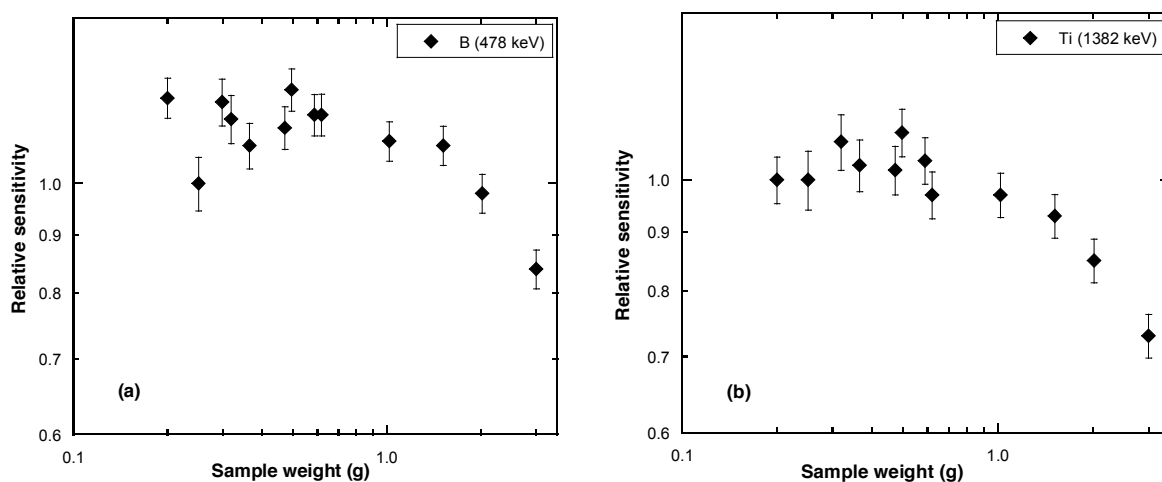


Fig. 1 Analytical sensitivity variation (relative to 0.25 gm disk) with sample amount measured in disk of JB-2 mixed with oxalic acid dihydrate (2 wt% H) for B (a) and Ti (b). Uncertainties ( $1\sigma$ ) are due to counting statistics.

[1] Mackey, E.A. et al., Effects of target shape and neutron scattering on element sensitivities for neutron-capture prompt  $\gamma$ -ray activation analysis. *Anal. Chem.* **64**, 2366 (1992).

Bulk chemical analysis of hydrogenous meteorites by neutron induced prompt gamma-ray analysis  
Islam, M.A., Ebihara, M., Matsue, H., Kojima, H.

# 1B04

## インクジェットプリンタを利用した簡便で高精度な中性子分布測定法の開発

(京大院工<sup>1</sup>、京大炉<sup>2</sup>、KAERI<sup>3</sup>) ○瀧本真己<sup>1</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、柴田誠一<sup>2</sup>、奥村良<sup>2</sup>、中野幸広<sup>2</sup>、J.H.Moon<sup>3</sup>、S.H.Kim<sup>3</sup>

【緒言】研究用原子炉において、中性子照射孔などの照射設備における中性子分布は、中性子照射実験を行う際の基礎データとして大変重要である。特に、中性子放射化分析における分析精度は、照射する中性子線量の見積もりの精度に依存するため、照射設備における中性子分布を正確に測定することが求められる。そこで、本研究ではインクジェットプリンタを用いて中性子分布を測定する方法を試みた。この方法では、金溶液を紙の上に均一に塗付することで、非常に薄い中性子照射ターゲットが調製できる。そのため、一般的な金属線を用いた中性子線量測定<sup>1)</sup>の誤差要因である自己吸収効果及び自己遮蔽効果を抑えることができ、より高精度に中性子分布を測定することができる。さらに、広範囲にわたる中性子分布をより簡便に測定することを目的として、イメージングプレートを利用した新しい測定法の開発を試みた。

【実験】金溶液を含むインクカートリッジをインクジェットプリンタに装填し、金を紙に均一に塗付することで、図1のような中性子照射ターゲットを調製した。このターゲットを中性子照射キャプセルの壁面に沿うように装填し、韓国原子力研究所の研究炉(HANARO)において、照射孔(PTS#1、PTS#3)を用いて中性子を照射した。放射化したターゲットを8つのピースに切り分け、Ge 半導体検出器を用いて、それぞれのピース中に生成した<sup>198</sup>Au( $T_{1/2}=2.70d$ )の $\gamma$ 線を測定した。得られた $\gamma$ 線スペクトルを解析することにより、中性子照射キャプセル内の垂直方向における中性子分布を測定した。

【結果・考察】図2にPTS#1とPTS#3における照射位置ごとの生成放射能分布を示す。この図より、PTS#3ではキャプセルの蓋側から底方向に向かって、放射能強度が増加していることがわかる。一方、PTS#1では、全ての照射位置における放射能強度はほぼ一定となった。これらの傾向は金線を用いて測定された結果<sup>2)</sup>と一致した。また、京大炉の圧気輸送管照射設備における測定結果及びイメージングプレートを用いた測定結果も報告する予定である。

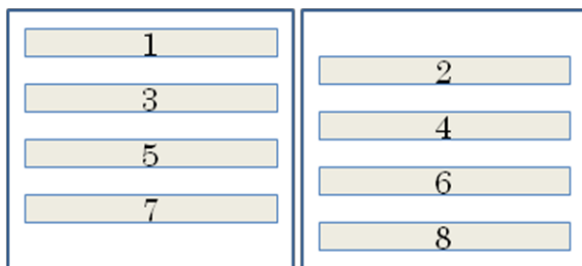


図1. インクジェットプリンターで調製した中性子照射ターゲット

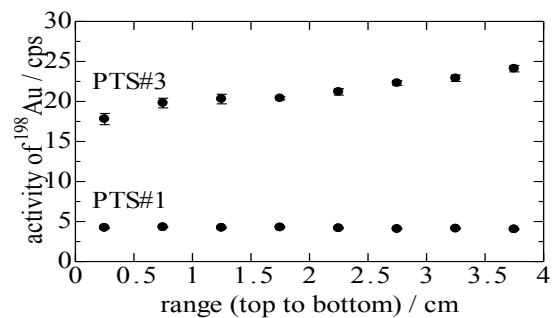


図2. PTS#1とPTS#3における<sup>198</sup>Auの放射能強度

### 【参考文献】

- 1) Myong-Seop Kim *et al.*, Phys.Med.Biol, **52(2007)**,2552-2556
- 2) Y.S.Chung, *et al.*, Radional. Nucl. Chem. **278** (2008) 707-712

Simple and High-Precision Measurement Method of Neutron Distribution Using Ink-jet Printer

TAKIMOTO,M., TAKAMIYA,K., SHIBATA,S., OKUMURA,R., NAKANO.Y., J.H.MOON, S.H.KIM.

# 1B05

## X線吸収微細構造法による土壤中クロムの価数別定量法の検討

(東京大院総合)

○堀まゆみ、小豆川勝見、松尾基之

### 【はじめに】

環境試料中の 6 価クロム(Cr(VI))定量法としてジフェニルカルバジド吸光光度法(DPC 法)が JIS により規定されている。DPC 法は、Cr(VI)のみを選択的に定量できる点で優れているが、固相試料に適用する際には抽出等の前処理が必要であり、固相に吸着した Cr(VI)を直接定量することが出来ない。さらに、DPC 法を土壤溶出系に適用することは、吸光度測定上の問題から信頼性に難点がある。そこで、本研究では、抽出等の前処理を必要とせず、環境試料をそのまま測定できる X 線吸収微細構造(XAFS)法を適用した。しかし、既存の XAFS 法を用いた手法では、正確な価数別定量ができないことが問題点として挙げられるため、改良を行った。XAFS 法により得られた X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを詳細に考察し、 $\mu(t)$ の規格化のピーク位置を定めることで、より正確な検量線の作成および土壤試料中クロムの価数別定量を可能としたので報告する。

### 【実験】

標準参照試料として、SiO<sub>2</sub>に Cr が 1%w/w、Cr(III)/Cr(VI)比が 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 の混合比となるように Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(Cr(III))と CrO<sub>3</sub>粉末(Cr(VI))を混合したものを作成した。Cr K 端 XANES 測定は、高エネルギー加速器研究機構 photon factory BL-12C で蛍光法を用いて測定した。得られたスペクトルの解析には Rigaku REX2000 を用いた。

### 【結果と考察】

標準参照試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Fig.1 に示す。Cr(VI)の濃度が増加するにつれて、Cr(VI)に起因する pre-edge peak(5990eV 付近)の面積が増加することを確認できた。この pre-edge peak の面積が試料中 Cr(VI)の濃度に対して正の相関があることから価数別定量が可能である。先行研究では、white line に対する pre-edge peak の相対面積から定量を行っている。しかし、この方法の場合、得られる XANES スペクトルの様相は測定対象物質によって変わるため、white line のエネルギー位置が測定物質によって変化してしまう。それに連動し、pre-edge peak の相対面積が変わってしまうため、正確な定量ができないことが問題として挙げられる。そこで、規格化に用いるピーク位置を定めるため、XANES スペクトルの white line 近傍のピークの立ち上がりをも Cr の d-d 遷移と対応させ、 $\mu(t)$ の規格化のピーク位置の検討を行った。その結果、6010eV 付近に観測される Cr(III)の特異的遷移である  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  の遷移由来のピーク位置での  $\mu(t)$ の規格化が適していると考えられた。この改良した手法を用いて検量線を作成したところ、Fig.2 のような直線性を示す検量線が得られた。

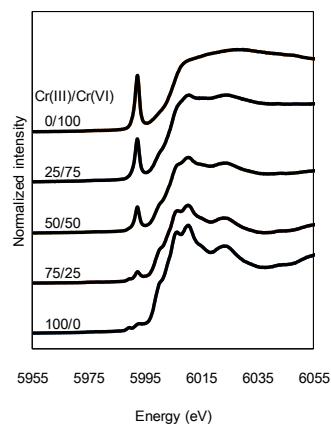


Fig. 1. Cr XANES spectra of reference samples for various Cr(III)/Cr(VI) ratios.

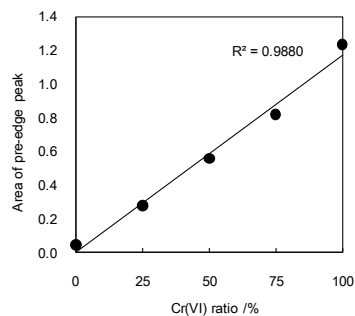


Fig. 2. Calibration curves of the area of pre-edge peaks shown in XANES spectra (Fig. 1).

A study on speciation of chromium in soil by X-ray absorption fine structure.  
HORI, M., SHOZUGAWA, K., MATSUO, M.

J-PARC 中性子源の水銀中に生成した核破砕生成物の $\gamma$ 線分析と挙動  
 (原子力機構 J-PARC セ) ○甲斐哲也、春日井好己、大井元貴、涌井隆、  
 粉川広行、羽賀勝洋、花野耕平

【緒言】 J-PARC 物質・生命科学実験施設では、水銀に 3GeV の陽子ビーム(定格 1 MW)を照射し、核破砕反応によって中性子を生成する。核破砕反応等によって生じる様々な放射性核種により、水銀循環系機器の周辺は非常に高い線量率となる。このため、メンテナンス時には、全ての水銀(1.4 m<sup>3</sup>)を遮蔽付きのドレンタンクへ移送し、周辺の線量率を低下させる設計を行った。しかしながら、予想に反して水銀の移送後に周辺の線量率が増加するという現象が確認された。外部から連続 $\gamma$ 線測定を行った結果、<sup>188</sup>Ir (<sup>188</sup>Pt の娘核種)が主要な $\gamma$ 線源で、水銀循環系機器の内表面に付着して線量率を増加させているという結論を得た。そこで、今後の対策の検討に有用な知見を得ることを目的として、水銀循環系からの水銀採取、および配管内側の付着物採取を行い、それぞれの $\gamma$ 線分析を行い、核破砕生成物の挙動を考察した。

【試料の採取】 試料の採取は、10<sup>18</sup> 個の陽子ビーム照射後、57 日目に行った。水銀をドレンタンクへ移送した後、取り外した配管のベローズ部に残留していた水銀を採取し、さらに配管内側をろ紙でスミアすることにより内表面の付着物を採取した。配管内部には数滴の水銀が残っていたが、内表面に特筆すべき点は観察されなかった。採取した水銀は約 120 g、表面の線量率は 60  $\mu$ Sv/h であった。付着物は、黒色の粉末状物質であった。

【 $\gamma$ 線分析】  $\gamma$ 線分析は高純度ゲルマニウム検出器を用いて行った。採取した水銀(図 1)からは、<sup>203</sup>Hg、<sup>188</sup>Pt、<sup>189</sup>Ir、<sup>188</sup>Ir、<sup>185</sup>Os、<sup>175</sup>Hf、<sup>173</sup>Lu、<sup>172</sup>Lu、<sup>146</sup>Eu、<sup>113</sup>Sn、<sup>110m</sup>Ag、<sup>88</sup>Y が検出された。これらの放射能は、計算での予測値に対して、同程度から数%程度であった。これらの核種のうち、<sup>110m</sup>Ag のみが付着物から検出されなかった。生成量予測値に対する付着量の比率は、<sup>203</sup>Hg を除いて、核種による大きな違いは見られなかった。このことから、大部分の元素は配管内表面に付着するが、Ag は付着せずに水銀とともに移動することが分かった。

【考察】 水銀中の核破砕生成物の比率が他の同位体を合わせても ppb 程度である点や、Ag よりも溶解度の高い Sn や Eu が付着物中に検出されている。よって、水銀と核破砕生成物との反応では、Ag だけが付着物から検出されない理由を説明できず、水銀以外の物質が生成物の挙動に重要な役割を果たしている可能性が高いと推測される。例えば、主要な不純物と予測される Fe(配管のエロージョン等による)とでは、Fe と Ag は化合物を殆ど作らないが、Fe と Sn は化合物を形成する。

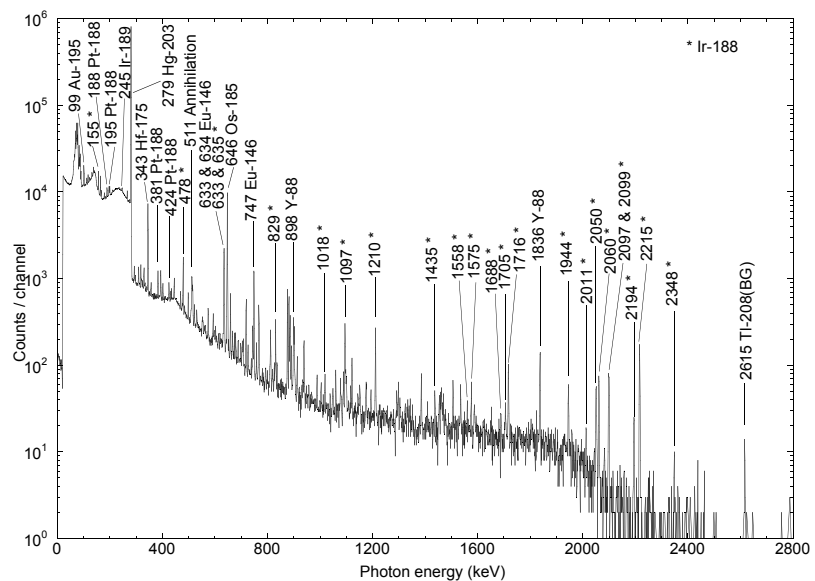


図 1 採取した水銀(86 日冷却)の $\gamma$ 線スペクトル  
 Gamma-ray analysis and behavior of spallation products produced in mercury of the  
 neutron source at J-PARC  
 Kai, T., Kasugai, Y., Ooi, M., Wakui, T., Kogawa, H., Haga, K., Hanano, K.

## マイクロカラム法による Rf 化学種解明のための逆相抽出クロマトグラフィーの検討

(金沢大院理<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>) ○武田勇樹<sup>1</sup>、荒木幹生<sup>1</sup>、  
横山明彦<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>3</sup>、菊永英寿<sup>3</sup>

【はじめに】 超重元素 Rf の溶液中の化学種解明を目的として、本研究ではキレート抽出剤 TTA を保持した固定相を用いた、逆相クロマトグラフィーによる Rf の液-液抽出データの獲得を目指している。今までに、陽イオン交換樹脂などを用いた Rf 実験が行われているが、吸着している化学種は特定できていない。TTA を抽出剤として用いることで、4 価の金属イオンを選択的に抽出することができ、Rf の錯形成定数の決定が期待できる。これまで本研究グループは、TTA 樹脂を固定相としたマクロスケールのカラム (内径 5.0 mm φ)、テフロンチューブ (内径 1.6 mm φ)、マイクロカラム (内径 1.6 mm φ または 3.5 mm φ) を用いたクロマトグラフィー実験を行い、溶離曲線からその分配係数の決定を試みた。その結果、抽出挙動の傾向はマクロスケールの液-液抽出実験データと一致することが確かめられたが、テフロンチューブ、マイクロカラムを使用した実験では反応が平衡には達せず、正確な分配係数は得られなかった[1]。そこで、Rf 実験に適用可能なマイクロカラムにおいて、平衡未到達でも相対的な原子の挙動が確認できる吸着率の利用を検討した。

【実験】 固定相は、アセトン中で Kel-F (テフロン樹脂、42-80 mesh) に抽出溶媒である TTA を 10% 含むオクタノール溶液を滴下し、一晚攪拌後 55 °C でアセトンのみを蒸発させることで調製した。調製した固定相は、蒸留水でマイクロカラム (内径 1.6 mm φ × 7 mm) に充填した。第 1 溶離液として  $[F^-]_{eq} = 1.0 \times 10^{-6} M$  となる HF/0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液 160 μL をカラムに流し、溶出液 1 を捕集した。この溶離液で Zr、Hf トレーサーをカラム内の固定相に吸着させた。次に、第 2 溶離液として各濃度の HF/0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液を 220 μL 流し、溶出液 2 を捕集した。最後に、第 3 溶離液として 1.0 M HF/0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液を 220 μL 流し、固定相に吸着している放射能を捕集し、溶出液 3 とした。流速はすべて 0.5 mL/min で行った。それぞれの溶出液を Ge 半導体検出器で測定し、溶出液 2 と 3 の相対的放射能から吸着率を求めた。

【結果】 図 1 に、Zr、Hf の吸着率のフッ化物イオン濃度依存性 (上) と Zr、Hf の吸着率の差 (下) を示す。プロットはマイクロカラムによるトレーサー濃度実験結果であり、実線 (Hf)、破線 (Zr) のマクロ量の濃度を用いた結果と比較した。フッ化物イオン濃度を上げるにつれて、吸着率は減少し、また、 $[F^-]_{eq} = 6.0 \times 10^{-5} M$  付近で Zr、Hf の吸着の差が非常に大きくなっている。これらの結果はマクロ量の液-液抽出実験と同じ傾向である。Hf、Zr の分離係数に吸着率の差が対応しており、このマイクロカラムでの吸着率の測定は、Rf 実験にも適用可能であると思われる。

## 【参考文献】

[1] 荒木他, 第 53 回放射化学討論会 1B06 (2009)

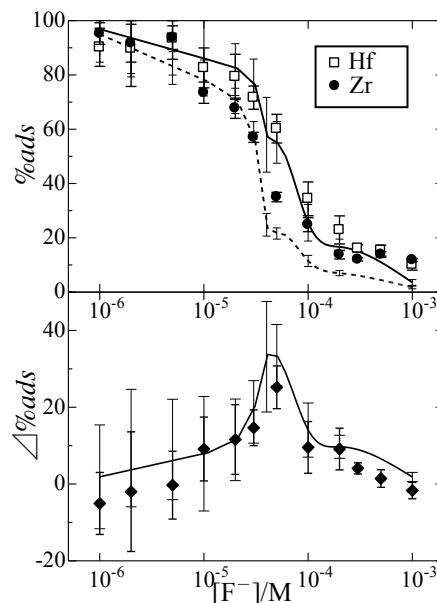


図 1 Zr、Hf の吸着率のフッ化物イオン濃度依存性 (上図)、Zr、Hf の吸着率の差 (下図)

Study on the reversed phase extractive chromatography in micro-columns for speciation of rutherfordium

TAKEDA, Y., ARAKI, M., YOKOYAMA, A., HABA, H., KIKUNAGA, H.



# 1P03

## 104 番元素ラザホージウム同族元素 Zr、Hf の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液系における陽イオン交換樹脂への吸着速度の研究

(筑波大院数理<sup>1</sup>、原子力機構先端基礎研<sup>2</sup>) ○五十嵐 訓<sup>1</sup>、末木啓介<sup>1</sup>、塚田和明<sup>2</sup>、永目諭一郎<sup>2</sup>

### 【はじめに】

104 番元素 Rf の同族元素 Zr、Hf の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液系陽イオン交換樹脂系においてクロマトグラフ溶離挙動がバッチ法で得られた分配係数から期待される溶出位置と一致しないことが報告されている。本研究では H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液系での Zr、Hf の陽イオン交換樹脂への吸着速度を求めクロマトグラフ実験の定量的な議論を進めることを目的に行った。

### 【実験】

実験は強陽イオン交換樹脂(MCI GEL CK08Y, H<sup>+</sup>型)と <sup>88</sup>Zr、<sup>175</sup>Hf 無担体トレーサー溶液によってバッチ法で行った。無担体トレーサー溶液は <sup>89</sup>Y(p,2n)、<sup>175</sup>Lu(p,n)反応で <sup>88</sup>Zr、<sup>175</sup>Hf を合成した後、ターゲット物質から化学分離し、無担体で 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中に用意した。フイルタ付きオートサンプラー用バイアルに CK08Y を 2mg 入れ、希 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 590 μL とトレーサー溶液 10 μL を加え、恒温槽内で 300 秒以内の様々な時間で振とうした。その後ろ過することにより樹脂を溶液から分離し、溶液を分取して、γ線測定することによりイオン交換平衡到達度の時間変化を求めた。この方法で温度依存性について検討した。さらに Zr、Hf への錯形成能の低い硝酸を用いて [H<sup>+</sup>]<sub>eq</sub>=1.0 M とする硫酸/硝酸混合溶液でも同様の実験を行った。

### 【結果及び考察】

強陽イオン交換樹脂(H<sup>+</sup>型)への 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における <sup>88</sup>Zr と <sup>175</sup>Hf の平衡係数は温度に対してほとんど変化しなかった。イオン交換平衡到達度の時間変化を 15°C、25°C、45°C について得た。図 1 に 45°C における <sup>88</sup>Zr と <sup>175</sup>Hf の陽イオン交換樹脂へのイオン交換平衡到達度の時間変化を示した。陽イオン交換が平衡に達するのに 70—80 秒を要する事がわかり、15—45°C の間では陽イオン交換樹脂への吸着速度はほとんど変化しないことがわかった。また硫酸水溶液中と硫酸/硝酸混合溶液([H<sup>+</sup>]<sub>eq</sub>=1.0 M)中での吸着速度もほぼ同じであることがわかった。よって、本実験で調べた条件では迅速クロマトグラフ実験で得られる溶離曲線は分配係数から期待される溶離位置よりも早く溶出する原因が陽イオン交換が平衡に達するのに 70—80 秒を要するためであることがわかった。

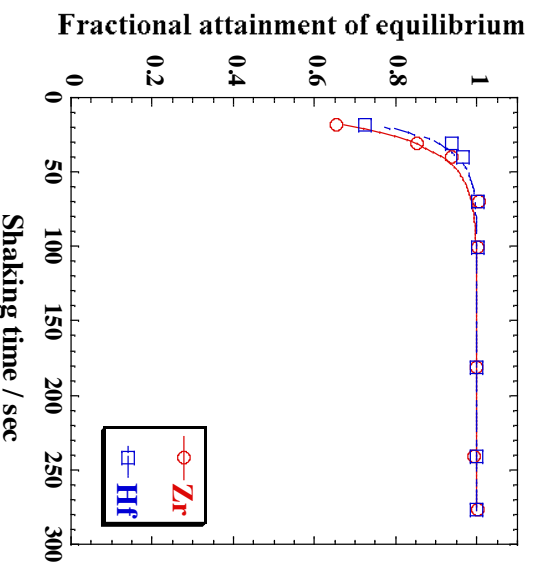


図 1. 45°C 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> におけるイオン交換平衡到達度

Study on the adsorption rate of Zr and Hf as homologues of element 104, Rutherfordium, on the cation-exchange resin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. IKARASHI, S., SUEKI, K., TSUKADA, K., NAGAME, Y.

## 超重元素の溶液化学のための液体シンチレーション検出器の作成と評価

(大阪大院理<sup>1</sup>、理研仁科セ<sup>2</sup>) ○小森有希子<sup>1</sup>、大江一弘<sup>1</sup>、栗山亜依<sup>1</sup>、高山玲央奈<sup>1</sup>、菊谷有希<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>2</sup>、笠松良崇<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】本研究の目的は、超重元素の溶液化学実験においてイオン交換や溶媒抽出等の化学分析後の試料溶液を測定するための、オンライン液体シンチレーション検出器の開発である。今回、化学分析後の試料溶液と乳化シンチレータを測定セルに送液し、セル中で溶液を混合して測定を行うためのチェンバーおよびセルを作成した。セルはガラス製で、形状および容量が異なるものを3種類用意した。各セルをチェンバーに入れて測定を行い、セルの形状や試料溶液の量によってエネルギー分解能および検出効率がどのように変化するかを調べた。また、実際に試料溶液と乳化シンチレータをセルに送液し、セル中で溶液を混合後、測定するテストも行った。

【実験】光電子増倍管は浜松ホトニクス製の R331-05 を用いた。作成した各ガラスセルの形状は、(1)直径が2 cm の円柱形、(2)上面の直径が3 cm、底面の直径が2 cm の、円錐の先端を切ったような形、(3)直径が3 cm の円柱形である。セルの幅はいずれも1 cm であり、各セルの容量は、セル(1)と(2)が約2 mL、セル(3)が約3 mL である。エネルギー分解能の評価に用いた溶液は Ultima Gold AB (PerkinElmer 社製) と <sup>226</sup>Ra の 0.05 M HCl 溶液を混合して調製した。また、検出効率の評価に用いた溶液は Ultima Gold AB と <sup>241</sup>Am の 0.5 M HCl 溶液を混合して調製した。試料溶液の量は1 mL、2 mL、3 mL (3 mL はセル(3)のみ) として測定を行った。次に、試料溶液をオンラインで測定するためのテストとして、セルの中に攪拌子を入れ、測定チェンバーの下に電磁スターラーを置き、 $\alpha$  線源として <sup>241</sup>Am、 $\beta$  線源として <sup>152</sup>Eu を含む試料水溶液を 0.2 mL/min、Ultima Gold AB を 4 mL/min で流して T 字コネクタで合流させ、セルに送液した。セルの中でシンチレータと試料水溶液を攪拌した後、測定を行った。測定ではエネルギー情報と  $\alpha/\beta$  線弁別のための蛍光寿命情報を同時に記録した。

【結果】各条件で得られたエネルギー分解能および検出効率を Table 1 に示す。試料溶液量が1 mL のときはセルの形状の違いによるエネルギー分解能の差は確認できなかったが、いずれのセルも溶液量が増えるとエネルギー分解能が悪くなった。溶液量が2 mL のときはセル(3)が最も良いエネルギー分解能を示した。また、<sup>241</sup>Am の検出効率はセルの形状や溶液量の変化によらず約96%であった。<sup>241</sup>Am、<sup>152</sup>Eu を含む試料水溶液と Ultima Gold AB をセルに送液して行った測定では、セル中で溶液を攪拌せずに測定するとエネルギー分解能は極端に悪く、蛍光寿命のスペクトルで  $\alpha$  線と  $\beta$  線が重なり  $\alpha/\beta$  線弁別ができない状態であったが、セルに送液している間に溶液を攪拌することで  $\alpha$  線と  $\beta$  線が弁別されたスペクトルを得ることができた。詳細な結果は発表時に報告する。

Table 1 各セルのエネルギー分解能および検出効率

セル No.	液量[mL]	FWHM[keV]		検出効率[%]	
		<sup>226</sup> Ra (4784 keV)	<sup>214</sup> Po (7687 keV)		
1	1	308	466	95.9	± 0.3
	2	382	554	96.6	± 0.3
2	1	303	466	96.2	± 0.3
	2	354	475	96.7	± 0.3
3	1	307	449	96.0	± 0.2
	2	302	432	96.9	± 0.2
	3	373	525	97.1	± 0.3

Development and evaluation of a liquid scintillation detector for aqueous chemistry of superheavy elements

KOMORI, Y., OOE, K., KURIYAMA, A., TAKAYAMA, R., KIKUTANI, Y., KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A.

## 【はじめに】

本研究グループでは、フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液系での陰イオン交換挙動実験を 104 番元素ラザホージウムならびに 105 番元素ドブニウムに対して行い、同族元素との比較を通じてフッ化物錯イオン形成に関する情報を得てきた。本研究では、106 番元素シーボーギウム (Sg) に対して同様の研究を進めるため、基礎データとして同族元素である W と Mo を対象に同分離系における分配係数とその平衡到達時間等に関する情報を得た。本実験データをもとに Sg 研究に適用可能な実験条件について考察する。

## 【実験】

原子力機構タンデム加速器において  $^{181}\text{Ta}(p, n)$  反応によって  $^{181}\text{W}$  (半減期 122 日) を合成し、イオン交換分離法を利用して Ta 標的から分離し無担体トレーサーとした。また、 $^{93}\text{Nb}(p, n)$  反応で合成され、反跳によって Nb 標的から放出された  $^{93\text{m}}\text{Mo}$  (同 6.9 時間) を、He/KF ガスジェット搬送法を利用して化学実験室に搬送・捕集し、フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液に溶解して無担体トレーサーとした。

$^{181}\text{W}$  および  $^{93\text{m}}\text{Mo}$  トレーサーを様々な溶液濃度に調整し、陰イオン交換樹脂 (CA08Y) 5 ~ 200mg と混合後、一定時間振とうした。次に上澄み液中の W および Mo をガンマ線スペクトロメトリーにて同定し、樹脂への分配係数 ( $K_d$ ) を導出した。また、平衡到達時間およびそれらの溶液温度依存性を調べるため、混合時間及び溶液温度条件を変えて実験を行った。

## 【結果及び考察】

W に対するバッチ実験の結果、常温での平衡到達時間は数日を要することが明らかになった。一方、溶液温度 70°C では、平衡到達時間は大きく改善した。70°C における HF 濃度に対する W と Mo の分配係数を Fig.1 に示す。 $10^{-4}$  M から 1.0 M の HF 濃度範囲において、Mo の  $K_d$  値は小さくほぼ一定であるのに対し、W は HF 濃度に依存して変化することが分かる。このことは、本水溶液系において  $^{106}\text{Sg}$  と W、Mo の吸着挙動を比較可能であることを示している。今後、実験条件を精査し、Sg の化学実験につなげたい。

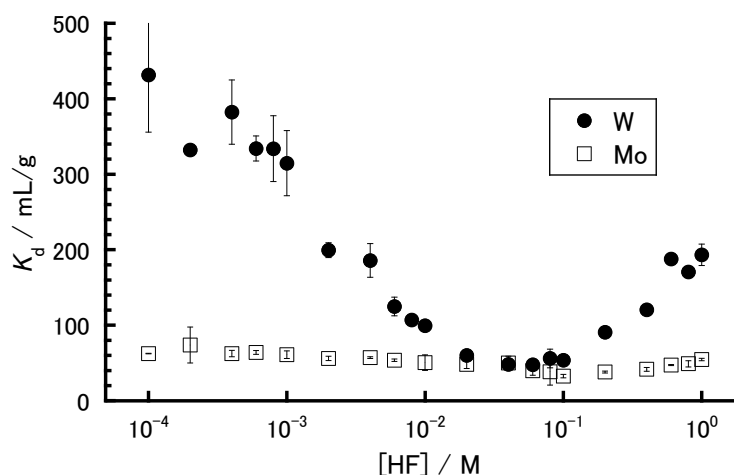


Fig. Variation of the  $K_d$  values of W and Mo on the anion-exchange resin (CA08Y) as a function of [HF] in HF and 0.1 M  $\text{HNO}_3$  mixed solutions at 70°C.

Anion-exchange behavior of the group-6 elements in HF/ $\text{HNO}_3$  mixed solutions - Towards the study of ion-exchange behavior of  $^{106}\text{Sg}$  -

LIANG, X., LI, Z., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., ASAI, M., SATO, T.K., SATO, N., KIKUCHI, T., KANEYA, Y., NAGAME, Y.

# 1P06

## $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$ 反応の励起関数測定

(大阪大院理<sup>1</sup>、理研仁科セ<sup>2</sup>) ○菊谷有希<sup>1</sup>、大江一弘<sup>1</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、藤沢弘幸<sup>1</sup>、栗山亜依<sup>1</sup>、高山玲央奈<sup>1</sup>、菊永英寿<sup>2</sup>、笠松良崇<sup>1</sup>、吉村 崇<sup>1</sup>、高橋成人<sup>1</sup>、篠原 厚<sup>1</sup>

【はじめに】104番元素ラザホージウム(Rf)は相対論効果により元素の周期性から外れた性質を示す可能性がある。しかし、化学実験によく用いられる<sup>261</sup>Rfの半減期は68 sと短く、また生成率が非常に低いため、Rfの化学実験は困難でありその化学的性質は解明されていない点が多い。本研究では Rf とその同族元素であるジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)を対象とした溶媒抽出法により、その化学的挙動を調べることを目標としている。Zr と Hf の抽出実験を行うためには長寿命の<sup>88</sup>Zr ( $T_{1/2} = 83.9 \text{ d}$ )と<sup>175</sup>Hf ( $T_{1/2} = 70.0 \text{ d}$ )のトレーサーが必要であるが、<sup>175</sup>Hfの製造に必要な $^{nat}\text{Lu}(p,n)^{175}\text{Hf}$ 反応の励起関数は未だに報告されていない。そこで本実験では抽出実験に用いる<sup>175</sup>Hfを効率的に製造するために、 $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$ の励起関数を求めた。

【実験】大阪大学核物理研究センター(RCNP)の AVF サイクロトロンにおいて、14 MeV の陽子ビームの照射を行った。本実験では全ての反応断面積をスタックホイル法で測定した。Lu 箔(厚み 25  $\mu\text{m}$ )と Fe、Cu 箔(いずれも厚み 10  $\mu\text{m}$ )で構成された Lu スタックに陽子ビームを照射し、1枚ずつ Ge 検出器で  $\gamma$  線を測定した。Lu 箔の前後に挿入された Fe 箔及び Cu 箔の $^{nat}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}$ 反応および $^{nat}\text{Cu}(p,n)^{65}\text{Zn}$ 反応量から Lu 箔に照射されたビームフラックスを算出し、 $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$ 反応の反応断面積を求めた。各ターゲット箔における陽子ビームのエネルギーは計算コード OSCAR により算出した。また、励起関数を予測する際に用いられる計算コードである ALICE および TALYS により $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$ の励起関数を計算し、実験により得られた励起関数と比較した。

【結果】照射は2回行った。それぞれの実験で得られた結果を図 1 に this work 1, 2 として示す。得られた $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$ 反応の励起関数から 10.3 MeV において反応断面積が最大となり、その値が 140 mb となることがわかった。また、ALICE、TALYS による計算結果と比較して反応断面積が最大となる陽子ビームのエネルギーが約 1 MeV 高エネルギー側にあることもわかった。

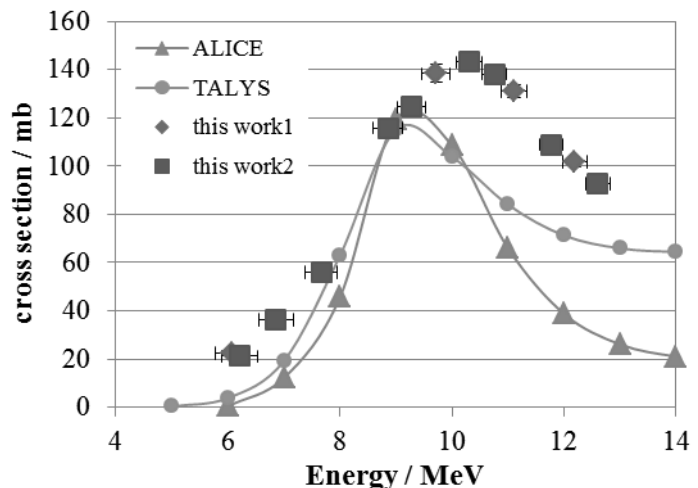


図 1  $^{nat}\text{Lu}(p,xn)^{175}\text{Hf}$  反応の励起関数

Measurement of excitation function of  $^{nat}\text{Lu}(p,n)^{175}\text{Hf}$

KIKUTANI, Y., OOE, K., KOMORI, Y., FUJISAWA, H., KURIYAMA, A., TAKAYAMA, R., KIKUNAGA, H., KASAMATSU, Y., YOSHIMURA, T., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A.

# 1P07

フィッション・トラック法による Pa - 231 光核分裂反応断面積の測定 (II)  
 (金沢大院自然<sup>1</sup>、東北大電子光セ<sup>2</sup>、金沢大理工<sup>3</sup>) ○西川恵<sup>1</sup>、大槻勤<sup>2</sup>、  
 廣瀬健太郎<sup>2</sup>、佐藤渉<sup>3</sup>、横山明彦<sup>3</sup>、中西孝<sup>3</sup>

【はじめに】 固体上の核分裂片の飛跡から核分裂反応の情報を得るフィッション・トラック法は、核分裂片の半減期の長短によらない検出が可能であり、かつ小さい核分裂反応断面積測定に適した実験手法である。本研究ではこれらの利点を活かし、実測的な核反応データが少ない <sup>231</sup>Pa について、フィッション・トラック法を用いた光核分裂反応断面積測定を行っている。これまで、<sup>231</sup>Pa の光核分裂反応断面積について最大エネルギー 20 MeV の制動放射線を用いたときの天然ウラン (以下 <sup>nat</sup>U と記す) と <sup>232</sup>Th を比較対象とする ‘フィッション・トラック数/ターゲット原子数’ の相対的な値を求めた結果、<sup>231</sup>Pa の光核分裂反応断面積は <sup>nat</sup>U の約 2 倍、<sup>232</sup>Th の約 6 倍であったことを報告している[1]。本発表では、光核分裂反応断面積のエネルギー依存性を求めるため制動放射線の最大エネルギーを 18 MeV に変えて行った同様の実験について報告する。

【実験】 フィッション・トラック検出材として合成石英、天然雲母を用いた。濃度既知のターゲット核種溶液をそれぞれ高純度石英板 (1cm × 1cm × 1mm) 上に載せて秤量し蒸発乾固させたものに、熱アニーリング処理と濃硝酸煮沸洗浄を施した白雲母板 (インド ビハール州産、1cm × 1cm の薄片) を密着させてアルミニウム箔で包み照射試料としたものを、東北大電子光理学研究センターで制動放射線 (電子線形加速器からの電子ビームを白金板で制動放射線に転換、電子線によるトラック検出材の加熱を避けるためにスイープマグネットで未転換電子を除去) を照射した (図 1)。照射後、[1] による最適エッチング条件 (石英板については 28%フッ化水素アンモニウム水溶液をエッチング剤に用い、超音波を印加しながら 15 分間、雲母については 48%フッ化水素酸を用い、超音波なしで 40 分間) でエッチングを行い、洗浄、乾燥ののちデジタルマイクロスコープを用いて観察・計数を行った。

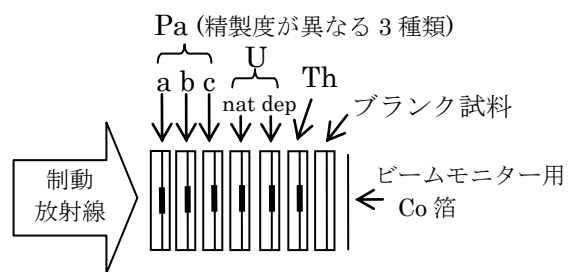


図 1 照射試料のスタック

【結果】 <sup>231</sup>Pa と <sup>nat</sup>U の光核分裂反応断面積比 (トラック数/原子数の比) を表 1 に示す。最大エネルギー 20 MeV と 18 MeV と

表 1 <sup>231</sup>Pa と <sup>nat</sup>U の光核分裂反応断面積比

制動放射線最大エネルギー	18 MeV	20 MeV
<sup>231</sup> Pa/ <sup>nat</sup> U	1.8 ± 0.2	1.8 ± 0.4

は有意な差は見られなかった。さらに今回は前回問題となっていたトリウム溶液濃度を調整しなおすと共に、劣化ウラン (以下 <sup>dep</sup>U と記す) を用いて同様の試料を作製・照射し、天然ウラン中の <sup>235</sup>U によるフィッション・トラック数への影響を見積もった。発表ではこれらの詳細と、最大エネルギー 18 MeV の制動放射線照射における <sup>231</sup>Pa/<sup>dep</sup>U、<sup>231</sup>Pa/<sup>232</sup>Th 光核分裂反応断面積比についても報告する。

[1] 西川他, 第 53 回放射化学討論会 3B03 (2009).

Measurement of Pa-231 photofission cross-section by the fission track method (II)  
 NISHIKAWA, M., OHTUKI, T., HIROSE, K., SATO, W., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

## Lr の第一イオン化ポテンシャル測定のためのガスジェット搬送装置結合型表面電離イオン源の開発

(原子力機構先端基礎研<sup>1</sup>、茨城大<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>) ○佐藤望<sup>1</sup>、浅井雅人<sup>1</sup>、塚田和明<sup>1</sup>、佐藤哲也<sup>1</sup>、豊嶋厚史<sup>1</sup>、李子杰<sup>1</sup>、菊池貴宏<sup>1,2</sup>、金谷佑亮<sup>1,2</sup>、市川進一<sup>3</sup>、永目諭一郎<sup>1</sup>、Matthias Schädel<sup>1</sup>

【はじめに】(超)重元素の第一イオン化ポテンシャル(IP)は、強い相対論効果を受けた価電子状態を考察する上で重要な値であるが、(超)重元素は生成量が少なく短い寿命で壊変するため、原子番号  $Z > 100$  の元素についてはいまだに測定されていない。103番元素ローレンシウム(Lr)は(Rn)5f<sup>14</sup>7s<sup>2</sup>6d(相対論効果を考慮した場合 5f<sup>14</sup>7s<sup>2</sup>7p)で表される電子配置を持ち、最外殻電子の束縛エネルギーが小さいため、他のアクチノイド元素や同様の電子配置をとるランタノイド元素ルテチウムよりもIPが低くなるのが理論から予想されている。

我々はLrのIPを表面電離効率比較法で測定するため、原子力機構においてオンライン質量分離装置(ISOL)に用いるガスジェット搬送装置結合型表面電離型イオン源の開発を行っている。比較法とは、表面電離によるイオン化効率の温度依存性を2種類の元素について比較することで、両者のIPの差を求める手法である。本討論会では、装置開発の現状と、ISOLによるIP測定に適した<sup>256</sup>Lr(半減期27秒)の合成実験について報告する。

【装置】図1に、装置と実験手法を模式的に示す。核反応生成物はヘリウムガス流によってイオン源へ迅速に搬送され、任意の質量数を持つイオンのみがISOLによって選別される。本研究で用いるイオン源は、ガスジェット搬送装置とISOLに結合されており、高温のイオン源部と標的が離れているのが特徴である。

【<sup>256</sup>Lr合成実験・結果】<sup>256</sup>Lr合成の最適条件を調べるため、原子力機構タンデム加速器・理研AVFサイクロトロン施設にて<sup>249,250,251</sup>Cf(<sup>11</sup>B, xn)反応、<sup>243</sup>Am(<sup>18</sup>O, 5n)反応及び<sup>248</sup>Cm(<sup>14</sup>N, 6n)反応による生成断面積測定を行った。核融合反応で生成された<sup>256</sup>Lrを標的のチェンバーから化学実験室へガスジェット搬送し、シリコン検出器を用いてα線測定を行った。標的中心でのビームエネルギーが63 MeVのとき、<sup>249,250,251</sup>Cf(<sup>11</sup>B, xn)反応で断面積の最大値200±15 nbが得られた。

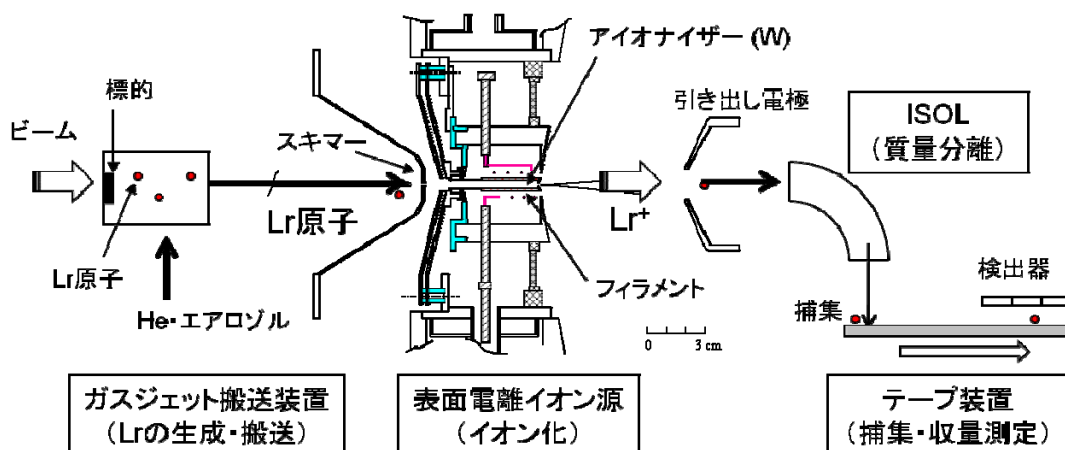


図1 イオン化ポテンシャル測定に用いる装置と実験手法。

Development of a gas-jet surface ionizer coupled to a gas-jet transport system for the measurement of the first ionization potential of Lr  
 SATO, N., ASAI, M., TSUKADA, K., SATO, T., TOYOSHIMA, A., Li, Z. J., KIKUCHI, T., KANEYA, Y., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., SCHÄDEL, M.

## 研究背景

超重核の核物理研究における課題の一つとして、核構造特性の解明へ向けた核分光研究がある。我々は、理研の GARIS あるいは GARIS-II の焦点面において、核分光研究の立ち上げを検討している。従来行われている Decay spectroscopy における研究手法は、シリコン(Si)検出器とゲルマニウム(Ge)検出器の検出器アレイを用いるのが一般的である。しかしながら、大型の Ge 検出器の使用は、リニアック棟大照射室内の高いバックグラウンド放射線環境ならびに大型 Ge 検出器手配に要するコスト面を考慮するとその適用には壁がある。そこで、Ge 検出器に代わる  $\gamma$ (X)線検出器として、CdTe 検出器に注目してみた。Ge 検出器と比較して、CdTe 検出器の利点・欠点としては以下の点が挙げられる。[利点] ガンマ線との相互作用が大きい(CdTe > Ge)、windowless(Si 検出器との密着が可能)、常温で使用可能、安価、[欠点] 検出器面積が小さい(最大 10 mm×10 mm 程度)、厚い結晶が使用できない(2 mm 以下)、エネルギー分解能が悪い(4% for 59 keV)。エネルギー分解能の向上には限界があるが、アレイを組むことで検出器面積についての欠点を補うことは可能である。超重核の核分光研究用としての Si-CdTe 検出器アレイの可能性を調べるため、試作機を製作し、その性能評価を行った。

## 装置開発, 実験

下記の検出器を組み合わせて、試作検出器を作成した。

Si = 浜松ホトニクス S3204-08 18 mm×18 mm

CdTe = アクロラド カスタム 10 mm×10 mm×1 mm<sup>†</sup>

図 1 の幾何学的配置で、<sup>241</sup>Am 標準線源ならびに三色線源(<sup>241</sup>Am, <sup>244</sup>Cm, <sup>237</sup>Np)を用いて、 $\alpha$ (e)- $\gamma$  線同時計測を行った。

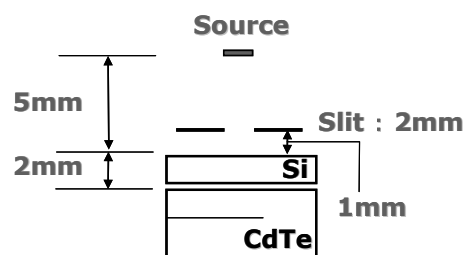


図 1 線源および検出器の配置図。

## 結果と考察

$\alpha$ - $\gamma$  線の相関プロットを図 2 に示す。5.48 MeV  $\alpha$  線に引き続いて放出される 59 keV  $\gamma$  線の観測に成功した。常温使用における CdTe 検出器のエネルギー分解能は、4%(for 59 keV)であった。また、TDC による 5486 keV  $\alpha$  線と 59 keV  $\gamma$  線の時間差測定の結果は、5/2- state の寿命 67ns を再現した。

現在、これらの検出器をアレイ化し、有効面積 50 mm×50 mm の Si-CdTe アレイ検出器の開発を行っている。本講演では、それらの現状についても報告する予定である。

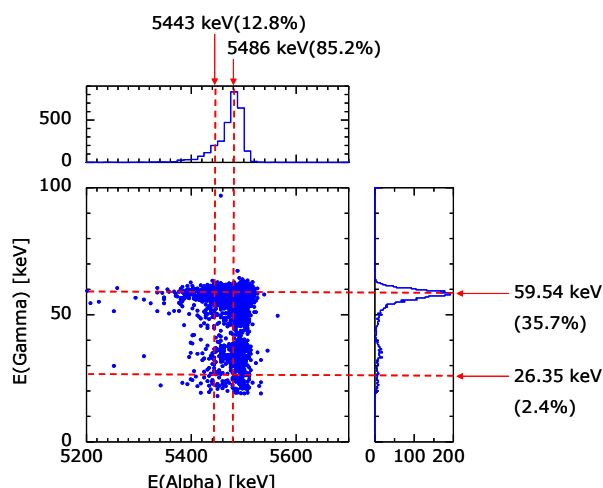


図 2 <sup>241</sup>Am 線源測定における  $\alpha$ - $\gamma$  線の相関プロット

# 1P10

中性子欠損領域の新アクチノイド核種  $^{234}\text{Bk}$  および  $^{230}\text{Am}$  の観測  
(理研仁科セ<sup>1</sup>, 原子力機構<sup>2</sup>, 新潟大<sup>3</sup>, 山形大<sup>4</sup>) ○加治大哉<sup>1</sup>, 羽場宏光<sup>1</sup>, 笠松良崇<sup>1</sup>, 工藤祐生<sup>1</sup>, 森本幸司<sup>1</sup>, 森田浩介<sup>1</sup>, 大関和貴<sup>1</sup>, 住田貴之<sup>1</sup>, 米田晃<sup>1</sup>, 小浦寛之<sup>2</sup>, 佐藤望<sup>2</sup>, 後藤真一<sup>3</sup>, 村山裕史<sup>3</sup>, 門叶冬樹<sup>4</sup>, 眞山圭太<sup>4</sup>, 生井沙織<sup>4</sup>, 武山美麗<sup>4</sup>

## 研究背景

中性子欠損アクチノイド核種の壊変特性研究を行うことにより、陽子ドリフトラインの近くの原子核質量、大きく変形している重核の核構造、ならびに電子捕獲遅延核分裂などに関する情報が得られる。本研究で対象とした原子核領域では、低い生成率ならびにその壊変特性(電子捕獲 or 自発核分裂)に起因して詳細な情報が得られていない。

## 実験

RILACから供給される  $^{40}\text{Ar}$  ビーム(189.5 MeV, 2.5 pμA)を  $^{197}\text{Au}$  標的( $^{197}\text{Au}/\text{C}=513/30 \text{ ug}/\text{cm}^2$ )に照射し,  $^{197}\text{Au}(^{40}\text{Ar}, \text{xn})^{237\text{x}}\text{Bk}$  反応を起こさせた。これらの反応によって生成した  $^{234}\text{Bk}$  を気体充填型反跳分離装置 GARIS( $P=67 \text{ Pa}$ ,  $B\rho=1.92 \text{ Tm}$ )により入射粒子や副反応生成物から分離した後、焦点面に設置したガスジェット搬送装置(i.d.: 100 mm; depth: 20 mm)へ導いた。真空隔壁は、開口率 84% のサポートグリッドで支持した厚さ 0.7 μm の MYLAR 膜を用いた。ガスジェットチューブ内で  $^{234}\text{Bk}$  を捕獲し、KCl エアロゾルとともに化学実験室に搬送し、回転型 α 線連続測定装置 (MANON)を用いて測定を行った。核種同定は、生成核およびその娘核に固有な α 線および自発核分裂を観測することによって行った。

## 結果と考察

$^{234}\text{Bk}$  に起因する 119 の壊変連鎖を観測した。図1に α(Mother)-α(daughter)相関プロットを示す。 $^{234}\text{Bk}$  は、α 壊変、自発核分裂、電子捕獲といった多様な壊変モードを有していた。 $^{234}\text{Bk}$  は、二つのルートを經由して  $^{230}\text{Pu}$  へ到達した。①  $^{234}\text{Bk}(\alpha) \rightarrow ^{230}\text{Am}(\text{EC}) \rightarrow ^{230}\text{Pu}$ 、②  $^{234}\text{Bk}(\text{EC}) \rightarrow ^{234}\text{Cm}(\alpha) \rightarrow ^{230}\text{Pu}$ 。その後、 $^{230}\text{Pu}$  は  $^{230}\text{Pu} \rightarrow ^{226}\text{U} \rightarrow ^{222}\text{Th} \rightarrow ^{218}\text{Ra} \rightarrow ^{214}\text{Rn}$  といった短時間の α 壊変を行った。今回観測した新核種  $^{234}\text{Bk}$  の半減期および α 壊変エネルギーは、 $T_{1/2}=10 \text{ s}$  および  $E=7.95, 7.87, \text{ and } 7.75 \text{ MeV}$  であった。 $^{230}\text{Am}$  の α 壊変は観測されなかったが、4 自発核分裂事象を観測した。その半減期は、31 s であった。 $^{234}\text{Cm}$  の壊変特性は、文献値[1]とよい一致を示した。

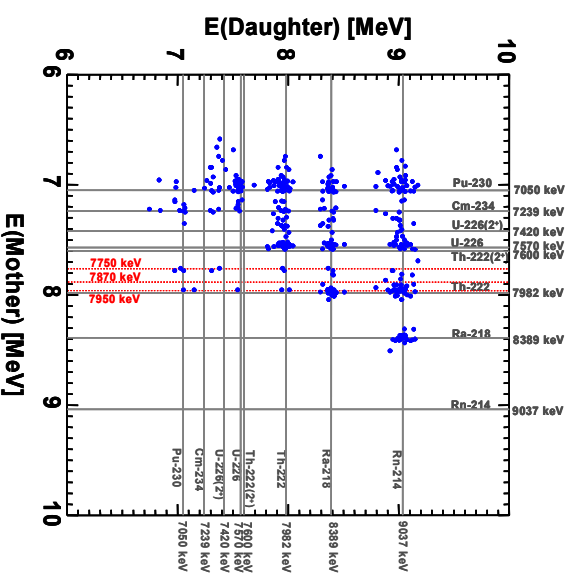


図 1 α(Mother)-α(daughter)相関プロット

## 参考文献

[1] P. Cagada et al.: GSI Sci. Rep. 2001, 15 (2002).

Observation of new neutron-deficient actinide isotopes of  $^{234}\text{Bk}$  and  $^{230}\text{Am}$   
Kaji, D., Haba, H., Kasamatsu, Y., Kudou, Y., Morimoto, K., Ozeki, K., Sumita, T., Yoneda, A., Koura, H., Sato, N., Goto, S., Murayama, H., Tokanai, F., Mayama, K., Namai, S., Takeyama, M.



# 1P11

## GARIS-II commissioning #1

(理研仁科セ<sup>1</sup>, 原子力機構<sup>2</sup>, 新潟大<sup>3</sup>, 山形大<sup>4</sup>) ○加治大哉<sup>1</sup>, 羽場宏光<sup>1</sup>, 笠松良崇<sup>1</sup>, 工藤祐生<sup>1</sup>, 森本幸司<sup>1</sup>, 森田浩介<sup>1</sup>, 大関和貴<sup>1</sup>, 住田貴之<sup>1</sup>, 米田晃<sup>1</sup>, 佐藤望<sup>2</sup>, 若林泰生<sup>2</sup>, 村上昌史<sup>3</sup>, 門叶冬樹<sup>4</sup>, 生井沙織<sup>4</sup>

### 研究背景

理化学研究所では、気体充填型反跳分離装置 GARIS を前段分離とした新しい超重元素化学研究が展開され始めている。超重元素化学対象核種を生成するためにはアクチノイド標的を用いた重イオン融合反応(ホットフュージョン)を用いるが、生成した超重核の反跳速度が遅いため分離装置に充填された気体原子と散乱してイオン光学系の焦点面において像が広がり、通過効率が比較的小きな値をとる。理研では、ホットフュージョン反応によって生成する超重核の分離・収集に特化した新たな分離装置 GARIS-II を設計・製作した[1]。GARIS-II は5個の電磁石から構成され、 $Q_v$ -D- $Q_h$ - $Q_v$ -D という配置をとる。GARIS-II を本格始動させるために、これらの励磁バランスを丁寧に調べる事が重要となる。

### 実験

$^{241}\text{Am}$  標準線源ならびに  $^{208}\text{Pb}$  標的の0度反跳核を用いて、GARIS-II のイオン光学特性を評価した。焦点面におけるイメージを観測しながら、GARIS-II の  $Q_1$ -D<sub>1</sub>- $Q_2$ - $Q_3$ -D<sub>2</sub> 励磁バランスを調整した。実験条件を下記のとおり。

- ① 荷電粒子= $\alpha$ 線( $^{241}\text{Am}$  標準線源 約21 kBq), 検出器=両面ストリップ型 Si 検出器 (Micron 製 DSSD, W1-1000, 有感領域=50 mm×50 mm, 表 16 strip×裏 16 strip), 充填ガスなし
- ② 荷電粒子= $^{208}\text{Pb}$ (115MeV  $^{40}\text{Ar}^{11+}$ による0度反跳), 検出器=DSSD, 充填ガス=He(13-106 Pa)

### 結果と考察

$\alpha$ 線による GARIS-II の励磁バランス調整の最適化途中であるが、立体角として約18.4 msr が実測された。測定結果の例として、図1に焦点面における $\alpha$ 線の scatter plot を示す。導出された立体角は、計算コード TRANSPORT [2] によるイオン光学特性から予測される値をほぼ再現している。

$^{208}\text{Pb}$  標的の0度反跳核を用いた GARIS-II の励磁バランスの調整では、GARIS-II の真空チャンバー内に He ガスを充填し、圧力を変化させながらイメージの変化を観測した。ガス圧の増加とともにイメージサイズが鋭くなる様子が確認された。

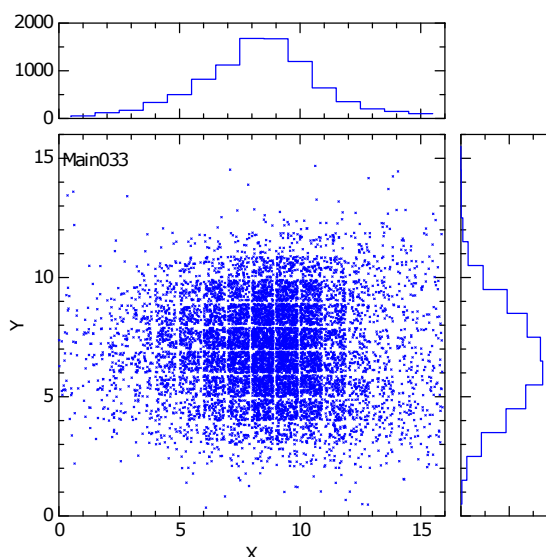


図1 GARIS-II 焦点面における $\alpha$ 線の scatter plot

### 参考文献

- [1] D.Kaji, K. Morimoto, N. Sato et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. 42, 179 (2009).
- [2] K. L. Brown et al.: SLAC Report 91 Rev. 1, 1974.

### GARIS-II commissioning #1

KAJI, D., HABA, H., KASAMATSU, Y., KUDOU, Y., MORIMOTO, K., MORITA, K., OZEKI, K., SUMITA, T., YONEDA, A., SATO, N., WAKABAYASHI, Y., MURAKAMI, M., TOKANAI, F., NAMAI, S.

【はじめに】 理研仁科センターで行われている超重元素探索実験に使用されている信号処理装置を拡張し、これまで不可能であった $10\mu\text{s}$ 以下の崩壊現象の崩壊時間とエネルギーの測定を可能にした。これまでの信号処理装置に前置増幅器の信号波形を取得するFlash-ADCを増設し、取得した信号波形から極短寿命( $0.1\text{-}10\mu\text{s}$ )で崩壊する原子核の崩壊時間およびエネルギーを測定可能とした。本装置は、後述する新同位体探索実験に使用され極短寿命崩壊現象を観測する事に成功したので報告する。

【装置の概要】 これまでの信号処理装置では、焦点面検出器である PSD からの信号を電荷積分型前置増幅器(Pre Amp)で増幅しさらに波形整形増幅器(Shaping Amp)し、波高測定型のADC(PH-ADC)にて波高を崩壊エネルギー情報として取得している。このシステムでは、精度の良いエネルギー分解能を得るために $2.5\mu\text{s}$ 程度の波形整形時定数を必要としているため、 $5\mu\text{s}$ より短い時間の崩壊現象では、波形整形後のパルスが重なってしまい(パイルアップ)PH-ADCでは、分離して計測する事が不可能であった。この弱点を克服するため、新たに PSD 検出器裏面の電極に電荷積分型前置増幅器と Flash-ADC を設置した。これにより得られる波形データを解析する事により、極短寿命で崩壊した崩壊時間と崩壊エネルギーを得る事が出来る。信号処理装置のブロック図を Fig. 1 に示す。

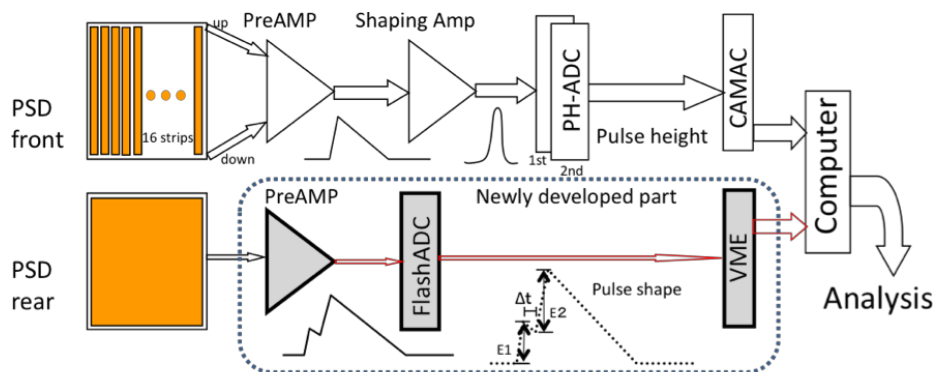


Fig. 1 Signal processing diagram

【結果と考察】 本装置は、 $^{197}\text{Au}(^{40}\text{Ar},3n)$ 反応を用いた新同位体 $^{234}\text{Bk}$ 探索実験[1]に使用され、 $^{234}\text{Bk}$ からの崩壊連鎖中の $^{218}\text{Ra}$ と $^{214}\text{Rn}$ (それぞれ $15.6\mu\text{s}$ と $0.27\mu\text{s}$ の寿命)の連続した極短寿命崩壊現象を観測することに成功した。その波形データ例をFig.2に示す。図の波形データにおいて、E1、 $\Delta t$ 、E2がそれぞれ $^{218}\text{Ra}$ の崩壊エネルギー、 $^{214}\text{Rn}$ 崩壊時間および崩壊エネルギーに相当する。現在、エネルギー分解能および時間分解能についての評価を進めている。

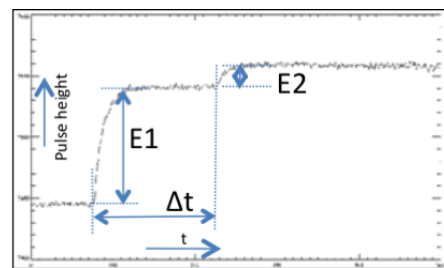


Fig. 2 Preamplifier signal for the sequential  $\alpha$  decay of  $^{218}\text{Ra}$  and  $^{214}\text{Rn}$

【参考文献】 [1] D. Kaji *et al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. 43, (2010)

Development of data acquisition system for short-time decay by using Flash\_ADC  
MORIMOTO, K., KAJI, D., BABA, H., TOKANAI, F.

## 研究背景

ホットフュージョン反応を用いた超重大元素実験に特化した新しい気体充填型反跳分離装置 (GARIS-II) が理研に導入された[1]。ホットフュージョン反応による生成核の反跳速度は遅く、充填ガスとの多重散乱による影響により、焦点面におけるイメージサイズはこれまで以上に拡がるのが予想される。そのため、通過効率向上の観点から、従来の直径 78mmφ のマイクロチャンネルプレート(MCP)を用いた飛行時間(TOF)検出器[2]よりも大きな有効面積をもつ検出器の開発が必要となった。

## 大型 TOF 検出器, 実験概要

大型化へ向けた第一段階として、従来型検出器のスケールアップを行った。新規開発した TOF 検出器の概略図を図 1 に示す。MCP=Photonis, 120-D-40:1-NR 直径 120mmφ, 入射窓=直径 120mmφ。本検出器単体の性能評価を目的として、入射位置による検出効率の違いを TOF 検出器とシリコン(Si)検出器の組み合わせを用いて調べた(図 1)。入射荷電粒子として、<sup>241</sup>Am 線源から放出されるα線を用いた。α線は二次電子放出膜を通過し、背面に設置された Si 検出器(浜松ホトニクス S1223-01M2, 有感領域 3.6 mm×3.6 mm)で検出される。これらの Si 検出器は、中心に回転軸を持つ長方形の板に設置されており、板を回転させることで二次電子放出膜の通過位置に対応する MCP の検出効率を調べることができる。MCP 検出器の検出効率は、各 Si 検出器で検出された信号イベント数に対する MCP の信号イベント数の比から見積もった。

## 結果と考察

中心領域付近では量子効率は 90% を超え、中心から 40mm 以上離れるに従い量子効率は徐々に低下した。量子効率低下の原因は、二次電子放出膜で放出された電子を加速する角度と反射する角度による影響、及び二次電子放出膜から放出される電子数が少ないことが影響していると考えられる。現在、さらに広い有効面積での量子効率の向上を目指して、加速電場や反射電場の最適化、および二次電子膜素材の開発を進めている。本講演では、これらの特性試験の結果についても報告する。

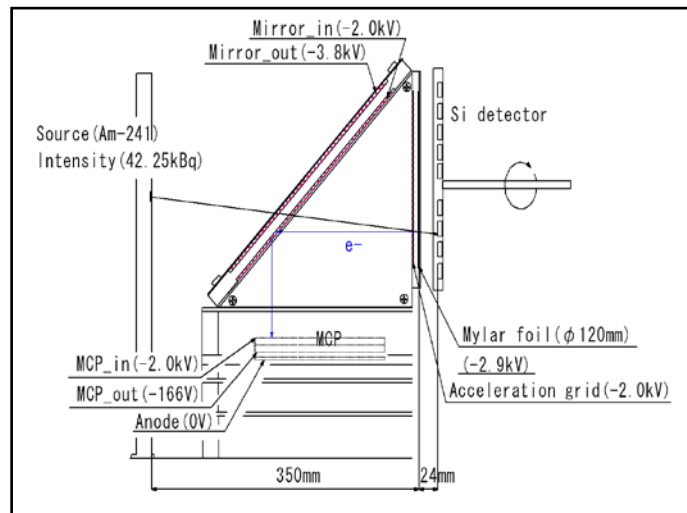


図 1 実験装置の概略図

## 参考文献

[1] D.Kaji, K. Morimoto, N. Sato et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. 42, 179 (2009).

[2] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., Eur. Phys. J. A21, 257 (2004).

Development of New Time of Flight Detector with a Large Diameter for Experiment of the Search for Superheavy Elements.  
KEITA, M., KOUJI, M., DAIYA, K., FUYUKI, T.

## 超重金属領域における核種同定のための電離箱の開発

(東理大院理工<sup>1</sup>、理研仁科セ<sup>2</sup>、阪大院理<sup>3</sup>) ○住田貴之<sup>1,2</sup>、大関和貴<sup>2</sup>、森本幸司<sup>2</sup>、加治大哉<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>2</sup>、笠松良崇<sup>3</sup>、工藤祐生<sup>2</sup>、米田晃<sup>2</sup>、森田浩介<sup>2</sup>、千葉順成<sup>1</sup>

【はじめに】超重金属探索実験における課題の一つとして、生成した核種の原子番号  $Z$  と質量数  $A$  の直接測定がある。質量数  $A$  は粒子の速度と全運動エネルギー  $E$  から得られる。現在の探索実験で質量数決定精度が不十分な理由は、シリコン半導体検出器で重核のエネルギー測定を行う際に生成される電子-正孔対の密度が高くなりすぎ、電子-正孔対の再結合が起きて、精度の高い運動エネルギーの測定ができないためと考えられている。また原子番号  $Z$  の情報は単位長さ当たりのエネルギー損失 ( $dE/dx$ ) から得られる。

【装置開発・実験】本研究で開発している電離箱はフリッシュグリッド電離箱で、その概略図を図1に示す。本検出器は電離電子密度の低減のために低圧で動作させ、精度の高い運動エネルギー測定を行うことを目的として開発を行っている。この電離箱は  $Z$  の測定も視野に入れアノード電極を分割している。

これまで  $\alpha$  線源  $^{241}\text{Am}$  を用いて電離箱の性能評価を行ってきた。今回、理化学研究所のタンデム型静電加速器を用いて  $^{11}\text{B}$  ビームを加速し、電離箱に入射させ性能評価を行った。入射粒子の荷数は  $3+$  で入射エネルギーは  $6\text{ MeV}$  である。充填ガスは P10 ガス ( $\text{Ar } 90\% + \text{CH}_4 10\%$ ) を用いた。圧力を  $44\sim 100\text{ Torr}$  の間で7点測定し、各電極における波高値の圧力依存性を調べた。

【結果・考察】SRIM-2008 を用いて求めたエネルギー損失の値と測定した波高値が一致しなかった。これは W 値 (1 イオン-電子対を生成するのに必要な平均エネルギー) の粒子・エネルギー依存性が大きく影響していると考えられる。またエネルギー分解能は  $4109.0\text{ keV}$  で  $2.13\%$  であった。この値と現在の探索実験で用いている TOF 検出器の時間分解能を用いて質量数 300 における質量数の標準偏差  $\sigma_A$  [a.m.u.] を見積もった。その結果を横軸に粒子速度、縦軸に標準偏差  $\sigma_A$  として 図2に示す。

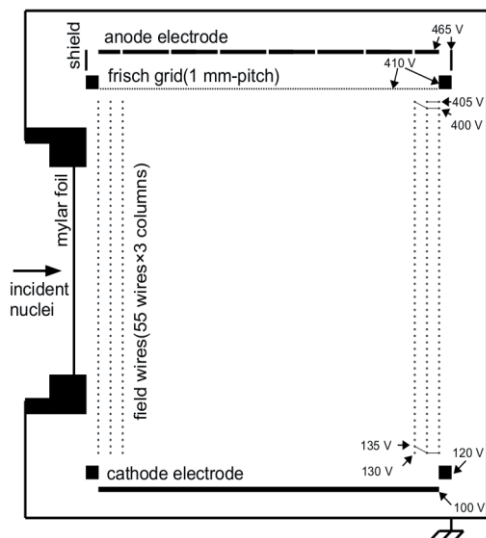


図 1. 電離箱の概略と印加電圧.

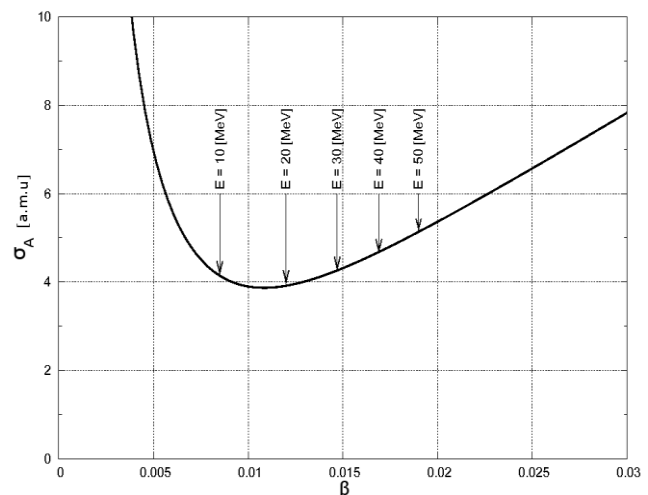


図 2. 質量数 300 における質量数の標準偏差  $\sigma_A$  の粒子速度依存性.

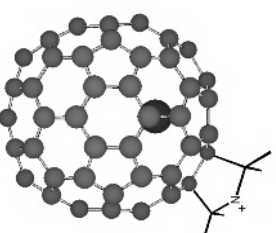
Development of an ionization chamber for nuclide identification of the superheavy elements

SUMITA, T., OZEKI, K., MORIMOTO, K., KAJI, D., HABA, H., KASAMATSU, Y., KUDOU, Y., YONEDA, A., MORITA, K., CHIBA, J.

# 1P15

## 放射化学的手法を用いた金属フラーレンの反応性に関する研究 (首都大院理工)

○秋山和彦、古川英典、竹内絵里奈、濱野達行、久富木志郎



【はじめに】金属フラーレンは籠状分子であるフラーレン内部に金属原子を取り込んだ包摂化合物の一種である。金属フラーレンはこの様な特異な構造のため、放射性同位元素等を罹患部へ運ぶドラッグデリバーステムを構築する上で非常に有用な物質と考えられる。今回、我々は金属フラーレンの核医学的応用を目指した水溶性金属内包フラーレンの合成研究の一環として、La, Ce, Pr, Nd, Gd を内包した金属フラーレンにピロリジンを付加させたメタロフレピロリジン (図 1) を合成し、内包金属原子の違いによる反応性の差を調べた。

図 1. メタロフレピロリジン

【実験】アーク放電を用い生成したススから、1,2,4-トリクロロベンゼンを用いてフラーレン成分を抽出し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて金属フラーレン M@C<sub>82</sub> (M=La, Ce, Pr, Nd, Gd) を精製した。試料を日本原子力研究開発機構 JRR-3M にて熱中性子照射を行った。放射化した試料を五酸化ニリンによって脱水したトルエンに溶解し、パラホルムアルデヒド及び N-メチルグリシンを加え還流を行い、1,3-双極子付加反応を利用して誘導体合成を行った。還流後、溶液を分液ロータに移し、未反応のパラホルムアルデヒドと N-メチルグリシンを除去するため蒸留水を加えて洗浄し、有機相を回収した。この有機相を濃縮し、トルエンを展開溶媒として Buckyprep カラムによる HPLC 展開を行い、溶出成分を分画し、高純度 Ge 半導体検出器を用いて HPLC 分離曲線を作成した。

【結果及び考察】 La@C<sub>82</sub> の 1,3-双極子付加反応前後の HPLC 展開結果を図 2 に示す。反応後 (b) の HPLC クロマトグラムでは、反応前と比べ La@C<sub>82</sub> (60 min.) のピーク強度の減少と共に 25~30 min. 及び 55 min. 付近に新規の溶出ピークが確認された。これより、La@C<sub>82</sub> 誘導体の生成が推測される。この結果を元に Ce, Pr, Nd, Gd について誘導体由来の溶出ピーク部分を分取し、放射能測定を行ったが内包金属元素の違いによる有意な差は確認できなかった。また、未反応の原料を除去するために用いた水相からは反応前の放射能の 3%程度の  $\gamma$  線が確認されており、反応の際に一部の金属原子がケージ内より放出されている可能性が示唆される。

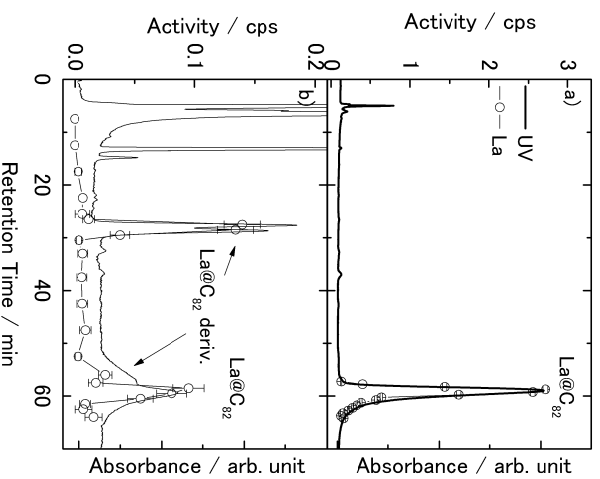


図 2. 反応前後の HPLC クロマトグラム:  
反応後 (b) では反応前 (a) に見られなかった La@C<sub>82</sub> 誘導体由来と考えられる溶出ピークが確認された。

Study of Reactivity for Metallofullerenes Using Radiochemical Method.  
AKIYAMA, K., FURUKAWA, H., TAKEUCHI, E., HAMANO, T., KUBUKI, S.

(首都大学東京) ○濱野達行、竹内絵里奈、秋山和彦、久富木志郎

【はじめに】 これまでに様々な酸化還元反応を利用した金属フラーレンの効率的な抽出方法が提案されてきた。Stevenson らは、金属窒化物内包フラーレンや金属酸化物内包フラーレンに  $\text{AlCl}_3$  などのルイス酸を加えることで沈殿を生じるとの報告をしている<sup>1)</sup>。このルイス酸による内包フラーレンの分離手段が  $\text{La}@\text{C}_{82}$  等の金属フラーレンにも適用可能であるかを検討するため、本研究では分離の効率や反応時間などを調べた。また、内包金属原子の違いにより分離効率等に有意な差が表れるかも確認した。

【実験操作】 アーク放電法によって合成した金属フラーレン抽出物を日本原子力研究開発機構 JRR-3M において熱中性子照射を行い放射化した。放射化した  $\text{La}@\text{C}_{82}$  を含んだフラーレンを  $\text{CS}_2$  に溶解し、金属フラーレン抽出物をキャリアーとして加えた。この溶液にルイス酸として  $\text{AlCl}_3$  を加えることで  $\text{La}@\text{C}_{82}$  を含む残渣を得た。この溶液をメンブレンフィルターを用いてろ過し、残渣とろ液(溶液 F)に分けた。 $\text{AlCl}_3$  を取り除くため残渣を蒸留水で洗浄し、フィルター上に残った不溶性成分を  $\text{CS}_2$  に再溶解した(溶液 R)。この反応における  $\text{AlCl}_3$  の量や反応時間を変化させて、それぞれの操作における  $\text{La}@\text{C}_{82}$  の量を放射能測定によって調べた。 $\text{La}@\text{C}_{82}$  の抽出率は、得られた溶液 R と F の  $\gamma$  線を測定し、反応前後の放射能を比較することにより決定した。また、La 以外にも Ce, Pr, Eu 内包フラーレンを用いてこれと同様の方法で抽出率を調べ、内包金属の種類による抽出率の変化を調べた。

【結果・考察】 図 1 は反応時間を 30 分として、加えた  $\text{AlCl}_3$  の量に対して金属フラーレン成分の抽出量をプロットしたものである。図 1 から  $\text{AlCl}_3 30\text{mg}$  以上では、溶液 F 中の La 由来の放射能は確認されず、ほぼ全ての  $\text{La}@\text{C}_{82}$  が反応したと考えられる。しかしながら、最終的に得られた La 由来の放射能はいずれも初期量の 50%程度しかなく、およそ半分の金属フラーレンが失われたことになる。失われた金属フラーレンの所在を確認するため、フィルターの放射能を測定したところ、それぞれのフィルターの放射線強度は金属フラーレン抽出量と同様の傾向を示すことが分かった。この結果は、ルイス酸によりおよそ半分の金属フラーレン成分は不溶性成分へと変質することを示唆している。次に  $\text{AlCl}_3$  の量を 15mg とし、反応時間を 5 分~3 時間として抽出率の変化を調べた。図 2 は反応時間の対数に対して抽出率をプロットしたものである。この結果も、図 1 と同様に最大 50%程度の抽出率となっている。これらの結果は、加える  $\text{AlCl}_3$  の量や反応時間によらず、最大 50%程度の抽出率が保障されている事を示すものである。

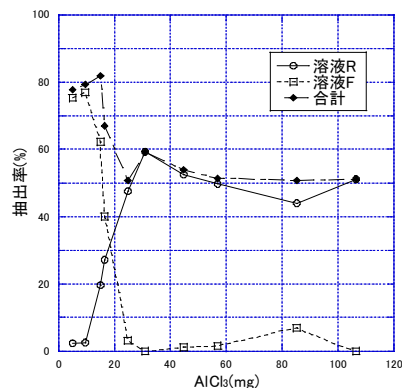


図1. 加えた $\text{AlCl}_3$ 量によるLa内包フラーレン抽出量の変化

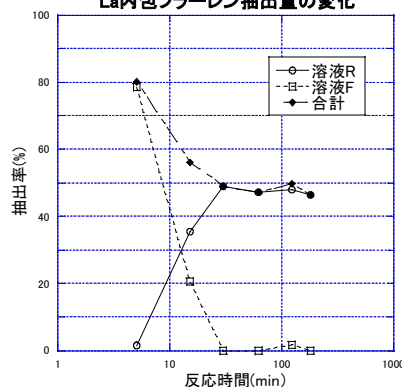


図2. 反応時間の変化によるLa内包フラーレンの抽出量変化

1) S. Stevenson, M. A. Mackey et al., Inorg. Chem., 48, 11685 (2009)

Separation of Metallofullerenes from hollow species using Lewis Acid.  
Hamano, T., Takeuchi, E., Akiyama, K., Kubuki, S.

# 1P17

## 模擬照射済燃料溶解液からのピリジン樹脂を用いたモリブデン回収

(東工大原子炉<sup>1</sup>、東海大工<sup>2</sup>、原子力機構大洗<sup>3</sup>) ○鈴木達也<sup>1</sup>、池田泰之<sup>1</sup>、本多雅典<sup>2</sup>、浅沼徳子<sup>2</sup>、逢坂正彦<sup>3</sup>

【はじめに】原子炉内で照射された核燃料中には多量のモリブデンが含まれており、照射後すぐに分離すれば医療用の Tc-99m の親核種である Mo-99 を取り出すことが出来、また、数年冷却すればモリブデンは非放射性核種のみになる。本研究では照射された燃料からのモリブデン回収のためにピリジン樹脂を用いた分離法を検討した。モリブデンの分配係数の評価を行うと共に模擬照射済燃料を用いたモリブデン回収試験を行ったので報告する。

【実験】本研究ではモリブデンと同伴する可能性が指摘されているジルコニウムも試験を行っている。バッチ試験ではイオンの濃度を 10mmol/L とし、硝酸もしくは塩酸溶液 10mL にピリジン樹脂を 1g 添加し、25°C で 1 時間振盪させた。モリブデンはモリブデン酸ナトリウムを用い、ジルコニウムは硝酸系ではオキシ硝酸ジルコニウム、塩酸系ではオキシ塩酸ジルコニウムを用いた。モリブデンとジルコニウムの濃度は ICP-MS で測定した。

クロマトグラフィ試験はモリブデンとジルコニウムの分離試験を行った後に模擬照射済燃料溶解液を用いた試験を行った。モリブデンとジルコニウムの分離試験では樹脂高 4.5cm でカラム体積 2cm<sup>3</sup> のものを用いた。模擬照射済燃料溶液を用いた試験では含まれている元素の詳細な挙動を確認するため樹脂高 10cm でカラム体積 8cm<sup>3</sup> の大き目のカラムを用いた。試験はどちらも室温で行い、着点量は 1cm<sup>3</sup> で流速は約 100mL/h とした。

【結果と考察】モリブデン及びジルコニウムを単成分系で求めた分配係数は硝酸系でも塩酸系でもモリブデンとジルコニウムの差は大きく十分に分離できる可能性があることを示していた。その結果に基づき、クロマトグラフィ試験を実施した。しかしながら、塩酸系では予想通り分離が出来たにもかかわらず、硝酸系では濃度を変えて実施したが、分離することが出来なかった。モリブデンとジルコニウムの両者が混在する系でバッチ試験により分配係数を評価すると硝酸系では、単成分系で用いたものと大きく異なり、モリブデンとジルコニウムの傾向も大きさもに似たような傾向を示すことが明らかになった。この結果はモリブデンが単体で溶液中に存在するときはモリブデン酸イオンとして振舞うが、ジルコニウムが存在するとジルコニウムイオンとモリブデン酸イオンがイオン対を生成して振舞うためであると考えられる。そこで、塩酸系でのモリブデンの分離を試みた。用いた模擬照射済燃料溶液はウラン等の放射性物質を含んでおらず、テクネチウムはレニウムで代替している。試験結果を Fig. 1 に示す。ジルコニウム、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類元素は吸着せずに溶出し、図中に表れていないが、白金族元素やレニウムは強く樹脂に吸着している。また、この実験条件ではウラン、アメリシウム等の全てのアクチノイドは吸着しないことがわかっている。したがって、この条件でモリブデンにはテルルが含まれる可能性があり、テルルの分離とより純度の高いモリブデンを得るためには更なる検討が必要であるが、これだけの処理で簡単に分離できる可能性がある。

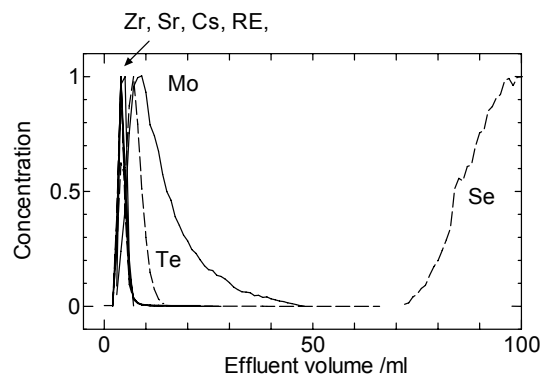


Fig.1 Separation of Molybdenum from simulant spent nuclear fuel.

Recovery of molybdenum by using pyridine resin from simulant irradiated nuclear fuel solution

SUZUKI, T., IKEDA, Y., HONDA, M., ASANUMA, N., OSAKA, M.

# 1P18

## 硫黄とハロゲンが混合キャップ配位したテクネチウム六核錯体の合成と性質

(大阪大院理<sup>1</sup>、大同大教養<sup>2</sup>、東北大高教セ<sup>3</sup>) ○表利樹<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、高山努<sup>2</sup>、関根勉<sup>3</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

【はじめに】 図1に示す八面体型六核錯体はモリブデンやテクネチウム、レニウムなど多くの遷移金属で合成されている。六核錯体は、キャップ配位子やターミナル配位子の違いによって、その酸化還元挙動や発光特性が多彩に変わることがわかっている。我々のグループではこれまでにテクネチウムとレニウムについて様々な配位子を変えた系統的な研究をおこなってきた<sup>[1], [2]</sup>。本研究では、硫黄と塩素がキャップ配位子として混合されたテクネチウム六核錯体の構造や性質に及ぼす影響を調べ、硫黄と臭素が混合キャップ配位したテクネチウム六核錯体と比較した。

【実験】 KCl は減圧下、270°Cで3時間加熱し、乾燥させた物を使用した。<sup>99</sup>Tc、K<sub>2</sub>[<sup>99</sup>TcCl<sub>6</sub>]、Sと過剰量のKClを減圧状態で石英セルに封入し、電気炉内で8時間かけて850°Cまで升温し、その温度で72時間保った後24時間かけて500°Cまで温度を下げた。反応生成物を蒸留水に溶かし、赤褐色の上澄みに過剰量のPPh<sub>4</sub>Clを加えると黄土色の沈殿が生成した。この沈殿をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶かしてシリカゲルカラムで生成物を分離した。溶離液としてCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN = 25/1 (v/v)を流すと(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>)Cl<sub>6</sub>]が、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN = 10/1 (v/v)を流すと(PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>]が溶出した。得られた固体をイソプロピルエーテル/CH<sub>3</sub>CN = 1/1 (v/v)でそれぞれ再結晶し、双方を褐色の結晶として得た。

【結果と考察】 (PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>]および(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>]のCH<sub>3</sub>CN溶液中における紫外可視吸収スペクトルを図2に示す。(PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>]のスペクトルでは、(PPh<sub>4</sub>)<sup>+</sup>由来の吸収のほか、可視領域の広い範囲に渡り吸収帯が見られた。このスペクトル形状は(PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Br)Br<sub>6</sub>]の吸収スペクトルとよく似ていた。また、同形のレニウム六核錯体(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>]と比較して、(PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>]のスペクトルは、全体的に長波長側にシフトしていることがわかった。これは配位子のハロゲンが臭素の錯体(PPh<sub>4</sub>)<sub>4-n</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>8-n</sub>Br<sub>n</sub>)Br<sub>6</sub>] (n = 0, 1, 2)と同様の傾向であった。

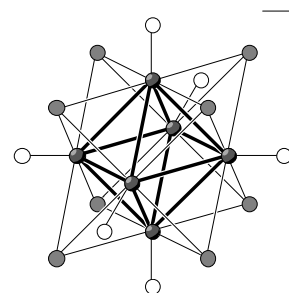


図1 八面体型六核錯体の概念図

- : 金属イオン
- : キャップ配位子
- : ターミナル配位子

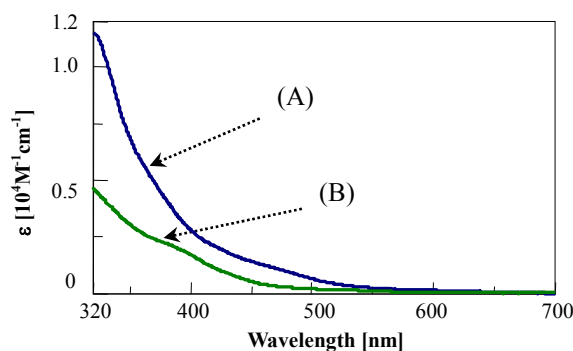


図2 (PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Tc<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>] (A)と(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>6</sub>] (B)の紫外可視吸収スペクトル (CH<sub>3</sub>CN溶液中)

- 【参考文献】 [1] T. Yoshimura *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1214-1219 (2010).  
[2] T. Yoshimura *et al.*, *Inorg. Chem.* **49**, 3473-3481 (2010).

Synthesis and properties of hexatechnetium cluster complexes with mixed cap ligands of sulfide and chloride  
OMOTE, T., YOSHIMURA, T., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., SHINOHARA, A.



## 【はじめに】

がん治療に有用な  $\beta$  線放出核種である Lu-177 (半減期 6.73 日) の製造研究 ( $^{176}\text{Yb} (n, \gamma) ^{177}\text{Yb}$  (半減期 1.91 時間)  $\rightarrow ^{177}\text{Lu}$ ) では、逆相シリカゲルカラム法による抗体標識が可能な高純度無担体  $^{177}\text{Lu}$  の分離・精製法の開発に成功している [1]。しかし、本法では、ターゲット物質である  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  が 3 mg 以上であると無担体 Lu を Yb から完全に分離することができないことが臨床応用に向けての  $^{177}\text{Lu}$  の大量製造の課題である。そこで、逆相シリカゲルカラムの前に固相抽出分離カラム [2]による粗分離を追加した製造法の検討を行った。すなわち、粗分離により  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の重量を約 3 mg 以下に減少させることができれば、逆相シリカゲルカラム分離によって、Lu と Yb の完全分離が達成可能となる。

## 【実験】

$^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  濃縮ターゲット ( $^{176}\text{Yb}$  濃縮度 97.6-99.7%) を JAEA JRR-3 で 7 時間照射し  $^{177}\text{Lu}$  を生成した。ターゲットに含まれる  $^{174}\text{Yb}$  の (n,  $\gamma$ ) 反応で生成する  $^{175}\text{Yb}$  (半減期 4.19 日) を Yb のトレーサーとして用いた。照射後の  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  ターゲットを塩酸で溶解し、0.01 M HCl とした後、粗分離のための固相抽出分離カラム (LnResin, Eichrom Technologies 社製: 11 mm  $\times$  150 mm or 8 mm  $\times$  300 mm) にチャージし、2 M HCl 1000 ml、3 M HCl 30 ml および 6 M HCl 150 ml で溶離した。カラムにチャージする  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  量を 2-20 mg と変化させて各フラクション中の  $^{175}\text{Yb}$  及び  $^{177}\text{Lu}$  の  $\gamma$  線を Ge 検出器で測定して放射エネルギーを求めた。

## 【結果及び考察】

図 1 に固相抽出分離カラムによる Yb からの無担体  $^{177}\text{Lu}$  の分離例を示す。カラムにチャージした  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  量が 15 mg 以下の場合、90%以上の  $^{177}\text{Lu}$  は、3-6 M HCl 中に溶出した。また、 $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  量が 10 mg 以下のときは  $^{177}\text{Lu}$  フラクション (3-6 M HCl) 中の  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  量は 2 mg 以下であった。したがって、適用可能な最大ターゲット重量は約 10 mg であることが分かった。なお、 $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$  10 mg は JAEA JRR-3 で 14 日間照射することにより 3.2 GBq (照射終了後、7 日経過時) の  $^{177}\text{Lu}$  が生成するターゲット量に相当するため、臨床応用に必要な GBq オーダーの製造が達成可能と考えられる。今後は、固相抽出分離カラム (粗分離) と逆相シリカゲルカラム (精密分離) とを組み合わせ、GBq オーダーの高純度無担体  $^{177}\text{Lu}$  の製造法の確立を目指す。

本研究は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「先進的ながん診断・治療を実現する RI-DDS 開発研究」の成果である。

## 【参考文献】

- [1] 渡辺 他、特願2009-72558  
[2] S. Mirzadeh *et. al.*, *US Patent* 6,716,353 B1 (2004)

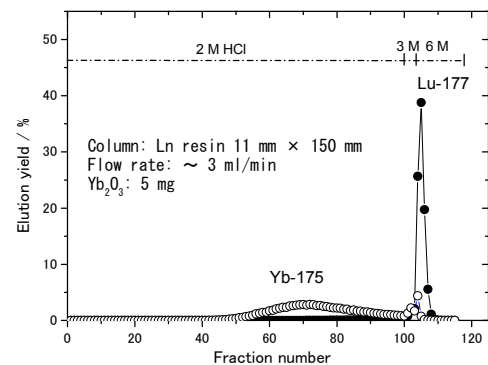


図 1 固相抽出分離カラムによる Yb と無担体  $^{177}\text{Lu}$  の溶離曲線

Production of no-carrier-added  $^{177}\text{Lu}$  for radioimmunotherapy  
HASHIMOTO, K., WATANABE, Sa., ISHIOKA, S. N.

我々は東北大学電子光物理学研究センターの電子線形加速器からの制動放射線を利用して、宇宙地球化学的試料中の多元素や大気浮遊粒子(SPM)中の炭素の光量子放射化分析(PAA)を行っている。PAAでは、試料を電子ビームの進行軸上に並べて照射するため、そのフラックスがビーム上流から下流に向かって減少する。そのため、我々は、通常、金箔を試料とともに照射し、 $^{197}\text{Au}(\gamma, n)$ 反応で生成する $^{196}\text{Au}$ 誘導放射能から試料間のフラックスの補正を行っている。最大エネルギー( $E_0$ ) 30~20 MeVの制動放射線で照射するが、試料数が多い場合、スタックの長さが10 cm程度、試料総質量が4 g程度になることもあり、試料の上流と下流で制動放射線のエネルギー分布が変化する可能性もある。そこで、金箔を含む複数のモニターを用いて、フラックス変化を調べ、適切なフラックス補正法を検討した。

直径10 mmの金、銅、ニッケル、炭素、ステンレス、ならびに、ニッケルシルバー(Cu, Zn, Niの合金)をモニターとして用い、試料(石英フィルタまたはJB-1a)3個おきにモニターをはさんだ。石英フィルタ試料は20分間、JB-1a試料は420分間照射した。

図1に $E_0 = 25$  MeVの制動放射線を20分間照射した時の金、炭素、ステンレス、並びにニッケルシルバーモニター中に生成した代表的な誘導放射能の相対値を、上流からの試料積算質量に対して示した。誘導放射能はどれも下流になるとともに減少するが、核種により減少の割合が異なった。例えば、 $^{11}\text{C}$ は $e^{-0.45w}$ で、 $^{196}\text{Au}$ は $e^{-0.56w}$ で減少した( $w$ は試料積算重量)。石英フィルタ上に捕集したSPM中炭素の定量では、炭素の比較標準試料を最下流においていたため、金モニターによるフラックス補正により、上流の試料ほど定量値を過小評価していたことになる。また、フラックス補正による系統誤差は定量元素間で大きく異なることがわかった。核種による減少の違いが何によるか調べるため、生成核反応のQ値に対して、図1での減少の傾きを図2にプロットした(図1に示さなかった核種についても示した)。Q値と傾き、すなわち減少の程度には相関が見られ、生成核反応のQ値が大きいほど、誘導放射能の減少の程度が大きいことがわかった。制動放射線が試料中を進むに従い、全エネルギーにわたって一様にフラックスが減少していくのではなく、低エネルギー部ほど減少しやすい、と考えると矛盾しない。定量精度向上のためには、

定量に用いる核反応と同じかQ値の近いモニター反応を利用する必要がある。一方、同 $E_0$ で420分間照射した場合のモニター放射能の減少の傾きは-0.1から-0.2であり、20分照射のようなQ値による傾きの大きな変化は観測されなかった。

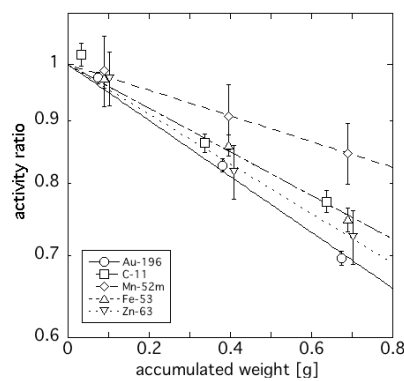


図1. 制動放射線のフラックス変化.

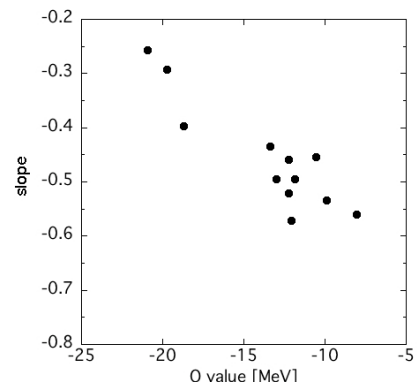


図2. Q値とフラックス変化の関係.

Flux correction for photon activation analysis.  
OURA, Y., EBIHARA, M.

[緒言] 中性子放射化分析法(NAA)は、試料を破壊することなく、高感度で多元素を同時に定量できる点で、地球外起源物質のような貴重な試料の分析法として極めて優れている。特にその含有量が地球外物質であるかどうかの判定に有効な Ir に対する検出感度が、非常に高く、精度が良いことは、NAA が、地球外起源である可能性が考えられる微小な磁性球粒試料の元素分析に用いられてきた理由の一つである<sup>1)</sup>。しかしイリジウムと同様に親鉄元素に分類され、地球外物質中の元素濃度が重要なニッケルに関しては、速中性子による  $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$  反応を用いるため、熱中性子を主とする原子炉中性子を用いる NAA では、必ずしも十分な検出感度、精度は得られていない。そこで、NAA に代わる非破壊分析法として、試料中の Ni について、 $^{58}\text{Ni}(\gamma,n)$  反応で生成する  $^{57}\text{Ni}$  を測定する、光量子放射化分析法(PAA)に注目した。本研究では、まず PAA により高純度金属試料中の Ni を定量し、PAA により磁性球粒試料中の微量 Ni の定量が可能かどうかを検討した。また NAA により Ni の定量結果がある球粒試料について PAA を行い、Ni の定量値を比較した。

[実験] 分析試料として、日本鉄鋼連盟が発行する高純度鉄(JSS003-5)と高純度酸化鉄(JSS009-2)及び、磁性球粒試料 1 個、また Ni 定量のための比較標準試料として JCh-1, JG-1, JMn-1 を用いた。球粒試料以外の粉末試料は、それぞれ 30-100 mg を高純度アルミニウム箔で二重に包み、直径 10 mm のペレット状に成型して照射試料とした。球粒試料は同様のアルミ箔で包み照射試料とした。これらの照射試料をブラックモニター用の金箔(10 mmφ×0.02 mm)とともに石英管内に常圧封入し、東北大学電子光理学研究センターの電子ライナックにおいて、最大エネルギーが 25 または 30MeV の光量子を、水冷しながら 8-10 時間照射した。平均電流は約 110mA であった。照射後、試料の  $\gamma$  線スペクトロメトリを行った。

## [結果と考察]

Table 1 Result of Ni content (in mg · kg<sup>-1</sup>)

2 種類の高純度鉄試料の、PAA による Ni の定量結	Sample	Run #1	Ref. Std. #1	Run #2	Ref. Std #2.	Certified value
	JSS003-5	0.376±0.076	JCh-1, JMn-1	0.473±0.035	JG-1	0.4±0.1
	JSS009-2	0.305±0.047	JCh-1, JMn-1	0.308±0.038	JCh-1	< 2

果及び、日本鉄鋼連盟による認証値を Table 1 に示す。JSS009-2 における Ni の定量結果は、再現性もあり、認証値とも矛盾しない結果であった。Run #1 においては、約 50 mg の JSS009-2 を照射試料としており、本研究の条件の PAA により試料中の約 0.015  $\mu\text{g}$  の Ni は誤差 20%以内で定量可能であった。今後測定対象とする磁性球粒は数  $\mu\text{g}$  であり、本研究の条件の PAA を用いると、少なくともそれらの 1%程度の Ni の定量が十分に可能であることを確認した。JSS003-5 においては、Run #1 と Run #2 の Ni 定量値は、認証値と矛盾しない結果であった。両者の定量結果の違いが比較標準試料の違いに因るものかどうかは、現在検討中である。また京大炉における NAA(中性子束:  $2.75 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 照射時間: 50 分)により  $1.19 \pm 0.42\%$  Ni という分析値をもつ磁性球粒試料(sample ID: SS833)を PAA により分析したところ  $1.58 \pm 0.07\%$  Ni という結果を得ることができ、本研究の条件の PAA でより精度良く、球粒試料中の Ni を定量できることが確認できた。

(1) Sekimoto et al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **278**, (2008) 319-322.

Determination of trace amount of nickel by photon activation analysis  
SEKIMOTO, S., HIROSE, K., TAKIMOTO, M., OHTSUKI, T., SHIBATA, S.

# 1P22

## Kuwait 産の原油から得られた常圧残さ油の水素化処理度－ XAFS 分析による石油中 Ni, V の構造解析

( 財 ) 九州環境管理協会<sup>1</sup>、高輝度光科学セ<sup>2</sup>、九州大<sup>3</sup> ) ○川崎伸夫<sup>1</sup>、川村秀久<sup>1</sup>、岡村正紀<sup>1</sup>、平山明香<sup>2</sup>、大淵博宣<sup>2</sup>、本間徹生<sup>2</sup>、持田 勲<sup>3</sup>

### 【はじめに】

石油資源の埋蔵量には限りがあり、今後は比較的軽質な中東系の原油に替わって、硫黄や重金属 ( ニツケル、バナジウム ) 等の不純物を多く含む重質な石油資源を有効に使っていくことが必要である。重質油を軽質な合成原油に転換することが可能になれば、中東に集中している原油供給源の分散化と日本への安定供給源の確保にも繋がると考えられている。

原油を最終製品とするためには硫黄の濃度を下げる必要があり、一般に高压水素下で触媒を用いた水素化処理を施している。しかし、分子量の大きい重質成分中には硫黄だけでなく、ニツケルやバナジウムも高濃度に含有しているために、これらが触媒に沈着して活性を低下させ、硫黄の除去率が低下してしまうことが懸念されている。本発表では、重質油中と触媒中のニツケルとバナジウムの XAFS 分析を行い検討したので報告する。

### 【実験】

測定に用いた試料は、使用した触媒とアスファルテンである。XAFS 測定は SPing-8, BL14B2 のビームラインで行った。測定した吸収端は Ni K 端 ( 8.341keV ) 及び V K 端 ( 5.465keV ) である。標準試料及び触媒は透過法で、アスファルテンについては多素子 SSD 検出器を用いて蛍光法で測定した。

### 【結果と考察】

図 1 に Ni-K 端と V-K 端の XANES スペクトルと EXAFS 振動を示す。アスファルテンとポルフィリンの XANES スペクトル、EXAFS 振動は共に類似していることから、アスファルテン中の Ni と V の電子状態 ( 価数 ) や局所構造 ( 配位数、結合距離 ) はポルフィリン-Ni、ポルフィリン-V にそれぞれ似ていることが示唆された。触媒についてはどの標準試料とも合致しなかった。

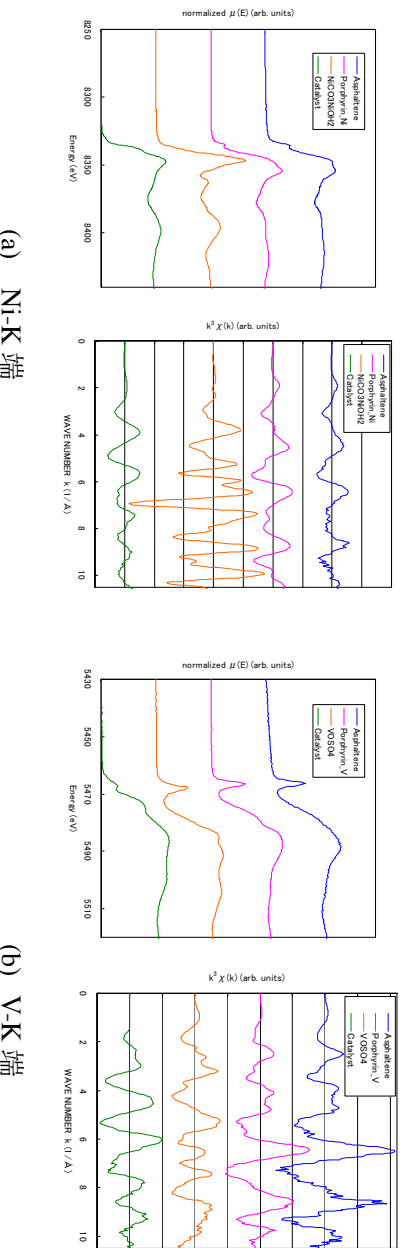


図 1 XANES スペクトルと EXAFS 振動

Hydrotreating of Kuwait Atmospheric Residue - Structural analysis of Nickel and Vanadium by XAFS Spectroscopy  
KAWASAKI, N., KAWAMURA, H., OKAMURA, M., HIRAYAMA, S., OFUJHI, H., HONMA, T., MOCHIDA, I.

# 1P23

## 筑波大学における $^{41}\text{Ca}$ -AMS の開発

(筑波大加速器<sup>1</sup>、筑波大院数物<sup>2</sup>、首都大院理工<sup>3</sup>)

○木下哲一<sup>1</sup>、松村万寿美<sup>1</sup>、笹公和<sup>1</sup>、高橋努<sup>1</sup>、末木啓介<sup>2</sup>、大浦泰嗣<sup>3</sup>

長半減期の極微量放射性核種の定量には加速器質量分析 (AMS) が有用な手段で、年代測定や環境放射能研究、原子核物理などの分野で応用されている。筑波大学では、12UD ペレトロンタンデム加速器 (ターミナル最大電圧: 12 MV) の高い加速電圧を利用して AMS を行っている。AMS を行う上で、目的核種の原子番号が大きくなるに従い高い加速電圧が同重体の十分な分離に必要なになる。筑波大学のタンデム加速器の高い電圧特性を生かし、国内ではまだ実用的な AMS 測定が行われていない  $^{41}\text{Ca}$  の AMS 測定の開発を始めた。

例として、引き出しイオンに  $^{41}\text{CaH}_3^-$  を用いたときの  $^{41}\text{Ca}$ -AMS システム概略図を図 1 に示す。筑波大学タンデム加速器は、AMS 専用に設計されていないため様々な制約を受ける。例えば、加速器のターミナル電圧の安定化のため、 $\Delta E$ -E 検出器で測定する目的イオンと同じ軌道を通るイオン (パイロットビーム) も同時に加速し、スリットフィードバックシステムを用いてターミナル電圧をコントロールしている。そのためイオン源に挿入する試料の化学形のみならず適切なパイロットビームも探す必要がある。本研究では  $\text{CaF}_2$  と  $\text{CaH}_2$  から生成される負イオンに着目し、パイロットビームの探索と試験測定を行った。

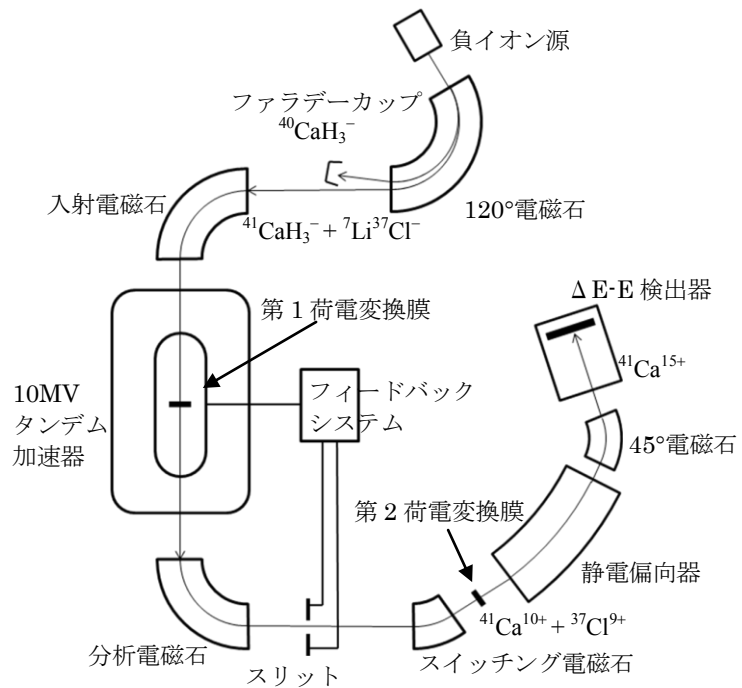


図 1  $\text{CaH}_3^-$  イオンを用いたときの AMS システム概略図

市販の  $\text{CaF}_2$  と  $\text{CaH}_2$  試薬にパイロットビームとして用いるいくつかの化合物を重量比 1:1 で混ぜ、負イオン源に装填した。 $\text{CaF}_2$  と  $\text{ZnO}$  を混合した試料からは 14 nA の  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}_3^-$  と 23 nA の  $^{66}\text{Zn}^{16}\text{O}_2^-$  ( $^{41}\text{Ca}^{19}\text{F}_3^-$  のパイロットビーム)、 $\text{CaH}_2$  と  $\text{MgO}$  と  $\text{TiH}_2$  の混合試料からは 4 nA の  $^{40}\text{CaH}^-$  と 2 nA の  $^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}^-$  ( $^{41}\text{CaH}^-$  のパイロットビーム) を引き出せた。また中性子照射により製造した  $^{41}\text{Ca}$  を含む  $\text{CaH}_2$  と  $\text{LiCl}$  と  $\text{TiH}_2$  の混合試料より 0.5 nA の  $^{40}\text{CaH}_3^-$  を引き出すことができ、15分間の  $\Delta E$ -E 測定で 147 カウントの  $^{41}\text{Ca}$  を検出した。これより  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  比は  $3.1 \times 10^{-8}$  程度と見積もられた。現時点ではテスト実験の段階で  $^{41}\text{Ca}$ -AMS において実用レベルには至っていないが、強度の高い Ca ビームが得るためにパイロットビームとして用いる吸湿性が低い試薬との組み合わせが必要不可欠になる。

Development of  $^{41}\text{Ca}$ -AMS at University of Tsukuba

KINOSHITA, N., MATSUMURA, M., SASA, K., TAKAHASHI, T., SUEKI, K., OURA, Y.

# 1P24

## 中性子放射化分析法によるアイメイク化粧品の金属元素の定量

(慈恵医大<sup>1</sup>、お茶大院<sup>2</sup>、東京都市大<sup>3</sup>)

○箕輪はるか、古田悦子、岡田往子

【はじめに】化粧品には着色剤として重金属元素を含む顔料が添加されているものがあるが、製造者や販売者が商品に含有量を記載する義務はなく、安全性を評価されていないのが現状である。化粧品に含まれる金属元素の含有量を把握し安全性を評価するため、本研究ではアイメイク化粧品中の元素濃度を測定した。アイメイク化粧品は目の周囲に使用される化粧品で、様々な色の製品が市販されており皮膚のデリケートな部位に使用されるため、安全性に特に注意が必要と考えられる。

【実験】市販されているアイメイク化粧品のうち、粉末タイプのアイシャドウ 30 試料を中性子放射化分析法 (INAA) により分析し、元素の定量を行った。試料約 100mg を秤量したのちポリエチレンフィルムに二重封入し、日本原子力機構研究用原子炉 JRR-3 放射化分析用照射設備 PN-3 (熱中性子速:  $1.5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) において 5 秒間、中性子照射し、100~200 秒後に 300 秒間および 4~6 時間後に 300 秒間ガンマ線スペクトロメトリーを行い、Mg, Al, Ti, V, Mn の定量を行った。また、試料約 100mg を同様に封入し JRR-3 気送照射設備 PN-1 (熱中性子速:  $5.2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) において 10 分間、中性子照射し、15~17 日間冷却後に 5000 秒間ガンマ線スペクトロメトリーを行い、Sc, Fe, Co, Zn, Cs, Ta の定量を行った。

【結果と考察】各元素の定量値を Fe の値に対してプロットした結果を Fig.1. に示す。

Al, Sc, Cs, Ta の値はすべての試料で相対誤差 30% の範囲内であった。アイシャドウの主要成分は、タルク (滑石)  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、およびマイカ (雲母: フィロケイ酸塩鉱物) である。このような岩石由来の主要成分に Al, Sc, Cs, Ta が一定量含まれると思われる。

Fe, Mn, Co 値は広い濃度範囲を示し、互いに相関関係がみられた。これらの元素は白色や淡色の試料よりも茶色や黒色など濃色の試料に多く含まれていることが示唆された。これらの試料には、着色剤として酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (黄~赤~茶~黒色)、マンガンバイオレット  $\text{Mn(III)NH}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (ピンク~紫色)、アンバー  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (茶色) などが含まれると思われる。Zn の値は、数十 ppm の試料群と数千 ppm の試料群との 2 つに分けられ、製造元が同一の試料で値がほぼ一定であった。表示成分は Zn であり、化学形は不明である。亜鉛は抗菌剤としてあるいは白色の顔料 (酸化亜鉛  $\text{ZnO}$ ) として化粧品に添加される場合がある。製造時に亜鉛を含む成分が添加されていた試料とほとんど添加されなかった試料があると考えられる。また、青緑色の試料において Cr 濃度約 1% を示す試料が 1 試料あった。これは他の多くの試料よりも 1000 倍以上高い値であった。表示成分には酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (緑色)、水酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$  (緑色) の記載があり、クロム系の色素が使用されていることが確認された。

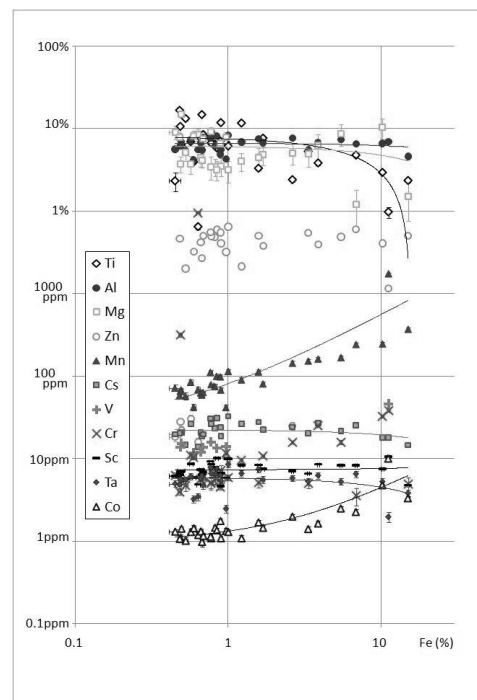


Fig.1. Concentration of the elements in eye cosmetics

Determination of metallic elements in eye cosmetics by instrumental neutron activation analysis  
MINOWA, H., FURUTA, E., OKADA, Y.

# 1P25

## 加速器質量分析装置を用いた炭素同位体比測定の測定精度の改善

(原子力機構地層処分<sup>1</sup>、(株)ペスコ<sup>2</sup>)

○國分(齋藤)陽子<sup>1</sup>、西澤章光<sup>2</sup>、鈴木元孝<sup>2</sup>、大脇好夫<sup>2</sup>、西尾智博<sup>2</sup>、  
松原章浩<sup>1</sup>、石丸恒存<sup>1</sup>

【はじめに】 加速器質量分析装置による炭素同位体比の測定精度は、その値から算出される放射性炭素年代法の年代値の精度に反映される。高精度の年代値を得るためには、測定精度に影響を与えるイオンビームの変動を低減させる必要がある。本研究では、原子力機構東濃地科学センターに設置されている加速器質量分析装置、JAEA-AMS-TONO で、イオンビームの安定化を目指してイオン源セシウム蒸気輸送系の温度制御、加速器ターミナル部のストリッパガス圧の安定化および検出器側ビームラインのアライメントを実施した。

【イオン源セシウム蒸気輸送系の温度制御】 炭素のイオンビームは、イオン源で炭素試料がセシウムイオン ( $Cs^+$ ) にスパッターされることにより生成するため、イオンビームを安定化するには、 $Cs^+$ の安定な供給が重要である。セシウムは、 $Cs$  リザーバーから加熱気化し、輸送管を通り、アイオナイザーでイオン化する。しかし、当装置ではリザーバー加熱部からアイオナイザーまでの長さが長いため、 $Cs$  蒸気が輸送管内で冷却され付着していた。そのため、輸送管にヒーターを取り付け、 $Cs$  の付着を防止した。改善前は、 $^{12}C$ 電流値が測定中(12回繰り返し)に半分程度まで減少していたが、改善後は、ほぼ一定に制御できるようになった。

【加速器ターミナル部のストリッパガス圧の安定化】 加速器ターミナル部では、イオン源で発生したイオンビームがストリッパガスにより荷電変換される。荷電変換された後のイオンビームの安定性は、ストリッパガス圧と関係しており、これまでに室温や加速タンクの冷却水温度の変化がガス圧に影響していることがわかっている。ガス圧の変動を低減するため、ストリッパガス流量調整弁をガラスウールとアルミホイルで保温した。その結果、ガス圧は、室温の変動に対し、 $0.23 \mu Torr/^{\circ}C$ から  $0.15 \mu Torr/^{\circ}C$ に改善された。

【検出器側ビームラインのアライメント】 装置設置後の時間経過とともに地盤が沈下し、ビームラインの中心軸がゆがんできていた。イオンビームはこのゆがみを修整するように所々で電圧がかけられるが、これによりエネルギーロスとなり、イオンビームの安定性を損なう。これまでイオン源から加速タンクまでのビームラインについてアライメントを行ったので、今回は検出器側を中心に行い、イオン源を基準に分析電磁石、重イオン検出器の部分等を 2~3.5 mm 上昇させた。加速器等のメンテナンスも含むこれらの改良前後に測定した NIST4990c (シュウ酸:  $HOxII$ ) 1 試料の  $^{14}C/^{12}C$  比繰り返し測定 (12 回) の相対標準偏差 (RSD) を図に示す。改良前は、2%程度のばらつきがあったが、改良後は 0.5%程度となった。また、IAEA C2 (石灰華) を測定した結果、改良前に比べ、改良後の方が保証値とよく一致した。以上の結果から、これら 3 つの改良によりイオンビームの安定性が向上したことが確認できた。

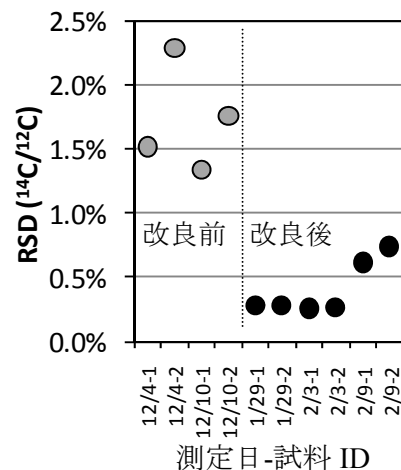


図 NIST4990c の 1 試料あたりの繰り返し測定の相対標準偏差

Improvement in precision of measurement of carbon isotope ratio with accelerator mass spectrometry  
Saito-Kokubu, Y., Nishizawa, A., Suzuki, M., Ohwaki, Y., Nishio, T., Matsubara, A., Ishimaru, T.

## 【はじめに】

酸化亜鉛(ZnO)は、近年半導体としての利用が注目されている。半導体の電気伝導性は不純物の濃度や導入法によって変化するため、これを制御するにはドーパされた不純物が占めるサイトや果たす機能を明らかにする必要がある。我々の先行研究において $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ をプローブとする $\gamma$ 線摂動角相関(PAC)法により、希薄不純物としてプローブのみをドーパした試料と、プローブに加え巨視量のインジウム(非RI)をドーパした粉末ZnOの局所場を観察した<sup>[1]</sup>。そこでEC壊変に伴いプローブ核位置の電場勾配に分布が生じる後遺効果を示唆する現象を観測した。プローブに加え巨視量のInドナーをドーパした場合、試料中の電子密度は増加するにもかかわらず、PAC測定ではプローブ位置での局所的な電子密度の減少が観測され、バルクの電気伝導性と相反する結果を示した。そこで本研究ではこの現象における後遺効果の有無を確認するため、EC壊変を伴わない $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ をプローブに用い、先行研究と同様の試料の局所場を観察した。まずはプローブとしてドーパされる酸化カドミウム( $^{110}\text{CdO}$ )の一般的な拡散を試み、異なる不純物濃度や焼鈍温度における $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{O}$ のPAC測定を行った。

## 【実験】

$^{110}\text{CdO}$ 粉末約 2.5 mgを京都大学原子炉実験所で中性子照射し $^{110}\text{Cd}(n, \gamma)^{111m}\text{Cd}$ 反応により $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ プローブを作成した。そのCdO粉末と原子数比でZn:Cd = 100:0.5となるように秤量したZnOの粉末をメノウ乳鉢上で20分混合し、錠剤成型(径6 mm)した。その後試料を空气中1327 Kで45分間焼鈍し、4検出器法にて空气中でPAC測定を行った。上記の典型的な試料調製に加え、本研究では不純物Cdの濃度(0.5~1%)や焼鈍温度(1073~1373 K)を変えて、スペクトルに表れる振動パターンの変化を調べた。

## 【結果】

Fig.1は中性子照射された $^{110}\text{CdO}$ をZnOに0.5%ドーパし、異なる温度(1373 K、1073 K)で焼鈍した試料を室温でPAC測定したスペクトルである。どちらのスペクトルも $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブの場合と同様に $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ プローブがZn位置を置換したことを示す電気四重極周波数で主成分が現れた。しかし1073 Kで焼鈍を行った試料(Fig.1(b))においては2つの周波数成分を仮定してフィッティングを行った。これは試料の焼鈍温度に起因するものであり、1073 Kでの焼鈍温度ではCdOが一様に拡散せず、主成分とは異なる第2の成分が存在していることを示唆している。

これらの結果以外にも、本発表ではスペクトルの温度依存性や不純物Cdの濃度依存性を示し、さらに後遺効果の有無に関する議論を行う。

## 【参考文献】

[1] W.Sato *et al.*: *Physical Review B*, **78**, 045319 (2008)

Observation of local fields in ZnO with the  $^{111}\text{Cd}$  probe  
KOMATSUDA, S., SATO, W., OHKUBO, Y.

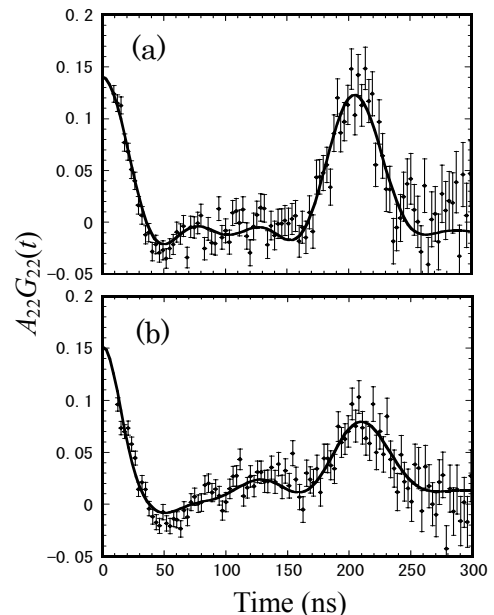


Fig.1 TDPAC spectra of  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$  in 0.5 at.% Cd-doped ZnO at room temperature. The samples were annealed (a) at 1373 K and (b) at 1073 K.



# 1P27

## SnO<sub>2</sub>へ Fe, Mn を共ドーピングした強磁性半導体の合成と磁気物性

(東大院理<sup>1</sup>、東大院工<sup>2</sup>、東理大<sup>3</sup>)

○岡林潤<sup>1</sup>、野村貴美<sup>2</sup>、河野伸<sup>3</sup>、山田康洋<sup>3</sup>

【はじめに】 酸化物半導体 SnO<sub>2</sub> に遷移金属イオンを数パーセント添加すると、室温で強磁性を示すことが報告され、その起源の解明が求められている[1]。酸素欠陥を介した希薄な磁性イオン間の強磁性相互作用が示唆されており、メカニズムの解明に向けた系統的な磁気特性、電子状態の理解が必須である。今までに、SnO<sub>2</sub> への Fe と Co の共添加による添加元素の組成比により飽和磁化と保磁力を制御できることを見出してきた[2]。今回、大きな磁気モーメントを得るために、Fe と Mn を共添加し、磁気モーメントの増大のメカニズムについて、メスバウアースペクトルを用いて議論する。

【実験】 試料作製には、ゾルゲル法による化学合成を用いた。SnCl<sub>2</sub> 溶液、Fe、Mn 溶液を混合し、80°C の加熱によりゲル化した後、550°C での焼成により (Sn, Fe, Mn)O<sub>2-δ</sub> 微粒子粉末を合成した。Fe, Mn 組成を変えた試料を作製し、X 線回折による構造解析、振動試料磁力計 (VSM) による磁化測定を行った。X 線光電子分光、メスバウアースペクトルにより化学結合状態、電子状態を調べた。

【結果と考察】 室温における磁化特性では、Fe 組成は 1% に固定した際、Mn の添加量が 0.5% の共添加の際に飽和磁化は最大となった。そして、Mn 組成の増加により飽和磁化は減少した。Fe, Mn から形成される遷移金属クラスターの析出の場合には、磁性イオンの添加量の増加により磁化が増加するため、磁気特性からクラスター析出の可能性は否定される。図 1 に示すように、メスバウアースペクトルの組成依存性から、Mn 組成が増加すると、<sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトルでのブロードな磁気緩和成分の相対強度が減少し、飽和磁化の増大と相関があることが判った。講演では、磁気相互作用についても議論する予定である。

[1] J.M.D. Coey et al. Nature Materials 4, 173 (2005).

[2] 岡村久美子他 第 53 回放射化学討論会 2009. 9.

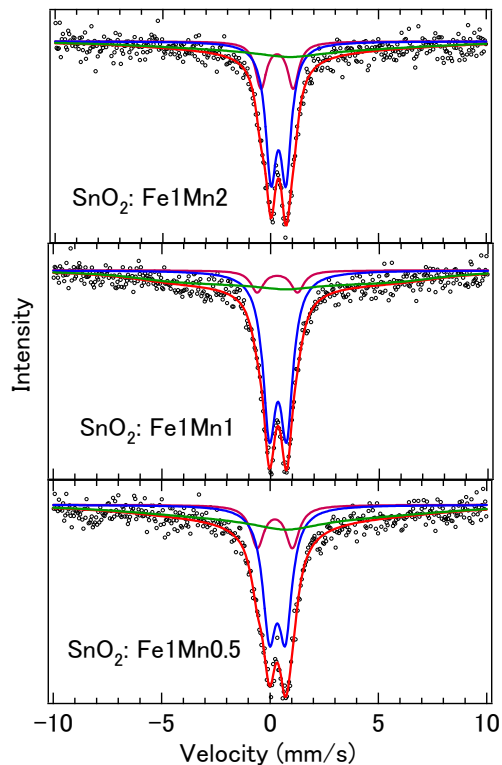


図 1, <sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトルの Mn 濃度依存性. Fe 組成は 1% に固定.

Synthesis and magnetic properties in Fe and Mn co-doped SnO<sub>2</sub> ferromagnetic semiconductors, OKABAYASHI, J., NOMURA, K., KONO, S., YAMADA, Y.

# 1P28

## 酸化アルミニウム中の $^{57}\text{Mn}$ のインビームメスバウアースペクトルの温度依存性

(ICU<sup>1</sup>、理研先端中間子<sup>2</sup>、東理大理<sup>3</sup>、阪大院理<sup>4</sup>、金大理工<sup>5</sup>、日大生産工<sup>6</sup>、放医研<sup>7</sup>) ○長友傑<sup>1</sup>、小林義男<sup>2</sup>、久保謙哉<sup>1</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、三原基嗣<sup>4</sup>、佐藤涉<sup>5</sup>、宮崎淳<sup>6</sup>、佐藤眞二<sup>7</sup>、北川敦志<sup>7</sup>

【はじめに】酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は、ルビーやサファイアの主成分としても知られているように、結晶中に存在する不純物によって多様に発色するため、不純物の種類や存在量と発色との関係は、大変興味深い研究対象となっている[1]。しかし、発色をはじめとする様々な物性に関して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶中での不純物の担う役割は完全には理解されていない。そこで本研究では、我々が開発を手がけたインビームメスバウアー分光法を応用し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の不純物鉄サイトの微視的な情報を得ることを目的として実験を行った。

【実験】放射線医学総合研究所 HIMAC において、 $^{58}\text{Fe}$  ビームの入射核破砕過程によって不安定核  $^{57}\text{Mn}$  を生成し、SB2 コースにより選別を行った。 $^{57}\text{Mn}$  は適切なエネルギー減衰の後、試料にインプラントされた。試料には単結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$

(27 mm x 27 mm x 5mm) を用いた。インプラントされた  $^{57}\text{Mn}$  の  $\beta$  壊変により放射される  $\beta$  線は、アンチコインシデンス法により除去した。その  $\beta$  壊変後の  $^{57}\text{Fe}$  から放出される 14keV  $\gamma$  線を、ステンレスをメスバウアー共鳴体として内蔵した PPAC を用いて測定した。試料の温度制御は、低温測定では除振改造を施したパルス式冷凍機 (パスカル製) を用いて、真空中で測定を行った。温度制御された試料に、250ms にパルス化された  $^{57}\text{Mn}$  ビームを 3.3 秒周期で照射しながらメスバウアー  $\gamma$  線を測定し、メスバウアースペクトルの温度変化を測定した。

【結果】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の発光メスバウアースペクトルの温度変化を Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示される  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の温度に関するスペクトルの変化の詳細を議論する。

### 【参考文献】

[1] J. M. Garcia-Lastra et al., Phys. Rev. B79, 241106 (2009).

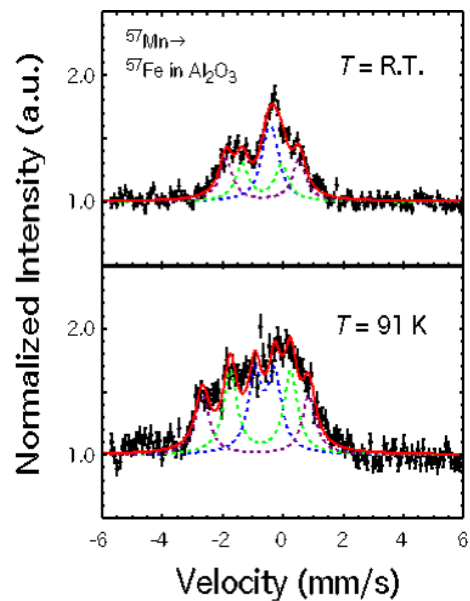


Fig. 1. Obtained temperature dependence of Mössbauer spectra  $^{57}\text{Fe}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Temperature dependence of In-beam Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Mn}$  implanted into aluminum oxide

NAGATOMO, T., KOBAYASHI, Y., KUBO, M.K., YAMADA, Y., MIHARA, M., SATO, W., MIYAZAKI, J., SATO, S., KITAGAWA, A.

# 1P29

## 量子状態の重ね合わせによるメスバウア共鳴吸収の変化

(信州大院教育<sup>1</sup>, 信州大教育<sup>2</sup>)

○中條悟<sup>1</sup>, 堀之内里美<sup>2</sup>, 鈴木寛之<sup>2</sup>, 永田佳奈子<sup>1</sup>, 仲神克彦<sup>1</sup>, 村松久和<sup>2</sup>

【はじめに】当研究室では、数年にわたり、電磁波誘起透明化現象 (EIT) とよばれる現象を、メスバウア  $\gamma$  線を用いて実現させる研究を行ってきた。EIT とは、量子状態の重ね合わせと量子干渉を利用して、共鳴的に吸収されるべき電磁波が、あたかも物質が透明になったかのように透過する現象である。この現象を利用することによって、従来レーザーに不可欠とされていた反転分布を必要としないレーザー発振が可能となり、さらにこの現象が  $\gamma$  線で確認できれば、 $\gamma$  線レーザーの開発が可能になるかもしれない。当研究室の手法で  $\gamma$  線 EIT を起こすには、核の準位交差 (Level crossing) が必要で、このとき起こる準位の混合 (Level mixing) が EIT の発現に重要な役割を果たすと考えられてきた。しかし研究を進めるうちに、この状況下では、準位が混合してできた新しい固有状態 (eigenstates) が観測できるらしいことがわかってきた。

【実験】 $\gamma$  線 EIT を起こすための物質として  $\text{FePSe}_3$  を合成し、そのメスバウア・スペクトルを測定した。まず Fe、P、Se の粉末を化学量論量ばかりとり、メノウ乳鉢を用いてよく混合し、合成の際の高温に耐えることの出来るバイコールガラスに真空封入した。その後電気炉で約 1 ヶ月間、 $840^\circ\text{C}$  で焼成した。冷却は 1 日に  $40^\circ\text{C}$  ずつ設定温度を下げてゆくことによって行った。元素分析、X 線構造解析を行うとともに、生成物を吸収体として種々の温度でメスバウア・スペクトルの測定を行った。

【結果および考察】右図 1,2 は共に  $\text{FePSe}_3$  のメスバウア・スペクトルであり、外部磁場 (500mT) の存在下で測定された。

図 1 は、単結晶を吸収体として 19K で測定を行い、本来ダブルレットであるはずのピーク的一方に、EIT による '吸収の欠損' を仮定して解析したものである (既報、2009 年放射化学討論会)。この解析方法では、従来のものに比べて格段にフィットが向上したが、単結晶の軸に平行に  $\gamma$  線を入射しているため、ピークが 4 本しか現れず、複数のピークが重なる部分 (0mm/s 付近) での磁気分裂の値が一義的に確定できないという難点があった。

そこで、この試料を粉末にして 6 本のピークを出現させ、磁気分裂の値を確定させて解析の精度を上げようと試みた。それが図 2 である。

しかし、測定されたスペクトルは、予想に反して  $1.28\text{mm/s}$  付近に現れた ( $|m_g=+1/2\rangle \rightarrow |m_e=+1/2\rangle$ ) のピークまでもが分裂した。この分裂の原因を探るうちに、我々は、準位が混合してできた新しい固有状態 (eigenstates) が観測されているのではないかと考えるに至った。

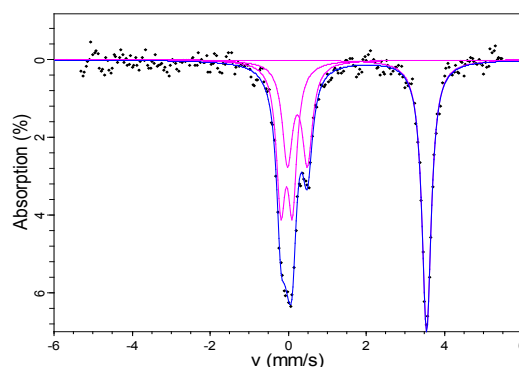


図 1  $\text{FePSe}_3$  (19K, 500mT) 単結晶

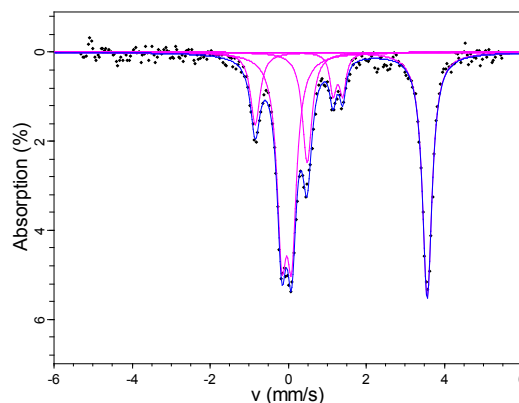


図 2  $\text{FePSe}_3$  (20K, 500mT) 粉末

Mössbauer absorption anomaly of gamma radiation via nuclear level anticrossing  
Nakajo, S., Horinouchi, S., Suzuki, H., Nagata, K., Nakagami, K., Muramatsu, H.

# 1P30

## 水熱合成 kimzeyite のメスbauer一分光

(長浜バイオ大<sup>1</sup>、岡山大院理<sup>2</sup>、大阪大院理<sup>3</sup>、大阪大RIセ<sup>4</sup>) 川瀬雅也<sup>1</sup>、山川純次<sup>2</sup>、上條亮一<sup>3</sup>、○齋藤 直<sup>4</sup>

【はじめに】 KimzeyiteはGarnet構造 (図1) をとり、ネソ珪酸塩鉱物に分類される鉱物である。Kimzeyiteは $\text{Ca}_3(\text{Zr,Ti})_2(\text{Si,Al,Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}$ のような組成をとることが知られている。Garnet構造は非常に安定であるため放射性廃棄物の地中処分への利用が検討されている。特に、Garnet構造中でHfと同様の挙動を示すZrを含むkimzeyiteはHfのイモビライザーとして期待されており、その結晶構造の安定性の解明が求められている。本研究では、kimzeyiteの長期安定性の原因を探るべく、様々な組成のkimzeyiteを水熱合成し、それらのXRDによる結晶構造解析、および、Mössbauer効果測定によるFeの状態解析を行ったので報告する。

【実験】 Kimzeyite は  $1000\text{kgw/cm}^2$  の圧力下、 $580\sim 640^\circ\text{C}$ の温度で水熱合成を行った。生成した kimzeyite の構造は Rigaku RAD-C により XRD 測定を行い評価した。Kimzeyite 中の Fe の状態を知るために Rh をマトリックスとした  $^{57}\text{Co}$  を線源として Mössbauer スペクトルを測定し、得られたデータの解析から、Fe の価数等の評価を行った。

【結果と考察】 まず、組成中第3番目の金属として Si や Al を含まない Fe100%の組成で水熱合成を行い、得られた kimzeyite の構造を評価したところ、何れの温度条件でも天然と同じ結晶構造をとっていることが確認された。また、Mössbauer スペクトル (図2) の解析結果より、合成温度が低い場合は全ての Fe が四面体サイトに分配されているが、合成温度が上昇するに伴い八面体サイトにも分配されていくことが見出された。Fe の形式価数を計算すると八面体サイトに分配される Fe は 2 価であるが、Mössbauer スペクトルから 3 価であるとの結論が導かれた。次に、組成中第3番目の金属として Al : Fe = 1 : 1 の組成の試料を合成し、Mössbauer スペクトルを測定したところ、この組成でも Fe は合成温度が上昇するに伴い八面体サイトにも分配され、八面体サイトの Fe は 3 価であった。3 価であることが長期安定性に寄与している可能性もあり、現在、さらに組成を変えた kimzeyite について検討中である。

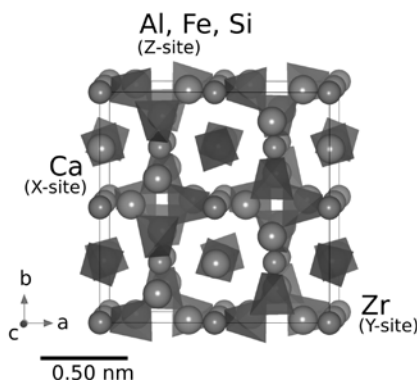


図1 Kimzeyite の結晶構造

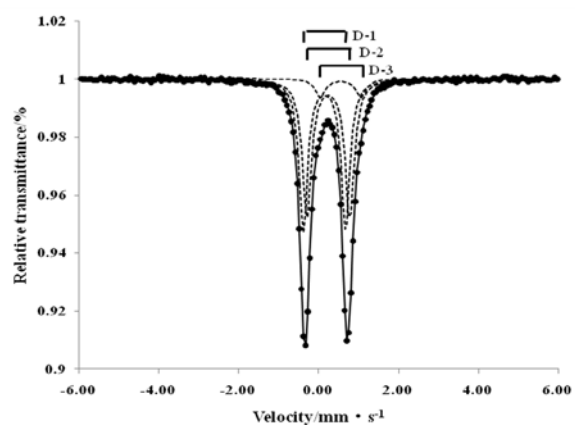


図2 600°Cで水熱合成した kimzeyite の Mössbauer スペクトル

Mössbauer spectroscopy of thermal synthesized kimezeyites.  
KAWASE, M., YAMAKAWA, J., KAMIJYO, R., SAITO, T.

【はじめに】分子を自在に集めて超分子を作成し、複雑な機能を持たせることができれば、基礎のみならず応用の点からも興味深い。私たちは、分子を集合させるために集積型錯体を用いて研究している。架橋配位子として1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpp)を用いると、合成条件により、二次元相互貫入構造が得られたり、溶媒にベンゼンを用いるとベンゼンを包接した一次元鎖状構造が得られたりする。両集積構造はベンゼンの吸脱着に伴い変化する。そしてアニオンが  $\text{NCBH}_3$  の場合、鉄二価錯体では構造変化とともにスピン状態が変化する。現在、鉄イオンと他のイオンの混晶を合成し、イオン半径の違いを利用してスピン状態を制御する研究を進めている。本研究では、ベンゼンの吸脱着に伴う集積構造の変化の機構とその変化が混晶化によりどのように影響を受けるかを中心に検討した。

【結果と考察】まず、一連のベンゼン包接体についてベンゼンの吸脱着のしやすさを、TG-DTAを用いて検討した。その結果、アニオンが  $\text{NCS} \rightarrow \text{NCSe} \rightarrow \text{NCBH}_3$  と変わると、ベンゼンは脱離しにくくなり、そして脱離した錯体はこの順番でベンゼンを包接しやすくなる傾向があることがわかった。この傾向は、定性的にはメチレン鎖の *anti*-異性体に対する *gauche*-異性体の不安定さで説明された。すなわち、*gauche*-異性体が多いと構造変化しやすいと考えられた。

これまで、フレッシュな二次元相互貫入構造に直接ベンゼンを導入することには成功していなかった。そこで、新たに合成した  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2$  を粉末にし、長時間ベンゼン雰囲気下に置いておくことにより、フレッシュな二次元相互貫入構造に直接ベンゼンを導入することができた。新たに合成した  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2$  と  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{benzene})$  からベンゼンを脱離して得た  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2$  では、ベンゼンを吸着する速度は後者の方が速いことがわかった。これは結晶の不完全性と関係づけて説明された。

$\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{benzene})$  を合成後二分し、それぞれ室温と冷凍庫で1週間放置した。それらの液体窒素温度でのメスbauerアスペクトルを図1に示す。室温で放置したサンプルはベンゼンが脱離して二次元相互貫入構造となったスペクトルを与えた。一方、冷凍庫で保管したサンプルはベンゼンを包接した一次元鎖状構造に相当するスペクトルを与えた。現在、この結果と純粋な鉄錯体での結果を比較検討している。さらに、構造変化をメスbauer分光法を用いて追跡すると、両状態とは異なるスペクトルを与えることもあり、これを含めた構造変化の機構についても検討している。

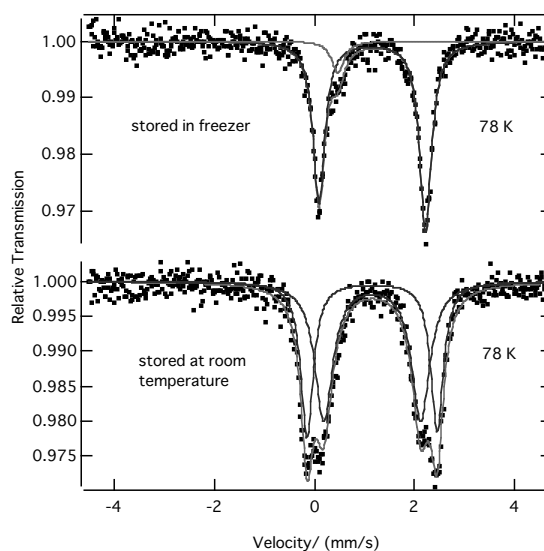


図1  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{benzene})$  のメスbauerアスペクトル

Spin-state change accompanied by structural change in the mixed crystals of assembled complexes bridged by 1,3-bis(4-pyridyl)propane  
DOTE, H., INOUE, K., NAKASHIMA, S.

【緒言】核廃棄物に含まれるアクチノイドの挙動は重要な研究の 1 つであり、その性質は  $5f$  電子と深い関係があると考えられ、 $5f$  電子を持つアクチノイドに関して、その結合性、磁氣的性質、安定性に対して興味を持たれている[1]。高酸化状態にあるアクチノイドは酸素原子が金属原子に対して *trans* に配位した特徴的なニル構造 ( $[\text{O}=\text{An}=\text{O}]^{n+}$ ;  $n = 1$  or  $2$ ) をとり、その中で、ウラニル V 価 ( $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^+$ ) は基本的な  $5f^1$  の電子配置であると考えられている。 $[\text{UO}_2]^+$  はプロトン存在下での不均化反応 ( $2\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) や容易に酸化することから研究は進んでいない。同様なニル構造をとるネプツニルやプルトニルの V 価、VI 価では、ニル酸素原子による結晶場により、金属原子の  $f$  電子による磁性は強い軸異方性をもつと考えられている[2]。原子中の不対電子の状態は磁性に影響を与える。磁気パラメータの中で、有効磁気モーメントはその不対電子の数や状態を知る上で重要な値である。 $f^1$  の電子配置の「自由イオン」は  ${}^2F_{5/2}$  の基底項を持ち、有効磁気モーメント ( $\mu_{\text{eff}}$ ) は *LS* 結合を仮定すると  $2.54 \mu_{\text{B}}$  ( $\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$ ) である。軸方向に強い結晶場を受けた場合、Nakamura ら[3]の完全なイジングモデルでは 2.14 程度と自由イオンよりも小さな値を示す。現在報告されているウラニル V 価錯体の多くは室温において  $2.2\text{--}2.6 \mu_{\text{B}}$  の有効磁気モーメントを示し、軸方向に強い結晶場により、説明されている。しかし、いくつかの錯体では、室温において、上記の値よりも低い値を示す[4]。

我々の軽アクチノイド (An) が 2 組の等構造酸化還元対 ( $\text{An}^{3+}/\text{An}^{4+}$  と  $\text{AnO}_2^+/\text{AnO}_2^{2+}$ ) を持つことを利用したウラン・レドックスフロー電池の研究[5]において、ウラニル V 価は正極活物質として重要な研究対象の 1 つである。我々は電気化学的方法により調製したウラニル V 価  $\beta$  ジケトン錯体の構造と磁性について報告する。これらの錯体は  $5f^1$  の強い軸異方性では説明できない小さな有効磁気モーメントを示す。

#### 【結果と考察】

ウラニル V 価  $\beta$  ジケトン錯体について、ジピバロイルメタン、ベンゾイルピバロイルメタンを配位子とする錯体では単量体であるのに対し、ジベンゾイルメタンを配位子とする錯体は陽イオン-陽イオン相互作用をもつ二量体構造を取る。これらの錯体において、温度依存磁化率の結果を修正キュリーワイス式によりフィッティングすることにより、有効磁気モーメントが  $0.88\text{--}1.16 \mu_{\text{B}}/\text{U}^{5+}$  を示すことがわかった。これらの値は正八面体に近い構造を取るウラン V 価塩化物で示される値[1]に近く、同様の結晶場により説明できるだろう。

#### 【参考文献】

- [1] L. R. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger, eds., *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Third edn., Springer, 2006.
- [2] 三宅泰雄ら訳、カッツ・シーボーグ アクチノイドの化学、朝倉書店、1962.
- [3] A. Nakamura, *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **444-445** (2007) 621.
- [4] C. R. Graves and J. L. Kiplinger, *Chem. Commun.*, 2009, 3831-3853.
- [5] T. Yamamura, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 18812.

The study of  $f^1$  configuration having small axial anisotropy  
OHTA, S., YAMAMURA, T., SHIRASAKI, K., SATOH, I., SHIKAMA, T.

【緒言】 化学的挙動の類似した 3 価のマイナーアクチノイド( $An^{3+}$ ; Am, Cm など)とランタノイド( $Ln^{3+}$ )の分離に対し、硫黄により配位するジチオリン酸やジチオカーバメイトを抽出剤として用いた溶媒抽出が有効であることが示されてきた。この  $An^{3+}$  に対する高い選択性は抽出平衡におけるエンタルピー変化( $\Delta H$ )が主たる要因であり、それは  $An^{3+}$  の共有結合性によると説明されている。しかし、抽出平衡にはさまざまな反応が関与しているため、その  $\Delta H$  は必ずしも金属 - 配位子間の相互作用のみを反映してはいない。そこで硫黄により配位する抽出剤と  $An^{3+}$  および  $Ln^{3+}$  との相互作用をより詳細に理解するため、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (HDEHP) を用いた逆抽出法により、水溶液中におけるアンモニウムピロリジンジチオカーバメイト(APDC)と  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  および Eu との錯形成定数を決定した。

【実験】 さまざまな APDC 濃度に調整した  $0.02 \sim 0.10 \text{ mol/cm}^3$  の酢酸緩衝溶液を水相として、 $^{241}\text{Am}$  または  $^{244}\text{Cm}$  を HDEHP により抽出し、HDEHP 濃度を調整したトルエンまたはベンゼン溶液を有機相として用いて逆抽出操作を行った。遠心分離を行った後、各相を分取し、各相の放射能を液体シンチレーションカウンタまたは半導体  $\gamma$  線検出器を用いて測定した。また平衡時の pH( $\text{pH}_{\text{eq}}$ )は pH メータを用いて測定し、また水相における平衡時の APDC 濃度 ( $[\text{APDC}]_{\text{eq}}$ )は吸光度分光計を用いて定量した。得られた結果より、各条件における分配比 ( $D_0$ ; APDC を含まない、 $D$ ; APDC を含む)を算出し、次式を用いて錯形成定数( $\beta_n$ ,  $n = 1, 2 \dots$ )を求めた。

$$\text{式} \dots \frac{D_0}{D} - 1 = \beta_1 [\text{APDC}]_{\text{eq}} + \beta_2 [\text{APDC}]_{\text{eq}}^2 + \dots$$

【結果・考察】 図に Am の  $\text{pH}_{\text{eq}} = 6$  における  $[\text{APDC}]_{\text{eq}}$  に対する  $D_0/D-1$  をプロットした結果を示す。 $[\text{APDC}]_{\text{eq}}$  の増加に伴い  $D_0/D-1$  は増加し、Am と PDC<sup>-</sup> が強く相互作用していることが分かる。プロットに対するフィッティングから求めた錯形成定数( $\beta_n$ ,  $n = 1, 2 \dots$ )はそれぞれ  $\log \beta_1(\text{Am}) = 2.5 \pm 0.3$ ,  $\log \beta_2(\text{Am}) = 4.3 \pm 0.2$  となった。より高次の錯体の形成が予測されるが、現在得られているデータでは精度の問題で得ることができなかった。発表では Cm、Eu のデータについても発表する。

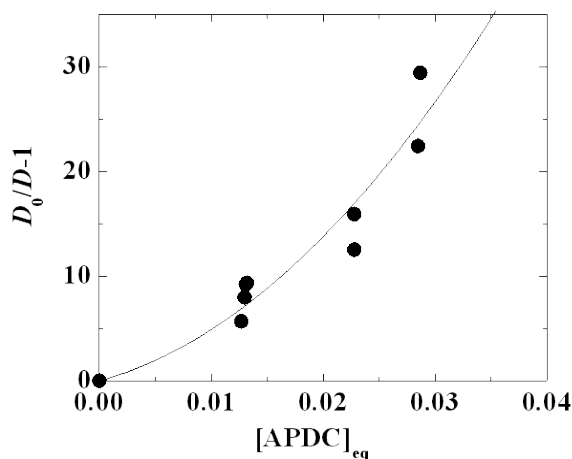


図  $[\text{APDC}]_{\text{eq}}$  に対する  $D_0/D-1$  の変化  
水相:  $0.02 \text{ mol/cm}^3$  酢酸緩衝溶液  
+ APDC  
有機相: HDEHP-トルエン溶液

【はじめに】我々は核燃料再処理システム向けに、核分裂生成物の中でも分離が困難なランタニドおよびアクチニドを対象にキャピラリー電気泳動法を用いて迅速に分離・分析する手法を開発してきている。これまでにランタニドとアクチニドを相互分離するためのキャピラリー電気泳動装置[1]や $\alpha/\beta$ 粒子弁別能を持った液体シンチレーション検出器[2]を作成してきた。本研究ではキャピラリー電気泳動装置と液体シンチレーション検出器を接続し、オンラインで測定できる一連の装置の性能評価を行ったので報告する。

【実験】今回作成した一連の装置の概略図を図1に示す。キャピラリー電気泳動部は[1]で、液体シンチレーション検出器は[2]で報告した装置とほぼ同じである。溶媒抽出部は目的の放射性核種を液体シンチレータに抽出するための反応カラム、水相と有機相を分離する相分離器で構成されている。反応カラムは内径0.25 mmのテフゼルチューブ1 mをコイル状に巻いたものを用いた。相分離器はダイフロン製で、水相と有機相を分離するためのPTFE製フィルターを備えている。

内径100  $\mu\text{m}$ 、全長60 cmのキャピラリーに、 $\alpha$ -hydroxyisobutyric acidを含んだ酢酸溶液を泳動媒質として充填し、落差法(10 cm, 10 s)によりランタニド, Am, Cm, Cf, U, Cs, Sr, Tc 混合試料を導入した後、30 kVの電圧を印加して行い、キャピラリー電気泳動後の試料を試料溶液保持部に保持した。保持した溶液を溶媒抽出部で液体シンチレータに抽出し、オンライン液体シンチレーション検出器で連続測定することで、 $\alpha$ 放射体が含まれるフラクションを同定した。

【結果と考察】本実験条件ではキャピラリー電気泳動後の溶液から、溶媒抽出部でランタニドとアクチニドのみが液体シンチレータに抽出され、検出器に導入されることがわかった。また、 $\alpha$ 線放出核種であるアクチニドと $\beta$ 線放出核種であるランタニドは液体シンチレーション検出器の発光寿命弁別法で区別して測定することが出来た。ウランと+3価アクチノイドは $\alpha$ 線のエネルギーで互いを弁別できた。

本発表は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として、国立大学法人大阪大学が実施した平成21年度「再処理システムに向けた核分裂生成物の高効率分離・分析法の開発」の成果です。

[1] 菊永 他 第52回放射化学討論会 1B05 (2008) [2] 菊永 他 第53回放射化学討論会 1P33 (2009)

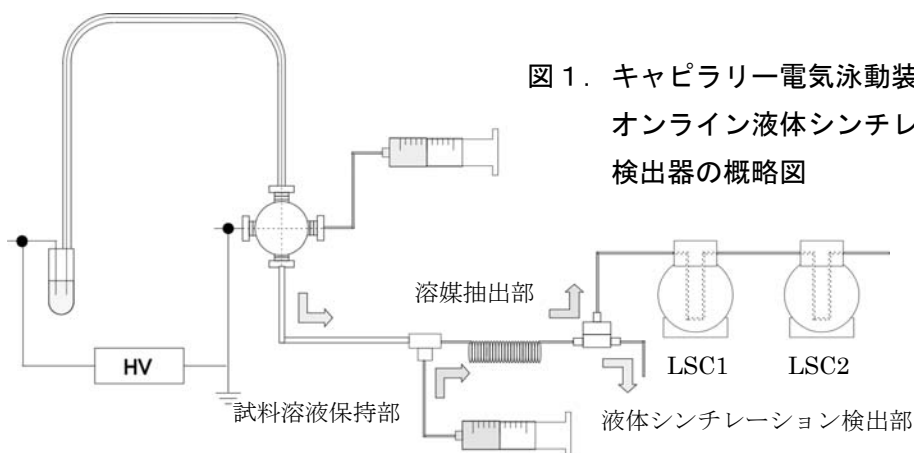


図1. キャピラリー電気泳動装置接続型  
オンライン液体シンチレーション  
検出器の概略図

Development of an on-line detection apparatus using liquid scintillation detectors for analysis of spent nuclear fuel  
KIKUNAGA, H., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.



【はじめに】 秘密裡に行われる核開発など未申告原子力活動の痕跡を探知するための技術手法としてIAEAは原子力施設などで採取した粉塵などの環境試料に含まれる核物質の極微量定量および同位体比分析を導入している。我々はIAEA環境試料ネットワーク分析所の一員としてその試料の分析法の開発と試料の分析を行っている。原子力発電の需要増加に伴い、プルトニウムやMOX燃料の利用拡大が見込まれるため、これらの粒子に含まれるPu同位体比の正確な極微量分析が要求される。質量分析では $^{241}\text{Pu}$ に対して $\beta$ 壊変(半減期 14.35 年)によって生成する $^{241}\text{Am}$ や、 $^{239}\text{Pu}$ に対して $^{238}\text{U}^1\text{H}$ 分子イオンがピークに重なりPuの正確な分析を妨害する。このため、共存するAmやUを分離・除去する必要がある。また、これらの元素は試料の履歴に関する情報を有するので定量や同位体比分析が可能ないようにそれぞれ分離しておく必要がある。そこで陰イオン交換法やTRU樹脂による抽出法を使ってU、PuおよびAmを化学分離する方法を検討したので報告する。

【実験】 今回はAmと化学的性質が類似しているNdを使って分離法を検討した。試料として $^{233}\text{U}$ スパイク溶液(200 pg)、 $^{242}\text{Pu}$ スパイク溶液(10 pg)、ICP-MS校正用Nd(240 pg)の混合溶液を蒸発乾固させた後、溶離液に溶かして分離した。陰イオン交換樹脂(三菱化成CA08P、Cl形、粒径 75-150  $\mu\text{m}$ )あるいはEichrom社製TRU樹脂(50-100  $\mu\text{m}$ )をポリエチレン製カラム(4 mm  $\phi$  × 70 mm, カラム容量: 0.84 mL)に詰めて分離カラムとして用いた。回収した溶出液を2%硝酸に調製し、ICP-MS(ThermoFischer社製Element)で定量した。

【結果と考察】 保障措置環境試料のU、Pu化学分離・分析で実績がある塩酸系の陰イオン交換分離法をFig.1 に示す。Ndは樹脂に吸着されずに溶出することで分離した。吸着しているPuとUはヨウ化水素酸による還元と0.5M塩酸でそれぞれ分離した。Uの回収率は87%であったがPuやNdは全量回収することが出来た。

Ndに対するUやPuの除染係数は20,000以上、Puに対するUの除染係数は700、Uに対するPuの除染係数は300といずれも実用に十分な分離性能であることが確認できた。TRUカラムによる分離法は、 $\text{Pu}^{3+}$ への還元と0.01Mアスコルビン酸を用いるなどHorwitz<sup>(1)</sup>の方法を修正した。TRUカラムを使った場合も陰イオン交換分離法と同様、目的元素を十分に分離することが出来た。アスコルビン酸やヨウ化水素酸はICP-MS測定には分解・除去する必要があるため、これらを使わない分離法を検討している。

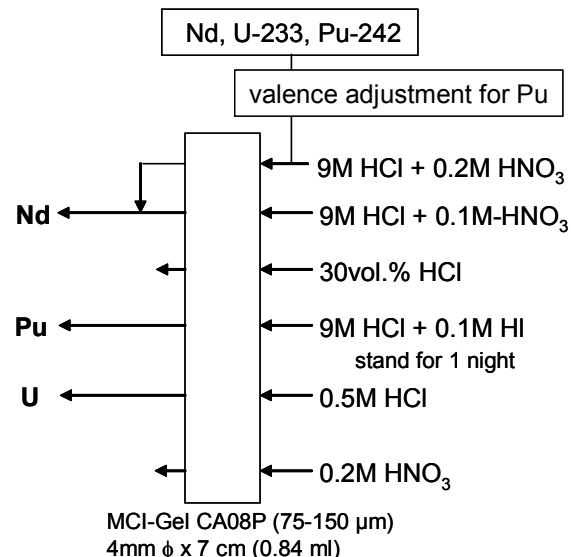


Fig.1 Anion-exchange separation of U, Pu, and Nd.

本発表には文部科学省から委託を受けて実施した「保障措置環境試料分析開発調査」の成果の一部が含まれる。

(1) E. P. Horwitz *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **281**, 361 (1993).

Separation of U/Pu/Am for Safeguards Environmental Samples  
MIYAMOTO, Y., ESAKA, F., MAGARA, M., KIMURA, T.

【はじめに】 ラドン (Rn) は体内被ばく線量評価や水文学や気象学など様々な興味から大気中や水中の Rn 濃度が各地で測定されている。その測定法は Rn モニター (電離箱) 法や  $\alpha$  トラック法, 液体シンチレーション法等様々である。しかし特に水試料の測定に関しては測定に入るまでの Rn 損失が問題となっている。この損失は試料-大気間の気体交換や輸送時・抽出時の振動, 温度変化, 圧力変化等様々な条件で変化するため, 損失の定量的な見積もりはできていない。また, 損失過程は Rn の各種溶媒に対する溶解度 (溶媒和) とも関連があると考えられる。溶解度は溶媒の種類や温度により差がある。言い換えるならこれらは Rn の放出挙動に直接変化を与える因子であるともいえる。しかし放出挙動には不明な点が多く研究例が少ない。本研究では Rn 放出挙動の解明を目的とし, これまで攪拌時間や攪拌数, 水温などに対する Rn 放出挙動を調査してきた<sup>1)</sup>。本報告では溶液中の深度分布の変化について調べたので報告する。

【実験】 実験には一般的に Rn 濃度が高いとされる地下水を利用した。石川県金沢市の医王山中腹の湧水地点からの地下水を実験室に運び, そのまま使用した。実験は前回データの少なかった深度分布について, ある水温・気温のもとでの時間変化を水中の Rn 残留率から調査した。実験操作の簡便性と迅速性を考慮し, 水試料中の Rn 測定は, 試料水 50 mL とシンチレーター (トルエン 500 mL に PPO 2 g と POPOP 0.05 g を溶解して調製) 50 mL を 100 mL のテフロンびんに入れ, 直接法にて液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。

【結果と考察】 水試料 5 L を一定体積のビーカーに入れ, 水表面からビーカーの底までの深さを等分し, 各深度の Rn を測定した。結果を静置時間と温度条件とともに Fig. 1 に示す。結果から時間経過によるラドン残留率の減少が分かる。また, 液面からの散逸により表面の残留率が低くなるという我々の予想に反し, 一部を除いて表面より底部の Rn 残留率が低くなる傾向をとり, 24 時間静置後は深さに関係なく一定となった。いずれの場合も気温 ( $T_a$ ) より水温 ( $T_w$ ) が低いので, 外部 (ビーカー側面) からの加温により水試料中に対流が発生し, Rn 濃度に影響を与えている可能性があるが, 現在のところ濃度勾配への影響は不明である。今後このような深度分布になる原因を追求するため採取位置や静置時間の違いに伴う Rn 残留率のデータを積み重ねて検討する。

#### 【参考文献】

1) 山田 他, 第 53 回放射化学討論会要旨集 1P11 (2009) .

Study on dissipative behavior of radon gas using groundwater  
Yamada, N., Uesugi, M., Sato, W., Yokoyama, A., Nakanishi, T.

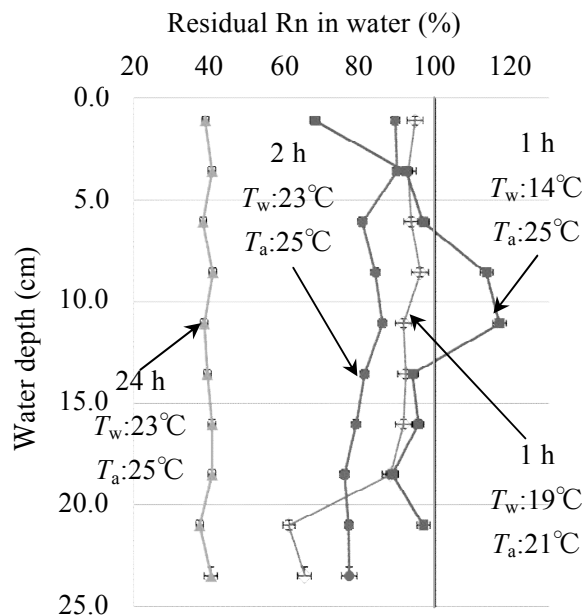


Fig. 1 Water depth profiles when 5 L of water sample were used. The depth is defined as the height from the water surface to the bottom.

## 環境モニタリングにおける井戸水調査結果について

## — 土壌中の核実験フォールアウト核種の挙動解明への試み —

(日本原燃(株)<sup>1</sup>、東電環境エンジニアリング<sup>2</sup>) ○幸進<sup>1</sup>、田中義也<sup>1</sup>、岡光昭<sup>1</sup>、辻内雅博<sup>2</sup>、深貝淳<sup>2</sup>、水落孝正<sup>2</sup>、武石稔<sup>1</sup>

## 【はじめに】

発表者らは1989年から六ヶ所村において原子燃料サイクル施設に係る環境放射線モニタリングを実施してきた。この調査対象のひとつである井戸水中の2009年度までの<sup>90</sup>Sr濃度は、定量下限値(0.4mBq/L)未満～14mBq/Lの範囲で、2003年頃から上昇傾向を示し始めている。当該井戸水中で他の人工核種が定量下限値未満であること、<sup>90</sup>Srの安定Srに対する比の変動傾向等から、これは環境レベルの変動と評価された。当該井戸水の<sup>90</sup>Srは過去の核実験フォールアウト起源であると考えられるが、今回その変動要因について調査検討したので報告する。なお、井戸水中<sup>90</sup>Srの濃度調査は環境モニタリングとしては例が少なく、また、地球化学的にも有益な知見が得られる可能性がある。

## 【方法】

試料採取および分析は文科省放射能測定法シリーズに従った。1989年から3ヶ月ごとに村内2ヶ所(尾駁1・尾駁2)の井戸から水を採取し、 $\gamma$ 線放出核種 $^3\text{H}\cdot^{90}\text{Sr}$ をGe検出器(SEIKO EG&G)、液体シンチレーションカウンターおよびガスフローカウンター(ALOKA)で分析した。2つの井戸の深さは地表から約3mだったが、尾駁1については井戸所有者により1993年に約100mのものに変更された。また、安定Sr、導電率、イオン濃度についても測定した。

## 【結果と考察】

当該井戸水(尾駁2)では、人工の $\gamma$ 線放出核種および $^3\text{H}$ はこれまで全て定量下限値未満である。<sup>90</sup>Srは0.8～14mBq/Lであり、2003年頃から上昇傾向が見られるため、その原因について、周辺土壌等も含めた安定Srや導電率、イオン濃度等の関係を調査・検討した。

図1にこれまでの井戸水中<sup>90</sup>Sr濃度および比放射能の推移を示す。2003年頃から<sup>90</sup>Sr比放射能がほぼ一定であること、<sup>90</sup>Sr濃度と導電率が高い相関関係を示していることなどから、様々な溶存物質と共に<sup>90</sup>Srの濃度が変動することが示唆された。地下水の上流側にあたる地域で大規模な造成工事が行われた後で<sup>90</sup>Sr濃度が上昇したこと、再処理工場アクティブ試験開始(2006年3月)

以前から上昇傾向が始まっていること、周辺土壌中の<sup>90</sup>Sr比放射能が当該井戸水よりも高いことなどから、水理環境の変化などにより過去の核実験フォールアウト起源の<sup>90</sup>Srや他の物質の溶出状況が変化したと推定された。

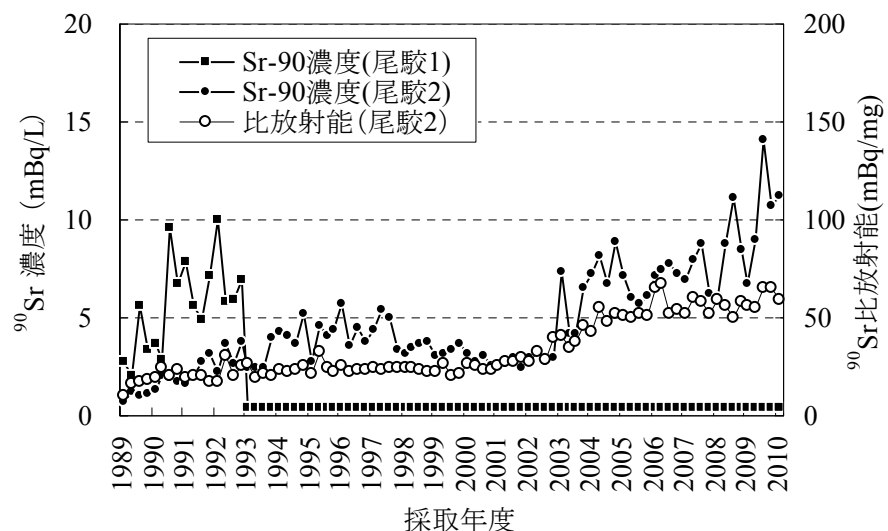


図1 井戸水中<sup>90</sup>Sr濃度の推移

Well water analysis as a part of environmental monitoring

Ko, S., Tanaka, Y., Oka, M., Tsujiuchi, M., Fukagai, J., Mizuochi, T., Takeishi, M.

## 【はじめに】

土壤中 Cs-137 を Ge 半導体検出器で非破壊測定する際、試料に含まれる U、Th 系列核種の多数のピークおよび K-40 によるベースライン上昇の影響、及び Bi-214 の 665keV (放出率 1.6 %) ピークによって検出が妨げられることがある。より低濃度の Cs-137 検出のためには、従来から行われている放射化学分析 (リンモリブテン酸アンモニウム (AMP) 吸着、イオン交換樹脂による分離精製後、Cs<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> とし  $\beta$  線計測) が適切であるが、これを簡略化し、前処理を AMP 吸着までとし Ge 半導体検出器にて測定を行った場合の、非破壊  $\gamma$  線測定に対する検出下限改善の程度を考察した。また、原子吸光法による回収率測定についても検討した。

## 【実験】

乾燥土壌 100g を 450°C にて加熱、放冷後 Cs 担体を 20mg 添加し、HCl にて加熱抽出した溶液を NaOH により pH10 以上とし、さらに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加え炭酸塩を生成させ、Cs を上澄み溶液側へ分離した。炭酸塩を除去した溶液を HNO<sub>3</sub> にて pH1 に調整し、AMP を 4g 加え攪拌、1 夜放置した。AMP は吸引ろ過後、K 除去のため 0.2M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 30mL で 2 回洗浄し、60°C にて 1 夜乾燥させ Ge 半導体検出器 (相対効率 30%) で 80,000 秒測定した。

Cs の回収率は、乾燥後の回収 AMP を正確に秤量後、100mg を分取、4% NaOH 5mL にて溶解した溶液を希釈して原子吸光法 (AA) により Cs 濃度を測定することにより求めた。AA 測定にあたっては、イオン化抑制のため KCl 溶液を適量添加した。また、測定のための標準溶液は、AMP、NaOH、KCl の濃度を測定溶液に合わせて調製した。

## 【結果と考察】

同一の土壌サンプルにおける非破壊測定、及び AMP 前処理を行った測定スペクトル例を Fig.1 に示す。AMP 前処理を行うことにより Cs-137 ピークはより明瞭となり、検出下限値も非破壊測定の約 1/3 に改善した。また、回収率は約 90% であり、回収率補正を行った AMP 法による Cs-137 濃度は、非破壊測定による測定結果と良く一致した。

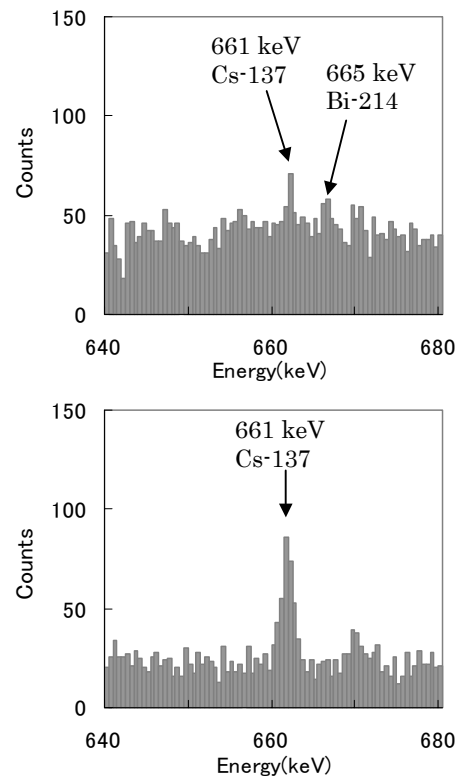


Fig.1  $\gamma$  線スペクトルの比較  
(上):非破壊測定  
(下):AMP 前処理

The improvement of detection limit for Cs-137 in soil using Ge detector with AMP procedure  
TAMARI, T., KAWASAKI, N.

# 1P39

## 福島県双葉郡地域の土壤中の長半減期核種 $^{129}\text{I}$ と $^{36}\text{Cl}$ の定量

(筑波大院数理物質<sup>1</sup>, 筑波大 AMS<sup>2</sup>, 産総研・地質情報<sup>3</sup>, 京都大防災研<sup>4</sup>, 東京大工<sup>5</sup>, 産総研<sup>6</sup>) ○北川潤一<sup>1,2</sup>, 天野孝洋<sup>1,2</sup>, 末木啓介<sup>1,2</sup>, 笹 公和<sup>1,2</sup>, 高橋 努<sup>2</sup>, 木下哲一<sup>2</sup>, 戸崎裕貴<sup>3</sup>, 松四雄騎<sup>4</sup>, 松崎浩之<sup>5</sup>, 三浦 勉<sup>6</sup>

【はじめに】ヨウ素及び塩素の放射性同位体  $^{129}\text{I}$  (半減期約 1570 万年)、 $^{36}\text{Cl}$  (半減期約 30 万年) は、宇宙線起源と核実験や原子力関連施設から大量に大気中に放出された人為的な起源とがある。大気に放出された  $^{129}\text{I}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  の大半は地表面に降下したと考えられる。 $^{129}\text{I}$  は表層でグローバルフォールアウトの影響が蓄積していることが知られているが、 $^{36}\text{Cl}$  についての研究はまだあまり進んでいない。本研究の目的は、福島県双葉郡で採取した土壤中の  $^{129}\text{I}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  量の分布を比較・検討することである。

【実験】土壤と同質量の  $\text{V}_2\text{O}_5$  を添加して酸素気流中約 1000 °C で燃焼させた。水酸化テトラメチルアンモニウムにトラップしたヨウ素にキャリアを加え、溶媒抽出・逆抽出を通して最終的にヨウ化銀として沈殿させた。 $^{129}\text{I}/\text{I}$  同位体比の測定は、東京大学 MALT の AMS システムで行った。また、ICP-MS により安定ヨウ素( $^{127}\text{I}$ )の測定を行い、 $^{129}\text{I}$  (mBq/kg) を算出した。塩素は、0.01 M 希硝酸で土壤から塩化物の抽出を行い、最終的に塩化銀として沈殿させた。 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  同位体比の測定には筑波大学タンデムの AMS システムで行った。また、イオンクロマトグラフィーにより安定塩素の測定を行い、 $^{36}\text{Cl}$  ( $\mu\text{Bq}/\text{kg}$ ) を算出した。また、土壤の状態をより詳細に知るために強熱減量(LOI)による土壤中の有機物量の測定、Ge 半導体検出器を用いた  $^{137}\text{Cs}$  の  $\gamma$  線測定を行った。

【結果・考察】8 地点で試料採取を行い分析した。すべての地点に対して表層約 0~10 cm の土壤の測定を行い、場所による分布の違いを調べた。また、測定地点のうち 1 地点(Iw-4) は約 1 m の深さまで測定し、深度分布の検討を行った(Fig.1)。 $^{129}\text{I}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  は土壤表層付近で濃度が最も高くなり、40 cm 以深になると変化がほとんど見られない。ただし、 $^{129}\text{I}$  濃度の最大値が土壤最表層にあるのに対し、 $^{36}\text{Cl}$  濃度の最大値は最表層よりも深さ 10 cm 付近にある。表層土壤の測定結果も含め、本研究により放射性のヨウ素と塩素が環境中で異なる分布を示すことが確認された。このような傾向を示すのは、可能性として放射性のヨウ素と塩素が異なった起源を持つか、もしくは土壤中で異なった挙動を示すためではないかと考えられる。

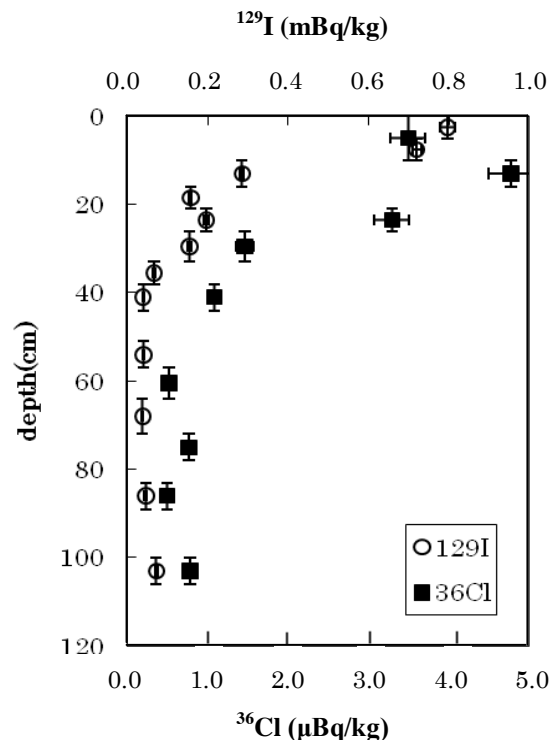


Fig.1 Iw-4 における  $^{129}\text{I}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  の深度分布

### Determination of $^{129}\text{I}$ and $^{36}\text{Cl}$ , long-lived radionuclides, in soils from Futaba area, Fukushima prefecture

KITAGAWA, J., AMANO, T., SUEKI, K., SASA, K., TAKAHASHI, T., KINOSHITA, T., TOSAKI, Y., MATSUSHI, Y., MATSUZAKI, Y., MIURA, T.

【はじめに】(独)水産総合研究センターでは日本近海で漁獲される水産物中に含まれる人工放射性核種を測定し、水産物の安全安心を確認している。この調査の結果、スルメイカの肝臓試料より、現在も継続して、放射性銀 (Ag-108m) が検出されている。この蓄積に関するタンパク質を特定するために Ag-110m を用いたカラムクロマトグラフィー法により銀結合タンパク質を精製し、これを呼吸系色素タンパク質ヘモシアニンと同定している。今回は精製タンパク質を用いて 9 元素に対する結合特性および銀結合との競合について調べた。

【実験】スルメイカ肝臓からのヘモシアニンの精製は前報に準じた<sup>(1)</sup>。精製ヘモシアニン 0.5 mg を含む 50 mM Tris-HCl (pH=8.0) 溶液に、0.3 - 3  $\mu\text{g}$  相当の金属元素 (比放射能 0.17 - 3.4 kBq/ $\mu\text{g}$ ) を含む溶液を添加し、全体を 0.5 ml とした後、氷上にて 30 分静置した。ヘモシアニンと結合した金属元素と非結合金属元素を PD-10 脱塩カラム (Geヘルスケア社) にて分離し、溶出液の放射活性を液体シンチレーションカウンターで測定した。タンパク質への非特異的結合を調べるためにウシ血清アルブミン (BSA) を用いて同様の実験を行なった。

【結果と考察】Ag-110m による銀結合実験により、スルメイカヘモシアニンは 0.34  $\mu\text{g}$ -銀/mg-タンパク質(p) (BSA は 0.099  $\mu\text{g}$ -銀/mg-p) の結合能を示した。過剰量の銅イオンの存在下でもこの結合はあまり阻害されないことから、ヘモシアニンへの銀の結合部位は呼吸色素の銅イオン結合中心とは異なることが示唆された。銀以外の金属元素のヘモシアニンへの結合を調べたところ、カドミウムが最も高く (3.9  $\mu\text{g}$ -Cd/mg-p)、次いでストロンチウム (0.70  $\mu\text{g}$ -Sr/mg-p)、カルシウム (0.66  $\mu\text{g}$ -Ca/mg-p)、コバルト (0.52  $\mu\text{g}$ -Co/mg-p)、マンガン (0.34  $\mu\text{g}$ -Co/mg-p)、亜鉛 (0.34  $\mu\text{g}$ -Co/mg-p) の順であった。セシウムとテクネチウムについては結合しなかった。カドミウムについては対照タンパク質である BSA でも同様に結合したことから、非特異的な結合だと考えられる。金属元素と同濃度の銅イオン存在下でもストロンチウムの結合は阻害されなかったことから、ストロンチウムと銅の結合箇所は異なることが示唆された。カルシウム、マンガン、亜鉛については銅イオンとの競合阻害がみられた。コバルトについても競合阻害がみられたがその割合はほかの 3 種の元素に比べて低かった。

(参考文献)

1. K. Fujimoto, T. Morita, M. Minakawa, K. Yoshida. Concentration of artificial radionuclides in mollusks caught around Japan and related protein for the accumulation of radionuclides. Proc. of the 5<sup>th</sup> World Fisheries Congress, 6e\_1028\_405, 2008

((財) 日本国際問題研究所 軍縮・不拡散促進センター)

○米沢 伸四郎

【はじめに】現在、包括的核実験禁止条約 (CTBT) の発効に向け、条約の検証制度の整備が国際的に進められている。我国でも外務省が中心となる国内運用体制が整備されている。この体制は、(財)軍縮・不拡散促進センターが事務局となり、(財)日本気象協会が地震波等の監視を、そして(独)日本原子力研究開発機構が放射性核種の監視を担当するものである。核爆発の検証は、国際監視制度 (IMS) による地震波等の物理的観測のほか、放射性核種観測、そして現地査察 (OSI) 等によって行われる。核爆発は地震波等によって検知することが出来るが、それだけでは化学爆発と区別することができなく、これを核爆発と断定するには核分裂由来の放射性核種の検出に頼らなければならない。また、条約では、IMS や OSI 等で得られた観測データから核爆発かどうかの判断は締約国自身で行うことになっており、その判断には放射化学者の関与が必須である。発表では、CTBT の検証制度における放射化学の役割を紹介する。

【IMS 観測所】核爆発を監視するため、地震波 (170 カ所)、微気圧振動 (60 カ所)、水中音波 (11 カ所)、そして放射性核種 (80 カ所) の観測所の設置が条約で決められており、これまで、それらの 76% の施設が完成し、稼働している。80 か所の放射性核種観測所には、放射性粒子測定装置が、更にその内の 40 カ所には放射性キセノン測定装置が備えられ、 $\gamma$  線放出核種と放射性キセノンの自動連続測定が行われる。空気中の粒子状放射性核種は、フィルター上に捕集され、Ge 検出器の  $\gamma$  線スペクトロメータで測定される。放射性キセノンは、活性炭やモリキュラーシーブ等を使用して空気から分離・精製された後、 $\beta$ - $\gamma$  同時測定や  $\gamma$  線スペクトロメトリーによって測定される。我国では、群馬県高崎市と沖縄県に放射性核種観測所があり、粒子状放射性核種測定装置が両観測所に、そして放射性キセノン測定装置が高崎観測所に設置されている。放射性核種観測所で核分裂に由来する放射性核種が検出された場合、試料は 2 か所の公認実験施設で精密測定されることになっている。この公認実験所は 16 カ所あり、我国では茨城県の東海村に設置されている。

【OSI】条約に違反して核実験と疑われる事象が検出された場合、OSI を実施することができる。この OSI は 40 人の査察官により、地上及び上空からの目視観察、写真及びビデオ撮影、マルチスペクトル画像観察、 $\gamma$  線の線量率とスペクトル測定、環境試料採取と放射性核種分析、余震及び能動的地震波、磁場及び重力場、電気伝導度、地中レーダーによる測定、そして試料採取のための掘削が最長 130 日未満の日程で行われる。採取された環境試料は現地の移動式実験施設で、放射性希ガス ( $^{37}\text{Ar}$  及び  $^{131\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ ) と  $\gamma$  線放出核種分析が行われる。また、現地では分析が困難な場合、試料は被査察国から持ち出され、2 カ所以上の指定実験施設で分析されることになっている。現在、2013 年の条約発効を目標に、各査察技術の開発が行われている。

【観測データの解釈】条約では、観測データから核爆発かどうかの判断は締約国自身で行うことになっている。条約の規定上、我国は CTBT の理事国になることは確実であり、理事会等で我国の立場を明確にするためには、観測データを科学的に解釈する放射化学をはじめとした関連分野の専門家の協力が必要になる。将来は、我国の代表団をサポートする専門家の協力体制の整備も必要となる。

Role of Radiochemistry in the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty  
YONEZAWA, C.

AMS法を用いた植物試料（年輪及び穀類）中<sup>14</sup>C同位体比の経年変化に関する研究(学習院大院自然科学<sup>1</sup>、学習院大理<sup>2</sup>、東京大<sup>3</sup>、放医研<sup>4</sup>)○井上章<sup>1</sup>、村松康行<sup>2</sup>、松崎浩之<sup>3</sup>、吉田聡<sup>4</sup>

【はじめに】炭素の放射性同位体である<sup>14</sup>C ( $T_{1/2} = 5730 \text{ yr}$ ) は銀河宇宙線と大気中窒素原子との(n, p)反応により生成し、直ちに<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>となる。植物は光合成によりこれらを固定し、樹木では年輪、穀類では米粒を形成する。したがって樹木や穀類試料中<sup>14</sup>C同位体比変動は大気中<sup>14</sup>C濃度の変動を反映している。

大気中<sup>14</sup>C濃度は、地球への銀河宇宙線入射量により変動する。銀河宇宙線の入射量は太陽風の強さによって変動するため、大気中<sup>14</sup>C濃度の変動は太陽活動の変動を反映する。すなわち植物試料中<sup>14</sup>C同位体比の経年変動は、過去の太陽活動の指標となる。

また、近年の大気中<sup>14</sup>C濃度には人為的な<sup>14</sup>Cの放出が影響を与える。したがって、近年の植物中<sup>14</sup>C同位体比の経年変動を測定することにより人間活動が大気中<sup>14</sup>C濃度に与える影響を評価できるであろう。

【実験】西暦1000年から1100年はオールト極小期と呼ばれる太陽活動の極小期として知られている。この期間における太陽活動の変動を調べるため、樹齢1139年の屋久杉を用いて測定を行った。年輪を1年ごとに分けて剥離し、それぞれをグラファイト化して東京大学MALTのAMS (Accelerator Mass Spectrometry) を用いて<sup>14</sup>C同位体比を測定した。1000年から1100年の期間において、1050年付近をピークとするような同位体比増減の傾向が見られた。1050年付近で最も太陽活動が衰退していたと考えられる。より細かい変動を調べるため今後も測定を行っていく予定である。

穀類等を用いて、1950年以降の大気中<sup>14</sup>C濃度の変動について検討した。核実験の増加による1950年代から1960年代前半にかけての<sup>14</sup>C同位体比の増加、核実験停止条約締結(1963)以降の減少が確認された。(図1) 現在も一定の割合で減少し続けている。

また、チェルノブイリ原子力発電所の事故(1986年4月26日)による<sup>14</sup>C放出は確認されているが、その量や分布などの詳しいデータは乏しい。そこで、放射性レベルが高いと考えられるチェルノブイリ周辺(ベラルーシ)から採取した松年輪試料(放医研の吉田が採取)を用いた。1年ごとに剥離した年輪試料の同位体比を屋久杉試料と同様に測定し、大気中<sup>14</sup>C濃度の経年変化について検討した。その結果、1986年に同位体比の著しい増加が確認された。穀類試料の結果と合わせて松の年輪試料を図1に示す。図1より、事故の年に高いピークが見られる。また、1986年の測定値は広くばらついており、事故による放出が短期間であったことを反映していると考えられる。また、<sup>137</sup>Csレベルのより高い地域からの松年輪試料を1年輪ごとに剥離し、測定を行った。1986年周辺の年代に関しては、測定の精度を向上させるため、早材、晩材を分けて剥離し、これらについて今後測定を行っていく予定である。

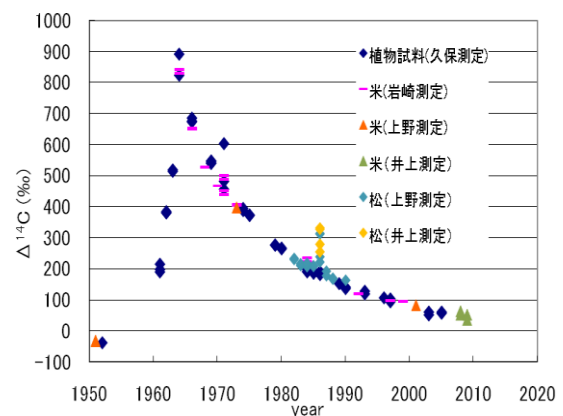


図1 米試料と松(チェルノブイリ)試料の比較

Secular variation of <sup>14</sup>C isotope ratio in plant samples (tree rings or rice) by AMS  
INOUE, A., MURAMATSU, Y., MATSUZAKI, H., YOSHIDA, S.



# 1P43

## 東部太平洋における Pu 同位体と Am-241 の濃度分布

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 筑波大加速器<sup>2</sup>, 金沢大理工<sup>3</sup>) ○瀧本清貴<sup>1</sup>,  
 永岡美佳<sup>1</sup>, 隅 貴弘<sup>1</sup>, 木下哲一<sup>2</sup>, 横山明彦<sup>3</sup>, 中西 孝<sup>3</sup>

【はじめに】 大気圏内核実験によって Pu 同位体が環境中に放出された。Pu 同位体や Pu-241 から生成する Am-241 は  $\alpha$  放射体であり、海産物を通して体内へ摂取されると内部被ばくの原因となる。さらに、Pu や Am の同位体は長半減期であるため、一度環境中に放出されると長い間環境中を循環することになる。現在、世界的な原子力利用の拡大とともに Pu や Am の取扱量も増加している。そのため、海洋での Pu や Am の同位体の分布から、それらの放射性核種の挙動や起源に関する知見を得ることが重要である。また、海洋において Pu は溶存的、Am は粒子親和的であるとされ、東部太平洋の南北海水の混合域や湧昇域では Pu と Am の濃度分布の傾向の差が期待できる。

【実験】 東部太平洋において採取された海水試料と堆積物試料について Pu-239, 240, Pu-238, Am-241 の定量を行った。海水試料中の Pu 分析は共沈法、及び硝酸系及び塩酸系での陰イオン交換樹脂カラム法を用いて行った。Am-241 は HNO<sub>3</sub> 系陰イオン交換分離により Pu から分離後、1M HNO<sub>3</sub>-93%CH<sub>3</sub>OH 系陰イオン交換分離により精製した。精製した Pu 同位体と Am-241 をそれぞれステンレス板上に電着し、Si 半導体検出器を用いて  $\alpha$  線スペクトロメトリーによる定量を行った。

堆積物試料は NaCl を用いたアルカリ融解法により全分解し、海水試料と同様に共沈法、硝酸系及び塩酸系での陰イオン交換樹脂カラム法を用いて Pu を分離・精製し、Si 半導体検出器を用いた  $\alpha$  線スペクトロメトリーにより、Pu-239, 240 と Pu-238 の定量を行った。

【結果】 海水柱の Pu-239,240, Pu-238, Am-241 の蓄積量はそれぞれ 0.78~5.11 Bq/cm<sup>2</sup>, 0.62~1.95 Bq/cm<sup>2</sup>, 5.32~21.7 Bq/cm<sup>2</sup> であった。堆積物柱の Pu-239,240, Pu-238 蓄積量は 0.34~1.26 Bq/cm<sup>2</sup>, 0.01~0.05 Bq/cm<sup>2</sup> であり、北太平洋から赤道域における海水中と堆積物中の Pu-238/Pu-239,240 放射能比は 0.02~0.04 の間でよく一致した (Figure 参照)。この値は global fallout の Pu 同位体比に近く、これらの海域の Pu 同位体は global fallout 起源であると考えられる。一方、南太平洋のほとんどの測点における海水中の Pu-238/Pu-239,240 放射能比は 0.05~0.11 と高い値を示しており、原子力電池 SNAP-9A 搭載人工衛星から放出された Pu-238 の影響を受けていると考えられる。

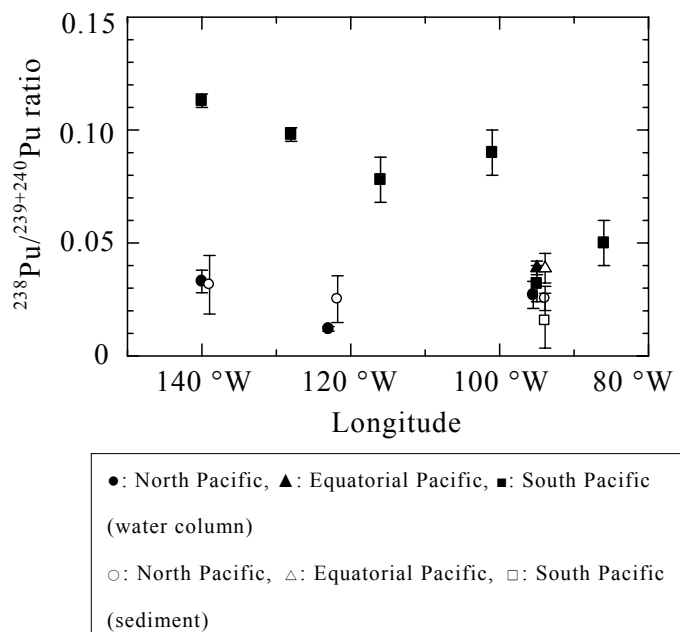


Figure 238Pu/239+240Pu ratio in sea water and sediment

Distribution of Pu isotopes and Am-241 concentration in the Eastern Pacific

TAKIMOTO, K., NAGAOKA, M., SUMI, T., KINOSHITA, N., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

(放医研<sup>1</sup>、北京大学<sup>2</sup>)○鄭建<sup>1</sup>、董微<sup>1,2</sup>、山田正俊<sup>1</sup>、郭秋菊<sup>2</sup>

From 200-2002, a significant increase in  $^{239+240}\text{Pu}$  activities up to 0.4-0.5 mBq/g was observed in spring atmospheric deposition samples in Japan (Hirose et al., 2008). Studies suggested that southern Mongolian and northeastern China regions were possibly the sources of recent increased Pu depositions. For a better understanding of the long-distance transport of anthropogenic radioactivity by Asian dust events, further investigation into the activity level and its isotopic composition in these source regions is necessary. Two years ago, in the 52th Radiochemistry symposium, we reported the Pu activity level and the isotopic characteristics in soils in Gansu Province, northwest China. In this work, we present a recent investigation on the distribution of Pu isotopes in a size-fractionated surface soil sample collected in a grassland in Jining, the Inner Mongolia, in northeastern China.

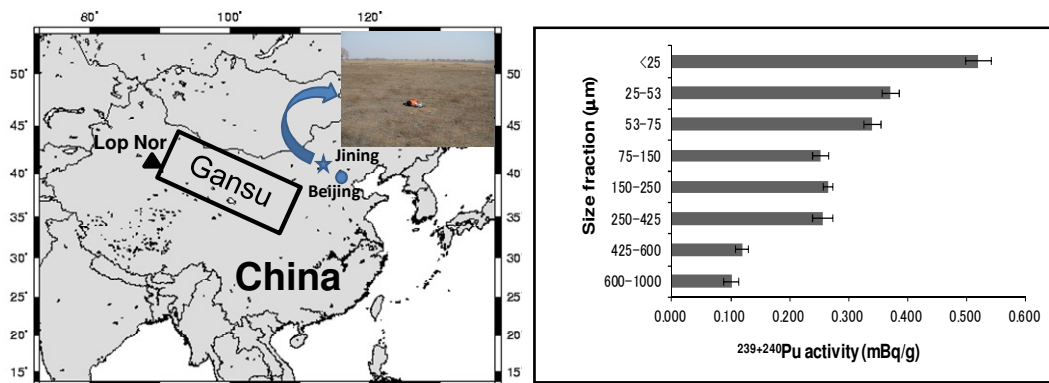


Fig.1 Surface soil sampling site in Jining, Inner Mongolia, China

Fig.2 Activity of  $^{239+240}\text{Pu}$  observed in various particle size fractions.

Soil grain size fractions were determined with sieves. This surface soil consisted of sand (> 53  $\mu\text{m}$ , 89.6%), with silt and clay (< 53  $\mu\text{m}$ ) contributing ca. 11%. Plutonium isotopes were analyzed using SF-ICP-MS after digestion with  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  and ion-exchange chromatographic separation/purification. As shown in Fig. 2, the activities of  $^{239+240}\text{Pu}$  ranged from 0.10 to 0.52 mBq/g, and decreased nearly exponentially with increasing particle size of the soil due to a decreasing surface area. The activity of  $^{239+240}\text{Pu}$  in the finest particle (<25 $\mu\text{m}$ ) which can be transported to long-distance in the dust event, was ca. 5 times higher than that in the coarse particles (600-1000  $\mu\text{m}$ ). In contrast to the significant variation of  $^{239+240}\text{Pu}$  activity, the atom ratios of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  did not show any variation, they ranged from 0.169 to 0.200, with a mass-weighted mean of  $0.185 \pm 0.025$ , indicating that Pu originated from global fallout. Although more studies are needed, the results obtained in this study provided further evidence to support the hypothesis that the temporal change of  $^{239+240}\text{Pu}$  deposition in eastern Asia is controlled by the long-range transport of suspended soil dust particles originating from the East Asian arid and desert areas.

Distribution of Pu isotopes in a size-fractionated surface soil sample in northern China  
ZHENG, J., DONG, W., YAMADA, M., GUO, Q. J

【はじめに】日本の食材における輸入食材の依存割合は大きいことが知られているが、食材中の放射能濃度に関する情報は、国内の農作物では定期的に報告されているのに比べ、極めて少ないのが現状である。本研究では、輸入食材に含まれる放射能のレベルを明らかにするために、中国およびその近隣諸国から輸入された茶葉、冷凍食材や魚介類乾燥品中の  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  などの人工放射性核種および、 $^{40}\text{K}$  をはじめとする自然放射性核種の定量を行ったので報告する。

【実験】中国および近隣諸国から輸入された市販の食材を、電気炉を用いて  $450^\circ\text{C}$  で灰化後、円筒プラスチック製容器（内径 4.5cm、高さ 6.5cm）に移し、Ge 半導体検出器（Canberra Model GCW1521, 1332 keV における半値巾 1.9keV, 相対効率 16.1%）を用いて  $2.5 \times 10^5$  秒の測定を行った。測定した  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ , ウラン系列とトリウム系列の  $\gamma$  線放出核種の光電ピーク計数率と、試料による  $\gamma$  線の自己吸収補正を行った検出効率よりそれぞれの濃度 (Bq/kg) を求めた。その後、試料を再度  $500^\circ\text{C}$  で灰化し、シュウ酸塩法による化学分離操作を行って Sr を分離した。放射平衡に達するまで放置した後、 $^{90}\text{Sr}$  と平衡状態にある  $^{90}\text{Y}$  を液体シンチレーションスペクトロメータ (Packard Tri-Carb 3170TR/SL) による改良積分計数法を用いて定量し、 $^{90}\text{Sr}$  濃度 (Bq/kg) を算出した。

【結果と考察】12 種類の茶葉について測定した結果、 $^{137}\text{Cs}$  が 9 種類 ( $0.17 \pm 0.02 \sim 1.08 \pm 0.06$  Bq/kg) に、また  $^{90}\text{Sr}$  が 7 種類 ( $3.74 \pm 0.55 \sim 12.6 \pm 2.8$  Bq/kg) に検出された。両核種とも検出された茶葉では、 $^{90}\text{Sr}$  濃度が  $^{137}\text{Cs}$  濃度より約 7~30 倍高い値を示した。報告によると北半球における累積降下密度 (Bq  $\cdot$  m<sup>-2</sup>) や浅い土壌中では  $^{137}\text{Cs}$  の方が高いので、このことは茶葉に吸収された Sr が、Cs より長く留まりやすい傾向を示すものと思われる。一方、 $^{40}\text{K}$  ( $450 \sim 2100$  Bq/kg) は、他の自然放射性核種と異なり数倍に濃縮されている傾向が認められ、5 種類の輸入茶葉では国内産茶葉 (約 600 Bq/kg) の 2 倍以上の  $^{40}\text{K}$  濃度を示した。冷凍食材について測定した結果、 $^{137}\text{Cs}$  濃度は ND~ $0.14 \pm 0.02$  Bq/kg の範囲であり、そのうち冷凍しいたけの  $^{137}\text{Cs}$  濃度は生しいたけ (中国産) の 1/10-1/5 であった。冷凍食材の  $^{90}\text{Sr}$  濃度は 1 品目 ( $0.25 \pm 0.07$  Bq/kg) を除き、検出限界以下であった。さらに  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  濃度は土壌中のこれらの平均濃度と比べると低濃度であった。これらのことから冷凍食材では洗浄等の前処理過程により本来含まれていた放射性核種の濃度が低くなった可能性が高いことを示唆している。また、魚介類乾燥品の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は  $0.055 \pm 0.014 \sim 0.13 \pm 0.02$  Bq/kg の範囲であった。以上の結果は直ちに問題となる濃度ではないが、人が摂取する食材のみならず家畜用飼料から食物連鎖により濃縮され蓄積する可能性もあり、定期的な監視が必要であると思われる。

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL RADIONUCLIDES IN IMPORTED FOOD- ON THE IMPORTED FOOD FROM CHINA  
MORITA-MURASE, Y., MASHINO, T.

# 1P46

## 降水中トリチウム濃度の測定と大気塊バックトラジェクトリ解析

(九州大院理<sup>1</sup>、九州大 RI セ<sup>2</sup>、核融合研<sup>3</sup>) ○横山裕也<sup>1</sup>、杉原真司<sup>2</sup>、百島則幸<sup>2</sup>、田中将裕<sup>3</sup>、宇田達彦<sup>3</sup>

【はじめに】トリチウムは半減期 12.33 年の放射性核種である。自然では高層の大気中で宇宙線と N や O 原子との核反応により絶えず生成され、人工起源のものは原水爆の核反応や、原子力発電所の操業によって作られる。トリチウム水(HTO)は水サイクルの一部となって地球上を循環するため、気象学や水文学などの分野でトレーサーとして幅広く用いられている。また、現在計画されている核融合炉の操業においては多量のトリチウムが燃料として使われる予定であり、環境中におけるトリチウムの動態を理解することは重要である。

本研究では福岡市と土岐市における降水中トリチウム濃度を測定し、バックトラジェクトリ解析を通して両地点の降水状況の比較を行うことを目的とした。

【実験】福岡県福岡市・九州大学 RI センター(2005/5~2009/7)と岐阜県土岐市・核融合研究所(2007/6~2010/3)にて降水の採取を行った。試料水は電解濃縮を行った後、液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC-LB5)を用いてトリチウム濃度を測定した。また、降水時の上空大気塊の移動経路(バックトラジェクトリ)を地球環境研究センターで公開されている流跡線解析ツール METEX を用いて計算した。

【結果と考察】福岡市・土岐市のトリチウム濃度の平均値はそれぞれ  $0.79 \pm 0.33 \text{ Bq/l}$ 、 $0.38 \pm 0.14 \text{ Bq/l}$ であり、両地点共に冬~春に高く、夏~秋に低いという周期変動を示すことが確認された(Fig. 1)。土岐市の方が平均トリチウム濃度は低く、変動幅も小さい。過去の核実験によって放出された大量のトリチウムは、現在では減衰や海水に溶け込むことによる希釈によって大気中から大部分が失われつつあるため、両地点におけるトリチウム濃度の差は、地域的な特性のみに由来するものであると考えられる。

福岡市に降水をもたらした雨雲の全てについて大気塊バックトラジェクトリ解析を行い、降水に最も寄与する大気塊の移動経路を決定した。この結果、トリチウム濃度が高い降水の時にはユーラシア大陸からの大気塊の割合が大きく、トリチウム濃度が低い降水の時は太平洋からの大気塊の割合が大きいという傾向が見られた。降水中トリチウムの濃度は大気塊の起源やその移動経路に強く依存すると考えられる。

土岐市のデータについてもバックトラジェクトリ解析を適用し、福岡市と同様の傾向を得た。一般に大陸陸水のトリチウム濃度は海水よりも非常に高い値を示す。討論会では地域差によるトリチウム濃度の違いについても議論を行う。

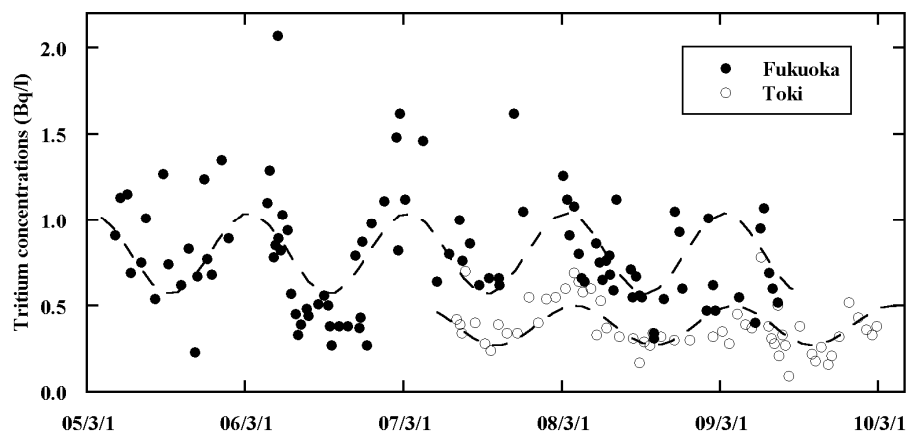


Fig. 1 Variation of Tritium concentrations in rain

Measurement of tritium concentrations in rain and airmass backtrajectory analysis  
Yokoyama, H. /Sugihara, S. /Momoshima, N. /Tanaka, M. /Uda, T.

## 東シナ海東部における表層海水の $^{228}\text{Ra}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ 濃度の季節変動 およびそれらがもたらす知見

(金沢大LLRL<sup>1</sup>、西海水研<sup>2</sup>、むつ海洋研究所<sup>3</sup>)

○吉田圭佑<sup>1</sup>、井上睦夫<sup>1</sup>、清本容子<sup>2</sup>、小藤久毅<sup>3</sup>、長尾誠也<sup>1</sup>、浜島靖典<sup>1</sup>、山本政儀<sup>1</sup>

### [はじめに]

東シナ海の九州東岸沖表層では黒潮海水と大陸側浅層海水が季節ごとに異なった割合で混合した後、対馬海流として日本海へ流入、さらには津軽海峡、宗谷海峡を経て北太平洋、オホーツク海にもたらされる。この海域における物質循環を知ることは重要である。本海域では季節的に表層海水循環が大きく異なるため、物質循環を知るためには海流の季節変動を知ることが不可欠である。我々の研究グループは、6月から7月かけて、高い  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  放射能比をもつ大陸棚表層水が顕著に混合することを明らかにした。本研究では、さらに  $^{228}\text{Ra}$  の娘核種で粒子反応性の  $^{228}\text{Th}$  濃度の季節変動を調べ、 $^{228}\text{Ra}$  および  $^{226}\text{Ra}$  濃度と比較することにより、東シナ海表層における粒子を含めた物質循環の解明を試みる。

### [試料と実験]

Fig. 1 に示した 5 地点 (YK-2, -3, -A, -B, -C) において 2009 年 2 月より 2010 年 7 月にわたり表層海水試料 (20 L) を 1-3 ヶ月に 1 回採取した。BaSO<sub>4</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub> 共沈により Ra、Th 同位体を回収、低バックグラウンド  $\gamma$  線測定により、 $^{228}\text{Ra}$ 、 $^{226}\text{Ra}$  および  $^{228}\text{Th}$  濃度を求めた。



Fig.1 Locations of sampling sites for seawater samples

### [結果と考察]

Fig. 2 に測定結果を示した。溶存性の Ra 同位体は水塊とともに移動するが、Th 同位体はスキヤベンジングにより海水中より除去されるため、 $^{228}\text{Ra}$ - $^{228}\text{Th}$  の間では非平衡である。夏期には大陸側浅層海水の混入による  $^{228}\text{Ra}$  濃度の上昇にとともに、 $^{228}\text{Th}$  濃度も上昇する傾向がみられた。しかし  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  放射能比の変動はこれらの核種の変動とは一致しないなど、単純な大陸棚表層水の混合では説明しにくい。本年会では、これら結果に 2010 年の測定結果を加えることにより、東シナ海東部表層における  $^{228}\text{Th}$  のスキヤベンジングメカニズム、さらには粒子物質循環を議論する予定である。

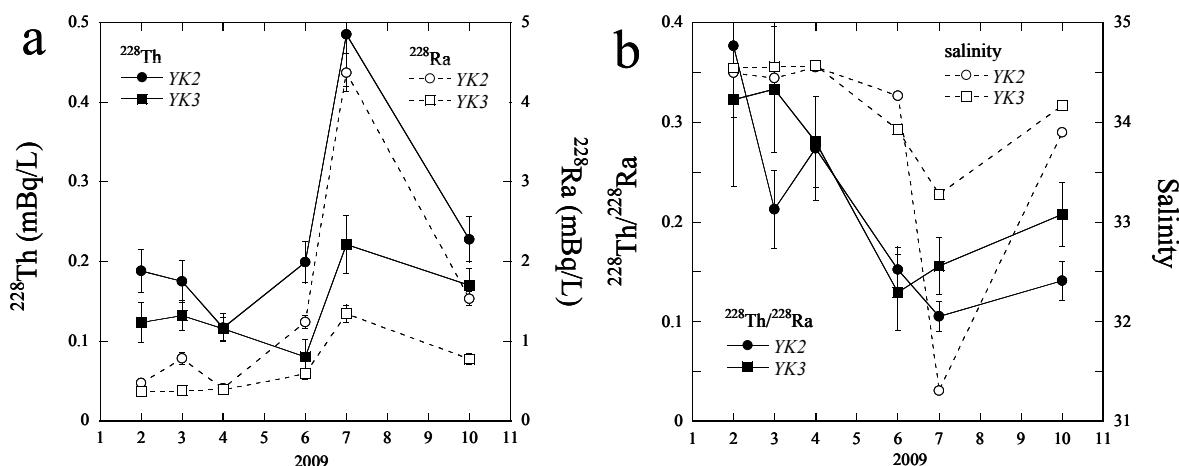


Fig. 2 (a)  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  activities and (b)  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  activity ratio and salinity at YK-2 and YK-3 in 2009.

Seasonal variations of  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  activities in surface water on the east side of the East China Sea and their implications

Yoshida, K., Inoue, M., Kiyomoto, Y., Kofuji, H., Nagao, S., Hamajima, Y., Yamamoto, M.

【はじめに】地質調査総合センターでは、これまで井戸型 Ge 半導体検出器を用いた放射能測定システムを利用して、湖沼や海洋などにおける底質の堆積速度を計測して報告してきた。しかし、これらの装置は設置後長い年月が経過し、検出器のトラブルも多発するようになってきたために、新たに検出器の更新を行い堆積年代測定システムを構築したので、その詳細と、これまでに検討してきた測定上の課題、並びに更新システムで測定を行って得られた結果の一部を紹介する。

【実験】従来のγ線検出システムは、(1)米国 ORTEC 社製井戸型半導体検出器 (GLW-140230-S) と鉛直型のクライオスタットで、遮蔽体(鉛 100mm・カドミウム 1.5mm・無酸素銅 6mm・アクリル 5mm・鉛 50mm・無酸素銅 5mm)をデュアー瓶と縦型に配置したシステム、(2)米国 ORTEC 社製井戸型半導体検出器 (GWL-120230-S) と J 型のクライオスタットで、遮蔽体(鉛 115mm・鉄 48mm・カドミウム 2mm・無酸素銅 20mm・アクリル 5mm)をデュアー瓶の横に並列配置したシステムであった。本研究では(2)のシステムを更新し、(3)米国 ORTEC 社製井戸型半導体検出器 (GWL-120230-S) と J 型のクライオスタットで、遮蔽体とその配置はシステム(2)と同じである。クライオスタットでは、信号を処理するプリアンプを検出器部分から離して外付けとした。エンドキャップとクライオスタット部分に使用されるアルミニウム、ステンレス、無酸素銅などは、予算が許す範囲でウラン・トリウム・RI などの混入の低い極低バックグラウンド仕様の材質を使用するようにしている。また、井戸の大きさは、試料容器を考慮して内径 16mm、深さ 40mm である。検出器の検出効率は、今回のシステムの検出器は前回と同様で結晶の大きさは 120cc、相対効率が 20%以上の特性を有する。

本装置により測定したコアは、黄河沖で採取された 2 本で、2009 年にグラビティコアラーを使用しておおそ水深 15m 地点から採取された。それぞれのコアの長さは約 1.2m、約 1.5m である。コアの分割試料 3-6g をナルゲン社製遠沈管に密封して 1 ヶ月静置した後に、鉛-210、鉛-214、セシウム-137 等の放射能を測定した。

【結果と考察】(1)の鉛直型で遮蔽鉛の厚を 10cm、15cm としたものと比べ J 型クライオスタット(システム(2)及び(3))は、連続バックグラウンドの大幅な低下が認められている。更新システム(3)では、遮蔽体がシステム(2)と同じなので、バックグラウンドもシステム(2)とほぼ同じであるが、幾分低下している傾向がある。バックグラウンドの変化は、更新した検出器固有のバックグラウンド特性であろう。また、以前のシステム(2)において、検出器のエンドキャップの材質をアルミニウムから無酸素銅に交換修理したが、無酸素銅とすることで、連続バックグラウンドはアルミニウムの時の 0.86-0.99 に低下した。また、バックグラウンドピークもかなり減少して検出限界以下となったものも多く、アルミニウムの時に有意のピークを示したウラン系列の <sup>210</sup>Pb、<sup>214</sup>Pb、<sup>214</sup>Bi、トリウム系列の <sup>212</sup>Pb、<sup>40</sup>K は、無酸素銅では <sup>214</sup>Pb と <sup>40</sup>K のみに減少し、強度も低下した。不純物の少ない無酸素銅を材質とすることで、バックグラウンドが低減できることが分かった。

**A new system of Pb-210 measurement for sedimentation rates at the Geological Survey of Japan**  
KANAI, Y.<sup>1</sup>, SAITO, Y.<sup>1</sup>, Yang, Z.<sup>2</sup> and Fan, D.<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Geol. Surv. of Japan, AIST, <sup>2</sup>Ocean Univ. of China)

## 【背景と目的】

近年、土壤浸食の影響評価の観点から流域スケールでの粒子輸送動態把握の重要性が高まっており、流域観測のトレーサーとして放射性核種を利用した研究例が多数報告されている。また、現在全国的に労働者不足による里山の荒廃が進んでおり、管理放棄された森林(放棄林)や水田(放棄田)が増加している。放棄林では日照量不足で地表が裸地化するために雨滴衝撃による表土剝離を受けやすくなり、降雨時の土壤流出が増大する可能性が指摘されている。そこで本研究では里山の荒廃が進行中である石川県七尾市熊木川流域において、 $^{137}\text{Cs}$  及び  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  をトレーサーとして用いて粒子動態の現状を評価することを試みた。

## 【試料採取と実験】

熊木川流域は、里山放棄が進んでいる熊木川本流と、比較的管理林や水田の多い支流の西谷内川から構成されている。月に一回程の頻度で、各々の源流部から合流後までの数地点で河床堆積物を採取した。また、主な粒子供給源と考えられる森林、水田、放棄田、放棄林で表層から深さ 20~25cm 程度まで土壤試料を採取した。これらは凍結乾燥後、土壤は 2mm、河床堆積物は 63 $\mu\text{m}$  の篩にかけたものを成型し測定試料とした。試料は当研究室の Ge 半導体検出器で $\gamma$ 線スペクトルを測定し、 $^{137}\text{Cs}$  及び  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  を定量した。

## 【結果と考察】

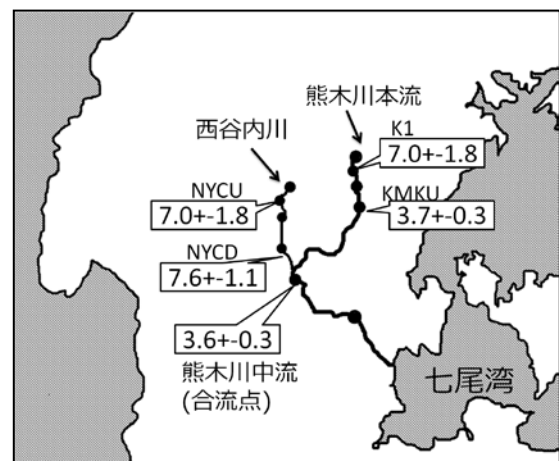
土壤表層 0-5cm の各測定値を Table.1 に示す。森林土壤において、根が露出するほどの侵食が起きていた放棄林では  $^{137}\text{Cs}$  濃度及び  $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  の減少が見られた。水田土壤では土壤攪乱により  $^{137}\text{Cs}$  及び  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  濃度の減少と鉛直方向の均質化が顕著に見られた。

表層 5cm の  $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  は管理林より低く、特に放棄田表層 0-5cm では極めて低い値を示した。

2009/12/1 採取分の河床堆積物の測定結果を Fig.1 に示す。 $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  は西谷内川では NYCU から NYCD まで値が大きく変わらなかった。一方熊木川本流では KMKU で K1 より低い  $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  が得られ、西谷内川よりも放棄田・放棄林・水田表層からの粒子供給を多く受けたことが考えられる。また、合流地点である熊木川中流では本流からの寄与が大きいのか、中流の水田自体の影響が大きいと考えられる。

Table.1 Results of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  from surface soils.

土地利用形態 (表層0-5cmの値)	$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ [Bq/kg]	$^{137}\text{Cs}$ [Bq/kg]	$^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ [100x]
放棄林・管理林	490~777	51~75	9.5+0.5~13.5+0.4
放棄林(程度大)	327~557	22~24	4.0+0.2~7.5+0.5
水田	159~167	7.5~11	4.8+0.5~6.8+0.5
放棄田	207~221	5.0~7.9	2.4+0.2~3.5+0.3

Fig.1  $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  activity ratio ( $\times 10^2$ ) of bed sediments.

Estimation on transport of riverine suspended solids in Satoyama area using  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  as geochemical tracers: TOKUNARI, T., SUZUKI, T., OCHIAI, S., NAGAO, S., YAMAMOTO, Y.

# 1P50

## 亜鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における微量元素の定量とタンパク質の変化

(静岡大院理<sup>1</sup>、静岡大理・放射研<sup>2</sup>) ○下山弘高<sup>1</sup>、村松航<sup>1</sup>、山本督<sup>2</sup>、川島美智子<sup>1</sup>、田中宏宗<sup>1</sup>、池田裕亮<sup>2</sup>、菅沼英夫<sup>2</sup>、矢永誠人<sup>2</sup>

### 【緒言】

生体内にはさまざまな微量元素が存在するが、それらの多くはタンパク質と結合しており、特に亜鉛は酵素タンパク質として非常に多くの酵素反応に関与している。我々は、マウスをモデル動物として、亜鉛欠乏状態における生体内微量元素の濃度変化からそれらの相互作用について研究を行ってきた。これまでの実験結果より、亜鉛欠乏マウスの骨とすい臓中の亜鉛濃度が対照マウスに比べて大きく減少すること、また、すい臓では1週間の亜鉛欠乏マウスで著しく亜鉛濃度が減少し、その後は、その濃度が一定に保たれていることがわかっている。このすい臓での亜鉛濃度の変化の理由は、タンパク質の変化に起因するものと考えられる。そこで、本研究では、1週間の亜鉛欠乏マウスのすい臓に着目し、亜鉛欠乏初期に見られる亜鉛濃度の変化に関係するタンパク質の変化について調べることにした。

### 【実験】

ICR系雄マウスに亜鉛欠乏餌を与える「亜鉛欠乏群」と対照餌を与える「対照群」の二群に分けた。8週齢から1週間の飼育後、すい臓を摘出し4頭分を一試料としてホモジナイズを行った後、遠心分離法による細胞分画を行い、サイトゾル画分を分離した。このサイトゾル画分は多くのタンパク質を含むため、SDS-PAGEおよび二次元電気泳動によるタンパク質の分離を行い両群間で比較した。さらに、ゲルろ過クロマトグラフィーを用いることによりサイトゾル画分を分子サイズ別に分離した後、タンパク質濃度の定量および原子吸光分析による亜鉛濃度の定量を行った。また、ゲルろ過クロマトグラフィー後の各フラクションについても、SDS-PAGEを行い詳細な分析を試みた。

### 【結果と考察】

サイトゾル画分全体でのSDS-PAGEおよび二次元電気泳動の結果では、両群間におけるタンパク質のバンドやスポットには大きな違いは見られなかった。しかし、ゲルろ過クロマトグラフィーによりさらに分離した試料に対して行ったSDS-PAGEにおいては、低分子領域の亜鉛欠乏群で対照群と異なるバンドを確認することができた。

このことから、亜鉛欠乏により新たなタンパク質が発現した可能性、本来行われるはずの反応が完了せず前駆体としてタンパク質が残存している可能性などが示唆された。

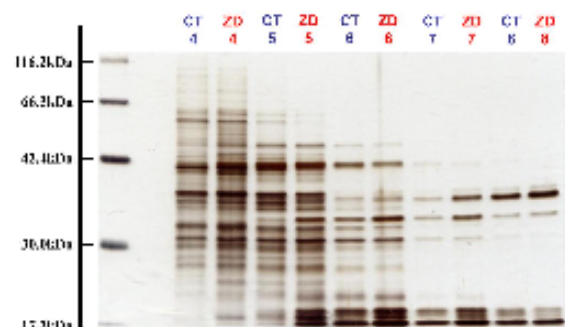


図 4 ゲルろ過後の各フラクションについてSDS-PAGEによるタンパク質バンド(4~8フラクション)

Determination of trace elements and transformation of proteins in pancreas of zinc-deficient mice  
SHIMOYAMA, H., MURAMATSU, W., YAMAMOTO, O., KAWASHIMA, M., TANAKA, H., IKEDA, Y., SUGANUMA, H., YANAGA, M.



【緒言】亜鉛は生体必須微量元素の一つであり、体内では鉄について多く存在し、その機能は生体微量元素の中でも最も多く、様々な酵素反応に関与する。我々は、実験動物としてマウスを用い、亜鉛欠乏時における体内での微量元素とタンパク質の変化についての研究を行ってきた。亜鉛欠乏症としては、味覚障害、嗅覚障害、皮膚炎、脱毛、成長障害等の症状が見られ、細胞分裂の頻繁な組織に影響が現れるといわれている。性腺機能障害もその一つであり、精子形成の減少や、睾丸の萎縮などが知られており、一般に長期の亜鉛欠乏症に陥ると精子が形成されなくなることが知られている。しかしながら、亜鉛欠乏時にどのようなタンパク質や元素がこれに影響しているかはよくわかっていない。そこで本研究では、一週間亜鉛欠乏餌を与えて飼育したマウスを研究対象とし、亜鉛欠乏初期における亜鉛および亜鉛以外の金属元素濃度と精巣中でのタンパク質の変化を調べることにした。

【実験】ICR系8週齢の雄マウスを二群に分け、一方には亜鉛欠乏餌を与え、もう一方には対照餌を与えて一週間の飼育を行った。飼育期間中、水(純水)および餌はいつでも摂取できるようにした。飼育後、精巣を摘出し四頭分の精巣を一試料としてホモジナイズを行い、遠心分離法によってサイトゾル画分を分離した。その後、SDS-PAGE および二次元電気泳動法を用いタンパク質の分離と検出を行った。また、ゲルろ過クロマトグラフィーを行い、サイトゾル画分を分子サイズごとに分離した。その試料を用いブラッドフォード法によるタンパク質濃度の定量や原子吸光分析により、試料中に含まれる微量金属元素の濃度を求めた。

【結果・考察】今回行ったゲルろ過クロマトグラフィーや原子吸光分析では亜鉛欠乏群、対象群間の方に大きな差は見られず、SDS-PAGE ではタンパク質のバンドに大きな変化は見られなかった。しかし二次元電気泳動ではいくつかのスポットの違いを見ることができた。このことから正常な状態では現れないタンパク質の発現もしくは既存のタンパク質の消失などが起こっている可能性が考えられる。(Fig.1) 今後はこのタンパク質の特定を行っていきたいと考えている。

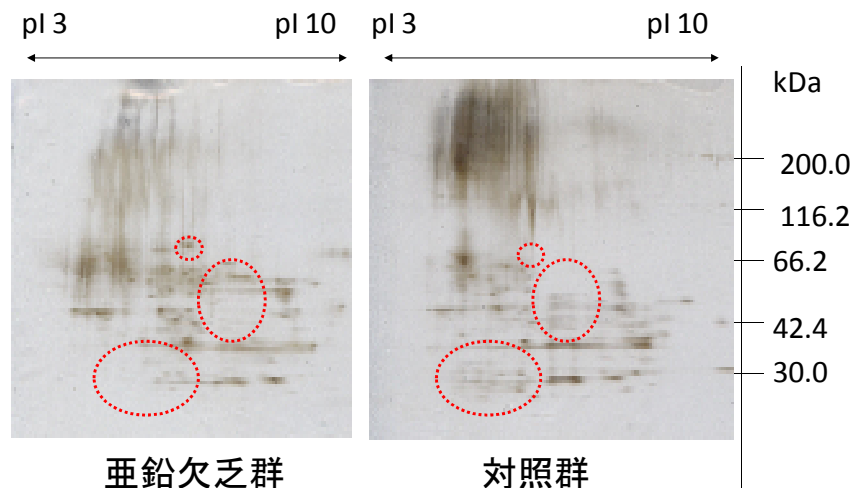


Fig.1 二次元電気泳動結果

Effects of zinc deficiency on behavior of trace elements and change of metalloprotein in testes in mice

Tanaka, H., Shimoyama, H., Ikeda, Y., Yanaga, M.

【はじめに】我々の研究室では、心筋血流シンチグラフィで使用される薬剤<sup>201</sup>TlCl を鼻腔内に投与すると、嗅覚神経を介して脳内へ移行することを見出した。この現象は嗅覚輸送と呼ばれ、この現象を臨床利用した嗅覚機能診断法(嗅覚シンチグラフィ)の開発が進行している。しかしながら、嗅覚輸送において<sup>201</sup>Tlの脳内への輸送機序は未だ不明でありさらなる検討が必要である。本研究では放射性の<sup>201</sup>Tl<sup>+</sup>イオンの脳内輸送機序を明らかとするため、神経の軸索に沿って輸送される(軸索輸送)ことが明らかである<sup>54</sup>Mn<sup>2+</sup>イオンを<sup>201</sup>Tl<sup>+</sup>イオンとともに鼻腔内へと同時投与した。トレーサー溶液を投与する前に軸索輸送を阻害するコルヒチンおよびNa<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>-ATPaseを阻害するウアバイン、そしてNa<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>-cotransportを阻害するフロセミドを投与することで、トレーサーの脳内移行の阻害効果を比較検討した。

【実験】本研究では<sup>201</sup>Tlを、1) 心筋血流シンチグラフィに用いられる<sup>99m</sup>Tc-MIBIと混合し鼻腔内投与による脳内移行の挙動を比較し、2) 既に嗅覚輸送機序が既知であるMnの放射性同位体、<sup>54</sup>Mnと混合投与し、3種の阻害剤(ウアバイン、コルヒチン、フロセミド)による脳内移行に関する阻害効果を検討した。1)ではダブルトレーサーを鼻腔内投与後1、6、12、24時間に解剖した。脳組織(嗅球、嗅球以外の脳)および体組織(血液、肝臓、腎臓、心筋、鼻腔)を摘出し、それぞれの組織を秤量後、NaI(Tl)ウェル型シンチレーションカウンターでγ線を測定し、各組織の重量あたりの取込み率(%dose/g)を算出した。2)では調整した阻害剤溶液を鼻腔内投与1時間後にダブルトレーサー溶液を鼻腔内投与し、1、6、12、24時間、3、7日で解剖した。摘出臓器およびその後の手順は1)と同様である。

【結果および考察】実験1)より<sup>201</sup>Tlは投与後から徐々に嗅球への移行が確認されたが、<sup>99m</sup>Tc-MIBIではほとんど移行がみられなかった。これより<sup>201</sup>Tlと同様に一価の陽イオンの形をとる<sup>99m</sup>Tc-MIBIであっても輸送機序は異なることが明らかとなった。また実験2)より、<sup>201</sup>Tlと<sup>54</sup>Mnのダブルトレーサー溶液を投与した阻害剤非投与群では<sup>201</sup>Tl、<sup>54</sup>Mnともに脳内への移行が観測されたのに対し、神経の軸索輸送を阻害するコルヒチンを投与した場合には、<sup>54</sup>Mnの脳への取り込みが減少したものの<sup>201</sup>Tlの取り込みは著しく変化することはなかった。また、Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>-ATPaseの働きを阻害するウアバインを投与した場合<sup>54</sup>Mnの脳内への取り込みは一時的に減少したが、<sup>201</sup>Tlの取り込みはほとんど減少しなかった。以上から、嗅覚輸送において<sup>201</sup>Tlは<sup>99m</sup>Tc-MIBIと<sup>54</sup>Mnとはそれぞれ異なる機構で取り込まれていると考えられる。

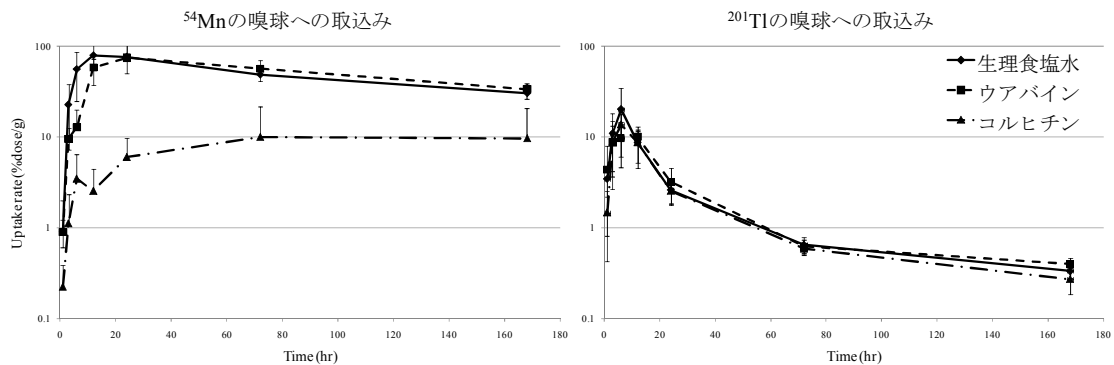


図. <sup>54</sup>Mn および <sup>201</sup>Tl の嗅球への取込みの時間変化

Evaluation for olfactory transport mechanism of intranasally administered <sup>201</sup>Tl  
Nagaoka, M., Tan, A., Washiyama, K., Amano, R.

# 1P53

## <sup>186,188</sup>Re-MAG3 および <sup>186,188</sup>Re-トリカルボニル錯体の合成

(明治大研究・知財戦略機構<sup>1</sup>、東大 RIC<sup>2</sup>、原子力機構<sup>3</sup>)

○栗原雄一<sup>1,2</sup>、野川憲夫<sup>2</sup>、橋本和幸<sup>3</sup>、小池裕也<sup>2</sup>、森川尚威<sup>2</sup>、井尻憲一<sup>2</sup>

【はじめに】RI 薬剤の利用は診断から治療へと応用が進み、体内投与による内部照射療法が行われるようになった。治療用として臨床適用が期待される核種はいくつかあるが、中でもレニウム (Re) は、テクネチウム (Tc) と同族 (7 族) 元素であり、化学的性質も類似する点が多いため、Tc 錯体の配位子を Re に利用することが考えられている。レニウムの放射性同位体である <sup>186</sup>Re (半減期: 3.78 d) 及び <sup>188</sup>Re (半減期: 17.0 h) は、 $\beta^-$ 線 (<sup>186</sup>Re: 1.08 MeV, <sup>188</sup>Re: 2.12 MeV) による病変細胞を破壊する性質を有すると同時に、放出される  $\gamma$  線 (<sup>186</sup>Re: 137 keV, <sup>188</sup>Re: 155 keV) を利用して治療組織への集積をモニタリングできる特徴を有する。各種抗体を放射性レニウムで直接標識することは困難なことから、第一段階で抗体を標識するための中間体を放射性レニウムで標識し、第二段階で得られた中間体で抗体を標識するのが一般的である。①MAG3 (mercaptoacetyltriglycine) および ②トリカルボニル (アクア) 錯体は、中間体として有用と考えられるので、<sup>186,188</sup>Re 標識化のためのキット化を目指す。

【実験】①実験には、<sup>99m</sup>Tc 用 MAG3 キット (富士フィルム RI ファーマ株) の MAG3 を用いた。キットを精製水で溶解し、数個に小分けした。これらに含まれる MAG3 について種々の条件 (SnCl<sub>2</sub> の量、pH、反応温度、反応時間、酒石酸ナトリウムの量) で反応を行った。反応液量は、小分けしたキット 0.2 mL、SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0-20 mg/mL) 0.2 mL、<sup>186</sup>Re 溶液 0.2mL (0.1 MBq)、精製水 0.2 mL である。加熱中一定時間毎に反応液を 3-5  $\mu$ L 採取し、TLC による分析を行った。TLC 分析の条件は、支持体 薄層クロマトグラフ用オクタデシルシリル化シリカゲル、展開溶媒 0.9% NaCl/MeOH/酢酸混液 (60:40:1)、展開距離 約 10 cm (約 2 時間) である。TLC プレートを乾燥後イメージングプレートに約 1 時間露出後、読み取り装置 (FUJIFILM FLA-9000) で発光量を読み取りその値から <sup>188</sup>Re-MAG3 の収率を求めた。②実験には、IsoLink Kit (キット) (MALLINCKRODT MEDICAL 社) を用いた。キットは精製水で溶解し数個に小分けした。これらについて種々の条件 (pH、反応温度、反応時間など) で反応を行った。キットの分割液 0.2 mL に水素化ボロン・アンモニウム 0.2 mL、<sup>186</sup>Re 溶液 0.3-0.4 mL を加え、リン酸と 0.2 M 水酸化ナトリウムで pH 調整を行い、加熱した。反応液は、島津製作所製液体クロマトグラフ装置 (ソフト CLASS-VP) を用いて分析した。カラムには GL サイエンス社製の Inertsil ODS-4 (5  $\mu$ m, 4.6  $\phi$  × 250 mm) を用いた。最初 0-10 分は A 液 (0.1% TFA 水) 95%、B 液 (0.1% TFA メタノール) 5% を流し、10-25 分は A 液 0%、B 液 100% を流した。流速は 1 mL/min である。留出液は 1 分間毎に採取した。<sup>188</sup>Re-トリカルボニル錯体の収率は留出液を  $\gamma$  カウンタ (PerkinElmer, Cobra Quantum 5003) で測定して求めた。

【結果・考察】①<sup>186</sup>Re-MAG3 の合成条件は、<sup>99m</sup>Tc-MAG3 の合成条件に比べて、SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O の量を多く必要とし、加熱時間も 90°C で 25 分以上を要することがわかった。また、pH を 1 から 12 の範囲で収率を調べた結果、pH を中性に制御することで 90% の収率を得られた。②IsoLink Kit を用いて <sup>186</sup>Re-トリカルボニル錯体を合成したところ、反応終了時の pH が中性であると収率が高くなった (約 45%)。また、トリカルボニル錯体の他に副生成物の生成が認められた。合成条件の改善 (試薬の量比・混合順序、反応温度・時間など) により、副生成物の量を抑え収率が向上すると考えられる。

発表では、<sup>188</sup>W-<sup>188</sup>Re ジェネレータから抽出した無担体 <sup>188</sup>Re を用いた <sup>188</sup>Re-MAG3 および <sup>188</sup>Re-トリカルボニル錯体の合成結果についても報告する。

本研究は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「先進的ながん診断・治療を実現する RI-DDS 開発研究」の成果である。

Synthesis of <sup>186,188</sup>Re-MAG3 and <sup>186,188</sup>Re-[(CO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

KURIHARA, Y., NOGAWA, N., HASHIMOTO, K., KOIKE, Y., MORIKAWA, N. and IJIRI, K.

# 1P54

## α線放出薬剤 $^{227}\text{Th-EDTMP}$ を用いた造骨性骨転移モデルラットの治療 (金沢大保健学系<sup>1</sup>、金沢大保健<sup>2</sup>、東北大金研<sup>3</sup>)

○鷲山幸信<sup>1</sup>、谷内田拓也<sup>2</sup>、佐藤伊佐務<sup>3</sup>、山村朝雄<sup>3</sup>、天野良平<sup>1</sup>

【はじめに】近年罹患率が増加している乳癌や前立腺癌等は原発巣で発育するだけでなく、離れた場所に転移をする性質を持つ。代表的なものに肺転移、脳転移、骨転移などがある。特に骨転移は症状として主に疼痛を引き起こす。さらに脊椎での転移が進行すると痺れや麻痺を起こすこともあり、患者のQOLの低下を招く。現在臨床では、骨転移に対してビスフォスフォネート製剤やβ線を放出する $^{89}\text{SrCl}_2$ などの薬剤が骨転移の進行抑制や疼痛緩和を目的として利用されているが、根本的に腫瘍を縮退させるものではない。放射線の1つであるα線は、飛程が短くRBEが高いため骨髄被曝を抑制しながらの骨転移への治療効果が期待できる。本研究では我々が開発したα線放出薬剤 $^{227}\text{Th-EDTMP}$ による造骨性骨転移への早期治療効果を検討した。

【実験】雄性8週齢Copenhagen系ラットに同系前立腺癌細胞MAT-LyLu( $3 \times 10^3$ 個/ $3\mu\text{L}$ )を移植した造骨性骨転移モデルラットを作製し、癌移植1週間後に $^{227}\text{Th-EDTMP}$ ( $250\text{kBq/kg}$ )を尾静脈投与した。その後von Frey filament痛覚試験及び腫瘍体積測定による治療効果、体重測定及び血球数測定による骨髄毒性を検討した。

【結果と考察】体重や血球数測定の結果では骨髄毒性はみられなかった。von Frey filament痛覚試験では、疼痛緩和効果が得られた。腫瘍体積測定では、 $^{227}\text{Th-EDTMP}$ 投与から1週間間に腫瘍増殖が抑制される傾向が示された。本研究の目的は $^{227}\text{Th-EDTMP}$ の投与により骨転移の進行を抑え症状を発症させないことであるが、今回の検討では癌移植後1週目での $^{227}\text{Th-EDTMP}$ 投与で一時的な腫瘍増殖抑制を確認するに留まった。この原因としては投与時期が癌移植後1週間でもまだ遅かったことや投与量が足りなかったことが考えられる。今後の研究ではこの前立腺癌細胞の使用だけでなく、別の種類の癌細胞も利用して $^{227}\text{Th-EDTMP}$ を投与した時の治療効果の検討を行う必要性も考えられる。また、 $^{227}\text{Th-EDTMP}$ の投与方法の改善、具体的には投与時期をさらに早めることや分割投与などにより、さらに効果的な骨転移治療効果が期待できると考えられる。

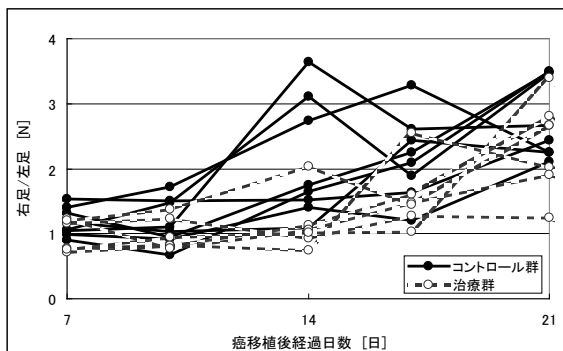


図1 von Frey filament 痛覚試験

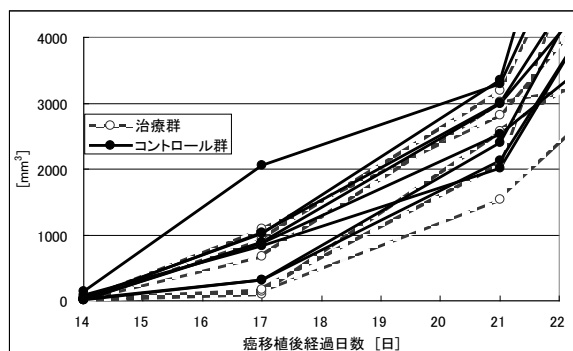


図2 腫瘍体積

Treatment for osteoblastic metastasis in rats using α-particle emitting  $^{227}\text{Th-EDTMP}$   
WASHIYAMA, K., YACHIDA, T., SATOU, I., YAMAMURA, T., AMANO, R.

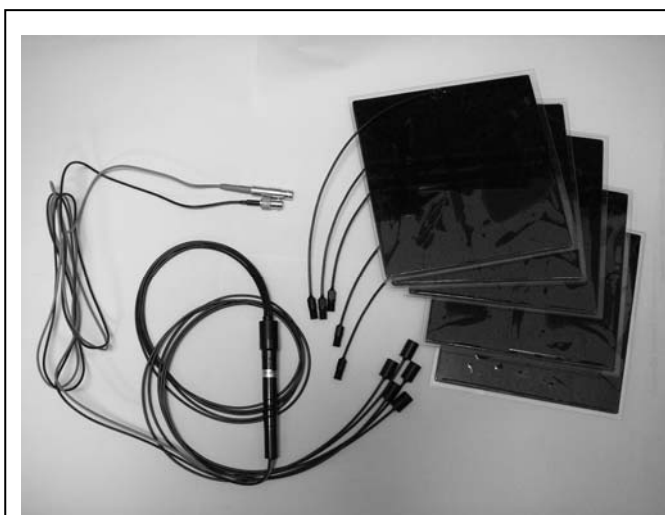
# 1P55

## 薄い逆同時計数用プラスチックシンチレータによる Ge 検出器の宇宙線成分の除去

(金沢大学 LLRL)○浜島靖典

【緒言】 Ge 検出器のバックグラウンド(BKG)成分の一つに、2 次宇宙線成分のミュー粒子に由来する成分がある。この成分を除去する一手段として、遮へいの外側に数センチ厚のプラスチックシンチレータ(PS)を設置し、Ge 検出器との逆同時計数が行なわれる。この方法では PS の事象が 1k cps 以上と多いため、Ge の真の事象を逃すことがある。この問題を解決するため、また、簡便な取扱いと安価に製作する目的で、Ge 検出器近くの内側鉛遮へいの間に挿入する薄い PS、波長変換光ファイバー(WSF)、小型の光電子増倍管 (PM) を用いて Ge 検出器用の宇宙線除去装置の実用機を作成し宇宙線成分の除去を試みた。2008 年本会報告 (1P22) の基本設計を一部変更し基礎データと共に報告する。

【装置】 PS は KURARAY 製 SCSN-81 が入手困難なため、ELJEN TECHNOLOGY 社 EJ-200 (180×180 mm 厚さ 3 mm, ピーク発光波長 425 nm (青)) に変更した。PS 周囲に幅 1.2 mm 深さ 2.0 mm の溝を彫り、BICRON 社の BCF-91A (直径 1.0 mm, ピーク発光波長 494 nm (緑), 減衰時間 12 ns, 減衰長 3.5 m 以上)WSF を挿入し先端に光コネクタを取り付けた。PS は酸化チタン反射材を塗布したフィルムで覆い遮光した。PM は細く小型の浜松ホトニクス製 H3165-10 (1/2 インチ; バイアル



WSF を挿入した 5 枚の PS (右) と 5 本の CF を束ねて接着した PM (中央)。各ファイバーの先端は光コネクタ。2 本のリード線は HV と信号線。

カリ光電面, 感度波長 300-650 nm, ピーク 420 nm) で、先端に光コネクタを取り付けた 5 本のクリアファイバー(CF: 直径 1.0 mm, 長さ約 80cm)を束ねて入射窓に接着した。各ファイバーは遮光チューブに挿入した。Ge 検出器に入射するミュー粒子のほぼ  $2\pi$  sr を検出するため、この WSF 付 PS5 組を 5 本の CF に接続した。各 PS からの信号は和事象となり、このための電子回路が不要となる。さらにタイミング系の全回路を省略し、信号は全て直接岩通計測 (現在は仁木工芸) A3100 に入力し list モードで測定した。

【結果と考察】 基礎データは 2008 年に本会で報告した。追加変更した PS, 光コネクタ, クリアファイバーによる性能, 検出効率等を改めて報告する。

PS 表面の保護等も行ったので、本装置は宇宙線除去装置として充分実用機として簡便に使用可能である。

Reduction of the cosmic ray components of the Ge detector utilizing the thin plastic scintillators for anticoincidence  
HAMAJIMA, Y.

(<sup>1</sup>京大原子炉、<sup>2</sup>高エネ研、<sup>3</sup>清水建設、<sup>4</sup>原子力機構、<sup>5</sup>フェルミ国立加速器研究所)

○関本俊<sup>1</sup>、八島浩<sup>1</sup>、長田直之<sup>1</sup>、沖雄一<sup>1</sup>、柴田誠一<sup>1</sup>、松村宏<sup>2</sup>、豊田晃弘<sup>2</sup>、大石晃嗣<sup>3</sup>、松田規宏<sup>4</sup>、春日井好己<sup>4</sup>、坂本幸夫<sup>4</sup>、中島宏<sup>4</sup>、Anthony Leveling<sup>5</sup>、Gary Lautenschlager<sup>5</sup>、David J. Boehnlein<sup>5</sup>、Kamran Vaziri<sup>5</sup>、Nikolai Mokhov<sup>5</sup>

**[緒言]** 運転中の加速器室内においては、放射線の影響により放射性エアロゾルが生成されることが知られている。フェルミラボの反陽子ターゲットステーション(AP0)においては、ターゲットのインコネルに 120 GeV の超高エネルギー陽子ビームが入射している。そこでは、ターゲット及び周辺の空気が多種多様に核(破碎)反応を起こすことから、高濃度の放射性エアロゾルの生成が予想され、その結果より多くの放射性核種についての粒径に関する情報を得ることが期待される。そこで本研究では、これらの放射性核種の挙動を調べることを目的として、AP0 のターゲット室内より放射性エアロゾルを分級して捕集し、その核種及び粒径の分析を行った。

**[実験]** 放射性エアロゾルの捕集及び粒径分布の測定には、インパクター (MSP 社製 Model 110) を用いた。AP0 ターゲット室内からのエアロゾルの捕集は、流量率 30 L/min で 3 時間行った。本方法では、0.056  $\mu\text{m}$  から 10  $\mu\text{m}$  の粒子径をもつエアロゾルが、10 段のステージで粒径別に捕集される。その後、各段の捕集材についてガンマ線スペクトロメトリを行い、放射性核種を同定した。

**[結果・考察]** AP0 ターゲット室内の放射性エアロゾルとして、12 核種 (<sup>24</sup>Na, <sup>198</sup>Au, <sup>47</sup>Sc, <sup>196</sup>Au, <sup>48</sup>V, <sup>51</sup>Cr, <sup>7</sup>Be, <sup>56</sup>Co, <sup>58</sup>Co, <sup>46</sup>Sc, <sup>57</sup>Co, <sup>54</sup>Mn) を確認し、核種毎の粒径分布及び幾何中央径を求めた。図 1 に <sup>198</sup>Au、図 2 に <sup>7</sup>Be の粒径分布を示す。放射性核種の半減期とその幾何中央径との関係から、加速器ターゲット室内におけるエアロゾル成長過程を考察した。またインパクター法では測定不可能な 0.05  $\mu\text{m}$  以下の粒径をもつエアロゾルについても分析を行うため、Graded Screen Array (GSA) 法<sup>1)</sup>を用いて、同ターゲット室内からのエアロゾルの捕集及び粒径分布の測定を試みた。発表時には GSA による結果についても報告する予定である。

1) 長田ら、第 51 回放射化学討論会(2007) 3P22

\*本研究は科研費(21360473)の助成を受けたものである。

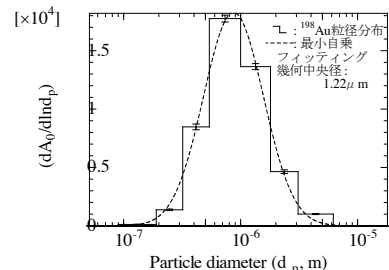


図 1 <sup>198</sup>Au の粒径分布

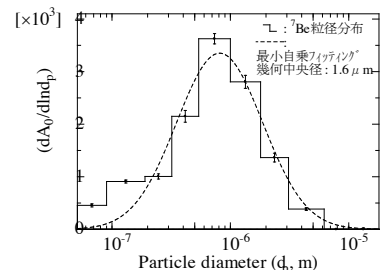


図 2 <sup>7</sup>Be の粒径分布

### Correlation between the particle size distribution of radioactive aerosols and their half-lives -Based on the experimental results in 120 GeV proton target station-

SEKIMOTO, S., YASHIMA, H., OSADA, N., OKI, Y., SHIBATA S., MATSUMURA, H., TOYODA, A., OISHI, K., MATSUDA, N., KASUGAI, Y., SAKAMOTO, Y., NAKASHIMA, H., LEVELING, A., LAUTENSCHLAGER, G., BOEHNLEIN, D. J., VAZIRI, K., MOKHOV, N.

【緒言】  $^{99}\text{Tc}$  は長半減期の核分裂生成物であり, 放射性廃棄物を処分する際の安全評価を行う上で重要になると考えられる核種の一つである。このため著者らは, 研究施設から発生する濃縮廃液や雑固体廃棄物をプラズマ熔融して作製した熔融固化体を対象とし, 簡易かつ迅速な  $^{99}\text{Tc}$  分析法の開発を進めてきた<sup>[1]</sup>。これまでに報告している分析法は, アルカリ融解により試料の前処理を行い, 固相抽出樹脂を用いて  $^{99}\text{Tc}$  を選択的に分離する方法であるが, 金属試料に対する適用性については未検討であった。そこで  $^{99}\text{Tc}$  標準溶液を付着させた模擬汚染金属試料を用いて, アルカリ融解や固相抽出分離等の各工程の適用性を調べるとともに, その結果に基づき金属試料に対する  $^{99}\text{Tc}$  分析フローを新たに作成した。

【実験】 模擬汚染金属試料(模擬試料)は, ステンレス板(SUS304, 10mm×20mm×1mm)に  $^{99}\text{Tc}$  標準溶液(10Bq)を滴下し, 300℃で 30 分間加熱することにより作製した。この模擬試料をニッケルるつぼに入れ, 水酸化ナトリウム 10g を加えて 550℃で 30 分間加熱することによりアルカリ融解を行った。Tc の分離は固相抽出樹脂(TEVA レジン, 5ml)により行い,  $^{99}\text{Tc}$  の回収率を, 化学的性質の類似する Re により評価できるか調べた。また, 実廃棄物試料として原子力機構で保管している動力試験炉(JPDR)の解体金属廃棄物を分析し, 回収率及び共存核種の除去率等を確認した。

【結果と考察】 模擬試料に対してアルカリ融解法を適用したところ, 前処理における  $^{99}\text{Tc}$  の回収率は 90%程度であり, 約 10%は試料表面に残存していた。融解条件(水酸化ナトリウム量, 加熱時間)を変化させても,  $^{99}\text{Tc}$  の残存率に大きな変化はないことから, 金属試料の前処理としてアルカリ融解法は適用できないことがわかった。一方, 模擬試料を混酸(塩酸 1:硝酸 1:水 45ml)に 2 時間浸漬したところ, ほぼ 100%の  $^{99}\text{Tc}$  を回収することができた。酸浸漬により調製した金属を多量に含む試料溶液(Fe:約 0.5g)に対して, 水酸化物沈殿を生成させた後, 上澄み液を TEVA レジンに通液した結果,  $^{99}\text{Tc}$  と Re を 90%以上回収することができた。このときの  $^{99}\text{Tc}$  と Re の回収率の差は 5%以内であり,  $^{99}\text{Tc}$  の回収率は Re により評価することが可能であると考えられる。これらの結果に基づき, 金属試料に対して図に示す分析フローを新たに作成した。本フローにより実廃棄物試料の分析を行ったところ, 90%以上の回収率(Re により評価)が安定して得られ, また放射線測定において妨害となる核種( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ )は十分に分離・除去されていることが確認できた。

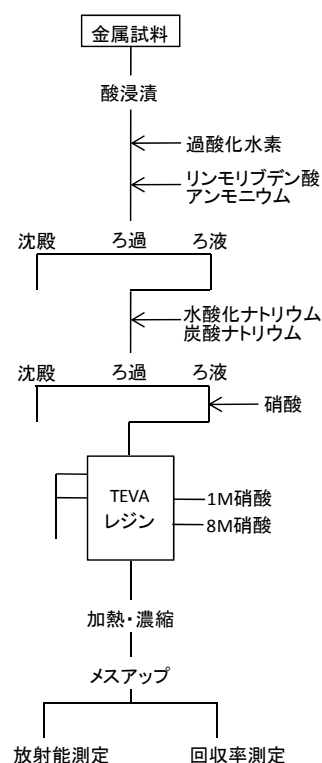


図  $^{99}\text{Tc}$  分析フロー(金属試料)

[1] Kameo, Y., et al., *Appl. Radiat. Iso.*, 68, 139 (2002).