

ポスター発表

9月6日（水）7日（木）

ショートプレゼンテーション：S会場

ポスターセッション：P会場

野生キノコ中のグローバルフォールアウト ^{137}Cs による放射性 Cs 濃縮能の分類

(量研機構-放医研)○田上恵子、内田滋夫

【緒言】東電福島第一原子力発電所事故（以下、福島第一原発事故）以降、食品中の放射性物質濃度モニタリングでは放射性セシウム ($^{134+137}\text{Cs}$) の基準値 (100 Bq/kg) を定め、指定された地域を中心に測定が行われている。2016 年度は約 32 万 3 千件の報告があり、基準値超過は 454 件の野生動植物であった (2017 年 6 月末)。野生キノコはその 5% を占めるだけだが、他の野生動植物よりも濃度が高いことがあるため、全般に利用が控えられている。ただし自然条件下においてはキノコの生育環境により放射性 Cs 濃度が変わることが知られており¹⁾、そのため放射性 Cs 濃度が高くなる種類とそうではない種類に分けられる可能性がある。本研究では、グローバルフォールアウト ^{137}Cs に着目して、見かけの移行係数を導出して、それぞれのキノコの濃縮能を明らかにすることを目的として研究を行なった。

【分析方法】福島第一原発事故前後の論文や公開データを用いた²⁾。事故以前の論文については、ほとんどがグローバルフォールアウトに起因しているが、一部チェルノブイリ原発事故の影響を受けていることが明らかな試料については、同原発事故の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 濃度比を用いて、その寄与分を差し引いた。原発事故後のデータについては、厚生労働省の食品モニタリングデータを用いた。福島県内のデータはほとんどが影響を受けていることから用いなかったが、それ以外の県のデータについては、福島第一原発事故の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 濃度比を用いてグローバルフォールアウト ^{137}Cs 濃度を推定した。グローバルフォールアウト ^{137}Cs 濃度は 2011 年 3 月 11 日時点の値で全て補正した。

降下物量については、各都道府県で行なっている月別降下物³⁾を 2011 年 2 月まで積算し、キノコと同様に 2011 年 3 月 11 日に補正して総降下量 (Bq/m²) を得た。なお 1957 年 4 月から東京において採取されたデータを指標として各採取地点における採取開始年以前のデータについても遡って推定し、最終的に 33 都道府県の総降下量のデータを得た。次に各都道府県で採取されたキノコの濃度を降下物量で除して面積あたりの移行係数 (m²/kg-生, T_{ag}) を得た。

【結果と考察】グローバルフォールアウト ^{137}Cs は都道府県によって降下量が異なるが、福島第一原発事故の濃度分布と比較すると比較的均一であり、その量は 500-4500 Bq/m² (幾何平均値 1700 Bq/m²) であった。降下量は草地と森林地で異なるとされていたり、また、時間の経過とともに徐々に ^{137}Cs が環境中を移動して濃淡が生じるのだが、本研究では、正確な基質 (菌糸の存在する土壌や木) とキノコの濃度比を求めていない。しかし、得られた T_{ag} を用いることで、その地域の降下量が分かれば、キノコの生育環境中の分布を考慮しなくても放射性 Cs 量を推定することができる。本研究では、3 つ以上のデータがある 23 種類のキノコについて T_{ag} を導出した。もっとも多く T_{ag} が得られたのはナラタケ (*Armillaria mellea*) であり (n=76)、そのデータは対数正規分布であったことから、すべてのキノコの種類について T_{ag} の幾何平均値を求めた。幾何平均値の範囲は 1.1×10^{-3} (*Lentinula edodes*) から 6.1×10^{-2} (*Tricholoma portentosum*) m²/kg-生であった。

本研究の一部は、資源エネルギー庁放射性廃棄物共通技術調査等事業費の予算で行われた。

【引用文献】1) 村松康行, 吉田聡 : Radioisotopes 46, 450-463 (1997). 2) 田上恵子, 内田滋夫 : Radioisotopes (in press). 3) 原子力規制庁 : <http://search.kankyo-hoshano.go.jp/servlet/search.top>.

Classification of radiocesium absorbability by wild mushrooms using global fallout ^{137}Cs .
TAGAMI, K., UCHIDA, S.

P02

乾式分離法で得た ^{211}At の薄層クロマトグラフィー並びに溶媒抽出挙動

(阪大院理¹, 阪大院理基礎理学², 原子力機構先端基礎³, 阪大理⁴, 阪大 RI セ⁵)

○池田卓海¹, 豊嶋厚史^{2,3}, 神田晃充¹, 市村聡一郎⁴, 近藤成美¹, 笠松良崇^{1,2}, 張子見^{1,2}, 吉村崇^{2,5}, 篠原厚^{1,2}

【緒言】 ^{211}At はがん治療に利用可能な α 線核種として注目されている。我々の研究グループでは乾式分離法により ^{211}At を水溶液として精製分離し核医学実験に供しているが、この乾式分離法により得られた水溶液中の At の化学状態は、まだ十分に明らかになっていないのが現状である。本研究では、主に溶媒抽出や薄層クロマトグラフィーを用い、乾式分離後に得られた At の水溶液中での化学的性質を調べたので報告する。

【実験】 大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用い、 $^{209}\text{Bi}(\alpha,2n)^{211}\text{At}$ 反応によって ^{211}At を製造した。蒸着法によって $10\text{-}30\text{ mg/cm}^2$ の Bi 金属を $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの Al 箔に蒸着し、Bi 標的を作製した。0.5-1 μA の 28.2-MeV α ビームを 30 分~2 時間照射して ^{211}At を製造した。乾式蒸留分離では、石英管の中に照射した Bi 標的を入れ、He ガスと O_2 ガスを流して 850°C で約 30 分間加熱し、液体窒素で冷却したトラップチューブに揮発した At を集めた。その後、蒸留水を $250\text{ }\mu\text{L/min}$ の速さでチューブ内に流し、 $100\text{-}300\text{ }\mu\text{L}$ の At 試料溶液を得た。

溶媒抽出実験では、有機相をヘキサン+HDEHP またはヘキサンとし、水相を(1)乾式分離後の At 水溶液を添加した 1.0 M HClO_4 、(2)これに酸化剤を加えた溶液、(3)同様に還元剤を加えた溶液とした。有機相と水相を $700\text{ }\mu\text{L}$ ずつ 2 分から 2 時間振とうし、遠心分離を 30 秒行った後に $350\text{ }\mu\text{L}$ ずつ分取して ^{211}At の X 線を γ カウンターで計測し、分配比 D を求めた。また、条件(1)では乾式分離後の蒸留水中での経過時間に応じて D 値にばらつきがあったため、経過時間を 2 分から十数時間で変化させて D 値の変化を調べた。

薄層クロマトグラフィーでは、分離後の At 水溶液を TLC 板 (固定相: シリカゲル) にスポットし、約 10 分間メタノールで展開した。その後 TLC 板を 0.5 cm ずつに切り分け、各分画中の ^{211}At の X 線を測定し、 R_f 値に対応する At の分布を調べた。また溶媒抽出後の有機相と水相に含まれる At に関しても同様の操作を行った。

【結果と考察】 抽出実験について、At の(2)と(3)の溶液はヘキサンに抽出されなかったのに対し、(1)の At は抽出される成分が存在し、また振とう時間が長くなるにつれて分配比が上がり続ける結果となった。条件(1)の乾式分離後の経過時間に関しては、短いほど分配比が高くなった。また薄層クロマトグラフィーについて、 R_f 値が 0 と 9 付近の大きく分けて二つの成分が存在し、そのうち R_f 値が 0 の成分は主に水相に存在し、 R_f 値が約 9 の成分がヘキサンに抽出された成分であった。これらの結果から、乾式分離後の At 溶液中に存在する極性の違う二成分のうち一つは極性の小さい電氣的に中性の分子で、もう一つは陽イオン性の成分を含むイオン性の化学状態であることが分かった。

EXTRACTION AND THIN - LAYER CHROMATOGRAPHY BEHAVIOR OF ^{211}At OBTAINED BY DRY DISTILLATION

Ikeda. T, Toyoshima. A, Kanda. A, Ichimura. S, Kondo. N, Kasamatsu. Y, Zhang. Z, Yoshimura. T, Shinihara. A

P03

化学的還元反応を用いた金属内包フラーレン分離の条件検討-2

(首都大院理工¹、理研仁科セ²)○田中康介¹、秋山和彦¹、羽場宏光²、久富木志郎¹

【緒言】 金属内包フラーレン (EMF) はフラーレンに金属原子を内包した包接構造を持つ分子であり、放射性医薬品としての応用が期待されている。この様な応用を目指すためには比放射能の高い EMF が必要とされるが、EMF の合成においては副生成物である C₆₀, C₇₀ などの空フラーレンが大量に生成するため、トレーサー量の EMF を高効率で、空フラーレンから分離する方法が求められる。しかし、一般的に分離に用いられている高速液体クロマトグラフィー(HPLC)では多くの時間とコストを必要とするため、より効率的な分離方法が求められる。我々は EMF の電気化学的特性と中性フラーレン種の極性溶媒への溶解度の違いを利用して分離を試みてきた^[1]。本研究では、この分離における極性溶媒の違いが分離効率に対してどの様に反映されるか、¹³⁹Ce 内包フラーレンを放射性トレーサーとして用いて定量的に比較検討した。

【実験】 ¹³⁹Ce を含んだ多孔質炭素棒をアーク放電することにより生成したススを二硫化炭素(CS₂)で抽出し、¹³⁹Ce 内包フラーレンを含むフラーレン粗抽出物を得た。この CS₂ 溶液にトリエチルアミン(TEA)を加え EMF の還元を行った後、空フラーレンを除去するためにアセトニトリル(MeCN)、メタノール(MeOH)、MeCN/MeOH 混合溶媒 (体積比 5 : 1) 等の極性溶媒をそれぞれ加えて攪拌した。その後、これらの溶液をメンブレンフィルターに通じて、ろ液成分とフィルター残渣成分に別した。ろ液成分にはジクロロ酢酸(DCA)を加え、生じた EMF アニオンを中性化し、蒸留水によるデカンテーションで残存する DCA を除去し、フィルター残渣成分は、CS₂ で回収した。これらの溶液の放射能を Ge 半導体検出器で測定することで EMF の回収率を決定した。また、ろ液成分については HPLC 分析(カラム : 5 PYE、溶離液 : クロロベンゼン、流速 : 2.0 mL・min⁻¹)を行い、得られたピーク面積から個々のフラーレン種について分離効率を導出した。

【結果】 図 1 は各成分から検出された放射能の分離前試料に対する割合、図 2 は各極性溶媒で分離後のろ液成分の HPLC クロマトグラムをそれぞれ示している。MeCN/MeOH を用いた分離では、放射能測定による EMF 全体の回収率は約 35% だが、La@C₈₂ について注目するとほぼ 100% 回収することができ、C₆₀, C₇₀ を 99% 以上除去出来た。(図 2c 参照) また、C₈₄ に注目すると MeCN のみでは除去率が約 30% であるのに対して MeOH を混合させることで約 85% まで増やすことができた。このことから、極性溶媒として MeCN/MeOH の混合溶液を加えることで、それぞれの極性溶媒のみを用いた場合と比較してより効率的に EMF と空フラーレンの分離が出来ると考えられる。

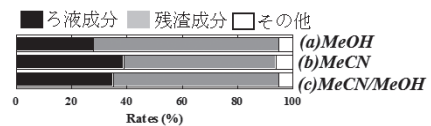


図 1 各成分中の EMF の割合

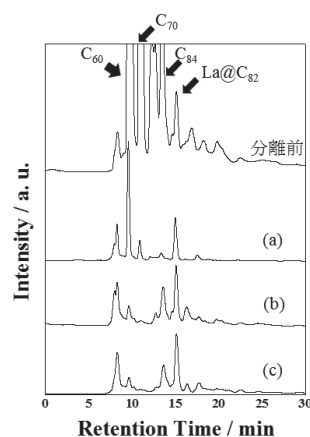


図 2 分離前のフラーレン粗抽出物 (a)MeOH, (b)MeCN, (c)MeCN/MeOH を用いた分離後のろ液成分の HPLC クロマトグラム

[1] 千葉和喜, 首都大学東京大学院 修士論文 (2015).

Development of metallofullerene separation by chemical reduction-2

TANAKA, K., AKIYAMA, K., HABA, H., KUBUKI, S..

P04

J-PARC ANNRI における飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析法の開発とその応用

(原子力機構¹、IMP²、首都大³)○藤 暢輔¹、黄 明輝^{1,2}、海老原 充³、
瀬川麻里子¹、土屋晴文¹、前田 亮¹、木村 敦¹、中村詔司¹

【緒言】 J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の BL04 に設置されている中性子核反応測定装置 (ANNRI) では、大強度パルス中性子を用いた即発ガンマ線分析 (PGA)、核データ、宇宙核物理実験などが行われている。PGA は中性子捕獲反応によって放出されるガンマ線を測定するが、原子核の多くは熱外中性子エネルギー領域に固有の共鳴を持つため、飛行時間法 (TOF)によってパルス中性子のエネルギーを測定し、共鳴エネルギーに相当する即発ガンマ線スペクトルを解析すれば、測定試料中に共存する元素の捕獲反応で放出されるガンマ線に比べて相対的に強くなり、確度の高い測定を行う事ができる。ANNRI ではこの TOF を PGA に適用した分析法 (TOF-PGA) の研究開発を行ってきた[1]。ANNRI に設置されている装置のうち PGA で用いる検出器は、モデレータから 21.5m の位置に設置されており、7つの結晶から構成されるクラスターGe 検出器 2 台、コアキシャル型 Ge 検出器 8 台とコンプトンサプレッサー用の BGO 検出器から構成されている。ANNRI では複数台の Ge 検出器によって測定を行うため、即発ガンマ線の同時計数測定によって生成される MPGA スペクトルも得られる。また、上流部にはダブルディスクチョッパー、ロータリーコリメータ、X ステージコリメータなどが設置されており、バックグラウンドの低減や中性子ビームサイズおよび強度を変更するための機構を備えている。

【実験と結果】 ANNRI で用いているデータ収集系は複雑なデータバッファを持ち、特殊な波形成形を行っているため、デッドタイム補正が容易ではない。デッドタイム補正のための半経験的な補正式の導出と、PHITS によるシミュレーションと標準試料を用いた実験によってパラメータを決定するとともに、その補正法の実証試験を行った。さらに、確立した補正法を Ni ベースの超合金などに適用した結果、デッドタイムが 95%を超えるような試料であっても適切に補正でき、確度の高い結果が得られる事が分かった。本発表では飛行時間法を用いた多重即発ガンマ線分析法開発の状況や、新しいフィルター装置などの ANNRI 装置の高度化について報告するとともに、これまでに得られた実験結果等から明らかになった課題と今後の展望についても述べる。

【謝辞】

本研究は科研費 JSPS (JP17H01076) の助成を受けた成果を含む。

【参考文献】

1) Y. Toh et al., Anal. Chem. 86, 12030–12036 (2014)

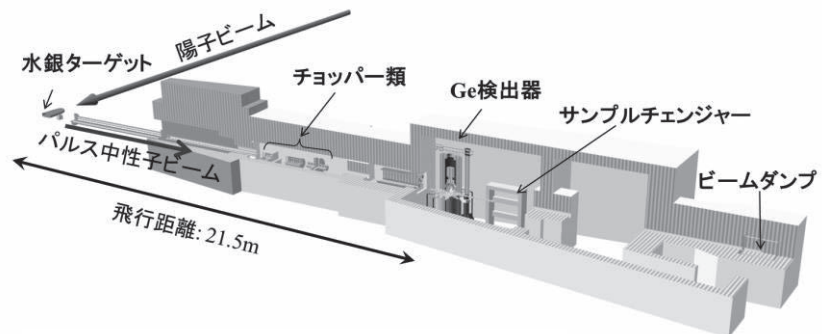


図 1 中性子核反応測定装置 ANNRI

Developments of time of flight prompt gamma-ray analysis and its application

TOH, Y., HUANG, M., EBIHARA, M., SEGAWA, M., TUCHIYA, H., MAEDA, M., KIMURA, A., NAKAMURA, S.

P05

環境試料中に存在する単一ウラン粒子の同位体比分析

(原子力機構)○富田涼平、江坂文孝、宮本ユタカ

【緒言】 我々は、環境試料（IAEA による原子力施設の査察試料）中に含まれるウラン粒子をマイクロマニピュレーションにより取り出すことで、ウラン以外の粒子から放出される分子イオンの影響を排除した精密なウラン同位体比を二次イオン質量分析（SIMS）によって測定する方法の開発を行ってきた。しかし、試料中に数多くのウラン粒子が存在する場合には、分析時間の制約上、ウラン粒子の一部（1 試料当たり 10～20 粒子程度）を無作為に取り出して分析することになるため、必ずしも試料全体のウラン同位体比の分布を反映することにはならないという問題があった。本研究ではマイクロマニピュレーションで分離した 50 個以上のウラン粒子を SIMS の簡易測定で短時間におおよそのウラン同位体比分布を把握した後、この分布を代表する粒子を選び出して詳細分析した。これにより、少数の粒子分析でも試料全体のウラン同位体比分布を網羅できる分析方法を実現した。

【実験】 環境試料中の粒子をインパクター法によりシリコン試料台(直径 25 mm)へ回収した。これを走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-7800F, Jeol Co. Ltd.)に導入し、反射電子像観察および X 線分析によりウラン粒子の特定を行った。検出されたウラン粒子 50 個以上をマイクロマニピュレーションにより取り出し、ガラス状炭素試料台(直径 25 mm)上に 250 μm の間隔で配置した。その後、この試料台を SIMS 装置(IMS-6F, Cameca Co. Ltd.)に導入し、SIMS 装置の自動粒子計測(APM)機能を利用した簡易測定により、個々の粒子のおおよそのウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$)を求めた。得られた結果からウラン同位体比分布図を作成し、分布を網羅するようなウラン粒子を選択して、さらに精密なウラン同位体比分析を行った。

【結果】 実際の環境試料に対して本法を適用した結果を図 1 に示した。APM 測定の結果、それぞれのウラン粒子は 0.001～0.053 の範囲の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を有していることが示された (□)。この中から、ウラン同位体比の分布を網羅するように 10 個のウラン粒子を選択し (■)、SIMS により精密なウラン同位体比分析を行った (●)。APM の簡易測定では精密測定に比べて同位体比の値に最大 21%の違いが見られたが、試料全体の同位体比分布を把握する上では十分である事がこの図からわかる。以上のことから 10 粒子という限られた分析数で試料中のウラン同位体比分布全体を網羅するような測定結果を得ることができた。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

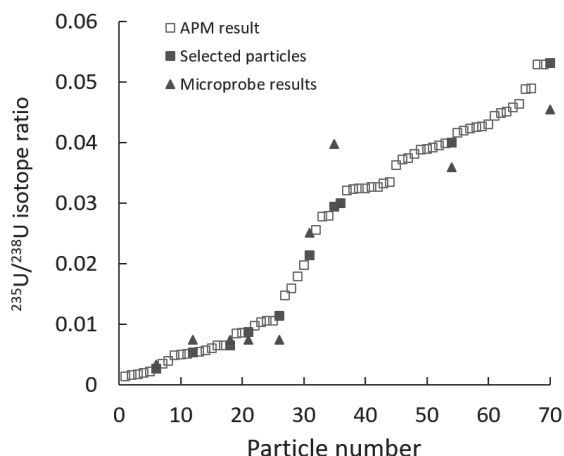


図 1: SIMS(APM 分析、精密分析)による個々のウラン粒子の同位体比分析結果

The determination of uranium isotope ratios in individual environmental particles
TOMITA, R., ESAKA, F., MIYAMOTO, Y..

【緒言】宮城県では1981年から環境放射能モニタリングを行っており、過去の核実験やチェルノブイリ原発事故起因の¹³⁷Cs等が種々の環境試料に検出されていたが[1]、福島県の北隣に位置していたため、2011年3月の福島第一原発事故によってかなりの放射能影響を受けた。今後の原子力災害等に備えるために、環境中のフォールアウト核種濃度の長期的な変動傾向を把握することは重要であり、本発表では宮城県の陸域における同事故影響を調べた。

【方法】陸上において、大気浮遊塵、降下物(雨水・ちり)、表層土壌、指標植物、野菜等の環境試料を採取し、Ge半導体検出器で¹³⁷Cs等の放射能を測定した。降下物と土壌の測定から月間降下量とインベントリーを求め、指標植物(ヨモギ葉)等の放射能濃度と比較した。

【結果及び考察】結果の一部をFig.1に示す。1986年のチェルノブイリ事故の際には¹³⁷Cs降下量が約100 Bq/m²であり、ヨモギ中の濃度も明瞭に上昇したものの、土壌中インベントリーにはあまり大きな変化が見られなかった。これに対し、2011年3月の福島第一事故の際には、¹³⁷Cs降下量は事故直前の約0.1 Bq/m²以下から約10,000 Bq/m²に大きく上昇し、それに対応して土壌中インベントリーは事故直前の約100-200 Bq/m²から約2桁程度上昇した。指標植物中の¹³⁷Cs濃度も事故前の約0.1-1 Bq/kg(生重量)から約2桁程度上昇した。ほかに、降下物中の¹³⁷Cs放射能をその蒸発残渣量及び浮遊塵中¹³⁷Cs放射能とも比較検討した。

参考文献

[1]宮城県、女川原子力発電所環境放射能及び温排水調査結果、1981年-2016年分。

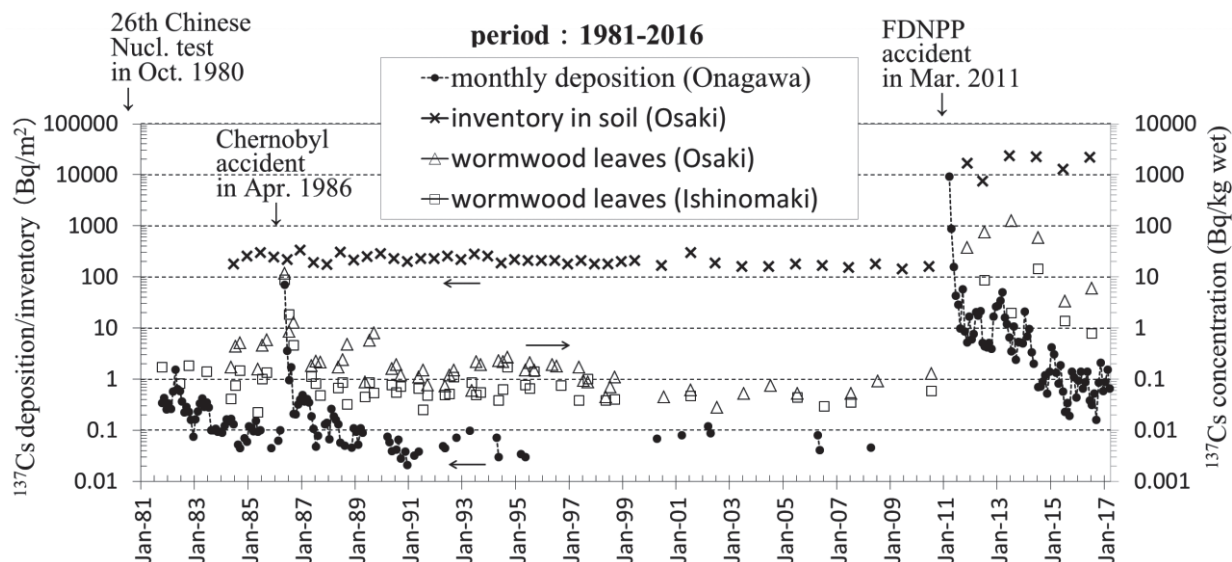


Fig.1 Comparison of ¹³⁷Cs radioactivities among monthly deposition (●), inventory in 0-5 cm surface soil (×), and concentrations in wormwood leaves (△; Osaki City, □; Ishinomaki City) observed in Miyagi Pref. before and after the FDNPP accident.

* ¹³⁷Cs deposition data in 2011 are by Tohoku-Electric Power Co.,Inc. [1]

The Environmental Impact of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident on Land of Miyagi Prefecture.
 ISHIKAWA, Y., TAKAMURE, T., HATAKEYAMA, N., ARAI, Y., TAKAHASHI, M., ANDO, T.

P07

福島第一原子力発電所事故で土壌に沈着した放射性アンチモンの定量法に関する研究

(金沢大・院自然¹、金沢大・学際セ²、金沢大・理工³)○宮澤直希¹、
上杉正樹²、横山明彦³

【緒言】 2011年3月11日の地震と津波によって福島第一原子力発電所事故が発生し、大量の放射性核種が大気中に放出され土壌にも沈着した。その中に顕著ではないが ^{125}Sb (半減期 2.758 y) の存在が確認されている。 ^{125}Sb は β^- 壊変による γ 線放出核種であり、事故後5年経過した現在でも存在が確認できる。福島第一原子力発電所から放出した ^{125}Sb の土壌沈着量、汚染地域分布の情報は他の核種と同様に、事故時に炉内で発生した化学反応及び生成物、放出のメカニズムなど未解明な事象の推定に役立つことが期待できる。しかし、 ^{125}Sb の放出量が少ないことに加え、Ge 半導体検出器で測定しても事故由来のサンプルにおいて大量に存在する ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の γ 線により ^{125}Sb ピークが隠れてしまうため、その定量値の報告は少ない。

本研究ではこのような福島原発事故事象の解明につなげるために放射性セシウムを除去することにより ^{125}Sb の定量法を確立することを目的とした。

【実験】 土壌試料 5g を使用して、王水で溶出処理した後、妨害元素である Cs を除去するためにリンモリブデン酸アンモニウム吸着 (AMP 吸着) と Sb を濃縮するために水酸化鉄共沈 (鉄共沈) を検討した。しかし、王水溶出における Sb の溶出性への対策、また検出下限値を下げるために試料量を増やした際に Cs の妨害が増加することへの対策の2点を解消するために、試料 20g に対する図1のようなスキームを考案した。化学回収率を求めるために ^{124}Sb (半減期 60.3 d) を収率トレーサーとして用いたところ、高濃度の酸溶液中で添加した Sb が土壌に吸着することが分かったので溶出液を王水、硝酸、塩酸の3つで比較し、土壌の洗浄方法、Sb 担体の有無における違い及び過酸化水素による有機物分解の違いを検討した。また、Cs の分離と Sb の濃縮の効率的かつ簡便な手法として陰イオン交換樹脂を適用することを検討した。

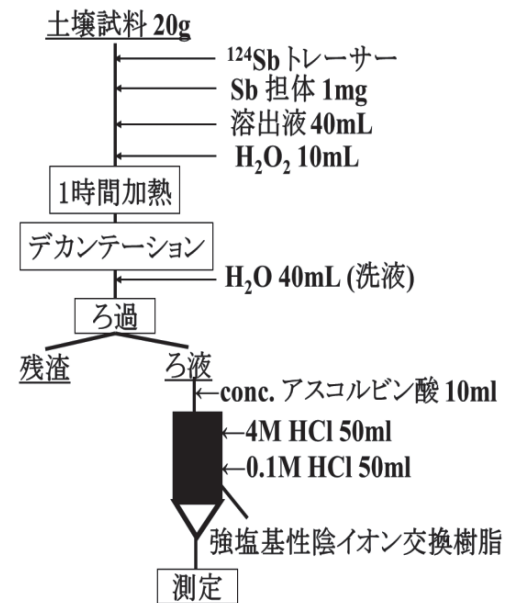


図1 実験スキーム

【結果】 土壌からの溶出処理において、王水による Sb の溶出は 50%にとどまることが分かった。また溶出液は塩酸で、Sb 担体及び過酸化水素水添加、溶出後の土壌残渣は薄い濃度の酸で洗浄することで 85%以上の Sb が溶出できることがわかった。AMP 吸着による Cs の除去率は 87%以上で、このときの Sb の回収率は 97%以上であり Sb の損失は少ないことがわかった。鉄共沈での回収率も 90%以上となり良好な結果が得られた。陰イオン交換による Sb の樹脂への吸着は 95%以上、Cs の除去率は 99%以上となり、これも良好な結果となった。これらの検討結果から、福島土壌試料中の ^{125}Sb の定量に成功した。

Study on a Determination Method of Radioactive Antimony Deposited in Soil near Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident
MIYAZAWA, N., UESUGI, M., YOKOYAMA, A.

P08

セシウム汚染土壌の除染に向けたイネの栽培試験

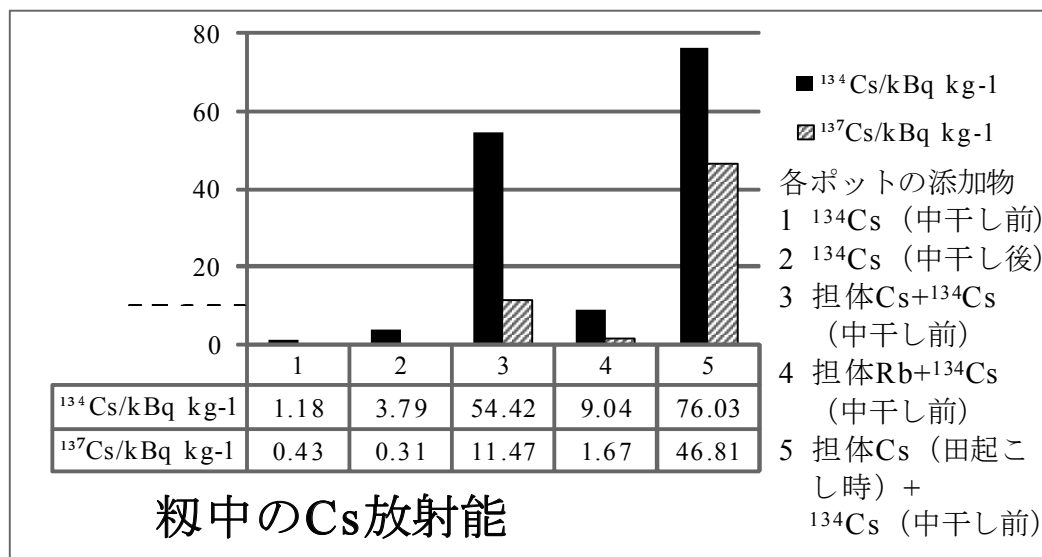
(¹ 静岡大院・総科技, ² 静岡大・理, ³ RI 協会・滝沢研, ⁴ 岩手医大・サイクロ)

○谷口大悟¹, 出沢良樹¹, 矢永誠人², 後藤祥子³, 世良耕一郎⁴

【緒言】2011年3月に発生した福島第一原子力発電所事故により、多量の放射性物質が環境中に放出された。これにより土壌をはじめとする種々の汚染が生じたため、事故発生以降は各研究機関で化学的手法による土壌などの除染実験が進められてきた。しかし化学除染による除染率は年を経るにつれて急激に低下していった。経年低下の原因として、土壌(粘土質)へのCs⁺の吸着が考えられる。当研究室におけるこれまでの実験により、土壌に固着した放射性Cs⁺が安定同位体のCs⁺と交換する可能性があることを見いだした。そこで本研究では、実験室内で模擬汚染土壌を用いたイネのポット栽培試験を行い、安定同位体Csを田の土壌に添加し、遊離した放射性Csを故意にイネに吸収させることによる田の除染方法を検討することとした。

【実験】2016年5月から異なる条件で¹³⁷Csの模擬汚染土壌を用いたイネのポット栽培試験を行い、9月までの間、田水(ポット水)の採取を行った。また、11月に稲を刈り、刈り取ったイネを室温で乾燥させた後、葉・茎・籾に切り分けてU8容器に入れ、測定試料とした。各試料についてGe半導体検出器による放射能測定を行った。また、放射性Csを加えずに栽培を行ったイネについては、田水と葉についてPIXE分析法による微量元素分析を行った。

【結果・考察】各々の条件で栽培されたイネの籾中Cs放射能を比較すると、Cs担体を加えた条件、特にCs担体を田起こし時に添加した条件においてより高い放射能値を示した。このことから、土壌に添加された放射性Csと担体Csとの間で土壌への吸着の競合が起きていることが推定された。また、Cs担体の添加が早期に行われるほど放射性Csの土壌への固着を軽減できることも分かった。一方、Csと化学的挙動が類似していると考えられるRb担体を加えた条件では、担体としてCsを添加した場合と比較して放射性Csのイネへの移行は少なかった。葉や茎においては籾より高い放射能値を示したが、同様の傾向が見られた。



Rice cultivation test for decontamination of the paddy soil contaminated with radioactive cesium
TANIGUCHI, D., DEZAWA, Y., YANAGA, M, GOTO, S., SERA, K.

P09

大気浮遊じんの高感度分析

(日本分析センター) ○式見 純一, 新田 済, 秋山 正和, 鈴木 勝行,
磯貝 啓介

【はじめに】近年の環境放射能水準調査では、 γ 線スペクトロメトリーによる大気浮遊じんの測定結果 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs) が不検出となる場合が多く、環境放射能水準の定量的な把握ができない状況である。そこで、市販の大型大気浮遊じんサンプラー、SENYA 社製 JL-900 (以下「SNOW WHITE」という。)を用いて大気試料の採取量を大幅に増やし、分析・測定を行った。

【調査方法】SNOW WHITE (図 1 参照) にガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/A 570 mm×460 mm) を装着し、大気を流量 680m³/時で約 3.5 日間連続吸引した。その後、捕集したろ紙を専用のプレス機にてプレス成型し、プラスチック製の測定容器へ入れ測定試料とし、Ge 半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリーを行った。なお、測定前に試料を 1 週間以上保管し、 ^{222}Rn 等からの壊変生成物の減衰を待ってから測定を行った。

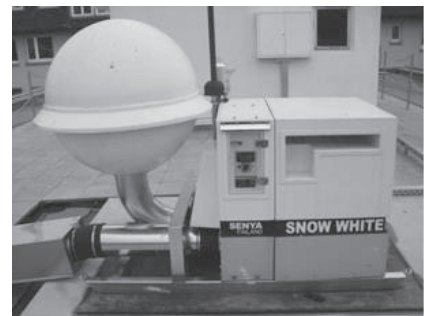


図 1 SNOW WHITE

【結果及び考察】平成 28 年 2 月から約 1 年間の測定結果について、 ^{134}Cs 濃度は不検出～0.0057 mBq/m³、 ^{137}Cs 濃度は 0.0022～0.040 mBq/m³ であった

(図 2 参照)。既存のロウボリウム・エアサンプラと捕集期間を比較すると、SNOW WHITE は約 3.5 日と時間分解能に優れているため、短期的な変動を把握することが可能となった。特に、ロウボリウム・エアサンプラを用いた大気浮遊じんでは、 ^{134}Cs が平成 26 年 6 月以降不検出、 ^{137}Cs も平成 28 年度の大半の調査結果が不検出であったが、SNOW WHITE による調査結果は、大半の試料から ^{134}Cs が検出され、 ^{137}Cs は全ての試料から検出された。ロウボリウム・エアサンプラと比較して、大気導入量を約 20 倍程度増やしたことにより、年々減少を示して、不検出となりつつあった ^{134}Cs 及び ^{137}Cs を検出することが可能となった。しかし、一部の試料については ^{134}Cs が不検出であったことから、試料量を増やすなどして、定量的な把握をするための対策が必要である。平成 28 年 2 月 (採取期間: 平成 28 年 2 月 8 日～2 月 12 日) と平成 29 年 2 月 (平成 29 年 1 月 30 日～2 月 2 日) に、数倍高い ^{134}Cs 及び ^{137}Cs 濃度が観測された。この期間においては、風速が高く、湿度も低い傾向が認められることから、土壌からの舞い上がりによる影響と推測することができる。なお、本調査結果は、原子力規制庁の委託事業「環境放射能水準調査 (平成 28 年度)」の成果の一部である。

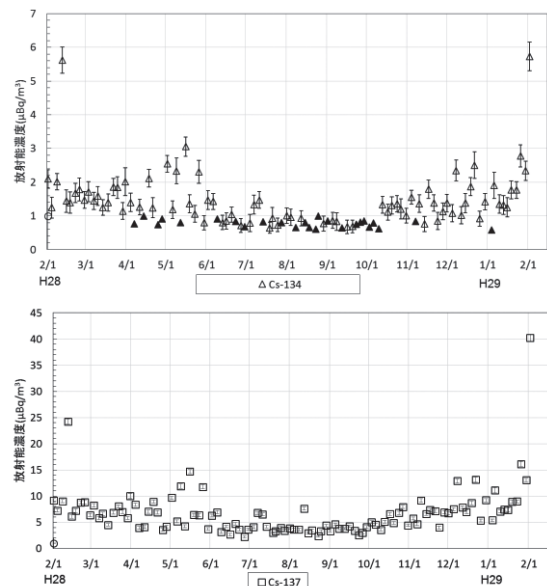


図 2 大気浮遊じん中の ^{134}Cs 及び ^{137}Cs 濃度

High sensitivity analysis of airborne particulates
SHIKIMI, J., NITTA, W., AKIYAMA, M., SUZUKI, K., ISOGAI, K.

P10

可搬型モニタリングポストによる福島県内における空間放射線量率測定

(日本分析センター)○田中博幸、宮田賢、佐藤昭二、新田済、磯貝啓介

【緒言】 原子力規制庁委託事業である環境放射能水準調査の一環として、東京電力福島第一原子力発電所周辺地域 80 地点において、可搬型モニタリングポストによる空間放射線量率の連続測定を実施している。平成 24～28 年度の空間放射線量率のモニタリング結果から、気象等の自然的要因及び除染作業等の人為的要因による空間放射線量率の変動事例について考察した。

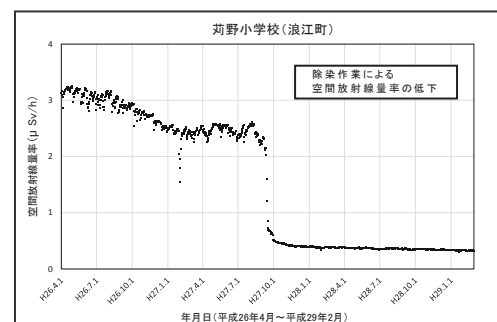
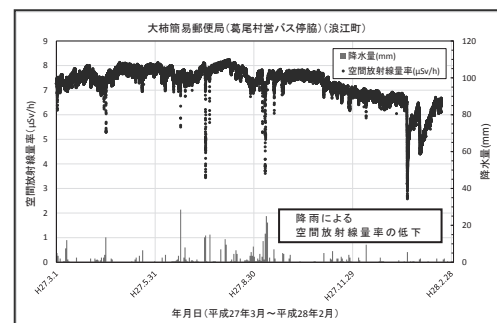
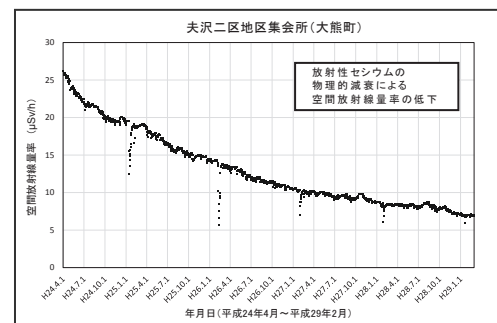
【調査方法】 東京電力福島第一原子力発電所周辺地域 80 地点において、可搬型モニタリングポスト（富士電機株式会社製；シリコン半導体検出器 20 台、NaI シンチレーション検出器 60 台）を用いて空間放射線量率の連続測定を実施した。空間放射線量率の経時変化を日常的にモニタリングし、変動があった場合にその原因を調査した。調査方法として、降雨の有無の確認、NaI シンチレーション検出器については波高スペクトルによるエネルギー分布の確認、現地での直接確認等を実施した。

【結果及び考察】 平成 24～28 年度の空間放射線量率の経年変化図から、全地点において放射性セシウム (^{134}Cs 及び ^{137}Cs) の物理的減衰による空間放射線量率の低下が見られ、この傾向は放射性セシウムの沈着量が大きく、空間放射線量率が高い場所ほど顕著であった。

自然的要因による空間放射線量率の変動事例として、降雨によるラドンの壊変生成物に起因した空間放射線量率の上昇はよく知られているが、空間放射線量率が高い場所においては、降水が地面に沈着した放射性セシウムからの γ 線を遮へいする割合が、ラドンの壊変生成物による上昇分を上回り、結果として空間放射線量率の低下が起こることが確認された。

人為的要因による空間放射線量率の変動事例として、多くの地点で除染作業により地面に沈着した放射性セシウムが取り除かれ、空間放射線量率が低減化されたことを確認した。

なお、本調査結果は、原子力規制庁委託事業「環境放射能水準調査（平成 24 年度～平成 28 年度）」の成果の一部である。



Air dose rate monitoring at the portable radiation monitoring stations in Fukushima Prefecture
TANAKA, H., MIYATA, S., SATO, S., NITTA, W., ISOGAI, K.

P11

スパッタ法による厚い金属ウラン標的の調整と照射試験

(理研仁科セ¹)○加治大哉¹、森本幸司²、羽場宏光³

【緒言】

我々は、気体充填型反跳分離器 GARIS-II を用いた熱い融合反応に関する研究を進めている。GARIS-II は 18.2 msr という大立体角を有する事から、反跳エネルギーの小さな熱い融合反応に対しても厚い標的が利用できる利点がある[1]。そこで、⁴⁸Ca ビームと ²³⁸U 標的との熱い融合反応による Cn 同位体の合成研究に向けて、スパッタ法による厚い(約 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)金属ウラン標的の調整を試みた。

【実験】

内寸 200 mm 角のスパッタチェンバー内に直径 1 inch のマグネトロンスパッタ源を設置したスパッタ装置を新規に製作した(図 1)。スパッタ源のベースプレートには、厚さ 2 mm、直径 1 inch のカーボンプレートを用いた。スパッタ源の生みだすプラズマ部分(エロージョン)に 8.07 g の金属 ²³⁸U 塊を設置し、アルゴンガス流量 6 sccm、チェンバー内圧 7.3 Pa という雰囲気下で RF 電源出力 70 W と 100 W の二条件で金属ウラン標的を調整した。スパッタ源から 30 mm 上部に回転円盤を設置し、扇型標的のフレームに厚さ 3 μm Ti バックリングをとりつけて、約 20 rpm で回転させながらスパッタを行った。標的厚は、秤量法ならびにアルファ線計測によって確認を行った。

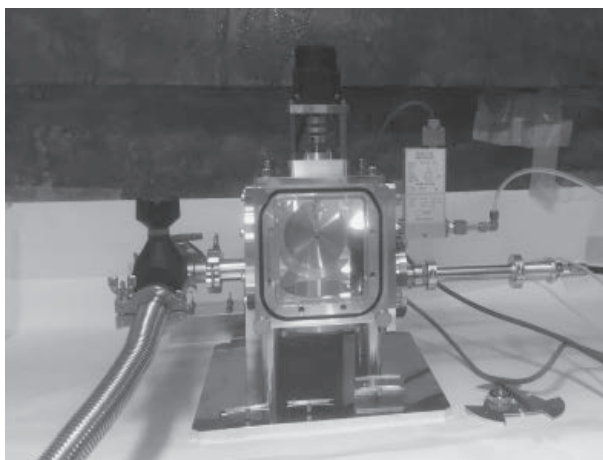


図 1. 金属ウラン標的調整用に新規開発したスパッタ装置。

【結果と考察】

スパッタ時間として約 1 時間毎に、標的厚の変化を調べた結果を図 2 に示す。スパッタ時間の増加とともに標的厚の増加がみられ、目標とする約 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を達成できた。RF 電源出力 70 W 時のスパッタレートは 0.263 $\mu\text{g}/\text{s}$ 、100 W では 0.362 $\mu\text{g}/\text{s}$ であった。

本講演において標的調整の詳細、ならびに重イオンビーム照射による標的の健全性モニタリング[2]についても報告を行う。

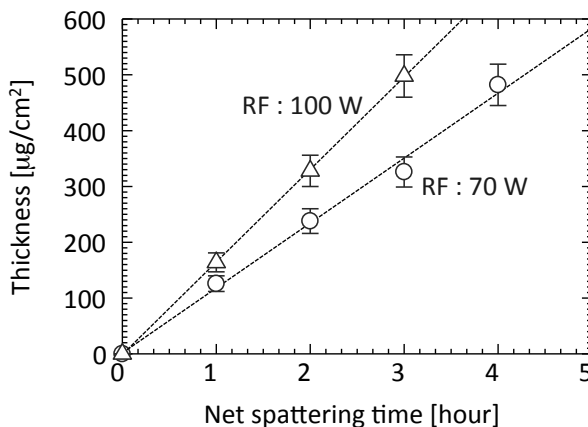


図 2. スパッタに要した時間と標的膜厚の関係。
 Δ : RF 出力 100W、 \circ : RF 出力 70W。

【参考文献】

- [1] D. Kaji et al., NIM B317, p.311 (2013).
- [2] D. Kaji et al., NIM A792, p.11 (2015).

Preparation of thick ²³⁸U metallic target using sputtering method and its irradiation test
KAJI, D., MORIMOTO, K., HABA, H..

P12

土壌および田水からの放射性セシウムのイネへの移行

(静岡大院・総科技¹、静岡大・理²、RI 協会・滝沢研³、岩手医大・サイクロ⁴)

○出沢良樹¹、谷口大悟¹、矢永誠人²、後藤祥子³、世良耕一郎⁴

【緒言】 2011 年 3 月に発生した東京電力福島第一原子力発電所事故に関連した土壌汚染により、土壌からイネへの放射性セシウムの移行が懸念されているが、幸いなことに、この数年のコメの全袋検査では基準値を超えて放射性セシウムが検出されたという報告はない。一方、過去においては、2 系統の用水を用いる連続した 4 枚の田において、1 枚の田で生産されたコメのみから基準値を超える放射性セシウムが検出された例や、山間部において、ある年では基準値を超える放射性セシウムが検出されなかったにもかかわらず、翌年に基準値を超える放射性セシウムが検出されたという事例がある。この理由としては、湧水や河川水中の可溶性の放射性セシウム濃度が関係していると考えるのが自然であるが、それら天然水中の放射性セシウム濃度があまりに低く、実際に放射能を測定して定量することは極めて困難である。そこで本研究では、イネに含まれる放射性セシウムが土壌と田水のどちらに由来するものかを明らかにするため、実験室内におけるイネの栽培試験を行った。

【実験】 2016 年 6 月～11 月にかけて、実験室内においてワグネルポットを用いてイネの栽培試験を行った。試験には ^{137}Cs と ^{134}Cs の 2 種類の放射性セシウムを用い、あらかじめ土壌に ^{137}Cs を添加して吸着させ、その後灌水を行って水に ^{134}Cs を添加することにより、イネに吸収されたセシウムを区別できるようにした。また、放射性セシウムが田水からイネに吸収されると仮定し、 ^{134}Cs の添加時期による吸収量の変化を調べるために ^{134}Cs を添加する時期を中干し前と中干し後に分けて試験を行った。収穫したイネは室内で十分に乾燥させた後に籾摺りし、玄米を U-8 容器に詰めて Ge 半導体検出器で放射能を測定した。また栽培期間内に適宜、ポットから採水を行い、同様に Ge 半導体検出器で測定した。

【結果】 玄米中の Cs の放射能を図に示した。図に見られるように、玄米には ^{134}Cs の方が多く取り込まれていることから、玄米中の Cs は田水に由来することが示唆された。また、中干し前よりも、中干し後の用水に放射性セシウムが含まれている場合に取り込み量が大きくなることもわかった。今回の試験では ^{137}Cs を土壌に吸着させる時間が短かったために土壌に吸着していない ^{137}Cs も存在している可能性が高く、実際の ^{137}Cs の土壌からの移行はこれよりさらに少ないと考えられる。また、中干しの方法として自然乾燥をさせたため、本来は田水と共に流れ出るべき遊離体の ^{137}Cs がポット内に残ったことも玄米中の ^{137}Cs 濃度が高くなった要因と考えられる。

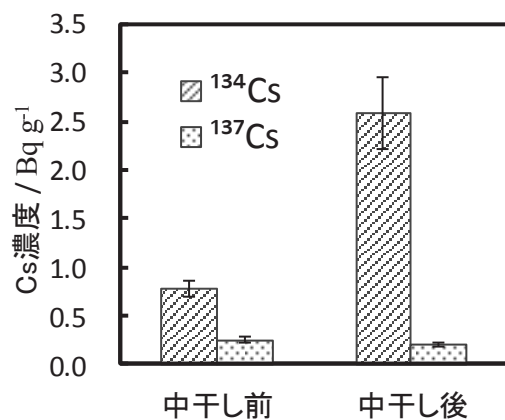


図 収穫した玄米中に含まれる放射性セシウム濃度

The transfer of radiocesium from paddy soil and water to rice plant
DEZAWA, Y., TANIGUCHI, D., YANAGA, M., GOTOU, S., SERA, K.

P13

$^{211}\text{Rn}-^{211}\text{At}$ ジェネレーター開発のためのアスタチン溶媒抽出の研究

(金沢大学¹、量研機構²) ○新 裕喜¹、川崎 康平¹、山田 記大¹、
横山 明彦¹、鷲山 幸信¹、西中 一朗²

【緒言】

近年放射性医薬品として注目されている ^{211}At は α 線放出核種で、 β 線放出核種と比べてがんの治療効果が高いとされている。 ^{211}At は α 線放出率が高いという利点がある一方、半減期が 7.2 時間と短く、加速器を用いて製造されるため加速器施設から離れた場所での利用が限られる。この問題を解決するために本研究室では $^{211}\text{Rn}-^{211}\text{At}$ ジェネレーターの開発を進めてきた。 ^{211}Rn (半減期 14.6 時間) から ^{211}At をミルキンングすることで ^{211}At の利用範囲が広がる可能性がある。これまでの研究により、ドデカン中で ^{211}Rn の壊変により生成した ^{211}At を酸化剤として N-ブロモスクシンイミド (NBS) を添加した 90%エタノール水溶液で高い抽出率 (90%以上) で逆抽出できることがわかっている。しかし、NBS を用いた At の抽出メカニズムについては不明である。また、Rn も水相に逆抽出されるため Rn と At の分離が不完全である。今回、NBS の分解により生じた臭素が At 逆抽出に効果があるのではないかと考え、NBS の代わりに臭素水を添加したエタノール水溶液で At を逆抽出し結果を比較した。

【実験】

実験で使う ^{211}At は理化学研究所の AVF サイクロトロン加速器で $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)$ 反応によって製造された。照射後、At はターゲット加熱による乾式分離によって分離されドデカンで回収された。 ^{211}At を含むドデカン溶液を 3 mL ずつシリンジに分取し、臭素水を濃度 90 μM 、180 μM 、1800 μM 、18000 μM となるように添加した 90%エタノール水溶液を別のシリンジに 3 mL ずつ分取した。At 逆抽出は臭素水添加後 30 分以内に行った。180 μM の NBS を用いた At 逆抽出では NBS 添加から 60 分後に At 逆抽出率が減少したため、比較のために 180 μM 、1800 μM の臭素水は添加から 60 分後の At 逆抽出も行った。攪拌は 2 本のシリンジを連結し、それらの間で液を交互に移動させる方法で行った。抽出後、有機相と水相をそれぞれ液体シンチレーターカウンタで測定し、 ^{211}At の放射能を求め、At 分配比 (水相/有機相) を計算した。

【結果・考察】

90%エタノール水溶液に臭素水を添加すると、NBS と同様に At 分配比は高い値を示し、臭素濃度を増加させると更に上昇した (Fig. 1)。また、NBS と同様に濃度 180 μM では時間の経過により At の分配比が大きく減少することが確認できた。これらの類似性から NBS を用いた At 逆抽出では臭素が At 逆抽出率の向上に効果があるのではないかと考えられる。臭素濃度 18000 μM での At 分配比についてはこれまでの実験で得られた最高の値であり、Rn と At の分離にも役立つ結果が得られた。

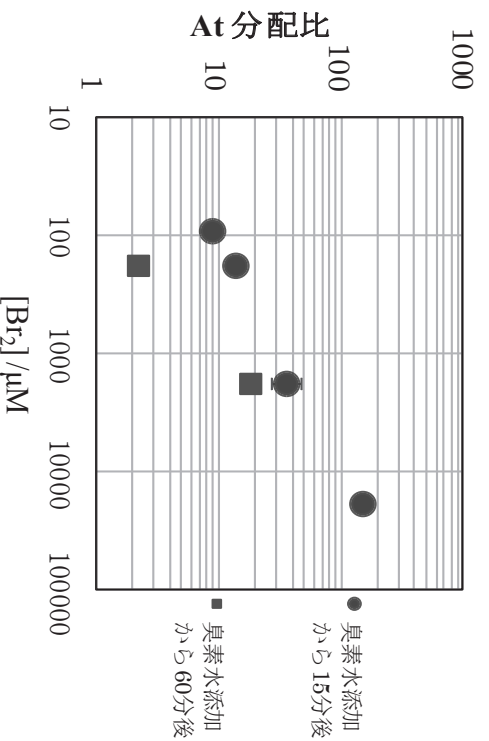


Fig. 1 臭素濃度による At 分配比の変化

Investigation on solvent extraction of astatine for $^{211}\text{Rn}-^{211}\text{At}$ generator
SHIN, Y., KAWASAKI, K., YAMADA, N., YOKOYAMA, A., WASHIYAMA, K., NISHINAKA, I.

P14

気相中における無担体放射性ヨウ素とアスタチンの化学種同定に向けたキャビティリングダウン分光装置の開発

(原子力機構先端基礎¹、原子力機構基礎工²) ○豊嶋厚史¹、青柳登²

【緒言】放射線は測定感度が高く、わずかな量でも検出する事ができるため、無担体の放射性トレーサーは様々な分野で利用されている。しかしながら、その微量さのため特に短寿命放射性トレーサーの化学種を分光法により同定する事は難しく、各種クロマトグラフ法や溶媒抽出法など分配法における挙動からその化学形が推定されている。一方、レーザー吸収分析法の一つであるキャビティリングダウン分光法 (CRDS) は非常に感度が高く、O'Keefe と Deacon によって気体中の微量分子検出に応用[1]されて以来、今日まで環境中の微量気体測定などに応用されて発展を遂げている。本研究では、ハロゲンである放射性ヨウ素とアスタチンに着目し、それらの気相中における化学種同定法として CRDS 装置の開発を行っているので報告する。

【CRDS 装置開発】開発した実験装置の概略図を Fig.1 に示す。本 CRDS 法では、二つの高反射率ミラー (本研究では反射率 99.995%) で挟まれた光学キャビティ内でパルスレーザー光を数万回以上往復させ、キャビティ内に導入したヨウ素やアスタチンの吸光を行う。光学キャビティに導入されたレーザー光はミラーでの反射の際に 0.005% ずつ外に漏れだすが、キャビティ内を往復する度にレーザー光は弱くなり漏れ出す光も同様に弱くなる。また、ヨウ素やアスタチンがレーザー光路上に存在し、レーザー波長がそれらの吸収波長に該当する場合、レーザー光はそれらの対象物質に吸収される。主にそれらの過程によって漏れ出し光は減衰として観測され、ブランク測定と試料測定における減衰寿命 (リングダウン時間) の差から、該当波長での吸光係数が得られる。波長を変化させて吸光係数を調べることで化学種を同定することができると考えられる。測定試料は導入口から導入されて、光路上をゆっくりと通過する際に吸光分析される。現在、ヨウ素を用いた吸光測定を進めており、討論会では主にこの結果について報告する。

【参考文献】

[1] O'Keefe and Deacon, Rev. Sci. Instr. **59**, 2544 (1988).

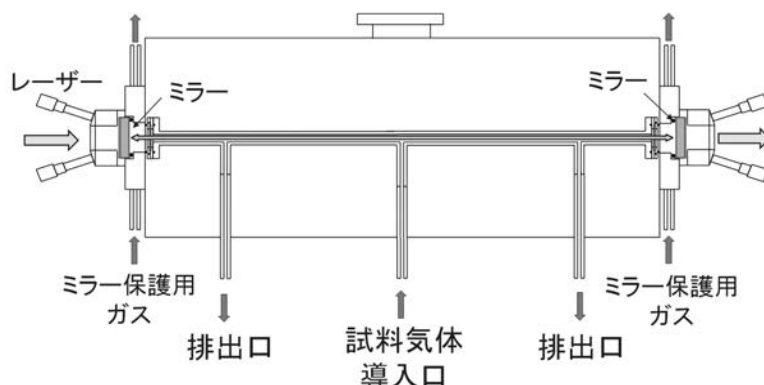


Fig. 1. Schematic view of CRDS apparatus.

Development of cavity ring-down spectroscopy apparatus for chemical identification of carrier-free radioiodine and astatine in gas phase
TOYOSHIMA, A., AOYAGI, N.

陽電子消滅分光法による酸化亜鉛中の亜鉛空孔-水素複合体の状態観察
 (金沢大院自然¹、金沢大理工²、阪大院理³)○清水弘通¹、佐藤渉^{1,2}、三原基嗣³、藤澤照功¹、福田光順³、松多健策³

【緒言】 酸化亜鉛 (ZnO) は広いバンドギャップ (3.4 eV) を持つ半導体物質であり、機能性デバイスへの応用に期待されている。例えば、薄膜トランジスタに用いられているアモルファスシリコン (a-Si) と比較して、ZnO は数倍大きな移動度を示すため、a-Si に取って代わる次世代材料として注目されている。しかしながら、ZnO は持続性の光電気伝導性を示すため、薄膜トランジスタを用いた製品の性能劣化を引き起こす可能性が指摘されている。この要因の一つとして、ZnO 固有の格子欠陥である亜鉛空孔 (V_{Zn}) と結晶成長中に混入する不純物水素から構成される亜鉛空孔-水素複合体 ($V_{Zn} + nH$) が挙げられる[1]。性能劣化を抑制するために、この複合体を除去すべきであるが、 $V_{Zn} + nH$ の熱安定性は未だ十分に理解されていない。そこで本研究では、原子レベルで高感度かつ非破壊で空孔型欠陥を観測できる陽電子消滅寿命分光法 (PALS 法) と消滅 γ 線ドップラー拡がり分光法 (DB 法) を採用し、 $V_{Zn} + nH$ の熱解離過程の解明を目指した。

【実験】 ZnO 中の $V_{Zn} + nH$ の熱挙動を明確に観測するため、大阪大学の Van de Graaff 加速器を用いて、水熱成長法により生成された ZnO 単結晶に 3.5 MeV の $^1H^+$ を照射し、局所水素濃度を増加させた。 $^1H^+$ 照射試料について、fast-slow 同時計数回路を用いて PALS 測定を行った。解析により、得られた陽電子寿命から陽電子の消滅サイトを推定した。その後、393-1,773 K の温度範囲で 1 時間の等時アニーリングを行い、逐次、室温で PALS 測定を行った。さらに、未照射 ZnO 単結晶の PALS 測定の結果と DB 測定より得られた消滅 γ 線の光電ピークの拡がりから、 $^1H^+$ 照射試料と同様の熱処理に対する ZnO 結晶中の欠陥構造の変化を追跡した。

【結果と考察】 Fig. 1 に $^1H^+$ 照射 ZnO 単結晶から得られた陽電子寿命の短寿命成分のアニーリング温度依存性を示す。図中の破線は理論計算より算出された各サイトにおける陽電子寿命を表す[2]。 $^1H^+$ 照射後、陽電子寿命の大幅な減少が見られた。これは照射された $^1H^+$ が V_{Zn} に捕獲されたことを示唆している。また、理論値との比較から、複数個の水素が V_{Zn} に存在し、 $V_{Zn} + nH$ として存在していると考えられる。473 K での熱処理による寿命の増加は $V_{Zn} + nH$ から水素が解離したことを示している。しかしながら、573 K 以上で熱処理された試料に関する陽電子寿命はほとんど変化しなかった。本発表では、573 K 以上の温度領域における陽電子寿命について、未照射試料の PALS 測定および DB 測定の結果をふまえて議論する。

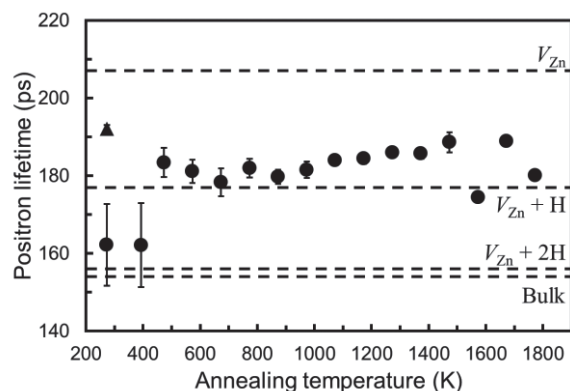


Fig. 1 $^1H^+$ 照射 ZnO 単結晶から得られた陽電子寿命 (短寿命成分) のアニーリング温度依存性。三角のシンボルは照射前のデータを表す。

[1] Y. Kang *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 35148 (2016).

[2] G. Brauer *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 115212 (2009).

P16

メスバウアー分光法で見た鳥海山麓埋木中铁の電子状態

(秋田県立大¹、大同大²) ○山内 繁¹、栗本 康司¹、酒井 陽一²

【緒言】 埋木（うもれぎ）は、山体崩落、地盤沈下等の自然現象によって地中または水中に埋没し、腐敗しないまま数百年以上を経た樹木の総称である。しかし、木材成分には種々の変性が生じている。そのひとつに、木部の色調の変化があるが、外見が美しく、強度的に問題のないものは、建材や工芸品材料として珍重されている。しかしながら、世界的に見ても埋木の研究例は少ない。近年わが国では、成田らが埋木中精油成分に着目した一連の研究を発表しているが、色調に関する記述はない。埋木は生木に比べ鉄を高濃度で含有しており、鉄と木材成分が形成する錯体が独特の色調の原因と考えられているが、錯体に関する化学的な知見は報告されていない。

われわれは、秋田県にかほ市で発掘された埋木について、メスバウアー分光法を用いて、含有されている鉄の化学的状態を検討した。その結果、鉄の電子状態及び鉄化学種の構造に関し、有用な知見が得られたので報告する。

【実験方法】 埋木は、いずれも 2015 年に秋田県にかほ市で発掘されたものであり、約 2500 年前に起こった鳥海山の山体崩壊の際に埋没したと考えられている。実験に用いた樹種はスギ、ケヤキ、クリ、コナラ節の 4 種である。埋木は樹幹部分を粉碎し、18.5 mesh のフルイを通過させた粉体を乾燥し測定に供した。⁵⁷Fe メスバウアースペクトル測定（線源：⁵⁷Co(Rh)、基準： α -Fe）には Topologic Systems MD-222B Mössbauer spectrometer を用い、293K 及び 78K で測定を行った。

【結果および考察】 各埋木の色調は、スギが褐色、ケヤキが暗緑色、コナラ節とクリが黒色であった。蛍光 X 線分析及び灰化率から、各埋木の鉄含有率はおおよそ 0.2~2wt% の範囲で、スギ<ケヤキ<コナラ節<クリの順であると推定された。図 1 に各埋木の 293K 及び 78K における IS に対し、QS をプロットしたグラフを示す。スペクトルはいずれも 1 組のダブルットとして解析した。IS、QS から鉄はいずれの埋木でも 3 価高スピンであると推定されたが、常磁性緩和現象は観測されなかった。以上の結果から、コナラ節及びクリ埋木中では鉄錯体が八面体構造をとり、多核錯体を形成していることが示唆された。また、スギ及びケヤキ埋木中铁の QS に温度依存性があること、IS の温度変化が 2 次ドップラーシフトだけでは説明できないことから、78K に冷却することによって構造的に顕著な変化が起こることが推定された。

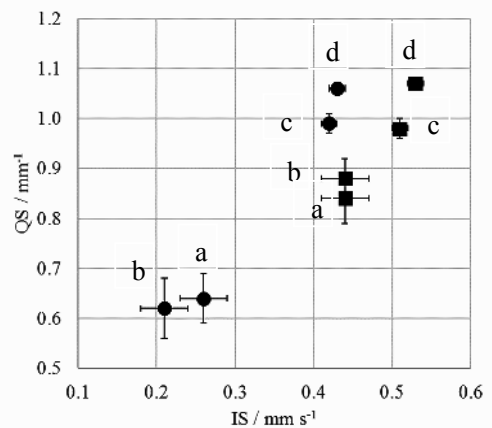


図 1 78K(■)及び 293K(●)における埋木中铁の IS と QS
a)スギ, b)ケヤキ, c) コナラ節, d)クリ

【謝辞】 試料の埋木は、にかほ市教育委員会から提供を受けた。謹んで謝意を表す。

Mössbauer Spectroscopic Study of Electronic States of Iron in the Umoregi Woods Excavated from the Foothills of Mt. Chokai
YAMAUCHI, S., KURIMOTO, Y., SAKAI, Y.

P17

Be-7 と主要イオン成分を含む大気エアロゾルの粒径分布

(信州大教育¹, 信州大院教育²) 松原梨沙子¹, 樋渡瑞幹², 近藤 茜¹, 〇村松久和¹

【緒言】 原発事故等で環境中に放出された放射性物質の分布・拡散・輸送において、その「運び手」となる大気エアロゾル粒子の実態（粒径，化学形）の解明は重要である。¹³⁷Cs などの福島原発由来の放射性核種は，大気中での存在量が検出限界以下にまで減少しているため，現時点で可能な研究手法として天然に存在する放射性核種を用いることで，大気中エアロゾルの実態についての基礎的な知見を得ようと実験を行ってきた。本研究では，分級捕集されたエアロゾル粒子中の ⁷Be，陰・陽イオン成分の定量と粒径分布の推定をとおして，⁷Be の運び手となる大気エアロゾル粒子の化学形の推定を試みた。

【実験】 キャンパス内の地上約 20 m にある建物屋上にアンダーセン型ロープレッシャーインパクト(LP-20, 東京ダイレック)を設置し，2014 年から 2016 年にかけて，計 6 回，捕集期間として約 2-3 週間，大気エアロゾル粒子の捕集を行った。LP-20 は，吸引流量が 20 L/min のとき，大気エアロゾルを 12 段階（13 μm～0.06 μm）に分級することができ，エアロゾルは 80 mmφ のガラスプレート上に捕集される。分級捕集したエアロゾルを超純水 22 ml に溶解後，硫酸ベリリウムを添加し，水酸化物沈殿として ⁷Be を共沈させた。高純度 Ge 半導体検出器にて 478 keV の γ 線を測定し，⁷Be の定量を行った。超純水に溶解した各液体試料の一部分 3 ml を用いて，HPLC にて粒径ごとに純水に可溶性な主要陽イオンおよび陰イオンを定量した。

【結果および考察】 ⁷Be 放射性エアロゾルは，0.33 μm～0.76 μm の粒径範囲に分布し，最小二乗法による関数フィッティングから，幾何平均粒径は 0.44 μm～0.67 μm であると推定された。大気エアロゾルに含まれるイオン成分のイオンバランスは，2016 年春の 2.19 という異常値以外は，通常観測される数値範囲 0.8 ～ 1.2 の内に収まっていることから，おおよそ代表性のある結果であると判断できた。2016 年春の通常範囲を超える 2.19 という値は，黄砂による影響で陰イオンが過剰になっているためと推測された。陽イオンでは NH₄⁺，Na⁺および Mg²⁺が，陰イオンでは Cl⁻，SO₄²⁻および NO₃⁻が多く存在していた。卓越して多く存在する NH₄⁺と SO₄²⁻を含むエアロゾル粒子の粒径がどちらも 0.33 μm～0.76 μm に集中しており，エアロゾル粒子が単分散，対数正規分布をしていると仮定して，最小二乗法による関数フィッティングから幾何平均粒径を求めたところ，NH₄⁺および SO₄²⁻を含むエアロゾル粒子はそれぞれ，0.53 μm～0.68 μm，0.54 μm～0.74 μm の範囲の平均粒径をもつと推定された。得られた実験・解析結果から，⁷Be 放射性エアロゾルの幾何平均粒径は 0.44 μm～0.67 μm の範囲にあり，NH₄⁺および SO₄²⁻を多く含むエアロゾル粒子の推定平均粒径とほぼ一致していることから，⁷Be は NH₄⁺および SO₄²⁻を主に含むエアロゾル粒子に付着して表層大気中に存在していると結論された。

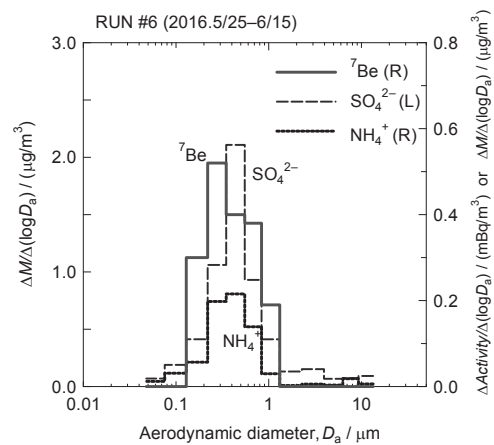


Fig.1 Typical activity and mass size distributions of major aerosols. R:right ordinate, L:left ordinate

Particle size distribution of atmospheric aerosols including ⁷Be and major ionic species
MATSUBARA, R., HIWATASHI, M., KONDO, A., and MURAMATSU, H.

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所事故で放出された放射性核種の測定の精度管理を行うために必要な複数の環境組成標準物質を開発してきた。本発表では、⁹⁰Sr 分析用魚骨灰試料の値付けのための共同分析に参加するために開発した ⁹⁰Sr 分析法について報告する。開発にあたり、国内で市販されている Sr に選択性を示す樹脂の Sr を含む 26 金属イオンを対象に塩酸溶液、硝酸溶液における Sr 選択性樹脂への吸着特性を評価した。その結果から、Sr 選択性樹脂を魚骨灰中の ⁹⁰Sr 分析に応用し良好な結果を得たので報告する。

【Sr 選択性樹脂の吸着特性の評価】

(1) Sr 選択性樹脂：Eichrom 社製 Sr Resin (粒径：100~150 μm)、IBC Advanced Technology 社製 AnaLig Sr-01 resin (粒径：150~250 μm) の吸着特性を評価した。Sr Resin は 4, 4'(5') di-t-butylcyclohexane-18-crown-6 を Amberchrom CG-71 に担持させた樹脂である。一方、AnaLig Sr-01 は Sr に選択性を持つ配位子をシリカに化学結合させた樹脂である。AnaLig Sr-01 の配位子の構造は非公開である。なお 3M Empore Sr RAD Disk は AnaLig Sr-01 をテフロン繊維で膜状に成形した分離材で、金属イオンの保持挙動は AnaLig Sr-01 と同等と考えられる。

(2) 重量分布係数の測定：塩酸溶液 (0.1~9.7 mol dm⁻³) と硝酸溶液 (0.1~9.8 mol dm⁻³) 中の金属イオンの Sr Resin と AnaLig Sr-01 resin への重量分布係数 (Dw) を測定した。対象とした金属イオンは Li⁺, Be²⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, V⁵⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, Rb²⁺, Sr²⁺, Y³⁺, Ag⁺, Cd²⁺, In³⁺, Cs⁺, Ba²⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, U⁶⁺ である。既知量の金属イオンを含む溶液中で樹脂を穏やかに攪拌しながら、室温で 6 時間平衡化した。その後、孔径 0.45 μm のシリンジフィルターでろ過し、樹脂と溶液を分離した。溶液中の残存した金属イオン濃度を ICP-OES で測定し、Dw を求めた。

【結果】 26 金属イオンの分配係数を測定し、両樹脂の特性を把握した。Sr Resin は硝酸溶液中で Sr (4 mol dm⁻³~) と Pb を選択的に保持した一方、AnaLig Sr-01 resin は 4 mol dm⁻³ 以下の硝酸溶液中で Sr と同様に K、Ba、Rb、Pb、Tl を強く保持することがわかった。両樹脂の保持挙動を比較し、より Sr 選択性が高い Sr Resin を魚骨灰中の ⁹⁰Sr 分析に用いた。

【応用】 作成した ⁹⁰Sr 分析法の概要を示す。灰試料を硝酸及び過酸化水素水で酸分解した後、水酸化ナトリウムを加え pH を 5.4 とし、りん酸カルシウム沈殿を生成させた。0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、沈殿を硝酸で溶解した。酸濃度を 8 mol dm⁻³ 硝酸酸性とした後、Sr Resin カラム (樹脂充填量：8 mL) に流し、Sr を吸着させた。カラムを洗浄後、0.05 mol dm⁻³ 硝酸で Sr を溶離した。2 週間程度 Sr フラクションを保管後、成長した ⁹⁰Y を Y(OH)³ で捕集し、液体シンチレーションカウンターで測定した。Sr 回収率は分離前後の安定 Sr 量から求めた。本法を用いて、魚骨灰試料中の ⁹⁰Sr 濃度値付けの共同実験に参加した。本法による測定値として (11.9±3.6) Bq kg⁻¹ が得られた。共同実験での z スコアは 0.0 を示し、良好な結果が得られた。

謝辞：本研究は JST 「放射能環境標準物質の開発」の成果である。

1) T. Miura, Y. Minai : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI 10.1007/s10967-017-5319-6

The evaluation of adsorption properties of metal ions on Sr selective resins and application to analysis of Sr-90 in fish bone ash sample. (NMIJ, Musashi Univ.)
MIURA, T., MINAI, Y.

P19

加速器中性子により製造された^{99m}Moから分離した^{99m}Tc溶液の品質評価
(千代田テクノ¹, 量研機構², 富士フイルム RI ファーマ³) ○川端方子^{1,2}, 中
原勇人³, 初川雄一², 本石章司^{1,2}, 佐伯秀也^{1,2}, 太田朗生^{1,2}, 椎名孝行¹,
河内幸正¹, 橋本和幸², 永井泰樹²

【緒言】核医学診断で最も頻繁に用いられている^{99m}Tcは親核の⁹⁹Moを高濃縮²³⁵Uの核分裂で製造し、この⁹⁹Moが吸着したアルミナカラムから溶離して得ている。^{99m}Tc溶液に関する既存の放射性医薬品基準はこの製造分離法に準拠したものであり、その他加速器等を用いて製造分離された^{99m}Tc溶液については、現在定められていない。我々は、⁹⁹Moの代替製造法として、重陽子加速器を利用して得た中性子を¹⁰⁰MoO₃試料に照射し¹⁰⁰Mo(n,2n)⁹⁹Mo反応で⁹⁹Moを合成し、熱分離法を用いて^{99m}Tcを分離する方法を確立した¹⁾。本研究では、この方法で得た^{99m}Tc溶液が放射性医薬品基準に適合する品質を有していることを評価するために、以下の試験を実施した。

【実験】¹⁰⁰MoO₃試料約30gにエネルギー14MeV近傍の中性子を照射し、上記核反応で⁹⁹Mo 100MBq以上を異なる日時に4回合成した。照射済み試料を白金るつぼに入れ、縦型電気炉内に設置し、湿気を帯びた酸素を導入しながら、温度830℃設定で30分加熱し、その後自然冷却した。加熱され、熔融した¹⁰⁰MoO₃から^{99m}Tc化合物が気化、電気炉内を移動し低温領域へ単離されて析出する。この気化分離された^{99m}Tc酸化物を0.1M NaOH溶液で洗浄回収し、溶液を陽イオン交換カラム(On Guard II H, Thermo Fisher Scientific)に通液してNa⁺イオンとH⁺イオンを交換し、続けて陰イオン交換カラム(SepPak A Plus Light, Waters)に通液して^{99m}TcO₄⁻イオンを吸着させた。陰イオン交換カラムを超純水で洗浄後、少量の生理食塩水で^{99m}TcO₄⁻を回収した。本法で得られた^{99m}TcO₄⁻溶液の品質を評価するため、4種の市販^{99m}Tc薬剤(MIBI, ECD, MAG3, MDP)への標識率、及び非放射性モリブデン化学量、USP(United States Pharmacopoeia)基準に準拠した項目(pH、エンドトキシン濃度、放射核種の純度、アルミニウム化学量、放射化学的純度)を評価した。

【結果】合計4回本法で製造した^{99m}TcO₄⁻溶液について品質試験を行ったところ、USPに記載されている基準を満たすと共に、試験対象となった4薬剤に対して規格値以上の標識率を得た²⁾。また、非放射性モリブデン化学量については、放射性医薬品基準には明記されていないが、医薬品規制調和国際会議が策定した、医薬品における元素不純物ガイドライン(放射性医薬品は対象外であるため、あくまで参考値)に記載の注射剤由来のMo投与限界値1,500µg/dayをはるかに下回っていることを確認した。多量のMoO₃を試料として用いる熱分離法であるが、分離後の^{99m}Tc製品中へのモリブデン混入は極めて少なく、本製造法で得られる^{99m}TcO₄⁻溶液の純度が高いものであることを示す重要な結果を得た。

参考文献

1) Nagai et al., J. Phys. Soc. Jpn., 83, 083201 (2014)

2) Nagai et al., J. Phys. Soc. Jpn., 86, 05320 (2017)

Quality evaluation of ^{99m}TcO₄⁻ solution from ⁹⁹Mo generated with accelerator induced neutrons

KAWABATA, M., NAKAHARA, Y., HATSUKAWA, Y., MOTOISHI, S., SAEKI, H., OHTA, A., SHIINA, T., KAWAUCHI, Y., HASHIMOTO, K., AND NAGAI, Y.

P20

Zr, Hf 塩化物の等温クロマトグラフィにおけるカラム通過挙動に対する分子数の影響

(新潟大院自然¹、新潟大理²)○白井香里¹、後藤真一¹、大江一弘¹、工藤久昭²

【はじめに】これまで Rf の化学的性質を解明するために、4 族元素塩化物の比較的高い揮発性を利用した気相化学研究が行われてきた。揮発性化学種のカラム表面における吸着相互作用がマクロ量の結晶における分子同士の相互作用と似ている場合、吸着エンタルピー ($\Delta_{\text{ads}}H$) は昇華エンタルピー ($\Delta_{\text{sub}}H$) と相関があり[1]、一度に 1 原子しか取り扱うことのできない Rf のマクロ量の性質を求めることができると考えられている。当研究室では、Zr, Hf 塩化物のカラム通過挙動をマクロ量 (約 10^{18} 分子) およびトレーサ量 (約 10^9 分子) で調査してきた。その結果、マクロ量の $|\Delta_{\text{ads}}H|$ は $\text{Zr} > \text{Hf}$ となり、マクロ量の揮発性の序列と一致していることから塩化物同士の相互作用によりカラムを通過していると考えられ、トレーサ量では $\text{Zr} = \text{Hf}$ となり、カラム表面との相互作用を観測していることが分かった[2]。本研究では、マクロ量とトレーサ量での Zr, Hf 塩化物のカラム通過挙動の違いがどの程度の分子数から現れるのか明らかにするために、カラムに導入する分子数をマクロ量からトレーサ量にかけて変化させてクロマトグラムを取得した。

【実験】実験は石英ガラス製の直管を 3 つの電気管状炉で加熱できるようにし、キャリアガス流の上流側から、塩素化部、塩化物捕集部、等温部とした。 ^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサを含む種々の濃度の塩化酸化物水溶液を塩素化部に設置したカーボンフィルターに付着し、 650°C で空気と反応させ酸化物を生成した。つぎに、四塩化炭素を飽和した He ガスを流し 600°C で四塩化物を生成し、 75°C の塩化物捕集部に捕集した。約 90 分後、四塩化炭素の供給を断ち、塩化物捕集部を Zr, Hf 塩化物の揮発温度以上に加熱した。揮発した四塩化物は、あらかじめ所定の温度にしておいた長さ 30 cm の等温部を通過し、水冷却捕集部に捕集した。水冷却捕集部の放射能を一定時間ごとに Ge 半導体検出器で測定して累積収率を得た。

【結果と考察】図 1 は等温カラムに導入する分子数に対する平均保持時間を示している。分子数が $10^{14} \sim 10^{15}$ 個程度から保持時間が短くなり始めて 10^{18} 個以上で一定となる。これは、分子数が 10^{15} 個までは石英カラム表面の吸着サイトと相互作用し、それより多くなると四塩化物同士の相互作用が影響し始めると考えられる。

そこで、カラム表面の吸着サイトが四塩化物で覆われている場合と覆われていない場合とで吸着エンタルピーが異なるものとして、四塩化物のカラム通過挙動をシミュレーションできるように、従来の計算コードを改良した。その結果、一定の被覆率でクロマトグラムを再現することが分かった。

発表では、 HfCl_4 の結果も加え、2 種類の吸着サイトによるシミュレーションの結果をもとに Zr, Hf 塩化物のカラム表面との吸着機構をより詳細に議論する。

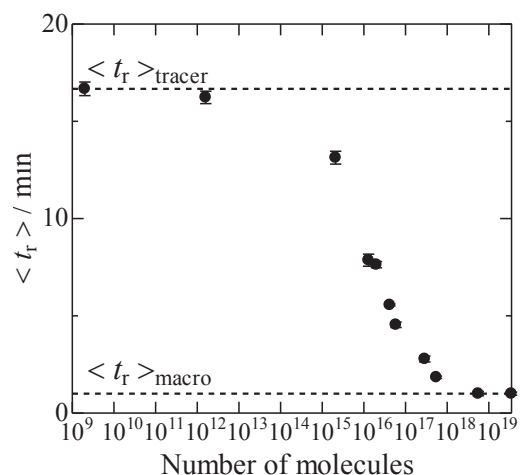


図 1. 等温部温度 140°C における等温カラムに導入した ZrCl_4 分子数に対する平均保持時間の変化。

【参考文献】

- [1] B. Eichler, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9296 (1999).
- [2] K. Shirai, *Master's thesis, Niigata University* (2017).

Influence of number of introduced molecules on isothermal chromatography of Zr and Hf chloride
SHIRAI, K., GOTO, S., OOE, K., KUDO, H.

福島第一原子力発電所事故前後における降水中の塩素 36 同位体比変動

(筑波大学¹、産業技術総合研究所²)○落合悠太¹、笹公和¹、高橋努¹、戸崎裕貴²、松村万寿美¹、安部聡美¹、細谷青児¹、高野健太¹、末木啓介¹

【緒言】2011年3月11日に発生した東日本大震災によって福島第一原子力発電所(FDNPP)は甚大な被害を受けた。特に原子炉は冷却不全となり、対処するために震災翌日より1から3号機へ海水が注入された。この際、原子炉内部では核燃料由来の中性子が複数の核反応を起こしたと考えられている。生成物は大気中に放出され、例えば $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ による ^{35}S は日本各地[1]やアメリカ[2]で検出された。本研究では中でも ^{36}Cl に注目した。 ^{36}Cl は半減期30.1万年の放射性同位体であり、原子炉内で $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ によって生成されたと考えられる。本研究では、筑波大学(茨城県つくば市)において採取したFDNPP事故前後の降水について、加速器質量分析法(AMS)で $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を測定した。筑波大学では以前から降水中における塩素同位体比の研究が行われており[3]、これとも比較しつつFDNPP事故前後における降水中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の変動について報告する。

【実験】筑波大学では構内において、2004年から継続して一か月ごとに降水を採取している。本研究ではそのうち2010年10月から2011年12月に採取された水試料を用いた。まず、イオン交換樹脂に降水試料中のClを吸着させ、3M HNO₃で溶離させた。その後0.3M AgNO₃を加え、硫黄除去操作や、超純水とエタノールによる洗浄を経てAgClの沈殿を精製し、AMS用の測定サンプルとした。

AMSは筑波大学6MVタンデム加速器を用いて行った。この加速器は2016年度より運用されており、 ^{36}Cl -AMSではマシンバックグラウンドが $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} \sim 3 \times 10^{-15}$ である。文献[3]で用いたシステムとは異なるが、データの整合性は確認できている。測定にあたり、ターミナル電圧は6MVとし、ストリッパーとしてカーボンフォイル(4.8 μg/cm²)を用いた。また、加速後の電荷は8+を選択し、エネルギーを56 MeVとした。

【結果】FDNPP事故直前の2011年2月と事故後の3月とを比較すると同位体比が上昇する傾向がみられた。2004年から2009年の季節変動は6月の 1.5×10^{-13} をピークとして、左右対称な山型の分布を示すことが分かっている。これとは異なると考えられる[3]。さらに、同じ試料における $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は、FDNPP事故を境に1000倍程度上昇することが確認されており[4]、これとの比較も行った。なお、これらの詳細な結果および考察についてはポスターにて報告する。

参考文献：[1] A. Priyadarshi *et al*, “Detection of radioactive ^{35}S at Fukushima and other Japanese site”, *J. Geophys Res*, 118, 1020-1027 (2013).

[2] A. Priyadarshi *et al*, “Evidence of neutron leakage at the Fukushima nuclear plant from measurements of radioactive ^{35}S in California”, *PNAS*, 108(2011)

[3] Y. Tosaki *et al*, “Measurement of the ^{36}Cl deposition flux in central Japan: natural background levels and seasonal variability”, *J. Environ Radioactiv*, 106, 73-80 (2012).

[4] 松村万寿美 他, “福島第一原子力発電所事故によるヨウ素 129 の降水への影響”, 第18回AMSシンポジウム報告集, 154-157 (2016).

Temporal variation of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio in rainwater at Tsukuba before and after the FDNPP accident. OCHIAI, Y., SASA, K., TAKAHASHI, T., TOSAKI, Y., MATSUMURA, M., ABE, S., HOSOYA, S., TAKANO, K., SUEKI, K.

P22

多摩川集水域における河川水中懸濁態セシウム濃度の降雨条件下での変動

(明治大院理工¹、明治大理工²、JAEA³)○奥村真吾¹、下野有美²、藤井 健吾¹、越智康太郎³、萩原健太²、小池裕也²

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所事故により飛散した放射性セシウムは事故から約 6 年経過した現在でも多摩川で検出されている。降下した事故由来の放射性セシウムの中でも、浮遊懸濁物質に吸着した懸濁態セシウムは、降雨による出水でその放射能濃度が増大することが報告されている。本研究では多摩川集水域において、降雨時に河川水を採水し、河川水中の懸濁態及び溶存態セシウム濃度を観測しその変動を調査した。

【実験】 採水した河川水試料は、粒子保持径 1 μm の濾紙により吸引濾過し、濾紙上に保持された懸濁物中の放射性セシウムを懸濁態セシウムとした。濾紙を通過した試料は 12M HCl を添加し、pH を 1.6 以下に調整した。その後、12-モリブドリン酸アンモニウム三水和物 (AMP, 米山薬品) を 40 g 加え、溶液を 1 時間攪拌した。溶液は一昼夜静置し、粒子保持径 4 μm の濾紙で濾過し、AMP を濾紙上に回収した。回収した AMP に吸着された放射性セシウムを溶存態セシウムとした。それぞれの試料はねじ口 U 式容器 U-8 に充填し、高純度ゲルマニウム半導体検出器で γ 線測定した。

【結果と考察】 2015 年 7 月から 2017 年 5 月までに定点観測地点にて河川水を採水し、河川内での存在状態別に放射性セシウムを定量してきた。Fig.1 に懸濁態セシウム濃度と懸濁物質量の関係を示す。河川水中に含まれる懸濁物質と懸濁態セシウム濃度に相関がみられた。また、降水時サンプリングを行った試料の懸濁態セシウム濃度が最も高くなった。Fig. 2 に降雨量と懸濁物質量の関係を示す。懸濁態セシウムと降雨量に相関がみられた。そのため、懸濁態セシウム濃度の上昇は降雨量に依存すると考えられる。

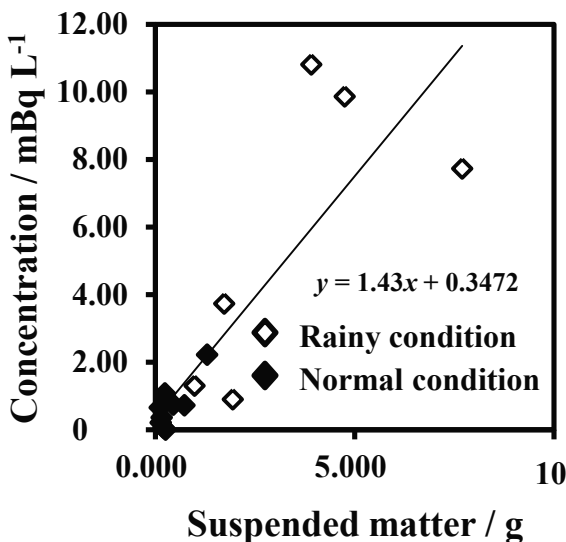


Fig.1 Relation between activity concentration of ¹³⁷Cs and amount of suspended matter.

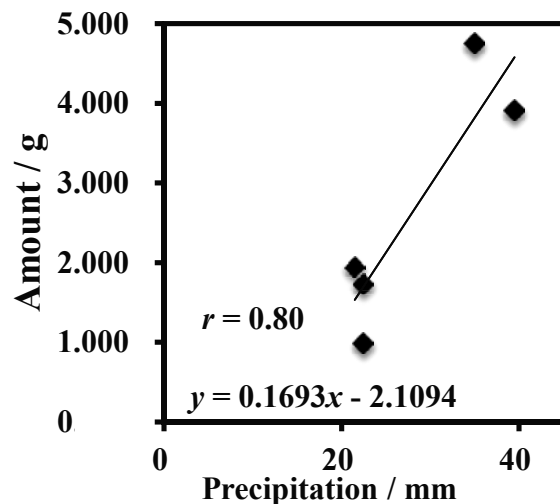


Fig.2 Amount of suspended matter in river water with precipitation around the observation site.

1) Nagano, S., et al.: *Biogeosciences*, **10**, 6215, (2013)

Migration of radiocesium in suspended matter by rainfall in Tamagawa River watershed

OKUMURA, S., SHIMONO, A., FUJII, K., OCHI, K., HAGIWARA, K., KOIKE, Y.

P23

発光メスbauer分光法を利用した Co と Mn を共ドーピングした ZnO 中の局所磁場測定

(金沢大院自然¹、金沢大理工²)○盛一遼平¹、加納康大¹、佐藤渉^{1,2}

【緒言】希薄磁性半導体 (DMS) は磁性元素を微量ドーピングした半導体であり、スピントロニクス分野において応用が期待されている材料である。広いバンドギャップをもつ ZnO は安価で埋蔵量が豊富なため、ZnO を用いた DMS の開発に注目が集まっている。しかし、希薄磁性のメカニズムは未だ解明されておらず、同一の金属を用いた系であってもその起源については一致した見解には至っていないのが現状である。従って原子レベルで局所磁性を観測することで希薄磁性発現の有無をミクロな視点で調べることが重要となる。そこで室温強磁性の発現に関する理論予測[1]を基に、固相反応法により ZnO に Co および Mn を 6.25 at.% ずつ共ドーピングした試料 (CMZO) を合成し、発光メスbauer分光法で局所磁性の有無を調べた。また、11 at.% Co ドープ ZnO (CZO) および 6 at.% Mn ドープ ZnO (MZO) を CMZO と同様の方法で合成し、磁化測定によりバルクでの磁性の有無を調べることで、共ドーピング法の効果を調べた。

【実験】ZnO 粉末に Co 粉末および Mn 粉末を 6.25 at.% ずつ加え、触媒としてクエン酸粉末を加えて均一に混合した。混合粉末試料を錠剤成型し、1373 K で 36 h 焼成してから粉碎した後、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により二次相の有無を調べた。その後再び試料を錠剤成型した後 ⁵⁷Co の HCl 溶液を滴下し、1373 K で 12 h 焼成し ⁵⁷Co を熱拡散させた。この試料を用いて ⁵⁷Co の発光メスbauer分光法により超微細場の測定を行い、スペクトルの温度依存性を調べた。同様の方法で CZO および MZO を合成し XRD 測定により二次相の有無を調べた後、CMZO, CZO および MZO を室温 (RT)、100 K および 6 K で磁化測定し、Co と Mn の共ドーピング法の磁性発現への寄与を調べた。

【結果と考察】CMZO, CZO および MZO の XRD 測定においては、ZnO 由来のピークのみが検出された。よって Co および Mn が ZnO 中に固溶していると考え、CMZO の ⁵⁷Co の発光メスbauer分光法による超微細場の測定を行った (Fig.1)。RT から 200 K のスペクトルには顕著な磁気分裂が見られなかったため、ダブルレット二成分でフィッティングを試みた。100 K 以下のスペクトルではダブルレット二成分でのフィッティングは困難であったため、磁気分裂する第三の成分を仮定して解析した。各成分の温度依存性は 5 at.% ずつ Co および Mn を共ドーピングした ZnO に関する先行研究[2]と同様の傾向を示した。アイソマーシフトおよび四極子分裂は Co 酸化物のパラメータと異なるため CMZO 中に二次相は析出していないと考えられる。また、磁化測定では、CMZO のみが 6 K でわずかに常磁性からの変化を示した。以上の結果は、Co および Mn の共ドーピングによる希薄磁性の発現を期待させるものである。

[1] J. Dai *et al.*, *Physica B* **409**, 5 (2013).

[2] W. Sato *et al.*, *Hyperfine Interact.* **237**, 28 (2016).

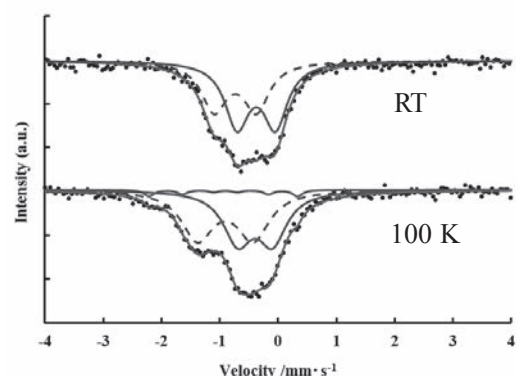


Fig.1 ⁵⁷Co emission Mossbauer spectra of CMZO at room temperature and 100 K

Measurement of Internal Fields in Co and Mn Co-doped ZnO by Means of ⁵⁷Co emission Mössbauer Spectroscopy
MORIICHI, R., KANO, Y., SATO, W.

P24

核反跳による Y@C₆₀ の合成

(首都大院理工¹、量研機構²)○伊藤勇太¹、秋山和彦¹、久富木志郎¹、初川雄

— 2

【緒言】 金属内包フラーレンは籠状のフラーレン分子に金属原子が内包された非常に安定な構造を持つ。この堅牢な分子構造を利用して、放射性同位体を罹患部へ安全に輸送する放射性医薬品としての応用が期待されている^[1]。しかし、従来から用いられてきたアーク放電法等の合成法では金属内包フラーレンの生成効率が非常に低いため^[2,3]、上記のような応用研究はほとんど進んでいない。そこで我々は高速中性子による核反跳現象を利用した合成法に取り組んでいる。この方法では反跳された放射性金属原子が直接フラーレン分子に挿入されるためアーク放電法に比べ副生成物が少なく、生成する金属内包フラーレン化学種が単一であるという利点がある。先行研究^[4]ではこの方法により Sr@C₆₀ の合成を確認し、標的物質の粒径と生成率の相関を見出した。本研究では先行研究で用いられた Sr と同程度の反跳効果が期待され、粒径の異なるナノ粒子を容易に入手可能な Y を反跳核として用いることで、Y@C₆₀ の合成を試みた。

【実験】 粒径0.4 μm のY₂O₃(高純度化学研究所、純度99.99%)を10 mg(①)と100 mg(②)、粒径30-50 nmのもの(IOLITEC GmbH、純度99.95%)を10 mg(③)用意し、それぞれに対し重量比1:1になるようにC₆₀(東京化成工業、純度99.9%)を混合した。これらをPEバイアルに封入し日本原子力研究開発機構のタンデム加速器にてD-C反応により生じた高速中性子(30 MeV)を照射した。照射後の試料をCS₂に溶解しメンブレンフィルターでろ過し、フィルターを十分に乾燥させた後、ここにアニリンとconc. HClを順に通じた。これらの溶液試料のガンマ線をGe半導体検出器で測定した。

【結果・考察】 表1に各試料に対して作用させたそれぞれの溶液から検出された⁸⁸Yの放射能の割合を示した。どの試料においても⁸⁸Yの大半がHCl溶液から検出されていることから、反跳された⁸⁸Yの多くが酸化物中に捕獲されていることが分かった。また、CS₂溶液において⁸⁸Yは検出限界以下(<D.L.)であったのに対して、アニリン溶液からは僅かに放射能が検出された。CS₂には空のC₆₀のみが、アニリンにはM@C₆₀が溶解すると考えられることから、アニリン溶液中の放射能は⁸⁸Y@C₆₀に由来し、収率は数%であることが分かった。

これは先行研究において粒径が約0.5 μmのSr標的を用いたM@C₆₀の収率と、同程度であった。一方、先行研究で標的物質の粒径に反比例して収率が大きくなることが示唆されていたが、今回の実験ではそのような傾向は確認できなかった。これはY₂O₃ナノ粒子が凝集したことが原因と考えられ、今後試料の調整法を改善する必要がある。

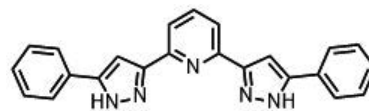
表1 試料①-③の各溶液における⁸⁸Yの割合

	①	②	③
CS ₂	<D.L.	<D.L.	<D.L.
Aniline	6.3 ±0.5	2.3 ±0.1	3.9 ±0.4
HCl	93.7 ±2.0	97.7 ±0.2	96.1 ±0.5
合計	100	100	100

[1] D. Michael, et. al., J. Am. Chem. Soc., 129, 5131-5138, (2007). [2] K. Akiyama et al., J. Am. Chem. Soc., 123, 181 (2001). [3] K. Sueki et al., Chem. Phys. Lett., 300, 140 (1999). [4] 宮下由香, 首都大学東京大学院 修士学位論文 (2015)

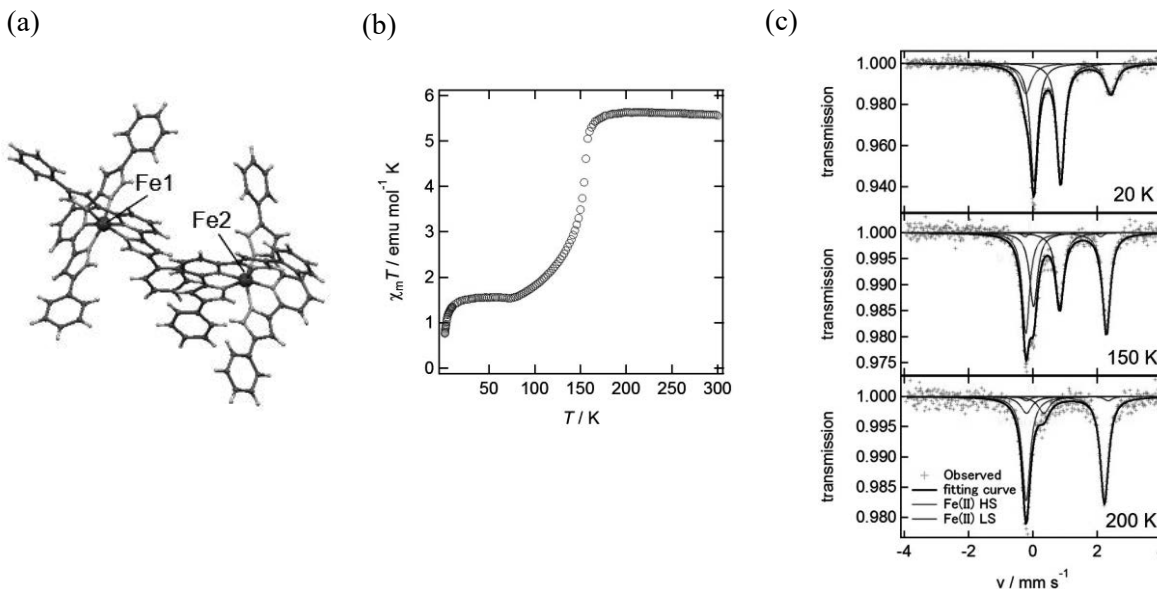
Synthesis of Y@C₆₀ by nuclear recoil
ITO, Y., AKIYAMA, K., KUBUKI, S., HATSUKAWA, Y.

【緒言】 プロトンの脱離により電子状態を制御可能な金属錯体はさまざまな外場に応答する新たなスイッチング分子となりうる。本研究ではプロトンの脱離を利用した物性変換を目指し、図 1 に示す二塩基酸三座配位子 H_2L を用いて鉄錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析・磁化率測定・メスバウアー分光法により電子状態およびスピン平衡挙動について詳細に調べた。

図 1 配位子 H_2L

【実験】 配位子 H_2L と $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を CH_3CN 中で反応させ、 tBuOMe を拡散することで $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) を橙色ブロック状結晶として得た。また、錯体 **1** の CH_3CN 溶液にジアザビスクロウンデセンと PPh_4Cl を加え、大気下で静置することで $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2]$ (**2**) を青色板状結晶として得た。

【結果と考察】 錯体 **1** 及び錯体 **2** の鉄イオンの電子状態は単結晶構造解析・磁化率測定・メスバウアーにより決定した。**1** は 150 K で緩やかなスピン転移を示す $\text{Fe}(\text{II})$ スピントスオーバー錯体であり、**2** は低スピン $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体である。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は結晶学的独立な二つの $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体を含み、電荷バランスから配位子はプロトン化していることが示唆された (図 2 (a))。 $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体である **2** は、一つの錯イオンに対し一つの PPh_4^+ を持つことから、配位子は脱プロトン化していると考えられる。磁化率測定・メスバウアー測定の結果、**1** は $T_{1/2} = 150.3 \text{ K}$ をもつスピントスオーバー錯体であるが、スピン転移しない化学種 (28%) を含んでいる (図 2(b), (c))。一方、**2** は $\text{Fe}(\text{III})$ 低スピン状態であり、メスバウアー測定の結果から異なるアイソマーシフトを持つ 2 種類の $\text{Fe}(\text{III})$ 低スピン状態の錯体が存在することが分かった。当日は、これらの錯体の LIESST 挙動及び溶液物性についても発表する。

図 2 錯体 **1** の (a)分子構造 (b)磁化率測定 (c)メスバウアースペクトル

Study of the Electronic Structure of a Spin Crossover Iron(II) Complex with Acidic Protons

(Univ. of Tsukuba) N. OKAWA, T. SHIGA, H. OSHIO

P26

東京湾底質中の鉄の化学状態を指標とした海水中の溶存酸素量の推定方法に関する研究

(¹東大院総合, ²横浜市環境科学研究所)○小森昌史^{1,2}、小豆川勝見¹、松尾基之¹

【緒言】

東京湾のような閉鎖的な内湾海域では夏場に溶存酸素量が極端に少ない貧酸素水塊が発生しやすく、それによる青潮の発生や酸欠等により魚介類の大量死などが問題になっている。

貧酸素水塊の局所的な発生原因を究明し、対応策を検討するためには海水中の溶存酸素濃度の調査などの定常的な水質モニタリングが不可欠である。しかしモニタリングポストの少なさなどから広域的・長期間の水質のデータが絶対的に不足している。

我々は不足している海水中の溶存酸素量データの推定にあたって、底質コア中の鉄の化学状態に着目した。底質中の鉄は堆積当時の海水の溶存酸素量によって、土壌粒子に結合した常磁性の Fe^{2+} や Fe^{3+} 、および(反)強磁性鉄等の存在比が変化すると考えられるため、底質コアの鉄の化学状態を分析することで、過去に遡って海水の水質を推測することができる。

【実験及び手法】

東京湾の横浜沖(湾央)、幕張沖(湾奥)の自然海底および浚渫窪地、の計3カ所で底質コア試料を採取した。採取した底質コアは、深さ方向に2 cmごとに切り分け、メスバウアー分光法を用いて鉄の化学状態を分析した。また比較用の水質データとして、本牧沖(横浜)および千葉灯標における水質モニタリングデータを用いて、鉄の化学状態との比較を行った。

【結果及び考察】

水質モニタリングデータから、横浜沖では幕張沖に比べて、平均して溶存酸素量が多く、貧酸素水塊の発生が少ないことがわかった。一方、採取した試料のメスバウアー分光法による分析結果では、横浜沖試料でコア全8層において、溶存酸素量が多いことの指標となる(反)強磁性鉄のセクステットが観測された(図(a))。一方幕張沖の自然海底および浚渫窪地のコア試料においては、表層など一部の層を除いてセクステットが確認できなかった(図(b))。また、 Fe^{2+} の存在割合を比較すると、横浜沖、幕張沖(自然海底)、幕張沖(浚渫窪地)の順に増加していて、これは後者ほど溶存酸素が少ない環境であったことを示している。これらの結果は水質データと矛盾せず、鉄の化学状態から堆積時の海水中の溶存酸素量を定量的に推測することが可能となることが示唆された。また幕張沖の浚渫窪地では相対的に Fe^{2+} の存在割合が大きかったことから、地理的に近い自然海底に比べ溶存酸素量が少ない、より還元的な環境であることが分かり、浚渫された窪地が貧酸素水塊の発生に寄与していることが示唆された。

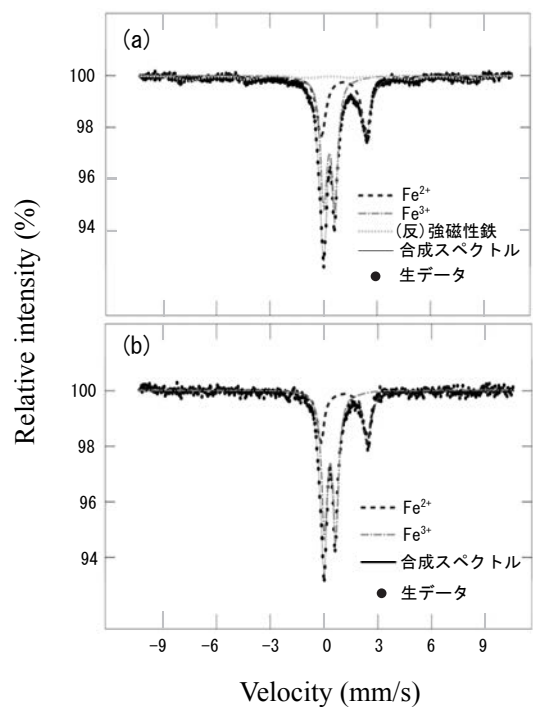


図. 底質試料の⁵⁷Feメスバウアースペクトル
(a)横浜沖試料(2-4 cm)
(b)幕張沖(自然海底)試料(2-4 cm)

A study on estimation of dissolved oxygen content in Tokyo Bay using chemical states of sedimentary iron as an indicator.

KOMORI, M., SHOZUGAWA, K., MATSUO, M.

P27

重陽子照射で発生する加速器中性子によって製造するがん治療用 ^{67}Cu の比放射能評価

(量研機構¹、千代田テクノロ²、原子力機構³) ○橋本和幸¹、川端方子^{1,2}、佐伯秀也^{1,2}、佐藤俊一²、塚田和明³、須郷由美¹、永井泰樹¹、初川雄一¹、石岡典子¹

【緒言】 ^{67}Cu (半減期 62 時間) は、がん治療に適したベータ線 (平均エネルギー 141 keV) と画像化に適したガンマ線 (185 keV) を同時に放出するため、がん治療用核種として有望視されているが、大量に高品質の ^{67}Cu を製造する方法が限られているため、研究開発が限定的である。そこで我々は、高崎量子応用研究所 AVF サイクロトロンにて重陽子ビームをベリリウム標的に照射する事で発生する高速中性子を ^{68}ZnO に照射することにより ^{67}Cu を製造する手法の開発を行っており、これまでに、動物実験が可能な高品質 ^{67}Cu の分離精製法を確立した [1]。今回は、製造した ^{67}Cu の比放射能を、DOTA 標識法により評価したので報告する。

【実験】 量研機構 高崎研サイクロトロンの重陽子ビーム (50 MeV, 最大 3 μA) をベリリウム標的に照射して得られる加速器中性子を ^{68}ZnO 濃縮ターゲット (濃縮度 99.291%) に 5-10 時間照射して ^{67}Cu を生成した ($^{68}\text{Zn}(n,n'p+d)^{67}\text{Cu}$)。なお、照射中の中性子遮へいは、パラフィンブロックを用いて行った。化学分離は、キレート樹脂 (Chelex-100)、陽イオン交換樹脂 (AG50W) 及び陰イオン交換樹脂 (AG1-X8) カラム法を組み合わせて行った。得られた ^{67}Cu の比放射能を評価するために、 ^{67}Cu -DOTA 標識率の DOTA 濃度依存性を調べた。標識反応は、酢酸アンモニウム (pH=5.5) 中で 40 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間行い、シリカゲル TLC 分析から標識率を求めた。また、濃縮 ^{68}ZnO ターゲットに含まれる Cu の事前除去は、キレート樹脂カラム法を用いて行った。

【結果・考察】 DOTA は、Cu との反応性に富み、1:1 のモル比で反応するため、 ^{67}Cu -DOTA 標識率の DOTA 濃度依存性から、ほぼ 100% 標識率が得られる DOTA の最小濃度が、溶液中に存在する Cu (II) の濃度に等しいと考えて、Cu の化学量を算出した。図に、濃縮 ^{68}ZnO ターゲットの精製の有無による ^{67}Cu -DOTA 標識率の DOTA 濃度依存性の例を示した。精製済み ^{68}ZnO を使用した場合は、未精製の場合に比べて、DOTA 濃度が低い場合でも高い標識率が得られており、最終 ^{67}Cu 製品の比放射能を高める上で、濃縮 ^{68}ZnO ターゲットの精製は有効であることが認められた。そこで、精製済み ^{68}ZnO 5 g 及び 33 g から製造・分離した ^{67}Cu 溶液中に含まれる Cu 量を求めると共に、 ^{67}Cu 生成量評価を行った結果、我々が提案している 40 MeV, 2 mA 重陽子加速器 (炭素標的) [2] で 24 時間照射で製造した場合の ^{67}Cu の比放射能は、それぞれ、2.1 及び 4.3 GBq/ μgCu (EOI) と算出された。

本研究は、JSPS 科研費 JP16K10374 の助成を受けたものです。

【参考文献】 [1] Y. Sugo et. al., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 023201 (2017).

[2] Y. Nagai et. al., J. Phys. Soc. Jpn. 82, 064201 (2013).

Evaluation for specific radioactivity of ^{67}Cu for cancer therapy, produced with accelerator neutrons by deuterons. HASHIMOTO, K., KAWABATA, M., SAEKI, H., SATO, S., TSUKADA, K., SUGO, Y., NAGAI, Y., HATSUKAWA, Y., ISHIOKA, N. S.

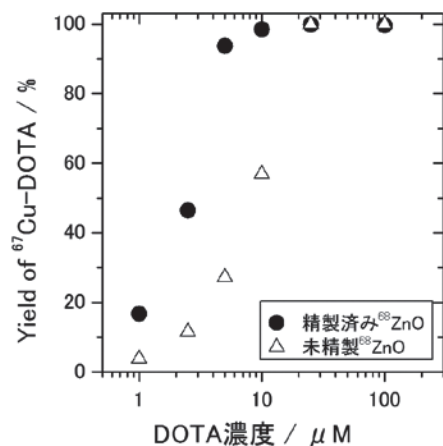


図 ^{67}Cu -DOTA 標識率の DOTA 濃度依存性

【はじめに】

福島第一原子力発電所事故により環境中に放出された放射性物質の一部は、特徴的な元素組成を持つ直径数 μm ～数百 μm の粒子状物質(放射性微粒子)であったと報告されている¹。原子力機構では2015年から福島第一原子力発電所に隣接するサイト外領域において、放射性核種の分布や化学形態の調査を行っているが、放射性核種の同定の精度向上のため、放射性微粒子の単離の検討を進めている。従来は、イメージングプレート(IP)を用いたオートラジオグラフィから放射性セシウムによって感光する部分を断片化して行っているが、その作業は、細かな操作が必要であり、容易ではない。本報告では、原子力機構が試験的に実施している放射性微粒子の単離手法について報告する。

【方法】

試料は、福島第一原子力発電所の南側に位置する森林で採取した土壌及びりターである。試料を風乾、分級、有機物分解後、ガラスプレートに滴下したものをIPで画像を作成し感光部分をカーボンテープに分画した。分画したサンプル中の粒子特定には、FE-EPMA(JXA-8530F, JEOL)に付加したEDSの粒子解析ソフトを用いることとした。特徴的な元素組成が見られた微粒子の単離には、FIB(JIB-4000, JEOL)で周辺を掘った上でマイクロマニピュレータ(AxisProFC, マイクロサポート)を用いて単離することとした。またこれらの全ての装置で試料観察位置の座標を共有できる座標リンクシステムを用いることとした。

【結果】

約5mm角のカーボンテープ上の土壌の粒子特定をEDSの粒子解析ソフトにより測定を行い、約3000粒子の簡易元素組成分析及び粒子径の情報を約5時間で取得できることを確認した。特異な元素組成(Ba, La, Ce, Nd)を持つ微粒子や比較的大きな100~200 μm の粒子を特定し、FIBでカーボンテープにトレンチを掘ることで、これまでカーボンテープから剥離するのが困難であった50 μm 以下の微粒子についても、マイクロマニピュレータで単離を行うことができた。そして座標リンクシステムにより、観察から単離までの一連の動作を効率的に行うことが出来ることを確認した。

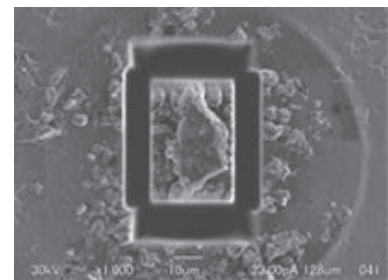


図1 FIBによる粒子の周辺加工

参考文献

- 1 : 小野他 (2017), 分析化学, Vol.66, No.4, pp.251-261

本研究は、文部科学省の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託事業として実施したものである。

Examination of the isolation method of the radioactive microparticles in the environmental sample
○TAGOMORI, H., ISHI, Y., KANAIZUKA, S., DOHI, T., IJIMA, K..

P29

反跳核 ^{229m}Th のガス反応試料からの真空紫外光測定

(¹阪大院理, ²京大炉, ³東北大金研・大洗) ○安田勇輝¹, 笠松良崇¹,
重河優大¹, 高宮幸一², 大槻勤², 三頭聰明³, 篠原 厚¹

【緒言】 ^{229m}Th は 7.8 ± 0.5 eV という非常に低い励起エネルギーを持ち [1]、この値は光では波長 160 nm の真空紫外光に相当する。励起エネルギーが ^{229m}Th の外殻電子の結合エネルギーと同程度の大きさであるため、化学状態によって壊変経路そのものが変化する（内部転換または γ 線遷移）という非常に興味深い現象が予測されている。最近 ^{229m}Th が中性原子の状態では 7 ± 1 μs の半減期で内部転換により壊変すると報告された[2]。しかし、これまで γ 線（光子）を観測した例はなく、ほとんどの状態では内部転換により壊変すると考えられる。本研究では光子測定によって化学状態による核壊変の変化をより直接的に観測し、 ^{229m}Th の壊変過程を解明することを目的としている。 ^{233}U の α 壊変により生成した反跳核 ^{229m}Th は半減期が 60 s より長いと報告されているため[2]、この状態から内部転換が禁止される化学状態へと変化させることができれば、 ^{229m}Th からの光子を観測できると期待される。今回は反跳核捕集装置[3]と ^{233}U の電着試料を用いて、反跳核 ^{229m}Th を HF ガス中で捕集することにより、多価イオンの状態から直接フッ化物イオンを反応させた試料を調製し光子測定を行ったので、その結果について報告する。

【実験・結果】 ^{229m}Th は ^{233}U の α 壊変時に反跳核（多価のイオン）として得られ、これをガス中で捕集することで多価のイオン状態からの直接化学反応による試料調製を試みた。まず、反跳核捕集装置内に ^{233}U 電着試料と銅板を設置し、一度真空引きした後にガスを導入した。その後電圧を印加し、一定時間待つことで反跳核 ^{229m}Th のガス反応試料を調製した。反応ガスは He ガスで濃フッ化水素酸をバブリングすることで発生させた He/HF 混合ガスを用いた。また比較試料として化学反応が起こらないと期待される He ガスのみを用いた試料作製も行った。光子測定は約 10°C に冷却した光電子増倍管を用いて 4-10 eV の範囲で行った。

^{229m}Th を HF/He 混合ガス及び He ガス中で捕集した試料のいずれの試料からも光子放出の減衰が観測された。これらの光子放出は主に ^{233}U 及び ^{232}U の系列核種の β 壊変によって発生したチェレンコフ光である可能性が高いため、 ^{233}U を精製して新たに電着試料を調製し、同様に ^{229m}Th 試料を調製して光子測定を行った。その結果光子放出は観測されず、光子の計数率についてはバックグラウンドと同程度であった。これらの結果から、最初の実験で観測された光子放出の減衰が娘核種によるものであることがわかった。今回行った実験条件では反跳核として得られた ^{229m}Th が十分に HF ガスと化学反応を起こしていなかった可能性が考えられる。

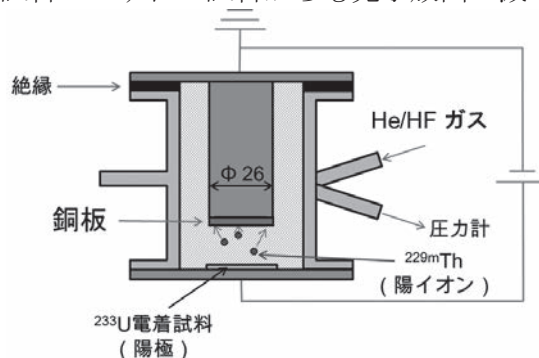


図 反跳核捕集装置を用いた ^{229m}Th ガス反応試料調製の様子

[1] B. R. Beck *et al.*, LLNL-PROC-415170 (2009). [2] L. von der Wense *et al.*, Nature **533**, 47 (2016).

[3] Y. Shigekawa *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87**, 053508 (2016).

Search for the vacuum ultraviolet photons from ^{229m}Th reacted with HF gas

YASUDA, Y., KASAMATSU, Y., SHIGEKAWA, Y., TAKAMIYA, K., OHTSUKI, T., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

P30

福島原発事故由来の放射性粒子に含まれる ^{125}Sb と ^{129}I の定量

(筑波大学¹、JAEA²、東京慈恵会医科大学³、金沢大学⁴)○松尾一樹¹、末木啓介¹、佐藤志彦²、吉川英樹²、箕輪はるか³、笹公和¹、松中哲也⁴、松村万寿美¹、高橋努¹、坂口綾¹

【緒言】 2011年3月に発生した福島第一原発事故によって、大量の放射性物質が放出された。その中で不溶性の放射性粒子が、大気浮遊塵中や土壌中から発見された。その特徴は、ケイ酸ガラス質で放射性セシウム(^{134}Cs , ^{137}Cs)のみが放射線源で、事故時の原子炉内部の情報や環境に及ぼす影響に興味を持たれる物質であることが報告された¹⁾²⁾。本研究では、粒子が生成した際の放射性核種の取り込みの特徴を推定し、粒子生成プロセスにつながる情報を得るために、現在測定可能である放射性核種の定量を試みた。

【実験】 <試料の採取> 福島第一原発から北北西に約 2 km に位置する工場敷地で採取された塵埃の中から放射性粒子を抽出した。イメージングプレートを利用し、ラジオオートグラフにより放射線が強く放出された位置を大まかに割り出し、最終的には GM サーベイメーターで範囲を絞り、ピンセットで粒子の抽出を行った。

<分析方法> ゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射性粒子の γ 線強度を測定し(測定時間:20000 – 300000 s)、現時点での ^{134}Cs , ^{137}Cs の放射能を計測したところ、 ^{125}Sb に対応する γ 線も観測されたため、定量を行った。また ^{129}I の定量は、粒子ごとに 2 段階の抽出を経て、加速器質量分析装置(AMS)による $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の同定、1 粒子当たりの ^{129}I の定量を行った。結果が得られたすべての核種について、事故当時の量に戻し、 ^{137}Cs を基準とした放射能比を求めた。また比較のために、周辺で採取された土壌に対しても、 γ 線と AMS による測定を行った。

【結果・考察】^{134, 137}Cs について、全測定粒子 2011/3/11 時点の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (Bq/Bq) を求めたところ、0.912 – 0.935 (平均:0.918 \pm 0.008) で 1 号機由来の粒子と推定された。次に、 ^{125}Sb では ^{37}Cs の量との間に有意に正の相関がみられ(相関係数:0.91)、原子炉緊急停止時で $^{125}\text{Sb}/^{137}\text{Cs}$ (Bq/Bq) の平均は、(1.1 \pm 0.4) $\times 10^{-2}$ であった。この比を事故時点での炉内の推定放射能比 5.4×10^{-2} と比較すると大きく違わなかった³⁾。一方、 ^{129}I では、測定した粒子の 2011/3/11 時点の $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ (Bq/Bq) は、(1.1 ~ 5.8) $\times 10^{-9}$ (比の平均: 2.9×10^{-9}) 程度であった。これを付近の土壌での値(4.3 \pm 0.1) $\times 10^{-7}$ や事故当時の推定存在比 3.1×10^{-7} と比較すると、粒子中の結果は、2 桁程度小さかった³⁾。これらの結果は粒子生成時、Sb は Cs と伴い吸着した一方で、I は取り込まれにくかったと考えられる。したがって、粒子が生成した時点で、核種や元素ごとの選択性が存在したと推察される。

【結論】 本研究では、放射性粒子の放射性核種の取り込みを推定するために ^{129}I , ^{125}Sb の定量を行った。結果は、Sb は Cs と同じように取り込まれたものが存在した一方、I の取り込みは Cs とは異なっていたと分かった。このことから、粒子の放射性核種の取り込みには、核種ごとに差異が存在すると推定された。これは、粒子生成時に核種を選択する過程が存在していた可能性を示唆している。

【参考文献】 ¹⁾ Adachi, K. *et al.* 2013. *Sci. Rep.* 3, 2554

²⁾ Y. Satou *et al.* 2016. *Anthropocene.* 14, 71-75

³⁾ Nishihara, K. *et al.* 2012. *JAEA-Data.* Code 2012-018

Determination of ^{125}Sb and ^{129}I in radioactive particles derived from FDNPP
MATSUO, K., SUEKI, K., SATOU, Y., YOSHIKAWA, H., MINOWA, H., SASA, K., MATSUNAKA, T., MATSUMURA, M., TAKAHASHI, T., SAKAGUCHI, A..

P31

Rf の同族元素 Zr、Hf の 2-フロイルトリフルオロアセトンを用いた溶媒抽出

(新潟大院自¹、新潟大理²、理研仁科セ³)○大江一弘¹、草刈駿²、後藤真一¹、工藤久昭²、羽場宏光³、小森有希子³

【緒言】我々は 104 番元素 Rf の溶液化学研究に向けて、同族元素 Zr、Hf の有機配位子を用いた溶媒抽出挙動を調査している。これまでに抽出剤として 2-テノイルトリフルオロアセトン (HTTA) 等を用い、Zr、Hf の分配比の抽出剤濃度依存性から抽出機構の推定を行ってきたが[1]、平衡到達までに数十分程度を要しており、短寿命である Rf の実験を行うためにはより反応の速い抽出剤の利用等が必要であった。今回、2-フロイルトリフルオロアセトン(HFTA)を用いて、Zr、Hf のトレーサーレベルにおける溶媒抽出実験を行い、平衡到達時間の調査や抽出機構の推定を行った。また、我々が開発を進めているフローインジェクション分析(FIA)法を利用した迅速溶媒抽出装置[2]を用いた実験も行ったので報告する。

【実験】長寿命放射性トレーサー⁸⁸Zr および ¹⁷⁵Hf を、理化学研究所 AVF サイクロトロンを用いて製造し、陰イオン交換分離および溶媒抽出分離によりターゲットから精製して利用した。バッチ抽出実験においては、これらのトレーサーを含む 1 M HNO₃ 溶液を、テフロン試験管内において 0.009–0.025 M HFTA/トルエン溶液と混合し、25 °C において振とう(0.5–60 min)を行った。遠心分離後、二相を別々に分取し、各相の γ 線測定から Zr、Hf の分配比(*D*)の算出を行った。FIA 抽出装置を用いた実験では、トレーサーを含む 1 M HNO₃ 溶液および HFTA/トルエン溶液を抽出コイル(内径 0.17 mm)内において同じ流速 (流速 30–100 μ L/min) で混合し、溶出液をサンプルチューブに捕集した。遠心分離により二相を分離し、各相を別々に分取後、 γ 線測定から分配比の算出を行った。

【結果】バッチ法により Zr、Hf の抽出平衡到達時間を調査したところ、Zr、Hf とも平衡到達までおよそ 4 min 程度となり、HFTA は HTTA と比較して反応が速い抽出剤であることが分かった。また、Zr、Hf の分配比の抽出剤濃度依存性を調べたところ、 $\log D$ vs. $\log [HFTA]$ プロットがおおよそ傾き 4 を示し、 $M(FTA)_4$ ($M = Zr, Hf$) のような錯体が抽出されていることが示唆された。FIA 抽出装置を用いた Zr、Hf の分配比の二相接触時間依存性を Fig. 1 に示す。この結果から、FIA 抽出装置の利用により平衡到達まで Zr で 80 s 程度、Hf で 120 s 程度とバッチ抽出からさらに反応を迅速化できることが示された。しかしながら半減期 68 s である ²⁶¹Rf の実験を行うためには、温度上昇等により更なる反応の迅速化が必要であると考えられる。

[1] 田中彰ら, 第 58 回放射化学討論会, P01, 2014 年 9 月 12 日, 名古屋, (2014).

[2] 小山巧ら, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry'13 (APSORC 13), 25NCP05, (金沢, 2013 年 9 月).

Solvent extraction of Zr and Hf, lighter homologs of rutherfordium, with 2-furoyltrifluoroacetone
OOE, K., KUSAKARI, S., GOTO, S., KUDO, H., HABA, H., KOMORI, Y.

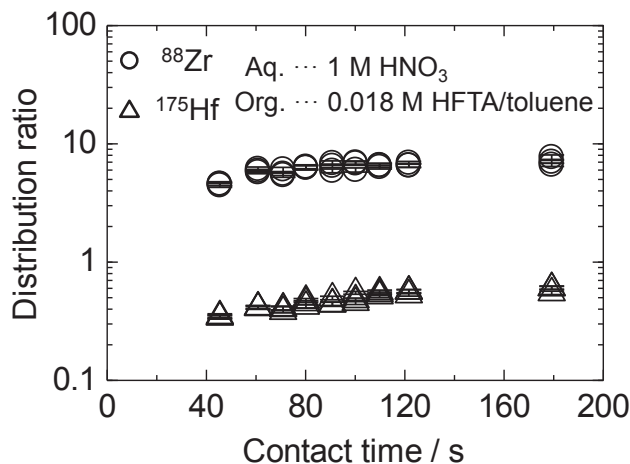


Fig. 1. FIA 抽出装置を利用した ⁸⁸Zr、¹⁷⁵Hf の分配比の二相接触時間依存性
抽出コイル内径 : 0.17 mm

P32

食品中 α/β 核種スクリーニングのための迅速分析法の検討

(一般財団法人九州環境管理協会¹⁾ ○山中 潤二¹、島 長義¹、天日 美薫¹、玉利 俊哉¹、百島 則幸¹

【緒言】平成 24 年 4 月より食品中放射能濃度は、放射性セシウムを基準として定められており、Ge 半導体検出器による迅速な測定で、容易に確認することができる。一方、 α 、 β 核種は迅速分析が容易ではないが、近年、DGA レジンを用いて Sr-90 (Y-90) を迅速に分析測定する手法が提案されている^{1),2)}。本発表ではこれらの手法を発展させ、Sr-90 に加えて α 核種である Pu、Am も同時に精製し、液体シンチレーションカウンタ (LSC) の α/β 弁別機能を用いて同時に測定を行うスクリーニング手法を検討したので報告する。

【実験】図 1 に DGA レジン (Eichrom Technologies 社製 2 mL cartridge) を用いた分離精製条件を示す。目的核種の回収率は、濃度既知の Y-90、Pu-239+240、Am-241 を個別に含む溶液を用いて図 1 の分離精製を行い、溶出液中の各核種の回収率を求めた。目的核種以外の金属元素の除去については、47 元素を含む金属混合標準液 (SPEX 社製 XSTC-1 及び XSTC-13) を用いて上記の分離精製を行い、各洗浄液中の金属元素を ICP-MS (Agilent Technologies 社製 ICP-MS 7500) で測定した。

LSC の α/β 弁別測定の最適 Discrimination Level の検討は、適量の Sr-90+Y-90、Y-90、Pu-239+240、Am-241 (各 0.5M HCl 3mL) をそれぞれ 20 mL 低カリガラスバイアル中で Ultima Gold AB (PerkinElmer 社製) 17 mL と混合したものを測定し、評価した。測定は Hitachi LB-7 の α/β 弁別モードで行った。

【結果】図 1 に示す分離精製条件で、Y-90、Pu-239+240、Am-241 の回収率は、それぞれ 95 %以上の高回収率であった。また、妨害元素として想定される U、Th、Bi は、ほぼ除去可能であった。図 2 に示すように、本実験の試料液性における最適 Discrimination Level は 90 であり、 α 線の β 線測定領域への混入、 β 線の α 線測定領域への混入を最も低く抑えることができた。本条件で 100 分測定した場合の検出下限値は、Y-90 で約 20 mBq、Pu-239+240、Am-241 で約 2 mBq と評価された。

ただし、この分離精製条件では Po-210 の除去が充分ではなく、Po-210 を多く含む魚介類等の試料での適用は難しいことが分かった。この問題の解決のための分離条件を現在検討中である。

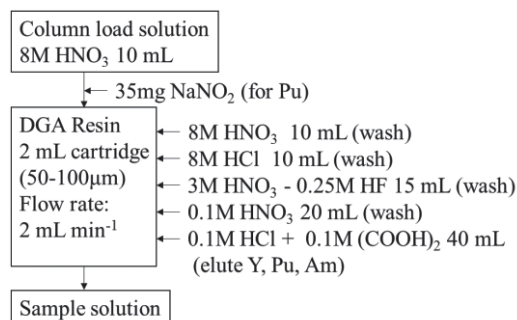


図 1 DGA レジンによる分離精製条件

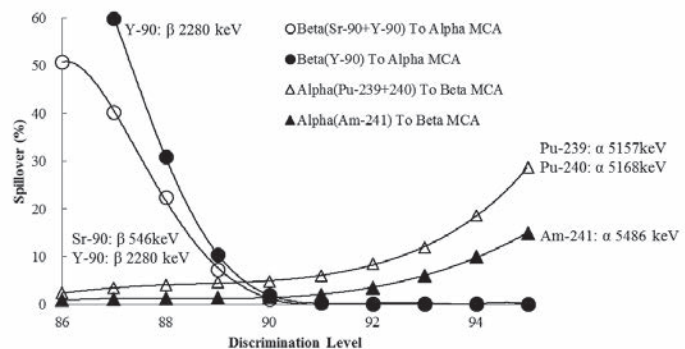


図 2 Discrimination Level と spillover の関係

1) H. Amano et al., *Applied Radiation and Isotopes*. **112** (2016) 131-135

2) H. Tazoe et al., *Talanta*. **152** (2016) 219-227

The study on the method of the rapid screening analysis for alpha and beta nuclides in foods
YAMANAKA, J., SHIMA, N., TENNICH, Y., TAMARI, T., MOMOSHIMA, N..

P33

$^{27}\text{Al}(\alpha,3p)$ 反応で製造した ^{28}Mg の担体無添加化学分離法の再検討

(東北大 ELPH¹、理研仁科セ²)○菊永英寿¹、小森有希子²、羽場宏光²、柴田誠一²、矢納慎也²

【緒言】 半減期 20.9 時間の ^{28}Mg はライフサイエンス分野で RI トレーサーとして用いられてきている[1, 2]。一般的に ^{28}Mg は、その短い半減期のため、使用するたびに原子核反応で製造する必要がある。その中で $^{27}\text{Al}(\alpha,3p)^{28}\text{Mg}$ 反応はターゲットが安価で扱いやすいため、しばしば利用される。この Al ターゲットからの ^{28}Mg の分離は吸着法[3,4]、共沈法[5]、溶媒抽出法[6]、陽イオン交換カラム法[7]など様々な手法が報告されており、特に陽イオン交換カラム法は不純物が少ない良質なトレーサーを得ることができる。しかしながら、カラム法のみで Al ターゲットを分離しようとする必要となる樹脂量が多くなり、結果として必要試薬量や廃液量が数百 mL と多量になってしまう。そこで、本研究では ^{28}Mg 精製法の小スケール化を目指し、カラム法と共沈法を組み合わせた化学分離法の再検討を行ったので報告する。

【実験】 予備実験を行い、図 1 のような化学分離スキームを作成した。 ^{28}Mg を含んだ Al 箔を 9 M HCl で溶解し、 Fe^{3+} キャリアを加え、水酸化鉄共沈法で ^{28}Mg を捕集する。この時、大部分の Al、および副反応生成物の ^7Be 、 $^{22,24}\text{Na}$ は上澄み中に残る。遠心分離で上澄みと分けた沈殿を 9 M HCl に溶解し、陰イオン交換カラム法で Fe を除去する。溶離液を蒸発乾固し、残さを 0.5 M シュウ酸に溶解して陽イオン交換カラムに着点する。残っている Al、 ^7Be 、 $^{22,24}\text{Na}$ をそれぞれ 0.5 M シュウ酸、0.2 M HF、0.5 M HCl で溶離し、最後に ^{28}Mg を 2 M HCl で溶離する。

上記スキームを元に、実際に ^{28}Mg トレーサーを製造した。照射は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター、または理化学研究所仁科加速器研究センターの AVF サイクロトロンで行った。50 MeV に加速された α 粒子を約 1.5-3.0 μA で数時間、Al 金属 (15 mm 角, 100 μm 厚を 7 枚重ねたもの) に照射して ^{28}Mg を製造し、そのうち 3-5 枚を実験に用いた。化学分離スキーム中の各フラクションの放射エネルギーは高純度 Ge 半導体(HP-Ge)検出器で定量した。

【結果と考察】 精製後の Mg フラクションから ^{28}Mg 以外の γ ピークは観測されず、また、Mg フラクションを蒸発乾固したところ目視できる残さは確認できなかった。このことからターゲットの Al や副反応生成物、不要な試薬は十分除去されていると考えられる。化学収率は 85%程度であったが、損失分はほぼ水酸化鉄共沈の上澄みに存在しており、水酸化鉄沈殿の熟成を十分に行うことでより高い収率が期待できる。本手法は既報の陽イオン交換カラム法よりも必要溶液量 (廃液量) が 1/40 程度と十分少なくなっており、使用毎に化学分離が必要となる ^{28}Mg トレーサー製造法として有用である。

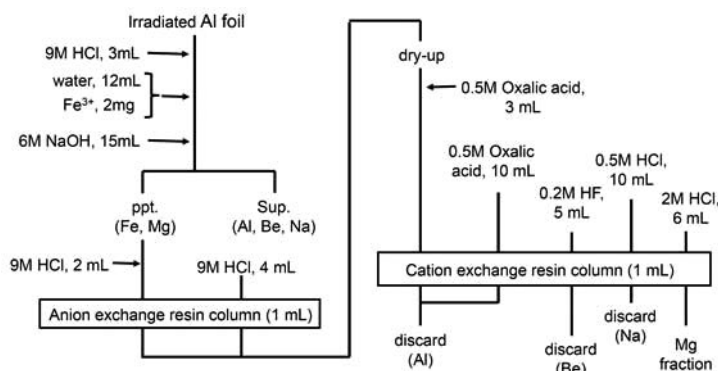


図 1. ^{28}Mg トレーサーの化学分離スキーム

【参考文献】

- [1] C. Schimansky, J. Plant Nutr. 8, 467 (1985). [2] K. Tanoi et al., Plant Soil 384, 69 (2014). [3] J. Hudis, Inorg. Nucl. Chem. 4, 237 (1957) [4] T. Nozaki, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 26, 17 (1975). [5] H. Lundqvist, P. Malmberg, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 30, 33 (1979). [6] K. Mukhopadhyay, S. Lahiri: Radiochim. Acta 90, 65 (2002). [7] R. Iwata et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 159, 233 (1992).

Reexamination of no-carrier-added purification of ^{28}Mg produced in the $^{27}\text{Al}(\alpha,3p)$ reaction. KIKUNAGA, H., KOMORI, Y., HABA, H. SHIBATA, S., YANO, S.

P34

ベンゼンおよびシクロヘキサンへのミュオン捕獲過程における分子構造の影響

(阪大院理¹、阪大理²、阪大 RCNP³)○稲垣誠¹、二宮和彦¹、南部明弘¹、
工藤拓人²、寺田健太郎¹、佐藤朗¹、川島祥孝³、友野大³、篠原厚¹

【緒言】ミュオンが原子核のクーロン場に捉えられると、ミュオンが電子と置き換わって軌道を形成し、ミュオン原子が生成する。特にミュオンが水素原子に捉えられると、ミュオンと陽子のみから成るミュオン水素原子が生成する。ミュオンの軌道半径は電子軌道の約 200 分の 1 であり、ミュオンにより原子核の電荷が強く遮蔽される。したがってミュオン水素原子は疑似的に中性粒子として振る舞い電子雲を通り抜けて他の原子核に接近し、他の原子にミュオンを転移させる現象を起こす。これをミュオン転移と呼ぶ。ミュオンの捕獲には原子の種類のみでなく物質の化学的環境が影響することが知られており、化学効果と呼ばれる[1]。我々はこれまでに、気相中のベンゼンおよびシクロヘキサンについてミュオン転移における化学効果を調べてきたが、化合物間での捕獲過程の違いは測定限度未満であることが分かった[2]。本研究では、液体のベンゼンおよびシクロヘキサンを用い、高密度の凝縮系におけるミュオン転移過程の化学効果について調べた。

【実験】実験は、大阪大学核物理研究センター (RCNP) の MuSIC-M1 ビームラインにおいて行った。ベンゼンまたはシクロヘキサンに四塩化炭素を 15%、30%、70%混合した液体試料に対してミュオンビームを照射し、ミュオン原子形成に伴って放出されるミュオン特性 X 線を 2 台の Ge 半導体検出器で測定した。

【結果】シクロヘキサンに四塩化炭素を 70%混合した試料において得られたミュオン特性 X スペクトルを図 1 に示す。ミュオン特性 X 線の強度から、炭素原子および塩素原子へのミュオン捕獲確率を求めた。同じ四塩化炭素濃度の各試料を比較すると、シクロヘキサン試料の炭素に対するミュオン捕獲確率がベンゼン試料のそれより大きいことが分かった。これは、シクロヘキサン分子のミュオン捕獲確率がベンゼン分子のそれより大きいことを示している。ミュオン転移速度の化学効果についての詳細な議論は講演にて報告する。

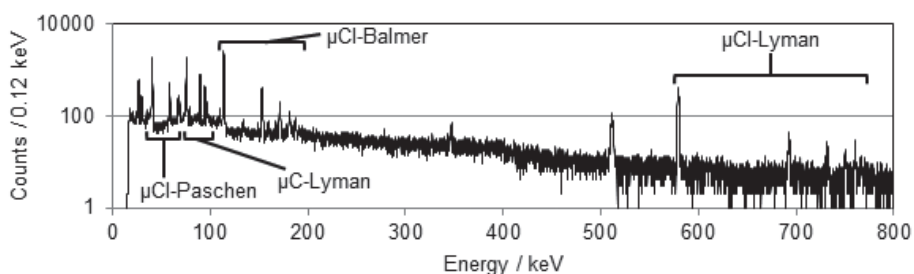


図 1. シクロヘキサンに四塩化炭素を 70%混合した試料におけるミュオン特性 X 線スペクトル

[1] J. D. Knight *et al.*, Phys. Rev. A **13**, 43 (1976).

[2] M. Inagaki *et al.*, SORC58, Nagoya, Japan, 2A12 (2014).

Molecular structure effect on muon capture processes in benzene and cyclohexane
INAGAKI, M., NINOMIYA, K., NANBU, A., KUDO, T., TERADA, K., SATO, A.,
KAWASHIMA, Y., TOMONO, D., SHINOHARA, A.

P35

6 MV タンデム加速器質量分析装置における長寿命放射性核種 ^{36}Cl の検出感度の改善

(筑波大学¹) ○高野 健太¹、笹 公和¹、太田 裕貴¹、高橋 努¹、
細谷 青児¹、落合 悠太¹、末木 啓介¹

【緒言】加速器質量分析（AMS）は長寿命放射性核種について、同位体比 10^{-15} オーダーまでの高精度な測定を短時間かつ微量の試料で行うことができる。AMS により測定できる放射性核種の一つに ^{36}Cl （半減期： 3.01×10^5 yr）が挙げられる。AMS では測定したい試料を Cs スパッタ負イオン源から負イオンで引き出し、加速器で加速させ電離箱で検出する。しかし ^{36}Cl -AMS では目的核種と同じ質量をもつ同重体 ^{36}S も最終的に検出器まで到達するため、 ^{36}S の除去方法の開発が必要である。

【実験】 ^{36}Cl の同重体 ^{36}S の妨害を除去する方法としては、Cs スパッタ負イオン源のターゲットや試料から取り除くこと、測定系で分離除去する方法がある。本研究ではイオン源から引き出される ^{36}S を取り除く方法について検討した。筑波大学の ^{36}Cl -AMS では銅（内径 6 mm）の試料装填ホルダーを用いて実験を行っている。銅の試料装填ホルダーには ^{36}S が多く混入しているため、表面の銅が Cs でスパッタされることを防ぐために AgBr を用いたバックリングを検討した。AgBr については現在、市販試薬の AgBr（純度 99%以上）を使用している。このバックリング材の AgBr における ^{36}S の混入量を減らすことを目的として、新たに酸性条件下とアルカリ条件下で AgBr を作製した。それぞれの AgBr について、 ^{36}S の計数率を電離箱によって測定した。測定は表 1 の条件で行った。

【結果・今後の計画】電離箱に入射する ^{36}S の計数率（cps）を $^{35}\text{Cl}^{8+}$ の電流値（nA）で規格化した値で ^{36}S 混入量を評価した。市販試薬、酸性条件下、アルカリ条件下の AgBr における規格化した ^{36}S 計数率の結果を図 1 に示す。図 1 より酸性条件下で作製した AgBr が最も ^{36}S の混入が少ないという結果になった。これら結果の詳細な考察をポスター発表にて行う。今後は AgBr 作製方法の改善について検討し、更なる低バックグラウンドの測定を目指して改善を行っていく。

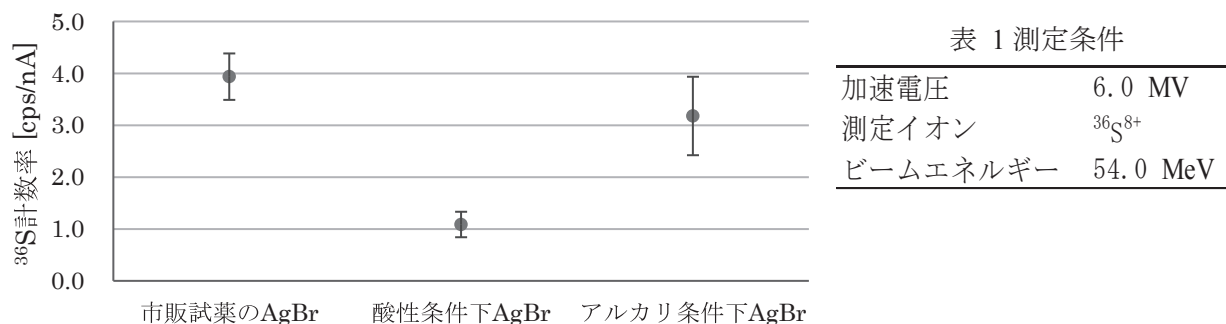


図 1 各 AgBr における ^{36}S 計数率の比較

Improvement of detection sensitivity for long-lived radionuclide ^{36}Cl for the 6 MV tandem accelerator mass spectrometry system.
TAKANO.K, SASA.K, OHTA.Y, TAKAHASHI.T, HOSOYA.S, OCHIAI.Y, SUEKI.K

P36

103番元素ローレンシウムの価電子構造決定に向けた低速原子ビーム取り出し技術の開発

(原子力機構先端研¹、新潟大院自然²、茨城大理³、名古屋大院工⁴)○富塚知博^{1,2}、床井健運^{1,3}、佐藤哲也¹、浅井雅人¹、塚田和明¹、豊嶋厚史¹、Nadine M. Chiera¹、鎌田裕生^{1,4}、永目諭一郎^{1,3}、後藤真一²

アクチノイド系列末端に位置する103番元素ローレンシウム(Lr)の電子配置は、同じくランタノイド系列末端のルテチウム(Lu)から推測すると $[Rn]5f^{14}7s^26d_{3/2}$ となる。一方、理論計算では大きな核電荷による相対論効果の影響のため、 $[Rn]5f^{14}7s^27p_{1/2}$ になると推測されている。これまでに、我々のグループではLrの電子配置に関する情報を得るため、Lrの第一イオン化エネルギー(IP₁)の測定を行った[1]。その結果、得られたIP₁が理論計算値とよく一致したため、Lrの価電子軌道は $7p_{1/2}$ 軌道であることが推測できると結論付けた。しかしながら、この推測は理論計算との一致による間接的なものであり、価電子軌道決定には直接測定が必要である。

価電子軌道を直接決定する方法の一つとして、不均一磁場を通過した原子ビームの軌道分裂数を測定し、全角運動量子数を決めるStern-Gerlach(SG)実験が挙げられる。SG実験では、Lrの価電子軌道がLuに類似した $6d_{3/2}$ 軌道の場合($^1D_{3/2}$)、原子ビームの軌道が4本($2 \times 3/2 + 1$)に分裂するのに対し、 $7p_{1/2}$ 軌道の場合($^1P_{1/2}$)は2本($2 \times 1/2 + 1$)に分裂する。本研究では、Lr原子ビームでのSG実験による価電子軌道の直接決定を最終目的として、重イオン核反応でのみ生成される低生成率かつ短寿命なLrのための単一原子レベルの原子数に適用できる原子ビーム生成法開発を目指している。

Lr原子ビーム生成のため、IP₁測定で使用した表面電離型イオン源を基に原子ビーム源(Atomic Beam Source : ABS)の開発を進めている(図1)。ABSは円筒状のタンタル製高温ノズル(Neutralizer)および2本のフィラメントを備えた構造で、Neutralizerはフィラメントからの熱電子衝撃によって約2800 Kまで加熱される。LrはHe/CdI₂ガスジェット搬送法によりABSへと運ばれ、高温のNeutralizer内表面上で分解されたエアロゾル(CdおよびI)とともに、熱拡散またはガス圧によるドライビングフォースによってNeutralizerから原子ビームとして射出される。実験は、初めに²⁵²Cfの核分裂生成物(FP)を用いたoff-lineでのビーム取り出しを行う。原子ビームを捕集板で捕集して放射線測定により収率・広がりを確認し、Neutralizerの形状および温度またはガスジェットガス量の調整で原子ビームの生成率・指向性の向上を図る。on-line実験は、off-line実験での生成率・指向性を考慮するため、ABSへのガスジェット直接導入とオンライン同位体分離器(ISOL)による副生成物除去後のABS導入の2パターンを検討している。発表では、開発の現状と将来計画について報告する。

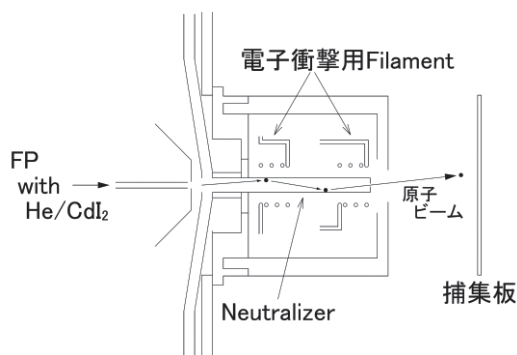


図1. 原子ビーム源の概略図

[1] T.K. Sato *et al.*, *Nature* **520** (2015) 209 - 211

Development of a low energy atomic beam extraction technique for the determination of the valence electronic structure of Lawrencium ($Z = 103$)

TOMITSUKA, T., TOKOI, K., SATO, T. K., ASAI, M., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., CHIERA, N. M., KAMADA, H., NAGAME, Y., GOTO, S..

【緒言】原子力施設の事故が発生した場合、安全確保のために迅速な環境モニタリングが要求される。核燃料物質の放出は事故の深刻性と関わるため、土壤中に沈着した Pu の定量は大変重要である。わが国では、放射能測定法シリーズ“Pu 定量分析法”が広く使用されているが、この分析法では試料の受け取りから分析結果の報告までに通常早くとも 5 日を要する。我々は緊急時に対応可能な分析法への改善を目的とし、試料の分解に硫酸水素アンモニウム融解法を適用し、化学分離に固相抽出ディスク [TEVA-Disk] やカートリッジ [DGA-Cartridge、TEVA-Cartridge] を用いる方法を検討してきた。その結果、迅速性に関してはそれらの有効性が確認できたが、融解法における最適条件が不十分であり、精製分離において化学回収率が安定しないという課題が残っていた。本研究では、融解法における温度及び加熱時間の最適化をはかり、固相抽出における化学回収率の安定化の工夫をした。さらに今回は先行研究である Am 定量法[1]を含めた逐次分析についても再検討したので報告する。

【実験】1. 溶出：Pu の含有量が既知で均質な試料として IAEA-PT-2012 sample 05 を使用した。試料 5 g 量り取り、硫酸水素アンモニウム 10g を加えてホットプレート上で融解させた。設定温度を 150°C、200°C 及び 250°C のいずれかとし、融解中における溶融塩の温度は放射温度計で測定した。また、同量の土壌と融剤について設定温度を 250°C とした条件で、反応終了までの加熱時間を 15 分、30 分及び 60 分として定量値を比較した。比較対象としてフッ酸全分解法でも定量した。

2. 精製分離実験：化学回収率を安定させるため TEVA ディスクへの吸脱着を検討した。脱離液として分配係数が低くなる 0.2M 塩酸以外に 0.1M 酢酸アンモニウム、0.1M ヨウ化アンモニウムクエン酸アンモニウム溶液を検討した。

3. 先行研究である DGA カートリッジと TEVA カートリッジを用いた Am 定量分析を含む逐次分析により正確な定量値となるか検討した。

【結果】加熱溶出において、融生物の温度が上昇するほど溶出率が上昇することが明らかになったがフッ酸全分解の溶出率には至らなかった。15 分の加熱で 90% 以上の Pu が溶出された。30 分ではフッ酸全分解と同程度の溶出率が得られた。今回の手法は 30 分の融解と硝酸で溶融塩を溶かす 10 分を加えて 40 分間で完了する迅速で高い溶出性能を持つと考えられた。脱離液の効果を比較すると、回収率が最も高いクエン酸アンモニウム水溶液が最適と考えられた。以上から Am を含む Pu の分析スキームを作成した(Fig1)。融解法、精製分離を含めた全行程を通して逐次分析が行え、各核種とも 1 日以内に分析を終了でき迅速性を確保しているといえる。

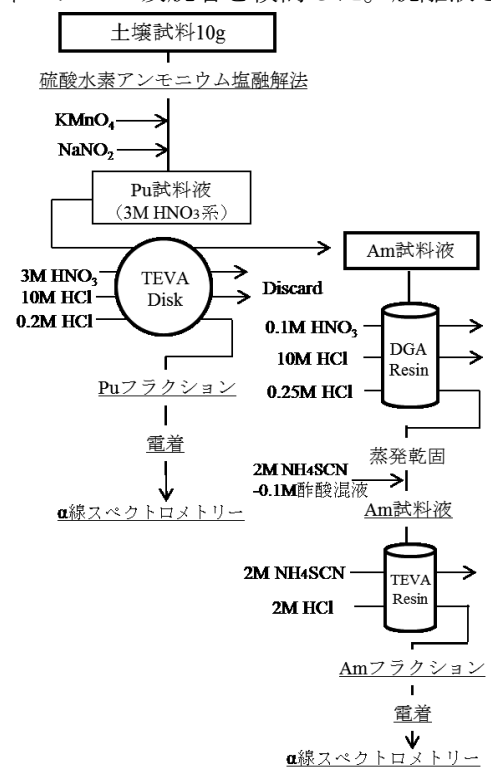


Fig1. Pu, Am 定量法スキーム

[1]鈴木 開登 (金沢大学大学院), ”土壤中に含まれる Pu 及び Am の緊急時迅速分析法の改良,”修士論文, 2016
Acceleration of analytical procedure for the Pu and Am analysis in soil using by ammonium salt fusion and solid phase extractions
YAMAMORI, K., UESUGI, M., YOKOYAMA, A.

(1 阪大理, 2 阪大院理) ○永瀬 将浩¹, 笠松 良崇², 近藤 成美², 篠原 厚²

【緒言】 ノーベリウムはアクチノイド元素の1つであり、水溶液中で最も安定なイオンの価数が重アクチノイドと呼ばれる元素の中では唯一+2価であることが先行研究により知られている[1]。しかし、ノーベリウムは、核反応による生成率が低く、寿命が短いため、その化学的性質はあまり調べられていない。本研究では、これまでに実験例のないノーベリウムの水酸化物錯体に関する性質を調べるために、性質が類似していると報告されているアルカリ土類金属[2,3]の水酸化物沈殿の実験を行った。アルカリ土類金属の水酸化物沈殿をマクロ量(約 10^{-4} mol)で作成して沈殿の収率を調べ、トレーサーを用いたマイクロ量での先行研究[4]の結果と比較した。

【実験】 0.10 M の金属イオンを含んだ溶液と 0.20 M の硝酸をそれぞれ 1 mL とり、これに塩基性溶液として dil. NH_3 、conc. NH_3 、0.10 M NaOH 、1.0 M NaOH 、6.0 M NaOH 、12 M NaOH をそれぞれ一定量加え、10 分攪拌を行って水酸化物沈殿を作成した。この水酸化物沈殿を含む溶液をろ過装置に通して沈殿と溶液に分け、沈殿は硝酸を用いて一度水溶液に溶解した上で 0.010 M EDTA 溶液で滴定を行った。これに加えて、使用した金属イオンの標準溶液の金属濃度も EDTA 滴定により求めた。実験は Mg, Ca, Sr, Ba の金属元素に対して、それぞれ個別に実施した。

【結果】 標準溶液との滴定結果の比較から、標準溶液に存在した金属イオンがほぼ全て沈殿もしくは溶液に存在しており、全ての実験において金属イオンの化学収率は 90%以上の高い値を示した。沈殿収率を Fig. 1 に示す。殆どの金属で水酸化物イオンの濃度が大きくなるに連れて沈殿収率が上昇し、原子番号が大きくなるに連れて沈殿収率が上昇し始める水酸化物イオン濃度が大きくなった。一方で、ストロンチウムとバリウムにおいては、12 M NaOH を用いた場合にはそれまでの濃度の塩基性溶液と比べて沈殿収率が小さくなるのがわかった。また、マイクロ量での先行研究の沈殿収率と比較すると、今回の結果とは一致せず、違った傾向を示した。各金属の溶解度積の違いを考慮すると今回のマクロ量での実験結果は整合性があるため、今後、過去のトレーサー量での実験における問題点の探索やトレーサー実験の再実験を予定している。

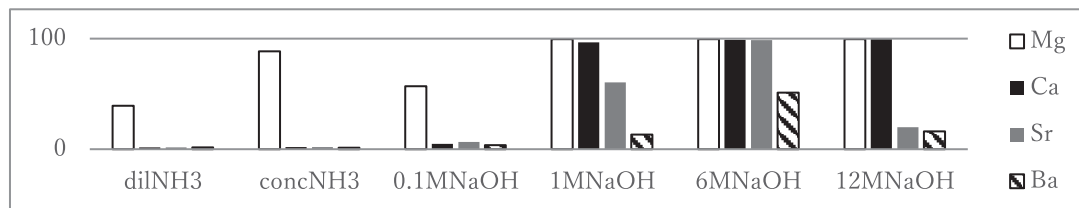


Fig. 1 The precipitation yields of Mg, Ca, Sr, and Ba.

【参考文献】

- [1] J. Maly, T. Sikkeland, R. Silva, A. Ghiorso, *Science* **160**, 1114-1115 (1963)
 [2] R. J. Silva, W. J. Mcdowell, O. L. Keller, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1207-1210 (1976)
 [3] W. J. Mcdowell, O. L. Keller, P.E. Dittner, J. R. Tarrant, G.N. Case, *Inorg. Chem.* **13(9)**, 2233-2237 (1976)
 [4] Y. Kasamatsu, et al. *Appl. Radiat. Isot.* **118**, 105-116 (2016)
 Hydroxide precipitation experiment of alkaline earth metals for experiment of Nobelium
 NAGASE, M., KASAMATSU, Y., KONDO, N., SHINOHARA, A.

^{233}U の α 線-電子コインシデンス測定による $^{229\text{m}}\text{Th}$ の内部転換電子観測の試み

(阪大院理¹、ウィーン工科大学²)○重河優大¹、笠松良崇¹、安田勇輝¹、篠原厚¹、Simon Stellmer²、Georgy A. Kazakov²、Veronika Rosecker²、Thorsten Schumm²

【緒言】 $^{229\text{m}}\text{Th}$ は ^{229}Th の第一励起準位であり、 7.8 ± 0.5 eV 程度[1]の励起エネルギーを持つ非常に特異な核種である。励起エネルギーが価電子の結合エネルギー程度であるため、化学状態に応じて核壊変過程（内部転換または γ 線放出）が変化したり、半減期が劇的に変化すると期待されている。また、誤差 10^{-19} 程度と超高精度の原子核時計への応用も期待されている。昨年ミュンヘンのグループによって $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来の内部転換電子を初めて観測したことが報告され[2]、さらに内部転換半減期が $7 \mu\text{s}$ 程度であることも報告された[3]。今後は $^{229\text{m}}\text{Th}$ の励起エネルギーの決定や $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来の γ 線の観測が最も重要な課題となると考えられる。本研究では、 ^{233}U 線源から $^{229\text{m}}\text{Th}$ に壊変する際に発生する α 線をトリガーとし、 $7 \mu\text{s}$ 程度遅れて発生する $^{229\text{m}}\text{Th}$ の内部転換電子を観測することを試みた。この方法では線源と電子検出器の間に阻止電場を印可することで電子を分光測定できるため、間接的にしか測定されていない $^{229\text{m}}\text{Th}$ の励起エネルギーを直接的に決定できると期待される。

【実験】 Fig. 1 のように、 α 線検出用の Si 検出器上に ^{233}U 線源を作製し、その上に阻止電圧を印可するためのメッシュと電子検出用の MCP 検出器を設置した。 ^{233}U 線源は、 ^{233}U 溶液をフリーズドライしたもの（Fig. 1 左）、その後 4 nm の Au-Pd を載せたもの（Fig. 1 右）の 2 種類を使用した。Au-Pd を載せたのは、反跳核と ^{233}U 薄膜の反応により発生する比較的寿命の長い電子成分を低減するためである。 α 線検出の時間情報及びエネルギー情報、電子検出の時間情報を測定し、 α 線検出時を 0 s とした電子の時間スペクトルを得た。

【結果と考察】 Fig. 1 左の ^{233}U 線源について、阻止電場-1 V で電子の時間スペクトルを取得したところ、 ^{233}U の α 線ピークに着目した場合に $15 \mu\text{s}$ 程度の寿命の減衰成分が観測されたが、不純物の ^{232}U の α 線ピークに着目した場合も同様の減衰成分が観測されたため、この減衰成分は $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来ではないことが示唆された。Fig. 1 右の線源および、電着によって作製された ^{233}U 線源についても時間スペクトルを取得したので合わせて報告する。

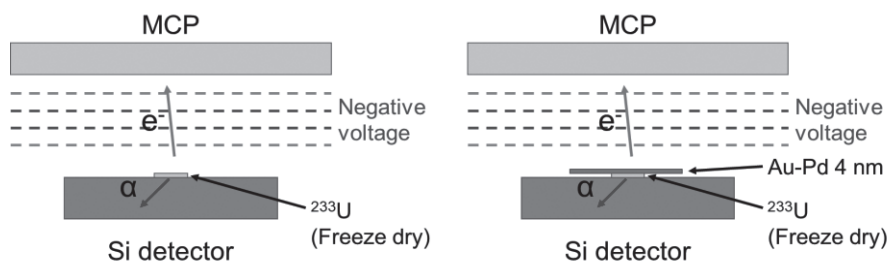


Fig. 1. Schematic view of the alpha-electron coincidence measurement for the ^{233}U source (left) and the source covered with 4-nm Au-Pd (right).

- [1] B. R. Beck *et al.*, LLNL-PROC-415170 (2009). [2] L. von der Wense *et al.*, Nature **533**, 47 (2016). [3] B. Seiferle *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 042501 (2017).

Alpha-electron coincidence measurement of ^{233}U for detecting the internal-conversion electron of $^{229\text{m}}\text{Th}$

SHIGEKAWA, Y., KASAMATSU, Y., YASUDA, Y., SHINOHARA, A., STELLMER, S., KAZAKOV, G. A., ROSECKER, V., SCHUMM, T.

(¹ 金沢大学院自然,² 金沢大学理工学域,³ 金沢大学理工研究域) ○山田 記大¹,
新 裕喜¹, 川崎 康平², 横山 明彦³

【序論】ラドンは、確認されているすべての同位体が放射性である希ガス元素である。天然の至る所に存在し、また、人工的に作られたラドン核種の中にはがん治療への利用が期待されているものも存在しており、様々な分野で利用されている。ラドンの測定には電離箱法やトラック法など数々存在するが、特に水溶液中のラドンを測定する際には液体シンチレーションカウンターが用いられる。この方法では一般的にラドンを有機溶媒に抽出して測定するが、ラドンは他の希ガス元素と比較して水にもよく溶解する性質がある。しかしながらラドンの水溶液中の溶存状態は現在もよく分かっていない。その状態を解明するためには、ラドンが水中で水分子群とどのように相互作用しているかが重要である。2001年に液相で水分子のクラスターの存在が理論的に提案されている¹⁾。そこで本研究ではこのようなクラスター構造を持つ水分子群内部に希ガス元素が閉じ込められるという仮定の理論計算を行い、その状態を調査した。

【計算】理論計算の方法として密度汎関数法 (DFT 法) を用いた。希ガス元素 (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) のファンデルワールス半径を考慮して、水 20 分子からなるクラスター内に各希ガス元素 1 原子を取り込み、希ガス元素の内包エンタルピーを計算した²⁾。これらの DFT 法による理論値と各希ガス元素の水への溶解エンタルピー (実測値) を比較した。また、参考として他の分子 (無極性分子, ハロゲン分子) についても計算を行った。

【結果と考察】DFT 法による内包エンタルピーと 298.15 K における標準溶解エンタルピー^{3, 4)} をプロットしたものを Fig. 1 に示す。希ガス元素 (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) の系列は原子番号が大きくなるほど (半径が大きくなるほど) 内包エンタルピーおよび標準溶解エンタルピーが減少する結果となり、よりクラスターが安定する結果を示した。また、両エンタルピーには相関がある様に見えた。これは水への溶解と水-希ガス原子クラスターの形成の関係を示唆している。実際に溶媒が形成するクラスターが溶解度に影響を与えているかどうかについては、クラスター構造が壊れる (変化する) 混合溶媒を用いて実験を行い、調査する予定である。

参考文献

- 1) S. Maheshwary, et al., J. Phys. Chem. A, 2001, 105 (46), pp 10525-10537
- 2) T. Ida, private communication
- 3) IUPAC SOLUBILITY DATA SERIES, Vol. 1, 2, 1979, Vol. 4, 1980
- 4) Handbook of Chemistry, 5th edition, 2004

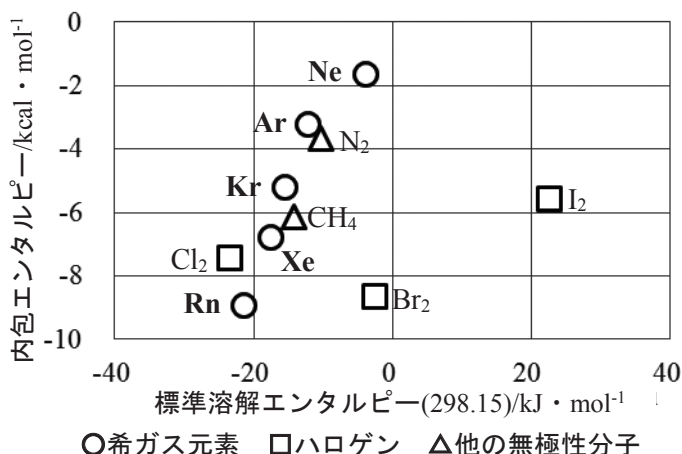


Fig. 1 各原子および分子の標準溶解エンタルピー (実測値) と内包エンタルピー (理論値)

Dissolved State of Radon with Cluster Molecules of Solvent
YAMADA, N., SHIN, Y., KAWASAKI, K., YOKOYAMA, A.

【はじめに】

コバルトフェライト($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)は $x=0-1$ においてキュリー温度($T_C \sim 793 - 858 \text{ K}$)以下でフェリ磁性を示し、高い磁気異方性を持つことが知られている。工業的応用の可能性から、不純物のドーピングにより磁性や電気特性を制御する試みがさかんに行われている。そのような研究において、不純物元素の宿主物質中での置換位置やその動的挙動に関する情報は大変重要である。我々は先行研究において、 Fe_3O_4 に不純物として導入したプローブ核 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ 原子が温度に依存してサイト移動するという興味深い現象を観測した[1]。本研究では、 Fe_3O_4 と類似した化学組成や構造を持つ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0-1$)に $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ をプローブ核として導入し、摂動角相関(PAC)法を用いて、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中の ^{111}Cd 位置における局所環境を調べた。

【実験】

Fe_3O_4 粉末と Co_3O_4 粉末を目的とする原子数比となる分量で1時間混合し、錠剤成型して1273 Kで2日間焼成した。その試料に ^{111}In 塩酸溶液を滴下して1373 Kで2時間焼成した。得られた試料に対してPAC測定を行った。全ての焼成プロセスにおいて、 $x < 1$ の試料は石英管に真空封入した状態で焼成し、 $x = 1$ の試料は空気中で焼成した。

【結果と考察】

室温で測定したPACスペクトルをFig.1に示す。

これらのPACスペクトルに対して、 T_C 以下であることから周波数分布の異なる2つの超微細磁場を仮定したモデルでフィッティングした。Matosら[2]が述べるように、周波数分布が小さな成分は粒子内部の領域(“core”)の陽イオン位置を置換したプローブ核に、周波数分布の大きな成分は粒子表面や粒界領域(“shell”)に存在するプローブ核に由来すると考えられる。

2つの成分のうち、バルクの状態をより反映しているとみられる粒子内部の領域について解析し、超微細相互作用に関するパラメータを決定した。その結果、Co含有量 x が増加するほど、超微細磁場は減少し、その分布幅は増加することが分かった。発表では、 T_C 以上で測定したPACスペクトルやメスbauer測定の結果と照らし合わせ、Co原子による置換が局所場に与える影響について考察する予定である。

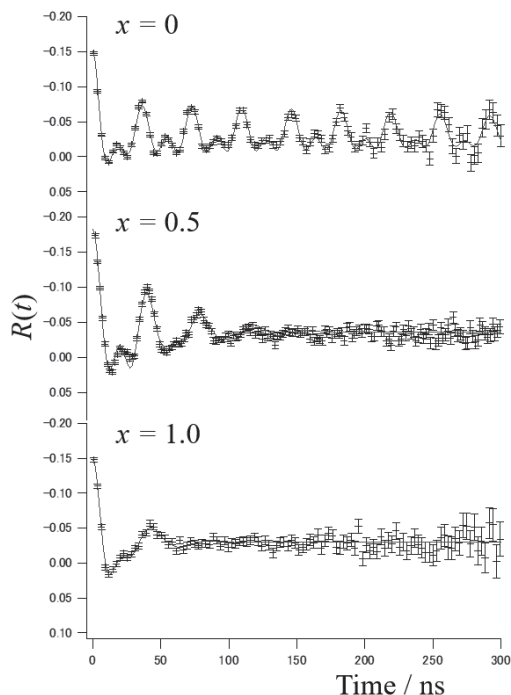


Fig.1 室温における $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ のPACスペクトル

[1] W. Sato *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **120**, 145104(2016).

[2] I. T. Motos *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **117**, 17D511(2015).

(阪大院理¹, 国際基督教大学², 高エネ研³) ○二宮和彦¹, 久保謙哉², 北中道大¹, 反保元伸³, 河村成肇³, Strasser Patrick³, 三宅康博³, 篠原厚¹

【緒言】素粒子であるミュオンは、電子の200倍の質量を持ち、電子と同じ電荷をもつ。このため、物質中でミュオンを停止すると、ミュオンは原子核の周りに電子よりもはるかに小さい原子軌道を作る。このような原子をミュオン原子と呼ぶ。ミュオン原子はその形成過程において、ミュオンを捕獲する原子の化学的環境の影響を受けることが知られている。具体的には、ミュオンは捕獲当初は高い励起準位に存在しているが、捕獲される準位が化学的環境の影響で変化し、結果としてその後のミュオン脱励起過程で放出されるミュオン特性X線の構造(K_α線やK_β線の放出確率)がわずかに変化する。これはミュオン捕獲における化学効果として知られている。本研究では鉄の錯体に注目し、中心金属である鉄の価数の違いが捕獲過程にどのような影響をもたらすのかについて調べた。

【実験】ミュオン照射実験は、茨城県東海村 J-PARC ミュオン施設 (MUSE) D2 実験エリアにおいて実施した。K₃[Fe(CN)₆]およびK₄[Fe(CN)₆]・3H₂Oをφ3 cmのペレットに整形し、真空チャンバーに設置した。図1に実験セットアップの写真を示す。入射運動量30 MeV/cのミュオンを試料に照射し、放出されたミュオン特性X線を3台のGe半導体検出器で、それぞれの試料につき5時間測定した。

【結果と考察】得られたミュオン特性X線スペクトルの一例として、15-150 keVのエネルギー領域のスペクトルを図2に示す。それぞれの試料において、試料に由来する元素のミュオン特性X線が明瞭に観察できた。CおよびNに関しては、K_α線だけでなくK_β以降の高次のX線も同定できた。CおよびN原子のミュオン特性X線の構造を詳細に調べたところ、K₃[Fe(CN)₆]およびK₄[Fe(CN)₆]・3H₂Oの試料間で構造に変化が生じており、N原子のK_α線に対する高次のX線の強度はK₃[Fe(CN)₆]において顕著に高いことが分かった。このX線構造の違いは、捕獲されたミュオンの初期の準位が化合物により変化したことを示している。

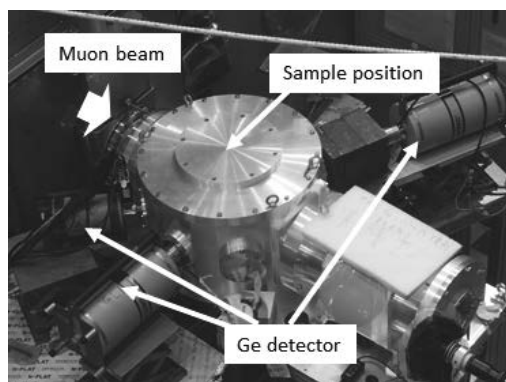


図1: 実験セットアップの写真

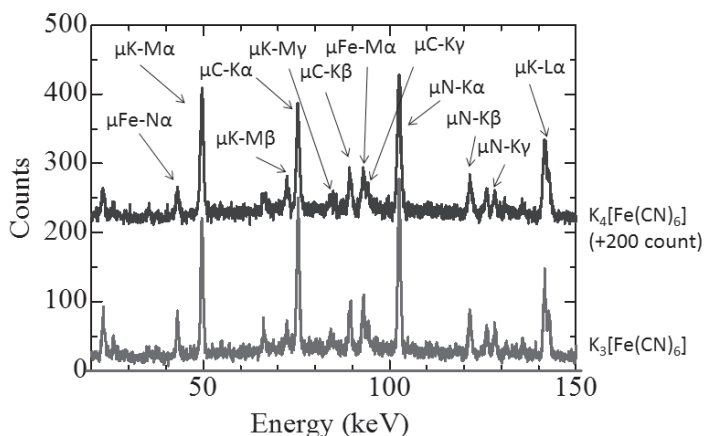


図2: K₃[Fe(CN)₆]およびK₄[Fe(CN)₆]のミュオン特性X線スペクトル

Chemical environmental effect on muon capture between [Fe(II)(CN)₆] and [Fe(III)(CN)₆].
NINOMIYA, K., KUBO, K., KITANAKA, M., TAMPO, M., KAWAMURA, N., STRASSER, P., MIYAKE, Y., SHINOHARA, A..

【緒言】 双安定性金属錯体は、外部刺激により状態変換が可能であり、次世代のエレクトロニクス材料への応用の観点から盛んに研究が行われている物質群である。この外部刺激としては熱、光、圧力など様々なものが用いられているが、配位子の脱プロトンに伴う電子状態の制御・変換は未開拓である。そこで本研究では、プロトンによる物性制御が可能で双安定性化合物の構築を目指し、新規三座配位子 H_2L (図 1) を用いた鉄錯体の合成を試みた。 H_2L は二塩基酸配位子であり、塩基添加および合成条件を検討することで脱プロトン数の異なる 4 種類の新規鉄錯体を合成することができた。本発表では、それら錯体の構造、磁性、および電気化学的性質について報告する。

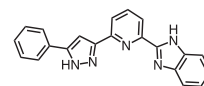


図 1. 配位子 H_2L

【実験】 H_2L と $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ を反応させることで $[Fe^{II}(H_2L)_2](BF_4)_2$ (**1**) を合成した。また **1** を原料とし、塩基としてトリエチルアミンを加えることで二つのプロトンが脱離した $[Fe^{II}(HL)_2]$ (**2**) を、 H_2L と $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、トリエチルアミンを用いることで三つのプロトンが脱離した $[Fe^{III}(L)(HL)]$ (**3**) を合成した。また、**1** に $NaOH$ を加えることで四つのプロトンが脱離した $\{(C_2H_5)_4N\}[Fe^{III}(L)_2]$ (**4**) を合成した。

【結果と考察】 **1** の 100 K でのメスバウアー測定では、アイソマーシフト(δ) 0.415 mm s^{-1} 、四極子分裂幅(Δ) 0.646 mm s^{-1} をもつダブルットが一つ観測され、270 K では $\delta = 0.966 \text{ mm s}^{-1}$ 、 $\Delta = 2.103 \text{ mm s}^{-1}$ のダブルットが観測された(図 2)。この結果、**1** は低温で低スピン状態、高温で高スピン状態にある $Fe(II)$ スピנקロスオーバー錯体であることが明らかになった。一方で **2** は 350 K の高温域で、なだらかなスピנקロスオーバーを示す(図 3 SQUID 磁化率)。 **1** と **2** のスピנקロスオーバー挙動の違いは、錯体の脱プロトン化による配位子場強度の変化に起因していると考えられる。また **3** 及び **4** は、配位子の脱プロトン化により高酸化状態が安定化し、全ての測定温度域で $Fe(III)$ 低スピン状態にあった。

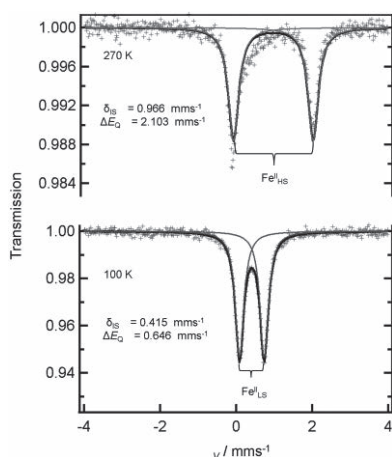


図 2. **1** のメスバウアースペクトル (上: 270 K 下: 100 K)

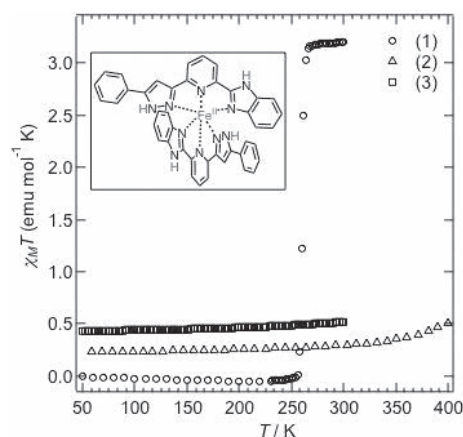


図 3. **1**、**2**、および **3** の SQUID 磁化率測定結果

イオン交換繊維による Zr、Hf 及び Th のイオン交換挙動
-イオン交換繊維を用いた Rf のイオン交換実験の検討-

(理研仁科セ¹)○横北卓也¹、矢納慎也¹、小森有希子¹、羽場宏光¹

【緒言】 超重元素の錯形成は、これまでイオン交換や溶媒抽出実験で得られた分配係数や分配比を基に議論されてきた。しかし、これらのデータは、化学平衡が確認できていない実験条件下で取得されたものがほとんどである。超重元素錯体の化学種や安定度定数等を決定し、より詳細な錯形成を議論するためには、迅速な単一原子化学分析法を開発し、化学平衡到達下のデータ取得の必要がある。イオン交換繊維は、これまで超重元素研究に用いられてきたイオン交換樹脂に比べてイオン交換反応が速いことが期待されている¹。そこで、本研究では、イオン交換繊維を用いて、Rf の同族元素である Zr、Hf 及び擬似同族元素 Th のイオン交換反応の平衡到達時間を調べ、その結果をイオン交換樹脂と比較することにより、イオン交換繊維の Rf 実験への適用性を検討した。

【実験】 Zr と Hf のトレーサーは、理化学研究所の AVF サイクロトロンを用いて、それぞれ $^{89}\text{Y}(d,3n)^{88}\text{Zr}$ 、 $^{nat}\text{Lu}(d,xn)^{175}\text{Hf}$ 反応によって製造した。Th は、天然放射性核種 ^{238}U の α 壊変生成物 ^{234}Th を用いた。イオン交換実験は、イオン交換体として、陰イオン交換繊維（ニチビ、IEF-BrA-SA）、陽イオン交換繊維（ニチビ、IEF-MR-SC）、陰イオン交換樹脂（三菱化学、MCI GEL CA08Y）、または陽イオン交換樹脂（三菱化学、MCI GEL CK08Y）、液相として 0.1–1 M H_2SO_4 を用いたバッチ的手法により行った。

【結果・考察】 Figure 1 に、陰イオン交換における Zr と Hf の固液間の濃度比 (Q_d) の振とう時間依存性を示す。 Q_d 値が一定になるまでの振とう時間は、Zr と Hf 共に陰イオン交換繊維では 1800 s、陰イオン交換樹脂では 10 s であり、イオン交換反応はイオン交換樹脂の方が短時間で平衡に到達した。陽イオン交換においても、イオン交換樹脂の方がイオン交換繊維に比べて短時間で平衡に到達した。これらの結果から、今回使用したイオン交換繊維は、半減期 68 s の ^{261}Rf を用いた実験には適用困難であると考えられる。一方、0.1–1 M H_2SO_4 系は、陰イオン交換樹脂の Q_d 値が振とう時間 10 s で一定値を示したことから、Rf に対して化学平衡到達下のデータを取得できる可能性がある。

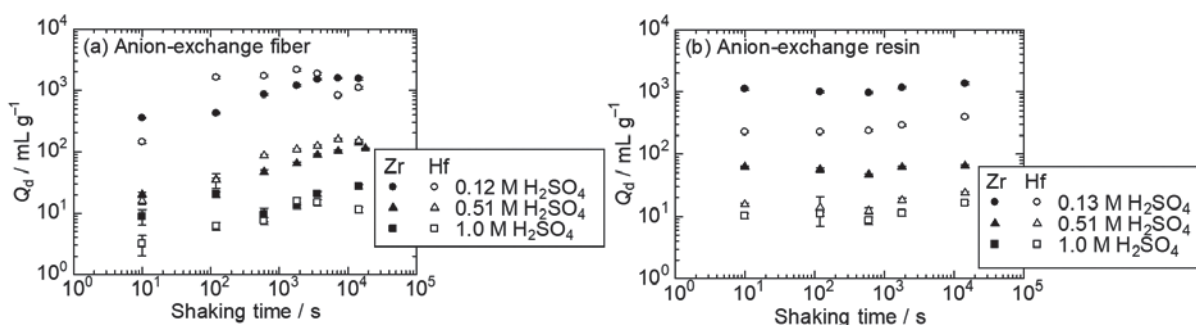


Figure 1. Dependences of the Q_d values of Zr and Hf on shaking time using (a) anion-exchange fiber (Nichibi, IEF-BrA-SA) and (b) anion-exchange resin (Mitsubishi Chemical, MCI GEL CA08Y).

【参考文献】

(1) T. Yoshioka and M. Shimamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 3726 (1983).

Ion-exchange behavior of Zr, Hf, and Th with ion-exchange fiber
-Basic study for ion-exchange experiments of Rf using ion-exchange fiber-
YOKOKITA, T., YANO, S., KOMORI, Y., HABA, H.

【緒言】 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は高い検出感度、広いダイナミックレンジ、多元素一斉迅速分析や同位体比分析が可能などの特徴を有し、汎用元素分析手法として放射化学分野においても主に長半減期核種の分析に使用されている。2012年以降はコリジョン/リアクションセルの前後に四重極質量分析計をタンデムに装備したトリプル四重極形誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS/MS) が複数のメーカーから提供されている。ICP-MS/MSによれば高い選択性のリアクションセル技術により、Arプラズマや試料中の共存元素に由来した多原子イオンによるスペクトル干渉を効率よく分離・除去してさらなる検出感度の向上と精確な分析が実現可能になった。また、MS/MS 配置にしたことで従来型ICP-MSにおいて 10^{-7} 程度のアバundance感度がICP-MS/MSでは $\ll 10^{-10}$ と劇的に改善され、強大なシグナルピークが隣接していてもテーリングの影響を受けずに測定可能となった。さらに、酸素など比較的大きな分子のセルガスを使用した場合に生じる感度ロスの改善のため、セル内軸方向にイオンの加速・減速を可能にする軸方向加速機能が新たに追加された。

本報ではこうした特異的な性能を有したICP-MS/MS を放射性元素の分析に応用した事例を報告する。Uマトリクス試料中のネプツニウム ^{237}Np の分析に応用した結果について述べる。環境試料中 ^{237}Np の測定では隣接する強大な ^{238}U のテーリングやマイナーだが $^{235}\text{UH}_2$, ^{236}UH などの干渉を受けるために、マトリクスの化学分離なしではシングル型ICP-MSによる正確な分析が困難であった。

【実験】 検討にはアジレント・テクノロジー製Agilent 8900 ICP-QQQを使用した。 ^{237}Np の測定は酸素ガスを用いたオンマス法($Q1=Q2$)とマスシフト法($Q1 \neq Q2$)により、得られた $\text{Np}(Q1=237, Q2=237)$ 、 $\text{NpO}(Q1=237, Q2=253)$ 、 $\text{NpO}_2(Q1=237, Q2=269)$ について比較検討した。酸素セルガス流量とMS/MS条件の最適化には、10ppmUマトリクス中にNpをスパイクして調製したNp溶液を使用した。

【結果】 マスシフト法で得られたUマトリクス中の NpO_2 のスペクトルをFig.1に、得られた検量線とLOD, BECをFig.2に示した。酸素リアクションによるMS/MS測定で、10ppmUマトリクスサンプル中のppqレベルの ^{237}Np の分析が可能となった。発表では分析法の詳細、その他の応用例についても報告する。

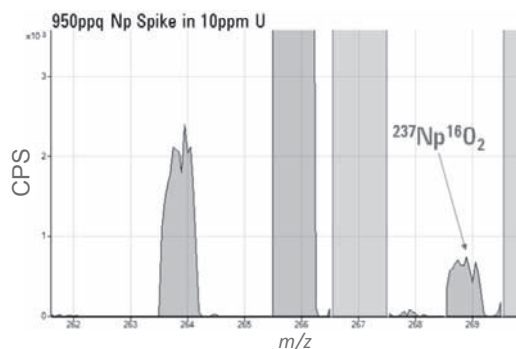


Figure 1 0.95ppt Np in 10ppm U under O_2 reaction mode.

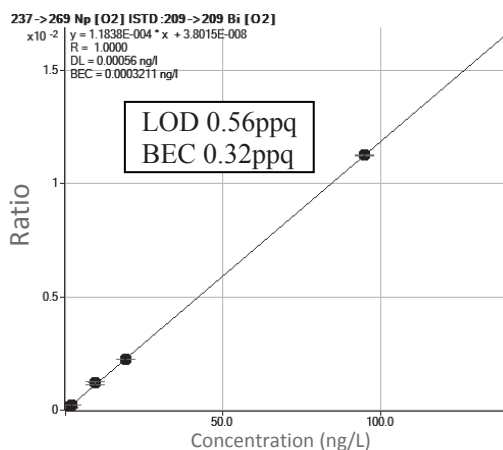


Figure 2 Np calibration in a 10ppm U matrix under O_2 reaction mode.

Application of triple quadrupole ICP-MS(ICP-MS/MS) to radiochemistry
SHIKAMORI, Y., NAKANO, K., WOODS, G., LIBA, A., SAKAGUCHI, A.

タンニン酸型有機複合吸着剤を用いた多種多様な放射性核種の吸着脱離機構に対する溶存オゾン効果

(長岡技科大院原子力安全¹、東工大先導原子力研²、近大理工電気電子³) ○立花優¹、橋本崇紀¹、奥村森²、野上雅伸³、鈴木達也¹、野村雅夫²、金敷利隆²

【緒言】原子力発電所過酷事故由来の汚染水に多種多様な放射性核種が含まれる場合、その除染には新しい発想に基づいた吸着剤の開発が必要不可欠である。パラホルムアルデヒドを用いて 2 種類の良く知られた有機系吸着剤をメチレン架橋すると単体では成し得なかった新しい吸着点が発現することを報告した。¹⁾ Cs, Sr, I 等の模擬放射性核種に対する吸着挙動を調べた結果、陸水中において、三菱化学社製強塩基性陰イオン交換樹脂 PA316 とタンニン酸(TA)を複合した吸着剤 (PA316TAS)を用いると検討した全ての元素を選択的に除去できることがわかった。加えて、PA316TAS に対する各元素の吸着脱離機構は少なくとも 2 種類以上存在することを確認した。以上の背景から、本研究では放射性核種除去機能を備えた高度浄水処理システムを開発するための一環として、溶存オゾン存在下における PA316TAS に対する各元素の吸着脱離機構を検討した。

【実験方法】12 種類の模擬放射性核種を溶存させた河川水(新潟県小千谷市付近の信濃川から採水)を準備した。298-333 K の条件下、硫酸処理したタンニン酸型樹脂(TAS)と PA316(PA316S)を様々な重量比で化学的に複合した PA316TAS を用いてバッチ試験を行い、熱力学的パラメータを算出した。計算式は参考文献(1)に記載したものを使用した。各元素の定性定量分析は ICP-MS 分析計 (Agilent, 7700x)を用いた。また、PA316TAS の表面観察と構造解析は SEM(VE-8800, KEYENCE)、デジタル実体顕微鏡(UM-08, ViTiny)、及び FT-IR 分析計(IRAffinity-1S, Shimadzu)により行った。

【結果と考察】PA316TAS の混合比最適化実験の結果を表 1 に示す。TAS の混合比の減少に伴い、Mn, Co, Sr, Cs, Ba の分配係数(K_d)が急激に低下することから、これらの元素は TAS と選択的に吸着することがわかった。また、 K_d 値の緩やかな低下から Y, Ru, Rh, Sb, Te, Eu, IO_3 に対しては TAS と PA316S の両者が吸着能を持っていることがわかった。要するに、Y, Ru, Rh, Sb, Te, Eu, IO_3 は溶液中に陽イオンと陰イオンが混在した状態で存在していると推測で

Table 1. Comparison of distribution coefficients of various PA316TAS resins for Mn, Co, Sr, etc. in river water at room temperature.

Species	Mixing Ratio of PA316S : TAS				
	2 : 1	10 : 1	50 : 1	100 : 1	1000 : 1
	K_d / a.u.				
Mn	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^3$	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Co	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^4$	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr	$(1.2 \pm 0.6) \times 10^4$	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Y	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^4$	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^3$	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^3$	$(5.7 \pm 0.4) \times 10^1$
Ru	$(6.2 \pm 0.4) \times 10^2$	$(8.2 \pm 0.2) \times 10^2$	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^3$	$(5.0 \pm 1.0) \times 10^4$	$(6.0 \pm 0.4) \times 10^2$
Rh	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^3$	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^2$	$(5.4 \pm 0.1) \times 10^2$	$(4.7 \pm 0.6) \times 10^4$	$(4.7 \pm 0.2) \times 10^2$
Sb	$(1.2 \pm 0.0) \times 10^2$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^4$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^2$	$(2.0 \pm 0.0) \times 10^2$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^2$
Te	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^2$	$(4.6 \pm 0.1) \times 10^2$	$(3.3 \pm 0.5) \times 10^2$	$(5.9 \pm 0.1) \times 10^2$	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^2$
Cs	$(3.0 \pm 0.8) \times 10^2$	n.a.	n.a.	n.a.	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^0$
Ba	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^4$	$(2.5 \pm 0.8) \times 10^1$	n.a.	n.a.	n.a.
Eu	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^4$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^4$	$(6.6 \pm 3.2) \times 10^3$	$(3.0 \pm 1.1) \times 10^3$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^2$
I	$(2.8 \pm 0.6) \times 10^4$	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^4$	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^4$	$(2.9 \pm 0.7) \times 10^4$	$(2.6 \pm 0.8) \times 10^4$
IO_3	$(5.6 \pm 0.3) \times 10^4$	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^4$	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^4$	$(8.1 \pm 0.2) \times 10^2$	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^2$

Particle size = 300 - 600 μ m, PA316TAS = 100 mg, Solution volume = 10 mL, Initial and final pH = 7.3, 2.7 - 6.0, n.a.: not adsorbed.

きる。一方、I の K_d 値の変化はほとんど確認されなかったことから、PA316S は I に対して高い選択的吸着能を持つものと考えられる。各元素の同時分離を想定した場合、最適な混合比は PA316S:TAS = 2:1(重量比)となることがわかった。従って、これらの妥当性を確かめるために、 K_d 値の温度依存性実験を行い各元素の吸着脱離機構を検討した。加えて、溶存オゾンの吸着脱離機構に与える影響についても詳細に調べた。本発表では、これらの成果を報告する。

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 若手(B) (課題番号: 16K18346)の一環として実施した。

【参考文献】 [1] Yu Tachibana, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **307**, 1911-1918(2016)

Effect of dissolved ozone on adsorption-desorption mechanisms of various types of radionuclides using tannic acid-type organic composite adsorbent
TACHIBANA, Y., HASHIMOTO, S., OKUMURA, S., NOGAMI, M., SUZUKI, T., NOMURA, M., KANESHIKI, T.

P47

「環境放射能」研究会における東京電力福島第一原子力発電所事故関連研究報告のとりまとめ

(¹ 高エネ研, ² 東京大, ³ 清水建設, ⁴ 筑波大, ⁵ 九州大, ⁶ 京大炉, ⁷ 量研機構放射医研, ⁸ 金沢大, ⁹ 原子力機構) ○別所光太郎¹, 松村宏¹, 三浦太一¹, 飯本武志², 木下哲一³, 坂口綾⁴, 杉原真司⁵, 高宮幸一⁶, 田上恵子⁷, 長尾誠也⁸, 安田健一郎⁹

【緒言】「環境放射能」研究会は、日本放射化学会が発足した1999年に発生したJCO 臨界事故を契機として2000年にスタートし、1) 自然環境放射能、2) 放射線・原子力施設環境放射能を基本テーマに、その他の討論主題1~2件を挙げる形で、毎年2~3月につくば市の高エネルギー加速器研究機構で開催されてきた。(主催：高エネルギー加速器研究機構 放射線科学センター、日本放射化学会 アルファ放射体・環境放射能分科会、共催：日本原子力学会 保健物理・環境科学部会、日本放射線影響学会、日本放射線安全管理学会) 毎回、研究会終了後には、査読付きのProceedings 論文集を刊行している。

2011年に発生した東京電力福島第一原子力発電所事故の後に開催された2012年の第13回以降は、同事故に関連する環境放射能・放射線測定に関連した研究発表が、研究会での報告の多くの割合を占めるようになった。また、環境放射能を専門とする研究者にとどまらず、様々な分野の研究者や技術者、自治体関係者、一般市民の方々なども参加するより幅広い情報交換の場となった。この傾向は、2017年の第18回研究会においても継続している。

「環境放射能」研究会世話人会では、事故から5年を迎えるのを機に、事故以降5年間の関連する環境放射能研究を、第13回(2012年)~第17回(2016年)「環境放射能」研究会での発表(計326件)を中心にとりまとめる作業を2016年3月にスタートさせ、2017年3月に、下記の出版物を発行した。本報告は、このとりまとめ活動の概要を報告するものである。

【出版物の構成と配布、閲覧状況】

KEK Report 2016-3 (ISBN978-4-9907232-9-3)

東京電力福島第一原子力発電所事故以降の5年間における環境放射能研究のとりまとめ
— 「環境放射能」研究会における発表を中心に —

<https://lib-extopc.kek.jp/preprints/PDF/2016/1624/1624003.pdf> (全内容をダウンロード可能)

1. はじめに
2. 「環境放射能」研究会における東京電力福島第一原子力発電所事故関連研究報告
3. 「場 (ハード)」の観察結果と今後の課題：大気、森林地、土壌、陸水域、海洋、分析法
4. 「生物 (ソフト)」の観察結果と今後の課題：家畜、農作物、魚介類、野生植物
5. 「環境放射能」研究と人の関わり

出版物発行後、研究会の主催・共催団体など関連する学協会のML等での案内、Proceedings 論文の執筆者や関係者、福島県等の自治体の試験研究機関をはじめ各種自治体関連部署への冊子送付などを行った。冊子体としては、2017年6月末までに約600部を配布した。また、上記のダウンロードサイトには、6月末までに3300を超えるアクセスがあった。皆様におかれましても、有効な配布先などがありましたら、情報をお寄せいただけますと幸いです。(envconf@ml.post.kek.jp)

Summary of reports on environmental radioactivity effected from the accident at the TEPCO Fukushima Daiichi nuclear power plant

BESSHO, K., MATSUMURA, H., MIURA, T., IIMOTO, T., KINOSHITA, N., SAKAGUCHI, A., SUGIHARA, S., TAKAMIYA, K., TAGAMI, K., NAGAO, S., YASUDA, K..