

**【緒言】** J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の BL04 に設置した中性子核反応測定装置 (ANNRI) では、中性子ビームを用いた非破壊元素分析法である即発ガンマ線分析 (PGA) と中性子共鳴捕獲分析 (NRCA) を実施することができる。また、大強度パルス中性子を用いることができるため、PGA と NRCA を組み合わせた分析 (TOF-PGA) も可能である。TOF-PGA は優れた峻別性能を持つため、PGA や NRCA それぞれ単独の手法では分析できない試料であっても容易に核種を同定して分析することができる[1]。中性子ビームを用いた非破壊元素分析法には、これらの他に中性子共鳴透過分析 (NRTA)がある。NRTA は試料を透過した中性子を測定するため、試料から離れた位置に検出器を設置することができる。そのため、試料から放出される放射線の影響を受けにくいという特長があり、使用済核燃料などの高い放射能を持つ試料の高精度な非破壊元素分析法として期待されている。NRTAは前述の特長を有する上にPGAやNRCAの相補的な手法と成り得るため J-PARC ANNRI における実装を目指している。本発表では、その進捗状況や ANNRI 装置の高度化等について報告する。

**【実験と結果】** PGA,NRCA,TOF-PGA 測定では、ANNRI 内の飛行距離 21.5m 位置に設置された 2 台のクラスターGe 検出器と 8 台のコアキシャル Ge 検出器を用い、NRTA 測定では、24.5m 及び 28.5m 位置の 2 箇所 Li-6 同位体濃縮の Li-glass 検出器を用いて実験を行った (図 1)。これまで、PGA,NRCA,TOF-PGA 測定においてはデータ収集系とサンプルチェンジャーの操作まで可能な完全自動測定ソフトを開発して実施してきたが、本ソフトを NRTA 測定にも適用出来るように拡張した。これにより、PGA,NRCA,TOF-PGA,NRTA の 4 つの測定データを同時に取得でき、測定後に最適な手法を採用することができるようになった。現在は NRTA のデータ収集系は別系統となっているが、将来的には統一する予定である。発表では ANNRI における非破壊元素分析法開発の進捗状況に加えて、フィルター装置などの ANNRI 装置の高度化や、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等について報告する。

#### 【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).

PGA and NRTA experiments using a pulsed neutron beam in J-PARC ANNRI

TOH, Y., MAEDA, M., TSUNEYAMA, M., SEGAWA, M., KIMURA, A., NAKAMURA, S.

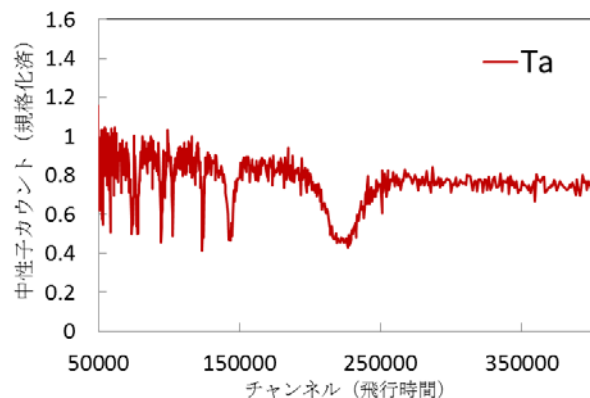


図 1 NRTA 測定で得られた Ta 試料の中性子透過スペクトル

# P02

## Day/night variation of fine airborne particulate matters (PM<sub>2.5</sub>) collected from Kumatori-cho, Osaka

(M. Soliman<sup>1,2</sup>, K. Takamiya<sup>2</sup>, S. Sekimoto<sup>2</sup>, Y. Oki<sup>2</sup>, T. Ohtsuki<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Egypt Second Research Reactor, Egyptian Atomic Energy Authority,

Cairo 13759, Egypt, <sup>2</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka, 590-0494, Japan

In order to evaluate the air quality in Kumatori-cho, Osaka, airborne particulate matters (PM) were collected over one year using multi-nozzle cascade impact sampler. Mass concentrations of fine and coarse PM were recorded and composition analysis of fine PM was performed using neutron activation analysis technique. The sampling strategy involved collection of PM over three days a week using two set of filters; one set for sampling during the day time while the another one for sampling during the night time. The results show that the mean of mass concentration of fine and coarse PM is  $7.45 \pm 4.02$  and  $6.83 \pm 6.13$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  during day time, and  $8.48 \pm 6.61$  and  $7.02 \pm 5.23$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  during night time, respectively, which are below the WHO guidelines of 10 and 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for fine and coarse PM, respectively.

The composition analysis provided a concentration levels for 24 elements namely, Na, Al, S, Cl, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Br, In, Sb, I, Cs, La, Eu, and W. Generally, the levels of these elements are below the national and WHO guidelines.

Fig 1 shows the day to night elemental concentration ratios of fine PM. Some elements like Al, K, Ca, Mn, Zn, As, Br, and I exhibited higher concentration levels during the daytime than the nighttime. This finding could be attributed to the weather and the nature of

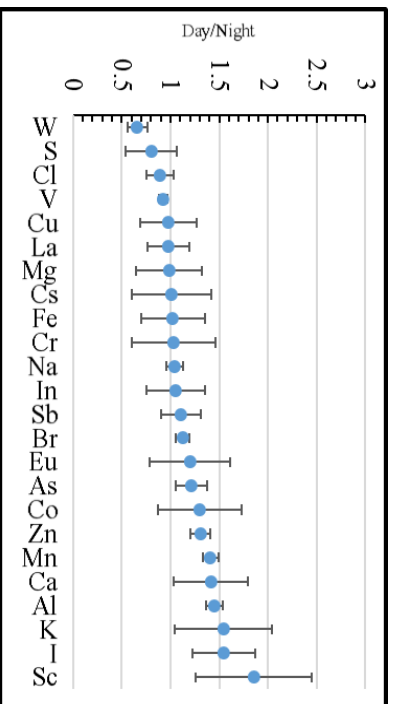


Fig. 1: Day/Night concentration ratio of elements in

source. High temperature of the day time stimulate the emissions of fine dust from the soil and sea spray as well, thereby levels of crustal and sea salt elements increase in PMs daytime. On the other hand, some elements like S and W have lower concentration levels during the daytime than the nighttime. For the case of sulfur, for example, this could be attributed to the formation of sulfate secondary particulates which is stimulated during the nighttime.

### Acknowledgements:

This research work was financially supported by the Japan Society for the Promotion of Science.

### Reference:

1. G.M. Hidy et al., Atmospheric Environment 12 (1978) 887-892.
2. M.A. Soliman et al., J Radioanal Nucl Chem 287 (2011) 629-634
3. F. Karagulian et al., Atmospheric Environment 120 (2015)475-783

# P03

## ICP-MS/MS を用いた $^{151}\text{Sm}$ の合理的な分析技術開発

(IRID(原子力機構)<sup>1)</sup>○堀田 拓摩<sup>1</sup>、秋元 友寿<sup>1</sup>、Do Van-Khoai<sup>1</sup>

**【緒言】** サマリウム-151 ( $^{151}\text{Sm}$ ) は、半減期が約90年の  $\beta$  線放出核種 ( $\beta$  核種: 76.7 KeV) で従来は  $\beta$  線測定により分析されている。種々の線源が混在する試料の  $\beta$  線測定では、他の  $\beta$  核種の分離操作が必要である<sup>[1]</sup>が、Sm 等のランタノイド元素は化学的性質が類似するため、分離操作が煩雑であり長時間かかることが課題である。そこで、二つの四重極とその間にコリジョン・リアクションセル(CRC)を装備したタンデム型誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS/MS)による、合理的な  $^{151}\text{Sm}$  分析技術を開発している。質量分析では同重体(ユウロピウム-151 ( $^{151}\text{Eu}$ ))などの分離を要するが、分離対象が少なく短時間測定が可能である。さらに、反応ガスに対する測定核種および同重体の反応性の違いを利用した同重体分離測定が可能である。このため、分離操作を簡略化でき、従来に比べ分析の迅速化が期待できる(図1)。本研究では、種々の反応ガスとの Sm および Eu の反応性を確認し、 $^{151}\text{Eu}$  からの分離測定条件について検討した。

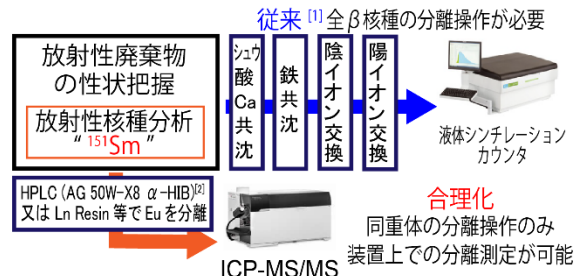


図1  $^{151}\text{Sm}$  分析の合理化技術開発

**【実験】** Agilent technologies 社製の ICP-MS/MS (Agilent8900)を用いて、Sm および Eu の反応性を、プロダクトイオンスキャンにより確認した(図2)。プロダクトイオンスキャンでは、第1の四重極(Q1)で目的とするイオンを通し、CRCにて反応ガスとの分子イオンを生成させる。そして第2の四重極

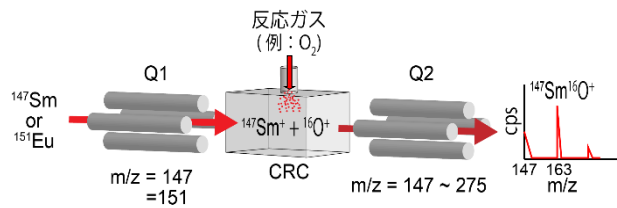


図2 プロダクトイオンスキャン

(Q2)で広範囲の m/Z を測定し、生成した分子イオンを確認する。本研究では、Sm および Eu の元素標準溶液(1 $\mu\text{g/L}$ , 0.5M  $\text{HNO}_3$ )に対して、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NH}_3$  および  $\text{N}_2\text{O}$  (3mL/min) ガスを用いた。また、同位体毎に反応性の違いは無いとし、天然に存在する Sm 同位体  $^{147}\text{Sm}$  を用いて本試験を実施した。

**【結果・考察】** 検討した反応ガスの内、有意な反応性の差を示した  $\text{NH}_3$  ガス(濃度:  $\text{He}+\text{NH}_3$ (10%))の結果を図3に示す。図3では、Q1 と Q2 において測定されるイオンの m/Z の差を  $\Delta M$  と定義した。それぞれ  $\text{NH}_3$  ガスと様々な分子イオンを生成し、 $\Delta M=+16$  で Sm および Eu のカウントに有意な差を確認した。 $\Delta M=+16$  においては、過去の  $\text{O}_2$  ガスを用いた分離検討<sup>[3]</sup>で得られた Sm/Eu=7 よりも 8.6 倍高いカウント比(Sm/Eu=60)が得られた。

上記の結果より、 $\text{NH}_3$  ガスに対する Sm と Eu の反応性の差から、同重体である  $^{151}\text{Eu}$  の妨害を低減し、 $^{151}\text{Sm}$  だけを測定可能な、分離測定条件を見出した。

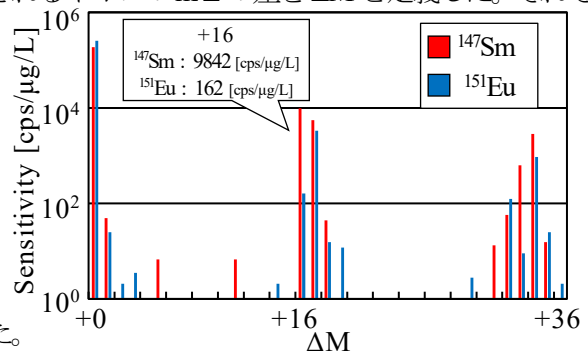


図3  $\text{NH}_3$  ガスとの生成分子イオン

**【参考文献】** [1] Yoshida M, et al., *J Radioanal Nucl Chem*, **197**(1995).

[2] Donald E. Dry, et al., *J Radioanal Nucl Chem*, **282**(2009). [3] Maria G.M, et al., *J Radioanal Nucl Chem*, **316**(2018).

本件は、IRID が補助事業者として実施した平成 28 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの性状把握・分析技術の開発)」に係る補助事業の成果の一部を取りまとめたものである。

Development of rational analytical technique of  $^{151}\text{Sm}$  by ICP-MS/MS

HORITA, T., AKIMOTO, Y., DO, V. K.

(原子力機構) ○蓬田匠、大内和希、松村大樹、辻卓也、小林徹、北辻章浩

**【緒言】** 原子力発電用の燃料として用いられている二酸化ウラン ( $\text{UO}_{2+x}$ ) は、不定比化合物であり、ウランの酸化状態がわずかに異なる場合がある。また、酸化されることによりその安定性が変化するため、福島第一原子力発電所の廃炉において、事故で発生した燃料デブリ等のウラン酸化物の酸化状態を把握することが必要である。燃料デブリは高い放射能を持つため、分析に供する試料量を少なくできる分析法が望ましい。二酸化ウラン粉末の分析に広く用いられている X 線回折法では、100 mg 程度の試料量が必要である。本研究では、より少量の試料でウランの酸化状態を判別する手法の開発を目的として、ラマン分光法及び X 線吸収分光法を用いた状態分析を検討した。

**【実験】** ウランの酸化状態が異なる試料として、新規合成  $\text{UO}_2$ 、約 30 年間空気雰囲気中で保存した  $\text{UO}_2$ 、及び八酸化三ウラン ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) を用いた。これらの試料をスパチュラにより分取し、カーボンテープ上に担持してラマン分光測定用試料を調製した。ラマン分光測定は、532 nm のレーザー光源を備えた顕微ラマン分光光度計 (ラムダビジョン製 Micro-RAM) により行った。また、約 10 mg のウラン試料と窒化ホウ素を混合し、錠剤成型機によりペレットを作成することで、X 線吸収分光測定用試料を調製した。U  $L_{III}$  端 X 線吸収分光測定は、大型放射光施設 Spring-8 BL14B1 において行った。

**【結果と考察】** 図 1 に、3 試料の X 線吸収端近傍構造スペクトルを示した。経年  $\text{UO}_2$  の吸収端エネルギーは、新規合成  $\text{UO}_2$  のものと比較して高エネルギー側にシフトし、新規合成  $\text{UO}_2$  と  $\text{U}_3\text{O}_8$  との間に位置した。この結果は、経年  $\text{UO}_2$  のウランは 4 価よりも酸化されていることを示唆する。図 2 には、新規合成  $\text{UO}_2$  と経年  $\text{UO}_2$  のラマンスペクトルを示した。どちらも二酸化ウランの螢石型結晶構造に由来する  $447\text{ cm}^{-1}$ 、 $1150\text{ cm}^{-1}$  のラマンピークが観測されたが、 $447\text{ cm}^{-1}$  のラマンピークに対する  $1150\text{ cm}^{-1}$  のラマンピークの強度比は新規合成  $\text{UO}_2$  の方が大きく、ウランの酸化状態の変化を反映していることを示唆する。これらの結果から、両分光法を用いた微量試料の分析により、ウラン酸化物の不定比性を判別可能であることが示された。

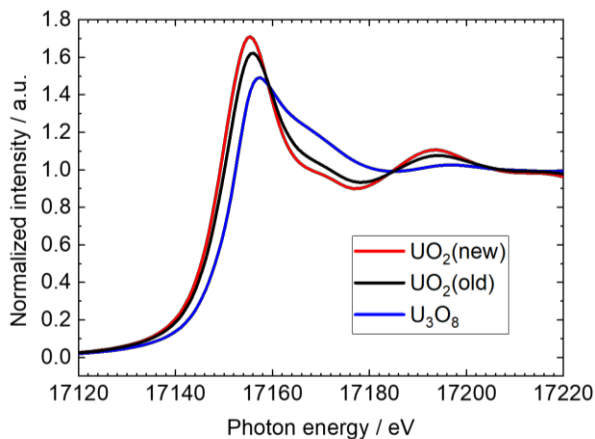


図1. ウラン酸化物のX線吸収端近傍構造スペクトル

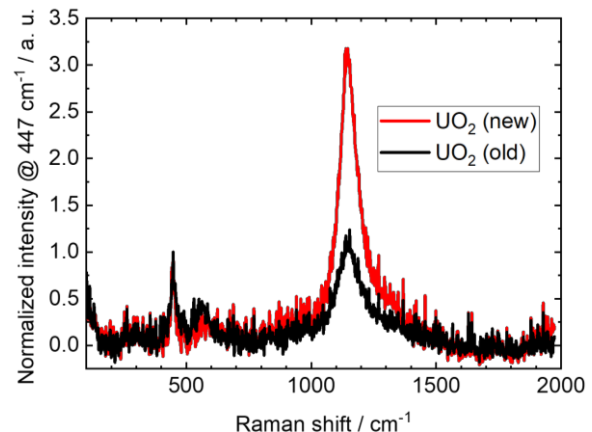


図2. 新規合成(new)と経年(old)  $\text{UO}_2$  のラマンスペクトル

Assessing oxidation of  $\text{UO}_2$  with  $\mu$ -Raman spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy

YOMOGIDA, T., OUCHI, K., MATSUMURA, D., TSUJI, T., KOBAYASHI, T., KITATSUJI, Y.

# P05

## 分光測定によるウラン電解析出の反応研究

(原子力機構<sup>1</sup>)○大内 和希<sup>1</sup>, 松村 大樹<sup>1</sup>, 辻 卓也<sup>1</sup>, 小林 徹<sup>1</sup>,  
音部 治幹<sup>1</sup>, 北辻 章浩<sup>1</sup>

【緒言】福島第一原子力発電所事故で発生した汚染水が滞留する建屋や貯蔵タンク内の安全性評価及び汚染水の適切な処理を行う上で、汚染水中のアクチノイド (An) の挙動の把握・解明が重要である。しかし、汚染水環境は An コロイドが形成し易い条件であるため挙動把握の困難さが指摘されている。これまで発表者らは、原子価変化に伴う析出反応に着目し、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を用いて、pH 4 付近の弱酸性溶液中では U(VI) から U(V) の電解還元により生成した U 析出物が、水酸化物を経由し、最終的に酸化物へ状態変化することを見出している<sup>1,2)</sup>。本研究では、先行研究より酸性条件である pH 2~3 の溶液中での電解還元に伴う U の析出反応を明らかにするため、紫外可視分光光度法及び X 線吸収微細構造 (XAFS) により U 電解析出物の原子価と化学状態を分析した。

【実験】U(V)試料は、ウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 溶液 (最終濃度 1 mM) に  $\text{NaClO}_4$  (最終濃度 1 M) を添加し、 $\text{NaOH}$  で pH を 2.8 に調整し、バルク電解して調製した。作用極、対極及び参照極として、金網、白金及び銀/塩化銀電極 (SSE) を用いた。XAFS 測定用の試料は、pH 2 の  $\text{UO}_2^{2+}$  溶液 (最終濃度 10 mM) をバルク電解して調製した。調製から 2 日後、大型放射光施設 Spring-8 BL14B1 において XAFS 測定した。

【結果と考察】電解調製後の U(V) 溶液の吸光スペクトルを測定したところ、U 析出物の光散乱に起因するベースライン上昇 (①) と U(IV) に帰属される吸収ピーク (②) を観測した。時間経過により、析出物が増加するとともに U(VI) の吸収ピーク (③) を観測したことから、U(V) の不均化反応により 4 価と 6 価が生成し、4 価の U が析出していることが確認できた。

pH 2 の U 電解析出物の XAFS 測定した結果、XANES は 4 価であることを示し、EXAFS は OH 基由来の酸素原子との結合を示す  $1.6\text{\AA}$  付近にピークが確認されたことから、U(IV) 水酸化物と同定した。よって、pH 2~3 では U(IV) 水酸化物として析出し、最終的に酸化物に状態変化する pH 4 と反応挙動が異なることがわかった。

本研究は JSPS 科研費 JP18K14160 の助成を受けたものです。

1) Y. Kitastuji, H. Otake, T. Kimura and S. Kihara, *Electrochim. Acta.*, **2014**, 141, 6. 2) K. Ouchi, H. Otake, Y. Kitastuji, M. Yamamoto, *ECS Trans.*, **2017**, 75, 51.

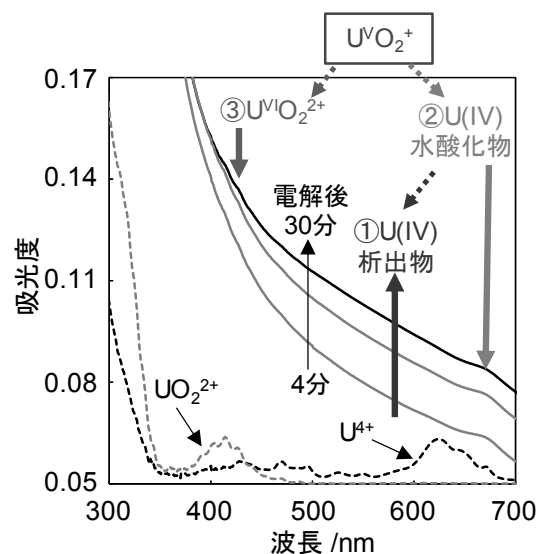


図 1 U(V) の吸光スペクトル変化。  
[ $\text{UO}_2^{2+}$ ] = 1 mM, [ $\text{NaClO}_4$ ] = 1 M, pH 2.8.

Reaction study of uranium electrolytic deposition by spectrometry

OUCHI, K., MATSUMURA, D., TSUJI, T., KOBAYASHI, T., OTOBE, H., KITATSUJI, Y.

# P06 プラスチックシンチレータを用いた放射性水溶液の放射能測定法の開発

(首都大院理<sup>1</sup>、慶応大医<sup>2</sup>、東京インキ<sup>3</sup>) ○古田悦子<sup>1</sup>、秋山和彦<sup>1</sup>、井上 浩義<sup>2</sup>、片岡 賢英<sup>2</sup>、泉水 征昭<sup>3</sup>

**【緒言】** 2011年3月の原発事故以来、環境中に拡散した放射性物質による健康不安が蔓延した。物理的半減期に従い放射能は減衰したが、未だに、環境放射能には厳しい目が向けられている。特に今後は、貯留されているトリチウム水の放出といった問題があり、「水」の安全が問われる。

トリチウムのような純ベータ線放出核種の測定には、主に液体シンチレーションカウンター(LSC)が使われてきているが、必須と考えられてきた液体シンチレータ(LS)の使用により、測定後に増量した有機廃液が発生することが大きな問題であった。そこで、プラスチックシンチレータ(PS)をLSの代替として用いる方法を開発してきた[1-3]が、試料容量の少なさが、環境放射能測定には不向きであった。

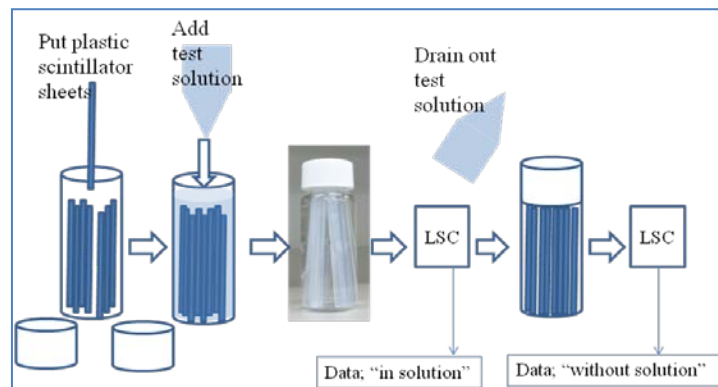
PSを用いた、試料容量を増やし、かつ有機廃液を発生させない「dipping」測定法を開発した。dipping 測定の経過日数、PS 使用量等の諸条件の検討結果、WHO 飲料水ガイドラインレベル(WHO)との比較検討結果を紹介する。

**【実験】** 47 mm×13 mm×0.5 mm の大きさのPSシートおよび直径長さともに3 mm のペレット(共にルミネード;東京インキ)をLSC用20 mL ガラスバイアルに入れ、8~20 mL の試料溶液を入れ、LSC(Tri-Carb 3110TR; PerkinElmer)を用いて「in solution」として測定した。その後、試料溶液を排水し、「without solution」として、再測定した。試料はトリチウム水(HTO)など、5核種、9化合物とした。経過日数等各種条件における計数効率を求め、さらに最適条件下での自然放射能から、検出下限値を算出した。実験手法を、右記模式図に示す。

**【結果および考察】** dipping 法でのHTO測定では、ペレットの計数効率が高かった。WHOを下回る測定には、計算上900分を要した。一方、トリチウム有機化合物では、シートの計数効率が高く、2~4分の測定で、WHOの1/10量の測定が可能であった。

**【結論】** 9化合物の測定では、無機化合物は「in solution」が、有機化合物は「without solution」の計数効率が高かった。dipping 法はLSCを用いた2度の測定が必要であるが、有機廃液の発生しないPSの有効測定法であり、WHOの測定が概ね可能であった。

**【参考文献】**Furuta et al. 1) *Appl. Radiat. Isot.*, 2014, 93, 13-17. 2) *Isoto. Environ. and Health Studies*, 2016, 52(4), 560-566. 3) *Tritium*, pp 1-32. NOVA Science Publishers, Inc., New York.



Development of a new radiation measurement method of solution using plastic scintillators  
FURUTA, E., AKIYAMA, K., INOUE, H., KATAOKA, Y., SENSUI, M.

**【緒言】** 近年、太陽光発電に代表される再生可能エネルギーの普及に伴い過剰電力の貯蔵媒体としての二次電池に高い関心が寄せられている。バナジウム・レドックスフロー電池 (VRFB、図 1) [1]は電力貯蔵用二次電池の有力候補として国内外にて広く研究・実用化されている。VRFB は正極及び負極の活物質に単一元素のバナジウムを用いるため、多くの利点と共に、隔膜を介したバナジウムイオンの膜透過による電流効率の低下、自己放電という課題を有する。近年、課題解決のためのイオン交換膜研究が世界中で盛んに行われているが、両極同一元素であるため膜透過の原因 (拡散、電気泳動、電気浸透) 解明に一般的な元素定量法 (ICP-AES を用いた濃度測定など) を適用することが困難である。膜透過の実験的評価を試みた検討は限られており (主に分光学的手法)、それらも電池隔膜を直接評価したものではない。本研究では、放射性バナジウム V-48 をトレーサーとすることにより VRFB の膜透過を直接観察する手法を確立し、VRFB 放電状態の膜透過を評価した。

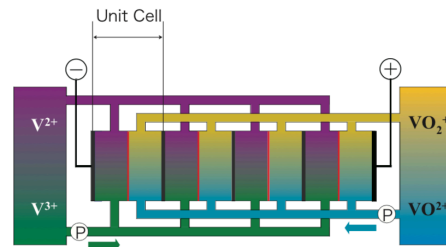
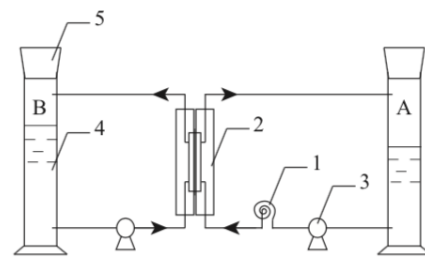


図 1. VRFB の概略図

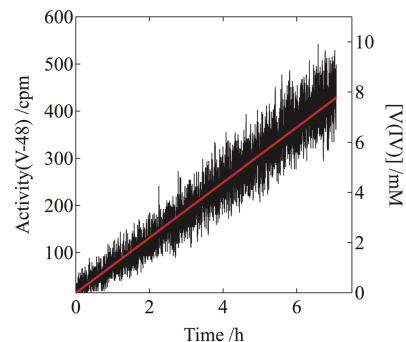
**【実験】** 東北大学電子光理学研究センターの直線加速器を用いた制動  $\gamma$  線照射により V-48 を製造し、HDEHP/シクロヘキサン溶媒抽出[2]による精製を行った。精製後の V-48 を含む硫酸バナジウム溶液を用い、VRFB 放電状態における膜透過を放射線測定器による V-48 測定により評価した。本実験では、隔膜として Nafion 117 膜を用い、図 2 に示す実験装置による膜透過測定を実施した。



1 - radioactivity measurement cell; 2 - flange-type cell; 3 - pump; 4 - cylindrical tank; 5 - rubber plug

図 2. 膜透過試験の装置概略

**【結果】** Ge 半導体検出器、GM 管を用いた放射線測定 (図 3) により、V-48 の膜透過挙動を直接観察できることが判明した。従来 of 膜透過測定法を基にバナジウムの安定同位体と放射性同位体の相関を決定した。相関式を用いて、V-48 の放射線測定による膜透過評価が可能であることを確認した。



(参考文献)

- [1] E. Sum, M. Skjllas-Kazacos, J. Power Sources 15 (1985) 179.
- [2] S. Banerjee, et al., App. Rad. Isotopes 56 (2002) 571.

図 3. 膜透過測定 (GM 管) と相関式より推定したバナジウム濃度 (赤線: 近似直線)

## 塩化ラジウム-223水溶液から飛散する核種の同定及び定量

阪大 RI セ<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>, 阪大放射線機構<sup>3</sup>, 阪大院医<sup>4</sup>, 京大複合研<sup>5</sup>,  
阪大院理<sup>6</sup>

○永田光知郎<sup>1</sup>, 白崎謙次<sup>2</sup>, 豊嶋厚史<sup>3</sup>, 大江一弘<sup>3,4</sup>, 山村朝雄<sup>5</sup>, 篠原厚<sup>3,6</sup>,  
吉村崇<sup>1</sup>

**【緒言】** ラジウム-223(<sup>223</sup>Ra)は日本を含め、海外でも広く使用されている核医学治療薬である。 $\alpha$ 線は飛程が短く、高 LET 線であるため、正常細胞への影響を最小限に抑え、標的とするがん細胞をより効率的に破壊できる。<sup>1)</sup> また、<sup>223</sup>Ra が <sup>207</sup>Pb へと壊変する際に複数回  $\alpha$ 線が放出されるため、がんに対する高い殺傷効果がある。一方で、<sup>223</sup>Ra 水溶液からの <sup>223</sup>Ra とその子孫核種の飛散は未だ定量されていない。<sup>223</sup>Ra の壊変系列には特に希ガスの <sup>219</sup>Rn ( $T_{1/2}=3.96$  s) があり、<sup>219</sup>Rn が水溶液から飛散することが懸念されるため、本研究では常温下の <sup>223</sup>Ra と <sup>219</sup>Rn の飛散について調べた。

**【実験】** <sup>223</sup>RaCl<sub>2</sub> 水溶液はバイエル薬品株式会社より Xofigo® と同じ組成の溶液の提供を受けた。図 1 に飛散率測定に用いた捕集装置の構成を示す。既存の放射性ヨウ素サンプラ(柴田科学製 RI-55)を参考に、ガラス繊維フィルタ、活性炭含浸フィルタ及び活性炭含浸カートリッジをフィルターホルダーに取り付けた。PET フィルムで内壁が覆われたアクリルパイプをこのホルダーに取り付け、それを吸引することで水溶液から飛散した RI を捕集した。飛散実験は  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、風量 1 L/min で一定の条件下、ガラス容器の開口面積を  $350 \sim 2050 \text{ mm}^2$  まで変化させて 1 時間行った。捕集終了後、捕集装置内の各試料の  $\gamma$ 線スペクトル測定を行い、各部位の放射能を定量した。

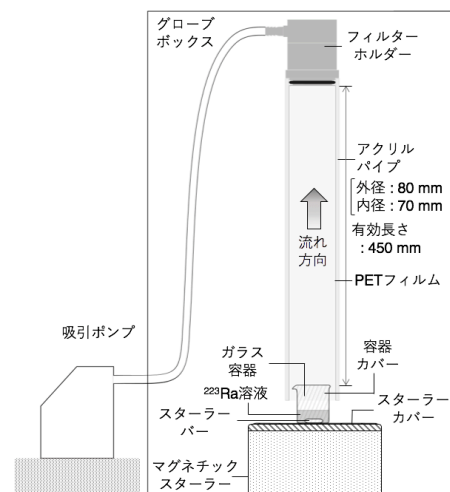


図 1. 飛散実験の装置概要

**【結果と考察】** 捕集装置内部のサンプルの  $\gamma$ 線スペクトル測定の結果、<sup>211</sup>Pb 及び <sup>211</sup>Bi は検出されたが、<sup>223</sup>Ra の  $\gamma$ 線は検出されなかった。従って、<sup>223</sup>Ra の水溶液からの飛散は起こらないことが分かった。捕集装置内で検出された <sup>211</sup>Pb 及び <sup>211</sup>Bi の放射能の減衰を調べた結果、<sup>211</sup>Pb と <sup>211</sup>Bi は <sup>211</sup>Pb の半減期 ( $T_{1/2}=35.1$  min) で減衰することが判明した。そのため、検出された <sup>211</sup>Pb と <sup>211</sup>Bi の起源は中性分子の <sup>219</sup>Rn の飛散が要因と考えられる。<sup>223</sup>RaCl<sub>2</sub> 水溶液から定常的に <sup>219</sup>Rn が飛散すると仮定し、捕集装置で検出された <sup>211</sup>Pb の放射能を基に <sup>219</sup>Rn の飛散率を求めた。その結果、<sup>223</sup>RaCl<sub>2</sub> 水溶液の大気への露出面積の変化に対して、<sup>219</sup>Rn の飛散率は  $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-3} - (2.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$  の範囲で変化した。また、飛散率の値は露出面積の減少に伴い、減少する傾向が見られたが、その間に相関を見出すことは出来なかった。これは、容器形状や攪拌方法の影響を受けたためと考えられる。

**【参考文献】** 1) R. M. Macklis *et al.*, *Science.*, **240**(4855), 1024 – 1026 (1988).

Identification and determination of dispersal radionuclides from a radium-223 dichloride aqueous solution  
NAGATA, K., SHIRASAKI, K., TOYOSHIMA, A., OOE, K., YAMAMURA, T., SHINOHARA, A., YOSHIMURA, T.



**$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比および  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  比からみた日本列島をとりまく三縁海における物質循環**

(金沢大<sup>1</sup>、中央水研<sup>2</sup>、日水研<sup>3</sup>) ○亀山紘旭<sup>1</sup>、井上睦夫<sup>1</sup>、花木祥太郎<sup>1</sup>、諸角季生<sup>1</sup>、城谷勇陸<sup>1</sup>、竹原亮成<sup>1</sup>、森田貴己<sup>2</sup>、三木志津帆<sup>2</sup>、本多直人<sup>3</sup>、長尾誠也<sup>1</sup>

**【序論】**

トリウム同位体 ( $^{228}\text{Th}$ ; 半減期 1.91 年,  $^{234}\text{Th}$ ; 半減期 24 日) は海洋環境において粒子吸着性であり、 $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  など溶存性核種に比べ選択的に海水表層から粒子とともに除去される。それゆえ、溶存性の親核種との放射能比、すなわち  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  および  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  放射能比は、粒子さらには粒子吸着性成分の挙動を探る重要な指標である。我々のグループの東シナ海表層での先行研究では、黒潮海水に対して大陸棚浅層海水の寄与が大きくなる場合に  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  比が低くなる水平分布が認められた。大陸棚浅層海水混合比の季節変動が大きく、流速が速く滞留時間の短い (~3 か月) 日本海表層 (対馬暖流域) 海水における粒子除去の議論にも、半減期の短い  $^{234}\text{Th}$  濃度 ( $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  放射能比) の適用が有効である。本研究では、 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  放射能比の水平・鉛直分布および季節変動をもとに、日本海を中心とした日本列島をとりまく三縁海における粒子吸着性核種の挙動を議論する。

**【試料・実験】**

2016–2019 年に東シナ海から日本海で表層海水 ~20 L を採取した。鉛直海水採取は CTD センサー-ニスキン採水ボトルによる。BaSO<sub>4</sub> および Fe(OH)<sub>3</sub> 共沈法を適用、未ろ過海水よりラジウム、トリウム同位体を分離精製した。石川県小松市の尾小屋地下測定室に設置したゲルマニウム検出器を利用した低バックグラウンドガンマ線測定法により  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Th}$  放射能濃度を測定した。

**【結果・考察】**

日本海沿岸域表層ではすべての地点で  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  比が 0.4–0.8 と、東シナ海ほど顕著ではないが、粒子除去の寄与がみられた。一方で、沖合海水試料については、粒子除去を受けていない場合 ( $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} \sim 1$ ) も観測された。日本海表層では、流入時については東シナ海での粒子除去の影響を残してはいるが、その後日本海 (特に沿岸域) において、新たに粒子除去を受けることが示唆された。ただし、その程度は東シナ海における大陸棚浅層海水の寄与に比べると小さい。本年会では  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  放射能比からみた海水循環と比較しながら、 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  放射能比を用いて、日本海を中心に粒子除去の寄与 (特に鉛直方向) を評価する。

謝辞：海水採取にご協力いただいた、蒼鷹丸、北光丸の同乗研究者、船長および乗組員の皆様に感謝いたします。

**Geochemical cycles around the Japanese Archipelago implied from spatial variations of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  and  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  activity ratios**

KAMEYAMA, H., INOUE, M., HANAKI, S., MOROKADO, T., SHIROTANI, Y., TAKEHARA, R., MORITA, T., MIKI, S., HONDA, N., NAGAO, S.

Rn-222 を用いた能登半島七尾西湾での海底湧水流出解析

(<sup>1</sup> 金沢大院自然、<sup>2</sup> 金沢大環日セ、<sup>3</sup> 福井県大海洋生資、<sup>4</sup> 北大院・水産、<sup>5</sup> ウッズホール研)

○藤田充司<sup>1</sup>、長尾誠也<sup>2</sup>、落合伸也<sup>2</sup>、杉本亮<sup>3</sup>、芳村毅<sup>4</sup>、Matthew Charette<sup>5</sup>、Paul Henderson<sup>5</sup>

**【緒言】**陸域由来の豊富な栄養塩が供給される沿岸域は高い生物生産性があり、栄養塩供給源として河川水と地下水（海底湧水）の2つの経路が考えられる。河川と異なり、流出場所・状態の特定が困難な地下水の寄与を特定する有効なトレーサーとして水溶性で不活性な希ガスである <sup>222</sup>Rn が多くの研究で用いられている。地殻中にはウラン系列である <sup>238</sup>U や <sup>226</sup>Ra が多く含まれており、地殻中を流れる地下水中には <sup>222</sup>Rn が多い一方、地表水中の <sup>222</sup>Rn は大気への拡散や放射壊変により失われる。また、<sup>222</sup>Rn の半減期は約 3.8 日と短いため、リアルタイムで地下水の寄与を調査する指標として用いることができる。本研究では、石川県能登半島の半閉鎖的な海域である七尾西湾において海水と周辺の流入河川水・地下水の <sup>222</sup>Rn 濃度を測定し海底湧水の実態を把握することを試みた。

**【調査・測定】**2017年11月、2018年4月・7月・8月・11月、2019年5月の調査で採取した試料中の <sup>222</sup>Rn 濃度を採取後すぐに静電捕集型ラドン測定器 RAD7 を用いて測定した。また、試料採取地点で直読式総合水質計（CTD）を用いて観測地点の塩分・水温・DO等を鉛直的に観測した。さらに、試料を孔径 0.45μm のメンブレンフィルターで濾過後冷凍保存したのち、栄養塩濃度を全自動栄養塩分析装置で測定した。

**【結果・考察】**2018年7月・8月、2019年5月の底層水中の平均<sup>222</sup>Rn濃度はそれぞれ 122.7 Bq/m<sup>3</sup>、122.2 Bq/m<sup>3</sup>、95.9 Bq/m<sup>3</sup> となり、これは2017年11月(48.9 Bq/m<sup>3</sup>)、2018年4月(50.6 Bq/m<sup>3</sup>)・11月(51.5 Bq/m<sup>3</sup>)よりも高濃度となった。また、外洋海水、周辺地下水・河川水を用いた底層水中の <sup>222</sup>Rn 濃度と Salinity のミキシングダイアグラムから、2018年7月・8月、2019年5月では地下水の底層への寄与が高く、2017年11月、2018年4月・11月では河川水の寄与が支配的であることが明らかになった。初夏～夏季に海底湧水の寄与が高くなる要因として、海底湧水の流出量の増加や成層化による海底湧水の底層への滞留が考えられる。

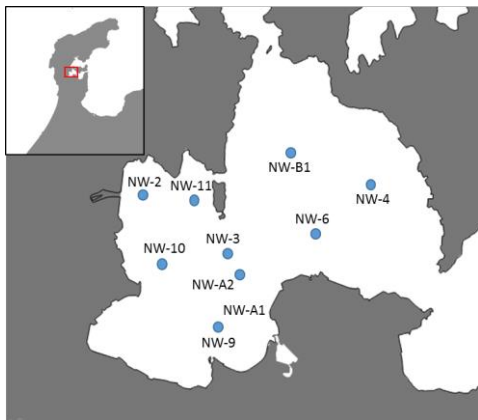


図1 七尾湾全体図 青丸は観測点である

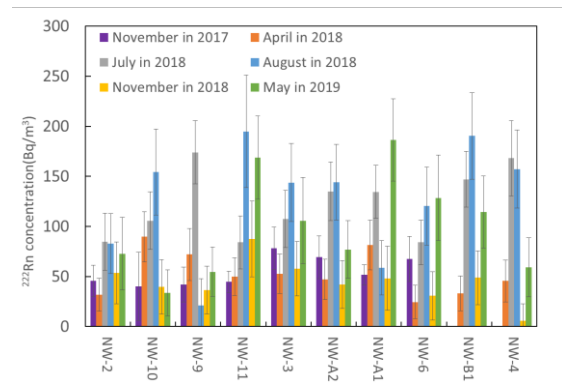


図2 各地点の <sup>222</sup>Rn 濃度

# P11

## $^{211}\text{Rn}/^{211}\text{At}$ ジェネレータシステムに必要な $^{207}\text{Po}$ の除去法の検討

(金沢大院自然<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>、福島医大先端セ<sup>3</sup>、量研東海<sup>4</sup>、理研仁科セ<sup>5</sup>)

○青井 景都<sup>1</sup>、新 裕貴<sup>1</sup>、川崎 康平<sup>1</sup>、東 美里<sup>2</sup>、鷲山 幸信<sup>3</sup>、  
西中 一朗<sup>4</sup>、羽場 宏光<sup>5</sup>、森 大輝<sup>5</sup>、Yang Wang<sup>5</sup>、横山 明彦<sup>2</sup>

**【序論】** アイソトープ治療において  $\alpha$  線放出核種である  $^{211}\text{At}$  の利用が期待されている。 $^{211}\text{At}$  は半減期が 7.2 時間と短く、加速器を用いて製造されるため利用可能な場所が制限される。そのため親核種の  $^{211}\text{Rn}$  から  $^{211}\text{At}$  をミルキングする  $^{211}\text{Rn}/^{211}\text{At}$  ジェネレータシステムの開発が期待される。しかし、この方法の問題点として  $^{211}\text{Rn}$  の壊変により副生成物として  $^{207}\text{Po}$  ( $t_{1/2} = 5.80 \text{ h}$ ) も生成するということが挙げられる。 $\text{Po}$  は骨や肝臓に集積しやすく、体内で正常な組織を傷つける恐れがあるため、治療のために有効な化学物質と結合させる前に  $^{211}\text{At}$  と  $^{207}\text{Po}$  を分離しておく必要がある。本研究では  $^{211}\text{Rn}/^{211}\text{At}$  ジェネレータシステムに利用できる簡便な  $^{211}\text{At}$  と  $^{207}\text{Po}$  の分離法を検討した。

**【実験】** JAEA タンデム加速器において  $^{209}\text{Bi} (^7\text{Li}, 5n)^{211}\text{Rn}$  反応により  $^{211}\text{Rn}$  を製造した。照射した  $\text{Bi}$  ターゲットをシリンジ内で 6M 硝酸に溶解した後、発生した  $\text{Rn}$  ガスを別のシリンジに移し、 $^{211}\text{At}$  を成長させた。この  $^{211}\text{At}$  を  $\text{HCl}$  溶液で回収し、 $^{207}\text{Po}$  の吸着が期待される陽イオン交換樹脂 (DOWEX<sup>TM</sup> 50WX8)、DGA 樹脂、TEVA 樹脂をつめたカラムにそれぞれ流して吸着性を調べた。このため溶出液について  $^{211}\text{At}$  の  $\alpha$  線を液体シンチレーションカウンター、 $^{207}\text{Po}$  の  $\gamma$  線を  $\text{Ge}$  半導体検出器で測定した。また TEVA 樹脂、DGA 樹脂については  $\text{HCl}$  溶液に酸化剤 (6M  $\text{HNO}_3$ )、還元剤 (アスコルビン酸) を添加して同様の実験を行い、陽イオン交換樹脂についてはバッチ法を用いて分配比(固相の放射能濃度/液相の放射能濃度)を調べた。

**【結果・考察】**  $^{211}\text{At}$  の回収率は TEVA 樹脂の場合 0.1~10M  $\text{HCl}$  で約 2%、DGA 樹脂、陽イオン交換樹脂の場合は 0.01M  $\text{HCl}$  で約 50%であった。また Table 1 に陽イオン交換樹脂について、酸化剤、還元剤を添加した場合の  $^{211}\text{At}$  と  $^{207}\text{Po}$  の分配比、 $\text{At}/\text{Po}$  の分離係数を示した。どの条件でも分離係数はお互いに 2 倍の範囲内で大きくは変わらない。 $^{211}\text{At}$  の回収という点では固相への分配比が最も小さい還元剤添加の場合が最適であった。したがって陽イオン交換樹脂を使い、0.01M  $\text{HCl}$  に還元剤添加する手法は  $^{211}\text{At}$  と  $^{207}\text{Po}$  の分離法として期待できる。

Table 1 各条件における陽イオン交換樹脂の分配比と分離係数

	$^{211}\text{At}$ 分配比	$^{207}\text{Po}$ 分配比	$\text{At}/\text{Po}$ 分離係数
$\text{HCl}$ 溶液のみ	2.2	57	19
酸化剤添加	0.89	42	25
還元剤添加	0.05	17	14

An eliminal method of  $^{207}\text{Po}$  for the  $^{211}\text{Rn}/^{211}\text{At}$  generator system

AOI, K., SHIN, Y., KAWASAKI, K., HIGASHI, M., WASHIYAMA, K., NISHINAKA, I., HABA, H., MORI, D., WANG, Y., YOKOYAMA, A.

## 水溶液中におけるボロノ基-アスタチン交換反応の特異性の解明

(阪大院理<sup>1</sup>, 阪大放射線機構<sup>2</sup>, 阪大院医<sup>3</sup>) ○尾幡穂乃香<sup>1</sup>, 白神宜史<sup>2</sup>, 兼田加珠子<sup>2</sup>, 大江一弘<sup>3</sup>, 永田光知郎<sup>2</sup>, 寺本高啓<sup>2</sup>, 市村聡一郎<sup>1</sup>, 中川創太<sup>1</sup>, 吉村崇<sup>2</sup>, 豊嶋厚史<sup>2</sup>, 篠原厚<sup>1,2</sup>

**【緒言】** 昨今,  $\alpha$  線がもたらす優れた治療効果が注目され,  $^{211}\text{At}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  などの  $\alpha$  線放出核種を候補核種に研究が進められている.  $^{211}\text{At}$  ( $T_{1/2}=7.2$  h)は加速器で製造可能なハロゲンであるが, 安定同位体が存在せず, その化学的性質やとり得る化学形, 標識合成の反応機構については現在も未解明な点が多い<sup>[1]</sup>. 本発表では標識合成の一例としてボロノ基-アスタチン交換反応に着目し, 反応前の溶液中の化学状態, そして標識反応について, その反応特異性を調べた.

**【実験】**  $^{211}\text{At}$ はBiターゲットに $\alpha$ ビームを照射することで,  $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$ 反応により生成した. その後, キャリアガスに水分や酸素を含む条件で, 乾式蒸留法を用いてターゲットから分離し, 水溶液やメタノール溶液を用いて  $^{211}\text{At}$ を溶解した. その後, 以下の2テーマについて実験・評価を行った.

(1) 水溶液中における At 化学種の物理化学的性質

得られた水溶液とメタノール溶液中の At について, 逆相カラムや陰イオン交換カラムを用いた HPLC 分析を行った. さらに, イオン交換樹脂を用いたバッチ実験等によって, いくつかの溶液条件における At 化学種の物理化学的性質を系統的に調べた.

(2) 水溶液中におけるボロノ基-アスタチン交換反応の特異性

4-ボロノ-L-フェニルアラニン, 4-ボロノ安息香酸, 4-ボロノフェノールを前駆体とする  $^{211}\text{At}$  標識合成を炭酸水素ナトリウム水溶液中で行った. TLC や HPLC を用いた化学分析によって, 標識条件による収率の違いやそれぞれの前駆体に対する反応速度を調べた. また, 異なる条件で  $^{211}\text{At}$  標識したの 4-アスタト-L-フェニルアラニンについてマウスを用いた動物実験を行い, 生体内安定性を評価した.

**【結果・考察】** (1) 非還元条件のメタノール溶液と水溶液では At の化学状態が異なり, メタノール溶液中では-1価や+1価, 水溶液中では+3価の酸化状態を取り得ると推測した. 水溶液中の At は反応性が高く, 塩基性条件で陰イオンである可能性が示唆された.

(2) 本研究で着目した水溶液中のボロノ基-アスタチン交換反応は, 酸化剤の有無に関わらず 8 割以上の高収率で置換反応が進行し, 還元剤を添加しなくても安定に存在することが分かった(図 1). これは, At を酸化させるために N-クロロスクシンイミド(NCS)などの酸化剤を必要とし, メタノール溶液中でスズ-アスタチン交換反応により  $^{211}\text{At}$  標識を行い, 化合物の安定化に還元剤を必要とする一般的な手法には見られない特色であった. また, 前駆体における置換基の電子供与性が高いほど標識反応が速く進行したことから, 本置換反応は求電子的に起こっていると考えられた. 動物実験の結果に関しては討論会で報告する.

**【参考文献】** [1] Toyoshima, A. and Shinohara, A. *Radioisotopes*, **67**, 461–469 (2018).

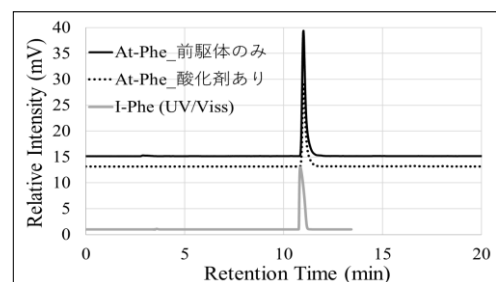


図 1 ラジオクロマトグラム.

Investigation into the specificity of borono-astatine exchange reaction in aqueous solution.

OBATA, H., SHIRAKAMI, Y., KANEDA, K., OOE, K., NAGATA, K., TERAMOTO, T., ICHIMURA, S., NAKAGAWA, S., YOSHIMURA, T., TOYOSHIMA, A., SHINOHARA, A

## ラドンの気相回収法とイオン液体抽出による Rn-At ジェネレーターシステムの開発

(<sup>1</sup>金沢大院自然, <sup>2</sup>金沢大理工, <sup>3</sup>福島医大先端セ, <sup>4</sup>量研東海,)

○川崎 康平<sup>1</sup>, 新 裕喜<sup>1</sup>, 青井 景都<sup>1</sup>, 東 美里<sup>2</sup>, 鷲山 幸信<sup>3</sup>,  
西中 一朗<sup>4</sup>, 横山 明彦<sup>2</sup>

**【序論】**<sup>211</sup>At はアイソトープ治療に有用な核種として注目されており、一方 At の化学種の探求や抽出方法の研究は盛んである。しかし、<sup>211</sup>At の半減期は 7.2 時間と短く、加速器から遠隔地での使用は困難である。そこで <sup>211</sup>At の親核種である <sup>211</sup>Rn (半減期 14.6 時間) からミルキングを行うことにより、遠隔地での使用を可能にする事が出来る。<sup>211</sup>Rn の回収は、これまでは湿式、乾式法のいずれかで行っていたが、今回はターゲットを硝酸で溶かした際に発生する <sup>211</sup>Rn ガスを密封容器に保存する方法を新たに考案した。この方法では純粋な <sup>211</sup>Rn ガスのみを回収できるため、容器内の壊変による <sup>211</sup>At だけを取り出せるという利点がある。また、新たな抽出方法として第三の液体として注目を浴びているイオン液体に、特定のイオンを捕獲する性質を持つクラウンエーテルを混合した抽出系の <sup>211</sup>At の抽出・逆抽出挙動についても研究を行った。

**【実験】**日本原子力研究開発機構タンデム加速器において <sup>209</sup>Bi(<sup>7</sup>Li,5n)<sup>211</sup>Rn 反応で <sup>211</sup>Rn を製造した。<sup>209</sup>Bi ターゲットを密閉したシリンジ内で 6M 硝酸を用いて溶解し、<sup>211</sup>Rn ガスを含んだ空気相を別のシリンジへ回収した。密閉したシリンジ内で一晚 <sup>211</sup>At の成長を待った。その後、成長した <sup>211</sup>At を様々な溶液を用いて回収を行った。また、イオン液体を用いて硝酸、塩酸から <sup>211</sup>At の液-液抽出を行った。ここでは、1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide に、18-crown-6 を溶解させて使用した。その後、水酸化ナトリウムを用いてイオン液体から <sup>211</sup>At の逆抽出を行った。<sup>211</sup>Rn の放射能測定には Ge 半導体検出器、<sup>211</sup>At の放射能測定には液体シンチレーションカウンタを用い、ターゲットからの <sup>211</sup>Rn ガスの回収率、<sup>211</sup>Rn/<sup>211</sup>At の液体への抽出率、<sup>211</sup>At のイオン液体を用いた抽出・逆抽出率を求めた。

**【結果】**ターゲットからの密閉シリンジ内への <sup>211</sup>Rn ガスの回収率は現状では 20%前後の値であった。<sup>211</sup>Rn ガスからの <sup>211</sup>At の回収率は 90%エタノール、1M 水酸化ナトリウムで 80%程度の値が得られた。<sup>211</sup>Rn ガスと <sup>211</sup>At のエタノール水溶液への抽出率は下図に示すように全体として濃度が高くなるにつれて大きくなるが、40%の濃度で下がる事が分かる。これはエタノールと水とがクラスターを作り、Rn ガス等が溶けにくい状況を作り出していると考えられる。また、塩酸で回収された At は今回用いたイオン液体系では、抽出率は 90%を超え、水酸化ナトリウムを用いた逆抽出率でも 90%を超える値となった。以上の結果から、これらの方法はともにジェネレーターシステムとして有望ではないかと考えられる。

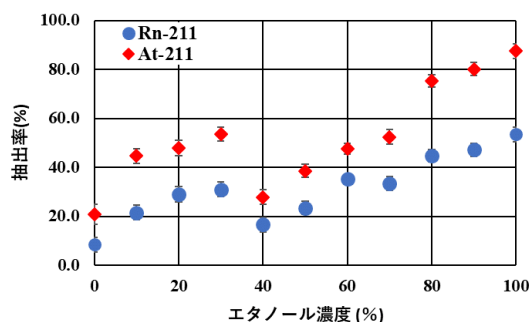


Fig.1 各エタノール濃度に対する抽出率

Development of Rn-At generator system combined with radon-gas recovery method and ionic liquid extraction

KAWASAKI, K., SHIN, Y., AOI, K., HIGASHI, M., WASHIYAMA, K., NISHINAKA, I., YOKOYAMA, A.

# P14

## 水溶液中におけるアスタチンの溶存状態と大気への飛散

(阪大放射線機構<sup>1</sup>、阪大院理<sup>2</sup>、阪大放射線機構 RI セ<sup>3</sup>、阪大院医<sup>4</sup>)

○豊嶋厚史<sup>1,2</sup>、池田卓海<sup>2</sup>、永田光知郎<sup>3</sup>、大江一弘<sup>4</sup>、市村聡一郎<sup>2</sup>、  
尾幡穂乃香<sup>2</sup>、吉村 崇<sup>3</sup>、篠原 厚<sup>1,2</sup>

**【緒言】**近年、短寿命のアルファ線放出核種である  $^{211}\text{At}$  (半減期 7.2 h) を用いた医学応用研究が我が国で精力的に進められている。将来の臨床試験においては、いかにアルファ線放出核種を合理的に管理し運用するかが重要であり、我々は管理運用上の鍵となる飛散率に着目して水溶液中における  $^{211}\text{At}$  の飛散率を測定した[1]。一方、水溶液中では多様な At 化学種が報告されており、これらがどのように揮発（飛散）挙動と関連するかの科学的理解を得る事が、今後の応用研究や安全管理に向けて根本的に重要である。そこで本研究では、飛散率測定の結果と薄層クロマトグラフィー (TLC) など化学挙動分析の結果や文献値を比較し、At の化学形や挙動について考察した。

**【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、 $^{209}\text{Bi}(\alpha,2n)^{211}\text{At}$  反応により  $^{211}\text{At}$  を生成した。あるいは短寿命 RI プラットフォームを通じて照射済 Bi 標的を得た。乾式蒸留法によって  $^{211}\text{At}$  を Bi 標的から分離精製し、蒸留水に溶解してストック溶液とした。製作した飛散率測定装置を図 1 に示す。 $^{211}\text{At}$  ストック溶液を添加した 1 M 硫酸 (pH 1)、0.025 M リン酸緩衝液 (pH 7)、1 M 水酸化ナトリウム溶液 (pH 13) およびアスコルビン酸 (AA) 含有 0.025 M リン酸緩衝液 (pH 7) からの飛散率を測定した。また、化学種についての情報を得るために、上記に示す水溶液などで  $^{211}\text{At}$  の TLC 展開を行い、その分布を観測した。特に将来的な臨床応用で必要とする中性溶液では、 $^{211}\text{At}$  のストック溶液中での経時に対する TLC 展開分布の変化を観測した。

**【結果と考察】** 飛散率は、pH13 ではほぼ 0 であり、次いで pH 1、pH 7 の順で高くなった。また、AA 添加条件でもほぼ飛散しなかった。TLC 分析との比較の一例として次の結果が挙げられる。AA 添加の還元条件では、 $^{211}\text{At}$  は一つのスポットを示し、pH13 での分布とは全く異なった。この事から AA 還元条件で生成する At とアルカリ性溶液中に存在する化学種は異なり、前者はほとんど揮発せず、後者はある程度揮発する。これは同族元素のヨウ素とは異なる興味深い結果である。詳細については討論会において発表する。

**【文献】** [1] A. Toyoshima *et al.*, Radiation Safety Management **18** (2019), in press.

**【謝辞】**本研究の一部は、原子力規制庁放射線安全規制研究戦略的推進事業費委託研究として進められた。

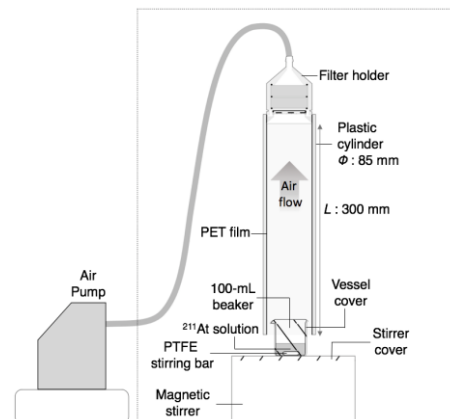


Fig.1. Apparatus for dispersal rate measurement of  $^{211}\text{At}$ .

Chemical species of astatine in aqueous solutions and their dispersion to the air

TOYOSHIMA, A., IKEDA, T., NAGATA, K., OOE, K., ICHIMURA, S., OBATA, H., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.

## 【はじめに】

当研究室では Rf の気相化学実験に向け、同族元素 Zr, Hf の塩化物を対象とした等温ガスクロマトグラフィの基礎研究を行ってきた。これまでの研究で、ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の等温カラムの通過挙動に微量の酸素が影響を与えることがわかったが、定量的な議論には至っていない[1]。そこで本研究では、種々の酸素濃度において ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の等温クロマトグラフィを行い、実験系内の酸素の影響を詳細に調査した。

## 【実験】

<sup>88</sup>Zr および <sup>175</sup>Hf トレーサを含む 1 M HCl 溶液をカーボンフィルターにしみ込ませて石英管に入れ、ヘリウムと空気を流しながら 650 °C で酸化物を生成した。つぎに、四塩化炭素が飽和したヘリウムを導入して 600 °C で四塩化物を生成し、75 °C にしてある下流のカーボンフィルター (塩化物捕集部) に捕集した。その後、四塩化炭素の供給を断ち、塩化物捕集部を ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の昇華温度以上に加熱して、揮発性化学種を等温カラムに導入した。このとき、酸素を等温カラムのすぐ上流から種々の流量で導入した。等温カラムを通過した揮発性化学種は水冷した石英ウールに捕集し、放射能を Ge 半導体検出器で一定時間ごとに測定して累積収率を得た。

## 【結果と考察】

図 1 は種々の酸素濃度における ZrCl<sub>4</sub> のカラム通過挙動を示したものである。酸素濃度 <2 ppm において ZrCl<sub>4</sub> がカラムを通過し始める温度は ZrCl<sub>4</sub> の昇華温度付近であり、収率の時間変化も予想される吸着エンタルピーから考えて矛盾なく、ZrCl<sub>4</sub> が等温カラムと吸脱着して通過していると考えられる。しかし、酸素濃度 10 ppm では、通過開始温度が 500 °C になり、塩化物捕集部や等温カラムの温度を上昇させると収率が増加した。この結果から、酸素の影響で揮発性の低い化学種が生成したと考えられるが、等温部を速く通過する機構は説明できていない。酸素濃度 100 ppm では、装置全体を 650 °C に加熱してもカラムを通過するものはなかった。これらの実験結果から、揮発性化学種のカラム通過挙動が系内の酸素濃度によって変化することがわかった。

発表では、より詳細に系内の微量酸素の影響について議論する。

## 【参考文献】

[1] T. Tomitsuka, *Master's thesis, Niigata University* (2012).

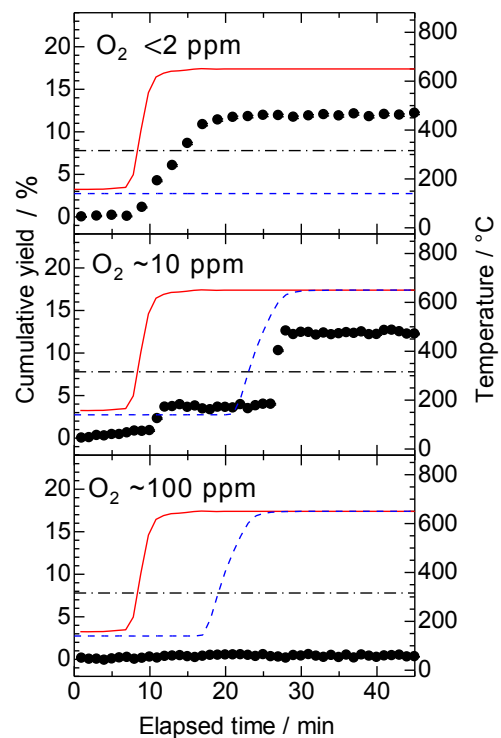


図 1. 種々の酸素濃度における ZrCl<sub>4</sub> のカラム通過挙動。  
 実線と破線はそれぞれ塩化物集部温度と等温カラム温度 (右の軸)。  
 一点鎖線は ZrCl<sub>4</sub> の昇華温度 316 °C。

# P16

## 超重元素塩化物の系統的気相化学研究に向けた 15 族元素 Sb の塩化物の揮発挙動

(新潟大院自然<sup>1</sup>) ○井上 浩樹<sup>1</sup>、後藤 真一<sup>1</sup>

**【緒言】** 超重元素の化学研究における実験手法の一つに、揮発性化学種に対してガスクロマトグラフィを行う気相化学実験がある。これまでの研究では比較的生成率の大きい Rf や Db が研究対象とされてきたが、Dirac-Fock 法を用いた超重元素原子の基底状態における電子のエネルギー状態計算によれば、最外殻電子の相対論的効果による安定化は 12 族の  $_{112}\text{Cn}$  で最大になるとされており[1]、その検証に興味もたれている。当研究室では、これまで等温ガスクロマトグラフィにより 4 族塩化物の吸着エンタルピーを求めてきた。その結果を踏まえて、異なる族の超重元素の塩化物について同様の実験手法を用いて系統的な気相化学研究を行うことを目指している。本研究では、15 族塩化物の気相化学研究に向けた基礎実験として、塩化アンチモンの生成と揮発実験を行ったので報告する。

**【実験】** アンチモンのトレーサを用いた実験では溶液試料から塩化物を得なければならないため、まずはマクロ量の  $^{121}\text{Sb}$  を用いて塩化アンチモン(III)の生成実験を行った。実験装置の概略を図 1 に示す。金属アンチモンを王水に溶解し超純水で 3 倍に希釈することで、 $9.5 \mu\text{g/mL}$  のアンチモン溶液を調製した。この溶液  $100 \mu\text{L}$  を石英短管内に詰めた石英ウールに含ませ、石英管内に導入した。ロータリーポンプにより系内の空気を除いた後、乾燥 He を  $0.6 \text{ L/min}$  で導入し圧力を大気圧程度にした。次に、石英管を管状炉で  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10 分間加熱し予備乾燥を行った。その後温度を  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  まで上昇させるとともに、四塩化炭素をバブリングさせて導入することで塩素化反応を行った。塩化物が生成した場合、揮発して石英管を通過するため、管状炉の出口に水冷捕集部を設置し 10 分ごとに分画して捕集した。捕集部を  $0.1 \text{ M}$  硝酸で洗浄し、アンチモンと塩素をそれぞれ黒鉛炉原子吸光光度法およびチオシアン酸水銀法で定量することで揮発性化学種を同定・定量した。

**【結果と考察】** 四塩化炭素による塩素化に先立ち、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10 分で予備乾燥を行ったのちに  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱して揮発性化学種が生成するか確認した。石英短管内の石英ウールについて、アンチモンと塩素の定量を行ったところ、物質質量比 Sb/Cl は 0.9 となり、約 90 % が石英ウールに残っていることが分かった。予備乾燥において、水と反応して不揮発性の塩化酸化アンチモンが生成したと考えられる。発表では、さらに詳細な実験結果について議論する。

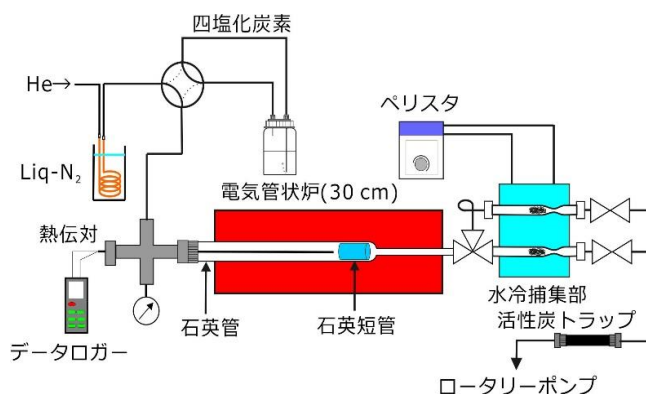


図 1 塩素化実験に使用した装置の概略図

### 【参考文献】

[1] A. Türler *et al.*, *Chem. Rev.* **113**, 1237 (2013).

Evaporation behavior of group-15 element antimony chloride for systematic gas phase chemistry research of superheavy element chloride.  
INOUE, H., GOTO, S.



# P17

## HF/HNO<sub>3</sub>水溶液中における Nb, Ta, Pa の陰イオン交換実験～Db フッ化物錯体の推定に向けて～

(筑波大院数理<sup>1</sup>、筑波大数理<sup>2</sup>、大阪大放射線科学基盤機構<sup>3</sup>、原子力機構先端研<sup>4</sup>、理研仁科セ<sup>5</sup>)○安達サディア<sup>1</sup>、末木啓介<sup>2</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、塚田和明<sup>4</sup>、羽場宏光<sup>5</sup>、小森有希子<sup>5</sup>、横北卓也<sup>5</sup>、森大輝<sup>5</sup>

**【緒言】**超アクチノイド元素は加速器によって人工的に核反応で合成される。しかし低生成率、短半減期であるため、その化学的性質は明らかにされていない。これまでに、超アクチノイド元素である105番元素ドブニウム(Db)のフッ化物錯体に関して、HF系及びHF/HNO<sub>3</sub>系で陰イオン交換実験による樹脂への吸着挙動が調べられてきた[1][2]。Dbの分配係数( $K_d$ )は同族元素であるNb、Ta及び擬同族元素のPaと比較してTa>Nb>Db>Paという傾向であるが、その化学種までは分かっていない。先行研究により、HF/HNO<sub>3</sub>系においてHF濃度の増加に伴うNbの $K_d$ 値の急激な増加、すなわち化学種の変化が確認された[3]。本研究ではDbの同族元素の $K_d$ 値変化に着目して、HF/HNO<sub>3</sub>水溶液でNb、Ta、Paの陰イオン交換実験をバッチ法により行い、Dbフッ化物錯体の化学種についての検討を試みた。

**【実験と結果】**陰イオン交換樹脂(CA08Y、三菱ケミカル製)と0.02-20 M HF/ 0.5-2 M HNO<sub>3</sub>水溶液を用いてバッチ法を行なった。実験に用いたトレーサーは、理化学研究所にて<sup>nat</sup>Zr(*d,xn*)<sup>95</sup>Nb 及び <sup>nat</sup>Hf(*d,xn*)<sup>179</sup>Ta 反応により製造し、陰イオン交換カラムクロマトグラフィーで分離精製した<sup>95</sup>Nb、<sup>179</sup>Taを使用した。また Pa については、<sup>237</sup>Np から溶媒抽出により分離した<sup>233</sup>Paを使用した。これらのトレーサーを含んだ3 mLのHF/HNO<sub>3</sub>水溶液を50-200 mgの陰イオン交換樹脂とともに22℃の恒温槽中で振とうした後に、遠心分離により水相と樹脂を分離した。その上澄みを1 mL分取し、ゲルマニウム半導体検出器でγ線を測定して $K_d$ 値を求めた。

Nbの $K_d$ 値をフッ化物イオン濃度に対して、HNO<sub>3</sub>濃度ごとにプロットしたものを図1に示す。先行研究[3]で示されたNbの $K_d$ 値変化が本研究でも確認され、さらにHNO<sub>3</sub>濃度に依存することが分かった。Ta、Paについては、Nbのように化学種が変化したと分かる急激な $K_d$ 値変化は見られなかった。これらの元素がHF/HNO<sub>3</sub>溶液中で単一の化学種であるかどうか、カラムクロマトグラフィーによる分離実験を行い検討する必要がある。討論会では陰イオン交換カラムクロマトグラフィーの結果とそれを踏まえての化学種の推定を含めて報告する。

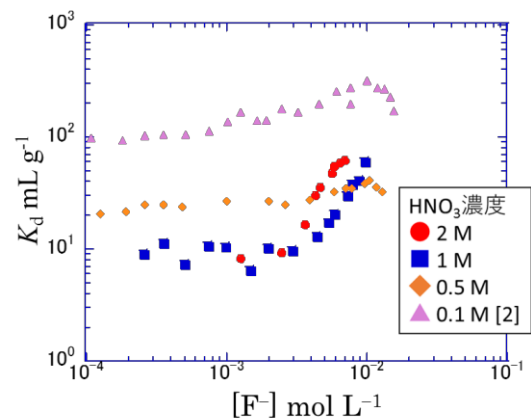


図1. Nbの分配係数のフッ化物イオン濃度依存性

[1] Tsukada et al., *Radiochim. Acta.*, **97**, 83-89 (2009). [2] Kasamatsu et al., *Chem. Lett.*, **38**, 1084-1085 (2009). [3] 豊嶋ら、第59回放射化学討論会 1B05 (2015).

Anion-exchange behavior of Nb, Ta, and Pa in HF/HNO<sub>3</sub> solution for understanding chemical species of Db

ADACHI, S., SUEKI, S., TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., HABA, H., KOMORI, Y., YOKOKITA, T., MORI, D.

## ノーベリウムの化学的性質解明に向けたアルカリ土類金属を用いた沈殿実験

(阪大院理<sup>1)</sup>)○速水 翔<sup>1</sup>、二宮 秀美<sup>1</sup>、渡邊 瑛介<sup>1</sup>、東内 克馬<sup>1</sup>、笠松 良崇<sup>1</sup>、篠原 厚<sup>1</sup>

**【緒言】**ノーベリウム(No)は原子番号 102 番のアクチノイド元素である。ランタノイドやアメリシウム(Am)以降の重アクチノイドは水溶液中での安定価数がすべて+3 価であるのに対し、No のみが+2 価であり 2 族元素に類似しているという性質が報告されている。重元素の研究手法として、本研究グループでは水酸化サマリウム共沈法[1]を開発してきた。この手法では水酸化サマリウムと共沈させることで目的元素の水酸化物イオンとの沈殿・錯形成挙動を調べることができる。これまでアルカリ金属や亜鉛などの遷移金属元素に対しては共沈挙動から沈殿挙動を定性的に調べることができており、過去には 104 番元素ラザホージウム(Rf)への適用も成功している。そこで No において比較対象となりうる 2 族元素として Mg と Ca で共沈実験を行ったところ、それらの沈殿挙動とは異なる結果が得られた。本研究では、2 族元素である Sr と Ba についても共沈実験と沈殿実験を行い、さらに水酸化物沈殿の金属原子数依存性を調べた。さらに、No の新たな化学的性質の解明に向けて硫酸イオンとの反応に注目し、硫酸アンモニウムを用いた沈殿についても実験を行った。

**【実験】**<sup>85</sup>Sr または <sup>133</sup>Ba を含む塩酸溶液にサマリウム標準溶液 20 μL を加えて、塩基性溶液としてアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液を加えて 10 分間攪拌して共沈を生成し、吸引ろ過を行った。沈殿をメンブレンフィルターに捕集し γ 線強度から沈殿収率を計算した。その結果は、マクロ量の沈殿挙動と異なるものであったため、次に金属の原子数依存性を調べた。トレーサー溶液にそれぞれ SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> を金属量にして 20 μg, 100 μg, 1 mg 加え、サマリウムを加えずに塩基性溶液を加えて 10 分間攪拌し水酸化物沈殿を生成して収率を求めた。また、同様の操作で硫酸アンモニウムを用いて、硫酸沈殿実験も Sr と Ba について行った。

**【結果・考察】**Sr と Ba のマクロ量沈殿は水酸化物イオン濃度の大きい条件で収率が高かったが、共沈実験では水酸化物イオン濃度の小さい条件で収率が高く、これらの共沈挙動は沈殿挙動と異なった。この原因として、マクロ量の沈殿では多核の沈殿が形成しているという可能性が考えられる。金属の原子数依存性を調べた実験では、金属量 100 μg において、dil. NH<sub>3</sub> と 0.1 M NaOH で収率のピークがみられた。dil. NH<sub>3</sub> では単核での沈殿であり、conc. NH<sub>3</sub> では錯形成して溶解していると思われる。一方で 0.1 M NaOH では多核のポリマーとして沈殿していると考えられる。金属量が 1 mg では 0.1 M NaOH 以上の水酸化物イオン濃度で沈殿収率は高く、これは文献の溶解度積の値におおよそ沿った挙動である。共沈は単核の沈殿反応であり、No の実験では単一原子を扱うため、今回得られた共沈挙動のデータは No の錯形成を議論するための基礎データとして用いることができると考える。また、硫酸沈殿実験では、Ba をキャリアに用いて <sup>133</sup>Ba の沈殿実験を行うと収率がほぼ 100%であった。これをもとに、キャリアに Ba を用いて Sr の共沈実験を行うと、その挙動は Sr のマクロ量の沈殿挙動に近いものであった。Ba をキャリアに用いた硫酸沈殿実験を No の新しい化学実験法として提案する。

[1] H. Kikunaga et al.: Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2008).

Precipitation experiment of alkaline earth elements toward the chemical study of nobelium.  
HAYAMI, S., NINOMIYA, H., WATANABE, E., TONAI, K., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A.

### 3 価陽イオン状態におけるランタノイド・アクチノイドの錯形成能の差異とイオン半径の推定

(筑波大院数理<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、大阪大放射線科学基盤機構<sup>3</sup>、筑波大数理物質系<sup>4</sup>)○柏原歩那<sup>1</sup>、塚田和明<sup>2</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、山崎信哉<sup>4</sup>、田中万也<sup>2</sup>、藤田睦<sup>1</sup>、末木啓介<sup>4</sup>

【緒言】アメリシウム以降の重アクチノイド元素は、ノーベリウムを除いて水溶液中で 3 価陽イオン状態が最も安定である。しかし、アインスタイニウム以降の重アクチノイド元素は、生成や取り扱いの困難さからイオン半径などの基礎的なデータが未だ明らかになっていない。そこで、化学的な類似が期待される、同族元素であり同じく水溶液中で 3 価が安定なランタノイドと比較することで、アインスタイニウム以降の重アクチノイド元素について性質を調査することができると考えられる。アクチノイドの分離には、安定度定数の違いを利用した陽イオン交換樹脂によるクロマトグラフィーが行われており、錯形成剤である  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸( $\alpha$ -HIBA)を溶離剤として用いている[1]。安定度定数の違いはイオン半径の違いに基づく有効電荷の差異に起因すると考えられる。そこで本研究では、アクチノイドとランタノイドのイオン半径と溶出位置の相関を調べ、アクチノイドの未知のイオン半径推定を行った。また、X 線吸収微細構造(XAFS)法による局所構造解析によりランタノイド  $\alpha$ -HIBA 錯体の構造を推定した。

【実験】[陽イオン交換カラムクロマトグラフィー]陽イオン交換樹脂(CK08Y, 三菱ケミカル製)と  $\alpha$ -HIBA(Aldorich 製)水溶液を用い、以下の条件でランタノイド、アクチノイドを溶出した。カラム温度 80°C、カラムサイズ 2 mm  $\phi$   $\times$  300 mm、流速 0.5 mL/min。溶離剤である  $\alpha$ -HIBA 溶液の pH をアンモニアで調整し  $\alpha$ -HIBA の陰イオン濃度を 0.05-0.25 M で変化させ、分離操作を行った。得られたフラクションをアクチノイドについては Ge 半導体検出器または  $\alpha$  線測定用シリコン半導体検出器、ランタノイドについては ICP-MS を用いてそれぞれ定量した。その結果から溶離曲線を評価し、分離係数を求めた。さらに、pH 一定で  $\alpha$ -HIBA 濃度を変化させて分離係数を求め、ランタノイドイオンと  $\alpha$ -HIBA の化学量論的關係を明らかにした。[XAFS]KEK-PF の BL-12C にて Ce、Eu、Yb についてそれぞれ  $L_{III}$  吸収端を透過法、蛍光法で測定した。

【結果と考察】陽イオン交換カラムクロマトグラフィー実験において、得られた分離係数とイオン半径の相関の傾向がランタノイド、アクチノイドで一致した。この結果からアインスタイニウム、フェルミウムについてイオン半径を導出したところ、それぞれ  $1.06 \pm 0.11 \text{ \AA}$ 、 $1.05 \pm 0.10 \text{ \AA}$  となった。pH を一定にして行った実験で、ランタノイドと  $\alpha$ -HIBA の化学量論的關係は Ce、Pr、Nd、Sm について 1 : 3、Er、Tm、Yb、Lu については 1 : 4 であることが明らかとなった。討論会では、この結果と XAFS 測定によって得られたランタノイド  $\alpha$ -HIBA 錯体の構造を比較し検討する予定である。

[1] H. Louise Smith, Darleane C. Hoffman, *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, **3** (1956) 243-247.

Difference in complexing ability of lanthanide and actinide in trivalent cation state and estimation of ionic radii.

KASHIHARA. A., TSUKADA. K., TOYOSHIMA. A., YAMASAKI. S., TANAKA. K., FUJITA. A., SUEKI. K.

## P21

アクチノイドの高温金属表面における吸着エンタルピー測定に向けた真空脱離装置の開発

(茨大院理工<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、新潟大院自<sup>3</sup>)○床井健運<sup>1,2</sup>、佐藤哲也<sup>1,2</sup>、浅井雅人<sup>2</sup>、伊藤由太<sup>2</sup>、鈴木颯人<sup>1,2</sup>、富塚知博<sup>2,3</sup>、塚田和明<sup>2</sup>、永目諭一郎<sup>2</sup>

**【緒言】** 原子番号  $Z$  が 100 を超える超重元素では、大きな中心電荷に伴う強い相対論効果の影響により電子配置や化学的性質の変化が理論・実験の両面から指摘されている。アクチノイド系列の終端に位置する Lr ( $Z = 103$ ) は、周期律から予測される原子の電子配置として  $[\text{Rn}]5f^{14}7s^26d$  ではなく  $[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p_{1/2}$  を持つことが実験的に示唆された[1]。Lr 原子が  $7p_{1/2}$  軌道に最外殻電子を持つ場合、半経験的予測に基づく、その揮発性は最外殻に  $d$  軌道を持つ同族の Lu に比べて高くなる可能性が指摘されている[2]。我々は Lr の揮発性を調べることを目的に、真空クロマトグラフ法と表面電離法を組み合わせた新規の実験手法を開発し、Ta 表面における吸着挙動を調べ、希土類元素の吸着挙動と比較することで Lr の揮発性について議論した[3]。本研究では Lr の吸着エンタルピー ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) の決定に必要な、希土類元素の  $\Delta H_{\text{ads}}$  測定に向けた実験装置を構築するとともに、測定手法確立に向けた実験条件の検討を行った。

**【実験】** 固体表面に吸着した原子の平均吸着時間を記述する Frenkel 式と、脱離過程を一次反応と仮定した時の固体表面における吸着原子数の変化を表す式を組み合わせると次式となる[4]。

$$\ln\left(\frac{t}{-\ln(1-F)}\right) = \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{RT} - \ln v_0$$

ここで、 $t$ 、 $v_0$ 、および  $R$  はそれぞれ加熱時間、金属表面における吸着原子の振動数、ならびに気体定数を表す。加熱時間  $t$  を一定としたとき、保持温度  $T$  における金属表面からの対象原子の揮発割合  $F$  を測定することで、 $\Delta H_{\text{ads}}$  を決定できる。真空蒸着装置をもとに、真空脱離装置を新たに構築した。実験では、既知量の対象元素を付着させた Ta フォイルを、真空中で温度  $T$  で一定時間保持したのち、フォイル上の残存量を ICP-MS または Ge 半導体検出器を用いて分析することにより、 $F$  を求めた。本手法による  $\Delta H_{\text{ads}}$  測定におけるサンプル量、保持時間等の影響について調べたので報告する。

### 【参考文献】

- [1] T. K. Sato *et al.*, Nature **520** 209 (2015).
- [2] B. Eichler, S. Hübener, Inorg. Chim. Acta **146**, 261(1988).
- [3] 金谷 他、2016 日本放射化学会年会・第 60 回放射化学討論会（新潟）。
- [4] B. Eichler *et al.*, Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 656 (1989).

Development of a vacuum desorption apparatus for the adsorption enthalpy measurements on high temperature metal surfaces of actinides

TOKOI, K., SATO, T, K., ASAI, M., ITO, Y., SUZUKI, H., TOMITSUKA, T., TSUKADA, K., NAGAME, Y.,

【緒言】原子番号 104 以降の超重元素では軌道電子に対する相対論的効果の影響が顕著に現れ、特に 12 族の  $_{112}\text{Cn}$  でその影響が最大となることが予想されている[1]。当研究室では、Cn の化学実験に向けた基礎研究として、同族元素である Hg を用いた化学実験を計画している。 $^{203}\text{Hg}$  ( $T_{1/2} = 46.594$  d) は比較的半減期が長くオフライン実験を行うのに適した核種であるが、無担体トレーサの製造例はほとんどなく、また、製造に必要な生成断面積の実験値も不足している。そこで本研究では、 $^{205}\text{Tl}(\gamma, \text{pn})$ 反応による  $^{203}\text{Hg}$  の製造および精製方法を検討した。

【実験】 $^{203}\text{Hg}$  の製造実験は、東北大学電子光物理学研究センターの大強度電子線形加速器を用いて行った。約 1.4 g の  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  を直径 25 mm のペレットとし、0.01 mm 厚の Al 箔で覆い、ビームライン上に配置した。20–60 MeV の電子ビームを W コンバータに照射し、得られる制動放射線を  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  ターゲットに照射した。照射後、高純度 Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$ 線スペクトロメトリーと半減期解析により、生成核種の同定・定量を行った。

生成した  $^{203}\text{Hg}$  はマクロ量の  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  から分離しなくてはならないが、 $(\gamma, \text{xn})$ 反応により大量の放射性 Tl が生成するため、迅速で簡便な Tl と Hg の分離が必要となる。そこで、ジエチルエーテルを用いた溶媒抽出を適用することとした。Tl ターゲットを王水に溶かし、種々の希釈濃度における分配比を調査した。また、その後の精製操作についての検討も行った。

【結果と考察】各生成核種  $i$  の放射能  $A_i$  は以下の式で与えられる。

$$A_i = n f Y_i (1 - e^{-\lambda_i t_a}) e^{-\lambda_i t_c}$$

ここで、 $n$  はターゲット厚、 $f$  は単位時間当たりの照射電子数、 $Y_i$  は制動放射線のスペクトルで重みづけした生成断面積の積分値、 $\lambda_i$  は核種  $i$  の壊変定数、 $t_a$  および  $t_c$  は照射および冷却時間である。制動放射線のスペクトルは PHITS 3.08 によるシミュレーションにより得た。

解析結果の一例として、 $^{203}\text{Hg}$  と  $^{202}\text{Tl}$  の生成断面積を図 1 に示す。統計モデル計算コード TALYS1.9 は荷電粒子放出反応の断面積を過小評価すると言われており、本研究の場合でも  $(\gamma, \text{xn})$ 反応により生成する  $^{202}\text{Tl}$  の場合に比べ、 $(\gamma, \text{pn})$ 反応により生成する  $^{203}\text{Hg}$  の場合で計算値の方が非常に小さくなることが分かった。 $^{203}\text{Hg}$  の生成断面積は電子のエネルギーに対して単調に増加するが、加速器の性能上の制限により 50 MeV を最適な照射エネルギーと決定した。発表では、 $^{203}\text{Hg}$  の精製も含めて詳細に議論する。

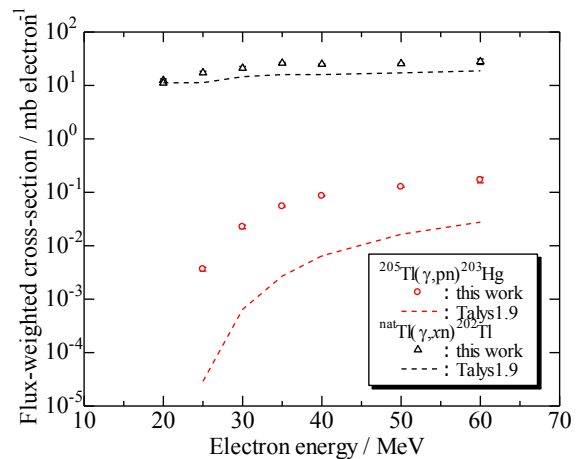


図 1. 制動放射線スペクトルで重みづけした  $^{203}\text{Hg}$  と  $^{202}\text{Tl}$  の生成断面積の電子エネルギー依存性

[1] A. Türler et al., Chem. Rev. **113**, 1237 (2013).

# P23

$^{239}\text{Np}$  複合核系における核分裂断面積測定による軌道角運動量の推定  
(金沢大院自然<sup>1</sup>, 理研仁科セ<sup>2</sup>, 阪大院理<sup>3</sup>, 金沢大理工<sup>4</sup>)

○森田 涼雅<sup>1</sup>, 早川 優太<sup>1</sup>, 小森 有希子<sup>2</sup>, 横北 卓也<sup>2</sup>, 森 大輝<sup>2</sup>  
羽場 宏光<sup>2</sup>, 笠松 良崇<sup>3</sup>, 篠原 厚<sup>3</sup>, 横山 明彦<sup>4</sup>

## [導入]

$^{236g}\text{Np}$  は環境中の  $^{237}\text{Np}$  測定のトレーサーとしての利用が期待されているが、その製造方法は確立されておらず、核反応に関するデータも少ない。 $^{236g}\text{Np}$  は半減期が長く、放射線による測定が困難であるため、 $^{236g}\text{Np}$  製造反応である  $^{238}\text{U}+\text{p}$ 、 $^{232}\text{Th}+^7\text{Li}$  反応系において競合関係にある核分裂に着目し、核分裂の全反応断面積を求めた。現在解析が進んでいる  $^{238}\text{U}+\text{p}$  系の結果は ALICE による理論計算との良好な一致を示した。

## [実験]

約 1~3 mg/cm<sup>2</sup> 厚の  $^{238}\text{U}$  ターゲットと約 9 mg/cm<sup>2</sup> 厚の  $^{232}\text{Th}$  ターゲットをそれぞれ複数以上重ねたスタックにして  $^{238}\text{U}$  へは AVF サイクロトロン(RCNP)からの陽子、 $^{232}\text{Th}$  へは理研 AVF サイクロトロンからの  $^7\text{Li}$  を照射した。各ターゲットに対する入射エネルギーは SRIM コード[1]によって算出した。照射後に Ge 半導体検出器で多数回測定して  $\gamma$  線のエネルギーと減衰から  $\gamma$  線ピークの帰属をし、生成核の質量数ごとに反応断面積を測定した。

## [結果]

図 1 のように帰属された核種の核分裂片核種の断面積から質量分布曲線を作成した。また  $^{238}\text{U}+\text{p}$  系の質量収率曲線から求めた全核分裂断面積を、核反応計算コード ALICE[2]による核分裂断面積と複合核最大角運動量の計算値とともに図 2 に示す。核分裂断面積は角運動量の増加に従って増加しており、実験値は 1 点を除いて計算値と一致した。今後、 $^{232}\text{Th}+^7\text{Li}$  系の全核分裂断面積も決定し、最終的には全核分裂断面積から軌道角運動量を推定して、それぞれの  $^{236}\text{Np}$  生成との関連について比較・検討する。

## [参考文献]

- [1] Ziegler, J. F. : The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Vol. 5, Pergamon Press Inc. (1980).
- [2] Blann, M.: Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-20169 (1985).
- [3] Zhao, Y. L. et al., Radiochim. Acta **86**, 79-88 (1999).

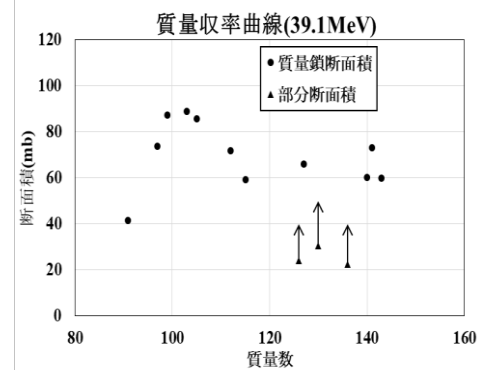


図 1  $^{238}\text{U}+\text{p}-39.1\text{MeV}$  質量収率曲線

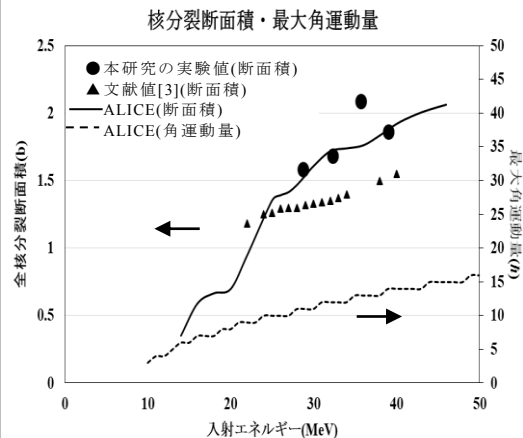


図 2 核分裂反応断面積と角運動量

Estimation of orbital angular momentum relevant to fission from the cross section measurement in the  $^{239}\text{Np}$  compound systems  
MORITA, R., HAYAKAWA, Y., KOMORI, Y., YOKOKITA, T., MORI, D., HABA, H., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A., YOKOYAMA, A.

**【緒言】** 原子や原子核に光や荷電粒子でエネルギーを与えると、その選択則に応じて励起する。その後、光子や電子を放出する脱励起過程に移る。これらの中で軌道電子が関わる過程では、その元素の種類や化学状態の影響を受ける。そのためこれらの過程で吸収されるエネルギーや放出される粒子などを調べることで様々な分析を行うことができる。我々は励起エネルギーが数 eV といわれる極低エネルギー励起核  $\text{Th-229m}$  やその化合物の電子照射による励起や、それに続く脱励起過程を詳細に観測することを計画している。その第一段階として、大電流電子加速器の電子銃に使われる技術を用いて電子線照射装置を作成したので報告する。

**【実験】** 作成した大電流電子線照射装置を図 1 に示す。ガラス製チャンパーの中に、六硼化ランタンカソードとモリブデン製アノードが約 0.5 mm の距離に設置され、その間で電子照射を行う。チャンパー全体はターボポンプ及びイオンポンプで高真空に保たれている。チャンパーの両端にはそれぞれ、カソード加熱用電源と電極間に印加する引出電源を接続するコネクタが設置されている。

装置試験は清浄なモリブデン製アノードを用いて行った。カソード加熱用電源は定電流モード、引出電源は定電圧モードで動作させた。カソード加熱用電源の電流値（加熱電流）を 6 A, 7 A, 8 A に設定した状態で、引出電圧を 0-120 V まで変化させてアノードに照射される電流を測定した。

**【結果】** 加熱電流を 6 A, 7 A, 8 A に固定した状態での電流値を図 2 に示す。加熱電流を上げるほど、また引出電圧を上げるほどビーム電流値は増加していく。ただし、8 A, 120 V でのイオンポンプ電流（真空値に相関）は 6 A, 120 V でのそれよりも 6 倍程度多くなっており、何かしらのガス放出が起こっている。そのため、加熱電流は 8 A が最適である。加熱電流および引出電圧を 8 A, 100 V に固定して放電テストを行ったところ、ビーム電流値は 50 mA で 2 時間以上のビーム照射を問題無く行うことができた。当日は他の試験の結果と合わせて報告する。

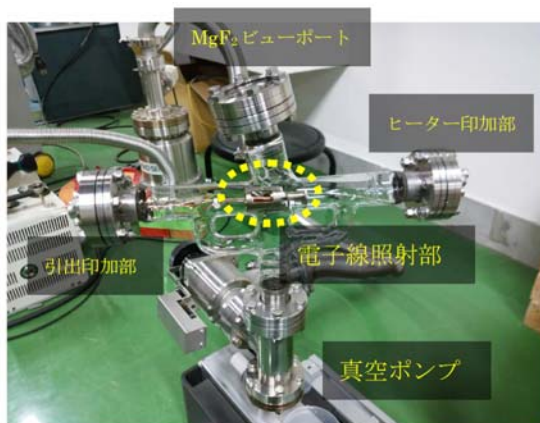


図 1. 電子線照射装置外観

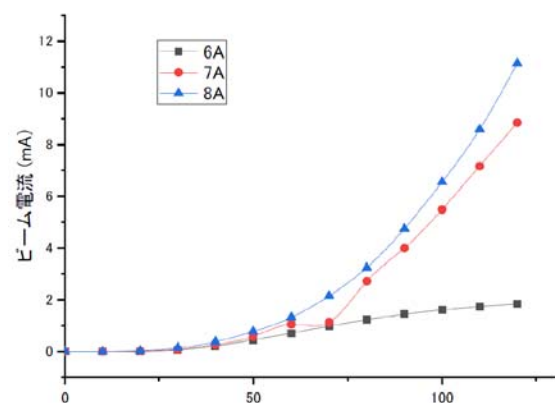


図 2. 各条件でのビーム電流値

## 重水素固体薄膜中におけるミュオン触媒核融合反応率の計算

(東北大理<sup>1</sup>、KEK<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>、JAEA<sup>4</sup>、東北大高教機構<sup>5</sup>、中部大工<sup>6</sup>)○奥津賢一<sup>1</sup>、宮下湖南<sup>1</sup>、安田和弘<sup>1</sup>、木野康志<sup>1</sup>、Patrick Strasser<sup>2</sup>、  
永谷幸則<sup>2</sup>、三宅康弘<sup>2</sup>、山下琢磨<sup>3</sup>、岡壽崇<sup>4,5,1</sup>、佐藤元泰<sup>6</sup>

素粒子であるミュオンは、大型加速器で得られる高エネルギー陽子を軽元素標的に衝突させた後の2次粒子として取り出すことができる。国内においては茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設(J-PARC)内で世界最強のパルス状ミュオンビームを供給している。ミュオンは電子の約207倍の質量をもつため、負電荷を持つ負ミュオン(以下単にミュオンとよぶ)は物質中で重い電子として振る舞う。

核融合材料の重水素(D<sub>2</sub>)や三重水素(T<sub>2</sub>)にミュオンを打ち込むとミュオン分子イオン dt $\mu$  (d: 重陽子、t: 三重陽子) を形成し、分子内で核融合反応(dt $\mu$   $\rightarrow$   $\alpha$  + n +  $\mu$ )が起こる。この現象はミュオン触媒核融合( $\mu$ CF)とよばれ、長い間研究されてきたが、実用には至っていない。我々は、高速(~1 keV)のミュオン原子 d $\mu$  または t $\mu$  が d や t に衝突することで核融合が起こる飛行中  $\mu$ CF(IF $\mu$ CF)に着目し、これを実験と理論による解明することを目指している。高速の d $\mu$  を得るためには、D<sub>2</sub> 固体薄膜中で従来の  $\mu$ CF を起こし、 $\mu$ CF 後に放出されるミュオン(~10 keV)がミュオン原子の励起状態 d $\mu^*$ をつくり、これがミュオン分子共鳴状態 dd $\mu^*$ の形成と解離反応(d $\mu^*$  + d  $\rightarrow$  dd $\mu^*$   $\rightarrow$  d $\mu$  + d)を経てミュオン原子の脱励起エネルギー(~2 keV)が d $\mu$  と d を加速する。本発表では、重水素固体薄膜中に蓄積された d $\mu$  原子の数を求め、 $\mu$ CF 反応率を見積る。また、D<sub>2</sub> 固体薄膜から飛び出すミュオン(~10 keV)を金属中に止め、特性 X 線を検出することにより、 $\mu$ CF 反応率をモニターする。これらのためには、粒子輸送計算(PHITS)とシミュレーションにより、D<sub>2</sub> 固体薄膜に蓄積される d $\mu$  の数が最大になるように J-PARC のミュオンビームのエネルギーなどの実験条件を最適化した。

Fig. 1 に PHITS により得られたターゲットに入射したミュオンの散乱と減衰の様子を示す。ミュオンの散乱を見やすくするため、ビーム径を 10 mm に絞っている。ターゲットは、減速材、ミュオン原子形成層(H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>)、D<sub>2</sub> 固体薄膜からなり、それぞれの厚さ、還俗材の材質、H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 比、ビームとターゲットの角度などを最適化した。ここで、H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 層に止まったミュオンは、ミュオン原子 p $\mu$  を形成し、同位体移行し d $\mu$  となり、ラムザウア・タウンゼント効果により D<sub>2</sub> 薄膜に移動する。D<sub>2</sub> 固体薄膜に蓄積される d $\mu$  の数を見積もるため d $\mu$  + H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 散乱断面積の理論値を用いシミュレーションを行った。

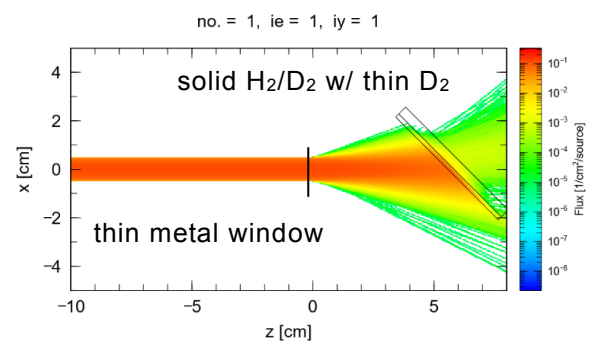


Fig. 1 減速材、ミュオン原子形成層、D<sub>2</sub> 固体薄膜に入射されたミュオン。

Estimating the muon catalyzed fusion reaction efficiency at thin solid deuterium.

OKUTSU, K., MIYASHITA, K., YASUDA, K., KINO, Y., STRASSER, P., NAGATANI, Y., MIYAKE, Y., YAMASHITA, T., OKA, T., SATO, M.



○斎藤輝<sup>1</sup>、山崎信哉<sup>2</sup>、植松慎一郎<sup>3</sup>、末木啓介<sup>2</sup> (筑波大学大学院数理物質科学研究科化学専攻<sup>1</sup>、筑波大学大学院数理物質系化学域<sup>2</sup>、筑波大学アイソトープ環境動態研究センター<sup>3</sup>)

[緒言] 福島第一原子力発電所事故により環境中に放射性物質が放出された。今後は廃棄物をどのように保管、管理するかが問題となっており、中でも廃棄物量の90%を占める汚染土壌の減容、除染が課題である。汚染土壌中の放射性Csの存在形態は、比放射能の高い放射性Cs含有粒子(Cs粒子)<sup>[1]</sup>及び比放射能が低い粘土鉱物に吸着している<sup>[2]</sup>ことが分かっており、Cs粒子と粘土鉱物を分離して保管することは、将来的な汚染土壌の減容に繋がると考えられる。先行研究<sup>[3]</sup>では、Cs粒子と粘土鉱物の比重の違いに着目し、福島県内で採取した表層土壌に対してポリタングステン酸ナトリウム(SPT)を用いて重液分離<sup>[4]</sup>を行ったところ、Cs粒子の多くは比重(SG)<2.4の画分に集約されることが分かった。しかし、1試料の検証に留まっていた。そこで本研究では、採取場所が異なる土壌を用いて重液分離の検証を行った。

[実験] 試料は福島県内の計8か所で採取した表層土壌及び河川堆積物を用いた。それぞれ1g分取し、γ線測定(Ge半導体検出器)により放射性Cs濃度を定量した。γ線測定後、各々に超純水を2g加え、30分間減圧処理を行い脱気した。減圧処理した土に対してSG2.4に調整したSPT水溶液で分画を行い、SG<2.4、SG>2.4の分画を得た。これらの操作をそれぞれ3回行った。得られた画分に対して重量測定及びγ線測定等を行った。

[結果・考察] γ線測定と重量測定の結果から比放射能を算出し、Table 1に結果の一部をまとめた。Okuma(表層土)は先行研究<sup>[3]</sup>で得られたデータであり、Futaba(表層土)とKumagawa(堆積物)を新たに得た。また、Table 1の括弧内は定量に用いたセシウムの同位体を示しており、これらの比放射能は3月15日の値に補正した。分離前と各画分の比放射能を比較すると、SG<2.4の画分は1.5-3倍に増加し、SG>2.4の画分は2-5割減少した。つまり、比放射能が大きいCs粒子はSG<2.4の画分に集約し、比放射能が小さい粘土鉱物はSG>2.4の画分に集約し、先行研究<sup>[3]</sup>と同様の結果が得られた。しかし、表層土壌と河川堆積物ではSG>2.4の比放射能の減少率に違いが生じた。先行研究<sup>[5]</sup>よりKumagawaは粘土鉱物の割合が大きい。また先行研究<sup>[2]</sup>より粘土鉱物はCsを強く吸着する。つまり、Kumagawaの放射能は粘土鉱物に吸着している放射性Csの寄与が大きいため、SG>2.4の画分の比放射能の減少率が小さくなったと考えられる。

Table 1: Specific activity of surface soil and river sediment used in this study

	Before separation/Bq g <sup>-1</sup>	SG<2.4/Bq g <sup>-1</sup>	SG>2.4/Bq g <sup>-1</sup>
Okuma ( <sup>137</sup> Cs) <sup>[3]</sup>	1950±40	5700±160	953±38
Futaba ( <sup>134</sup> Cs)	6780±200	13700±400	4580±100
Kumagawa ( <sup>137</sup> Cs)	29.6±1.0	43.2±2.9	23.1±1.6

[1] K. Adachi et al., Sci. Rep.,3, 2554(2013) [2] B. C. Bostick et al., Environ. Sci. Technol., 36, 2670-2676(2002)

[3] 斎藤ら 第20回「環境放射能」研究会 Proceedings, 2019 in press [4] 檀原徹ら 地質ニュース 455号、31-36項、1992 [5] S. Yamasaki et al., STOTEN., 551-552(2016) 155-162

## 一号機由来の放射性粒子の生成過程の検討

(筑波大学<sup>1</sup>、JAEA<sup>2</sup>、気象研<sup>3</sup>) ○石井達也<sup>1</sup>、末木啓介<sup>1</sup>、松尾一樹<sup>1</sup>、黒澤正紀<sup>1</sup>、佐藤志彦<sup>2</sup>、小島雅明<sup>2</sup>、福田竜生<sup>2</sup>、吉井賢資<sup>2</sup>、谷田肇<sup>2</sup>、岡根哲夫<sup>2</sup>、足立光司<sup>3</sup>

**【緒言】** 2011年3月、福島第一原発事故によって、放射性セシウムを高濃度に含む不溶性の放射性粒子が放出された<sup>1)2)</sup>。放射性粒子の物理的、化学的な性質を調べることは、事故発生時の原子炉内部の情報を理解することにつながると考えられている。

放射性粒子は Type-A(2, 3号機由来)と Type-B(1号機由来)に大別される。Type-Bは Type-Aとは異なり、大きさが数百 $\mu\text{m}$ と大きく、不定形であり、元素分布は不均一である。そのため、生成過程や生成環境も異なると考えられる。そこで、放射性粒子の原料や元素の化学状態等について議論し、Type-Bの放射性粒子の生成過程を検討する。

**【実験】** 放射性粒子は、福島第一原発から北北西に2 km地点にある工場敷地内のダスト試料から取り出した。放射能比 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.92\text{-}0.94$ で、Type-Bの放射性粒子であった<sup>3)</sup>。

<断面の元素分析> Type-Bの放射性粒子2個を断面加工し、母材部分(ex. 図1の点a)や重元素部分(ex. 図1の点b)について、SEM-EDS分析をした。

<元素の化学状態> 大型放射光施設 Spring-8 BL22XUにて、硬X線光電子分光(HAXPES)を行い、放射性粒子表面の元素の化学状態を分析した。

**【結果】** <断面の元素分析> 元素をすべて酸化物と仮定すると、母材部分は $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO} = 7:2:1$ に近い質量比となり、ソーダ石灰ガラスの可能性が示唆された。重元素部分は、Pb, Ba, Tiが存在し、鉛ガラスの可能性が示唆された。しかし、Feなどの元素を多く含む部分もあるため、重元素部分は複数の由来があると考えられる。

<元素の化学状態> 放射性粒子表面にNaが少ない領域と多い領域が存在した。Csに注目すると、Naが少ない領域では $\text{CsFeSiO}_4$ が主であるが、一部0価に近い状態で存在した。Naが多い領域では $\text{CsFeSiO}_4$ のピークはあまり見られなく、得られたピークの化学状態は現在同定できていない。

<まとめ> Type-Bの放射性粒子の原料とCsの化学状態を考えることで、どのように粒子が形成され、高放射能を持つようになったかを推察する手掛かりが得られた。

### 【参考文献】

- 1) Adachi, K. *et al.*, 2013, *Sci. Rep.*, 3, 2554.
- 2) Satou, Y. *et al.*, 2016, *Anthropocene*, 14, 71-75
- 3) Satou, Y. *et al.*, 2018, *Geochem. Journal*, 52, 137-143

Study on the Generation Process of Radioactive Particles Emitted from Unit 1 of FDNPP

ISHII, T., SUEKI, K., Matsuo, K., KUROSAWA, M., SATOU, Y., KOBATA, M., FUKUDA, T., YOSHII, K., TANIDA, H., OKANE, T., ADACHI, K.

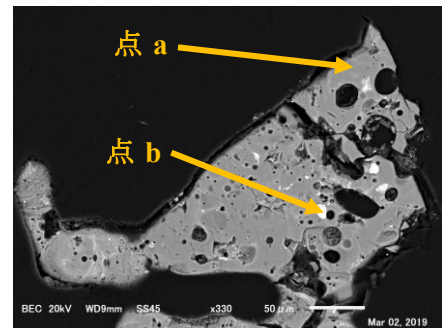


図1 断面加工した放射性粒子のSEM像

## P28

### 原発南東方向で発見した既知のタイプに分類困難な放射性粒子

(原子力機構<sup>1</sup>、筑波大数理<sup>2</sup>、阪大院理<sup>3</sup>、Univ. Bristol<sup>4</sup>)○佐藤志彦<sup>1</sup>、末木啓介<sup>2</sup>、石井達也<sup>2</sup>、五十嵐淳哉<sup>3</sup>、P.G. Martin<sup>4</sup>、C. Jones<sup>4</sup>、T.B. Scott<sup>4</sup>

**【緒言】** 2011年に発生した福島第一原子力発電所(1F)事故では、放出したセシウムの一部がケイ酸化合物に取り込まれた不溶性 Cs 粒子として放出したことが判明している。このうち3月12日の1号機由来と15日早朝の2あるいは3号機からの放出が確認されているが、それ以外の事故イベントによる粒子の放出はまだ確認されていない。本研究では不溶性 Cs 粒子が報告されている1F北西地域以外で採取した土壌試料に探索対象を拡大することで、他の粒子放出のイベント有無、および新たな種類の放射性粒子の存在を調査した。

**【実験】** 対象試料は原発南側と西側の1F事故発生から断続して放射性物質の地表沈着が発生した地区で、2015・2016年に採取した土壌を用いた。粒子の分離はオートラジオグラフィーを使用した乾式法により行った。分離した放射性粒子からは基礎情報としてSEM-EDS観察、 $\gamma$ 線放出核種の同定、セシウム同位体比の評価、および一部の粒子についてCT像を取得した。

**【結果】** 南側および西側からそれぞれ4粒子の放射性粒子を分離した。粒径は0.4-2mmと幅広く、比放射能も既知の1号機由来であるTypeBと同程度だったが、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比は約1でTypeAに近い値を示した。また粒子の外見は小石のような形態でEDSの観察でケイ素に加え鉄とアルミニウムの存在が確認された。さらにCT像では表面付近に鉄よりも重い元素であることを示す吸収箇所が認められた。これらの特徴は明らかに過去に報告されていた不溶性Cs粒子と異なるが、今回の実施項目ではCsの吸着している箇所を見出すことはできず、さらにウランや原子炉内から直接出てきた粒子であることを裏付ける証拠の確認までには至らなかった。以上から南西側で見つかった放射性粒子は、これまでに見つかった種類の放射性粒子とは異なるものの、引き続き分類評価のための分析が必要である。

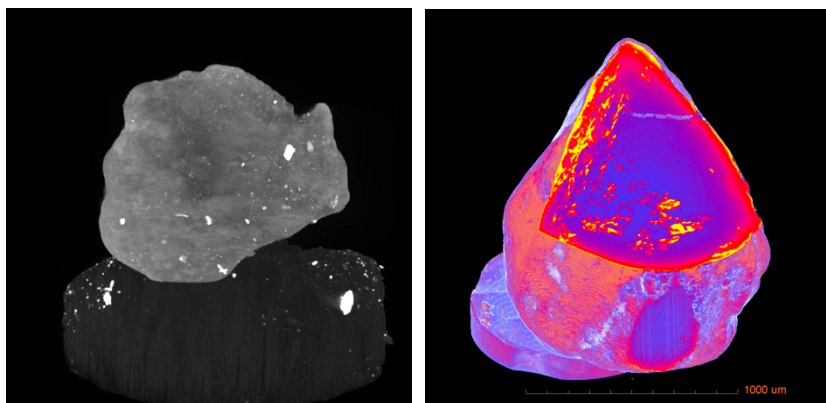


図1 南西で見つかった小石状の放射性粒子のCT像 左：鉄より重い元素の強調像 右：ケイ素より重い元素を強調した断面像

Uncategorized radioactive particles isolated from southwest region from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station  
SATOU, Y., IGARASHI, J., ISHII, T., SUEKI, K., MARTIN, P.G., JONES, C., SCOTT, T.B.

【緒言】福島第一原子力発電所の事故により、大量の放射性物質が環境中に放出された。放出された放射性物質の物理的・化学的形態は原子炉内や環境中での沈着や移行に影響を及ぼすため、その動態の解明には放射性物質の生成・放出時の初期状態の情報が必要不可欠である。放射性物質はエアロゾルばかりでなく様々な形で放出されたと考えられるが、数  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  の大きさの水に不溶な微粒子の形で放出されたものが環境中から発見されている[1]。この放射性微粒子はエアロゾルと異なり水に不溶であることから放出時の形態をある程度残したまま環境中に残留している。したがって、この放射性微粒子は放射性物質の放出時の状態やそれが生成した事故時の炉内環境を知るうえで極めて重要な手がかりとなる。現在、この微粒子についての分析はいくつか行われており、含まれる放射性物質に関する情報や、微粒子本体の元素組成に関する情報などが報告されている[2-4]。しかし、このような微粒子の分析のみでは炉内での生成過程や放出直後の形態を明らかにするには不十分である。そこで我々は、模擬実験による観測事実の再現、すなわち、(1)実際の放射性微粒子の分析、(2)事故時の原子炉内を想定した様々な条件による模擬微粒子の生成とその分析、(4)実際の微粒子と模擬微粒子との比較検討を行うことにより、微粒子の生成過程や放出直後の形態の解明を目指すこととした。今回は実際の微粒子の分析および模擬微粒子の生成実験に向けた検討を行ったので報告する。

【実験】原発近傍より発見された放射性微粒子（いわゆる Type B 粒子）の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察およびエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）による元素分析を行った。SEM 観察および EDX 分析には Thermo Fisher Scientific 社製の Phenom ProX Desktop SEM を用いた。

【結果と考察】EDX 分析から、Type B 粒子の表面の元素組成は O および Si が主体であり、その他 Na, Al, Ca, Mg などを含むことが分かった。また、SEM 観察により、複数の微粒子の表面から 0.1~1  $\mu\text{m}$  程度の複数の穴の開いた板状の構造物が発見され（Fig. 1）、EDX 分析からこの構造物の元素組成は微粒子表面とほぼ同じであることが分かった。外観および組成から、この構造物は珪藻土であると推定される。また、熔融し粒子本体と一体化したような構造もみられることから、珪藻土は Type B 粒子の材料の一つとして有力な候補である。この他、生成模擬実験に向けた検討を行ったので詳細は講演にて報告する。

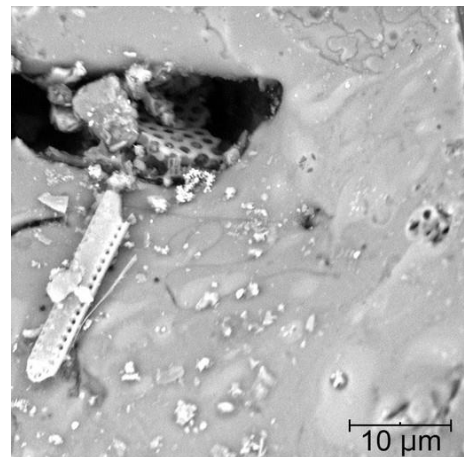


Fig. 1 Type B 粒子の一部を拡大した SEM 像

- [1] K. Adachi *et al.*, *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2554, 2013.
- [2] Y. Abe *et al.*, *Anal. Chem.*, vol. 86, p. 8521, 2014.
- [3] T. Ono *et al.*, *Bunseki Kagaku*, vol. 66, p. 251, 2017.
- [4] Y. Igarashi *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, vol. 205–206, p. 101, 2019.

Simulated generation experiment for radioactive particles released by the Fukushima nuclear accident  
INAGAKI, M., SEKIMOTO, S., TAKAMIYA, K., OKI, Y., OHTSUKI, T.

# P30

## 大容量エアサンプラを用いた大気浮遊じん中放射性核種濃度の実態把握

(日本分析センター)○杉山翠、式見純一、田中博幸、太田裕二、磯貝啓介

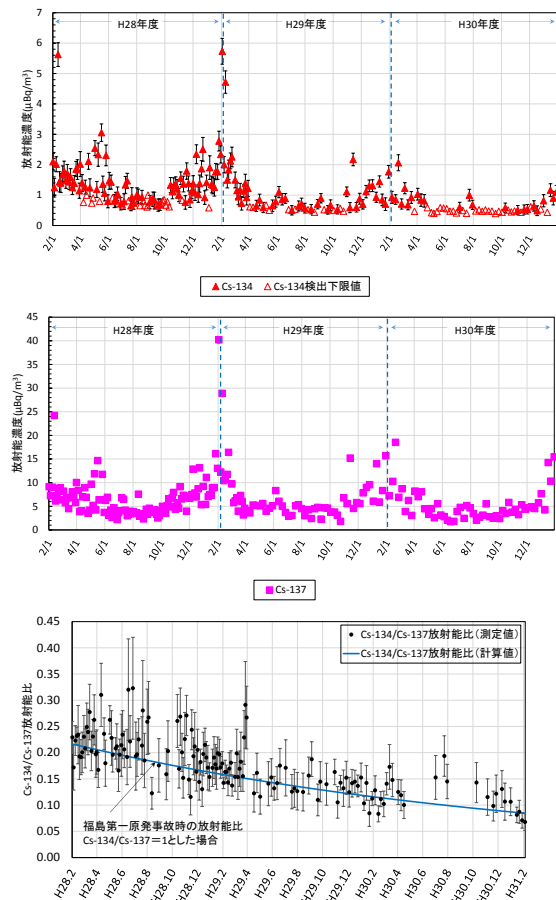
【緒言】環境放射能水準の正確な実態把握及び東京電力福島第一原発事故の影響把握のため、大容量エアサンプラ（SNOW WHITE）を用いた大気浮遊じん中放射性核種の高感度分析を実施した。平成 28～30 年度までの 3 年間の調査結果について報告する。

【調査方法】日本分析センター（千葉市）に設置された大容量エアサンプラ（SENYA 製 SNOW WHITE）にガラス繊維ろ紙（570mm×460mm）を装着して、680m<sup>3</sup>/h の流量で約 3.5 日間の大気を連続吸引した。捕集後のろ紙は専用のプレス機で整形して、プラスチック製の測定容器に入れ測定試料とした。なお、<sup>134</sup>Cs（半減期 2.065 年）の減衰により徐々に不検出となる試料が増えたため、平成 29 年 4 月 10 日採取分よりろ紙を 2 枚（7 日間の大気）重ねて整形し、測定試料とした。試料を Ge 半導体検出器で測定し、 $\gamma$  線放出核種濃度を求めた。



【結果及び考察】平成 28～30 年度の大容量エアサンプラによる大気浮遊じん中の <sup>7</sup>Be 濃度は、0.72～11mBq/m<sup>3</sup>、<sup>134</sup>Cs 濃度は不検出～0.0057mBq/m<sup>3</sup>、<sup>137</sup>Cs 濃度は 0.0018～0.040mBq/m<sup>3</sup>であった。<sup>134</sup>Cs 及び <sup>137</sup>Cs 濃度については、毎年 4 月～10 月の間で低下が見られた。同所既設のロウボリウム・エアサンプラによる大気浮遊じんの調査結果と比較すると、捕集期間が 3.5～7 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り、結果として濃度の変動幅が広がっている。また、ロウボリウム・エアサンプラでは、年々減少傾向を示して不検出となりつつあった <sup>134</sup>Cs 及び <sup>137</sup>Cs を検出することが可能となり、得られた <sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs 放射能比は、東京電力福島第一原発事故に由来することを示した。<sup>134</sup>Cs 及び <sup>137</sup>Cs 濃度が時折高い値で観測された期間においては、湿度が低く、風速が高いことに伴う土壌からの舞い上がりが推測された。

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 28～30 年度）」の成果の一部である。



Background survey of radionuclides in airborne particulates using ultra high volume air sampler  
SUGIYAMA, M., SHIKIMI, J., TANAKA, H., OHTA, Y., ISOGAI, K.

# P31

樹木年輪に記録された福島第一原子力発電所事故由来 C-14 の分布

(金沢大学 LLRL<sup>1</sup>、筑波大学 AMS<sup>2</sup>、東京大学総合研究博物館<sup>3</sup>)

○松中哲也<sup>1</sup>、笹公和<sup>2</sup>、高橋努<sup>2</sup>、松村万寿美<sup>2</sup>、末木啓介<sup>2</sup>、松崎浩之<sup>3</sup>

## 【緒言】

原子力発電所の稼働に伴って放出される  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2}: 5,730 \text{ yr}$ ) は、食物連鎖を通して内部被ばくに寄与する可能性のある核種として知られている<sup>[1]</sup>。原子炉内では  $^{14}\text{N}$  (n, p)  $^{14}\text{C}$ 、 $^{17}\text{O}$  (n,  $\alpha$ )  $^{14}\text{C}$ 、及び  $^{13}\text{C}$  (n,  $\gamma$ )  $^{14}\text{C}$  の誘導放射化によって  $^{14}\text{C}$  が生成される。Xu et al. (2016)<sup>[2]</sup>は、福島第一原子力発電所から通常運転時に $\sim 53 \text{ TBq}$  の  $^{14}\text{C}$  が放出され、事故時に放出された  $^{14}\text{C}$  が 2.5 km 北西地点の樹木年輪に  $42 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$  寄与した事を明らかにした。しかしながら、事故によって大気中に放出された  $^{14}\text{C}$  の影響範囲や陸域生態系への移行に関する研究は不十分のままであった。本研究は、福島第一原子力発電所から北西地域を対象に、樹木年輪中  $^{14}\text{C}$  濃度を明らかにし、事故由来  $^{14}\text{C}$  の影響範囲を把握すると共に食物摂取による年輪内  $^{14}\text{C}$  の実効線量を評価する事を目的とした。

## 【実験】

2014年7月、福島第一原子力発電所から北西へ9 km と 24 km の地点からヒノキとスギの年輪コアを採取した。年輪年代を決定した事故前後の期間を含む 2008–2014 年の早材と晩材、あるいは単年輪についてセルロース抽出を行った。1 mgC のセルロース試料、NIST-4990C、IAEA-C1 (操作ブランク)、IAEA-C6、及び IAEA-C8 について、元素分析計を併用した自動前処理装置でグラファイトを作製し<sup>[3]</sup>、東京大学 5 MV タンデム加速器を用いて  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比と  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を計測した。ターミナル電圧が 4.8 MV の条件で、24 MeV の  $^{14}\text{C}^{4+}$  を固体半導体検出器でカウントした。 $^{14}\text{C}$  の測定誤差は 0.5% であり、操作ブランクは 0.08 pMC 以下であった。試料の  $^{14}\text{C}$  濃度は、同位体分別と減衰の補正を行った  $F^{14}\text{C}$  (Fraction Modern) を算出した後、比放射能 ( $\text{Bq kg}^{-1} \text{ C}$ ) で表した。

## 【結果と考察】

2008–2014 年における年輪中  $^{14}\text{C}$  濃度は  $231\text{--}257 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$  の範囲で変動した。原子力発電所事故後の期間である 2012–2014 年の年輪内  $^{14}\text{C}$  濃度が北半球の  $^{14}\text{C}$  バックグラウンドとほぼ一致するのに対し、通常運転期間である 2008–2010 年の年輪内  $^{14}\text{C}$  濃度は  $^{14}\text{C}$  バックグラウンドより  $7.4\text{--}21 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$  高かった。事故前における平均余剰  $^{14}\text{C}$  濃度は、9 km 北西地点で  $20 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$ 、及び 24 km 北西地点で  $11 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$  であった。一方、事故が起こった 2011 年における年輪内の平均余剰  $^{14}\text{C}$  濃度は、24 km 北西地点で  $4.5 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$  であり、9 km 北西地点 ( $8.8 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ C}$ ) の 1/2 程度であった。原子力発電所からの距離の増加に伴う余剰  $^{14}\text{C}$  濃度の減少は、北西方向へ少なくとも 24 km 地点までの樹木年輪が事故由来  $^{14}\text{C}$  を固定していた事を示唆している。また、事故由来である 2011 年の年輪内余剰  $^{14}\text{C}$  は、食物摂取による実効線量に換算すると最大で  $0.5 \mu\text{Sv yr}^{-1}$  であり、自然放射線の食物摂取による実効線量の世界平均値 ( $290 \mu\text{Sv yr}^{-1}$ ) の  $<0.17\%$  程度であった。

[1] 長里ら (2001) *JNC TN8410* 2001-021. [2] Xu et al. (2016) *J. Environ. Radioactiv.*, 157, 90–96. [3] Matsunaka et al. (2019) *Nucl. Instr. Meth. B*, 455, 204–208.

Pre- and post-accident  $^{14}\text{C}$  activities in tree rings near the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant  
MATSUNAKA, T., SASA, K., TAKAHASHI, T., MATSUMURA, M., SUEKI, K., MATSUZAKI, H.

(QST 高度被ばく医療センター<sup>1</sup>、国土防災技術(株)<sup>2</sup>) ○青野辰雄<sup>1</sup>、  
神林翔太<sup>1</sup>、浜島大輝<sup>1</sup>、高橋博路<sup>1</sup>、山崎慎之介<sup>1</sup>、山村充<sup>2</sup>、山田裕<sup>1</sup>

**【緒言】**2017年5月に福島県十萬山（浪江町及び双葉町）において林野火災が発生し、放射性セシウム（Cs）の拡散や流出等に関する研究調査が、福島県環境創造センター、JAEAと国立環境研で実施され、火災に伴う放射性Csなどによる環境影響がなかったことが報告された。一方で福島県調査業務「森林環境放射性物質モニタリング調査業務」の中で、高瀬川に流入する猿田川では上流域よりも下流域（高瀬川手前）沢水中の溶存態放射性Cs濃度が2倍以上高い結果が観測された。そこで、2018年から定点モニタリングを実施し、その結果をまとめた。

**【実験】**2017年12月から季節毎に猿田川と高瀬川の定点で採水と水温等の計測を行った。猿田川では上流、上流からため池に流入するまでを中流、ため池通過後から高瀬川に流入するまでを下流として、それぞれに測点を設置した。採取した水試料は孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過後に、溶存態放射性Csをリンモリブデン酸アンモニウム（AMP）吸着濃縮法を用い、ゲルマニウム半導体検出器で測定を行った。また粒子態放射性Csを定量するために、ろ紙についても測定を行った。検出下限値は、1～3 mBq/Lであった。なお、<sup>134</sup>Csは<sup>137</sup>Csに比べて物理学的半減期が短いことから、物理学的半減期による濃度減少の影響が<sup>134</sup>Csよりも小さい<sup>137</sup>Csに着目して議論を行う。

**【結果と考察】**猿田川及び高瀬川の溶存態<sup>137</sup>Cs濃度範囲はそれぞれ37.0～207.5 mBq/L（n=29）及び10.3～37.2 mBq/L（n=8）で、猿田川の粒子態<sup>137</sup>Cs濃度範囲は5.2～687.8 mBq/L（n=24）であった。猿田川では流下に従い溶存態<sup>137</sup>Cs濃度が最大で約100 mBq/L程、上昇したことが確認された。本研究で得られた溶存態<sup>137</sup>Cs濃度と航空機モニタリングで得られた空間線量率を用いてGIS解析を実施した結果、溶存態<sup>137</sup>Cs濃度と各集水域の平均空間線量率に強い相関があった（相関係数0.98、 $p < 0.05$ ）。一般的に、空間線量率は放射性Cs沈着量と関係があると考えられるため、流域間の溶存態<sup>137</sup>Csの濃度差の要因の一つは、集水域の<sup>137</sup>Cs沈着量の違いによるものと示唆される。季節ごとの沢水や河川水中の溶存態<sup>137</sup>Cs濃度の平均値は、夏季に高く、冬季に低下することが確認された。また、猿田川下流では溶存態<sup>137</sup>Cs濃度の変動幅が大きいことも確認された。中流を除く流域では溶存態<sup>137</sup>Cs濃度と水温に正の関係性が認められた（相関係数0.88～0.98、 $p < 0.05$ ）。溶存態放射性Cs濃度増加の要因の一つとして、気温上昇に伴う流域のリター層や土壌中の有機物からの溶出などが考えられる。猿田川下流は春季から秋季にかけて有機物の分解等による溶存態放射性Cs濃度は影響を受けていることが示唆された。

Optimizing the counting geometry of well-type HPGe for measuring the activity ratio of  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  for source analysis of different kinds of radio-caesium emissions from FDNPP

(M. Soliman<sup>1,2</sup>, K. Takamiya<sup>2</sup>, S. Sekimoto<sup>2</sup>, Y. Oki, T. Ohtsuki<sup>2</sup>)<sup>1</sup>Egypt Second Research Reactor, Egyptian Atomic Energy Authority, Cairo 13759, Egypt, <sup>2</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka, 590-0494, Japan

As a consequence of FDNPP accident,  $^{134,137}\text{Cs}$  was released to the environment. In principle, there are two types of solid-phase of radioactive Cs in the terrestrial environment. The first one was released in a soluble form and then fixed to the soil grains through sorption process. The second type is insoluble particles that flown down directly from the FDNPP, known as Cs-microparticles (CMPs). It has silicate glass like structure and probably formed when melted reactor fuel came into contact with silicate materials and in-vessel construction materials, and then silicate micro-particles were splashed by the action of water which injected to cool down the reactor core. Source analysis of two physically and chemically different types of radioactive Cs could provide useful data for improving numerical models to estimate the geographical distributions of soluble and insoluble radioactive species released from nuclear accidents.

Due to low activity levels of  $^{134}\text{Cs}$  as a result of the decay over long time, coaxial HPGe is not suitable for such kind of measurement. In this work, the counting geometry of well-type HPGe was optimized for measuring  $^{134}\text{Cs}$  as well as  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  activity ratio in the two types of radiocaesium in three CsMPs (2, 6a, and 6b) and seven Cs-rich soil particle (5a, 5b, 7a, 7b, 9a, 10a, and 10c) collected from contaminated soil sample in order to define the source of each type.

It was found that placing the sample in the bottom of the detector well is the optimum counting geometry with respect to the obtained highest count rate (Fig. 1). The optimized geometry was then applied for  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  activity ratio calculations. It was found that activity ratios (as 11 March 2011) ranged from  $1.030 \pm 0.031$  to  $1.074 \pm 0.032$  with average value of  $1.049 \pm 0.014$ , (Fig. 2). Also, there is no significant difference between the activity ratios in CsMPs and soil particles. This finding suggests that the radioactive caesium in both CsMPs and soil particles has the same source of origin. Comparing the measured activity ratios of  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  with reported values for the units of FDNPP reveals that the radioceasium contained in the radioactive particles under investigation is originated from Unit No. 3 of FDNPP.

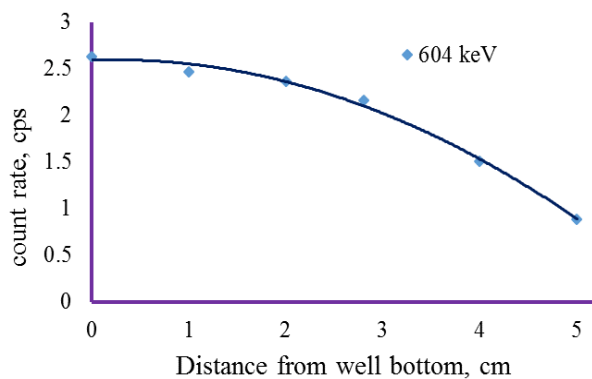


Fig 1. Count-rate at varying position

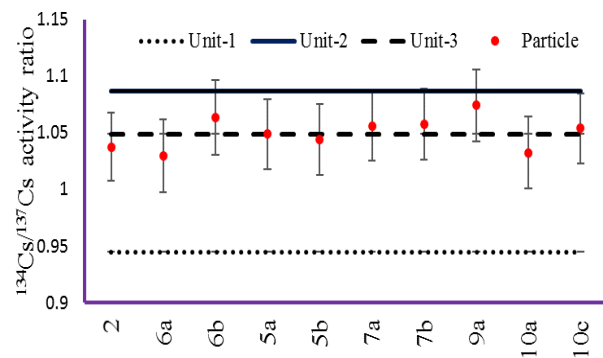


Fig 2.  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  activity ratio



2018-2019 年の日本列島周辺における  $^{134}\text{Cs}$  の空間分布

(金沢大 LLRL<sup>1</sup>、中央水産研究所<sup>2</sup>、長崎大水環研<sup>3</sup>、北海道区水産研究所<sup>4</sup>)○竹原亮成<sup>1</sup>、井上睦夫<sup>1</sup>、花木祥太郎<sup>1</sup>、松中哲也<sup>1</sup>、森田貴己<sup>2</sup>、三木志津帆<sup>2</sup>、滝川哲太郎<sup>3</sup>、葛西広海<sup>4</sup>、谷内由貴子<sup>4</sup>、長尾誠也<sup>1</sup>

【緒言】

2011年3月の福島第一原子力発電所事故によって放射性セシウムを中心に大量の放射性セシウムが海洋環境中に放出された。特に、 $^{134}\text{Cs}$  (半減期 2.06 年) はその半減期の短さより、現在海水中で検出されるのは福島原発事故由来のものであることから、物質循環のトレーサーとしても重要である。本研究では、 $^{134}\text{Cs}$  に注目することにより、2018-2019 年の日本列島周辺海洋における福島原発事故由来の放射性セシウムの寄与を評価、さらに日本列島周辺の海水循環を議論する。

【試料・実験】

2018 年および 2019 年に図 1 に示した地点で海水試料を 40-100 L 採取した。未ろ過海水を硝酸で pH1 にした後、リンモリブデン酸アンモニウム沈殿法を用いて  $^{134}\text{Cs}$  および  $^{137}\text{Cs}$  を分離、回収した。その後、尾小屋地下測定室において、ゲルマニウム半導体検出器を用いた低バックグラウンド  $\gamma$  線測定法を適用し、 $^{134}\text{Cs}$  および  $^{137}\text{Cs}$  濃度を測定した。

【結果】

2019 年 6 月の東シナ海では、2018 年 7 月の日本海 (Inoue *et al.*, 2019) と異なる  $^{134}\text{Cs}$  濃度の鉛直分布を示した。これは水塊構造や鉛直混合の違いを反映していると考えられる。本学会では、2019 年 7 月の蒼鷹丸調査航海で採取したオホーツク西南海域、太平洋側三陸沖、および 2018 年の日本海の  $^{134}\text{Cs}$  濃度の鉛直分布を比較、議論する。

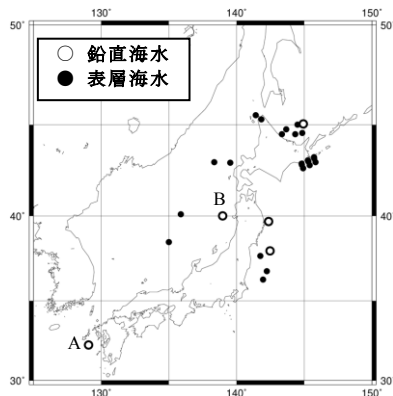


図 1 海水採取地点

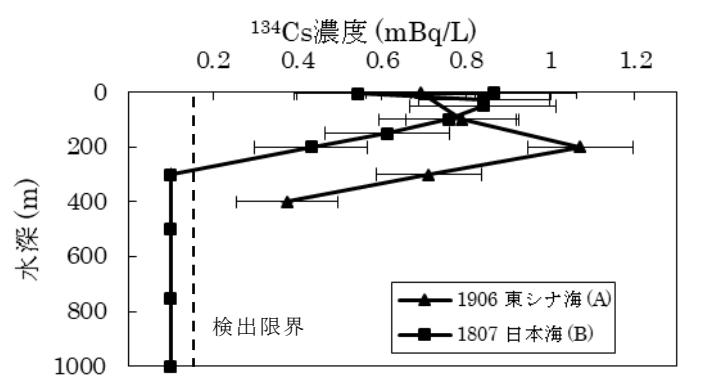


図 2  $^{134}\text{Cs}$  濃度 (事故日に壊変補正) の鉛直分布

【参考文献】

Inoue *et al.* (2019) *Mar. Chem.* **214**, 103661

【謝辞】

海水試料採取にご協力いただいた、蒼鷹丸、北光丸、若鷹丸、鶴洋丸の同乗研究者、船長および乗組員の皆様に感謝いたします。

Spatial distributions of  $^{134}\text{Cs}$  around the Japanese Archipelago in 2018-2019

TAKEHARA, R., INOUE, M., HANAKI, S., MATSUNAKA, T., MORITA, T., MIKI, S., TAKIKAWA, T., KASAI, H., TANIUCHI, Y., NAGAO, S

P35

**Vertical Profiles of Radiocesium in beach sand samples from Yotsukura, Fukushima Prefecture, after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident**

(<sup>1</sup>Kanazawa University., <sup>2</sup>Aquamarine Fukushima., <sup>3</sup>Woods Hole

Oceanographic Institution., <sup>4</sup>Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University)

PUTRA, D.I.P.<sup>1</sup>, TOMIHARA, S.<sup>2</sup>, BUESSELER, K. O.<sup>3</sup>, NAGAO, S.<sup>4</sup>

An earthquake on 11 March 2011 caused an accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP), which resulted in contamination of a wide range of terrestrial and marine environment. The dispersion and deposition of radiocesium impact on the environment are of great concern in the coastal area surrounding Fukushima Prefecture. In this study, the radiocesium levels in beach sand samples were determined by gamma spectrometry using a high-purity Germanium detector to understand vertical distribution of remaining radioactive cesium derived from FDNPP accident. In October 2018, sand samples were collected from 8 stations in Yotsukura Beach, Fukushima Prefecture. The sand samples were cut at each 5cm depth from the surface to the groundwater layer and dried at 40 °C. Activity concentrations of <sup>134</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs on sampling date were determined by gamma spectrometry. The measured activity concentrations of <sup>134</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs in sand samples ranged from 1.0 to 416 Bq kg<sup>-1</sup> and 9.0 to 4444 Bq kg<sup>-1</sup>, respectively. The maximum <sup>137</sup>Cs activity concentrations each station was 45 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 4, 1161 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 5, 58 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 6, 3901 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 8, 4444 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 11, 1041 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 13, 50 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 14, and 2227 Bq kg<sup>-1</sup> at St. 20. The sampling points were divided into 3 zones with increasing distance from the shoreline. The closest part to the sea was St. 4, St. 6, St. 14; the middle was St. 8, St. 11, St. 20; and the farthest was St. 5, St.13. Typical activity of <sup>137</sup>Cs concentrations in beach sand samples on above groundwater level was ranged from 9.0 to 120 Bq kg<sup>-1</sup> for all station except St. 11 with concentration 526 Bq kg<sup>-1</sup>. The higher radioactivity at the middle area is considered that radiocesium was transported from seawater at the initial stage after the FDNPP accident. The lower radioactivity at the sites near the shoreline may be caused by the desorption of radiocesium from the sand at tidal variation after the accident.

Vertical Profiles of Radiocesium in beach sand samples from Yotsukura, Fukushima Prefecture, after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident

PUTRA, D.I.P., TOMIHARA, S., BUESSELER, K. O., NAGAO, S.

# P36

## 福島県の避難指示区域における I-129 の分布と Cs-137 との関係性

(筑波大院数理<sup>1</sup>、筑波大数理系<sup>2</sup>、筑波大加速器<sup>3</sup>、金沢大<sup>4</sup>)

○横山大輝<sup>1</sup>、笹公和<sup>2,3</sup>、松中哲也<sup>4</sup>、高橋努<sup>3</sup>、松村万寿美<sup>3</sup>、  
高野健太<sup>1</sup>、落合悠太<sup>1</sup>、長谷川涼<sup>1</sup>、太田祐貴<sup>1</sup>、末木啓介<sup>2</sup>

### 【緒言】

2011年の福島第一原子力発電所 (FDNPP) 事故にて放出された  $^{131}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 8.01 \text{ d}$ ) は内部被ばくによる人体への影響が大きいことから、その環境動態の解明が急務であるが、 $^{131}\text{I}$  の半減期は 8.01 日と短く、現在では  $^{131}\text{I}$  の実測が不可能である。そこで FDNPP 事故で放出された長半減期核種の  $^{129}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 1.57 \times 10^7 \text{ y}$ ) による  $^{131}\text{I}$  の空間分布の再現が進められてきた[1]。同じく FDNPP 事故により放出された  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 30.1 \text{ y}$ ) は長半減期であるため、現在でも FDNPP 周辺地域の土壌中に残存しており、現在における外部被ばくの主な原因となっている。本研究では報告例の少ない FDNPP 近傍における  $^{129}\text{I}$  の蓄積量の分布を調査し、 $^{137}\text{Cs}$  との関係性について考察した。

### 【実験】

福島県浪江町、双葉町、大熊町の 44 地点における表層 0 - 5 cm の土壌 40 - 100 g を乾燥し、ふるいがけおよび粉碎により均質化した後、Ge 半導体検出器による  $\gamma$  線スペクトル測定で  $^{137}\text{Cs}$  の定量を行った。また、均質化した土壌 0.5 g を  $\text{V}_2\text{O}_5$  とともに熱加水分解[2]を行うことでヨウ素を抽出し、加速器質量分析法 (AMS) で  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体比を、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により  $^{127}\text{I}$  濃度を測定した。AMS と ICP-MS による結果から  $^{129}\text{I}$  濃度を算出した。

### 【結果・考察】

本研究で得られた福島県浪江町、双葉町、大熊町 44 地点の表層 0 - 5 cm における 2011 年 3 月 11 日時点の  $^{129}\text{I}$  蓄積量および  $^{137}\text{Cs}$  蓄積量はそれぞれ  $0.0385 - 5.11 \text{ Bq m}^{-2}$ 、 $0.0668 - 38.1 \text{ MBq m}^{-2}$  の範囲であった。図 1 に示すように  $^{137}\text{Cs}$  の比放射能と  $^{129}\text{I}$  の比放射能との間に正の相関関係が見られたが、比例の直線近似からの分散が大きく見られた。この原因としては、FDNPP から放射性物質が放出されたイベントごとで  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  放射能比が異なる可能性が挙げられた。特に、放射性プルーム[3]が通過した FDNPP の北北東および北西の地域での  $^{129}\text{I}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の比放射能の関係について考察した。

### 【参考文献】

- [1] Y. Muramatsu et al. Journal of Environmental Radioactivity **139** (2015), 344-350.
- [2] Y. Muramatsu et al. Quaternary Geochronology **3** (2008), 291-297.
- [3] T. Nakajima et al. Progress in Earth and Planetary Science (2017), 4:2.

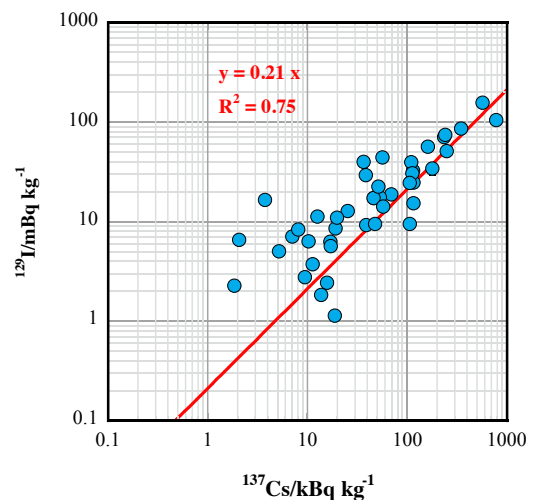


図 1 土壌中の  $^{137}\text{Cs}$  比放射能と  $^{129}\text{I}$  比放射能との関係

Distribution of I-129 inventory and the relation with Cs-137 in the Evacuation-Designed Zones of Fukushima prefecture

YOKOYAMA, H., SASA, K., MATSUNAKA, T., TAKAHASHI, T., MATSUMURA, M.,  
TAKANO, K., OCHIAI, Y., HASEGAWA, R., OTA, Y., SUEKI, K.

## 日本原子力研究開発機構 東濃地科学センターにおける 加速器質量分析法による地下水中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定法の構築

(原子力機構東濃<sup>1</sup>、ペスコ<sup>2</sup>)○藤田奈津子<sup>1</sup>、岡部宣章<sup>2</sup>、松原章浩<sup>1</sup>、  
三宅正恭<sup>2</sup>、國分(齋藤)陽子<sup>1</sup>、渡邊隆広<sup>1</sup>

### 【緒言】

日本原子力研究開発機構(以下、機構) 東濃地科学センター土岐地球年代学研究所では、加速器質量分析装置 JAEA-AMS-TONO (NEC 製 15SDH-2 ペレトロン加速器、最大電圧 5.0 MV) を用いて、機構で行う高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する深地層の科学的研究や、施設供用利用制度による外部からの依頼試料の年代測定等を行っている。JAEA-AMS-TONO では、現在、炭素-14 ( $^{14}\text{C}$ )、ベリリウム-10 及びアルミニウム-26 の測定を行うことができるが、この度、地下水中のヨウ素同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) の測定法を構築したので報告する。

### 【ヨウ素測定構築の目的】

高レベル放射性廃棄物処分では、その安全性を示すために最終処分施設周辺の地下水流動が緩慢であることを示すことが地質環境特性調査の重要課題の一つとなる。そのためには、岩盤の透水性や動水勾配に加えて、地下水の年代測定などによってその滞留時間を把握する必要がある。対応する年代測定法として、 $^{129}\text{I}$  を利用する  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比年代測定法があるが、対象とする年代が非常に古く、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比が  $10^{-13}\sim 10^{-14}$  レベルの測定を必要とする。よって極低レベルの同位体比測定法の構築が求められることから、それに対応する前処理手法及び測定法の構築を行った。なお、これまで JAEA-AMS-TONO では  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比測定は行っておらず、イオン源を含むビームライン上の人為起源の  $^{129}\text{I}$  の汚染がなく極低レベルの同位体比測定が期待できる。

### 【東濃地科学センターにおけるヨウ素同位体比測定】

前処理手順のうちヨウ素の抽出法として、有機溶剤による溶媒抽出法とイオン交換法が知られているが、イオン交換法は人為起源の  $^{129}\text{I}$  による汚染が報告されていることから、溶媒抽出法を選択した。また、抽出溶媒は四塩化炭素及びクロロホルムの使用例が多いが、国内では平成 26 年に特定化学物質に指定され、使用が厳しくなった。このため、海洋中の  $^{129}\text{I}$  の抽出で使用例のあるノルマルヘキサンを用いた溶媒抽出を検討した。その結果、ノルマルヘキサンは、四塩化炭素やクロロホルムと変わらないヨウ素抽出能力を持ち、ノルマルヘキサン由来の人為起源の  $^{129}\text{I}$  の混入もなく低い同位体比のヨウ素の抽出が可能であることが確認できた。

JAEA-AMS-TONO による測定法の整備では、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比測定に見合った検出器の膜の検討や、これまで測定していた  $^{14}\text{C}$  などに比べて  $^{129}\text{I}$  は重いことから分析電磁石及び加速電圧の最適化を行った。標準試料及び同位体比が既知の試料を用いて試験測定を行った結果、 $10^{-11}$  レベルから  $10^{-14}$  レベルまでの  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比が測定できた。

これらを含む検討により、前処理手法及び測定法の構築が完了し、JAEA-AMS-TONO において、地下水中の  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比測定が可能になった。

Construction of measurement procedure of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio in underground water by accelerator mass spectrometry at Tono Geoscience Center, Japan Atomic Energy Agency  
FUJITA, N., OKABE, N., MATSUBARA, A., MIYAKE, M., SAITO-KOKUBU, Y., WATANABE, T.

## 六ヶ所村大型再処理施設周辺における水及び魚試料中のトリチウム濃度

(環境科学技術研究所)○植田真司、柿内秀樹、長谷川英尚、久松俊一

**【緒言】** 青森県六ヶ所村に立地する使用済み核燃料再処理施設は、現在試験運転中であり、2021年度上期の竣工に向けて安全審査を受けている。当該施設の稼働に伴い、 $^3\text{H}$ 、 $^{129}\text{I}$ 、 $^{14}\text{C}$ 等の放射性核種が当該施設内の主排気筒から大気へ、さらに六ヶ所沿岸の沖合約3 kmの海洋放出口から海水中へ管理放出される。当該施設では2006年3月～2008年10月までの期間に実燃料を用いたせん断・溶解処理試験が行われ、大気及び海洋中に $^3\text{H}$ 等が排出された。本会では、せん断・溶解処理試験期間を含めた2005年から2018年までの期間に、施設周辺の水域から採取した水試料及び海産魚中の $^3\text{H}$ 濃度変動について報告する。

**【方法】** 再処理施設周辺の二又川、汽水湖の尾駁沼及び鷹架沼、尾駁漁港、並びに沿岸海域において水試料を年2～8回採取した。二又川は尾駁沼への流入河川であり、尾駁漁港は尾駁沼の河口部に位置している。海産魚試料としてヒラメまたはマコガレイを、北から泊沖、尾駁沖及び八戸沖の3水域において、毎年2回採取した。

水試料は蒸留・電解濃縮し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターで $^3\text{H}$ を測定した。また、海産魚試料の可食部(筋肉部)中自由水 $^3\text{H}$ (FWT)及び非交換型有機結合型 $^3\text{H}$ (NxOBT)を測定した。FWTは低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターを用いて測定し、NxOBTは、アンプルに封入した乾燥試料を約2ヶ月貯蔵し、 $^3\text{H}$ から生成した $^3\text{He}$ を希ガス質量分析計により測定して定量した。すべての分析結果は試料採取日に減衰補正した。

**【結果】** 2005年から2018年までの二又川河川水及び沿岸海水中 $^3\text{H}$ 濃度には、いずれも施設由来の放射性核種による影響は認められず、概ねバックグラウンドレベルであった。沿岸海域では、移流拡散が速やかであることに加えて、排出がバッチ単位で行われていることもあり、排出 $^3\text{H}$ による影響は確認されなかったと考えられる。一方、尾駁沼、鷹架沼及び尾駁漁港のような水が滞留しやすい場所では、せん断・溶解処理試験期間においてバックグラウンドレベルより高い濃度が検出され、最大値は漁港(2007年11月)の $7.5 \text{ Bq L}^{-1}$ であったが、試験終了後にはバックグラウンドレベルを超える値は観測されていない。次に、魚中のFWT濃度は、2007年10月のヒラメにおいて最大値 $3.6 \text{ Bq L}^{-1}$ とバックグラウンドレベルの $<0.2 \text{ Bq L}^{-1}$ と比べて顕著に高く、せん断・溶解処理試験による海洋放出の影響が認められた。魚中NxOBT濃度も試験期間中に上昇しており、魚中 $^3\text{H}$ がある程度の滞留時間を持つため、影響が検出できたと考えられる。

なお、今回得られた水試料(飲料水と仮定)中の最大 $^3\text{H}$ 濃度を用いて評価した経口摂取による年間の実効線量は、 $1 \text{ mSv y}^{-1}$ と比較して極めて低い値( $<1 \mu\text{Sv}$ )であった。

\*本記載事項は、青森県からの受託事業により得られた成果の一部である。

# P40

## いわき市の地表汚染マップに基づくグラウンドシャイン放射線量計算の検証と応用

(京都大学複合研)○今中哲二、福谷哲

【はじめに】原発事故にともなう周辺住民の外部被曝は、放射性プルームからのクラウドシャインと地表汚染からのグラウンドシャインに分けられるが、チェルノブイリや福島のような大規模な汚染事故ではグラウンドシャインにともなう被曝が支配的となる。福島の場合、地表汚染からのガンマ線被曝が問題となる核種は、Cs137、Cs134、I131、Te132/I132 の5つである。本研究では、航空機サーベイデータと土壌測定データを基に、GIS ソフトを使って Cs137 地表汚染マップと I131/Cs137 沈着比マップを作成し、いわき市の 15 地点を対象に、上記 5 核種の沈着量を求め、2011 年当時の地上 1m 空間線量率の推移を計算した。計算結果をモニタリングデータ等と比較し、外部被曝推定方法としての応用可能性を議論する。

【結果】まず文科省第 3 次航空機サーベイデータを基に、ArcGIS を用いていわき市の Cs137 汚染マップ (図 1) を作成し、対象地点の Cs137 沈着量を抽出した。次に文科省土壌測定データを基に I131/Cs137 沈着比マップを作成し、対象地点の I131 沈着量を求めた。Te132/Cs137 比は、Endo et al (JER 2012) を参考に 7.5 とした。初期沈着組成を基に、Beck の換算係数 (EML 1980) を使って地表 1 m での空間線量率を計算した。図 2 は、平合同庁舎と田人支所について、グラウンドシャイン計算結果とモニタリングデータを比較したプロットである (11/7/15 まで)。主要な放射性プルームの通過が終わった 3 月 22 日から 7 月 15 日までの積算空間線量を計算値とモニタリングデータと比較すると、平では 1.3mSv 対 0.8mSv、田人では 2.2mSv 対 1.8mSv となった。

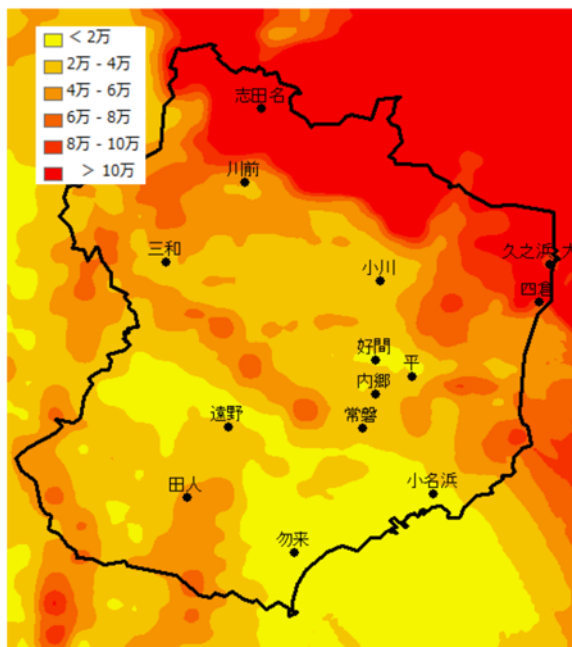


図1.いわき市の Cs137 汚染マップと評価点  
単位: Bq/m<sup>2</sup>

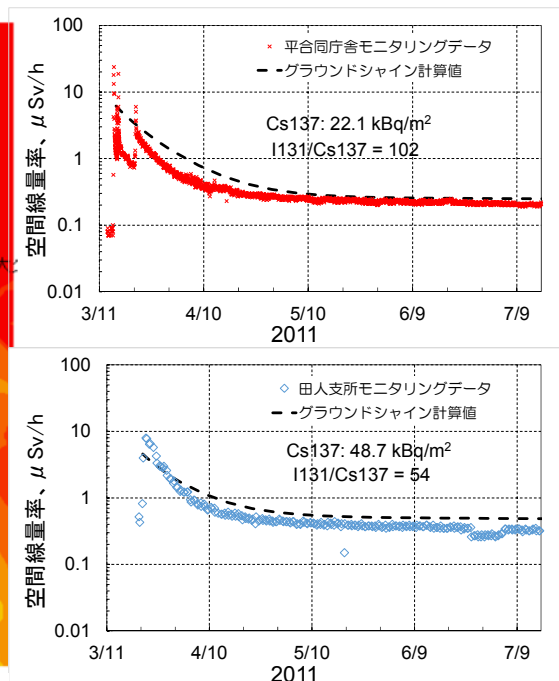


図 2. 計算値とモニタリングデータ  
上: 平合同庁舎、下: 田人支所

Calculation of ground-shine radiation in Iwaki city after the Fukushima NPP accident based on radionuclide contamination map  
IMANAKA T., FUKUTANI S.

## 電子スピン共鳴分光法によるニホンザルの被ばく線量の検出限界の推定

(東北大院理<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、東北大病院<sup>3</sup>、東北大高教機構<sup>4</sup>、東北大院歯<sup>5</sup>、東北大医<sup>6</sup>、東北大学災害研<sup>7</sup>、東京医大<sup>8</sup>、東北大加齢研<sup>9</sup>)○光安 優典<sup>1</sup>、岡 壽崇<sup>2,4,1</sup>、高橋 温<sup>3</sup>、小荒井 一真<sup>2</sup>、木野 康志<sup>1</sup>、奥津 賢一<sup>1</sup>、関根 勉<sup>4,1</sup>、清水 良央<sup>5</sup>、千葉 美麗<sup>5</sup>、鈴木 敏彦<sup>5</sup>、小坂 健<sup>5</sup>、佐々木 啓一<sup>5</sup>、漆原 佑介<sup>6</sup>、鈴木 正敏<sup>7</sup>、福本 学<sup>8,9</sup>、篠田 壽<sup>5</sup>

**【緒言】**福島第一原子力発電所事故により放射性核種が環境中に放出され、動物や人間は土壌などの環境中の放射性物質から外部被ばくをした。被ばく線量を推定することは、放射線が動物や人間へ与える影響を明らかにするために重要であるが、一定の箇所に留まらない動物や人間などの個体毎の被ばく線量を推定することは、各個体が生息していた地域の空間線量に強く依存するために容易ではない。そのため我々は、放射線によって歯中に誘起される炭酸ラジカルを電子スピン共鳴 (ESR) 法で測定し、外部被ばく線量を推定する手法に注目した。また、帰宅困難区域に生息する野生のニホンザルの放射線影響を研究しており、ニホンザルの被ばく線量の推定する必要がある。ここで問題となるのは、低線量率の長期被ばくによる放射線影響であり、予想される積算線量は従来の ESR 法による測定の検出限界値以下である。本研究では、ヒトに適用されてきたこの手法がニホンザルにも対して適用可能かどうかを検討し、この手法を用いた場合の外部被ばく線量の検出限界を推定した。

**【実験】**コントロール地域 (鹿児島県) に生息していたニホンザル 1 匹の歯から歯根を取り除き、歯冠部をニッパーで直径 0.4 – 1.0 mm の粒状にした後、エナメル質と象牙質の比重の差を利用してエナメル質のみを分離した。このようにしてコントロールサンプルを 7 本準備し、ESR 装置 (RE-2X、日本電子) を用いてサンプル中に含まれる炭酸ラジカルの強度を測定した。その後、量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所での <sup>60</sup>Co ガンマ線照射 (20 mGy) および ESR 測定を繰り返し、被ばく量と炭酸ラジカル信号強度の関係性を調べ、検出限界を推定した。

**【結果・考察】**図 1 は、7 本の試料の平均値および標準偏差を線量ごとに示したものである。実線は各測定点を線形近似した線 (検量線) を、破線は上下 90% 予想区間を示す。ヒトの歯同様に、炭酸ラジカルの信号強度が線量に対して線形増加をしている[1]ことから、本手法がサル歯でも適用できることがわかった。得られた検量線から、ESR を用いた炭酸ラジカル測定の検出限界は、上下 90% の予測区間を考慮すると 42.8 mGy であった。発表では、この検量線およびこの推定法を用いて、福島県の汚染地域で捕獲されたニホンザルの外部被ばく線量についても報告する。

[1] 平成 26 年度文科省原子力イニシアティブ「ヒト乳歯を用いた個体の被ばく線量推定方法の確立」成果報告書

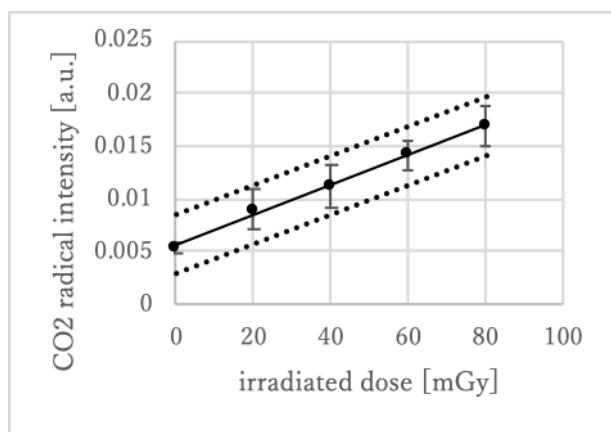


図 1 ニホンザルの歯の ESR 測定による検量線

The estimation of detection limit of macaque's exposed radiation dose with electron spin resonance spectroscopy

MITSUYASU, Y., OKA, T., TAKAHASHI, A., KOARAI, K., KINO, Y., OKUTSU, K., SEKINE, T., SHIMIZU, Y., CHIBA, M., SUZUKI, T., OSAKA, K., SASAKI, K., URUSHIHARA, Y., SUZUKI, M., FUKUMOTO, M., SHINODA, H.,

【緒言】淡水系地下水中の  $^{226}\text{Ra}$  濃度は、低濃度 ( $\sim 10^{-3} \text{ Bq kg}^{-1}$  程度) であることが多いが、人形峠環境技術センター内露天採掘場跡地には、 $^{226}\text{Ra}$  を高濃度 ( $1 \text{ Bq kg}^{-1}$  以上) に含む淡水系地下水が存在する。本研究では、露天採掘場跡地をフィールドとし、地下水中の Ra 同位体 ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ) 濃度及び岩石中の U・Th 系列核種濃度に加え、限外ろ過による地下水中の Ra の存在形態、化学的抽出実験による岩石中の  $^{226}\text{Ra}$  の存在形態を明らかにし、 $^{226}\text{Ra}$  を高濃度に含む淡水系地下水の成因を考察した。

【実験】地下水試料は、9 つの観測孔 (捨石中の地下水: 3 地点, 風化花崗岩 (又は堆積岩) 中の地下水: 6 地点) で採取した。採取した地下水は、現地において  $0.45 \mu\text{m}$  孔のメンブレンフィルターでろ過した。 $^{226}\text{Ra}$  を高濃度に含む 2 つの観測孔の地下水については、 $0.45 \mu\text{m}$  孔でろ過した試料の一部を、続けて  $10 \text{ kDa}$  で限外ろ過した。水中の Ra 同位体は、 $\text{BaSO}_4$  共沈により回収し、3 週間放置後、 $\gamma$  線スペクトロメトリーにより定量した。岩石試料は、8 つの観測孔のボーリングコアから採取し、 $105^\circ\text{C}$  で乾燥後、粉末・均一化し、実験に供した。岩石中の Ra 同位体は非破壊  $\gamma$  線スペクトロメトリー、U 同位体 ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ) 及び Th 同位体 ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ) は全分解後に ICP-MS 及び  $\alpha$  線スペクトロメトリーを併用して定量した。岩石の化学的逐次抽出実験は、BCR 法により実施し、抽出相及び残渣の  $^{226}\text{Ra}$  濃度を  $\gamma$  線スペクトロメトリーにより定量した。

【結果と考察】地下水中の  $^{226}\text{Ra}$  濃度 ( $0.026\text{--}2.8 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) は、塩分の増加と共に高くなる傾向が見られたが、国内の他の淡水系地下水と比較すると、塩分から想定されるよりも高い  $^{226}\text{Ra}$  濃度であった (下図)。また、地下水中の  $^{226}\text{Ra}$  濃度は、地下水の Mn 濃度が高くなるにつれて高くなる傾向も見られた。地下水試料の限外ろ過 ( $10 \text{ kDa}$ ) の結果、地下水中の Ra 同位体は、主に溶存態として存在することが示唆された。岩石中の U 系列核種濃度は  $0.02\text{--}60 \text{ Bq g}^{-1}$  であり、その大部分において、通常の岩石 ( $\sim 0.1 \text{ Bq g}^{-1}$  程度) よりも高濃度であった。5 つの観測孔の有孔管部の岩石試料 (6 試料) について、化学的抽出実験 (BCR 法) を実施した結果、1 つの試料を除き、70% 以上の  $^{226}\text{Ra}$  が移動性の高い画分に存在し、移動性画分に存在する  $^{226}\text{Ra}$  の半分以上が Fe-Mn 酸化物態に存在した。以上のことから、人形峠環境技術センター内露天採掘場跡地では、岩石中の Mn 酸化物態に存在する高濃度の  $^{226}\text{Ra}$  が、還元雰囲気において Mn が還元され溶出した際に水中に溶出し、塩分等の水質に従って再分配されることで、 $^{226}\text{Ra}$  を高濃度に含む淡水系地下水が形成されると考えられた。

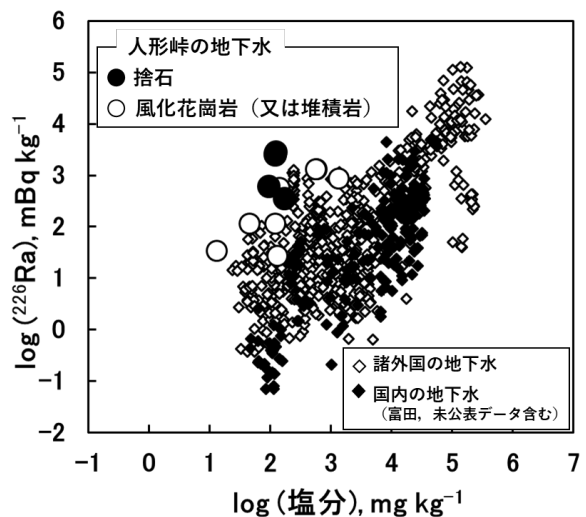


図 地下水中の $^{226}\text{Ra}$ 濃度と塩分の関係

Formation process of fresh groundwater with high  $^{226}\text{Ra}$  activity: A case study of the groundwater from the former uranium open pit mine at Ningyo-toge Environmental Engineering Center of JAEA  
TOMITA, J., TAKEUCHI, E., OHARA, Y.



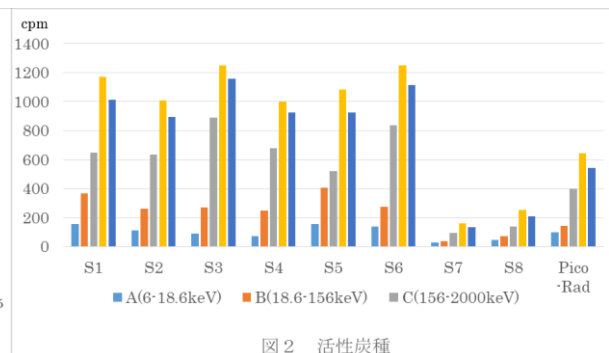
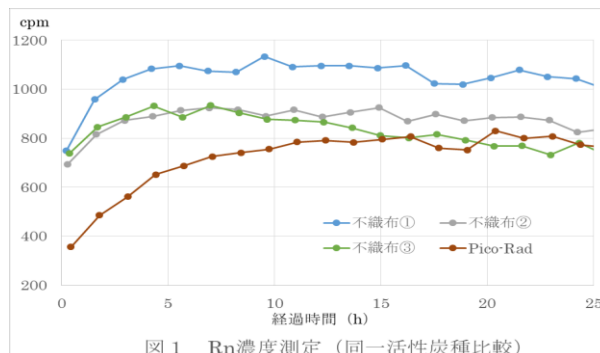
【緒言】ラドンガス測定には活性炭が封入された海外製の専用使い捨て容器(Pico-Rad)が用いられているが、この測定方法は長年変化しておらず、昨今の各業界に求められるSDGs(Sustainable Development Goals)等の環境性への適合は低いように思える。この専用容器の構造は外筒および中筒からなり、空気の循環と測定部分への阻害を減少させるために容器下部に空洞を保つ構造となっている。この中で測定に重要な部分はラドン吸着用活性炭を包んでいる中筒部分であり、これが容易に出し入れ出来れば通常のプラスチック容器またはガラス容器が使用できる可能性がある。また、測定方法も強振とうが必要である等手間のかかる状況である。このため、容器リサイクル性・測定方法の簡便化・検出感度等の検討を行ったので報告する。

【実験】ラドンガスの吸着工程には Doll Stone およびラジウム針等を設置した 25L の密閉容器を用いた。吸着時間は 24 時間とし、測定には LSC(Tri-Carb3110TR : Perkin Elmer)を用いた。中筒の代替えとして目の粗さ等を変更した浸透膜および不織布数種類を候補とした。さらに、活性炭 8 種類の吸着性を検討した。

【結果】通常測定の前処理である強振とうする場合は、目が粗いと活性炭が抽出溶媒(Insta-Fluor Plus : Perkin Elmer)に漏れ出すため浸透膜が有利であったが、強振とうを必要としない場合は不織布で対応できることが判明した。このため前処理工程である強振とうが必要なのかを判断するため、強振とうしたサンプルおよび浸透しただけのサンプルで測定したところ、明確な差は認められなかった。この結果から強振とうは必要無く、活性炭を入れた不織布を浸透させるだけで良いことが判明した。さらに、この不織布を取り除かずに浸透させたままでも測定に影響が無いことも確認できた。

以上を踏まえて、Pico-Rad の中筒から活性炭等を取り出して不織布に包装し直した 3 サンプルを溶媒に浸透したまま測定したところ、Pico-Rad に比べて遜色の無い最終感度を示し、不織布が使用可能であることが判明した(図1)。特に不織布サンプルは測定開始時の初期値が高く、測定時間の短縮にも繋がる可能性がある。

次に活性炭の選択により高感度化の検討を行った。検討した活性炭は主にヤシ系活性炭 8 種(S1~S8 : 粒径やヨウ素吸着量等を変化させたもの)である。この 8 種類中 6 種類にて Pico-Rad よりも 1.5 倍以上感度が良くなった(図2)。高感度になる活性炭の物性値の特徴については、今後検討予定である。



【緒言】プルトニウム (Pu) 分析において、試料に多量のシリカが含まれる場合、化学収率が悪くなることがある<sup>1)</sup>。この場合、一般的にフッ化水素酸 (HF) を添加し、シリカを除く処理を行うが、シリカとともにカルシウムも多く含まれる試料では多量のフッ化カルシウムが生成し、特にイオン交換樹脂による分離工程において目詰まりを生じ処理を妨げる。本発表では、このような試料に対して予備的にシュウ酸塩分離工程を加えた前処理法について検討したものを報告する。

【実験】シリカ及びカルシウムを多く含む試料として、オートミール (原材料: カラス麦)、玄米及びスルメイカ (筋肉) を選定し、それらを 450°C で灰化したものを分析試料とした。生 1kg 相当の灰試料に Pu-242 トレーサーを添加後、HNO<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により酸分解した。分解物を希 HCl に溶解し、pH=約 1.6 にてシュウ酸塩沈殿を生成した。沈殿を 550°C にて灰化後、灰化物を HNO<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により酸分解し、希 HCl で溶解させ、不溶物は分離後 HF により分解して溶液をあわせた。得られた溶液について、Pu を Fe(OH)<sub>3</sub> に共沈させ、8M HNO<sub>3</sub> に溶解し、陰イオン交換法 (Dowex 1x8 100-200 mesh、硝酸型に調製) によって Pu を分離精製した後、ステンレス板上に電着した。Pu を電着したステンレス板を Si 半導体検出器 (CANBERRA 社製 Alpha Analyst) により測定した。

【結果】本実験より得られた Pu の回収率を、分析試料中のケイ素及びカルシウム含有量の文献値と共に表 1 に示す。本実験に用いた 3 試料について、Pu の回収率は 70% 以上であり、本実験の前処理法は多量のシリカ及びカルシウムを含む試料について Pu の安定した回収率を確保できると分かった。また、本方法はマニュアル法<sup>1)</sup>と比較して前処理の必要日数が 1 日増えるが、前処理における例外的な日程変更が生じる可能性はより少なく、多数の試料を分析する際の計画を立て易い。

なお、その他の環境試料についても本方法の適用可否を現在確認中であり、当日はその結果を合わせて報告する。

表 1 本実験における Pu 回収率とケイ素及びカルシウム含有量の文献値

試料名	灰分 (%)	供試量 (kg生)	Pu回収率 (%)	文献値	
				ケイ素含有量 (mg/kg生) <sup>2)</sup>	カルシウム含有量 (mg/kg生) <sup>3)</sup>
オートミール	1.69	1.000	74	188	470
玄米	1.21	1.000	74	162	90
スルメイカ (筋肉)	2.06	1.000	98	96*	110

\*Seafood Musselsの値

- 1) 放射能測定法シリーズ 12 プルトニウム分析法, 文部科学省
- 2) Harry Robberecht et al., *International Journal of Food Properties*, **11**, 638-645 (2008)
- 3) 食品成分データベース <https://fooddb.mext.go.jp/index.pl>

The study on the method of Plutonium analysis in environmental samples containing a large amount of silica and calcium  
YAMANAKA, J., TAMARI, T.

## 環境サンプル中の放射性核種分析を目的とした 迅速かつ簡便な高倍率濃縮手法の検討

(原子力機構)○松枝誠, 小荒井一真, 藤原健壮, 北村哲浩

**【緒言】**環境水中に含まれる放射性核種は極微量のため、数リットル～数十リットルの大容量試料の濃縮が必要となる場合が多い。例として、公定法の陸水中  $^{90}\text{Sr}$  分析では 100 L の試料から煩雑な前処理工程を経て Sr を濃縮分離する。そこで、本研究では迅速かつ簡便な均一液液抽出法による濃縮を検討した。本法は均一な溶液に温度変化や pH 変化などの相分離現象を与えて形成させた新たな液体相に目的物を抽出する手法である。一般的な溶媒抽出は水相と有機相の 2 相間に界面があり分配効率は界面の面積に比例する。よって、接触界面を大きくするために多量の有機溶媒の使用または激しい振り混ぜを必要とする。一方、本法は相分離前に目的物と抽出剤が混合しており、接触面積が非常に大きいため、少量の抽出剤で十分であり、激しい振り混ぜも必要としない。今回は pH 変化で相形成する pH 依存型抽出及びイオン液体の形成反応を利用したイオン液体抽出を用いて各元素の抽出傾向を調査した。

**【実験】**抽出試験には pH 6.5 に調製した 100 ppb 混合元素標準 (64 元素) を使用した。各キレート試薬はアセトン又は 2-プロパノールに溶解して 0.1 M に調製した。

pH 依存型抽出にはフッ素系界面活性剤を含む DuPont 社製の Capstone シリーズ (FS-61, FS-63, FS-64, FS-65) を使用した。混合標準溶液 5.0 mL に Capstone を 0.1~1.0 mL, キレート剤を 0.5 mL 添加して攪拌した後, 1.0 M 硝酸を 1.0 mL 添加した。

イオン液体抽出には塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (以下, BMIm) とリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (以下, TFSI) を使用した。混合標準溶液 5.0 mL に 1.0 M の BMIm 溶液 0.5 mL 及びキレート剤 0.5 mL を添加して攪拌後, 1.0 M の TFSI 溶液 1.0 mL を添加した。

各抽出操作後, 10 分間 2000 rpm で遠心分離し, 下相に液体相を生成させた。その後, 上部水相から一部を分取して ICP-MS (NexION300X, Perkin Elmer) にて測定し, 抽出率を算出した。

**【結果及び考察】**pH 依存型抽出では FS-63 の使用時にキレート剤無しで 25 種類 (Ga, Y, Zn, Nb, In, Sn, Ln, Hf, Ta, Pb, Bi, Th, U) の元素を 95%以上抽出した。操作時間は約 15 分で, 抽出相の体積は 30  $\mu\text{L}$  となり, 167 倍の濃縮倍率を得た。

イオン液体抽出ではジシクロヘキサノ-18-クラウン 6-エーテルと組み合わせるときにアルカリ金属, アルカリ土類金属, Tl, Pb を選択的に抽出した (Rb : 96.6%, Sr : 95.2%, Cs : 86.5%, Ba : 97.3%, Tl : 99.7%, Pb : 83.9%)。操作時間は約 15 分で, 抽出相体積は 125  $\mu\text{L}$  となり, 40 倍の濃縮倍率を得た。

通常の溶媒抽出<sup>[1]</sup>では濃縮倍率が 10 倍以下であり, 回収率を上げるために抽出操作を複数回行っているものが多いが, 本法はワンステップで高い回収率と濃縮倍率を得ることが出来た。また, 各抽出法で異なる元素選択性が確認されたため, 目的核種に応じた抽出法で濃縮した後, 逆抽出や固相抽出などにより目的物を単離することで, 大容量試料の迅速分析が期待できる。

[1] 文部科学省, “放射能測定法シリーズ No.23 液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法”, (1996).

【緒言】 Ge 検出器を用いた  $\gamma$  線スペクトロメトリーにおいて、サム効果によるピーク計数の減少は、ピーク・トータル比 (P/T 比) から求められる全効率を用いて補正されるが、P/T 比を線源の実測から求めることは困難であるため、通常は点線源による経験式<sup>1)</sup> (PT 経験式) を用いることが多い。しかし、実際の測定ではほとんどの場合は体積試料であるため、サム効果補正に用いるべき P/T 比は PT 経験式から得られるものとは異なることが予想される。本研究では、P/T 比を  $^{137}\text{Cs}$  体積線源の実測値と EGS5 によるシミュレーションから半実験的に求め、得られた P/T 比を用いて  $^{134}\text{Cs}$  のサム効果補正を実施し、その有効性を評価した。

【検討方法】 相対効率の異なる 2 台の同軸型 p タイプ Ge 検出器 A (CANBERRA GC2519-7915-30, 相対効率 31%)、B (ORTEC GEM-50195S, 相対効率 58%) を用いて、 $^{137}\text{Cs}$  体積線源 (円筒型容器 (5cm  $\phi$ ), 充填高 0.5~4.7cm, アルミナ製) を測定して P/T 比を求め、PT 経験式から求めた P/T 比と比較した。次に、それぞれの検出器について  $^{137}\text{Cs}$  体積線源から求めた P/T 比を、EGS5 を利用して他のエネルギーでの値に換算し、得られた P/T 比 (体積線源 P/T 比) を用いて  $^{134}\text{Cs}$  体積線源 (円筒型容器 (5cm  $\phi$ ), 充填高 0.5~4.8cm, アルミナ製) の 604.7keV と 795.9keV のピークを解析し、検定強度と比較した。また、PT 経験式を用いた解析法についても同様の比較を行った。解析プログラムはセイコー・イージーアンドジー製ガンマスタジオを使用した。

【結果及び考察】  $^{137}\text{Cs}$  体積線源から求めた P/T 比は、検出器 A では充填高 0.5cm のときに PT 経験式から求めた P/T 比とほぼ一致したが、充填高に依存して低下する傾向が見られた (図 1)。 $^{134}\text{Cs}$  体積線源の解析結果と検定強度の差は、検出器 A では 604.7keV と 795.9keV のピークについて、PT 経験式ではそれぞれ平均で -1.20%, -0.75%、体積線源 P/T 比ではそれぞれ平均で -0.74%, -0.08% となった (図 2, 3)。また、検出器 B についても同様の傾向となり、いずれの検出器でも体積線源 P/T 比での解析結果は検定強度に近い値となった。この結果より、PT 経験式に替えて体積線源 P/T 比を用いることで従来の解析プログラムを変更することなくサム効果補正を改善できる可能性が期待できる。なお、本研究成果は平成 30 年度放射線対策委託費 (放射能測定法シリーズ改訂) 事業の成果の一部である。

【参考文献】 1) 放射能測定法シリーズ 7「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」, 原子力規制庁, 1992

2) ピーク・トータル比に基づくサム効果補正方法の検証, 三枝ら, 放射線安全管理学会, 2014

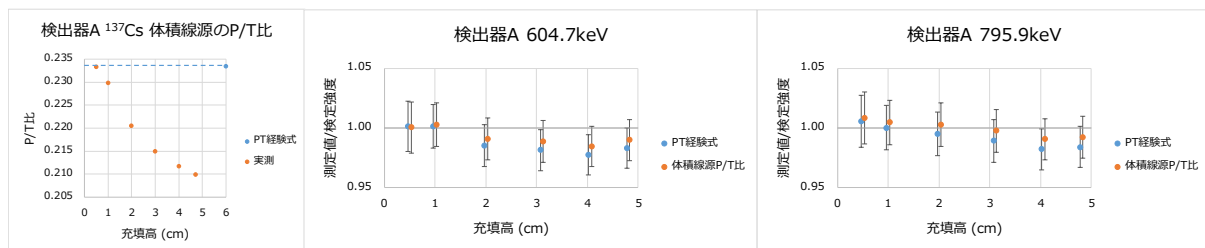


図 1

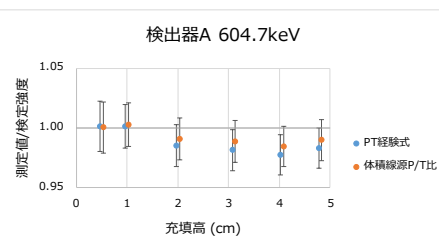


図 2

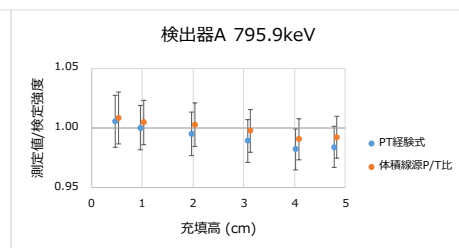


図 3

Coincidence summing correction using improved peak-to-total ratio by EGS5 code  
SUZUKI, K., MIYATA, S., OHTA, Y., ISOGAI, K.

## 【緒言】

東京電力福島第一原子力発電所の事故により、原子炉内の核分裂生成物(Fission Product; FP)などの放射性物質が環境中に大量に放出された。中でも大気中に放射性エアロゾルとして放出された放射性物質は、広範囲に拡散し広域の放射能汚染をもたらした。これらの放射性エアロゾルの性状およびその生成メカニズムを知ることは、放出された後の環境中での放射性物質の移行を推測する上で重要な情報となる。しかし、事故時に環境中に放出された放射性エアロゾルは沈着し既に変性しており、それらの性状を分析することはできない。

そのため、我々の研究室では放射性エアロゾルを実験室で製造し、生成メカニズムの解明目的としている。本研究では研究用原子炉 KUR で照射したウラン試料を加熱することで放出される FP を用いた実験を行った。

## 【実験】

溶液に 0.01 M の塩化ナトリウム水溶液を用いアトマイザーで発生させた溶液状エアロゾルをヒーター、拡散ドライヤにて気流中の水分を除去した後、チェンバー内に導入した。

KUR の圧気輸送管を用いて 1 MW で 30 分間中性子照射を行った粉末状の  $^{nat}\text{UO}_2$  を石英管に封入し、管状炉において加熱 (1000°C) し  $^{nat}\text{UO}_2$  粉末から FP を放出させた。この FP をキャリアガスに

よって石英管から取り出し、チェンバー内で前述のエアロゾルと混合させることで放射性エアロゾルを生成した。ポリカーボネートフィルターにより生成した放射性エアロゾルの捕集を行い、Ge 半導体検出器を用いて捕集された FP の  $\gamma$  線測定を行うことで、複数の FP のエアロゾル粒子への付着率を見積もった。キャリアガスとして清浄空気を用いた際に得られた FP 毎の付着率を Fig.1 に示す。発表ではキャリアガスを窒素ガスとした際に得られる付着率との比較や FP とエアロゾルの混合時間と付着率の相関等について議論する。

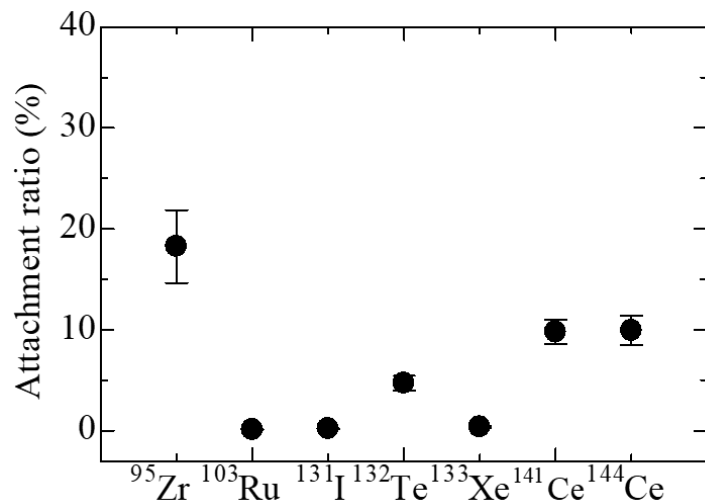


Fig.1 FP のエアロゾル粒子に対する付着率

**【序】**食品に含まれる微量元素濃度に関する情報は、日常生活における健康や栄養バランスを考慮するために必要不可欠である。しかし、多くの食品は高濃度の塩、脂質、多糖類を含むため、試料前処理の溶液化や多くの分析方法への妨害により、正しい値を得るのが難しい試料であると言える。そこで、固体状態の試料分析が可能な中性子放射化分析法を用いて多元素分析を行った。

**【実験】**(1)試料：カナダの食材に関しては肉類、野菜類、乳製品等、すでに凍結乾燥後に粉末にされた約 100 種類の食品を入手。日本の食材は主に宮城県石巻市で生産された魚類、野菜類、キノコ類に加えてスパイスなど約 50 種類を乾燥粉末に調整。試料は約 0.5g を精秤して照射試料とした。(2)中性子放射化分析：京都大学複合原子力科学研究所(KUR)で2種類の異なる条件で行った。すなわち、1) 1 分間の照射後に、生成核種に起因するガンマ線を、コンプトンサプレッションシステムゲルマニウム検出器で5分間計測し、Br, Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na 及び Ti の分析を試みた。2) 1 時間の照射後に1月間の冷却を行い、20-30 分間のガンマ線計測を行い、Ag, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Se 及び Zn の分析を試みた。(3)比較標準物質：得られた分析値の保証のために、NIST SRM 1566b Oyster Tissue, NIST SRM 1573a Tomato Leaves, NIST SRM 1570a Spinach Leaves, NIST SRM 1575 Pine Needles, NIST SRM 1577b Bovine Liver, NIES CRM No.27 Typical Japanese Diet を合わせて同様に分析した。

**【結果】**分析した比較標準物質について、公定値、参考値、及び文献値と本分析結果はよく一致した。次に、カナダ食品試料に関しては、分析を試みた 20 元素のうち、Cl, Fe, Mg, Na, Rb 及び Zn の 6 元素については、ほぼ全ての試料に分析値を得ることができた。Ba, Cu, Ti の 3 元素については数種類の試料以外は検出感度以下の濃度であった。食品群ごとに比較すると、例えば A: 肉類とその加工品 (10 種類) と B: 野菜類 (21 種類) については、B: 野菜類中の Br, Ca, Co, K の 4 元素濃度が A: 肉類とその加工品中のそれらよりも 1 桁高い値を示した。また、Mn については A: 肉類とその加工品ではいずれも検出感度 (NIST SRM 1577b Bovine Liver に関して  $2.54 \mu\text{g}$ ) 以下であった。日本の食品については葉物野菜には Co, Rb, Zn, スプラウトには Al, Rb, Sc, Zn, キノコ類には Al, Cs, Rb, Zn, 豆腐には Co, Mn, 魚の身には Se, 小魚には Ag, Al, Sc, Se, Zn が他の食品群より高い濃度で検出された。

【緒言】 トリアルキルあるいはトリアリールホスフィン  $R_3P$  は、有機金属化学において最も重要な配位子の一つである。ホスフィンの性質は、置換基の電子的な効果と円錐角という立体的な影響の両者によって支配されていることはよく知られている。ところが同族のアルシン、スチビンとなると、研究例が急激に減少する。

われわれは以前より Sb(III)化合物の孤立電子対の挙動について  $^{121}\text{Sb}$  メスバウアー分光法を用いて研究を進めてきた。メスバウアースペクトルに、Sb 5s 電子密度の変化や 5p 電子分布の不均衡が敏感に反映されるため、このような研究に適しているためである。そこで  $R_3\text{Sb}$  の電子状態の研究を進めることにした。

【実験】 化合物の合成は一般的な  $R_3\text{Sb}$  の合成法にしたがい合成し、 $^1\text{H}$  NMR により同定した。 $^{121}\text{Sb}$  メスバウアースペクトルの測定は、 $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SbO}_3$  を線源として、線源、吸収体ともに 20 K に冷却して行なった。試料の吸収体厚みは、 $15 \text{ mgSb cm}^{-2}$  とした。

【結果と考察】 R として  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Ph), *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (*o*-Tol), 2,6-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$  (*o*-Xyl), 2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$  (Mes)をこれまでに測定した。スペクトルを Figure 1 に示す。Sb(III)化合物に特徴的な負の速度側に裾を引いたスペクトルを示している。これは電場勾配  $V_{zz}$  の主軸が 3 回軸方向、つまり孤立電子対(LP) の方向を向いていることを示している。図では上から下に、異性体シフトが負の方向に移動して 5s 電子密度が増える順に示している。スペクトルからは判別し難いが、この順はまた四極結合定数  $e^2qQ$  が減少する順でもあり、その値は  $17.5 \text{ mm s}^{-1}$  (*o*-Tol)から  $17.1 \text{ mm s}^{-1}$  (Ph)までわずかに減少している。電子的な効果を考えると、Mes が最も電子供与的で  $V_{zz}$  が大きくなるように予想されるが、立体的な因子を考えると、*o*-Xyl や Mes では *o*-位のメチル基と LP との立体的な反発で LP の立体化学的な活性が減少して  $V_{zz}$  が小さくなることが予想される。この系では立体的な効果と電子的な効果の微妙な関係がありそうに見える。R の事例を増やして行く予定である。

5 配位化合物  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$  (OTf =  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) は、軸配位子の Sb-OTf の相互作用が弱く、錯体はジカチオン的にもいわれているので、この化合物についても興味を持っており、その測定結果を紹介する。

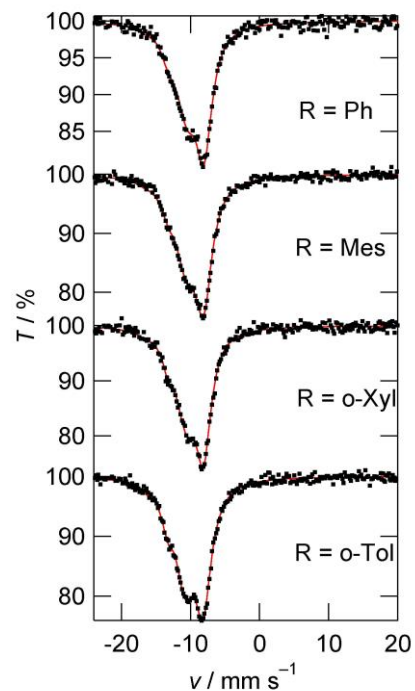
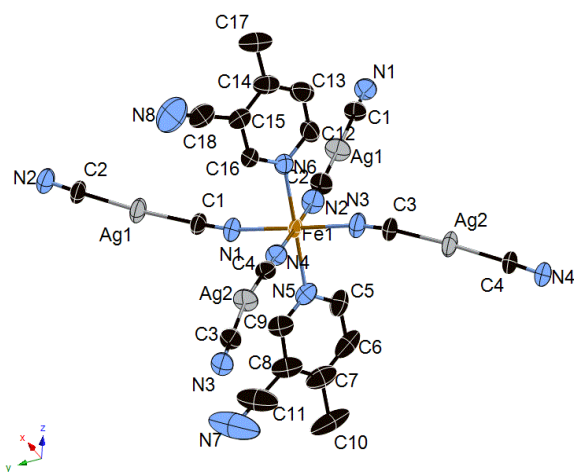
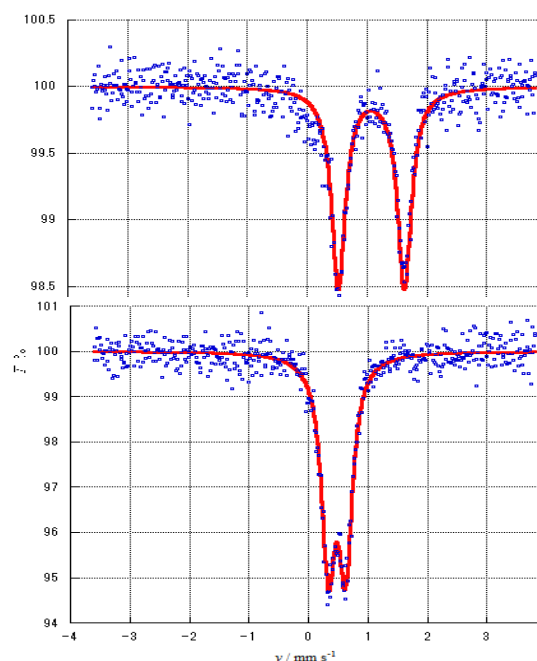


Figure 1.  $^{121}\text{Sb}$  Mössbauer spectra of  $R_3\text{Sb}$  at 20 K.

分子磁性の分野において、現在注目されているスピנקロスオーバー (SCO) 現象は、配位子場の強度が中程度の時、温度や圧力の変化、光照射などの外部刺激によって、電子配置が高スピンと低スピンのスピン双安定状態の間を可逆的に変化する現象である。SCO 現象が最も研究されているのは、八面体六配位構造の  $\text{Fe}^{2+}$  錯体であり、研究手法のひとつとして  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法が用いられている。Hofmann 型配位高分子は、ピリジン系配位子を大きく変化させることにより SCO 挙動を微細に制御できることから、多くの研究グループが注目している化合物群であり、より深く研究が行われている。今回、我々は新規ホフマン型 SCO 高分子錯体  $\text{Fe}(\text{3-cyano-4-methylpyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**1**) の合成に成功し物性評価をした。合成は、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , 3-cyano-4-methylpyridine を使い、直接法と Slow Diffusion Method の二種類の方法で合成した。**1** について、直説法で得られた粉末結晶を使い IR 測定、熱重量分析、SQUID 測定を、SD 法で得られた単結晶を使い単結晶構造解析を行った。**1** の色は室温で黄色、液体窒素下 77 K で SCO 現象により赤色に変化した。単結晶 X 線構造解析により得られた **1** の結晶構造を Fig.1 に示す。八面体六配位の  $\text{Fe}(\text{II})$  に、二つのピリジン系配位子と四つの  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  が配位している。**1** のメスバウアースペクトルを測定した結果を Fig.2 に示す。室温では四極子分裂の大きい一種類のダブルレットからなるスペクトルを示し、低温では四極子分裂の小さい一種のダブルレットからなるスペクトルを示し、これは  $\text{Fe}(\text{II})$  の高スピン状態と低スピン状態に帰属される。メスバウアースペクトルの測定結果は、SQUID の測定結果に一致している。メスバウアースペクトルから得られる高スピンの比率の温度変化は、SQUID の磁化率の変化に対応しており、一段階の SCO 現象であることを示している。

Fig 1. **1** の鉄周りの構造Fig 2. **1** のメスバウアースペクトル  
上: 常温 下: 78K

SPIN CROSSOVER HOFMANN-LIKE  
COMPLEX  $\text{Fe}(\text{3-CYANO-4-METHYLPYRIDINE})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$   
Makido, Y., Takahashi, M., Kosone, T., and Kitazawa, T.



【序論】緑泥石は、地殻中に比較的豊富に存在している粘土鉱物であり、その化学式は一般的に $(\text{Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_8(\text{OH})_{10}$ と表される。格子中の Mg と Al の位置に  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{3+}$  が置換することが知られており、Fe は Mg や Al と異なり、緑泥石が生成されたときの環境によって価数が変わりうるため、その化学状態を調べることは地球化学的視点から重要である[1]。鉱物には標準試料として販売されているものが数多くあるが、それらは主として探鉱や鉱石の品位評価のために用いられることが多く、その成分や化学状態について詳細に研究された例は少ない。そこで本研究では購入した 2 つの緑泥石標準試料について  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定を行い、鉄の化学状態とその温度依存性について調べた。

【実験】株式会社ニチカから購入した 2 つの緑泥石標準試料(a: 滋賀県産、b: 長崎県産)について  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法による測定を行い、スペクトルの温度依存性を 6 K ~ RT の間で調べた。線源は  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  を使用し、速度較正には  $\alpha\text{-Fe}$  の室温スペクトルを使用した。また、鉱物の確認を行うために粉末 X 線回折(XRD)測定を行った。

【結果】XRD 測定では、緑泥石以外に鉄を含む鉱物は確認されなかったため、緑泥石中の鉄の成分のみを仮定してメスバウアースペクトルの解析を行った。緑泥石(b)についてはスペクトルに顕著な温度依存性は確認されなかったが、緑泥石(a)では、240 K 以下で磁気分裂成分の存在が確認された。この成分について詳細に議論するために、格子外に存在する鉄不純物を除去する手法である亜ジチオン酸ナトリウムを用いた化学処理を行った[2]。Fig.1 に、各測定温度における化学処理前後のメスバウアースペクトルを示した。化学処理後の試料では、240 K 以下でも磁気分裂成分は出現しなかった。このことは、XRD 測定や室温測定だけでは判別できなかった不純物の存在を示唆している。与えられたメスバウアーパラメータから、この不純物は非晶質の akaganeite ナノ粒子であると考えられる。

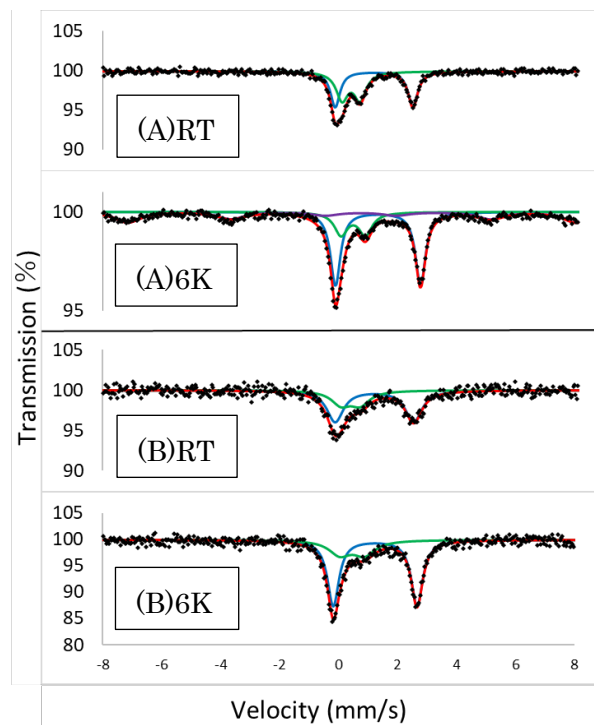


Fig.1 各測定温度における(a)滋賀県産緑泥石の (A)化学処理前、(B)化学処理後の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル

[1] 佐藤努, 粘土科学 **41**, 26-33 (2001)

[2] 須藤俊男, 粘土鉱物学, 岩波書店(1974)

## Mössbauer spectroscopic study on the chemical states of iron in Tokyo-bay sediments under hypoxia

(<sup>1</sup>Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Yokohama Environmental Science Research Institute)

○ GUAN, Y.<sup>1</sup>, KOMORI, M.<sup>1,2</sup>, SHOZUGAWA, K.<sup>1</sup>, MATSUO, M.<sup>1</sup>

**【INTRODUCTION】** Hypoxia is water mass that is deficient in dissolved oxygen ( $DO < 2.5 \text{ mg / L}$ ), often occurs in closed water areas such as the inner bay. In Tokyo Bay, large-scale dredging operations were carried out in 1960s and 1970s, and there were places where the water depth was significantly deeper than the surrounding area. In these places circulation of seawater was difficult to occur. Therefore, the dredging operations seem to have some influence on the anoxic water mass. However, since the cause and behavior of the hypoxia have not been clarified yet, it is important to use the sediment to grasp the redox state from the time of the dredging work. We sampled sediment cores off the coast of Makuhari (flat seafloor **M1** and dredged trench **M2**) and Yokohama (flat seafloor **Y1** and **Y2**) through 2016-2017. Makuhari is located inner part of Tokyo Bay, Yokohama is near the center.

**【EXPERIMENTAL】** These sediment cores were sliced every 2 cm and analyzed for the chemical states of iron by using Mössbauer spectroscopy. The chemical state of iron changes according to the redox potential. In particular, pyrite can be an indicator of the reductive environment, but it was difficult to detect it in the measurement of the usual Mössbauer spectrum. Therefore, in order to examine the sufficient resolution to separate two doublets, which are caused by pyrite ( $I.S. = 0.307 \text{ mms}^{-1}$ ,  $Q.S. = 0.610 \text{ mms}^{-1}$  at 293 K) and paramagnetic high spin  $\text{Fe}^{3+}$  in sediments, we measured the Mössbauer spectrum in velocity range of  $-3.33$  to  $3.33 \text{ mms}^{-1}$ . To detect sextet, we measured in velocity range of  $-10$  to  $10 \text{ mms}^{-1}$ .

**【RESULTS AND DISCUSSION】** The results from the Mössbauer spectroscopic analysis show that pyrite was detected in most samples at a percentage from 5% to 10%, regardless of the depth and sampling site. The Mössbauer in velocity range of  $-3.33$  to  $3.33 \text{ mms}^{-1}$  was successfully applied to observe the pyrite, which we estimated as exist but difficult to detect in the measurement of the usual Mössbauer spectrum (See Fig.). Since pyrite was detected in Makuhari dredged trench and Yokohama non-dredged sediments, both sites can be considered reductive in summer, thereby foresting pyrite generation. However, the pyrite ratios were higher in Makuhari samples, which indicate that the sedimentary environment is concluded to be more reductive in Makuhari than in Yokohama.

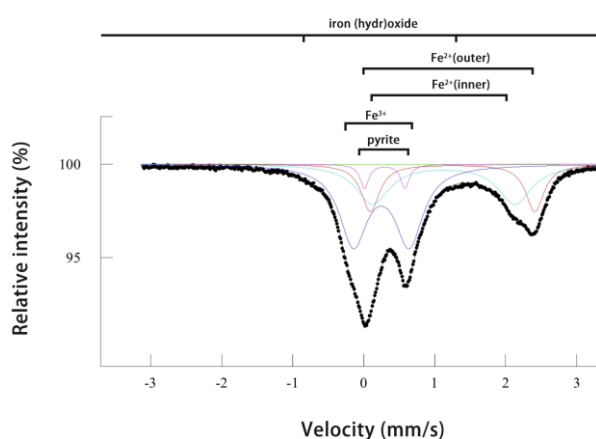


Fig. Mössbauer spectrum of surface sediment of Y2 in velocity range of  $-3.33$  to  $3.33 \text{ mms}^{-1}$ .

(秋田県立大<sup>1</sup>、北見工大<sup>2</sup>、成蹊大<sup>3</sup>、大同大<sup>4</sup>) ○山内繁<sup>1</sup>、鈴木京子<sup>2</sup>、  
鈴木勉<sup>2</sup>、栗本康司<sup>1</sup>、山岨崇之<sup>3</sup>、高山努<sup>4</sup>、酒井陽一<sup>4</sup>

**【緒言】** 多様な機能を有する炭素材料は、広い分野において研究が行われているが、なかでも導電性炭素は多面的な実用化が進められている。一方、木質バイオマスは貴重な炭素供給源ではあるが、石油、天然ガスに比べて応用分野が限定されていることは否めない。われわれは、木質バイオマスの炭素原料としての汎用性伸展をめざし、金属を触媒とした木材の炭化や熱分解の研究に取り組んでおり、連名者の鈴木らによって、鉄塩を触媒として炭化した木炭は、900°C以下でも電導性の高い結晶性炭素になり、微少な球状のカーボンナノシェルが不規則にチェーン状に連結した構造を持つことが明らかになった<sup>1)</sup>。

本報ではシェル内部の鉄化学種をメスバウアー分光法で分析し、シェルの生成機構について考察した結果を発表する。

**【実験】** 鉄担持木質炭化物は大別して2通りの方法で合成した。1つは硝酸鉄含浸木粉 (Fe: 3%) を乾燥後に、目的温度まで加熱し1時間保持した後、急冷する方法である (1段炭化)。もう1つは、硝酸鉄含浸木粉を500°Cで炭化し、いったん室温まで冷却した後、目的温度まで加熱し、1時間保持して炭化する方法 (2段炭化) である。いずれの炭化もすべての過程を窒素気流中で行い、昇温速度は10°C/分とした。<sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトル測定 (線源:<sup>57</sup>Co(Rh)、基準: $\alpha$ -Fe)には Topologic Systems MD-222B Mössbauer spectrometer を用い、室温または78 Kで測定を行った。ラマンスペクトルの測定には Renishaw 社製 inVia Raman Microscope を使用し、励起光源には固体半導体レーザー (532 nm) を用いた。

**【結果】** 鉄塩触媒の炭化で生成する導電性炭素のシェルは、径が数十 nm の鉄化学種球状塊の表面をグラファイト層が覆っている。グラファイト層の生成機構に関する報告はあるが、シェル全体、特に鉄球状塊の生成過程はまだ解明されていない。

図1に1段炭化鉄担持木質炭化物のメスバウアースペクトルが、炭化温度によって顕著に変化することを示した。ラマン分光法による分析では、800°Cまではグラファイトはほとんど生成せず、850°Cから急激にグラファイト化が進行することを確認した。メスバウアースペクトルでも、800°Cと850°Cの間でスペクトルパターンが大きく変化し、850°C以上ではFe<sub>3</sub>Cと金属鉄の割合が急増している。発表では、シェル中心部の鉄粒子の構造と生成機構を中心に議論する。

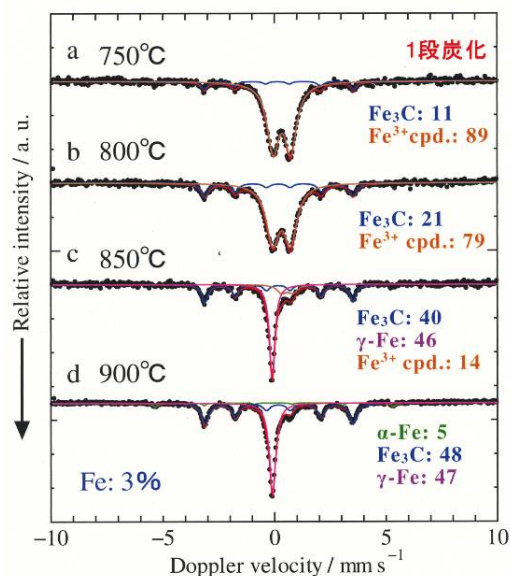


図1 1段炭化法で合成した鉄担持木質炭化物のメスバウアースペクトル (室温) の炭化温度依存性

1) K. Suzuki, *et al.*, TANSO, No. 277, 55-62(2017).

Mössbauer Spectroscopic Investigation of Formation Mechanism of Carbon Nanoshell Chains during Iron-Catalyzed Carbonization of Woody Biomass

YAMAUCHI, S., SUZUKI, K., SUZUKI, T., KURIMOTO, Y., YAMAGISHI, T., TAKAYAMA, T., SAKAI, Y.

## フッ素ドーピング酸化スズ (FTO) 半導体の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法による状態分析

(明治大学<sup>1</sup>, 首都大学東京<sup>2</sup>, 滋賀医科大学<sup>3</sup>) 齋藤凜太郎<sup>1</sup>, 野村貴美<sup>1,2</sup>, 佐々木茉歩<sup>1</sup>, 中西章夫<sup>3</sup>, 久富木志郎<sup>2</sup>, 小池裕也<sup>1</sup>

【緒言】 バンドギャップが広い半導体に磁性イオンを少量ドーピングすることで、電荷に加えて電子スピンを制御するスピントロニクス材料の開発が行われている。SnO<sub>2</sub> は室温においてバンドギャップ  $E_g = 3.62$  eV を持つ半導体である。フッ素をドーピングした酸化スズ (FTO) は、安定な透明電極として太陽電池などに用いられている。本研究では FTO に磁性イオン Fe<sup>3+</sup> をドーピングした希薄磁性半導体の作製を試みた。これらの結晶構造、ドーピングイオンの化学状態および磁気特性を解析した結果を報告する。

【実験】 試料は 0.1 M NH<sub>3</sub>F 溶液、0.2 M SnCl<sub>4</sub> 溶液、0.01 M Fe 酸溶液および 0.01 M  $^{57}\text{Fe}$  溶液を所定の割合で混合し、加熱・乾固させ、粉碎・焼成した後に、ドーピング量の異なる FTO (Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>F<sub>2y</sub>) を合成した。得られた試料は、X 線回折 (XRD) による結晶歪み、試料振動型磁力計 (VSM) による磁気特性および  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光による化学状態を解析した。

【結果と考察】 XRD では、すべての試料が SnO<sub>2</sub> のルチル型結晶構造を有し、ドーピングした鉄の酸化物の析出は認められなかった。Williamson hole プロットから歪みのある試料において VSM には磁気ヒステリシスが認められ、室温で弱磁性を示した。Fig. 1 に示すようにメスバウアースペクトルを二種類の Fe<sup>3+</sup> の四極子分裂成分 (D1 と D2) に分解した。焼成温度および Fe ドーピング量 (1%, 4%) の違いによる異性体シフト (IS) と四極子分裂 (QS) の関係を Fig. 2 に示す。D1 の成分は、鉄原子核まわりの電場勾配が小さいので、歪みの小さいところに占める Fe<sup>3+</sup> で、D1 の成分は F イオンと酸素欠陥による歪みの大きいサイトに占める Fe<sup>3+</sup> と考えられる。これらの比は、SnO<sub>2</sub> にドーピングした F および Sn 原子に置換する Fe<sup>3+</sup> の程度によってわずかに変化する。また、高温で処理したもののほど IS の値が低くなる傾向を示したので Fe<sup>3+</sup> の結合はイオン性より共有結合性が強くなると考えられる。

【結言】 合成した FTO の粉末試料のメスバウアー分光法による状態分析の結果、二種類の Fe<sup>3+</sup> の状態を示すことが分かった。これは、Fe<sup>3+</sup> のまわりの欠陥構造の程度に由来する。

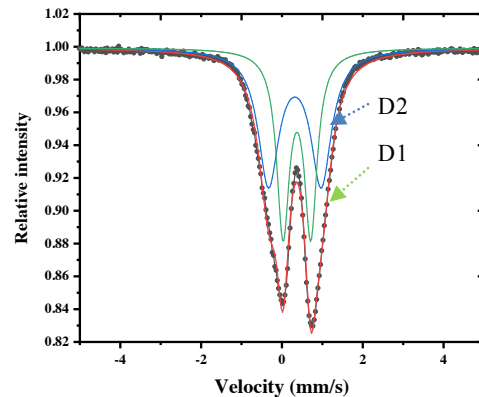


Fig.1  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectrum of FTO (Sn:F:Fe = 1:0.1:0.04) annealed at 500°C.

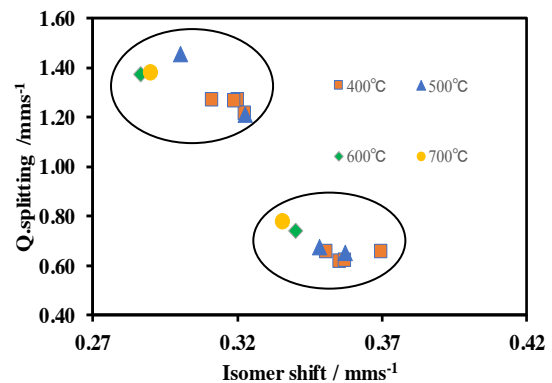


Fig.2 Relationship between IS and QS of FTO

陽電子消滅分光法による  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中に導入した不純物 In の占有状態観察(金沢大院自然<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>)○石崎隆太郎<sup>1</sup>、清水弘通<sup>1</sup>、古本雅之<sup>1</sup>  
佐藤渉<sup>1,2</sup>

【序論】逆スピネル型構造の四酸化三鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は、Fe 原子が存在し得るサイトにおいて多数の空格子点を有することから、そのサイトへの不純物元素のドーピングによって磁性や電気伝導性を制御する試みが盛んに行われている。先行研究において、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中に非磁性のインジウム (In) が極微量 (~100ppt) の不純物として導入された場合、室温において In は四面体格子中の Fe 位置に存在することを示唆する結果が得られたが[1]、巨視量の不純物 In が導入された場合、その占有状態については未だ明らかになっていない。そこで本研究では、物質中の空隙の状態を高感度かつ非破壊で観察することができる陽電子消滅寿命分光法 (PALS) [2]と消滅  $\gamma$  線ドップラー拡がり分光法 (DBS) を採用し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に導入された In の局所構造に及ぼす影響を、その濃度依存性を基に調べた。PALS では試料中の空隙の大きさと濃度の情報を、DBS では陽電子と対消滅する電子の運動量分布に関する情報を得た。

【実験】 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に  $\text{In}_2\text{O}_3$  を目的の In 濃度 (0.5 ~ 8 at.%) となるようにそれぞれ混合し、錠剤成型後、石英管に真空封入して 1,373 K で 48 時間焼成した。粉末 X 線回折 (XRD) 測定によって二次相の有無、ならびに格子定数の変化を確認した後、室温で PALS 測定および DBS 測定を行った。

【結果と考察】In を導入した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  における陽電子寿命を Fig. 1 に示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中においてほぼ一成分で消滅した陽電子寿命は、同じ鉄の酸化物である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  との比較から空格子点で消滅した成分であると考えられる。固溶させた In の量の増加に伴い、陽電子寿命が徐々に減少する傾向が観測された。この結果はイオン半径の大きな In が Fe 位置を置換したことによって In に隣接している酸素原子が圧迫され、その酸素原子によって囲まれている空隙の体積が縮小したことを示唆している。

DBS 測定で得られた結果は、In が 8 at.% 導入された試料において陽電子と内殻電子との消滅割合の増加を示した。これは空隙体積が縮小したことにより、陽電子と酸素原子の原子核近傍に存在する内殻電子との消滅割合が増加したことを示しており、PALS 測定と整合する結果が得られた。

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

[2] H. Shimizu *et al.*, Appl. Rad. Isot. **140**, 224 (2018).

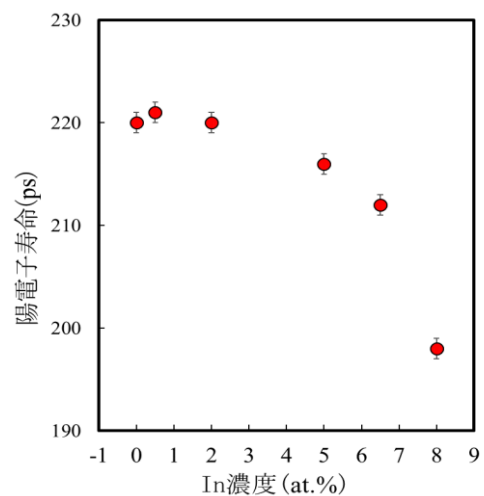


Fig. 1 不純物 In を導入した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中における陽電子寿命の In 濃度依存性

## 陽電子消滅寿命測定法を用いた電子線照射ポリエチレンの劣化の評価

(東北大院・理<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、東北大・高教機構<sup>3</sup>)

○北田直也<sup>1</sup>、岡壽崇<sup>2,3,1</sup>、木野康志<sup>1</sup>、奥津賢一<sup>1</sup>、関根勉<sup>3,1</sup>

**【緒言】**陽電子消滅寿命測定法 (PALS) は固体内部の空隙や数密度の大きさ、構造変化などを調べるための有力な手段であり、試料内部のナノスケールの空隙を非破壊で測定できるほぼ唯一の方法である。一方、高分子材料は原子力発電所や加速器の絶縁体やケーブル被覆材として広く使われており、長期間の使用中に厳しい放射線環境にさらされ、酸化や切断によって劣化を引き起こす。これらの劣化は施設の安全性にとって重要な問題になる。そこで本研究では、高分子の中でも最も構造の簡単なポリエチレン (PE) を対象に、放射線照射によるナノ構造の変化を非破壊的に調べるため、PALS による高分子の劣化の評価を試みた。また、劣化を継続的に観察することで時間経過と劣化の関係を調べた。

**【実験】**PE の中でも放射線劣化により起こる酸化に敏感な高密度 PE (HDPE) に対し、約 4 年前 (2015 年 4 月) に量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所において真空下・室温で 100, 500, 1000 kGy の電子線をそれぞれ照射した<sup>1</sup>。これらの試料の構造変化と劣化を PALS、顕微赤外分光測定、およびゲル分率測定によって照射直後から 2019 年 6 月まで継続的に測定した。試料は最初の測定時に大気開放し、その後は大気中・室温で保管した。

**【結果・考察】**顕微赤外分光測定の結果からは、真空中で照射を行ったので照射直後の試料中にはカルボニル基がほとんど存在しなかったが、大気解放後の経時変化によりカルボニル基の収量が増大することがわかった。これは時間経過とともに、ヒドロペルオキシド (R-O-OH) が熱や光によって形成されるラジカルと酸素との反応によりカルボニルが生成されるためと考えられる<sup>2</sup>。PALS でオルトポジトロニウム (*o*-Ps) の寿命を測定したところ、照射の有無や時間経過にかかわらず *o*-Ps の寿命に変化は見られなかった。これは経時変化による酸化や切断などの構造変化が自由体積空孔のサイズに影響を及ぼさないことを示唆している。一方、*o*-Ps の相対強度は時間経過とともに減少した。この減少は試料の保存中に新たに試料中に形成したカルボニルが陽電子を捕捉したために *o*-Ps の形成が阻害されたからであろう。また、ゲル分率測定では時間経過とともに試料の架橋具合が低下しており、酸化進行による主鎖切断の影響が見られた。照射直後のゲル分率と *o*-Ps 強度の関係をプロットしてみるとそれは直線関係にあり、さらに時間が経過しても直線関係を保ったままゲル分率および *o*-Ps 相対強度が低い方にシフトすることがわかった。以上のことから、*o*-Ps 相対強度は放射線劣化に起因する酸化や切断による構造変化に敏感であり、これらを測定することで試料の劣化推定の可能性が示された。今後は継続的に測定を行い、PALS による材料の寿命予測についてさらなる検討をしたいと考えている。

**【参考文献】** 1 K. Onodera, T. Oka, Y. Kino, T. Sekine, *J. Phys.: Conf. Series* **791** (2017) 012026.  
2 T. Oka, M. Kondo, A. Oshima, M. Washio, M. Iwata, H. Kudo, Y. Katsumura, K. Ito, Y. Kobayashi, T. Murakami, Y. Hama, *Polymer Durability and Radiation Effects*, M. C. Celina, R. A. Assink (Eds.), *ACS Symposium Series 978*, Oxford University Press (2007).

An evaluation of degradation of polyethylene irradiated with electron beam using positron annihilation lifetime spectroscopy  
KITADA, N., OKA, T., KINO, Y., OKUTSU, K., SEKINE, T.

## ガンマ線核分光法を用いた $\beta$ -PdH<sub>x</sub> 中水素の動的挙動と水素起因性欠陥の観察

(金沢大院自然<sup>1</sup>、京大複合研<sup>2</sup>、金沢大理工<sup>3</sup>)○古本雅之<sup>1</sup>、清水弘通<sup>1</sup>、大久保嘉高<sup>2</sup>、佐藤渉<sup>1,3</sup>

**【緒言】** 水素の固体への固溶現象は広く知られ、特にパラジウムは水素を多量に吸収、放出する特性を持つことから水素貯蔵材や透過膜への応用が期待されている。従って結晶中の水素の動的挙動は大変興味深く、広い分野で研究が行われている[1,2]が原子レベルの視点による報告例は少ない。本研究では  $^{111}\text{Ag}(\rightarrow ^{111}\text{Cd})$  プローブ核を用いた摂動角相関測定 (PAC) および陽電子消滅分光測定 (PAS) によって水素吸蔵パラジウム ( $\beta$ -PdH<sub>x</sub>) 中での水素原子の動的挙動および水素起因性欠陥を観測した。

**【実験】** 厚さ 0.5 mm の金属パラジウム (Pd) を放電加工により 5 mm 四方に切断し、真空中、1073 K、5 時間の条件で焼鈍を行った。京都大学複合原子力科学研究所にて Pd を中性子照射し、 $^{110}\text{Pd}(n,\gamma)^{111}\text{Pd} \rightarrow ^{111}\text{Ag}$  反応によって試料内に直接プローブ核を生成した。照射後再度焼鈍を行った後、0.1 M KOH 水溶液中で電気化学的に水素導入を行い、作成した試料に対し 12 K から室温の範囲で摂動角相関測定を行った。また、同様の水素導入を行った後に 383 K に加温し、水素を脱気した試料を作成し、室温において PAC および PAS 測定を行った。

**【結果】** Fig.1 に  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> の各温度点における PAC スペクトルを示す。水素濃度は  $x = 0.6$  であり、この濃度では PdH<sub>x</sub> 試料は水素導入の過程で  $x < 0.03$  における  $\alpha$ (固溶)相を経て、完全に  $\beta$ (水素化物)相へ相転移している。12 K から 120 K の範囲では  $\cos$  関数からなる静的摂動が見られたのに対し、室温では  $\exp$  関数からなる動的摂動が見られた。このことは、少なくとも 120 K 以下では Pd の八面体格子間隙で水素が凍結しており、温度上昇に伴い水素が拡散し始めることを表しており、先行研究[1,2]による報告と一致する。室温のスペクトルから得られたプローブ核と水素の相関時間は  $2.1(4) \times 10^{-8}$  秒であった。ポスターにて PAC スペクトルの解析結果と水素起因性欠陥に関する PAC および PAS の測定結果を報告する。

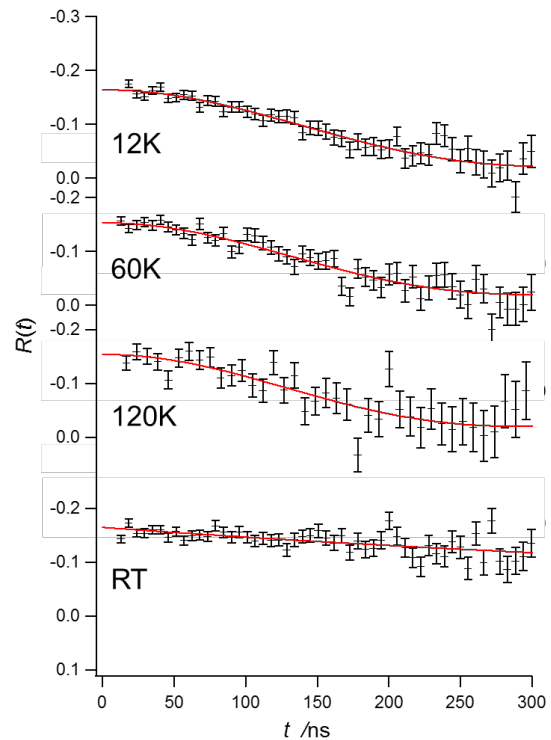


Fig. 1 12K~RT における PdH<sub>0.6</sub> の PAC スペクトル

[1]Y. Fukai, H. Sugimoto, Adv. Physics, **34**, 2, 263-326 (1985).

[2]O. Arai *et. al.* J. Japan Inst. Metals, **55**, 3, 254-259 (1991).

Impurity Hydrogen Dynamics and Hydrogen-Induced Defects in  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> Observed by Means of Gamma-Ray Nuclear Spectroscopies  
FURUMOTO, M., SHIMIZU, H., OHKUBO, Y., SATO, W.

## 摂動角相関法による SrTiO<sub>3</sub> 中に微量ドーブされた <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) の局所構造観察

(<sup>1</sup> 金大人社, <sup>2</sup> 金大理工, <sup>3</sup> 京大複合研)

○小松田 沙也加<sup>1</sup>, 佐藤 渉<sup>2</sup>, 大久保 嘉高<sup>3</sup>

### 【緒言】

ペロブスカイト型酸化物の一つであるチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)は、半導体として光触媒材料や熱電材料等への応用が期待されている。特に近年、SrTiO<sub>3</sub> を構成している Ti<sup>4+</sup> の位置に価数の小さい金属イオン(Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> など)を不純物として微量ドーブした SrTiO<sub>3</sub> について、伝導性の向上や光触媒活性の上昇がみられることが分かっている。従って精密かつ高機能な SrTiO<sub>3</sub> の物性制御のためには、低濃度で分散する不純物元素の格子欠陥構造を原子レベルで把握し、不純物が果たす機能を明らかにすることが肝要となる。そこで我々は、SrTiO<sub>3</sub> に <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) を微量ドーブし、これをプローブとして用いた  $\gamma$  線摂動角相関(TDPAC)法により SrTiO<sub>3</sub> 中にドーブされた <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) の局在量子構造とその熱的挙動を調べた。

### 【実験】

試料は市販の酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)、<sup>111</sup>In 塩酸溶液を原料とする固相反応により合成した。TiO<sub>2</sub> と SrCO<sub>3</sub> の粉末が 1 : 1 となるようにメノウ乳鉢中で 1 時間混合し、得られた粉末をペレット状に錠剤成型した。そのペレットに <sup>111</sup>In 塩酸溶液を滴下し空気中 1473 K で 24 時間焼鈍した。得られた試料を粉砕し石英管に真空封入した後、273 K ~ 1000 K で TDPAC 測定した。なお、本実験と同様の手順で放射性 <sup>111</sup>In 塩酸溶液を添加せずに SrTiO<sub>3</sub> 試料を作成し、粉末 X 線回折法により目的の試料が合成されていることを確認した。

### 【結果と考察】

Fig.1 に室温における SrTiO<sub>3</sub> 中 <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) の TDPAC スペクトルを示す。SrTiO<sub>3</sub> の構成元素はすべて非磁性元素であるため、電場勾配を仮定した成分で解析を行った。その結果、電気四重極周波数  $\omega_{Q1} = 48.9(1)$  Mrad/s、 $\omega_{Q2} = 52.1(2)$  Mrad/s の 2 つの成分がそれぞれの成分比  $f_1 = 68(3)\%$ 、 $f_2 = 36(3)\%$  で観測された。In と似た挙動を示す同族元素の Ga が SrTiO<sub>3</sub> 中の Sr サイトと Ti サイトの 2 サイトを置換すると考えられていることから、この 2 つの成分は Ti サイトと Sr サイトを置換した <sup>111</sup>In 由来の成分である可能性が示唆された。また、立方晶のペロブスカイト構造をとる SrTiO<sub>3</sub> において、Sr サイト、Ti サイト位置の電場勾配は本来ゼロであるが、本実験で 2 種類の電気四重極周波数が観測され、プローブ核は 2 種類の電場勾配下に置かれていることが分かった。この理由として、<sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) の導入に伴い、プローブ核近傍に酸素空孔等の格子欠陥が生成した可能性が考えられる。本発表ではさらに TDPAC スペクトルの温度依存性や雰囲気依存性を示し、SrTiO<sub>3</sub> 中の <sup>111</sup>In 近傍の局所構造について詳しく議論する。

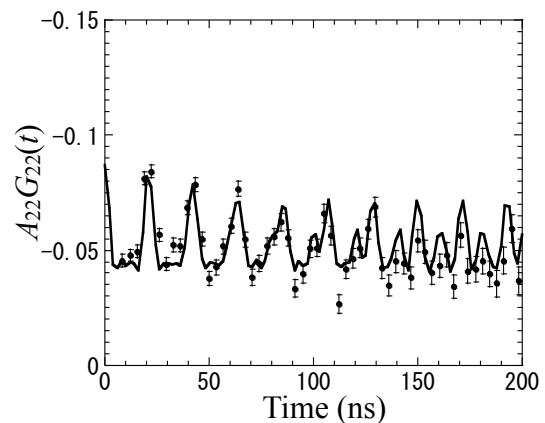


Fig.1 TDPAC spectrum of <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) in SrTiO<sub>3</sub> at room temperature

Observation of local structures of the <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) probe in SrTiO<sub>3</sub> investigated by means of the TDPAC method

KOMATSUDA, S., SATO, W., OHKUBO, Y.



## ミュオン照射後に放出されるガンマ線測定による非破壊同位体分析

(阪大院理<sup>1</sup>、高エネ研<sup>2</sup>、国際基督教大<sup>3</sup>)○二宮和彦<sup>1</sup>、工藤拓人<sup>1</sup>、パトリック・ストラッサー<sup>2</sup>、寺田健太郎<sup>1</sup>、河井洋輔<sup>1</sup>、反保元伸<sup>2</sup>、三宅康博<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>、久保謙哉<sup>3</sup>

**【緒言】** ミュオンは負電荷をもち、質量が 207 倍の素粒子である。ミュオンは物質中で、原子核と束縛状態を形成しミュオン原子が生成する。ミュオン原子形成後に、ミュオンが 1s 軌道へと遷移する過程で放出されるミュオン特性 X 線は、ミュオンの大きな質量から非常にエネルギーが高く、容易に物質を透過する。この特性を用いて、近年ミュオン特性 X 線による非破壊分析法の開発が行われてきた[1]。さらに、ミュオン特性 X 線の大きな同位体シフトを用いて、非破壊の同位体分析法の開発も行われている[2]。ミュオンは 1s 軌道に到達後、原子核 (原子番号 Z) に吸収されて Z-1 原子が生成する。ミュオン原子核吸収反応では、ミュオンの質量が原子核への励起エネルギーとして与えられるため、多くの場合 0~3 個の中性子を放出するとともに、ガンマ線の放出が起こる。中性子の放出確率、すなわち生成する Z-1 原子核の質量分布は原子核に固有である。本研究では、ミュオン核吸収後に生成する不安定核のガンマ線を定量し、ミュオンが吸収された原子核を同定することで同位体分析を行った。

**【実験】** ミュオン実験は茨城県東海村 J-PARC MUSE において行った。天然同位体比の鉛 (質量分析により  $^{204}\text{Pb} : ^{206}\text{Pb} : ^{207}\text{Pb} : ^{208}\text{Pb} = 1.4 : 24.7 : 22.3 : 51.5$  と決定) と  $^{208}\text{Pb}$  濃縮同位体試料 ( $^{204}\text{Pb} : ^{206}\text{Pb} : ^{207}\text{Pb} : ^{208}\text{Pb} = 0.07 : 0.01 : 0.35 : 99.57$ ) へのミュオン照射を行った[2]。ミュオンビームが来ていない時間窓に注目することで、ミュオン原子が形成し、ミュオン核吸収反応後に生成した不安定核から放出されるガンマ線を低バックグラウンドの条件で解析した。

**【結果と考察】** ミュオンビームの飛来と測定の時間窓をずらす (図 1 : out of beam timing) ことによって、ミュオン特性 X 線のピークが消失し、ミュオン吸収後に放出されるガンマ線のみが明瞭に観察された。ミュオン核吸収反応  $^{208}\text{Pb}(\mu^-, 0n)^{208}\text{Tl}$  により生成する  $^{208}\text{Tl}$  の崩壊に伴う 2614 keV のガンマ線に注目して、 $^{208}\text{Pb}$  濃縮同位体試料の分析結果と比較することで、天然同位体比の鉛に含まれる  $^{208}\text{Pb}$  の同位体比が  $69 \pm 16\%$  と決定した。この分析値は、質量分析によるもの、ミュオン特性 X 線測定によるもの[2]ともよい一致を示した。

### 【参考文献】

- [1] K. Ninomiya et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn., **85**, 228 (2012)  
 [2] K. Ninomiya et. al., J. Radioanal. Nucl. Chem., **320**, 801 (2019)  
 [3] T. Kudo et. al., J. Radioanal. Nucl. Chem., *in press*.

Non-destructive isotopic analysis by gamma-ray measurement emitted after muon absorption reaction  
 NINOMIYA, K., KUDO, T., STRASSER, P., TERADA, K., KAWAI, Y., TAMPO, M., MIYAKE, Y., SHINOHARA, A., KUBO, K.

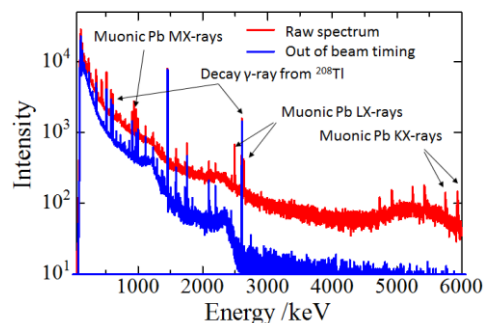


図 1 : 鉛へのミュオン照射で得られたエネルギースペクトル (raw spectrum: 全時間窓、out of beam timing: ミュオンが飛来していない時間窓のみ切り出し)

【緒言】酸化亜鉛(ZnO)は内因性の n 型半導体として広く知られており、不純物ドナーの導入による n 型電気伝導性の向上を試みる研究が盛んに行われている。伝導性の向上には不純物自体が凝集相を形成することなく拡散している必要があり、本研究の先行研究において、微量の In を ZnO 中に均一に拡散させることに成功した[1]。そこで本研究では、より高濃度の不純物 In を ZnO 中に固溶させることを目指し、<sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)をプローブ核とした摂動角相関法による超微細場測定から、最適な拡散条件を調べた。

【実験】ZnO に In を目的の原子数比(0.5at.%)となるように空气中で固相反応法により導入した。得られた試料に対し <sup>111</sup>In 塩酸溶液を滴下した後、空气中 1373 K で 3 時間焼成した。焼成した試料に対し、さらに真空中で 2 時間、18 時間、30 時間焼成した。各時間で焼成後に逐次摂動角相関測定を室温で行い、ZnO 中不純物 In の存在状態の焼成時間依存性を観察した。

【結果と考察】 Fig.1 に 0.5at. % In-doped ZnO 試料の PAC スペクトルを示す。スペクトルから、真空中での焼成時間が増加するにつれて高周波数成分の強度は減少していき、反対に低周波数成分の強度は増加している。高周波数成分は ZnO と不純物 In の凝集相成分、低周波数成分は In が Zn サイトを置換している成分である[1]。従ってこの観測結果は空气中焼成により形成した凝集相成分中の In が真空中での焼成により解離し、In が Zn サイトに移動することを示唆している。この結果は先行研究で ZnO に不純物 In を 0.01、0.05at.% 導入した試料において観察された結果と一致する[1]。

本発表では、より高濃度の不純物 In を導入した結果についても議論する。

[1]W. Sato, H. Shimizu, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, J. Appl. Phys. **124**, 105101 (2018)

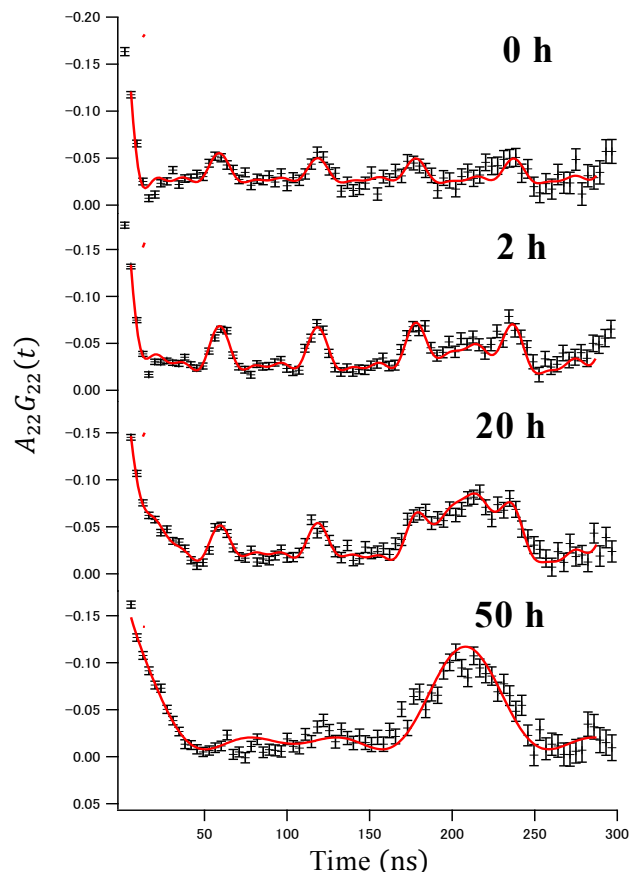


Fig.1. 0.5at. % In-doped ZnO の PAC スペクトル。真空中での積算した焼成時間を示している。