

---

# 放射化学ニュース

## 第 20 号

平成 21 年 (2009 年) 8 月 31 日

---

### 目次

#### 解説

イオン交換と科学的同位体効果 (藤井靖彦、野村雅夫) ..... 1

#### 歴史と教育

大同大学授業開発センターの取り組みに関わって (酒井陽一) ..... 15

#### 研究集会だより

1. Eighth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry -MARC VIII に参加して (福島美智子) ..... 19
2. 第 10 回環境放射能研究会 (木下哲一) ..... 20

情報プラザ ..... 22

学位論文要録 ..... 23

学会だより ..... 28

2009 日本放射化学会年会・第 53 回放射化学討論会プログラム ..... 37



## 解説

### イオン交換と化学的同位体効果

藤井靖彦 (東京工業大学 名誉教授)

野村雅夫 (東京工業大学 原子炉工学研究所)

#### 1. 同位体の発見

19世紀から20世紀にかけて、ウランから発する不思議な「線」が研究者を魅了し、現代の言葉で言う「核化学」の研究が始まった。Becquerelの「ウラン線」の発見後、P. CurieとM. Curieがウラン崩壊物からポロニウム、ラジウムを発見し、ウラン、トリウムが放射線を出して次々と元素が変わる放射壊変現象の研究が世界に広まった。このような中で、1906年Boltwoodはウラン系の放射性イオニウム(質量数230)がトリウム(質量数232)と全く同じ化学的性質を示すことを発見した。またSoddyは、1912年質量が違うが同じ化学的性質を持つ物質を「同位体(Isotope)」と名づけ、同位体の質量が整数で表される整数則を提唱した。

一方物理的な研究分野では、陰極線の研究から電子を発見したJ.J. Thomsonが、陽極線の研究に進み、1913年質量20のネオンに質量22の“不純物”があることを発見した。トムソンの研究を助けたAstonは、拡散法によるネオン同位体の濃縮を行った。同位体分離の始まりである。同位体の研究はAstonやDempsterによる質量分析計の開発によって飛躍的に進み、天然元素の同位体組成が調べられた。この結果各種元素の原子量が定まったが、同位体の質量が整数から少しずれる偏差があることもわかった。1933年出版されたアストンの著書[1]では、Einsteinのエネルギーと質量の和の保存則 $E = mc^2$ と同位体の質量偏差を基に、『元素の核変換によって巨大なエネルギーが発生する』と予言している。1938年HahnとStrassmannらによるウラン核分裂の発見が直ちに巨大エネルギーの発生予測に繋がった理由は、同位体質量の精密な測定にあった。

原子から発する発光スペクトル線に僅かな変動があると予測したUreyは、液化水素の専門家

Brickweddlle やスペクトル分光の専門家Murphyらの協力を得て、液体水素を蒸留し、残渣物から重水素を分光法により発見した。原子から発する光の波長に同位体変動があり、物理的特性に同位体効果があることがわかったが、蒸留という化学操作で同位体が濃縮することから、化学的過程にも同位体効果があることがわかった。Ureyは同位体の化学的效果に関する理論を展開し、BigeleisenとM. G. Mayer [2]によってその理論はさらに発展した。同位体効果の理論から環境中の水素、酸素などの同位体挙動が解析され、歴史的な地球環境の温度変化や、大気中二酸化炭素濃度と温度の関係が明らかとなった。[3]

同位体には放射線を出す放射性同位体(放射性同位元素:RI)と放射線を出さない安定同位体がある。放射性同位体は元素としての化学的性質が同じとして、トレーサーなどに利用されている。一方天然元素中のある特定の同位体を濃縮した安定同位体(Stable Isotope)は原子力や量子機器あるいは医療用の材料として用いられている。同位体には僅かながら化学的性質の違いがあることから、この違い(同位体効果)を重畳、累積させることによって同位体濃縮が実現している。前述水素は蒸留の過程に同位体効果があった。現在の主要な重水素濃縮法は、水の蒸留、電解、あるいは水と硫化水素間の同位体交換平衡などに現れる同位体効果に基づいている。その他の元素例えば、リチウム同位体 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の分離ではアマルガム電解法が用いられる。ホウ素同位体 ${}^{10}\text{B}$ と ${}^{11}\text{B}$ は $\text{BF}_3$ と $\text{BF}_3$ アニソール錯体間の化学交換反応で分離され、炭素同位体 ${}^{12}\text{C}$ と ${}^{13}\text{C}$ はメタンや一酸化炭素の深冷蒸留で濃縮されている。窒素 ${}^{14}\text{N}$ と ${}^{15}\text{N}$ の分離にはNO深冷蒸留や、NOと硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の間の化学交換法が使われている。化学的な同位体分離はなぜ起こるか、理論的背景を述べたい。

## 2. 化学的同位体効果

原子内の電子の動きを考えると、電子はどんなに冷えても最低限のエネルギー状態をとり、動きが止まることはない。また電子のエネルギーは連続的に変化するのではなく、飛び飛びの値をとる。即ち原子という小さな空間に閉じ込められた電子のエネルギー状態は量子化されている。これと同様に分子という小さな空間に閉じ込められた原子は連続的なエネルギー状態をとることが出来ない。その運動エネルギーは量子化されており、温度がどんなに下がっても一定の運動を行う。量子化されると、同じ量子状態にある原子も質量によって異なるエネルギーを持つことになる。分子内の動き（分子内振動）においては同位体の質量によってその振動エネルギーの絶対値に変動があり、これがマクロの熱力学的状態に影響を及ぼす。量子化された最も低い分子振動状態（基底状態：零点エネルギー）の同位体によるエネルギー差異を図1に模式的に示す。若しエネルギー状態が量子化されていなければ、分子同士の衝突によってエネルギーが平準化され、質量の違いはエネルギー状態に影響を及ぼさない。即ち平衡状態にある化学系では同位体効果が現れないことになる。

一方広い空間を動く分子運動のように量子化されていない状態においては、同じ運動エネルギーを持つ分子の質量が異なると、その質量によって分子全体の運動速度に差異が生じる。拡散や電気泳動など移動過程に同位体による移動速度の差異、同位体効果、が現れる。ウラン濃縮に使われるガス拡散法などはこの原理に基づいている。一般に移動過程にはエネルギー消費が伴い、分離のためのエネルギー消費が大きくなる。平衡状態に現れる同位体効果を利用する方がエネルギー消費は少ない。軽元素の工業的同位体分離法が全て平衡論的同位体効果に基づくのはこの理由による。しかし後で述べるように、分子振動の同位体効果は質量の2乗に反比例することから、重い元素の同位体分離には適さないとされていた。本稿では石田の解説に従い [4]、先ず分子振動に基づく同位体効果を概説する。

同位体（重同位体 X と軽同位体 X'）が物質 A 及び B と分子をつくり、A と B の間で同位体が交換可能な状態にあると、同位体交換平衡は次式

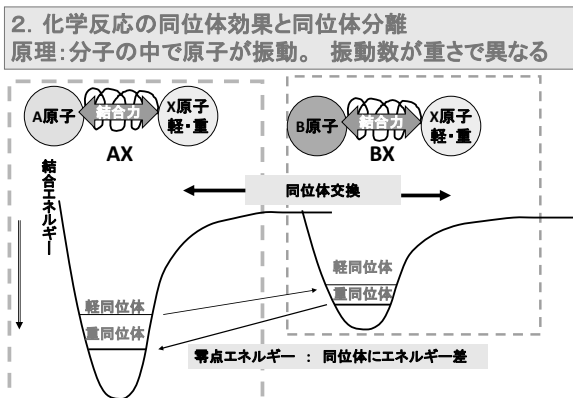
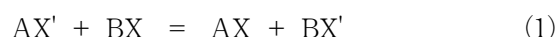


図1 同位体効果の基本原則: 分子振動の基底状態に質量によるエネルギー差が発生

で表される。



上式の平衡定数は次のようにあらわされるが、

$$K = \frac{[AX] \cdot [BX']}{[AX'] \cdot [BX]} \quad (2)$$

統計力学に基づく (1) 式の平衡定数は分子分配関数  $Q$  を用いて次のように表される。

$$K = \frac{Q(AX) \cdot Q(BX')}{Q(AX') \cdot Q(BX)} \quad (3)$$

分子分配関数は分子の持つ状態  $j$  のエネルギー  $\epsilon_j$  と環境の熱エネルギー  $kT$  の比から決まる。

$$q = \sum_j^{\text{All states}} e^{-\epsilon_j / kT} \quad (4)$$

アボガドロ数集まった分子のモル分配関数を  $Q$  であらわす。ここで量子状態を考えない場合、化学種 AX と AX' の分配関数比は、分子の対称数  $s$  と同位体質量  $m_i$  で次のように記述される。プライムは軽い同位体を示す。

$$\left( \frac{Q_{AX}}{Q_{AX'}} \right)_{cl} = \frac{s'}{s} \prod_i \left( \frac{m_i}{m_i'} \right)^{3/2} \quad (5)$$

古典統計力学では原子のランダム分布から平衡定数が決まり、分子 AX (AX') と BX (BX') について同位体交換平衡定数を求めると、質量の項が共通となり消去され、次式のように単に各分子の対称数 (分子の構造と同位体の配置によって決まる) から計算される。

$$K_{Cl} = \frac{\left(\frac{Q_{AX}}{Q_{AX'}}\right)_{Cl}}{\left(\frac{Q_{BX}}{Q_{BX'}}\right)_{Cl}} = \frac{\left(\frac{s'}{s}\right)_{AX/AX'}}{\left(\frac{s'}{s}\right)_{BX/BX'}} \quad (6)$$

次のような同位体交換反応では、 $H_2$ 、 $D_2$ 、 $H_2O$ 、 $D_2O$  の対称数（分子が回転軸の周りに1回転する間に取りうる同じ構造の回数）が全て2であるので、上記(6)式より、古典統計力学平衡定数は1となる。



下記交換平衡の平衡定数は、 $HD$ 、 $HDO$  の対称数は1であるので4となる。



実際の平衡定数は古典論の値と異なり、その差異が同位体効果となる。同位体効果は次のような量子論によって説明される。

量子統計力学に基づくと、並進運動(Translation)や回転運動(Rotation)は古典論で扱い、振動(Vibration)のみが量子化されているとして、分配関数は次のように表される。

$$Q_{qm} \approx (Q_{Translation})_{Cl} \cdot (Q_{Rotation})_{Cl} \cdot (Q_{Vibration})_{qm} \quad (8)$$

化学種  $AX$  の量子分配関数と古典分配関数の比をとると、振動の古典分配関数が  $1/u_j$  と表わされるとして、次のようになる。

$$\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX} = \prod_j \frac{e^{-u_j/2} / (1 - e^{-u_j/2})}{(1/u_j)} \quad (9)$$

ここで  $u_j \equiv hv/kT$ 、 $v$  は分子内振動数、 $h$  はプランク定数、 $k$  はボルツマン定数、 $j$  は振動の状態である。これより  $AX$  と  $BX$  に関する量子平衡定数は次式で表される。

$$\begin{aligned} K_{qm} &= \frac{\left(\frac{Q_{AX}}{Q_{AX'}}\right)_{qm}}{\left(\frac{Q_{BX}}{Q_{BX'}}\right)_{qm}} = \frac{\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX}}{\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX'}} \times \frac{\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{BX'}}{\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{BX}} \times \left(\frac{Q_{AX} \cdot Q_{BX'}}{Q_{AX'} \cdot Q_{BX}}\right)_{Cl} \\ &= \frac{\left(\frac{s'}{s}f\right)_{AX/AX'}}{\left(\frac{s'}{s}f\right)_{BX/BX'}} \times K_{Cl} \quad (10) \end{aligned}$$

ここで  $AX$  と  $AX'$  の量子分配関数と古典分配関数の比として換算分配関数比、Bigeleisen-Mayer の Reduced Partition Function Ratio (RPFR)、が導入される。

$$\left(\frac{s'}{s}f\right)_{AX/AX'} \equiv \frac{\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX}}{\left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX'}} \quad (11)$$

$AX$  種の換算分配関数比と  $BX$  種の換算分配関数比の更に比を取ると、 $AX$  種と  $BX$  種の間の同位体的変動、いわゆる同位体分別を示すことになる。即ちこれら2種類の化合物間の同位体分離係数が求まる。図1は  $AX$  種と  $BX$  種の間で同位体交換が生じる様子を模式的に表わしている。

$$\alpha = \frac{\frac{s}{s'}f(AX/AX')}{\frac{s}{s'}f(BX/BX')} = \frac{K_{qm}}{K_{Cl}} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \ln \alpha &= \ln \frac{s}{s'}f\left(\frac{AX}{AX'}\right) - \ln \frac{s}{s'}f\left(\frac{BX}{BX'}\right) \\ &= \left[ \ln \left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX} - \ln \left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{AX'} \right] - \left[ \ln \left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{BX} - \ln \left(\frac{Q_{qm}}{Q_{Cl}}\right)_{BX'} \right] \quad (13) \end{aligned}$$

(13) 式の各項は (9) 式の分子振動データを使って、計算される。

分子振動数  $v_j$ 、あるいは  $u$  を使って換算分配関数 (RPF) を表すと、環境温度が高く、熱エネルギー  $kT$  に比べ、相対的に分子振動エネルギー  $hv$  が低い場合は、分離係数  $\alpha$  を表わすために、次の“高温近似”が使われる。

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \left(\frac{h}{k}\right)^2 \frac{W_1}{T^2} \sum_j^{\text{Low-energy motions}} (v_j'^2 - v_j^2) \quad (14)$$

ここで  $v_j'$  と  $v_j$  は軽同位体と重同位体の分子振動数 ( $s^{-1}$ )、 $W_1$  は定数である。また分子振動エネルギーが高く、環境温度が相対的に低い場合は、次の“低温近似”が適用され、同位体分離係数は次のように表される。

$$\ln \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{h}{k}\right) \frac{1}{T} \sum_j^{\text{High-energy motions}} (v_j' - v_j) \quad (15)$$

常温領域では、水素以外同位体効果を考える際には殆ど上記高温近似が成り立ち、同位体化合物 AX と BX の間の同位体分離係数は次のように近似的に表わされる。

$$\ln \alpha = \varepsilon \approx (1/24) \Delta F \Delta m / m m' T^2 \quad (16)$$

ここで、 $m$ 、 $m'$  は重同位体と軽同位体の質量、 $\Delta m$  はその質量差、 $\Delta F$  は化合物 AX と BX の同位体を結合する力の定数の差である。実効的同位体効果、分離係数の 1 からのずれを示す  $\varepsilon$  は 2 種類の化合物の力の定数の差に比例し、同位体質量差に比例し、同位体の質量の 2 乗、環境温度の 2 乗に反比例する。このことから対象とする同位体が定まれば、出来るだけ結合状態の異なる 2 種類の化合物を選び、低温で交換平衡を行えば、大きな同位体分離効果が期待できることが分かる。また質量の大きな重元素ではその  $\varepsilon$  が質量の 2 乗に反比例することから、同位体分離効果は急激に小さくなることが予測される。

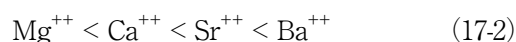
### 3. イオン交換同位体分離

#### (1) イオン交換

イオン交換は分析技術や分離技術として広く使われている。スチレンなどのモノマーを粒状に合成した有機樹脂の中に陰イオンとなるスルホン基を導入した陽イオン交換樹脂、同じく有機樹脂の中に陽イオンとなるアミノ基や 4 級アンモニウムイオンなどを導入した陰イオン交換樹脂が作られる。陰イオンあるいは陽イオンが固定されると、対となる相手イオン種（対立イオン）は移動できるため、樹脂内外で交換可能となる。この時イオンの選択性が発生し、選択性の高いイオン種がイオン交換樹脂内に取り込まれる。たとえば、陽イオン交換樹脂の 1 価アルカリ金属元素イオンに対する選択性は、



2 価アルカリ土類元素イオンに対する選択性は次のように表される。



イオン交換の選択性を決めるものは主としてイオンの樹脂内濃度に関する熱力学的数値「活動度

係数」である。イオンが有機ポリマーに埋め込まれたことにより、外部希薄溶液中のイオンの濃度に関する「活動度係数」と違いが生じる。また架橋剤ジビニルベンゼンの量も選択性に関係する。架橋剤の量が増大するほど、有機樹脂内ネットワークの締め付けはきつくなり、イオンの選択性も増大する。上述 Li から Cs までのシリーズでは、原子番号の増大と共に水和イオン半径が小さくなる、即ち小さなイオンとなり、イオン交換樹脂の選択性は増大する。上述 2 価イオンについても同様の現象が見られる。イオン交換樹脂体は水分子濃度が低下した水溶液（濃厚水溶液）に相当し、イオン交換選択性は希薄溶液である外部水溶液と、濃厚水溶液に相当するイオン交換樹脂相の間でおこる熱力学的現象である。架橋剤の量が非常に多くなるとポリマーのネットワーク内空間が小さくなり、大きな分子を排除する分子ふるいの効果も現れる。

イオン交換樹脂は濃厚水溶液と考えられるが、イオン交換のプロセスは固相の媒体と溶液の間でのイオン移動である。イオン交換によってイオンが分離するには、平衡論的に選択性があることと、平衡に到達する時間が十分早いことが不可欠である。水溶液内でイオンは  $10^5 \text{cm}^2/\text{s}$  程度の拡散係数を持つが、1 価イオンの陽イオン交換樹脂内での拡散係数は  $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^2/\text{s}$ 、多価イオンに至っては  $10^{10} \text{cm}^2/\text{s}$  以下と小さい。また大粒径樹脂のイオン交換速度は半径の二乗に反比例する。いかに速いイオン交換を達成するか、イオン交換の工業的な応用では重要なポイントである。実効的粒径を小さくして交換速度を速くするため、イオン交換樹脂内に空隙を持つ、多孔性イオン交換樹脂が開発された。

#### (2) 軽元素のイオン交換同位体分離

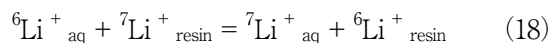
同位体が移動できる環境に、2 種類の同位体を含む化学種が共存すると、化学種間に前述のように同位体の偏在（同位体効果）が起こる。このような現象を環境や地球科学の分野では同位体分別、isotope fractionation、と呼ぶ。2 種類の化学種について各化学種の同位体存在比の比をとると 1 からわずかに離れた数値となり、1 からのずれを  $\delta$  としてパーミルで表わす。一方物理化学や

工学分野では化学種間の同位体偏在を同位体分離, isotope separation, と呼び、ある化学種について測定した同位体比と他の化学種の同位体比の異なる比を、同位体分離係数, isotope separation factor, と呼び、 $\alpha$  で表わす。 $\alpha$  は1に近い数字であるため、 $\alpha = 1 + \varepsilon$  として、 $\varepsilon$  をやはり同位体分離係数と表現する場合も多い。本稿では  $\varepsilon$  と  $\alpha$  を区別するため、 $\varepsilon$  を分別係数, fractionation coefficient, とする。

化学種間だけではなく、凝縮、蒸発、あるいは溶液相と固相などの相変化においても、分子の化学環境が変わるため同位体の分別・偏在（同位体効果）が発生する。しかし相変化においては化学結合状態が大きく変化せず、発生する同位体効果は一般に小さい。イオン交換も溶液相と樹脂相の間の相平衡であり、同位体効果は小さいが、水和状態が変化するため、軽い元素では同位体分離効果が発生する。

#### 1) リチウム同位体分離

水和状態変化の典型的例はリチウムイオンである。リチウムイオンの同位体交換平衡は次のように表される。



$$K = \frac{[{}^6\text{Li}^+_{\text{resin}}][{}^7\text{Li}^+_{\text{aq}}]}{[{}^7\text{Li}^+_{\text{resin}}][{}^6\text{Li}^+_{\text{aq}}]} \quad (19)$$

$$\alpha = 1 + \varepsilon = \frac{({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{resin}}}{({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{aq}}} \quad (20)$$

添え字 resin はイオン交換樹脂相、aq は水溶液相を示す。この反応式の平衡定数  $K$  は樹脂相、溶液相中のリチウム同位体比の比（分離係数  $\alpha$ ）でもあらわされる。

図2にイオン交換クロマトグラフィーによるリチウム同位体分離実験の結果、リチウム溶出液中のリチウム濃度分析値と同位体比測定結果、及び前端・後端で観測された同位体のマススペクトルを示す。リチウム吸着帯の前端、後端では同位体比が変動し、一方の同位体は前端に、他方の同位体は後端に濃縮している。樹脂相に偏在する同位体は後端に、水溶液側に偏在する同位体は前端に濃縮する。クロマトグラフィーの結果得られた分取試料フラクションの前端あるいは後端の同位体比の変動部分について、元素濃度分析と同位体比分析測定値から次の式を用いて、(20)式で定義し

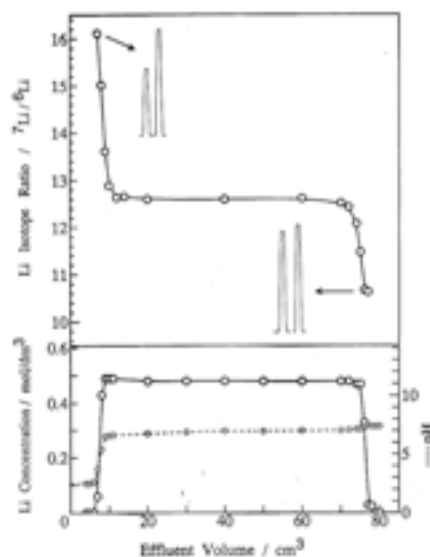


図2 リチウムのイオン交換同位体分離

下図: Li 溶離液クロマトグラム、

下図: 同位体比測定、前端に  ${}^7\text{Li}$ 、後端に  ${}^6\text{Li}$  が濃縮

した同位体の分離係数を求める。

$$\alpha - 1 = \varepsilon = \frac{\sum c_i (R_i - R_o)}{C R_o (1 - R_o)} \quad (21)$$

ここで  $c_i$  はフラクション  $i$  に含まれる全同位体量（元素量）、 $R_i$  はフラクション  $i$  に含まれる注目同位体の濃度（分率）、 $R_o$  はその供給原料の値、 $C$  はクロマトグラフィー過程の全同位体吸着量。同位体分離係数を算出する (21) 式は2つの同位体からなる元素について導かれた式であるが、3個以上の多同位体から成る系においても、注目する2つの同位体から成るとして、(21)式を準用して、近似的に分離係数を求めることができる。

有機イオン交換樹脂のリチウム同位体分離係数

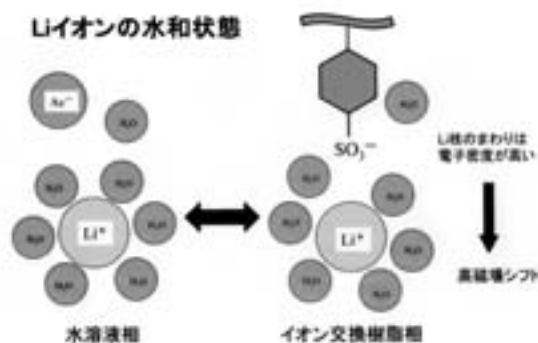


図3 リチウム同位体効果の原因：水和状態の変化水和数の減少が NMR の高磁場シフトとなって現れる。

は常温で1.001～1.004程度である。分離係数は樹脂の架橋度に依存し、架橋度の高い樹脂が高い分離係数を示す。図3が模式的に示すように、水溶液中ではリチウムイオンの周囲に多くの水分子が集まり、リチウムは十分に水和している。一方樹脂内では、水和水の一部が外れて、リチウムは小さな水和状態になっている。この結果、軽い同位体が小さな水和状態リチウムに集まり、重い同位体が十分水和した水溶液中リチウムに残る。この結果 ${}^6\text{Li}$ が樹脂相に、 ${}^7\text{Li}$ が水溶液相に偏在することになる。

イオン交換樹脂よりもっと硬く、イオンを収容する空間が小さいゼオライトでは分離係数は1.02程度であり、分別係数 $\epsilon (= \alpha - 1)$ が1桁大きな値となる。しかしゼオライトのイオン交換速度は非常に小さく、工業規模での同位体分離には用いられない。工業的リチウム同位体分離に用いられてきたプロセスは水銀電解アマルガム法である。

## 2) ホウ素と窒素の同位体分離

ホウ素や窒素など軽元素はイオン交換過程で大きな構造変化が伴う。このため、イオン交換に大きな同位体分離濃縮現象が現れる。ホウ素は水溶液の中で平面三角形構造のホウ酸B(OH)<sub>3</sub>の形をとる。ホウ酸B(OH)<sub>3</sub>をOH型強塩基性陰イオン交換樹脂や、アミン型の弱塩基性陰イオン交換樹脂に供給すると四面体構造のB(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、あるいはその高次錯体となって樹脂に吸着する。両者の構造に大きな変化があるため同位体効果が発生し、重い同位体 ${}^{11}\text{B}$ がB(OH)<sub>3</sub>に、軽い同位体 ${}^{10}\text{B}$ がB(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>に濃縮する。ホウ酸吸着帯の後端には選択的に樹脂に取り込まれるB-10が濃縮する。図4はホウ酸吸着帯を200 mから700 mまで展開した時の吸着帯後端部樹脂内に蓄積した ${}^{10}\text{B}$ の濃度分布の様子を示す。

一方アンモニア分子NH<sub>3</sub>は三角ピラミッド構造をとるが、酸性では四面体構造NH<sub>4</sub><sup>+</sup>となる。この両者の化学結合状態に大きく変化しており、同位体効果が発生する。軽い窒素同位体 ${}^{14}\text{N}$ はNH<sub>3</sub>に、重い同位体 ${}^{15}\text{N}$ はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に濃縮する。NH<sub>3</sub>水溶液をH型陽イオン交換樹脂に供給すると、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>となり、陽イオン交換樹脂に吸着し、

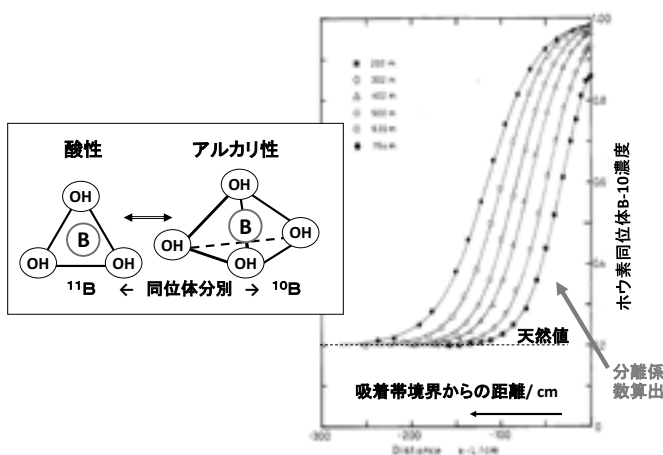


図4 陰イオン交換樹脂を用いるホウ素 ${}^{10}\text{B}$ 同位体分離

樹脂塔にアンモニウム吸着帯が形成される。これに苛性ソーダなどのアルカリ性溶液を供給すると、吸着しているアンモニウムイオンがアンモニア分子となり、吸着帯から脱離し、溶離展開する。溶離展開の過程で、 ${}^{15}\text{N}$ は吸着帯後端に濃縮する。これがイオン交換法による窒素同位体分離の例であるが、このような手法で80%濃縮 ${}^{15}\text{N}$ を原料に使いながら、99.8%の濃縮 ${}^{15}\text{N}$ を得た。その例を図5に示す。

## (3) 中重元素錯形成反応の同位体効果

水和数の変化が大きい軽い元素では純イオン交換過程に同位体効果がみられるが、質量の大きい元素ではイオン交換過程の同位体効果は非常に小さい。中重領域元素については純イオン交換過程の同位体効果を一段の平衡実験から観測することは困難である。またイオン種が錯形成すると、水和状態から配位子との錯形成状態へ化学環境が大

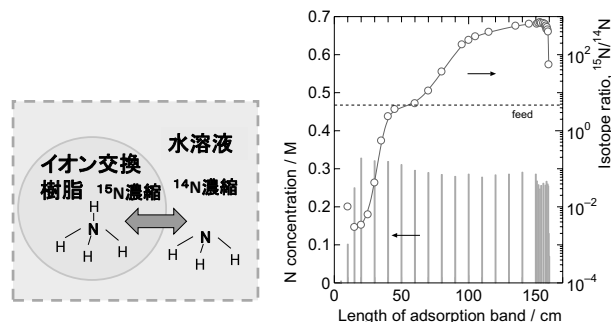
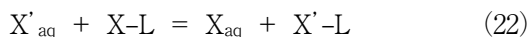


図5 陽イオン交換樹脂を用いる ${}^{15}\text{N}$ 同位体分離  
 ${}^{15}\text{N}$ 80%アンモニアを原料として、吸着帯を50m展開し、後端に99.8% ${}^{15}\text{N}$ を得る。



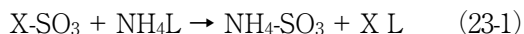
大きく変わり、同位体効果が発現する。それでも一段の平衡反応では同位体効果が小さく、同位体分離係数などの測定が困難である。定量的な同位体効果を把握するために同位体効果を多段化・重畳して観測することが望ましい。このような目的でイオン交換樹脂が使われる。

錯形成反応系では、水溶液中に配位子となる錯化剤があると、陰イオン配位子Lが陽イオンの水和構造を壊して錯形成する。イオン交換においては樹脂内に陰イオンが固定されているため、水溶液中の陰イオン(配位子)は排斥され、電荷を持たない水分子と陽イオンのみが樹脂内に入る。陽イオンは樹脂内では水和状態にあり、樹脂外では錯形成状態にある。例えば金属元素同位体(陽イオン)をX、その軽同位体をX'で表すと、錯形成を含む同位体交換平衡は次式で書き表される。少し表現がややこしいが、X<sub>aq</sub>は樹脂中にある水和イオンであり、X-Lは水溶液中にある錯形成イオンである。

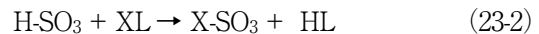


同位体効果を多段化重畳するプロセスとしてはイオン交換クロマトグラフィーが用いられる。例えば、細かい陽イオン交換樹脂(直径100 $\mu$ 程度)を充填した硝子カラムを使って、次のような操作を行う。

- ①最初酸を十分流通させ、水素イオン型にする。
- ②これに同位体効果を調べる金属陽イオンの塩溶液を加え、カラムの中に陽イオン吸着帯をつくる。
- ③次に有機酸などのアンモニウム塩水溶液をカラムに供給する。同位体陽イオンをXで表示すると、次の反応が生じ、吸着していた陽イオンは有機酸配位子と錯形成し、樹脂外の水溶液相に溶出してくる。代って、アンモニウムイオンが樹脂内の陽イオンのサイトを占める。-SO<sub>3</sub>はイオン交換樹脂内の固定陰イオン基を示す。

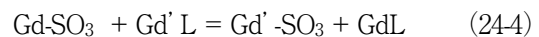
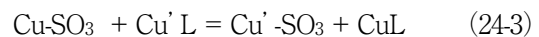
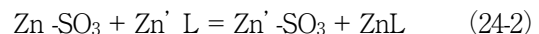


- ④溶液中を流下する錯形成した同位体XLは前記のように、樹脂内吸着したX, X'と同位体交換平衡を繰り返し、吸着帯下端に達する。
- ⑤吸着帯下方はイオン交換樹脂が水素型となっているため、次の錯体分解反応が生じる。



この反応では、水素との錯形成安定度定数が大きい有機酸配位子LはXを解離し、イオン交換樹脂の水素と錯形成し有機酸となる。これによって生じた陽イオンXは樹脂内に再度吸収される。有機酸は水溶液中にあって、溶液と共にカラム外に溶出する。

このような方法で下記の交換反応で表わされるバナジウム(<sup>50</sup>V, <sup>51</sup>V)、銅(<sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu)、亜鉛(<sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn, <sup>68</sup>Zn, <sup>70</sup>Zn)、ガドリニウム(<sup>152</sup>Gd, <sup>154</sup>Gd, <sup>155</sup>Gd, <sup>156</sup>Gd, <sup>157</sup>Gd, <sup>160</sup>Gd)など中重領域元素や鉛2価、ウラン6価イオンの錯形成の同位体効果などが調べられている。非常に小さな同位体効果もこのようなテクニックにより検出されることが可能となった。



それぞれの式でプライムは軽同位体を示す。3個以上の安定同位体が存在する亜鉛では、錯体クロマトグラフィーによって得られた上の(24-2)式の同位体交換平衡定数に相当する分離係数について、その1からのずれ分別係数 $\epsilon$ は質量差に比例する分子振動の同位体効果の特性を示した。一方、ガドリニウムのEDTA錯体クロマトグラフィーによって得られた上の(24-4)式の同位体交換平衡定数に相当する分離係数について、分別係数 $\epsilon$ はほぼ質量差 $\Delta m$ に比例する直線関係に並ぶが、奇数<sup>155</sup>Gdと<sup>157</sup>Gdの同位体の値はわずかに直線関係からずれることが分かった[5]。この効果が何に由来するか、明らかになったのは次節以降で述べる酸化還元クロマトグラフィーによるウラン濃縮分離実験であった。上記各種元素の純イオン交換過程、錯形成イオン交換、軽元素の同位体効果などで観測された単位質量差当たりの分別係数 $\epsilon/\Delta m$ を図6にまとめて一覧する。後で述べる鉄やウランの酸化還元系の結果も図6に表示してある。

#### (4) 酸化還元の同位体効果

2種類の同位体化合物の間の同位体効果は結合

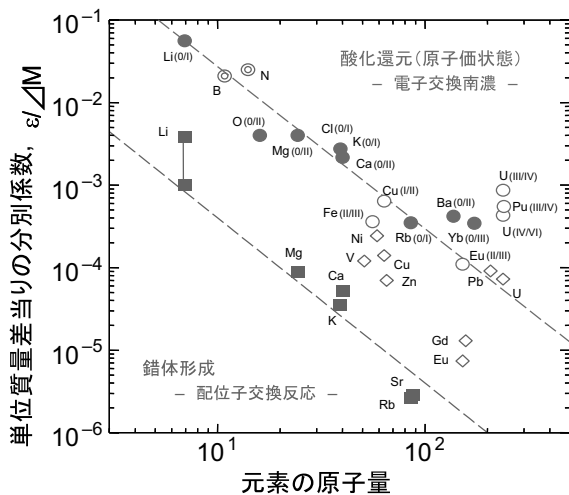


図6 化学交換同位体効果単位質量同位体分別係数  
 ■: イオン交換、◇: 錯体形成、○: 酸化還元、○: アマルガム

力の差に比例する。大きな同位体分別効果を狙えば、イオンの化学的状態を大きく変えるため価数を変える、即ち酸化還元を導入することが考えられる。同位体イオンが酸化還元によって異なるイオン価数を持つとき、イオン交換選択性も大きく変わる。適当な条件を見つけ出せば、酸化状態あるいは還元状態イオンの一方がイオン交換樹脂に吸着し、他方が溶液中に残るシステムが成立する。2種類の異なるイオン状態の化学種が2相間に分離すれば、これらの物質間の同位体分別効果を観測することが出来る。代表的例は金属元素の酸化還元クロマトグラフィーである。表1は種々の金属元素イオンの標準酸化還元電極電位を示す。

#### 1) Fe(II)/Fe(III) 酸化還元系

Fe(III) は陽イオン交換樹脂に吸着するが、塩

表1 酸化還元の標準電極電位 (S. E. P)

| Redox Reactions   | S. E. P. (V) |
|---|--------------|
| $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$                              | 0.000        |
| $TiO^{2+} + 2e^- + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$         | 0.099        |
| $Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$        | 0.108        |
| $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$                       | 0.15         |
| $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$                           | 0.155        |
| $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$                         | 0.222        |
| $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$       | 0.330        |
| $VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$           | 0.359        |
| $Fe(CH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(CH_3)_6^{2+}$        | 0.36         |
| $MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$      | 0.60         |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$                        | 0.771        |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1.33         |

酸を溶液に用いると Fe(III) イオンが Cl<sup>-</sup> イオンと錯形成し、陰イオン交換樹脂にも吸着する。図7はチタン、鉄、及びウランの陰イオン交換樹脂選択性である。Fe(II)/Fe(III) の酸化還元電位は 0.77V と高く、例えば三価チタン、Ti(III)、を

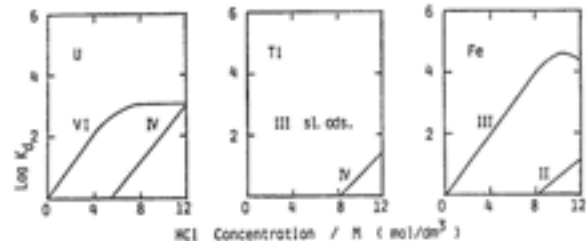
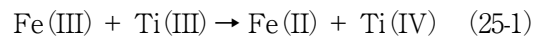
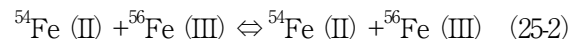


図7 塩酸系陰イオン交換樹脂のイオン選択性

還元剤として使える。高濃度の塩酸溶液では Fe(III) の吸着特性は高く、Fe(II) に還元されると選択吸着性が低下し、イオン交換樹脂から脱離することが予想される。クロマトグラフィー実験では Fe(III) 塩素錯イオンを陰イオン交換樹脂にまず吸着させ、これに Ti(III) 塩酸溶液を供給すると、Fe(III) が下記のように還元され、Fe(II) となって溶離し、シャープな Fe(III) 吸着帯後端を形成する。この反応にかかわる Ti(III) も Ti(IV) もイオン交換樹脂には吸着せず水溶液相にあり、樹脂は Cl<sup>-</sup> イオン型となる。



鉄吸着帯の Fe(III) と水溶液相の Fe(II) の間で同位体交換が生じる。



この結果、一方の同位体が鉄吸着帯の後端境界に蓄積される。

クロマトグラフィー操作によって同位体分離が実現するためには、先ず第1に、平衡論的に同位体効果があること、即ち上記(25-2)式の同位体交換平衡定数が1からずれていることが必要である。次に上記交換平衡の同位体交換速度(電子交換反応速度にも該当)が十分に速いことが必要である。鉄の場合 Fe(II)-Fe(III) の電子交換速度は十分に速いが、一般の元素を扱う時はその交換速度に注意を要する。Fe(III) 還元溶離クロマトグラフィーを行った結果、吸着帯後端に重い鉄同

位体の蓄積が見られた。[6]

最近地球科学や環境科学の分野で鉄の同位体分別が注目されている。その基礎となる錯形成の同位体効果について、Anberらは八面体構造錯体であるFe(III)水和イオンと四面体構造のFe(III)Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンの間の同位体分別を研究している。その結果では重い同位体が水和イオンに濃縮し、質量差2の<sup>54</sup>Feと<sup>56</sup>Feの分別係数は1x10<sup>-4</sup>であった。[7] 一方酸化還元クロマトグラフィーによる八面体構造のFe(II)水和イオンとFe(III)Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンの間の同位体分別では、Fe(III)に重い同位体が濃縮する。その質量差1の<sup>56</sup>Feと<sup>57</sup>Feの分別係数は2x10<sup>-4</sup>と前述Fe(III)錯形成の同位体効果よりもかなり大きい。Fe(III)Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンは共通であるので、Fe(II)水和イオンとFe(III)水和イオンに大きな違いがあると推論される。

## 2) U(IV)/U(VI)系

U(IV)/U(VI)の標準酸化還元電位は0.33Vである。これより低い標準酸化還元電位を持つイオン対の還元側物質がウランの還元剤と使われ、逆に高い酸化還元電位を持つものがウランに対し酸化剤となる。酸化剤には鉄3価イオン、還元剤にはチタン(III)が適当である。前述のようにFe(III)はCl<sup>-</sup>と強い錯体を形成し、陰イオンとなり、陰イオン交換樹脂に捕捉される。最初鉄イオンFe(III)を導入し、次にウランを導入し、ウランの6価イオンはCl<sup>-</sup>と錯形成し錯陰イオンとなりやはりイオン交換樹脂に吸着する。これに還元剤を導入すると、ウランは6価から4価に還元にされ、樹脂相から溶離される。



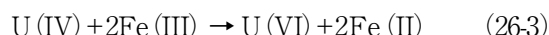
水溶液相に移動した4価ウランは水溶液と共にイオン交換樹脂充填層を流下する。この際、水溶液中の4価イオンと樹脂に吸着された6価イオンの間で同位体交換平衡が生じる。



上式で下線は樹脂相にある化学種を示す。陰イオン交換樹脂を充填したカラムに天然ウランのU(VI)を吸着しておき、Ti(III)で還元溶離するクロマトグラフィーによりウラン濃縮現象を観測し

た実験例が報告された[8]。

上記プロセスで生成したU(IV)を再度酸化してU(VI)に戻す操作が工学的には重要である。この操作によって劣化(<sup>235</sup>U減損)ウランが回収される。このためU(IV)は次のステップとして、イオン交換樹脂に吸着したFe(III)によってU(VI)に酸化され、Fe(III)が吸着していたサイトに今度はU(VI)が錯陰イオンとなって吸着する。



このようなプロセスでウラン吸着帯は一段一段下方に移動する。図8はウランの酸化還元イオン交換クロマトグラフィーの模式図である。

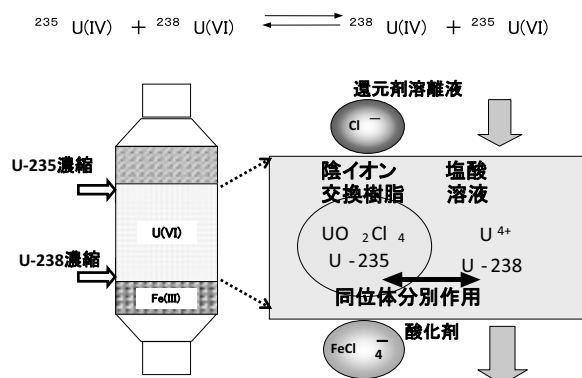


図8 陰イオン交換樹脂によるウラン濃縮システム

上の(27)式と同位体交換平衡は右側に偏り、軽い<sup>235</sup>Uが6価イオンに濃縮する。1段の同位体分離係数は1.001程度と非常に小さいが、1段の分離段高さが数mmという小さい値となるイオン交換樹脂塔では、結果として、上端に軽い同位体<sup>235</sup>U、下端に重い同位体<sup>238</sup>Uが累積し、目的濃縮生産物、あるいは劣化物がウラン吸着帯先端から取り出される。このようなイオン交換樹脂を用いるウラン濃縮化学法の工業化試験が行われ、実際3%濃縮ウランを取り出すことに成功した。

## 4. 核体積の同位体効果発見

上記イオン交換を用いる同位体分離の実験的研究は前記2節で概述した分子振動の量子化に伴う同位体効果に基づくという前提で行われた。イオン交換クロマトグラフィーがウランの酸化還元系まで拡大し、同位体効果が観測されると不思議

な現象が現れた。同位体交換平衡の分別係数  $\epsilon$  は (14) 式で表わされるように、質量差  $\Delta m$  に比例し、 $\text{mm}^2$  即ち質量の2乗に反比例する。また絶対温度の2乗に反比例する。従って、ウランのように重い元素では同位体効果が非常に小さくなると予想されていた。しかし、U(IV)/U(VI) 交換系酸化還元クロマトグラフィーでは、中重領域元素並みの分別係数が得られた。しかも  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  と酸素との強い結合をもつ U(VI) に軽い  $^{235}\text{U}$  が濃縮し、水和イオンの  $\text{U}^{4+}$  に重い  $^{238}\text{U}$  が濃縮するという予想と反対の結果であった。更には反応速度を改善するため、温度を  $100^\circ\text{C}$  以上と高くしても分別係数  $\epsilon$  の値はそれほど低下せず、むしろ反応速度が改善されて、分離効率が高まる現象が観測された。このような実験結果から、U(IV)/U(VI) 系同位体分離の根本原理が分子振動であるか否か疑問が生じた。もし質量以外の特性、例えば核スピンなど核的特性が関与するとするならば、これらの特性は質量だけでは表せないはずである。質量の効果を詳しく検討すれば、手掛かりが得られるかもしれない。しかし質量の異なる他の元素で試験すると、元素により分離係数や化学的特性が大きく違いすぎるため、ウランとの比較が困難である。また他元素の分析からウラン固有の特性を分析することはできない。前述分子振動に基づく (16) 式をみると、質量差  $\Delta m$  の項が入っている。同じ実験ながら質量の違う何種類かの同位体を扱えば、化学的条件は厳密に同じであるので、同位体の質量の項を詳しく検討できるはずである。このような考えから、ウランの酸化還元クロマトグラフィーで得られたウラン試料にトレーサーレベルで含まれる各種同位体を詳しく分析した。

#### (1) ウラン同位体分離実験と同位体比の精密測定

天然ウランには  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  以外微量の  $^{234}\text{U}$  が入っている。従来の実験ではウラン濃縮の目的である  $^{235}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  のみに注目しており、 $^{234}\text{U}$  は無視されていた。しかし  $^{234}\text{U}$  の半減期は約 25 万年であるから、実験時間に比べ十分長く、実験時間内に供給同位体存在比は一定として、濃縮、劣化など分離効果を評価することは可能である。ただ存在比が 0.0056% と小さく、天然ウラン中 0.72% の  $^{235}\text{U}$  の更に 0.8% 程度であり、正確な同位体比の変動を観測する分析が困難であった。

表面電離型質量分析計で測定する場合、 $^{235}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  は定量性の良いファラデーカップ型コレクターを使う。 $^{234}\text{U}$  場合は感度を高くするため、ノイズレベルが高い電子増倍型コレクターを使わなければならない。また  $^{238}\text{U}$  との存在比が違いすぎるため、質量分析計では  $^{234}\text{U}$  と  $^{235}\text{U}$  のペアで測定する。この時の質量差  $\Delta m$  は 1 であるから、観測される分離効果は小さい。そこで天然値 0.72% の  $^{235}\text{U}$  を 1.2% まで濃縮した工業化試験試料を使って同位体比の精密分析を行った。

同位体分析結果を図 9 に示す。図はウラン吸着帯前端、中頃、後端の代表的試料について、質量分析計で測定した質量スペクトルを示す。 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  比と  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比のいずれの測定結果も前端

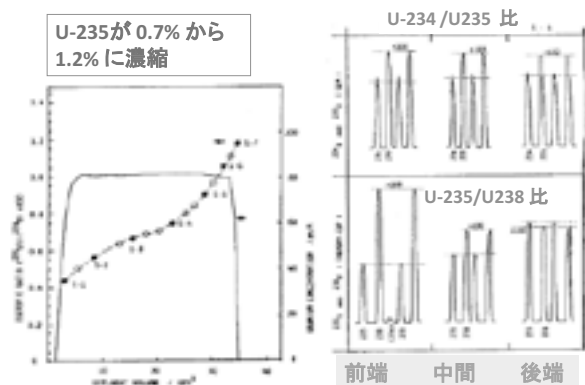


図 9 U-234, U-235, U-238 異なる同位体分離現象  
U-234/U-235 の濃縮が U-235/U-238 に比べ小。  
濃縮が質量差に比例しない

部に重い同位体が濃縮し、後端に軽い同位体の濃縮が起こっていることを示している。濃縮変動を比べると  $^{238}\text{U}$  に対する  $^{235}\text{U}$  に比べ、 $^{235}\text{U}$  に対する  $^{234}\text{U}$  の比が小さく見える。質量差が  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  では 3、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  では 1 (原子質量単位) であるから分離効果が 1/3 になることは予想されていた。しかし実測された結果はその半分、0.5 質量単位程度であった。

この結果の意味するところは  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  の中のどれかが異常である。しかしこの分析からどの核種が異常か説明することができなかった。環境中の  $^{234}\text{U}$  濃度は一定ではない。 $^{238}\text{U}$  の放射化学的壊変の過程で生まれるため、ウランの化学的履歴によって同位体存在比は変動する。このよう

な<sup>234</sup>Uの放射化学的挙動が何らかの形で分離効果に関係するのではないかということが最初の印象であった。[9]

旭化成のウラン濃縮研究が進んで、実際に濃縮ウランを製造するスキームとして、天然値0.7%から1.6%程度にまず濃縮し、次に1.6%から3%に濃縮する2段式濃縮を検討した。2段目の濃縮実験を行うためには、多量の1.6%程度の低濃縮ウランが必要であり、実験用に米国から低濃縮ウランを購入して濃縮試験を行った。低濃縮ウランには天然の前述3ウラン同位体以外、<sup>236</sup>Uが入っている。米国ガス拡散工場では再処理ウランの再濃縮も行ったため、<sup>236</sup>Uが全体に混じってしまっている。大変幸運にも濃縮分析において、もう一つの同位体を分析することができることとなった。前項と同様、含まれている微量ウラン同位体比を精密に測定し、3同位体プロットを各同位体について行った結果を図10に表示する。[10]。

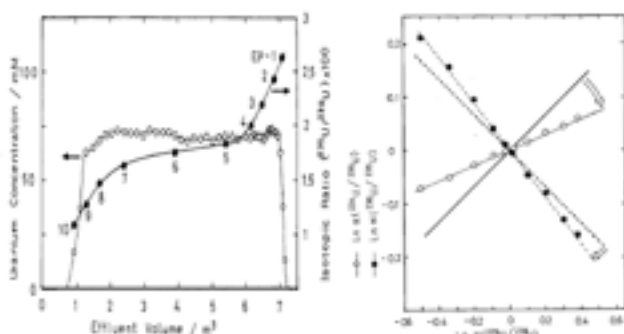


図10 U-236を含むウラン同位体分離実験

左は濃縮実験、ウラン溶離濃度とU-235濃縮プロファイル。右図、直線はU-234に予想された濃縮関係。実測値は○ 点線はU-236に予想された濃縮関係。実測値は●

図10は<sup>235</sup>Uと<sup>238</sup>Uの濃縮関係、即ち同位体比 $r(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ の実験試料値と供給原料値の比(濃縮比)の対数を横軸に、また同様に<sup>234</sup>Uと<sup>235</sup>Uの濃縮関係、及び<sup>236</sup>Uと<sup>235</sup>Uの濃縮関係、即ち同位体比 $r(^{234}\text{U}/^{235}\text{U})$ と $r(^{236}\text{U}/^{235}\text{U})$ の実験試料値と供給原料値の比(濃縮比)の対数を縦軸にプロットしたものである。この手法は3同位体プロットと呼ばれ、3同位体間での相対的分別濃縮関係を明らかにするものであり、地球科学の分野で一般的に使われている。各同位体の実測値プ

ロットは直線となり、その勾配が相対的な分離の難易度を示し、分離係数の比、質量差そのものがこの勾配に現れるはずである。横軸の<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>Uの質量差が3であり、縦軸の質量差は、<sup>234</sup>U/<sup>235</sup>Uが1、<sup>236</sup>U/<sup>235</sup>Uも1ただし重さの方向が反対のため-1であるため、予想される直線の勾配は1/3と-1/3であった。しかし実測値は図11にあるように、明らかに違っていた。実測された濃縮勾配から、<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>Uを基準として、<sup>234</sup>Uと<sup>236</sup>Uの分別係数の $\epsilon$ を計算してみると、図11となった。<sup>234</sup>U、<sup>236</sup>U、<sup>238</sup>Uの偶数核種は直線となり、濃縮が質量差に比例して進むことが判明し、<sup>235</sup>Uのみがその関係から外れており、質量差に比例しないことが分かった。異常な同位体は<sup>235</sup>Uであった。一つの同位体が異常であることは、分子振動の理論に基づく同位体効果そのものへの疑問となった。

図11はProf. Bigeleisen70歳記念論文集へ投稿し、採択された論文[文献9]に最初添付されたものである。しかしこの図は<sup>235</sup>Uの異常さが際立ち編集委員会での論議を呼び、もう少し目立たない図に差し替えることになった。しかしその後、この図を使った武田らの論文を引用する形で、Bigeleisen自身の論文[14]に採用されている。

<sup>235</sup>Uが異常である結果となったが、なぜ異常であるのか理由は分からなかった。その解析を進めるため、質量がさらに小さい、<sup>233</sup>Uと<sup>232</sup>Uに注目した。<sup>233</sup>Uは半減期が16万年、<sup>232</sup>Uは半減期が72年と短い、クロマトグラフィー実験から同位体比分析まで1~2カ月程度ならば放射壊変

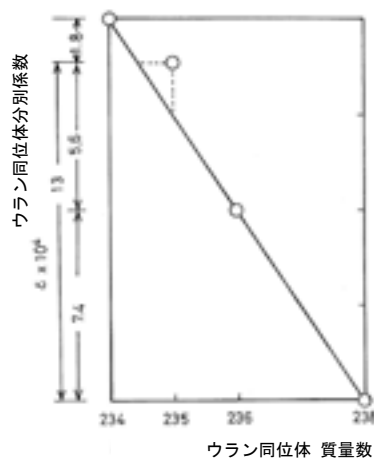


図11 U-234, U-235, U-236とU-238の濃縮関係、U-235/U238の分別係数 $\epsilon$ を報告値 $1.3 \times 10^{-3}$ とする。

による同位体比変動は無視できるものとして、解析が可能である。これらの同位体がトレーサーレベルで混在するウラン原料を使って、同様な実験を行った。 $^{233}\text{U}$ は質量分析計により、 $^{232}\text{U}$ は金沢大学中西研究室の $\alpha$ 線測定器により、同位体比を測定した[11, 12]。前項と同様に3同位体プロットを関係各同位体について行い、それぞれの同位体分離特性の相関関係を得た。3同位体プロットで得られた各同位体の相対的勾配から解析した各同位体の分別係数を図12に表示する。この図では $^{235}\text{U}$ の $\epsilon$ を実験温度160°Cでの値( $1.1 \times 10^{-3}$ )に規格化している。偶数核種は極めてよい直線関係を示し、奇数核種の $^{233}\text{U}$ と $^{235}\text{U}$ が直線から外れていることがわかる。この結果奇数各種 $^{233}\text{U}$ はやはり異常であり、 $^{232}\text{U}$ は他の偶数核種と同じく質量差に比例する結果となった。このようなパターンがどんどこに現れるか他の現象を調べると、図12に合わせて表示しているように、原子スペクトルの同位体シフトであった。

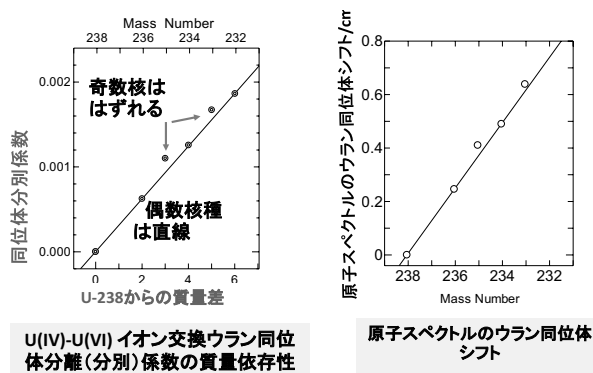


図12 化学的ウラン同位体分離法の質量依存性と原子スペクトルの質量依存性

## (2) 核の質量効果の理論

原子スペクトルにおける同位体効果、即ち同位体シフト、が重水素発見に繋がったように、同位体シフトは原子科学の草創期からよく知られた現象であった。Bohrの原子構造理論からも核の質量によってスペクトルが変わりうると予想されていた。1918年にAronbergが通常鉛と放射壊変起源の鉛同位体間のシフト $4.3 \text{ m}\text{\AA}$ を観測した。Bohrはそのシフトが質量変化では説明できない大きさであるとして、核の内部構造が与える電場の違いであろうと示唆した。その後、Rosenthal,

Breit, らが1930年代同位体シフトの定式化を行っており、1940年代化学過程の同位体効果が定式化される時期には核の電場効果が重い元素で問題となることはよく知られていた。核の体積効果は主としてs電子の核の位置での滞在確率 $\phi^2(0)$ によって発生する。図13(a)は核が体積を持たない点電荷モデルでのs電子クーロンポテンシャルと、核が体積を持った場合、(b)軽同位体と(c)重同位体で体積が異なるため、核内電場が異なることを表わしている。

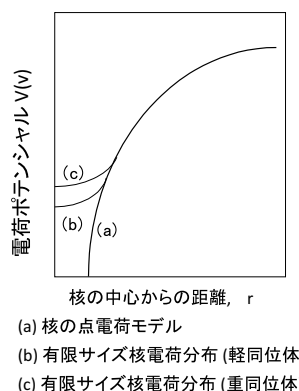


図13 核電荷モデル

Kingによれば、発光原子スペクトルの同位体シフト(エネルギー差)は次の式であらわされる。[13]

$$\delta E = \pi |\phi(0)|^2 \frac{a_0^3}{Z} f(Z) \delta \langle r^2 \rangle, \quad (27)$$

ここで、 $\phi(0)$ : 核の中心位置での電子密度、 $a_0$ : Bohr半径、 $Z$ : 原子番号、 $f(Z)$ :  $Z$ の関数、 $\delta \langle r^2 \rangle$ : 核の平均二乗半径の同位体による差を示す。上記(27)式は電子エネルギーの相対論効果を考えない非相対論的取り扱いによる同位体シフトの説明であるが、s電子は原子核内にも存在確率を持ち、 $\phi(0)$ はゼロではない。多くのs電子を持つ原子やイオンが原子核の中心部に電子が存在できて安定化する。重い元素の場合、核が大きくなると同位体間の核体積が異なってくる。原子核の体積が大きく変わる同位体間の組み合わせのものが大きな同位体効果を持つことになる。ランタノイドの原子核は変形して見かけ上体積が大きくなる。アクチノイドも原子核が大きい。このような元素については原子スペクトルの同位体シフトが質量差に比例しないことは観測されてい

た。しかしスペクトルの領域と化学反応の領域は全く別物との観念から、同位体効果の理論に核の体積効果は組み込まれていなかった。

化学的な同位体分別に及ぼす核の体積効果は実験的には著者らのグループが発見し、独立に Bigeleisen が著者らの発表した一連の実験値を解析し理論的に定式化した。Bigeleisen は 1947 年発表した化学過程の同位体効果に関する一般式に関し、50 年間忘れられていた項として、核の体積に由来する同位体効果の項  $K_{nv}$  を付け加えた。[14]

$$\ln \alpha = \ln K_{nm} + \ln K_{nv} \quad (28)$$

次式右辺、前の 2 項が分子振動による同位体効果 (核の質量効果)、後の 2 項が電子状態による同位体効果 (核の体積効果) である。

$$\ln \alpha = \ln \frac{s}{s'} f \left( \frac{AX}{AX'} \right) - \ln \frac{s}{s'} f \left( \frac{BX}{BX'} \right) + \{ [E_{AX} - E_{AX'}] - [E_{BX} - E_{BX'}] \} / kT \quad (29)$$

図 14 に一覧されるように、分子振動の同位体効果と電子状態の同位体効果の大きな違いは温度依存性に現れる。上の (29) 式右辺最初の 2 項は  $1/T^2$  に比例する。一方右辺 3 項と 4 項の電子状態の項は  $1/T$  に比例する。また分子振動においては重い同位体のエネルギーがより安定化し、電子状態では軽い同位体がより安定化する。両方の効果を含む計では同位体効果の温度依存性に極大値が現れるものと予想される。温度効果の解析が同位体効果の解析に非常に有益であると言える。

近年の計算機の発達と計算科学の発展によっ

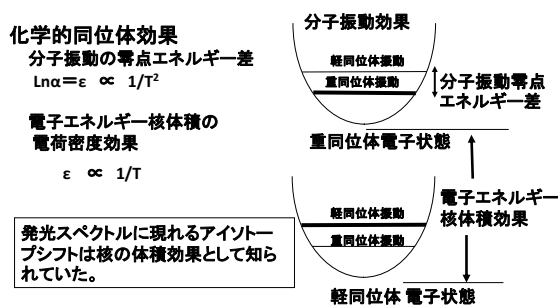


図 14 化学的同位体効果：電子エネルギー状態 (核の体積効果) と分子振動のエネルギー状態

て、ウランなど重い原子の電子状態を計算することが可能となった。この結果、核が有限の体積をもつ前提を入れて、原子内の全ての電子について相対論効果も取り入れエネルギー状態を計算することによって化学的同位体効果を計算することが出来ることになる。このような手法で阿部らは U (III) / U (IV) 交換系の同位体効果を理論的に計算し、フランスから報告されている実測値をほぼ再現した [15]。また Schauble は水銀、タリウムなど重い元素の核体積同位体効果を理論的に計算している [16]。

### あとがき

同位体の分別効果は質量の増大によって急激に小さくなる。同位体の分別効果について詳しい研究の対象となった元素は水素から酸素など、軽元素であった。イオン交換樹脂を用いると、非常に小さな同位体効果が累積した型で観測される。もしこの手法がなければ、中重元素や重元素の化学的な同位体効果を観測することが難しく、体系的な同位体効果の研究は困難であった。ウランの同位体効果が精密に評価できるようになったことは、イオン交換樹脂のおかげである。また近年環境科学や地球科学の分野で、従来同位体効果の実験的取り扱いが困難であった元素について研究が進んでいる。小さな同位体分別を識別する質量分析計の進歩によるところが大きい。環境科学や地球科学は同位体をプローブとして取り扱う場合が多いが、サンプル固有の状態に関する情報を得る手段として同位体が使われる。一方同位体それ自身が持つ科学的特性は再現性のある実験を基に議論されるべきであり、この点で体系的な核化学や物理化学的アプローチが必要である。地球科学や環境科学と核化学、物理化学的アプローチが互いにインタラクションを持ちながら、新しい知見を解析してゆくことが望ましい。

### 文献

- [1] F. W. Aston, "Mass-Spectra and Isotopes" Edward Arnold & Co. (London) 1933.
- [2] J. Bigeleisen M. G. Mayer, "Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions" *J. Chem. Phys.* **15**, 261 (1947).

- [3] 藤井靖彦、安定同位体 “同位体の発見” (株) アトックス HP
- [4] Takano Ishida and Yasuhiko Fujii, “Isotope Effects in Chemistry and Biology” ; Edd. Amnon Kohen and Hans-Heinrich Limbach. (CRC Press Taylor & Francis Group) Chapter 2 Enrichment of Isotopes; (2006)
- [5] Ibrahim M. Ismail, Akira Fukami, Masao Nomura, Yasuhiko Fujii; Anomaly of  $^{155}\text{Gd}$  and  $^{157}\text{Gd}$  Isotope Effects in Ligand Exchange Reactions Observed by Ion Exchange Chromatography; *Anal. Chem.* **72**, [13], 2841-2845 (2000).
- [6] Sang-Ho Kim, Masao Aida, Masao Nomura, Rifaid M. Nur, Yasuhiko Fujii; Iron Isotope Effects Studied by Means of Anion Exchange Redox Chromatography; *J. Ion Exchange* **11** [2], 26-31 (2000).
- [7] A. D. Anber, J. E. Roe, J. Barling, K. H. Neelson, *Science* **288**, 126 (2000).
- [8] Yasuhiko Fujii, Jyunji Fukuda, Hidetake Kakihana: Separation of Uranium Isotopes Using Ion-Exchange Chromatography; Isotope effects in U (IV) -U (VI) Exchange Reaction, *J. Nucl. Sci. Technol.* **15** (10), 745-752 (1978).
- [9] Yasuhiko Fujii, Masao Nomura, Hatsuki Onitsuka and Kunihiko Takeda; Anomalous Isotope Fractionation in Uranium Enrichment Process, *J. Nucl. Sci. Technol.* **26**, (11) 1061-1064 (1989).
- [10] Y. Fujii, M. Nomura, M. Okamoto, H. Onitsuka, F. Kawakami, K. Takeda; An Anomalous Isotope Effect of  $^{235}\text{U}$  in U (IV) - (VI) Chemical Exchange; *Z. Naturforsch.* **44A**, 359-398 (1989).
- [11] Masao Nomura, Nobuhiko Higuchi and Yasuhiko Fujii; Mass Dependence of Uranium Isotope Effects in the U (IV) - (VI) Exchange Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (38), 9127-9130 (1996).
- [12] Takasi Nakanishi, Nobuhiko Higuchi, Masao Nomura, Masao Aida and Yasuhiko Fujii; Enrichment of U-232 by U (IV) - (VI) Redox Ion Exchange Chromatography, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33** (4), 341-345 (1996).
- [13] W. H. King, “Isotope Shifts in Atomic Spectra”, Plenum, New York, (1984).
- [14] J. Bigeleisen, “Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions, Isotope Chemistry of the Heavy Elements” *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3676 (1996).
- [15] Minoru Abe, Tatsuya Suzuki, Yasuhiko Fujii, and Masahiko Hada, An ab initio study based on a finite nucleus model for isotope fractionation in the U (III) - U (IV) exchange reaction system, *J. Chem. Phys.* **128**, 144309 (2008).
- [16] E. A. Schauble, “Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements” *Giochem. Cosmochem. Acta* **71**, 2170-2189 (2007).



## 歴史と教育

### 大同大学授業開発センターの取り組みに関わって

酒井陽一（大同大学）

#### はじめに

FP、TL、FNSと略語が並べば、本会誌の読者すなわち放射化学および関連分野の研究者は、核分裂生成物、熱ルミネッセンス、核融合中性子源、と即座に頭に思い浮かぶであろう。本稿は、たとえばFD、TP、FYSという用語が飛び交う大学教育の話題である。場違いの寄稿の謗りは免れまい。しかし放射化学の次世代を担う若者が身をおく大学の教育の現状と教育改善の事例を紹介することは、心広くおおらかに考えれば完全な外れでもないだろう、と自己弁護して編集部への執筆依頼を受けた。

筆者は大同大学では教養部化学教室の所属であるが、授業開発センターのセンター長を兼任している。大同大学は、2009年3月までは大同工業大学という名称であったが、本稿では過去のことであっても「大同大学」の現名称で記述することとする。授業開発センターのFD活動（Faculty development, 教授団資質開発活動）の取り組みがここでは紹介される。その取り組みだけを切り出して記述しても、意味がないとは言わないが、たぶん読者にとって退屈なものとなるであろう。大同大学における教育改善の取り組みが、わが国の大学教育の一般的な問題点のなかでどのような位置づけあるのかを見据えることにより、読者に何らかのものが届き、いくばくかでも参考になるものになるかもしれないと考えた。そして、それは現時点でのことだけでなく、過去に遡ってみなければならぬものである。筆者が学生として、あるいは大学教員として体験してきた大学教育を概観することから始めたい。

#### 大学との出会い

東京都文京区にあった東京教育大学理学部に入学したのは1971年4月のことだ。前々年の春、東京大学と東京教育大学で大学紛争の混乱により大学入学試験が全面的に中止されるという前代未聞（“後代未聞”でもある）の椿事があり、翌年の7月には日本列島改造論を唱える田中角栄内閣ができた。様々な問題を抱えながら日本は経済高度成長のまっただなかであった。大学がエリートのものであった時代は終わりを告げ、大衆のものへと進んでいた。

大学の大衆化は筆者を含めてエリートではない多くの若者に高等教育への門戸を開いた、という正の側面は強調してよいが、一方で大学教育にさまざまな矛盾と弊害をもたらした。その矛盾を根源として勃発したのが大学紛争であったと思う。教育問題ではない他のいくつかの要因、すなわち政治的、社会的な不条理に対する若者の異議申し立てという側面もあった。しかし、大学教育が大衆化に対応できなかったことによる若者の鬱積が、ひとつの大きな要因であったことは、声高に言われないが大学人としては忘れてはならないと思う。

燎原の火のようであった大学紛争は、大学法案が国会を通過して一挙に消えていった。そのとき、噴出しかけた大学教育の矛盾は、改革されることなく忘れ去れてしまったと言わざるを得ない。一方、目を米国に転じると、1960年代後半やはり大学紛争の嵐が吹き荒れた。ベトナム反戦運動、公民権運動という背景はあったが、同時に大学教育の大衆化の弊害が噴出したというところは、わが国と共通のものがあったのでないか。日米の大学教育界において、その事態への対処に大きい違いがあった。大学法案という網により沈静化させたことで、良しとして特に教育改革を進めること

なく20年以上の歳月を無為に費やしたのが日本である。大衆化による問題を深刻に捉え、FD活動あるいは初年次教育にいち早く着手した米国、彼我の差は大きかった。

### 大学教育の矛盾・行き詰まり

大学の大量化によって噴出しかけ、大学紛争の理由のひとつになり、そして、解決されずに長年放置された（実は未だに残されている）矛盾とは何だろう。先に述べたように1970年ころ大学はエリートのものからマス（大衆）のものになった。そして現在、その傾向はさらに嵩じてユニバーサル段階に入ったと言われている。

2人の大学教員を登場させてみる。E先生、M先生としよう。架空の人物であり、E、Mは、それぞれ、エリート、マスをシンボライズした。2人の先生による大学と大学教育についての本音の独白を聞いてみよう。問題点を浮き彫りにするために敢えて極端なキャラクターにしてある（特にE先生）。

E先生：大学の第一の使命はもちろん研究だ。教育は大事でないとは言わないが、そこそこ、やっていたらよい。授業では自分の専門のことだけ話しているよ。講義ノート？そんなの要らないさ。研究とはなにか、研究の大切さが伝わればそれで十分。私の背中から出るオーラを感じて学生は育つのだ。私だって、そうやって成長してきた。学生の意見を取り入れて授業改善しろと言うけど、学生を甘やかすだけだよ。

M先生：大学は研究の場所である、というE先生の気持ちもわからないではないけど現実には厳しいね。放っておいても自分で勉強するという学生は少なくなってきた。それに合わせた授業をせざるを得ない。わからない授業では、学生だって意欲が出ないだろうしね。何か工夫が必要なのかな。学生による授業アンケートも参考にしなければならぬだろうね。

極めて荒っぽく断ずる不遜を許してもらおう。

大学の大量化によって、学生は大量化した。しかし、授業および教員の大半はエリート相手のものであり続けたのではないか。そのミスマッチが様々な矛盾を産んだのだと思う。E先生はM先生

のように自らを変えることが必要であり、大学もE先生が引退した後には、M先生的な新人を採用すべきであった。しかし、そうした動きは緩慢であった。

そこにはE先生の独白のような確信的信念もバックグラウンドとしてあっただろう。一方、問題点に気づき変わる必要は感じつつも面倒さを忌避していなかったか。社会も卒業大学名のブランドに価値を見出すことはあっても、大学教育そのものに大きな期待をすることはなかった。振り返ってみれば驚くべき風潮である。

### 再度の問題の襲来「大学設置基準の大綱化」

抑えられた学生の憤懣は諦観（「シラケ」という言葉が蔓延した）となり、擬似安定の時代がしばらく続いた。18才人口の増大という好条件に胡坐をかいて特段の自己改革をしなかった日本の大学に黄色信号が点滅しだしたのは平成になり数年たったところである。まず1991年に大学設置基準の大綱化という大波が襲ってきた。筆者が大同大学に着任し教壇に立って授業をするようになったところである。

大綱化の評価はいろいろあろうが、教養科目を中心とする教育の規制緩和であった。緩和というとなんか楽なほうに行くと思いがちであるが決してそうではなく、大学教育の立て直しを狙ったものだったと思う。右肩あがりの18才人口が1992年最大値をとり、その後はひたすら減少する現実を目の前にしてのことである。日本の大学のトータルの収容人数と大学入学者数のバランスの崩れ、すなわち、売り手市場から買い手市場への転換がおこることが明らかであった。選り好みしなければ、だれでもどこかの大学に入学でき、入学者の定員を確保できない大学がでてくるという、いわゆるユニバーサル段階への移行である。筆者は大同大学の新米教員として大綱化に出会ったわけだが、最初奇妙な印象を覚えた。「受験者数が減少し入学者数が過剰となり淘汰される。そうであるなら規制を強めて淘汰を促進するのが教育行政機関のやりそうなことなのに反対ではないか・・・」。

今ならわかる。「自由にやっていたよ。そのかわり、その結果として立ち行かなくなって淘汰さ

れても、自己責任だからね」ということであった。賢い役人が考えそうなことか・・・と批判的に思う反面「上手いやり方」、と唸らざるを得ない。好意的に考えれば、そのようなやり方で日本の大学の目を覚まさせようとした。真剣に努力させればいいアイデアも浮かぶだろう。自己努力の結果としての淘汰であれば真に必要な大学だけが生き残る。そのようなことだったのだろうかと思う。

この文部行政の目論見は成功したのだろうか。微妙である。澎湃とおこったFD活動の活性化、学生による授業アンケートの広まりなどプラス評価できる面は少なくない。しかし、多くの大学で教養部が解体される、という誤った理解による副作用がでた側面は見逃せないだろう。そのゆり戻しが昨年公開された「学士課程教育の構築に向けて（答申）」である。

授業評価アンケート、FD、授業公開といったことが大学でしきりに語られるようになっていったのは、20世紀と21世紀の変わり目あたりであった。2008年4月「FDの義務化」が文部科学省により打ち出されるにいたって、多くの大学でFD委員会あるいはFDセンターが設置される大ブームとなった。最近では「FD疲れ」などというアングラ用語が人口に膾炙するとも聞く。

## 大同大学の場合

1991年6月の大学設置基準の改定いわゆる「大綱化」を受けて、大同大学も大きな教育システムの転換を敢行した。1994年度より、それまでの通年制であった学期をセメスター制とした。授業科目を科目群とする現在に至るシステムもこのとき導入された。多くの大学では教養部が廃止されていった。しかし、大同大学では教養教育の大きな見直しは行ったが、教養教育の教員組織を廃止しなかった。専門教育と教養教育の区分は取り払われたが、教養教育の重要性は否定されるものではないと判断したためである。

このころから、大学の大量化に伴う弊害が著しくなってきた。大同大学では、教育体制だけでない大学の将来像を模索する検討が始まった。1年以上におよぶ議論の結果、方針として「教育重視型大学への自覚的転位」が1995年に打ち出された。

それでも教育困難な教育現場からの悲鳴にも似た声は止むことはなく、大きくなるばかりであった。入学学生の低学力化、学習意欲の希薄化などが主たる原因であった。同時に新しい困難さに対応できない教育体制、教員の意識・教育技能の問題も存在した。1996年、学内統一的な学生による授業評価アンケートのスタート、1998年教授団資質開発委員会の設置など、単発的な手立ては打たれたが決定的に有効とは言えるものではなかった。

1999年6月、新学長（＝現学長）の就任を契機に教育体制改革委員会が立ち上げられた。2年にわたった議論と結論は抜本的な改革を迫るものであった。そこで提案され承認を得られた施策が、現在の教育体制である。

- (1) 学科ごとの学部4年間・標準教育プログラムの設定
- (2) 科目ごとの学習到達目標の設定
- (3) 履修科目登録上制限（キャップ制）
- (4) FD組織としての授業開発センターの設立
- (5) 学習支援センターの設立

第5項目のみは1年遅れての実施であったが、他はすべて2001年4月にスタートした。

## 授業開発センターの取り組み

2001年4月に設立された大同大学の「授業開発センター」において、筆者は2代目のセンター長である。構想、準備、発足、運営システムの確立を成し遂げた初代センター長からバトンを渡されたのは2006年4月であった。設立から一貫している授業開発センターの役割は次のとおりである。

- (1) 研究授業（公開授業）／授業研究会の企画・運営
- (2) 授業に関する学生アンケートの企画・運営・結果分析
- (3) 授業の開発に関する助成制度の企画・運営
- (4) その他授業改善に関わる事項

ここでは(1)(2)について概観する。

センター設立とともに始まった研究授業／授業研究会の基本的精神は、「大同大学授業憲章2001」に端的にそして明確に謳われている。全文

を以下に引用する。

大同大学は、教育重視型大学としての使命を果たすために全教員の授業の公開を原則とし、持続的に授業の改善と充実に努めることをここに宣言する。この宣言の目的達成のために研究授業と授業研究会を実施する。

「研究授業・授業研究会」は小中高等学校の教員にとっては、日常的・義務的な授業法の研鑽のひとつである。それを大学としては先駆的にスタートさせた。平素の授業を公開し、同僚教員からアドバイス（ピアレビュー）を受ける、というシステムである。大同大学は、他の教員の授業内容・方法には口を出さない、という大学のタブー破りを決意したのである。お互いの授業に踏み込みあうということだ。具体的な運営方法、成果について詳述する紙幅はないので、参考文献を挙げておく [1]～[3]。手探りで始めた取り組みであったが、次第に他大学、学協会から注目されるようになり、2005年には文部科学省の特色GPに採択された。2009年度前期までに通算149回の研究授業／研究会を実施した。条件付ではあるが学外者も参加できるようになっている。

学生によるアンケートは、全授業に対して Semesterごとに行なう。授業に対する評価と、科目ごとの学習到達度の自己評価の2本立てになっている。これらのアンケートの内容・運営方法は一般的なものである。大同大学の特長は、アンケート結果の丁寧な分析・省察にある。授業担当教員、教育担当部署（学科など）、大学全体の3つの視点で、それぞれの立場から分析する。分析結果と授業改善の課題・展望は、報告書としてまとめられ学内公開されている。大学全体としての分析はセンターが担当している。

### FDは授業改善のための万能薬か？

大同大学の教員は自らの授業の改善のために授業公開を中心とするFD活動に汗を流してきた。成果もあがっている [3]。ではFDは学生の授業理解のための万能薬か？万能薬ではない。改善された授業であっても、それについてこられない入

学生が増加しているのが現実である。では、FDは全く無駄なものなのか？そうではない。FDは「必要条件」であるが、「必要十分条件」ではないのである。

基礎学力アップ、学習意欲の向上、学習方法の取得、学習動機付けといったことに、学生を入学時からいざなう具体的で思い切った対策が緊急に必要である、と大同大学は考え始めた。学生にさらにもう一步近づき、学生を頑張らせる教育が必要とされる段階になった、ということだろう。もう一步近づく教育とは、初年次教育／リメディアル教育のことである。FD取り組み（必要条件）の継続とともに大同大学の重要な課題のひとつとなった。

### おわりに

架空の存在であるE先生、M先生に登場いただき、問題点の探り出しを行った。E先生の発言を読んで「私は、こんな教員じゃなかったぞ！こんな極端な奴は昔だっていなかった」とお怒りの先輩先生もおられることであろう。そのとおりである。こういう先生が実際にいたと言いたいわけではない。そういう要素があったのではないかということであるのでご容赦いただきたい。

今や大学は大衆化を超えてユニバーサル段階になりつつあると言われる。大学はどのように変貌していくのだろうか。

- [1] 曾我静男（初代センター長）：「進展する大学のFD：FDの実践－大同工業大学」*IDE-現代の高等教育*、Vol. 503 (8-9)、(2008)
- [2] 酒井陽一、梅田礼子、尾形和哉、相原美輝：「全教員による授業公開と授業研究会の組織的FD取り組みと学内LANの活用」、平成20年度全国大学IT活用教育方法研究発表会・報告書（私立大学情報教育協会主催）(2008)
- [3] 大同工業大学：特色GP報告書「全教員を対象にした公開研究授業の組織化－授業改善のためのフィードバック・ループ形成の試み」、2009年3月発行

\*\*\*\*\*  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*\*\*\*\*

## 研究集会だより

### 1. Eighth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry -MARC VIII に参加して

福島美智子 (石巻専修大学理工学部)

MARC VIII (Eighth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry) が2009年4月5-10日の期間、ハワイ島コナにあるシェラトンホテルで行われた。MARCは3年ごとに4月の同じような時期に、コナのダウンタウンの中心にあるキングカメハメハホテルでいつも同じプログラムで行われていた。冗談で、この学会の写真をもても、何年のものか区別がつかない、という人もいるくらいである。しかし今回は、そのホテルが改装中で十分な宿泊室を確保できないという事情から、シェラトンホテルに変更になった。また、今回から Organizing Committee General Chair は Los Alamos 研究所の若い Dr. Stephen LaMont に変わった。この学会に関するわたしの出席状況は、MARC III に初めて参加し、以降 V、VII そして今回の VIII と4回目の出席であった。4月4日(土)にホノルルから小さな飛行機で30分間程度のフライトで、ハワイ島のコナ空港に到着。空港の建物は平屋で、壁がなく、周辺のハイビスカスやブーゲンビリアの花をみているうちに、ベルトコンベアーの上に荷物が出て来る。ここまではいつもと変わらない。しかし今回は空港からタクシーに乗って、見慣れたコナの街を横目で通り過ぎ、30分間ほどのドライブでやっとシェラトンホテルに到着した。ホテルの近くに大きなショッピングセンターのような建物がみえたが、他には旅行者用の施設は海以外には無さそうだった。翌日の日曜日の夕方の Welcome Reception で、久しぶりに友人達に会った。海に面したテラスで、

暮れて行く夕日の中で楽しい時間を過ごした。日が暮れると、ホテル正面の Manta Bay という湾に何とマンタが何匹かやってきて、ひらひらと白いお腹をみせて泳ぐ姿が見られた。遠いので大きさがよくわからなかったが、5m くらいに見えた(そんな大きいはずないか…)

5日(月)8時に MARC VIII が始まり、今回は NIST の Dr. R. Lindstrom が Hevesy 賞を受賞したので、恒例の授賞式と受賞講演でスタートした。わたしは4日夜から具合が悪くなって午前中はスキップしたので、残念ながら受賞講演を聞く事はできなかった。以下にプログラムのトピックと発表件数をまとめる。取りやめになった発表の数は減じていない。口頭発表を2つの会場でパラレルに行い、ポスター発表は2日目と3日目の午後に行われた。

- (1) Current Status, and Needs in Radiochemical Education: Here and Abroad
- (2) Instrumentation and Software for Nuclear Spectrometry <8>
- (3) Speciation of Radionuclides in the Environment <9>
- (4) Advances in Actinide Chemistry <11>
- (5) Actinide Mass Spectrometry Techniques and Applications <6>
- (6) Environmental Radioactivity <17>
- (7) Measurements and Systems for Radiation Detection in Non-proliferation and Homeland Security <14>
- (8) Activation Analysis <19>
- (9) Ultra-sensitive Mass Spectrometric and Other Methods Applied to Environmental Problems <12>
- (10) Ultra-sensitive Mass Spectrometry of Radionuclides <5>
- (11) Neutron Beam Techniques and its

Applications, Neutron Sources, Neutron Detectors <7>

- (12) Radioisotopes and Imaging <12>
- (13) Quality Assurance in Radiochemical Analysis <7>
- (14) Separation Chemistry and Target Preparation for Nuclear Chemistry Experiments <7>
- (15) Application of Nuclear Techniques to National Security and Treaty Monitoring <10>

ポスター発表は178件であった。このところいつも話題になるポスター発表のキャンセルに関しては、1、2割程度と感じられた。最終日はClosing sessionもなく、ぷつんと終了した。少し寂しい終わり方だった。参加者はparticipantをのぞいて261名との発表で、国別内訳は以下の通りである。アメリカ合衆国<184>、スウェーデン<9>、ブラジル<8>、フランス<7>、日本<6>、ドイツ、オーストリア<5>、カナダ、UK、フィンランド<4>その他。

いつもは晴天にめぐまれていかにもハワイらしい景色を楽しめるのであるが、今回はめずらしく1週間天気恵まれず、雨が曇りで寒い毎日だった。風邪も流行していて、1、2日寝込んだ、という声も聞かれた(わたしも半日寝込みました)。まさかハワイに来て風邪をひくとは思っていなくて、薬を持参していた人も少なかったようだ。今回の会場は、宿泊費が高い、食事はホテル内、となるため、キングカメハメハホテルに滞在して、レンタカーで通ってきている参加者もいた。

Proceedingsに関しては、嵐のような騒ぎで事が進んでいる。1論文に3名のreviewerが付き、5月の連休前後までに審査終了。当初の予定より遅れて6月中旬過ぎにacceptanceの連絡がきて、6月中に手直しをした原稿を郵送で提出、という流れである。

次回の2012年MARC IXもシェラトンホテルで行う予定とのことである。あの古ぼけたキングカメハメハホテルがなつかしい、との声が大きくなりそうである。

## 2. 第10回環境放射能研究会

木下 哲一 (筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門)

第10回「環境放射能」研究会(主催:高エネルギー加速器研究機構 放射線科学センター、日本放射化学会  $\alpha$ 放射体・環境放射能分科会、共催:日本原子力学会 保健物理・環境科学部会、日本放射線影響学会、日本放射線安全管理学会)が平成21年3月3日から5日までの3日間、高エネルギー加速器研究機構にて開催された。20件の口頭発表(4件の依頼講演を含む)と20件のポスター発表の合計40件の発表が行われ、100名を超える参加者により活発な議論が行われた。また数機関・研究室から、研究会へ初発表の申込があり、非常に喜ばしいことである。

今回の研究会は開催10回目の節目であり、「環境放射能」研究会の立ち上げに大きく貢献された坂本浩氏と近藤健次郎氏より、発表に先立って、「研究会10周年を振り返って」の題目で研究会の立ち上げに関する経緯などについて言葉を頂いた。

今回は、「セレンディピティ」と「ジャパニティ」を討論課題に選んだ。ふとした閃きによって築かれる「セレンディピティ」と普段の積み重ねによって築かれる「ジャパニティ」は互いに相反するものであるが、ある日突然の閃きはあり得ず、不断の努力があつてこそ偶然を必然にできることも間違いないことである。山形氏(日大)の「大気中Be-7, Be-10濃度と太陽活動」、安池氏(北陸大)の「樹木年輪の大気CO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度の相関」はデータの積み重ねの中から考察を行った研究であり、まさに、「ジャパニティ」があつてこそその「セレンディピティ」であること気づかされた。廣瀬氏(気象研)の「如何に環境放射能研究を進めたか」は環境放射能研究についてのあり方をあらためて考えさせられ、若手として今後の発展性などについて感銘を受けた。

若手セッションも設けられ、過去10年分の環境放射能研究会の動向調査の話から始まった。研究会自体がJCO事故をきっかけにはじまったこともあり、初期は人工放射性核種の絡んだ話が多い傾向にあったが、最近では天然放射性核種や農学・医学分野の発表が増えてきている傾向にある。

しかしながら、放射能の絡んだ数多くの研究分野のうち、どの分野も減んでいないのは紛れのない事実である。また、我々は小さなごんまりした分野に位置し、決して多くないメンバーと研究活動を行っている。小さいグループだからこそ、互いを知り合うことができ、困ったときに助け合うこともできる。そこで、若手の情報交換を主とし

た活動とする若手の会も立ち上がり、今後の活動が期待される。

3日間の研究会であったが、発表のみならず懇親会やその後の雑談を通して研究のあり方、若手のあり方、年配の先生方の若手に期待する気持ちも伝わり、充実した研究会であった。



情報プラザ

**1. Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC)**

日 時 : Nov. 29 – Dec. 4, 2009

場 所 : Napa, California, U.S.A.

Email : [apsorc2009@berkeley.edu](mailto:apsorc2009@berkeley.edu)

Webpage: [http://apsorc2009.berkeley.edu/symposium\\_venue.html](http://apsorc2009.berkeley.edu/symposium_venue.html)

日 時 : Nov. 19–21, 2009

場 所 : Gaithersburg, MD, United States

contact: CIRMS, P.O. Box 1238, Duluth, GA 30096, USA.

Webpage: <http://www.cirms.org/>

**2. 12th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 09)**

日 時 : Sept. 20–25, 2009

場 所 : Three Rivers Convention Center, Kennewick, Washington, USA.

Webpage: <http://www.pnl.gov/migration09/>

**5. 16th Radiochemical Conference**

日 時 : Apr.18–23, 2010

場 所 : Czech Technical University in Prague, Czech Republic

E-mail : [radchem@fjfi.cvut.cz](mailto:radchem@fjfi.cvut.cz)

Webpage: <http://www.radchem.cz>

**3. 3rd East Asian Symposium on Accelerator Mass Spectrometry (EA-AMS-3)**

日 時 : Oct.19–22, 2009

場 所 : Xi'an AMS Center, Xi'an China

contact: Dr. Xuefeng Yu

Email : [xfyu@loess.llqg.ac.cn](mailto:xfyu@loess.llqg.ac.cn)

Tel : 86-29-88321681

Fax : 86-29-88320456

Mr. Qi Liu

Email: [ams@loess.llqg.ac.cn](mailto:ams@loess.llqg.ac.cn)

Tel : 86-29-83399644

Fax : 86-29-83399641

**6. 11th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis**

日 時 : Sep.15–17, 2010

場 所 : Chester, United Kingdom

contact: Department of Chemistry, Loughborough University, U.K.

Webpage:<http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/MemberEvents/ERA/index.asp>

**4. Annual Meeting of the Council on Ionizing Radiation Measurements and Standards (CIRMS)**

**7. International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences (ARCEBS)**

日 時 : Feb. 7–13, 2010

場 所 : Saha Institute of Nuclear Physics,1/AF, Bidhannagar, Kolkata-700 064, India

Webpage: <http://www.saha.ac.in/cs/arcebs.2010/>



## 学位論文要録

### Effects of Some Environmental Factors on Radon Emanation and Leaching from Natural Rocks

(天然岩石からのラドンの散逸と浸出に及ぼす環境諸因子の影響)

迫田晃弘 (岡山大学大学院保健学研究科)



学位授与：岡山大学 (主査：山岡聖典)

博士 (保健学)

平成 21 年 3 月 25 日

$^{222}\text{Rn}$  (ラドン) は半減期 3.824 日の放射性の希ガスで、主に土壌や建材に含まれる  $^{226}\text{Ra}$  (ラジウム) を起源として、環境中に広く分布している。自然放射線による被ばくの約 50% は大気中ラドンが原因とされており、放射線防護の観点から研究が進められてきた。これまで、例えば、ウラン鉱山労働者の疫学調査に基づき、高濃度ラドンによる肺がんリスクが定量的に評価された。一方、興味深いことに、ある条件下におけるラドン吸入が生体内の生体防御機能などを亢進させることも、動物実験などにより示されてきた。この結果は、三朝 (鳥取県) やバドガスタイン (オーストリア) で実践されているラドン療法の有用性を支持している可能性がある。今後、この機構解明に向けた研究が期待されている。

上記研究に関連して、ラドンの固体物質中から間隙中へ移行する「散逸 (emanation)」現象が、土壌や建材など様々な物質を対象に観察されてきた。その指標としては、固相中で生成されたラドンの内、その外に存在する気・液相へ放出されるラドンの割合を示す「ラドン散逸率」が用いられている。ラドン散逸は、主にラジウムの壊変に伴う生成ラドンの反跳により生じるとされてきたが、土壌粒子中の反跳飛程 (数 10 nm) を考慮すると、ラドンは容易に散逸しないと考えられる。

しかし、実際には数 10% の高いラドン散逸率を示す土壌も多く存在する。

ラドン散逸は環境条件に依存することが知られており、特に含水率の影響が強いことが報告されている。しかし、その他の環境パラメータの影響については、未解明なことが多い。このため、本研究では、三朝やバドガスタインで産出した土壌などを対象に、環境諸条件下におけるラドン散逸 (あるいは浸出) に関して種々検討した。パラメータとしては、粒径、水温、超音波振動などを採用した。

本研究に先立ち、対象試料について、元素分析を誘導結合高周波プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) により、結晶構造解析を X 線回折分析によりそれぞれ行い、構成する鉱石を同定した。その結果、三朝産出土壌は石英、曹長石、および微斜長石により、バドガスタイン産出岩石は石英および白雲母により、それぞれ構成されていることがわかった。また、ラジウムなどの含有自然放射能を、高純度ゲルマニウム (HPGe) 検出器を用いた  $\gamma$  線測定により定量した。その結果、三朝、バドガスタインの各試料に含まれるラジウムの放射能濃度はそれぞれ約 1、10 Bq  $\text{g}^{-1}$  であり、一般的な花崗岩より高いことがわかった。

対象試料から乾燥空気中へのラドン散逸率は、シンチレーションセルを用いた  $\alpha$  線測定により定量した。その結果、ラドン散逸率は、含有ラジウム濃度に依存せず、三朝産出岩石の方がバドガ

スタイン産出岩石に比べ有意に高いことが明らかになった。これより、風化作用を受けている三朝産出土壤では、新鮮なバドガスタイン産出岩石に比べて、ラジウム原子が粒子の表面近傍部分に特に局在していることが示唆できた。

次に、水中へ浸漬した試料からのラドン散逸(浸出)率は、HPGe 検出器を用いた $\gamma$ 線測定により定量した。その結果、対象試料から水中へのラドン浸出率は、粒径に依存せず、水温および超音波照射に依存することが明らかになった。ここで、粒径に関して、単一粒子のみからのラドン散逸を考えた場合、本結果を説明できない。このため、我々は現在、多粒子から成る土壤モデルに基づくラドン散逸のシミュレーションを行い、本結果の理論的解釈を試みている。他方、温度に関して、水温に依存して水中ラドン濃度は減少した。しかし、これは散逸ラドンの水中から大気中への拡散による移行も考えた場合の結果であり、試料から水中へのラドン散逸率については温度に依存して上昇することが示唆された。また、超音波振動に関して、照射時間に依存して水中ラドン濃度も上昇し、最終的には飽和する傾向がみられた。このように、温度および振動のラドン散逸率への影響については、粒径の場合と異なり、ラドン生成時の反跳現象のみを考えては説明ができない。すなわち、温度や振動の変化は、試料の粒子間隙あるいは粒子内間隙へ散逸したラドンの流体中の移行現象へ影響を及ぼし、これが結果的にラドン散逸率を変化させたと考えられた。

以上の知見より、様々な環境条件下における土壤や岩石などからのラドンの散逸や浸出、およびこれに関連した移行特性が実験的に明らかにできた。今後、これらの影響の理論的考察に向けた土壤などにおけるラドンの散逸および移行を含む全体的なモデリングなどを行うことにより、健康への影響で関心の高いラドンの挙動や分布などの諸特性をより一層解明することが期待できる。

#### 代表的な関連論文：

1. Sakoda, A., Hanamoto, K., Ishimori, Y., Nagamatsu, T., Yamaoka, K.: Radioactivity and radon emanation fraction of the granites sampled at Misasa and Badgastein. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 648-652, 2008.
2. Sakoda, A., Hanamoto, K., Ishimori, Y., Nagamatsu, T., Yamaoka, K.: Effects of some physical conditions on leaching rate of radon from radioactive minerals originating from some hot springs. *Radiation Measurements* 43, 106-110, 2008.
3. Sakoda, A., Hanamoto, K., Haruki, N., Nagamatsu, T., Yamaoka, K.: A comparative study on the characteristics of radioactivities and negative air ions originating from the minerals in some radon hot springs. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 50-56, 2007.
4. 迫田晃弘、片岡隆浩、花元克巳、山岡聖典：人工トロン温泉由来の放射能と負イオン（マイナスイオン）の諸特性. *Radioisotopes* 54, 375-383, 2005. (論文奨励賞受賞)
5. Nagamatsu, T., Sakoda, A., Hanamoto, K., Kinno, I., Hanafusa, T., Yamaoka, K., Ono, T.: Methodological approach for assessment of the radioactivity level in dry solid waste. *Radiation Safety Management* 7, 6-10, 2008.

☆☆☆

#### Separation of Minor Actinoids from Lanthanoids by a Solvent Extraction Technique Using Soft Donor Extractants Containing Sulfur (硫黄を含むソフトドナー抽出剤を用いた溶媒抽出によるランタノイドからマイナーアクチノイドの分離)

宮下 直 (日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門  
環境・放射線工学ユニット 環境・原子力微量分析研究グループ)

学位授与：博士(理学) 静岡大学創造科学技術大学院 自然科学系教育部 環境・エネルギーシステム専攻 (主査：奥野健二)  
平成21年3月21日

原子力発電から生じる使用済み核燃料の再処理



により発生する高レベル放射性廃棄物 (HLW) は、ガラス固化体という安定な化合物に加工し、地下に埋設処分することが現在計画されている。この HLW には長半減期なアルファ核種であるマイナーアクチノイド (MA) が含まれており、環境負荷の増大、管理期間の長期化が問題視されている。そのため HLW から MA を分離し、核変換により変換処分することも検討されている。しかし、HLW には MA と化学的挙動が類似したランタノイド (Ln) が含まれており、MA を選択的に分離する技術は未だに確立されていない。これまでの研究から硫黄や窒素などの軟らかい元素で配位するソフトドナー抽出剤が MA(III) と Ln(III) の分離に対し有効であることも示されてきた。そこで特に高い分離能を示すことが期待される硫黄に着目し、硫黄を配位元素として含む化合物を用いた溶媒抽出による Ln(III) の代表として Eu(III) と MA(III) の代表として Am(III) の分離に関する研究を行った。

MA(III) と Ln(III) の分離を目的とし、ソフトドナーである硫黄を配位元素に持つジチオカーバメイト基を有するジチオカーバメイト誘導体を抽出剤として選択し、抽出分離の研究を行った。ジオクチルアミンジオクチルジチオカーバメイト ( $\text{DOA}^+ \cdot \text{DODTC}^-$ )、ジデシルアンモニウムジデシルジチオカーバメイト ( $\text{DDA}^+ \cdot \text{DDDTc}^-$ )、ジベンジルアンモニウムジベンジルジチオカーバメイト ( $\text{DBzA}^+ \cdot \text{DBzDTC}^-$ )、ジエチルヘキシルアンモニウムジエチルヘキシルジチオカーバメイト ( $\text{EHA}^+ \cdot \text{EHDTC}^-$ ) の 4 種類のジチオカーバメイト誘導体を合成し、それを用いた溶媒抽出により Eu(III) と Am(III) を一度の抽出操作で完全に分離することが可能であること示すことができた。また、 $\text{DOA}^+ \cdot \text{DODTC}^-$  のニトロベンゼン溶

液を用いた硝酸塩水溶液系の溶媒抽出では、比較的高い酸濃度において Eu(III) と Am(III) を完全に分離可能であることもわかった。さらに、ジチオカーバメイト誘導体を用いた溶媒抽出の抽出機構を解明し、その抽出平衡は以下のように表わされる事がわかった。



この抽出における Am(III) と Eu(III) の抽出平衡定数を求めた結果、それぞれ  $\log K_{\text{ex}}(\text{Am}) = -11.91 \pm 0.36$ 、 $\log K_{\text{ex}}(\text{Eu}) = -17.09 \pm 0.29$  となり、その分離係数は  $1.5 \times 10^5$  となった。

ジチオカーバメイト誘導体が MA(III) と Ln(III) の分離に対し有効であることが示されたため、より簡便な分離技術として、ジチオカーバメイト誘導体を形成させる *in situ* 抽出剤形成法を用いる溶媒抽出の研究を行った。*in situ* 抽出剤形成法による抽出とは、数種類の有機化合物を混合し、抽出剤を形成させながら溶媒抽出を行う方法である。本研究では二級アミンと二硫化炭素からジチオカーバメイト誘導体を形成させる *in situ* 抽出剤形成法を用いた MA(III) と Ln(III) の抽出・分離に関する研究を行った。*in situ* 抽出剤形成法を用いた溶媒抽出では用いる 2 級アミンの置換基の構造によりジチオカーバメイト誘導体の形成反応速度に違いがあること、また有機溶媒によりジチオカーバメイト誘導体の形成に相違があることを明らかとした。硝酸塩水溶液を水相として用いる溶媒抽出において、有機溶媒により Am(III) と Eu(III) を完全に分離することが可能な初期酸濃度は異なることを見出した。また用いる 2 級アミンの置換基の違いにより Am(III) と Eu(III) を完全に分離することが可能な初期酸濃度が異なることも見出した。有機溶媒と 2 級アミンの置換基の構造は Am(III) と Eu(III) の分離能に対しては大きな影響を持たないことも明らかにした。*in situ* 抽出剤形成法を用いた溶媒抽出の抽出機構を解明し、その抽出平衡定数を求めた。ジオクチルアミンと二硫化炭素を混合したニトロベンゼン溶液を用いた *in situ* 抽出剤形成法により 6 種類のランタノイドの溶媒抽出を行い、その抽出平衡定数を求めた。その結果、用いた全てのランタノイドにおいてその分離係数は  $10^5$  を超える値を示した。

以上の結果より、硫黄を配位元素として持つジチオカーバマイト誘導体を用いた通常の溶媒抽出法および *in situ* 抽出剤形成法により、MA (III) と Ln (III) を一度の抽出操作で完全に分離することが可能であることを始めて示すことができた。

#### 代表的な発表論文

- (1) S. Miyashita, M. Yanaga, I. Satoh, H. Suganuma, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 236.
- (2) S. Miyashita, M. Yanaga, I. Satoh, H. Suganuma, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2007**, 44, 233.
- (3) S. Miyashita, I. Satoh, M. Yanaga, K. Okuno, H. Suganuma, *Progr. Nucl. Energ.* **2008**, 50, 499.

☆ ☆ ☆

#### ボロン膜中に照射された高エネルギー重水素の捕捉および脱捕捉過程の包括的解明

吉河 朗 (日本原子力研究開発機構)

学位授与：博士 (理学) 静岡大学創造科学技術大学院 自然科学系教育部  
(主査：岡林利明)  
(平成 21 年 3 月 21 日)

現在、次世代のクリーンエネルギー源として、重水素とトリチウムを用いた D-T 核融合発電が注目されている。D-T 核融合炉における定常的な運転を達成するため、壁コンディショニングとして、ホウ素をプラズマ対向壁面に蒸着するボロニゼーションが国内外において実施或いは検討されている。ボロニゼーションの利点として、真空容器中或いは第一壁内に存在する酸素や炭素等の不



純物を取込み、プラズマへの混入を抑制すること、或いは第一壁材料のスパッタリングによる放射損失を抑制することがある。また、ボロニゼーションを実施した際、ボロン膜には表面を中心として高濃度の酸素や炭素が存在し、酸化物や炭化物を形成する。一方、酸素や炭素を含有したボロン膜には、炉運転時において、トリチウムをはじめとする燃料となる粒子や中性子等が高エネルギーで照射される。現在核融合炉の定常運転時において、炉内に滞留するトリチウム量は制限されていることや、炉内のメンテナンス時や炉壁の損傷等を想定した際、ボロン膜中に捕捉されたトリチウムの滞留量評価はもとより、捕捉および脱捕捉過程を解明することは炉内の安全性の観点から非常に重要となる。そこで本研究では、化学気相蒸着法 (P-CVD) を用いて種々のボロン膜にトリチウムの同位体である重水素イオン ( $D_2^+$ ) を照射し、膜中における重水素の捕捉および脱捕捉過程について X 線光電子分光法 (XPS) および昇温脱離法 (TDS) を用いて、化学的な見地から包括的に解明を行った。

はじめに、高純度ボロン膜、酸素含有ボロン膜および炭素含有ボロン膜については、 $D_2^+$  を等量照射した際、高純度ボロン膜で重水素滞留量が最も多く、酸素や炭素含有ボロン膜と比較しおよそ 3 倍量の重水素を滞留することがわかった。また、膜中の酸素や炭素濃度の増加に伴い、さらに重水素滞留量は減少した。この減少については、 $D_2^+$  照射時において酸素や炭素が  $D_2O$  や  $CD_x$  を形成して放出する、化学スパッタリングの影響に大きく寄与することが示唆された。一方で、酸素や炭素による重水素の捕捉サイト、つまり B-O-D 結合および B-C-D 結合については、酸素或いは炭素濃度の増加に伴い増加した。また、酸素含有ボロン膜或いは炭素含有ボロン膜における O-1s 或いは C-1s XPS スペクトルについて、ピーク分離を行ったところ、酸素含有ボロン膜については、O-B 結合および遊離酸素が存在し、炭素含有ボロン膜については、C-B 結合および遊離炭素それぞれの化学状態が明らかになった。また、それぞれの化学状態について、重水素イオン照射前後のピークエネルギーシフトおよびピーク面積の変化について評価を行った結果、ボロン膜中の O-B

結合およびC-B結合の存在下によってB-O-D結合およびB-C-D結合が形成し、遊離酸素および遊離炭素の存在下により $D_2O$ や $CD_x$ が形成することがわかった。一方、 $D_2^+$ の照射量を変化させた実験より捕捉過程を解明したところ、低照射量では、酸素或いは炭素含有ボロン膜共にはじめに酸素或いは炭素による捕捉サイトであるB-O-D結合およびB-C-D結合に捕捉され、その後照射量の増加に伴いB-D結合或いはB-D-B結合に捕捉されることがわかった。特に炭素含有ボロン膜については、測定した全フルエンス領域について主にB-C-D結合を形成し、特に高照射量では、B-C-D結合の形成率は全捕捉サイトの7割以上を占めることがわかった。以上より、ボロン膜中に照射された $D_2^+$ は膜中の酸素や炭素の化学状態によって捕捉状態が変化し、酸素や炭素に優先的に捕捉されることが示された。さらに、照射時の試料温度を変化させて $D_2^+$ を照射した実験より、照射温度の増加に伴い、B-D-B結合およびB-D結合については加熱温度の上昇に伴い、ピーク温度以下の温度領域でも減少したが、B-O-D結合およびB-C-D結合に関しては、ピーク温度領域までは照射温度の増加に関わらずほぼ一定量存在することがわかった。熱平衡化学的に反応が進行する場合、その反応速度は温度上昇に伴い増加することが知られている。従って、B-D-B結合やB-D結合につい

ては熱平衡化学的に進行する反応であり、B-O-D結合やB-C-D結合については、非熱平衡化学的に反応が進行することが示された。また、TDS測定時の昇温速度を変化させた実験結果より、各捕捉サイトの脱離に関する活性化エネルギーを評価した結果、B-D-B結合は1.1 eV、B-D結合は1.8 eVであったのに対し、B-O-D結合については、2.3 eV、B-C-D結合については、-2.6 eVであった。特にB-O-D結合についてはB-D-B結合或いはB-D結合と比較し深いポテンシャルの谷に落ち込んだ状態にあることがわかり、各サイトについてポテンシャル曲線を作成することができた。

#### 代表的な発表論文

- (1) A. Yoshikawa, Y. Kikuchi, T. Suda, N. Ashikawa, K. Nishimura, N. Noda, Y. Oya and K. Okuno, *J. Nucl. Mater.*, **386-388**, 367-370, (2009).
- (2) A. Yoshikawa, M. Oyaidzu, H. Miyauchi, Y. Oya, A. Sagara, N. Noda and K. Okuno, *J. Nucl. Mater.*, **367-370**, 1527-1530, (2007).
- (3) A. Yoshikawa, Y. Oya, H. Miyauchi, T. Nakahata, Y. Nishikawa, T. Suda, E. Igarashi, M. Oyaidzu, M. Tokitani, H. Iwakiri, N. Yoshida and K. Okuno, *Fus. Sci. Tec.*, **52**, 870-874, (2007).

## 学会だより

### 1. 学会賞および奨励賞

日本放射化学会学会賞規定に基づき、2008-09年度学会賞及び奨励賞が決定されました。受賞者の表彰は2009日本放射化学会年会・第53回放射化学討論会（2009年9月）において行われる予定です。また受賞内容に関する紹介は本誌第21号に掲載される予定です。

#### 学会賞・木村賞：

氏名 坂本 浩氏（金沢大学 名誉教授）

題目 「中高エネルギー領域における光核反応機構の解明に関する研究」

#### 奨励賞：

氏名 池田篤史氏（日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門）

題目 「放射光 X 線吸収分光法によるアクチノイドの溶液内化学種の解明」

氏名 國分陽子氏（日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究部門）

題目 「環境試料中の極微量核物質の同位体比分析に関する研究」

### 2. JNRS 誌 2008 年論文賞受賞論文紹介

本学会の学会誌である Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences の Articles 又は Notes に掲載された論文の中から、毎年編集委員会により JNRS 誌論文賞が授与されます。今回は 2008 年に掲載された論文を対象として、以下の論文が選ばれました。受賞論文の著者には賞状が授与されます。

#### Performance of the Gas-jet Transport System

#### Coupled to the RIKEN Gas-filled Recoil Ion Separator GARIS for the $^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, 5n) ^{255}\text{No}$ Reaction

H. Haba,<sup>a</sup> H. Kikunaga,<sup>a,b</sup> D. Kajita,<sup>a</sup> T. Akiyama,<sup>a,c</sup> K. Morimoto,<sup>a</sup> K. Morita,<sup>a</sup> T. Nanri,<sup>d</sup> K. Ooe,<sup>b</sup> N. Sato,<sup>a,e</sup> A. Shinohara,<sup>b</sup> D. Suzuki,<sup>d</sup> T. Takabe,<sup>b</sup> I. Yamazaki,<sup>d</sup> A. Yokoyama,<sup>d</sup> and A. Yoneda<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Nishina Center for Accelerator Based Science, RIKEN; <sup>b</sup>Graduate School of Science, Osaka University; <sup>c</sup>Department of Physics, Saitama University; <sup>d</sup>Faculty of Science, Kanazawa University; <sup>e</sup>Department of Physics, Tohoku University

J. Nucl. Radiochem. Sci., **9**(1), 27-31 (2008).

**概要：**著者らのグループでは、理研重イオンリニアック施設に既設の気体充填型反跳核分離装置 (GARIS) の焦点面にガスジェット搬送装置を設置することによって、物理的に前段分離された超重元素（原子番号  $Z \geq 104$ ）を液体クロマトグラフやガスクロマトグラフなどの化学分析装置に導入するための新しい化学分析システムの開発を進めている。今回、 $^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, 5n) ^{255}\text{No}$  反応によって 102 番元素の同位体  $^{255}\text{No}$  を合成し、GARIS による質量分離の後、ガスジェット法によって回転式  $\alpha$  線連続測定装置まで搬送することに成功した。この結果、多核子移行反応などで生成する大量の副反応生成物は GARIS によって完全に分離され、低バックグラウンド下で  $^{255}\text{No}$  の  $\alpha$  線を計測することができた。また、ビームがガスジェットチャンバー内を通過する従来法では、ビーム強度の増大とともにガスジェット搬送効率が激減するという深刻な問題が生じていた。本研究では、 $4\mu\text{A}$  の大強度  $^{22}\text{Ne}$  ビームで実験を行ったが、GARIS によるビーム分離によって 80% を超える高い搬送効率を達成できた。本システムは、将来、生成率が極めて小さくかつ短寿命の超重元素の化

学研究において、極低バックグラウンド下における化学実験、大強度ビームの利用とガスジェット搬送効率の増大、さらに多彩な化学反応系の実現など、数々のブレイクスルーをもたらすものとして期待できる。

### 3. 日本放射化学会第42回理事会 [2008-09年度第2回理事会] 議事要録

日時：平成20年12月13日(土) 13:30～17:00

場所：学習院大学理学部 南1号館2階会議室

出席者：[会長] 柴田、[副会長] 海老原、永目、[理事] 奥野、永井、三浦、斎藤、村松、沖、松尾、木村、藤井、福島、佐藤、[顧問] 前田

(理事(会長、副会長含む) 全15名中14名出席)

#### 報告事項

1. 事務局より第40回および41回理事会の議事要録(案)の説明があり了承された。第10回総会の議事要録の説明があった(一部修正の上、43回理事会で承認された)。学生会員6名の入会、および正会員4名、学生会員14名の退会(いずれも2008年7月8日以降。学生会員の退会はほとんどが卒業等による実質上の退会者の整理によるもの)が報告され承認された。2008-09年度の会費納入状況の報告があり了承された。事務局より会計報告があった(一部訂正の上、43回理事会で了承)。賛助会員数の変化について報告があり了承された。
2. 松尾理事よりネット委員会の報告があり、2008年10月～11月の会員メーリングリストへの配信とHPの更新(役員交代、会費改訂への対応など)の状況がそれぞれ説明された。また、spam対策のためネット委員会および事務局のメールアドレスをそれぞれ [jnrs.net2008@radiochem.org](mailto:jnrs.net2008@radiochem.org) と [jnrs.office2008@radiochem.org](mailto:jnrs.office2008@radiochem.org) に変更したことが報告された。
3. 斎藤理事よりジャーナル編集委員会の報告があり、審査・編集状況が説明され了承された。

ジャーナルの体裁が読みにくいという意見があるので編集委員会内で検討していること、および木村委員への委員長交代が提案されたことが報告され了承された。またJSTの電子アーカイブ化の対象誌に選定されたことが報告され了承された。一方、ニュース編集委員会については委員会の開催状況、放射化学ニュース19号の編集状況と編集委員の交代についてそれぞれ報告があり了承された。横山編集長が退任し、関根委員(東北大)が新委員長に就任する。

4. その他 1) 冊子編集委員会より、今後の編集方針等について説明があり了承された。2) 例年通り第46回アイソトープ・放射線研究発表会を共催することになった旨事務局より報告があり、了承された。本会よりの運営委員を選出した。3) APSORC2009に関して意見交換を行った。4) 共同利用機関が新たに全国共同利用・共同研究拠点として認定を受けるため、学会等のサポートレーターが必要とされている。本会はそのような求めがあれば積極的に応じていくことを確認した。

#### 審議事項

1. 学会賞事務局より2009年学会賞及び奨励賞の募集要項(案)の説明され、一部修正の上承認された。応募書類の提出期限は2009年2月末となった。
2. 次期役員候補を推薦する、役員等推薦委員会の人選を行った。
3. 2009日本放射化学会年会・第53回放射化学討論会について、大会長の永井理事より会場等の説明があり了承された。会期は2009年9月17日～19日と決まっていたが、他の学会と重複するので変更案が示された。また、事務局より会期が8月末の会計年度末から近く、会計監査等にあまり時間がないことも不利な点として指摘された。このため協議の結果、会期を遅らせて2009年9月28日～30日とすることとなった。変更をメーリングリスト、HP等で会員に周知することとなった。
4. 2010日本放射化学会年会・第54回放射化学討論会の担当について、篠原監事(阪大)よ

- り立候補の申し出があったことが会長より報告された。協議の結果、申し出は了承された。
5. その他 1) 前回理事会にて提案された会則等の記述の見直しについて。会長から不明確な条文の箇所として会則の総会や理事会の議決で可否が同数であった時の扱いの部分などが指摘された。意見交換を行い、次回以降の理事会において再び審議することとなった。2) 三浦理事より第10回「環境放射能」研究会の概要が説明された(2009年3月3～5日開催)。日本放射化学会 $\alpha$ 放射体・環境放射能分科会の主催と、事業経費として学会から10万円の支出が申請され、審議の結果、申請どおり承認された。次回理事会は2009年3月4日または5日にKEKにて開催される(後日3月5日に決定した)。

#### 4. 日本放射化学会第43回理事会〔2008-09年度第3回理事会〕議事要録

**日時：** 平成21年3月5日(木) 13:18～16:30  
**場所：** 高エネルギー加速器研究機構4号館1階127号室  
**出席者：** [会長] 柴田、[副会長] 永目、[理事] 奥野、永井、三浦、斎藤、村松、沖、松尾、木村、福島、[監事] 篠原、[顧問] 前田(理事(会長、副会長含む)全15名中11名出席)

##### 報告事項

- 事務局より前回(第42回)理事会の議事要録(案)の説明があり了承された。また前回理事会で説明された会計報告および第10回総会の議事要録が、一部修正の上、承認された。前回理事会以降の会員の増減として、正会員1名の入会、正会員2名の退会があったことが報告され承認された。会員動向に関連して、3月～4月の異動の時期を控え、学生会員から正会員への異動や退会の手続きがホームページ等書かれておらずわかりにくいという意見が出された。事務局よりこれらの案内のメールを配信することとなった。事務局より会計中間報告があり、前回理事会以降の増収として、賛助会員による一部滞納分が解消されたことと、52回討論会の世話人である中島覚氏(広島大)からの寄付(50万円)があったことが報告され了承された。寄付金の使途について意見交換を行った。
- 松尾理事よりネット委員会の報告として、2008年12月から2009年2月末までの会員メンバーリストへの配信数、ホームページの更新状況等の説明があり、了承された。
- 斎藤理事よりジャーナル編集委員会の報告があり、JNRS誌の編集状況が説明され了承された。また、同誌がJSTによる電子アーカイブ化の対象誌に選定されたことに伴い、JSTと本会との間で覚書等を取り交わし電子アーカイブ化(Vol.1からVol.8(2007)まで)の作業に入っていることが報告され、了承された。ジャーナル編集委員長を工藤久昭氏(新潟大)から木村貴海氏(原子力機構)へ交代することが提案され、了承された。事務局より放射化学ニュースの編集、刊行については順調に行われていることが報告され、了承された。
- 永井理事より、9月に日大文理学部(世田谷区桜上水)にて開催される2009日本放射化学会年会・第53回放射化学討論会について、実行委員会のメンバーの選定、準備委員会の開催予定等が報告され、了承された。講演申し込み締め切りは7月上旬の予定である。開催情報の雑誌への掲載と、他学会への共催依頼等について意見交換を行った。
- その他 1) 原子力総合シンポジウム2009の共催依頼があり、事業計画に従って、本会も共催学協会に加わったことが事務局より報告され、了承された。同シンポジウムの本会からの運営委員を決定した。2) 学会設立から10周年を迎えることから、討論会において10周年企画を行う。永目副会長より広報委員会で検討されている企画の内容について以下のように報告があり、了承された。10周年を機に今後の放射化学のあり方などを議論することを趣旨として、「放射線の利用とくらし」をテーマに講演会を行う。一般公開も検討する。3) 三浦理事より、理事会当日ま



で開催されていた第10回「環境放射能」研究会の発表数等の概要説明があり、了承された。4) 篠原監事より、2010日本放射化学会年会・第54回放射化学討論会の開催日程として2010年9月下旬を予定している旨報告があり、了承された。

#### 審議事項

- 事務局より、学会賞事務局に推薦された学会賞および奨励賞の候補者が報告され、了承された。それぞれの選考委員を決定し、選考日程等の確認を行った。次回理事会において選考委員会の審議結果をもとに受賞者が決定される予定である。
- 会長より、役員等推薦委員会から推薦された次期役員候補者について以下のように説明があり、審議の結果了承された。1期目の最終年度にあたる木村、福島、松尾の各理事は再任(2期目)の候補者となる。2期目の最終年度にあたる関根、斎藤、三浦の各理事、および同じく最終年度の中西監事が今年度で退任するため、同数の新任の役員を選出する。審議の中で若手や、若手とのパイプとなれる人材の登用を期待する意見が出された。
- 選挙管理委員として、奥野理事、矢永誠人氏(静岡大)、大矢恭久氏(静岡大)、高山努氏(大同大)、および沖理事(事務局)が選出された。役員選挙結果の報告は次回理事会において選挙管理委員会から行われることが説明され、了承された。
- 事務局より、放射化学ニュースのネット配信等に関する会員へのアンケートを実施することが提案され、審議の結果了承された。その内容について意見交換を行った。
- 前田顧問より APSORC2009 の参加者数等の情報が報告され了承された。現在の国際委員の後任に関して意見交換を行った。本理事会の後、会長の要請により2008-09年度第1回のメール理事会を開催し(5月20日より)、APSORCへの本会の対応を扱うAPSORC小委員会(仮称)(委員長:海老原副会長)を設置することが決まった。
- その他 1) 篠原監事より、近年、化学会への

発表が非常に少なく(今年は4件)、もっと増やすような取り組みが必要であることが提起され、意見交換を行った。メーリングリストに締め切り期日等の情報を配信するなどの取り組みが提案された。2) 学会で出版した用語辞典等の活用法について意見交換を行った。3) 次回理事会は、日大文理学部にて、7/11(土)午後開催予定。

#### 5. 会員動向(平成21年1月~平成21年6月)

##### 新規入会(正会員)

| 氏名    | 所属                      |
|-------|-------------------------|
| 池田 篤史 | 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 |
| 佐藤 望  | 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター  |

##### 退会(個人会員)

| 氏名     | 氏名    |
|--------|-------|
| 平林 孝罔  | 鈴木 大介 |
| 丹治 輝   | 中野 佑介 |
| 宇野 正宏  | 結城 輝  |
| 鈴木 健訓  | 山崎 逸郎 |
| 鈴木 正昭  | 角山 智子 |
| 上野 弘貴  | 諸町 大地 |
| 玉理 美智子 | 隅 貴弘  |
| 南里 朋洋  |       |

#### 6. 日本放射化学会入会勧誘のお願い

日本放射化学会では新会員の募集をしております。ぜひ新会員をご勧誘下さいますよう、よろしくお願い申し上げます。

○入会手続き: 本会の入会案内ページ <http://www.radiochem.org/nyukai/index.html> から「入会申込書」をダウンロードし事務局に提出して頂くとともに、「入会申込金」を下記口座に振り込んで下さい。

○「入会申込書」提出先：〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目1010番地 京都大学原子炉実験所 柴田研究室内 日本放射化学会事務局 会員担当 宛

○「入会申込金」振込先（郵便振替口座）：

口座名：日本放射化学会

口座番号：00100-2-577302

○入会申込金（入会金と1年分の会費）：振り込みの際には内訳を振込用紙に記入して下さい。

|       | 入会金    | 会費年額    | 合計     |
|-------|--------|---------|--------|
| 正会員   | 1,000円 | 7,000円* | 8,000円 |
| 学生会員† | 0円     | 3,000円  | 3,000円 |

\*第10回総会の決定により正会員の会費年額が2009-10年度分から上記のように改定されております。

†学生会員とは、学部あるいは大学院に在学中の会員を指します。

なお、海外在住等で郵便振替口座への振込が利用できない場合や、その他の不明点は、遠慮なく事務局（jnr.office2008@radiochem.org）までお問い合わせ下さい。

## 7. ホームページおよびメーリングリストの運営について

**ホームページ** 本会の各種情報、最新情報は以下のURLに掲載されている本会の日本語ホームページ、または会員メーリングリストにより会員に周知されます。ホームページは随時ご参照下さい。

<http://www.radiochem.org/index-j.html>

(<http://www.soc.nii.ac.jp/jnr/index-j.html>にも同一内容が掲載されております。)

**会員メーリングリスト** 学会からの重要な情報は会員メーリングリストに配信されます。また、会

員は会員メーリングリストに情報を配信することができますので、ネット委員会に依頼して下さい。配信内容は、平文とし必要に応じて他のサイトにリンクする書き方として下さい（添付ファイルは不可）。

配信依頼先：ネット委員会

[jnr.net2008@radiochem.org](mailto:jnr.net2008@radiochem.org)

**広告の配信** 賛助会員は会員メーリングリストに新製品案内、会社案内等の広告を配信することができます。これは賛助会員のメリットの一つとして実施されているものですので是非ご利用下さい。

配信依頼・問い合わせ先：事務局

[jnr.office2008@radiochem.org](mailto:jnr.office2008@radiochem.org)

## 8. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences (日本放射化学会誌) への投稿およびオンラインジャーナルについて

**投稿のお願い** JNRS誌は本会の英文論文誌であり、会員非会員を問わず無料で投稿できます。多数の方の投稿は、論文誌としての価値を高めていく上で必須のことですので、是非投稿をお願い致します。

投稿規則および投稿の手引きは以下の学会ホームページに掲載しております。

<http://www.radiochem.org/kaisoku/index.html>

**オンラインジャーナル** 本会ホームページのJNRS ONLINEのページには、JNRS誌の全論文がオンラインジャーナルとして掲載され、会員非会員を問わずどなたでも自由に閲覧・ダウンロードできます。JNRS誌に投稿された論文は審査の結果投稿可となった時点で、冊子体発行前にJNRS ONLINEで公開されます。ダウンロードした論文は後日冊子体の雑誌に掲載される論文と内容、体裁とも全く同じものです。