

ポスター発表

10月23日(木)

10月23日(木)

α 放射体の化学等 P 0 1 ~ P 1 6

ソ連原子炉事故に伴う降下物

P 1 7 ~ P 2 6

(東北大金研) ○杉山 剛・原 光雄・鈴木 進

[緒言]

無水フッ化水素 (AHF) は非常に強い酸であり、加溶媒分解やプロトン化する能力が強い溶媒である。それ故この溶媒中では存在できる陰イオンに限られており、多価陽イオンでさえ単に溶媒和した形 (或はフロロ錯体) で存在していると考えられる。このように陽イオンを単純な化学形で存在させ得るAHF は、陽イオンそのものの化学的挙動を観察する上で通常の水よりも溶媒として適しているといえる。⁽¹⁾しかし遷移元素の低酸化状態のフッ化物はAHF には僅かしか溶けないため、従来この研究は困難とされていた。近年この問題はAHF にルイス酸、特にSbF₅等を添加した超強酸 (super acid, or magic acid)を溶媒とすることで解決し、遷移元素の陽イオンの研究が行われるようになった。

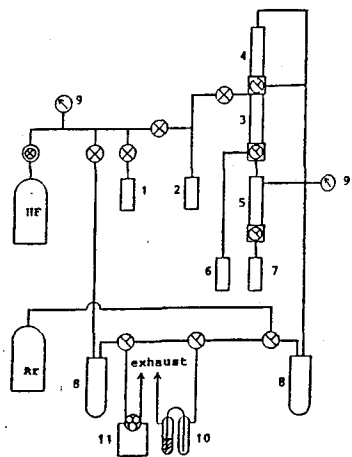
AHF にルイス酸を添加すると、その酸強度は飛躍的に増加し、強いものでは100 %硫酸の10⁸ 倍に達するものもある。この溶媒はAHF 同様、陽イオンを単純な化学形で存在させ得る上に、更に通常水溶液系では不安定な酸化状態の陽イオンでさえ、安定に長時間存在させることができる。

よってこの溶媒中で種々の酸化状態を有するウランの陽イオンの研究を行うことは有意義である。即ち水溶液系で不安定なIII価の状態も安定であり、V価、VI価はウラニル構造をとらずフロロ錯体として存在していると予想される。このことは、この溶媒中でのIII価~VI価までの酸化還元反応に可逆性が期待できることを示し、水溶液系と比べ興味深いことである。本研究は上記の観点より超強酸溶媒中でのウランの酸化還元反応を研究しようとするものである。今回は超強酸溶媒の取扱い法、ウラン溶液の調製法、吸収スペクトルについて発表する。

[実験]

AHF 及びSbF₅は非常に腐食性が強く、又空气中で激しく発煙し有害であるため、HF-SbF₅溶媒を取扱う装置は全て耐食材で構成し、更に高い気密性を有することが必要である。そのため装置は全てテフロン製のジョイント、コック、バルブ、チューブ等で構成した。(図1)

実験はまずガス状のAHF を液化し、そこにSbF₅を添加して溶媒を作る。これにウランの金属又はフッ化物を溶かしサイクリック・ボルタンメトリーにより酸化還元反応に関する情報を求め、それに基づき定電位電解を行い、任意の酸化状態の溶液を調製する。酸化状態の同定は吸収スペク



- | | |
|------------------------|---------------|
| ① HF 蒸留瓶 | ⑦ 分光セル (試料) |
| ② HF 保存瓶 | ⑧ トラップ (NaOH) |
| ③ 溶媒保存瓶 | ⑨ 圧力計 |
| ④ SbF ₅ 保存瓶 | ⑩ 圧逃がし |
| ⑤ 電解セル | ⑪ チューブポンプ |
| ⑥ 分光セル (参照) | |

図1 HF-SbF₅ 取扱装置の系統図

すぎやまたけし・はらみつお・すぎすすむ

トルを調べることにより行う。このような実験を行うに当り、今回はまずウラン溶液の調製に関する実験を行った。試料は金属ウラン及び四フッ化ウランを用いた。四フッ化ウランはウランの酸化物をフロン-12 (CCl_2F_2) と約400 °Cで反応させる乾式法により合成した。試料の溶け具合をルイス酸の濃度(即ち酸強度)、溶解時間に関して調べ、溶液中のウランの濃度はγ線測定を行って求めた。次いで石英セルを用いて吸収スペクトルを測定した。

【結果及び考察】

①四フッ化ウランを用いたウラン溶液の調製

Balukaらの報告⁽²⁾のように四フッ化ウランの HF-SbF_5 溶媒への溶解は非常に遅く、 HF-SbF_5 のモル比が1:0.03, 推定酸強度 $H_0 = -14.0$ 程度の溶媒では3日経過してもほとんどウランは溶けていなかった。次に溶媒をモル比1:2, 推定酸強度 $H_0 = -20.6$ という強い溶媒にした結果、3日経過後に黄緑色に呈した約 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ の溶液が得られたが、この溶液の吸収スペクトルにははっきりした吸収ピークは見られなかった。いずれにせよ、この条件下ではまだ四フッ化ウランの溶解が遅く、又僅かであることから今後更に高濃度の溶液が容易に得られるような溶媒の条件を調べる必要がある。

②金属ウランを用いたウラン溶液の調製

金属ウランの溶媒への溶解は四フッ化ウランに比べると速かったが、それでも別種の溶媒(HF-BF_3)で報告されているほどではなかった。そこで HF-BF_3 溶媒よりも酸強度を強くするため、 HF-SbF_5 溶媒をモル比が1:0.06, 推定酸強度 $H_0 = -14.3$ 程度の溶媒とし、これに溶かしたところ、12時間程で青色を呈した約0.2 Mの濃い溶液が得られた。その吸収スペクトルを図2に示す。これをBalukaらのデータ⁽²⁾と比べるとIII価の存在を示すピークが明らかに示されていたがIV価が混在している可能性も考えられる。この溶液はその後更に数日放置しておいても溶液の色が変わることはなく、このことはIII価が酸化されずに安定に存在していることを示し、超強酸溶媒の特徴が見られた。

以上の結果より今後十分な濃度のウラン(III)溶液を出発物質として電気化学的測定を行い、所期の目的である酸化還元反応についての研究を行う予定である。

【文献】

- (1) T. A. O'Donnell, J. Fluorine Chem., 11, 467 (1978).
- (2) M. Baluka, N. Edelstein, and T. A. O'Donnell, Inorg. Chem., 20, 3270 (1981).

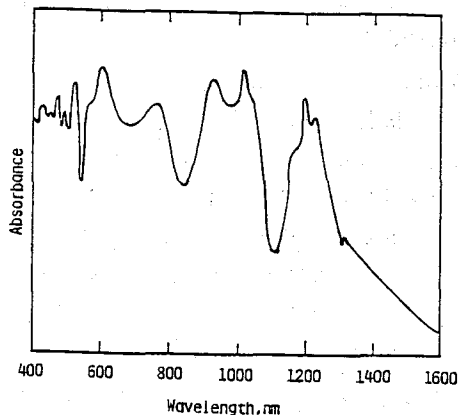


図2 金属ウランを溶解した溶液の吸収スペクトル

CHEMISTRY OF URANIUM IN HF-SbF_5 SOLVENT (1)
ASSEMBLY OF APPARATUS AND PREPARATION OF URANIUM FLUORIDE SOLUTION

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University,
Takeshi SUGIYAMA, Mitsuo HARA, Shin SUZUKI

ネプツニウムは水溶液中では比較的5価の状態が安定である。5価の状態では普通 NpO_2^+ の形で存在し、このイオンは有機溶媒によって抽出されにくい。我々は既に、1-フェニル-3-メチル-4-アゾラゾル-5-ピラゾロン(HPMBP, HP)と共にメチルトリブチルアンモニウム(MTOA)をもちいると、有効にNp(V)を抽出できることを指摘してきたが、今回は本抽出系の解析をより詳細に行い抽出種を推定した結果について報告する。また、HPMBPと比較する目的で新しいピラゾロン誘導体を合成し、抽出を行ったので、その結果についても報告する。

(実験) ^{243}Am からミルキングして得た ^{239}Np を水に溶かすことによって5価に調整した。MTOAはドータイト製カプリコート(塩化物, QCl)をそのままベンゼンで希釈して用いた。ピラゾロン誘導体は3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン(モルピラゾロン)と塩化アシルより、Jensenの方法に従って合成、再結晶したものを用いた。抽出は ふた付き試験管中で体積比を1:1として、30分間振とうし、分配比は各相の γ 放射能より算出した。水相のpHは一定量のニコチン酸(HA)に相当に水酸化ナトリウムを加えて調節し、塩濃度を一定に保つために塩化ナトリウムを一定量加えた。

(結果) HPMBPとMTOAによるNp(V)の抽出

Np(V)の分配に対するpH及び試薬濃度の影響をFig.1-Fig.3に示す。ここで添え字の*i*は初期濃度であることを示す。log D のpHに対するプロットは勾配が2から1よりやや小さい値にまで変化している。一方、log [QCl]_iにたいしては[QCl]_i < [HP]_iの時には2よりやや小さい正の勾配をもつが、[QCl]_iが[HP]_iより大きくなるとlog Dはゆるやかに減少している。またlog Dのlog [HP]_iに対する変化はかなり広い範囲で1よりやや大きい勾配を示している。これらの結果は

いのうえやすし、とちやまおさむ、くろきゆういち

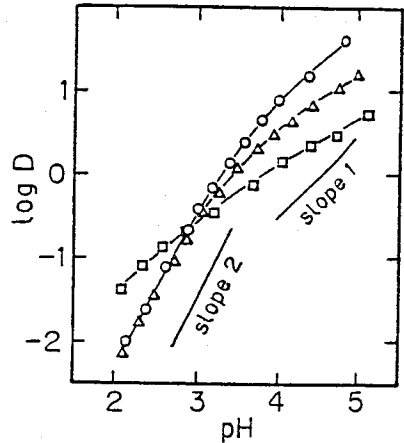


Fig.1 Effect of pH on the distribution of Np(V) [NaCl]_i = 5.0×10⁻², [HA]_i = 1.0×10⁻², O : [HP]_i = 1.0×10⁻², [QCl]_i = 5.0×10⁻³, □ : [H₂T]_i = 5.0×10⁻³, [QCl]_i = 2.5×10⁻³, Δ : [HC]_i = 1.0×10⁻², [QCl]_i = 5.0×10⁻³

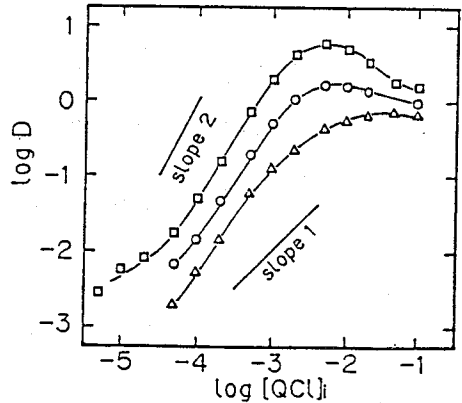
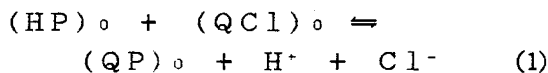


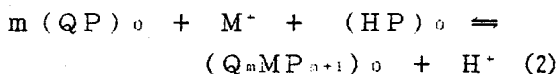
Fig.2 Effect of [QCl] on the distribution of Np(V) [NaCl]_i = 5.0×10⁻², [HA]_i = 1.0×10⁻², O : pH 4.0, □ : pH 4.5, Δ : pH 3.5, [HP]_i = 4.0×10⁻³

四級アンモニウムであるMTOAがHPMBPと次の様な相互作用をしていると考えるところま説明できる。

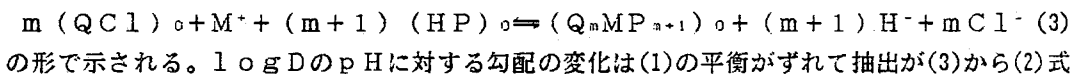


この相互作用はベンゼン中にHPMBPとMTOAをとかし、水相と振とうした後の有機相のHPMBPの紫外吸収スペクトルを測定することによって確かめている。

(1)の平衡が右にずれている場合には $[QCl]_i \neq [QP]_o$, $[HP]_o \neq [HP]_i - [QCl]_i$ となり、 NpO_2^+ (M) の抽出は



で表される。ここでmは1または2である。即ち抽出種は主に QMP_2 と Q_2MP_3 である。一方(1)の平衡が左にずれている場合には $[QCl]_i \neq [QCl]_o$, $[HP]_i \neq [HP]_o$ となり、抽出平衡は



の形で示される。 $\log D$ のpHに対する勾配の変化は(1)の平衡がずれて抽出が(3)から(2)式の形に従うようになるとして説明できる。またFig.2で $[QCl]_i$ が $[HP]_i$ より大きくなると分配比が減少していることも、相互作用により $[HP]_o$ が減少しているためと説明できる。けれども、相互作用の平衡定数からはもっと極端な $\log D$ の減少が予想されるため、そのような条件では他の抽出種の存在の可能性も考えられる。

HPMBP以外のピラゾロン誘導体による抽出

Jensenの方法に従っていろいろな構造をもったピラゾロン誘導体を比較的簡単に合成できる点に着目して、モノピラゾロンと種々の塩化アシルより、いくつかの誘導体を合成し、抽出実験を行った。 $>POCl$ なる構造をもつ化合物とモノピラゾロンより合成されるピラゾロン誘導体はかなり水に溶解しやすいため、 $Np(V)$ を有効には抽出できなかった。 $Np(V)$ の抽出剤として有望なテトラロルピラゾロン ($(C_{10}H_9N_2O)CO_2C_6H_4CO(C_{10}H_9N_2O)$, H_2T) およびカルボアゾキピラゾロン ($C_6H_5CH_2OCO(C_{10}H_9N_2O)$, HC) とMTOAによる抽出結果をFig. 1に示した。カルボアゾキピラゾロンによる抽出挙動はHPMBPの場合とほとんど変わらず、テトラロルピラゾロンによる場合は少し異なる。これはテトラロルピラゾロンが二塩基酸として振舞うためと考えられる。またpHの高い範囲ではどちらの場合も抽出が悪くなっているが、このような現象はメリスルピラゾロン ($CH_3(CH_2)_{12}CO(C_{10}H_9N_2O)$) の場合にも見られ、立体障害によって、高次錯体を作りにくくなっていることが考えられる。

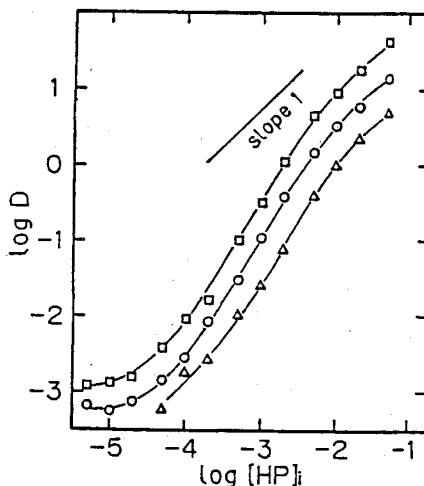


Fig.3 Effect of $[HP]_i$ on the distribution of $Np(V)$ $[NaCl]_i = 5.0 \times 10^{-2}$, $[HA]_i = 1.0 \times 10^{-2}$, \circ : pH 4.0, \square : pH 4.5, Δ : pH 3.5, $[QCl]_i = 2.0 \times 10^{-3}$

SOLVENT EXTRACTION OF NEPTUNIUM(V) BY QUATERNARY ALKYLAMMONIUM AND PYRAZOLONE-DERIVATIVES

Faculty of Engineering, Tohoku University, Yasushi Inoue, Osamu Tochiyama, Yuichi Kuroki

(原研) ○白田重和、間柄正明

【緒言】

前回及び前々回の本討論会^{1,2)}に於て、超プルトニウム元素の硝酸又は塩酸溶液とアルコール混合溶媒における高温高压での陰イオン交換挙動について報告した。これらは重イオン核反応によって合成される短寿命の超プルトニウム核種を迅速且つ定量的に分離する目的で行われた。今回は、使用済核燃料の正確な燃焼率を測定する目的で、フィッションモニターとしてのネオジウム及び中性子捕獲反応で生成する超プルトニウム元素（アメリシウム、キュリウム）の迅速分離に応用した。

一方、高放射能の試料を取り扱うには、高温高压下での操作を避けた方がより安全である。この観点から、自然落下によるイオン交換法を見直し、室温中でネオジウム及び超プルトニウム元素をさらに効果的に分離する方法も合わせて検討した。

【実験方法】

燃焼度 2-3万 Mwd/t、冷却期間数年程度の実燃料溶解液を試料として使用した。これに、¹⁴⁷Nd ($T_{1/2}:10.98d$)をネオジウムのトレーサーとして用いるため、100分間照射後約1ヶ月冷却したUO₂試片の溶解液を混合し、さらに塩酸又は硝酸溶液による陰イオン交換分離法で、ウラン及びプルトニウムを除去して試料溶液とした。

迅速分離用には、三菱化成製陰イオン交換樹脂 MCI GEL CA08S (架橋度: 8%, 粒径: $11.5 \pm 2 \mu m$) を内径1mmφのテフロン管に充填して用いた。また、室温での分離には、同 CA0GY (架橋度: 6%, 粒径: $23.5 \pm 4 \mu m$) を4mmφ x 4cmのガラスカラムに詰め使用した。その他は、前回と同様であった。

【結果及び考察】

図1に、高温高压(90°C、約1MPa)下で照射核燃料中のネオジウム及び超プルトニウム元素(斜線部分)の迅速分離した場合の溶離曲線を示す。溶離液は、0.01M HNO₃-90% CH₃OH混合溶媒を用いた。今回も、これら元素は良好に分離できたが、それは主に高温で十分なイオン交換平衡が得られ分解能が向上した為²⁾であろう。Am及びCm-フラクションには、それぞれプロメチウム及びサマリウムが混入したが、定量の妨害物質とはならない。クロスコンタミネーションは、各フラクションを的確に分割することにより0.1%以下に抑えることができた。ネオジウムは、²⁴¹Amのα放射能がピークから2桁程度落ちてから溶離が始まるので、この点から約0.5mlをとりNd-フラクションとした。従来我々が用いてきた燃焼率測定のためのネオジウムの分離法は、2-ヒドロキシル-2-メチルプロピオン酸による陽イオン交換分離法を含め数回の分離工程から成り、かなりの時間(数日以上)を要したが、この方法では1時間以内に完了した。

図2は、室温中でネオジウム及び超プルトニウム元素の分離を示した溶離曲線である。溶離液は、0.5M HNO₃-80% CH₃OH 混合溶媒を用いた。ネオジウムの溶離状況を明示するため¹⁴⁷Ndの531 KeV γ放射能で得られた溶離曲線を一点鎖線で示した。ネオジウムの分離までに2-3日要したが、キュリウ

うすだしげかず、まがらまさあき

ム、アメリカシウム及びネオジムの分離は効果的であった。ASTM法³⁾はこの系での分離を2回行いネオジムを精製しているが、その処方に従い分離を試みると、分解能が悪く必ずしも定量的ではなかった。ここでは、出来るだけ硝酸濃度を上げると共にメタノールの混合比を下げることによりイオン交換速度を上げ、またイオン交換平衡に達するよう粒径の小さい樹脂を用いて十分な分離時間をかけた。分離係数は温度が低くなる程大きくなるため²⁾、本質的に低温での分離は有利である。この方法は、より安全に複数試料を同時に処理することが容易で破壊法による燃焼率測定のためのルーチン作業に適する。

以上、いずれも1回分離操作のみでネオジム及び超プルトニウム元素の精製が可能であった。しかも、各フラクションには残渣は殆ど含まれず、蒸発乾固するだけで質量分析器を用いた同位体希釈法及びα線スペクトロメトリにより定量するための試料が調製できる簡便な方法であった。

【文献】

- 1) 白田他、第28回放射化学討論会予稿集、p111 (1984).
- 2) 白田他、第29回放射化学討論会予稿集、p134 (1985).
- 3) 1985 Annual Book of ASTM Standards, Vol 12.02, p152.

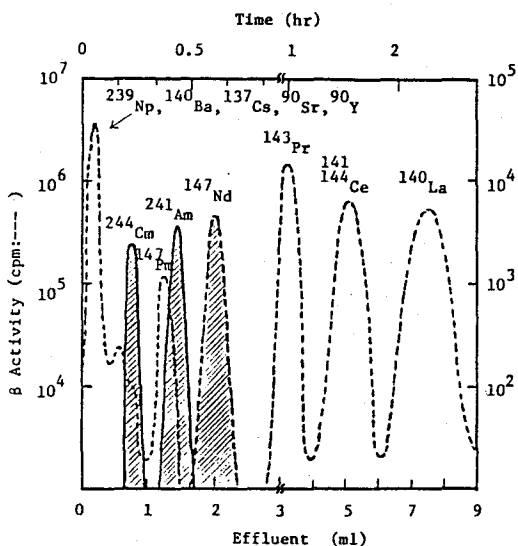


Fig.1 Rapid separation of Nd and TPU at elevated temperature. Sample solution: concHNO₃ (0.05ml) + C₂H₅OH (0.45ml), eluent: 0.01M HNO₃-90%CH₃OH, resin: CA08S (23.6), column bed: 1mmφ×5.7cm, temperature: 90±0.1°C, flow rate: ca. 7cm/min.

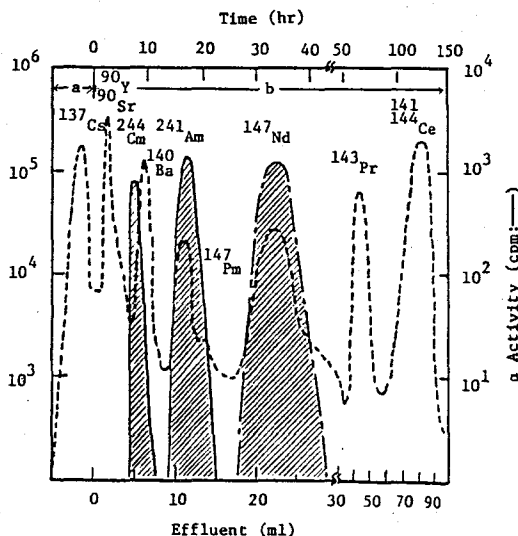


Fig.2 Effective separation of Nd and TPU at ambient temperature. a: sample solution [concHNO₃ (0.1ml) + C₂H₅OH (0.9ml)], b: eluent [0.5M HNO₃-80%CH₃OH], resin: CA06Y (0.5ml), column bed: 4mmφ×4cm, at room temperature, flow rate: ca. 0.09cm/min.

ANION EXCHANGE SEPARATION OF NEODYMIUM AND THE TRANSPLUTONIUM ELEMENTS IN SPENT NUCLEAR FUELS WITH NITRIC ACID-ALCOHOL MIXED SOLVENTS FOR BURNUP MEASUREMENT

Japan Atomic Energy Research Institute, Shigekazu USUDA, Masaaki MAGARA

(原研・化学部) ○木村貴海、吾勝常勲

1. 緒言

アクチノイドの照射試料を対象に簡便な化学分離法の開発を目的として、溶媒抽出法の特徴とカラム法による多段分離が利用可能な抽出クロマトグラフ法を取上げ、アクチノイドと核分裂生成物(FP)の群分離とアクチノイドの相互分離の検討を進めている。

抽出剤にリン酸トリアチル(TBP)、保持体に無極性の吸着剤アンバーライトXAD-4を使用し、TBPをXAD-4に吸着させた樹脂(TBP/XAD-4)へのU(VI)の抽出挙動と酸化還元反応を利用しU, Np, Pu, Am・FPを相互分離した結果を報告する。

2. 実験

2.1. TBP/XAD-4の調製法

次の条件でTBP/XAD-4を調製した。①前処理として市販のアンバーライトXAD-4(比表面積700-800m²/g, 平均孔径3nm)を水、アセトンで洗浄し90℃で減圧乾燥する。②XAD-4 5gに5%Na₂CO₃で洗浄したTBP 10mlと希釈剤40%メタノール 10mlを加え一定時間振とうする。③カラム(15mmφ)につめ過剰のTBPを5%メタノール 500mlで洗浄し90℃で減圧乾燥する。この条件で吸着するTBPはXAD-4 1g当り約1gである。

2.2. アクチノイド、FP試料および定量方法

実験には硝酸ウラニル溶液、²³⁷Np・²³⁹Pu・²⁴¹Amトレーサー、FP(1984年10月, JRR-2で天然組成のUO₂を照射)を使用した。UはICP発光分析、Np, Pu, Amは全α線計数(2πガスフローカウンタ)とα線スペクトロメトリー(SSD)、FPは全β線計数(2πガスフローカウンタ)とγ線スペクトロメトリー(Ge検出器)により定量した。

2.3. バッチ法、カラム法による抽出実験

分配比Kdはバッチ法で、 $Kd(ml/g) = [(C_0 - C)/C] \cdot (V/m)$ により計算した。ここで、C₀:初期濃度、C:平衡後の濃度、V:溶液量、m:TBP/XAD-4樹脂量である。カラム法ではTBP/XAD-4(40-60mesh)1.5gをガラス管に充填し両端を石英ガラスウールで固定してカラム(6mmφx90mm)とした。このときのカラムの間隙容積は約1mlであった。溶離液はマイクロチューブポンプで流速を一定にして供給した。

3. 結果および考察

3.1. U(VI)の抽出挙動

バッチ法でU(VI)の抽出挙動を調べ、次の結果を得た。①3MHNO₃で振とう時間を変えて分配比を測定した結果、約30分間で平衡に達した。ただし酸濃度が高い場合はより長い振とう時間が必要であった。②3MHNO₃で抽出剤濃度(TBP/XAD-4中のTBPの割合)依存性を調べた結果、slopeは2.4であった。③[H⁺]濃度を3Mで一定にしNaNO₃を使って[NO₃⁻]濃度依存性を調べた結果、slopeは2.2であった。④[NO₃⁻]濃度を3Mで一定にして[H⁺]濃度依存性を調べた結果、slopeは-0.6であった。⑤3MHNO₃でU(VI)濃度を変えて抽出容量を調べた結

きむらたかうみ、あかつじょうくん

果、TBP/XAD-4 1g当り溶液中のU(VI)濃度5mg/ml,10mg/mlの場合でそれぞれ120mg,140mgまで抽出されることがわかった。

上記の②-④の結果は、U(VI)の抽出挙動が溶媒抽出の場合と同様の反応、 $UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2TBP = UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 、で説明できることを示している。

3.2. アクチノイドの相互分離

バッチ法でアクチノイド、FPの各元素の分配比を測定した結果を図1に示す。Np(VI)は $KBrO_3$ 、Np(V)・Pu(IV)は $NaNO_2$ 、Pu(III)は $NH_2OH \cdot HCl$ を使って調製した。ただし HNO_3 濃度5M以上でNp(V)はNp(IV)、Np(VI)に不均化し、Pu(III)は HNO_3 によりPu(IV)に酸化される。この結果をもとに、カラム法でU、Np、Pu、Am・FPを相互分離した結果を図2に示す。分離はカラム内で次のPurex法に類似の酸化還元反応を使って行った。①まず試料を溶離液1でU(VI)、Np(VI)、Pu(IV)、Am(III)に調製しカラム上部に加える。②溶離液1でAm(III)とFPはカラムから溶出する。③溶離液2でNp(VI)だけをNp(V)に還元し溶出する。④溶離液3でPu(IV)だけをPu(III)に還元し溶出する。⑤最後にU(VI)は水で溶出する。この分離法の特徴は、1つのカラムでU、Np、Puと3種のアクチノイド、FPの群分離、U、Np、Puの相互分離が3MHNO₃中で簡単にできる点にある。

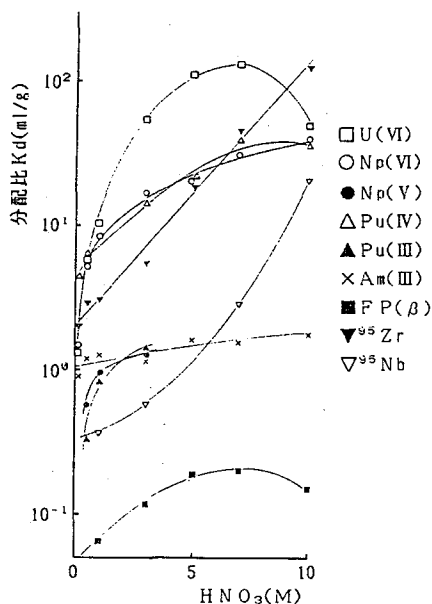


図1、アクチノイドおよびFPの分配比

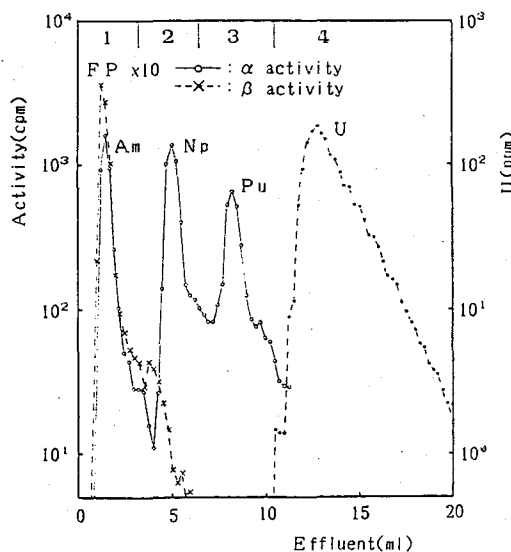


図2、U、Np、Pu、Am・FPの溶離曲線

溶離液 1. 3MHNO₃-0.01MKBrO₃, 2. 3MHNO₃-0.05MNaNO₂,
3. 3MHNO₃-0.05MNH₂OH·HCl, 4. Water
流速 0.7ml/cm²·min.

SEPARATION OF ACTINOIDS BY EXTRACTION CHROMATOGRAPHY

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
Takaumi KIMURA, Johkun AKATSU

(東大・理, フロリダ州立大*) ○小橋浅哉 * G. R. Choppin

核実験等の結果, 地球上はプルトニウムにより汚染されている。プルトニウムは非常に毒性の強い元素であることから, その環境中での挙動に関心が集まっている。プルトニウムは, 環境中で III, IV, V, VI のいずれの酸化状態もとりうる。プルトニウムの環境中での挙動を明らかにするためには, 環境中でのその酸化状態を知る必要がある。海水中のプルトニウムについては, 低い酸化状態のプルトニウム ($\text{Pu(III)} + \text{Pu(IV)}$) と高い酸化状態のプルトニウム ($\text{Pu(V)} + \text{Pu(VI)}$) を分離定量する方法が開発され, 実際の海水試料に適用されているが, Pu(III) と Pu(IV) あるいは Pu(V) と Pu(VI) を分離定量する方法はまたない。本研究では, シリカゲルと炭酸カルシウムを用いた吸着法による海水中の Pu(V) と Pu(VI) の分離について検討したので, その結果を報告する。

〈実験〉

トレーサー, 試薬および溶液 Pu(VI) 溶液は, ^{238}Pu トレーサー溶液に過マンガン酸カリウムを加えて調製した。 Pu(V) 溶液は, Pu(VI) を TTA 溶液に抽出し, その照射によって生成する Pu(V) を 0.7M 塩化ナトリウム溶液に抽出することによって調製した。シリカゲルは, 市販の試薬 (28~200メッシュ) である。炭酸カルシウムも市販の試薬 (粉末) である。シリカゲルについては, 0.7M 塩化ナトリウム溶液 (pH 8.2) に浸す前処理を, 炭酸カルシウムについては, 人工海水に浸す前処理を行った。人工海水は, 主要無機成分を天然海水と等しい濃度含む溶液で, 塩類を純水に溶解して調製した。人工海水の pH は, 8.0 であった。

吸着率の測定 バイヤルに人工海水と Pu(V) または Pu(VI) トレーサー溶液を入れ, よく混合した。 Pu(VI) の吸着率測定の実験では, 過マンガン酸カリウムを保持酸化剤として予め人工海水に加えておいた。溶液の一部を採取し, 液体シンチレーション法により, プルトニウム濃度 (C_1) を決定した。次に, 試料溶液に吸着剤を加えて, 予め決めておいた時間しんとう後, 遠心分離に分け, 上澄の一部を採取し, その中のプルトニウム濃度 (C_2) を決定した。 C_1 と C_2 から吸着率を計算した。

〈結果と考察〉

溶液の pH 変化は, 溶液中の元素の各酸化状態の相対安定性を変化させる。したがって, 溶液中の元素の酸化状態の分離を行う場合, pH の変化なしで行うことが望ましい。シリカゲルまたは炭酸カルシウムを無処理のまま人工海水に加えると, 無視しえない pH の減少が起る事が判明した。これらの吸着剤を前処理しておけば, pH の変化を十分小さくすることができた。図 1~4 に示す結果は, 前処理した吸着剤を用いて得た Pu(V) と Pu(VI) の吸着率の測定結果である。これらの図からわかるように, シリカゲル, 炭酸カルシウムのどちらの場合も, Pu(V) と Pu(VI) の完全な分離はできないが, Pu(V) と Pu(VI) とでは吸着挙動に顕著な違いがあるので, Pu(V) と Pu(VI) の判別に用いることができる。シリカ

こばしあさや, G. R. ショパン

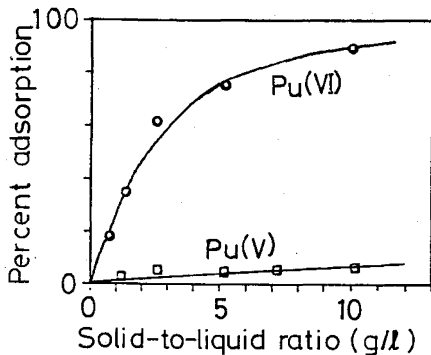


図1 人工海水中のPu(V)およびPu(VI)の前処理したシリカゲルへの吸着(1時間)

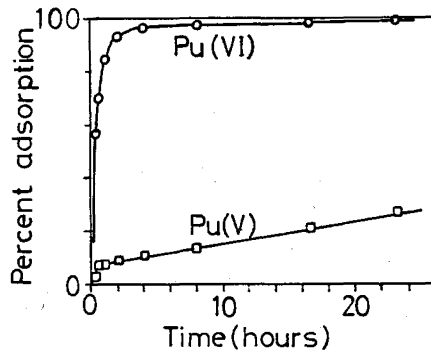


図2 人工海水中のPu(V)およびPu(VI)の前処理したシリカゲルへの吸着率の時間変化(10g/l)

ゲルは、Pu(VI)を強く吸着し、Pu(V)をおまり吸着しない。それに対し、炭酸カルシウムはPu(V)を強く吸着し、Pu(VI)をおまり吸着しない。この吸着剤を比較すると、シリカゲルの方が、Pu(V)とPu(VI)の吸着率の差が大きい点で炭酸カルシウムよりすぐれている。しかし、図2と4からわかるように、炭酸カルシウムへのPu(V)とPu(VI)の吸着が速いのにに対し、シリカゲルへのPu(V)とPu(VI)の吸着は遅いので、迅速性の点では炭酸カルシウムの方がすぐれている。海水中のPu(V)とPu(VI)の判別のための最もよい条件は、シリカゲル法では、(1)前処理したシリカゲルの使用、(2)吸着剤の使用量10g/l、(3)海水と吸着剤の接触時間2~4時間である。この条件でのPu(V)とPu(VI)の吸着率は、それぞれ10%、95%である。炭酸カルシウム法では、最良の条件は、(1)前処理した炭酸カルシウムの使用、(2)吸着剤の使用量50g/l、(3)海水と吸着剤の接触時間5分~10分である。この条件でのPu(V)およびPu(VI)の吸着率は、それぞれ80%、10%である。

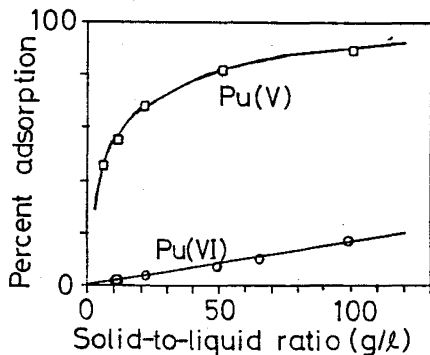


図3 人工海水中のPu(V)およびPu(VI)の前処理した炭酸カルシウムへの吸着(1時間)

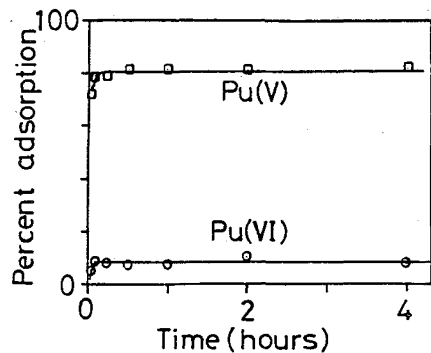


図4 人工海水中のPu(V)およびPu(VI)の前処理した炭酸カルシウムへの吸着率の時間変化(50g/l)

SEPARATION OF PLUTONIUM OXIDATION STATES BY ADSORPTION

Faculty of Science, University of Tokyo, Asaya KOBASHI
 Department of Chemistry, Florida State University, Gregory R. CHOPPIN

(東大・理、フロリダ州立大*) O小橋浅哉 *G.R. Choppin

海水中のプルトニウムの溶存状態については、熱力学的計算による推定と実際の海水試料の分析の二つの方法による研究がなされている。熱力学的計算による方法は、この方法で仮定されている熱力学的平衡が成立している保証がないこと及び正確な錯生成定数が知られていないことから疑問が持たれている。実際の海水を分析する方法で現在得られた情報は、 $Pu(III) + Pu(IV)$ および $Pu(V) + Pu(VI)$ の二つの分析値のみである。著者は、海水に予めある酸化状態にととのえておいたプルトニウムのトレーサーを加え、その酸化状態の安定性を調べる方法により、海水中のプルトニウムの酸化状態に関する知見を得たので報告する。

〈実験〉

本研究で使用した海水は、メキシコ湾で採取した表面海水をミリポアフィルター(0.45 μm) で濾過したものである。この海水の pH は 8.0 であった。

吸着法による検討 バイヤルに海水を入れ、 $Pu(IV)$ あるいは $Pu(VI)$ トレーサー溶液を加えよく混合した。トレーサー添加後1時間放置し、既に述べた最適の条件(本討論会 ZP05)で $Pu(V)$ および $Pu(VI)$ のシリカゲルおよび炭酸カルシウムへの吸着率を測定した。

溶媒抽出法による検討 バイヤルに海水または0.7M塩化ナトリウム溶液を入れた。溶液の pH を8に保持するためにトリス緩衝液を加えた。更に $Pu(V)$ トレーサー溶液を加え、よく混合した。得られた溶液中のプルトニウム濃度を知らため試料を採取した。溶液は、ある実験ではアルミ箔で包んで光が当たらないようにしたが、別の実験では屋外に置いて日光に曝した。予め決められた時間に達するたびに、溶液から試料を採取し、プルトニウムの酸化状態の分析を溶媒抽出法により行った。すなわち、採取した試料に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加えて pH を約5とし、0.5M TTA 溶液を加えしんとし、有機相および水相中のプルトニウムの量を決定した。 $Pu(IV)$ は有機相に抽出され、 $Pu(V)$ は水相に残る。

〈結果と考察〉

吸着法による検討の結果を表1に示す。 $Pu(V)$ トレーサーを海水に加えた場合のプルトニウムの吸着率は、人工海水を用いて得た値(本討論会 ZP05)とよい一致を示す。このことは、 $Pu(V)$ が海水中で長時間は安定に存在することを示している。一方、 $Pu(VI)$ トレーサーを海水に加えた場合のプルトニウムの吸着率は、保持酸化剤である過マンガン酸カリウムの存在下では人工海水を用いて得た値と一致するが、保持酸化剤がない場合は、 $Pu(V)$ の吸着率にほぼ等しい。このことは、 $Pu(VI)$ は、試料海水中で不安定であって、数時間以内にほとんど $Pu(V)$ に還元されたことを示している。

溶媒抽出法による検討の結果を図1~3に示す。図1に示されているように、 $Pu(V)$ は0.7M塩化ナトリウム溶液中で長期間(1か月)にわたり安定である。図2からわかるよ

こばしあさや, G. R. ショパン

うに、暗所に置かれた海水中では、Pu(V)は、ゆっくりした速度であるがPu(IV)に還元された。試料海水中には、Pu(V)を還元する物質が含まれていると判断される。海水中のアルトニウム酸化状態を分析した例は数多く発表されているが、一般にPu(V) + Pu(VI)の濃度は、Pu(III) + Pu(IV)の濃度と同程度かそれより大きいことが知られている。図2の結果は、Pu(V)が減少し続けることを示し、この事実と一致しない。しかし、図2は暗所で行われた実験であり、天然の条件とは異なる。天然海水中では、Pu(IV)をPu(V)に酸化する過程が存在するのである。試料を日光に曝した実験では(図3)、Pu(V)は、ある程度までPu(IV)に還元されるが、それ以上は還元が進まないことを示している。直接的あるいは間接的に光により引き起こされるPu(III)からPu(V)への酸化過程が存在するのかもしれない。

表1 海水中のPu(V)およびPu(VI)のシリカゲルおよび炭酸カルシウムへの吸着

	Percent adsorption	
	SiO ₂ gel	CaCO ₃
Pu(V)	9	81
Pu(VI) + 10 ⁻⁴ M KMnO ₄	94	11
Pu(VI) + none	14	74

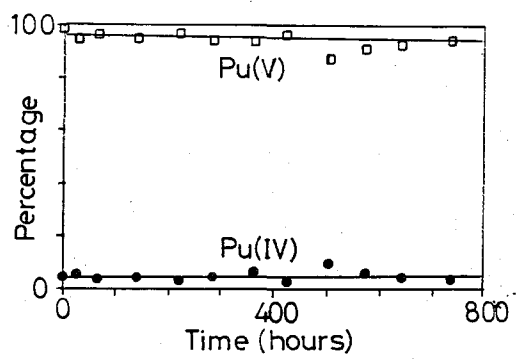


図1 0.7M塩化ナトリウム溶液中のPu(V)の安定性(暗所)

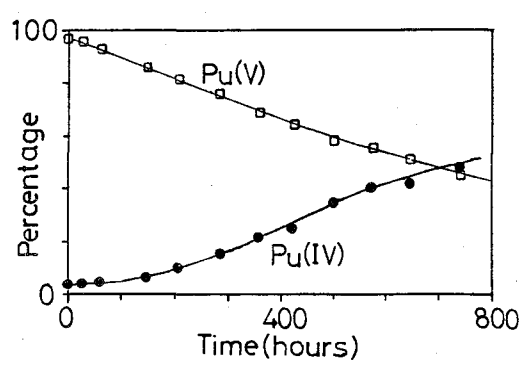


図2 海水中のPu(V)の安定性(試料を暗所に置いた場合)

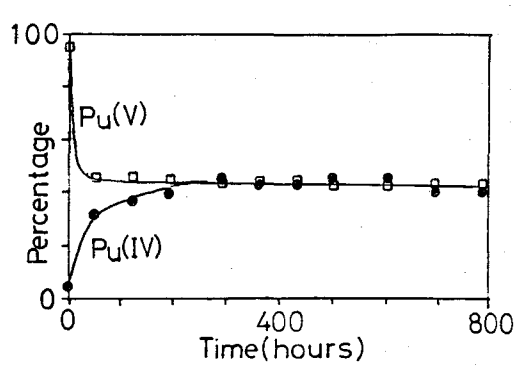


図3 海水中のPu(V)の安定性(試料に日光をあてた場合)

STABILITY OF PLUTONIUM OXIDATION STATES IN SEAWATER
 Faculty of Science, University of Tokyo, Asaya KOBASHI
 Department of Chemistry, Florida State University, Gregory R. CHOPPIN

【はじめに】 昨年の本体会では環境試料中の微量 ^{237}Np の分析法と実際の土壌試料に適用した結果の一部を報告した。しかし、分析法においてNpの化学収率、 α -スペクトロメトリーで妨害となるUとの完全分離などの点で、なお問題があった。今回は、これらを検討するとともに、改良した分析法を用い、環境試料、特に土壌試料中の ^{237}Np , ^{241}Am , Pu同位体 (239 , ^{240}Pu) の逐次定量を試みた。

【実験】 Np, Pu, Amの化学収率トレーサーとして、 ^{239}Np (^{243}Am からミルキング)、 ^{242}Pu , ^{243}Am をそれぞれ用い、測定はHPGe-LEPS, α -スペクトロメーターで行った。

【結果と考察】 1. トレーサー実験

a) NpとUとの分離： 前回報告した陰イオン交換樹脂カラム法を2回用いた分析法では100-300gの多量の土壌試料を使用すると、極微量のUの混入が見られた。そこで今回はこのUを完全に分離するために、陽イオン交換樹脂カラム法の検討を行った。Npトレーサー溶液 (^{239}Np に環境レベルの ^{237}Np を添加したもの) を用い、40%TBP-ベンゼン抽出により (3M HClからNp(VI), 6M HClからNp(IV, VI)が抽出) Npの酸化数を確認したNp(IV), Np(V)溶液、及びU溶液を希塩酸系から陽イオン交換樹脂カラム (Dowex50X8 100-200 mesh) に通じた。その結果、0.5M HClでは、Np(V)~100%, Np(IV)≤10%が溶出したがUの溶出は認められなかった。

Np(IV)からNp(V)への酸化剤として、 HClO_4 , HNO_3 , NaNO_2 - HNO_3 等を用いて検討を行った結果、conc. HClO_4 で蒸発乾固すれば、比較的短時間で60-80%がNp(V)に酸化することがわかった。しかし、加熱温度、時間等によってかなりばらつきが見られるため、さらに検討する必要がある。

b) Npの電着条件： ^{237}Np トレーサーに0.3M Na_2SO_4 0.2mlを加え、蒸発乾固後、硫酸アンモニウム

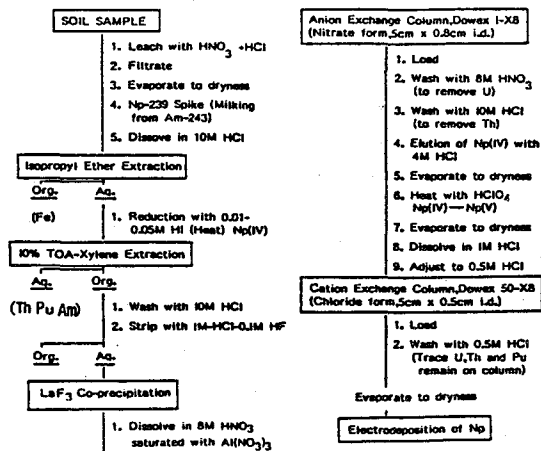


図1. Separation Scheme

ちゃたにかずひで、やまもとまさよし、こむらかずひさ、さかのうえまさのぶ

溶液からの電着を検討した結果、初期pH 2-2.5、電着時間2時間以上で90%以上の収率を得た。

c) Np, Pu, Amの逐次分析： 化学収率トレーサー、 ^{239}Np , ^{242}Pu , ^{243}Am を用いて ^{237}Np , Pu同位体, ^{241}Am の逐次分析を行う場合、 ^{239}Np のミルクング時に混入の恐れのある ^{243}Am を完全に除去する必要がある。また微量のPuを分析する際には、 ^{239}Np から ^{239}Pu が成長してくるので、特に ^{239}Np の添加量、分析時間も考慮する必要がある。今回は、50gの土壌試料に ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{241}Am 数dpmを添加し図1に示す方法で分析を行った。Pu, AmについてはTOA-キシレン抽出操作後の水相よりシュウ酸カルシウム共沈を行い陰イオン交換樹脂カラム法でそれぞれを分析した。その結果、Np, Pu, Amの収率はそれぞれ、40-70%, 50-80%, 30-50%であった。

2. 環境土壌試料の分析

100-300gの土壌（堆積物）試料を用いて ^{237}Np を定量した結果を昨年度報告した結果も含めて表1に示す。なお、表中のPu, Amは50g程度の試料を用いて別に分析したものである。上記の分析法によるNp, Pu, Amの逐次定量については実験が進行中である。

表2 Analytical Results of Neptunium, Plutonium and Americium

Sampling location	Sampling dates	^{237}Np Contents (pCi/kg.dry)	$^{239, 240}\text{Pu}$ Contents (pCi/kg.dry)	^{241}Am Contents (pCi/kg.dry)	$^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ Activity ratios (%)
Kanmuri-No.1 (Soil:0-5cm)	May 1983	0.32 ± 0.10	240 ± 20		0.13 ± 0.04
Kanmuri-No.2 (Soil:0-5cm)	May 1984	0.37 ± 0.10	333 ± 12		0.11 ± 0.03
Okuetsu-No.1 (Soil:0-5cm)	May 1983	0.40 ± 0.05	173 ± 9		0.23 ± 0.03
Okuetsu-No.2 (Soil:0-5cm)	May 1985	0.40 ± 0.04	181 ± 10	55.5 ± 4.4	0.22 ± 0.03
(Soil:5-20cm)		0.19 ± 0.02	14 ± 1		1.4 ± 0.2
Yoshino (Soil:0-5cm)	May 1985	0.16 ± 0.02	112 ± 9	34.2 ± 3.4	0.14 ± 0.02
(Soil:5-20cm)		0.08 ± 0.01	21 ± 3	8.2 ± 1.6	0.39 ± 0.08
Hiroshima * (Soil:0-10cm)	1976	0.03 ± 0.01	15.5 ± 0.7	3.1 ± 0.3	0.21 ± 0.06
Hiroshima ** (Soil:0-10cm)	1976	0.04 ± 0.01	18.5 ± 0.7	3.5 ± 0.3	0.22 ± 0.06
Niu Bay (Sediment)	Aug 1981	0.09 ± 0.01	122 ± 6		0.08 ± 0.02
Urazoko (Sediment)	May 1985	0.06 ± 0.01	62 ± 3		0.10 ± 0.02

* and ** samples were collected respectively at 10km in the NNW direction and at 4km in the ESE direction from the epicenter of the atomic bomb.

SEQUENTIAL ANALYSIS OF NEPTUNIUM, PLUTONIUM AND AMERICIUM IN THE ENVIRONMENTAL SOIL SAMPLE

Low Level Radioactivity Laboratory, Faculty of Science, Kanazawa University,
Kazuhide CHATANI, Masayoshi YAMAMOTO, Kazuhisa KOMURA, Masanobu SAKANOUÉ

(東邦大・理) ○高田 稔, 斎藤信房 (明治大・工) 佐藤 純

はじめに ウランは、4価及び6価の異なる原子価状態で、天然に存在することが広く知られている。しかし、天然物中のウランに関する研究では、ウランの総量に注目した報告が多く、4価と6価それぞれのウランに注目した報告¹⁾は多くはない。

そこで、われわれは、リン鉱石中のウラン系列核種についての研究²⁾の一環として、リン鉱石中の4価と6価のウランに注目した。4価と6価のウランの分離には、塩酸性でクペロンによって、4価のウランのみが沈殿することを利用した。そして、4価、6価と全量のウランについて、それぞれα線スペクトロメトリーで²³⁴U/²³⁸U放射能比を測定し、4価と6価のウランの割合を求めたので報告する。

実験 リン鉱石中に存在する4価と6価のウラン(以下それぞれU(IV), U(VI)と示す)の分離には、ClarkeとAltschulerの方法¹⁾を応用した。

リン鉱石200mgを三角フラスコにとり、あらかじめ冷蔵庫でひやしておいた1.2M HCl + 1.5% NH₂OH·HCl 溶液200mlを加え、密栓をして、冷蔵庫中に1時間保存した。この間、リン鉱石の分解を促進するために、とまごを振り混ぜた。残渣を吸引ろ別し、少量の水で洗浄した後、ろ液と洗液をあわせ、氷浴につけた。これに1mg Ti⁴⁺/ml 溶液(10% H₂SO₄ 溶液)5mlを担体として加え、次いで6%クペロン水溶液5mlを加えて沈殿を生成させ、さらに15分間氷浴中に放置した。チタン及びクペロン溶液は、あらかじめ冷蔵庫でひやしておいたものを用いた。沈殿は、ガラスフィルター(Whatman GF/B)を用いて吸引ろ別後、氷冷した1.2M HCl + 0.15%クペロン溶液で8回洗浄し、洗浄ろ液とあわせた(このろ液をろ液(1)とする—U(VI)フラクション)。

沈殿とガラスフィルターをテフロンビーカーに移し、HF-HClO₄-HNO₃で分解するとともに、U(IV)とU(VI)に酸化した。次いで、1.2M HCl 溶液とし、これに6%クペロン5mlを加えて、チタンを沈殿させた後、吸引ろ過する液を集めた(このろ液をろ液(2)とする—U(IV)フラクション)。

ろ液(1)とろ液(2)に含まれる過剰のクペロンを、それぞれHNO₃-HClO₄で分解した後、溶液を乾固した。この残渣から、既報の方法²⁾—酢酸エチル抽出と塩素形陰イオン交換—により、ウランを分離し、ステンレス鋼製試料皿にウランを電着した。

²³⁴U(IV)/²³⁸U(IV), ²³⁴U(VI)/²³⁸U(VI)放射能比は、Si(Au)半導体検出器を用いて、α線スペクトルの測定から得た。

結果及び考察 α線スペクトルの一例をFig. 1に、分析結果をTable 1に示す。

すでに報告したように、フロリダ産リン鉱石No.1~No.4では、ウラン系列核種は、ほ

たかだかのる、さいとうのぶふさ、ことうじゅん

放射平衡の状態にある。しかし、U(IV)とU(VI)に注目すると、 $^{234}\text{U(IV)}/^{238}\text{U(IV)} \leq 0.9$, $^{234}\text{U(VI)}/^{238}\text{U(VI)} \geq 1.1$ と、明らかに非平衡であることがわかる。従って、リン鉱石中のウランについて、その放射平衡または非平衡を議論する場合には、U(IV)とU(VI)を区別して考察することが重要である。また、 ^{238}U はウラン系列の親核種であるのに対して、 ^{234}U は環変により二次的に生じた核種であることから考えても、リン鉱石中の ^{238}U と ^{234}U の存在状態や挙動は、当然異なるものと推察される。これについては、今後検討してきたい。

Table 1. Total, tetravalent, and hexavalent uranium activity ratios and tetravalent uranium contents in Floridan phosphorites.

SAMPLE	U (ppm)	$\frac{^{234}\text{U(T)}}{^{238}\text{U(T)}}$	$\frac{^{234}\text{U(IV)}}{^{238}\text{U(IV)}}$	$\frac{^{234}\text{U(VI)}}{^{238}\text{U(VI)}}$	$^{238}\text{U(IV)}$ (%)	$^{234}\text{U(IV)}$ (%)
Florida No.1	71.3 ± 2.4	1.03 ± 0.01	0.87 ± 0.01	1.15 ± 0.05	43	37
No.2	70.7 ± 2.4	1.02 ± 0.01	0.77 ± 0.04	1.11 ± 0.05	27	22
No.3	75.7 ± 2.5	1.02 ± 0.01	0.89 ± 0.04	1.13 ± 0.04	46	41
No.4	69.8 ± 2.3	1.04 ± 0.01	0.91 ± 0.05	1.23 ± 0.05	59	51

参考文献

- 1) 例えば、R.S. Clarke, Jr. and Z.S. Altschuler, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 127-142 (1958); A. Kobashi, J. Sato and N. Saito, *Radiochim. Acta*, **26**, 107-111 (1979); A. Kobashi and T. Tominaga, *Radiochim. Acta*, **30**, 205-212 (1982)
- 2) 高田, 竹田, 斎藤, 佐藤, 才21回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p120 (1984); 高田, 斎藤, 佐藤, 才22回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p165 (1985); 高田, 斎藤, 佐藤, 才29回放射化学討論会講演予稿集, p168-169 (1985); 高田, 斎藤, 佐藤, 才23回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p17 (1986)

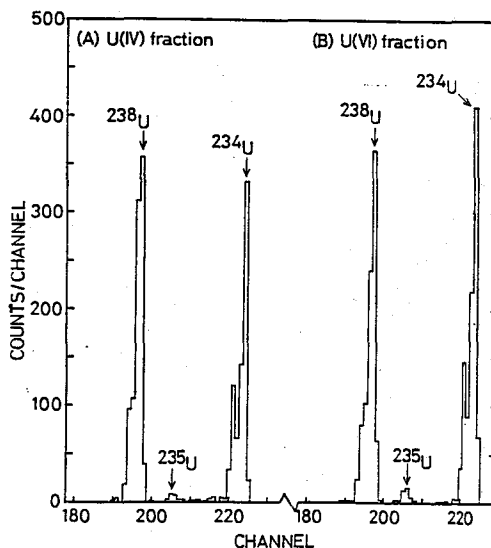


Fig.1 Alpha-ray spectra of tetravalent(A) and hexavalent(B) uranium in Floridan phosphorite No.2.

RADIOCHEMICAL STUDY ON THE URANIUM SERIES NUCLIDES IN PHOSPHORITES (5) — DISTRIBUTION OF TETRAVALENT AND HEXAVALENT URANIUM —

Faculty of Science, Toho University, Minoru TAKADA, Nobufusa SAITO
Faculty of Engineering, Meiji University, Jun SATO

P09 岩石・鉱物 - 合成地下水間における α 放射体の分配

(金沢大・理、動燃*、原安協**) ○中西 孝、蓮野正男、*奥野孝晴、
**矢部一郎

【はじめに】 高レベル放射性廃棄物を地層処分する場合、放射性核種が地質年代学的期間を通じて生物圏から隔離されることが保証されねばならない。その隔離の機能の重要な一部を担うものとして地質媒体が期待されている。したがって、地質媒体の、核種保持能力、核種が地下水により運搬されるのを遅延させる能力を評価することは、高レベル放射性廃棄物処分全体の安全評価の中において、かなり重要な位置を占めている。そして、地質媒体中での核種移動を予測するためには、地質媒体に対する核種の取着特性のデータが不可欠である。本研究では、高レベル放射性廃棄物処分において鍵核種として問題とされているものの中から α 放射体のRa, Th, U, Np, Pu, Amの諸同位体を取りあげ、日本の代表的な岩石およびその主要構成鉱物と合成地下水の間における核種の分配をバッチ法とカラム法により測定し、取着特性を検討した。

【実験】 2種類の花崗岩（稲田産 G_I 、六甲産 G_R ）、2種類の凝灰岩（大谷産 T_O 、板戸産 T_I ）、4種類の花崗岩構成鉱物（石英 Q_U 、黒雲母 B_I 、曹長石 A_L 、カリ長石 P_F ）の各32~60 meshの粒度のもの（超音波洗浄で微粉末を除去）約0.1gと合成地下水（ Na^+ 19.1 ppm, K^+ 2.74 ppm, Ca^{2+} 5.44 ppm, Cl^- 9.62 ppm, HCO_3^- 55.0 ppm; pH 7.0 ~ 7.6）約100gをそれぞれ秤量してテフロンびんに入れ、Ra-226, Th-228, U-232, Np-237, Pu-236(or -239), Am-241の混合物を添加、室温でバッチ取着反応を行わせた(3 rpmで回転攪拌)。52~66日間の反応の後、岩石（または鉱物）相（固相）中と合成地下水（液相）中の核種濃度を γ 線スペクトロメトリ-および、放射化学分離（収率トレーサ：Th-230, U-238, Pu-242, Am-243）・電着・ α 線スペクトロメトリ-により定量し、分配比（ K_d 、固相中の核種濃度/液相中の核種濃度）を評価した。一方、核種取着済の石英を用いて、核種を含まない合成地下水によるバッチ脱着反応を行わせ、取着反応と同様に分配比を測定した。また、内径12 mmのテフロン管に岩石粒（32~60mesh）を充填し、核種を含む合成地下水を1.9 ~ 9 ml/dの流速で通液した後、カラム内の核種分布（オートラジオグラフィ-、 α トラック法による）または破過曲線の測定から遅延係数（合成地下水移動速度/核種移動速度）と分配比を評価した。

【結果と考察】 分配係数の測定値を岩石・鉱物の陽イオン交換容量（CEC）との関係でFig. 1に示す。合成地下水中に添加した核種の濃度（とくにTh濃度）により分配比の測定値は変動するが、Raの分配比はCECに強く依存しており陽イオン交換的な取着であることがわかり、その他の核種は、一部陽イオン交換的な取着もあるが、大部分は物理的(valence forceなど)・化学的取着(surface compoundの生成など)によると考えられる。石英に対する取着反応の分配比(S)と脱着反応のそれ(D)は、今回の実験の反応時間(取着反応: 14日間、脱着反応: 47日間)はまだ分配平衡達成には不十分であったため、若干の差を示す結果となったが(Fig. 2)取着と脱着はほぼ可逆的であると言える。Raについてのカラム法の結果をFig. 3に示す。これにより評価された分配比はバッチ法によるそれとほぼ一致した。PuとAmについても、バッチ法とカラム法の結果は相互に一致することが確かめられた。

なかにしたかし、はすのまさお、おくのたかはる、やべいちろう

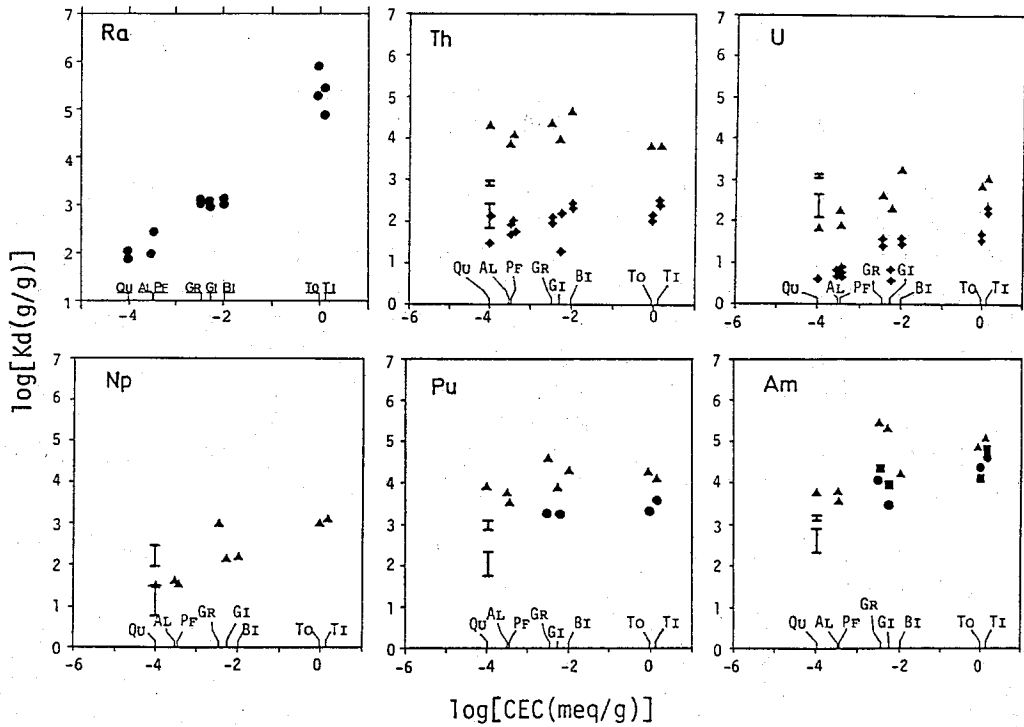


Fig.1 Kd values of α -emitters as a function of cation exchange capacity (batch sorption method)

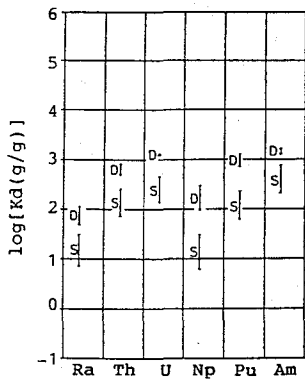


Fig.2 Kd values in quartz-synthetic ground water system. S:sorption D:desorption

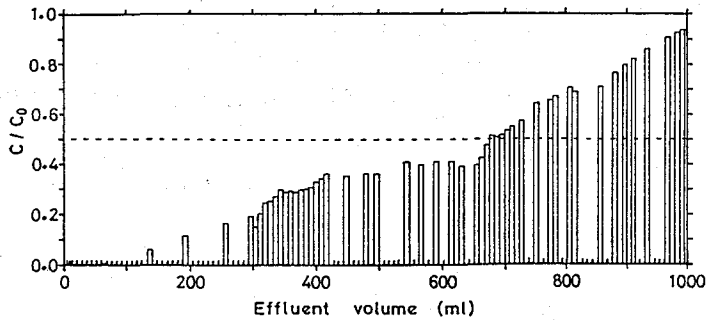


Fig.3 Breakthrough curve of Ra. column : 12 mm ϕ x 6 mm h, 32-60 mesh Inada granite.
 C_0 : concentration in feed solution.
 C : concentration in effluent.

DISTRIBUTIONS OF α -EMITTERS BETWEEN ROCK/MINERAL AND SYNTHETIC GROUND WATER

Faculty of Science, Kanazawa University,
 Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation,
 Nuclear Safety Research Association,

Takashi NAKANISHI,
 Masao HASUNO
 Takaharu OKUNO
 Ichiroh YABE

(新潟大理) ○橋本哲夫、渡辺類一、外林 武
(新潟市水道局) 山垣浩司、本間 悟

1. 環境水中の放射性同位体の挙動を調べることにより、化学元素分析のみから得られない動的な情報を把握できる特徴を有している。また核エネルギー使用増加に伴うU資源の探査やチェルノブイル原子力発電所事故にみられたような予期出来ない環境汚染への事前対策としても意義がある。特に水道水は生活水として食餌や飲料水として直接に体内摂取されるため、浄水過程での天然放射性核種の除去過程を調べることが人為的なRI体内汚染を未然に防ぐためにも重要となる。

ここでは、水道浄水場での原水(信濃川)と浄水を同時に採取し、両者のU濃度と同位体比を測定することにより、浄化過程でのU除去の程度を知るとともに河川および浄水中に存在するUの溶存化学種に関する知見を得ようとする。また沈澱池に堆積した発生土のU含量も同時に測定し、相互の関係を考察した。

2. 原水は50ℓを、浄水の場合は200ℓを使用し、 ^{232}U トレーサとconc. HCl添加(200ℓ試料水当たり300ml HCl)後約半日間放置し、 CO_2 ガスを除去したものに Fe^{3+} として500mgを加え NH_4OH 添加によりpHを8.5に合わせ3日間放置し生成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈澱によりUを共沈捕集した。沈澱からのUの精製は酢酸エチルによる溶媒抽出とイオン交換樹脂カラムにより行ない、イソプロピルエーテル溶媒抽出で完全に Fe^{3+} を除去した後、ステンレス板上にUを電着し α スペクトロメトリーを行ないUの定量並びに同位体比を測定した。Uの溶存化学種を推定するため、浄水を陰陽混合イオン交換樹脂カラムに通し両樹脂に吸着したイオン種を分離後、Uの分析を行なった。陰イオン成分には SiO_3^{2-} を多量に含んでおり精製が困難であったので、 CO_2 ガス有無の各条件下での $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈を繰り返し良好な結果を得た。

表1 河川原水(Original)と浄化水(Purified)中のU濃度と除去過程を経たUの残存率(%)

Sampling Date	Sample Name	^{238}U content ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Purified ^{238}U / Original ^{238}U (%)
85' 7/19	Original-7	$(4.25 \pm 0.11) \times 10^{-1}$	7.2 ± 0.2
85' 7/19	Purified-7	$(3.08 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	
85' 8/21	Original-8	$(2.65 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	26.0 ± 0.7
85' 8/21	Purified-8	$(6.89 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	
85' 10/16	Original-10	$(1.80 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	5.1 ± 0.3
85' 10/16	Purified-10	$(9.10 \pm 0.46) \times 10^{-3}$	
85' 12/11	Original-12	$(1.45 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	9.7 ± 0.5
85' 12/11	Sep. Orig.-12	$(7.35 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	
85' 12/11	Purified-12	$(1.41 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	

はしもとてつを、わたなべじゅんいち、そとばやしたけし
やまがきこうじ、ほんまさとる

3. 表1に示すように原水には0.4-0.15 $\mu\text{g/l}$ のUが含まれており、浄水は0.009 ~ 0.07 g/l のU含量に低下しており浄化過程でのUの除去率は74-93%と見積られる。このことは必ずしも浄化過程においてUが完全に除去されていないことを意味しており、給配水直前の MnO_2 付着石英砂にUが検出された結果と一致している。一方同日採取した発生土中のU量は表2にまとめたように、2.3-3.7 ppm であり、発生土1 g 当たりほぼ10 l の水を処理したことになる。

表2 発生土中のU含量(ppm)

Sampling Date	Sample Name	^{238}U content (ppm)	Overall yield(%)
85' 7/20	Sludge-7	3.66 ± 0.10	8.2
85' 8/22	Sludge-8	3.22 ± 0.08	10.9
85' 10/17	Sludge-10	2.26 ± 0.06	11.4
85' 12/12	Sludge-12	2.47 ± 0.06	11.1

次にU同位体比に関して見てみると、表3に示す様にいずれの値も ^{234}U が8-38%過剰の状態にあり α 反跳現象に由来すると考えられる通常の表面水からの ^{234}U 過剰の値と一致している。発生土からの比は、原水のそれと一致しており原水中に溶存する微粒子状物質に含まれるUを反映していると考えられる。一方浄水の比は、いずれも25%以上の ^{234}U の過剰を与えており、発生土とは明らかに違ったUの起源を示唆している。発生土に吸着されない化学種としてUの炭酸イオン錯体(陰イオン)が影響していることが示唆されるためイオン種の確認を、浄水をイオン交換樹脂柱を通し、U分析を行なった結果陰イオン成分として50%以上溶存している事がわかった。浄水からのUの完全除去には、陰イオン種に対する対策が必要である。

表3 主な試料(原水, 発生土, 浄水)中の放射能比($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)

Sampling Date	Original ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	Sludge ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	Purified ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)
'85-7/19	1.13 ± 0.03	1.14 ± 0.03	1.25 ± 0.06
'85-8/21	1.16 ± 0.02	1.21 ± 0.03	1.29 ± 0.03
'85-10/16	1.12 ± 0.02	1.21 ± 0.03	1.29 ± 0.08
'85-12/11	1.08 ± 0.03	1.18 ± 0.03	1.38 ± 0.07

REMOVAL BEHAVIOR OF NATURAL URANIUM ISOTOPES DURING WATER WORKING PROCESS

Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Niigata City Water Works Bureau*, Tetsuo HASHIMOTO, Junichi WATA-NABE, Takeshi SOTOBAYASHI, Kouji YAMAGAKI*, and Satoru HOMMA*

はじめに、トリウムは地殻中に9.6ppm存在し、トリウム及びその系列核種は人体への体外被曝線源として、重要視される。一方、空気、水、食物を通して摂取があることも見逃せない。トリウムにはTh-232の他に天然の同位体がいくつかあり(表-1)、その多くはやはり α 放射体であり、人体へ摂取された場合は β 、 γ 放射体に比し、大きな被曝をもたらすと思われる。また、トリウム酸化物は肝臓に集積すること、トリウムは4価のイオンとなることから、プルトニウムと類似した挙動を生体中でとると考えられ、興味深い。

上記の観点から、人体中のトリウムの濃度レベルや分布パターンの研究は重要であると思われるが、まとまった報告は少なく、M.E.Wrennらのグループによるもの、D.D.Jaiswalらによるもの、本邦では久松らが昨年の放射線影響学会で報告しているにすぎない。

演者らはこれまで、人体中のウラン、プルトニウムを定量してきたが、ここではトリウムを精度よく定量することを目的とし、いくつかの実験を行った。これまで用いられた定量法には、 α 線スペクトロメトリーと放射化分析とがあるが、最近組織されたIAEAのIntercomparisonでも、 α 線スペクトロメトリー以外の方法では低レベルのトリウムの定量は困難で、改めてこの方法の有効性が示された。演者らはTh-229をトレーサーとして α 線スペクトロメトリーによって、人体組織中のトリウムの定量を試みた。

表-1 トリウムの同位体

thorium isotopes of interest	half-life	α energy
^{232}Th	13.2 d	6.04 (23%)
		5.98 (24%)
		5.76 (21%)
		5.72 (14%)
		5.43 (71%)
^{230}Th	1.910 y	5.34 (28%)
		5.05 (7%)
^{234}Th	7340 y	4.97 (10%)
		4.90 (11%)
		4.84 (58%)
		4.81 (11%)
		4.68 (76%)
$^{234\text{m}}\text{Th}$	8.0×10^{-6} y	4.62 (24%)
		4.01 (76%)
^{232}Th	1.41×10^{10} y	3.95 (24%)
^{234}Th	24.1 d	β^-

実験 まず、Th-229トレーサーの放射化学純度の確認を行い、これを実際に人体試料に添加し、分離の後、定量した。分離方法は以下の様である。陰イオン交換樹脂を用い、硝酸(3:2)溶液として試料をチャージした後、ウラン等を硝酸(3:2)で充分除去し塩酸(9:1)でトリウムを溶離した。得られたトリウム分画を硫酸アンモニウム溶液系でステンレス鋼板上に電着し、測定に供した。

骨試料では、多量のマトリクスが存在するため、化学分離を必要とする微量元素の定量では非常な困難を伴う。骨中のプルトニウムの分析では、演者らはシュウ酸カルシウムによる共沈をもちいてマトリクスを除いてきた。トリウムも、シュウ酸カルシウムに共沈することが知られているが、これまでの演者らのPuについての経験では、収率が60%を超えたことがなく、必ずしも良好な方法であるとは考えられない。従って、トリウムを有効に多量のマトリクスから回収できる方法を新たに確立することが望まれる。収率の低下は、イオン交換時に共存する塩、おそらくはカルシウムが、目的元素から錯イオンを形成する NO_3^- イオンを奪うからではないかと、思われる。60年代にKorkischらは、非水溶媒の添加で種々

いがらし やすひと、 せき りき、 いけだ ながお

の金属イオンのKdが大きくなることを見いだしている。ことにトリウムは、硝酸-メタノール系で 10^4 以上のKdをしめすことが報告されている。

このようなKdの下では、バッチ法を用いても樹脂への濃縮が可能である。そこで、硝酸(3:2)-メタノール溶液にトレーサーを添加し、平衡に達する時間、平衡時のKd、リン酸カルシウム添加の効果についてしらべた。

結果および考察 使用したTh-229トレーサーの放射化学純度を表-2に示す。Th-232は無視できるが、Th-230では、Th-229のテーリングによる寄与があり、また1%近くのTh-228が含まれていることがわかった。生体試料についてこれまでに得られた分析結果を表-3に示す。試料は数年間保存したものであり、Ra-228からの寄与を考慮せねばならないので、Th-228の定量は今回は行っていない。なお、試料のスペクトルには、Po-210のものと思われる α 線のピークが見られ、Th-228の定量にはさらにトリウム分画を精製する必要があることがわかった。

表-4に硝酸-メタノール(1:9)溶液3リットルでのThのKd及び樹脂への吸着量を示す。結果よりほぼ7~8時間で吸着は平衡に達すること、リン酸カルシウムによる妨害がかなり大きいこと、硝酸ナトリウムを添加して NO_3^- イオンを多少増加させても効果がないことが明らかになった。

表-2 Th-229トレーサーの放射化学純度 (α 放射能による)
(%)

Th-232	Th-230	Th-228
0.07 ± 0.02	0.65 ± 0.07	0.62 ± 0.04

表-3 人体試料中のトリウム濃度

(fCi/g wet)

Tissue	Th-232	Th-230
Lung	0.24 ± 0.04	0.13 ± 0.03
	0.27 ± 0.06	0.25 ± 0.06
Liver	0.01 ± 0.004	0.021 ± 0.007
	0.02 ± 0.009	0.029 ± 0.013
Spleen Composite	0.028 ± 0.009	0.017 ± 0.009
Kidney Composite	0.026 ± 0.005	0.021 ± 0.005
Muscle Composite	0.030 ± 0.007	0.036 ± 0.009

表-4 硝酸(3:2)1-メタノール9 3リットルでの樹脂5mlへのThの吸着

Test	Stirring time (hr)	Adsorption of Th on the resin (%)	Kd
Non added	6	92 ± 4	-
	10	104 ± 4	-
	14	106 ± 4	-
	23	98 ± 4	$>1 \times 10^4$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 50g	14	19 ± 2	144 ± 13
	100g	4 ± 1	24 ± 4
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 50g NaNO_3 21.25g	24	17 ± 2	126 ± 11

DETERMINATION OF THORIUM IN HUMAN TISSUES

Department of Chemistry, University of Tsukuba, Yasuhito IGARASHI
Riki SEKI and Nagao IKEDA

P 1 2 中性子放射化分析法による半導体材料中の微量U, Thの定量

(武蔵工大・原研) ○平井昭司、鈴木章悟、岡田往子、松本紀代、早川泰弘

近年、半導体メモリーの急速な高集積化・高密度化に伴い、構成材料のより一層の高純度化が要求され、微量不純物元素の定量的評価が強く望まれている。1978年、インテル社(米国)のMayらによって、ダイナミックMOSRAMおよびCCDの半導体メモリーの構成材料中に不純物として含まれるウラン、トリウムおよびそれらが壊変した娘核種から放出される α 粒子によってメモリーの蓄積データが反転する、いわゆるソフトエラーが起こる可能性が指摘されて以来、半導体産業界はこの問題に対して重大な関心を持ち、ソフトエラー低減のための多くの対策が取られてきた。その一環として半導体材料に対する精製技術の開発や確立等の研究が行われ、それに伴った極微量の α 粒子あるいはウランおよびトリウムを分析する技術が不可欠となってきた。

64Kビットあるいは256Kビットのメモリー容量のLSIでは、ウランおよびトリウム量として数ppb程度までが許容されるが、1Mビットあるいは4Mビットの超LSIとなると0.数ppb以下にしなくてはならず、これらの値を正確に求めなくてはならない。現在、これらの分析技術として中性子放射化分析法は有用な分析法のひとつになっている。特に、機器中性子放射化分析法では、試料をそのまま原子炉で照射し、適当な冷却時間を置いて γ 線測定するので、化学操作等によるコンタミ、揮散等が起こらなく正確な値を提出してきた。しかしながら、0.数ppbの分析値が要求されてくると、機器中性子放射化分析法にも限界が生じてくる。この問題を解決するひとつとして、化学的分離操作を加えた中性子放射化分析法(放射化学中性子放射化分析法)が有効な手段になってくる。

演者らは、試料を中性子放射化後、イオン交換分離を行い、ウランおよびトリウムからの生成核であるNp-239(T:2.75d;106,228,278keV)およびPa-233(T:27d;300,312keV)を選択的に分離し、 γ 線測定を行い、定量する方法について検討を行ったので報告する。

図に放射化した高純度アルミニウム材からNp-239およびPa-233を化学的分離操作するフローチャートを示す。また、表にアルミニウム材および高純度アルミニウム材を機器中性子分析したときと、放射化学中性子分析したときの定量値ならびに検出限界値を示す。定量値としてはどちらの分析法も差がないが、検出限界として放射化学中性子放射化分析法の方が低くなっている。

ひらいしょうじ、すずきしょうご、おかだゆきこ、まつもとときさよ、はやかわやすひろ

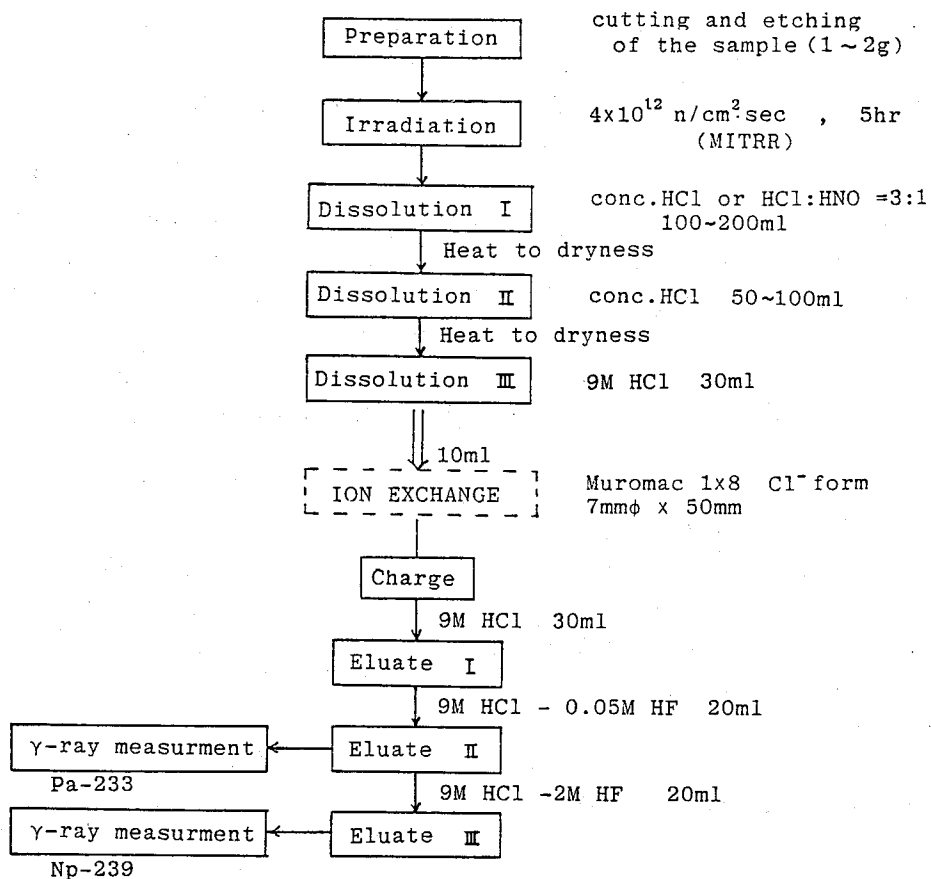


Fig. Scheme of Chemical Procedure

Table Analytical Results of Al-plate and 5N-Al

		Concentration (ppb)		Detection limit (ppb)	
		U	Th	U	Th
Al-plate	INAA	2060±40	107±11	1	2
	RNAA	2010±170	117±4	0.03	0.08
5N-Al	INAA	66.6±4.9	70.0±6.0	0.6	1
	RNAA	65.9±3.0	62.3±1.9	0.03	0.08

DETERMINATION OF TRACE URANIUM AND THORIUM IN SEMICONDUCTOR MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,
Shoji HIRAI, Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA, Kisayo MATSUMOTO and Yasuhiro HAYAKAWA

(東北大学研) 鈴木 進, 盛川佳伸, 〇鈴木克彦

アフリニド核種の同定・定量に、 γ 線や α 線の測定と並行して内部転換電子を測定する
こと、有効な手段となり得るものと期待され、我々は、前回、SSB(シリコン表面障
壁型)検出器を用いた内部転換電子測定装置を試作し、キュリウム同位体比の測定につ
いて報告した¹⁾。しかし、この装置のエネルギー分解能は必ずしも十分とはいえず、そこで、
SSB検出器のかわりにSi(Li)検出器を使用し、また、その特性から検討した。使用したSi(Li)
検出器はENERTEC社製、有感面積 200 cm^2 、空乏層厚 2 mm であり、プリアンプはPSC761
型である。

線源の調製は、電子の後方散乱を考慮に入れてバック材としてAl板を使用し、TEG
(テトラエチレングリコール)を用いた蒸発法により行った。試料溶液とTEGとの混合物
を蒸発させることにより、均一性が高く、エネルギー分解能の優れた線源が得られること
が知られている。Am-241及びPu-238の線源を調製し、 α 線とSSB検出器(有感面積 100 cm^2 、
空乏層厚 0.1 mm 、ORTEC社製)を用いて測定した結果、そのスペクトルは低エネルギー側
の計数値が極めて小さく、また、それぞれ 5.986 MeV 、 5.498 MeV のピークに対して 14 keV 前
後のエネルギー分解能(FWHM)が再現性よく得られることが確認できた。そこで、内部転
換電子測定用の線源の調製はこの方法によることとした。

Table 1は、SSB検出器とSi(Li)検出器により得ら
れたエネルギー分解能の比較である。表中、例えば
Cs-137, 662-Kは、Cs-137の662 keV γ 遷移のK転換電子線
を意味する。Si(Li)検出器の方が優れた分解能が得ら
れたが、これは主にプリアンプの入力部における浮
遊容量の減少の結果であり、検出器の違いによるも
のではないと考えられる。

Table 1
Comparison of energy resolution(FWHM)

	Si(Li)	SSB
Cs-137, 662-K	1.60 keV	2.25 keV
Am-241, 59.6-L3	1.15 keV	1.78 keV
Am-241, 59.5 T	0.84 keV	1.78 keV
Pulsar	0.78 keV	1.78 keV

Fig. 1は、エネルギー分解能(FWHM)のエネルギ
ー依存性について調べた結果である。エネルギーとFWHM²は直線関係にあり、また、低
エネルギー側の分解能はパルサーに対して得られたものとよく一致する。つまり、系の分
解能は検出器内で生成された電荷キャリアの統計的な揺らぎ及び回路雑音に基づく少な
ぎに依存しており、電荷の集積の不完全による寄与は無視できる。また、図では電子線
ピークに対する分解能が α 線のそれと比べて多少大きい値となっているが、電子線ピーク
に対するFWHMの値がエネルギーの減少とともに小さくなっていくことから、これは線源の
調製に問題があるのではなく、電子では検出器の入射窓におけるエネルギー損失のサウザ
ンズが大きいこと、しだかわよしのぶ、すずきかつひこ

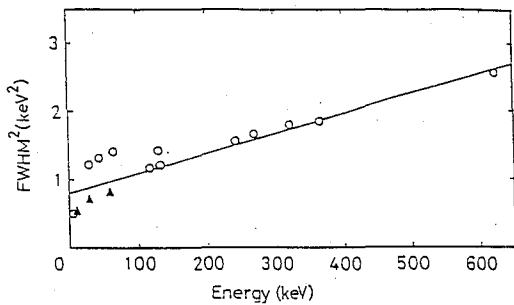


Fig.1
Energy dependence of FWHM

o; Internal conversion electron
▲; Gamma ray

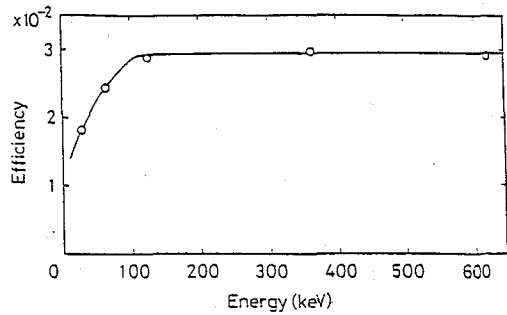


Fig.2
Electron detection efficiency

for full energy loss

がそれ以上に無視できなためであると考えられる。

Fig. 2 の、内部転換電子線ピークから求めた検出効率曲線である。検出効率は、100 ~ 600 keV のエネルギー範囲で主に幾何学的効率 (Ω) により一定であるが、100 keV 以下で急激に減少する。この減少する領域がプッチニド核種の定量に重要である。

検出効率が一定の領域では、観測される K 転換電子線ピークと L 転換電子線ピークの強度比 K/L は、K 殻と L 殻における内部転換係数の比 ϵ_K/ϵ_L に一致するはずであるが、Table 2 に示すように、検出効率 $\epsilon = 3 \times 10^{-2}$ のとき、強度比 K/L の係数比 ϵ_K/ϵ_L に比べて 20% 前後低い値であった。 Ω を小さくし、検出効率がその約半分のときは強度比 K/L の係数比 ϵ_K/ϵ_L とほぼ一致した。検出効率 $\epsilon = 3 \times 10^{-2}$ のときの不一致の主な原因は、K 転換電子線と KX 線のサムピークと L 転換電子線ピークに重なるためであると考えられる。従って、内部転換電子により核種の定量を行うときは、比較的低い検出効率の場合でも、X 線とのコインシデンス効果と考慮に入れる必要があることがわかった。

Table 2
Intensity ratio of K-electron to L-electron

Gamma Transition	Observed		Theoretical ^{a)}
	$(\epsilon = 3 \times 10^{-2})$	$(\epsilon = 4 \times 10^{-3})$	
Cs-137, 662 keV	4.64	5.35	5.48
Sr-113, 392 keV	4.17	5.00	4.95
Ce-139, 166 keV	5.48	7.14	7.31

a) F.Rösel et al, Atomic Data and Nuclear Data Tables Vol.21, 91(1978)

1) 鈴木 進, 塩川佳伸, 第 29 回放射化学討論会 JA09 (1986)

ANALYTICAL METHOD FOR ACTINIDE ISOTOPES UTILIZING INTERNAL CONVERSION ELECTRON SPECTROMETRY

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals,
Tohoku University, Shin SUZUKI, Yoshinobu SHIOKAWA, Katsuhiko SUZUKI

(東北大・核理研) ○ 榎本和義・八木益男

1. はじめに

放射化分析、放射能分析、トレーサー実験等においては、測定試料の形状、測定手段そして測定条件は多岐にわたっている。しかも、多数の試料を連続測定する必要に迫られることが多く、実験者は長時間にわたって測定器の前に拘束されることになる。残念ながら、現在市販されている自動試料交換装置は大掛りで、高価なうえに、汎用性に欠けるものが多い。もし、安価で汎用性のある自動測定・解析システムが実現できれば、研究の能率向上が期待される。すでに、第28回討論会において、測定試料の交換にマイクロ・ロボットを活用する例について報告したが、その当時のパーソナル・コンピュータはメモリーも小さく、システムコントローラとしての色彩が強く、測定データをプリントアウトしたり、カセットテープに貯えるのがやっとならであった。しかし、この数年で、パーソナル・コンピュータ、マルチチャンネル・アナライザー等の機器の発達は目覚ましいものがあり、パーソナル・コンピュータは従来のミニ・コンピュータの性能をしのいでいるにもかかわらず、非常に低価格なものが市販されるようになってきた。また、この間に本学内においても幾つかの研究室でマイクロ・ロボットによる自動測定システムが活用されるようになった。ここでは、本施設の最近の改良された自動測定・解析システムについて報告する。

2. 測定システムの構成

コントローラーには富士通製FM-16 β (メモリー1MB)を採用した。また、GP-IBインターフェイスはデータのDMA転送が可能なラトックシステム製RX-1620を選んだ。マイクロ・ロボットは三菱電機製ムーブマスターRM-101が3台、RM-501が1台で、これらはMCIエンジニアリング製UIO-488Cを介して、GP-IBに接続される。マルチチャンネル・アナライザーはキャンベラ製シリーズ40および35プラスである。このように、すべてインターフェイスにGP-IBを採用し、組み合わせ自在のモジュールとしたために、本施設内で行なわれる個々の研究条件に合った測定方式を簡易、迅速に組み立てることができるようにした。現在はパーソナル・コンピュータ、ロボットおよびマルチチャンネル・アナライザーは3組までが同時に使用できるが、1台のパーソナル・コンピュータで数台のロボットとマルチチャンネル・アナライザーを制御することもできる。

もちろん、ロボットを使用しないリモート測定やマルチチャンネル・アナライザーのみによるマニュアル測定にも使用できる。この場合には、パーソナル・コンピュータはデータ収集と解析に利用されることになる。

検出器は効率15%、分解能2.0keVのGe(Li)が2台、効率30%、分解能1.9keVのpure-Geおよび容積200mm²×7mmのLEPSが利用できる。

3. ソフトウェア

プログラム言語はF-BASIC86で、GP-IBコマンドはUSR関数の引数とし

ますもとかずよし・やぎますお

て与えることによって実行される。コマンドはHPのものに準拠しており、通常の制御には十分なものといえる。GP-IBの特徴は各機器からのサービスリクエスト(SRQ)を受け付け、それらの状態を知ることができる点にある。とくに、ロボットにはセントロニクス・インターフェイスが標準装備されており、そのままでもコンピュータに接続できるが、セントロニクスではロボットがコマンドを実行したかどうかはわからず、ロボットのエラー発生も知ることができないため、トラブル発生のおそれがある。

ソフトウェア構成はまず、起動時にプログラム・メニューが表示され、番号の選択により、それぞれのプログラムが実行される。現在、用意されているプログラムはロボットティーチング、NAIGおよびキャンベラのマルチチャンネル・アナライザのリモート制御、ロボットを使った自動測定・解析そして放射化分析用の解析・定量などである。

ティーチング・プログラムによってまずロボットにロケーションを教える。このプログラムにはロボットの腰、肩、肘および手の各関節を動かして位置を定めるサブルーチンと位置決めしたロケーションを順番に実行するプレイバック用のサブルーチンがあり、容易に任意の測定手順を決めることができる。

自動測定プログラムが選択されると、まず各機器のステータスを調べ、動作テストを実行する。次に、あらかじめ定めたロケーションデータをロボットに送る。最初の画面では、測定する試料の照射日時、数、測定位置およびマルチチャンネル・アナライザのプリセットや使用メモリ領域等を入力する。次の画面では、測定する試料名を入力する。最後に、測定後のデータ処理メニューにより、希望するものを選択する。メニューには測定データの印字、スペクトルのプロット、ディスクへの保存、ピーク解析等が用意されている。測定時間が10分以上であれば、次の試料を測定している間にこれらの処理を全て実行することができる。

放射化分析用のプログラムは自動測定で収集されたデータを指定されたピークについて連続的に解析し、ピークの重なり補正などを行ない、結果をディスクに保存する。壊変補正のための核データファイルはあらかじめ市販のデータベースソフトを使って作製し、BASICで利用できるようにしたものを用いた。定量計算では、まず定量方法(内標準法、安定同位体希釈法等)を選択する。つぎに、たとえば内標準法では画面をみながら添加試料、未処理試料、内標準 γ 線、定量 γ 線を番号で指定し、添加量を入力すると、定量結果が出力される。

4. まとめ

以上のように、試料の調製、照射、測定試料のセットまでの自動化は進んでいないが、それ以後の測定、解析についてはかなりの部分が自動化されるようになった。とくに、放射化分析では測定コストが格段に低下するとともに、分析の能率化が図られた。このように、放射線測定でのロボット利用はロボットの活用法として非常に適したものであり、現在各研究室でデータ解析に使用されているパーソナル・コンピュータ等の機器を活用して簡易に自動化を実現するうえで役立つであろう。

DEVELOPEMENT OF AN AUTOMATIC MEASUREMENT SYSTEM FOR VARIOUS RADIATIONS

Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University,

Kazuyoshi Masumoto and Masuo Yagi

(東北大理) ○宮川 篤、関根 勉、吉原 賢二

【緒言】

従来のホットアトム化学において、その反応に対する反跳原子のエネルギー依存性の研究は、気相中においてはスカベンジャーやモデレーターなどを駆使して、ある程度の進展を見たが、固相中においてはほとんど研究されていない。また、イオンインプラネーション法などによるアプローチも若干あるが、マクロ量イオンを用いるためにターゲットの放射線効果の問題もあって思うように進んでいないのが現状である。

そこで、このような欠点を持たない反跳インプラネーション法を用いて、この研究を進めることとし、まずクロム薄膜から $^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$ 反応で放出される ^{51}Cr の反跳収率と試料の厚さとの関係について検討した。

【実験】

クロム薄膜は真空蒸着装置によってマイラーフィルム上に蒸着した。反跳で飛び出す ^{51}Cr の捕集体としては $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を選び、同様に真空蒸着によってクロム薄膜上につけた。クロム薄膜の厚さは $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲で変化させ、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の厚みは約 $0.1\mu\text{m}$ とした。

薄膜の厚さは放射化分析法によって求めた。その試料は、薄膜を塩酸+フッ化水素酸に溶かした後シリカゲルに吸着させて調製した。照射は、日本原子力研究所JRR-2炉(中性子束： $5\times 10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$)で20分間行った。

また反跳収率を求める実験は、東北大学原子核理学研究施設のELINACを用いて行った。その際の制動放射線の最大エネルギーは50MeVで、照射時間は約8時間とした。未転換電子は、sweep magnetにより除去し、照射中ターゲットは液体窒素冷却の窒素ガスで冷却した。照射後、捕集体をベンゼンで洗い落とし、クロム薄膜は塩酸または塩酸+フッ化水素酸に溶かして測定試料とした。それぞれの ^{51}Cr の放射能をGe検出器-4KPHAで2,000~60,000秒測定し、捕集体中の放射能と全放射能の比を反跳収率とした。

【結果・考察】

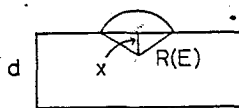
図1に反跳源であるクロム薄膜から (γ, n) 反応によって捕集体に飛び込む反跳収率の求め方を示す。すなわち反跳エネルギー E を持つ ^{51}Cr のクロム金属中の平均飛程が $R(E)$ である場合、クロム薄膜の表面から深さ X の点における反跳収率 W は $W=(R(E)-X)/2R(E)$ で与えられる。これを深さ方向にスキャンすることによって、反跳エネルギー E についての反跳収率が求まるはずだが、 (γ, n) 反応の場合には放出中性子が幅広いエネルギースペクトルを持っていることが知られている。そこで、Cortiniら⁽¹⁾によって求められた $^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$ 反応における放出中性子のエネルギースペクトルを基に、反跳原子のエネルギーのスキャンおよび薄膜の厚み方向のスキャンを行い、各膜厚における ^{51}Cr の理論的

みやかわ あつし、せきね つとむ、よしはら けんじ

反跳収率を計算した。なお、 (γ, n) 反応の場合には近似的に蒸発過程を経た反応と考えられ、放出中性子の方向性は等方的とした。また、反跳原子のエネルギー損失は Lindhard, Scharff, Schiott による理論 (LSS理論)⁽²⁾に基づき計算を行った。

図2には、このようにして得られた反跳収率の計算値(曲線)と実験点の平均値を示す。実験点の誤差は、繰り返し実験に伴う平均誤差を与えた。予想される通り、膜厚が大きくなるにつれて収率が下がる。膜厚の小さい方ではかなりバラツキを伴うが、その変化の様子は計算値にほぼ近く、全体としてはよい一致を与えている。反跳原子のエネルギースペクトルは百数十keVまで広がる幅広いものであるが、20keV前後に大きな割合を持っている。

膜外に飛び出す反跳原子のエネルギースペクトルは、膜厚の変化に伴い変化することが予想される。すなわち、膜厚の小さい方ではエネルギーの高い成分が増え、厚くなるにしたがって低い成分が増加し、ある膜厚以上になると一定のスペクトルを与えることになる。したがって、薄膜を用いる反跳インプランテーション法は反応のエネルギー依存性を研究する場合に有用であると考えられる。



$$W = \frac{R(E) - x}{2R(E)}$$

Thin film

図1 反跳収率の求め方

- $R(E)$: 反跳エネルギー E の時の平均飛程
 d : 試料の厚さ
 W : 深さ x の点での反跳収率

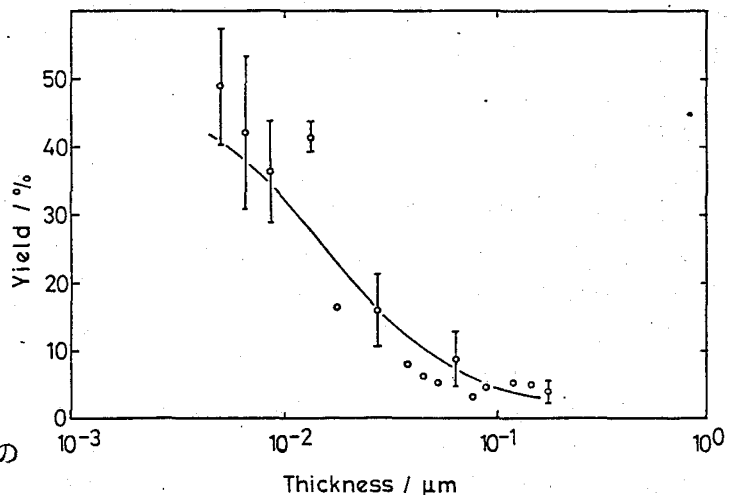


図2 反跳収率の膜厚依存性

○ : 実験点の平均値
 曲線 : 理論的収率

ref.

- (1) J. Lindhard et al., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33 (14) (1963).
 (2) G. Cortini et al., Nuovo Cim., 9 (1), 85 (1958).

RECOIL IMPLANTATION REACTIONS OF ^{51}Cr EJECTED FROM THIN CHROMIUM FOIL
 BY $^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$ REACTION

Faculty of Science, Tohoku Univ., Atsushi MIYAKAWA, Tsutomu SEKINE,
 Kenji YOSHIHARA

系統分類における微量元素の分布パターン

○ 寺井 稔 (東京都立科学技術大学)
 吉岡小夜子 (愛知教育大学地学科)
 安福慎一 (北里大学衛生学部)

はじめに：動物の系統分類図 (図1) を見ると脊椎動物は、原索動物を境界として有節動物等と大きな形態的な相違が見られる。この相違は単なる形態学的なものだけではなく細胞レベルにおいても著しい違いのあることが報告されている。例えば血液中の酸素運搬体の中心となる元素も違う。脊椎動物では鉄を中心とするヘモグロビンであり、節足動物や軟体動物では一部の例外はあるが銅を中心としたヘモシヤニンであることは周知のとおりである。演者らはこのような特色が一般的な微量元素においても存在する可能性があると考え、これまで動物の体内に含まれる多数元素の存在量をパターンとしてとらえ系統分類における脊椎動物の種類でどのように変化するかを検討してきた。現在までに魚類、両生類 (かえる)、哺乳類 (ヒト) についてそれらの内臓および脳に含まれる微量元素含量の分布パターンの特色を検討してきた。今回は、爬虫類のへび (コブラおよびハブ) およびアオウミガメの内臓および脳中の微量元素含量を中性子放射化分析によって定量し、各臓器中の微量元素含量の分布パターンを検討した。

試料：

1) アオウミガメ：小笠原諸島の父島近海で採集されたアオウミガメ (体長約1m、体重100Kg前後、雄および雌) の内臓 (肺、心臓、肝臓、脾臓、および脳)、雌の体内から採取された卵。(これらの試料はいずれも

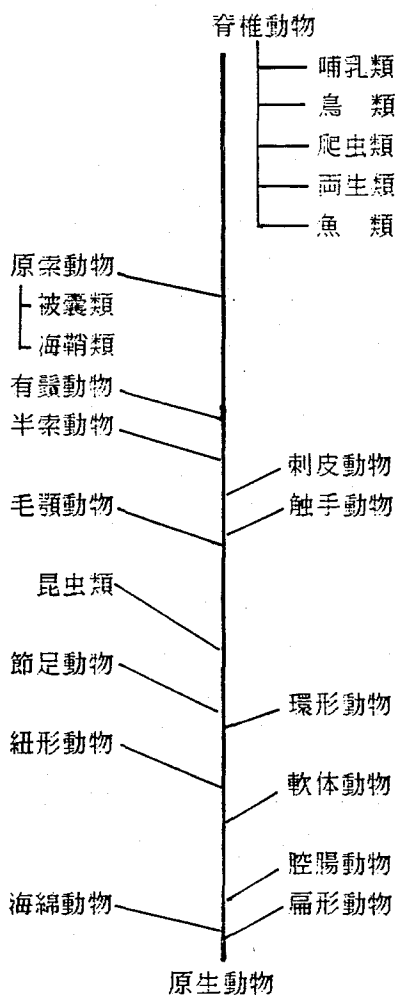


図1。動物の系統分類図 (ハッジの系統分類図を簡略にした)。

○てらい みのる、よしおか さよこ、あぶく しんいち

前小笠原水産センター所長倉田洋二氏のご好意によって提供された)。

2) コブラおよびハブ：沖縄県で捕獲されたハブおよび台湾で捕獲されたコブラ（いずれも自然死あるいは頭部をつぶされて死んだ）から採取した肝臓、心臓、肺、脾臓および脳（脳は頭部の損傷がひどく採取不可能なものもあった）で、これらは沖縄県玉泉洞の山内氏のご好意によって提供された。分析：試料は、解剖によって採取後ただちに P_2O_5 を乾剤としたデシケーター中で乾燥した。乾燥試料は、粉碎してポリエチレン袋にいれ立教大原子力研究所原子炉の回転試料棚（熱中性子束： $5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を利用して中性子放射化分析を行った。

結果について：

結果の一部をこれまでの他種類の動物のデータと共に図示する。

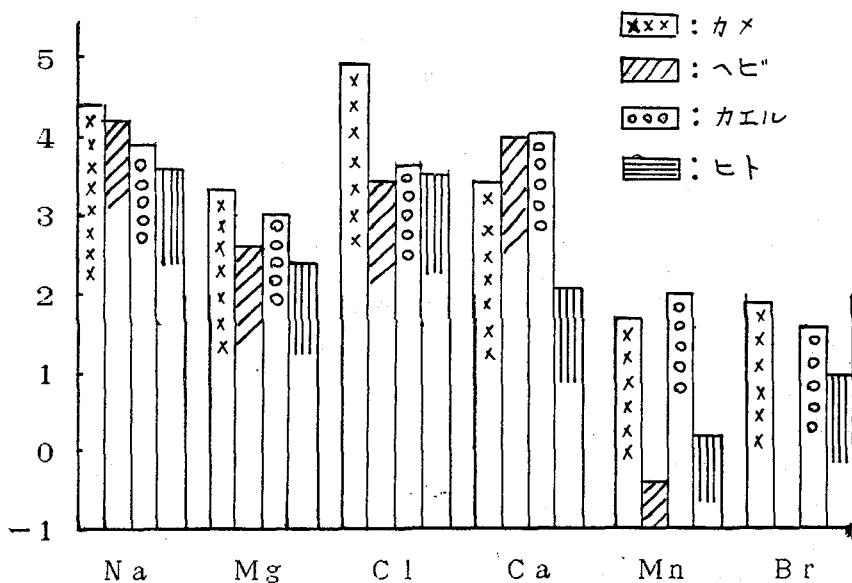


図2. 動物の脳中の元素の分布パターン

Distribution pattern of elements in tissues of animal classified by phylogenetic systematics.

Tokyo Metropolitan Institute of Technology, TERAII, Minoru,

Aichi University of Education, YOSHIOKA Sayoko,

School of Hygiene, Kitasato University, ABUKU, Shinichi.

P 17

筑波の大気中で観測されたケルノアイリ原子力発電所事故
に由来する放射性核種としての時間変動

(気象研) 青山道夫・廣瀬勝己・井上久幸・鈴木敏・杉村行勇

1986年4月26日に、ソ連のケルノアイリ原子力発電所で重大な事故が起った。その結果、大量の放射性物質が、高度約1000mの大気中に放出された。その後、5月3日～4日に、高濃度の放射能が、日本の大気や降水中で始めて観測された。

気象研究所では、大気浮遊塵を採取し、放射能レベルの変化を監視するとともに、これらの放射性物質は、対流圏下部に導入された、ガス状もしくは粒子状物質の輸送や、大気中からの除去に因する良好トレーサーになり得ることから、大気浮遊塵の粒徑別採取や、気体状の放射性物質の採取を行った。今回は、筑波の大気中で観測されたケルノアイリ原子力発電所に由来する放射性核種の時間変動が主で、 $Kr-85$ の濃度変化について報告する。

大気浮遊塵は、筑波の露場で、大型集塵器を用いて採取した。試料は、 1000 l min^{-1} の流量で、24時間採取した。さらに、アンダーセンサンプラーや、CPSサンプラーを用いて大気浮遊塵を粒徑別に採取した。試料の採取期間は4日から7日間である。さらに気体状の放射性物質は、活性炭トラップなどを用いて採取した。試料に含まれる放射性核種の濃度は、非破壊で、高分解能と線測定装置で測定した。また、 $Kr-85$ の放射能は液体シンチレーションカウンタで測定した。

筑波では、5月3-5日の試料で顕著な放射能の増加がみられた(図1-3)。このとき $Cs-137$ は、3ヶタ以上増加した。5月5-6日に濃度の最大になり、高濃度レベルは、5月10日まで続き、その後、急速に減少した。この1旬、 $Cs-137$ 、 $Cs-134$ 、 $Cs-136$ 、 $I-131$ 、 $I-132$ 、 $Ru-103$ 、 $Ru-Rh-106$ 、 $La-140$ 、 $Ba-140$ 、 $Tc-99m$ 、 $Mo-99$ 、 $Ce-144$ 、 $Ag-110m$ などか検出された。また、 $Kr-85$ は、 24.1 pCi m^{-3} (1986年3日～4日) から 27.8 pCi m^{-3} まで増加した。

$I-131$ の場合、図1を示すように、全体の70%が、気体状で存在していた。

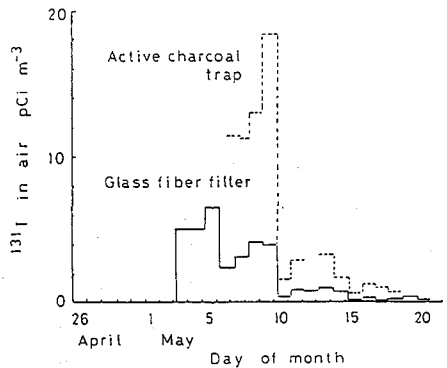


図1 気体状と粒子状のI-131

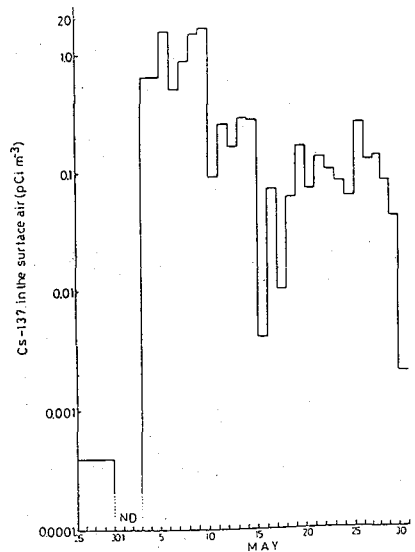


図2 大気中のCs-137濃度の経時変化

あおやまみちる、ひろせかつみ、りのうてひさゆき、すぎきよし、すぎむらゆきお

その後、5月25-26日に、再び高い放射能が観測された。このとき、最も放射能の増加が高かった核種は、Ru-103とRu-106で、5月26日の最も高い濃度の約1/10に達した(図3)。一方、低くなったRu-85の濃度も26.8 pCi m⁻³まで増加した。一方、短寿命放射性核種、例えば、I-132やMo-99などは、ほとんど検出されなかった。従って5月25-26日に観測された高い放射能は、5月初めに日本で観測された放射能雲が、あまり薄まるたので、地球を一周して、再び日本で観測されたものと考えられる。

5月26-27日以後、放射能は、2-3日のみかけの滞留時間で、急速に減少した。

アンダーセンサンフラーを用いて、5月6日から10日までの間の平均粒径分布を求めたが、I-131, Ru-103, Cs-137の三種の核種の場合、最も粒径が小さい部分(0.43 μm以下)に全体の放射能の約60%が存在し、粒径の増加とともに急速に放射能が減少する分布を示した。また、粒径が1.1 μm以下には、I-131の場合、83%, Ru-103の場合、93%, Cs-137の場合、90%の放射能が含まれていることがわかった。この結果は、これらの元素が揮発性の高いことに加え、I-131の場合、錆波でも大部分が気体状であった事実を考えると、日本で観測された放射能は、事故時、気体状で放出されたものが輸送されてきたことを示している。CPSサンフラーで大気浮遊塵を粒径別に採取し、各粒径に含まれる放射能を測定した結果を図4に示す。いずれの核種の場合にも放射能の大部分は、粒径1.1 μm以下の小粒子に含まれていることがわかった。しかし、I-131とRu-103, Cs-137の間で、粒径分布は明らかに異なっている。また粒径分布も時間とともに変化するということもわかった。

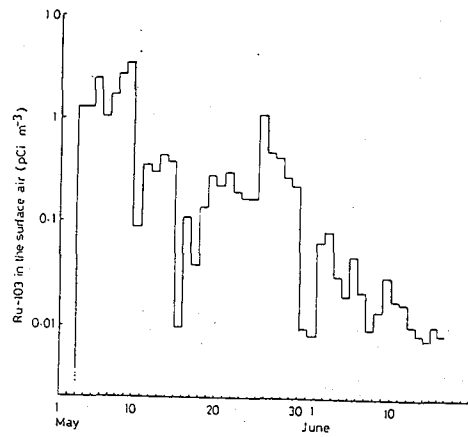


図3 大気中のRu-103濃度の経時変化

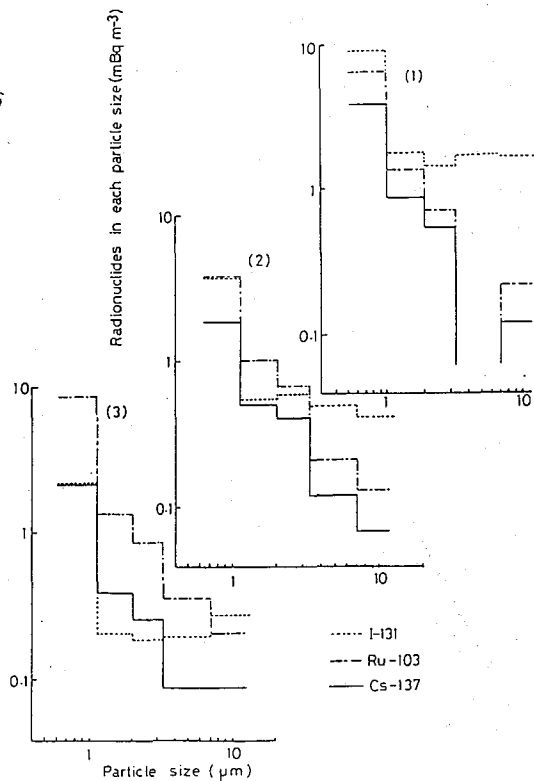


図4.放射性核種の粒径分布 15日13~17時, 25日17~21時, 26日17時

THE CONCENTRATIONS OF RADIONUCLIDES IN THE SURFACE AIR AT TSUKUBA ORIGINATING FROM CHERNOBYL ACCIDENT.

Geochemical Laboratory, Meteor. Res. Inst., Michio AOYAMA, Katsumi HIROSE, Hisayuki INOUE, Yoshimi SUZUKI, Yukio SUGIMURA

チェルノブイリ原子力発電所事故に由来する日本各地のγ-放射体
降下量の解析

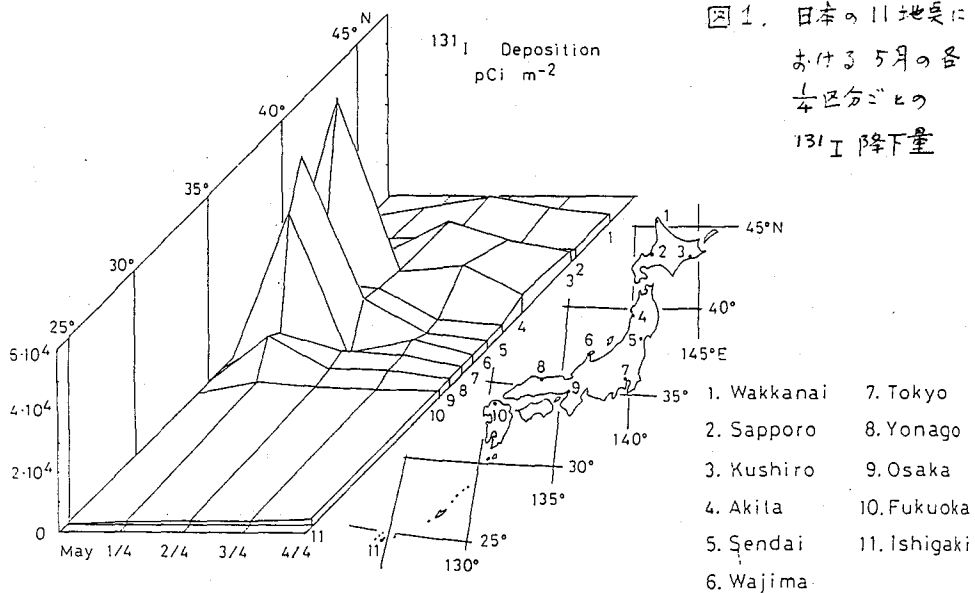
(気象研・地球化学) 青山道夫・広瀬勝己・杉村行勇

1986年4月26日ソ連ウクライナ共和国のチェルノブイリ原子力発電所で発生した事故にともないヨーロッパ諸国の大気・降水中に高濃度の放射能物質が検出された。我々の研究室では、毎日の大気浮遊塵の採取、降水および落下塵の採取を行い、放射能物質の降下量と核種濃度の測定を行うとともに、日本列島全域における降下物の時間的・空間的分布を明らかにする目的で、図1に示した11地点の降下物採取を、5月について4分割して行い、夫々について核種分析を行った。

試水の放射能核種の分析には、試料をそのままあるいは濃縮したのち、密封管器に入れ高分解能γ線能高分辨計を使用、多元柔軟破壊分析を主体とした。放射能γ線量については一部鉛沈殿②設計型を採用した。

気象研究所では、5月3日の降水に少量の¹³¹Iが検出されたため、最大の降下量は6~7日で、23.5mmの降水にともない11500 pCi m⁻²に達した。降水中の主要なγ-放射体は¹³¹I, ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ¹³²Te-¹³²I, ¹⁰³Ru 等であった。

5月3~9日にかけて、高いレベルの放射能物質を含んだ空気が日本列島上空を通過し、これに伴う降水による¹³¹I降下量は、筑波で、積算 21300 pCi m⁻² になった。



あおやま みちお・ひろせ かづみ・すぎむら ゆきお

降水中のヨウ素の約80%はヨウ化物として存在していた。図1に日本の11地点における ^{131}I の降水量を示す。5月の中旬における各地の降水量が大きくそのうち秋田は最大を示す。他の核種についてもこの傾向は同様である。

図2に科学技術庁の資料および京大研究所の測定結果を加えて、 ^{137}Cs と ^{103}Ru の降水量分布を示す。放射性物質降水量は、日本海側に高く、しかも本州中部 $35^{\circ}\text{N} \sim 40^{\circ}\text{N}$ に高い。この大部分は5月下旬に本州中央部を通過した高レベルの放射能を含む空気に由来するものである。

図3に筑波の各降水および庄本の11地点における5月の4分割降水の試水中の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比、および $^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$ 比を示す。

$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比は平均0.46であるが、筑波における5月末から6月初旬に0.2から0.7とやや大きい変動がみられる。11地点における加重平均値は0.46であるが、図中に実線を示したように大きい変動を示している。平均の $^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$ 比は2.23を示すが、空気においてみられたと同様に降水中でも徐々に増加する傾向がある。これはRuとCsを含む粒子が大气中での異なった挙動をとるためと考えられるが、詳しい原因は不明である。

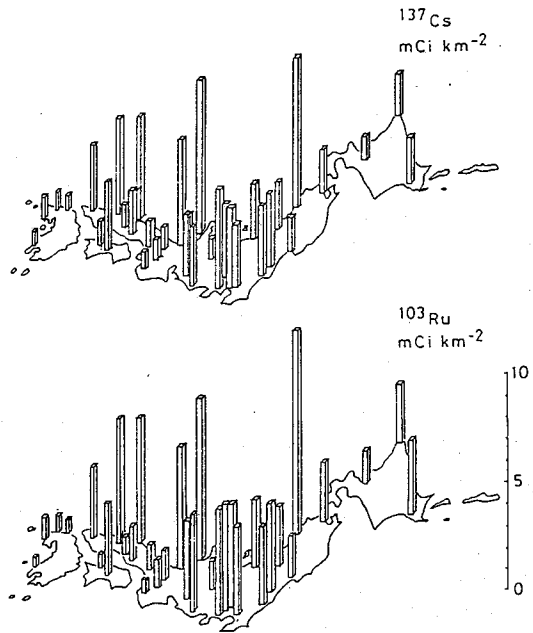
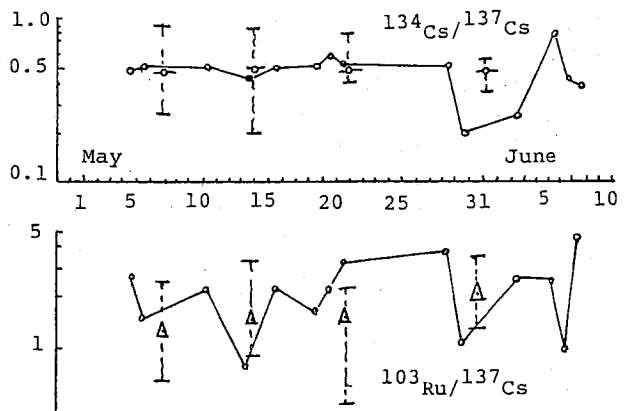


図2. 日本各地における ^{137}Cs および ^{103}Ru の降水量

図3. 筑波の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 、 $^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$ 比



FALLOUT DEPOSITION OF GAMMA-EMITTING NUCLIDES IN JAPAN DERIVED FROM ACCIDENT OF CHERNOBYL NUCLEAR POWER PLANT.

Geochemical Laboratory, Meteorological Research Institute,

Michio AOYAMA, Katsumi HIROSE and Yukio SUGIMURA

(放医研) ○阿部道子, 阿部史朗

緒言 1986年4月26日に発生したソ連チェルノブイル原子力発電所事故によって放出された放射性核種を主とし、千葉で採取した大気浮遊塵試料について、放射能濃度レベルの推移と粒度分布を観測した。また一部の試料について、二、三の試薬による溶出試験を行った。それらの結果について報告する。

方法 大気浮遊塵は放医研第1研究棟屋上において採取し、チェルノブイル原発事故による放出放射性核種の物理的ならびに化学的挙動を調べるため、次のような実験を行った。

(1) 粒度分布および放射能濃度推移の測定 粒度分布の測定には、5段階粒度別によるアンダーセン・ハイボリュウム・サンブラを使用し、流量率 566 l min^{-1} で1回サンプリング当たり通常は1週間、事故時には数日間をかけ、相次いですき間なく採取を行った。各ステージごとのサンプルは適当な大きさに切断し、ほぼ決められた容量の計測試料とした。グロスの、粒度別でない放射能濃度の測定には、ハイボリュウムエアサンブラを使用し、流量率 1000 l min^{-1} で1回サンプリング当たり通常は3~4日、事故発生以後は1日をかけ、すき間なく採取を行い、計測用試料とした。

(2) 溶出試験 溶出方法は、大気浮遊塵試料と試薬をシェーカーにより、10分間振とうを行った。浮遊塵粒子と溶出部分の分離には、ミリポアフィルタFHUP (孔径 $0.5 \mu\text{m}$) を用い、吸引濾過した。この操作を3回繰り返す、溶出液はあわせ、揮発性核種が逸散しないよう、溶出液そのままの溶液をマリネリビーカーに移し、計測試料とした。溶出試験に使用した試薬は6 NHCL、水などである。

すべての計測試料は、Ge(Li)半導体検出器付ガンマ線スペクトロメータにより計測された。**結果と考察** チェルノブイル原発事故発生以後、千葉の放医研で採取した日毎の大気浮遊塵試料中に検出された放射性核種のうち、ソ連原発事故によって放出されたと思われるガンマ線放出放射性核種は、 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{103}Ru , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{131}I , ^{132}Te - ^{132}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{140}Ba - ^{140}La であった。すでに報告されているスウェーデンの Studsvik¹⁾ での環境試料中に検出されている ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{136}Cs などのガンマ線放出放射性核種は一部の試料については ^{141}Ce が検出限界に近いレベルで検出されたものの、本計測系では検出されなかった。各放出放射性核種の放射能濃度の推移を天然放射性核種である ^7Be とともに図1に示す。観測期間中最もレベルの高かったのは5月4~5日で、その濃度は mBq/m^3 で ^{131}I が220, ^{132}Te - ^{132}I 140, ^{103}Ru 90, ^{137}Cs 40, ^{106}Ru - ^{106}Rh 35, ^{134}Cs 20, ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 14, ^{140}Ba - ^{140}La 10 であり、 ^7Be は13であった。 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{132}Te - ^{132}I は半減期が短いこともあり、検出期間は他の核種に比べ非常に短く、他の核種も5月下旬には検出下限に近いレベルとなった。他方天然放射性核種である ^7Be はある中をもって存在し続け、その差が図1から明白にうかがえる。粒度分布の各放出放射性核種の計測結果の一例を図2に示す。各放出核種の粒度分布の大まかな傾向は ^7Be と同様 $1.1 \mu\text{m}$ 以下のもっとも小さな粒径部分に50~80%存在しているが、そのパターンは ^{140}Ba - ^{140}La においては他の核種と異った様相を示している。各放出核種ごとに推定された平均粒子サイズ(AMAD)の経時変化を表1に示す。一般に検出初期の平均粒子サイズは小さく、特に ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{103}Ru , ^{132}Te - ^{132}I は他の核種に比べ小さい値を示しているのが特徴といえる。一部の試料についての6 NHCLと水による溶出試験の結果はほとんどすべての核種が水に溶けず、6 NHCLに溶出することがわかった。1) L. Devell et al; Nature, 321.192(1986)

あべみちこ・あべしろう

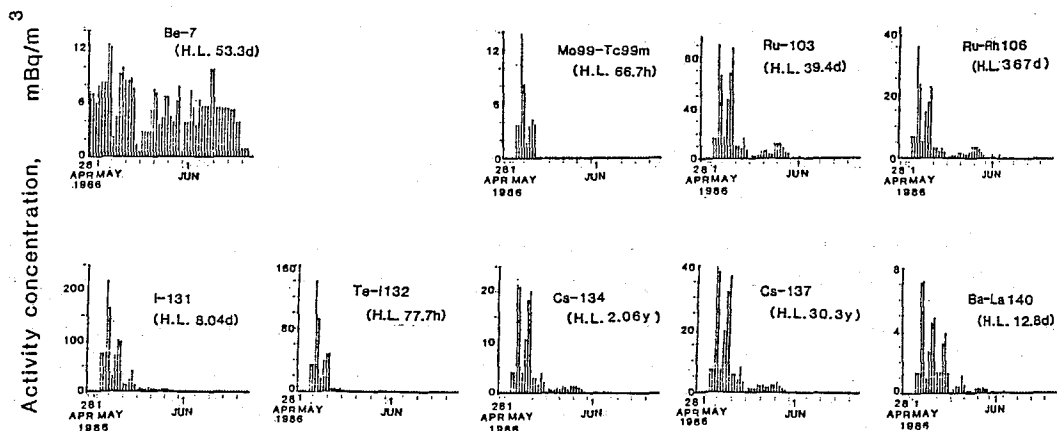


図1. 各種放出放射性核種濃度のレベル推移

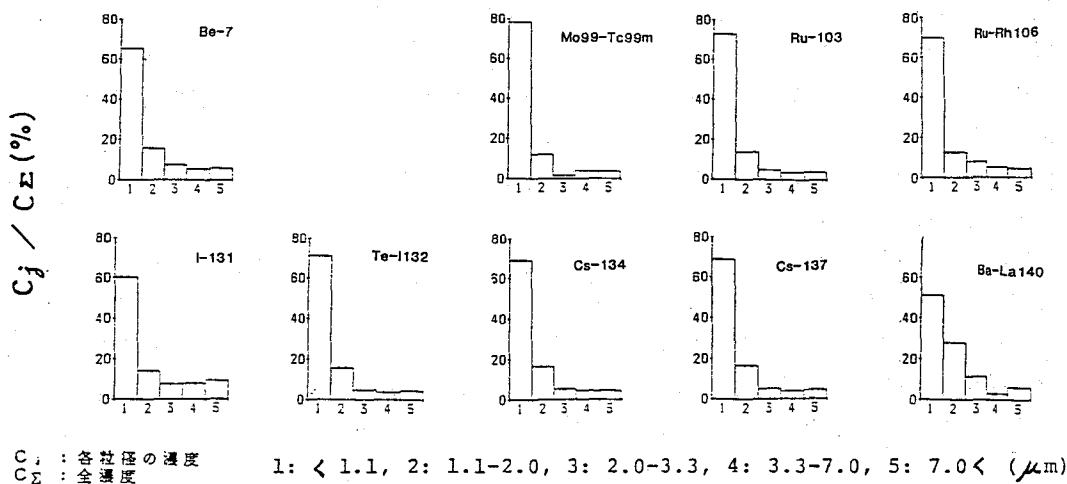


図2. 各種放出放射性核種の粒度分布の代表例 (採取日: 1986, 5, 2~5, 9)

表1. 各種放出放射性核種の平均粒子サイズ(AMAD, μm)の経時変化

SAMPLING PERIOD	Mo-Tc99	Ru-103	Ru-Rh106	I-131	Te-1132	Cs-134	Cs-137	Ba-La140	Be-7
1986, 4, 25 - 5, 2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.68
5, 2 - 5, 9	0.22	0.34	0.50	0.65	0.38	0.44	0.50	0.80	0.47
5, 9 - 5, 13	0.36	0.44	0.48	1.10	0.52	0.48	0.55	0.92	0.60
5, 13 - 5, 16	0.40	0.62	0.60	1.10	0.75	0.60	0.72	0.76	0.70
5, 16 - 5, 23	—	0.66	0.92	0.85	0.55	0.75	0.85	1.30	0.72
5, 23 - 5, 30	—	0.60	0.53	0.80	—	0.75	0.80	1.35	0.55
5, 30 - 6, 6	—	0.79	—	0.82	—	1.05	1.10	—	0.73

PHYSICAL AND CHEMICAL BEHAVIOR OF ATMOSPHERIC RADIONUCLIDES FROM THE REACTOR ACCIDENT AT CHERNOBYL.

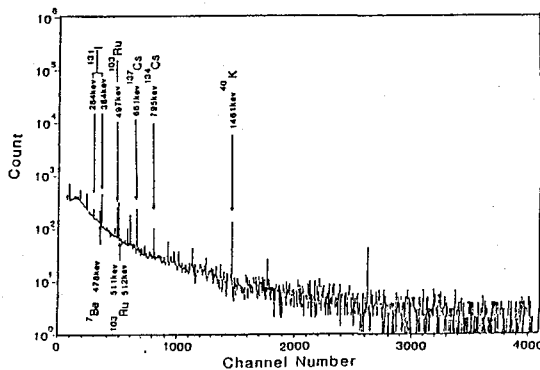
National Institute of Radiological Sciences
 Michiko ABE and Siro ABE

(京大・原子炉) ° 小山 陸夫, 高田 実弥, 松下 緑治, 松原 丘

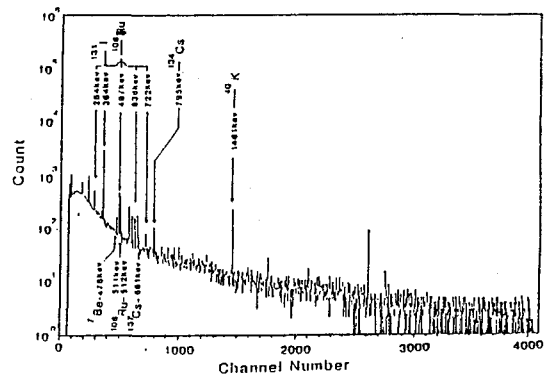
私たちはこの数年間に樹木を中心とした陸上植物について2000試料以上の元素分析を行い、無機元素の植物による集積性に関する研究調査を行って来た。これらの研究を通して貴重な情報を得ることが期待できる。例えば、① 植物による元素の蓄積に関する特異性あるいわ選択性について、元素の蓄積が植物による選択吸収の結果であれば、そこから特定元素の分離濃縮に関連する技術的な方法を学ぶことが出来る。② 特定元素の蓄積と植物の分類あるいわ系統的指標との相関を調べることで、元素の細胞膜透過やその複合体形成等について顕微鏡的あるいわ分子レベルでの系統進化に関する類縁植物判定のための指標を入手できるかもしれない。③ 元素の特異的な蓄積から、環境における有用物質や有毒物質あるいわ放射性元素等に対する極めて鋭敏な指標植物を得ることが期待できる。

これらの研究調査の結果から、コバルトや稀土類元素等を特異的に蓄積する植物に関する知見が得られているが、今回取上げたメタセコイアも特徴のある植物の一つで、中性子放射化分析法によってヨウ素を検出することの出来た唯一の植物であり、同時にブロムを他の植物に比べて高濃度に蓄積している。

1986年4月26日にチェルノブイリ(ソ連)で起こった原発事故による放射性降下物中の ^{131}I が日本で最初に検出されたのは5月3日であった。そこで、メタセコイアへの ^{131}I の集積が予測されたためメタセコイアを中心に数種類の植物の葉について、放射性降下物の測定を1986年6月5日から行った。測定器は相対検出効率20% (^{60}Co の1332.5 keVでの 3×3 寸 NaI の検出効率に対して) のInt-G e 検出器による γ -線スペクトロメトリイによって行った。

Fig. 2. γ -ray spectrum of *Pinus thunbergii* needles.

Sampling date: 5th, June 1986.
Sample weight: 50 g fresh needle.
Measurement: Started at 18:56 6th, June 1986.
Measured period: 55803 s.

Fig. 1. γ -ray spectrum of *Metasequoia glyptostroboides* leaves.

Sampling date: 5th, June 1986.
Sample weight: 50 g fresh leaves.
Measurement: Started at 18:00 5th, June 1986.
Measured period: 66243 s.

こやま むつお, たかた じつや, まつした ろくじ, まつばら たかし

各試料とも新鮮な植物葉-50gをポリエチレン製の測定容器(72mmφ×62mmH)に充填して測定を行った。図-1と2にそれぞれ松葉とメタセコイアの葉の測定例(γ線スペクトル)を示す。松葉は一般に放射性降下物監視のための指標植物として用いられており、この図からもメタセコイアの葉では松葉に比べて¹³¹I(364.5keV)が高濃度に蓄積されているものと考えられる。

今回測定を行った植物の葉について、それぞれ検出された放射性核種の濃度を表-1に示す。

Table 1. Radioactivities in plant leaves.

Botanical name	¹³¹ I	¹⁰³ Ru	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁷ Be	⁴⁰ K
<i>Metasequoia glyptostroboides</i>	106 (1.8)	16.6 (5.0)	3.5 (25)	7.7 (9.0)	28 (25)	137 (4.9)
"	104 (2.0)	12.4 (6.1)	2.8 (28)	8.4 (7.9)	35 (19)	92.7 (4.9)
<i>Pinus thunbergii</i>	21.1 (6.7)	9.2 (9.3)	4.7 (20)	12.9 (7.9)	24 (32)	79.6 (6.4)
<i>Prunus lannesians</i>	39.5 (3.4)	12.1 (5.9)	3.4 (26)	5.0 (14)	15 (41)	227 (3.6)
<i>Diospyros kaki</i>	14.9 (11)	6.6 (14)	2.2 (30)	5.6 (17)	21 (42)	244 (4.8)
<i>Artemisia princeps</i>	3.9 (30)	7.3 (8.9)	0.9 (45)	4.7 (19)	35 (18)	270 (3.3)
<i>Ligustrum japonicum</i>	34.5 (4.0)	5.7 (14)	1.9 (35)	5.4 (17)	37 (18)	170 (4.2)

Unit of radioactivity: b/kg(fresh leaf).

Number in (): Statistical error in %.

Decays are corrected to the sampling date, 5th, June 1986.

この表からも明らかなようにメタセコイアの葉では¹³¹Iの放射能濃度は他の植物に比べ3~5倍も蓄積されている。また¹³¹Iほど顕著ではないが¹⁰³Ruもメタセコイアで蓄積が認められる。

メタセコイアは落葉性の樹木ではあるが、環境中の放射性ヨウ素のレベル監視のために、特に人工的に生成されるとともに天然にも存在する¹²⁹Iのように長半減期(1.57×10⁷年)のヨウ素に対する環境での蓄積に伴う長期的影響評価の必要なものにとって、その環境レベル監視のために良好な指標植物に成るものと考えられる。

Metasequoia as a Possible Indicator Plant for Radioactive Iodine with Reference to The Chernobyl Accident.

Research Reactor Institute, Kyoto University, Mutsuo KOYAMA,
Jitsuya TAKADA, Rokuji MATSUSHITA and Takashi MATSUBARA

(新潟大理、新潟薬科大*) ○橋本哲夫、酒井裕二、野中雅史、
工藤久昭、外林 武、村上直行*

1. 1986年4月26日のソ連チェルノブイル原子力発電所事故にともない、新潟地区でも5月2日よりその影響とみられる核分裂生成物が、空気中塵および雨水中に検出された。空気中の放射性塵埃は5月8~9日に最高値(全 β 放射能として $20.42\text{pCi}/\text{m}^3$ air)を示したあと、5月30日頃には検出限界ぎりぎりまで低下した。雨水中の放射性物質も空気中のものとはほぼ同様な濃度変化を示したが、降雨中との関係で ^{131}I 量が5月19日に最高値($2900\text{pCi}/\text{l}$)となり、6月に入るとほぼ検出限界以下にまで低下した。

我々の研究室では従来より大気圏内核実験にともなって落下する強放射性粒子の検出およびその特性に関する研究を継続している⁽¹⁾。今回も同様な観点から強放射性粒子の検出に努めたがスウェーデンからの報告とは違って粒子状放射性物質を見出すことはできなかった。このことは今回のフォールアウト検出核種の殆ど全てが揮発性核種のみからなっているという結果とも一致しており、粒子状放射性物質は発電所の周辺国のみ飞来し、1万km近く離れた日本には届かなかったと推定できた。

今回はこれら空気中および雨水中の放射性核種の検出定量を γ 線スペクトロメトリーで行い、経日変化を追うとともに多量の雨水から濃縮した残渣に付き検出放射性同位体比として、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 、 $^{136}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の放射能比を求めこれから関与した原子炉や燃料に関する情報を得ることを試みた。また同一試料に付き中性子放射化分析により、 ^{129}I の量を求め、 ^{131}I との関係を求めようとした。

2. 空気中の塵埃捕集のためガラスフィルターと活性炭を充填したカラム中へ24時間空気総量 20m^3 を通過させたあと、フィルターと活性炭に付き全 β 線および γ 線スペクトルの測定を、 2π ガスフローGM測定器とGe半導体検出器を用いて行った。雨水については、担体として既知量のKIを添加のあと蒸発濃縮し、残渣を γ 線スペクトル測定した。5月6~7日の雨水は、 ^{131}I 濃度が $553\text{pCi}/\text{l}$ でありかつ降雨量も多かったため、 4.5l 濃縮し残渣について中性子放射化分析により ^{129}I の検出定量を行った。中性子放射化分析は、試料とともに熱中性子束モニターとしてAuやCoを含むAl線をKURの気送管(No.3)で1時間中性子照射したあと、化学分離によりヨウ素を単離して γ 線スペクトル測定により ^{130}I を定量することによって行った。化学分離は、照射試料を $\text{KNO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:1)融剤を用いNiるつぼ中で融解後、温水で溶解し、妨害元素となる臭素の化学形を揃えるために担体としてKBrを 0.1g 添加した。ろ過済みの溶液を $12\text{N H}_2\text{SO}_4$ を添加することにより中性としたあと、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を加え硝酸酸性にしてヨウ素を全て I^- とした後 $30\%\text{NaNO}_2$ を添加、 I_2 へ酸化し CCl_4 層へ抽出した。逆抽出は $5\%\text{NaHSO}_3$ 溶液で行い、この溶液からAgI沈澱としてヨウ素を単離したものを測定試料とした。

(1) Hashimoto et al. ; J. Radioanal. Nucl. Chem., 100, 135 (1986).(2) Fry et al. ; Nature, 321, 193 (1986).はしもとてつを・さかいゆうじ・のなかまさふみ・くどうひさあき
そとばやしたけし・むらかみなおゆき

3. 図1に降雨残渣からのγ線スペクトルの一例を示す。空气中塵埃から得たγスペクトルもほぼ同様なパターンを示していた。このスペクトル上からは比較的低温で気化する核分裂生成物としてのTe, I, Cs, (Ru)同位体が主たる核種として同定出来、強放射線性粒子に見いだされたようなNb-Zr, Ce, Mo同位体は検出されなかった。γスペクトルより核種量の経時変化を追ったものを図2に示す。¹³¹I同様¹³⁷Cs, ¹³²Te, ¹⁰³Ru諸核種とも5月8~9日に最大濃度(全β放射能も同傾向)を示しており、事故後12~13日目に相当していた。

図1のγスペクトルからCs同位体の放射能比として¹³⁴Cs/¹³⁷Cs(=0.515)および¹³⁶Cs/¹³⁷Cs(=0.216)を得、これより事故時における核燃料に関する情報を得ようとした。すなわち、¹³⁷Csの生成は単に核分裂収率と燃焼時間に関係づけられるが、¹³⁴Csの場合、¹³³Csの中性子捕獲反応が関与しており、熱中中性子の寄与をも考慮する必要がある。

一方¹³⁶Csの生成には、¹³⁴Csの生成と同様な取り扱いの他、¹³⁵Xe(n, γ)¹³⁶Xe反応の断面積が 2.63×10^6 barnと異常に大きいため大きな影響を与える。これらを考慮の上、既知の核データをもとに熱中中性子束と熱中中性子束の割合(I/E)、Pu/U比を変え、熱中中性子束と燃焼時間に関して、¹³⁴Cs/¹³⁷Cs、¹³⁶Cs/¹³⁷Cs比(実測値)に合致する条件を調べた。その結果の一例を図3に示す。この結果からは、燃焼時間325day、熱中中性子束 $3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ が見積られた。一方、放射化分析からの¹²⁹Iの検出は、検出限界ぎりぎりであり、ただいま検討中である。

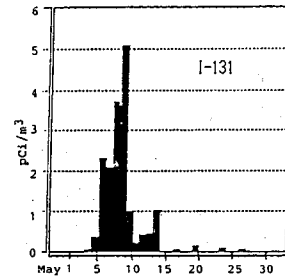


図2. 空气中塵からの¹³¹I濃度の経時変化

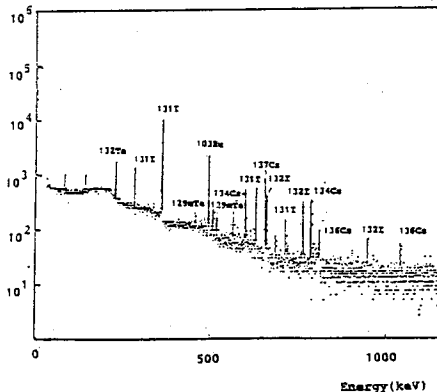


図1. 5月6~7日の降雨(4.5ℓ)残渣からのγ線スペクトル

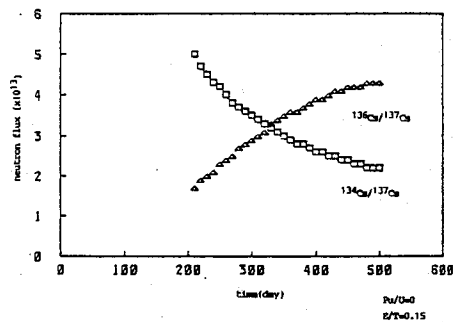


図3. 熱中中性子束と燃焼時間に関するCs同位体比

RADIOACTIVITIES FROM CHERNOBYL FALLOUT-SEARCH FOR FISSION PRODUCTS INCLUDING ¹²⁹I.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Niigata College of Pharmacy*, Tetsuo HASHIMOTO, Yuji SAKAI, Masafumi NONAKA, Hisaaki KUDO, Takeshi SOTOBAYASHI, Naoyuki MURAKAMI*

ソ連原発事故のフォールアウト (1)
と線放出核種の含有量および時間変化

(名大・RIセンター, 名大・理) ○小島貞男, *神谷晶, *古川路明

1. 我々は1974年以降大気中の放射能濃度の測定を行っている。1981年以降中国による大気圏内核実験は行われておらず, 1985年春には¹³⁷Csは検出限界以下に減少していた。本年4月に発生したソ連の原発事故により大量に放出され, 一時的に高い放射能濃度を示した。
2. 試料の採取は名古屋大学アイソトープセンター屋上に設置したハイボリュームエアサンプラにグラスファイバ濾紙を取り付け空気を流速約1m³/minで通常3日間通した。濾紙試料の測定はGe(Li)半導体検出器を用いた非破壊γ線スペクトロメトリにより行われた。
3. i) 4月26日に発生したソ連原発事故により放出された放射能は5月4日に採取された試料から検出された。表1に測定された放射性核種, 半減期, およびγ線エネルギーを示した。また典型的な試料について各々の核種と¹³⁷Csとの放射能の比を減衰を考慮し, 4月26日に換算した値として同時に示した。これら16種類の核種の中で^{110m}Agおよび¹³⁴Cs以外のものは核分裂生成物である。^{110m}Agと¹³⁴Csは核分裂とそれに続くβ壊変により生成した¹³⁹Agと¹³⁷Csがそれぞれ中性子捕獲反応することにより生成したと考えられる。

表1 検出された核種の¹³⁷Csに対する放射能の比
(1986年4月26日に換算した値)

Nuclide	Half-life	E _γ (keV)	May 7	May 13	May 25	Jun 19
⁹⁵ Nb*	35 d	765.8	1.18(.08)	1.8(.2)	1.5(.3)	-
⁹⁹ Mo	66 h	140.5	228(4)	180(20)	-	-
¹⁰³ Ru	39.4 d	497.1	263(1)	290(3)	783(7)	370(20)
¹⁰⁶ Ru	366 d	622.2	59(1)	59(3)	155(4)	60(30)
^{110m} Ag	252 d	884.7	1.10(.06)	0.9(.2)	0.4(.2)	-
¹²⁵ Sb	2.71 y	428.0	3.3(.2)	4.2(.8)	5.4(.9)	-
¹²⁷ Sb	3.9 d	685.7	41(4)	30(10)	-	-
^{129m} Te	33.5 d	696.0	170(4)	200(10)	230(20)	-
¹³¹ I	8.04 d	364.4	945(3)	1310(10)	2500(30)	1300(600)
¹³² Te	78.3 h	228.2	2099(8)	2510(30)	3800(300)	-
¹³⁴ Cs	2.06 y	795.4	53.7(.2)	54.0(.8)	50.5(.8)	52(3)
¹³⁶ Cs	13.0 d	1048.1	22.9(.4)	24(1)	34(3)	-
¹³⁷ Cs	30.2 y	661.7	100	100	100	100
¹⁴⁰ Ba	12.8 d	537.3	29.6(.9)	131(3)	76(5)	-
¹⁴¹ Ce	32.5 d	145.4	0.3(.1)	7.4(.4)	2.1(.8)	-
¹⁴⁴ Ce	284 d	133.4	-	-	3(1)	-

* ⁹⁵Nbと放射平衡にあるとして計算した
() 内は計数誤差にもとづく標準偏差である

ii) 図1に¹³⁷Csの大気中濃度の時間変動を示した。5月4日に最初の放射能が検出された後, ¹³⁷Csの濃度はA, B, Cの3つの極大を示しながら7月上旬まで指数関数的に減少し, その後は漸減傾向である。¹³⁷Cs濃度は5月7日に最大値1.5 pCi/m³に達したが, この値は1974年以降の最大値の約100倍である。7月上旬には最大値の約1/2500にまで減少し, その平均滞留時間は7.5日である。7月下旬には0.2 fCi/m³に降下し, この値は1984年春と同程度

こじまさたお, かみやあきら, ふるかわみちあき

である。極大A, B, Cは放射能濃度の高い空気塊が地球を周回した事を示しており, A, B, Cはそれぞれ1, 2, 3周目に対応する。事故発生から8日後に日本に到達した後, 2周目は約20日間, 3周目は約30日間を要して地球を周回したことが判る。iii)表1の試料(May 7)と(May 25)はそれぞれ極大AとBに対応する時期に採取された。(May 7)に対して(May 25)は $^{103,106}\text{Ru}$, ^{131}I , ^{125}Sb および $^{129\text{m}}, ^{132}\text{Te}$ が3~1.4倍濃縮されており, 両者の成分は異なっている。これはL. Develló [Nature, 321(1986)192]が $^{103,106}\text{Ru}$, ^{132}Te , ^{131}I などに富んだホットパーティクルをみいだしたことと関連していると思われる。図2に ^{103}Ru と ^{137}Cs との放射能比の時間変化を示した。その値は極大Bに対応する時期に増大し, その後指数関数的に減少しているが, この傾きは ^{103}Ru の半減期からは説明できない。iv)表1で(May 13)と(May 25)を(May 7)と比較すると, いずれも不揮発性元素である ^{140}Ba と ^{141}Ce が濃縮されているが, 特に(May 13)においては程度がはなはだしい。また ^{90}Nb も同様の傾向を示している。これらの核種が濃縮されているホットパーティクルもDevellóによりみいだされている。v)すべての試料について, Cs の同位体の分別はみられていない。また Ru , Te のそれぞれの同位体についても同様に分別はみられていない。

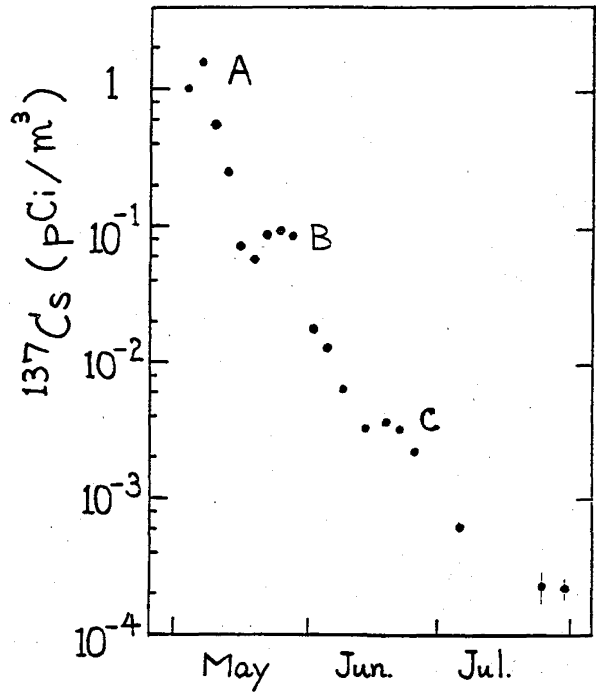


図1 大気中における ^{137}Cs 濃度の時間変化

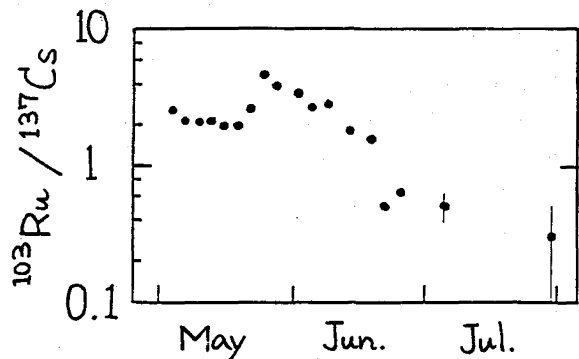


図2 $^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の時間変化

FALLOUT FROM THE SOVIET REACTOR ACCIDENT (1)
CONTENTS OF γ -EMITTERS AND THEIR TIME VARIATIONS

Radioisotope Center, Nagoya University, Sadao KOJIMA
Faculty of Science, Nagoya University, Akira KAMIYA, Michiaki FURUKAWA

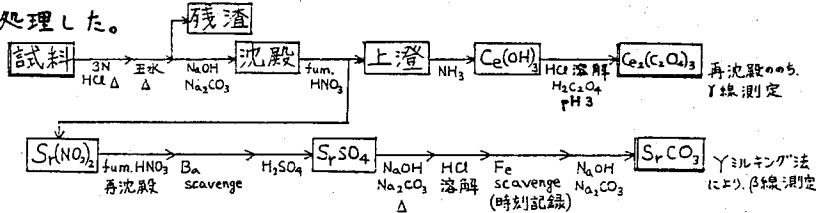
(名大理・名大RIゼ) 神谷 晶・小島貞男・古川路明

[はじめに] 当研究室では以前から、大気中の放射性核種の測定を継続してきたが、本年5月以降、Chernobyl原子力発電所の事故によるfalloutを観測した。このなかのいくつかの試料を化学処理して、 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr 、及び ^{141}Ce 、 ^{144}Ce の測定をおこなったので報告する。

[試料] 大気粉塵 High volume air sampler を使い glassfiber filter に捕集 ($1.2\text{ m}^3/\text{min}$)

降下物 ホーローバット (0.56 m^2) に捕集 雨水 ステンレス製雨樋 ($5.6 \times 0.8\text{ m}$) で捕集 採取場所は、いずれも名古屋大学理学部A館の階上である。

[化学処理法及び測定法] γ 線測定をおこなったのち、SrとCeの担体を加え、以下のよう



回収したCeは、井戸型Ge検出器で γ 線測定をおこなった。またSrは、 γ ミルキング法によって ^{90}Sr を定量したのち、全 β 線を測定して ^{89}Sr の定量をおこなった。 β 線は、液体シンチレーションカウンター(アロカ701R)で測定した。

[結果と考察] 大気粉塵はTab.1、雨水はTab.2、降下物はTab.3に測定結果を示す。いずれも4月26日にもとじた値である。また、試料採取時における同位体比をFig.1,2に示す。これらの図をみると、同位体比は個々の試料によるばらつきは小さく、一定である。全試料について、 $1/2$ を重みとして、4月26日における同位体比の相加平均を求めると、 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}=19.6 \pm 0.2$ 、 $^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}=1.45 \pm 0.06$ となった。Ce同位体比は今までに発表された値との一致もよい。これらのことは、核燃料の燃焼度が均一であることを示している。これらの同位体比から炉の運転期間を推定したところ、約600日となった。(中性子線束は、 $4 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ 、 ^{235}U の濃縮度は1.8%として計算した)

次にFig.3に、大気粉塵の ^{89}Sr 、 ^{141}Ce 、及び ^{140}Ba 、 ^{103}Ru の ^{137}Cs に対する放射能比を示す。Ba、Sr、Ceに大きな挙動の違いはみられないが、比較のために示したRuとはまったく異なっている。炉から放出される際にBa、Sr、Ceはひとつのgroupとして挙動したと考えられる。各元素比は5月8日ごろまでは不規則に増減している。これは炉から放出されたときの複雑な過程を反映したものであろう。その後、不規則な変動がみられなくなるのは大気中の拡散や混合により、ある程度均一な組成になったためと思われる。5月10日以後、Ba、Sr、Ceの多ifractionが来ているが、地球を一周してもどってきたものではない。これは異なった組成の気団が相次いで日本に到達したことを示している。また、採取時期の同じ雨と大気粉塵が必ずし

かみやあきら・こじまさだお・ふるがわみちあき

も一致した傾向を示さないことは、異なる組成の気団が垂直方向にも存在するためであろう。5月20日以後、Ba, Sr, Ceが減少するのは逆にRuは増加している。hot particleに、ほとんどRuのみで形成されたものや、逆にBa, Laのみで形成されたものがあると報告されているが、そのことと関連があるものと思われる。(Nature 321, 192 (1986)) Ba, Sr, Ceが同じように蒸発して放出されたとは考えにくい。むしろこれらは、爆発などによって放出されたのであろう。Fig.4に、 $^{89}\text{Sr}/^{141}\text{Ce}$ 比を示した。これをみると、5月14日と29日の雨にCeの濃縮が認められる。SrとCeが温度によってfractionationを受けることは考えにくい。放出時におこった化学反応や、粒子形成の際にfractionationがおこったものと思われる。

Tab.1 大気粉塵の放射能濃度 ($\text{pCi}/10^3\text{m}^3$) 4月26日における値

sampling time	^{89}Sr	^{90}Sr	^{141}Ce	^{144}Ce
5/04 11:53-5/04 18:25	60 ± 3.6	5 ± 2	6.7 ± 1.4	8 ± 4
5/04 21:20-5/05 9:00	46.6 ± 0.96	2.0 ± 0.43	6.6 ± 0.49	2.9 ± 1.4
5/06 18:25-5/07 10:00	23.6 ± 0.70	1.0 ± 0.17	2.7 ± 0.64	2.0 ± 0.94
5/07 16:40-5/08 11:00	57.1 ± 0.68	2.6 ± 0.13	7.8 ± 0.53	4.5 ± 1.0
5/08 17:20-5/09 12:00	33.8 ± 0.73	1.5 ± 0.12	7.1 ± 0.71	4.4 ± 1.1
5/11 9:37-5/13 18:55	68.9 ± 0.27	3.50 ± 0.044	1.3 ± 0.55	9.6 ± 0.71
5/18 9:41-5/19 15:30	15.7 ± 0.71	0.73 ± 0.073	2.6 ± 0.45	1.4 ± 0.42
5/21 16:51-5/23 10:18	11.3 ± 0.51	0.36 ± 0.051	2.3 ± 0.46	1.3 ± 0.42
5/26 17:47-5/27 16:12	12.4 ± 0.29	0.50 ± 0.043	1.2 ± 0.21	0.9 ± 0.3

Tab.2 雨水の放射能濃度 (pCi/l) 4月26日における値

	^{89}Sr	^{90}Sr	^{141}Ce	^{144}Ce
5/04	2.66 ± 0.029	0.145 ± 0.0057	0.22 ± 0.053	0.14 ± 0.074
5/06	1.48 ± 0.019	0.055 ± 0.0075	0.16 ± 0.098	0.08 ± 0.02
5/14	2.68 ± 0.047	0.132 ± 0.0046	1.04 ± 0.041	0.66 ± 0.038
5/19	5.20 ± 0.024	0.269 ± 0.0030	0.79 ± 0.023	0.55 ± 0.028
5/29	0.243 ± 0.0099	0.015 ± 0.0019	0.20 ± 0.013	0.12 ± 0.017

Tab.3 降下物の放射能濃度 (pCi/m^2) 4月26日における値

	^{89}Sr	^{90}Sr	^{141}Ce	^{144}Ce
4/15-5/06	121 ± 3.2	5.1 ± 0.26	10 ± 4.4	8.8 ± 3.2
5/06-5/28	410 ± 3.5	21.2 ± 0.26	79.6 ± 4.6	49 ± 4.1

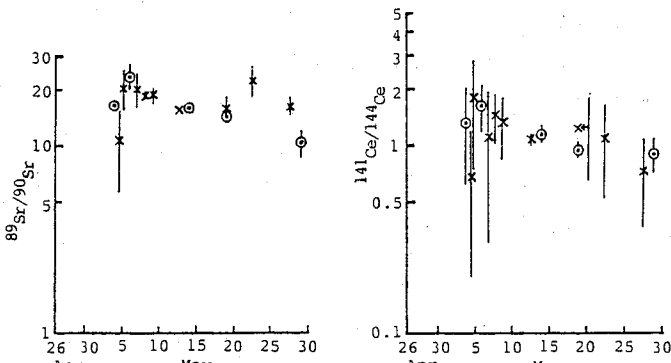


Fig.1 試料採取時における $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 放射能比

x; 大気粉塵 o; 雨水

Fig.2 試料採取時における $^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$ 放射能比

x; 大気粉塵 o; 雨水

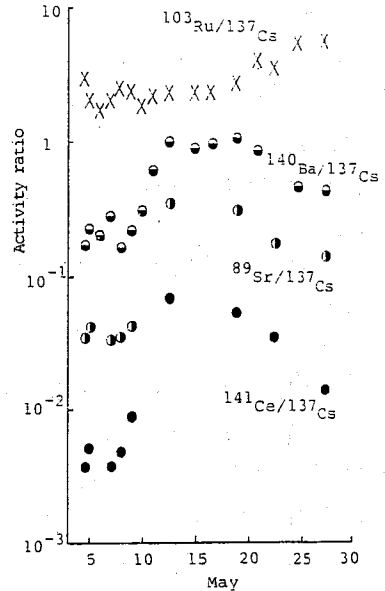


Fig.3 大気粉塵の ^{103}Ru , ^{140}Ba , ^{89}Sr 及び ^{141}Ce の ^{137}Cs に対する放射能比。4月26日における値。

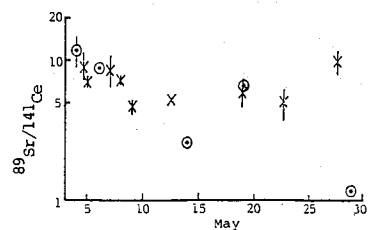


Fig.4 $^{89}\text{Sr}/^{141}\text{Ce}$ 放射能比。4月26日における値。

x; 大気粉塵 o; 雨水

FALLOUT FROM THE SOVIET REACTOR ACCIDENT (2). CONTENTS OF STRONTIUM ISOTOPES AND CERIUM ISOTOPES.
Faculty of Science, Nagoya University, Akira KAMIYA Michiaki
FURUKAWA Radioisotope Center, Nagoya University, Sadao KOJIMA

ソ連原子力発電所事故による環境 試料中の人工放射性核種の測定

(宮城県原子力センター・宮城県庁) ○菊地秀夫・石川陽一

末永紳一・佐藤健一・佐藤信俊・湯田和郎・中村栄一

〔はじめに〕

原子力施設周辺環境放射能モニタリングにおいて、環境試料中の人工放射性核種の測定結果を評価するさいにその放射性核種がモニタリング対象施設から放出されたものかどうかを判断しなければならない。今年4月下旬に発生したチェルノブイリ原子力発電所事故で環境に放出された人工放射性核種は5月に入ってから宮城県でも検出されはじめ、発電所周辺のバックグラウンドのレベルを大きく変化させた。事故で放出された人工放射性核種には比較的長い半減期の核種も検出されており、今後のモニタリングデータを評価するうえで、人工放射性核種からみた事故の影響をは握しておく必要がある。また、事故発生とともに実践した緊急時用モニタリングから今回の問題点を今後のモニタリングにフィードバックすることは意義のあるところである。これらをふまえて事故発生後実施してきた環境試料の放射性核種の測定から得られた知見について報告する。

〔試料採取および放射性核種の定量〕

試料は宮城県女川町とその近郊で採取した。浮遊じんについては吸引時間により以下の測定法を採用した。1時間から1日間の吸引にはガラス繊維ろ紙(東洋ろ紙:GB-100R)と活性炭ろ紙(東洋ろ紙:CP-20)とを種々に組合せハイボリュームエアサンプラ(吸引量約 $1\text{m}^3/\text{min}$)を用い、また2週間から1カ月間の吸引にはセルロース・ガラス繊維ろ紙(東洋ろ紙:HE-40T)1枚、活性炭ろ紙(東洋ろ紙:CP-20)1枚および活性炭カートリッジ(東洋ろ紙:CHC-50)2段でロウボリュームエアサンプラ(吸引量約 $40\text{L}/\text{min}$)を用い浮遊じんを捕集しろ紙を測定した。雨水と牛乳(原乳)は直接マリネリビーカ(容量約 1.6L)に入れ、または蒸発濃縮し測定した。その他の試料についてはミキサで粉碎後直接マリネリビーカに入れ測定した。放射性核種の定量にはゲルマニウム半導体検出器を用い「ゲルマニウム半導体検出器を用いた機器分析法」(昭和54年改訂科学技術庁)に準じたガンマ線スペクトロメトリをおこなった。

〔測定結果〕

今回の測定で比較的よく検出された核種のなかで事故時(86年4月26日)に半減期補正すると同位体比に一定の値が得られた。その結果を表に示す。試料数の多かった浮遊じんでは全試料のうち49試料に ^{137}Cs と ^{134}Cs が検出されその比は2.3であった。この同位体比はほかの

きくちひでお・いしかわよういち・すえながしんいち・さとうけんいち
さとうのぶとし・ゆだかずろう・なかむらえいいち

試料でも同じような値となった。ほかの同位体比についても表のとおり試料によらず同じような値であった。

浮遊じん中の放射性ヨウ素の測定からは以下に述べる結果がえられた。活性炭を含まない口紙にもヨウ素が捕集されていた。活性炭口紙を組み込んだハイポリウムエアサンプラでの結果では明らかに長時間吸引の場合短時間吸引よりも低い値が得られた。また活性炭カートリッジ(60mmφ×20mm)内のヨウ素の分布は不均一であった。

[考察]

環境試料にみられた同位体比は事故時の炉心の比と考えてよく今後のモニタリングデータを評価するときの貴重な判断手段となる。一定の比率が得られた核種は、原子炉から環境に放出されてからはその半減期で減衰するものばかりであり、同位体を除いた核種間の比率は一定ではなかった。これは核種が環境に放出されたあとは元素ごとにその挙動が異なることを意味する。

浮遊じん中のヨウ素の測定結果からはこの核種についてサンプリングおよび測定するうえで問題点のあることがわかった。浮遊ヨウ素は活性炭を含まない口紙には捕集されない(成富、福田、空気清浄,10(2),79(1972))といわれている。しかし、今回の結果からはじん埃の粒径ごとの測定はおこなわなかったが、事故で飛来してきたヨウ素にはガス状のほかに粒子状のものも存在していたものと考えられる。ヨウ素の捕集法には今後の検討を要する。

表 環境試料中の同位体比(事故時に補正した値)

試料名	$^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$		$^{135}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$		$^{129\text{m}}\text{Te}/^{132}\text{Te}$		$^{103}\text{Ru}/^{106}\text{Ru}$	
	試料数	比	試料数	比	試料数	比	試料数	比
浮遊じん	49	2.3±0.6	14	0.50±0.14	13	21±3	14	0.20±0.07
雨水	3	2.1±0.4	0		0		0	
ほうれん草	12	1.6±0.4	0		0		0	
よもぎ	3	2.0±0.1	1	0.40	0		3	0.23±0.01
牛乳(原乳)	5	1.9±0.6	0		0		0	
ほんだわら	1	2.2	0		0		0	
ムラサキイガイ	1	1.9	0		0		1	0.16

MEASUREMENTS OF RADIONUCLIDES FROM THE REACTOR
ACCIDENT IN USSR

Environmental Radioactivity Research Institute of Miyagi,
Hideo KIKUCHI, Youichi ISHIKAWA, Shinichi SUENAGA,
Kenichi SATOU, Nobutoshi SATOU, Kazurou YUDA
Miyagi Prefectural Office, Eiichi NAKAMURA

(東北大金研・宮城県原子力安全対策室*・宮城県原子力セ**)

○三倉通孝・三頭聰明・鈴木 進・滝島哲夫*・菊地秀夫**・石川陽一**

◇序

チェルノブイリ原子力発電所事故が1986年 4月26日午前 1時23分(現地時間)に発生し、多量の放射性物質が漏洩した。この事故に起因する環境放射線の増加と放射性物質の観察は、世界に先駆け北欧諸国で行われ、日本各地でも 5月始めからこれらの確認がなされ随時報告された。事故を起したチェルノブイリ原子力発電所 4号炉については、Pu生産に有利とも言われるチャンネル型ウラン黒鉛炉であるということ、2.0 %濃縮ウランを燃料としていることなどが知られている。しかし詳しい情報は依然として明らかではない。我々は宮城県地方の浮遊塵、降下物に多量の核分裂核種を確認した。特に 3つの放射性Cs (^{134}Cs , ^{136}Cs , ^{137}Cs) を認めることができた。これら 3種のCsの量比より、燃料燃焼状態をある程度特徴付けることが可能である。

◇測定

5月始めから 7月までエアサンプラを用いて大気浮遊塵の採取を行った。そしてGe半導体検出器を用い、この大気浮遊塵試料の γ 線を測定した。測定結果より確認できた核種は ^{134}Cs , ^{136}Cs , ^{137}Cs , ^{131}I , ^{132}Te , ^{132}I , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{140}La , ^{140}Ba , などである。これらの核種は L. Devell⁽¹⁾らの報告によるものの中にすべて含まれている。しかし、彼らが認めた ^{239}Np を見いだすことはできなかった。測定された大気浮遊塵試料中のCs同位体の放射能比は、事故時に換算したところ $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.465 \pm 0.040$, $^{136}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.185 \pm 0.056$ であった。また宮城県内で採取したよもぎ、松葉中の放射性Csの測定結果でも、浮遊塵中の測定結果と同様の値を得た。土壌中あるいは降下物中には過去の核実験などによる半減期の長い放射性物質が見出され、それらの影響も含まれていると考えられる。しかし、その影響があまり見られないということは、今回の事故による放射性物質の降下量がいかに多量のものであったかということを物語っている。我々は 4月23日にキエフより発送された封筒の γ 線測定も行った。測定結果より、多量の希土類のFPが見出され、この中には我々が確認できなかった核種も含まれていた。ところがCsの放射能比は宮城県における浮遊塵、降下物についての測定値と一致していた。

◇考察

^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{136}Cs は各々次のような過程を経て原子炉中で生成される。 ^{137}Cs は核分裂のみにより生成される。 ^{134}Cs は核分裂後、 ^{133}Cs の中性子捕獲によって生成され $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比はほぼ全照射量に比例する。一方 ^{136}Cs も核分裂後 ^{135}Cs の中性子捕獲によって生成されるが、崩壊系列の一つである ^{135}Xe の中性子捕獲断面積が異常に大きいので(熱中子に対して 2.65×10^6 barn) 高中性子束になると、 ^{133}Cs から 3回の中性子捕獲により生成する ^{136}Cs の寄与も無視できなくなる。

さそうみちたか・みつがしらとしあき・すずきすすむ・たきしまてつお
きくちひでお・いしかわよういち

また L. Devell⁽¹⁾らは熱出力 320万kWとして原子炉運転中の¹³¹I/¹³³I の比が2.14であるとし、事故発生時刻を予測している。このことは事故時に²³⁵Uに対して²³⁹Puの核分裂が35%程度起こっていることを示唆している。

事故を起した原子炉は1984年12月に稼働している。従って、燃料燃焼時間は約 500日以下である。

以上のことを考え、燃料燃焼状態を推定することとした。パラメータとしては燃焼時間、中性子フラックス、熱外中性子比をとった。反応断面積はMughabghab⁽²⁾らによって報告されたものを用い、また実効断面積に関してはWestcott の式を用いて算出した。

図1は燃焼時間(t)300日とした時の、中性子フラックス (Φ) と装荷燃料1g当りの ¹³⁵Cs生成量の関係を熱外中性子比(f) をパラメータとして示したものである。f=0 の時に、 Φ を大きくしても¹³⁵Cs量が多くなるのは¹³⁵Xeの(n, γ)反応による損失が原因である。熱外中性子反応が効いてくるとPu生成量が顕著に増加するので¹³⁵Xe(n, γ)¹³⁶Xeによる損失よりも全核分裂速度の増大が効いて¹³⁵Csの量が Φ と共に増加する。

¹³⁶Csの親の¹³⁵Csがある程度蓄積されないと、測定した¹³⁶Cs/¹³⁷Cs比を説明することができない。熱中性子だけと仮定した計算では¹³⁶Cs/¹³⁷Csの放射能比は約10%を越えず、測定値を再現できなかった。

測定した¹³⁴Cs/¹³⁵Cs比と¹³⁶Cs/¹³⁷Cs比を再現できるのは f=0.1では全照射量が約 4.3×10^{20} n/cm²、f=0.2では約 7.7×10^{20} n/cm²の時であった。詳しい計算は現在継続中である。

(文献)

1. L.Devell et al. Nature 321 192 15MAY1986
2. S.F.Mughabghag, "Neutron Cross Section" vol.1-B(Academic Press Inc.)1984

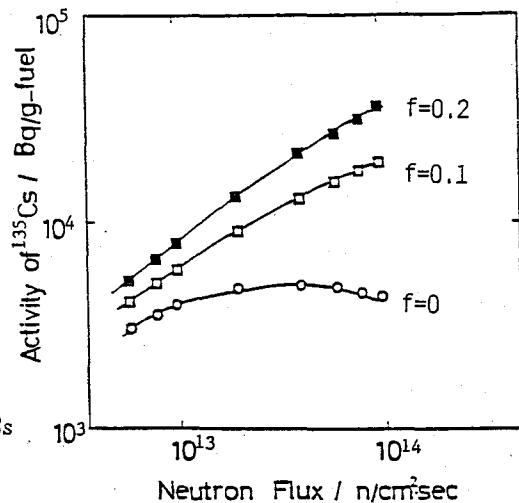


図1. 燃料中の¹³⁵Csの生成量

ISOTOPIC RATIO OF RADIOACTIVE CESIUM RELEASED FROM THE REACTOR ACCIDENT AT CHERNOBYL

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University,
 Michitaka SASOH, Toshiaki MITSUGASHIRA, Shin SUZUKI
 Miyagi Prefectural Office, Tetsuo TAKISHIMA
 Environmental Radioactivity Research Institute of Miyagi
 Hideo KIKUCHI, Youichi ISHIKAWA

(放射研) 村松康行, 大桃洋一郎

はじめに

1986年5月及び6月に茨城県東海村及び那珂湊市で採取した各種環境試料(雨水, 松葉, 野菜, 海藻, 土壌)中の放射性核種をGe-半導体検出器を用いて定量した。ソ連暴走事故に起因する ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{135}Ru , ^{132}Te - ^{132}I などが測定された。また, 雨水中での ^{131}I の化学形態について調べた。

環境試料中の放射性核種(主に ^{131}I)の濃度

東海村で採取した雨水中の ^{131}I 濃度を表-1に示す。5月に入ると同地で最初に雨が降ったのは5月6日であり, 降り初めの雨に 1800pCi/l という ^{131}I の濃度が測定された。雨水中の ^{131}I の最高値は, 5月14日の降り初めの雨で 2660pCi/l であった。5月6日及び14日の雨では, 降り初めの雨水に ^{131}I の高い濃度が見られ, 数時間後には $1/10$ 程度に減少した。5月19日以降は, 雨水中の ^{131}I の濃度は急速に下った。

松葉中の ^{131}I の濃度は, 他の試料に比べて高い値を示した。特に, 5月10日に採取した試料では 11000pCi/kg (生)という値が観測された。その値はローフで, その後の1週間間に採取した松葉中の濃度は急速に減少した。その減少の割合は, ^{131}I の物理学的半減期(8日)に先づ明らかに遅いものであった。しかし, その後は, 物理的半減期に近い割合で減少した。このことは, 大気から松葉に沈着した ^{131}I は, 初期の段階でウェザーリングにより急速に減少し, また, その後は, 松葉の葉面に強く結合した ^{131}I は雨水などでは洗い流されず, 主として物理学的半減期に従って減少すると考えられる。松葉の大きさにより ^{131}I の濃度に差が見られる。これは, 細い松葉の方が重量あたりの表面積が大いため ^{131}I の濃度が高いと考えられる。松葉は大気中の放射性ヨウ素を吸収し易く, 指標植物として有効と思われる。しかし, 他の地域の松葉と比較する場合, 松葉の大きさや気象状況などにより ^{131}I の沈着率(又は, 除却率)が異なると思われるので注意が必要であろう。

葉菜中の ^{131}I 濃度の最大値は, フキ: 4300pCi/kg (生), ホウレン草: 3300pCi/kg (生), シンギク: 2900pCi/kg (生)であった。

那珂湊市の海岸で採取した海藻中の ^{131}I 濃度を調べたところ, フノリやヒジキでは検出されたが, マコでは検出限界以下であった。(50pCi/kg生)。このことは, フノリやヒジキなどの海藻は水面に近い岩場に生育し, 干潮時に比較的長時間大気にさらされるため, 大気から ^{131}I が直接沈着したのが原因と推定される。また, 表面海水は, 大気や雨水により, ^{131}I の濃度が上がり, 2つのことも考えられるので, その影響も考えられる。フノリやヒジキに大気中の放射性ヨウ素が濃縮されることは, 以前報告されているように, 海藻中の ^{131}I (半減期1600万年)の分析結果¹⁾と同様の傾向にあった。

土壌中の ^{131}I は, 6月初めの時点で採取した試料でも表層土壌(0-3cm)に濃縮され,

むらまっやゆき, おももよういらう

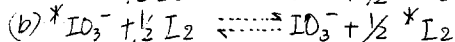
下部土壌には浸透してはいなかった。また、 ^{129}I の土壌中での深度分布を調べた結果も表層土壌に ^{129}I が濃縮される傾向を示している。

^{131}I 以外の核種の定量的な情報は、このレポートの予定がある。

雨水中の ^{131}I の化学形態

ガラスフィルターを用い雨水を濾過し、ろ過している ^{131}I と、フィルターで濾過された粒子状の ^{131}I を別々に測定したところ、ほとんどが溶解形態であることが認められた。水溶液中のヨウ素の化学形態、 I^- , IO^- , IO_2^- , IO_4^- などが考えられるが、 IO^- と IO_4^- は不安定な為、雨水中にはほとんど I^- と IO_3^- が存在すると思われる。化学形態が異なることにより、環境中での移動や植物への吸収のしやすさに違いが生ずるので、雨水中の ^{131}I の化学形態を調べることは興味深い。

I^- (ヨウ化物イオン)と IO_3^- (ヨウ酸イオン)の分離方法は、次に示す同位体交換反応を利用した。(a) $^* \text{I}^- + \frac{1}{2} \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + \frac{1}{2} ^* \text{I}_2$



反応(a)は非常に速いが、反応(b)は大変遅い。 I_2 をろした四塩化炭素(約0.1mg I_2/ml)と雨水を分液漏斗中で振り、四塩化炭素中の I_2 の量が雨水のヨウ素含有量よりも圧倒的に多いため、雨水中の ^{131}I のみが、 I_2 と置換わり、 $^{131}\text{IO}_3^-$ は水相に残る。雨水中に I^- と IO_3^- のみが存在すると仮定して、分離結果を整理すると、降った雨には IO_3^- が占める割合が高い傾向にあった。しかし、その雨水をろ過したことで、 I^- の割合が増える傾向が見られた。

表-1 雨水中の ^{131}I 濃度(pCi/l)

採取日	時間	濃度	採取日	時間	濃度
5月5日	16:30-18:30	1800	5月16日	16:00-19:00	430
	18:30-20:00	190	5月19日	18:00-20:00	120
	20:00-	120		20:00-24:00	100
5月11日	21:00-	2070		24:00-	70
5月14日	16:00-17:30	2660	5月29日 } ~ 30日 }		23
	17:30-21:30	1250			
	21:30-24:00	72			
	24:00-	33			

1) Y. Muramatsu et. al.; The Science of the Total Environment, 48 (1986) 33-43.
 2) Y. Muramatsu et. al.; J. Radiation Research, 24 (1983) 326-338

LEVELS AND CHEMICAL SPECIES OF RADIONUCLIDS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES COLLECTED FROM IBARAKI AFTER THE CHERNOBYL REACTOR ACCIDENT.

National Institute of Radiological Sciences,
 Yasuyuki MURAMATSU and Yoichiro OHMOMO

