

講演発表

第1日 9月12日(火)

10:00~12:00

13:30~17:00

A会場 (811教室) 1A01~1A18

B会場 (822教室) 1B01~1B18

C会場 (821教室) 1C01~1C18

ウラン同位体陽子誘起核分裂における核分裂特性の系統的研究

(新潟大理¹・原研²・都立大院理³・東大理⁴・京大原子炉⁵・金沢大理⁶)○後藤真一¹, 西中一朗², 永目諭一郎², 市川進一², 塚田和明², 浅井雅人²,
羽場宏光², 光岡真一², 西尾勝久², 阪間稔³, 趙宇亮³, 末木啓介³,
中原弘道³, 谷川勝至⁴, 高宮幸一⁵, 浜島靖典⁶, 加治大哉¹, 工藤久昭¹

【はじめに】

アクチノイドの低エネルギー核分裂では、分裂の過程に少なくとも2つの変形経路が存在する。ひとつは、scission時に長くのびた液滴的な形状をもち、対称な質量分割をするもので、もうひとつは、よりコンパクトな形状で、非対称な質量分割をするものである[1]。これらのうち、非対称質量分割についての詳細な検討の結果、重い非対称質量分布において、軽い側の壁が分裂核の質量数によらず $A = 126-128$ に収束し、重い側が分裂核の質量数とともにより重い方へ広がるという現象を確認した[2]。この効果は分裂片の $Z = 50, N = 50$ の殻構造の影響であると思われるが、分裂核の中性子-陽子比 (N/Z) がほとんど同じ系でしか調べられていないため、まだ明らかではない。もし N/Z の異なる系を選べば、分裂片の $Z = 50, N = 50$ に対応する質量数が変わるため、質量分布に変化が現れると期待される。そこで、非対称質量分割と分裂片の殻構造との関連をさらに系統的に研究するため、 $^{233,235,238}\text{U}$ の陽子誘起核分裂 ($N/Z = 1.52, 1.54, 1.57$) における、質量・運動エネルギー分布を精密に測定したので報告する。

【実験】

実験は日本原子力研究所東海研究所のタンデム加速器を用いておこなった。陽子エネルギーは13および15 MeVとし、ターゲットにはNi箔上に電着した $^{233,235,238}\text{U}$ を用いた。マイクロチャンネルプレート検出器とプラスチックシンチレータからなる核分裂片二重飛行時間測定装置により得られた核分裂片対の速度から、一次分裂片の質量および運動エネルギーを求めた。

【結果と考察】

Fig. 1に各反応系における重い核分裂片の質量分布を示す。分裂核の質量数の増加とともに、質量分布がより重い側にシフトすることが観測された。特に軽い側の壁がこれまでの報告のように $A \sim 128$ 付近へ収束せず、分裂核の N/Z の増加とともにより重い側へ移動することは、当初予想していた質量分布への分裂片の殻構造の影響を裏付けるものと考えられる。講演では、核分裂特性に対する分裂核の同位体の効果についてさらに詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Nagame *et al.*, Phys. Lett. B387 (1996) 26.
[2] 趙ら, 第42回放射化学討論会 1A07.

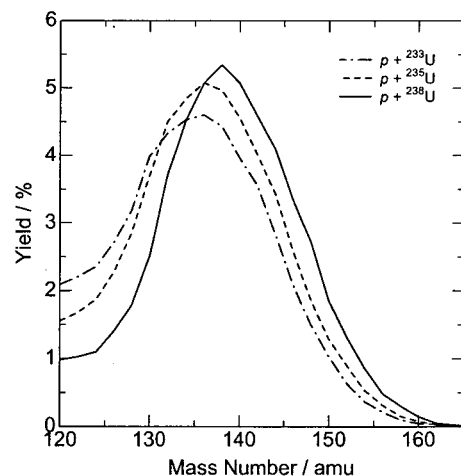


Fig. 1. Heavy fragment mass distributions of the 13 MeV $p + ^{233,235,238}\text{U}$ systems.

Systematic Study of Fission Properties in Proton-Induced Fission of Uranium Isotopes

Goto, S., Nishinaka, I., Nagame, Y., Ichikawa, S., Tsukada, K., Asai, M., Haba, H., Mitsuoka, S., Nishio, K., Sakama, M., Zhao, Y.L., Sueki, K., Nakahara, H., Tanikawa, M., Takamiya, K., Hamajima, Y., Kaji, D., Kudo, H.

アクチノイド核種の核分裂特性

(原研¹, 新潟大院理², 都立大院理³, 東大理⁴, 京大原子炉⁵, 金沢大院理⁶)
 ○西中一朗¹, 後藤真一², 永目諭一郎¹, 市川進一¹, 塚田和明¹, 浅井雅人¹, 羽場宏光¹, 光岡真一¹, 西尾勝久¹, 阪間稔³, 趙宇亮³, 末木啓介³, 中原弘道³, 谷川勝至⁴, 高宮幸一⁵, 浜島靖典⁶, 加治大哉², 工藤久昭²

はじめに

本研究グループでは、様々なアクチノイド核種 (^{232}Th , $^{233,235,238}\text{U}$, ^{237}Np , $^{239,242,244}\text{Pu}$, ^{248}Cm) の陽子誘起核分裂において核分裂片の二重飛行時間測定による系統的研究を行ってきた。本講演では、これまでに得た分裂片の質量・運動エネルギー (TKE) の相関、およびその励起エネルギー変化の系統性からアクチノイド核種の核分裂特性を明らかにし、それをもとに核分裂障壁から切断点に至る分裂核の動的変形過程について考察する。

分裂モードと運動エネルギーの系統性

自発核分裂と陽子誘起核分裂などの TKE の系統性から、対称 (*sym*)・非対称 (*asym*) 分裂モードに対してそれぞれ次式が成り立つことが分かった^[1]。 $\text{TKE}_{\text{sym}} = 0.1173 \times Z_f^2/A_f^{1/3} + 7.5 \text{ MeV}$, $\text{TKE}_{\text{asym}} = 0.1217 \times Z_f^2/A_f^{1/3} + 3.5 \text{ MeV}$ 。 A_f は分裂核の質量数である。この系統性は、それぞれのモードでの切断点近傍の変形度が、分裂核、励起エネルギーによらずほぼ一定であることを表している。

非対称分裂モードにおける質量分布の系統性

質量分布の形状は、分裂核や励起エネルギーに対して多様であり、もっとも理解されていない核分裂現象といえる。また、これまでに分布幅の系統的研究はほとんどない。図 1 に示したように非対称分裂モードの質量分布のピークに対する 1/2 幅と 1/10 幅を求め、球形の殻効果 ($Z=50$, $N=50$) を持つ分裂片の質量数の相関を表す値、 $dA = (A_f - A_{N=50}) - (Z=50A)$ に対してプロットしたのが図 2 である。自発核分裂、熱中性子誘起核分裂^[2] での、1/2 幅 (黒四角)、1/10 幅 (白四角) は、 dA 、あるいは分裂核質量数にたいしてわずかな増加傾向を示すが、 $Z=50$, $N=50$ との関連はほとんどない。一方、陽子誘起核分裂の幅、特に 1/10 幅 (白丸) は、 $Z=50$, $N=50$ と非常に強い関連性 (直線) を示していることが分かる。

非対称モードにおける動的変形過程の考察

TKE の励起エネルギー変化が小さいことから、陽子誘起核分裂では励起エネルギー (~20 MeV) のほとんどが、切断点での分裂片の変形エネルギーではなく、内部励起エネルギーになっていることがわかる。この内部励起エネルギーの増加によって核子のペアリングや殻効果が壊されることで、切断点での分裂核のちぎれ方に対する自由度が増加する。その結果、幅が広がり、切断点近傍でのポテンシャルエネルギーに対して強い影響を持つ $Z=50$ と $N=50$ の分裂片の球形殻効果が反映されるようになり、 $Z=50$ と $N=50$ に対応した幅の質量分布を形成したものと考える。

本予稿では、非対称分裂モードの運動エネルギーと分布幅の系統性を中心に述べたが、講演では、ウラン同位体陽子誘起核分裂の系統性^[3] や、解析中の ^{237}Np , $^{239,242,244}\text{Pu}$ の結果、及び即発中性子のデータなどに基づいて分裂核の動的変形過程について考察する。

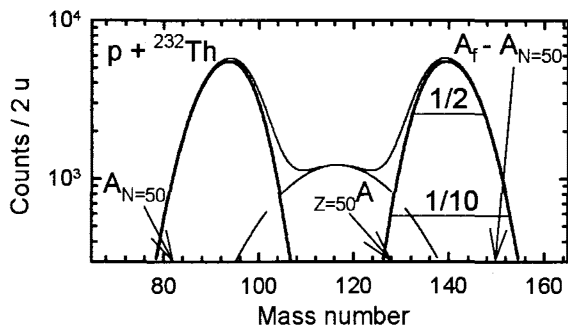


図 1 質量分布と分布幅に関するパラメータ

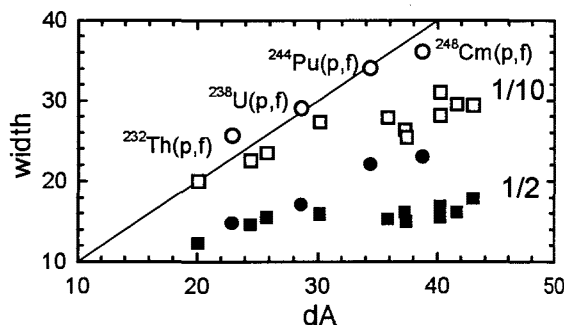


図 2 質量分布幅の系統性

参考文献

- [1] Y. L. Zhao *et al.*, Phys. Rev. C **62**, 014612 (2000).
- [2] J. P. Unik *et al.*, Proc. Symp. Physics and Chemistry of Fission, Vol. 2, IAEA, Vienna, 19 (1994).
- [3] 後藤ら, 本放射化学討論会 1A01.

Fission characteristics of actinides

Nishinaka, I., Goto, S., Nagame, Y., Ichikawa, S., Tsukada, K., Asai, M., Haba, H., Mitsuoka, S., Nishio, K., Sakama, M., Zhao, Y., Sueki, K., Nakahara, H., Tanikawa, M., Takamiya, K., Hamajima, Y., Kaji, D., Kudo, H.

核破碎中性子源に用いられる重元素の12 GeV陽子による生成核断面積の測定

(高エネ研) ○沼尻正晴、三浦太一、沖 雄一、鈴木健訓、近藤健次郎

【はじめに】

陽子加速器を用いた大強度中性子源の建設計画が国内及び欧米各国で進められている。これらの計画で用いられる高エネルギー核破碎中性子源のターゲットとしては、Pb/Bi や Hg が考えられている。しかし、重元素の高エネルギー陽子による生成核断面積の測定値は、ほとんどない。そのため、高エネルギー加速器研究機構（高エネ研）の12 GeV陽子を用いて照射実験を行ない、Ge検出器によりガンマ線スペクトルを測定し、生成核の断面積を求めた。実際のターゲットでは、二次中性子等を考慮した計算コード等を用いて設計が行われるが、今回求めた実験結果は計算コードを検証するために用いられる。また、計算コードでは取り扱いの難しい高エネルギー反応特有の軽い核種の生成量を明らかにすることができる。軽核種の中には、放射線管理上重要な核種もあり、今回は軽核種生成についても他の実験結果と比較する。

【実験方法】

照射実験は、高エネ研の12 GeV陽子シンクロトロン施設の北カウンターホール内にあるEP1ビームラインで行なった。標的としては、鉛箔（一枚の厚さ 58.4mg/cm^2 ）と Bi 箔（ 24.5mg/cm^2 ）を用いた。それぞれ3枚重ね、モニター箔（Al, Cu）の直後に置きPbとBiを別々に照射した。入射陽子数はそれぞれ $(3.12 \pm 0.19) \times 10^{14}$ 個（Pb）、 $(1.44 \pm 0.09) \times 10^{14}$ 個（Bi）であった。入射陽子数（ビーム強度）は、SEC（二次電子検出器）及びモニター箔（Al）中の ^{24}Na の収量と放射化断面積から求めた。

【測定結果】

照射直後から6ヶ月にわたりGe検出器でガンマ線を測定し、生成核種の断面積を求めた。測定結果の一例として、 ^7Be 、 ^{22}Na 、 ^{24}Na の軽い生成核種について、同じ12 GeVの陽子を照射したときの他の標的の質量数に対する断面積の比較を図1に示す。黒く塗りつぶしたものが今回得られたデータであり、その他はいずれも高エネ研で筆者らによって測定されたものである。

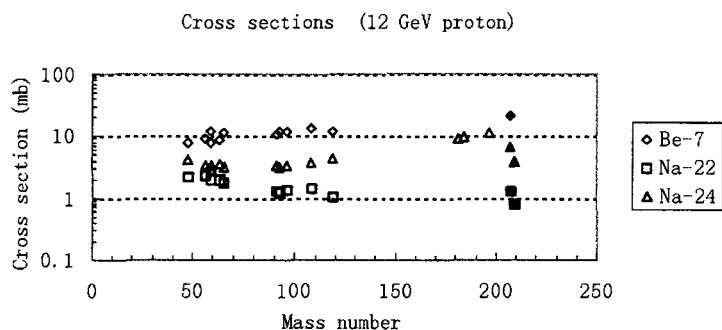


図1 12 GeV陽子照射時の生成断面積の標的核質量数依存性

Measurement of production cross sections for 12 GeV proton reactions with heavy targets (Pb, Bi) used as spallation neutron sources.

NUMAJIRI. M., MIURA. T., OKI. Y., SUZUKI. T., KONDO. K.

$E_n < 6.5 \text{ MeV}$ における $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数の測定(京大炉・高エネ研¹・歴博²・理研³・東大 RI セ⁴・東北大院工⁵)○赤峰真明・高宮幸一・柴田誠一・柴田徳思¹・伊藤 寛¹・今村峯雄²・
上菟義朋³・野川憲夫⁴・馬場 護⁵・岩崎 信⁵・松山成男⁵

【緒言】 速中性子を銅に照射した際の核反応の一つである $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数を求めることが本研究の目的である。この励起関数は速中性子を発生する原子炉・加速器などにおいて材料として用いられる銅の放射化の見積もりや、広島原爆で放出された中性子のエネルギースペクトルの見積もりに利用される。しかしながら、これまでに得られたデータはエネルギー領域が限られており、特に $E_n < 10 \text{ MeV}$ の領域においてはデータが乏しく、広範囲のエネルギー領域における正確な実験結果が必要とされている。本研究では $E_n = 1.7 \sim 6.5 \text{ MeV}$ 領域において銅試料を照射し、(n,p)反応の結果生じた ^{63}Ni を化学分離し、 ^{63}Ni の β 線を測定することにより励起関数を求めた。得られた励起関数はこれまでに得られている実験値やJENDL-3.2、ENDF/B-VIと比較を行うことにより、その妥当性を検討し、反応のメカニズムについても考察を行った。

【実験】[中性子照射] 中空の球状の銅試料(直径 8cm 厚さ 3mm)の中心に重水素を吸蔵した Ti ターゲットを配置し、そこに d ビームを照射し、D(d,n)反応により速中性子を発生させ、銅への照射を行った(東北大学 FNL)。照射時間は 37 時間 24 分。照射後銅球は中心から一定の角度($\pi/12$)で分割することにより、中性子エネルギー $E_n = 1.7 \sim 6.5 \text{ MeV}$ の範囲で 21 個の照射サンプルを得た。また、中性子フラックスは $4.4 \times 10^{11} \sim 2.5 \times 10^{12}$ であった。

[化学分離] これらの試料はそれぞれ混酸で溶解し、Ni、Co のキャリアを加えた後に、電気分解によりほとんどの銅を除去した。続いて、陰イオン交換カラムで Ni、Co、Cu のフラクションに分離した。Ni フラクションはさらに溶媒抽出により精製した。また、Ni および Co の化学収率は ICP-AES を用いて求めた。Ni フラクションは液体シンチレーションカウンター(東大 RI センター)で、Co フラクションは Ge 半導体検出器を用いて定量した。

【結果と考察】得られた ^{63}Ni の生成量に Quenching、化学収率の補正を行い、Ni モニター中の ^{58}Co の生成量から得た中性子束をもとに $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の反応断面積を求めた。Fig.1 には、求めた励起関数の結果を示す(中性子エネルギー $E_n = 2.86 \sim 6.58 \text{ MeV}$)。これを見ると、励起関数の傾向としては、 $E_n = 5.88 \text{ MeV}$ を中心としたピークがおおよそ 5~6 MeV のエネルギー領域で見られ、それ以下のエネルギー領域では ENDF/B-VI および以前の実験結果とほぼ重なるような結果となった。

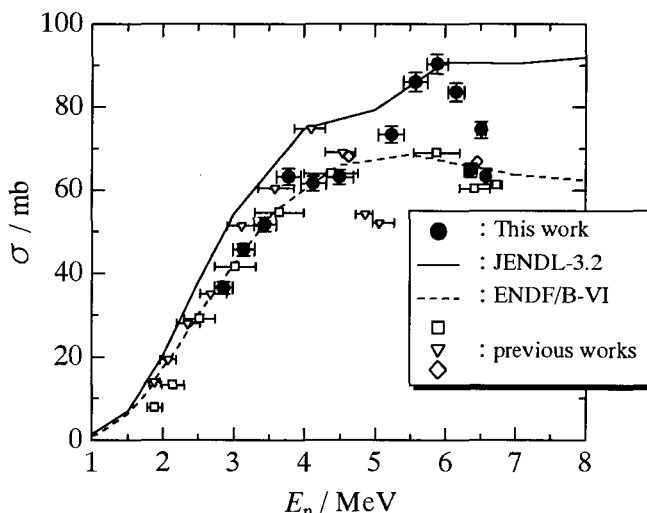


Fig.1 Excitation function of $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ obtained by this work with our previous results and theoretical estimations.

Measurement of Excitation Function of $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ reaction for $E_n < 6.5 \text{ MeV}$

Akamine, M., Takamiya, K., Shibata, S., Shibata, T., Itoh, Y., Imamura, M., Uwamino, Y.,
Nogawa, N., Baba, M., Iwasaki, S., Matsuyama, S.

^{53}Mn の半減期の測定(都立大院理¹・科博²)○永峯隆行¹・大浦泰嗣¹・米田成一²・海老原充¹・本田雅健¹

^{53}Mn は隕石中において $^{56}\text{Fe}(n,p3n)$, $^{54}\text{Fe}(n,2n)$, $^{56}\text{Fe}(p,\alpha)$ などの核破砕反応によって生成する代表的な宇宙線生成核種である。隕石中に含まれる ^{53}Mn からは宇宙線照射年代や隕石の大気圏突入前の大きさについての情報を得ることができる。また、近年では初期太陽系の歴史を探る上でクロノメーターとして利用されている。しかし、この ^{53}Mn - ^{53}Cr 系から得られる隕石の相対年代と他のクロノメーターから得られる相対年代との間にはいくらかの相違が見られる。その相違を議論する上で、相対年代を算出する際に用いる ^{53}Mn の半減期の値は系統的な相違を生み出す要因の一つとなりうるため、より精度の高い半減期の値が必要とされる。

現在、 ^{53}Mn の半減期 $[(3.7\pm 0.4)\times 10^6\text{yr}]$ は 1971 年に本田らにより報告されている値が利用されている。しかし近年、質量分析法や低エネルギー光子半導体検出器を用いた X 線測定法の発展により、同位体比の測定や X 線の測定をより精確に行うことが可能となってきた。そこで本研究では、本田らの報告を参考に、 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 同位体比測定及び ^{53}Mn から放出される Cr K α X 線測定を行うことにより、 ^{53}Mn の半減期の高精度・高精度測定を目的とした。

^{53}Mn の半減期は次式により計算される。

$$T_{1/2}(^{53}\text{Mn}) = \frac{\ln 2 \times (^{53}\text{Mn} \text{ の原子数})}{^{53}\text{Mn} \text{ の放射能}} = \frac{\ln 2 \times (\text{アボガドロ数} / ^{55}\text{Mn} \text{ の原子量})}{\text{比放射能} \times (^{55}\text{Mn}/^{53}\text{Mn})}$$

従って、 ^{53}Mn の半減期は比放射能及び $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比を測定することにより算出できる。

^{53}Mn は鉄隕石から化学分離する。まず鉄隕石を酸に溶解し、エーテル抽出、陰イオン交換及び陽イオン交換を行うことにより Fe, Co, Ni などから Mn を分離する。次にテノイルトリフルオロアセトン (TTA) による Mn の抽出を 2 回行い、さらに石英るつぼ中で過塩素酸と加熱処理することにより、同位体比の測定の際に妨害となる Cr (^{53}Cr) を Mn のフラクションから取り除き、Mn のフラクションを精製する。この Mn と Cr の精製操作について ^{54}Mn 及び ^{51}Cr を用いてトレーサー実験を行った。その結果、Mn の回収率 ~80% で、Cr を ~0.001% まで除去することができた。

$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 同位体比の測定には国立科学博物館の Micromass 社 Sector 54-30 表面電離型質量分析計を使用した。測定に際してレニウムのシングルフィラメントを使用し、Mn のビーム強度を増大させるため、シリカゲル及びリン酸 (又はホウ酸) の層の上に Mn 試料溶液を滴下し、乾固した。この測定法を用いて Grant 鉄隕石より抽出した ^{53}Mn 標準溶液 ($5.24\pm 0.26\text{dpm/mg-Mn}$; Honda and Imamura, 1971) の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 同位体比を測定した。その結果を図 1 に示す。測定に際して $1\mu\text{g}$ の Mn を使用した。 $m/z=53$ のピークに ^{53}Cr は ~35% 寄与しており、それを補正した。図 1 で明らかなように、 10^{-6} のオーダーの $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 同位体比を精度よく求めることができた。

今後、鉄隕石から ^{53}Mn を分離し、東京都立大学 RI 研究施設で低エネルギー光子半導体検出器を用いた Cr K α X 線の測定を行い、同位体比の測定と併せて半減期の算出を行う予定である。

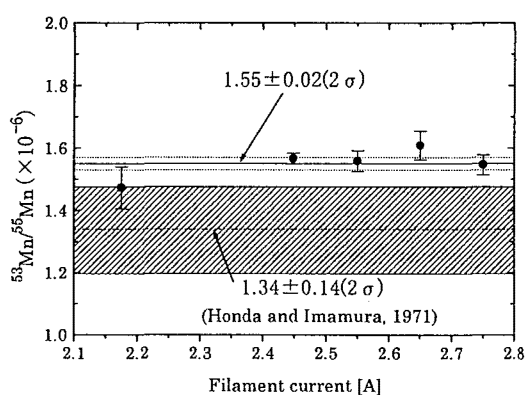


図 1: フィラメント電流に対する $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比の測定値。斜線部分は測定した標準溶液の比放射能と本田らによる半減期の値からの計算値。

Measurement of the half-life of ^{53}Mn

Nagamine, T., Oura, Y., Yoneda, S., Ebihara, M., Honda, M.

^{229m}Th からの紫外線領域 γ 線の検出

(阪大院・理、京大炉¹、東北大・金研・大洗²)

○笠松良崇、高宮幸一¹、山名 元¹、大久保嘉高¹、豊嶋厚史、柴田誠一¹、三頭聰明²、川瀬洋一¹、篠原 厚

I. はじめに

^{229}Th (基底状態 $+5/2[633]$) 核種には、励起エネルギーの非常に低い準安定状態、つまり核異性体 ^{229m}Th ($+3/2[631]$) が存在する事が予言されていた。その励起エネルギーは、 ^{233}U の崩壊 γ 線の精密測定により $3.5 \pm 1.0\text{eV}$ であると考えられている。これは約 350nm の紫外線に相当する。この励起エネルギー (約 3.5eV) は、トリウムイオンのイオン化ポテンシャルより小さいため内部転換は禁止されており、電子架橋過程の起こる確率が高いと予想されている。直接の γ 線放出の場合は 350nm の核紫外線が放出されるはずであり、電子架橋機構を経由した場合、 530nm 付近 (約 2.3eV) の可視光線が放出されると予想される。

^{233}U が α 崩壊して ^{229}Th になる際に、そのうちの約 $1\sim 2\%$ が ^{229m}Th を経由する事から、 ^{233}U 試料を光子測定する実験が複数のグループによって行われてきた。結果として、可視及び UV 領域の核遷移 γ 線が検出されたと報告されていたが、直ちに、それが窒素 (周りの空気) の放電放射や、ウラン自身の蛍光と一致する事が指摘され、サンプル自身 (ウランとその娘核種) の放出 α 粒子によって周りの空気やウランの蛍光が励起された結果であるとされた。そこで、我々は、陰イオン交換法によりウランからトリウムを (陰イオン交換法にて) 分離し、低ノイズ光子測定用光電子増倍管を用いて光子測定する事により、 ^{229m}Th からの核光子放出の検出と半減期の測定を試みた。この方法によると、トリウム以外の α 放射体をほとんど除けるため、 α 崩壊のアクティビティーを格段に減少させる事が出来、 α 粒子に起因する励起や発光等を減少させる事が出来る。

II. 実験

我々の実験方法では、 ^{229m}Th の半減期 (ms~数 day と見積もられている。) が極端に短い場合には対応できないが、迅速イオン交換装置を開発する事により、少なくとも数十分以上の半減期に対しては観測できる。そのため、図 1 に示すような送液ポンプとガス圧を用いた迅速イオン交換装置を開発し、準備実験として、ウランからトリウムを陰イオン交換分離する際の溶離曲線と実験条件を、天然ウランを用いて求めた。

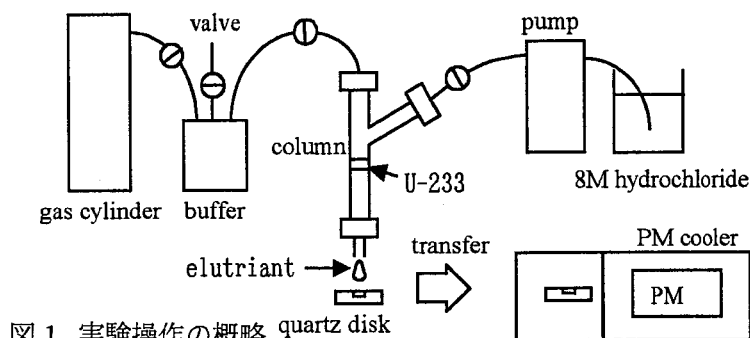


図 1. 実験操作の概略

そして、 ^{233}U (1mg) を 8M 塩酸系の陰イオン交換樹脂に着点し、何度か娘核種を除いたのちに成長してくる娘核種 (主に ^{229}Th) を、ガス圧により迅速に溶離した。その溶離液のうち、溶離曲線のピークあたりの $1\sim 3$ 滴を石英プレートにとり、加熱乾固させて光子測定試料とした。また、 ^{229}Th を同じく陰イオン交換法にて精製し (この場合 8M 硝酸系で樹脂に着点し、娘核種を硝酸で十分流してから希塩酸にてトリウムだけを溶出させる。)、比較用資料とした。

光電子増倍管については、ベルチエ素子を用いた冷却装置にて -45°C 以下にまで冷却し、熱雑音を数 cps にまで減少させ、光子測定を行った。測定はトリウムの成長時間を $1\sim 2$ 時間とし、溶離終了約 30 分後から約半日間、パルス波高と時刻情報をリストモードで収集した。

III. 結果と考察

光電子増倍管を用いた単色 LED 測定により、サーマルノイズとシグナルを区別しようと試みたが、明確なピークが得られず、まだ完全にそれらを弁別できていない。現在のところ、低いパルス波高領域において ^{229m}Th サンプル ($\leftarrow^{233}\text{U}$)、 ^{229}Th サンプルの両方において減衰成分が得られている。

^{229}Th の減衰成分の起源として、トリウム自身の蛍光、サンプルからの α 粒子によって励起された周りの空気、石英等の蛍光、樹脂等の有機物の発光、等が考えられる。そこで、トリウムの原子数と光子量の依存性や、実験条件を同じにして樹脂だけを流した際 (コールド) のサンプルの発光を調べたが、まだその起源は確認されていない。今後、これらブランク実験をさらに検討すると同時に、検出効率の向上のために、楕円面鏡をもちいてサンプルの光を反射、集光して測定を行う予定である。

Detection of ultraviolet γ -rays from ^{229m}Th nucleus

Kasamatsu Y., Takamiya K., Yamana H., Ohkubo Y., Toyoshima A., Shibata S., Mitsugashira T., Kawase Y., Shinohara A.

紫外線エネルギー相当の励起核 Th-229m の探索

(東北大・金研・大洗、東北大院・理・核理研¹、阪大院・理²、京大炉³、
金沢大院・理⁴、金沢大・理⁵) ○三頭聰明、原 光雄、大槻 勤¹、
篠原 厚²、笠松良崇²、高宮幸一³、山名 元³、菊永英寿⁴、中西 孝⁵

1、はじめに

Th-229m は、139 個目の中性子軌道のシステマティクスより、基底状態+5/2[633]に非常に近いエネルギー約 100 eV に+3/2[631]が存在することが予言されていた。そのエネルギーの実測は困難であったが、Th-230 の(d,t)散乱により約 5 eV 以下と報告され、U-233 (Th-229 の親核種) の崩壊 γ 線のエネルギー精密測定により 3.5 eV と決定され現在に至っている。これは約 350 nm の紫外線に相当する励起エネルギーで、このような低い励起エネルギーが存在する原子核は他に知られていない。興味深いのはこの励起状態の崩壊様式である。直接の γ 線放出は M1 遷移の核紫外線放出であるが、遷移エネルギーが小さいので寿命はかなり長い(約 10 min から 50 時間)と予想されているが、未だその測定に成功した例はない。トリウムイオン化ポテンシャルは 5.78 eV であるので内部転換電子放出は不可能であり、外殻電子を励起して崩壊する逆 NEET の確率が大きいと考えられている。

本研究で着目したのは、Th-229m の α 崩壊である。基底状態の α 崩壊は半減期 7340 年で、娘核 Ra-225 の 236.3 keV の励起レベル+5/2[633]への 4.845 MeV の遷移が最も強く(56.2%)、高いエネルギー側にサイドピークが現れる特殊なスペクトルを持っている。一方、Th-229m では 149.96 keV のレベル(+3/2[631] $E_{\alpha}=4.93$ MeV) または基底状態+1/2[631]への遷移($E_{\alpha}=5.08$ MeV)が優勢になると考えられ、遷移エネルギーが大きくなるので、 α 崩壊の半減期はかなり短くなると予想される。即ち、何らかの反応で Th-229m を作り、その α スペクトルを観察すれば Th-229m が検出できると考え実験した。

2、実験

同位体純度 99% 以上の Th-230 をターゲットとし、制動放射照射による(γ, n)反応で Th-229m を製造しその検出を試みた。純度 99.999% のアルミニウム板に 50 μ g の Th-230 を直径 8mm に電着して石英管に封入したターゲットを、22MeV 平均約 100 μ A の電子線で白金コンバーターの後方約 15mm の位置で水冷下約 9 時間照射した。照射後のターゲットを硝酸に溶解し、陰イオン交換樹脂カラムにトリウムを吸着捕集して、8M 硝酸で充分洗浄し核分裂生成物を除去したのち、トリウムを 0.1M 塩酸で溶離した。トリウムを 100 μ g のサマリウムを含むフッ化サマリウム沈殿に捕集し、テフロン製の孔径 0.1 μ m のサーフェイスフィルターに直径 30mm に濾過し、乾燥して α 線源を作成した。

3、結果と考察

照射終了後約 6 時間後に測定した α スペクトルと 7 日後に測定した α スペクトルを図-1 に示す。照射 7 日後のスペクトルには($\gamma, 2n$)反応生成物 Th-228 の娘核種 Ra-224 の成長が認められる。照射後 6 時間のスペクトルには観察された Th-230 の α 線の高エネルギー側、即ち Th-229m が生成すれば観察されると予想した位置の α 線成分が、7 日後には消滅していることが認められる。この事実は Th-229m が生成し、その α 線の検出に成功したものと考えることができる。この実験では多くのことを試みたため寿命を測定できなかったが、討論会では追試の結果を合わせて報告する。

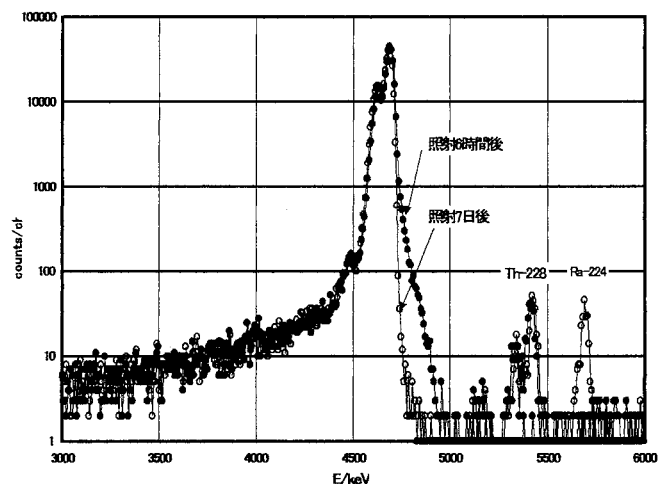


図-1 照射後の Th-230 の α スペクトルの時間変化

Search for Th-229m with UV comparable excitation energy.

Mitsugashira T., Hara M., Ohtsuki T., Shinohara A., Kasamatsu Y., Takamiya K., Yamana H., Kikunaga H., Nakanishi T.

中性子不足アクチノイド核の α 壊変(都立大院理¹・原研先端研²・新潟大院自然³・名大院工⁴・広島大院工⁵)○ 阪間 稔^{1,2}、塚田和明²、浅井雅人²、市川進一²、大浦泰嗣¹、羽場宏光²、西中一朗²、永目諭一郎²、後藤真一^{2,3}、柴田理尋⁴、小島康明⁵、河出 清⁴、海老原充¹、中原弘道¹

[序] アメリシウム及びキュリウムを中心とした中性子不足アクチノイド核種領域には、存在が確認されていない核種や存在が確認されていてもその壊変特性が十分に調べられていない核種が多数ある。これら核種を合成し、その壊変特性を明らかにすることは、超アクチノイド核の安定性や核構造を理解する上で重要な手がかりとなる。また、この領域の核種は、超・重アクチノイド核からの α 壊変系列に属しており、その α 壊変エネルギーを測定することによって、超・重アクチノイド核の原子核質量を決定することができる。しかし、この領域の核種の主要な壊変形式は電子捕獲壊変 (EC 壊変) であり、 α 壊変分岐比は、数パーセント以下と非常に低いので、測定が難しい。我々の研究グループでは、これまでガスジェット搬送装置結合型オンライン同位体分離器と微弱な α 線を検出するための高効率 α 線検出器系を用いて、未知中性子不足アメリシウム並びにキュリウムの同定及び壊変特性を調べる実験を行ってきた [1]。本講演では、そのアメリシウム (^{233}Am 、 ^{234}Am 、 ^{235}Am 、 ^{236}Am) 並びにキュリウム (^{237}Cm) の α 壊変特性に関する研究を総括する。

[実験] 上記の中性子不足アメリシウム並びにキュリウム核は、原研タンDEM加速器からの ^6Li ビームと ^{233}U 、 ^{235}U 、または、 ^{237}Np ターゲットによる重イオン核融合反応によって合成した。核反応生成物は、ガスジェット-オンライン同位体分離器により搬送・質量分離され、質量分離された目的核種の放射能は、高効率 α 線検出器系で測定された。この測定系の α 線検出効率は、83%であった。

[結果] 本研究でこれまで研究対象とした中性子不足アメリシウム並びにキュリウム核の半減期、 α 線エネルギー、ならびに α 壊変分岐比を表1にまとめる。 ^{233}Am と ^{237}Cm は、本研究で初めて合成・同定された新

表 1: 本研究で得られた中性子不足アメリシウム並びにキュリウムの α 壊変特性

核種	半減期 (min)		α 線エネルギー (keV)		α 壊変分岐比	
	本研究	文献 [2]	本研究	文献 [2]	本研究	文献 [2]
^{233}Am	3.2 ± 0.8	...	6780 ± 17	...	$\sim 5.0\times 10^{-2}$...
^{237}Cm	~ 10	...	6660 ± 10
^{235}Am	10.3 ± 0.6	15 ± 5	6457 ± 14	...	$4.0\pm 0.5\times 10^{-3}$...
^{234}Am	...	2.32	...	6460	$< 4.0\times 10^{-4}$	4.2×10^{-4}
^{236}Am	3.6 ± 0.2	4.4 ± 0.8	...	6410	$< 2\times 10^{-5}$	3.9×10^{-4}
	2.9 ± 0.2					

核種である。また、 ^{235}Am の α 線は初めて検出された。本研究で得られた ^{233}Am と ^{235}Am の α 壊変エネルギーと α 壊変部分半減期との関係を、奇質量数の既知アメリシウム ($^{237,239,241,243}\text{Am}$) 及び、その周辺の偶-偶核 ($^{236,238,240,242,244}\text{Pu}$ と $^{240,242,244,246,248}\text{Cm}$)の主遷移と比較した。その結果、 ^{233}Am と ^{235}Am の α 壊変特性が、主遷移の系統性に合致することが確認された。

[参考文献]

[1] K. Tsukada *et al.*, Phys. Rev. C **57**, 2057 (1998). [2] *Table of Isotopes*, 8th ed., edited by R. B. Firestone and V. S. Shirley (Wiley, New York, 1996).

 α -decay properties of neutron-deficient actinide isotopes

SAKAMA, M., TSUKADA, K., ASAI, M., ICHIKAWA, S., OURA, Y., HABA, H., NISHINAKA, I., NAGAME, Y., GOTO, S., SHIBATA, M., KOJIMA, Y., KAWADE, K., EBIHARA, M., NAKAHARA, H.

中性子欠損軽アクチノイド核のEC崩壊と核構造

(原研・都立大院理¹・新潟大院自然²・広島大工³・名大院工⁴)

○浅井雅人, 阪間 稔¹, 塚田和明, 市川進一, 羽場宏光, 西中一朗, 永目論一郎, 後藤真一², 小島康明³, 大浦泰嗣¹, 中原弘道¹, 柴田理尋⁴, 河出 清⁴

原子核の崩壊特性は、崩壊のQ値及び親核娘核の基底状態、励起状態の陽子・中性子配位に大きく左右される。軽アクチノイド核のような変形核領域に位置する原子核においては、陽子・中性子のNilsson軌道への配位とそのエネルギー位置が崩壊特性を決定付ける重要な要素であり、反対にEC崩壊、α崩壊の遷移確率などの崩壊特性からそれら核構造に関する情報を得ることができる。本研究ではAm同位体のEC/α崩壊に関する実験結果から明らかになった中性子欠損軽アクチノイド核の崩壊特性と核構造との関係について系統的に考察する。

我々はこれまで原研タンデム加速器に付設されたオンライン同位体分離装置を用いて、中性子欠損Am同位体のEC/α崩壊特性について研究してきた。特に²³⁶AmのEC崩壊に関しては、図1のような詳細な崩壊図式を明らかにし、得られたlog ft値からこれらのEC遷移に関わる陽子・中性子の配位と親核娘核の基底状態、励起状態の配位を明らかにした。この結果及びその他のAm同位体に関する実験結果から、以下の事がわかった。(1) Am同位体のEC崩壊は、²³⁷⁻²⁴⁰Amでは $\pi 5/2^- [523] \rightarrow \nu 5/2^+ [622]$ の第1禁止転移が支配的なのに対して、²³⁶Amでは基底状態が同じ $\pi 5/2^- [523]$ 配位を含むにも関わらず、 $\pi 5/2^+ [642] \rightarrow \nu 5/2^+ [633]$ の非常に速い許容転移が支配的になる。その結果、²³⁶AmのEC崩壊半減期は他のAm同位体に比べて特に短い値を示す。(2) ²³⁴Amの基底状態は、α遷移確率が非常に小さいことから、²³⁶Amと同じ陽子・中性子配位を取ると推定され、²³⁶Amと同様にEC崩壊する核異性体の存在が予想される。

講演では、^{233, 235}Amや周辺のNp, Pu, Cm, Bk同位体の崩壊特性についても考察、予測する。

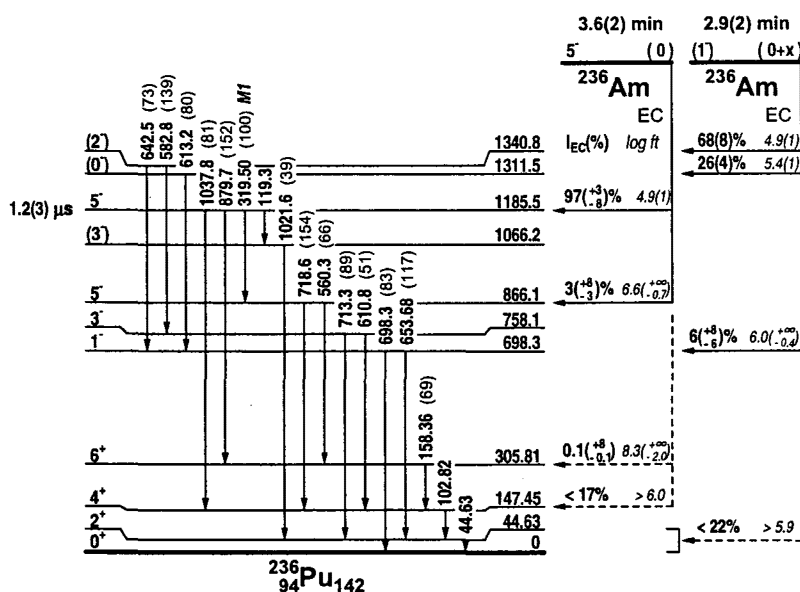


図1: ²³⁶Amの崩壊図式

Structure and EC-decay Properties of Neutron-deficient Light Actinide Nuclei

Asai, M., Sakama, M., Tsukada, K., Ichikawa, S., Haba, H., Nishinaka, I., Nagame, Y., Goto, S., Kojima, Y., Oura, Y., Nakahara, H., Shibata, M., Kawade, K.

^{261}Rf と ^{262}Db の合成

(原研先端研¹・都立大院理²・新潟大理³・阪大院理⁴・Univ. Bern⁵・PSI⁶・GSI⁷) ○ 塚田和明¹, 羽場宏光¹, 浅井雅人¹, 西中一朗¹, 市川進一¹, 永目諭一郎¹, 阪間稔^{1,2}, 大浦泰嗣², 後藤真一^{1,3}, 金子哲也³, 工藤久昭³, 正司謙⁴, 豊嶋厚史⁴, 横山明彦⁴, 篠原厚⁴, H.W. Gäggeler^{5,6}, A. Türler⁶, M. Schädel⁷

超重元素と呼ばれる重い原子系では、電子軌道に対する相対論的効果により化学的性質が周期性からずれると理論的に予想されている [1]。超重元素の化学挙動研究は実現していないが、超アクチノイド元素を対象にして国際的な協力研究が進んでいる。いくつかの報告が周期性からのずれを指摘しているが十分な議論が進んでいるとは言い難い [2]。

本研究グループでは原研タンデム加速器を利用して超アクチノイド元素を合成し化学挙動研究を行う準備を進めている [3]。本講演では化学挙動研究の対象核種である ^{261}Rf (半減期 78s) および ^{262}Db (半減期 34s) の合成とその最適条件について実験装置の概要などとともに報告する。

【 ^{261}Rf の合成】合成は厚さ 0.59 mg/cm^2 の電着 ^{248}Cm (97.3%) ターゲットに、99 MeV に加速した ^{18}O ビーム (強度 200 pA) を照射し行った。生成物はガスジェット装置によって連続回転キャッチャー装置に搬送され、一定時間捕集後、放出された α 線を Si 検出器を用いて連続的に測定した。4 時間の実験で ^{261}Rf および娘核種 ^{257}No が放出する α 線のエネルギー領域に 84 事象を観測し、18 の α 壊変連鎖を確認した。この生成断面積は約 6 nb であり文献値 5 nb とほぼ一致した。

【 ^{262}Db の合成】 ^{262}Db の合成には ^{249}Bk (^{18}O , 5n) 反応が利用され、その断面積は $6\pm 3\text{ nb}$ と報告されている [4]。この ^{249}Bk は半減期が 320 日と短く容易には利用できず、Db に関する化学挙動研究が少ない一因になっている。一方、 ^{248}Cm をターゲットとした ^{262}Db の合成では生成断面積が 0.26 nb であるという報告がある [4]。しかし、間接的測定ではあるが断面積が 2 nb であるという報告もあり [5]、この反応系が十分検証されているとは言えない。もし同反応系が利用可能であれば、Db に関する化学的研究に新たな展開が期待できる。そこで $^{248}\text{Cm}(^{19}\text{F}, 5n)$ 反応の断面積測定を行った。

上記 ^{261}Rf の合成実験と同様に、入射エネルギー 101, 103 および 106 MeV の ^{19}F をビーム強度 300 pA で ^{248}Cm ターゲットに照射し、 ^{262}Db - ^{258}Lr の α 壊変連鎖を観測した結果、この入射エネルギー範囲では生成断面積がほぼ 1 nb であった。また、入射エネルギー 106 MeV で見られた $^{213,211m}\text{Po}$ などからの妨害 α 線は 101 MeV ではほとんど検出されなかった。これらの傾向から Db の化学挙動実験に際しては、 ^{19}F の入射エネルギー 101 MeV で行うことが望ましい。

[参考文献] [1] B. Fricke and W. Greiner, Phys. Lett. B30, 317 (1969), [2] 例えば K.R. Czerwinski et al., Radiochim. Acta 64, 29 (1994), [3] 羽場ほか, 本放射化学討論会 1A11 など, [4] R. Dressler et al., Phys. Rev. C59, 3433 (1999), [5] C.L. Naour et al., Extended abstracts of the 1st Int. Conf. on the Chem. and Phys. of the Transactinide Elements, Seeheim, Germany, September 26-30, 1999.

Synthesis of ^{261}Rf and ^{262}Db

Tsukada, K., Haba, H., Asai, M., Nishinaka, I., Ichikawa, S., Nagame, Y., Sakama, M., Oura, Y., Goto, S., Kaneko, T., Kudo, H., Toyoshima, A., Shoji, Y., Yokoyama, A., Shinohara, A., Gäggeler, H.W., Türler, A., Schädel, M.,

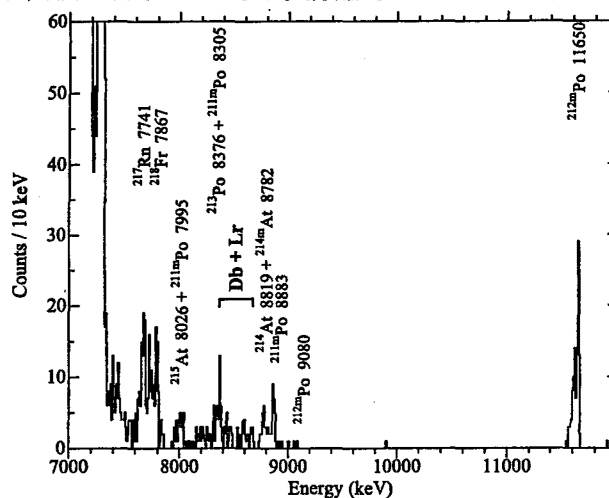


Fig.1 α -particle energy spectrum of recoil products in the $^{248}\text{Cm}+^{19}\text{F}$ (103 MeV) reaction.

原研における Rf の溶液化学

(原研先端研¹, 阪大院理², 新潟大理³, 都立大院理⁴, GSI⁵)○羽場宏光¹, 塚田和明¹, 西中一朗¹, 浅井雅人¹, 阪間 稔^{1,4}, 後藤真一^{1,3}, 平田 勝¹, 市川進一¹, 永目諭一郎¹, 横山明彦², 豊嶋厚史², 正司 讓², 篠原厚², 金子哲也³, 工藤久昭³, 大浦泰嗣⁴, M. Schädel⁵

超アクチノイド元素の化学的性質に関する研究は、それら元素の周期表上における位置を確認しつつ電子軌道に対する相対論効果を検証していくという点で基本的ではあるが非常に興味深い研究テーマである。我々の研究グループでは、これまで GSI 並びに Mainz 大との協力研究の下、GSI-UNILAC 並びに PSI-Philips Cyclotron を用いて特に硝酸-フッ酸系における Rf と Sg の溶液化学実験に参加してきた[1]。これとともに、原研タンデム加速器を用いて塩酸や硝酸等の単純な溶液系で Rf のイオン交換実験を行う準備を進めている。本討論会では現時点でのその準備状況について概説する。

1. 迅速化学分離装置の開発

最近我々のグループでは、 $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$ 反応によって日本で初めて ^{261}Rf の合成に成功した[2]。生成した ^{261}Rf は、He/KCl ガスジェットシステムによって数秒のうちに照射室から化学実験室へ輸送される。我々の実験条件(ビーム強度:200pnA, 標的厚:0.59mg/cm², 反応断面積:5nb)では、2分間に1個の割合で ^{261}Rf を製造できるが、 ^{261}Rf の半減期(78s)を考えると1回の化学実験には僅か1個の Rf 原子しか取り扱えない。ここでは質量作用の法則は適用できず、クロマトグラフ法を多数回繰り返す実験が必要である。我々は、GSI が開発した Automated Rapid Chemistry Apparatus (ARCA)[3]を改良し、迅速で繰り返し実験が可能な液体クロマトグラフの装置を製作した。この装置は20連のイオン交換用マイクロカラム(1.6mm φ × 8mm)を2カートリッジ装備し、Rf の溶液化からイオン交換分離までの一連の作業をコンピュータ制御で迅速に行う。 ^{261}Rf を模擬した ARCA のオンラインテストとしては、 $^{89}\text{Y}(p, n)$ 並びに $^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, 5n)$ 反応でそれぞれ生成される同族元素 $^{89m}\text{Zr}(4.18\text{m})$ 並びに $^{165}\text{Hf}(76\text{s})$ を用い、硝酸-フッ酸、塩酸並びに硝酸系において溶液化効率やイオン交換の分配係数(K_d 値)等の基礎データを蓄積している。

2. Rf の同族元素の挙動

4族元素 Rf の化学的性質をその同族元素である Hf 並びに Zr あるいは擬4族元素である Th のそれと比較することは、Rf の電子状態に関する情報を引き出し相対論効果を検証していく上で非常に重要である。我々は ^{88}Zr , ^{175}Hf 並びに ^{234}Th の放射性トレーサを製造し、Rf の溶液化学実験に向けて様々な基礎データをオフラインで蓄積している。 ^{88}Zr 並びに ^{175}Hf に関しては、原研タンデム加速器から得られる p ビーム用いてそれぞれ $^{89}\text{Y}(p, 2n)$ 並びに $^{175}\text{Lu}(p, n)$ 反応によって製造した。一方、 ^{234}Th は天然放射性同位元素 ^{238}U と放射平衡にあり、市販の硝酸ウラニル6水和物から化学分離した。これらのトレーサを用いて、ARCA マイクロカラム充填用陰イオン並びに陽イオン交換樹脂(三菱化学 MCI GEL CA08Y, CK08Y)の硝酸(1-14M)並びに塩酸(1-11M)系における K_d 値をバッチ法により測定した。実験手法の詳細は別報[4]で述べるが、特に陰イオン交換挙動が興味深く、8M 硝酸系では Th の K_d 値(540ml/g)は Zr(8.4ml/g) 並びに Hf(14ml/g) の K_d 値に比べて1桁以上大きく、また9M 塩酸系では Th, Hf, Zr の順に 1.1, 16, 140ml/g と K_d 値は1桁ずつ大きくなる。今後この両系で Rf の K_d 値を測定し、同族元素の結果と比較することから Rf の化学形やイオン半径に関する重要な情報を引き出せるものと期待している。

理論的アプローチとして、相対論密度汎関数法による Rf 化合物の電子状態計算も我々のグループで行っており、今後の Rf の実験系の予測や実験データの理論的考察に大きく貢献している[5]。また、Zr や Hf に関しては、Th 等に比較して水溶液中での溶存状態(配位原子、配位数、原子間距離等)についてほとんど知られていない。これらの情報はイオン交換実験の結果を考察し、また、Rf 化合物の電子状態の理論計算を進めていく上で不可欠である。最近、KEK 放射光研究施設において、硝酸並びにフッ酸系における Hf の XAFS スペクトルの測定を行ったので本報告に含める。

[参考文献] [1] 塚田ほか, 第43回放射化学討論会 1A03. [2] 塚田ほか, 本放射化学討論会 1A10. [3] M. Schädel *et al.*, *Radiochim. Acta* **48**, 171 (1989). [4] 豊嶋ほか, 本放射化学討論会 3P14. [5] 平田ほか, 第43回放射化学討論会 3P09.

Aqueous chemistry of Rf in JAERI

Haba. H., Tsukada. K., Nishinaka. I., Asai. M., Sakama. M., Goto. S., Hirata. M., Ichikawa. S., Nagame. Y., Yokoyama. A., Toyoshima. A., Shoji. Y., Shinohara. A., Kaneko. T., Kudo. H., Oura. Y., and Schädel. M.

はじめに

重アクチノイドの中性子過剰核は生成することが困難であるため、半減期の長い核種でも発見されていないものが数多くあると考えられる。本研究では比較的観測しやすいと考えられる未知核種 ^{252}Bk に着目した。 ^{252}Bk は β 遅延核分裂をする可能性があると考えられる。 β 遅延核分裂は核分裂機構の解明に重要である。 ^{248}Cm をターゲットとした $^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, \text{X}) ^{252}\text{Bk}$ 反応における生成反応断面積は $0.1 \mu\text{b}$ 以上であることが予測される [1] ので、 ^{252}Bk の生成率として 0.30 atoms/sec 程度が期待できる。この反応では Bk と同時に多くのアクチノイドが生成されるため ^{252}Bk を詳しく調べるためには他のアクチノイドと分離をする必要がある。 ^{252}Bk の予想半減期が 10 分程度である事から本研究では Bk の迅速分離を行うための化学分離法について検討したので報告する。

実験

分離は迅速に行なう必要がある。さらに α スペクトルを測定するために残渣ができる事や有機錯体を作ることは望ましくない。このため硝酸-メタノール系による陰イオン交換分離法を選択した。この方法では蒸発乾固が容易であり、測定のための試料調整にかかる時間を短縮できる利点もある。まず始めに予備的実験として Bk 近辺核種 Am, Cm と性質が類似する Eu, Gd の分離を試みた。Fig. 1 に分離手順の概要を示す。

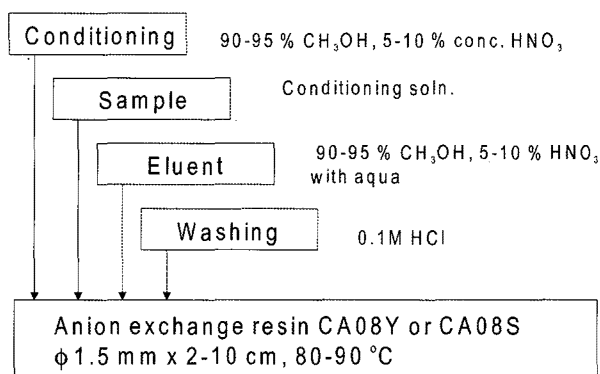


Fig. 1 Anion exchange scheme

結果と考察

分離曲線の一例を Fig. 2 に表す。溶出液の組成に関して、硝酸濃度を一定に保ってメタノール濃度を上げると分離能は向上するが、半値幅は悪くなる。さらに、溶出位置が遅れるため迅速分離には適さなくなる。メタノール濃度を一定にしたときの硝酸濃度に関しても同様である。講演では、溶離液の組成を変化させた時のクロマト挙動、およびアクチノイドを用いた実験結果をふまえて Bk を迅速に分離するための方法を発表する予定である。

参考文献

[1] D. Lee et al., Phys. Rev. C25, 286(1982)

Chemical Separation for Unknown Isotope ^{252}Bk
 Maruyama. T., Kaji. D., Kaneko. T., Kudo. H.

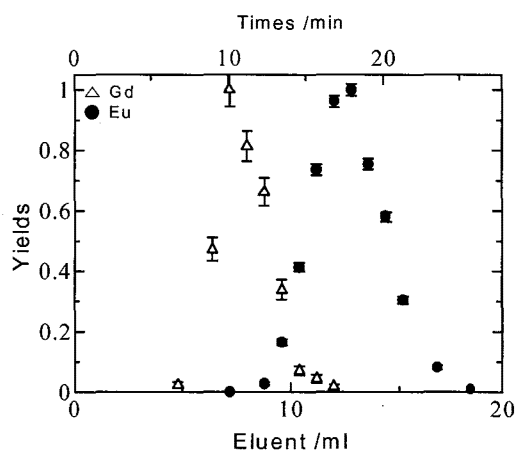


Fig. 2 A typical separation of Eu and Gd
 resin : CA08Y
 resin bed : $\phi 1.5 \text{ mm} \times 5 \text{ cm}$
 flow rate : 0.7 ml / min
 eluent : $95\% \text{ CH}_3\text{OH} - 5\% 0.1\text{M HNO}_3$

(新潟大理) ○ 金子哲也、小野佐和子、工藤久昭

[はじめに] 本研究は短寿命超・重アクチニド元素の on-line 化学分離に利用される等温/熱クロマトグラフ法の基礎研究として行なわれた。

等温/熱クロマトグラフ法では、目的元素を気相反応によって揮発性化合物に変え、キャリアーガスを用いてカラムを通過させることで、その化合物のもつ吸着エントロピーや吸着エンタルピーの差異を利用して連続的に分離が行なわれる。

Rf($Z=104$) のモデルとして、同属元素である Hf および Zr について、その塩化物の熱クロマトグラフ実験 (Domanov et al.[1]) および等温クロマトグラフ実験 (Kadkhodayan et al.[2]) などが行われている。しかしながら、酸素、水分子存在下での挙動の不明瞭さについて報告されているものの、目的元素の化学形が特定されないまま議論されているのが実情である。

そこで我々は、この迅速化学分離法の基礎的研究として、気相における錯形成反応について詳細に検討するために、ガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS) を用いてハフニウム化合物のガスクロマトグラフ挙動について詳細に検討した。

[実験] 試料には核反応生成物の gas-jet による輸送を考えて HfCl_4 を用いた。 HfCl_4 と各種反応ガスとの反応によって生成されたガスクロマトグラム輸送に関係する化学種を質量分析によって観察することとした。

本研究に用いた装置を Fig.1 に示す。この装置は GC-MS を基に錯形成試薬蒸気発生部、反応部そして検出部から構成されている。

He キャリアーガスは、錯形成試薬を含んだ He または空気と混合され、反応管内に導入される。この反応管は石英製であり、 HfCl_4 が石英ウールとともに設置されている。錯形成試薬との反応によって生成した反応生成物は He ガスによってそのまま検出部である質量分析器に運ばれ、同定が行なわれる。錯形成試薬には dipivaloylmethane (dpm) または H_2O を用いた。各経路のガスの流量を調節することで蒸気量を調節している。また、反応室はガスクロマトグラフオープン内に設置してあり、反応室の温度制御ができるようにした。

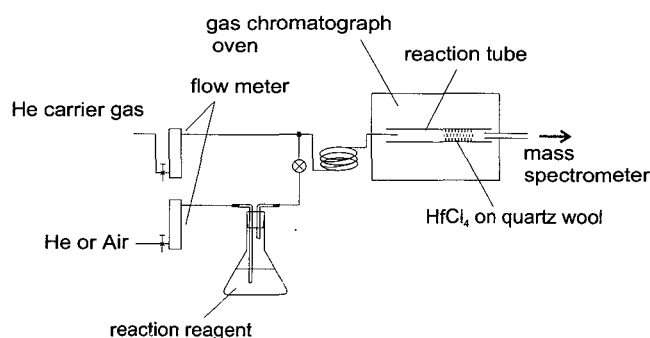


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for gas phase reaction of HfCl_4

[結果と考察] 大気圧下での HfCl_4 の揮発温度は 319°C と低く、十分な揮発性を持つことがわかっている。しかしながら、今回の実験ではやや劣る揮発性を持つ HfCl_2O ばかりでなく、 HfCl_4 の質量ピークですら安定して観測されない。測定および揮発条件について、さらに詳細な検討が必要である。

発表では種々の条件下で得られた揮発性 Hf 化合物の化学形およびそのクロマトグラフ挙動について比較・検討し報告する。

参考文献

- [1] Domanov, V. P. et al. : Radiokhimiya, **31**, 19 (1989)
 [2] Kadkhodayan, B. et al. : Radionchim. Acta, **72**, 169 (1996)

Gaschromatographic Behavior of Hafnium Compounds
 Kaneko, T., Ono, S., Kudo, H.

古い²⁵²Cf中性子線源からの²⁴⁸Cmの分離 (2)

(新潟大理・東北大金材研¹) ○加治大哉, 金子哲也, 工藤久昭,
原光雄¹, 鈴木吉光¹, 渡部信¹, 三頭聰明¹

緒言

我々は、これまで発見されているものより中性子過剰な超アクチノイド元素の新同位体合成を行うとともに、それらの化学的性質を解明することを目的としている。これらの元素合成のために必要なターゲットの1つとして、²⁴⁸Cmの使用を検討している。²⁴⁸Cmは国内で製造されていないため、海外からの輸入に頼らなければならない状況にある。そこで、我々は古い²⁵²Cf密封中性子線源からの²⁴⁸Cmの化学分離実験を行い、国内における²⁴⁸Cmターゲット作成の可能性について検討してきた。

昨年、東北大学金材研所有の10半減期を越える2つの²⁵²Cf密封中性子線源(ウランの濃縮度測定用)を解体し、Fig. 1に示す実線の範囲までの分離過程について報告した[1]。本講演では、今後行う予定であるCf-Cm相互分離(Fig. 1に示す破線の範囲)に適用する硝酸-メタノール系陰イオン交換分離について検討した結果を報告する。

実験方法

Usuda et al. [2] によって報告されている硝酸-メタノール系における陰イオン交換分離法を参考にして、以下の実験条件でCf-Cm化学分離を行った。Cf, Cmのトレーサーとして²⁵²Cf, ²⁴²Cmを使用した。核種の同定・定量は、SSDを用いたα線スペクトロメトリーによって行った。

Column bed : φ 1.5mm x 20mm
Resin : CA08Y
Eluent : 5% HNO₃ - 95% CH₃OH
Flow-rate : 0.1 ml/min
Temperature : 90°C

結果・考察

分離曲線の一例として分離液5% 7M HNO₃ - 95% CH₃OHを使用した際のデータをFig. 2に示す。Usuda et al. [2] によって報告されているように、分離液の硝酸濃度の増加とともに分解能の改善が見られたが、Cf-Cmの完全分離には至らなかった。ピークのテーリングが大きいことから、カラム温度・流速・ローディング方法などの条件を再検討する必要があると考えられる。また、この条件における理論段数が小さいことから、分解能のさらなる改善を目指すためにCA08Yよりmeshサイズの細かいCA08Sの使用を検討している。その詳細についても報告する予定である。

参考文献

- [1] 加治ほか, 第43回放射化学討論会 **2A06** (1999)
[2] S. Usuda et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., **111**, 399-410(1987)

Chemical separation of ²⁴⁸Cm from old ²⁵²Cf neutron sources (2)

Kaji, D., Kaneko, T., Kudo, H., Hara, M., Suzuki, Y., Watanabe, M., Mitsugashira, T.

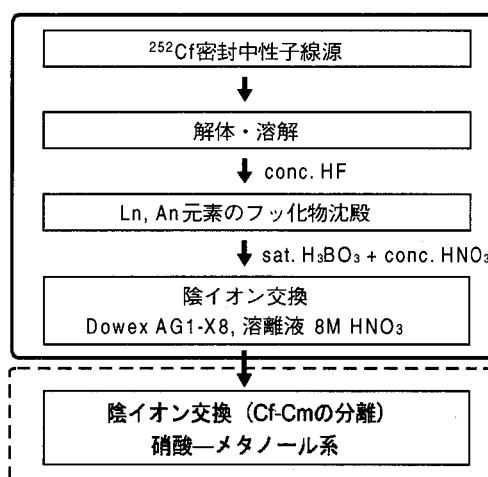


Fig. 1: ²⁵²Cf密封中性子線源からの²⁴⁸Cmの化学分離の概略

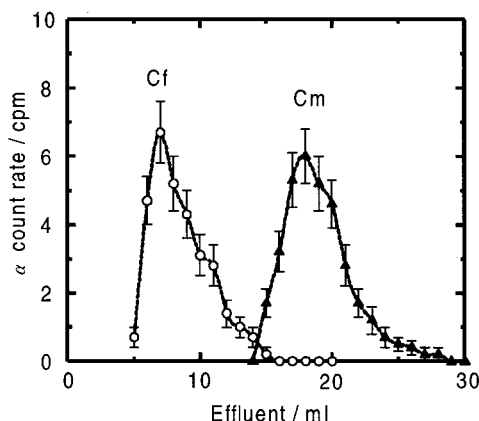


Fig. 2: Typical anion exchange chromatogram of Cf and Cm.

モンモリロナイトにフルボ酸錯体として吸着された
Cm(III)の直接観察

(広大理¹・原研²・武蔵大人文³・根津化研⁴)

○高橋嘉夫¹、木村貴海²、加藤義春²、薬袋佳孝^{3,4}

はじめに：アクチノイド元素の環境中での挙動を推定する上で、その環境中での主要な化学状態を解明することは重要な課題である。このうち Cm(III)などのアクチノイド(III)では、水圏中での主要な化学種として、粘土鉱物などの懸濁物質への吸着態や、フルボ酸などの腐植物質との溶液内錯体などが主要な化学種と考えられる。一方で、腐植物質は粘土鉱物との親和性も強く、有機-無機複合体とよばれる懸濁物質を環境中で普遍的に生成する。この複合体は、アクチノイド(III)のリザーバーとして重要であると予想されるが、この複合体の中でアクチノイド(III)が有機態と無機態のいずれの化学形をとるかについて明らかにした例は少ない。本研究では、Cm(III)の化学状態を調べる上で有効なレーザー誘起蛍光法を用いて、この複合体（ここではフルボ酸-モンモリロナイト複合体）に吸着された Cm(III)の化学状態を調べた。

実験：モンモリロナイトと水相の固液比は 4.0 g/dm³とし、フルボ酸の総濃度は 100 mg/dm³とした。Cm(III)の固液分配は、²⁴⁴Cm トレーサーを用いて調べた。溶液中のあるいは吸着された Cm をレーザー励起(397 nm, ⁸S_{7/2}→⁶I_{11/2})し、蛍光スペクトル・蛍光寿命(τ /ms)を測定した。

結果・考察：ここで扱う化学系として、系 A：Cm(III)/フルボ酸からなる水溶液，系 B：Cm(III)/モンモリロナイトからなる懸濁液（フルボ酸添加せず），系 C：Cm(III)/フルボ酸/モンモリロナイトからなる懸濁液，の 3 種を扱った。フルボ酸が存在しない場合（系 B）、Cm(III)は pH > 4 でモンモリロナイトに吸着される。フルボ酸が存在した場合（系 C）、フルボ酸の一部もモンモリロナイトに吸着され、フルボ酸-モンモリロナイト複合体を形成する。この時、Cm(III)の分配はフルボ酸の分配と類似の傾向を示し、これは Cm(III)がフルボ酸錯体として固液両相において存在することを示唆する。レーザー誘起蛍光法から得られる Cm(III)の蛍光寿命は、Cm(III)の局所構造（特に水和状態）を反映する。図 1 に蛍光寿命の逆数 $1/\tau$ の pH に対する依存性を系 A-C について示した。系 C において、フルボ酸-モンモリロナイト複合体に吸着された Cm(III)の $1/\tau$ は、溶存 Cm(III)-フルボ酸錯体と pH > 5 で類似の傾向を示す。同じことは、蛍光スペクトルのピーク位置についてもみられた。このことから、Cm(III)はフルボ酸錯体としてフルボ酸-モンモリロナイト複合体に吸着されたと考えられる。金属イオンとして Eu(III)・Cm(III)を、配位子として合成ポリカルボン酸を用いた場合との比較などから、固相の化学種は、金属イオン-配位子の安定度や配位子の濃度から説明できる

(Takahashi et al., 1999)。従って吸着種としてのフルボ酸錯体の重要性は、系に含まれるフルボ酸の量やフルボ酸錯体の安定度により変化すると考えらる。しかし本研究のような直接測定からも、有機-無機複合体上の Cm(III)の化学種として腐植物質との錯体が重要であることが分かる。これは、(i)腐植物質の固液分配がアクチノイド(III)の固液分配を支配すること、(ii)アクチノイド(III)の環境

挙動を予測する上で腐植物質の環境中での移行挙動の把握が重要であること、などを意味する。Ref.: Takahashi, Y., Kimura, T., Kato, Y., and Minai, Y., Environ. Sci. Technol., 33 (1999) 4016-4021.

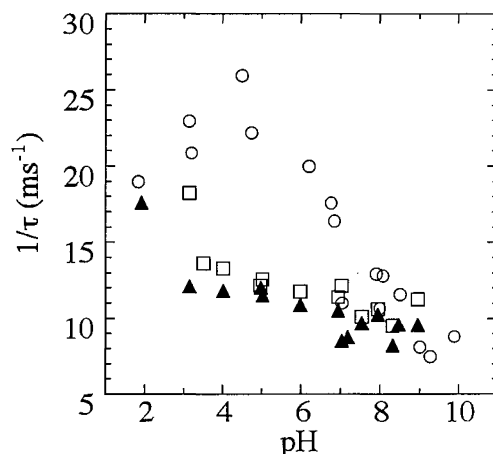


Fig. 1. The pH dependence of reciprocals of fluorescence lifetime (τ /ms) for various Cm species. Closed triangles: dissolved Cm-fulvate complex (system A); open circles: Cm sorbed on montmorillonite in the absence of fulvic acid (system B); open squares: Cm sorbed on montmorillonite in the presence of fulvic acid (system C).

Direct observation of Cm(III)-fulvate complex sorbed on montmorillonite
Takahashi, Y., Kimura, T., Kato, Y., and Minai, Y.

ユーロピウム(III)及びキュリウム(III)の塩化リチウム-メタノール水混合系陰イオン交換分離におけるスペシエーション

(原研・先端基礎¹、静岡大院・理工²)

○有阪 真^{1,2}、木村貴海¹、加藤義春¹、武石秀世¹、菅沼英夫²、吉田善行¹

緒言 3価アクチノイドとランタノイドのイオン交換分離において、イオンの選択性を向上させるために(有機溶媒 + 水)混合溶媒がしばしば用いられる。イオン交換挙動を左右するイオンの水和・溶媒和、錯形成状態は混合溶媒の物性に依存する。従って、同分離法の分離効率、選択性をさらに向上させるためには、混合溶媒中におけるイオン交換挙動とイオンの存在状態との相関を明らかにする必要がある。本研究では、(メタノール + 水)混合溶媒を用いる Eu(III)と Cm(III)の陰イオン交換分離において、それらの分配係数(K_d)をメタノール濃度及び塩化リチウム濃度の関数として測定すると同時にイオンの水和状態を調べ、イオン交換挙動とイオンの存在状態との相関解明を試みた。

実験 強塩基性陰イオン交換樹脂 AG 1x8 (BIO-RAD 社製)を用いた。 K_d の測定には、¹⁵²Eu 及び ²⁴⁴Cm トレーサを用いた。Eu(III)と Cm(III)の発光寿命を時間分解レーザー誘起発光分光法で測定し、その発光寿命と内部水和数(N_{H_2O} : 第1配位圏の水分子数)との相関を利用して N_{H_2O} を決定した¹⁾。

結果と考察 分配係数(K_d): Eu(III)と Cm(III)の K_d を LiCl 濃度の関数として Fig. 1 に示す。水溶液系における Eu(III)と Cm(III)の K_d は、[LiCl] > 10 M の領域で金属イオンが樹脂へ吸着されることを示した。

混合溶媒系における K_d は、メタノール濃度が高いほどより低い LiCl 濃度領域から金属イオンが吸着されることを示した。また、LiCl 濃度が一定の条件では、メタノール濃度の増加に伴う K_d の増加は Cm(III)について顕著であり、メタノール濃度が増すとともに分離係数 [$K_d(\text{Cm})/K_d(\text{Eu})$] が増大した。

内部水和数(N_{H_2O}): Eu(III)の N_{H_2O} を LiCl 濃度の関数として Fig. 2 に示す。LiCl 濃度の増加に伴い、水溶液系における Eu(III)溶存種の N_{H_2O} は 9 から 7.5 へ、Cm(III)溶存種の N_{H_2O} は 8 から 4.5 へ減少した。これらの結果は、LiCl 濃度 14 M における主な溶存種は $[\text{EuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{(9-n)}]\text{Cl}_m^{[(n+m)-3]-}$ ($n = 1, 2; n + m > 3$) 及び $[\text{CmCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{(9-n)}]\text{Cl}_m^{[(n+m)-3]-}$ ($n = 3, 4; n + m > 3$) であり、Cm(III)の方が Cl^- との錯形成能が大きいことを示す。一方、Eu(III)吸着種の N_{H_2O} は 9 から 3.5 へ、Cm(III)吸着種の N_{H_2O} は 7.5 から 2 へ LiCl 濃度の増加に伴い減少した。これらの結果は、Eu(III)と Cm(III)は樹脂相においてより高次の内圏型塩化物錯体を形成することを示す。混合溶媒系において LiCl 濃度一定の条件では、メタノール濃度の増加に伴い、両イオンの溶存種の N_{H_2O} は減少し、さらに吸着種の N_{H_2O} も大きく減少した。これらの場合も N_{H_2O} は Cm(III)の方が Eu(III)よりも大きく減少した。メタノール濃度の増加に伴う N_{H_2O} の減少は、メタノール添加によって Cl^- との内圏錯形成が溶存種、吸着種ともに促進されたことを示す。この錯形成の促進は、メタノールの添加が水の活量を減少させるために、 Cl^- の活量が水に対して相対的に増大することにより生じる効果と考えられる。

Eu(III)と Cm(III)の存在状態分析から、(1) Cm(III)と Cl^- との錯形成能は Eu(III)のそれよりも大きいこと、(2) 吸着種は溶存種に比べより高次の内圏型塩化物錯体を形成していること、(3) それらの錯形成はメタノールの添加によって促進されることを明らかにした。その結果、LiCl 及びメタノール濃度の増加に伴い、Eu(III)と Cm(III)の K_d は(2)と(3)により増加し、さらに(1)によりそれらの分離係数も増加することを見出した。

1) T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato and Z. Yoshida, *Radiochim. Acta*, **72**, 61-64 (1996).

Speciation study of Eu(III) and Cm(III) in anion exchange separation system using LiCl-methanol solvent mixtures

Arisaka. M., Kimura. T., Kato. Y., Takeishi. H., Suganuma. H., Yoshida. Z.

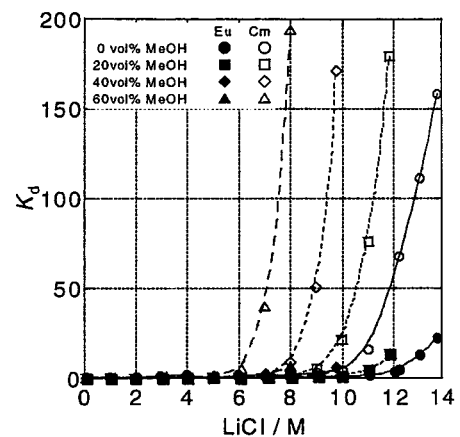


Fig. 1 K_d of Eu(III) and Cm(III) in AG 1X8/LiCl-MeOH system

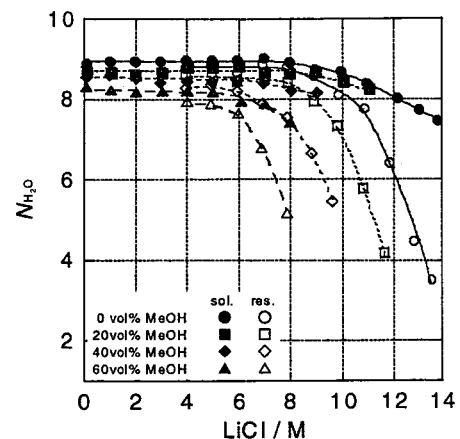


Fig. 2 N_{H_2O} of Eu(III) in solution and anion exchange resin phases.

[緒言]

核燃料サイクルの環境負荷低減戦略では、放射性廃液中の3価アクチノイド及びランタノイド(Ln(III))の分離が重要となっている。また従来これらの元素の分離に有用とされてきた有機リン系抽出剤に代わり、CHON元素のみで構成されており完全焼却が可能であるジアミド化合物の利用が注目されている。我々は二座配位ジアミド化合物のプロパンジアミド(マロンアミド、MA)に比べ、主鎖にエーテル酸素原子を導入した3-オキサペンタンジアミド(ジグリコールアミド、DGA)がLn(III)に対し極めて高い抽出分配比を持つことを確認し、DGAにおけるエーテル酸素原子がLn(III)の抽出に対して大きな効果を持っていると推測した[1,2]。そこで本研究ではMA、DGAに加えてエーテル酸素原子を2個導入した3,6-ジオキサオクタジジオックジアミド(DOODA)を用い、Am(III)、Ln(III)の抽出挙動を調べると共に、EXAFSによりジアミド-ランタノイド錯体における配位部位の局所構造解析を行い、エーテル酸素原子の影響及び最適な配座数について考察した。

[実験]

抽出剤としてN-置換基が等しい3種類のジアミドを用いた(図1)。溶媒抽出実験は希釈剤にクロロホルムを用い、平衡後の金属濃度はLn(III)はICP-MS、Am(III)は液体シンチレーションカウンターで測定した。EXAFS測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー(PF)のBL-27Bにおいて透過法により行った。

[結果及び考察]

図2に0.1M MA、DGA、DOODAによるAm(III)抽出分配比の硝酸濃度依存性を示す。抽出分配比はいずれも硝酸濃度の増加とともに増加している。硝酸濃度6.4Mにおける抽出分配比を比較すると、DGA > DOODA > MAの順であり、それぞれ10²程度の差が生じている。構造研究よりいずれの化合物もカルボニル酸素原子がLn(III)の配位に関与しており、またDGA、DOODAに関しては、エーテル酸素原子の関与も確認できた。さらに広範囲なLn(III)の抽出挙動を調べるとともに、詳細な構造解析を進めることで、両者の関連性について議論する予定である。

[参考文献]

- 1.H. Narita, et al., *Radiochim. Acta*, **81**, 223(1998)
- 2.H. Narita, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 381(1999)

Extraction of Lanthanides(III) with multidentate diamide compounds
Narita, H., Yaita, T., Tachimori, S., Nakano, Y.

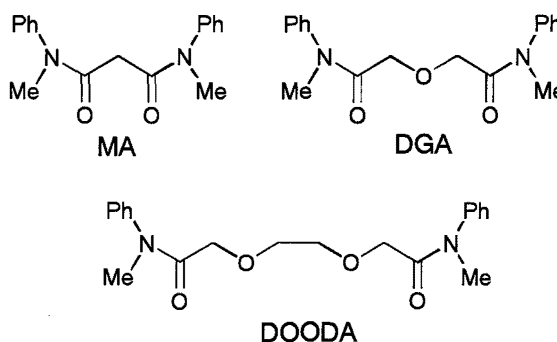


図1 ジアミドの構造

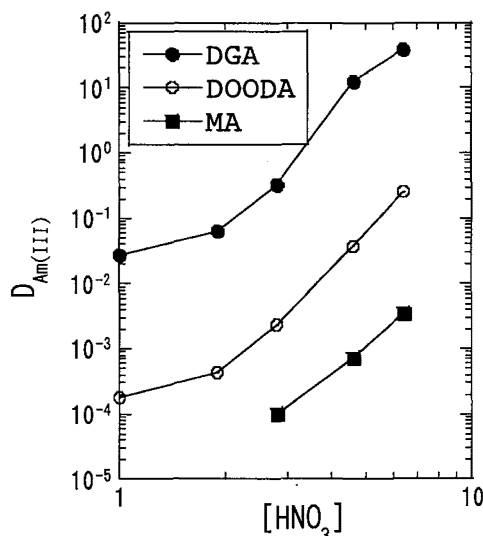


図2 Am(III)抽出分配比の硝酸濃度依存性

水相／有機相界面におけるアクチノイドイオンの移動反応の イオン移動ラジオボルタンメトリーによる研究

(原研・東北大理¹・京工織大工芸²)

○北辻章浩、木村貴海、吉田善行、工藤博司¹、木原壯林²

【はじめに】イオンの水相(w)/有機相(org)界面移動に要するエネルギー(イオン移動自由エネルギー： ΔG_{ir})は、イオンに固有の物性値である。 ΔG_{ir} は、イオンの水和や溶媒和、錯形成等により決まるため、イオン自身の基礎物性を知る上でも重要なパラメータである。しかし、アクチノイドイオンの ΔG_{ir} は、求まっていない。これは、従来の電気化学的な測定法(液々界面イオン移動ボルタンメトリー：VITIES)では、i)その多くが酸性溶液中でのみ安定に溶存するアクチノイドイオンの移動波が、w相中に共存する高濃度のH⁺のそれに重なるため、明瞭に観測できない、ii)核種によってはトレーサー量の実験が必要で、移動電流が測定できない程小さい、といった測定上の難点があるためである。一方、ラジオポラログラフィーと呼ばれる、電位-放射能関係曲線測定法は、アクチノイド等の放射性同位元素の電解析出を伴う酸化還元反応の研究において、従来の電流測定では得られない極微量の金属イオンの酸化還元反応に関する情報を与えてきた。VITIESにおいても、電位-放射能測定のような電流測定に抛らないイオン移動の測定ができれば、先の問題点を克服できる。本研究では、定電位電解によりw中イオンをorgに移動させ、そのイオン移動量を放射能測定によって求める、液々界面イオン移動ラジオボルタンメトリー(RITIES)を開発し、同法をアクチノイドイオンの ΔG_{ir} の測定に適用した。

【実験】RITIESセル：内径40mmφのガラスセル内にw相及びorg相各25mlを採った。用いた4電極方式の電解系、電極構成は既報に準じた¹⁾。溶液：w/ニトロベンゼン(NB)界面でのイオン移動反応を調べた。Cs-137, U-233をトレーサーとして用いた。Tetraheptilammonium tetraphenylborateを支持電解質として含むNB溶液を有機相とした。測定法：電解効率の向上を図るためプロペラを用いて界面を攪拌しながら、一定時間定電位電解した。電解後の両相の放射エネルギーを液体シンチレーション検出器、或いはNaIシンチレーション検出器を用いて測定し、目的イオンの水相→有機相移動量を求めた。

【結果】まずVITIES及びRITIESによりCs⁺のイオン移動を調べ、両者の結果を比較した。RITIESでは、攪拌速度(ω)を増すと電解に要する時間が短くなる。 $\omega=400$ rpmのとき約15分でCs⁺のw/NB相間の平衡が達成された。図1に平衡状態での電解電位(ΔV)とイオン分配比(C_{org}/C_{aq})の関係曲線を示した。両者の間には、次式が成り立つ。

$$\Delta V = \Delta \phi^0 + (RT/zF) \ln(\gamma_{org} C_{org} / \gamma_{aq} C_{aq}) \quad (1)$$

これから求めたCs⁺のイオン移動電位 $\Delta \phi^0$ は、VITIESのピーク電位から求めたそれとほぼ一致し、Cs⁺の ΔG_{ir} (17.3 kJ/mole)を求めることができた。これは溶媒抽出法等により求められた既報の値²⁾と一致する。次に、この様にして確立されたRITIESを、アクチノイドのイオン移動の研究に適用した。一例としてUO₂²⁺のRITIES測定結果を図1に示した。これからUO₂²⁺の ΔG_{ir} (86.1 kJ/mole)を得た。

1) Y. Kitatsuji et al., Anal. Sci., 14, 67('98)

2) H. H. J. Girault et al., in Electroanalytical Chemistry, vol. 15 (A. J. Bard, ed.), Dekker, N. Y., 1989

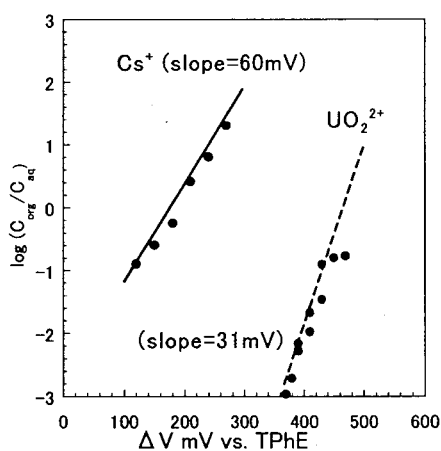


Fig.1 RITIES measurement for Cs⁺ and UO₂²⁺ transfer between w and NB phases. w: 0.05 M MgCl₂ + 0.01 mM Cs⁺ or UO₂²⁺ NB: 0.05 M THepA⁺TFPB⁻

Study of actinide ions transfer at aqueous / organic interface by radiovoltammetry. Kitatsuji Y., Kimura T., Yoshida Z., Kudo H., Kihara S.

【はじめに】1999年の第43回放射化学討論会講演要旨を書いた段階では、前報「社会教育としての核・放射化学教育」は、青森県六ヶ所村という一地域における社会教育上の実践に関する報告を意図したものであり、それ以上でも以下でもあり得なかった。しかしながら、1999年9月30日午前10時35分、核燃料加工会社ジェー・シー・オー東海事業所（以下JCO）で国家的意味における想定外の事故の「原子炉外臨界」が起こったことにより、前報の意味合いは突如より広範なものに変わってしまった。ここでは問題を、出発点に戻って再検討する形で報告する。

【核燃の村 青森県六ヶ所村にかかわる科学普及/研修活動：社会教育的実践として】①臨界事故以前 もんじゅのナトリウム漏れや動燃（当時）東海事業所におけるタール爆発は確かに原子力施設での事故であったが、本質的には化学的事故であり、核現象から見てあくまで周辺的現象にかかわるものに過ぎない。六ヶ所村では高温の液体ナトリウムが使われるような施設はなく、また低レベル放射性廃棄物の処理法については動燃（当時）のではなくフランスの方式を採用するので問題ないということで、ある意味では対岸の火事的に受けとめられた。したがってこれらは技術的な問題としてよりも事故対応の拙さ、技術者集団としてのモラルのような社会的・倫理的な問題として受けとめられ、原子力人への不信感、および、それによる不安感を増幅するものではあった。原子力立地地域としての六ヶ所村の村民に対する働きかけも、一般的な科学普及や科学リテラシーという間接的な形で行われ、その中に核・放射化学的な事柄や歴史が織り込まれるという以上のものではなく、放射線はアルファ線、ベータ線、ガンマ線で、敢えて中性子について語ることは直接は関係のない問題に踏み込むような一種のタブーの観があったのは否めない。②臨界事故その後 しかるにJCOの臨界事故は六ヶ所村でも青天の霹靂であり、振り出しに戻った、というか、未知への遭遇、ゼロからの出発となった。ここにはウラン濃縮工場（濃縮六フッ化ウラン）や海外で処理され返還された高レベルガラス固化体（272本）・国内の原子力発電所からの使用済み核燃料（いずれも超ウラン元素を含む）が大量（商業的規模）にあり、原子炉外臨界という剥き出しの核現象にはじめて遭遇し、「この地もまたそれと無縁ではあり得ない」との強烈な認識が突如確立したというのが実態である。そして、中性子とは？ 連鎖反応とは？ 臨界とは？ 何ぞやということが好奇心以前の、生き延びるための知識として要請され、東海村への強い眼差しが向けられることとなった。この時期に自主的に持たれた会合は次のようである。

- 1) 1999/10月 六ヶ所村読書愛好会：六ヶ所村から女性たちの発信（弘前市総合学習センター）
六ヶ所村にある核燃施設の安全性とJCOの臨界事故につき来場者と六ヶ所女性がお話合い。
- 2) 1999/10月 荒谷：新顔放射線中性子について—日本放射化学会第43回放射化学討論会JCO臨界事故緊急報告セッションから—（下北半島活性化研究会）
- 3) 2000/1月 日本女性科学者の会：もっと知りたい身近な放射能（放射線医学総合研究所）
- 4) 2000/2月 小村和久：環境放射能研究における極微量放射能測定—JCO事故におけるその応用—（財・環境研セミナー：一般公開）
- 5) 2000/3月 長内、楨、鈴木、笹川、荒谷、他：もっと知りたい身近な放射能他（六ヶ所村泊地区公民館）。泊は六ヶ所村の漁業者の集落で東通原子力発電所にも近く関心が高い。海産物、その他各自が持参した試料をガンマ線測定器（通称はかるくん）で測定した。
- 6) 2000/3月 荒谷：神秘的でエキゾチックな放射線—中性子（青森ロータリークラブ例会）
- 7) 2000/3月 金子熊夫：21世紀の原子力政策（六ヶ所村文化協会読書愛好会：一般公開）
- 8) 2000/3月 みどりのNPO（奈良県御杖村）：核燃の村と交流会（同上：会員のみ）
- 9) 2000/5月 荒谷：放射線安全の基礎：3S（六ヶ所村泊地区保健協力員研修会）
- 10) 2000/7月 荒谷：防災・科学・夢（六ヶ所村保健協力員研修会）

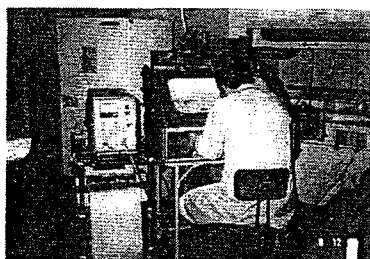
【結果と考察】これらはいずれも臨界事故後に地域住民が参加または主催という形で自主的にかかわった会合である。すべて直接、臨界事故にかかわる核現象について自ら学び、且つ、人にも周知（発信）することを目的としたもので、これは臨界事故が起こったことによる明確な効果と言える。1999年12月21日に最初の犠牲者が亡くなり、その後、さらに二人目の犠牲者が亡くなるという一連の経過を通して、これまで安全神話の中で特に疑問を持つこともなかった地域住民が、身近なところから核化学・放射化学に近づくことになった。犠牲者の大いなるインパクトである。

(阪府大先端科学研) ○朝野武美

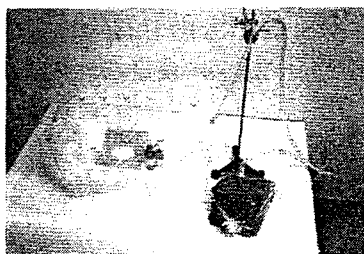
【はじめに】学術や産業の分野における R I (放射性同位元素) 利用を進めるためには、R I を取扱うことができる後継者の積極的な育成が必要である。これまで、放射化学の発展は R I 取扱い技術や関連機器の進歩に貢献してきた。我々は、放射化学の研究で得た貴重な R I の安全取扱い技術や機器の利用技術を総合的に整理し、教育に活用してゆくことを考えなければならない。R I の安全取扱いのための教材の一助となることを目的として、演者が放射化学研究の経験から得た R I 取扱い技術や関連機器について述べる。

【R I 取扱い技術と機器】

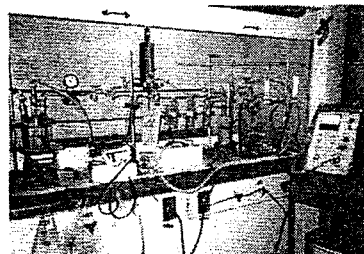
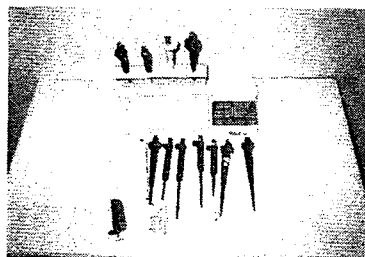
1. 汚染防止と除染：R I を室内や排気系に、法定限度以下であっても、出来る限り飛散させないための対策を紹介する。(写真 1-3)
2. 放射線被曝防止：被曝防止対策として、放射線サーベイメーターや遮蔽板の活用と R I 貯蔵箱の使用について紹介する。
3. R I の安全取り扱い：高放射能をもつマイクロ量の放射性物質を所定の精度で取扱うための放射化学的な取扱い技術について紹介する。(写真 4-6)



1) グローブボックスと排気ガスモニター



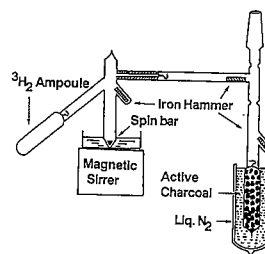
2) 簡易型グローブボックス

3) $^{14}\text{C}\text{O}_2$ 用真空装置

4) ファック式マイクロピペット



5) 重量秤や電子天秤



6) トリチウム標識化合物合成

【まとめ】教育訓練用に書かれた R I 取扱いのための教科書がいくつかあるが、具体的な実例を紹介したものが少ない。分かりやすく、応用のできる良い教科書を作れば、R I 利用への関心を一層高めることができる。また、最近、放射化学的な R I 取扱い教育のみならず、生物・医学的な取扱い教育なども必要になってきた。そのためには、放射化学者と他分野の研究者間における、R I 取扱い教育のあり方についての研究協力も必要である。
参考文献：朝野武美, *アイソトープニュース* May No. 552, p. 72 (2000)

The Techniques and Laboratory Equipments for Safe Handling of Radioisotopes
Asano, T.

低レベル放射性廃棄物中の放射性核種分析法

- テクネチウム-99 の分析 -

(日本分析セ・原研東海*) ○ 金子健司・森本隆夫・津吹忠弘・伴場 滋・
中島幹雄*・平山勝嘉*・樋口英雄

1. はじめに

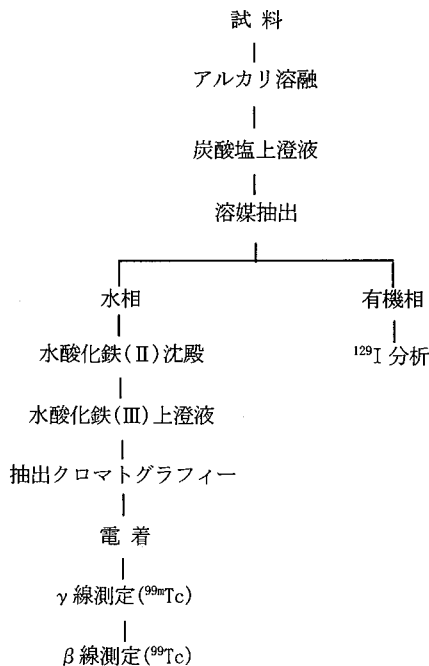
検出下限値が「主な原子炉施設におけるクリアランスレベルの算出結果」(原子力安全委員会 1999年3月報告: ^{99}Tc として 0.3Bq/g) 以下となることを目標として、分析法を確立した。この方法を用い、RI・研究所等廃棄物であるセメント固化体、アスファルト固化体、焼却灰、ゴム手袋に適用した。

2. 実験と結果

試料の分解は、 ^{99}Tc と ^{129}I の系統分析を考慮し、ヨウ素の揮散しにくいアルカリ溶融法とした。炭酸塩沈殿を分離・除去した後、 ^{129}I を分析する場合には、キシレンによりヨウ素を抽出した。水相のテクネチウムを+4 価に還元し、アルカリ性にするにより水酸化鉄(II)に共沈させた。試料によってはテクネチウムが共沈しない場合があったので、共沈条件について検討した。その結果、溶解液を希釈し、還元剤としてピロ亜硫酸カリウムを用い、加熱することによりテクネチウムが十分に回収できることが分かった。この水酸化鉄(II)沈殿を塩酸に溶解し、テクネチウムを過酸化水素水で+7 価に酸化した後、アルカリ性にするにより、水酸化鉄(III)と分離した。ろ液を硝酸酸性に調整し、抽出クロマトグラフィー用樹脂カラムに通し、樹脂を洗浄、テクネチウムを溶離した。ステンレス鋼製板上に電着し、ガンマ線スペクトロメトリーにより回収率補正用として添加した $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の回収率を求め、低バックグラウンドベータ線測定装置により ^{99}Tc を定量した(図1)。

妨害が予想される ^{60}Co 、 ^{137}Cs に対する除染係数は 10^5 以上であった。 ^{99}Tc の検出下限値は、分析供試量を 10g 、計測時間を 1200 分、計数効率を 30% 、回収率を 60% 、バックグラウンドを 0.3cpm とすると、計数誤差 (1σ) を検出しようとする下限の計数率とした場合、 $2 \times 10^{-4}\text{Bq/g}$ である。この検出下限値は、 ^{99}Tc のクリアランスレベルである 0.3Bq/g を十分に下回っている。分析所要日数は、 ^{99}Tc のみを2人で3試料分析する場合、約10日である。さらに、本法をRI・研究所等廃棄物に適用した結果、 $0.014 \sim 270\text{Bq/g}$ であった。

なお、本分析法の開発は、科学技術庁の委託調査研究「放射性廃棄物処理処分に係る放射性核種の分析法に関する調査研究」(昭和61年～平成11年)、日本原子力研究所との共同研究によって得られた成果の一部である。実廃棄物は、日本原子力研究所 東海研究所より提供された。

図1 ^{99}Tc 分析法

参考文献

- ・百島則幸, 江藤一郎, ムハマド・サヤド, 高島良正, *Radioisotopes*, **40**, 17-22 (1991).
- ・内田滋夫, 田上恵子, 藤川 敬, *保健物理*, **33**, 35-39 (1998).

Analytical method for the determination of radionuclides in low level radioactive waste
- Determination of Technetium-99 -

Kaneko. K., Morimoto. T., Tsubuku. T., Banba. S., Nakashima. M., Hirayama. K., Higuchi. H

【緒言】高レベル核廃棄物の地層処分に伴い、地下水を通じた長寿命放射性核種の移行研究の重要性が増している。その移行はコロイドの生成が大きな影響を与えることが指摘されているが、高レベル廃棄物に想定されるような高線量下における知見はほとんどない。我々は代表的な核分裂生成核種⁹⁹Tcを対象とし、高い放射線場におけるテクネチウムコロイドの生成機構を検討した。

【実験】過テクネチウム酸イオン(⁹⁹TcO₄⁻)を含む(10⁻⁵~10⁻⁴ M)水溶液をポリプロピレン容器に封入し(2~4 mL)、ターゲットとした。照射は東北大学原子核理学研究施設のLINACにより得られる制動放射線を用いた。試料の分析は限外濾過、放射能測定及び透過型電子顕微鏡(TEM)により行った。

【結果】照射によって溶液は淡黒色となり、TcO₂水和物の生成が示唆された。TEM観察により、コロイド粒子の存在が認められ、その粒径分布は50~130 nmであった(Fig. 1)。照射線量Dが増すとTcO₄⁻濃度が減少すると共に、コロイド生成量が増加した。一方、より高い線量率D_rのもとでは、コロイドの生成速度は大きくなることが分かった。

【考察】コロイドの生成に際しては、水の放射線分解生成化学種(e_{aq}⁻, H)がTcO₄⁻を還元すると考えられる。e_{aq}⁻やHの寿命は短い、連続的な照射条件下では生成と分解が繰り返されるため、見かけ上その濃度は一定とみなせる。この濃度が線量率に比例するとしてテクネチウムコロイドの生成速度を擬一次反応として取り扱えば、線量率の異なる条件下における実験点を説明できることが分かった(Fig. 2)。Fig. 2において、照射線量に対する実験点の直線的な変化は、TcO₄⁻が2電子還元されることを示す。すなわち、還元により生じたTc(V)の不均化反応によりTc(IV)が生成し、それらが凝集してコロイドを生成すると考える。

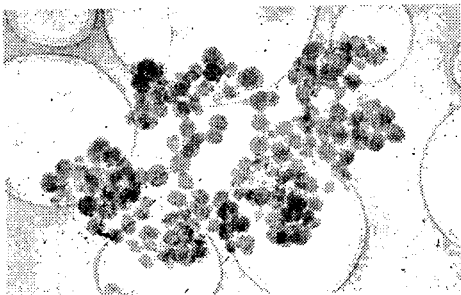
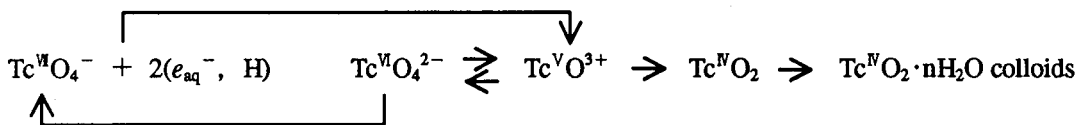


Fig. 1. A TEM micrograph of TcO₂·nH₂O colloids formed by the irradiation of bremsstrahlung.

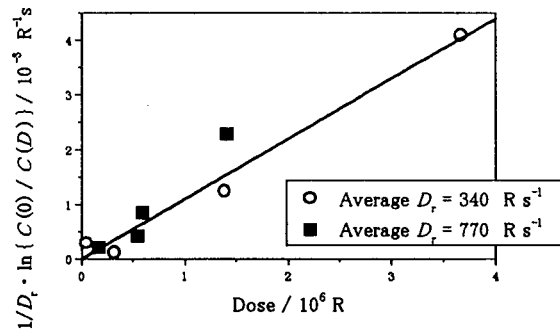


Fig. 2. Analysis of yield of TcO₂·nH₂O colloids by pseudo-first-order kinetics: C(0), Initial concentration of TcO₄⁻; C(D), Concentration of TcO₄⁻; D_r, Dose rate.

Formation Mechanism of Technetium Colloids by Irradiation of Bremsstrahlung

Narushima, H., Sekine, T., Kino, Y., Kudo, H.

(新潟大理^{*1}、京大原子炉^{*2}) ○橋本哲夫^{*1}、西山笑子^{*1}、長谷博友^{*2}

1. ゼロセッティングが太陽光曝により生ずることを用いた放射線誘起光励起ルミネッセンス (Optically Stimulated Luminescence, OSL) 年代測定法の開発により、堆積物や焼成物中の長石や石英粒子からの光励起ルミネッセンス現象は注目されてきている¹⁾。長石中には放射線照射により種々の欠陥が生成し、その回復にともなって OSL や熱ルミネッセンス (TL) などの放射線誘起ルミネッセンス現象が観測される。長石は石英に比して構造が複雑で、含有元素種も多岐にわたるため、その発光機構の解明は困難であり、未解明な部分が多い。本研究は、その一端を明らかにすることを目的とした。発表では、ESR 測定で観測される長石試料の放射線損傷由来の幾つかのセンターについて、青色領域の BTL(BlueTL)との相関を調べた。加えて、熱処理を施した試料からのセンターの興味深い反応の一例として、microcline (微斜長石) と albite (曹長石) 中の水素ラジカルセンターの挙動を考察する。

2. 鉱物標本から microcline、albite を選び、粉碎し 150~250 μm に粒子に揃えたあと、450 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間の熱処理を施して、天然蓄積ルミネッセンスを消去し試料とした。⁶⁰Co 線源からの γ 線を用いて液体窒素中で長石試料を照射し、その温度を保持したまま、ESR 測定を行い、Al-O-Al センターの前駆体である Al-O センター、水素ラジカル信号を観測した。更に、一旦室温にまで戻した後、再度液体窒素温度で ESR 測定を行い、Al-O-Al センターと水素ラジカル信号の生成や変化を調べた。測定後の試料は、Blue-TL (BTL) 強度の測定に用いた。500~1000 $^{\circ}\text{C}$ の 100 $^{\circ}\text{C}$ ごとで 30 時間熱処理した試料も、同様の条件で ESR 測定を行い比較した。

3. ESR 測定の結果、microcline、albite の両試料に室温へ昇温後に観察された Al-O-Al センターは、2kGy まではほぼ直線的な線量応答を示していた。一方、両試料からの 180 $^{\circ}\text{C}$ の BTL ピーク強度も 2kGy までは直線関係を示し、albite からの 250 $^{\circ}\text{C}$ 付近の高温側の BTL は 1kGy 以下でも飽和を示していた。そこで図に示すように 180 $^{\circ}\text{C}$ の BTL と Al-O-Al 強度をプロットしたところ、明らかな直線関係を有しており、180 $^{\circ}\text{C}$ の BTL 発光が Al-O-Al センターによるものであることを実験的に確認できた。石英同様に液体窒素温度照射・そのまま測定条件下では Al-O センター以外に、50.2mT の分裂幅を有する水素ラジカル信号を観測した。一方、700 $^{\circ}\text{C}$ 以上で熱処理した microcline の ESR スペクトルからは、より分裂幅を広くした 2 本の水素ラジカルの出現を観測できた。新水素ラジカルは室温でも安定に存在でき、熱処理なしで生成する水素ラジカル同様、Al-O-Al センターのキラーとして作用していた²⁾。

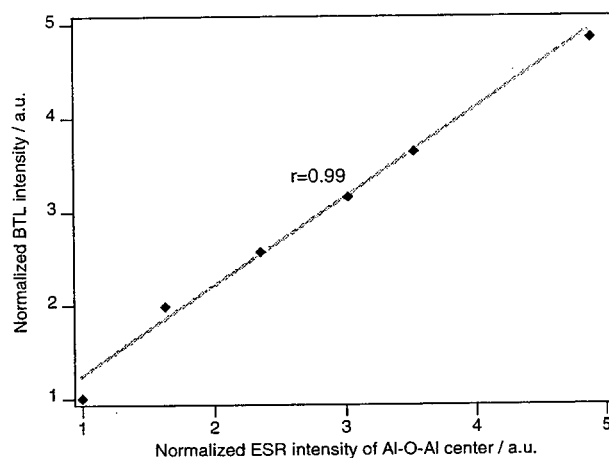


図 180 $^{\circ}\text{C}$ BTL vs Al-O-Al 強度 albite(1000 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理)

1) Hong, Galloway, Hashimoto; J. Jap. Appl. Phys., in press, 2) Hashimoto et al., Radiat. Meas. **27**, 243(1997).

Measurements of electron spin resonance spectra and radiation-induced luminescence from some feldspars

○Hashimoto, T.*, Nishiyama, E.*, Hase, H.** (*Niigata Univ. &**KURRI)

1.はじめに

石英は電離放射線との相互作用の結果、加熱による励起で青色熱ルミネッセンス (Blue Thermoluminescence: BTL)、そして、我々の研究室ではじめて見出した赤色熱ルミネッセンス (Red Thermoluminescence: RTL) を示すことが知られている。これまでの研究から、青色熱ルミネッセンス(BTL) の発光原因としては、SiO₂からなる石英結晶中の Si 部位への Al-同形置換に由来する Al センターと準安定状態捕獲電子との再結合によるものと考えられている。一方、石英結晶中に存在する、Si-OH、Al-OH や free H₂O といった OH 関連不純物とγ線との相互作用により水素ラジカルが生成し、水素ラジカルが Al センターと結合することにより Al センターを消す、つまり青色熱ルミネッセンス (BTL) 発光をクエンチ (消光) する影響があると考えてきた。そこで、本研究では、顕微赤外分光法を用い、γ線照射による天然石英中の OH 関連不純物の挙動に注目し、青色熱ルミネッセンス (BTL) との関係を検討した。

2.実験

BTL を示すブラジル産、マダガスカル産と福島県石川町産の天然石英を厚さ 1mm 薄片にし、新たに導入した、顕微赤外分光器 (PERKIN ELMER Spectrum GX FT-IR System & AutoIMAGE System) を用い、各種 OH 関連不純物三次元分布を測定した。顕微赤外分光器のステージを改良し、温度制御システム (Linkam L-600A)を用い、77K と室温下で IR 測定を行い測定温度によるピーク変化を調べた。各試料に 77K と室温下で ⁶⁰Co 線源 γ線を 20kGy 照射し、放射線照射前後の IR スペクトルを比較検討した。また、昇音に伴うピークの変化を観察した。

3.結果と考察

Al-OH ピークの位置・波数・強度を用いて作成したマッピングより、各石英薄片ともに、放射線照射後に見られるカラーセンターの付かない部位ほど強い Al-OH 由来の吸収を示す分布となった。また、Li- 関連 OH についても同様の傾向を示していた。TL カラー画像観測より、濃いカラーセンター部位において強い青色 TL 発光が見られ、カラーセンターの付かない部位では、青色 TL 発光が見られず¹⁾、このことから、主として Al-OH が BTL 発光に関係していることが明らかになった。試料を 77K、室温下でγ線照射した結果、Al-OH は 77K 照射によりほとんど変わらず、室温照射により大きな増加を示した。また、77K からの温度上昇に伴うピークの変化を観察したところ、約 150K で Li- 関連 OH のピークの増加が見られ、Li がこの温度で動き始めることが示唆された。他のピーク変動についても報告する。

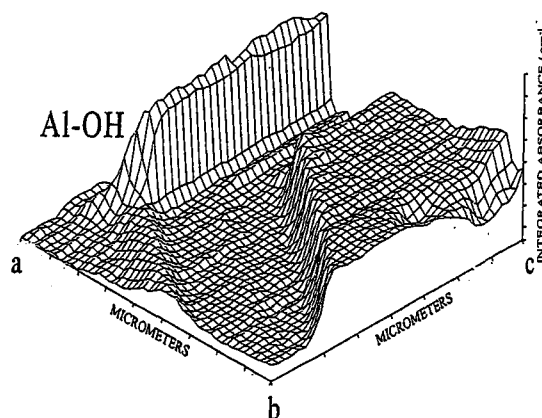


Fig. 1 The Al-OH absorption map for Madagascan natural quartz.

参考文献

- 1) Hashimoto et al., Radiat. Meas. **29**, 493-502 (1998)

Infrared characterization of OH impurity species and radiation-induced luminescence for natural quartz

YANAGAWA, Y., TSUBOI, T., HASHIMOTO, T.

1. はじめに

電離放射線を作用させた絶縁性無機物質に、熱的刺激を加えると熱ルミネッセンス(Thermoluminescence, TL)という発光現象が観察できる。測定で得られる TL 発光量が、照射線量に応答することから、試料が過去に一時的、あるいは受けてきた放射線量を推定することができる。

今回、ウラン臨界事故の起きた東海村 JCO 施設内より得られた幾つかの試料に対して、臨界事故間の放射線量を推定することにした。得られた実験用ルツボ、ガラスなどセラミックス試料は、焼成成型や使用過程において事故時までの蓄積線量がゼロセットされていると考えられた。これら各試料の TL 特性(発光色、波長域)を確認し、TL 発光量を測定することで主として γ 線に由来する放射線線量測定を行ったので以下報告する。

2. 実験操作

1999 年 11 月 27 日、JCO 施設内にて高温用ルツボであるアルミナルツボ 2 点、マグネシアルツボ 1 点、石英ルツボ 1 点と、蛍光灯を採取し測定試料に用いた。各試料から径 9.4mm、厚さ 1mm の薄片試料を作成し、同一薄片試料を繰り返し使用するシングルアリクォット(単一分画)法を適用することにした。予め試料毎に TL 特性を確認し、発光波長域に適したフィルターと光電子増倍管を選択し TL 測定を行った。いくつかの TL グローカーブを観測し試料毎に設けた TL 積算範囲から、未照射の薄片試料からは事故由来の蓄積 TL(Criticality Accident TL, CATL)積算強度を、 γ 線を照射した試料からは既知照射線量ごとの積算強度から線量応答曲線を作成した。線量応答曲線からリジェネレーション(再現)法を適用することで事故由来の蓄積線量を求めた。この蓄積線量を臨界事故間の γ 線由来の吸収線量として評価した。

3. 結果および考察

先の実験において、粉碎して得られた粒子試料を用いたところ TL 積算強度の減少が見られた。この解決法としては、フッ酸などでエッチングすることで粉碎の影響を受けた粒子表面を除去するなどが考えられた。しかし、同一試料を繰り返し用いる単一分画法を行うにあたり、便宜上適していると思われる粉碎を伴わないで加工できる薄片試料を用いることにした。褐色アルミナルツボ片から測定で得られた TL グローカーブを図に示す。

結果として、ウラン転換試験棟から約 48m の地点にて、ほぼ 30-60mSv という γ 線由来の吸収線量を評価できた。今回、セラミックス試料を線量計として用いることに対して、十分有効であることを示すことができた。試料間の線量評価値の違いは遮蔽体の存在の有無と線量応答性が必ずしもよく再現されていないことも考えられる。その点については現在評価値の再現性と共に検討中である。

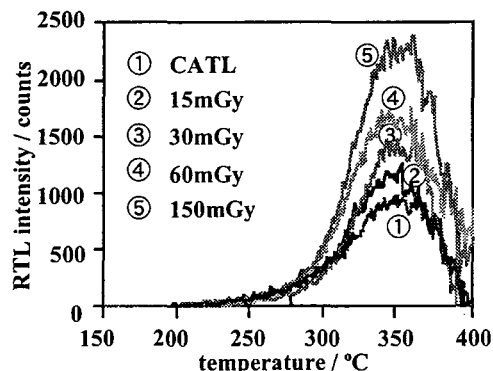


図 褐色アルミナルツボ片 TL グローカーブ

参考文献

Hashimoto, T., Takano, M., Yanagawa, Y., Tsuboi, T., J. Environ. Radioactivity 50, 97 (2000).

γ Ray Dosimetry using Radiation-Induced Luminescence from Ceramic Pieces at the Criticality Accident Sites of JCO

Takano, M., Nakagawa, T., Hashimoto, T.

[緒言] μ SR法では、正ミュオン(μ^+)をビームとして試料中に入射し、試料中で短時間に熱化した μ^+ が測定対象となる。熱化したときの正ミュオンは裸の μ^+ や遊離のミュオニウム($\text{Mu}=\mu^++e^-$)などの化学形をとるが、それらの収率は停止媒体の化学的性質や凝集状態によって大きく異なる。特に水については融点前後で遊離のミュオニウムの収率が大きく変化することが知られており、水素結合のネットワークの有無と関連づけて議論されている。典型的な極性溶媒として水と比較されるアンモニア(融点 195K、沸点 240K)は水に比べて水素結合は弱い、アルカリ金属やアルカリ土類金属を溶解して長時間安定な溶媒和電子の溶液を形成するという特異な性質がある。正ミュオンがミュオニウムを形成するためには、媒質から電子を奪う必要があるが、溶媒和電子のような浅く束縛された電子の存在がミュオニウムの収率に与える影響を検討するのにアンモニアは好適であると考えられる。今回は新たに得られた液体での結果を中心に報告する。

[実験] 真空ラインを用いて液化アンモニアボンベからのアンモニアをナスフラスコに凝集させ、液体状態で金属ナトリウム片で水分と酸素を除去し、固化と真空脱気を繰返して精製した。このアンモニアを直径 35mm のパイレックス球に導入して封じ切り試料とした。またあらかじめ適当量の金属ナトリウムを入れたパイレックス球に精製したアンモニアを導入し、種々の濃度のナトリウム-アンモニア溶液を調製した。ミュオン実験は高エネルギー研中間子施設の μ ポートの 60MeV/c の後方壊変ミュオンビームを用い、ヘリウムを熱媒体とするクライオスタットに試料を設置し、200K 付近で $\pm 1\text{K}$ の精度で温度制御を行った。ミュオニウム測定時には、試料周辺の残留磁場をヘルムホルツ型補正コイルを用いて $2\mu\text{T}$ 以下にして実験を行った。

[結果と考察] これまで我々は 230K の測定で液体状態のアンモニアでは遊離のミュオニウムが観測されないうために、アンモニアでもミュオニウム生成率に水と同様な相依存性が存在する可能性を指摘してきたが、今回正確な温度制御により、融点より 5K 上(200K)では固体とほぼ同じ大きさの遊離のミュオニウムの回転信号が観測された(図 1)。しかしミュオニウムスピンの緩和速度は数 μs 以上の寿命がある固体とは異なり、 $2\mu\text{s}$ 付近で有意な回転信号は観測されなかった。またそれより 20K 上の 220K ではミュオニウムのスピン緩和速度が速く、ミュオニウムの回転信号はほとんど観測されず、以前報告した 230K で信号が観測されなかったのは、われわれの実験装置での μ SRの観測開始以前にミュオニウムスピンの緩和してしまうためと考えられる。液体中で 20K 程度の温度範囲でミュオニウムのスピン緩和速度が有意に異なる物質はこれまで知られていない。その詳細な機構は未だ明確ではないが、液体アンモニア中では溶媒和電子が安定に存在するために、ミュオンの入射によって生成した不對電子(=溶媒和電子)によってミュオニウムのスピンの緩和し、その緩和速度がミュオニウムや不對電子の拡散速度によって変化するために、温度依存性がみられると推測される。

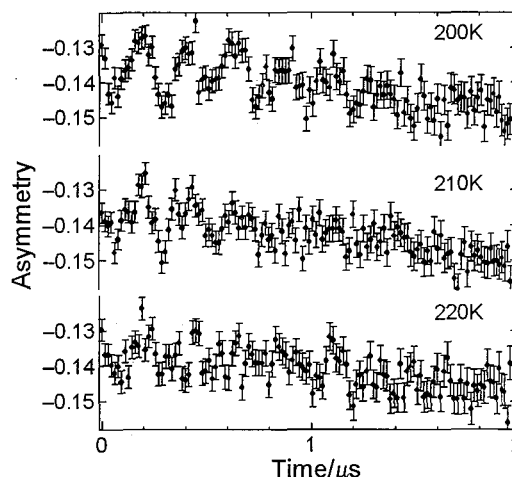


図 1: 液体アンモニアの μ SR スペクトル。横磁場 0.3mT.

Positive muons in sodium-ammonia solutions.

Kubo, M. K., Nishiyama, K.

(大同工大、東大院理¹、東海原研²) ○酒井陽一、久保謙哉¹、米沢仲四郎²、松江秀明²

はじめに 高エネルギー荷電粒子は媒質中で減速し停止する。物質の荷電粒子に対する阻止能についてはこれまでに多くの研究の蓄積がある[1]。しかしながら化合物など複数の元素からなる媒体中での荷電粒子の減速過程にたいする化学結合、水素結合あるいは分子間力の影響については明確にされているとはいえない。これまでに演者らは $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応で生成する寿命0.1ピコ秒の ^7Li (初期運動エネルギー; 840keV) から放出される478keV-即発 γ 線線形を測定し、そのドップラー広がり解析することによって減速定数Dを求めてきた[2]。時間t、0における ^7Li の速度を $v(t)$, v_0 とすると、 $v(t)=v_0\exp(-Dt)$ という簡単な式で表される。Dは物質により特性的な値をとるが、複数の元素からなる系で化学結合などの影響がないとしたときは、 $D=\sum(N_i\delta_i)$ と予測される(Bragg則)。 N_i は元素iの単位体積あたりの原子数、 δ_i は元素iが単位体積に1原子あったときのD値であり、我々は減速係数とよんでいる。種々の元素に対する δ はLSS理論にもとづいて計算した。測定値としてのD値と、Bragg則/LSS理論から予測されるD値の比較をメタノール、ベンゼン、水、あるいはそれらの混合系について行ったので報告する。両者の差は高エネルギー荷電粒子の阻止能に対する化学効果によるものであり、その機構を解明することを目的としている。

実験 純溶媒、混合溶媒に0.2w%の濃度でボランジメチルアミン錯体を溶解した。調製した溶液約0.5mlを石英管容器にいれ照射試料とした。容器の材質を石英としたことによって測定中の有機溶媒の浸透・揮発を無視できる程度に抑えることができた。478keV-即発 γ 線の測定は、日本原子力研究所JRR-3Mの中性子ガイドビームラインに設置した即発 γ 線分析装置を用いて行った。

結果と考察 図1に種々の体積比をもつメタノールベンゼン混合溶媒の減速定数Dを示した。横軸はベンゼンの体積分率である。純粋な液体メタノール、ベンゼンにおけるD値は、それぞれ、 $(1.11\pm 0.02)\times 10^{12}$, $(1.25\pm 0.01)\times 10^{12}\text{s}^{-1}$ とドップラー広がり解析から求められた。Braggs則/LSS理論による計算値は、それぞれ、 1.13×10^{12} , $1.18\times 10^{12}\text{s}^{-1}$ と算出された。メタノールベンゼン混合系では、分子間の相互作用がD値に対して影響を与えないとすると、ベンゼンの体積分率とDの関係は、両端の値を結んだ直線的依存性が予測される。実験結果は直線からずれている。何らかの分子間の相互作用がD値に対し、すなわち ^7Li の減速過程に影響を与えている可能性が示された。メタノール分子間に存在する水素結合による影響を中心に考察する。

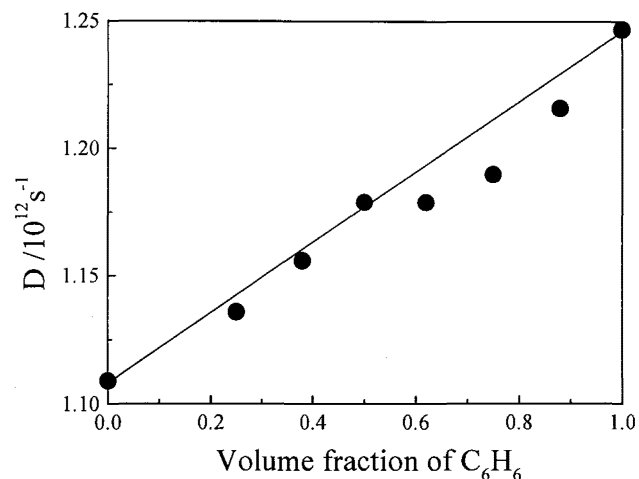


図1. メタノールベンゼン混合系における減速定数Dの混合比(ベンゼンの体積分率)依存性

[1]. V. V. Balashov: "Interaction of Particles and Radiation with Matter" Springer (1996)

[2]. Y. Sakai et al.: Radiochim. Acta, 72, 45 (1996)

Velocity degradation processes of high-energy charged particles in mixed solvent systems

Sakai, Y., Kubo, M. K., Yonezawa, C., and Matsue, H..

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程
に関する研究 (Ⅲ)

— グラファイト中の高エネルギー重水素の化学的挙動 —

(静岡大理、放射研) ○杉山友章 森本泰臣 児玉博 奥野健二

[緒言] 核融合炉運転時には、D-Tプラズマから高エネルギー、高フラックスの重水素およびトリチウムイオンがプラズマ対向壁に打ち込まれることが推測される。そこで本研究室ではプラズマ対向壁に打ち込まれるトリチウムのホットアトム化学的挙動について研究を行っている。この知見を得ることは、核融合炉の安全性を考える上で重要なプラズマ対向壁におけるトリチウムインベントリ評価およびトリチウム除染技術開発に必要不可欠である。

そこで今回は熱分解グラファイト(PG)を試料とし、173 ~ 673 K 照射後の高エネルギー重水素の化学的挙動について昇温脱離法(TDS)を用いて調べ、それぞれの TDS 実験結果を比較検討し、照射温度依存性を調べた。

[実験] 1350 K 以上の真空加熱処理を行った PG(Pechiney 社製、10×10 mm)に対して、重水素イオン(D₂⁺)の定温照射を行った。照射温度は 223、303 K、473 K とした。イオンエネルギー、イオンフラックスおよびフルエンスはそれぞれ、1.0 keV D₂⁺、1.6×10¹⁸ D m² s⁻¹、1.0×10²² D m² とし、照射中に放出される化学種を四重極質量分析計(QMS)を用いて測定した。

また、重水素イオン照射終了後は重水素と炭化水素(CD₄など)に注目して、昇温速度 30 Kmin⁻¹ の TDS 実験を行った。

[結果および考察] 223 K、303 K、473 K 照射後の重水素脱離スペクトルを図 1 に示す。303 K 照射では 400 K 付近から重水素の脱離がはじまり 1000 K 付近には大きな一つのピークが確認される。一方、223 K 照射の重水素脱離スペクトルにおいては、低温側に表面吸着と思われるピークが確認できた。また、1000 K 付近の大きなピークは照射温度によって形状が異なった。そして図 2 に示した CD₄ の脱離スペクトルにおいて、低温照射と室温以上の照射では、CD₄ の脱離量に大きな差が見られた。

これらの結果より、重水素捕捉や炭化水素形成においてホットアトム反応過程が大きく関与していることが示唆された。

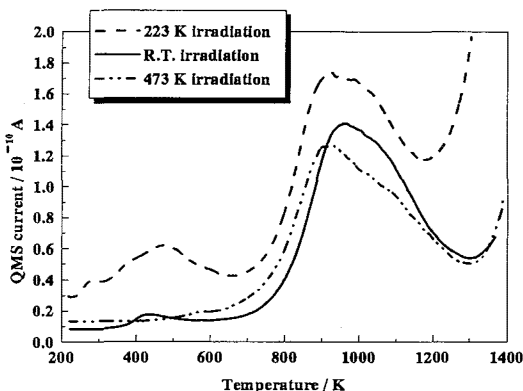


Fig.1 TDS spectra of D₂ release

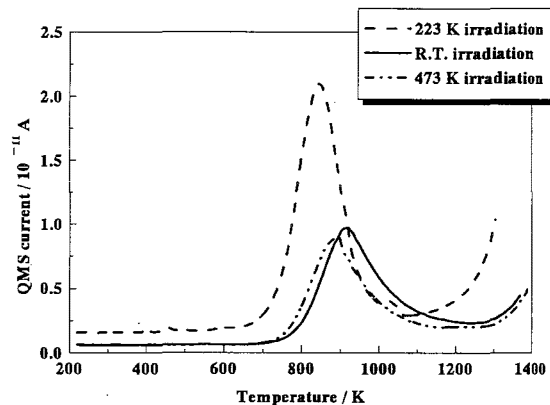


Fig.2 TDS spectra of CD₄ release

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (Ⅲ)

—Chemical behavior of energetic deuterium ions in graphite—

Sugiyama, T., Morimoto, Y., Kodama, H., Okuno, K.

陽電子消滅ドップラー幅相関測定法の高分子材料への応用
 (高エネ研、茨城医療大¹、筑波大²、東大原総センター³)
 ○鈴木健訓、近藤健次郎、濱田栄作¹、陳志権²、伊藤泰男³

【はじめに】

高エネルギー陽電子を物質中に入射すると、物質中の原子・分子との相互作用によってエネルギーを失ない、最終的には静止状態で物質中の電子と消滅し、511keVの消滅 γ 線を正反対方向に放出する。陽電子消滅法を利用して高分子の特性を解析する手法として、Na-22を使用した陽電子寿命測定法(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)が知られている。この手法は高分子中のnmサイズの空隙を推定する手段として有効であり、高分子材料の特性解析で重要な自由体積を簡便な方法で検出できるため注目されている。

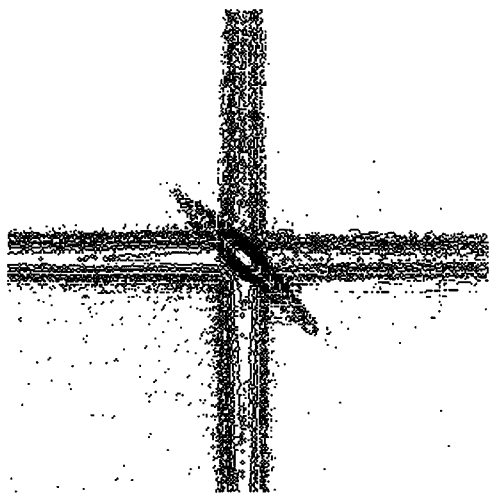
陽電子が電子と対消滅するときに放出される511keVの消滅 γ 線を、Ge-半導体検出器(SSD)で測定するドップラー幅測定法は、半導体中の格子欠陥やPara-Positronium(p-Ps)等を測定する手段として一般的に使用されている。しかし、この手法を高分子材料に適用しどのような情報が得られるのかなり模索の段階であり、PALSからは多くの情報が得られるため、PALSが適用出来る場合は、ドップラー幅測定法はあまり使用されていないのが現状である。

近年、ドップラー幅相関測定法が多くの材料で試みられており、高分子材料へ適用しても十分に興味ある情報が得られるようになった。1台のSSDを用いた場合、陽電子源Na-22から発生する1.28MeV γ 線のコンプトン散乱や3光子消滅の γ 線がノイズを与え、511keVの裾野(BG)が高くなり、511keVのスペクトルのピークとバックグラウンドとの比は約 10^{-3} である。通常、このようなドップラー幅の測定では、ピーク部分約10チャンネル程度の面積とピーク全体の面積との比をSパラメータ、裾野の比はWパラメータとしてその変化を調べる方法がとられるが、裾野にある運動量の高い成分の情報はノイズに隠れて一般には得られない。

正反対方向に設置した2台のSSDを用い、同時計数を記録するドップラー幅相関測定法では、上記のノイズを除くことができ、ピークとバックグラウンドのをかなり改善できる。

【結果】

下図は511keV付近を拡大した2台のSSD検出器のスペクトルを示す。右方向と上方向はエネルギーの高い方向であり、135度方向に511KeVの同時計測線が見られる。2台のSSDは



$E_{1,2} = m_e c^2 \pm c p_{\parallel} / 2$ を測定しており、 $E = E_1 + E_2 = 2m_e c^2 = 1.02 \text{ MeV}$ 、で表される。この条件を満たす135度方向の同時計測線は、両端ではほとんど(BG)計数が得られず、ピークとBGとの比は 10^{-5} とかなり改善される。陽電子が消滅する際に、運動量の大きい内殻電子に対しては消滅確率が小さいので、この手法を用いると、BGに隠れるような内殻電子との消滅ガンマ線が同時計測線の両端に現れる。陽電子の拡散距離はポリエチレンのような非極性高分子では150nm程度であり、この距離内に金属原子が存在すれば、この金属の内殻電子との消滅によるドップラー拡がりを測定することが可能である。このような拡散距離内に存在する金属原子の濃度はppm~ppbのオーダーで、微量分析に応用できる。また、原子・分子の結合状態によっては、軌道電子が影響を受けるので、結合状態による軌道電子のエネルギー変化の研究に応用することができる。

Application of Coincidence Doppler Spectroscopy to Polymer
 Suzuki T., Kondo K., Hamada E., Z. Q. Chen, Ito Y.

Free Volume in Polycarbonate Studied by Positron Annihilation: Temperature and Irradiation Effect on Positronium Formation

Z.Q.Chen^{a,b}, T.Suzuki^b, K.Kondo^b, E.Hamada^c, A.Uedono^a, S.Tanigawa^a and Y.Ito^d

^aInstitute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

^bRadiation Science Center, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

^cDept. of Radiol. Sci., Ibaraki Prefectural University of Health Sciences, Ami, Ibaraki 300-0394, Japan

^dRCNST, The University of Tokyo, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

Positron annihilation spectroscopy has now become a powerful tool to study the free volume properties in polymeric materials. However, during measurement the positron irradiation effect in polymers cannot be neglected, because it will affect the positronium (Ps) formation probability, therefore leads to the wrong information about the fraction of free volume. In this paper, we studied the free volume properties in polycarbonate by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) as a function of temperature and elapsed time. Free radicals and trapped electrons were introduced when the sample was exposed to positron source irradiation at room temperature and low temperature, respectively. O-Ps lifetime was not affected by irradiation, but free radicals act as a scavenger of electrons and prohibit the formation of positronium, while the trapped electrons enhance the Ps formation (Fig.1). By measuring the lifetime spectra in the temperature range from 20 °C to 220 °C, and from 30K to 375K, we observed that the glass transition temperature was about 140 °C. The methyl group rotation was known to start at about 100K, and caused the electrons to get detrapped from the free volumes (Fig.2). Another transition, the brittle-ductile transition, was also observed, which occurred at about 230K.

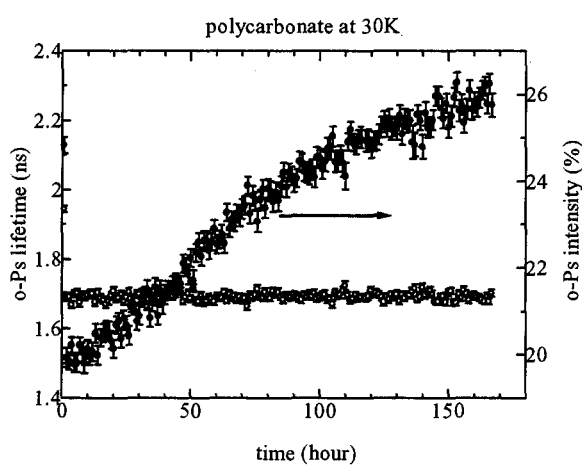


Fig.1 Positron irradiation effect on the o-Ps lifetime τ_3 and intensity I_3 measured at 30K.

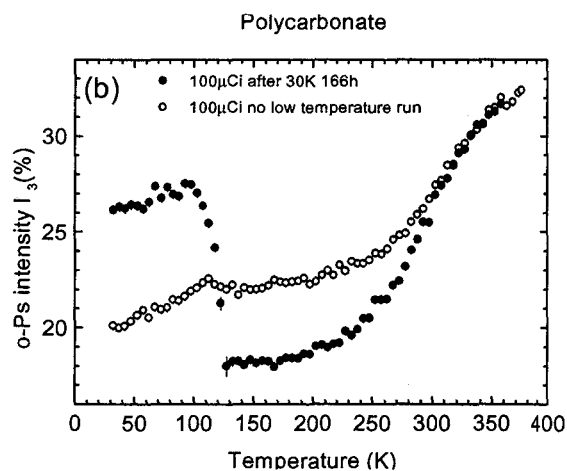


Fig.2 Temperature dependence of I_3 between 30 and 375K. The first sample was measured after keeping at 30K for 166 hours.

Free Volume in Polycarbonate Studied by Positron Annihilation: Temperature and Irradiation Effect on Positronium Formation

Chen. Z.Q., Suzuki. T., Kondo. K., Hamada. E., Uedono. A., Tanigawa. S., Ito. Y.

8-mol%In をドーブした LiTaO₃ 中の ¹¹⁷Cd→¹¹⁷In と ^{111m}Cd→¹¹¹Cd の振動角相関(京大炉・阪大 RI セ¹・阪大院理²)○大久保 嘉高・斎藤 直¹・横山 明彦²・上原 進一・川瀬 洋一

1. はじめに

LiNbO₃ および LiTaO₃ はそれぞれ $T_C = 1483$ K, 938 K の強誘電体で重要な非線形光学材料である。その光学的特性は金属不純物をドーブすることにより変化することが知られている。不純物に関する情報を得るため、以前これら2つの多結晶試料に ¹¹⁷Cd と ^{111m}Cd を導入し、壊変して生じる ¹¹⁷In および ¹¹¹Cd に対して $4.2\text{--}1243$ K の温度範囲で $\gamma\text{-}\gamma$ 振動角相関の測定を行った[1]。In と Cd はこれら酸化物中の Li 位置を占めることが確かめられた。興味深いのは ¹¹⁷In に対する電気4重極振動数 ω_Q の温度変化が ¹¹¹Cd に対するものと異なることである。⁷Li-NMR により測定された LiNbO₃ と LiTaO₃ 中の ⁷Li に対する ω_Q の温度変化と比較して、Li 位置での Cd の物理化学的状態が特異であると考察した。今回は T_C が 818 K であると報告されている 8-mol%In をドーブした LiTaO₃[2] について $4.2\text{--}1073$ K の温度範囲で角相関の測定を行った。

2. 試料の調製

京都大学原子炉実験所において、濃縮 ¹¹⁶CdO および ¹¹⁰CdO の中性子照射後、放射性 CdO を Li₂CO₃, In₂O₃, Ta₂O₅ と混合し、空气中 1100°C で焼成して、¹¹⁷Cd を含む Li_{0.8}In_{0.063}Cd_{0.005}TaO₃ および ^{111m}Cd を含む Li_{0.8}In_{0.06}Cd_{0.01}TaO₃ を調製した。¹¹⁷Cd および ^{111m}Cd の半減期が短いので、振動角相関の測定ごとに試料調製を行った。

3. 結果と考察

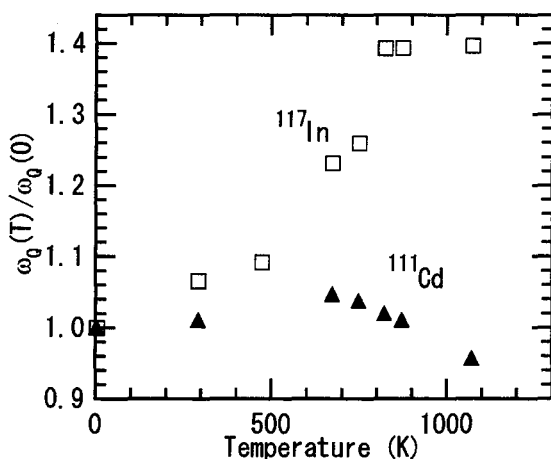


Fig. 1. Temperature dependences of the electric quadrupole frequencies ω_Q of ¹¹⁷In (open squares) and ¹¹¹Cd (solid triangles) in 8-mol% In-doped LiTaO₃.

以上で単調に減少する。常誘電相で Cd を取り囲む酸素イオンが変位するためか、結合性が変わるためと思われる。

References

- [1] Y. Ohkubo *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 11963 (1999).
 [2] G.-T. Joo *et al.*, *Rev. Chim. minérale* **22**, 18 (1985).

OHKUBO, Y., SAITO, T., YOKOYAMA, A., UEHARA, S., KAWASE, Y.

金属内包フラーレン研究への γ - γ 振動角相関法の応用 (Ⅲ)

(理研、都立大院理¹、京大炉²、電通大³) ○佐藤渉、末木啓介¹、
阿知波洋次¹、中原弘道¹、大久保嘉高²、浅井吉蔵³

【はじめに】

励起状態にある原子核からカスケード状に2本の γ 線が放出される場合、それらの放出方向の角相関は、そのカスケード遷移に特有の異方性をもつ。 γ 線振動角相関法は、この異方性の乱れを観測することによって、プローブ核をとりまく電氣的・磁氣的環境、さらには核と核外場の相対的な運動に関する知見を与え得る一種の分光法である。我々はこれまで、角相関法を金属内包フラーレンの物性研究に適用して、炭素ケージに内包された金属原子核 (^{140}Ce) 位置での電場勾配や、分子と Ce 原子の動的挙動について知見を得てきた。[1-3] 核位置での電場勾配はプローブ核を取り巻く電氣的環境を反映するため、見積もられた電場勾配の大きさを評価することによって、プローブの原子価状態についての情報が得られる可能性がある。そこで本研究では、他の物質中での ^{140}Ce 核位置での電場勾配を同様の方法で見積もり、それぞれの結果を比較して、フラーレンケージに内包されている Ce の価数の推定を試みた。

【実験と結果】

原研 JRR-3M、立教炉、および京大炉において中性子照射を行って生成した放射性 ^{140}La を、マクロ量の無機化合物中 (LaF_3 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 PbTiO_3 、 La_2O_3) に導入して ^{140}Ce をプローブとする γ 線振動角相関測定を行った。また、フラーレンとの関連から、炭素の他の同素体中でのプローブの挙動を調べるため、京大炉のオンライン同位体分離装置 (ISOL) を用いて核分裂片 ^{140}Cs をグラファイトとダイヤモンドの試料にインプラントして、 β 壊変によって生成される ^{140}Ce の γ 線振動角相関測定を行った。各マトリックス中でのプローブ核位置での電場勾配を見積もったところ、下表に示すとおり、フラーレンとグラファイト中の Ce は同じオーダーの値を示し、一方、ダイヤモンドと無機化合物中での電場勾配は、フラーレン等の場合の数十分の1程度であることが分かった。

ダイヤモンドと無機化合物中のプローブ核位置での電場勾配が相互に同様の値を示し、フラーレンケージとグラファイト中の Ce 原子核位置での電場勾配が非常に大きな値を示すという2つの観測結果は、Ce 原子核の外場の電子状態の違いを示唆している。詳細は講演にて議論する。

Table. Nuclear quadrupole frequencies and electric field gradients at the ^{140}Ce nuclei in inorganic substances optimized by least-squares fits of the TDPACs.

Substances	$\langle\omega_Q\rangle(10^6 \text{ rad s}^{-1})$	$ V_{zz} (10^{21} \text{ V m}^{-2})$
LaF_3	1.1 ± 0.4	2.3 ± 1.0
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1.5 ± 0.2	3.2 ± 0.8
PbTiO_3	1.5 ± 0.1	3.2 ± 0.7
La_2O_3	1.2 ± 0.1	2.5 ± 0.5
Diamonds	2.5 ± 0.2	5.3 ± 1.1
Graphite	72 ± 3	150 ± 30
$\text{Ce}@C_{82}$	70 ± 8	150 ± 30
$\text{Ce}@C_{30}$	100 ± 10	210 ± 40
$\text{CeLa}@C_{80}$	100 ± 10	220 ± 50

References

- [1] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 133 (1998).
 [2] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 10850 (1998).
 [3] W. Sato *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem. **239**, 187 (1999).

Application of TDPAC to Metallofullerene Studies (Ⅲ)

Sato, W., Sueki, K., Achiba, Y., Nakahara, H., Ohkubo, Y., and Asai, K.

遷移金属中にイオン注入された ^{133}Cs のメスバウア異性体シフト
(信州大教育・原研 1)

○下村晴彦・吉川広輔・村松久和・渡辺智¹・長明彦¹・
小泉光生¹・関根俊明¹

【はじめに】

本研究の目的は、メスバウア異性体シフト (I.S.) とイオン注入されたホスト金属の物理的・化学的性質との関係を調べることにより、I.S.が依存しているパラメータを明らかにすることである。そこで、種々の金属中にイオン注入した ^{133}Cs の I.S.と金属の物理・化学的諸性質との相関関係を調べてきた。その結果、 ^{133}Cs の I.S.と $B^{0.6}$ (体積弾性率) との間に相関関係が見出され、I.S.が圧縮効果に依存すると推測された。また、この結果を用い、他のメスバウア核種の I.S.への圧縮効果の寄与を取り除くことが可能ではないかと考え、 ^{57}Fe の異性体シフトについて考察を加えた。

【実験】

同位体分離装置を用いて、 $^{133}\text{Xe}^+$ (半減期 5.25 日) を 20 または 40keV に加速し、高純度金属にイオン注入することで測定試料を作成した。ホスト金属には、14 種類の遷移金属を用いた。メスバウアスペクトルは作成した試料を線源に、CsCl (Cs で $360\text{mg}/\text{cm}^2$ 厚) を吸収体として、液体ヘリウム温度 (4.2K) で測定した。スペクトルの解析では、 ^{133}Cs における $5/2^+$ から $7/2^+$ の 81keV 遷移での四極子分裂を考慮に入れ、3つの singlet と 2つの triplet に分解し、メスバウアパラメータを求めた。

【結果及び考察】

求められた ^{133}Cs の置換位置での異性体シフトの値とホスト金属の物理・化学的性質を比較した結果、体積弾性率 B との間に相関関係が見出された。

体積弾性率の増加につれ、 ^{133}Cs の I.S.が増加していくことが分かる。これは、体積弾性率が大きいほど、 ^{133}Cs は周りのホスト金属からの圧縮を大きく受け、核位置での電子密度が増加するためと考えられる。この相関関係より ^{133}Cs の置換位置における I.S.は、ホスト金属の“圧縮効果”に大きく依存すると考えられる。

この結果から、 ^{133}Cs の置換位置における I.S.の値は圧縮効果にほとんど依存すると想定し、他のメスバウア核種を用いた同様の実験結果から圧縮効果を取り除くことが可能ではないかと考え、 ^{57}Fe について考察を行った。 ^{133}Cs の結果から得られる体積弾性率 B との相関関係を ^{57}Fe に適用させ、体積弾性率から期待される値と測定値の差 ($\Delta \rho(0)$ の補正值) を求めた。この値をさまざまなパラメータと比較を行ったところ、電気陰性度と深く関わっていることがわかった。

Mössbauer isomer shifts of ^{133}Cs in transition metals.

Shimomura.H., Yoshikawa.K., Muramatsu.H., Watanabe.S., Osa.A., Koizumi.M., Sekine.T.

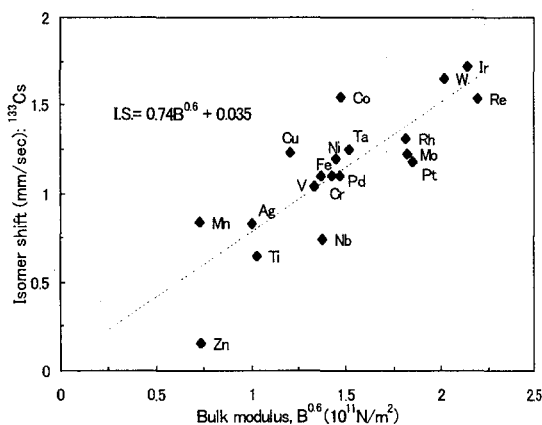


Fig.1 Correlation between the isomer shift of ^{133}Cs and the bulk modulus of host metals.

^{57}Mn から β 壊変した Fe イオンの化学状態に関する インビーム・メスbauer一分光研究

(理研¹、東大院理²、東理大理³、東工大院理⁴) ○小林義男¹、久保謙哉²、山田康洋³、吉田敦¹、小川博嗣^{1,4}、上野秀樹¹、旭耕一郎^{1,4}、安部文敏¹

核壊変に伴う化学効果や化学状態変化に関して、 ^{57}Co の EC 壊変によって生成する ^{57}Fe 核に関する研究例は数多く報告されているが、 ^{57}Mn を線源に用いた核壊変後の化学状態の変化を追跡した実験例は極めて少ない。 ^{57}Mn 核の半減期が 1.45 分と非常に短いので、通常の化学操作で化合物を合成し測定することは困難なためであるが、 β 壊変では EC 壊変に伴うオージェ効果によるプローブ核周囲の損傷が比較的小さいので、異なる壊変様式で生成するプローブ核の化学状態を比較することは重要である。本研究では、短寿命核 ^{57}Mn をマンガン化合物試料に直接インプラントし、試料内で ^{57}Mn から生成する ^{57}Fe 原子の電子状態・原子価状態や結晶格子内での占有位置、または局所領域における結晶構造の変化に関する情報を得るためにインビーム・メスbauer一分光法を応用した。特に原子価状態に注目して、これまでに報告されている最も高い酸化数 Fe(VI)より高い原子価状態の可能性を追跡している。

Mn は固体中で様々な酸化数や電子状態をとり、Fe や Co とは異なる化学的性質を有する。なかでもオキシオン $[\text{MnO}_4]^-$ はすべて 4 配位四面体構造をとり、その電荷は -1、-2、-3 が存在し、Mn イオンはそれぞれ Mn^{7+} 、 Mn^{6+} 、 Mn^{5+} と高い酸化数をとる。このような高い原子価状態にある Mn 核が Fe に壊変した際に、 ^{57}Co 線源実験では観測されない Fe イオンのエキゾチック化学種の存在が期待でき、大変興味深い。

理研リングサイクロトロンで加速した $^{59}\text{Co}^{24+}$ (80 AMeV、 ~ 8 pnA) を Be に照射し、入射核破砕反応により ^{57}Mn を含む多数の不安定核を生成後、RIPS (Riken Projectile-fragment Separator) で電磁氣的に分離、収束することで、RI ビームとして ^{57}Mn のみを得た。試料は市販の KMnO_4 を乳鉢で細かく粉碎し、これを錠剤成型器で押し固めた薄片 ($\phi 40\text{mm} \times 1.6\text{mm}$ 厚) を Liq. He クライオスタットに固定し使用した。 KMnO_4 試料温度 25 K および 155 K でそれぞれ約 20 時間づつメスbauerアスペクトルを測定した。

25 K で得られた $^{57}\text{Fe}(\leftarrow^{57}\text{Mn})$ メスbauerアスペクトルを図に示す。2 成分の幅広い共鳴ピークが観測され、2つのシングルラインで解析を行なった。成分(A)に関しては、 $\text{I.S.} = \sim 0.81$ mm/s で温度による大きな変化が見とめられず、高スピン型 Fe(II) ($3d^6$) であると考えられる。一方、成分(B)の I.S. は、通常安定に存在する Fe(II) または Fe(III) よりも高い原子価状態にあることが示唆された。 $\text{I.S.} = -0.25$ mm/s から、この成分は +5 価の高スピン状態 ($3d^3$) または +4 価の低スピン状態 ($3d^4$) にあると考えられる。講演では、分子軌道計算結果とあわせて議論する予定である。

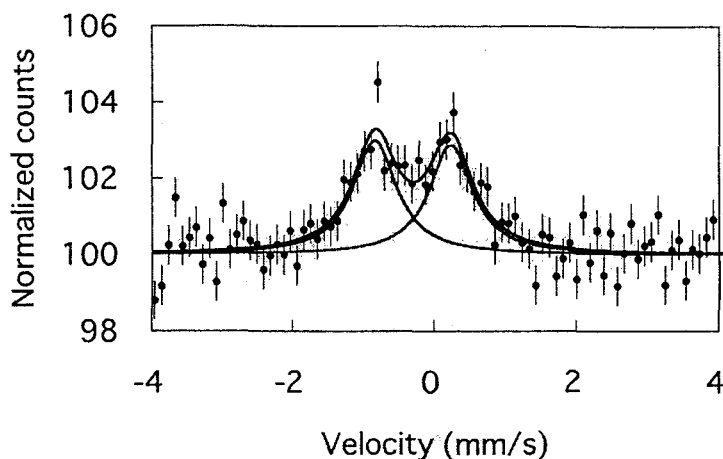


Fig. $^{57}\text{Fe}(\leftarrow^{57}\text{Mn})$ Mossbauer spectrum of KMnO_4 at 25 K.

In-beam Mössbauer studies on chemical states of ^{57}Fe Atoms decaying from ^{57}Mn

KOBAYASHI Y., KUBO M. K., YAMADA Y., YOSHIDA A., OGAWA H., UENO H., ASAHI K., AMBE F.

3次元錯体 $GdM(CN)_6 \cdot nH_2O$ および $KGdM(CN)_6 \cdot nH_2O$ の ^{155}Gd メスバウアースペクトル

(東邦大理) ○北澤 孝史, 阿部 純子, 王 軍虎, 高橋 正, 竹田 満洲雄

1. はじめに

シアノ基は架橋配位子となることから、集積型錯体の合成が可能であり、さまざまな金属について多様な集積型シアノ錯体構造が報告されている。そのような集積型錯体の中に、八面体6配位ユニットとして $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ru(CN)_6]^{4-}$ 等と八配位および九配位構造をもつランタノイドイオンが、シアノ基により連結した集積型錯体があり、すでに ^{57}Fe および ^{151}Eu メスバウアースペクトルを用いて精力的に研究が行われている。[1-3]

今回、 $GdFe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ **I** と $KGdFe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ **II** の集積型錯体について、 Gd^{3+} の電子状態に違いがあるか ^{155}Gd メスバウアースペクトルを測定した。**I** の構造は、シアノ基が6配位の Fe^{3+} と八配位の Gd^{3+} を架橋しており、 Fe^{3+} には6つのシアノ基のC末端が、 Gd^{3+} には6つのシアノ基のN末端がと2つの水分子が配位しており2分子の水分子がキャピティ内でゼオライト水となっている。**II** の構造は、**I** の3次元構造の Fe^{3+} を Fe^{2+} に置き換えた構造であり、キャピティ内の1分子の水分子が K^+ と置き換わっている構造である。

2. 実験

I と **II** の合成は、文献2の方法を少し改良して行い、**I** は赤褐色の粉末結晶として、**II** は白色の粉末結晶として得た。生成物は粉末X線回折と赤外線吸収スペクトルにより同定した。

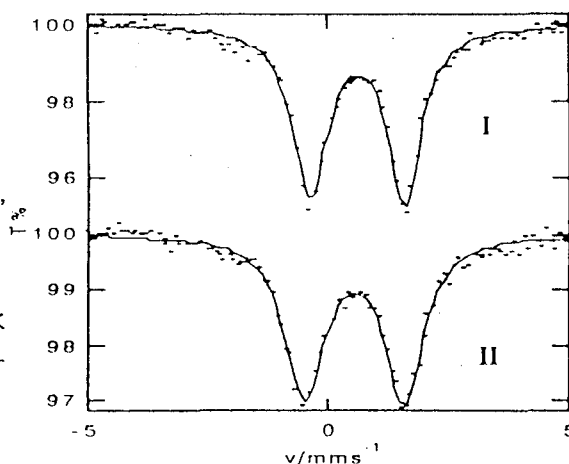
^{155}Gd メスバウアースペクトルは、当研究室で作成した線源 ^{155}Eu ($^{154}SmPd_3$) (231M Bq) と吸収体を共に12 Kに冷やして測定した。

3. 結果と考察

I と **II** の 12 Kでの ^{155}Gd メスバウアースペクトルを図に示す。得られた**I** のパラメータは異性体シフト〔線源基準〕 $0.61(1) \text{ mms}^{-1}$ 、四極結合定数 $4.24(2) \text{ mms}^{-1}$ であり、**II** の場合は、異性体シフト $0.54(1) \text{ mms}^{-1}$ 、四極結合定数 $4.49(3) \text{ mms}^{-1}$ であった。

このことより、**I** と **II** は、同様な連結構造を持ち Gd のまわりに GdN_6O_2 の構造を持つが、架橋シアノ基のC末端に Fe^{3+} が配位しているか、 Fe^{2+} が配位しているかで Gd^{3+} の電子状態が変化している可能性を示唆している。

しかしながら、**I** の構造のキャピティ内は、水分子のみが存在するが、**II** の構造のキャピティ内は、水分子と K^+ イオンが共存しており、 K^+ イオンの Gd^{3+} の電子状態への影響も考慮するべきであると考えられる。



^{155}Gd Mössbauer spectra for $GdFe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ **I** and $KGdFe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ **II**

[1] M. Katada, T. Nawa, H. Kumagai, S. Kawata and S. Kitagawa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 227(1999).

[2] T. Kitazawa, M. Takahashi and M. Takeda, *Hyperfine Interact.*, **84**, 527(1994).

[3] E. Regura and J. Fernandez-Bertan, *Hyperfine Interact.*, **88**, 49(1994).

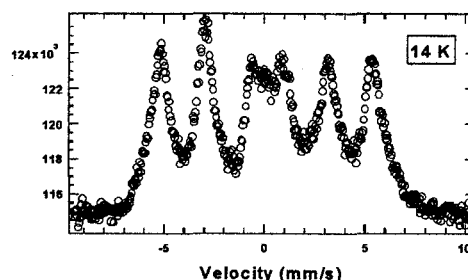
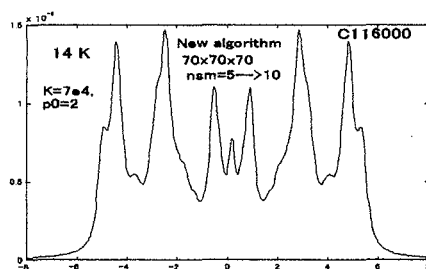
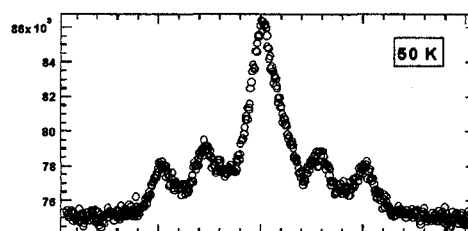
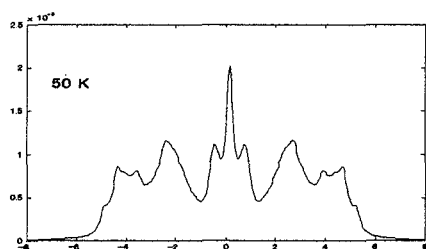
^{155}Gd Mössbauer spectra of $GdM(CN)_6 \cdot nH_2O$ and $KGdM(CN)_6 \cdot nH_2O$

Kitazawa, T., Abe, J., Wang, J., Takahashi, M., Takeda, M.

計算機シミュレーションによって形成された鉄微粒子から予想されるメスバウアースペクトルを様々な温度において計算し、サファイア中にイオン注入されてできた鉄微粒子に対して観測されたスペクトルと比較した。

計算機シミュレーションにおいては次のようなアルゴリズムを用いた。サファイア結晶中に α 鉄の基本格子を想定する。イオン注入された鉄原子はサファイア結晶中で散乱を繰り返してエネルギーを失いながら、また他の原子と結合もせずに結晶中のどこかの位置に到達する。十分にエネルギーが低くなった後、その近傍において鉄原子の密度が局所的に最も大きい部分へと近づいて行き静止する。この様な手続きを繰り返すことによって、格子中に多数の鉄微粒子が形成される。

メスバウアースペクトルの計算過程では、**superparamagnetic relaxation** と **collective magnetic excitation** による **fluctuation** を考慮に入れた。また **nearest and next nearest neighbors** の数が **hyperfine field** の大きさに比例していると仮定することによって、微粒子の表面効果などによる影響をスペクトルに反映させた。シミュレーションの結果得られたスペクトルの温度変化は、観測されたものをある程度再現しているが、なお細部においては違いが見られるので、今後改善してゆく予定である。



1×10^{17} Fe/cm² のイオン注入量におけるメスバウアースペクトル。

左：計算機シミュレーション、右：実験。

Mössbauer spectrum of iron fine particles: Computer simulation.

Kobayashi, T., Fukumura, K.

これまで我々は、隕石や岩石中の微量ハロゲン元素を定量する目的で放射化学的中性子放射化分析 (RNAA) 法を開発してきた。中性子放射化分析で F の定量を行う場合、通常半減期 11 秒の ^{20}F を用いるが、F を濃縮する試料については機器中性子放射化分析を適用できるものの、微量 F を RNAA 法で定量することは困難である。また、I では定量に用いる ^{128}I の半減期が 25 分と短く、迅速な化学分離が要求される。一方、光量子放射化分析法は、F の定量に ^{18}F (半減期: 110 分) を利用するため、放射化学的光量子放射化分析 (RPAA) 法によって RNAA では困難であった F、Cl、Br、I の 4 元素すべての定量が可能である。また ^{126}I は半減期が 13 日と長いことから RNAA の場合よりも高い感度が期待できる。本研究では、同一試料から微量ハロゲン元素 4 元素 (F、Cl、Br、I) を同時に定量できる RPAA 法の開発を行った。

粉末試料約 100mg を Al 箔で二重に包み、直径 1cm のペレット状に整形して照射試料とした。これを、flux を補正するための金箔と共に石英管内に常圧封入した。最大エネルギー 30MeV の制動放射線を 2~6 時間照射後アルカリ融解し、F は CaF_2 、Cl と Br は $\text{AgCl}+\text{AgBr}$ 、I は PdI_2 としてそれぞれ分離した。分離には約 3 時間を要し、収率は F 5~60%、Cl 70~90%、Br 40~60%、I 30~70%であった。検出限界は、F、Cl、Br、I でそれぞれ ~91ng/g、~8.8 $\mu\text{g/g}$ 、~0.3 $\mu\text{g/g}$ 、~15ng/g であった。

比較標準試料として、F の定量には火成岩試料 JR-1 を、Cl、Br、I には堆積岩試料 D-41-7 を用いた。その結果、6 時間照射した試料のヨウ素については文献値と大きな相違が認められた。中性子束の大きい原子炉を用いた放射化分析では、照射中に試料から揮発性元素が揮散することが知られている。制動放射線照射についても同様のことが起こっている可能性が考えられ、この点を考察するための実験を行った。

堆積岩試料 D-41-7 を、ブランク試料としての Al 箔、Ni 箔と一緒に石英管に封入し、照射時間をかえて (30 分~6 時間) ハロゲン 4 元素を分析した。その結果、F、Cl、Br については試料中からの明らかな揮散は見出されなかった。一方、I については 30 分~2 時間照射については明らかな揮散は認められなかったが、6 時間照射では試料を包んでいた Al 箔とブランク Al 箔にそれぞれ試料の約 24%と約 10%の ^{126}I が検出された。これは、6 時間照射では堆積岩試料から I が揮散していることを示唆するものである。同様のことが火成岩標準試料 JR-1 でも起こるかどうかが現在検討中である。

RPAA と RNAA の定量値の比較

試料	照射時間	元素	報告値	RPAA	RNAA
Allende (隕石)	2 時間	Cl (ppm)	316	379±25	320±30
	2 時間	Br (ppm)	1.5	2.0±0.1	1.6±0.3
	2 時間	I (ppb)	160	173±13	212±30
	6 時間	I (ppb)		313±85	
JR-1 (火成岩)	2 時間	Cl (ppm)	990±90	717±78	1180±80
	2 時間	Br (ppm)	2.3±0.1	2.2±0.1	2.3±0.2
	2 時間	I (ppb)	75±13	87±6	80±7
	6 時間	I (ppb)		107±28	

誤差は計数誤差 (1σ) を表わす。

Photon activation analysis of halogens in meteorites
Nakamoto, T., Sk. A. Latif, Oura, Y., Ebihara, M.

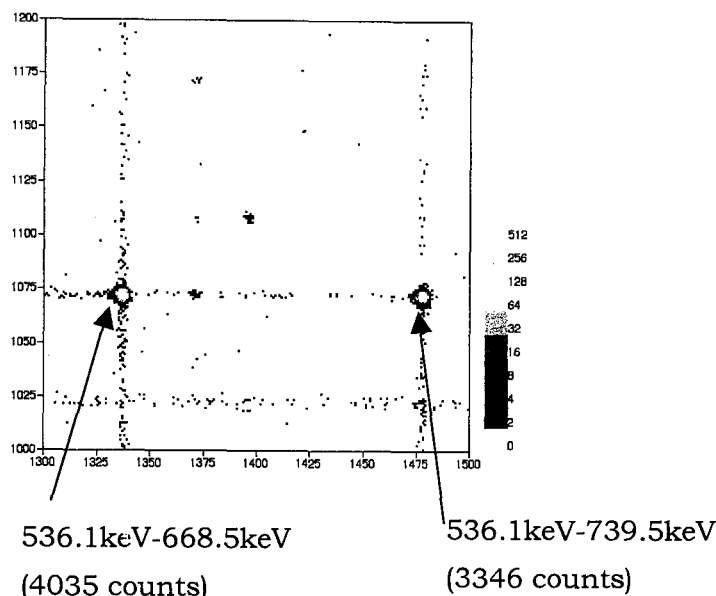
多重ガンマ線分析の放射化分析への応用 - 2

(原研) ○初川雄一、大島真澄、早川岳人、藤暢輔、篠原伸夫、櫛田浩平、上野隆

先回報告したゲルマニウム検出器系を用いた多重ガンマ線分析法の放射化分析への応用について報告する。多重ガンマ線分析法の優れた検出感度を用いて宇宙科学・地球科学分野および環境科学分野への応用が計画しており基礎研究が進められているが、その中から今回は ^{129}I の中性子放射化分析への応用について報告する。

^{129}I は 1570 万年の半減期を持つ長半減期の核分裂生成核種でありその環境中での振る舞いには興味を持たれている。 ^{129}I の分析には 1962 年に Studier⁽¹⁾ らが中性子放射化分析を用いて以来、多くの研究⁽²⁾ がなされており、近年では加速器質量分析⁽³⁾ を用いる事により高い検出感度で可能となったが、引続き簡便でしかも精度の高い分析方法が求められている。

本研究では ^{129}I 試料を 20 ng 分取しこれを中性子放射化し、生成された ^{130}I の多重ガンマ線分析を行った。Fig.1 に多重ガンマ線分析によって得られた 2 次元マトリクスの一部を示す。この結果に基づいて本方法での ^{129}I の分析について検討を行い検出限界として $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 2 \times 10^{-11}$ を得た。



Reference

- 1) M.H.Studier, C. Postmus, Jr, J. Mech, R.R. Walters, E.N. Sloth, J. Inorg, Nucl. Chem., 24(1962) 755
- 2)例えば R,Seki, M. Watanabe, K. Kurihara, J. Radioanal. Nucl. Chem.243 (2000) 383.
- 3)D.Elmore, H.E.Gove, R.Ferraro,L.R. Kilius, W.Lee, K.H.Chang,R.P. Beukens, A.E.Litherland, C.J.Russo, M.T. Murell, R.C. Finkel, Nature, 286(1980) 138.

Application of multidimensional analysis for neutron activation analysis-2

Hatsukawa, Y., Oshima, M., Hayakawa, T., Toh, Y., Shinohara, N., Kusida, K., Uno, T.

【はじめに】 k₀-中性子即発γ線分析法(k₀-PGA)は、内標準法に基づき、比較標準試料を使用しないで多元素を正確に定量できる。演者らはk₀-PGAの検討を行い、CIに対する27元素のk₀係数を測定してきた¹⁾。本分析法で用いるk₀係数は右式で表すように、比較標準元素(c)と定量元素(x)の比放射能(A_{sp})

とγ線検出効率(ε)から測定され、また、同位体存在比(θ)、γ線放出率(I_γ)、中性子断面積(σ)及び原子量(M)からなる汎用的な複合核定数である。このため、
$$k_{0,c}(x) = \frac{(A_{sp}/\epsilon)_x}{(A_{sp}/\epsilon)_c} = \frac{\theta_x I_{\gamma x} \sigma_x / M_x}{\theta_c I_{\gamma c} \sigma_c / M_c}$$

k₀係数は他の施設でも共用でき、核データからも計算可能である。しかし、現在のところ唯一利用可能な即発γ線データ集として Lone のデータ²⁾があるが、十分ではない。このことから、昨年度より IAEA が主催する国際共同研究(CRP)「中性子即発γ線分析のためのデータベースの開発」においてk₀係数の測定、及び核データの評価などが進められている。最近、その一環として、ハンガリー同位体及び表面化学研究所(IKI)のグループが79元素のHに対するk₀係数を報告し³⁾、また、ローレンス・バークレイ国立研究所(LBNL)及びIKI共同で軽元素(Z<21)の評価済み即発γ線データが公開された(<http://isotopes.lbl.gov/isotopes/ng.html>)。本研究では、演者らの測定値とIKIのk₀係数、LBNL-IKIのデータ及びLoneのデータから計算したk₀係数を比較し、k₀係数の正確さの評価を行った。

【k₀係数の測定と計算】 演者らのk₀係数は原研 JRR-3M の冷及び熱中性子ガイドビームに設置された即発γ線分析装置により測定した。他のデータとの比較のためにHに対する係数に計算により変換した。IKIのk₀係数はIKIのBRR炉の熱中性子ガイドビームを用いて測定されたものである。核データより計算した熱中性子のHに対するk₀係数はLone及びLBNL-IKIのデータから、上式を用いて計算した。

【結果と考察】 原研の熱中性子におけるk₀係数に対するそれぞれのk₀係数との比を下図に示す。図より、Loneデータの計算値を除き、原研の熱中性子におけるk₀係数に対しC, N, P, Cd, Smを除くほとんどの元素で、10%以下で良く一致している。C, N, Pは低分析感度であり、値の大きなバラツキは測定の困難さによるためと考えられる。一方、Cd, Smは非1v元素であり、中性子温度の影響を受けたものと考えられる。LBNL-IKIデータからの計算値は軽元素のみであるが原研及びIKIの測定値とよく一致しており、信頼性の高いデータベースであると考えられる。

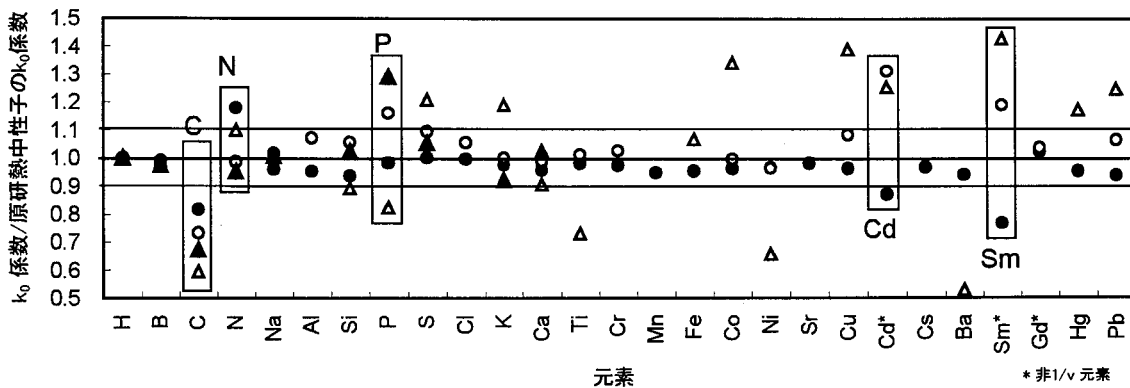


図 原研熱中性子k₀係数に対するそれぞれのk₀係数の比較
● 原研冷中性子による測定値、○ IKI測定値、▲ LBNL-IKIのデータによる計算値、△ Loneのデータによる計算値

【参考文献】 1) H. Matsue, C. Yonezawa, J. Radioanal. Nucl. Chem., 245(2000) 189.
2) M.A. Lone, R.A. Leavitt, D.A. Harrison, Atomic Data Nucl. Data Tables, 2(1981)511.
3) Zs. Révay, G. L. Molnár, T. Belgya, Zs. Kasztovszky, R.B. Firestone J. Radioanal. Nucl. Chem., 244 (2000) 383.

Accuracy of k₀-factors for neutron induced prompt gamma-ray analysis
Matsue H., Yonezawa C.

JRR-3M 即発 γ 線分析装置の改良
 —BGO 検出器の更新と荷電粒子測定装置の設置—
 (原研東海) ○米沢伸四郎, 松江秀明, 太田一昭, 笹島文雄

【はじめに】 冷又は熱中性子ビームを使用する JRR-3M の即発 γ 線分析 (PGA) 装置は、1991 年に設置され、高感度、低バックグラウンドの装置として国内外の多くの研究者に利用されてきた。本装置は平成 11 年度からの共同利用化に伴い、BGO 検出器が更新された。また、研究の新たな展開を目的に、PGA 装置に即発荷電粒子測定用のチェンバーが設置され、 α 粒子などの荷電粒子の物質中におけるエネルギー損失を利用した深さ方向分析が可能になった。本発表では、PGA 装置改良の内容とその特性測定結果を紹介する。

【改良の内容】 **新 BGO 検出器**：BGO 検出器はフランス SCIONIX 社製で、BGO 主検出器とキャッチャー検出器から構成する。PGA 装置の Ge 検出器及び遮へい体との整合性上、寸法等の外形上の仕様は、従来の BGO 検出器とほぼ等しいが、ペアースペクトルにおいてダブルエスケープピークだけを検出するため、主 BGO 検出器の結晶は光学的に完全に 8 分割され、更に ^{208}Bi が低含有量となっている。**荷電粒子測定装置**：真空チェンバー (Al 製、 $20 \times 20 \times 30 \text{ mm}^3$) と荷電粒子スペクトル測定用の電子回路部から構成される。真空チェンバーには荷電粒子検出用の表面障壁型 Si 検出器 (EG&G 製 BU-017-450-100 型) が取付けられ、冷又は熱中性子ビーム (中性子束 1.8×10^8 (冷), 2.4×10^7 (熱) $\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) を試料に照射しながら、発生する荷電粒子スペクトルを測定することができる。

【特性測定結果】 **新 BGO 検出器**：各種の γ 線源を使用し BGO 主検出器の各結晶及びキャッチャー検出器の基本特性を測定した。既存の Ge 検出器と組合せてコンプトンサプレッション及びペアーモードスペクトルを測定した結果、1) コンプトンサプレッション能は従来の BGO 検出器と同等以上であること、2) ペアーモードではダブルエスケープピークだけが検出されること、3) BGO 検出器中の ^{207}Bi 含有量は従来の BGO 検出器の 1/10 であることを確認した。**荷電粒子測定装置**：中性子照射に伴った (n, α) 反応により α 線等の荷電粒子を放出する B と Li の深さ方向分析の基礎検討を行った。B の深さ方向分析用標準試料 (NIST SRM 2137) の分析結果は、SIMS による深さ方向分析結果と 5% 以内で一致した (Fig. 1)。又、Si 単結晶上に B スパッタリングにより蒸着した試料及びそれを真空中で $960 \text{ }^\circ\text{C}$ 10 時間加熱して熱拡散させた試料を測定し、その深さ分布から B の熱拡散挙動を観察した。更に、Si 単結晶上に Li を蒸着した試料及びスコッチメンディングテープを使用し、Li の深さ方向分析の検討も行った。本法による深さ方向の分解能は、B $0.08 \text{ }\mu\text{m}$ 以下、Li $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。

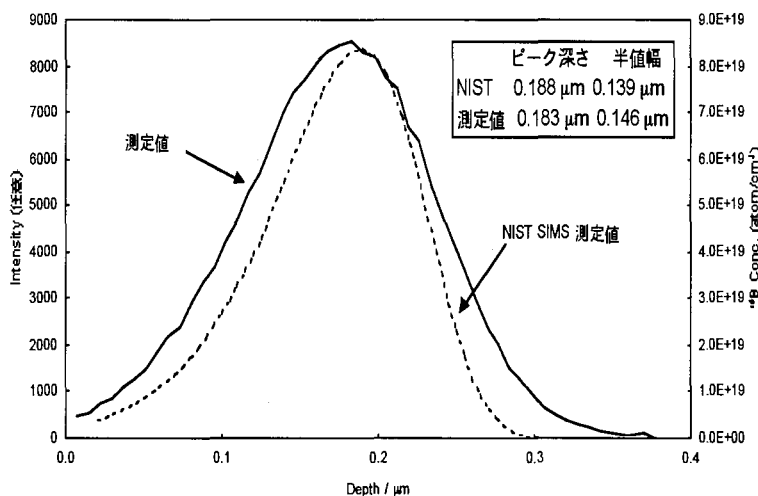


Fig.1 NIST 標準物質のホウ素深さ方向分析結果

Improvement of JRR-3M prompt gamma-ray analysis system -Installation of new BGO detectors and charged particle measurement system-
 Yonezawa C., Matsue H., Ota K., Sasajima F.

須恵器とは5世紀代に朝鮮半島から導入された高度の技術を使って、1000°C以上の高温で焼成した堅い土器である。最初は古墳での祭祀道具として使用されたが、平安時代には水瓶などの保存容器として広く使用されるようになり、古代最大の窯業生産へと発展する。全国各地に窯跡は見つけれられており、5～10世紀代の遺跡からは必ずといっていいくらい出土するので、遺跡の年代を知る上には重要である。須恵器に関する考古学研究的中心は土器形式に基づく編年研究にあった。しかし、須恵器にはもう一つの重要な問題が未解決のまま残っていた。それは「生産と供給」の問題である。この問題が解決できれば、年代と生産供給問題がセットになって歴史研究に役立つ。そして、生産供給問題を解決する方法が産地推定法なのである。

須恵器産地推定法は指紋分析の考え方で行われる。地域差を有効に表す元素を指紋元素という。現在、完全自動式蛍光X線分析装置を使い、K, Ca, Rb, Srの4元素を測定し、2群間判別分析という産地へ結びつける方法を開発し、産地推定は行われている。

つぎに、その一例を示す。図1は福岡県甘木市にある朝倉窯群と古墳時代最大の須恵器窯跡群である大阪陶邑窯群の須恵器の相互識別の結果を示す。両軸のとった D^2 値はマハラノビスの汎距離の二乗値といい、 D 値は統計学上の距離である。 D^2 値をふくむホテルリングの T^2 式を使うと、各母集団(窯群)への帰属条件をひきだすことができる。図1には両群の帰属領域が示されている。図2には朝倉窯群周辺の古墳から出土した須恵器の産地推定の結果を示す。地元、朝倉群の製品があるのは当然であるが、大阪陶邑産の須恵器も確認される。このような方法で大阪陶邑産の須恵器は全国各地の古墳から検出されている。指紋元素は多いほうが産地をより詳細に検討することができる。放射化分析では新指紋元素として、ScとLaが候補としてあげられている。目下、データの整理を行っている。本報告ではSc, Laが指紋として使用できる例を紹介する。

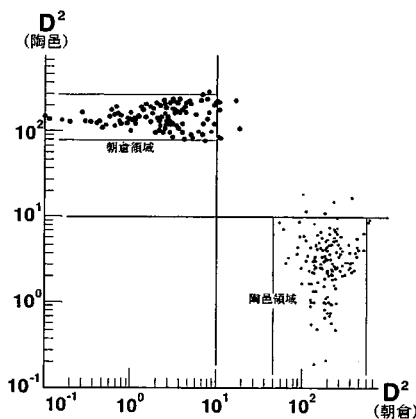


図2 朝倉群と陶邑群の相互識別 (K, Ca, Rb, Sr 因子使用)

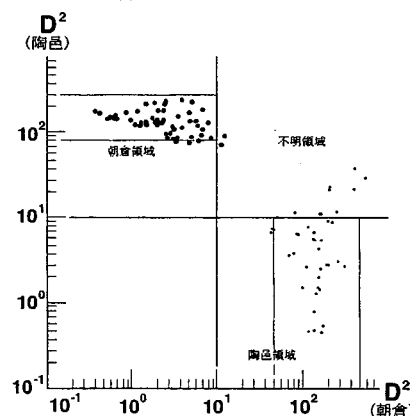


図3 朝倉窯群周辺の古墳出土初期須恵器の産地推定 (K, Ca, Rb, Sr 因子使用)

Studies on Provenance Problems of Ancient Ceramics, Sueki—looking for New
 Finger Print Elements

Mitsuji.T., Nakano.Y., Yamakawa. S., Nakamura.Y., Miyazaki. T.

はじめに

昨年の学会では、高空を長時間飛行するさいに食卓塩(Na)あるいはキッチンフォイル(Al)中に生成する半減期 15 時間の ^{24}Na が検出されたこと、これを利用して飛行高度における熱および速中性子の評価が可能なることを明らかにした。国内線及び国際線による飛行時を利用して飛行高度での宇宙線照射実験を行なった結果、多数の中性子誘導核種を検出したので報告する。

実験方法

国内線では三沢 - 羽田 - 小松及び羽田 - 小松便を、国際線では南米(Brazil 及び Chili)、New York (12 時間) 及び Cairo 便 (10.5 時間) を利用して実験を行った。ターゲットは中性子捕獲断面積、生成核の半減期、 γ 線放出率等を考慮して、数グラムから 100 グラムの Mn (metal), In_2O_3 , NaBr, KCl, La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , W(metal), Re (metal), IrO_2 を使用することとした。

飛行中の中性子モニターとして生成量の多い $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ 反応を利用するために、0.1mm および 0.7mm 厚の金シート、18K ネックレス、純金コインを用いた。

測定

空港に到着した後、可能な限り短時間で尾小屋地下測定室まで試料を運び、4 台の極低バックグラウンド Ge 検出器により γ 線計測をおこなった。国内線では 1 時間以内、国際線では 5 ~ 12 時間以内に測定を開始することができた。測定試料の数が検出器の数を上回るので目的核種の検出を妨害しないように配慮して複数の試料を同時計測した。

航空機利用で検出された核種とその利用

1~3 時間の国内線では $^{116\text{m}}\text{In}$ (54.5m), ^{56}Mn (2.58h)、10 時間以上飛行の国際線では ^{24}Na (14.959h) の他に、 ^{82}Br (35.30h), ^{140}La (1.678d), $^{152\text{m}}\text{Eu}$ (9.274h), ^{175}Yb (4.185d), ^{187}W (23.72h), ^{186}Re (90.64h), ^{188}Re (16.98h), ^{192}Ir (73.83d), ^{194}Ir (19.15h)の検出に成功した。(^{192}Ir は地表レベルの中性子による生成を確認している) 地表レベルでの中性子誘導核種をあわせてこれまでに 20 を超える宇宙線中性子による誘導核種の検出に成功した。現時点では、誘導核種の検出・確認にとどまっているが、今後は定量的な評価と応用面の開発を行う予定である。

宇宙線中性子誘導核種を用いることによって、飛行高度における中性子束とエネルギー情報の推定が可能であり、航空機利用による被曝評価への利用の道が開けるものと考えられる。可能である。なお、地磁気緯度の高い地域を飛行する New York 便と北緯 30 度前後を飛行する Cairo 便を比較すると前者による生成量が約 2 倍高いことを実験的に確認することができた。

(飛行実験では国立環境研の植弘崇嗣博士、気象研究所の青山道夫博士および放医研の木村真三博士と Kumar 氏の協力を頂いた。)

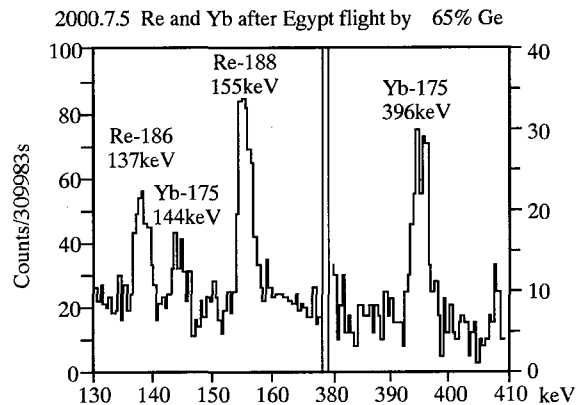


図 1 宇宙線中性子による Re-186, Re-188, Yb-175 の生成

Neutron activation of various materials at the height of commercial flight.

Komura, K.

(金沢大・理・LLRL) ○井上睦夫・小藤久毅・山本政儀・笹川秀樹・佐々木圭一・小村和久

はじめに

海産物試料のγ線測定では、 ^{40}K のコンプトン散乱線に埋まるピークから極微量の人工放射性核種の検出・測定を余儀なくされる。その一方で多数の試料を処理することを考えると、少量の試料で簡便で実用的な化学分離法の開発が待たれる。本研究では原子力施設由来の放射性腐食生成物(^{60}Co , ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{59}Fe , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ など)による海洋環境中の放射能汚染に対応可能な迅速な化学処理法を確立し、それを海藻試料(ホンダワラ)および海水に適用する。

1. ^{40}K の分離

いくつかのカリウム除去法を検討した結果、最も有効で実用的な前処理法としてひとつの方法を開発した。海藻試料において灰化後温水に浸す(～40℃、60分、pH 12.0)ことによるカリウム(^{40}K)の除去をおこなった。K除去操作過程での目的核種の損失を見極めるために、中性子照射し放射化した海藻灰化試料を用い、元素毎の挙動を探った。その結果、Kはおよそ1/50以下になる一方で、ほとんどの核種がほぼ定量的に回収されることが確認され(Fig. 1)、検出感度の大幅な向上へとつながった。

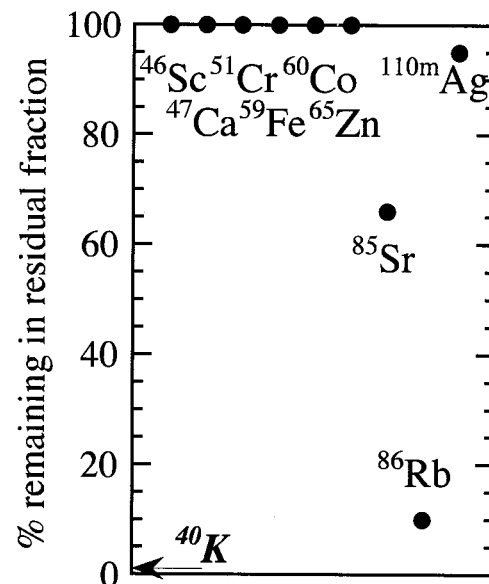


Fig. 1 Leaching result of several radionuclides in ashed sample activated

2. 環境試料への適用

石川県志賀原発周辺4地点で1998年10月から毎月採取されてきたホンダワラ(灰化試料20g)および海水(10l)を試料として用いた。測定は尾小屋地下測定室内に設置した極低バックグラウンドGe-LEPSを用い2～3日間にわたる低バックグラウンドγ線測定をおこなった。それによると天然の ^{238}U および ^{232}Th 系列核種、宇宙線生成核種 ^7Be に加え、比較的濃度の高い人工放射性核種の ^{137}Cs は全試料において検出された一方、放射性腐食生成核種は検出限界以下であった。

昨年の年会では主に海産物測定におけるγ線スペクトルのシグナル/ノイズ(S/N)比の改善について議論した。本年会ではそれら化学処理法の成果および海洋環境試料の測定結果が示す人工放射性核種濃度の現状について報告する。

Measurements of artificial radionuclides in seaweed and seawater

--- Application of low background γ-ray spectrometry to marine environment ---

INOUE, M., KOFUJI, H., YAMAMOTO, M., SASAGAWA, H., SASAKI, K., KOMURA, K.

分析方法の相違による半導体メモリー材料中のウラン・トリウム定量値の信頼性に対する検討

(東北大・金研・大洗、真空冶金¹、UMAT²)三頭聰明、原 光雄、金 豊¹、○中島幸一²、中山幸二²、黒岩洋一²

1、序論

VLSI, ULSI 等の性能を左右する要因の一つとして、アルファエミッターによるソフトエラーの問題が指摘され、その含有量を低減して信頼性を向上させるために極微量の定量技術開発が望まれている。現状のアルファエミッター測定方法としては質量分析法、放射化分析法等が用いられているが、いずれも ²³⁸U, ²³²Th のみの測定であり、崩壊系列については放射平衡を仮定してソフトエラー発生率を評価しているのが実情である。

本報告では、放射化分析法と質量分析法の相関を確認して信頼性を検討した結果を述べる。さらに Sm 法を用いて、高純度アルミニウム中のアルファースペクトルを測定し、天然放射性系列核種の定量と放射非平衡について検討した結果を述べる。Sm 法と ICP-MS 法の相関も確認した。

2、実験操作

放射化分析法と ICP-MS 法, GD-MS 法の相関の確認は、UMAT の通常アルミニウムインゴットを使用した分析結果を比較した。Sm 法、ICP-MS 法の試料は、市販の 5 N(99.999%)アルミニウム原料 (A) を用いて真空精製炉による純化精製を行い、原材料 (A) と精製後の不純物が濃縮された Tail 部分 (A-NF-T) を分析サンプルとした。この分析試料を塩酸・硝酸で溶解し、陰イオン交換分離でアルミニウムを除去した後、ウラン及びトリウムを別々に回収した。分離したウラン (U(IV)に還元)・トリウムは、フッ化サマリウム沈殿に共沈させた。沈殿は、メンブランフィルター上に吸引る過して捕集した後、¹⁴⁷Sm を内標準としてα線スペクトロメリーにてα核種を定量した。

3、結果と考察

放射化分析法と ICP-MS 法の分析方法の違いによるウラン分析値の相関図を図-1に示す。この結果より両分析方法は、良好な相関関係にある事が確認された。

Sm 法でのαスペクトル測定結果を表-1に示した。

²³⁸U, ²³²Th は、ICP-MS 結果と比較するために()内に ppb 換算値を示した。²³⁸U, ²³²Th についての両分析結果は、非常に良く一致しており、どちらの分析も正しく行われている事が確認できる。

A-NF-T の放射能強度比は ²³⁴U/²³⁸U=1.1、²³⁰Th/²³⁸U=1.4、²²⁸Th/²³²Th=2.2、原料(A)では ²³⁴U/²³⁸U=1.1、²³⁰Th/²³⁸U=1.5、²²⁸Th/²³²Th=1.7 であり、放射非平衡に有意差は無いが、いずれも放射性崩壊系列における下位の核種の放射能強度が大きいことが確認された。

この事は、ICP-MS 等の様な方法でソフトエラー発生を評価することは過小評価であることを意味する。

本研究によりいずれの分析方法も信頼に足る方法であることが確認できたが、非常に寿命の短い ²²⁸Th の測定に有効であるのは、Sm 法によるα線の直接測定法だけである。このような放射非平衡の原因の追求と品質管理に、Sm 法が有効であることが改めて確認できた。

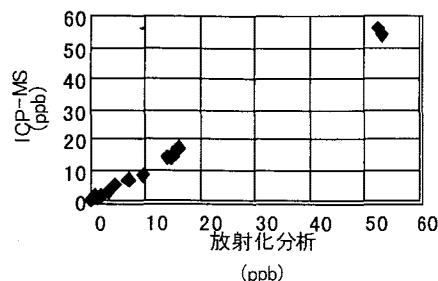


図-1 放射化分析と ICP-MS の U 分析値の相関

表-1 アルミニウム中のアルファ放射体分析結果

核種	α スペクトル測定結果(mBq/gAl)		ICP-MS 分析結果(ppb)		
	原料 (A)	A-NF-T	原料 (A)	A-NF-T	
ウラン系列	²³⁸ U	0.072±0.008 (5.8ppb)	0.70±0.008 (56ppb)	5.4 ±1.0	36 ± 10
	²³⁴ U	0.077±0.009	0.75±0.009		
	²³⁰ Th	0.11±0.02	1.0±0.2		
トリウム系列	²³² Th	0.087±0.010 (22ppb)	0.65±0.08 (162ppb)	20.0 ±2.0	165±15
	²²⁸ Th	0.15±0.01	1.4±0.2		

Study on the reliability of analytical methods for the determination of uranium and thorium in semiconductor memory materials

Mitsugashira T., Hara M., Kim P., Nakajima K., Nakayama K., Kuroiw. Y.

【はじめに】

大気中の ^{210}Pb ($T_{1/2}$: 22.3 y) は、地殻から放出された ^{222}Rn ($T_{1/2}$: 3.8 d) の壊変生成物で、エアロゾルに付着して存在している。地表付近の ^{210}Pb の濃度は、陸上で $0.1 - 1 \text{ mBq/m}^3$ 程度であるが、観測地点の地質学的背景や気象条件なども大きく反映する。

つくば市の大気中の ^{210}Pb の月平均濃度は、 $0.2 - 0.8 \text{ mBq/m}^3$ であり、春季と秋季に濃度が増大する二山型の季節変動であった¹⁾。中国大陸内陸部の 3 都市での観測では、 ^{210}Pb の月平均濃度は $0.3 - 4.6 \text{ mBq/m}^3$ で、夏季はつくば市と同程度であるが、冬季には約 10 倍となり、冬季に高濃度で夏季に低濃度となる一山型の季節変動であった²⁾。韓国のソウルでの大気中の ^{210}Pb 濃度のレベルは、つくば市よりも高く、中国大陸内陸部で観測されたレベルに近いことから、大陸内陸部からの大気の影響を受けていると考えられた³⁾。

本報では、ソウルと同様に大陸東部に位置する中国の北京と成都における大気中の ^{210}Pb 濃度の季節変動を観測し、濃度変動の要因について検討を行う。

【実験】

エアロゾル試料は、毎週 1 日ずつ、ハイボリウムエアサンプラーを用いて捕集された。試料の採取期間は、未採取の期間もあるが、1989 年 4 月～1992 年 12 月である。 ^{210}Pb の定量は 46.5 keV の γ 線を LEPS で測定する非破壊 γ 線スペクトロメトリーによった。

【結果と考察】

北京と成都の大気中の ^{210}Pb 濃度の季節変動を Fig. 1 に示す。北京における大気中の ^{210}Pb 濃度は $0.9 - 4.6 \text{ mBq/m}^3$ で、成都では $1.4 - 7.8 \text{ mBq/m}^3$ であった。この濃度範囲は中国大陸内陸部の濃度レベルであり、濃度の季節変動パターンは、冬季に高濃度となる一山型であった。ソウルにおける観測と同様に、春季から秋季にかけての期間にも小さな濃度変動が見られ、これが北京の場合は気圧配置の複雑さに起因し、成都の場合は盆地内という立地条件が反映しているものと考えられた。

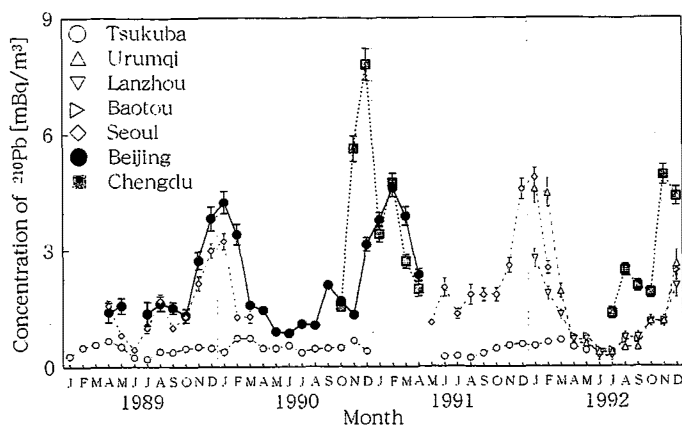


Fig. 1: Seasonal variation of atmospheric ^{210}Pb concentrations at Beijing and Chengdu. Several observations in the east Asian area previously reported are also given in the figure.

References

- 1) Sato, J. et al., *Geochem. J.*, 28, 123 (1994), 2) Doi, T. and Sato, J., *Radioisotopes*, 44, 701 (1995), 3) Sato, S. et al., *ibid.*, 48, 522 (1999)

Atmospheric Concentration of ^{210}Pb at Beijing and Chengdu, the People's Republic of China

Sato, S., Doi, T., Sato, J.

(明治大理工) ○佐藤 純・遠藤 将人

1. 目的 火山岩中のウラン系列核種間の平衡・非平衡関係を観測する目的の一環として、 ^{238}U - ^{234}U 間の観測を本邦産の火山岩を対象にして α 線スペクトロメトリーにより $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の測定を行った。

2. 試料 Table 1 に掲げる伊豆-マリアナ弧に属する 6 火山からの最近の噴出物 45 点で、岩質は玄武岩・安山岩・デイサイト・流紋岩である。このほかに、比較のために、ホットスポットのハワイ島と中央海嶺のアイスランド島からの噴出物各 2 点についても観測の対象にした。

3. 実験 30-60 g の火山岩試料を $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ の混酸により分解したのち、陰イオン交換樹脂 (Dowen 1-X8) により鉄を含むウランフラクションを分離し、Eichrom 社製の抽出クロマトグラフ物質 "U/TEVA Spec." を用いてウランを分離精製した。

分離したウランは、0.02M- HNO_3 , 0.2M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 電解液 (pH=2) から 1 インチ ϕ のステンレス皿に電着して、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は 900 mm² の Si 検出器を備えた α 線スペクトロメータにより測定した。

4. 結果と考察 観測対象とした 46 試料についての $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、0.96~1.04 (各測定値の誤差は ± 0.01) であった。測定値の頻度分布をヒストグラムとして Fig. 1 に示す。この頻度分布は、平均値 $\mu = 0.997$ で標準偏差 $\sigma = 0.014$ のガウス分布を形成しているので、伊豆-マリアナ弧ではマグマの発生深度や結晶分化の程度によらず噴出したマグマ中では ^{238}U - ^{234}U 間は放射平衡に達していると推定される。

Table 1 Volcanic products from Izu-Mariana arc, Hawaii and Iceland.

Volcano (eruption)	Number of samples	Rock type
Niijima (886)	4	Ryolite
Kozu-shima (838)	5	Ryolite
Miyake-jima (1983)	6	Basalt
Izu-Oshima (1986)	5	Basalt
Fuji volcano (1707)	1 4 12	Dacite Andesite Basalt
Asama volcano (1108) (1783)	6 2	Andesite Andesite
Hawaii	2	Basalt
Iceland	2	Basal

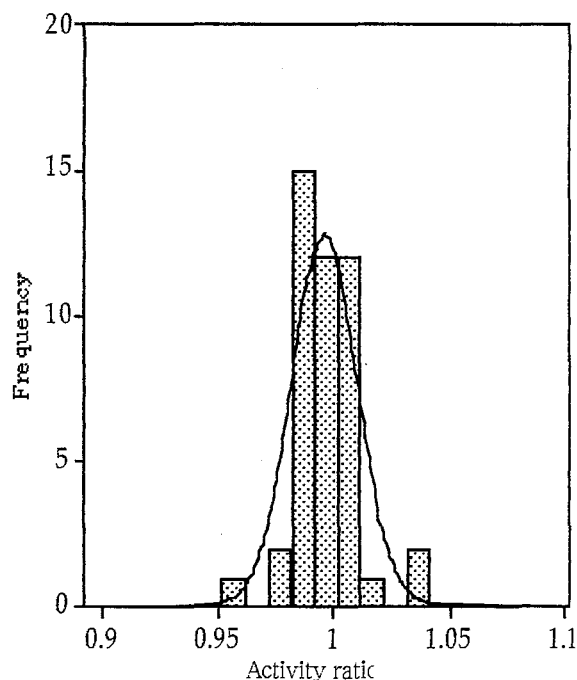


Fig. 1 Histogram of observed $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios.

Activity ratios of uranium isotopes in volcanic rocks from Izu-Mariana arc volcanoes Sato, J., Endo, M.

JCO 敷地内外の土壤中ウラン系列核種の放射非平衡

(金沢大学理学部附属低レベル放射能実験施設)

○川端良子, 山本政儀, 村田祥全, 小村和久

はじめに

1999年9月30日に茨城県東海村の燃料加工施設(株)ジェー・シー・オー(以下JCOと省略)転換棟内にて臨界事故が発生した。JCO敷地内土壤中のウラン同位体($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比)の異常についてはすでに田中らや吉田らによって報告されている(J. Environmental Radioactivity, 50, 2000)。ここでは、ウラン系列核種の放射非平衡の観点から土壤中のウラン異常の起源について検討した。

試料と実験方法

1999年10月7日および、1999年10月26日に、茨城県東海村JCO敷地内とその周辺にて表層5cmおよび10cmの土壤試料(計27地点)と、30cmまでのコア土壤試料3地点(計12試料)を採取した。

試料を、70°Cで乾燥後、2mmのふるいにかけて、乳鉢(Fritsch Mortar Grinder)で粉碎・混合した。2.00gを精秤し、500°Cで灰化した。テフロンピーカーを用いて灰化試料を $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ で分解・抽出後、残さについてはさらに Na_2CO_3 で融解し、全分解を行った。その後、 ^{232}U および ^{229}Th トレーサーを添加し、陰イオン交換カラム法にてウランとトリウムを逐次、分離・精製した。 α 線スペクトロメトリーにより、 ^{234}U 、 ^{238}U および、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 同位体を各核種が10000カウント以上になるように4~7日間測定し、定量した。また、ICP-MSにて $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比も定量した。

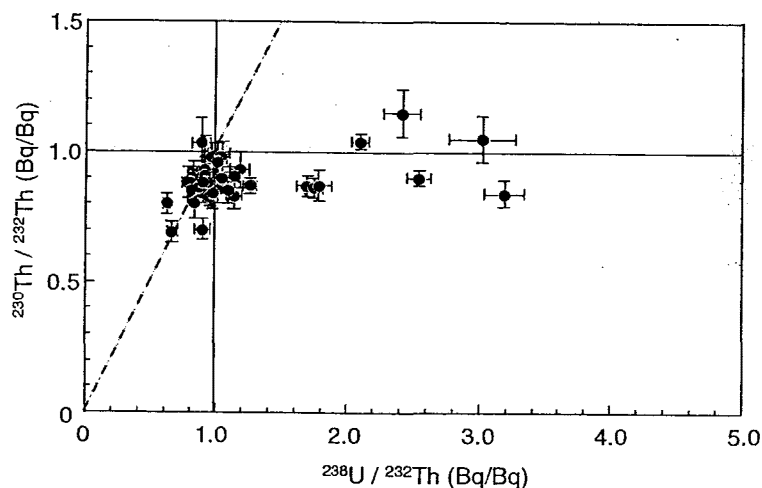
結果および考察

各核種の濃度を測定した結果、 ^{238}U は0.011~0.069 Bq/g、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の放射能比(Bq/Bq)は1.00~3.74、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の原子数比(%)は0.724~4.37であった。また、 ^{232}Th は0.015~0.035 Bq/g、 ^{230}Th は0.010~0.024 Bq/gの範囲であった。

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比の検討から、大部分の地点において測定した核種までのウラン・トリウム系列核種間の放射平衡が保たれていることが明らかとなった(図-1)。

しかし、転換棟近傍および一部遠方で明らかなウラン系列核種の放射非平衡が認められた。これらの土壤について ^{230}Th まで放射平衡が成立していると仮定し、 ^{230}Th を用いて過剰 ^{238}U 、 ^{235}U を評価すると、見かけ上、0.94~7.2%の範囲の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比が見いだされた。JCOでは、高濃縮の常陽用高濃度ウラン(約20%)から、濃縮度がほぼ天然比であるイエローケーキまで濃縮度の異なるウランを扱っていたと報告されている。JCO敷地内の土壤は、これら濃縮度の異なったウランによって複数回汚染されたことが示唆された。

一方、すべての地点の土壤において ^{235}U と ^{234}U に高い相関が見いだされ、その $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ 放射能比は、放射平衡にある天然U比0.047とほぼ同じであった。

図-1 $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ 比と $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比の関係

Radioactive disequilibrium states of the U-series nuclides in soil samples from the JCO criticality accident site

Kawabata. Y., Yamamoto. M., Murata. K., Komura. K.

東海村臨界事故に伴って放出された中性子フルエンス：
 土壌などの放射化率測定に基づく評価

(金沢大院自然, 金沢大理¹, 京大原子炉², 東北大・金研・大洗³,
 筑波大化学系⁴, 東北大院理⁵, 愛知医大医⁶) ○細谷 梨沙, 中西 孝¹,
 今中 哲二², 三頭 聡明³, 原 光雄³, 関 李紀⁴, 関根 勉⁵, 小島貞男⁶

【はじめに】東海村臨界事故に伴って転換試験棟(以下、転換棟)外に漏洩した中性子束の実態を明らかにするために、種々の試料について放射化率(放射化生成核種量/ターゲット元素量)の測定が行われている(1)。今回、我々は転換棟直近の被曝試料について放射化率の実測値を取得して計算で再現することを試みるとともに中性子束の方向分布について検討を行ったので、その結果を報告する。

【実験】今回 検討対象とした被曝試料の採取位置を Fig.1 に示す。それぞれの試料を一定の形状にして、中性子放射化生成核種をγ線スペクトロメトリー(半減期も追跡)により定量した。なお、計数効率測定のために、各被曝試料ごとに密度と形状を合わせた近似マトリックスに⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ¹⁵²Euの既知量をほぼ均一に添加した試料を調製した。また、放射化のターゲット元素や試料の主要マトリックス元素の定量は、中性子放射化分析法、重量分析法、蛍光X線分析法、吸光光度法により行った。

【結果と考察】S-12L土壌試料では、(n, γ)反応による核種として半減期順に²⁴Na, ⁸²Br, ¹⁴⁰La, ¹²²Sb, ⁵⁹Fe, ¹²⁴Sb, ⁴⁶Sc, ⁶⁵Zn, ¹³⁴Cs, ⁶⁰Coが、(n, p)反応による核種として⁵⁴Mnが、核分裂生成物として¹³¹I, ¹³⁷Csが検出された。ボンベ鉄材では(n, γ)反応による⁵⁹Fe, ⁶⁰Coと(n, p)反応による⁵⁴Mnが検出された。放射化率の実測値を Table 1 に示す。Table 1 には、沈殿槽(PV)から漏洩した中性子の推定中性子スペクトルに基づいて計算される放射化率の値も実測値に対する比(C/M)として示した。熱中性子放射化については実測値をある程度計算で再現できているが、しかし沈殿槽から離れるほど計算による再現が難しくなる。また速中性子放射化については、計算による再現に検討の余地が相当残っている。計算によってすべての放射化率の実測値が再現されれば、中性子線量の計算が可能になる。一方、転換棟外に漏洩した中性子束は、転換棟の内部構造等の影響を受けて方向によって異なると考えられるので、方向別に熱中性子による⁵⁹Feと速中性子による⁵⁴Mnの生成率を沈殿槽から18 mの位置で規格化して比較した(Table 2)。なお転換棟周辺での我々の試料採取と測定が不十分なので、沈殿槽から1.8 mで被曝したステンレス金網(SS net)についての原研のデータも比較に用いた。転換棟外の直近では沈殿槽からの方向によって中性子スペクトルが異なっていたことが確認されたが、今後さらに詳細に解析を進める必要がある。

Table 1 Residual neutron-induced radionuclides in the samples.

	Bq(at EOC)/g	C/M
<i>S-12L Soil (10.3 m from PV)</i>		
²⁴ Na/Na	(5.7±1.4)×10 ³	3.13
¹⁴⁰ La/La	(9.4±1.0)×10 ³	
¹²² Sb/Sb	(6.4±0.8)×10 ³	
⁵⁹ Fe/Fe	(5.1±0.6)×10 ⁻¹	1.38
¹²⁴ Sb/Sb	(1.5±0.2)×10 ²	
⁴⁶ Sc/Sc	(2.2±0.2)×10 ³	1.52
⁶⁵ Zn/Zn	8.2±0.9	1.44
¹³⁴ Cs/Cs	(1.2±0.1)×10 ²	1.69
⁶⁰ Co/Co	(1.0±0.2)×10 ²	1.62
⁵⁴ Mn/Fe	(4.1±1.3)×10 ⁻³	10.0
<i>Bomb (15.2 m from PV)</i>		
⁵⁹ Fe/Fe	(1.2±0.3)×10 ⁻¹	3.27
⁵⁴ Mn/Fe	(9.0±0.2)×10 ⁻³	4.87

EOC: end of criticality

C/M: calculated value/measured value

PV: precipitation vessel

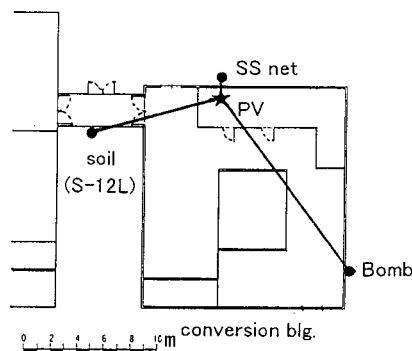


Fig. 1 Locations of samples

Table 2 ⁵⁴Mn/Fe and ⁵⁹Fe/Fe values normalized to a position 18 m from precipitation vessel.

	Bq(at EOC)/g		⁵⁴ Mn/ ⁵⁹ Fe (at EOC)
	⁵⁴ Mn/Fe	⁵⁹ Fe/Fe	
SS net (1.8 m from PV)	0.025	0.090	0.28
S-12L (10.3 m from PV)	0.0013	0.17	0.0076
Bomb (15.2 m from PV)	0.0064	0.085	0.075

文献 (1) T. Nakanishi *et al.*, J. Environ. Radioactivity, **50** (2000), 61-68 など。

Neutron Fluence in the Vicinity of Criticality Accident Site in Tokai-mura : Evaluation by Measurement of Neutron-Induced Radionuclides

Hosotani, R., Nakanishi, T., Imanaka, T., Mitsugashira, T., Hara, M., Seki, R., Sekine, T., Kojima, S.

東海村臨界事故により放出された速中性子及び熱中性子のフルーエンス：
ステンレスや試薬中に生成した放射性核種の測定に基づく推定

(愛知医大医¹、京大原子炉²、東北大金研³、金沢大理⁴、筑波大化学系⁵、立教大理⁶、阪大RIセンター⁷、四日市大環境情報⁸) ○小島貞男¹、今中哲二²、高田実弥²、三頭聰明³、中西 孝⁴、関 李紀⁵、近藤宗晴⁵、佐々木研一⁶、斎藤 直⁷、山口喜朗⁷、古川路明⁸

【はじめに】1999年9月30日から10月1日にかけて茨城県東海村のJCO社の臨界事故により周辺環境に中性子が放出された。環境物質中では種々の中性子誘導放射性核種が生成した。中性子が生体に与える影響はそのエネルギーによって大きく異なることが知られており、中性子のエネルギーに関する情報を得ることは重要である。(n, p)反応や(n, γ)反応など誘起される核反応は中性子のエネルギーに依存することから、(n, p)反応の生成核種⁵⁸Coや⁵⁴Mn、および(n, γ)反応の生成核種⁶⁰Coや⁵⁹Feなどを測定し、中性子のエネルギーに関する情報を得ることを目的とした。また中性子輸送モンテカルロ計算により、中性子エネルギースペクトルおよび総核分裂数の推定を行った。

【実験】JCO社内から1999/10/26、1999/11/27、2000/2/12にステンレス・スチール製品、鉄製品および試薬などを採取した。また社外から1999/10/25にステンレス・スチール製品を採取した。(n, γ)反応により⁵¹Cr、⁵⁹Fe、⁶⁰Co、¹³⁴Csなどが生成したと考えられる試料については井戸型Ge検出器を用いて非破壊γ線スペクトロメトリを行った。ステンレス・スチールおよびニッケル試薬(NiSO₄·6H₂O、NiCl₂、Raney Nickel)中で⁵⁸Ni(n, p)反応により生成した⁵⁸Coは放射化学分離を行い、井戸型Ge検出器によりγ線測定を行った。京大原子炉でステンレス・スチールや試薬などを中性子照射し、標準線源を用いて定量した放射化試料を、酸に溶解し、モックサンプルを調製し、Ge検出器の計数効率の決定を行った。また、ステンレス・スチール製品中のFe、Ni、Cr、CoやRaney Nickel中のNiおよびCoの定量は主に放射化分析法を用いた。

【結果および考察】測定した試料からは(n, γ)反応で生成した⁵¹Cr、⁵⁹Fe、⁶⁰Co、¹³⁴Cs、(n, p)反応で生成した⁵⁸Co、⁵⁴Mnおよび⁵⁸Ni(n, np)反応により生成した⁵⁷Coが検出された。これらの核種のターゲット元素1g当たりの放射能濃度を表1に示した。①63m、65mとほぼ等しい距離で採取された試料でもその放射能濃度が方向により大きく異なっている。Niの塩化物や硫酸鉛などの試薬を採取した建物(63mNW)と転換試験棟の間にある建物により中性子が遮へいされたと考えられる。②速中性子により生成された⁵⁸Co、⁵⁴Mnでは、距離が2.0mから7.8m、65m、270mと離れると、立体角の減少から予想される値の約25%、1.8%、4(±2)%に減少している。一方熱中性子で生成された⁵¹Cr、⁵⁹Fe、⁶⁰Coでは84%、30~40%、40%に減少しているにすぎない。③沈殿槽、転換棟壁などの遮へい物を考慮したモンテカルロ計算により、ステンレス・スチールを採取した転換棟北西側の壁から1.0m(沈殿槽中心からから2.0m)の地点における中性子フルーエンスは $4.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、平均エネルギーは0.85 MeVという結果が得られた。また核分裂総数は 2.5×10^{18} と推定され、他に報告されている値とよく一致している。現在、より遠方の地点における計算を継続中である。

Table 1. Ratios of radioactivity to unit weight of target element(Bq·g⁻¹/decay corrected on October 1, 1999).

Sample	Distance	Direction	⁵¹ Cr/Cr	⁵⁴ Mn/Fe	⁵⁹ Fe/Fe	⁵⁷ Co/Ni	⁵⁸ Co/Ni	⁶⁰ Co/Co	¹³⁴ Cs/Cs
Stainless Steel-1	2.0 m	NW	2620±6	2.691±0.008	8.89±0.08	0.121±0.005	175.0±0.3	2334±5	—
Iron bolt	7.8 m	W	—	0.040±0.001	0.49±0.03	—	—	—	—
NiSO ₄ ·6H ₂ O	63 m	NW	—	—	—	—	0.00068±0.00011	—	—
NiCl ₂	63 m	NW	—	—	—	—	0.00064±0.00018	—	—
CsCl	63 m	NW	—	—	—	—	—	—	0.290±0.007
Raney Ni	65 m	SE	—	—	—	—	0.0029±0.0004	0.87±0.10	—
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	65 m	SE	—	—	—	—	—	0.634±0.015	—
Stainless Steel-2	270 m	E	0.057±0.004	—	—	—	0.00037±0.00017	0.053±0.007	—

Fluence and energy spectrum of released neutrons from the JCO criticality accident site.

Kojima, S., Imanaka, T., Takada, J., Mitsugashira, T., Nakanishi, T., Seki, R., Kondo, M., Sasaki, K., Saito, T., Yamaguchi, Y. and Furukawa, M.

AMS を用いた JCO 臨界事故試料の ^{36}Cl 測定

(筑波大 AMS グループ) ○新井大輔、関 李紀、長島泰夫、高橋 努

【はじめに】

昨年 9 月に臨界事故の起きた茨城県東海村の JCO 構内およびその周辺で採取された塩素試料に含まれる ^{36}Cl 濃度を測定し、中性子束を求めることによって事故の規模や中性子の分布を解明することを本研究の目的とする。JCO の試料は ^{36}Cl 濃度の高いものでも $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 10^{-14}$ レベルで、このような低レベルの試料の測定は困難を極めるが、目下開発中の加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry、以下 AMS) に適用し測定を試みた。

【実験】

測定した試料は JCO 構内で採取された塩素を含む試薬および食塩である。試料とその採取場所を下図に示す。これらの試料に含まれる ^{36}Cl を筑波大学加速器センターの AMS 装置で測定した。AMS は試料をイオン化し、加速して目的核種を 1 個 1 個計数する超微量分析法である。従来の核種の崩壊時に放出される放射線を計数する β 線計数法に比べ格段に感度が良く短時間で測定が可能のため、世界各国で広く用いられている。 ^{36}Cl の測定では妨害核種などの問題があり完全とは言えないが、我々は試料調製等を改良し $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 10^{-14}$ 程度の測定法の改良を行っている。

【結果および考察】

これまでターゲット作製法やイオン源と加速器のトランスミッション、測定系の改良を行ってきた。今回は加速器が比較的安定な状態で測定できたため、バックグラウンドの測定を充分行い、検出限界を算出した。実試料として JCO 構内で採取した KCl 、 CsCl 、 NiCl_2 、 BaCl_2 、食塩を分析したところ、 KCl 以外は検出限界以下であった。 KCl は $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = (3.3 \pm 0.3) \times 10^{-14}$ であり、この結果から計算により求めた中性子束は $f = 7.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。筑波大 AMS 装置の検出限界は $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 10^{-14}$ 程度で、その他の試料はそれより低い値であると考えられる。事故が起きた転換試験棟からの距離は湿式実験室、第 3 ウラン試験棟ともほぼ同じであるが、湿式実験室で採取された試料のみ検出可能であった理由は建物の遮蔽の影響があると思われる。転換試験棟から湿式実験室の間は特に目立った建物が見られないが、第 3 ウラン試験棟との間には第 2 ウラン試験棟があり、この建物により中性子が遮られたため第 3 ウラン試験棟で採取された試料は検出限界以下だったと考えられる。今後は遮蔽の影響を細かく見積るとともに、測定法を改良し、より低レベルの試料も測定可能として、さらに広範囲で採取した試料の測定をする予定である。

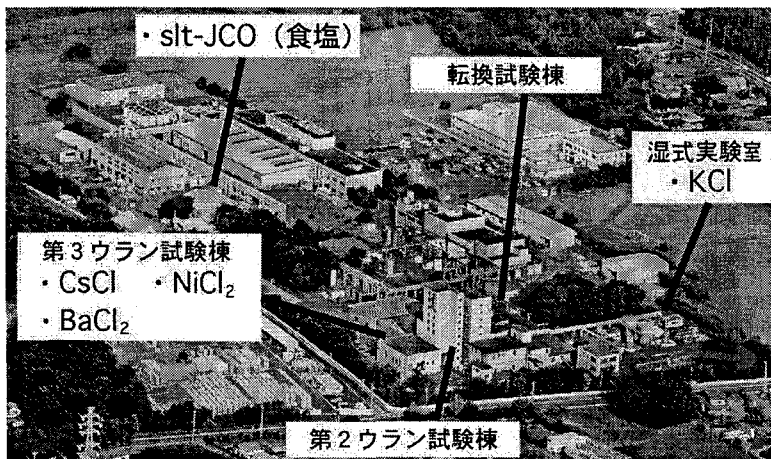


図 測定試料およびその採取場所

 ^{36}Cl AMS measurement of JCO samples

Arai, D., Seki, R., Nagashima, Y., Takahashi, T.

加速器質量分析法による古文書・古經典の¹⁴C年代測定(名大年代セ¹・愛知文教大²・広島大名譽教授³・産業技術大⁴・四日市大⁵)○小田寛貴¹，増田 孝²，吉沢康和³，藤田恵子⁴，中村俊夫¹，古川路明⁵

<はじめに>

¹⁴C年代測定法は、W.F.Libbyによるその創始以来、歴史学と深い関わりをもってきた自然科学的分析法である。1970年代末に開発された加速器質量分析法(AMS)は、数mgの炭素試料についての年代測定を可能とし、従来の放射線計数法では不可能ないしは困難であった量の少ない試料・破壊分析に供する量に限度のある貴重な資料の年代測定を実現した。また、¹⁴C年代を暦年代に換算する較正曲線が構築され、古文書をはじめとする歴史時代の「貴重」な文化財資料の¹⁴C年代測定が実質的に可能となるに至った。しかし、その原理は自然科学によって裏付けられたものでありながら、文化財資料の年代を測定するという行為の本質的な目的は、その資料が道具として歴史の中に現れた年代を探究するところにある。本研究の目的は、古文書の年代判定において¹⁴C年代測定法がもつ有効性とその適用限界とを提示すべく、自然科学的年代たる¹⁴C年代と本来探究すべき歴史学的年代との関係を明らかにするところにある。そこで、その書風・書写奥書・記述内容などから歴史学的な年代が明らかにされている古經典・古文書(計25点)について加速器質量分析計による¹⁴C年代測定を実施してきた。また、一方で、年代未詳の古經典・古文書(計18点)についても測定を実施した。

<実験>

各古經典・古文書資料から数十mgの紙片を分取し、超音波洗浄によって表面附着物を除去した後、1.2M HCl・1.2M NaOHによる交互洗浄、0.07M NaClO₂による漂白、17.5% NaOHによる洗浄を経て、 α -セルロースを得た。このセルロースをCuOとともにガラス管に真空封入し加熱(850°C, 2h)することでCO₂に変換した。このCO₂を精製した後、H₂によって還元し(cat-Fe, 650°C, 6h)、グラファイトを合成した。これをターゲットとして名古屋大学タンデム加速器質量分析計によって¹⁴C濃度を測定した。また、トリプルコレクター式気体用質量分析計によって $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、¹⁴C年代の同位体分別効果の補正を行った。得られた¹⁴C年代を、Stuiver・Pearsonの較正曲線にもとづいて暦年代(以下、暦¹⁴C年代と記す)に換算した。

<結果・考察>

歴史学的年代の判明している文書・經典資料の測定結果を通覧するに、多くの資料についてその暦¹⁴C年代と歴史学的年代とが一致している。これに対し、両年代の間に明確なずれを確認できる資料が四点あったが、これらはいずれも修理のために文書・經典の裏側に張り付けられていた裏打ち紙、ないしは裏打ち紙を含む資料である。

暦¹⁴C年代は文書料紙の原料となった植物の細胞が形成された年代を示すものであり、樹齢、および刈り取られてから和紙に加工され文字が書かれるまでの期間の分だけ、歴史学的年代との間にずれが生じるはずである。しかしながら、古文書本紙の結果にそのような顕著なずれはみられなかった。和紙は、楮・雁皮・三桮といった低灌木から生産される。ただし、古枝では製紙作業が困難となる上に製品の質も低下するため、和紙原料とする枝は当年生ないしは生えてから数年を経た程度のものに限られる。ゆえに、和紙については、樹齢に起因する年代のずれは一〜数年程度のものとなる。また楮紙の場合、長期間の保存によって変質して使用に適さなくなる(いわゆる「風邪をひく」現象を生じる)ため、原則的には生産されてからほぼ一年以内に消費されると考えられる。得られた測定結果はこのような料紙の特性から考えられる結果とも矛盾せず、古文書本紙は、歴史時代を対象とした¹⁴C年代測定にとって極めて適した資料となることが示された。一方、裏打ち紙の¹⁴C年代測定からは、裏打ち紙がその古文書の作成年代を探究するという目的の前には有効な資料とはなり得ないことが示された。裏打ちによる修補が行われた年代は、文書本文の作成年代をさかのぼることはない。それゆえ、經典本紙の歴史学的年代よりも新しい暦¹⁴C年代を示す例がみられたが、一方で裏打ちに古紙が利用された可能性もあり、文書本紙より古い年代をもつ裏打ち紙も確認された。しかし、裏打ち紙の¹⁴C年代測定は、修補という行為自体の歴史学的探究に対して、何らかの情報を提供しうるものとなるのではなかろうか。同様の資料についての測定例を蓄積し、今後究明すべき研究課題の一つである。

こうした歴史学的年代既知の文書・經典についての測定結果の蓄積を踏まえ、年代未詳の資料の測定を行った。本要旨においては詳述しないが、例えば、御調八幡宮所蔵一切經の¹⁴C年代から同八幡宮における書写事業が12世紀にまで遡ることを明らかにするなど、歴史学にとって重要な知見を自然科学的な見地から提供した。

AMS Radiocarbon Dating of Ancient Japanese Documents and Sutras.

Oda. H., Masuda. T., Yoshizawa. Y., Fujita. K., Nakamura. T., Furukawa. M.

チェルノブイル河川水における粒子態放射性核種の特
 (JAERI¹・RADEK²)○長尾誠也¹、松永武¹、真田幸尚¹、柳瀬信之¹、
 永野哲志¹、Y.Tokachenko²、天野光¹

はじめに

チェルノブイル地域の事故炉を中心とした 30 km 圏内において、汚染された土壌から一部の放射性核種が河川へ流入し、放射性核種の広域的な 2 次汚染が進行している。そのため、放射性核種の移行量、移行形態を調べ、2 次汚染の実態を把握し、この事故による環境影響を明らかにする必要がある。本研究では、放射性核種の移行媒体の 1 つと考えられる懸濁粒子に着目し、粒子態としての放射性核種の移行挙動およびその存在状態について検討した結果を報告する。

試料と方法

河川水はプリピアチ川及びその支流のサハン川から採取し、連続遠心機（国産遠心機 600 s 型）により、河川水 40~100 l より懸濁粒子を分離した。採取した懸濁試料は凍結乾燥し、その乾燥重量を秤量するとともに、ウェル型 Ge 検出器により ^{137}Cs 放射能濃度を測定した。懸濁粒子における ^{137}Cs の存在形態分析は選択的抽出法（BCR 法）を適用した。4 つのフラクション [炭酸塩相(FR1)、酸化物相(FR2)、有機物相(FR3)、残さ相(FR4)] に分別し、それぞれのフラクションの ^{137}Cs 放射能濃度から ^{137}Cs の存在割合を見積もった。

結果と議論

図 1 には、1997 年 4 月から 1999 年 4 月までのサハン川における懸濁粒子の ^{137}Cs の放射能濃度 (^{137}Cs -SS) 及び河川水 1 l に換算した濃度 (^{137}Cs -SS/river) を示した。観測した期間においては、懸濁粒子中の ^{137}Cs の放射能濃度は、渇水期の 9 月に低く、雪解けによる増水期の 4 月に高い傾向が認められる。この結果より、土壌から河川を経由する懸濁態 ^{137}Cs の移動には、雪解けによる run-off が重要な役割を担っていると考えられる。

図 2 には、1998 年 4 月に採取した懸濁粒子における ^{137}Cs の存在形態を示した。約 80% の ^{137}Cs は残さ相、18% が有機物相に存在した。周辺の土壌では、 ^{137}Cs のほとんどが残さ相に存在することから、河川における ^{137}Cs の移動に粒子態有機物が関与していることが示唆される。

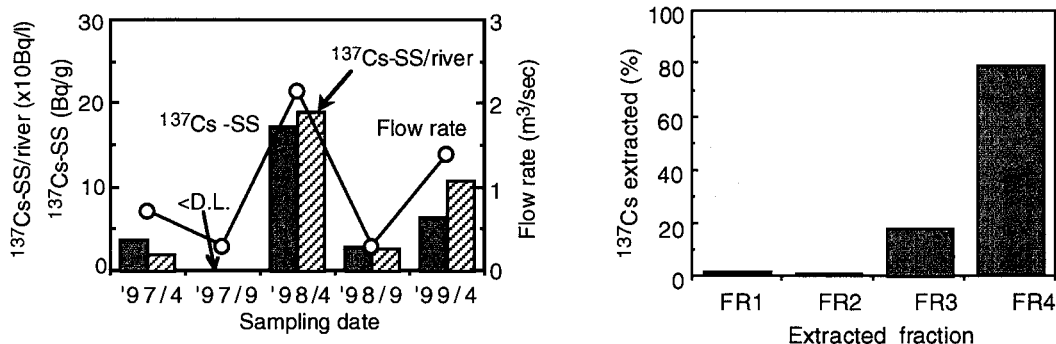


図 1 サハン川懸濁粒子の ^{137}Cs の放射能濃度

図 2 サハン川懸濁粒子の ^{137}Cs の存在形態

Characteristics of particulate forms of radionuclides in the Chernobyl river waters.

Nagao. S., Matsunaga. T., Sanada. N., Yanase. N., Nagano. T., Tokachenko.Y, Amano.H.

【はじめに】

長半減期核種のTc-99の環境挙動はまだ十分解明されていないため、化学的性質の類似した同族元素であるReの環境挙動に関する知見を得ることは、Tcの環境挙動を推定するための手段となる。しかしながら、Reの濃度レベルが低いことから、環境中濃度分布に関する研究はそれほど進んでいないのが現状である。近年、環境試料中の極低濃度の元素分析に用いられているICP-MSは、Re測定にも適していると考えられる。そこで、環境水中のRe定量のために、まず、共存元素濃度の高い試料である海水を対象に、前処理方法と共存元素の除去法について検討した。

【材料及び方法】

【前処理法の検討】海水試料は、千葉市（千葉県）、ひたちなか市（茨城県）、および熊取町（大阪府）の海岸において採取した。次の3方法を行い、懸濁粒子及び溶存有機物の影響を検討した。①ろ過後（ $<0.2\mu\text{m}$ ）濃硝酸を添加、②ろ過後、濃硝酸及び過酸化水素を添加し、1時間加熱、③試料濃硝酸及び過酸化水素を添加し1時間加熱後、ろ過。濃硝酸及び過酸化水素添加量は、試料100g毎にそれぞれ0.5mL及び0.05mLである。各試料（約500g）はTEVAレジン（米国Eichrom社製）によりReを分離・濃縮し¹⁾、ICP-MS（Yokogawa, PMS-2000）で測定を行った。

【TEVAレジンによる共存元素除去】マルチトレーサー（以下、MTと記す）を使用して海水中のReの分離・濃縮及び共存元素の抽出挙動について検討した。海水試料は①又は②の前処理を行った後、MTを添加し、TEVAレジン・カラムに通水した。次にレジンを1N硝酸40mLで洗浄後、8N硝酸5mLを用いてReを溶離した。レジンを通過した試料液、洗浄液及びRe溶離液の各フラクションを一定量分取し、Ge半導体検出装置（Seiko EG&G）によりMT濃度を測定した。

【結果及び考察】

これまで海水中のRe定量は放射化分析法等が用いられており、2.7-15.2pptが報告されている。ICP-MSの場合、海水を直接導入することは測定上困難であり、また、Reを共存元素から分離した方が精度の良い結果が得られるため、本分析法による共存元素除去の割合をMTを用いて調べた。測定できたのは、Ag, Ce, Co, Gd, Hf, Ir, Mn, Os, Pm, Rb, Re, Ru, Sc, Se, Sr, Y, Zn及びZrであった。TEVAレジンによる分離濃縮において、8N硝酸5mLによるReの回収率は前処理法①及び②とも100%であった。このフラクション中に、Hf, Os, Zrが10%以下（①にはScも約50%）混入したが、それ以外の元素はほぼ完全に除去できた。

3つの異なった前処理法による海水中のRe定量結果を表1に示す。ひたちなか市及び熊取町の試料ではこれらの前処理法による結果に大きな差はみられなかったが、千葉市で採取された海水では前処理法①では②及び③に

表1 日本沿岸で採取した海水中のRe濃度（前処理法の比較）

採取場所	①（ろ過のみ）	②（ろ過+加熱）	③（加熱→ろ過）
千葉市	6.30±0.07	7.03±0.04	6.99±0.06
ひたちなか市	8.91±0.07	8.89±0.13	9.24±0.18
泉南郡熊取町	12.7±0.2	12.7±0.2	12.7±0.1

比べて10%程度定量結果が小さくなった。溶存有機物にReが吸着されていた可能性があるが、これについてはさらに検討する必要がある。しかし、Re溶存量を測定するのであれば、②法を用いる方が良いことがわかった。本分析法により得られた、3地点の日本の沿岸海水中のRe濃度は、7.0-12.7pptであった。詳細については講演時に述べる。

謝辞：マルチトレーサーの使用にあたりご協力をいただきました、放医研の柴田貞夫博士に深謝いたします。

【引用文献】1) Tagami, K. and Uchida, S.: Anal. Chim. Acta 405, 227-229 (2000).

Determination of Rhenium in Environmental Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Tagami, K., Uchida, S.

パルス時間間隔解析法を用いた液体シンチレーション測定
による環境中微弱 α 核種の定量

(サイクル機構・東海) ○植頭 康裕、圓尾 好宏
(新潟大・理) 小松 康子、橋本 哲夫

1. はじめに

液体シンチレーション計測においては α 粒子の計数効率ほぼ100%であるが、エネルギー分解能が劣るため有効な α 放射体測定法とはなり得なかった^{1), 2)}。そこで、検出器に1本のフォトマルを採用している電子/光子排除型 α 液体シンチレーションスペクトロメータ (PERALS[®])を用い、解析に α 放射体のエネルギー弁別に加え、シンチレーションパルスの発生時間分布に着目したパルス時間間隔解析 (TIA) を用い、環境中の微弱 α 核種を定量するために基礎データを取得した³⁾。

2. 実験とまとめ

パルス時間間隔解析装置を用いて、微弱 α 核種定量の最適化を図るため、 $\beta \cdot \gamma$ 線を除くとともにADCのLower Level Discriminator (LLD)を調整し、低エネルギー側の ^{226}Ra を排除することで、バックグラウンドの低減化を図った。さらに、最終測定試料中の ^{222}Rn とその壊変生成物及び酸素クエンチングを除去するため窒素バブリングを実施した。

検討の結果、LLDを3200に設定し、低エネルギーの ^{226}Ra を排除できた。図-1.に示すようにLLDを20から3200に調整することで、約270カウントのバックグラウンドを約90カウントまで減少できた。その時のエネルギースペクトルを図-2.に示す。また、試料をバブリングすることで、妨害となるRn等を除去できた。これらの検討の結果、バックグラウンド由来のランダム成分の減少、検出感度の上昇及び計測誤差の減少が図られた。

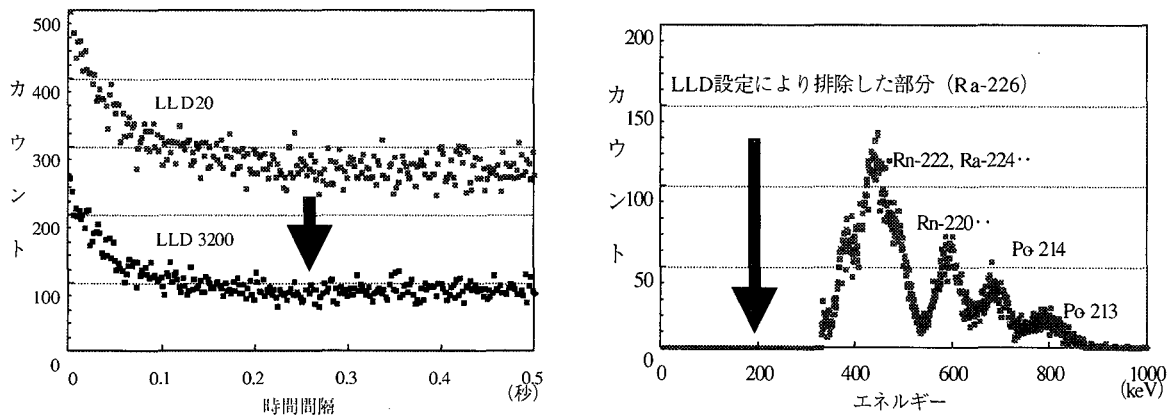


図-1. LLDを変化させたときのパルス時間間隔分布の変化 図-2. LLD3200における α 線のエネルギースペクトル

参考文献

- 1) T. Hashimoto, M. Noguchi, H. Washio, Y. Yamamoto, Y. Uezu, J. Radioanal. Nucl. Chem., **159** (1992) 375.
- 2) T. Hashimoto, Y. Uezu, F. Ishizuka, H. Washio, J. Radioanal. Nucl. Chem., **173** (1993) 87.
- 3) T. Hashimoto, Y. Yoneyama, K. Sato, Y. Komatsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239** (1999) 619.

Determination of Alpha Nuclides in Environmental Samples using Liquid Scintillation Measurement combined with Pulse Time Interval Analysis (TIA)

Uezu Y, Maruo Y, Komatsu Y and Hashimoto T