

C 会 場

1C01

放射化分析における誤差 1. KUR照射設備および照射ラベント内における中性子フラックスの偏差 (京大原子炉) 松下録治・小島睦夫

1. 目的

KURには3つの圧気輸送管があり放射化分析には頻用されている。初期特性試験では、各照射設備ごとに熱中性子、熱外中性子、高速中性子のフラックスについて測定し、テクニカルレポートに報告されているが、ラベント内におけるフラックスの偏差はまだ報告されていない。一人一人の実験者は、フラックスの偏差に気が付き、それなりの対策を講じているが、或る実験者は1cmの距離で20%の偏差があり得ると主張し、また他の実験者は高々5%程度であると考えている。もちろん各照射設備内における中性子フラックスは、炉心構成、運転状況等によって変化するのであろうことは誰しも定性的には理解できるが、実際どの程度の差があり得るかの詳細は先に述べた様に様々である。そこで、今回この問題を定量的に評価する為に特別の実験計画を立て、熱中性子、熱外中性子、高速中性子のラベント内における相対強度の測定を行なった。もちろん、今回の実験は或る炉心構成、運転モードにおける特別の分布パターンを見ただけであるという事にならうが、従来からの実験的に得られている偏差の度合を加味すれば長期間における変動の程度も推定が出来るであろう。

2. 実験

2-1 試料: (Li, r) 反応は、熱中性子と熱外中性子(英語領域)で起る。次の講義はその取扱いを詳細に述べるが、ここでは英語領域の放射化が、熱領域の放射化に対して無視出来る核種として、 ^{59}Co , ^{60}Fe を送んた。英語領域の寿命が大きい核種として、 ^{90}Sr および ^{109}Ag を送んた。その中間に位置する核種として ^{59}Co を加えた。いずれも自己吸収の影響をまぬかれるため、 ^{59}Co , ^{60}Fe , ^{90}Sr , ^{109}Ag の場合は、0.1%以下の合金線を用いた。各試料は図2に示すように圧気輸送管ラベント内に定量的にとりつけた。参考までに図1にその時の炉心構成を示す。

2-2 照射及び測定: 照射は各ラベント毎1時間である。測定は2KPHA-Cr(Li)を用い数回同一試料の測定をくりかえした。

3. 結果

図2に最下部の放射化率を1としたときの相対強度を示した。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
い		R							PL
う				A		B			PL
え					H				
に				C		D			Pr-2
ほ									Pr-3
へ	Exp Pr								P-1

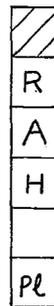


図1 炉心配置

Fuel Element
Regulating Rod
A ~ D Shim Rods
Hydraulic Conveyer
Graphite Reflector
Plug

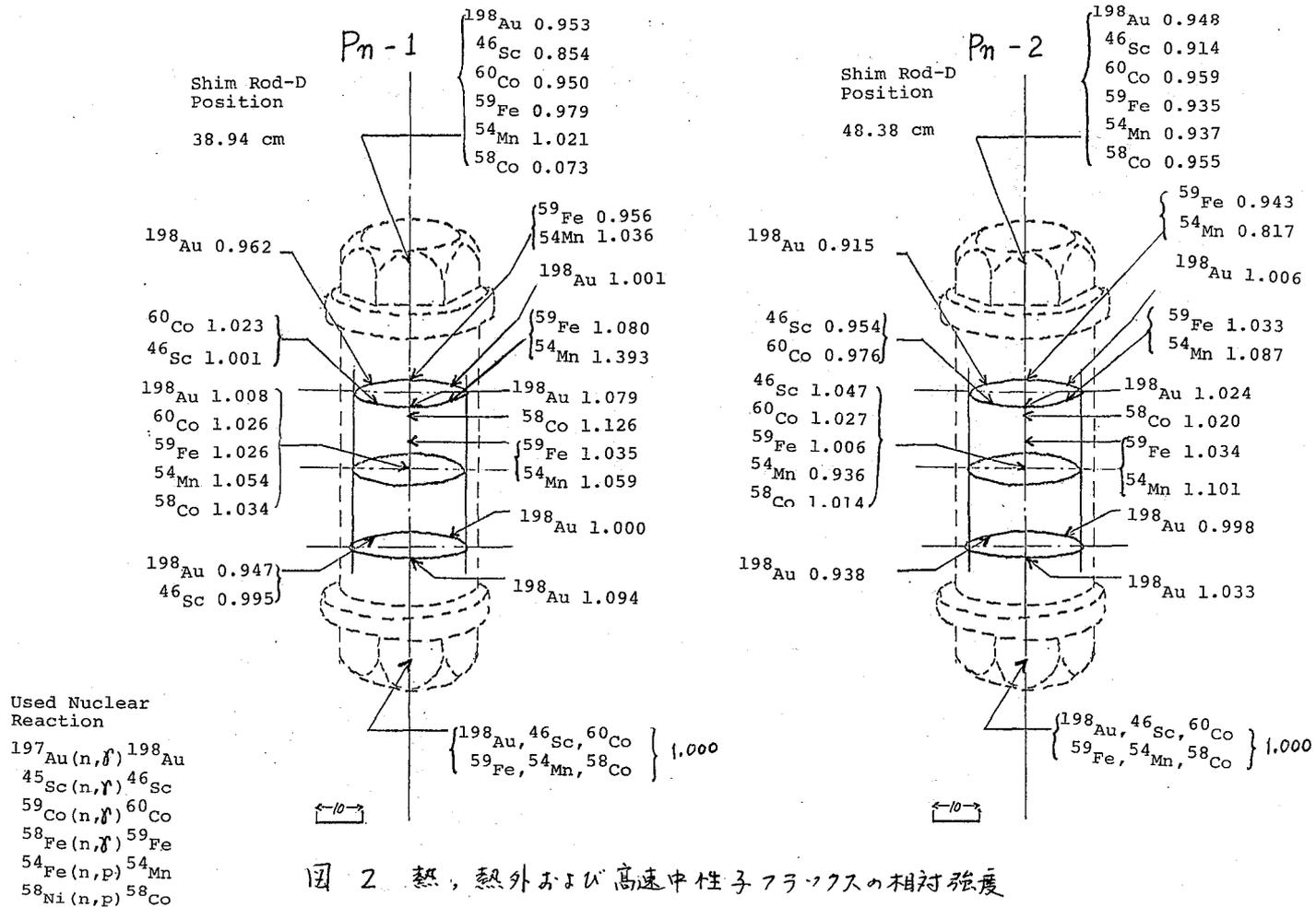


図 2 熱，熱外および高速中性子フラックスの相対強度

1. 目的

TRI GA TYPEの原子炉では、炉心構成は長期間に亘って変更される機会が少ないが、比較的高出力のKURではしばしば炉心配置変更が行われる。この変更に伴って、中性子スペクトルの変化があると云われているが、その変化がどの程度起り得るのかについて実験的に確かめられている。さらに、燃料の燃焼度や運転のモードに応じて制御棒の位置が変わるが、この影響についても実際の再評価が行われている。

そこで、今回あらためて各圧気輸送管を1で可能ならば水圧輸送管に作り、熱中性子とカドミウムカットオフ以上の熱外中性子のフラックス比を実験的に求め、初期特性試験のそれと比較することによって再評価を行おうとした。

2. 実験

フラックス測定は放射化法で行った。すなわち、Sc, Au, Ag, Coは前講で用いたAl合金と、Sb, Cr, Hf, Gaは現在までに分析をくり返し均一性を確かめてあるAl材中の不純物を、Fe, Niは純金属線または箔を用いた。これら放射化のための試料は0.6mmの厚さを持つカドミウム箔で包んだ試料群と、カドミウムで包まない試料群の二つに分け、夫々のラベットと同時にではなく、連続して照射した。照射終了後、各試料をくり返しZKPHA-Ge(Li)で測定し、測定および面積計算時の誤差をも考慮できるようにした。

用いた核反応は、 $^{197}\text{Au}(n, r)^{198}\text{Au}$, $^{45}\text{Sc}(n, r)^{46}\text{Sc}$, $^{59}\text{Co}(n, r)^{60}\text{Co}$, $^{58}\text{Fe}(n, r)^{59}\text{Fe}$, $^{109}\text{Ag}(n, r)^{110m}\text{Ag}$, $^{121}\text{Sb}(n, r)^{122}\text{Sb}$, $^{50}\text{Cr}(n, r)^{51}\text{Cr}$, $^{71}\text{Ga}(n, r)^{72}\text{Ga}$, $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$, $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$, $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$, であるが、高速中性子による反応率によって、連続して照射したラベット間における原子炉の出力変動を見積ることである。

3. 結果

表Iに初期特性試験の結果と今回得られた結果を示す。しかしながら、表Iの理解のために、つぎのことを指摘しておく必要がある。i) KURRI-TR-60では、カドミウム比の測定に金箔を用いている。そのために中性子の自己吸収は特に熱外中性子に関しては極めて大きく出る。具体的補正係数が明示されていないが、我々の推定(金箔の厚さから計算)では、熱外中性子フラックス(カドミウムカットオフ以上)は約3倍程度にはならないといわれる。もうであるならば、無限希釈のAuのカドミウム比は、今回の測定値に近づくことになる。ii) KURRI-TR-60では、1M出力であったが、今回は5M出力であった。しかし炉心配置を調べた所、大きな変化はなかった。iii) KURRI-TR-60では、熱中性子フラックスを求めるときにWESTCOTTのConventionを用いているが、今回のものはHögdahlのconventionを用いている。前者では中性子温度を30°Cとしてマックスウエル分布を假定しており、また $1/\nu$ 成分のepitd以上の領域における吸収断面積を考慮している。

よければ、

$$R = \sigma_0 v_0 \int_0^{E_{cd}} n(v) dv + \rho_e \int_{E_{cd}}^{2\text{MeV}} \frac{\sigma(E)}{E} dE$$

$$= n_{cd} v_0 \sigma_0 + \rho_e I$$

== $\sigma_0 R$: 反応率

σ_0 : 2200m/s の断面積

v_0 : 2200m/s

E_{cd} : カドミウムカットオフエネルギー

ρ_e : E_{cd} までのエネルギーの中子密度

I : 共鳴積分

と表わされ、共鳴積分 I は $1/\Gamma$ がくりこまれ、熱中性子の吸収には $1/\Gamma$ 法則からの不十分を考慮して $1/\Gamma$ である。そこで、以上の相違を考慮しても、表1の ρ_e/ρ_{th} にかわりの差が出ているため、KURRI-TR-60 と全く同じ金箔を用いて検討を加える種りである。次に図1には、各核種の $1/R_{cd}$ を求め、Hand Book on Nucl. Act. Cross-Section (1974, IAEA) に記載されている σ_0 と I を用い、 σ_0/I に対してプロットした。実線は、 $1/R_{cd}$ と σ_0/I を ϕ_{epi}/ϕ_{th} の比を任意に設定した時にプロットしたものである。実験値は、Pn-1, -3 の双方とも $1/30 < \phi_{epi}/\phi_{th} < 1/20$ の間であり、金箔求めた ϕ_{epi}/ϕ_{th} の値は、他の核種に適用しても大きな誤りには至らないことがわかった。

表1 カドミウム比、熱外と熱中性子フラックス比の比較
 ϕ_{epi}/ϕ_{th}

Pn No	Cadmium Ratio R_{cd} (Au)		ϕ_{epi}/ϕ_{th}	
	KUR-TR-60*	Present Work	KUR-TR-60	Present Work
1	6.85	2.61	0.031	0.0396
2	5.81	2.32	0.038	0.0485
3	6.21	2.43	0.035	0.0446

* KUR Technical Report KURRI-TR-60 (1969)

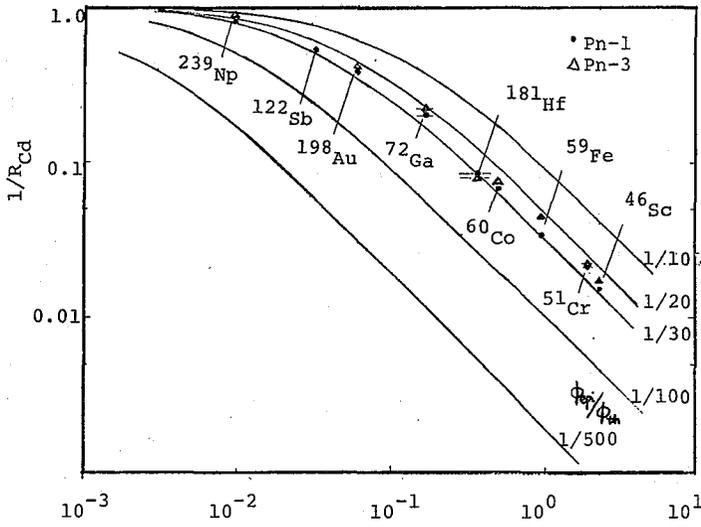


図1 種々の核種の $1/R_{cd}$ と σ_{th}/I の関係

(京大原子炉)の小山隆夫 松下録治

放射化分析においては、相対法つまり定量目的元素ごとに標準試料(混合してよい)を作成し、試料と同時に放射化し分析を行う方法が最も信頼性が高いとされている。しかし定量目的元素が多くなるに、i)照射カプセル内の少量の空間試料のために有効に使えない。ii)測定対象が多くなり、データ処理も人種になる。iii)短寿命核種では標準試料の測定に時間をとらねば、照射条件や測定条件の設定が不充分になる。iv)標準を混合するとき混合比の選定はかたまりやつかいである。特に液体の標準溶液を用いる場合には、混合したために化学反応が起り気散したり、沈殿生成によって自己吸収による誤差をまわく等々の問題もある。v)標準を入手できない元素の定量はみえらぬを得ない。等の欠点がある。

これらの問題を解決すべく、若石、生体、気体の標準物質が研究開発されて来たが、水銀やハロゲン元素等、放射化時の反跳効果、放射線効果、温度上昇等にもなる試料からの逸散、さらには標準試料そのものの均一性の問題があり、目下の所絶対的標準と云ふものは数少ない。

一方単一コンパレーター法あるいは単一標準法によれば、上述の欠点のほとんどが解決されるが、通常の原子炉の照射孔を用いた場合の超外中性子の放射化への寄与、ブロンゲンブレーション、反応断面積、同位体比等核データの不確実、Ge(Li)検出器の検出効率測定の誤差等の欠点があるとされている。これらの欠点のうち、核データの不確実なものは、半減期を除いては定量値に或る定数のファクターが掛かっていると解釈してもよい。したがってこれらの誤差は、正しい値を用いなければいか補正可能な問題であるし、また相対濃度が重要な意味を併う場合一多数の試料間の濃度比あるいは濃度変化が意味をもつ地球科学、環境科学、考古科学、工業プロセス等ではおのれの種の系統誤差よりは、その度ごとに標準試料を作る時に発生する選抜誤差の方が危険である。しかしながら放射化時の中性子スペクトルの問題は、その時に求めておかなければ後では解決がつかない。一つの方法は、超外中性子のフラックスが、無視できる程よくサーマライズされた照射設備を用いることである。しかし現在の日本の研究炉では、その様な設備では超外中性子フラックスそのものが小さすぎて、分析可能な元素はごく限られてくる。

そこで、単一コンパレーターを用いる場合には、常にしかるべき核種のカドミウム比を求めなくてはならないことになる。カドミウムで色んな試料を照射することは、高出力炉では核反応や熱による劣化がありカドミウムの溶解等困難の場合がある。カドミウムを用いるかわりに、共鳴種分ほとんど無視できる核種と共鳴種分の放射化への寄与の割合大きい核種を標準として用いれば、前講堂のように、かなりの精度で超外中性子の寄与を計算により補正し、正しい定量値が得られる。

Hosteらは、Au, Co, Inの組合せ、あるいはRuの同位体を検討した。表1には、若干の共鳴種分の寄与の小さい核種、共鳴種分の寄与の大きい核種、および其

鳴種分の寄与の割合がかなり異なるIの値のばらつきが大きいため、今後実験的に定めたおとしいけは核種を示した。

表 I I/σ_{th} の異なる核種群

Element	Nuclide	Half Life	σ_{th}	I	I/σ
Au	^{198}Au	2.695 d	98.8	1550	15.5
Co	^{60}Co	5.272 y	37.5 ± 0.2	75.0	2.0
U	FP		580 ± 2	275	0.47
	^{239}Np	2.355 d	2.720 ± 0.025	280	102.9
Sb	^{122}Sb	2.7 d	6.2 ± 0.2	180	29.0
	^{124}Sb	60.3 d	4.2 ± 0.2	120	30.0
Sc	^{46}Sc	84 d	25 ± 2	11	0.44
$I/\sigma_{th} < 0.5$					
Cl	^{38}Cl	37.18 m	0.43 ± 0.01	0.17	0.39
Ca	^{47}Ca	4.54 d	0.7 ± 0.2	0.32	0.45
Dy	^{165}Dy	2.35 h	2600 ± 200	800	0.31
Os	^{185}Os	94 d	3000 ± 600	600	0.2
Hg	^{197m}Hg	23.8 h	120 ± 15	46.8	0.39
	^{197}Hg	64.1 h	3000 ± 100	1230	0.41
$I/\sigma_{th} > 20$					
Ti	^{51}Ti	5.8 m	0.179 ± 0.003	5.5	30.7
Sr	^{85}Sr	64.9 d	0.89	23	25.8
Y	^{90m}Y	3.19 h	$.001 \pm 0.0002$	0.89	900
Zr	^{97}Zr	16.8 h	0.05 ± 0.01	5.0	100
In	^{114m}In	49.5 d	7.8 ± 2.0	213	27.3
Sn	^{113}Sn	115.1 d	0.71 ± 0.1	27.4	38.6
	^{119m}Sn	14 d	0.006	0.49	81.7
Ba	^{131}Ba	11.5 d	11 ± 3	276	25.1
	^{135m}Ba	28.7 h	916 ± 0.002	24	150
Lu	^{176m}Lu	3.68 h	18 ± 3	600	33.3
	^{177m}Lu	161 d	7 ± 2	1060	151.4
Hf	^{177m}Hf	51 m	1.1 ± 0.1	400	364
Hg	^{199m}Hg	42.6 m	0.02 ± 0.01	2	100
Ag	^{110m}Ag	250.4 d	4.7 ± 0.4	50 ~ 1440	

7. 原子炉の熱中性子を利用して粉末試料を非破壊放射化分析するさいに、粉末試料をポリエチレンフィルム(以下P.E.F.と記す)に溶封して気送管照射をおこなうと、いくつかの問題点があり、それらを解消することが非常に困難である。その問題点とは①に粉末試料を天秤で重量測定するさいに、P.E.F.が静電気を帯びやすいために粉末が微細なほど袋の外側に付着しやすく、さらに秤量から溶封までの間にショックを与えると、粉末試料の一部が袋の外側に飛び出す恐れがある。②に一般に用いる高圧法のP.E.F.は熱に弱いため、20分程度の照射でもフィルムが硬化したり、またフィルム同士が融着しやすく、照射後無理にはがそうとすると、フィルムが破れて内容物を損傷することがある。KURの場合にはガス輸送管の各照射孔において、 $Pn-1$ の260分照射でも異常はないが、 $Pn-2$, -3 ではトラベルを起す。③にP.E.F.中に存在する不純物が放射化されて定量に妨害を与え、場合によっては試料中の放射能よりも高く及ぶ場合がある。さらに最大の難点はこれらの不純物がP.E.F.中に不均一に分布していることであり、そのためにブランク値の差を引き起こすことである。これまでの経験ではこのように比較的強い放射能を与えることがある不均一に分布している元素は、Cr, Zn, La, Yb, Sb, Au, Hg などであった。④にP.E.F.の溶封が不完全だったり、ラビット輸送時のショック及ぶのため、袋から試料がこぼれれば全試料を汚染させることがある。このために実際には照射試料を2重に溶封してP.E.F.の袋に入れる必要がある。

これらのトラベルを避けるために高圧法のP.E.F.を用いると、上記②項に因ってはかなり改善されるが、①, ③, ④項に因っては同様の問題が残る。

以上の問題点を解消するために接着剤の利用を検討した。接着剤としては①耐熱性があり、②有機溶媒に易溶性で、希釈しても接着能力を失わない、③できるだけ少量で粉末試料となじみ、成型、剥離、柔軟性などの性状のよいもの、④放射化分析に大きい妨害を与えない不純物の少ないもの、などの条件が好ましいが、④については不明であるためにまず①-③の項目について適合するものとして、市販のエポキシ系接着剤を利用した経験について報告する。

2. 接着剤 ボンドEセットクリヤー(24hr硬化型エポキシ系接着剤、2液等量混合型)。A, B両液の内容物全部を排出し(7.77gおよび5.64g)、ベンゼン(55g)35mlに希釈して密閉保存した。

粉末試料の固化 硝酸洗浄した市販のポリエチレン製放射能測定皿に粉末試料を秤量後、前記希釈接着剤溶液の一定量を滴下し、軽くゆり動かしてよく混合させて一夜放置して有機溶媒の大部分を揮発させた。さらに電気乾燥器に入れて80°Cで8hr反応させた。

放射化 前記の硬化した円形のフィルム状試料をはがし、硝酸洗浄した高圧法の

P.E.F.の袋に入れてKUR. Pn-3にて1分および60分照射した ($\Phi_{th}: 2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)。

測定と定量 1分照射したものは直ちに30cc Ge(Li)-1KPHAで測定し、60分照射したものは1~2日後より63cc HP型 Ge(Li)-4KPHAで繰り返し測定し、同様に処理した標準試料と比較定量した。

3. A液とB液の混合割合はB液を多くするほど反応後のフィルムの柔軟性を増すが、余り多くすると接着が不十分だったり、剥離性が悪化したりするので、1:1の割合とした。実際には粉末試料20mg前後にA、B液各8滴を加えた。反応後の接着剤成分のみの重量は50mg前後であった。

結論として粉末試料の非破壊放射化分析において、P.E.F.の代りにエネキ系接着剤を使用する手法は、放射化試料の調製に若干の時間と手間を必要とするけれども、熱に強く、一定のブランク差し引きが可能となり、照射時における万一のフィルム破損による試料の損失や汚染の心配がないなどの利点がある。ただし、利用した接着剤は短寿命核種の測定ではClとAlが若干多く、長寿命核種ではCrが著しく多いのが難点であった。したがってCl、Al、Crなどの含量の少ない場合

には定量困難となったり、大きい誤差を与えることになる。また ^{51}Cr のピークである320 KeV以下の比較的長寿命核種の定量についても、 ^{51}Cr によるコンプトンのためにS/N比が悪くなるために誤差を大きくする。とくにThを ^{233}Pa の312 KeVで定量するときには、Th含量の少ないときは大きい障害を与える。

表1はA、B希釈接着剤を1:1の比で混合反応させた乾燥重量47.5mgのフィルム中に検出された元素と濃度を示したものである。

表1. 接着剤中の元素と濃度(PPM)

Na	6.3 ± 0.3
Al	42 ± 3
Cl	0.16 ± 0.05 (%)
K	6.3 ± 1.1
Ca	51 ± 10
Sc	0.0020 ± 0.0003
Cr	25 ± 1
Fe	7.5 ± 1.0
Co	0.011 ± 0.002
Ni	0.33 ± 0.19
Zn	0.27 ± 0.03
As	0.014 ± 0.007
Se	0.083 ± 0.039
Br	0.76 ± 0.08
Ag	0.0052 ± 0.0029
Sb	0.11 ± 0.02
La	0.10 ± 0.01
Ce	0.091 ± 0.009
Sm	0.0012 ± 0.0002
Yb	0.021 ± 0.002
Hf	0.0030 ± 0.0011
Au	0.00053 ± 0.00021
Hg	0.0025 ± 0.0002
Th	0.0044 ± 0.0011

1. 目的

低損失光ファイバにおいては、超微量不純物(主として遷移元素)が光の吸収損失に大きく影響することから、これら不純物の定量が望まれている。演者らは、これまで主にガラス原料中の不純物について検討して来たが、非破壊放射化分析法により、ここでは超高純度ガラス原料、石英系、多成分系ファイバ関連試料中の不純物の定量を行ったので報告する。また、NBS標準試料、茶葉粉末試料中の微量成分の定量結果についても述べる。

2. 実験方法

試料: ガラス原料は、 SiO_2 , $CaCO_3$, Na_2CO_3 , GeO_2 , MgO を用い、ガラスとしては、石英系ガラス(合成石英, $Si-Ge-P$, $Si-Ge-B$)および多成分系ガラス($Si-Ge-Na-Ca-Li-Mg$)を使用した。NBS標準試料(Orchard leaves, SRM-1571), 茶葉粉末試料 Tea leaves B(煎茶), C(古葉乾燥物)は、真空乾燥器で $90^\circ C$, 24時間以上乾燥したものを $0.3\sim 0.4g$ 秤量し、ポリエチレン管または石英管に封入し、既知量の標準試料とともに照射カプセルに入れた。

照射: 短半減期核種の定量については、JRR-2, JRR-4および京大炉(KUR)の気送管により1~2分間照射し、ただちに測定した。長半減期核種は、JRR-2, JRR-3で265時間照射し、20~60日冷却後、測定した。

装置: γ 線スペクトロメトリーは、全て $Ge(Li)$ 検出器-波高分析器を用い、濃度決定は、比較法によった。

3. 結果および考察

Table-1 に、多成分ガラス原料(SiO_2 , $CaCO_3$, Na_2CO_3)中の13元素の定量結果を示した。A, Bは、それぞれ製造会社、純度の異なる原料で、Bは超高純度試薬である。表からもわかるとうり、B試料はAにくらべ、ほとんど全ての元素に対して存在量は減少している。特に、光損失に影響する遷移元素(Co, Cr, Fe, V)の値は小さく、Coは1ppb以下であった。Table-2には、石英系ガラス中の10元素の定量結果と、それぞれの光損失値を示した。合成石英では、No1からNo5になるにつれ各元素の存在量は少なくなり、これとともに光損失値も小さくなっている。光損失値の低い合成石英No5は、他の試料にくらべ全元素とも最も低い値となっている。多成分系ファイバⅢはSiにGe, PおよびBをドープした試料I, IIにくらべ不純物量は高く、光損失値も大きい。また、Table-1の原料Bの不純物にくらべても高くなっている。Table-3は、NBS標準試料と茶葉粉末試料中の9元素の定量結果である。

Orchard leavesについては、As, Br, Cu, K, Mn, NaがNBSの保証値とよく一致した。また、Tea leaves B & CではBr, Kの値が東大の値と一致した。

Table-1 Determination of trace elements in glassmaking materials

		(ppb)												
Element	Ag	Br	Co	Cr	Cu	Eu	Fe	Ir	Mn	Na	Sc	V	Zn	
SiO ₂	A	20	3300	60	640	200	20	1320	2	20	<45ppm	<1	680	820
	B	240	4900	0.1	10	-	<0.1	350	<0.1	8	132ppm	<0.1	650	30
CaCO ₃	A	10	5300	220	230	60	<2	2550	2	30	10.8ppm	2	10300	250
	B	<2	11150	<0.3	190	-	<0.1	<200	<0.1	160	2390ppm	3	300	40
Na ₂ CO ₃	A	120	-	520	640	<0.59%	3	3400	24	<180ppm	-	<1	-	1740
	B	<2	-	1	30	-	<0.1	1110	<0.1	-	-	0.2	-	30

Table-2 Determination of trace elements in high purity synthetic silica, preform and fiber

		(ppb)										
Element	Ag	Co	Cr	Cu	Eu	Fe	Ir	Mn	Sc	Zn	Optical loss (dB/km)	
Synthetic silica	No1	-	3.0	830	-	-	650	0.3	5.0	-	-	184
	No2	-	1.0	30	1400	-	1080	0.8	5.0	-	-	75
	No3	-	1.0	20	90	-	550	0.8	3.0	-	-	32
	No4	-	1.0	30	<10	-	280	0.2	2.0	-	-	18
	No5	0.2	0.07	2	-	0.007	90	0.06	-	0.01	5	5
Si-Ge-P (Preform)	I	2.2	0.5	9	-	0.01	270	0.02	-	0.10	16	6
Si-Ge-B (Fiber)	II	0.4	0.4	3	-	0.05	105	0.57	-	0.07	6	3
Si-Ge-Na (Fiber)	III	9.6	3.4	43	-	-	540	-	-	0.76	220	15

Table-3 Determination of trace elements in NBS sample and Tea leaves B&C

		(ppm)									
Element		Al	As	Br	Cu	K	Mg	Mn	Na	V	
Orchard leaves (SRM-1571)	Mean value	462	12.3	11.0	11.8	1.47%	6550	88.7	88.0	0.66	
	Certified value	-	14±2	(10)	12±1	1.47±0.03%	6200±200	91±4	82±6	-	
Tea leaves B	Mean value	-	1.40	13.6	12.1	2.13%	-	570	-	-	
	The Univ of Tokyo	-	0.42±0.23	13.0±0.2	15±8	2.4±0.8%	-	530±4	-	-	
Tea leaves C	Mean value	-	0.37	25.0	18.5	0.70%	-	2240	54.0	-	
	The Univ of Tokyo	-	0.20±0.05	25.0±0.3	59±37	1.1±0.4%	-	2300±10	30±20	-	

1. 諸言

Ge(Li) 半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリ-放射化分析による多元素同時定量法を検討し、高純度材料中の微量元素の定量に適用した。すなわち、分析試料と同時に照射した単一の標準元素を用いて、分析試料中の多数の微量元素を定量する単一標準法 (Single Comparator Method)¹⁾ について、基礎検討を行った。さらに本方法を高純度のシリコン単結晶および生物標準試料 Tea Leaves (茶葉) の微量元素の定量に応用した。これらの結果について報告する。

2. 単一標準法の精度の検討

単一標準法では、目的元素を(1)式により定量できる。この単一標準法の定量精度の検討を、Coを単一標準元素に用いて、(2)と(3)式で与えられるKc (計算値) とKe (実験値) との比較により行った。

中性子照射は、原研原子炉JRR-2またはJRR-4で行ない、γ線の測定はGe(Li) 半導体検出器および4096チャンネル波高分析器を用いた。

種々の元素のJRR-2, JRR-4における値を表1に示した。各元素のKcとKeの比較から、これらの元素に対する単一標準法の定量精度は、ほぼ10%程度であることがわかる。

表2は、高純度鉄の不純物を単一標準法により定量した結果である。従来の比較法による定量結果と一致した。其については、308.4 keV と 316.5 keV の両方で定量したが、ともに測定誤差内で一致している。これらのことから、単一標準法は、比較法と同程度の精度で定量できると考えられる。

$$W = \frac{\frac{\sigma^* \theta^* E^* \alpha^*}{M^*} \cdot \frac{A}{SD}}{\frac{\sigma \theta E \alpha}{M}} \cdot \frac{A^*}{S^* D^*} W^* \quad \text{----- (1)}$$

$$K_c = \frac{\frac{\sigma^* \theta^* E^* \alpha^*}{M^*}}{\frac{\sigma \theta E \alpha}{M}} \quad \text{---- (2)} \quad K_e = \frac{\frac{A^*}{S^* D^* W^*}}{\frac{A}{SD}} \quad \text{---- (3)}$$

- W 重量
- M 質量数
- θ 同位体存在比
- α γ線放射率
- E 検出効率
- A 計数率
- S 飽和係数
- D 減衰係数
- σ 実効放射化断面積

表1 KcとKeの比較

同位体	energy (keV)	Kc	JRR-2, Ke	JRR-4, Ke
⁶⁴ Cu	511	13.2	14.1	13.9
^{69m} Zn	439	1000	940	1080
²⁴ Na	1368	34.8	33.0	33.6
¹⁹⁸ Au	412	0.294	0.283	0.302
¹²² Sb	564	10.9	10.1	8.9
⁵⁹ Fe	1099	15900	15600	14600
^{114m} In	190	95.6	94.3	88.7
⁶⁰ Co	1173	1.0	1.0	1.0

3. Tea Leaves の定量

表3に、単一標準法による Tea Leaves (B) - (Sencha), Tea Leaves (C) - (Old Tea Leaves) の13元素の定量結果を示す。Mn, Zn, K, Rb は東大の報告²⁾と定量誤差内で一致した。中性子照射は、JRR-2の気送管(熱中性子束 $5 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)で2分ないし20分行ない、10時間から40日間の減衰時間で、 $4 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5$ 秒の測定を行なった。

4. シリコン単結晶の定量

各種の高純度シリコン単結晶をJRR-2、JRR-3で20分ないし260時間照射し、Cu, Na および長半減期核種の定量を行なった。結果は表3のとおりである。用いたシリコン単結晶は半導体素子作製用であったため、Co, Sb, Au 以外の長半減期核種は検出されなかった。なお、減衰時間はCu, Na に対し30時間、長半減期核種の定量に対し約2週間であり、測定時間はいずれも $6.4 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 秒であった。

- 1) F. Girardi, Anal. Chem., 37 (1965) 1085
- 2) 不破、土器屋, 私信

表2 高純度鉄中の不純物の定量

元素	同位体	エネルギー (keV)	単一標準法 (ppm)	比較法 (ppm)
Cu	⁶⁴ Cu	511	4.6	5.0
Na	²⁴ Na	1368	19	20
Ir	¹⁹² Ir	308.4	0.7	
		316.5	0.8	
Au	¹⁹⁸ Au	412	2.00	1.94
Co	⁶⁰ Co	1173	35	35

表3 茶葉試料の定量

元素	TL(B)	TL(C)
Mn	520	2580
Fe	90	170
Co	0.1	0.08
Cu	13	8
Zn	58	11.5
Sb	0.03	0.04
Br	10.2	19.2
Na	51	39
K	2.3 %	1.1 %
Rb	22	11
La		1.27
Sc	0.018	0.13
Eu		0.29

(ppm)

表4 シリコン単結晶の不純物の定量

Sample	Type	$\Omega \cdot cm$	Co	Sb	Au	Cu	Na
A1	N	3~6	ND	ND	ND		
A2	N	100	0.008	ND	0.0114	0.5	0.6
A3	N	1000	ND	ND	0.0088	0.5	0.9
A4	N	2000	ND	ND	ND	1.7	1.4
A5	P	100	ND	ND	ND	2.9	
A6	P	3~7	0.02	0.11	0.0360		
B1	P	1.5	ND	0.01	0.0283	2.3	1.1
B2	N	500	0.01	ND	ND	4.2	3.5
C1	P	8~12	0.01	ND	0.225		
D1	P	1~2	0.02	ND	0.0598		
D2	P	4~6	ND	ND	0.232		

(ppb)

1C07

高純度材料中の超微量成分の放射化分析 (第11報)

2, 3の試薬によるクロムの不足当量法の検討

(電電公社茨城研究所) ○重松 俊男 工藤 列

小林 健二 藤永 清久

目的

クロムの不足当量法^{1,2)}には, TPAcl, TNOAなどのイオン会合系試薬による方法がある。一方, 演者らは, NaDDC³⁾を使用したキレート系の不足当量放射化分析法について, 本報で報告した。その後, さらに, DDDC, APDCおよびイオン会合系試薬について同様の検討を行ったところ, いずれの試薬によってもクロムの不足当量抽出が可能であることを見出した。本報では, これらの結果のうち, 主としてDDDC, APDCの結果について報告する。

実験

試薬および装置 DDDC溶液: 市販特級品のDDDCの一定量を, 四塩化炭素, ベンゼン, MIBKに溶解し, 一定濃度に希釈する。試薬濃度は, ^{65}Zn , ^{140}In による不足当量同位体希釈法で定める。APDC溶液: 原子吸光用のAPDCの一定量を, 使用直前に蒸留水に溶解する。また, TPAcl, TNOA溶液は, それぞれ一定量を精秤後, 水, ベンゼンに溶解する。六価クロムトレーサ溶液: 純度99.99%の標準試薬の重クロム酸カリウム溶液に $^{51}\text{CrRI}$ を加え, 中和する。その後, 刃性ソーダ, 臭化水素を加えて酸化する。蒸留水で希釈し, 0.1~1 mg Cr/mlの溶液にする。

測定に使用した装置は, シングルチャンネル-γ線計数装置および800チャンネルPHAおよび低バックグランド計数装置である。

イオン会合系試薬による不足当量法の検討 約 5×10^{-5} MのTPAcl, TNOAを用いて六価クロムとの反応量について検討したところ, いずれも, 1:1で反応することがわかった。使用した溶媒は, それぞれ, 1, 2-ジクロロエタン, ベンゼンである。また, 両者の抽出の最適pH領域は, TPAclで1.1~2.6, TNOAで0.6~2.3であった。

DDDCによる不足当量法の検討 1) 過剰試薬でのクロム抽出のpH依存性: 酢酸緩衝液を使い, pHの異なる溶液から20倍過剰のDDDCでクロムを抽出した。その結果, 四塩化炭素とベンゼンの傾向はほぼ一致し, pH5.5~pH8.5の間で抽出率は100%に達した。また, MIBKの場合は95%程度であった。2) 不足当量抽出のクロム濃度依存性: 種々の量のトレーサ溶液に, 一定量のDDDC-ベンゼン溶液を加え, 不足一定量のクロムが抽出される条件を検討した。pH5.6, 抽出時間10分で, 試薬濃度を 7.05×10^{-5} Mとしたときの結果を図1に示す。図から, クロムの反応量は 2.28×10^{-5} Mであり, 反応比が1:3.1であることがわかる。3) pH依存性: 7.05×10^{-5} MのDDDC-四塩化炭素溶液で不足当量抽出のpH依存性を

しばまつ としお・くどう きよし・こばやし けんじ・ふじなが きよひさ

検討した。その結果を図2に示す。図より、抽出の一定はpH領域として $5.7 \leq \text{pH} \leq 6.4$ を得た。

APDCによる不足当量法の検討 1)

過剰試薬によるクロム抽出のpH依存性：
溶媒としてベンゼン，緩衝溶液として酢酸塩を用いて検討した結果， $3.8 \leq \text{pH} \leq 5.7$ の間で抽出率が100%に達した。2) 不足当量抽出のクロム濃度依存性：
 1.90×10^{-4} MのAPDCを使用して，不足一定量のクロムの抽出できる条件を検討したところ， $1.2 \sim 5 \text{ mg Cr}$ の間で成立することがわかった。3) pH依存性：
不足当量抽出の最適pH領域を検討した結果， $3.9 \leq \text{pH} \leq 4.9$ の値を得た。

不足当量放射化分析法による炭酸カルシウム中のクロムの定量

DDDC，APDCによる不足当量抽出を光ファイバの原料として用いられている炭酸カルシウム中のクロムの定量に応用した。

JRR-2で269時間照射した試料について，クロム担体を加え，硫酸で溶解する。蒸留水で硫酸カルシウムを完全に溶解した後，硫酸セリウムで六価に酸化する。2N-塩酸酸性にし，MIBKで抽出，水で逆抽出後，1%EDTA 1 ml，酢酸緩衝溶液を加えてpHを調整する。不足当量のDDDC，APDCを加え，それぞれ，四塩化炭素，ベンゼンで10分抽出後，有機相の放射能を測定する。

定量結果

得られた結果を表1に示す。DDDC，APDCいずれの場合も，0.22 ppmと良い一致を示した。また，この結果は，前報のNaDDCによる値(0.22 ppm)とも良く一致した。

参考文献

- 1) N.K.Baishya, R.D.Heslop, Anal.Chim.Acta, 51 (1970) 69
- 2) W.Zmijewska, J.Radioanal.Chem., 10 (1972) 187
- 3) K.Kudo, T.Shigematsu, K.Kobayashi, ibid., 36 (1976) 65

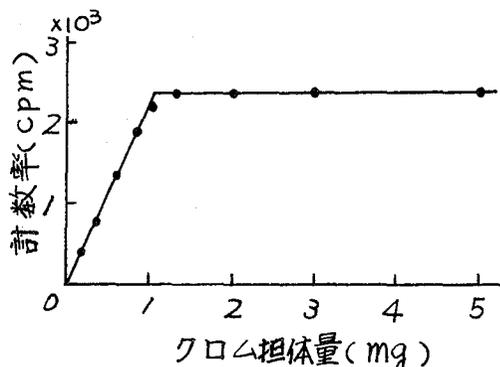


図1 DDDCによる反応量の検討

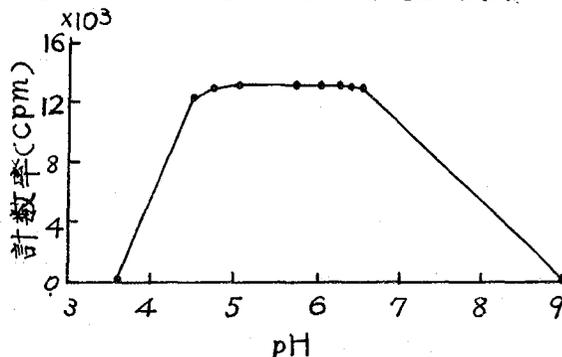


図2 DDDCでの不足当量抽出のpH依存性

表1 炭酸カルシウム中のクロムの定量結果

	試料重量 (g)	含有量 (μg)	濃度 (ppm)
DDDC	1-1	0.2035	0.22
	1-2*	"	0.22
APDC	1	0.2038	0.21
	2	0.2081	0.22

* くり返し抽出

1 序 微量鉛の分析には、従来、ジチゾンやカルバミン酸誘導体を抽出試薬として分離の後、比色法や原子吸光法で定量する方法が広く用いられてきたが、これらの試薬は溶液中では不安定で酸化され易い難点がある。本研究では、鉛の重量分析用試薬として用いられているチオナリドを抽出試薬として用いる基礎検討を行ない、光量子放射化分析への適用を試みた。すなわち、 ^{203}Pb をトレーサーとして用い、 Pb(II) の分配比と試薬濃度、pH、抽出溶媒、共存塩類との関係、逆抽出条件などを調べた結果、 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ チオナリド-MIBK溶液でpH 8~10から抽出するとほぼ完全に Pb(II) は抽出される。この抽出条件における Cr(III) Mn(II) Co(II) Ni(II) Cu(II) As(III) Sb(III) Hg(II) Be(II) の挙動を各トレーサーを用いて検討した。ライナックからの30 MeV制動輻射で $^{204}\text{Pb}(\delta, n)$ ^{203}Pb による鉛の放射化分析に上記のチオナリド錯体としての抽出分離法を適用して鉛を分析する方法を、NBS 生物体標準試料 Orchard Leaves を用いて検討した。

2 実験 チオナリド ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOCH}_2\text{SH}$)は市販品を再結晶して精製したものをメチルイソブチルケトン (MIBK) に溶かして用いた。

^{203}Pb トレーサー溶液は、一定量の PbO を30~60 MeV制動輻射の線で5~8時間照射したのち硝酸酸性溶液に調製した。

分配比を求めるには、所定のpHに調節した3~5 ppm Pb(II) を含む水相(10~20 ml)と等容積のチオナリド-MIBK溶液を1時間振とうしたのち、両相を分離し両相の放射能を計測した。測定には井戸型NaI(Tl)検出器-シングルチャンネルと線計数装置、あるいは、68 cc Ge(Li)検出器-4096チャンネルPHAを用いた。

3 結果および考察

抽出平衡は数分間の振とうで充分である。試薬濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の時、鉛-チオナリド錯体はpH 6付

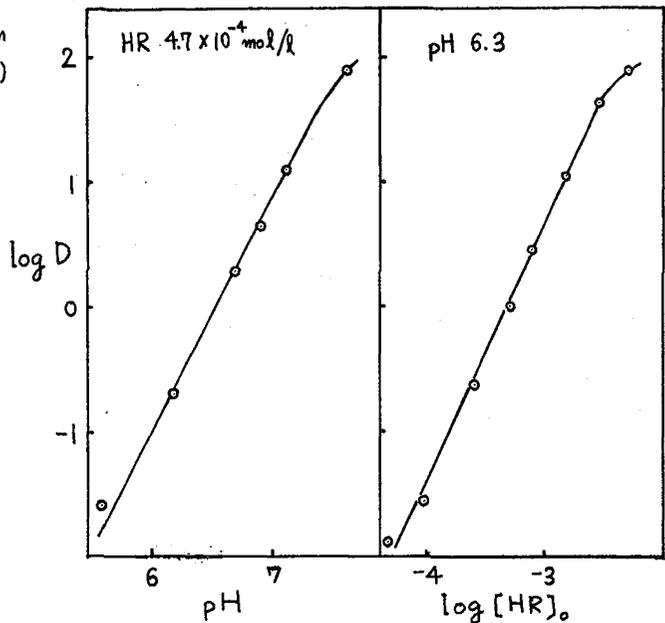


図 1

図 2

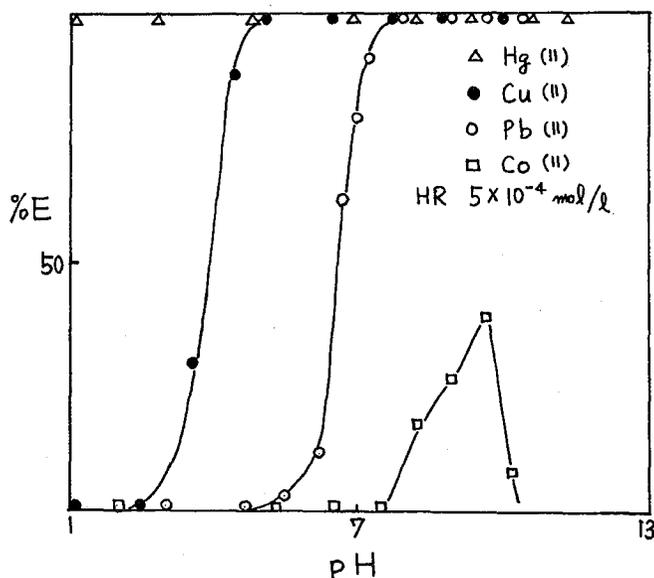
近から抽出され始め、pH 8以上では抽出は完全である。また、有機相中の鉛はpH 5以下の水溶液に完全に逆抽出された。分配比とpHおよび試薬濃度の関係を調べた結果、 $\log D$ vs. pH は図1のとうり勾配は2であった。 $\log D$ と $\log [HR]$ 。(HR:キオナリド)の関係は図2のとうり、鉛(II)とキオナリドは1対2の反応比を示した。なお、鉛(II)の量を10~400 μg にわたって変化させたが、抽出率はほとんど変わらなかった。

pH 9.5において種々の塩を共存させて抽出すると、多量の硝酸塩や過塩素酸塩などの共存は支障がないが、0.1 mol/lのクエン酸イオン、キオ硫酸イオン、リン酸イオン共存では抽出率の低下がみられ、EDTAでは完全にマスクされた。有機溶媒の影響を12種の溶媒について調べたが、鉛-キオナリド錯体はジブチルエーテルを除く多くの溶媒にほぼ完全に抽出される。特にニトロベンゼンは分配比が高かった。

他の金属イオンの抽出曲線を ^{51}Cr ^{54}Mn ^{57}Co ^{59}Ni ^{67}Cu ^{74}As ^{122}Sb ^{203}Hg および ^{90}Sr をトレーサーとして用いて求めたが、Pb(II)の最適抽出pH領域である8~10の間で完全に抽出されるのはCu(II)とHg(II)だけであった。しかし、Hg(II)は0.1N硝酸で逆抽出されずに残りPb(II)と分離される。

以上の結果を生物体試料中の鉛の放射化分析に適用する基礎としてNBS生物体標準試料 Orchard Leaves を選び、30 MeV制動放射による放射化と、 ^{203}Pb をトレーサーとして用いる方法で鉛の回収率と分離状況を検討した。

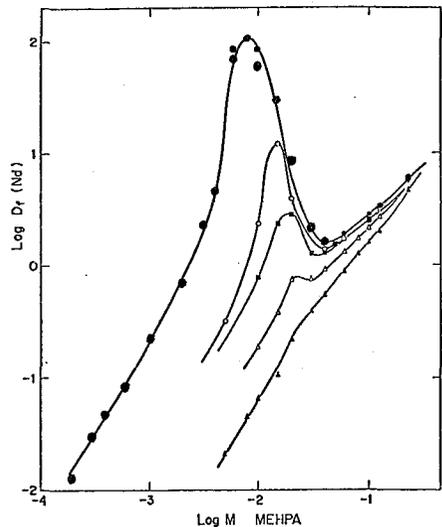
0.1gを13mm中x4mmペレットに成型し、比較試料(100 μg Pbを含むセルローズペレット)と共に30 MeV制動放射で6時間照射した後、硝酸、過塩素酸で分解し、水溶液に酒石酸ナトリウム水溶液とクエン酸アンモニウム水溶液を加え、アンモニア水でpH9に調節し10mlの 5×10^{-4} mol/lキオナリド-MIBK溶液で3回抽出した。MIBK相をpH9の酒石酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、0.1N硝酸で2回逆抽出した。水相を酢酸酸性として、鉛(II)担体7mgを加えクロム酸鉛として沈殿捕集し、 γ 線スペクトルを測定して ^{203}Pb の279 keVの γ 線ピーク面積を求め、比較法で鉛の回収率を求めた。4回の繰り返し実験の結果、収率平均は68%であった。これは ^{203}Pb をトレーサーとして用いた全操作の回収率69%(3回の平均)とほぼ一致した。本法の感度は1 μg 以下であり、また γ 線スペクトルには ^{203}Pb 以外のピークは認められず、本法により共存核種の分離は完全であった。



緒言)原研製造部では、再処理高レベル廃液の群分離処理技術の開発の一環として、di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (以下 DEHPA と略す) を抽出剤とした希土類元素(超アルトニウム元素)の分離法の検討を行ってきた。その際、DEHPA の放射線分解生成物の一つである mono(2-ethylhexyl)phosphoric acid (MEHPA) が DEHPA の抽出を著しく促進する事を見出した。今迄、MEHPA (di-acidic ester) 抽出系に対する mono-acidic ester の作用についての系統的な研究は見当たらない。そこで本研究では、最初に MEHPA-Nd(Ⅲ) 抽出系の検討を行ない、その系に対する DEHPA の添加効果を調べた。次に MEHPA-DEHPA 混合溶媒の群分離法への応用の可能性をみるために、希土類元素の相互分離、耐放射線性等を調べた。

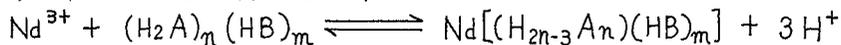
実験法) MEHPA, DEHPA は大八化学工業所より入手し、Peppard らの方法および Partridge らの方法によりそれぞれ精製した。希釈剤としては n-paraffin (C₁₁ から C₁₄ までの混合物) を用いた。2-Ethylhexanol など他の試薬は全て試薬特級を用いた。希土類元素のトレーサには、¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce, ¹⁴²Pr, ¹⁴⁷Nd, ¹⁴⁷Pm, ¹⁵⁴Eu および ¹⁵³Sm を調製して用いた。水相は 1N 硝酸溶液とし、操作は以下の手順で行った: 種々の濃度の Nd(Ⅲ)-¹⁴⁷Nd (あるいは各種トレーサ) を含む水相および有機相各 20 ml を分液ロートに取り、3分間振とうした後両相を遠心分離機で完全に分離する。両相より夫々 2ml ずつ分取し、各分液の放射能濃度を測定する。分配比(D_f) は各元素について有機相の放射能濃度と水相のそれとの比で求めた。抽出剤の耐放射線性は、MEHPA, DEHPA あるいは混合溶媒を希釈剤に溶解し、原研 ⁶⁰Co 照射施設の ⁶⁰Co γ線源 (45,000 Ci) の線量率 1×10⁶ R/hr の位置で、種々の線量照射した後、それらを有機相とした時の D_f の値を求めることにより調べた。

結果と考察) 図・1に MEHPA を抽出剤とした時の Nd(Ⅲ) の D_f と抽出剤濃度との関係を示した。図で明らかなように、Nd(Ⅲ) の濃度が両者の関係に大きく影響している。特に Nd(Ⅲ) 濃度が 10⁻⁵ M では、0.01 M MEHPA 付近に異常に高い D_f のピークが現われ、Nd(Ⅲ) 濃度の増大と共に小さくなり 10⁻³ M ではほとんど見えない。この現象は、MEHPA が強い分子間水素結合によって会合する傾向を有する事から、微量の Nd(Ⅲ) に対し何らかの特異な抽出機構が作用するものと考えられる。そこで、0.01 M MEHPA-10⁻⁵ M Nd(Ⅲ) 抽出

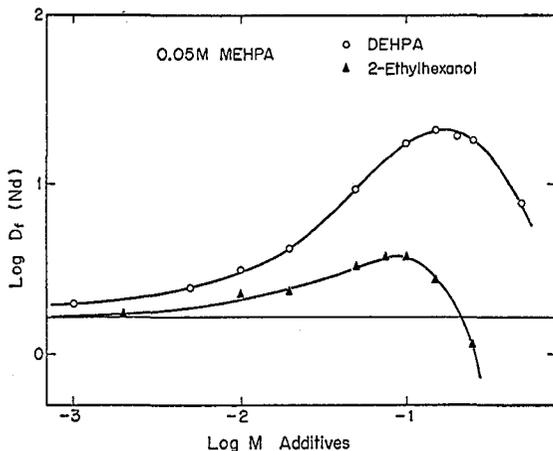


図・1 MEHPAによるNd(Ⅲ)の抽出
Nd(Ⅲ)の初期濃度: 1×10⁻⁵ M (●), 5×10⁻⁵ M (○),
1×10⁻⁴ M (■), 3.5×10⁻⁴ M (△), 1×10⁻³ M (▲).

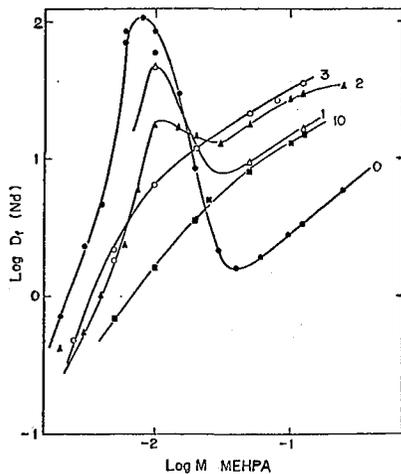
系における DEHPA あるいは 2-ethylhexanol の添加効果を見たところ、 D_f は、添加量とともに減少し、両者とも MEHPA の Nd(III) 抽出を妨害する事がわかった。他方、0.05M MEHPA の場合には、図・2 に示すように DEHPA および 2-ethylhexanol の両者とも Nd(III) の D_f を上昇させ、それぞれ MEHPA の 3 倍 (0.15M)、2 倍 (0.10M) の添加量で D_f が最大値をとることがわかった。図・2 と類似の結果は、Mason らによつて見出されており (アルコール添加)、この DEHPA による協同効果も同様に説明できよう。図・3 には DEHPA/MEHPA の値を種々変化させた場合の MEHPA 濃度と Nd(III) ($10^{-5}M$) の D_f との関係を示した。この結果から、混合溶媒系では、 D_f は、抽出剤濃度に対し 1 次前後の依存性を有し、かつ、その値は抽出剤濃度とともに変化する事がわかる。MEHPA、DEHPA あるいは混合溶媒で抽出した Nd(III) の電子吸収スペクトルを測定し比較したところ、混合溶媒により抽出した Nd(III) のスペクトルは、MEHPA による抽出種のそれと同一であり、混合溶媒系でも MEHPA が主として抽出反応に寄与している事を示唆した。以上の結果から、混合溶媒による Nd(III) の抽出に対して次の反応式が考えられる。



こゝで H_2A , HB はそれぞれ MEHPA, DEHPA を表わし、 $(\text{H}_2\text{A})_n (\text{HB})_m$ は混合溶媒系で両者が会合した形 (n, m は夫々の会合数) で存在することを示す。以上の結果からはまた、混合溶媒が、1N 以上の硝酸溶液からでも効率良く希土類元素を抽出する事がわかる。そこで、高濃度の希土類元素を含む試料の処理を考えて、抽出容量を測定したところ、酸濃度の高い系では混合溶媒が MEHPA 単独よりも大きな容量を持つ事がわかった。しかし、希土類元素の相互分離に関しては、混合溶媒は MEHPA 同様小さな β を示した。各種溶媒の耐放射線性試験では、約 $2 \times 10^8 \text{ rad}$ までの照射において、DEHPA で見られたような大きな D_f の変化はなく、MEHPA-DEHPA 混合溶媒の放射線に対する安定性が確認できた。



図・2. 0.05M MEHPA 抽出系に対する添加剤の協同効果



図・3. MEHPA-DEHPA 混合溶媒による Nd(III) の抽出
図中の数字は DEHPA/MEHPA (モル比) を表わす。

(理研) 野崎 正・岩本正子

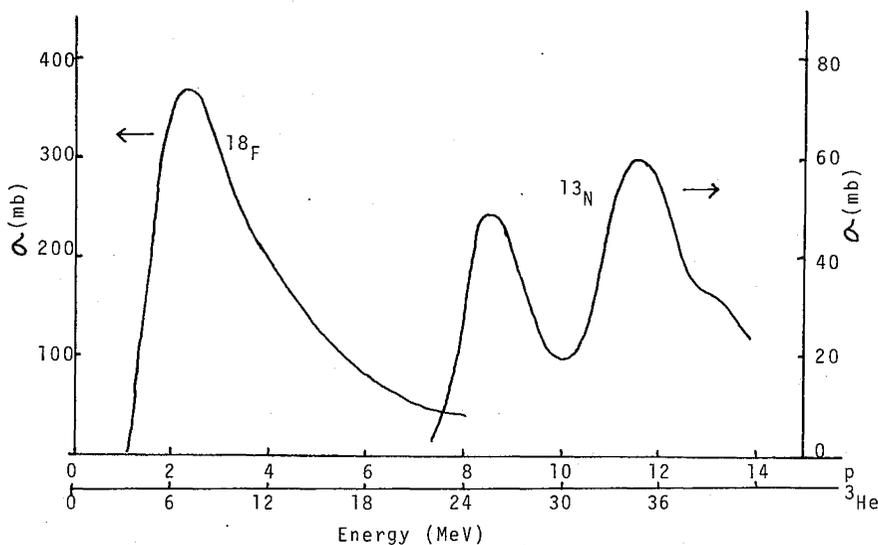
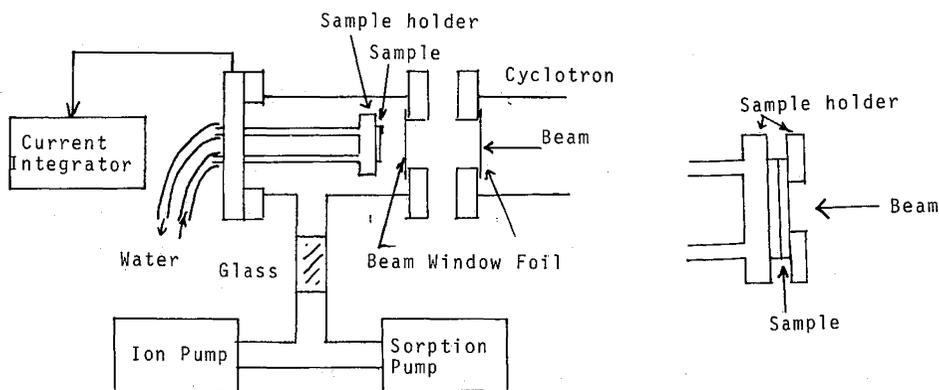
〔目的〕高純度固体物質の表面酸素の定量における荷電粒子放射化分析の有用性は以前から指摘されていた。しかし現実には、この方法はごく少数のマトリックスに散発的に応用されただけである。また、報告された定量分析の実験法においても、核反応のさいの反跳の効果や照射装置内における真空ポンプ油による試料表面の汚染等にたいする配慮が不足しており、したがって、定量結果の信頼性も疑問に思われる。われわれの研究は、多くのマトリックスの表面酸素の分析に共通に適用でき、信頼できる定量値が得られるように、実験装置を考案試作し、実験方法を確立することを第一の目的とする。つぎに、高純度ケイ素の表面を実際に分析し、表面処理条件と表面酸素量との相関を調べる。

〔方法、結果〕(1) 核反応 酸素の荷電粒子放射化分析には、 $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ 、 $^{16}\text{O}(^3\text{He},p)^{18}\text{F}$ 、 $^{16}\text{O}(\alpha,pn)^{18}\text{F}$ の3反応が使用できるが、このうち陽子反応の励起関数に関しては信頼できる報告がないので、まず、マイラー箔のスタック等を用いてこれを測定した。結果を ^3He 反応の励起関数とともに図に示す。分析にはこの2反応を用いた。α粒子反応を用いるには、われわれの試料配置(後述)からいって、使用する 加速器のエネルギーが、不足である。(2) 照射、標準試料 試作した照射装置を図に示す。サイクロトロン本体と同一の真空系内で照射すると、試料表面に真空ポンプ油やその分解生成物が付着して、余分の酸素が検出される。そこで図のようなOil Freeの別の真空系を作った。また、分析しようとする面を粒子ビームの来る方向に向けると、Beam Window Foilの表面上にある酸素から生じた核反応生成物の一部が、反跳により試料の分析する面上に飛来してしまう。さらに、試料のビームが来る方向と反対側の面を分析しようとしても、反応生成物の大部分は反跳により逃げ去ってしまう。そこで、図のように、2枚の試料板を重ね合わせ、それぞれを重ね合せ面を削り取って生成核種を測定する方法をとった。照射は、理研のサイクロトロンを用い、粒子エネルギーは、粒子が試料の分析面に到達したときに励起関数のピークに対応する値をとるように設定した。ビーム断面は約 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ とし、 $1\sim 2\mu\text{A}$ で $10\sim 20$ 分照射した。真空度は多くの場合大体 1×10^{-6} Torrであるが、照射開始後まもなく一時的なガス放出がみられたこともある。標準試料としては、マイラー箔を3枚重ね、粒子エネルギーを適当なアッソーバーにより調節して、空気中で照射し、まんなかの一枚を測定した。

(3) ケイ素試料 Float Zone Melting 法により作製した半導体ケイ素のWafer(300~500 μm 厚、2~3cm ϕ)を、NaOH水溶液またはHF-HNO₃によってEtchし、厚みを測定後超音波洗滌して分析試料とした。この種のケイ素の内部酸素濃度は、すでに荷電粒子放射化分析を用いる研究の結果、200ppb以下であることが確認されている。(4) 放射能測定 生成した ^{18}F の平均前方反跳飛程が約 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ であることは既知である。照射した試料の分析しない方の面に、

ワックスにより、柄のついたシリコンゴム栓を固着し、ガラス板上で微粉末アルミナと少量の水を用いて、試料の分析面を $5 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 削り取った。この部分をポリエチレンチューブに移し、井戸型シンチレーターと単チャンネル高分析器を用いて消滅放射を測定した。崩壊曲線中の ^{13}N または ^{18}F の成分は容易に求めることができた。

(5) 分析結果 表面処理法には無関係に、 $0.15 \pm 0.037 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ の酸素が検出された。(土後の値は7回の定量値の標準偏差)。一般に目的放射能の大部分がビーム進行方向の試料面(前方反跳核の入射する側)で検出された。この表面酸素量は、原子数でいって、ケイ素結晶の切断面に露出するケイ素原子の数とほぼ等しい。すなわち、 SiO_2 の単分子層に相当する。



Excitation Curves for $^{16}\text{O}(^3\text{He},p)^{18}\text{F}$ and $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ Reactions

(東大核研¹・原研東海²・台湾清華大³)の柴田誠一¹・田中重男¹・梅沢弘一²・鈴木敏夫²・羅俊光³・葉錫滂³

Van de Graaff 加速器からの陽子照射による非破壊放射分析法を、Al 金属中の不純物、Li, B, Fe, V などの定量に適用し、この方法の有用性について検討を行なった。試料として用いた Al 金属は、台湾清華大学原子炉の燃料棒をいれる管として現在実際に使用されているものであり、その不純物の存在量を知ること、原子炉の制御などの面においても非常に重要である。

[実験]

照射は、原研東海の 5.5 MV Van de Graaff 加速器を用い、 α 粒子入射陽子エネルギー 4.5 MeV で行なった。今回の実験で利用した反応の Q 値、しきい値を Table 1 に、照射条件を Table 2 に示す。 $^{10}\text{B}(p, \alpha)^7\text{Be}$ 及び $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ の核反応断面積については、文献 1), 2) により求めたが、 $^{57}\text{Fe}(p, n)^{57}\text{Co}$ 及び $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$ については、新たに stacked foil 法により、しきい値付近の立上りの部分の核反応断面積を測定した。照射後の放射能測定は、原研東海・東大 RI センター・東大物性研の Ge(Li) 検出器を用いて行なった。

Table 1.

Reaction	Q-value	Threshold
$^{10}\text{B}(p, \alpha)^7\text{Be}$	1.15 MeV	0 MeV
$^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$	-1.64	1.88
$^{57}\text{Fe}(p, n)^{57}\text{Co}$	-1.62	1.65
$^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$	-1.53	1.56

Table 2.

	Target thickness	Total number of protons
Al-1 (Outer fuel tube)	281.7 mg/cm ²	1.880×10^{16}
Al-2 (Reference)	260.1	3.120×10^{16}
Al-3 (Inner fuel tube)	525.8	1.874×10^{16}
Fe stack	(1枚: 7.4 ± 0.1)	6.240×10^{15}
V stack	(1枚: 15.9 ± 0.2)	3.180×10^{15}

[結果・考察]

$^{57}\text{Fe}(p, n)^{57}\text{Co}$, $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$ の励起関数測定の結果を Table 3 に示す。また Al 金属中に生成した ^7Be ($T_{1/2}$: 53.4 d), ^{57}Co ($T_{1/2}$: 270 d), ^{51}Cr ($T_{1/2}$: 27.7 d) の生成放射能を Table 4 に示す。
不純物元素の存在量は、生成放射能と照射条件から次式(1)により求められる。

$$A = N \cdot \sigma \cdot \bar{R} \cdot \lambda \quad (1)$$

A: 生成放射能 (dpm)

N: 1 mg 当りのターゲット原子の数 (1/mg)

t: 照射陽子の総数

R: ターゲット中での陽子の飛程 (mg/cm²)

λ: 壊変定数 (1/min)

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{R} \int_0^R \sigma_x dI \quad (2)$$

σ_x: ターゲット中の深さ I (mg/cm²) での核反応断面積 (cm²)

(1) 式により求めた Fe, V の存在量を Table 4 に示す。

今回の照射では、⁷Be の測定から Li, B それぞれの存在量を直接求めることはできないので、更に ⁷Li (p,n) ⁷Be のしきい値以下の陽子エネルギー 1.8 MeV で照射を行い、B の存在量を求め、今回の結果との差引きで Li の存在量を算出する。この結果についても報告する。

また、この非破壊放射比分析とクロスチェックのために行なった化学分析により定量した Li, B の存在量を Table 5 に示す。

Table 3.

⁵⁹ Fe (p,n) ⁵⁷ Co			⁵¹ V (p,n) ⁵¹ Cr		
	E _p (MeV)	σ (mb)		E _p (MeV)	σ (mb)
Fe-1	4.11 - 4.50	206	V-1	3.59 - 4.50	356
2	3.69 - 4.11	157	2	2.48 - 3.59	139
3	3.24 - 3.69	103	3	0.85 - 2.48	13.7
4	2.74 - 3.24	49.9			
5	2.18 - 2.74	25.5			
6	1.50 - 2.18	10.3			
7	0.54 - 1.50	1.68			

Table 5.

	Li	B
Al-1	1.1 ppm	- ppm
Al-2	1.4	3.5
Al-3	0.41	0.9

Table 4.

	⁵⁷ Co	Fe content	⁵¹ Cr	V content	⁷ Be
Al-1	113.4 dpm	0.44 % (0.47)*	602.2 dpm	23 ppm	46.03 dpm
Al-2	117.6	0.27	1698	39	100.2
Al-3	62.44	0.24 (0.24)*	1919	72	15.37

* Neutron activation *

[参考文献]

- 1) T. Inoue and S. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1425 (1976)
- 2) J. H. Gibbons and R. L. Macklin, Phys. Rev., 114, 571 (1959)
- 3) E. Ricci and R. L. Hahn, Anal. Chem., 39, 794 (1967)
- 4) J. G. Lo et al., J. Chinese Chem. Soc., 24, 21 (1977)

(京大原子炉) 岩田志郎・水本良彦・笹島和久

I. はじめに Apatiteは $\text{M}_{10}(\text{RO}_4)_6(\text{X})_2$ (M: 2価の陽イオン $\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ 等, R: 5価の陽イオン $\text{P}, \text{V}, \text{As}$ 等, X: 1価の陰イオン $\text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$ 等)の構造式で表わされる六方晶系の結晶構造を有する無機化合物である。天然に存在するのみならず脊椎動物の骨格や歯の主成分である。古来多くの研究がなされてきた。これらのApatiteに関する研究では、 ^{45}Ca 分子比(%)の測定は同定上不可欠であり、多くの場合両元素を化学分離し、各元素を測定、分子吸光法等にて求められている。しかしこの種の方法では、両元素の分離等から所要時間が比較的長くなり、従って多数の試料の場合には良好な方法ではない。又精度上からも、両元素を分離することなく同時に同じ測定法にて定量する方が好ましいと考えられる。そこで著者はAlを含むApatiteの生成に関する研究の一環として、湿式法にて合成したHydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (S-HAPと略す)と市販の同物質(半化学薬品, N-HAPと略す)の ^{45}Ca 分子比を中性子放射化分析法, RI蛍光X線分析法および ^{55}Fe 励起X線分析法によりそれぞれ検量線を作成して比較測定した。これらの結果に対し各分析法の精度, 所要時間, 測定限界量等について比較検討した。

II. 実験 検量線用の標準試料は、 ^{45}Ca 比が0.5, 1.0, 1.5の $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等と ^{45}Ca 比が1~2の CaCO_3 と $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 又は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の混合物1~2gである。測定時間は統計誤差を考慮して計数値が1000カウント以上になる様に定めた。

(1) 中性子放射化分析法 S-N-HAPおよび標準試料を2N-HNO₃で溶解後ポリエチレン容器に滴下乾固して照射試料(約80mg)を作り、KURの圧気輸送管にて5MW出力で1時間照射した。その後P, Caの(n, p)又は(n, p)反応で生成した ^{45}Ca ($T_{1/2}=8.8\text{m}$)と ^{31}Si (2.62hr)および ^{45}Ca (165d)と ^{32}P (14.3d)の α, β 線スペクトルを次に述べる検出器にて測定した。(i) $^{45}\text{Ca}, ^{31}\text{Si}$; 照射後2~3分後には ^{45}Ca および ^{31}Si を30cm² Ge(Li)検出器にて線源と検出器間距離20cm(^{45}Ca), 2cm(^{31}Si)でそれぞれ100, 1000秒間 β 線スペクトルを測定した(Ge(^{45}Ca)-Ge(^{31}Si)測定と略す)。(ii) $^{45}\text{Ca}, ^{32}\text{P}$; ^{32}P の放射能が ^{45}Ca のそれより減衰した後(133日後)低バックグラウンド(β 線スペクトロメータ²⁾(通称PICO BETA)にて40分間 β 線スペクトルを測定した。(iii) ^{32}P については(ii)の他に $^{45}\text{Ca}(n, p)^{47}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{47}\text{Sc}$ の ^{47}Sc ($T_{1/2}=3.43\text{d}$)が減衰後(30日後)GM検出器にて線源と検出器間距離約20cmで10分間測定した。なお測定には ^{45}Ca の β 線($E_{\beta}=0.25\text{MeV}$)を阻止する為、約 100mg/cm^2 厚のAl吸収体を挿入した。(ii) (iii)の β 線源は照射試料を1N-HNO₃で溶解後試料皿に滴下乾固して得た(HAPは 0.1mg , 0.07mg/cm^2)。

(2) RI蛍光X線分析法 この分析ではマトリックス効果の影響を考慮して次の3種のマトリックスの異なる試料、すなわち(i)手圧にてペレット状にした粉末試料(200~300Mesh, 3mm厚), (ii) 7N-HNO₃による液体試料(希釈量: 試料の6倍, 8mm厚)および(iii) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融剤によるガラス試料(希釈量: 試料の5倍, 3mm厚)を作った。(iii)の試料は、S-N-HAP, 標準試料をカーボニルツボに入し電気炉にて大気中1050°Cで融解し、その後エメリー紙、カーボンランタム(No.1200), タイヤモンド(1 μ)で順次表面を整形、研磨した。これらの試料はアクリルリングに接着してマイテ膜(50 μ (i)(iii), 100 μ (ii)厚)上に載せ、 ^{55}Fe 線源(約4 μCi)の5.9 KeV X線でマイテ膜を通して励起し、試料より大気中1cm離れた所に設置されたSi(Li)検出器(30mm², 3mmLi厚)で300秒(粉末), 800秒(ガラス)

2000秒間(液体)測定した。なお希釈量、試料の厚さは予備実験から確立した。

(3) He⁺励起X線分析法 この分析では微量分析を考へて(2)のガラス試料と液体試料を銅板上に塗布したD-タイト塗料バックキ^ン_グ上に滴下乾固した試料(0.1mg/cm²)について測定した。これらの試料は真空度5×10⁻⁶Torrのチェンバー中に取り付け、Van de Graaffにて加速された1.6MeVHe⁺(50~100nA, φ=2mm)で励起し、ビーム方向に対し90度方向に設置されたSi(Li)検出器(10.5mm², 3mmLi厚)で2~3分間X線スペクトルを測定した。なお検出器はチェンバー外の大気中に設置され、試料までの距離は、6μマイラー膜のチェンバー窓を境にして真空中2cm, 大気中約3mmであった。

Ⅲ. 結果と考察 各測定のスเปクトルからバックグラウンド減衰、次に示すescape peakなどの補正をして、P, Caの放射線に対する計数値を求めた。X線スペクトルでは、P L^α-γ(K_α=2.01 KeV, K_β=2.14 KeV)はCaの3.69 KeV K_α線の1.85 KeV escape peak(3.69-1.74)と重なりRI蛍光X線スペクトルの様なCaとP L^α-γ比が約100と大きい場合はその補正が必要となり、CaCO₃試料にてescape peak比(escape peak area/Ca peak area=8.50×10³)を求めて補正した。この様にして得られたCaとPの計数値の比(X)と重量測定から得たCa/P分子比(Y)より検量線を得た。その結果一例として図に示した様に全検量線はマトリックス効果等の影響を受けることなく直線として得られた。そこで検量線式をY=ax+bとして最小二乗法で式中のparameter a, bと各々の標準偏差を求めた。又直線式からの各測定値のばらばら目安として変動係数σ=($\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 / n$)^{1/2} / ($\sum_{i=1}^n Y_i / n$)を求めa, bと共に表に示す。式中のY_iは各々検量線式、重量測定より得たCa/P比、nは測定した試料の個数である。得られた全検量線式は表に示した様にb=0でほぼ原点を通っている。又これは中性子放射化分析ではPICOBETAによる測定、RI蛍光およびHe⁺励起X線分析では共にガラス試料の値が1~2%で測定値がより良く直線にのることが分った。次にこれらの検量線式を用いてS-N-HAPの各々5個の試料に対するCa/P比を求めた。その荷重平均値と標準偏差を表中に示す。その結果、各分析法においてN-HAPの値はS-HAPのそれに比べ若干小さいが、両者はApatiteの化学量論比% = 1.67と標準偏差内で一致した。又標準偏差は検量線式のσと同様の傾向であった。最後に各分析における全所要時間(試料作製からCa/P比の導出までの時間)と測定限界量(試料の作製と測定条件(10分間測定で10000カウントを得ること)を考慮した最少必要Hydroxyapatite量)を各々求め表に示す。その結果、今回の分析法中では、表から明らか様に滴下乾固試料のHe⁺励起X線分析法が10⁻⁶gの極く微量試料を全所要時間20分で標準偏差約1%のCa/P分子比を得る事ができ、総合的評価から良好な定量法である事が分った。(1) O. Fujino, Bull. Chem. Soc. Japan, 48[5], 1455(1975) (2) 森田吾夫他, 原子力工業, 14[9], 45(1968)

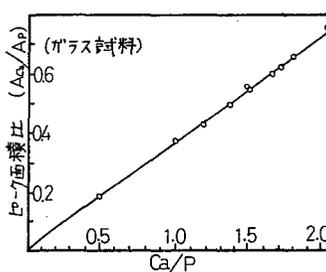


表. 各分析法から得られた検量線, Ca/P比, 測定限界量, 全所要時間の比較

比較項目	分析法	中性子放射化分析		RI蛍光X線分析			He ⁺ 励起X線分析		
		Ge ⁶⁷ Ca-Ge ⁶⁷ Sz	PICOBETA	Ge ⁶⁷ Ca-GM[²² P]	粉末試料	液体試料	ガラス試料	滴下試料	
検量線	a	0.0121	1.329	0.272	0.0151	0.00338	0.00843	2.761	2.608
	b	0.0027	-0.0071	-0.028	0.021	0.0057	-0.0060	-0.019	-0.0073
	σ	3.4%	1.8	2.1	4.2	2.1	1.5	1.3	1.7
Ca/P比	S-HAP	1.66±0.04	1.67±0.02	1.66±0.03	1.65±0.05	1.66±0.02	1.66±0.02	1.66±0.02	1.66±0.02
	N-HAP	1.62±0.06	1.65±0.02	1.64±0.03	1.65±0.05	1.67±0.03	1.66±0.02	1.66±0.02	1.66±0.02
測定限界量(mg)		100	1	1	200	300	500	10	10 ⁻³
全所要時間		2時間	130日	30日	20分	20分	1日	1日	20分

図. He⁺励起X線分析法で得られた検量線

Au, Ag, Re, および 白金属元素
(青山学院大・理工) の綾部 統夫・平尾 良光・木村 幹

緒言

地球上の各種試料について、その微量元素含量を求める方法は、重金属汚染の問題などとも密接な関係をもち、近年著しい発展をみた。しかし、もともと基本的な試料の一つである標準岩石中の微量元素、特に標題にかかげた元素群については、少数の定量の報告を散見するにとどまる。また複数の定量結果がある場合に、かなりの不一致が認められることもある。従って、今回は標題の元素を系統的に分析することを目標として放射化分析法について検討を行なった。分析手法を確立して定量値が求められれば、地殻ケイ酸塩岩石中の標題元素量の推定にもっとも基本的なデータを与えることとなる。また、隕石中のこれらの元素の含量、分布から、隕石の生成時の条件をさぐろうとする一連の研究があり、隕石については、定量値が得られており、これら隕石中の値と地表の値を比較することは興味ある問題である。

実験

放射化分析法で定量する場合、目的とする元素の推定含量と感度とから、試料1g以上を照射することが必要な時は、自己遮蔽および分離時の被曝の真から、放射化前濃縮を行なうことがよい(日化第34回春季年会予稿集I, p.398, 1976)が、今回は試料1gを用い、これに各元素のトレーサーを加えて検討を行なうこととした。実験に用いたトレーサーは、各元素を原子炉で中性子放射化して得た。測定した放射性核種と関連の核データを表1に示す。これは放射化分析のさいの測定核種と同じものである。

表1

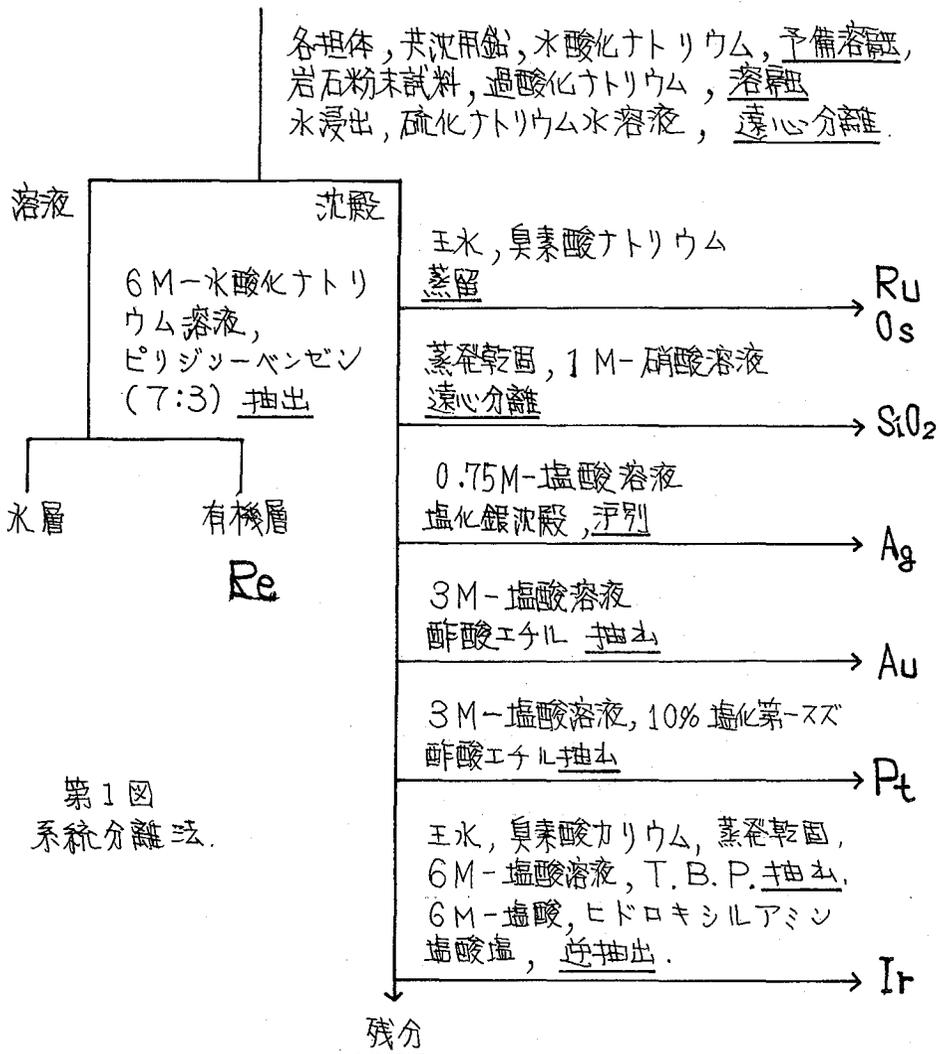
元素	放射化核種	存在比	放射化断面積	生成核種	半減期	主要な線分岐比
Au	^{197}Au	100[%]	96 [barn]	^{198}Au	2.69 day	95[%]
Ag	^{109}Ag	48.65	2.8	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	270 day	96
Re	^{185}Re	37.07	100	^{186}Re	3.87 day	9
Pt	^{194}Pt	32.9	1.1	$^{195\text{m}}\text{Pt}$	4.1 day	11
Ir	^{191}Ir	38.5	750	^{192}Ir	74.4 day	81
Ru	^{102}Ru	31.6	1.4	^{103}Ru	39.5 day	88
Os	^{190}Os	26.4	3.9	^{191}Os	15 day	25

結果

トレーサー実験の結果をもとに開発した系統分析法を第1図に示す。この分離法の特徴は、特異的、あるいは選択的溶媒抽出法を多用している点にある。

あやべ ちねお・ひろお よしみつ・きむら かん

試料



第1図
系統分離法.

各フラクションについて特筆すべきことを列挙する。

Re ^{99m}Tc (半減期6.0時間) が抽出されてくるが, この親核種 ^{99m}Mo (半減期67.7時間) は抽出されず (分配比 10⁻⁴), 放置後測定可能。

Ru.Os 臭素, ゲルマニウム; ヒ素の放射能が見られる。

SiO₂ ハフニウム, 希土類元素の放射能が見られることがある。

Au ⁵⁹Fe から精製したのち測定する必要はある。

Ir TBP抽出相には ⁵⁹Fe はじめ多くの核種が認められるが, 還元逆抽出 (85%以上逆抽出される) により, 妨害はなくなる。

○三辻利一, 円尾好宏(奈良教育大), 小山睦夫(京大原子炉)
吉岡康鶴(石川県郷土資料館)

1. これまでの研究^(1,2)の結果, 新羅・百済の窯跡, 遺跡出土の陶質土器と大阪陶邑窯跡群出土の須恵器とは, LaとKで識別出来ることが判った。この結果は, 朝鮮と日本の間の陶質土器の交流を追究する上に重要な基礎データである。一方, 日本国内の須恵器の交流を追究する上には, 国内各地にある須恵器古窯跡から出土する須恵器片を分析して, どの程度, 相互識別が可能かを検討しておく必要がある。今回は, 陸前日, 出山古窯跡群, 美濃稲田山古窯跡群, 大阪陶邑古窯跡群, 北九州市天観寺山古窯跡群等を, 各地の代表として選び, 放射化分析法による相互識別の可能性を検討した。

2. 原子炉照射は, 京大原子炉, P_n-1 (熱中性子束: 1.9×10^{13}), P_n-3 (熱中性子束: 2.3×10^{13}) を使用した。試料処理法および, データ処理法は前回まで報告したのと同一である。須恵器試料は各地の教育委員会および, 郷土・歴史資料館より提供されたものである。

3. 表1に, 各地の窯跡出土須恵器の平均分析値を示してある。これまでの結果⁽³⁾から, 一窯跡につき, 変動係数を10~20%程度のばらつきが, 各元素についてみられるが, この表に示してある平均値は, 一地域のいくつかの窯跡についてのものであり, 変動係数は, 15~40%である。

表1 各地の窯跡出土須恵器の平均分析値

	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Sc (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	La (ppm)
新羅・百済	0.91	2.5	14	5.5	49
大阪陶邑	0.81	2.0	14	5.6	30
北九州天観寺山	0.98	1.7	16	4.5	35
美濃稲田山	0.22	2.1	12	2.4	40
陸前日出山	0.90	1.0	18	6.3	16

この結果から, 各地域の須恵器は次のよう⁽⁴⁾に特徴付けられる。

- ① 陸前地方の須恵器は, 他地域と比較して, La, K量が著しく少ない。
- ② 美濃稲田山古窯跡群の須恵器は, 他地域のものを比べて, Fe, Na量が著しく少ない。

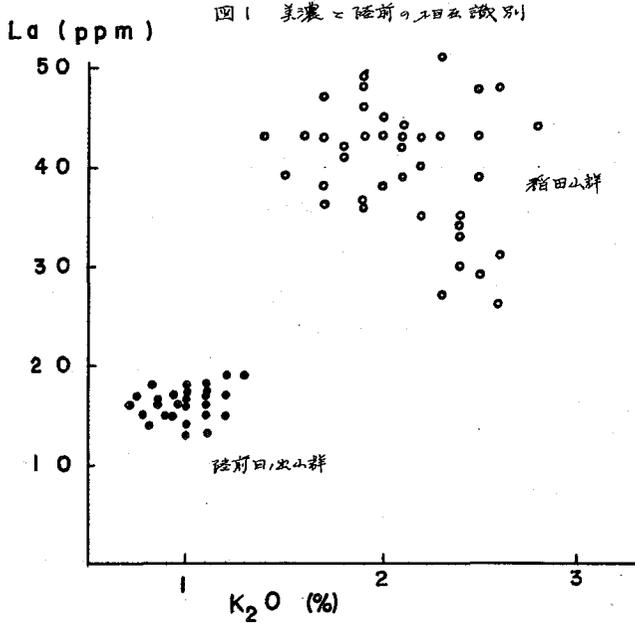
上記2地域は, この点で, 他地域から容易に識別される。このほかには, これらの地域の特徴を言うことが出来る。

- ③ 朝鮮は, Laおよび, K量が多く, これによって, 日本各地域から識別出来る。
- ④ 大阪陶邑と北九州市天観寺山は, よく似ており, 放射化分析の結果のみでは, 相互識別は難しい。しかし, ケイ光X線分析により, Rb/Sr, K/Caの2因子で相互識別が可能であることが判った⁽⁴⁾。

放射化分析による相互識別の例を, 図1および, 2に示してある。

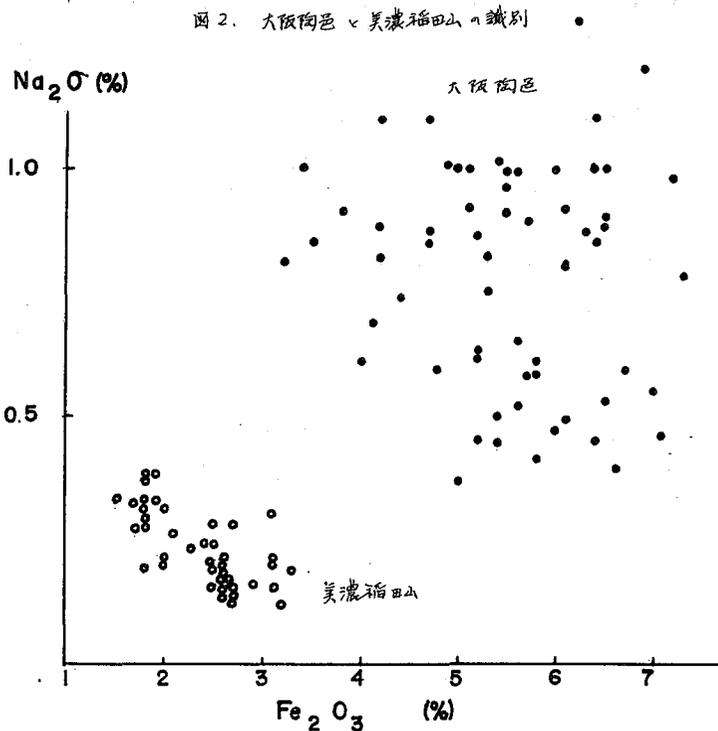
以上の結果、放射化分析とケイ光X線分析を併用すれば、これら5地域の相互識別は十分可能であることが判った。

この他、鳥根、鳥取、石川、岡山県地方の古窯跡出土須臾器の分析値についても報告する。



文献

1. 三辻利一他、奈良教育大誌要 (1977)
2. 三辻利一他、陶邑Ⅱ (1977)
3. 三辻利一、考古学と自然科学 9号、p.65-76 (1976)
4. 三辻利一他、分析化学討論会要旨集 (1977.6)



(滋賀大教育・公害研・東大原子炉) 〇川 嶋 崇 継・坂 本 郎
高 松 武 次 郎・松 下 録 浩・小 山 睦 夫

1. 日本の代表的な湖である琵琶湖は、亜熱帯性の湖として分類され、世界の湖の中でも三番目に古い歴史を有していると言われている。雨水、河川水、地下水等により流入する各種成分は、粒度や比重等の物理学的因子に従って沈降し、酸化還元、加水分解等の化学因子によって形を変え、バクテリア、プランクトン、魚貝類等の生物学的因子によって、濃縮・分解され、いずれは沈降して堆積物となるか水と共に瀬田川を通じて流出する。これら三つの因子は複雑にからみあがりながら動的平衡をなし、エコシステムが進行する。近年では人間活動によるインパクトが加わった事もあって加えねばならない。今回収録の二つの講演を合めて、琵琶湖をアースステイとしてとり上げ、水質が懸濁物、生物、堆積物、の三つに分けて放射化分析、アース光線分析、原子吸光分析法等、分析法のクロスチェックも行なっながら、諸元素の分布の様態と循環過程を考察して結果を報告する。分析法については、後述の要旨で述べる。

2. 湖水中での物質循環に関する生物の占める役割はかなり大きい。例えば、藻類の死骸は、琵琶湖において、数万吨/年の割合でアース藻によって固定され堆積物に移行する。他の元素に関しては如何であろうか。本要旨においては、表Iに貝類の、表IIには水生植物の諸元素の濃度を例として示した。表Iの貝は、貝殻を取りはずし、筋肉も臓器も分類せずに乾燥後粉砕して分析した結果である。一般の動物では、水がとり多いが、貝類では水が多く、中には4倍以上に及ぶものもある。また、MnとFeは正相関の関係にあるが、少数の例外を除いてMnとCuは逆相関の関係を示す。ScやEuは種によってそれほど大差を示さない。水生植物で注目されるのはホテイアオイである。その根は、重金汚染を極度に濃縮している。また一般的にはFeよりもMn濃度が高いことも注目される。

表I 貝肉中の元素 (ppm, 110℃乾燥重量あり)

	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Sr	Co	Sc	Eu	Br	Na
ヤナジミ	2930	3700	950	26	1110	62	117	0.4	8.6	0.6	1.1	0.17	0.06	501	1640
マシジミ	4190	6800	1100	34	1650	30	167	1.5	11.2	1.2	1.5	0.38	0.07	306	1470
オホタニシ	5600	78700	4540	72	990	201	548	0.9	7.5	28.2	0.5	0.38	0.01	309	1660
ヒメタニシ	5260	76700	4120	88	950	380	484	1.8	3.3	28.4	0.7	0.20	0.04	751	1410
カマエナ	4710	81500	5510	960	1600	51	168	44.9		29.3	19.0	0.11	0.06	1410	940
イナゴガイ	2370	11100	460	1830	2240	10	117		5.5						
タジエビ	3490	16700	1010	3170	1590	11	188	0.6	9.1	22.8	0.5	0.08	0.07	274	1120
マルメガイ	3450	25500	1370	3340	2900	17	213	2.5	2.4	28.4	1.1	0.33	0.12	124	1290
ササハガイ	2140	20300	1110	3840	2420	7	302		6.1	15.6	0.7	0.14	0.17	552	1210
カヌカガイ	5690	30500	1160	5670	3470	5	192	0.4		24.9	1.5	0.38	0.13	898	1000
マンカガイ	2000	43500	1300	10950	5580	8	304	1.6	2.0	47.6	1.1	0.39	0.32	1410	1600

表II. 水性植物中の元素 (110°C 乾燥重量あり)

	C	N	P	K	Na	Ca	Mg	Br	Mn	Fe	Zn	Cu	Co	Cr	Sc	Ce	Th	Cs	La	Eu	Ni	Sr	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(ppm)												
ネジレモ	35.07	4.02	0.359	6.38	2.15	1.08	0.19	450	0.433	0.153	170	32	3.1	12.0	0.25	2.4	0.35		1.3	0.046	13.5	21	
フサモ	41.49	2.55	0.400	2.89	1.55	0.73	0.22	930	0.199	0.259	180	18	3.4	2.6	0.73	5.3	0.77	0.45	3.3	0.082	1.8	17	
クロモ	37.95	2.98	0.425	3.86	1.17	1.33	0.29	230	0.325	0.248	110	12	3.4	1.4	0.49	3.6	0.47	0.36	2.8	0.073	4.5	18	
バナム	38.76	3.11	0.491	8.41	1.21	0.97	0.21	420	0.312	0.156	140	8	6.6		0.17	3.1	0.27		1.3		14.7	14	
マツモ	40.84	4.74	0.493	6.05	0.63	0.81	0.26	420	0.441	0.213	380	10	5.2		0.18	2.5			1.1		22.9	15	
コウカモ	37.05	3.86	0.432	7.88	3.29	0.80	0.18	380	0.766	0.133	220	13	13		0.18	2.8	0.33		1.5	0.054	43.8	16	
クロモ	41.28	3.74	0.482	5.00	1.13	1.06	0.26	310	0.400	0.418	190	15	4.1		0.24	3.0	0.49	0.21	1.2	0.061	3.0	39	
オホカモ	37.19	4.21	0.384	5.70	0.39	0.99	0.28	240	0.416		110	13	2.1		0.36	3.0					7.4	25	
〃	40.20	3.99	0.493		0.32		0.29																
コナダモ	36.76	4.45	0.559	6.58	0.33	1.19	0.23	350	0.191	0.374	150	23	4.5	6.0	0.68	5.7							
\bar{x}	38.66	3.77	0.452	5.86	1.22	1.00	0.24	410	0.387	0.244	180	16	5.1		0.36	3.5	0.45		1.8	0.063	14.0	21	
σ	2.09	0.65	0.059	1.67	0.89	0.18	0.04	198	0.161	0.098	77	7	3.1		0.21	1.1	0.16		0.8	0.013	13.1	8	
σ/\bar{x} (%)	5.4	17.3	13.0	28	73	18	16	48	42	40	43	44	61		57	32	36		46	21	94	37	
ヒシ(葉)	47.45	5.17	0.393	1.66	0.29	1.35	0.37	155	0.142	0.058	60	7	3.2	6.1	0.08	1.0	0.16	0.25		0.017	3.2	23	
(葉)	41.60	3.58	0.311	1.74	0.32	0.47	0.17	165	0.070	0.043	40	3	1.5	7.2	0.08	0.8	0.05			0.015	4.9	9	
(根)	42.34	2.19	0.239	4.14	0.97	1.91	0.72	344	0.189	0.105	180	5	5.6		0.16	1.9	0.25	0.19	0.8	0.041	16.6	46	
ホウライ(葉)	42.75	5.41	0.540	4.80	0.11	1.37	0.51	440	0.030	0.049	80	14	0.4	4.2	0.09	0.9					3.7	12	
(葉)	35.68	2.30	0.387	10.5	0.09	1.57	0.63	1490	0.043	0.040	130	17	0.4		0.09	1.7				0.015			
(根)	34.01	2.14	0.253	4.00	0.35	0.83	0.43	493	1.73	0.889	520	39	24		1.60	18	1.4	1.1	12	0.34	31.4	10	
ヨシ(葉)	48.55	2.10	0.054	0.90	0.12	0.13	0.05		0.020	0.024	15	1		3.5							0.7		
(根)	43.30	1.45	0.184	1.14	0.27	0.24	0.15		0.382	2.95	380	40		7.8							4.4	2	
分析法	CHN		C	R, X	R, A	X	A	R	R, A	C, R	A, X	A, X	R	R, X	R	R	R	R	R	R	R	X	X

C: 比色分析 R: 放射能分析, A: 原子吸光分析, X: X線分析, CHN: CHNアナライザ-

(公害研・滋賀大教育・京大原子炉) ○高松武次郎・川嶋宗雄・
坂太郎・松下録治・山口睦夫

1. 琵琶湖は近畿にあり水資源として重要であるばかりでなく、湖のまじまじやアミからみても陸水環境研究の重要な場を提供している。1950年代の終り頃までの琵琶湖は貧栄養湖に分類され、透明度は十数mに達し、湖水は清澄であった。1960年代中頃からいわゆる高栄養化が進行し、Cu, Pb, Hg等の重金属あるいはPCBによる汚染の危険が琵琶湖のみならず全国的に発生した。我々は高栄養化の方向をたどりはじめた1965年頃から主として栄養塩類(N, P, Si)について調査してこられたが、原子炉も利用できる様になつたため、放射化分析による諸元素の分析をも開始した。図1に琵琶湖のマップを示したが、流入河川は大部分で有餘を数え、流出水の9割以上は瀬田川が受け持っている。湖への物質供給源としての河川水の水質は様々であるが、ひとたび湖に入れば、Na, Ca, Mg, Cl等のイオンに関しては水平方向、鉛直方向に関してはほぼ均一となる。ということは、湖の中で物理過程、化学過程、生物過程の総合として、琵琶湖特有の水質が定められていることにほかならない。Si, P, N等の栄養塩に関してはデータも豊富で、物質収支もない。循環に関して或る程度の知見は得られているが、微量元素の挙動に関しては知見は皆無に等しい。そこで我々はこの特殊な総体としての環境科学的な問題に放射化分析を適用したときに、体ごとに説明らるべき能力があるかを追求する必要がある。

2. サンプルング：水試料のうち湖水は5~10Lのポリエチレン製バンドン型採水器を用い、ポリエチレン瓶に入れ持ち帰った。河川水はポリエチレンバツで採水した。実験室に持ち帰ったからたばらに、ミリポアフィルター-HAWP 0.45μmでろ過し、フィルターは乾燥し懸濁物の重量を求めた。ろ過した水は、ロータリーエバポレーター、ガラス製フラスコ中での凍結乾燥、ビーカー内にポリエチレン袋を張りつけ、試水を加えて凍結乾燥するという三つの方法を採った。前者は比較的すみやかに水分は除けるが、残渣はガラス壁に不均一に固着し、定量的に採取するのは困難であった。後者は、ポリエチレン袋が破れる争戦があったが、試料全体を定量的に袋ごと取り出せる利点がある。

照射および測定：いずれの試料もポリエチレン管に詰め、京大原子炉圧気輸送管で1時間照射し、適当な冷却時間毎に4xPMAA-Ge(G)で測定し、Jロー100いれJG-1を標準として定量した。

3. 結果：表Iには他の方法も含めた水試料の定量値の平均的な値を示してある。表IIには、最も定量精度の良いNaとMnに関して、季節による懸濁物質中のもを原水濃度に換算して示した。Mn濃度は冬期-湖水の循環期に著明に高くなることに注目される。また夏期-湖水の停滞期には、Fe, Co, Mn等の遷移金属類が底層水で濃度が大きくなることも見のがせない。一方河川水の懸濁物のMn濃度は、湖水のそれと比べ1~2桁大きい。各河川によつてそれほど変動しない。

2C06

放射化分析による琵琶湖水圏環境の湖底表面、200メーター

一、1000メーターコアの分析と堆積環境

(京大原子力・公害研・滋賀大教育) 小山睦夫・松下幹治・

高松武文郎・川嶋栄雄

1. 序言: 1979年秋、京大臨湖実験所の坂辺助教は、琵琶湖を心部で200メーターの長さのコアサンプルの採取に成功した。琵琶湖を心部における堆積速度や、跡をほきまれている火山灰層中のガラス成分のフィッシュトラップ法による年代決定より、200メーター部は、約50万年前のアヌを秘めていることが明らかになった。残留ガスによる地殻内の方向変動、 $\delta^{13}C$ による気温の変動、有機物の分析、花粉分析等による有史以前の環境の変動の研究組織が生まれ、現在ではほぼ測定データは200メーターに及んでいる。また、1979年には琵琶湖東部湖岸の守山市側において、1000メーターのコアが得られた。これらコアサンプルは、湖水の奥深い所にあるため、陸上の粘土層のように、いわゆるシェーリングは受け難いため地球環境変動の研究に貴重な試料である。無機のエネ成分という観点からこのコアサンプルを見ると、Hg、As、Pb、Cd等、近年人間活動による環境汚染物質が、どの程度環境のベースラインとして存在しているのを見るためには貴重な試料であると直ちに評価できるが、有史以前の環境変動と元素組織の関係はそんなに直接的でない。それ故、如何にしても現在における堆積環境と湖底表面近くの新しい堆積層の元素組成の関係を検討しなければ、コアに秘められているアヌの意味を読み取ることはできないと思われる。それ以外にも現在の湖の物質の稼動を明らかにすることは、公害問題に止まらず広い意味での環境科学に資する所が大きいと思われる。

2. 実験: 新しい湖底表面堆積層は、5cm ϕ x 1mのコアサンプルで採取し、各2cmの間隔で切断し凍結乾燥した。200、1000メーターコアは、冷凍保持してある試料を外側1cm残し、汚染の少ないと思われる中心部のみを採取し、風乾した。放射化分析のためには、Mn、K、Mg、Dyの分析用に20~50mg程度をポリエチレン管に詰めた。Rb、Cs、Ca、Ba、Se、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu、Fe、Co、Th、U、As、Sb等の分析には200~300mgをポリエチレン管にとった。JB-1またはJG-1、およびSm、Eu、Ce、Th、Co、Sb、As、Rb、Csを含む標準溶液の一定量をミリポアフィルターにつけ、これらを常に標準物質として試料と同時にかURの圧気輸送管で照射した。適当な冷却時間をおいたのち、2kPHA-Ge(Li)システムで計測し、MTにおかれ、コンピューターでデータ処理を行った。

3. 結果: 図1には湖底表面コア中における典型的な諸元素の分布のパターンを示した。殊にこの様なパターンを示すのは、諸元素の化学的性質-酸化還元電位、水酸化物の溶解度、硫化物の生成等の観点から論じる。

また200メーター、および1000メーターコアについては、主な元素の平均値を表1にまとめた。これについても堆積環境の変遷との関連で論じる。

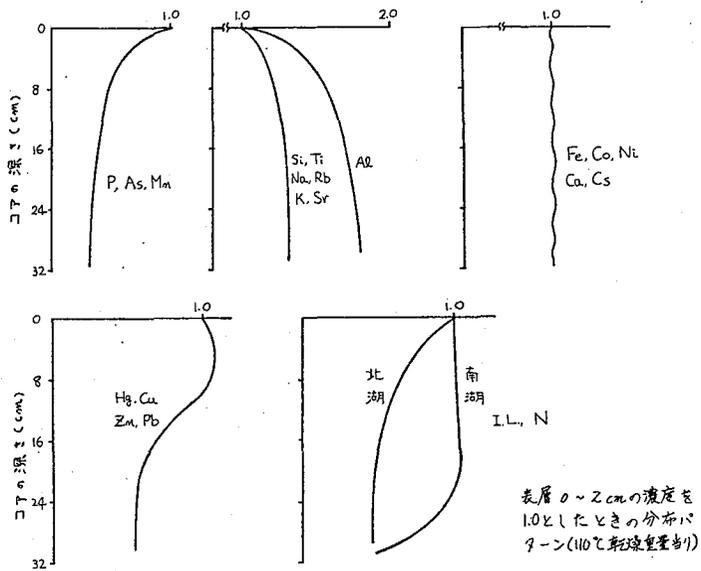


図1 湖底表面コアにおける諸元素の分布パターン

表I 200メ-ターおよび1000メ-ターコアにおける主要元素の平均値

element	200 meter core					1000 meter core				method	unit
	method	No.	max.	min.	mean	mean	min.	max.	No.		
Na	NAA	158	1.79	.570	.784	.967	.188	1.40	77	NAA	%
K	"	149	3.77	1.49	2.77	2.67	1.92	4.46	"	"	"
Fe	"	143	6.14	4.12	5.01	3.29	1.30	8.93	66	"	"
Mn	"	158	.463	.072	.166	.050	.016	.245	77	"	"
Cs	"	136	15.4	9.00	11.7	8.48	1.40	15.4	66	"	ppm
Co	"	141	42.3	14.8	17.2	11.9	2.20	21.2	"	"	"
Cr	"	140	81.3	48.0	63.4	53.1	26.4	70.0	"	"	"
La	"	121	46.8	32.9	38.3	41.2	28.8	60.8	"	"	"
Sc	"	140	17.6	11.7	15.3	13.2	4.5	16.3	"	"	"
Th	"	140	20.0	12.1	16.6	16.0	4.6	23.7	"	"	"
As	"	83	.97	.6	35.9	10	5	31	53	XFS	"
Cu	AA*	37	66	34	52	26	10	42	"	"	"
Zn	**	"	160	98	133	141	93	201	"	"	"
Pb	**	"	43	18	27	30	10	47	"	"	"
Hg	**	"	220	10	60	56	17	158	251	ZAA	ppb

NAA: neutron activation analysis

XFS: X-ray fluorescence spectrometry

ZAA: Zeeman effect atomic absorption spectrophotometry

AA: ordinary atomic absorption spectrophotometry

*: (KOBAYASHI et al., 1974)⁹⁾

** : (HORI et al., 1973)¹⁰⁾

No. refers to the number of data treated.

純水中の臭素の中性子放射的分析

(日本分析センター)の樋口英雄・野中高博・福島浩人・浜口博
(立教原研) 伊村健児

緒言 微量元素の分析技術, 方法の進歩につれて, 試薬の調製, 試料の前処理等を行うために純度の高い水が要求されるようになってきた。従って, 高純度水の製造を行う際に, 純水中の極微量の不純物を分析できる感度ならびに信頼性の高い分析方法の開発が必要となっている。ここでは, 極微量の元素の分析に適した中性子放射分析法を用いて, 純水中の不純物の一つの目安と考えられる臭素を前処理段階を行わずに分析することを試みた。一方, 照射試料から放射性臭素を分離する際に, 試料中に存在する極微量な有機物と臭素との反応生成物が問題になる。ここでは種々の有機物を一定量の臭素を含む純水に加え, 照射し, 臭素の放射化学的分離に於ける有機物の影響を調べた。

実験

1. 試料および照射

試料は水道水, イオン交換および蒸留装置で得た水で, 約16mlをあらかじめ原子炉で照射した高純度石英容器に入れる。これらを臭素の標準試料と共に立教大学原子力研究所TRIGA II型炉の回転試料棚(熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)で12時間照射した。

なお, 照射中に生ずる臭素の有機化合物を調べるため, 陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を乳びろですりつぶし, 分別した溶液, エチルアルコール, メチルアルコール, アセトン各4滴を43 μg の臭素を含む純水10mlに加え, 6時間照射した。

2. 測定装置

放射化学分離して得た臭素のフラクションJGMカウンター(窓厚 2.0 mg/cm^2 直径 7 mm)で計数した。また放射化学的純度, 有機物の影響を調べるため, 4096チャンネル付Ge(Li)検出器を用いた。

3. 試薬および標準試料

試薬は全て市販の特級品を用いた。標準試料は臭化カリウムより調製した原液($\text{Br}^-: 1.43 \text{ mg/ml}$)より10 μl をポリエチレン容器に入れ, 純水10mlを加えた。照射後更に希釈し, 143 μg を試料と同様に処理した。

4. 分析操作

原子炉より取り出したのち, 石英容器の表面を硝酸・水で良く洗い密封する。試料を秤量すびカーに移し, 秤量し, 分析液試料を求める。 Br^- 担体(10.4 μg)鉄, ケイ素の担体を加之, アンモニアにてアルカリ性にする。主として沈殿を遠心分離し, 上澄液に硫酸(1:1)を加えて中和し, 更に1ml余分に加之。亜硫酸水素ナトリウムを加え, 過マンガン酸カリウムを加えて Br^- を Br_2 に酸化し, これを20mlの四塩化炭素で2回抽出し, 水層は捨てる。臭素を硫酸水素ナトリウム水溶液

で逆抽出後、硝酸を加え酸性にする。硝酸銀溶液を加え、まじり臭化銀を秤量すか濾紙で濾別する。沈殿を水、アセトンで洗浄し、乾燥後秤量する。これをステンレス製測定用試料皿にマウントする。

結果および考察

1. 有機物の影響

有機物と臭素とを照射した水溶液に臭素の担体を加えたり四塩化炭素で抽出した場合、加えないで抽出した場合の臭素の回収率を表-1に示す。表より明らかなように担体を加えない場合には、3回以上の抽出を繰返し行っても臭素は完全に回収されないことが明らかとなった。特にメチルアルコールの入った試料では3回の抽出を行っても約80%は水溶液に存在している。これは原子炉中で照射されている間、 $Br + Org \rightleftharpoons Br \cdot Org$ 反応で臭素の有機化合物が主び四塩化炭素に抽出されない化学形になったものと考えられる。数回抽出後、水層を硝酸酸性にし、塩化銀を生じさせた場合、70~90%の臭素が上澄液に存在するのが見られた。一方、蒸留水の場合にも、同じような傾向が見出されたが理由は明らかではない。表-1より臭素担体を加えることにより

表-1. 四塩化炭素による臭素の抽出

2回の抽出で完全に臭素が回収されることが明らかとなった。また塩素、臭素を塩化銀沈殿で他の元素よりグループ分離する際には塩素の担体ばかりでなく臭素の担体も加える必要があることが理解できた。

試料	臭素担体	四塩化炭素抽出(%)			
		オ1回	オ2回	オ3回	残量
1オ交換-蒸留水	無	68	17	4	10
	有	86	13	1	0
陽イオン交換樹脂	無	81	6	2	10
	有	92	7	0	0
陰イオン交換樹脂	無	84	9	1	6
	有	95	5	0	0
エチルアルコール	無	39	20	10	32
	有	91	6	0	3
メチルアルコール	無	7	4	3	86
アセトン	無	52	12	6	30

2. 定量結果

水道水、イオン交換水、イオン交換-蒸留水および石英製2段蒸留装置で得た水の臭素の分析値を表-2に示す。臭素の場合、昨年報告した塩素と異なり、蒸留操作が有効であることが明らかとなった。

表-2 臭素含有量

試料	Br濃度 (p.p.b)
1. 水道水	22
2. イオン交換水	2.4
3. イオン交換水-蒸留水	0.47, 0.92 (0.93*)
4. 3. の2段蒸留水	0.022, 0.028 (0.045*)

* Ge(Li)検出器で測定

都立RI研

○永塚澄子 谷崎良之

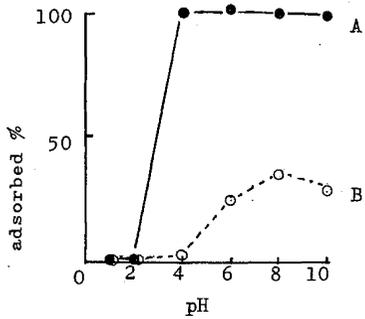
(目的) 水試料の放射化分析法は試水を直接照射するのが困難な場合が多いので、その前濃縮法が種々検討されている。前濃縮法のうちで最も簡単な蒸発残渣を照射試料とした場合、 ^{24}Na 、 ^{82}Br などの妨害の他、さらに濃縮中における揮発損失などのため、 Cu 、 Hg 、 As の他数元素の定量は困難である。筆者らは先の第4回理工学における研究発表会において、活性炭への前濃縮を試み、 Hg の定量について好結果を得た。 $\text{H. A. van der SLOOT}$ らの報告によれば Cu の活性炭への吸着は一定であるが、その吸着量は約 65% とされている。筆者らは先の Hg の活性炭への放射性トレーサーによる検討の際、 Cu 、 As 、 Sb 、 Zn などいわゆる親銅元素について簡単な検討を行った結果、 Cu(PDC) 、錯塩が 100% 活性炭に吸着することを確かめた。(しかし試水中の Cu を ^{64}Cu で定量した場合、活性炭中の不純物の Na の妨害により、やはり ^{24}Na による寄与を差引かねばならなかったため、今回は Cu の活性炭への吸着の検討と、地下水中の Cu の ^{64}Cu による定量を検討したので報告する。

(方法) 使用した活性炭は前回検討した分光スペクトル用パウダーを用いた。この活性炭中の不純物は放射化分析法で定量し前に報告した⁶⁾が、 Cu については検出されていなかった。活性炭は予め 800°C (N_2 気中) で焼灼したものを利用した。 Cu の活性炭への吸着の検討は放射性トレーサー ^{64}Cu を利用した。トレーサー実験では溶液成分の影響をみるために水道水を用いた。本法を東京都内およびその周辺地区の井戸から採取した地下水中の Cu の定量に適用した。地下水は採水直後の $0.45\ \mu\text{m}$ のミクロフィルターで濾過し、超特級 HNO_3 を添加し pH を 1 に調整して保存した。これをロータリエバポレーターで濃縮した試水から、溶液 1 ml 相当分を採取して Cu の定量を行った。放射化は立教大学原子力研究所の TRIGA-II 型原子炉の FRI-7 (熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で 5 分間の照射を行ない、照射直後に Ge(Li) 半導体検出器に接続した 4000 チャネル型高分辨率により ^{64}Cu (1039 KeV , $T_{1/2} 5.1 \text{ min}$) を測定し Cu を定量した。

(結果)

pH の活性炭吸着量への影響. 先に報告した Hg の活性炭への吸着量の検討の際、他の活性炭について、 Cu 、 As 、 Sb 、 Zn 、 Hg などについて種々の錯化剤を添加して検討した⁶⁾。 $^{64}\text{Cu}^{2+}$ は $\text{pH} 8$ で APDC を添加した場合 100% の吸着量を示したので、今回使用の分光用パウダーについて、その pH の影響を APDC を添加した場合と無添加の場合について検討した。(攪拌温度は 50°C) その結果を図 1 に示した。曲線 A は APDC を添加した場合で、 $\text{pH} 2$ 以下では殆ど吸着されないが、 $\text{pH} 4 \sim 10$ の間では 100% の吸着を示した⁶⁾、無添加試料では $\text{pH} 8$ で最高 36% を示したに過ぎなかった。

攪拌温度の活性炭吸着量への影響. $\text{H. A. van der SLOOT}$ らの報告では Cu(PDC) は $\text{pH} 3 \sim 10$ の間で 65% の一定値を示していた⁶⁾。筆者らは攪拌温度を $2^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$



A: addition of APDC
B: without addition of reagent

図 1

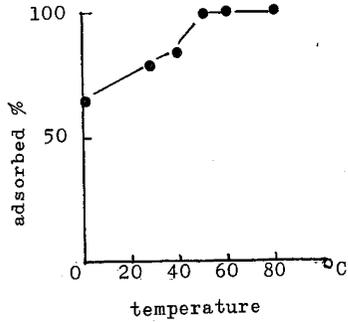


図 2

をば変化させ、その吸着量への影響を検討した。その結果を図2に示したが、20°CではSLOOTらの結果と同じく吸着量は65%を示したが、攪拌温度を上昇すると共に吸着量は増大し50°C~80°Cの間では100%の吸着量を示した。

以上の結果から地下水試料中のCuの定量を次の様に行なった。濃縮試水1ℓ相当分をビーカーにとり、液量を約150 mlとし、精製アセトン水を加えてpHを中性とし、APDC 10 mg を添加後活性炭 200 mg を加え、50°Cの温浴中で30分間攪拌する。しばらく静置後、これをφ5.5 cm (東洋ろ紙5A) のろ紙でろ過、洗浄、乾燥後これをポリエチレン袋に封入し、照射試料とした。本法によるCuの検量線の結果を図3に示した。本法によるCuの検出限界は0.3 μgであった。

東京都内およびその周辺地区の約10ヶ所から採水した地下水試料について本法を適用した。特にMnの含有量の高い試料では⁵⁶Mnの1811 KeVの岩電ピークによる妨害があったが、0.5~3.0 ppbのCuの定量が可能であった。これらの試水の中他の微量元素との相関については検討中である。

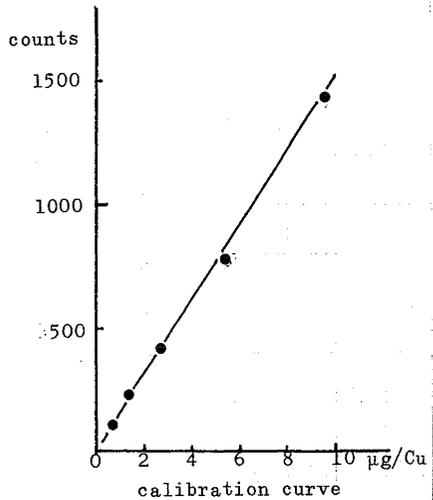


図 3

1) H. A. van der SLOOT: Neutron Activation Analysis of Trace Elements in Water samples after Preconcentration on Activated Carbon. ECN-1 (September 1976)

筑波大化

池田長生 ○高橋成人

目的 筆者らは第20回放射化学討論会において、放射化学分析法を用いた温泉水中の微量元素の定量について報告した。今回は中性子照射後一連の化学分離を併用し、希土類元素を定量した。

前報告では中性子照射により生じる放射能が比較的強く、また半減期も比較的長い核種について、微量元素をあらかじめ選択濃縮した後、照射し、照射後は化学分離は行わず、適切な冷却時間において、γ線スペクトロメトリーにより数種の希土類元素を定量した。ところが温泉における希土類元素の地球化学的挙動を考察しようとする際に、できるだけ多数の希土類元素の定量が必要となった。そこで新たに照射後一連の化学分離を併用した定量を試みた。

なお試料としては栃木県那須温泉の温泉水、温泉沈殿物を用いた。

実験 温泉水については、前報同様に水酸化第二鉄により微量の希土類元素をあらかじめ濃縮した。温泉沈殿物はろつぼ中で酸化物としたものを中性子照射に供した。

次に照射後の一連の化学分離操作を図1に示す。照射後試料を硫酸水素ナトリウムで溶解し、融成物を塩酸に溶解した。その溶液に担体として一定量のスカンジウム、ランタン、ルテチウムを加えた。さらに試料中に大量に存在する鉄をあらかじめイソプロピルエーテルで抽出除去したのち担体量に対して過剰のシウロ酸を加え、希土類元素をシウロ酸塩沈殿として他の元素から分離した。この沈殿を少量の濃硫酸で分解した。このシウロ酸塩沈殿操作を3回繰り返した。このときスカンジウムは一部可溶性の錯体を形成するため除去できるが、生成放射能が強いので他元素定量の妨害となる。そこでEDTAを加え陽イオン交換法を用いてスカンジウムを分離するとともに希土類元素を軽希土、重希土類元素の二つのフラクションに分け、γ線スペクトロメトリーにより個々の希土類元素を定量した。

なお中性子照射は日本原子力研究所の4号炉、Sパイプ ($f=5 \times 10^{13} n/sec cm^2$) で5時間行った。γ線測定は4096チャンネル波高分析器に接続した60cc (GeLi) 検出器を用いて行った。

結果 那須温泉について、温泉水並びに沈殿物の計9試料についての定量結果を表1, 2に示す。これらの温泉は大きく二つのタイプに分けることができる。一つは硫化水素を多量に含む酸性明礬泉元湯、行人湯であり、他は単純温泉弁天温泉、北温泉、大井温泉である。この二つのタイプ別に温泉水、沈殿物中に含まれる希土類元素の量を比較してみると、明らかに温泉水では前者の方が高い値を示しているのに対し、沈殿物中では後者において高い値を示した。このことから単純温泉においては酸性明礬泉に比較して沈殿物に希土類元素の濃縮が行われているのがわかる。

いけだながお たかはしなると

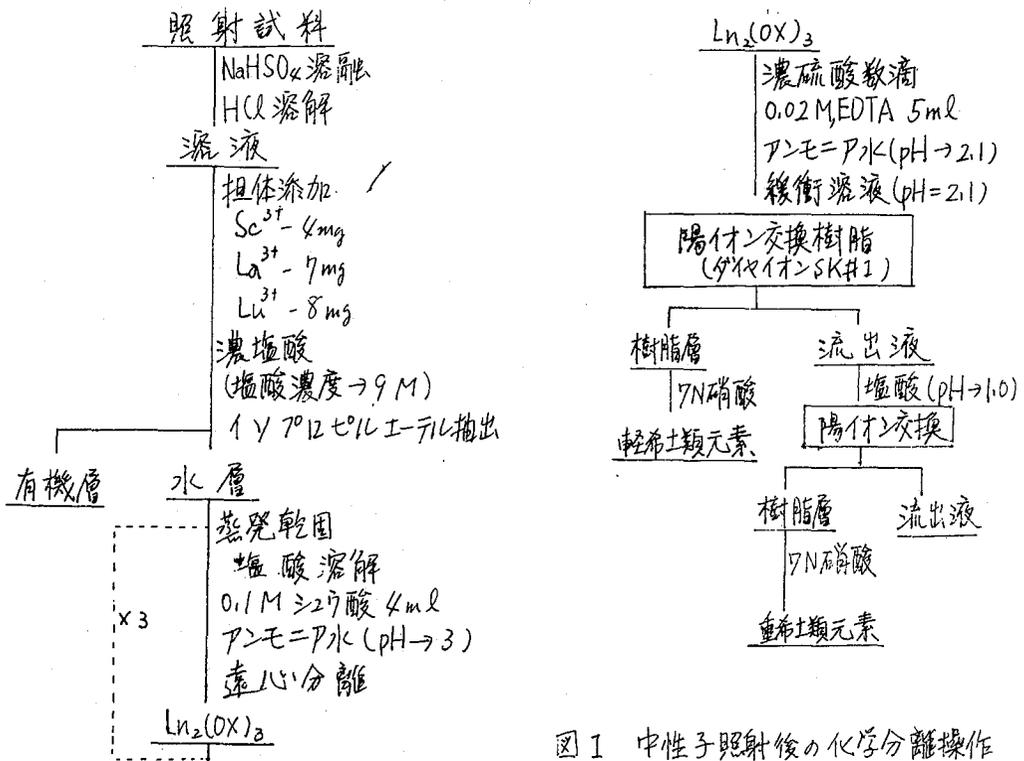


図1 中性子照射後の化学分離操作

表1 温泉水中の希土類元素の定量結果 (μg/l)

元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
元湯	1.79	5.51	8.03	1.44	0.28	2.13	0.32	0.40	0.11	0.41	0.13
行人湯	3.13	7.07	3.89	1.36	0.27	3.72	0.34	-	0.28	1.38	0.32
北温泉	0.10	0.16	0.12	0.056	0.009	0.026	0.021	-	0.020	0.084	0.016
弁天温泉	0.29	0.20	-	0.16	0.008	-	0.014	-	0.014	0.021	0.019
大丸温泉	0.012	-	0.033	0.12	0.003	-	0.001	-	0.004	0.010	0.0006

表2 温泉沈殿物中の希土類元素の定量結果 (P.P.M)

元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
元湯	0.028	0.068	0.049	0.007	0.0005	-	0.008	-	0.002	0.006	0.007
行人湯	0.0009	0.001	-	0.0004	-	-	-	-	0.002	0.002	0.003
北温泉	0.631	0.533	0.136	0.120	0.024	0.368	-	-	0.017	0.084	0.32
弁天温泉	9.26	25.2	12.7	7.25	1.21	11.7	1.20	-	0.61	3.22	0.600

都立大・理 ○村松久和、小田裕子、中原弘道、村上悠紀雄

〈緒言〉 人血清中の微量元素の生化学的役割は、次第に明らかになってきているが、まだ、これらの元素の含量に関するデータが不足している。人血清中の微量元素の正常人における濃度範囲が明らかになれば、各種疾病の患者のそれとの比較により、病態分析の助けとなるのみならず、臨床診断にも大いに役立つものと考えられる。しかし正常人の血清中の微量元素含有量は、元素によっても様々であり、また同一元素でも個体差や環境による差が考えられ、一日のうちでも時間変化があるとの報告がある。(例えばZnは8%程度変動する)したがって臨床医学に役立つためには、健康人の各元素含量の平均値や、その分布が問題となり、莫大なデータの蓄積が必要とされる。本研究では、基礎データを得ることを目的とし、放射化分析法により人血清中微量元素の含量を求め、健康人と一般入院患者及び治療を受けているガン患者との元素分布におけるパターンの比較を行なった。

〈実験〉(1)試料調製—試料には、虎の内病院の臨床検査室で採血し、規定の処法(3000 rpm 遠心分離10分間)により調製された血清を使用した。この血清を凍結乾燥させ粉末状にしたものを約100mg 精秤し、ポリ袋に二重封入して照射試料とした。標準試料としては、短寿命核種用に標準岩石(JB-1)別に調製したCl, Br, 中寿命核種用には、Mn, Zn, Cu, Sb, Cr, Kの混合溶液、長寿命核種用には、標準岩石(JB-1, JG-1)別に調製したZn, Se, Sb, Kbをそれぞれ用いた。

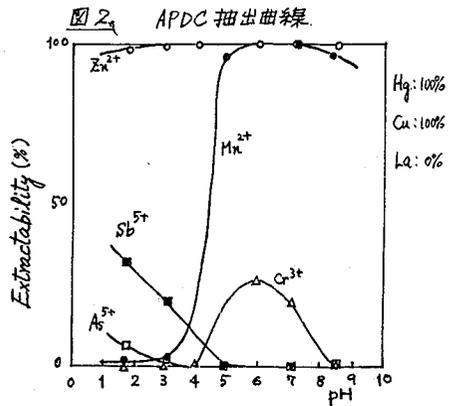
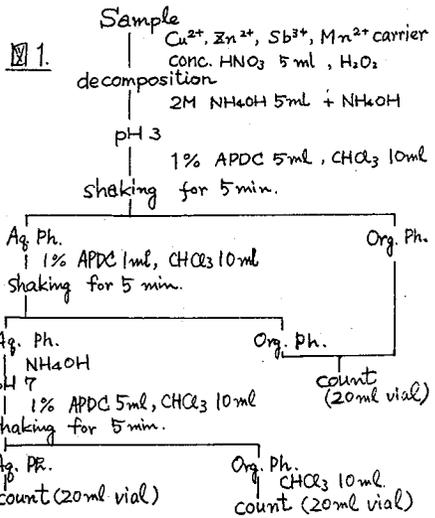
(2)照射及び測定—照射は目的核種の半減期により、短時間照射(5分間)、中時間照射(4~6時間)、長時間照射(18時間)を、立教大学原研TRIGA Mark II型原子炉の回転試料柵(RSR)及びフリング(縦孔)で行なった。照射試料のγ線測定は、二重に封じたポリ袋の外側だけをとりかえた後、40cc Ge(Li)半導体検出器を2048ch液高分析器に接続して行なった。本研究において定量した主な元素、及びそれに用いた放射性核種のγ線エネルギー、半減期を表1に示した。

(3)化学分離—Na, Cs, Se, Cr, Fe, Co, Zn, Al, Se, Br, Clの各元素は非破壊分析を行なったが、MnとCuについては、 ^{24}Na のγ線によって強く妨害されるため、化学分離(APDC溶媒抽出法)を行なってから定量した。中時間照射した試料を1~2時間冷却した後、 Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} 担体を加え、濃硝酸-過酸化水素で湿式灰化し、pH調整後、1% APDC(アンモニウムピロリジンジテオカルバミン酸)- CHCl_3 系で溶媒抽出した。

表1.

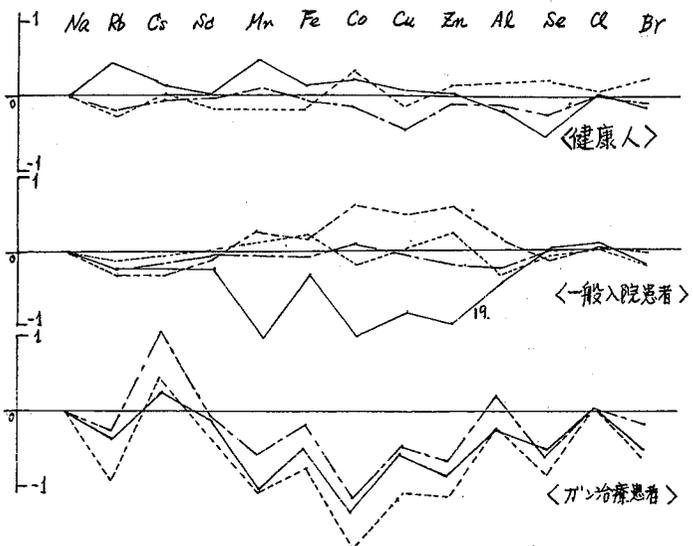
element	nuclide	Er(MeV)	T _{1/2}	Ave. (ppm)	σ
Na	^{24}Na	1.368	15R	3056	219.2
Rb	^{86}Rb	1.077	18.6d	0.184	0.191
Cs	^{134}Cs	0.796	2.06y	2.15	2.75
Sc	^{46}Sc	0.890	83.8d	3.98	1.61
Cr	^{51}Cr	0.320	27.7d	0.474	0.405
Mn	^{54}Mn	0.847	2.58R	0.032	0.029
Fe	^{59}Fe	1.099	45d	4.276	2.63
Co	^{60}Co	1.173	5.27y	5.572	6.36
Zn	^{65}Zn	1.115	245d	7.39	10.44
Cu	^{64}Cu	1.346	12.74R	5.244	4.564
Al	^{28}Al	1.778	2.24m	4.555	4.205
Se	^{75}Se	0.264	120d	0.285	0.16
Sb	^{124}Sb	0.603	60.3d	1.053	0.48
Br	^{80}Br	0.617	17.4m	11.0	4.97
Cl	^{38}Cl	1.642	3.73m	3480	677

図1に分離操作法を示した。また、APDC-CHCl₃系でのMn, Cu, Zn, Sb, As, Cr, Hg, Laの各元素について、抽出時のpH依存性をチェックする目的で、⁵⁴Mn, ⁶⁴Cu, ^{69m}Zn, ¹²⁵Sb, ⁷⁶As, ⁵¹Cr, ^{197m}Hg, ¹⁴⁰Laの核種を原子炉で製造し、トレーサー実験を行なった。図2にその結果を示した。この図からわかるように、Mn, Cu, を定量するためには、pH7で抽出を行えばよい。今回のような生体試料の放射化分析では、Mn, Cuの含有量が割合に少なく、²⁴Na, ⁸²Brのγ線の妨害を強く受けるので、APDC溶媒抽出法が有効であることがわかった。尚、Znの定量は、中寿命照射(^{69m}Zn)と長寿命照射(⁶⁵Zn)の両方で定量を行ない、7%の誤差範囲内によく一致した。



〈結果〉健康者(当研究室)一般入院患者、治療を受けているガン患者について、総数21検体の分析を行なった。分析値の平均値、標準偏差を表1(右半分)に示した。まだ検体数が少なく、議論するところまでゆかないが、図3に示すような元素分布パターンをつくらせて相互に比較を行なった。この図は、各検体中の各々の元素含量を平均値で割った値の常用対数を縦軸にプロットしたものである。一番上の図は、健康者のパターンであり、ばらつきが少ない分布を示している。真中の図は、一般入院患者のもので、総体的には番上の図のパターンに似て平均値からのへだたりの少ないパターンである。その中で試料19が異常なパターンを示し、下図の治療を受けているガン患者の分布に似た、かなり異常な元素分布パターンを示しているのがわかる。

図3. 元素分布パターン (log Z_i/Z_j)



1. 緒言

セレンは、生体試料中で必須微量元素として、生物学的に重要な役割を果たしている。それ故多くの研究者たちは、いろいろな方法で生体試料に含まれる微量セレンを分析・定量している。放射化分析法を行う場合、生体試料中に妨害元素として、ナトリウム、ブロームが多く存在することから一般には、破壊法で分離したり、あるいは、長い冷却時間を置いて、 ^{75}Se ($T_{1/2}=120$ 日) に注目して γ 線を測定している。そのため、長い処理時間を費したり、処理の途中で誤差が入ったり、また一度に多くの試料を分析することが出来ない。本研究は、 $^{77\text{m}}\text{Se}$ ($T_{1/2}=17.5$ 秒) を用いて、非破壊法により、迅速に、正確に、多くの生体試料をルーチンで分析するために、分析法を検討したものである。

2. 照射および測定

試料は、当研究所TRIGA-II型原子炉の気送管(熱中性子束 $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{-sec}$)で照射し、Ge(Li)検出器と多重波高分析器とにより、測定レンジ $0 \sim 1 \text{ MeV}$; $0 \sim 2000$ チャンネルで 162 KeV に注目し、測定した。

3. 不感時間の補正

$^{77\text{m}}\text{Se}$ は、半減期が非常に短いため、測定時間中にかなりの放射能が減衰する。収集したスペクトルを解析する際に、不感時間の影響を補正しなくてはならない。

補正式の解析における適応性を調べるため、同一含有量のセレン試料を照射し、異なった測定時間でデータ収集し、解析を行った。

補正式は次式を用いた。

$$A_0 = \frac{S}{LT} \cdot \frac{\lambda \cdot TT}{1 - e^{-\lambda \cdot TT}} \cdot e^{\lambda \cdot CT}$$

ここで

A_0 : 照射終了時放射能 (CPS)

S : ピーク面積

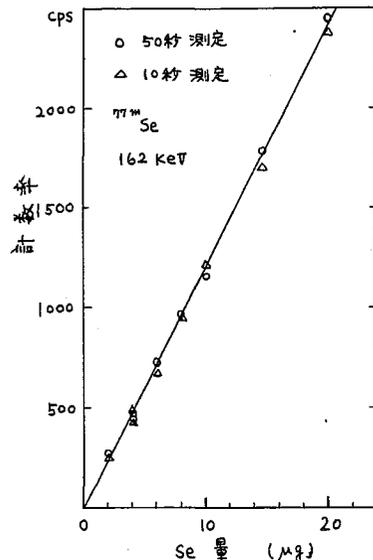
λ : 壊変定数

TT : 実時間

LT : 有効時間

CT : 冷却時間

図 1



(実験)

セレン試料として、原子吸光用のセレン標準溶液(1000ppm)をマイクロシリンジで分取し、予じめ硝酸で洗浄した口紙に一定量を吸着させ、ポリエチレン袋に封入した。同一含有量の試料を2枚作製し、別々に10秒間照射の後、1枚を10秒間、1枚を50秒間測定を行った。

(結果および考察)

図1は、収集データを補正式を用いて解析した結果である。この結果、 ^{77}Se の比放射能は、 118 ± 6 (5%) cps/ μg となり、測定時間の長さにかかわらず、すなわち、不感時間の変化の割合にかかわらず、上述した補正式を用いることが充分可能であることが判った。

4. 照射の安定性

^{77}Se は、半減期の短いことから、比較法による照射は困難である。そのため照射試料は、未知試料、標準試料とも一つづつしか照射出来ず、一定な熱中性子束で照射出来ることを検討しなくてはならない。

(実験・結果・考察)

マイクロシリンジでセレン標準溶液を10 μl 分取($\text{Se}: 10\mu\text{g}$)し、口紙に吸着させ、照射試料とする。この試料を数多く作り、日・時を変えて照射・測定した。この結果の比放射能を表1に示す。

表 1

(I) 110, 120, 115,	(II) 115, 117,	(III) 112, 115, 108, 113, 115
(IV) 115, 116, 121, 116, 118, 115, 114, 111, 121, 120, 110		
(I), (II), (III), (IV) の平均 115 ± 4 (3.5%) cps/ μg		

この表から明らかなように、中性子束の変動は、試料調整誤差、照射時間誤差、解析誤差をも含めて、約4%であり、安定した照射が行なえることが判明した。

5. 生体試料の分析

NBS 生体標準試料(Bovine Liver SRM: 1577)を90°Cで24時間乾燥後約200mgから500mgを正確に秤り、ポリエチレン袋に封入し、照射・測定試料とした。分析結果は表2に示す。

この結果は、NBS 保証値 $1.1 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ と良い一致をしている。

表 2

	1	1.0	$\mu\text{g/g}$
	2	0.97	"
	3	1.1	"
	4	1.1	"
	平均	1.1 ± 0.1	"

以上のことから生体試料中のセレンを数%の誤差範囲で、迅速な定量を行なえ、ルーチンの分析が行なえることが判った。なお動物臓器において、10ng程度のセレンが分析出来た。

(日大歯・筑波大化・東大医) 西連寺永康・森脇一成・
清水雅美・○野口邦和・池田長生・安齋育郎

現在、陶歯に天然歯様の色調と蛍光性を付与する目的で、ウラン化合物を添加することが一般に行われている。最近、陶歯からの放射線による被曝が問題とされるようになってきている^{(1),(2)}。我々はこれまでに、既製陶歯・各種陶材を中心に中性子放射化分析法とフィッシュトラック法により、ウラン等の定量と分布状態について検討すると共に、陶歯・陶材冠を使用した際の口腔組織の被曝線量の推定を試みて^{(3),(4),(5),(6)}いる。本講演では、ウランの同位体組成と分布状態に関して新たに検討を加えた結果を報告する。

陶歯 試料には国内で市販されている内外の代表的なものを選り、唇面と横断面の薄片を作成し、熱アニーリング処理したマイカを密着させ照射試料とした。中性子照射は立教大学原子力研究所のTRI GA II型炉のRSRで10分~24時間行い、1週間クーリング後、48% HFでエッチングした。トラック計数は顕微鏡写真のネガフィルムをプロジェクターで約5倍に拡大して行った。唇面に密着したマイカは15回計数し、その平均値からウラン含量を求めた。また横断面に密着したマイカは、中央を一直線に計数して、0.18 mm毎にウラン含量のヒストグラムを作成し、ウランの分布状態を観察した(

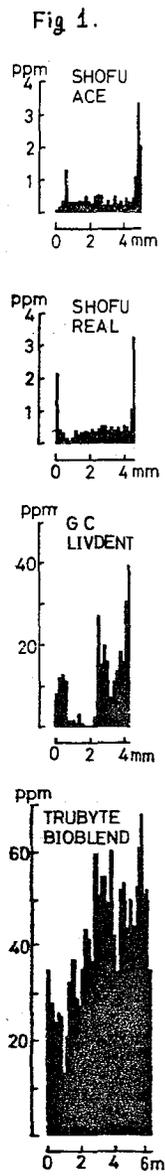


Table.1 Uranium Content in Dental Porcelains

	color No.	1	2	3
SHOFU ACE	1	10	3.1	4.8
	2	0.63	0.69	0.69
	3	0.69	0.61	0.66
	4	0.62	0.33	0.47
	5	3.7	5.3	4.4
	6	3.6	8.9	9.7
	7	6.1	6.1	4.8
SHOFU REAL	1	43	30	20
	2	3.4	3.1	4.6
	3	4.6	1.9	1.5
	4	0.97	0.81	0.69
	5	81	17	59
G C LIVDENT	3	12	8.1	8.9
	5	14	2.5	8.9
	6	12	11	7.1
TRUBYTE BIOBLEND	1	162	127	190
	2	56	46	53
	3	53	28	137
	4	52	54	51
	5	203	52	65
	6	31	25	27
	7	67	65	42
	8	13	16	11
	9	23	26	22
	10	130	205	199
	11	164	158	148
	12	71	57	119

Fluorescence under u.v. light; (ppm)
○:strong ●:medium

図1)。次に、標準試料の性状によるトラック密度の差異について検討した。すなわち、それぞれ同量のウランを添加した薄片クロマトグラフィ用シリカゲル、陶材粉末、焼成した陶材について検査線を作成したところ図2に示すように、シリカゲルと陶材粉末はそのバックグラウンドを差し引くと良く一致した。また陶材粉末は焼成することにより容積が縮小し、その結果トラック密度が大きくなり傾きが増加した。そこで標準試料のマトリックスとしては、調製の簡便なシリカゲルを用い、以上の結果による補正を行って陶歯中のウラン含量を求めた(表1)。表で color No.の丈

きいものが濃い色調のものである。アメリカ製のものは日本製のものよりウラン含量が一般に高かった。また紫外線照射により強い蛍光を発したものはウラン含量も一般に高い傾向を示した。

陶材 陶材はその用途により全焼成用と金属焼付用とに大別される。試料には全焼成用として Vita Dur (西ドイツ製) を、また金属焼付用としては国内市場を二分すると言われる Ceramco B ポーセレン (アメリカ製) と Vita <VMK> 68 (西ドイツ製) を用いた。試料は粉末のまま 50 mg を硝酸処理したポリエチレン管に封入して照射試料とした。標準試料はシリカゲル粉末をマトリックスとし、これに標準溶液を一定量添加し乾燥後、Xノウ乳鉢で十分混合したものをを用いた。中性子照射は TRIGA II 型炉の RSR で 6 時間、または F3L で 4 時間行った。照射後適当な時間クーリングした後、60 cc Ge(Li)-4096 ch PHA によりγ線スペクトロメトリーを行った。表 2 に金属焼付用陶材粉末中のウラン含量を示す。さらに、陶材中のウランの同位体組成について検討した。

Table 2.

Average uranium contents in dental porcelain powder

Ceramco B (U.S.A)	VITA VMK 68 (West Germany)
Modifier 72.3	Enamel powder 374
Gingival 57.7	Dentin powder 512
Incisal 65.2	Effect powder 583
Paint-O-Pake 74.3	(Effect powder) 940
	Colourless powder 2.7
	Opaque powder 2.1

(ppm)

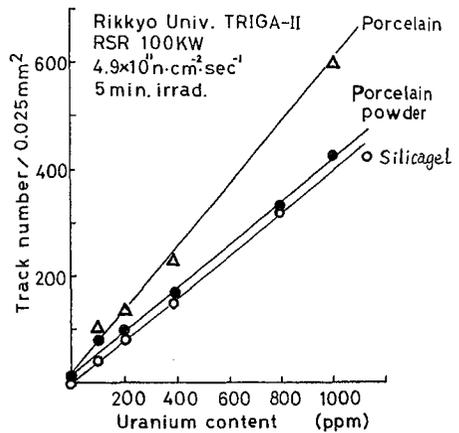
^{99m}Tc / ^{239}Np の放射能比によりウランの同位体組成を決定した。結果を表 3 に示す。

参考文献

- (1) M.C. O'Riordan and G.J. Hunt, NRPB R25 (1974)
- (2) D.L. Thompson, HEW Publication (FDA) 76-8061 (1976)
- (3) 日本保健物理学会才12回研究発表会要旨集 (1977)
- (4) 固体飛跡法ならびに古文化材の放射化分析短期研究会講演要旨集 (1977)
- (5), (6) 才14回理工学における同位元素研究発表会要旨集 (1977)

Fig. 2.

Calibration Curve for Uranium



すなわち、試料 100 mg をフッ化水素酸と硝酸で溶解し蒸発乾固後 8 N 塩酸溶液とし、陰イオン交換カラム (Dowex IX8, Cl^- 形, 100~200 X ッシュ, 0.9 cm ϕ x 4 cm) によりウランを単離した。ウラン試料は希硝酸溶液として口紙に吸収させ、乾燥したものを照射試料とした。照射は TRIGA II 型炉の RSR で 6 時間行い、3 日間クーリングして ^{99m}Tc が ^{99}Mo と放射平衡に達した後、(^{99}Mo +

Table 3.

^{235}U isotopic abundance of uranium in Vita YMK 68

sample name	^{235}U abundance (%)
Dentin powder	0.700 \pm 0.036
Dentin powder	0.759 \pm 0.031
Enamel powder	0.708 \pm 0.154
Effect powder	0.709 \pm 0.038
(Effect powder)	0.762 \pm 0.035
(Effect powder)	0.683 \pm 0.097

第21回放射化学討論会

準備委員 阪上正信(金沢大・理) 世話人代表
神原富尚(静岡大・理)
塩川孝信(東北大・理)
山下讓(甲南大・理)
田中重男(東大・核研)

実行委員 金沢大学 阪上正信
坂本浩
小林和久
中西孝
金沢大医短大 天野良平
北陸大学 松井正夫
小林明美

連絡先 金沢市丸の内1の1 〒920
金沢大学理学部放射化学研究室
電話 0762(62)4281 内線545