

# 環境試料の多元素放射化分析における 精度に関する検討

Evaluation of analytical results of environmental samples by multi-element neutron activation analysis

大 歳 恒 彦\* 尾 見 仁 一\*\*

Tsunehiko Otoshi and Jinichi Omi

## 1 はじめに

環境試料中には、一般に多元素が広い濃度範囲にわたって存在することが、一つの大きな特徴となっている。少なくとも現段階では、環境調査を行う上で、特定の項目に限定せず、多元素を対象として分析を行うことが、より有力な情報を得るために重要であると考えられる。すなわち、多元素の濃度を知ることによって、将来、汚染の可能性のある元素のバックグラウンド量を知り、また、元素分布のパターンを把握することができる。この目的にそものとして、原子炉中性子による放射化分析法が、半導体検出器と計算機の組み合わせによって使用されている<sup>1)2)</sup>。この方法は多元素の迅速な分析が可能であり、現在のところ、その感度および簡便さにおいて最も優れた方法の一つと考えられている。しかし、このいわゆる非破壊放射化法では、多元素同時分析における定量の精度については若干の問題を残し、各元素によって分析精度には大きな差がある。

ここでは環境試料の例として大気中浮遊粒子状物質および生物試料をとり上げて、多元素放射化分析を行い、分析精度その他の問題点についての検討を行った。試料としては、均一性の確認されている標準試料を用いたが、本研究の結果は一般生物試料を含む多くの環境試料の分析結果の評価の上でも参考になると考えられる。

## 2 装 置

実験は立教大学原子力研究所において行った。

\* 日本環境衛生センター-公害部大気課  
Air Pollution Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

\*\* 慶応大学工学部応用化学科  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University

表 1 分析に使用した放射性核種とガンマ線エネルギー

	元 素	放射性核種	半 減 期	ガンマ線エネルギー (KeV)
短 寿 命 核 種	Al	<sup>28</sup> Al	2.31分	1778.9
	Br	<sup>80</sup> Br	17.6分	617.0
	Ca	<sup>49</sup> Ca	8.8分	3083.0
	Cl	<sup>38</sup> Cl	37.3分	1642.0
	Cu	<sup>66</sup> Cu	5.1分	1039.0
	Mg	<sup>27</sup> Mg	9.45分	1014.1
	Mn	<sup>56</sup> Mn	2.58時	846.9
	Ti	<sup>51</sup> Ti	5.79分	320.0
長 寿 命 核 種 1	V	<sup>52</sup> V	3.76分	1434.4
	As	<sup>76</sup> As	26.3 時	559.2
	Eu	<sup>152m</sup> Eu	9.35時	963.5
	Ga	<sup>72</sup> Ga	14.3 時	834.1
	K	<sup>42</sup> K	12.5 時	1524.7
	La	<sup>140</sup> La	40.3 時	1595.4
	Na	<sup>24</sup> Na	15.0 時	1368.4
	Sm	<sup>153</sup> Sm	47.1 時	103.2
W	<sup>187</sup> W	24.0 時	685.7	
長 寿 命 核 種 2	Ag	<sup>110m</sup> Ag	253 日	657.8
	Ba	<sup>131</sup> Ba	11.5 日	124.2
	Ce	<sup>141</sup> Ce	32.5 日	145.4
	Co	<sup>60</sup> Co	5.24年	1332.4
	Cr	<sup>51</sup> Cr	27.8 日	320.0
	Fe	<sup>59</sup> Fe	45.1 日	1098.6
	Ni	<sup>58</sup> Co	71.3 日	810.3
	Sb	<sup>124</sup> Sb	60.9 日	602.6
	Sc	<sup>46</sup> Sc	83.9 日	889.4
	Se	<sup>75</sup> Se	121 日	264.6
	Zn	<sup>65</sup> Zn	245 日	1115.4

表 2 AS-1, オーチャード・リープス, ボビン・リバーの多元素放射化分析結果 (μg/g)

元 素	AS-1		オーチャード・リープス (SRM-1571)		ボビン・リバー (SRM-1577)		
	分析値の平均 (6検体)	文 献 値 a)	分析値の平均 (3検体)	文 献 値 b)	分析値の平均 (4検体)	文 献 値 b)	
短 寿 命 核 種	Al	49000±3000	50000±7000	380± 20	—	13	—
	Br	330± 70	340± 9	14± 2	10	12± 1	—
	Ca	50000±5000	56000±5000	21500±1200	20900± 300	130± 15	123
	Cl	33000	31000±4000	730± 10	700	3050±100	2600
	Cu	320± 30	400± 140	19	12± 1	200± 10	193± 10
	Mg	19000±6000	17000±2000	6200± 400	6200± 200	750± 40	605
	Mn	1250± 100	1200± 100	94± 5	91± 4	10.9±1.5	10.3±1.0
	Ti	3700± 900	4200±1100	—	—	—	—
V	240± 20	230± 70	0.57	—	—	—	
長 寿 命 核 種 1	As	34± 6	43± 13	15.8±0.3	14± 2	—	0.055
	Eu	0.77±0.08	0.78	0.035±0.003	—	—	—
	Ga	12± 2	—	—	—	0.6	—
	K	9600±1200	9700	15300± 250	14700±300	8300±300	9700±600
	La	16± 5	18± 2	0.93±0.15	—	—	—
	Na	14000±1300	14000±1000	76±3	82± 6	2530± 90	2430±130
	Sm	3.2± 1.0	3.4	0.18±0.08	—	0.16±0.01	—
W	33± 15	21± 13	—	—	—	—	
長 寿 命 核 種 2	Ag	9± 1	3	—	—	—	—
	Ba	140± 60	410	9	—	—	—
	Ce	26± 6	30	—	—	—	—
	Co	24± 1	26± 4	—	2	0.22±0.04	0.18
	Cr	360± 50	340± 30	—	—	—	—
	Fe	48000±7000	45000±3000	310±50	300±20	280±30	270±20
	Ni	210± 80	200± 30	—	—	—	—
	Sb	43± 6	39± 6	3.8±0.4	—	0.06	—
	Sc	10± 2	11± 1	0.054±0.006	—	0.007±0.001	—
	Se	10	9± 6	—	0.08±0.01	1.1	1.1±0.1
Zn	4000± 600	3400± 500	32± 2	25± 3	138± 7	130±10	

a) 多研究所間での分析値の平均<sup>4)</sup> b) NBSによる分析値<sup>5)</sup>  
 注) 標準偏差を±で示した

原子炉: TRIGA Mark II型 (教育・研究用小型炉, 熱出力100kW).

ガンマ線検出装置: Geos 社製 Ge (Li) 半導体検出器 (容量 50 ml) マルチチャンネルアナライザー付.

出力は7トラック, 4096チャンネルで磁気テープに記録し, コード変換後, 慶応大学情報科学研究所で計算処理した.

計算機: UNIVAC 1106システム.

### 3 実験方法

大気中浮遊粒子状物質の例としては均一ふんじん試料 AS-1<sup>3)</sup>を, 生物試料の例としては NBS で配布してい

る標準生物試料オーチャード・リープス (SRM 1571, 植物葉), ボビン・リバー (SRM 1577, 牛肝臓)<sup>5)</sup>を選び, 分析した.

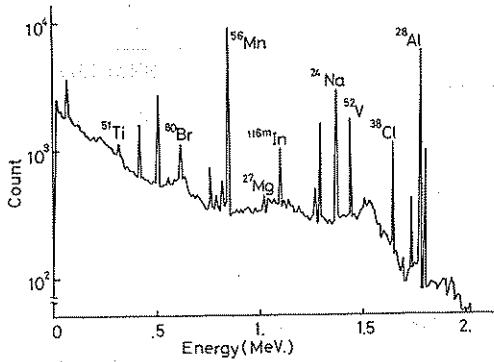
#### 3-1 試料の乾燥および秤量

AS-1: 相対湿度 50% (25°C, 43.2 wt %の硫酸で調湿) のデシケーター中で24時間以上乾燥し約10mg を精秤した.

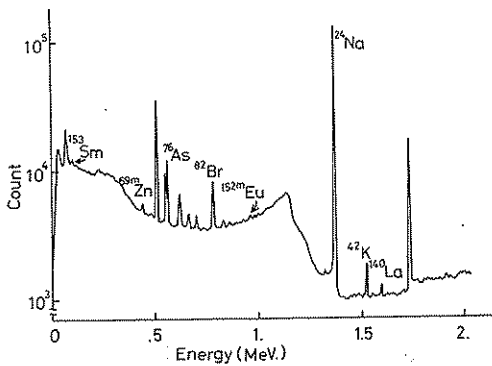
オーチャード・リープス: 電気定温乾燥器中 90±5°C で24時間以上乾燥し, 約100mg を精秤した.

ボビン・リバー: デシケーター中でシリカゲルにより24時間以上乾燥し, 約250mg を精秤した.

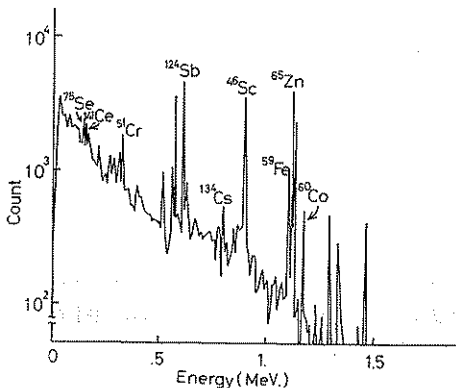
#### 3-2 放射化分析



a) 短寿命核種 (tirr=10 min, tcool=5 min, tcount=700sec)



b) 長寿命核種 1 (tirr=6 hr, tcool~20 hr, tcount=2000sec)



c) 長寿命核種 2 (tirr=6hr, tcool~20day, tcount=4000sec)

図1 大気ふんじん試料のガンマ線スペクトル

各試料をポリ袋に二重に封入したのち、多元素スタンダード<sup>7)</sup>とともに次の条件で中性子照射およびガンマ線スペクトロメトリーを行った。なお、分析に使用した放射性核種およびガンマ線エネルギーを表1に示した。

短寿命核種: RSR 孔 (熱中性子束密度  $5 \times 10^{14}n/cm^2 \cdot sec$ )

で10分間照射, 5分間冷却後, 700秒間測定する。

長寿命核種: F-24 孔 (熱中性子束密度  $1.5 \times 10^{12}n/cm^2 \cdot sec$ ) で6時間照射, 約20時間冷却後, 2000秒間測定する (長寿命核種1)。同じ試料を約20日間冷却後, 4000秒間測定する (長寿命核種2)。

#### 4 結果および考察

AS-1, オーチャード・リープス, およびポビン・リバーの分析値の平均を標準偏差値とともに表2に示す。検体数はそれぞれ6個, 3個, および4個である。また, AS-1をいくつかの研究所で分析した結果 (41検体) の平均値<sup>4)</sup>と, オーチャード・リープス, およびポビン・リバーに含まれる元素濃度<sup>5)</sup>をあわせて示した。この種の多元素微量分析では, 分析値は大幅に変動し, 広い濃度範囲にわたることもまれではないが, ここでは他の研究所や NBS の分析値との高い一貫性を見た。

AS-1では, 短寿命核種による9元素, 長寿命核種による19元素, 計28元素の定量を行った。分析値のパラツキの少なかった元素は, Al, Ca, Cu, Mn, V, Na, および Co で, 相対標準偏差が10%以下となった。一方, W, Ba, Ni では分析値のパラツキが40%を越えた。これらについては検出限界付近で定量しているため, 計数誤差によるデータの変動と考えられる。10~20%の精度で定量できた元素は Eu, Ga, K, Ag, Cr, Fe, Sb, Sc, および Zn, また, 20~30%で定量できた元素は Br, Mg, Ti, As, La, Sm, および Ce であった。

本法の多元素放射化分析では妨害核種の影響を最小限とするような照射および測定の時間設定<sup>8)</sup>を行っているが, それにもかかわらず放射能強度の大きな核種のための妨害が生じる。図1に AS-1のガンマ線スペクトルを示したが, 短寿命核種の中では特に  $^{56}Mn$  および  $^{28}Al$  の放射能が, また, 長寿命核種1の中では  $^{24}Na$  の放射能が他の核種の定量を妨害していることがわかる。

生物試料ではオーチャード・リープスについて19元素, ポビン・リバーについて17元素の定量値を得た。検体間のパラツキの少ない元素は Cl, Mg, Mn, Na, K, Zn で, 両試料とも相対標準偏差は10%以下となった。

大気ふんじん試料と比べると全体的に元素濃度は低いが, 生物試料の特性としてKの濃度が高く, また, オーチャード・リープスでは Ca, Mg が, ポビン・リバーでは Cl, Na の濃度が特に高くなっている。他核種への妨害面から見ると, これらのうちポビン・リバーの Cl, Na の影響が特に大きい。

## 5 ま と め

本実験では、均一ふんじん試料を分析することによって大気試料分析を行う際の精度を確認し、さらに本来、大気試料を分析するために組まれた本法のスキムが広く生物試料などの環境試料に、充分適用が可能で、また、多くの元素について精度の高い分析を行えることがわかった。

本実験を行うにあたり、適切な御指導をいただいた立教大学原子力研究所戸村健児教授および慶応大学工学部応用化学科橋本芳一教授に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) R. Dams, J. A. Robbins, K. A. Rahn and J.W. Winchester: Nondestructive Neutron Activation Analysis of Air Pollution Particulates. *Anal. Chem.*, 42(8) : 861-867, 1970.
- 2) W.H. Zoller and G. E. Gordon: Instrumental Neutron Activation Analysis of Atmospheric Pollutants Utilizing Ge (Li)  $\gamma$ -Ray Detectors. *ibid.*, 42(2) : 257-265, 1970.
- 3) 真室哲雄, 松並忠男, 松田八東, 溝畑 朗, 坂東昭次, 今橋 強, 橋本芳一, 戸村健児: 環境試料の機器的放射化分析の信頼性に関する検討, *Radioisotopes*, 24(6) : 423-425, 1975.
- 4) Y. Hashimoto, T. Otoshi, and K. Oikawa: Preparation of Homogeneous Dust Sample for Comparison of Analytical Results of Atmospheric Samples. *Environ. Sci. Tech.*, 10(8) : 815-818, 1976.

5) National Bureau of Standards Certificates of Analysis for SRMs 1571 and 1577.

6) R. A. Nadkarni and G. H. Morrison: Multi-element Instrumental Neutron Activation Analysis of Biological Materials, *Anal. Chem.*, 45(11) : 1957-1960, 1973.

7) 大歳恒彦, 塩見哲也, 戸村健児, 橋本芳一: 多元素放射化分析用標準溶液の調製の簡略化および保存性の検討, *分析化学*, 25(9) : 620-625, 1976.

8) 岸 秀子, 及川紀久雄, 橋本芳一: 多元素同時放射化分析における照射, 冷却, 測定時間設定の簡便法, *分析化学*, 25(8) : 519-524, 1976.

## Summary

The procedure for instrumental neutron-activation analysis developed for airborne particulate matter was examined for precision and accuracy. A specially prepared sample, AS-1, as an atmospheric reference, was analyzed for 28 elements. The results were compared with those of the other laboratories. Relative standard deviations of the data were 0 to 10% for Al, Ca, Cu, Mn, V, Na and Co, and 10 to 30% for Br, Mg, Ti, As, Eu, Ga, K, La, Sm, Ce, Cr, Fe, Sb, Sc and Zn. About 20 elements of the NBS standard reference materials, Orchard Leaves, and Bovine Liver were analyzed by this method. The analytical data were in good agreement with those already published.