

ミニコンピユーターシステムを用いた 土壌および底質試料の多元素放射化分析*

Multi-element neutron activation analysis of soil and sediment samples using a small computer system

大 歳 恒 彦** 鈴 木 保 美**
Tsunehiko Ootshi and Hiromi Suzuki

1 はじめに

著者らは大気ふんじん、植物葉および臓器などの標準試料の多元素放射化分析を行い、分析法の精度の検討を行ってきた。

本報においては、土壌および底質試料の分析を行った結果から、多元素分析の可能性を示すとともに、ミニコンピユーターシステムによるデータ処理による解析の方法について報告する。

土壌などの試料においては、大気ふんじんと比較して大量の試料量が得られるという有利さはあるが、Al, Naなどの元素を数パーセント以上も含有するために他元素定量への妨害は顕著である。そこで、ここでは中性子照射、冷却およびガンマ線測定の設定を若干変更して、試料に都合の良い条件にするとともに $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ 妨害反応に対する補正を行った。

2 装置および試薬等

ガンマ線測定装置：キャンベラ社製 Ge(Li) 半導体検出器（容量50 ml, 検出効率10%, 1332 keVにおける分解能2 keV）、8100型波高分析装置、パーテック社製9トラック磁気テープ装置、デック社製11/03ミニコンピユーターシステム（メモリー16K）。

Al標準溶液：和光純薬製99.99% Al金属をSSG硫酸

* 本報は日本分析化学会第29年会（1980）において講演した

** 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

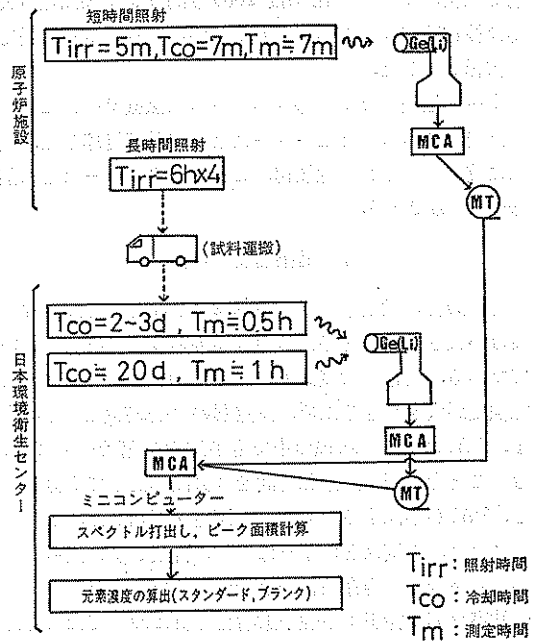


図1 実験方法の概要

で溶解し、標準溶液とした。

3 実験方法

試料の調製：粉碎後均一に混合した試料をシリカゲル入りデシケーター中で数日間乾燥し、短時間照射用約20 mg、長時間照射用20~40 mgを精秤してポリ袋に二重に封入した。

スタンダードの調製： $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ 反応補正のためのAlスタンダードはAl標準溶液をマイクロビペット

で東洋紙 No. 5 A に滴下，乾燥後ポリ袋に二重に封入し，Al 含有量 0.20 mg, 0.60 mg, 1.2 mg および 2.0 mg のものを調製した。

定量用の多元素スタンダードの調製法は前報²⁾と同様である。

放射化分析：実験の概要を図 1 に示す。中性子照射および短寿命核種のガンマ線測定は立教大学原子力研究所で行い，長寿命核種のガンマ線測定は日本環境衛生センターに試料を持ち帰って行った。

試料および多元素スタンダードは熱中性子束密度 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ の RSR 孔において 5 分間照射後 7 分間冷却し，400 秒間のガンマ線測定（短寿命核種）を行った。Al スタンダードも同様の条件で照射測定を行い， ^{27}Al (n, p) ^{27}Mg 反応により生成する ^{27}Mg を測定した。

長時間照射は同じ RSR 孔で 6 時間を 4 回繰り返し照射した後，2～3 日冷却後 2000 秒間ガンマ線測定（長寿命核種 1）し，約 20 日間冷却後に 4000 秒間測定（長寿命核種 2）した。

データ処理：ガンマ線スペクトルは磁気テープに記録した後，ミニコンピューターによって計算処理した。定量に使用したガンマ線核種，ピークエネルギーなどは前報¹⁾と同様である。

4 結果および考察

時間条件の設定：照射，冷却および測定の間時間条件の良否が大きな影響を与えるのは短寿命核種の測定においてである。通常の大気試料の測定条件³⁾では ^{28}Al の放射能強度が大きすぎるため，測定器の不感時間が増大する。 ^{28}Al は短寿命核種の中でも半減期が短い（2.31 分）ことを利用し，冷却時間を 3 分間延長して 7 分間とし， ^{28}Al が半減するのを待って測定を開始した。このことにより，土壤などのように Al の含量が多い試料についても十分に短寿命核種の定量が可能であった。

妨害反応の補正：中性子放射化分析においてはほとんどの元素で熱中性子による (n, γ) 反応を利用しているが，炉内に同時に存在する速中性子による (n, p) 反応，(n, α) 反応などが定量の妨害となることがある。土壤などでは Al が数%以上も含まれるために ^{27}Al (n, p) ^{27}Mg によって生ずる ^{27}Mg が無視できない量となり， ^{26}Mg (n, γ) ^{27}Mg を利用している Mg の定量値に正の誤差を与える。立教大学原子炉の RSR 孔では，Al 1g に対して $120 \pm 6 \text{ mg}$ の Mg に相当する ^{27}Mg の生成が認められた例がある⁴⁾。本実験の条件では Al 1g に対して 140 mg の Mg に相当する ^{27}Mg の生成を確認した（図 2）。この結果から，次の方法で補正を行った。すなわち，各

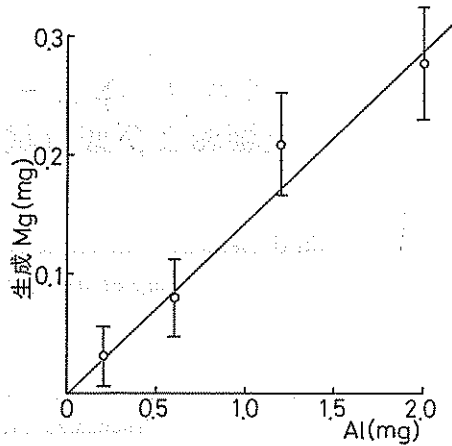


図 2 ^{27}Al (n, p) ^{27}Mg 妨害反応（立教大学 RSR 孔）

表 1 土壤および底質試料の分析結果

（単位：%または，%の表示のないものは ppm）

	元 素	土 壤 (7 地点)	底 質 試 料 (繰り返し 5 回)
短 寿 命 核 種	Al	5.5~8.9%	9.9±0.2%
	Br	ND~63	ND~60
	Ca	1.0~4.8%	0.96±0.21%
	Cl	ND~1300	ND~1000
	Cu	ND~420	380±240
	Mg	0.3~1.8%	0.74±0.55%
	Mn	580~1300	910±40
	Ti	2200~5600	6300±700
長 寿 命 核 種 1	V	38~140	240±20
	As	4.0~17	9.9±0.6
	Eu	ND~3.3	0.99±0.07
	K	1.5~2.4%	0.62±0.01%
	La	18~43	16±0.8
	Na	1.5~3.1%	0.54±0.008%
	Sb	ND~3.0	1.7±0.3
	Sm	3.7~8.2	4.2±0.1
長 寿 命 核 種 2	W	ND~11	0.8±0.7
	Ag	ND~5.6	ND
	Ba	520~930	380±80
	Ce	46~110	39±3
	Co	3.4~12	27±3
	Cr	18~170	81±10
	Cs	1.5~9.9	3.6±1.1
	Fe	3.6~8.5%	8.1±0.3%
	Hf	6.9~39	2.9±0.8
	Lu	0.49~0.76	0.49±0.06
	Ni	ND~320	ND~30
	Sc	8.4~18	28±1
Se	ND	ND~8.3	
Th	11~21	5.2±0.8	
Zn	46~630	360±40	

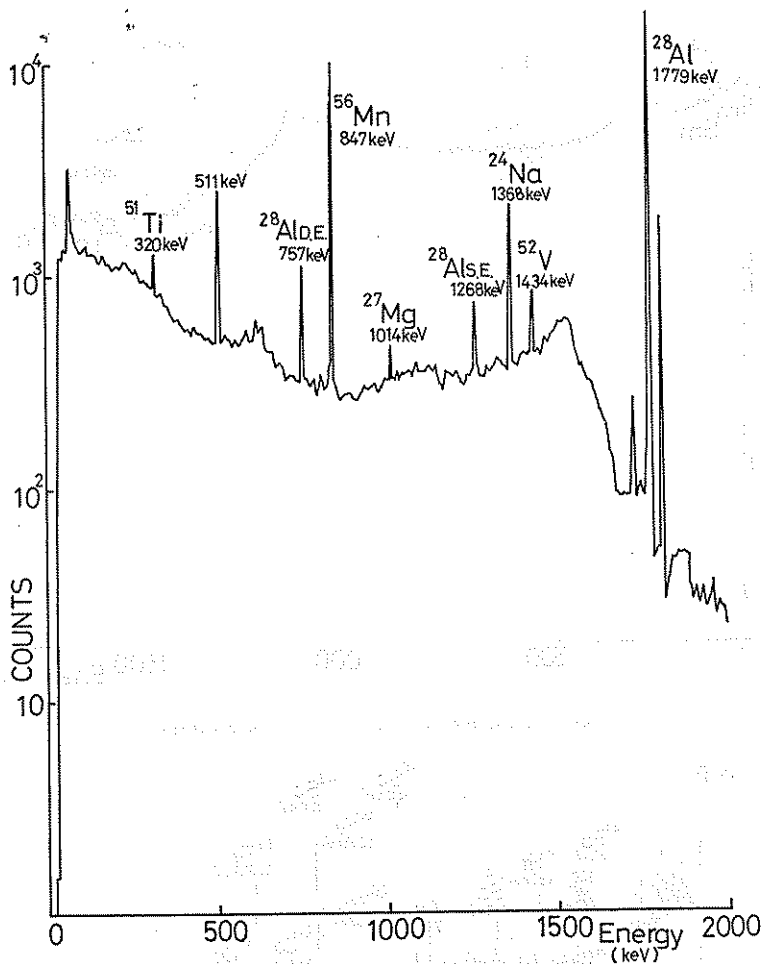


図3 土壌試料のガンマ線スペクトル (短寿命核種)

試料ごとに Al の含有量を調べた後、140 mg Mg/1 g Al の割合で ^{27}Mg のピークから差し引きをして Mg の定量値とした。

ミニコンピューターによるデータ処理：大気中浮遊粒子状物質の放射化分析のために開発した2個のプログラム⁹⁾によってスペクトルを解析した。1番目のプログラム (SPECT 1) は、スペクトルのうちの着目するピーク周辺のカウント数をプリントアウトし、ピーク面積および計数誤差⁹⁾を計算する。2番目のプログラム (DETER-N) は SPECT 1 の結果をもとにスタンダードとサンプルの比較を行い、プランク値の補正および放射性核種の減衰の補正を行った後に試料中の元素濃度を適当な単位で打出す。これらのプログラムを使用することによって一つのスペクトルに含まれる10~15元素の定量を約10分間で可能とし、データを手計算で処理する場合と比べて

大巾に能率を向上させた。

土壌および底質試料の分析結果：表1に試料の分析結果を示す。土壌試料は異なる7地点から採取した土壌をそれぞれ1検体ずつ分析したもので、元来、元素組成が異なるので、分析値の範囲を示した。定性定量の対象とした31元素のうち、全試料で定量値の得られたのは、Al, Ca, Mg, Mn, Ti, V, As, K, La, Na, Sm, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Lu, Sc, Th, Zn の22元素であった。また、底質試料は標準試料 (NIES, SRM No.2) であり、同一試料の5検体を繰り返し分析して濃度の平均値と標準偏差を示した。全体的な組成は土壌とあまり変わらない。精度よく定量できた元素は、Al, Mn, V, As, Eu, K, La, Na, Sm, Ce, Co, Fe, Sc, Zn など、いずれも相対標準偏差が約10パーセントまたはそれ以下となった。

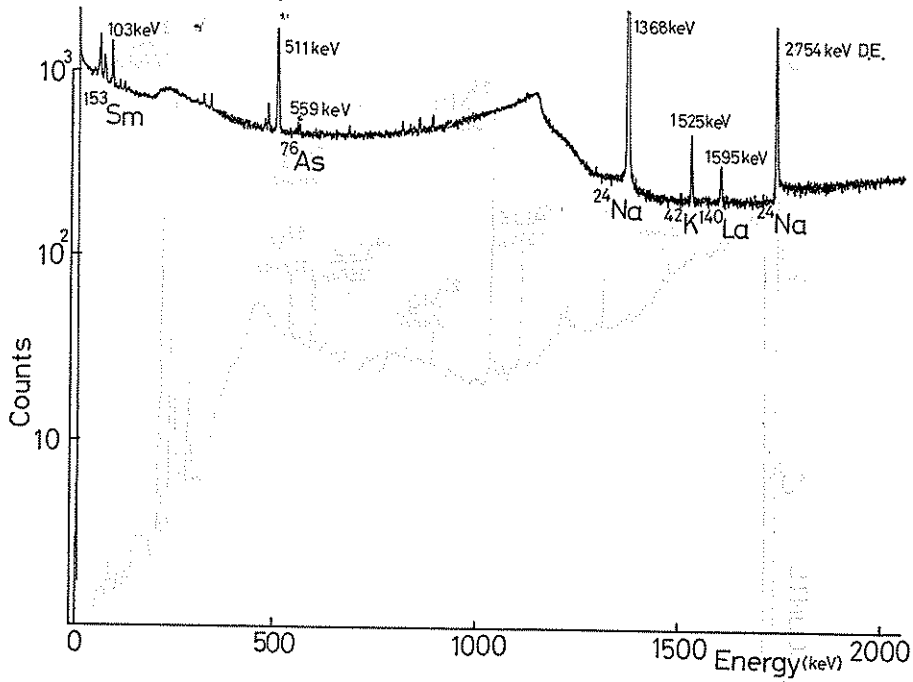


図4 土壌試料のガンマ線スペクトル (長寿命核種1)

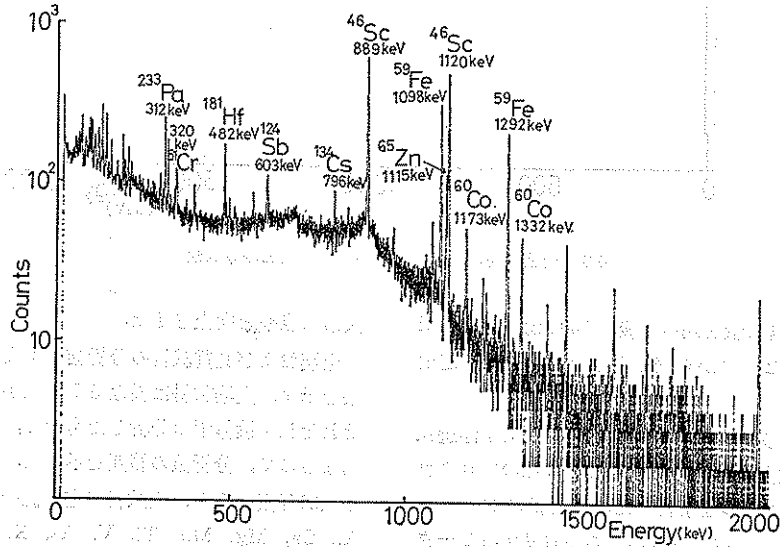


図5 土壌試料のガンマ線スペクトル (長寿命核種2)

5 まとめ

土壌および底質試料の多元素放射化分析を次のように行った。

- 1) 照射、冷却および測定時間の設定はほとんど大気試料の場合と同様であるが、短寿命核種の測定では、²⁸Alの減衰を待つために冷却時間を長くとした。

- 2) ²⁷Al(n, p)²⁷Mg 反応によるMgの定量の妨害を取り除くために補正を行った。
- 3) ミニコンピュータシステムによるデータ処理によって解析の迅速化をはかった。
- 4) 土壌および底質試料中の20元素以上の定量を行うことができた。

以上より、土壌試料中の多元素放射化分析の精度が向上し、

(RI) (1STCH.)	SPECT1											(PEAK)										
SE-75 (264.)	522.	830.	1119.	1040.	669.	395.	304.	351.	375.	376.	317.	308.	273.	238.	232.	224.	229					
AG-110 (1310.)	88.	99.	97.	86.	115.	90.	96.	92.	79.	85.	90.	104.	96.	77.	115.	94.	9					
CO-60 (2345.)	7.	16.	13.	14.	12.	28.	38.	43.	27.	35.	26.	8.	8.	9.	14.	14.	10					
CR-51 (633.)	119.	105.	107.	101.	125.	104.	128.	153.	159.	150.	127.	112.	123.	99.	94.	94.	10					
CE-141 (283.)	208.	249.	259.	315.	297.	372.	604.	1041.	1322.	1165.	648.	379.	259.	263.	215.	174.	20					
FE-59 (2194.)	16.	17.	23.	32.	40.	83.	131.	281.	427.	442.	507.	267.	139.	75.	35.	29.	1					
SB-124 (1199.)	70.	84.	72.	78.	80.	90.	90.	106.	105.	112.	132.	137.	137.	154.	109.	96.	10					
CO-58 (1616.)	67.	78.	52.	50.	47.	53.	47.	68.	64.	70.	69.	66.	51.	54.	58.	61.	7					
ZN-65 (2228.)	37.	36.	36.	23.	28.	30.	49.	50.	54.	38.	43.	41.	46.	130.	334.	632.	120					
SC-46 (1774.)	77.	83.	157.	260.	576.	1129.	1976.	2309.	1938.	1172.	613.	312.	189.	112.	69.	87.	7					

(AREA)

SE-75 (136.KEV)	-976. (-11.%)
AG-110 (658.KEV)	-35. (-115.%)
CO-60 (1173.KEV)	76. (27.%)
CR-51 (633.KEV)	172. (26.%)
CE-141 (145.KEV)	2922. (3.2%)
FE-59 (1097.KEV)	1177. (5.%)
SB-124 (603.KEV)	117. (38.%)
CO-58 (810.KEV)	42. (78.%)
ZN-65 (1115.KEV)	58. (45.%)
SC-46 (889.KEV)	5571. (2.%)

COLLECT TIME: 4000. SEC

*RUN DETERN. DETERN

SAMPLE NAME:R01010 3
RYURYO(M³):19.134
DECAY TIME(MIN):24760

SE-75 (-0.7938856 UG)	(-41.5444902 NG/M ³)
AG-110 (-0.0491279 UG)	(-2.5721414 NG/M ³)
CO-60 (0.0663078 UG)	(3.3668980 NG/M ³)
CR-51 (0.3503989 UG)	(18.3454904 NG/M ³)
CE-141 (2.1887125 UG)	(114.5922765 NG/M ³)
FE-59 (484.0461992 UG)	(35919.4942951 NG/M ³)
SB-124 (0.0462002 UG)	(2.4188574 NG/M ³)
CO-58 (4.5649770 UG)	(239.0040319 NG/M ³)
ZN-65 (1.3770742 UG)	(72.0981240 NG/M ³)
SC-46 (0.1821135 UG)	(9.5347372 NG/M ³)

END

図6 ガンマ線スペクトル解析用プログラム (SPECT1, DETERN)

引用文献

- 1) 大蔵恒彦, 尾見仁一: 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, 日環セ所報, No. 3: 58~61, 1976.
- 2) 大蔵恒彦, 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.
- 3) 日本環境衛生センター: 国設大気測定網 (NASN) 浮遊ふんじんおよび浮遊粒子状物質分析結果報告書 (昭和54年度環境庁委託事業), 1980.
- 4) 西泉: fast neutron の影響, 「立教炉を利用した放射化分析」短期研究会資料, 1975.
- 5) 大蔵恒彦, 鈴木保美: ミニコンピュートシステムを用いた多元素放射化分析—NASN 浮遊粒子状物質分析への適用, 第20回大気汚染学会要旨集, 1979.
- 6) Covei, D. F.: Determination of gamma-ray

abundance directly from the total absorption peak. Anal. Chem., 31 (11): 1785~1790, 1959.

Summary

An instrumental neutron activation analysis method has been developed for the simultaneous multi-element determinations in samples of soil and sediment. The gamma ray spectrometry was carried out with a Ge (Li) detector and a multi-channel pulse height analyzer assisted with a minicomputer and therefore the data reduction period was remarkably shortened. Possible interference of ²⁷Al(n, γ)²⁷Mg reaction was evaluated and an appropriate correction factor was applied. In this study, more than 20 elements in samples of soil and sediment have been determined with good precision.