

〔原 著〕

## アクチバブルトレーサー法の環境試料への適用 における分析最適条件について

Suitable analytical condition of environmental samples  
in activable tracer technique

大 歳 恒 彦\* 泉 川 泰 三\*  
Tsunehiko Otoshi and Yasumi Izumikawa

### 1 はじめに

アクチバブルトレーサー (activable tracer) 法は放射化分析法の応用の一つで、大気、水質および植物試料等について物質の移動、拡散、吸収などの挙動を調べる際に有効な方法である。この方法では追跡子となる元素を人工的に実験系に添加し、実験過程の任意の時点で試料を採取して放射化分析を行う。この追跡元素の濃度変化を調べることによって物質の挙動を調査するが、実験途中では試料が放射能を帯びることがないので、きわめて安全な方法である。

アクチバブルトレーサー法に用いられる追跡元素には、放射化分析法で感度良く分析可能であり、自然界における存在率が小さく、しかも、生物に悪影響を与えない元素が選ばれる。渋谷<sup>1)</sup>は、魚の回帰追跡や農作物の根の吸収力を調べるためにEuを追跡元素として実験を行っている。佐藤ら<sup>2)</sup>は、大気拡散実験にEu, Dy, Hoを用いる事により複数の発生源からの大気エアロゾルの挙動を調べた。

一般の環境試料の放射化分析では、通常、20~30元素を同時に分析するため、中性子照射およびガンマ線測定の実験条件はすべての元素がある程度の感度で測定出来るように設定されており、特定の元素について見ると必ずしも最高の感度が得られるようになっていない。一方、アクチバブルトレーサー法では、着目する元素は少数であるため、分析最適条件の設定は、特定の元素に最も有利なように行う事が可能である。また、数種の追跡元素を同時に使用する場合には、放射化分析によって生成する特定の核種の放射能強度があまり大きすぎると他の元素の分析の妨害となるため、実験系に添加する元素濃度

比の設定が重要である。本報告においてはこれらの点に着目し、環境試料のアクチバブルトレーサー法における分析最適条件について検討を行った。

### 2 生成放射能の計算<sup>3)</sup>

熱中性子による放射性核種の生成量は(1)式によって表わされる。ここで元素中の標的核種の存在率( $\theta$ )、熱中性子反応断面積( $\sigma$ )および半減期 ( $T_{1/2}$ ) は核種によって固有の値で、数表より求めることができる。<sup>4)</sup>

$$A_0 = \frac{w \cdot \theta \cdot NA}{M} \cdot f \cdot \sigma [1 - \exp(-0.693 \cdot T_i / T_{1/2})] \quad \dots (1)$$

$A_0$ : 生成放射性核種の放射能 (Bq (s<sup>-1</sup>))

$w$ : 元素の重量 (g)

$M$ : 元素の原子量 (g·mol<sup>-1</sup>)

$\theta$ : 元素中の標的核種の存在率

$NA$ : アボガドロ数 ( $6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

$f$ : 熱中性子束密度 (cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)

$\sigma$ : 熱中性子反応断面積 (cm<sup>2</sup>)

$T_{1/2}$ : 生成放射性核種の半減期 (s)

$T_i$ : 熱中性子照射時間 (s)

また、生成した放射性核種が、ある冷却時間 ( $T_c$ ) 後にどの程度に減少するかは、(2)式によって表わされる。

$$A_c = A_0 \cdot \exp(-0.693 \cdot T_c / T_{1/2}) \quad \dots (2)$$

$A_c$ : 冷却時間 ( $T_c$ ) 後の放射能 (Bq (s<sup>-1</sup>))

$T_c$ : 冷却時間 (s)

実験条件として変えることができるのは元素の重量( $w$ )、熱中性子束密度( $f$ )、熱中性子照射時間( $T_i$ ) および冷却時間( $T_c$ ) である。そこで一般に放射化分析に用いられる約200核種についての $\theta$ 、 $\sigma$ 、 $T_{1/2}$ データを記憶し、 $w$ 、 $f$ 、 $T_i$ 、 $T_c$ を入力すると生成放射能を算出する計算プログラムを作成し、検討を行った。このなかで $f$ は、使用する原子炉の照射孔によって決まる数値で、通常 $10^{11}$ ~ $10^{13}$  (cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) の範囲にあるが、ここでは便宜的に $1 \times 10^{12}$ に固定した。また、熱中性子照射時間 $T_i$ は、原

\* 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

子炉の1日の運転時間6時間までについて検討を行った。

アクチバブルトレーサー法に利用される追跡元素として、In, La, Sm, Eu, Dy, HoおよびLuについて生成核種の特性を表1に示した。また、実験に用いる環境試料に含まれ、アクチバブルトレーサー法の追跡元素と同時に放射化されて測定妨害となるNa, Al, およびMnについての生成核種の特性を表2に示した。これらの数値をもとに各元素1μgをそれぞれ3分, 10分, 30分, 2時間および6時間熱中性子照射したときに生成する放射能 (Bq(s<sup>-1</sup>)) を表3に示した。追跡元素の中では<sup>116m</sup>In, <sup>152m</sup>Eu, <sup>165</sup>Dyなどの生成量が多く、<sup>140</sup>La, <sup>152</sup>Euなどの生成量が少ない。また、照射時間と生成量の関係を見ると、半減期の短い<sup>116m</sup>Inでは3分と6時間照射で約26倍の生成比なのに対して、半減期の長い<sup>152</sup>Euでは両者の比は約130倍となる。このように、半減期の長い核種については長時間の照射が有利であることがわかる。妨害元素の中では、短時間の照射では<sup>28</sup>Alの生成量が多いが、照射時間が長くなるに従って、<sup>56</sup>Mn, <sup>24</sup>Naの影響が大きくなる。

次に、照射終了後の冷却時間によって核種がどのように減衰するかを示したのが表4である。6時間の冷却時間で照射終了直後の放射能と比べて<sup>116m</sup>Inは約1/100に、

表3 熱中性子照射時間と生成放射能の関係\*

分類	元素	核種名	生成放射能 (Bq(s <sup>-1</sup> ))				
			3分照射	10分照射	30分照射	2時間照射	6時間照射
追跡元素	In	<sup>116m</sup> In	29,600	94,600	251,000	617,000	779,000
	La	<sup>140</sup> La	30.5	102	304	1,200	3,480
	Sm	<sup>153</sup> Sm	163	544	1,630	6,440	18,800
	Eu	<sup>152</sup> Eu	3.24	11.7	35.0	139	419
	Eu	<sup>152m</sup> Eu	22,000	72,900	216,000	818,000	2,130,000
	Dy	<sup>165</sup> Dy	14,300	46,700	134,000	435,000	813,000
	Ho	<sup>166</sup> Ho	303	1,010	3,010	11,800	33,700
	Lu	<sup>177</sup> Lu	76.4	254	763	3,040	9,050
	妨害元素	Na	<sup>24</sup> Na	32.2	107	319	1,230
Al		<sup>28</sup> Al	3,110	4,980	5,240	5,240	5,240
Mn		<sup>56</sup> Mn	1,940	6,370	18,300	60,500	117,000

注) \*各元素1μgを熱中性子束密度1×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>・S<sup>-1</sup>で照射。

表4 冷却時間と残在放射能の関係\*

分類	核種名	残在する放射能 (Bq(s <sup>-1</sup> ))					
		照射終了時	10分冷却	30分冷却	2時間冷却	6時間冷却	1日冷却
追跡元素	<sup>116m</sup> In	251,000	221,000	171,000	54,000	2,500	0.002
	<sup>140</sup> La	304	303	301	294	274	201
	<sup>153</sup> Sm	1,630	1,620	1,620	1,580	1,490	1,140
	<sup>152</sup> Eu	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	<sup>152m</sup> Eu	216,000	213,000	208,000	186,000	138,000	36,100
	<sup>165</sup> Dy	134,000	127,000	115,000	74,500	23,200	121
	<sup>166</sup> Ho	3,010	3,000	2,970	2,860	2,580	1,610
	<sup>177</sup> Lu	763	762	761	756	743	688
	妨害元素	<sup>24</sup> Na	319	317	312	291	242
<sup>28</sup> Al		5,240	261	0.647	0.000	0.000	0.000
<sup>56</sup> Mn		18,300	17,500	16,000	10,700	3,650	29.0

注) \*各元素1μgを熱中性子束密度1×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>・S<sup>-1</sup>で30分照射。

表1 アクチバブルトレーサー法に利用される追跡元素と生成核種の特性

元素	標的核種		生成核種			ガンマ線エネルギー (keV) **
	核種名	存在率 (θ)	核種名	反応断面積 (σ) *	半減期	
In	<sup>115</sup> In	0.957	<sup>116m</sup> In	157	54.1分	417.0 (20), 1,097.1 (20), 1,293.4 (40) 328.6 (10), 486.8 (20), 1,595.4 (50) 69.6 (20), 103.2 (80) 121.8 (20), 841.6 (30), 963.5 (30) 121.8 (21), 344.3 (20), 778.9 (10) 964.1 (11), 1,085.9 (8), 1,112.1 (10), 1,408.0 (15) 94.6 (35), 279.5 (15), 361.7 (20) 80.6 (90), 1,378.1 (10) 113.0 (30), 208.4 (70)
La	<sup>139</sup> La	0.999	<sup>140</sup> La	8.2	1.68日	
Sm	<sup>152</sup> Sm	0.267	<sup>153</sup> Sm	210	1.96日	
Eu	<sup>151</sup> Eu	0.478	<sup>152m</sup> Eu	3,100	9.3時間	
"	"	"	<sup>152</sup> Eu	5,700	12.3年	
Dy	<sup>164</sup> Dy	0.282	<sup>165</sup> Dy	951	2.37時間	
Ho	<sup>165</sup> Ho	1.00	<sup>166</sup> Ho	64	1.11日	
Lu	<sup>176</sup> Lu	0.0259	<sup>177</sup> Lu	4,000	6.7日	

注) \*単位: バーン (10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>), \*\* かつこ内の数値は相対強度

表2 環境試料中に含まれて妨害となる元素と生成核種の特性

元素	標的核種		生成核種			ガンマ線エネルギー (keV) **
	核種名	存在率 (θ)	核種名	反応断面積 (σ) *	半減期	
Na	<sup>23</sup> Na	1.00	<sup>24</sup> Na	0.534	15.0時間	1,368.4 (47), 2,753.6 (52) 1,778.9 (100) 846.9 (70), 1,810.7 (20), 2,112.8 (10)
Al	<sup>27</sup> Al	1.00	<sup>28</sup> Al	0.235	2.31分	
Mn	<sup>55</sup> Mn	1.00	<sup>56</sup> Mn	13.3	2.58時間	

注) \*単位: バーン (10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>), \*\* かつこ内の数値は相対強度

<sup>165</sup>Dyは約1/6にそれぞれ減衰するので、これらの核種の測定は照射終了後、なるべく早い時期に行う必要がある。これに対して<sup>140</sup>Laでは1日の冷却時間をおいても約7割の核種が残り、<sup>152</sup>Euではほとんど減衰が見られない。半減期の長い核種では、冷却時間がある程度長くとってもよいことがわかる。妨害元素としては、最も半減期の短い<sup>28</sup>Alが30分の冷却時間で約1/8000に減衰するが、<sup>56</sup>Mnは約9割が残存し、<sup>24</sup>Naはほとんど減衰が見られない。<sup>56</sup>Mnは6時間で約1/6に、1日で約1/600に減衰するが、<sup>24</sup>Naは1日でも約2/3が残存し、特にNaを多く含む試料では長時間にわたって妨害核種の影響があり、またMnを多く含む試料でも<sup>56</sup>Mnと同程度の半減期の追跡核種への影響は大きい。

### 3 分析条件の設定

#### 3.1 照射, 冷却時間および追跡元素の濃度比

照射および冷却の分析条件は、試料の組成によって決定すべきものであって、一概に論ずる事はむづかしい。しかし、ここでは仮に追跡元素の感度を測定器に一定のカウント数を与えるために必要な元素の重量として考えてみることにする。大まかな数値として1,000Bq(s<sup>-1</sup>)の放射能を得る元素の重量を目安とした。1,000Bq(s<sup>-1</sup>)の試料を計数効率0.1%の測定器を用いて100秒測定すると100カウントの計数値が得られる。表5には熱中性子照射時間と前記のように仮定した感度の関係を示した。30分照射を例にとると、In, Eu(<sup>152</sup>Eu)およびDyは10ng程度で分析が可能であり、Ho, Smは数百ng, La, Luは1μg以上が必要である。また、照射時間を長くすることによって計算上の感度は向上するが、共存する妨害元素の生成核種も増大することから、必要以上に長時間の照射は行わない方がよい。また、追跡元素を実験系に添加する際の濃度比は各元素の感度に対応させ、生成する放射性核種の量が大幅に異なるようにしないと検出不能な元素ができて、ある元素の生成核種だけが極端に多くなる場合がある。

表5 熱中性子照射時間と分析感度の関係\*

分類	元素	核種名	1,000Bq (s <sup>-1</sup> ) を得るための各元素のng数				
			3分照射	10分照射	30分照射	2時間照射	6時間照射
追跡	In	<sup>116m</sup> In	34	11	4.0	1.6	1.3
	La	<sup>140</sup> La	33,000	9,800	3,300	830	290
元	Sm	<sup>153</sup> Sm	6,100	1,800	610	160	53
	Eu	<sup>152</sup> Eu	310,000	85,000	29,000	7,200	2,400
素	Eu	<sup>152m</sup> Eu	45	14	4.6	1.2	0.47
	Dy	<sup>165</sup> Dy	70	21	7.5	2.3	1.2
	Ho	<sup>166</sup> Ho	3,300	990	330	85	30
	Lu	<sup>177</sup> Lu	13,000	3,900	1,300	330	110

注) \*熱中性子束密度 1 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> · S<sup>-1</sup>

表6には30分照射後の冷却時間によって感度がどのように変化するかを示した。<sup>116m</sup>Inおよび<sup>165</sup>Dyなどはなるべく早期に測定を行う必要があり、照射終了1日後にはほとんど測定不能となることがわかる。このことから逆にIn, Dyを多く含む試料では冷却時間を適当に長くとることによって、これらの核種の減衰を待ってから、半減期の長い他の核種と同時に測定できることがうかがえる。

表6 冷却時間と分析感度の関係\*

分類	核種名	1,000Bq (s <sup>-1</sup> ) を得るための各元素のng数					
		照射終了時	10分冷却	30分冷却	2時間冷却	6時間冷却	1日冷却
追跡	<sup>116m</sup> In	4.0	4.5	5.8	19	400	—
	<sup>140</sup> La	3,300	3,300	3,300	3,400	3,600	5,000
元	<sup>153</sup> Sm	610	620	620	630	670	880
	<sup>152</sup> Eu	29,000	29,000	29,000	29,000	29,000	29,000
素	<sup>152m</sup> Eu	4.6	4.7	4.8	5.4	7.2	28
	<sup>165</sup> Dy	7.5	7.9	8.7	13	43	8,300
	<sup>166</sup> Ho	330	330	340	350	390	620
	<sup>177</sup> Lu	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,500

注) 熱中性子束密度 1 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> · S<sup>-1</sup> で30分照射。

#### 3.2 分析に使用するガンマ線ピークの選択

追跡元素を熱中性子照射した結果、生成した核種からはエネルギーの異なる複数のガンマ線が放出される。どのピークを使用して元素の定量を行うかは試料の組成、照射冷却の実験条件などによって選択の余地があるが、基本的には、①同一核種から放出されるガンマ線のうち、相対強度が最大のもの、②他の核種から放出されるガンマ線と重ならないもの、を選んで使用することになる。表1の「ガンマ線エネルギー」の欄でかっこ内に示した各ピークの相対強度を参考にピークの選択を行う。

<sup>140</sup>Laは1,595.4keV、<sup>153</sup>Smは103.2keV、<sup>166</sup>Hoは80.6keV、<sup>177</sup>Luは208.4keVのガンマ線の相対強度が大きく、これらのピークを分析に使用する。<sup>165</sup>Dyについては94.6keVのガンマ線が最も相対強度が大きいが、附近のバックグラウンドが低い279.5keVまたは361.7keVのピークを使用した方が誤差が小さくなる。<sup>116m</sup>Inでは相対強度の大きい1,293.4keVのガンマ線は、空気中のアルゴンから生成する<sup>41</sup>Ar (半減期10分)の1,293.6keVのガンマ線と重なるため、1,097.1keVまたは417.0keVのピークを使用する。1,097.1keVのガンマ線には<sup>59</sup>Fe (半減期45.1日)の1,098.6keVのガンマ線が干渉するので、鉄を多量に含む試料や長時間の照射を行なった試料では問題になる事があるが、通常の大気試料では<sup>59</sup>Feの生成量は無視できる程度に少ない。Euの分析には通常、感度の高い<sup>152m</sup>Euの方を使用し、<sup>152</sup>Euを使用するのは何らかの理由で冷却時間を長くした場合に限られ、また、<sup>152</sup>Euの測定

には感度の問題から、比較的長い測定時間を必要とする。<sup>152m</sup>Euのガンマ線では841.6keVまたは963.5keVのピークのどちらかを使用するが、841.6keVは<sup>56</sup>Mn(半減期2.58時間)の846.9keVに近いので附近のバックグラウンドが高くなる。そのため、普通は963.5keVを用いる。特殊な場合として冷却時間を長く(数日以上)とると、<sup>152</sup>Euの964.1keVのガンマ線が<sup>152m</sup>Euの963.5keVに影響を与えるようになる。

#### 4 実試料の分析例

実試料として、大気拡散実験のアクチバブルトレーサー試料の分析を行なった数例について以下に簡単に述べる。

試料：ハイポリウムサンプラーまたはローポリウムサンプラーを用いてメンブランフィルターまたはテフロンフィルター上に大気エアロゾルを吸引捕集したものについて、分析に必要な適当量をカットして5×7cmのポリエチレン製袋に2重封入して照射用試料とした。

原子炉：立教大学原子力研究所TRIGAII型炉

照射孔：Fリング(熱中性子束密度  $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

測定器：Ge(Li)半導体検出器および4,096ch, マルチチャンネルアナライザーを組み合わせたガンマ線スペクトロメーターシステム。

照射、冷却および測定時間：30分間の熱中性子照射の後、30分~2時間の冷却時間をおいて、それぞれ300秒間の計数時間をかけてガンマ線を測定した。

標準試料：各追跡元素について、濃度既知の標準溶液の一定量をセルロースフィルター上に滴下、乾燥して、試料と同様にポリ袋に封入したものを標準として検量線を求めた。

分析結果：

① Euを追跡元素としたアクチバブルトレーサー試料

図1にはEuを追跡元素として発生源より放出し、ハイポリウムサンプラーで捕集した試料について約100 m<sup>3</sup>の空気吸引量に相当する部分を分析して得られたガンマ線スペクトルを示した。<sup>24</sup>Naおよび<sup>56</sup>Mnによるバックグラウンドの上に乗る形で<sup>152m</sup>Eu, 963.5keVのピークが検出された。Eu含有量は110ngで、計数誤差13%で定量を行った。

② DyおよびEuを追跡元素としたアクチバブルトレーサー試料

図2にはDyおよびEuを追跡元素とし、ローポリウムサンプラーで捕集した試料についてのガンマ線スペクトルを示した。空気吸引量は約1 m<sup>3</sup>で、フィルターの全量を

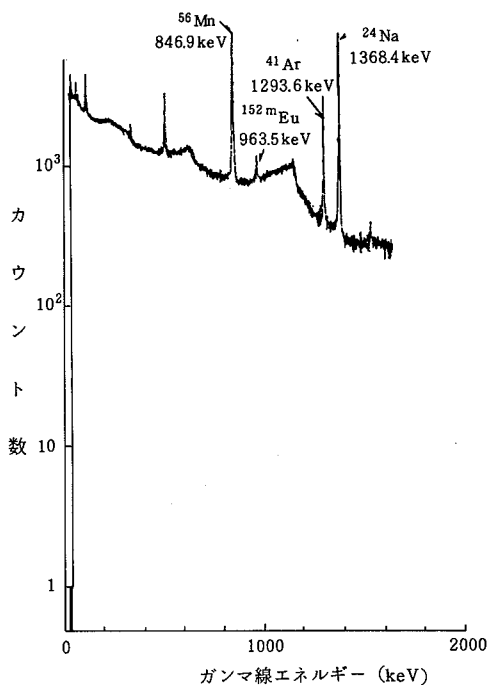


図1 Euを追跡元素としたアクチバブルトレーサー試料のガンマ線スペクトル

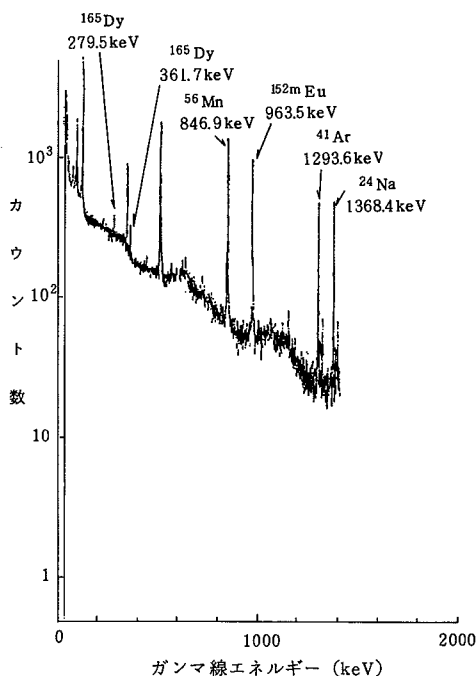


図2 DyおよびEuを追跡元素としたアクチバブルトレーサー試料のガンマ線スペクトル

分析に使用した。Dy含有量は30ng(計数誤差20%), Eu含有量は90ng(計数誤差2%)であった。

### ③ トレーサー放出前のバックグラウンド試料

①のトレーサー放出前に採取したバックグラウンド試料のガンマ線スペクトルを図3に示した。ここではEuのピークは検出されず、検出限界値は約30ngである。

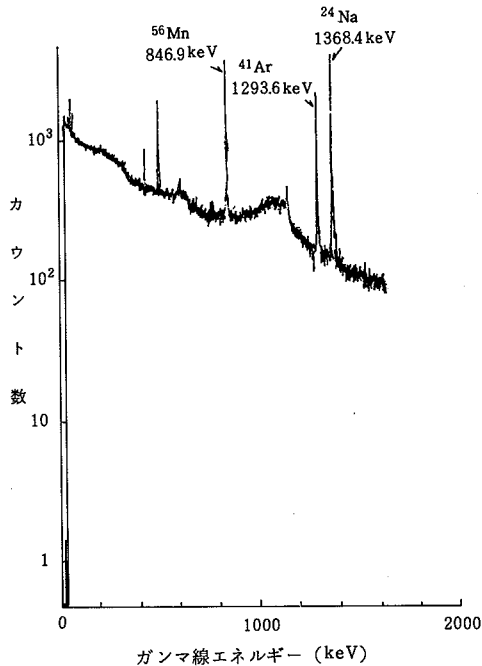


図3 追跡元素を含まない大気バックグラウンド試料のガンマ線スペクトル

## 5 ま と め

放射化分析法の応用の一つである。アクチバブルトレーサー法の分析条件について検討を行った。追跡元素としてはIn, La, Sm, Eu, Dy, Ho, Luを検討の対象にした。

照射時間を長くとると、 $^{152}\text{Eu}$ など半減期の長い核種

では感度が大幅に良くなるが、 $^{116\text{m}}\text{In}$ など半減期の短い核種では、さほど良くならない。また、半減期の短い核種では照射終了後、なるべく早い時期に測定する必要がある。

30分間照射ではIn, Eu( $^{152\text{m}}\text{Eu}$ ), Dyは10ng程度、Ho, Smは数百ng, La, Luは1 $\mu\text{g}$ 程度で分析が可能である。各追跡元素の濃度の比率は、生成する放射能強度が大きく異なるようにすることが望ましい。

妨害元素のうち半減期の短い $^{28}\text{Al}$ は、照射終了後、30分の冷却時間で約 $\frac{1}{8000}$ に減衰するが、 $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$ の影響はしばらくの期間継続する。

その他、分析ピークの選択や、実試料の分析例についても若干の記述を行なった。

## 6 文 献

- 1) 渋谷政夫, ふんせき, 374 (1981).
- 2) 佐藤純次, 小林隆久, 局地風と大気汚染物質の輸送に関する研究, 気象研究所技術報告第11号, 173 (1984).
- 3) 橋本芳一編, 放射化分析の実際, P11, 講談社 (1978).
- 4) 村上悠紀雄, 團野皓文, 小林昌敏, 放射線データブック, 地人書館 (1982).

## Summary

Suitable analytical condition of environmental samples in activable tracer technique is discussed. Activable tracer technique is one of the most useful method for neutron activation analysis. Tracer element such as Eu, Dy, and Ho rarely exist in environment, and they are very sensitive in neutron activation analysis. So, a small amount of these element is necessary as tracer for the investigation. Period of neutron irradiation, cooling, and  $\gamma$ -ray measuring are evaluated with the concentration of coexist element.