放射化分析と薄層クロマトグラフィーによる スカンジウム存在下の亜鉛の定量条件の検討

牧 康 行， 野尻 利明*

(1973 年 10 月 31 日受理)

放射化分析と薄層クロマトグラフィーの組み合わせによりスカンジウム共存下の亜鉛の定量条件を検討した。亜鉛とスカンジウムを熱中性子照射すると ^{65}Zn と ^{46}Sc とが生成し、これらの γ 線光電ピークのエネルギーは 1115 keV, 1120 keV と非常に近接している。そこで亜鉛とスカンジウムを分離する目的でセルロース吸着剤と *n*-プロパノール-3*N* 塩酸混合液 (10:1) を展開剤とする薄層クロマトグラフィーで展開したところ ^{65}Zn は R_f 0.74, ^{46}Sc は 0.02 を示し、はっきりと分離することができた。プレート上の亜鉛部分の ^{46}Sc による汚染を調べたところ、その影響はまったくみられず、亜鉛は γ 線スペクトル測定により 5 μg 程度まで、また全計数測定により 1 μg 程度まで定量できることがわかった。

1 緒 言

降下ばいじんや浮遊ばいじんなどに含まれる成分元素を分析する方法のなかで放射化分析法は非破壊、迅速、高感度、多成分元素の同時定量が可能などの利点のため、多く利用されている。すなわち、 γ 線波高分析器を用い、放射化された各成分元素の γ 線スペクトルを測定したり、照射時間あるいは放射化後の冷却時間を適当に選んで生成核種の半減期の違いによって光電ピークより、その各成分元素を定量することが可能である。

しかし、放出される γ 線エネルギーが互いに近接し、しかも、半減期のオーダーが近接している場合や、あるいは半減期の長い核種の場合は定量がむずかしいことがしばしばある。その例として亜鉛を定量しようとする場合、共存するスカンジウムは熱中性子照射により ^{46}Sc (半減期 83.9 日) が生成し、その γ 線スペクトル (1120 keV) は亜鉛からの ^{65}Zn (半減期 245 日) の 1115 keV と非常に近接し、そのうえに放射化断面積が大きいいため、亜鉛の試料中の含量に比べ、スカンジウムは非常に少なくとも ^{46}Sc の生成量は ^{65}Zn よりも多くなり、非破壊放射化分析法における重要な妨害元素となる。

このような条件での定量には分解能のよい Ge(Li) 検出器を用いれば、その FWHM は ^{60}Co の 1332 keV で 2~3 keV とかなりよいものも得られるのでスペクト

ル的に分離定量することも可能であるが、NaI(Tl) 検出器に比べるとその普及度はかなり低いのが現状である。しかも妨害放射性核種の量が多いときには、その定量誤差が大きくなることは避けられない。

坂東ら¹⁾は降下ばいじんなどに含まれるスカンジウムと亜鉛の定量を Ge(Li) 検出器を用いた非破壊放射化法により検討しているが、そのなかで試料中の ^{65}Zn と ^{46}Sc の複合 γ 線スペクトルと ^{46}Sc 標準試料の γ 線スペクトルからの計数値より計算で亜鉛の定量を行なっている。この場合、亜鉛がスカンジウムの 10 倍 (重量比) のとき、亜鉛の計数値の統計誤差は 285%, 100 倍で 35% とかなり大きく、400 倍でやっと 9% と定量可能な値になると報告している。そこで、あらかじめスカンジウムと亜鉛を分離しておけば、その重量比がこのように大きくなっても亜鉛の計数値の統計誤差を小さくすることができる。

本報告では薄層クロマトグラフィー (TLC) を用いて放射化した亜鉛とスカンジウムを分離したのち、亜鉛を NaI(Tl) シンチレーション検出器で、その放射能を測定して亜鉛の定量性につき検討した。TLC はイオン交換法や溶媒抽出法など他の分離法に比べ迅速、操作が簡単、分離能がよい、呈色試薬により分離状態が確認できるなどの利点をもっている。NaI(Tl) 検出器はその分解能 {3'' ϕ ×3''L の NaI(Tl) 結晶で ^{60}Co の 1332 keV に対して 7~8%} は Ge(Li) 検出器に比べて劣るが、光電ピークは容易に測定でき、検出感度がすぐれている

* 神奈川県工業試験所：神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173

ので放射化分析の定量限界を上げる意味でも有効である。

そこで本方法による亜鉛の検出限界および ^{65}Zn の測定における ^{46}Sc の影響と、その相対量などの定量条件を検討した。

2 実 験

2.1 試薬および装置

スカンジウム、亜鉛、鉄およびコバルト試料溶液: TLC での分離条件を検討するための試料として、それぞれの金属または酸化物 (Johnson Matthey Chemicals Ltd. 製) を塩酸または硝酸に溶解し、水で希釈し濃度を 10 mg/ml に調製した。

各金属の放射性試料は次のようにして調製した。各金属または酸化物を立教大学原子力研究所の TRIGA II 型原子炉の F24 試料だんで $1 \times 10^{12}\text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の熱中性子束、6時間照射を行なってから約 15 日間放置後、酸で溶解、水で適当に希釈した。なお、コバルトおよび鉄の放射性試料の濃度はそれぞれ 10 mg/ml に調製した。

展開剤: いずれも特級試薬を用いた。アセトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールに 3*N* 塩酸をいろいろの割合で混合したものをを用いた。

TLC プレート: Merck 社製 TLC-plates cellulose (吸着層の厚さ 0.1 mm) を $10\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の大きさに切り、乾燥箱中で 60°C 、10 分間乾燥後、デシケーター中で放冷した。

展開そう: ガラス製ふた付き $10\text{ cm} \phi \times 25\text{ cmH}$ の円筒型のものを使用した。

マイクロピペット: エッペンドルフ型 $5\text{ }\mu\text{l}$ 用。

放射能測定器: 分離した核種の γ 線スペクトルおよび全計数値の測定には Packard 社 4096 チャンネル波高分析器 (1024 チャンネル使用) に井戸型 NaI(Tl) ($1\frac{3}{4}'' \times 2'' \phi$, 孔径 16 mm) γ 線検出器を接続して使用した。

2.2 展開法

マイクロピペットで試料溶液 $5\text{ }\mu\text{l}$ をとり、TLC プレートの端から 2 cm の位置にスポットした。プレートは風乾後、展開そうに入れ上昇法により展開した。展開剤先端が原点より、 7 cm の位置にきたとき終了しドライヤーで乾燥した。

2.3 検出法

スカンジウムについてはアリザリン-1% エタノール溶液を噴霧すると赤色²⁾、亜鉛はジチゾン-1% クロロホルム溶液で赤色、コバルトは α -ニトロソ- β -ナフトール-0.1% アルコール溶液でかっ色、鉄はフェロシアン化カリウム 5% 水溶液で青色に呈色する³⁾。また放射化試料は呈色試薬で各スポットを確認したのち、プレートの展開した部分をはがしとり、その放射能を測定する

か、オートラジオグラフィーにより確認した。

3 結果および考察

3.1 亜鉛とスカンジウムの分離

亜鉛とスカンジウムの分離は次のように種々の展開剤を用いて検討した。

アセトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールなどをそれぞれ 10 に対して 3*N* 塩酸 1 の容積比で混合したものを展開剤に用いた結果を Fig. 1 に示す。メタノール-3*N* 塩酸系以外はいずれの展開剤を用いても分離できる。一方、アセトン-3*N* 塩酸系、エタノール-3*N* 塩酸系では展開されたスカンジウムのスポットにテーリングがみられた。たとえ微量のスカンジウムでも亜鉛部分に混入すると、その比放射能が亜鉛に比べて大きいため、 ^{65}Zn の測定を著しく妨害する。したがって、わずかなテーリングでも定量に大きな妨害となるおそれがあるので好ましくない。一方、*n*-プロパノール-3*N* 塩酸系および *n*-ブタノール-3*N* 塩酸系ではスカンジウムはきれいな、まとまりのあるスポットを示すが、後者は展開剤が原点から 7 cm 上昇するのに約 2 時間 40 分もかかり長すぎるので、前者を用いることにした。このときのスカンジウム、亜鉛の R_f 値はおおの 0.02, 0.74 であり、展開時間は約 1 時間 40 分であった。

Fig. 1 Chromatogram of zinc and scandium developed by the mixture of different organic solvents and 3*N* HCl (10 : 1) and developing time

(1) Acetone : 3*N* HCl, 35 min; (2) Methanol : 3*N* HCl, 40 min; (3) Ethanol : 3*N* HCl, 80 min; (4) *n*-Propanol : 3*N* HCl, 100 min; (5) *n*-Butanol : 3*N* HCl, 160 min

Table I Nuclear data and induced activities of scandium, zinc, iron and cobalt

Element	Target isotope	Natural abundance (%)	Thermal neutron cross section (barn)	Induced nuclides	Half life	γ -Ray energy (keV)	Induced activity† (dps/gram)
Sc	^{45}Sc	100	23	^{46}Sc	83.9 d	889 1120	5.3×10^8
Zn	^{64}Zn	48.9	0.46	^{65}Zn	245 d	511 1115	1.7×10^3
Fe	^{58}Fe	0.31	1.1	^{59}Fe	45.6 d	143 192 1095 1292	9.5×10^4
Co	^{59}Co	100	6	^{60}Co	5.26 y	1173 1332	3.2×10^7

† Neutron flux : 1×10^{12} n/cm²·sec; Irradiation time : 6 hours; Cooling time : 15 days

3.2 亜鉛の定量

1 で述べたように ^{65}Zn の光電ピークを測定するのに ^{46}Sc が妨害する。すなわち、Table I⁴⁾ に示すように、 ^{45}Sc の熱中性子放射化断面積は ^{64}Zn のそれに比べて約 50 倍も大きく、また ^{45}Sc の天然存在比が 100% に対して ^{64}Zn は 48.9% と少なく、しかも ^{46}Sc の半減期は ^{65}Zn の 1/3 である。したがって、放射化による ^{46}Sc の生成量は、もし亜鉛とスカンジウムが同量存在するならば ^{46}Sc は ^{65}Zn の約 300 倍になり、 ^{65}Zn のスペクトルが ^{46}Sc のそれにかくれてしまい、亜鉛の定量に大きな妨害となる。

そこで ^{65}Zn と ^{46}Sc を TLC で完全に分離できれば Ge(Li) 検出器に比べて分解能は劣るが、検出感度がすぐれ、また保守に容易な Na(Tl) 検出器を用いることができるので微量の亜鉛の定量が期待できる。

3.2.1 展開された亜鉛のスカンジウムによる放射能汚染の検討 3.1 からスカンジウムと亜鉛の R_f 値はおおの 0.02 と 0.74 を示し、かなり離れて展開されているので両者の分離状態は非常によいものと考えられるが、展開された亜鉛部分中のスカンジウム混入による汚染を確認するため、次の実験を行なった。

Table II の 1 欄に示すように 2.1 で調製した放射化したスカンジウムと亜鉛を混合し、次のような試料溶液を用意した。スカンジウムの量を一定にし、亜鉛の量

をゼロからスカンジウムの 10 倍程度に変えたものである*。各混合試料を TLC で展開後、その亜鉛部分とスカンジウム部分の放射能を測定した。その結果を Table II の 2 および 3 欄に示した。

2 欄の亜鉛部分の計数値は混合試料中の亜鉛の量にほぼ比例し、しかも亜鉛を含まない試料の亜鉛部分にあたる計数値は統計誤差内でゼロであるので、この亜鉛部分には ^{46}Sc による汚染がないものといえる。

3 欄のスカンジウム部分の計数値はその量が一定であり変わらなかった。

混合試料中のスカンジウムの放射能は亜鉛のそれに比べてけた違いに多いため、スカンジウム部分の亜鉛による汚染の確認は困難であるので混合試料中の亜鉛が完全に亜鉛部分に展開されたことを次の方法により確認した。すなわち、種々の量の放射化した亜鉛溶液を 1 cm × 1 cm の大きさのろ紙にとり、乾燥させて標準試料とし、その計数値と Table II に示す混合試料中の亜鉛部分の計数値とを比較したところ、標準偏差の範囲内でよく一致した。したがって混合試料中の亜鉛はすべて R_f 0.74 の位置に展開され、集まったものと判断した。

混合試料から分離した亜鉛部分の γ 線スペクトルを測定した 1 例を Fig. 2 に示すが、ここには Fig. 3 にみられる ^{46}Sc の 0.889 keV の光電ピークは認められなかった。以上により、いずれの混合比の試料を展開しても亜鉛部分には ^{46}Sc の混入はないことが示された。

3.2.2 γ 線スペクトロメトリーによる亜鉛の定量限界 一般に降下ばいじんのような試料中の亜鉛を NaI (Tl) 検出器と波高分析器を用いて、そのスペクトルから定量する場合、試料をじゅうぶんにクーリングしたとしても、妨害となる核種はその含有量および Table I

Table II Activity of zinc and scandium fractions on the thin layer plate obtained by developing the several mixtures of zinc and scandium with various ratio

Mixture Zn+Sc (μg)	Zn fraction ^{65}Zn (cpm)	Sc fraction ^{46}Sc (cpm)
500+50	5307 $\pm$ 43.1	698251 $\pm$ 835.6
50+50	528 $\pm$ 8.1	698005 $\pm$ 835.5
5+50	53.4 $\pm$ 2.5	697823 $\pm$ 835.4
1+50	10.2 $\pm$ 2.3	698546 $\pm$ 835.8
0+50	0.7 $\pm$ 1.0	699205 $\pm$ 836.2

* スカンジウムをこのように大量に含有する試料は実際には存在しないが、亜鉛の定量に及ぼすスカンジウムの影響を調べるため、実際より多くのスカンジウムを混入した。

Fig. 2 γ -Ray spectrum of irradiated zinc $50 \mu\text{g}$ after 15 days cooling for 5000 sec accumulated time

Fig. 3 γ -Ray spectrum of irradiated scandium $50 \mu\text{g}$ after 15 days cooling for 50 sec accumulated time

に示すように, その核的性質から ^{46}Sc , ^{60}Co および ^{59}Fe などがあげられる. したがって, 亜鉛をこれらの元素から分離しておけば ^{65}Zn のスペクトルを測定することにより亜鉛を定量できる.

これについて 3.1 で用いた展開剤, すなわち, n -プロパノール-3*N* 塩酸 (10 : 1) 混合液で展開したときのスカンジウム, コバルトおよび鉄からの亜鉛の分離状態を調べた.

2.1 で調製した各金属の試料溶液 (濃度 10 mg/ml) を同量ずつ混合したものから $5 \mu\text{l}$ とり 2.2 に述べた方法により展開を行なったところ, スカンジウムおよび亜鉛は 3.1 に述べたように, それぞれの R_f は 0.02 および 0.74 になるが, 鉄とコバルトは 0.45 と 0.02 になり, いずれも亜鉛から分離していることがわかった. 次に, 上に述べた方法とまったく同様に放射化した各金属の混合試料溶液を展開し, そのオートラジオグラフィーをとると Fig. 4 のようになる. プレート上の亜鉛部分の γ 線スペクトルを測定したが ^{60}Co , $^{59}\text{Fe}^*$ の混入による汚染は認められなかった.

Fig. 4 Autoradiogram of developed mixture sample with n -propanol : 3*N* HCl (10 : 1)

このようにして TLC による分離後の定量法を検討したが, NaI(Tl) 検出器による γ 線スペクトルからの定量については本実験における放射化条件では亜鉛の量が $5 \mu\text{g}$ 程度ならば測定時間 5000 秒で Fig. 5 に示すように, はっきり 1115 keV のピークがみられた. 亜鉛が $1 \mu\text{g}$ になると 10000 秒程度の測定ではピークの確認はむずかしかった.

3.2.3 全計数法による亜鉛の定量 3.2.1 に述べたように, 分離した亜鉛部分には ^{65}Zn 以外の他の核種の汚染混入はないと考えられたので ^{65}Zn のスペクトルにおける 1115 keV の光電ピークの計数値のみでなく, ^{65}Zn の全計数値を測定すれば, さらに亜鉛の定量限界は上がるはずである.

そこで亜鉛の量を $50 \mu\text{g}$ から $1 \mu\text{g}$ までの範囲にわたって, それぞれの計数値を測定し, その限界と誤差を検討した.

Fig. 6 は亜鉛の量と計数値の関係を示す検量線とそのときの亜鉛の量によって変化する誤差を示している. 検

* 中性子照射による ^{59}Fe の生成量は少ないので Union Carbide Corp. 製 ^{59}Fe (塩化第二鉄, 比放射能 2.98 mCi/mg) を鉄試料に加え, その放射能濃度を $0.1 \mu\text{Ci}/\mu\text{l}$ 程度に調製した.

Fig. 5 γ -Ray spectrum of zinc $5 \mu\text{g}$ after 15 days cooling for 5000 sec accumulated time.

Fig. 6 Calibration curve between weight and activity of zinc and counting error
— Calibration curve; ---- Error curve

量線は原点を通り $50 \mu\text{g}$ まできれいな直線性を示している。 $50 \mu\text{g}$ 以上は省略したが $500 \mu\text{g}$ までも同様に Fig. 6 の検量線の延長上にあった。各点の値は、それぞれ 5 個の試料の 1 時間計数した値の平均であるが、そのばらつきから得た誤差は試料の採取、測定器のドリフトなどによる実験誤差と放射線測定における統計誤差を含んだものである。 Fig. 6 から、もし 10% の誤差を限度とすれば本実験方法では $3 \mu\text{g}$ の亜鉛が定量できること

になる。

なお、この限度をもっと小さくするためには、たとえば熱中性子束 $10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, 100 時間照射のように高中性子束、長時間照射のもとでは約 $0.03 \mu\text{g}$ の検出限界が可能であると推定できる。

4 結 語

放射化分析法においてスペクトルが重なるか、近接するような元素でもあらかじめ化学的に分離し、検出すれば、分解能はよいが、液体窒素で冷却するなど保守に手間がかかる半導体検出器を用いなくても、安価で保守の容易な、しかも計数効率のよい NaI(Tl) 検出器を用いることにより、容易にその定量ができる。

たとえば非破壊放射化分析により降下ばいじんや浮遊ばいじんなどに含まれている亜鉛を定量する場合、共存するスカンジウムが大きな妨害元素となる。

本法では TLC を用いスカンジウムと亜鉛を完全に分離し、NaI(Tl) 検出器で容易に亜鉛の定量が可能であることを示した。さらに亜鉛の定量におけるスカンジウムの影響を検討したところ、その γ 線スペクトルなどから亜鉛部分にスカンジウムの混入がまったくないことを確かめた。また、計数効率のよい井戸型 NaI(Tl) 検出器で亜鉛を定量しようとする、低中性子束、短時間照射のような本放射化条件でも亜鉛 $3 \mu\text{g}$ が約 10% の誤差、また $1 \mu\text{g}$ ならば 20% の誤差で定量できることがわかった。

このように TLC を併用した放射化分析はスカンジウム共存系の亜鉛の定量のみならず、 γ 線スペクトル上で重なる多くの元素の定量に利用されることが期待できる。たとえば、熱中性子放射化により ^{76}As (半減期 26.5 時間, γ 線エネルギー 559 keV, その他), ^{82}Br (36 時間, 554 keV, その他), ^{122}Sb (2.8 日, 564 keV, その他) などが生成するヒ素、臭素、アンチモン共存系のヒ素の定量や亜鉛、スカンジウム、コバルトおよび鉄共存系における各元素の定量などにおいて効果的な手段と考えられる。

しかし、TLC は採取できる試料溶液の量に制限があるので、これをできるだけ多くするため、薄層を厚したり、幅広い薄層上に試料溶液を带状にスポットする方法を取り入れたり、また、検出感度向上には照射中性子束密度を上げ、さらに効率のよい測定器を用いるか、測定時間の延長なども考えられる。

終わりに、ご助言いただいた東京都立大学教授村上悠紀雄博士に謝意を表します。

文 献

- 1) 坂東昭次, 今橋 強: 本誌, **20**, 49 (1971).
- 2) E. Lederer, M. Lederer: "Chromatography", 2nd Ed., (1957), (Elsevier Pub. Co., Amsterdam).
- 3) 滝谷昭司, 深沢ミチ子, 長谷川 齊: 本誌, **12**, 1156 (1963).
- 4) C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman: "Table of Isotopes", 6th Ed., (1967), (John Wiley & Sons, Inc., New York).

☆

A study on the determination of zinc in the presence of scandium by activation analysis combined with thin-layer chromatographic separation. Yasuyuki MAKI and Toshiaki NOJIRI (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

The determination of zinc contained in the sample such as air-borne by non-destructive neutron activation analysis by measuring a γ -ray spectrum is disturbed by scandium accompanied with zinc. It is difficult to distinguish the photo-peak with 1115 keV of ^{65}Zn (half life; 245 days) from that with 1120 keV of ^{46}Sc (half life; 83.9 days), even though a Ge(Li) detector is used. These radioactive nuclides are produced by the thermal neutron irradiation of target elements, ^{64}Zn and ^{45}Sc whose thermal neutron cross section and natural abundance are 0.64 barn and 48.9%, and 23 barn and 100%, respectively.

In this report, after separation of neutron irradiated zinc and scandium by thin-layer chromatography (TLC), zinc was identified by a NaI (Tl) scintillation detector which was not superior to Ge(Li) detector

in the resolution of measuring of γ -ray spectrum, but excellent in the counting efficiency and the maintenance. The sample solutions were prepared as follow; after irradiation of scandium oxide or zinc metal by thermal neutron (flux: 1×10^{12} n/cm²·sec) in a reactor for 6 hours, samples were dissolved with an acid. The solutions were developed on cellulose as an adsorbent, with a mixture of *n*-propanol and 3*N* HCl in a volume ratio (10 : 1) as a developer which is the most excellent one in several kinds of mixed solutions. The developed spot of zinc was overlapped on the acid front with sharp shape and the R_f values were 0.74 for zinc and 0.02 for scandium. The sample solutions including of different ratios of scandium to zinc such as 50 μg : 0 μg , 50 μg : 1 μg , 50 μg : 5 μg , 50 μg : 50 μg , 50 μg : 500 μg were developed by using the TLC system. No trace of scandium could be detected in each of these zinc fractions on the thin-layer plates. Next, the determination limit of zinc was examined by measuring γ -ray photo-peak of ^{65}Zn and total γ -ray of ^{65}Zn . Zinc was separated by the TLC system above mentioned from the sample solution containing cobalt, scandium, iron and zinc of which R_f values were 0.02, 0.02, 0.45 and 0.74, respectively, in order to exclude the radio-activities of ^{60}Co , ^{46}Sc and ^{59}Fe which were produced by the irradiation of thermal neutron to target elements. These radioactive nuclides disturb the identification of the photo-peak of ^{65}Zn by a NaI(Tl) detector for their long half-lives and γ -ray energy more than 1 MeV. More than 5 μg of zinc can be determined by measuring the γ -ray spectrum and moreover the determination limit of zinc was found to be about 1 μg with an error of 20% by counting total γ -ray of ^{65}Zn in the zinc spot developed on the thin-layer plate.

(Received Oct. 31, 1973)