低エネルギー光子スペクトロメーターによる石炭及び フライアッシュ中の微量元素の放射化分析

鈴木 章悟， 平井 昭司^{®*}

(1983 年 10 月 11 日受理)

100 keV 以下の低エネルギー領域の X 線， γ 線測定に有効な平板型 Pure Ge 検出器による低エネルギー光子スペクトロメーター (LEPS) を用いて，石炭及びフライアッシュ中の微量元素の機器中性子放射化分析を行った。試料は NBS 標準物質の石炭 (SRM 1632a, SRM 1635) 及びフライアッシュ (SRM 1633a) を用いた。これらを武蔵工大炉で 5 分間及び 5 時間の照射を行い，冷却時間を変えてそれぞれ 2 回ずつ LEPS により X 線， γ 線の測定を行った。約 30 元素の定量を行った結果，NBS の保証値及び参照値の示されている元素については，良く一致していた。又同軸型 Ge(Li) 検出器による γ 線測定では検出できなかった銅，ネオジム，ガドリニウム，ホルミウム，ツリウムが定量できた。

1 緒 言

近年，環境試料中の微量元素の分析に非破壊・多元素・同時定量が可能となる機器中性子放射化分析法 (INAA) が活用されてきている。一般に INAA では測定に当たっては同軸型 Ge(Li) 検出器を用いた γ 線スペクトロメーター (以下同軸型と略記) がよく用いられており，100 keV 以下の低エネルギー領域の測定に有効な平板型 Pure Ge 検出器を用いた低エネルギー光子スペクトロメーター (LEPS) (以下平板型と略記) については従来，検出器が Ge(Li) 検出器に比べて高価なこと，X 線と γ 線との混在エネルギー領域で検出するので解析が複雑なこと，計数において自己吸収の補正をしなくてはならないこと，多くの核種は 100 keV 以上の γ 線を放出することなどであまり多く使用されていなかったが，この数年，価格の低下並びにコンピューターの利用で平板型も放射化分析に利用され始めている^{1)~5)}。

著者らは，環境試料の一つである石炭及び石炭燃焼後の残留物であるフライアッシュ中の微量元素を NBS (National Bureau of Standards) 標準物質の石炭 (SRM 1632a, SRM 1635) 及びフライアッシュ (SRM 1633a) を用いて，同軸型 INAA により約 50 元素を定量した方法について既に報告している⁶⁾。本研究では，更に INAA の適用範囲の拡大並びに分析における信頼性の

向上のため，平板型 INAA による石炭及びフライアッシュの分析について検討を行った。

2 実 験

2.1 試 料

試料は NBS 標準物質，れき青炭 (SRM 1632a)，亜れき青炭 (SRM 1635) 及びフライアッシュ (SRM 1633a) を使用し，それぞれ凍結乾燥させた後，シリカゲルを入れたデシケーター内に保存したものから約 10~80 mg を精ひょうし，ポリエチレン袋に二重封入して分析試料とした。各試料とも重量を変化させて 7 種類作った。

比較標準試料は既報⁶⁾で報告したものと同様に汙紙に溶液を添加したもの又は粉末試料を用いた。又試料と比較標準試料とを同時に同一カプセルで照射しないで，アンチモンのフラックスモニターを用いて試料ごとに中性子束の補正を行った。

2.2 照射及び測定

照射は生成核種の半減期により，短時間及び長時間の 2 種類の条件で武蔵工大炉 (MITRR) (TRIGA-II 型，最大熱出力 100 kW) で行った。照射後，試料の外側のポリエチレン袋を新しいポリエチレン袋と交換し，測定用試料とし，冷却時間を変化させて 2 回ずつ X 線及び γ 線の測定を行った。

検出器は平板型 Pure Ge 検出器 (Canberra 社製 7150015 型，表面積 500 mm²，厚さ 15 mm，ベリリウム

* 武蔵工業大学原子力研究所：215 神奈川県川崎市麻生区王禅寺 971

の窓の厚さ 0.15 mm) であり, 半値幅は ^{55}Fe 5.9 keV 並びに ^{57}Co 122 keV でそれぞれ 320 eV, 577 eV である. これにスペクトロスコピーアンプ (Canberra 社製 2020 型) と 4096 チャンネルのマルチチャンネル波高分析器 (Canberra 社製 4203 型) を接続して X 線及び γ 線の測定を行った.

検出器の遮へい体は外側から厚さ 60 mm の鉄材, 厚さ 2 mm のカドミウム板, 厚さ 10 mm の無酸素銅板, 更に厚さ 5 mm のアクリル板の順となり, 内容積 $250 \times 250 \times 350 \text{ mm}^3$ になっている. 更に遮へい体の上部全面とクライオスタットの底 ($600 \times 600 \text{ mm}^2$) には厚さ 50 mm の鉛ブロックを敷いた. 測定試料は検出器の上部 10~30 mm のところにアクリル製の台を設け, その下面に粘着テープで試料をはり付けた. 測定を行ったエネルギー範囲は 5 keV から 200 keV あるいは 400 keV ま

でとし, 0.1 keV 当たり 1 チャンネルとした.

測定された平板型のスペクトルは GAMA システム⁷⁾ を用いて, 最小二乗法によるピークフィッティングを主体とした解析方法⁸⁾ により定量した. Table 1 に定量に用いた核種並びにその半減期と注目した X 線, γ 線ピークのエネルギー値及び照射条件, 測定条件を示す.

照射・測定は注目する核種により短時間照射グループ I, II 並びに長時間照射グループ III, IV に分けた. 短時間照射のグループ I は気送管 (熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で 5 分間照射し, 4~30 分冷却後測定し, コバルト, ウラン, ヨウ素, バリウム, ジスプロシウム, センウム, 臭素, ユロビウムの 8 元素を定量した. Fig. 1 に SRM 1632a れき青炭 (30.2 mg) の X 線及び γ 線スペクトルを示す. 気送管 5 分照射後, 14 分冷却し, 25 分測定したものである. ^{60}mCo , ^{80}mBr ,

Table 1 Measurement conditions and nuclear data

Group	Irradiation and counting conditions	Element	Nuclide	Half-life	X-ray and γ -ray energies (keV)
I	Thermal neutron flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Irradiation time for 5 min Cooling time for 4~30 min Counting time for 15~25 min	Co	^{60}mCo	10.5 min	(6.93) [†] (Co $K\alpha$), 58.6(γ)
		U	^{239}U	23.5 min	74.7(γ)
		I	^{128}I	25.0 min	27.4(Te $K\alpha$)
		Ba	^{139}Ba	82.9 min	165.8(γ)
		Dy	^{165}Dy	2.33 h	46.7(Ho $K\alpha_2$), 47.5(Ho $K\alpha_1$), 94.7(γ)
		Cs	^{134}mCs	2.90 h	30.9(Cs $K\alpha$), 127.5(γ)
		Br	^{80}mBr	4.42 h	11.9(Br $K\alpha$), 37.1(γ)
II	Flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Irradiation time for 5 min Cooling time for 18~30 h Counting time for 0.4~4 h	Eu	^{152}mEu	9.3 h	39.5(Sm $K\alpha_2$), 40.1(Sm $K\alpha_1$), 121.8(γ)
		Cu	^{64}Cu	12.7 h	7.47(Ni $K\alpha$)
III	Flux of $3.2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Irradiation time for 5 h Cooling time for 3~8 d Counting time for 1~10 h	W	^{187}W	23.9 h	61.1(Re $K\alpha_1$), 134.2(γ)
		Ho	^{166}Ho	26.8 h	80.6(γ)
		La	^{140}La	40.3 h	34.7(Ce $K\alpha_1$)
		Sm	^{153}Sm	46.8 h	40.9(Eu $K\alpha_2$), 41.5(Eu $K\alpha_1$), 69.7(γ), 103.2(γ)
		Cd	^{115}Cd	2.23 d	24.1(In $K\alpha$)
		U	^{239}Np	2.35 d	14.3(Pu $L\alpha_1$), 106.1(γ)
		Hg	^{197}Hg	2.67 d	68.8(Au $K\alpha_1$), 77.4(γ)
IV	Flux of $3.2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Irradiation time for 5 h Cooling time for 15~50 d Counting time for 10~40 h	Lu	^{177}Lu	6.71 d	113.0(γ), 208.4(γ)
		Nd	^{147}Nd	11.0 d	91.1(γ)
		Ba	^{131}Ba	12.0 d	30.9(Cs $K\alpha$), 123.7(γ)
		Th	^{233}Pa	27.0 d	(13.5)(U $L\alpha_1$), 98.4(U $K\alpha_1$)
		Cr	^{51}Cr	27.7 d	(4.95)(V $K\alpha$), 320.1(γ)
		Yb	^{169}Yb	32.0 d	(50.7)(Tm $K\alpha_1$), 63.1(γ), 198.0(γ)
		Ce	^{141}Ce	32.5 d	145.4(γ)
		Hf	^{181}Hf	42.4 d	133.0(γ)
		Fe	^{59}Fe	44.6 d	192.3(γ)
			^{55}Fe	2.60 years	(5.90)(Mn $K\alpha$)
		Tb	^{160}Tb	72.1 d	46.0(Dy $K\alpha_1$), 86.8(γ)
		Ta	^{182}Ta	115.0 d	67.7(γ), 100.3(γ)
		Se	^{75}Se	118.5 d	136.0(γ)
		Te	^{123}mTe	119.7 d	27.4(Te $K\alpha$)
		Tm	^{170}Tm	128.6 d	84.3(γ)
		Gd	^{153}Gd	241.6 d	97.5(γ), 103.2(γ)
		Zn	^{65}Zn	244.1 d	(8.04)(Cu $K\alpha$)
		Eu	^{152}Eu	13.1 years	39.5(Sm $K\alpha_2$), 40.1(Sm $K\alpha_1$), 121.8(γ)

[†] Energy values in parentheses are not used.

Fig. 1 X-Ray and γ -ray spectrum of bituminous coal SRM 1632a

Irradiation time: 5 min, Thermal neutron flux: $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Cooling time: 14 min, Counting time: 25 min, Sample weight: 30.2 mg; Peaks—① 6.9 Co K α (^{60}mCo), ② 11.9 Br K α (^{80}mBr), ③ 27.4 Te K α (^{128}I), ④ 37.1 ^{80}mBr , ⑤ 40.1 Sm K α (^{152}mEu), ⑥ 47.5 Ho K α (^{165}Dy), ⑦ 53.8 Ho K β (^{165}Dy), ⑧ 58.6 ^{60}mCo , ⑨ 74.7 ^{239}U , ⑩ 94.7 ^{165}Dy , ⑪ 104.3 ^{155}Sm , ⑫ 121.8 ^{152}mEu , ⑬ 127.5 ^{134}mCs , ⑭ 165.8 ^{139}Ba

^{128}I , ^{152}mEu , ^{165}Dy , ^{239}U , ^{155}Sm , ^{134}mCs , ^{139}Ba が検出された。

グループ II は ^{64}Cu を測定するために、グループ I の試料の一部について、18~30 時間冷却後、再び約 2 時間測定した。

長時間照射のグループ III は中央実験管（熱中性子束密度 $3.2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で 5 時間照射し、3~8 日冷却後測定し、タングステン、ホルミウム、ランタン、サマリウム、カドミウム、ウラン、水銀の 7 元素を定量した。更にグループ IV として同一試料を照射後 15~50 日冷却後再び測定し、ルテチウム、ネオジウム、バリウム、トリウム、クロム、イッテルビウム、セリウム、ハフニウム、鉄、テルビウム、タンタル、セレン、テルル、ツリウム、ガドリニウム、ユウロビウムの 16 元素を定量した。

2.3 自己吸収の補正

低エネルギーの X 線， γ 線の測定では試料自身による自己吸収が生じることから、試料を構成している元素組成、それらの質量吸収係数、試料密度、試料の厚さによ

り自己吸収の割合を補正しなくてはならない。

自己吸収の補正係数は式(1)のように表すことができる⁹⁾。

$$f(E) = \frac{1 - e^{-\mu_m(E)\rho D}}{\mu_m(E)\rho D} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $\mu_m(E)$: 質量吸収係数 ($\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$)， E : 光子のエネルギー， ρ : 密度 (g cm^{-3})， D : 試料の厚み (cm) である。

種々の物質が混合している試料の実効的な $\mu_m(E)$ は

$$\mu_m(E) = \sum_i \mu_{mi}(E) W_i / \sum_i W_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる⁹⁾。ここで、 W_i : 混合している各物質の重量、

$\mu_{mi}(E)$: 各物質の質量吸収係数¹⁰⁾である。

本研究に用いた試料は標準物質であり、元素組成が既知であるため、容易に $\mu_m(E)$ を求めることができる。試料の厚み D は厳密に知ることが困難であるが、およそその値について求めることができる。

Fig. 2 に $D=0.03 \text{ cm}$ のときの各試料の自己吸収による減衰の割合を示す。本分析の試料重量はわずかで、厚みも薄いことから、60 keV 以上ではほとんど自己吸収の影響を受けないが、30 keV 以下の低エネルギー領域で急激に自己吸収の影響を受けるようになる。SRM

Fig. 2 Correction of self-absorption for coal and fly ash

●: Calculated value for SRM 1632a coal, ▲: Calculated value for SRM 1635 coal, ■: Calculated value for SRM 1633a fly ash, ○: Experimental value for SRM 1633a fly ash

1633a フライアッシュには鉄などの重金属が多く含有されていることから, 自己吸収の割合は石炭よりかなり大きくなっている. 又, SRM 1633a については照射していない試料の厚みを変化させて吸収体として検出器上に置き, ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{160}Tb の線源をその吸収体の上方より鉛のコリメーターを通して透過させ, 種々のエネルギーの X 線, γ 線に対する透過率を求めて, $\mu_m(E)\rho$ を実験的に求めた³⁾. 結果を Fig. 2 に示すが式(1)の結果とよく一致していた. このことにより Fig. 2 の曲線を用いて自己吸収の補正を行った. 更にこの方法により元素組成の不明な試料を分析する場合にも, 実験的に透過率を求めて自己吸収の補正を行うことができることになる.

3 結果及び考察

Table 2, 3, 4 にそれぞれ SRM 1632a, SRM 1635 及び SRM 1633a の分析結果を示す. 誤差は数回測定を行った繰り返しの誤差を示す. 検出されなかった元素については検出限界を示す. 又既報⁶⁾で報告した同軸型に

Table 2 Concentration of elements in bituminous coal SRM 1632a

Element	LEPS this work /ppm	γ -Ray spectrometer ⁶⁾ /ppm	NBS† /ppm
Cr	34.4 ±2.4	32.3 ±0.9	34.4 ±1.5
Fe	10900±800	11300±500	11100±200 (6.8)
Co	6.1 ±0.4	6.5 ±0.2	
Cu	15.4 ±1.9	<120	16.5 ±1.0
Se	2.7 ±0.4	2.6 ±0.1	2.6 ±0.7
Br	39±3	38±1	
Cd	<1.10	<0.34	0.17±0.02
Te	<0.83	<0.69	
I	2.0 ±0.3	<1.7	
Cs	2.9 ±1.4	2.3 ±0.1	(2.4)
Ba	102±6	104±5	
La	11.4 ±0.6	10.7 ±0.4	
Ce	28±2	29±1	(30)
Nd	14.2 ±2.0	16.9 ±1.4	
Sm	3.1 ±0.3	2.9 ±0.2	
Eu	0.50 ±0.04	0.50±0.06	(0.5)
Gd	3.4 ±0.3		
Tb	0.31 ±0.03	0.26±0.02	
Dy	2.2 ±0.1	2.4 ±0.2	
Ho	0.34 ±0.11		
Tm	0.38 ±0.04		
Yb	1.19 ±0.06	1.03±0.08	
Lu	0.174±0.024	0.21±0.02	
Hf	1.55 ±0.11	1.53±0.5	(1.6)
Ta	0.36 ±0.01	0.35±0.02	
W	0.79 ±0.02	0.71±0.08	
Hg	0.169±0.065	0.16±0.04	0.13±0.03
Th	4.4 ±0.5	4.1 ±0.1	4.5 ±0.1
U	1.14 ±0.07	1.25±0.06	1.28±0.02

† Data from NBS certified values; Values in parentheses are information values only.

Table 3 Concentration of elements in sub-bituminous coal SRM 1635

Element	LEPS this work /ppm	γ -Ray spectrometer ⁶⁾ /ppm	NBS† /ppm
Cr	2.4 ±0.1	2.6 ±0.3	2.5 ±0.3
Fe	2180±170	2340±140	2390±50 (0.65)
Co	0.61 ±0.18	0.62 ±0.06	
Cu	<4.8	<46	3.6 ±0.3
Se	0.97 ±0.03	0.94 ±0.11	0.9 ±0.3
Br	1.22 ±0.24	1.07 ±0.17	
Cd	<0.45	<0.38	
Te	<0.36	<0.29	
I	<0.75	<0.86	
Cs	<2.1	0.053±0.006	
Ba	74±18	77±24	
La	1.42 ±0.08	1.38 ±0.07	
Ce	3.2 ±0.3	3.4 ±0.2	(3.6)
Nd	1.35 ±0.15	<1.8	
Sm	0.33 ±0.06	0.34 ±0.03	
Eu	0.061±0.005	0.059±0.002	(0.064)
Gd	0.44 ±0.06		
Tb	0.050±0.004	0.035±0.003	
Dy	0.35 ±0.04	<0.74	
Ho	0.049±0.020		
Tm	0.063±0.010		
Yb	0.179±0.016	0.175±0.012	
Lu	0.033±0.014	0.036±0.007	
Hf	0.30 ±0.03	0.29 ±0.02	(0.29)
Ta	0.045±0.009	0.044±0.006	
W	0.21 ±0.05	0.173±0.051	
Hg	<0.048	0.035±0.011	
Th	0.56 ±0.03	0.58 ±0.04	0.62±0.04
U	0.22 ±0.02	0.24 ±0.03	0.24±0.02

† Data from NBS certified values; Values in parentheses are information values only.

よる分析結果と NBS の保証値及び参照値についても示す. NBS の保証値及び参照値の示されている元素について結果を比較すると, SRM 1632a のウラン及び SRM 1633a のセレンの値を除いて, いずれも誤差範囲内で良く一致していた. 又同軸型の結果と比較すると全般に良く一致していたが, SRM 1635 のテルビウム及び SRM 1633a のイッテルビウム, セレンの値が多少高く, SRM 1632a のルテチウム及び SRM 1633a のネオジムの値が多少低かった. これは同軸型では検出限界に近く誤差が大きかったためと, 使用した比較標準試料に問題があったためではないと思われる.

次に各々の元素について同軸型との分析感度の比較検討を行う. 希土類のネオジウム, ガドリニウム, ホルミウム, ツリウム, イッテルビウム, ルテチウムの分析においては, それらの生成する核種の放出 γ 線エネルギーが 100 keV 前後であるので, 高分解能の平板型では複合ピークが分離され検出できるようになった. 例として, Fig. 3 に SRM 1633a フライアッシュ (20.4 mg) を 5 時間照射し, 21~22 日間冷却後, 約 14 時間測定した X 線及び γ 線スペクトルを示す. Fig. 3 (a) は平板型

Table 4 Concentration of elements in coal fly ash SRM 1633a

Element	LEPS this work /ppm	γ -Ray spectrometer ⁶⁾ /ppm	NBS† /ppm
Cr	193±14	185±7	196±6
Fe	97000±3000	94000±3000	94000±1000
Co	45±2	44±1	(46)
Cu	124±33	<350	118±3
Se	12.7 ±1.3	10.2 ±0.6	10.3 ±0.6
Br	<4.4	2.2 ±0.3	
Cd	<2.4	<1.4	1.0 ±0.15
Tc	<3.5	<6.6	
I	<4.5	<5.0	
Cs	11.8 ±3.2	10.2 ±0.2	(11)
Ba	1300±90	1210±50	(1500)
La	66±2	62±2	
Ce	170±6	167±8	(180)
Nd	89±5	113±7	
Sm	21±1	19.4 ±0.7	
Eu	3.9 ±0.3	3.7 ±0.3	(4)
Gd	25±2		
Tb	2.2 ±0.1	2.1 ±0.1	
Dy	17.4 ±0.5	16.8 ±0.3	
Ho	2.9 ±0.4		
Tm	2.4 ±0.1		
Yb	8.3 ±0.7	6.9 ±0.3	
Lu	1.33±0.10	1.44±0.12	
Hf	7.6 ±0.3	7.2 ±0.8	(7.6)
Ta	1.80±0.07	1.71±0.05	
W	6.4 ±0.6	5.9 ±0.4	
Hg	<0.29	<0.42	0.16±0.01
Th	25.0 ±0.7	24.3 ±3.8	24.7 ±0.3
U	9.7 ±0.8	10.3 ±0.4	10.2 ±0.1

† Data from NBS certified values; Values in parentheses are information values only.

のスペクトルであり、Fig. 3 (b) は同軸型のスペクトルである。平板型ではこの 100 keV 付近の検出効率は同軸型の約 1/2 であるが、エネルギー分解能が約 2.6 倍優れているため、複雑に重なり合っているピークを分離することができ、 ^{170}Tm 84.3 keV, ^{147}Nd 91.1 keV, ^{153}Gd 103.2 keV, ^{177}Lu 113.0 keV 及び ^{169}Yb 130.5 keV に注目して定量を行うことができるようになった。このため、同軸型では分析できなかったガドリニウム、ツリウムが分析できるようになった。又ネオジム、イッテルビウム、ルテチウムについては検出限界が 1/1.5~1/2 程度下がり、それだけ微量まで検出できるようになった。更に平板型と同軸型を併用することにより、希土類 15 元素のうち、エルビウム及び天然に存在しないプロメチウムを除いて、すべて微量ではあるが定量することができた。エルビウムについては、分析に使用する ^{171}Er が半減期 7.5 時間で ^{24}Na の妨害を大きく受けるため検出できなかった。

更に水銀とセレンとの分析においても、平板型が分解能が優れていることから容易に測定することができた。すなわち水銀においては、同軸型では ^{197}Hg (半減期) 2.67

Fig. 3 X-Ray and γ -ray spectra of fly ash SRM 1633a

Irradiation time: 5 h, Thermal neutron flux: $3.2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Cooling time: 21~22 d, Counting time: 14 h, Sample weight 20.4 mg; (a) Planar pure Ge detector: Active area 500 mm², Depth 15 mm, FWHM 600 eV (122 keV ^{57}Co), 0.1 keV/channel; (b) Coaxial Ge(Li) detector: Active volume 77 cm³, Relative efficiency 13.4 %, FWHM 1.4 keV (122 keV ^{57}Co), 0.5 keV/channel; Peaks: ① 84.3 keV ^{170}Tm , ② 86.8 ^{160}Tb , ③ 91.1 ^{147}Nd , ④ 94.7 U $\text{K}\alpha_1$ (^{233}Pa), ⑤ 98.4 U $\text{K}\alpha_2$ (^{233}Pa), ⑥ 100.3 ^{182}Ta , ⑦ 103.2 ^{153}Gd , ⑧ 109.8 ^{169}Yb , ⑨ 111.3 U $\text{K}\beta_1$ (^{233}Pa), ⑩ 113.0 ^{177}Lu , ⑪ 121.8 ^{152}Eu , ⑫ 123.7 ^{131}Ba , ⑬ 130.5 ^{169}Yb , ⑭ 133.0 ^{181}Hf , ⑮ 136.0 ^{75}Se

日)の 68.8 keV の X 線ピークは ^{153}Sm 69.7 keV の妨害を受けて用いることができないので、検出感度が劣る ^{203}Hg (半減期 46.8 日) の 279.2 keV を用いなければならない。しかし平板型では高分解能のため ^{197}Hg と ^{153}Sm とのピークを分離することが可能となり、 ^{203}Hg に注目する場合よりは短い冷却時間で定量することができた。SRM 1635 については ^{24}Na が高濃度であり、 ^{197}Hg を検出できなかった。

セレンにおいても、同軸型では ^{75}Se 136.0 keV のピークは ^{181}Hf 133.0 keV, ^{131}Ba 133.5 keV などと複雑に重なり合い、解析が困難である。又 ^{75}Se 264.7 keV のピークは ^{182}Ta 264.1 keV との複合ピークとなり、タンタルが含有されている場合には 264.7 keV のピークが

らタンタルの寄与分を差し引いて定量する。しかし平板型では ^{76}Se 136.0 keV のピークが ^{181}Hf 133.0 keV などのピークと分離できるので簡単に定量することができる。

同軸型で測定する長寿命核種とともに、低エネルギーのX線, γ 線を放出する短寿命核種が存在する場合には、平板型を用いると、迅速な分析が可能となる。それらの元素として先に述べた水銀の外コバルト、セシウム、ウラン、バリウムがある。コバルトの分析においては、同軸型では ^{60}Co (半減期 5.27 年) 1173 keV, 1332 keV を用いるが、平板型では $^{60\text{m}}\text{Co}$ (半減期 10.5 分) 58.6 keV に注目して分析できた。セシウムもコバルト同様、 ^{134}Cs (半減期 2.06 年) 604.7 keV, 795.8 keV を使用しないで、短寿命核種 $^{134\text{m}}\text{Cs}$ (半減期 2.90 時間) 127.5 keV で分析できた。ウランの分析では同軸型と同様、 ^{239}Np (半減期 2.35 日) 106.1 keV に注目しても分析できるが、平板型では更に ^{239}U (半減期 23.5 分) 74.7 keV で短時間に精度良く分析できた。バリウムの分析において、短寿命核種の ^{130}Ba (半減期 82.9 分) 165.8 keV 及び長寿命核種の ^{131}Ba (半減期 12.0 日) 123.7 keV のどちらからも分析できたが、 ^{131}Ba に注目した場合、 ^{131}Ba からの 30.9 keV の Cs K_{α} 線は ^{153}Sm 40.9 keV のX線のエスケープピークと同じエネルギーであるので、サマリウムが高濃度に含まれる石炭及びフライアッシュでは ^{153}Sm が減衰するまで十分に冷却した後に測定しなければならない。

その他、Table 1 に示したように、生成される核種には、同軸型で検出できる約 100 keV 以上のエネルギーのX線, γ 線を放出する以外に、低いエネルギーのX線を放出する核種がある。それらに注目するとき注意しなければならない元素が二、三ある。

臭素の分析において、 $^{80\text{m}}\text{Br}$ (半減期 4.42 時間) からの 11.9 keV の Br K_{α} 線に注目した場合は $^{82\text{m}}\text{Br}$ (半減期 6.1 分) からも Br K_{α} 線が放出されるので、冷却時間を長くとりないと $^{82\text{m}}\text{Br}$ の影響を受ける。

クロム、鉄、亜鉛の分析において、 ^{51}Cr , ^{55}Fe 及び ^{65}Zn はいずれも 4~8 keV の低エネルギーのX線を放出するが、低エネルギーのため β 線の制動放射によるバックグラウンドレベルが高く、かつこれら3元素のX線が重なり合って複合ピークとなる。このため解析が困難な場合が多く、クロム及び鉄については 320.1 keV (^{51}Cr), 192.3 keV (^{55}Fe) の γ 線を用いて分析し、亜鉛については低エネルギーの 8.0 keV (^{65}Zn) のX線しか放出しないので分析できなかった。

同軸型より平板型のほうが感度良く分析できた元素と

して、前述した希土類元素の外に銅がある。同軸型では ^{66}Cu (半減期 5.08 分) に注目するが、石炭及びフライアッシュ中のアルミニウムの含有量が高いため、 ^{28}Al の影響により検出が困難となる。一方、 ^{64}Cu に注目した場合は、1364 keV の γ 線放出率が低く、又 511 keV の β^+ 線では ^{24}Na など他の核種からの β^+ 線及び電子対生成からの 511 keV の線と区別がつかず分析できない。しかし平板型では ^{64}Cu の 7.47 keV の Ni K_{α} 線を検出することが可能となり、微小なピークではあるが、自己吸収の補正を行って、定量することができた。この値は NBSの保証値と比較的よく一致した。

終わりに、本研究を行うに当たり、試料作製に協力いただいた武蔵工業大学原子力研究所の本多照幸助手に感謝します。

文 献

- 1) E. Cortes, L. Munoz, V. Cassorla : *J. Radioanal. Chem.*, **59**, 429 (1980).
- 2) M. S. Germani, I. Gokmen, A. C. Sigleo, G. S. Kowalczyk, I. Olmez, A. M. Small, D. L. Anderson, M. P. Failey, M. C. Guloval, C. E. Choquette, E. A. Lepel, G. E. Gordon, W. H. Zoller : *Anal. Chem.*, **52**, 240 (1980).
- 3) P. Bode, M. D. Bruin, P. J. M. Korthoven : *J. Radioanal. Chem.*, **64**, 153 (1981).
- 4) 戸村健児 : 原子力工業, **27** (12), 69 (1981).
- 5) J. Holzbecher, D. E. Ryan : *J. Radioanal. Chem.*, **74**, 25 (1982).
- 6) 鈴木章悟, 平井昭司 : 分化, **31**, 443 (1982).
- 7) Y. Murata, S. Hirai, M. Okamoto, H. Kaki-hana : *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 525 (1977).
- 8) 鈴木章悟, 平井昭司 : 武蔵工業大学原子力研究所年報, **2**, 25 (1980).
- 9) 武田健治, 本多哲太郎, 野口正安 : *Radioisotopes*, **28**, 24 (1979).
- 10) 野口正安 : “ γ 線スペクトロメトリー”, p. 214 (1980), (日刊工業新聞社).

☆

Activation analysis of trace elements in coal and fly ash by low energy photon spectrometer.
Shogo SUZUKI and Shoji HIRAI (Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, 971, Oozenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, 215)

A coaxial Ge(Li) detector (energy range of 100~3000 keV) is conventionally used for the analyses of many radioactive nuclides which emitted above 100 keV γ -rays. However, the measurement of low energy γ -rays and X-rays (energy range of 10~200 keV) have the possibility to improve analytical sensitivity of some elements. This study describes an application of Low Energy Photon Spectrometer (LEPS) with a planar pure Ge detector to the determination of elements in coal and coal fly ash by instrumental neutron activation analysis. NBS standard material coal (SRM 1632a and SRM 1635) and coal fly ash (SRM 1633a) samples (ca. 10~80 mg) were irradiated for short time (5 min)

at a thermal neutron flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and for long time (5 h) at a thermal neutron flux of $3.2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in Musashi Institute of Technology Research Reactor (MITRR). Low energy γ -ray and X-ray spectra for short time irradiation samples were measured for 15~25 min after 4~30 min of cooling and for 0.4~4 h after 18~30 h of cooling by a pure Ge detector (500 mm² in area and 15 mm in depth) coupled with a 4096 channel multichannel analyzer. Gamma-ray and X-ray spectra of long time irradiation samples were measured for 1~10 h after 3~8 d of cooling and for 10~40 h after 15~50 d of cooling. The spectra obtained were analyzed with a peak-fitting procedure by a minicomputer system (GAMA system), and the effect of self-absorption of γ -ray and X-ray was corrected. As the results, 29 elements in coal and fly

ash could be determined. The concentration of trace elements were in good agreement with NBS certified values. The analytical sensitivities of Cu, I, Nd, Gd, Dy, Ho, Tm, and Lu by the planar pure Ge detector were higher than those by the coaxial Ge (Li) detector.

(Received October 11, 1983)

Keyword phrases

instrumental neutron activation analysis of trace elements in coal and fly ash; low energy photon spectrometer with planar pure Ge detector; NBS standard reference material.

陽極酸化処理したグラッシーカーボン電極による クロロプロマジンの微量定量

高村喜代子[®], 井上 哲, 楠 文代*

(1983 年 12 月 27 日受理)

電気分析法によるクロロプロマジン (CPZ) の定量感度向上のために、グラッシーカーボン (GC) 電極の陽極酸化処理を試み、定量に最適な処理条件を検討した。GC の処理は表面をアルミナで研磨した後、0.5 mol dm⁻³ リン酸緩衝液 (pH 6.7) 中で 1.6 V vs. SCE, 2 分間の定電位電解を行うのが最適であった。この処理電極を用い、サイクリックボルタンメトリーにより CPZ の定量を行ったところ、 $(2 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-5}) \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で CPZ 濃度と得られた酸化電流値との間に直線関係が成り立ち、定量限界は $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 、CPZ 濃度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ における相対標準偏差は 3.5 % 以内であった。この GC の陽極酸化処理により、研磨のみの GC 電極に比べ CPZ の定量感度は約 30 倍向上し、生体試料分析などへの応用が期待される。陽極酸化処理に伴う電極表面の変化と CPZ の酸化電流値増大との関係についても考察した。

1 緒 言

フェノチアジン系薬物の一種であるクロロプロマジン (CPZ) は向精神病薬として広く用いられている。CPZ の血中濃度と治療効果との関係はまだ十分明確ではないが、血中薬物濃度のモニタリングに際しては数十~数百 ng/ml ($10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) の CPZ の濃度の検出・定量が必要と考えられる¹⁾。

CPZ の定量法としては電子捕獲検出器を用いたガス

クロマトグラフィー、比色法などが報告されている²⁾³⁾。しかし前者は十分な感度を有しても試料の前処理が煩雑であり、後者は簡易なスクリーニング法として有用であっても検出感度が不十分である。

既報において著者らは、グラッシーカーボン (GC) 電極を用いる CPZ のボルタンメトリーを行い、CPZ は明りょうな陽極酸化ピークを与えること、その電極反応に対してある種の陰イオンが接触効果を示すこと、を報告した⁴⁾。しかしこの方法によれば、CPZ の検出感度は $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度にとどまる。又、一般に固体電極は使用中に電極特性が変動しやすく、再現性のある分析値

* 東京薬科大学：192-03 東京都八王子市堀之内 1432-1