作物体中の微量無機成分分析に対する中性子 放射化分析法の利用に関する研究

—— ^{82}Br による作物体中臭素の非破壊放射化分析法*——

渋谷政夫**, 結田康一**, 鈴木喜代志***

農業技術研究所化学部**, 宮崎県総合農業試験場***

1967年7月31日 受理

作物体中の Br 含量測定に適する常用放射化分析法を確立し、各種作物体中の臭素を非破壊放射化分析法を用いて定量した。

問題となる元素の中性子放射化断面積、崩壊定数、元素含量を考慮して定量に必要とされる中性子照射時間、冷却時間を検討した。

すなわち、本法は 50~300 mg の作物試料をとって小さいポリエチレン袋に封入し、臭素のスタンダードとともに同一カプセルに入れて、中性子束 $3 \times 10^{11} \text{n/cm}^2/\text{sec}$ の JRR-1 炉で 5 時間照射（あるいは JRR-2 ($8 \times 10^{13} \text{n/cm}^2/\text{sec}$)) で 5 分照射した。50 時間冷却したのち、 ^{82}Br の 0.77 MeV の γ 線の光電ピークの強度をマルチチャンネルアナライザーを用いて測定した。

この方法の精度は、臭素含量の高いものでは 3% (標準偏差)、臭素含量の低いものでも 20% であった。また含量の低いものでは 0.15 ppm の臭素含有の試料まで定量できる。

1. 緒 言

中性子放射化分析法は感度が高く、作物体中の微量無機成分の分析に対して有効な分析手段の 1 つである。著者らは放射化分析を簡易迅速化して、能率的に日常の土壤肥料研究に用いやすくするために、一切の化学分離操作を省いた非破壊法の研究¹⁾²⁾を行なっている。その一環として本報では ^{82}Br を用いる作物体試料中の臭素の非破壊放射化分析法について検討した。

2. 実験方法および実験結果

非破壊法を定めるためにまず定量に用いる核種および γ 線エネルギーについて検討した。また、核種の中性子放射化断面積を考慮して、目的核種を活性化し、妨害核種の生成を可及的に抑える中性子束密度および中性子照射時間、また目的核種の ^{82}Br の放射能強度を極度に弱めることなく、ほかの妨害核種の放射能を可及的に減衰させるための冷却時間、さらに最適供試料量、感度および精度などについて検討した結果はつぎのようになった。

2.1 試料および標準試料

用いた試料は水稻葉、小麦葉、テオシント葉、クローバ葉、大根葉、キュウリ葉、トマト茎葉、ヘチマ茎葉などの作物茎葉、玄米、ビール麦、大麦、エンドウ豆、大豆粕などの種子、人参、大根、ヤマモモなどの

根、柿葉、リンゴ葉、ミカン葉、ミカン葉柄、桑葉などの永年作物葉といった植物体試料である。これらの試料は農技研または県農試で栽培したものであり、その生育条件によって、ある特殊な無機成分をきわめて多量に含むおそれのあるものはさけた。採取した試料は生のうちにその表面を 2% 酢酸、蒸留水、再蒸留水の順に洗浄し、農薬撒布や煤煙などによる作物体表面の汚染物を除去した。各試料とも風乾後粉碎し（種子類は粒子のまま約 100 mg ずつ、正確に秤量し、葉包紙に包みポリエチレン製の小袋に封入した。

臭素の標準試料は高純度ブロムアンモニウムを用い 0.1 規定硝酸溶液になるように調整し、 $48.0 \mu\text{gBr}/0.1 \text{ ml}$ の溶液を調製した。この標準液より、0.1 ml をマイクロピペットを用い、あらかじめポリエチレン袋に入れてある径 2.5 cm の東洋ロ紙 No. 5 C にしみこみましてこれを封入した。同時にロ紙のみを封入したブランクをつくり測定したが Br の存在は確認されなかった。

2.2 中性子照射

作物試料および標準試料を同一のキャプセルに入れ、日本原子力研究所の JRR-1 (中性子束密度 $3 \times 10^{11} \text{n/cm}^2/\text{sec}$) および JRR-2 (中性子束密度 $8 \times 10^{13} \text{n/cm}^2/\text{sec}$) の気送管（ただし JRR-1 の 5 時間照射の場合は水平実験孔）で中性子照射を行なった。

* 本報告の概要は日本土壤肥料学会臨時大会（1965 年 8 月 31 日：札幌）において発表した。

Table 1 Nuclear data of the bromine and obstructive nuclide for ^{82}Br

Parent nuclide	(n, γ) Reaction product radionuclide	Natural abundance (%)	Activation cross section (barn)	Half life	γ -ray energy* (MeV)	Clark number
^{79}Br	^{80}Br	50.56	8.5 ± 1.4	18m	0.68	6×10^{-4}
^{81}Br	^{82}Br	49.44	3.5 ± 0.5	35.9 h	0.55 0.77 1.03 1.30	
^{63}Cu	^{64}Cu	69.1	3.9 ± 0.8	12.8 h	0.51 (an)	7×10^{-3}
^{75}As	^{76}As	100	4.2 ± 0.8	26.8 h	0.55 0.64 1.20	5×10^{-4}
^{121}Sb	^{122}Sb	57.25	6.8 ± 1.5	2.8 d	0.57 0.68	5×10^{-5}
^{55}Mn	^{56}Mn	100	13.4 ± 0.3	2.58 h	0.822 1.77 2.06	0.09
^{98}Mo	^{99}Mo	23.75	0.13 ± 0.05	67 h	0.18 0.36 0.74 0.78	1.3×10^{-3}

* — Representative γ -ray energy of each nuclide.

2.3 ^{82}Br の放射能測定

中性子照射後、試料は新しい薬包紙に包みかえ、標準試料はそのポリエチレン袋の表面をアセトンで除染し、 β 線カット用アルミ管の中に入れて、NaI(Tl)クリスタル(1½in.φ×2in. 平板型)にマウントし、RID L-社製 400 チャンネル波高分析器により、 ^{82}Br 0.77 MeV の光電ピークを指標とし、標準試料のそれと比較法により放射能を測定した。

2.4 定量に用いた核種およびそれのおもな妨害核種

(n, γ) 反応によって生成する臭素および妨害核種のおもな核性質を Table 1 に示す。 ^{80}Br の半減期は18分できわめて短く実用的な測定には適さないので ^{82}Br ($T_{1/2}=36$ 時間)を用いた。このため γ 線エネルギーは 0.55, 0.77 MeV の光電ピークを対象にした。Table 1 に示した核種はいずれも作物体中に存在し、 γ 線エネルギーのみならず、半減期も近いものであり、これら核種の妨害を除去するために、中性子照射時間、冷却時間などについて検討した。

すなわち、冷却時間による γ 線スペクトルの変化を水稻葉100 mg を秤取し、JRR-1 で5時間照射したものについて Fig.1 に示したが、照射4時間後、20時間後のいずれも、他核種の光電ピークに妨げられ、45時間後になり ^{82}Br の光電ピークがあらわれている。

2.5 照射時間および冷却時間

照射時間の検討は JRR-1 炉で2時間および5時間、

Fig. 1 The difference of gamma-ray spectrum by changing cooling time.

JRR-2 炉で5分および20分の照射時間の設定をした。おのおのの積算中性子束(中性子数/cm²・secと照射時間の積)は、JRR-1 が $3 \times 10^{11} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, JRR-2 が $8 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ により $2.16 \times 10^{15} \text{n/cm}^2$, $5.40 \times 10^{15} \text{n/cm}^2$, $2.40 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$, $9.60 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$ である。おのおのの照射時間に対する放射能強度とその減衰変

Fig. 2 Decay curve of activities in the plant materials.

化を全作物試料について行なったが、その特徴的なものをFig. 2に示した。Fig. 2-Aでわかるように積算中性子束の増加につれて放射能強度は大きくなっており、感度も高くなっている。JRR-1の2時間照射ではテオシント葉-1の約0.5 $\mu\text{gBr}/0.1\text{g}$ 試料 (5 ppmBr) が定量限界だったが、5時間照射では米粒の0.2 $\mu\text{gBr}/0.1\text{g}$ 試料 (2 ppmBr) が定量できた。

実際に定量に用いた試料はある種の玄米などを除いて大部分はJRR-1で5時間の照射時間(積算中性子束 $5.40 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$) 以上の積算中性子束があれば定量可能だった。自然界の植物もわが国では一般に1 ppm以上の臭素を含んでいるから、JRR-1では5時間の中性子束で十分である。

つぎに冷却時間を定量に用いる γ 線エネルギーと関連させて検討した。感度という点からみれば、定量に用いる γ 線は0.55 MeV の γ 線がちょうどよいが、これと近いエネルギーと半減期をもつ、0.51 MeV の ^{64}Cu 、0.55 MeV の ^{76}As 、0.57 MeV の ^{122}Sb などがあり、とくに ^{64}Cu は作物体中含量も高く、容易に放射化され、JRR-1の2時間照射でも大きな光電ピークを生じ、Fig. 2-Bでもわかるように、テオシント葉-1のように、銅の含量が大きい場合には、 ^{64}Cu の0.51 MeV の光電ピークが70時間冷却してもなお残り、 ^{82}Br の0.55 MeV の光電ピークを妨害している。また ^{76}As は ^{64}Cu の場合よりも半減期が長く、しかもエネルギーが等しく、その妨害を除去することはむずかしい。このよう

な意味から、0.55 MeV の γ 線ではなく0.77 MeV の γ 線を定量に用いた。この場合すべての作物試料では0.82 MeV の ^{56}Mn の光電ピークが大きく妨害するが、半減期が2.58時間で短く50時間後にはほとんど減衰して ^{82}Br の0.77 MeV の光電ピークのみとなる。

このことは減衰曲線が半減期35.9時間の直線上にあることと、エネルギーの位置が正しく0.77 MeV になることによって確認できることが Fig. 2 に示されている。なお、0.77 MeV の光電ピークに近い γ 線エネルギーをもつものに0.74 MeV の ^{99}Mo があるが、放射化断面積が小さく、存在量も少なくこの実験に用いた試料において、本条件下の中性子束照射および冷却時間では ^{99}Mo の0.74 MeV の光電ピークは観察できなかった。

したがって、0.77 MeV の ^{82}Br の光電ピークを用い、約50時間冷却後、 ^{82}Br の測定を行なう方法が適当といえる。冷却時間を不要に長くすると減衰して感度が悪くなるだけでなく、妨害核種の影響が大きくなるので、50時間冷却後はなるべく早く測定する必要がある。

2・6 供試料量

本分析はきわめて微量の試料を供試するだけで定量できるのが特長だが、その場合の照射する試料の量が定量値に及ばず影響について検討した。すなわち、試料として、Br 含量が標準的と思われるミカン葉(約17 ppmBr) を用いて、10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 mg を秤取し各4連でJRR-1で5時間照射、50時間

冷却後、 γ スペクトロメトリーにより定量した。その結果を Fig. 3 に示したが試料量が 10~100 mg の間では、放射能は低下しないが 200 mg 以上になると、放射能が低下し定量値に影響を及ぼす。なお、Br 含量の少ない試料(5 ppm のクローバー)を用いた場合も同様の傾向がみられた。この実験からは 10~100 mg の供試量が適当だといえるが、供試量が少ないと、秤量誤差または計数率低下からくる計数誤差が定量値の精度を下げるので、ルーチン分析の場合の供試料は 50~100 mg が適当であると考えられる。

Fig. 3 Effect of the amounts of samples on ^{82}Br production.

2.7 作物への添加臭素の回収性および定量値の再現性

定量値の信ぴょう性の検討は、一般の化学分析を行なってその定量値と比較する方法もあるが、ここでは作物体に臭素の既知量を添加し、これを本法にもとづき定量し、その回収性をみる方法によった。

約 $2\text{ }\mu\text{gBr}/100\text{ mg}$ 試料を含む水稻葉を用い、Br 無添加、0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 μgBr 添加の 100 mg ずつの水稻葉を口紙に包みポリエチレン袋に封入し、また一方で口紙に 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 μgBr を添加し、ポリエチレン袋に封入した標準体を作り JRR-1 で 5 時間照射、47 時間冷却後、0.77 MeV の γ 線の放射能強度を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Recovery test by "Addition Method".

すなわち、Br のみの標準体線と Br 添加試料線とは平行であり、試料に添加した Br の回収性が良好である。

なお、両線の差、すなわち、試料中の Br 含量 $2.0\text{ }\mu\text{g}$ は試料単独の測定値 $1.9\text{ }\mu\text{g}$ と一致した。Br 含量の異なるほかの作物においても、また照射時間を変えた場合も、回収性はよかった。

つぎに定量値の再現性を検討したが、その結果の 1 例を Table 2 に示した。JRR-1 5 時間照射、50~80 時間冷却の条件下で、10 種類の作物を供試し、6 回定量を行なった結果である。

Table 2 Reproducibility of bromine determination
JRR-1 5 hr irradiation 50~80 hr cooling

Sample name	Br Content Brμg/100 mg sample						Mean±S.D.
	Replication						
	1	2	3	4	5	6	
Tomato(leaves and stems)	12. 29	11. 99	13. 67	14. 43	9. 77	14. 10	12. 71±1. 73
Satuma orange(leaf)	1. 40	1. 24	1. 37	1. 82	1. 74	1. 68	1. 54±0. 24
Wheat(leaf)	2. 19	1. 94	1. 94	2. 22	2. 00	2. 46	2. 13±0. 21
Snake gourd leaves and stems	6. 70	6. 09	5. 89	6. 53	6. 78	7. 73	6. 72±0. 59
Garden radish(leaf)	7. 50	7. 21	5. 15	5. 99	6. 37	7. 56	6. 63±0. 96
Teosinte (leaves)–1	0. 57	0. 46	0. 41	0. 65	0. 68		0. 55±0. 12
Teosinte (leaves)–2	4. 32	4. 02	5. 04	5. 14	4. 50	4. 16	4. 53±0. 42
Clover(leaves)	0. 38	0. 37	0. 43	0. 36			0. 38±0. 027
Cucumber(leaves)	6. 90	8. 15					7. 53±0. 88
Polished rice	0. 16	0. 17	0. 18				0. 17±0. 01

3. 分析法要約

作物体中臭素の非破壊法を要約すると、核種は ^{82}Br ($T_{1/2}=36$ 時間)を用い、その 0.77 MeV の γ 線を指標とした光電ピークの強さを標準体のそれと比較することによって定量する。試料はふつう風乾物50~100mgを供し、中性子源として JRR-1, JRR-2 を使用し、JRR-1 の場合は5時間照射 ($5.40 \times 10^{15}n/\text{cm}^2$)、JRR-2 の場合は5分 ($2.40 \times 10^{16}n/\text{cm}^2$) または20分 ($9.60 \times 10^{16}n/\text{cm}^2$) 照射し、50時間冷却後、 γ 線波高分析器を用い、 γ スペクトロメトリーにより、 ^{82}Br の放射能を測定し、まったく同一条件で照射処理した Br 標準試料との比較法により試料中の臭素の定量を行なう。Table 3 は本法を用い、各種作物試料中の臭素の定量結果である。

4. 結 語

植物体中の臭素の非破壊放射化分析法については、

V.P. Guinn, J.C. Potter³⁾や C.E. Castro, R.A. Schmitt⁴⁾らが報告している。これらは ^{82}Br を指標とし、特定の試料について行なったもので妨害核種の検討が不十分で、一般的作物試料には適用しがたい。また M.P. Menon および R.E. Wainerdi⁵⁾らは2~3の植物試料中の臭素の定量を照射から γ 線スペクトロメトリーを経て分析値の算出まで一環した自動式系統分析法を研究し大量の試料を分析する能率的放射化分析について報告しているが、自動化という条件のため試料中の妨害核種の含量が所定量以下という制限された試料に適用されるものである。

著者らは、多種類の作物試料について、より一般性のある非破壊法を確立すべく検討を行なった。

本法は臭素を化学的に定量する場合のきわめてわずらわしい過程を経ることなく、簡易に定量できる。本研究で供試した作物試料のなかでいちばん低い含量の試料は米粒の1.5 ppmであった。さらに Br 含量の低い試料については今後研究を行ないたいと考えている

Table 3 Determination of bromine in farm products
JRR-1 5 hr irradiation, 70~90 hr cooling, 100 mg sample taken

Sample name	Br content (ppm)	Sample name	Br content (ppm)
Waterfield rice plant		Kind: Yamabiko	
Leaf		Produced at A	0.15
No.1	46	B	0.37
" 2	69	C	0.23
" 3	19	D	0.17
" 4	80	E	0.25
" 5	27	F	0.59
" 6	25	Kind: blue bonnet	3.02
Leaf sheath		Oats (grain)	255.2
No.1	40	Barley (grain)	2.99
" 2	39	Garden pea (grain)	36.3
" 3	16	Soyabean cake	6.32
" 4	68	Spinage (seed)	28.9
" 5	38	Yam	44.2
" 6	20	Carrot	133.5
Basal parts of the stalk		Satuma orange leaf	11.5
No.1	23	Satuma orange leaf stalk	6.90
" 2	9.6	Apple (leaf)	16.3
" 3	6.8	Grape (leaf)	5.2
" 4	20	Mulberry (leaf)	18.3
" 5	15	Persimmon (leaf)	38.3
" 6	14	Tomato (leaf)	117.3
Unhulled rice*		Onion (leaf)	92.8

* JRR-2 20 min irradiation, 100 hr cooling, 300~600 mg sample taken.

が、本研究の結果はふつうの農作物体中の臭素のルーチン分析法として非破壊分析法が十分役に立つことを示している。

文 献

- 1) 渋谷政夫: *Radioisotopes*, **13**, (1) (1964)
- 2) 渋谷政夫: 土壤肥料分析指針, p.127-139, 日本土壤肥科学会編, 養賢堂 (1966)
- 3) V.P. Guinn, J.C. Potter: *Agricultural and food chemistry*, **10**, (3) 232 (1962)
- 4) C.E. Castro, R.A. Schmitt: *Agricultural and food chemistry*, **10**, (3), 237 (1962)
- 5) M.P. Menon and R.E. Wainerdi: The 11th Pacific Congress, Tokyo, Japan, Aug. 23-26 (1966)

Abstract

Studies on the Neutron Activation Analysis of Inorganic Minor Elements in Plants and Soils

—Non-destructive Method of the Bromine Determination in Plant Materials by ^{82}Br —

Masao SHIBUYA, Kouichi YUITA and Kiyoshi SUZUKI*

National Institute of Agricultural Sciences, *Miyazaki Prefectural Agricultural Experimental Station

To establish a routine method of activation analysis for bromine in the plant materials, non-destructive method was studied and samples of plant materials of widely different bromine content have been analyzed by non-destructive neutron activation analysis.

According to the differences of neutron cross section, the decay constant and the content of the elements in question, the time required for neutron irradiation and cooling time were selected.

In this method, 50~300 mg of plant materials were enclosed in small polyethylene bag for irradiation.

The samples and Br-standard were then irradiated in a capsule in the JRR-1 reactor at a flux of $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ for a period of 5 hours (or JRR-2 reactor at a flux of $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ for a period of 5 minutes).

After the cooling time of 50 hours, the activity of the bromine-82 were measured, using photopeak of gamma rays of 0.77 MeV by a multi-channel pulse-height analyser.

Precision ranges from $\pm 3\%$ (standard deviation) for samples with high bromine contents to $\pm 20\%$ for samples with low contents. This method can be applicable to the sample containing bromine as low as 0.15 ppm.