

特 集

アイソトープ放射線技術の化学計測への応用

Applications of Radioisotopes and Radiation Technology to Chemical Analysis

加 藤 正 夫*・佐 藤 乙 丸*

Masao KATO and Otomaru SATO

放射線・アイソトープの理工学への応用のうち大きな分野を占めている分析化学への利用方法について述べた。すなわち、まづ放射化分析法の概要を解説した後、最近環境汚染の調査法として偉力を発揮しているアクチバブルトレーサー法をつけ加え、つぎに各種の放射分析法および α, β, γ, n などの放射線源を利用する分析法について総説している。

1. ま え が き

化学計測への放射線・アイソトープの利用は大別して分析利用とそれ以外の利用とに分けられる。前者は放射性元素の重要な特性である検出の鋭敏さ、標識トレーサーの識別の安易さ、操作が迅速で簡易なこと、非破壊測定の可能性があることなどを十分に利用できるため、早くから利用されてきた。

原子炉や加速器の開発に伴って検出感度の特に大きい放射化分析が盛んに使われるようになり、最近では半導体検出器のすぐれたエネルギー分解能と多重波高分析器および電子計算機を組み合わせた非破壊分析装置が作られ短時間に分析が終るようになった。

分析以外の利用としては、溶解度、蒸気圧、吸着度、拡散速度、各種の反応速度などの測定があげられるが、ここでは割愛して化学分析に関係のある利用方法に限定して述べることにする。

2. 放射化分析

(1) 原理 分析すべき試料に高エネルギーの荷電粒子や α 線、各種のエネルギーの中性子などを照射し、目的元素を放射性核種に変換する。こうして生成する放射性核種の放射能は試料中の目的元素の量に比例するので、その測定値から目的元素を定量することができる。この方法を放射化分析という。

一般に、着目する核種の存在比 θ 、原子量 M (g) の元素 W (g) を t 秒間照射し、 t' 秒間冷却した後の生成放射能 A (dps) は次式であらわされる。

$$A = 6.03 \times 10^{23} f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot W (1 - e^{-0.693t/T}) e^{0.693t'/T} / M \quad (1)$$

ここで f は中性子束密度 ($n/cm^2 \cdot sec$)、 σ は放射化断面積 (cm^2)、 T は生成放射性核種の半減期 (sec) である。上式から照射条件が同一であれば A が W に比例することがわかる。

さて(1)式から $t \gg T$ であれば、 $1 - e^{-0.693t/T} \rightarrow 1$ となり、生成放射能は飽和値 A_{∞} に近づく。いまかりに定量分析のためには 240 cpm の測定値が必要でしかも測定効率が 10% と仮定すれば、放射能 A の必要最小値は 40 dps となる。したがって飽和に達するまで長時間照射したときの検出限界 W_{min} は次式であらわされる。

$$W_{min} = 5 \times 10^{-24} M / f \cdot \sigma \cdot \theta \quad (2)$$

* 東京大学生産技術研究所 第5部

しかし実用的な検出限界は、試料中に存在する目的元素以外の物質の性質、必要な化学的分離操作、分析試料自体による自己吸収、生成放射能の測定効率半減期などによって制約されることはいうまでもない。表1は (n, γ) 反応による放射化分析の理論的感度で、 $A = 40$ dps、 $f = 5 \times 10^{11}$ として計算した場合のものである。

表1 中性子放射化分析による微量分析の可能な元素

元 素	検出限度* (g)
Bi, Ca, Fe, Kr, Mg, Ni, Nb, S, Si, Ti, Xe	10^{-6}
A, Ce, Cr, Hg, Mo, Nd, Pt, Ru, Ag, Sr, Te, Tl, Sn, Zr	10^{-7}
Al, Ba, Cd, Cs, Cl, Co, Er, Gd, Ge, Hf, Os, P, K, Rb, Se, Th, Y, Zn	10^{-8}
Sb, As, Br, Cu, Ga, Au, I, La, Pd, Rh, Sc, Na, Pr, Ta, Tb, Tm, W, Yb, U, V	10^{-9}
Ho, In, Ir, Lu, Mn, Re, Sm	10^{-10}
Eu, Dy	10^{-11}

* dps 40, 中性子束 $5 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot s$, 衝撃時間は約4週間を標準とし、放射性核種の半減期によって異なることはいうまでもない

普通は既知量 W_0 (g) の目的元素を含む標準試料と未知試料を同一条件で照射し、生成放射能も同一条件で測定・比較する比較法が用いられる。 W_0 (g) による生成放射能を A_0 とすると、 $W = W_0 \cdot A / A_0$ となる。このほか既知量の他の元素を粒子線束 f のモニターとして用いるいわゆるモニター法も利用されている。

(2) 分析法と特長 照射後の試料は化学的に分離して放射能を測る場合と分離操作を行なわないで非破壊的に測定する場合とある。迅速分析を要する場合は、妨害放射能もふくめて測定する γ 線スペクトル分析法が用いられる。すなわち光電ピークの面積を比較して定量するのである。このほか、光電ピークまたは α, β 線の時間的な減衰曲線を求め、その曲線を解析して含有核種を定量する方法もある。

γ 線スペクトル分析法や減衰曲線解析法に要する時間を短縮して、迅速非破壊分析の特長を最大限に発揮させるため、放線線測定装置と電子計算機を組み合わせたいわゆる自動放射化分析装置が実用化され、現在さらにその性能の改善が試みられている。

放射化分析を一般の化学分析法と比べた場合の利点としては、分析感度がすでに述べたようにきわめて大きいこと、分析過程で用いる試薬中の不純物による汚染が避

けられること、化学的収率を求めることができるので操作中の損失補正ができること、分離操作が定量的でなくてもよいこと、キャリアーを用いてマクロスケールの分析ができること、化学的性質と無関係に同位元素であっても核種ごとに核反応が異っていること、非破壊分析の可能性があることなどがあげられる。

一方欠点としては、目的元素の全量が測定対象となり化学的な存在形態がわからないこと、放射線計測・照射粒子束の不均一・試料の自己しゃへい・副反応による妨害などによる誤差が大きいこと、生成放射性核種の半減期などの核特性により分析困難な元素があること、取扱いに特殊な技術・装置・手続きがあるので分析費用が高いことなどがあげられる。

(3) 利用できる核反応 原子炉の熱中性子による (n, γ) 反応はほかの核反応より放射化断面積が大きいこと、ほとんどの元素がこの反応によって測定に好都合な放射性核種を生成すること、熱中性子束密度が $10^{11} \sim 10^{14} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ 程度でほかの線源と比べて大きいことなどの特長があるためもっとも多く利用されている。

速中性子による (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$ などの核反応は、原子炉の速中性子を用いて、S, Al, Si, Ni などの特定の元素の分析に利用されるほか、14 MeV の中性子発生装置の開発にともない、N, O, F, Si, P, S など軽元素の分析を中心に利用されており、金属中の酸素の分析はすでに鉄鋼、軽金属工業で実用化され、最近は月面における自動分析器まで考案されている。図1はこの種の目的に使用する分析装置で中性子照射後 180° 回転して放射能を測定する方式のものである⁵⁾。(γ, n) 反応は重水素と Be をのぞくと軽い核では 10 MeV 程度、重い核でも 5 MeV 程度をこえないと反応がおこらない。一般にはベータトロンからの 15 MeV~25 MeV の制動放射線を用いる。分析感度は (n, γ) 反応より低い、選択性が高い点に特長があるため、ほかの方法では分析しにくい微量の O, N, C などの定量(表2)、たとえば石炭や岩石中の軽元素の分析に用いられる。

重水素、陽子、 $\alpha, ^3He$ などの荷電粒子を照射する放

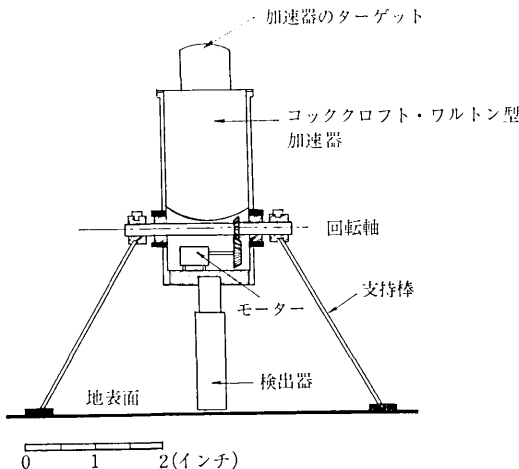


図1 中性子発生器とガンマ線検出器とからなる放射化分析装置

射化分析法も試みられており、やはりO, C, B, N などの軽元素の分析に主として利用されている。たとえば、 $^{12}C(d, n)^{13}N$ または $^{12}C(p, \gamma)^{13}N$ によって、鉄中の微量炭素を 10⁻⁴% のオーダーまで測定することができる。また核反応は試料の表面層でのみ起こるから、表面層の厚みや濃度の変化などを 10⁻²μm の分解能で測定するのに利用できる。表2²⁾ に検出限度の一例を示した。

表2 100 μA のビーム電流の荷電粒子および α 粒子によって定量できる C, N, O, F の最小量 (ppm)³⁾

元素	p 10~15 MeV	d 10~15 MeV	3He 10~20 MeV	α 40MeV	γ^* 30MeV	γ^* 40MeV	γ^* 50MeV
F	0.001	0.0001			0.05	0.02	0.007
C	0.01	0.001	0.001	0.01	0.04	0.01	0.005
N	0.0005	0.0002			0.02	0.005	0.002
O	0.01				0.01	0.002	0.001

* O, C の場合 2.1, 2.3 分, N の場合 10 分, F の場合 110 分である

以上述べた核反応のほか、 (n, α) や (n, p) などの反応の際に生ずる荷電粒子を利用して二次的に放射化分析することができる。10⁻⁴% 程度までの酸素の定量法として、試料とリチウム化合物をよく混合したものを原子炉に入れて照射し、 $^6Li(n, \alpha)^3H$ で生じたトリチウムが $^{16}O(t, n)^{18}F$ で酸素と反応して生成する ^{18}F の放射能を測定する方法³⁾がある。この方法によって Zr, Ti, Al, Li, Si, Ni 中の酸素を測定することができる。

このほか含水素有機物中の ^{18}O を定量するのに原子炉の速中性子が水素と作用して生ずる陽子を用い、 $^{18}O(p, n)^{18}F$ 反応を利用する方法⁴⁾などがある。

(4) 特殊な分析法 トリガー型の原子炉から得られる半値幅 14 ms のパルス状の高熱中性子束密度を利用して短半減期の放射性核種による放射化分析を行えば、表3のように正常運転時と比べて検出感度をあげることができる⁵⁾。半減期 1~0.1 秒の核種の分析に適する。

表3 パルス中性子束で生成する放射能と定常照射で生成する飽和放射能との比³⁾

生成核種の半減期 (sec)	パルス中性子束/定常状態
1	35
2	18
3	12
4	8.9
5	7.1
10	3.5
20	1.8
30	1.2

また 14 MeV の中性子をパルス状に発生する装置を利用し固定した試料照射を周期的に行なって分析するサイクル放射化分析法 (Cyclic activation analysis)⁶⁾ が注目されている。この方法は月面の自動分析装置の一環として開発されたもので、半減期数 ms 以下まで適用できる。図1のような時間配分で照射と測定を繰返せばよい。

いま $T=6$ 秒, $t_0=3$ 秒, $t_w=0$, $t_c=3$ 秒で 600 回照射計測したときの計数値と、同一試料を 3×600 秒だけ 1 回照射したときの計数値を比較すると表4のような

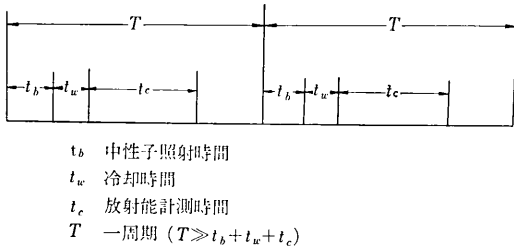


図 2 サイクル放射化分析法の時間配分⁹⁾

る。後者で普通の放射化分析の飽和値を 1 としている。この表から明らかなように短半減期のものほど高感度で分析できる。図 3 に砂岩中の Si および酸素を両方法によって放射化分析したときに得られた γ 線スペクトルを示した。

表 4 サイクル放射化分析と通常の放射化分析との比較⁹⁾

核 反 応	生成核種 半減期	Figures of merit	
		普通分析	サイクル分析
$^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$	9.73分	0.7789	0.8253
$^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	2.3分	0.9998	4.254
$^{23}\text{Na}(n, p)^{23}\text{Ne}$	40.2秒	1.000	15.24
$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$	7.14秒	1.000	84.1
$^{114}\text{In}(n, nr)^{114}\text{In}$	2.6秒	1.000	238

実験時間 3600 秒, 普通分析照射時間 1800 秒, サイクル分析の 1 周期 6 秒, 照射時間 3 秒, 計測時間 3 秒, サイクル数 600

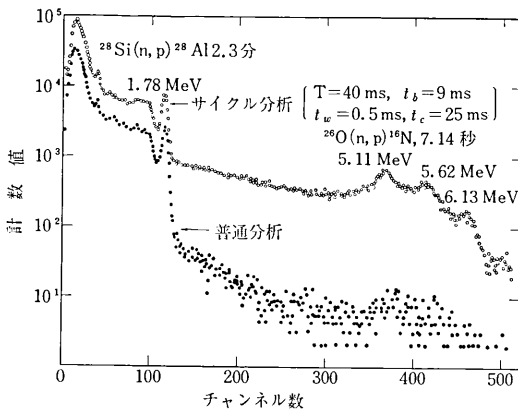


図 3 サイクル分析と普通分析による研究中の Si, O の γ 線スペクトル⁹⁾ (実験時間はともに 30 分で照射した中性子数を同一にして比較) $^{26}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ を $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ に訂正

(5) アクチバブルトレーサー法 (Activable tracer) 放射性同位元素の代りに安定同位元素をトレーサーとし, トレーサー実験終了後に放射化分析してトレーサーの挙動を明らかにする方法をアクチバブルトレーサー法という。放射性トレーサー法より感度が劣る場合もあり, かつ測定に手間がかかるという欠点があるが, 放射性同位元素を使用することが製品装置や環境の放射能汚染をもたらし, あるいは公衆にも放射能による影響を与えるおそれがある場合に有効である。

大気や河川における拡散や汚染, 工場内の工程管理の検査などに好んで用いられている。トレーサー元素とし

ては放射化分析感度の大きいものが用いられ, その中から試料の放射化時に妨害をうけにくいものを選ぶ。また実験の初期にかなり多量のトレーサー試薬を用いるので, 化学的毒性に注意し許容濃度と検出感度を考慮して使用数量を決定する。

中性子束密度 $10^{14}\text{n/cm}^2\text{sec}$ で放射化し飽和したとき, 1000 dpm の放射能を与えるグラム数を検出限界と考えれば, 10^{-12}g 以下の感度で検出できるアクチバブルトレーサー元素は表 5 のとおりとなる。しかしこれらの元素はかなり高価であるため多量に使用する場合経済的に問題となる。したがって臭素, マンガンなど多量に安く入手できる元素が河川水のトレーサーに用いられる。

表 5 10^{-12}g 以下の感度で検出できるアクチバブルトレーサー

元素	生成放射 性核種	半減期	放射線	放射化断 面積 (バ ーン)	飽和放射 能 (Ci/g)	感度 ($\times 10^{-12}\text{g}$)
Eu	$^{152\text{m}}\text{Eu}$	9.2時	γ 0.84(11%) β 1.87(74%)	670	70	0.06
Dy	^{165}Dy	2.3時	γ 0.71 (7%) β 1.31(80%)	790	32	0.08
In	$^{116\text{m}}\text{In}$	54分	γ 1.27(83%) β 2.09(17%)	148	21	0.2
Au	^{198}Au	2.7日	γ 0.412(96%) β 0.96(99%)	98	8	0.5
Lu	^{177}Lu	6.75日	γ 0.21 (7%) β 0.50(90%)	100	9.3	0.5
Ho	^{166}Ho	27時	γ 0.06 (6%) β 1.38 (1%) β 1.84(47%)	60	5.9	0.7
Ir	^{192}Ir	74.4日	γ 0.315(83%) β 0.605(12%)	370	32	0.8

飽和放射能は $10^{12}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ で放射化したときの値

筆者らの信濃川における污水拡散の実験に臭素と Mn を用いた例⁷⁾ や, 仲佐らの火力発電所からの排ガス拡散調査に硫酸コバルト 10% 水溶液の噴霧を用いた例⁸⁾, あるいは小林らの農業散布の調査に Eu を用いた例⁹⁾ などのように, 公害調査への応用が期待されている。

3. 放射分析¹⁰⁾

放射分析は大別すると比放射能が非放射性同位元素の濃度に比例することを利用している同位体希釈法, 不当定量同位体希釈法, 同位体交換法など, 放射性試薬を用いて目的元素と反応させそれに比例した放射能を測って定量するアイソトープ誘導体法, 放射能遊離法など, および放射滴定法に分けられる。

(1) 同位体希釈法 (Isotope dilution) 既知の比放射能 $S_0 (= A_0/W_0)$ のトレーサー A_0 を, 定量すべき非放射性物質 W_x を含む物質に添加すると, $W_0 + W_x$ の比放射能 S_x は $A_0/W_0 + W_x$ となる。したがって W_x は

$$W_x = W_0 \left(\frac{S_0}{S_x} - 1 \right) \quad (3)$$

また S_x は $W_0 + W_x$ の一部分 W_2 を分離してその放射能 A_2 を測ることにより, A_2/W_2 から求められる。したがって,

$$W_x = W_2 \frac{A_0}{A_2} - W_0$$

ここで $W_0 \ll W_2$ とすれば

$$W_x = W_2 \cdot \frac{A_0}{A_2} \quad (4)$$

この方法は W_2 の測定が困難であることによって制約される。クーロメトリによって μg の桁まで測定できるが、それ以下の微量測定はむづかしい。この難点を解決するのが不当定量同位体希釈法といえよう。

(2) 逆希釈法 比放射能 S_0 の放射性化合物の量 W_y を求める目的で非放射性物質 W' を加え、適当な方法で $W_y + W'$ を純粋に分離してその比放射能 S を測定すると、

$$S_0 W_y = S(W_y + W') \\ \therefore W_y = W' \left(\frac{S}{S_0 - S} \right) \quad (5)$$

この方法を逆希釈分析法という。

(3) 二重希釈法 逆希釈法では S_0 が既知でなければならぬが、 S_0 が既知でなくともさしつかえないという分析法である。すなわち放射性の測定試料を 2 等分にするかまたは等量づつ 2 箇所取ってその中の放射性物質の量を W_x とし、それぞれに異なった量 W_1, W_2 づつ非放射性化合物を加えて混合する。こうして後分離した化合物中の比放射能を S_1, S_2 とすれば、

$$S_0 W_x = S_1(W_x + W_1) = S_2(W_x + W_2) \\ \therefore W_x = \frac{S_2 W_2 - S_1 W_1}{S_1 - S_2} \quad (6)$$

$$\text{また } S_0 = S_1 + S_1 W_1 \frac{S_1 - S_2}{S_2 W_2 - S_1 W_1} \quad (7)$$

(4) 不当定量法¹¹⁾ (Substoichiometric analysis) これまではすべて定量以上に過剰な試薬を加えているが、この方法は当量以下の試薬によって分離する点に特長がある。また分離前後の比放射能を測定する必要がなく、単に放射能の測定をするだけでよく、選択性も高い。

1) 不当定量同位体希釈法 この場合はトレーサー溶液と同位体希釈法によって作られた溶液とから等量の目的物質を分離し、その放射能を測って a_0, a_x とすると、 $a_0/a_x = S_0/S_x$ であるから(3)式から

$$W_x = \left(\frac{a_0}{a_x} - 1 \right) W_1 \quad (8)$$

すなわち分離した部分の重量測定が不要となるが、いつも一定量しかも通常 10^{-6}g 以下を分離しなければならない。この目的に適する分離試薬として、溶媒抽出やイオン交換によって分離可能な錯塩を形成する有機試薬ジチゾンやクペロンなど、および EDTA のような錯化合物が使用される。

すなわちジチゾン抽出によって Cu, Hg, Ag, Zn が、クペロンによって Fe が、錯化合物イオン交換法によって Fe, In, 希土類元素などが定量できる。このときの感度は、Fe, In, Cu については 10^{-10}g まで Zn, Hg については 10^{-9}g までである。

2) 多重同位体希釈法 既知比放射能 S_0 のトレーサー試薬から異なった放射能 A_1, A_2 をとり出し、分析すべき非放射性元素を W_x 含む等量の物質に加える。こうして得られる二つの希釈溶液の比放射能 S_x, S_y は

$$S_x = \frac{A_1}{W_1 + W_x} = \frac{S_0 W_1}{W_1 + W_x}$$

$$S_y = \frac{A_2}{W_2 + W_x} = \frac{S_0 W_2}{W_2 + W_x}$$

このそれぞれから等量 W_p を取り出せば、その放射能 a_x, a_y は、

$$a_x = S_x W_p = \frac{S_0 W_1}{W_1 + W_x} W_p$$

$$a_y = S_y W_p = \frac{S_0 W_2}{W_2 + W_x} W_p$$

上式を解けば、

$$W_x = \frac{W_1 W_2 (a_y - a_x)}{W_2 a_x - W_1 a_y} \quad (9)$$

この場合分析の最適条件は $W_1 = W_x, W_2 \gg W_x$ のときであり、たとえばマイクログラムレベルの鉛中のアンチモンの分析に用いられた。

3) 2重不当定量同位体希釈法 放射能 A_0 のトレーサーをそれぞれ分析すべき非放射性物質 W_x を含む試料に加える、これらの一方に既知量の非放射性物質 W_1 を、他方には W_2 を加える。このときのトレーサー重量 W_0 が、 W_x, W_1, W_2 と比べて無視できる量であれば、二つの希釈液の比放射能 S_1, S_2 は

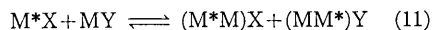
$$S_1 = A_0/W_1 + W_x, S_2 = A_0/W_2 + W_x$$

これらから等量 W_q づつ取り出したときの放射能 a_1, a_2 は、 $a_1 = A_0 W_q / W_1 + W_x, a_2 = A_0 W_q / W_2 + W_x$ したがって、

$$W_x = \frac{a_2 W_2 - a_1 W_1}{a_1 - a_2} \quad (10)$$

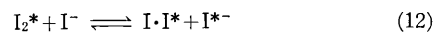
この場合の最適分析条件も $W_1 = W_x, W_2 \gg W_x$ である。この方法はジチゾン抽出で Ag を、また鉛イオン交換法で Fe を分析するのに用いられた。

(5) 同位体交換反応法 この方法ではつぎの式の交換反応が利用される。ここで *印は放射能標識を示す。



MX と MY は溶媒抽出のような方法で迅速分離できること、および X と Y のどちらかが最も強い錯形成配位子であって交換反応前に M の一部と不当定量的に結合することが必要である。

この方法において、 Y と結合した M の量が未知で、 X と結合した M の量が既知ならば、 X と Y への分配係数から Y と結合した M の量を求めることができる。自然水中の沃素の分析例¹²⁾をとれば、まず沃化物トレーサーを水中に加え沃素に変換した後ベンゼン中に抽出する。ベンゼン中の沃素は既知量の沃化物と次式によりイオン交換する。



したがって沃素の量は使用した沃化物の放射能の分配と数量とから求められる。1 l 中沃素 $1 \mu\text{g}$ 以下まで測定することができる。

(6) C. D. D. 法 (Concentration-dependent distribution methods) この方法は較正曲線を用いる点に特長がある。同位体希釈法と ring-oven 法を結びつけた C. D. D 法¹³⁾についてのべよう。この方法では目的元素の W_0 を

含む放射性トレーサーを未知試料 W_x をふくむ物質に加える。こうしてできた $W_0 + W_x$ のうち W_1 を沈澱させ ring-oven 法によって残りの物質から分離する。これら 2 つの部分の比放射能 S は同じで

$$S = \frac{A_x}{W_0 + W_x - W_1} = \frac{A_1}{W_1}$$

ここで A_x, A_1 は W_1 を取った残り W_1 の放射能である。いま上式を W_x について解けば

$$W_x = W_1 \left(\frac{A_x}{A_1} + 1 \right) - W_0 \quad (13)$$

したがってこの場合の校正曲線は A_x/A_1 の値による W_x の変化を図示したもので、 W_0 と W_1 が定数であれば直線となる。しかし W_x が小さくなるにつれ直線からずれてくる。この方法によって、 $0.1 \sim 10 \mu\text{g}$ の感度で Ca, P, Fe などの分析が行なわれた。

この方法は不当定量同位体希釈法 (S. I. D.) の変形とも考えられ、必要な濃度レベルに適した放射性試薬を用いることができる場合はむしろ SID を用いたほうがよい。しかしそうした試薬がなくしかも SID の適用限界をこえてさらに感度を向上させる必要があるときには CDD を用いるべきである。

(7) **アイソトープ誘導体 (Isotope derivative) 法と誘導体希釈法** これら二つは基本的原理が同一であるので一緒に考える。この方法では、既知比放射能 S_1 の放射性試薬を試料と定量的に反応させて放射性化合物を作り、それを分離精製してその放射能 A_x を測る。いま完全に定量的に反応したものとすれば W_x の量は、目的元素と放射性試薬との間の等価重量の比が E のとき、次式から求められる。

$$W_x = A_x \cdot E / S_1 \quad (14)$$

放射性化合物を分離回収する方法として、直接定量分離する方法、キャリアーとして非放射性化合物を加え、その化学的収率から回収率を補正する方法、および別種の放射性トレーサーで標識した少量の化合物を加え放射化学的に回収率を求めて補正する方法とある。アイソトープ誘導体法は第一の方法のみ用いるが、誘導体希釈法は三つの方法とも使用し、主に有機分析に利用される。ペーパークロマトグラフィーを併用したアイソトープ誘導体法によって μg レベルの微量分析を行なった例がある。

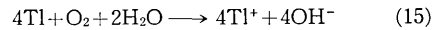
(8) **I. D. M. 法 (Isotope displacement methods)** 一連の金属が有機試薬に対して安定度、抽出順序、抽出定数などを異にするという点を利用した分析方法である。すなわち、安定度の高い錯塩を作る金属試料はより安定度の低い放射性金属錯塩と反応し、未知量に比例した放射能を遊離する。この遊離金属または錯塩を分離することができれば、それらの放射能から置換した金属の定量ができる。

$^{110\text{m}}\text{Ag}$ で標識した銀ジブチルフォスフォロチエートの銀を水銀と置換させて、 10^{-7}g 以下までの水銀を分析した例¹⁴⁾がある。この場合は遊離銀錯塩を溶媒抽出によって分離測定している。

(9) **放射能遊離 (Radiochemical release) 法** 放射性試

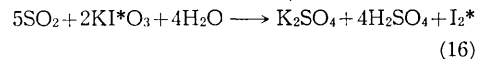
薬が微量の目的物質と化学的に反応し、放射性物質を放出する。この放射能から目的物質を定量する方法で、選択性がきわめて高い。また比放射能の大きい試薬を用いればそれだけ検出感度も向上させることができるので、水中や気体中の微量分析法として注目されており、また自動化しやすい特長をもっている。

水中の溶存酸素を測定する目的で、試料水を ^{204}Tl を標識した金属タリウム板上に導き、以下の反応によって遊離して出てくる ^{204}Tl の放射能を測定する方式のもの¹⁵⁾が考案されている。



妨害物質を含まない場合には理論的には 10^{-6}ppm まで測定できるが、実際は 2mCi/g の比放射能の ^{204}Tl を用いた場合 0.2ppm までである。この原理を利用し、水深 1000m までの海水中の溶存酸素を自動的に分析する装置の開発研究が行なわれている。

汚染大気中の SO_2 を定量¹⁶⁾するには次式が利用される。



遊離した沃素をクロロフォルム中へ抽出し、井戸型シンチレーション計数法で測定する。 2mCi/g の比放射能の沃素酸カリを用いた場合、検出限度は 10^{-9}g であった。したがって 10l の試料を用いると 10^{-4}ppm 以下まで測定でき、しかも SO_2 1mg まで直線性が成り立つことが明らかにされた。現在さらに $\text{Co}, \text{O}_3, \text{H}_2\text{S}$ などの分析法も検討されている。

いわゆるクリプトネートは ^{85}Kr のイオンやガスを高速度で衝撃させるか高温高压下において各種物質中へ包接させたもので、たとえばクリプトネート銅箔の場合、 30 分以上 903°C (1083°C が融点) で加熱しても、はじめの放射能の $1/4$ 足らずが遊離するにすぎない。

このクリプトネートはまづ表面でおこる物理的・化学的の反応によって ^{85}Kr を放出するので、酸化、腐食、摩耗などを調らべる手段として役に立つほか、 $\text{SO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{O}_3$ などの有害ガス分析¹⁷⁾にも用いられる。すなわちクリプトネートされたハイドロキノンとこれらのガスが反応し、その反応量に比例して出てくる ^{85}Kr の放射能を測定して分析するのである。

^{85}Kr は核分裂生成物から精製されているが、そのまま使用すると上記各種ガスに対して 0.5ppm まで検出することができる。しかし熱拡散カラムを用いて約 10 倍に富化する技術が開発されたので、富化された ^{85}Kr を用いればさらに一桁検出感度を上昇させることができよう。

(10) **放射測定 (Radiometric titration)** 放射能測定によって終点を定める滴定法を放射滴定という。沈澱反応、錯体形成反応、酸化還元反応、定電流クーロメトリレドが用いられる。定量されるイオンが放射性で非放射性的の試薬で滴定されるときは母液中の放射能は終点まで減少する。定量されるイオンが同位体でない放射性元素を指示薬として含み、非放射性試薬で滴定されるときは、母液中の放射能は終点より減少しはじめる。非放射

性イオンを放射性試薬で滴定するときは母液中の放射能は終点より増大する。定置されるイオンが二種類以上のときの母液の放射能変化はさらに複雑となる。

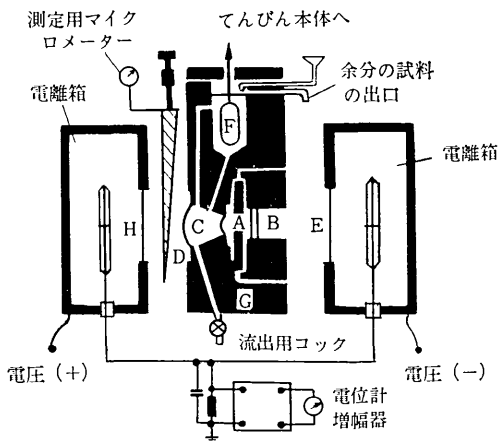
4. 放射線源利用分析

放射性同位元素を線源として用い、放射される α , β , γ 線および中性子線などと物質との相互作用を利用して分析する方法は、たとえば石炭の灰分計、重油中の硫黄計、蛍光X線分析計としてすでに実用化されている。

(1) 荷電粒子線の透過散乱を利用するもの α 粒子の透過を利用した空気中の湿度計¹⁸⁾は、160 μ Ci の²⁴¹Am ガラスビーズを線源とし、表面障壁型の半導体を検出器としている。架橋ポリエチレン薄膜をスルホネートして作った8~12 μ の吸湿性の膜と6 μ 厚さの非吸湿性膜との α 粒子の透過度の差から湿度を求めている。0~100%の相対湿度を1%以下の誤差で測定できる。

α 粒子の散乱を利用して表面の軽元素を分析する試み²⁰⁾は、散乱 α 線のエネルギーが散乱させる原子核の質量によって変ることに基づくもので、Be から Ca までの低元素の分析に用いられる。特にCとOに対して感度と分解能がすぐれている。散乱 α 線のスペクトルから μ m 程度の厚さの測定も可能である。

β 線の透過を利用するC/H比メーターはかなり前から実用化されてきた。線源としては20 mCi 程度の⁹⁰Sr が用いられ、一方の側では固定した吸収体を通して電離箱に入射し、他方ではまづ測定セルを通過し可変形の吸収体を通して同じ形の別の電離箱に入射する。両電離箱は補償し合って必要な信号が感度よく得られるようになっている。測定時間が約5分のとき水素含有量の精度は ± 0.02 重量%で図4はその原理図である。



A. β 線源 B. 固定した厚さの吸収体 C. 測定用セル D. くさび型の吸収体 E, H. 電離箱の窓 F. 浮きばかりのフロート G. 銅のブロック(線源と測定用セルとを囲んでいる)

図4 β 線吸収によるC-H測定用装置

β 線の透過による計器は試料密度や温度の変化に左右される欠点がある。しかし後方散乱された β 線は単位体積中の電子数によってきまり、液体の密度、温度にはそれほど関係しない。したがってC/H比メーターが後方

散乱 β 線に基づく場合は温度や密度を気にしなくともよい。

β 線の後方散乱は散乱体中の重金属の分析に用いられる。すなわちタングステン鋼中のW1%以上を ± 0.1 %で測定できる。このときの線源は²⁰⁴Tlで検出器はNaI(Tl), 1000秒計測の結果である。

(2) Xおよび γ 線の透過・散乱を利用するもの Xおよび γ 線源としては主に低エネルギーのものが用いられるこの目的には γ 線および電子捕獲や内部変換によるX線を用いるものと、 β 線源や α 線源と適当なターゲットを組合わせて2次的に得られる制動放射線や特性X線光を用いるものとある。後者の場合X線の収量は0.1~0.2子/ β 粒子程度なので、かなり多量の β 線源を用いねばならない。

低エネルギーのXおよび γ 線はその大部分が光電効果によって吸収され、その吸収度は物質の原子番号の5乗にほぼ比例するので、原子番号の大きい元素が低い元素内に共存する場合前者を定量することができる。溶液中のウランやプルトニウム含有量の測定、石油中の硫黄や石炭中の灰分の測定などに利用されている。

石油中の硫黄測定には数mCiの⁵⁵Feからの約6keVのMn KX線が用いられる。このX線に対し硫黄の質量吸収係数は200 cm^2/g で炭素は10 cm^2/g 、水素は0.5 cm^2/g である。したがってわずかな硫黄が存在してもX線が強く吸収され鋭敏な検出ができる。検出限界は数100分の1%程度である。透過X線はGM管で測定されるが、液体の密度およびC/H比の変化によって吸収が影響されるのでその補正が必要な場合もある。また⁵⁵Feのかわりに³H/Zr線源も用いられている。

石炭の灰分測定には60 mCiの¹⁷⁰Tmや1 Ciの¹⁴⁷Pm/AlからのXおよび γ 線の透過を利用するものおよび、²⁴¹Amや³H/ZrのXおよび γ 線を試料にあて後方散乱線を測定する方式とある。灰分測定にあたっては鉄分の影響が大きい誤差となるので、その影響をさけるためFe KX線を別個に検出して補正したり、適当なX線エネルギーたとえば²⁴¹Amの γ 線をSrにあてて得られる励起X線を用いるなどのくふうが必要である。後方散乱型の灰分計の場合の測定精度はほぼ ± 0.5 %程度である。

(3) 中性子を利用するもの 水素とその化合物はその強い中性子減速作用を利用して検出できる。中性子水分計はその一種で、中性子源として²⁴¹Am/Be 100 mCi前後を用い、熱中性子検出器(BF₃計数管)を一定の距離におけば、水分の多少により(すなわち含水素量の多少により)速中性子が緩和されて遅中性子になる割合が異なるので、検出器の出力で水分が測定できる。土壌水分測定だけでなく、コークスや珪物砂、セメントなどの水分の自動制御にも用いられている。

遅い中性子に対する水素と炭素の散乱断面積がそれぞれ27.9バーン、5.4バーンであること、すなわち5:1であることを利用してC/H比のほか、CとHを中心としてできている有機試薬を識別する目的²⁰⁾に利用できる。すなわち、²³⁸Pu/Be 10 CiとBF₃検出器の間に幅

0.5 cm のアルミ製セルをおき、このセルに試料を入れて測定する。温度の影響をさげまた中性子を減速させる

表 6 水素分析の精度と確度

分析法	精度 ¹⁾	確度 ²⁾
Pregl	0.2	0.2
ガスクロマトグラフ	0.2	0.2
β 透過	0.03~0.06	0.03
β 後方散乱	0.04	0.03
n 透過	0.03 ³⁾ 0.06 ⁴⁾	0.03

- 12% の水素を含む試料に対する水素の重量 %
 1) 95% confidence 2) 真の値からの平均偏差
 3) 15分計測の 14 試料 (2 日間) からの計算値
 4) 5分計測の 10 試料 (1 週間) からの計算値

ために全体を油の中に入れて測定した場合、水素の重量% で 16.77 の n-pentane 検出の誤差は 0.3% であった。表 6 は各種の水素分析法の精度と確度を比較したものである。

(4) 蛍光 X 線分析法 X および γ 線源や β 線源によって適当な方法で励起し、測定すべき元素から放出される特性 X 線の強度を測定する方法である。X 線装置による蛍光分析法と比べて、一次線の強度が 10^{-4} ~ 10^{-6} とかなり小さいため、非分散分光で分析せざるを得ない。しかし、適当なエネルギーの γ 線源と X 線フィルターを用いることにより、鉱石や合金中の各種成分の分析ができる。特性 X 線の励起効率はその物質の吸収端エネルギーよりすこし大きいエネルギーの γ 線を照射したときに最大となる。

表 7 からわかるように、この目的に適する γ 線源は限られているので、二次的に X 線を得る線源も $^3\text{H}/\text{Zr}$, $^{147}\text{Pm}/\text{Al}$, $^{90}\text{Sr}/\text{Pb}$ などが用いられている。この種の応用例はきわめて多く、亜鉛や錫鉱石の分析、Cu-Sn, Sn-Pb, Cu-Zn, タングステン鋼などの分析、フィルム中の銀や石油中の鉄の分析など枚挙に暇ないが、特に鉱石スラリーや粘土、セメント原料中の特定元素の分析のように、すでに“on line”に組み込まれたものもある。表 8 に粉末状の鉱石試料の分析例を示した。

特殊な応用例として 2.5 Ci の $^3\text{H}/\text{Zr}$ 線源を用いた連続ガス測定器²¹⁾がある。低エネルギーの特性 X 線を検出するために比例計数管の窓厚を薄くすると試料ガス成分が膜を

通って拡散し計数管がダメになる。そこで二重薄窓を用い隙間に水素ガスをながしつつ、測定する方式を開発した。容積% で 1% 以上の SO_2 ガスは数分の計数時間で十分に測定できた。線源強度を大にし、計数管の有効面積をひろげればさらに二桁の感度上昇が得られる。

(5) X 線回折²²⁾ ^{55}Fe または $^{147}\text{Pm}/\text{Cu}$ による X 線回折の研究が行なわれている。 ^{55}Fe 200 mCi で Debye-Scherrer 写真がとれたが 118 時間露出している。しかしかなり鮮明であり野外使用に適するものと期待されている。すでに約 10 倍の放射能で自己吸収の少ない ^{55}Fe の製造が行なわれており、現在のところ高価であるが大量生産に入ればコストも低下するものと考えられる。この回折計は地質学的な探査や宇宙船用として特に注目されている。

表 7 γ 線, K 電子捕獲, 内部変換 X 線源

RI	半減期	壊変形式 エネルギー	%	γ 線エネルギー keV	内部変換係数 (%)	X 線エネルギー keV
^{55}Fe	2.7年	E. C.	100	—	—	5.9(28.5)
^{109}Cd	470日	E. C.	100	88(4)	96	22(104)
^{125}I	57.4日	E. C.	100	35.4(7)	93	27(138)
^{241}Am	470日	α	5.44 MeV 13 5.48 MeV 85	27(2.8) 33(0.2) 60(36)		14—22(37)
^{153}Gd	236日	E. C.	100	70(2.6) 97(30) 103(20)	9 8 35	41(110)
^{170}Tm	127日	β^-	880 keV 22 970 keV 78	84(3)	19	52(4) 7(3)
^{155}Eu	1.8年	β^-	154 keV 80 243 keV 20	87(32) 105(20) その他		43
^{145}Sm	1.0年	E. C.	100	61(14)	78	39
^{57}Co	270日	E. C.	100	14(8.2) 122(88.9) 136(8.8)	83 1 1	6.4
^{210}Pb	22年	β^-	18 keV 100	46.5(4)		11—13(24)
^{238}Pu	86.4年	α	5.45 MeV 24 5.49 MeV 76	45		12—17(13)

表 8 蛍光 X 線分析による粉末状鉱石の分析例

元素名	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Sn	W	Pb
吸収端エネルギー (keV)	4.96	7.11	8.33	8.98	9.66	20.00	25.52	29.19	69.51 12.09	88.00 15.87
最適線源	^{55}Fe	^{238}Pu	^{238}Pu	^{238}Pu	^{238}Pu	^{109}Cd	$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ $^{241}\text{Am}/\text{I}$	$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ ^{241}Am	^{57}Co ^{153}Cd	^{57}Co
放射能	10-20 mCi	30mCi	30mCi	30mCi	30mCi	2mCi	1 Ci 14 mCi	1 Ci 2 mCi	0.5mCi	0.5mCi
フィルター	Ti/Sc	Mn/Cr	Co/Fe	Ni/Co	Cu/Ni	Zr/Y	Rh/Ru	Ag/Pd	Yb/Ho Cu/Ni	Ir/Re Ge/Ga
検出限度 (%)	0.04	0.7	0.08	0.025- 0.05	0.015- 0.023	0.01	0.002	$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ 0.01 ^{241}Am 0.02	Ks Ls 0.12	0.02- 0.06
最高確度 (%)	0.20	2.6	0.14	0.1	0.13- 0.18	0.01	—	0.02	—	0.1-0.13

(6) **メスパワー効果** 原子核を recoilless の状態にして γ 線を放出させ、その γ 線を他の核に共鳴吸収させることができる。この現象をメスパワー効果という。この効果を利用して核のエネルギー単位の比較、電気的四極子能率や磁気双極子能率の有無など核の微細構造がわかるので、線源または吸収体の核の電子密度、電場勾配磁場の大きさを求めることができ、核外電子や化学状態を明らかにすることができる。

メスパワースペクトルを求めてたとえば鉄の酸化状態を非破壊的に識別することができる。すなわち high spin の Fe(II) と Fe(III) は容易に識別できるが、low spin の Fe は isomer shift が小さすぎるので温度依存の割合の測定が必要となる。現在までガラスや雲母中の Fe²⁺/Fe³⁺ の比が測定された。定量分析への応用はマトリックス効果のためかなり無理であるが、酸化錫の純度や錫鉱石の分析に関する基礎研究がなされている。

(7) **電離作用の応用** ガスクロマトグラフィの検出部の電離箱中で電離線源として放射性の箱が用いられている。³H 200 mCi, ⁶³Ni 10 mCi など軟 β 線源が多いがたまには ⁹⁰Sr 10 mCi, ²²⁶Ra 0.056 mCi も用いられている。これらの線源は完全に密閉されていないので使用中に外部に放出されたり、電離箱掃除の際に汚染を広げたりするおそれがあるので十分注意する必要がある。

高純度のガスと混合したガスとしてはイオン易動度がいちぢるしく異なる。これを利用してガス分析する方法²³⁾ が考案された。検出部としては ³H 線源を内蔵する六電極の電離箱を用いている。この電極に 1000 V の直流と数サイクルから数百サイクルの交流を重畳し、イオン電流の最大値から易動度を求めた。この方法によって例えば窒素ガス中の 1% 以下の酸素の分析が 0.05% の精度で測定することができる。

(8) **中性子捕獲 γ 線、非弾性散乱 γ 線の利用²⁴⁾** 中性子は物質との相互作用によって、まづ弾性散乱をするがこれは中性子が減速されるだけである。つぎに放射化があるがこの場合は中性子が核内に捕獲されて新しい放射性の核ができ、その壊変にともなって普通最終的に γ 線を放出して安定な核にうつる。非弾性散乱のときは核が瞬間的に励起され、ただちに γ 線を放出して安定状態に戻る。このとき生成する γ 線を非弾性散乱 γ 線と称し、 10^{-14} 秒という短かい時間内におこる。また中性子が核に捕獲されると励起されて新しい同位元素ができ、 γ 線を放出して元へ戻る。この現象自体は短かいが、速中性子が核に捕獲されやすいエネルギーにまで減速されるには数 100 μ s かかるので、結局中性子をパルス的に発生させると、まづ非弾性散乱 γ 線が応答し、つぎに一定時間後に捕獲 γ 線が生成する。この間放射化された核があればその核特性に応じて γ 線を放射しつづける。したがって中性子の照射パルス時間と周期を適当に選び、 γ 線の検出もその周期にあわせて繰返すことにすれば、上記 3 種の γ 線を選別して測定することができる。

この方式のものはエピサーマル中性子と熱中性子の die-away を別々に測定することもでき、それぞれ水分および密度がわかる。月面の自動分析装置の一環として

開発されたもので中性子源としては 14 MeV のパルス中性子発生装置を用いている。最近中性子源として ²⁵²Cf が注目されている。この線源は γ 線の放射が少なく自発核分裂で 1 分裂あたり 3.76 箇の中性子を出し、中性子のエネルギーが 2.348 MeV で 1 g あたり 2.34×10^{12} n/s と小型原子炉に相当する中性子密度をもつ。半減期は 2.65 年で現在すでに 1 g 程度の ²⁵²Cf がアメリカで製造されており、うち一部はアメリカ国内の各研究所に無償で貸与され、応用研究に使われている。すでに ²⁵²Cf を中性子線源とし捕獲 γ 線を半導体検出器で測定する海底物質の自動分析装置²⁵⁾ も考案されている。

5. む す び

放射線アイソトープの工業利用は、アイソトープの製造技術や放射線発生装置の開発と放射線検出器の特性改善に伴ない、ここ数年来大きく進歩した。特に分析化学面での利用がその過半数近くを占めているといっても過言ではあるまい。

放射化分析をはじめ蛍光 X 線分析、放射線の散乱吸収を利用する分析などが中心であるが、中にはすでに製造工程に組み込まれ自動化に役立っているものもあり、アイソトープ技術の発展とともにさらに一層応用分野が広がるものと期待されている。なお化学計測全般への利用にふれる予定であったが紙面の都合により割愛した。

(1970 年 12 月 14 日受理)

文 献

- 1) M. Y. Cuypers, et al.: Radioisotopes for Aerospace, Part 2 p. 292 Plenum Pub. Co. (1966)
- 2) Isotopes & Radiation Technology, 8, (1), 120 (1970)
- 3) G. W. Leddicotte, et. al.: Proc. 2nd Geneva Conf., 28 p. 470 (1958)
- 4) D. C. Aumann, et. al.: Radiochemical Methods of Analysis, Vol. 1, p. 229, IAEA (1965)
- 5) H. P. Yule and V. P. Guinn: ibid, Vol. 2, p. 111, IAEA (1965)
- 6) W. W. Givens, et. al.: Nuclear Instruments & Methods, 80, (1), 95 (1970)
- 7) 加藤, 他: 第 7 回日本 RI 会議 B/(4)-4 (1966)
- 8) 仲佐, 他: 同上 B/(4)-1 (1966)
- 9) 小林, 他: 第 9 回日本 RI 会議 B/(3)-4 (1969)
- 10) J. W. Mcmillan: Analyst, 92 (1098), 539 (1967)
- 11) J. Ruzicka, et. al.: Talanta, 8, 228 (1961)
- 12) H. G. Richter: Analytical Chemistry 38, 772 (1966)
- 13) H. Weisz, et. al.: Mikrochimica Acta, 1082 (1963)
- 14) T. H. Handley: Analytical Chemistry, 36, 153 (1964)
- 15) H. G. Richter, et. al.: ibid, 34, 1117 (1962)
- 16) H. H. Ross, et al.: Radiochemical Methods of Analysis, Vol. II, p. 285, IAEA (1965)
- 17) S. M. Klainer: Radioisotopes for Aerospace, Part II, p. 376, Plenum Pub. Co., (1966)
- 18) K. H. Hallows, et. al.: Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Vol. 1, IAEA, 317 (1967)
- 19) J. H. Patterson, et. al.: ibid, p. 337, IAEA (1967)
- 20) W. E. Mott, et. al.: ibid, p. 347, IAEA (1967)
- 21) M. Stoepller, et. al.: ibid, p. 147, IAEA (1967)
- 22) Isotopes & Radiation Technology, 7, (1), 54 (1969)
- 23) A. Czernecki: Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Vol. 1, p. 301, IAEA (1967)
- 24) W. R. Mills, et. al.: Mobil Report. Mobil Research and Development Cooperation (1969)
- 25) Californium-252 Progress No. 2, p. 28 (1970)