

氏名・(本籍)	ますもと かず よし 梶 本 和 義
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理第 8 1 1 号
学位授与年月日	昭和60年11月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和52年3月 東北大学大学院理学研究科 (前期2年の課程)化学専攻修了
学位論文題目	放射化分析における新しい内標準法と安定同位体希釈法の 開発と応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 鈴 木 信 男      教 授 吉 原 賢 二 教 授 庄 野 安 彦

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 新内標準法の開発と環境標準試料 Pepperbush の光量子放射化分析への適用
- 第3章 新内標準法の荷電粒子放射化分析への適用  
一アルミニウム合金試料の分析
- 第4章 新内照合法の開発とアルミニウム合金試料の光量子放射化分析への適用
- 第5章 安定同位体希釈放射化分析法の開発と応用
- 第6章 安定同位体希釈放射化分析法の荷電粒子放射化分析への適用  
一植物試料中の Sr の定量
- 第7章 マトリックス効果が無視できる系での安定同位体希釈放射化分析法の開発  
一植物試料中の Sr の光量子放射化分析への適用
- 第8章 結語

## 論文内容要旨

放射化分析法は多元素同時定量の手段として種々の試料の分析に活用されてきたが、なかでも標準試料の分析への貢献は多大なものがあつた。標準試料は分析値の評価や校正の際に不可欠のものであり、機器分析法の発達とともにますますその必要性が増加してきている。これら標準試料の分析には高い精度と正確さが要求されるから、放射化分析法が今後ともこのような役割を担っていくためには、試料調製、照射および測定といった各分析操作で考えられる誤差要因を極力減らした定量法の開発が望まれる。しかし、このような観点からその定量法について十分に検討されてきたとは言い難い。

このような目的のための定量法はできるだけ試料の組成による影響を受けないものであるとともに、実験上の補正を実施せずに定量できるものでなければならない。発光分析法などで古くから実施されてきた内標準法の原理は、放射化分析法における照射線束の変動やマトリックス効果などの誤差要因を補償するうえでも有効であると期待される。すでに、幾つかの内標準法が放射化分析においても提案されてきたものの、定量式の導入の際の理論的な検討が不十分であつたために、その解釈や適用のしかたにはしばしば混乱がみられた。そこで、本研究では放射化分析の原理に立ち返り、新たな観点にたつて内標準法を定義、分類し、それぞれの内標準法について実験上の補正係数や比例定数を含まない定量式を導入したうえで、実際の試料の分析に適用するための種々の問題について検討を加えた。

本研究では放射化分析における内標準法を、「試料に含まれる元素もしくは同位体を内標準とし、放射化によって内標準および定量目的元素それぞれから生成する放射性核種の生成比を測定することによって定量する方法」と定義した。この定義をもとに、新たに開発した内標準法では、試料および比較試料それぞれについて、内標準元素と定量目的元素からの生成放射能の比  $A_R$  と  $A_R^*$  から  $(A_R^*/A_R)$  を求め、これを定量式導入の出発点とすることにした。

本研究では、まず内標準として試料中の元素を利用するか、定量目的元素の同位体を利用するかによって内標準法をふたつに大別することにした。試料中の共存元素を内標準とする方法は、比較試料に試料そのものを利用するか、それとも新たに調製したものを利用するかによってさらに分類でき、ここでは従来の方と区別するためそれぞれ新内標準法および新内照合法と呼ぶことにした。

前者は試料を二分割し、一方はそのまま、一方には定量目的元素を  $y$  g 添加して放射化するので、内標準法に標準添加の特徴を付加したものといえる。その定量式は

$$x = y / [ (A_R^* / A_R) - 1 ]$$

のように導かれた。

また、後者の定量式は、試料中の内標準の量を  $y$  g , 比較試料中の内標準元素と定量目的元素の存在量の比を  $C^*$  とすると

$$x = y C^* (A_R / A_R^*)$$

で与えられることが示された。

ところで、放射化分析は原理的には同位体分析法とみなすことができる。そこで、広義の内標準法として、定量目的元素の同位体のひとつを内標準にする方法が考えられ、安定同位体希釈放射化分析法（Stable - Isotope Dilution Activation Analysis, SIDAA）と名付けられた。この方法は、試料に定量目的元素の濃縮同位体の一定量を加え、その同位体存在比を変化させたうえで放射化し、ふたつの同位体から生成する放射性核種の生成比が天然同位体存在比のときに比べてどれだけ変化したかを測定し、定量するものである。内標準として元素を利用する場合に、比較試料として分析試料そのものを使うか否かによって二種に分類されたように、この方法でも同様の分類が可能である。すなわち、比較試料としては定量目的元素の同位体組成が一定のものであればよいわけであるから、分析試料そのものもしくは定量目的元素を含む化合物などの適当量を利用できることになる。この二種の方法の定量式は結果的に全く同じであり、定量目的元素（原子量：M）の濃縮同位体（原子量：M<sup>\*</sup>， $\theta_2^* > \theta_2$ ）の試料への添加量を yg とすれば、定量式は

$$x = y \left( \frac{M}{M^*} \right) \left( \frac{\theta_2^*}{\theta_2} \right) \frac{\left( \frac{A_R^*}{A_R} \right) - \left( \frac{\theta_2}{\theta_2^*} \frac{\theta_1^*}{\theta_1} \right)}{1 - \left( \frac{A_R^*}{A_R} \right)}$$

で表すことができる。ここで、 $A_R$ 、 $A_R^*$  は同位体 M<sub>1</sub> と M<sub>2</sub> からの生成放射能比であり、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$  はそれぞれの同位体存在比である。

以上の定量式から明らかなように  $(A_R^* / A_R)$  を求めることによって、試料および比較試料の重量、照射線量、放射化断面積、飽和係数、計数効率および測定の幾何効率など種々の実験上の係数が消去され、いずれの定量法においても生成放射能を測定するだけで直ちに定量目的元素の存在量を求められることが示された。ただし、通常の放射化分析の場合と同様に、定量目的元素の同位体存在比が異常値を示していないこと、および試料と比較試料に照射された粒子のエネルギー・スペクトルが等しいことは、内標準法についても前提条件とされる。

このようにして新たに導かれた定量法も、実際の分析に適用してはじめて意義があるといえよう。そこで、本研究では荷電粒子放射化のように試料内で照射粒子のエネルギー・スペクトルが変化する場合と光量子放射化のようにエネルギー・スペクトルは変わらずに強度のみが減衰する場合のふたつの極端な例について、以上の四種の定量法を適用し、それぞれの場合における問題点や特徴を明らかにした。

新内標準法では、まず第2章において、光量子放射化により国立公害研究所配布の標準試料 pepperbush 中の Ni, Co, Rb および Sr の定量を行なった。その際、内標準元素には植物試料中に通常含まれている Mg, Ca および Mn の3元素を利用した。複数の元素を内標準にすることによって、内標準の確かさを相互にチェックすることができ、1元素のみの場合に起りうる系統誤差をなくすうえで有効であった。定量結果は保証値とも良く一致し、本法によって正確

な定量が可能であることが確められた。

また、これまでの荷電粒子放射化分析では各分析試料の飛程の補正をしなければならないという厄介な問題があったが、新内標準法を適用することによってそれらの補正が不要になることを第3章において示した。実験では13 MeV陽子放射化によって、アルミニウム合金試料中のTi, Cr, Fe, Cu, Ga およびZr同時定量を行なった。この例では、内標準元素に適した元素が試料中に含まれていないために、Yを添加した。定量結果を発光分析や光量子放射化分析による結果と比較し、本法が非常に精度良く定量できる方法であることがわかった。

このように、内標準元素は試料内に含まれている元素を利用できる場合と、外部から添加する場合が考えられる。内標準を加えない場合の利点は、試料中の内標準元素の含有量を知る必要がないことである。しかし、内標準元素に利用する元素の定量はできないことになる。内標準を添加する場合には、試料内にその元素が含まれていないか、含まれていたとしても無視できる量であることが必要条件である。また、試料を照射する前に添加するわけであるから、その際、定量目的元素の汚染や損失を起ささないような注意が必要であるとともに、試料と標準添加する試料それぞれに正確に一定量加えなければならない。

新内照合法は光量子放射化のように、照射中の自己遮蔽効果などは無視できるが、線束密度の変化を補正するのは厄介であるような場合に適した定量法である。そこで、第4章では、光量子放射化によるアルミニウム合金中のTi, Cr, Ni およびZrの4元素の定量を行なった。その際、Ceを内標準元素として添加した。比較試料には、Ceおよび定量する4元素を合成シリカゲル中にドーブしたものを調製した。また、通常の比較法によっても同一試料を分析し、本法がより簡便でかつ精度良く定量できることが示された。

新内照合法でも内標準元素を加えない場合が考えられる。しかし、新内標準法の場合と異なり、利用する内標準元素の量はあらかじめ正確に求められていなければならないから、高純度の金属や化合物などその組成があらかじめ分っており、主要成分が内標準に利用できる場合に限られる。したがって、第4章の例のように内標準元素を添加することのほうが一般的である。新内照合法では比較試料を試料とは別に調製する必要がある。その際、定量目的元素の濃度は絶対値ではなく、内標準元素との相対値が分っていればよいから、通常の比較定量法で必要とされる比較試料を調製する場合に比べて容易であり、系統誤差の要因も少なくなる。

S I D A A は定量目的元素に安定同位体が2つ以上あることが前提条件となる。定量可能な元素は数多くあるが、第5章では基礎検討として光量子放射化によるCa, Zn およびCeの定量を行なった。つぎに、第6章では荷電粒子放射化によってSrを定量するための各種条件、すなわち利用する核反応の選択、照射および測定条件、スパイクの条件等を検討したうえで、実際にNBSの植物標準試料中のSrの定量を行なった。本法の特徴として、同位体を内標準とするため、濃縮同位体をスパイク後は化学分離を行なってもその化学収率を補正する必要がないという点がある。とくに、化学分離後に照射すれば、余計な放射能が生成しないため直ちに目的とする核種を測定できる。そこで、実験では簡単な分離を行ないそのことを確かめた。ところで、以上の場

合には、分析試料に濃縮同位体をスパイクしたものとし、しないものの2つを照射することによって定量した。もし、照射の際のマトリックス効果が無視できるような場合には、比較試料は定量目的の元素が含まれているものであれば何を利用してよいことになる。そこで、Sr の光量子放射化分析を通してそのことを実証した。

以上のように、本研究では内標準法の新たな定義と分類に基づいて四種の定量法を開発し、それぞれ簡便な定量式を導入するとともに、それぞれの方法の意義と特徴を明らかにすることができた。これらの方法は、いずれも照射や測定に伴う系統誤差の要因を相殺でき、精度および正確さの点で優れた定量が行なえることが実証された。また、これらはすべての放射化分析や核的手法による分析に適用可能であり、今後の活用が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

機器分析法においてはできるだけ高感度の方法が望まれているが、感度に関する討論に比べ、正確さや精度についての評価あるいは改善については極めて不十分である。殊に多くの機器分析法においては標準試料と分析試料を比較する方法で分析値を得ることになるので、標準試料の分析値の正確さは実に重要である。

放射化分析はすぐれた特色を有するため種々の試料の分析に用いられており、また標準試料の保証値を与えるための有力な方法となっている。しかしそのためには試料調製、照射や測定の間各操作に伴う誤差を極力低くする新しい方法の開発が望まれる。適当な元素を内標準とする単純な方法は放射化分析においても試みられてきたが、本研究では放射化分析の原理から改めて内標準法を定義分類しそれぞれの方法について定量式を導出し実験上の補正係数や比例定数などを含まないすぐれた分析法を提案し、さらにいくつかの実験試料について実証した。

本研究で新たに開発した内標準法では、試料および比較試料それぞれについて内標準元素と目的元素の生成放射能比を測定する場合、内標準として試料中の元素を利用する方法と定量目的元素の同位体を利用する方法を基本とする。試料中の定量目的元素の同位体を利用する方法とは、試料に定量目的元素の濃縮同位体を加えるもので安定同位体希釈放射化分析と名付けられる方法である。各方法について式を誘導し実験上の誤差の要因となる補正係数などを含まないことを明らかにした。

次にこれらの方法の有用性を実試料について確かめるため、植物標準試料の光量子放射化分析や金属試料の陽子放射化分析についていくつかの元素が非常に精度良く正確に定量できることを示した。また安定同位体希釈放射化分析についても、適当な濃縮同位体を用いることにより、光量子放射化分析や荷電粒子放射化分析により標準試料中のいくつかの元素が極めて正確に精度良く定量できることを明らかにした。これらのすぐれた特長は、これまでの放射化分析法を著しく改善したことになり今後の活用が期待される。

以上のように著者は自立して研究活動を行なうのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって榎本和義提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。