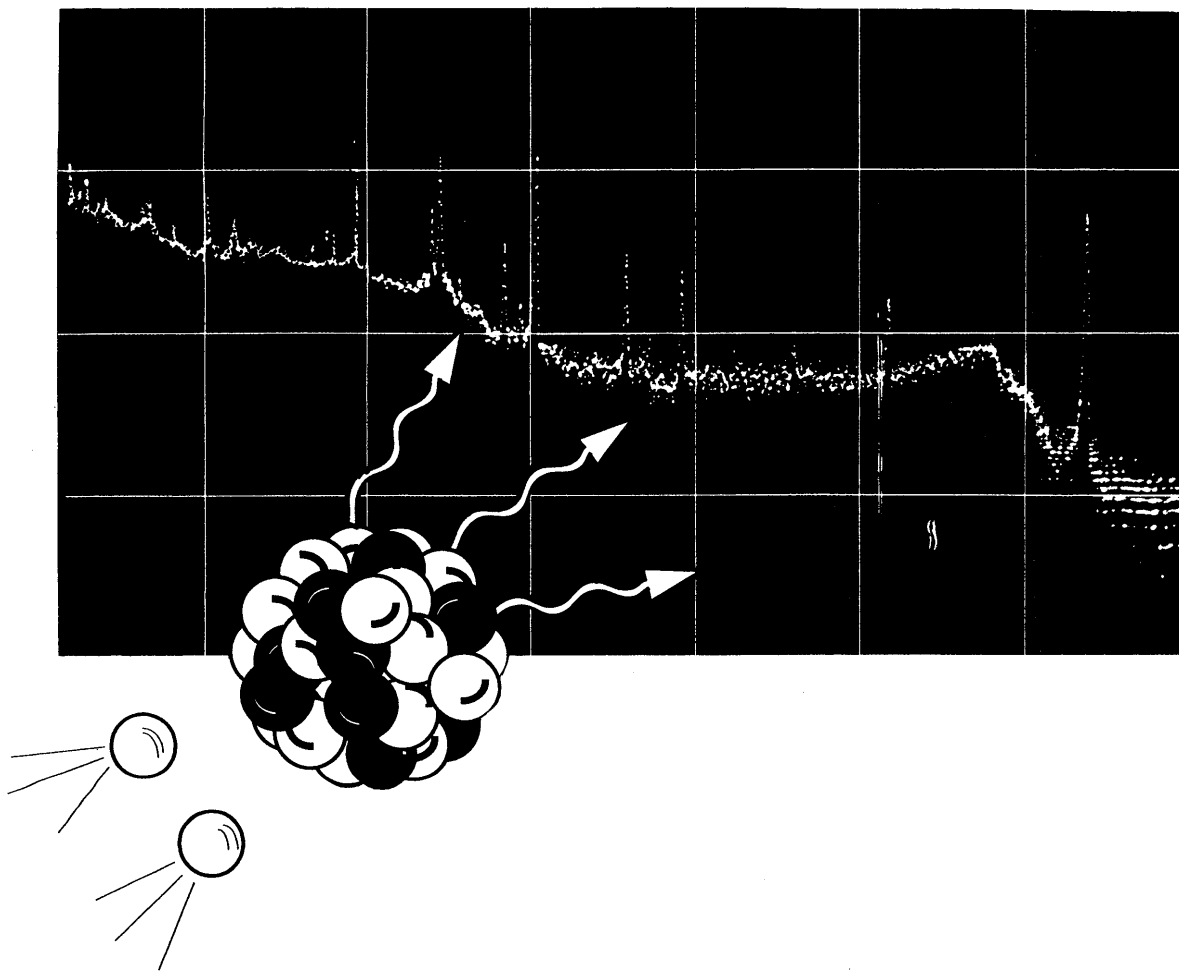


2004年8月

# 放射化分析

No. 16



放射化分析研究会

放射化分析研究会  
Japan Association of Activation Analysis  
(JA<sup>3</sup>)

会誌  
「Activation Analysis」

表紙図案は 岡田往子さん(武蔵工大・工学部)によるものです。

# 放射化分析 No.16

## 目 次

### 特集「荷電粒子放射化分析施設」

荷電粒子放射化分析 (CPAA) 施設紹介	榎本和義	1
東北大学サイクロトロン・RIセンター	大槻勤	2
仁科記念サイクロトロンセンター (NMCC)	榎本和義	7
住重試験検査株式会社	八木宏親	11
荷電粒子放射化分析の今後は一経験を基にした私見	野崎正	17
軽元素の荷電粒子放射化分析	鹿野弘二・加藤正明	25
仁科記念サイクロトロンセンターを利用する荷電粒子放射化分析 ーシリコン半導体中の窒素の定量ー	榎本和義・八木宏親・野崎正・葉袋佳孝・鹿野弘二 二ツ川章二・斎藤義弘	39
荷電粒子放射化分析 (CPAA) の研究の動向	榎本和義	42

### 研究紹介

JRR-4に設置されている即発 $\gamma$ 線分析装置の現況	大浦泰嗣・高橋千恵子	48
-----------------------------------	------------	----

### 動向

京都大学原子炉を巡る動き	海老原充	52
--------------	------	----

### 学会・研究会報告

NAMLS-7		63
MARC VI		68
2003年日本放射化学会年会		72
平成15年度京大原子炉短期研究会		74

### 将来計画

原研3号炉のビームライン増設計画	海老原充・澤幡浩之・笹島文雄	75
------------------	----------------	----

### 施設便り

原研施設利用共同研究		82
東北大学原子核理学研究施設		84
京都大学原子炉実験所		85

博士論文・修士論文・卒業論文要旨

火山地域における岩石の酸性変質現象に関する実験的研究	木川田喜一	88
中性子放射化分析値に基づく小惑星天体中でのパラサイト隕石の化学進化に関する研究	箕輪はるか	91
底質中の元素とその化学状態に着目した都市河川環境分析	田中佑人	95
放射化分析法によるメダカの多元素同時分析	松下力示	96
南極ユークライト隕石と Dhofar007 の化学組成に関する研究	脊戸柳武彦	97
離乳後の成長期における亜鉛欠乏がマウスの生体および微量元素の挙動に与える影響	前津仁美	100
万代鉱源泉の溶存成分組成経年変化と湧出環境の変化	川井智	102
アルナイトの生成過程におけるランタノイド元素相互分別機構の解明	長谷川潤	103
亜鉛欠乏マウスの肝細胞中における生体微量元素の分布	小池真利子	104
軽度の亜鉛欠乏状態における微量元素の生体内挙動	川本有美	105
女子大学生の食環境とミネラル摂取に関する研究	榎本啓子・大森佐與子	106
茶葉の多元素放射化分析Ⅲ－生葉・ハーブについて－	窪庭綾香・加藤由美子・大森佐與子	107
熱変成を受けているエンスタタイトコンドライトの化学組成	川原綾	108
南極隕石を用いたホウ素と塩素の溶出実験	高橋千恵子	109
八王子市と酒田市で採集した浮遊粒子状物質の中性子放射化分析	中松弘明	110
中性子放射化分析による天然水中の Sc の定量方法の開発	能村美穂	111

事務局より  
 カレンダー  
 編集後記  
 会員名簿  
 広告

## 特集

### 荷電粒子放射化分析 (CPAA) 施設紹介

世界貿易機構 (WTO) 発足以降、国際商取引の中で品質管理および品質保証体制の整備が進められてきており、分析においてもトレーサビリティおよび標準物質の確保が一層必要とされるようになってきている。とくに高純度材料の場合、C、N、Oなどの軽元素が極微量存在しても材料の特性や品質に非常に大きな影響を与えることから、それらの濃度評価が不可欠とされている。CPAAはこれまで他の分析法では高感度分析が難しいそれら軽元素の分析において威力を発揮してきた。そこで、鉄鋼や半導体材料等の軽元素分析においては荷電粒子放射化分析法 (CPAA) が基準分析法の一つとして重要視されている。

本来、ラジオアイソトープ (RI) を製造できる加速器であれば放射化分析に利用可能ではあるが、残念ながら利用できる施設が少なくなってきたのが現状である。放射化分析用の照射設備が整っていないことが原因であるが、これらをクリアするには潜在している社会的需要が表に出てくるとともに、施設整備を行うためのモチベーションが必要であるといえる。また、利用を拡大するにはRI製造についての各種制限が障害となる場合もある。原子炉による中性子放射化分析でも、最近その利用のほとんどがガンマ線スペクトロメトリによる非破壊分析が主流となってきているのに対し、CPAAでは多数の試料の同時照射が行えないことと、照射後の試料処理や化学分離が伴うことも利用を難しくしている要因ともいえる。

今回の特集はCPAAについて関心を持っていただけることになればと期待しつつ企画した次第である。本特集では、共同利用施設として東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンター、日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター、CPAAを業として行っている住重試験検査株式会社を取り上げることにした。CPAAでは照射、化学分離、放射能測定および定量法それぞれに特有の問題がある。そこで、野崎先生にはこれまで携わってこられたCPAA研究を振り返るとともに、今後の研究の方向などについての見解をご紹介いただいた。NTTの鹿野さんにも、CPAAについてのこれまでの成果を紹介していただいた。また、NMCCで榊本等が最近行ってきた研究も紹介した。

最後に、CPAAに関する文献をまとめているので参考にさせていただければ幸いである。

高エネルギー加速研究機構 放射線科学センター  
榊本 和義

# 東北大学サイクロトロン・RIセンター

## はじめに

東北大学サイクロトロン・RIセンターでは11年度に新930型AVFサイクロトロンの導入が行われ、平成13年度よりこの新型サイクロトロンを用いた研究がスタートしている。軽イオン用のイオン源に、さらに重イオン用のECRイオン源が導入され、各分野の研究において強力なサイクロトロンとなった。本サイクロトロンを用いた研究では、原子核物理分野、材料や物性学、核医学・核薬学の基礎研究、そして核・放射化学分野、分析化学分野まで幅広い利用の道が開かれた。図1にサイクロトロン施設の概要を示す。放射性同位元素製造には、主に第1ビームコース（図中RI Productionコース）が用いられているが、ここではサイクロトロンの概要と、第1コースに導入されたターゲットシャトル駆動システムおよび本システムを用いた研究について簡単に紹介する。

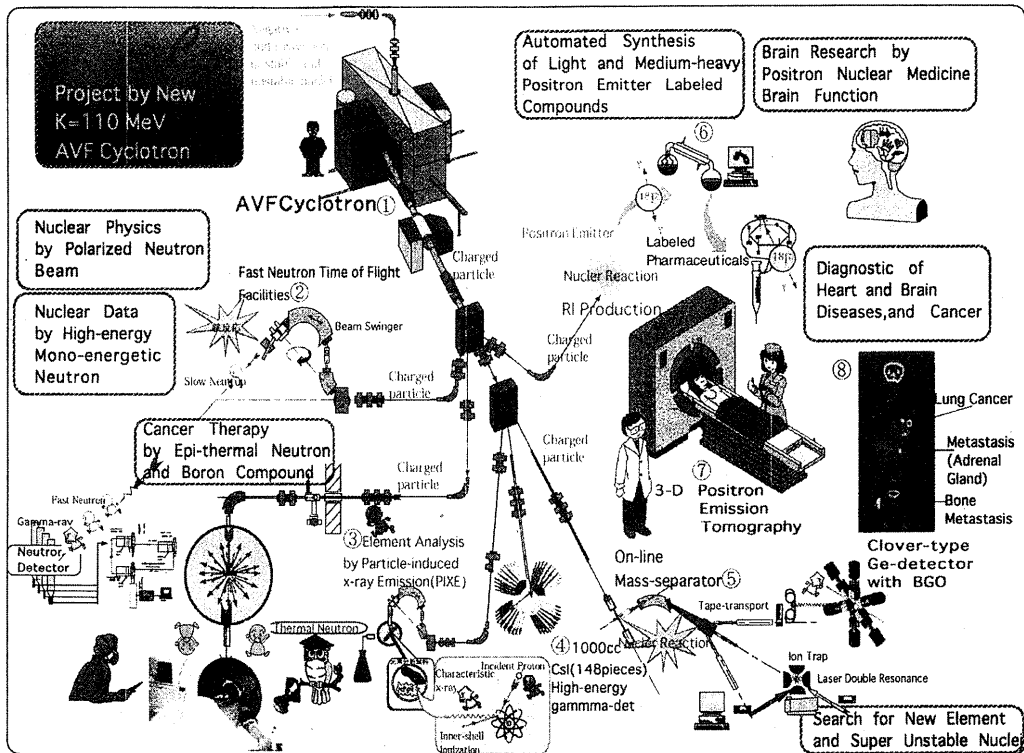


図1 サイクロトロン多目的利用の概要、ビームライン等

## 新 930 型サイクロトロンの性能

表1に新930型サイクロロン加速ビームの性能を示す。以前に使われていた680型サイクロロンでは主に軽イオン粒子の加速が中心に行われていたが、新930型サイクロロンでは重イオン加速もできるようになった。このことにより、各分野の研究ではベータ安定ラインよりも離れた領域の不安定核種の製造・研究も可能になりつつある。加速できる粒子は陽子からクリプトン、ゼノンなどの重い粒子まで加速できる見込みである。さらに陽子や重陽子については負イオン加速も行い、最大電流300 $\mu$ Aのビーム電流で中性子ジェネレータと組み合わせることにより、ホウ素中性子捕獲ガン治療法(BNCT)などの最新の核医学利用も視野に入れている。

現在のビーム状況としては陽子、重陽子などの軽イオンは5 $\mu$ A程度、重イオンでは炭素、窒素、ネオン、アルゴンなどでは100粒子nA程度までの利用が可能となっている。また、中性子の飛行時間測定装置、オンライン質量分析装置、マイクロPIXIEラインなどの整備も行われており、各方面に利用可能となってきた。RI製造ビームコース(1コース)では常時、RI製造が可能となり、核化学や分析化学、トレーサー製造などに威力を発揮している。

## RI製造用ビームコース

第1ターゲット室の鳥瞰図を図2に示す。当センターでは大型の930サイクロトロンの建設と同時に第1ターゲット室にHM12型(SUMITOMO)ベビーサイクロロン(負イオン加速で陽子 $\sim$ 12MeV, 重陽子 $\sim$ 6MeV: 15 $\mu$ A程度、サイクロ内部ターゲット)の導入も行われた。このベビーサイクロロンを用いた核医学・核薬学利用が主な目的であり、核医学臨床検査などが定常的に行われている。また、第一ターゲット室にはRI製造用ビームコース(第一コース)があり、放射化学分野、物性分野あるいは一部の核薬学などの共同利用が行われている。図2のように、ベビーサイクロロンとRI製造コースは同室にあり、ベビーサイクロロン(核薬学・核医学利用)の稼働時間帯は昼間に限られている。RI製造用ビームコース(1コース)におけるターゲット装着の自動化ができない場合には、コースの利用可能な時間帯は核薬学・核医学分野が使用しない夜間に限られることになる。そこで新930型サイクロトロンの利用をより有効に進めるために自動ターゲット搬入・搬出システム(シャトル駆動システム)の導入が行われた。また旧来のシステムでは、照射位置でのターゲット脱着操作は自動化されていないため、被曝の点でも問題があったが、本システムを導入することによって被曝を少なくすることもできるようになった。自動ターゲット搬入・搬出システムは図2のように第1ターゲット室入口の上にある直径20cmのS字状ホールを利用し、ターゲット移動行程を平滑にするためのガイド板(回転寿司ガイド板)を設置することにした。この回転寿司ガイド板上をターゲットセルを載せたシャトルが走る。ターゲットはホットラボ室のドラフト中でホルダーに装着し、トロッコに収納する。ターゲットを乗せたシャトルは自動的に回転寿司ガイド板上を走って第1コース照射位置上で回転型アームに移る。さらにアームの回転により照射位置まで運ばれた後、備え付けのシリンダーにより圧着される。大強度ビームによってターゲット及び真空切り

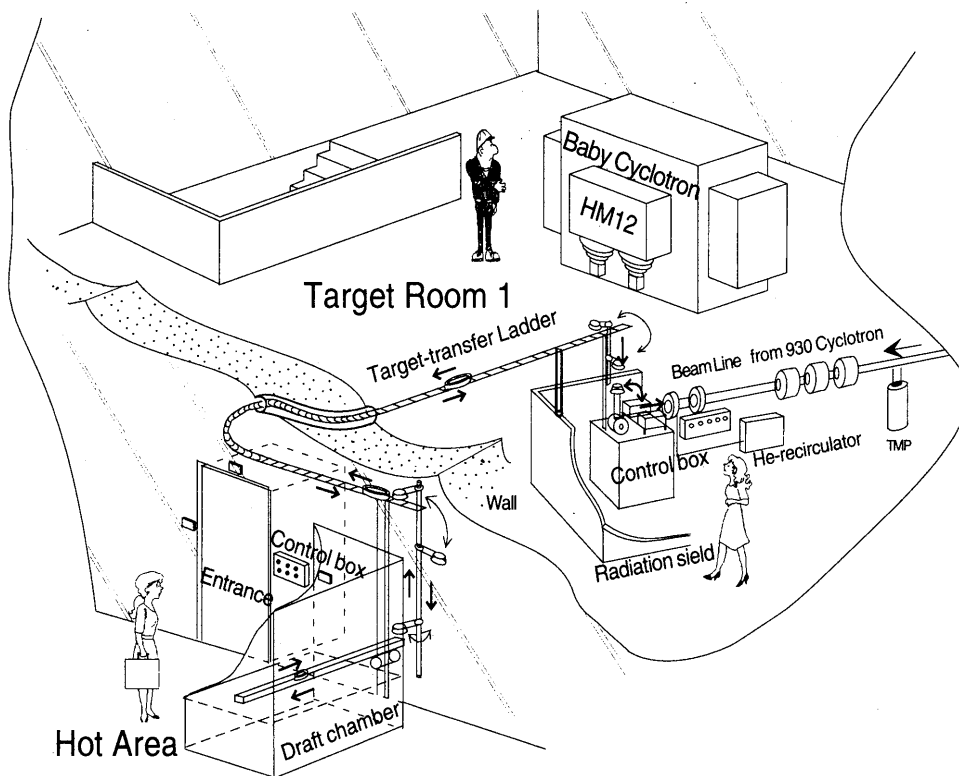


図2 サイクロトロン第1ターゲット室の鳥瞰図

表1：サイクロトロン加速ビームの性能

加速粒子	加速エネルギー (MeV)	最大ビーム強度 ( $\mu\text{A}$ , particle- $\mu\text{A}$ )
陽子	8-90	~50
重陽子	8-90	~50
ヘリウム-3	18-144	~50
アルファ粒子	18-110	~50
炭素-12, その他の重イオンビーム	20-336	~5 ( $\text{p}\mu\text{A}$ )

ハーバーフォイルの破壊が起こらないよう、双方を冷却ヘリウムを吹きつけることにより冷却する。ホットラボでのターゲット装着から照射位置までに要する時間は2分程度であり、短半減期核種でも利用可能となった。ホットラボのドラフト中から運搬用鉛コンテナ等により保管庫への移動、ホットラボやRI棟での化学処理までのプロセスが容易になり、トレーサー製造等の研究に威力を発揮するものとなった。図3-1、3-2、3-3にそれぞれターゲット装着位置、S字トンネル出口からターゲット上、照射装置の概要を示す。

短半減期核種の利用及び新同位元素の探索の研究にはヘリウムジェットシステムの導入もなされた。本システムでは製造された短半減期核種をホットラボ室に輸送し回転型ヘリウムジェット測定装置を用いた重元素の崩壊や化学的挙動の研究がスタートした。また第2ターゲット室のイオンガイド質量分離装置やテープトランスポートシステムと結合し $\gamma$ 線核分光や重元素の新同位体探索などの研究を進めている。



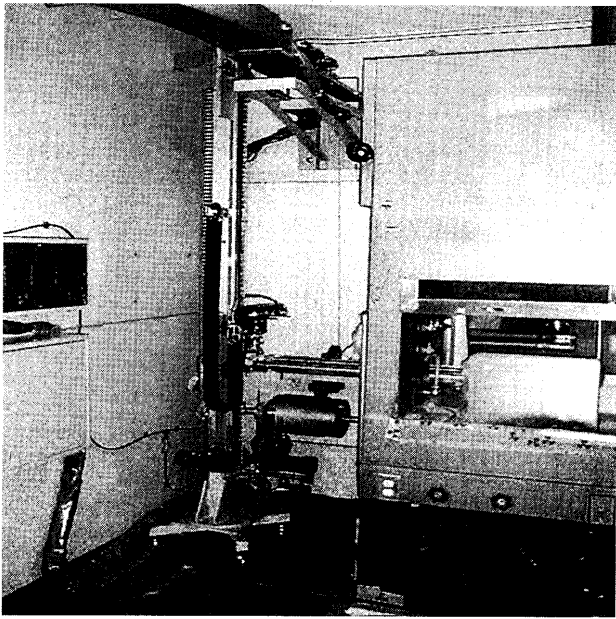


図 3-1 ターゲット装着位置

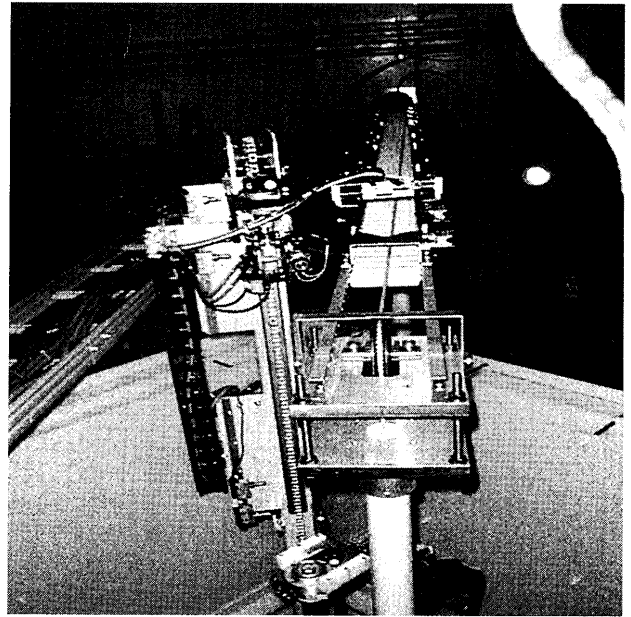


図 3-2 トンネル出口～照射部上

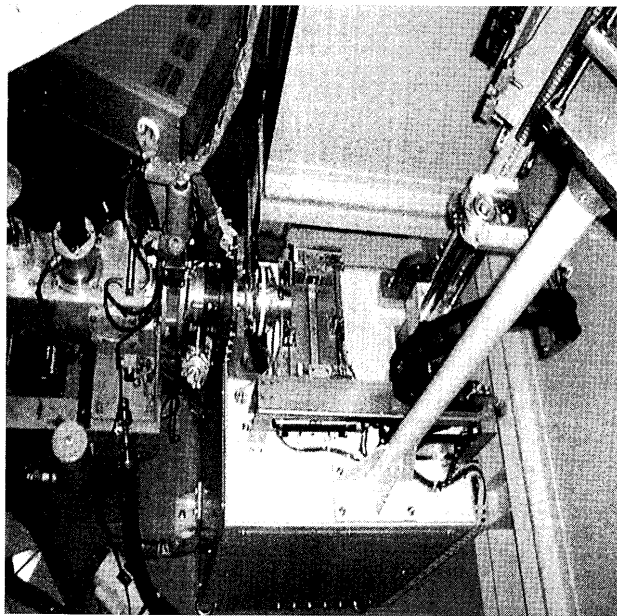


図 3-3 照射位置

## 放射化学分野での利用状況

軽イオン、重イオンなどの種々の荷電粒子ビームによって生成される長短寿命の RI は、ライフサイエンス、核化学、有機化学、ホットアトム、分析化学、環境化学等あらゆる分野に応用可能である。特にキャリアフリー RI を生成できる加減粒子加速器として本センターの AVF サイクロトロンはユニークなものであり、多くの期待が寄せられている。特にこの RI 製造コースを用いた放射化学、物性、核薬学分野等でのトピックスとしては、表 2 のようなものが挙げられる。

表 2：RI 製造コースを用いた研究

- 
- ・放射化分析：ファイバーアンプ用ガラス中の軽元素放射化分析
  - ・核化学分野：重（超）アクチノイド核の製造と核化学的研究
  - ・放射性トレーサーの製造：環境中の放射性同位元素の挙動等
  - ・核物性学：低温核偏極による核物性の研究試料の作成
  - ・ジェネレータ利用： $^{42}\text{Ar}$ - $^{42}\text{K}$  ジェネレータの製造
  - ・ $^{28}\text{Mg}$ 、 $^{124}\text{I}$ 、 $^{82}\text{Sr}$  の製造：医学・核薬学利用に期待される核種の製造
  - ・線源作製：各種検出器に使われる標準線源の作製
  - ・材料照射：ナノ領域におけるイオンビーム照射
- 

## 最後に

荷電粒子放射化分析や RI 製造利用など、各分野での研究を進める拠点としては高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 田無の SF サイクロトロンや NTT サイクロトロンが廃止になった現在、東北大学サイクロトロン・RI センターの第 1 ターゲット室の照射コースは無くてもならない重要なコースとなった。今後、本センターの RI 製造コースを用いて放射化学や物性学、生物学等に於ける多くの研究がなされることを望むものである。諸分野の研究には十分に使える状況にあるので、特に本研究会会員諸氏による荷電粒子放射化分析等の研究に利用希望者は筆者までご一報頂きたい。

大槻 勤  
東北大学大学院理学研究科  
原子核理学研究施設  
Ohtsuki@LNS.tohoku.ac.jp

## 仁科記念サイクロトロンセンター (NMCC)

### 1. センター概要

日本アイソトープ協会滝沢研究所（岩手県滝沢村）にある仁科記念サイクロトロンセンター（<http://www.jrias.or.jp/jrias/index.cfm/4.368.82.168.html>）は平成元年に建設された。翌年に発足した岩手医科大学サイクロトロンセンターとの密接な協力のもとに運営が行われてきており、PET装置を用いた核医学診断とPIXE装置による微量元素分析を主目的に利用されてきた。平成5年度からは全国共同利用が開始され、現在に至っている。施設は盛岡市の北、東北自動車道滝沢インターから約5キロメートルのところにある。サイクロトロンセンターの建屋は写真1のようであり、加速器の施設とは思えないような外観である。向かって右手が管理棟、左手がサイクロトロン建屋である。右手奥にはMRI施設もセンター建屋に隣接してできており、PETとともに診断に利用されている。



写真1. 仁科サイクロトロンセンター外観

### 2. 共同利用状況

平成13年度の共同利用状況を表1に示した。課題申込および利用時間ともにPIXEとPETで占められているという特徴が現れている。

表1 平成13年度NMCC 共同利用実績

	研究課題		割当回数	利用回数		利用時間	備考
	(件)	半年	(回)	(回)	割当外	(hr)	
PET	13	2	178	207	35	621	患者数233
PIXE	37	9	295	356	132	1139	
薬剤合成	2	0	4	4	0	12	
その他	5	1	29	26	6	85	
合計	57		506	593		1857	

注) 研究課題件数は、平成12年度より通年利用を受け付けたため(通年+半年)で示す

平成5年度以来を平均すると、年間の稼働日数は約200日、稼働時間は約1250時間である。放射性同位元素（RI）として<sup>11</sup>C、<sup>13</sup>N、<sup>15</sup>O および<sup>18</sup>Fの製造、使用が行われている。これまでCPAAとしての利用実績はなかったが、軽元素分析に利用するRIの使用許可は受けているため、利用上の制約はない。

### 3. サイクロトロン

センターに設置されているサイクロトロンは、島津製作所製 MCY-1750 で、島津製の唯一のマシンとのことである。加速エネルギーは固定で、加速性能は表2のようになっている。他のベビーサイクロトロンと同様、加速エネルギーは固定であるため、目的の照射エネルギーを得るにはアブソーバーを挿入して調整することになる。

表2. 島津製作所製 MCY-1750 の加速性能

加速粒子	陽子	重陽子	H2+イオン
エネルギー	16.9MeV	8.3MeV	8.3MeV
最大電流値	50 $\mu$ A	50 $\mu$ A	3 $\mu$ A

本体室内の様子を写真2に示す。写真右側が本体、中央が各種RI合成用照射チェンバー、左側のビーム輸送パイプを通して隣室でPIXE照射が行えるようになっている。

RI合成用照射チェンバーはすべてが同一の直径と長さで製作されており、ホルダーに固定されている。チェンバーは垂直にスライドし、製造目的に応じて交換できるようになっており、放射化分析用の照射チェンバーもその空きポートに取り付けた。本体で発生したビームは直接照射チェンバーに導かれる。このため、ビームサイズをQマグネットで調整することはできず、ビーム形状はコリメータで成形される。

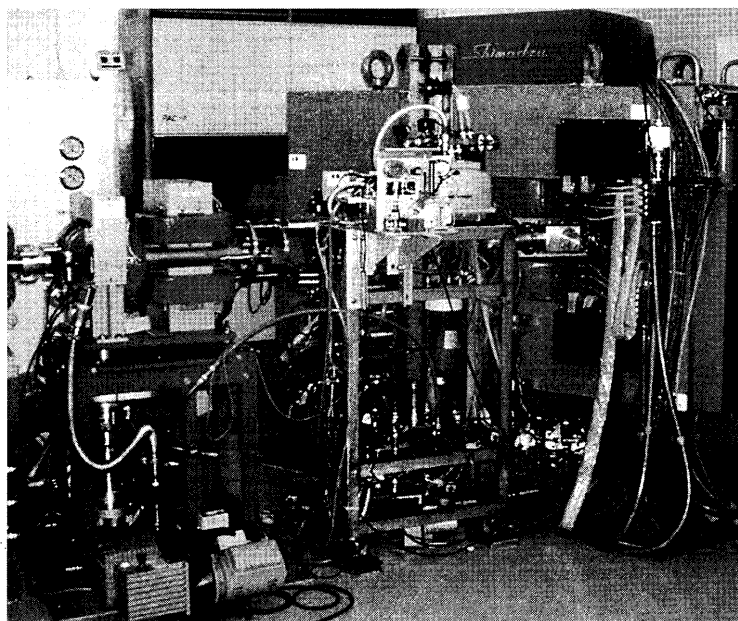


写真2. サイクロトロン室

写真3に放射化用照射チェンバーをサイクロトロンからのビーム取り出し口に取り付けたところを示した。本体との間はチタン箔で区切られており、チェンバー内には本体側からアブソーバー、コリメータ、2次電子消去用グラファイトパイプがある。ヘリウムガスはターゲット側に吹きつけ、アブソーバー側から抜けるようになっており、流量は流量計でモニターされる。照射試料はチェンバー右端に取り付けられる。

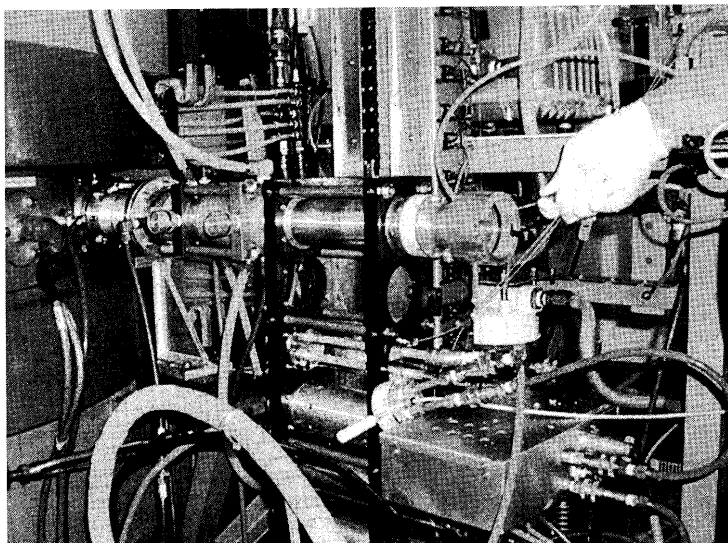


写真3. 放射化分析用照射チェンバー

照射チェンバーと試料ホルダーを写真4に示した。写真4(a)は照射チェンバーに試料ホルダーを取り付けるところで、試料は真空ポンプを用いて背面より吸引することで、ホルダーに固定される。(b)は取り付けられたところ、(c)は吸引ポンプを止めて、試料をホルダーから取り外すところで、放射化試料に直接ふれる必要はない。

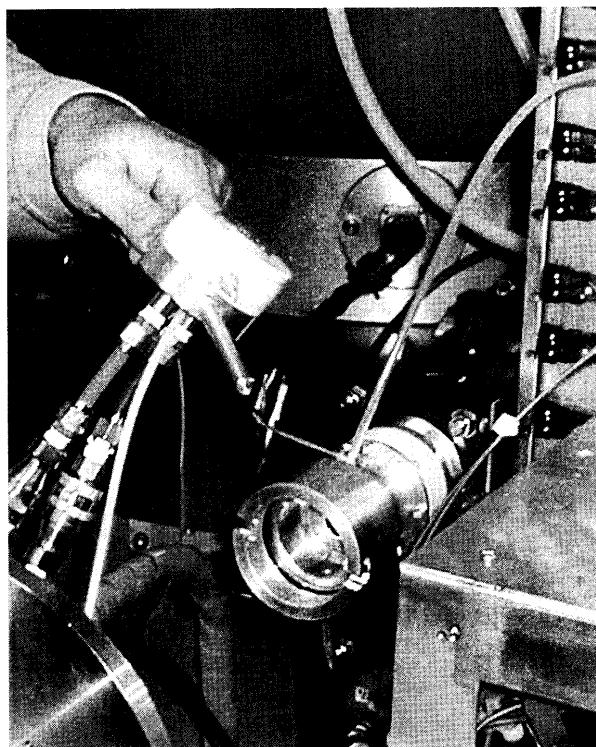
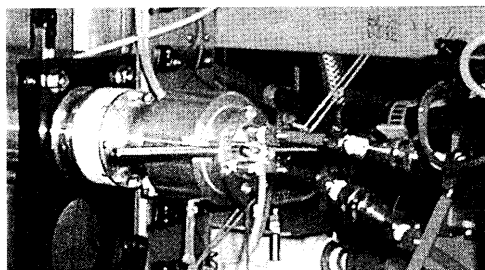
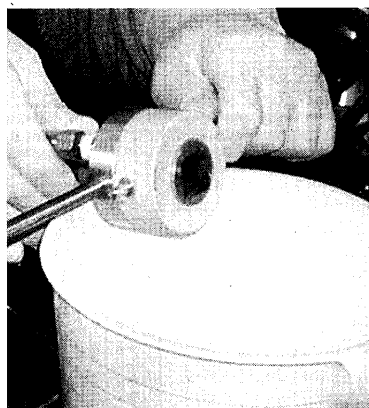


写真4 試料ホルダー (a)



(b)



(c)

試料表面はヘリウム吹付け、背面は循環水で間接冷却される。試料ホルダーは照射チェンバーとは絶縁されており、試料に照射された電荷量は制御室で測定できるようになっている。このように、試料の照射は本体室で行われるため、照射終了後本体室の放射線レベルが下がるのを待って、試料を取り出すことになる。

写真5はサイクロトロン制御卓周辺を写したものである。ビームのON/OFF、ビーム電流調整、ビームシャッターの開閉などのほとんどの制御は制御卓の右下の部分で行われる。



写真5 サイクロトロン制御卓

これまで、放射化分析としての利用実績がなかったために、平成12年に共同利用の1課題として照射チェンバーの製作から始め、照射試料の取付け、冷却、照射電流の測定などの基礎検討を年3、4回のマシンタイムで行われてきた。

また、シリコン中の窒素を $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ 反応で定量するために、化学分離法について基礎検討が進められてきたが、化学分離実験を行うための実験台やフードが整備されている実験室を共同利用で使用できるようになっている。

荷電粒子放射化分析の施設は限られており、複数の施設でクロスチェックが行えるようになっていることは必要であり、NMCCの利用も引き続き行われることが望まれる。共同利用の申し込みは年2回あるが、通年採択も行われている。

利用申込、問い合わせは以下のホームページなどを参照されたい。

<http://www.jrias.or.jp/jrias/index.cfm/4.1225.82.168.html>

(社) 日本アイソトープ協会  
仁科記念サイクロトロンセンター  
共同利用委員会

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

tel:(019)688-6071

fax:(019)688-6072

**E-mail: nmcc@jrias.or.jp**

高エネルギー加速器研究機構 放射線科学センター  
梶本 和義

# 住重試験検査株式会社

住重試験検査 (株) 八木宏親

住重試験検査株式会社は、愛媛県東予市の住友重機械工業 (株) 東予製造所内に立地します。前身は、住友重機械工業 (株) の非破壊検査部門であり、100%出資の子会社として1979年に営業を開始した。

現在、(1) 非破壊検査事業、(2) エンジニアリング事業、(3) 放射線利用技術事業、の3つの主要事業を柱に、総合エンジニアリングサービス会社として、顧客サービスを展開している。

今回は放射線利用技術事業で行っているサービスの中の一つである、荷電粒子放射化分析サービスに関して紹介する。

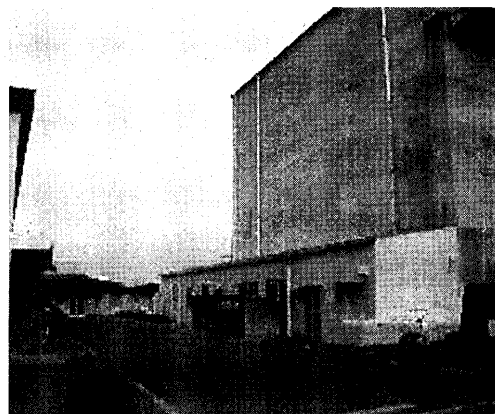


写真1 非破壊検査棟  
最大6 MeVの線形加速器を設置し、X線透過写真による非破壊検査を行っている。

## 荷電粒子放射化分析 (CPAA)

### 原理

CPAAではサイクロトロンで加速した荷電粒子をサンプルに照射し、原子核反応により放射性同位元素を生成する。多数、生成された放射性同位元素のうち分析目的の原子核と荷電粒子との反応で生じたものを化学分離し、生成量を測定する事で定量を行う。

定量は分析試料と標準試料 (分析元素を主成分とする化合物または純物質) の放射性同位元素生成量の比及び物質補正係数 (分析試料と標準試料間での荷電粒子の飛程差による放射化率の差を補正する係数) により行う。

弊社では、Average cross-section methodを用いて、物質補正係数を計算している。この方法は、核反応断面積 $\sigma$  (核反応の起きる確率) の平均値は物質に依らず一定値を持つと考え、物質毎の放射性同位元素の生成量比は各物質中の飛程の比として近似する方法である。

### サイクロトロンと使用する核反応

CPAAに用いる住友重機械工業 (株) 製370型サイクロトロンは、核医学RI生産用に開発された小型の固定エネルギー機種で、陽子、重陽子、 $^3\text{He}$ 粒子、アルファ ( $\alpha$ ) を加速することが出来る。表1にその性能と使用する核反応及び放射性同位元素を示した。

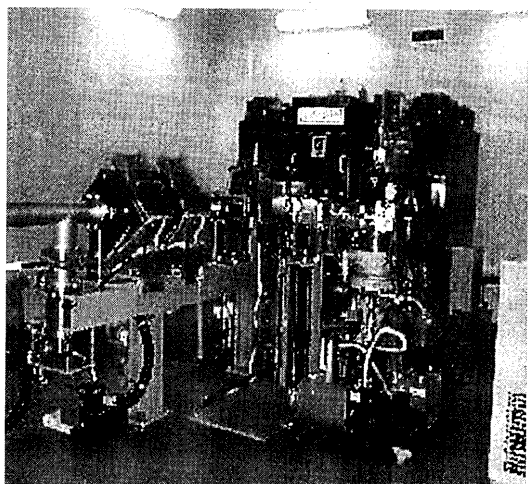


写真2 370型サイクロトロン

表1 370型サイクロトロンの性能

イオン種	エネルギー (MeV)	加速電流 ( $\mu\text{A}$ )	ビーム形状 (mm)
陽子 ( $^1\text{H}^+$ )	18	50	8~12 $\phi$
陽子 ( $^1\text{H}^+$ )	8	20	
陽子 ( $^1\text{H}^+$ )	4	10	
陽子 ( $^1\text{H}^+$ )	2	5	
重陽子 ( $^2\text{H}^+$ )	9	40	
$^3\text{He}$ ( $^3\text{He}^{2+}$ )	24	10	
$^4\text{He}$ ( $^4\text{He}^{2+}$ )	17	5	

表2 CPAAで使用する核反応  
(網掛け：主に使用する核反応)

分析元素	加速粒子		
	陽子 (p)	重陽子 (d)	$^3\text{He}$ ( $^3\text{He}$ )
$^{10}\text{B}$	—	(d, n) $^{11}\text{C}$	( $^3\text{He}$ , d) $^{11}\text{C}$
$^{11}\text{B}$	(p, n) $^{11}\text{C}$	—	—
$^{12}\text{C}$	—	(d, n) $^{13}\text{N}$	( $^3\text{He}$ , $\alpha$ ) $^{11}\text{C}$
$^{14}\text{N}$	(p, $\alpha$ ) $^{11}\text{C}$	(d, n) $^{15}\text{O}$	( $^3\text{He}$ , $\alpha$ pn) $^{11}\text{C}$
$^{16}\text{O}$	(p, $\alpha$ ) $^{13}\text{N}$	—	( $^3\text{He}$ , p) $^{18}\text{F}$
$^{18}\text{O}$	(p, n) $^{18}\text{F}$	—	—

表3 利用する放射性同位元素

核種	半減期 (min.)	崩壊形式
$^{13}\text{N}$	9.958	$\beta^+$ 崩壊
$^{11}\text{C}$	20.385	
$^{18}\text{F}$	109.73	

### 分析の手順

図1は、CPAAの手順を示したものである。手順を大きく分けると、1) 分析試料の放射化、2) エッチングによる表面汚染の除去、3) 化学分離、4) 放射線計測、5) 解析及び定量、となる。以下に各手順の説明とその注意点を記載する。

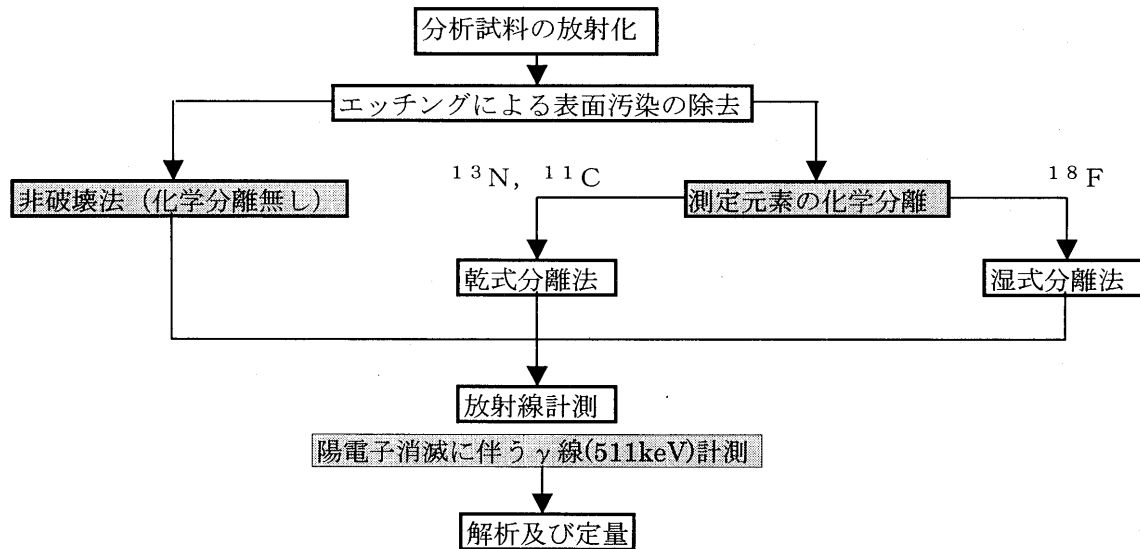


図1 CPAAの手順

#### 1) 分析試料の放射化

標準的な分析試料の大きさは表4の通りだが、ターゲットホルダーに固定できるものであれば特に制限は無い。

ただし、サンプルの厚みが厚いものには、放射化された範囲が冷却不足のため加熱され、昇華、熔融、気化し飛散しないよう、冷却について考慮する必要がある。また、ビームによる加熱で分析する成分の量が選択的に変化しないことも注意しておく必要がある。

これはビーム形状とも関係のあることだが、照射したビームは全てサンプルに照射されなければならない。特に小さい形状のサンプルについては、定量下限と考え合わせて照射条件（ビーム形状、照射電流値、積分電流値、照射時間）を決定する事が重要である。

表4 分析試料の形状

寸法 (mm)	円形 : $\phi 18 \sim \phi 30$ 短形 : $15 \times 15 \sim 25 \times 25$
厚み (mm)	0.3 ~ 3



照射条件は、分析精度、定量下限に大きな影響を与える為、特に注意して決定する。これは以下の理由による。

- ① 分析に用いる放射性同位元素（例えば炭素分析では $^{13}\text{N}$ を用いる）の生成量は照射条件によって変えることができる。したがって、低濃度（ppbレベル）の分析と高濃度（ppmレベル以上）の分析では、照射条件を変えてやるのが望ましい（同条件で照射すると、放射性同位元素の生成量は、1000倍異なるため、低濃度と高濃度試料で同一条件での計測が難しくなることもある）。
- ② ビームエネルギーが高いと分析に利用しない核反応も起こる為、 unnecessaryな放射性同位元素が生成され、化学分離や放射線計測を妨害する。逆にビームエネルギーが低いと分析に用いる放射性同位元素の生成量が少なくなり、分析精度、感度共に悪くなる。
- ③ ビームの形状が照射する試料毎にばらついていると、計測時に誤差の原因となる。（標準試料や非破壊で測定を行うもの）これは、測定器と放射性同位元素の位置関係（ジオメトリー）が微妙に変わる為である。分析試料はターゲットホルダに固定して、照射を行う。

このように、適正な照射条件を選択する事は、非常に重要な事項である。

照射条件を決める際に考慮すべき項目

- (1) 照射量
- (2) 照射時間
- (3) ビームエネルギー
- (4) 妨害核反応の有無
- (5) 照射面積（ビームスリットの大きさ）

以上の項目を、分析元素、定量下限、サンプルの形状等から判断し、照射条件を決定する。

照射システムの概略を図2に示す。この照射システムの最大の特徴は大気圧で照射できるため、簡単に試料の取り外しができ、1日（8時間）10個の試料の分析をできるようにした点である。

サイクロトロンからビームトランスポートを搬送されたイオンビームは、グラファイト製ビーム成形スリットにて分析試料に適した形状のビームに成形され、チタン製の真空保持用フォイルを透過し、背面より真空吸着にて固定された分析試料に照射される。分析条件など必要に応じて分析試料の前面にエネルギー吸収材を設置し、照射エネルギーを調整する。

2次電子抑制電極は、正確な照射量（電流値）を測定するために設置したものであり、印可電圧は100Vになっている。照射中の空気の放射化を防ぐのと、試料の冷却を目的として、照射チェンバー内の雰囲気はヘリウムに置換している。

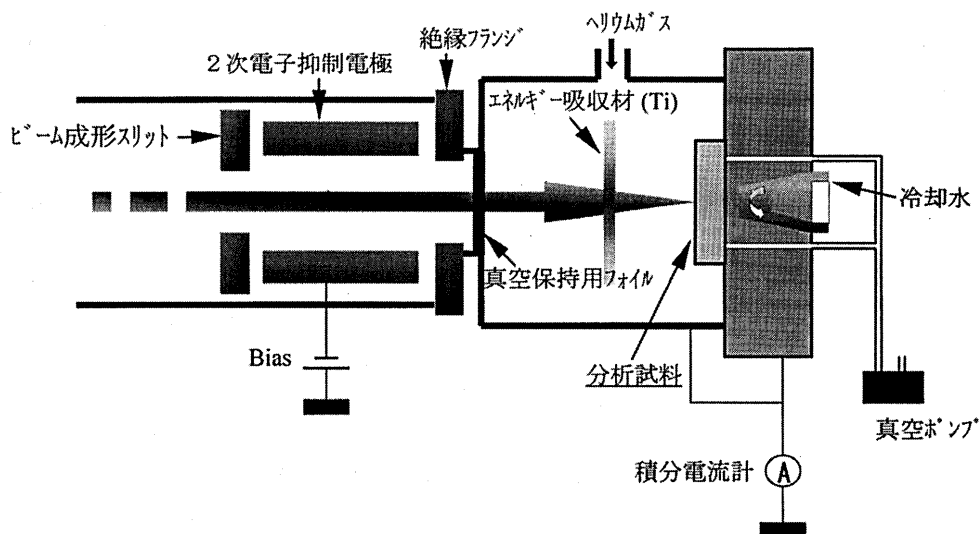


図2 照射システム概略図

## 2) エッチングによる表面汚染の除去

分析試料にビームを照射した後、表面汚染の影響を除去するためサンプル表面を数10 $\mu$ m程度エッチングする。

分析試料と標準試料のビーム入射エネルギーを同じにする必要があるため、標準試料は、分析試料のエッチング厚さと等価のエネルギー損失を与えるAlフォイルを透過したビームにより照射する。

## 3) 化学分離

CPAAは、照射した試料を非破壊で測る場合もあるが、ほとんどの場合定量目的核種だけを、化学分離によって分離し測定を行う。

化学分離には、 $^{13}\text{N}$ 、 $^{11}\text{C}$ を分離する①乾式分離法と、 $^{18}\text{F}$ を分離する②湿式分離法の2通りがある。

### ① 乾式分離法

- (1) 照射後エッチングした試料を粉碎しグラファイトボートに入れ、助燃剤を加える。
- (2) Heガスを流し、回路全体をガス置換した後、乾式分離回路中の高周波加熱炉にグラファイトボート ( $^{11}\text{C}$ の分離の際には石英製のボートを使用する) をセットする。試料を融解し、核反応により生成した $^{13}\text{N}$ 、 $^{11}\text{C}$ を抽出する。
- (3) 融解の際、 $^{13}\text{N}$ は $^{13}\text{N}_2$ と $^{13}\text{NO}_x$ 、 $^{11}\text{C}$ は $^{11}\text{CO}$ と $^{11}\text{CO}_2$ の形に気化し、Heガスにより下流の酸化還元銅に運ばれる。ここで $^{13}\text{NO}_x$ は、還元銅により $^{13}\text{N}_2$ に還元され、 $^{11}\text{CO}$ は、酸化銅により $^{11}\text{CO}_2$ に酸化される。
- (4) 酸化還元銅によって精製された $^{13}\text{N}_2$ 、 $^{11}\text{CO}_2$ は、それぞれ下流の加熱チタンスポンジ、アスカライト (有効成分NaOH) に選択的に吸着される。
- (5) ガスを吸着したチタンスポンジ、アスカライトを取り外し、その放射能を測定する。

乾式分離回路を写真3に示す。

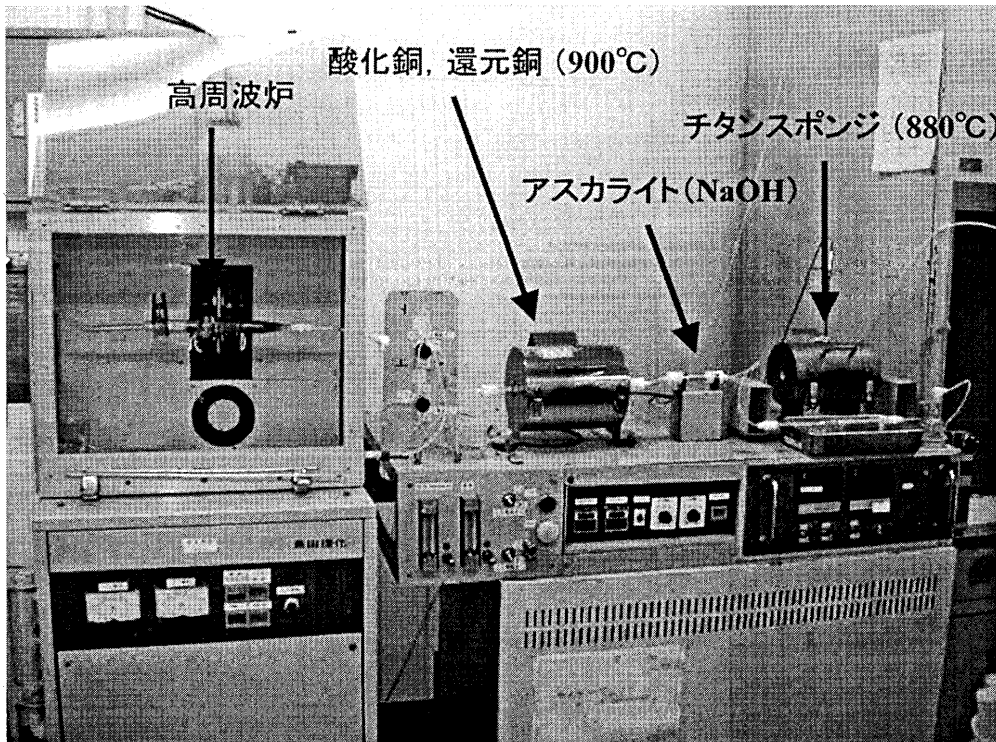


写真3 乾式分離回路

## ② 湿式分離法

- (1) 照射後エッチングしたサンプル中の $^{18}\text{F}$ をイオンの形にするために酸の溶液に溶解する。
- (2) イオンになった $^{18}\text{F}$ は化学処理にて $\text{KB}^{18}\text{F}_4$ として沈殿させる事により、分離を行う。
- (3) サンプルを溶解する際にキャリアとして $\text{KF}$  (2~3 g) を投入する。
- (4)  $\text{KB}^{18}\text{F}_4$ の沈殿を乾燥し、重量を測り、測定用ホルダに封入して放射線測定を行う。

ここで、分離する放射性同位元素 $^{18}\text{F}$ は、キャリアの重量に比べて測定できないほど極微量であるため、 $^{18}\text{F}$ の回収率は安定フッ素の回収率から以下の式で求めることができる。

$$^{18}\text{Fの回収率} = \text{KB}^{18}\text{F}_4 \text{中Fの重量} / \text{KF中のFの重量}$$

## 4) 放射線計測

CPAAで使用する核種 ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{18}\text{F}$ ) は、崩壊時に陽電子 ( $e^+$ ) を放出する $\beta^+$ 崩壊元素である。陽電子は物質中で電子 ( $e^-$ ) と結合し、互いに反対方向に2つの511keV $\gamma$ 線を放出し消滅する(消滅放射線)。この2つの $\gamma$ 線は試料を挟む一対の放射線計測装置で同時計数することにより、効率よく測定する事ができる。

同時計数とは、一対の検出器が同時に $\gamma$ 線を計測した時に計数する方法で511keVの消滅 $\gamma$ 線を選択的に計測でき、バックグラウンドも減少する。

### 計測手順

- (1) 向かい合って設置されているBGO検出器間の距離が変化していないか確認する。
- (2) 試料を計測する前に、標準線源 ( $^{22}\text{Na}$ ) を検出器間の中心部にセットし、標準線源からの消滅 $\gamma$ 線測定し、計測装置が正常に作動しているか確認する。
- (3) ジオメトリーが変動すると計数効率が変動することになるので、分析試料、標準試料をセットする際は細心の注意を払う。
- (4)  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ は1回に2分間、 $^{18}\text{F}$ は1回に5分間の計測を繰り返す。
- (5) カウント数が計測開始時の1/2~1/4程度に減少するまで繰り返し計測し、減衰の様子から、他の放射性同位元素の混入が無い事を確認する。

## 5) 解析及び定量

計測データに対して、重み付けした最小二乗法を用いて回帰直線を求め、得られた回帰直線より、規定時間(照射終了時より30分後)でのカウント数を求める。得られたカウント数は照射電流値、照射時間のバラツキを含んでいる為、無限時間、単位電流値で照射した値に標準化する。

最終的な分析値 ( $\omega_{\text{SAM}}$ ) は、物質補正係数の際に記述した以下の式で求める。

$$\omega_{\text{SAM}} = \omega_{\text{STD}} (C_{\text{SAM}} / C_{\text{STD}}) (1 / F)$$

- $C_{\text{SAM}}$  : サンプルの規定時間での標準化カウント数  
 $C_{\text{STD}}$  : 標準試料の規定時間での標準化カウント数  
 $\omega_{\text{STD}}$  : 標準試料中の分析元素の濃度  
F : 物質補正係数

## 分析対象と分析下限

分析対象と分析下限を表5に示す。  
なお、この分析下限は、表2で示した主に使用する核反応で実施した場合である。

表5 分析対象と分析下限

分析元素	測定方法	分析対象材料 分析下限 (ppb)			
		Al	Si	GaAs GaP, InP	Cu, Fe 他 各種材料
酸素	非破壊	5 ppm	0.5 ppm	-	-
	化学分離	20	5	5	5
炭素	非破壊	1 ppm	-	-	-
	化学分離	20	2	2	2
ホウ素	非破壊	5 ppm	10 ppm	-	-
	化学分離	-	5	5	5
窒素	非破壊	0.5 ppm	5 ppm	-	-
	化学分離	-	2	2	2

表中に無い材料も分析可能な材料は多数ある。  
実績のある材料の一例：Mg, Se, SiO<sub>2</sub>, CaF, Au

## 品質保証体制

当社では、ISO9001の認証を取得しており、日々の分析業務や放射線測定器などを管理している。  
これ以外に、現在は他の分析機関との相互確認なども検討している。

## 分析料金及び納期

分析料金及び納期などについては、下記の連絡先まで。

## 連絡先

住重試験検査株式会社 放射線利用技術部サイクロトロン利用技術部 (担当：末澤，八木)  
〒799-1393 愛媛県東予市今在家1501  
TEL : 0898-64-6949 FAX : 0898-65-5997  
E-mail : sales@shiei.co.jp

# 荷電粒子放射化分析の今後は ----- 経験を基にした私見

(元 理化学研究所、北里大学) 野崎 正

E-mail: nozatadism@mx7.ttcn.ne.jp

半世紀近くにわたり大勢の方々の協力を得て私が進めてきた荷電粒子放射化分析について時代の背景にも触れながら総括し、今後この分野では何をどのような心構えでやるべきかについての私見を述べる。

## 1. 半導体エレクトロニクスの黎明期

1950年代に多くの日本人は敗戦を冷静に解析し、科学技術とくにエレクトロニクスの大差が勝敗の分水嶺となったと痛感し、平和で豊かなハイテク国家の樹立をコンセンサスとしていた。日の出の勢いのアメリカでは、すでにその頃、固体電子回路の主役はゲルマニウムからケイ素へ移ろうとしていた。「半導体など多くの物質は超高純度化すると性質が極度に变化する --- 高純度化法と物性変化に関する総合研究を大いに推進しよう --- 分析化学者を先頭に立てて」 --- 当時有力な英文科学誌に掲載されたレビューの見出しである。その頃は、研究原子炉の出現とともに急速に台頭してきた放射化分析が高感度分析のかんりの部分を独壇場化し、また、RI や放射能は薔薇色の未来を象徴する要因とみなされ、放射化学講座の新設を計画する大学も多かった。その頃まではジュラ紀の哺乳類のようであった半導体エレクトロニクスが、ロボットの頭脳などとして将来は人間までも支配しかねない勢となったのには、放射化分析も関与しているのだ。

ケイ素自身からは、熱中性子照射では $^{31}\text{Si}$  (2.62 h,  $\beta^-$ , weak  $\gamma$ ) が少し生ずるだけで、また荷電粒子放射化のときも $^{30}\text{P}$  (2.50 m,  $\beta^+$ , no  $\gamma$ ) だけしか生じないために、半導体ケイ素は放射化分析に大変好都合である。地球上で金属や半導体を極度に精製した後に残る不純物では、先ず O、次に C、それから N と H を考えるべきだが、これらの軽元素の熱中性子放射化は起こりにくい。私はその頃電電公社の研究所 (現在 NTT の武蔵野通研) におり、田無に開設された東大核研を自転車に乗って度々訪れ、サイクロトンの見学や、古馴染みとの議論や、共同研究をしていた。そのうちに、

$^{16}\text{O}(\alpha, \text{pn})^{18}\text{F}$  反応を用いる放射化分析により半導体ケイ素中の O の高感度定量が可能で、この種の分析は重要性が増すに違いないと考えた。各位の甚大なご協力ご援助のお陰で、大変貴重なサイクロトンのマシンタイムが割り当てられ、ppb 量までの酸素の定量に初めて成功し、今の知識からいうとヤバイところもあるが、論文を発表することができた。<sup>1)</sup>

## 2. 半導体ケイ素中の C, O, N に関する研究結果

半導体エレクトロニクスがこんなに急発展した要因には、先ずこの分野における Academic Interest と企業の算盤勘定との一致をあげたい。この分野には当時、大変面白そうな放射化学の応用研究がいっぱい転がっていた。私は 1963 年に理化学研究所に移り、間もなく稼動し始めたサイクロトロンを用い、 $\text{SiH}_4$  法により半導体ケイ素を製造していた小松電子金属と協力して、ケイ素中の軽元素不純物の分析と挙動に関する研究に取組んだ。この分析では、荷電粒子放射化分析の 3 つの特長が大変威力を発揮した: (1) 高感度; (2) 表面汚染の影響から逃れられる、(3) 標準試料としてグラフィイト、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlN}$  などの安定な物質を用いることができ、C、N、O にたいし最も信頼できる絶対値が得られる。

2-a. 条件設定 可能性のある放射化反応と妨害反応の励起関数などから、C と O には 15 MeV の $^3\text{He}$  粒子による $^{12}\text{C}(\alpha, \text{He})^{11}\text{C}$  と $^{16}\text{O}(\alpha, \text{He}, \text{p})^{18}\text{F}$  反応、N には 12 MeV の陽子による $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$  反応を用い、表面汚染除去のために フッ硝酸 (1:3) により  $23 \pm 2 \mu\text{m}$  ( $5 \text{ mg/cm}^2$ ) だけエッチした。 $^{11}\text{C}$  と $^{18}\text{F}$  の化学分離については 3-c で述べる。1 ppb 程度までの感度に達することができた。<sup>2)</sup>

2-b. 融点における固体ケイ素と液体ケイ素中への C, O, N の溶解度と (飽和濃度における) 平衡分配係数 混合の部分エントロピーは濃度の対数関数となるから、どんな物質でも必ず少しは混合しあう筈である (熱力学第 2 法則の一つの表現)。そして、われわれは微小な溶解度の決定に

表1. ケイ素の融点におけるC, N, Oの溶解度( $10^{17}$  at/cm<sup>3</sup>)と飽和濃度における平衡分配係数

元素	C	N	O	
溶解度 {	固体ケイ素	3	0.045	31
	液体ケイ素	40	60	22
平衡分配係数	0.07±0.01	$7 \times 10^{-4}$	1.4±0.3	

も放射化分析の高感度性が活用できると期待した。これらの軽元素を不純物として付加したケイ素棒(直径2.5 ~ 5 cm)に種々選定した条件で帯融解をほどこし、試料棒をスライスして目的不純物元素を放射化分析し、その結果から表1の値を得て、状態図を作成した。CとNのこれらの数値は現在も広く用いられている。<sup>23)</sup> だがOの分配係数については種々の値が報告されてきた。これは、Oはケイ素結晶中では種々の会合状態をとり得るので、平衡分配係数が濃度に依存するのが重要な原因になっていると私は考えている。

**2-c. 市販半導体ケイ素中のC, O, N濃度** 初めて測定した1970年頃より現在はCZ結晶中のC濃度が製造雰囲気の変化に伴い顕著に減少している。<sup>2)</sup>

**2-d. 赤外線吸光分析用校正曲線の作成**

半導体ケイ素中のCとOは赤外線吸収により現在ルーチン分析されている。だが、そのためには信頼できる校正曲線が必要であった。放射化分析は校正曲線の作成には極めて適しており、われわれも種々の試料を作成して、C, OとNに対する校正曲線を作成した。<sup>3,4,5)</sup> その後、Oについては国内の多数の機関で赤外測定の特回り分析をし、さらにNBSが中心となって国際特回り非破壊放射化分析をも行なって現在用いられている国際標準マニュアルを作製した。これはわれわれが最初に求めた値と事実上同じである。また、日米で用いられているCの赤外分析マニュアルの作製にあたり、Cの絶対値はわれわれが求めた。一方、Nについて日本ではマニュアル作成の委員会が現在存続し、苦闘しているようである。全てのケイ素試料中には室温ではC, O, Nが過飽和に存在することになる。また、とくにNのように分配係数がはなはだ小さく、さらに、結晶中で複数の存在状態をとりうる不純物は、固化や結晶冷

却の過程の差により、常温になったとき不純物存在状態が一定しないのは当然と考えられる。

**2-e 半導体ケイ素の工業的生産過程における軽元素不純物の挙動**

ケイ素自身のLow-Z-fissionにより種々の軽元素RIを含むケイ素試料を得、トレーサー実験によりケイ素の融解時におけるこれら不純物元素の挙動を調べた。また、<sup>11</sup>B(p,n)<sup>11</sup>C反応を用いて作製した<sup>11</sup>Cを含むケイ素試料も同じく用いた。放射化分析とこれらのトレーサー実験の結果から、半導体ケイ素の工業的製造過程における軽元素不純物の挙動について論じた。<sup>2)</sup> また、かなり後であったが、SbをDopeしたケイ素はO含量が少なくなるのは、融体ケイ素からSb単体の蒸発につれられてOがSiOとして気化除去される為であることを示した。<sup>6)</sup>

**3. 新技法の開発と利用**

1970年代になると、荷電粒子放射化分析にもかなりの経験が集積され、半導体ケイ素関連ではルーチン分析も可能となった。今から思うと、その頃に質量分析やLASERなどを用いる高感度分析法が出現し、また、小型加速器を用いる化学分離がないRutherford散乱分析やPIXEに向かう研究者もいて、欧米でも放射化分析の基礎研究はジリ貧に傾きだした。これに対しわれわれは、感度・精度・効率の向上とルーチン化に加え、新技法と新化学分離法の導入による新応用分野の開拓、適用対象試料の拡張、に務めてきた。

**3-a 深さ方向に対する均一放射化**

荷電粒子放射化分析では、試料中の粒子飛程は陽子で2 mm以下、<sup>3</sup>He粒子ではさらにその数分の一しかなく、RI核種は反応の励起関数と荷電粒子のエネルギー損失で定まる深さ分布を持って生成する。ケイ素中に均一に分布しているOから<sup>16</sup>O(<sup>3</sup>He,p)<sup>18</sup>F反応により生成した<sup>18</sup>Fの深さ分布を図1に示す。現実には、深さ方向に均一確率で放射化することが不可欠であったり望ましい場合が多い。図1のように高エネルギー部で断面積が減少していく反応の場合は、入射粒子エネルギーを周期的に適切に変化させれば、ある深さまでは均一に放射化することが出来る。<sup>7)</sup> 図2はこのために作製した装置で、入射粒子ビームの進路中で、適当な厚み

と巾のアルミニウム箔を取り付けた円筒を回転させる。箔の厚みと巾の選定には、Stacked Foils を用いる放射能の深さ分布測定の結果に基づく Trial-and-error 操作を繰返す。

この放射化法と逐次エッチング技法とを組み合わせ、O 初濃度が異なるケイ素を O<sub>2</sub> 中で熱処理し酸素の深さ分布を測定した結果を図3に示す。<sup>7)</sup> これから、この熱処理温度におけるケイ素中での O の溶解度と拡散係数の信頼できる数値が得られる。さらに他の温度でも同じ測定を行えば、溶解のエントルピーや拡散の Activation Energy や Enhanced Diffusion に関する知見も得られる。<sup>8)</sup>

### 3-b. 表面や表面薄膜の分析と大気汚染モニターへの応用

荷電粒子放射化分析は本来「高純度材質バルク中の軽元素を表面汚染の影響を受けずに高感度に定量できる」のを特色としてきた。しかし、表面上や表面薄膜中の軽元素の定量もますます重要となってきた。一般に、機器表面分析では試料を高真空中に移して粒子や光子で照射して必要な情報を出させるのであるが、ありのままの状態における表面上での存在量が知りたい場合が多い。そこで、図4に示すような重ね合わせ照射法を考案して、試料の形状には制限がつくが、雰囲気を変化させない定量を可能とした。<sup>9)</sup>

すなわち、分析しようとする面が隙間なく重ね合わせることでできるような試料板を2枚用意し、この面を内側にして重ね合わせて、この面で反応断面積が最大になるように入射粒子のエネルギーを設定して照射する。こうすれば、反応の反跳効果による目的 RI 核の散逸も外部からの混入も避けられる。反跳効果により、多くの表面分析では目的 RI 核種の全量が前方試料中に存在しており、これだけを測定すればよいことになる。後方反跳の有無を推測するのは容易である。われわれは種々の <sup>18</sup>F 生成反応について、半導体ケイ素板を Recoil

Catcher として用いて、反跳飛程の分布を測定した。<sup>9)</sup> 種々の表面処理をした Si, Al, Pb 上に種々の空気圧下で存在する O 量をこの重ね合わせ法で検出した結

果を図5に示す。<sup>10)</sup> この測定は、油を用いる真空ポンプの使用は避け、エネルギー設定などにもデリケートな注意が必要で、骨の折れる実験となる。しかし、ほぼ任意の雰囲気下における存在量が知れるのは、SIMS、ESCA、Auger 電子法など高真空内での測定と較べて顕著な特長といえる。

図4の半導体ケイ素ウェーファー上に生成させた窒化ケイ素膜中の O の存在位置(膜表面、膜内部、膜基質界面)と存在量を求めた結果を表2に示す。<sup>11)</sup> 2種類の異なった原料のおのおのから、種々の厚みの膜を作製し、重ね合せ照射をして前方の試料と後方の試料とを別々に測定し、反跳飛程を用いて結果を解析したのである。だが現在なら、膜表面の測定以外は SIMS の方が有利であろう。

ケイ素小薄板を Passive Monitor とし、表面に付着した C や B の重ね合せ法による測定は、環境雰囲気モニターとして有意義と考えられる。実際にケイ素板を雰囲気に露出してから、後の汚染が起らないようにその場で照射ターゲットとして封入するための一連の手法と用具を開発した。また、若干の測定例を示した。<sup>12,13)</sup> (化学分離について3-c参照。)

### 3-c. <sup>11</sup>C, <sup>18</sup>F, <sup>13</sup>N の化学分離、ケイ素以外の試料

(i) KBF<sub>4</sub> 法 荷電粒子放射化では、中性子放射化と較べてマトリックスから複雑な放射性核種が生ずることが多く、一般には高度な迅速化学分離を必要とする。そこで先ず、殆んどどの試料に適用できる <sup>18</sup>F の分離法の考案に務め、KB<sup>18</sup>F<sub>4</sub> 沈殿法によるマニュアルを作製することができ、目的を達した。<sup>14,15)</sup> この方法により、GaAs や Ge でも 1 ppb 程度までの O が定量可能となった。

(ii) 電子レンジの活用 <sup>11</sup>C と <sup>13</sup>N の分離にはとくに迅速性が要求されるが、この操作に電子レンジが大変有用なことを知った。スライダックな

表2. ケイ素板上に生成させた窒化ケイ素膜中の酸素存在量と存在位置

試料種	酸素量		後方 <sup>18</sup> F 率 <sup>a)</sup> の膜		酸素の主な存在位置
	総量	膜厚依存性	厚依存性		
A	多量 (0.4~2μg/cm <sup>2</sup> )	膜厚と直線関	膜厚とともにわず	膜内部(0.2~0.6 wt%) と表面(0.4~1μg/cm <sup>2</sup> )	
		係で増大	かに増大		
B	少量 (0.2~0.3μg/cm <sup>2</sup> )	膜厚に依存せ	膜厚とともに顕著	界面(0.2~0.3μg/cm <sup>2</sup> )	
		ず一定	に増大		

<sup>a)</sup>後方試料中に存在した <sup>18</sup>F の全 <sup>18</sup>F に対する割合。

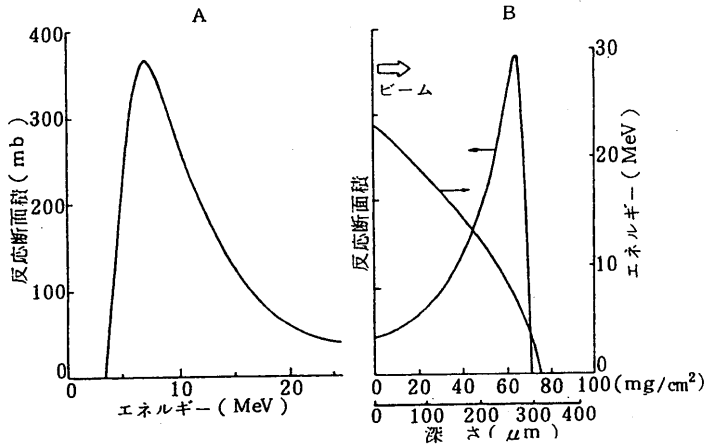


図1. A:  $^{16}\text{O}(^3\text{He},p)^{18}\text{F}$  反応の励起関数;  
 B: 試料内深さと  $^3\text{He}$  粒子のエネルギーおよび反応断面積との関係  
 試料: ケイ素, 入射粒子: 23 MeV  $^3\text{He}$

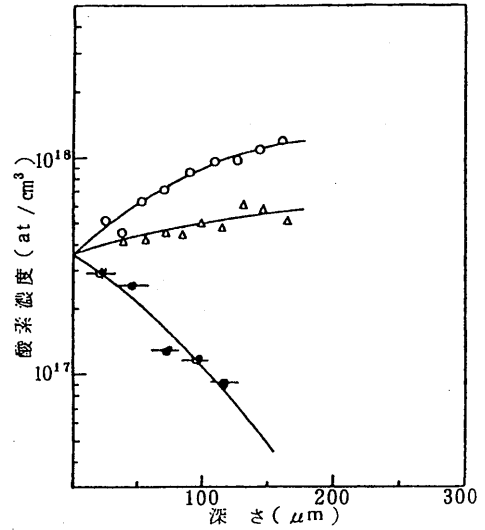


図3. 初酸素濃度の異なるケイ素を熱処理した後の酸素分布  
 熱処理:  $\text{O}_2$  中, 1100 °C, 114 h. 初酸素濃度 (at/cm³): ○,  $10 \times 10^{17}$ ; △,  $6 \times 10^{17}$ ; ●,  $5 \times 10^{15}$ .

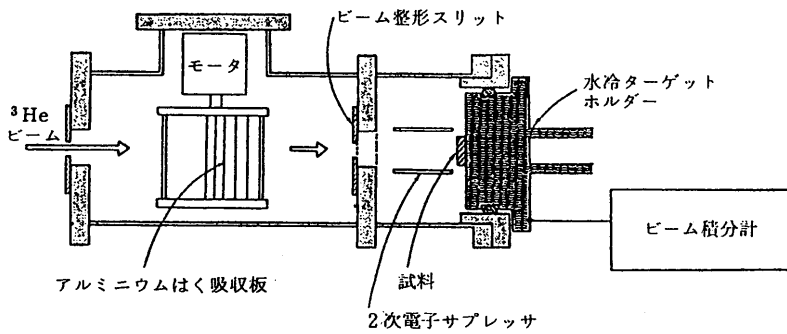


図2. 深さ方向均一放射化装置

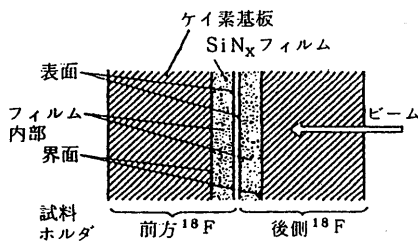


図4. 表面や表面膜分析のための重ね合せ照射。  
 試料: ケイ素ウェーファー表面に生長させた窒化ケイ素膜

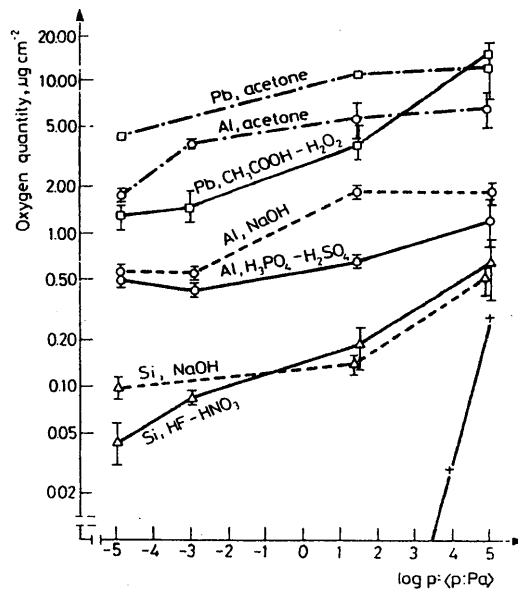


図5. 種々な処理後のケイ素、アルミニウム、鉛表面上の酸素量の雰囲気依存性



どで入力電圧を変化させれば、レンジの出力は可変となる。この加熱法により 1 分間で、LiOH の水-メタノール溶液に吸収させた  $\text{CO}_2$  が非常に濾過し安い  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沈殿となる。また、水酸化物もこのマイクロ波で加熱されるので、先ず試料をアルカリ溶解し、加熱蒸発させながら融解温度にまですることも出来る。ケイ素中の  $^{11}\text{C}$  の分離にわれわれは、初めはプラスチック密封系中の  $\text{HF-HNO}_3\text{-KIO}_3$  溶解や  $\text{Ba}^{11}\text{CO}_3$  沈殿作成等からなる操作を用いていたが、後に電子レンジを用いる  $\text{NaOH-KMnO}_4$  による溶解と  $\text{Li}_2^{11}\text{CO}_3$  の沈殿作成へと改良した。<sup>15)</sup>

(iii)  $^{11}\text{C}$  と  $^{13}\text{N}$  の回収率の検討 重陽子照射により  $^{10}\text{B(d,n)}^{11}\text{C}$  と  $^{12}\text{C(d,n)}^{13}\text{N}$  反応で生じた  $^{11}\text{C}$  と  $^{13}\text{N}$  を、試料の高温融解により担体を加えずに気流中に取り出し、 $\text{Na}_2^{11}\text{CO}_3$  と  $\text{Ti}^{13}\text{N}$  としてカラム中に捕集する方法は、ヨーロッパで開発されかなり多くのマトリックスに適用可能である。実際にはしかし、 $^{11}\text{C}$  や  $^{13}\text{N}$  がこの乾式方で 100 %回収され、また、多くの湿式方で担体と完全に同一挙動をとるという確証はない。分析しようとするマトリックスに  $^{11}\text{C}$  または  $^{13}\text{N}$  だけか、または、それらの既知量を付加することができれば、それを用いる実験によって上の確証を得たり、または、繰り返し測定し経験的に補正值を得用いることができる。ケイ素マトリックスではこのような試料の作成が可能で、慎重に実験を繰り返して次の結果を得た。---  $^{11}\text{C}$  の場合、乾式の測定値にも担体回収率補正後の (3種類) の湿式の測定値にも、各方法に固有な ( $1.09 \pm 0.03$  と  $1.32 \pm 0.04$  の間の) 補正值を掛ける必要がある。乾式法では融体付近に生じた蒸着物中に  $^{11}\text{C}$  が検出され ( $^{13}\text{N}$  も同様)、湿式法では酸化が不完全で  $^{11}\text{CO}$  などとなり捕集されない部分があるのが主原因と結論される。

ケイ素以外のマトリックスでは、 $^{11}\text{C}$  や  $^{13}\text{N}$  は種々の原子化状態を取りうることもあり、信頼できる湿式分離法が確立されている例はまだ少ない。 $^{11}\text{C}$  や  $^{13}\text{N}$  のバルクへの付加法としては、核医学で多量に生産されている方法で  $^{11}\text{CO}_2$  や  $^{13}\text{NH}_3$  を得て希ガス中に濃縮し、その中で目的のマトリックス物質を高周波融解する方法が有効な場合もある。また、多くの試料は O をかなり含むので、先ずこれを  $^{18}\text{F}$  にして定量してから、陽子照射すれば  $^{16}\text{O(p,\alpha)}^{13}\text{N}$  反応により既知量の  $^{13}\text{N}$  を付加

することができる。

(iv) 表面、表面薄膜 表面付近に  $^{11}\text{C}$  や  $^{13}\text{N}$  を付加するには、B や C を蒸着または極く浅く Implant し、必要最低限のエネルギーの荷電粒子で放射化するか、B や C の薄板を試料前面で照射し Recoil Implantation をする技法が有効である。半導体ケイ素を Passive Monitor とする雰囲気中有機物の測定における  $^{12}\text{C(d,n)}^{13}\text{N}$  反応で生じた  $^{13}\text{N}$  の化学分離には、 $^{13}\text{N}$  を表面付加したケイ素板を用いる実験から、照射したケイ素板表面を少量の  $\text{NaOH-TiCl}_3$  に溶解し、 $^{13}\text{NH}_3$  として  $^{13}\text{N}$  を定量的に捕集出来ることを知った。<sup>12)</sup>

縮合ポリリン酸に関して、かつて金沢大学の木羽先生が大変優れた研究をされた。縮合ポリリン酸に溶解した  $\text{KIO}_3$  は  $310^\circ\text{C}$  程度まで安定で、溶解が大変困難な多くの物質でもこの高温溶液には徐々に溶解する。温度や時間を制御すれば一定厚みの表面層や表面薄膜だけの溶解も可能で、溶解した部分に存在した  $^{11}\text{C}$  や  $^{13}\text{N}$  を希ガス流によって運び去り、副生した  $\text{I}_2$  などを除く為のプレカラムを通して湿式分離装置の後半部に接続することができる。上記の B と C の環境モニターとしてのケイ素板上で生じた  $^{11}\text{C}$  と  $^{13}\text{N}$  の同時分離測定にこの方法が有効であった。<sup>13)</sup> 他の多くのマトリックスにも広く有望と思われる。

(v) ケイ素以外の試料 とくに最近、迅速湿式分離を行なう人が少ない。ごく初期にソ連で Ge 中の  $^{18}\text{F}$  の分離が報告され、欧米でもアルミニウム、鉄、化合物半導体中の  $^{18}\text{F}$  の分離が研究されたことがある。化合物半導体の荷電粒子放射化分析は、一般に高度の化学分離が不可欠で、また、ケイ素の時のように会社の算盤に結びつく可能性は低いので、近年は余り行はれていない。われわれも種々のマトリックス中の O を  $\text{KB}^{18}\text{F}_4$  で分析した他、GaAs 中の  $^{13}\text{N}$  を乾式法で分離測定し、Al 中の  $^{13}\text{N}$  をテトラフェニルホウ酸 ( $^{13}\text{N}$  アンモニウム) とする迅速操作を確立した。また、極初期に Pyrolytic Graphite 中の N の  $^{14}\text{N(p,\alpha)}^{11}\text{C}$  反応による定量に成功した。<sup>16)</sup> 炭素である graphite 中に生じた  $^{11}\text{C}$  から、他の不純物から生じた放射能や  $^{13}\text{C(p,n)}^{13}\text{N}$  で生じた  $^{13}\text{N}$  を除去する必要があった。別法として、 $^{14}\text{N(p,n)}^{14}\text{O}$  で生じた  $^{14}\text{O}$  ( $70.5\text{ s}; \beta^+; \gamma: 2.31\text{ MeV}, 99\%$ ) の非破壊測定が考えられる。木羽先生の縮合ポリリン酸の研究が注目されている

時期でもあり、 $^{11}\text{C}$  の縮合ポリリン酸中での酸化分解を経て純化して捕集する方法を採用した。後に、 $^{14}\text{O}$  生成の励起関数を測定したところ、最大 10 mb を僅かに越える程度で大変小さく、上の選択は幸いであったことを知った。<sup>17)</sup>

**3-d. Activable Tracer**  $^{15}\text{N}$  と  $^{17,18}\text{O}$  は Activable Tracer として有用と考えられる。われわれは、 $^{15}\text{N}(\alpha,n)^{18}\text{F}$  反応の励起関数を測定し、 $^{15}\text{N}$  の深さ方向均一放射化装置を作り、高温におけるケイ素中への N の In-diffusion を測定した。<sup>18)</sup>

#### 4. 今後の荷電粒子放射化分析は

**4-a. 依頼分析システム** 公的機関で開発した分析法は、万人が利用できねばならない。すなわち、金を払えば信頼できる分析結果を出してくれる依頼分析機関を作る必要がある。最初に官民中間の日本分析センターが、<sup>15)</sup> 理研で展開した技術と理研のサイクロトロンを利用して、依頼分析業務を開始し、後に民間会社の住重試験検査が行なうようになった。基礎研究ならば、装置や研究者の調子が整ったときに正確な優れたデータを得ればよい。だが、依頼分析ではどんな場合でも契約期間内に信頼に応えるデータを出さねばならない。また、別の視点から、依頼分析ほど分析者を信頼しきって試料と金とを渡す行為は他に見当たらないといえよう。そんな状況下で、とくに荷電粒子放射化分析では、まだ処方箋の確定していない珍しい試料の依頼もあるだろうし、また、会社の算盤事情も絡み、分析者にとっては容易なことではないと思われる。だが、世界で一つしかない機関でもあり、今後ますますの御健闘をお願いする次第である。

**4-b. 今後どのように発展させるか** 荷電粒子放射化分析は、先ず半導体材質や若干の高純度物質中の軽元素定量に威力を発揮した。現在は、これらの継続発展に加えて、次の4項目への進出を図るべきだと私は考える：(1) 更に多種類の試料への適用性の拡大 --- 化学分離法の確立が必要；(2) 表面や表面薄膜分析 --- 分析実例を増やし、より広範囲な依頼分析を可能とする；工業材料以外を対象として(3) 半導体ケイ素などを Passive Monitor とする環境汚染などの測定 --- 更に新応用分野の創出に勤めると同時に、地方自治体などに働きかけて実用化を促進する；(4) 既成概念に

とらわれぬ理学利用 --- 一級の着想が不可欠。

**4-c. 基礎科学の夢を追おう** 私は半導体ケイ素の結晶作製時の C と O に関する研究で、雰囲気中の CO 濃度と結晶中の C と O の濃度積との関係式を示し、ガスクロマトグラフィーを用いて確かめることができた。<sup>19)</sup> その頃、鉄合金についても取り込まれる軽元素と雰囲気中のそれらとの関係を求め、次に隕鉄を放射化分析して、隕鉄生成時における宇宙雰囲気組成についての知見が何か得られないかと思ったことがある。だが少し考えて、そんなに簡単にうまくいくものではないと悟った。現在の日本のように物が満ち溢れている先進国での研究は、算盤勘定よりは、「自然の仕組みを解明し、今後人類が自然の一員としてどのように生活していけばよいかを考えるための正確な基礎知識を提供する」という基礎科学を重視すべき段階であろう。我が国の放射化分析にも、基礎科学における新しい発想を絶えず追い続けるだけの心の余裕が必要だと私は思う。この種の発想は大抵ひと時の夢に終わるが、また新しい夢を生み出せば良いのだ。

この夢に我が国の特色が盛り込まれていれば成功率は必然的に上がる。日本の新幹線の成功は、敗戦により航空が極端に抑制されたため、当時の国鉄が優秀な航空関連の人材を受け入れたのが大きく貢献したと聞いている。サイクロトロンは東京湾に捨てられ RI 研究も不自由な時代、日本の放射化学は、外国からの知識輸入の他、温泉やビキニの灰の分析などが主であった。すなわち、貧乏な中で自らの手を使っての放射化学分離の技術だけは世界一流となっていたのだ。荷電粒子放射化分析はこの化学分離技術を不可欠としており、大いに我が国の特長を発揮できる分野だと私は考える。

**4-d. 基礎材質科学の重視性** 荷電粒子放射化分析は、高純度材質中の軽元素不純物の挙動や物性への影響といった、材料の基礎に関する不可欠な知見を提供する特色ある手段である。だが近年、半導体関連企業をはじめとする日本の民間会社では、材質の基礎研究などは無視して、直ちに算盤勘定に響く部門ばかりに力を注ぐ傾向が強い。ひと時、半導体で日本がアメリカを追い抜いたと思った人が多かった頃でも、彼らは材質に関しては蓄積の上であって独創力の発揮に務めていたのだ。

核燃料サイクルや核融合研究では、問題視する人も多い中で、日本でも巨大な加速器の設置が進行している。核融合の場合も、商業発電にいたるまでの最大のネックは炉の建材、すなわち材料の問題だが、未だ殆んど手づかず状態にあるように私は見る。材料の地道な基礎研究は、公的資金まで引き出して大勢群がる時のテーマとは別に、大抵の製造業の基盤となっている。先進工業国は、こういった分野で広く世界に貢献することなく、途上国の労働を安価に利用したり資本力により搾取し続けてはならないのだ。

**4.e. 荷電粒子放射化分析用加速器の要望** 現在、放射化分析では照射装置がネックになっている。

巨大加速器の発生する中性子では、原子炉の中性子や小型サイクロトロンの荷電粒子に代わる役は果たせない。核医学用小型サイクロトロンの目覚ましい普及は大変喜ばしい。荷電粒子放射化分析でも、バルク分析にはこの機種で良いが、表面分析や新しい発想の実現にあたってはもう少しエネルギーが高い方が望ましい（陽子エネルギー25~30 MeV の AVF サイクロトロンで d、<sup>3</sup>He、 $\alpha$ 粒子が加速可能；ビーム電流は 1 cm 角としたとき最大 10  $\mu$ A でよい）。また、(1) 殆んど被曝せずに、照射直後のターゲットを取り出し新たなターゲットが取り付けられる、(2) ビームダクトの途中に、深さ方向均一照射装置や Q 磁石などが取り付けられる、の2項が重要である。この加速器は RI 生産などとも共用可能で（ただしビーム電流の増強が必要）、数億円もあれば設置可能で、近隣諸外国との共同利用も考えられる。この施設では、この種の実験に愛着を持ち自らの主な時間を現場に居たがる職員の存在と、新発想や発展段階にあるテーマには相応しいだけのマシントイムなどが配分されるだけの弾力性、とが不可欠である。

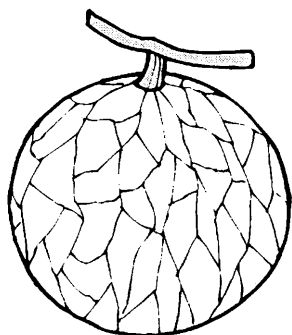
最後に遺憾なことを言わねばならぬ。アイソトープ協会の出版物、Radioisotopes の本年7月号 (Vol. 52, No. 7, p. 340~361) に記載されている「日本における研究用加速器施設の現状アンケートに関する中間報告」のなかに、分析利用の解説も出てくる (p. 349)。ここでは、Rutherford 散乱利用分析、PIXE、即発核反応分析 (NRA)、荷電粒子放射化分析、が混合状態に書かれており、とくに、荷電粒子放射化分析についてはトンチンカンで間違った記述となっている。おそらく自らは実験し

た経験に極めて乏しい方の記述と推測されるが、「量子ビーム専門委員会」の報告であり理解に苦しむ。事情を聞いて訂正を求めねばならぬと考えている。いずれにせよ、加速器利用でもマスコミに載りやすい巨大な方向にベクトルが向き、地道な自然の本質から考え直そうとする研究は、両親に忠実に進むならば葬り去られる傾向にある。現在、放射化分析関連者は、新利用分野の開発に頭を絞ると同時に、放射化施設の確保を強力に主張すべきだと私は考える。これは、巨大加速器と較べて、研究成果の Cost Performance にもかかっているであろう。

#### 引用文献

- Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology などや自らの総合報告 (Ref. 2) に掲載されている論文は、個々には引用しない。しかし、Landolt-Börnstein にはかなり間違いが多いので、正確さが必要な場合はそこに示されている原論文を参照されたい。
- 1) T. Nozaki, S. Tanaka, M. Furukawa, and K. Saito: Nature, **190**, 39 (1961).
  - 2) T. Nozaki, Y. Yatsurugi, N. Akiyama, and Y. Makide: J. Radioanal. Chem., **19**, 107 (1974).
  - 3) Landolt-Börnstein, New Series III-17-c (1984), p. 33, (Table 5), p. 419 (Fig. 5), p. 420 (Fig. 7), p. 432 (Fig. 29), p. 434 (Fig. 31).
  - 4) Landolt-Börnstein, New Series III-17-a (1982), p. 368 (Fig. 39).
  - 5) Y. Itoh, T. Nozaki, T. Masui, and T. Abe: Appl. Phys. Lett., **47**, 488 (1985).
  - 6) T. Nozaki, Y. Itoh, T. Masui, and T. Abe: J. Appl. Phys., **59**, 2562 (1986).
  - 7) Y. Itoh and T. Nozaki: Japan J. Appl. Phys., **24**, 279 (1985).
  - 8) Landolt-Börnstein, New Series III-22-b (1989), p. 227 (Fig. 16); III-33-a (1989), p. 2-215 & 2-196 (Fig. 193).
  - 9) M. Iwamoto, T. Nozaki, Y. Takahashi, and K. Usami: Radiochim. Acta., **30**, 73 (1982).
  - 10) M. Iwamoto and T. Nozaki: J. Radioanal. Nucl. Chem., **125**, 143 (1988).
  - 11) T. Nozaki, M. Iwamoto, K. Usami, and H. Hiraiwa: J. Radioanal. Chem., **52**, 449

- (1979).
- 12) T. Nozaki, H. Yagi, H. Muraoka, A. Nagano, and M. Kohno: *Anal. Chem.*, 71, 3551 (1999).
- 13) A. Nagano, H. Yagi, and T. Nozaki: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 248, 109 (2001).
- 14) T. Nozaki: *J. Radioanal. Chem.*, 72, 527 (1982).
- 15) H. Fukushima, T. Kimura, H. Hamaguchi, T. Nozaki, Y. Itoh, and Y. Ohkubo: *J. Radioanal. Chem.*, 112, 415 (1987).
- 16) T. Nozaki, T. Okuo, H. Akutsu, and M. Furukawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2685 (1966).
- 17) Landolt-Börnstein, New Series I-13-i, p.46.
- 18) T. Nozaki, Y. Itoh, and Q. Qiu: *J. Radioanal. Chem.*, 124, 341 (1988).
- 19) Y. Endo, Y. Yatsurugi, Y. Terai, and T. Nozaki: *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1422 (1979)



# 軽元素の荷電粒子放射化分析

NTT フォトニクス研究所 複合光デバイス研究部 鹿野弘二  
NTT 先端技術総合研究所 企画部 加藤正明

## 1. はじめに

放射化分析法は、化学状態によらず不純物元素の絶対量を高感度に分析できる方法であり、放射化するために使用する照射粒子により、中性子放射化分析、光量子放射化分析および荷電粒子放射化分析などに大別される。このうち、中性放射化分析法と光量子放射化分析法は、遷移元素など中重元素不純物の高感度分析法として知られており、これまで半導体結晶や金属などの高純度工業材料や地球化学的試料、環境試料ならびに生体試料に適用されてきた<sup>1-2)</sup>。これに対し、ホウ素 (B)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O) などの軽元素不純物は荷電粒子放射化分析法で高感度に分析可能である。

本資料では、著者らが NTT の超小型サイクロトロンを利用して開発してきた荷電粒子放射化分析法について解説する。まず、第2章では、荷電粒子放射化分析による軽元素不純物評価法について原理、核反応の選択、放射線計測方法を述べる。第3章では、NTT の超小型サイクロトロンを用いて開発した分析法をもとに実際に荷電粒子放射化分析法を実施する際の操作手順から化学分離まで分析条件を詳述するとともに、第4章では、NTT で実施した主な応用例を示した。

## 2. 総論<sup>3-4)</sup>

### 2.1 荷電粒子放射化分析法の原理

荷電粒子は物質中で電離損失によりエネルギーを失うため、生成放射能は深さ方向に一様ではなく、分布を持つ。また、その程度は物質により異なる。核反応断面積を $\sigma$ 、粒子束を $f$ 、試料 1g 中の標的核の数を $\tau$ とすると、入射荷電粒子の飛程(R)に比べて厚い物質中の照射直後の目的放射性核種の計数率 A は(1)式より求められる。

$$A = \epsilon \alpha \tau f S \int_0^R \sigma(x) dx$$

$$= \epsilon \alpha \tau f S \int_{E_0}^0 [\sigma(E)/(dE/dx)] dE \quad \text{---- (1)}$$

ここで、 $S(=1-\exp(-\lambda t))$  は飽和係数、 $\epsilon$  は検出効率、 $\alpha$  は $\gamma$ 線放出率、 $x$  は表面からの深さ、 $E_0$  は入射粒子のエネルギー、 $E$  は深さ  $x$  での粒子のエネルギー、 $dE/dx$  は阻止能、 $\lambda$  は崩壊定数、 $t$  は照射時間である。

定量には、標的核の数が既知の比較標準試料を使

用する比較法が用いられる。(1)式で

$$T = \int_{E_0}^0 [\sigma(E)/(dE/dx)] dE \quad \text{---- (2)}$$

と置き、比較標準試料の標的核の数を $\tau_s$ とすれば分析試料中の標的核の数 $\tau_x$ は次式より求められる。

$$\tau_x = \tau_s (A_x/A_s) (f_s/f_x) (S_s/S_x) (T_s/T_x) \quad \text{---- (3)}$$

(3)式で荷電粒子照射の条件が決まれば、 $\tau_x$  ( $f_s/f_x$ ) ( $S_s/S_x$ ) は一定となる。

$$\tau_x = j (A_x/A_s) F \quad \text{---- (4)}$$

ここで、

$$j = \tau_s (f_s/f_x) (S_s/S_x) \quad \text{---- (5)}$$

$$F = T_s/T_x \quad \text{---- (6)}$$

したがって、F が明らかにされれば、 $\tau_x$  は分析試料と比較標準試料の放射能計測から求めることができる。

(2)式の T は励起関数と阻止能のから数値積分により求められる (Numerical Integration Method<sup>5)</sup>)。したがって、励起関数や阻止能を正確に知ることができれば、最も正確な F 値が得られると期待される。しかし、全ての核反応ならびに物質系について、T を正確に求めることは繁雑でかつ困難であり、Average Cross Section Method<sup>6)</sup>、Average Stopping Power Method<sup>7-8)</sup>などの近似法が用いられる。

Average Cross Section Method<sup>6)</sup>は(2)式の T を

$$T = \sigma_{\text{ave}} \int_0^R dx = \sigma_{\text{ave}} R \quad \text{---- (7)}$$

$$\sigma_{\text{ave}} = \int_{E_0}^0 [\sigma(E)/(dE/dx)] dE / \int_{E_0}^0 [1/(dE/dx)] dE \quad \text{---- (8)}$$

として、平均断面積  $\sigma_{\text{ave}}$  を用いる方法である。核反応を起こす非相対論的エネルギー領域では、阻止能は、I をイオン化ポテンシャル、 $k$  を入射粒子と電子の質量の比とすれば、(9)式で表される。

$$-dE/dx = (k/E) \ln(4E/kI) \quad \text{---- (9)}$$

ただし、 $k$  は比例定数である。ここで、 $\ln(4E/kI)$  の変化が E に比べ緩やかであれば、近似的に、

$$\sigma_{ave} = \int_{E_0}^{\infty} E \sigma(E) dE / \int_{E_0}^{\infty} E dE \quad \text{-----(10)}$$

となり、 $\sigma_{ave}$  がマトリックスによらず一定になる。したがって、(7)式より(4)式のF値は $R_s/R_x$ で表され、飛程の比だけで目的元素を定量できる。なお、目的核反応のQ値が負でしきい値がある場合はF値は次式となる。

$$F = [R(E_i) - R(E_{th})]_s / [R(E_i) - R(E_{th})]_x \quad \text{---(11)}$$

( $E_i$ : 照射エネルギー、 $E_{th}$ : しきい値)

また、試料が多成分からなる場合、飛程は構成元素iの飛程 $R_i$ と濃度 $\rho_i$ から次式で算出される。

$$1/R = \sum (\rho_i/R_i) \quad \text{-----(12)}$$

近似法として Average Cross Section Method を用いる場合、高エネルギーで照射するか、あるいは分析試料と平均原子番号 ( $= \sum (z_i \cdot m_i)$ )、 $z_i$ 、 $m_i$ : 構成元素iの原子番号とモル分率) が等しい比較標準試料を用いると誤差が低減する。

一方、Average Stopping Power Method<sup>7-8)</sup>は、励起関数で重みづけられた平均阻止能に反応確率が逆比例し、平均阻止能で示す平均エネルギーが物質によらず一定であると近似する方法である。

$$1/(dE/dx)_{E=E_m} = \int_{E_0}^{\infty} [\sigma(E)/(dE/dx)] dE / \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) dE \quad \text{---(13)}$$

となる平均阻止能を定義し、このエネルギー $E_m$ を平均エネルギーとすると、(9)式より、

$$E_m / \ln(4E_m/kI) = \int_{E_0}^{\infty} [E \sigma(E) / \ln(4EkI)] dE / \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) dE \quad \text{-----(14)}$$

であり、近似的に、

$$E_m = \int_{E_0}^{\infty} E \sigma(E) dE / \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) dE \quad \text{-----(15)}$$

となり、 $E_m$ はマトリックスによらず一定になる。したがって、(2)式は(13)式から

$$T = [ \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) dE ] / (dE/dx)_{E=E_m} \quad \text{-----(16)}$$

であるから、F値は次式のように $E_m$ における阻止能の比で表される。

$$F = [(dE/dx)_{E=E_m}]_x / [(dE/dx)_{E=E_m}]_s \quad \text{-----(17)}$$

なお、試料が他成分からなる場合の阻止能は構成元素iの阻止能 $(dE/dx)_i$ と濃度 $\rho_i$ から次式で算出される。

$$(dE/dx) = \sum [(dE/dx)_i \cdot \rho_i] \quad \text{-----(18)}$$

Average Stopping Power Method は Numerical Integration Method と同様に励起関数を必要とするが、平均エネルギーを Thick target yield の照射エネルギー依存性からも求めることができる。

## 2. 2 核反応

ホウ素、窒素、炭素、酸素から誘導される放射性核種のうち、荷電粒子放射化分析に利用できる半減期が比較的長い核種は少なく、わずかに、半減期が9.96分の $^{13}N$ 、20.38分の $^{11}C$ と109.6分の $^{18}F$ がある。したがって、荷電粒子と標的核の反応によりいずれかの放射性核種を生成する核反応が選択される。軽元素は原子番号が互いに隣り合わせることから、荷電粒子の選択や照射エネルギーの選択によっては、共存する他の軽元素から同じ放射性核種が生成する。表1に軽元素の荷電粒子放射化分析に利用する主な核反応とその妨害核反応をそれぞれのQ値とあわせて示す。例えば、ホウ素が共存する窒素分析では、 $^{11}B(p,n)^{11}C$  (しきい値:  $E_{th}=3.3MeV$ ) が妨害となるため、あらかじめ $^{10}B(d,n)^{11}C$  反応でホウ素を分析し、妨害を補正する必要がある。窒素は $^{15}N(\alpha,n)^{18}F$  反応でも定量可能であるが、 $^{15}N$ の同位体存在比が0.35%と小さいため感度は低下する。フッ素(F)やナトリウム(Na)が共存する酸素分析では、 $^{19}F(^3He,\alpha)^{18}F$  ( $Q>0$ ) および $^{23}Na(^3He,2\alpha)^{18}F$  ( $E_{th}=0.36MeV$ ) 反応が妨害となるため、 $^{18}O(p,n)^{18}F$  反応を用いる。この場合も $^{18}O$ の同位体存在比が0.204%と小さいため感度は低下する。

核反応の選択にあたっては、それら共存元素の有無や核反応のしきいエネルギー、放射化断面積などに十分考慮するとともに、加速器などから発生する高速中性子による妨害核反応にも注意を要する。

表1 目的核反応と妨害核反応

元素	核反応	半減期 (min)	崩壊 形式	しきい値 (MeV)	妨害核反応	しきい値 (MeV)
ホウ素	$^{10}B(d,n)^{11}C$	20.38	$\beta^+$	$Q>0$	$^{14}N(d,\alpha)^{11}C$	14.2
	$^{10}B(\alpha,n)^{13}N$	9.96	$\beta^+$	$Q>0$	$^{14}N(\alpha,\alpha)^{13}N$	13.6
炭素	$^{12}C(d,n)^{13}N$	9.96	$\beta^+$	0.3	$^{14}N(d,n)^{13}N$	4.9
	$^{13}C(p,n)^{13}N$	9.96	$\beta^+$	3.2	$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$	5.5
窒素	$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$	20.38	$\beta^+$	3.1	$^{11}B(p,n)^{11}C$	3.0
	$^{15}N(\alpha,n)^{18}F$	109.6	$\beta^+$	8.1	$^{16}O(\alpha,pn)^{18}F$	20.4
酸素					$^{19}F(\alpha,\alpha)^{18}F$	12.6
	$^{16}O(^3He,p)^{18}F$	109.6	$\beta^+$	$Q>0$	$^{19}F(^3He,\alpha)^{18}F$	$Q>0$
	$^{18}O(p,n)^{18}F$	109.6	$\beta^+$	2.6	$^{23}Na(^3He,2\alpha)^{18}F$	0.4
					$^{19}F(p,pn)^{18}F$	8.6

## 2. 3 荷電粒子照射と表面汚染

(1) 式で、放射化断面積は物理定数であり、照射エネルギーが一定であれば、生成放射能は試料の構成元素、濃度、照射電流および照射時間により定まる。照射エネルギーと放射能生成量の関係は、荷電粒子の種類や標的核により大きく異なり、必ずしも高エネルギーでの照射は有効ではない。分析試料への荷電粒子照射では、マトリックス元素も放射化され、目的元素の放射能計測を妨害する。このため、目的とする軽元素の標準試料とマトリックス構成元素の標準試料に対し、種々のエネルギーの荷電粒子を照射し、生成する放射性核種について生成放射能の荷電粒子照射エネルギー依存性 (Thick target yields) をあらかじめ測定しておき、目的軽元素を高感度に測定できる最適照射条件を見極めるのは重要である。

半導体などの試料表面は、前処理により注意深くエッチングしても、 $0.1 \sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  の酸素が汚染していると言われ、また、照射中、雰囲気あるいは真空隔壁膜からの炭素などの汚染が考えられる。表面汚染原子は、荷電粒子との核反応で放射化されるとともに、その反跳により試料内部に入り込む。反跳による飛程は、照射エネルギー、核反応、試料のマトリックスにより異なるが、おおむね、 $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  程度である。したがって、照射終了後、試料表面を十分にエッチングして、汚染を完全に除去する必要がある。

## 2. 4 放射線計測

核反応により軽元素から生成する放射性核種はいずれも陽電子崩壊核種であり、一对の  $511 \text{keV}$  の  $\gamma$  線を  $180$  度方向に放出する。そこで、この陽電子消滅  $\gamma$  線を 2 個の検出器からなる同時計数装置により選択的に測定すれば、天然放射能の影響を低減して、極微弱な放射能を測定できる。使用する検出器の組み合わせとして、非破壊分析のように、陽電子崩壊核種のほか、多重  $\gamma$  線放出核種が起こす偽同時計数や、計数率が大きい場合の偶然同時計数を低減するために、エネルギー分解能が高い Ge 検出器と比較的検出効率の高い NaI (Tl) 検出器の組み合わせを用いる。また、化学分離により、妨害放射性核種の放射能を除去できる場合には、検出効率の高い  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) 検出器 2 個の組み合わせを使用する。

非破壊分析の場合、共存する  $^{13}\text{N}$ 、 $^{11}\text{C}$ 、 $^{18}\text{F}$  それぞれがそれぞれの放射線計測の妨害となるため、 $511 \text{keV}$  の放射能強度の時間変化を測定し、半減期解析によりそれぞれの放射能を求める必要がある。

## 2. 5 化学分離

妨害放射能の影響が大きい分析試料では、目的放射性核種を化学分離することにより妨害放射能を除

去し、目的放射性核種の生成放射能  $A_x$  を測定する。放射能を利用する分析法において化学分離を併用する利点は、①目的放射性核種と同じ非放射性の元素 (担体と言う) を大量に加えても、生成放射能  $A_x$  は変わらない、②同じ元素で化学的性質は等しいから目的放射性核種に担体を添加することにより化学収率補正などの化学操作を、主成分と同程度の容易さで行うことができる、③化学反応が定量的に進む、④化学分離にともなう汚染は、加えた担体に比べ無視できる、などがある。ただし、軽元素分析では目的放射性核種が短半減期であることから、迅速かつ簡便な化学操作が必要であり、さらに、軽元素の放射性核種が種々の化学種を取り得ることから、化学操作により化学種を揃える必要がある。

これまで軽元素の荷電粒子放射化分析において、フッ素および窒素、炭素の化学分離法が報告されているが、著者らは独自に不足当量分離法という化学分離法を開発してきた。不足当量分離法は操作が簡便なうえ、化学収率の補正を必要としない点で優れている。不足当量分離法は、目的元素の化学種をそろえたのち、その一部一定量を、定量的に反応する既知量の試薬を加えて分離する方法である。ここで、既知量 (M) の担体を加え、そのうちの一部分、既知量 (m) を化学分離 (不足当量分離) して放射能 ( $a_x$ ) を測定すれば、次式より目的核種の生成放射能  $A_x$  を求めることができる。

$$A_x = (M/m) a_x \quad \text{----- (19)}$$

不足当量分離量 m は、全目的元素の一部で良く、したがって、マトリックスを除去する前分離操作で目的元素を損失しても定量の誤差にはならず、全操作を簡便に、かつ、時間の短縮のできる特徴がある。このような特徴から不足当量分離は短半減期核種の分離に最適である。

## 3. 荷電粒子放射化分析法の実際

表 2 に NTT のサイクロトロンを用いて軽元素分析を行った材料と、各軽元素分析において使用した照射粒子ならびに非破壊分析、化学分離法のいずれを採用したかを示した。半導体材料、高純度金属、フッ化物ガラスなどのバルク試料から石英薄膜まで 9 種類の材料中の軽元素を評価してきた。

ここでは、実際に軽元素分析を進める上での分析操作などについて、NTT で採用した方法を述べる。

図 1 に荷電粒子放射化分析法による軽元素の定量プロセスを示す。分析に用いる核反応を選択し、非破壊分析かまたは化学分離を行うかを決定した後、分析試料を照射試料に加工 (切断、両面研磨他)、表面前処理などの必要な処理を行う。また、比較標準試料も準備する。その後、所定の条件で荷電粒子照

表2 NTTで軽元素分析を実施した分析試料と分析条件

分析試料	ホウ素	炭素	窒素	酸素
Si単結晶	d/非破壊*	d/化学分離	α/化学分離	<sup>3</sup> He/非破壊
GaAs単結晶	p/化学分離	d/化学分離		<sup>3</sup> He/化学分離
高純度化Nb	d/非破壊	d/非破壊	p/非破壊	<sup>3</sup> He/化学分離
高純度化Zr	d/非破壊	d/非破壊	p/非破壊	<sup>3</sup> He/化学分離
高純度化Fe	d/化学分離	d/非破壊	p/非破壊	<sup>3</sup> He/化学分離
高純度Pd	---	---	---	<sup>3</sup> He/化学分離
フッ化物ガラス	---	---	---	p/化学分離
カルコゲナイドガラス	α/化学分離	---	---	p/化学分離
石英薄膜	---	---	α/化学分離	---

\* 照射粒子の種類/実施した分析方法（非破壊分析または化学分離併用）

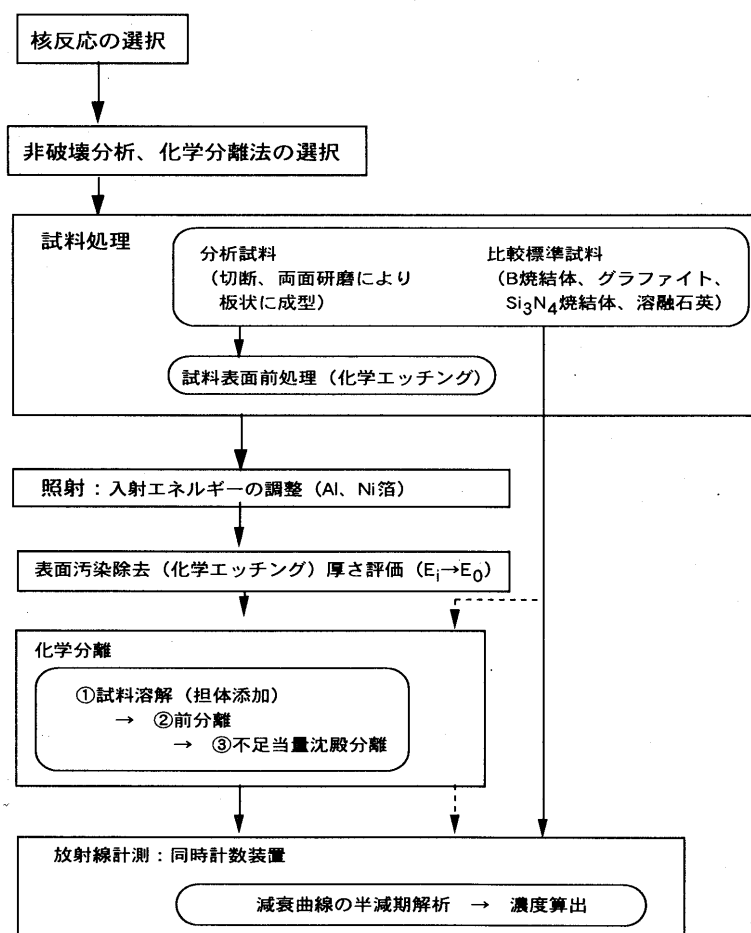


図1 荷電粒子放射化分析法による軽元素の定量プロセス



射を行う。照射後、化学エッチングにより表面汚染を除去する。非破壊分析の場合、直ちに放射能を測定する。化学分離を併用する場合は、表面汚染除去後、試料を担体とともに溶解、目的核種の前分離を行い、最終的に不足量沈澱分離により目的核種を分離し、放射能測定を行う。標準試料についても分析試料と同様の処理を行い、放射能を測定する。得られた減衰曲線の半減期解析を行い、目的核種の生成放射能を算出する。最終的に、標準試料の生成放射能と軽元素濃度ならび分析試料の生成放射能から分析試料中の軽元素濃度を算出する。次章に、各プロセスについて詳述する。

### 3. 1 照射試料

#### 3. 1. 1 分析試料

分析試料は厚さを 0.5~1mm、大きさが 15~20mm の正方形またはビームサイズより大きい面積を有する板状に切断し、両面を鏡面研磨する。これは、試料の冷却、精度の良い表面エッチングのために必要である。なお、研磨による機械的歪みを除去する目的で照射前に試料表面約 10~20 $\mu\text{m}$  を化学エッチングする。化学エッチング方法は 3. 3 に詳述する。

#### 3. 1. 2 比較標準試料

比較標準試料には以下を使用する。形状は、分析試料と同様である。

ホウ素：ホウ素焼結体  
炭素：グラファイト  
窒素： $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体  
酸素：熔融石英

### 3. 2 荷電粒子照射

エッチングした試料をホルダーに装着し、荷電粒子を照射する。照射中の試料の冷却は、試料前面にヘリウムガスを吹き付けること、背面はホルダーの水冷により間接的に行う。ただし、 $\alpha$ 照射の場合は、真空中で照射する。また、液体窒素による間接冷却も必要に応じて実施する。荷電粒子の照射条件を表 3 に示す。照射エネルギーは高いほど感度が上がるが、妨害反応も発生するため、表 3 に示すエネルギーが最適である。また、表 3 には照射電流値、照射時間も併せて示した。非破壊分析では、マトリックスからの誘導放射能が大きいとデッドタイムが大きくなり測定が困難となるため、1~3  $\mu\text{A}$  で 1~10 分間の照射を行う。一方、化学分離を併用する場合、分離操作中の減衰と放射線の被曝を考慮し、5~20  $\mu\text{A}$ 、10~40 分の照射を行う。照射電流値は、インテグレータの積算値と照射時間から平均電流値として求める。

比較標準試料の照射条件は表 3 に示すように、エッチング後の分析試料表面でのエネルギー値 ( $E_0$ ) を挟む照射エネルギー条件 (表 3 中、 $E_{s1} < E_0 < E_{s2}$ ) で照射電流値 0.5~1  $\mu\text{A}$  で 1~5 分間照射する。比較標準試料は 2 枚照射する。

照射後、表面汚染を除去するため、再度、化学エッチングする。エッチング方法の詳細は後述する。

表3 照射条件

照射条件	分析試料	標準試料
エネルギー	p : $E_1^* = 6 \sim 6.7\text{MeV}$ d : $E_1 < 5\text{MeV}$ $^3\text{He}$ : $E_1 < 15\text{MeV}$ $\alpha$ : $E_1 = 7 \sim 16\text{MeV}$	エッチング後の分析試料表面エネルギー( $E_0$ )挟むエネルギー( $E_{s1}$ 、 $E_{s2}$ )条件 $E_{s1} < E_0 < E_{s2}$
照射量 (電流値、時間)	非破壊分析 : 1~3 $\mu\text{A}$ 、1~10分 化学分離併用 : 5~20 $\mu\text{A}$ 、10~40分	0.5~1 $\mu\text{A}$ 、1~5分

\*荷電粒子は分析試料中でエネルギーを損失するため、化学エッチングした試料表面でのエネルギーは減少する。 $E_1$ を照射粒子のエネルギー、 $E_0$ を化学エッチング後の試料表面での荷電粒子にエネルギーとすると、エッチング量  $D(\mu\text{m})$  と荷電粒子の飛程  $R(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$  は分析試料の密度  $\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$  とすると以下の関係となる。

$$R(E_0) = R(E_1) - \rho \cdot D \cdot 10^{-4}$$

### 3. 3 表面汚染除去

照射した試料の表面汚染を除去するため、表 4 に示す組成のエッチング液、エッチング温度および時間で試料表面の 10~20  $\mu\text{m}$  を以下に述べる条件で化学エッチする。

表4 分析試料の化学エッチング条件

適用材料	エッチング液組成	温度	時間
Si	硝酸：HF：酢酸：リン酸=10:3:6:3	室温	1分
GaAs	硫酸： $\text{H}_2\text{O}_2$ ：水=3:1:1	70~80 $^\circ\text{C}$	1分
	7 $\text{HNO}_3$ :7 $\text{H}_2\text{O}_2$ :3:1	70 $^\circ\text{C}$	1分
Nb	硝酸：HF：水=1:1:1	70~80 $^\circ\text{C}$	1分
Zr	硝酸：HF：水=1:1:8	室温	1分
Fe	HF： $\text{H}_2\text{O}_2$ ：水=6:100:12	室温	20~40秒
Pd	王水	室温	2分
7 $\text{HNO}_3$ :7 $\text{H}_2\text{O}_2$	0.4NM $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	室温	2分
加コグナドガス	HF：水=1：9	室温	1分
$\text{SiO}_2$	HF	室温	1分

#### 3. 3. 1 化学エッチング

①照射した試料の厚さをダイヤルゲージで測定する。測定位置がずれないようにテープ等で位置決めを行い、エッチング後も同じ位置、同じ方向で測定する。なお、厚い試料でスケールを越える場合は、測定台を下げて指示値がスケール内に収まるように調整する。

②厚さ 5mm の石英またはアクリルの板 (25mm $\phi$ ) にシリコングリスを塗り、試料の照射面を上に向け

て、これに張り付ける。

- ③②の石英板またはアクリル板を分析試料が上になるようにエッチング液が入ったビーカーに挿入し、液を攪拌しながら分析試料の片面のみを化学エッチングする。なお、恒温槽を用い室温以上の温度でエッチングを行う場合は保存しているエッチング液および蒸留水を満たしたビーカーをあらかじめ保温しておき、直前にビーカーの水を捨てエッチング液を約 20ml 加え、エッチングを開始する。
- ④蒸留水を加え、エッチング液の濃度下げるとともに、液温を下げるにより、エッチング速度を低下させ、エッチングを終了する。
- ⑤石英板またはアクリル板とともに水洗後、試料をはがし、有機溶剤(ソルファイン)、アセトンおよびエチルアルコールで超音波洗浄する。
- ⑥ダイヤルゲージで再度厚さを測定し、エッチング前後の試料厚さの差をエッチング量とする。
- ⑦表 3 に示した荷電粒子のエネルギーと飛程と関係から、エッチング量より照射エネルギー( $E_0$ )を求める。

### 3. 4 放射線測定

同時計数装置により陽電子消滅  $\gamma$  線 ( $\gamma$  線エネルギー: 511 keV) を測定し、減衰曲線を得る。半減期解析は多重最小二乗法により行ない、目的核種の生成放射能を求める。

### 3. 5 定量

軽元素濃度は(3)式または(4)式を用いて求めるが、定量値は濃度で示す方が実用的である。そこで、目的元素の濃度を  $C$ (g/g)、核反応核種の同位体存在比を  $\theta$ 、 $N_0$  をアボガドロ数および  $W$  を目的軽元素の原子量とすれば

$$\tau = C\theta N_0 / W \quad \text{----- (20)}$$

の関係から次式が得られる。

$$C_x = C_s \cdot (A_x/A_s) \cdot (I_s/I_x) \cdot (S_s/S_x) \cdot F \quad \text{----- (21)}$$

ここで、 $I$  は照射電流値で式(1)中の粒子束に  $f$  に相当する。なお、比較標準試料中の軽元素濃度  $C_s$  は、例えば、ホウ素焼結体では 1.0、グラファイトでは 1.0、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体では 0.3994、熔融石英では 0.533 である。

### 3. 6 化学分離<sup>9)</sup>

マトリックスからの誘導放射能が大きく、非破壊分析が困難な場合、軽元素の核反応で生成する  $^{13}\text{N}$ 、 $^{11}\text{C}$ 、 $^{18}\text{F}$  の化学分離を行う。化学分離では、これら核種の化学形態を揃え、除染係数の大きな分離を行い、迅速に目的核種を分離すること等が重要な課題とな

る。そこで、著者らは、①迅速な試料の溶解、②除染係数の大きい前分離、③収率補正を必要とせずかつ迅速分離が可能な不足当量沈澱分離の 3 つのプロセスからなる化学分離法を開発した。表 5 と表 6 に溶解条件、化学分離条件をまとめて示した。以下、核種別に、NTT のサイクロトロンを用いて開発した化学分離法を詳述する。

#### 3. 6. 1 $^{13}\text{N}$ の分離

核反応で生成した  $^{13}\text{N}$  の化学種は不明であるが、窒素酸化物はアルカリ溶液中でデバルダ合金により  $\text{NH}_3$  まで還元されることが知られている。そこで、担体に  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を用い、最終的に  $^{13}\text{N}$  の化学種を  $\text{NH}_3$  として捕集した。 $^{13}\text{N}$  の不足当量分離にはテトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液を使用する。

##### 1) 試料の溶解

照射後、表面汚染を除去した試料を担体とともに表 5 に示した溶解液により溶解を行う。担体には、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の 0.8~2.0mmol を用いる。Si は一般にフッ酸-硝酸混合液で溶解するが、使用する硝酸の  $\text{NO}_3^-$  が担体となるため使用量が制限される。また、溶解で発生する  $\text{NO}_x$  が揮発性であり、損失する可能性があるため、 $\text{KNO}_3$  を担体とし、密閉形の溶解ホルダーにより、放射化した部分だけを溶解する。図 2 に溶解ホルダーの概略 (a) とこのホルダーを使用して溶解した Si の深さ方向のプロファイル (b) を示した。このホルダーを使用することによりビーム形状に近い 10mm $\phi$  の面積を深さ 100 $\mu\text{m}$  まで均一に溶解できることが分かる。 $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$  反応により Si 中の炭素を定量するため、図 3 に示した揮発性の  $\text{NO}_x$  等の化学種を損失しないように密閉状態で前分離できるシステムを開発した<sup>10)</sup>。

##### 2) $^{13}\text{N}$ の水蒸気蒸留

8M NaOH 溶液 100ml を入れた蒸留フラスコをあらかじめ 60~70 $^\circ\text{C}$  に加温しておき、溶解液を注入後、デバルダ合金 1~3g をフラスコ内に加え、100 $^\circ\text{C}$  近くまで加熱する。留出が開始したら、あらかじめ加熱しておいた水蒸気発生フラスコより、水蒸気を蒸留フラスコ内に導入し、水蒸気蒸留を行う。留出液は 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に受ける。デバルダ合金により、 $^{13}\text{N}$  および担体に用いられた窒素化合物は  $\text{NH}_3$  に還元され、蒸留分離される。なお、デバルダ合金をフラスコに加える際、フラスコ内の温度が高すぎると反応が激しくなり、内容物が吹きこぼれることがあるので温度調節に注意を要する。

##### 3) $^{13}\text{N}$ の不足当量沈澱分離

留出液に 0.5mmol の  $\text{NaSO}_4$  を加えた後、溶液の pH を 2~3 に調整し、0.2M テトラフェニルホウ酸ナトリウム ( $\text{Na-TPB}$ ) 溶液 1~10ml を加え、温浸、冷却後、吸引ろ過する。この操作により、 $^{13}\text{N}$  をテトラフ

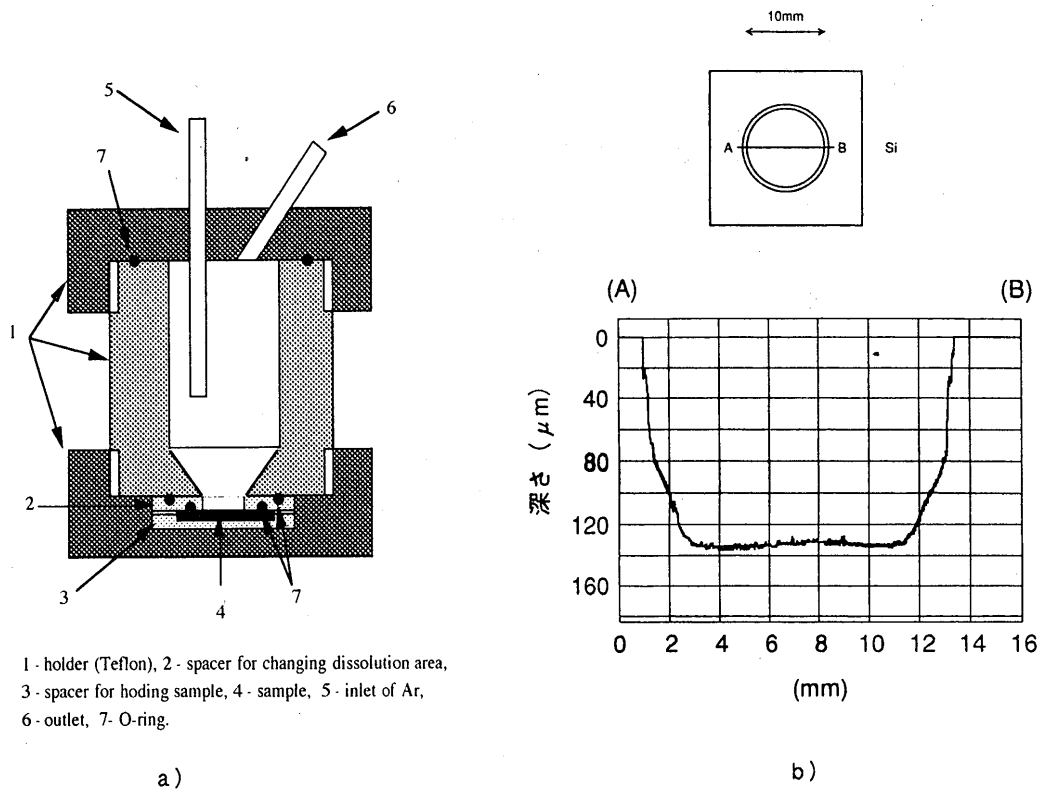
表5 分析試料の溶解条件

通用材料	溶解条件	核種		
		13N	11C	18F
Si	<試薬*> <溶解液> <その他>	KNO <sub>3</sub> HF: 酢酸: リン酸 =100: 9.8: 4.9 専用試薬	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> HF: 硝酸 =1: 3 専用試薬	NH <sub>4</sub> F 硝酸 =5ml 専用試薬
GaAs	<試薬*> <溶解液>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 硫酸: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =5: 1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> フッ素水: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1: 4	NaF 王水
Nb	<試薬*> <溶解液> <その他>			NaF Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : KNO <sub>3</sub> =5g: 1g 7分溶融
Zr	<試薬*> <溶解液>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> HF: 水 =1: 4		NaF 硝酸: 塩酸: 水 =5: 3: 2
Fe	<試薬*> <溶解液> <その他>		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 塩酸: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2: 5 専用試薬	NaF 塩酸: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 水 =1: 2: 1
Pd	<試薬*> <溶解液>			NaF 王水
化合物が 入	<試薬*> <溶解液> <その他>			NaF NaOH=1~3g 7分溶融
加功が 入	<試薬*> <溶解液>			NaF 硝酸: 水=1: 1
SiO <sub>2</sub>	<試薬*> <溶解液> <その他>			NaF Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7分溶融

\* 担体として加える試薬

表6 化学分離条件

核種		13N	11C	18F
担体量 (mmol)		0.8~2.0	1.2	6~12
前分離	試薬	8M-NaOH 100ml テール合金 1~3g	硫酸-K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CuOが 2g	過塩素酸 150ml SiO <sub>2</sub> 粉末 5g
	温度 時間 受液 分離形	100~106 °C 3~5分 0.5M硫酸 NH <sub>3</sub>	200 °C 0.5MNaOH CO <sub>2</sub>	135~150 °C 15~20分 水 H <sub>2</sub> SIF <sub>6</sub>
不足当量沈澱分離	試薬	NaTPB	BaCl <sub>2</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	pH 調整液 沈澱率 沈澱形	2~3 硫酸-NaOH 25~50% NH <sub>4</sub> (TPB)	13 硝酸-NaOH 25~50% BaCO <sub>3</sub>	4~6 硝酸-フッ素水 25~50% LaF <sub>3</sub>



1 - holder (Teflon), 2 - spacer for changing dissolution area,  
 3 - spacer for holding sample, 4 - sample, 5 - inlet of Ar,  
 6 - outlet, 7 - O-ring.

図2 密閉型溶解ホルダー (a) と Siの溶解プロファイル (b)

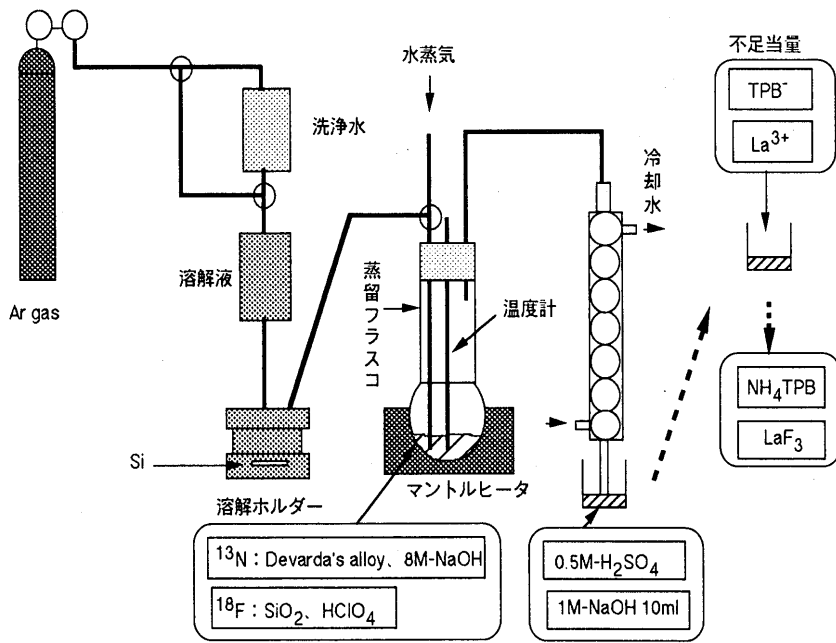


図3 Si中の炭素、窒素の定量のための $^{13}\text{N}$ 、 $^{18}\text{F}$ 化学分離システム

エニルホウ酸アンモニウム ( $\text{NH}_4(\text{TPB})$ ) として不足当量沈澱分離する。不足当量分離条件が達成されたことをろ液に  $\text{Na-TPB}$  溶液をさらに加えて沈澱の形成により確認する。なお、 $\text{NH}_4(\text{TPB})$  の沈澱量が  $0.4\text{mmol}$  までは、口径が  $16\text{mm}\phi$  の吸引ろ過器を、 $1\text{mmol}$  までは  $22\sim 25\text{mm}\phi$  の吸引ろ過器を使用する。また、 $\text{GaAs}$  中の炭素分析においては不足当量沈澱分離の前に  $^{72}\text{Ga}$  を  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  として沈澱除去する。

ここで、不足当量沈澱分離された  $\text{NH}_4(\text{TPB})$  の沈澱量を  $m$ 、溶解時に加えた担体量を  $M$  とすると  $m/M$  は沈澱の収率  $Y$  を表し、沈澱の放射線計測により求めた  $^{13}\text{N}$  の放射能を  $a_x$  とすると式(19)より、 $^{13}\text{N}$  の生成放射能は  $A_x = a_x/Y$  で求められ、式(20)から軽元素濃度が計算できる。以下、 $^{11}\text{C}$ 、 $^{18}\text{F}$  の化学分離についても同様ににして生成放射能を求める。

### 3. 6. 2 $^{11}\text{C}$ の分離

核反応で生成した  $^{11}\text{C}$  は  $\text{CO}_2$  として分離する。この場合、空気中の  $\text{CO}_2$  の汚染が定量に問題となるため、使用する試薬、蒸留水中の  $\text{CO}_2$  量を事前に把握するとともに、密閉システムで分離を行う。 $^{11}\text{C}$  は  $\text{BaCl}_2$  溶液を用いて不足当量分離する。

#### 1) 試料の溶解

照射後、表面汚染を除去した試料を  $^{11}\text{C}$  の担体である  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $1.2\text{mmol}$  とともに表4に示した溶解液を用い溶解する。酸性の溶解液では、 $\text{CO}_2$  が揮発して損失するため溶解と前分離を同一のガラス製密閉形のシステムを用いて行う。

#### 2) $^{11}\text{C}$ の前分離

密閉容器内の溶解液に硫酸と  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  の混合液を加え、 $^{11}\text{CO}_x$  に酸化した  $^{11}\text{C}$  を  $\text{Ar}$  ガスをキャリアーとして下流に設置した  $\text{CuO}$  カラム( $900^\circ\text{C}$ )に流す。これにより、 $^{11}\text{C}$  を全て  $^{11}\text{CO}_2$  に酸化し、 $0.5\text{MNaOH}$  溶液に吸収させる。

#### 3) $^{11}\text{C}$ の不足当量沈澱分離

$^{11}\text{CO}_2$  を吸収させた溶液に  $0.3\sim 0.6\text{mmol}$  の  $\text{BaCl}_2$  溶液を加え、溶液の  $\text{pH}$  を  $10\sim 14$  に調整後、温浸、冷却後、吸引ろ過した。

### 3. 6. 3 $^{18}\text{F}$ の分離

核反応で生成した  $^{18}\text{F}$  を、担体に  $\text{NaF}$  を用い、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  として水蒸気蒸留する。 $^{18}\text{F}$  の不足当量分離には  $\text{La}^{3+}$  溶液を使用する。

#### 1) 試料の溶解

照射後、表面汚染を除去した試料を  $^{18}\text{F}$  の担体 ( $\text{NaF}$  :  $6\sim 12\text{mmol}$ ) とともに表5に示した溶解液により溶解する。分析試料が  $\text{Nb}$ 、フッ化物ガラス、石英薄膜の場合はアルカリ溶融後、溶融物に蒸留水を加え加熱溶解した。また、 $\text{Si}$  は一般にフッ酸-硝酸混合液で溶解するが、使用するフッ酸が担体となる

ため使用量が制限される。また、溶解で発生する  $\text{H}^{18}\text{F}$ 、 $\text{Si}^{18}\text{F}_4$  が揮発性であり、 $\text{F}$  を損失する可能性があるため、 $\text{NH}_4\text{F}$  を担体とし、 $^{13}\text{N}$  の場合と同様に図2に示した溶解ホルダーを使用するとともに、図3に示した密閉状態で前分離できるシステムを使用する<sup>11)</sup>。

#### 2) $^{18}\text{F}$ の水蒸気蒸留

$\text{HClO}_4$   $150\text{ml}$  と  $\text{SiO}_2$  粉末  $5\text{g}$  を入れた蒸留フラスコをあらかじめ  $70^\circ\text{C}$  前後に加温しておき、溶解液を注入後、 $135^\circ\text{C}$  近くまで加熱する。留出が開始したら、あらかじめ加熱しておいた水蒸気発生フラスコより、水蒸気を蒸留フラスコ内に導入し、水蒸気蒸留を行う。留出液は蒸留水に受ける。 $^{18}\text{F}$  の前分離の場合、溶解液の容量を蒸留水で希釈し、 $100\text{ml}$  程度にする。 $\text{GaAs}$ 、 $\text{Nb}$  中の酸素分析では、蒸留を2回行う。

#### 3) $^{18}\text{F}$ の不足当量沈澱分離

留出液に  $0.2\text{MLa}^{3+}$  溶液  $5\text{ml}$  と  $1\text{M}$  モノクロル酢酸数滴を加えた後、溶液の  $\text{pH}$  を  $4\sim 6$  に調整し、温浸、冷却、デカンテーション後、ポリエチレンの放射能計測用試料ビン( $10\text{ml}$ )に遠心分離する。なお、比較標準試料(板状)では形状が異なるため放射線計測における幾何学効率を補正する必要がある。例えば、酸素分析の場合は比較標準の溶融石英に対しても化学分離を行う。石英を  $\text{NaF}$  とともに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  により白金ルツボ中でアルカリ溶融する。冷却後、溶融物を水に溶解し、 $\text{pH}$  を  $7\sim 8$  に調整する。ゲル状の  $\text{SiO}_2$  が析出するので温浸、冷却後、遠心分離により除去する。以下、上澄液に分析試料溶液と同様の操作を行う。

## 4. 荷電粒子放射化分析法の応用例

### 4. 1 ホウ素が共存する $\text{Si}$ 中の炭素、窒素の分析<sup>10,11)</sup>

$^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})$   $^{13}\text{N}$  反応を用いてホウ素が共存する  $\text{Si}$  中の炭素を定量する場合、 $\text{Si}$  の  $(\text{d}, \text{n})$ 、 $(\text{d}, \text{p})$  反応で生成する  $^{30}\text{P}$ 、 $^{31}\text{Si}$  や  $^{10}\text{B}$  の  $(\text{d}, \text{n})$  反応で生成する  $^{11}\text{C}$  からの放射能妨害のため減衰曲線が複雑となり、検出限界値が  $30\text{ppb}$  であった。したがって、より低濃度炭素分析には化学分離が不可欠である。そこで、従来の  $\text{NH}_3$  としての水蒸気蒸留と  $\text{NH}_4\text{TPB}$  としての不足当量沈澱分離からなる化学分離技術を  $\text{Si}$  に適用するため、① $^{13}\text{N}$  の担体となる硝酸量 ( $\text{NO}_3^-$ ) を制限した迅速溶解法、②溶解中に揮発する  $\text{NO}_x$  の捕集法を開発した。図4は無添加  $\text{FZ-Si}$  中の炭素を非破壊分析ならびに化学分離を併用した場合の  $\text{Si}$  ならび不足当量分離した  $\text{NH}_4\text{TPB}$  沈澱から得られた  $511\text{keV}\gamma$  線の減衰曲線である。前者では  $\text{Si}$  からの放射能妨害のため、半減期解析は複雑となるが、後者では目的核種である  $^{13}\text{N}$  のみが分離、測定されたことがわかる。C の定量値は前者で  $90\pm 10\text{ppb}$ 、後者で  $97\pm 3\text{ppb}$  であった。両者の定量値は誤差範囲内で一致したが、後

者が精度良く炭素を定量できることが分かった。表 7 はホウ素が共存する CZ-Si 単結晶中の炭素の定量結果を非破壊分析の結果とあわせて示した。化学分離法を併用した分析法の検出限界値は  $0.2 \text{ppb}$  ( $2 \times 10^{13} \text{atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) あった。

一方、ホウ素が共存する Si 中の極微量窒素の定量には化学分離法を併用して  $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$  反応で生成する  $^{18}\text{F}$  の放射能を計測する方法が高感度である。表 7 に炭素を定量した CZ-Si ウェハについて窒素を分析した結果を示した。窒素濃度はいずれも検出限界以下であった。本分析法の検出限界値は  $50 \text{ppb}$  ( $4 \times 10^{15} \text{atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) である。

#### 4. 2 GaAs 中の酸素、炭素の分析<sup>12-15)</sup>

GaAs 中の酸素、炭素を  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$  反応ならびに  $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$  反応を用いて定量した。 $^{18}\text{F}$  の分離には、 $^{75}\text{As}(^3\text{He}, 2n)$  反応で生成する  $^{76}\text{Br}$  の妨害を除去するため二段蒸留を行った。図 5 は HB 法ならびに CZ 法で作製した GaAs 結晶成長長手方向の酸素の濃度分布である。作製方法により、濃度分布が結晶長手方向に対し逆の傾向にあることがわかった。HB 結晶については、酸素が正常固化の式にしたがって分布し、実効分配係数が 0.36 であることを明らかにした。図 6 は赤外吸収法による GaAs 中の炭素分析について、標準試料を荷電粒子放射化分析で評価し、赤外吸収量と比較し換算係数を算出した結果である。荷電粒子放射化分析の定量結果と赤外吸収量は直線関係を示し、傾きから換算係数  $(0.92 \pm 0.03) \times 10^{16} \text{cm}^{-1}$  を得た。

なお、本分析法の検出限界値は酸素、炭素とも  $1 \text{ppb}$  (それぞれ  $2 \times 10^{14} \text{atom} \cdot \text{cm}^{-3}$  と  $3 \times 10^{14} \text{atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) である。

#### 4. 3 フッ化物ガラス中の酸素の分析<sup>16)</sup>

2. 核反応の項で述べたように、フッ化物中の酸素分析では、構成元素であるフッ素の  $^{19}\text{F}(^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}$  反応が妨害となるため  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$  反応を用いることができないため、 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$  反応が用いられる。この場合、 $^{19}\text{F}(p, pn)^{18}\text{F}$  反応ならびに速中性子の二次的核反応 ( $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$ ) の妨害のため、加速エネルギーを  $7 \text{MeV}$  以下とした。また、電流値が  $0.5 \mu\text{A}$  以上では熱衝撃によりガラスが破損するため、 $0.4 \mu\text{A}$  で照射を行った。図 7 はフッ化物ファイバ母材中の酸素濃度とファイバの散乱損失の関係を示した図である。母材中の酸素濃度が増大すると散乱損失も増大することがわかり、母材中の酸素濃度低減が損失改善に重要なことがわかった。本分析法の検出限界値は  $1 \text{ppm}$  である。

また、 $^{23}\text{Na}(^3\text{He}, 2\alpha)^{18}\text{F}$  反応が妨害となる Ga-Na-S 系カルコゲナイドガラス中の酸素も本分析法により定量し、酸素濃度と光学特性の相関を明らかにした<sup>17)</sup>。

#### 4. 4 高純度金属中の軽元素分析

荷電粒子放射化分析法により高純度鉄 ( $\text{Fe}$ )<sup>18)</sup>、ニオブ ( $\text{Nb}$ )<sup>9)</sup>、ジルコニウム ( $\text{Zr}$ )<sup>19)</sup> 中のホウ素、炭素、窒素、酸素を分析した。

図 8 は高純度鉄中のこれら 4 軽元素を逐次定量するための分析操作である。はじめに、非破壊重陽子放射化分析により炭素を定量し、続いて非破壊陽子放射化分析により窒素を定量する。その後、 $^3\text{He}$  照射を行い、放射化した厚さ部分のみを溶解し、 $^{18}\text{F}$  の不足当量分離を行い、酸素を定量する。最後に、再度、重陽子照射を行い、 $^{11}\text{C}$  を不足当量分離し、ホウ素を定量する。得られた結果を用い窒素の定量値を補正することにより、同一試料中の 4 軽元素の定量が可能となる。表 8 に定量結果を示す。表に示したように、酸素濃度は 2 試料いずれも 3 回の測定結果が実験誤差内で一致し、再現性の良いことが分かった。

図 9 に超高真空電子ビーム浮遊帯域溶融法により高純度化されたニオブ、ジルコニウム中のホウ素、炭素、窒素、酸素を逐次定量するための分析操作を示す。はじめに、非破壊重陽子放射化分析によりホウ素、炭素を定量する。続いて、非破壊陽子放射化分析により窒素を定量し、先に定量したホウ素濃度から補正を行う。続いて、 $^3\text{He}$  照射を行い、鉄の場合と同様に  $^{18}\text{F}$  の不足当量分離を行い、酸素を定量する。図 10 は、棒状のニオブの中心部分を精製し、未精製部分と軽元素濃度を比較した結果である。精製領域の軽元素濃度はいずれも低減し、超高真空電子ビーム浮遊帯域溶融法が軽元素不純物の精製方法として有効であることが分かった。図 11 は、精製回数による軽元素の濃度の変化を示したものである。

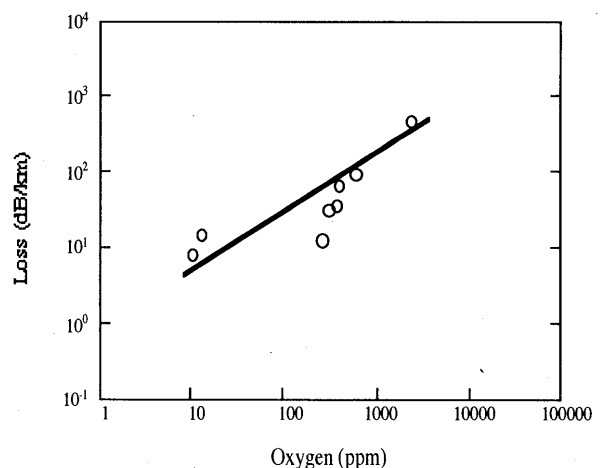


図 7 フッ化物ガラス中の酸素濃度と光損失の関係

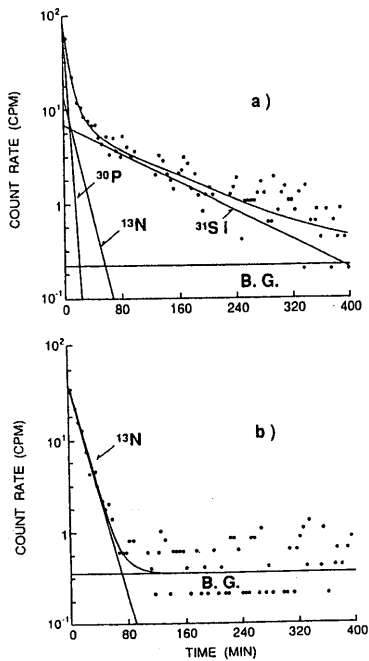


図4 無添加FZ-Si中の炭素分析における511keV $\gamma$ 線の減衰曲線  
 a) 非破壊分析 : [C] =  $90 \pm 10$  ppb  
 b) 放射化学分析 : [C] =  $97 \pm 3$  ppb

表7 ホウ素が共存するCZ-Si単結晶中の炭素、窒素の定量結果

Sample No	[C], ppb		[N], ppb
	Radiochemical method	Non-destructive method	
CZ-Si-1-1	$7.0 \pm 1.0^*$	<DL <sup>1</sup>	DL <sup>2</sup>
-2	$7.5 \pm 0.5$		
CZ-Si-2-1	$3.6 \pm 0.5$	<DL <sup>1</sup>	-----
-2	$3.8 \pm 0.3^{**}$		
CZ-Si-3-1	$26.0 \pm 1.0$	$35 \pm 10$	DL <sup>2</sup>
CZ-Si-4-1	$63.5 \pm 1.5$	$70 \pm 5$	-----
CZ-Si-5-1	$9.0 \pm 0.5$	----	DL <sup>2</sup>
CZ-Si-7-1	$81.0 \pm 1.5$	----	DL <sup>2</sup>

\* Standard deviation calculated by the decay curve analysis program.  
 \*\* Beam current is 20  $\mu$ A.  
 DL<sup>1</sup> = 15 ppb, DL<sup>2</sup> = 50 ppb

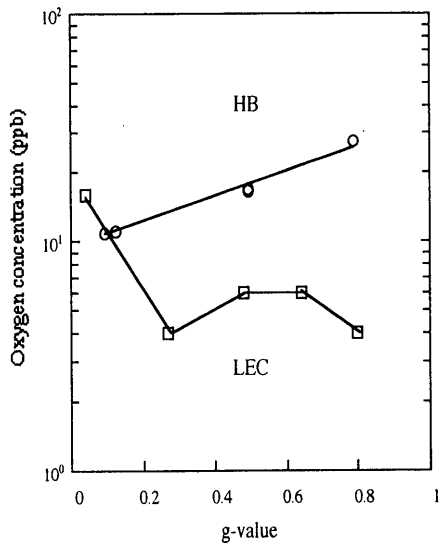


図5 GaAs単結晶長手方向の酸素分布

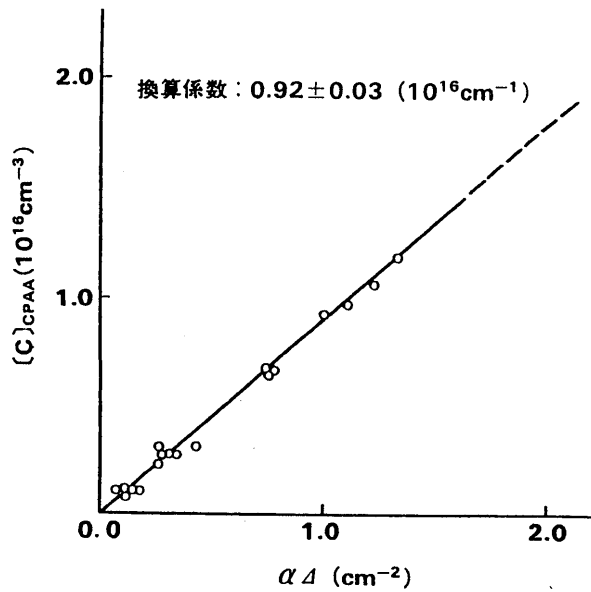


図6 赤外吸収法によるGaAs中の炭素分析のための校正曲線

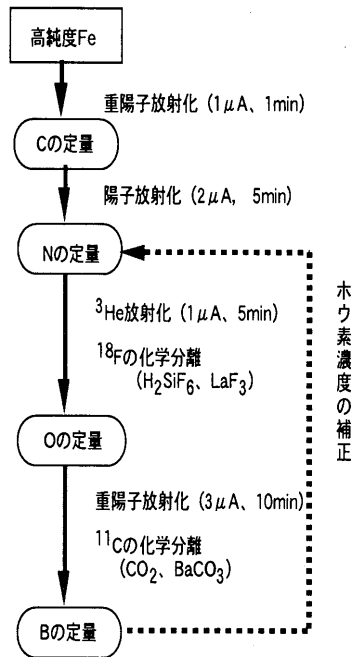


表8 高純度鉄中のホウ素、炭素、窒素、酸素の定量結果

Sample	Concentration, ppm			
	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen
Fe-A	1.21 ± 0.05	391 ± 3	6.3 ± 0.5	1.22 ± 0.04
		324 ± 5	7.6 ± 0.6	1.17 ± 0.04
Fe-B	2.69 ± 0.07	54.4 ± 0.4	13 ± 1	4.8 ± 0.1
		51.2 ± 1.7	16 ± 1	4.5 ± 0.1
				4.3 ± 0.1

図8 高純度鉄中の炭素、窒素、酸素およびホウ素の定量プロセス

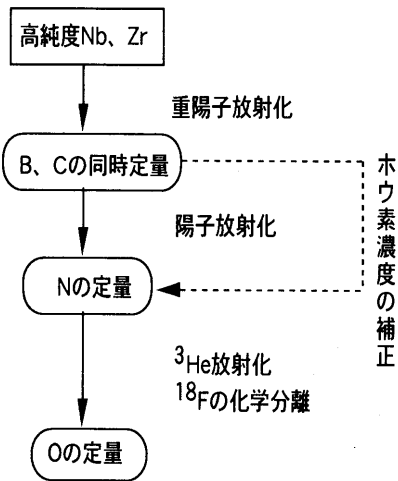


図9 高純度ニオブ、ジルコニウム中のホウ素、炭素、窒素および酸素の定量プロセス

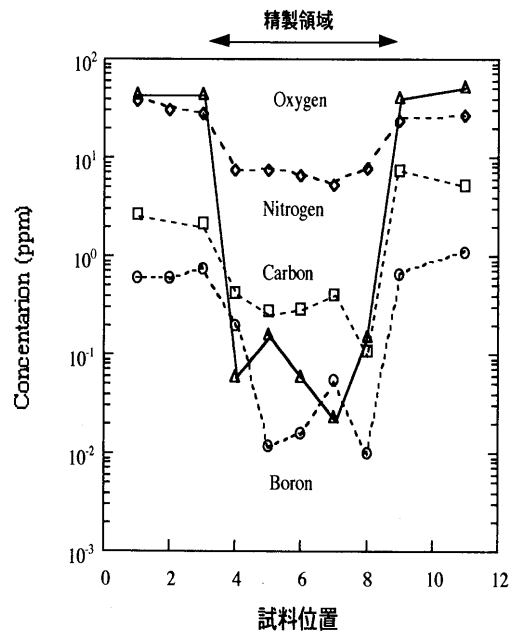


図10 超高真空電子ビーム浮遊帯域溶融法により精製したニオブの精製効果



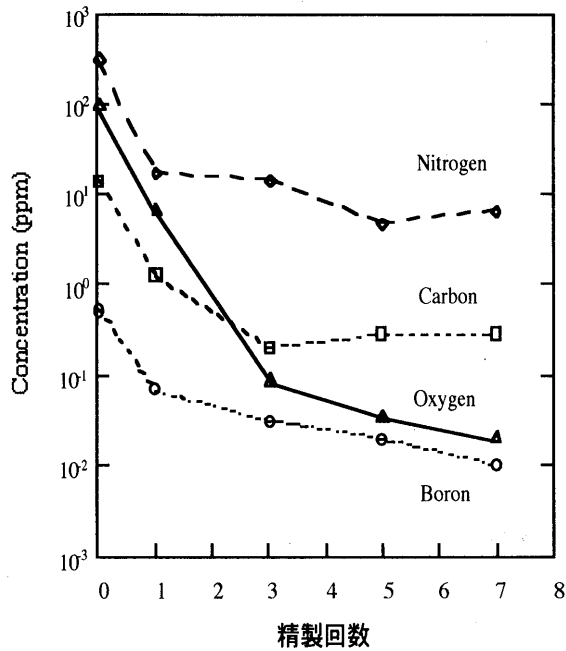


図11 超高真空電子ビーム浮遊帯域溶融法により精製したニオブ中の軽元素濃度と精製効果

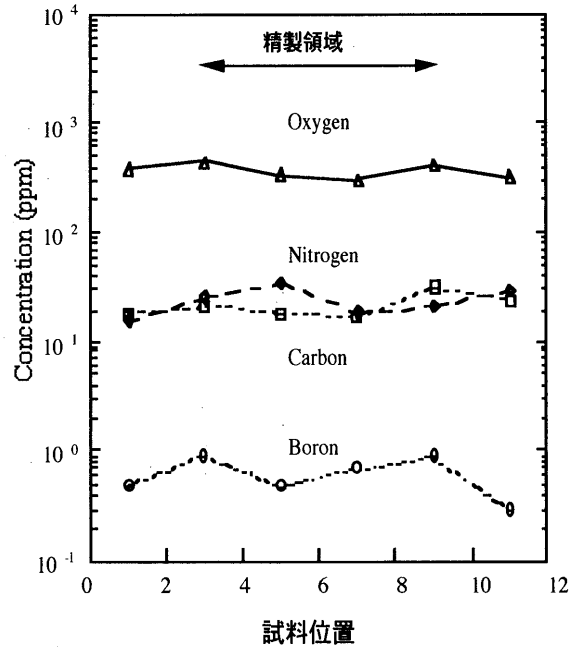


図12 超高真空電子ビーム浮遊帯域溶融法により精製したジルコニウムの精製効果

精製回数が増加するにしたがい、軽元素濃度は低減し、特に酸素は7回の精製で初期濃度に比べ約3桁低減したことが明らかとなった。

図12はジルコニウムについて、精製部分と、未精製部分の軽元素濃度を比較した結果である。ニオブの場合と異なり、精製領域、未精製領域における軽元素濃度大きな変化がなく、超高真空電子ビーム浮遊帯域溶融法がZr中の軽元素不純物の精製に効果のないことが分かった。

#### 4.5 石英薄膜中のホウ素、窒素の分析

数～十数 MeV のエネルギーの陽子、重陽子、 $^3\text{He}$  を照射する荷電粒子放射化分析法は単結晶、高純度金属などバルク試料の軽元素分析に有効である。これに対し、厚さが数十 $\mu\text{m}$  の薄膜試料中の軽元素分析には、飛程が他の粒子に比べて小さく、かつ、放射化される領域が飛程よりも小さい $\alpha$ 粒子の利用が有効である。そこで、 $^{10}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$  反応を用い Si 基板上に作製されホウ素、リン(P)、チタン(Ti)が添加された厚さ 25 $\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  膜中のホウ素を定量した<sup>20)</sup>。この場合、照射後の放射線計測の結果から、照射中の環境からの妨害がないことがわかったので、表面汚染を除くためのエッチングは省略した。結果を表9に示す。表に示したように、 $\text{SiO}_2$  膜中のホウ素は再現性良く定量できること、また、ガラス作製温度が

高くなるにしたがいホウ素濃度が減少することが明らかとなった。一方、ゾル・ゲル法で作製した厚さ 75 $\mu\text{m}$  の窒素添加石英中の窒素は  $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$  反応を用いて定量した。 $\text{SiO}_2$  薄膜中に 223ppm の窒素が添加されたことを初めて明らかにした。

表9  $\text{SiO}_2$  薄膜中のホウ素、窒素の定量結果

a) Non-destructive method		
Sample	[B], %	Consolidation temperature °C
SiO <sub>2</sub> -A	0.650±0.020	
SiO <sub>2</sub> -B	0.714±0.017 (n=5)	
SiO <sub>2</sub> -C	1.87±0.02	1300
SiO <sub>2</sub> -D	1.69±0.02	1350
SiO <sub>2</sub> -E	1.46±0.02	1400

b) Radiochemical method	
Sample	[N], ppm
SiO <sub>2</sub> -F	223±8

## 5. まとめ

化学状態によらず軽元素不純物の絶対量を高感度に定量できる荷電粒子放射化分析法について、NTTの超小型サイクロトロンを用いて開発してきた分析法をもとに、核反応の選択から化学分離法まで分析条件を詳述した。また、応用例として Si や GaAs 半導体単結晶、鉄、ニオブ、ジルコニウムなどの高純度金属材料ならびに AWG として利用されている SiO<sub>2</sub> 膜中の軽元素分析について述べ、NTT で開発した化学分離を併用した荷電粒子放射化分析法は比較的厚い薄膜からバルクまでの高純度材料中の軽元素の高感度分析法として有効であることを示した。

## 謝辞

本報告をまとめるあたり、御討論、御協力いただいた重松俊男博士(元 NTT フォトニクス研究所複合光デバイス研究部主幹研究員)、小林健二博士(元 NTT フォトニクス研究所複合光デバイス研究部主幹研究員、現セントラル硝子(株))、NTT 情報流通基盤総合研究所企画部 米沢洋樹主任研究員、NTT アドバンステクノロジー株式会社エレクトロニクス事業部大録 正主査にお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 重松、Radioisotopes, 35(1986)pp.454-459
- 2) 榎本、放射化分析、No.5, 1997, pp.19-28
- 3) 重松、応用物理、55(1986)pp.1138-1144
- 4) 重松、米沢、鹿野、加速器科学、2(1988)pp.45-56
- 5) C.Vandecasteele, "Activation Analysis with Charged Particle", p.32(1988), (Ellis Hoewood Limited, Chichester).
- 6) E.Ricci, R.L.Hahn, Anal.Chem., 35(1965)74, 39(1967)794
- 7) K.Ishii, M.Valladon, J.L.Debrun, Nucl. Inst. Methods, 150(1978)213.
- 8) K.Ishii, M.Valladon, C.S.Sastri, J.L.Debrun, Nucl. Inst. Methods, 153(1978)503.
- 9) K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 167(1993)pp.81-88
- 10) K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 173(1993) pp.409-417
- 11) K.Shikano, J. Radioanal. Nucl. Chem., 221(1997)pp.29-33
- 12) K.Shikano, K.Kobayashi, S.Miyazawa, Appl. Phys. Lett., 46(1985)pp.391-393
- 13) K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 105(1986)pp.1-6
- 14) K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 111(1987) pp.51-61
- 15) K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu, Proc. Int. Symp. on "Advanced nuclear energy research - Near Future Chemistry in Nuclear Energy Field -", Oh-arai, Japan, 1989, 457
- 16) K.Shikano, H.Yonezawa, T.Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 207(1996) pp.413-422
- 17) K. Shikano, Y. Nishida, K. Kobayashi, T. Kanamori, M. Shimizu, K. Masumoto, T. Ohtsuki, J. Radioanal. Nucl. Chem., 253(2002) pp.25-29
- 18) 重松、鹿野、米沢、分析化学、48(1999)pp.823-828
- 19) 鹿野、重松、日本分析化学会第 39 年会、要旨集 p.100、1990、名古屋
- 20) H.Yonezawa, K.Shikano, T.Shigematsu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 217(1997) pp.28

# 仁科記念サイクロトロンセンターを利用する荷電粒子放射化分析

## — シリコン半導体中の窒素の定量 —

梶本和義<sup>1</sup>、八木宏親<sup>1</sup>、野崎 正<sup>2</sup>、葉袋佳孝<sup>3</sup>、鹿野弘二<sup>4</sup>、二ツ川章二<sup>5</sup>、斉藤義弘<sup>5</sup>  
KEK、住重試験検査<sup>1</sup>、ピュアレックス<sup>2</sup>、武蔵大学<sup>3</sup>、NTT<sup>4</sup>、JRIA<sup>5</sup>

### 1 はじめに

シリコン中に窒素はほとんど溶解しないが、極微量の添加によって欠陥抑制に効果がある可能性が指摘され、窒素濃度の制御に関心が持たれてきた。窒素の日常分析はフーリエ赤外分光法で行われているが、(1)濃度が低いものの定量は難しい、(2)標準試料を用いてあらかじめ校正定数を求めておく必要があるが、値付けされた標準物質がない、(3)半導体の製法や窒素の濃度レベルによって窒素の化学状態が複数存在し、それぞれ校正定数が異なる可能性がある。そこで、(社)電子情報技術産業協会(JEITA)ではウェーハ測定標準専門委員会内に窒素濃度測定標準化WGを立ち上げ窒素分析の標準化について検討を行っている。

これら軽元素の分析においてサイクロトロンを用いる荷電粒子放射化分析(CPAA)は高感度に精度良く分析できる分析法として非常に重要であることが認識されている。しかしながら、CPAAを実施できる施設が国内に数少なくなってきたことから、我々は仁科記念サイクロトロンセンターを標準物質の保証値を決定する際の評価機関の一つとして立ち上げるための準備を行っている。本研究ではJEITAからの要請を受けてシリコン半導体中の窒素の分析を目標に検討を行ってきた。すでに、照射、化学分離および放射能測定などについて実験条件を整えてきたが、今年度は実際にシリコン試料の分析を行ったので報告する。

### 2 窒素のCPAA

CPAAによる窒素分析には陽子照射によって生成する $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ 反応が利用できる。この際、ホウ素や炭素が共存すると $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ や $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 反応が生じ、同じ核種を生成するため妨害となる。照射エネルギーを10MeV程度に設定すれば炭素からの妨害は避けることができるが、ホウ素の妨害は避けることができない。このため、

あらかじめ、ホウ素の含有量を求めておくとともに、ホウ素のみを含む試料でホウ素からの $^{11}\text{C}$ 生成量を求めておくとともに、ホウ素の含まれていない試料での値付けを行う必要がある。

また、生成核種の検出は陽電子壊変後の陽電子消滅で発生する511keVガンマ線を利用する。このため、同時に生成する陽電子壊変核種は測定妨害となる。たとえば、酸素から $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ 反応により $^{13}\text{N}$ 、 $^{18}\text{F}$ が生成し、シリコンから $^{30}\text{Si}(p,n)^{30}\text{P}$ 反応により $^{30}\text{P}$ が生成する。そこで、 $^{11}\text{C}$ を他の核種から化学分離するのが望ましい。さらに、空気成分の酸素、窒素の試料表面への付着は定量妨害となることから、照射以前においても極力汚染に気をつけるとともに、照射試料の表面はエッチングによって除いておく必要がある。

CPAAによる窒素分析には陽子照射によって生成する $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ 反応を利用することになる。この際、ホウ素や炭素が共存すると $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ や $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 反応が生じ、同じ核種を生成するため妨害となる。照射エネルギーを10MeV程度に設定すれば炭素の妨害は避けることができるが、ホウ素はしきいエネルギーが低く避けることができない。このため、あらかじめ、ホウ素の含有量を求めておくとともに、ホウ素のみを含む試料でホウ素からの $^{11}\text{C}$ 生成量を求めておくとともに、ホウ素の含まれていない試料での値付けを行う必要がある。

### 3. 実験

#### 3.1 照射チェンバーの製作

照射チェンバーは現在の照射装置に組み込むため、他のチェンバーと同じ外形にする必要があった。その際、試料に陽子ビームを正確に照射し、照射電荷量を2次電子の影響なく測定できること、照射試料の着脱が簡便に行えることを念頭において製作した。試料は着脱を容易にするため、照射中は真空ポンプで試料背面を吸引する

ことにした。

### 3. 2 照射電荷量の測定

分析試料と標準試料とでは窒素濃度が著しく異なることから、それぞれ照射電荷量や照射時間を変えて照射しなければならない。そこで、実際にホウ素を高濃度で含むシリコン試料について照射時間と電流値を変え、照射電荷量をモニターするとともに、生成放射能を測定した。結果を表1に示す。照射時間及び電荷量補正後の放射能計数値は標準偏差4%以内で一致し、電流値のモニター

表1. 照射電荷量と生成放射能の関係

Irradiation	照射電荷量 ( $\mu\text{C}$ )	生成放射能 (カウント/分)	飽和係数、 電荷量補正
No.1	65.52	21413	586400
No.2	3.91	1211	549400
No.3	2.24	750	591000
No.4	1236.64	276210	543100
			567500

は正常に行われていることが分かった。

### 3. 3 エッチング条件

照射後、シリコン表面のエッチングを行った。エッチング液の組成は  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:3:1$  でエッチング時間は1分10秒とした。エッチング前後で、デジタルゲージで試料の厚さを測定した。エッチング深さは28ミクロンであった。

### 3. 4 試料分解および炭素分離

試料は石英ピーカーに移し、粉碎した。NaOH を100mmol 加え、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10mmol を坦体として添加したのち、電子レンジで加熱することにより溶解した。溶解後、 $\text{KMnO}_4$  粉末3gを加えて、スライダックで90Vから100Vまで徐々に電子レンジの印加電圧を上げながら電子レンジ中で約5分間加熱した。蒸留水を滴下しながら乾固した試料を溶解した。

溶解後、ピーカーは密栓し、硫酸(1+3)を滴下しながら、発生する炭酸ガスをLiOH溶液( $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=1:1$ )で捕集した。沈殿は電子レンジで加温し、熟成させた後、ろ別

した。

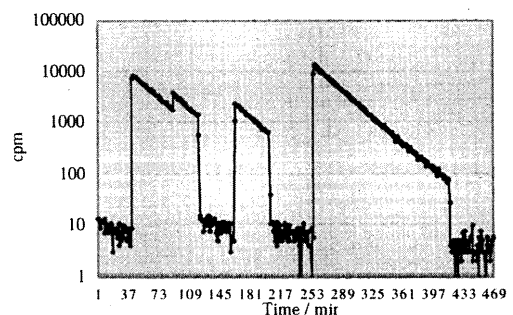
放射能および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の回収率を上げることを念頭に繰り返し実験を行ってきた。現在のところ放射能収率は60%程度で再現性は良かった。また、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の回収率はそれよりも高い傾向に有った。

### 3. 5 放射能測定

ろ別した  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沈殿は1対のBGOシンチレーション検出器の間に挟み、 $^{11}\text{C}$  からの511keV消滅放射線を検出した。(バックグラウンド計数; 3.8cpm) 実際の測定記録をFig1に示した。図では1分毎の計数値をプロットしている。計数が高いところが標準試料、低いところが分析試料、430分以降はバックグラウンド計数である。標準試料、分析試料ともに照射終了時の計数値を求め、照射電荷量、飛程を補正する。分析試料ではさらに化学収率の補正を行う。

### 3. 6 テスト試料の定量結果

窒素の定量感度、精度をチェックするため、テスト用試料の分析を行った。照射エネルギーは10MeV、電流値は5 $\mu\text{A}$ 、照射ビーム径10mm、照射時間は20minとした。標準物質には $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いた。照射から測定まで45分を要した。測定結果はFig1に示したが、測定開始時



の分析試料の計数はバックグラウンド計数の4倍程度であった。

定量結果は表2のようになった。試料の履歴が明らかでないがいずれも  $10^{14}/\text{cm}^3$  程度であると予想された。本法では窒素濃度として  $10^{14}/\text{cm}^3$  (1ppb) を定量できることが確認された。

表2. テスト試料の分析結果

sample	Number of N / cm <sup>3</sup>	error
No.9	2.5 E+14	±0.3 E+14
No.10	3.2 E+14	±0.5 E+14
No.11	1.9 E+14	±0.2 E+14
Average	2.5 E+14	±0.7 E+14

### 3. 7 FZ, CZ 試料の定量結果

試料厚みが1.9mm と厚いこと、大きさが15mm 角であることから、アブソーバーおよびコリメータを作成し、照射エネルギーは15 MeV、照射ビーム径14mm とした。分析試料の照射電流は5μA、照射時間は20 min とした。

標準物質は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の板を用い、妨害反応補正のためにホウ素板も用いた。照射電流は50nA、照射時間は12 秒

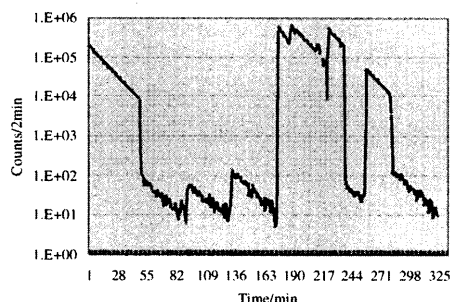


表3. CZ および FZ シリコン中の窒素の定量結果 (10<sup>14</sup> atoms/cm<sup>3</sup>)

Sample	Type	CPAA		SIMS(CEA)	SIMS(TRC)
C2	CZ-N,B dope	5.7	4.7	6.0	5.0
C3	CZ-N,B dope	9.7	7.4	9.0	
C4	CZ-N,B dope	11	10.6	16.0	11.0
F3	FZ-N dope	3.9	4.9	6.6	
F4	FZ-N dope	4.4	8.1	8.6	
F5	FZ-N dope	3.8	10.3	12.7	

とした。

試料厚みを2倍にし、照射エネルギーを上げたために、生成放射能が増加した。また、BGO 検出器のサイズを2インチから3インチのものを使用したため、検出効率が向上した。その結果、感度も向上した。

Fig. 2 は2分毎の計数値をプロットしたものである。計数の高いところが標準試料、低いところが分析試料の測定値である。定量には全て照射終了時の計数に戻し、照射電荷量、照射時間を補正した。定量に当たっては、分析試料と比較試料の飛程補正を行った。

定量結果を表2に示した。ホウ素からもほぼ同じ強度の放射能が生成することが確かめられたので、CZ 試料ではホウ素濃度の推定値を差し引いた値を窒素濃度とした。

比較のため SIMS の分析結果も示した。CPAA の結果はいずれも SIMS の値よりも若干低めに出ている。

### 4. 今後の課題

上記のように仁科記念サイクロトロンセンターにおいてシリコン半導体中の窒素の分析を試み、照射、化学分離および放射能測定まで一連の手順がほぼ確立することができた。

今後、回収率の再現性、標準試料の調製など引き続き検討を行うとともに、10<sup>14</sup>/cm<sup>3</sup> 程度の試料を2施設で異なった条件で定量し、比較するためにも分析試料が是非とも必要である。

## 荷電粒子放射化分析 (CPAA) の研究の動向

CPAAの文献紹介として、今回は約20年間の発表論文の検索結果を挙げることにした。表では、分析対象元素および分析試料を第2, 3列に示した。最近の加速器では原子核・素粒子実験や医療のために大型化と超小型化が進んでいる。その際に、RI製造や放射化分析に利用できる施設は限られてきており、荷電粒子放射化分析の報告はそれほど多くはない。しかし、今回の検索結果が全てを把握しているとは言えないことをお断りしておく。大多数の報告が、炭素、窒素、酸素、ホウ素などの軽元素分析であり、荷電粒子放射化分析の特徴が明らかである。貴金属元素、希土類元素、鉛、ニオブ、リン、硫黄などの報告もある。

分析試料ではシリコンやGaAs化合物、半導体、鉄鋼、光ファイバーガラスなどが多いことが分かる。生物試料や地質学的試料の分析が散見されるが、これらの場合には軽元素以外の定量に利用されている場合が多い。荷電粒子放射化分析の特徴を活かした利用として、薄層の分析、表面汚染の分析の報告もある。本検索には出ていないものとして薄層放射化(Thin Layer Activation; TLA)がある。TLAは荷電粒子放射化分析の大きな応用分野であり、エンジンを始めとする様々な機械材料の摩耗や腐食などの研究に活用されてきている。荷電粒子放射化分析の定量法に関する研究は80年代始めまでにほぼ終わっており、今回の検索では数少ない。

最近の文献の中には、川鉄テクニカ研究所の鉄鋼分析、NTTのシリコン分析など国内の研究者の報告が見られる。これらの方々は放射化分析を材料研究の手段として用いており、必ずしも放射化分析研究会に所属しているわけではない。また、実際の分析は住重試験検査が行ったものと思われる。このような研究活動を研究会に関わるものとして把握していなかったことをこの検索を通して実感した次第である。

軽元素分析、とくにバルク分析は高感度、高精度が期待できるものであり、今後とも需要はあり続けると思われる。また、表層の分析など材料の製造や加工の評価手法としても利用できる。中性子放射化分析では自己遮蔽や強い放射能が生成するマトリックス中の微量元素分析にも威力を発揮できる。さらに、ある特定の元素を狙った分析もできることもCPAAの特徴になることをこの検索結果から知ることができた。

最後に、K. Strijckmans のページ(<http://allserv.rug.ac.be/~kstrykmn/nuclear/>)はCPAAのためのデータがよくまとめられているので紹介する。

高エネルギー加速研究機構 放射線科学センター  
榎本 和義

表 荷電粒子放射化分析 文献検索結果 (1980-2003)

No	元素	試料	著者	表題	誌名
1	N	SSD	Yamada H	Density and nitrogen content of ultrathin silicon oxide gate films grown using in situ pyrolytic-gas passivation	J APPL PHYS 93 (8): 4902-4908 APR 15 2003
2	Metal		Pillay AE, Williams JR, El Mardi MO, et al.	Transition metal analysis: A comparison between ICP-AES and deuteron activation	J RADIOANAL NUCL CH 254 (3): 465-467 DEC 2002
3	B		Pillay AE, Williams JR, El Mardi MO, et al.	Boron determination: A comparison between ICP-AES and He-3(+) activation	J RADIOANAL NUCL CH 254 (2): 315-317 NOV 2002
4	O	Glass	Shikano K, Nishida Y, Kobayashi T, et al.	Charged particle activation analysis of oxygen in fluoride and chalcogenide glasses used for fiber amplifiers	J RADIOANAL NUCL CH 253 (1): 25-29 JUL 2002
5	REE	Steel	Chowdhury DP, Saha SK, Pal S, et al.	Determination of rare earth elements by charged particle activation analysis in geological materials	J RADIOANAL NUCL CH 251 (3): 481-486 MAR 2002
6	O	Steel	Yasuhara H, Shimura M, Yoshioka K, et al.	Development of a pre-treatment procedure for the determination of trace amount of iron oxygen in iron and steel	PHYS STATUS SOLIDI A 189 (1): 133-138 JAN 16 2002
7	B, C	Si	Nagano A, Yagi H, Nozaki T	Simultaneous determination of boron and carbon on silicon surface by deuteron activation analysis	J RADIOANAL NUCL CH 248 (1): 109-113 APR 2001
8	O	SiO2	Yamada H	Changes in the density of ultrathin silicon oxide films related to excess Si atoms near the oxide-Si(100) interface	J APPL PHYS 91 (3): 1108-1112 FEB 1 2002
9	O	SiO2	Yamada H	Microscopic composition difference related to oxidizing humidity near the ultrathin silicon oxide-Si(100) interface	J VAC SCI TECHNOL A 19 (2): 627-632 MAR-APR 2001
10	Zr	Bio	de Bartolo D, Cantone MC, Giussani A, et al.	Determination of biokinetic parameters for ingestion of radionuclides of zirconium in animals using stable tracers	RADIAT ENVIRON BIOPH 39 (1): 53-58 MAR 2000
11	Light E	Si	Errami H, Misdag MA, Blondiaux G	Determination of the electronic energy loss of light ions in a silicon lattice by using the transmission ion channeling method	NUCL INSTRUM METH B 170 (3-4): 362-368 OCT 2000
12			De Neve K, Strijkmans K, Dams R	Feasibility study on the characterization of thin layers by charged-particle activation analysis	ANAL CHEM 72 (13): 2814-2820 JUL 1 2000
13	C	ceramic	Sastri CS, Blondiaux G, Petri H, et al.	Stoichiometric determination of carbon in ceramic materials by low energy deuteron activation analysis	J RADIOANAL NUCL CH 244 (2): 457-462 MAY 2000
14	O	CaF2	Sastri CS, Blondiaux G, Hoffmann P, et al.	Oxygen determination in calcium fluoride by deuteron activation analysis	FRESEN J ANAL CHEM 366 (3): 218-220 FEB 2000
15	CNO	Steel	Yasuhara H, Shimura M, Yoshioka K, et al.	Determination of trace amount of gaseous elements in iron and steel	MATER T JIM 41 (1): 71-74 JAN 2000
16	C	GaAs	Alt HC, Wriedemann B, Meyer JD, et al.	Analysis of electrically active carbon in semi-insulating gallium arsenide by infrared absorption spectroscopy	JPN J APPL PHYS 1 38 (12A): 6611-6616 DEC 1999
17	C	GaAs	Wriedemann B, Alt HC, Bethge K, et al.	Assessment of carbon concentrations in polycrystalline and monocrystalline gallium arsenide using SSMS, FTIR, and CPAA	MAT SCI ENG B-SOLID 66 (1-3): 118-122 DEC 1 1999
18	O	SiO2	Yamada H	Density difference related to humidity during dry oxidation for ultrathin silicon oxide films	J APPL PHYS 86 (11): 5968-5974 DEC 1 1999
19	CNO	Fe	Shigematsu T, Shikano K, Yonezawa H	Substoichiometric and instrumental/charged particle activation analysis of oxygen, nitrogen, carbon and boron in high-purity iron	BUNSEKI KAGAKU 48 (9): 823-828 SEP 1999
20	C	Si	Nozaki T, Yagi H, Muraoka H, et al.	Charged particle activation analysis of carbon on silicon plates and its use for the monitoring of organic contamination of the air	ANAL CHEM 71 (16): 3551-3557 AUG 15 1999
21	O	Si	Degas F, Errami H, Blondiaux G	Analysis of the oxygen impurity atoms beneath the surface of Cz-silicon by CPAA	APPL RADIAT ISOTOPES 51 (5): 533-542 NOV 1999
22			De Neve M, Strijkmans K, Dams R	Feasibility study of cyclic charged particle activation analysis	NUCL INSTRUM METH A 431 (1-2): 366-377 JUL 11 1999
23	O	Steel	Yasuhara H, Shimura M, Yoshioka K	Influence of sample treatment methods on the determination of trace oxygen in iron and steel	TEISU TO HAGANE 85 (2): 138-142 FEB 1999
24	O	Steel	Ise T, Nuri Y, Kato Y, et al.	The effect of heating conditions on the removal of oxide film on steel surface by the inert gas fusion method	ISU INT 38 (12): 1362-1368 1998
25	Bio	Bio	De Bartolo D, Cantone MC, Giussani A	Use of charged particle activation as an analytical technique in the biological field	APPL RADIAT ISOTOPES 49 (7): 761-765 JUL 1998
26	C	Fe, CuO	DeNeve K, Strijkmans K, Vandepuette K, et al.	Deuteron activation analysis for the determination of carbon in iron and copper oxide, reagents for C-14-dating by accelerator mass spectrometry	J RADIOANAL NUCL CH 221 (1-2): 79-83 JUL 1997
27	C		Papillon F, Walter P	Analytical use of the multiple gamma-rays from the C-12(d,p)C-13* nuclear reaction	NUCL INSTRUM METH B 132 (3): 468-480 NOV 1997
28	N	Si	Shikano K	Alpha-activation analysis of nitrogen in boron-doped silicon single crystal	J RADIOANAL NUCL CH 221 (1-2): 29-33 JUL 1997
29	B	Si:SiO2	Yonezawa H, Shikano K, Shigematsu T	Alpha-activation analysis of boron on Si surface and in Si and SiO2 films	J RADIOANAL NUCL CH 217 (2): 289-292 MAR 1997
30		Steel	Masumoto K, Hara M, Hasegawa D, et al.	Photon and proton activation analysis of iron and steel standards using the internal standard method coupled with the standard addition method	J RADIOANAL NUCL CH 217 (2): 247-253 MAR 1997
31	Bio	Bio	Cantone MC, DeBartolo D, Giussani A, et al.	CPAA for studying biokinetics with stable isotopes: A preliminary investigation on zirconium metabolism in animals	J RADIOANAL NUCL CH 217 (2): 279-282 MAR 1997
32	sapphire		Janney MA, Kimrey HD, Allen WR, et al.	Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating	J MATER SCI 32 (5): 1347-1355 MAR 1 1997
33	Si	Si	Yamada H	Density of ultrathin ultrathin silicon oxide films and its correlation with reliability	J APPL PHYS 82 (10): 4916-4922 NOV 15 1997
34	C	metal	Sastri CS, Blondiaux G, Moller P, et al.	Determination of chlorine in metals and ceramic materials by low energy deuteron activation analysis	NUCL INSTRUM METH B 119 (3): 425-428 NOV 1996
35	BC	Si	Katoka S, Tarumi Y, Yagi H, et al.	Charged particle activation analysis of boron and carbon on the surface of silicon wafer	J RADIOANAL NUCL CH 216 (2): 217-219 FEB 1997
36	O	Glass	Shikano K, Yonezawa H, Shigematsu T	Determination of oxygen in fluoride glass by proton activation analysis	J RADIOANAL NUCL CH 216 (2): 413-423 JUL 1996

表 荷電粒子放射化分析 文献検索結果 (1980-2003)

No	元素	試料	著者	表題	誌名
37		Si	Misdaq MA, Ellassali R	Determination of the Czochralski silicon and MO-VPE GaI-xAlxAs average stopping powers for channeled ions using calculational and experimental methods	NUCL INSTRUM METH B 119 (3): 325-330 NOV 1996
38	Light E		Giorginis G	Prompt charged particle activation analysis for light elements determination	NUCL INSTRUM METH B 118 (1-4): 172-175 SEP 1996
39	O	Si	Erramli H, Misdaq MA, Blondiaux G, et al.	Study of the oxygen behaviour in thermally treated Czochralski silicon by combining CPAA with ion channeling	NUCL INSTRUM METH B 117 (3): 283-288 SEP 1996
40	N		Prigge U, Meyer JD, Michelmann RW, et al.	Investigation of the reaction N-15(alpha,p)F-18 for materials analysis	NUCL INSTRUM METH B 117 (1-2): 18-20 AUG 1996
41	B		Vollmer M, Meyer JD, Michelmann RW, et al.	Boron detection using the nuclear reaction B-11(p,alpha)2 alpha	NUCL INSTRUM METH B 117 (1-2): 21-25 AUG 1996
42	Nobel metal		Lahiri S, Nayak D, Nandy M, et al.	Radiochemical preconcentration of noble and platinum group metals for nuclear activation analysis	RADIOCHIM ACTA 73 (1): 35-37 1996
43	N.B	GaP	LEE CH	2-ENERGY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS TO DETERMINE SIMULTANEOUSLY THE TRACE-ELEMENTS OF NITROGEN AND BORON IN GALLIUM-PHOSPHIDE	J RADIOAN NUCL CH LE 201 (1): 49-56 SEP 1995
44	Mo	Bio	CANTONE MC, DEBARTOLO D, GAMBARINI G, et al.	PROTON ACTIVATION-ANALYSIS OF STABLE ISOTOPES FOR A MOLYBDENUM BIOKINETICS	MED PHYS 22 (8): 1293-1298 AUG 1995
45			CHOWDHURY DP, PAL S, SAHA SK, et al.	DETERMINATION OF CROSS-SECTION OF ALPHA-INDUCED NUCLEAR-REACTION ON NATURAL CR AND ZR BY STACKED FOIL ACTIVATION FOR THIN-LAYER ACTIVATION-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 103 (3): 261-266 NOV 1995
46		Bio	Chaudhri MA	Nuclear analytical methods in calcified tissue research	NUTRITION 11 (5): 538-541 Suppl. S SEP-OCT 1995
47	B	Si	Yonezawa H, Yonezawa C, Shigematsu T	Determination of boron in the thin surface layer of a silicon wafer by instrumental charged particle activation analysis	J RADIOAN NUCL CH AR 198 (1): 125-134 NOV 1995
48		Glass	KOBAYASHI K	PREPARATION OF HIGH-PURITY BARIUM HYDROGENFLUORIDE FOR FLUORIDE-OPTICAL FIBER	NIPPON KAGAKU KAISHI (6): 478-482 JUN 1995
49	B	Glass	BELLEMANS F, DECORTE F, VANDENHAUTE P	COMPOSITION OF SRM AND CN U-DOPED GLASSES - SIGNIFICANCE FOR THEIR USE AS THERMAL-NEUTRON FLUENCE MONITORS IN FISSION-TRACK DATING	RADIAT MEAS 24 (2): 153-160 APR 1995
50	C	ROCK MINTE	STANNARD WB, WALKER SR, JOHNSTON PN, et al.	CARBON ANALYSIS IN MOCVD GROWN HCGDMTE BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION	NUCL INSTRUM METH A 353 (1-3): 593-596 DEC 30 1994
51	O	Si	WIEDEMANN B, BETHGE K, SCHUTZE W, et al.	RADIOFREQUENCY SPARK SOURCE-MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF OXYGEN IN UNDOPED SILICON-CRYSTALS AND OF CARBON IN UNDOPED AND CARBON-DOPED GALLIUM-ARSENIDE CRYSTALS	FRESN J ANAL CHEM 350 (4-5): 319-322 OCT 1994
52	Light E	GaAs	SCHENKEL T, HEBERT H, MEYER JD, et al.	CHANNELING CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF LIGHT IMPURITIES AT TRACE LEVELS IN GAAS	NUCL INSTRUM METH B 89 (1-4): 79-82 MAY 1994
53	Noble metal	geol	DAS NR, LAHIRI S, BASU D, et al.	NUCLEAR TECHNIQUES TO STUDY THE NOBLE-METALS IN THE CHROMITE SULFIDE-ASSOCIATION-OF-NAUSAHI, ORISSA, INDIA	NUCL GEOPHYS 8 (1): 85-90 FEB 1994
54		geol	HALDEN NM	HIGH-ENERGY PROTON-BEAM ANALYSIS OF GEOLOGICAL-MATERIALS	NUCL INSTRUM METH B 77 (1-4): 399-404 MAY 1993
55	C	Si	SHIKANO K, YONEZAWA H, SHIGEMATSU T	DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS OF ULTRA-TRACE CARBON IN BORON-DOPED SI SINGLE-CRYSTALS	J RADIOAN NUCL CH AR 173 (2): 409-417 OCT 1993
56	O	Si	MADDALONVINANTE C, BARBIER D, ERRAMLI H, et al.	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS STUDY OF THE OXYGEN OUTDIFFUSION FROM CZOCHRALSKI-GROWN SILICON DURING CLASSICAL AND RAPID THERMAL ANNEALING IN VARIOUS GAS AMBIENT	J APPL PHYS 74 (10): 6115-6119 NOV 15 1993
57	O	Fe	YOSHIOKA T, OKOCHI H, HASEGAWA R	DETERMINATION OF ULTRA-LOW CONTENTS OF OXYGEN IN HIGH-PURITY IRON	MATER T JIM 34 (6): 504-510 JUN 1993
58	Light E		KATAOKA S, HIGAKI Y, TARUMI Y, et al.	ROUTINE CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF LIGHT-ELEMENTS	J RADIOAN NUCL CH AR 168 (2): 377-384 FEB 1993
59		Glass	KOBAYASHI K	PURIFICATION AND ESTIMATION OF RAW-MATERIALS FOR FLUORIDE OPTICAL FIBER	BUNSEKI KAGAKU 42 (2): 85-90 FEB 1993
60	Light E		SHIKANO K, YONEZAWA H, SHIGEMATSU T	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF LIGHT-ELEMENTS AT SUB-PPB LEVEL	J RADIOAN NUCL CH AR 167 (1): 81-88 JAN 1993
61			PEISACH M, PILLAY AE	SOME STUDIES ON HE-3(+) - ACTIVATION OF LIGHT-ELEMENTS	J RADIOAN NUCL CH LE 175 (3): 243-262 MAR 5 1993
62			PILLAY AE, PEISACH M	OF LIGHT-ELEMENTS	NUCL INSTRUM METH B 64 (1-4): 465-468 FEB 1992
63		Petro	DAS NR, BASU D	ALPHA-ACTIVATION ANALYSIS OF REFINED PETROLEUM	NUCL GEOPHYS 6 (3): 367-370 SEP 1992
64	B	Ti	STRUCKMANS K, DEWAELE J, DAMS R	DETERMINATION OF BORON IN TITANIUM BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHIM ACTA 262 (1): 193-199 JUN 1 1992
65	Sn	Cu	STRUCKMANS K, LODEWYCKX W, DEWAELE J, et al.	DETERMINATION OF TIN IN COPPER BY RADIOCHEMICAL PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHEM 64 (23): 2904-2909 DEC 1 1992



表 荷電粒子放射化分析 文献検索結果 (1980-2003)

No	元素	試料	著者	表題	誌名
66	B	GaAs	WEI LC, LIU JZ, LIANG B, et al.	DETERMINATION OF THE LATTICE LOCATION OF BORON IN LEC GAAS BY CPAA CHANNELLING	NUCL INSTRUM METH B 72 (3-4): 457-461 DEC 1992
67		Petro	DAS NR, BASU D	ALPHA-ACTIVATION ANALYSIS OF REFINED PETROLEUM	NUCL GEOPHYS 6 (3): 367-370 SEP 1992
68	Ti		DAS NR, LAHIRI S, BASU D, et al.	NUCLEAR MICROANALYSIS OF TITANIUM	J RADIOANUCL CH LE 166 (2): 117-122 SEP 21 1992
69			CASTLEYN K, STRICKMANS K, DAMS R	INTERNAL STANDARDIZATION IN CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 68 (1-4): 161-165 MAY 1992
70	O	Ga	DITROJ F, TAKACS S, MAHUNKA I, et al.	DETERMINATION OF OXYGEN IN HIGH-PURITY GALLIUM BY USING CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 68 (1-4): 166-169 MAY 1992
71		aerozol	DAMS R	A CRITICAL-REVIEW OF NUCLEAR ACTIVATION TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF TRACE-ELEMENTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS, PARTICULATES AND SLUDGE SAMPLES - (TECHNICAL REPORT)	PURE APPL CHEM 64 (7): 991-1014 JUL 1992
72	O		CHOWDHURY DP, ARUNACHALAM J, VERMA R, et al.	DETERMINATION OF OXYGEN IMPURITY IN HIGH-PURITY MATERIALS BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS USING ALPHA PROJECTILES	J RADIOANUCL CH AR 158 (2): 463-470 APR 1992
73	O	Fe	YOSHIOKA T, OKOCHI H	DETERMINATION OF LOW CONTENTS OF OXYGEN IN HIGH-PURITY IRON BY INERT-GAS FUSION INFRARED-ABSORPTION METHOD USING IMPULSE HEATING TECHNIQUE	J JPN I MET 56 (1): 81-88 JAN 1992
74		Bio, SSD	BONARDI M, SABBIONI E	INSTRUMENTAL AND RADIOCHEMICAL PROTON ACTIVATION-ANALYSIS IN BIOLOGICAL SAMPLES AND SEMICONDUCTORS	ACTA CHIM HUNG 128 (4-5): 653-661 JUL-OCT 1991
75	Nb	Ti	SUBRAMANIAN S, STRICKMANS K, DEWAELE J, et al.	DETERMINATION OF NIOBIUM IN TITANIUM BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHIM ACTA 247 (1): 133-139 JUN 14 1991
76			PEISACH M, PILLAY AE	SECONDARY EFFECTS IN PROMPT CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANUCL CH LE 155 (6): 445-450 DEC 10 1991
77		Bio, SSD	BONARDI M, SABBIONI E	INSTRUMENTAL AND RADIOCHEMICAL PROTON ACTIVATION-ANALYSIS IN BIOLOGICAL SAMPLES AND SEMICONDUCTORS	ACTA CHIM HUNG 128 (4-5): 653-661 JUL-OCT 1991
78			VANDECASTEELE C	ACTIVATION-ANALYSIS - PRESENT STATUS IN RELATION TO OTHER ANALYTICAL TECHNIQUES	MIKROCHIM ACTA 2 (1-6): 379-389 1991
79	C	GaAs	WEI LC, BAO SL, YANG QX, et al.	LATTICE LOCATIONS DETERMINATION OF TRACE AMOUNT CARBON IN GALLIUM-ARSENIDE BY THEORETICAL CALCULATION OF CPAA WITH CHANNELLING	J RADIOANUCL CH AR 151 (1): 75-81 SEP 1991
80	Nb	Geol.	DAS NR, BASU D, BHATTACHARYYA SN	MULTIMODE ANALYSIS OF TRACES OF NIOBIUM IN A GEOLOGICAL MATRIX BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION	NUCL GEOPHYS 5 (3): 307-313 1991
81		liquid	RAO VR, KHATHING DT, CHOWDHURY DP, et al.	AN EXTERNAL-BEAM CHARGED-PARTICLE (ALPHA) ACTIVATION SYSTEM FOR DIRECT TRACE-ELEMENT ANALYSIS IN LIQUIDS	MEAS SCI TECHNOL 2 (7): 610-615 JUL 1991
82	S		RUNYON N, MISAEELIDES P, WOLF G, et al.	DETERMINATION OF SULFUR IN NEAR-SURFACE LAYERS OF MATERIALS BY MEANS OF THE S-32(HE-3,P) CL-34M NUCLEAR REACTION	J RADIOANUCL CH LE 153 (4): 273-281 MAR 14 1991
83	N	Si	KOHL F, BETHGE K, WOLF G, et al.	DETERMINATION OF THE NITROGEN-CONTENT IN SILICON BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS AND THE CALIBRATION OF IR-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 53 (1): 80-86 JAN 1991
84	B, C	Bio	HOSTE J, VANDECASTEELE C	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF BIOLOGICAL-MATERIAL	BIOL TRACE ELEM RES 26-7: 119-131 JUL-DEC 1990
85			MICHELMANN RW, KRAUSKOPF J, MEYER JD, et al.	EXCITATION-FUNCTIONS FOR THE REACTIONS B-10(D,N)C-11 AND C-12(D,N)N-13 FOR CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 51 (1): 1-4 JUL 1990
86	Cd,Pb	Enviro.	WAUTERS G, DEWAELE J, VANDECASTEELE C, et al.	RADIOCHEMICAL PROTON ACTIVATION-ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF CADMIUM AND LEAD IN SEDIMENT REFERENCE MATERIALS	MIKROCHIM ACTA 2 (4-6): 157-162 1989
87	Pb		WAUTERS G, VANDECASTEELE C, STRICKMANS K	VARIABLE ISOTOPIC COMPOSITION OF LEAD AS A SOURCE OF SYSTEMATIC-ERROR IN PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANUCL CH AR 134 (1): 221-232 NOV 1989
88	Cu	Zn	DEBRUCKER N, STRICKMANS K, DAMS R	DETERMINATION OF COPPER IN ZINC BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANUCL CH AR 133 (2): 293-300 OCT 1989
89	Pb	Cu	STRICKMANS K, WAUTERS G, VANWINCKEL S, et al.	DETERMINATION OF LEAD IN COPPER BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANUCL CH AR 131 (1): 11-18 MAY 1989
90	Tl	Zn	DEBRUCKER N, DEWAELE J, STRICKMANS K, et al.	DETERMINATION OF THALLIUM IN ZINC BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHIM ACTA 220 (1): 93-102 MAY 1 1989
91		Glass	BARTHE MF, BAJARD MT, GIOVAGNOLI A, et al.	PROTON ACTIVATION-ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF TRACE-ELEMENTS IN HIGH-PURITY ZRF4 USED FOR THE FABRICATION OF LOW-LOSS OPTICAL FIBERS	NUCL INSTRUM METH B 40-1: 1202-1204 Part 2 APR 1989

表 荷電粒子放射化分析 文献検索結果 (1980-2003)

No	元素	試料	著者	表題	誌名
92	Ni	Cu	VAN LOO B, STRUCKMANS K, DAMS R	DETERMINATION OF NICKEL IN COPPER BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH AR 129 (1): 85-91 JAN 1989
93			HOSTE J, VANDECASTEELE C	THE DETERMINATION OF TRACE-ELEMENTS BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 40-1: 1182-1188 Part 2 APR 1989
94	C		LIEBLER V, BETHGE K, KRAUSKOPF J, et al.	DETERMINATION OF EXCITATION-FUNCTIONS FOR CARBON DETECTION BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	NUCL INSTRUM METH B 36 (1): 7-13 JAN 1989
95	Mg, Ti, Ni, Zn	Si	BOEITIGER ML, BIRNSTEIN D, NIESE S	DETERMINATION OF MG, TI, NI AND ZIN SEMICONDUCTOR SILICON BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH AR 122 (2): 341-346 JUN 1988
96	O		IWAMOTO M, NOZAKI T	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS FOR SURFACE OXYGEN UNDER VARIOUS AMBIENT PRESSURES	J RADIOAN NUCL CH AR 125 (1): 143-150 NOV 1988
97		Geol.	DEGERING D, UNTERRICKER S, STOLZ W	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF GEOLOGICAL SAMPLES AT THE ROSENDORF CYCLOTRON	J RADIOAN NUCL CH AR 122 (2): 265-270 JUN 1988
98	O	ceramic	SHIKANO K, SHIGEMATSU T	ACCURATE DETERMINATION OF OXYGEN IN SUPERCONDUCTING CERAMICS BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	NIPPON SERAM KYO GAK 96 (4): 455-458 1988
99	Light E		HOSTE J, VANDECASTEELE C, STRUCKMANS K	THE DETERMINATION OF LIGHT-ELEMENTS BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	ISOTOPENPRACTIS 24 (2): 49-55 1988
100	C	GaAs	SHIKANO K, YONEZAWA H, SHIGEMATSU T	DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS OF CARBON IN GALLIUM-ARSENIDE USING SUBSTOICHIOMETRIC PRECIPITATION	J RADIOAN NUCL CH AR 111 (1): 51-61 APR 1987
101	As	Si	BIRATTARI C, BONARDI M, CANTONE MC	DETERMINATION OF ARSENIC IN SILICON MATRICES BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH AR 113 (2): 309-316 JUL 1987
102	Cd, Tl, Pb	Enviro.	WATERS G, VANDECASTEELE C, STRUCKMANS K, et al.	DETERMINATION OF CADMIUM, THALLIUM AND LEAD IN ENVIRONMENTAL-SAMPLES BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH AR 112 (1): 23-31 MAY 1987
103	Fe, Cd, Pb	Zn	DEBRUCKER N, STRUCKMANS K, VANDECASTEELE C	SIMULTANEOUS DETERMINATION OF IRON, CADMIUM AND LEAD IN ZINC BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHIM ACTA 195: 323-329 APR 15 1987
104	Pb	Enviro.	WATERS G, VANDECASTEELE C, HOSTE J	THE DETERMINATION OF LEAD IN ENVIRONMENTAL AND GEOLOGICAL-MATERIALS BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH AR 110 (2): 477-490 MAR 1987
105	Light E		FUKUSHIMA H, KIMURA T, HAMAGUCHI H, et al.	ROUTINE DETERMINATION OF LIGHT-ELEMENTS BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH AR 112 (2): 415-423 MAY 1987
106	P, Ca	Bio	YAGI M, MASUMOTO K	INSTRUMENTAL CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF SEVERAL SELECTED ELEMENTS IN BIOLOGICAL-MATERIALS USING THE INTERNAL STANDARD METHOD	J RADIOAN NUCL CH AR 111 (2): 359-369 APR 1987
107		Mo	MUKHAMMEDOV S, RAKHMONOV AA	NONDESTRUCTIVE DETERMINATION OF TRACES OF LIGHT-ELEMENTS IN MOLYBDENUM POWDER AND ALLOYS BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	IND LAB+ 52 (4): 309-310 APR 1986
108	O	Halide	WAI CM, DYSART ME	DETERMINATION OF OXYGEN IN MOLTEN ALKALI-HALIDE SALTS BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHEM 58 (14): 3266-3269 DEC 1986
109	Zr	Iron	GOETHALS P, BOSMAN B, VANDECASTEELE C	DETERMINATION OF ZIRCONIUM IN NODULAR CAST-IRON BY INSTRUMENTAL PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	B SOC CHIM BELG 95 (5-6): 331-335 MAY-JUN 1986
110	C	Au	VANDECASTEELE C, DEWAELE J, HOSTE J, et al.	DETERMINATION OF CARBON IN ELECTROPLATED GOLD LAYERS BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANAL NUCL CH 95 (3): 167-175 1985
111	Os		LINDNER M, BORG RJ, PROCTOR ID	ISOTOPE RATIO DETERMINATION IN MICROGRAM LEVELS OF OSMIUM BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANAL NUCL CH 89 (2): 497-509 1985
112	S	Flyash	STRUCKMANS K, DEBRUCKER N, VANDECASTEELE C	DETERMINATION OF SULFUR IN FLY-ASH BY INSTRUMENTAL PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOAN NUCL CH LE 96 (4): 389-397 1985
113	O	GaAs	SHIKANO K, KUDO K, KOBAYASHI K	DETERMINATION OF OXYGEN IN GALLIUM-ARSENIDE BY HE-3 ACTIVATION-ANALYSIS USING SUBSTOICHIOMETRIC PRECIPITATION	J RADIOANAL NUCL CH 91 (1): 81-90 1985
114	C, O	Si	SANNI AO, ROCHE NG, DOWELL HJ, et al.	ON THE DETERMINATION OF CARBON AND OXYGEN IMPURITIES IN SILICON BY HE-3 ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANAL NUCL CH 81 (1): 125-129 1984
115	Z-42		MUKHAMMEDOV S, VASIDOV A, PARDAEV E	USE OF PROTON AND DEUTERON ACTIVATION METHODS OF ANALYSIS IN THE DETERMINATION OF ELEMENTS WITH Z GREATER THAN 42	SOV ATOM ENERGY+ 56 (1): 56-58 1984

表 荷電粒子放射化分析 文献検索結果 (1980-2003)

No	元素	試料	著者	表題	誌名
116	S	Coal	LANDSBERGER S, GIOVAGNOLI A, DEBRUN JL, et al.	SULFUR DETERMINATION IN COAL BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	INT J ENVIRON AN CH 16 (4): 295-303 1984
117		Co	ISSHIKI M, FUKUDA Y, IGAKI K	PROTON ACTIVATION-ANALYSIS OF TRACE IMPURITIES IN PURIFIED COBALT	J RADIOANAL NUCL CH 82 (1): 135-142 1984
118	Ca,P		SISTERSON JM, GRYNPAS MD	THE DETERMINATION OF THE CAP MOLAR RATIO USING PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	MED PHYS 10 (5): 735-735 1983
119			ZATOLOKIN BV, KONSTANTINOV IO, KRASNOV NN	INFLUENCE OF SECONDARY NEUTRONS ON THE RESULTS OF PROTON ACTIVATION-ANALYSIS OF WIN TA	J RADIOANAL CHEM 78 (1): 101-103 1983
120	P	Bio	MASUMOTO K, YAGI M	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN BIOLOGICAL-MATERIALS	J RADIOANAL CHEM 78 (2): 233-239 1983
121	B	geol	MORTIER R, VANDECASTEELE C, HERTOGEN J, et al.	THE DETERMINATION OF BORON IN ROCKS BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANAL CHEM 71 (1-2): 189-198 1982
122	O	Glass	EMORI H, UMEHARA M, TAKEYA M, et al.	DETERMINATION OF OXYGEN IN GAAS BY HE-3 ACTIVATION-ANALYSIS	INST PHYS CONF SER (63): 47-52 1982
	Heavy E	Bio	BONARDI M, BIRATTARI C, GILARDI MC, et al.	DEVELOPMENT OF PROTON ACTIVATION-ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF HEAVY-METALS IN BIOLOGICAL MATRICES - EXCITATION-FUNCTIONS, IRRADIATION SYSTEM AND SELECTIVE RADIOCHEMICAL SEPARATIONS	J RADIOANAL CHEM 70 (1-2): 337-348 1982
123			FAIX WG, KRIVAN V	DETERMINATION OF CR, NI, CU, ZN AND CD IN NIOBIUM BY RADIOCHEMICAL PROTON-ACTIVATION ANALYSIS	TALANTA 29 (4): 285-290 1982
124	Cr,Ni, Cu,Zn		SHROY RE, KRANER HW, JONES KW, et al.	PROTON ACTIVATION-ANALYSIS FOR THE MEASUREMENT OF FLUORINE IN FOOD SAMPLES	ANAL CHEM 54 (3): 407-413 1982
125	F	Bio	STRUICKMANS K, MORTIER R, VANDECASTEELE C, et al.	THE DETERMINATION OF NITROGEN IN ZIRCONIUM BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	MIKROCHIM ACTA 2 (5-6): 321-331 1982
126	N	Zr	SASTRI CS, KRIVAN V	DETERMINATION OF ARSENIC IN REFRACTORY-METALS BY RADIOCHEMICAL CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHIM ACTA 141 (SEP): 399-403 1982
127	As	Metal	BIRATTARI C, BONARDI M, GILARDI MC	PRODUCTION OF BISMUTH RADIOTRACERS IN THE MILAN AVF CYCLOTRON FOR ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	RADIOCHEM RADIOA LET 49 (1): 25-36 1981
128		Enviro.	MORTIER R, STRUICKMANS K, VANDECASTEELE C	THE DETERMINATION OF BORON, CARBON AND NITROGEN IN ZIRCALOY BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	B SOC CHIM BELG 90 (4): 297-304 1981
129	B,C,N	Zircaloy	SASTRI CS, CALETKA R, KRIVAN V	SIMULTANEOUS DETERMINATION OF BORON AND LITHIUM BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHEM 53 (6): 765-770 1981
130	B,Li		STRUICKMANS K, VANDECASTEELE C, ESPRIT M	DETERMINATION OF BORON, CARBON, NITROGEN AND OXYGEN IN NICKEL BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	FRESN Z ANAL CHEM 303 (2): 106-110 1980
131	BCNO	Ni	ALNAIMI T, EDMONDS MI, FREMLIN JH	THE DISTRIBUTION OF LEAD IN HUMAN-TEETH, USING CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	PHYS MED BIOL 25 (4): 719-726 1980
132	Pb	Teeth	VANDECASTEELE C, STRUICKMANS K	STANDARDIZATION IN CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANAL CHEM 57 (1): 121-136 1980
133			SCHWEIKERT EA	CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHEM 52 (7): A827-& 1980
135	O	Ge	BLONDIAUX G, SASTRI CS, VALLADON M, et al.	THE PROBLEM OF DIFFUSION DURING CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS - THE CASE OF F-18 IN PURE GERMANIUM SINGLE-CRYSTALS	J RADIOANAL CHEM 56 (1-2): 163-171 1980
136			BLONDIAUX G, GIOVAGNOLI A, ISHII K, et al.	THE STUDY OF FUNDAMENTAL-ASPECTS OF CHARGED-PARTICLE ACTIVATION-ANALYSIS	J RADIOANAL CHEM 55 (2): 407-415 1980
137			MUMINOV VA, MUKHAMMEDOV S, VASIDOV A	POSSIBILITIES OF PROTON-ACTIVATION ANALYSIS FOR DETERMINING THE CONTENT OF ELEMENTS FROM SHORT-LIVED RADIONUCLIDES	SOV ATOM ENERGY + 49 (2): 540-544 1980
138	B	Zr	MORTIER R, VANDECASTEELE C, HOSTE J	THE DETERMINATION OF BORON IN ZIRCONIUM AND ZIRCALOY BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS BASED ON THE B-10 (P,ALPHA) BE-7 REACTION	ANAL CHIM ACTA 121 (DEC): 147-156 1980
139	S	Cu,Ni, Al	VANDECASTEELE C, DEWAELE J, ESPRIT M, et al.	THE DETERMINATION OF SULFUR IN COPPER, NICKEL AND ALUMINUM-ALLOYS BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHIM ACTA 119 (1): 121-127 1980
140	C	aerosol	CLEMENSON M, NOVAKOV T, MARKOWITZ SS	DETERMINATION OF CARBON IN ATMOSPHERIC AEROSOLS BY DEUTERON ACTIVATION-ANALYSIS	ANAL CHEM 52 (11): 1758-1761 1980
141	O		OHTA Y, INADA T, KANAI T, et al.	AUTORADIOGRAPHIC DETERMINATION OF O-18 BY PROTON ACTIVATION-ANALYSIS	RADIOCHEM RADIOA LET 44 (6): 419-422 1980

## 研究紹介

### JRR-4 に設置されている即発 $\gamma$ 線分析装置の現況

東京都立大学理学研究科 大浦泰嗣・高橋千恵子

前号において澤幡氏より日本原子力研究所 JRR-4 に設置されている即発  $\gamma$  線分析装置の紹介があった。この装置を数回利用したので、ユーザーの立場からこの装置の現状を簡単に紹介したいと思う。

装置の外観を図 1 に示した。この装置は JRR-4 の炉頂に設置されており、中性子は炉心脇からスーパーミラー導管により装置 2 の真下へ導かれている。ビームサイズは 2 cm × 5 cm である。

装置 3 は自動試料交換機で 20 個の試料をセットすることができる。Ge 検出器はビームと垂直方向に設置されて

おり、装置 1 がその液体窒素デュワである。試料位置から 10~20 cm のところに検出器が設置されている。JRR-3 の PGA 装置と異なり、BGO シンチレータが設置されていないのでアンチコンプトン測定はできない。

照射：試料はテフロン製試料管(外径 16 mm, 長さ 6 cm)に入れて照射する。この照射形態は、この装置がホウ素中性子捕捉療法のための血中ホウ素濃度定量を主目的に設計されたためである。そのため岩石試料等粉末試料の照射は少々厄介である。試料管に直接入れると静電気ですべての内面に付着することがある。また、FEP フィルム袋内に熔封後試料管に入れる場合も、試料管内に偏りなく入れることが難しい。液体、粗粒、及び小さな塊の試料が好ましい。テフロン試料管を図 2(右)のように回転試料台にセットし、試料挿入ボタンを押すと、右側にある腕が試料管をはさみ、照射位置まで運搬する。図 2(左)は試料が照射位置にセットされた様子である。試料管は、その首にはめたテフロン製の輪でテフロン製の架台にぶら下がっている。照射箱内はフッ化リチウムタイルで覆われている。



図 1 JRR-4 即発  $\gamma$  線分析装置. 1:Ge 検出器液体窒素デュワ. 2:試料箱とビームストップ. 3:自動試料交換機.

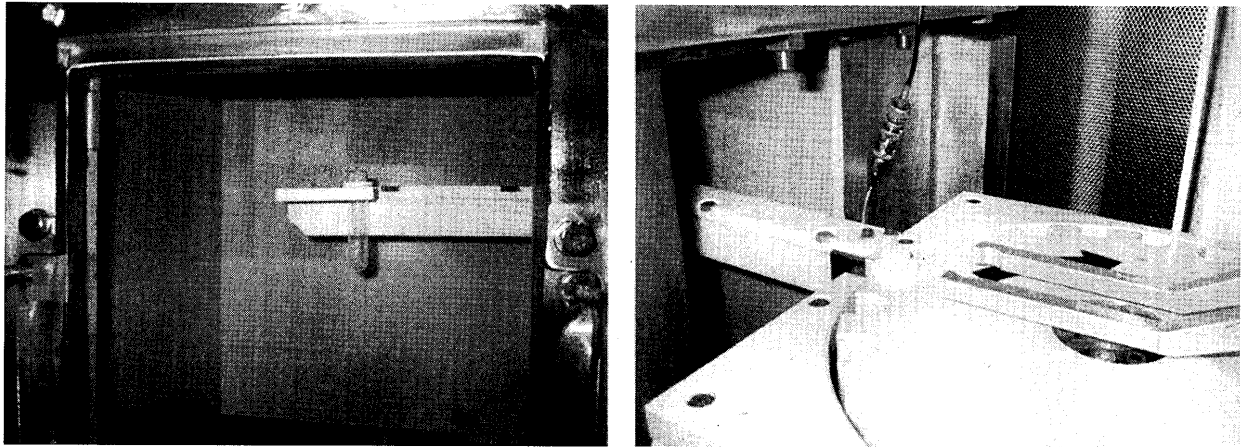


図 2 右:テフロン試料管を自動試料交換機にセットした様子. 右手にあるアルミ製の腕が試料管をはさみ, 左手奥の試料箱に挿入する. 左: 試料管が照射位置にセットされている様子. 試料管にはめたテフロン製の輪でテフロン製架台にぶら下がっている. 試料管の真下から中性子が照射される.

中性子束: 中性子束の安定性を B を用いて確かめた. 図 3 に測定開始時刻に対する B に由来する即発  $\gamma$  線 (478 keV) の計数率の変動を示す. 計数率は平均値で規格化した. なお, 試料は B 溶液をろ紙に滴下・乾燥させたものなので, 変動には各測定における試料の置き方による幾何効率の差も含まれる(目で見て同じように置いているが). 1 月 23 日(最大値:1.07, 最小値:0.93)ならびに 2 月 27 日(最大値:1.03, 最小値:0.97)の B の計数率の相対標準偏差はそれぞれ 5.5%と 2.7%であった. 制御棒の入れ換えがあったが, 思ったよりも一定していた.

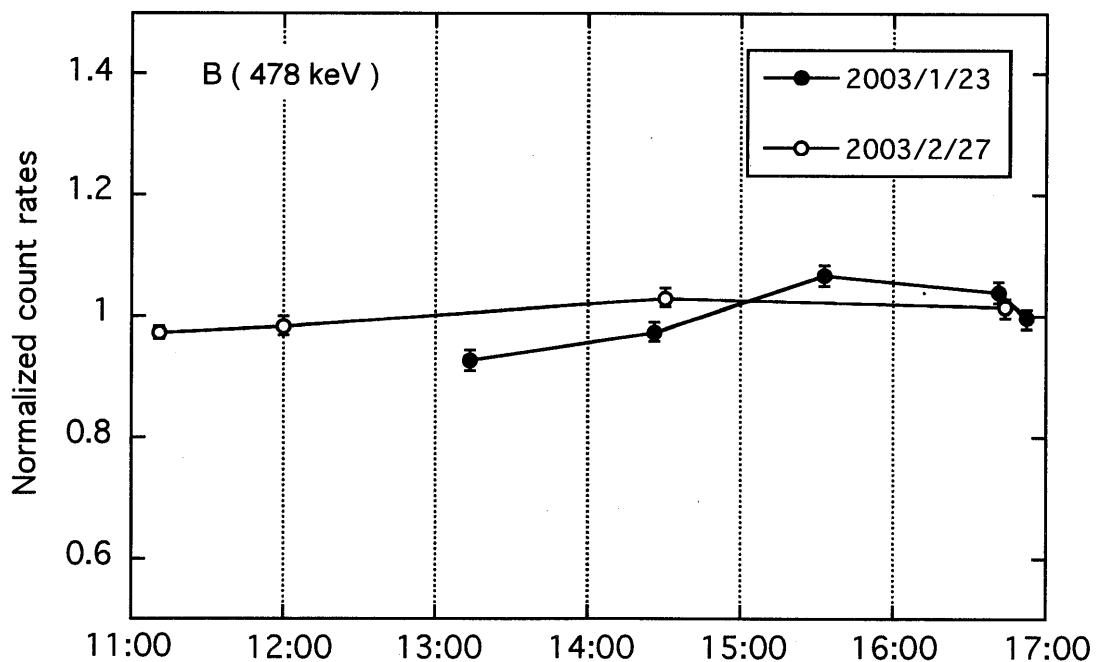


図 3 ホウ素からの即発  $\gamma$  線の計数率経時変化. 測定開始時刻に対して, 平均値で規格化した計数率をプロットした. 測定時間は約 100 秒.

感度：PGA で定量可能な特徴的な元素である H, B, Si, ならびに Cl の感度(単位重量当たりの計数率)を測定した。JRR-3 の PGA 装置での感度とともに表 1 に示す。検出器の位置が試料とかなり近いので、JRR-4 PGA 装置での感度は JRR-3 PGA 装置で冷中性子を利用する場合には及ばないが、熱中性子での照射の場合よりもすぐれている。

表 1 感度

Energy, keV	JRR-4		JRR-3	
	thermal	cold	thermal	thermal
H, cps/mg	2223	0.7*	2	0.8
B, cps/mg	478	1	1	0.5
Si, cps/mg	3539	0.01	0.02	0.007
Cl, cps/mg	1163	2	3	1

\* 約 90%のブランク補正を行ったので、再測定が必要。

自然計数：この装置は炉頂に設置されているため、自然計数が JRR-3 PGA 装置に比べ非常に高い。原子炉定格運転時における装置付近の線量が  $0.4 \mu\text{Sv}$  程度あり、試料を入れていない空のテフロン試料管のみの測定でさえデッドタイムが 9%ある。この  $\gamma$  線スペクトルを図 4 に示す。研究

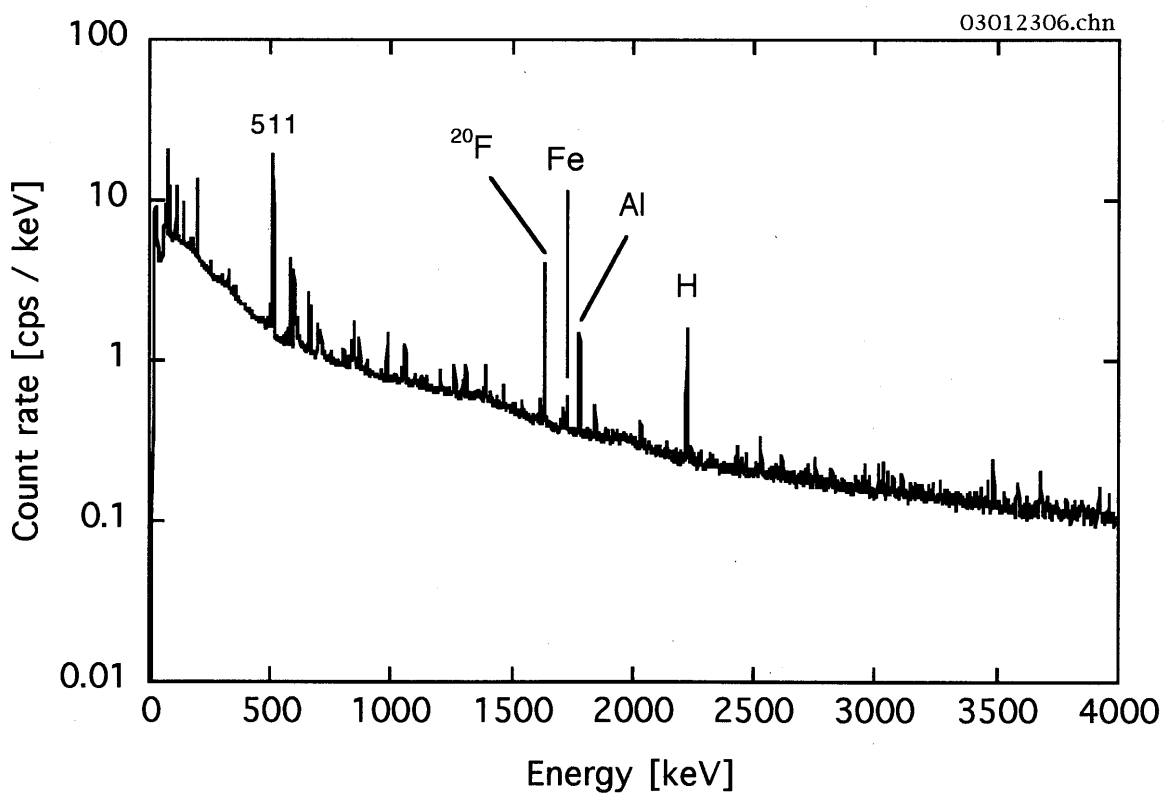
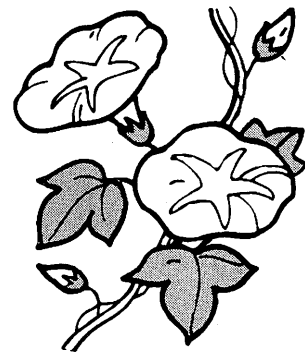


図 4. 空のテフロン試料管のみの照射したときの即発  $\gamma$  線スペクトル。

炉利用課の努力により自然計数は2000年に利用したときよりも約1/3に減少しているが、JRR-3 PGA 装置での自然計数より約 100 倍高い。そのため、感度は JRR-3 PGA 装置とほぼ等しいにもかかわらず、定量下限が高い(例えば B は  $0.3 \mu\text{g}$  [バックグラウンドの  $3\sigma$  で定義])。H, Al, ならびに Fe に由来する即発  $\gamma$  線が検出されたので、これらの元素定量の際は、補正が必要である。この H の計数率は約 6 mg の H に相当する。(ホウ素領域では、ピークは検出されなかった。) 試料が何も無い状態での照射・測定を行っていないので断定はできないが、経験上、 $^{20}\text{F}$  を除いてテフロン試料管に由来する即発  $\gamma$  線はわずかで、ほとんどは試料箱の構成物からの即発  $\gamma$  線ならびに炉心からの  $\gamma$  線によるものと考えられる。

正直なところ、現在の JRR-4 PGA 装置の性能は JRR-3 PGA 装置と比べてかなり劣る。また、JRR-4 の運転時間が 6 時間/日のため試料数も稼げない。しかし、B 濃度が比較的高い試料など試料によっては充分利用価値があろう。また、主要元素濃度の予備分析としての利用も考えられる。我々は球粒隕石の小片中の B, Cl, ならびに Si 濃度を定量することができた。JRR-3 PGA 装置と比べ利用率が高くないようなので、比較的希望日に利用できるであろうし、JRR-3 PGA 装置にはない自動試料交換機も装備されている。ぜひ、一度利用されてはいかがだろうか。なお、照射した試料は当日持ち帰ることはできません。誘導放射能(わずかですが)が減衰するまで研究炉利用課の管理のもとで保管されます。



# 動 向

## 京都大学原子炉を巡る動き

東京都立大学大学院理学研究科 海老原充

立教炉、武蔵工業大学炉があいつで廃炉になる中で、京大原子炉（KUR）は大学が管理・運転する放射化分析に利用できる唯一の研究原子炉となった。しかし、KUR も必ずしも安泰ではなく、一時廃炉へ向けての議論がかなり現実味を帯びた時期もあったようであるが、その後紆余曲折の末、なんとか延命できそうな状況になってきた。しかしそれとても時限をきってのもののようにあるが、たとえそうであるとしても、中性子放射化分析を行う原子炉ユーザーとして、また放射化分析研究会のメンバーとして、最悪のシナリオを回避できたことは喜ばしいことと思う。炉の再開が正式に決まるまでにはまだいくつかのハードルが残されている様であるが、最終的に決まるまでは、我々としても常に注意を傾け、必要に応じて、適切な行動がとれるように心がけることが求められよう。本稿では KUR を巡る動きを時系列的に振り返り、今後の参考のために記録にとどめたいと思う。

### 1. 2001年3月「放射化分析」No.12の「施設便り」から

（コメント：「放射化分析」誌の「施設便り」のなかで KUR の現状を伝えている記事で、この頃から放射化分析のユーザーには危機意識が生じてきたものと考えられる。）

#### 「KUR の現状」

京大原子炉実験所は 1995 年（平成 7 年）に研究組織の再編成が行われ、新たな研究体制のもとで KUR の健全性を確保するため整備を行い、これを用いて特徴のある研究を推進し、その発展として核融合までも視野に入れて核エネルギーの新利用方式に関連した原子核エネルギーの分野と放射線・粒子線の高度利用の分野の新しい研究動向に対応する事になっている。同時にスタートした 5 カ年の特別整備計画において、KUR と関連実験設備の整備が順次進められて、それとともに、さらに新しい研究動向に対応するため実験所将来計画の検討が積極的に進められている。

また、長年の懸案事項である使用済燃料の処遇について新たな進展が見られ、米国への搬出が可能になり、2007 年に全ての搬送を終えることを目標に作業が進められている。一方、使用済燃料の引き渡し契約において、核不拡散政策への協力のため、手持ちの高濃縮ウラン燃料による運転の期限が 2004 年 3 月末日という約束になっている。この期限以降は高濃縮ウランを用いて KUR の運転は継続できないので、運転継続する場合は低濃縮化が必要となる。低濃縮化に



向けては燃料の入手、使用済燃料の処分の方法、設置変更承認などを解決しなければならない。燃料入手は国家的問題であり、運転継続については地元の了承も必要である。それに低濃縮使用済燃料の処分方法も問題となっている。現段階では燃料の低濃縮化は 2006 年に間に合わない状況も考えられ、最悪の事態としては 2006 年で止まる恐れもあります。

今後、KUR の燃料を低濃縮化して継続運転をどの程度まで行えるかが当面の問題である。さらに実験所では KUR に代わる中性子利用の基礎研究を推進する将来計画として、未臨界炉と加速器を組み合わせたハイブリッド型中性子源の計画がある。国の財政事情、省庁再編、地元の了解、大学の独立法人化、省庁統合後の研究機関の連携など流動的要因が多々あり、構想の域を脱していない。

(京都大学原子炉実験所 高田 実弥)

## 2. 2003 年 3 月「放射化分析」No. 15 の「施設便り」から

(コメント：高田幹事による「施設便り」の中で KUR の現状を伝え、その将来に対して放射化分析ユーザーや研究会会員に積極的に意見を求めた。)

### 「現状」

京都大学原子炉実験所は KUR (研究用原子炉) の高濃縮燃料での運転が 2006 年春で停止が決定しています。しかし、その以後の低濃縮燃料での運転は未定で再開するか、停止いわゆる廃炉するのかの結論がでていません。一方、平成 15 年度からの大学法人化に向けての準備が進む中、核エネルギー利用と放射線・粒子線利用に関する特徴的な研究を発展させるために、実験所の次期計画として加速器駆動未臨界炉概念に基づく線源の開発、新たな基礎基盤研究を推進することになっています。そういう状況で KUR の運転は未定であり、次期計画中は中性子線源の見通しはないので、小規模中性子源として電子 LINAC を使用が考えられています。このために、LINAC 本体のてこ入れを行うと共に、ターゲット室(照射機構)の改良、LINAC-Pn の設置を行う計画があります。そこで、放射化分析のユーザーの方で今後の研究と設備利用の展望・計画について意見あればどしどし申し出てください。(高田實彌)

## 3. 2005 年 4 月 9 日：京大原子炉実験所長のメモ

(コメント：KUR の将来問題が一部関係者ばかりでなく、広く一般市民の関心を集めるきっかけになったのは、次の 4 に示す朝日新聞の報道であった。その報道のもととなったのが、この城谷・京大原子炉実験所長のメモである。)

\*\*\*\*\*

平成 15 年 4 月 9 日

朝日新聞大阪本社科学部記者、安田朋起氏の取材について

京都大学原子炉実験所長 代谷誠治

平成 15 年 4 月 2 日(水)、3 日(木)、5 日(土)の 3 日間、朝日新聞大阪本社科学部記者の安田朋起氏が京都大学原子炉実験所創立 40 周年記念オープンキャンパスの記念講演会及び施設公開に訪れた際、京都大学研究用原子炉(KUR)の処遇に関して取材を申し入れてきたので、原子力学会関西支部が開催しているマスコミとの懇談会を通じて面識のあった小生が対応し、以下のような説明を行った。

原子炉実験所としては平成 12 年末に旧学術審議会特定研究領域推進分科会原子力部会が取り纏め、学術審議会総会に報告した「大学における研究用原子炉の在り方について(報告)」の内容に沿って次期計画を立案し、その実現に向けて努力している。

上記の報告では、KUR の研究面での評価については「原子炉実験所における学術研究を管理運営面なども含めて評価したが、その成果は大であり、今後の発展が期待できる」としており、原子炉実験所の今後について、「① KUR は研究面での利用価値が高く、今後の発展が期待できるので、運転を継続することが妥当である。そのためには、低濃縮ウラン炉心への移行を計画的に進める必要がある」、「② 原子炉実験所では新しい中性子源に関して基礎研究を行っているが、京都大学臨界集合体実験装置(KUCA)に適切な加速器を併設し、研究の一層の進展を図るべきである」、「③ 一般に原子炉の運転停止及び施設解体等の廃止措置には相当な準備が必要なことから、KUR についても研究の動向を見極めつつ、中長期的な観点から廃止措置に向けての準備が必要である」としている。

上記の①については、KUR の研究面における利用価値が高いことから、平成 18 年 3 月末(平成 17 年度末)までは高濃縮ウラン燃料(濃縮度：約 93%)を使用して運転を継続し、平成 18 年 4 月以降(平成 18 年度以降)は低濃縮ウラン燃料(濃縮度：約 20%)を使用する方向で諸条件を整えるべく努力してきた。

これについては、現在、KUR で使用している高濃縮及び低濃縮ウランの使用済燃料に関して平成 17 年度末までに使用したものは米国がすべて引き取ることになっているが、平成 18 年度以降は高濃縮ウラン燃料を使用しないこと、及び平成 18 年度以降に使用する低濃縮ウラン燃料については米国が引き取らないとの条件がついている。ちなみに、国際的にも、米国は平成 18 年 5 月までに使用したウラン燃料については平成 21 年 5 月までは引き取るものの、それ以降は引き取らないと明言している。

しかし、米国が引き取らなくなった後の我が国における研究用原子炉の使用済燃料の処理処分方法は、現時点では確定しておらず、現在 KUR で一部使用されている低濃縮ウランのシリサイド燃料については同燃料を再処理する事業者が現時点で国内外に存在しないことから、平成18年度以降の低濃縮ウラン燃料による運転が可能となる環境が整備される見通しが立っていない。したがって、現状では、上記の原子力部会報告の内容に沿って、KUR の全炉心を低濃縮ウランのシリサイド燃料に変更して運転するために原子炉設置変更承認申請を行うことが困難となっている。なお、原子炉設置変更承認申請を行うためには事前に地元の了解を得ることが条件となっている。

一方、KURは40年にわたり学術研究用の原子炉として貢献し、学術上、既にその役割は十分に果たしたとの考えもあり、現在、なお年間数千人・日の全国の共同利用研究者が利用し、装置としての健全性にも未だに問題は生じておらず、共同利用研究者から運転継続を要望する声が上がってはいるが、新しい研究の芽が生まれていることから、学術研究用としては一区切りをつけ、代替措置を講じつつ、新しい展開を図るべき時期に差しかかっているとの声も大きくなりつつある。

また、国立大学の独立法人化に際して、京都大学内にはKUR級の原子炉施設を大学として引き続き維持管理し、設置者責任を果たすことは、財政上、極めて困難になるとの見方も生まれている。

これらについては、昨年、京都大学部局長会議の下に塩田総長補佐を委員長として「原子炉あり方検討小委員会」が設置され、検討が行われた結果、京都大学から文部科学省に対して協議をさせていただくよう要望を出すことになった。

原子力部会報告の②については、KUCAを整備して新しい展開を図るべく、平成14年度概算要求の時点から地元の了解を得た上で作業を行ってきたところ、新たな芽が生まれる状況となってきた。

具体的には、平成15年度の概算要求時に併せて、平成14年度から文部科学省が競争的資金制度に基づく「革新的原子力システム技術開発公募事業」を発足させたことに伴い、同事業に新たな加速器の開発を軸とした「強磁場強集束型シンクロトロン加速器 (FFAG加速器) を用いた加速器駆動未臨界炉に関する技術開発」と題する課題で応募したところ採択され、平成15年度の概算要求では「KUCA敷設加速器の整備」が認められ、平成14年度の補正予算で新たな加速器を設置するための建屋「イノベーションリサーチラボ」の建設が認められた。

このことについては原子炉実験所として既に地元の説明し、了解を得ている。なお、FFAG加速器とKUCAを結合した実験は平成17年度の中頃から開始する予定であり、これに必要な原子炉設置変更承認申請は地元の了承を得て速やかに行う予定である。

原子炉実験所としては京都大学の熊取キャンパスを「アトムサイエンスコンソーシアム構想」を軸として「くまとりサイエンスパーク」として発展させることを構想している。

原子力部会報告の③については、原子炉実験所内に廃止措置を検討するワーキンググループを立ち上げ、KUR解体廃棄物の処分費用に関する検討を開始しており、極めて粗い試算は既に行っている。

現在、研究用原子炉で発生する放射性廃棄物は、解体時に発生するものも含めて研究所等廃棄物と呼ばれ、一括して処分する方向で国の指導によりその準備が進められているが、処分地の確保、安全評価等々解決すべき問題が山積しており、これらの解決には長年月を要するものと考えられる。したがって、実際の廃止措置を開始するのは、これらの事業の見通しが立つてからのことにならざるを得ない。

なお、上記の①と③については、文部科学省内に研究用原子炉等に関する検討会が設置され、昨年来、検討が行われている。

また、研究用原子炉や臨界集合体を管理する実務者が集まって研究炉懇談会を結成し、研究炉等の規制に関する問題や研究炉のバックエンド問題に関する問題等を含めて議論し、文部科学省や原子力委員会に対して要望書を提出する活動を行っている。

日本学術会議や日本原子力学会においても今後の大学における原子力研究のあり方に関する議論が行われ、報告書が作成されている。

以上の状況の下で、現時点では、平成18年度にKURを低濃縮ウラン燃料に変更して運転を継続することは時間的に不可能と判断せざるを得ず、平成18年度以降の運転について、京都大学としてはKURの運転を少なくとも一旦は休止せざるを得なくなったと判断している。

研究用原子炉等に関する検討会では今後も検討を続け、平成18年度以降のKURの処遇について平成17年度末までに結論を出すことになっている。

\*\*\*\*\*

#### 4. 2005年5月3日：朝日新聞の報道記事

(コメント：3の所長による説明を基に、次のような記事が朝日新聞に掲載された。なお、朝日新聞の取材は4月初めに行われたものの、原子炉実験所の40周年記念事業が4月27日に行われることから、所長の要請を受けて新聞での発表は5月初めに行われものである。この報道と同様の内容のニュースがNHKからも流されたとのこと。)

#### 「京大原子炉、06年3月に休止 廃炉費用100億円超か」

京都大原子炉実験所（大阪府熊取町）の研究用原子炉（京大炉、熱出力5000キロワット）が06年3月で運転を休止することが決まった。廃炉の進め方や時期について、近く京大と文部科学省が協議を始めるが、廃炉費用は100億円を超える可能性がある。04年には国立大

学を国の組織から独立させる法人化が予定されており、京大にとって重荷になりそうだ。

京大炉は、全国に5基ある大学の原子炉では最大。64年に本格運転を始めた。核兵器に転用可能な高濃縮ウランを燃料に使う。燃料は全量米国から購入し、使用後は米国に返送している。

米国は96年、核不拡散政策の一環として、自ら供給した高濃縮ウランを09年5月までに世界中から回収する計画を決めた。京大関係者によると、米国との協議で、京大炉では高濃縮ウランの在庫を06年3月までに使い切るようになった。

国の安全審査を受けて別の燃料に切り替えれば運転を続けられるが、費用がかかり、使用後の燃料処理のめども立たない。京大は燃料変更の申請を見送ることにし、06年の休止が固まった。

京大は休止後も炉の管理は続ける方針。廃炉にすると、コンクリートや金属などの廃棄物が5000～1万トン発生し、処分費だけで50億～100億円に達すると試算。このほかに解体費もかかる。法人化を控える京大としては問題を先送りできず、廃炉に備えた資金の確保を文科省に求める考えだ。

京大炉は、放射線の医療応用や材料分析などの研究をしている。核分裂反応で発生する中性子を利用する。原発と違って、炉心は高温高圧にならない。全国共同利用施設で、年間のべ約6000人の研究者が使っている。(05/03, 03:00)

#### 5. 2003年9月2日：京都大学のからのKURの在り方に対する意思表示

(コメント：京都大学としてのKURの将来計画に関する基本方針が発表された。翌年4月から国立大学法人に移行するにあたって、京都大学としてKURを切り捨てないとの意思表示をした点で注目された。特に、KURの教育面での重要性をまず取りあげている点が注目されるが、この時点では運転休止後の見通しに対しては何ら展望をもっていない、あるいは明記できない、という点にも注目される。)

\*\*\*\*\*

平成15年9月2日

#### 京都大学研究用原子炉（KUR）のあり方について

京都大学

京都大学では、平成16年度の国立大学法人への意向を踏まえ、京都大学原子炉実験所の将来計画並びに研究用原子炉（KUR）のあり方について議論を行い、基本方針を以下の通り集約し

た。

1. KUR がこれまでに原子炉利用関連研究分野の研究・教育で果たしてきた役割は大きく、今後も原子力及び放射線利用の分野で研究と人的育成の責務を果たして行くことが期待される。
2. KUR は、平成 17 年度までは高濃縮ウラン燃料を使用して運転されることになっている。その後は低濃縮ウラン炉への移行を計画的に進めるのが望ましいが、資料済み燃料の処分方法が確定していない状況下では、平成 18 年 3 月時点でいったん炉の運転を休止するのもやむを得ない選択と思われる。
3. 中長期的には KUR の廃止を視野に入れて、その準備を始めることが適当である。施設解体、それに伴う安全評価等の廃止措置には相当の準備と時間、経費が必要なことから、今後国と協議しながら作業をすすめていく必要がある。
4. KUR の処遇並びに低濃縮ウラン燃料の使用環境の整備等の問題は、わが国における原子力関連の学術研究及び人材育成の将来に深く関わる問題であり、国の原子力政策上の判断を参考にしつつ、今後の方針について文部科学省と京都大学が協議して行くことが望まれる。
5. 京都大学が今後 KUR の管理運営についての責務を果たすためには、法人化後は必要な経費が特定運営費交付金等として公布されることが必要である。
6. なお、臨界集合体実験装置 (KUCA) に適切な加速器を併設して新しい複合原子力システム (加速器駆動未臨界炉) の開発を進め、新たな研究分野を開拓して研究のいっそうの発展を図るべきである。

\*\*\*\*\*

6. 2003 年 10 月 3 日：放射化分析研究会の要望書

(コメント：このような状況の中で、放射化分析研究会として炉の運転継続を訴える要望書を原子炉実験所所長宛に提出した。)

\*\*\*\*\*

平成 15 年 10 月 3 日

京都大学原子炉実験所  
所長 代谷 誠治殿

日本放射化分析研究会  
代表幹事 海老原充

## 京大炉運転継続に対する要望書

日本放射化分析研究会は放射化分析を分析手法として利用する研究者を中心に 1995 年に発足した団体です。現在会員数 200 を数え、会誌の発行、研究会の主催等の活動を通じ、放射化分析に関する情報を会員間で共有し、研究・教育活動の発展を図っています。放射化分析は、今や分析法として充分確立した手法となっていますが、近年新たな展開を遂げつつあり、分析化学・放射化学的側面からの研究が活発に進められています。その一方で、多元素を非破壊で分析可能なこと、そのうえ感度・確度の高い分析値が得られること、等の分析上の特徴から、環境科学、地球科学から、医学、農学等に及ぶ広い研究分野でかけがえのない分析法として利用されています。

近年、国内のいくつかの研究用原子炉の休止、停止に伴い、放射化分析に利用できる中性子照射の場が少なくなりつつあります。現在のところ、原研（東海研）にある JRR-3M、JRR-4 の 2 基に京大炉を加えた、計 3 基の原子炉が利用できるに過ぎません。放射化分析に利用可能な研究炉という点では、京大炉は西日本で唯一であるという地理的重要性に加え、大学が管理・保有する我が国で唯一の研究炉である点に重要な意義があると思います。新法人設立後の原研での教育一般に対する配慮が極めて不透明な中、大学の炉がこれまで果たしてきた原子力、放射線教育に対する貢献度は、今後ますます重要になってくることは間違いなく、京大炉に大きな期待が懸けられるところです。

このような状況から貴研究所原子炉の将来計画に対しては大きな関心を寄せるところですが、これまで京大炉に対して様々な計画案が議論されてきていたなか、最近、炉の廃止をも視野に入れた、大変悲観的な将来計画案も議論されていると聞きます。これまでに京大炉が放射化分析の研究やそれに伴う教育面で果たしてきた実績や、また、今後も同じように、あるいはこれまでに以上に果たすことが予想され、期待される重要性を考えると、京大炉の運転停止・廃止は、放射化分析に直接係わるものはもとより、放射能・放射線に係わる多くの研究者、研究分野に非常に大きな損失をもたらすことは必定です。このような状況をお考え頂き、京大炉が今後もこれまで同様、円滑かつ健全に運転されることを、本研究会会員とともに強く要望致します。

\*\*\*\*\*

7. 2003 年 12 月 20 日：共同利用研究所長懇談会での原子炉実験所現況報告)

(コメント：代谷・京大原子炉実験所長が、全国国立大学共同利用研究所長懇談会において報告した原子炉実験所の現況。さる 5 月の新聞報道の内容に、所長の意図したことと違う点のあることが明らかにされている点が興味深い。KUR に関する将来計画に言及した箇所が多く見られ、これまでよりも一歩踏み込んだ表現も見られる。また、利用者の声として放射化分析研究会の要望が取りあげられている。ただし、炉の運転休止後の出来るだけ早く運転を再開し、その後 10 年程

度の運転を行いたいとの方針を明らかにしているものの、その可能性については言及されていない。)

\*\*\*\*\*

平成 15 年 12 月 20 日 共同利用研究所長懇談会資料

### 京都大学原子炉実験所の現況

京都大学原子炉実験所長 代谷 誠治

本年 5 月以来、新聞各社により京都大学原子炉実験所の研究用原子炉 (KUR) の運転休止に関する報道がなされた。これらの記事の中には、平成 18 年 3 月時点で KUR の運転を停止し、廃炉に向かうかのような印象を与える内容のものが少なくなかった。事実、この報道がなされて以来、各方面から研究所に対して「KUR は廃炉・解体されるのか。廃炉になれば KUR を利用して行ってきた原子力研究教育はどうなるのか」といった質問がたびたび寄せられている。

たしかに平成 18 年 3 月の時点で、KUR の運転を一旦休止せざるを得ない状況が生じることは避けがたいが、そのことが直ちに廃炉に結びつくということではない。

KUR の取り扱いに関する京都大学としての取り組み状況は、以下の通りである。

1. 京都大学としては、原子炉実験所の将来計画及び KUR の取り扱いについて議論を重ね、基本方針を集約した。
2. その後、上記の基本方針に基づき、燃料問題を始めとして運転再開のための諸問題の解決に努力し、平成 18 年度以降、短期間の休止期間が生じることはやむを得ないが、できるだけ早期に KUR の運転を再開する方針としている。
3. 原子炉実験所としては、中長期的には KUR の廃止を視野に入れて、その準備を開始しているところであるが、平成 18 年度以降、下記 5 に示す新しい研究を展開するための基盤が形成される前に、KUR の運転を停止することになれば、研究の継続に重大な支障を来すことが懸念される。これに関連して、特に癌の中性子捕捉療法研究及び放射化分析を利用した研究に従事している者から、運転の継続を求める要望書が相次いで寄せられている。
4. 原子炉実験所としては、全国大学の共同利用研究所としての責務を果たすために、新しい研究の方向に向けて着実な転換を推進しながらも、この転換には相当な期間が必要なことに配慮し、社会に役立つ研究の継続性に留意して、通常運転時の KUR の出力を下げ、経費削減を図りつつ、10 年余運転を継続することとして努力を行っている。
5. 原子炉実験所としては、平成 14 年度に文部科学省の「革新的原子力システム技術開発」提案公募事業で「FFAG 加速器を用いた加速器駆動未臨界とに関する技術開発」が採択され、イノ



ベーションリサーチラボ棟の建設が進められていることから、臨界集合体実験装置 (KUCA) に適切な加速器を併設して新しい複合原子力システム (加速器駆動未臨界炉) の開発を進め、新たな分野を開拓して研究の一層の発展を図るべく、最大限の努力を行っている。

なお、KUCA を用いた大学院・学部学生実験コース (昭和 50～平成 15 年度の総受講者数 : 2 千名余) については、近年受講者数が増加しており (これに伴って実験週も増加している)、今年度からは韓国の学生に対するコースも開設することになった。現在、新たに原子力関係の大学院が発足する福井大学からも KUCA 大学院実験コースに参加したい旨の申し出を受けるなど、原子力の実地教育への要求が高まっている。原子力関係の共同利用施設を有する大学の研究所として、研究のみならず教育面でも全国的役割を果たす責務を痛感している。

\*\*\*\*\*

8. 2004 年 7 月 : 「放射化分析」 No. 16 (本号) の施設便りから

(コメント : KUR に関する最新の情報。炉の運転休止後の再開に対して、程度具体的な見通しをもちながら、上で述べた KUR の将来計画を推進していることが述べられている。)

京都大学はこの4月から大学法人化して、新しい労働体制になりました。6月から運転が始まりましたが、今のところ問題なく順調に進んでおり、共同利用をこなしております。

さて、ご存知のように高濃縮燃料での運転は来年度1回のみになりました。使用済み燃料の返却した後、低濃縮燃料での運転の再開を考えておりますが、諸般の事情で交渉が頓挫してしまいました。この時期にきまして使用済み燃料の受入れ期限について、アメリカが期限の延長を検討しているとの情報を得ましたので、この情報に基づいて、2006年以降、できるだけ早期に KUR の運転再開を行うため、地元との協議を開始しました。7月下旬頃に 予定されている大阪府原子炉問題審議会で了承を得ることを目指しています。今年の 夏までに大阪府の了解を得られたとしても、申請手続きや審査、工認、燃料製造等のため研究炉の休止期間として2年程度は必要になります。再開後は、平常は1MWで、医療照射の時に必要に応じて5MWでの運転を計画しています。平常時の1MW運転でも予算の関係で単日運転になる模様です。運転期間は約10年で、この運転をもって研究炉は完全に停止し、その役目を終えるというシナリオになっています。

そこで、所は再開を前提に装置、設備の見直しと同時に研究炉でどのような利用、展望があるかのワーキンググループの立ち上げを検討しております (時期は未定です)。その際は、放射化分析グループの皆様、意見をどしどしお寄せ下さい。

9. 2004 年 7 月 11 日 : 読売新聞の報道記事

(コメント：京大原子炉の現状について、再び新聞報道された。報道内容は上記の7、8に記されている内容とほぼ同様のものであり、さらに、最長 2020 年までの運転となるなどと、より踏み込んだ内容を報じている。ただ、記事の最後に「全国の大学が共同で中性子を利用した材料研究などを行っている。」とあるところが多少気になるところである。全国の大学が中性子を利用して研究をしている分野としては、放射化分析の方が規模としては大きいのではないか、と思うのだが.....)

#### 「京大原子炉存続へー 1、2 年休止後 再開」

京都大学原子炉実験所（大阪府熊取町）の研究用原子炉（熱出力 5000kw）が米国の使用済み燃料引き取り中止により 2006 年 3 月で運転を休止する問題で、同実験所は 10 日までに、休止 1-2 年後に運転を再開する方針を決めた。代谷誠治・実験所長らによると、米国が引き取りを延長するという情報が得られたため、百億円以上の費用が見込まれる廃炉が避けられる見通しとなった。

#### 「使用済み燃料 米、引き取り延長」

同原子炉は米国のウラン燃料を使っており、核拡散防止政策から使用済み燃料が米国に引き取られている。ところが、米国が 1996 年、引き取りを 2009 年 5 月にやめることを決定、同原子炉は在庫を使い切る 06 年 3 月以降の運転を休止し、その後の使用済み燃料の引取先が見つからなければ再開できない状況だった。

大阪府や地元自治体の同意を得た後、国の安全審査などを受け、新たにウラン燃料を発注する。運転再開は 2008 年 8 月以降になる見通し。その後、最長 2020 年まで運転を続ける方針。

同原子炉は大学の炉では国内最大で、全国の大学が共同で中性子を利用した材料研究などを行っている。他大学の研究者にも存続を求める声が上がっていた。

## 学会・研究会報告

### Seventh International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences , NAMLS-7

Proceedings of the Seventh International Conference on Nuclear Analytical Methods  
in the Life Sciences  
Antalya, Turkey, 2002 June 16-21

(1) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol. 259 No. 1 (January 2004)

Biomonitoring of occupational exposure: Neutron activation determination of selected metals in the body tissues and fluids of workers manufacturing stainless steel vessels

Kucera, J.; Bencko, V.; Tejral, J.; Borská, L.; Soukal, L.; Randa, Z., 7 - 11

Chernobyl <sup>137</sup>Cs in lichens: Use of specific activity showing differences in transport routes of Cs and <sup>137</sup>Cs

Wolterbeek, H. Th.; Jeran, Z.; Verburg, T.; de Goeij, J. J. M.; van Dam, J., 13 - 18

Heavy metal atmospheric deposition study in the South Ural Mountains

Frontasyeva, M. V.; Smirnov, L. I.; Steinnes, E.; Lyapunov, S. M.; Cherchintsev, V. D., 19 - 26

Are lower epiphytes really that better than higher plants for indicating airborne contaminants? An insight into the elemental contents of lichen thalli and tree bark by INAA

Pacheco, A. M. G.; Freitas, M. C., 27 - 33

MCTTFA applied to differential biomonitoring in Sado estuary region

Marques, A. P.; Freitas, M. C.; Reis, M. A.; Wolterbeek, H. Th.; Verburg, T., 35 - 40

Epithermal neutron activation analysis of *Spirulina platensis* biomass and extracted C-phycocyanin and DNA

Mosulishvili, L. M.; Frontasyeva, M. V.; Pavlov, S. S.; Belokobylsky, A. I.; Kirkesali, E. I.; Khizanishvili, A. I., 41 - 45

Study of binding properties of lanthanum to wheat roots by INAA

Zhang, Z. Y.; Li, F. L.; Xu, L.; Liu, N.; Xiao, H. Q.; Chai, Z. F., 47 - 49

Air pollution studies in Central Russia (Tula Region) using the moss biomonitoring technique, INAA and AAS

Ermakova, E. V.; Frontasyeva, M. V.; Steinnes, E., 51 - 58

The use of *Tillandsia usneoides* L. as bioindicator of air pollution in Sao Paulo, Brazil

Figueiredo, A. M. G.; Alcalá, A. L.; Ticianelli, R. B.; Domingos, M.; Saiki, M., 59 - 63

Accumulation of selenium and chromium in the growth dynamics of *spirulina platensis*

Belokobylsky, A. I.; Ginturi, E. I.; Kuchava, N. E.; Kirkesali, E. I.; Mosulishvili, L. ?.; Frontasyeva, M. V.; Pavlov, S. S.; Aksenova, N. G., 65 - 68

Biomonitoring of environmental pollution based on studies of trace elements in soil and crops

Lee, K. Y.; Yang, M. K.; Yoon, Y. Y.; Shim, S. K.; Cho, S. Y.; Seo, B. K.; Chung, Y. S.; Lee, J. H., 69 - 74

Spatial patterns of atmospheric trace elements in 11 tourist cities of China using *Sabina chinensis* L. needles as biomonitors

Zhang, Z. H.; Chai, Z. F.; Mao, X. Y., 75 - 79

How suitable are scalp hair and toenail as biomonitors?

Menezes, M. Â. B. C.; Maia, E. C. P.; Albinati, C. C. B.; Sabino, C. V. S.; Batista, J. R.,

Lichens and mosses for correlation between trace elements and  $^{210}\text{Po}$  in the areas near coal-fired power plant at Yatagan, Turkey

Ugur, A.; Özden, B.; Saç, M. M.; Yener, G.; Altınbas, Ü.; Kurucu, Y.; Bolca, M., 87 - 92  
On the use of the lichen *Ramalina celastri* (Spreng.) Krog. & Swinsc. as an indicator of atmospheric pollution in the province of Córdoba, Argentina, considering both lichen physiological parameters and element concentrations

Jasan, R. C.; Verburg, T. G.; Wolterbeek, H. Th.; Plá, R. R.; Pignata, M. L., 93 - 97  
Trace elements in higher fungi (mushrooms) determined by activation analysis

Randa, Z.; Kucera, J., 99 - 107

Analysis of *Tradescantia pallida* plant exposed in different sites for biomonitoring purposes

Sumita, N. M.; Saiki, M.; Saldiva, P. H. N.; Figueiredo, A. M. G., 109 - 112

Comparison of accumulation capacities of two lichen species analyzed by instrumental neutron activation analysis

Yenisoy Karakas, s.; Tuncel, S. G., 113 - 118

The use of bivalves as bio-indicators in the assessment of marine pollution along a coastal area

Yusof, A. M.; Yanta, N. F.; Wood, A. K. H., 119 - 127

Determination of extractable organic halogens in pine needles by neutron activation analysis

Xu, Diandou; Zhong, Wei; Deng, Linlin; Chai, Zhifang; Mao, Xueying; Zhang, Zhiyong, 129 - 134

Accumulation, elimination and retention of  $^{99}\text{Tc}$  by duckweed

Hattink, J.; Weltje, L.; Wolterbeek, H. Th.; de Goeij, J. J. M., 135 - 139

Atmospheric deposition of heavy metals in northern Serbia and Bosnia-Herzegovina studied by the moss biomonitoring, neutron activation analysis and GIS technology

Frontasyeva, M. V.; Galinskaya, T. Ye.; Krmar, M.; Matavuly, M.; Pavlov, S. S.; Povtoreyko, E. A.; Radnovic, D.; Steinnes, E., 141 - 144

Element concentrations in hair of children living in environmentally degraded districts of the East Aral Sea region

Chiba, M.; Sera, K.; Hashizume, M.; Shimoda, T.; Sasaki, S.; Kunii, O.; Inaba, Y., 149 - 152

Study of occupational health impact of atmospheric pollution on exposed workers at an iron and steel complex by using neutron activation analysis of scalp hair

Chai, Z. F.; Qian, Q. F.; Feng, X. Q.; Zhang, P. Q.; Liu, N. Q.; Feng, W. Y.; Kuang, M. X.; Wang, H. Y.; Zhang, Y. Z., 153 - 156

Seasonal patterns of atmospheric trace element concentrations in Upstate New York, USA

Ölmez, I.; Güllü, G.; Aras, N. K.; Keskin, S. S., 157 - 162

Source apportionment of trace elements in the Eastern Mediterranean atmosphere

Güllü, G.; Ölmez, I.; Tuncel, G., 165 - 171

Contamination by human fingers: The Midas touch

Gwozdz, R.; Grass, F., 173 - 176

Dating of Black Sea sediments from Romanian coast using natural  $^{210}\text{Pb}$  and fallout  $^{137}\text{Cs}$

Ayçik, G. A.; Çetaku, D.; Erten, H. N.; Salihoglu, I., 177 - 180

Applied environmental metrology for studying health-pollution interactions

Smodi, B., 181 - 185

Trace and major element compositions of Black Sea aerosol

Karakas, D.; Ölmez, I.; Tosun, S.; Tuncel, G., 187 - 192

Chemical composition and source apportionment of Toronto summertime urban fine aerosol (PM<sub>2.5</sub>)

Tsai, J.; Owega, S.; Evans, G.; Jervis, R.; Fila, M.; Tan, P.; Malpica, O., 193 - 197

Tracking the El Niño events from Antarctic ice core records

Keskin, S. S.; Ölmez, I., 199 - 202

(2) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol. 259 No. 2 (February 2004)

- Air quality control monitoring at an urban and industrialized area  
Farinha, M. M. ; Freitas, M. C. ; Almeida, S. M., 203 - 207
- Determination and preconcentration of natural and radio-cesium from aqueous solution  
Güçlü, K. ; Apak, R. ; Tütem, E. ; Atun, G., 209 - 211
- A survey of <sup>222</sup>Rn concentrations in dwellings of Turkey  
Köksal, E. M. ; Çelebi, N. ; Ataksor, B. ; Ulug, A. ; Tasdelen, M. ; Kopuz, G. ; Akar, B. ; Karabulut, M. T., 213 - 216
- Time still to restore the polluted Piracicaba river basin  
Favaro, P. C. ; De Nadai Fernandes, E. A. ; Ferraz, E. S. B. ; Falótico, M. H. B., 217 - 221
- Radiotracer method to study the transport of mercury(II) chloride from water to sediment and air  
Karaca, F. ; Ölmez, I. ; Aras, N. K., 223 - 226
- Regional elemental signatures related to combustion of lignites  
Ölmez, E. I. ; Kut, D. ; Bilge, A. N. ; Ölmez, I., 227 - 231
- Preliminary analyses of natural radionuclides in selected Turkish power plant lignites  
Öztürk, N. ; Özdoğan, Z. S., 233 - 237
- Use of radiotracer in adsorption studies of copper on peat  
Petroni, S. L. G. ; Pires, M. A. F. ; Munita, C. S., 239 - 243
- Some peculiarities of the contamination with radionuclides and toxic elements of the Syrdarya river basin, Kazakhstan  
Solodukhin, V. P. ; Poznyak, V. L. ; Kazachevskiy, I. V. ; Knyazev, B. B. ; Lukashenko, S. N. ; Khazhekber, S., 245 - 250
- In vivo tibial lead measurement to assess the health hazard of Venezuelan workers  
Sajo-Bohus, L. ; Scott, M. C. ; Greaves, E. D. ; Somerville, L. J. ; Green, S. ; Avila, T. ; Loaiza, F. ; Foglietta, L., 251 - 255
- Preconcentration of trace manganese from natural waters by complexation with dithiocarbamate and adsorption onto C18-solid phase extraction column for neutron activation analysis  
Sarmani, S. B. ; Abdullah, M. P. ; Bobaker, A. M., 257 - 260
- Determination of total mercury and methylmercury in hair samples from residents of Kuala Lumpur, Malaysia by neutron activation analysis  
Sarmani, S. B. ; Alakili, I., 261 - 264
- Vertical distribution of the natural and artificial radionuclides in various soil profiles to investigate soil erosion  
Ugur, A. ; Saç, M. M. ; Yener, G. ; Altınbaş, Ü. ; Kurucu, Y. ; Bolca, M. ; Özden, B., 265 - 270
- Trace element distribution in geochemical environment of the island Krk and its influence on the local population  
Kutle, A. ; Ore\_cani, V. ; Obhoda, J. ; Valkovic, V., 271 - 276
- Hemispherical dominance of glucose metabolic rate in the brain of the 'normal' ageing population  
Cutts, D. A. ; Maguire, R. P. ; Leenders, K. L. ; Spyrou, N. M., 277 - 280
- Micro-beam scanning PIXE analysis system at the National Institute of Radiological Sciences (NIRS)  
Yukawa, M. ; Imaseki, H., 281 - 285
- Monte Carlo calculations and neutron spectrometry in quantitative prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA) of bulk samples using an isotopic neutron source  
Spyrou, N. M. ; Awotwi-Pratt, J. B. ; Williams, A. M., 287 - 291
- Determination of leachable arsenic from glass ampoules  
Kayasth, S. R. ; Swain, K. K., 293 - 294
- A system for activation analysis at small research reactors  
Westphal, G. P. ; Grass, F. ; Lemmel, H., 295 - 299
- Investigation of PCBs biodegradation by soil bacteria using tritium-labeled PCBs

- Kim, A. A.; Djuraeva, G. T.; Takhtobin, K. S.; Kadirova, M.; Yadgarov, H. T.; Zinovev, P. V.; Abdugarimov, A. A., 301 - 304  
 Chemical study of some ceramics from Brazilian Northeast
- Munita, C. S.; Nascimento, A.; Schreiber, S. B.; Luna, S.; Oliveira, P. M. S., 305 - 309  
 Role of fulvic acids for transporting and fixing phosphate and iron ions in bean plants by radiotracer technique
- Navarrete, J. M.; Urbina, V. M.; Martínez, T.; Cabrera, L., 311 - 314  
 Effect of copper ions on the radiostability of protein-polyelectrolyte mixtures
- Bayülken, S.; Yüce, G.; Erkol, A. Y.; Mustafaeva, Z.; Mustafaev, M., 315 - 319  
 Iodine determination in milk by isotope dilution analysis
- Ünak, P.; Yurt Lambrecht, F.; Biber, F. Z.; Teksoz, S.; Eriskin, P.; Kansu, N., 321 - 324  
 Comparison of fluorine determination in biological and environmental samples by NAA, PAA and PIXE
- Havránek, V.; Kucera, J.; Randa, Z.; Vosecek, V., 325 - 329  
 New approaches to the building of supramolecular radiofullerenes for possible biomedical and toxicological applications
- Braun, T., 331 - 334  
 The use of nuclear techniques in source apportionment studies, exemplified by recent studies in Turkey
- Güllü, G.; Tuncel, G., 335 - 339  
 Global variations in peak bone mass as studied by dual-energy X-ray absorptiometry
- McCloskey, E. V.; Dey, A.; Parr, R. M.; Aras, N.; Balogh, A.; Bostock, J.; Borell, A.; Krishnan, S.; Lobo, G.; Qin, L. L.; Zhang, Y.; Cvijetic, S.; Zaichick, V.; Lim-Abraham, M.; Bose, K.; Wynchank, S.; Iyengar, G. V., 341 - 345  
 Sex and age related Ca/P ratio in cortical bone of iliac crest of healthy humans
- Tzaphlidou, M.; Zaichick, V., 347 - 349  
 INAA application in the age dynamics assessment of Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na, P and Sr in the cortical bone of human femoral neck
- Zaichick, V., 351 - 354  
 Elemental composition of hair and bone density measurements at diagnosis in paediatric inflammatory bowel disease
- Akanle, O. A.; Ho, J.; Muhiddin, K.; Admans, L.; Croft, N. M.; Spyrou, N. M., 355 - 360  
 Bone mineral density of lumbar spine and proximal femur in healthy males
- Akin, S.; Isikli, S.; Korkusuz, F.; Urgan, M.; Senkoylu, A., 361 - 364

### (3) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol. 259 No. 3 (March 2004)

- Precision of a dual energy X-ray absorptiometry device (Free)
- Forkusuz, F.; Isikli, S.; Akin, S.; Urgan, M.; Senköylü, A.; Aras, N. K., 365 - 368  
 Effect of calcium supplements on osteoporosis by using nuclear analytical techniques
- Hu, Sumin; Mao, Xueying; Chai, Zhifang; Wang, Hongfei; Ouyang, Hong; Zhang, Jianjun, 369 - 373  
 INAA of cortical and trabecular bone samples from animals
- Takata, M. K.; Saiki, M., 375 - 379  
 Instrumental neutron activation analysis based on k<sub>0</sub>-standardization method as compared with other methods in the analysis of the IAEA inter-comparison test
- Abugassa, I. O.; Sarmani, S.; El-Ghawi, U., 381 - 384  
 Determination of total mercury in environmental and biological samples using k<sub>0</sub>-INAA, RNAA and CVAAS/AFS techniques: Advantages and disadvantages
- Jacimovic, R.; Horvat, M., 385 - 390  
 Establishment of a quality system for nuclear analytical laboratories
- Arikan, P.; Acar, O.; Acar, R.; Aycik, G. A.; Cetiner, M. A.; Demirel, H.; Efe, N.; Golge, T.; Gurellier, R.; Kirmaz, R.; Tulumen, S.; Yucel, H.; Zararsiz, A.; Agus, Y., 391 - 394

Uncertainty budget and validation of NAA using Reference Materials

Balla, M; Molnár, Zs.; Korös, Á., 395 - 400

The performance of  $k_0$ -INAA in recent exercises on the certification of rare earth elements in bio-environmental materials

De Corte, F.; De Wispelaere, A., 401 - 408

Preparation and preliminary certification of two new Polish CRMs for inorganic trace analysis

Dybczynski, R.; Danko, B.; Kulisa, K.; Maleszewska, E.; Polkowska-Motrenko, H.; Samczynski, Z.; Szopa, Z., 409 - 413

Cyclotron production and quality control of "high specific activity" radionuclides in "no-carrier-added" form for radioanalytical applications in the life sciences

Bonardi, M. L.; Birattari, C.; Groppi, F.; Gini, L.; Mainardi, H. S. C., 415 - 419

Conventional and organic potatoes: Assessment of elemental composition using  $k_0$ -INAA

Bacchi, M. A.; De Nadai Fernandes, E. A.; Tsai, S. M.; Santos, L. G. C., 421 - 424

IAEA quality control studies on determining trace elements in bioindicators

Bleise, A.; Smodi, B., 425 - 429

Standardizing NAA of biological samples of varying size, shape and composition

St-Pierre, J.; Kennedy, G., 431 - 434

Selenium research in mammals using nuclear analytical methods and related techniques in conjunction with biochemical procedures

Behne, D.; Alber, D.; Kyriakopoulos, A., 435 - 439

The determination of Se, Mg and Mn concentrations in leukocyte subfractions

Admans, L. L.; Spyrou, N. M., 441 - 445

Selenium status in Turkey—Possible link between status of selenium, iodine, antioxidant enzymes and oxidative DNA damage

Giray, B.; Hincal, F., 447 - 451

Identification of selenoproteins in the endoplasmic reticulum of the rat kidney by combination of radioanalytical techniques and biochemical methods

Kyriakopoulos, A.; Hoppe, B.; Alber, D.; Graebert, A.; Kühbacher, M.; Weseloh, G.; Behne, D., 453

- 458

Preliminary study of selenium and mercury distribution in some porcine tissues and their subcellular fractions by NAA and HG-AFS

Zhao, Jiujiang; Chen, Chunying; Zhang, Peiqun; Chai, Zhifang; Qu, Liya; Li, Mei, 459 - 463

Daily dietary selenium intake of selected Brazilian population groups

Maihara, V. A.; Gonzaga, I. B.; Silva, V. L.; Fávoro, D. I. T.; Vasconcellos, M. B. A.; Cozzolino, S. M. F., 465 - 468

Determination of selenium in red blood cells by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion

Tinggi, U.; Gianduzzo, T.; Francis, R.; Nicol, D.; Shahin, M.; Scheelings, P., 469 - 472

Analysis of metal-containing proteins by gel electrophoresis and synchrotron radiation X-ray fluorescence

Weseloh, G.; Kühbacher, M.; Bertelsmann, H.; Özaslan, M.; Kyriakopoulos, A.; Knöchel, A., 473 - 477

Speciation of some trace elements in water samples after preconcentration on activated carbon by neutron activation analysis

Yusof, A. M.; Rahman, M. M.; Wood, A. K. H., 479 - 484

Neutron activation analysis of extractable organohalogens in milk from China

Zhong, Weike; Xu, Diandou; Chai, Zhifang; Mao, Xueying, 485 - 488

Neutron activation analysis at the research reactor center of IPEN/CNEN-SP— biological and environmental applications

Vasconcellos, M. B. A.; Saiki, M.; Fávoro, D. I. T.; Maihara, V. A.; Figueiredo, A. M. G.; Catharino, M. G. M., 489 - 492

The University of Surrey database of elemental composition of human hair

Altaf, W. J.; Akanle, O. A.; Admans, L. L.; Beasley, D.; Butler, C.; Spyrou, N. M., 493 - 498

Studies on elemental analysis of Chinese traditional herbs by neutron activation technique and their mutagenic effect

Hamzah, A.; Beh, C. W.; Sarmani, S. B.; Liow, J. Y.; Abugassa, L., 499 - 503

Determination of iodine in Asian diets by epithermal and radiochemical neutron activation analysis

Kucera, J.; Iyengar, G. V.; Randa, Z.; Parr, R. M., 505 - 509

Determination of trace elements in blood samples by TXRF analysis

Martinez, T.; Lartigue, J.; Avila-Perez, P.; Zarazua, G.; Navarrete, M.; Tejada, S.; Ramirez, A., 511 - 514

Determination of boron, fluorine and some medium Z elements in diet samples

Sastri, C. S.; Iyengar, V.; Demirel-Gülen, S.; Heck, M.; Hoffmann, P.; Ortner, H. M.; Blondiaux, G.; Tessier, Y.; Sauvage, T.; Petri, H., 515 - 520

Stage-specific and age-dependent profiles of zinc, copper, manganese, and selenium in rat seminiferous tubules

Homma-Takeda, S.; Nishimura, Y.; Watanabe, Y.; Imaseki, H.; Yukawa, M., 521 - 525

ENAA studies of chromium uptake by *Arthrobacter oxydans*

Tsibakhashvili, N. Ya.; Mosulishvili, L. M.; Kalabegishvili, T. L.; Kirkesali, E. I.; Frontasyeva, M. V.; Pomyakushina, E. V.; Pavlov, S. S.; Holman, H.-Y. N., 527 - 531

Evaluation of Zn and Fe in diets of patients with chronic renal failure

Fávoro, D. I. T.; Mafra, D.; Maihara, V. A.; Cuppari, L.; Vasconcellos, M. B. A.; Cozzolino, S. M. F., 533 - 536

- - -

## Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, MARC VI

2003年4月7日～11日にHawaii, Kailua-Konaで開催されたMARC6で発表された講演のうち、放射化学分析に関連する題目を紹介します。全プログラムは <http://www.wsu.edu/~rfileby/marc6.htm> をご参照ください。

BEAMGAA- AN INSTRUMENTAL ANSWER TO THE DEMAND OF HIGH ACCURACY.

W. Gomer, D. Alber, A. Bergen and O. Haase (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Germany).

USE OF COINCIDENT AND NON-COINCIDENT GAMMA RAYS IN COMPTON SUPPRESSION NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

S. Landsberger (University of Texas at Austin, USA)

A NEUTRON ACTIVATION ANALYZER.

G. P. Westphal, H. Lemmel and F. Grass, P.P. DeRegger, K. Bums, and A. Markowicz (Atominstut den Österreichischen Universitäten, AUSTRIA, IAEA, AUSTRIA)

THE USE OF Zr-Au-Lu ALLOY FOR CALIBRATING THE IITRADIATION FACILITY IN  $k_0$ -NAA AND FOR GENERAL NEUTRON SPECTRUM MONITORING.

F. De Corte and A. De Wispelaere. Laboratory of Analytical (Ghent University, BELGIUM).

CHEMOSTRATIGRAPHY OF THE "MINOAN" TEPHRA LAYER AT IASOS, TURKEY.

H. Huber, M. Bichler, N. Momigliano (Atominstut dosterr. Univ., Austria, University of Bristol, UK)

LOW-LEVEL DETERMINATION OF SILICON IN BIOLOGICAL MATERIALS USING RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.



Vasconcellos, M. B. A.; Saiki, M.; Fávoro, D. I. T.; Maihara, V. A.; Figueiredo, A. M. G.; Catharino, M. G. M., 489 - 492

The University of Surrey database of elemental composition of human hair

Altaf, W. J.; Akanle, O. A.; Admans, L. L.; Beasley, D.; Butler, C.; Spyrou, N. M., 493 - 498

Studies on elemental analysis of Chinese traditional herbs by neutron activation technique and their mutagenic effect

Hamzah, A.; Beh, C. W.; Sarmani, S. B.; Liow, J. Y.; Abugassa, L., 499 - 503

Determination of iodine in Asian diets by epithermal and radiochemical neutron activation analysis

Kucera, J.; Iyengar, G. V.; Randa, Z.; Parr, R. M., 505 - 509

Determination of trace elements in blood samples by TXRF analysis

Martinez, T.; Lartigue, J.; Avila-Perez, P.; Zarazua, G.; Navarrete, M.; Tejada, S.; Ramirez, A., 511 - 514

Determination of boron, fluorine and some medium Z elements in diet samples

Sastri, C. S.; Iyengar, V.; Demirel-Gülen, S.; Heck, M.; Hoffmann, P.; Ortner, H. M.; Blondiaux, G.; Tessier, Y.; Sauvage, T.; Petri, H., 515 - 520

Stage-specific and age-dependent profiles of zinc, copper, manganese, and selenium in rat seminiferous tubules

Homma-Takeda, S.; Nishimura, Y.; Watanabe, Y.; Imaseki, H.; Yukawa, M., 521 - 525

ENAA studies of chromium uptake by *Arthrobacter oxydans*

Tsibakhashvili, N. Ya.; Mosulishvili, L. M.; Kalabegishvili, T. L.; Kirkesali, E. I.; Frontasyeva, M. V.; Pomyakushina, E. V.; Pavlov, S. S.; Holman, H.-Y. N., 527 - 531

Evaluation of Zn and Fe in diets of patients with chronic renal failure

Fávoro, D. I. T.; Mafra, D.; Maihara, V. A.; Cuppari, L.; Vasconcellos, M. B. A.; Cozzolino, S. M. F., 533 - 536

- - -

## Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, MARC VI

2003年4月7日～11日にHawaii, Kailua-Konaで開催されたMARC6で発表された講演のうち、放射化学分析に関連する題目を紹介します。全プログラムは <http://www.wsu.edu/~rfileby/marc6.htm> をご参照ください。

BEAMGAA- AN INSTRUMENTAL ANSWER TO THE DEMAND OF HIGH ACCURACY.

W. Gomer, D. Alber, A. Bergen and O. Haase (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Germany).

USE OF COINCIDENT AND NON-COINCIDENT GAMMA RAYS IN COMPTON SUPPRESSION NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

S. Landsberger (University of Texas at Austin, USA)

A NEUTRON ACTIVATION ANALYZER.

G. P. Westphal, H. Lemmel and F. Grass, P.P. DeRegger, K. Bums, and A. Markowicz (Atominstytut den Österreichischen Universitäten, AUSTRIA, IAEA, AUSTRIA)

THE USE OF Zr-Au-Lu ALLOY FOR CALIBRATING THE IITRADIATION FACILITY IN  $k_0$ -NAA AND FOR GENERAL NEUTRON SPECTRUM MONITORING.

F. De Corte and A. De Wispelaere. Laboratory of Analytical (Ghent University, BELGIUM).

CHEMOSTRATIGRAPHY OF THE "MINOAN" TEPHRA LAYER AT IASOS, TURKEY.

H. Huber, M. Bichler, N. Momigliano (Atominstytut dosterr. Univ., Austria, University of Bristol, UK)

LOW-LEVEL DETERMINATION OF SILICON IN BIOLOGICAL MATERIALS USING RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

- J. Kucera and R Zeisler (Nuclear Physics Institute, CZECH REPUBLIC, National Institute of Standards and Technology, USA)
- INAA AT THE TOP OF THE WORLD: ELEMENTAL CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF AIRBORNE PARTICULATE MATTER COLLECTED IN HIMALAYA AT 5,100 m HEIGHT.
- G.Giaverir, L. Bergamaschir, E. Riuior, G.Veaa, G.Zambelli, A.Brandoner, A.Profiunor, R. Baudo, G.Tartati, M.Gallorini (CNR Institute of Metrology, ITALY)
- ON-LINE BULK ELEMENTAL ANALYSIS IN THE RESOURCE INDUSTRIES USING NEUTRON-GAMMA TECHNIQUES.
- C.S. Lim and B.D. Sowerby (Commonwealth Scientific & Industrial Research Organisation, AUSTRALIA)
- THE ANALYSIS OF METALLIC COMPOSITIONS IN ASIAN DUST PARTICLES USING INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.
- J. H. Leer, J. M. Lim , H. S. Leer, M. S. Jang , K.H. Kim, Y. S. Chung, K. Y. Lee (Chungnam National University, Sejong University, Korea Atomic Energy Research Institute, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, KOREA))
- SELENIUM IN LEAVES OF NATNE TREES OF THE ATLANTIC FOREST.
- E. J. Franca, E. A. De Nadai Femandes, M. A. Bacchi and J. R. Femeira (Universidade de Sao Paulo, BRAZIL)
- USING INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS (INAA) IN BIOTECHNOLOGY.
- N. M. Mukhamedshina A. A. Mirsagatova , N. M. Bekmukhamedova, Kh. M. Khamidova (Institute of Nuclear Physics, Institute of Microbiology, UZEBEKISTAN)
- CHARACTERIZATION OF ORGANOHALOGEN SPECIES IN COD FISH USING A MULTITECHNIQUE APPROACH.
- C.S. Bottom, J.W. Kicenitdc and A. Chatt (Dalhousie University, CANADA)
- SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRACE URANIUM AND VANADIUM IN BIOLOGICAL SAMPLES BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.
- U.Repinc, L.Benedik (Jozef Stefan Institute, SLOVENIA)
- DETERMINATION OF MINOR AND TRACE ELEMENTS IN TRIFALA-A HERBAL PREPARARTION.
- A.N. Garg, Ashok Kumar , A.G.C. Nail and A.V.R. Reddy (Indian Institute of Technology, INDIA)
- USE OF COMBINED NAA AND SIMS ANALYSES FOR IMPURITY LEVEL ISOTOPE DETECTION.
- G. H. Miley, G. Narne, and T. Woo (University of Blinois at Urbana-Champaign, USA)
- A PERFORMANCE COMPARISON OF  $k_0$ -BASED ENAA AND NAA IN THE (K, Th,U) RADIATION DOSE RATE ASSESSMENT FOR THE LUMINESCENCE DATING OF SEDIMENTS.
- F. De Corte, S.M. Hossainr, D. Vandenberghe and P. Van den haute (Ghent University, BELGIUM)
- COORELATIONS BETWEEN ATMOSPHERIC AEROSOL TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS AND RED TIDE AT PORT ARANSAS, TX ON THE GULF OF MEXICO.
- S. R. Biegalski and T. Villareal (The University of Texas at Austin, USA)
- NON-DESTRUCTIVE DETERMINATION OF THE MAJOR AND TRACE ELEMENTAL COMPOSITION OF INDIVIDUAL MICROTEKTITE GRAINS USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.
- H. Huber, C. Koeberl, and B. Glass (Technical University Vienna,University of Vienna, University of Delaware, AUSTRIA)
- DETERMINATION OF ELEVEN ELEMENTS BY EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR ARCTIC.
- S. Landsberger, S. Basunia and S. Schroit (University of Texas at Austin, USA)
- WATER MOVEMENT AT BEAN PLANT ROOTS BY NEUTRON BEAM ANALYSIS.
- T. M. Nakanishi, Y.Okuni, Y.Hayashi and H.Nishiyama (The University of Tokyo, JAPAN).
- TOTAL BODY NITROGEN MEASUREMENTS: COMPARISON OF THE DELAYED-GAMMA, PROMPT-GAMMA, AND INELASTIC NEUTRON SCATTERING METHODS USING A D,T NEUTRON GENERATOR.
- K J. Ellis and R J. Shypailo (Baylor College of Medicine, USA)
- ELEMENTAL COMPOSITION OF ERYTHROCYTES FROM CORONARY ARTERY BYPASS GRAFTING (CABG) PATIENTS USING PIXE ANALYSIS.

L.L. Admans, N. M. Spyrou (University of Surrey, UK)

A STUDY OF  $^{109}\text{Cd}$  UPTAKE AND TRANSLOCATION MANNER IN A SOYBEAN PLANT UNDER DIFFERENT pH CONDITIONS.

T. Ohya, H. Iikura and T. M. Nakanish (The University of Tokyo, JAPAN).

THE UNIVERSITY OF SURREY'S NEW PROTON MICROPROBE AND THE FEASIBILITY OF PIXE-TOMOGRAPHY FOR TRACE ELEMENT ANALYSIS OF BIOLOGICAL TISSUES.

D. Beasley and N. M. Spyrou (University of Surrey, UK)

DETERMINATION OF HEAVY METALS AND OTHER TRACE ELEMENTS IN LAKE SEDIMENTS FROM A SEWAGE TREATMENT PLANT BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

A. P. Ribeiro, A.M.G. Figueiredo and J.B. Sgolo (Instituto de Pesquisas Energticas e Nucleares, Universidade de Sao Paulo, BRAZIL)

A CODE FOR PREDICTING RESULTS AND PERFORMANCE OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

V.K.Basenko, A.N.Berlizov, I.A.Malyuk, V.V.Tryshyn (National Academy of Sciences of Ukraine)

IMPROVEMENTS IN FOOD ANALYSIS BY THERMAL NEUTRON CAPTURE PROMPT GAMMA-RAY SPECTROMETRY.

D. L. Anderson and Elizabeth A. Mackey. (NIST, USA)

COMPARISON OF ARCHAEOLOGICAL ARTIFACT STUDIES WITH ICP-MS-LA AND NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

W.D. James and D.L. Carlson (Texas A&M Universit, USA)

INAA FOR THE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS AND EVALUATION OF THEIR ENRICHMENT FACTORS IN LICHENS OF HIGH ALTITUDE AREAS.

L.Bergamaschi, E.Rizzio, G.Giaveri, P.Verza, A. Profumo<sup>1</sup> and M.Gallorini. (University of Pavia, ITALY)

IRON, COPPER AND ZINC CONCENTRATION IN SUBSTANTIA NIGRA OF HUMAN BRAIN DURING AGING.

L. Zecca<sup>1</sup>, F. A. Zucca<sup>1</sup>, G. Giaveri, E. Rizzio and M. Gallorini (University of Pavia), ITALY

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS IN FORENSIC INVESTIGATIONS: TRACE ELEMENTS CHARACTERIZATION OF CIGARETTES.

L.Giordani<sup>1</sup>, E. Rizzio, A. Brandone (University of Pavia ITALY)

SIMULTANEOUS TRACE ELEMENTS MONITORING BY INAA IN URBAN AIR PARTICULATE MATTER AND IN TRANSPLANTED LICHENS.

G.Giaveri, L.Bergamaschi, E.Rizzio, and M. Gallorini (University of Pavia, ITALY)

DESIGN CONSIDERATIONS FOR A NEUTRON GENERATOR-BASED TOTAL-BODY IRRADIATOR.

R. J. Shypailo, K. J. Ellis (Baylor College of Medicine, USA)

DEVELOPMENT OF A  $K_0$ -BASED LARGE SAMPLE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS METHOD.

A.G.C. Nair, R. Acharya, K. Sudarshan, A.V.R. Reddy and A. Goswami (Bhabha Atomic Research Centre, INDIA)

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS TO DETERMINE RATIOS OF NA AND CR IN SOLIDS GENERATED DURING HYDROLYSIS OF CR(III) IN STRONG BASE.

S. B. Clark<sup>1</sup>, Z. Zhang, J. Hou<sup>1</sup>, and J. Elliston (Washington State University, USA))

STUDY OF ELEMENT UPTAKE IN PLANTS FROM SOILS AT DIFFERENT GROWING STAGES.

Z. En, A. Vasidov, V.Z.Tsipin, T. Tillaev, G.I.Jumaniyazova<sup>1</sup> (Institute of Nuclear Physics, Uzbekistan Academy of Sciences)

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF Mn-ORES AND BASEMENT ROCKS FROM MORRO DA MINA, MINAS GERAIS, BRAZIL.

A. Wohlschlger (University of Vienna, AUSTRIA)

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF RIO GRANDE VALLEY SOILS IN TEXAS, USA.

Mohammad A. Hannan, Maricela Lizcano<sup>1</sup>, Giselli R. Alvarez<sup>1</sup> and D.O. Kelly. (University of Texas, USA)

COMPARISON OF NAA AND ICP-MS METHODS FOR THE DETERMINATION OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES.

H. Tsukada, A. Takeda, H. Hasegawa, S. Ueda and T. Iyogi. (Institute for Environmental Sciences, JAPAN)

AUTORADIOGRAPHY OF MINERAL IONS IN GREEN LEAVES, ABSORBED WITH AND WITHOUT SYNTHETIC FULVIC ACIDS.

J.M. Navarrete, V.M. Urbina, T. Martínez, L. Cabrera (MEXICO)

INAA FOR THE CHEMICAL CHARACTERIZATION OF FULL SUN- AND SHADED- ORGANIC COFFEE SYSTEMS.

C. F. Moreira, E. A. De Nadai Fernandes. (University of Sao Paulo, BRAZIL)

USE OF THERMAL NEUTRONS TO PERFORM CLINICAL ANALYSES IN BLOOD AND URINE SAMPLES. .

L. C. Oliveira, C. B. Zamboni, F. A. Genezini, A. M. G. Figueiredo, G. S. Zahn, A. C. Cestari. (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, Universidade Santo Amaro, BRASIL)

AN IMPROVED RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS PROCEDURE FOR TRACE MERCURY.

R. M. Lindstrom (National Institute of Standards and Technology, USA)

DETERMINATION OF CARBON, NITROGEN AND PHOSPHORUS IN CATTAIL BY USING COLD NEUTRON PROMPT GAMMA ACTIVATION ANALYSIS.

L. Zhao, L. Robinson, R. L. Paul, R. R. Greenberg. (A&M University, USA, National Institute of Standards and Technology, USA)

TRACE ELEMENT DETERMINATIONS IN HUMAN CORTICAL AND TRABECULAR BONES.

K. Takata, M. Saiki, N.M. Sumita, P.H.N. Saldiva and C.A Pasqualucci (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brazil. Faculdade de Medicina, BRAZIL)

DETERMINATION OF INORGANIC CONSTITUENTS AND POLYMERS IN METALLIZED PLASTIC MATERIALS.

E. P. Soares, M. Saiki, H. Wiebeck (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brazil)

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF ABSOLUTELY-DATED TREE RINGS.

K. Ünlü, P. I. Kuniholm, J. J. Chiment, D. K. Hauck. (The Pennsylvania State University, USA, Cornell University, USA.)

CORRELATION BETWEEN LIMESTONE DOSIS AND MINERAL CONTENTS IN TROPICAL GRASS FORAGE.

M. J. A. Armelin, O. Primavesi, A. C. Primavesi, M. Saiki (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brazil. Southeast Embrapa Cattle, BRAZIL)

SELENIUM AND NUTRITION: THE ACCURACY AND VARIABILITY OF THE SELENIUM CONTENT IN COMMERCIAL SUPPLEMENTS.

A.E. Veatch, J.D. Brockman, V.L. Spate, J.D. Robertson and J.S. Morris (University of Missouri, USA.)

DO WE NEED RADIOCHEMISTRY IN ACTIVATION ANALYSIS?

J. Kucera and R. Zeisler. (Nuclear Physics Institute, Czech Republic, National Institute of Standards and Technology, USA)

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS APPLIED TO THE CHEMICAL COMPOSITION OF METALLIC MATERIALS WITH STUDY OF INTERFERENCES.

E. G. Moreira M. B. A. Vasconcellos, M. Saiki (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, BRAZIL)

HIGH-ENERGY PROTON IRRADIATION AND INDUCED RADIOACTIVITY ANALYSIS OF SOME CONSTRUCTION MATERIALS FOR THE CERN LHC.

P.A. Aarnio, J.J. Ala-Heikkilä, T.T. Hakulinen, M.P. Huhtinen (Helsinki University of Technology, SWITZERLAND)

DUPLICATE DIET STUDY OF KOREAN GERIATRIC POPULATION BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Seung Y. Cho, Woo J. Hong, Han S. Kim, Jeong Y. Lee and Yong S. Chung, (Yonsei University, Korea, NuEYES Inc., Korea, Korea Atomic Energy Research Institute, KOREA)

COMPTON SUPPRESSION NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR CHEMICAL ELEMENT ASSESSMENT IN GRAINS OF THE BRAZILIAN DIET.

M. A. Bacchi, L. G. C. Santos, E. A. De Nadai Fernandes. (University of São Paulo, Piracicaba)

RADIOANALYTICAL METHODS AS TOOLS IN METALLOPROTEIN RESEARCH.

D. Behne. D. Alber, A. Kyriakopoulos, (Hahn-Meitner-Institut, GERMANY)

BIOPROSPECTION IN THE SÃO PAULO STATE FORESTS ENVISAGING REFERENCE MATERIALS OF TROPICAL TREES.

E. J. França, E. A. De Nadai Fernandes, M. A. Bacchi and P. Bode (Universidade de São Paulo, BRAZIL, Delft University, THE NETHERLANDS)

INCREASING MARKET FOR THE BRAZILIAN ORGANIC ORANGE JUICE.

E. A. De Nadai Fernandes, C. Turra, M. A. Bacchi, F. S. Tagliaferro, P. Bode (Universidade de São Paulo, BRAZIL, Delft University of Technology, THE NETHERLANDS)

CAFE DO BRASIL: COFFEES OF GOOD QUALITY.

E. A. De Nadai Fernandes, C. F. Moreira, F. S. Tagliaferro, P. Bode (Universidade de São Paulo, BRAZIL, Delft University of Technology, THE NETHERLANDS)

TRACE ELEMENTS IN NAIL POLISH AS A SOURCE OF CONTAMINATION OF NAIL CLIPPINGS, USED IN EPIDEMIOLOGICAL RESEARCH.

P.C.Favaro, P. Bode, E. A. De Nadai Fernandes (University of Sao Paulo, BRAZIL, Delft University of Technology, THE NETHERLANDS)

POSSIBILITIES OF THE SHORT-TERM THERMAL AND EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION FOR ANALYSIS OF MACROMYCETES (MUSHROOMS).

Z. Randa, L.Soukal, and J. Mizera (Nuclear Physics Institute, CZECH REPUBLIC)

ROLE OF ION EXCHANGER IN NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Kallola Kumar Swain and Satish Kayasth (Bhabha Atomic Research Centre, INDIA)

DEVELOPMENT OF AN ELEMENTAL TRACER USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR APPLICATION IN AN ESTUARINE ENVIRONMENT.

Abigail Lloyd and SJ Parry (Imperial College, UK)

— . —

## 2003年日本放射化学会年会・第47回放射化学討論会

会期 2003年10月1日(水)～3日(金)

場所 泉の森ホール

大阪府泉佐野市市場東1-295-1、泉佐野市役所隣

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS APPLIED TO THE CHEMICAL COMPOSITION OF METALLIC MATERIALS WITH STUDY OF INTERFERENCES.

E. G. Moreira M. B. A. Vasconcellos, M. Saiki (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, BRAZIL)

HIGH-ENERGY PROTON IRRADIATION AND INDUCED RADIOACTIVITY ANALYSIS OF SOME CONSTRUCTION MATERIALS FOR THE CERN LHC.

P.A. Aarnio, J.J. Ala-Heikkilä, T.T. Hakulinen, M.P. Huhtinen (Helsinki University of Technology, SWITZERLAND)

DUPLICATE DIET STUDY OF KOREAN GERIATRIC POPULATION BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Seung Y. Cho, Woo J. Hong, Han S. Kim, Jeong Y. Lee and Yong S. Chung, (Yonsei University, Korea, NuEYES Inc., Korea, Korea Atomic Energy Research Institute, KOREA)

COMPTON SUPPRESSION NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR CHEMICAL ELEMENT ASSESSMENT IN GRAINS OF THE BRAZILIAN DIET.

M. A. Bacchi, L. G. C. Santos, E. A. De Nadai Fernandes. (University of São Paulo, Piracicaba)

RADIOANALYTICAL METHODS AS TOOLS IN METALLOPROTEIN RESEARCH.

D. Behne, D. Alber, A. Kyriakopoulos, (Hahn-Meitner-Institut, GERMANY)

BIOPROSPECTION IN THE SÃO PAULO STATE FORESTS ENVISAGING REFERENCE MATERIALS OF TROPICAL TREES.

E. J. França, E. A. De Nadai Fernandes, M. A. Bacchi and P. Bode (Universidade de São Paulo, BRAZIL, Delft University, THE NETHERLANDS)

INCREASING MARKET FOR THE BRAZILIAN ORGANIC ORANGE JUICE.

E. A. De Nadai Fernandes, C. Turra, M. A. Bacchi, F. S. Tagliaferro, P. Bode (Universidade de São Paulo, BRAZIL, Delft University of Technology, THE NETHERLANDS)

CAFE DO BRASIL: COFFEES OF GOOD QUALITY.

E. A. De Nadai Fernandes, C. F. Moreira, F. S. Tagliaferro, P. Bode (Universidade de São Paulo, BRAZIL, Delft University of Technology, THE NETHERLANDS)

TRACE ELEMENTS IN NAIL POLISH AS A SOURCE OF CONTAMINATION OF NAIL CLIPPINGS, USED IN EPIDEMIOLOGICAL RESEARCH.

P.C.Favaro, P. Bode, E. A. De Nadai Fernandes (University of Sao Paulo, BRAZIL, Delft University of Technology, THE NETHERLANDS)

POSSIBILITIES OF THE SHORT-TERM THERMAL AND EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION FOR ANALYSIS OF MACROMYCETES (MUSHROOMS).

Z. Randa, L.Soukal, and J. Mizera (Nuclear Physics Institute, CZECH REPUBLIC)

ROLE OF ION EXCHANGER IN NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS.

Kallola Kumar Swain and Satish Kayasth (Bhabha Atomic Research Centre, INDIA)

DEVELOPMENT OF AN ELEMENTAL TRACER USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR APPLICATION IN AN ESTUARINE ENVIRONMENT.

Abigail Lloyd and SJ Parry (Imperial College, UK)

— . —

## 2003年日本放射化学会年会・第47回放射化学討論会

会期 2003年10月1日(水)～3日(金)

場所 泉の森ホール

大阪府泉佐野市市場東1-295-1、泉佐野市役所隣

実行委員会：（京大炉）柴田誠一、沖雄一、田中愛子、高田實彌、高宮幸一、山名元、大久保嘉高、藤井俊行、川本圭造（阪大）篠原厚、（阪府大）朝野武美、（甲南大）酒井宏、（京大）森山裕丈

講演件数は145件です。そのうち、放射化分析関係件数は21件で口頭が10件、ポスターが11件です。

木村 敦(原研・東海)	多重ガンマ線放射化分析法による鉄鋼中の微量元素の定量
初川雄一(原研)	多重ガンマ線分析法を用いたイリジウムの極微量分析
本多照幸(武蔵工大原研)	中性子放射化分析による東京湾海底堆積物中のランタノイド、トリウムおよびウランの定量とその挙動
鈴木健二(武工大工)	愛知県内15地点における浮遊粒子状物質の中性子放射化分析
能村美穂(都立大理)	天然水中の極微量スカンジウムの中性子放射化分析
Sk. A. Latif(核科学技術研)	Determination of toxic trace elements in soils and sediments of Bangladesh using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)
高橋 統(東大院総合文化)	河口域底質中の元素の垂直分布
衣川信之(静岡大理)	亜鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における微量元素濃度の変化
別所光太郎(高エネ研)	加速器施設のコンクリート遮蔽体中に生成される <sup>36</sup> Clの加速器質量分析
Wang QingBin(高エネ研)	加速器施設のコンクリート遮蔽体中に生じたトリチウムの分析法の検討
河野公栄(愛媛大農)	松山周辺域で採取した魚類における有機態フッ素(EOF)の機器中性子放射化分析
関 李紀(筑波大学化学系)	人の足の爪の中のセレンの放射化分析
小木貴憲(静岡大理)	INAAおよびPIXE分析による亜鉛欠乏マウス臓器・組織中の微量元素濃度の定量
藤暢輔(原研)	多重即発ガンマ線検出法を用いた米に含まれるCdの分析
松江秀明(原研東海)	JRR-3M 即発γ線分析装置のパルス中性子ビーム化 -中性子スペクトル測定と即発および壊変γ線の分別測定-
阿瀬貴博(日大院総合基礎)	気体充填型電磁石を用いたCl-36AMSの開発と応用
奥田康博(京大院工)	2次宇宙線により珪岩中に生成した核種 (Al-26) の定量
小島貞男(愛知医大)	放射化分析法とICP質量分析法-堆積物への応用-
大浦泰嗣(都立大院理)	大気浮遊粒子(PM10)の放射化分析

高田 實彌(京大原子炉)      桜の開花時の元素分布について  
金子 哲也(原研物質科学)    原研-KEK共同RNB計画の現状

— . —

## 平成15年度 京都大学原子炉実験所専門研究会 (ライフサイエンス及び環境科学への放射化分析の応用)

平成15年12月24日(水)～25日(木) 京都大学原子炉実験所にて

### 講演プログラム

「海洋生物の放射化分析 一貝類と食用海草一」

(石巻専修大理工) 福島美智子

「熊本県に生息するメダカの $K_0$ 標準化放射化分析 (2)」

(熊本大院自然・熊本大理) 豊嶋孝浩, 松下力示, 百島則幸

「糖尿病治療作用を持つバナジウム錯体の開発研究」

(京都薬科大) 桜井 弘

「ラット胆汁中におけるミネラル成分の動態と酸化的ストレス」

(明治大農・昭和薬大・NIH・理研加速器基盤) 山崎公輔, 遠藤和豊, 岡城彩

松本謙一郎, 本田智香子, 塚田正道, 蛭沼利江子, 榎本秀一

「Cdカバー放射化法を利用した断層系試料中のウランの放射化分析」

(北大学院地球環境) 三浦雅洋, 豊田和弘

「水素化物発生/ICP発光分光分析を用いた無機As(III)及びAs(V)の分別定量」

(北大院地球環境) 森保友樹, 豊田和弘

「SAMPO, KAYZERO, SOLCOIを用いた $k_0$ 標準化分析法—大学開放研究室における分析および評価—」

(東大原総セ) 尾寄大真, 澤幡浩之, 川手稔, 伊藤泰男

「簡易解析ソフトウェア Interactive NAA」

(東大原総セ) 伊藤泰男, 川手稔, 澤幡浩之, 尾寄大真

「放射化分析と環境放射能」

(愛知医大) 小島貞男

「ビーム即発X線・ $\gamma$ 線を利用した分析」

(国際基督教大・原研・歴博・大同工大) 久保謙哉, 坂元眞一, 小瀬戸恵美, 齋藤努

今村峰雄, 酒井陽一, 米沢仲四郎, 松江秀明



## 将来計画

### (1) 連携重点研究

都立大院理 海老原充

東京大学原子力研究総合センターが窓口となって実施している原研施設利用共同研究のカテゴリーの中に、平成15年度より、連携重点研究が加わりました。これはこれまで行われてきた「大学・原研プロジェクト研究」が平成14年度で終了したことを受けて、原研の原子炉施設や加速器施設、その他の大型研究施設を利用して行う研究を一層効果的に行うために創設されました。これまでの「大学・原研プロジェクト共同研究」の経験を生かし、新たに課題を募集し、決められた期間内に大学と原研の研究者がグループを構成して実施するものです。原総センターから公表されている原研施設利用総合共同研究公募要項には、連携重点研究の実施条件として以下の項目が列記されています。

- (1) 研究課題は、原研施設利用共同研究委員会に提案のあった中から、日本原子力研究所の合意を得て選定し、公募する。
- (2) 研究は、大学及び原研リーダーの責任のもとで遂行する。リーダーは、グループ内での議論を深めて連携強化・切磋琢磨に努め、目標の設定、研究計画の遂行、成果の取りまとめに責任を負うなど、強いリーダーシップが外から見えるようにする。
- (3) 一研究課題は、大学、原研にわたって3研究グループ以上が参加するものであること。
- (4) 研究の実施期間は3年を標準とするが、課題ごとに個別に定める。
- (5) 研究遂行のための研究費は、原則として当事者の負担とする。原子力研究総合センターは、大学の研究者について、原研施設利用共同研究委員会の査定に基づいて、枠内で研究旅費等を部分的に助成する。しかし当該研究課題を遂行するために特別の予算措置が必要な場合は、大学、原研いずれかあるいは共同で、資金を獲得することが求められる。
- (6) 用いる主な研究施設は日本原子力研究所のものとするが、必要に応じて大学の施設、装置を用いることも可能とする。

平成14年夏までに課題の公募があり、提案された課題について原研施設利用共同研究委員会で検討した結果、以下の7つの課題が選定され、課題ごとに参加者の公募がありました。

た。このうち1～4の課題は原研高崎研究所のイオン照射研究施設を利用するもので、平成14年度に終了した「大学・原研プロジェクト共同研究」の1課題「放射線高度利用研究」の流れを汲むもの考えられます。各課題の後の括弧内は、大学側のグループリーダーの名前と所属です。

1. クラスターイオンビームと固体との相互作用及び照射効果の解明 (京大：柴田裕実)
2. マイクロ PIXE 画像技術の精緻下とその生命科学への応用 (東北大：石井慶造)
3. ポジトロン・エミッション・トモグラフィーによる植物の遺伝子異変と劣化環境耐性 (新潟大：大山卓爾)
4. 陽電子加速器施設における線量評価に関する研究 (KEK：平山英夫)
5. 多重ガンマ線検出と即発ガンマ線分析によるリアルタイム非破壊超微量元素分析法の開発と実試料への応用 (都立大：海老原充)
6. 次世代再処理におけるアクチノイド元素の得意な振る舞いに関する研究 (東工大：池田泰久)
7. より広範な地質化学条件が放射性核種の地中移行に及ぼす影響の研究 (東大：長崎晋也)

この課題公募に対して、放射化分析関係の課題として上記5を申請し、採択されました。この課題は JRR-3M の冷中性子ガイドビームを利用して即発ガンマ線分析を行うと同時に、その即発ガンマ線を多重ガンマ線検出器で測定し、これまでにない高感度即発ガンマ線分析を実現しようとするものです。原研側のグループリーダーは物質科学部の大島真澄氏です。

これまで JRR-3M の中性子ガイドビームを用いて即発ガンマ線分析が行われてきましたが、測定装置を固定することができず、熱中性子と冷中性子のポートをサイクルごとに交互に移動しながら実験を行ってきました。また、ガンマ線測定装置も1台のゲルマニウム半導体検出器を用いただけのものであり、測定効率が著しく低く、十分な成果が挙げられないという問題点が指摘されていました。このたび冷中性子ビームポートが改修され、固定したサイトで即発ガンマ線分析を実施できる見込みとなり、そのサイトに多数のゲルマニウム半導体検出器からなる多重ガンマ線検出装置を設置することを前提として本研究を申請することになったものです。この検出器を用いることにより、多重ガンマ線検出法の特徴を生かして短時間に高い感度で元素分析ができるようになり、その結果、研究が効率的に推進されるものと期待されます。また、多重ガンマ線測定系の $\gamma$ - $\gamma$ コインシデンス測定によって、これまでバックグラウンドの陰に隠れて測定困難であった元素が定量可能となり、研究の質の向上にもつながるものと期待されます。

本研究課題を遂行するにあたり、平成15年度は以下の4つのサブグループで実施するこ

となりました。各サブグループの分担研究課題とリーダーは以下の通りです。

- (1) 宇宙化学的および考古科学的試料分析への適用性の検討

都立大・海老原充

- (2) 環境試料分析への適用性の検討

東大・松尾基之

- (3) 地球化学的試料分析への適用性の検討

北大・豊田和弘

- (4) 地質・堆積試料分析への適用性の検討

東大・松本良

平成15年度には冷中性子ガイドビームの分岐、およびビームポートの増設工事が行われました。この増設されたビームポートの1つが即発ガンマ線分析に割り当てられ、上記連携重点計画で計画されている多重ガンマ線検出装置を利用した即発ガンマ線分析の設置が具体化しつつあります。このJRR-3Mのビームポートの改造に関しては、将来計画(2)をご覧ください。平成15年度末までに、ビームポートの設計、および試料装置(自動試料交換装置を含む)の据え付けが終了しました。

平成16年度は課題2年目に入り、以下の通りの分担研究課題で実施されます。全体の研究課題、グループリーダーは平成15年度と同様です。

- (1) 宇宙化学的および考古科学的試料分析への適用性の検討

都立大・海老原充

- (2) 環境試料分析への適用性の検討

東大・松尾基之

- (3) 地球科学的試料分析への適用性の検討

東大・松本良

- (4) 金属材料物質等の分析への適用性の検討

武蔵工大・平井昭司

- (5) 農産物試料等の分析への適用性の検討

原研・大島真澄

- (6) 多重ガンマ線分析法の開発

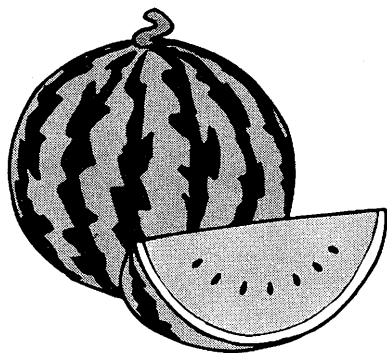
原研・大島真澄

本年度は新設されたビームポートに複数のゲルマニウム半導体検出器を設置し、コインシデンス分析を開始する予定です。また、最終目的に向かって、装置系の開発をすることも積極的に推進する予定です。

この連携重点研究は大学と原研の研究者が協力しながら推進するものであり、大学と原

研の双方で正式に制度化されています。大学側の設立経過に関しては上述の通りですが、原研側での制度化は大学側に比べて約1年後の平成16年初頭に正式に発足しました。原研側の制度も基本的には大学側のものと同様で、その点では従来の「プロジェクト共同研究」に添ったものですが、大学以外に、公的研究機関や民間の研究者も取り込んだ、より間口の広い制度となっています。原研の制度は、新法人発足時までの期限が付されている点も、大学側の制度と若干異なる点です。

なお、9月初めには、本連携重点研究課題をテーマとした研究会の開催を計画しています。研究計画に参加している、いないに関わらず、広く参加を呼びかける予定ですので、興味を持たれる方は是非ともご参加ください。また、年度途中でも研究メンバーとして参加できますので、グループリーダー、あるいは適当なサブグループリーダーにご連絡下さい。



(2) JRR-3 実験利用棟ビームラインの現状と将来計画について

東大原総センター 澤幡浩之  
原研研究炉利用課 笹島文雄

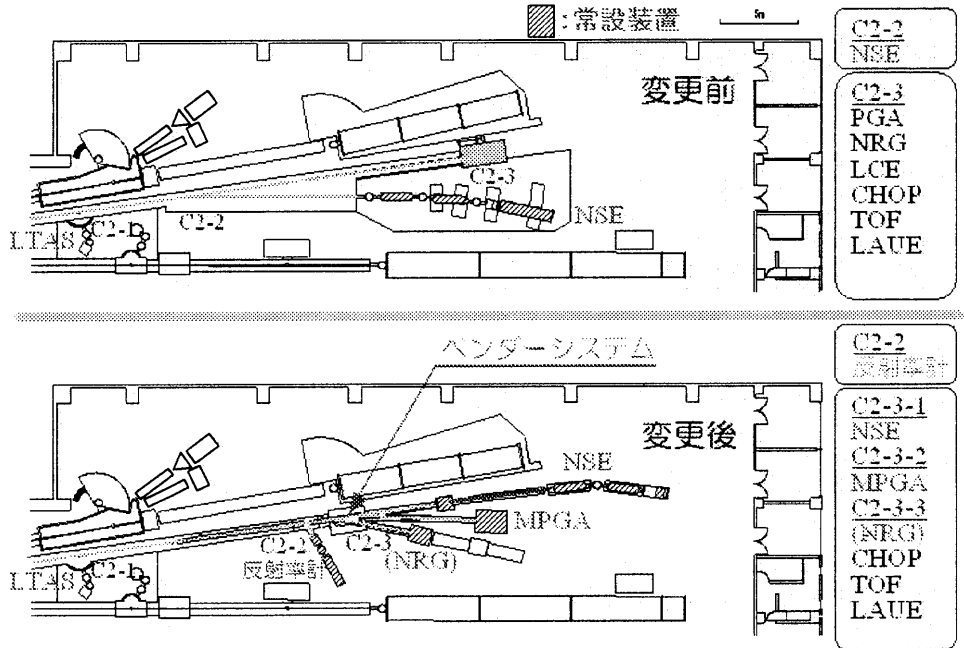
日本原子力研究所東海研究所研究炉部では JRR-3 実験利用棟 (ビームホール) における既設実験装置の高性能化や新たな実験装置の設置等の要望に対応すると共に、ビーム実験におけるマシンタイム不足の緩和を目的として平成 15 年度の定期自主検査期間中に中性子ベンダーシステムを用いた C2 ラインの再配置を実施致しました。

分岐後の各装置の配置は、先ず、分岐 0 度のビームラインに東京大学物性研究所の NSE (中性子スピネコー装置) が配置され、分岐 10 度のビームラインには東京大学原子力研究総合

センターが窓口となり東京都立大学海老原グループと原研物質科学研究部原子核科学研究グループとがリーダーとなって推進している連携重点研究の MPGA (多重即発ガンマ線分析装置) が配

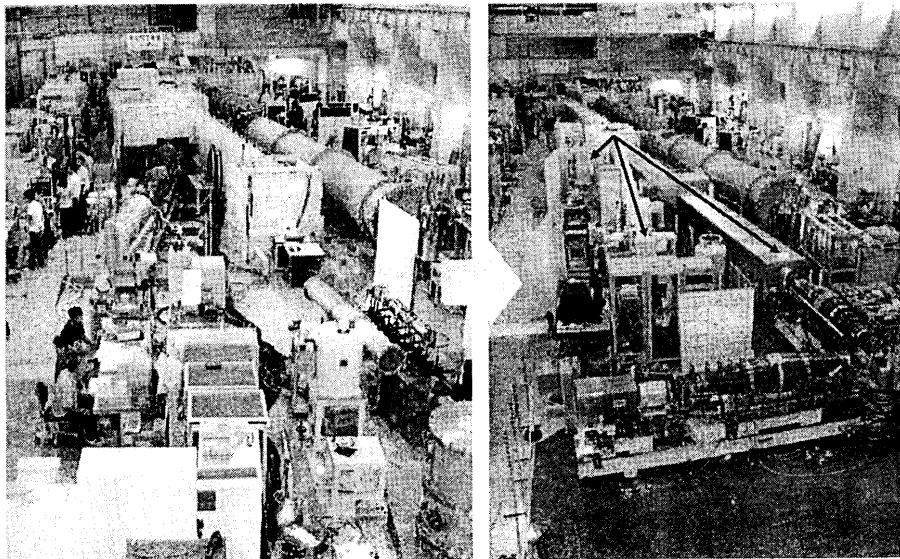
JRR-3 C2ラインの再配置

図 1



C2ラインの変更前後

図 2



改造前

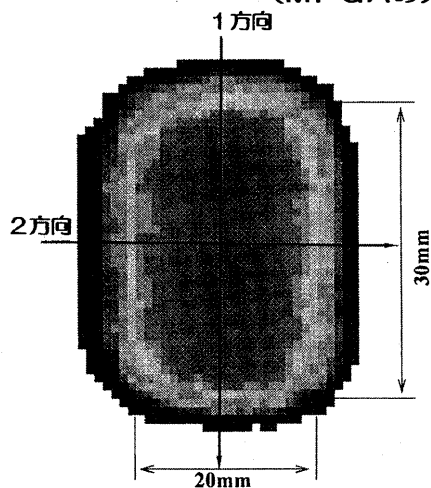
改造後

置されました。また、分岐 20 度のビームラインには、今まで C2-3 において既設 PGA 装置等の他装置とのマシンタイム調整に基づく移動を余儀なくされていた NRG (中性子ラジオグラフィ装置) が配置されました。このように NSE,

MPGA 及び NRG の 3つの装置が常設される事となりました。図1にC2ライン再配置の略図を、図2にその変更状態の様子を示します。

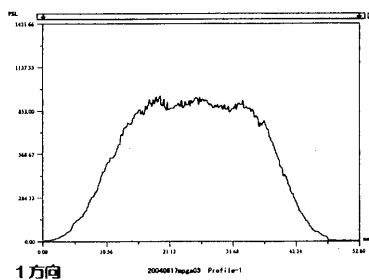
これにより、T1 及び C2 の 2本のビームライン間を移動して設置されていた既設のPGA（即発ガンマ線分析装置）はT1-4ラインに常設される事になりました。なお、この二つの即発ガンマ線分析装置は、C2ライン及びT1ラインのいずれにも設置することが出来るように設計されていますので必要に応じた移設が可能となっています。

### C2-3-2ポートの中性子強度分布 (MPGAのアッテネータ位置)

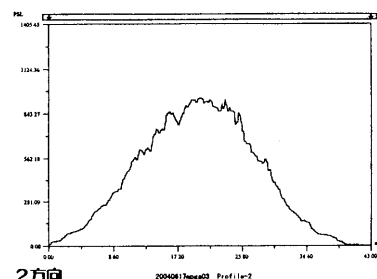


中性子イメージングプレートを用いた  
C2-3-2導管のアッテネータ位置における  
中性子強度分布（炉心方向を見た分布）

測定日：平成16年6月17日（木）

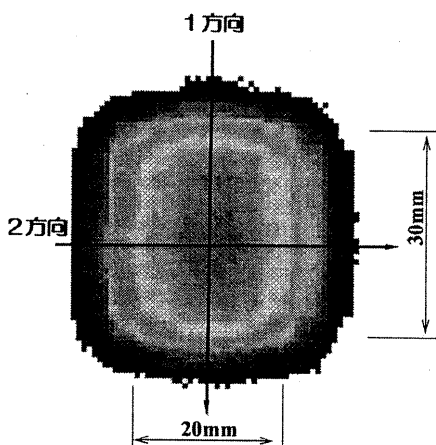


1方向



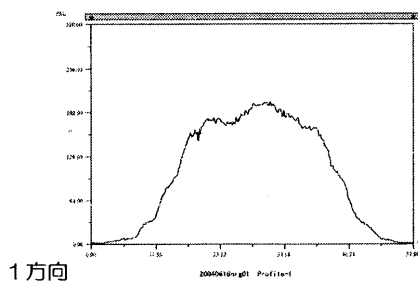
2方向

### C2-3-3ポートの中性子強度分布 (CNRFの試料位置)

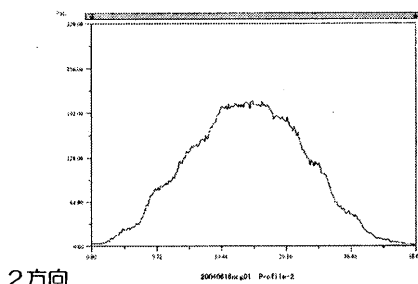


中性子イメージングプレートを用いた  
C2-3-3導管のCNRFの試料位置における  
中性子強度分布（炉心方向を見た分布）

測定日：平成16年6月16日（水）



1方向



2方向

さて、C2ラインの分岐後におけるビームの分布についてですが、図3に示すように、MPGA及びNRGの各装置の所定位置ではほぼ理想的な分布を得ることが出来るようになりました。然しながら、その強度は残念ながら十分な強度が得られておりません。研究炉部では、この先も中性子ミラーの反射率を向上するなどの善後策を講じていく予定です。

一方、T1-4に常設されることになった既設のPGA装置ですが、こちらも装置上流のビームラインを改善してビーム強度の増加を図る計画が進行中です。これは科研費「中性子光学素子の開発と応用」に基づいて、原研の先端基礎研究センターと研究炉部

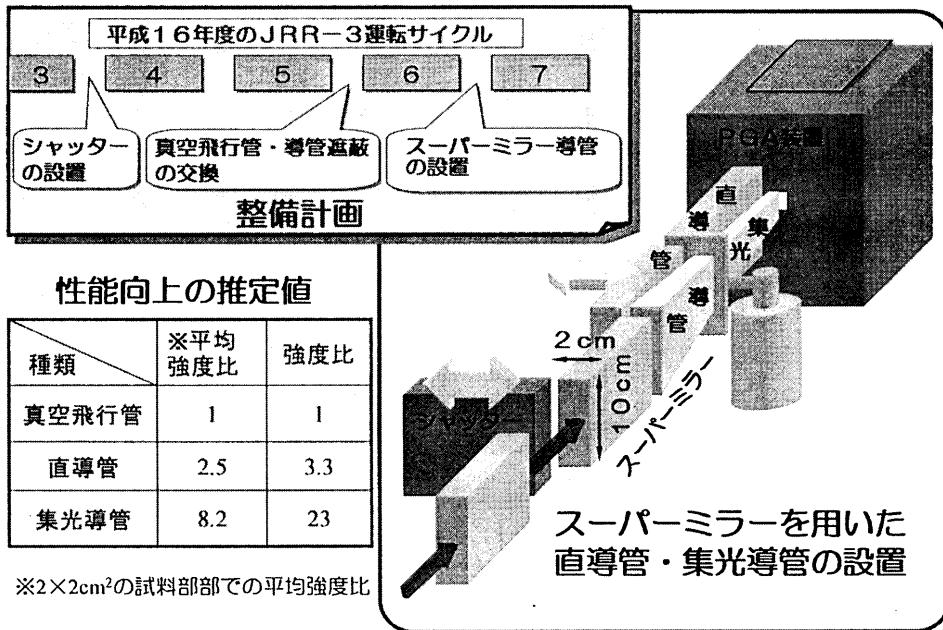
及び理化学研究所が共同で行っています。

既設PGA装置の上流のビームラインは真空飛行管を用いていましたが、それをスーパーミラーの中性子導管へ変更する計画です。新たに設置される導管は直導管と集光導管の二系列を用意し、PGA

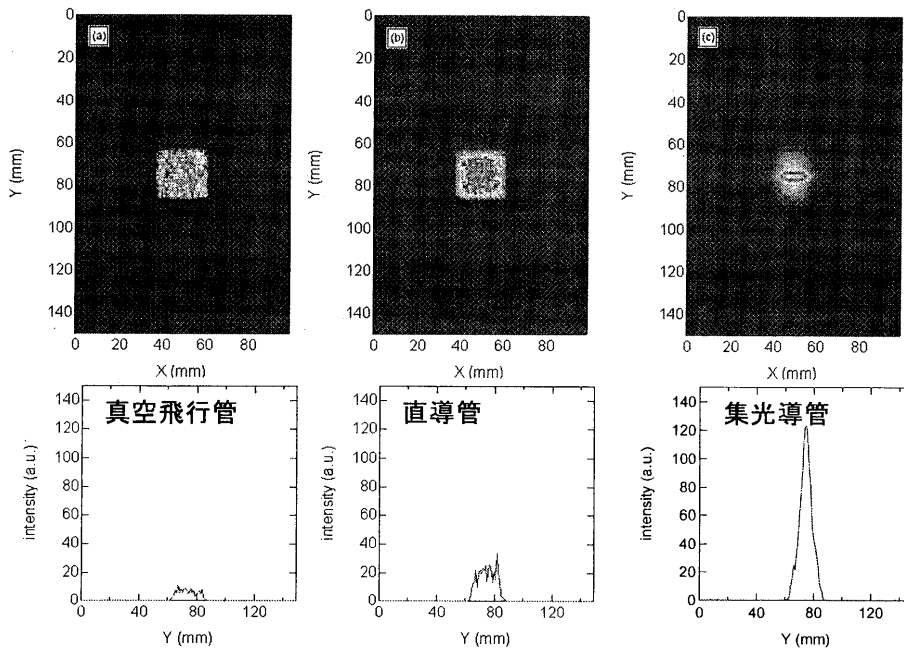
Aの測定に応じて入れ替えができる機能を持たせています。その内容の概略図を図4に示します。この導管を用いると推定値ではありますが、中性子の強度比が従来の真空飛行管に比べて、スーパーミラー直導管で約2.5(3.3)倍、集光導管にした際には約8.2(23)倍に上がることが予想されます。

この計画が最終的に終了するのは、第7サイクル以降になると思われませんが、次年度からは、今以上に高性能・高効率化されたPGA装置が利用できるようになります。

### JRR-3 PGA装置の性能向上について 図4



### 期待されるガイド管の性能



# 施設便り

## 原研施設利用共同研究(東京大学原子力研究総合センター 大学開放研究室)

平成16年度の採択課題は以下の通りです。

### (1)中性子利用分(宇宙地球科学)

中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の研究	立正大学	福岡 孝昭
地圏環境における元素分布・循環の研究(Ⅲ)－ヒ素とクロム－	名古屋大学	田中 剛
ネパールのカトマンズ盆地で採取された堆積物コア試料の放射化分析	北海道大学	豊田 和弘
遺跡年代測定のための放射化分析による年間線量の評価	北海道教育大学	雁沢 好博
わが国のいくつかの天然ウラン鉱床における放射性核種の挙動	山形大学	中島 和夫
珪長質火成岩の全岩化学分析	東京経済大学	新正裕尚
汽水域堆積物および大気浮遊粉塵試料の放射化分析	東京大学	松尾 基之
大気環境試料における微量元素の定量とその挙動	武蔵工業大学	本多 照幸
中・長寿命核種を用いた微量成分の放射化分析による黒曜石の産地推定のためのデータベース構築	立教大学	鈴木 正
被熱考古学的黒曜石のフィッシュントラック年代による 2 万年前超の C-14 年代の校正	立教大学	鈴木 正男
フィッシュントラック年代測定法による新生代地史の解明	信州大学	小坂 共栄
隕石試料の中性子放射化分析	都立大学	海老原 充
九州産黒曜石に関する FT 年代測定と放射化分析	鹿児島大学	鈴木 達郎
"海洋底堆積物、海洋底玄武岩、島弧火山岩の中性子放射化分析"	熊本大学	長谷中 利昭

### (2)中性子利用分析 (ライフサイエンス・環境)

成長過程における葉の生体物質中の特定元素のとり込み	北海道大学	関 興一
植物・土壌試料の元素分析	東京大学大学院	中西 友子
地質特性が河川水質に及ぼす影響に関する研究	鹿児島大学	穴澤 活郎
K <sub>0</sub> 放射化分析法を用いた河川の水質階級と指標生物の重金属濃度に関する研究	熊本大学	百島 則幸
大気試料の主成分および海洋試料の放射化分析	日本大学	永井 尚生
機器中性子放射化分析による堆積岩標準試料中の微量元素の定量	群馬大学	相澤 省一
都市近郊に棲息する野生哺乳動物に蓄積する有機態ハロゲン(EOX)	愛媛大学	河野 公栄
有機態ハロゲンの生体内残留性に関する研究	横浜市立大学	鹿島 勇治
生体内における抗酸化機構に関する金属元素の動態解析	昭和薬科大学	遠藤 和豊



胎児期および成長期における亜鉛欠乏がその後の発育に与える影響 (Ⅲ)

	静岡大学	矢永 誠人
森林生態系での微量元素および放射性核種の動態	人間環境大学	片山 幸士
大気中エアロゾルの植物による捕捉能力の季節変動	九州大学	杉原 真司
炭酸塩標準とサンゴ試料の放射化分析	琉球大学	大出 茂
歯科材料の放射化分析—Dental Porcelain 中のウランの定量	日本大学	森脇 一成
アーバスキュラー菌根を形成した植物の微量元素分析と植物保護技術としてのアーバスキュラー菌根菌の利用可能性の検討	千葉大学	鈴木 弘行
草津白根山周辺温泉の微量元素溶存濃度の経年変化とその地球化学的解釈	上智大学	木川田 喜一
植物の大気汚染粒子集積性についての検討	武蔵野学院大学	川西 幸子

(3)中性子利用分析 (方法・材料)

$\alpha$ 線トラック・エッチング法を利用した鉄鋼材料中のBの解析	千葉工業大学	為広 博
$\alpha$ 線トラックエッチング法による各種鉄鋼材料中微量ボロンの観察	東京大学	小関 敏彦
$\alpha$ トラック法による硼素薬剤の細胞内局在計測法の開発	東京大学	中沢 正治
コンクリート試料の放射化分析	高エネルギー加速器研究機構	松村 宏
放射性金属フラーレンの合成と応用	筑波大学	末木 啓介
金属材料及び環境試料における微量元素分析の標準化に関する研究	武蔵工業大学	平井 昭司

(4)中性子利用分析・即発ガンマ線 (PGA)

固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析(Ⅳ)	東京大学大学院	松尾 基之
南極隕石試料の即発ガンマ線分析	東京都立大学	海老原 充
火山岩、堆積岩試料の即発 $\gamma$ 線分析	熊本大学	長谷中利昭
PGA と INAA を併用した大気浮遊粒子 (PM10,PM2.5) の元素組成定量	東京都立大学	大浦 泰嗣
サンゴ骨格中のホウ素の即発ガンマ線分析	琉球大学	大出 茂

(5)中性子利用分析・中性子ラジオグラフィによる構造解析 (NRG)

植物試料における水動態解析～特に根圏の研究について	東京大学	中西 友子
中性子ラジオグラフィによる機械内部の熱流動現象の定量的計測	神戸大学	竹中 信幸
中性子イメージ・インテンシファイアを用いた動画撮像システムの開発	武蔵工業大学	持木 幸一
木材中に導入された置換基や防腐薬剤の分布状況の中性子ラジオグラフィによる可視化	宇都宮大学	羽生 直人

新型電池用無機固体材料中の水素ならびにリチウムの定量と拡散挙動

の解明	鳥取大学	江坂 享男
散乱中性子発生源二次元分布像取得法開発に関する基礎研究	駒澤大学	佐藤 昌憲
中性子ラジオグラフィによる固気二相流の定量測定	関西大学	小澤 守
中性子ラジオグラフィによる樹木病変部の特性解明	東京大学	山田 利博
パルス中性子デジタルラジオグラフィ技術の開発研究	名古屋大学	玉置 昌義
JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化	京都大学	三島 嘉一郎

(澤幡浩之)

### 東北大学原子核理学研究施設

平成15年度前期の採択課題は以下の通りです。

課題番号	代表者	所属	研究課題
2485	関根勉	東北大院理	長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応の研究
2486	藤川辰一郎	東北大院工	銅中の Be の拡散
2487	海老原充	都立大院理	宇宙地球化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2488	鹿野弘二	NTT	ファイバンプ用ガラス中の軽元素の光量子放射化分析
2489	大槻勤	東北大核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究及びその応用
2490	中西孝	金沢大	$^{229m}\text{Th}$ 及び $^{146}\text{Sm}$ の製造と壊変特性の研究
2491	結城秀行	東北大核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2492	三頭聡明	東北大金研	$^{229m}\text{Th}$ の製造とその崩壊特性
2493	榎本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発

平成15年度後期の採択課題は以下の通りです。

課題番号	代表者	所属	研究課題
2497	関根勉	東北大院理	長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応の研究
2498	鹿野弘二	NTT	ファイバンプ用ガラス中の軽元素の光量子放射化分析
2499	大槻勤	東北大核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究

新型電池用無機固体材料中の水素ならびにリチウムの定量と拡散挙動

の解明	鳥取大学	江坂 享男
散乱中性子発生源二次元分布像取得法開発に関する基礎研究	駒澤大学	佐藤 昌憲
中性子ラジオグラフィによる固気二相流の定量測定	関西大学	小澤 守
中性子ラジオグラフィによる樹木病変部の特性解明	東京大学	山田 利博
パルス中性子デジタルラジオグラフィ技術の開発研究	名古屋大学	玉置 昌義
JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化	京都大学	三島 嘉一郎

(澤幡浩之)

### 東北大学原子核理学研究施設

平成15年度前期の採択課題は以下の通りです。

課題番号	代表者	所属	研究課題
2485	関根勉	東北大院理	長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応の研究
2486	藤川辰一郎	東北大院工	銅中の Be の拡散
2487	海老原充	都立大院理	宇宙地球化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2488	鹿野弘二	NTT	ファイバンプ用ガラス中の軽元素の光量子放射化分析
2489	大槻勤	東北大核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究及びその応用
2490	中西孝	金沢大	$^{229m}\text{Th}$ 及び $^{146}\text{Sm}$ の製造と壊変特性の研究
2491	結城秀行	東北大核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2492	三頭聡明	東北大金研	$^{229m}\text{Th}$ の製造とその崩壊特性
2493	榎本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発

平成15年度後期の採択課題は以下の通りです。

課題番号	代表者	所属	研究課題
2497	関根勉	東北大院理	長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応の研究
2498	鹿野弘二	NTT	ファイバンプ用ガラス中の軽元素の光量子放射化分析
2499	大槻勤	東北大核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究

			究及びその応用
2500	梶本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発
2501	海老原充	都立大院理	宇宙地球化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2502	中西孝	金沢大	$^{229m}\text{Th}$ 及び $^{146}\text{Sm}$ の製造と壊変特性の研究
2503	三頭聰明	東北大金研	$^{229m}\text{Th}$ の製造とその崩壊特性
2504	結城秀行	東北大核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2505	藤川辰一郎	東北大院工	銅における不純物拡散

平成16年度前期の採択課題は以下の通りです。

課題番号	代表者	所属	研究課題
2510	関根勉	東北大院理	長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応の研究
2511	鹿野弘二	函館高専	ファイバンプ用ガラス中の軽元素の光量子放射化分析
2512	大槻勤	東北大核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究及びその応用
2513	中西孝	金沢大	$^{229m}\text{Th}$ の製造と壊変特性の研究
2514	三頭聰明	東北大金研	$^{229m}\text{Th}$ の製造とその崩壊特性
2515	海老原充	都立大院理	宇宙地球化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2516	結城秀行	東北大核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2517	梶本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発
2518	佐藤伊佐務	東北大金研	超臨界水中におけるストロンチウムの挙動
2519	山崎 仁丈	東北大工	水素誘起空孔による拡散の促進

(大槻勤)

## 京都大学原子炉実験所

### 「研究炉の現状」

京都大学はこの4月から大学法人化して、新しい労働体制になりました。6月から運転が始まりましたが、今のところ問題なく順調に進んでおり、共同利用をこなしております。

さて、ご存知のように高濃縮燃料での運転は来年度1回のみになりました。使用済み燃

			究及びその応用
2500	梶本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発
2501	海老原充	都立大院理	宇宙地球化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2502	中西孝	金沢大	$^{229m}\text{Th}$ 及び $^{146}\text{Sm}$ の製造と壊変特性の研究
2503	三頭聰明	東北大金研	$^{229m}\text{Th}$ の製造とその崩壊特性
2504	結城秀行	東北大核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2505	藤川辰一郎	東北大院工	銅における不純物拡散

平成16年度前期の採択課題は以下の通りです。

課題番号	代表者	所属	研究課題
2510	関根勉	東北大院理	長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応の研究
2511	鹿野弘二	函館高専	ファイバンプ用ガラス中の軽元素の光量子放射化分析
2512	大槻勤	東北大核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究及びその応用
2513	中西孝	金沢大	$^{229m}\text{Th}$ の製造と壊変特性の研究
2514	三頭聰明	東北大金研	$^{229m}\text{Th}$ の製造とその崩壊特性
2515	海老原充	都立大院理	宇宙地球化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2516	結城秀行	東北大核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2517	梶本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発
2518	佐藤伊佐務	東北大金研	超臨界水中におけるストロンチウムの挙動
2519	山崎 仁丈	東北大工	水素誘起空孔による拡散の促進

(大槻勤)

## 京都大学原子炉実験所

### 「研究炉の現状」

京都大学はこの4月から大学法人化して、新しい労働体制になりました。6月から運転が始まりましたが、今のところ問題なく順調に進んでおり、共同利用をこなしております。

さて、ご存知のように高濃縮燃料での運転は来年度1回のみになりました。使用済み燃

料の返却した後、低濃縮燃料での運転の再開を考えておりますが、諸般の事情で交渉が頓挫しておりました。この時期にきまして使用済み燃料の受入れ期限について、アメリカが期限の延長を検討しているとの情報を得ましたので、この情報に基づいて、2006年以降、できるだけ早期にKURの運転再開を行うため、地元との協議を開始しました。7月下旬頃に予定されている大阪府原子炉問題審議会です承を得ることを目指しています。今年の夏までに大阪府の了解を得られたとしても、申請手続きや審査、工認、燃料製造等のため研究炉の休止期間として2年程度は必要になります。再開後は、平常は1MWで、医療照射の時に必要に応じて5MWでの運転を計画しています。平常時の1MW運転でも予算の関係で単日運転になる模様です。運転期間は約10年で、この運転をもって研究炉は完全に停止し、その役目を終えるというシナリオになっています。

そこで、所は再開を前提に装置、設備の見直しと同時に研究炉でどのような利用、展望があるかのワーキンググループを立ち上げを検討しております（時期は未定です）。その際は、放射化分析グループの皆様、意見をどしどしお寄せ下さい。

#### 平成16年度共同利用研究(放射化分析関係)採択一覧表

岡田直紀(京大院・農)	スギの心材色と生育環境
増澤敏行(名大院・環境)	海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素動態の研究
小山元子(都立産業技術研)	放射化イメージング法による微量元素の二次元分布状態に関する研究
星野 敦(岡崎共同研究機構)	アサガオ花の成長・開花にともなう各器官の元素量変化
矢永誠人(静岡大・理)	亜鉛欠乏マウス臓器中の微量元素の分析
小林貴之(日大・文理)	宇宙物質の放射化分析
石渡明(金沢大院・理)	マントル起源岩石の中性子放射化分析
森澤眞輔(京大院・工)	環境中における重金属類の動態把握とリスクの低減策に関する研究
岩本多實(福井工大)	閉鎖性山岳池における微量元素の堆積粒-水間の分配挙動に関する
溝畑朗(大阪府大・先端研)	大気エアロゾル粒子のキャラクタリゼーション
天野秀臣(三重大・生物資源)	ヒジキ藻体の各種組織におけるヒ素集積についての研究
佐野栄(愛媛大・教育)	西南日本に分布する火成および堆積物の地球化学
関達也(岡山理大・総合情報)	放射化分析による陸源堆積物の研究
武蔵野實(京都教育大)	第四紀堆積物の化学組成と環境変動
天野良平(金沢大・医)	動物およびヒトにおける計測応用セ脳内微量元素の放射化分析(VII)
橋本哲夫(新潟大・理)	絶縁性白色鉱物の放射線照射に伴うラジカルとルミネッセンスの挙動
水田敏夫(秋田大院・工学資源)	鉱床および関連火成岩の地球化学的研究
今井佐金吾(広島修道大・人間環境)	中性子放射化分析法による高等植物の微量元素濃縮と環境評価の研究
加藤洋(都立保健科学大)	生物体試料中の各種元素の放射化分析
大森保(琉球大・理)	沖縄トラフ海底堆積物及びサンゴ試料の微量元素

- 大森佐與子 (大妻女子大・社会情報) 毛髪含有元素濃度の基礎的・応用的研究－生体ミネラルにおよぼすストレスの影響－
- 堀内将人 (大同工大・工) 大気－水－土壌－植物系でのアンチモンの動態把握と汚染低減対策に関する研究
- 桜井弘 (京都薬科大) 微量金属元素を含有した医薬品を投与した動物組織中の生体微量元素の定量分析
- 長谷川武夫 (鈴鹿医療科学大) マイルド・ハイパーサーミアによる制癌剤の取り込み増強と抗腫瘍効果の増強に関する研究
- 尾崎誠 (元興寺文化財研) 古文化財の放射化分析ならびに透視画像の解析Ⅲ
- 松山奉史 (京大・原子炉) 有機・無機ハイブリッドポリマーの光・電気物性と機能探索
- 増淵伸一 (東京医科大) 特異な形状を持つ物質中に形成されたクラスター集合体の構造と電子状態

(高田實彌)



# 博士論文・修士論文・卒業論文要旨集

## 博士論文

### 火山地域における岩石の酸性変質現象に関する実験的研究

上智大学大学院理工学研究科化学専攻

2002年学位論文(論文博士)

博士(理学) 木川田 喜一

#### 【論文要旨】

本研究は、実験室並びに様々な天然環境下において岩石の変質実験を実施し、その結果を解析する過程を通して天然における変質現象の詳細を明らかにすることを目的としている。変質実験を用いた研究手法はこれまでも多くの研究者によって取られてきたものであるが、本研究では、きわめて長期間にわたる変質実験を現地にて行い、短期的には捉えることのできない変質現象の進行の様子を明らかにしようと試みた。また、変質現象の解析に際し、希土類元素の組成変化を指標として、主要成分とは異なった視点から変質に伴う岩石の分解・溶脱挙動を捉え、変質現象に関する新たな示唆を得ることを試みた。さらには、岩石と熱水との相互作用という観点から、変質の進行に伴う残留岩石組成の変化と、温泉水の長期的水質変化との関係を明らかにし、火山地域における地下熱水系の変遷の様子を明らかにしようと試みた。なお本研究は群馬県草津白根火山地域を対象として行われた。

本研究の主体となる岩石変質実験は、容器内で酸溶液と岩石を接触させる室内実験と、岩石試料を草津白根火山地域の酸性温泉水や酸性火山ガスと接触させる現地実験とを組み合わせで行われた。室内実験では粉末状の、また現地実験では細粒、あるいはブロック状に加工した岩石試料を用いている。現地実験の実験期間は、細粒岩石試料を用いた実験は最長で約3年半、岩石ブロックを用いた実験では10年間である。また、温泉水の水質と、岩石と熱水との相互作用との関係を求めるために、群馬県草津白根火山地域の6つの代表的酸性源泉の30余年の成分分析値を利用した。このように、本研究はきわめて長期にわたるデータの蓄積の上になされた、きわめて貴重な研究成果を含んでいる。

本論文では、前述のように室内実験、現地実験、天然試料の分析を複合的に取り入れて研究を進めた結果、火山地域における岩石の変質機構を次のように整理した。

まず、岩石の変質現象は、主たる変質傾向を支配する岩石構成鉱物(造岩鉱物)の分解・溶脱現象と、それを一部阻害することにより、派生的な変質傾向を付加する二次鉱物の生成反応との組み合わせとして理解される。造岩鉱物の分解に伴う可溶性成分の溶脱挙動は、火成岩において最も一般的な長石族鉱物と、輝石族鉱物の化学量論量に、珪素を除いてほぼ一致して進行する。また、班晶鉱物のみならず、ほぼ全岩的に両鉱物の化学組成を保持した溶脱が進行することから、石基やガラス質部分も鉱物的構造を有した、造岩鉱物の微結晶の集合体として見なされるべきである。長石の分解・溶脱速度は、輝石に比較してpHや温度の違いなどの、環境の変化にきわめて敏感であることから、変質環境の違いによって異なる、輝石に対する長石の相対的分解速度の差が、主たる変質傾向を支配する。さらに、



岩石を、組織を有した構造体として見た場合、結晶と結晶の間を埋める粒界物質が初期的に溶解し、引き続き、酸に対する抵抗力の低い部分より成分溶脱が段階的に進行する。したがって、岩石の変質現象は、化学組成、鉱物組成の違いのみならず、その岩石の組織の違いにも大きく依存する。次に、岩石内部への変質の進行は連続的ではなく、多段の異なる変質段階を不連続に移行する。この変質の不連続性は、岩石内部への反応溶液の浸透と、分解・溶脱した成分の外部への拡散現象が岩石組織内で規制されること、ならびに反応溶液が岩石内部へ浸透するにつれて中和反応が進み、鉱物の溶解が制限されることによって生じる。すなわち、変質の最前端部、あるいは変質限界(alteration front)と呼ぶべきものである。また、岩石表層(固-液境界面)においては、成分の溶脱に伴う岩石構造の脆弱化が生じ、物理的破壊が平行して進行するが、この物理的破壊現象は外部環境要因によって加速される。

さらに本論文では、岩石の変質に伴う特徴的な希土類元素の溶脱挙動に着目し、希土類元素組成の変化を指標として、岩石の変質進行度を推定することを可能とした。

#### 【論文構成】

本論文は全9章により構成される。

第I章「序論」では、本研究の背景と目的について述べた。

第II章「草津白根火山地域」においては、本研究で研究対象地域として取り上げた群馬県草津白根火山地域の概要について、本研究課題に密接に関わる地下の熱水機構を中心に説明した。

第III章「本研究で用いた分析手法」においては、本研究で用いた各種分析手法と手順について、それを採用した理由と共に記述した。分析には定法に加え、希土類元素の定量に中性子放射化分析法を用いた。

第IV章「草津白根火山地域における天然変質岩石の化学組成とその変質傾向」においては、岩石の酸性変質現象を取り扱うに際して、天然環境下における変質現象の何たるかを理解すべく、現地において採取した天然変質岩石試料の分析結果とその解釈に基づいて実際の酸性変質現象の有り様を整理した。本章では、火山性酸性変質作用による岩石組成の変化傾向は、主として、アルカリ金属に代表される可溶性成分の溶脱の進行に伴う、酸性環境下で難溶性の珪素やチタンの相対的濃縮傾向で特徴付けられることが確認された。また、岩石に変質を与える流体の起源が同一であっても、二次的に加わる変質環境の変化によって様々な異なる変質過程を辿る場合が示された。異なる変質過程を生じさせる原因として、変質環境の違いに基づく、岩石構成鉱物間での相対的分解速度ならびに生成二次鉱物相の違いが考えられた。

第V章「室内実験における岩石の酸性変質に伴う化学成分の変動傾向」においては、岩石粉末と酸溶液を用いた変質実験を室内で行い、岩石成分の溶脱挙動を検討することで、天然変質現象を理解する上での基礎的情報としての、岩石・鉱物溶解機構の解明を試みている。室内実験の結果からは、岩石の分解・溶解現象が岩石の構成鉱物単位で進行することが示唆され、特に、岩石の主要構成鉱物である長石族鉱物と輝石族鉱物の分解・溶解速度の差が、明瞭な変質傾向の差異として現れることを確認した。また、長石族と輝石族を比較した場合、長石族鉱物の分解速度の方が温度やpHなどの変質環境の違いの影響をより大きく受けることが示された。

第VI章「岩石ブロックを用いた現地実験において観察された岩石の変質過程」においては、草津温泉の代表的な源泉、草津湯畑で行われた10年間にわたる変質実験の結果を基に、天然変質現象を単純化して、変質に関与する化学反応に関して天然現象と室内実験との間の補完を試みた。本章の実験結

果からは、変質岩石試料の外縁部から内部にかけての変質の進行は連続的ではなく、化学組成が不連続となる変質境界の形成を認めた。この変質境界は、岩石内部への浸透に伴い中和の進む反応溶液が、ある鉱物を分解させるに足る酸性度を保持し得る変質最前端部(alteration front)に相当するものと解釈された。

第 VII 章「細粒岩石試料を用いた現地変質実験の結果と火山地域における岩石の変質現象に関する総合討論」においては、天然の異なる三つの変質環境下で実施された変質実験の結果の解析を通して、変質環境の違いに基づく岩石変質現象の差異を検討した。また、本章では、第 IV 章から第 VII 章までの各実験結果を統合して、天然変質現象を各種変質実験から得られた様々な事実に照らし合わせて、岩石の変質現象に関する総合的な討論を試みた。

本章の実験結果からは、温泉水による酸性変質と、火山ガス起源の流体による酸性変質とでは、基本となる変質傾向は共通であるが、成分の溶脱現象の細部には、変質環境間で明らかな違いがあることを見出した。一例として、酸性温泉水による変質現象においては、温泉水と岩石との間における、 $\text{SiO}_2$  の溶解平衡に依存した珪素の溶解抑制効果が、また、火山ガスと天然水の組み合わせによる変質現象においては、おそらくは火山ガス中の硫化水素による鉄硫化物の生成が、皮膜的に作用して鉄の溶解を阻害することが、変質進行過程に影響を与えていると考えられた。

加えて、酸性変質に伴う希土類元素の溶脱現象に関して、重希土類元素に対する軽希土類元素の優勢な溶脱と、他の希土類元素から独立したユウロピウムの溶脱挙動が捉えられた。この希土類元素に認められる溶脱挙動は、岩石を構成する各組織の分解・溶脱現象の組み合わせで説明付けられ、岩石が組織単位で異なる変質挙動を示すことを体現している。ここで、変質岩石の希土類元素組成、特にユウロピウムの相対的存在量に着目することにより、岩石の変質進行度を半定量的に評価することが可能であることを明らかにした。

IV 章から本章までの実験結果を総合すれば、天然試料の分析、室内実験ならびに現地実験の全ての結果は整合的であり、岩石からの化学成分の溶脱は鉱物単位での分解・溶脱現象に基づき進行し、様々な環境下におけるそれら各鉱物の化学的・物理的安定性の違いが変質傾向を特徴付けると結論付けられる。

第 VIII 章「温泉水の化学成分組成から見た岩石と熱水との相互作用」においては、第 IV～VII 章とは対象を入れ替え、岩石-熱水反応の結果として形作られる温泉水の水質とその変動現象の面から、岩石の変質現象を取り扱った結果について述べている。本章では主として草津白根火山地域の酸性温泉水の経年変化挙動と岩石の変質進行過程との相関性を検討し、源泉水の水質変化が、地下においてその起源となる熱水が相対する岩石の化学成分の変化に基づくものであるとの結論に達した。したがって、火山性温泉の水質は、地表下における岩石と熱水との相互作用の結果として形作られており、地下熱水系の環境変化が水質に明瞭に現れることを明らかにした。

第 IX 章「総括」においては、本研究により得られた成果を総括し、今後の研究展望を概観している。

# 中性子放射化分析値に基づく小惑星天体中でのパラサイト隕石の化学進化に関する研究

東京都立大学大学院 理学研究科化学専攻  
博士(理学) 箕輪はるか

## <パラサイト隕石について>

パラサイト隕石は、金属の中にかんらん石の結晶がちりばめられた、独特の構造をした隕石で、石鉄隕石に分類されている。地球上の物質には見られないこのような構造は、半径 200~300km 程度の小惑星天体の深部、金属コアとケイ酸塩マントルの境界付近で形成したと考えられている (Scott, 1977 ほか)。しかし近年、希ガス組成の研究から、パラサイト隕石が惑星の表面で形成したと思われる証拠が得られた (Mathew and Begemann, 1997)。また、消滅核種を用いたコア形成年代の研究によれば、パラサイト隕石は、半径 10km 程度の天体の中心付近か、あるいはより大きい天体の深さ 10km 程度の場所で形成したと主張されている (Shen et al, 1998)。このようにパラサイト隕石の起源については必ずしも意見の一致が得られていない。

本研究では、パラサイト隕石の起源とその形成過程について、微量元素組成からのアプローチを試みた。分化した隕石中の微量元素濃度からは、隕石母天体の内部構造の進化についての情報が得られると期待できる。

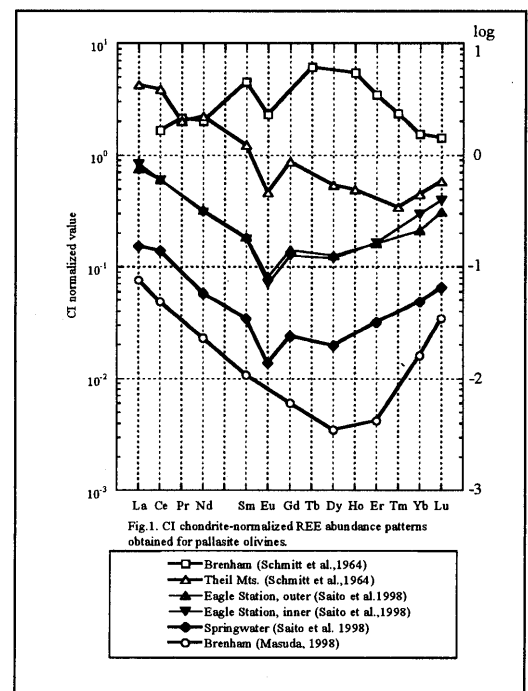
## <パラサイト隕石の希土類元素>

これまでに 4 個のパラサイト隕石中の希土類元素について報告例がある (Figure 1)。これらの値には 2 桁以上のばらつきがあり、一致した値は得られていない。コンドライトレベル以上の高濃度を示すものは、地球物質による汚染の可能性が高いと考えられる。汚染の影響を除去したとされる試料のコンドライト規格化希土類元素存在度パターンは、濃度には差があるもののすべて V 字型を示している。希土類元素のかんらん石への分配は、平衡状態での実験によれば、軽希土類から重希土類元素へのイオン半径の減少に伴って含有量が多くなる直線的なパターンを示すと予想される (Mckay, 1986)。したがってかんらん石中の希土類元素存在度が V 字型パターンを示すには、特殊な条件下での分配を考える必要がある (Saito et al., 1998)。

本研究では、まずパラサイト隕石中の希土類元素の信頼できる測定値を得、それをもとにパラサイト・かんらん石本来の REE パターンを求めることを目的とした。新たに改良した化学分離法を用いた中性子放射化分析法を使用し、パラサイト隕石中の希土類元素の定量を行なった。さらに、得られたパターンをもとに、パラサイト母天体でのかんらん石の形成過程を推定した。

## <パラサイト隕石の親鉄元素>

パラサイト隕石の金属相中の親鉄元素組成については、すでに Scott (1977)による系統的な研究がなされ、IIIAB 鉄隕石との関連が示唆されている。本研究では、パラサイト隕石の金属相中の親鉄元素組成を分析して Scott (1977)によるデータを確認



し、それに加えてこれまでパラサイト隕石では測定例のない Rh の値を測定した。

親鉄元素はまた、分化した惑星のコア-マントル相互作用を推定するのにも有用である。パラサイト隕石中の親鉄元素組成を分析し、かんらん石と金属相の分配から、ケイ酸塩と金属相の分別について推定しようとする試みはこれまでもなされてきた。しかし、かんらん石中の微量親鉄元素濃度を正確に定量することは困難で、Ir, Au などは信頼できる値が得られていない。本研究では、パラサイトのかんらん石・金属部分の両方の親鉄元素、特に白金族元素濃度をそれぞれ分析することにより、母天体でのマントルとコアの相互作用を推定した。

### <岩石中の微量希土類・白金族元素の定量法の確立>

元素の定量には中性子放射化分析法を用いた。希土類元素の分析については、これまでの化学分離方法を改良し、TRU 樹脂を使用した抽出クロマトグラフィーによる希土類元素の分離法、および ICP-AES による回収率の測定を組み合わせ、微量希土類元素の分析法を新たに確立した。その結果、約 100mg のパラサイト・かんらん石試料から 10ppt の Sm (含有量 1pg) 4ppt の Tb (含有量 0.4pg) を誤差 15% 程度で定量することができた。白金族元素の分析には N-1923

(長鎖 s-アルキル第一級アミン) を用いた溶媒抽出を適用し、1ppt レベルの Ir (含有量 0.1pg) の分析が可能になった。これらを組み合わせることにより、同一の試料から希土類元素と白金族元素を同時に分析することができ、地球物質による汚染の程度を希土類元素パターンによってモニターしながら白金族元素を分析することが可能になった。

(Figure 2) かんらん石中の主成分元素、金属部分中の親鉄元素濃度は、機器中性子放射化分析法を用いて定量した。

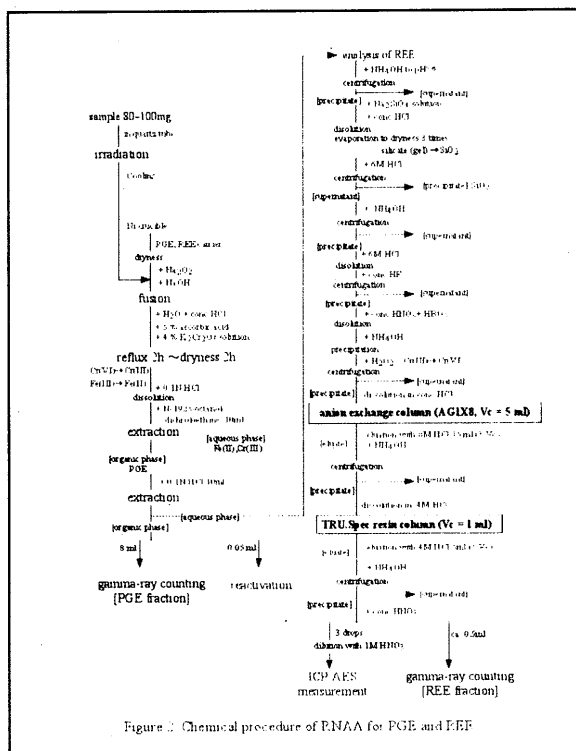


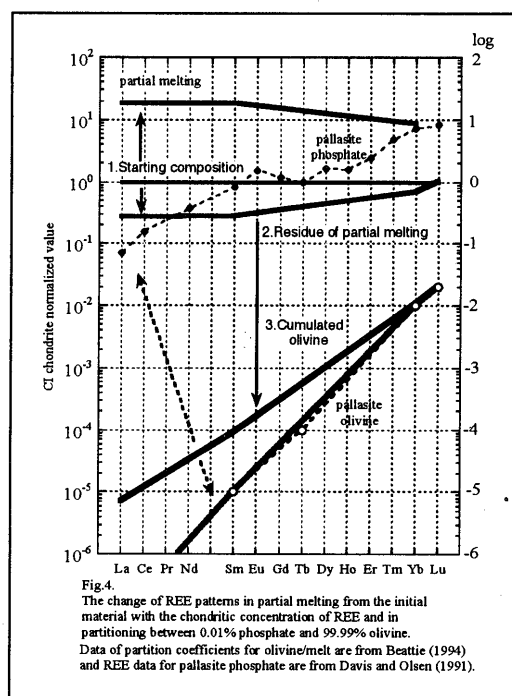
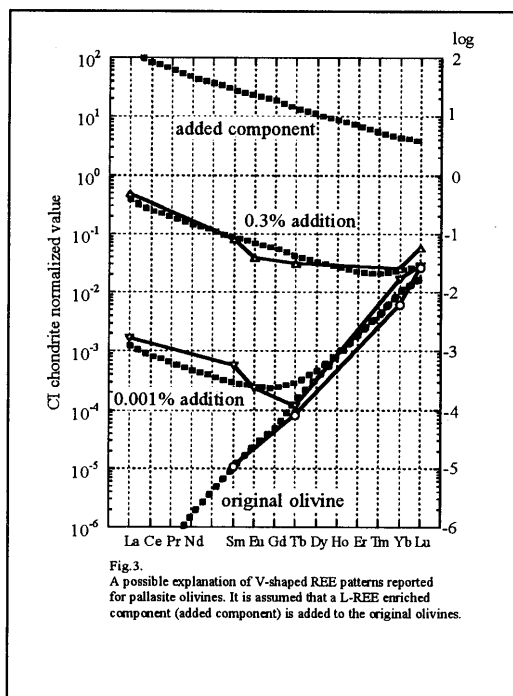
Figure 2. Chemical procedure of RNAA for PGE and REE

### <結果および考察>

#### 1. かんらん石中の希土類元素

6個のパラサイト隕石 (Brenham, Dora, Esquel, Imilac, Brahmin, Mt. Vernon) のかんらん石試料から希土類元素 (La, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) の濃度を定量した。かんらん石試料を酸溶解した部分の希土類元素存在度パターンは、これまで報告されている「V字形」のパターンを再現した。しかし酸溶解した残りの部分のパターンは軽希土類元素に枯渇した直線的なパターンであった。したがって、これまでの報告値は地球物質の混入の影響を非常に強く受けていることがわかった。(Figure 3) パラサイトかんらん石中の本来の希土類元素パターンはかんらん石/メルトの分配係数と整合的なパターンを示す。しかしその傾きを説明するためにはさらにもう一段階以上の熔融過程が必要である。そこで、パラサイト隕石のかんらん石の希土類元素パターンを説明するモデルを次のように提唱した。(Figure 4)

1) かんらん石の結晶化前の前駆物質は、部分熔融による融け残りであり、軽希土類元素に枯渇したパターンを示す。2) かんらん石は平衡状態で結晶化した。この段階での希土類元素の分別は分配係数に依存す



る。3) かんらん石から他の鉱物が二次的に結晶化し、希土類元素はかんらん石から抽出されリン酸塩鉱物に濃集した (Davis and Olsen, 1991)。

これは、かんらん石が徐冷されたことを示唆するモデルである。このことから、パラサイト隕石が小惑星の深部で形成したことが推定できる。

## 2. かんらん石中の親鉄元素

3個のパラサイト隕石 (Brenham, Dora, Esquel) のかんらん石試料から Ir, Au の濃度を定量した。Scott (1977) による報告値より 2~3 桁低い値が得られた。これまでの報告値は金属相の影響を受けており、本研究で得られた結果の方がパラサイト母天体でのかんらん石形成時の元素組成をより反映していると考えられる。

## 3. パラサイトの金属部分中の親鉄元素

パラサイト隕石 (Brenham, Dora, Imilac) の金属部分を分離し、親鉄元素、Ni, Co, Cu, Ga, Ge, As, Au, Ir, Rh を定量した。Rh については、パラサイト隕石での測定例はこれまでになく、本研究で初めて報告された。Rh 以外の元素の定量値は、これまで報告されたメイン・グループ・パラサイトの値の範囲内にあった。Ni-元素相関図では、パラサイト隕石は IIIAB 鉄隕石の値の示す線上に位置した。(Figure 5) これは、パラサイト隕石の金属相が、分化した小惑星のコア起源であることを示唆する。このことから、パラサイト隕石母天体が、金属コアを形成する熔融過程 (全熔融) を経験したことを推定した。

## 4. パラサイト隕石形成史

微量元素組成の結果から、パラサイト隕石は小惑星のコア-マントル境界で形成したと結論した。本研究および、これまで報告されている岩石学・年代学的な研究成果を踏まえ、パラサイト隕石の形成史を以下のように推定した。

1) 出発物質として、太陽系の最も原始的な物質とされるコンドライト組成を仮定する。これらが集積して小惑星天体を形成した。2) 隕石などの衝突エネルギーが熱源となり、天体表面が部分熔融した。惑星表面に低温結晶鉱物が形成し、希土類元素などの液層濃集元素の分別が起きた。3) 放射性物質の熱源により天体内部が熔融し、金属コアとケイ酸塩マントルが分離した。4) ケイ酸塩マントルからかんらん石が平衡状態で結晶化し、マントル下部に集積した。これらはコアの周りにかんらん石の層を形成した。5) 天体が

冷えるにつれて金属コアの結晶化が進んだ。固相はコアの中心に沈み、コア-マントル境界付近には分化の進んだ液相が最後まで残った。6) 金属液相が固化する直前にかんらん石層を粉碎し、金属がかんらん石に貫入してパラサイト構造が形成された。7) パラサイト構造形成時の衝撃あるいはその頃に受けた隕石の衝撃により母天体が壊れた。一部のパラサイトは天体表面に露出し、急冷され、その後、宇宙空間で風化を受けた。別のパラサイトは深部で徐冷され、かんらん石結晶の形の変化、微量元素の拡散、付加鉱物の結晶化が起きた。9) 地球に落下し、地球物質による汚染を受けた。

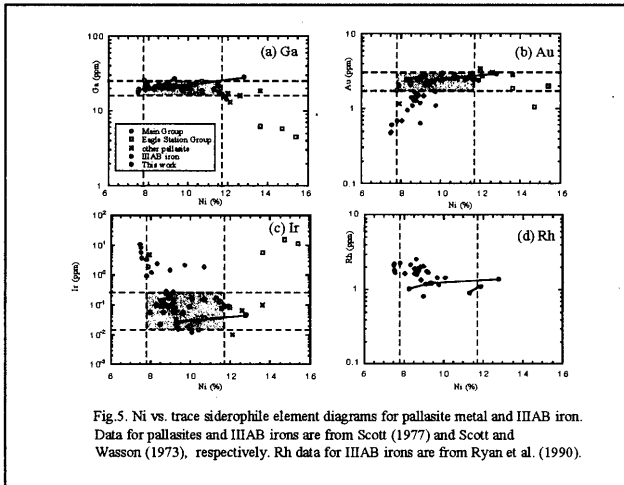


Fig. 5. Ni vs. trace siderophile element diagrams for pallasite metal and IIIAB iron. Data for pallasites and IIIAB irons are from Scott (1977) and Scott and Wasson (1973), respectively. Rh data for IIIAB irons are from Ryan et al. (1990).

#### References:

- [1] Scott, E. R. D (1977) *G.C.A.* **41** 349-360. [2] Mathew, K. J. and Begemann, F. (1998) *J. Geophys. Res.* **102**, E5, 11015-11026. [3] Shen, J. J., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G.J. (1998) *G.C.A.* **62**, 2715-2723. [4] McKay, G. A. (1986) *G.C.A.* **50**, 69-79. [5] Saito, T., Shimizu, H. and Masuda, A. (1998) *Geochem. J.*, **32**, 159-182. [6] Davis, A.M and Olsen, E.J. (1991) *Nature*, **353**, 637-640.

## 底質中の元素とその化学状態に着目した都市河川環境分析

東京大学大学院総合文化研究科  
広域科学専攻（化学）松尾研究室  
田中佑人

本研究では、汽水域であり、下水等による有機物負荷が高いという特徴を持つ、東京都墨田区の北十間川・堅川をフィールドとした。この高い環境負荷が元素や化学種の分布にどのような影響をあたえているかを考察した。また、粒径などの物理指標を得ることや相関分析、逐次抽出法など多様な分析手法を用いて元素ごとの動態の特徴をつかむことを目指した。

本研究の試料として北十間川・堅川の底質を 50~60cm ほど垂直方向に採取した（採取された 1 本 1 本をコアと呼ぶ）。底質は深さ 3cm ごとに分け、加圧ろ過により間隙水を除いたものを分析の単位とした。

底質コアの基本的な情報として、現地にてサンプルの概観（およその粒径等）と表層水の水質（溶存酸素量等）を記録した。物理指標として  $^{210}\text{Pb}$  法により堆積速度を推定した他、粒径分布、LOI（灼熱減量）、間隙水除去後の含水率を測定した。元素濃度（乾燥底質単位重量あたりの存在量）に関しては中性子放射化分析法(INAA)、中性子誘起即発ガンマ線法(PGA)を用い定量した。Fe に関してはメスバウアー分光法により全鉄に対する各化学種の鉄の存在比を求めた。Fe を含めた複数金属元素に対して、XANES スペクトルを得るとともに、逐次抽出法によりいくつかの化学種ごとに抽出したものを ICP 発光分析装置により定量した。

元素分析の結果、多くのコアで Al や Fe は深さ方向にはほぼ一定であった。Ca は表層で多く中層部で少なかった。これに対し Cr や Cd などいわゆる微量元素と H が中層部で高い濃度を示した。

また、元素間の垂直分布の類似性を見ることで各元素の底質中の動態について考察を加えられると考へ、各コアについて元素同士の垂直分布の相関分析を行った。詳細な解析の結果、今回の複数コアについて一般的に、30 数元素がおおむね 3 つのグループに分けられた。Ca のようなアルカリ、アルカリ土類元素（グループ a）、Al など環境中で変化の少ない元素（グループ c）、Cr や Cd のような微量元素と H（グループ b）に分けられた。垂直分布と合わせて考えると、中層部で化学風化により底質固相中の元素が溶脱するとともに、H やそれと同時に水相中の微量元素が取り込まれている、と考えられる。

化学状態分析の結果であるが、まず鉄化学種についての Mössbauer 分光法の結果として、多くのコアについて中層部で、悪臭物質を取り込んだ鉄化学種として重要な pyrite が極大をとった。中層部で pyrite が極大をとるのは先行研究の多摩川の場合<sup>14)</sup>と同じであるが、極大における存在比は北十間川・堅川で 25~35%と多摩川の 15%程度に比べて高かった。

逐次溶解法による鉄化学種ごとの濃度分布は、中層部で酸化力のある試薬によって抽出される成分が極大をとった。これは  $\text{FeS}_2$  の分布を示しており、Mössbauer 分光法と同じ結果であった。その他の元素についても、元素分析で得られた垂直分布をよく説明する結果が得られた。

総じて、各コアにおいて深さは異なるものの種々の指標や分析値が一致して極値をとるという結果が得られた。有機物の多い深さでは Cr など微量金属が多い、含水率データと風化進度を示す主成分スコアデータはよく似ている、など、指標と指標の間の相関関係でいずれのコアにもよく当てはまるというものを多く見いだすことができた。9 本のコアを通して物理指標値と化学分析値を相互に参照して一般的な関係を見いだした点は本研究の特徴とすることができる。

## 放射化分析法によるメダカの多元素同時分析

熊本大学大学院 自然科学研究科 自然システム専攻  
松下力示

本研究の目的はメダカ (*Oryzias latipes*) を河川水における重金属汚染の生物指標として利用することである。k<sub>0</sub>放射化分析法 (以下 k<sub>0</sub>法) を用いて熊本県内の河川に生息するメダカの多元素分析を行った。メダカは東北以南の広い範囲に分布しており、平野部を中心とする河川の下流域に生息していることから、比較的水質汚染に強い魚類の一種であると考えられる。また、成魚になっても 3cm 程度であるため丸ごと一匹の分析が可能である。

熊本県に河口がある第一級 3 河川 (緑川、菊池川、白川) の水系でサンプリングを行った。しかし、白川水系ではメダカをサンプリングすることができず、カダヤシ (*Gambusia affinis*) のみとなった。カダヤシとは北アメリカニュージャージー州からメキシコを原産地とする小型淡水魚で、形態や生息域、食餌など生態的地位がメダカと似通った外来種である。メダカはデシケータ中で乾燥後、ポリエチレン袋に一匹毎封入して、そのまま日本原子力研究所 (JAERI) 東海研究所の原子炉 JRR-4 を用いて <sup>24</sup>Na の生成を抑えるため低出力 (100kW 及び 350 kW) で 1~5 時間照射した。大学開放研究室の HP-Ge 半導体測定システム (Twin Detector-Auto Sample Changer) で冷却時間を変えて各メダカ試料を 2 回から 3 回測定した。その後、放射化分析支援ソフトウェア「SAMPO90」(Camberra 社製)、「KAYZERO / SOLCOI」(DSM Research 社製) を用いて解析した。また、k<sub>0</sub>法の精度について検証するために、原子吸光用標準溶液を用いて調製したろ紙標準試料と岩石標準試料 (JB-1、JG-1) をメダカ試料と同時に照射し分析した。

k<sub>0</sub>法の精度を検証した結果、本分析法による定量結果が信頼できるものであることが確認された。メダカに定量された元素は、Na ( $4.1 \times 10^2$  mg/kg ~  $9.5 \times 10^3$  mg/kg)、K ( $1.1 \times 10^3$  mg/kg ~  $3.3 \times 10^4$  mg/kg)、Sc ( $5.8 \times 10^{-2}$  mg/kg ~  $4.6 \times 10^{-1}$  mg/kg)、Mn ( $1.4 \times 10$  mg/kg ~  $7.1 \times 10$  mg/kg)、Fe ( $2.7 \times 10^2$  mg/kg ~  $2.2 \times 10^3$  mg/kg)、Co ( $9.1 \times 10^{-1}$  mg/kg ~ 2.1 mg/kg)、Zn ( $7.2 \times 10$  mg/kg ~  $4.0 \times 10^2$  mg/kg)、Br (1.4 mg/kg ~  $4.5 \times 10$  mg/kg)、Sr ( $7.1 \times 10$  mg/kg ~  $1.8 \times 10^2$  mg/kg) の 9 元素であった。

メダカの乾燥重量と元素濃度の関係を見ると、試料重量の増加にともない Sc 濃度は減少していた。他の元素についても濃度の減少傾向が見られ、成長にともなう希釈効果があると考えられる。このような傾向は *Tilapia nilotica* でも報告されている。

メダカを春 (3月~5月)、夏 (6月~8月)、秋 (9月~11月)、冬 (12月~2月) に分けて素濃度を比較した。ただし冬はメダカの採取ができなかったためデータはない。2001年と2002年の夏から秋にかけての元素濃度の変化を見る、Zn はほぼ横這いで両年とも一定、Sr は 2001 年はほぼ一定で 2002 年



総じて、各コアにおいて深さは異なるものの種々の指標や分析値が一致して極値をとるという結果が得られた。有機物の多い深さでは Cr など微量金属が多い、含水率データと風化進度を示す主成分スコアデータはよく似ている、など、指標と指標の間の相関関係でいずれのコアにもよく当てはまるというものを多く見いだすことができた。9 本のコアを通して物理指標値と化学分析値を相互に参照して一般的な関係を見いだした点は本研究の特徴とすることができる。

## 放射化分析法によるメダカの多元素同時分析

熊本大学大学院 自然科学研究科 自然システム専攻  
松下力示

本研究の目的はメダカ (*Oryzias latipes*) を河川水における重金属汚染の生物指標として利用することである。k<sub>0</sub>放射化分析法 (以下 k<sub>0</sub>法) を用いて熊本県内の河川に生息するメダカの多元素分析を行った。メダカは東北以南の広い範囲に分布しており、平野部を中心とする河川の下流域に生息していることから、比較的水質汚染に強い魚類の一種であると考えられる。また、成魚になっても 3cm 程度であるため丸ごと一匹の分析が可能である。

熊本県に河口がある第一級 3 河川 (緑川、菊池川、白川) の水系でサンプリングを行った。しかし、白川水系ではメダカをサンプリングすることができず、カダヤシ (*Gambusia affinis*) のみとなった。カダヤシとは北アメリカニュージャージー州からメキシコを原産地とする小型淡水魚で、形態や生息域、食餌など生態的地位がメダカと似通った外来種である。メダカはデシケータ中で乾燥後、ポリエチレン袋に一匹毎封入して、そのまま日本原子力研究所 (JAERI) 東海研究所の原子炉 JRR-4 を用いて <sup>24</sup>Na の生成を抑えるため低出力 (100kW 及び 350 kW) で 1~5 時間照射した。大学開放研究室の HP-Ge 半導体測定システム (Twin Detector-Auto Sample Changer) で冷却時間を変えて各メダカ試料を 2 回から 3 回測定した。その後、放射化分析支援ソフトウェア「SAMPO90」(Camberra 社製)、「KAYZERO / SOLCOI」(DSM Research 社製) を用いて解析した。また、k<sub>0</sub>法の精度について検証するために、原子吸光用標準溶液を用いて調製したろ紙標準試料と岩石標準試料 (JB-1、JG-1) をメダカ試料と同時に照射し分析した。

k<sub>0</sub>法の精度を検証した結果、本分析法による定量結果が信頼できるものであることが確認された。メダカに定量された元素は、Na ( $4.1 \times 10^2$  mg/kg ~  $9.5 \times 10^3$  mg/kg)、K ( $1.1 \times 10^3$  mg/kg ~  $3.3 \times 10^4$  mg/kg)、Sc ( $5.8 \times 10^{-2}$  mg/kg ~  $4.6 \times 10^{-1}$  mg/kg)、Mn ( $1.4 \times 10$  mg/kg ~  $7.1 \times 10$  mg/kg)、Fe ( $2.7 \times 10^2$  mg/kg ~  $2.2 \times 10^3$  mg/kg)、Co ( $9.1 \times 10^{-1}$  mg/kg ~ 2.1 mg/kg)、Zn ( $7.2 \times 10$  mg/kg ~  $4.0 \times 10^2$  mg/kg)、Br (1.4 mg/kg ~  $4.5 \times 10$  mg/kg)、Sr ( $7.1 \times 10$  mg/kg ~  $1.8 \times 10^2$  mg/kg) の 9 元素であった。

メダカの乾燥重量と元素濃度の関係をみると、試料重量の増加にともない Sc 濃度は減少していた。他の元素についても濃度の減少傾向が見られ、成長にともなう希釈効果があると考えられる。このような傾向は *Tilapia nilotica* でも報告されている。

メダカを春 (3月~5月)、夏 (6月~8月)、秋 (9月~11月)、冬 (12月~2月) に分けて素濃度を比較した。ただし冬はメダカの採取ができなかったためデータはない。2001年と2002年の夏から秋にかけての元素濃度の変化を見る、Zn はほぼ横這いで両年とも一定、Sr は 2001 年はほぼ一定で 2002 年

は増加、Mn は兩年ともやや減少傾向、Br は 2001 年は増加上昇しているもの 2002 年は逆に減少していた。農地付近に生息する魚類 (*Mugil* sp. と *Tilapia* sp.) は夏場に重金属の全量が最大になり秋、冬、春になるにつれて重金属濃度の減少が見られるという報告があるが、メダカでは夏から秋にかけての急激な濃度の減少は見られなかった。これは、メダカの寿命が 1 年から 2 年と短いため体内に重金属が蓄積されにくいことなどが関係していると考えられる。今回は定量できた元素数が少なかったため、河川の重金属汚染の違いを評価するまでは至らなかった。

本照射条件では 9 元素が定量できたが、検出元素数を増やすには、(1) 試料重量を増やす、(2) 照射時間を長くすることが考えられる。メダカは大きなものでも乾燥重量は 60mg 以下がほとんどであることから、丸ごと一匹分析する手法では重量を増やすことはできない。低出力による照射は長くても 6 時間程度であるから、フラックスを上げるにはフルパワーで照射するしかない。例えば、Sacramento blackfish (*Orthodon microlepidotus*; コイの仲間) の元素分析では、乾燥重量 100 mg~150 mg の試料を石英管に封入し、熱中性子束が  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>・s で 24 時間照射することで、Fe、Co、Zn、As、Se、Br、Rb、Sb、Cs などが定量されている。これは本研究で利用した原子炉 JRR-4 の場合では、出力 350 kW で 24 時間または最大出力 3.5 MW で 2.5 時間照射に相当する。JRR-4 で出力 3.5 MW で 2.5 時間照射を行えばメダカ 1 匹でも十分に微量重金属元素の定量を行えると思われる。しかしこの場合、試料を石英管に封入しなければならないということで、多少前処理に手間がかかることになる。

## 南極ユークライト隕石と Dhofar 007 の化学組成に関する研究

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻  
宇宙化学研究室 脊戸柳 武彦

**【序論】** ホワルダイト、ユークライト、ダイオジェナイト (HED) は火成作用によって形成した隕石であり、岩石学的特徴と化学組成から成因的に関連していると考えられている。酸素同位体組成の結果、反射スペクトルの測定結果から同一母天体 (おそらく小惑星 4-Vesta) を起源とすると考えられてきた。また、HED 隕石の年代が ~4.5 Ga と非常に古いことは、母天体における火成作用が太陽系形成の初期に限られていたことを示す。

ユークライトは輝石と斜長石を主成分とする斑レイ岩 (集積岩型ユークライト)、もしくは玄武岩 (非集積岩型ユークライト) である。非集積岩型ユークライトは HED 母天体上の地殻物質であると考えられてきた。それらの多くは変成岩であり、その変成度は輝石の鉱物学的特徴から 7 つのタイプに分類される。もしユークライトが地殻形成の連続的なマグマの噴出による埋没によって変成を受けたならば、変成度と噴出のタイミングに直接的な関係があるはずである。モノミクトユークライト、角礫化を受けていないユークライトは、その母液相の化学組成を保持していると考えられ、マグマの進化を考察する上で理想的な試料である。本研究では岩石学、鉱物学的特徴および変成度が既知の、二つの角礫化を受けていないユークライトと、一つのモノミクトユークライトについての全岩化学組成を求め、個々の隕石の形成と地殻の進化について考察した。

ユークライトは火成作用によって形成した岩石であるため通常、金属相 (メタル相) をほとんど含まない。しかし、1999 年にオマーン砂漠で発見されたエコンドライト、Dhofar 007 は初期分析により集積

は増加、Mn は兩年ともやや減少傾向、Br は 2001 年は増加上昇しているもの 2002 年は逆に減少していた。農地付近に生息する魚類 (*Mugil* sp. と *Tilapia* sp.) は夏場に重金属の全量が最大になり秋、冬、春になるにつれて重金属濃度の減少が見られるという報告があるが、メダカでは夏から秋にかけての急激な濃度の減少は見られなかった。これは、メダカの寿命が 1 年から 2 年と短いため体内に重金属が蓄積されにくいことなどが関係していると考えられる。今回は定量できた元素数が少なかったため、河川の重金属汚染の違いを評価するまでは至らなかった。

本照射条件では 9 元素が定量できたが、検出元素数を増やすには、(1) 試料重量を増やす、(2) 照射時間を長くすることが考えられる。メダカは大きなものでも乾燥重量は 60mg 以下がほとんどであることから、丸ごと一匹分析する手法では重量を増やすことはできない。低出力による照射は長くても 6 時間程度であるから、フラックスを上げるにはフルパワーで照射するしかない。例えば、Sacramento blackfish (*Orthodon microlepidotus*; コイの仲間) の元素分析では、乾燥重量 100 mg~150 mg の試料を石英管に封入し、熱中性子束が  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>・s で 24 時間照射することで、Fe、Co、Zn、As、Se、Br、Rb、Sb、Cs などが定量されている。これは本研究で利用した原子炉 JRR-4 の場合では、出力 350 kW で 24 時間または最大出力 3.5 MW で 2.5 時間照射に相当する。JRR-4 で出力 3.5 MW で 2.5 時間照射を行えばメダカ 1 匹でも十分に微量重金属元素の定量を行えると思われる。しかしこの場合、試料を石英管に封入しなければならないということで、多少前処理に手間がかかることになる。

## 南極ユークライト隕石と Dhofar 007 の化学組成に関する研究

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻  
宇宙化学研究室 脊戸柳 武彦

**【序論】** ホワルダイト、ユークライト、ダイオジェナイト (HED) は火成作用によって形成した隕石であり、岩石学的特徴と化学組成から成因的に関連していると考えられている。酸素同位体組成の結果、反射スペクトルの測定結果から同一母天体 (おそらく小惑星 4-Vesta) を起源とすると考えられてきた。また、HED 隕石の年代が ~4.5 Ga と非常に古いことは、母天体における火成作用が太陽系形成の初期に限られていたことを示す。

ユークライトは輝石と斜長石を主成分とする斑レイ岩 (集積岩型ユークライト)、もしくは玄武岩 (非集積岩型ユークライト) である。非集積岩型ユークライトは HED 母天体上の地殻物質であると考えられてきた。それらの多くは変成岩であり、その変成度は輝石の鉱物学的特徴から 7 つのタイプに分類される。もしユークライトが地殻形成の連続的なマグマの噴出による埋没によって変成を受けたならば、変成度と噴出のタイミングに直接的な関係があるはずである。モノミクトユークライト、角礫化を受けていないユークライトは、その母液相の化学組成を保持していると考えられ、マグマの進化を考察する上で理想的な試料である。本研究では岩石学、鉱物学的特徴および変成度が既知の、二つの角礫化を受けていないユークライトと、一つのモノミクトユークライトについての全岩化学組成を求め、個々の隕石の形成と地殻の進化について考察した。

ユークライトは火成作用によって形成した岩石であるため通常、金属相 (メタル相) をほとんど含まない。しかし、1999 年にオマーン砂漠で発見されたエコンドライト、Dhofar 007 は初期分析により集積

岩型ユークライトに分類されたにもかかわらず、Fe-Ni 合金を 1.6 Vol%含む。このことは Dhofar 007 が特異なエコンドライトであることを意味する。そこで、本研究では Dhofar 007 の化学組成を求め、同隕石の特徴付け、及びメタル相の起源について考察することも目的とした。

**【実験】** 試料は、国立極地研究所から提供された 10 個の南極 HED 隕石、及び Dhofar 007 を用いた。南極隕石は全岩分析用に数グラム単位の岩石を粉末にしたものを使用した。Dhofar 007 は総重量約 2 g の 4 つの岩石片を使用し、そのうち約 1 g の岩石片を全岩分析用にめいの乳鉢で粉末試料にした。残りは破碎後に、磁石と顕微鏡下でのハンドピッキングによる金属相の分離に用いた。また、Dhofar 007 の薄片について実体顕微鏡、及び走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。全岩、メタル相の分析は即発  $\gamma$  線分析法 (PGA)、機器中性子放射化分析法 (INAA)、機器光量子放射化分析法 (IPAA) を用いた。PGA, INAA は日本原子力研究所、IPAA は東北大学原子核理学研究施設において実施した。また、希土類元素 (REE), Th, U の定量は誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用い、白金族元素の定量は Fire-assay と ICP-MS を組み合わせた定量分析法を用いた。

**【結果・考察】 Dhofar 007:** 全岩の  $mg\# = 100Mg/(Mg+Fe)$  は 51.6 と集積岩型ユークライトの範囲内である。REE は含有量が  $1.6-2.8 \times CI$  で、太陽系の平均組成を示す CI コンドライトで規格化したパターンは HREE にかけて滑らかに増加し、Eu に正の異常を持つ、集積岩型ユークライトの典型的なパターンを示す (Fig.)。また、顆粒状の輝石と斜長石から構成される斑レイ岩である点においても Dhofar 007 は集積岩型ユークライトと類似する。

メタル相の起源として 1) ケイ酸塩中の Fe の還元、2) 母天体上での衝突イベントの際の外部物質からの混入、3) メソシデライト母天体起源、の三つの可能性が考えられる。全岩の親鉄元素の含有量は、他のユークライトと比較して非常に高い値を示す (e.g., Ni:  $\times 10^{-10^3}$ , Ir:  $\times 10^{-2-10^4}$ , Au:  $\times 10^{-10^2}$ )。これは、メタル相がケイ酸塩中の Fe の還元による形成ではないことを示す。磁石を用いて分離した磁性の強いフラクションの CI コンドライト組成で規格化した親鉄元素組成 ( $(Os/Ni)_{CI} = 1.12$ ,  $(Ir/Ni)_{CI} = 0.97$ , and  $(Au/Ni)_{CI} = 0.95$ ) は、メソシデライトのメタル相の値 ( $(Os/Ni)_{CI} = 0.97$ ,  $(Ir/Ni)_{CI} = 0.93$ , and  $(Au/Ni)_{CI} = 1.06$ ) と非常によく一致し、Dhofar 007 のメタル相とメソシデライトのメタル相との強い親類関係を示唆する。メソシデライトのシリケート相も火成岩であり、その化学組成はユークライトと類似しており二つを区別することは困難である。以上の結果から、Dhofar 007 は HED 母天体上での衝突イベントによってメソシデライト起源のメタル相が混入して形成したか、あるいはメソシデライトそのものに起源を持つものであると考えられる。

**Noncumulate eucrites: Asuka(A) 87272, A 881467, and A 881747:** A 87272, A 881467, A 881747 は輝石の鉱物学特徴からそれぞれ type 7, eucritic granulite, type 4 に分類される。Type 4, type 7 が共に輝石中に Ca-zoning を残していることは、熱変成時のピーク温度 (800-1000 °C) が、Ca-zoning が見られない type 5, type 6 のそれ (~1000 °C) と比較して低かったことを示唆する。そこで本研究では、type 4 と type 7 の関連性に注目した。三つの隕石は同程度の  $mg\#$  を持ち、非集積岩型ユークライトの範囲内に分布する。一方、液相濃集元素の含有量では大きな変動が認められる。A 881747 (type 4) の REE 含有量は  $13-19 \times CI$  で LREE に富み、Eu に負の異常を持つパターンを示す (Fig.)。このパターンは他の type 4 ユークライトにも確認でき、明らかに固液分配時の液相の特徴を示す。A 87272 (type 7) の REE 含有量は  $7-8 \times CI$  で、

集積岩型ユークライトと main group eucrite (REE 含有量が $\sim 10 \times CI$  でフラットなパターンを持ち、主に type 5 に分類される。) の中間の含有量であった (Fig.)。そのパターンは HREE に富み、Eu に正の異常を示す。これは集積岩型ユークライトに見られるパターンと同様である。一方、A 881467 は main group eucrite と比較して REE 含有量が高く ( $9-12 \times CI$ )、LREE に富み、僅かに Eu の正の異常を示す (Fig.)。鉱物学的知見から type 4 と type 7 は噴出時期が同じであった可能性が示唆されるが、化学組成からはその可能性は支持されない。変成度の大きい A 87272 が最も REE に乏しく、変成度の小さい A 881747 が最も REE に富むことは、マグマの分別結晶化と HED 母天体表面への噴出のタイミングに明らかに関連性があることを意味する。A 881747 は、母天体内部で分別結晶化が進んだことによって生成した進化したマグマが、地殻形成の比較的遅い時期に HED 母天体表面に噴出して形成したと考えられる。しかし、mg#, REE 含有量が共に低く、集積岩型ユークライトに類似した REE パターンを持つ A 87272 はこのモデルから説明することはできない。A 87272 は、多くのユークライトを形成した液相と異なる化学組成をもつ液相から形成したと考えられる。

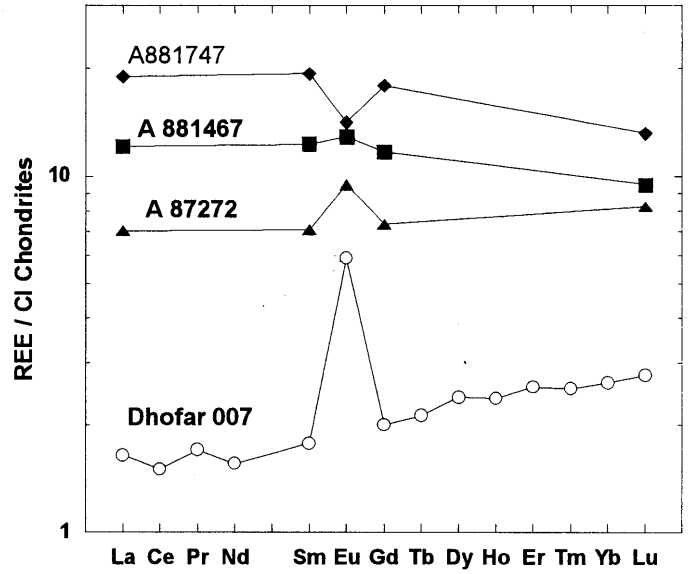
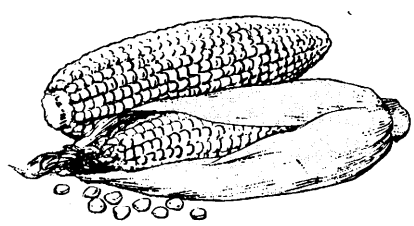


Fig. CI chondrite-normalized REE patterns for Dhofar 007, A 87272, A 881467, and A 881747.



離乳後の成長期における亜鉛欠乏がマウスの生体  
および微量元素の挙動に与える影響

4003-2014 前津 仁美

《 緒言 》 生体内には、その生命活動を維持するために不可欠な約 30 種類の生体必須元素が存在しているが、その中には生体内での存在割合が 0.01%以下の 18 種類の微量元素が含まれる。健康な生体においては、微量元素濃度は一定に保たれ正常な生理機能を維持しているが、種々の環境悪化に伴う濃度バランスの乱れは、生体機能に多大な影響を及ぼし、それぞれの微量元素に由来する機能不全や疾病を誘発する。近年、生体微量元素の機能について、生物学・医学・薬学・生化学・栄養学などの幅広い分野において関心を集めてきている。亜鉛欠乏症は、現代のインスタント食品やスナック菓子に依存する食生活から懸念されている微量元素欠乏症の一つであり、その頻度も高い。この亜鉛は、生体内において存在量が多く、様々な生理機能を持っており生体における必須性は非常に高い。しかしながら、現在のところ、臨床検査データによる亜鉛欠乏の判断は困難とされ、亜鉛を投与することにより諸症状が改善されれば、亜鉛欠乏症と診断されているのが現状である。

当研究室では、生体内における亜鉛の機能について、亜鉛欠乏という病的状態を利用して検討し、その欠乏によって引き起こされる微量元素の生体内挙動の変化、つまり微量元素間の生体内相互作用について検討している。本研究では、離乳直後の仔マウスに対して亜鉛欠乏実験を行い、離乳直後の成長期における亜鉛欠乏が仔マウスに与える影響について検討した。外見的な知見と合わせて、血液生化学的検査、および放射化分析法を用いて仔マウスの臓器・組織内の元素を定量し、対照群と比較することで、亜鉛欠乏の影響を検討した。

《 実験 》 ICR 系の母マウスから生まれた新生仔マウスを、授乳期にあたる生後 3 週間は母マウスとともに飼育した。3 週齢となった仔マウスを、亜鉛欠乏群と対照群の 2 群に分けて離乳させ、それぞれ、亜鉛欠乏餌と対照餌を与えて一定期間 (3 日間・1 週間・3 週間・4 週間・5 週間・6 週間) の飼育を行った。飼育期間終了後、エーテル麻酔下で心臓採血を行い、続いて臓器および組織を摘出し、凍結乾燥して分析試料とした。この試料に熱中性子照射を行った後、HPGe 半導体検出器にて  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行い、亜鉛をはじめとする 12 元素を定量した。本研究では、肝臓 (LV)、腎臓 (KD)、すい臓 (PC)、骨 (BN) の 4 臓器について分析した。

《 結果および考察 》 図 1 に飼育期間中におけるマウスの体重変化を示した。亜鉛欠乏実験開始後 1 週間で、亜鉛欠乏群と対照群の体重に有意な差が認められた。飼育期間が長くなるにつれ、順調な体重増加を示した対照群に対し、亜鉛欠乏群においては体重増加はほとんど見られず、明らかな成長障害を起こしていた。また、脱毛症状や、眼の周辺・両肢に皮膚障害が認められた。飼育 5 週目以降の欠乏群においては死亡例もみられた。

離乳後 3 日間の飼育で、亜鉛欠乏群の骨とすい臓中の亜鉛濃度は対照群と比べて明らかに減少しており、骨の亜鉛濃度については飼育期間が長くなるにつれて減少する傾向を示した。肝臓と腎臓においては 3 日間の飼育では欠乏群と対照群のその濃度に有意な差は見られなかったが、3 週間飼育した欠乏群の肝臓中の亜鉛濃度は有

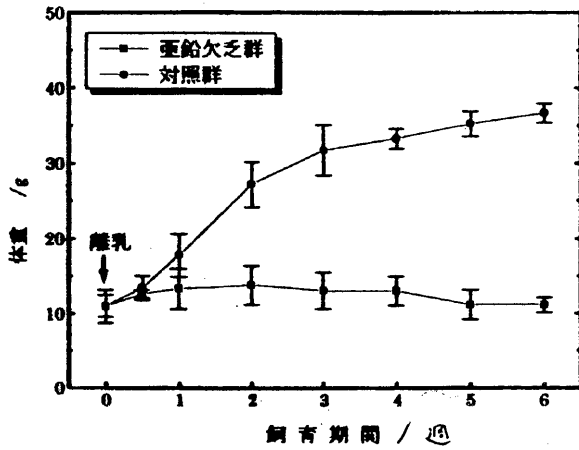


図1 体重変化

を多く貯蔵する機能をもつ組織であることが知られている。そのことと、亜鉛欠乏状態における、骨に特徴的な亜鉛濃度の変化を考慮すると、餌からの亜鉛の摂取が制限され、生体中における亜鉛の含有量が減少すると、各臓器中での生体機能を維持するために、この骨から亜鉛が肝臓や腎臓といった他の臓器へ供給されていると考えられる。また、骨中の亜鉛濃度が  $30 \mu\text{g/g}$  付近まで減少したところで脱毛症状が現れはじめていること、さらに  $20 \mu\text{g/g}$  付近で死亡例が多く見られることから、この濃度付近に骨からの亜鉛供給の限界、つまりは生命を維持していくうえでの骨中の亜鉛濃度の限界値が存在するのではないかと考えられる。さらに本研究では、亜鉛欠乏状態で各臓器・組織中の亜鉛および亜鉛以外の元素濃度がどのように変化しているか詳細な検討とともに、血液生化学的検査も行ない、その結果も合わせて検討した。

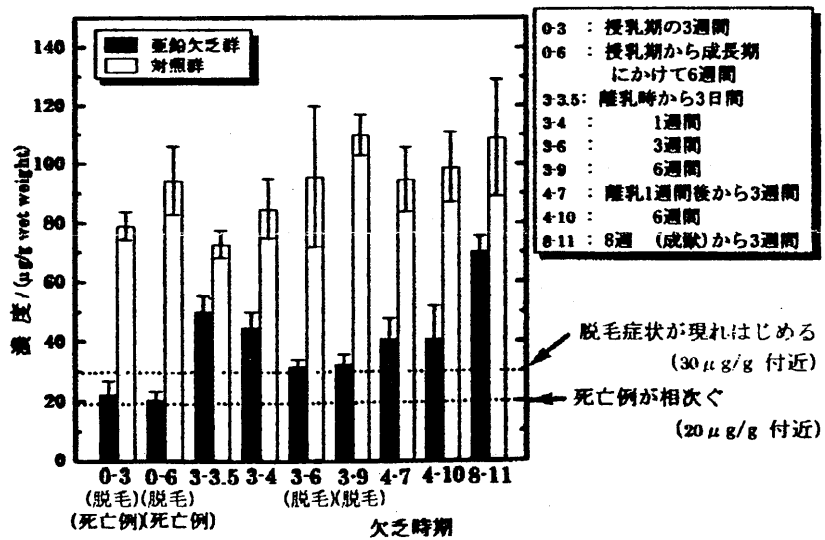


図2 骨における Zn 濃度と欠乏時期との関係

意に減少していた。

これまで、当研究室においては授乳期・成長期・成獣マウスなど、様々な成長段階のマウスに対して亜鉛欠乏実験を行ってきた。骨中の亜鉛濃度と、亜鉛欠乏実験を行った時期との関係を図2に示す。どの段階においても、亜鉛欠乏群の骨中での亜鉛濃度の速やかな減少が認められ、飼育期間が長くなるにつれさらに減少していく傾向にあったが、それぞれの成長段階に応じてその程度は異なっており、欠乏時期の早いほど、また、欠乏期間が長くなるほど著しい亜鉛濃度の低下が認められた。骨は亜鉛

(静岡大学大学院理工学研究科化学専攻)

## 万代鉱源泉の溶存成分組成経年変化と湧出環境の変化

上智大学理工学部化学科 川井 智

## 1. 始めに

万代鉱源泉は、群馬県の草津白根山東麓に位置し、1970年に湧出を開始した酸性源泉である。上智大学無機化学研究室(以下、当研究室)では1975年から現在(2002年)に至るまで継続的に万代鉱源泉水を採取し、ただちに主要溶存成分等を分析した上、採取温泉水を保管している。

## 2. 目的

万代鉱源泉の湧出開始当初の鉄濃度は、当地域の酸性源泉としては特異的に低いものであったが、近年著しい濃度増加が観測されている。本研究はその現象の原因を解明することを目的とした。

万代鉱は元来硫黄の採掘を目的として掘削されたものであり、付近の地層には硫化鉄などの硫化物が存在することが報告されている<sup>1)</sup>。硫化物鉱物には一般的にヒ素が含まれている。ヒ素を分析し、その経年変化を考察することが、近年の鉄濃度増加を解明する上での一助となると考え、保存されている温泉水中のヒ素を定量することとした。

## 3. ヒ素の定量方法

ヒ素の定量には中性子放射化分析法を用いた。試料は、1970年から2002年までの万代鉱源泉水を用いた。温泉水0.5 cm<sup>3</sup>を約20×20 mmのろ紙を挟んだポリエチレンバッグに注入し、その状態で自然乾燥させた後、ポリシーラーで密封した。同様の方法で比較標準試料を調製した。和光純薬株式会社の原子吸光分析用ヒ素標準液を使い、1試料当たりのヒ素が10 µgとなるように調製した。これらを日本原子力研究所東海研究所の原子炉JRR-3の照射設備PN-1を使用して中性子照射を行なった。照射時間は3分間とした。γ線計測には高純度ゲルマニウム半導体検出器ならびに4096チャンネル波高分析器を用い、照射翌日に温泉水は1試料当たり3000秒間、ヒ素標準試料は1試料当たり1000秒間測定した。試料は、1975年から2002年までの各年度の温泉試料1試料ずつと、ヒ素標準試料1試料を合わせて1セットとして3セット調製し、各1回ずつ照射・測定を行なった。

## 4. 結果と考察

図1は万代鉱源泉の溶存成分濃度の経年変化を示したものである。ナトリウム・カリウム・硫酸イオン濃度は既に報告されている値を用いた<sup>2)3)4)</sup>。鉄濃度は、保存試料を一斉にICP発光分析法により再測定した値を用いた。ヒ素濃度は、先述の中性子放射化分析法により測定した値を用いている。

図1より、各成分濃度毎に相関性のあるものないものがあることがわかる。アルカリ金属であるナトリウム濃度とカリウム濃度はともに1982年より濃度上昇を開始しており、相関性が見られた。またヒ素濃度と鉄濃度の間に非常に高い相関性があることがわかった。ヒ素濃度と鉄濃度はそれぞれ1985年より濃度上昇を開始しており、アルカリ金属とは異なる傾向である。これは、鉄とヒ素の濃度変動の要因は同一であるが、アルカリ金属の濃度変動要因とは独立していることを示唆している。近年の万代鉱源泉の鉄濃度増加の原因が、万代鉱付近に存在する硫化鉄鉱物の溶解であるとする、硫化鉄鉱物に一般的に含有されるヒ素と鉄が相関性を示すことを説明できる。万代鉱の湧出開始とともに外気が坑内に入ってきたことは充分ありえたことである。湧出開始から徐々に坑内の硫化鉄鉱物が空気酸化され溶解したと考えられる。硫酸イオンと鉄には目立った相関性は見られないが、これは硫酸イオンは火山に本質的に含まれているために、硫化鉄鉱物の溶解による影響が小さかったためと考えられる。

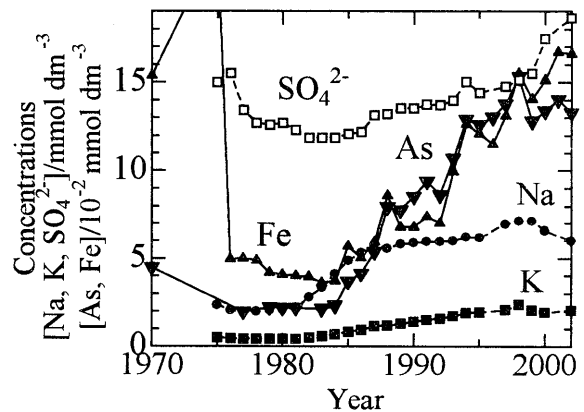


Fig. 1 Secular changes in concentrations of dissolved components in Bandaiko hot spring water since 1970.



## 5. 結論

近年の万代鉱源泉に含まれる鉄濃度上昇の原因は、温泉水の湧出経路に存在する、硫化鉄鉱物として地層中に固定されていた鉄が、万代鉱の大気開放により外気に触れることで酸化され溶解を始めたことが原因である可能性が高いといえる。

1) 安藤武, 草津殺生河原地熱地帯調査報告, 地質調査書月報, 8, 3, 131-137 (1960)

# アルナイトの生成過程におけるランタノイド元素相互分別機構の解明

上智大学理工学部化学科 長谷川 潤

## 【目的】

火山性の酸性変質地帯に一般的に認められる二次生成鉱物のアルナイト ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) は特徴的なランタノイド元素相互分別パターンを示す。その分別パターンは一般的な火山岩に比較して相対的に軽ランタノイド元素に富み、重ランタノイド元素に乏しい。本研究は、アルナイトの生成過程におけるランタノイド元素相互分別機構を解明することを最終目的としている。しかし、天然試料の分析・解析からでは、この機構の詳細をとらえることは極めて困難であったため、今回実験室レベルに単純化した条件でアルナイトの合成実験を行い、それを基に天然でどのようにランタノイド元素がアルナイトに取り込まれているかを推定することを試みた。

## 【実験】

1. 硫酸アルミニウム及びカリウムミョウバン、ナトリウムミョウバンの混合水溶液を出発溶液とし、これに少量のランタノイドを添加した系から、 $202\sim 207^\circ\text{C}$ 、 $77\sim 78\text{ kg/cm}^2$  及び  $195\sim 200^\circ\text{C}$ 、 $12\sim 14\text{ kg/cm}^2$  でアルナイト系鉱物の合成を行った。得られた合成物は乾燥後、粉末 X 線回折にて生成物の同定を行い、中性子放射化分析、ICP 発光分析並びにフレイム発光分析により化学組成を求めた。2. 比較試料として群馬県草津白根火山地域で採取された天然産アルナイト試料の分析を行った。中性子放射化分析法によりランタノイド元素を、珪酸塩分析法・ICP 発光分析法により主成分を定量した。

## 【結果と考察】

高温・高圧下での合成実験により、ほぼ純粋なアルナイト系鉱物が生成することが確認された。出発溶液の Na と K の物質質量比を変えると、それに応じて生成したアルナイト系鉱物中の Na と K の比が変化した。

Fig-1 には、合成実験により得られたアルナイト系鉱物のランタノイド元素の分配比 (合成物/出発溶液) を示す。これを見ると、カリウムミョウバンを出発原料に用いた場合、反応圧力の違いにより、ランタノイド元素の取り込み量に違いが生じたものの、その相互分別パターンの形状は共にほぼ水平なものであった。これは、出発溶液中に存在するランタノイド元素が、大きな相互分別を示すことなく、ほぼそのままの割合で合成物中に取り込まれたことを示している。しかし、その分別パターンの細部を見ると、Sm 以降で小さな上に凸の弧が連続的に繋がったような形状を示しており、テトラド効果による分配を示している可能性がある。一方、ナトリウムミョウバンを出発原料とした場合、 $205.5^\circ\text{C}$ 、 $77.2\text{ kg/cm}^2$  ではカリウムミョウバンの時と同様の傾向が見られるが、 $194.7^\circ\text{C}$ 、 $12.1\text{ kg/cm}^2$  では La~Sm までに連続的な減少傾向が見られ、軽ランタノイドと重ランタノイドに明瞭な相互分別が見られた。これは、天然で観察されるランタノイド相互分別パターンの傾向と定性的に一致していると言える。従って、合成実験の結果は、ランタノイド元素の分別現象がアルカリ金属の含有量比に少なからず影響を受けていることを示唆している。現在、ランタノイド元素相互分別現象に影響を及ぼす他の要因について検討中である。

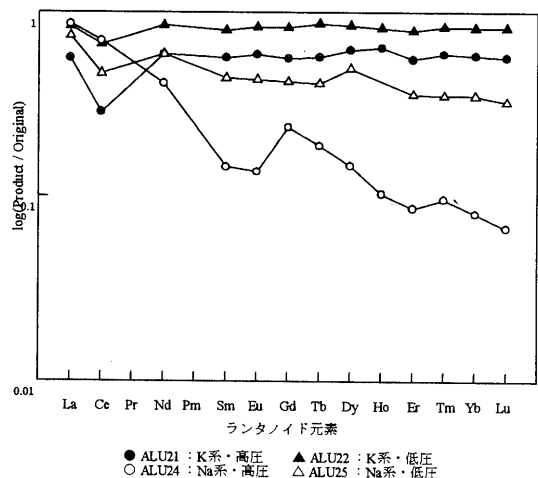


Fig. 1 合成明礬石中のランタノイド元素分配パターン

## 5. 結論

近年の万代鉱源泉に含まれる鉄濃度上昇の原因は、温泉水の湧出経路に存在する、硫化鉄鉱物として地層中に固定されていた鉄が、万代鉱の大気開放により外気に触れることで酸化され溶解を始めたことが原因である可能性が高いといえる。

1) 安藤武, 草津殺生河原地熱地帯調査報告, 地質調査書月報, 8, 3, 131-137 (1960)

# アルナイトの生成過程におけるランタノイド元素相互分別機構の解明

上智大学理工学部化学科 長谷川 潤

## 【目的】

火山性の酸性変質地帯に一般的に認められる二次生成鉱物のアルナイト ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) は特徴的なランタノイド元素相互分別パターンを示す。その分別パターンは一般的な火山岩に比較して相対的に軽ランタノイド元素に富み、重ランタノイド元素に乏しい。本研究は、アルナイトの生成過程におけるランタノイド元素分別機構を解明することを最終目的としている。しかし、天然試料の分析・解析からでは、この機構の詳細をとらえることは極めて困難であったため、今回実験室レベルに単純化した条件でアルナイトの合成実験を行い、それを基に天然でどのようにランタノイド元素がアルナイトに取り込まれているかを推定することを試みた。

## 【実験】

1. 硫酸アルミニウム及びカリウムミョウバン、ナトリウムミョウバンの混合水溶液を出発溶液とし、これに少量のランタノイドを添加した系から、 $202\sim 207^\circ\text{C}$ 、 $77\sim 78\text{ kg/cm}^2$  及び  $195\sim 200^\circ\text{C}$ 、 $12\sim 14\text{ kg/cm}^2$  でアルナイト系鉱物の合成を行った。得られた合成物は乾燥後、粉末 X 線回折にて生成物の同定を行い、中性子放射化分析、ICP 発光分析並びにフレイム発光分析により化学組成を求めた。2. 比較試料として群馬県草津白根火山地域で採取された天然産アルナイト試料の分析を行った。中性子放射化分析法によりランタノイド元素を、珪酸塩分析法・ICP 発光分析法により主成分を定量した。

## 【結果と考察】

高温・高圧下での合成実験により、ほぼ純粋なアルナイト系鉱物が生成することが確認された。出発溶液の Na と K の物質質量比を変えると、それに応じて生成したアルナイト系鉱物中の Na と K の比が変化した。

Fig-1 には、合成実験により得られたアルナイト系鉱物のランタノイド元素の分配比 (合成物/出発溶液) を示す。これを見ると、カリウムミョウバンを出発原料に用いた場合、反応圧力の違いにより、ランタノイド元素の取り込み量に違いが生じたものの、その相互分別パターンの形状は共にほぼ水平なものであった。これは、出発溶液中に存在するランタノイド元素が、大きな相互分別を示すことなく、ほぼそのままの割合で合成物中に取り込まれたことを示している。しかし、その分別パターンの細部を見ると、Sm 以降で小さな上に凸の弧が連続的に繋がったような形状を示しており、テトラド効果による分配を示している可能性がある。一方、ナトリウムミョウバンを出発原料とした場合、 $205.5^\circ\text{C}$ 、 $77.2\text{ kg/cm}^2$  ではカリウムミョウバンの時と同様の傾向が見られるが、 $194.7^\circ\text{C}$ 、 $12.1\text{ kg/cm}^2$  では La~Sm までに連続的な減少傾向が見られ、軽ランタノイドと重ランタノイドに明瞭な相互分別が見られた。これは、天然で観察されるランタノイド相互分別パターンの傾向と定性的に一致していると言える。従って、合成実験の結果は、ランタノイド元素の分別現象がアルカリ金属の含有量比に少なからず影響を受けていることを示唆している。現在、ランタノイド元素相互分別現象に影響を及ぼす他の要因について検討中である。

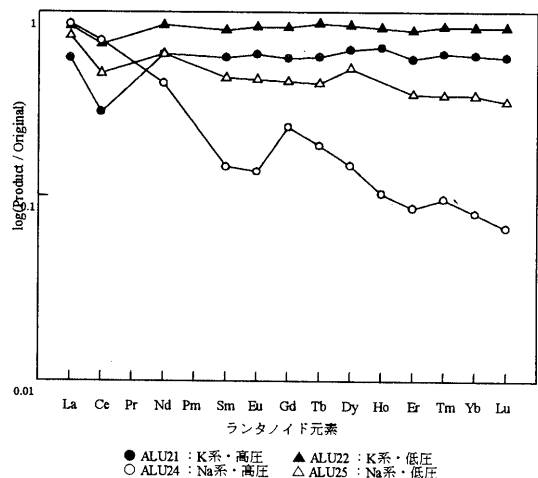


Fig. 1 合成明礬石中のランタノイド元素分配パターン

【緒言】 亜鉛は、多くの金属酵素の構成成分・免疫・増殖調節因子など様々な生化学的過程に参与する、極めて重要な生体微量元素の一つである。当研究室ではマウスを実験動物とし、亜鉛欠乏状態での各臓器における亜鉛を中心とした生体微量元素の濃度変化に注目して、生体内の金属タンパク質を介しての微量元素間の相互作用について研究している。本研究では、臓器の中でも 400 種類以上の亜鉛酵素を含むといわれている肝臓に着目し、亜鉛欠乏が肝細胞内の微量元素の挙動に与える影響について検討した。さらに、3 週齢という離乳時期から成長期にあたる 3 週間における亜鉛欠乏の影響を検討するため、3 週齢マウスと成獣である 8 週齢マウスの結果を比較した。

【実験】 3 週齢および 8 週齢から 3 週間飼育を行った亜鉛欠乏マウスと対照マウスそれぞれの肝臓を、細胞分画法により核・ミトコンドリア・ミクロソーム・細胞質基質の 4 つの画分に分離した。その後、凍結乾燥を行い照射試料とし、機器中性子放射化分析法により各画分中の Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Se および Rb の含有量を分析した。

【結果・考察】 図は肝臓 1 g あたりに換算した Zn および Co の含有量を示したものである。3 週齢から Zn を欠乏させたマウス肝臓の核画分において、Zn の減少が顕著であった。これは Zn が DNA ポリメラーゼの構成成分であることを考慮すると、核中の Zn 濃度の減少が DNA 合成能の低下を引き起こし、亜鉛欠乏症の特徴の一つである成長障害の原因となっている可能性が考えられる。Co はいずれの場合も亜鉛欠乏群では含有量が増加していたが、特に細胞質基質での増加が顕著であった。このことより、可溶性タンパク質への Co の結合、遊離の Co の増加、さらに *in vitro* においては Zn と Co が置換可能であることから *in vivo* においても同様な置換反応が起こっている可能性も挙げられる。Fe はミクロソーム中での濃度増加が顕著であったが、ミクロソームに存在する Fe 含有タンパク質としてはフェリチン、シトクロム P-450 などが知られている。Zn 欠乏ラットの肝細胞中ミクロソームにおけるヘム鉄の含有量は変化しない<sup>1)</sup> ことから、非ヘム鉄の増加が考えられる。1) Y. Iizuka et al., Effect of Trace Elements on the Drug Metabolizing Enzymes in Rats 理研シンポジウム 生体微量元素 2000 (H12.12.1 理研)

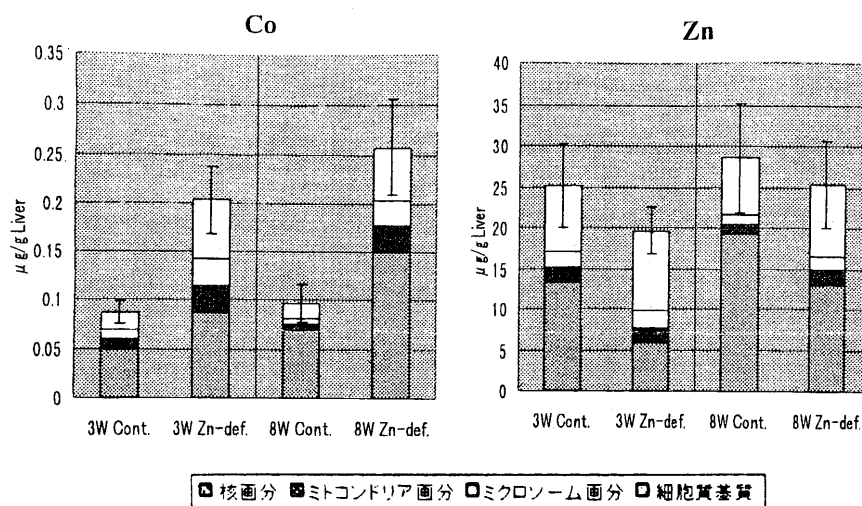


図 肝臓 1 g あたりの元素含有量

(静岡大学理学部化学科)

## 【緒言】

亜鉛は必須微量元素の1つであり、亜鉛酵素として酵素反応に関与するなど生体中で様々な働きをしている。この亜鉛が欠乏すると、味覚・嗅覚障害、皮膚障害、発育不全、性腺機能低下などの症状が現われることが知られている。最近では若者の偏食に伴う亜鉛不足が味覚障害を引き起こすとして注目を浴びてきている。しかし、亜鉛不足は若者に限ったことではなく、偏食や食品添加物に囲まれた生活をしている現代人は誰もが日常的な亜鉛摂取不足に陥りやすい。そして、そのことが様々な病気の引き金になっているとも考えられる。当研究室では、これまで、亜鉛濃度が $1\ \mu\text{g/g}$ 未満の亜鉛欠乏餌と対照餌を用いてマウスの飼育を行い各臓器中の微量元素濃度を調べてきた。しかし、この亜鉛欠乏餌は亜鉛濃度が極度に低く実際の食生活においては、ここまでの欠乏状態が起こるとは考えにくい。そこで本研究では、今までの飼料に加え、亜鉛濃度が $3\ \mu\text{g/g}$ 、 $7\ \mu\text{g/g}$ の飼料を用いて飼育することで軽度の亜鉛欠乏状態にあるマウスをつくり、食餌中の亜鉛濃度とマウス体内の亜鉛および他の微量元素濃度の関係を調べ、軽度の亜鉛欠乏が生体および微量元素の代謝におよぼす影響について検討した。

## 【実験】

ICR系雄マウス7週齢を購入し1週間の予備飼育の後、4群に分け1週間、3週間の飼育を行った。その後、主な臓器および組織（骨、肝臓、すい臓、腎臓、精巣）を摘出し、放射化分析を行った。それにより各臓器中の元素（Na、Mg、Cl、K、Ca、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb）の定量を行った。また、PIXE（荷電粒子励起X線）分析法を用いてマウス血漿中の亜鉛濃度を調べた。

## 【結果・考察】

臓器中の亜鉛濃度は肝臓、腎臓および精巣で4群間に有意な差が認められなかったが、骨とすい臓では明らかな差が見られ、食餌中の亜鉛濃度の低下に伴いその濃度は低下した。

右図はすい臓中の亜鉛およびコバルトの濃度変化を示したものである。図に見られるように食餌中の亜鉛濃度の低下とともに亜鉛濃度は減少し、コバルト濃度は増加した。PIXE分析の結果、食餌中の亜鉛濃度の低下とともに血漿中の亜鉛濃度が低下し、その影響を受けて臓器中の亜鉛およびコバルト濃度はそれぞれの挙動を示したと考え、検討を行った。

また、マウスが成獣であり、飼育期間も短い為、体重および外見に明らかな4群間の差は見られなかった。しか

し、臓器中の元素濃度には差が認められていることから極端な亜鉛欠乏状況下でなくとも生体に影響があることを示唆する結果となった。

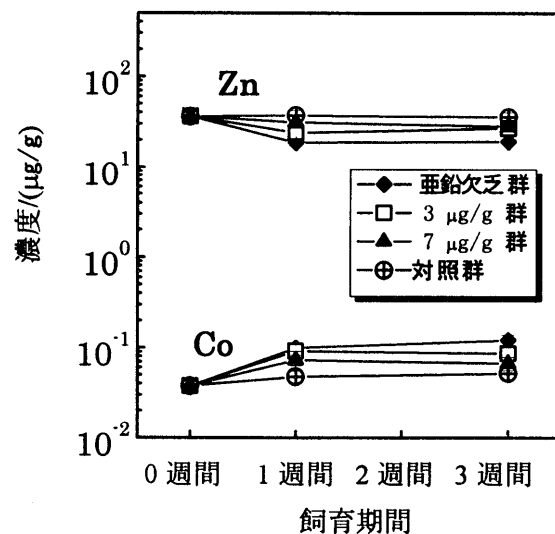


図 すい臓における Zn および Co の濃度変化

(静岡大学理学部化学科)

## 女子大学生の食環境とミネラル摂取に関する研究

榎本啓子、大森佐與子

大妻女子大学社会情報学部

E-mail : omori @ otsuma.ac.jp

【はじめに】一日 30 品目を摂取する事を厚生労働省は推奨している。換言すれば、各種多元素を摂取することに他ならない。体内には多種の微量元素が存在しており、生命活動に重要な役割を担っている。人の寿命は遺伝 3、運動 2、食生活 5 の割合で決まるというほど食生活は重要である。昨年女子大学生の食生活を調査し、味覚減退者がかなりあることを報告してきた。今回味覚異常者、味覚減退者、及び正常者の食内容傾向について検討した。また完璧なまでの食事内容を実施している人との栄養元素摂取量および生体ミネラル量の比較を行い、多種類摂取することの必要性を生体ミネラルバランスの観点から検討した。

【方法】試料；味覚異常者、味覚減退者及び正常者の有志の女子学生 30 名について、3 日間の食事内容アンケート調査を行い、栄養素摂取量をヘルスメイクプログラムを用いて調べる。さらに味覚異常者に毛髪を提供して頂き毛髪の多元素放射化分析を行い、かつて行った正常人値と比較し味覚異常者の毛髪ミネラルバランスを検討する。また摂取量と毛髪中元素量の相関性を検討する。

【結果及び考察】 ①味覚異常者と正常者の摂取量の比較において、正常人は偏っている食事内容であっても 2 日、3 日目の食事内容における摂取栄養素バランスは良かった。

しかし味覚異常者のそれは 3 日間とも食事内容は殆ど変わらず、いつも同じようなものを食べている傾向であることが明らかになった。即ち食事内容に変化は見られず、摂取栄養素バランスは極めて悪い事が指摘された。

②毛髪ミネラルバランスにおいて、味覚異常者の毛髪ミネラルバランスは、正常人値の下方に位置していた。この事は生体に取り込まれたミネラルの吸収に差異が生じていると考えられる。即ち種類の少ない摂取の偏りは吸収の度合いにも異なっていると考えられる。

③食生活が健康を決めると言われている事から、現役力士の食事内容を調べた。厚生労働省は 30 品目を摂取する事を推奨しているが、力士は 48 種類も摂取していた。栄養素摂取バランス及び毛髪ミネラルバランスを検討した。摂取栄養素バランスは完璧であり、毛髪ミネラルバランスは正常人値の上方に位置していた。即ち偏食のなく多種類を摂取する人は、ミネラル吸収も大変よいことが示唆された。

### 茶葉の多元素放射化分析 III

#### —生薬・ハーブについて—

大妻女子大学社会情報学部

窪庭綾香、加藤由美子、大森佐與子

〔はじめに〕 イライラすると緑茶を一服と言われることは、抽出液に多い Ca 効果といえる。今も受け継がれている生薬、漢方薬、ハーブは、人々の長い歴史の中で薬草として有益な効果を持つもの使用されてきた。生薬は神農本草経で 2000 年の古い歴史を持つと記され、ハーブはパピルスに 4000 年の歴史をもつと記されている。長い年月を経た今も、なお漢方療法、薬膳療法あるいはハーブ療法として天然植物を使用する自然療法として西洋医学とは異なる観点から使用価値が期待されている。生薬と漢方薬は異なり、生薬のルーツは天然植物をそのまま利用することである。一方漢方薬は、生薬をそのまま使うのではなく、多くの場合、何種類かの生薬の組み合わせで処方する複合剤となっている。生薬の古くからの民間に伝わる民間療法の民間薬は「単味の生薬」であり、漢方薬が高価であったので、一般庶民は漢方薬による治療を受けることが出来ず身近にあった安価な生薬で病気を治療した。

女性に特徴をみる冷え症、便秘症、貧血症などが漢方療法や薬膳療法で回復が認められており、体内に欠かすことの出来ない微量元素(ミネラル)も関係すると考えられる。

そこで、今回上記に示した症状について薬膳料理に使われている生薬の微量元素に着目し、薬効との関係を調べることを試みた。東洋における生薬と、西洋におけるハーブの多元素同時分析を行った。

〔方法〕 試料；漢方薬店から購入した生薬 20 種を用いた。またハーブ 20 種を用いた。ドライキーパにて乾燥させた後、0.05 g、0.10 g を秤量し、各々硝酸洗浄済みポリエチレン袋に封入し照射試料とした。標準試料；短・中・長寿命核種測定用に分けて混合標準溶液試料を作製し硝酸洗浄済み濾紙片に滴下後、硝酸洗浄済みポリエチレン袋に封入して前処理試料と同時に照射した。さらに同時に照射した元素濃度が保証されている標準物質 NBC の Orchard leaves, NIES の human hair No5, No 13、IAEA-086) をもちいて作製した標準試料の信憑性を確認した。

分析法；京都大学原子力研究所 (KUR Pn-1) にて多元素非破壊放射化分析を実施した。すなわち 照射準備試料を短寿命核種用に 1 分間、および中寿命核種および長寿命核種用に 60 分間照射を行い、適時冷却後、Ge (Li) 検出器付属 4096 チャンネル波高分析器による  $\gamma$  線計測を行い、標準試料との放射能強度を比較し、21 元素を定量した。測定元素は Al, As, Au, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, I, K, Mg, Mn, Na, S, Sb, Sc, Se, Ti, V, Zn の 22 種であった。

〔結果〕 生薬およびハーブの多元素同時分析を行った。今回は薬効別とくに生薬について生理不順、生理痛、貧血のグループと成人病のグループに分けて統計処理した多元素濃度を比較し、その特徴を検討した。

〔結語〕 その結果、成人病グループの Ca に比べ血液関係 (生理不順、生理痛、貧血) グループの Ca は 3 倍近くあった。これは月経により体内の Ca が減少するのを補い、イライラするのを抑制すると考えられる。また Ca と Mg の吸収は比率が問題であり、成人病グループでは Mg / Ca の比率が約 4 倍になるなど、薬用効果が示唆された。

# 熱変成を受けているエンスタタイトコンドライトの化学組成

東京都立大学理学部化学科  
宇宙化学研究室 川原 綾

<はじめに>

地球物質と類縁関係にあると言われるエンスタタイトコンドライト(頑火輝石球粒隕石)では、鉄が金属合金または硫化物として存在し、ケイ酸塩中にはほとんど含まれない。また CaS や MnS など、他の隕石や地殻物質中には存在が認められていない硫化物が普遍的に存在する。このことから、エンスタタイトコンドライトに分類される隕石は、酸素が欠乏した、比較的イオウに富む環境で形成されたものと考えられている。コンドライト隕石の多くは熱変成をほとんど受けていないが、少数ながら熱変成を受けているものも存在し、太陽系初期の物質進化の過程を考察するうえで貴重な情報を提供してくれる。本研究ではエンスタタイトコンドライトのうち、熱変成を受けた経験のある隕石の化学組成を放射化分析法により求め、エンスタタイトコンドライトの物質進化について考察した。

<実験>

エンスタタイトコンドライト 3 種(QUE 94204, Happy Canyon, Ilafegh 009)およびエンスタタイトに富むエイコンドライト(無球粒隕石) 1 種(Zaklodzie)の全岩化学組成を、即発 $\gamma$ 線分析法、機器中性子放射化分析法ならびに機器光量子放射化分析法により求めた。また、これらの隕石試料から磁石を使用して磁性成分を分離し、さらに実体顕微鏡下でケイ酸塩成分を取り除き純度の高い磁性成分を得ることが出来たので、この磁性成分に関しても中性子放射化分析法によって分析した。

<結果および考察>

上記 4 つの隕石全岩試料に対して 28 元素(H, B, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, As, Se, Sm, Gd, W, Re, Ir, Au)の定量値が得られた。親鉄元素の Ni と Co 含有量の相関を図に示す。Ni 濃度と Co 濃度には正の相関があるが、熱変成が進むにつれてこの相関を保ちながら両元素とも濃度が小さくなる傾向が認められる。

親石元素では、今回分析した 4 種の隕石で似た定量値が得られた(表 1)。Happy Canyon では元素によっては風化の影響と思われる濃度低下が確認された。それに対して、親鉄元素含有量は隕石間で大きなばらつきが見られた(表 2)。これは、これらの隕石がエンスタタイトコンドライト母天体上での衝突によって形成され、その際の加熱によって局所的に組成の不均一が生じ、その結果ばらつきが生じたものと解釈できる。また、AUB-AN(異常オーブライト)に分類される Zaklodzie もその化学組成は今回分析した 3 つのエンスタタイトコンドライトに似ていることが確認された。このことから Zaklodzie も他のエンスタタイトコンドライトと似た熱変成過程を経てきたものと考えられる。

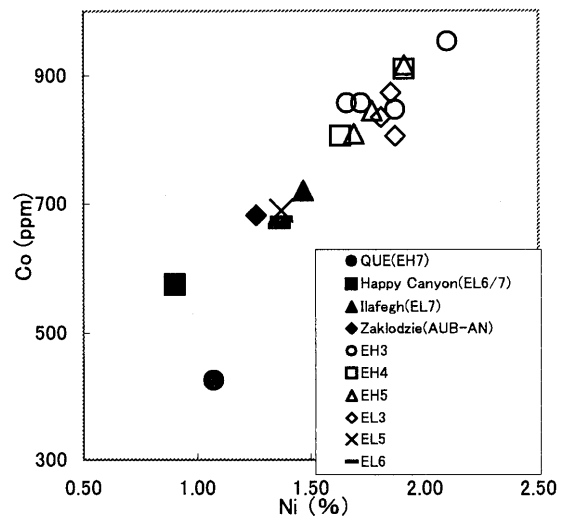


図. Ni 濃度と Co 濃度の相関

表 1. 親石元素濃度

	QUE94204	Happy Canyon	Ilafegh009	Zaklodzie
Na (%)	0.632±0.004	0.389±0.003	0.634±0.020	0.779±0.023
Mg (%)	14.0±0.8	12.8±0.7	13.1±0.8	14.6±0.8
Si (%)	19.6±0.4	19.3±0.3	19.7±0.4	23.1±0.5
K (%)	0.0700±0.0086	0.0336±0.0038	0.0834±0.0122	0.090±0.005

表 2. 親鉄元素濃度

	QUE94204	Happy Canyon	Ilafegh009	Zaklodzie
Fe (%)	13.2±0.1	20.3±0.1	26.1±0.1	21.0±0.1
Ga(ppm)	9.28±1.67	11.4±1.6	17.5±2.7	10.1±1.4
Ir(ppm)	0.182±0.002	0.518±0.003	0.541±0.005	0.386±0.005

# 南極隕石を用いたホウ素と塩素の溶出実験

東京都立大学理学部化学科  
宇宙化学研究室 高橋 千恵子

非南極隕石はこれまでに地球起源ホウ素による汚染が指摘されてきた。一方、南極隕石では地球起源ハロゲンによる汚染はすでに報告されているが、ホウ素による汚染に関しては、固体試料中の微量ホウ素を正確に定量する適当な分析手法がなかったために、これまで議論されてこなかった。本研究では、地球起源ハロゲンで汚染されている9個の普通コンドライト（8個が南極隕石）中のホウ素を即発ガンマ線分析法（prompt gamma-ray analysis, PGA）で測定した。その結果、図に表されるようにホウ素濃度と塩素濃度に相関関係があり、ハロゲンで汚染されている隕石はホウ素にも汚染されている可能性があることがわかった。そこで、各種溶媒で溶出実験を行い、地球起源ホウ素および塩素の挙動を調べることにした。

PGAでの定量により、ホウ素と塩素の濃度が高かった隕石Y791428,81（B濃度:コンドライト平均値の約4倍、Cl濃度:約8倍）とY790461,95（B濃度:約3倍、Cl濃度:約8倍）を用いて溶出実験を行った。それぞれ約0.3gと約0.2gの隕石の塊を水やアセトンに一日浸し、溶出溶液に硝酸鉛を加えて凍結乾燥させ、ホウ素と塩素が吸着した硝酸鉛をPGAで測定した。また、溶出後の隕石も再測定した。形状による違いを調べるために2つの隕石ALH770011,85（B濃度:約7倍、Cl濃度:約25倍）とY790461,95を粉末にして同様の実験を行った。

塊の場合、水とアセトンにより隕石から約10%の塩素が溶出された。一方、粉末では約40~50%溶出した。ホウ素はガラス器具によると考えられる操作ブランクが高く、得られた定量値の誤差も大きかったが、塊でも粉末でも溶出量（~30%）に変化は無く、塩素程には溶出されないことがわかった。よって地球起源ホウ素と塩素は隕石中で異なる形態をとっていると考えられる。また、表面に存在する塩素は少なく、地球起源塩素は必ずしも表面に存在しているのではないことが示唆される。溶出挙動をより詳しく調べるには、操作ブランクをもっと低くする実験法の工夫が必要である。

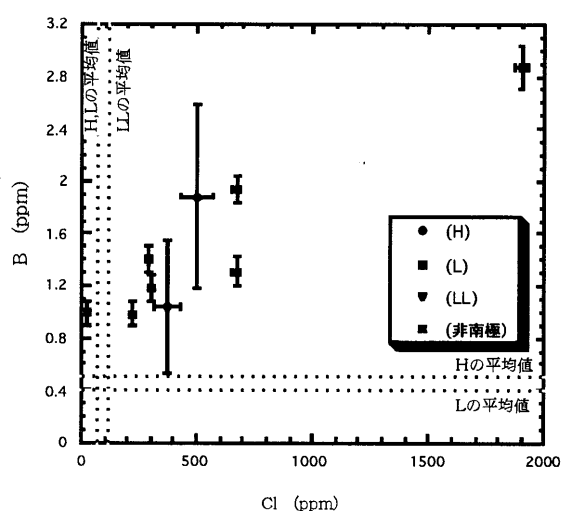


図. 普通コンドライト中のホウ素および塩素濃度

表. 各種溶媒で溶出後の隕石のホウ素および塩素濃度 (ppm)

	処理前		処理後	
			水、アセトン (塊)	ヘキサン (塊)
Y791428,81	B	1.94±0.10	1.28±0.22	1.43±0.23
	Cl	669±13	693±35	635±52
Y790461,95	B	1.31±0.11	0.97±0.28	1.55±0.31
	Cl	669±16	590±51	359±68
ALH770011,85	B	2.87±0.16	3.12±0.71	
	Cl	1897±29	1131±152	

誤差はγ線の計数誤差 (1σ)



# 八王子市と酒田市で採集した浮遊粒子状物質の中性子放射化分析

東京都立大学理学部化学科  
宇宙化学研究室 中松 弘明

[はじめに] 大気浮遊粒子状物質の大きさは健康への影響や大気中での挙動を考える上で最も重要な特性である。大気浮遊粒子の粒径は  $0.4\mu\text{m}$  および  $10\mu\text{m}$  にピークを持つ分布を示すことが知られている。1997年には米国においてPM10（空気力学径  $10\mu\text{m}$  以下の粒子）に関する環境基準が改定されて、PM2.5の環境基準も追加された。近年、日本においてもこのような微粒子が健康に与える影響について注目が集まっている。本研究では粒子の大きさおよび周辺の環境の違いによる大気浮遊粒子の元素組成の違いを調べた。

[試料採集および分析法] 東京都八王子市、ならびに山形県酒田市でカスケードインパクトサンプラーを用いてポリカーボネイト製フィルター（孔径  $8.0\mu\text{m}$  と  $0.4\mu\text{m}$ ）上に直径  $10\mu\text{m}$  以下の浮遊粒子を粒径別に採集した。これら浮遊粒子の元素組成をKo標準化中性子放射化分析法により求めた。

[結果および考察] 採集された浮遊粒子濃度を図1と2に示す。酒田において3/14-4/11の期間にアジア大陸からの黄砂の影響で高い濃度が見られるが、その他の期間では浮遊粒子全体の濃度において、八王子と酒田では大きな違いが見られなかった。

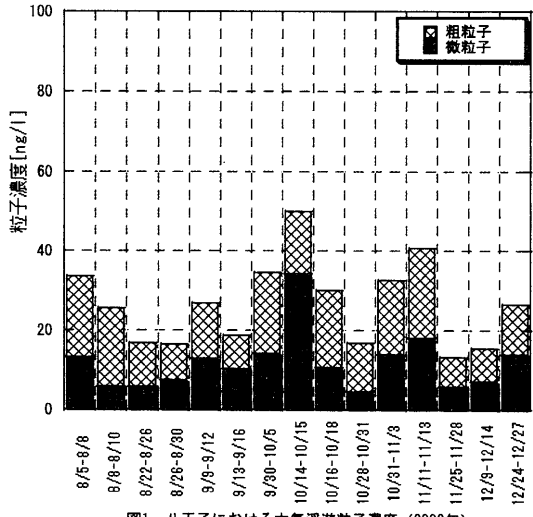


図1 八王子における大気浮遊粒子濃度 (2002年)

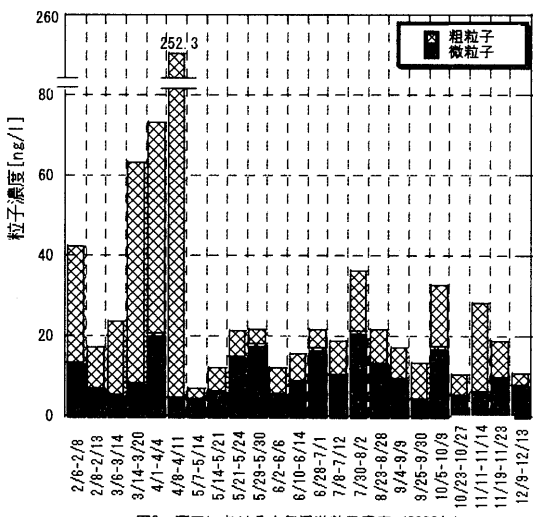


図2 酒田における大気浮遊粒子濃度 (2002年)

中性子放射化分析法により以下の31元素が定量出来た：Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Ag, In, Sb, I, Ba, La, Ce, Sm, Hf, W, Au, Th.

例として10月の八王子における元素濃度を図3に示した。浮遊粒子は大きく土壌や海洋に由来する自然起源粒子と工場や車の排気ガスなどに由来する人為起源粒子に分けることが出来る。八王子、酒田ともに浮遊粒子の大部分はNa, Mg, Al, K, Ca, Feなどの自然起源粒子で、粗粒子の方に濃縮していた。一方、S, V, Cu, As, Se, Br, Auなどの人為起源元素は酒田ではそのほとんどが微粒子の方に濃縮していたのに対し、八王子では微粒子に濃縮しない人為起源元素が酒田よりも多かった。

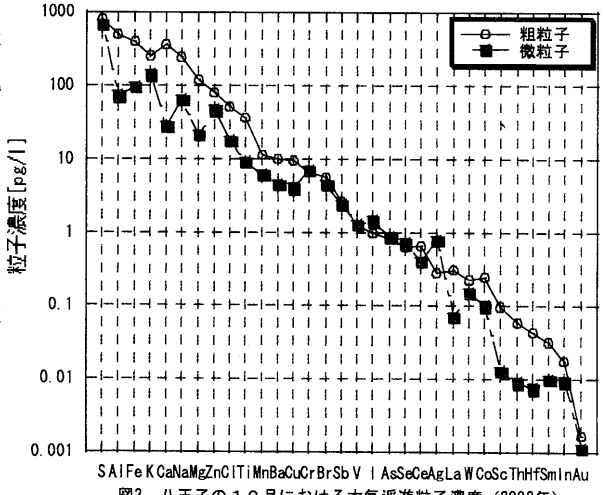


図3 八王子の10月における大気浮遊粒子濃度 (2002年)

# 中性子放射化分析による天然水中の Sc 定量方法の開発

東京都立大学理学部化学科  
宇宙化学研究室 能村 美穂

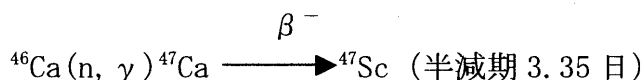
(はじめに)

希土類元素とは3族に属するスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド(La~Lu)の総称である。天然水中のランタノイド及びYに関する研究は数多く存在する。それに対してScはBrewer et al. (1972)による大西洋海水に関する研究以来、測定例はない。その一因としては天然水中のScの適当な分析手段がないことが挙げられる。例えば、ランタノイドとYの定量の際に有用であるICP質量分析法は分子イオンの干渉等の問題でScの定量には適用が難しい。そこで本研究ではScを高感度で測定可能な放射化分析法を用いて天然水中の超微量Scの定量法を開発し、海水に代表される天然水中のScの正確な定量値を求めることを目的とした。

(実験操作)

Scを回収する方法としては水酸化鉄による共沈法を行ない、その収率は放射性トレーサーの<sup>47</sup>Scを用いて求めた。

放射性トレーサーの<sup>47</sup>Scは、炭酸カルシウムを放射化し、

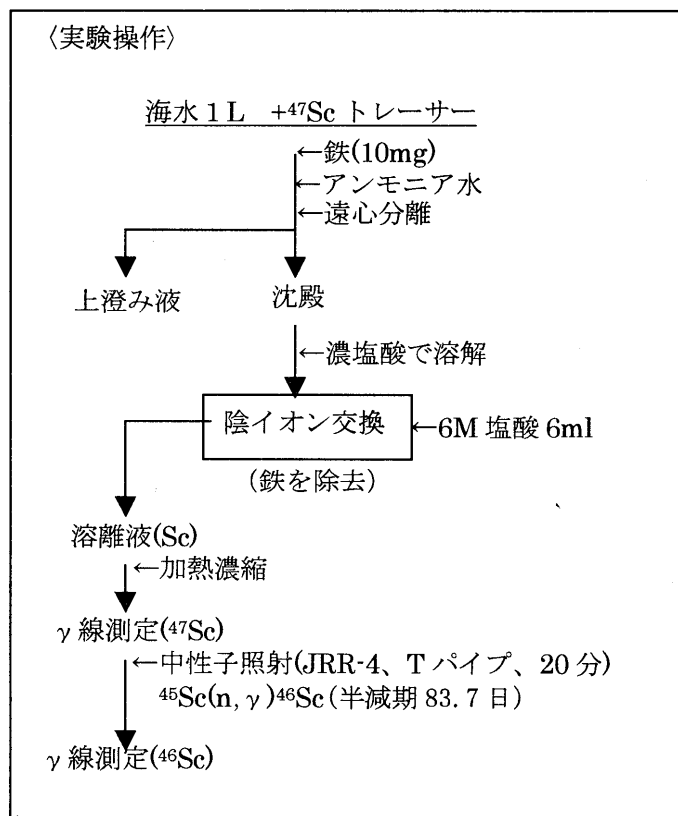


という反応から得られた。炭酸カルシウムはその中に微量に含まれるScを取り除くため溶媒抽出クロマトグラフィーであらかじめ精製した後、中性子照射を行なった。

海水試料は太平洋黒潮域の未濾過表面海水を使用した。海水約1Lに放射性トレーサーの<sup>47</sup>Scと10mgの鉄を加え、しばらく静置後、アンモニア水を加え、Scを水酸化鉄によって共沈させた。沈殿を濃塩酸に溶解し陰イオン交換樹脂を充填したカラムに通して鉄を除去した。溶離液を加熱濃縮し、濾紙にしみこませ、密封してゲルマニウム半導体検出器を用いて<sup>47</sup>Scのγ線を測定し収率を求めた。次にこの濾紙を中性子照射し、中性子捕獲反応で生じた<sup>46</sup>Scのγ線を測定してScを定量した。

(結果)

<sup>47</sup>Scのγ線測定から求めた収率は87~97%となった。今回の実験による太平洋表面海水の測定値は3回の平均で約0.8ng/kgとなった。操作ブランクについては正確な値が得られておらず、現段階ではこの定量値は最大値を与えるものと考えられる。Brewer et al. (1972)による大西洋表面海水の報告値は0.8ng/kgであり、ブランクを考えると太平洋黒潮域の海水はそれより低濃度と考えられる。操作ブランクによる定量値の補正について現在検討中である。



## 事務局だより

平成 16 年 7 月 10 日に本年度第 1 回の（拡大）幹事会が開催されました。例年、この時期に幹事会が招集され、実質的に新しい年度の開始となります。これも恒例のことですが、幹事会は拡大幹事（これまでの幹事経験者）も参加でき、また、会員の参加も自由で、今回は 9 名の幹事、拡大幹事の出席のもとで開催されました。この会では、新幹事の選出結果の承認、昨年度の事業並びに会計報告の承認、本年度の事業計画および会計予算案の承認という従来通りの審議に加えて、あたらし会の運営に対する代表幹事提案、および MTAA-12 の日本開催に対する今後の取り組みに関する提案が議論されました。時間が限られていましたが、かなり積極的な意見交換が行われ、有意義な幹事会となりました。以下に（拡大）幹事会議事要旨（案）を掲載します。

\*\*\*\*\*

平成 16 年度第 1 回放射化分析研究会(拡大)幹事会 議事要旨 (案)

開催日時:平成 16 年 7 月 10 日(土)10 時 30 分～12 時

開催場所:東京大学山上会館

参加者:海老原 充、松尾基之、澤幡浩之、榎本和義、八木宏親、笹島文雄、河野公栄、  
大槻 勤、大浦泰嗣

議事次第:

1. 新幹事(任期:平成 16-17 年度)選挙結果について
2. 平成 15 年度事業報告および平成 16 年度事業計画
3. 平成 15 年度会計報告および平成 16 年度予算案
4. 平成 16 年度からの会の運営について
5. MTAA-12 の日本開催について

配布資料:

1. 新幹事選挙結果および平成 16 年度幹事リスト
2. 平成 15 年度事業報告および平成 16 年度事業計画
3. 平成 15 年度会員数動向および決算報告
4. 研究会運営案
5. MTAA-12 関係

議事内容:

1. 資料 1 に基づき、海老原幹事より 6 月 29 日に行われた新幹事選挙の結果が報告された。

開票は大学開放研究室にて、海老原幹事、澤幡幹事の両名、その他立会人として鹿児島大学の穴澤活郎先生及び一般会員の川手 稔氏の4名で行われた。その結果、以下の方々が選ばれ、今回の拡大幹事会にて承認された。

大浦泰嗣、片山幸士、笹島文雄、榊本和義、松尾基之、八木宏親

その結果、平成16年度幹事会は以下のメンバーで構成されることになった。

(継続)海老原充、河野公栄、木川田喜一、澤幡浩之、高田實彌、豊田和弘

(新幹事)大浦泰嗣、片山幸士、笹島文雄、榊本和義、松尾基之、八木宏親

2. 資料2に基づき、海老原幹事より平成15年度に行った事業として下記の2件について報告があった。

1) 研究会：京大原子炉短期研究会(平成15年12月24-25日)

2) 「放射化分析ハンドブック」出版(平成16年3月)

1) の研究会(過去に行われたものを含む)の報告集を会誌に掲載する可能性を検討すること、2) のハンドブックの正誤表を印刷配布すること、を合意した。

3. 資料2に基づき海老原幹事より平成16年度の事業計画が報告された。

1) 会誌の発行

- No. 16(2003年度分)平成16年7月発行予定
- No. 17(2003年度分)平成16年8月発行予定
- No. 18 特集「放射分析データの評価—QA&QC」(特集担当:岡田往子)
- No. 19 特集「海外放射化分析事情(1)韓国」(案)

2) 研究会

京大原子炉短期研究会(担当:片山、高田) 平成16年12月(予定)

3) 「放射化分析ハンドブック」正誤表の作成と配布

4) 総会

放射化学討論会(放射化分析分科会として)

会誌発行の遅延に関して代表幹事から遺憾の意が伝えられ、今後出来るだけ速やかに発行できるよう、強い要望が寄せられた。No. 16 発行に至る具体的なスケジュールとして、7月20日編集終了、印刷所へ原稿送付、8月9日発行、との案が提示され、了承された。

No. 17は9月末に編集を終了し、10月上旬に発行することで合意された。No. 18以降の会誌の発行に関しては新しい編集体制で行う案がこの後提案される予定であり、それに従うことが了承された。

2) の研究会の連絡が例年間際になることが多いので、今年は十分余裕をもって案内が出来るようにすべきであるとの意見が出され、その責任を行事担当の幹事が追うことが了承された。それを考慮して、新しい幹事会の役割り分担を決めた。

3) の正誤表の作成と配布については、事務局が8月末頃までに各著者から正誤表

を収集し、全体の正誤表を作成することにした。印刷・配布に関しては日本アイソトープ協会に相談する。

分科会や研究会を含め、全ての行事について幹事会の取りまとめだけでなく、拡大幹事会の委員も含んで対応することが望ましいとの案がだされた。

4. 資料3に基づき、平成15年度の決算報告が会計監事の松尾幹事から行われ、適正な決算状況であることが報告された。尚、平成15年度は会誌の発行がなかったことから、今後No. 16と17が発行された後に平成16年度の会費請求を行うことにすることが了承された。

5. 資料4に基づき、海老原代表幹事より会の新しい運営案が提案され、議論の結果以下の通り了承された。

1) 幹事、代表幹事の選出

これまで代表幹事の正式な選出規定がなかったために、幹事の選出とあわせて継続幹事と事務局が責任をもって行う。

2) 会の担当者

(拡大)幹事会に以下の担当をおく。代表幹事以外の担当は、代表幹事が責任を持って選び、(拡大)幹事会です承を得る。

- 代表幹事
- 事務局
- 「放射化分析」編集責任者
- homepage 責任者
- 行事責任者(研究会、分科会等を統括)
- 監事

3) 担当者の資格

2)に挙げた担当者は原則として幹事会メンバーから選ばれるが、事業の継続や会の運営にとって適当と判断される場合は、拡大幹事会メンバーから選ぶことができる。

4) 平成16年度の幹事会の新しい体制は以下の通りで行うことで合意された。

- 代表幹事…………… 海老原
- 事務局…………… 澤幡、木川田、笹島
- 「放射化分析」編集者…………… 大浦(主)、宮本(副)、八木、豊田
- homepage 責任者…………… 笹島(主)、榎本(副)
- 行事責任者…………… 松尾(統括責任者)、片山、高田、澤幡
- 監事…………… 河野

6. 資料5に基づき、海老原幹事よりMTAA-12の日本招致についての説明があり、本年6月にイギリスのGuildfordで開催されたMTAA-11の際に開催されたICAA(国際放射化

分析委員会)の席上、日本招致の presentation を行った旨の報告が行われた。この presentation は非公式なものであり、おって正式な招致の書類を作成し、ICAA に提出する必要があるが、会の実現にあたっては放射化分析研究会主体で実施すべきこと、是非とも日本招致を実現すべく、開催に向けての具体的な行動をおこす時期に来ていることを訴え、基本的に合意された。

\*\*\*\*\*

上記の通り、平成 16 年度からは新しい体制で会の運営が行われます。ただし、会誌の編集に関しては、No. 16 (本号) と次号 (No. 17) に関しては、これまで通り、代表幹事である海老原が編集の責任を負うことになっています。

また、MTAA-12 の日本開催に関しては、今後メールや次号以降の本誌で情報をお伝えすることにしたいと思います。



# カレンダー

2004/7/28-31

The seventh Asian Conference on Analytical Sciences (ASIANALYSIS VII)  
Hong Kong, China

<http://www.hkbu.edu.hk/~asianal7/>

発表申し込み: 終了

参加申し込み: 終了

2004/8/29-9/1

DCE99th FECS International Conference on Chemistry and Environment  
France

<http://www.lptc.u-bordeaux.fr/>

発表申し込み: 終了

2004/8/29 - 9/3

Sixth International Conference on Nuclear and Radiochemistry  
Aachen, Germany

<http://www.fz-juelich.de/NRC6/>

発表申し込み: 終了

参加申し込み: 終了

2004/9/1-3

日本分析化学会第 53 年会, 千葉工業大学芝園キャンパス

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/meeting.html>

参加予約申し込み締切: 2004/8/19

2004/10/27-29

2004 日本放射化学会年会・第 48 回放射化学討論会  
東京大学 本郷キャンパス

<http://toronkai.ric.u-tokyo.ac.jp/>

発表申し込み締切: 2004/7/26

参加予約申し込み締切: 2004/9/27

2005/4/17-22

8th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences  
(NAMLS-8)  
Brazil

<http://www.cena.usp.br/naml8/>

発表申し込み締切: 2004/11/1

参加申し込み締切: 2005/2/1

2005/10/17-21

Asia-Pasific Symposium on Radiochemistry (APSORC) '05

China

<http://www.ihep.ac.cn/apsorc2005/>

発表申し込み締切: 2005/2/15

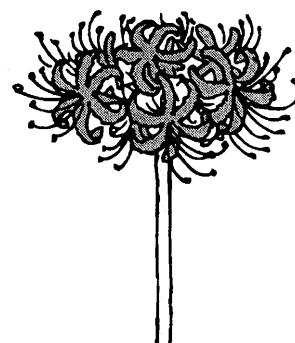
参加申し込み締切: 2005/7/15

2005/12/15-20

2005 環太平洋国際化学会議, ホノルル (アメリカ合衆国)

<http://www.csj.jp/learned-society/pacificchem/pacificchem2005top.html>

<http://www.pacificchem.org/>





## 編集後記

暑中お見舞い申し上げます。(お手元に届く時には、残暑お見舞い、となるでしょうか。) 予定を大幅に遅れましたが、無事 No. 16 を発行することが出来ました。早々に原稿をお送りいただきました方には、大変ご迷惑をおかけしました。また、会員の方にも、ご心配をおかけしました。編集責任者として、改めてお詫び申し上げます。

この1、2年は、国立研究所の独立法人化や国公立大学の法人化がすすみ、機構・組織の大幅な改変が行われています。京都大学原子炉実験所の原子炉施設の将来計画もそのような中で議論されてきました。原子炉燃料の引き取り問題はそれとは独立に起こっていたのは事実ですが、結果としてリンクして議論されてきました。最終的な結論はもう少し先になりそうですが、現時点では最悪のシナリオは避けられる見通しのようで、放射化分析研究会メンバーとしてはひとまずホッとしたところでしょうか。

機構改革の流れとして、来年度は原研とサイクル機構との再編成が予定されています。原研炉の運転に関しては、当面はそれほど大きな変化はないものと思われませんが、それほど遠くない将来には、おそらく炉の存続問題が俎上にのることは間違いのないでしょう。その時に、原子炉がどのくらい重要な施設であるかが客観的なデータとともに訴えられるように、今のうちから心がけている必要があると思います。京大原子炉の運転再開にむけての議論に対しても、利用実績が大きなプラスの力に働いたことは間違いなく、将来起ころであろう原研炉存続論議は放射化分析研究会の活動を生かすことが出来る重要な場面となることは間違いありません。

来年度はもう一つ重要な変革が予定されています。これまで大学側研究者にとって原研施設利用共同研究の窓口となってきた東京大学原子力研究総合センターが廃止され、新設予定の原子力専攻に改組される見通しです。来年度以降の共同利用研究は、原子力専攻内の窓口を通して行われる予定であり、さしあたり、来年度の募集は従来通りの方針で行われる予定です。この件に関しては、次号 No. 17 で取りあげる予定です。

本号の事務局からお知らせでおわかりいただいたと思いますが、本年度から放射化分析研究会の組織について、若干の改変を実施致します。主な変更点は、これまで幹事代表が「放射化分析」誌の編集責任者を兼ねてきましたが、本年度よりこれを分離することで、これにより会誌の発行をより迅速に、効率的に行えるものと考えています。より充実した会誌となるように、これまでにして皆様のご協力をお願い致します。なお、次号 No. 17 まではこれまで通り、幹事代表が編集責任者を兼務します。(ME)

## 本会誌の内容および投稿募集

放射化分析研究会の情報媒体は、定期刊行機関紙「放射化分析」、不定期の「放射化分析研究会ニュース」、および電子メールです。

会誌「放射化分析」は下記の記事で構成されます。

### 講座・特集・解説:

専門的な記事を毎号企画していきます。記事の内容についてのご希望や提案をお寄せください。

### 研究紹介:

放射化分析に関する研究、放射化分析を用いた研究を紹介していきます。

研究の当事者にまとまった内容を執筆していただくものと、秀れた論文を紹介するものがあります。

特に紹介したい研究についてご意見をお寄せください。

### Q&A:

会員から質問を受けて、回答やアドバイスを掲載します。どのような質問でも結構です。

回答者は幹事会が責任をもって会員の中から選定します。

### 施設・研究室紹介:

放射化分析を行うことができる施設については、放射化分析関係の共同利用、

共同研究が行われている施設で採択されている研究課題などを掲載します。

また放射化分析を行っている研究室の紹介を適宜行います。

### 談話室:

会員の気軽なおしゃべりの場です。要望、話題、新刊紹介、その他、どのような内容でも結構です。

### 若い声:

学生や着手研究者およびこれから放射化分析を手がけようとする方々の新鮮な声を反映させる欄です。

### 研究会報告・最近の動向等:

最近開催された研究会の報告です。放射化が取り扱われている研究は広範囲な分野に

顔を出している筈です。放射化が関係している研究課題が1件でもあれば、この欄に取り上げたいと思います。

会員の皆さんからの情報提供をお待ちしています。

### アナウンスメント

#### 論文紹介(発表論文アブストラクト)

会員から届けられた論文別刷りを元に、発表された学術論文のタイトルとアブストラクトが随時掲載されます。

博士・修論文の要約も掲載します。

### 会員名簿

原稿はA4横書き、40字×40行、上下マージン25mm、左右マージン20mmを標準として、

そのままオフセット印刷又はコピーして使える形に清書して送付して下さい。

編集の際にレイアウトを工夫させていただくこともありますので念のためファイルを添付して下さい。

(ファイルはMS-DOSのテキスト又はMS-WORDが最適ですが、Macintoshのファイルやワープロ専用機のファイルもかなりの程度処理できます)

## 電子メールリングシステム

会員及び幹事会の電子メールアドレスが、下記のエイリアスに登録されています。  
これを用いて会員相互の交流・意見交換を促進していきます。

会 員 : [JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp](mailto:JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp)

幹事会 : [JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp](mailto:JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp)

JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp に発信すれば、(電子メールアドレスが登録されている)会員全体に配信されます。幹事会・事務局への連絡・要望等は  
JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp に発信して下さい。

メールアドレスを持っているけれど、事務局等からの電子メールを受け取ったことの無い会員は、アドレスがエイリアスに正しく登録されていない可能性があります。お心当たりの方は事務局宛ご連絡下さい。入力を修正します。

### 放射化分析研究会

事務局 319-1195 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内 大学開放研究室

TEL 029-282-5516 FAX 029-287-2464

E-mail: [JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp](mailto:JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp)

Home Page: <http://kaihoken.tokai.jaeri.go.jp/JA3.htm>

### 幹事

海老原充 河野公栄 木川田喜一 澤幡浩之 高田實彌 豊田和弘  
大浦泰嗣 片山幸士 笹島文雄 榊本和義 松尾基之 八木広親