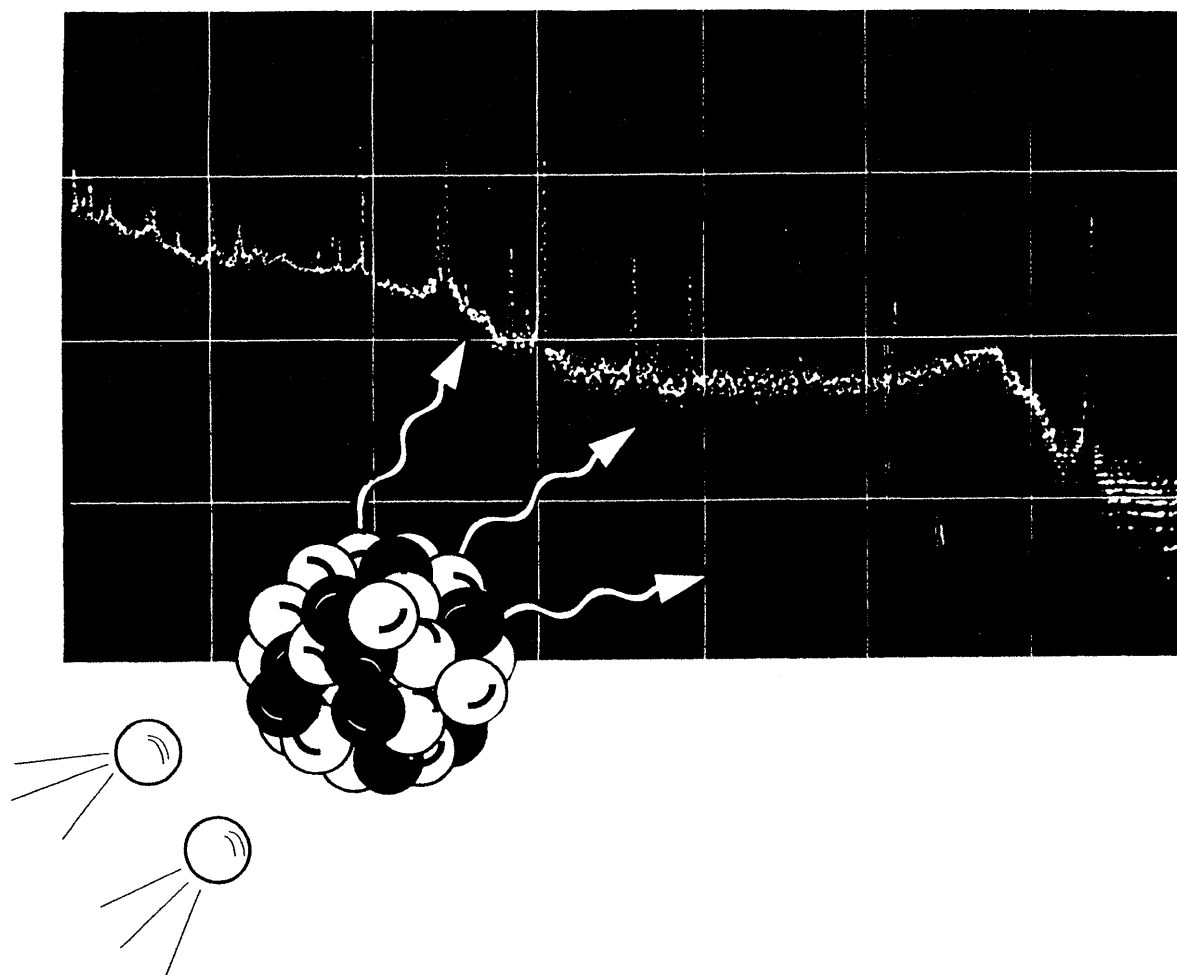


2008年3月

放射化分析

No.22



放射化分析研究会

放射化分析研究会

Japan Association of Activation Analysis

(JA³)

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.22

目次

特集 「ガンマ線スペクトル解析ソフトウェア」

| | | |
|------------------------------------|------|----|
| はじめに | 大浦泰嗣 | 1 |
| 武蔵工大の放射化分析用 γ 線スペクトル解析プログラム | 鈴木章悟 | 2 |
| ガンマ線スペクトル解析ソフト” wPKarea” | 濱島靖典 | 9 |
| ガンマ線スペクトル解析ソフトウェアの計算結果の比較 | 大浦泰嗣 | 12 |

研究会報告

| | | |
|-------------------------|------|----|
| 平成 18 年度京都大学原子炉実験所専門研究会 | 片山幸士 | 19 |
|-------------------------|------|----|

研究紹介

| | | |
|--|---------------------|----|
| 陶歯, 陶材中の希土類元素の定量 | 小幡 純・森脇一成 | 21 |
| A Long Afterglow Pigment as Potential Tingeing Material for Porcelain Tooth Kazunari MORIWAKI and Takashi MATSUZAWA | | 29 |
| 平成 18 年度京都大学原子炉実験所専門研究会要旨 | | |
| KUR における Tc-Pn を利用した高純度鉄中の微量 Mn の定量 | 関本 俊・高宮幸一・柴田誠一・小林貴之 | 38 |
| HANARO における放射化分析による高純度鉄試料中の微量 Mn の定量 | 関本 俊・高宮幸一・柴田誠一・小林貴之 | 41 |
| アジアの研究炉の現況紹介 | 大浦泰嗣 | 42 |

平成 18 年度博士論文抄録

| | | |
|-------------------------------|------|----|
| 月隕石の化学組成に基づく月地殻の形成に関する地球化学的研究 | 唐牛 讓 | 46 |
|-------------------------------|------|----|

平成 18 年度修士論文抄録

| | | |
|---|------|----|
| 化学組成に基づくユレイライト隕石の形成過程の考察 | 高田共宏 | 50 |
| 石質隕石の化学組成と宇宙線生成核種 ^{36}Cl の生成率に関する研究 | 山崎俊輔 | 52 |

平成 18 年度卒業論文抄録

| | | |
|---|-------|----|
| 底質の化学分析からみた東京湾の親水環境の評価 | 星野真有美 | 54 |
| 酸性雨による土壌の酸中和能の鉛直変化 | 山野孝嶺 | 55 |
| 東京都八王子市と江東区にて採集した大気浮遊粒子 $\text{PM}_{2.5}$ の元素組成 | 富田智之 | 56 |
| 鉄隕石ギベオン中の宇宙線生成放射性核種 ^{53}Mn の定量 | 橋詰二三雄 | 57 |

施設便り

| | |
|---------------|----|
| 原子力機構施設共同利用研究 | 58 |
| 京都大学原子炉実験所 | 59 |
| 東北大学原子核理学研究施設 | 60 |

事務局より

| | |
|--------------------------|----|
| 放射化分析冬の学校(京大炉専門研究会) | 61 |
| JRR-3,4の研究炉利用者懇談会に関するご案内 | 63 |

カレンダー

編集後記

広告

特集

ガンマ線スペクトル解析ソフトウェア

はじめに

首都大学東京大学院理工学研究科 大浦泰嗣

放射化分析においてガンマ線測定は重要な実験操作の一つです。さらに、正確な定量値を得るには、観測されたガンマ線の計数值(いわゆるピーク面積)を正確に得る必要があります。とくに k_0 法を適用する場合は、絶対放射能を測定する必要があるため、なおさらである。単一ピークの場合、手計算によりピーク面積を得ることができます。一方、複合ピークの場合は、別のエネルギーのピークの計数值から相対計数効率と強度比を用いて推定するか、減衰曲線を作成して半減期解析によって計数值を得る必要があります。または、いわゆるガンマ線スペクトル解析ソフトウェア(自動的にピークを検出し、ピーク面積を計算する)をもちいて関数フィッティングによりそれぞれのピークの面積を得ることができます。このソフトウェアをもちいればガンマ線スペクトルの各ピーク面積を手計算より瞬く間に手に入れることができます。

放射化分析誌 No20 で行ったアンケートでは、解析ソフトウェアの利用に否定的な意見も少なからずありました。また、その計算結果に不安があるとの意見もありました。そこで、本号では、ガンマ線スペクトル解析ソフトウェアを特集し、日本で解析ソフトウェアを作成されている方にそのソフトウェアを紹介してもらおうとともに、解析ソフトウェアによるピーク面積の値を比較してみました。

本特集は、ぜひ解析ソフトウェアを使ってみましょう、という意図のもとに企画したものではありません。完璧な解析ソフトウェアは現在のところ存在しないでしょう。手計算するか自動計算するか、時と場合により、使い分けることが重要かと思います。解析ソフトウェアを使用するに当たって、いくらかの参考になれば、という思いです。

武蔵工大の放射化分析用 γ 線スペクトル解析プログラム

武蔵工業大学工学部 鈴木章悟

1. はじめに

武蔵工業大学の γ 線スペクトル解析プログラム (GAMA03) は、以前に開発した非線形最小二乗ピークフィッティング法による γ 線スペクトル解析プログラム (GAMA98)¹⁾ を Windows 対応のパーソナルコンピュータ用に改良したものである。短時間で最小二乗法によるピークフィッティングを行うため、ピーク表示関数のモデルをあらかじめ作り、これを積分して用いる。このため計算時間が大幅に短くなり、短時間で複合ピークも精度よく計算できるようになっている。プログラムは中性子放射化分析用で、操作はできるだけ簡単に分析元素を入力するだけで、自動的に対応する核種の γ 線ピークを選び出すことができる。ピークサーチから最小二乗法によるピークフィッティング、さらに比較法による元素の定量までを完全に自動化する。

2. 解析プログラムの概要

2.1 解析手順

本プログラムの解析手順は次の通りである。フローチャートを Fig. 1 に示す。

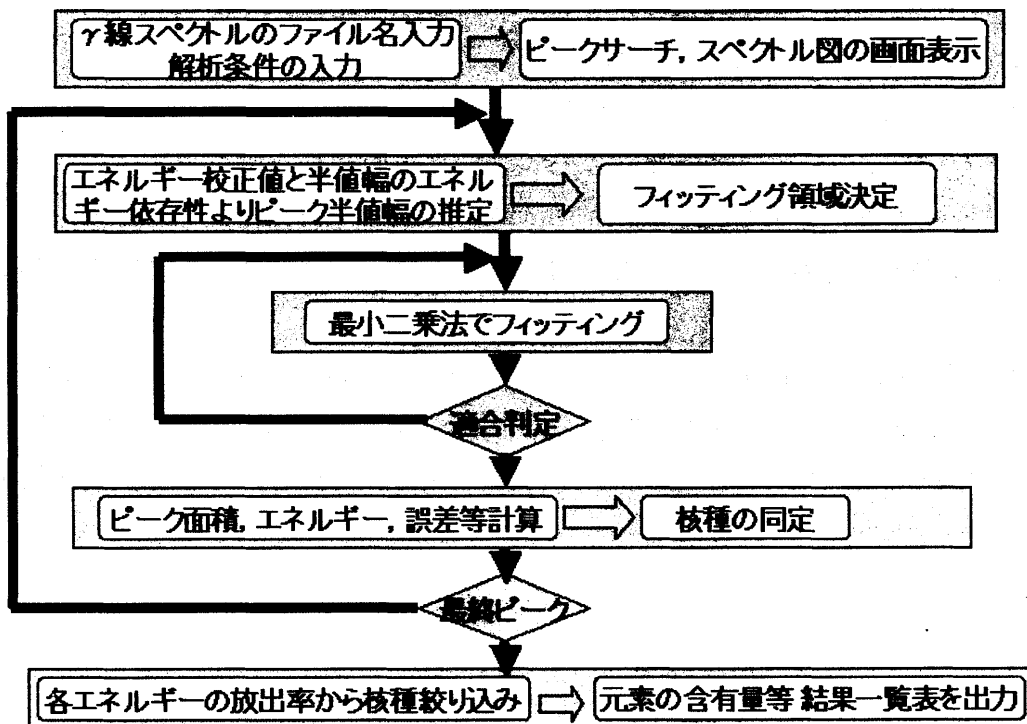


Fig. 1 解析プログラムの流れ図

- 1) 解析したいデータファイルのタイプを指定し、ファイル名を入力する。その他、解析に必要な条件を入力する。ラボラトリーイクイップメント社や SEIKO EG&G 社製のマルチチャンネルアナライザー (MCA) 等のデータファイルを解析できる。解析条件として分析元素を入力すると、対応する核種の γ 線ピークをピークサーチで見つけられなくても、解

析するようになっている。

- 2) 平滑化2次微分を用いて、ピークサーチを行い、ピーク中心位置を決定する。
- 3) γ 線スペクトルを画面上にプロットする。検出されたピークに矢印を付けるとともに、エネルギー値も表示する。Fig. 2, Fig. 3にスペクトル画面を示す。

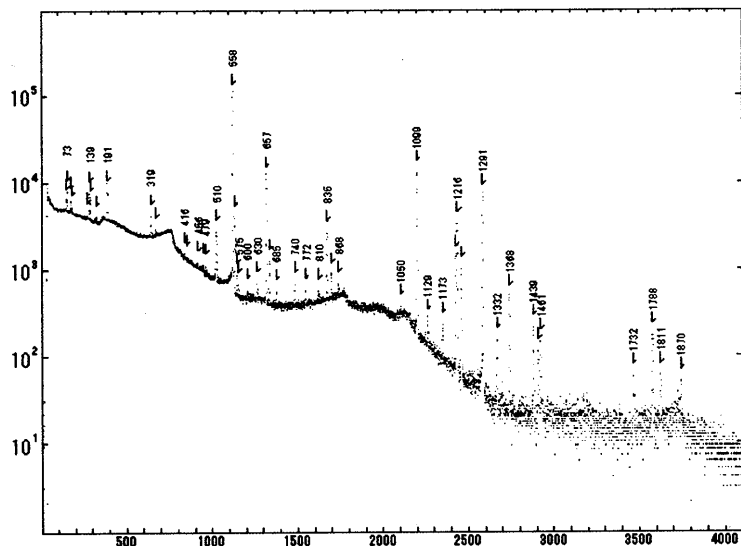


Fig. 2 γ 線スペクトル画面

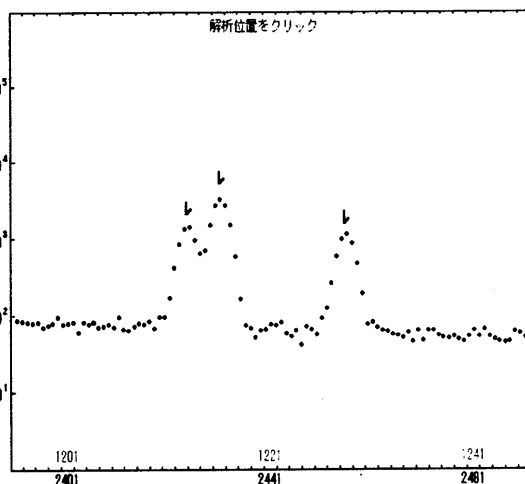


Fig. 3 一部拡大スペクトル画面

- 4) 低エネルギー側のピークより順番に解析を行う。注目したピーク前後のスペクトルを平滑化する。
- 5) あらかじめ求められている、エネルギー校正曲線と半値幅のエネルギー依存性より、ピークの半値幅を推定する。
- 6) フィッティング領域を設定する。設定した領域内に次のピーク成分が含まれる場合には複合ピークとしてまとめて解析するために領域を広げる。最大20ピークまで複合解析ができる。
- 7) フィッティングを行う関数のパラメータの初期推定値を計算し、非線形最小二乗法により、ピーク部分を関数にフィッティングさせる。
- 8) フィッティング結果を判定し、収束するまで計算を繰り返す。5回以上繰り返し計算を行っても収束しない場合には解析不能とする。
- 9) 収束した関数のパラメータよりピーク面積とその誤差、ピークチャンネル、 γ 線エネルギーおよび検出限界を表すバックグラウンド計数値の平方根を3倍した値を計算する。
- 10) ピークの γ 線エネルギー値とエネルギーデータライブラリとを比較して、この γ 線を放出する可能性のある核種を選ぶ。
- 11) 次のピークに注目して、4)からの計算を繰り返す。解析結果が満足いかない場合はマニュアルで再解析を行う。スペクトル画面上の任意の位置を拡大して、拡大画面上でピーク位置をクリックすることにより、指定位置のみ再解析が行われる。
- 12) 全ピークの計算終了後、核種の各エネルギーでの放出率を考慮して、さらに核種の絞り込みを行う。スタンダードライブラリがある場合には元素の含有量等が計算される。
- 13) 解析結果を一覧表の形でファイルに出力する。

2.2 ピークサーチ

ピークを中心位置を推定するためにスペクトルのピークサーチは文部科学省の放射能測定法マニュアル²⁾にある平滑化二次微分法を用いた。二次微分を調べる方法は、ピークにおける曲率半径が他の部分と異なり著しく小さいため、深い極小値が得られることを利用するもので、バックグラウンドの影響を比較的受けない。また複合ピークに対しても一次微分より識別力がある。

ガウス型平滑化二次微分フィルターを作り、二次微分値とその誤差を求め、二次微分値がその誤差の-2.9倍で表すしきい値を超えたところ、つまり二次微分で谷になった部分をピークとする。ピークを中心位置は、二次微分値の谷の部分から三点計数法で求めた。

2.3 ピークフィッティング

最小二乗法でγ線スペクトルをフィッティング関数にフィッティングする領域、つまりフィッティング領域は次のように設定する。

あるピークに着目してそのピーク中心のチャンネルの推定値を P_0 とすると次式の M_1 から M_2 までの範囲がこのピークの領域となる。

$$M_1 = P_0 - 2.55 \text{ FWHM}_0 \quad (1)$$

$$M_2 = P_0 + 2.125 \text{ FWHM}_0 \quad (2)$$

FWHM_0 : 手順(5)で求めたピーク半値幅のチャンネル単位の推定値

低エネルギー側の範囲の方が高エネルギー側より広いのは、低エネルギー側で裾が広がるテーリングのためである。隣り合うピークの固有の領域が重複する場合は、各々のピークの形状は相手方のピークによって影響を受けているので、両方のピークを同一フィッティング領域に含ませる。

フィッティング関数はピーク表示関数を積分する方法で計算される。フィッティング関数 $F(N)$ は次式で表される³⁾。

$$F(N) = \sum_{i=1}^k P_{3+i} Y_i(N) - P_1(M_2 - N) + P_2 \quad (3)$$

N : チャンネル番号 ($M_1 \leq N \leq M_2$)

M_1 : フィッティング領域の最初のチャンネル

M_2 : フィッティング領域の最終のチャンネル

K : フィッティング領域内のピークの数

関数 $Y_i(N)$ はチャンネル N のチャンネル幅にわたってのピーク表示関数 $f(x)$ の積分によって、次のように求められる。

$$Y_i(N) = \int_{X_i(N-0.5)}^{X_i(N+0.5)} f(x) dx \quad (4)$$

$$X_i(N) = P_3(N - P_{3+k+i}) + X_p \quad (5)$$

X_p : ピーク表示関数のピーク中心位置

$P_1, P_2, P_3, P_{3+i}, P_{3+k+i}$: フィッティングパラメータ

ピークの形状を表すためのピーク表示関数として、ガウス関数と低エネルギー側のテーリングを表す指数関数およびベースラインのステップ状の変化を表す指数関数の傾きを持つステップ関数を用いる³⁾。

そして、ピーク表示関数のモデルをあらかじめ作っておくことにより、指数関数の計算を実行せず、複雑な関数形を用いているにもかかわらず短時間で計算できる。可変パラメータは単一ピークで5個、2つの複合ピークで7個となる。

2.4 核種の同定

核種同定はピークの γ 線エネルギー値と γ 線放出率を利用する。Fig. 4 に中性子放射化分析用 γ 線データライブラリの一部を示す。核種は中性子放射化分析で生成される核種で現在100核種がリストされている。 γ 線エネルギー(keV)とその放出率(%単位の絶対放出率)が順番にリストされている。たとえばSc-46は半減期が83.8日で889.3keVが放出率100%、1120.5keVが放出率100%である。この γ 線データライブラリの特長は核種毎に独立したファイルになっているので含まれるピークの数は無制限で、追加や変更が簡単にできる。このプログラムとは別に環境放射線用の γ 線解析プログラムもあり、その場合は自然 γ 線を放出する核種のデータを使っている。

| No. | 核種 | 半減期, keV, 放出率, エントマーク |
|-----|-------|---|
| 061 | N-16 | 7.13s, 6128.6, 67.0, 9999 |
| 062 | O-19 | 26.9s, 197.1, 95.9, 9999 |
| 063 | F-20 | 11.00s, 1633.6, 100, 9999 |
| 064 | Ne-23 | 37.2s, 440.0, 32.9, 9999 |
| 065 | Na-24 | 14.96h, 1368.6, 100, 2754.0, 99.9, 1731.8, 0.99, 2242.9, 0.99, 9999 |
| 066 | Mg-27 | 9.46m, 843.8, 71.8, 1014.4, 28.0, 9999 |
| 067 | Al-28 | 2.24m, 1778.9, 100, 756.7, 0.99, 1267.8, 0.99, 9999 |
| 068 | Al-29 | 6.56m, 1273.3, 90.6, 9999 |
| 069 | S-37 | 5.05m, 3103.4, 94.0, 2081.2, 0.99, 9999 |
| 070 | Cl-38 | 37.2m, 1642.7, 31.9, 2167.4, 42.4, 9999 |
| 071 | Ar-41 | 109.3m, 1293.6, 99.1, 9999 |
| 072 | K-42 | 12.36h, 312.6, 0.34, 1524.7, 18.1, 9999 |
| 073 | Ca-49 | 8.72m, 3084.4, 92.1, 2062.2, 0.99, 2573.3, 0.99, 9999 |
| 074 | Ca-47 | 4.54d, 159.4, 67.9, 1297.1, 74.0, 9999 |
| 075 | Sc-46 | 83.8d, 889.3, 100, 1120.5, 100, 9999 |

Fig. 4 中性子放射化分析用 γ 線データライブラリ(一部分)

核種の同定はピークのエネルギー値をアイソトープライブラリと比較して行われる。エネルギー値より誤差を考慮して、核種をライブラリより選び出す。Fig. 5 に解析例の一部を示す。ピーク位置とそのエネルギー、半値幅(keV単位)、ピーク面積とその誤差(%単位)、検出限界(LLD)(ピーク部分のバックグラウンド計数値の平方根を3倍した値)、ピーク面積を測定時間で割った強度(cps)がエネルギー順に示される。

さらに、全部のピーク解析終了後、放出率を考慮して可能性の高い核種を絞り込んで決定する。

同一の照射・測定条件による比較標準試料の解析を行ってスタンダードライブラリが登録してある場合には、強度(計数率)から含有量(μg)が計算され、さらに試料重量が入力し

であれば自動的に濃度 (ppm) まで計算し、元素の定量がなされる。Fig. 6 に核種順の一覧表形式の例を示す。この強度は照射終了時に半減期補正してあり、最終的に濃度が求められる。

```

Filename=t17011.txt Save=t17011.ana LT(s)=1000 TT(s)=1100 DT=9.1%
  Position Energy(keV) FWHM Area(count) err LLD Intensity(cps)
  1 145.07 71.44 1.41 5.68308e+003 5.4 691.9 5.68308e+000
  5 268.20 133.10 1.20 6.33027e+002 13.4 638.3 6.33027e-001
Hf-181 133.00 W-187 134.20
  6 281.10 139.56 1.29 1.01863e+004 2.3 626.4 1.01863e+001
Ge-75m 139.70 Mo-99 140.50
  7 285.48 141.75 1.29 5.95165e+003 3.5 626.4 5.95165e+000
Fe-59 142.65
  8 317.74 157.90 1.49 1.23278e+003 10.5 609.1 1.23278e+000
Au-199 158.40
  9 384.99 191.58 1.14 1.55203e+004 1.5 628.2 1.55203e+001
Mo-101 191.90 Fe-59 192.35
 10 640.58 319.57 1.45 5.11400e+003 2.8 518.3 5.11400e+000
Ti-51 320.10 Cr-51 320.10

 40 2581.85 1291.63 1.92 2.99949e+004 1.0 77.81 2.99949e+001
Fe-59 1291.60 In-116m 1293.50 Ar-41 1293.60
 41 2663.62 1332.58 1.92 4.65202e+002 6.8 67.52 4.65202e-001
Co-60 1332.50

```

Fig. 5 解析例(一部分)

```

DATAfile= t17011.txt ST03/12/14 21:14:47 LT1000(s) STD72
LISTfile= t17011.lst IT03/12/9 16:30:0 DT9.1% 重量 298.7(mg)

```

| 核種 | 半減期 | エネルギー(keV) | 検出エネルギー | 強度(cps) | 誤差(%) | 濃度(ppm) |
|---------|----------|------------|---------|------------|-------|------------|
| Cr-51 | 27.700d | 320.10 | 319.57 | 5.825e+000 | 2.8 | 2.600e+001 |
| Fe-59 | 44.500d | 142.65 | 141.75 | 6.454e+000 | 3.5 | |
| Fe-59 | 44.500d | 192.35 | 191.58 | 1.683e+001 | 1.5 | |
| Fe-59 | 44.500d | 1099.30 | 1099.14 | 5.036e+001 | 1.0 | 4.258e+004 |
| Fe-59 | 44.500d | 1291.60 | 1291.63 | 3.253e+001 | 1.0 | 4.221e+004 |
| Mn-54 | 312.300d | 834.80 | 835.03 | 8.377e+000 | 1.6 | |
| Co-60 | 5.270y | 1173.24 | 1173.13 | 5.190e-001 | 4.8 | 1.207e+000 |
| Co-60 | 5.270y | 1332.50 | 1332.58 | 4.661e-001 | 6.8 | 1.222e+000 |
| Co-58 | 70.800d | 810.80 | 810.67 | 4.703e-001 | 11.8 | 2.687e+001 |
| As-76 | 26.300h | 657.10 | 657.18 | 1.080e+003 | 0.8 | 9.084e+001 |
| As-76 | 26.300h | 559.10 | 559.00 | 9.226e+003 | 0.9 | 8.700e+001 |
| Ag-110m | 249.800d | 657.80 | 657.18 | 4.074e+001 | 0.8 | |
| Sb-122 | 2.700d | 564.20 | 563.16 | 3.863e+001 | 6.5 | 5.745e-001 |
| Sb-124 | 60.200d | 602.70 | 601.07 | 3.615e-001 | 29.4 | |
| W-187 | 23.700h | 134.20 | 133.10 | 2.443e+001 | 13.4 | 3.351e-001 |
| W-187 | 23.700h | 685.70 | 685.77 | 2.304e+001 | 20.0 | 3.268e-001 |
| W-187 | 23.700h | 479.60 | 479.24 | 1.658e+001 | 29.2 | 3.324e-001 |

Fig. 6 結果一覧表

3. プログラムの性能

本解析プログラムの性能と適用限界を明らかにするためテストスペクトルの解析を行った。複合ピークの解析のため、 ^{60}Co の 1173keV の γ 線ピーク (半値幅 1.64keV=5.2 チャンネル) から合成してテストスペクトルを作った。 ^{60}Co を 150 秒, 600 秒, 2400 秒間測定した 3 種類の γ 線スペクトルを数チャンネルずらして 2 つずつ合成して複合ピークを作り, これを解析した。測定した ^{60}Co 1173keV の γ 線ピークの半値幅は 5.2 チャンネルであり, 合成ピークのうち, 高エネルギー側が 150 秒測定の基準ピークであり, これに低エネルギー側に同じ (150 秒), 4 倍 (600 秒), 16 倍 (2400 秒) 測定したものを加えた。ピーク中心間の間隔は 2 チャンネルから 17 チャンネルまで変化させた。

合成したスペクトルについて解析を行い, それらのピーク面積の解析結果から精度を検討した。ピークサーチでピークが 2 つ検出できなかつた場合は, 手順 (11) に示したスペクトル拡大画面上で 2 つのピーク位置を小数点以下までクリックで指定して, 複合ピークとして再解析を行った。

Fig. 7 に解析結果をグラフで示す。縦軸は解析して得られた高エネルギー側の基準ピーク的面積と, そのピークを合成しない単一の場合のピーク面積との比である。図からわかるように, ピーク間隔が半値幅の 1.2 倍以上あれば, どのように面積比でも精度良く解析できた。また, ピーク面積比が 1:16 でもピーク間隔が半値幅の 1 倍程度まで 5% 以内の精度で解析できている。

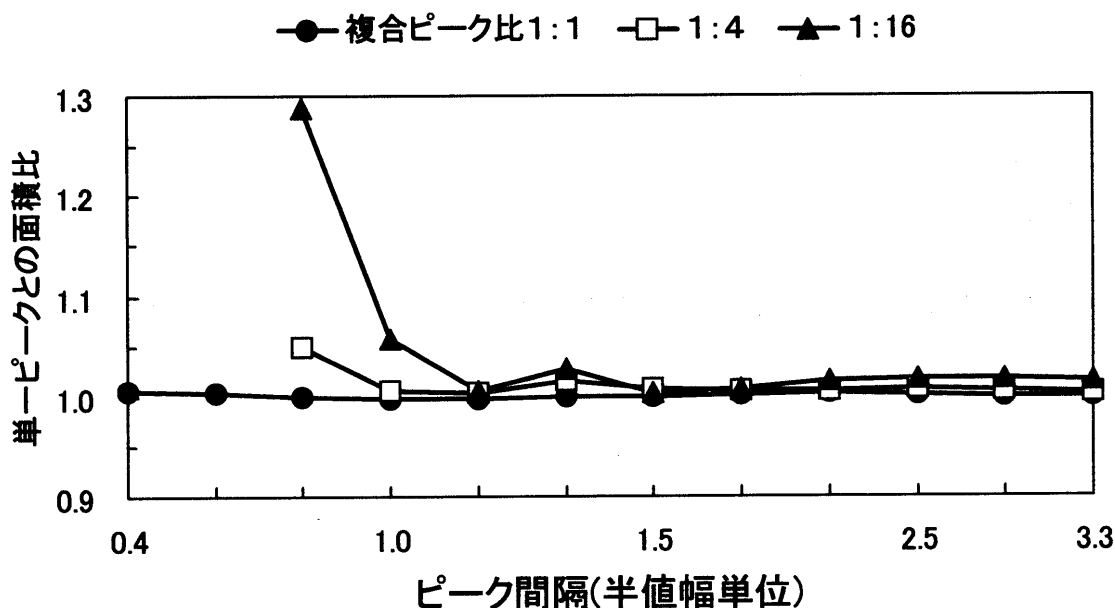


Fig. 7 種々のピーク間隔とピーク面積比の複合ピーク解析

また, 半値幅当たりのチャンネル数が解析に与える影響を調べた。 ^{137}Cs 662keV のピークをアンプのゲインを変化させて, ピークの半値幅当たりチャンネル数を 6 チャンネルから 0.37 チャンネルまで変化させて, それぞれ 200 秒間測定してピーク面積を求めた。結果を Fig. 8 に示す。縦軸は最大の 6 チャンネルを基準にしたピーク面積 (約 24000 カウント) との解析結果の比である。横軸は半値幅当たりのチャンネル数である。通常よく 2MeV を 4096 チャンネル

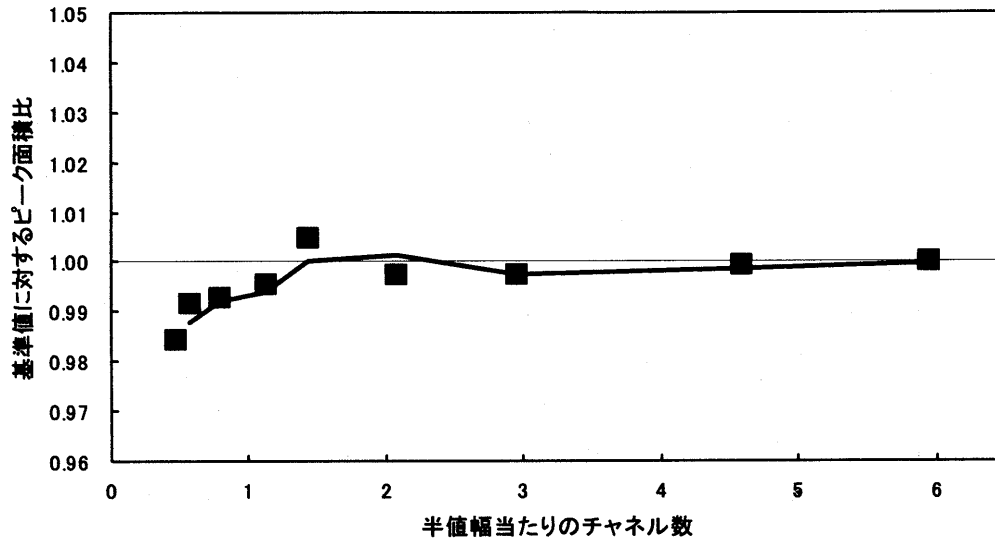


Fig. 8 半値幅当たりのチャンネル数のピーク解析への影響

で測定するが、その場合の半値幅当たりのチャンネル数は2.96チャンネルとなる。6チャンネルから0.57チャンネルまで1%以内でほとんど同じ結果が得られた。最小の0.37チャンネルでは解析できなかった。このように半値幅が0.5チャンネル程度のピークの形を表現するチャンネル数が少ない場合でも、ピーク表示関数をチャンネル幅にわたって積分して値を使ってフィッティングを行っているため正確な計算ができています。

- 文献 1) 鈴木章悟, 平井昭司: Radioisotopes, **38**, 315 (1989)
 2) 文部科学省: "放射能測定法シリーズ7ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー" (1992)
 3) 鈴木章悟: Radioisotopes, **48**, 341 (1999)

ガンマ線スペクトル解析ソフト”wPKarea”

金沢大学 低レベル放射能実験施設 濱島靖典

【謝辞】

このプログラムのピーク面積計算の基本部分（アルゴリズム）は、FORTRAN で書かれた、金沢大学 LLRL 小村和久教授の” γ 線スペクトルの自動解析”, (INS-TCH-9,1974)を、Windows 上の MS-C に移植したものです。感謝します。

【ソフトの特徴】

- Windows 標準の画面で、処理方法やオプションの選択、パラメータの設定が行える。
- 設定した計算条件を、ファイル名を付けて保存し、読み出すことができる。
- 多くの保存形式のファイルに対応している。
- 処理すべきデータのファイル名をあらかじめ与えておき、自動的に次々とデータを処理する。
最大約 5000 個
- 結果は指定の場所にテキストファイルで保存される。
- 生データやフィットした関数の各 $c h$ の値、残差を出力する機能がある。

使用言語

パラメータ入力、選択部分：Visual Basic Ver.6 (VB6)

計算部分：MS-C (コンパイルは VC++)

ピーク面積計算の特徴

- ピーク面積を、ガウス関数 + EXP テール、ベースラインを一次式 + \tan^{-1} 関数で近似する。
- 一つの解析領域に最大 29 成分の複合ピークを処理できる。
- 大きなピークに近接する小さなピークの解析精度が高い。
- 最初のピーク探査で見逃されたピークの検出機能がある。
- 最小二乗適合の過程で発散した場合の対策が講じられ、かなりのケースが解決される。
- 偽ピーク対策がある。

【計算方法】

ピーク探査

ピーク探査の平滑化関数は、7 点の多項式最小二乗フィルタを用いた。(係数は -4, -3, 0, 5) 平滑化 2 次微分とその統計変動を求め、平滑化 2 次微分 $< -S \times$ 統計変動 のときピークとする。S

は検出感度を定める定数（4 から 9）で使用者が決める（初期設定値は 5.2）。この時、平滑化 1 次微係数がゼロクロスしている必要がある。計数の統計が悪くピークがガウス分布になっていない場合や、ピークがブロードな場合は探査に失敗する場合がある。この場合は S を小さくして再度試行する。

あらかじめピーク位置を与えて計算することも出来る。

ピーク中心

平滑化 1 次微係数ゼロクロス法を用いて決定し、面積計算の初期パラメータとする。

fwhm

ピークをガウス関数と仮定し、ピークを中心 ch を与えて直線回帰分析を行い、全てのピークの fwhm（と高さ）を算出する。この fwhm と ch には、 $fwhm^2 = a + b \times (ch)$ の関係があると仮定し、直線回帰分析を行い a , b を求める。この際、式から大きく外れる fwhm は棄却する。この式にピークを中心 ch を代入し求まる fwhm を面積計算の初期パラメータとする。

fwhm はあらかじめ初期値として与える事も出来る。

ピーク面積および誤差

面積計算のアルゴリズムは、金沢大学 LLRL 小村和久教授の" γ 線スペクトルの自動解析", (INS-TCH-9,1974)を用いた。この方法では、ピーク面積を、ガウス関数+EXPテール、ベースラインを一次式+ \tan^{-1} 関数で近似する。面積はガウス関数+EXPテールより求める。一つの解析領域に j 個のピークがある場合、必要なパラメータは、

p(1) : ベースライン (バックグラウンドの平均)

p(2) : \tan^{-1} 関数の振幅

p(3) : EXPテールとガウス関数の境界点 ($=0.9 fwhm$)

p(4) : ピークの fwhm

p(2j+3) : ピークの高さ

p(2j+4) : ピークの中心 ch

で、複数ピークがある場合でも p(1)から p(4)は共通の値を用いている。各係数が一定条件を満たし収束するまで非線形最小二乗法を用いて計算を繰り返す（最大 10 回）。最大 29 成分の複合ピークを処理できる。

面積の誤差は、フィッティングによる誤差と面積 (NET のカウント数) を考慮して求める。

適合関数と生データの残差が、計数の統計誤差の 2.5 倍を超える ch が 3 ch 以上連続する場合は、見逃したピークがあるものとしてピーク ch を求め、このピークを加えて再計算する。これにより、大きなピークの裾に小さなピークがある場合も解決される。

一つの解析領域に複数ピークがあっても、fwhm は同じ値 (p(4)) を用いるため、例えば消滅

ガンマ線に近接してピークがある場合、消滅ガンマ線のピークを f w h m の狭い 2 つの複合ピークとして解析する場合がある。この場合はあらかじめ広い f w h m を初期値として与えるなどしてこの領域だけを解析する必要がある。

重要) 計算原理, 基本骨格は, FORTRAN (IV or 66) で書かれた"γ線スペクトルの自動解析" とほぼ同じであるが, 本使用言語の MS-C は構造化手法を用いているため, これに適合するように大幅に変更した。

ピークのエネルギー

ピークのエネルギーは, スペクトルデータに書き込まれた較正パラメータを用いるか, または, あらかじめ入力したデータを基に, 一次式のエネルギー較正曲線より求める。

ガンマ線スペクトル解析ソフトウェアの計算結果の比較

首都大学東京大学院 理工学研究科 大浦泰嗣

1. はじめに

ガンマ線スペクトルの各ピーク面積を自動計算してくれるソフトウェアは定量作業の省力化に大いに役立つが、その計算結果の正確さが気になるところである。(もっとも、手計算による計算値がどれくらい正しいのかも不明ではあるが。)ガンマ線スペクトル解析ソフトは、自動でピークを検出し、そのピーク面積を算出する。本稿では、最も興味が高いと思われるピーク面積の計算値にのみ焦点をあて、複数のソフトウェアにより同一のスペクトルを解析し、その計算値を比較した。比較を行ったソフトウェアは以下の5つである。

1. GAMA03 (関数フィッティング法, 武蔵工大・鈴木氏, 無料)
2. wPKarea (関数フィッティング法, 金沢大・浜島氏, 無料)
3. FitzPeaks (関数フィッティング法, JF Computing Services, USA, 市販)
4. HypermetPC (関数フィッティング法, Institut of Isotopes, Hungary, 市販)
5. スペクトルナビゲーター (計数值積算法, セイコーイージーアンドジー, 市販)

各ソフトウェアによる計算は、普段利用している方をお願いした。1と2は各ソフトウェアの作者が、3は京大原子炉・関本氏が、4はJAEA・松江氏が、5は著者が行った。(ただし、著者はふだん5のソフトで計算しているわけではない。)

2. ソフトウェアの簡単な紹介

1. GAMA03 と 2. wPKarea は、本特集での作者自身による説明を参照してください。

2-1 FitzPeaks¹

ピークの検出と関数フィッティングの主要なアルゴリズムは the Helsinki University of Technology で作成された SAMPO80 での方法を基にしている。ガンマ線ピークは、低エネルギー側あるいは両端に指数関数を加えたガウス関数でフィットさせる。完全自動計算ができるとともに、ユーザーとのインタラクティブな操作による計算も可能である。すなわち、ソフトウェアが見落としたピークを指定したり、フィッティングを行うチャンネル幅やバックグラウンドの設定方法を変えたりすることができる。

ホームページからデモ版が入手できます。

2-2 Hypermet-PC²

ガンマ線ピークの関数はガウス関数と低エネルギー側の指数関数の和で、バックグラウンドとして1次または2次関数にステップ関数を加えている。自動計算した後に、FitzPeaksと同様ディスプレイ上でスペクトルとピーク関数のフィッティングの様子を確認し、検出し損ねたピークを追加したり、逆に偽ピークを削除することができる。また、バックグラウンドの関数を変更して再計算す

ることもできる。511keV 消滅ガンマ線に近接するピーク(例えば ^{85}Sr 514keV)を正確に計算するモードも備えている。

ホームページからデモ版が入手できます

2-3 スペクトルナビゲータ

MCAを制御するソフトウェアであるが、得られたスペクトルに対していろいろな操作・分析ができる。ピークの検出は、平滑化一次微分法あるいは平滑化二次微分法により行う。検出されたピークに対してROIが設定され(設定方法は不明)、ROIの開始チャンネルを中心とする3チャンネルと、ROIの終了チャンネルを中心とする3チャンネルをバックグラウンド領域として、ROIのグロス面積から差し引き、ネット面積が計算される。

3. ガンマ線スペクトル

計算に用いたガンマ線スペクトルは、1995年にIAEAがガンマ線スペクトル解析ソフトの比較を行った時に使用したスペクトル³と、著者が行った即発ガンマ線分析でのスペクトルとINAAでの短時間照射のスペクトルを用いた。

3-1 1995 IAEA ガンマ線スペクトル

Straight: ^{226}Ra 線源を測定したスペクトル。エネルギー校正は1 keV あたり 2.5 ch.

Distort: Straightと同じだがパイルアップの影響が加わっている。

Add1n1: 2つの ^{226}Ra スペクトルの和。ただし、一方を右へ3チャンネルずらしている。

Add1n3: 2つの ^{226}Ra スペクトルの和。ただし、一方のスペクトルの測定時間は1/3で、さらに左へ3チャンネルずらしている。

Add3n1: 2つの ^{226}Ra スペクトルの和。ただし、一方のスペクトルの測定時間は1/3で、さらに右へ3チャンネルずらしている。

Add10n1: 2つの ^{226}Ra スペクトルの和。ただし、一方のスペクトルの測定時間は1/10で、さらに右へ3チャンネルずらしている。

Add1n100: 2つの ^{226}Ra スペクトルの和。ただし、一方のスペクトルの測定時間は1/100で、さらに左へ5チャンネルずらしている。

3-2 実試料スペクトル

INAA: JB-1をJRR-3 PN3にて短時間照射したときのスペクトル

PGA: JB-1を測定した即発ガンマ線スペクトル

4. 計算結果の比較

各ソフトウェアによる計算はdefault設定の状態で行った。

4-1 ガンマ線ピークの検出

^{226}Ra が放出するガンマ線のエネルギー領域(186 – 3082 keV)において、各スペクトルで検出されたガンマ線の数を表 1 にまとめた。スペクトル” Straight” では、91 本のピークの検出が期待される場所、どのソフトも約 70 本のピークが検出された。” Add1n1” 以下のスペクトルは、3ch 離れたダブルレットのピークからなる。()内に、ダブルレットとして検出されたピークの数を示した。default の状態では、HypermetPC がもっともダブルレットピークの検出率が高かったが、ダブルレットとして検出できなかった数の方が多い。ナビゲータはダブルレットピークは一つも検出できなかった。いうまでもないが、ダブルレットピークうち片方を検出できないと、ピーク面積が正しく得られないことになる。

表 1 検出されたピークの数

| スペクトル | GAMA03 | wPKarea | Fizpeak | HypermetPC | ナビゲータ |
|--------------|--------|---------|---------|------------|-------|
| Straight[91] | 66 | 70 | 75 | 67 | 65 |
| Add1n1 | 66(8) | 53(2) | 73(8) | 71(14) | 59(0) |
| Add1n3 | 64(0) | 70(10) | 76(6) | 73(14) | 60(0) |
| Add10n1 | 62(0) | 67(8) | 71(0) | 73(14) | 61(0) |
| Add1n100 | 61(0) | 67(0) | 71(0) | 69(0) | 63(0) |

4-2 ピーク面積の比較

4-2-1 手計算との比較

スペクトル” straight” からシングルピークのみ選び、ピークの前後にピーク幅と同じ BKG 領域を設定し、正味計数を求め⁴、各ソフトウェアにより得られた計数値と比較した。図 4-1 に手計算による計数値に対する比を示した。GAMA03, wPKarea, Fizpeak, HypermetPC による計算値は、ほとんどのピークで手計算による値とよく一致する。一方、Navigator による計算値は少し大きめに計算されている。手計算と一致しない値はピークが小さいものが多い。図 4-2 に、手計算での計数値に対して各ソフトウェアでの計算値の比をプロットした。2000 カウント以上のピークでのソフトウェア計算値は手計算とほぼ一致するが、これより小さいピークでは、ソフトウェアにより計算値が多少異なってくる。ピークが小さくなると、ソフトウェアによる計算値は、手計算よりも高めになる傾向がある。

4-2-2 ソフトウェア間の比較

各ソフトウェアによる計算値を GAMA03 による計算値との比で図 4-3 から図 4-11 にスペクトルごとに示した。(GAMA03 を基準にしたことには科学的意味は全くありません。単に計算結果を一番早くいただいたからです)

スペクトル” straight” の解析では、各ソフトウェアともほぼ同じ計算値を示した(図 4-3)。wPKarea は GAMA03 よりも若干大きく計算される傾向があるようである。HypermetPC の 0.4

付近の小さい値は、シングルピークを2つのピークと見なしたためである。また、Navigatorでの異なる値の原因は、自動的に設定されたピーク領域が好ましくないためである。特に、近接してピークが存在する場合、この傾向が強い。“disort”は“straight”にパイルアップの影響が加わったスペクトルであるが、“straight”よりも不一致さが増している(図4-4)。

近接したピークから構成されるスペクトルでの計算結果の比較が図4-5～図4-9である。図4-3や図4-4と比べて、ソフトウェア間の計算値の相違が多い。(なお、GAMA03以外のソフトウェアによる計算値が間違っていることを示しているのではないので注意ください。単に、GAMA03との比を示しているだけです。) 図4-5でのスペクトル“Addln1”は、同じ大きさのピークが3chはなれて存在するダブレットのピークからなる。ガンマ線のエネルギーが低い領域ではピークトップが2つにわれているが、エネルギーが高くなると検出器の分解能が悪くなるため、ピークトップがわれず、半値幅の大きい一つのピークのように観測される。ナビゲータではGAMA03による計算値とは全く一致しなかった。ナビゲータは関数フィットによる計算ではないため、近接したピークの計算は困難であることが示された。一方、関数フィット法による解析ソフトでの計算でも、ダブレットのピークを1つのピークとみなして計算する場合がある。ピークの検出能力によるところがおおきい。しかしながら、このような場合でも、FizpeakとHypermetPCにおいては、ディスプレイ上で各ピークでの関数フィットの様子を確認することができるので、ピーク位置を指定することで正しく計算させることができる。wPKareaもディスプレイ上で確認はできないが、ピーク位置を指定して再計算させることができる。図4-6～図4-9も同様にダブレットのピークからなるスペクトルの計算結果であるが、ピーク面積比が1:3, 1:10,あるいは1:100の場合である。そのため、片方のピークを認識していなくても、計算結果が大きく異なることが少なくなるため、図4-5の場合よりもソフトウェア間の相違が小さい。

図4-10と図4-11は、実際に著者が測定したスペクトルの計算値の比較である。どのソフトウェアでも同じような値が得られた。PGA(図4-11)でのスペクトルは近接したピークが多いため、値の一致がINAA(図4-10)と比較して少し悪いようである。

5.さいごに

放射化分析において、ガンマ線スペクトルからガンマ線の正味計数値を得ることは、濃度を計算する過程での第一段階であるとともに、正確な定量値を得るための最も重要な段階の一つである。S/N比の良いシングルピークに対しては手計算で十分可能であるが、複数のピークが近接、さらには重なっている場合は関数フィッティング法による解析ソフトウェアによる計算が有効であることが示された。また、使用するソフトウェアによって得られる正味計数値が異なることがわかった。その差は計数誤差の範囲内であることが多いが、時には2倍も異なることもあった。解析ソフトウェアを使用する際は、どのようにスペクトルが関数フィッティングされたのか、目でみて確かめることが重要であろう。

本比較では使用したスペクトルのreference計数値がなかったので、ソフトウェア間の比較の

み行った。そのため、計算値の確からしさについては議論することができず不十分な何だか物足りないものとなってしまったことをお詫びする。IAEAが行ったソフトウェアの比較は参考文献5をご参照ください。比較を実際に行ってみて、どのようなスペクトルで、どのように比較を行えば効果的かわかったような気がするので、また機会があれば、もっとまともな比較を報告したいと思う。

参考文献

1. <http://www.jimfitz.demon.co.uk/>.
2. <http://www.iki.kfki.hu/nuclear/hypc/index.html>.
3. M. Blaauw et al., *Nucl. Instr. And Meth.* **A387**, 410 – 415 (1997).
4. 「放射化分析ハンドブック」 p63 (2004). 4.5.1 章の i) ベースラインをピーク前後で段差とする場合により計算した。実際の計算は、松村宏氏(KEK)が作成した”CHNread2”を利用した。
5. M. Blaauw et al., *Nucl. Instr. And Meth.* **A387**, 416– 432 (1997).

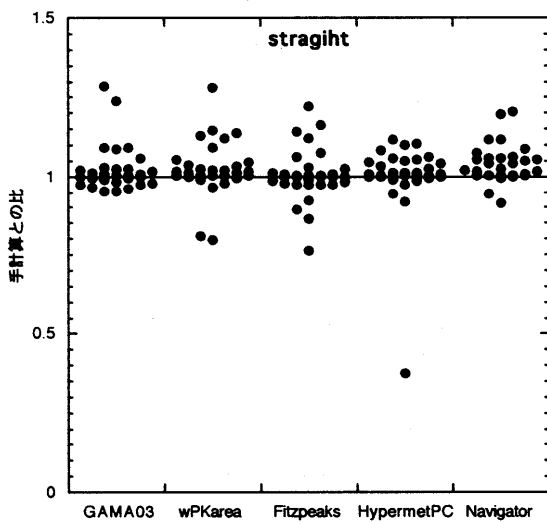


図 4-1 スペクトル”Straight”での、手計算とソフトウェアによる計算値との比

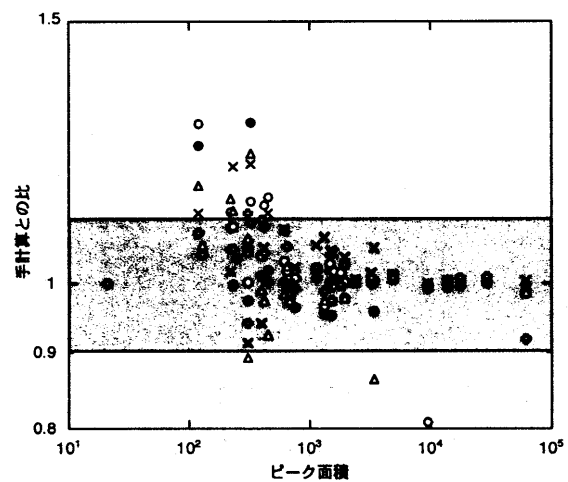
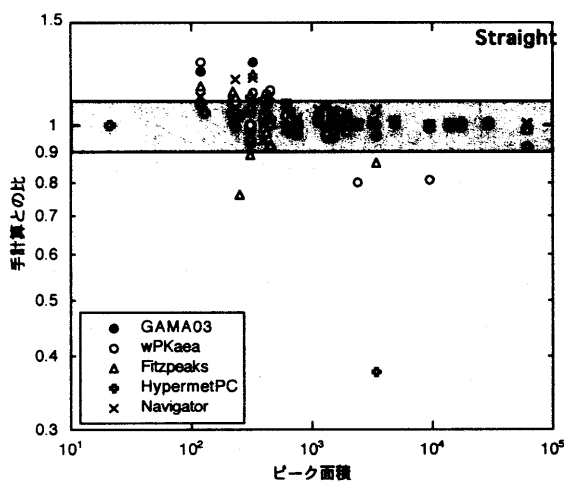


図 4-2 スペクトル”Straight”におけるピーク面積に対するピーク面積計算値の比較。右図は左図の拡大図。

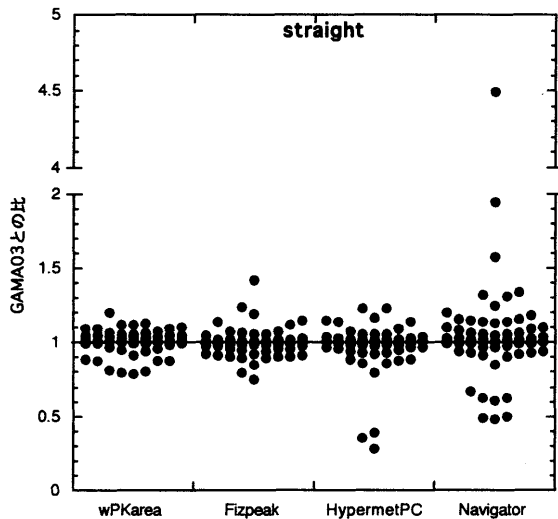


図 4-3 スペクトル”Straight”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03による計算値との比で示した.

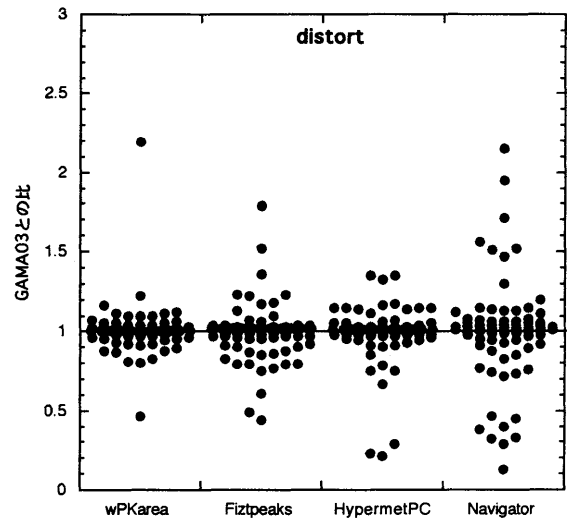


図 4-4 スペクトル”Distort”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03による計算値との比で示した.

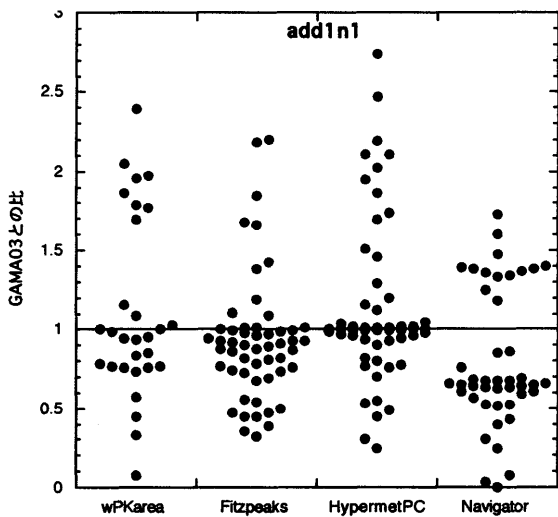


図 4-5 スペクトル”Add1n1”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03による計算値との比で示した.

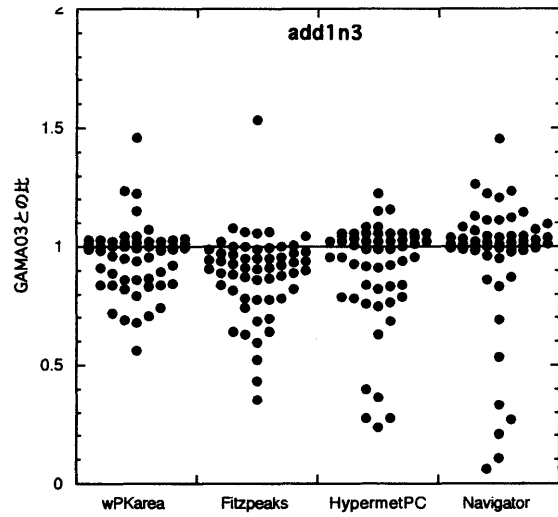


図 4-6 スペクトル”Add1n3”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03による計算値との比で示した.

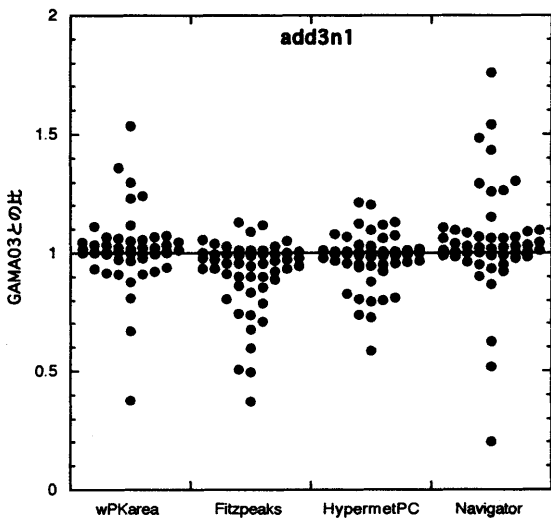


図 4-7 スペクトル”Add3n1”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03による計算値との比で示した.

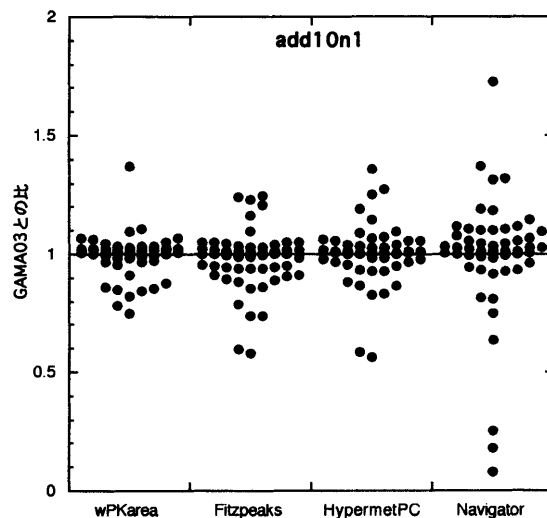


図 4-8 スペクトル”Add10n1”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03による計算値との比で示した.

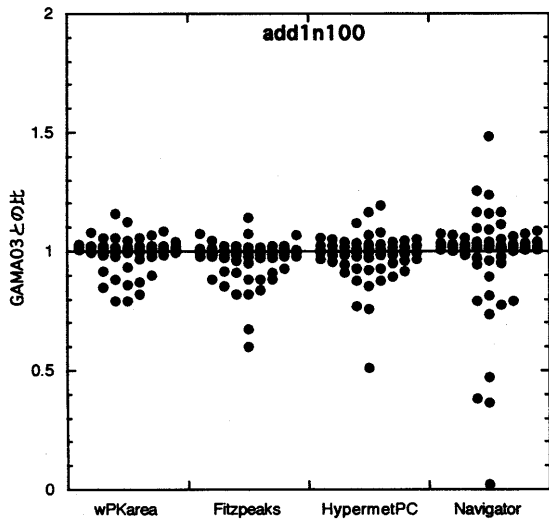


図 4-9 スペクトル” Add1n100”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03 による計算値との比で示した.

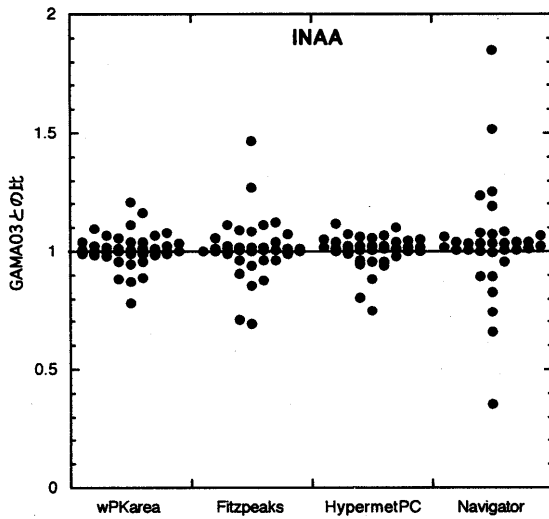


図 4-10 スペクトル” INAA”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03 による計算値との比で示した.

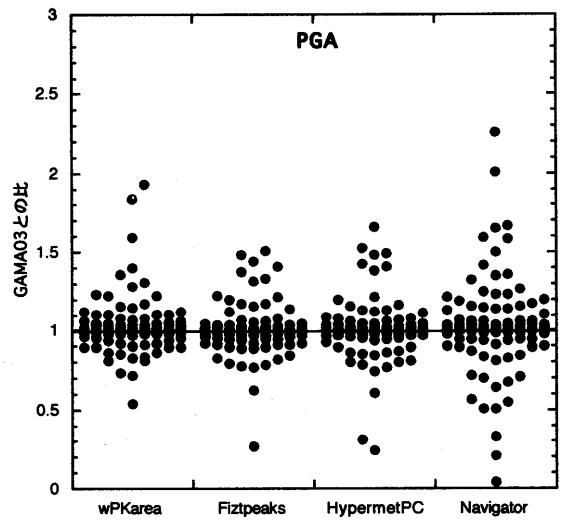


図 4-11 スペクトル” PGA”でのピーク面積計算値の比較. GAMA03 による計算値との比で示した.

研究会報告

平成 18 年度京都大学原子炉実験所専門研究会

[2006 年 12 月 22 日]

平成 18 年度 京都大学原子炉実験所専門研究会

「放射化分析法利用に関する国際化」

人間環境大学 片山幸士

表記専門研究会を例年のごとく年末の平成 18 年 12 月 22 日（金）に開催した。今回は事務棟会議室が改修工事で使用できなかったため歴史を感じさせる原子炉実験所原子力科学館の会議室を会場とした。

開会の挨拶の後、「KUR の運転再開へ向けての現況」について、京大原子炉の柴田誠一教授より報告があった。燃料使用について時系列の説明があり、17 年度は出力を 1MW に落とすなどして高濃縮ウラン（93%）を使い切り米国に返還した。来年度のこの研究会では 20 年度以降の運転計画を示すことができると思う。そのときは医療と放射化分析が利用の目玉になるであろう。ただし、HANARO との共同研究を引き続き推進する必要もある。そのために、低出力での照射は京大炉、高出力での照射は HANARO というような棲み分けについて検討する必要があるなどの、説明がなされた。

続いて、首都大学東京の大浦泰嗣准教授による「アジアの研究炉の現況紹介」が、IAEA のデータベースを元に行われた。マレーシア、タイ、ベトナム、バングラディシュ、韓国、インドネシア、中国など、アジア各国の研究炉の出力、炉の形式、運転状況などの紹介があった。

休憩の後、「HANARO での共同利用実験の進行状況と放射化分析」について京大原子炉の高宮幸一助教と院生の関本俊さんから、出力 30MW で運転される HANARO の照射孔の位置や圧気輸送管など構造部分、実験までの流れの説明があった。照射にあたって審査や制限はゆるいようであるが、持ち帰りできないのは不便である。施設への入退室管理は施設側の立ち合いの元に行われた。一方、実際の照射例として、高純度鉄標準物質、頭髮、石英などを、また高純度鉄中の Mn を定量したことなどの紹介があった。

「原研炉の現況」について、東大工学系研究科共同利用管理本部の澤幡浩之さんの報告があった。JRR4 は複雑な運転パターンになっている。平成 19 年度より研究炉の運転計画が変動する。施設利用料金の値上げが敢行されるなどについての説明があった。

午後からは「MTAA12 の準備状況」について、首都大学東京の海老原充教授を中心に議論がなされた。限られた予算内でいかに会議を成功させるか、要旨集の配布方法、プログラム編成、invited talker の分野とカテゴリー、banquet の場所と規模、excursion の行き先や予算、などを含めて検

討された。

以下にプログラムを付記しておく。

平成 18 年度 京都大学原子炉実験所専門研究会プログラム
「放射化分析法利用に関する国際化」

日 時：平成 18 年 12 月 22 日（金） 9 時 30 分-15 時 00 分

場 所：京都大学原子炉実験所原子力科学館 会議室

午前（9:30 - 12:30）

- | | |
|------------------------------------|-------------|
| 1. 専門研究会の開催について（9:40 - 10:00） | 人間環境大学 片山幸士 |
| 2. KUR の運転再開へ向けての現況（10:00 - 10:30） | 京大原子炉 柴田誠一 |
| 3. アジアの研究炉の現況紹介 | 首都大学東京 大浦泰嗣 |

休憩（10:30 - 10:50）

- | | |
|--|---------------|
| 4. HANARO での共同利用実験の進行状況（10:50 - 11:20） | 京大原子炉 高宮幸一 |
| 5. HANARO での放射化分析（11:20 - 11:50） | 京大原子炉 関本 俊 |
| 6. 原研炉の現況（11:50 - 12:10） | 東大工学系研究科 澤幡浩之 |

午後（13:00 - 15:00）

| | |
|--------------|--------------|
| MTAA12 の準備状況 | 首都大学東京 海老原 充 |
|--------------|--------------|

研究紹介

陶歯，陶材中の希土類元素の定量

小幡 純¹，森脇一成²

¹ 日本大学歯学部保存学教室歯周病学講座，高度先端医療研究部門

² 日本大学歯学部総合歯学研究所附属研究部放射性同位元素研究室

英文要旨

We got the porcelain powders for metal bonded crown, a kit of SYOFU UNIBOND tried fixed-quantity of the rare earth elements which we analyzed uranium which was added as the fluorescence medicine. Furthermore fixed-quantity did porcelain teeth SYOFU ACE and REAL with thermal neutron activation analysis and fission track method. In addition to it examined an elements in material powders, we examined comparison was offered by the company.

邦文要旨

現在，陶歯，陶材の蛍光剤として，ウラン以外の非放射性的の蛍光剤としては希土類元素が用いられている。そこで，金属焼付用陶材粉末と義歯用陶歯中の希土類元素濃度を熱中性子放射化分析法により定量し，用いられている希土類元素を明らかにした。ウラン濃度はフィッシュントラック法で定量し，原料粉末中のウラン濃度と比較した。原料粉末中のウラン濃度が構成成分を合わせて $0.42 \mu\text{g/g}$ であるのに対して陶歯および陶材中のウラン濃度は平均値でそれぞれ $3.8 \mu\text{g/g}$ — $6.5 \mu\text{g/g}$ および $7.9 \mu\text{g/g}$ であった。希土類元素は Sc, Eu, Se, Ce, Sm, Yb が検出され，最も多かったのは Sc の $6.01 \mu\text{g/g}$ で最も少なかったのは Yb の $1.17 \mu\text{g/g}$ であった。

1. はじめに

陶歯にウランを添加すると蛍光を与えることができることを見出され，1942年に米国で特許がとられた¹⁾。それ以来，蛍光に関する多くの研究²⁻¹³⁾が行われた。1970年代になって O'Riordan¹⁴⁾や Thompson¹⁵⁾により，その放射線による口腔組織への被曝に対する警告がなされ，それ以来2，3の勧告¹⁶⁻¹⁹⁾が出されてきた。

我々は日本国内で市販されている内外の陶歯を分析し，それに含まれているウランについて報告してきた²⁰⁻²⁷⁾。1970年代の終わりになってウランに替わる非放射性的蛍光剤の必要が提唱され，日本でも新しい蛍光剤を用いた陶歯および陶材が市販(松風陶歯製造 KK)されるようになった⁸⁾。さらに，1996年アルカリ土類アルミン酸塩を母体結晶とした $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Nd などの蓄光性顔料すなわち長残光性蛍光体が Matsuzawa^{28,29)}により開発された。著者らもこの長残光性蛍光体の可能性を実験，検討している。しかし現在，非放射性的の

蛍光剤としては希土類元素が用いられている。従来、分析した陶歯、陶材には全てウランが検出されたが、今回実験に供した試料には原料由来と思われる低濃度のウランが検出された。ウランの代わりに蛍光剤として希土類元素を用いていると思われる。

そこで、金属焼付用陶材粉末と義歯用陶歯、および原料粉末について熱中性子照射後、フィッシュントラック法によりウラン濃度を定量し、原料粉末に較べて陶材と陶歯のウラン濃度が高いことを明らかにした。また、熱中性子放射化分析法により希土類元素濃度の定量を行い、用いられている希土類元素の種類を明らかにした。

2. 試料と方法

2.1 試料

- a) 金属焼付用陶材：UNIBOND (AC, A₂B, A₂O) (松風)
- b) 陶歯：ACE (Color No. 514, 633) 2種 4歯 (松風)
- c) 陶歯：REAL (Color No. C5, T5) 2種 4歯 (松風)
- d) 原料粉末 4種

2.2 陶材粉末の築盛

金属焼付冠用陶材は下記のような種類の陶材粉末で構成されている。各陶材粉末の築盛の様子を Fig. 1 に示した。

Opaque……金属フレームの色を遮断するための陶材

Body……象牙質部分を築盛するための陶材

Enamel……エナメル質部分を築盛するための陶材

Stein……切端部に透明性を与えるための陶材

Opaque Modifier……Opaque の補正に用いる陶材

Concentrates……表面の修飾に用いる陶材

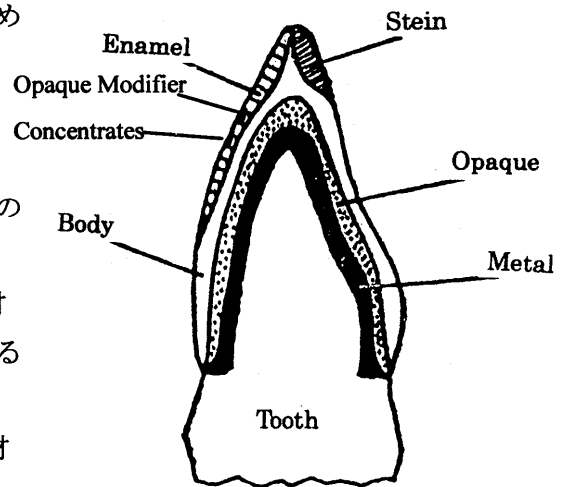


Fig.1 Each porcelain powders piled up in a crown.

2.3 照射試料の作製

試料 a) および試料 d) は、陶材をそれぞれ 100~200mg を秤取し、1cm×1cm のポリ袋に二重に熔封して照射試料とした。

試料 b) および試料 c) は、陶歯をマイクロ・カッティングマシン (EXAKT-Apparatebau BS-300 CPV GERMANY) で、陶歯裏面の金属ピンを避けて厚さ 1mm に切断した。これを飛跡検出材として人造雲母を張り合わせて照射試料とした。

標準試料は薄層クロマトグラフィー用のシリカゲルをマトリックスとし、濃度既知の酢酸ウラニル[(CH₃COO)₂UO₂·2H₂O (Merck)]を添加し、乾燥後、メノールの乳鉢で混和して照射試料とした。

試料 a), 試料 d)および標準試料は、厚さ 1mm のアクリル板に直径 2mm の孔をあけ (Fig. 2), 熱アニーリング処理した人造雲母を糊で貼り付け、手圧で緊密に充填して接着剤で固定した。

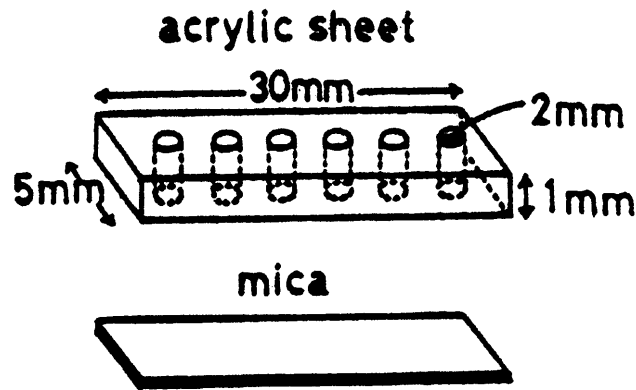


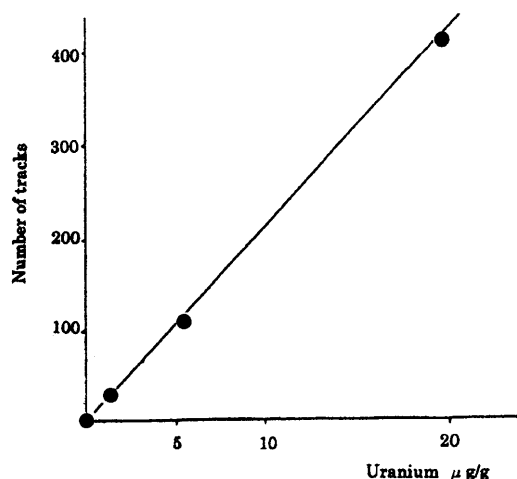
Fig.2 A hole of a diameter of 2mm in an acrylic board of thickness 1mm was opened and put heat-annealed to artificial mica cover.

2.4 中性子照射

照射試料を立教大学原子炉の TRIGA II -RSR (100kw, flux:4.0×10¹¹ n·cm⁻²s⁻¹) で 18 時間熱中性子照射し、4 日間冷却後、γ線スペクトルを Ge(Li)-PHA(HORIBA GLC 203L)にて 1000 秒測定し、PCE-SMART variation 1 で処理 (NAIG E シリーズ MCA) した。

2.5 フィッショントラック法によるウランの定量 (エッチングとトラックの計数)

照射後 7 日間冷却した後、雲母を濃フッ化水素酸で 10~20 分間、室温でエッチングした。雲母に生じたトラックの顕微鏡写真 (×400) を撮影し、そのネガフィルムをプロジェクターで約 5 倍に拡大し、白紙上に投影してトラックを計数した。



計数は 1 試料につき 15 視野 (0.025mm²/視野) で行い、その平均値を求めた。この値を標準試料のそれと比較してウラン濃度を求めた。定量に用いた検量線を Fig. 3 に示した。

Fig.3 The mean number of tracks for individual sample was compared with that for the standard sample of natural isotopic composition and the uranium concentration was calculated.

2.6 熱中性子放射化分析法による希土類元素の定量

希土類元素の定量は熱中性子放射化分析法によって行った。標準試料は原子吸光分析用の標準液（和光純薬）を用いた。

3. 結果および検討

ガンマ・ライブラリーは Sixth Edition of able of Isotope³⁰⁾から引用し、最上段のデータを採用した。

陶歯、陶材中のウランの定量値を Table 1 に示した。義歯用の陶歯 ACE と REAL の平均値がそれぞれ $6.5 \mu\text{g/g}$ 、 $3.8 \mu\text{g/g}$ であるのに対して、金属焼付用陶材 UNIBOND の平均値は $7.9 \mu\text{g/g}$ であった。この値は、従来測定してきた義歯用陶歯^{20,25)} や金属焼付用陶材²⁶⁾ 中のウラン濃度と比較しても極めて低い値である。

陶歯、陶材の原料粉末中のウラン濃度は長石（2種のうち含量の多い方）、珪石、粘土を合わせても $0.42 \mu\text{g/g}$ であった。

この濃度に較べメーカーが蛍光剤として添加した陶歯中のウラン濃度の平均値は ACE（日本製陶歯） $3.6 \mu\text{g/g}$ 、BIOBOND（米国製陶歯） $82 \mu\text{g/g}$ であった²⁰⁾。

Table 1 Uranium content in UNIBOND, ACE, REAL and raw materials

| Samples | Number of tracks | | Uranium | |
|---------------|------------------|----------------|-----------------|------|
| | Mean | SD | $\mu\text{g/g}$ | Mean |
| UNIBOND | AC | 162 ± 19 | 7.6 | 7.9 |
| | A ₂ B | 162 ± 25 | 7.6 | |
| | A ₂ O | 181 ± 33 | 8.4 | |
| ACE | No.514-1 | 190 ± 35 | 8.9 | 6.5 |
| | No.514-2 | 115 ± 12 | 5.4 | |
| | No.633-1 | 111 ± 11 | 5.2 | |
| | No.633-2 | 145 ± 20 | 6.8 | |
| REAL | C5-1 | 28 ± 5 | 1.3 | 3.8 |
| | C5-2 | 21 ± 3 | 1.2 | |
| | T5-1 | 189 ± 3 | 8.5 | |
| | T5-2 | 110 ± 3 | 4.3 | |
| Raw materials | Feldspar-1 | 3.3 ± 1.4 | 0.03 | 0.11 |
| | Feldspar-2 | 7.4 ± 3.3 | 0.07 | |
| | Silica | 1.7 ± 1.3 | 0.01 | |
| | Clay | 35.0 ± 9.0 | 0.34 | |

試料中の元素を多い順に並べ Table 2 に示した。各製品により構成元素および希土類元素は多少異なっているが Ce と Eu は 3 者に検出された。K は原料粉末の主成分の一つであるカリ長石に由来し、Zn は陶歯の色調を調整するために添加したものである。アンダーラインを付した元素は蛍光剤として用いられたと思われる希土類元素である。その他に検出された微量元素の中にも Dy、Pm の希土類元素が認められた。

Table2 Contents of elements and uranium

| UNIBOND | $\mu\text{g/g}$ | ACE | $\mu\text{g/g}$ | REAL | $\mu\text{g/g}$ |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| K | 21.66 | K | 15.60 | K | 11.17 |
| Zn | 6.34 | Ce | 6.01 | Bi | 3.03 |
| Sc | 6.01 | Yb | 4.87 | Ce | 2.68 |
| Eu | 5.98 | Sb | 3.00 | Se | 1.75 |
| Se | 4.31 | Ta | 1.52 | Sb | 1.06 |
| Ce | 3.92 | Sn | 1.51 | Ac | 8.23×10^{-1} |
| Sb | 2.83×10^{-1} | Eu | 1.50 | Eu | 7.80×10^{-1} |
| Sm | 2.60×10^{-1} | Te | 6.43×10^{-1} | Co | 6.75×10^{-1} |
| Co | 6.14×10^{-2} | In | 5.39×10^{-1} | I | 6.43×10^{-1} |
| Yb | 1.17×10^{-2} | Na | 4.54×10^{-1} | Rb | 5.81×10^{-1} |
| Au | 1.34×10^{-4} | Zn | 2.68×10^{-1} | Tl | 5.80×10^{-1} |
| | | Co | 1.93×10^{-2} | Np | 5.42×10^{-1} |
| | | Au | 1.15×10^{-2} | Zn | 3.16×10^{-1} |
| | | Fe | 8.71×10^{-3} | Cs | 2.15×10^{-1} |
| | | In | 6.16×10^{-4} | Ir | 1.92×10^{-1} |
| | | | | Au | 7.10×10^{-2} |
| U (mean) | 7.90 | U (mean) | 6.50 | U (mean) | 3.80 |

Other elements: Ac Hg Dy Am Ta Ga Tl Sn In Fe Te Be Ir La Cs I Rb Bi Pm

Rare-earth elements are underlined.

我々は1974年以来、様々な角度からこの研究を続けている。1980年、義歯用陶歯中のウランを定量し、それを装着した際の口腔組織の被曝線量を算定し、この線量がICRPの勧告値を超えている恐れがあることを報告した²⁰⁾。その結果、ウランに替る非放射性の蛍光剤すなわち希土類元素を添加した金属焼付用陶材が市販されるようになった。我々は今まで、日本、アメリカ、ドイツ、リヒテンシュタイン、フィリピン等の金属焼付用陶材およびオールセラミック用陶材中のウランを分析してきた。我々の得たウラン濃度の最大値は27mg/gであり²⁶⁾、我々の計算式²⁰⁾で口腔組織への被曝線量を算定すると、陶材冠に接する口腔組織の表面の被曝線量は231Sv/yとなった。これはANSI/DAS¹⁰⁾の規制値300 $\mu\text{g/g}$ およびICRPの勧告値、一般人の年間許容線量当量0.05 mSv/yをはるかに超えている。

ただし、我々の計算式には次の三つの仮定が存在する。

- ① 陶材冠と口腔組織は常時密着している。
- ② 陶材冠中でウランは均等に分布している。
- ③ 添加されているウランは天然ウランである。

口腔組織の中、上皮付着部以外は陶材冠と常時密着している訳ではない。またウラン濃度の高い粉末 Opaque Modifier や Concentrates は、他の粉末に較べて極めて少量を色調の補正や表面の修飾に用いている。一方、口腔組織が受ける実際の影響を低減する因子もいくつかある。陶歯を焼成する際、表層はグレイジングによりガラス層で覆われ、その厚さは使用するグレイジング用の粉末量によって調整される。また陶歯表面の唾液や歯垢の層は α 線の遮蔽体として無視できない。さらに口腔内の空気層も遮蔽効果を有するので、実際に口腔組織に達する線量は上記線量よりかなり低いと思われる。

陶歯、陶材中のウランの分析は我々の報告²⁰⁾を含めて沢山の報告^{1・27)}がある。ウランの添加を中止すべきであるという我々の勧告に対して、メーカーは現在ではウランを添加していないと主張している。しかし、市販されている内外の陶歯、陶材中には人為的に添加したウラン濃度が検出されている。今回の報告で原材料粉末中のウラン濃度を明らかにした。メーカーはウランの添加を中止し、非放射性の蛍光剤を用いるべきである。

謝辞

陶歯の原材料粉末を提供して頂いた松風陶歯製造株式会社の鈴木成重氏に感謝します。

文 献

- 1) Dietz, C., U. S. Patent No. 2301174 (1942)
- 2) Price, G. R., Ferretti, R. J. and Schwertz, S., Fluorometric determination of uranium, *Anal. Chem.*, 25, 322-331 (1953)
- 3) Hartles, R. L. and Leaver, A. G., The fluorescence of teeth under ultraviolet irradiation, *Biochem. J.*, 54, 632-638 (1953)
- 4) Vozzella, P. A., Powell, A. S., Gale, R. H. and Kelly, J. E., Fluorometric determination of uranium in zirconium and hafnium, *Anal. Chem.*, 32, 1430-1433 (1960)
- 5) Armstrong, W. G., Fluorescence characteristics of sound and caries human dentine preparations, *Arch. Oral Biol.*, 8, 79-90 (1963)
- 6) Mancewicz, S. A. and Hoerman, K. C., Characteristics of insoluble protein of tooth and bone. I. Fluorescence of some acidic hydrolytic fragments, *Arch. Oral Biol.*, 72, 535-544 (1964)
- 7) McDevitt, C. A. and Armstrong, W. G., Investigations into the nature of the fluorescent material in calcified tissues, *J. Dent. Res.*, Supplement to No. 6, 48, 1108-1109 (1969) BRITISH DIVISION Abstracts and Titles
- 8) 宮井皓三, 鈴木成重, 川上隆也, 久世征男, 歯科用蛍光性陶材, 日本国特許庁公開特許広報, 昭 53-54893 (1978)
- 9) Spitzer, D. and Bosch, J. J. T., The total luminescence of bovine and human dental enamel, *Calcif. Tissue Res.*, 20, 201-208 (1976)
- 10) American National Standards Institute / American Dental Association Specification (ANSI/ADAS) No. 52 for Uranium Content in Dental Porcelain and Teeth, (1978)
- 11) 日隈栄二, 杉田 久, 山崎勝彦, 大谷 進, 山本勝一, 天然歯および人工歯の法医学的検討—紫外線照射について—, *神奈川歯学*, 19, 41-48 (1984)
- 12) Ecker, G. A., Moser, J. B., Wozniak, W. T. and Brinsden, G. I., Effect of repeated firing on fluorescence of porcelain-fused-to-metal porcelains, *J.*

- Prosthet. Dent., 54, 207-214 (1985)
- 13) Yasui, T., Hirota, K., Kawata, T. and Araki, T., The comparison of fluorescence characteristics between dental artificial incisor teeth and natural teeth by micro-fluorometric measurement, *Living Body Materials*, 12, 64-72 (1994)
 - 14) O'Riordan, M. C. and Hunt, G. J., National Radiological Protection Board, NRPB Report No. 25 (1974)
 - 15) Thompson, D. L., U. S. Department of Health, Education and Welfare (FDA), 76-8061 (1976)
 - 16) Wozniak, W. T., Moor, B. K. and Smith, E., Fluorescence spectra of dental porcelains comparisons with ultraviolet light, *J. Dent. Res.*, 55, B186 (1976)
 - 17) Wozniak, W. T. and Moore, B. K., Luminescence spectra of dental porcelains, *J. Dent. Res.*, 57, 971-974 (1978)
 - 18) Peplinski, D. R., Wozniak, W. T. and Moser, J. B., Spectral studies of new luminophors for dental porcelain, *J. Dent. Res.*, 59, 1401-1506 (1980)
 - 19) Baran, G. and O'Brien, W. J., Colored emission of rare earth ions in potassium feldspar glass, *J. Dental Research*, 56, A 53 (1977)
 - 20) Sairenji, E., Moriwaki, K., Shimizu, M., Noguchi, K., Anzai, I. and Ikeda, N., Determination of uranium content in dental porcelains by means of the fission track method and estimation of radiation dose to oral mucosa by radioactive elements, *Health Phys.*, 38, 483-492 (1980)
 - 21) 清水雅美, 野口邦和, 森脇一成, 西連寺永康, フィッショントラック法による陶歯中のウランの分布状態について, *Radioisotopes*, 29, 326-331 (1980)
 - 22) 森脇一成, 藤井 琢, 上條直通, 日野晃伸, 荒蒔正邦, 石曾根 肇, 岩田幸一, 西連寺永康, 古い陶歯中に含まれるウランのフィッショントラック法による定量, *日大歯学*, 56, 121-124 (1982)
 - 23) Moriwaki, K., Shimpuku, Y. and Makimura, M., Improvement of track counting accuracy and efficiency in the fission track method, *Radioisotopes*, 47, 611-616 (1998)
 - 24) 森脇一成, 新福泰弘, 須藤貞之, 牧村正治, Fission Track 法のための Track 計数法の比較, 平成9年度立教大学原子炉利用共同研究成果報告書 (UTRCN-R-27, 通巻24号) 27, 38-43 (1998)
 - 25) 森脇一成, 新福泰弘, 須藤貞之, 牧村正治, 日米陶歯中のウラン濃度の比較, 第7回東京大学原子力研究総合センターシンポジウム, *Proceeding*, 242-244 (1998)
 - 26) 森脇一成, 新福泰弘, 須藤貞之, 牧村正治, 戸村健児, 歯科用陶材中のウランの定量 — BIOBOND と SUPER PORCELAIN AAA について, 第8回東京大学原子力研究総合センターシンポジウム, *Proceeding*, 321-325 (1999)
 - 27) 森脇一成, 新福泰弘, 須藤貞之, 萩原芳幸, 牧村正治, DICOR Porcelain Powder

中の希土類元素, 平成 10 年度立教大学原子炉利用共同研究成果報告書
(UTRCN-R-28, 通巻 25 号) 28, 54-55 (1999)

- 28) Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y., A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$, J. Electrochem. Soc., 143, 2670-2673 (1996)
- 29) Murayama, Y., A characteristic and application of a new long phosphorescent phosphor with high brightness, The new materials, 8, 34-38 (1997)
- 30) Lederer, C. M., Hollander, J. M. and Perlman, I., Table of Isotopes Sixth Edition

A Long Afterglow Pigment as Potential Tingeing Material for Porcelain Tooth

Kazunari MORIWAKI¹ and Takashi MATSUZAWA²

¹ Division of Radioisotope Research, Dental Research Center,
Nihon University School of Dentistry

²Nemoto and Co. Ltd., Research and Development Center

ABSTRACT

With the aim of substituting uranium with non-radiation fluorescent material which may give a similar or even better tingeing effect to the color tone of porcelain tooth, we examined the long afterglow phosphorescent pigments developed by Matsuzawa *et al.* We added one of the pigments, LumiNova BGL-300 ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\cdot\text{Eu,Dy}$), to base material Enamel E2 (BIOBOND), which is one of the porcelain tooth powder that has been found not to contain uranium, and prepared sintered discs. Fluorescence from the discs had a peak at 497nm, which is 66nm and 111nm longer than those of natural tooth and BIOBOND (uranium containing porcelain tooth powder), respectively. The long afterglow phosphorescent pigment appears promising and may replace uranium in the porcelain tooth materials.

邦文要旨

陶歯の蛍光剤としては、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ などの硫化物蛍光体にウランなどの放射性核種を添加して使われていたが、1996年アルカリ土類アルミン酸塩を母体結晶とした蓄光性顔料すなわち長残光性蛍光体が Matsuzawa らにより開発された。これらは時計や携帯電話のバックライト、電子機器などに世界的に使われ始めており、陶磁器にも使用できるとされている。そこで、本実験では長残光性蛍光体の陶歯蛍光剤としての可能性を検討した。

1. Introduction

Since 1974 we have been studying uranium that is added to porcelain tooth as phosphorescent material to tinge it with natural color tone (1-10). The amounts of uranium were measured, and the dose of irradiation to oral tissue of the wearer was estimated (2). We recommended therein to use non-radiation phosphorescent substance instead of uranium. Porcelain teeth that contain rare-earth elements as fluorescent additive were developed thereafter. However our recent measurements show that most of the commercially available porcelain teeth and their materials still contain uranium. This is probably because the rare-earth elements are less efficient in phosphorescent yield, or they do not provide the quality comparable to

uranium in tingeing the porcelain color tone.

Industrial production and use of phosphorescent materials started soon after the beginning of 20th century, where radioactive materials were added to activate phosphorescent materials such as ZnS:Cu or CaSrS:Bi. In 1996 long afterglow pigments with alkaline earth salts of aluminic acids as the base substance, such as SrAl₂O₄:Eu,Dy, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy, CaAl₂O₄:Eu,Nd, were developed by Matsuzawa *et al.* (11-14). They are beginning to find world-wide application for backlight of wristwatches and cell phones, electronic apparatuses and instruments, traffic guide signs, etc. It is also suggested that these long afterglow pigments can be used for porcelains and ceramics (13).

We took note of the possibility of using it as the fluorescent material for porcelain tooth. In this report we examine its possibility.

2. Experimental

2-1 Neutron activation analysis

Porcelain powders for metal bonded crown BIOBOND (Dentsply USA) consist of 6 groups as shown below corresponding to different usage as shown in Fig. 1.

- a) Opaque: used to cover up the color of the metal frame
- b) Body: used to construct the dentine
- c) Enamel: used as coating of the Body
- d) Stein: used to give transparent color quality
- e) Opaque Modifier: used to compensate and modify Opaque color
- f) Concentrates: used for tone modification of Stein surface

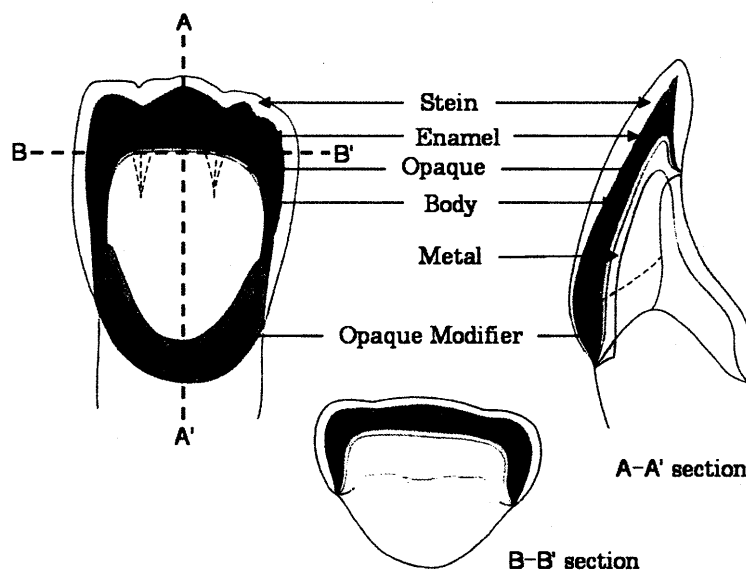


Fig.1 Uses of the various porcelain powders in the tooth crown construction

There are several different qualities of powders for each group, and we measured 42 powders in all. 100~200mg of each powder was sealed double in 1x1 cm² polyethylene bags. Two of such sealed samples were put in an irradiation capsule, which was then irradiated in the pneumatic tube of JRR-4 (Tokai, JAERI) for 1 min with the thermal neutron flux 4.5×10^{13} n/cm²s. The irradiation tube was covered with "cadmium filter" which absorbs thermal neutrons but not epithermal ones that are effective to activate uranium. After waiting 5 min for short-lived radio-activities to cool down, the gamma-rays from ²³⁹U (74.8keV) were measured using a low-energy photon spectrometer (LEPS). The uranium standard was prepared from the standard Uranyl Acetate Dihydrate (CH₃COO)₂UO₂/2H₂O (MERCK).

2.2 Sintering of the porcelain powder

2.2.1 Sample

Of the 42 samples measured by the neutron activation analysis, only E2 from Enamel group and T from Stein group were found not to contain uranium. Thus we chose E2 as the uranium-free base material and added the long afterglow pigment, LumiNova BGL-300 (Sr₄Al₁₄O₂₅·Eu,Dy), by the amount 1, 5, 10, 30 weight% and was mixed well. The mixtures were sintered into 5mmφ x 1mm thick disks. As a control pure E2 was also sintered into disk without adding LumiNova.

2.2.2 Methods of Sintering

1) An amount of water was added to the mixture of E2 and LumiNova powders, and was kneaded over a glass plate using a glass rod.

2) The kneaded mixture was transferred into 5mmφ x 1mm framework cut in a polypropylene sheet.

3) The mixture was treated with a supersonic vibrator (Ceramasonic Condenser, SHOFU) to make condensation. Liquid water that rose to surface was wiped off using filter paper.

4) To avoid contamination, the condensed mixture was placed on a clean and baked ceramics fiber heat insulator (Cera Sheet, YAMAHACHI Dental MFG. Co.).

5) The above was baked in a porcelain furnace (DEKEMA AUSTROMAT 3001, Germany) under a reduced pressure of 74 mmHg. The furnace temperature was programmed to rise at 55°C/min, and stay 3min at the maximum 954°C.

6) The side of the sintered disk that contacted to the ceramics fiber sheet was polished with #400 and #800 emery papers (HT-type Hard Tissue

Grinder, Hard Tissue K.K.), and was washed with an ultrasonic washing machine (DENTCRAFT Ultrasonic 3800).

7) The washed disk was further glazed using the furnace described above method 5). The glazing temperature was started from 732°C, raised at the rate 55°C/min, kept 5min at the maximum 960°C, cooled down to 732°C, and finally cooled to room temperature.

2.3 Measurements of emission spectra

2.3.1 Sample

Two natural teeth, five disks of E2-LumiNova mixtures, and six commercial porcelain teeth (4 from Japan, 1 from US, 1 from Liechtenstein as described below) were measured.

| | |
|-------------------------|-------------------------|
| ACE | SHOFU(Japan) |
| REAL | SHOFU(Japan) |
| REAL Reverse pin facing | SHOFU(Japan) |
| LIVDENT | G-C (Japan) |
| BIOBLEND | TRUBYTE (USA) |
| VIVOPERL | IVOCLAR (Liechtenstein) |

2.3.2 Method

Both emission and excitation spectra were measured using a luminescence spectrometer (PERKIN ELMER LS5, Germany).

3. Results

3.1 Neutron activation analysis

Uranium contents in the 42 samples from 6 groups of BIOBOND are shown in Table 1. It is important to note that most BIOBOND powders, excepting E2 and T, were found to contain substantial amount of uranium.

Table 1 Uranium contents in BIOBOND (Dentsply USA)

| Name of powders | Number of samples | Min. $\mu\text{g/g}$ | Max. $\mu\text{g/g}$ | Ave. $\mu\text{g/g}$ | SD |
|-----------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| Opaque | 7 | 1.2×10^4 | 2.0×10^4 | 1.7×10^4 | 2.7×10^3 |
| Body | 13 | 1.5×10^2 | 7.1×10^2 | 3.0×10^2 | 1.7×10^2 |
| Enamel | 4 | 0 | 2.7×10^2 | 1.5×10^2 | 1.1×10^2 |
| Opaque Modifier | 6 | 5.4×10^3 | 1.6×10^4 | 1.1×10^4 | 4.1×10^3 |
| Concentrates | 7 | 2.6×10^4 | 2.8×10^4 | 2.7×10^4 | 5.7×10^2 |
| Stein | 5 | 0 | 1.9×10^4 | 3.9×10^3 | 8.2×10^3 |

By the same neutron activation analysis substantial amount of rare earth elements Ho, Pr, Y, etc. happened to be found in the BIOBOND powders. To the authors knowledge there have been no report of the existence of rare earth elements in BIOBOND. Since standard rare earth element samples were not prepared at this time quantitative analysis had to be performed separately thereafter, thus the detailed results will be given elsewhere.

3.2 Emission Spectra

The emission spectra under UV light were quite similar among the two natural teeth, and the five porcelain teeth. The sintered disks showed practically the same spectrum, the only difference being in the intensity that was stronger for larger LumiNova content as shown in Fig. 2. The typical emission spectra from natural teeth, porcelain teeth and sintered disks are compared on the same scale in Fig. 3. The porcelain teeth had an emission peak at a very short wavelength, 386nm, but the whole emission shape is supposed to be the sum of contribution from uranium and rare earth elements. Color photos of the disks of E2-LumiNova mixtures are shown in Fig.4. Under UV light they look bright blue due to emission from LumiNova. Under visible white light, however, they commonly look lustrous white.

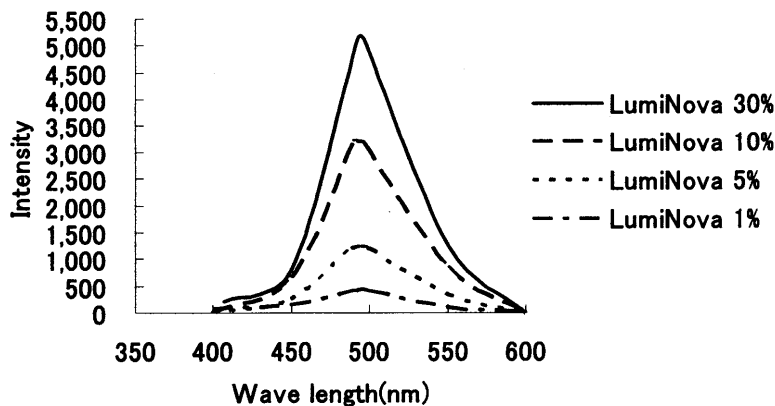


Fig.2 Emission spectra from the disks of Enamel powder E2 (BIOBOND) containing 1, 5, 10, 30 weight % LumiNova.

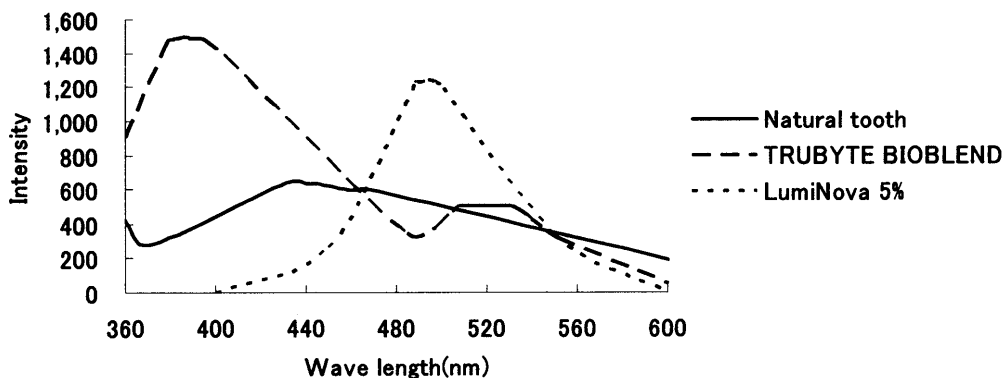


Fig.3 Comparison of the typical emission spectra of natural tooth, porcelain tooth, and the disk which contained 5 weight % LumiNova.



Fig.4 Photographs of E2 Enamel powder (BIOBOND) disks containing, from left to right, 0, 1, 5, 10, 30 weight % LumiNova, under white light (A) and UV light (B).

4. Discussion

Among many commercially available products we have studied here, only one from the porcelain teeth and one from the porcelain teeth powders free from uranium. In our previous study where we measured a different kind of porcelain powder, UNI BOND (SHOFU), we observed 7~8 ppm of uranium in them. The main material of the porcelain powder, kaolin, comes from kaolinite and the small amount of uranium is considered to be from granite. Compared to this small content, however, the extraordinarily high uranium contents in the BIOBOND cannot be of natural origin.

The fluorescence from natural teeth is due to organic fluorescent substance (15-19). In order to endow the natural color tone to porcelain tooth, fluorescent porcelain powders doped with uranium were developed in US in 1942 (20), and came into wide use during the 1960's. Price *et al.* (21), Hartles *et al.* (22), Vozella *et al.* (23), O'Riordan *et al.* (24) and Ecker *et al.* (25) found that, while the fluorescence spectra under UV irradiation of all the porcelain crown materials are strikingly different from natural teeth, they are the same under tungsten lamp or visible white light. They thus stated that uranium is not effective (24) or unnecessary (25). Wozniak *et al.* (26, 27) and Higuma *et al.* (28) reported that, under UV irradiation, the peak of the emission spectra of natural teeth (~410nm) shifts about 100nm from those of porcelain teeth (~510nm). Peplinski *et al.* (29) and Baran *et al.* (30) developed non-radioactive fluorescent material free from uranium. Miyai in Japan developed a new fluorescent material in 1978, and obtained patent (31, 32). It was marketed in Japan and US, but it hardly met wide clinical use. The main reason would be that the rare-earth elements do not give the same quality of color tone as uranium does. The two largest merits of porcelain teeth are mechanical strength and good looking. Uranium is added with the aim of enhancing good looking, but it is argued to be only effective under special conditions like the black light at discotheque, but not so much under sunlight.

As shown in Fig. 2 and 3, the discs containing the long afterglow pigment LumiNova has an emission peak at 497nm. The peaks for the porcelain teeth

(386nm) and LumiNova (497nm) are 45nm shorter and 66nm longer, respectively, than that of natural teeth (431nm).

It has been noted that the fluorescence spectra of the commonly used porcelain tooth materials, with the emission peaks mostly ranging in blue or green color region, are strikingly different from those of natural tooth (25, 27), and, ever since the early days when the implication of fluorescence on the tooth color tone was questioned (33), the validity of using the emission peak as the indicator of the tooth color tone does not seem to be established. It is probable that emission around blue color, which can only be excited by photons with shorter wavelengths, *i.e.* UV, is not all important and that broad emission covering lower wavelengths up to about 600nm, like that from natural tooth, is responsible in bestowing yellowish warm white color. From this viewpoint it is interesting to see how the emission of longer wavelengths of LumiNova BGL-300 will impose to the tooth color tone.

LumiNova BGL-300 (Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy) has been used in the present study.

5. Conclusion

The long afterglow pigments LumiNova BGL-300 may have an effect on the coloring of porcelain tooth similar to, or possibly better than, uranium.

Acknowledgment

Valuable discussions with Dr. Y. Ito of Institute of Science and Technology for Society (Urayasu, Chiba) are gratefully acknowledged. This work was supported in part by the Program for the Common Use of Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) Facilities (2000-2004).

References

- 1) Sairenji, E., Moriwaki, K., Shimizu, M. and Noguchi, K., Determination of uranium in porcelain teeth by the fission track method, *J. Nihon Univ. Sch. Dent.*, 19, 159-164 (1977)
- 2) Sairenji, E., Moriwaki, K., Shimizu, M., Noguchi, K., Anzai, I. and Ikeda, N., Determination of uranium content in dental porcelains by means of the fission track method and estimation of radiation dose to oral mucosa by radioactive elements, *Health Phys.*, 38, 483-492 (1980)
- 3) Shimizu, M., Noguchi, K., Moriwaki, K. and Sairenji, E., Distribution of uranium in dental porcelains by means of the fission track method, *Radioisotopes*, 29, 326-331 (1980) (in Japanese)
- 4) Moriwaki, K., Fujii, T., Kamijyo, N., Hino, A., Aramaki, M., Ishisone, H., Iwata, K. and Sairenji, E., Determination of uranium contents in the

- aged porcelain teeth with the fission track method, *Nihon Univ. Dent. J.*, 56, 121-124 (1982) (in Japanese)
- 5) Moriwaki, K., Shimpuku, Y. and Makimura, M., Improvement of track counting accuracy and efficiency in the fission track method, *Radioisotopes*, 47, 611-616 (1998) (in Japanese)
 - 6) Moriwaki, K., Shimpuku, Y., Sudo, S. and Makimura, M., Improvement of track counting accuracy and efficiency in the fission track method, *The University of Tokyo Research Center for Nuclear Science and Technical Report*, 27, 38-43 (1998) (in Japanese)
 - 7) Moriwaki, K., Shimpuku, Y., Sudo, S. and Makimura, M., Comparison of uranium content in dental porcelain teeth of Japan and USA, *The University of Tokyo Nuclear Science and Technology-SMP*, 7, Proceeding, 242-244 (1998) (in Japanese)
 - 8) Moriwaki, K., Shimpuku, Y., Sudo, S., Hagiwara, Y. and Makimura, M., Rare earth element in DICOR porcelain powder, *The University of Tokyo Research Center for Nuclear Science and Technical Report*, 28, 54-55 (1999) (in Japanese)
 - 9) Moriwaki, K., Shimpuku, Y., Sudo, S., Makimura, M. and Tomura, K., Determination of uranium in dental porcelain powder ·BIOBOND and SUPER PORCELAIN AAA, *The University of Tokyo Nuclear Science and Technology-SMP*, 8, Proceeding, 321-325 (1999) (in Japanese)
 - 10) Moriwaki, K., Obata, J., Ezawa, T., Tsuzukubashi, O., Shimpuku, Y. and Shiraishi, F., The activation analysis of the pinbadge paint that is doubted as a radioactive material, *Radioisotopes*, 50, 308-312 (2001)
 - 11) Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y., A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2670-2673 (1996)
 - 12) Murayama, Y., Japanese Patent No. 2543825 (1996)
 - 13) Murayama, Y., A characteristic and application of a new long phosphorescent phosphor with high brightness, *The new materials*, 8, 34-38 (1997)
 - 14) Murayama, Y., Long phosphorescent materials, *Ceramics*, 32, 40-43 (1997) (in Japanese)
 - 15) Armstrong, W. G., Fluorescence characteristics of sound and caries human dentine preparations, *Arch. Oral Biol.*, 8, 79-90 (1963)
 - 16) Mancewicz, S. A. and Hoerman, K. C., Characteristics of insoluble protein of tooth and bone. I. Fluorescence of some acidic hydrolytic fragments, *Arch. Oral Biol.*, 72, 535-544 (1964)
 - 17) McDevitt, C. A. and Armstrong, W. G., Investigations into the nature of the fluorescent material in calcified tissues, *J. Dent. Res. Supplement to*

- No. 6, 48, 1108-1109 (1969) BRITISH DIVISION Abstracts and Titles,
Divisions and Titles
- 18) Spitzer, D. and Bosch, J. J., The total luminescence of bovine and human dental enamel, *Calcif. Tissue Res.*, 20, 201-208 (1976)
 - 19) Yasui, T., Hirota, K., Kawata, T. and Araki, T., The comparison of Fluorescence characteristics between dental artificial incisor teeth and natural teeth by micro-fluorometric measurement, *Living Body Materials*, 12, 64-72 (1994)
 - 20) Dietz, C., U. S. Patent No.2301174 (1942)
 - 21) Price, G. R., Ferretti, R. J. and Schwertz, S., Fluorometric determination of uranium, *Anal. Chem.*, 25, 322-331 (1953)
 - 22) Hartles, R. L. and Leaver, A. G., The fluorescence of teeth under ultraviolet irradiation, *Biochem. J.*, 54, 632-638 (1953)
 - 23) Vozzella, P. A., Powell, A. S., Gale, R. H. and Kelly, J. E., Fluorometric determination of uranium in zirconium and hafnium, *Anal. Chem.*, 32, 1430-1433 (1960)
 - 24) O' Riordan, M. C. and Hunt, G. J., National Radiological Protection Board, NRPB Report No.25 (1974)
 - 25) Ecker, G. A., Moser, J. B., Wozniak, W. T. and Brinsden, G. I., Effect of repeated firing on fluorescence of porcelain-fused-to-metal porcelains, *J. Prosthet. Dent.* 54, 207-214 (1985)
 - 26) Wozniak, W. T., Moore, B. K. and Smith, E., Fluorescence spectra of dental porcelains, Comparisons with ultraviolet light, *J. Dent. Res.*, 55, B186 (1976)
 - 27) Wozniak, W. T. and Moore, B. K., Luminescence spectra of dental porcelains, *J. Dent. Res.*, 57, 971-974 (1978)
 - 28) Higuma, E., Sugita, H., Yamazaki, K., Ohtani, S. and Yamamoto, K., Medico-legal investigation on natural teeth and artificial teeth. Especially on radiation of ultraviolet rays, *J. Kanagawa Univ. Sch. Dent.*, 19, 41-48 (1984) (in Japanese)
 - 29) Peplinski, D. R., Wozniak, W. T. and Moser, J. B., Spectral studies of new luminophors for dental porcelain, *J. Dent. Res.*, 59, 1501-1506 (1980)
 - 30) Baran, G. and O'Brien, W. J., Colored emission of rare earth ions in potassium feldspar glass, *J. Dent. Res.*, 56, A 53 (1977)
 - 31) Miyai, K. et al., Japanese Patent A61C 1308, 94C41, Fluorometric Dent. Powder, (1978)
 - 32) Miyai, K. et al., U. S. Patent No. 4158641 (1979)
 - 33) Lemire, P. A. and Burks, B., Color in dentistry, The Ney, J. M. Company, Hartford, Conn., U.S.A. (1975)

KUR における Tc-Pn を利用した高純度鉄中の微量 Mn の定量

(京大炉) 関本俊・高宮幸一・柴田誠一 (日大文理) 小林貴之

はじめに

機器中性子放射化分析法(INAA)において、マンガンは最も感度のよい元素の一つであるが、鉄隕石のような、鉄を多く含む試料中の微量マンガンの定量においては、速中性子による $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反応で生成される ^{56}Mn の寄与を補正する必要がある¹⁾。本研究では、京大炉(KUR)のサーマルカラム(Tc-Pn)を用いた INAA により、速中性子による影響を補正することなく、高純度鉄試料中の数 10 ppb Mn の定量が可能であることを確認した。

鉄隕石中のマンガンの濃度は非常に低く、本田らは放射化学的中性子放射化分析(RNAA)を用いて、鉄隕石中のマンガンの濃度を 40-90 ppb であると報告している²⁾。また本田らは、Gibeon 鉄隕石中の宇宙線生成核種である ^{10}Be の深度分布について報告し、鉄隕石中の宇宙線生成 ^{55}Mn の測定を検討している³⁻⁶⁾。この検討をもとに、我々は Tc-Pn を用いた INAA により、Gibeon 鉄隕石中のマンガンを定量し、宇宙線生成 ^{55}Mn を見積もることを試みた。

実験

試料には、日本鉄鋼連盟の高純度鉄試料 JSS003-5, JSS001-4, JSS001-5 および高純度酸化鉄試料 JSS009-2 を用いた⁷⁻¹⁰⁾。JSS001-4 と JSS001-5 については、試料製造中に表面に付着した汚染を取り除くため、希硝酸で試料表面の洗浄を行った。各試料を約 250 mg と比較標準試料を KUR の Tc-Pn (n_{th} : 4×10^{11} n/cm²/s, n_f : 8×10^7 n/cm²/s)¹¹⁾ で 60 分間の中性子照射を行った。

Tc-Pn における熱外・速中性子による反応の影響を評価するため、Fig. 1 に示すような Tc-Pn 照射孔内の 6 箇所における金のカドミ比を測定した。その結果、照射孔内の a から f のカドミ比はそれぞれ、220, 230, 250, 230, 150, 140 であった。これらのカドミ比の結果に基づいて、今回の試料の照射は、Fig. 1 中の a から d の間で行った。

また ICP-MS 及び ICP-AES を用いて、これらの鉄試料中のマンガンの定量を行い、INAA による結果と比較した。

Gibeon 鉄隕石の各フラグメント、G. 003, G. 102, G. 105, G. 2001, G. 99 中のマンガンのについて INAA で定量を行った。照射条件は高純度鉄試料の際と同じである。鉄隕石にはトロイライトのような inclusion が含まれ、それは不純物としてマンガンを 300-800 ppm 含んでいることが知られており^{2, 12)}、鉄隕石由来の微量のマンガンの定量には、このような inclusion を取り除くことが必要である。そこで本研究では、G. 003, G. 102, G. 105 について、照射・測定後、各フラグメントの

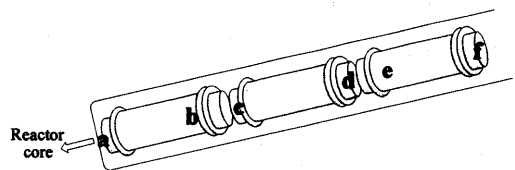


Figure 1: Six positions where Cd-ratios were measured in the thermal column at KUR.

表面を酸処理し、再びマンガンを測定することにより、inclusion が含まれているかどうかの確認を行った。実験についての詳細は文献(13)参照。

結果と考察

Table 1 に高純度鉄試料中のマンガンの定量結果、及び認証値を示した。INAA による結果は認証値とほぼ一致しており、本研究の照射条件においては、速中性子により生成した ^{56}Mn の影響は非常に小さいと考えられる。

また ICP-MS 及び ICP-AES を用いた定量では、JSS003-5 や JSS009-2 においては認証値と矛盾しない結果が得られたが、マンガン濃度が 0.03 ppm である JSS001-4 や JSS001-5 においては、認証値と矛盾しないような結果は得られなかった。ICP-MS 等による定量操作の前の化学処理の際のコタミが、微量マンガンの定量に影響していると考えられる。Tc-Pn を用いた INAA により高純度鉄中の微量マンガンを定量することは十分可能であることを確認した。

TABLE 1: Result of Mn content.

| Sample | INAA | ICP-MS | ICP-AES | Certified Value |
|------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| JSS003-5 (metal) | 25.5 ± 0.3 ppm | 25.2 ± 0.6 ppm | 25.1 ± 0.1 ppm | 27 ± 1 ppm ^a |
| JSS009-2 (oxide) | 750 ± 15 ppb | 884 ± 30 ppb | 830 ± 8 ppb | < 2 ppm ^b |
| JSS001-4 (metal) | 26 ± 2 ppb | 65 ± 3 ppb | — | 30.6 ± 5.5 ppb ^c |
| JSS001-5 (metal) | 25 ± 1 ppb | — | — | 30 ± 10 ppb ^d |

^aReference 7, ^bReference 8, ^cReference 1, ^dReference 10, —: See Results and Discussion of the text.

Table 2 には、高純度鉄試料と同様の INAA で行った、Gibeon 鉄隕石における 5 つのフラグメント中のマンガンの定量結果を示した。照射・測定後、フラグメントの表面を酸処理し、再測定を行った結果や、本田らにより測定された各フラグメント中の ^{10}Be の濃度も示されている。 ^{10}Be 濃度が低いフラグメントほど、宇宙線による照射を受けておらず、宇宙線生成 ^{55}Mn の含有量も少ないと考えられるが、Table 2 によると、各フラグメントのマンガン濃度と ^{10}Be 濃度に相関はみられなかった。各フラグメント中のマンガン含有量は、Gibeon 鉄隕石に含まれる inclusion の一つであるトロイライト中の比較的高濃度のマンガンを影響されていると考えられる。

照射後、表面を酸処理し再測定した試料において、G 003 のマンガン濃度には、大きな変化が見られ、一回の酸処理によりトロイライトが除去されたことを示唆している。また G 99 と G 99* は同一のフラグメントの異なる部分から切り出された試料であり、この両試料のマンガン濃度の違いも、フラグメント中に不均一に含まれるトロイライトにより説明される。Gibeon 鉄隕石中の宇宙線生成 ^{55}Mn の定量には、これらの inclusion を完全に除去することが必要である。

結論

KUR の Tc-Pn を用いた INAA により、高純度鉄試料中の微量マンガンの定量を行い、鉄試料中の 30 ppb Mn を $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ 反応の寄与を補正することなく定量できることを確認した。同様の方法を用いて、Gibeon 鉄隕石の 5 つのフラグメントについてマンガンの定量を行った。今後、

inclusion であるトロイライトを除去し、Gibeon 鉄隕石中の宇宙線生成 ^{55}Mn を見積る予定である。

TABLE 2: Mn concentrations in five fragments of the Gibeon iron meteorite.

| Sample | Surface-leaching after NAA / times | Weight / g | Mn concentration / ppb | ^{10}Be content / dpm · kg ⁻¹ |
|---------|---------------------------------------|---------------|---------------------------|--|
| G. 003 | 0 | 0.4239 | 507 ± 45 | |
| G. 003 | 1 | 0.3993 | 330 ± 33 | 0.00007 ^a |
| G. 003 | 2 | 0.3826 | 333 ± 44 | |
| G. 102 | 0 | 0.1772 | 101 ± 15 | 0.00016 ^a |
| G. 102 | 1 | 0.1597 | 82 ± 21 | |
| G. 105 | 0 | 0.2490 | 401 ± 36 | 0.0005 ^b |
| G. 105 | 1 | 0.2340 | 414 ± 43 | |
| G. 2001 | 0 | 0.2518 | 645 ± 34 | 0.49 ^b |
| G. 99 | 0 | 0.1239 | 154 ± 14 | 1.17 ^a |
| G. 99* | 0 | 0.1159 | 942 ± 28 | |

^aReference 6, ^bReference 14.

謝辞

本実験を行うにあたり、本田雅健東京大学名誉教授には Gibeon 鉄隕石の提供を受け、実験の指針および方法について指導頂いた。戸村健児立教大学名誉教授には JSS001-4 の提供を受け、中野幸廣氏には Tc-Pn 利用についてご協力頂いた。ともにここに記して感謝する。

参考文献

- (1) K. Tomura, and H. Tomuro, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242**, 147 (1999).
- (2) M. Honda, H. Nagai, and T. Shimamura, *Proc. Institute of Natural Sciences, Nihon Univ.* 123-136 (1991).
- (3) M. Noguchi, M. Honda, H. Matsuzaki, Y. Oura, and H. Nagai, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, Supplement 1, A340 (2003).
- (4) M. Noguchi, H. Matsuzaki, M. Setoguchi, M. Honda, and H. Nagai, 28th Symposium on Antarctic Meteorites, June 3, NIPR, Tokyo, 64 (abst.) (2004).
- (5) K. Nagao, and M. Honda, 29th Symposium on Antarctic Meteorites, June 7, NIPR, Tokyo, 49 (abst.) (2005).
- (6) M. Honda, and K. Nagao, 29th Symposium on Antarctic Meteorites, June 7, NIPR, Tokyo, 21 (abst.) (2005).
- (7) Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS003-5, (2004).
- (8) Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS009-2, (1994).
- (9) Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS001-4, (1994).
- (10) Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS001-5, (2001).
- (11) T. Takeuchi, *RADIOISOTOPES*, **46**, 395 (1997).
- (12) V. F. Buchwald, *Handbook of Iron Meteorites*, Vol. 1, Univ. Calif. Press, Berkeley, 82 (1975).
- (13) S. Sekimoto, T. Kobayashi, K. Takamiya, and S. Shibata, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* (2007) accepted.
- (14) M. Honda, priv. comm. (2006).

HANARO における放射化分析による高純度鉄試料中の微量 Mn の定量

(京大炉) 関本 俊、高宮幸一、柴田誠一 (日大文理) 小林貴之

京都大学原子炉実験所の研究炉(KUR)のサーマルカラム(Tc-Pn)を用いた機器中性子放射化分析(INAA)では、速中性子による(n, p)反応の影響を補正することなく、高純度鉄中の数 10 ppb Mn の定量が可能であることは確認されている (研究紹介参照)。

ここでは、HANARO の 2 種類の照射孔で INAA を行うことにより、3 種類の高純度鉄試料中の微量 Mn の定量を行った結果を示し、KUR の Tc-Pn における結果と比較する。

試料について

試料は日本鉄鋼連盟の JSS001-5, JSS009-2, JSS003-5 を使用した。また定量のための比較標準試料には、原子吸光用の Mn 標準溶液の適量を濾紙に滴下したものをを用いた。JSS009-2, JSS003-5 については、約 100 mg、JSS001-5 については、表面を希硝酸でリーチングをおこなったもの約 300 mg を秤量した。

中性子照射・測定について

各試料について、HANARO の PTS-3 ($n_{th}: 1.6 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2/\text{s}$, $n_f: 1.3 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$)で 1 分間、PTS-1 ($n_{th}: 4.5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$, $n_f: 2.4 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2/\text{s}$)で 10 分間の中性子照射を行った。照射後約 30 分間冷却し、Mn-56 の測定を行った。以下、Table 1 に定量結果を示す。

Table 1. The result of Mn determination.

| | HANARO | | KUR | Certified Value |
|----------|--------------|--------------|---------------|------------------------|
| | PTS-3, 1min | PTS-1, 10min | Tc-Pn, 60 min | |
| JSS001-5 | - | 189±3 ppb | 25±1 ppb | 30±10 ppb ¹ |
| JSS009-2 | 2.2±0.1 ppm | 897±12 ppb | 750±15 ppb | < 2 ppm ² |
| JSS003-5 | 25.5±0.4 ppm | 25.3±0.2 ppm | 25.5±0.3 ppm | 27±1 ppm ³ |

-: not measured.

¹ Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS001-5, (2001).

² Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS009-2, (1994).

³ Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials, Certificate of Analyses, JSS003-5, (2004).

結果

上記の HANARO での定量結果は、⁵⁵Mn (n, γ)反応で生成した⁵⁶Mn に、PTS-3 や PTS-1 における速中性子による⁵⁶Fe (n, p)反応で生成した⁵⁶Mn の寄与が含まれたものである。PTS-1, PTS-3 は、ともにサーマルカラムではなく、JSS001-5 や JSS009-2 では、KUR の Tc-Pn の結果と比べると、⁵⁶Fe (n, p)反応の影響がみられる。但し、マンガン含有量が比較的多い JSS003-5 については、⁵⁶Fe (n, p)⁵⁶Mn による影響は非常に小さく、現時点の HANARO の照射設備において、鉄試料中の数 10 ppm Mn の定量は可能である。

アジアの研究炉の現況紹介

首都大学東京大学院 理工学研究科 大浦 泰嗣

アジア原子力研究フォーラムの研究炉利用プロジェクトにかかわるようになって、最近、そのワークショップ参加のために毎年アジア各国を訪れている。ワークショップの中日には必ず technical tour が組まれており、その国の研究炉を見学してきた。実は、毎回メモを取って見学していたわけではないので、見学の時もらったパンフレットやワークショップの会議録、または各研究者からいただいた情報をもとに、アジア各国、特に FNCA 参加国(韓国、中国、タイ、ベトナム、インドネシア、マレーシア、バングラディシュ)の研究炉を紹介する。

IAEA の Research Reactor Database (<http://www.iaea.org/worldatom/rrdb/>)によると、現在、全世界で 246 基の研究炉が運転中である。最も新しい炉はオーストラリアの OPAL (20MW)で 2006 年 8 月 12 日に臨界に達している。246 基のうち、ロシアに 49 基、アメリカに 41 基で、この 2 カ国で約 1/3 の炉を保有してる。そして、アジアには 55 基の研究炉が運転中である(図 1)。国ごとの内訳は以下の通りである。

日本 14, 中国 14, イラン 5, インド 5, インドネシア 3, カザフスタン 3, 韓国 2, パキスタン 2, ウズベキスタン 1, 北朝鮮 1, タイ 1, 台湾 1, バングラディシュ 1, ベトナム 1, マレーシア 1

さらに、中国、台湾、インドでは新たな研究炉が建設中である。タイでも新炉建設の計画があるが、財政的事情により進展ははかばかしくない。フィリピンも研究炉を保有しているが、1988 年の冷却水漏れ事故以来運転を中止している。新炉建設の計画があるようだが、こちらも政治的、財政的事情により建設はなかなか困難のようである。

FNCA 参加国の研究炉の諸元を図 2 から図 8 に示す(バングラディシュのみ未訪問)。また、図 9 に表として簡単にまとめた。設備の見た目は決して立派とはいえない国が少なくないが、どの国の所員の方も情熱をもって取り組んでおられるのが、説明される様子から感じられた。

アジア各国の原子力研究所では NAA に関する部課/グループが必ず組織されており、NAA が推進されてる。日本でもそうなる日はくるのであろうか。

まだ、日本で NAA に利用できる炉があるあいだは、特徴的な特性をもった中性子場の照射孔があるようではないので、海外の炉を利用する積極的な理由は個人的には見いだせない。(計画外で長期間運転が中止される場合は、この限りではないが。) アジアに限ったことではないが、各炉に特徴的な中性子場があり、使い分けることができれば楽しいだろうな、思う。

アジアの研究炉の数

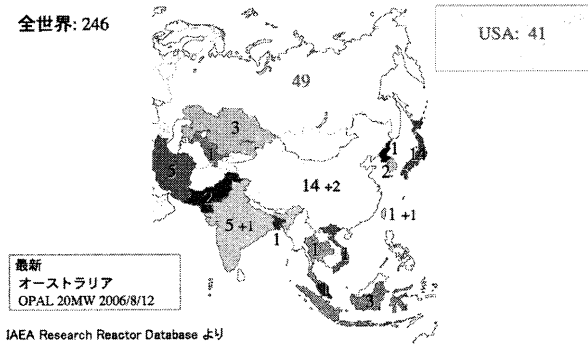


図 1

マレーシア

機関: MNA (Malaysia Nuclear Agency) 旧MINT
 名前: RTP (Reactor Triga Puspatti) Pusat Penyelidikan Atom Tun Ismail
 型式: TRIGA mkII
 出力: 1 MW
 初臨界: 1982年
 運転サイクル: 6時間 (週5日)
 年間運転時間: 500 時間 [12月-1月は停止]
 中性子束: $1.2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 利用: NAA, RI製造, SANS, ラジオグラフィ, BNCT, PGA

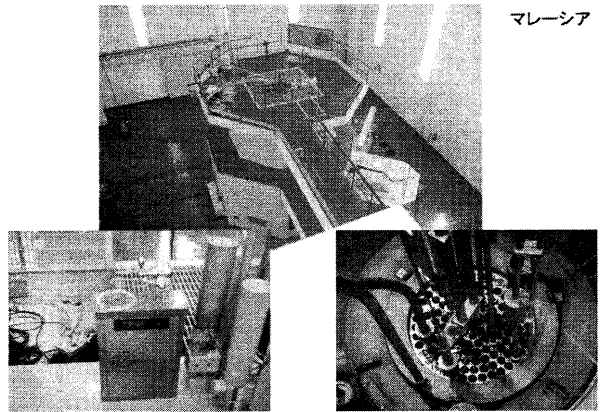


図 2 マレーシア

ガンマ線測定室の設備が充実していた。

タイ

機関: TINT (Thailand Institute of Nuclear Technology) 旧IOAP
 名前: TRR1/M1 (Thai Research Reactor)
 型式: TRIGA mkIII
 出力: 1 MW / 2 MW
 初臨界: 1962年 / 1975年改造
 運転サイクル: 12時間 (週4日, 46時間) [1.2 MWで運転]
 年間運転時間: 2000時間 [8週間停止]
 中性子束: $5! 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 利用: NAA, RI製造, 散乱, ラジオグラフィ, 宝石着色

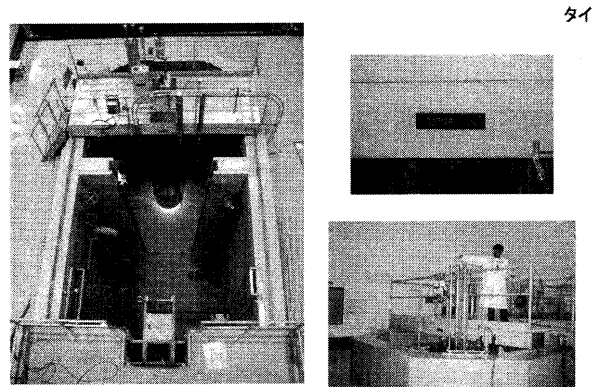


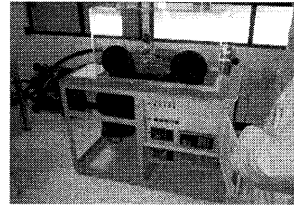
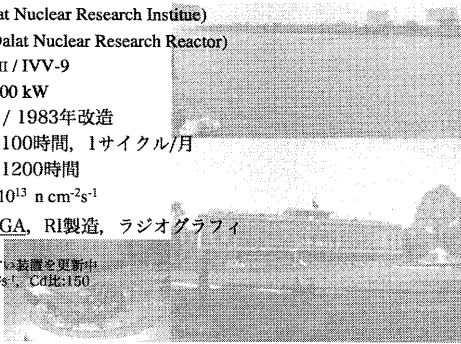
図 3 タイ

市街地に立地。郊外に新炉を計画しているが、先行き不明。

ベトナム

機関: NRI (Dalat Nuclear Research Institute)
 名前: DNRR (Dalat Nuclear Research Reactor)
 型式: TRIGA mkII / IVV-9
 出力: 250 kW / 500 kW
 初臨界: 1963年 / 1983年改造
 運転サイクル: 100時間, 1サイクル/月
 年間運転時間: 1200時間
 中性子束: $2.1 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
 利用: NAA, PGA, RI製造, ラジオグラフィ

20年前の古い装置を更新中
 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, Cd比:150



ベトナム

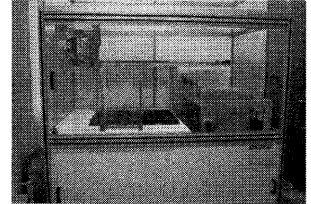
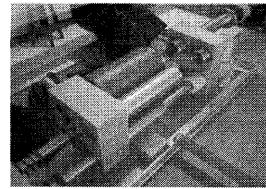
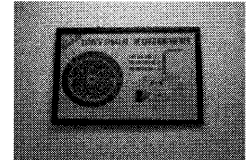
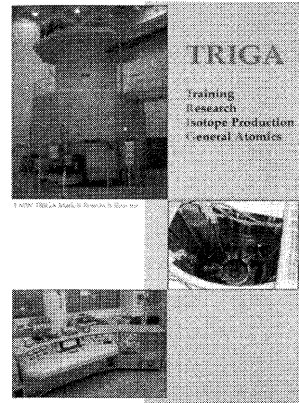


図4 ベトナム

写真左列は気送管システム。

バングラディッシュ

機関: AERE (Atomic Energy Research Establishment)
 名前: BAEC 3MW TRIGA Mark-II Research Reactor
 型式: TRIGA mkII
 出力: 3 MW
 初臨界: 1986年
 運転サイクル: 5時間 (週5日)
 年間運転時間: 260時間
 中性子束: $4.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
 利用: NAA, RI製造, 散乱, ラジオグラフィ



バングラディッシュ

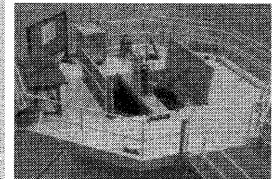


図5 バングラディッシュ

まだ、未訪問。写真はパンフレットより。PGA装置の設置を計画中。

韓国

機関: KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute)
 名前: HANARO (High-flux Advanced Neutron Application ReactOr)
 出力: 30 MW
 初臨界: 1995年
 運転サイクル: 28日 (週5日, 45時間)
 年間運転時間: 200日
 中性子束: $3.0 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
 利用: NAA, PGA, RI製造, 散乱, ラジオグラフィ, BNCT

AGN-201: KYUNG HEE UNIVERSITY
 1 W, 1982年

図6 韓国

HANARO の他に大学所有の炉が一基あるが、詳細は未調査。HANARO については放射化分析 No.19 を参照してください。

インドネシア

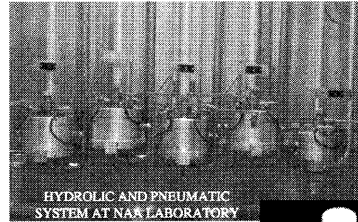
機関: P3TKN (Center for Research and Development of Nuclear Technique)
 名前: TRIGA-2000
 型式: TRIGA mkII
 出力: 250 kW / 2000 kW
 初臨界: 1964年 / 2000年改造
 運転サイクル: 2週間運転—2週間停止
 年間運転時間:
 中性子束:
 利用: NAA, RI製造, ラジオグラフィ

インドネシア

機関: P3TM (Center for Research and Development of Advance Technology)
 名前: KARTINI
 型式: TRIGA mkII
 出力: 100 kW
 初臨界: 1979年改造
 運転サイクル: 5日/週
 年間運転時間:
 中性子束:
 利用: NAA, ラジオグラフィ

インドネシア

機関: P2TRR (Center for Development of Research Reactor Technology)
 名前: RSG-GAS GA Siwabessy
 型式: Pool, multipurpus reactor
 出力: 30 MW
 初臨界: 1987年
 運転サイクル: 12日運転—16日停止 [15 MWで運転]
 年間運転時間: 3500 時間
 中性子束: 2×10^{14} n cm⁻²s⁻¹
 利用: NAA, RI製造, ラジオグラフィ, 散乱, Si照射



インドネシア

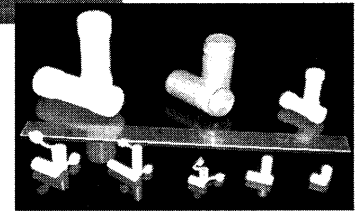


図7 インドネシア

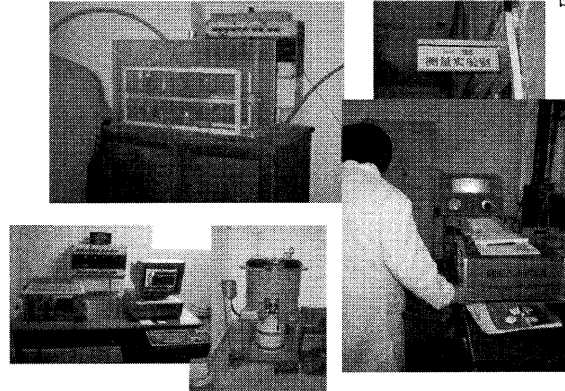
写真はRSG-GASの照射設備とラビット/カプセル

中国

NAAで使用されている研究炉

| 機関 | 名前 | 出力 | 熱中性子束 | 所在地 |
|------|--------------|--------|---------------------------------------|-------------------|
| | | | [n cm ⁻² s ⁻¹] | |
| CIAE | HWRR-II | 15 MW | 2.4×10^{14} | 北京市 |
| CIAE | SPR IAE | 3.5 MW | 4.0×10^{13} | 北京市 |
| CIAE | MNSR IAE | 27 kW | 1.0×10^{12} | 北京市 |
| 清華大学 | TSINGHUA | 1 MW | 1.3×10^{13} | 北京市 |
| SIMT | MNSR-SH | 30 kW | 1.0×10^{12} | 上海(Shanghai)市 |
| RIGS | MNSR-SD | 33 kW | 5.0×10^{11} | 山東(Shandong)省 |
| 深圳大学 | MNSR-SZ | 30 kW | 1.0×10^{12} | 広東省深圳(Shenzhen)市 |
| INPC | SPRR-300 | 3 MW | 6.0×10^{13} | 四川省(Sichuan)省夾江県 |
| ? | ?(TRIGA III) | ? | ? | 陝西省西安市 |
| ? | ? | ? | ? | 四川省 |

SIMT: SHANGHAI INSTITUTE OF MEASUREMENT & TESTING TECHNOLOGY
 INPC: SOUTHWEST INST. OF NUCLEAR PHYSICS & CHEMISTRY
 RIGS: RESEARCH INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCE
 ? : 軍所有の炉のため詳細不明。民間利用可



中国

図8 中国

写真はCIAEの気送管設備(左上と右下)と測定装置。中国はNAAに利用されている炉の数が一番多い国。China Advanced Research Reactor(CARR, 60MW)が2007年完成予定。

| | マレーシア | タイ | バンダラディシュ | 韓国 | ベトナム | インドネシア | 中国 | 日本 |
|---------|---|--------------------------|-------------------------------|--|----------------------|--------------------|---|--|
| 機関 | MNA | TINT | AERE | KAERI | NRI | P2TRR | CIAE | JAEA |
| 炉 | RTP | TRR1/M1 | BAEC | HANARO | DNRR | RSG-GAS | HWRR-II | JRR-3 JRR-4 |
| 出力 | 1 MW | 2 MW | 3 MW | 30 MW | 500 kW | 30 MW | 15 MW | 20 MW 3.5 MW |
| 運転サイクル | 6時間(週5日) | 12時間(週5日) | 5時間(週5日) | 28日 | 100時間 | 12日運転—16日停止 | | 26日 6時間 |
| 年間運転時間 | 600時間 | 2000時間 | 260時間 | 4800時間 | 1200時間 | 3500時間 | | 4300時間 888時間 |
| 中性子束 | RR: 3.0×10^{12} rabbit: 2.5×10^{12} ave. 1.2×10^{12} | core: 5×10^{12} | center: 4.65×10^{12} | NAA1: 3.9×10^{13} NAA2: 9.4×10^{13} NAA3: 1.6×10^{14} | 2.1×10^{13} | 2×10^{14} | short: 1×10^{13} long: 3.6×10^{13} | PN3: 1.5×10^{13} PN1: 5.2×10^{13} HR1: 9.6×10^{13} S: 4.0×10^{13} |
| NAA試料数 | 2000/年 | 8000/年 | 300/年 | 2000/年 | 2500/年 | 150/月 | | 1105/年 1270/年 |
| NAA割合 | 80% | 80% | | 10% | | | | 80% 80% |
| NAAグループ | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | |

図9

平成 18 年度博士論文抄録

月隕石の化学組成に基づく月地殻の形成に関する地球化学的研究

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 唐牛 譲

1. はじめに

月は地球から最も近い天然の天体であり、唯一人類が訪れ地質調査が行われた地球外の天体である。月は地球よりも小型であるために熱的活動を比較的初期に終息させており、アポロ計画で得られた試料の放射性年代値からも 45 億年に近い値が複数得られている。そのため、月は生成初期の情報を非常に多く保存しており、月の形成過程を明らかにすることで固体惑星の初期形成プロセスを解明する糸口になると期待できる。

アポロおよびルナ計画によって、これまで約 382kg の試料が地球に持ち帰られ、様々な手法で研究が行われた。これにより、月地殻の形成過程について詳しくわかりつつある。これに加えて近年行われたリモートセンシング観測（例えば[1], [2]）によって得られた知見として重要なことは、表側の中心付近に分布する高 Th 濃度地殻の発見である。この Th に富む領域は Procellarum KREEP Terrane (PKT) と呼ばれ、裏側にはその存在を確認することができない。KREEP とは、液相濃集元素（マグマが冷えて結晶を晶出していく過程で結晶中に取り込まれずに液相中に濃集していく元素の総称で、Th は代表的である。）である K, REE（希土類元素）、P に富む岩石という意味で、月マグマオーシャン（LMO）の固結末期のメルトに関係して生成したと考えられている。このような表側と裏側の地殻の“非対称性”の存在は、月の地殻形成機構と密接に関係している可能性がある。しかしながら、アポロおよびルナ計画の着陸地点は、すべて表側の PKT に近い領域に集中しており、前述の非対称性を明らかにすることは困難である。一方、1982 年の南極での発見以来、現在までに南極や砂漠から 40 個以上（約 30kg）回収されている月隕石は、化学組成の多様性から、衝突によって月の表面から無作為に放出された岩石であると考えられる。これらの月隕石の中には、探査機によって直接サンプリングが行われていない裏側起源のものも存在すると考えられる。月隕石が月面の広い範囲からもたらされた試料であるならば、リモートセンシングデータとあわせて、岩石タイプの分布と地殻の組成をより正確に把握するための重要な情報源であるといえる。アポロやルナ試料とは対照的に、月隕石の起源地域を特定することは難しい。そこで本研究では、月隕石の起源地域を特定することに主眼を置き、特に表側と裏側地殻の形成過程の違いを議論することを目的とした。

2. 月隕石試料

本研究では、1998–1999 年に南極で発見された月隕石 Yamato (Y) 981031 と Y 983885、および 2002 年に砂漠で発見された Dhofar (Dho) 489 の化学組成を求め、その起源地域について考察することを目的とした。Y 981031 は長石質高地成分と海玄武岩成分が混合した岩石であり、鉱物学的観察から月隕石 Y-793274 とペアであるという報告がなされている [3]。他にも長石質高地成分と海玄武岩成分が混合した組成をもつ隕石（EET87521, EET96008, QUE94281）が報告されており、これらの隕石の起源地域の関連性が指摘されている（例えば[4]）。そこで本研究では Y 981031 を中心に、関連性が指摘されている月隕石（EET87521, EET96008, QUE94281）

の化学組成を求め、同一起源クレーター由来の可能性について考察した。Y 983885 は長石質高地成分のマトリクス中に PKT 由来の岩片 (KREEP や Mg-suite など) を含む角礫岩であることが報告されている [5]。このような岩石学的特徴を示す月隕石 Y 983885 の化学組成を明らかにし、アポロ試料およびリモートセンシングデータと比較することで、この隕石の起源地域を特定することを目的とした。Dho 489 は極めてマグネシアンな (高 Mg/Fe 比) 斜長岩からなる月隕石である。Dho 489 の Ar-Ar 年代は 42.7 億年という非常に古い年代を示していることから、この岩石の形成初期の情報が保持されている可能性が示唆される [6]。同様に非常に古い Ar-Ar 年代を示す (~44 億年) 岩片を含む月隕石 Y-86032 は、Th 濃度が長石質月隕石の中で最も低いことから、PKT から遠くはなれた裏側起源の月隕石であることが期待される (例えば [7])。そこで古い Ar-Ar 年代を示す長石質月隕石 Y-86032 と Dho 489 の化学的、岩石学的、および同位体年代学的データをもとに、これらの隕石の岩石学的成因を明らかにすることを目的とした。特に本研究では化学組成を求めることで、これらの隕石が裏側起源であるか検討した後、表側と裏側の形成過程の違いについて議論することを目的とした。

3. 実験

本研究では、3 種類の非破壊放射化分析である即発 γ 線分析、機器中性子放射化分析、機器光量子放射化分析を用いて、隕石の詳細な化学組成を求めた。また、液相濃集元素である REE の存在量の変化は、岩石の形成過程について多くの情報を与えてくれるため、誘導結合プラズマ質量分析によって月隕石中の各 REE および Th, U の定量を行った。

4. 結果および考察

Y 981031, EET87521, EET96008 および QUE94281 の全岩化学組成は、長石質高地成分と VLT (very low-Ti) 海玄武岩が混合した岩石であることを示し、岩石学データと一致した。Y 981031, Y-793274 および QUE94281 の全岩化学組成は長石質高地成分と海玄武岩成分がほぼ 1 対 1 の割合で混合していることがわかった。Y-793274 と Y-981031 はペアであること [3]、および Y-793274 と QUE94281 が “launch pair (同一衝突で月から放出され、別々に地球に落下した隕石ペア)” であることから [4]、これら 3 つの隕石 (YYQ と略称する) はペアであると考えられる。本研究で得られた全岩化学組成の類似性は、これらの月隕石が同一クレーター起源であることを強く示唆した。EET87521 と EET96008 はペアである (EETs と略称する; 例えば [8])。本研究で得られた EETs の全岩化学組成の類似性はこれらの隕石がペアであることを強く支持した。YYQ と EETs の 5 つの隕石の REE 存在度パターンは、KREEP のパターンと類似していた。そのため、これら 5 つの月隕石は長石質高地成分と海玄武岩成分に加えて、KREEP を含む 3 成分が混合した岩石であるといえる。もともと月表面から岩石を放出するイベントの回数は少なかったと考えられるため、化学組成上の多くの類似点を含む月隕石 YYQ と EETs は同一クレーター起源であると結論できる。Sugihara et al. [9] によって鉱物組成から限定された Y 981031 の起源地域の元素組成は、本研究で得られた YYQ および EETs の化学組成 (特に TiO_2 , FeO および Th 濃度) とよく一致した。したがって YYQ と EETs の起源地域は、化学的および岩石学的に表側北部 VLT 海地域 (Mare Frigoris, Lacus Somniorum および Lacus Mortis) のいずれかであるといえる。

Y 983885 の化学組成は (特に REE 存在度)、斜長岩中に VLT 海玄武岩成分、および少量の KREEP 玄武岩が混入していることを示した。このことは、岩石学的データと一致する。Y

983885 は月隕石 Calalong Creek との関連性が示唆されているが、これらの隕石の全岩化学組成は明らかに異なり、これらの隕石がペアではないことを示した。Y 983885 の TiO_2 、 FeO および Th 濃度を、クレメンタインおよびルナ・プロスペクターのリモートセンシングデータと比較すると非常によく一致する地域が 3箇所存在した。一つは PKT 周辺地域出、もう一つはオリエンタール海盆、最後に South Pole-Aitken 海盆 (SPAT) である。Y 983885 には PKT 由来の大きな岩片 (直径 0.5mm) が含まれていることから [5]、その起源地域は PKT 付近であることが予想される。PKT 周辺地域で、Y 983885 の化学組成と最もよく一致する地域は“シーラー-シッカド地域”である。Hawke et al. [10] はシーラー-シッカド地域に low-Ti および VLT 海玄武岩が存在することを報告しており、この地域が Y 983885 の起源地域である可能性は非常に高いといえる。以上から、化学組成、鉱物組成およびリモートセンシングデータの比較により、シーラー-シッカド地域が Y 983885 の起源地域の最有力候補であると結論できる。

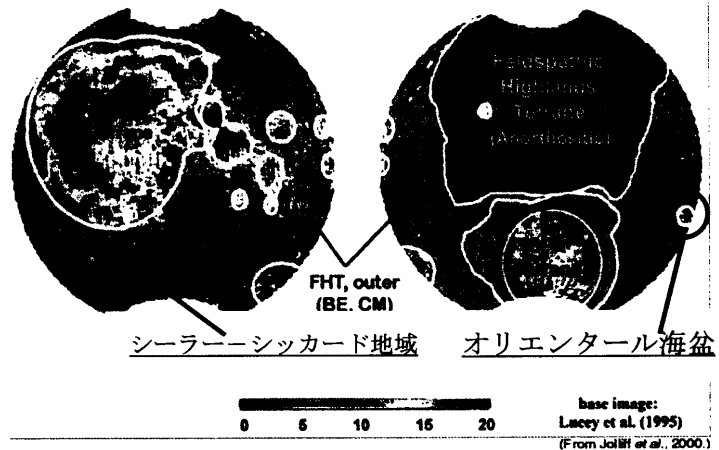


図 1. クレメンタインによる月面 FeO 分布図 [4]。Y 983885 の化学組成 (例; $\text{FeO} = 9.7\text{wt}\%$) と最もよく一致する地域はシーラー-シッカド地域である。

非常に古い Ar-Ar 年代を示す月隕石 Dho 489 は長石質月隕石の中で最も低い液相濃集元素濃度を示し、最も高い Mg# ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) \text{ mol}\%$) を示した。Lucey and Cahill, [11] はマグネシアンな斜長岩地殻が月裏側北部に存在していることを報告しており、このマグネシアンな裏側北部斜長岩地殻地域が Dho 489 の起源地域であると結論できる。月の厚い斜長岩地殻 (表側で 60km, 裏側で 80-100km) を形成するメカニズムとして広く受け入れられているモデルがマグマオーシャン (MO) 仮説である。MO モデルによると、月は最初に上部 400-500km までが熔融し、徐々に冷却されていく過程で、かんらん石や輝石は沈降し、密度の小さい斜長石は浮上することで斜長岩地殻を形成したと考えられる。この MO モデルを最も詳しく描写した Snyder et al. [12] のモデルを用いたところ、Dho 489 の低液相濃集元素組成を再現することができなかった。Snyder et al. [12] のモデルによると斜長石が晶出し始めるのは MO が結晶化度 78% の後であるが、このときよりも未分化なマグマから斜長石が晶出できたと仮定した場合、結晶化度 50% のマグマから晶出する斜長岩の液相濃集元素濃度の見積もりと、Dho 489 の液相濃集元素組成は一致する。したがって、Dho 489 を構成する斜長岩成分は最も早い段階でマグマから晶出した斜長岩であると考えられる。裏側北部斜長岩地殻由来の Dho 489 が、最も早く晶出した斜長岩であるということから、月の斜長岩地殻の形成順序は裏側から結晶化し始めて、徐々に表側に広がっていったと考えられる。このような結晶化の順番によって表側と裏側の非対称性が生じたものと考えられる。Dho 489 と同様に液相濃集元素に乏しい Y-86032 の明灰色の斜長岩岩石片 (LG と略称する) は Na に富む組成を示しており、分化の進んだマグマから結晶化した斜長石を含んでいると考えられる。Sm-Nd 同位体分析の結果、LG 斜長岩 (および暗灰色の破碎マトリクス (DG と略称する)) の Sm-Nd 年代は 44.3 億年で、 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ ($= -0.64$) は負の値を示す [13]。このようなイプシロン-

Nd 値を示す岩片を含む Y-86032 の起源は KREEP 成分であったと考えられる。本研究による見積もりでは、極微量の KREEP 成分 (1%未満) が Y-86032 に混入している可能性が示された。したがって、Y-86032 の起源地域は斜長岩地殻の中でも、FHT-O と呼ばれる地域であると考えられる。本研究では、長石質月隕石、アポロ試料およびリモートセンシングのデータを併用して、新たに月の斜長岩地殻の平均組成を見積もった。このような月隕石とアポロ試料およびリモートセンシングのデータを併用した地殻組成の見積もりはこれまで例がない。本研究で得られた新たな斜長岩地殻の平均組成は、PKT 由来のアポロ試料を考慮したため、これまでの月隕石のみから見積もられた斜長岩地殻の組成に比べて、液相濃集元素濃度が高い値を示した。また、裏側地殻成分を含めた月全体の地殻組成は、アポロ試料から見積もられた表側地殻の平均組成と比較して、FeO 含有量に乏しく、かつ Mg/Fe 比が高い点で特徴的である。

参考文献：

[1] Lucey et al., 1995, *Science* **268**, 1150. [2] Lawrence et al., 1998, *Science* **281**, 1484. [3] Kojima and Imae, 2000, *Meteorite Newsletter* **9**(1), 2. [4] Arai and Warren, 1999, *MAPS* **34**, 209. [5] Arai et al., 2005, *AMR* **18**, 17. [6] Takeda et al., 2004, *LPSC* **35**, #12222. [7] Yamaguchi et al., 2004, *LPSC* **35**, #1474. [8] Eugster et al., 2000, *MAPS* **35**, 1177. [9] Sugihara et al., 2004, *AMR* **17**, 209. [10] Hawke et al., 2003, *LPSC* **34**, #1198. [11] Lucey and Cahill, 2006, *LPSC* **37**, #1660. [12] Snyder et al., 1992, *GCA* **56**, 3809. [13] Nyquist et al., 2005, *Antarct. Meteorit.* **29**, 57.

研究業績：

Nyquist L.E., Bogard D.D., Yamaguchi A., Shih C.-Y., Karouji Y., Ebihara M., Reese Y., Garrison D., McKay G., Takeda H. 2006. Feldspathic clast in Yamato-86032: Remnants of the lunar crust with implications for its formation and impact history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5990-6015.

Takeda H., Yamaguchi A., Bogard D.D., Karouji Y., Ebihara M., Ohtake M., Saiki K., Arai T. 2006. Magnesian anorthosites and a deep crustal rock from the farside crust of the moon. *Earth and Planetary Science Letters* **247**, 171-184.

平成 18 年度修士論文抄録

化学組成に基づくユレイライト隕石の形成過程の考察

首都大学東京大学院理学研究科化学専攻 高田共宏

はじめに

ユレイライト隕石は主にカンラン石や Ca に乏しい輝石, そしてこれらの鉱物粒間を埋める炭素質物質 (炭素: 平均 3wt%) から成り, 斜長石を含まない超マフィック岩隕石である. この隕石は希ガスが豊富である点, またその酸素同位体比が炭素質コンドライト無水鉱物直線に沿って分布する CO や CV コンドライト質隕石と類似する点が他の分化した隕石と異なる. 現在ユレイライト隕石はケイ酸塩メルトと金属メルトが除去されたマンツルの残留物として形成したと考えられている. しかし, これまでに多くの研究がされてきたにもかかわらず, その複雑な化学組成や上記のユレイライト隕石の特徴を明確に説明した形成モデルが確立されていない.

これまでの酸素同位体比の研究から一部のユレイライト隕石がグループ毎に異なる質量分別直線を形成し, ユレイライト隕石母天体が複数存在した可能性が示されている[1]. さらに質量分別直線を形成するグループ毎にユレイライト隕石の輝石の化学組成が異なる傾向を示すことも報告されている[2]. このようにユレイライト隕石はグループ分けして考察することでその起源について詳細な情報を得られることが期待される.

そこで本研究ではこの点に着目し, 酸素同位体比 ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \delta^{18}\text{O}$) によってユレイライト隕石を 3 つのグループ (Group1: $-0.62 \leq \Delta^{17}\text{O}$ (mg#: 70~78), Group2: $-1.20 \leq \Delta^{17}\text{O} \leq -0.81$ (mg#: 72~87), Group3: $\Delta^{17}\text{O} \leq -1.75$ (mg#: 83~91)) に分類して, 3 つのユレイライト隕石グループに属する隕石の全岩化学組成を基に, ユレイライト隕石母天体の形成過程について考察することを目的とした.

試料と実験

本研究では Y790981, Y791538, ALHA77257 の 3 つのユレイライト隕石の分析を行った. それぞれの断片 (約 0.3~0.4g) を粉末状にし, その一部を分取して分析に用いた. 分析手法として, 即発γ線分析法, 機器中性子放射化分析法, 機器光量子放射化分析法, Ni-S fire assay を組み合わせた誘導結合プラズマ質量分析法を用い, 主要, 微量元素の定量を行った. 本研究で用いた試料は, Y790981 が Group1, ALHA77257 が Group2, Y791538 が Group3 に分類される.

結果と考察

【親石元素】ユレイライト隕石は主にカンラン石と Ca に乏しい輝石で構成される. これらの鉱物は Mg や Fe を主成分元素として含むマフィック鉱物である. そのため, どのユレイライト隕石グループにおいてもこれらの鉱物に取り込まれにくい Na, Y, Ti, 希土類元素などの元素の存在度は低く, 一方これらの鉱物に取り込まれやすい Cr, Mn などの元素は構成鉱物を反映してその存在度が高い. ユレイライト隕石は斜長石を含まないため, この鉱物に取り込まれやすい Al, Ca が枯渇している.

カンラン石や輝石は未分化なマグマから早い段階で晶出する. したがって, これらの鉱物に選択的に取り込まれる Mg, Cr, Mn はユレイライト隕石母天体の前駆物質と比べて余り変化がないと考えられる. 炭素質コンドライト隕石とユレイライト隕石の Cr/Mg 比, Mn/Mg 比を比較すると Mn/Mg 比はどのユレイライト隕石グループにおいても CM コンドライト隕石と非常に良い一致を示す. しかし, Cr/Mg 比は CM コンドライト隕石に比べ Cr が枯渇しており, その比はユレイライト隕石グループ毎に異なる. これはユレイライト隕石が金属固相-金属液相の分別を経たものであり, Cr がユレイライト隕石グループ毎に異なる割合で金属液相に一部取り込まれたためだと考えられる. このことから, ユレイライト隕石

母天体が CM コンドライト隕石に類似した化学組成を持っていた可能性が考えられる。

また、ユレイライト隕石の親石元素組成はそのグループ毎に異なる傾向を示す (Fig. 1)。Sc, Yb はユレイライト隕石の構成鉱物においてカンラン石よりも輝石に取り込まれやすい。このためグループ毎の傾向の違いは母マグマから輝石が結晶するまでの過程の違いを反映している。グループ毎の Yb/Sc 比を見ると、Group1 はこの比に対する誤差が大きく他のグループと明確な違いはないが、Group2 (Yb/Sc av.: $5.33 \pm 1.19 (\times 10^{-3})$) と Group3 (同: $9.38 \pm 0.21 (\times 10^{-3})$) はその比が異なる。母天体あるいは形成領域が 1 つである場合は同じ火成作用を経るので、この比はユレイライト隕石全体で一定となるものと考えられる。しかし、それぞれのグループで異なる比を示すことから同じ火成作用を経たとは考えられない。このようにユレイライト隕石の親石元素の全岩化学組成からもユレイライト隕石が複数の母天体あるいは領域で形成された可能性が示唆される。

【親鉄元素】 Fig. 2 はユレイライト隕石の親鉄元素を CI コンドライト隕石で規格化し、凝縮温度順に並べたものである。ユレイライト隕石の Pd, Ni, Co, Au, As, Ga は他の親鉄元素に比べ枯渇している。これらの元素は金属液相に取り込まれやすい。一方他の元素 (Os, Ir, Ru, Pt, Rh) は金属固相に取り込まれやすい元素であり、CI $\times 0.3 \sim 0.5$ と比較的高い存在度を示す。この結果よりユレイライト隕石母天体において、鉄隕石の形成過程で考えられている金属固相-金属液相の分別が起こっていた可能性が考えられる。

ユレイライト隕石では Co-Ni が大きく分別している。ユレイライト隕石の Co/Ni 比はグループ毎に異なり、それぞれが異なる度合いの分別を経たことを示す。また鉄隕石にも Co-Ni 間の分別が確認でき、IIAB 鉄隕石はユレイライト隕石と同じような Co/Ni 比を持つ。IIAB 鉄隕石はユレイライト隕石と同様に Pd が枯渇しており、その親鉄元素存在度パターンはユレイライト隕石と非常に類似している (Fig. 2)。この結果はユレイライト隕石が IIAB 鉄隕石と同様の金属固相-金属液相の分別過程を経た可能性を示している。

隕石中に metal が存在する場合、その隕石の親鉄元素はそこに存在する metal に濃集していると考えられる。ユレイライト隕石には異なる Co/Ni 比を持つ 3 種類の metal が存在することが知られている (Type1: カンラン石に存在する球状の metal, Type2: 鉱物粒間を埋める炭素質物質に含まれる "vein metal", Type3: カンラン石や輝石から還元によってできた low-Ni metal [3])。ユレイライト隕石グループ毎の "vein metal" の Co/Ni 比はそのグループ毎の全岩 Co/Ni 比と良い一致を示す。また "vein metal" の Co, Ni は Co/Ni 比だけでなくそれらの含有量も IIAB 鉄隕石と一致する。ユレイライト隕石の親鉄元素はそこに存在する "vein metal" の化学組成を反映していると考え、Co/Ni 比や親鉄元素存在度パターンから IIAB 鉄隕石がユレイライト隕石母天体に衝突し、混入した可能性も考えられる。

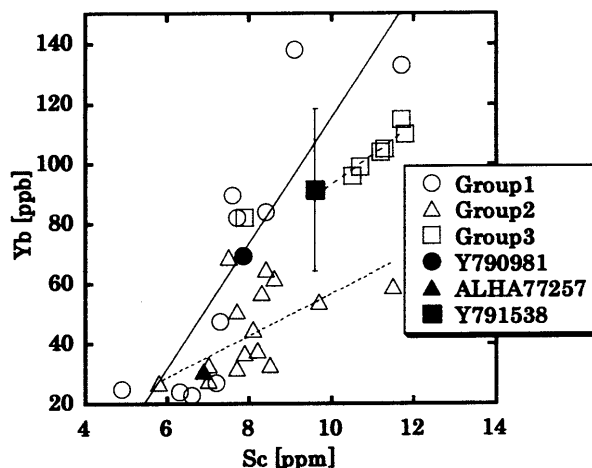


Fig. 1 Yb vs. Sc

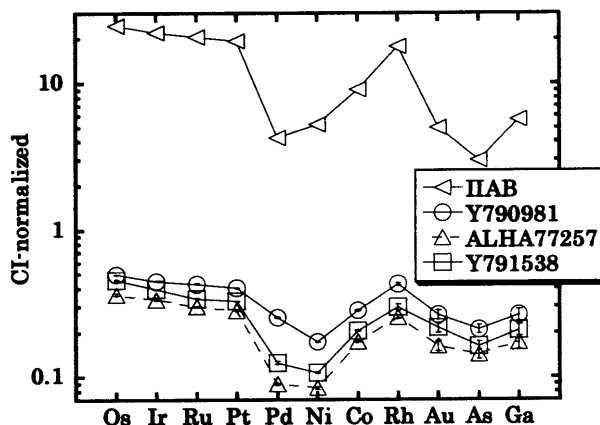


Fig. 2 親鉄元素存在度パターン

[1] R. N. Clayton & T. K. Mayeda (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1313. [2] H. Takeda (1989) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 93, 181. [3] J. L. Berkley (1986) *Meteoritics*, 21, 169.

石質隕石の化学組成と宇宙線生成核種 ^{36}Cl の生成率に関する研究

首都大学東京大学院理学研究科化学専攻 山崎俊輔

[はじめに]

隕石中の宇宙線生成放射性核種は ^{36}Cl 、 ^{10}Be や ^{26}Al などがあり、これらの宇宙線生成核種は主に銀河宇宙線による隕石中の主要元素の核破砕反応で生成する。 ^{36}Cl を生成する核破砕反応の主な標的元素は Ca、K、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni である。 ^{36}Cl はこの他に ^{35}Cl から二次中性子の捕獲反応により生成する。現在、隕石試料から分離した金属相試料中の ^{36}Cl を用いた地球落下年代が求められている。しかし、珪酸塩相や全岩試料に対する ^{36}Cl の研究例は少ない。金属相と異なり、珪酸塩相や全岩試料は標的元素が多く、系が複雑だからである。

宇宙線生成核種の生成率はメテオロイド半径とメテオロイド中での深度による銀河宇宙線のエネルギーと線束の減衰（遮蔽効果）に依存する。そのため生成率の深度依存性が各標的元素で異なる。これらの各標的元素からの ^{36}Cl 生成率を求めることができれば、用いた試料の照射環境をより詳しく議論でき、二次粒子である中性子の情報も得られる可能性がある。この各標的元素からの ^{36}Cl 生成率を求めるためには、一つの隕石試料から化学組成の異なる数種類の相を分離し、各相の ^{36}Cl を定量し、化学組成と ^{36}Cl 定量結果から連立方程式を立てる必要がある。 ^{36}Cl の定量は加速器質量分析 (AMS)法を用いるため、岩石を分解して ^{36}Cl を抽出しなければならない。これまで全岩試料の分解法として、アルカリ融解法と酸分解法が主に用いられているが、酸分解法は分解の際に Cl が揮散してしまう恐れがあり、アルカリ融解法は熟練した技術が必要となる。そこで、誰にでも簡単に分解できるであろうアルカリ溶液分解法を検討した。

本研究ではアルカリ溶液分解法を開発し、隕石から分離した各相の ^{36}Cl 濃度を AMS 法で定量し、各相の化学組成から標的元素ごとの ^{36}Cl 生成率を求め、隕石試料の照射環境をどの程度推定できるか検討することを目的とした。

[アルカリ溶液分解法]

実験操作: 岩石標準試料の (JA-2, JB-2) を用いてアルカリ溶液分解法の分解条件の検討を加熱温度と飽和水酸化ナトリウム添加量の二点に着目して行った。分解条件決定後、鉱物組成の異なる岩石標準試料 (JA-2, JB-2, JG-2, JR-1) を用いて分解残渣重量から分解率を求めた。更に、この残渣を日本原子力研究所 3 号炉にて 2 分間照射と 4 号炉にて 20 分間照射を行い、INAA により元素分析を行った。また、Gold Basin (LA) 隕石をアルカリ溶液分解法とアルカリ融解法で分解し、AMS 法による ^{36}Cl 定量値を比較した。

結果・考察: 条件を変えて行った分解実験の分解率と分解条件を表 1 にまとめた。飽

表1 分解条件の検討

| 岩石試料 | 加熱温度の検討 | | | 水酸化ナトリウム添加量の検討 | |
|--------------------|---------|------|------|----------------|------|
| | JB-2 | | | JA-2 | |
| 飽和水酸化ナトリウム添加量 (ml) | 6 | 6 | 6 | 3 | 6 |
| 温度 (°C) | 70 | 90 | 120 | 120 | 120 |
| 分解率 (%) | 89.3 | 91.6 | 96.0 | 97.5 | 96.1 |

和水酸化ナトリウム溶液を 6 ml 加えて分解実験を行ったところ、ホットプレートの加熱温度が 120°C 以上で 95% 以上の分解率だった。また、飽和水酸化ナトリウム溶液 3 ml での分解実験では 6 ml 用いたときと同等の分解率であった。よって分解条件として飽和水酸化ナトリウム溶液添加量を 3 ml、加熱は 120°C 以上とした。この条件で 3 回の繰り返し実験を行ったところ、各岩石標準試料の分解率は 98 ~ 100 % であった。

また、残渣中の元素組成を調べたところ、Cr と Zr がそれぞれ 0.99% (JB-2) ~ 29% (JA-2) と 9.5%

(JR-2) ~ 46% (JA-2)残っていた。Cr と Zr は難溶性重鉱物であるクロマイトとジルコンの主要構成元素である。よって、クロマイトとジルコンが完全に分解していない可能性がある。

普通球粒隕石では金属相を含んでいるが、この分解法では金属相を完全に分解できないことがわかった。そこで、アルカリ溶液分解法の前に酸処理を加えて金属相を溶解させ、その後飽和水酸化ナトリウム溶液を加えてアルカリ溶液分解法を行う操作を検討した。隕石中の金属相の代わりに金属鉄と硫化鉄を、珪酸塩相の代わりに岩石標準試料 (JG-2)を混合させて、擬似隕石試料を作成し、これを先述した分解法で実験を行った。その結果、分解率は99%以上であり、普通球粒隕石をこの方法で分解できると判断した。よって、この分解法を隕石試料に適用させ、アルカリ融解法で分解した ^{36}Cl 定量結果とアルカリ溶液分解法で分解した ^{36}Cl 定量結果を比較した。

Gold Basin 隕石のアルカリ融解法による ^{36}Cl 濃度の定量値は 2.89 ± 0.09 dpm/kg、アルカリ溶液分解法による ^{36}Cl 濃度の定量値は 2.52 ± 0.10 dpm/kg であった。二つの ^{36}Cl 定量結果は約10%以内で一致することがわかった。先述したようにクロマイトが完全に分解しないと考えられるので、クロマイトが ^{36}Cl 定量値にどれほど影響するか検討した。Cr が全て分解されずに分解残渣中に残ったと仮定する。 ^{36}Cl 定量結果から Ti からの ^{36}Cl 生成率が 4 dpm/kg Ti であると見積もることができた。質量数が Ti より大きい Cr の ^{36}Cl 生成率は Ti からの ^{36}Cl 生成率よりも小さいと考えられる。この値が Cr からの ^{36}Cl 生成率 [dpm/kg Cr]だと仮定すると、全岩試料中での Cr からの ^{36}Cl 生成率 [dpm/kg bulk]は全岩試料の ^{36}Cl 定量結果に 0.7%寄与している。これは測定結果の差より小さく、Cr の影響は無視できると考えられる。

[石質隕石中の ^{36}Cl 生成率]

実験操作: 試料として Allegan (H5)隕石と Barwell (L5)隕石を用いた。磁石を用いて全岩試料から珪酸塩相と金属相に分け、金属相は HF 処理を施し、金属相表面に付着している珪酸塩相を除去した。更に硝酸処理により全岩試料と珪酸塩相の酸可溶性鉱物相と酸不溶性鉱物相を作成した。得られた各相をアルカリ溶液分解法や酸分解法を用いて溶液化し、AMS 法により ^{36}Cl を測定した。

表2 ^{36}Cl の定量結果

| | Barwell隕石 [dpm/kg] | Allegan隕石 [dpm/kg] |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 全岩試料 | 8.1 ± 0.2 | 11.6 ± 0.4 |
| 珪酸塩相 | 7.6 ± 0.2 | 8.3 ± 0.2 |
| 金属相 | 22.4 ± 0.5 | 24.7 ± 0.9 |
| 全岩試料の酸不溶性鉱物相 | 8.1 ± 0.2 | 8.1 ± 0.2 |
| 全岩試料の酸可溶性鉱物相 | 8.7 ± 0.2 | 12.8 ± 0.3 |
| 珪酸塩相の酸不溶性鉱物相 | 6.8 ± 0.2 | 7.7 ± 0.2 |
| 珪酸塩相の酸可溶性鉱物相 | 8.6 ± 0.2 | 7.7 ± 0.2 |

結果・考察: 各相の ^{36}Cl 濃度 (表 2) から全岩試料中の ^{36}Cl を再現してみた。結果として全岩試料の測定結果を10%以内で再現でき、各相の ^{36}Cl 測定において大きな問題は無かったと考えることができる。酸可溶性鉱物が硝酸に完全に溶解しているならば全岩試料の酸不溶性鉱物相と珪酸塩相の酸不溶性鉱物相の ^{36}Cl 濃度は一致するはずである。しかし、Barwell 隕石では一致してはなかった。これは、酸可溶性鉱物が完全に溶解していないことを示している。また、Allegan 隕石では全岩試料の酸可溶性鉱物相の ^{36}Cl 濃度より珪酸塩相の酸可溶性鉱物相の ^{36}Cl 濃度が小さい値であったことは金属相の溶解が原因と考えられる。この結果は定性的に矛盾しない。

金属相中の ^{36}Cl 濃度は Barwell 隕石で 22.4 ± 0.5 dpm/kg metal、Allegan 隕石で 24.7 ± 0.9 dpm/kg metal であった。理論モデル[1]と比較すると、本研究で用いた試料はメテオロイド中において表層付近で宇宙線照射を受けたか、小さなメテオロイドであったかのいずれかであることが推察できる。今後、INAA により各隕石から分離した各相の元素定量を行い、各標的要素からの ^{36}Cl 生成率を求める。これらの ^{36}Cl 生成率より報告されている理論モデルと比較することで、用いた隕石試料の照射環境を更に詳しく推定していく。

[1]Leya et al., Meteorit. Planet. Sci., 35 (2000), 259-286.

平成 18 年度卒業論文抄録

底質の化学分析からみた東京湾の親水環境の評価

東京大学教養学部広域科学科 環境分析化学研究室 星野真有美

【はじめに】東京湾周辺は、もともと多くの干潟や浅瀬に囲まれた環境であったが、開発による埋め立てで、現在は天然の海岸線はほとんど残っていない。しかしこのような急激な開発への反省、また水辺環境への評価の高まりから、近年東京湾周辺では埋め立て地上に親水公園や人工干潟などの「親水環境」の造成が盛んに行われるようになった。

このような埋め立て地上に造成された人工の環境が、天然の環境の代償となりうるのかを評価することは、今後の東京湾周辺の環境を考える上でも重要である。本研究では、親水環境の代表例である人工干潟の評価を底質の化学分析を通して行うことを目的とした。具体的には、有機物量、元素の鉛直方向の分布、酸化還元状態、粒度に着目し、人工環境と天然環境の比較を行った。

【実験】親水環境の代表例として、江戸川区の人工干潟「葛西海浜公園西なぎさ」を選び、底質を鉛直方向に採取した。このサンプルに対して、機器中性子放射化分析 (INAA)、中性子誘起即発ガンマ線分析 (PGA) による元素の定量分析、メスバウアー分光法による鉄の化学状態分析、有機物と粒度の分析を施し、天然の干潟として選んだ三番瀬との比較を行った。

【結果・考察】INAA、PGA の結果から、二地点間の S の濃度分布の差に着目し、酸化還元状態の違いについて検討した (図 1、Al 比により規格化)。その結果、三番瀬の方が還元的環境となっているということが分かり、またメスバウアー分光法による鉄の化学状態分析により検討した結果、これを支持する結果が得られた (図 2)。

二地点の底質の鉛直方向の放射化分析の結果、人工環境でも天然の干潟の化学的性質をある程度再現することができ、底質の化学的特性の主な差異は酸化還元電位に集約できると考えられた。また、酸化還元状態の違いを有機物量と関連付けて考察し、各干潟の環境の差異は底質の粒度に関係があるという可能性を示した。

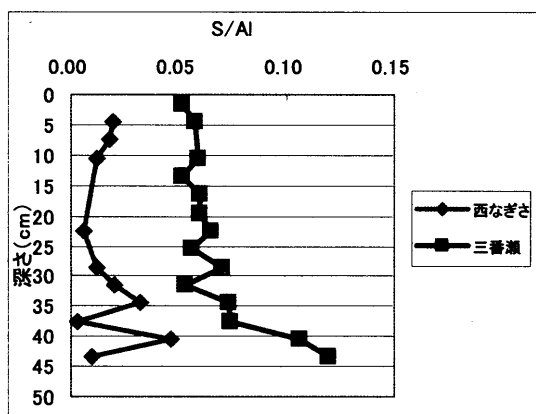


図 1.西なぎさ、三番瀬の S/Al 比の比較

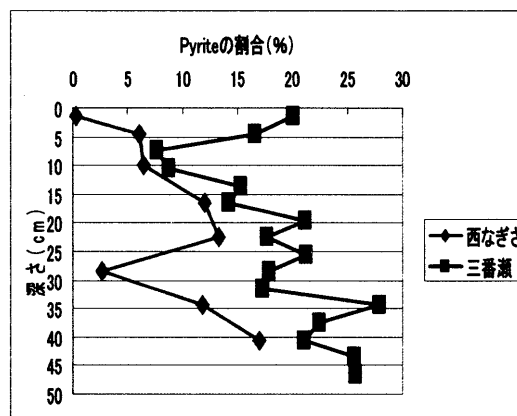


図 2.西なぎさ、三番瀬の Pyrite の割合

酸性雨による土壌の酸中和能の鉛直変化

東京大学教養学部広域科学科
環境分析化学研究室 山野孝嶺

【はじめに】

環境問題のひとつとして酸性雨がある。しかし、日本とヨーロッパや北米東部では酸性雨の pH はあまり変わらないものの、日本での森林被害はあまり顕著でない。これはヨーロッパや北米東部と日本の土壌の持つ、酸を中和する能力に差があるためだといわれている。この酸を中和する能力を酸中和能 (Acid Neutralization Capacity : ANC) という。これまでの研究は土壌表層の ANC のみに注目した研究が主であり、その鉛直分布について言及している研究は少ない。そこで本研究では酸中和能の鉛直分布を明らかにし、酸性雨の被害が顕著である場所とそうでない場所での酸中和能の鉛直分布の変化の様子を明らかにすることを目的とした。

【実験】

2006 年度に金精峠および大山で、それぞれ枯損域と非枯損域の土壌を深さごとに採取した。採取した試料は風乾後粉碎し、機器中性子放射化分析 (INAA) を用いて酸中和能に寄与する元素の定量を行った。また、酸を負荷し、それによって溶出した交換性陽イオンを ICP 発行分光分析法により測定し、酸中和能を求めた。

【結果と考察】

酸中和能の鉛直分布を測定した結果、金精峠では深さ 70cm までは酸中和能の値は枯損域、非枯損域ともに小さく、70cm~80cm では表層に比べて高い値を示した。しかし大山では表層から下層までほぼ一定の比較的高い値を示していた。また、枯損域と非枯損域での酸中和能の差を求めた結果、金精峠では深さ 70cm の地点まででは枯損域と非枯損域の酸中和能に差はなかったが、大山ではほぼ一定の値で酸中和能に大きな差が見られた。

これらの結果から、金精峠では酸の負荷量が多いため大山に比べてより深層まで酸中和能の低下が確認できるものと予想できた。また、枯損発生には深層の酸中和能が関わっている可能性が示唆された。

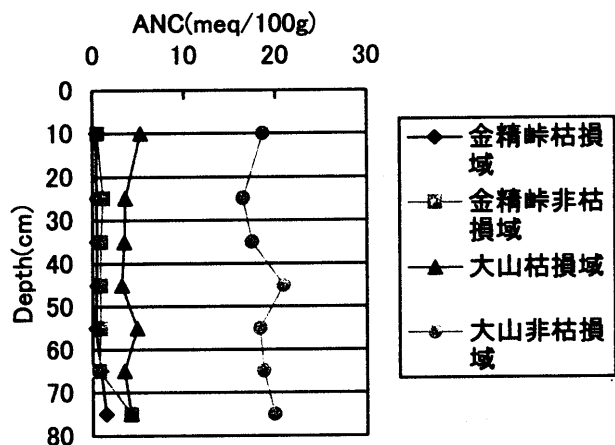


図1 酸中和能の鉛直分布

東京都八王子市と江東区にて採集した大気浮遊粒子 PM_{2.5} の元素組成

東京都立大学理学部化学科 富田 智之

【はじめに】

大気中にはさまざまな粒径や組成をもつ粒子がただよっており、これらを総称して大気浮遊粒子という。疫学的研究より、粒径 10 μm 以下の粒子(PM₁₀)の大気中濃度と心肺に疾患のある患者の死亡率とに相関があることが報告されている。さらに近年、粒径 2.5 μm 以下の粒子(PM_{2.5})の大気中濃度と死亡率とより高い相関があることが報告された。そのため、大気浮遊粒子の研究が盛んに行われている。

本研究室では、2002年から都市域として東京都八王子市と田舎として山形県酒田市の2箇所で、PM₁₀ 粒子を定期的に捕集し、その元素組成を定量している。これまでに、八王子市と酒田市のPM₁₀ 粒子の元素組成の特徴的な違いが明らかになった。八王子市は東京郊外にあり、東京都心部との違いに興味をもたれる。そこで、都心部においても SPM の捕集を開始し、その元素組成を求め、八王子市と比較した。

【実験】

八王子市首都大学東京 8 号館屋上と、江東区東京都環境科学研究所屋上にて、PM_{2.5} 粒子を隔週で 1 日間ポリカーボネート製フィルタ上に採集した。原則として同日に捕集したが、都合により捕集日が異なる場合もあった。

秤量後、半分に切断したフィルタの一片を用いて、即発 γ 線分析(PGA)と機器中性子放射化分析(INAA、5 分照射と 6 時間照射)を行い、元素組成を求めた。

【結果】

2006 年 4 - 12 月に八王子市と江東区で採集した PM_{2.5} 粒子濃度範囲はそれぞれ 2.2 - 56.9 μg/m³ と 6.3 - 41.9 μg/m³ であり、その中間値はそれぞれ 19.2 μg/m³ と 16.5 μg/m³ であった。

2006 年 4 - 12 月に八王子市と江東区で採集した PM_{2.5} の、PGA と INAA(5 分照射)による定量値の中間値を図 1 に示す。S と Cl の元素濃度は、八王子市で採集した PM_{2.5} 粒子のほうが高く、Cl は約 2 倍高かった。その他の元素濃度はすべて、江東区で採集した PM_{2.5} 粒子のほうが高く、B と Mn は約 2 倍高かった。人為起源物質が多く含まれると考えられる PM_{2.5} の粒子濃度と元素濃度は、予想に反して、郊外の八王子市と都心部の江東区との間に顕著な差がみられなかった。

現在は INAA(6 時間照射)により元素濃度の定量を行っており、図 1 に示した 11 元素を含む約 30 元素に関して、八王子市と江東区で採集した PM_{2.5} の元素組成を明らかにする予定である。

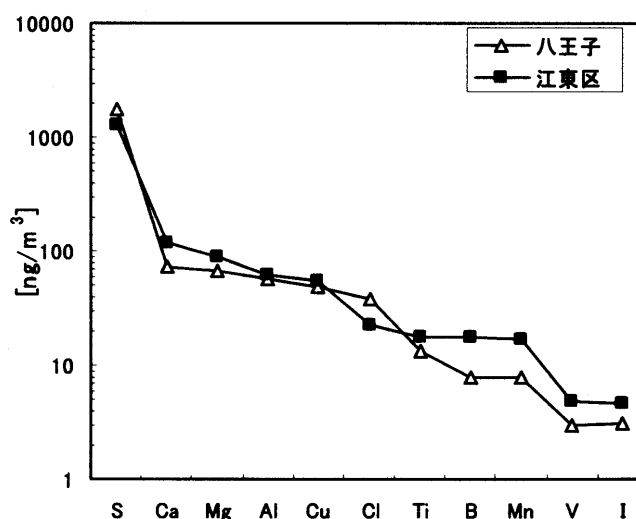


図1: 八王子市と江東区で採集したPM_{2.5}粒子の元素組成。2006年4月-12月の中間値を示した。

鉄隕石ギベオン中の宇宙線生成放射性核種 ^{53}Mn の定量

東京都立大学理学部化学科 橋詰二三雄

隕石中には宇宙線との核反応により生成した多数の核反応生成物が含まれている。この核反応生成物を宇宙線生成核種と呼ぶ。鉄隕石中の宇宙線生成核種の濃度は、隕石自身の遮蔽効果によって表面からの深度方向に依存する。宇宙線生成核種のうち、希ガス安定核種と

^{10}Be ($t_{1/2}=1.5\times 10^6$ 年), ^{26}Al (7.1×10^5 年), ^{36}Cl (3.0×10^5 年), ^{53}Mn (3.7×10^6 年) などの長半減期放射性核種は、隕石の宇宙空間における大きさ、宇宙線照射年代、落下年代などの情報を与える。

1836 年ナミビア共和国で発見された鉄隕石ギベオンは、総重量が 26,000 kg 以上あり、この隕石は宇宙空間で大きかったと予想できる。この隕石の宇宙線生成放射性核種に関して、現在 ^{10}Be と ^{26}Al は系統的に隕石表面から深部まで測定されているが、 ^{53}Mn のデータは少ない。長半減期核種の測定には加速器質量分析法 (AMS 法) が有利であるが、国内には ^{53}Mn を測定できる AMS 装置は存在しない。そのため、 $^{53}\text{Mn}(n, \gamma)^{54}\text{Mn}$ ($T_{1/2}=312$ 日) 反応による中性子放射化分析法 (NAA 法) が唯一の ^{53}Mn 定量方法である。この隕石で現在報告されている最も低い ^{10}Be 濃度は 6×10^{-5} dpm/kg であり、これに相当する ^{53}Mn 濃度は 0.05 dpm/kg と推定され、当研究室の瀬戸口の方法*による定量限界値 0.4 dpm/kg の約 1/10 である。

そこで、本研究は、より低濃度つまりギベオン隕石深部における ^{53}Mn 濃度を測定するために、現在の測定方法の定量下限を確認し、より低濃度な試料を分析するための改良方針を得ることを目的とした。

試料として鉄隕石ギベオン #99 0.5g, #1122 1g, #204 1g を用いた。既知である ^{10}Be 濃度と ^{53}Mn 濃度の深度依存性より、これらの試料の ^{53}Mn 濃度は、約 1/10 ずつ小さくなると推定される。

まず試料から Mn を化学分離後、日本原子力研究開発機構 JRR3 DR-1 にて中性子を 601.5 時間照射した。照射後の γ 線測定より、Ir, Co, Ag がまだ完全に分離できていなかったことが分かった。そこで放射性トレーサーを用いて瀬戸口の Mn 精製法によるこれら元素の除去率と Mn の回収率を調べた。Mn 回収率は約 50% であった。Ag を AgCl 沈殿として除去する際の濾紙 (5A, 直径 2.5cm) を用いた濾過操作で回収率が低下することがわかったので、直径 2.5cm の PTFE 濾紙を用いる濾過操作に換えたところ、回収率が改善された。Mn と Ir, Co, Ag の回収率を表 1 にまとめた。Mn を 90% 以上回収し、かつ、Ir, Co, Ag を 99% 以上除去できることがわかった。

表1 照射後 Mn 精製過程での元素回収率

| | ^{54}Mn | ^{192}Ir | ^{60}Co | $^{110\text{m}}\text{Ag}$ |
|--------|------------------|-------------------|------------------|---------------------------|
| 収率 (%) | 94.6 ± 1.4 | < 0.6 | < 0.06 | < 0.2 |

今後、照射した試料から Mn を精製後、 γ 線測定を行い、その結果から定量下限値を求める。さらに、下限値をより低くするための実験操作の改良法を検討する。

*瀬戸口美奈 2001 年度修士学位論文 (東京都立大学)

施設便り

原子力機構施設共同利用研究

—東京大学大学院工学系研究科原子力専攻共同利用管理本部（大学開放研究室）—

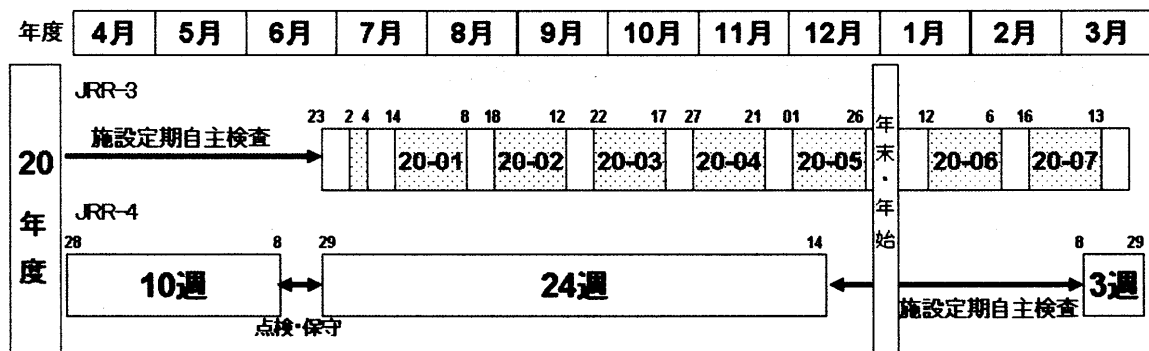
- 平成 20 年度原子力機構施設共同利用研究の課題公募は平成 19 年 10 月 31 日をもって締め切られました。応募された研究課題は翌年 1 月に開催予定の原子力機構施設利用共同研究委員会において採否の検討が行われ、3 月下旬頃には採択通知をご報告する予定です。

平成 20 年度の研究課題として応募された件数（11/30 現在）は下記の通りです。

| | | | |
|---------|------|------------|----------------|
| ・一般共同研究 | 71 件 | 前年度比 10 件減 | (前年度応募件数 81 件) |
|---------|------|------------|----------------|

- 平成 19 年度より原科研では高経年化対策を実施しており、JRR-3、JRR-4 の 2 基の原子炉も変則運転を行うなどして対応しています。これは施設定期自主検査の間隔を延長し、それにより節約された費用を高経年化対策に当てると云う計画です。また、なるべく同時期に JRR-3 と JRR-4 が停止しないように配慮した運転計画を行っております。下記に平成 20 年度の運転計画を記載致しますが JRR-3 が 7 月からの運転となりますので利用の際にはご留意下さい。

JRR-3, JRR-4 H20年度運転計画(案)

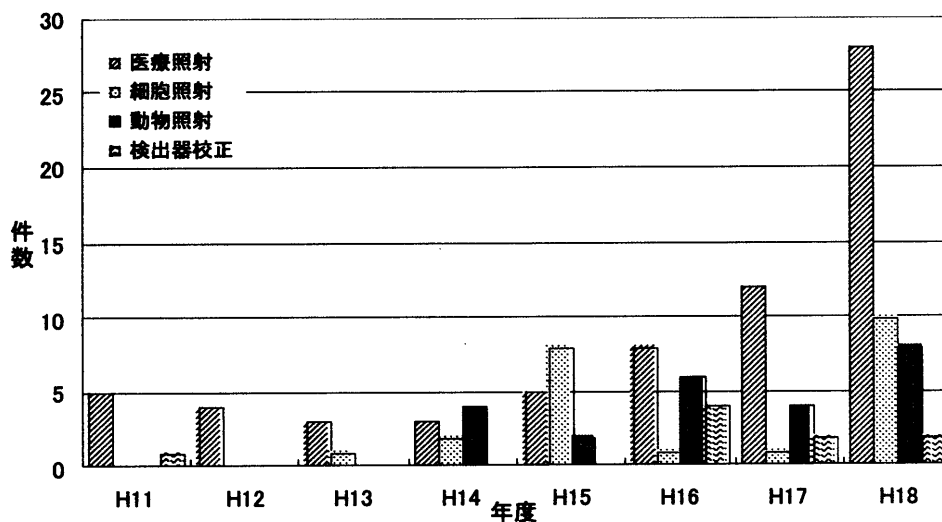


- JRR-4 の利用形態が、年々変わりつつあります。医療照射や動物照射の件数の増加（下記グラフ参照）や人材育成のための利用ニーズの増大もあり、炉内照射利用及び付属の実験室での実験利用がこれまで以上に逼迫した状況なる事が予想されますので、JRR-4 を利用される方はこれまで以上に効率的な利用を心掛けて頂きますようご協力をお願い致します。

も JRR-4 から JRR-3 へといった原子炉間の利用を移行していくなどの対応策をご検討頂ければと存じます。

共同利用管理本部では、これら様々な問題に対して原子力機構と検討を続けてまいります、皆様のご理解とご協力を賜ります様、宜しくお願い致します。

JRR-4における医療照射関係の推移



(澤幡浩之)

京都大学原子炉実験所

KURでは平成20年度の運転再開に向けて着々と作業が進められていますが、再開時期は未だ決定されておりません。再開後のKURを利用した放射化分析研究のために、圧気輸送管照射設備の制御系改良計画が立ちあげられ、必要物品の購入および実際の改良作業が始まっています。

2006年4月からKUR休止期間中の放射化分析研究の継続のため、韓国原子力研究所の研究炉HANAROを利用した放射化分析に関する共同利用プロジェクトが始まり、昨年度は6件が採択され7月、2月、3月の3回にわたって延べ18人が放射化分析および即発γ線分析の実験を行いました。今年度は7件が通年採択されており、6月に2回にわたって延べ12人が実験を行いました。また、後期にも2件の追加申し込みがされています。

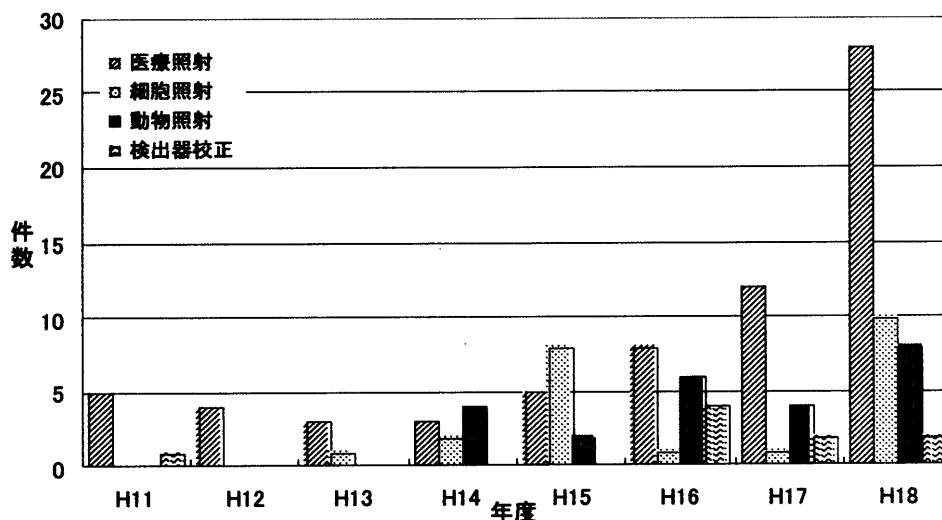
HANAROは7月から11月末までの間、保守および改修作業を行い11月末に予定通り運転が再開されました。12月には2回に分けて延べ17名が実験を行う予定です。来年度からは京大炉の通常のプロジェク研究として、HANARO利用放射化分析実験を継続して行う予定です。

(高宮幸一)

も JRR-4 から JRR-3 へといった原子炉間の利用を移行していくなどの対応策をご検討頂ければと存じます。

共同利用管理本部では、これら様々な問題に対して原子力機構と検討を続けてまいります、皆様のご理解とご協力を賜ります様、宜しくお願い致します。

JRR-4における医療照射関係の推移



(澤幡浩之)

京都大学原子炉実験所

KURでは平成20年度の運転再開に向けて着々と作業が進められていますが、再開時期は未だ決定されておりません。再開後のKURを利用した放射化分析研究のために、圧気輸送管照射設備の制御系改良計画が立ちあげられ、必要物品の購入および実際の改良作業が始まっています。

2006年4月からKUR休止期間中の放射化分析研究の継続のため、韓国原子力研究所の研究炉HANAROを利用した放射化分析に関する共同利用プロジェクトが始まり、昨年度は6件が採択され7月、2月、3月の3回にわたって延べ18人が放射化分析および即発γ線分析の実験を行いました。今年度は7件が通年採択されており、6月に2回にわたって延べ12人が実験を行いました。また、後期にも2件の追加申し込みがされています。

HANAROは7月から11月末までの間、保守および改修作業を行い11月末に予定通り運転が再開されました。12月には2回に分けて延べ17名が実験を行う予定です。来年度からは京大炉の通常のプロジェク研究として、HANARO利用放射化分析実験を継続して行う予定です。

(高宮幸一)

東北大学原子核理学研究施設

平成 19 年度前期の採択課題

| 課題番号 | 代表者 | 所属 | 研究テーマ |
|------|------|--------|-----------------------------|
| 2596 | 大槻勤 | 東北大核理研 | 標識化による金属内包フラーレンの製造及びその応用研究 |
| 2597 | 中西孝 | 金沢大学自然 | Sm-146 の製造と半減期測定 |
| 2598 | 鹿野弘二 | 函館高専 | 光量子放射化分析法による光通信材料中の不純物評価 |
| 2599 | 大浦泰嗣 | 首都大理工 | 宇宙化学的試料および環境試料の光量子放射化分析 |
| 2600 | 鈴木達哉 | 東工大原子炉 | 固体抽出剤を用いた希土類元素とアクチノイド元素 の分離 |

平成 19 年度後期の採択課題

| 課題番号 | 代表者 | 所属 | 研究テーマ |
|------|-------|--------|--|
| 2611 | 大槻 勤 | 東北大核理研 | 標識化による金属内包フラーレンの製造及びその応用研究 |
| 2612 | 佐藤 修彰 | 東北大多元研 | 選択硫化を用いる使用済燃料の再処理法の研究 |
| 2613 | 中西 孝 | 金沢大学自然 | Sm-146 の製造と半減期測定および $^{147}\text{Sm}(\gamma, n)^{146}\text{Sm}$ 反応 の断面積測定 |
| 2614 | 大浦 泰嗣 | 首都大理工 | 宇宙化学的試料および環境試料の光量子放射化分析 |
| 2615 | 鈴木 達也 | 東工大原子炉 | 3 価アクチノイドとランタノイドの分離に関する研究 |
| 2616 | 鹿野 弘二 | 函館高専 | 放射化分析法による通信用材料中の不純物評価 |

みなさまの積極的な課題申込をお待ちしています。

(大槻勤)

事務局より

◇放射化分析冬の学校(京大炉専門研究会)

平成 19 年 12 月 7 日

放射化分析研究会 会員各位

専門研究会世話人

人間環境大学

片山幸士 (所外)

京都大学原子炉実験所

柴田誠一 (所内)

京都大学原子炉実験所専門研究会のご案内
(放射化分析法利用に関する国際化)

京大原子炉は燃料を高濃縮ウランから低濃縮ウランに変更し、来年度より運転の再開が予定されています。この休止期間の対応もかねて韓国の HANARO での共同研究等海外との交流も進められてきました。

そこで、昨年度に引き続き本年度も、放射化分析研究の国際化に向けてどのように発展させていけばよいかを、HANARO での共同利用実験の経験をふまえ韓国から研究者を招き、討議していただく予定です。また、KUR の運転再開へ向けての取り組みや原研施設の利用状況なども議題として取り上げる予定です。

今年度は予告しましたように下記プログラム(案)にしたがって研究会を開催いたします。多数のご参加、ご講演をお待ちしております。

ご講演は、英語でやっていただくか、日本語の場合は図表を英語表記でお願いします。また、ご講演の原稿(原稿提出が大変な場合は、ppt または OHP 原稿でもかまいません)を後日提出願います。

なお、この専門研究会を放射化分析研究会「冬の学校」の活動の一部といたします。

この研究会の翌日 1 月 24 日(木)と 25 日(金)に京大原子炉実験所学術講演会が開催されます。

プログラム(案)

日 時：平成 20 年 1 月 22 日(火) 宿泊
1 月 23 日(水) 9 時-16 時
場 所：京都大学原子炉実験所 事務棟大会議室
宿 泊：京都大学原子炉実験所 共同研究員宿舎
演者、演題等未定

参加申込期限：12 月 20 日(木)
(年末年始で事務的手続きを早めにしました)

◇JRR-3,4の研究炉利用者懇談会に関するご案内

2007年5月9日

放射化分析研究会 会員各位

既にご承知の方も多いかと存じますが、日本原子力研究開発機構では、このほど、JRR-3,4の研究炉利用者懇談会を設立する予定でおり、その会員を集っております。つきましては、その趣意書関係文書および会員登録関係のご案内を下記の通り配信いたします。

記

日本原子力研究開発機構は原子力平和利用推進の立場から JRR-3、JRR-4、常陽、JMTR など我が国に唯一の貴重な大型研究施設の管理運営を担ってきました。なかでも、原子力科学研究所内の JRR-3 は、1990 年に達成した改造後の臨界以来、中性子散乱装置等を用いた中性子ビーム利用、RI 製造や放射化分析のための炉内照射利用等の多目的の用途に供され、ほぼ安定した利用運転を続け、2006 年 6 月 28 日には 50,000MWD 利用運転を達成するに至りました。また、JRR-4 は、1998 年の低濃縮燃料化と利用設備等の改造後、炉内照射利用、医療照射研究利用、運転訓練利用等に供され、安定した運転を続けてきており、現在では JRR-3 と JRR-4 を合わせて年間約 16,000 人・日の研究者や技術者が利用しています。

これら 2 基の研究炉の利用者は、機構内の研究者、技術者、国公立私立大学、国公立研究所、産業界等の多岐にわたり、その利用内容及び利用形態も非常に多様となっており、利用者相互の理解と協力が円滑な利用に不可欠となってきました。このような状況において、今後の両研究炉の更なる利用の効率化と促進を目指し、両研究炉を利用する会員相互の交流促進を目的として、研究炉利用者懇談会を設立したいと考えます。また今後の両研究炉施設の安定した運転と新たな要求に応えるための高度化を利用者の立場から支援してゆきたいと考えます。

何卒、本会の趣旨に御賛同いただき、多くの利用者の御参加を得ますよう御願いたします。

平成 19 年 3 月 1 日

設立発起人 (50 音順)

石川 浩 (株)千代田テクノロ アイソトープ・メディカル事業部副事業部長・教授
海老原 充 首都大学東京大学院理工学研究科・教授
金谷 利治 京都大学化学研究所・教授
木方 展治 (独)農業環境技術研究所土壌環境研究領域・上席研究員
小林 晋昇 (財)放射線利用振興協会専務理事
佐藤 兼章 日本分析センター分析業務部長
玉置 昌義 名古屋大学大学院工学研究科・助教授
中西 友子 東京大学大学院農学生命科学研究科・教授

新村 信雄 茨城大学大学院理工学研究科・教授
橋本 竹治 京都大学名誉教授 ((独)日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター客員研究員)
林 眞琴 茨城県企画部・技監
藤井 保彦 (独)日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・副部門長
班目 春樹 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻・教授
松井 秀樹 東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター長・教授
松村 明 筑波大学大学院人間総合科学研究科・教授
山田 和芳 東北大学金属材料研究所・教授
吉沢 英樹 東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設長・教授

<http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/e-hiroba/kondankai/est.html>

* 研究炉利用者懇談会 設立趣意書 (PDF ファイル: 上の文章と内容は同じです。)

<http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/e-hiroba/kondankai/pdf/est.pdf>

* 研究炉利用者懇談会への登録のご案内 (PDF ファイル登録に関するご案内資料です。)

<http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/e-hiroba/kondankai/pdf/est.pdf>

* 登録フォーム

研究炉利用者懇談会への登録フォーム <mailto:riyou.jrr34@jaea.go.jp>

氏名 (漢字): (姓) (名)

氏名 (ローマ字): (姓) (名)

電子メール:

所 属:

所属先郵便番号:

所属先住所:

所属先 TEL:

所属先 FAX:

主に利用する研究炉:

専 門 分 野:

備 考:

(事務局)

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2?4

日本原子力研究開発機構内

研究炉加速器管理部 研究炉利用者懇談会事務局

TEL. 029-282-5591

FAX. 029-282-6763

E-mail: riyou.jrr34@jaea.go.jp

(メーリングリストより転載)

カレンダー

2008/3/26 - 30

日本化学会第 88 春季年会(2008)

立教大学

<http://www.chemistry.or.jp/nenkai/88haru/index.html>

参加予約申込締切: 2008/2/27

2008/3/26 - 28

日本原子力学会 2008 年春の年会

大阪大学吹田キャンパス

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/aesj/index.html>

事前参加申込締切: 2008/2/15

2008/5/12 - 16

6th International Conference on Isotopes

韓国濟州島

<http://6ici.ri.or.kr/>

要旨締切: 2008/1/31

参加申込締切: 2008/2/28

2008/6/22 - 26

35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC 35)

Gdansk, Poland

<http://www.pg.gda.pl/chem/iaeac/index.htm>

要旨締切: 2008/3/1

参加申込締切: 2008/5/1

2008/5/15-16

第 69 回分析化学討論会

名古屋国際会議場

<http://www.mol.nagoya-u.ac.jp/sympo/>

講演申込締切: 2008/1/23

2008/6/11-13

第 17 回環境化学討論会

神戸国際会議場

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jec/index.html>

講演申込締切: 2008/1/18

事前参加申込締切: 2008/5/9

2008/7/2-4

第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会

日本青年館

<http://www.jrias.or.jp/index.cfm/1.html>

講演申込締切: 2008/2/29

2008/9/7 - 12

9th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences

(NAMLS-9)

Lisbon, Portugal

<http://www.namls9.itn.pt/>

要旨締切: 2008/1/31

事前参加申込締切: 2008/5/2

2008/9/10 - 12

日本分析化学会第 57 年会

福岡大学

2008/9/17 - 19

日本地球化学会

東京大学駒場キャンパス

2008/9/25 - 27

2008 日本放射化学会年会/第 51 回放射化学討論会

広島大学

2009/9/13 - 18

5th International k_0 Users Workshop

ブラジル

編集後記

○ 毎号この欄に書いておりますが、本号の発行も当初の予定よりもたいへん遅れてしまいました。申し訳ありません。研究会誌出版は本研究会の主要な活動の一つであるため、今後善処していきます。しっかりと発行スケジュールを決め、遅れる原因となっていたことを改善していきたいと思えます。とはいえ、多くの方のボランティアに支えられた発行でもありますので、諸般の事情をご理解いただけると幸いです。

△ MTAA-12 も無事終了し、はや6ヶ月が過ぎようとしています。時期を逸しておりますが、次号はMTAA-12の特集号としたいと思います。参加者の皆様方には、寄稿をお願いしておりますが、ちょっと思い出して書いていただけると幸いです。ご協力よろしく願いいたします。

(Y.O.)

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」、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。

施設だより:

放射化分析を行うことができる共同利用施設の近況報告。また、採択されている研究課題などを掲載します。

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:

学生や若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。放射化分析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。放射化分析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。

博士論文・修士論文・卒業論文抄録

事務局より

会員名簿

原稿は A4 横書き、40 字 x40 行、上下マージン 25mm、左右マージン 20mm を標準として、電子ファイルにより提出してください。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。これ以外でもご相談に応じます。

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.nuclear.jp

幹事会: JA3-kanjikai@kaihoken.nuclear.jp

JA3@kaihoken.nuclear.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-jimu@kaihoken.nuclear.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 日本原子力研究開発機構内 大学開放研究室

TEL 029-282-5516 FAX 029-287-2464

E-mail: JA3-jimu@kaihoken.nuclear.jp

HomePage: <http://wwwsoc.nii.ac.jp/ja3/>

幹事

海老原充 大浦泰嗣 岡田往子 河野公栄 木川田喜一 澤幡浩之
高宮幸一 榎本和義 松尾基之 松江秀明 宮本ユタカ