

## 4. エーロゾル粒子放射化分析のサンプリング法, 測定法, 解析法

矢野 直\*, 山路 勲\*, 前橋紀恵子\*\*

### 4.1 はじめに

大気中のエーロゾル粒子による全地球的汚染は地球上の気候条件に変化をあたえる可能性があるため、その実態を知ることが求められている。この人工的な環境汚染を評価するに当って重要なことは、人工的なものを自然的なバックグラウンドに対置させ、その量的質的内容を分離する必要がある。

大気エーロゾル粒子に含まれている組成は多くの発生源からの混合物であるが、大気圏外から供給される粒子を除けば、(1)海水から発生した海塩粒子、(2)地殻物質が風化などによって大気中に拡散した粒子、(3)それに化石燃料の燃焼などによって生じた人工的な粒子に大別できる。このうち、(1)および(2)は自然発生源であり、それぞれの組成は、平均的にはある存在比をもつ元素群によって構成されていると考えられる。したがって、これら(1)、(2)の自然発生源から著しく偏りをもって濃縮している元素群は、人工発生源を含む元素群であると推定できる。

このようにして、エーロゾル粒子に含まれる元素は、主な発生源によって、3つのグループに分類することができる(Yano, et al. 1974)。また、エーロゾルの濃度は単位体積中に含まれる粒子数濃度によっても示しうるが、これは単にその量的側面にすぎない。エーロゾル粒子の質的側面をみるためには、その組成を分析して、元素別の重量濃度を測定する必要がある、このような環境試料の微量・多元素分析の方法としてエーロゾル粒子の中性子放射化分析が開発された(Zoller, et al., 1970, Dams, et al., 1970, Mamuro, et al., 1970)。

さらに、あらかじめ粒径範囲に分級した試料を分析することによって元素組成についての粒径による依存性をみることができる。著者等は、人工的に生成されたと考えられる元素群が、サブミクロン粒子中に濃縮していることを示した(Yano, et al., 1970)。

また真室ら(1976)は、9段階に分級したエーロゾル粒子試料を放射化分析して、(1)粒径1 $\mu$ 以下の粒子に分布のピークがある元素群、(2)4 $\mu$ 付近の粒径にピークがある元素群、(3)1 $\mu$ 以下と4 $\mu$ 付近に同程度のピークがある元素群、の3つのグループに分類できることを示した。今回のバックグラウンド汚染の研究にあっては、この粒径分布の3つのパターンに分類した元素群と、先に述べた発生源によって3つのグループに分類した元素群との間にどのような対応があるかをしらべた。

この論文は、第I部4章において、エーロゾル粒子の放射化分析に関するサンプリング法、測定法、原理、解析法について述べた。また、第II部5章において、南鳥島と小笠原父島の候補地において粒径によって分級した試料を放射化分析した結果と、汚染地帯の濃度との比較、主な発生源による元素群の分類、および元素別の粒径パターンについて述べた。

\* 応用気象研究部      \*\* 気象衛星センター

## 4.2 エーロゾル粒子のサンプラー

対象となる大気粒子の重量濃度が低いことから、サンプラーは必然的に、ハイ・ボリウム・サンプラーを用いるか、ロー・ボリウム・サンプラーで長時間サンプリングするように計画する必要があった。

このサンプリング環境が低濃度であることはまた、第1に局地汚染やサンプラー自体の自己汚染に慎重でなくてはならなかった。

第2に、エーロゾル粒子の物理・化学的性質は、その粒径によって特徴づけられる (Junge, 1954)。このことから、粒子は、その粒径にしたがって、いくつかの対数的な間隔で粒径巾を分級することが要求された (Fuks, 1955)。たゞし、今回は主として半径  $1\mu\text{m}$  以上の粗大粒子を中心とした分級捕集がおこなった。この分級された各々の試料について分析がおこなわれた。また、この分析用とは別に粒子の形状をみるための試料サンプリングも行われた。すなわち、電子顕微鏡 (走査型) のサンプリングがおこなわれた。

これらのサンプリングのために使用したサンプラーは (i) ハイ・ボリウム・C・P・S サンプラー (紀本電子工業株式会社製) の改造したもの、(ii) アンダーセン・サンプラー (高立機器株式会社製) および (iii) インパクター式自動連続サンプラー (試作) の3種類であった。

i) ハイ・ボリウム・C・P・S サンプラーは、全天候型で野外サンプリングが可能である。

サンプラーはジュラルミン製の小型シェルター内部に本体がおさめられている。サンプラーの本体は、最上部にインパクターがある。このインパクターは4枚の順次ノズル巾が小さくなるように出来たデスクが重ねられている。この下部には、 $20\text{cm} \times 25\text{cm}$  のバックアップ・フィルター用ホルダーがあり、さらにその下部に高速回転の吸引用整流子モーターが接続されている。

サンプラーの流量計は、積算用のガス・メーターと、瞬間読取用のローター・メーターが排気のパイプによって取付けられている。

このサンプラーの最適流量率は  $566\text{l}/\text{分}$  ( $815\text{m}^3/\text{日}$ ) であった。このサンプラーの最適流量率におけるカスケード・インパクターおよびバックアップフィルターの粒子分級の粒径その他の値を表4.1において示した。

表4.1 ハイ・ボリウム・C・P・S サンプラーの分級範囲

stage	size range ( $\mu\text{m}$ )	nozzle width	velocity
0	18	5.5 mm	$3.2\text{m sec}^{-1}$
1	8.0 - 18	3.0 mm	7.0
2	3.7 - 8.0	1.0 mm	25.6
3	1.6 - 3.7	0.5 mm	86.5
B.F.*	- 1.6		

\* : Back-up filter

今回使用したハイ・ボリウム・C・P・S サンプラーは構造上、自己汚染の可能性があったので改造がおこなわれた。

すなわち、排気を直接にシェルター下部から大気中に放出する構造であったため、再び吸入口へと循環することをさけることになった。この整流子モーターを通して

放出される排気中には、カーボン・ブラッシュと銅の高速回転との接触面があり、この面が高温度となって銅やカーボンのサブミクロン粒子を発生するためにサンプラーによる自己汚染が考えられた。

したがって、排気はシエルター下部の排気口から風下10mまで直径6インチのフレキシブル管でのばし、その先端に除塵装置（高立機器株式会社製 AP-1型）を装着した。この改造によって、積算流量計（ガス・メーター）は使用できなくなったので、バイパスによるローター・メーターの値で流量を定めた。ローター・メーターの流量検定については、この流量検定のための装置が製作された。

装置は内径5cm、長さ120cmのステンレス管の中央部分に標準流量計（米国、メリアム社製、ラミナー・フロー・エレメント・50 MW20-2型）を挿入したものである。このエレメントは流量113ℓ~1130ℓ/分の範囲に関しては、エレメント両端の静圧の差圧が流量に対してほとんど直線的な関係をもつもので、米国基準局（U. S. N. B. S.）の検定保障を付けたものを使用した。

流量は、この差圧の読取値に気温・気圧による更正をおこなって算出した。すなわち、サンプラーとこの検定装置をシリーズに接続することによって、検定装置の差圧とサンプラーの瞬間流量計の読取値を同時に読取り、流量を566ℓ/分になるようにサンプラーの流量計の目盛を定めた。

サンプラーのインパクターの各段の集塵膜およびバック・アップ・フィルターとしては、ワットマン#41（分析用無灰）のセルローズ・フィルターが使用された。このフィルターは、中性子照射による物性の損傷が小さく、又放射化される妨害元素の含有量も小さい。

## ii) アンダーセン・サンプラー

父島の子備観測では、元素別の粒径分布をみるために、吸引量は小さいが（28.3ℓ/分）粒子の分級数の多いアンダーセン・サンプラーを使用した。このサンプラー本体は、図4.1に示したような断面をもつ8段式インパクターとバックアップ・フィルターの構造をもっている。このほか、浮子式面積流量計、流量調整用バルブ、ロータリー・コンプレッサー（日立製作所製、200W、RC-20S型）で構成される。

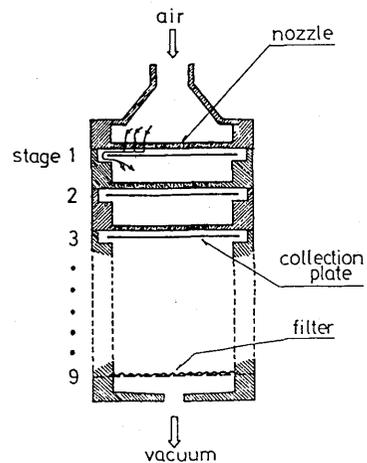
本体の内部にある8段のカスケード・インパクターは、各々ステージにあげられたジェット・ノズル（ノズル数は200コ又は400コ又は800コ）があり、これらノズルからの噴流はデスク状のプレート上に衝突する。

このプレート上にはポリエチレンの薄膜が置かれ、粒子はこの膜上にとられた。

最終段には、バック・アップ・フィルターがあり上部のノズルを通過してきた微粒子が付着される。

各ステージで捕集される粒子の分級範囲を表4.2で示した。この分級条件は空気吸引流量が28.3ℓ/分（1cfm/分）で、粒子密度が1の場合である。

流量は本体に付着している浮子式面積流量計の読み



SCHEMATIC DIAGRAM OF THE ANDERSEN SAMPLER

図4.1 アンダーセン・サンプラー本体断面図

圧損の補正をする必要があった。

今回は、吸引中、ポンプと本体の中間の位置に、外圧とこの内部圧力との差圧（圧力損失）を読取る圧力計をとりつけた。この圧力損失の変化に対して28.3 l/分の流量を保つために必要な浮子式面積流量計の設定値の検定曲線を作っておいた。今回の父島の測定において、この圧力損失は51～53 mm Hg であり、浮子式面積流量計の設定値は約29.3 l/分であまり変化しなかった。この検定曲線を図4.2に示した。

表4.2 アンダーセン・サンプラーの分級範囲

stage	size range ( $\mu\text{m}$ )
0	11 —
1	7 — 11
2	4.7 — 7
3	3.3 — 4.7
4	2.1 — 3.3
5	1.1 — 2.1
6	0.65 — 1.1
7	0.43 — 0.65
B.F	— 0.43

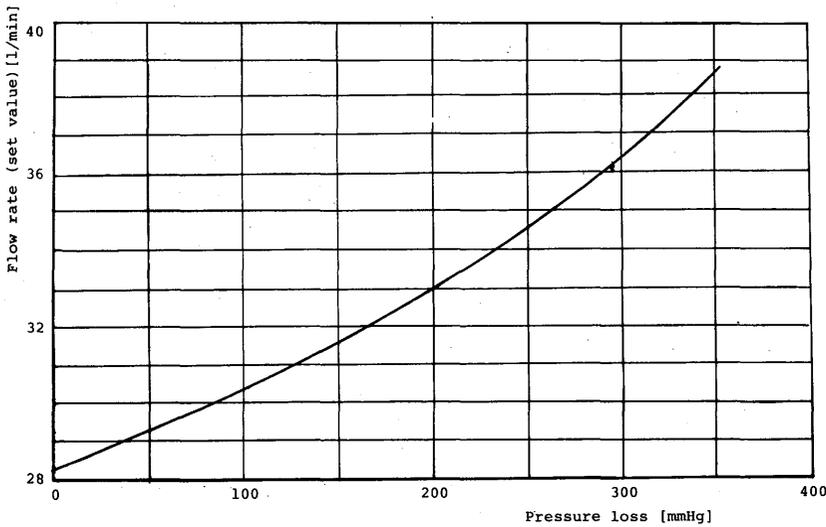


図4.2 圧損と流量計目盛設定値の検定曲線

使用したロータリー・コンプレッサーの排気からの汚染はフィルターで除去し、自己汚染を防止した。父島のサンプリングでは、大体および付属装置は気球充填室内に置き、外気は内径1インチのビニールパイプによって室内に導入し、サンプラーに接続した。

### iii) インパクト式自動連続サンプラー

南鳥島および父島の予備観測に際して、主として、電子顕微鏡の粒子試料の捕集のために使用された。このサンプラーの特徴としては、粒径を巨大粒子、大粒子、エイトケン粒子に分離捕集すること、また巨大粒子と大粒子を連続的に時間的に捕集位置を移動しながらとれることにある。

構造は図4.3に本体の断面図を示した。二つのノズル、N1、N2、によって、それぞれ時計によって回転するシリンダーA及びBの表面にはられた薄膜上に粒子がインパクトされる。この図でIは空気取入口、Cはバック・アップ・フィルター、Sは吸引ポンプにつながる。AおよびBは1週間または1日で1回転するようにレバーで切変可能で、時計によって回転する。したがってノズル巾に相当する巾1cmの連続的な試料が薄膜上にとられる。

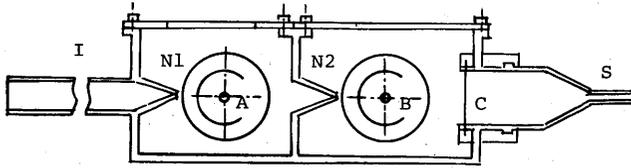


図4.3 インパクト式自動連続サンプラー  
 A: 巨大粒子捕集シリンダー(時計で回転) B: 大粒子捕集シリンダー(同上) N1: ノズル1 N2: ノズル2 I: 空気取入口 C: バックアップフィルター S: ポンプへ接続

ポンプは自己汚染を防止するため、ダイアフラム式のデプレックスF型(英国・チャールス・オースチン・ポンプ社製)を使用した。規格化した流量は24ℓ/分とし、圧損を補正してセットした。

サンプリングの終了後、シリンダーAおよびBは膜面とその上の試料を付けたまま、特別に作ったプラスチック製のデシケーター内に入れて持帰った。

これら膜面上にとられた粒子試料は、アルミ製の直径15mmの試料台にはりつけ、走査型の電子顕微鏡によって写真を取った。

このうちあるものは、電子線によって蛍光X線分析を行った。

### 4.3 サンプラーの自動制御

エアロゾル粒子の放射化分析のために使用される各種サンプラー(上述)の自動制御のためのシステムを試作した。

これらサンプラーのサンプリング時間は必ずしも同じではない。したがって最初からプログラムされた時間計画にもとづいてサンプラーを作動させるシステムを必要とした。

一般的にサンプラーは保守や試料の取変えなどを考え、同種の2台の組をつくり、交互に運転させた。例えば南鳥島の子備観測では2台のうち、一方は昼間(6時-18時)他方は夜間(18時-翌朝6時)に交互に運転した。図4.4は、この南鳥島で使用したサンプラーの制御システムについてのブロック・ダイアグラムを示した。

破線で示したシェルター内部に納められた自動タイマーとリレー回路によって、ハイボリウム・サンプ

Block diagram of the sampling system.

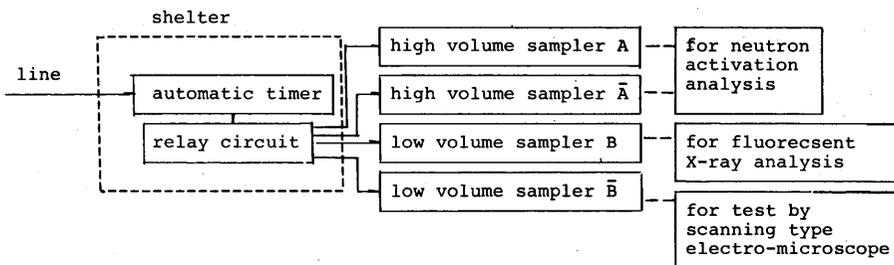


図4.4 南鳥島におけるサンプリング制御システムのブロックダイアグラム

ラーAおよび $\bar{A}$ , ローボリウム・サンプラーBおよび $\bar{B}$ を制御した。

このオート・タイマーは, 1~999分間の任意の時間にプリセットすることができる。また途中の任意の時間にAと $\bar{A}$ , Bと $\bar{B}$ を相互に切変えを可能にした。また切換えからの経過時間は発光ダイオードで表示できるようにした。Aと $\bar{A}$ , Bと $\bar{B}$ , は勿論それぞれ独立に上述の条件をプリセットおよび切変えることができる。このほか作動しているサンプラーがパイロット・ランプで表示されるようにした。

#### 4.4 放射化分析法の原理

放射化分析法は, 放射線によって試料中の原子に原子核反応をおこし, その生成核種の放射能を測定して, 試料中の含有元素とその量を決定する方法である。

一般的には, 実験用原子炉の熱中性子束を使って, 試料中の原子核を照射して, 主として〔n・r〕反応を起こし, 生成した核種のガンマ・スペクトリーによって, 殆んどインストルメンタルに含有元素を分析する方法である。この反応式は(4.1)式で示される。



ここで, Mはターゲット元素, Zは原子番号, Aは質量数である。すなわち中性子1個を取こんで質量数の+1となる同位元素をつくり, この同位元素のガンマ線壊変エネルギー, 壊変率および半減期などを用いて分析するものである。

熱中性子の照射中における放射性核種の生成速度は(4.2)式で示すように, 核反応の生成速度 $\phi\sigma N$ と放射性壊変速度 $-\lambda N_{ti}$ の差として表すことができる。

$$\frac{dN_{ti}}{dt_i} = \phi\sigma N - \lambda N_{ti} \quad (4.2)$$

ここで,  $N_{ti}$  は照射時間  $t_i$  において生成する同位元素数, Nはターゲット中の核種数,  $\phi$ は中性子の照射粒子束,  $\sigma$ は中性子放射化断面積,  $\lambda$ は生成した放射性同位元素の壊変定数である。(4.2)式をtで積分すると,

$$N_{ti} = \frac{\phi\sigma N}{\lambda} [1 - \exp(-\lambda t_i)] \quad (4.3)$$

照射直後の生成放射性同位元素の壊変率  $A_0$  は(4.3)式の  $N_{ti}$  に  $\lambda$  を掛けたものであるから,

$$A_0 = \lambda N_{ti} = \phi\sigma N [1 - \exp(-\lambda t_i)] \quad (4.4)$$

となる。また, このターゲット中の核種数Nと元素mグラムとの関係は(4.5)式で示される。

$$N = \frac{m \cdot F \cdot 6.02 \times 10^{23}}{M} \quad (4.5)$$

ここで,  $6.02 \times 10^{23}$  はアボガドロ数, Fはターゲット核種の同位元素中の存在比, Mはターゲット核

種の原子量である。(4.4)式と(4.5)式から元素の重量mを(4.6)式で表すことができる。

$$m = \frac{A_0 M}{\phi \cdot \sigma \cdot F \cdot 6.02 \times 10^{23} [1 - \exp(-\lambda t_i)]} \quad (4.6)$$

このターゲット核種による生成同位元素の半減期, 原子量M, 同位元素中の存在比F, 中性子放射化断面面積 $\sigma$ , 生成同位元素の代表的エネルギー値とそのブランチング強度についてのパラメーターを表4.3, 4.4, 4.5に示した。

表4.3 短寿命同位元素の核データー

element	isotope produced	half-life	atomic mass	natural abundance	therm.neut. cross-section	branching intensity	most prominent gammer-ray
Al	<sup>28</sup> Al	2.31 min.	26.981540	1.00000	0.2350	1.000	1.7789 MeV
V	<sup>52</sup> V	3.76 min.	50.944000	0.99760	4.8800	1.000	1.4342
Cu	<sup>66</sup> Cu	5.10 min.	64.927800	0.30900	2.0000	0.090	1.0390
Mg	<sup>27</sup> Mg	9.45 min.	25.982590	0.11290	0.0382	0.280	1.0144
Ca	<sup>49</sup> Ca	8.80 min.	47.952360	0.00185	1.1000	0.890	3.0844
Na	<sup>24</sup> Na	15.07 hr.	22.989770	1.00000	0.5360	1.000	1.3685, 2.7539
Mn	<sup>56</sup> Mn	2.58 hr.	54.938100	1.00000	13.300	0.300	0.8466, 1.8112
In	<sup>116m</sup> In	54.00 min.	114.90390	0.95770	162.00	0.360	0.4170, 1.0972
Cl	<sup>38</sup> Cl	37.29 min.	36.965900	0.24470	0.4400	0.350	1.6427, 2.1676
Br	<sup>80</sup> Br	17.60 min.	79.904000	0.50520	8.5000	0.070	0.6162
I	<sup>128</sup> I	25.00 min.	126.90450	1.00000	5.7600	0.175	0.4429
Ti	<sup>51</sup> Ti	5.80 min.	49.944790	0.05250	0.1400	0.900	0.3200
S	<sup>37</sup> S	5.06 min.	35.967090	0.00017	0.1400	0.900	3.1024

表4.4 長寿命同位元素の核データー(1)

element	isotope produced	half-life	atomic mass	natural abundance	ther.neut. cross-sect.	branching intensity	most prominent gammer-ray
Na	<sup>24</sup> Na	15.00 hr.	22.989770	1.00000	0.5360	1.000	1.3685, 2.7539
K	<sup>42</sup> K	12.50 hr.	40.961840	0.06910	1.5000	0.180	1.5247
Zn	<sup>69m</sup> Zn	13.80 hr.	67.924900	0.18560	0.1070	0.950	0.4387
Br	<sup>82</sup> Br	35.34 hr.	80.916300	0.49460	3.2300	0.726	0.5543
As	<sup>76</sup> As	26.50 hr.	74.921600	1.00000	4.2900	0.446	0.5591
Ga	<sup>72</sup> Ga	14.10 hr.	70.924700	0.39800	5.0000	1.000	0.8339
La	<sup>140</sup> La	40.20 hr.	138.90610	0.99911	8.2000	0.965	1.5960
Sm	<sup>153</sup> Sm	47.00 hr.	151.91970	0.26630	212.00	0.280	0.1032
Eu	<sup>152m</sup> Eu	9.30 hr.	150.91980	0.47770	1400.0	0.120	0.9633
ST	<sup>122</sup> Sb	2.80 da.	120.90380	0.57250	7.0000	0.660	0.5639
W	<sup>187</sup> W	23.80 hr.	185.95440	0.28400	35.400	0.320	0.6858

表 4.5 長寿命同位元素の核データ(2)

element	isotope produced	half-life	atomic mass	natural abundance	ther.n. cross-sec.	branching intensity	most prominent gammer-ray
Au	<sup>198</sup> Au	2.70 da.	196.96650	1.00000	98.600	0.950	0.4118MeV
Sc	<sup>46</sup> Sc	83.90 da.	44.958790	1.00000	28.300	1.000	0.8894
Cr	<sup>51</sup> Cr	27.80 da.	49.946100	0.04310	15.900	0.098	0.3201
Co	<sup>60</sup> Co	5.260 yr.	58.933200	1.00000	38.000	1.000	1.3325
Fe	<sup>59</sup> Fe	45.00 da.	57.933300	0.00310	1.0600	0.565	1.0993
Zn	<sup>65</sup> Zn	245.0 da.	63.930000	0.48890	0.8210	0.490	1.1154
Se	<sup>75</sup> Se	120.4 da.	73.920000	0.00870	30.000	0.610	0.2646
Ag	<sup>110m</sup> Ag	253.0 da.	108.90480	0.48650	4.9800	0.944	0.6576
Sb	<sup>124</sup> Sb	60.40 da.	122.90000	0.42750	4.4400	0.980	0.6027
Ce	<sup>141</sup> Ce	33.00 da.	139.95340	0.88480	0.5400	0.480	0.1454
Hg	<sup>203</sup> Hg	46.90 da.	201.97060	0.29800	4.8700	0.770	0.2791
Th	<sup>233</sup> Pa*	27.00 da.	232.10000	1.00000	7.3300	0.340	0.3119
Ba	<sup>131</sup> Ba	12.00 da.	129.90000	0.00100	8.8000	0.140	0.1237
Cs	<sup>134</sup> Cs	2.050 yr.	132.90540	1.00000	29.200	0.880	0.7958
Hf	<sup>181</sup> Hf	42.50 da.	179.90000	0.35220	12.600	0.810	0.4820
Lu	<sup>177</sup> Lu	6.740 da.	175.90000	0.02600	4000.0	0.061	0.2083

\* Th-233 daughter

他方、ガンマ線スペクトリーによる固有のエネルギーの光電ピークの計数率  $a(t)$  は、照射終了後の経過時間  $t$  において (4.7) 式で示される。

$$a(t) = C[1-d(t)] \epsilon \cdot B \cdot A_0 \exp(-\lambda t) \quad (4.7)$$

ここで、 $C$  は放射線源と検出器との間の幾何学的条件によって決まる定数、 $d(t)$  は波高分析器の不感時間、 $\epsilon$  は検出器固有の光電ピーク検出の効率、 $t$  は照射終了後の冷却時間、 $B$  はガンマ線の相対強度である。

照射、冷却後の全光電ピーク計数  $a_p$  は (4.7) 式から次のように示される。ただし、冷却時間を  $t_w$ 、測定時間を  $t_m$  とする。

$$a_p = C \cdot \epsilon \cdot B \cdot A_0 \exp(-\lambda t_w) \int_0^{t_m} [1-d(t)] \exp(-\lambda t) dt$$

$A_0$  について変形すると

$$A_0 = \frac{1}{C \cdot \epsilon \cdot B \cdot \exp(-\lambda t_w)} \cdot \frac{a_p}{\int_0^{t_m} [1-d(t)] \exp(-\lambda t) dt} \quad (4.8)$$

いま  $r_0$  を測定開始時までの真の計数率とすると、

$$r_0 = \frac{a_p}{\int_0^{t_m} [1-d(t)] \exp(-\lambda t) dt} \quad (4.9)$$

(4.6), (4.8), (4.9)式により,

$$m = \frac{M r_0}{6.02 \times 10^{23} \cdot C \cdot \phi \cdot \hat{\sigma} \cdot \epsilon \cdot B \cdot F [1 - \exp(-\lambda t_i)] \exp(-\lambda t_w)} \quad (4.10)$$

但し、断面積  $\sigma$  は実効断面積  $\hat{\sigma}$ , 粒子束  $\phi$  を  $\Phi$  で代表させた。(4.9), (4.10)式中の諸変数は、物理定数、実験条件によって決められるもの及び実験測定によって決められるものであり、この式のみによる方法は絶対法 (absolute method) という。

しかし、 $C$ ,  $\phi$ ,  $\hat{\sigma}$  などの値については、必ずしも正確をきしがたいので、実際には、より簡単な比較法 (comparative method) が応用されている。即ち、分析元素の既知量  $m_s$  を含む標準試料 (standard sample) を作り、これを分析試料と同じ測定条件で計測すれば、(4.10)式の  $m$  は次式により簡単に求まる。

$$m = m_s \frac{r_0}{r_{0s}} \quad (4.11)$$

ここで、 $r_0$  は標準試料の測定開始時  $t_w$  における真の計数率を示す。

この比較法では、分析元素の種類と等しい数の標準試料を準備しなければならない。そこで、この標準試料を1元素で代表させる単一標準法 (monostandard method) が広く応用され、この  $m$  は(4.12)式で表すことができる。

$$m = m_s \frac{r_0 \cdot M \cdot \hat{\sigma}_s \cdot \epsilon_s \cdot B_s \cdot F_s [1 - \exp(-\lambda_m t_i)]}{r_{0s} \cdot M_s \cdot \hat{\sigma} \cdot \epsilon \cdot B \cdot F [1 - \exp(-\lambda t_i)]} \quad (4.12)$$

ここで、 $m_s$ ,  $r_{0s}$ ,  $M_s$ ,  $\hat{\sigma}_s$ ,  $\epsilon_s$ ,  $B_s$ ,  $F_s$  および  $\lambda_m$  は標準試料の元素、核種および測定ガンマ線についての数値を示している。

#### 4.5 試料調整と原子炉照射

放射化分析は、数ミリグラム以上の試料があれば、それに含まれる諸元素を非破壊で機器分析できる。ただし、原子番号が11より小さい軽い元素類は放射化断面積が小さく、殆んど放射化されない。たとえ不純物の少ないポリステレン、ポリビニール、ポリカーボネート、プラスチックなどの軽い元素で出来ている物質は放射化されない。

この性質は、エアロゾル粒子のサンプリングに関しては便利である。すなわち多くのフィルター用素材やシートの素材がこれらの軽い元素で出来ているからである。

今回の予備観測でも Whatman 41, Millipore AA, Nuclepore, Sartorius などのフィルターが使用されたが、いずれも生成した妨害核種の量は低い値を示した。

サンプラーのフィルター面あるいはフィルム面に捕集された粒子試料は、デンケーター内に保管し、研究室に運んだ。調整に先立ってまずエアロゾル粒子の重量を秤量する。フィルターやフィルムのみ重量はあらかじめ秤量しておき、サンプリング後の重量から差引き粒子のみの重量を計算した。

つぎに、粒子の捕集面積が等分になるように2等分して、その一方を短時間照射用に、他方を長時間照射用に当てる。それぞれの切片は、捕集面を内側にして折りたたむ。大きさは2cm×2cm程度にする。

この折りたたんだ試料は市販のポリ袋で三重に封入し、一番外側の袋にマジック・インキ等で試料番号を記入しておく。この封入は揮発性元素を袋内に止めておくためである。

上述の過程は試料が他の物質によって汚染することのないよう、ビニール手袋とピンセットを用い、直接手をふれることのないように処理・調整される。

上述の比較法あるいは単一標準法では、試料と共に標準試料を同一条件下で照射、測定する必要がある。この標準試料の作製法には(1)溶液混合法(大歳, 1976), (2)粉末混合法(真室, 1971)がある。このほか標準岩石試料W-1, 大気浮遊塵試料AS-1あるいは生物標準試料Orchard leaves, Bovine liverなどの組成のわかっているものもある。筆者等は主として溶液混合法を用いた。この方法は生成する放射性同位元素の半減期によって2~3のグループに分け、そのグループ内の元素の溶液を組合せ混合し、これを濾紙などに浸し込ませ乾燥させるか、あるいはポリエチレン・アンプルに封入したものである。粉末混合法は物理的に乳鉢で粉末にした化合物をペースト状にねりこんだもので、半減期によってグループに分けて混合することは同様である。表4.6, 表4.7には筆者らが用いた溶液混合法の各元素の含有量が示してある。

最近、蛍光X線分析用の元素別の標準原液が市販されている(関東化学株式会社)ので、これを使うと便利である。

標準試料もポリ袋に封入して、エアロゾル粒子試料と共に原子炉中性子照射用のカプセルに入れる。

照射は立教大学・原子力研究所のTRIGA-II 実験用原子炉を利用した。表4.8は南鳥島の試料の照射・冷却・測定条件と原子炉中性子束および同定された主な元素を示した。

この予備観測当時は、気象研にガンマ線スペクトル分析器がな

表4.6 短寿命用標準試料の各元素含有量

element	weight*	element	weight*	element	weight*
Al	8.06	Cl	623.	Mn	15.0
Br	5.2	I	1.75	Na	397.
Ca	158.	Mg	217	V	1.31

\* in micro gram

表4.7 長寿命用標準試料の各元素含有量

element	weight*	element	weight*	element	weight*
As	1.963	K	99.0	Th	0.185
Ba	5.02	La	0.172	Hf	0.0602
Ce	0.425	Na	217.	Lu	0.00886
Co	0.596	Sb	2.49	W	0.707
Cr	4.00	Sc	0.0653	Zn	121.
Cs	0.221	Se	0.737		
Fe	841.	Sm	0.0345		

\* in micro gram

く、短寿命同位元素のみを立教原研で測定した。したがって分析できたのは硫黄を加えて10元素の短寿命同位元素にすぎない。

これに対して父島試料の照射・冷却・測定条件には長寿命同位元素の測定がゲルマニウム半導体検出器と分析器の導入によって可能になった。このため、約30種類の元素分析が可能となった。これを表4.9に示した。

原子炉内にカプセルを挿入する操作は、立教炉の場合、原子炉上のプラットフォームからカプセルに結び付けられた糸によって、炉心へ懸垂した。再び取出したカプセルは線量測定後、処理室に運び、カプセル内の試料を取出したのち、試料番号の入っている一番外側の袋を新しいポリ袋と入れかえ測定者に渡し、汚染の起らないようにして測定される。

#### 4.6 試料の測定

放射化された試料は、冷却後ガンマ線スペクトロメトリーを行う。この分析に使用される器機を図4.5に示した。

検出器はゲルマニウム(リシウムをドリフトしたもの)の半導体で、高分解能の性能をもったものを使用した。この検出器はノイズを小さくするなどのため、クライオスタットにより液体窒素で冷却される。

Schematic diagram of gammer-ray spectrometry

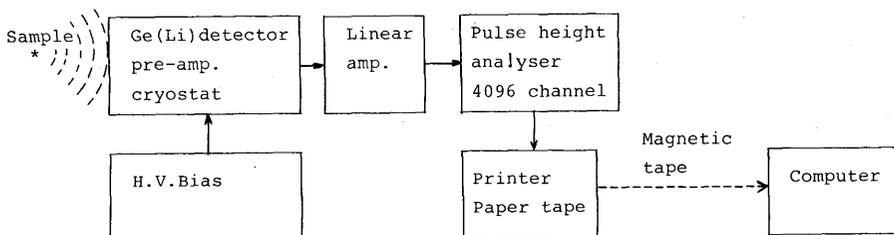


図4.5 試料のガンマ線スペクトロメトリー、測定システム

表4.8 南鳥島試料の照射測定条件(1)

mode	neutron flux (n.cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> )	t <sub>irr.</sub>	t <sub>cool.</sub>	t <sub>count</sub>	elements
short	1.5 × 10 <sup>12</sup>	1 min.	2 min. 30 min.	200 sec 200 sec	Al, V, Ca, Mg, Br, I, Cl, Mn, Na,

t<sub>irr.</sub>: 照射時間, t<sub>cool.</sub>: 冷却時間, t<sub>count</sub>: 測定時間

表4.9 父島試料の照射測定条件(2)

mode	neutron flux (n.cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> )	t <sub>irr.</sub>	t <sub>cool.</sub>	t <sub>count</sub>	elements
short	1.5 × 10 <sup>12</sup>	4 min.	3 min.	700 sec	Al, V, Ca, Mg, Br, I, Cl, Mn, Na,
Long-1			30 hr.	2000 sec	K, Na, As, La, Sm, Sb
Long-2	1.5 × 10 <sup>12</sup>	6 hr × 4	12 d.	4000 sec	Th, Cr, Ce, Hf, Fe, Sb, Sc, Se, Lu, Zn,
Long-3			30 d.	80000 sec	Cs, Co

t<sub>irr.</sub>: 照射時間, t<sub>cool.</sub>: 冷却時間, t<sub>count</sub>: 測定時間

バイアス電圧は数千ボルトを印加する。気象研で使用しているGe(Li)検出器の分解能はコバルト60の1332.5 KeVの光電ピークにおいて、その半値巾が1.93 KeV、またピーク・コンプトン比が38.72、効率が11.1%である。検出器はまた外部からのガンマー線を遮断するため、鉛ブロックで囲んだ。放射化された試料は検出器のプローブの先端に密着させた(放射能が強い場合は離す)。

検出器からの発生パルスは低雑音前置増巾器、直線増巾器で波形整形、増巾などを通り、4096チャンネルの波高分析器に入力する。波高分析器ではパルスのエネルギーに比例したチャンネルに計数され、またA-D変換される。一般にプリセット・タイムで測定時間を決めると、不感時間の補正はインストルメントに延長される。

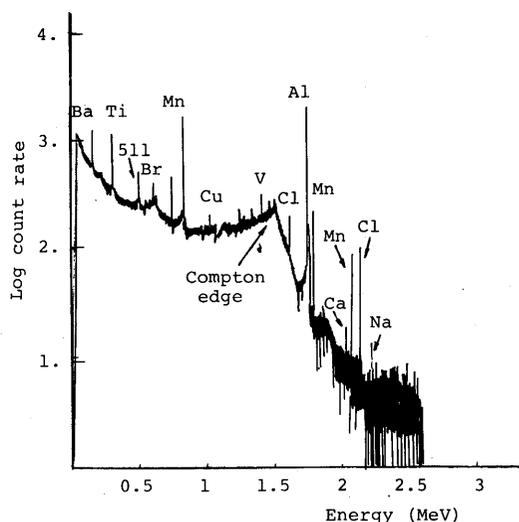
この4096チャンネルのデジタル・データはプリンターによる記録と、紙テープ穿孔機あるいは磁気テープ記録機に入力される。短時間照射直後のガンマー線スペクトルの例を図4.6で示した。

縦軸に計数率、横軸にエネルギーを示している。図にはBa, Ti, Br, Mn, Cu, V, Cl, Al, Ca, Na, などの光電ピーク, 511 KeVの陽子消滅ピークおよびAl, Mnなどのコンプトン散乱がみられる。

検出器にガンマー線(光子)が入ると、光電効果、コンプトン効果、電子対生成などの相互作用を生ずる。

この電子対は1次ガンマー線ピークの位置より511 KeV低い位置にシングル・エスケープピーク、また1022 KeV低い位置にダブル・エスケープ・ピークを生ずる場合がある。

上述した試料のこれまでの処理の手順を図4.7で示した。この処理手順には含まれていないが、分析器械の無試料時のバックグラウンド(主として自然放射能による)値を測定前後に測定しておくこと。エネルギー検定曲線をつくるため、標準線源によるチャンネル-エネルギーの測定を100~3500 KeVの範囲をカバーできるように測定しておく必要がある。



An example of gammer-ray spectrum.

図4.6 短寿命の同位元素のガンマー線スペクトルの例

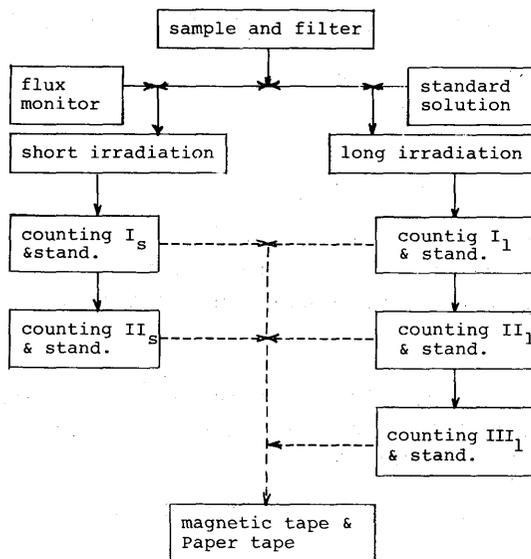


図 4.7 照射, 計測のスキム

試料を半分に分割し, 一方を短時間照射, 他方を長時間照射する。照射後一定時間冷却したのち, 2~3回時間をずらしてガンマー線計測を行う。

#### 4.7 データ処理

磁気テープあるいは穿孔紙テープで読込まれた 4096 チャンネルのデジタル・データはオフ・ラインで計算機によってデータ処理される。

このガンマー線スペクトルからのデータ処理については, 上述の(4.10)式にある各々のパラメータを決めて計算処理をしなければならない。このデータ処理のなかで重要なことは, 核種を決定するための光電ピークの中央値の決定とピーク面積の計算である。Ge(Li) 検出器によるガンマー線スペクトルからの自動分析のプログラムは既にいくつか開発されているが, 今回は武内(1970, 1971) Mariscotti(1967)のプログラムとミシガン大学のWinchesterらの開発したプログラムを慶応大学で改良したSPAN6を使用した。

南鳥島のデータは武内のプログラムによって処理された。このプログラムは次のような順序で処理される。

まず, 穿孔紙テープで読出したマルチチャンネル波高分析器のスペクトルを計算機の磁気テープに変換する。光電ピークの位置を決めてから, 最小二乗法近似によってえられたピークの振幅と中心値と巾を決定する。前もってえられたエネルギー検定曲線を使って光電ピークのエネルギーを決定する。このエネルギーを既知の放射性同位元素のガンマー線エネルギーと比較し, サンプルの元素を同定する。すでにえられた核データ(表 4.3, 表 4.4, 表 4.5 参照)と測定条件を使って元素の相対的重量を計算する。

父島のデータはSPAN6のプログラムでデータ処理をおこなった。計算の順序は多少異っているが, ピーク・サーチやピーク・エリアの計算は同様に行われた。

#### 謝 辞

この観測測定について, 東邦大学, 桂川秀嗣氏の協力, 計算処理について京都大学, 原子炉実験所の武内孝之氏の協力をいただいたことを厚く感謝する。また, データ処理と内容の討論に参加した慶応大学

工学部, 藤村 満氏, 環境衛生センターの大歳恒彦氏の御協力があった。試料の照射は立教大学・原子力研究所の所員の方々に御世話になった。これらの諸氏にも厚く感謝したい。

参 考 文 献

- Fuks, N.A., 1955: The mechanics of aerosols, Translated from the Russian by MSP. E. Lachowicz, U.S. Department of Commerce Office of Technical Service, Washington 25, D.C.
- Junge, C.E., 1954: The chemical composition of atmospheric aerosols. 1, Measurement at Round Hill Field Station, June-July 1953, Jour. Meteor., 11, pp.323-333.
- 真室哲雄, 松田八束, 溝畑 朗, 武内孝之, 藤田 晃, 1971: 大気浮遊塵の放射化分析, Radioisotopes, 20, 3. pp.27-32.
- Mariscotti, M.A., 1967: A method for automatic identification of peaks in the presence of background and its application to spectram analysis, Nuclear Instr. and Methods, 50, p.309.
- 三崎方郎, 矢野 直, 池上比呂志, 堤敬一郎, 1975: 南鳥島におけるエアロゾル分布, 昭和50年度環境庁国立機関公害防止等試験研究費成果報告書, p.77-16.
- 大歳恒彦, 塩見哲也, 戸村健児, 橋本芳一, 1976: 多元素放射化分析用標準溶液の調製の簡略化及び保存性の検討, 分析化学, 25, pp.620-625.
- Takeuchi, T. and Hayashi, H., 1970: A method for automatic analysis of gamma-ray spectra and its application to activation analysis, Ann. Rep. of the Research Reactor Institute, 3, pp.9-18.
- Takeuchi, T., 1971: Automatic analysis of gamma-ray spectra and its application to activation analysis (II), Ann. Rep. of the R.R.I., Kyoto University, pp.63-65.
- Winchester, J.W. et al., Personal information from Dr. Hashimoto on nondestructive activation analysis of environmental samples, University of Michigan.
- Yano, N., Katsuragawa, H., and Maebashi, K., 1974: Assessment of sources of maritime aerosols by neutron activation analysis, Jour. de Rech. Atmospheriques 8, 3-4, pp.807-817.

- Yano, N., Maebashi, K., Hattori, M. and Katsuragawa H., 1970: Activation analysis of atmospheric aerosols. Proceeding of the 8th all union conference on cloud physics and weather modification.
- Zoller, W.H. and G.E. Gordon, 1970: Instrumental neutron activation analysis of atmospheric pollutants utilizing Ge(Li)  $\gamma$ -ray detectors. Analytical chemistry, 42, 2, 257-265.
- Mamuro, T., Matsuda, Y., Mizohata, A., Takeuchi, T. and Fujita, A., 1970: Neutron activation analysis of airborne dust. Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 11, pp.1-22.