SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

大気エアロゾル中の^<32>Pの測定法の検討

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2008-01-25
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 栗本, 卓, 鈴木, 款
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000349

静岡大学地球科学研究報告 24(1997年7月)79頁～86頁
Geosci. Repts. Shizuoka Univ., 24 (July, 1997), 79-86

大気エアロゾル中の^{32}Pの測定法の検討

栗本　卓[1*]・鈴木　款[1]

Analytical method of ^{32}P in atmospheric aerosol

Takashi KURIMOTO[1*] and Yoshimi SUZUKI[1]

Abstract Cosmic ray produced ^{32}P($t_{1/2}$=14.3days;E_{max}=1.71MeV) is a powerful tracer of physical and biological processes and the short time scales of atmospheric and upper ocean P cycling. In spite of their tremendous potential for tracing processes involving phosphorus in the environment, the very low activities in nature have impeded their use in biogeochemistry.

In order to determine the low-level beta activities of ^{32}P in nature, sample concentration and/or extraction from large volumes of samples are required with a low-level β counting in the field. Preconcentration of the activity in aerosol is achieved here by various concentrating methods. Low-level β counting is achieved by liquid scintillation counting and low background counting.

The result of measurement of the activity in aerosol by liquid scintillation counting at Shizuoka University (34°58′N, 138°24′E) ranged from 0.0010±0.0002 to 0.0031±0.0002dpm／m^3 (dpm: disintegrations per minute). Decay-curve in low background counting confirms the existence of ^{33}P($t_{1/2}$ = 25.3days; E_{max} = 0.25MeV).

Key words: ^{32}P, aerosol, liquid scintillation counting, lowbackground counting.

はじめに

宇宙線が大気に突入し，大気物質と衝突してエネルギーを失う過程で，大気物質との間で核反応を起こし，新しい物質を生ずることが知られている．近年の微弱な放射能を測定する技術の格段の進歩によって，ごくわずかしか存在しないこれらの宇宙線起源の天然の放射性物質の量を測定できるようになりつつある．これらの宇宙線起源核種を自然界のトレーサーとして用いることが，自然界における物質の循環の速さやフラックスを知る上で重要な役割を果たしていると考えられる．

本研究において注目したのはこれらの宇宙線生成核種のうち，放射性核種のリンについてである．宇宙線によって生成するリンには，^{32}P（半減期14.3日，最大エネルギー1.71MeV）と^{33}P（半減期25.3日，最大エネルギー0.25MeV）の2つの放射性核種（三宅，1965; LAL & PETERS, 1967）が有り，半減期の短いこれらの核種は，短いタイムスケールにおけるリンの大気-海洋の物理的な循環のトレーサーとしてだけではなく，栄養塩としてのリンの生物への摂取による地球上の生態系のトレーサーとしても非常に有効であるという特徴を持っている(NATHALIE, 1993MS)．しかし地球上存在量が0.4gと他の宇宙線生成核種に比べて少なく，自然界に非常に微量しか存在しないために測定が困難であり，また短い半減期のためにサンプルの長期にわた

[1]静岡大学理学部地球科学教室．422 静岡市大谷836.
*現所属：名古屋大学大学院理学研究科．464-01 名古屋市千種区不老町．
[1]Institute of Geosciences, Shizuoka University. 836 Oya, Shizuoka, 422 Japan.
*Present address: Schoole of Science, Nagoya University. Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01 Japan.
E-mail: seysuzu@sci. shizuoka. ac. jp (Y.S.)

る保存が不可能なことと併せて，この研究の有用性にも関わらず現在までの報告例はきわめて少ないものとなっている．

本報告では，この2つの放射性核種のうち特にエネルギーが高く比較的測定のしやすい^{32}Pに注目し，今後の大気化学の研究に大きな重要性をもち大量のサンプルを比較的容易に得ることのできる大気エアロゾル中の^{32}Pの測定法を確立することを目的とするものである．しかし，大気エアロゾル中の^{32}Pの生成量は少なく，そのため放射能は非常に弱いものとなっている．よって，測定にはサンプルの高濃縮と^{32}Pの微量の放射能の測定の双方が必要となってくる．そこで，本報告では，大気エアロゾル中のサンプルの高濃縮を，^{32}Pを含むリンの抽出法と，リンの精製法を用いて可能にし，微量放射能の測定には，液体シンチレーション測定法（石河，1992；斎藤，1961）や極低バックグラウンド測定法（森，1986）を用いて，大気エアロゾル中の^{32}Pの測定を行った．その結果，大気エアロゾル中の^{32}Pの測定法を確立する事ができた．

サンプルの採取方法

宇宙線のエネルギーによる大気中のアルゴン原子核の破砕によって大気中に供給された^{32}Pは大気中に浮遊しているエアロゾル粒子に取り込まれ，dry depositionにより地上へ供給されるために，^{32}Pのサンプリングは大気エアロゾル中の^{32}Pを含むエアロゾルをフィルター上にトラップする形で行った．サンプリングは静岡大学理学部C棟の校舎の屋上にエアサンプラーを設置して行った．

サンプラー

^{32}Pは大気エアロゾル中に非常に微量にしか存在しないために，^{32}Pを測定するには大量のエアロゾルを集める必要がある．よってサンプラーには，一週間で約10000㎥の大量の大気中のエアロゾルを採取できる，ハイボリュームエアサンプラー（KIMOTO社製HV-120，SIBATA社製HV-1000）を用いてサンプリングを行った．サンプリング期間中の流量は自動定流装置によりかなり安定しており，流量はサンプリング開始時の流量目盛りと終了時の流量目盛りの平均値から流量曲線によって平均流速を求め，これにサンプリングに要した時間をかけることによって算出した．

フィルター

使用するフィルターは203mm×254mmの長方形をしているが，サンプラーのフィルターホルダーに固定するため実際の捕集面は176mm×226mmになる．当初フィルターをガラス製のものでサンプリングを行っていたが，これはフィルターを壊す段階でシリカのとけ出しがあり，このために濃縮過程で溶液がゲル化したり，シンチレーターに溶ける際に妨害となったりしたために，検討の末にポリフロン製のフィルター（ADVANTEC社製PF-40）を用いることにした．これを用いることにより，溶液へのフィルター成分の溶け出しを最小限に抑えることができるようになった．この疎水性のフィルターの分解にはミキサーを用い，その後に分解されたフィルターを蒸留水中で1時間撹拌することによって，リンを抽出する．そして，これを一般定量用ろ紙を用いて減圧ろ過を行い，フィルターの残骸を取り除いたものを，サンプル溶液とした．

有機物の分解方法

このようにして得られたサンプル溶液は黒く着色した溶液であり，これを0.22μmの細かい目のフィルターでろ過を行ってもこの色は完全には消えず，そのまま濃縮すると溶液が固化してしまった．これは有機物の影響ではないかと判断し，過酸化水素水を加えて加熱して有機物を分解してみたところ，溶液は透明になった．しかし，分解された有機物が疎水性のカーボンのようなものとなって表面に浮いてきたため，それをMILLIPORE社製HAフィルター（0.45μm，直径47mm）で取り除いて，ろ液を濃縮すると溶液の固化は起こらなかった．よってこれを最終的なサンプル溶液とし，^{32}Pの測定に用いることとした．

大気エアロゾル中の^{32}Pの測定方法と結果

^{32}Pの測定法を確立するには，それを可能にするエアロゾルサンプル中の微量な^{32}Pの濃縮法と，^{32}Pの微量放射能の測定法の2つを確立することが必要となってくる．そこで大気エアロゾルのサンプル溶液中の^{32}Pの濃縮法として，^{32}Pを含むリンの抽出法とリンの精製法を用い，放射能の測定には，液体シンチレーション測定や極低バックグラウンド測定を用いて^{32}Pの測定を行った．

液体シンチレーション測定による^{32}Pの測定法

まず大気エアロゾル中の^{32}Pの測定には，エネルギーの高い^{32}Pの測定によく用いられる，液体シンチレーションカウンターを用いた液体シンチレーション測定を用いて行うこととした．液体シンチレーションカウンターの検出原理は，他の放射線検出器と同様，放射線の検出に放射線と物質との相互作用を用いたもので，^{32}Pの壊変によって放射される放射線（β線）と物質（液体シンチレーター）との相互作用である物質の蛍光作用を利用したものである．液体シンチレーション測定では，バイアルと呼ばれる容器内で，試料と液体シンチレーターを混和させた調製試料と呼ばれるものを作成し，液体シンチレーションカウンターを用いて内部試料計数を行うものである．液体シンチレーション測定による大気エアロゾル中の^{32}Pの放射能の検出は，図1に示されるような手順で行った．図1には，サンプリングから濃縮法を経て，^{32}Pの放射能の測定に至るまでの手順が示してある．以下に述べるのは，その過程で検討を行った項目についてである．

サンプルの濃縮法

リンの抽出法

^{32}Pの測定を精度よく行うためには，サンプルの濃縮において，リン以外の大気中微量放射性物質を取り除く必要がある．そこで得られたサンプル溶液中の^{32}Pを含むリンを選択的に抽出するために，リン・モリブデン錯体を用いたリンの抽出を行った．この方法はサンプル中のリンをリンモリブデン酸アンモニウムの沈でんとして落とすことによってリンを抽出する方法である．

その抽出過程は，サンプル溶液にstable（放射性でない）のリン0.05mmolを加えて煮沸し，60㎖とし，約50℃に暖めておく．これを静かに撹拌しながら，

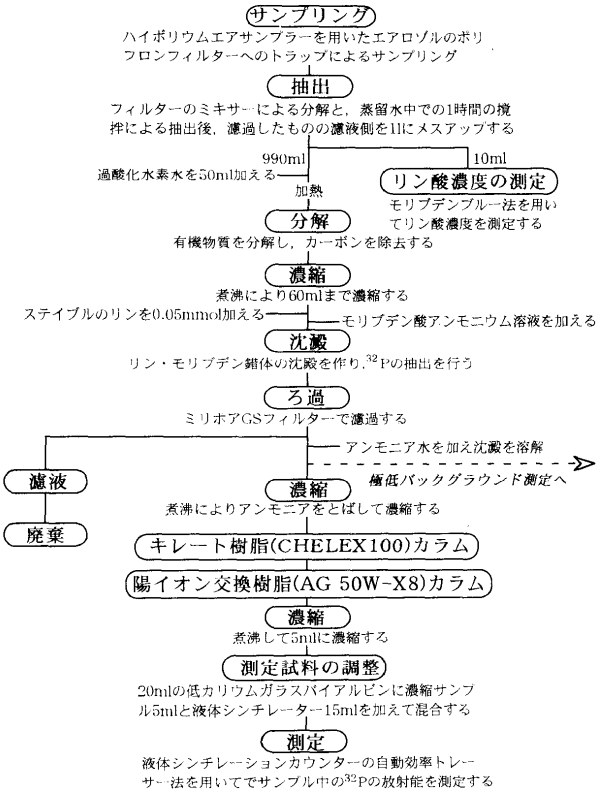

図 1　液体シンチレーション測定による^{32}Pの測定手順.
Fig. 1　Analytical method of ^{32}P using a liquid scintillation counting

同様に50℃に暖めておいたモリブデン酸アンモニウム溶液をゆっくり加え，リンモリブデン酸アンモニウムとして沈でんさせる．2〜3時間放置した後さらにice bathに入れ，リンモリブデン酸アンモニウムの黄色い沈でんの生成を完成する．その沈でんを5%の硝酸アンモニウム溶液で数回洗浄を行い，MILLIPORE社製GSフィルター(0.22 μm，直径47mm）でろ別した後，沈でんに20mℓのアンモニア水(1:10)を加えて沈でんを溶解する．この抽出法はほぼ100%に近い収率が得られることや，煮沸による濃縮の際に，サンプル溶液に加えたアンモニアをとばすことができるなどの利点がある．しかし，試薬中のモリブデン酸イオンの影響により調製試料が白濁してしまうという問題が残された．この状態では光の透過性が失われ測定不可能となるために，モリブデン酸イオンを除去する方法として，キレート樹脂（BIO・RAD社製CHELEX 100）を用いたモリブデン酸イオンの除去を行った．キレート樹脂は中性付近で選択的に重金属イオンを吸着する性質を持ち，モリブデン酸イオンをpH 5.0付近で捕集率約100%で捕集する事ができるものである．リンの抽出の際に，最後に沈でんを溶解したアンモニアを煮沸によりとばし，pHを5.0付近に調製した後に，1Nの塩酸と1Nの水酸化ナトリウムでコンディショニングを行ったキレート樹脂をカラムに10mℓ詰め，それにサンプル溶液を通した後に煮沸による濃縮を経て調製試料を作製すると，それまで乳白色だったものが，磨りガラスのような色になり光を透過するようになった．しかし，完全に最適な状態になったとは言えなかったため，さらにリンの精製を行った．

リンの精製法

ここまでのリンの抽出を経てもなお，液体シンチレーターにサンプル溶液が均質に溶けなかった．これはサンプル中の様々な物質がリンと同様に濃縮され，シンチレーターにサンプル溶液が溶解するのを阻止していると考えられたため，次に純度の高い陽イオン交換樹脂（BIO・RAD社製AG 50W-X8）による他物質の除去を試みた（垣花・森，1969）．2Nの塩酸と2Nの塩化ナトリウムでコンディショニングを行った陽イオン交換樹脂をカラムに10mℓ詰め，それにサンプル溶液を通して，サンプル溶液の精製を行った．

液体シンチレーション測定の試料調製

以上の濃縮過程を経て得られた^{32}Pを含む溶液を煮沸により，5mℓまで濃縮したものと，市販の乳化シンチレーターであるPACKARD社製ウルチマゴールドLLT 15mℓを20mℓのホウケイ酸ガラス製の低カリウムガラスバイアル（このバイアルは普通のガラスバイアルの場合に比べて，ガラスに含まれる天然の放射性物質である^{40}Kによるバックグラウンドを1/3程度に減少させることができる）中でよく振り混ぜ，調製試料を作製した．この調製試料は液体シンチレーターに濃縮後のサンプル溶液が均質に溶解し，測定に最適な試料が安定した状態であった．液体シンチレーターとして用いた，極低レベル環境サンプル測定用のシンチレーションカクテル剤である，ウルチマゴールドLLTは，54%までの河川水，雨水，海水等のサンプルを保持できることに加えて，2mol／ℓのH_3PO_4を20%まで保持でき，本研究の^{32}Pの測定において十分な量のリンを溶解することができるものである．

サンプル中の^{32}Pの測定方法

このようにして作製された調製試料を，静岡大学理学部附属放射化学研究施設の液体シンチレーションカウンター（アロカ社製LSC-5101）を用いて，試料中の^{32}Pの放射能を測定した．バックグラウンド試料には，stableのリン0.05mmolを加えた蒸留水をサンプル溶液と同様の手順で作製した調製試料を用いた．この測定ではバックグラウンド試料，サンプル試料ともに100分間測定を行った．

クエンチング補正法

^{32}Pの放射能決定には測定試料の計数効率を求めなければならない．計数効率はクエンチング強度の関数であり，クエンチングとは，調整試料中のエネルギー移行過程におけるエネルギー損失によって計数効率を減少させる要素である．これは調整試料の成分や状態によって支配され，調整試料がクエンチングを起こしていると発光あるいは光の移行に多少とも支障をきたし計数効率の減少を招くものである．したがって，試料調製の際には，不要な物質は調製試料に加えないことが望まれる．特に本研究のように最終的にサンプルを煮沸によって高濃縮を行い，測定する場合には，^{32}Pと共に加えられる多量の水分によって^{32}Pのように高いエネルギーのβ線放出体であっても，計数効率を大幅に低下させることがあるために，クエンチングの補正法が必要となってくる．検討の末に，本報告では効率トレーサー法を用いてクエンチングの補正を行うこととした．効率トレーサー法は，標準試料が100%の計数

表 1 液体シンチレーション測定による測定結果（測定時間：100分間測定）.
Table 1 The results of ^{32}P measured using a liquid scintillation counting (counting time: 100 minutes).

サンプルナンバー	S-2	K-1	S-3	S-4	S-5	K-5
サンプリング開始日時	1996/11/21 14:25	1996/11/26 15:50	1996/12/2 18:00	1996/12/9 15:15	1996/12/16 18:30	1996/12/28 17:14
サンプリング終了日時	1996/11/26 15:45	1996/12/2 12:14	1996/12/9 15:10	1996/12/16 18:25	1996/12/20 17:07	1997/1/5 16:19
積算流量(㎥)	7134	8340	9906	10165	5091	5675
バックグラウンドの放射能値(dpm)	67.8	67.4	67.4	64.4	67.9	66.3
サンプルの放射能値(dpm)	78.1	82.0	81.6	80.1	76.1	70.4
サンプル中の^{32}Pの放射能値(dpm)	10.3	14.6	14.2	15.7	8.2	4.1
補正値(dpm)	14.1	24.0	18.8	20.6	15.6	5.5
大気エアロゾル中の^{32}Pの放射能値(dpm)	0.0020±0.0002	0.0029±0.0002	0.0019±0.0001	0.0020±0.0001	0.0031±0.0002	0.0010±0.0002
サンプル中のリン酸測定濃度(μmol/l)	0.65	0.43	0.72	0.60	0.83	0.60
大気エアロゾル中のリン酸濃度(nmol/㎥)	9.1	5.2	7.3	5.9	16.3	10.5

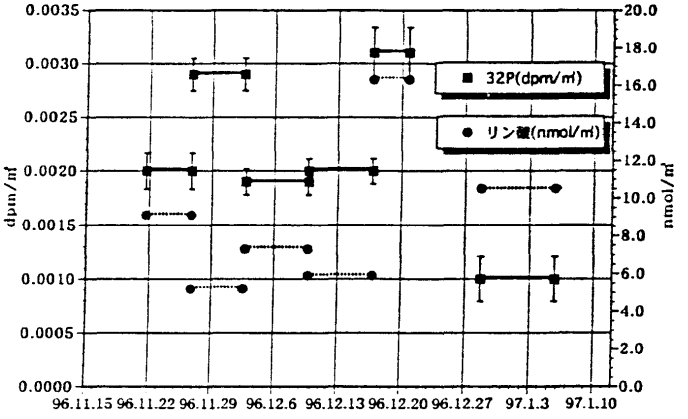

図 2 液体シンチレーション測定による^{32}Pの放射能とリン酸濃度の変動（表1参照）.
Fig. 2 The variability of radioactivities of ^{32}P and cocnentrations of phosphorus using a liquid scintillation counting (references as Table 1).

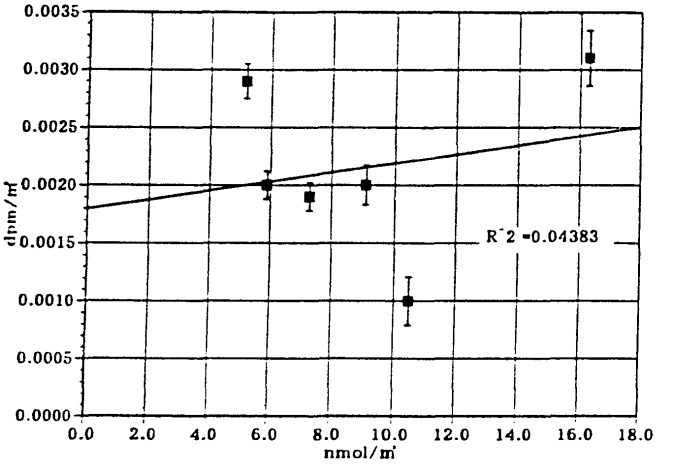

図 3 液体シンチレーション測定による^{32}Pの放射能とリン酸濃度の相関関係.
Fig. 3 Relation between radioactivities of ^{32}P and cocnentrations of phosphorus using a liquid scintillation counting.

効率で測定されるならば，同一条件下では，未知の測定試料も同様にして計数効率100％における値が得られると言う前提に基づいており，LSC-5101内蔵のマルチチャンネル波高分析器とデーター処理装置を用いた自動効率トレーサー法を用いて測定試料の計数効率100％における値を求め，放射能の決定を行った．この効率トレーサー法の最大の特徴として，標準試料には測定試料とは別種の核種が使用できるために，スタンダードを必要とせずに測定が行えることが上げられる．この方法は，本報告のターゲットの^{32}Pように半減期が短く，その放射能が微量であるためにスタンダードの作成が困難な場合に有効なクエンチングの補正法である．

大気エアロゾル中のリン酸濃度の測定方法

大気エアロゾル中に含まれるリンには宇宙線によって生成される2種類のリンの他に主に土壌起源とされる安定同位体の^{31}Pが存在している．そこで，大気エアロゾル中の^{32}Pだけでなく同時にリン酸の濃度も測定し，^{32}Pと比較することにより，宇宙線により大気から供給される^{32}Pと地上から供給される安定同位体のリンの関係について明らかになるのではと考え，大気エアロゾル中のリン酸濃度の測定を行った．

大気エアロゾル中のリン酸濃度の測定は，ハイボリュームエアサンプラーによって採取したフィルター上のリンを蒸留水で抽出し，そのサンプル溶液を1000mℓにメスアップし，そこから10mℓをホールピペットで量りとり100mℓにメスアップして作製した測定試料を用いて行った．測定法には，アスコルビン酸還元によるモリブデンブルー法を基本とするMurphy-Riley法を用いた．この方法は，3価のSbイオンを混合させた溶液をサンプルに加え，アスコルビン酸を還元剤として用いて，リン酸イオンと反応させ，SbとPの原子比が1：1の青～紫色の錯体をつくり，この呈した色を分光光度計で測定する方法である．その手順は，測定試料35mℓをメスシリンダーで量りとり，別の容器に移し，それに1mℓの混合試薬と1mℓのアスコルビン酸溶液を加えよく混合し，5～10分ほど放置して反応させた後，分光光度計（SHIMADZU社製UV-1600）を用いて880nmの波長で吸光度を測定する．これによって得られた吸光度を，サンプルの測定の前ごとに，リン酸標準溶液を蒸留水で希釈して任意の濃度にし，それを用いて作成された4点検量線と比較することによりサンプル溶液中のリン酸濃度を求めるものである．

測定結果と考察

1996年11月21日～1997年1月5日の間のサンプリングより得られた，大気エアロゾルサンプル中の^{32}Pの放射能とリン酸濃度を前述の測定法を用いて測定し，その測定より得られたデータが表1である．サンプル中の^{32}Pの放射能値は，サンプルの放射能値からバックグラウンドの放射能値を引いた値であり，また補正値は測定日の^{32}Pの放射能値を^{32}Pの半減期である14.3日を

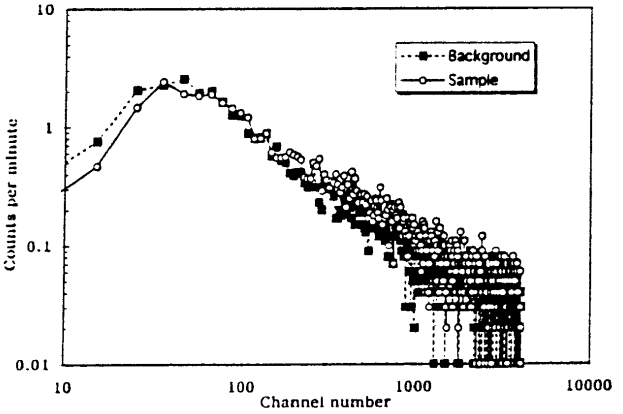

図 4 液体シンチレーション測定による^{32}Pのスペクトル.
Fig. 4 A β ray -spectrum of ^{32}P using a liquid scintillation counting.

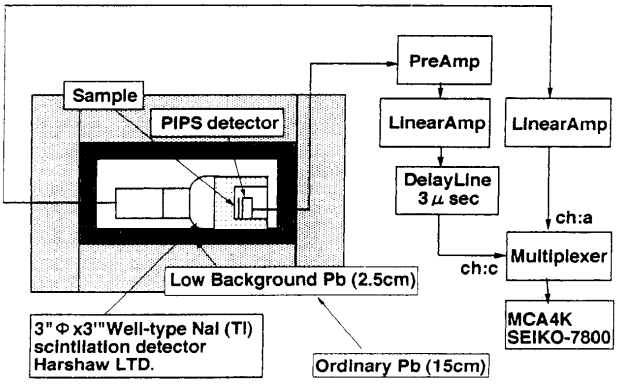

図 5 極低バックグラウンドβ線検出器の宇宙線遮蔽構造.
Fig. 5 A shield structure of ultra low background β ray detector against cosmic ray (SEIJI, 1996MS).

用いて，サンプリング期間の中央日における^{32}Pの放射能値に補正した値である．大気エアロゾル中の^{32}Pの放射能値は，このサンプル中の^{32}Pの放射能の補正値を積算流量で割った値であり，大気エアロゾル中のリン酸濃度も同様に，サンプル中のリン酸濃度を積算流量で割った値である．

表1のデータにおける^{32}Pの放射能値を縦軸の左に，リン酸の濃度を右に，サンプリングの日付を横軸にとったグラフが図2である．図2より，^{32}Pの放射能値は0.0010±0.0002～0.0031±0.0002dpm／m^{3}の変動幅で，またリン酸の濃度は5.2～16.3nmol／m^{3}の変動幅で変動していることが判明した．また^{32}Pの放射能値とリン酸の濃度を比較するために，図3に^{32}Pの放射能値を縦軸に，リン酸の濃度を横軸にとったグラフを作成してみたところ，このグラフからは^{32}Pとリン酸の間には相関関係は確認されなかった．このことは^{32}Pと安定同位体のリンであるリン酸が別のルートをたどって地上へ到達していることを示しているものと推測される．これは^{32}Pが大気上層部を起源にするのに対し，リン酸が土壌を起源としていることに起因していると考えられる．

極低バックグラウンド測定による^{32}Pの測定法の検討

これまで行ってきた液体シンチレーション測定において^{32}Pの測定法は確立された．しかし，最終的な^{32}Pの減衰による核種の特定が，サンプルの長期の保存を行った場合に引き起こされるサンプル中のリンモリブデン錯体の沈でんによってできなかったために，この方法で^{32}Pが他の放射性核種を含まずに完全に精製された状態で捕集できているかどうかという疑問が残った．また自然界に非常に微量にしか存在しない^{32}Pのような放射性核種を精度よく測定するには，放射線測定の際には必然的に伴う要素であるバックグラウンドをできるだけ低くして測定することが望まれる．しかし，本研究の液体シンチレーション測定から得られた，縦軸にカウント数をとり，横軸にエネルギーを表すチャンネルを取った，図4のスペクトルからも分かるように，サンプルの放射能がバックグラウンドに埋もれてしまっている．これは，宇宙線による液体シンチレーターの発光や液体シンチレーション測定において用いるバイアルの材質であるガラスに含まれる^{40}Kの放射能などによるバックグラウンドのためである．この測定器において，これ以上バックグラウンドを下げることは困難である．よってこれを解決するために，金沢大学理学部附属の低レベル放射能実験施設にある極低バックグラウンドのβ線測定器で同様の大気エアロゾル中の^{32}Pの測定を行った．

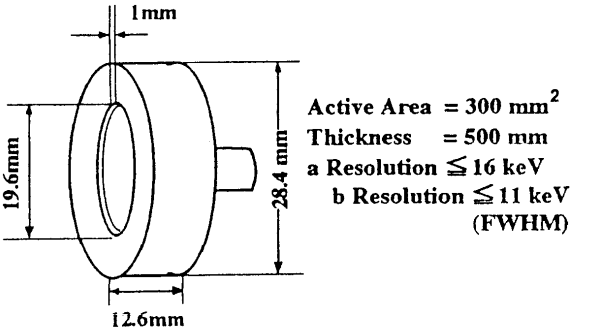

図 6 PIPS 検出器の仕様.
Fig. 6 A schematic structure of PIPS detector.

極低バックグラウンド測定について

この測定器の特徴である極低バックグラウンドの環境を提供するために，測定器は宇宙線によるバックグラウンドの増加を極力抑えるように，石川県小松市南東部に位置する尾小屋鉱山の第3トンネルの内部に設置された．さらに測定器を鉛の板で2重に覆ってバックグラウンドを下げる工夫をしたり、これらの遮蔽でも除ききれない宇宙線寄与を低減するために，主検出器を覆うように設置されたHarshaw社製低バックグラウンド仕様の井戸型NaI(Tl)シンチレーション検出器により逆同時計数を行いさらにバックグラウンドを低減するといった，2重3重宇宙線の除去機構がもうけられている．これらの宇宙線の遮蔽構造が図5に示されている．測定器の主検出器は，β線測定用の主検出器としてエネルギー分解能に優れ，検出効率の比較的高いCANBERRA社製PIPS (Passivated Inplanted Planer Silicon)検出器を使用した．図6にPIPS検出器の仕様を示す．

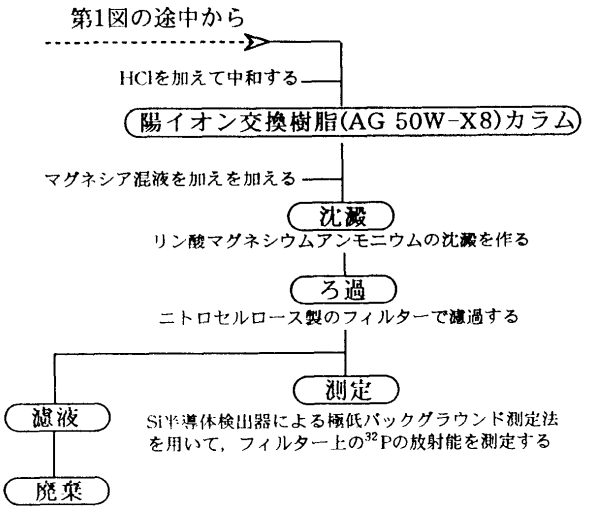

図 7 極低バックグラウンド測定による ^{32}P の測定手順.
Fig. 7 A schematic diagram of measurement of ^{32}P using ultra low background β-ray detector.

液体シンチレーション測定が試料を検出体である液体シンチレーター中に混和させて内部試料計数を行うため，非常に高い計数効率が得られる反面，バックグラウンドを下げるのが困難であり，また放射性試料が液体シンチレーターに溶解して均質状態になってはじめて測定が可能となるなど測定に不便な点が多いのに対し，この測定法は，計数効率が低くなるものの，バックグラウンドが非常に低く，またサンプルが固体であるであるために，液体シンチレーション測定のようなめんどうな試料調製を必要とせず，サンプルの長期に渡る保存も可能であるために，減衰による核種の特定も可能となるなどの利点がある.

サンプルの濃縮法

高感度の低バックグラウンド検出器を用いるため，液体シンチレーション測定のサンプルの処理に加えて，さらにリンを精製することが必要となるために，液体シンチレーション測定のサンプルの濃縮法（図1）に引き続き，図7のようなサンプルの調製を行った．これは，リン・モリブデン錯体で落とした沈でんをアンモニアで再溶解し，さらにリン・マグネシウム錯体の沈でんとして再沈でんさせることにより他の放射性核種の影響を取り除くものである．その精製過程を順を追って示す.

液体シンチレーション測定において行ったリン・モリブデン錯体を用いたリンの抽出においてアンモニア水を加えて沈でんを溶解した溶液に塩酸を滴下して中和した後，陽イオン交換樹脂（AG 50W-X8）により不純物を除去する．これにマグネシア混液10mℓを加え，溶液を激しくかき混ぜると無色の小さい結晶であるリン酸マグネシウムアンモニウムの6水和物（$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$）が析出し始める．さらにかき混ぜながらアンモニア(1：10)をゆっくり滴下し，数分間かけて沈でんの生成を完成する．濃アンモニア水を全容の1/7に相当する量加えてかき混ぜた後放置し，2～3時間後にADVANTEC社製のニトロセルロースフィルター（0.3μm，直径25mm）で減圧ろ過し，フィルター上に ^{32}Pを含むリン酸マグネシウムアンモニウムの結晶として捕集する.

表 2 極低バックグラウンド測定による測定データ．(0-30chについては測定器のノイズのためにカウントから削除した).
Table 2 The results of ^{32}P measured using ultra low background β ray detector (the data counted from ranging 0 to 30ch is eliminated because of noise).

サンプリング開始日時	1996/11/5 20:43
サンプリング終了日時	1996/11/7 14:43
積算流量(m³)	1663
バックグラウンドの放射能値(cpm)	0.02
サンプルの放射能値(cpm)(31ch-2050ch)	1.02
サンプル中の^{32}Pの放射能値(cpm)	1.00

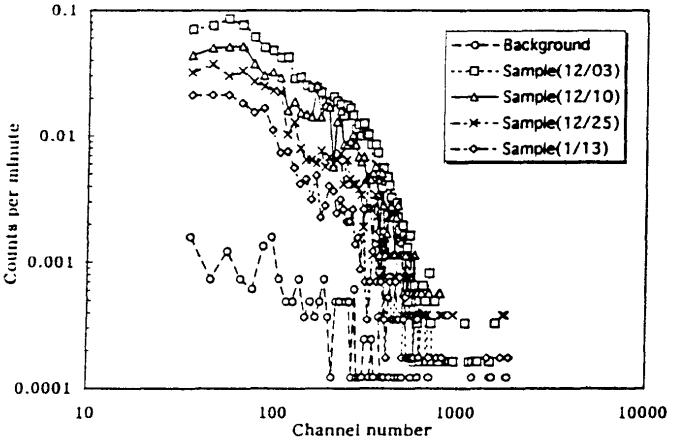

図 8 極低バックグラウンド測定による ^{32}P のスペクトル.
Fig. 8 A β-ray-spectrum of ^{32}P using ultra low background β ray detector.

サンプル中の ^{32}P の測定方法

精製によってフィルター上に捕集された，^{32}Pを含むリン酸マグネシウムアンモニウムの沈でんをアンモニアで洗浄し，フィルターが乾燥する前に，フィルターごとテフロン製の厚さ3mmの円盤に載せる．その上からフィルムで覆いをかけてフィルターを押さえつけた後，デシケーターでゆっくりと乾燥させ，極低バックグラウンドのβ線測定器を用いて試料中の ^{32}Pの放射能を測定する.

測定結果と考察

この測定法を用いて同様に大気エアロゾル中の ^{32}Pを，この極低バックグラウンド測定で測定したデータが表2である．サンプルのカウント数はこの測定法の計数効率の低さのために1.02cpmと低いものとなっているが，バックグラウンドは0.02cpmと非常に低く抑えられ，天然の ^{32}Pのような非常に微量な放射性核種を測定するのに十分適したものであった．(ただし，この方法ではまだ計数効率を求めることができていないために，測定値はすべてCounts per minuteで表してある．) このことは，極低バックグラウンド測定から得られた図8のスペクトルからも明らかになっており，図4の液体シンチレーション測定から得られたスペクトルとは異なり，1番下のバックグラウンドのスペクトルがサンプ

表 3　極低バックグラウンド測定による^{32}P の壊変データ.
Table 3　The data of decay of ^{32}P using ultra low background γ ray detector.

測定日（測定期間の中央日）	Background	96/11/30	96/12/9	96/12/20	96/12/24	97/1/11	97/2/9
測定時間(min)	8152	6109	1758	4119	2629	5709	-
Sum cpm(41-170ch)	0.01	0.61	0.39	0.28	0.25	0.14	0.06
Sum cpm(171-900ch)	0	0.34	0.21	0.14	0.11	0.05	0.02
Sum cpm(31-2050ch)	0.02	1.02	0.64	0.46	0.39	0.21	0.08

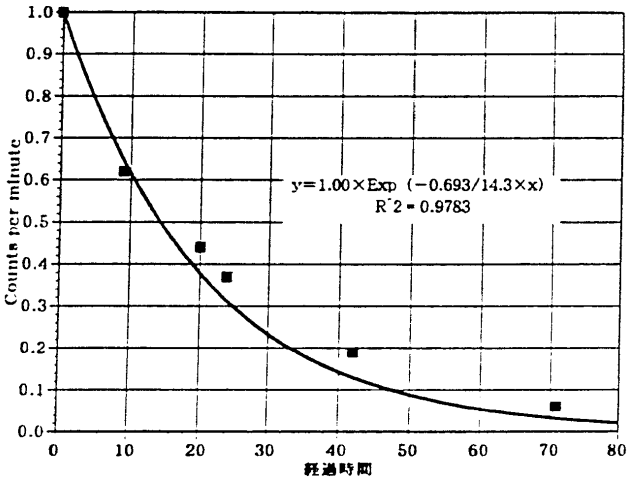

図 9　極低バックグラウンド測定による^{32}P の測定値と壊変曲線.
Fig. 9　The value of ^{32}P measured and its decay curve using ultra low background β ray detector.

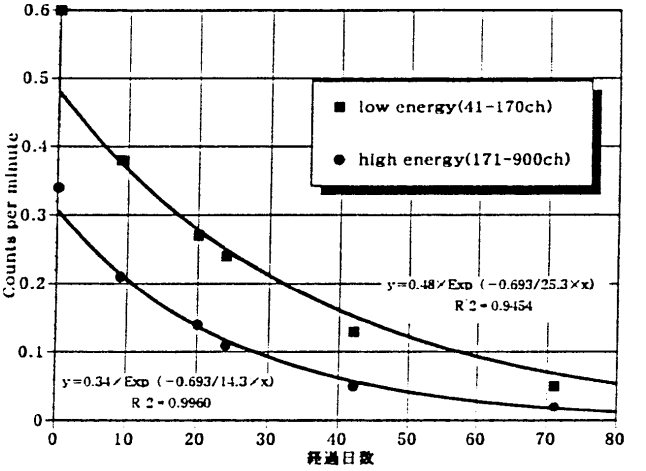

図 10　極低バックグラウンド測定によるエネルギー別の測定値と壊変曲線（表 3 参照).
Fig. 10　Counting curvesof β-ray under each high and low energy using ultra low background β ray detector (reference as table 3).

ルのスペクトルに対して十分低い値を示している.

次に，^{32}Pの放射能の減衰による核種の特定を行うために，このサンプル中の^{32}Pの放射能の壊変の様子を追ってみた．表3にそのデータが示してあり，第1回目の測定から時間の経過に伴って^{32}Pの放射能が減衰していく様子が観測された．この様子は，上から順に1996／12／3，12／10，12／25，1997／1／13の測定スペクトルを重ねた図8のスペクトルにも表れており，極低バックグラウンド測定において，バックグラウンドが放射能の減衰の様子もしっかりと捉えていることが確認された．そこで放射能の減衰の様子を追いかけた表3の31ch～2050chのSum cpmのデータを^{32}Pの壊変曲線上にプロットした図9のグラフを作成したところ壊変曲線と測定値はだいたいの一致をみた．このグラフは縦軸に放射能値を取り，横軸に最初にサンプルを測定した日からの経過日数を取ったものである．しかしこれは完全な一致とはいえなかった.

この原因が液体シンチレーション測定ではとらえることのできなかった^{33}Pの影響ではと考え，エネルギーが低い方のチャンネル(41～170ch)を，最大エネルギー0.25MeVと低い^{33}P の壊変曲線に乗せ，エネルギーが高い方のチャンネル（170～900ch)を，最大エネルギー1.71MeVとエネルギーの高い^{32}Pの壊変曲線に乗せた図10のグラフを作成したところ，初回の測定データを除けばほぼ完全な一致を見せた．この初回の測定データはサンプルの状態が安定していなかったために，放射能の値が高めに検出された可能性がある．この方法を用いることにより液シンでは確認することのできなかった，^{33}Pを確認することができた.

これらの超低バックグラウンド測定で測定したデータにより，最終的な^{32}Pの減衰による核種を特定する事ができた．この結果は，同じような行程を用いて濃縮された，液体シンチレーション測定においても^{32}Pが他の放射性核種を含まずに完全に精製された状態で捕集できていると言う証拠にもなった.

結　論

大気エアロゾルサンプル中の微量な^{32}Pの濃縮法と，液体シンチレーション測定や極低バックグラウンド測定による，^{32}Pの放射能の測定法の2つを確立することで，大気エアロゾル中の^{32}Pの測定法を確立することができた.

その確立された放射能の測定法である，液体シンチレーション測定法を用いて測定された大気エアロゾル中の^{32}Pの放射能は0.0010±0.0002～0.0031±0.0002dpm／mℓであった.

さらに極低バックグラウンド測定により，^{33}Pも確認され，この測定法を用いると，自然界に存在する^{32}Pと^{33}Pの微量の放射能を非常に高い精度で測定できることが分かった.

謝辞：静岡大学理学部付属の放射化学研究施設の皆様には，液体シンチレーション測定にあたっての指導していただきました．金沢大学理学部附属の低レベル放射能実験施設の小藤久毅氏には，極低バックグラウンド測定装置による測定をしていただいた上，測定に関する様々な御教示をいただきました．

研究室の大野敦史氏には放射能の測定に関する様々な御助言をいただきました．以上の方々に慎んで感謝いたします．

引用文献

石河寛昭（1992），試料測定．最新液体シンチレーション測定法，南山堂，東京，117-123.

垣花秀武・森　芳弘（1969），基礎的なイオン交換実験法．イオン交換入門，廣川書店，東京，40-51.

斉藤信房（1961），リン酸根の定量法と測定．分析化学，裳華房，東京，123-124.

SEIJI Y. (1996MS), Construction of Extremely Low Background Counting System in the Tunnel of Ogoya Copper Mine and Some Nuclear Geochemical Applications, *Master thesis of Kanazawa University*, 19p.

NATHALIE A. D. Waser (1993MS), Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P in the atmosphere and oligotrophic ocean and applications to the study of phosphorus cycring. *Ph.D. thesis of Woods Hole Oceanographic Institution Massachusetts Institute of Technology*, WHOI-93-16, 18-23.

森　五彦（1986），液体シンチレーションによる^{32}Pの測定．ラジオアイソトープの実習と演習，南江堂，東京，12-14.

三宅泰雄（1965），宇宙線起源粒子について．化学の領域，**23**，367-370.

LAL D., & PETERS B., (1967) "Cosmic ray produced radioactivity on the earth, Handbuch der Physic", **XLVI**/2, Springer-Verlag, Berlin, 572p.