

The retention time for rifampicin is 9 min. The amount of rifampicin is determined by measuring peak heights. The limit of detection is 0.5 µg/ml of serum. Within-run and day-to-day reproducibility for 8.0 µg/ml are  $\pm 1.0\%$  ( $n=10$ ) and  $\pm 1.5\%$  ( $n=10$ ) respectively. The proposed method can be completed in less than 13 min and had been applied for the serum of volunteers taking rifampicin.

(Received Nov. 28, 1981)

### Keyword phrases

serum rifampicin; deproteinization with methanol; reversed phase high-performance liquid chromatography; UV-detector.

## 14 MeV 中性子放射化法によるマグネシウム中の酸素の定量

千葉 実<sup>®</sup>, 安藤 勉<sup>\*</sup>

(1981 年 10 月 9 日受理)

マグネシウム粉末及び鋳塊中の酸素を 14 MeV 中性子放射化法で非破壊的に定量した。酸素から  $^{16}\text{O}(n, p)$  反応で生成する  $^{16}\text{N}$  の  $\gamma$  線を測定する際に、波高分析の下限値を 4.5 MeV に上げて母材のマグネシウムから生成する放射性核種のうち  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{26}\text{Na}$  が妨害する。 $^{24}\text{Na}$  の妨害を除くために再度測定を行い、二度目の計数値をバックグラウンドとした。 $^{26}\text{Na}$  の妨害は冷却時間の延長で除いた。これらの妨害は推定値とよく一致した。マグネシウム粉末中の酸素量は粒度と関連があり、粒度 100 メッシュの試料では不活性ガス中に封入保存してあっても酸素量は約 6% にも達していた。鋳塊中の酸素量は約 160 ppm で、試料採取場所での大きな差は認められなかった。

分析は外部標準法を用い、1 試料当たり約 2.1 分で測定できた。定量下限を計数値の統計変動、検量線のこう配の変動及びカプセル中に含有される酸素量を考慮して計算した分析結果の統計変動と同じになるときと仮定すると、そのときの酸素量はこの実験条件では約 38 µg と計算され、マグネシウムの場合には約 20 ppm の酸素濃度となった。この定量下限は推定感度計算のときと実験条件のときの 14 MeV 中性子束密度の差を考慮すれば、計算で得た推定感度と良く一致する結果が得られた。

### 1 緒 言

マグネシウムはその核的性質や低比重からいろいろの目的に使用され、例えば原子炉燃料の被覆材としてマグネシウム合金が、軽構造材料として種々の合金が、更にエネルギー関連では水素貯蔵用合金が注目されている。

マグネシウム中の酸素はその加工性、機械的性質、耐食性などに関連あるものと考えられる。又水素貯蔵用合金の場合には工業用水素は露点が高いのでマグネシウムが酸化し、最適の合金組成から変化し性能劣化を起こすおそれがあると考えられるが、他の多くの軽金属と同様に常法でのマグネシウム中の酸素分析には多くの困難がある。

従来、マグネシウム中の酸素分析は蒸留でマグネシウムを除去後、残さ中の酸素を真空融解法で定量する方法<sup>1)2)</sup>、化学的に残さ中のマグネシウムを定量して間接的に酸素を定量する方法<sup>3)4)</sup>、特殊な金属浴を使用するガス分析法<sup>5)</sup>、黒鉛カプセルを使用するガス分析法<sup>6)</sup>、塩化水素気流中で炭素還元で生成する一酸化炭素を定量する方法<sup>7)</sup>、硫化水素気流中で試料を加熱し生成する水を定量する方法<sup>8)</sup>、 $^{32}\text{P}$  で標識した三臭化リン法<sup>9)</sup>、グリニャール試薬でマグネシウムを溶解し、残さ中のマグネシウム定量で間接的に酸素を定量する法<sup>10)</sup>などが用いられている。

炭素還元反応でのガス分析法の場合は、ギブスの自由エネルギーからの熱化学的考察<sup>11)</sup>では、酸化マグネシウムの炭素還元はほぼ 2150 K 以上の加熱温度を要するが、マグネシウムの沸点は 1370 K で、直接法は特殊金属浴

\* 科学技術庁金属材料技術研究所金属化学研究部：東京都目黒区中目黒 2-3-12

を使用して反応温度の低下、蒸発の抑制を図っても実際的な効果に乏しく、マグネシウムの蒸発量が多く、ゲッター作用のために分析困難と推測される。そのため前処理でマグネシウムを蒸発分離し、残さ中の酸素、もしくはマグネシウムの定量で間接的に酸素を定量しているが、この蒸留操作の間に (5~9)% の酸化マグネシウムが損失するとされ<sup>4)</sup>、又その間の酸化のおそれも大きい。

塩化水素、硫化水素、三臭化リンは毒性、腐食性のため取り扱いには問題が多く、<sup>32</sup>P で標識した三臭化リンは更に放射性のために問題がある。

グリニャール試薬法の場合には試薬の完全な脱酸素、脱水など試薬精製上に問題があり、又生成したマグネシウムアルキルハライドの分解で高値を与えるおそれが多い。

なおこれらの方法、特に母材を化学的に分離し、残さ中のマグネシウムの定量で間接的に酸素を定量する方法では合金試料の場合には酸化マグネシウム以外に金属間化合物などが溶解されずに残り高値を与えることが多い。

放射化分析法は 14 MeV 中性子放射化法<sup>9)12)</sup>、トリチウムとの核反応による方法<sup>13)</sup>が使用されている。後者はリチウム塩と試料を混合し、熱中性子で照射し、<sup>6</sup>Li(n,α) 反応で生成する <sup>3</sup>H と酸素の <sup>16</sup>O(<sup>3</sup>H, n) 反応で生成する <sup>16</sup>F を定量するのでリチウム塩と均一に混合できる粉体又は表面酸素分析には適するが、一般的でない。

14 MeV 中性子放射化法はその迅速性、生成する <sup>16</sup>N の  $\gamma$  線のエネルギーが他の生成放射性核種の  $\gamma$  線のエネルギーより格段に高いことに原因する測定の容易さのために酸素分析法として優れた方法で、既に多くの試料に適用されており、マグネシウムについても検討されているが<sup>9)12)</sup>、まだ妨害核種、測定条件などについての検討が不十分と考えられるので精度向上のためこれらについて検討した。

## 2 装置、試薬及び試料

### 2.1 装置

**2.1.1 14 MeV 中性子発生装置及び付属装置** コッククロフトウォルトン型中性子発生装置 {東芝, NT-200 型, 最大イオン加速電圧 200 kV, 最大イオン電流 1 mA, 最大 14 MeV 中性子発生量  $10^{10} \text{ s}^{-1}(4\pi \text{ Sr})^{-1}$ } を用いた。試料の照射位置への輸送、測定位置への返送には気送装置を用いた。二試料固定立体角照射台で標準試料又は分析試料と、外部標準とを同時に照射した。14 MeV 中性子発生量は  $\alpha$  粒子測定装置<sup>14)</sup>と反跳プロトンシンチレーションカウンタでモニターした。

又コッククロフトウォルトン型中性子発生装置の真空排気系から漏出するおそれのある <sup>3</sup>H を捕集するため、排気処理装置を試作し、使用した。

**2.1.2 放射線検出器及び測定器** 14 MeV 中性子照射によって標準試料又は分析試料に生成した放射性核種からの  $\gamma$  線の検出には 12.7 cm × 12.7 cm の、外部標準には 5.1 cm × 4.4 cm の井戸型のヨウ化ナトリウム (タリウム) 検出器を用いた。 $\gamma$  線スペクトルの測定にはマルチチャンネル PHA (TMC-404) を用いた。特定エネルギー領域の  $\gamma$  線の計数値の壊変を連続的に測定するため NIM 型のシングルチャンネル PHA とマルチスケーラーモードにしたマルチチャンネル PHA を組み合わせて用いた。分析操作には二系列のシングルチャンネル PHA を用い、一方で標準試料又は分析試料、他方で外部標準を測定した。測定結果の処理解析には電子計算機 (NEAC-3100) を用いた。

### 2.2 試薬及び試料

酸素の標準には元素分析標準用シロ糖 (キシダ化学)、外部標準にはブドウ糖 (試薬特級) を用いた。マグネシウム-酸素標準系列は 50 メッシュのマグネシウム粉末 (高純度化学研究所, 99.9 %, 不活性ガス中封入) 約 1.7 g に酸素約 100 mg までに相当するシロ糖を加え、油圧器で直径 12 mm, 高さ 10 mm の円柱状に成形した。マグネシウム粉末はそれだけで十分取り扱い可能な強度に成型できたので特に結合剤は使用しなかった。検量線を比較するために黒鉛粉末-酸素標準系列を作った。分光分析成型用黒鉛粉末 (UCC, SP-1) 約 2.2 g に酸素約 100 mg までに相当するシロ糖を加え同様に加圧成型した。外部標準並びに粉末状の分析試料はそれぞれそのまま成型した。鋳塊はかなのこで荒切りし、その後、旋盤で十分に切削油を流して冷却しながら低速で切削加工し、有機溶媒で脱油後、真空乾燥した。これらの試料はすべてポリエチレン製カプセルに封入し、そのまま 14 MeV 中性子照射及び  $\gamma$  線測定を行った。

## 3 実験、結果及び考察

### 3.1 実験条件の検討

**3.1.1 酸素、マグネシウムから 14 MeV 中性子照射によって生成する放射性核種** 酸素とマグネシウムからは 14 MeV 中性子によって Table 1 に示す放射性核種の生成が推定される。実際に 14 MeV 中性子照射したマグネシウム試料の  $\gamma$  線スペクトルを Fig. 1 に示した。この  $\gamma$  線スペクトルには生成予想核種のうち、<sup>16</sup>N, <sup>24</sup>Na, <sup>26</sup>Na が明らかに認められるが、他は不明確であった。特に <sup>16</sup>N の測定を妨害するおそれの大きい <sup>26</sup>Na の存在を確認できなかったのも、その確認のため照射時間を 5 秒、測定時間を 10 秒に短縮して  $\gamma$  線スペクトルを測定した。この条件では標準の条件に比べて <sup>26</sup>Na の計数値の <sup>25</sup>Na の計数値に対する相対的な感度を約 3 倍にすることができ、<sup>26</sup>Na の主  $\gamma$  線である 1.81 MeV の  $\gamma$  線を確認できた (Fig. 2)。<sup>23</sup>Ne の存在はその半減期が <sup>26</sup>Na の半減期と大差ないのでこの方法では確認できず、

Table 1 14 MeV neutron reactions of oxygen and magnesium

Target nuclide	Abundance (%)	Nuclear reaction	Produced nuclide	Half <sup>a)</sup> life	$\sigma_{14}^{b)}$ ( $10^{-27}$ cm <sup>2</sup> )	Principal gamma-rays (MeV)	Sensitivity <sup>c)</sup>
<sup>16</sup> O	99.759	(n, p)	<sup>16</sup> N	7.13 s	40	6.13, 7.12	80 $\mu$ g
<sup>24</sup> Mg	78.99	(n, p)	<sup>24</sup> Na	15.030 h	190	1.37, 2.75	23 mg
<sup>25</sup> Mg	10.00	(n, p)	<sup>25</sup> Na	60 s	60	0.39, 0.58, 0.98, 1.61	937 $\mu$ g
<sup>26</sup> Mg	11.01	(n, $\alpha$ )	<sup>23</sup> Ne	37.6 s	35	0.44	35 mg
		(n, p)	<sup>26</sup> Na	1.07 s	25	1.31, 1.41, 1.81, 1.90, 2.52, 2.54	28 mg
		(n, $\gamma$ )	<sup>27</sup> Mg	9.462 min	0.2	0.89, 1.01	1.8 g

a) C. M. Lederer and V. S. Shireley, "Table of Isotopes", 7th Ed., (1978), (J. Wiley & Sons, N. Y.). b) Activation cross section by 14 MeV neutrons; See references 15) and 16). c)  $t_{\text{irrad}}$ : 30 s;  $t_{\text{decay}}$ : 1.5 s;  $t_{\text{count}}$ : 30 s; 14 MeV neutron flux:  $10^8$  s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. A sensitivity is expressed as the weight of the element needed to give 100 disintegrations during counting.

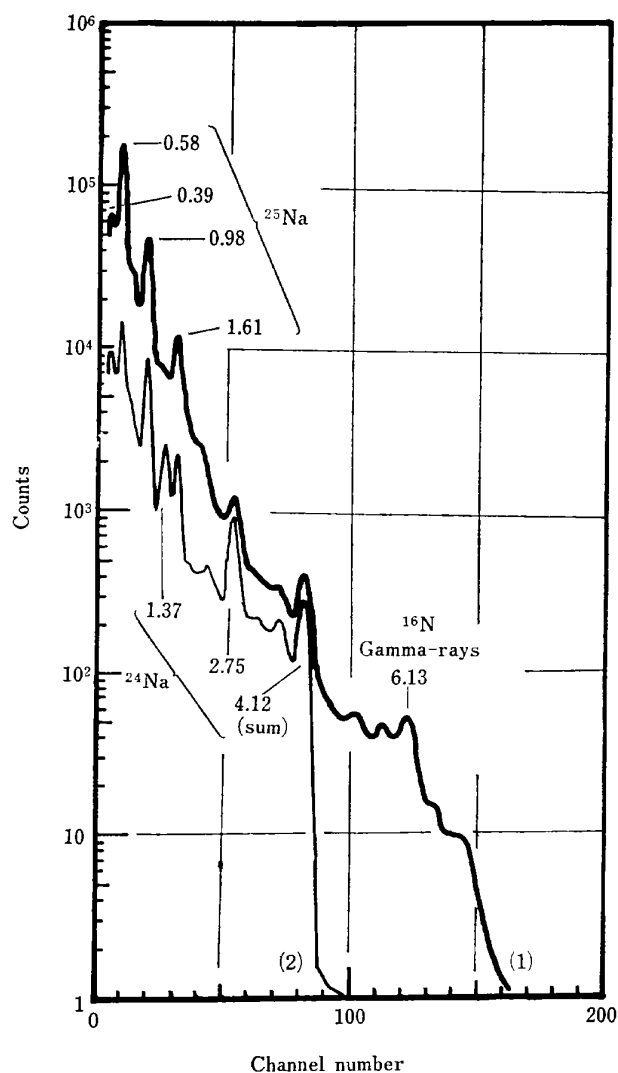


Fig. 1  $\gamma$ -Ray spectra of a 14 MeV neutron irradiated magnesium sample with different decay durations

Experimental conditions— $t_{\text{irrad}}$ : 30 s;  $t_{\text{decay}}$ : (1) 1.5 s, (2) 140 s;  $t_{\text{count}}$ : 30 s; 14 MeV neutron flux: Normalized to  $1.5 \times 10^8$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Sample weight: Normalized to 1 g; Measured energy range: 0~10 MeV

より高分解能  $\gamma$  線スペクトル測定法によらねばならない。<sup>27</sup>Mg は検出限界と同程度であるので生成の確認はできなかった。

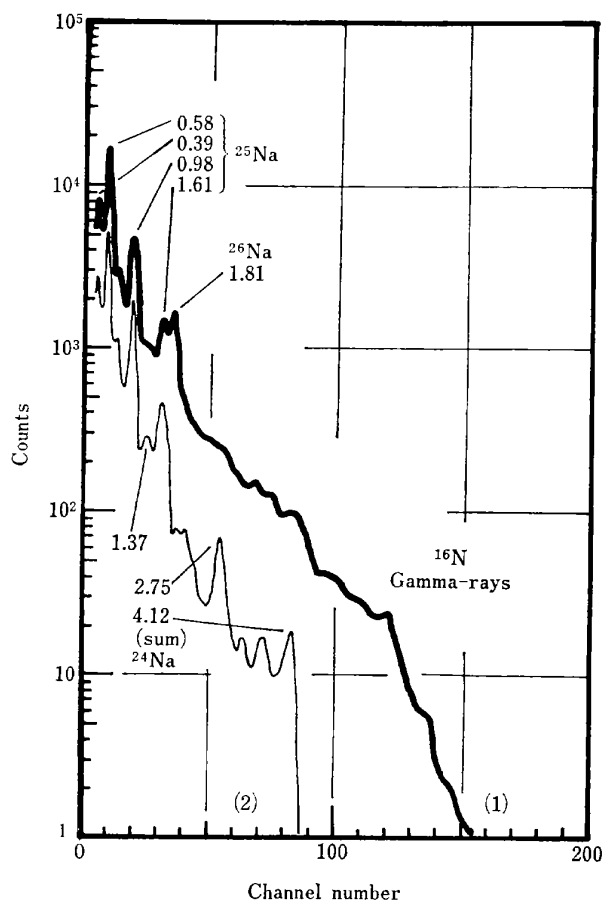


Fig. 2  $\gamma$ -Ray spectra of a 14 MeV neutron irradiated magnesium sample with short durations of irradiation and counting by different decay durations

Experimental conditions— $t_{\text{irrad}}$ : 5 s;  $t_{\text{decay}}$ : (1) 1.5 s, (2) 60 s;  $t_{\text{count}}$ : 10 s; 14 MeV neutron flux: Normalized to  $1.5 \times 10^8$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Sample weight: Normalized to 1 g; Measured energy range: 0~10 MeV

### 3.1.2 <sup>16</sup>N の測定を妨害する放射性核種の検討

従来, 14 MeV 中性子照射によって生成する放射性核種が<sup>16</sup>N の測定を妨害するかどうかは波高分析の下限値(以下 LLD と略記)を一定にして放射化と測定を反復し,<sup>16</sup>N の見掛けの計数値が増加するかどうかで調べていた。この方法では既報<sup>17)</sup>に述べたように短寿命核種の

影響を明らかにできず、マグネシウムの場合にはわずかに  $^{24}\text{Na}$  の影響が確かめられるだけで、その他の  $^{23}\text{Ne}$ ,  $^{25}\text{Na}$ ,  $^{26}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$  の影響は確かめられない。

そのため LLD を一定にして  $\gamma$  線の計数値の壊変を連続測定し、Table 1 に示した核種の半減期を因子として最小二乗法<sup>(7)</sup> で解析し、照射終了時の各核種の計数値  $N_1$  を求め、理論的計数値  $C_{\text{calc}}$  と壊変曲線を計算した。

$$C_{\text{calc}} = \sum_{i=1}^m N_1 \int_{t_1}^{t_2} \exp(-\lambda_i \tau) d\tau \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

$m$  : 生成放射性核種の数

$t_1$  : 照射終了から測定開始までの時間

$t_2$  : 照射終了から測定終了までの時間

更に次式から相対変動 *Relat. Diff.* を計算した。

$$\text{Relat. Diff.} = (C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}}) / \sigma_{\text{exp}} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

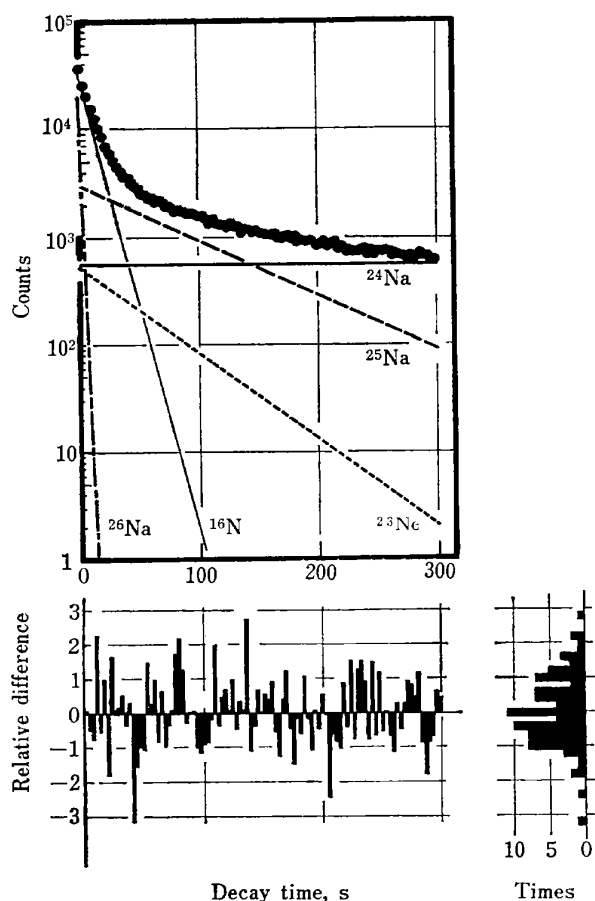


Fig. 3 Decay curve analysis of  $\gamma$ -rays of 14 MeV neutron irradiated magnesium sample and histogram of relative differences

Experimental conditions— $t_{\text{irrad}}$  : 30 s;  $t_{\text{decay}}$  : 1.5 s;  $t_{\text{count}}$  : each 3 s; 14 MeV neutron flux : Normalized to  $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; Sample weight : Normalized to 1 g; Measured energy range : (1~8) MeV; Relative difference =  $(C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}}) / \sigma_{\text{exp}}$

$C_{\text{exp}}$  : 実際の計数値

$\sigma_{\text{exp}}$  : 実際の計数値の標準偏差

この相対変動の母集団の分散、ゆがみ、とがり、ずれを求め、これらが標準正規分布について求めた値と大差ないとき正しい結果が得られたとした。これらの壊変曲線、解析結果、相対変動及びその出現回数の頻度分布を Fig. 3 に示した。

LLD を変えて実験を繰り返した結果、 $^{25}\text{Na}$  は約 2.5 MeV まで、 $^{23}\text{Ne}$  は約 3 MeV まで、 $^{24}\text{Na}$  は約 4.5 MeV まで  $^{16}\text{N}$  の測定を妨害し、特に  $^{26}\text{Na}$  は全測定範囲にわたって妨害することが明らかになった (Fig. 4)。

$^{27}\text{Mg}$  の生成はこの実験条件では無視でき、Table 1 の計算結果からの推測、 $\gamma$  線スペクトルの結果とも一致した。この結果をもとに予測される  $^{16}\text{N}$  の計数値、冷却時間、LLD、予測される  $^{26}\text{Na}$  の寄与率の関係を図示した (Fig. 5)。この図から、酸素濃度約 500 ppm のマグネシウム試料の場合には冷却時間を 6.5 秒、LLD を 4.5 MeV にすれば、 $^{26}\text{Na}$  の  $^{16}\text{N}$  の計数値への寄与をはば  $^{16}\text{N}$  の計数値の統計変動程度にできることが分かった。この条件では  $^{23}\text{Ne}$ ,  $^{25}\text{Na}$  の妨害は完全に除けるが、 $^{24}\text{Na}$  の妨害は一部残る。ただし、この妨害は測定を二度行い、二度目の測定結果をバックグラウンドとして差し引くことで完全に除去できた。

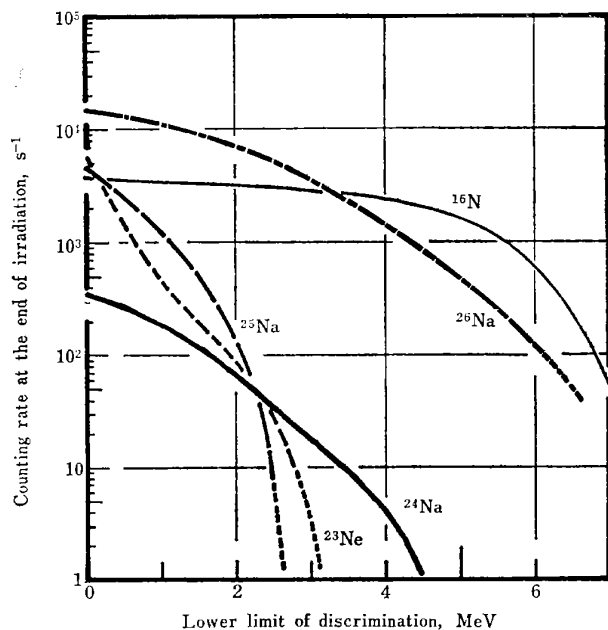


Fig. 4 Relation between counting rate at the end of irradiation and lower limit of discrimination

Experimental conditions— $t_{\text{irrad}}$  : 30 s; 14 MeV neutron flux : Normalized to  $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; Sample weight : Normalized to 1 g for Mg and 10 mg for oxygen

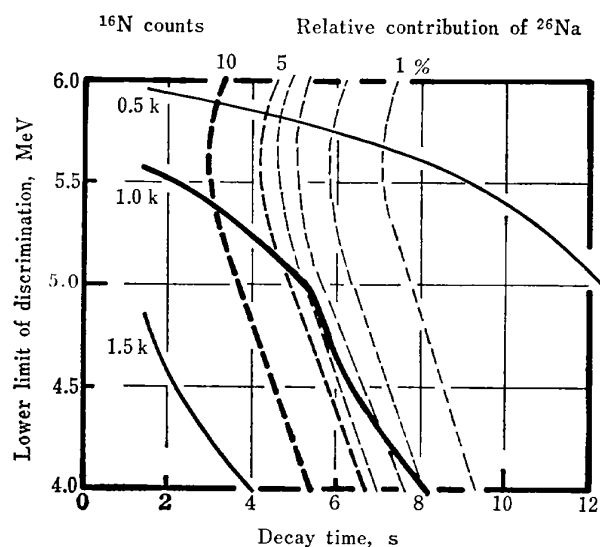


Fig. 5 Relation among calculated  $^{16}\text{N}$  counts, decay time, lower limit of discrimination, and percentage of contribution of  $^{26}\text{Na}$  counts

Estimated conditions— $t_{\text{irrad}}$ : 30 s; 14 MeV neutron flux:  $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; Weight of oxygen: 1 mg; Weight of magnesium: 1.97 g; Upper limit of discrimination: 8.0 MeV; — Calculated  $^{16}\text{N}$  counts; ---- Calculated percentage of contribution of  $^{26}\text{Na}$  counts

### 3.2 検量線の作製

2.3 で作ったマグネシウム-酸素系列及び黒鉛粉末-酸素系列を用いて検量線を作った (Table 2). 精度向上のため外部標準法を用いた. 従来から酸素定量に用いてきた実験条件<sup>17)18)</sup>及び3.1.2に述べたように  $^{26}\text{Na}$  の妨害が予測されるので, その確認のため冷却時間を 6.5 秒にして測定した. これらの検量線のマトリックスによる差, 冷却時間による差を Youden<sup>19)</sup>の方法で検定した. マトリックスが同じときは冷却時間の差による検量線に有意差はなかった. マトリックスが異なり冷却時間が 1.5 秒のときは有意差はなかったが, 6.5 秒のときは明らかに有意差が認められた. 冷却時間が 1.5 秒のときマグネシウム-酸素系列では  $^{26}\text{Na}$  に原因する測定結果のばらつきが大きいいため差が不明確になり, 6.5 秒のとき

Table 2 Comparison of calibration curves of different matrices and decay durations

Matrix	Decay duration (s)	Slope	CV %†	Correlation coefficient
Graphite	1.5	$3.15 \times 10^{-2}$	2.53	0.996
	6.5	$3.15 \times 10^{-2}$	2.22	0.998
Magnesium	1.5	$3.16 \times 10^{-2}$	3.16	0.991
	6.5	$3.64 \times 10^{-2}$	3.02	0.997

† Coefficient of variation

はその減衰でばらつきが小さくなるので差が明らかになったと考えられる. これは得られた検量線の相関係数からも推測される. 冷却時間が長いとき明らかになった検量線のこう配の差は, アルミニウム粉末<sup>17)</sup>における結果とも合わせ考えるとマトリックスの比重差による  $\gamma$  線の自己吸収の差に原因すると考えられる.

以上から検量線の作製にはマグネシウム-酸素系列の使用が望ましいが,  $^{26}\text{Na}$  の影響が大きく長寿命の  $^{24}\text{Na}$  が生成蓄積する. 又均一な標準試料の作製にはマグネシウム粉末の使用が望ましいが, 酸素を多量に含有する場合が多いので問題がある. 実際にこの実験で標準試料の作製に使用した 50 メッシュのマグネシウム粉末は約 2% の酸素を含有していた. これらの点からは黒鉛粉末-酸素系列のほうが望ましいが, その場合には比重差による検量線のこう配の差を考慮する必要がある.

### 3.3 分析操作, 結果及び定量下限

分析試料と外部標準とを二試料固定立体角照射台で 14 MeV 中性子束で 30 秒照射した. 14 MeV 中性子束は実験当初に最適な加速電圧, 引き出し電圧, レンズ電圧の組み合わせを求め, 発生量が減少しても変更しないようにした. 6.5 秒の輸送及び冷却時間後にそれぞれの  $^{16}\text{N}$  の (4.5~8.0) MeV の範囲の  $\gamma$  線を二系列のシングルチャンネル PHA を用いて 30 秒計数し, 更に 30 秒冷却後 30 秒計数し, 第 1 回の計数値から第 2 回の計数値を差し引いてそれぞれの  $^{16}\text{N}$  の計数値とした. この比を求め, 3.2 で求めた検量線から酸素量を求め, 試料重量から酸素濃度を計算した.

なお,  $^{26}\text{Na}$  の影響は輸送及び冷却の時間を 1.5 秒にして確かめた (Table 3). マグネシウム粉末は不活性ガスを封入してあったにもかかわらず多量の酸素を含有していた. 30 メッシュ, 50 メッシュでは約 2% であったが, 100 メッシュでは急激に増加し約 6% にも達していた. 鋳塊の場合切り出し位置にはあまり関連なかった.

冷却時間が短いとき, 見掛けの酸素量は明らかに高値を示した. 特に酸素量の少ない鋳塊試料では顕著であった.  $\gamma$  線の測定エネルギー範囲が (4.5~8.0) MeV の場合, マグネシウム 1 g 当たり照射終了時に  $^{26}\text{Na}$  は毎秒 800 カウントの計数率を与える. 一方酸素 10 mg からは  $^{16}\text{N}$  2000 カウントの計数率が得られる (Fig. 4). これらから冷却時間が 1.5 秒, 測定時間が 30 秒のときは, それぞれ 467, 16819 の計数値が推定され, 従って  $^{26}\text{Na}$  によって約 280 ppm に相当する高値を与えることが推測される. Table 3 から明らかなように 100 メ

Table 3 Determination of oxygen in magnesium dusts, various positions of ingot, and oxygen standard

Sample	Decay duration (s)		Oxygen (%)	CV % calculated from		
				Rept. expt. <sup>c)</sup>	Expt. counts <sup>d)</sup>	
Magnesium dust <sup>a) b)</sup>						
Nominal grain size (mesh)	{	30	6.5	1.96	3.85	3.45
		50	6.5	1.95	7.81	3.45
		100	{1.5	5.94	4.38	3.31
			{6.5	5.91	2.55	3.34
Magnesium ingot <sup>a)</sup>						
			(ppm)			
Position	{	1	{1.5	320	23.2	17.0
			{6.5	160	30.7	25.3
		2	6.5	170	29.2	22.5
		3	6.5	150	16.3	22.5
		4	6.5	190	46.7	27.2
Oxygen standard <sup>a)</sup>						
			(mg)			
80 mg		1.5	80.37	2.36	5.30	
		6.5	80.46	3.16	6.27	

a) Mean of ten cyclic experiments; b) Stored in inert gas; c) Repetitional experiment; d) Experimental counts; e) Mean of five determinations

ッシュの粉末試料では 1.5 秒の冷却時間では 6.5 秒の冷却時間の結果よりも約 0.03 % の高値を示し、この推測値とよく一致した。一方鑄塊試料でも 1.5 秒と 6.5 秒の冷却時間の結果の差はやや低値であったが、推測値とはほぼ一致した。黒鉛粉末-酸素標準試料では冷却時間の差による測定結果におけるこのような差は見られずよく一致した結果が得られた。

第 2 回目の測定結果ではなく、通常状態におけるバックグラウンド計数値を差し引いたときには見掛けの酸素定量値は照射の繰り返しに従って徐々に増加し、明らかに  $^{24}\text{Na}$  の蓄積の影響を示し、既報<sup>17)</sup> のアルミニウム粉末のときと同様の結果が得られた。

14 MeV 中性子放射化法による定量下限を決める要因として分析試料の計数値の統計変動、外部標準の計数値の統計変動、検量線のこう配の変動及びカプセル中に含有される酸素量が挙げられる。又定量下限は分析結果が上記の要因を考慮して得られた分析結果の統計変動と等しいときとした。本報における実験条件では、定量下限は約 38  $\mu\text{g}$  と計算され、マグネシウム試料の場合には約 20 ppm の酸素濃度に相当する。

この定量下限は Table 1 に示した  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  反応による酸素定量の感度が約 80  $\mu\text{g}$  であるのに比べ約 2 倍の感度を示しているが、Table 1 で計算に用いた 14 MeV 中性子束密度に比べ実際に分析に用いた 14 MeV 中性子束密度は約 2 倍であったので、この点を考慮に入ればこれらの二つの結果は良く一致したと考えられる。

## 4 結 語

マグネシウム金属中の酸素は比較的重要な不純物と考えられているにもかかわらず、従来法は繁雑でしかも得られる結果が信頼性に乏しかった。14 MeV 中性子放射化法で迅速非破壊的に信頼性の高い結果を得ることができた。マグネシウム鑄塊は酸素量は低くかつ分布は比較的一様であることが知られた。粉末は不活性ガス中に封入してあったにもかかわらず多量の酸素を含有していた。

照射、測定は短時間で終了するが、データ処理はオフラインで処理していたので時間を要した。外部標準法を用いているのでオンラインデータ処理を行えば短時間で最終結果を得ることができると考えられる。

(1975 年 10 月, 日本分析化学会)  
(第 24 年会において一部発表)

## 文 献

- 1) R. Berry, J. A. J. Walker, R. E. Johnson : *UK AEA, DEG. Rept.*, **111**(C), 12pp. (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 17358e (1961).
- 2) B. D. Holt, H. T. Goodspeed : *Anal. Chem.*, **34**, 374 (1962).
- 3) E. D. Malikova, Z. M. Turovtseva : *Trudy Komiss. Anal. Khim., Akad. Nauk SSSR*, **10**, 103 (1960); *Anal. Abstr.*, **8**, No. 3600 (1961).
- 4) V. V. Rhodyakin, A. E. Andrew, A. N. Bragin, A. I. Boiko, A. V. Riganelovich : *Zavod. Lab.*, **30**, 1203 (1964).
- 5) T. A. Izmanova, E. M. Chistyakova : *Sb. Tr. Tsent. Naukn.-Issled. Inst. Chern.* No. 49, 94 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 8071b (1967).
- 6) A. Colombo, E. Rodari : *Anal. Chim. Acta*, **49**, 584 (1970).
- 7) 小田仲彬, 則島勝典, 久保正二 : *分化*, **11**, 526 (1962).
- 8) H. Hartmann, W. Hofmann, G. Ströhl : *Z. Metallk.*, **49**, 461 (1958).
- 9) H. Lepetit : Thesis, Univ. Lyons, 1965; *Nucl. Sci. Abstr.*, **20**, 476 No. 3878 (1966).
- 10) 小田仲彬, 沢辺重治 : *工化*, **59**, 1445 (1956).
- 11) O. Kubachewski, E. L. Evans, G. B. Alcock : *"Metallurgical Thermochemistry"*, 4th Ed., p. 409, 421 (1967), (Pergamon Press, London).
- 12) B. L. Twitty, K. M. Fritz : *Anal. Chem.*, **39**, 527 (1967).
- 13) J. J. M. De Goeij : Thesis, Tech. Hoglsch., Delft, 1970; *Nucl. Sci. Abstr.*, **24**, 1871 No. 18922 (1970).
- 14) 千葉 実 : *Radioisotopes*, **27**, 652 (1978).
- 15) J. R. Stern, N. D. Goldberg, B. A. Magurno, R. Wiener-Chasman : *"Neutron Cross Sections"*, Vol. I, USAEC BNL 325, 2nd Ed., Supplement No. 2, Sigma Center, BNL, (1964).
- 16) B. T. Kenna, F. J. Conrad : *"Tabulation of Cross Sections, Q-Values, and Sensitivities for Nu-*

clear Reactions of Nuclides with 14 MeV Neutrons", USAEC SC-RR-66-29, (1966), (Sandia Corp., New Mex., USA).

- 17) 千葉 実: 金属誌, **43**, 1203 (1979).
- 18) 千葉 実: 分化, **29**, 663 (1980).
- 19) W. J. Youden: *Anal. Chem.*, **19**, 946 (1947).

☆

#### Determination of oxygen in magnesium dusts and ingot by 14 MeV neutron activation analysis.

Minoru CHIBA and Tsutomu ANDO (Metallurgical Chemistry Division, National Research Institute for Metals, 2-3-12, Naka-Meguro, Meguro-ku, Tokyo)

Oxygen in magnesium metal and alloys affects their mechanical and chemical characters, but its determination can scarcely be expected to yield reliable results by usual methods. Measurement of  $^{16}\text{N}$  produced from oxygen by the  $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})$  reaction is generally easy because of the particular  $\gamma$ -rays of  $^{16}\text{N}$ . However, if a matrix or its major part is magnesium, the spectrometric measurement was obstructed by  $^{24}\text{Na}$  and  $^{26}\text{Na}$  radiations which are produced by  $^{24}\text{Mg}(\text{n}, \text{p})$  and  $^{26}\text{Mg}(\text{n}, \text{p})$  reactions, respectively, even if the lower limit of discrimination was raised to 4.5 MeV. The obstruction by  $^{24}\text{Na}$  was able to exclude by counting twice and subtracting the second counts from the first as the background. It was necessary to allow

a 14 MeV neutron irradiated sample to decay for a longer duration than the standard experimental conditions to remove the interference by  $^{26}\text{Na}$ . The experimental obstructions by  $^{24}\text{Na}$  and  $^{26}\text{Na}$  well agreed with the estimated. Oxygen concentrations in magnesium dusts were related with their particle sizes, and reached about 6% in a sample of 100 mesh even if it was stored in inert gas atmosphere. The oxygen in an ingot was found to distribute almost homogeneously, not to be related with the sampling positions. The external standard method was used, and it took about 2.1 min to complete the analysis. Taken an amount of oxygen corresponding to its statistical fluctuation as the experimental limit of detection, it comes to *ca.* 38  $\mu\text{g}$  oxygen or 20 ppm in magnesium matrix. This result agreed with the calculated sensitivity when taking into consideration of the difference in 14 MeV neutron fluxes involved factor of *ca.* 2 between experimental and calculated.

(Received Oct. 9, 1981)

#### Keyword phrases

determination of oxygen in magnesium, dust, ingot; activation analysis, 14 MeV neutron, nondestructive, external standard method; removal of obstructions by  $^{24}\text{Na}$  and  $^{26}\text{Na}$ .

## アズレン誘導体の構造解析のための $\delta^{13}\text{C}$ 値の簡易近似法について

佐藤 耕一<sup>\*①</sup>, 山口 正雄<sup>\*\*</sup>, 小倉 勲<sup>\*\*\*</sup>

(1981 年 9 月 10 日受理)

アズレン誘導体の構造解析のため環炭素原子の  $\delta^{13}\text{C}$  の近似値を, 一置換ベンゼン誘導体について得られている置換基シフト値 (SCS 値) 及び一部のアズレン誘導体の実測値によって補正した SCS 値を用いて簡易に算出する方法を見いだした. この算出法では多置換体でも  $\delta$  近似値の算出と実測値の帰属の組み合わせを工夫すれば, 十分妥当性のあることが確かめられた. 更にグアイアズレンを出発物質とする一連の反応生成物について, 置換基の数が増加すると強度の大きいシグナルの数が減少し, 相対的に  $\delta$  値の間隔が広くなることから帰属が容易・確実となり, 反応位置の決定に役立つことが分かった.

### 1 緒 言

$^{13}\text{C}$ -NMR における一置換アズレンの環炭素原子のシ

\* 法政大学工学部化学教室: 東京都小金井市梶野町 3-7-2

\*\* 和歌山県立医科大学: 和歌山県和歌山市弘西 651

\*\*\* 近畿大学理工学部原子炉工学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

グナルは, 置換基の結合位置により 6 本あるいは 10 本現れるため, その帰属の解釈は容易でなく, アズレン誘導体の構造解析に環炭素原子の  $^{13}\text{C}$ -NMR が活用された例はいまだ見当たらないようである. この点 Braun ら<sup>1)</sup> の  $\delta$  値の計算についての研究は示唆に富むものであるが, 適用範囲がメチル基のみに限定されている. 又 Holak ら<sup>2)</sup> は緩和やカップリング現象などの実験手段に