

放射化学のテーマの発展

本間 義夫,* 森田 裕子

共立薬科大学放射薬品学教室, 105-8512 港区芝公園 1-5-30

Development of Theme in Radiochemistry

Yoshio HOMMA and Yuko MORITA-MURASE

Laboratory for Radiopharmaceutical Chemistry, Kyoritsu College of Pharmacy, 1-5-30, Shibakoen, Minato-ku, Tokyo 105-8512, Japan

(Received February 9, 2001)

The disintegration rates of ^{222}Rn and its daughters in natural water were determined successfully by the use of the integral counting method with a liquid scintillation spectrometer. A significant advantage of this method is its freedom from the quenching effect. Moreover, when plural α - and β -emitters are present, their total amounts can be determined. The simple extrapolation of integral counting curve to zero pulse-height, however, do not give the true disintegration rate for the soft β -emitters ($E_{\text{max}} < 200 \text{ keV}$), because the liquid scintillator (LS) has a relatively high detection threshold. Therefore, the zero detection threshold of the liquid scintillation spectrometer was determined by measuring standard ^3H samples, and a modified integral counting method which extrapolates the integral counting curve to the zero detection threshold was proposed. The method has been successfully applied to various β -emitters, ^{222}Rn samples, and coloured samples of β -emitters, giving more accurate absolute disintegration rate than the conventional integral counting method and the efficiency tracing method. In the course of the study determining ^{222}Rn by liquid scintillation counting, we observed unexpected phenomena; the air luminescence from gaseous space above LS, and the temperature dependence of pulse-height spectra. As for the former phenomenon, we proposed a method for correcting errors due to air luminescence, a method for determining α -emitters by the air luminescence, and a rapid calibration method for ^{222}Rn detectors. As for the latter phenomenon, we observed that the pulse-height spectra for α - and β -emitters in LS are shifted toward higher pulse-height with decreasing temperature. We found that the fluorescence intensities of the solvent of LS (toluene) is promoted at lower temperatures, and that not only toluene, but also the fluorescence intensity of a number of aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons show the same effect as toluene. Other unexpected results are existence of metals in number of enzymes, and discrepancies between the experimental value for Kurie plot of allowed β -emitters and the value which would be expected according to Fermi's theory, the results of which would affect the transmission probability of potential barrier for α -particles.

Key words—modified integral counting method; air luminescence; ^{222}Rn ; temperature dependence of fluorescence; aromatic hydrocarbon

1. はじめに

私の行った研究は大別すると

- 1) ラドンなど環境放射能の測定・影響評価に関するもの
- 2) から派生した α 粒子と窒素分子の相互作用の結果生ずるルミネッセンスに関するもの
- 3) 同じく 1) から派生した蛍光の温度変化に関するもの
- 4) 加速器による医学利用のための短寿命放射性核種の生成⁵⁰⁻⁶⁰とそれを利用した標識化合物の合成⁶¹⁻⁷⁰

などになる。本論文では、テーマの一貫性と紙面の都合上相互に関連のある 1), 2), 3) についてのみ述べる。4) は私の学位論文のテーマでもあり、現在も継続はしているが、標識化合物はとにかく、短寿命放射性核種のサイクロトロンによる製造のための核反応の検討は、本誌には適当ではなく、また、紙面の都合もあり文献のみの紹介とした⁵⁰⁻⁷⁰。

ここでまず、私が研究を行うに当たって採った研究方法について述べたい。これは、あらかじめ決めていたわけではなく、研究の過程で自然に形成されたものである。これにより、本論文で展開される

テーマ相互の関係が、理解しやすくなると思うからである。

私の研究方法

(1) 先人による研究を徹底的に検証する。専門分野の権威者の論文を徹底的に読むことは、多分どなたも実行しているであろうが、ただ読むだけでなく、出来る限り実験でその結果を検証するのである。それは、どんなエキスパートの仕事でも、時代の制約や人手不足のためにやり残したことが必ずあるからである。そして、その権威者が手を着けたが解明に至らなかった部分を、最新の技術を用いて解明すれば、極めて重要な貢献が出来る可能性があると思う。(後年、これが上智大学教授の渡部昇一先生の勤める研究方法であることを知り、心強く感じた。)

(2) 予想外の現象、例外を追求する。予想外の現象や例外は、副産物として後回しにされがちであるが、これらを見過ぎないで徹底的に追及する。

(3) 「自然の束一性」に着目する。実験である結果を得たら、想像力を働かせ、出来得る限りの手段を動員して、拡張、外挿を行う。これは、実験結果や自然現象を理解するにあたって、「自然の束一性」に着目し、既知のより単純な現象に基づいて理解することでもある。これは、マイケル・ファラデーの伝記からヒントを得たものである。この「自然の束一性」は、湯川秀樹先生が、その御著書の中で繰り返し述べられていることでもある。自然現象の多くは統一的な理解が出来るもので、それゆえ、外挿、拡張が可能になる。勿論、自然には階層があり、1つの原理を無制限に拡張することが出来ない局面に至る場合があるが、それは、新しい階層に到達したことの証と考える方が建設的であろう。紙面の関係で、詳細については次の機会にゆずりたい。

(4) (2)と関連するが人の目を付けないところに目を付ける。流行のテーマは追わない。

(5) 本格的な実験に取りかかる前に、探りのための小テストを行う。この場合は種々の条件設定、コントロールなどは重視せず、もっぱら本格的に実験するに値するか否かを直感を働かせて決めるためである。この小テストを見て実験という名に値しないと感じた人もいるかもしれないが、詳細な実験条件の検討は後回しにして、資金とマンパワーを投入して良いか否かを判断するためのものである。

これらについて、奇異な感じを持たれる方も少なくないと思うが、しかし、多数の個性的な方法を平均すると、結果として変り映えのしない方法となり、何物をも生み出さないことがあるのではない。研究方法が評価されるのは、その特異性にあるのではなく、それによってユニークな結果が得られるか否かによるものであろう。あえて、主観的な説を展開する所以である。ここで強調したいのは、私の場合のように格別目新しいテーマではなくとも、上記の研究指針の適用により、誰もが気づかなかった新しい現象に遭遇し、研究することが出来ることである。以下では、便宜上、上記の方法による分類にしたがって述べるが、勿論、実際の研究では杓子定規にこれらを適用している訳ではなく、自然にこれらの組み合わせを使っている場合が多い。

2. 先人の研究の徹底的な検証の例

2-1. ラドンの絶対測定法の開発と検討 研究生活の出発点にいた私(東京都立大学大学院理学研究科の修士)のテーマは「天然水中のラドンの絶対測定法による定量」であった。後で振り返ると、この当時(1)の方法に従って研究をしたことになる。

ご存じのようにラドン²²²Rn(以下ラドンという)はウラン系列の放射性希ガスで、地殻に広く分布する親核種²²⁶Raの崩壊により環境中の地下水、河川、井戸水、大気、各種建造物の内部の空気などに広く分布している。(Fig. 1)

ラドン、⁸⁵Kr、¹⁴CO₂などの放射性気体の測定には従来、電離箱、比例計数管、GM管などが用いられてきた。電離箱は比例計数管やGM管よりも通常感度が低い。これに対し、比例計数管やGM管は感度の点では優れているが、気体中の不純物の影響や測定器の内部汚染を受けやすいなどの欠点がある。一方、液体シンチレーションスペクトロメータ(liquid scintillation spectrometer, 以下LSSと略す)は、放射性核種を液体シンチレータ(liquid scintillator, 以下LSと略す)に溶かし、放射線によって発した蛍光を光電子増倍管(MPT, multiplier phototube)により電気信号に変えて測定する放射線測定器であり、自己吸収が全くないので α 放射体、低エネルギー β 放射体(軟 β 放射体)の測定にとりわけ有利である。その上、溶解するのみなので、比較的大量の試料の測定ができ、試料調製も容易である。

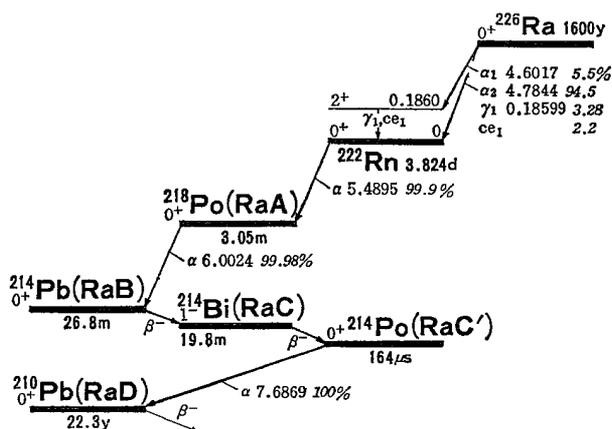


Fig. 1. Part of Radioactive Decay Series of Uranium-238 Showing Radium-226 and Daughter Nuclides

ラドンが比較的トルエンに溶けることを利用すれば、LSSでの測定は、内部汚染の心配もなく非常に有用な定量法となる可能性があった。そこでLSSによる測定を行うことになった。このテーマを担当した前任者は最終的に解決を諦め、大学を去ったそうである。このテーマに関する周囲の意見は、この実験の問題点はラドンのラジウムからの分離、捕集の仕方にあるとのことであった。私は、LSSはおろか放射能に触れるのが初めてであり、全くの白紙の状態の研究を開始したが、しばらくして、このテーマの問題点は、ラドンの分離、捕集にあるのではなく、LSS固有の現象である化学クエンチングにあることに確信を持った。

化学クエンチングとは、放射線により励起されたLSのトルエン、キシレンの π 電子のエネルギーが、LS中の化学物質により一部吸収されるため（紫外領域）、2,5-diphenyloxazole, PPOへのエネルギー遷移が阻害され、発光効率が低下し、したがって、計数効率が低下する現象である。この化学クエンチングの較正法には、最も広く用いられている外部標準法の他に、チャンネル比法、内部標準法などがあるが、これらの較正法を利用するためには、測定する核種の化学クエンチングの異なる標準線源（外部標準法、チャンネル比法）が10本程度必要である。また、内部標準法では測定核種の標準溶液が必要となる。しかし、広範囲の α, β 放射体の標準線源の入手は容易ではなく、特に短寿命核種の場合は不可能に近い。したがって、ラドンの測定には、上記の化学クエンチング較正法は適用できない。

LSSに関する論文を繰り返し読むうちに、この分野で最も主導的な役割を果たしていると思われる米国 Argonne 国立研究所の主任研究員 D. L. Horrocks (米国) および 2, 3 の研究者の論文を繰り返し検討するうちに、標準線源を必要としない絶対測定法である積分計数法に行き着いた。¹⁻⁵⁾

2-2. 積分計数法 化学クエンチングが起こると α, β 粒子のパルス波高は低エネルギー側へ移行し、ウインド幅の下限以下になる β 粒子が増加する(α 粒子は平均数 MeV のエネルギーをもつため、パルスの低エネルギー方向への移行はあるが、測定下限以下にはならない)。したがって、 β 放射体では化学クエンチングにより、一般に計数効率が低下する。積分計数法とは、スペクトルの計数値をパルス波高の高い方から、低い方へと順次積分し、その積分値(積分計数率)をOパルス波高へ外挿することにより、この計数率の低下を補正する考え方である。¹⁻²⁾言い換えると、積分計数法では計数率をLSSのウインド幅の関数と見なし、ウインド幅の下限と計数率の関係(積分計数曲線)を描く。この曲線のOパルス波高への外挿点が絶対崩壊率を示すとするものである(Fig. 2)。

天然水中のラドンをトルエンで抽出し、PPOを加えて3.5時間放置して、過渡平衡に達したラドンとその娘核種に積分計数法による絶対測定を行った。すなわち、それまで α 放射体及び β 放射体について独立して存在していた積分計数法を平衡混合物に適用する測定法を提案した。幸いにも、ラドンの娘核種 ^{214}Pb , ^{214}Bi の β 線の最大エネルギーはいずれも200 keV以上のため積分計数法により α, β 放射体を、それぞれ計数効率100%で測定するため、 α 放射体のみを測るZnS(Ag)シンチレーションカウンタなどに比較して、大きな計数率が得られるので低レベルの環境ラドンの測定に有利となる。さらに多くの測定器に見られる測定器の内部汚染によるバックグラウンドの上昇もない。

この結果が、日本人による論文として他の数編の論文とともに*J. Anal. Chem.*の日本特集号に掲載された。⁶⁾このささやかな成功がもたらしたものは、100通を超える海外からの別刷り請求と博士課程への進学であり、また、後年、液体シンチレーションスペクトロメトリーに関する国際学会で、日本特集号に載った名前として紹介されたことなどである。

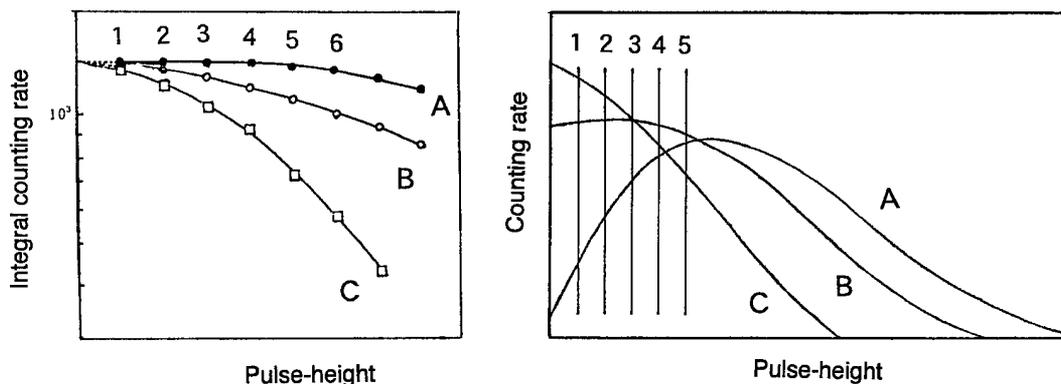


Fig. 2. Chemical Quenching Effect on β -Spectra and Integral Counting Rate Curves

しかし、何より大きい収穫は、私自身が第一人者の論文を検証することの重要性を再認識し、後述するように、さらに大きなテーマを発見する手がかりを得たことである。

2-3. 改良積分計数法 博士課程では、指導教授の村上先生に、「サイクロトロンによる核反応で医学利用の短寿命放射性核種を生成する研究」をお願いし、幸いにもご承認いただいた。テーマの変更である。医療用サイクロトロンの必要性についての議論が盛んになり、日本でも放医研にサイクロトロンを設置する企画がなされていた時である。その後、博士課程で核反応に関する研究で学位を頂き、共立薬科大学に奉職し核反応に関する研究を主に行った。また、助教授時代には、カナダのブリティッシュ・コロンビア大・TRIUMF 研究所に留学して核反応関連の研究は継続した。全論文の1/3はこれらに関する論文である。しかし、帰国後サイクロトロンが使用できる機会が減り、研究室で継続できる実験を選ばねばならなくなったので、再び、環境放射能と相対することになった。再びLSSに関する論文を再検討すると、優れた業績を上げられた方々にも解決し得なかったことに気がついた。積分計数法は万能ではなく、適用できるのは E_{max} が 200 keV 以上の β 放射体と α 放射体で、 E_{max} が 200 keV 以下のいわゆる軟 β 放射体に適用してもその放射能値は得られないことである。つまり、ラドンとその娘核種のように α 放射体、エネルギーの大きい β 放射体では成功したが、 ^3H , ^{14}C , ^{35}S などの放射能値は、積分計数法では求められない。その原因はエネルギーの低い β 粒子では、光電子増倍管において測定系がパルスとして認知しうるパルス波

高を生じ得ない。その原因は、MPTには、陽極に1個の光電子を生ずるに要するエネルギー、すなわち、「検出のしきい値 (detection threshold)」(一般に 1.0—1.5 keV) が存在し、 E_{max} が 200 keV 以下の β 放射体では、この「検出のしきい値」以下の β 粒子が無視できない割合で存在するのである。これこそ 200 keV cut off と呼ばれ、Horrocksをはじめ、この分野の研究者の誰も未だに解決していないテーマである。積分計数法を救うために、それまで、1, 2 の試みがなされていた。すなわち、 β スペクトルを理論的に求め、さらに MPT の検出のしきい値を 1.0—1.5 keV とし理論的に計数効率を求める方法と、⁹⁾ 光学フィルターを測定バイアルと MPT の間に挟み、実質上の検出のしきい値を変え、計数率を検出のしきい値 0 へ外挿することにより絶対崩壊率を求める方法である。⁷⁾ しかしいずれも簡素で迅速とは言い難い。このことが、長く意識下にとどまっていたが、ある時その解決策を思いついた。

要約すると、それは化学クエンチングのない ^3H 試料を用いて測定系の「ゼロしきい値」を求め、それへの外挿により軟 β 放射体あるいは化学クエンチングの大きい試料の絶対崩壊率を求めるものであった (Fig. 3)。早速論文を書き、*Appl. Rad. Isot.* に提出したが、何と2年近く音沙汰がない。たまりかねて催促の手紙を出したら、編集委員長が死亡したため原稿の行方が分からないので再度提出するようにとのことであった。やむなく再提出し上記の学会誌に掲載されたが、最初の提出から2年以上は経過していた。⁸⁾ 後になって、その2年の間に外国の某機器メーカーが、私の考えと殆ど同じ機能を備えた液体シンチレーションスペクトロメータを発売し始

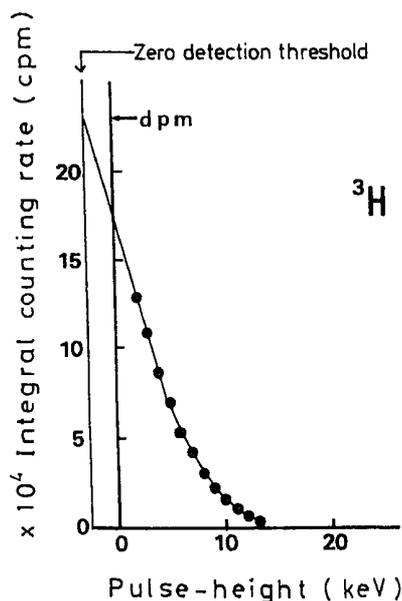


Fig. 3. Determination of the Detection Threshold

めたことを知ることになった。特許をとる前に発表してはいけないという初歩的なことすら知らなかった私には良い勉強になった。

2-4. 改良積分計数法の応用 実際に化学クエンチングの異なる ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca , ラドン試料について改良積分法を適用し、絶対崩壊率を求める実験の結果を Figs. 4, 5 に示す。一般に試料の化学クエンチングが大きくなるに従い、積分計数曲線の勾配も大きくなり、外挿によって絶対崩壊率を求める場合ゼロパルス波高 (Oチャンネル) への外挿と比較して、ゼロしきい値への外挿による方がより正確な値が得られるので、改良積分計数法により化学クエンチングの較正はより正確になること、また、従来の積分計数法では不可能であった E_{max} が 200 keV 以下の軟 β 放射体の絶対崩壊率も測定できることが分かる。^{8,9)}

標準クエンチング試料を用いず、一般の β 放射体の絶対崩壊率を求める方法には他に効率トレーサー法がある。この効率トレーサー法は、やはり積分計数法概念に基づき、 ^{14}C の標準線源などを用い、その β スペクトルの積分値に倣って未知の β 放射体の積分値を外挿して、その放射能を求めるものである。LSS 機種によってはその測定プログラムを内蔵しているものもある。このプログラムをラドン測定に用いる試みもなされている。しかし、現存のプログラムは β 放射体を対象にして作製され

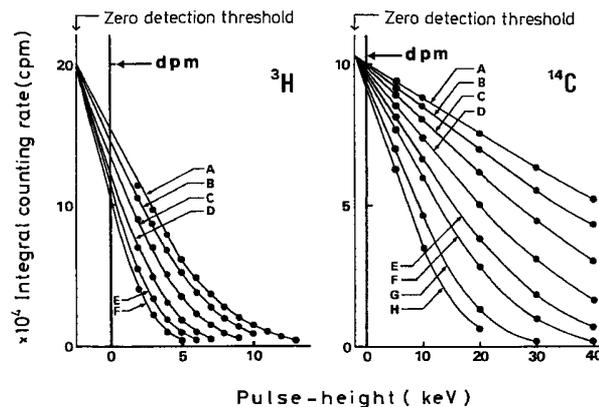


Fig. 4. Method for Obtaining the Disintegration Rate of Quenched ^3H and ^{14}C Samples by Extrapolating the Integral Pulse-Height Spectra to the Detection Threshold

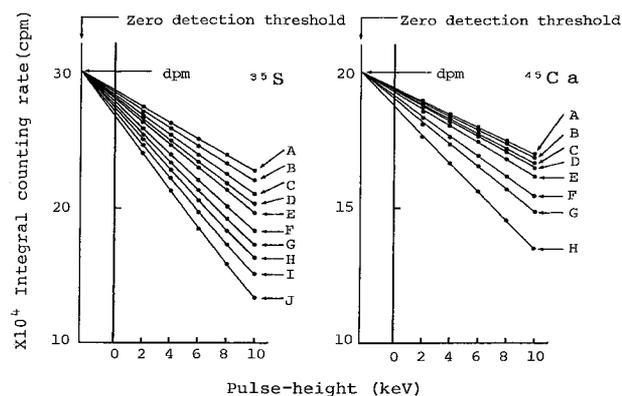


Fig. 5. Method for Obtaining the Disintegration Rate of Quenched ^{35}S and ^{45}Ca Samples by Extrapolating the Integral Pulse-Height Spectra to the Detection Threshold

ていることに注意すべきであろう。ラドン試料は α 及び β 放射体からなり、 β スペクトルの部分のみを測り全放射能を推定する場合 (それは化学クエンチングが比較的小さい場合である) 以外は誤差が無視できなくなる。^{10-12,42)}

このほか着色クエンチング (カラークエンチング) 試料の較正にも積分計数法が適用できる。着色クエンチングとは、化学クエンチングとは異なり、可視領域に強い吸収を有する LS 中の物質により、LS から発する蛍光の一部が吸収され、MPT の光電面に到達できなくなり、その結果計数効率が下がる現象である。化学クエンチングの較正曲線が着色クエンチングの較正曲線と異なることが多いため、試料の酸化・脱色を要し、その結果化学ルミネッセンスなど、さらに問題となる現象を引き起こす場合がある。着色ルミネッセンスの解決に積分計数法、改良

積分法が使用できることを示した。^{13,14)}

ここで、化学ルミネッセンスとは試料中で種々の化学反応が起きた場合、その化学反応で生成されるエネルギーにより発光(ルミネッセンス)が発生し、放射能とは関係のない偽の計数値を与える現象である。試料そのものの中、あるいは試料調製のために加える試薬類中に種々の酸、アルカリ、酸化剤、還元剤があるのは普通である。したがって、化学ルミネッセンスはかなりの頻度で起きていると考えられる。試料調製直後に甚だしい場合には数十万、数百万の計数率を与え、時間とともに急激に減少する。そんなに甚だしい場合には異変に気がつくかも知れないが数百、数十の計数率では、化学ルミネッセンスによる誤差を見逃す可能性は大きい。そして、最大の問題は、LSS測定者のおそらく90%が、この大きな誤差を生ずる現象の存在を知らないことである。放射能・ラジオアイソトープを扱っている研究者の中でもLSSについての専門知識は、残念ながらとても十分とは言えない。啓蒙を怠った我々の責任でもあるが、薬学分野の研究者のRI関連、とりわけ測定器関連の知識は早急に改善を、薬学会自体のリーダーシップで行う必要があると思う。本題に戻る。

2-5. フェルミの理論的予言と実験との差
Horrocksの検討を続けると、予想外の重大な事実遭遇した。それは、フェルミ E. Fermi の提案した β 崩壊の理論に関するものである。フェルミは、ノーベル物理学賞の受賞者で米国にはその名を冠した研究所もあり、また、フェルミ・エネルギー、フェルミ・ディラックの統計などで知られている物理学者である。そのフェルミが提案した β 崩壊に関する Kurie plot を Horrocks にしたがって LS に溶解した ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca を LSS で測定すると、フェルミの理論的な予言と異なる結果が得られたのである。Kurie plot 許容転移の β 崩壊ではエネルギーに関して直線を示すことは放射化学や核物理学の教科書に書かれている。そしてこれを利用して β 粒子の最大エネルギーを求めるのは、一般的な手法の1つである。しかし、実際測定すると高エネルギー部は確かに直線になるが、 ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca の低エネルギー部分で直線から大きくずれる結果が得られた (Fig. 6)。LSS では、エネルギー較正は慎重を期す必要があるので細心の注意を払いつつ測定を

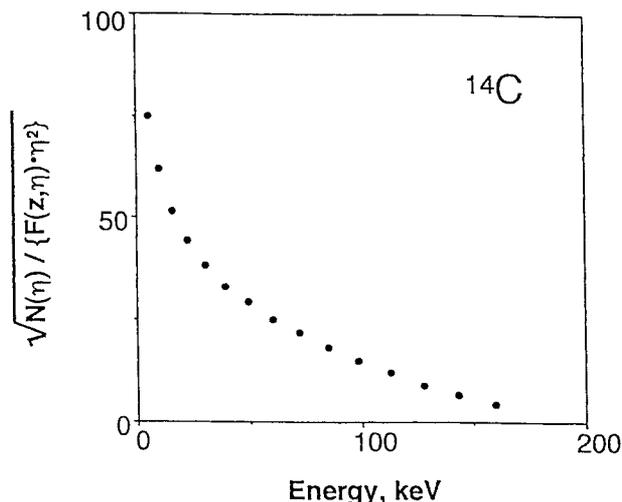


Fig. 6. Kurie Plots for ^{14}C in Liquid Scintillation System

繰り返したが結果は同じであった。そこで結果を第39回放射化学討論会(新潟)で発表した。¹⁵⁾ 国内の主要な放射化学の研究者はほとんど出席されていたと思われるが残念ながら反論も賛同もなかった。フェルミの理論に疑義を挟むなど身の程知らずであると思われたのかも知れない。理論と実験結果が一致しない原因については未だに明確な説明は出来ないが、得られた事実については投稿する予定である。

2-6. トンネル効果の検証 フェルミの Kurie plot の矛盾点を「自然の束一性」に基づいてさらに拡張すると、トンネル効果におけるトンネル透過率が変化する可能性が生じ、したがって α 崩壊の半減期の理論に修正を要することになる。それは、Kurie plot を表す式にトンネル透過率に相当する項があり、Kurie plot が変わるとすれば同様に変わる可能性があるためである。そこで、 α 放射体の半減期をトンネル透過率に基づいて推定し、これらと実測された半減期の差に関する結果を同じ学会で発表した。反応らしい反応は得られなかった。¹⁶⁾ これらの実験結果と理論的な予言の矛盾については間もなく投稿予定である。

3. 予想外の現象、例外を追求した例

次は、予想外の現象を追求して得た知見である。研究の当初から、LS内のラドンと娘核種のスペクトルにおいて極めて低エネルギー部に未知のピークがあり、その同定は長い間懸案事項になっていた。多くの場合、測定系のノイズと見なされ低エネルギー β によるスペクトルとともに単に除去されて

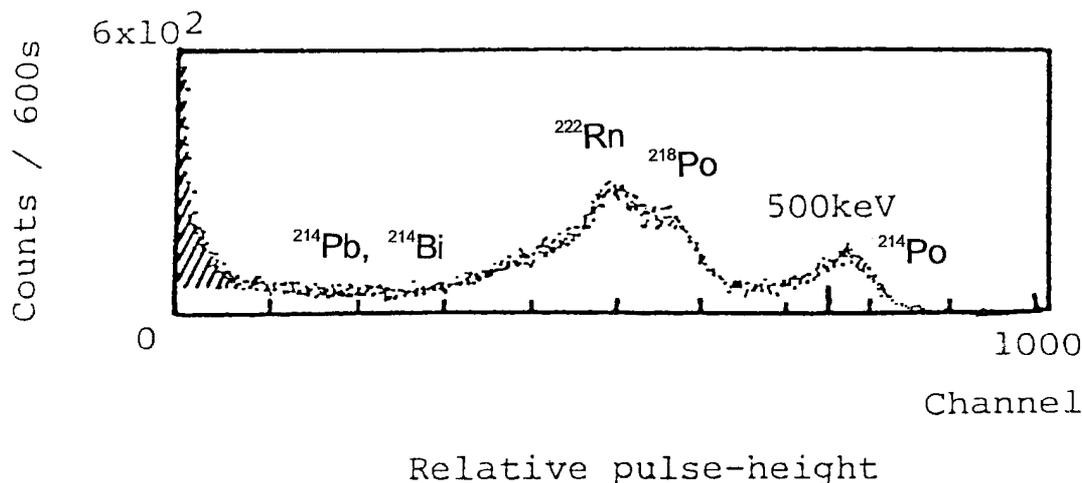


Fig. 7. Pulse-Height Spectrum of ^{222}Rn (LS Sample) Measured with an Aloka LSC-3500

いた (Fig. 7). しかし, 本研究室では, この未知のピークが LS の容積変化, すなわち空気量の増加と共にやはり増加する点に着目して詳細に検討した結果, 以下に述べるように, このピークはバイアル上部の空气中に存在するラドンと α 線を放出する娘核種 ^{218}Po , ^{214}Po による空気ルミネッセンス air luminescence の作用であることを見出した.¹⁷⁾

3-1. 空気ルミネッセンスに関する研究 空气中を α 粒子が通過すると空気構成分子である窒素, 酸素をイオン化あるいは励起し, ルミネッセンスが放出される. このルミネッセンスは空気の 80% を占めている窒素からの発光が大部分であり, 酸素からの発光はこれに比べほとんど無視できる. 最も強い発光は励起された窒素 N_2^* の second positive band system ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$) によるものであり, それに比較すると N_2 + first negative band system ($\text{B}^2\Sigma_u \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g$) による発光強度は低い.¹⁸⁾ したがって, このルミネッセンスは「窒素ルミネッセンス」と呼ぶ方が適切であるが, 我が国における初期の報告に従って,⁴³⁾ 本論文では「空気ルミネッセンス」を用いる.

一方, LSS に多く用いられている電子増倍管 MPT, R331 型の応答スペクトルは, 300—520 nm の範囲において良い感度を示し (Fig. 8), 上記の発光スペクトルの大部分を LSS で測定し得ることが分かる.¹⁹⁾

測定バイアルにラドンを空気とともに封入し, LSS で測定した空気ルミネッセンススペクトルを Fig. 9 に示す. (A) は直線増幅器を持つ Aloka

LSC-3500 で測定されたスペクトルで, 高エネルギー部の end point が不明瞭であるが, 2.4 keV のピークが明瞭に示され, 一方, (B) の対数増幅器を持つ Beckman LS5801 による測定では, 高エネルギー部分に比して, 低エネルギー部分のチャンネル範囲が広く, スペクトルの end point 18 keV が明瞭に示されている. すなわち, 空気ルミネッセンススペクトルは 2.4 keV にピーク, 18 keV に end point を持つ連続スペクトルとなる.¹⁹⁾ この予想外の現象から, 以下に述べる新たなテーマが生じた.

3-1-1. 空気ルミネッセンスの計数効率の測定 ^{210}Po , ^{238}U , ^{241}Am は測定バイアル上に滴下し, 赤外線ランプ下で蒸発乾固後, 空気ルミネッセンスを LSS で測定した. 次に, それぞれ少量の水 (0.5 ml) に溶解後, 水溶性 LS (Insta-gel Emulsifier) 6 ml 及び LS (4 g PPO/L—トルエン) 約 6 ml を加え, 改良積分法で測定し放射能値を求めた. 空気ルミネッセンス測定の場合, 線源の幾何学的効率 2π であるため, 空気ルミネッセンスの計数率の 2 倍をそれぞれの放射能と比較した.

ラドン試料は既知放射能の ^{226}Ra 溶液 1 ml に 5 ml のトルエンシンチレータを加え測定バイアル内に密栓し, 1 ヶ月放置して ^{226}Ra と同放射能のラドンが生成され, オストワルドの溶解度係数から求めた空気層中のラドンと ^{218}Po , ^{214}Po の放射能と, LSS で測定した空気ルミネッセンスの計数率から計数効率を求め, いずれの試料においても, 計数効率 66.6—66.7% を得た.²⁰⁾ この計数率は個々の LSS の光学的特性 (サンプルチャンバーの集光率,

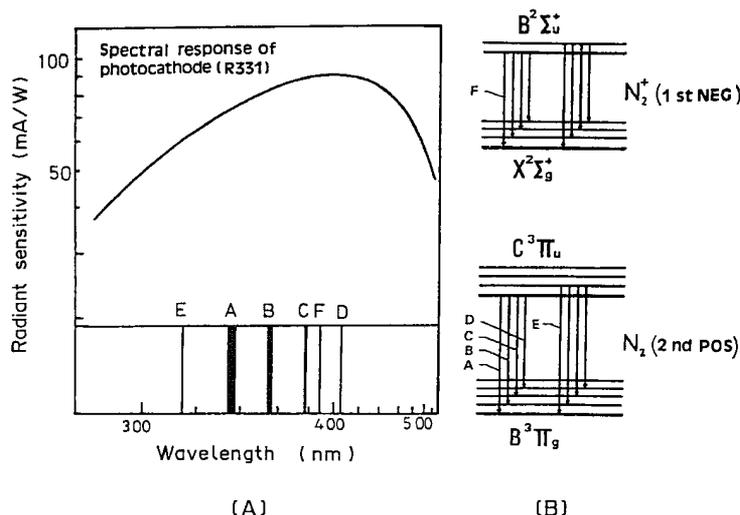


Fig. 8. (A): Spectral Response of a Hamamatsu R331 Photocathode and The Emission Spectra for the N₂ Second Positive Band System (A-E) and the N₂⁺ First Negative Band System (F). (B): Simplified Energy Diagrams Showing the N₂ Second Positive and N₂⁺ First Negative Transition

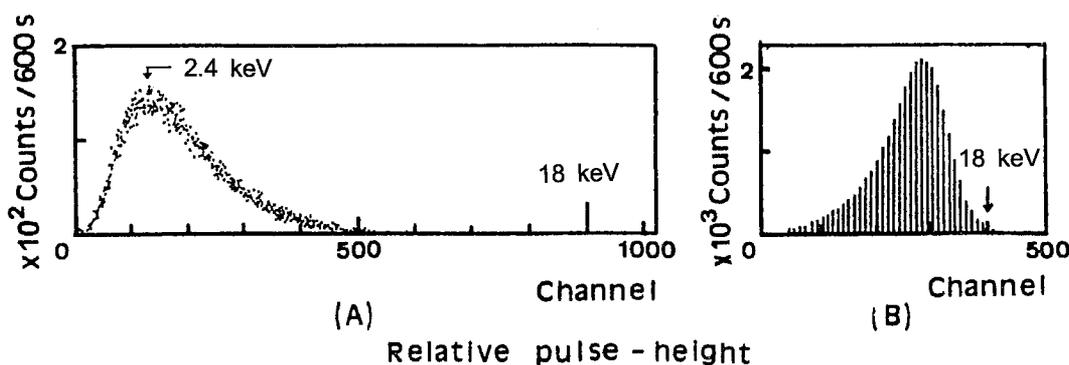


Fig. 9. Pulse-Height Spectra of the Air Sample (²²²Rn) Measured with (A), an Aloka LSC-3500 Liquid Scintillation Spectrometer, (B): a Beckman LS 5801 Liquid Scintillation Spectrometer

反射率, MPTの感度特性など)により異なるため,それぞれ測定する必要がある。

3-1-2. 空気ルミネッセンスによる誤差の除去
ラドンをLSに溶解して測定する場合,使用するLSの体積はほとんどの場合10 ml前後であることが多い。この場合,バイアル上部の空気層に存在するラドン,²¹⁸Po,²¹⁴Poは単にオストワルドの溶解度係数から計算される分配率にしたがって存在するのみとみなされ,測定にかかるパルスが放出されているとは考えられていない。空気層のα放射体から生じた空気ルミネッセンスは,LS中ラドンの娘核種の放射能として処理され,ラドン測定値を過大に見積もることになる。¹⁹⁾

3-1-3. 空気ルミネッセンスによる誤差の除去

1) スペクトル解析による法 Fig. 7は²¹⁴Pb,

²¹⁴Biの連続βスペクトル上に,ラドン,²¹⁸Po,²¹⁴Poによる3つのαピークと低エネルギー部に空気ルミネッセンスによるピーク(斜線部)が重なっている。LSSのサム回路からの信号をマルチチャンネル波高分析器MCAに入力している場合には,空気ルミネッセンスの計数を全計数から差し引くことにより,LSからの発せられるパルスによる計数のみを得ることができるが,試料数が多いときには実用的ではない。また,LSSに付属するマルチチャンネル波高分析器MCAでは空気ルミネッセンスのピーク面積を得ることは困難なことが多い。¹⁷⁾

2) LS容量の増加による法 空気ルミネッセンスによる誤差は,Table 1, 2に示すようにバイアル内の空間の体積が小さくなれば無視できる範囲となる。たとえば,23°Cにおいて22 mlの標準バイアル

ルを用い、ラドンを 8 ml の LS に溶解した場合、空気ルミネッセンスに基づく誤差は +6.3%、LS が 10 ml の場合は、+3.0% となる。標準バイアルには最大限 22 ml の試料が測定可能であるが、20 ml 以上の LS 量では、かえって計数効率が低下する。これは LS からの蛍光の一部がバイアルの蓋で遮られるなどのためである。したがって、最も現実的な空気ルミネッセンスの除去法は、LS の体積が 18—20 ml のラドン試料を調製することであろう。^{19—22,24)}

3-1-4. 各種の測定値に及ぼす空気ルミネッセンスの影響の評価

1) 一般に光電子増倍管 MPT を使用する測定機器 (LSS, 一部の NaI(Tl) シンチレーションカウンタなど) において、MPT が空気ルミネッセンスに対して良好な感度を有する場合には、空気中に存在するラドンのためにそのバックグラウンドが増加し、その結果測定値が空気ルミネッセンスの影響を受ける可能性がある。これは空気中に広く分布しているラドンが MPT 周囲の空間に入り込み空気ルミネッセンスを発するためである。

¹⁴C 年代測定のための LSS 測定において、LSS の

バックグラウンドを低く、しかも定常に保つことは極めて重要な事柄であり、ラドンの空気ルミネッセンスによるバックグラウンドの変動は、測定値の大きな誤差を生ずる原因ともなる。したがって、最近、一部の低バックグラウンド LSS において見られるように、MPT の存在する試料チャンバー内に純粋な窒素ガスを流し、ラドンによる空気ルミネッセンスを除去するなどの工夫が必要となる。^{23,25,26)}

2) 環境トリチウムの測定のための試料調製で、空気中のラドンがトリチウムが試料中に混入し誤差になる可能性がある。²⁵⁾ 環境中の水蒸気状トリチウム (³H) は大部分 HTO または T₂O などの形で存在するため、空気中 ³H 濃度は、多くの場合空気中の水蒸気を冷却して凝縮水とし、その中に含まれる ³H を LSS で測定することにより求められている。この試料調製の際に混入する空気中のラドンは、上部の空間から空気ルミネッセンスを、LS 中からはラドンと娘核種による計数値を与える。このうち、空気ルミネッセンスのスペクトルは ³H のスペクトルとエネルギー範囲が重なるため、スペクトル解析により除去するのは困難である。したがって、ラドンが崩壊してから測定するか、あるいは崩壊曲線の解析からラドンによる付加的な計数値を除去するなどが必要となる。^{25,26,47—49)}

3) 活性炭でラドン吸着後、LS を加えて LSS 測定する機器があるが、正確な測定値を得るには、上部の空間に分布するラドンによる空気ルミネッセンスを考慮することが不可欠である。

3-1-5. 空気ルミネッセンスの利用

1) α 放射体の定量 空気ルミネッセンスは誤差の原因としてでなく、測定された計数効率を利用して積極的に利用することが出来る。すなわち、上記の ²¹⁰Po, ²³⁸U, ²⁴¹Am 同様に他の α 放射体の放射

Table 1. Distribution of ²²²Rn and the Daughters among the Gaseous Space, the Liquid Scintillator and the Aqueous Solution

Sample No.	Volume of gaseous space (ml)	Volume of liquid scintillator (ml)	Perfect of ²²² Rn and the daughters in		
			the gaseous space	the liquid scintillator	the aqueous solution*
1	18.1	4.0	27.3	72.4	0.3
2	14.1	8.0	12.8	87.0	0.2
3	10.1	12.0	6.5	93.3	0.2
4	6.1	16.0	3.1	96.8	0.1

* 1 ml of ²²⁶RaCl₂ solution.

Table 2. Comparison of the Disintegration Rates Obtained by This Method and Conventional Method

Sample No.	This method			A_T^0 (dpm)	Conventional method	
	A_0 (cpm)	A_T (dpm)	A_T^0 (dpm)		A_T (dpm)	% Error*
1	80136 ± 90	95488 ± 107	95625 ± 98	95594 ± 98	110612 ± 125	+15.7
2	88348 ± 94	95529 ± 115	95548 ± 98	95410 ± 98	101423 ± 109	+6.3
3	93016 ± 96	96704 ± 100	97075 ± 99	96664 ± 98	99553 ± 103	+3.0
4	92504 ± 96	94146 ± 98	94491 ± 97	94082 ± 97	95402 ± 99	+1.4

* Calculated based on $100(A_T - A_T^0)/A_T^0$. A_0 : the observed counting rate, A_T : the sum of the disintegration rates, A_T^0 : the sum of the disintegration rates obtained by subtracting the air luminescence counts graphically, A_T^0 : the standardized sum of the disintegration rates determined based on known amounts of ²²⁶Ra, A_T : the sum of the disintegration rates determined by the conventional method.

能を空気ルミネッセンス測定により求めることが可能となる。²⁰⁾

2) 既知量のラドンの調製 従来、既知量のラドンは、標準²²⁶Ra溶液から生成するラドンを溶液から分離して用いているが、²²⁶Ra—²²²Rnの永続平衡が成立するためには30日から60日の待ち時間が必要である。その上、キャリアガスによるラドンの追い出しと、冷却によるラドンの回収などが必要であった。しかし、この空気ルミネッセンスを利用する方法では、ラドンと娘核種の過渡平衡に要する3.5時間待てばよい。また、実際バイアル内にあるラドンの放射能が直接求められるので、²²⁶Ra溶液は標準溶液である必要もない。^{27-29,46)}ここで得られたラドンを用いて、従来に比較して極めて迅速に各種ラドン測定器(電離箱, ZnS(Ag)シンチレーションカウンタ, 活性炭検出器など)を較正することが可能になる。

以上の方法の利点は

(1) LSを必要とせず定量が可能で、 α 放射体の再利用が容易である。一般に、 α 放射体をLSSで測定するには、 α 放射体を均一にLSに溶解しなくてはならず、また、測定後に放射性核種のみを回収するのは困難で、放射能を含む有機溶媒の処理が必要である。

(2) 高計数効率のため、十分信頼できる放射能測定が出来る。

(3) ³H領域での測定で十分である。上記のエネルギースペクトルから分かるように、市販のLSSの³H領域測定条件(ウインド幅を0—20 keVに設定)で容易に行なうことが出来る。

以上が長所であるが、注意すべきことは空気ルミネッセンスはスペクトルがすべて同型であり、エネルギー分析が出来ない点である。言い換えると核種の同定は出来ない。したがって、 α 放射体の同定・定量のためには、その半減期の解析、娘核種からの γ 線測定の結果などを総合的に検討する必要がある。しかし、²²⁶Ra溶液から分離したラドンの場合におけるように、核種の同定を必要としない単一の核種の場合は、低レベルの放射能測定が可能である。

3-2. 蛍光の温度依存性 例外的な現象を見出し発展させたその他の例としては、蛍光の温度依存性がある。LSにラドンを溶解する際、LSを冷却したことがあったが、まず観察したのは、LS中のラ

ドン、²¹⁸Po、²¹⁴Poの α スペクトルが-70度に冷却すると高エネルギー側へ移行し、常温に戻るにしたがって元の方向へ戻る現象である(Fig. 10)。「自然の束一性」を考慮して直ちに、他の α 放射体(²⁴¹Am、²¹⁰Po)、内部転換電子、さらには³H、¹⁴C、³⁵Sの β スペクトルについて同様の効果を観察した。³⁰⁾(Fig. 11)。これらの現象は、低温下での蛍光の強度増大を示すもので、冷却によりLS内のラドン、²¹⁸Po、²¹⁴Poの α 線のピーク、¹³¹mXeの内部転換電子のピークには、いずれもエネルギー分解能の向上が見られた(Fig. 12)。³¹⁾ここで、エネルギー

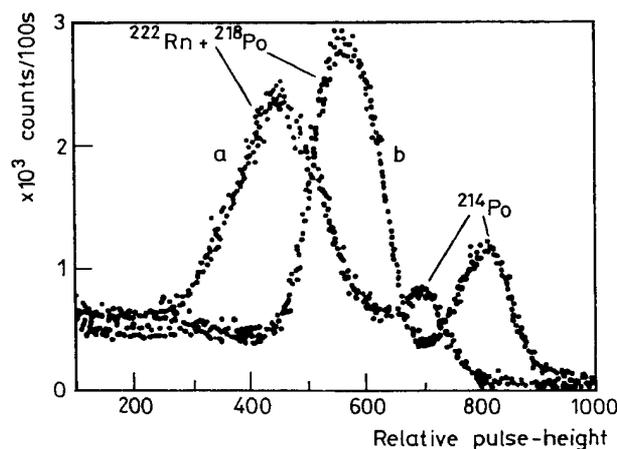


Fig. 10. Pulse-Height Spectra for ²²²Rn and Its Daughters Measured at a: 13.0°C, b: -65 ± 0.7°C

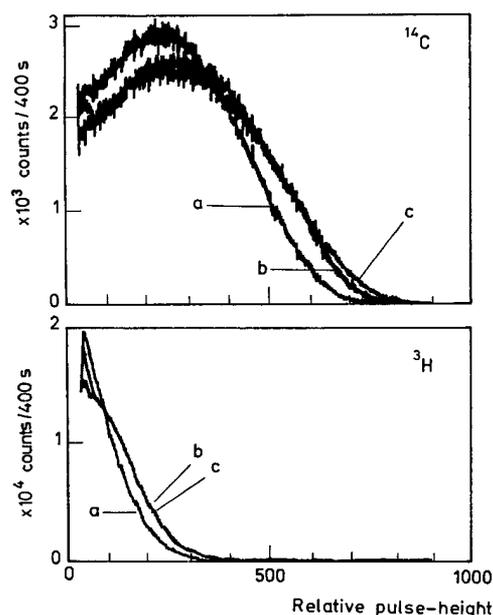


Fig. 11. Pulse-Height Distributions for ¹⁴C and ³H Measured at a: 8.8°C, b: -12 to -11.2°C, c: -67 to -66.2°C

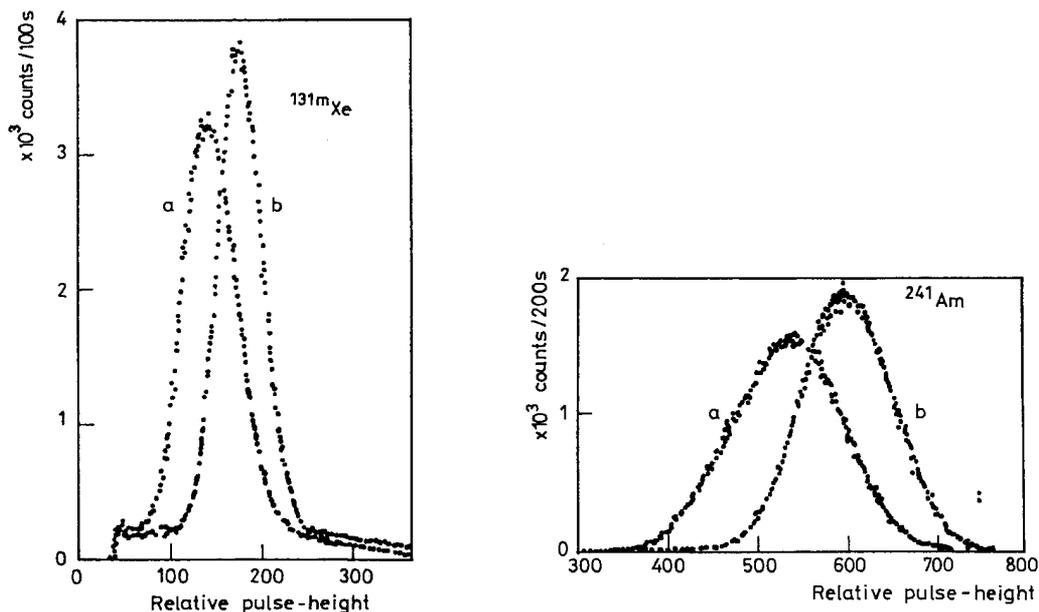


Fig. 12. Pulse-Height Spectra for ^{131m}Xe and ^{241}Am Measured at a: 13.0°C , b: $-65 \pm 0.7^\circ\text{C}$

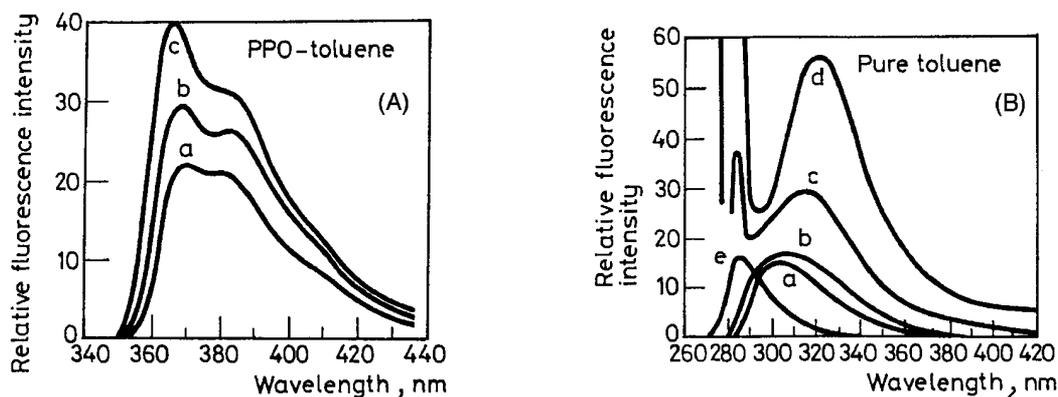


Fig. 13. (A) Fluorescence Spectra of PPO-Toluene Solution at (a) 23.5°C , (b) $-20.9 \pm 0.9^\circ\text{C}$, (c) $-40.9 \pm 0.9^\circ\text{C}$. (B) Fluorescence Spectra of Pure Toluene (a to d) and Toluene in Hexane (e) at (a) 23.3°C , (b) $3.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$, (c) $-20.5 \pm 0.4^\circ\text{C}$, (d) $-59.9 \pm 0.4^\circ\text{C}$, (e) 23.2°C

分解能とは (ピークの半値幅)/(ピークのエネルギー) で表される値で、ピークの分解能が向上したということは、接近するピーク相互の識別がより容易になったことを意味する。

次のテーマは測定系のどこに蛍光の増加をもたらす原因が存在するかである。詳細は省略するが、例外的な現象の原因を追求していくと、冷却化でLSの溶媒であるトルエンにおいて蛍光の増加が起こっている現象に行き着いた (Fig. 13).³²⁾ 例によって、トルエンだけでなくベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族、³³⁾ さらに *n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2,4-

ジメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタンなど脂肪族の蛍光の温度依存性へ、³⁴⁾ さらには種々の無機化合物発光の温度依存性へ、さらには光合成における暗反応の温度依存性へとテーマは拡大の一途をたどった (Fig. 14)。

後に文献調査で、冷却下の蛍光の変化に関して、LSSにおけるバランスポイントの変化に原因を求めると、高濃度PPO-トルエン溶液においては冷却下のPPO励起二量体の形成に原因を求めており、^{44,45)} 本研究のような純溶媒に見られる蛍光の温度効果は説明できない。また、逆に冷却化で蛍光強度の低下するものを求めて、試行錯誤の結果やはり

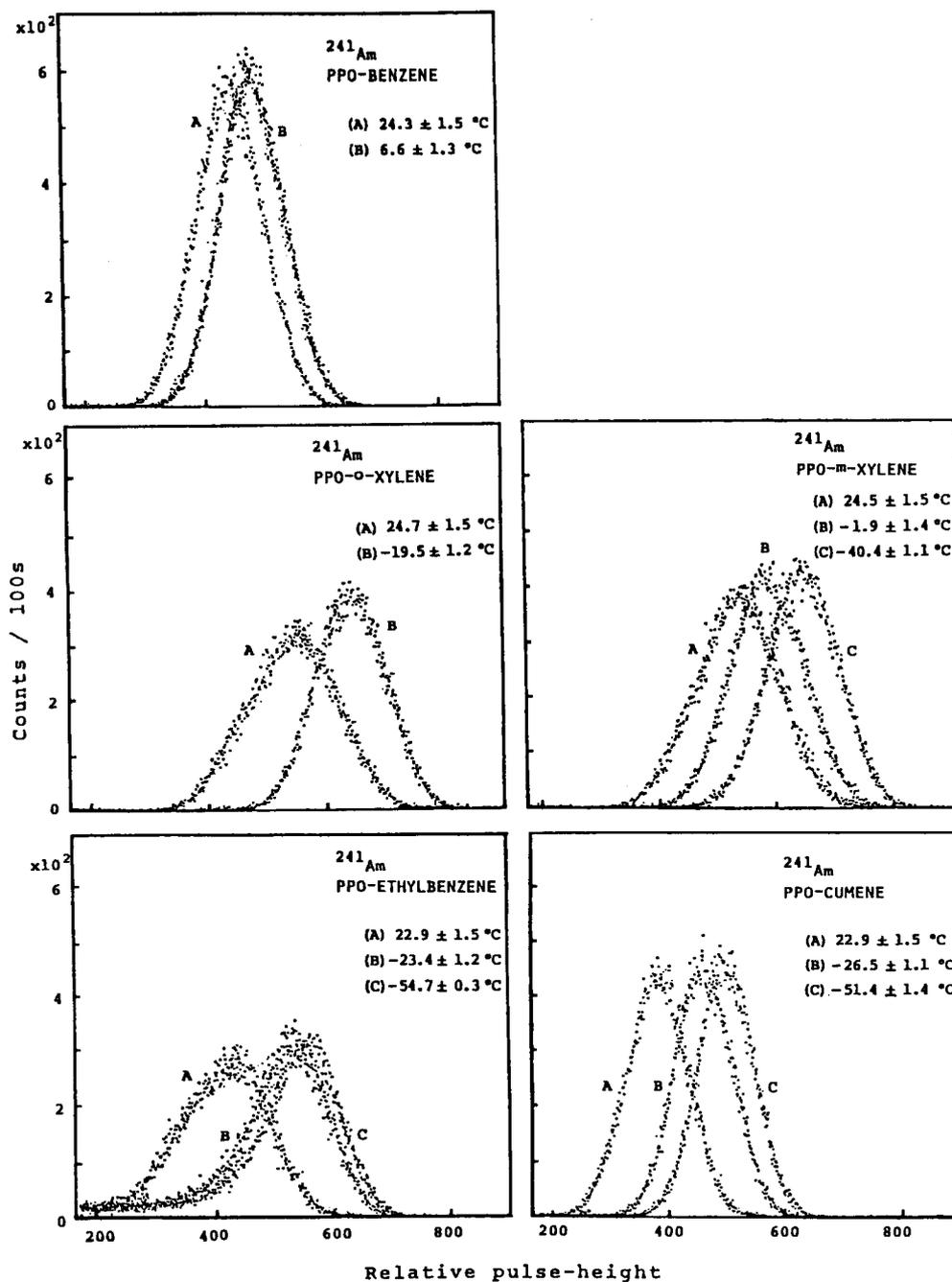


Fig. 14. Effect of Temperature on Pulse-Height Distributions for ^{241}Am in PPO Solutions of Benzene, O-Xylene, M-Xylene, Ethylbenzene and Cumene

それらの化合物が存在するのを見出した。拡張、また拡張である。しかし、残念ながらこれらの結果については、未発表のデータの山が眠っている。協力してくれた歴代の助手、卒論生、大学院生のためにも、今後これら未発表のデータを発表したいと思っている。

4. 自然の束一性に注目した例

4-1. 酵素中の微量金属の存在 その1つの例

は酵素中の微量金属元素についてである。ある種の酵素、あるいはタンパク質に金属が含有されていることはよく知られている。このテーマは、放射線照射により生体内に生ずる活性酸素について研究していたときに、たまたま、SOD (superoxide dismutase) を扱ったことに端を発している。浮かんだ疑問は「金属を含有する酵素は、現在知られているよりはるかに多いのではないか」と言うものであ

った。これまた、「自然の束一性」に基づく拡張である。このアイデアを薬学分野の研究者達に、学の内外を問わず機会を見て話したが、10人中8人まで否定的であった。しかし、数十種類の酵素を精製し、熱中性子放射化で定量すると、やはり全体の数%程度の酵素には金属が含まれていることが判明した。³⁵⁾ 当然、試料調製段階における金属混入の可能性はあるので、そのための対策は行った。現在は、ようやく結晶化の段階に至っている。幸いなことに、結晶構造の解析については、この分野の第一人者である横浜市立大学教授の佐藤衛先生との共同研究として将来が開けている。後に残る方々の御努力に大いに期待しているところである。この研究に関しては、学会発表を数回行い、投稿論文を準備中である。

5. 結果の応用

5-1. 天然水中のラドンの測定 今まで述べた結果を応用して天然水（井戸水、河川、湧水）中のラドン濃度を測定した。ラドン試料は天然水21のトルエンにより抽出した。抽出率は水温とトルエン量で決まる。LS量は空気ルミネッセンスを防ぐた

め20 mlとした。¹⁹⁾ これにPPOを加えて、3.5時間放置し過渡平衡に達したものを、改良積分計数法を用いLSSで測定した。⁸⁻¹¹⁾ トリウム系列のトロンとその娘核種による影響は、測定時間など測定条件により除去した。³⁶⁾

Fig. 15には、サンプリング地点とラドン濃度を示した。高濃度ラドンを含む湧泉と井戸は、武蔵野を源流とする4つの川と多摩川に沿って分布しており、その濃度は下流になるにしたがって減少している傾向が見られる。これは、天然水の主な湧出地点（水源）から下流に流れてゆく間に、ラドンが空气中に散逸、あるいは減衰することが主たる原因となっていると思われる。本研究で測定されたラドン濃度は、最も高い場合（22.9 Bq/l）でも、日本有数の高ラジウム地域である三朝の温泉水のラドン濃度1800 Bq/l³⁷⁾の1/100程度である。また、われわれが通常に飲用に用いている公共水道のラドン濃度は0.1 Bq/l程度であり、井戸、湧泉の平均値の1/44に過ぎない。

5-2. 屋内ラドン濃度の測定 屋内のラドン濃度は、活性炭を含む測定バイアルを24—48時間空

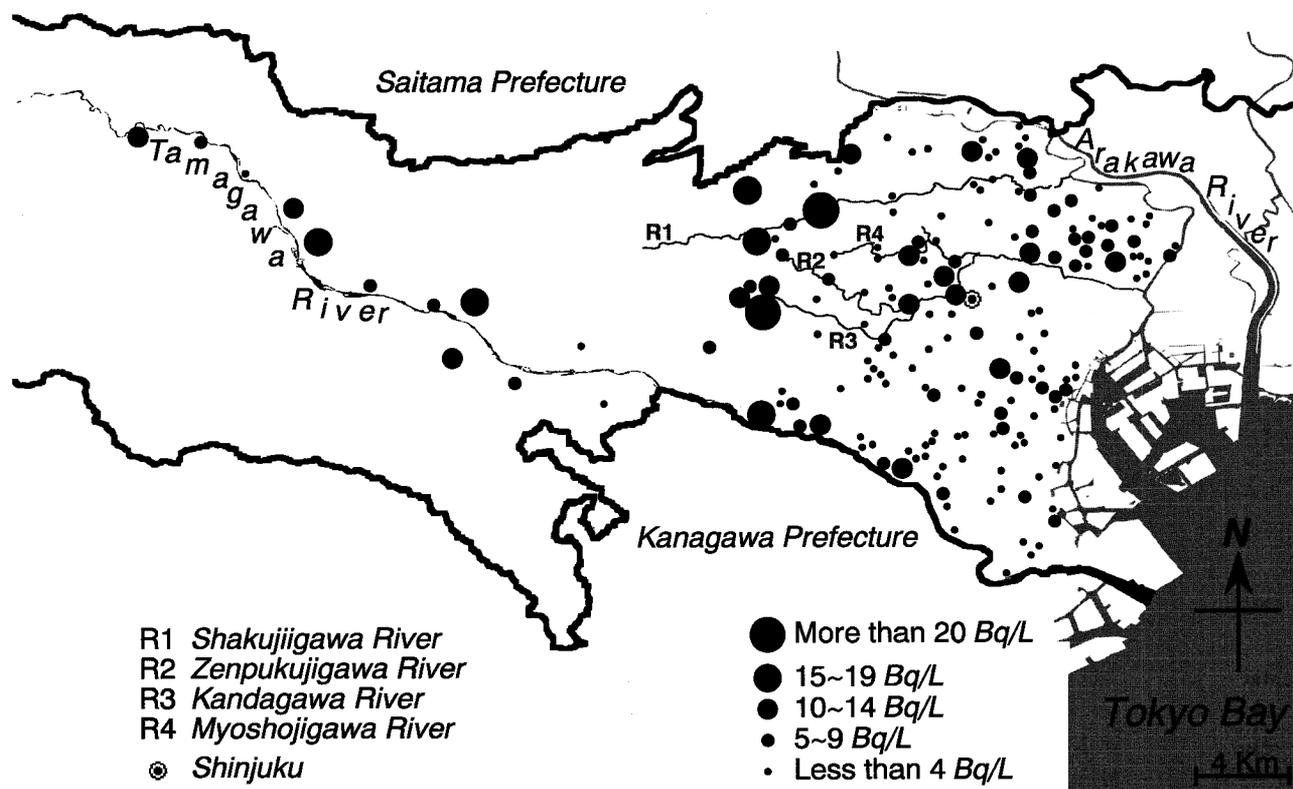


Fig. 15. Location of Study Area and Sampling Sites on Part of a Geologic Map of Tokyo
 Symbols indicate levels of ²²²Rn activity concentrations

中に置き活性炭にラドンを吸着させ、10 ml の LS を加え 8 時間以上放置し、活性炭に吸着されたラドンの活性炭—LS 間の平衡が成立してから LSS で測定した。活性炭検出器の較正には空気ルミネッセンスを利用して調製した既知量のラドンをを用いた。^{19,24,27,38,40)} 活性炭検出器の温度、湿度に対する影響に関する研究結果から室内の温度、湿度が検出器に影響を与えないこと、³⁹⁾ また、トリウム系列のトロンとその娘核種による影響は、測定時間など測定条件により除去しうることを確認した。³⁹⁾ サンプルリングは東京都、埼玉県、神奈川県、千葉県、茨城県の 387 の一般家屋を対象に行った。サンプルリング時における温度は 18—22°C、相対湿度は 31—72% であった (Fig. 16)。³⁹⁾

コンクリート建築の平均ラドン濃度 (29.2 Bq·m⁻³) は木造建築 (16.6 Bq·m⁻³) の 1.8 倍であった。Doi (1994)⁴¹⁾ は、木造家屋のラドン濃度を 9—16 Bq·m⁻³ と報告している。近年、気密性の高い木造住宅も造られてはいるが、一般にはやはりコンクリート建築の方が気密性が高いことを反映するものと思われる。最高濃度 (140.7 Bq·m⁻³) は、換気の悪い、狭いコンクリート製の家屋で得られている。すべての家屋の平均ラドン濃度は 22.7 Bq·m⁻³ であった。³⁹⁾

6. 研究方法についての反省

以上のような研究手法に問題がないかと問われれば、注意すべき落とし穴があると答えざるを得ない。すなわち、この方法に従って実験を進めると、次から次へと関連するテーマが生じ、收拾がつかなくなるおそれがあることである。適当なところで拡大路線を小休止し、論文という形にする必要があるのは言うまでもないが、その点の見極めに失敗すると私の場合のように、未発表のデータがノートの山に眠ると言う結果に陥りかねない。

一方、周りを見回しても似たような研究が見あたらないと、卒論生、大学院生の大半はがっかりする場面が多いことも欠点になるかもしれない。一般に学生は海のものとも山のものともつかないテーマは好まない。これは何も学生だけではない。流行のテーマに参加し、結果としてほんのわずかな寄与しかできなくとも、流行のテーマが好きなのである。ブランド志向と相通ずる心理のようだ。さらに、アイデアを補完するために実験段階以前で多くのテストをする場合がある。テスト、言い換えれば「探り針」を使って勘を頼りにテーマの適否を判断する段階である。当然、時間は掛けられない。その場合は条件のコントロールは勘を働かせて省略する場面が多い。この場を見て、実験になっていないと感じた人もいるようである。

反面に良い点は、あまり同様のテーマがないため

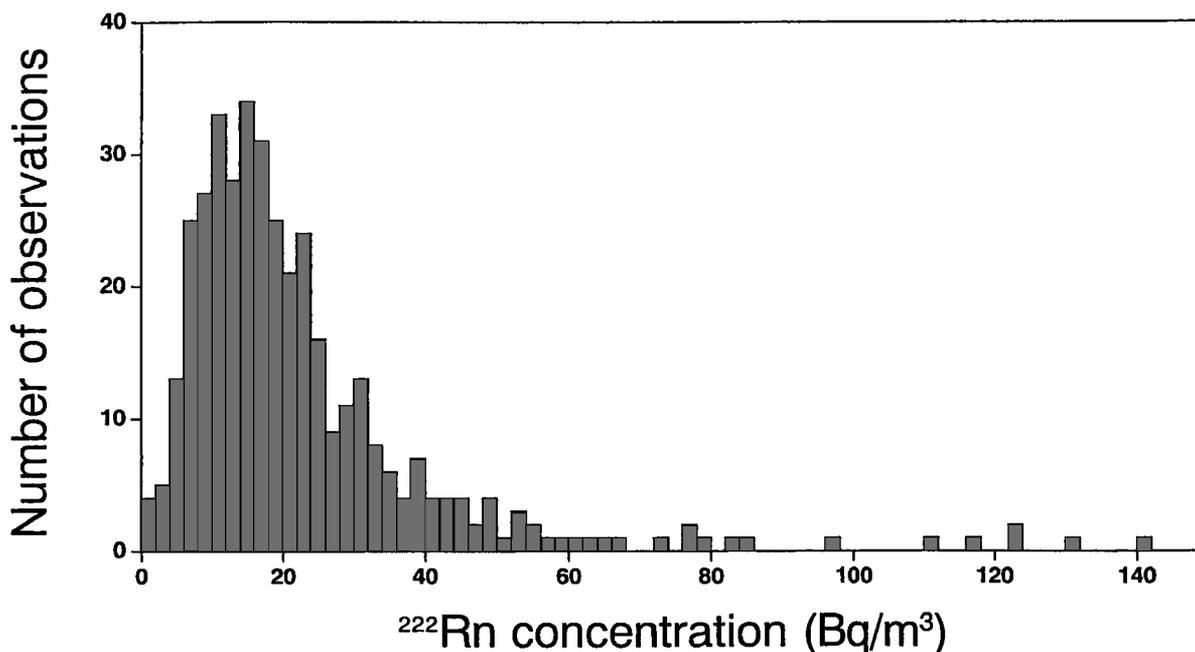


Fig. 16. The Distribution of ²²²Rn Activity Concentration in 387 Homes in Tokyo

競争に巻き込まれずに自分のペースで研究が進めやすいことであろうか。これは、日頃から流行のテーマは追わず、設定したテーマに関する論文は当初は読まず、まず自分が発想してアイデアがある程度集まってから読むようにする態度と表裏一体をなすものであろうか。

7. 教育・研究への提言

最後に自然の束一性に基づく研究をしてきた立場から、科学教育、特に基礎の教育について2,3述べたいと思う。結論から言うと、基礎教育は自然の束一性に着目することにより、より包括的な見透しの聞く学習が可能となり、教授時間の短縮にもつながると思われる。例えば、原子核の殻モデルと聞く拒絶反応を起こす人もあるかもしれないが、原子核の構造と原子の構造には実に多くの共通点があり、同様の概念が通用するところが多い。これは当然で、マイヤーは原子になぞらえて原子核の殻モデルを考えたと思われるからである。勿論異なる点もある。そこを強調すれば難解なことを、既に分かっている知識を基に理解でき学習効率は必ず上がる。

また、薬学生の不得手とする無機化学においても、元素の周期性を徹底的に推し進め同族元素の代表となる元素との類比の上に、同族元素の化学的性質を理解させれば眠気を催させる各論の大半を割愛できる。むしろ、原子量の増加に伴って同じ族でも徐々に性質は変化するが、それはその原因を理解させれば足りることである。

量子化学は、シュレディンガーの方程式を解いても、複雑な有機化合物の性質は導けない。代表的な化合物の分子軌道法による扱いを練習すれば、各論の為に割いていた時間の短縮も可能であろう。その後の実験に確たる見透しをもたらすと思う。シュレディンガーは大切だが実際の有機化合物の性質を導くためにさらに分子軌道法への橋渡しがなければ、薬学の教育としてはほとんど役に立たないのではないか。

このように自然の束一性に基づく包括的な教授法は、教える側にはかなりの準備と負担が必要となるが、最終的には講義時間の節約と学生たちが自ら研究の場に立つとき、有意義な知識をもたらすものであると思う。

次は学習よりむしろ研究に関連すると思われるが、大学院学生の研究態度を見て感ずることは、ブ

ラックボックスが多すぎることである。全部のブラックボックスを開き、すべて分かってから研究をしなければならないなどと、非現実的なことを述べるつもりはない。実際に使用している機器類の多さは十分知っているつもりである。しかし、たとえば、少なくとも自分の実験の最終結果を測定する機器についてはかなりの程度まで知らなければ大魚を逸することになりかねない。

例を挙げると、もし、ある学生がある標識化合物の小動物の器官への集積率をLSSで測定しているとする。そのテーマについては既に20年ほど前の著名な研究者の研究があるが、学生の実験方法が権威者のものと全く同じなのに、結果は自分のそれと大きく異なるとする。(当然方法の間違いがある可能性が大で、繰り返し細心の注意を払って繰り返す必要があるが、) その場合は、以前の報告に誤りがある可能性はある。それは、最終測定手段であるLSSは進歩しており、20年前にはLSSで現在は問題となる化学ルミネッセンスに対する知識は、LSSの専門家でなければ無いのが普通であり、また、LSSそのものにも化学ルミネッセンスに対する備えがない可能性があるからである。残念ながら、現在のLSSを使用する方々の9割くらいはやはり知らないようである。これは、教える側にいる我々薬学にいる放射化学・放射薬品学の教員にも責任の一端はあるが、メーカーや取扱説明書の説明に何らの疑いも抱かず、手を動かすだけでは研究者と言うにはほど遠い。やはりブラックボックスは少ない方がよいようだ。

謝辞 多年にわたり研究にご協力頂いた、共立薬科大学・放射薬品学教室の歴代の助手、大学院生、卒論生の方に感謝致します。また、慈恵会医科大学助教授・滝上 誠先生、同大学講師・吉沢幸夫先生、東京都老人研究所ポジトロン医学研究所主任研究員・石渡喜一先生、元理化学研究所主任研究員・野崎正先生、元日本原子力研究所原子炉研究所員・油井多丸先生、とりわけ、研究に際し多大なご援助を頂いた今は亡き元東京都立大学教授村上悠紀雄先生、歴代の共立薬科大学の学長先生、理事長先生に深謝いたします。また、これらの研究に際し、文部省科学研究費、日本私学振興財団・学術振興資金のご援助を頂いたことを感謝いたします。

REFERENCES

- 1) Basson J. K., Steyn J., *Proc., Phy. Soc., A*, **67**, 297–298 (1954).
- 2) Steyn J., *Proc., Phy. Soc., A*, **69**, 865–867 (1955).
- 3) Flynn K. F., Glendenin L. E., *Phys. Rev.*, **116**, 744–748 (1959).
- 4) Goldstein G., *Nucleonics*, **23**, 67–69 (1965).
- 5) Horrocks D. L., Studier M. H., *Anal. Chem.*, **33**, 615–620 (1961).
- 6) Homma Y., Murakami Y., *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 173–184 (1977).
- 7) Flynn K. F., Glendenin L. E., Prodi V., “Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting,” ed. by Horrocks D. L., Peng C. T., Academic Press, London, 1971, pp. 687–696.
- 8) Homma Y., Murase Y., Handa K., *Appl. Radiat. Isot.*, **45**, 341–344 (1994).
- 9) Homma Y., Murase Y., Handa K., *J. Radioanal. Nucl. ChemLett.*, **187**, 367–374 (1994).
- 10) Homma Y., Murase Y., Handa K., “Liquid Scintillation Spectrometry 1992,” ed. by Noaks, J., Polach H., Schonhofer F., RADIOCARBON, Tucson, Arizona, 1993, pp. 59–62.
- 11) Homma Y., Murase Y., Handa K., *Appl. Radiat. Isot.*, **45**, 699–702 (1994).
- 12) Homma Y., Murase Y., Handa K., “Atmospheric Radon Families and Environmental Radioactivity III,” ed. by Research Committee on Atmospheric Radon Families, The Atomic Energy Society of Japan, 1995, pp. 47–50.
- 13) Homma Y., Murakami Y., *Bunsekikiki*, **15**, 227–232 (1977).
- 14) Homma Y., Murase Y., Sonehara K., *J. Radioanal. Nucl. ChemLett.*, **105**, 241–284 (1986).
- 15) Homma Y., Morita-Murase Y., Handa K., Abstracts of papers, The 39th Symposium on Radiochemistry, Niigata University, October 3, 1995, pp. 217–218.
- 16) Homma Y., Morita-Murase Y., Handa K., Abstracts of papers, The 40th Symposium on Radiochemistry, The Institute of Physical and Chemical Research, October 22, 1996, p. 280.
- 17) Homma Y., Murase Y., Takiue M., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **119**, 457–466 (1987).
- 18) Dondes S., Hartecck P., Kunz C., *Radiat. Res.*, **27**, 174–210 (1966).
- 19) Murase Y., Homma Y., Takiue M., *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 295–298 (1989).
- 20) Murase Y., Homma Y., Takiue M., Aburai T., *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 291–294 (1989).
- 21) Homma Y., Murase Y., Takiue M., Aburai T., “The Radioecology of Natural and Artificial Radionuclides,” ed. by Feldt W., Verlag TUV Rheinland GmbH, Koln, 1989, pp. 493–498.
- 22) Homma Y., Murase Y., Takiue M., Aburai T., “Environmental Radon,” ed. by Shimo M., Tsujimoto T., Electron Science Institute, Osaka, 1992, pp. 333–340.
- 23) Homma Y., Murase Y., Handa K., Murakami I., Abstracts of papers, Second International Conference on Isotopes, October 12–16, 1997, Sydney Australia, p. 62.
- 24) Homma Y., Murase Y., Murakami I., Handa K., Horiuchi K., “Radon and Thron in the Human Environment,” ed. by Katase A., Shimo M., World Scientific, River Edge, NJ, 1998, pp. 61–65.
- 25) Murase Y., Homma Y., Takiue M., “The Radioecology of Natural and Artificial Radionuclides,” ed. by Feldt W., Verlag TUV Rheinland GmbH, Koln, 1989, pp. 509–513.
- 26) Morita-Murase Y., Homma Y., “Isotope Production and Applications in the 21st Century,” ed. by Stevenson N. R., World Scientific, River Edge, NJ, 1999, pp. 112–116.
- 27) Homma Y., Murase Y., Handa K., Koyama S., Suzuki N., Horiuchi K., “Atmospheric Radon Families and Environmental Radioactivity III,” ed. Research Committee on Atmospheric Radon Families, The Atomic Energy Society of Japan, 1995, pp. 18–21.
- 28) Homma Y., Murase Y., Handa K., Koyama S., Suzuki N., Horiuchi K., “Liquid Scintillation Spectrometry 1994,” ed. by Noaks J., Polach H., RADIOCARBON, Tucson, Arizona, 1996, pp. 115–120.
- 29) Morita-Murase Y., Murakami I., Homma Y., *Chem. Lett.*, **10**, 1158–1159 (2000).
- 30) Homma Y., Murase Y., Ishii M., *J.*

- Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **95**, 263–270 (1985).
- 31) Homma Y., Murase Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **119**, 355–366 (1987).
- 32) Homma Y., Murase Y., Ishii M., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **95**, 281–290 (1985).
- 33) Homma Y., Murase Y., Sonehara K., *Appl. Radiat. Isot.*, **38**, 91–98 (1987).
- 34) Murase Y., Homma Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **146**, 215–222 (1990).
- 35) Ohara K., Morita-Murase Y., Murakami I., Homma Y., The 8th Symposium of Atomic Energy Research Center.
- 36) Murase Y., Homma Y., Murakami I., Handa K., *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 861–865 (1998).
- 37) Morishima H., Koga T., Kawai H., Kondo S., “Environmental Radon,” ed. by Shimo M., Tsujimoto T., Electron Science Institute, Osaka, 1992, pp. 428–437.
- 38) Homma Y., Murase Y., Handa K., Koyama S., Suzuki N., “Liquid Scintillation Spectrometry 1994,” ed. by Cook T., Harkness D. D., RADIOCARBON, Tucson, Arizona, 1996, pp. 111–116.
- 39) Murase Y., Homma Y., Murakami I., Handa K., Horiuchi K., *Appl. Radiat. Isot.*, **50**, 561–565 (1999).
- 40) Morita-Murase Y., Murakami I., Homma Y., *Chem. Lett.*, **10**, 1158–1159 (2000).
- 41) Doi M., Fujimoto K., Kobayashi S., *Health Phys.*, **66**, 43–49 (1994).
- 42) Homma Y., Murase Y., Handa K., “In Liquid Scintillation Spectrometry 1992,” ed. by Noaks J., Polach H., Schonhofer F., RADIOCARBON, Tucson, Arizona, 1993, pp. 63–67.
- 43) Takiue M., Ishikawa H., *Nucl. Instrum. Methods*, **159**, 139 (1979).
- 44) Birks J. B., Conte J. C., *Proc. Royal Soc., Ser A*, **303**, 85 (1968).
- 45) Georghio S., Munto I. H., “In Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting, Proc. Int. Conf., 1970,” ed. by Horrocks D. L., Peng C. T., Academic Press, 1971, p. 339.
- 46) Morita-Murase Y., Murakami I., Homma Y., *Chem. Lett.*, **3**, 238–239 (2001).
- 47) Takiue M., Fujii H., Homma Y., “The Radioecology of Natural and Artificial radionuclides,” ed. by Feldt W., Verlag TUV Rheinland GmbH, Koln, 1989, pp. 503–508.
- 48) Takiue M., Fujii H., Homma Y., *Appl. Radiat. Isot.*, **41**, 195–198 (1990).
- 49) Homma Y., Murase Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **146**, 205–210 (1990).
- 50) Homma Y., Murakami Y., *Chem. Lett.*, **5**, 449–452 (1976).
- 51) Homma Y., Murakami Y., *Radioisotopes*, **25**, 315–322 (1976).
- 52) Homma Y., Murakami Y., *Radioisotopes*, **26**, 74–79 (1977).
- 53) Aburai T., Homma Y., Murakami Y., *Radioisotopes*, **26**, 146–150 (1977).
- 54) Homma Y., Murakami Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1251–1256 (1977).
- 55) Homma Y., Murakami Y., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **28**, 738–739 (1977).
- 56) Murakami Y., Homma Y., *J. Label. Comp. Radiopharm.*, **13**, No. 2 (1977).
- 57) Homma Y., Kurata K., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **30**, 345–348 (1979).
- 58) Homma Y., Murase Y., Ishii M., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **31**, 399–403 (1980).
- 60) Homma Y., Sugitani Y., Matsui Y., Matsuura K., Kurata K., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **31**, 505–508 (1980).
- 61) Homma Y., Murase Y., Ishii M., *J. Radioanal. Chem.*, **76**, 283–288 (1983).
- 62) Adams M. J., Ruth T. J., Homma Y., Pate B. D., *Appl. Radiat. Isot.*, **36**, 935–937 (1985).
- 63) Homma Y., Murase Y., Sonehara K., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **105**, 241–284 (1986).
- 64) Homma Y., Murase Y., Sonehara K., Ishii M., *J. Label. Comp. Radiopharm.*, **23**, 791–797 (1986).
- 65) Suwa M., Kogawa O., Nowatari H., Murase Y., Homma Y., Hashimoto Y., *J. Label. Comp. Radiopharm.*, **31**, 349–354 (1992).
- 66) Ishiwata K., Saito N., Yanagawa K., Furuta R., Ishii S., Kiyosawa M., Homma Y., Ishii K., Suzuki F., Sennda M., *Nucl. Med. Biol.*, **23**, 285–290 (1996).
- 67) Kawamura K., Ishiwata K., Tajima H., Ishii S., Shimada Y., Matsuno K., Homma Y., Sennda M., *Nucl. Med. Biol.*, **26**, 915–922 (1999).
- 68) Kawamura K., Ishiwata K., Futatsubashi S., Ishii Y., Ouchi Y., Homma Y., Senda M.

-
- Appl. Radiat. Isot.*, **52**, 225–228 (2000).
- 69) Kawarura K., Ishiwata K., Tajima H., Ishii S., Matsuno K., Homma Y., Senda M., *Nucl. Med. Biol.*, **27** 255–261 (2000).
- 70) Kawamura K., Ishiwata K., Shimada Y., Kimura Y., Kobayashi T., Matsuno K., Homma Y., Senda M., *Ann. Nucl. Med.*, **14**, 285–292 (2000).