



入門講座

分析試験法編-6

放射化分析

平井昭司
Shoji Hirai

武蔵工業大学 工学部
エネルギー基礎工学科 教授

Activation Analysis

1 放射化分析とは

放射化分析は元素(厳密には原子核)にエネルギーを持った中性子、荷電粒子(α 線、陽子線、電子線など)あるいは光量子(光子)を照射し、原子核反応を起こさせ、生成した放射性核種の放射能を測定して、元素の定性分析あるいは定量分析を行う方法である。放射能測定において、放射線のエネルギーまたは放射性核種の半減期の測定に基づいて定性分析を、また、放射線の放射能強度の測定に基づいて定量分析を行う。このように放射性核種を生成させることから放射化分析の名前が付いている。

2 放射化分析の種類

2.1 放射化分析の名前

放射化分析の名前は、照射する放射線の種類により区別されている。主に、照射する放射線に中性子を使用するのを中性子放射化分析(Neutron Activation Analysis: NAA)、荷電粒子を使用するのを荷電粒子放射化分析(Charged Particle Activation Analysis: CPAA)、光量子を使用するのを光量子放射化分析(Photon Activation Analysis: PAA)と分類し、大別している。さらに、照射後、放射能測定において妨害となる放射性核種を分離・除去したり、分析目的核種を選択的に分離・濃縮する化学操作を行う場合には、放射化学(Radiochemical)の語句が各分析法に接頭される。また、照射した試料を何ら化学的操作を加えずに直接放射能測定する場合には、機器(Instrumental)の語句が接頭される。現在、一般に放射化分析と言うと機器中性子放射化分析を指すことが多い。

2.2 放射化分析を構成するシステム

放射化分析は、照射する放射線の種類により名称がいろ

いろ区別されているが、分析を構成するシステムは、主に照射システム、放射能測定システム、解析システムの三つの要素から構成されている。一例として、中性子放射化分析のシステムを図1に示す。分析目的元素が標的核で、放射化された生成核が壊変する際放出する γ 線を測定して分析を行う。

2.2.1 照射システム

放射線の発生源となる照射システムは、研究用原子炉、加速器、放射性核種等がある。中性子照射には、研究用原子炉がほとんどの場合利用されているが、ときには陽子、重陽子、 α 粒子などの荷電粒子を加速器(サイクロトロン、バンデグラフ、コッククロフト・ワルトン、ライナックなど)により加速し、適当なターゲットに衝突させ、その際原子核反応で発生する中性子を利用するのと、放射体中性子源と言われる α 放射体(^{210}Po 、 ^{226}Ra 、 ^{241}Am など)とベリリウムの混合物から発生する中性子、 γ 放射体(^{124}Sb 、 ^{226}Ra など)とベリリウム混合物から発生する中性子、自発核分裂性核種(^{252}Cf など)から放出する中性子が利用されている。

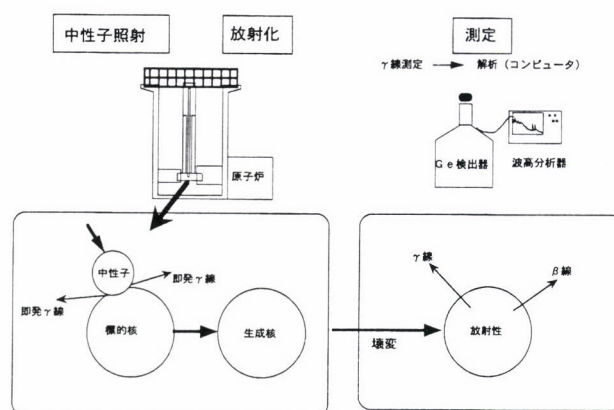


図1 中性子放射化分析のシステム

一般に、原子炉からの中性子束密度は、加速器および放射体中性子源からの中性子束密度に比較して非常に大きいことから、放射能測定において検出感度を上げる(分析感度の向上)意味から広く使用されている。

荷電粒子照射には、種々の加速器が利用され、陽子、重陽子、 α 粒子、 ^3He 粒子などが一定エネルギー以上で加速され、原子核に衝突させて放射化している。荷電粒子と原子核が原子核反応を起こすには、原子核のクーロン斥力(障壁)以上のエネルギーで衝突させなくてはならず、概ね数MeV以上の高エネルギーの加速を要している。

光量子照射には、ライナック(線形加速器)で10~30MeVに加速した電子ビームを白金板などに照射し、発生する制動放射線(光量子)を用いている。

2.2.2 放射能測定システムと解析システム

試料を照射した以降の放射能測定システムと解析システムについては、中性子照射、荷電粒子照射、光量子照射いずれの照射システムを使用しても照射システムの使用による違いはなく、試料及び分析目的核種の種類、分析元素量などにより多様の放射能測定システムを選択することができる。多くは γ 線あるいは β 線を計測する放射能測定システムを使用している。

β 線(β^+ 線および β^- 線)は最大エネルギーからゼロまでの連続エネルギーを持つことから核種の判別には利用できなく、半減期及び放射能強度の測定のみ利用される。そのため、放射化学的分離操作を必要とすることが多い。一方、 γ 線は放射性核種に固有のエネルギーを持つことから、エネルギー測定をも行うことにより核種の判定を行うことができる。特に、多くの放射性核種は γ 線を放出していることから、性能の良い γ 線測定システムが容易に利用できることから、現在はこの測定システムが主流となっている。

それゆえ、解析システムにおいてはこの γ 線システムの場合だけが問題となっている。すなわち、エネルギー分解能の良い γ 線検出器(Ge検出器)を利用して放射能測定を行うと、いろいろの放射性核種からの γ 線スペクトルを一度に収集することになり、数多くの γ 線を解析することと、複雑に重なり合った γ 線を解析しなければならない、迅速で正確度の高い結果を導き出すコンピュータの手助けが必要になってくる。このようなとき、解析システムが重要なポイントとなる。解析プログラムは、 γ 線測定システムを製作しているメーカーで提供しているが、ユーザーが独自に開発した放射化分析専用の解析プログラムも利用できる。

3 放射化分析の特徴

中性子放射化分析、荷電粒子放射化分析、光量子放射化分析のいずれも、放射体線源を除き研究用原子炉あるいは加速器という非常に大がかりな(高価な)機器を使用しなくてはならず、また、放射線あるいは放射能を取り扱える施設でしか分析が行えないという制限がある。このことは本分析法が広く普及する最大の欠点となっているが、欠点を克服する以上の最大の特長を持っている。それは本分析法が原子核反応に基づいた原理(原子核一つづつと反応している)で分析を行っていることで、分析感度が他の分析方法に比較して一段と良いからである。さらに、一度放射化してしまえば、環境からの汚染や分析操作中での汚染による分析値への影響が全くないことから(分析対象の同位体と汚染による同位体では異なっている)、微量・超微量元素を扱うのにクリーンルームなどの設備が無くても正確な分析値を提供できる方法になっている。図2に通常の化学分析と放射化分析とのプロセスの違いを示している。放射化の段階で分析対象核種が変わっている。

放射能測定における γ 線測定では、特別な場合を除き γ 線の試料中での他の物質との相互作用や減衰等は非常に僅かであるので、化学分析法とは異なり化学干渉による分析値のずれは起こらない。そのため、多くの分析法の中で正確な分析値を提供する方法の一つに挙げられている。それゆえ、国内外の種々の標準物質の元素含有量の認証値の決定に、本法が数多く使用されている一つにもなっている。

3.1 中性子放射化分析の特徴

中性子は電荷がないことから、試料内部まで浸透・透過し、いろいろの原子核と核反応を起こしやすい。特に、主流となっている研究用原子炉を利用した中性子放射化分析

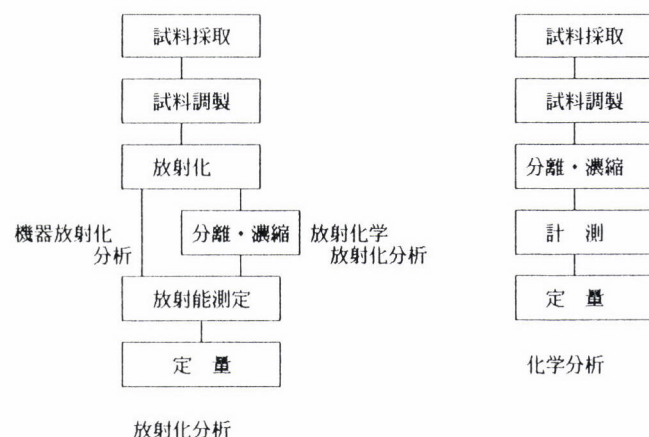


図2 放射化分析と化学分析とのプロセスの違い

では、エネルギーの低い熱中性子が大部分であるので、 (n, γ) 反応が主反応となり生成放射性核種は、分析対象核種の質量数が1多い同位体となる。一方、加速器や放射体線源からの中性子は、熱中性子以上のエネルギーを持っているので、 (n, p) 、 (n, α) 、 $(n, 2n)$ などの反応が起こり、異なった同位体を生成する。

熱中性子を利用した場合、分析できるのは周期表でフッ素以上の高い原子番号の元素を分析できる。また、核反応における発熱も少ないことから、生体試料なども容易に分析できる。一方、加速器や放射体線源を用いた場合、中性子源が点線源であることから、線源から離れるに従って減弱(距離の2乗に逆比例)するので、試料内における中性子束密度の減衰の補正を行わなくてはならない。これは加速器を使用する荷電粒子放射化分析および光量子放射化分析においても共通的な問題である。高エネルギーの中性子を利用したときは、熱中性子と異なり軽元素との核反応が起こりやすく、これらの分析にはふさわしい。

3.2 荷電粒子放射化分析の特徴

高エネルギーの荷電粒子では、 (d, n) 、 (d, α) 、 (p, n) 、 (p, d) など多種の核反応が起こる。それゆえ、同一の生成核種が複数の原子核から生成することの補正を考慮しなければならない。また、試料中を荷電粒子が通過する際のエネルギー損失が急激に起こることから、生成放射能のエネルギー依存性を補正しなければならない。このエネルギー損失が大きいことは核反応が比較的試料表面付近で起こることになり、表面分析法に近い形で分析が行われることになる。ホウ素、炭素、窒素、酸素などの軽元素の分析には有効な手段となっている。

3.3 光量子放射化分析の特徴

光量子は連続エネルギー(最大10~30MeVからゼロ)の制動放射線が利用され、主に (γ, n) の核反応を起こさせている。生成放射性核種は、分析対象核種と同じ質量数が1小さい同位体になる。この場合、ほとんどの生成核は β^+ 壊変型になるので、0.511MeVの消滅 γ 線をともなうことになる。また、荷電粒子ほど試料内でのエネルギー損失が大きいので、ある程度試料内を均一に、かつ発熱量も少なく照射することができる。熱中性子放射化分析で困難な炭素、窒素、酸素、フッ素、リン、チタン、ジルコニウム、タリウム、鉛などが本法で分析できる利点がある。

4 中性子放射化分析の実際

4.1 照射設備

放射化分析の中でも一般的な原子炉中性子を利用する中性子放射化分析について解説する。研究用原子炉内には0.00数eVの遅い中性子から10数eVの速い中性子が連続的に存在している。その中でもエネルギー分布がマックスウエル分布する熱中性子(20℃の平均エネルギー:0.025eV)が大部分を占めている。放射化では主にこの熱中性子を利用するが、約0.4eV以上のマックスウエル分布をはずれた熱外中性子(エピサーマル中性子)や0.5MeV以上の高速中性子を利用することもある。熱外中性子には、特異的に原子核と共鳴吸収あるいは共鳴散乱反応を起こす共鳴中性子(1eV~1keV)とも言われる。わが国で中性子放射化分析に利用できる研究用原子炉は、表1に示すように限られた数しかない。一般に研究用原子炉の規模は最大熱出力の値で表すが、おおよそ最大熱中性子束密度とも比例する。また、各原子炉には熱中性子束密度の異なる照射場が用意され、目的に応じて種々の場所を利用することができる。高放射能を得るにはより高い熱中性子束密度の照射場で、短寿命核種を生成させるには、照射から取り出しまでを迅速に取り扱える気送管設備を利用する。

4.2 分析の原理

放射能分析から元素分析ができる原理は次の通りである。

中性子を照射し、核反応で生成する放射性核種の数(N^*)は、

$$N^* = f\sigma N \{1 - \exp(-\lambda t)\} / \lambda \quad \cdots \cdots (1)$$

となる。放射能(A)は、1秒間当りの放射性核種の壊変速度(λN^*)に等しいことから(1)式より

$$A = f\sigma N \{1 - \exp(-\lambda t)\} \quad \cdots \cdots (2)$$

となる。

ここで、 t は照射時間(s)、 N は放射化される核種の個数、 f は熱中性子束密度($n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)、 σ は放射化断面積(barn= 10^{-24}cm^2)、 λ は放射性核種固有の壊変定数[$(= \ln 2 / T(T: \text{半減期}) : \text{s}^{-1})$]である。半減期は、放射性核種の個数がある値から半分になるまでの時間で、放射能が半分になる時間とも等しい。さらに、核種の数(N)を分析元素の重量(W)(g)で表すと

$$N = W N_A \theta / M \quad \cdots \cdots (3)$$

となる。ここで N_A はアボガドロ数($=6.02 \times 10^{23}$ 個)、 θ は放射化される核種の同位体存在度、 M は分析元素の原子量である。(3)式を(2)式に代入すると放射能は、

$$A = f\sigma (W N_A \theta / M) \{1 - \exp(-\lambda t)\} \quad \cdots \cdots (4)$$

のように変換できる。それゆえ、分析試料を t_i 時間(s)照射

表1 わが国で中性子放射化分析法に利用できる研究用原子炉及び主な照射設備

原子炉名	所属	最大熱出力 (kW)	主な照射設備	熱中性子束密度 ($n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)	高速中性子束密度 ($n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)	カドミウム比
京大炉 (KUR)	京都大学 原子炉実験所	5×10^3	水圧輸送管	8.2×10^{13}	3.9×10^{13}	4
			傾斜照射孔	3.9×10^{12}	4.4×10^{11}	11
			黒鉛熱中性子柱	9.3×10^{10}	—	10400
			圧気送管—1	1.9×10^{13}	3.2×10^{12}	7
武蔵工大炉 (MITRR)	武蔵工業大学 原子力研究所 (現在停止中)	100	中央実験管	3.8×10^{12}	9.8×10^{11}	6
			照射溝	8.0×10^{11}	3.7×10^{10}	14
			照射室	1.0×10^9	0.9×10^6	100
			気送管	1.5×10^{12}	4.3×10^{11}	5
立教炉	立教大学 原子力研究所	100	中央実験管	3.7×10^{12}	2.0×10^{12}	3
			Fリング管	1.4×10^{12}	6.1×10^{11}	3
			回転試料棚	4.9×10^{11}	6.5×10^{10}	4
			気送管	1.5×10^{12}	—	—
JRR—2	日本原子力研究所 東海研究所	10×10^3	インコア	8.9×10^{13}	5.9×10^{13}	2
			垂直実験孔—1	1.3×10^{14}	2.8×10^{13}	2
			垂直実験孔—5	1.2×10^{13}	5.8×10^{10}	18
			気送管—2	6.5×10^{13}	2.5×10^{13}	5
JRR—3M	日本原子力研究所 東海研究所	20×10^3	水力照射HR1	1.2×10^{14}	1.7×10^{12}	5
			垂直照射RG	2.0×10^{14}	1.0×10^{14}	4
			放射化分析用PN3	1.9×10^{13}	6.0×10^9	300
			気送照射PN1	6.0×10^{13}	1.7×10^{11}	26
JRR—4	日本原子力研究所 東海研究所	3.5×10^3	Tパイプ	6.0×10^{13}	1.3×10^{13}	4
			Sパイプ	5.0×10^{13}	5.5×10^{12}	5
			気送管	4.0×10^{13}	7.5×10^{13}	4
JMTR	日本原子力研究所 大洗研究所	50×10^3	HR—1	1.1×10^{14}	8.8×10^{12}	—
			HR—2	1.3×10^{14}	2.1×10^{13}	—

し、 t_w 時間(s)後の放射能(A_w)は、

$A_w = f\sigma(WN_A\theta/M)\{1 - \exp(-\lambda t_i)\}\exp(-\lambda t_w) \cdots (5)$
 となる。分析では、この放射能 A_w を測定することになる。
 (5)式において f や σ の値を正確に求めるには非常に複雑で、困難な場合が多い。そのため f や σ の値は誤差の多い曖昧な数値となってしまう。この曖昧さをなくすために、元素の定量において分析試料と元素含有量が既知の標準物質と一緒に照射し、それぞれの放射能を比較して算出する比較法を使用する方法が多くなされている。

分析試料をX、標準物質をSの添字で表わし、分析試料と標準物質中の元素量の比を求めると、分析試料中の元素含有量(W_x)は、

$W_x = W_s \{A_{wx} \exp(\lambda t_{wx})\} / \{A_{ws} \exp(\lambda t_{ws})\} \cdots (6)$
 と単純な式になり、分析試料と標準物質の放射能(A_{wx} と A_{ws})と両試料を測定するまでの時間(t_{wx} と t_{ws})を求めて、元素量を定量することになる。このような比較法では、正確な中性子束密度、中性子スペクトルや放射化断面積が判明しなくても正確な定量値を得ることができる。

4.3 分析の誤差要因

中性子放射化分析での誤差要因は、試料を扱う上での分析化学的な誤差要因と放射能測定における誤差要因とがある。前者については放射化分析に限ったことではないので、後者についてのみ説明する。

放射能測定における γ 線測定一般において注意しなければならない誤差要因が幾つかある。第一に妨害核反応の影響である。分析を目的とする核種の生成は、熱中性子による(n, γ)反応であるが、高速中性子により(n, α)や(n, p)や($n, 2n$)反応が起き、分析を目的としない核種からも同一の核種が生成し、区別が付かない。このような場合、分析目的元素でなくても各反応により生成する核種の生成量を予め調べておき、その量を補正しなければならない。表2に主な妨害核反応の一例を示す。鉄鋼分析においては、鉄がマトリックスになることから鉄鋼中の微量のマンガンやクロムを定量する場合にはこの補正が必要で、例えば表1の立教炉で放射化したとき、鉄からの影響はマンガンを41ppm、クロムで39ppm程度ある。また、ウランを含有している場合、 ^{235}U の核分裂反応で質量数90及び140近傍の核種が生成される。この付近の質量数の核種を使用しての測定

表2 主な妨害核反応

目的生成核種	妨害核反応
^{27}Mg	$^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$ $^{30}\text{Si} (n, \alpha) ^{27}\text{Mg}$
^{28}Al	$^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$ $^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$
^{24}Na	$^{24}\text{Mg} (n, p) ^{24}\text{Na}$ $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$
^{56}Mn	$^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ $^{59}\text{Co} (n, \alpha) ^{56}\text{Mn}$
^{46}Sc	$^{46}\text{Ti} (n, p) ^{46}\text{Sc}$
^{51}Cr	$^{54}\text{Fe} (n, \alpha) ^{51}\text{Cr}$
^{52}V	$^{52}\text{Cr} (n, p) ^{52}\text{V}$
^{60}Co	$^{60}\text{Ni} (n, p) ^{60}\text{Co}$ $^{63}\text{Cu} (n, \alpha) ^{60}\text{Co}$
^{64}Cu	$^{65}\text{Cu} (n, 2n) ^{64}\text{Cu}$ $^{64}\text{Zn} (n, p) ^{64}\text{Cu}$
^{65}Zn	$^{66}\text{Zn} (n, 2n) ^{65}\text{Zn}$

では前記同様区別が付かない。このときも予めウラン量と生成する核種の生成量を調べて補正を行う。ランタン、セリウム、ネオジムなどの定量の際には注意を要する。核反応ではないがウランが存在していると100keV付近のX線を常時放出しているのも、サマリウムの定量に用いる ^{153}Sm の γ 線と重なるのでその補正をしなければならない。

第二に壊変形式に基づいた影響がある。異なった放射性核種から同一のエネルギーの γ 線を放出する場合がある。一方の核種が β^- 壊変し、もう一方の核種が β^+ 壊変あるいは軌道電子捕獲壊変したとき、両核種は同一の核準位転移を行い、同一の γ 線を放出することになる。このようなとき半減期の差を利用して補正しなければならない。 ^{65}Ni (2.52h)と ^{65}Zn (244d)や ^{153}Sm (46.7h)と ^{153}Gd (242d)などがその例である。

第三に極めて高い中性束密度で照射した場合の二重中性子捕獲反応の影響がある。 (n, γ) 反応で生成した核が壊変し、その核がさらに (n, γ) 反応を起こしたり、生成核の放射化断面積が非常に大きい場合、壊変する前に連続して (n, γ) 反応が起こり、別の核種を生成する。 $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}(\beta^- \text{壊変})^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ の反応や $^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}(n, \gamma)^{183}\text{Ta}$ の反応がその例である。

これらの核反応に基づいた影響以外に、照射時における中性子の自己遮蔽の影響がある。試料中に熱中性子吸収断面積や共鳴吸収断面積の大きい核種が多く含まれた場合、その近傍で中性子束密度は急速に低下し、試料と標準物質

との間で生成放射能の値が大きく異なって誤差要因となる。そのため試料量を少なくして自己遮蔽の影響を少なくして放射化する必要がある。希土類元素やカドミウムや金などは自己遮蔽を大きくする元素である。

γ 線計測時においても幾つかの誤差要因があるが、一番注意しなければならないのが不感時間による計数値の数え落としである。 γ 線測定システムにおいて高計数率で入力した γ 線は、パルスの数え落とし現象を起し、分析値は見かけ上低めの値となり、ときには真値より30%以下になることもある。特に、短寿命核種に注目して γ 線測定をする場合には高計数率でなければならないときがあるので注意を要する。このようなとき、 γ 線測定システムにパイルアップリジェクター付きの波高分析器を使用することでその影響を避けることができる。また、短寿命核種に注目しないときは、試料を検出器から遠ざけるか、冷却時間において放射能が弱まるのを待ってから測定する。目安として不感時間率が10%以下にしてから試料を測定する方がよい。

以上の誤差要因は、分析者が注意深く取り扱うことでその影響をかなり低減することができる。しかしながら、分析法の本質に潜んでいる大事な放射能測定に伴う誤差要因がある。放射性核種の壊変速度を測定する放射能測定においては、放射性核種の壊変が統計的・確率的現象であることから、計数値にはゆらぎ、すなわち標準偏差を伴って得ることになる。この標準偏差が放射能測定における計数誤差と言われる。計数値に対する標準偏差を相対標準偏差と呼び、計数値が高ければ高いほど相対標準偏差は減少するので、できるだけ測定時間を長くして計数値を高めるように放射能測定すれば、この計数誤差要因をある程度まで低減することが可能である。

このように本法は必然的な誤差要因を抱え、他の化学分析法に比較して、精度の点で多少劣ることになるが、一般には種々の誤差を含めても多くは10~20%前後の精度で分析することができる。また、先にも述べたように化学干渉がないことから得られた分析値は真値に近く正確な値が得られる。

4.4 中性子放射化分析の種類

照射する中性子のエネルギーによって、熱中性子放射化分析及び熱外中性子放射化分析あるいはエピソード放射化分析に分けられる。原子炉中性子は熱中性子が主であるが、熱外中性子や高速中性子も存在している。できるだけ熱中性子で照射するため、各研究用原子炉の照射場には、他の照射場より熱外中性子や高速中性子を数10分の1から数100分の1程度(カドミウム比が数10以上)に低減させた照射場(熱中性子柱、サーマルカラム)がある。この場所を

使用しての放射化では、高速中性子による妨害反応の影響をかなり抑えることができ、純粋に(n, γ)反応による放射性核種の生成を得ることができる。

これとは逆に、熱中性子をカドミウム板(1 mm以上)あるいはホウ素化合物によりカットして熱外中性子を利用する熱外中性子放射化分析がある。多くの核種の放射化断面積(吸収断面積)は、熱中性子領域では1/v則に従っているが、熱外中性子領域になると所々で吸収断面積が高くなる共鳴吸収と呼ばれるところがある。この値が非常に高い表3に示されるような核種を分析目的核種としているときは、本法が有効となる。

4.5 分析感度

分析感度は、原理的には(5)式の生成放射能から元素量を計算することができる。しかし、熱中性子束密度、照射時間、冷却時間(照射後測定するまでの時間)、測定時間などの条件によって分析感度は大きく変わる。一例として、熱中性子束密度 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で1時間照射した場合の分析感度を表4に示す。多くの元素がμg以下の超微量まで分析でき、中性子放射化分析が高感度分析法と言われるゆえんである。本表での分析感度はこれらの元素が単独で放射化されたとき得られる感度で、機器中性子放射化分析を行ったときのように多くの元素が同時に放射化されている中では、これらの分析感度まで定量することができない。それゆえ、本表に示されている値は一つの目安しかすぎない。機器中性子放射化分析法での分析感度は、マトリックス核種や他の放射性核種の影響で大きく左右され、一律に分析感度を示すことが困難である。高純度鉄(日本鉄鋼認証標準物質JSS001-4)の約数100mgを立教炉で放射化した場合、表5に示されるような定量値と定量下限値を得ている¹⁾。ここで反同時計数法は後述する特殊なγ線測定法の一種である。短寿命核種を生成する様な元素の感度は悪くなっている。

5 分析方法

5.1 照射前の試料の準備

分析する試料の形状は、板状、塊状、線状、粉末などどのような形状であっても分析は可能である。定量するための標準物質の形状は、分析試料と同様な形状ならびに組成が望ましいが、本分析法においてはそれほど注意をする必要がない。比較標準物質として一定濃度の標準溶液をろ紙に添加した方法が多く選択されている。分析試料質量は、試料中の主成分元素含有量や分析元素含有量にもよるが、数mg～数gの試料量で分析できる。試料は洗浄したポリ

表3 熱外中性子放射化分析が有効な核種

⁸¹ Br	⁸⁵ Rb	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo	¹⁰⁹ Ag	¹¹³ In	¹¹⁵ In
¹²¹ Sb	¹²³ Sb	¹²⁷ I	¹³³ Cs	¹³⁰ Ba	¹⁵² Sm	¹⁵⁹ Tb
¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁵ Lu	¹⁸¹ Ta	¹⁹³ Ir	¹⁹⁷ Au	²³² Th	²³⁸ U

表4 中性子放射化分析での分析感度

分析感度 (μg)	元素
1~3×10 ⁻⁶	Dy
4~9×10 ⁻⁶	Mn
1~3×10 ⁻⁵	Kr, Rh, In, Eu, Ho, Lu
4~9×10 ⁻⁵	V, Ag, Cs, Sm, Hf, Ir, Au
1~3×10 ⁻⁴	Sc, Br, Y, Ba, W, Re, Os, U
4~9×10 ⁻⁴	Na, Al, Cu, Ga, As, Sr, Pd, I, La, Er
1~3×10 ⁻³	Co, Ge, Nb, Ru, Cd, Sb, Te, Xe, Nd, Yb, Pt, Hg
4~9×10 ⁻³	Ar, Mo, Pr, Gd
1~3×10 ⁻²	Mg, Cl, Ti, Zn, Se, Sn, Ce, Tm, Ta, Th
4~9×10 ⁻²	K, Ni, Rb
1~3×10 ⁻²	F, Ne, Ca, Cr, Zr, Tb
10~30	Si, S, Fe

熱中性子束密度: $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 照射時間: 1時間

表5 高純度鉄(JSS001-4)の機器中性子放射化分析による定量値と定量下限値

定量下限	通常のγ線測定法	反同時計数法
100~1000 ppm	Si, S	
10~100 ppm		Sr, Zr
1~10 ppm	Mg, Ca, Ti, Mn, Ba	K, Cr, Ni, Sn
0.1~1 ppm	Cl, Cu, Ga, Ag, Nd, Gd, Pt	Zn, Rb, Mo, Cd, Te
10~100 ppb	Al, Na, Co, Se, Br, I, Cs, Tb, Hf, Ta	As, Ce, Pr, Tm, Yb, W, Hg, Th
1~10 ppb	Sc, V, In, La, Eu, Dy, Lu, U	Sb, Ho
0.1~1 ppb	Ir	Sm, Au
定量値 (ppm)	Co; 0.24 ± 0.02 (0.3), Zn; 5.6 ± 0.9 (6.8), W; 0.23 ± 0.02 (0.3),	
() 内認証値	Al; 0.080 ± 0.023 , Cl; 1.94 ± 0.11 , V; 0.038 ± 0.003 , As; 0.153 ± 0.015	

エチレン袋に封入するが、中性子束密度が高い(概ね $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上)か長時間(10時間以上)照射する場合には、高純度石英管に封入する。また、このようなときの比較標準物質は、石英板あるいは石英アンプルに標準溶液を滴下・乾燥したものを石英管に封入するか、高純度金属を封入して使用する。このような試料を照射カプセルに入れ、原子炉で照射する。この照射前の準備で注意しなければならないことは、一般的な分析上の注意事項でもあるが、大きな試料から少量の分析試料を取り出すとき、種々の切断・切削器具などからの汚染に注意すると共に切り取った試料表面の除染処理を行わなければならない。このときの試料の汚染について細心の注意を払えば、その後のγ線測定には汚染の心配をしなくて良いことになる。

5.2 原子炉照射

照射カプセル(ポリエチレン製、アルミニウム製、ポリ

イミド製)に封入された照射試料は、分析対象元素に応じて表1に示される研究用原子炉の照射設備で照射される。機器中性子放射化分析では、大きく分けて二種類のパターンで照射と測定を行う。一つが気送管を使った短時間の照射で、その後すぐ短時間の測定を行う方法と、もう一つが長時間の照射で、長い冷却時間を置いた後長時間の測定を行う方法である。前者ではマトリックス元素からの生成核種が長寿命核種で、目的核種が短寿命核種のときに利用できる。一方、後者ではマトリックス元素からの生成核種が短・中寿命核種で、目的核種が長寿命核種のときに利用できる。このようにマトリックス元素と分析元素に関して生成核種の寿命の間で多少の制約があるが、ほとんどの試料の分析はこの二種類のパターンで充分間に合う。

5.3 γ 線測定装置と解析システム

二重のポリエチレン袋に封入され照射された試料は、袋から取り出され、新しいポリエチレン袋に移し替えられる。粉末試料の場合には、外側のポリエチレン袋だけを交換することもある。石英管に封入したときも同様で管内から試料を取り出す。石英管内に付着している場合、まず、石英管の外側をフッ酸溶液で洗浄した後、管内を酸で溶解させ、試料を取り出すこともある。この試料を一定の冷却時間を置いて、同軸型Ge検出器と4096あるいは8192チャンネルの多重波高分析器とを組み合わせた γ 線測定装置により一度に多くの γ 線を同時に収集・測定する。同軸型Ge検出器は鉄あるいは鉛で構成された遮蔽体の中に設置され、室内の種々の物質から放射されている天然の放射線を減弱させて試料からの γ 線を測定する。 γ 線測定では、高計数率にならないように不感時間率が凡そ10%以下を目安に、試料と検出器との距離を適当に調整しながら測定しなければならない。このとき分析試料と比較標準物質は、同一の距離で測定しなくてはならない。

収集された γ 線スペクトルは、パーソナルコンピュータなどのコンピュータを用いて解析^{2,3)}を行い、 γ 線エネルギー、同定核種、 γ 線ピーク面積、ピーク計数率、元素含有量、検出限界値、元素濃度などを算出し、定量を行う。 γ 線スペクトルを解析するプログラムは、主に γ 線ピークサーチ、ピークフィッティング、半減期補正、核種ライブラリーのプログラムから構成されている。

γ 線測定において90%以上は通常同軸型Ge検出器が使用されるが、ときに数10keVから100keV程度の γ 線を測定するのに平板型Ge検出器が使用され、LEPS(低エネルギー光子スペクトロメトリー)の名で一部の核種(希土類元素など)が測定されている。また、井戸型Ge検出器を使用して計数効率を高め、測定する方法もあるが、 γ 線のサム効

果(γ 線のエネルギーが重なり、真値より高い計数になる効果)の補正をしなければならず、解析も煩雑である。さらに、特殊な計測法として同軸型Ge検出器と井戸型NaI(Tl)検出器を組み合わせ、同時計数法あるいは反同時計数法を行って、選択的にある特定の核種を効率よく計数する方法で、分析感度の向上を図る測定方法がある。同時計数法では壊変形式上でカスケード状に γ 線を放出する核種を効率よく計数したり、反同時計数法では単独に γ 線を放出する核種を効率よく計数したり、コンプトンバックグラウンドを低減させ、多くの分析核種の感度を向上させている。

6 放射化学中性子放射化分析

機器中性子放射化分析では、二種類のパターンで照射と測定を行っているため、妨害核種の影響で分析感度に制限が生じる。分析対象元素が微量あるいは超微量でマトリックス元素による放射能で分析目的核種の放射能が測定できない場合、放射化学的分離操作を行い、目的核種を選択的に分離するか、あるいは妨害となる放射性核種を分離・除去してから放射能測定する放射化学放射化分析がある。

放射化学的分離操作として、イオン交換クロマトグラフィー、溶媒抽出法、共沈法などがあり、マトリックスの妨害核種の除去や目的核種の分離を行う。放射化された分析目的核種の量は非常に少ないことと放射性であるため、細心の注意の操作を要したり、分離挙動が通常分離挙動と異なることもある。そのため放射化後、分析元素(放射性でない：担体)を加えて、超微量あるいは放射性であることからの影響を避けて分離操作を行い、放射能測定し、ppbあるいはpptレベルの元素を定量する。

図3は、高純度鉄中のモリブデンを定量したときの放射化学前後の γ 線スペクトルである。放射化した鉄を塩酸で溶解した後、リンモリブデン酸アンモニウムを担体として添加し、鉄マトリックスを水酸化鉄沈殿で除去し、さらに、陽イオン交換クロマトグラフィーで鉄及び他の放射性核種を分離し、分析目的核種の⁹⁹Moを回収した。その γ 線を測定してモリブデンの定量値 9.4 ± 0.2 ppm($n=5$)、定量下限値0.04ppmを得た。同様に、高中性子密度で照射したとき、高純度鉄認証標準物質(JSS001-4)でのモリブデンは、 10 ± 0.5 ppbと定量され、その定量下限値も2ppbと極微量まで、精度よく分析を行うことができる。また、目的元素を完全に回収するには困難なことが多いので、担体を加えた後、溶液化し、種々の化学分離操作で目的成分の不足一定量(微量の一定量)を再現性良く分離して、比放射能の測定から定量する不足当量放射化分析法も本法の分類に属する。

7 むすび

放射化分析に関する日本語の成書⁴⁻⁹⁾の数は少なく、より広くアプリケーションについて学びたい読者は、参考文献^{7,10)}を参照して頂きたい。

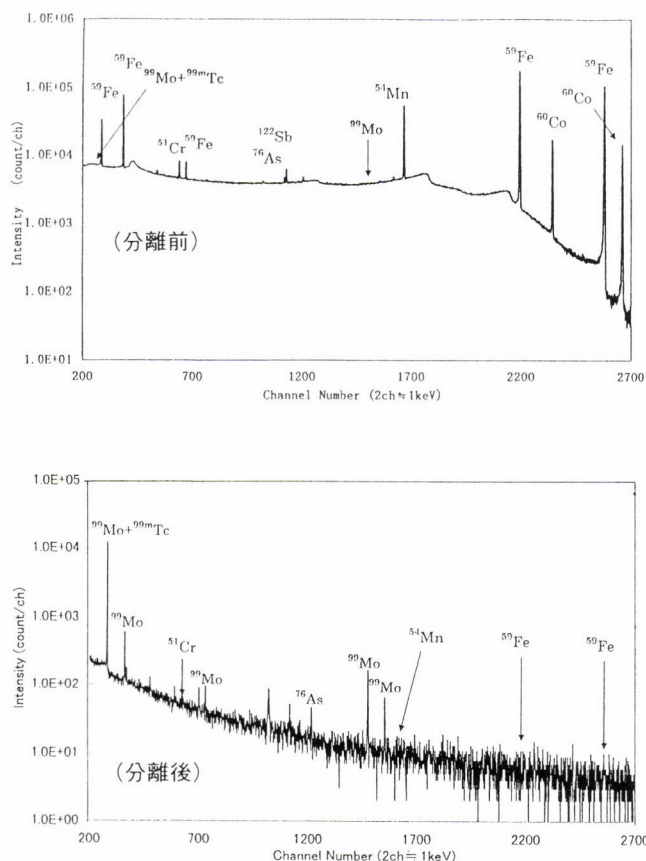


図3 高純度鉄(JSS001-4)の放射化学的分離前後のγ線スペクトル

参考文献

- 1) 鈴木章悟, 平井昭司: 機器中性子放射化分析法による高純度鉄及び鉄鉱石標準物質中の微量元素の定量, 分析化学, 44, (1995), 521.
- 2) 鈴木章悟, 平井昭司: マイクロコンピュータによる中性子放射化分析のためのγ線スペクトル解析プログラムの開発, Radioisotopes, 34, (1985), 155.
- 3) 鈴木章悟, 平井昭司: γ線スペクトル解析プログラム(GAMA98)の開発, Radioisotopes, 38, (1989), 315.
- 4) 日下 譲: 放射化分析, 共立出版, (1973)
- 5) 放射化分析による環境調査—微量・多元素・同時分析法—, 日本アイソトープ協会編, アイソトープ協会, (1979)
- 6) 日下 譲, 平井昭司: 放射化分析, 化学総説No.29 核現象と分析化学, 日本化学会編, 学会出版センター, (1980), 43.
- 7) 橋本芳一編: 放射化分析の実際, 講談社サイエンティフィク, (1978)
- 8) 橋本芳一, 大歳恒彦: 放射化分析法・PIXE分析法, 日本分析化学会編, 共立出版, (1986)
- 9) 平井昭司: 放射化分析法, 高純度化技術体系 第1巻, 保母俊行監修, フジ・テクノシステム, (1996)
- 10) 連載講座中性子放射化分析, Radioisotopes, 日本アイソトープ協会編, 43, (1994), 41 (No.1), 99 (No.2), 228 (No.4), 371 (No.6), 432 (No.7).

(1998年8月10日受付)