

# し はじめに

中性子を利用した化学分析には、中性子放射化分析法があ る。1937年に α 放射体 (α線を放出する核種)の<sup>226</sup>RaとBe の混合物から中性子が放出することを利用して希土類元素の 分析、すなわちY中のDy及びGd中のEuを定量したのが中 | 性子放射化分析法の利用の始まりである<sup>1)</sup>。本法は、中性子 と分析目的元素中に存在する核種との核反応を利用した分析 法で、分析法の名前のように安定な核種と中性子との核反応 により放射能を持たせること、すなわち放射化により安定核 種を放射性核種に変換し、その際放出するγ線を測定し、分 析するのが即発γ線分析あるいは中性子誘起即発γ線分析で あり、また、変換した放射性核種がある一定の時間(半減期) で壊変する際放出する放射線(主にγ線)を測定し、分析す るのが中性子放射化分析である。即発γ線分析は、中性子を 発生させる設備に付帯する装置を設備しなければならない制 限があることから利用の数は非常に少ない。一方、中性子放 射化分析は、生成する放射性核種の半減期にもよるが、中性 子を発生させる設備以外の場所でも放射性物質を取り扱える 場所であれば、どこでも測定ができるので利用の数は非常に 多い。

中性子源には、前述した放射体中性子源(α放射体、γ放 射体、自発核分裂中性子源等)や加速器(サイクロトロン、 ライナック、ヴァンデグラフ、コッククロフト等)や研究用 原子炉がある。化学分析の感度の視点から中性子の量(中性 子束密度)が多ければ多いほど核反応の確率は高くなり、放 出するγ線の量も増し、分析感度も増大する。また、放射化 が安定して行われるためには、変動が少ない中性子束密度で 試料が照射されなくてはならない。このような両方の特質を 兼ね備えた中性子設備となると現在のところ研究用原子炉し かない。そのため、一般に中性子放射化分析というと原子炉 中性子放射化分析を指すことが多い。それゆえ、本稿では主 に原子炉中性子を中性子源とした放射化分析法について解説 する。表1には、わが国で中性子放射化分析に利用可能な研 究用原子炉の種類と各照射設備での中性子の特性を示す<sup>2)</sup>。

また、中性子は電荷を持たないため、多くの種類の原子核 と反応することから多元素の分析が可能であり、微量な元素 でも核反応により大きな放射能が生成し、壊変に伴い放出す るγ線が核種固有のエネルギーを持ち、互いに干渉すること が少ないことなどから、中性子放射化分析法は、高感度・多 元素・同時分析の特長を有するとともに、分析値が真度の高 い分析法として挙げられる。しかし、放射能測定には、壊変 現象が必然的に持つ固有のばらつきがあるので分析精度は他 の化学分析より多少劣る。なお、中性子放射化分析法に関す る日本語の成書は数冊ある<sup>1-4)</sup>が、即発γ線分析法に関する 成書はない。

以下に、中性子放射化分析法と即発γ線分析法の分析上の 原理と取り扱い上の注意を解説し、鉄鋼材料への応用例を紹 介する。

## 中性子放射化分析法の種類と原理

#### 2.1 中性子放射化分析法の種類

中性子放射化分析法 (NAA: Neu tron Activation Analysis) には、照射・利用する中性子のエネルギーの種類により原子炉中性子放射化分析法、熱中性子放射化分析法と区別されるが、一般に原子炉を利用した放射化分析では、単に中性子放射化分析法と呼ぶこともある。原子炉内の中性子エネルギーは、低エネルギーの熱中性子から高エネルギーの高速中性子までが広く分布しているが、主に熱中性子が占めている。マトリックスと分析対象元素を考え、熱中性子が妨害となるようなときは、CdやB化合物で試料を覆い、熱外中性子放射化分析を行うことができる。

原子炉名	所属	最大出力 (kW)	主な照射場	熱中性子束 (n∙cm <sup>⁻2</sup> ∙s <sup>⁻1</sup> )	高速中性子束密度 (n • cm <sup>-2</sup> • s <sup>-1</sup> )	カドミウム比
京大炉 (KUR)	京都大学 原子炉実験所	5×10 <sup>3</sup>	水圧輸送管 傾斜照射孔 黒鉛熱中性子柱 圧気送管─1	$8.2 \times 10^{13}$ $3.9 \times 10^{12}$ $9.3 \times 10^{10}$ $1.9 \times 10^{13}$	$3.9 \times 10^{13}$ $4.4 \times 10^{11}$ - $3.2 \times 10^{12}$	4 11 10400 7
JRR-3M	日本原子力研究開発機構 東海研究所	20×10 <sup>3</sup>	水力照射HR-1 垂直照射RG 放射化分析用PN3 気送照射Pn1	$1.2 \times 10^{14}$ $2.0 \times 10^{14}$ $1.9 \times 10^{13}$ $6.0 \times 10^{13}$	$1.7 \times 10^{12}$ $1.0 \times 10^{14}$ $6.0 \times 10^{9}$ $1.7 \times 10^{11}$	5 4 300 26
JRR-4	日本原子力研究開発機構 東海研究所	3.5 × 10 <sup>3</sup>	Tパイプ Sパイプ 気送管	$6.0 \times 10^{13}$ $5.0 \times 10^{13}$ $4.0 \times 10^{13}$	$1.3 \times 10^{13}$ 5.5 × 10 <sup>12</sup> 7.5 × 10 <sup>13</sup>	4 5 4
JMTR	日本原子力研究開発機構 大洗研究所	50 × 10 <sup>3</sup>	HR-1 HR-2	1.1 × 10 <sup>14</sup> 1.3 × 10 <sup>14</sup>	8.8 × 10 <sup>12</sup> 2.1 × 10 <sup>13</sup>	- -

表1 わが国の中性子放射化分析に利用できる研究用原子炉とその主照射設備

放射化後の試料の取り扱い方でも2種類の呼び名がある。 放射化した試料を化学処理しないで $\gamma$ 線測定する機器中性子 放射化分析法 (INAA: Instrumental Neu tron Activation Analysis)と放射化した試料を化学処理して測定対象核種あ るいは測定対象核種群を分離し、 $\gamma$ 線測定する放射化学中性 子放射化分析法 (RNAA: Radiochemical Neu tron Activation Analysis)がある。現在の分析の多くは、前者のINAA が利用されている。

#### 2.2 分析の原理

中性子放射化分析においては、中性子と分析対象元素に含 まれるターゲット核種との核反応による生成放射能を考えな ければならない。すなわち、ターゲット核種の数がN(個) の試料を熱中性子束密度 (ncm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>) fでt時間 (s<sup>-1</sup>) 照射 したとき生成する放射能 (A) は、次式で表される。

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

ここで、 $\sigma$ はターゲット核種の放射化断面積 (barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>)、 $\lambda$ は放射性核種固有の壊変定数 (ln2/T (T: 半 減期): s<sup>-1</sup>) である。さらに、核種の数 (N) を分析対象元素の重量 (W) (g) で表すと (2) 式となる。

 $N = WN_{A} \theta / M \cdots (2)$ 

ここで $N_A$ はアボガドロ数 (= $6.02 \times 10^{23}$  個)、 $\theta$  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。 (2) 式を (1) 式に代入すると生成放射能は (3) 式のように変 換できる。  $A = f_{\sigma} (WN_{A}\theta/M) \{1 - \exp(-\lambda t)\} \quad \dots \dots \dots \dots (3)$ 

それゆえ、分析試料をt<sub>i</sub>時間 (s) 照射し、t<sub>w</sub>時間 (s) 経過後 の壊変放射能 (A<sub>w</sub>) は (4) 式となる。

 $A_{w} = f\sigma (WN_{A}\theta/M) \{1 - \exp(-\lambda t)\} \exp(-\lambda t_{w})$ .....(4)

実際の分析では、この放射能 $A_w$ を測定することになる。(4) 式においてfや $\sigma$ の値を正確に求めるには困難な場合が多い ため、元素の定量では分析試料と元素含有量が既知の比較標 準試料を同時に照射して、それぞれの放射能を比較して算出 する比較法を用いるのが一般的である。比較法では、放射化 に関係する因子である中性子束密度、中性子スペクトルや放 射化断面積が明確に分からなくても、正確な定量ができる。 また、最近では分析対象元素ごとの比較標準試料を用いない で、1~2種類の金属標準試料を同時に照射し、これを基準 にして算出する $K_0$ 法がある。 $K_0$ 法は放射化に関係する因子 ( $K_0$ 値)を定数として与えることによって目的元素を定量す る方法である<sup>5,6)</sup>。 $K_0$ 法では金などの標準を試料と同時に照 射し、その $K_0$ 値の比から多元素を定量する。

#### 2.3 分析における誤差要因

中性子放射化分析法での誤差要因は試料を扱う上でのもの と照射・放射能測定時におけるものの2つに分けられる。照 射前の試料を扱う上での誤差要因は一般の化学分析の場合と 変わらないので、ここでは照射・測定時の誤差要因について 述べる。

第一に妨害核反応の影響が挙げられる。分析目的核種の生

成は、熱中性子による (n、 $\gamma$ )反応が中心であるが、高速 中性子により (n、 $\alpha$ )反応、(n、p)反応や (n、2n)反応が 起きる。そのため、分析目的核種以外からも同一の放射性核 種が生成される場合があり、区別がつかない。このような場 合は、同じ放射性核種が生成される可能性のある核種からの 生成量を調査し、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<sup>7)</sup>。鉄鋼分析の場合は、マトリックス核 種が鉄となるため、MnやCrの分析には補正が必要となる。 原子炉の中性子スペクトルはそれぞれ異なるため、利用する 施設で個々に調査を行わなくてならない。

第二に壊変形式に基づいた影響が挙げられる。異なった放 射性核種から同一のエネルギーの $\gamma$ 線を放出する場合があ る。この場合は半減期の差を利用して補正をしなければなら ない。たとえば、<sup>65</sup>Ni (2.52h)と<sup>65</sup>Zn (244d)は同じ 1115.4 keVの $\gamma$ 線を放出し、また<sup>153</sup>Sm (46.7h)と<sup>153</sup>Gd (242d)は同じ103.2 keVを放出する。

第三は非常に高い中性子束密度で長時間照射した場合に起きる二重中性子捕獲反応の影響が挙げられる。 $(n, \gamma)$ 反応で生成した核が壊変し、その核種がさらに $(n, \gamma)$ 反応を起こすことや、生成核の放射化断面積が非常に大きい場合などは壊変する前に連続して $(n, \gamma)$ 反応が起こり、別の核種を生成することなどがある。<sup>30</sup>Si  $(n, \gamma)$ <sup>31</sup>Si  $(\beta$ -壊変)<sup>31</sup>P  $(n, \gamma)$ <sup>32</sup>Pnが生成する反応や<sup>181</sup>Ta  $(n, \gamma)$ <sup>182</sup>Ta  $(n, \gamma)$ <sup>183</sup>Ta がその例である。

これらは核反応に基づいた誤差要因であるが、そのほか、 照射時における中性子の自己遮へいによる誤差要因がある。 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 が含まれている場合に、中性子束密度が低減して生成核種の 量が変化する。この場合は試料量を少なくして自己遮へいの 影響を少なくすることが必要である。自己遮へいを大きくす る元素は希土類元素やCdやAuなどである。

γ線測定においてもいくつかの誤差要因がある。一番注意 しなければならないのは、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おこし、分析値は見かけ上低 めの値となる。特に短寿命核種に注目したγ線測定の場合は 高計数率で測定を行わなければならないときがあるので注意 が必要である。この場合はパルスアップリジェクター付の波 高分析器を使用することで影響を避けることができる<sup>8)</sup>。

このほかに、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、放射性核種の 壊変が統計的・確率的現象であることから、計数値は標準偏 差を伴う。この標準偏差が放射能測定における計数誤差であ る。計数値が高ければ高いほど相対標準偏差は減少するため、 できるだけ測定時間を長くして計数値を高めることが必要で

表2 主な妨害核反応

目的生成核種	妨害核反応
<sup>24</sup> Na	<sup>24</sup> Mg (n, p) <sup>24</sup> Na <sup>27</sup> Al (n, α) <sup>24</sup> Na
<sup>27</sup> Mg	<sup>27</sup> Al (n, p) <sup>27</sup> Mg <sup>30</sup> Si (n, α) <sup>27</sup> Mg
<sup>28</sup> AI	$^{28}$ Si (n, p) $^{28}$ Al $^{31}$ P (n, $\alpha$ ) $^{28}$ Al
<sup>46</sup> Sc	<sup>47</sup> Ti (n, p) <sup>46</sup> Sc
<sup>51</sup> Cr	$^{54}$ Fe (n, $\alpha$ ) $^{51}$ Cr
<sup>52</sup> V	${}^{52}$ Cr (n, p) ${}^{52}$ V
<sup>56</sup> Mn	$^{56}$ Fe (n, p) $^{56}$ Mn $^{59}$ Co (n, $lpha$ ) $^{56}$ Mn
<sup>60</sup> Co	$^{60}$ Ni (n, p) $^{60}$ Co $^{63}$ Cu (n, $lpha$ ) $^{60}$ Co
<sup>64</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu (n, 2n) <sup>64</sup> Cu <sup>64</sup> Zn (n, p) <sup>64</sup> Cu
<sup>65</sup> Zn	<sup>66</sup> Zn (n, 2n) <sup>65</sup> Zn

ある。

このように中性子放射化分析は種々の誤差を含めても 10~20%前後の精度で分析することができる。さらに、こ の分析は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特徴がある。

#### 2.4 γ線測定装置と解析システム

放射性核種が壊変する際に核種固有のγ線エネルギーを放 出するため、そのγ線を測定する。γ線測定には遮へい体に 入れたエネルギー分解能の優れたGe半導体検出器と4096 チャンネルの多重波高分析器とを組み合わせて行い、収集し たγ線スペクトルの解析はパーソナルコンピュータにより行 う。この解析プログラムには、主にγ線ピークサーチ、ピー クフイッテイングおよび半減期補正の機能を有し、また、核 種ライブラリのプログラムを設備してγ線エネルギー、同定 核種、γ線ピーク面積、ピーク計数効率、元素含有量、検出 限界値及び元素濃度などを算出できるようにしている<sup>9,10)</sup>。

また、着目する放射性核種のγ線の選択を向上させるため、 複数の検出器を設置して測定するシステムがある。その代表 的な測定法が同時測定法及び反同時測定法である。前者は、 カスケード状に放出するγ線を選択的に検出でき、後者はコ ンプトンバックグランドの低減及び単独に放出するγ線を選 択的に検出できるため、分析感度を向上させることができる。 日本原子力研究開発機構が開発した多重γ線検出装置 (GEMINI) は数多くのGe検出器を有した同時測定システム であり、マトリックス元素の影響をできるだけ低減して分析 対象元素の定量を行うシステムである<sup>11-14</sup>。

### **3** 即発γ線分析の原理

即発 $\gamma$ 線は中性子を捕獲した原子核が直ちに (10<sup>-14</sup>秒以 内) に放出する即発 $\gamma$ 線を測定して、元素の定量を行う分析 法であり、中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析あるいは単に即発 $\gamma$ 線分 析 (PGA: Prompt Gamma-ray Analysis) と呼ばれ、多元 素同時分析法である。図1にNAAとPGAの検出感度の比較 を示す<sup>4)</sup>。NAAの検出感度は熱中性子束熱中性子束密度 10<sup>13</sup>ncm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>で算出した値であり、PGAの検出感度は日 本原子力研究開発機構のPGA装置 (JRR-3 Mの冷中性子 ビーム利用)の値であり、バックグラウンドの3 $\sigma$ の値を用 いている。PGAではB、Cd、Sm、Gd、Euが最も高感度で あり、その検出限界はngレベルである。このようにPGAは NAAに比べて高感度な元素は少ないが、NAAで分析困難な 元素 (H、B、Si、P、Sなどの軽元素)、有害元素 (Cd、Hg など) および希土類元素 (Sm、Gd、Eu) などに有効である。

わが国におけるPGA利用はJRR-3Mのみであるが、近 年改良を重ね分析感度が向上され、元素および同位体分析の 様々な応用が期待されている。Bでは汚染や蒸発などの影響 を受けることがなく、ppbレベル以上の非破壊定量が可能と なっている。また、誘導放射能が低いことから、照射後施設 外に持ち出すことが可能であるので貴重な試料の分析に適し ている。H分析では検出限界は1.1µgと低く、ジルカロイ中 の10ppm以上の定量が可能である<sup>15)</sup>。

### 4 鉄鋼分析への応用

#### 4.1 鉄鋼標準物質中の微量元素濃度の認証

中性子放射化分析法は、多くの元素に対し高感度であり、 真度が高い分析法であることから、多くの分野の標準物質の 認証プログラムに利用されている。しかしながら、鉄鋼分野 においては、従来、特定な元素を除いて微量レベルまでの値 をさほど要求されずにきたことや、要求されても一般の化学 分析で十分対応することができたため、鉄鋼標準物質中の微 量元素を認証してこなかった。しかし、近年、鉄鋼材料のリ サイクル化や鉄鋼中の微量元素の役割が新たに認識されるに 従い、微量元素の分析と評価も一段と重要になってきた。さ らに、認証鉄鋼標準物質としての値付けには複数の分析法を 採用することから、本法の重要性が新たに認識されてきた。 本節では、鉄鋼標準物質中の微量元素の定量例を示すととも に、鉄鋼材料中の微量元素定量の拡大性を示す。

#### 4.1.1 鉄鋼標準物質の機器中性子放射化分析

鉄鋼材料ではマトリックス元素がFeであるので、 $(n, \gamma)$ 反応から<sup>59</sup>Fe (44.6d)が生成するが、副反応として<sup>56</sup>Mn



図1 PGAとNAAの検出感度の比較<sup>4)</sup>(放射化分析 ハンドブックP17より出典)

(2.6h)、<sup>51</sup>Cr (27.7d)、<sup>54</sup>Mn (312d) などが生成する。図2 に日本鉄鋼標準物質JSS168-7の現在は廃炉になった立教 大学所有の研究用原子炉 (TRIGA – II:最大熱出力100kW、 熱中性子束密度3.7×10<sup>12</sup>ncm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)で照射したときに得 られたスペクトルを示す<sup>16)</sup>。Fe由来の<sup>51</sup>Cr、<sup>54</sup>Mnや<sup>59</sup>Feの ピークが検出され、コンプトンバックグランドを引き上げて いる。不純物元素から生成した<sup>60</sup>Co、<sup>76</sup>As、<sup>99</sup>Mo、<sup>122</sup>Sbの ピークが検出されているが、他の核種は検出されていない。 表3には数100 mgのJSS003-4を立教炉で放射化した場合 の定量下限値を示す17-20)。ここでは一般的な測定法である 通常測定法と反同時測定法の二つの方法での違いも示してい る。反同時測定法では、同軸型Ge検出器と井戸型NaI (Tl) 検出器を組み合わせてγ線測定し、コンプトンバックグラウ ンドを低減できるので、単独でγ線を放出する核種を効率よ く測定することができる。通常測定法ではIrで0.1~1ppb、 Na、Sc、Br、In、Sb、La、Eu、Dy、Lu、Uで1~10ppb、 V、Co、I、Cs、Tb、Hf、Taで10~100ppb、Al、Cu、Ga、 Se、Ag、Gdで0.1~1ppmと数ppm以下の測定が可能な元 素が23元素であった。また、反同時測定法ではSm、Auで 0.1~1ppb、As、Ho、Ybで1~10ppb、Mo、Ce、Pr、Tm、 W、Pt、Hg、Thで10~100ppb、K、Zn、Rb、Cd、Te、 Ndで0.1~1ppmと数ppm以下の測定が可能な元素は19元 素であった。これらをまとめると本法では42元素が数ppm 以下の値で定量が可能であることが分かる。更に低いレベル の定量値を得るためにはマトリックス核種を化学分離操作に より除去し、選択的に目的核種を分離・測定する放射化学中 性子放射化分析を行わなければならない。

#### 4.1.2 鉄鋼標準物質の放射化学中性子放射化分析

選択的に目的核種を分離・測定する放射化学中性子放射化



図2 日本鉄鋼標準物質 JSS168-7の γ スペクトル (立教炉中央実験管6時間照射・冷却期間5日間)

表3	日本鉄鋼標準物質	JSS003-4中の微量元素の定量下限値
----	----------	----------------------

定量下	限値	通常測定法	反同時測定法
0.1~1 1~10	ppb ppb	Ir Na, Sc, Br, In, Sb, La, Eu, Dy, Lu, U	Sm, Au As, Ho, Yb
10~100	ppb	V, Co, I, Cs, Tb, Hf, Ta	Mo, Ce, Pr, Tm, W, Pt, Hg, Th
0.1~1	ppm	Al, Cu, Ga, Se, Ag, Gd	K, Zn, Rb, Cd, Te, Nb
1~10 10~100 10~100	ppm ppm ppm	Cl, Ca, Ti, Ba Mg, Mn Si, S	Cr, Ni, Sn Sr, Zr

分析 (RNAA) の例<sup>21,22)</sup>として、高純度鉄の日本鉄鋼標準物 質JSS003-4及びJSS001-4中のMo並びにCo及びNiを 定量した場合を紹介する。

図3にFe中のMoを定量するための化学操作のフローを示 す。この操作の概略は、放射化した鉄試料を塩酸で溶解し、 りんモリブデン酸アンモニウムを担体として添加し、水酸化 鉄分離法でマトリックスの鉄を除去した後、陽イオンクロマ トグラフィーで微量な鉄及び不純物核種を除去し、さらにリ ンモリブデン酸アンモニウム沈殿法を利用し選択的に<sup>99</sup>Mo (66h)を分離する方法である。表4は日本原子力研究開発機 構の材料試験炉JMTRの水力ラビット(熱中性子束密度: 1.1×10<sup>14</sup>ncm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)を用いたときの定量結果と、機器中性 子放射化分析による定量結果および鉄鋼協会の参考値を示 す<sup>21)</sup>。JSS003-4ではINAAとRNAAの値はよい一致が見 られる。また、JSS001-4ではINAAでは検出されず、定量 下限値以下となったが、RNAAでは0.011ppmと定量値を得





た。また、定量下限値を比較してもRNAAでは<0.002ppm に対し、INAAでは<0.13ppmと2桁低い値になっている。 RNAAで行った場合、数ppbのMo定量が可能であることを 示唆している。 JSS003-4及びJSS001-4中のCo及びNiをRNAAしたと きの定量結果を表5及び6に示す<sup>22)</sup>。試料を材料試験炉JMTR の水力ラビット(熱中性子束密度: $8.8 \times 10^{12}$ ncm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)に より熱中性子による反応を抑えるためにCd箔で試料を覆 い、30時間照射した後にCoのみを選択的に化学分離し、 $\gamma$ 線測定を行った。Coの測定核種は<sup>60</sup>Co(5.3y)、Niの測定核 種は<sup>58</sup>Co(70.8d)であるので、Co及びNiの定量は同時に行 うことができる。JSS003-4ではNiおよびCoのどちらも INAAとRNAAの値はよい一致を示した。JSS001-4のCo でもINAAとRNAAの値はよい一致を示した。また、 JSS001-4のNiではINAAでは検出されなかったが、 RNAAでは0.105ppmと定量値が得られた。Niの定量下限値 を比較すると、RNAAで0.01ppm、INAAでは1.8ppmと 100倍以上低い値の定量が可能であった。

#### 4.2 古代製鉄技術の解明支援及び文化財鉄器の材質解明

人類が最初に鉄を手にしたのは、今からおよそ4000年前 といわれている。当時から鉄鉱石を還元して鉄を得ていたと も言われるが、その技術はいろいろな形で伝承され、改良さ れ現代に継承している。わが国においては「たたら」といわ れる製鉄法により、主に砂鉄を原料として、古来から鉄生産 を行ってきた。鉄は国の力と経済力を示す指標とも言われ、 鉄の生産と流通も大いに関係深いものとなっている。近年、 このような解明に自然科学的手法を導入して、多くの分野で 新しい知見を得ている。古代製鉄技術の解明の一つとして、

表4 RNAAによる日本鉄鋼標準物質中のMoの定量結果

	RNA	A	INAA	<u>日本鉄鋼連盟</u>
	定量值 (n=3)	定量下限值	定量值	参考値
JSS003-4	$\begin{array}{c} 0.67 \pm 0.012 \\ 0.0084 \pm 0.0003 \\ 0.011 \pm 0.0005 \end{array}$	0.0004	0.630 ±0	-
JSS001-3		0.0011	<0.34	<0.1
JSS001-4		0.0021	<0.13	<0.3

表5 RNAAによる日本鉄鋼標準物質中のNiの定量結果(µg/g=ppm)

	RNAA		INAA	日本鉄鋼連盟
試料名	定量值 (n=3)	定量下限值	定量值	認証値 参考値
JSS003-4	34.3 ± 1.5	0.1	39.3 ± 2.4	36±1.1
JSS001-4	0.105 ± 0.012	0.01	<1.8	<0.3

表6 RNAAによる日本鉄鋼標準物質中のCoの定量結果(μg/g	=ppm
----------------------------------	------

	RNA	۹	INAA	日本鉄鋼連盟
試料名	定量值 (n=3)	定量下限値	定量值	認証値
JSS003-4	29.4 ± 0.003	0.003	28.0 ± 0.9	29±1.6
JSS001-4	0.264 ± 0.0005	0.0005	0.258 ± 0.001	0.3±0.004

微量元素の面からも新しい事実を知ることができるので、そ の例を紹介する。

#### 4.2.1 砂鉄の産地推定と鉄滓の特質

「たたら」においては砂鉄と木炭を原料として鉄を生産し、 スラグ分として鉄滓(てつさい)を排出あるいはたたら炉中 に残存する。「たたら」においては、操業ごと炉を壊して鉄 を取り出すので、多くの製鉄遺跡(鍛冶遺跡を含む)には鉄 滓が数kgあるいは数トンというほど残されている。これら の鉄滓からこの炉を操業した砂鉄はどこからか運ばれたか、 また、どのような操業を行っていたかを知ることは、文化財 学あるいは考古学を携わるものにとって重要なことである。 著者らの研究において、鉄滓中のTi、VおよびFeをINAA により定量することにより砂鉄の産地を推定でき、また、遺 跡が製錬を行ったものか精錬を行ったものかの推定の一助に なることを明らかにした。

多くの砂鉄は風化した花崗岩中に存在し、マグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)が主で、ヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) やチタン鉄化合物 (ウ ルボスピネル;  $Fe_2TiO_4$ やイルメナイト;  $FeTiO_3$ ) が混合 している。それゆえ、砂鉄の産出する地域によりTi濃度は 種々異なっている。また、周期表の隣のVもTiよりは低濃 度であるが、砂鉄中には存在している。日本各地の砂鉄中の Ti濃度とV濃度の比(Ti/V比)は約1~100の範囲にあるこ とから、砂鉄の産地推定にこの値を指標として使用すること ができる。また、出土した鉄滓中のTi/V比を算出すると、 遺跡に残された砂鉄のTi/V比とは全く同一の値になり、鉄 滓の値から砂鉄の値を推察でき、産地推定が可能になる。さ らに、横軸をV/Fe濃度比の値、縦軸をTi/Fe濃度の比にし て両軸とも対数で表示すると、砂鉄と鉄滓は45度の直線上 に位置することが分かる。中でも製錬滓は砂鉄の位置より右 上方に、精錬(鍛冶) 滓は左下方に位置する。この一例<sup>23)</sup>を 示したのが図4の福島県の長瀞遺跡および大船迫A遺跡から の出土した遺物の分析結果である。TiおよびVの定量は、 試料約100 mgを30秒間照射し、数分後に<sup>51</sup>Ti (5.8 m) およ び<sup>52</sup>V (3.8 m) に着目してγ線測定を行う。

#### 4.2.2 鉄器の鉄原料の産地推定

前節では、鉄滓中のTi及びV濃度から砂鉄原料の産地推 定の可能性を示した。鉄滓中には、これら元素を含めてケイ 酸塩と結びつきやすい親石元素が濃集する知見が得られてい る。一方、鉄と結びつきやすい親鉄元素(Co、Ni等)および 銅やイオウと結びつきやすい親銅元素(Cu、Zn、As、Sb、 Pb等)は鉄中に濃集することも知られている。これらの内、 鉄器中のAs濃度とSb濃度との比は、砂鉄あるいは鉄鉱石の 濃度比と同一の値になる。それゆえ、鉄器あるいは鉄塊中の As及びSbの定量から鉄原料の推定が可能となる。17世紀の 西本願寺(京都)の御影堂の屋根瓦に使用されていた鉄釘を 中性子放射化分析した結果を図5に示す<sup>24)</sup>。約10本の鉄釘 の分析箇所を変えて分析した結果であり、また、明治の末及 び昭和の初期に奥出雲で生産した包丁鉄の分析結果も示して いる。■印がAs/Sb濃度比である。図からどの釘もほとん ど10近くにあることが分かる。すなわち、奥出雲で生産さ れた鉄釘が京都に運ばれて使用されたことを意味している。 なお、7世紀以前の鉄器あるいは鉄関連遺物の中に、As/Sb 比が1以下のものが見出されることがある。これらは、朝鮮 半島からの舶載品と推察することができる<sup>25)</sup>。これらAs及 びSbの定量には、鉄試料約50 mgを数時間照射し、数日経 過した後、<sup>76</sup>As (26.3h) および<sup>122</sup>Sb (2.7d) あるいは<sup>124</sup>Sb



図4 A遺跡での鉄滓、砂鉄、鉄塊系遺物、鍛造剥片での V/Fe と Ti/Fe との相関図

(60.2d) に着目して γ 線測定を行う。

#### 4.2.3 多重γ線検出装置を使用した日本刀の分析

多重  $\gamma$ 線検出装置 (GEMINI) を利用したINAAでは、カ スケード状に  $\gamma$ 線を放出する核種を選択的に測定できるのた め、高感度で微量元素を定量できる<sup>26,27)</sup>。GEMINIを使っ て日本刀中のAs、Sb、Co及びMnを定量した結果と通常の INAAで定量した結果を表7に示す<sup>28)</sup>。当然のことながら定 量された元素では両法でよい一致がみられる。図6にGEMI-NIで測定した日本刀中の<sup>124</sup>Sbのスペクトルを示す。<sup>124</sup>Sb の1692 keVと602 keVの  $\gamma$ 線はカスケード状に放出するの で、GEMINIではこれら  $\gamma$ 線を同時に検出したときのみを 信号として収集する。そのため、図のようなバックグラウン ドの影響のないスペクトルを得ることができ、数カウントで も定量が可能となる。検出限界を比較すると通常の方法の 10倍以上低い値の分析が可能となり、文化財資料の日本刀 のように貴重な試料の分析には、本法の利用は有用であると 考えられる。

#### 4.3 即発γ線分析によるBの定量

鉄鋼中のBは鉄鋼の材質を評価する上で重要な微量元素で あり、吸光光度法やICP-MSなどにより定量されている。 Bに存在する<sup>10</sup>B(同位体存在率:19.9%)の熱中性子断面積 ( $3.8 \times 10^3$  barn)と非常に大きく、(n、 $\alpha$ )反応で励起状態 の<sup>7</sup>Liが生成する。この励起状態の<sup>7</sup>Liは、 $10^{-17}$ 秒の寿命で 478 keVの $\gamma$ 線を放出しながら基底状態の安定な<sup>7</sup>Liに変換 する。この478 keVの $\gamma$ 線を測定してBを定量するのがPGA である。日本鉄鋼標準物質JSS001-5、JSS172-7及び JSS175-7を本法に分析した結果を表8に示す。認証値が付 いているものは、よい一致がみられる。また、定量下限値は 0.03ppmと低レベルまで定量が可能である。なお、PGAに



図5 御影堂瓦用鉄釘と包丁鉄中の微量元素濃度

	As		Sb		Со		Mn	
日本刀名-分析位置	GEMINI法	通常法	GEMINI法	通常法	GEMINI法	通常法	GEMINI法	通常法
信久背−左	7	12	0.9	1.2	146	173	8	31
信久刃−左	10	15	1.1	0.8	249	104	83	61
兼景背−左	8	11	0.6	0.96	70	65	150	120
兼景刃−左	16	12	0.9	1	90	63	33	89
政光背−左	18	17	1.2	1.2	219	168	78	67
政光刃−左		47		2.4		137		68
包口背-左	6	8.6	0.7	0.88	55	56	72	70
包口刃一左	12	14	0.9	1.1	138	105	30	61
氏貞背−左	7	12	0.6	1.2	213	188	40	59
氏貞刃-左	15	12	0.7	0.9	137	75	110	73
現代皮鉄-2	35	34	1.2	1.3	191	143	32	78
現代心鉄-2	14	16	0.8	1.1	80	84	136	130

表7 日本刀中のAs、Sb、Co及びMnの定量値のGEMINI法と通常のINAA比較 (ppm)



図6 多重γ線検出装置による日本刀中の<sup>124</sup>Sbのスペクトル

表8 即発γ線分析による日本鉄鋼標準物質中のBの定量 (ppm)

試料	定量結果(n=3)	認証値
JSS001-5	$0.16 \pm 0.02$	0.16
JSS172-7	10 ± 1	-
JSS175-7	$102 \pm 3$	_

よる中性子束密度は10<sup>8</sup> ncm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>程度であり、照射時間も 数分から数時間と含有濃度により異なるが、NAAに比べて 試料全体の生成放射能は低く、取り扱いが楽である。

# **5** おわりに

鉄鋼材料への中性子放射化分析の利用の数は、少ない。そ の理由として、鉄鋼の材質を特徴付ける微量元素の分析法が 鉄鋼業においてかなり確立し、一般の化学分析法で充分であ ることと、限られた原子炉を利用し、取り扱いが厄介な放射 性物質を取り扱うメリットがあまりないことが考えられる。

しかし、近年の鉄鋼業においては、環境循環型社会を目指し たスクラップ材のリサイクル化と世界的競争力を維持する鉄 鋼の品質を維持するため、従来予想をしてこなかった微量不 純物の除去とそれに伴う分析・評価を行わなくてはならない 状況におかれ、従来にない分析技術の開発が急がれている。 特に、薄板や表面処理高級鋼等にスクラップ材の利用を拡大 しようとすると、鋼中のトランプ元素 (Cu、Zn、As、Sn、 Sb、Pb、Bi等) 濃度の除去とその品質管理が必須項目とな り、10ppm以下のトランプ元素濃度を分析する技術が要求 されるようになる。しかしながら、現行のJIS法におけるト ランプ元素の分析レベルは、20ppm程度と目標とする品質 管理精度の要求を満たしていないのが現状である。このよう な社会的背景の中、日本鉄鋼協会学会部門で「スクラップ利 用拡大に伴う鋼中の微量不純物元素の開発 | 研究会29) (主 査:平井昭司)を2001年~2004年にかけて開催し、新たな 分析技術の開発を行った。この研究会では、Zn、As、Sn、 Sb、Pb、Biの6元素に着目し、吸光光度法、原子吸光分析 法、ストリッピングボルタンメトリー、ICP発光分析法、 ICP質量分析法及び機器中性子放射化分析法により検討し た。同一の鉄鋼物質をランドロビン分析すると、機器中性子 放射化分析法によりppm レベルあるいはサブppm レベルを 定量できる元素は、AsとSbに限定されてしまうが、他の化 学分析法の値とよい一致がみられる。特に、中性子放射化分 析法による分析値は真度が高いことから、微量な元素の標準 物質の認証には本法が欠かせない分析法のひとつになり得る ものと期待される。

わが国における中性子源となる研究用原子炉は、縮小の方 向に進んでいるが、新たに加速器を利用した中性子源の建設、 大強度陽子加速器実験施設(J-PARC: Japan Proton Accelerater Research Complex)が日本原子力研究開発機 構により進められている。2008年の完成予定である。中性 子ビームの強度は、パルス状に得られ、その最高値は原子炉 に比較して桁違いに高く、平均強度は原子炉より劣っている。 そのため、秒オーダーあるいはそれ以下の寿命の核種の測定 には最適で、マトリックスはあまり誘導放射能が大きくなら ないので、新たな分析の可能性が増大する。しかし、標準物 質の値付けとなると、原子炉中性子ではほぼ均一に放射化す ることができるが、中性子ビームとなるとその均一性が乱れ、 その補正を行わなければならないと考えられる。特に、鉄鋼 における軽元素 (H、Li、B、C、N、O等)の今後の分析に は興味が持たれる。

#### 参考文献

- 1) 日下譲:放射化分析,共立出版,(1973)
- 2) 放射化分析による環境調査 微量・他元素・同時分析
  手法,日本アイソトープ協会
- 3) 橋本芳一,大歳恒彦:放射化分析法・PIXE分析法,共 立出版(株)
- 4) 放射化分析研究会:放射化分析ハンドブック,伊藤泰 男,海老原充,松尾基之監修,日本アイソトープ協会
- 5) 米沢仲四郎, 松江秀明: ぶんせき, 2 (2004), 75.
- 6) 松江秀明, 米沢仲四郎: 分析化学, 53 (2004), 749.
- 7) 平井昭司:入門鉄鋼分析技術,(2001),43.
- 8)米沢仲四郎,松江秀明ら訳:実用ガンマ線測定法ハン ドブック,日刊工業新聞社
- 9) S. Suzuki and S. Hirai : Radiosotopes, 34 (1985), 10.
- S. Suzuki and S. Hirai : Radiosotopes, 38 (1989), 315.
- 11) 大島真澄: Isot.News, 553 (2000), 8.
- 12) M. Oshima, Y. Toh, Y. Hatsukawa, T. Hayakawa and N. Shiohara : J.Nucl.Sci. Technol., 39 (2002), 292.

- Y. Toh, M. Oshima, R. Matsumoto, M.h. MahmudyGharaie, Y. Hatsukawa, N. Shinohara and A. Kimura : J.GotoGeochim.Acta, 167 (2003), A483.
- M. Oshima, Y. Toh, Y. Hatsukawa, T. Hayakawa and N. Shinohara : J.Nucl.Sci.and Tech., 39, (2002), 292.
- 15) 米沢仲四郎: 放射化分析, 創刊号, (1995), 29.
- 16) 岡田往子,平井昭司:鉄と鋼,89 (2003),900.
- 17) 鈴木章悟,平井昭司:分析化学,41 (1992), T87.
- 18) 鈴木章悟,平井昭司:分析化学,44 (1995),209.
- 19) 鈴木章悟,岡田往子,平井昭司:鉄と鋼,85 (1999), 91.
- 20) 岡田往子:ふぇらむ,6(2001),23.
- 21)山口直樹,岡田往子,鈴木章悟,平井昭司,三頭聡明:分析化学,48 (1999),421.
- 22) 山口直樹, 岡田往子, 鈴木章悟, 平井昭司, 三頭聡明:分析化学, 49 (2000), 683.
- 23) 平井昭司, 岡田往子: 材料とプロセス, 16 (2003), 264.
- 24) 非公開資料:武蔵工業大学私信2004年10月
- 25) 平井昭司:第9回鉄器分化研究論文集,71 (2003)
- 26) A. Kimura, Y. Toh, M. Oshima, Y.Hatsukawa and J. Goto : J.Nucl.Radiochem.Sci.4, (2003), 183.
- 27) 木村敦, 大島真澄:鉄と鋼, 90 (2004), 1004.
- 28) 岡田往子,平井昭司,鈴木章悟: JAEA-Review 2006-028, (2006), 72.
- 29) 非公開資料:武蔵工業大学私信2004年3月

(2007年3月9日受付)