

中性子放射化分析法

(独) 産業技術総合研究所計測標準研究部門無機分析科

三浦 勉

Neutron Activation Analysis

Tsutomu Miura

Inorganic Analytical Chemistry Division, National Metrology Institute of Japan,

National Institute of Advanced Industrial Sciences and Technology

1. はじめに

原子炉中性子を励起源とする中性子放射化分析法は固体試料中の目的元素を分解・溶液化せずに直接分析できる元素分析法である。ここでは中性子放射化分析法の原理、特性、応用例を紹介する。

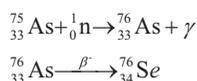
2. 中性子放射化分析法の原理

試料中の定量目的元素の原子核に中性子、荷電粒子（陽子、 α 粒子；He 原子核）、高エネルギー光子（20 MeV γ 線）等の粒子を照射して放射性核種に変換することを放射化するという。放射性核種は、放射線を放出しながら安定核種に放射壊変する。放射壊変により放射性核種の個数が最初の個数から半分になる時間（半減期； $T_{1/2}$ ）と、壊変時に放出される放射線の

エネルギーは放射性核種に固有である。よって放射線のエネルギーと強度の時間変化（半減期）を測定すると放射性核種が特定できる。生成した放射性核種の個数は放射化前に存在した目的元素の原子核数に比例するので、着目したエネルギーの放射線を測定して放射化前にあった元素量を定量する分析法が放射化分析法である。放射化分析法の中で、中性子で放射化する手法が中性子放射化分析法（Neutron Activation Analysis）である。中性子は無電荷で陽電荷を持つ原子核に静電的に反発されないため、陽子、 α 粒子などの陽電荷を持つ粒子と比べ容易に核反応を起こすことができる。特に運動エネルギーが低い熱中性子（20°C における平均運動エネルギー；0.025 eV、速度；2200 m s⁻¹）は、多くの原子核と反応する確率（核反応断面積；単位 b；10⁻²⁸m²）が高い。原子炉内には熱中性子が定常的に存在するので、中性子放射化分析法に必要な時間変動の少ない安定した中性子源として原子炉が適している。

As を中性子放射化分析法で定量する場合を

例にすると、



${}^{75}\text{As}$ (同位体存在度: 100%, 熱中性子捕獲断面積: 4.5 b) が核反応により中性子を捕獲すると中性子との複合核を形成し 10^{-14} 秒以内に即発 γ 線を放出する。この反応を (n, γ) 反応という。生成した ${}^{76}\text{As}$ は半減期 26.24 時間で安定核種 ${}^{76}\text{Se}$ に β^- 壊変する。 ${}^{76}\text{As}$ は β^- 壊変に伴い 559.1 keV (相対強度 45.0%), 657.1 keV (相対強度 6.2%) の γ 線を放出する。これらの γ 線の中から放出率が高い 559.1 keV γ 線のピーク強度を Ge 半導体検出器で測定し, As を定量できる。このように中性子照射後に試料から放出される γ 線測定のみで定量を行う中性子放射化分析法を INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis), 中性子照射後に目的元素を放射化学分離後に測定し定量する分析法を RNAA (Radiochemical Neutron Activation Analysis) という。現在は INAA が主流である。

3. 中性子放射化分析法の特徴

中性子放射化分析法で利用する全ての現象 (原子核反応, 放射壊変, 放射線の放出) は原子核の性質・特性であり, 測定目的元素の錯形成の有無, 酸化状態, 粒度, 粒径等の存在状態には影響されない。

環境試料, 生体試料の主成分元素 (H, C, N, O, Si) や低原子番号の Li, Be, 高原子番号の Bi, Tl, Pb は熱中性子との反応で以下のいずれかの特徴を示す。

- (1) 放射化断面積が非常に小さい。
- (2) 中性子捕獲反応により生成する放射性核種が秒単位の短い半減期を持つ。
- (3) 生成した放射性核種は γ 線を放出しない。よってこれらの元素の共存は γ 線を測定する中性子放射化分析法では妨害にはならない。

多くの化学分析法で主要な誤差要因となる試

料のマトリックス効果は, 上記の理由から中性子放射化分析法では非常に少ない。マトリックス効果が少ない中性子放射化分析法では様々な試料に対して比較標準にトレーサビリティの確保が確実な元素標準液や高純度物質を用いることができる。そのため, 中性子放射化分析法は国際単位系 (SI) へのトレーサビリティを確立することが容易な精確さの高い元素分析法である¹⁾。

また INAA は固体試料を放射化した後, 目的元素から生成した原子核からの放射線を直接測定する分析法なので, ICP-MS や ICP-OES 等で必須な分解・溶液化等の汚染 (溶解に用いた試薬, 周辺環境からの汚染) や損失 (不溶物の存在, 器具への吸着による損失, 分解時の揮散損失) の原因となる化学処理は必要ない。

このような特徴を持つ中性子放射化分析法はセラミックス等の難分解性試料中の微量元素分析²⁾, 揮発性元素である塩素, 臭素等のハロゲン分析³⁾, 絶対的な試料量が限定されている小惑星・隕石等の地球外物質⁴⁾, 地球化学的試料や環境試料の分析, 標準物質の特性値の決定⁵⁾ に応用されてきた。

4. 中性子放射化分析法による定量分析

中性子放射化分析法では既知量の目的元素を含む比較標準を試料と同条件で中性子照射・ γ 線測定を行う比較法で定量することが多い。比較法では, 試料と既知量の目的元素を含む比較標準の中性子照射 (試料と比較標準が同様な中性子スペクトルを示す中性子場で照射されるように原子炉中の同じ位置で照射する) と γ 線測定 (同一の検出器で, 検出器に対して同じ位置で測定し検出効率を同一にする) の条件を同一にする。比較法による測定式を以下に示す。

$$m_{unk} = m_{std} \frac{\left[\frac{\lambda C e^{\lambda t_d}}{(1 - e^{-\lambda t_m})(1 - e^{-\lambda t_i})} \right]_{unk}}{\left[\frac{\lambda C e^{\lambda t_d}}{(1 - e^{-\lambda t_m})(1 - e^{-\lambda t_i})} \right]_{std}} R_\theta R_\Omega R_\sigma R_\epsilon$$

$$= m_{std} \frac{A_{0(unk)}}{A_{0(std)}} R_{\theta} R_{\Phi} R_{\sigma} R_{\epsilon}$$

ここで m_{unk} , m_{std} はそれぞれ試料及び比較標準中の測定目的元素の質量 (g), R_{θ} は試料と比較標準間の測定対象の同位体存在度の比, R_{Φ} は試料と比較標準間の中性子フラックスの比, R_{σ} は試料と比較標準間の実効核反応断面積の比 (照射された中性子スペクトルの形状が試料と比較標準で異なっていた場合), R_{ϵ} : 試料と比較標準間の γ 線計数効率の比 (幾何学的配置の違い, γ 線の自己吸収等に基づく), $A_{0(unk)}$ は照射終了時に減衰補正された試料中の目的核種の計数率, $A_{0(std)}$ は照射終了時に減衰補正された比較標準中の目的核種の計数率である。 γ 線測定で得られる試料と比較標準のそれぞれの減衰補正されたピーク計数率を比較することで, 比較標準に含まれる測定目的元素の質量 (g) を基準に試料中の目的元素の質量 (m_{unk}) を決定することができる。

5. 中性子放射化分析法の主要な不確かさ要因

比較法に基づく NAA での主要な不確かさ要因として, γ 線測定の際のばらつき, 照射中性子フラックスの変動, 試料と比較標準間での測定する γ 線の減弱の同等性が挙げられる。

γ 線測定の際のばらつきは測定の繰返し性に基づくので, ばらつきの評価は他の分析法と同様に行うことができる。

核反応に用いる中性子フラックスの変動は単位時間当たりの生成放射能が変動することであり測定値のばらつきに直結する。中性子フラックスは, 原子炉内では炉心からの距離に従ってゆるやかに減少するので, 照射キャプセル内でも同様の傾向が見られる。中性子フラックスの変動は内標準法かフラックスモニターを併用して補正する。

また試料と比較標準の間で形状・密度が大きく異なる場合, γ 線の減弱の程度は異なる。そのため Ge 半導体検出器における計数効率が試

料と比較標準間で異なり測定値にバイアスを与えることがある。例えば厚さ 1 mm の木と鉄では 1 MeV の γ 線の透過率は約 3.6% 異なる¹⁾。このバイアスは NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) の XCOM (Photon Cross Sections Database)⁶⁾を用いて着目する γ 線の質量減弱係数を求め補正することができる。

6. 中性子放射化分析法における妨害・干渉

測定対象の放射性核種が (n, γ) 反応以外で生成した場合は妨害となる。例えば, ^{28}Al は $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ 反応の他, $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ 反応と $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$ 反応でも生成する。 ^{28}Al に対する ^{28}Si , ^{31}P による影響は, けい素やりんの高純度試薬を試料と同時に中性子照射し, γ 線スペクトルを測定して ^{28}Si , ^{31}P からの ^{28}Al 生成量を測定し実験的に補正係数を求めるか, (n, p) 反応や (n, α) 反応を起こすエネルギーの高い中性子が少ない中性子スペクトルを示す照射場を利用してその影響を低減する。

7. 中性子放射化分析法の欠点

中性子放射化分析法を実施する場合には中性子源としての研究用原子炉, 放射線測定装置, 放射線取扱施設が必要である。中性子照射により試料は放射性となるため, 試料は法令に従った取扱を行わなければならない。国内には中性子放射化分析法に利用できる照射設備を備えた日本原子力研究開発機構 JRR-3 (熱出力 20 MW), JRR-4 (熱出力 5 MW) 及び京都大学原子炉実験所 KUR (熱出力 5 MW) がある。2014 年 5 月現在, 東日本大震災の影響で JRR-3 と JRR-4 は停止しており, 中性子源として利用可能な研究炉は KUR のみである。以上の点から大学, 研究機関, 企業等に普及した ICP-MS, ICP-OES 等に比較して中性子放射化分析法の適用については障壁があることは事実である。

8. 標準物質開発への応用

認証標準物質の特性値の決定には国際単位系 (SI) へのトレーサビリティが確保された精確さの高い複数の分析法が用いられる⁷⁾。環境試料や工業材料中の微量元素濃度を認証した組成系認証標準物質では、特性値の決定法に同位体希釈質量分析法と中性子放射化分析法が適用されていることが多い。米国 NIST (National Institute of Standards and Technology) から微量元素分析用ガラスとして NIST SRM 610～NIST SRM 617 Trace Elements in Glass シリーズが開発され頒布されている。NIST SRM 610～NIST SRM 617 はガラスマトリックス (72% SiO₂, 12% CaO, 14% Na₂O, 2% Al₂O₃) に 61 元素を段階的に添加して調製された標準物質である。NIST SRM 610 でも特性値の決定法として、同位体希釈質量分析法に加え中性子放射化分析法が測定法に採用されている⁸⁾。特に同位体希釈法が適用できない Au, Co, Mn, As 等の mono-isotopic な元素の定量法として精確さの高い中性子放射化分析法は重要である。

参考文献

- 1) R. R. Greenberg, P. Bode, E. A. De Nadai Fernandes: *Spectrochim. Acta B*, 66, 193 (2011).
- 2) T. Miura, H. Matsue, T. Kuroiwa, K. Chiba: *Anal. Sci.*, 25, 881 (2009).
- 3) K. Wagner, W. Gorner, M. Hedrich, P. Jost, CHr. Segebade: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, 382 (1998).
- 4) M. Ebihara, S. Sekimoto, N. Shirai, Y. Hamajima, M. Yamamoto, K. Kumagai, Y. Oura, TR. Ireland, F. Kitajima, K. Nagao: *Science*, 333, 1119 (2011).
- 5) D. S. Simons, R. G. Downing, G. P. Lamaze, R. M. Lindstrom, R. R. Greenberg, R. L. Paul, S. B. Schiller, W. F. Guthrie: *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25, 1365 (2007).
- 6) M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, K. Olsen, XCOM: Photon cross section database, NIST, <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>, 2014. 05. 12 アクセス確認.
- 7) W. May, R. Parris, C. Beck, J. Fassett, R. Greenberg, F. Guenther, G. Kramer, S. Wise, T. Gills, J. Colbert, R. Gettings, B. MacDonald: NIST Special Publication 260-136, (2000) ; http://www.nist.gov/srm/upload/SP_260-136.PDF, 2014. 05. 12 アクセス確認.
- 8) Certificate of Analysis, standard reference material 610, Trace Elements in Glass, https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=610, 2014. 05. 12 アクセス確認.