陽イオン汚染の Co に対しては大きい効果を示した。

界面活性剤自体の除染能は、弱酸性から弱アルカリ性にわたる範囲でいろいろに変化するから、その使用条件には pH が重要な因子となる。

汚染は Co および PO_4 ともに無担体は担体共存の場合より除染されにくい。

この実験を行なうにあたり、日本原子力研究所田島雄三副主任研究員、およびミツワ化学研究所野口駿博士に種々助言を受けた。また東京都立大学佐々木恒孝教授に校閲していただいた。記して深く感謝の意を表する。

(1964年 2月18日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) A. P. TALBOYS, E. C. SPRATT: NYO-4990, (1954).
- (2) J. L. NORWOOD: HW-38218, Rev., (1955).
- (3) W. D. HARKINS: "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 302, (1952), Reinhold Publ. Corp., N. Y.
- (4) 西 一郎, 今井怡知朗, 笠井正威共編: "界面活性剤便覧", (1960), 産業図書, 東京。
- (5) 太秦康光: "分析化学", (1954), 産業図書, 東京。
- (6) R. C. CHANDLER, W. E. SHELBERG: *J. Colloid Sci.*, **10**, 393 (1955).
- (7) 堀田 寛, 和達嘉樹, 福田治人: 日 化, **80**, 37 (1959).
- (8) A. E. ALEXANDER, P. JOHNSON: "Colloid Science", p. 670, (1949), Oxford at the clarendon press.
- (9) P. C. TOMPKINS, et al.: *Ind. Engng. Chem.*, **42**, 1469 (1950); *Nucleonics*, **7**, [2], 42 (1950).
- (10) S. CHABEREK, A. E. MARTELL: "Sequestering Agents", p. 541, (1959), John Wiley & Sons, Inc., N. Y.

研究論文

378. (n, γ) 反応を利用した放射化分析に対する しきい反応の妨害

四方 英 治*

On the Interference of the Threshold Reaction on the Activation Analysis by (n, γ) Reaction

By Eiji SHIKATA

In case of the activation analysis of trace amounts of sodium in magnesium or aluminium, of copper in zinc, and nickel in copper by (n, γ) reaction with thermal neutrons, such threshold reactions as (n, p) or (n, α) reaction on the major component elements with fast neutrons produce the radioisotopes of the same kinds as those produced by (n, γ) reaction on the minute component elements, and the results of the activation analysis of these minute components are affected more or less by the threshold reactions depending on the thermal and fast neutron flux distribution. In order to estimate the extent of the effect of the threshold reaction on the activation analysis, pure materials of the elements written above were irradiated in JRR-1 and -2 reactors together with sodium, copper and nickel. The amounts of the radioisotopes produced by the threshold reactions were determined and compared with those produced by the corresponding (n, γ) reactions. By the irradiation in No. 1

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

experimental hole of JRR-1, which had relatively high fast neutron flux, the threshold reaction on the major component elements produced the radioisotopes, of which amounts corresponded to several thousands ppm of the minute components elements. The apparent content of the minute component was still above 100 ppm even by the irradiation in No. 3 experimental hole of JRR-1, which had low fast neutron flux.

I. 序 論

原子炉の熱中性子による (n, γ) 反応を利用した放射化分析は、炉内の熱中性子束が高いこと、熱中性子による (n, γ) 反応の放射化断面積が一般に大きいこと、したがって分析感度が高いこと、などの理由で多くの元素の微量分析に利用されている。

^{235}U の熱中性子による核分裂で生ずる中性子のエネルギーは0から最大15 MeV以上に及び、炉内の中性子には熱中性子以外にこのようなエネルギーの高い中性子も含まれている。エネルギーの高い速中性子と熱中性子の数の割合は炉の形式、燃料から照射位置までの距離などにより核分裂中性子が受ける減速の程度で異なるが、一般に燃料の近くで中性子エネルギーは核分裂中性子スペクトルに近い分布を示すが、燃料から離れるに従ってエネルギーの高い部分が速やかに減少する。

このような原子炉の中性子を利用して放射化実験を行なうと、目的とする (n, γ) 反応と同時に速中性子による (n, p) 、 (n, α) などの“しきい反応”が起こる可能性がある。これらしきい反応は一般に断面積が小さく、ターゲット元素が (n, γ) 反応と同じ場合には、これらしきい反応で生成した放射性同位体は (n, γ) 反応の生成物と化学分離が可能で、大きな障害にはならない。

しかし、微量成分の放射化分析を行なう場合に、分析試料の主成分元素のしきい反応が、分析を目的とする微量成分の (n, γ) 反応と同じ放射性同位体を生成する場合があります。このような時にはしきい反応が実験結果に及ぼす影響は無視できない。たとえば、アルミニウムあるいはアルミニウムを主成分とする化合物中の微量のナトリウムの量を放射化分析により求めようとする、 $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ の反応と同時に $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の反応が起こる。前の反応の熱中性子に対する断面積は0.5 b、後者の核分裂中性子に対する断面積は0.6 mbである。同じ大きさの熱中性子束と核分裂中性子束とを持つ場所で照射すれば、アルミニウム中に含まれる0.1%のナトリウムから生成する ^{24}Na とほぼ同量の ^{24}Na が $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の反応で生成する。

主成分元素のしきい反応と微量成分元素の (n, γ) 反応との間のこのような関係は、Table 1 に示したようないくつかの場合にも見られる。

Table 1 Relation between Threshold Reactions on the Major Component and (n, γ) Reaction on the Minute Component

Major component	Minute component to be analyzed	(n, γ) reaction on minute component	Threshold reaction on major component
Mg	Na	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	$^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$
Al	Na	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$
Zn	Cu	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	$^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$
Cu	Ni	$^{64}\text{Ni}(n, \gamma)^{65}\text{Ni}$	$^{65}\text{Cu}(n, p)^{65}\text{Ni}$

このような (n, γ) 反応による放射化実験に対するしきい反応の影響については、その一般的な考察⁽¹⁾、アルミニウム中のナトリウムの放射化分析の場合の妨害⁽²⁾が報告されているが、この研究ではアルミニウムの場合も含めて Table 1 に示したそれぞれの場合について主成分元素のしきい反応が微量元素の (n, γ) 反応の実験にどの程度影響するかを検討した。それぞれのしきい反応に関するデータを Table 2 に示した。

Table 2 Numerical Data of the Related Reactions

Reaction	E_{th} (MeV)	E_{eff} (MeV)	$\bar{\sigma}$ (mb)
$^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$	4.93	7.2	0.63
$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	3.26	8.8	0.65
$^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$	-0.21	4.8	29.0
$^{65}\text{Cu}(n, p)^{65}\text{Ni}$	1.33	6.2	0.64

II. 実 験

1. ターゲット物質

ターゲット物質としてつぎのものを使用した。

(1) しきい反応のターゲット物質

マグネシウム：市販特級の塩化マグネシウムからシュウ酸マグネシウムを作り、これを焼いて酸化マグネシウムとした。この中のナトリウムは5.8 ppmであった。

アルミニウム：純度 99.99%以上の金属アルミニウムを用いた。ナトリウム含量は 3 ppm であった。

銅：純度 99.999%以上の金属銅を用いた。ニッケル含量は 1 ppm 以下であった。

亜鉛：市販の試薬特級の酸化亜鉛を用いた。銅含量は 0.2 ppm 以下であった。

(2) (n, γ) 反応のターゲット物質

ナトリウム：試薬特級の炭酸ナトリウムを用いた。

ニッケル：“spec pure”の金属ニッケルを用いた。

銅：純度 99.99%以上の金属銅を用いた。

2. 中性子照射

上記(1)および(2)の各ターゲット物質を正確に秤量して別々のアルミニウムまたはポリエチレンの袋に入れ、マグネシウム-アルミニウム-ナトリウム、亜鉛-銅、銅-ニッケルの組合せで照射用のカプセルにつめ、JRR-1 原子炉の No. 1, 2, 3 の実験孔で、5 hr または JRR-2 の気送管で 20 min 間照射した。それぞれの照射位置における熱および速中性子束を測定するために 1~2 mg の金箔と 50~500 mg のニッケル板をそれぞれのカプセルに入れて照射した。

3. 化学分離と放射能の測定

^{24}Na の生成量は、照射の終りから約 15 hr 後にあらかじめ校正された電離箱で測定して求めた。ターゲットのマグネシウム・アルミニウムともに充分純粋で、他に顕著な不純物の存在が認められなかったため、化学分離を行わず直接測定した。

^{64}Cu は、照射した酸化亜鉛を塩酸に溶かし 4 N 塩酸溶液として塩素形の陰イオン交換樹脂柱に流し、4 N 塩酸で樹脂柱を洗浄した後 0.5 N 塩酸で ^{64}Cu を溶離して亜鉛から分離した。その生成量は校正した γ 線スペクトロメータで 0.511 MeV の消滅放射線を測定して求めた。

^{60}Ni は、照射した銅を硝酸に溶かし、一たん蒸発乾固した後 10 N 塩酸に溶かして塩素形陰イオン交換樹脂柱に流し、なお樹脂柱を 10 N 塩酸で洗浄し、流出液を集めて蒸発濃縮し、 γ 線スペクトロメータでその量を測定した。

中性子束の測定のために照射した金箔 (^{198}Au) およびニッケル板 (^{58}Co) の放射能はそれぞれ電離箱および γ 線スペクトロメータで測定した。

それぞれの放射性同位体の純度は γ 線スペクトルおよびその減衰の測定、G-M カウンタによる β 線の減衰の測定により吟味した。

化学分離した場合には、その放射性同位体の測定量について化学的収率の補正を施して生成量を求めた。

III. 結果と考察

照射に用いられた JRR-1 および -2 原子炉のそれぞれの実験孔内の熱および速中性子束の大きさを Table 3 に示した。熱および速中性子束は $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 、および $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ の反応で求められ、それぞれの反応の断面積 98 b および 90 mb として中性子束を計算した。

Table 3 Observed Neutron fluxes in the Experimental Holes of JRR-1 and -2 used for Irradiation

Hole No.	Thermal (n/cm ² /sec)	Fast (n/cm ² /sec)
JRR-1 No. 1	1.3×10^{12}	1.5×10^{12}
No. 2	6.4×10^{11}	7.8×10^{10}
No. 3	3.9×10^{11}	5.5×10^{10}
JRR-2 pneumatic tube	3.6×10^{13}	9.3×10^{11}

Table 4 にそれぞれのしきい反応および (n, γ) 反応による放射性同位体の生成量と、しきい反応が対応する (n, γ) 反応に及ぼす影響の度合をまとめて示した。表の第 3 欄の値は第 1 欄に示したしきい反応により生成した放射性同位体の量を示し、第 4 欄は第 1 欄のしきい反応のターゲットと組み合せて照射した (n, γ) 反応のターゲットの放射能で、第 1 欄の反応で生成する放射性同位体と同種のものである。第 3 欄の値を第 4 欄の値で除すことにより (n, γ) 反応の実験に及ぼすしきい反応の影響が得られる。すなわち、しきい反応により生成した放射性同位体が (n, γ) 反応で生成したものと仮定した時のしきい反応のターゲット物質中に含まれる (n, γ) 反応のターゲット元素の見掛けの量として得られる。この量を表の最後の欄に百分率として示した。

しきい反応のターゲット物質には、先に示したように微量の (n, γ) 反応のターゲットと同種の元素が不純物として含まれているので、この不純物元素の (n, γ) 反応が Table 4 の第 3 欄の値にどの程度寄与しているかが問題である。このことについては、Table 4 の第 4 欄の値と先に示したターゲット中の不純物の含有量の値とから計算した結果を Table 4 の第 5 欄に示した。この不純物の含有量が非常に小さいので、 (n, γ) 反応のしきい反応に対する寄与はほとんど無視して差支えない程度である。

しきい反応のターゲット物質中に含まれる不純物元素のこのような影響は別の方法でも知ることができ

Table 4 Results of the Experiments on the Effect of the Threshold
Reactions on the Experiments by the (n, γ) Reactions

Reaction	Irradiation		Radioactivity produced by (n, p) reaction ($\mu\text{c/g target}$)	Radioactivity produced by (n, γ) reaction (mc/g element)	Radioactivity due to impurity ($\mu\text{c/g target}$)	Apparent content of element (%)
$^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$	JRR-1	No. 1	86	51	0.30	0.17
		No. 2	4.5	27	0.15	0.017
		No. 3	3.1	27	0.16	0.011
$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	JRR-1	No. 1	86	51	0.15	0.17
		No. 3	2.8	27	0.080	0.010
$^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$	JRR-1	No. 1	250	46	$<9.2 \times 10^{-3}$	0.54
		No. 2	12	22	$<4.4 \times 10^{-3}$	0.055
	JRR-2		4.2	38	$<7.5 \times 10^{-3}$	0.011
$^{65}\text{Cu}(n, p)^{65}\text{Ni}$	JRR-2		1.2	5.1	$<5.1 \times 10^{-6}$	0.023

る。しきい反応のターゲット物質を直接炉内中性子で照射した場合と、同一の照射条件で同種の物質をカドミウム箔で包んで照射した場合とで生成した放射性同位体の量を比較する方法である。カドミウムで包んで照射した場合には速中性子によるしきい反応で生成した放射性同位体の量が得られ、両者の差をとれば熱中性子による (n, γ) 反応によりターゲット物質中の不純物から生成した放射性同位体の量が得られる。この値を同時に照射した (n, γ) 反応のターゲットの放射能の値で除せばしきい反応のターゲット中の不純物の量が得られる。この方法はこの研究の実験で用いたマグネシウムターゲット中の微量ナトリウムの分析に応用され、 $6.4 \mu\text{g/g MgO}$ という値が得られた。この値は先に示した蛍光光度法で求められた値 5.8 ppm よりも約 10% 大きい。

Table 4 に見られるように、しきい反応が (n, γ) 反応の実験に及ぼす影響は大きく、特に熱中性子束に比較して速中性子束の高い JRR-1 の No. 1 実験孔ではこの影響が顕著である。

イギリスの BEPO 原子炉(天然ウラン-黒鉛型、出力 6.5 MW) の E. 1/7 照射孔(熱中性子束 1.3×10^{12} , 速中性子束 $2.2 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)で、 $^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$ の反応について同様の実験を行ない、亜鉛中の銅の見掛けの含有量は 700 ppm という結果が得られた⁽³⁾。この値は速中性子束の大きさの違いを考慮すれば JRR-1 の No. 1 実験孔で求められた値にはほぼ一致する。また同じ炉の別の 2 つの照射孔(熱中性子束はそれぞれ 1.3×10^{12} および $2.2 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)で、 $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の反応について行なった実験では、アルミニウム中のナトリウムの見掛けの含有量は 85 ppm および 4 ppm

という値が報告されている⁽²⁾。

先に述べたように、炉内中性子のエネルギー分布は炉の構造、照射位置などにより大きな差があり、どのような照射の場合でもこのような値が得られるというものではないが、しきい反応は多少なりとも (n, γ) 反応の実験に影響を及ぼし、これは (n, γ) 反応で放射化される元素が微量であり、また熱中性子束に比較して速中性子束が高い時に顕著である。JRR-1 の No. 1 実験孔のように速中性子束の高い実験孔は微量分析には不適當である。

IV. 結 論

マグネシウム中の微量のナトリウムの分析、あるいはこの研究に示されたその他の場合のように試料の主成分元素がしきい反応により分析目的の元素の (n, γ) 反応と同種の放射性同位体を生成する場合には、 (n, γ) 反応による放射化分析はこのしきい反応の妨害を受ける。このような妨害は分析試料の組成あるいは照射条件によりその度合いが異なる。したがってこのような場合には、あらかじめ炉内照射位置における熱および速中性子束の大きさの関係、分析試料の成分元素の種類と量的関係について充分検討しておくことが必要である。

(1964年 2月20日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) W. GEBAUHR: *Z. Anal. Chem.*, **185**, 23 (1962).
- (2) L. SALMON: *A.E.R.E., C/R* 1324, (1954), AERE, Harwell.
- (3) C.E. MELLISH, J.A. PANE, R.L. OTLET: *A.E.R.E., I/R* 2360, (1958), AERE, Harwell.