解説

アルミニウムの放射化分析 (その1)

小林 昌 敏*

Activation analysis of aluminium (Part 1)

KOBAYASHI Masatoshi*

1. は し が き

放射化分析の有用性については、すでに多くのことが述べられており、最近ではその応用例も枚挙にいとまがないほど発表されている。

あらゆる場合について放射化分析がもつともすぐれた方法であるとはもちろんいうことができないけれども、多くの場合きわめて高い分析感度がえられる点、また場合によつては非破壊的な方法で迅速な分析ができる点など非常に有利な分析方法ということができよう。

アルミニウムについては P. Albert ほかが純アルミニウム中の不純物の放射化分析を行なつており、放射化分析によつてはじめて含有率のわかつた不純物元素については、今後これらの元素とアルミニウムの金属学的性質との関係についての研究が発展するものと考えられる。

筆者は数年来純アルミニウム中の不純物元素の放射化分析を行なっているが、ここではアルミニウムの放射化分析について何号かにわたつて解説を行ないたいと思う。

読者のなかには放射化分析の原理や一般的な事項についてなじみの薄い方も多くと考えられるので、最初に放射化分析法の原理について説明し、順次アルミニウムの分析まで進むことにしよう。

2. 放射化分析の原理

放射化分析では定量すべき元素の原子核を中性子、荷電粒子、電磁波で衝撃し、この際に行なわれる原子核反応 (nuclear reaction) によつて生成する放射性元素の放射能も測定することにより定量すべき元素の存在量をきめる。

たとえば天然に存在するコバルトの原子は ^{59}Co という記号であらわされる核種 (nuclide) であるが、この原子核を熱中性子 (thermal neutron) で衝撃すると

という核反応が行なわれ、コバルトの放射性同位体 (radioisotope) である ^{60}Co を生成する。

^{60}Co はつぎの過程で放射性壊変 (radioactive decay) を行ない、安定な ^{60}Ni の原子核になるが、その際 β 線 1 個と 2 個の γ 線を放出する。

核反応のおきる確率は衝撃粒子の種類、そのエネルギー、標的に相当する原子核の種類などによつてきまる。普通核反応の確率を表わすのに面積の次元をもつたバーン (barn) という単位を用いるが、これは決定的になる原子核の大きさに相当するものではなく、反応のおこりやすさを幾何学的条件に相似させて的の大きさになおしたものである。1 バーンは 10^{-24}cm^2 であつて、多くの原子核の断面積がほぼこの程度の大きさになっている。

いま連続的に入射する衝撃粒子束の密度を f 個 / cm^2 / sec. とし、一方衝撃される原子核が 1cm^3 の体積中に N 個あつたとする。このような状態で t 時間核反応を行なわせると

$$A = N f \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots (1)$$

の放射能ができる。この式で

A : t 時間の衝撃で生ずる放射能 (1 秒間当りの壊変数, dps)

σ : 反応断面積 (cm^2)

λ : 壊変常数 ($0.693/T$, T は生成する放射性核種の半減期)

t : 衝撃時間、ただし(1)式の計算を行なう場合 T と t とは同一の時間単位であらわすこと。

衝撃時間 t が生成する放射性核種の半減期 T に比べて十分に大きい場合には $-\lambda t \rightarrow \infty$ となり $e^{-\lambda t} \rightarrow 0$ となる。

したがつてこのような場合には

$$A = N f \sigma$$

* 東京都立アイソトープ総合研究所主任研究員
Senior Research Member, Tokyo Metropolitan Isotope Centre

に近づく。

無限に長時間の衝撃を行なった場合には放射能の強さは飽和値 $Nf\sigma$ になるが、この値は衝撃粒子束の密度と特定の核反応の断面積 σ によってきまる。

$(1 - e^{-\lambda t})$ は飽和係数とよばれ、第1図に示すように衝撃時間 t を横軸にとれば指数関数的に増大する曲線であらわされる。(1)式で説明したように $-\lambda t$ は $0.693 \times t/T$ であらわされるので衝撃時間 t を生成する放射性核種の半減期を単位として $1T, 2T, 3T, \dots$ であらわし、生成する放射能を飽和値 $Nf\sigma$ に対する百分比であらわすならば、あらゆる場合についての生成曲線は第1図のように同一の曲線であらわされる。

天然に得られる Co, Na などは ^{59}Co および ^{23}Na の原子だけでできているが、たとえば酸素のように異った核種の混合物になっている元素が多い(第1表)。天然に得られる酸素は ^{16}O 99.758%, ^{17}O 0.0373%, ^{18}O 0.2039% の割合の混合物で、これらの核種の百分比は存在比(abundance)と呼ばれるものである。

^{16}O の原子核を高エネルギーの X 線で衝撃すると(γ, n) 反応とよばれるつぎのような核反応が行なわれる。

この場合に生成する核種 ^{15}O は半減期 2.02 分の放射性核種である。いま酸素 1g を試料にとれば、このなかには $6.025 \times 10^{23}/16$ 個の原子が含まれており、そのうちの ^{16}O の数は $(6.025 \times 10^{23}/16) \times 0.99758$ 個である。

つまり存在比 θ の核種が含まれる天然の元素 ωg を衝

第1図 衝撃時間と飽和値に対する比との関係

第1表 酸素の同位性核種とその性質

核 種	存在比(%)	質 量	半 減 期	壊変型およびエネルギー (MeV)
^{14}O			72sec	$\beta^+ 1.83; \gamma 2.3$
^{15}O		15.007768	2.02min	$\beta^+ 1.683$
^{16}O	99.758	16.000000		
^{17}O	0.0373	17.004533		
^{18}O	0.2039	16.00487		
^{19}O		19.0095	29.4sec	$\beta^- 2.9, 4.5; \gamma 0.20, 1.37$

撃することにより断面積 σ (cm^2) の核反応が行なわれるとすれば、 t 時間の衝撃で生成する放射能の強さは

$$A \text{ (dps)} = 6.025 \times 10^{23} \cdot \omega \cdot \theta \cdot f \cdot \sigma (1 - 0.693^{t/T}) / M \dots\dots\dots (2)$$

であらわすことができる。(2)式中の M はこの元素の原子量である。

同一元素の $\omega_1 g$ および $\omega_2 g$ を同一条件で同一時間放射化した際に得られる放射能を A_1 , および A_2 とすれば(2)式から

$$A_1/A_2 = \omega_1/\omega_2 \dots\dots\dots (3)$$

となる。つまり2個の試料の放射能の比は重量の比に等しい。そこで ω_1 を重量既知の試料とし未知試料と同一条件で放射化を行なった結果両者の放射能が A_1 および A_2 であつたとする。未知試料の重量 ω_2 は

$$\omega_2 = \omega_1 \times \frac{A_2}{A_1} \dots\dots\dots (4)$$

で求められる。

普通試料中の特定の元素を定量する場合にはその元素の既知量を標準試料とし、試料と同時に同一条件で放射化を行なって(4)式の関係から重量を求める。 ωg の試料中に含まれる特定の元素の重量が $\omega_2 g$ であつたとするとこの元素の含有率は $\omega_2/\omega \times 100$ (%) ということになる。

3. 放射化分析に利用される核反応の種類

一般的にいうと、すべての核反応は放射化分析に利用することが可能であるが、普通つぎのような点を考慮して適当な核反応を選んで利用する。

- 1) 利用しやすい線源でできるだけ大きな線束を用いること
- 2) 核反応の断面積が大きいこと
- 3) 生成する放射性核種の半減期、放射線の種類とエネルギーが測定に適していること

核反応に用いられる衝撃粒子としては α 粒子, プロトン (p , 陽子), デューテロン (d , 重陽子), トリトン (t , 3重水素核), X線, γ 線, ニュートロン (n , 中性子) などがあるが、現在もつとも広く利用されているのは中性子である。

中性子には熱中性子と速中性子とがあるが、つぎの理由により原子炉を利用する熱中性子放射化分析がもつとも一般的に行なわれている。

1) 他の核反応と比較して一般に熱中性子による (n, γ) 反応の断面積が大きい。

2) 若干の元素をのぞき (n, γ) 反応で測定しやすい放射性核種をつくることができる。

3) 原子炉を利用することにより他の放射線発生装置や加速器と比較して大きな線束（この場合は熱中性子）がえられる。

熱中性子による核反応は多くの場合 (n, γ) 反応であるが、従来はサイクロトロンで加速した重陽子を用い (d, n) 反応で発生させた速中性子を減速して熱中性子をつくりこれによつて放射化分析を行なう方法も行なわれていたが、最近ではほとんどの場合原子炉が利用されている。

いつぼうサイクロトロンやコックロフト・ワルトン型の加速器で発生させた速中性子により (n, p) , $(n, 2n)$ などの核反応を行なわせて放射化分析を行なう方法も可能であり、とくに最近では $D-T$ 中性子発生装置とよばれる小型のコックロフト・ワルトン型加速器が普及している。後者は現在放射化分析を主な利用目的として設計され、加速電圧 150~200kv で重陽子の加速を行ない、トリチウム・ターゲットを衝撃することにより 14MeV の速中性子を発生させることができる。

この装置の利用には、つぎの特長をあげることができる。

1) 熱中性子による (n, γ) 反応では適当な半減期をもつ放射性核種がえられない元素でも速中性子による (n, p) , $(n, 2n)$ などの核反応で断面積も大きく、かつ適当な半減期をもつ放射性核種を生成するものがある。

2) トリチウム・ターゲットの寿命が数時間程度であるため比較的短半減期の放射性核種を利用して分析を行なわなければならないが、半面短半減期放射性核種を利用して非破壊的な方法で迅速分析を行なうことができる。

現在および近い将来中性子放射化分析は大別してつぎのように使われられるであろう。

原 子 炉

1) 長時間照射

熱中性子の大線束中で長時間の放射化を行ない、化学的な分離方法を併用して微量元素（かつ生成する放射性核種の半減期の長いもの）の定量を行なう。 (n, γ) 反応。

2) 短時間照射

短時間の熱中性子照射により主として非破壊的な迅速分析を行なう。 (n, γ) 反応。

D-T 中性子発生装置

1) 速中性子照射

短時間の速中性子照射により主として非破壊的な迅速分析を行なう。 (n, p) 反応, $(n, 2n)$ 反応など。

2) 熱中性子照射

14 MeV の速中性子をパラフィン、水などで減速して熱中性子をつくり、短時間の熱中性子放射化により主として非破壊的な迅速分析を行なう。 (n, γ) 反応。

中性子以外の衝撃粒子としてもつとも多く用いられるのが重陽子でこれにつづいて陽子、 α 粒子などが利用される。また酸素、チツ素、炭素など比較的低い原子番号の元素を分析するのにライナックで発生する高エネルギーの X 線を利用し、 (γ, n) 反応で分析を行なうこともある。

第 2 表には放射化分析に利用される代表的な線源と、これらの線源を用いて分析を行なった場合の若干の元素についての核反応の性質を示す。

4. 放射化分析に利用される放射線測定法

現在放射化分析にはほとんどの場合 γ 線スペクトロメトリが利用されている。

γ 線スペクトロメトリでは放射化した試料からでる γ 線を γ 線スペクトロメータの NaI 結晶でうけ、この結晶からでる蛍光を増幅する。

NaI 結晶が γ 線 1 個が入射した瞬間に発光する光量は入射した γ 線のエネルギーに比例するので、この光を光電子増倍管 (photo-multiplier) でうけて比例増幅すれば γ 線のエネルギーに比例した波高をもつ電氣的なパルスがえられる。

γ 線スペクトロメータには第 2 図に示すようにシングル・チャネル型(a)とマルチ・チャネル型(b)とがある。

(a)のシングルチャネル型では、ある一定の電圧範囲 4V にチャネル幅を固定し、このチャネルが 0V から 100V 程度まで定速度で移動する。チャネルが任意の電圧 V に停止していると考えられる有効停止時間に入射する γ 線によるパルスのうちパルスのピークがチャネルに入るもののみが積分され、その数に比例した電位が記録計にプロットされる。

この方式で、たとえば ^{60}Co の γ 線スペクトルをかくと第 3 図のようになり、1.173MeV および 1.332MeV に相等する位置に 2 つのピークが観測される。

(b)のマルチ・チャネル方式では 0~100V の間を 256 あるいは 512 の等間隔のチャネルにわけ、各パルスはそのピークが入ったチャネルの出力として記憶回路に記憶される。一定時間の測定によりその間に入射した γ 線のエネルギーに比例した電気パルスがその波高に応じて分類され、記憶回路に記憶される。

測定終了後読出し回路により各チャネルに入ったパルスの数を読みだして記録計やタイプライターなどで表示

する。

標準試料と分析試料の γ 線スペクトルを比較する場合
には定量すべき一つの元素の放射性核種だけが生成して
いるならば、放射能全体の比を求めればよい。

しかし実際には試料中にはいろいろな元素が含まれて
いるため多数の放射性核種を生ずる場合が多いのでその
 γ 線スペクトルも複雑な形状になる。普通定量すべき元

素から生ずる放射性核種に固有の特定の光電ピークの高
さや面積を標準試料のそれと比較して定量を行なう。

5. 各種元素の放射化分析法

熱中性子放射化分析で定量の困難な元素としては Li,
B, N, O, F, Ne, Mg, Al など原子番号の低いものがあげ
られるが、これらは半減期のきわめて短い放射性核種

第2図 γ 線スペクトロメータの測定原理

第2表 放射化分析に利用される核反応の若干例

線源	核反応種	分析元素	ターゲット核	存在比(%)	放射化断面積(barn)	測定核種	半減期
熱中性子	n, γ	Na	^{23}Na	100	0.56	^{24}Na	15.0h
		Cr	^{50}Cr	4.31	11	^{51}Cr	27.8d
		Mn	^{55}Mn	100	13.4	^{56}Mn	2.58h
		Fe	^{58}Fe	0.31	0.9	^{59}Fe	45.1d
		Cu	^{63}Cu	69.1	3.9	^{64}Cu	12.8h
		Zn	^{64}Zn	48.89	0.5	^{65}Zn	245d
		Ag	^{109}Ag	48.65	2.8	^{110}Ag	270d
		Au	^{197}Au	100	96	^{198}Au	2.69d
速中性子 (14MeV)	n, p	O	^{16}O	99.758	80mb	^{16}N	3.4sec
		Mg	^{24}Mg	78.60	190mb	^{24}Na	15.0h
		Al	^{27}Al	100	80mb	^{27}Mg	9min
		Si	^{28}Si	92.27	200mb	^{28}Al	2min
		Ti	^{48}Ti	73.45	58mb	^{48}Sc	44h
重陽子	d, n	C	^{12}C	98.892	$1 \times 10^3 \mu\text{c}/\mu\text{ah}$	^{13}N	10.05min
		O	^{17}O	0.0373	$5 \times 10^3 \mu\text{c}/\mu\text{ah}$	^{18}F	112min
		B	^{11}B	81.02	$5 \times 10^2 \mu\text{c}/\mu\text{ah}$	^{11}C	20.4min
	d, p	Na	^{23}Na	100	$6 \times 10^2 \mu\text{c}/\mu\text{ah}$	^{24}Na	15.0h
		Mg	^{26}Mg	11.29	$5 \times 10^2 \mu\text{c}/\mu\text{ah}$	^{27}Mg	9.45min
X線	γ, n	C	^{12}C	98.892	8.6mb	^{11}C	20.4min
		N	^{14}N	99.635	15.3mb	^{13}N	10.05min
		O	^{16}O	99.758	7.7mb	^{15}O	2.02min
		F	^{19}F	100	11.5mb	^{18}F	112min

しか生じないため他の核反応を利用する以外に方法がない。反対にCでは (n, γ) 反応でえられる ^{14}C の半減期が5,570年であるため長時間放射化を行なっても測定に十分な放射能がえられにくい。またC, Ni, P, Sなどでは放射化によって生成する ^{14}C , ^{63}Ni , ^{32}P , ^{35}S などがいずれも β 線のみを放出する核種であるため γ 線スペクトロメトリを行なうことができない。したがってこれらの放射性核種は化学的な分離法によって他の放射性核種と分離した後 β 線のエネルギーの大きなものではガイガーミューラー計数管, エネルギーの小さなものでは 2π もしくは 4π のガス・フロー型計数管や液体シンチレーション・カウンタなどで測定する。

これら β 線放射体を測定するには操作も複雑で, かつ分析精度も小さいので熱中性子以外の核反応により他の

γ 線放射体をつくって定量することが多い。

熱中性子放射化分析を行なう元素では同一元素でも半減期の長い放射性核種と短かい半減期の放射性核種とが存在するものがある。

この場合試料を短時間放射化することにより妨害となる他の元素の放射性核種を生じない場合には短時間の放射化を行ない, 短半減期放射性核種を利用して迅速分析を行なう。

妨害核種を生ずる場合にはむしろ長時間の放射化を行ない, 適当な時間放置して不必要な放射能を冷却 (cooling) させ, 必要に応じて化学的分離操作を行なった後, 半減期の長い放射性核種を測定して定量を行なう。

たとえばCoでは ^{60}Co (半減期5.2年) と $^{60\text{m}}\text{Co}$ (半減期10.5分) が利用でき, Hfでは ^{181}Hf (半減期46日) のほかに $^{179\text{m}}\text{Hf}$ (半減期19秒) や $^{180\text{m}}\text{Hf}$ (半減期5.5時間) などを利用できる。

非破壊法を利用する場合には測定する際に測定すべき核種の放射能と妨害核種の放射能との比ができるだけ大きくなるようにすることが大切である。

いまある核種を t 時間放射化し, t' 時間冷却した場合の放射能を A_1 とすれば,

$$A_1 = N_1 f \sigma_1 (1 - e^{-\lambda_1 t}) e^{-\lambda_1 t'} \dots\dots\dots (5)$$

となり, この際他の元素から放射能 A_2 を生ずるとすれば,

$$A_2 = N_2 f \sigma_2 (1 - e^{-\lambda_2 t}) e^{-\lambda_2 t'} \dots\dots\dots (6)$$

とあらわすことができる。 A_1 により定量を行なう場合には A_1/A_2 の比が大きくなるように t および t' を選ぶべきである。

第4図(a)のように妨害核種の半減期 τ_2 が測定する放
(65頁へつづく)

第3図 ^{60}Co の γ 線スペクトル

(a) $\tau_1 > \tau_2$ の場合の放射化曲線

(b) $\tau_1 < \tau_2$ の場合の放射化曲線

第4図 妨害核種のある場合の放射化時間の選び方

(63頁よりつづく)

放射性核種の半減期 τ_1 よりも短い場合にはできるだけ長時間の放射化を行なった後妨害放射性核種の減衰に十分な時間だけ冷却を行なう。たとえば $3\tau_1$ 時間の放射化を行なえば測定する放射性核種は飽和値 $N_1 f \sigma_1$ の0.875倍となり、一方妨害核種は飽和値 $N_2 f \sigma_2$ で飽和している。測定核種の放射能と妨害核種の放射能との比 A_1/A_2 を S/N 比と考えると、放射化時間を長くするほど S/N 比は大きくなるが、放射化時間を $3\tau_1$ 以上にしても A_1 が無限に飽和値 $N_1 f \sigma_1$ に近づくだけであつて、 S/N 比はあ

まり大きくならない。

冷却時間 $1\tau_2$ で妨害核種の放射能は $1/2$ ， $2\tau_2$ で $1/4$ ， $3\tau_2$ で $1/8$ ， $4\tau_2$ で $1/16$ ……となり $\tau_1 \gg \tau_2$ ならば測定核種の放射能の減衰の仕方はこれよりもはるかに少ないことになる。

反対に $\tau_1 \ll \tau_2$ の場合には妨害核種の放射能の生成を無視できるようなるべく放射化の時間を短かくするが、この時間で測定核種の放射能が十分に生成されることが望ましい(第4図(b))。