14 MeV 中性子放射化分析法によるアルミニウム末中の酸素の定量*

千葉 実** 安藤 勉**

Minoru Chiba and Tsutomu Ando : Determination of Oxygen in Aluminum Dust by 14 MeV Neutron Activation Analysis. Oxygen in aluminum dust produced by the gas atomizing method was determined by means of 14 MeV neutron activation followed by non-destructive γ -ray counting. An external standard method was adopted to improve reproducibility and accuracy of the analytical results. The analytical process was simplified by using this method.

The γ -rays of ^{16}N was measured with the energy range of 4.5~8.0 MeV. With this energy range, measurements were free from interferences due to simultaneously produced radioactive nuclides from matrix aluminum except ^{24}Na . Satisfactory results were obtained by measuring ^{16}N counts twice with an appropriate decay interval and subtracting the second counts as a back ground from the first counts to remove interference caused by ^{24}Na . Increase of apparent ^{16}N counts caused by contribution of ^{24}Na was almost agreed with the calculated result.

Oxygen concentration in aluminum dust larger than 270 mesh size was almost constant at 1700 weight ppm, increasing rapidly with the decrease of particle size, and reached about 3000 weight ppm for the fraction of 325~400 mesh which occupied about 30% of the whole amount.

Almost all of the oxygen in aluminum dust is thus supposed to be present as oxide because the oxygen content is much higher than that estimated from both solid soluble and surface adsorption.

The time required for the analysis of one sample was 150 s.

(Received July 26, 1979)

I. 緒 言

アルミニウム末の製造にはガス噴霧法、機械的粉碎法などが用いられ、特にガス噴霧法が大量生産に適しているので多く用いられているが、経済的な理由などから噴霧ガスに空気が用いられるため製品の相当部分が酸化していることが考えられる。酸化物が多量に存在することは粉末冶金における利用の際に圧縮成型や合金化を妨害し、製品の性能劣化の原因となると予想される。

アルミニウム中の酸素分析法には多くの方法が用いられているが、酸化アルミニウムが安定なために金属粉末の分析に通常用いられる水素還元法は使用できない。

また炭素還元によるガス分析法^{(1)~(4)}も用いられているが、酸化アルミニウムの炭素還元反応の標準ギブスエネルギー⁽⁵⁾からこの反応を順調に進めるには 2300 K 以上に加熱することが必要であると推測され、この温度では生成した金属アルミニウムの蒸気圧が 8.0 kPa にもなり、Getter 作用によって酸素分析値に低値を与える恐れがある。そのため黒鉛カプセルの使用が考えられている⁽³⁾が、取扱いが煩雑である。

化学的な方法には、非水溶媒中で臭素で金属アルミニウムを溶解し、残渣中のアルミニウムを定量する方法⁽⁶⁾、 ^{32}P でラベルした三臭化磷を用いて乾式で金属アルミニウムを分離し、残渣中の ^{32}P を測定する方法⁽⁷⁾がある。前者は完全な溶媒の脱水、脱酸素が困難なこと、後者は放射性的試薬を使用するなどの難点がある。

また放射化分析法も広く用いられ、それには荷電粒子を用いる方法^{(8)~(12)}、高エネルギーの制動 X 線を用いる方法^{(13)~(15)}がある。荷電粒子を用いる方法は感度の点から秀れた方法であるが、試料内のその飛程が限られるので表面分析には特に有効ではあるが、アルミニウム末のような粉体中の全酸素分析法には適当でない。高エネルギー制動 X 線による方法は酸素以外の炭素、窒素なども同時に放射化して分析できる利点があるが、生成する放射性核種の殆どが中性子欠損核種になるので測定が複雑になる欠点がある。

この外 14 MeV 中性子による放射化分析法^{(16)~(20)}も多く見られ、迅速性、非破壊性の点で秀れており、信頼性が高いとされる。アルミニウム末のような粉体の全酸素量を定量する目的には最も適していると考えられるので、アル

** 金属材料技術研究所, 金属化学研究部 (Metal Chemistry Division, National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1977 年日本分析化学会第 26 年会に一部発表

ミニウム末の粒度と酸素量との関係を調べるため実験をおこなった。

II. 装置, 標準線源, 試薬, 標準試料, 分析試料

1. 装 置

中性子発生装置は既報⁽²¹⁾に用いた装置を使用した。試料の照射には定立体角固定式二試料同時照射台を用いた。生成した放射性核種から放射される γ 線の検出には分析試料または標準試料は127 mm×127 mm, 対照標準試料は44.45 mm×50.8 mmの井戸型のNaI(Tl)検出器を用いた。 γ 線スペクトルの測定にはマルチチャンネルPHA (TMC 404)をデュアルモードで使用して、分析試料または標準試料と対照標準試料を同時に測定した。また、測定 γ 線エネルギー範囲を定めるため、NIM モジュールとマルチスケーラーモードにしたマルチチャンネルPHAとを

核種からの γ 線を測定した。

III. 実験方法および結果

1. アルミニウムから生成する放射性核種の放射線の ^{16}N 測定に及ぼす影響の検討

酸素の定量はTable 1に示す。 $^{16}\text{O}(n, p)$ 反応で生成する ^{16}N の γ 線を測定しておこなった。 ^{16}N は他の放射性核種からの γ 線とは簡単に区別できる高エネルギーの γ 線を発生するので、あまり測定上の問題点は多くはない。ただし、マトリックスが14 MeV $\dagger$ 中性子で放射化されやすい元素のときは測定に使用する機器、使用方法によっては妨害を生ずる可能性がある。すなわち検出感度向上の目的で井戸型のNaI(Tl)検出器を使用するときは、分解時間が比較的長く、エネルギー分解能があまり良くないので、妨害が生ずることが予想される。その検討のため照射終了後冷

Table 1 14 MeV neutron activation products of oxygen and aluminum.

Target nuclide	Abundance (%)	Nuclear reaction	Produced nuclide	E_{γ} (MeV)	σ_{γ}^{14} (10^{-31}m^2)	$T_{1/2}$	Sensitivity*
^{16}O	99.759	(n, p)	^{16}N	11.52	40	7.14 s	84 μg
^{27}Al	100	(n, α)	^{24}Na	7.86	120	53.86 ks	32 mg
		(n, p)	^{27}Mg	4.72	80	567.6 s	529 μg
		(n, γ)	^{28}Al		0.5	138.6 s	23 mg

* t_{irrad} 30 s; t_{decay} 1.5 s; t_{count} 30 s;

14 MeV neutron flux $10^{12}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$.

Sensitivities were expressed by the weight of elements needed to obtain 100 disintegrations in the counting duration.

組合せて、計数値の減衰を連続的に追跡した。検量線の作製、分析操作にはシングルチャンネルPHAを2系列用い、一方で分析試料または標準試料を、他方に対照標準試料を同時に測定した。

結果の解析、処理には電子計算機(NEAC-3100)を用いた。

2. 標準線源

γ 線のエネルギー較正には ^{137}Cs , ^{22}Na , ^{60}Co などの標準線源(日本アイソトープ協会)を用いた。

3. 試薬, 標準試料, 分析試料

アルミニウム末中の酸素の標準試料の系列を作るため、高純度アルミニウム末(99.999%以上, 高純度金属製)約2.7 gに元素分析標準用ショ糖(キシダ化学製)を酸素として約10 mgまで加えた。アルミニウム末はそれ自体で圧縮成型で取扱いに支障のない強度のペレットが作られるので結合材を使用する必要はなかった。

また比較のため分光分析成型用黒鉛末(UCC, SP-1)約2.2 gに同様に酸素約10 mgまでに相当するショ糖を加えて標準系列を作った。

分析試料はそのままおよび6つの粒度分布範囲に篩分した試料を約2.7 g採取した。

これらは直径12 mm, 高さ10 mmの円柱状に成型し、ポリエチレンカプセルに入れて放射化し、生成した放射性

Fig.1 Gamma-ray spectra of a 14 MeV neutron irradiated aluminum dust taken at different decay times. Experimental conditions: t_{irrad} 30 s; t_{count} 30 s; t_{decay} (1) 1.5 s; (2) 300 s; measured gamma-ray energy range 0~10 MeV; 14 MeV neutron flux; normalized to $10^{12}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$; dead time corrected and smoothed; values on each peak are energies in MeV.

$\dagger 1\text{ MeV} \doteq 1.6022 \times 10^{-13}\text{ J}$

Fig.2 A typical decay curve analysis. Experimental conditions: t_{irrad} 30 s; 1st decay duration 1.5 s; t_{count} each 3 s; measured gamma-ray energy range: 2.0~8.0 MeV. 14 MeV neutron flux: normalized to $10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

却時間をかえて γ 線スペクトル(Fig.1)を測定し、また γ 線エネルギーの測定範囲を限定して連続的に計数率の変化を測定した(Fig.2)。

アルミニウムから生成する放射性核種は Table 1 に示すもので、 γ 線スペクトルの結果もこの推測と一致した。特に照射時間が 30 s と短時間であるにもかかわらず無視できない量の ^{24}Na を生ずることがわかった。 ^{24}Na の γ 線は 1.37, 2.75 MeV のエネルギーであるが、その壊変図式からこの2つの γ 線は相和し易く、更に高エネルギー領域まで影響を及ぼす恐れのあることが推測される。

壊変曲線の解析は Table 1 に示す放射性核種を因子として最小二乗法でおこなった⁽²²⁾。解析結果から理論的な壊変曲線を計算し、次式から相対変動(Relat. Dev.)を求めた。

$$\text{Relat. Dev.} = (N_{\text{exp}} - N_{\text{calc}}) / \sigma_{\text{exp}} \quad (1)$$

N_{exp} : 実際の計数値

N_{calc} : 解析結果から求めた計数値

σ_{exp} : 実際の測定値の標準偏差

この相対変動の母集団の分散、歪、とがり、ずれを求め、これらが標準正規分布から理論的に求めた値と大差ないとき正しい結果が得られたとした。

以上から ^{27}Mg の影響は波高選別の下限が 2 MeV まで、 ^{28}Al の影響は 3 MeV までで、それより高エネルギー部には及ばないことがわかったが、 ^{24}Na の影響は 5 MeV 以上にしてもまだ完全に除くことはできなかった(Fig.3)。したがってあまり波高選別の下限を上げて ^{16}N の見掛けの計数値が減少し、感度の低下、相対的な統計変動の増大を招

Fig.3 Relation between counting rates at the end of irradiation and lower level of discrimination in gamma-ray measurements ^{27}Mg , ^{28}Al and ^{24}Na . Experimental conditions: t_{irrad} 30 s; 14 MeV neutron flux: normalized to $10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; upper level of discrimination: 8.0 MeV; detector: NaI(Tl) 127×127 mm well type.

くだけで得策とはいえない。したがって波高選別の下限は 4.5 MeV とし、8 MeV までの範囲の γ 線を測定した。

この測定の計算値には前述のように ^{24}Na の影響が残るので、その検討のため反復照射をおこない、 ^{16}N の見掛けの計数値がどのように変化するかを調べた(Fig.4)。その

Fig.4 Reproducibility of ^{16}N counts ratio obtained with different matrices.

Experimental conditions: t_{irrad} 30 s; t_{decay} 1.5 s; t_{count} 30 s; repeat cycle 180 s; measured energy range 4.5~8.0 MeV;

● normal back ground subtracted;

▲ 2nd counts subtracted as back ground;

upper and lower lines of ^{16}N count ratio indicate +3~-3 σ range calculated from experimental counts of the standard and the external standard.

Table 2 Final converged value of saturation factor and repetition number for approximate value.

Nuclide	Half life	Final converged value S_{∞}	Number of repetition (n)		
			$\Delta S \leq 10^{-2}$	$\Delta S \leq 10^{-3}$	$\Delta S \leq 10^{-4}$
^{16}N	7.14 s	0.9456	1	1	1
^{24}Na	53.86 ks	0.1668	1988	2982	3976
^{27}Mg	567.6 s	0.1823	21	32	42
^{28}Al	138.6 s	0.2347	6	8	11

$$\Delta S = (S_{\infty} - S_n) / S_{\infty}$$

Experimental conditions: cited in Table 1.

結果, 単純にバックグラウンドを減じただけでは計数値が徐々に直線的に増加することが明らかになった. この増加が ^{24}Na によるものであることは次の計算で確かめた.

n 回照射を反復したとき生成する半減期 t_0 の放射性核種の照射終了直後の飽和係数 S_n は次式で示される.

$$S_n = (1 - e^{-\lambda t_1}) \sum_{i=1}^n (e^{-\lambda t_2})^{i-1} \quad (2)$$

λ : 壊変定数, $(\ln 2) / t_0$

t_1 : 1 回の照射時間

t_2 : 反復サイクルの時間

$$d = e^{-\lambda t_2} \quad (3)$$

とすると

$$S_n = (1 - e^{-\lambda t_1}) (1 - d^n) / (1 - d) \quad (4)$$

(4) の展開によって

$$S_n = -\frac{(1 - e^{-\lambda t_1})}{(1 - d)} \{n \ln d + n^2 (\ln d)^2 / 2! + \dots + n^i (\ln d)^i / i! + \dots\} \quad (5)$$

S_n が充分収斂値 S_{∞} に近づくよりもずっと回数が少ないときは式 (5) は次式で近似できる.

$$S_n \approx k_1 \cdot n \quad (6)$$

$$k_1 = -\ln d \cdot (1 - e^{-\lambda t_1}) / (1 - d)$$

したがって照射終了後 t_3 から t_4 まで計数したとき, その計数値 N_{exp} は次式で示される.

$$N_{\text{exp}} \propto S_n \cdot \int_{t_3}^{t_4} e^{-\lambda \tau} d\tau \quad (7)$$

したがって

$$N_{\text{exp}} \propto k_2 \cdot n$$

$$k_2 = k_1 \cdot \int_{t_3}^{t_4} e^{-\lambda \tau} d\tau \quad (8)$$

^{16}N は 1 回の照射毎に飽和係数の収斂値に達するので, ^{16}N の計数値比に半減期の長い ^{24}Na の寄与があれば直線的に ^{16}N の計数値比が増加し, これより半減期の短い ^{27}Mg , ^{28}Al の場合には比較的早い反復回数で飽和する (Table 2).

実験結果は直線的に増加したので, ^{16}N の計数値比の増加は ^{24}Na の蓄積に原因するものと結論され, 壊変曲線の解析から得られた結果および, 計算で求めた増加の勾配ともほぼ一致した.

この ^{24}Na による妨害を除くため, 第 1 回の測定後適当な冷却時間において ^{16}N がほぼ完全に壊変した後に第 2 回目の測定をおこない, その計数値をバックグラウンドとし

て第 1 回の計数値から差し引いた. その結果, 照射を反復しても ^{16}N の計数値比は十分に再現性よく測定された. なお黒鉛が母材のときにはいずれの方法でも大差なかった.

2. 検量線の作製

14 MeV 中性子放射化分析法の精度向上のため多くの方法が考えられているが, 酸素分析には CR 方式⁽²³⁾が多用されている. ただしこの方式では許容される 14 MeV 中性子束密度の範囲が比較的狭く, 照射時間が不定になるため, アルミニウムのように比較的放射化されやすい母材の場合, ^{16}N と同時に生成する放射性核種の量が不定になり, 目的とする ^{16}N の測定になんらかの影響がないとはいえない.

14 MeV 中性子束の変動が大きいときには試料と同時に対照標準を同時に照射し, それぞれに生ずる目的とする放射性核種の計数値の比から求めるいわゆる外部標準方式が効果的である. この方式でも重陽子ビームの収束状況が変化すると 14 MeV 中性子束の発生状況が変化し, 分析精度を劣化させる恐れがある. したがって, 初めに重陽子加速電圧, 引き出し電圧, レンズ電圧の最適条件の組合せを求め, 14 MeV 中性子の発生量があまり著しく変化しない限りこの条件は変えなかった. この場合, 14 MeV 中性子の発生量はターゲットの消耗度によって異なるが, 正味 1.8 ks の発生時間で終了時には当初の約 80% まで低下した. なおこの程度の中性子束の減少は外部標準方式で十分に補正可能である.

t_1 から t_2 まで測定したときの計数値 N はその成分が ^{16}N , ^{24}Na およびバックグラウンド BG とすると次式で示される.

$$N = C_1 \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda_1 \tau} d\tau + C_2 \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda_2 \tau} d\tau + BG \quad (9)$$

C_1 : ^{16}N の照射終了時の計数率

C_2 : ^{24}Na の照射終了時の計数率

λ_1 : ^{16}N の壊変定数

λ_2 : ^{24}Na の壊変定数

したがって t_3 が ^{16}N の半減期より十分に長いときには

$$C_1 \cdot \int_{t_3}^{t_4} e^{-\lambda_1 \tau} d\tau \approx 0 \quad (10)$$

となるが, ^{24}Na の半減期は ^{16}N にくらべて格段に長いので

$$C_2 \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda_2 \tau} d\tau \approx C_2 \cdot \int_{t_3}^{t_4} e^{-\lambda_2 \tau} d\tau \quad (11)$$

第 1 回目の計数値 N_1 を十分冷却時間をおいたときの計数値 N_2 の差は

$$N_1 - N_2 = C_1 \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda_1 \tau} d\tau \quad (12)$$

で与えられる。

したがって標準試料と対照標準のこの値の比は次式で示される。

$$(N_1 - N_2)_{\text{std}} / (N_1 - N_2)_{\text{ext}} = \{ (W_{\text{oxy}})_{\text{std}} \cdot f_{\text{std}} \} / \{ (W_{\text{oxy}})_{\text{ext}} \cdot f_{\text{ext}} \} \quad (13)$$

$(W_{\text{oxy}})_{\text{std}}$: 標準試料中の酸素の重量

$(W_{\text{oxy}})_{\text{ext}}$: 対照標準中の酸素の重量

f : それぞれの照射位置における 14 MeV 中性子束

したがって $(W_{\text{oxy}})_{\text{ext}}$ が一定で 14 MeV 中性子束の比が一定ならばこの値は標準試料中に含まれる酸素の重量を示す。

以上から検量線作製の条件を次のように定め、分析操作も同じ条件でおこなった。

標準試料(分析試料)と対照標準とを定立体角固定式二試料同時照射台で 14 MeV 中性子束で 30 s 照射し、照射終了後 1.5 s から 30 s 間、4.5 から 8.0 MeV のエネルギー範囲の γ 線を測定、さらに 30 s 冷却し 30 s 測定する。第 1 回目の計数では全崩壊数のうち ^{16}N は約 81.75%, ^{24}Na は約 0.04% が測定に関係する。第 2 回目の計数では ^{16}N は僅かに約 0.24%, ^{24}Na は第 1 回の計数の 99.92% が測定に関与する。以上から (12) の成立が結論される。

実際に II. 2. で作製した黒鉛末をマトリックスとする標準系列およびアルミニウムをマトリックスとする標準系列について測定した (Fig. 5)。この 2 つの標準系列から得られた検量線の勾配はよく一致し、相関係数もほぼ同じで、

Fig. 5 Comparison of calibration curves for oxygen in different matrices.

matrix	slope	coeff. corr.
Al	2.53×10^{-2}	0.9953
C	2.52×10^{-2}	0.9988

Measured energy range: 4.5~8.0 MeV;
Experimental conditions: cited in Table 1.

直線性は良好であった。したがって、アルミニウム中の酸素分析の標準試料系列として黒鉛をマトリックスとする系列を代用でき、その方が反復照射した際における ^{24}Na のような長寿命核種の蓄積がないので好都合である。また、このことはマトリックスによる 14 MeV 中性子の吸収、散乱および生成した ^{16}N の 4.5~8.0 MeV の γ 線の吸収、散乱に関して、この 2 つの間には差がないことを示す。

3. 分析操作および結果

ガス噴霧法で作られるアルミニウム末の粒度分布は広範囲に亘るが、分析した試料の粒度分布は 48~400 メッシュで、325~400 メッシュの微粒部分は全体の約 30% も占めていた。

検量線作製と同じ条件で実験をおこない、検量線から酸素量を求め、カプセルの酸素量を補正後、試料重量から濃度を計算した (Table 3)。その結果 270 メッシュより粗い部分の酸素濃度は約 1700 wt ppm とほぼ一定であるが、粒子の大きさがこれより細くなると急激に酸素濃度が増加した (Fig. 6)。

Table 3 Analytical results of oxygen in aluminum dusts.

Classified range (Tyler mesh)	Classified samples			
	Per centage	Analytical results*		
		oxygen (wt ppm)	std. dev. (wt ppm)	c. v. (%)
48~100	9.69	1640	95	5.8
100~150	13.56	1720	131	7.6
150~200	20.17	1740	38	2.2
200~270	9.84	1720	46	2.7
270~325	14.47	2140	120	5.6
325~400	32.27	2980	24	0.8
Unclassified samples				
Experimental	...	2120	110	5.2
calculated	...	2184	29	1.3

* Each three samples.

Fig. 6 Relation between oxygen contents and total surface areas.

アルミニウム末の表面積は次のようにして計算した。アルミニウム末の粒子が完全な球状で、その直径が篩分に用いた篩の目開きと同じとすれば、1 kg 当りの全表面積 A は、

$$A = 3 / (r \cdot d) \quad (14)$$

r : 粒子の半径 (m)

d : 粒子の密度 (kg/m³)

で表わされる。また吸着酸素分子 1 個の占める面積は $1.41 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ であるので⁽²⁴⁾、吸着酸素の量は 1 分子層当り約 $380 \mu\text{g/m}^2$ とされる。アルミニウム中に固溶される酸素の量は約 2 ppm で⁽²⁰⁾、アルミニウムを粉砕することによって表面積が増大し、その表面に酸素分子が選択的に吸着したとしても、その量は遙かにここで得られた分析結果より少い。したがって存在する酸素は大部分が酸化物の状態 で存在すると考えられる。

また篩分せずそのまま調製した試料を分析したところ、その結果は Table 3 にみられるように篩分して得られた各部分の結果から計算した値とよく一致した。

一試料当り平均所要時間は約 150 s で分析できた。

IV. 結 言

アルミニウム末中の酸素を 14 MeV 中性子放射化分析法で定量した。分析精度向上のため外部標準法を用い、分析試料と対照標準のそれぞれに生成する ¹⁶N の計数値比から酸素を定量した。外部標準法の採用によりその都度検量線を作製する必要がなく分析操作を簡便化できた。

測定した γ 線のエネルギー範囲は 4.5~8.0 MeV で、マトリックスのアルミニウムから生成する放射性核種のうち、²⁷Mg と ²⁸Al の妨害はないが、²⁴Na による妨害が僅かにあった。この妨害を除くため時間差をおいて 2 回測定し、2 回目の計数値をバックグラウンドとして差し引くことによって良い結果を得た。この ²⁴Na の寄与による見掛けの ¹⁶N の計数値比の増加は計算値とほぼ一致した。

アルミニウム末中の酸素量は粒子の大きさが 270 メッシュより粗い部分では約 1700 wt ppm とほぼ一定であるが、これより細くなると急激に増加し、ほぼ全量の 30% を占める 325~400 メッシュの部分では約 3000 wt ppm にも達した。

アルミニウム末中の酸素はアルミニウム中に固溶する酸素濃度および表面吸着量から推定される量より遙かに多量であるので、その殆どが酸化物として存在することが推定される。

貴重な試料を恵与された当研究所、製造冶金研究部粉末冶金研究室の方々に感謝する。

文 献

- (1) H.A.Sloman : J.Inst. Metals, **71** (1945), 391.
- (2) L.Kopa: Hutnicke Listy, **14** (1959), 322; Nuclear Sci. Abs., **16** (1962), 1282, No.9955.
- (3) A.Colombo and E.Rodari : Anal.Chim.Acta, **42** (1968), 133.
- (4) G.Kraft and A.Kahles : Erzmetall, **23** (1970), 365.
- (5) O.Kubachewski, E.Ll.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th Ed., Pergamon, London, (1967), 409, 421.
- (6) R.Dufek and L.Kopa : Hutnicke Listy, **14** (1959), 620; C.A., **58** (1963), 7364 c.
- (7) H.Lepetit : Thesis, 1965; Nuclear Sci.Abs., **20** (1966), 476, No.3878.
- (8) S.S.Markowitz and J.D.Mahony : Anal. Chem., **34** (1962), 329.
- (9) P.Albert, M.Deyris and G.Revel : Compt. Rend., Ser. C **262** (1966), 1774.
- (10) M.Deyris and P.Albert : Compt. Rend., Ser. C **262** (1966), 1675.
- (11) H.J.Born and P.Wilkniss : Intern. J.Appl. Radiation and Isotopes, **10** (1961), 133.
- (12) J.J.M.de Goeij and J.P.W.Hautman : *Proc. 1965 Intern. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis*, Texas A and M College, (1965), p.372.
- (13) R.Basile, J.Huré, P.Léveque and C.Schulhl: Compt. Rend., **239** (1954), 422.
- (14) P.Albert, C.E.Engelman, S.May and J.Petit: Compt. Rend., **254** (1962), 119.
- (15) M.Kobayashi, S.Maeda, T.Sawai and S.Nagatsuka : Radioisotopes, **13** (1964), 1.
- (16) G.Aubouin, P.Guazzoniard and J.Laverlochere : CEA-2358, pp.25, 1963; Nuclear Sci. Abs., **18** (1964), 1339, No.9966.
- (17) 藤井 勲, 高田 紘一, 武藤治夫 : 分析化学, **15** (1966), 1239.
- (18) D.Gibbons, G.Olive, P.Sevier and J.E.Deutschman : J.Inst.Metals, **95** (1967), 280.
- (19) D.Brune and K.Jirkow : J.Radioanal. Chem., **2** (1969), 49.
- (20) F.Dugain, M.Andre and A.Speecke : Radiochem. Radioanal. Letters, **4** (1970), 35.
- (21) 千葉 実 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 1161.
- (22) 千葉 実 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 947.
- (23) I.Fujii, H.Muto, K.Ogawa and A.Tani : 日本原子力学会誌, **5** (1963), 455. (英文)
- (24) 実験化学講座, Vol.7, 界面化学, 丸善, 東京, (1956), p.492.