積の増加および磁器の腐食、第2段は磁器中の Na^+ に対して弱い部分 (例えば SiO_2) が犯され融体が侵入してくることによる実効膜厚の急激な減少、第3段は腐食が溶液沖合からの Na^+ の補給速度に依存するようになることを示しているのではないと思われる。しかしこのことについては、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系融体中での

Na^+ の拡散を求めるなどの実験的検証を必要とし現時点では断定できない。

(昭和42年11月, 第1回溶融塩討論会一部発表)

本研究は旭硝子工業技術奨励会の援助をうけた。ここに付記して感謝を捧げる。

アルミニウム内部標準による 14 MeV 中性子放射化分析法による窒素定量

(昭和43年8月23日受理)

石井 大道・神野 清勝^{*1}

14 MeV 中性子放射化法による窒素分析においては、加速器を用いるために中性子束に変動が生じやすく、一般に分析の精度が悪くなる。これを改良する方法として、アルミニウムに 14 MeV 中性子を照射するときに $^{27}\text{Al}(\text{n}, \text{p})^{27}\text{Mg}$ で生ずる ^{27}Mg の半減期が、 $^{14}\text{N}(\text{n}, 2\text{n})^{13}\text{N}$ で生ずる ^{13}N のそれとほぼ等しいことを利用して、アルミニウムを内部標準とする窒素の定量方法を検討した。すなわち、アルミニウム板を試料と同時に照射した後、 γ 線スペクトルを測定し、 ^{13}N と ^{27}Mg の放射能強度比と窒素量の関係を求めた。この方法は、中性子束変動などの実験条件の変化の影響を受けないことがわかった。本法を諸種の化合物、特に有機化合物の窒素分析に応用し、0.1~1.4 g の窒素を相対誤差 3% 以内で定量することができた。

窒素定量検量線作成のさいに、窒素含量を横軸にとり、縦軸に ^{13}N と ^{27}Mg の放射能強度比をとると、検量線は原点を通るよい直線となり、分析精度を上昇させることができた。

1 緒 言

旧来から行なわれている窒素定量法としては、デュマ法とケルダール法がある。また、無機アンモニウム塩等の窒素については、陰イオン交換中和滴定法などでも定量することができる。しかしながら、これらの化学分析法は、試料を破壊して定量する方法である。これに対して、試料を非破壊で定量する方法としては、蛍光X線分析法や中性子放射化分析法がある。蛍光X線分析法では、窒素のように原子番号が低い元素には適用しがたいが、中性子放射化分析法、特に、14 MeV 中性子のような高エネルギー中性子を用いる放射化分析法は、その反応の特異性により、窒素、酸素、フッ素など低原子番号の元素の定量が可能となる場合が多い。また、T-d 反応を利用する 14 MeV 中性子の小型発生装置の発達とともに、その分析法も大いに開発が進められ、最近では迅速非破壊分析法として、機器分析の分野の一端を占めるようになった。この高速中性子を利用して、1962 年に Gilmore ら¹⁾ によって、窒素分析の可能性が検討され、妨害元素として、 ^{13}C があることが明らかにされると同時に、窒素分析に対して、この方法が有効であることが報告された。

しかしながら、この方法では、小型加速器を用いて高速中性子を発生させているために、中性子強度が常に変動し、したがって生ずる放射能強度のパラッキが大きいために、分析の精度がよくない。図1は中性子束の変動を、中性子源から 1 m の位置にあるプラスチックシンチレーターで測定した結果である。30 分照射の場合である。この欠点を除去するために、すでに銅を内部標準とする方法が報告²⁾ されているが、この方法は、照射後、銅と

試料を別々に計数しなければならない。そこで、著者らは、この点を改良する方法として新しくアルミニウムを内部標準とする方法を検討し、よい結果を得たので報告する。

図1 中性子束の変動

2 原 理

γ 線スペクトルを利用する放射化分析の内部標準については、前報³⁾に述べたように、内部標準からの生成核種の γ 線エネルギーが、試料からの生成核種の γ 線エネルギーと異なっているといふことが必要である。

本研究においては、試料の窒素に 14 MeV 中性子を照射したときに $^{14}\text{N}(\text{n}, 2\text{n})^{13}\text{N}$ の反応で生ずる ^{13}N の半減期にほぼ等しい核種として、 ^{27}Mg と ^{60}Co があげられる。 ^{27}Mg は $^{27}\text{Al}(\text{n}, \text{p})^{27}\text{Mg}$ で、 ^{60}Co は $^{60}\text{Ni}(\text{n}, \text{p})^{60}\text{Co}$ で得られる。両者を比較してみる

3) 石井大道, 森 英雄, 広瀬陽治, 工化, 70, 1112 (1967)。

^{*1} Daido ISHII, Kiyokatsu JINNO 名古屋大学工学部: 名古屋千種区不老町。

1) J. T. Gilmore, D. E. Hull, *Anal. Chem.*, 34, 187 (1962)。

2) 辻 治雄, 分析化学, 15, 263 (1966)。

と、 ^{27}Al の反応断面積は 80 ミリバーンに対して、 ^{60}Ni は大体この 1/40 である。また、 ^{27}Mg の γ 線エネルギーは 0.84 MeV, 1.01 MeV であり、 ^{60}Co は 0.059 MeV と 1.33 MeV である。このように、 ^{60}Ni は反応断面積が小さく、かつ ^{60}Co の γ 線エネルギーが小さいことから、内部標準として ^{27}Mg の方が適当であると判断した。

^{13}N の半減期は、10.05 分、10.08 分、9.93 分、9.96 分、 ^{27}Mg は 9.45 分、9.39 分、9.51 分、9.6 分が報告されている⁴⁾。

著者らは、 ^{13}N と ^{27}Mg の放射能強度をそれぞれの γ 線ピーク (^{13}N は 0.51 MeV 消滅 γ 線、 ^{27}Mg は 0.84 MeV の γ 線) の積算計数値として求めて、その減衰を追跡した。その結果、得られた崩壊曲線が図 2 である。この曲線の解析結果から、 ^{13}N と ^{27}Mg の半減期はともに 9.2 ± 0.3 分となった。そこで、著者らは ^{13}N と ^{27}Mg の半減期はほぼ等しいものとして以下の実験を行なった。

図 2 ^{13}N と ^{27}Mg の崩壊曲線

(A): 0.84 MeV γ 線ピーク, (B): 0.51 MeV γ 線ピーク

アルミニウム内部標準法は、 $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ 反応を利用して、アルミニウム (純度 99.99%) の一定量を分析試料と同じラビットケースにいい、中性子照射し、生成核種の γ 線スペクトルを測定し、 ^{14}N から生成する ^{13}N の放射能強度と、 ^{27}Al からの ^{27}Mg の放射能強度の比の値の、その試料中の窒素重量に対する関係を求めて、窒素の検量線を作成する方法である。

3 装 置

3.1 装 置

- (1) 中性子源 東芝製 NT-20 型 14 MeV 中性子発生装置
中性子出力 $10^8 \sim 10^9$ n/sec
照射位置での中性子束 $\sim 10^7$ n/sec/cm²
- (2) 測定器 NaI (Tl) 井戸型シンチレーター
 $1\frac{3}{4}$ インチ径 $\times$ 2 インチ (Harshaw 7 F 8)
光電子増倍管 東芝 7696
波高分析器 TMC マルチチャンネル波高分析器 (Model 404 C)
- (3) 内部標準 図 3 のようにポリエチレン製ラビットケースのふたのつまみを切り取り、くぼみの内側に内部標準としてアルミニウム板 (99.99%)*2 をいい、照射する試料をいれたラビット

*2 含有の可能性のある銅からの放射能の影響は、 γ 線スペクトルから無視できるものであることがわかっている。

4) D. Strominger, J. M. Hollander, G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 585 (1958).

図 3 内部標準をつけたラビットケース

ケースのふたとして使用した。アルミニウム板をふたにいったのは、アルミニウム板と試料とを一定の幾何学的配置にするためである。

3.2 試 薬

試薬はすべて市販の特級品を用いた。

4 実験および結果

4.1 操 作

試料をあらかじめ秤量してあるラビットケースにいいて秤量し、内部標準のアルミニウムをいれたふたをかぶせた後、気送管を通して照射位置に送り、あらかじめ設定した時間だけ中性子を照射し、気送管を通して井戸型ヨウ化ナトリウム (Tl) シンチレータの中へ送りこみ、一定時間計数し、マルチチャンネル波高分析器で γ 線スペクトルを得た。この際のゲイン調整は ^{137}Cs の 0.662 MeV を 132 チャンネルに設定し、400 チャンネルで用いた。

図 4 はアルミニウムと窒素の γ 線スペクトルである。A はアルミニウムを 0.566 g 照射して得られたものであり、B は尿素を 2.960 g (窒素にして 1.381 g) 照射して得られたものである。それぞれ 10 分照射、1 分冷却、4 分計数の実験条件で求めた。

これを見ると、 ^{13}N の 0.51 MeV の付近には、 ^{27}Mg のコンプトン散乱が重なっていることがわかる。このために、図 5 の尿素とアルミニウムを同時に照射した γ 線スペクトルから、 ^{13}N および ^{27}Mg の積算計数値 S_N , S_{Mg} は、図に示したようなベースラインのひき方によって求めた。特に S_N については、このようなひき方は ^{27}Mg のコンプトン散乱の影響を最小にすることができた。この S_N , S_{Mg} を用いて以後の実験結果の検討を行なった。

図 4 γ 線スペクトル

A: アルミニウム 0.566 g, B: 尿素 2.960 g (窒素 1.381 g)

図5 γ 線スペクトル

試料：尿素+アルミニウム

4.2.1 照射時間の影響 この中性子放射化法で化合物中の窒素の定量を行なうのに、照射時間をあらかじめ 10 分とした。これは半減期とはほぼ等しく、飽和係数は 0.5 であるが、この実験における窒素量では、有効な計数を得るのに十分と考えたからである。

しかしながら、微量の窒素定量には、もっと長い照射が必要となることから、このアルミニウム内部標準の安定性を検討するために、5 分、10 分、20 分の照射時間について、冷却 1 分、計数 4 分 (Live Time) にし、試料として、シュウ酸アンモニウム (2.853 g, 窒素として 0.564 g) を用いて実験し、照射時間の影響を検討した。その結果が表 1 である。

表 1 から、相対標準偏差とはほぼ相対誤差が等しいことから、この程度の照射時間の変化による影響は、まったく統計的変動以内のものであることがわかった。

表 1 照射時間の影響

照射時間 (min)	S_N	S_{Mg}	S_N/S_{Mg}	相対誤差 (%)	相対標準 偏差(%)
5	11527	28823	0.400	-0.50	1.10
10	17235	42528	0.405	+0.74	0.90
20	23433	58458	0.401	-0.24	0.78
平均			0.402		

4.2.2 冷却時間の影響 試料と内部標準の半減期が異なれば、冷却時間によってもその計数値の比の値が変化して、標準物質として不適当である。計数値を多くするためには、冷却時間は短い方がよいが、この実験に用いた装置では、照射位置から検出器へ送り返すのに 2 秒くらいかかった。そこで、冷却時間を 2 秒、30 秒、1 分の三つについて、 S_N/S_{Mg} の値に対する影響をみた。それが表 2 である。試料は表 1 と同じものであり、照射 10 分、計数は 4 分である。

これをみると、冷却時間の短いほど、 S_N の値の大きいことが、 S_N/S_{Mg} の比の大なることからわかった。

表 2 冷却時間の影響

冷却時間 (sec)	S_N	S_{Mg}	S_N/S_{Mg}
2	23155	49081	0.474
30	17928	43017	0.417
60	12316	31185	0.395

これは後に述べるように、試料中の酸素によって、 $^{16}O(n, p)^{16}N$ 反応で生ずる ^{16}N (半減期 7.3 秒) が高い γ 線エネルギー (6.13 MeV, 7.12 MeV) を持っているために、低エネルギーのバックが高くなり、 S_N の値に影響するからである。

このことから、 ^{16}N の影響をなくするために、冷却時間を 1 分ぐらいにとれば、 ^{16}N による計数値は消滅しこれが解決される。以上から、本研究においては、冷却時間を 1 分として、実験を行なうことにした。

4.2.3 計数時間の検討 TMC 400 チャンネル波高分析器の計数時間は、0.1 分、0.4 分、1 分、4 分、10 分、…… というように設定されている。本実験では、計数時間として 1 分、4 分、10 分について検討した。1 分については、計数時間が短くて有効カウント数が得られにくい。また、4 分と 10 分では、両者の γ 線スペクトルの形に変化がみられた。それは 10 分間計数では、 $^{27}Al(n, \alpha)^{24}Na$ による ^{24}Na (半減期 15 時間) の 1.38 MeV の γ 線ピークがわずかに生じてくることである。 ^{24}Na は γ 線エネルギーが大きいので、0.51 MeV の γ 線ピークに影響をおよぼす。以上から、計数時間として 4 分を採用した。

4.2.4 他元素の妨害 妨害元素としては、表 3 にあげたもの⁵⁾ が考えられる。このうち、Na からの ^{23}Ne は半減期が 40 秒であることから、冷却時間を長くすれば除去できる。また、Cl, K は崩壊曲線の追跡から除去できるものである。しかし、 ^{62}Cu は半減期が ^{13}N と等しく、また 0.51 MeV の消滅 γ 線を発生するために、さけることのできない妨害である。また、中性子量を増大して、ppm 濃度の窒素を分析する場合に、試料が有機物であれば 14 MeV 中性子照射により、共存する水素が反跳されて、 $^{13}C(p, n)^{13}N$ 反応をおこして、 ^{14}N からと同じ ^{13}N をつくり妨害となる。このとき、数百 ppm の濃度の定量が難しいといわれる。

表 3 妨害元素とそのデータ

元素および反応	反応断面積 (mbarns)	半減期	崩壊型	γ 線エネルギー (MeV)
$^{23}Na(n, p)^{23}Ne$	34	40.2 sec	β^-	1.65 (1%), 0.44 (32%)
$^{35}Cl(n, 2n)^{34m}Cl$	4	33.2 min	β^+	3.22 (7%), 2.10 (43%), 1.16 (18%)
$^{62}Cu(n, 2n)^{62}Cu$	500	9.8 min	β^+	0.66 (2%), 0.85 (1%), 1.18 (1%), 1.35 (1%), 1.46 (1%)
$^{65}Cu(n, 2n)^{64}Cu$	1000	12.8 hr	β^+	1.98 (1%), 2.24 (1%)
$^{63}Cu(n, \gamma)^{64}Cu$	2.6	"	β^+	1.34 (5%)

4.2.5 各種試料の分析 試料としては、無機アンモニウム塩および有機化合物の含窒素物を 2~7 g の範囲で 17 種類採取し、この 17 種類について検討した。照射 10 分、冷却 1 分、計数 (Live Time) 4 分で実験した。

各試料は、内部標準であるアルミニウムとともに照射した。アルミニウムは 560~580 mg の範囲であった。おのおのの試料について同じ実験を 3 度行なった。

その結果、まず一般にいわれるように、内部標準を用いないで縦軸に S_N 、横軸に窒素重量 (g) をとってプロットしたところ、図 6 が得られた。図 6 においては、各点のパラツキが大きく、原点を大きくはずれている。ここでパラツキが大きいことは、試料と同時に照射された内部標準のアルミニウムの S_{Mg} を検討してみると、38047, 46422, 52001 という値が得られており、3 回の

5) A. S. Gillespie, Jr., W. W. Hill, *Nucleonics*, 19, No. 11, 170 (1961).

図 6 アルミニウム内部標準を用いない検量線

図 7 アルミニウム内部標準法による検量線

中で 1.3 倍ぐらいのものがあることから中性子束の変動が原因していることが理解された。

そこで、本研究で行なったアルミニウム内部標準法を採用して、 S_N/S_{Mg} を縦軸に、窒素含量 (g) を横軸にプロットしたところ図 7 が得られた。

図 7 は図 6 に比べて、バラツキの小さな直線である。原点からずれている値は、ちょうど空気中の窒素が、ラビットケース中に存在した時に示す値とよく一致した。

図 7 による分析結果*3 が表 4 である。

ここで、 N_{det} は図 7 において得られた検量線に測定値の S_N/S_{Mg} を代入して得られた窒素量に相当し、 N_{theo} は試料より計算で求められた窒素量である。その差から相対誤差を求めると、最大が 2.7% であった。これは相対標準偏差の 3 倍程度におさまっている。このことから、この誤差は主として放射能の統計的変動

表 4 分析結果

試料名	S_N/S_{Mg}	窒素量		相対誤差 (%)	相対標準 偏差 ^{a)} (%)
		理論値 (N_{theo}) (g)	測定値 (N_{det}) (g)		
1. 尿 素	0.941	1.361	1.360	-0.08	0.74
2. 硝酸アンモニウム	0.916	1.305	1.318	+1.00	0.66
3. チ オ 尿 素	0.787	1.125	1.138	+1.12	0.76
4. スルファミン酸	0.721	1.047	1.043	-0.44	0.69
5. 硫酸アンモニウム	0.724	1.031	1.039	+0.71	0.69
6. o-ニトロアニリン	0.658	0.954	0.947	-0.72	0.76
7. アミノ酢酸	0.510	0.742	0.734	-1.15	0.78
8. p-アミノベンゼン スルホンアミド	0.446	0.652	0.646	-0.97	0.90
9. シュウ酸アンモニウム	0.430	0.640	0.622	-2.69	0.93
10. クエン酸アンモニウム	0.401	0.559	0.568	+1.61	0.75
11. m-ジニトロベンゼン	0.365	0.522	0.521	-0.11	0.82
12. カジメチルアミ ノゾベンゼン	0.338	0.497	0.491	-1.05	0.89
13. o-ニトロフェノール	0.327	0.460	0.468	+2.00	0.92
14. e-アミノカプロン酸	0.226	0.328	0.323	-1.57	0.88
15. L-グルタミン酸	0.223	0.317	0.317	+0.18	1.35
16. スルファミン酸	0.191	0.270	0.272	+0.42	1.05
17. 2-メルカプトベ ンツチアゾール	0.098	0.135	0.137	+0.84	2.04

a) 相対標準偏差：放射能計数に伴う統計的変動より求めた。

に起因しているものと考えられる。

5 考 察

5.1 ^{16}N の影響

窒素を含んでいる多くの化合物は、それが窒素を含んでいると同時に、酸素を含んでいることが多い。そのために、窒素を高速中性子放射化分析で定量しようとするときは、酸素の影響を無視することはできない。

^{16}O は 14 MeV 高速中性子と $^{16}O(n,p)^{16}N$ 反応をおこして、 ^{16}N を生成する。この ^{16}N は半減期 7.3 秒で、 γ 線エネルギーは 6.13 MeV と 7.12 MeV と高いものである。この結果、 ^{16}N の放射能が ^{15}N の 0.51 MeV に重なってくる。

これを実験上から確認するために、次のようなことを試みた。

まず、窒素を含むと同時に酸素を含む化合物として、硫酸アンモニウムを取り、その 4.332 g をポリエチレンラビットケースにいて、アルミニウム内部標準を用いないで 10 分照射した。この時の窒素含量は 0.940 g、酸素含量は 2.146 g であった。

そして、照射後、井戸型 NaI(Tl) シンチレーターで、波高分析器を P. H. A. から Dwell-time 1000 msec に設定して、~2.5 MeV までの全計数を各チャンネルあたり 1 秒の計数値として求

図 8 硫酸アンモニウムの崩壊曲線

試料：硫酸アンモニウム 4.432 g、窒素 0.940 g、酸素 2.146 g
(A)：全体の崩壊、(B)：7.3 sec 成分 ^{16}N 、(C)：10 min 成分 ^{15}N

*3 最小二乗法で検量線を求めて、それから得られた結果である。

めた*4。その結果、得られた計数値を片対数プロットしたところ、図8のような崩壊曲線が得られた。その解析から、7.3 秒、~10 分の半減期を持つ二つの核種の存在がわかり、それぞれ ^{16}N 、 ^{18}N であることがわかった。

図8から 40 秒ほどで ^{16}N は完全に消滅することがわかる。

以上から、酸素の影響をなくするためには、酸素から生成する ^{16}N がほとんどなくなるまで冷却する必要があることがわかる。本実験では冷却時間を1分としたが、1分で十分にこの影響を除去することができることがわかった。

5.2 中性子束のモニタリングと不均一性

本実験において、中性子束のモニタリングは、発生源から 1 m の位置にある $1\frac{1}{2}$ インチ径× $1\frac{1}{2}$ インチのプラスチックシンチレーター (密度 1.032) で中性子を受け、その時にこのシンチレーター中で生ずる反跳プロトンの数を測定することによって行なっている。

今、モニターの計器表示を cps 単位で考えてみると、

$$\text{cps} = \phi \cdot \Sigma \cdot V$$

の関係が成立する。ここで、 ϕ は中性子束 (n/sec/cm^2)、 Σ は N_{H} (プロトンの数)× σ_{H} (14 MeV における反応断面積)、 V はプラスチックシンチレーターの体積である。なお、 $\sigma_{\text{H}}=660 \text{ mbarns}$ 、 $N_{\text{H}}=5.24 \times 10^{22}$ 、よって $\Sigma=3.46 \times 10^{-2}$ 、そして $V=14.47 \text{ cm}^3$ である。

以上から、一例として計器の読みが $4 \times 10^4 \text{ cps}$ の時の照射位置、および発生源の中性子束を求めてみると、照射位置で $\phi=3.2 \times 10^7 \text{ n/sec/cm}^2$ 、発生源では $\phi=9.9 \times 10^9 \text{ n/sec}$ となる。

また、内部標準のアルミニウムと試料とが、同一の中性子束に照射される必要がある。しかし、試料と内部標準の位置が異なっていれば、当然同一の中性子束に照射されない。内部標準が試料と均一に混合していれば、この点が改善されと考えられる。そこで、試料と内部標準のアルミニウムを含む化合物として、硫酸アルミニウムアンモニウムを混合して、照射、計数してみた。そ

の結果、前者のアルミニウム板内部標準の比放射能が 17 cpm/mg 、後者の化合物中のアルミニウム内部標準の比放射能も 17 cpm/mg であった。このことからみると、両者の間にちがいはないことから、内部標準の位置は、おのおのの幾何学的配置さえ一定にしておけば、中性子束不均一性の問題はほとんど無視できると考えられる。

5.3 積算計数値の求め方

まず、 ^{18}N の 0.51 MeV の消滅 γ 線ピークの積算計数値について考えてみた。

^{27}Mg の 0.84 MeV の γ 線によるコンプトン散乱は関係式⁶⁾から算出すると、コンプトンエッジは 0.64 MeV となる。このことは ^{27}Mg のコンプトン散乱の平行な部分が、 ^{18}N の 0.51 MeV のピークと重なっていることを示しており、図4の γ 線スペクトルからそのことはわかる。そのために、 ^{18}N の積算計数値を求めるには、このコンプトン散乱の平行な部分が除かれるような方法でなければならない。普通のベースライン法で求めると、この図5のように S_{N} を求めた時に比べて、検量線作成の際の誤差が大きくなった。つまり、本実験では S_{N} の種々の求め方^{*5}を行なってみたが、いずれも誤差が大きくなった。こうして S_{N} としては、図5のような方法で求めたものを採用した。

ついで、 ^{27}Mg の積算計数値については、0.84 MeV と 1.01 MeV の両方を用いるほうがよいのだが、1.01 MeV には、図4の γ 線スペクトルからもわかるように、 ^{18}N の 1.02 MeV が少し重なることから、 ^{27}Mg としては 0.84 MeV の γ 線ピークを図5のようなベースラインをひいて求めたのである。

(昭和 43 年 3 月、日本化学会第 21 年会発表)

終りに、この研究に際し、14 MeV 中性子発生で協力いただいた名古屋大学工学部の両宮 進技官に厚く感謝します。

*5 普通のベースライン法および Covell 法⁷⁾のこと。

6) William. S. Lyon. Jr., "Guide to Activation Analysis", Van Nostrand (1964) p. 90.

7) D. F. Covell, *Anal. Chem.*, 31, 1785 (1959).

*4 マルチスケラーモードという。