技術報告

マイクロコンピュータによる中性子放射化分析のための γ線スペクトル解析プログラムの開発†

鈴木章悟, 平井昭司

武蔵工業大学原子力研究所

215 川崎市麻生区王禅寺 971

1984年10月30日 受理

Key Words: computed program, instrumental neutron activation analysis, microcomputer, gamma-ray spectrometry

1. はじめに

γ線スペクトロメトリは高分解能半導体検出器の発達に伴い、多方面で核種分析のために用いられている。通常のγ線スペクトロメータでは、Ge(Li) 検出器と4096チャンネル程度のマルチチャンネル波高分析器（以下、MCAという）の組み合わせで行われている。得られたγ線スペクトルの解析については、多数のγ線ピークを短時間で精度よく行うためにコンピュータの利用が不可欠となってきている。最近のMCAではマイクロプロセッサ内蔵のものが多くなり、γ線ピーク面積の簡単な計算は行われるようになったが、複合ピーク等の正確な面積計算のためのピークフィッティング法など複雑な解析は処理能力の点で行われていない。このようなことを行うときは汎用コンピュータを使用しており¹⁾、手軽にγ線解析を行える状況になっていない。

そこで、われわれは最近のパーソナルコンピュータ（以下、パソコンという）の急速な普及に注目して、MCAとパソコンをオンラインで結び、パソコンを用いて放射化分析のためのγ線スペクトル解析を行うプログラムを開発した。武蔵工大原子力研究所では従来から、原子炉と直結したオンライン放射化分析システム（GAMAシステム²⁾を開発し、γ線の収集から解析までを2台のミニコンピュータで行ってきている。

新たに開発した高精度の解析プログラムは、このGAMAシステムの解析用プログラムを改良して、ピークサーチから最小二乗法によるピークのフィッティング、元素の定量までを完全に自動化するプログラムである。

2. 装置の概要

使用したパソコンは日本電気製N5200モデル05（16ビット、RAM 256kバイト、フロッピーディスクドライブ2台内蔵）であり、コンパイル型BASIC言語を用いる。MCAはCannberraシリーズ40を用い、MCAで測定されたγ線スペクトルはRS 232C（ボーレート4800BPS）により4096チャンネルが約37秒でパソコンに転送される。

3. 解析プログラムの概要

3.1 解析手順

本プログラムではライブラリのファイルとして、放射化分析のための核種の核データ（アイソトープライブラリ）と比較法で定量を行うための比較標準試料の感度(cps/μg)のデータ（スタンダードライブラリ）の2つがフロッピーディスクに格納されている。これらを参照して解析を行う。解析手順はつぎの通りである。

(1) MCAでγ線スペクトルの測定を行う。測定中にコメントとして、測定開始時刻、試料名を入力し、測定終了時に測定時間(live time, true time)、測定終了時刻が自動的にスペクトルに付加される。

(2) MCAよりγ線スペクトルをRS 232Cで転送し、フロッピーディスクにデータをファイルする。

(3) 分析元素、スタンダードライブラリの番号、試

† Gamma-Ray Spectra Analysis Program by Micro-computer for Neutron Activation Analysis. Shogo SUZUKI and Shoji HIRAI: Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, 971, Oozenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, 215 Japan.

料重量, 原子炉での照射終了時刻の解析条件をキー入力する。

(4) 核種の半減期と照射終了から測定開始までの冷却時間を考慮して入力した元素に対応する核種を選び出し, 解析すべき γ 線エネルギーを選び出す。

(5) 平滑化2次微分を用いて, ピークサーチを行い, ピーク中心位置を決定する。

(6) (4)で選び出した γ 線エネルギーのうち, ピークサーチで検出されなかったものについても追加ピークとして解析を行うようにする。

(7) γ 線スペクトルをプリンタに印字する。ピークに矢印をつけるとともに, エネルギー値も印字する。

(8) 低エネルギー側のピークより順番に解析を行う。注目したピーク前後のスペクトルを平滑化する。

(9) エネルギー校正曲線と半値幅のエネルギー依存性より, ピークの半値幅を推定する。

(10) フィットTING領域を設定する。設定した領域内につぎのピーク成分が含まれる場合には複合ピークとしてまとめて解析するため領域を広げる。

(11) フィットTINGを行う関数のパラメータの初期推定値を計算し, 非線形最小二乗法により, ピーク部分を関数にフィッティングさせる。

(12) フィットTING結果を判定し, 収束するまで計算を繰り返す。5回以上繰り返し計算しても収束しない場合には解析不能とする。

(13) 収束した関数のパラメータよりピーク面積とその誤差, ピークチャンネル, γ 線エネルギーとその誤差および検出限界を表すバックグラウンドの平方根の3倍の値を計算する。

(14) ピークの γ 線エネルギーと冷却時間を考慮して, この γ 線を放出する可能性のある核種を選び出し, 可能性の度合に応じて3種類のマークをつける。

(15) 選び出した核種の中で最も可能性の高い核種を半減期等を考慮して選ぶ。決定した核種で半減期補正を行い, 照射終了時の計数率(cps)を計算する。

(16) 同一条件で照射・測定したスタンダードライブラリがある場合には, 元素の含有量を計算し, さらに試料の重量より濃度を計算する。

(17) つぎのピークに注目して(8)からの計算を繰り返す。

(18) 解析結果をフロッピーディスクに格納し, 核種順に並びかえた結果の一覧表をプリンタに出力する。

3・2 ピークサーチ

ピークサーチは Savitzky³⁾ の7点平滑化2次微分法

を用いた。平滑化2次微分係数の2つの極大値とその間の極小値のすべてが, 計数を考慮して定めたしきい値を越え, かつピーク部分の連続した正および負の微分係数が, 半値幅を考慮して定めた範囲内だけ連続した場合に, 極小値の位置をピーク中心位置としている。

3・3 ピークフィッティング

ピークの形状を表すピーク表示関数として, ガウス関数と低エネルギー側のテーリングを表す指数関数およびベースラインのステップ状の変化を表す指数関数の傾きを持つステップ関数を用いた。 γ 線ピークとバックグラウンドを最小二乗法でフィッティングするためのフィッティング関数は次式で表される⁴⁾。

$$F(N) = \sum_{i=1}^K P_{3+i} Y_i(N) + P_1(M_2 - N) + P_2 \quad (1)$$

N : チャネル番号 ($M_1 \leq N \leq M_2$)

M_1 : フィットTING領域の最初のチャネル番号

M_2 : フィットTING領域の最終のチャネル番号

K : フィットTING領域内のピークの数

関数 $Y_i(N)$ はチャネル N のチャネル幅にわたってのピーク表示関数の積分によってつぎのように求められる。

$$Y_i(N) = \int_{x_i(N-0.5)}^{x_i(N+0.5)} f(x) dx \quad (2)$$

$$X_i(N) = P_3(N - P_{3+K+i}) + x_p \quad (3)$$

x_p : ピーク表示関数のピーク中心位置

$P_1, P_2, P_3, P_{3+i}, P_{3+K+i}$: フィットTINGパラメータ

ピークの形状を表すためのピーク表示関数 $f(x)$ はつぎのような関数である。

I. $x > x_p$

$$f(x) = (\epsilon + \eta) \exp \left[-\frac{(x - x_p)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4)$$

II. $x_p \geq x \geq x_p - l$

$$f(x) = \epsilon \exp \left[-\frac{(x - x_p)^2}{2\sigma^2} \right] + \eta \exp \lambda(x - x_p) \quad (5)$$

III. $x < x_p - l$

$$f(x) = \epsilon \exp \left[\frac{l(2x - 2x_p + l)}{2\sigma^2} \right] + \eta \exp \lambda(x - x_p) \quad (6)$$

x : ピーク表示関数のチャネル番号

ϵ : ガウス関数の高さ

σ : ガウス関数の幅 ($\sigma = \text{半値幅}/2.354$)

η : ピーク中心位置でのステップ関数の高さ

- λ : ステップ関数における指数関数の傾き
 l : ガウス関数と低エネルギー側のテーリングを表す指数関数との接続位置までのピーク中心からの距離

パラメータのうち η/ε , λ/η , l/σ の値は γ 線エネルギーに依存性があるが, 測定系固有の値であり, フィットングにおいて大きな変化を示さないで固定パラメータとする。したがって可変パラメータは高さを表すパラメータ ε および幅を表すパラメータ σ となるが, これらのパラメータもいったん一定値に固定して, ピーク表示関数を作り, あらためて ε に対応する高さを比で表したフィッティングパラメータ P_{3+i} , および σ に対応する幅を比で表したフィッティングパラメータ P_3 の2つのパラメータで変化させてフィッティングさせる。すなわち, P_3 はピーク表示関数の半値幅とフィッティングするピークのピーク成分の半値幅との比を表すパラメータであり, 解析するピークとピーク表示関数とのチャンネル幅の比を表す。 P_{3+i} は解析するピークのピーク成分のチャンネルごとの積分値とピーク表示関数のチャンネル幅 P_3 にわたる積分値との比を表す。高さを積分を用いて表しているため, 半値幅当たりのチャンネル数の変化による解析結果の依存性が少なくなる特長がある。またピーク表示関数のモデルをあらかじめ作っておくので, 指数関数の計算を行う式(4)-(6)を実行しないため, 複雑な関数形を用いているにもかかわらず短時間で計算できることになる。

収束したパラメータよりピーク面積 S_i とその誤差は次式のように求められる。

$$S_i \pm \sigma_s = P_{3+i} S_s \pm P_{3+i} S_s \sqrt{\frac{\sigma_{P_{3+i}}^2}{P_{3+i}^2} + \frac{1}{S_s}} \quad (7)$$

ただし,

$$S_s = \int_{x_p-6\sigma}^{x_p+5\sigma} f(x) dx$$

σ_s : ピーク面積 S_s の標準偏差

$\sigma_{P_{3+i}}$: パラメータ P_{3+i} の標準偏差⁵⁾

3.4 核種の同定, 元素の定量

核種の同定は最小二乗法で求められたピークのエネルギーをアイソトープライブラリと比較して行われる。ライブラリには主に中性子捕獲反応によって生成する核種を中心に約250核種の半減期と γ 線エネルギーが納められており, γ 線エネルギーは全部で約1000個になる。

ピークのエネルギーを E keV とすると, 誤差を考慮

して, $E \pm (1.2 + E/1200)$ の範囲にある γ 線エネルギーを放出する核種をライブラリより選び出す。このとき試料の冷却時間 (CT) と核種の半減期 (HF) を比較して次式を満足し, 測定時に明らかに存在しない核種については除く。

$$HF/1000 < CT < HF \times 20 \quad (8)$$

さらに選び出された核種のうち, 存在する可能性の高い核種にマークをつける。マークはライブラリ中にエネルギーごとにつけられており, 放射化分析で検出する可能性の高い γ 線につけられている。マークは3種類あり, 可能性の高い順に #, *, - のマークとなっている。

つぎに選び出された核種から一番可能性の高いものを以下の条件に従って順に核種をしぼって決定する。

条件Ⅰ あらかじめ入力した定量希望元素から生成された核種を選び出す

条件Ⅱ 可能性の度合の高いマークがついている核種を選ぶ

条件Ⅲ 半減期がつぎの範囲内にある核種を選ぶ

$$CT/5 < HF < CT \times 100$$

条件Ⅳ ピークのエネルギーに最も近いエネルギーの γ 線を放出する核種とする

決定された核種より半減期補正を行い⁶⁾, 照射終了時の計数率を計算する。さらにスタンダードライブラリを使って含有量 (μg) が計算され, 試料重量が入力してあれば自動的に濃度 (ppm) まで計算される。

4. 解析例

解析例として, 石炭試料を気送管で2分間照射し, Ge(Li)検出器とMCAとで400秒測定した γ 線スペクトルの解析を行った。分析元素として Al, Mn, V, Cl, Mg, Ti を指定し, ピークサーチの結果11ピークが検出された。定量希望元素に対応するピークのうち ^{38}Cl の1642 keV と2168 keV の2つのピークと ^{56}Mn 2113 keV のピークが検出されなかったが, 追加ピークとして自動的に加えられ解析される。Fig. 1 にプリンタに出力されたスペクトルを示す。

ついでピークのフィッティングが行われ, 面積が計算される。さらにそれぞれのピークについて核種が同定され, 半減期補正が行われ照射終了時の計数率が計算される。同一条件で照射・測定されたスタンダードライブラリにより, 元素の含有量, 濃度が決定される。Fig. 2 に解析結果を示す。前半はエネルギー順で, 後半は核種順に並びかえたものである。 ^{38}Cl のピークは解析不能となり, フィッティング領域のバック

Fig. 1 Gamma-ray spectrum of coal sample.

グラウンドの平方根の3倍の値より半減期補正して検出限界の値が求められている。解析時間は全体で約11分であった。

本解析プログラムでは操作はできるだけ簡単に行えるようにキー入力される条件は少なく、分析元素を入力するだけで、自動的に対応する核種の γ 線ピークの解析を行い、元素の定量が行えるようになっている。

文 献

- 1) Baba, H., et al.: JAERI-1227 (1973)
- 2) Murata, Y., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 525 (1977)
- 3) Savitzky, A. and Golay, M.J.E.: *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964)
- 4) Tasaka, K.: *Nucl. Instrum. Methods*, **109**, 547 (1973)

ANALYSIS OF GAMMA-RAY SPECTRA

! LABEL ! A1MARK=18ULS 1/2 IRR.P2M 80MM
TT000435LT000400
ST8409:1412:0830
ET8409:1412:1545
IT8409:1412:0400
SMP.5-5

! 元素 ! AL, MN, V, CL, MG, TI,

WEIGHT(MG)= 50.2 E(KEV)=-1.78027* .769564CH

NO:POSIT.: ENERGY : AREA : L L D : INTENSITY:CONTENT
(CH) (KEV) (COUNTS) XERR (COUNTS) (CPS) (UG)

1 417.9 319.79 7.8033E+2 7.1 2.03E+2 ¥ 4.994E+0 3.517E+1
2 666.4 510.92 1.3481E+3 4.6 2.20E+2 ¥ 3.395E+0
3 985.8 756.62 1.8663E+3 3.6 1.63E+2 ¥ 4.713E+1 4.809E+2
4 1098.9 843.60 1.1150E+3 4.9 1.93E+2 ¥ 4.997E+0 2.552E+2
5 1102.9 846.68 7.5457E+2 6.4 1.93E+2 ¥ 1.956E+0 6.618E-1

14 2821.7 2167.54 1.6167E+1 < IMPOSI ¥ 4.697E-2 1.807E+0
15 2821.7 2167.54 1.6167E+1 < IMPOSI ¥ 4.697E-2 1.807E+0

Co al P2M 80MM	試料名 ST TT LT DT	5-S 8409:1412:0830 435	1 400	8.04%
核種	半減期	エネルギー (keV)	計数率 (CPS)	含有量 (μg)
Tl-51	5.800M	319.7 609.4 929.1	4.994	35.17 700.598
AL-28	2.240M	756.7 1267.7 1778.7	47.13 36.06 1219.0	480.9 9579.68 9498.01
MG-27	9.460M	170.7 843.8 1014.4	4.997 1.485	255.2 249.9 5083.67 4978.09
CL-38	37.300M	1145.6 1642.2 1656.6 2167.6	<0.4135 <0.0469	<16.34 <1.807 <325.498 <35.996

Fig. 2 Analysis result of gamma-ray spectrum from irradiated coal sample.

- 5) 中川 徹, 小柳義夫: 「最小二乗法による実験データ解析」, 東京大学出版会, 東京 (1982)
- 6) 平井昭司, 他: 分析化学, **27**, 435 (1978)