講座

中性子による計測と利用

IX. 中性子による放射化分析

1. 高速中性子放射化分析 (即発を含む)[†]

坂本 浩

金沢大学理学部化学教室
920-11 金沢市角間町

Key Words: activation analysis, fast neutron, epithermal neutron, prompt gamma-ray, delayed gamma-ray, cyclic neutron activation analysis, application of fast neutron activation analysis

1. はじめに

核反応 $X(a, b)Y$ において, ① 放出粒子 b がこの反応に起因することが特定しやすい数個の γ 線や 1-2 個の軽粒子 p, n, α であるような単純な場合に, 照射を行いながら入射粒子 a の強度と放出粒子 b の生成率 R を計測する即発分析 (prompt analysis, PA) と ② Y が放射性である場合に, 照射終了後に Y の生成量 A を計測する遅延分析 (delayed analysis, DA) によって, 標的試料中の X の量 W を知ることができる。放射化分析 (activation analysis, AA) は, 文字どおりには ② を意味するが, 一般に ① をも含む高感度の多元素同時分析法である。

単位時間当たりの核反応率 R は, b の生成率からでも Y の生成率 A からでも求められる。標的試料の単位体積当たりに含まれる標的核 X の密度を N , 試料の厚さを x , 単位時間

当たりの入射粒子 a の数 (強度) を I , 反応断面積を σ とすると

$$R = N \cdot x \cdot I \cdot \sigma \quad (1)$$

あるいは, 原子炉中性子のように N 個の X を含む試料が全方向から均一線束 $\phi \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を受ける場合は

$$R = N \phi \sigma \quad (1')$$

即発分析は, 中性子捕獲 γ 線あるいは中性子非弾性散乱 γ 線を用いる prompt gamma neutron AA, PGNAA が主である。この場合, γ 線検出器の応答, D_p は

$$D_p = N \cdot \phi \cdot \sigma \cdot \gamma \cdot \varepsilon \cdot g \cdot T \quad (2)$$

と書ける。ここで, γ は捕獲中性子当たりの γ 放出率, ε は固有検出効率, g は試料-検出器のなす立体角, T は測定時間である。ただし, 式(2)は試料中での中性子束変動と即発 γ 線の吸収は考慮していない。

また, 半減期 $T_{1/2} (= 0.693/\lambda)$ の放射性核 Y の放射能 A は, 照射時間を t_i とすると, 照射終了時には

$$A = N \cdot \phi \cdot \sigma \cdot [1 - \exp(-\lambda t_i)] \quad (3)$$

である。この場合の検出器の応答 D は, 照射終了から測定開始までの時間を t_w , 測定時間を

[†] Neutron Beam Analysis and Its Application. IX. Neutron Activation Analysis. 1. Fast Neutron Activation Analysis. Koh SAKAMOTO: Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi 920-11, Japan.

t_m とすると,

$$D = N\sigma\phi\gamma\epsilon g\lambda^{-1} \cdot [1 - \exp(-\lambda t_i)] \cdot \exp(-\lambda t_w) \cdot [1 - \exp(-\lambda t_m)] \quad (4)$$

ここでの γ は測定対象放射線の壊変当たりの分岐比である。つまり,

$$A = \frac{\lambda D}{\gamma\epsilon g \cdot \exp(-\lambda t_w) \cdot [1 - \exp(-\lambda t_m)]} \quad (4')$$

である。

目的元素の重量 W は, 原子量を M , この反応に参与する同位体の存在度を θ とすれば,

$$W = \frac{AM}{\phi\sigma\theta} \cdot \frac{1}{[1 - \exp(-\lambda t_i)] \cdot 6.02 \times 10^{23}} \quad (5)$$

によって求められる。

ここで, 反応率 R ないし生成放射能 A と I あるいは ϕ を正確に測定することが基本となるが, 式(4')の D から A を求める絶対測定的面倒さ, γ や ϕ の一定性やエネルギー保証, 定数として扱う σ の正確さの問題等がある。そこで, 目的元素ごとに元素標準を用意して試料と同時に照射し, 反応率を相互比較して W を求める相対法が一般的である。元素標準は必要に応じて分析者が調製することが多いが, 一方, マトリックスの異なる多様な比較標準試料が内外で用意され, 入手も容易である^{1), 2)}。また, 一つあるいは二, 三の元素標準を試料と同一条件で照射して I や ϕ を評価し, θ , σ , γ などの核データや放射線検出効率 ϵ , g を用いて試料に検出される全元素の定量を行うコンパレータ法が行われる。原子炉中性子の (n, γ) 反応による放射化分析のために近年精力的検討がなされたきた k_0 法はその発展である。

1932年 J. Chadwick が中性子を発見し, I. Curie と F. Joliot が Po- α を使って人工 RI (^{30}P) をはじめて作り, 引き続き E. Fermi が ($\text{Rn} + \text{Be}$) 中性子の反応による放射化を片端から調べた。そうした中で, 1936年 G. Hevesy と H. Levi は (100 - 300 mg Ra + Be) 中性子

源を用いて Y_2O_3 中の 0.1% Dy や Gd_2O_3 中の 0.4 - 1 % Eu を化学分離なしで定量したのが AA の最初である。しかし, 高粒子束の中性子源としての研究用原子炉や中性子発生装置(加速器)の利用が容易となる1950年代以降, ようやく基礎・応用研究が本格化した。核反応に原理をおくことから, この分析技術の発展は核物理学と放射化学における知識と技術のそれと軌を一につつ, 地球・惑星科学, 生物学, 医薬学, 固体・材料学, 法医学などや関連諸応用方面の需要を開いてきた。1950 - 60年代は GM カウンタ, NaI(Tl) 検出器など放射線計測におけるエネルギー弁別が不能ないし不十分であったことから, ②の方法では照射後に目的放射性核種を化学分離する放射化学的放射化分析 (radiochemical AA, RAA) が発展したが, 高分解能の Ge(Li), さらに HPGe 検出器と多重波高分析器ならびにコンピュータの大容量高速化と相まって非破壊放射能計測による機器的放射化分析 (instrumental AA, IAA) が多方面への利用を容易にした。特に (i) 同一試料で多元素を高感度で定量でき, (ii) 適切な条件選択で主要元素から痕跡レベルまでのダイナミックレンジを広くとれる, (iii) 測定前処理での汚染の恐れが最も少なく, 放射化後の汚染は妨害とならない, (iv) IAA では複雑な化学操作を必要としない, などの特徴から広く一般化した。ことに近年では ① の即発 γ 線を計測する即発 γ 線放射化分析 (prompt γ -ray AA, PGAA) の発展と利用が目覚ましい。といっても, RAA が不要になったわけではなく, 対象元素種を広げたり測定感度・確度を高めるには有効な技術である。

元素分析に用いる核反応の誘起粒子 a としては, 本講座主題の中性子が上述の歴史的にも, またその特性—物質中の透過性, 低エネルギーでの大きな (n, γ) 反応断面積と高線束—の故に汎用性が高く主流をなすが, 電子線加速器からの制動放射線を用いる光量子放射化分析 (photon AA, PAA) や小型サイクロトロン

などの加速器からの荷電粒子を用いる荷電粒子放射化分析 (charged particle AA, CPAA), Rutherford 法, PIXE は, NAA とは別の威力を発揮する点を付記しておく。ところで, 中性子誘起反応の中性子源としては AA 利用の立場からは, (a) RI 線源, (b) $T(d, n)$ および $D(d, n)$ 反応を用いる中性子発生装置, (c) 荷電粒子加速器, および (d) 原子炉中性子に分けた方がよい。原子炉中性子は, (d-1) INAA, RNAA, PGNA に多用される熱中性子, 冷および超冷中性子と (d-2) 0.5 eV (1 mm Cd cut-off)–0.1 MeV のエピサーマル中性子 (epith.-n) および (d-3) 0.1 – 15 MeV の速中性子に大別されるが, NAA では中性子束 ϕ と断面積 σ の大きさの点で (d-1, 2) が主な対象になる。本号では, 高速中性子を発生する中性子源の (b), (c) を用いる DA と PA を主に解説し, また, (a), (d-2, 3) にも若干触れる。なお, 本誌では 3 年前に「中性子放射化分析」講座を特集している³⁾ので, 重複は避けたい。

2. 速中性子を用いる放射化分析 (FNAA) の特徴

速中性子 (≥ 2 MeV) としては, 小型サイクロトロン, ライナック, バンドグラフからの陽子あるいは重陽子ビームの ${}^7\text{Li}(p, n){}^7\text{Be}$ ないし ${}^9\text{Be}(d, n){}^{10}\text{B}$ で MeV-n を発生する。14 MeV-あるいは 2.6 MeV- 中性子は ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$, ${}^2\text{H}(d, n){}^3\text{He}$ で作られ, 小型の専用発生装置がある。RI 中性子も MeV 中性子を発生する。主なものは Am-Be, Pu-Be, ${}^{252}\text{Cf}$ でポータブルであり, この特徴を生かした用途は広いが, 熱化して使う場合が多い (5. 節参照)。原子炉・熱外中性子のみを使う例もあるが, 高速中性子のみを使うのは難しい (6. 節参照)。

速中性子を用いる放射化分析 fast neutron activation analysis, FNAA は, $(n, 2n)$, (n, p) , (n, α) あるいは $(n, n'\gamma)$ 反応を利用するが, 低速中性子と比べて得られる線束が低く, 断面積も小さいので, 極微量元素に対する感度

は低い。しかし, 原子炉熱中性子などによる (n_{th}, γ) 反応では得られない特徴を生かして多方面に利用されている。含量の高い元素の INAA は簡単にできるし, 特に生物試料その他で重要な C, H, N, O を (n, p) あるいは (n, α) で, Ca, P, N, Na および K を (n, γ) , (n, p) , $(n, 2n)$ や (n, γ) , $(n, n'\gamma)$ の即発 γ で測定できる。ここでは, (n, γ) 反応を押さえて積極的に粒子放出反応を検出する方向と, 半減期を考慮しつつ短時間照射–短時間測定を繰り返すサイクリック DNAA やパルス照射で PGNAA を行う。そしてたとえば, RI 線源の軽量・小型の線源を利用して石油, 石炭, 環境モニタリング, 海底鉱物探査, 惑星表面物質分析などの現場分析 (*in-situ* analysis), 14 MeV 中性子発生装置のように比較的安価で主要軽元素分析などの短時間分析に適するなどは特記事項であるが, 14 MeV 中性子も熱化して多元素の (n, γ) を利用することも多い。また, 石炭や鉱石類の品質検査や工程分析, 空港などでの窒素含有爆発物や麻薬などの検査, 地熱水検査などや, さらにヒトの全身あるいは臓器の元素分析を *in vivo* で, それぞれ on-line PGAA 測定を行う方法が実用化ないし開発が進んでいる⁴⁾。

ちなみに, 高エネルギー中性子⁵⁾の AA 利用は, 今後の開発を待たなければならない。

3. 中性子発生装置を用いる放射化分析

3.1 発生装置⁶⁾

NAA に用いる高速中性子といえば, $T(d, n){}^4\text{He}$ 反応からの 14.7 MeV-n, $D(d, n)$ からの 2.7 MeV 中性子を専用に発生させる小型装置であろう。これらの装置は, 古くから手頃な価格の市販品があり Cockcroft-Walton 型, ダイナミトロン, バンドグラフなどの静電加速器で 150 – 500 keV に加速した mA レベル (150 mA) の d^+ を, 数百 μm 厚の Ti, Zr あるいは Pd に吸蔵させたトリチウムあるいは重水素ターゲットに照射させる。Cockcroft-Walton 型が主流であるが, いずれも中性子発生率は

d^+ の加速エネルギーに依存し、T-d 反応で 107 keV、D-d 反応で 2 MeV にピークをもつ幅広い励起関数を示す。実際にはターゲット通過における d^+ の減速があるので実測の励起関数はターゲットによって異なる。また、中性子エネルギー、強度ともに角度依存性を持つ。

これらの中で、T-d 反応からの 14 MeV 中性子発生装置の技術開発と商品化は1970年代初め頃までにはほぼ完成したかの感があるが、問題は $10^8 - 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ の中性子束をいかに高めるかという点とターゲットの寿命による中性子束の減衰をいかに長くするかであった。これらを考慮し、かつポータブル化を目指した封管型は、イオン源に金属フィラメントへの D_2 , T_2 吸蔵ガスを脱離供給する方式でコンパクト化したもので、 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ を 100 h 以上、特別の場合で $5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ を達成した報告もある。通常の開放型の連続排気系ではターゲットを回転させたり、封管型、開放型ともに D_2 , T_2 混合ガスを用いてターゲットの吸蔵 T_2 , D_2 の低下を補給する方式もある。

3.2 方法論^{7),8)}

中性子発生装置のターゲット寿命や封管型のイオン源の寿命による制約は避けられないために、これらを使う FNAA は短時間照射による短寿命核を使う場合が多く、このためには繰返し放射化 cyclic neutron activation analysis, CNAA が使われる。CNAA では、半減期 $T_{1/2}$ を考慮したサイクル時間の最適化が重要である。今、1回のサイクル時間 $T = t_i + t_w + t_m + t_r$ とすると、 n 回測定後に蓄積される計数 D_n は、1回測定の式(4)を使って、

$$D_n = \sum_{i=1}^n D_i = D \left\{ \frac{n}{(1 - e^{-\lambda T})} - \frac{e^{-\lambda T}(1 - e^{-n\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})^2} \right\} \quad (6)$$

ここで、 t_r は測定終了から次の照射開始までの時間、return time、 D_i は i 番目の計数で、 $D_i = D(1 + e^{-\lambda T} + e^{-2\lambda T} + \dots + e^{-(i-1)\lambda T})$ 、であ

る。全実験時間 $t_t = nT$ を一定とすると、 $t_r = 0$ 、 $t_i = t_m$ のとき D_n は最大となる。現実には $t_r = 0$ にはできないが短いほどよい。照射位置と検出器の間の試料の自動往復転送は、 t_r を短くするように、加圧した CO_2 や特に放射化を避けるために He など気送方式をとる。また、式(6)で最適回数 n を評価する際は検出器の S/N によるので共存する他の放射性核種に起因するバックグラウンド (N) を考慮する必要がある。ほとんどの場合、半減期の異なる核種を同時に測定することから、 T 、つまり t_i , t_w , t_m の最適化は全体として平均的な値をとるか、特定の核種に合わせて決める。

14 MeV-中性子発生装置の場合、GKSS (Gesellschaft für Kernenergie verwertung in Schiffbau und Schifffahrt GmbH, 原子力船建造運航利用会社) 研究センター(独)の KORONA (Kombinierte Rohrpost Neutron-generator Angela)⁹⁾ は、均質な $3 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ を発生するコンパクトな封管型発生装置¹⁰⁾ (KARIN, KATRIN) と 16 m 先の 17% Ge (Li) 検出器まで 140 ms で送達できる気送管よりなり、PC で制御する。これを使って最低 30 s のサイクルタイムを 30 回行うことを前提にして、半減期 0.3 - 30 s で 30 - 6 200 keV の X, γ の放射体をサーベイし、 (n, γ) , (n, n') , (n, p) , $(n, 2n)$, $(n, n'p)$, $(n, 2p)$, $(n, {}^3\text{H})$, (n, α) , $(n, {}^3\text{He})$ の 770 の核反応の検討から、合計 1 000 s 照射、1 000 s 測定での 79 元素の検出感度、妨害反応とその度合が検討されているが¹¹⁾、感度のよいのは、F, Si, Se, Rb, Sb, Ba, Ce, Dy, Ho, Hf で 1 ppm より小さい定量限界で測定できる。10 ppm までとすると 43 元素がある。実際に同時測定される元素数は当然のことながら試料によって異なる。14 MeV-FNAA での問題は中性子束のサイクル間での変動モニター (たとえば CaCO_3 標準で ${}^{16}\text{O}(n, p){}^{16}\text{N}$ の 6 129 keV- γ でモニターしたり、 BF_3 カウンターを使う)、試料内での減衰 (あらかじめ標準元素試料を試料の前後および中間に挿

入して調べておく¹²⁾), およびサイクルを重ねるごとに蓄積 (build-up) する目的放射能の補正 (半減期と照射サイクルタイム, サイクル数を考慮した照射) である。

即発 γ 測定を使う 14 MeV FNAA の PGAA¹³⁾ は, パルス状ビームによる人体や大型試料の照射に特徴がある。中性子ビーム方向と直角方向によく遮蔽された γ 線検出器を置いて照射しながら, 10^{-14} s 以内に放出される即発 γ 線を測定する。検出器は, 感度からみて NaI(Tl) が多い。人体の PGAA は多くの場合, ^{252}Cf など RI-n による (n, γ) からの γ 測定が多いが, Mitra ら¹⁴⁾ は, $10\mu\text{s}$ のパルスで *in vivo* 照射中に C, O からの (n, n' γ) の非弾性散乱 γ 線を, $200\mu\text{s}$ 後に H, N, Cl, Ca, P の即発 γ を, 次のパルスの $800\mu\text{s}$ 前に $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})^{16}\text{N}$, $^{37}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)^{38}\text{Cl}$, $^{48}\text{Ca}(\text{n}, \gamma)^{49}\text{Ca}$, $^{31}\text{P}(\text{n}, \alpha)^{28}\text{Al}$ からの壊変 γ を測定して第二段での即発 γ スペクトルのチェックと補正を行う方式を提案しているし, Gordon ら¹⁵⁾ は, 封管型発生装置を使って大型試料 (タービン羽根中の Na, 化石燃料, 地質試料の組成分析, 爆発物や輸入禁製品などの隠匿物質検査) を照射する工夫をしている。PG 測定は, $\text{D}(\text{t}, \text{n})^4\text{He}$ の ^4He で TAC をまずトリガーし, NaI(Tl) で (n, n' γ) の γ 線でストップトリガーをかける。しかし, ^{16}O からの ^{16}N の測定は, 14 MeV-n より 100 keV-n や ^{252}Cf の速中性子の方が感度がよいようである¹⁶⁾。

3.3 応用例

実例は, きわめて多様であるが, 最近の特徴的な例を挙げる^{4), 7), 8)}。

最も広い用途をもつのはさまざまな物質中の酸素の分析で, アメリカ材料試験学会の ASTM 標準物質 E385-90¹⁷⁾ は, 14 MeV-中性子による酸素分析法をまとめている。 $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})^{16}\text{N}$ ($T_{1/2}=7.13\text{ s}$, $E_{\gamma}=6\,124\text{ keV}$) は, $^{19}\text{F}(\text{n}, \alpha)^{16}\text{N}$ が妨害する (1% の F は 0.415% O に相当)。超電導材料中のたとえば高純度希土類元

素酸化物は水酸化物を含むことがあり, また Y-Ba-Cu-O 系などの組成分析が大切である。FNAA を使えば酸素とともに $^{89\text{m}}\text{Y}$, $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{62}Cu の定量も簡便にできる。酸素分析で興味深いのは, 石炭中の水酸基グループの測定で, $2\text{ROH} + [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH} \rightarrow 2\text{ROSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3$ でシリルエーテルに定量的に変換後, $^{31}\text{Si}(\text{n}, \alpha)^{28}\text{Al}$ で Si を測定する。また $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ でカルボニル基を $^{14}\text{N}(\text{n}, 2\text{n})^{13}\text{N}$ ($T_{1/2}=9.96\text{ m}$) の β^+ 消滅 γ 線を同時計数測定で定量する場合¹⁸⁾である。生物試料中の窒素とリンは, $^{31}\text{P}(\text{n}, \alpha)^{28}\text{Al}$ ($T_{1/2}=135\text{ s}$, $E_{\gamma}=1\,779\text{ keV}$) を用いるが, 2分照射程度の後, 適当な遅れをかけてそれぞれの壊変を追う。酸素や窒素の場合は, 空気中のそれに注意することと, 他の 0.511 keV の寄与を同時計数と $T_{1/2}$ で除くことが必要であり, 水素を含む液体試料などでは反跳陽子による (p, n) の反応が要注意である。窒素は蛋白質含量の尺度 (Kjeldahl 法よりきわめて簡便) や高分子材料でも重要である。リンは原子炉中性子による Al の INAA で妨害となる $^{31}\text{P}(\text{n}, \alpha)^{28}\text{Al}$ の補正に使う。地質学試料や環境 (空気, 水, 土壌, 体積物) の主要, 微量の 20-30 元素が測定されているが, 詳細は省く。PGAA の例は, 人体の *in vivo* の場合を前述したが, その他は, たとえば文献¹²⁾ を参照されたい。

14 MeV-FNAA については, 装置を含めて基本的な事項, 応用例は Csikai のハンドブック⁶⁾, と Alfassi 編集のテキスト^{8), 18)}, 初期のものとしては Nargolwalla-Przybyłowicz のテキスト¹⁹⁾, データベースは文献⁶⁾⁻⁸⁾ が参考になる。また PGNAA 全般については文献¹³⁾ が新しい。

4. 加速器からの中性子利用

サイクロトロン, バンドグラフ, ライナックからの陽子, 重陽子を用いて, 主に $^7\text{Li}(\text{p}, \text{n})^7\text{Be}$, $E_{\text{th}}=1.88\text{ MeV}$; $^3\text{H}(\text{p}, \text{n})^3\text{He}$, $E_{\text{th}}=1.19\text{ MeV}$; $^9\text{Be}(\text{d}, \text{n})^{10}\text{B}$, $Q=3.79\text{ MeV}$; $^7\text{Li}(\text{d}, \text{n})$

^8Be , $Q=15.0$ MeV; $^2\text{H}(d, n)^3\text{He}$, $Q=3.27$ MeV; $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$, $Q=17.6$ MeV; $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$, $Q=5.6$ MeV, また電子線加速器からの制動放射線を用いて $^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$, $E_{\text{th}}=1.66$ MeV; $^2\text{H}(\gamma, n)^1\text{H}$, $E_{\text{th}}=2.2$ MeV からの中性子を得ることができる。中性子エネルギーと線束は反応タイプ, 加速エネルギーによって異なる。これを適当に使い分け, 14 MeV-n 発生装置で使う $^3\text{H}(d, n)$ 反応とは違った FNAA が可能となる。しかし, 加速器サイトの利用制約はあり, 加速器が容易に使えらるなら CPAA や PIXE, PAA への利用が利点は大きい。

加速器を使った FNAA の特徴を示す若干例を挙げて参考に供す。小型サイクロトロンからの d^+ ビームによる $^9\text{Be}(d, n)$ 反応は, 中性子生成には最も適している。中性子は, 前方に強度ピークをもつ。角度によるが, 幅広のエネルギー分布をもち, 最大の所のエネルギーは E_d の約 $1/2$ である。Gent Rijk 大学の Esprit²⁰⁾ は, 6 および 14.5 MeV- d^+ による場合の詳細を報告している。背面を水冷した 1 mm Be コンバータに対して 25 mm ϕ にコリメートした d^+ を照射し, その直後に置いた同心円状 Fe 箔で $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$, ($E_{\text{th}}=3.0$ MeV, $E_\gamma=847$ keV) による中性子分布を調べた上で, 希ガス, Rh, Hf, Os, Ir, Pt を除く全元素の測定感度, 検出限界, 妨害反応の種類と程度を, 一定の照射および測定条件で調べあげている。 $T_{1/2} \leq 1$ min または $E_\gamma \leq 100$ keV のみの生成核種は除外している。したがって, H, Li, Be, B, C, N, O, S と (n, γ) のみによる Na, Tb, Lu は含まれない。その結果によると, 軽元素では (n, p) と (n, α) が重要であるが妨害反応が起こることがある。一方, $Z > 50$ の元素では $(n, 2n)$, (n, n') が優先し, ほとんど妨害反応はない。20 $\mu\text{A-d}^+$ で飽和または最大 2 h 照射で 1 半減期または最大 60 h の測定で, 検出限界は Cd, In は 0.1 μg より低く, F, Sc, Se, Br, Sr, Ru, Sn, Sb, I, Cs, Ba, Nd, Sm, Eu, Gd, Re, Au, Hg が 0.1–1 μg , Si, Cl, K, Ni, Zn, Ga, Ge, Rb, Y,

Zr, Mo, Ag, Te, Ce, Dy, Tm, Yb, Tl, Pb が 1–10 μg で妨害反応はない。また, 妨害反応は E_d を下げることで避けられることも少なくないが, 感度も低くなる。たとえば $^{41}\text{K}(n, p)^{41}\text{Ar}$ による K の測定は $^{44}\text{Ca}(n, \alpha)^{41}\text{Ar}$ に妨害されるが, 6 MeV- d^+ では後者は起こらない。しかし, 検出限界は 0.97 μg から 16.5 μg になる。

3 MeV のダイナミトロンを用いて, ① 600 keV- d^+ による $^3\text{H}(d, n)$ からの 14 MeV-n (10^8 n/cm $^2 \cdot$ s), ② 1.5 または 3 MeV- d^+ による $^9\text{Be}(d, n)$ からの平均 3 および 6 MeV-n で, $^{137}\text{Ba}(n, n'\gamma)^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($T_{1/2}=2.3$ min, $E_\gamma=662$ keV) と $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ ($T_{1/2}=9.6$ min, $E_\gamma=840$ keV) を使った CNAA の条件を調べた例もある²¹⁾。その結果を基にして植物標準 Kale の Na, Mg, Al, P, K, Fe, Br, Ba と岩石標準の F, Na, Mg, Al, Si, K, Mn, Fe, Cu, Ba について E_n の使い分けと定量限界を報告している。また, 2 MeV バンドグラフの d^+ パルスビームで 4.8 MeV-n を作り $(n, n'\gamma)$ による脛骨ファントム (F, Na, Mg, Si, P) と肝臓ファントム (Fe, Cu, Zn) についての *in vivo* PGNAA が調べられている²²⁾。 E_n を低くすると, $(n, n'\gamma)$ の断面積が大きくなる一方で, 他の競争反応はしきい値以下となって押さえられる。

逆に, 高エネルギーの d^+ を使って感度を上げた報告もある。たとえば, 23–53 MeV- d^+ の Be 中性子で $^{21}\text{P}(n, p)^{31}\text{Si}$ により高純度金属中の 3 ng/g レベルの P の測定²³⁾, 80 MeV- d^+ で Ca から Pb に至る 15 元素を妨害なしで感度を上げた例もあるが, 80 MeV では 16 MeV と比べると中性子平均エネルギーは 5 倍で, ピーク強度は 10 倍を超える。

今後, 病院などに普及しつつあるベビーサイクロトロン ($E_d=15$ MeV) を利用しての DNAA や *in vivo* PGNAA が大いに考えられてよい。

5. RI 中性子を用いる放射化分析

RI 中性子源と特徴については, 本講座 III.

1. に詳しい²⁴⁾。昔は、(γ , n) を利用する AA もよく行われたが、²⁴¹Am-Be, ²³⁸Pu-Be, ²³⁹Pu-Be および ²⁵²Cf 自発核分裂を使う方が多い。(α, n) 線源は 3-5 MeV-n が得られるが、核分裂スペクトル (平均 2 MeV) をもつ ²⁵²Cf よりも γ 線量率が高い (²⁴¹Am-Be は 10 倍, ²³⁸Pu-Be は 5 倍)。²³⁹Pu は ²³⁸Pu よりも入手が容易であるが、半減期が長いことから線源サイズが大きくなる (²⁴¹Am-Be の 0.3 g/Ci, 3 cm³/Ci に対して ²³⁹Pu-Be は 16 g/Ci, 12 cm³/Ci; ただし, Ci=3.7×10¹⁰ Bq) ので、単位重量当たりの中性子収率の大きい ²³⁸Pu-Be 線源 (4.5×10⁷ n/s·g) が ²³⁹Pu-Be (1.2×10⁵ n/s·g) より好まれる。²⁵²Cf ($T_{1/2}$ =2.65 y) の自発核分裂で発生する核分裂スペクトルの中性子 (平均 2.35 MeV) 発生率は 2.31×10⁶ n/s·μg で、さらに ²⁵²Cf を ²³⁵U で囲むことで、中性子発生率を増加できる。たとえば、1 mg の ²⁵²Cf に 1.4 g の濃縮 (93.4%) ²³⁵U と減速材のポリエチレンを使うと 33 mg ²⁵²Cf に相当した中性子源となり、熱中性子 4×10⁸, 速中性子 6×10⁸ n/cm²·s が得られる。これらの RI 中性子はポリエチレンやパラフィンで減速して使う場合も多いが、原子炉やさらに中性子発生装置などと違って、安価、安定、移動性があるなどの特徴を生かしたもので石油・石炭・鉱山のボーリング現場や工場の工程現場などの工業利用、病院での *in vivo* オンライン検査といった用途は広い。

前述のように、特に多方面に用途の開かれている ²³⁸Pu-Be, ²⁵²Cf RI 中性子は、熱化して (n, γ) 放射化を行う場合が多い。しかし、工夫次第で高速中性子のままでサイクリック NAA や PGNAА にも使える。小型 RI-n 線源は線源の方を移動させられる。たとえば Matthews ら²⁵⁾ は、1.85×10¹¹ Bq ²⁴¹Am-Be (1.1×10⁷ n/s) を圧縮空気を使って水遮蔽内から照射位置までパースペクス管内を往復させる方式を取り、PGNAА 用照射台に近接の Ge(Li) 検出器 (相対効率 11%, ただし、窒素測定と DNAА

には 7.5×7.5 cm NaI(Tl) 使用) は、LiCO₃ と B 入り粘土で囲んで水からの散乱中性子を遮蔽し、検出器前面には 1 cm 厚の LiCO₃ を置いて試料から散乱の中性子を防いでいる (n_{th} にして 92%)。ちなみにこの LiCO₃ での γ 線の吸収は 0.5 MeV で 16%, 1 MeV で 13% 程度である。これにより B から 478 keV- γ でバックグラウンドは増えるが、水からの H(n, γ) による 2 222 keV- γ と 478 keV までの領域の感度はよくなった。30×30×18 cm の水入りファントム内での中性子分布を In と Au 箔を使って調べたところ、3 cm の深さで (3.5±0.3)×10⁴ n_{th} /cm²·s であった。30 min 照射での PGNAА の検出限界は Cd (E_γ =559 keV) で 6 ppm, Cl (E_γ =6 111 keV) で 160 ppm, Na (E_γ =1 164 keV; ^{24m}Na の 472 keV- γ は上記の B- γ のために使えない) で 250 ppm, N (10 828 keV) で 1.25% である。筋肉ファントムについては E_γ =200-3 400 keV と E_γ =4 400-8 000 keV 領域のそれぞれで Al, Fe, Cu, Mg, S, Co, Mn, Mo, F, Zn の検出限界 (10³-10⁵ ppm) を調べている。普通の DNAА は、別室の Ge (Li) と NaI(Tl) 検出器を用い、 t_i =30 min, t_w =30 min, t_m =2 000 s で Na を 5%, Cl を 3%, Ca を 14%, t_i =10 min, t_w =300 min, t_c =500 s で P を 14% の精度で求めている。また、サイクリック NAA は PGNAА と同じ配置であるが、測定中は線源を遮蔽内へ移動させる。照射 (t_i) から測定開始まで (t_w), 測定時間 (t_m), t_m 後から次の照射まで (t_r) のサイクルタイムは対象 RI に応じて最適化を行うべきであるが、筋肉相当のファントムに対して、10 MeV のしきい値をもつ ¹⁶O(n, p)¹⁶N ($T_{1/2}$ =7 s; E_γ =5 619 と 6 130 keV), 実質しきいのない ¹⁸O(n, γ)¹⁹O ($T_{1/2}$ =29 s; E_γ =197 keV) に合わせた場合の ⁷⁶Se(n, γ)^{77m}Se ($T_{1/2}$ =17.5 s; E_γ =161 keV) は 0.1 ppm である。検出器と遮蔽の工夫でもっと感度を高める余地はあるだろう。なお、この報告では ³⁷Cl(n, γ)^{38m}Cl ($T_{1/2}$ =0.74 s; E_γ =660 keV) は原因不明の同一エネルギーの

バックグラウンドのため、 $^{31}\text{P}(\text{n}, \alpha)^{28}\text{Al}$ ($T_{1/2} = 2.3 \text{ min}$) は $^{27}\text{Al}(\text{n}, \gamma)^{28}\text{Al}$ の寄与のため定量できていない。2 個の $3.7 \times 10^{11} \text{ Bq } ^{241}\text{Am-Be}$ の速中性子を用いるヒトの PGNAA で 100 ppm Hg を $\pm 3.2\%$ で測定できるが、患者の過剰被曝を防ぐ遮蔽の工夫が大切である²⁶⁾。 $^{241}\text{Am-Be}$ を使う石炭中の酸素の現場測定やオンライン測定で $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{n}'\gamma)^{16}\text{O}$ の PGNAA²⁷⁾ は、線源と試料、検出器を同一軸上に置き、線源の後方に鉛反射板、前方の試料の前には線源の中での $^9\text{Be}(\alpha, \text{n}\gamma)^{12}\text{C}$ や $^{12}\text{C}(\text{n}, \text{n}'\gamma)^{12}\text{C}$ からの 4 430 keV- γ が検出器に入らないようにする円い台形状鉛、試料と検出器間には B 入りゴム板を置いて試料を通過する中性子を除去する。化学分析と較べて、C, H, O, N, S, Cl, Si の結果は優れており、Al, Fe, Ti, K, Mg, Na は悪いが、満足できる値を示している。

$^{238}\text{Pu-Be}$ 中性子による窒素の放射化は *in vivo* でのヒトの蛋白質測定に使える。速中性子による $^{14}\text{N}(\text{n}, 2\text{n})^{13}\text{N}$ の DNAA は ^{13}N が β^+ 放射体であることと、反跳 p^+ による $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{13}\text{N}$ の寄与があるために、熱中性子による $^{14}\text{N}(\text{n}, \gamma)^{15}\text{N}$ の高エネルギー 10.83 MeV- γ による PGNAA の方がよく、多くの病院でのルーチン測定となっている²⁸⁾。同時に $^{35}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)^{36}\text{Cl}$, $\text{H}(\text{n}, \gamma)\text{D}$ の PGNAA も可能である。この $^{238}\text{Pu-Be}$ の速中性子の平均エネルギーと同じエネルギー、4.3 MeV にしきいをもつ $^{12}\text{C}(\text{n}, \text{n}'\gamma)^{12}\text{C}$ の 4.43 MeV- γ の PGNAA は炭素測定へ応用できるが、人体中での中性子の減速が大きいので工夫を要する。 $^{238}\text{Pu-Be}$ の速中性子による $^{27}\text{Al}(\text{n}, \text{p})^{27}\text{Mg}$ ($T_{1/2} = 9.46 \text{ min}$; $E_\gamma = 840 \text{ keV}$) と $^{28}\text{Si}(\text{n}, \text{p})^{28}\text{Al}$ ($T_{1/2} = 2.31 \text{ min}$; $E_\gamma = 1780 \text{ keV}$) をサイクリック NAA で測定する方法²⁹⁾は、岩石などの地質試料の分布やフェロシリコン、Al-Si 合金、セメント、ボーサイトなど工業分析に役立つ。 $^{26}\text{Mg}(\text{n}, \gamma)^{27}\text{Mg}$ と $^{31}\text{P}(\text{n}, \alpha)^{28}\text{Al}$, $^{27}\text{Al}(\text{n}, \gamma)^{28}\text{Al}$ はそれぞれ妨害反応となるが、 (n, γ) の寄与は 1 mm Cd で試料を囲むことで除くことができる。

^{28}Si と ^{31}P の反応は SiO_2 1 に対して P_2O_5 4 で同程度の ^{28}Al を作ることを考えておく必要がある。リン酸塩鉱など Si/P 比が小さい試料では P の分析にも利用できよう。

6. 原子炉速中性子の利用

AA で圧倒的に使われるのは原子炉熱中性子による $(\text{n}_{\text{th}}, \gamma)$ 反応である。しかし、熱外中性子、epi-n に対する大きい共鳴積分 ($I_0/\sigma_{\text{th}} > 1$) のために $(\text{n}_{\text{epi}}, \gamma)$ 反応の寄与による高い感度をもつ元素が数多くある。また、速中性子による他の元素からの (n, p) や (n, α) 反応が $(\text{n}_{\text{th}}, \gamma)$ 反応と同じ生成核を作ることがある。このために、特別に熱化した熱中性子カラムを作ってこれらの寄与を避けることが行われる。逆に、熱中性子に対して高い吸収断面積をもつ Cd (1 mm 金属板) や B (2 mm 厚 BN または 4 mm B_4C 板) で試料を包み、熱外成分のみによる照射 (epithermal neutron activation analysis, ENAA) を併用することがしばしば有利である。B フィルタは (n, α) の α による発熱のため照射時間制約が生じる。 (n, n') , $(\text{n}, 2\text{n})$ で作られる核異性体の IT 転移, (n, p) , (n, α) で作られる RI の EC 壊変などからの X 線を Si (Li) あるいは薄形の X 専用 HPGe を使ったり、コンプトン散乱低減を含む同時計数利用で (n, γ) 生成核と弁別測定すると白金元素などの高感度 ENAA が可能である。しかし、本講では ENAA に関しては、最近の文献の若干^{30)–35)}を挙げるに止める。

熱外中性子に共鳴を多くもつ Hf をフィルタに使う原子炉速中性子のみの照射の提案³⁶⁾もある。この場合、 n_{th} 吸収を高めるため Cd または B フィルタの併用も薦めている。また、固体の ^6LiD の円筒内に試料を送り込んで、 $^6\text{Li}(\text{n}_{\text{th}}, \text{t})^4\text{He}$, $\text{D}(\text{t}, \text{n}_{14})^4\text{He}$ で、熱中性子 n_{th} を 14 MeV-中性子 n_{14} に変換して照射する提案³⁷⁾もあるが、実行には至っていないようである。

文 献

- 1) Govindaraju, K. : *Geostandards Newslett.*, **18**, 1-58 (1994)
- 2) "Survey of Reference Materials", Vol. 1, IAEA-TECDOC-854, IAEA, Vienna (1995)
- 3) 平井昭司, 他 : *Radioisotopes*, **43**, (1), 41-54 ; (2), 99-116 ; (4), 228-243 (1994)
- 4) Ehmann, W. D. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **167**, 67-69 (1993) and refs. therein.
- 5) 増田康博 : *Radioisotopes*, **45**, (10), 652-655 (1996) および 鬼柳善明 : **45**, (11), 722-726 (1996) (本講座シリーズ III. 2, 4)
- 6) Csikai, J. : "CRC Handbook of Fast Neutron Generators", Vols. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, FL (1987)
- 7) Bödy, Z. and Csikai, J. : "Data for 14 MeV NAA, IAEA Handbook on 14 MeV Neutron Activation Data", IAEA-TER 273, Vienna (1987)
- 8) Elayi, A. G. : in "Activation Analysis", Vol. II (Z. B. Alfassi ed.), p. 73, CRC Press, Boca Raton, FL (1990)
- 9) Fanger, H. U., Pepelnik, R. and Michaelis, W. : *J. Radioanal. Chem.*, **61**, 147, 165 (1981)
- 10) Schmidt, K. A. and Dohrmann, H. : *Atomkernenergie*, **27**, 159 (1979) ; Schmidt, K. A., Comm. Eur. Communities Rep. EUR 11021, "Neutron Radiography", Proc. 2nd World Conf. (Barton, J. P. et al.), pp. 239-252, D. Reidel Publ. Co. (1987)
- 11) Pepelnik, R. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **112**, 435-452 (1987) ; *Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res.*, **B40/41**, 1205 (1989)
- 12) Aota, N., Miyamoto, Y., Kosanda, S., Oura, Y. and Sakamoto, K. : *Geostandards Newslett.*, **18**, 65-84 (1994)
- 13) Alfassi, Z. B. and Chien Chung, ed. "Prompt Gamma Neutron Activation Analysis", CRC Press, Boca Raton, FL (1995)
- 14) Mitra, S., Sutcliffe, J. F. and Hill, G. L. : *Biol. Trace Elem. Res.*, **26/27**, 423 (1990)
- 15) Gordon, C. M., Peters, C. W. and Olson, T. K. : *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)*, **93**, 484 (1988)
- 16) Hussein, E. M. A., Lord, P. M. and Bot, D. L. : *Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res.*, **A299**, 453 (1990)
- 17) Ehmann, W. D. : "Oxygen Content Using a 14-MeV Neutron Activation and Direct Counting Technique", ASTM, Standard Test Method E385-390, Am. Soc. Testing and Materials, Phila. (1991)
- 18) Ehmann, W. D. : in Ref. 8, Vol. 1, p. 165 ; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **112**, 71 (1987)
- 19) Nargolwalla, S. S. and Przybylowicz, E. P. : "Activation Analysis with Neutron Generators", A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, ed. Elving, P. J. and Kolthoff, I. M., Vol. 39, John Wiley & Sons, NY (1973)
- 20) Esprit, M., Vandecasteele, C. and Hoste, J. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **88/1**, 31-44 (1985)
- 21) Nonie, S. E. and Randle, K. : *ibid.*, **185**, 35-44 (1994)
- 22) Kacperek, A., Morgan, W. D., Sivy, A., Dutton, J. and Evans, C. J. : *ibid.*, **140**, 141-151 (1990)
- 23) Olmez, I., Kowalczyk, G. S. and Harrison, G. H. : *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **94**, (6), 391-398 (1985)
- 24) 石川 勇 : *Radioisotopes*, **45**, (10), 646-651 (1996) (本講座シリーズ III. 1)
- 25) Matthews, I. P. and Spyrou, N. M. : *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 61 (1982)
- 26) Al-Witi, K., Al-Sidi, I. H. and Albedri, M. B. : *ibid.*, **31**, 563 (1980)
- 27) Wormald, M. R. and Clayton, C. G. : *ibid.*, **34**, 71 (1983)
- 28) Mernagh, J. R., et al. : *Phys. Med. Biol.*, **22**, 831 (1977)
- 29) Celenk, I. and Özek, F. : *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **85**, (2), 83-90 (1984)
- 30) Wu, D. and Landsberger, S. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **179**, 155-164 (1994)
- 31) Landsberger, S. and Wu, D. : *ibid.*, **167**, 219-225 (1993)
- 32) Landsberger, S. : *ibid.*, **161**, 5-10 (1992)
- 33) Chisela, F., Gawlik, D. and Bräter, P. : *ibid.*, **112**, 293-308 (1987)
- 34) Stroube, Jr., W. B., Cunningham, W. C. and Lutz, G. J. : *ibid.*, **112**, 341-346 (1987)
- 35) Koyama, M. and Matsushita, R. : *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **58**, 235 (1980) ; 松下 録治, 放射化分析, **2**, 6 (1995)
- 36) Chisela, F. and Gawlik, D. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **116**, 87-97 (1987)
- 37) Zillner, K. and Bensch, F. : *ibid.*, **61**, 191-194 (1981)