総 説

放射化分析のための γ 線スペクトル解析[†]

鈴木章悟

武蔵工業大学工学部
215-0013 神奈川県川崎市麻生区王禅寺 971

Key Words: γ -ray spectrum analysis, neutron activation analysis, peak fitting, personal computer

1. はじめに

放射化分析は元素分析法として種々の試料に対して、幅広く用いられ、応用範囲がますます広がっている。放射化分析の中でも中性子放射化分析(NAA)が広く使用されている。これは原子炉中性子が安定元素を放射化するのに最も適しているからである。NAAは試料調製、原子炉照射、 γ 線スペクトル測定、 γ 線スペクトル解析の4段階に分けることができる。

NAAにおける γ 線スペクトル測定は、ほとんどの場合Ge半導体検出器を用いている。測定した γ 線スペクトルには、光電吸収によるピーク、シングルエスケープピーク、ダブルエスケープピーク、消滅放射線ピーク、コンプトン効果による連続分布、エッジ、後方散乱ピーク、遮蔽体からの特性X線などさまざまな波形が出現する。そのうち光電吸収ピークがもとの γ 線を代表しており、そのピーク位置が γ 線エネルギーにほぼ対応している。

γ 線スペクトル解析はこの光電吸収ピーク(高エネルギーではエスケープピークも対象になる)に着目した解析ということになる。そして、パーソナルコンピュータ(パソコン)の高

性能化により、高度な解析プログラムが手軽に使えるようになってきた。ここではパソコンを用いた γ 線スペクトル解析について解説し、解析プログラムの例として、SAMPOとGAMA 98を取り上げる。また最新の k_0 法を用いた定量法についても説明する。

2. γ 線スペクトル解析の概要

γ 線スペクトル解析は主に、 γ 線エネルギーピーク判定、面積計算、核種同定・減衰補正、定量計算の順で行われる。順に重要と思われる点をまとめてみることにする。

まず解析では、スペクトルデータのほか、いくつかの条件等の数値が入力される。そして校正定数を求める校正が行われる。校正はあらかじめ行われる場合も多いが、エネルギーとチャネルの関係、半値幅・効率のエネルギー依存性、ピーク表示関数を用いるときのパラメータや比較法で定量する場合のピーク面積対含有量の換算係数(cps/ μ g)などがある。

次に測定スペクトルについてピークサーチが行われる。ピーク位置を求め、それが孤立したものであるか他のピークと接近したものであるか識別し、ピーク解析(面積計算)で取り扱うデータのチャネル区間の設定を行う。

ピーク面積の計算は全体の解析処理の中の最も重要な部分であり、放射化分析の正確さに一番影響を与える。

[†] γ -Ray Spectrum Analysis for Activation Analysis. Shogo SUZUKI: Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology, 971, Ohzenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa Pref. 215-0013, Japan.

得られた結果に対して校正定数を用いて換算し、核種の同定を行い、減衰補正、効率補正、中性子束補正、短寿命核種では live time 補正などが行われ定量される。

2.1 ピークサーチ

ピークの中心位置を推定するためにスペクトルのピークサーチを行う。最も簡単なピーク検出法は、数チャンネルの移動平均の最大値を見いだすものであるが、統計動揺のあるデータに対しては使えない。

数値フィルタ演算により求めた平滑化一次微分を調べる方法もある。しかし、ピークの頂上をはっきり分かれていない接近した複合ピークに対しては、正しい識別は困難である。

平滑化二次微分を調べる方法は、ピークにおける曲率半径が他の部分と異なり著しく小さいため、深い極小値が得られることを利用するもので、バックグラウンドの影響を比較的受けない。また複合ピークに対しても一次微分より識別力がある。

j チャンネルの計数値を Y_j とすると、数値フィルタの係数が $C_i (i = -m \sim m)$ の $(2m+1)$ チャンネルの値で行った j チャンネルの平滑化二次

微分の値 Y''_j は次式で与えられる。

$$Y''_j = \sum_{i=-m}^m C_i Y_{j+i} \quad (1)$$

ピークの形状等によるが、係数の C_i は Savitzky ら¹⁾ が提案した二次または三次多項式の最小二乗から得られるものが多く用いられている。この平滑化二次微分したチャンネル計数値をその標準偏差で割った有意さがしきい値を超えるものをピークとし、極小値の位置がピークとなる。

図1に測定した γ 線スペクトルに対して7点三次多項式平滑化二次微分 ($m=3$, 係数: $C_0 = -4$, $C_1 = C_{-1} = -3$, $C_2 = C_{-2} = 0$, $C_3 = C_{-3} = 5$)¹⁾ を計算した例を示す。1206 チャンネル (^{124}Sb 602.7 keV) と 1210 チャンネル (^{134}Cs 604.7 keV) の複合ピークはそれぞれ正の極大値の間に負の極小値があり検出できる。1230 チャンネルと 1240 チャンネルのピークも同様に検出できる。しかし、1237 チャンネルにある極微少なピークは検出できていない。Mariscotti²⁾ は二次差分の反復移動平均から求めた係数を C_i に用い、それによるピーク検出法を開発した。後述の SAMPO ではそれを改良して C_i にガウス関数の二次微分を用いている。

図1 平滑化二次微分によるピーク検出

2・2 ピーク面積計算

単一のスペクトルのピーク面積は基本的にバックグラウンド（ベースライン）の台形差引き法で簡単に求められる。日本工業規格のゲルマニウム γ 線検出器の試験方法³⁾にも手計算の方法が定められている。しかし小さなピークや複合ピークは関数フィッティングが必要となる。

ピークが特有な形をもつことを利用して、ピークとバックグラウンドとをそれぞれ適当な関数形で近似し、それらのパラメータを二乗誤差最小の基準で決定する方法が用いられる。ピーク面積は、ピーク表示関数について積分して得られる。

ピーク表示関数として最も簡単なものはガウス関数であり、ピークの裾の部分を除けば、かなりよく合うことが多い。しかしピークの裾の部分はずれが生じる。特に低エネルギー側の裾においてテーリングによる広がりが著しく、ピークの対称性もくずれてくる。そこで他の関数をガウス関数に付加するか、または裾の部分

だけうまくつながる形で指数関数などに置きかえを行う。

大きいピークの低エネルギー側のバックグラウンドは高エネルギー側のバックグラウンドよりもいくらか階段状に上がっているのが普通である。SAMPO ではこれをバックグラウンドとして取り扱うが、この階段状の上昇に別の関数を付加している GAMA98 などのプログラムもある。関数適合の良否は χ^2 テストが行われ、残差（測定スペクトルと関数の差）からとりこぼしピークの有無をチェックする。

関数フィッティングの場合、一般にピーク中心位置と幅の成分には非線形が含まれており、非線形最小二乗法で行う。そのため、初期推定値を求めて関数を仮定することになる。そして繰り返し計算をして、推定値から収束値を求める。

ここでは、科学技術庁の放射能測定法マニュアル⁴⁾の例を紹介する。ピークの形状を図2に示す関数に分解している。

(1) 適合（フィッティング）領域はピークの

図2 関数曲線の分解図⁴⁾

中心の左右におおの半値幅の 8 倍程度とする。ピークの左右で FWHM(W_L , W_R) の異なる正規分布曲線を頂点で接続する。チャンネル番号を x とするとピークの主成分は次式で与えられる。

$$P_0(x) = h \exp \left[\frac{-2.7726(x-x_0)^2}{(W_L \text{ or } W_R)^2} \right] \quad (2)$$

h : ピークの高さ

x_0 : ピーク中心

W_L : ピークの左側に適用する幅

W_R : ピークの右側に適用する幅

(2) 低エネルギー側の階段状の形 A を次式で表現する。

$$P_A(x) = \frac{a}{1 + \exp\{(x-x_0)/(1.5 W_L)\}} \quad (3)$$

a : 段差の高さ

(3) 低エネルギー側の裾を引いた形 B を次式で表現する。

$$P_B(x) = \frac{b}{1 + c(x-x_0)} \times \frac{1}{1 + \exp\{(x-x_0)/(1.5 W_L)\}} \quad (4)$$

b : テーリングの高さ

c : テーリングの広がり

(4) ベースラインを次式で表現する。

$$P_G(x) = g \quad (5)$$

g : ベースラインの高さ

(5) 以上を合わせると適合関数は次式になる。

$$P(x) = P_0(x) + P_A(x) + P_B(x) + P_G(x) \quad (6)$$

適合パラメータの設定は次のように行う。ピーク中心 x_0 は平滑化二次微分されたスペクトルに 3 点計算法または一次微分ゼロクロス法を適用して計算する。ピークの高さ h とベースラインの高さ g のみを適合パラメータとし、段差や非対称、テーリング、FWHM 等のパラメータはエネルギー依存性を測定してあらかじめ

関数化しておき、固定パラメータとする方がよい。また適合計算の後、適合パラメータの誤差と χ^2 を計算する。ピーク面積はガウス関数で表現されている部分の面積とする。テーリングの部分と段差はピーク面積に含めない。

最近操作性を重視したプログラムの開発がなされており、DECHAOS 解析プログラム⁵⁾では完全自動化と会話型の二つのモードを備えている。

また、Kishikawa ら⁶⁾は従来から用いられていた γ 線ピーク解析法ではエネルギー値に偏りが生じることを指摘し、新しい考え方の装置関数による波形解析法とエネルギー校正法を提案した。

3. γ 線スペクトル解析プログラムの紹介

3.1 SAMPO

1969年に作られた SAMPO⁷⁾から、SAMPO 80⁸⁾、Micro SAMPO⁹⁾、SAMPO90¹⁰⁾、SAMPO for Windows¹¹⁾と発展していった。特に、Micro SAMPO からはパソコンで利用できるようになり、世界中で使用されている。グラフィック機能が充実して、操作は会話形式を基本に行われる。また CANBERRA 社製 MCA を直接コントロールし、ファイル入力を行うことができる。

ピークサーチには幅可変ガウス関数の平滑化二次微分形を用いている。平滑化二次微分したチャンネル計数値をその標準偏差で割った有意さがしきい値を超えるものをピークとする。また、コンプトン端を区別するためにピークの形状について検定を行う。ピーク中心はピーク前後の有意さを用いて重心法で決定する。

ピーク表示関数はガウス関数と低エネルギー側と高エネルギー側の両サイドのテーリングを表す 2 組の指数関数で表示する。バックグラウンド (ベースライン) は二次多項式で近似される。 np 個の複合ピークに対する適合関数は次式で表される。

$$F(i) = \sum_{j=1}^{np} f_{ij} + b_i \quad (7)$$

i : チャネル番号

np : 領域内のピーク数

b_i : バックグラウンドの二次式

$$(b_i = p_1 + p_2(i-k) + p_3(i-k)^2)$$

k : バックグラウンドの基準チャネル

np 個の複合ピークのうち j 番目のピークについて、ガウス関数が適用できる限界のチャネルを l_j (低エネルギー側) および u_j (高エネルギー側) として 3 領域に分けてピーク表示関数 f_{ij} は次のように表される。

I. $i > c_j + u_j$

$$f_{ij} = h_j \exp\{u_j(2c_j - 2i + u_j)/2w_j^2\} \quad (8)$$

II. $c_j - l_j \leq i \leq c_j + u_j$

$$f_{ij} = h_j \exp\{-(i - c_j)^2/2w_j^2\} \quad (9)$$

III. $i < c_j - l_j$

$$f_{ij} = h_j \exp\{l_j(2i - 2c_j + l_j)/2w_j^2\} \quad (10)$$

c_j : ピークの中心チャネル

h_j : ガウス関数の高さ

w_j : ガウス関数の幅

適合するパラメータはガウス関数の中心位置 (c_j), 高さ (h_j), 幅 (w_j), 両側指数関数との接続位置 (l_j, u_j), バックグラウンド二次多項式の係数 (p_1, p_2, p_3) で 1 ピークにつき 8 個となる。しかし、ガウス関数の幅と両側指数関数との接続位置の三つのパラメータは、あらかじめ標準 γ 線源の明瞭なピークスペクトルを用いて、エネルギーの関数として求めた値からの内挿値 (補間法) で求める。こうして形状の定められたピーク関数を用いてピーク位置、ピーク高さとバックグラウンド関数の適合を行う。可変パラメータは単一ピークで 5 個、二つの複合ピークで 7 個となる。

また、非線形最小二乗法のほか、ピーク中心位置も固定した線形最小二乗法も選択でき、主に、単一ピークのときは線形最小二乗法で、複

合ピークのときは非線形最小二乗法で行われる。さらに、複合ピークなどマニュアルでピーク位置を指定して計算することもできる。

核種の同定は、まずアイソトープライブラリから許容範囲内のエネルギーと一致する核種リストを作る。複数の γ 線を放出する核種については、放出比からそれぞれのピーク高さを見積り、検出されたピーク以外に γ 線が見つからないときはリストから外す。エネルギーのライブラリ値との差、半減期等を考慮して核種を決定する。放射能計算では妨害補正などを行い、照射時間を補正して飽和放射能を得る。測定開始時の放射能も計算する。そして、Curie の方法¹²⁾で最小検出限界値が計算される。

また、SAMPO と組み合わせて核種同定が行えるエキスパートシステム SHAMAN¹³⁾が開発された。 γ 線ライブラリには 2600 核種、80000 エネルギーが含まれている。

3.2 GAMA98

武蔵工業大学の GAMA98 γ 線スペクトル解析プログラム^{14),15)}はパソコン (NEC PC-9801 シリーズ) により、短時間で最小二乗法によるピークフィッティングを行うため、ピーク表示関数のモデルをあらかじめ作り、これを積分して用いる。このため計算時間が大幅に短くなり、短時間で複合ピークも精度よく計算できるようになっている。プログラムは中性子放射化分析用で、操作はできるだけ簡単に分析元素を入力するだけで、自動的に対応する核種の γ 線ピークを選び出すことができる。ピークサーチから最小二乗法によるピークフィッティング、さらに比較法による元素の定量までを完全に自動化する。

3.2.1 解析手順

フローチャートを図 3 に示す。まず最初に解析するスペクトルのファイル名の入力を行う。パソコンのディスプレイに測定条件を示すラベルが表示される。ラベルは γ 線測定時に作られ、測定時間 (live time, true time), 測定開

始時刻, 終了時刻, 原子炉で試料の照射を終了した時刻および試料名からなる。つぎに分析したい元素名を入力し, さらにスタンダードライブラリの番号と試料重量を入力する。スタンダードライブラリは比較法(フラックスモニタを用いるシングルコンパレータ法)で元素の定量を行うためのもので, 種々の元素について, その注目する生成核種の γ 線エネルギーごとの比放射能(検出感度: cps/ μ g)が収められているファイルである。これら解析するファイル名とその条件を順番に入力していく。一度に解析するために入力できるファイルの数は30個までである。

入力が終わると, 入力した元素に基づき対応する原子炉で生成する放射性核種(主に, (n, γ) 反応で生成する核種)を自動的に選び出す。これは核データのファイルであるアイソトープライブラリを使って, 原子炉での照射終了から測定開始までの冷却時間を考慮して核種を選び出し, 解析する γ 線エネルギーを決定する。

ついで, ピークの中心位置を推定するためスペクトルのピークサーチを行う。ピークサーチは Savitzky の 7 点平滑化二次微分¹⁾を用い, 二次微分係数が計数を考慮して定めたしきい値を超えたときにピークとしている。入力元素に対応する γ 線エネルギーにピークが検出されない場合にも解析を行うようにしている。

一番低エネルギーのピークより順次解析を行う。まずピーク付近を平滑化し, ピークの半値幅を推定する。そして解析する領域つまりフィッティング領域を設定する。設定した領域内に次のピーク成分が含まれる場合は複合ピークとしてまとめて解析するために領域を広げる。

フィッティング関数のパラメータの初期推定値を求め, 非線形最小二乗法により収束するまで計算する。フィッティング関数はピーク表示関数を積分する方法で表される。

そして収束したパラメータによりピークの面積, エネルギー等を計算する。その結果をもと

に核種の同定, 元素の定量を行う。

核種の同定はピークのエネルギー値をアイソトープライブラリと比較して行われる。エネルギー値より誤差を考慮して, 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と核種の半減期を比較して測定時に明らかに存在しない核種については除く。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付けられており, 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。その中から一番可能性の高い核種を条件に従って絞り込んで決定する。

決定された核種により次式の減衰補正を行い, ピーク面積から測定中の減衰も考慮して照射終了時の計数率 I_0 (cps)を計算する。

$$I_0 = \frac{S\lambda(TT/LT)\exp\lambda(CT)}{1 - \exp\lambda(-TT)} \quad (11)$$

TT: 真測定時間(true time)

LT: 実測定時間(live time)

CT: 冷却時間

S: ピーク面積

λ : 壊変定数

同一の照射・測定条件による比較標準試料の解析を行ってスタンダードライブラリに登録してある場合には, 計数率から含有量(μ g)が計算され, さらに試料重量が入力してあれば濃度(ppm)も計算し, 元素の定量がなされる。

結果は出力されるとともにファイルに保存される。核種順に並び換えて一覧表の形でプリンタに出力される。図4に一覧表形式の解析結果の印字例を示す。核種順に並び換えられ, 一覧表の形で2種類の試料について印字したものである。まずファイル名, 試料名のほか測定条件として測定開始時刻(ST), 測定時間(LT), フラックスモニタの値, 照射終了時刻(IT), 試料重量および不感時間率(DT)が印字される。続いて核種別の結果が印字される。核種は注目する元素の原子番号順に並べ換えられ, 元

図 3 GAMG98解析プログラムの流れ図

素濃度が各ピークごとに ppm 単位で計算される。数値の左側の MK は誤差の大きさを表すマークであり、< の表示のある濃度は定量下限値を示す。つぎに GAMA98 の関数適合について詳しく説明する。

3・2・2 ピークフィッティング領域

ピークサーチで求められたピークの前後のスペクトルの平滑化は Savitzky の 5 点三次式の方法¹⁾を用いて行う。さらに、すでに求められ

ているエネルギーとチャンネルの関数を表す二次のエネルギー校正曲線と半値幅のエネルギー依存性を示す二次の多項式から、ピークの半値幅のチャンネル単位の推定値 $FWHM_0$ が求められる。

つぎに最小二乗法で γ 線スペクトルをフィッティング関数にフィッティングする範囲を決定する。この範囲をフィッティング領域と呼ぶ。あるピークに着目してそのピーク中心のチャンネルの推定値を P_0 とすると次式の M_1 から M_2 までの範囲がこのピークの領域となる。

$$M_1 = P_0 - 2.55 FWHM_0 \quad (12)$$

$$M_2 = P_0 + 2.125 FWHM_0 \quad (13)$$

低エネルギー側の範囲の方が高エネルギー側より広いのは、テーリングのためである。隣り合うピークの固有の領域が重複する場合は、おのおののピークの形状は相手方のピークによって影響を受けているので、両方のピークを同一フィッティング領域に含ませる。ただし同一領域に含み得るピークの数 は 15 個までである。

3・2・3 フィッティング関数

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 $F(N)$ は次式で表される¹⁶⁾。

$$F(N) = \sum_{i=1}^k P_{3+i} Y_i(N) - P_1(M_2 - N) + P_2 \quad (14)$$

N : チャンネル番号 ($M_1 \leq N \leq M_2$)

M_1 : フィッティング領域の最初のチャンネル

M_2 : フィッティング領域の最終のチャンネル

K : フィッティング領域内のピークの数

関数 $Y_i(N)$ はチャンネル N のチャン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。

* FILE	: 980118N.31D	: 980118N.32D
SAMPLE NAME	: F-5R	: F8-M1
ST(YM;DH;MS)	: 801;1810:3350	: 801;1810:4122
LT(S)/ FLUX	: 400/ .9912	: 400/ 1
IT	: 801;1810:3220	: 801;1810:4010
WEIGH(MG)/DT(%)	: 53.1 / .59 %	: 42.3 / .13 %
NUCLIDE (KEV)	: MK (PPM)	: MK (PPM)
MG- 27	9.462M	
	170.7	
#	843.8 b 642.7	F 72.63
(	843.8	< 1.250E+02
#	1014.4 F 539.7	< 409.6
(	1014.4 < 6.677E+02	
AL- 28	2.240M	
*	757.0 b 830.7	< 666.9
-	1268.0	
#	1779.0 1026.4	190.8
CL- 38	37.245M	
	1145.7	
#	1642.7 b 149.4	552.2
	1656.7	
#	2167.7 b 143.9	b 509.8
TI- 51	5.761M	
#	320.1 807.4	< 69.93
	608.6	
	928.6	

図 4 一覧表形式の解析結果印字例

$$Y_i(N) = \int_{X_i(N-0.5)}^{X_i(N+0.5)} f(x) dx \quad (15)$$

$$X_i(N) = P_3(N - P_{3+K+i}) + x_p \quad (16)$$

x_p : ピーク表示関数のピーク中心位置

$P_b, P_2, P_3, P_{3+b}, P_{3+k+i}$: フィッティング
グパラメータ

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. $x > x_p$

$$f(x) = (\varepsilon + \eta) \exp\left[-\frac{(x - x_p)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (17)$$

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

$$f(x) = \varepsilon \exp\left[-\frac{(x - x_p)^2}{2\sigma^2}\right] + \eta \exp\lambda(x - x_p) \quad (18)$$

III. $x < x_p - l$

$$f(x) = \varepsilon \exp\left[\frac{l(2x - 2x_p + l)}{2\sigma^2}\right] + \eta \exp\lambda(x - x_p) \quad (19)$$

x : ピーク表示関数のチャンネル番号

ε : ガウス関数の高さ

σ : ガウス関数の幅 (σ = 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

テールリングを表す指数関数との接続位置

パラメータのうち $\eta/\varepsilon, \lambda/\eta, l/\sigma$ 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、フィッティ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 の二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のパラメータであり、解析するピークとピーク表示関数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(17) - (19)式を実行しないため、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。この他、 P_1 、 P_2 はバック

グラウンド成分、 P_{3+k+i} はピーク位置のフィッティングパラメータである。可変パラメータは単一ピークで5個、二つの複合ピークで7個となる。

収束したパラメータより、 i 番目のピークのエネルギー値は P_{3+k+i} をエネルギー校正定数によって、エネルギー単位に換算して得られる。そして、 i 番目のピーク面積 S_i は、 P_{3+i} とピーク表示関数の面積から計算される。

また、再解析ができるように、指定した領域100チャンネルのスペクトルを拡大表示して、ピーク中心位置の推定値をオペレータが指定して解析することができる拡大解析モードもある。この際のディスプレイ表示の例を図5に示す。求められた核種(Ti-51)、エネルギー(320.397 keV)、濃度(807.434 ppm)などが表示され、フィッティング領域内のフィッティング結果であるフィッティング関数も曲線で図示され関数適合の状態がわかる。

3.3 相互比較

IAEAにより γ 線スペクトル解析ソフトウェアの相互比較が1980年¹⁷⁾と1995年¹⁸⁾に行われ

図5 拡大解析モードのディスプレイ表示例

た。日本でも1979年¹⁹⁾に行われたことがある。1995年のIAEAの相互比較にはパソコン用に市販の次の12種類のプログラムでテストが行われた。

ActAn 2.5 (CEADEN, Cuba)

Gamma Plus 1.02.0 (Silena SPA, Italy)

Gamma Trac 1.3.2 (Oxford Instruments Inc., USA)

Gamma Vision 2.3 (EG&G Ortec, USA)

Gamma-W 17.08 (Westmeier GmbH, Germany)

Ganaas 3.2 (IAEA, Austria)

Genie PC 2.2 (Canberra, USA)

Hypermet PC 4.00 (KFKI, Hungary)

Inter Winner (Eurisys Mesures, France)

OSQ/Professional 6.3 (Aptec Engineering Ltd., Canada)

Sampo 90 (Helsinki University of Technology, Finland)

Span (Inst. of Nuclear Power, China)

七つの参照スペクトル²⁰⁾について解析が行われた。ほとんどのプログラムで満足すべき正確さでピーク面積やピーク位置の結果が得られた。高いバックグラウンド中の小さなピークの検出ではGamma-Wが優れた結果を出した。単一ピークの解析ではSpan, Gamma Plusなどが、複合ピークではGanaasがよい結果を出した。

4. k_0 標準化法

k_0 法を用いて定量する中性子放射化分析がヨーロッパを中心に試みられている²¹⁾。従来の比較法による定量では、比較標準試料の作製に手間がかかり、再現性が悪いなどの問題点があった。1975年に提案された k_0 法²²⁾では、試料と同時にAuなどのコンパレータ（フラックスモニタ）を照射し、 k_0 値（分析元素のコンパレータ元素に対する熱中性子断面積比、 γ 線放出率比、原子量比を複合した値）、照射場・検出器の特性に関する係数などから定量する。

k_0 値は汎用性のある定数であり、核データの整備と中性子スペクトル評価法の進展により、 k_0 法は精度の高い定量法となった。

k_0 法による定量は、試料中の目的元素の濃度を ρ_a (g/g)とすると、次式で表される。

$$\rho_a = \frac{A_{sp,a}}{A_{sp,c}} \times \frac{1}{k_{0,c}(a)} \times \frac{G_{th,c} \cdot f + G_{e,c} \cdot Q_{0,c}(\alpha)}{G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\alpha)} \times \frac{\varepsilon_{p,a}}{\varepsilon_{p,c}} \quad (20)$$

ここで、添字の_{a,c}は同時に照射する定量元素およびコンパレータ元素を表す。 $A_{sp,a}$, $A_{sp,c}$ は定量元素およびコンパレータ元素の比放射能である。 $k_{0,c}(a)$ は定量元素に対するコンパレータ元素の k_0 値である。 $G_{th,a}$, $G_{th,c}$ は熱中性子による自己遮蔽の補正係数であり、 $G_{e,a}$, $G_{e,c}$ は熱外中性子による自己遮蔽の補正係数である。 f は熱中性子束と熱外中性子束の比であり、 α は熱外中性子スペクトルの $1/E$ からのずれを表す係数である。 $Q_{0,a}$, $Q_{0,c}$ は共鳴積分放射化断面積/熱中性子放射化断面積である。 $\varepsilon_{p,a}$, $\varepsilon_{p,c}$ は γ 線ピーク検出効率である。

さらに、 k_0 法の定量に関わるすべての因子を考慮できるように整備が進められている。DeCorteらにより k_0 値、 Q_0 値、コンパレータに用いる標準物質の評価が行われており^{23)–25)}、原子炉の照射場での f 、 α 等の中性子パラメータ、および γ 線測定に使用するGe検出器の検出効率、ピーク対トータル比などをあらかじめ求めておくことにより、数%の正確さで定量できる。

k_0 -LABSUE²⁶⁾やMULTINAA²⁷⁾などの k_0 法定量計算プログラムが製作され、DSM Research社よりジオメトリ補正、同時計数補正も行えるソフトウェアパッケージKAYZERO/SOLCOI²⁸⁾が市販され、一般的に利用できるようになった。

5. おわりに

γ 線スペクトル解析技術は放射化分析の正確さを決定する重要な部分である。適切な評価の

行われた方法を使う必要がある。放射化分析研究会の会員に解析ソフトウェアについてアンケート²⁹⁾したところ、ピークフィッティング法で面積計算を行っている割合は1/3程度であった。また、解析ソフトについて共同利用を行っている原子炉などの照射・測定施設側で提供している場合も多く、解析プログラムの相互比較が必要であると感じた。

市販のマルチチャンネルアナライザではメーカーごとにスペクトルデータのフォーマットがばらばらであり、解析を行う際に変換しなければならない。放射化分析では自施設でなく共同利用施設を使う場合が多く、実験者としては、せめて放射化分析用だけでもフォーマットを定めて、統一してもらいたい。

文 献

- 1) Savitzky, A. and Golay, M. J. E. : *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964)
- 2) Mariscotti, M. A. : *Nucl. Instr. Meth.*, **50**, 309 (1967)
- 3) JIS Z 4520, ゲルマニウム γ 線検出器の試験方法 (1979)
- 4) 科学技術庁：“放射能測定法シリーズ7ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー”, pp. 127, 日本分析センター (1992)
- 5) Aleklett, K., Liljenzin, J. O. and Loveland, W. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **193**, 187 (1995)
- 6) Kishikawa, T., Nishimura, K. and Noguchi, S. : *Nucl. Instr. Meth.*, **A353**, 285 (1994)
- 7) Routti, J. T. and Prussin, S. G. : *ibid.*, **72**, 125 (1969)
- 8) Koskelo, M. J., Aarnio, P. A. and Routti, J. T. : *ibid.*, **190**, 89 (1981)
- 9) Aarnio, P. A., Routti, J. T. and Sandberg, J. V. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **124**, 457 (1988)
- 10) Aarnio, P. A., Nikkinen, M. T. and Routti, J. T. : *ibid.*, **160**, 289 (1992)
- 11) Aarnio, P. A., Nikkinen, M. T. and Routti, J. T. : *ibid.*, **193**, 179 (1995)
- 12) Currie, L. A. : *Anal. Chem.*, **40**, 586 (1968)
- 13) Aarnio, P. A., Ala-Heikkilä, J. J., Hakulinen, T. T. and Routti, J. T. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **193**, 219 (1995)
- 14) 鈴木章悟, 平井昭司 : *Radioisotopes*, **34**, 155 (1985)
- 15) 鈴木章悟, 平井昭司 : 同上, **38**, 315 (1989)
- 16) Tasaka, K. : *Nucl. Instr. Meth.*, **109**, 547 (1973)
- 17) Houtermans, H., Schaerf, K., Rechel, F. and Debertin, K. : “Intercomparison of High Precision Gamma-ray Spectrometry”, IAEA Report G-2 (1980)
- 18) Blaauw, M., Osorio Fernandez, V., Espen, P. van, Bernasconi, G., Capote Noy, R., Manh Dung, H. and Molla, N. I. : *Nucl. Instr. Meth.*, **A387**, 416 (1997)
- 19) 馬場 宏, 他 : 第23回放射化学討論会講演要旨集, pp. 150 (1979)
- 20) Blaauw, M., Osorio Fernandez, V. and Westmeier, W. : *Nucl. Instr. Meth.*, **A387**, 410 (1997)
- 21) De Corte, F. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **234**, 9 (1998)
- 22) Simonits, A., De Corte, F. and Hoste, J. : *ibid.*, **24**, 31 (1975)
- 23) De Corte, F., Simonits, A., Bellemans, F., Freitas, M. C., Jovanovic, S., Smadis, B., Erdtmann, G., Petri, H. and De Wispelaere, A. : *ibid.*, **169**, 125 (1993)
- 24) De Corte, F., Bellemans, F., De Neve, P. and Simonits, A. : *ibid.*, **179**, 93 (1994)
- 25) De Corte, F., Masumoto, K., De Wispelaere, A. and Bellemans, F. : *ibid.*, **192**, 91 (1995)
- 26) Piccot, D., Deschamps, C., Delmas, R. and Revel, G. : *ibid.*, **215**, 263 (1997)
- 27) Lin, X., Baumgartner, F. and Li, X. : *ibid.*, **215**, 179 (1997)
- 28) “User's Manual KAYZERO/SOLCOI software package”, DSM Research, Geleen (NL) (1994)
- 29) 鈴木章悟 : 放射化分析 (放射化分析研究会機関誌), **6**, 38 (1997)