

中性子放射化分析法

1 初めに

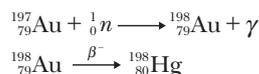
中性子放射化分析法^{1)~3)}は試料に中性子を照射して生成する放射性同位体の壊変に伴う放射線を測定する元素分析法である。中性子放射化分析法は中性子照射後に試料から放出される γ 線の測定のみで定量する機器中性子放射化分析法(INAA, instrumental neutron activation analysis)と、中性子照射後の試料から目的元素を化学分離する放射化学的中性子放射化分析法(RNAA, radiochemical neutron activation analysis)に分類される。ここでは、非破壊固体分析法であるINAAの原理、特徴、応用例について紹介する。

2 原理

安定な原子核に中性子、荷電粒子(陽子、重陽子、 ^3He 、 α 粒子)、高エネルギー光子などの粒子を照射し、不安定な原子核(放射性核種、放射性同位体)に変換することを放射化するという。放射化により生成した放射性核種は放射線を放出しながら安定核種に放射壊変する。放射性核種の半減期($T_{1/2}$)と放出される放射線のエネルギーは放射性核種に固有であるので、放射線のエネルギーと強度の時間変化(半減期)を測定することで放射性核種が特定できる。さらに放射性核種の放射能は放射化前の安定原子核の個数に比例するので、放射線の強度(計数率)を測定し放射化前にあった元素量を定量することができる。この放射化に中性子を用いる分析法が、中性子放射化分析法である。中性子は無電荷のため、陽電荷を持つ原子核に静電的に反発されない。そのため、陽子、 α 粒子などの陽電荷を持つ粒子と比べ容易に核反応を起こすことができる。特に運動エネルギーが低い熱中性子(20℃における平均運動エネルギー: 0.025 eV)は、多くの原子核と反応する確率(核反応断面積; 単位 b: 10^{-24} cm^2)が高い。熱中性子は原子炉内に多量かつ定常的に存在するので、原子炉は時間変動の少ない安定した照射ができる中性子源である。国内には中性子照射設備を備えた研究用原子炉(研究炉)として日本原子力研究開発機構JRR-3(熱出力 20 MW)、京都大学研究用原子炉 KUR(熱出力 5 MW)がある。また研究炉以外では加速器、放射性同位体を用いた中性子源($^{226}\text{Ra} + \text{Be}$ 、 $^{241}\text{Am} + \text{Be}$ 、 ^{252}Cf)が照射に利用できる。

実際に分析試料を中性子照射した際に生成する放射性核種の放射能を、50 mg の試料に含まれる Au ($0.2 \mu\text{g g}^{-1}$) を NAA で定量する場合を例として、以下に試算す

る。分析試料と既知量の分析目的元素を含む比較標準試料をそれぞれ、清浄なポリエチレン袋に二重封入するか、石英管等に封入し照射試料とする。原子炉に設置された照射設備を利用し、照射キャプセルに入れた試料に中性子を照射する。中性子照射により ^{197}Au (同位体存在度: 100%) は中性子との複合核を形成し 10^{-14} 秒以内に即発 γ 線を放出する。この反応を (n, γ) 反応という。



この時の放射性核種 ^{198}Au の生成量は以下の式で計算できる。熱中性子フルエンス率を $5 \times 10^{13} \text{ ns}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 、照射時間を 20 分間とすると、試料に含まれる ^{197}Au から生成する ^{198}Au は

$$\begin{aligned} A_0 &= \lambda n = \phi_{(E)} \times \sigma \times \frac{m_x}{AM} \times N_A \times \theta \times (1 - e^{-\lambda t_i}) \\ &= 5 \times 10^{13} \times 98.65 \times 10^{-24} \\ &\quad \times \frac{0.05 \times 0.2 \times 10^{-6}}{197.0} \times 6.022 \times 10^{23} \times 1 \\ &\quad \times \left(1 - e^{-\frac{\ln 2}{2.6947 \times 24 \times 60 \times 60} \times (20 \times 60)} \right) = 538 \text{ Bq} \end{aligned}$$

となる。ここで A_0 は照射終了時の放射性核種 ^{198}Au の放射能 [Bq]、 $\phi_{(E)}$ は熱中性子フルエンス率 [$\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]、 σ は熱中性子捕獲断面積 [b, $1 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$]⁴⁾、 N_A はアボガドロ定数 [mol^{-1}]、 θ は標的同位体の存在度、 m_x は目的元素の質量 [g]、 AM は相対原子質量 [g mol^{-1}]、 λ は壊変定数 [$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{(1/2)}}$, s^{-1}]、 t_i は照射時間 [s] であ

る。生成した放射性核種 ^{198}Au は半減期 2.6947 日で最大エネルギー 0.96 MeV の β 線を放出しながら安定核種 ^{198}Hg に壊変する (β^- 壊変)。 β^- 壊変に伴い、 ^{198}Au は 411.8 keV、675.9 keV、1087.7 keV の γ 線を放出する。これらの γ 線の中から最も放出率が高い 411.8 keV の γ 線ピーク計数率を Ge 半導体検出器で測定し、既知量の Au をろ紙等に添加して調製した比較標準もしくは既知量の Au を含む認証標準物質の γ 線ピーク計数率と比較し Au を高感度に定量できる。

3 特徴

3.1 全量分析

INAA で利用する原子核反応、放射壊変、放射線の放出は原子核の性質・特性である。よって、試料中の目的元素の錯形成の有無、酸化状態、粒度、粒径等の存在状

態は、中性子との原子核反応や生成した放射性核種から放出される放射線の測定には影響しないため、INAAは試料に含まれる目的元素の全量を定量できる。これはINAAが原子核反応の励起源として透過力の高い熱中性子を用いること、原子核反応後の測定に透過力が高く試料自身による減弱が少ない γ 線を用いる効果である。ただし、測定試料が高密度の金属等の場合、試料と比較標準の間で γ 線の自己吸収の程度が異なる場合がある。しかし、その影響は元素組成毎の γ 線減弱係数⁵⁾が知られているので、容易に補正できる。以上の理由からINAAは頑健な元素分析法である。

3.2 非破壊分析

INAAは中性子照射後の試料を直接測定するため溶液化等の前処理は必要ない。よって、ICP質量分析法などの化学分析法で偏りやばらつきの要因になる溶液化に伴う損失（不溶物の存在や器具への吸着による損失）、溶解時の汚染（溶解に用いた試薬、周辺環境からの汚染）等を考慮する必要がない。ただし、中性子照射時に揮発する可能性のあるHgを定量する時は、試料を石英管に密封して照射する、Hgと錯形成するシステイン(C₃H₇NO₂S)等の硫黄含有アミノ酸を添加する等の対策が有効である。

3.3 主成分元素の影響の少なさ

環境試料、生体試料の主成分元素（H, C, N, O, Si）や低原子番号のLi, Be、高原子番号のBi, Tl, Pbは熱中性子との反応で以下のいずれかの特徴を示す。

- ・放射化断面積が非常に小さい。
- ・中性子捕獲反応で生成する放射性核種が秒単位の短い半減期を持つ。
- ・生成した放射性核種は γ 線を放出しない。

以上の理由から、上記の元素の共存は、INAAでは妨害とはならない。

4 応用

有力な非破壊分析法であるINAAの応用例を以下に示す。

アボガドロ定数 N_A の高精度化を目指す国際アボガドロプロジェクトで製作された²⁸Si同位体濃縮単結晶の不純物66元素⁶⁾及び極微量の³⁰Si⁷⁾の測定にINAAが用いられた。³⁰Siのモル分率は予測値⁸⁾に近い($5.701 \times 10^{-7} \pm 8.8 \times 10^{-9}$) mol/molが得られた。

Kongら⁹⁾は、中性子照射及び γ 線測定の条件を適切に設定し、鉄隕石と石質隕石中の白金族(Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)とFe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Mo, Sb, W, Re, Auの合計18元素を定量し、宇宙化学的な考察を行った。Ebiharaら¹⁰⁾は小惑星イトカワから回収された微粒子中の、ngからfgのNa, Sc, Cr,

Fe, Co, Ni, Zn, Irの定量に成功し、小惑星イトカワは未分化な石質隕石を構成する物質と同様な組成を持つことを明らかにした。

臭素分析用ポリプロピレン樹脂認証標準物質の開発¹¹⁾では、INAA¹²⁾と同位体希釈ICP質量分析法¹³⁾の測定値から臭素の認証値を値付けした。

大気浮遊塵の元素分析への応用¹⁴⁾¹⁵⁾は多く、INAAが有効に活用されている。

文 献

- 1) R. R. Greenberg, P. Bode, E. A. De Nadai Fernandes : *Spectrochim. Acta B*, **66**, 193 (2011).
- 2) 海老原充：“放射化学の事典”，第1版，日本放射化学会編，p. 154 (2015)，(朝倉書店)。
- 3) 三浦 勉：ぶんせき (Bunseki), **2012**, 488.
- 4) 日本アイソトープ協会編：“アイソトープ手帳”，第12版，(2020)，(丸善出版)。
- 5) U. S. National Institute of Standards and Technology, Physical Measurement Laboratory: “XCOM” (<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>)，(accessed 2023. 9. 25).
- 6) G. D’Agostino, M. D. Luzio, G. Mana, M. Oddone, J. W. Bennett, A. Stopic : *Anal. Chem.*, **88**, 6881 (2016).
- 7) M. D. Luzio, A. Stopic, G. D’Agostino, J. W. Bennett, G. Mana, M. Oddone, A. Pramann : *Anal. Chem.*, **89**, 6726 (2017).
- 8) A. Pramann, O. Rienitz : *Anal. Chem.*, **88**, 5963 (2016).
- 9) P. Kong, M. Ebihara, H. Nakahara : *Anal. Chem.*, **68**, 4130 (1990).
- 10) M. Ebihara, S. Sekimoto, N. Shirai, Y. Hamajima, M. Yamamoto, K. Kumagai, Y. Oura, T. R. Ireland, F. Kitajima, K. Nagao, T. Nakamura, H. Naraoka, T. Noguchi, R. Okazaki, A. Tsuchiyama, M. Uesugi, H. Yurimoto, M. E. Zolensky, M. Abe, A. Fujimura, T. Mukai, Y. Yada : *Science*, **333**, 1119 (2011).
- 11) 和田彩佳, 三浦 勉, 大畑昌輝, 日置昭治：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **64**, 543 (2015).
- 12) T. Miura, R. Okumura, Y. Iinuma, S. Sekimoto, K. Takamiya, M. Ohata, A. Hioki : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 1417 (2015).
- 13) M. Ohata, T. Miura : *Anal. Chim. Acta*, **837**, 23 (2014).
- 14) S. M. Almeida, M. C. Freitas, M. Reis, T. Pinheiro, P. M. Felix, C. A. Pio : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **297**, 347 (2013).
- 15) 宮田 賢, 丹治 輝, 井村久則, 松江秀明, 米沢伸四郎：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 689 (2006).

[産業技術総合研究所 三浦 勉]