

アルミニウム合金の放射化分析

Activation Analysis of Aluminium Alloys

八 卷 秀 雄*
Hideo Yamaki

内 容 梗 概

放射化分析法は従来の分析法にくらべ非常に高い感度をもっている。本研究は 2S, 52S, 純アルミニウムについて行った放射化分析である。中性子源としては日本原子力研究所の JRR-1 を利用し、中性子照射量 $2.88 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ と $2.53 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ の二通りの実験をした。放射線測定には 256 チャンネル波高分析器を使用し、 γ 線スペクトルとその減衰より分析データを取得し、Cu, Mn, Ga, Cr, Fe, Sb などの検出により結果を得た。

1. 結 言

材料の分析は各種の研究および工業に欠くことのできない技術である。最近各種の分析法が著しく発達し、精度も高いものになってきている。原子核物理実験の進歩による荷電粒子加速器の発達から放射化による分析法が考えられ、最近になり、原子炉による大きい中性子束の使用が可能になったことから微量分析の面で放射化分析法が注目をあびてきた。放射化分析に関する研究は原子力開発の早かったアメリカ、イギリス、ソ連などでいち早く着手され、放射線測定技術の進歩とともにその精度が増し、重要視されるに至った。わが国における同種の研究は日本原子力研究所などにおいて JRR-1 を使用して行なわれている。

放射化分析とは重陽子などの加速荷電粒子、中性子あるいは高エネルギーの電磁波によって試料中の核種に人工放射能を与え、生成した放射性同位元素の特性を測定することにより試料中の元素を検出し、またその強さから含有量を定める分析法である。

放射化分析法とほかの分析法との定量限界の比較をすると第1図のようになる。各方法とも分析目的とする元素によってその検出限界が異なるので厳密な比較は各元素ごとに行なわなければならない。点線をもってその感度の広がりを示しているが、これも厳密なものとはいえない。

放射化分析の大きな利点の一つは、その性質上原子炉材料の分析法として適していることである。すなわち、原子炉材料の不純物で問題になる元素のほとんどは中性子吸収断面積が大きいか、活性化核からの放射線エネルギーが大きいものである。これは放射化分析法としては感度の高いほうの元素に属するからである。たとえば、稀土類の Eu, Sm, Hf などや Mn, Cu, Na などがあげられる。すでにこれらに関し多くの研究⁽¹⁾がなされている。

本研究は JRR-1 を利用し、アルミニウム合金について行った放射化分析である。

2. 放射化分析

2.1 原 理

中性子束を利用することを前提として説明を進める。原子炉の場合には熱中性子のみ利用すると考えてよい。この場合、ほとんど (n, γ) 反応により放射性核を生ずる。そのほかの反応および高速中性子による反応は一般に、はるかに反応断面積が小さい。

単一エネルギーの中性子密度の場に試料をおいたとすると、活性化原子の生成率は時間の関数として次の関係で与えられる。

$$\frac{dN^*}{dt} = \phi\sigma N - \lambda N^* \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 N^* : 放射性核数

* 日立製作所日立研究所

分析法	存在量(g)
	10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13}
重量法	-----
容量法	-----
フレイムスペクトル	-----
ポーロラ	-----
スペクトル	-----
比色	-----
放射化 I *	-----
放射化 II **	-----

* 熱中性子束 $10^{7-8} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ ** 熱中性子束 $2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2/\text{s}$

第1図 各種分析法による定量限界の比較

- N : 試料中の原子数
- t : 中性子照射時間
- ϕ : 照射中性子束
- σ : 放射化断面積
- λ : 放射性核の崩壊定数

(これらはすべて注目元素についてである。)

この試料からの単位時間当りの放射線は λN^* で表わされる。試料中の注目元素の質量、原子量およびその元素中の注目核の存在比を考慮すると発生放射線は

$$A = \frac{6 \times 10^{23} \phi \sigma \theta w (1 - e^{-\lambda t})}{M} \dots\dots\dots(2)$$

- ただし、 A : 単位時間当りの発生放射線数
- θ : 天然元素中の注目核の存在比
- w : 試料元素の質量
- M : 原子量

(2)式において、 $\phi, \sigma, \theta, \lambda, t$ および M が既知の値であるから発生放射線数 A を測定すれば試料元素の質量 w が求まる。

(2)式の関係から放射化分析法の検出感度を決定する因子は次のようなものである。

- (a) 注目核の天然元素中での存在比
- (b) 放射化断面積
- (c) 照射中性子束および照射時間
- (d) 生成核よりの放射線の形、エネルギー、半減期
- (e) 放射線検出効率および精度

第1表 放射化分析法による各元素の感度限界
熱中性子束 10^{12} n/cm²/s
その他理想条件下において

元 素	感 度 (gr)
⁶³ Eu, ⁶⁶ Dy	10^{-12}
⁶⁷ Ho, ⁴⁹ In, ⁷⁷ Ir, ⁷¹ Lu, ²⁵ Mn, ⁴⁵ Rh, ⁶² Sm, ⁵¹ Sb, ³³ As, ³⁵ Br, ²⁹ Cu, ³¹ Ga, ⁷⁹ Au, ⁵³ I, ⁵⁷ La	$10^{-11} \sim 10^{-10}$
⁶⁹ Tm, ⁵⁹ Pr, ²¹ Sc, ¹¹ Na, ⁷³ Ta, ⁴⁶ Pd, ⁷⁴ W, ⁶⁵ Tb, ⁷⁰ Yb	$10^{-10} \sim 10^{-9}$
⁵⁶ Ba, ⁴⁸ Cd, ⁵⁵ Cs, ⁷⁷ Cl, ²⁷ Co, ⁶⁸ Er, ⁶⁴ Gd, ³² Ge, ⁷² Hf, ²⁸ Ni, ⁷⁶ Os, ¹⁵ P, ¹⁹ K, ³⁷ Rb, ³⁴ Se, ³⁹ Y, ³⁰ Zn	$10^{-9} \sim 10^{-8}$
⁵⁸ Ce, ²⁴ Cr, ⁸⁰ Hg, ⁴² Mo, ³⁸ Sr, ⁸¹ Tl, ⁵¹ Tc, ⁶⁰ Nd, ⁷⁸ Pt, ⁴⁴ Pu, ⁴⁷ Ag, ⁵⁰ Sn, ⁴⁰ Zr	$10^{-8} \sim 10^{-7}$
⁸³ Bi, ²⁰ Ca, ²⁶ Fe, ¹⁶ S, ¹⁴ Si	$10^{-7} \sim 10^{-6}$

(f) 照射の結果, 注目核と同じ生成核を生ずる他の元素がないこと

(g) 化学分離を行う際はその収量の明確なこと

第1表⁽²⁾は熱中性子束 10^{12} n/cm²/s の場合の理想条件下で測定した際の各元素の感度限界を示す。

2.2 実 験

2.2.1 試料の照射

試料は2Sアルミニウム, 52Sアルミニウム, 純アルミニウム(電線地金)の3種である。アルミニウムは原子炉材料として用途の多い金属の一つで, 特に実験用原子炉の場合は炉心部に多量使用される場合が多い。

試料の大きさは厚さ0.5mmで10mm×10mm, 約140mgとした。これを酸, アルカリ, 蒸留水でよく洗い, 同様に洗浄したポリエチレンの袋にそれぞれ封入した。

上記により作成した試料はJRR-1で中性子照射を行った。照射量は検出する放射性核種が1μc(マイクロキュリー)ないし1mμc(ミリマイクロキュリー)になるよう決定すべきであるので当然元素によって照射量を変えたほうがよい, そのため2時間(2h)照射と1週間(1W)照射の二通りの実験をした。中性子束は約 4×10^{11} n/cm²/sである。照射を1Wより多くすることはJRR-1の中性子束の低いことと運転時間が短いことから意味がない。1Wの場合の照射時間割を第2図に示す。

中性子照射量は2hの場合約 2.88×10^{15} n/cm²となり, 1Wの場合は約 2.53×10^{16} n/cm²である。検出可能感度を調べるため2時間および1週間照射した場合, 1μcを生ずるに必要な天然元素の質量を計算し, 結果を第2表⁽³⁾に示す。計算は2hの場合は(2)式を用い, 1Wの場合は途中で照射中断時間があるので次の式で計算した。

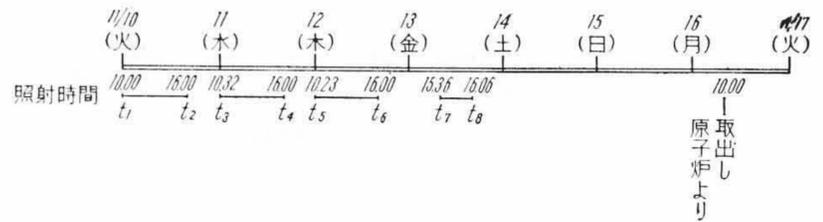
$$A_{1W} = 6 \times 10^{23} \phi \sigma \omega \left\{ \left(1 - e^{-\lambda(t_2-t_1)} \right) e^{-\lambda(t_8-t_2)} + \left(1 - e^{-\lambda(t_4-t_3)} \right) e^{-\lambda(t_8-t_4)} + \left(1 - e^{-\lambda(t_6-t_5)} \right) e^{-\lambda(t_8-t_6)} + \left(1 - e^{-\lambda(t_8-t_7)} \right) \right\} \dots \dots \dots (3)$$

2.2.2 測 定

中性子照射停止後測定までの時間は2hの場合は約1.5時間, 1Wの場合は約90時間後である。(第2図参照)

測定装置としてはRCL社製20611形256チャンネル波高分析器を用い, シンチレータとして75mmφ×75mmのNaI(Tl)を使用してγ線スペクトルを測定した。

測定の幾何条件はシンチレーションプローブを鉛ブロックでかこみバックグラウンドをしゃへいし, 2hの場合は厚さ100mmの鉛に直径25mmの孔をあけたコリメータを使用し, また1Wの場合はコリメータなしで試料をシンチレータの直前において測



第2図 1週間(1W)照射の場合の時間割

第2表 1μcの放射性同位元素をつくるに必要な天然元素の質量

熱中性子束: 4×10^{11} n/cm²/s

同位元素	天然元素中の存在比 (%)	放射化断面積 (バーン)	生成核	放 出放射線	半減期	1μcに必要な天然元素量 (gr)	
						2 h	1 W
Mg ²⁶	11.29	5×10^{-2}	Mg ²⁷	β-, γ	9.45m	6.9×10^{-4}	7.5×10^{-4}
Al ²⁷	100	2.1×10^{-1}	Al ²⁸	β-, γ	2.27m	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}
Si ³⁰	3.05	1.1×10^{-1}	Si ³¹	β-	2.6 h	3.1×10^{-3}	9.9×10^{-3}
Fe ⁵⁸	0.31	9×10^{-1}	Fe ⁵⁹	β-, γ	45.1 d	2.3×10^{-1}	3.9×10^{-2}
Mn ⁵⁵	100	1.34×10^1	Mn ⁵⁶	β-, γ	2.57h	1.5×10^{-6}	4.8×10^{-5}
Cu ⁶³	69.1	$3.9 \times$	Cu ⁶⁴	β+, β-	12.8 h	3.2×10^{-5}	3.0×10^{-5}
Zn ⁶⁴	48.89	2.8	Zn ⁶⁵	γ	245 d	5.9×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Ag ¹⁰⁹	48.65	2.8	Ag ^{110m}	β-, γ	270 d	1.3×10^{-2}	3.1×10^{-3}
Sb ¹²¹	57.25	6.8	Sb ¹²²	β-, γ	2.75d	2.3×10^{-4}	4.2×10^{-5}
Na ²³	100	5.6×10^{-1}	Na ²⁴	β-, γ	15.0 h	7.2×10^{-5}	4.8×10^{-5}
Ga ⁷¹	39.5	3.4	Ga ⁷²	β-, γ	14.2 h	9.7×10^{-5}	4.5×10^{-5}
Cr ⁵⁰	4.3	1.1×10^1	Cr ⁵¹	γ	27.8 d	1.7×10^{-2}	9.4×10^{-4}

定した。前者は計数率が高かったためコリメータを使用したのである。

測定時間はその時の計数率により100Sから2,000Sの間をとった。バックグラウンドはこれを差引いてある。測定回数はスペクトルの外に減衰時間からチェックするためもあり, 時間をおいて各4回以上おこなった。すなわち, 照射停止後数時間から1Wのものでは約60日後にも測定した。

3. 結果および検討

測定結果を半対数グラフにプロットしたものの例を第3, 4図に示す。試料は52S-Alで2hと1W照射のγ線スペクトルの時間変化を示している。測定が数十日にわたったため測定器の状態が変わるので同じエネルギーのピークが必ずしも同じチャンネルに現われていない。特に1Wの場合は1,440時間後のものは大きくずれている。

3.1 定性的解析

データの波高値を示すチャンネル番号とエネルギーを対応づけるためにCs¹³⁷の0.662 MevとCo⁶⁰の1.17, 1.33 Mevのγ線を測定した。これらは直線関係にある。

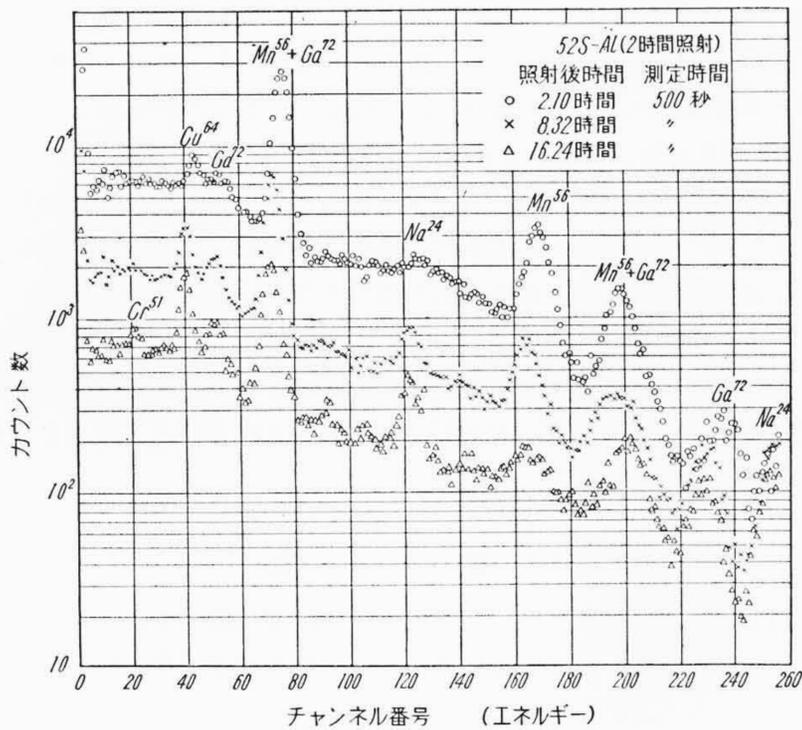
解析は測定したスペクトルとその減衰および放射性核の特性をもとに行ない次の核種が検出できた。

(a) Cu⁶⁴: γ線はほとんどなくβ⁺の完全消滅(annihilation)による0.51 Mevが検出される。試料三種ともに存在している。

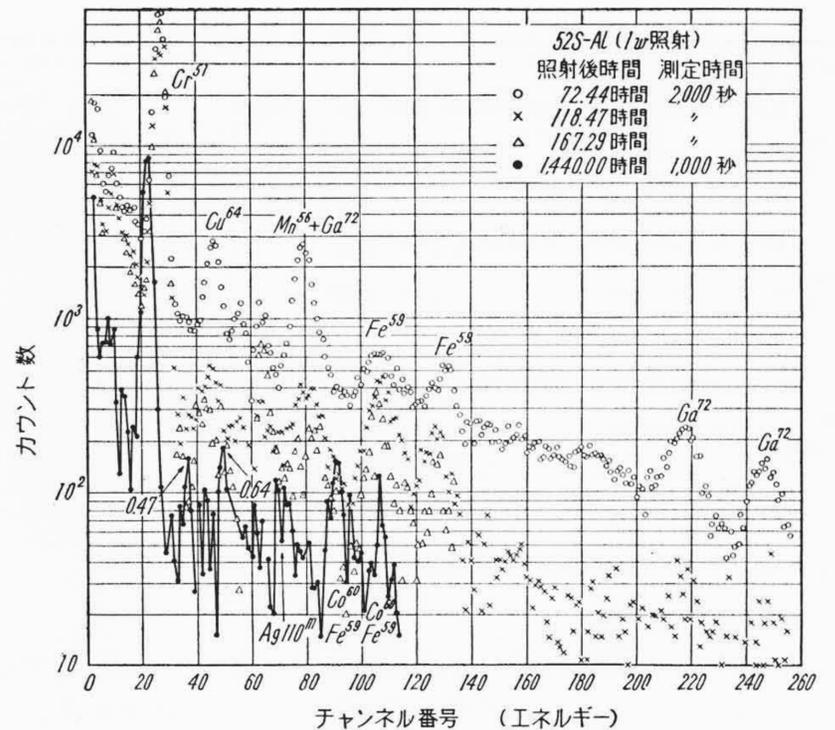
(b) Mn⁵⁶: 0.822, 1.77, 2.06 Mevのγ線が10: 3: 2の割合で放出される。これは2時間のデータに著しく現われているが, 1Wのものでは測定開始時間がおそいのでほとんどみられない。純Alはほかの二種にくらべ存在量が少ない。

(c) Ga⁷²: 0.63 (24%), 0.84 (100%), 2.21 (33%), 2.51 (26%) Mevがおもなものである。データで2hのほうは0.84 MevのピークとMn⁵⁶の0.822 Mevのピークが重なり合っている。しかし, 長時間後にはGa⁷²のほうのみ残るのでよくわかる。試料三種とも同程度含まれている。

(d) Na²⁴: 1.38と2.75 Mevがみられる。1WのほうではFe⁵⁹の1.30 Mevと重なるが半減期が全然違うので区別がつく。



(52S-Al 2h照射)
第3図 測定結果



(52S-Al 1w照射)
第4図 測定結果

三種同程度含んでいる。

(e) Cr⁵¹: 0.32 (10%) Mev があらわれる。これは第2表の感度の比較からもわかるように2hの場合にはほとんど現われない。1Wの場合では52S-Alが特に明確に、また2S-Alにもみられる。長時間後測定したデータによると純Alにも含まれていることがわかる。

(f) Fe⁵⁹: 1.10, 1.30 Mev のピークが出るのだが中性子照射量が少ないのであまり感度がよくない。三種とも同程度含まれているが純Alが最も少ない。

(g) Sb¹²²: 0.57 Mev がでる。1W照射の場合純Alと2S-AlではCu⁶⁴の0.51 Mevに多少ずれて重なって出た。52S-Alでは長時間後測定のデータにわずかに認められた。

(h) Sb¹²⁴: 0.603, 0.72, 1.71 Mev のピークが2S, 純Alの長時間後測定のデータに現われた。

(i) そのほか: 多分存在しているであろう元素にAg^{110m}の0.88 Mev およびCo⁶⁰の1.17, 1.33 Mevがある。2S-Alには1.12 MevのZn⁶⁵があることもほぼまちがいない。

3.2 定量的解析

定量分析のためには放射線の絶対測定と間接測定とがあり、一般には後者すなわち既知の試料を同一条件で照射し、比較して定量を推定する方法がとられている。しかし、その場合も標準試料の操作上に当然誤差ははいることから十分注意して行えば直接法でも同程度の精度でデータが得られると考え後者を選んだ。特にアルミニウムは放射線の自己しゃへいが少ないためこの目的に適している。

検出元素の試料中の存在比を求めるには(2)式に放射線測定効率と放射性核のほう壊の際にあるエネルギーの放射線を出す確率および試料の質量と照射停止後測定までの時間による補正を行なった次式による。

$$w' = \frac{A' \cdot M}{6 \times 10^{23} \phi \sigma \theta (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda d} \cdot G \cdot Y \cdot P} \dots\dots (4)$$

ただし、w': 試料中の注目元素の存在比

A': 単位時間あたり測定された放射線計数

d: 照射停止後測定までの時間

G: 試料の質量

Y: ほう壊あたりの注目エネルギーγ線放出確率

P: 使用測定器の効率

第3表 放射線測定絶対効率

エネルギー (Mev)	0.32	0.51	0.82	1.10	1.38
1Wの場合	0.26	0.17	0.11	0.079	0.065
2hの場合	0.0032	0.0020	0.0014	0.0011	0.00087

1W照射の場合は(3)式を使用して同様な計算式をつくることのできる。

検出された計数 A'は測定されたピークの面積をプランメータで計って求めた。コンプトン効果およびβ線による制動放射線の計数が真の計数に重なっているが、この影響に対しては推定されたこれらの計数を差し引いてある。この際生ずる誤差は数パーセントにすぎない。

3.2.1 放射線測定効率

測定効率は使用シンチレータおよび測定の際の幾何条件によって異なる。この効率については計算より求められたデータ⁽⁴⁾を使用した。2h照射の場合はコリメータを使用したのでこのためによる計数の減少を実験で求め補正した。各エネルギーにおける絶対効率を第3表に示す。

計算データを確かめるためCo⁶⁰の標準線源を使用して実験し、計算値の97%のデータを得た。

3.2.2 計数値の分解解析法

一つのエネルギーピークに二種以上の核からの放射線が対応する場合がある。二種までの場合はほとんどがかなりよい精度で分解できる。本実験においても2h照射の場合のMn⁵⁶(0.822Mev)とGa⁷²(0.84 Mev)とか1W照射の際のCu⁶⁴(0.51 Mev)とSb¹²²(0.56 Mev)などの場合はこのようにして個々の計数値を求めた。

Mn⁵⁶とGa⁷²の場合を例にとり、その方法を簡単に説明する。二つのピークが重なり合った場合は次式を満足する。

$$A' = A'_{0,Mn} \exp(-\lambda_{Mn}d) + A'_{0,Ga} \exp(-\lambda_{Ga}d) \dots\dots (5)$$

ただし、A_{0,Mn}, A_{0,Ga}: d=0の時のMn, Gaの計数値

λ_{Mn}, λ_{Ga}: Mn⁵⁶, Ga⁷²のほう壊定数

A'は測定値であり、λとdは既知の値である。未知の値はA'_{0,Mn}とA'_{0,Ga}である。よって測定までの時間dを二種とれば二元一次連立方程式としてこれらの値をうる事ができる。本実験ではこの値により、よい精度をもたすためdを三種とり、図によって解の平均

第 4 表 分析データーの比較 (重量パーセント)

試料	分析方法	Cu	Mn	Ga	Na	Cr	Fe	Sb	Si	Mg	その他
2S-Al	放射化	0.040	0.045	0.0076	0.0013	0.0085	0.53	0.00009			Zn, Ag, Co
	化学	0.069	0.040			tr	0.285		0.08	0.04	Co, Pb, Ni
	分光	++	++	++	-	+	++	-	++	++	Zn, Ag, Co, Sn, Pb, Ni
52S-Al	放射化	0.0045	0.0041	0.0030	0.0014	0.13	0.27	-			Ag, Co
	化学	0.004	0.003			0.15	0.295		0.05	2.41	Zn, Co, Ni, Pb
	分光	+	+	++	-	+++	+++	-	++	+++	Zn, Ag, Co, Sn, Pb, Ni
純 Al	放射化	0.0017	0.0006	0.0004	0.0010	tr	0.17	0.0007			Ag, Co
	化学	0.0020	0.001			tr	0.065		0.002	tr	Zn, Co, Pb, Ni
	分光	+	tr	+	-	-	++	-	++	+	Zn, Co, Pb, Ni

値を求め、それぞれの値として採用した。

3.3 結果の考察

本実験による放射化分析の結果を第4表に重量パーセントで示す。比較のため同一試料を化学分析と分光分析した結果を併記する。

Cu, Mn, Feについては三種の分析法は非常に近い値を示している。この程度の存在の場合は最も容易な分析法を用いればよいわけである。しかしもっと微量になれば特にCu, Mnの場合に放射化法が重要になる。

GaとCrについては放射化法がよさそうである。Gaについては分光分析と放射化分析との間に一けた違った値が出ているがこれは後者の値が正しいと思う。

Sbの場合は放射化法が断然感度がよい。2S-Al, 純Alについてはほかの二法では検出不可能であったが放射化法では検出できた。2S-Alの場合は 9×10^{-7} の定量ができた。

Zn, Ag, Coの検出のためには中性子照射量が少なく、かろうじて存在を認めたとすぎない。

SiとMgに対しては放射化法は全然だめであった。これは感度が特にわるいわけではなく実験法がこれらに適さなかったためである。すなわち、Siはβ線のみ放出する活性化核になるのに本実験ではγ線のみ測定したため、またMgは生成核Mg²⁷の半減期が9.45分なので日本原子力研究所より日立研究所までの輸送途中で消滅したためである。

Pb, Sn, Niなども中性子照射量が少なく、検出できなかった。

特にPbは放射化法では感度のわるい元素である。

Naは放射化法においてしか検出されなかった。同じく放射化法でのみ検出されたSbは他の二法の感度がわるいためであったが、Naは分光分析に対しても非常に感度がよい。Naは手あか、汗などによるわずかのよごれによっても混入するものであることから考えて、果してはじめから試料に含まれていたか、実験中に付着したかは実験操作上十分注意はしたがはっきり断定ができなかった。

一方、Al²⁷ (n,α) Na²⁴反応が考えられるが、この反応は高速中性子によって起るものであり、反応断面積も小さいのでJRR-1の実験孔中でこのデーターを満足させるほど生成されるとは考えられない。

4. 結 言

以上の実験結果からみて、放射化分析法は特定の元素に対しては非常に感度がよく、また精度のほうもかなり満足できる結果が得られるということがわかった。

また、これらのことからアルミニウムおよびその合金を原子炉材料とする際の分析法に適していることを確かめ得た。

この実験から今後に残された問題のおもなものは次のような点である。

- (a) 中性子照射量を多くすること (JRR-1では不可能)。
- (b) ある範囲において化学分離および比較法を併用すること。
- (c) 中性子照射量測定精度をあげること。
- (d) β線測定からの検出法も採用すること。

なお注意しなければならないことは、微量混入物は製造メーカーや原料産地によって異なるであろうということである。

なお本研究にあたって種々ご指導ご援助いただいた原子力研究所の関係各位に感謝する。

参 考 文 献

- (1) たとえば
G. W. Leddicotte, W. T. Mullins: 2nd Geneva Conf. p. 927 (1958)
Y. V. Yakovlev, A. I. Kulak: 2nd Geneva Conf. p. 2023 (1958)
E. Mevz, W. Herr: 2nd Geneva Conf. p. 984 (1958)
- (2) A. A. Smales: 1st Geneva Conf. p. 770 (1956)
- (3) 木村健二郎: 放射線データーブック (昭32-地人書館)
- (4) R. L. Health: AEC Report IDO-16408 (1957)



特 許 と 新 案



最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その6)

(第78頁より続く)

種 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
実用新案	509520	配電箱扉および把手互錠装置	国分工場	中滑川 幸太郎	35. 3. 25
"	509521	配電函の充電部遮蔽装置	国分工場	堀 力	"
"	509523	エレベーター扉閉装置	国分工場	高橋 達男	"
"	509538	エレベーター用インジケーター	国分工場	小池 吉男	"
"	510714	空気遮断器収納箱の防音装置	国分工場	野沢 忠雄	35. 3. 30
"	510715	配電箱扉開閉装置	国分工場	長谷川 林勇	"
"	510716	遮断器の操作制動装置	国分工場	小仲 哲善	"
"	510717	配電箱内に設けた断路器の鎖錠装置	国分工場	梅原 昭一	"
実用新案	510718	電気機器の除雪装置	国分工場	石後 博士	35. 3. 30

(第88頁へ続く)