

## 名古屋大学アイソトープ総合センターに設置された $\gamma$ 線自動測定・ 解析システムによる地質試料の中性子放射化分析手順と分析精度

The procedure and accuracy of INAA for geological materials  
by new  $\gamma$ -ray counting and data processing system  
at Radioisotope Center in Nagoya University

柴田信之介 (SHIBATA Shin-nosuke)<sup>1)</sup>・田中 剛 (TANAKA Tsuyoshi)<sup>1)</sup>・  
南 雅代 (MINAMI Masayo)<sup>1)</sup>・仙田 量子 (SENDA Ryoko)<sup>2)</sup>・  
武邊 勝道 (TAKEBE Masamichi)<sup>1)</sup>・加地 拓哉 (KACHI Takuya)<sup>2)</sup>・  
近藤 正史 (KONDO Masashi)<sup>2)</sup>・織田 周平 (ODA Shuhei)<sup>1)</sup>・  
林 隆正 (HAYASHI Takamasa)<sup>1)</sup>・西澤 邦秀 (NISHIZAWA Kunihide)<sup>3)</sup>・  
小島 久 (KOJIMA Hisashi)<sup>3)</sup>

- 1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻, 464-8602 名古屋市千種区不老町  
Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8602,  
Japan.
- 2) 名古屋大学大学院理学研究科地球惑星理学専攻, 464-8602 名古屋市千種区不老町  
Graduate School of Sciences, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan.
- 3) 名古屋大学アイソトープ総合センター, 464-8601 名古屋市千種区不老町  
Radioisotope Center, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan.

### Abstract

A new gamma-ray counting and data processing system for non-destructive neutron activation analysis has been set up in Radioisotope Center in Nagoya University. The system carry out gamma-ray counting, sample change and data processing automatically, and is able to keep us away from parts of complicated operations in INAA.

In this study, we have arranged simple analytical procedure that makes practical works easier than previous. The concrete flow is described from the preparation of powder rock samples to gamma-ray counting and data processing by the new INAA system. Then it is run over that the analyses used two Geological Survey of Japan rock reference samples JB-1a and JG-1a in order to evaluate how the new analytical procedure give any speediness and accuracy for analyses of geological materials. Two United States Geological Survey reference samples BCR-1 and G-2 used as the standard respectively. Twenty two elements for JB-1a and 25 elements for JG-1a were analyzed, the uncertainty are <5% for Na, Sc, Fe, Co, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta and Th, and of <10% for Cr, Zn, Cs, Ba, Nd, Tb and U. This system will enable us to analyze more than 1500 geologic samples per year.

### 1. はじめに

機器中性子放射化分析法は、試料の化学処理をしないで多数の元素を定量できる方法として広く用いられ、その応用分野は考古学、生物学、地質学・地球化学、犯罪科学、工業製品や医学など多岐に渡っている。その中でも特に、種々の元素が含まれている考古学的・地球科学的試料の多成分分析において

は、化学処理なしに多元素の同時定量ができるという点でこの分析法を用いるメリットは大きい。一方、放射化分析に関する教科書（例えば、橋本芳一著「放射化分析の実際」や日下讓著「放射化分析」）はあるものの高度な分析技術を志向するものが多く、分析手法の自動化・平易化を目指したものは少ない。

Tanaka *et al.* (1986) によって、セイコー EG & G 社の「ガンマ核種分析プログラム」を基礎にした放射化分析用放射線自動計測・解析システムが開発され、地球科学的試料の放射化分析に関して省力化が試みられた。しかしながら、そのシステムにおいても、ハードウェアとソフトウェアの制約上、放射線の計測・解析にはある程度の熟練が必要で、それなりの手間がかかってしまうことは否めなかった。しかし最近、セイコー EG & G 社によってハードウェア・ソフトウェアともに大幅な改善が施され、実際に人間が行なう作業がより簡略化された放射化分析システムが整備された。そこで本研究では、岩石標準試料の繰り返し測定・解析によって、新しい分析システムについての評価を行なった。本研究の主な目標としては、作業手順の単純化、分析精度の向上、より迅速な分析、より多くの試料の分析、一連の分析にかかる諸経費の削減、の5つが挙げられるが、最も重要視したのはそれら全体としてのバランスである。つまり本研究は、容易に・精度良く・早く・多く・安く分析できる最適の放射化分析手法の確立を試みたものである。以下では放射化分析の具体的な手順を試料の準備から測定・解析に至るまで解説するとともに、岩石標準試料の分析結果を報告する。

## 2. 原 理

簡単に放射化分析の原理を説明する。試料を高エネルギーの荷電粒子（陽子・ $\alpha$ 粒子など）、中性子、光量子などで照射すると、試料中の元素はその核種の特性に従って核反応を起こす。その結果、不安定な放射性核種が生成され、この放射性核種は核種固有のエネルギーを持った $\beta$ 線や $\gamma$ 線等を放出し、それぞれの半減期に従って安定核種へと壊変していく。その放出される放射線のエネルギー（波長）と半減期により核種が同定される。

未知試料中の元素濃度の定量には、一般に既知の元素含有量をもつ標準物質を未知試料と同じ条件で放射化し、標準物質においてピークが同定された核種の $\gamma$ 線のエネルギー強度（ピークの高さ）とそれに対応する元素濃度の比が用いられる。そして、未知試料での各 $\gamma$ 線のエネルギー強度から元素濃度を求めることができる。ただしそのときに問題になるのが、中性子照射時における試料の自己しゃへい\*、及び測定時の試料自身による $\gamma$ 線の自己吸収や幾何学的配置（ジオメトリー）である。さらに、測定時の検出器の不感時間ならびに $\gamma$ 線スペクトルの形状の違いによる計算処理に起因する誤差を考えると、これらの条件が標準物質と未知試料の間で大きく異なっている場合は精度の良い分析は期待できない。したがって、標準物質には化学形態、幾何学的形状、化学組成および各元素の絶対量が分析対象とする未知試料とできるだけ類似したものをを用いる方がよい。

なお、本研究における測定では標準試料として BCR-1, G-2, 未知試料として JB-1a, JG-1a を用い、放射化には日本原子力研究所 JRR-4 炉の熱中性子を用いた。

## 3. 測定系の概要

名古屋大学アイソトープ総合センター内に設置されている $\gamma$ 線計測システムは、**A.** サンプルチェンジャ部、**B.** 検出器部、**C.** 波高分析器部、および**D.** データ処理部、より構成される。図1にシステムの全容を、図2にその概略図を示す。

\* 多量の試料を照射する場合やカドミウムのように中性子吸収断面積の大きい元素を多量に含む試料では熱中性子が試料表面で吸収され、内部まで到達する量が低下する現象。



図 1-a. 名古屋大学アイソトープ総合センター測定室に設置されている放射線自動測定・解析システムの全容.

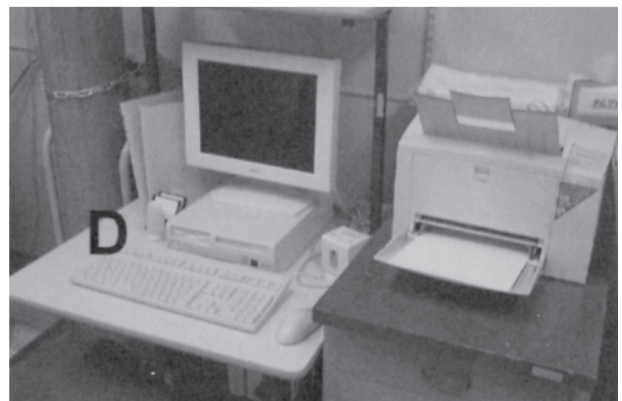
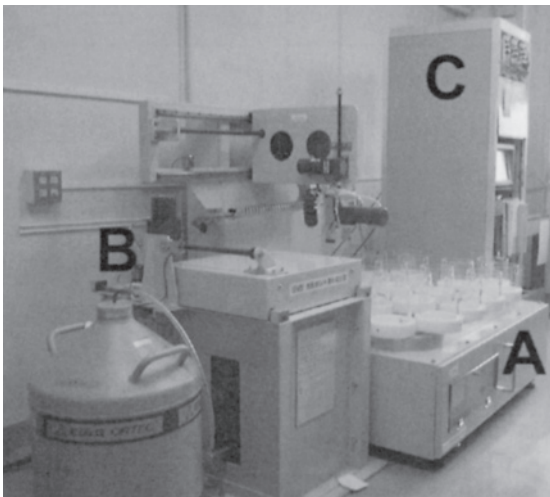


図 1-b. 放射線自動測定・解析システムの各部.

**A**：サンプルチェンジャ部 **B**：検出器部 **C**：波高分析器部 **D**：データ解析部

#### A. サンプルチェンジャ部

A1部分にはチェーンに連結したテーブルが全部で20個あり、それぞれの上にはアクリル製のサンプルホルダが備え付けてある。試料はアーム (A2) によってこのホルダごと測定用しゃへい体A3に自動的に搬入・搬出がなされる。A3内部は外部からの放射線の入射を防ぐために100 mm厚の鉛、10 mm厚の無酸素銅および5 mm厚のアクリルで囲われている。内部は165 mm × 165 mm × 135 mmの空間容積を持つ。A3上部は自動開閉式のスライドシャッタになっており、A1下部にあるサンプルチェンジャ独自のタッチパネル式コントロールパネルで制御できる。またこのコントロールパネルで手動モードにしておくと、サンプル交換に伴う各種操作を任意に行なうことができる。テーブルやアームの位置を初期状態に戻す時も手動モードで「原点」を押せばよい。なお、放射化分析プログラムを用いて自動測定をする場合、「自動」を押し、自動モードに切り替える必要がある。



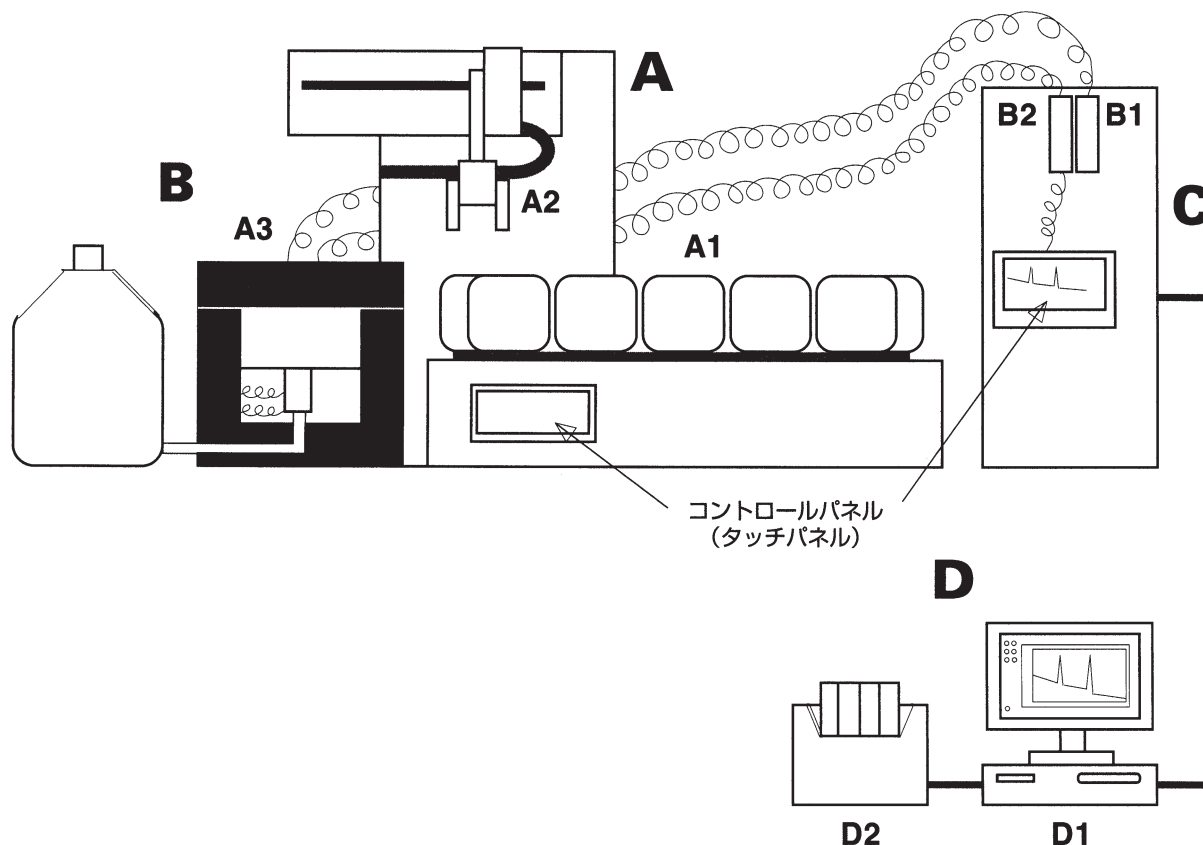


図2. 放射線自動測定・解析システムの概略図（各部の説明は本文参照）

## B. 検出器部

検出器にはEG & G オルテック社製の高純度Ge半導体検出器GEM35190型が用いられており、EG & G オルテック社製高圧電源(B1)により通常は3500 Vの電圧をかけて用いる。測定可能なエネルギー範囲は40 keV～10 MeVであり、エネルギー分解能は122 keVおよび1.33 MeVにおいてそれぞれ、FWHM\*が862 eVおよび1.78 keVである。またピーク／コンプトン比は69.1、相対効率は40.1%である。検出器からの信号はEG & G オルテック社製の増幅器(B2)で増幅される。

## C. 波高分析器部

検出器部で増幅された $\gamma$ 線のエネルギーパルスは、マルチチャンネルアナライザ(セイコーEG & G社製MCA 7700)によってエネルギーに対応したチャンネルごとにカウントされる。チャンネル数は、256, 512, 1024, 2048, 4096, 8192, 16384と可変であるが、1チャンネルあたり0.5 keVの解像度を得るため、および $^{170}\text{Tm}$ の84 keVから $^{124}\text{Sb}$ の1691 keVをカバーするために、通常は4096のチャンネル数に設定されている。分析結果はリアルタイムで $\gamma$ 線エネルギースペクトルとしてタッチパネル式の画面に表示され、測定が終了するとそのスペクトルはMCAのメモリに記録される。なお、測定の開始や終了、ピーク解析などの操作はこのMCAだけを用いても行なうことが可能である。

## D. データ処理部

放射化分析システムのメインとなるのがセイコーエプソン社製のパーソナルコンピュータ(D1)で、

\* FWHM (full width at half maximum)：ピークの高さの半分の高さに相当する部分のエネルギー幅

機器制御および解析プログラム、各種ファイルはすべて内蔵のハードディスクに収められており、スペクトルデータや解析結果の保存などもここに行なわれる。また、このパソコンにインストールされている「ガンマスタジオ」というソフトを用いてMCAを制御できるようになっており、実際に放射化分析を行なう場合、ほとんどの操作はこのパソコン上で行なうことになる。得られた $\gamma$ 線エネルギースペクトルは「ガンマスタジオ」でリアルタイムに表示・観察することができ、スペクトルにおけるピークの検出や面積計算、標準試料との比較による濃度換算など、基本的にはこのソフトだけでデータの定性・定量解析を行なうことができる。さらに「ガンマスタジオ」による測定・解析作業を組み込んだ「放射化分析プログラム」を用いれば、必要なデータ（一試料あたりの測定時間、試料の数と重量、中性子照射日時など）が揃っている場合、サンプルチェンジャによるサンプル交換も含め測定から標準試料との比較定量解析、そして備え付けのプリンタ（D2）を通じた解析結果のプリントアウトまでを自動的に行なうことが可能となる。第6節の測定・解析の項では、その「放射化分析プログラム」を用いた自動測定の場合を中心に述べる。

#### 4. 試料調製

岩石粉末試料には比重の異なる様々な鉱物粒子が含まれ、粉体試料中で偏在することが多い。特に酸性岩ではスフェンやジルコンといった希元素に富む副成分鉱物が十分に粉碎されていなかったり、粉碎されても粉体試料中に偏在することがしばしばみられる。従って、その試料が地球化学的に意味を持つためにはできるだけ多量の試料を分析に使用することが望ましい。しかし、試料サイズが大きくなると、中性子照射および $\gamma$ 線測定時の自己しゃへい・自己吸収、照射時の中性子フラックスの不均一性、さらに測定時の検出器に対する試料の位置（ジオメトリー）の再現性についての問題が無視できなくなる。

岩石粉末試料は、中性子や $\gamma$ 線の吸収が少なく放射化されにくい容器の中に入れて中性子照射される。一般に石英ガラスチューブや、ポリエチレン製の容器またはバッグに封入されることが多い。石英ガラスチューブは熱に強く、試料が少量しかなく十分な $\gamma$ 線強度を得るために長時間の中性子照射が必要な場合には有用である。しかし、その反面やや高価であり力学的破損には注意しなければならない。ポリエチレン製の容器やバッグは静電気による埃の付着などの汚染に留意する必要がある熱に弱いという欠点を持つが、比較的手軽に扱うことができ安価であることから、多数のサンプルを迅速に分析したい場合には有効な素材である。また、後述するように適度な試料量があれば中性子照射時間を短くすることが可能となり、その結果熱の発生は抑えられるため、その点を考慮すれば熱に対する弱さも問題なくなる。本研究では、ポリエチレンバッグに封入する方式を採用し、万一のバッグの破損に備え試料を内袋に入れたものをさらに外袋に入れるようにした。また照射後に外袋を交換することによって、取扱いの安全性を増すとともに照射前に外袋に付着した汚染物質の影響を減らしている。

手順の概要を図3に示す。ポリエチレンバッグは内袋にも外袋にも市販のポリエチレンシート（厚さ0.1 mm）を用いた。内袋は2枚重ね合わせたシートを横約15 mm 縦約40 mmの長方形の袋ができるようにポリシーラでシールして作成する。外袋も同様にして横の幅が約20 mm、縦が約35 mmのものを作成する。岩石粉末試料は予め約100 mgずつを薬包紙に計り取り試料名を記しておく。次に、作成しておいたポリエチレンバッグ（内袋）を何も入っていない状態で秤量瓶にセットし重量を計る。秤量瓶には、予め試料名に応じた番号を記しておく。薬包紙から岩石粉末試料をガラス製の小型ろうとを用いて、内袋の底の方に流し入れ、秤量瓶も合わせた全体の重量を計り、そこから先ほど計った空の状態の重量を差し引いて試料の重さを求める。その後、秤量瓶から取り出した内袋の口を試料が付着してい

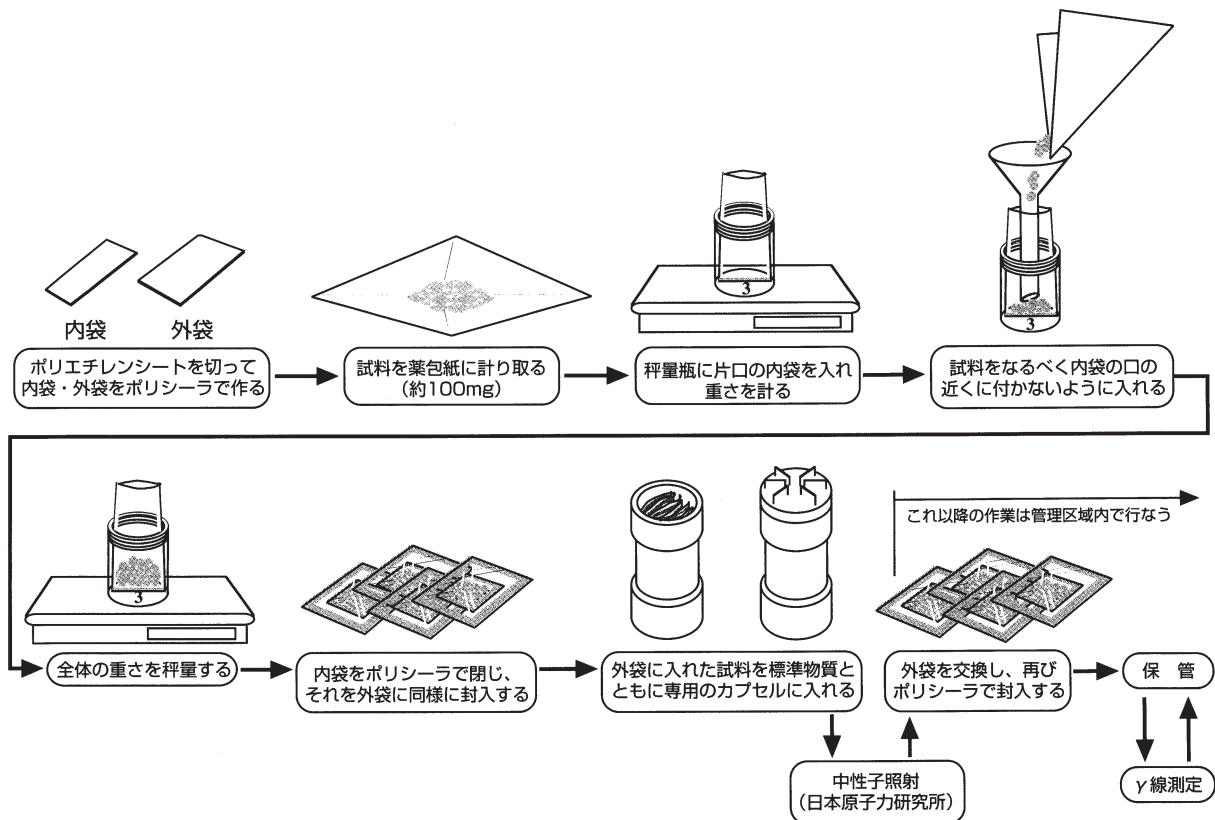


図3. 岩石粉末試料の封入および測定手順の概略

ない部分でポリシールによってシールし、内袋はさらに外袋に入れ同様に封入する(内袋が長くなったときは折り畳んで封入する)。なお、試料名は内袋に油性マーカーで記入しておく。このようにして封入した試料を、照射用の専用カプセルの中に入れる。そのときなるべく標準物質が中心にくるように配置し、熱によるポリエチレンバッグ同士の癒着を防ぐために、各試料の間には約1cm四方のろ紙または薬包紙を挟んでおく。この専用カプセルにはおよそ20試料まで封入することができるが、10~15試料あたりが最適な試料量である。以上、カプセルへの封入までのすべての作業において、試料を扱うときは汚染をなるべく防ぐためにポリエチレン手袋を着用し、はさみやポリシールなど用いる道具類も使用前には必ずアルコールで洗浄するよう心掛ける。

## 5. 中性子照射

分析対象とする放射性核種の半減期から考えると、照射時間が50~60時間位までは照射時間の長さとともに検出感度が向上する。しかし、日本原子力研究所JRR-4による照射経費は照射時間とともに増えること、および必要以上に強い放射能は取扱いの安全上からも好ましくないことから、計測装置の持つ計数速度を十分に発揮し得るのに必要最低量の放射線強度が得られる照射時間を、本研究における最適照射時間とした。この最適照射時間は試料の化学組成、特にスカンジウム、鉄、コバルト等の含有量により変化するが、約100 mgの岩石粉末試料をJRR-4で気送管照射する場合、5分間の照射で分析対象となるほとんどの元素において、約5日間冷却させた後の測定でも十分なγ線強度が得られることがわかった。必要最低限に照射時間を短くし、放射線量率を低くすることによって、放射性物質の運搬に関する法律に定められている中でもっとも放射線量率が低いL型の放射性輸送物(箱の表面で5 μSv/h以下)として郵送による試料の受け渡しが可能となり、経費も大幅に削減されより多数の試

料の分析が可能となった。本研究に関する試料においては、中性子照射後5日目の発送を依頼すれば6日目午後にはほぼ入手できており、6日目あるいは翌7日目から測定を開始することができる。

## 6. 測定・解析

### 6.1. 測定前の処理

日本原子力研究所から郵送されてきた放射化された試料は、アイソトープ総合センター内に諸手続きを経て持ち込み、予め利用の申請をしてある実験室にて測定前に外袋の交換作業を行なう。万が一の汚染を防ぐため両手にはポリエチレン手袋をはめ、片面がポリエチレンで不透水加工されたシートを敷いた実験台の上でピンセットとハサミを用いて1カプセル分がひとつになっている袋から個々の試料を取り出す。それぞれの試料において内袋からの試料漏れがないか確認した後、十分に注意を払いながら外袋のみを切って内袋を取り出す。それを照射後用のポリエチレンバッグ（比較的薄いものでよい）に入れポリシーラーで封じる。もし内袋から試料が漏れていることが認められる場合は、外袋も切らずにそのまま照射後用のバッグに入れる。このようにして外袋を交換した1カプセル分の試料はひとつの新しいポリエチレン袋にまとめて入れ、カプセル番号を記入し、RI管理番号・核種・保管者の所属及び氏名を明記したラベルを貼付ける（このラベルはアイソトープ総合センターの安全管理室から試料の持ち込み時に支給される）。なお、放射性物質による汚染の危険が伴うこの作業は、万が一のために二人ひと組で行なうのが望ましい（どちらかは必ず汚染の危険がないように作業を分担する）。

### 6.2. 測定方法

外袋を交換した試料は基本的に素手で触れても放射性物質の付着の恐れはないが、 $\gamma$ 線による被曝を最小限に抑えるためにも大きめの袋などに入れてなるべく身体から遠ざけながら測定室に持ち運ぶ。

アイソトープ総合センター1階の測定室には、 $\gamma$ 線測定のための高感度Ge半導体検出器が3台設置されているが、岩石粉末試料などの測定に用いているのは中央に位置するオートサンプルチェンジャ付のGEM型高純度Ge半導体検出器である。第3節で述べたように、この検出器で検出された $\gamma$ 線は、エネルギーごとに割り当てられたチャンネルごとに波高分析器（セイコーEG & G社製MCA7700）によってカウントされ、 $\gamma$ 線エネルギースペクトルとして記録される。また、オートサンプルチェンジャや波高分析器はパーソナルコンピュータ（セイコーエプソン社製）によって制御することができるようになっており、「放射化分析プログラム」を利用すれば容易に複数個の試料の自動放射化分析が行える。次の項ではオートサンプルチェンジャも含めた具体的な操作手順について説明する。

### 6.3. 放射化分析プログラム

システム全体の立ち上げはノイズによる誤作動を防ぐため、パソコンが起動し終わってからオートサンプルチェンジャの電源を入れるようにする。通常、波高分析器は常に電源が入れられておりパソコン内のソフトで操作できるので特に触る必要はない。

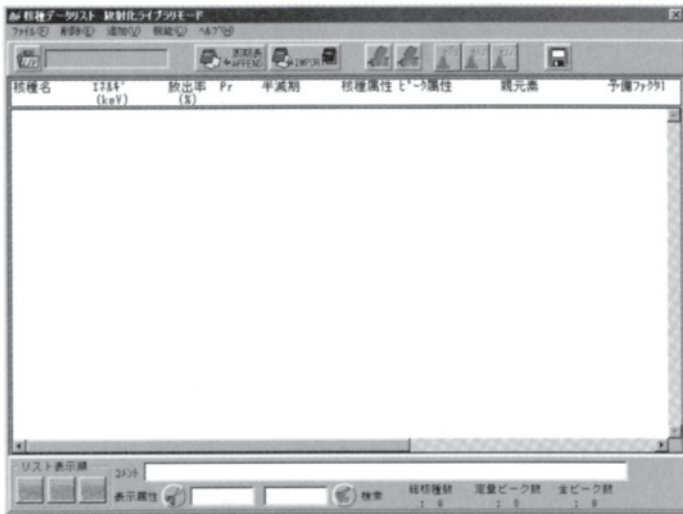
放射化分析プログラムを利用するにあたって、まずいくつか用意しておかなければならないファイルがある。それは、分析対象核種ごとのエネルギースペクトルや半減期などの情報が入ったファイル（マスターライブラリファイル）、分析に使用する標準物質に含まれる既知の元素濃度が入ったファイル（標準試料ライブラリファイル）と、気温や気圧の変化による $\gamma$ 線検出器自体の状態変化からくるチャンネルとエネルギーのずれを補正するためのファイル（エネルギー校正ファイル）である。これらは「マイコンピュータ」内にあるSegdatフォルダの中の、Livフォルダ、Stdフォルダ、Eneフォルダに



それぞれ保存する。以下に、それぞれのファイルの作成方法について述べるが、一般的な珪酸塩岩石の分析の場合には【3】を除き既存のファイルを用いて十分な分析ができる。

**【1】 マスターライブラリファイルの作成 (図4)**

放射化分析プログラムのサブメニューにあるマスターライブラリ編集のボタンをクリックすると「核種データリスト」というウィンドウが現れる (図4a)。その中にある「周期表」のボタンをクリックすると別ウィンドウに周期表が現れる (図4b)。そこで分析対象となる元素をクリックして選択していくと、各元素に対応した同位体核種が核種データリストのウィンドウにインポートされる (図4c)。

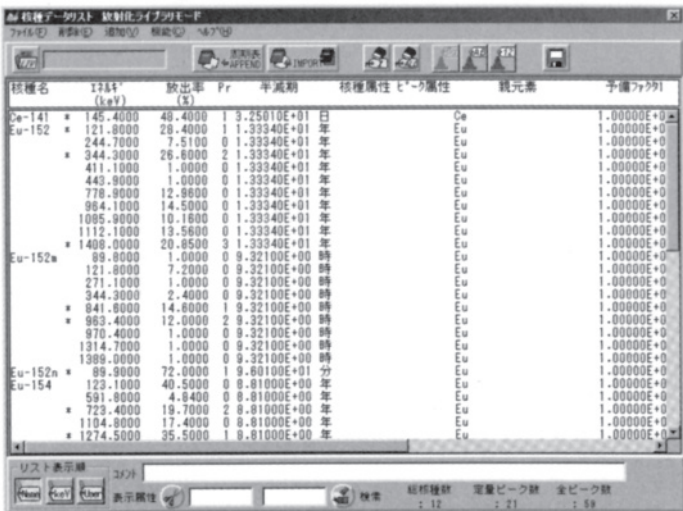


4a 核種データリスト



4b 周期表

分析対象元素を選択すると、それぞれの核種についての情報がデータリストにインポートされる。



4c

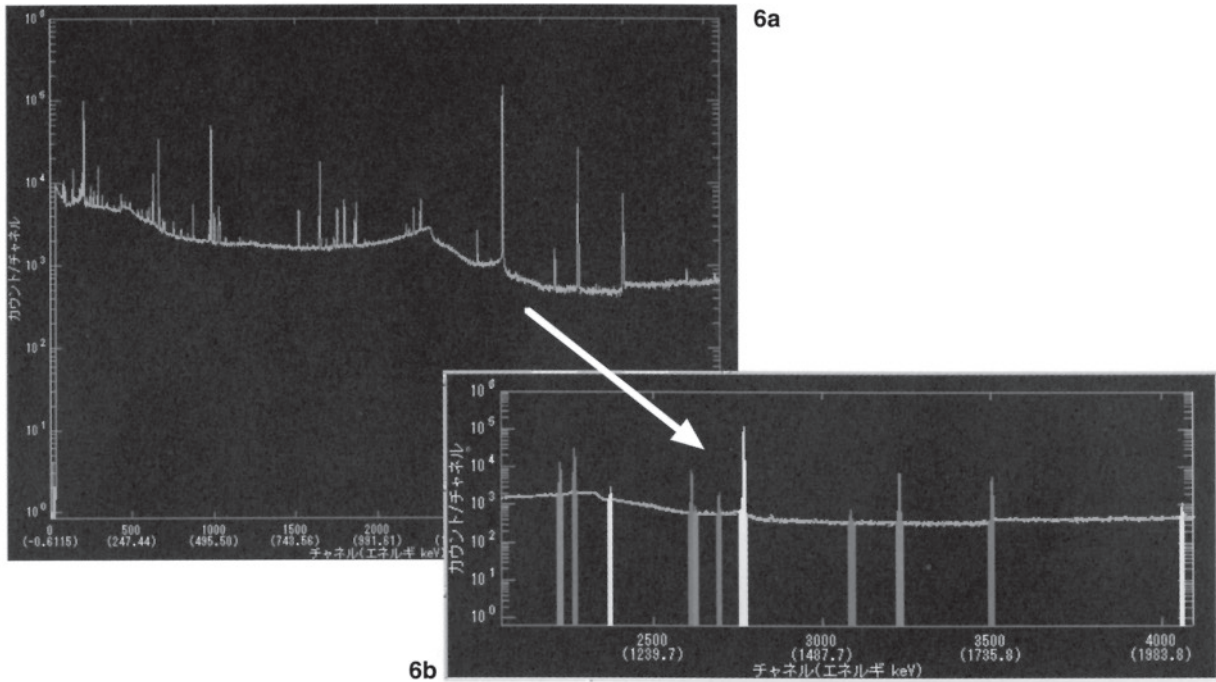
\*がついている核種は、妨害ピーク核種として登録されていることを表す。

図4. マスターライブラリファイルの作成





【3】エネルギー校正ファイルの作成 (図6)



6c

6d

簡易エネルギー校正/半値幅校正

ファイル(E) 設定(O)

No	ピーク	I補正	近似値	校正差(%)	FWHM	近似値	校正差(%)	核種名
1	50.220					19.930		
2	89.772					2.814		
3	94.788					2.191		
4	140.782					1.915		
5	152.220					3.206		
6	162.787					1.858		

ピーク 半値幅 I補正

50.220 19.930 (keV) 登録 削除

ピークへの取り込み

I補正のみ行う ... 空間線量、α線分析で使用

I補正と半値幅校正を行う ... Ge検出器によるγ線分析用

決定 キャンセル

図6. 「ガンマスタジオ」を用いたエネルギー校正ファイルの作成

まず、エネルギー校正とは、波高分析器の4096チャンネルに割り当てられるエネルギーが室温などの環境変化とともに経時変化するために、測定毎にそれを校正する作業である。

エネルギー校正ファイルの作成には「ガンマスタジオ」というソフトを使用する。メインメニューにある「ガンマスタジオ」のボタンをクリックすると「ガンマスタジオ」が立ち上がる。次に解析対象となる試料の測定日になるべく近い日に測定した試料のスペクトルファイルを読み込む（同じグループの標準試料のスペクトルファイルを用いるのが理想的）。より正確なエネルギー校正を行なうため、なるべく広いエネルギー範囲に渡って多くのピークが検出されているスペクトルファイルを用いるのが望ましい（例としてここでは地質調査所の岩石標準試料JB-1aの $\gamma$ 線エネルギースペクトル（図6a）を用いている）。スペクトルファイルを読み込んだらウィンドウ内のメニューの「計算」をクリックし、現れた項目の中から「平滑化一次微分ピークサーチ」を選択する。それによって検出されたピークには、その形に応じた幅で計算されたピーク面積の領域に色（ROI）がつく（図6b）。スペクトル上で右クリックするかメニューの「校正」の「簡易エネルギー校正」という項目を選択すると（図6c）、「ピークサーチ結果を全てエネルギー校正に使用しますか？」というダイアログが出るので「はい」をクリックする。するとエネルギー校正ファイル作成用のウィンドウが現れ、すべてのピークのチャンネル情報が取り込まれる（図6d）。その中から任意の明瞭なピークについて、以前の校正結果を参考にピークに対応する核種を同定し（取り込んだ時点で自動的に同定されることもある）、その $\gamma$ 線のエネルギーの値を入力する。ピークが不明瞭なものは選択して削除する。すべてのエネルギーの値を入力し終わったら、「ファイル」の「 $\gamma$ 線用エネルギー校正ファイル保存」から「Ge検出器による核種分析」を選択し、作成日に基づいた名前（例えば2001年1月1日作成の場合：kousei010101.ENE）をつけて、Eneフォルダの中に保存する。そのとき「コメント」欄に使用したスペクトルファイル名を書いておく（後々その校正ファイルが有効な日時を知るため）。それから「決定」または「キャンセル」ボタンをクリックし、簡易エネルギー校正を終了させる。また、エネルギー校正ファイル作成メモに、作成した校正ファイル名・作成日・作成者名・使用したスペクトルファイル名及び測定日、そして核種ごとの $\gamma$ 線エネルギーに対応したチャンネルの値を記録しておく。

#### 6.4. 自動測定解析（図7）

放射化分析プログラムでは解析に必要な資料（試料の重量などのデータやエネルギー校正ファイル）が揃っていない場合、「測定」のみを実行して、後に「解析」を別に行なうこともできるが、ここでは測定段階で必要なデータが揃っており、測定と同時に解析を行なう場合について説明する。

まず一連の試料をオートサンプルチェンジャにセットする。サンプルチェンジャには20個のテーブルがあり、その上にはアクリル製のサンプルホルダが搭載されている。さらにその中央部には適切なサイズのポリエチレン容器がセットできるようになっている部分がある。そのポリエチレン容器のできるだけ中央に試料を入れ、それをアクリルホルダにセットする。テーブルには「1」から「20」まで番号が記されているが、「1」はバックグラウンド用のテーブルなので、基本的に何もセットしないで空けておき、以降は「2」から標準試料、未知試料の順でセットしていく。

試料のセットが完了したらサンプルチェンジャが自動モードであること（チェンジャ本体のコントロールパネルで「自動」ボタンが赤色になっている）を確認して（赤色になっていないときはコントロールパネル上で「自動」ボタンを押して切り替える）、パソコンの操作に移る。パソコンのデスクトップ上にある放射化分析プログラムのアイコンをダブルクリックするとメインメニュー画面が現れる（図7a）。その中の「自動測定解析」のボタンをクリックすると、「共通パラメータ登録1」の画面になる。



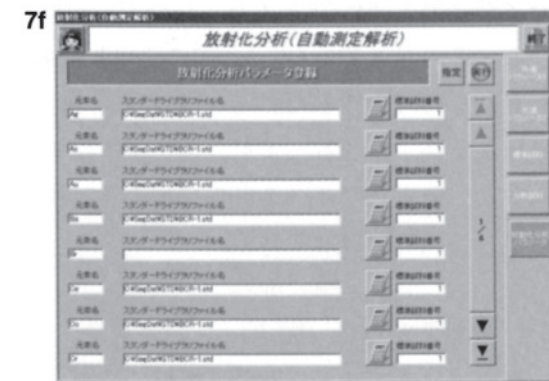
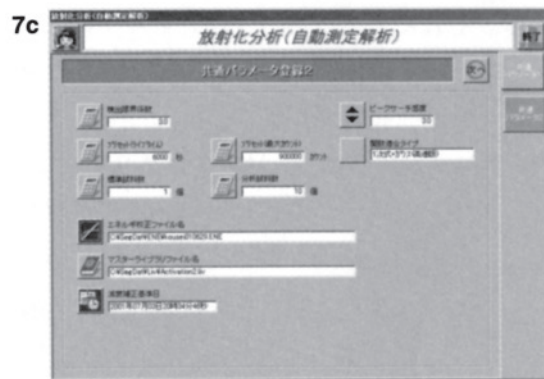
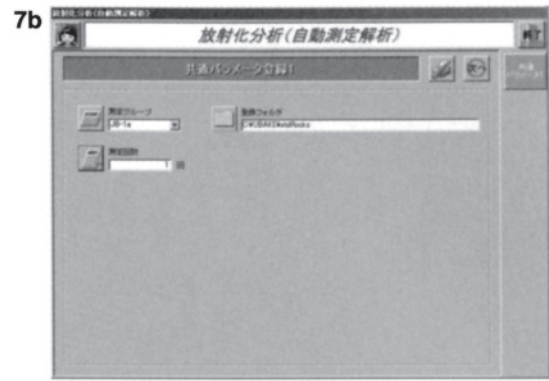
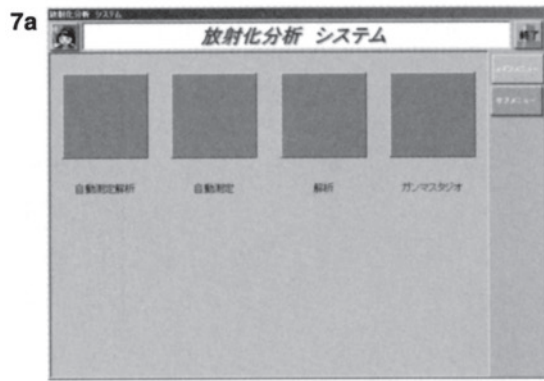


図7. 放射化分析プログラムを用いた自動測定解析の流れ

#### 【共通パラメータ登録1】(図7b)

ここでは「測定グループ」に一連の測定グループ名(例えばカプセル番号など)を入力または選択し、「登録フォルダ」にその測定グループに関するファイルの保存先を指定する。「測定回数」にはその測定が何回目であるかを入力する(ひと組の試料に対して通常短寿命核種を目的とした測定と長寿命核種を目的とした測定の2回の測定を行なう)。「次へ」ボタンをクリックすると「共通パラメータ登録1」は終了し「共通パラメータ登録2」の画面になる。

#### 【共通パラメータ登録2】(図7c)

「検出限界係数」は特に変更しなくてよい。「プリセット(ライブタイム)」には試料一つあたりの測定時間(検出器の不感時間を除く)を、「プリセット(最大カウント)」には同じく最大カウント数を入力する。いずれも入力した値に達したときその試料の測定を終了させるための項目で、通常は最大カウントの値は900000(0~9999999の範囲で入力が可能)にしておき、ライブタイムの値によって試料一つあたりの測定時間を制限する。「標準試料数」にはその測定グループ内で用いている標準試料の数を入力する。「分析試料数」には同じく未知試料の数を入力する。「エネルギー校正ファイル名」はボタンをクリックすると保存されているエネルギー校正ファイルの一覧が表示されるので、その中から最適なもの(通常は最新のもの)を選択する。「マスターライブラリファイル名」も同様にボタンをクリックし一覧の中から選択する。岩石試料の場合は「Activation.LIV」か「Activation2.LIV」でよい(2つのマスターライブラリファイルの違いは単純に分析対象元素の数の違いであり、「Activation2.LIV」の方が若干多い)。「減衰補正基準日」には、通常その測定グループの中性子照射が終了した日時を入力するが、これは別の日時であっても未知試料の元素濃度を知る上では特に関係ない。「次へ」ボタンをクリックすると「共通パラメータ登録2」は終了し、「標準試料登録」の画面になる。ただし、その測定グループについて2回目以降の測定の場合は、ただちに「サンプルチェンジャスケジュール」の画面になる。

#### 【標準試料登録】(図7d)

ここでは用いる標準試料について、重量・単位(通常はmg)・サンプル名を入力する。「フラックス補正係数」は特に変更する必要はない。すべて入力し「次へ」ボタンをクリックすると「標準試料登録」は終了し「分析試料登録」の画面になる。

#### 【分析試料登録】(図7e)

ここでも標準試料と同様に重量・単位・サンプル名を、サンプルチェンジャにセットしたサンプルの順番通りに入力する。「次へ」ボタンをクリックすると「分析試料登録」は終了し、「放射化分析パラメータ登録」の画面になる。

#### 【放射化分析パラメータ登録】(図7f)

ここでは、元素ごとに分析にどのスタンダードライブラリファイルを用いるかを指定する。「元素名」には予めマスターライブラリファイルから抽出された元素が表示されている。「指定」ボタンをクリックすると保存されているスタンダードライブラリファイルの一覧が表示されるので、その中から適切なものを選択する。標準試料を複数個用いている場合は、分析対象元素が多い順にスタンダードライブラリファイルを「指定」して、元素ごとのスタンダードライブラリファイルを置き換えていく(金や白金金属元素のように岩石試料中にわずかしか含まれない元素では試薬標準試料を用いる)。そのとき「標

準試料番号」も「標準試料登録」画面で登録した番号に合わせて変更する。すべての項目を指定・入力し「実行」ボタンをクリックすると、測定・解析条件が登録され「サンプルチェンジャスケジュール」画面になる。

#### 【サンプルチェンジャスケジュール】(図7g)

ここで「運転指示」ボタンをクリックすると運転指示画面が現れ、さらに「運転開始」「OK」ボタンをクリックすると(図7h)、自動的にサンプルチェンジャが作動し、テーブル番号「1」(前述のように通常ここには何も試料をセットせずにバックグラウンド測定を行なう)から測定が開始される。

その後は、試料が測定される度に自動的に解析がなされ、結果はパソコンに接続されたプリンタからプリントアウトされていく。また複数回の測定を行ないそれぞれの測定で複数のデータを得た測定グループに関しては、サブメニュー内の「まとめの帳表」のボタンをクリックし、「測定グループ」と「測定回数」を指定することによってその回数分の解析結果をもとに各元素について重みづけ平均をした結果をプリントアウトすることができる。

### 7. 未知試料としての岩石標準試料の分析結果

従来のものに比べて多くの改良が加えられた放射化分析プログラムを含む、放射化分析システム全体としての分析の精度・迅速性・簡便性を総合的に評価するために、アメリカ合衆国地質調査所の代表的な火成岩の岩石標準試料を用いて、日本の地質調査所の岩石標準試料の自動測定解析を行なった。今回標準物質として用いたのは、玄武岩のBCR-1、花崗岩のG-2で、分析試料として用いたのは玄武岩のJB-1a、花崗閃緑岩のJG-1aの2種類の岩石標準試料である。自己しゃへいやγ線の自己吸収の問題から、分析試料と化学組成の類似した標準物質を用いた方が誤差を小さくできることは第2節で述べた通りであるが、そのことを考慮してJB-1aの分析にはBCR-1を、JG-1aにはG-2を、それぞれ標準物質として用いている。

標準物質としてのBCR-1およびG-2中の元素存在度は、それぞれGladney *et al.* (1990), Gladney *et al.* (1992) による値を用いた(表1)。

JB-1aを10試料とBCR-1を3試料、およびJG-1aを10試料とG-2を3試料、それぞれ1つの同じカプセルに封入し、前者をbasaltグループ、後者をgraniteグループとして中性子照射を行なった。放射化された各グループは前述の手順に従って、1回目は中性子照射後5日～7日間の冷却期間を置いて1試料あたり6000秒、2回目は照射後14日～16日の間に12000秒の合計2回の測定・解析を、それぞれのグループで独立に行なった。

表1. 本研究における分析で標準物質として用いた米  
国地質調査所発行の岩石標準試料 BCR-1 (玄武  
岩) および G-2 (花崗岩) 中の元素存在度\*

element	BCR-1	G-2
Na (%)	2.42	3.02
K (%)	1.40	3.72
Sc (ppm)	32.6	3.5
Cr (ppm)	16	8.7
Fe (%)	9.41	1.88
Co (ppm)	37	4.6
Ni (ppm)	13	5
Zn (ppm)	129.5	86
Se (ppb)	88	0.25
As (ppm)	0.65	0.07
Br (ppb)	72	200
Rb (ppm)	47.2	170
Sr (ppm)	330	478
Zr (ppm)	190	309
Ag (ppb)	27	0.04
Sb (ppm)	0.62	0.07
Cs (ppm)	0.96	1.34
Ba (ppm)	681	1882
La (ppm)	24.9	89
Ce (ppm)	53.7	160
Nd (ppm)	28.8	55
Sm (ppm)	6.59	7.2
Eu (ppm)	1.95	1.4
Tb (ppm)	1.05	0.48
Dy (ppm)	6.34	2.4
Tm (ppm)	0.56	0.18
Yb (ppm)	3.38	0.8
Lu (ppm)	0.51	0.11
Hf (ppm)	4.95	7.9
Ta (ppm)	0.81	0.88
W (ppm)	0.44	0.2
Re (ppb)	0.84	—
Au (ppb)	0.66	1.03
Th (ppm)	5.98	24.7
U (ppm)	1.75	2.07

\*Gladney *et al.* (1990; 1992) による



< basalt グループ >

まず、BCR-1 を標準試料として JB-1a を分析した結果を Imai *et al.* (1995) による推奨値と比較して表 2 および図 8 に示した。表 2 に示した測定値のなかで計数誤差が最も少なく、精度良く測定されているのは、ナトリウム、スカンジウム、鉄、コバルトおよびサマリウムである。これら 5 元素の測定値における試料間の変動係数 (1 $\sigma$ ) はそれぞれ 2.2%, 2.4%, 2.7%, 2.5% および 2.7% である。

次に分析結果を元素ごとに検討する。表 2 に示されるように、ナトリウム、スカンジウム、鉄、コバルト、ランタン、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、トリウムおよびウランは精度・確度ともに高く、本分析は充分信頼するに足るものであることがわかる。これは Tanaka *et al.* (1986) による BCR-1 を標準試料

に用いた JB-1 の分析結果とはほぼ同様の傾向であるが、タンタルの確度が向上している点が異なる。この理由として考えられるのは、比較対象として用いた Imai *et al.* (1995) による推奨値が 1986 年当時に用いられていた値 (3.6 ppm) よりもより確かなもの (現在は 1.93 ppm) になったと考えるのが妥当であろう。

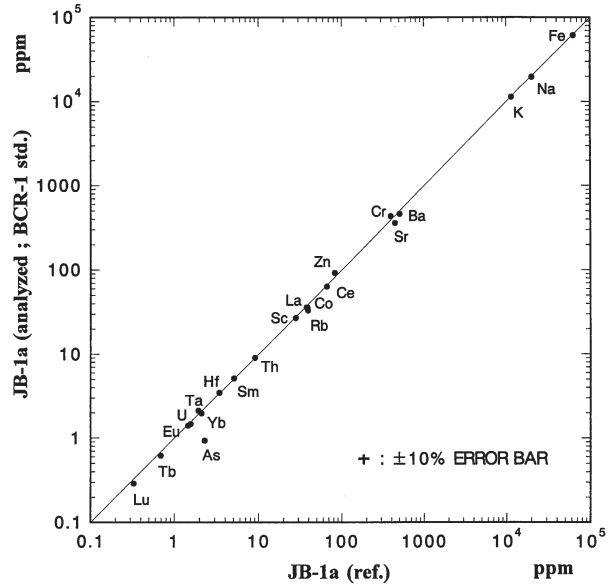


図 8. 米国地質調査所発行の岩石標準試料 BCR-1 (玄武岩) を標準物質として JB-1a (玄武岩) を分析した結果と JB-1a の推奨値 (Imai *et al.* 1995) との比較図

表 2. 米国地質調査所岩石標準試料 BCR-1 を標準物質として測定した JB-1a の分析結果

element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean $\pm$ $\sigma$	ref.*
Na (%)	1.98	2.00	1.92	1.97	1.97	2.03	1.96	1.96	1.87	1.97	1.96 $\pm$ 0.04	2.03
K (%)	1.11	1.06	1.14	1.34	1.17	0.99	1.28	1.16	1.07	1.03	1.13 $\pm$ 0.11	1.16
Sc (ppm)	27.4	27.3	26.2	27.1	27.2	28.0	26.9	26.9	25.7	27.4	27.0 $\pm$ 0.65	27.9
Cr (ppm)	449	435	431	431	441	441	426	426	408	441	433 $\pm$ 11.4	392
Fe (%)	6.30	6.25	5.93	6.15	6.14	6.40	6.09	6.12	5.84	6.22	6.14 $\pm$ 0.17	6.33
Co (ppm)	36.8	36.5	35.1	35.7	35.9	37.6	35.8	35.8	34.6	37.0	36.1 $\pm$ 0.90	38.6
Zn (ppm)	85	87	90	93	100	100	91	145	81	90	92.4 $\pm$ 19	82.1
As (ppm)	0.93	0.86	0.90	1.09	0.73	0.99	1.07	0.93	0.75	1.05	0.93 $\pm$ 0.13	2.3
Rb (ppm)	34	33	37	29	39	29	37	33	27	44	33.1 $\pm$ 5.31	39.2
Sr (ppm)	471	315	292	301	442	361	—	332	275	454	360 $\pm$ 76	442
Ba (ppm)	453	471	427	492	451	542	440	483	411	452	462 $\pm$ 37	504
La (ppm)	36.7	36.3	35.0	36	36.2	37.6	36.3	35.9	34.5	36.3	36.1 $\pm$ 0.87	37.6
Ce (ppm)	65.4	65.8	61.7	64.1	64.0	66.0	62.9	62.5	58.3	65.3	63.6 $\pm$ 2.36	65.9
Sm (ppm)	5.22	5.30	4.94	5.06	5.23	5.31	5.19	5.15	4.90	5.12	5.14 $\pm$ 0.14	5.07
Eu (ppm)	1.46	1.41	1.23	1.29	1.40	1.45	1.48	1.40	1.39	1.59	1.41 $\pm$ 0.10	1.46
Tb (ppm)	0.49	0.59	0.64	0.55	0.67	0.67	0.74	0.80	0.39	0.68	0.62 $\pm$ 0.12	0.69
Yb (ppm)	2.00	2.02	1.88	2.03	2.05	2.07	1.92	2.01	1.85	1.89	1.97 $\pm$ 0.08	2.1
Lu (ppm)	0.29	0.31	0.25	0.30	0.31	0.30	0.29	0.27	0.28	0.28	0.29 $\pm$ 0.02	0.33
Hf (ppm)	3.60	3.41	3.48	3.61	3.61	3.71	3.22	3.38	3.25	3.22	3.45 $\pm$ 0.18	3.41
Ta (ppm)	2.23	1.99	1.90	2.02	2.22	2.29	2.20	2.31	1.81	2.26	2.12 $\pm$ 0.18	1.93
Th (ppm)	9.19	8.69	8.4	9.22	9.24	9.47	8.85	9.10	8.60	9.28	9.00 $\pm$ 0.35	9.03
U (ppm)	1.37	1.45	1.33	1.50	1.15	1.64	1.35	1.69	1.58	1.59	1.47 $\pm$ 0.17	1.57

JB-1a (standard: BCR-1)

計数誤差 10% 以上は 2 ケタで表示

\*Imai *et al.* (1995) による

本分析結果の試料間における精度に関しては、Tanaka *et al.* (1986) による JB-1 の分析結果に比べて、最も精度の良かった元素についても約 2 倍の誤差が認められる。しかし、個々の測定データに附随する計数誤差においてはこれらの元素はどれも 1% 以下で測定されているため、これは試料の不均一性もしくは測定時におけるジオメトリーの相違を反映しているものと考えられる。ただ、中性子照射時間を 36 分の 1 (3 時間→5 分) にしたことおよび、測定回数を 3 回から 2 回にしたことと測定時間を 8000 秒から 6000 秒へと短くしたことを考慮すると、2 倍の誤差があるとはいえ、多試料の迅速な分析においては、本研究での分析結果は十分に満足すべきものであると言える。

### < granite グループ >

G-2 を標準物質として JG-1a を分析した結果を表 3 および図 9 に示す。ここに示されるようにほとんどの元素について、JB-1a の分析結果と同様に精度・確度ともに平均値は Imai *et al.* (1995) の値の  $\pm 10\%$  以内に納まっており、満足すべき結果と言える。

JG-1a では検出できなかったツリウム (Tm) が JG-1a では測定できているものの、その値は推奨値と大きく異なっている。これは、個々の測定において数十から数百%にもなった計数誤差の大きさのためであると考えられる。ツリウムなどのような中性子吸収断面積が小さい元素は放射化効率が低いために放射性核種が生成されにくく、 $\gamma$ 線の放出も微小なものとなり、含有量が少ない場合放射化分析で精度良く定量することは難しいと言える。

ランタン (La) は表 2 に示すように個々の測定データに附随する計数誤差は小さいものの、測定間のばらつきが JB-1a の場合と比べてわずかではあるが大きいことが注目される。しかもこのランタンに見られる傾向はセリウムおよびサマリウムにも共通して見られる。つまり、ランタンが高めに測定されている試料はセリウム、サマリウムも高めであり、その逆もまた同様である。このことからランタンをはじめとする希土類元素の測定値のばらつきは測定システムに起因するものではなく、試料における元素濃度の偏在 (不均一性) を反映しているものと考えられる。

このことは、Kamioka and Tanaka (1989) においても指摘されており、JG-1 と JG-1a について分析結果の比較検証が行なわれている。JG-1a は JG-1 と同一露頭から得られた試料であり、その調整にはより注意が払われ、粉碎時の微量元素の混入も少なく、粒度もより細かくなっているとされており、検証のために用いられた試料重量は平均 68.0 mg である。両者の結果の比較によると、偏在するジルコン中に数%含まれるハフニウムについては、JG-1 の変動係数 ( $1\sigma$ ) が 12% であるのに対し、JG-1a では 5% と半分以下となって、サンプリングエラーの影響は少なくなっているが、一方希土類元素やトリウムに関しては両者でほとんど差がなく、JG-1a でも計数誤差を大きく超えたばらつきが確認されている。

以上のことから、比較的少量 (数十~数百ミリグラム) の試料を用いた酸性岩中の微量元素分析にお

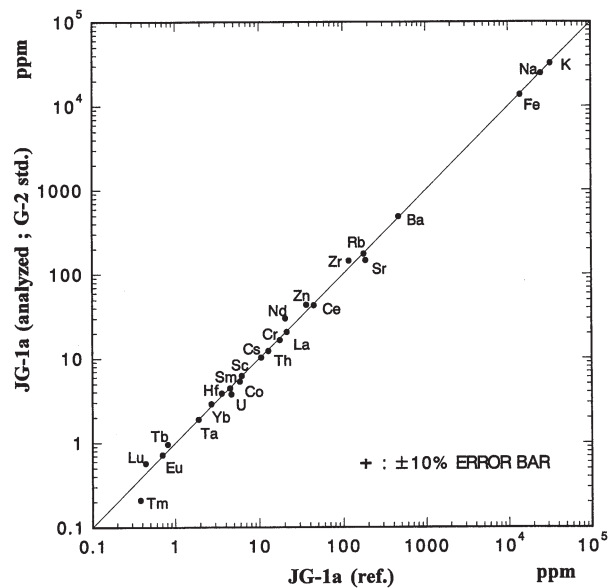


図 9. 米国地質調査所発行の岩石標準試料 G-2 (花崗岩) を標準物質として JB-1a (花崗閃緑岩) を分析した結果と JG-1a の推奨値 (Imai *et al.* 1995) との比較図

いては、目的元素の濃度や試料粉末の細かさによってはサンプリングエラーの可能性を考慮する必要があり、その試料粉末の均一性には充分過ぎるくらいの注意を払うべきであろう。

表3. 米国地質調査所岩石標準試料 G-2 を標準物質として測定した JG-1a の分析結果

element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean ± σ	ref.*
Na (%)	2.47	2.49	2.52	2.49	2.48	2.49	2.37	2.35	2.40	2.48	2.46 ± 0.06	2.51
K (%)	3.16	3.57	3.39	3.29	3.22	3.15	3.03	2.80	3.22	3.40	3.22 ± 0.21	3.29
Sc (ppm)	6.17	6.30	6.50	6.15	6.36	6.51	5.91	5.89	6.10	6.35	6.22 ± 0.22	6.21
Cr (ppm)	14.5	21.2	14.9	15.7	19.2	18.1	15.5	14.4	15.2	17.8	16.7 ± 2.3	17.6
Fe (%)	1.36	1.40	1.43	1.34	1.42	1.44	1.32	1.31	1.35	1.39	1.37 ± 0.05	1.4
Co (ppm)	5.70	5.18	5.42	5.35	5.57	5.69	4.95	5.10	5.34	5.02	5.33 ± 0.27	5.9
Zn (ppm)	39.8	48.7	45.0	42.7	41.4	46.8	40.2	42.1	41.6	48.7	43.7 ± 3.4	36.5
Rb (ppm)	180	177	179	171	175	184	167	167	165	183	175 ± 6.9	178
Sr (ppm)	124	166	132	134	128	151	134	148	131	216	146 ± 27	187
Zr (ppm)	135	140	Å	143	143	180	135	—	136	—	145 ± 16	118
Cs (ppm)	10.2	10.1	10.9	10.2	10.7	10.8	9.58	9.91	10.1	10.35	10.3 ± 0.41	10.6
Ba (ppm)	491	493	498	515	470	506	434	464	516	459	485 ± 27	470
La (ppm)	22.8	22.1	21.2	20.9	21.7	19.5	20.0	19.2	19.1	21.4	20.8 ± 1.3	21.3
Ce (ppm)	47.4	46.5	42.1	43.7	46.4	41.7	39.8	38.5	40.9	43.9	43.1 ± 3.0	45
Nd (ppm)	—	28.6	55	21.7	29.2	—	—	24.2	21.9	—	30.1 ± 4	20.4
Sm (ppm)	4.64	4.75	4.53	4.43	4.69	4.31	4.19	4.17	4.25	4.45	4.44 ± 0.21	4.53
Eu (ppm)	0.78	0.74	0.70	0.74	0.77	0.73	0.62	0.65	0.71	0.79	0.72 ± 0.06	0.7
Tb (ppm)	0.93	1.06	1.04	1.03	1.07	0.99	0.95	0.70	0.92	0.92	0.96 ± 0.11	0.81
Tm (ppm)	0.20	0.25	0.36	0.17	0.16	0.30	0.15	0.15	0.15	0.19	0.21 ± 0.07	0.38
Yb (ppm)	2.86	2.80	2.90	2.95	3.10	2.97	2.80	2.59	2.78	2.94	2.87 ± 0.14	2.7
Lu (ppm)	0.55	0.54	0.62	0.54	0.61	0.58	0.53	0.54	0.52	0.62	0.57 ± 0.04	0.44
Hf (ppm)	3.89	3.67	3.87	4.54	4.03	3.93	3.43	3.09	3.58	4.34	3.84 ± 0.42	3.59
Ta (ppm)	1.74	2.04	2.07	1.82	1.99	1.90	1.65	1.76	1.83	2.06	1.89 ± 0.15	1.9
Th (ppm)	12.3	12.9	12.2	13.6	13.2	11.8	11.5	11.6	12.0	12.1	12.3 ± 0.69	12.8
U (ppm)	3.38	3.47	3.88	3.49	3.34	3.59	3.29	4.99	4.49	3.66	3.76 ± 0.56	4.69

JG-1a (standard: G-2)

計数誤差 10%以上は 2 ケタで表示

\*Imai et al. (1995) による

## 8. 結 論

今回、中性子放射化分析を用いて岩石粉末試料において容易に・精度良く・迅速に・多量に、そしてより安価に多元素の分析を行うことを目的として、以下のことを行なった。

- (1) 試料の封入作業の平易化およびルーチンワーク化により、実験者の作業負担を軽減することができた。
- (2) 多元素分析において適度な精度が得られる必要最低限の中性子照射時間を見極め、その結果として、取扱いが容易なポリエチレンを用いた試料封入法による短時間照射での放射化分析が可能となった。これは分析試料数を増やせるだけでなく、経費の削減という点においても多大なメリットである。
- (3) ハードウェアおよびソフトウェアのバージョンアップを図り、測定・解析における作業の大幅な自動化を行った。これにより測定試料の入れ替えや煩雑な計算に割かれる時間が削減され、時間を有効利用できるようになった。
- (4) また、岩石標準試料を実際に用いての放射化分析を行なった結果、玄武岩-花崗岩の化学組成を持つ試料について、ナトリウム、スカンジウム、鉄、コバルト、ランタン、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、トリウムについては 5%以内の精度および確度で、クロム、亜鉛、セシウム、バリウム、ネオジウム、テルビウム、ウランについては 10%以内の精度および確度で元素分析が可能であることがわかった。



以上のことから、試料ひとつあたりの中性子照射時間、測定時間および費用と、その結果としての各元素濃度の精度および確度を考慮すれば、今回の結果は多数の地質試料の多元素精密分析においては充分妥当なものだと言える。また以上の改善点によって、地質試料について年間1500試料以上の測定・解析が可能となった。

## 文 献

- Gladney, E. S., Jones, E. A., Nikell, E. J. and Roelants, I. (1990) 1988 Compilation of elemental concentration data for USGS BCR-1. *Geostandards Newsletter* **14**: 209-359.
- Gladney, E. S., Jones, E. A., Nikell, E. J. and Roelants, I. (1992) 1988 Compilation of elemental concentration data for USGS AGV-1, GSP-1 and G-2. *Geostandards Newsletter* **16**: 111-300.
- 橋本芳一 (1978) 『放射化分析の実際』 講談社
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 recommended or preferable values for major, minor and trace elements in five GSJ reference samples. *Geostandards Newsletter* **19**: 135-213.
- 上岡 晃 (1989) 「機器中性子放射化法による地質試料の分析とその問題点 — 地質調査所岩石標準試料による検討—」 *地質学雑誌* 95, 835-850 頁
- 日下 譲 (1973) 『放射化分析』 共立出版
- 田中 剛・上岡 晃・山中宏青 (1988) 「放射化分析用放射線自動計測・解析システムの開発と岩石標準試料の分析」 *地質調査所月報* 39, 537-557 頁
- セイコー・EG & G 株式会社 (2000) 『放射化分析プログラム操作説明書 Rev. 1.0』 セイコー・EG & G 株式会社
- セイコー・EG & G 株式会社 (2000) 『Spectrum Navigator オペレーションマニュアル Rev. 1.71』 セイコー・EG & G 株式会社
- セイコー・EG & G 株式会社 (1999) 『エネルギー校正オペレーションマニュアル, Rev. 1.30』 セイコー・EG & G 株式会社
- セイコー・EG & G 株式会社 (1999) 『核種ライブラリ作成オペレーションマニュアル, Rev. 2.10』 セイコー・EG & G 株式会社
- セイコー・EG & G 株式会社 (1996) 『7700 スーパーグラフィック MCA, Rev. 1.01』 セイコー・EG & G 株式会社