

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25246038

研究課題名(和文)大強度パルス及び連続中性子を駆使した革新的元素・同位体分析技術の開発と応用・評価

研究課題名(英文) Development of innovative technique for determining elemental and isotopic contents by using high intense pulsed neutrons and continuous neutrons

研究代表者

海老原 充 (Ebihara, Mitsuru)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：10152000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：J-PARC MLFで得られる大強度パルス中性子を使う事により即発ガンマ線分析(PGA)と中性子共鳴捕獲分析(NRCA)を組み合わせた革新的な非破壊測定技術を開発した。この手法では、PGAとNRCAの両方の結果を同時に得られるだけでなく、どちらの手法でも測定出来ない試料でも分析することができる。混合標準試料を用いた実験により、有用性と有効性を実証するとともに、簡単に正確な補正法を開発することによって、その分析法の実用化に成功した。さらに、宇宙化学や環境科学の試料等に適用し、分析法の評価をした。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel non-destructive analytical technique that combines prompt gamma-ray analysis (PGA) and time-of-flight elemental analysis (TOF) by using an intense pulsed neutron beam at the Materials and Life Science Facility of Japan Proton Accelerator Research Complex. It allows us to obtain analytical results from the both methods at the same time. In addition, it can be used to quantify elemental concentrations in the sample, to which neither of these methods can be applied independently. A simple and accurate correction method for practical use was also developed for data processing in the TOF-PGA analysis. The effectiveness and the usefulness of the developed TOF-PGA method were confirmed by measuring of a composite reference sample. Moreover, its applicability was validated by analyzing of representative materials in several fields, such as cosmochemistry and environmental science.

研究分野：宇宙化学、放射化学、分析化学

キーワード：非破壊元素分析 即発ガンマ線分析 中性子共鳴捕獲分析 TOF-PGA J-PARC MIF ANNRI

1. 研究開始当初の背景

微量元素の定量法には ICP 質量分析法 (ICP-MS)、加速器質量分析法など、それぞれ優れた特徴を持つ分析法が開発されてきたが、試料の物理的状態や、目的元素、課せられた測定精度、測定時間等の条件によっては十分対応出来ない場合が少なくない。最近の高付加価値金属や半導体などの不純物定量、リサイクル金属中の微量トランプ元素定量や環境試料中の重金属汚染検査等においては、前処理の困難さ等のため新しい分析法の開発が求められている。特に、非破壊元素分析法は、科学的に重要な試料、希少価値の高い試料などを分析する際に欠くことの出来ないツールとなっている。それらの試料は学術的価値の高い研究成果をもたらすと期待されるが、複雑な成分を持つ試料の場合には分析出来ない事も多く、非破壊分析法のブレークスルーが切望されている。

中性子を用いた非破壊分析法に即発ガンマ線分析 (Prompt gamma-ray analysis, PGA)がある。PGA は中性子捕獲反応で放出される即発ガンマ線を Ge 検出器で検出し、そのエネルギーから定性分析を行い、本数から定量分析を行う元素分析法である。また、放出される即発ガンマ線のエネルギーは核種によって異なり、核種を区別できることから核種分析とも呼ばれている。試料は殆どの場合に前処理の必要がなく (化学分離等の必要がなく) 試料中に含まれる元素を一度の測定で求めることができ、試料の種類や組成の影響を受け難い (マトリクス効果が小さい)。さらに、中性子は透過力が高いため試料全体の平均値を求めることができる。これらの利点から貴重な試料 (例えば隕石や土器など) や破壊分析が困難な試料 (例えばプラスチックやガラス等) の分析に有効であり、宇宙化学、環境、考古学、材料などの分野で用いられてきた。

パルス中性子を用いた非破壊分析法としては、中性子共鳴捕獲分析法 (neutron resonance capture analysis: NRCA)が知られている。NRCA は、中性子と標的核が持つエネルギーと複合核の励起準位のエネルギーが等しくなる場合にきわめて強い反応、いわゆる共鳴反応を用いており、パルス化された中性子ビームを飛行時間法によってエネルギー弁別し、得られる共鳴ピークのエネルギーとその強度から分析を行う手法である。NRCA は PGA ほど普及していないが、PGA と同じく多元素を同時に非破壊で分析する事が可能であるため、考古学や材料などの分野で用いられている。

PGA と NRCA はともに優れた特長を持つ分析手法ではあるが、Ge 検出器のガンマ線のエネルギー分解能は有限であるため、複雑な元素構成をもつ試料を分析した際には、目的とする元素のガンマ線に他の元素からのガンマ線が重なり、共鳴ピークも重なってし

まうことがある。そのような複雑なスペクトルは解析が非常に困難となり、誤った結果を導きかねない。

2. 研究の目的

原子力機構 (東海村) は、世界最高水準の大強度パルス中性子が得られる J-PARC 物質・生命科学実験施設を有する。我々のグループはこの施設において精密ガンマ線測定装置を開発してきた。本研究では、非破壊分析法にブレークスルーをもたらす分析法を開発するため、核データ研究のために開発された先進的な中性子捕獲断面積測定技術を微量元素分析に応用し、前処理を必要とせず、迅速かつ高感度分析が可能な最先端の分析法を開発することを目指す。

3. 研究の方法

ガンマ線のエネルギーは元素 (核種) 毎に固有の値を持つため、中性子放射化分析では中性子捕獲核種の放出するガンマ線のエネルギーを測定する。また、中性子捕獲反応断面積は、殆どの元素 (核種) において高エネルギー領域に共鳴 (中性子捕獲反応断面積の鋭いピーク) を持つ。この共鳴の中性子エネルギーも核種毎に異なるため、ガンマ線のエネルギーと共鳴エネルギーの2つを同時に測定して分析出来れば、高いシグナル・ノイズ比を達成出来る。しかし、実用分析に適用するためには、高効率・高性能な装置を用いる必要がある。J-PARC の施設内に開発された中性子核反応測定装置 (ANNRI) は、全立体角を覆うガンマ線エネルギー分解能が非常に高い Ge 検出器とアンチコンプトン用 BGO 及び高性能なデータ収集系から構成され、この2つのエネルギーを同時に測定して高精度な分析を行うための能力を有する世界で唯一の装置と言える (図1)。これを組み入れた元素分析装置を開発すれば最先端の高感度、高元素選択性のある定量装置となる。

ANNRI では MLF にある核破砕中性子源からの大強度パルス中性子ビームを利用する事ができる。時間構造を持つ中性子ビームの大きな利点は飛行時間法を効果的に利用する事が出来る事にある。そのため、ANNRI では PGA を行う事ができるほか、高エネルギーの中性子も利用できるため、中性子捕獲反応における共鳴を使った分析法である NRCA も行う事が出来る。元素 (核種) の同定のために PGA ではガンマ線のエネルギーを用い、NRCA では中性子のエネルギーを用いるため、PGA と NRCA では性質の異なる情報が得られる。もし、同じ検出器でガンマ線と中性子のエネルギーを取得すれば、それらの相関も利用した新しい分析 (TOF-PGA) も出来るはずである。しかし、これまで PGA と NRCA では、それらの手法に最適な種類の検出器が用いられており、同じ検出器を用いて同時に測定することが出来る施設は無かった。

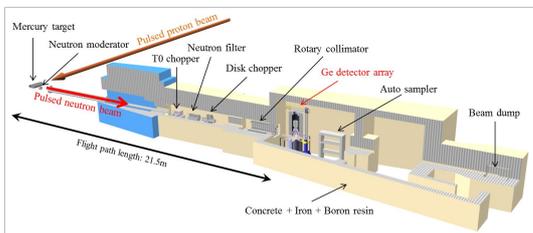


図1. 中性子核反応測定装置 ANNRI

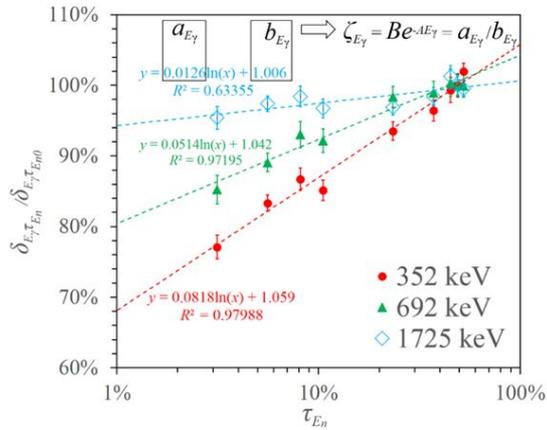
我々は高強度パルス中性子ビームの利用に加え、多数の Ge 検出器を中性子ビームに近接させて設置してガンマ線の検出効率を出来る限り大きくし、 ${}^6\text{LiF}$ や ${}^6\text{LiH}$ による中性子遮蔽、ADC と DSP(Digital Signal Processor) を搭載したエネルギーボードとタイミングボード、FPGA (Field - Programmable Gate Array) を搭載したコインシデンスボードによって構成されたデータ収集系を用いる事で PGA と NRCA を同時に行う事を可能とする。新しい非破壊元素分析法は即発ガンマ線分析と中性子共鳴捕獲分析を組み合わせたものであるため、TOF-PGA と呼ぶ。また、TOF-PGA を確立させるために必要な各種補正(デッドタイム、中性子ビーム強度、ガンマ線減衰)、ピーク解析法、解析ソフトウェア、データベース等の開発を行う。さらに、確立した手法を標準試料、宇宙化学的試料、環境試料などに適用して、その評価を行う。

4. 研究成果

(1) TOF-PGA 法の確立

補正法の確立

ANNRI において用いられているデータ収集系は大強度中性子ビームと多数の Ge 検出器によってもたらされる高イベントレートに対応するため、VME ベースの ADC と DSP を搭載したエネルギーボードとタイミングボード、FPGA を搭載したコインシデンスボードによって構成されており、Ge 検出器-Ge 検出器との同時計数測定、BGO 検出器-Ge 検出器との反同時計数測定、および中性子飛行時間測定を一度に行える。これらのボードは高速化のためにバッファーを多段階に配置しており、さらにエネルギーボードはアナログでのパルス成形とデジタル処理が混在していることもあって、データ収集におけるデッドタイム、パイルアップ補正係数を求める事は容易ではない。デッドタイムはランダムパルサーによって得られるシグナルをガンマ線によるシグナルと同じように、測定中にデータ収集系に入力することによって、その数え落としから得る事ができる。これは、データ収集系は複雑な処理を行うが試料からのガンマ線によるシグナルもランダムパルサーによるシグナルも同じ処理を行うためである。パイルアップは、データ収集系のトリガシステムや図2. デッドタイム とパイルアップ補正係数 との相関図



パルスのアンダーシュートなどの影響によって、ガンマ線のエネルギーが小さく、デッドタイムが高いほど影響を受けやすい。図2にパイルアップ効果の実験値とそれから得られた経験式による値(破線)を示す。これから任意のエネルギーのガンマ線に対する補正係数が得られ、デッドタイム95%程度まではパイルアップによる効果が正確に補正できるようになった。

また、定量値を得るためには中性子ビームの自己遮蔽効果(NA)とガンマ線の自己遮蔽効果(GA)の補正が重要である。この補正係数を得るため、PHITS によるシミュレーションを実施した。図3.にシミュレーションで用いた検出器体系と0.1mmと6mm厚のFe試料の場合のガンマ線分布を示す。図中の一番外側にBGO検出器があり、その内側にクラスターGe検出器がある。クラスターGe検出器の前には中性子遮蔽材として用いている同位体濃縮 ${}^6\text{LiH}$ と ${}^6\text{LiF}$ が設置されている。また、水平面上に同軸型Ge検出器が8台設置されているが、同軸型Ge検出器用のBGO検出器は入っていない。この計算において、同軸型Ge用のBGO検出器が考慮されていない事による影響は小さいと考えられる。

NAはPHITSによるシミュレーションで試料中に中性子捕獲反応を起こす原子核の数を、中性子捕獲断面積と試料中の原子核数をかけたもので割る事によって得られ、GAはPHITSからダイレクトに得られる。図4.にGAの計算の一例を示す。この図は0.1mmから6mm厚までのFe試料から放出される352keVのガンマ線のGAの計算である。ガンマ線ソースの分布は中性子ビームの自己遮蔽効果も考慮されているため、厚い試料(6mm)ではビーム入射側に偏りがあることが分かる(図3.左下)。殆どガンマ線の自己遮蔽効果を受けない0.1mm厚の試料とかなり大きな影響を受ける6mmの試料のスペクトル(図4.)が青と赤の線で示してあり、このピークカウントの変化からGAが求まる。NAとGAを中性子エネルギー、ガンマ線エネルギー、試料の構成元素を変えて計算し、後述するカウント補正に用いることが出来る。

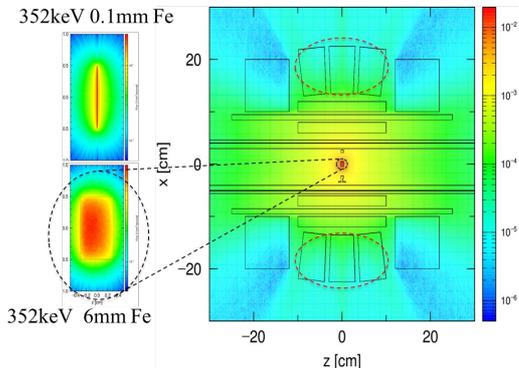


図3. PHITS で用いた検出器体系と 0.1mm, 6mm 厚の Fe 試料のガンマ線分布

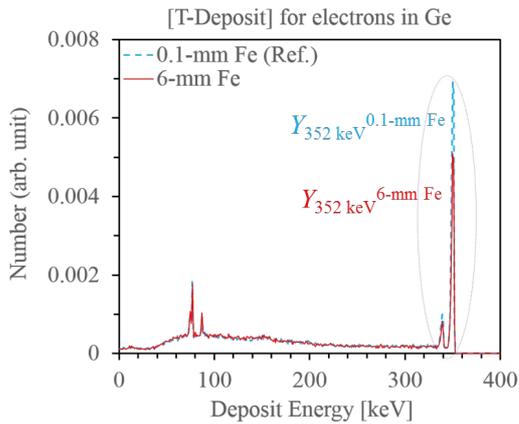


図4. 0.1mm と 6mm 厚の鉄試料のシミュレーション計算で得られるガンマ線スペクトル

TOF-PGA 実証実験

実証実験のため、Co, Cd, Ag, Au, Ta を混合した試料の測定を行った。これらの元素は標準試料やバックグラウンド測定におけるノッチフィルターとして用いられるものであり、単元素試料の場合、PGA でも NRCA でも容易に測定する事が出来るものである。しかし、それらを混合してしまうと、ガンマ線や共鳴が重なり合ってどちらの分析法でも解析が困難となってしまうことがある。図5.(上) に示すように PGA スペクトル上の Co のガンマ線は、Cd や Ta など混合した元素の他にバックグラウンドガンマ線である Fe や Ge など重なってしまっている。NRCA で得られる TOF スペクトル (図5 (下)) の場合では、Co の共鳴ピークが1つだけ観測されるが、Co の共鳴ピークは幅が広い事もあり、Ta や Ag などのピークと重なり、非常に複雑な形状となってしまう。このようなピークを解析して、正確な値を求める事は非常に困難である。つまり、この混合試料を従来法である PGA, NRCA で測定した場合には、どちらの手法を用いても誤った分析値を出してしまう危険性があることを意味する。

一方、TOF-PGA の3次元スペクトルを図6. に示す。この3次元スペクトルからは、ガンマ線でゲートをかかけた TOF スペクトルと共鳴

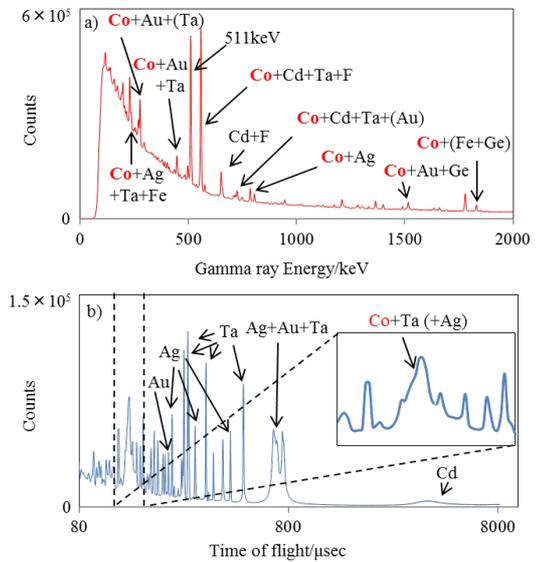


図5. 混合試料の PGA(上), NRCA(下) スペクトル

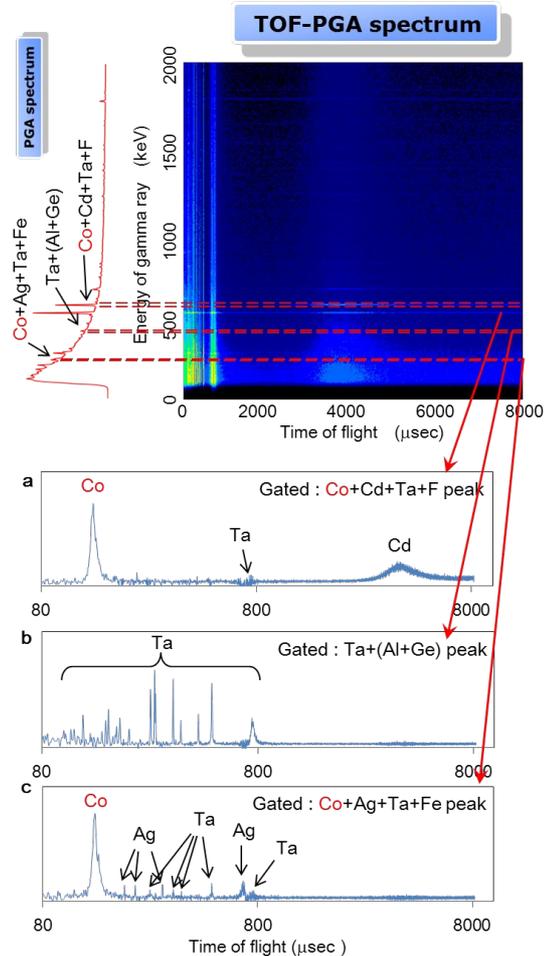


図6. 混合試料の TOF-PGA スペクトル

でゲートをかかけたガンマ線スペクトルの2種類のスペクトルが得られる。どちらのスペクトルでもほぼ純粋な Co のピークが得られており、TOF-PGA 手法の有効性と有用性が実証された(図 6a, b, c はガンマ線にゲートをかかけた TOF スペクトル)。また、Co だけでなく、図6b. のように Ta などの他の元素にも適用で

きる。

(2) TOF-PGA 法の適用

隕石試料の測定

隕石は今から 45 ~ 46 億年前に他の太陽系物質と同時に作られたものであり、その後の変成作用をほとんど、あるいは全く経験していないため、太陽系初期の形成や変遷の環境を知るための研究対象となりうる唯一の物質である。隕石は含有物の比率(鉄とケイ酸塩)によって、鉄隕石、石鉄隕石、石質隕石と分類される。これらのうち鉄隕石に分類される Gibeon 隕石の測定を行った。測定で得られた従来法である PGA スペクトルと TOF-PGA のスペクトルを示す。TOF-PGA スペクトルは PGA と比較するため、Co の共鳴にゲートをかかけたゲートスペクトルを示す。TOF-PGA では明らかにシグナル・ノイズ比が向上しており、確度の高い測定結果が得られることが分かる。また、鉄隕石と隕石の標準試料である Allende 隕石試料の測定なども行い、良好な結果が得られている。また、標準岩石試料である JB-1、JZn-1、JP-1、JS0-2 等の測定を行い、Cd、W、Co、Mo などのピークが確認できた。現在、これらのピークの解析を行い、元素の同定を進めている。

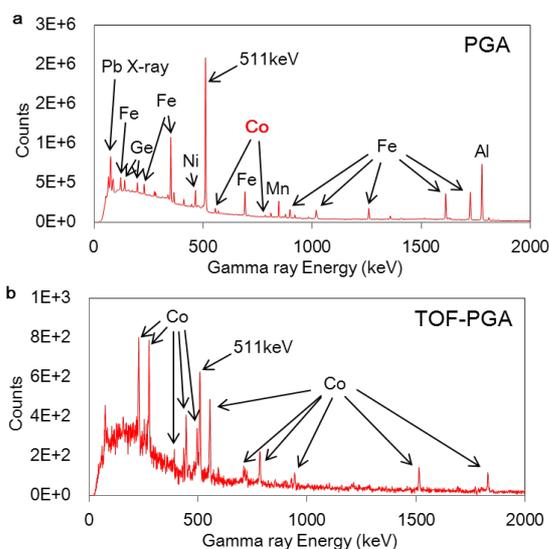


図 7. Gibeon 隕石の測定結果 PGA(上), TOF-PGA(下)

環境試料(考古学試料)の測定

試料は、東大寺(奈良県)の大湯屋の鉄湯船(重要文化財)とその周辺で発見された鉄断片である。鉄湯船は鎌倉時代に作成されたことが文献で明らかになっていることから、非常に高い考古学的価値を有する試料である。鉄湯船の周辺で発見された鉄断片がもし、鉄湯船と同時期、同じ製法で作成されているとするならば、文化財としての価値が発生する可能性がある。これらの試料はその考古学的な価値から試料を失う破壊分析ではなく、試料を再利用できる非破壊分析によって測定することが強く望まれる。考古学試料の異同

分析は、破壊分析である多重検出型の ICP-MS を用いて Pb の同位体比から求めることが主流であるが、本試料中の Pb の含有量は少ないと考えられるため、その差を見いだすのは難しいと推定される。つまり、破壊分析を行っても、有意な結果が得られない可能性が高いが、ANNRI における実験で主成分元素である Fe($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$, $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ など), Cu などの同位体比の測定により、異同分析を行える可能性がある。 ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^1H , ^{35}Cl を鉄湯船試料から定性し、Fe と Cl の定量を行った。 ^{56}Fe , ^{54}Fe からの Fe の定量結果は ICP 発光分析法と不確かさの範囲で一致した。また、 ^1H , ^{35}Cl が鉄湯船・断片試料の両方から定性分析され、 ^1H の存在は、鉄湯船・断片試料中の FeOOH の存在を示していると推定され、 ^{57}Fe Mössbauer 分光法および XRD による測定結果と一致した。さらに、Cl の存在は、SEM-EDS による測定と一致し、XRD による鉱物同定結果(Akaganeite, Cl を含む)とも一致する結果を得た。

標準試料の測定

高純度金属の純度を決定するために、主成分以外の元素濃度を定量し、定量結果の総和を 100 % から差し引いて求める差数法が用いられることが多い。高純度金属の純度を差数法で評価する場合は、主成分以外の水素、炭素、酸素、窒素等の軽元素ガス成分、鉄、銅などの不純物金属を可能な限り測定することが必要である。ANNRI は TOF-PGA だけでなく、従来法の PGA の測定も可能であるため、PGA による金属中水素の測定を行った。試料は NIST SRM 2453a Hydrogen in Titanium Alloy を用いた。NIST SRM 2453a の認証値はチタン合金中の水素の質量分率として 126.8 mg/kg \pm 2.5 mg/kg である。水素のピークは確認でき、検量線は得られたものの計数統計に基づくばらつきが 20 % を超えていた。この原因は、高速中性子の遮蔽として用いている同位体濃縮 ^6LiH からのバックグラウンドガンマ線であるため、水素の定量限界を改善するためには中性子遮蔽 (^6LiH) を置き換える必要があることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 16 件)

M. Huang, Y. Toh, M. Ebihara, A. Kimura, and S. Nakamura, "Development of a correction method for the time-of-flight prompt gamma-ray analysis" J. Appl. Phys. 121, 104901-1 - 104901-7 (2017). 査読有

S. Sekimoto and M. Ebihara, "Accurate determination of chlorine, bromine, and iodine in U.S. Geological Survey geochemical reference materials by radiochemical neutron activation analysis" Geostandards and Geoanalytical Research 41, 213-219 (2017). 査読有

R. Akhter, N. Shirai and M. Ebihara, "Chemical characterization of a chromitite reference sample GPt-5 using INAA and ICP-MS" *Geochemical J.* 50, 179-185 (2016). 査読有

藤暢輔、海老原充、黄明輝、木村敦、中村詔司、原田秀郎, "大強度パルス中性子ビームを用いた新しい非破壊元素分析法の開発" *Isotope News No.* 736, 22-26 (2015). 査読無

N. Shirai, M. Toktaganov, H. Takahashi, Y. Yokotsuka, S. Sekimoto and M. Ebihara, "Multielemental analysis of Korean geological reference samples by INAA, ICP-AES and ICP-MS" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 1367-1374 (2015). 査読有

Y. Toh, M. Ebihara, A. Kimura, S. Nakamura, H. Harada, K. Y. Hara, M. Koizumi, F. Kitatani, and K. Furutaka, "Synergistic Effect of Combining Two Nondestructive Analytical Methods for Multielemental Analysis" *Analytical Chemistry* 86, 12030-12036 (2014). 査読有

W. Wimolwattanapun, S. Bunprapob, M. D. Ho, Sutisna, Y. Oura and M. Ebihara, "Quality Assessment of INAA Data for Small-sized Environmental Reference Samples" *Anal. Sci.* 30, 787-792 (2014). 査読有

Sk. Latif, Y. Oura, M. Ebihara and H. Nakahara, "Non-destructive elemental analysis of large meteorite samples by prompt gamma-ray neutron activation analysis with the internal mono-standard method" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013). (DOI: 10.1007/s00216-013-7331-1) 査読有

S. Sekimoto and M. Ebihara "Accurate determination of chlorine, bromine, and iodine in sedimentary rock reference samples by radiochemical neutron activation analysis and a detailed comparison with ICP-MS literature data" *Analytical Chemistry* 85, 6336-6341 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

H. Harada, M. Igashira and M. Ebihara, "ANNRI at J-PARC" 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (Kanazawa, Japan, 22-27 September 2013). 招待講演

M. Ebihara, M. A. Islam, Y. Toh and H. Harada. "Development of Prompt Gamma-ray Analysis Using Guided Neutrons at JRR-3" 2013 American Nuclear Society Winter Meeting (10-14 November 2013, Washington, D. C., USA). 招待講演

Y. Toh, M. Ebihara and H. Harada "Development of Prompt Gamma-ray Analysis Using Spallation Neutrons at J-PARC" 2013 American Nuclear Society Winter Meeting (10-14 November, 2013, Washington, D. C., USA). 招待講演

〔図書〕(計 2 件)

海老原充、"放射化学の事典" 朝倉出版
2015 年(代表編集委員及び分担執筆者)
海老原充、"同位体環境分析" 丸善出版
2013 年(分担執筆)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

海老原 充 (EBIHARA, Mitsuru)
首都大学東京・理工学研究科・教授
研究者番号: 10152000

(2) 研究分担者

松尾基之 (MATSUO, Motoyuki)
東京大学・総合文化研究科・教授
研究者番号: 10167645

(3) 研究分担者

千葉光一 (CHIBA, Kouichi)
産業技術総合研究所・計測標準研究部門・
部門長
研究者番号: 20281066

(4) 研究分担者

藤 暢輔 (TOH, Yosuke)
日本原子力研究開発機構・原子力センシング
研究グループ・研究主幹
研究者番号: 60354734

(5) 連携研究者

木村 敦 (KIMURA, Atsushi)
日本原子力研究開発機構・核データ研究
グループ・研究副主幹
研究者番号: 30360423

(6) 連携研究者

大浦泰嗣 (KIMURA, Atsushi)
首都大学東京・理工学研究科・准教授
研究者番号: 90291567

(7) 連携研究者

小豆川勝見 (SHOZUGAWA, Katsumi)
東京大学・総合文化研究科・助教
研究者番号: 00507923

(8) 連携研究者

三浦 勉 (MIURA, Tsutomu)
産業技術総合研究所・計測標準研究部門・
研究室長
研究者番号: 70371078