

特集 「地球外物質の分析」

中性子放射化分析： 最適な宇宙物質元素分析法

海老原充¹

1. はじめに～放射化分析とは

宇宙物質を化学の視野から研究する場合、元素組成と同位体組成が重要な情報となる。宇宙物質の元素組成を求めるには種々の分析手法が用いられるが、放射化分析、特に中性子を利用する放射化分析(中性子放射化分析)が最も多く利用される。元素分析法として放射化分析はかなり特異な特徴をもつ。多くの元素分析法は元素固有の性質を利用して行われるもので、いわば原子レベルの分析法といえるが、放射化分析は核種固有の性質を利用するもので、原子核レベルの分析法といえる。従って、放射化分析では元素組成以外に同位体組成も原理上測定可能である。また、分析上、原子核レベルの変化を見るので、その変化に伴うシグナルのエネルギーが大きく、従ってシグナルを確実にかつ正確に読みとることが可能となる。このことは、後で触れるように、分析値の信頼性が高くなることを意味する。

放射化分析の原理は、安定な原子核を何らかの方法によって不安定にし(この過程を放射化と言う)、生じた不安定核種(放射性核種)から放出される放射線を測定することによってもとあった安定原子核の存在量を求めることである。安定な核種から放射性核種を生成させるにはいろいろな核反応が利用される。また、測定に利用される放射線もいろいろあるが、通常は γ 線を利用することが多

い。これは、 γ 線は原子核のエネルギーレベル間の遷移によって放出されるものであるのでそのエネルギーは原子核の種類によって固有の値をもち、またその実体がエネルギーが大きい(通常100 keV～10 MeV)電磁波であることから透過能が大きく、 γ 線を放出する核種、さらには核反応でその放射性核種を生成した安定核種の正確な定性分析が可能であるためである。また、放出される放射線の強度は核反応で生じた放射性核種の個数に比例するので、放射線の強度を測定すればもとあった安定核種を定量することができる。

2. 中性子放射化分析

安定核種を放射性核種に変換する核反応のなかで最も良く利用されるものに中性子捕獲反応がある。中性子は無電荷であり、正の電荷をもつ原子核にクーロン反発力を受けることなく近づくことができ、原子核と核力により相互作用をする。中性子が核力の強く作用する距離に近づくとき原子核に捕獲され、複合核をつくる。この複合核は一般に励起状態にあり、極短時間にいろいろな粒子を放出して余分なエネルギーを外部に放出する。中性子放射化分析で最も重要な反応は中性子吸収反応である。この反応は以下のように記述される：



ここで、Xは安定な標的原子核、Yは生成核(放射性核種)であり、核反応により生じた励起複合核は

¹東京都立大学大学院理学研究科

余分のエネルギーを γ 線として外部に放出する。この γ 線は核反応が起こってから 10^{-14} 秒以内に放出されるもので、即発 γ 線と呼ばれる。即発 γ 線のもつエネルギーは原子核の核子1個当たりの結合エネルギーと同程度であり、一般にMeVの桁の値である。即発 γ 線は励起複合核種に固有のエネルギーをもつことから、そのエネルギーによって標的核種の同定が可能となる。即発 γ 線を分析するためには専用の照射場が必要であるが、現在日本で利用できる実験施設としては日本原子力研究所の3号炉(JRR-3)に設置されている中性子ビームラインのみである。この即発 γ 線を分析する方法は即発 γ 線分析(prompt γ -ray analysis)と呼ばれ、広い意味で中性子放射化分析の1つと見なされる。上記(1)の核反応は一般に(n, γ)反応と呼ばれる。

(n, γ)反応によって生じた励起複合核が即発 γ 線を放出して生じる核種Yが放射性核種の場合、その半減期に従って放射壊変を起こす。放射壊変によって生じた原子核は一般に励起状態にあり、よりエネルギーの低いエネルギー状態に移るとき、そのエネルギーレベル間の差に相当するエネルギーを外部に放出する。このとき放出される放射線を壊変 γ 線と呼ぶ。壊変 γ 線のエネルギーは100 keV～数MeVのものが多く、その値は壊変によって生じた原子核に固有のものである。この壊変によって生じた原子核は上記核反応には直接表れないが、(n, γ)反応によって生じる生成核種Yの壊変の結果生じるものである。壊変 γ 線のエネルギーは生成核種Yに固有であり、標的核種Xの定性に利用できる。また、その強度はYの個数に比例することから標的核種Xの定量に用いられる。普通、中性子放射化分析といえばこの壊変 γ 線を利用する分析法をさす。

中性子放射化分析で最も良く利用される中性子は原子炉中の中性子である。この原子炉中性子は1 meV～15 MeVに及ぶ広範囲なエネルギー分布を

もち、エネルギーに応じた種々の核反応を起こす。エネルギーが小さくなる(つまり速度が遅くなる)ほど中性子は標的原子核に捕獲される確率が高くなり、その結果(n, γ)反応を起こす確率が高くなる。高速の中性子も減速材中の原子核との衝突による散乱のために減速され、最後には減速材の原子の熱運動と平衡に達する。こうして生じた中性子を熱中性子と言い、そのエネルギー分布はMaxwell分布をもち、平均エネルギーは20°Cで0.025 eVである。熱中性子による反応はほとんど(n, γ)反応であり、その反応確率(核反応断面積－後述)は一般に大きい。反応確率が大きいということは分析感度が高いということであり、中性子放射化分析では原子炉中の熱中性子による(n, γ)反応が最も良く利用される。

3. 中性子放射化分析の原理

3.1 元素の定性・定量分析

原子炉中で(n, γ)反応により放射性核種が生じる時、この放射性核種の生成速度を v_p とすると、これは核反応の起こる速度 v_r と放射性核種の壊変速度 v_d を用いて以下のように表せる：

$$v_p = v_r + v_d \quad (2)$$

ここで、 v_d は壊変速度であるので、マイナスの数値をとる。 v_r は核反応の起こり易さを表す核反応断面積 s 、単位面積あたりの中性子密度 f 、標的核種の個数 N の積で表される。一方、 v_d は壊変の原理より壊変定数 λ と生成核種の数 N_p の積にマイナスの符号をつけたものに等しい。従って上記(2)式をこれらの関係式を用いて表現すると次式(3)となる：

$$v_p = dN_p/dt = f\sigma N - \lambda N_p \quad (3)$$

ここで $N \gg N_p$ で、かつ N が時間変化をしないとすると(3)式を積分して：

$$N_p = (f\sigma N/\lambda)(\lambda - \exp(\lambda-t)) \quad (4)$$

λN_p は単位時間当たりの壊変数 A にひとしいので：

$$A = f\sigma N(1 - \exp(-\lambda t)) \quad (5)$$

この式で、 f , σ , λ は定数であり、 A は t , すなわち中性子との核反応時間(原子炉中での中性子照射時間)と標的核種の数 N によって変化する。 N が一定であれば A は照射時間と共に変化するが、その変化量は $(1 - \exp(-\lambda t))$ の係数で増加し、時間経過と共に一定値に近づく。この係数 $(1 - \exp(-\lambda t))$ を飽和係数と呼び、照射時間 t が生成核種の半減期の4~5倍で、 $15/16 \sim 31/32$ となり、実質的に飽和状態となる。このことは、照射時間をこれ以上長くしても生成核種の数を実質的に増加しないことを意味する。

(5)式から、ある中性子照射時間 t の後に単位時間当たりの壊変数(放射能強度) A を何らかの測定法で求めれば標的核種 N の数が求められる。こうして N の値を求める方法を絶対法という。通常元素分析法では標準試料に対する相対値から定量値を求めることが多いが、絶対分析が可能であるという点に中性子放射化分析法の大きな特徴がある。しかし現実には絶対法を利用するには種々の困難が伴う。たとえば定数として挙げられる f , σ , λ の内、正確に求められるのは λ のみで、 f や σ を正確に求めることは容易でない。特に σ は正確には中性子のエネルギーの関数で、照射する場所によってエネルギー分布が異なるために、正確に求めにくい。そこで、実際には比較標準試料を用いて定量することが普通である。この方法では、既知量の標的核種を含む試料を未知試料と同じ条件で中性子照射し、生成放射能強度を比較する。同じ条件で中性子照射することによって(5)式の f , σ , $(1 - \exp(-\lambda t))$ が共通となり、放射能強度の比が標的核種の数比になる。こうして行う定量法を比較法という。

実際の分析操作においては時間当たりの壊変数 A をもとめるのは現実的ではなく、壊変の結果放出される放射線を計測し、時間当たりの放射線計測値、つまり放射線計測率 C を測定することにな

る。 C と A の間には次式が成り立つ：

$$C = Ae b \exp(-\lambda t_d) \quad (6)$$

ここで、 e は放射線の係数効率で、放射線計測に用いる検出器の特性と試料と検出器との立体的関係(幾何学的関係とよばれる)に依存する。 b は壊変あたりの放射線の放出率で、測定する放射線によって決まった定数である。また、 $\exp(-\lambda t_d)$ は放射線壊変による減衰係数で、 t_d は減衰時間(冷却時間)である。比較法で、標準試料と未知試料を同じ位置で測定すれば e は等しいので比をとることにより b と共に相殺され、結局、標準試料と未知試料の測定時間の差から生じる減衰係数の違いを考慮することにより、放射線計測率から標的原子核の数を計算することができる。

3.2 元素の同位体比分析

放射化分析で注意しなければならないことは、定量値として求められるのは標的原子核の数 N であり、元素の数ではないことである。元素の数を求めるためには当該元素中での標的核種の同位体存在度の値が必要で、通常は天然における同位体存在度を用いる。中性子放射化分析では、あくまでも同位体組成が正常であると仮定した上で元素の定量値を求めていることに留意する必要がある。一方、この放射線計測率から標的原子核の数が求められる点を利用して、中性子放射化分析によって同位体比を求めることも可能である。この場合、中性子照射によって、同一元素の複数の安定核種(安定同位体)がそれぞれ測定可能な放射線を放出する放射性核種に変換されなければならない。ただし、質量分析計による同位体組成の測定と異なり、一つの元素の中での特定の核種の比が求められるだけで、すべての安定核種の比が求められるわけではない。

放射化分析によって同位体比が測定され、結果が報告されている元素に、テルル、水銀、オスミ

ウムがある。いくつかある安定同位体の内、テルルでは $^{120}\text{Te}/^{126}\text{Te}/^{128}\text{Te}$ 比[1]、オスミウムでは $^{184}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 比[2]、水銀では $^{196}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ 比[3]が放射化分析法によって求められる。これらの比の分子に当たる核種はいずれも原子核合成理論においていわゆるpプロセスによって作られるもので、天然における同位体存在度がそれぞれ各元素中で0.096%、0.020%、0.15%と極めて低く、質量分析法によって正確な同位体存在度を求めることが難しい。一方、中性子放射化分析においてはそれら核種の中性子吸収核反応断面積が一般的に大きく、相対的に高い感度が得られる。また、上記3元素は安定同位体の数が7つ以上あり、それらが広い質量数の領域にわたって存在する。その中でpプロセス核種は最も質量数が小さいところに位置するために、質量分析法では同位体分別効果(mass fractionation)と質量弁別効果(machine bias)を正しく求めないと正確な同位体存在度が得られない。放射化分析ではこのような効果は生じないか、生じても非常に小さい。このような理由から、中性子放射化分析法はこれらp核種の同位体比の変動を見るための優れた測定法として利用されてきた。上記核種以外にも、中性子放射化分析法を用いてたとえば $^{130}\text{Ba}/^{132}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ 、 $^{152}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ 、 $^{156}\text{Dy}/^{158}\text{Dy}/^{164}\text{Dy}$ 、 $^{162}\text{Er}/^{170}\text{Er}$ 、 $^{168}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$ 、 $^{174}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 、 $^{184}\text{W}/^{186}\text{W}$ 、 $^{190}\text{Pt}/^{192}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$ 等の同位体比の変動を調べることが可能である。

4. 中性子放射化分析の実際

中性子放射化分析法を用いて宇宙化学的試料を分析する場合、非破壊法と破壊法を選択することができる。非破壊法とは化学操作をしないという意味であり、試料を適当な大きさに壊すことはありうる。また、(n, γ)反応後に起こる放射壊変(通常 β -壊変)により、一部の元素が別の元素に変換して

しまう。破壊法では通常、中性子照射後に化学操作を行うので、試料の損失は免れ得ない。

4.1 機器中性子放射化分析

非破壊で行う中性子放射化分析法は、一般に機器中性子放射化分析(instrumental neutron activation analysis, INAA)と呼ばれる。この方法の特徴は、試料を中性子で照射し、化学操作をせずに直接放射線計測を行う点である。中性子は透過性が高く、試料全体に均一に照射され、多くの元素に対して比較的大きな核反応断面積をもつ。従って、ある程度大きい試料や、多数の試料について一度に等しい条件で中性子照射することができ、その結果、多くの元素に関して分析値が得られる。また、測定する放射線は γ 線を用いるが、すでに述べたとおり、 γ 線は物質中での透過能が高く、マトリックスによる吸収の影響をほとんど考慮する必要がない。隕石等の試料にこの方法を利用するとコンドライト質のものでは20~30元素に対して定量値を求めることができる。通常、分析に利用する放射性核種の半減期に応じて照射時間を変えて、照射と測定を2~3回繰り返して行う。たとえば、はじめに数分照射して半減期数時間程度の核種の放射線を計測し、ついで6時間照射して、それ以上長い半減期をもつ核種に対する放射線計測を行う。この間30分照射を加えると、さらによりよい分析結果が得られる。この場合の単位面積(cm^2)あたりの中性子密度(中性子束と呼ばれる)は 10^{12} 程度の値であり、たとえば日本では立教大学原子力研究所のTRIGA-IIのような小型研究用原子炉の中性子束がこの程度である。中性子束が高くなると生成放射性核種の数が増えるので分析感度が高くなるように思われるが、INAAの場合には共存元素による妨害も大きくなり、試料の取り扱いも面倒になることから結果として分析に対しては不利になる。

INAAの最大の特徴は非破壊で元素分析を行う点である。中性子照射後、試料は放射化されるのでその点による制約は受けるが、それを考慮した上で取り扱えば、同一試料をさらに別の方法で観察、ないし分析することができる。この点は、貴重な試料で分析に供し得る量が非常に限られる場合に大変有利である。また、極微量の試料の場合には、中性子束を高くすることにより感度を高くすることができ、測定できる元素数は限られるが、マイクログラム以下の試料の分析も現実に行われている。この点でも、稀少試料の分析には大変威力を発揮する。

4.2 放射化学的中性子放射化分析

一方、破壊法による中性子放射化分析は、別名、放射化学的中性子放射化分析(radiochemical neutron activation analysis, RNAA)と称される。この言葉の意味するとおり、通常、中性子照射後に定量目的元素の化学分離を行う。正確には、定量目的元素から生じた放射性核種(通常、中性子捕獲反応で生成する放射性核種とその標的核種は同位体であり、同一元素に属す)を放射化学的に分離・生成する。この方法の特徴は、予め定量目的元素を特定し、その元素に関する定量値を求めようとする点であり、INAAが定量目的元素を選べないのと対照的である。RNAAによって得られる分析値は精度(繰り返し分析による一致度)はさることながら、確度(真の値との一致度)は大変高い。これはその分析法の原理を考えると理解できる。RNAAでは中性子照射後、目的核種の分離生成操作を行うと述べたが、このとき、マクロ量で既知量の定量目的元素(担体と呼ばれる)を加えてから行う。中性子照射によって標的核種は放射性核種に変換されているので、その後に定量目的元素を加えても分析値には影響しない。一方、マクロ量の担体元素を加えるのでその後の化学操作で定量目的元素はその元

素本来の化学的挙動をとることができ、効率のよい分離・精製を行うことができる。定量目的元素は通常微量(あるいは極微量)であることが多く、担体を加えない化学操作においてはその元素本来の化学的挙動をとらない危険を生じる。また、化学操作終了後の定量目的元素の量を測定し、はじめに加えた担体量と比較することによって化学操作後の元素の収率を求めることができる。通常、多くの分析法においては化学収率を100%と仮定して定量していることを考えると、化学収率が正確に求められる点は特筆される。さらに、予め中性子照射によって定量目的元素の一部を放射性核種に変換するので、その後の化学操作中に定量目的元素の混入(一般に汚染と言われる)が生じても、分析値に影響しない。この点も、通常分析法では汚染はゼロとして分析値を求めていることを考慮すると、特筆すべき点といえる。ただし、予め加えるマクロ量の定量目的元素(担体)に対して無視できない量の汚染がある場合には、化学収率が不正確になる点で注意を要するが、通常はそのようなことはほとんどない。このように、多くの分析法で問題になる分析操作中の損失と汚染に対して完全にガードされている点が、RNAAによる定量値の確度の高さにつながる。

5. RNAAと太陽系の元素存在度

RNAAはその確度の高さゆえに、隕石中の微量元素を定量する場合の最も信頼できる分析法として認められてきた。そうした事実の一例として、太陽系の元素存在度を求めるために行われるCIコンドライトの分析例を挙げるることができる。現在の太陽系元素存在度のうち、貴ガス元素と軽い気体元素を除けば残りの元素はほんの僅かの例外を除けばすべてCIコンドライトの分析値によって決められている。表1に現在最もしばしば引用される太

表1 太陽系の元素組成とそれを求めるための対象、及び手段*

Element	Solar abundance	Object	Applicable NAA	Element	Solar abundance	Object	Applicable NAA
¹ H	2.79E10	solar		⁴⁴ Ru	1.86	C1	RNAA
² He	2.72E9	HII		⁴⁵ Rh	0.344	H, L	RNAA
³ Li	57.1	C2, C3		⁴⁶ Pd	1.39	C1	RNAA
⁴ Be	0.73	C1		⁴⁷ Ag	0.486	C1	RNAA
⁵ B	21.2	C1		⁴⁸ Cd	1.61	C1	RNAA
⁶ C	1.01E7	solar		⁴⁹ In	0.184	C1	RNAA
⁷ N	3.13E6	solar		⁵⁰ Sn	3.82	C1	RNAA
⁸ O	2.38E7	solar		⁵¹ Sb	0.309	C1	RNAA
⁹ F	843	C1	RNAA	⁵² Te	4.81	C1	RNAA
¹⁰ Ne	3.44E6	extra-solar		⁵³ I	0.90	C1	RNAA
¹¹ Na	5.74E46	C1	INAA	⁵⁴ Xe	4.7	interpo.	
¹² Mg	1.074E6	C1	INAA	⁵⁵ Cs	0.372	C1	RNAA
¹³ Al	8.49E4	C1	INAA	⁵⁶ Ba	4.49	C1	RNAA
¹⁴ Si	=E6	C1	(RNAA)	⁵⁷ La	0.04460	C1	RNAA
¹⁵ P	1.04E4	C1		⁵⁸ Ce	1.136	C1	RNAA
¹⁶ S	5.15E5	C1		⁵⁹ Pr	0.1669	C1	
¹⁷ Cl	5340	C1	RNAA	⁶⁰ Nd	0.8279	C1	RNAA
¹⁸ Ar	1.01E5	extra-solar		⁶² Sm	0.2582	C1	RNAA
¹⁹ K	3770	C1	INAA	⁶³ Eu	0.0973	C1	RNAA
²⁰ Ca	6.11E4	C1	INAA	⁶⁴ Gd	0.330	C1	RNAA
²¹ Sc	34.2	C1	INAA	⁶⁵ Tb	0.0603	C1	RNAA
²² Ti	2400	C1		⁶⁶ Dy	0.3942	C1	
²³ V	293	C1	INAA	⁶⁷ Ho	0.0889	C1	RNAA
²⁴ Cr	1.35E4	C1	INAA	⁶⁸ Er	0.2508	C1	
²⁵ Mn	9660	C1	INAA	⁶⁹ Tm	0.0378	C1	RNAA
²⁶ Fe	9.00E5	C1	INAA	⁷⁰ Yb	0.2479	C1	RNAA
²⁷ Co	2250	C1	INAA	⁷¹ Lu	0.0367	C1	RNAA
²⁸ Ni	4.93E4	C1	INAA	⁷² Hf	0.154	C1	RNAA
²⁹ Cu	522	C1	RNAA	⁷³ Ta	0.0207	C1	RNAA
³⁰ Zn	1260	C1	RNAA	⁷⁴ W	0.133	C1	RNAA
³¹ Ga	37.8	C1	RNAA	⁷⁵ Re	0.0517	C1	RNAA
³² Ge	119	C1	RNAA	⁷⁶ Os	0.675	C1	RNAA
³³ As	6.56	C1	RNAA	⁷⁷ Ir	0.661	C1	RNAA
³⁴ Se	62.1	C1	RNAA	⁷⁸ Pt	1.34	C1	RNAA
³⁵ Br	11.8	C1	RNAA	⁷⁹ Au	0.187	C1	RNAA
³⁶ Kr	45	interpo.		⁸⁰ Hg	0.34	C1	RNAA
³⁷ Rb	7.09	C1	RNAA	⁸¹ Tl	0.184	C1	RNAA
³⁸ Sr	23.5	C1	RNAA	⁸² Pb	3.15	C1	
³⁹ Y	4.64	C1	(RNAA)	⁸³ Bi	0.144	C1	RNAA
⁴⁰ Zr	11.4	C1	RNAA	⁹⁰ Th	0.0335	C1	RNAA
⁴¹ Nb	0.496	C1		⁹² U	0.0090	C1	RNAA
⁴² Mo	2.55	C1	RNAA				

*太陽系の元素組成値はケイ素 (Si) の存在度を $10E6 (10^6)$ としたときの相対原子数で表される⁴⁾。分析手法は適用された実績のあることを示すもので、元素によってはほかの分析法も適用されている。interpo.=interpolation (前後の元素存在度から内挿)。

陽系の元素存在度[4]を示し、各元素が何の分析にその値の拠り所を求めているか、またその分析でどの元素の分析にRNAA法が適用されたかを示す。この表から明らかなように、半数以上の元素がRNAA法で定量されている。特に微量元素のほとんどはRNAA法によって定量された値が太陽系の元素存在度として用いられている。現在のように高感度で精度の高い分析法が利用される時代になっても、RNAAにたいする信頼性はあまり変わらない。分析法の本質を考えると、恐らくこの認識は今後も大きく変わることはないであろう。

RNAAはINAA同様、稀少な試料の分析に適する。ただし、INAA法が非破壊分析法であるが故の理由はRNAAには当てはまらない。RNAAは破壊法であるので試料は損失するが、繰り返し分析が許されない場合の分析法としては最適の分析法といえる。その理由は、(i)RNAAでは試料を中性子で放射化してしまえば、生じた放射性核種の放出する放射線をトレーサーとして目的核種を追求でき、(ii)化学収率を別途求めることができるので、試行錯誤して目的核種を追求しても正確な定量値を得ることができるからである。また、(iii)化学操作をいろいろ組み合わせて、一つの試料から多くの元素を系統的に分析することが可能である、という点も理由の一つとしてあげられる。

RNAA法が稀少な試料の分析に適する具体的な例として、米国NASAのDiscovery Missionの一つとして実施が決まった「Genesis Mission」におけるRNAAの役割を挙げることができる。筆者はこの計画にCI (co-investigator)として参加する機会を得た。この惑星探査計画に関する詳細はここでは割愛するが、このMissionの目的は太陽風のsample returnである。太陽風を適当な捕集材に集め、それを地球に持ち帰り、元素組成や同位体組成を求める計画である。太陽風の元素、及び同位体の組成は太陽のそれらの組成を直接反映したも

のであり、太陽系の元素・同位体組成を隕石からの間接的な情報としてではなく、太陽から直接求めようとする点にGenesis Missionの究極的な目的がある。表2は地上に持ち帰った太陽風試料の元素分析で、どういう元素をどういう分析法で分析するかという計画表である。この表でわかるとおり、軽元素を除いてかなりの元素をRNAAで分析する予定である。このRNAAによる分析計画は決して根拠のないものではなく、周到な予備実験[5]を繰り返した上での計画である点は明記しておきたい。

6. サンプル・リターン計画における放射化分析の貢献

サンプル・リターンによって宇宙物質が地球に持ち帰られたとき、放射化分析がどの程度の貢献をしようかという点に関しては、上記Genesis Missionの計画からも推定されるとおり、非常に大きいといえる。表3は高感度元素分析法として知られる炭素炉原子吸光分析(GFAA)、誘導結合プラズマ原子発光分析(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)の分析感度を中性子放射化分析の感度と比べたものである。この表の数値の単純な比較からは、放射化分析法が他の分析法に比べて特別高い分析感度を持つとは認識できない。このような分析感度の比較で重要なのはどういう単位で表されているかという点と、どういう試料を測定しようとするかという点である。表3ではGFAA, ICP-AES, ICP-MSに対しては溶液中の元素濃度で表されているのに対して、NAAの場合には元素量の絶対量で表されていることに注意する必要がある。また、サンプルリターンで持ち帰られる試料は固体試料であり、このような試料をGFAA, ICP-AES, ICP-MS等の分析法を用いて元素分析するには試料を適当な方法で分解し、溶液化しなければならない。溶液化の際には酸を用いる方法とアル

表2 “Solar Wind Sample Return” Discovery Mission で適用予定の元素の定量分析手段*

Element	Applicable method	Element	Applicable method	Element	Applicable method
¹ H	DSNR	²⁹ Cu	SIMS, NAA, (RIMS)	⁸⁸ Ce	NAA, (RIMA)
² He	Noble gas MS	³⁰ Zn	SIMS, NAA, (RIMS)	⁵⁹ Pr	(RIMS)
³ Li	SIMS, RIMS	³¹ Ga	SIMS, NAA, (RIMS)	⁶⁰ Nd	NAA, (RIMA)
⁴ Be	(RIMS)	³² Ge	SIMS, NAA, (RIMS)	⁶² Sm	NAA, (RIMA)
⁵ B	SIMS, RIMS	³³ As	NAA, (RIMS)	⁶³ Eu	NAA, (RIMA)
⁶ C	SIMS	³⁴ Se	SIMS	⁶⁴ Gd	(RIMS)
⁷ N	(Gas MS)	³⁵ Br	SIMS, NAA	⁶⁵ Tb	NAA, (RIMA)
⁸ O	SIMS	³⁶ Kr	Noble gas MS	⁶⁶ Dy	(RIMS)
⁹ F	SIMS	³⁷ Rb	NAA, SIMS, (RIMS)	⁶⁷ Ho	NAA, (RIMA)
¹⁰ Ne	Noble gas MS	³⁸ Sr	SIMS, (RIMS)	⁶⁸ Er	(RIMS)
¹¹ Na	SIMS, RIMS, NAA	³⁹ Y	SIMS, (RIMS)	⁶⁹ Tm	(RIMS)
¹² Mg	SIMS, RIMS, SXRF	⁴⁰ Zr	SIMS, (RIMS)	⁷⁰ Yb	NAA, (RIMA)
¹³ Al	SIMS, RIMS, SXRF	⁴¹ Nb	RIMS	⁷¹ Lu	NAA, (RIMA)
¹⁴ Si	SIMS, RIMS, SXRF	⁴² Mo	NAA, (SIMS, RIMS)	⁷² Hf	NAA, (RIMS)
¹⁵ P	SIMS, RIMS, SXRF	⁴⁴ Ru	NAA, (RIMA)	⁷³ Ta	NAA, (RIMS)
¹⁶ S	SIMS, SXRF	⁴⁵ Rh	(RIMS)	⁷⁴ W	(NAA, RIMS)
¹⁷ Cl	SIMS, (SXRF)	⁴⁶ Pd	(NAA, RIMS)	⁷⁵ Re	(NAA, RIMS)
¹⁸ Ar	Noble gas MS	⁴⁷ Ag	NAA, (RIMS)	⁷⁶ Os	NAA, (RIMS)
¹⁹ K	SIMS, RIMS, (SXRF)	⁴⁸ Cd	(NAA, RIMS)	⁷⁷ Ir	NAA, (RIMS)
²⁰ Ca	SIMS, RIMS, SXRF	⁴⁹ In	(RIMS)	⁷⁸ Pt	(RIMS)
²¹ Sc	NAA, SIMS, RIMS	⁵⁰ Sn	(RIMS)	⁷⁹ Au	NAA, (RIMS)
²² Ti	SIMS, RIMS, (SXRF)	⁵¹ Sb	NAA, (RIMS)	⁸⁰ Hg	NAA
²³ V	SIMS, (RIMS)	⁵² Te	NAA	⁸¹ Tl	(NAA)
²⁴ Cr	SIMS, RIMS, SXRF	⁵³ I	SIMA	⁸² Pb	
²⁵ Mn	SIMS, RIMS, SXRF	⁵⁴ Xe	Noble gas MS	⁸³ Bi	
²⁶ Fe	SIMS, RIMS, SXRF	⁵⁵ Cs	NAA, (SIMS, RIMS)	⁹⁰ Th	NAA, (RIMS)
²⁷ Co	SIMS, (RIMS)	⁵⁶ Ba	SIMS, NAA, (RIMS)	⁹² U	(RIMS)
²⁸ Ni	SIMS, RIMS, SXRF	⁵⁷ La	NAA, (RIMA)		

*略語は以下の通り： DSNR = Depth-Sensitive Nuclear Reaction; Noble gas MS = Noble gas Mass Spectrometry; RIMS = Resonance Ionization Mass Spectrometry; SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry; SXRF = Synchrotron X-Ray Fluorescence; Gas MS = Gas Mass Spectrometry; NAA = Neutron Activation Analysis (ほとんど RNAA)。括弧内の方法は適用可能であることを示す。太字の元素は中性子放射化分析で定量可能であることを示す。

カリを用いる方法に大別されるが、どちらも化学試薬を加え、かつ加熱しなければならない。ここにRNAAの特徴で述べた外部からの汚染(プラスの誤差)と揮散による損失(マイナスの誤差)が生じる可能性がある。また、GFAA, ICP-AES, ICP-MS法で微量元素を測定する場合、共存する元素の影響をうける。この妨害(マトリックス効果という)をできるだけ抑えるためには試料溶液を希釈して主成分元素の濃度を低くするか、化学分離操作によって除去する必要がある。従って、表3の感度を現

実の分析の目安として利用するには、こと固体岩石試料に関しては種々の配慮を要する。

放射化分析においてもINAAの場合には共存元素による妨害を受けるために、実際の分析感度は表3で与えられた数値より悪くなる。一方、RNAAでは目的元素に応じて化学分離を行うので、表3の数値が一応の目安となる。たとえばコンドライト質隕石と似た組成の物質を分析する場合、希土類元素(ランタノイド)では数ミリグラム、白金族元素の一つであるイリジウム(表には掲載されていない)で

表3 4分析法の検出限界の比較*

Element	GFAA (ng/ml)	ICP-AES (ng/ml)	ICP-MS (ng/ml)	NAA (ng)
Li	0.3	3	0.1	
B	20		0.4	
Mg	0.004	0.1	0.7	1600
Al	0.1	20	.02	19
Ti	4	2	0.3	270
V	0.3	4	0.4	1.8
Cr	0.2	4	0.3	6.4
Mn	0.02	1	0.1	0.1
Co	0.2	7	0.01	8.0
Zn	0.003	2	0.2	91
Ge	3	40	0.02	22
As	0.8	20	0.04	5.5
Se	6	60	0.8	0.8
Rb	0.1		0.3	51
Ag	0.01	3	0.03	2.8
Cd	0.008	2	0.06	16
In	0.04	40	0.07	3.6
Te	0.1	40	0.09	0.2
Cs	0.04		0.1	1.3
Ba	0.6	0.4	0.3	53
La			0.05	7
Ce			0.05	2.2
W		20	0.05	9.2
Au	0.1	10	0.06	0.0026
Hg	2	20	0.02	0.0098
Pb	0.2	30	0.05	
Bi	0.4	40	0.2	
Th			0.02	
U			0.03	

*分析法の略語は以下の通り: GFAA = Graphite Furnace Atomic Absorption; ICP-AES = Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-MS = Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, NAA = Neutron activation Analysis。検出限界値(単位に注意)は分析条件により異なる。

は10マイクログラムの試料があれば定量値を得ることが可能であると計算できる。NAAの分析感度は元素ごとに大きく異なるので、どのような元素を分析するかによって分析に必要とされる試料量が異なる。また、サンプルリターンで持ち帰られる試料では、その組成は不詳であるので、分析上必要とされる量を正確に見積もることは難しいが、仮にCIコンドライトの化学組成を仮定すれば、表2でRNAAで定量予定とされる元素の含有量を同法を用いて定量するためには、数10ミリグラム程度の試料量が必要となる。現実問題として、これらの元素を同一試料から一度に分析することは不可能で、何度かに分けて分析する必要があり、その分を考慮する必要はある。

実際のサンプルリターンで地球に持ち帰られた試料の分析では、まずINAA等の非破壊分析法で試料のcharacterizationを行い、併せて主として主成分元素の分析を行うことになろう。分析に供される試料量が限られる場合、RNAAで用いる試料はすでにINAAに用いられた試料でよい。この場合、INAAの際の総中性子束がRNAAに利用するそれに比べて無視し得るくらい小さければ問題ない。現実的には、INAAを前述の立教大学の原子炉を利用するとすると総中性子束は 10^{16} n/cm²程度であり、その後日本原子力研究所の原子炉で照射してRNAAを行う場合の総中性子束が 10^{18} ~ 10^{19} n/cm²程度であるので、この条件は充たされる。後述の通り、将来のサンプルリターン計画によって得られた試料の分析に立教大学の原子炉が利用できるかどうかは現時点では保証の限りではないが、NAAを利用する分析のシナリオはINAAに利用される原子炉の変更は余儀なくされるにしても大筋は上記の通りである。これによって少なくとも30から40以上の元素について正確な元素組成値を求めることはそれ程困難なことではない。

7. 中性子放射化分析法の今後の展開

分析法自身としての中性子放射化分析法の今後の展開はもうそれ程ありえまい。これまでの経緯を見ればすでに分析法として成熟した手法であることは明らかである。反面、分析手法としての重要性はまだまだ潜在的に高いものがあり、特に宇宙物質の分析法としては、すでに述べたとおり、今後とも掛け替えのない分析法としての地位は変わらないであろう。従って、中性子放射化分析法の必要性・重要性は、こと宇宙・惑星科学の分野においては増加するものと予想されるが、分析法をとりまく環境がそうした要求に対応できそうにないいくつかの不安要素がある。不安の一つは研究用原子炉を取り囲む環境の悪化である。最も端的な例は、立教大学の原子炉の廃炉問題である。同炉は前記の通り、特にINAAにおいては現在日本においては唯一の最適な原子炉である。立教大学炉の廃炉が現実になれば、宇宙・惑星科学のコミュニティにとって大きな痛手となることは間違いあるまい。

これに関連した問題として、放射性物質を規制する非現実的な、あるいは形骸化した規則・法律という現状がある。放射性物質は非放射性物質と区別して厳しく規制されるのは当然である。しかし、現行の規則には実勢に当てはまらないものが多く、規制のための規制と思われるものが少なくない。現実問題として、放射性物質を利用して実験しようとする、その前に準備しなければならぬ書類の多さに閉口する。その多くはほとんど意味を持たないと思われるもので、唯一意味を持つとすれば官庁(科学技術庁)の立ち入り操作に対する書類整備である。本来規制は、放射性物質を安全に利用するために利用者の立場にたって作られ

るものであるべきであるが、実際には書類を管理する人、監査する人のためにあるとしか思えないものが少なくないのである。放射性物質を安全にかつ“手軽に”利用できるような環境を整えることも、今後の放射化分析の実用的な発展につながる大きな課題の一つであると思われる。

もう一つの不安は人材の不足である。これまで、放射化分析に関する教育は化学の一分野である放射化学のなかで行われてきた。しかし放射化学の化学にしめる位置が時代と共に変化し、これまでのような教育の場、ひいては人材の確保が難しくなりつつある。しかし、この点は、放射化分析が分析手法としての意味合いが強くなるに従って、放射化学、さらには化学とそれ程強い結びつきを持たなくなってきていることの反映でもあり、別の展望が開ける可能性はある。この可能性をいかに現実的なものとしていくかということが2つ目の不安要素を払拭する大きな課題である。

参考文献

- [1] Ballad R. V., Oliver L. L., Downing R. G. and Manuel O. K., 1979: *Nature* **277**, 615-620.
- [2] (例えば)Reed G. W. and Jovanovic S., 1969: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3783-3788.
- [3] (例えば)Kumar P. and Goel P. S., 1991: *Geochem. J.* **25**, 399-409.
- [4] Anders E. and Grevesse N., 1989: *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214.
- [5] Ebihara M., Oura Y., Yonesawa C., Kurosawa T and D. S. Burnett, 1998: in preparation.