

氏名	宮本 ユタカ
生年月日	
本籍	石川県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第193号
学位授与の日付	平成12年9月30日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	中性子および光量子放射化分析における妨害核反応の定量的評価と岩石試料及び生物試料の多元素同時分析への応用
論文審査委員(主査)	坂本 浩(理学部・教授)
論文審査委員(副査)	中西 孝(理学部・教授) 天野 良平(医学部・教授) 山本 政儀(理学部・助教授) 榊本 和義(高エネルギー加速器研究機構・助教授)

学位論文要旨

The magnitudes of interfering nuclear reactions in neutron and photon activation analyses (NAA and PAA) were assessed, and the corrections for the interferences were applied to the elemental analyses of rock and plant samples.

This dissertation consists of following five chapters. In the first chapter, the quantitative assessment of the magnitude of interferences, which are due to (1) fast neutron-induced reactions, (2) uranium fission, and (3) (n,γ) reactions of other target elements in NAA is described in terms of interference factor obtained by irradiating samples together with high-pure reagents at two sites with different neutron spectra and fluxes of Kyoto University Research Reactor.

In the second chapter, presented is an investigation by activation method of the beam profile of bremsstrahlung from the 40 MeV electron LINAC at the Kyoto University Research Reactor Institute, which had not been used to PAA before the present study. The magnitude of interferences from secondary neutron-induced reactions under some irradiation conditions were quantitatively assessed.

The remaining chapters concern the applications of NAA and PAA to geological and biological samples. In the NAA and PAA, corrections for the interferences were applied.

In the third chapter, determinations of up to 40 elements in six Korean geological reference rock samples by NAA and PAA at above-mentioned reactor sites and LINAC are described.

In the fourth chapter, NAA and PAA were applied to determinations of 25 trace elements in 32 spices of 18 species and 16 pulses of 8 species originating from different localities of the world, in that the concentration levels, their variations and the correlations of the analyzed elements in these samples were investigated.

In the fifth chapter, analytical results by NAA for 30 elements from a limestone Stratum across the Permian-Triassic(P-Tr) boundary layer in China are described. The depth profile of elements was found to indicate a sudden change of elemental and mineral composition across the P-Tr boundary. Iridium anomaly, that would be an indication of a meteorite impact, was not observed.

放射化分析は既に確立した分析方法として宇宙地球化学、生物学など様々な幅広い分野に応用されている。特に中性子放射化分析(NAA)は研究用原子炉において照射から測定・解析まで自動化できるように整備されている所もあり多用されている。放射化分析における系統誤差の要因として、妨害元素の存在と光電ピークのエネルギーが重なることによる妨害や、注目元素の核反応以

外に(n,p)や(n, α)反応など他元素の副反応によって定量目的核種と同じ核種が生成し、定量値に寄与することがあげられる。前者は、定量に適した光電ピークエネルギーや重なり合う核種の候補など詳細に調べられている。一方、後者は定性的に分かっているが、定量的には寄与の度合いがまとめられている例は少ない。なぜなら、それぞれの原子炉で構造および照射孔の位置によって中性子場が異なるので、副反応によって注目核種が生成する割合が一義的でないことと、試料の元素組成によっても変わるからである。そこで、本研究では京都大学原子炉実験所(KURRI)の研究用原子炉(KUR)を使い、岩石および植物試料における妨害反応の寄与の定量的評価を行った。また、KURRIに設置されている電子線LINACを初めて光量子放射化分析(PAA)へ応用することを試み、その可能性を調べた。更にはPAAにおける妨害核反応の寄与についても評価した。これらの結果を基にして妨害核反応の寄与について考慮しながら、NAAおよびPAAで地球化学試料と植物試料の微量元素分析を行い、得られた結果の信頼性について考察した。本論文は以下の5つの章から成る。

第1章では、NAAにおいてKURの2つの異なる照射場を使い、岩石及び植物比較標準試料について妨害核反応の寄与を定量的に評価した。そのために定量元素及び妨害元素それぞれの高純度試薬を比較標準試料とともに照射した。定量元素単位重量から生じた注目核種の放射能に対する妨害元素単位重量から生じたものの比、interference factor (IF)を定義して寄与の大きさを定量的に評価した。本研究では、次の3つに注目して評価を行った。(1)速中性子による(n,p), (n, α)反応による妨害、(2)試料中に含まれるウランの核分裂反応による妨害、(3)目的元素以外の元素の(n, γ)反応生成核種からの妨害である。

(1)についてはKURの炉心に近い照射孔(pn-2)と速中性子成分が少ない黒鉛設備照射孔(TC-pn)の2つの異なる照射場での寄与の大きさの違いについて評価した。Fig.1は標準岩石及び植物試料をそれぞれの照射孔を使って放射化分析したときに妨害反応が寄与する程度を示したものである。岩石試料ではMgの定量に対するAlの(n,p)反応(IF=1/5.8)及びAlの定量に対するSiの(n,p)反応(IF=1/230)が定量値に対して寄与が大きく、その度合いはそれぞれ同程度~2倍および1-3%であった。植物試料ではAlの定量に対するPの(n, α)反応(IF=1/670)の寄与が大きく、Bowen's KaleのようにPが多い場合で15%だった。またFeに対してCoが多く含まれる試料ではCoの(n,p)反応(IF=1/13)による寄与を無視できない。

(2)のウランの核分裂生成物からの寄与は希土類元素に対してはLa, Ce, Ndで寄与が大きく、火成岩でウラン濃度が高い流紋岩(JR-2)ではCeやNdの定量値に対して10%程度寄与した。Laは核分裂生成物が親核種(^{140}Ba) (半減期;12.75日)からの壊変による流れ込みが主となるため、測定までの冷却時間とともに寄与の割合は高くなるが、9.4日以内では寄与は5%以下であった。希土類元素以外にも核分裂生成物からの寄与が大きいZr,Mo,RuではIF値はそれぞれ11,1.75,0.16であった。これは岩石試料では寄与の度合いが10%から最大5.5倍になると見積もられる。Baでは核分裂生成核種である ^{103}Ru と定量に用いる γ 線のエネルギーがほぼ同じため定量値に対して3%程度、JR-2では例外的に2倍寄与した。

(3)については、CeやLuの定量に対してはYbの(n, γ)反応生成核種である ^{175}Yb , ^{177}Yb がそれぞれ定量 γ 線のエネルギーと似ている、或いは定量核種と同じものに壊変するため定量の妨害となる。CeやLuに対するYbの(n, γ)反応による妨害は岩石試料の場合、2-6%であった。

第2章ではPAAの照射に用いた場合のKURRI-LINACの性能、その時の妨害反応についてまとめた。白金板で加速電子線を制動放射線に変換したビームのプロファイルは、Au,Ni,Al及びポリエチレン箔をそのビームで照射した後、イメージングプレート、半導体検出器で生成放射能を測定して調べた。ビームは白金板直後では直径75mmの円形で、照射台の冷却水中を進むに連れて2倍に広がっていた。このLINACの構造上、ビームの大きさや照射エネルギーなどを十分に調整することはできないがPAAを行うには十分な制動放射線の強度であることが認められた。しかし、照射の際に二次的に発生する中性子束密度が高いため、中性子誘起妨害核反応が起こり、いくつかの元素において定量の妨害となった。特にMgの定量 $^{25}\text{Mg}(\gamma,p)^{24}\text{Na}$ に対する $^{23}\text{Na}(\text{n},\gamma)^{24}\text{Na}$ 反応[IF=0.19-0.2]および $^{27}\text{Al}(\text{n},\alpha)^{24}\text{Na}$ 反応[IF=0.002-0.003]と、Feの定量 $^{57}\text{Fe}(\gamma,p)^{56}\text{Mn}$ に対する $^{55}\text{Mn}(\text{n},\gamma)^{56}\text{Mn}$ 反応[IF=8-16]が妨害となった。その寄与の度合いは、岩石試料ではMgの定量値に対してNaから15-40%とAlから1-2%、Feでは15-75%であった。一方、植物試料ではMgの場合、妨害元素であるNa, Alに対する濃度比が高いため寄与の大きさは1%以下であったが、FeではMn/Fe比が高いので定量値の2-6倍寄与した。妨害反応を起こす熱中性子を遮へいするために照射管に

1mm厚のCd板を巻き付けて試料を照射するとかなり効果があり、MgとFeの定量では寄与を巻き付ける前のそれぞれ1/10, 1/8に下げることができた。

以上の結果を基にして、妨害核反応の寄与について考慮しながら①韓国比較標準岩石試料について、②スパイス、食用豆の植物試料について、③中国色龍（セイロン）地区のP-Tr境界層石灰岩について主要および微量元素分析を行った。

第3章では、韓国資源研究所で調製された韓国標準火成岩試料6種類について、妨害元素の寄与の補正を行ってNAAで32元素、PAAで21元素、両方合わせて40元素を分析した。また、以前に定量を行った日本地質調査所(GSJ)発行の火成岩、堆積岩シリーズの標準岩石に対してもPAAによる元素分析を行い、NAAのみでは定量できなかった、あるいは誤差が大きかった元素についても分析することができた。韓国の岩石試料は存在度や元素組成の点でGSJ標準岩石試料と似ているものが多かった。

第4章では、食用植物の中でよく使われるスパイス18種類32試料、豆8種類16試料、合計48試料について分析した。NAAでは12試料に対して希土類元素の群分離を行い、またPAAでは3試料に対してNiの化学分離を行って最大25元素を定量をした。いくつかの例外はあるが、大半の試料では産地による濃度の違いは2倍以内であること、K,Mg,Rb,Znでは種類に依らず濃度の分布幅は狭いこと、また、Ca-Sr間やAl-Fe-La-Sc間では強い相関関係(Fig.2)を持っていることが分かった。この研究から同一品種目でも元素により大きい濃度幅があり、各品種目に単一の含有値を与えることの危険性が明らかとなった。

第5章では、生物の大量絶滅が起こったと論じられている二畳紀(古生代)-三畳紀(中生代)(P-Tr)地層がよく保存されている中国色龍(セイロン)地区の堆積物層序30試料について、最大30元素までの元素分析と鉱物のX線分析を行った。深度分布は、P-Tr境界で全ての元素存在度及び鉱物組成が急激な変化を持ち、また、境界層から離れたいくつかの層でも元素によっては組成変化が認められた。この結果を基にしてFig.3に示すように深度分布パターンを4つのグループに分ける

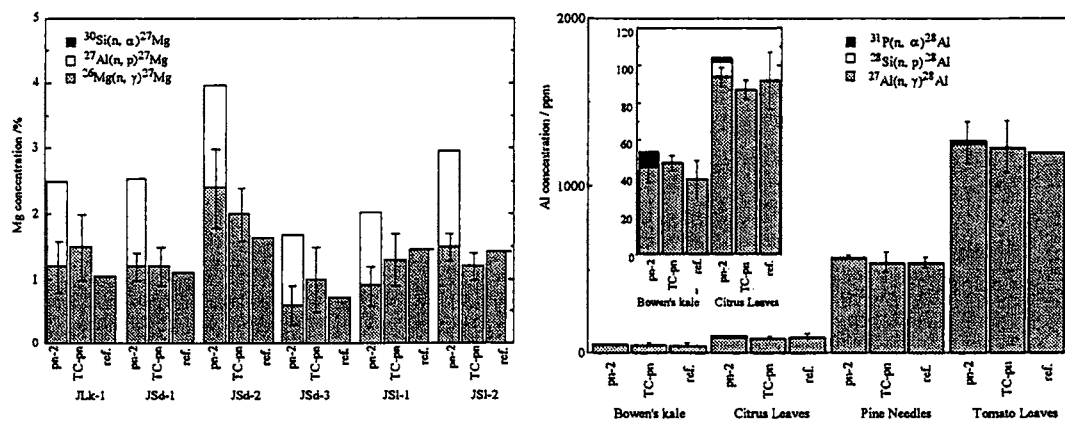


Fig.1 Contributions of fast neutron-induced reactions for Mg results in GSJ sedimentary reference rock samples (left) and Al results in biological reference samples (right).

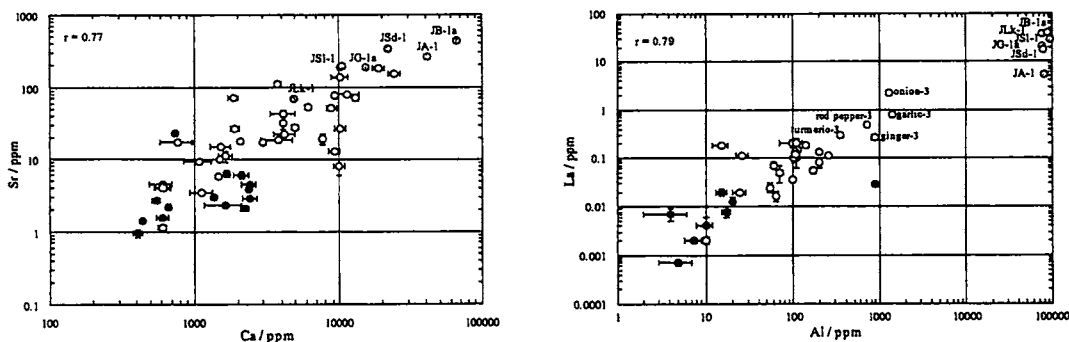


Fig.2 Elemental correlations in the spices (closed circles) and pulses (open ones). Date for representative GSJ reference rock samples (half-toned ones) are also shown.

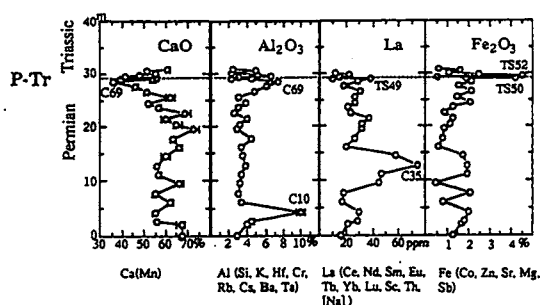


Fig.3 Abundance profiles for representative elements in Selong P-Tr boundary Layer. The elemental profiles were classified into 4 groups.

ことができた。Irの存在度による隕石衝突の可能性については白亜紀(中生代)-第三紀(新生代)(K-T)に見られるような濃集はなく、否定的であった。

学位論文審査結果の要旨

本提出論文について、審査委員会の編成と同時に各委員において個別に及び相互に意見交換をしつつ審査し、7月18日に提出者に対する予聴の後、審査委員合同の予備的審査を行った。翌19日公開口頭発表を行い、その後審査委員全員による会議により以下の結論に達した。

本論文は、濃度が6桁以上にわたる多元素の同時分析法として科学・技術の多方面に利用されている原子炉中性子を用いる中性子放射化分析(NAA)と加速電子線からの制動放射線を用いる光量子放射化分析(PAA)の両法について、系統的誤差の要因となりながら定量的検討が少なく見過されることの多い妨害核反応の寄与を中心に定量的に検討し、実際に地球化学的に興味深い試料(岩石及び植物)に応用したことを述べている。NAAについては京都大学原子炉実験所(KURRI)の研究炉の2つの異なる照射場(pn-2とTC-pn)の特徴を評価し、特に中性子束が高くて汎用されているpn-2における①速中性子誘起反応、②ウランの核分裂反応、③目的元素以外の元素の(n, γ)反応の寄与について、それぞれ妨害因子(IF)の形で実験的に定量化し、比較標準岩石及び植物試料で妨害補正の具体例を示した。PAAについては、中性子発生用に設置されているKURRIの電子線ライナックの利用を初めて検討し、その効用を明らかにした。すなわち、制動放射線のビームプロファイルを調べ、また二次中性子の妨害とその除去法をIFの測定によって調査し、同一施設における研究炉によるNAAとの併用による利点を明らかにした。これらの結果を基に、国際協同分析中の比較標準岩石試料(日本地調11種及び韓国資源研6種)につきNAAで32元素、PAAで21元素、合わせて40元素の分析値を報告した。また、地球上生物の最大絶滅期に対応するとされる古生-中生代(P-Tr)境界をはさむ30mの堆積層序(石灰岩)からの30試料の最大30元素と鉱物組成を分析して、これらの深度分布の特徴を明らかにし、生物絶滅に関する地球化学的考察を行った。さらに植物試料の分析例としてスパイス18種32試料、豆類8種16試料の最大25元素の分析を行い、産地・種類による主要・微量元素の濃度分布、濃度レベルの大きさと巾、及び元素相関を調べ、さらに食品としての摂取評価における重要な問題点を明らかにした。

以上、本論文は、その内容からみて博士(理学)論文として優秀であるとの結論に達した。