

文化財研究を加速する即発 γ 線分析法による 非破壊元素分析

大澤 崇人*

1. はじめに

考古遺物や美術品といった文化財に関する科学的な情報を得る手段として、元素分析は強力な手法である。なぜならば、試料中の元素組成は、その試料がどのような原材料を使い、どのような製法で作られたのかを解明する糸口となるからである。元素分析法には様々な種類があるが、大きく分けて破壊分析法と非破壊分析法がある。よく知られている破壊分析法としては、誘導結合プラズマ発光分光分析法や原子吸光度法などがある。一方、非破壊分析法としては、X線蛍光分析法(XRF: X-ray Fluorescence)やエネルギー分散X線分光法(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)がよく知られている。分析法にはそれぞれ長所と短所があり、破壊分析法の場合は非常に高い検出感度と高い分析精度があるが、試料を破壊しなければならないという問題がある。貴重な考古遺物や美術品の場合、それらを破壊することはできないため、破壊分析法を適用することは難しい。そこで、非破壊分析法が利用されるのだが、非破壊分析法は破壊分析法と比べて検出感度が低く、得られる分析データも正確さを欠くことが多い。

試料中の元素組成の正確な情報を得るためには、適切な分析法を選択することはとても大切なことであり、それぞれの分析法の長所と短所を正しく理解している必要がある。本稿では読者がご存じであろう元素分析法とは違う、一風変わった手法として即発 γ 線分析法を紹介し、よく知られている分析法と何が違うのかを解説する。

2. 即発 γ 線分析法の原理

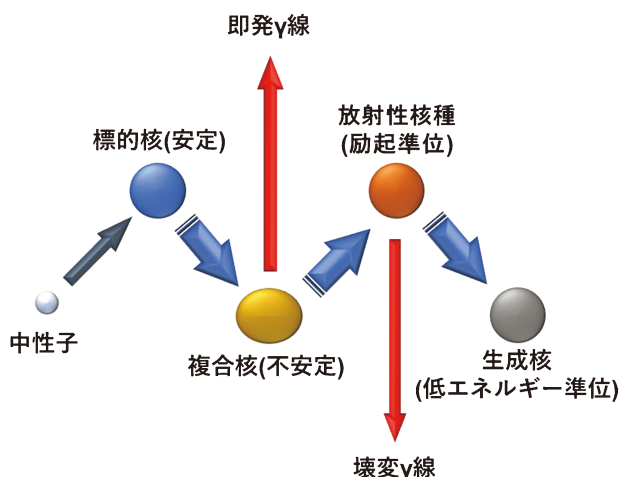
即発 γ 線分析法は中性子を用いた分析法であり、中性子誘起即発 γ 線分析法(PGA: Neutron-induced Prompt Gamma-

ray Analysis)とも呼ばれる。本分析法をご存じの読者はほとんどおられないと思うので、できる限りわかりやすく説明したいと思う。まず、中性子について簡単に説明したい。原子核を構成している粒子である中性子は、原子核反応を利用することで原子核の外に取り出すことができる。最も簡単に中性子を取り出す方法としては核分裂反応がある。ウラン235は核分裂しやすい性質があり、核分裂が起きると原子核が壊れ、その際に中性子も放出される。この中性子が別のウラン235に当たると核分裂を誘発するので、ウラン235が一か所にたくさん存在すれば、核分裂は連続して発生することになる。これを臨界と言う。原子炉は臨界を維持するための装置であり、その内部では大量の中性子が発生している。研究用原子炉では、発生した中性子を炉心から取り出して実験に使用することができる構造となっている。

中性子はとても面白い性質を持っている粒子であり、その性質をうまく利用することで様々な研究に利用することができる。中性子は電荷を持たないこともあり、物質に対する透過性がとても高いが、原子核と反応することもある。原子核との反応のしやすさは原子核の種類(核種)ごとに著しく異なり、非常に反応性の高い核種もあれば、ほとんど反応しない核種もある。中性子が原子核と反応を起こすと、原子核は不安定な励起状態(複合核)になり、複合核は形成後即座に光(γ 線)を放射する。これを即発 γ 線と言う(図1)。

即発 γ 線の持つエネルギーは放出源である核種に依存しているため、放出された即発 γ 線のエネルギーが分かれば、試料中にどんな核種がどれだけ存在しているのかわかる。核種は同位体とも言い換えることができるので、即発 γ 線分析法は厳密には同位体分析法なのだが、大多数の分析試料では同位体の存在比が天然存在比から大幅に変わることはないのので、即発 γ 線分析法は元素分析法として利用することができる。本分析法は試料に中性子を当てただけで測定できるので、試料を破壊することのない非破壊分析法である。

* 日本原子力研究開発機構; 研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方2-4)
Nondestructive Elemental Analysis by Prompt γ -ray Analysis to Accelerate Cultural Property Research; Takahito Osawa (Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-Gun)
Keywords: *prompt gamma-ray analysis, neutron, Japan Research Reactor-3 (JRR-3), elemental analysis, nondestructive analysis*
2024年10月24日受理[doi:10.2320/materia.64.153]



3. 即発 γ 線分析法の特長

の要求からすれば厄介な性質である。一方、中性子を使った即発 γ 線分析法では化学効果が全く存在しない。原子核は化学結合による影響を一切受けないからである。

超高感度 (<0.01 mg)
 高感度 (0.01-1 mg)
 中感度 (1-100 mg)
 低感度/検出不可能 (100 mg)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

の方法として幅広い分野で利用されている。ホウ素や水素の他にも、カドミウムや水銀などの有害元素、ガドリニウムやサマリウム等にも特異的に高い感度を有している。その他にも多くの元素に対して感度を有しており、多元素を同時に定量することが可能である。

4. 即発 γ 線分析法の短所

即発 γ 線分析法は他の非破壊分析法と比較して明確な優位性があることは間違いないが、短所も存在する。まず最大の短所は、それを実行できる施設が非常に少なく、世界レベルで見ても10指に満たない点である。東海村の原子力科学研究所にある研究炉 JRR-3 に設置されている即発 γ 線分析装置(PGA)はそうした数少ない装置の一つである。本装置については後ほど詳しく述べるが、即発 γ 線分析法は巨大な中性子源が必要となるため、研究室レベルで実施することはほぼ不可能である。

即発 γ 線分析法は特定の元素に対して高い感度を有し、多くの主要元素に対しても感度を持っているが、苦手とする元素も存在している。例えば、酸素や炭素に対する感度はかなり低い。得意と不得意が顕著で、測定したい元素に対する感度がない場合は、他の分析法と組み合わせることになる。

もう一つ短所を挙げるとするならば、放射化の問題がある。本分析法は中性子による核反応を利用しているため、どうしても放射性核種が作られてしまう。量としては微々たるものであり、1 か月も放置しておけば放射能はなくなってしまうのだが、美術品などの文化財を測定する際に問題となる場合もある。分析後すぐに持ち帰らなければならない試料の場合は、照射量を加減したり、冷却期間を確保するための特別なスケジュールリングが必要となったりする。

5. 即発 γ 線分析装置(PGA)

ここまで即発 γ 線分析法について簡単に解説してきたが、ここからは実際に使用されている分析装置(PGA)について紹介したい。即発 γ 線分析装置は世界に数台というレベルの希少装置であり、市販されている分析装置とは異なり一点物の特注品である。研究用原子炉 JRR-3 にはガイドホールと呼ばれる実験ホールがあり、計 5 本の中性子ビームラインが設置されている。このうち熱中性子の T1 ライン最下流に PGA は設置されている。中性子は電荷がなく曲げることが難しいため、ガイド管と呼ばれる縦長の管の中を反射させながら輸送する。ガイド管の内壁は、中性子スーパーミラーと呼ばれる、ニッケルとチタンの膜厚を少しずつ変化させながら交互に積層した多層膜で構成されている。ガイド管は炉心から PGA まで50メートル以上設置されている。

PGA は鉛の遮蔽体の内壁をフッ化リチウムのタイルで覆いつくした構造となっている(図 3)。フッ化リチウムは最も優れた中性子遮蔽材であり、中性子を確実に停止させるだけでなく、即発 γ 線の放出が少ない素材である。試料はテフロ

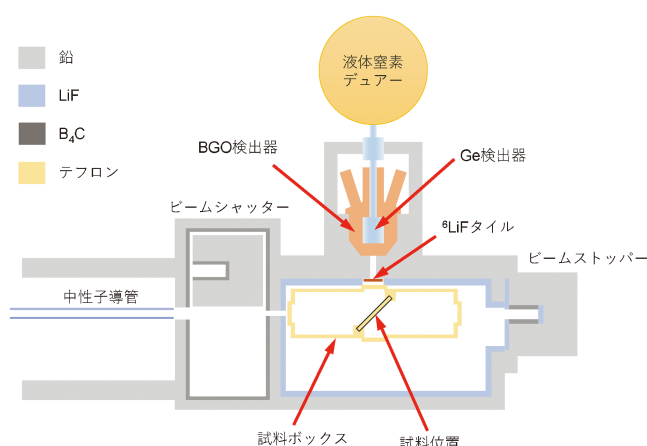


図3 PGAの内部構造。(オンラインカラー)

ンでできたサンプルボックスの内部に設置する。サンプルボックス内部は、中性子と反応しにくいガスとして二酸化炭素を充填する。中性子ビームは2センチ角に切り出されており、この範囲の分析が可能である。発生した即発 γ 線はGe検出器で検出する。Ge検出器の周囲はゲルマニウム酸ビスマス(BGO)検出器で覆われている。高エネルギーの γ 線はGe検出器の内部で完全に停止せず、一部のエネルギーを残して周囲に散乱してしまうことがある。これをコンプトン散乱と言い、正確な γ 線のエネルギーが検出されずバックグラウンドが悪化する。そのため、Ge検出器から漏れ出た γ 線をBGO検出器で検知し、そのイベントを除去することでバックグラウンドノイズを改善できる。これをコンプトンサブレッションと言う。PGAはこのような構造故に、世界一バックグラウンドの低い装置となっている。

PGA は平成初期に建造された古い装置であったが、筆者が大幅な改造を行い、現在では完全な自動分析が可能となっている(図 4)⁽¹⁾。図 4(a)の写真は装置を下流側、図 3 の右上方向から撮影したものである。ユーザーは試料を設置しておくだけで、後は全ての操作が自動で行われる。制御プログラムには様々な便利機能が搭載されており、例えば測定データはeメールで自動的に送られてくるので、ユーザーは何処に居ても最新の実験データを見ることができる。



図4 JRR-3に設置された即発 γ 線分析装置(PGA)の全景 (a) および多関節ロボット (b)。(オンラインカラー)

6. 文化財の即発 γ 線分析

近年、即発 γ 線分析で文化財の分析を行うことが海外で流行しており、特にハンガリー・ブダペスト中性子センターでは積極的な研究開発が行われている。当該センターでは即発 γ 線分析と中性子イメージングを組み合わせることで、文化財の特定部位の元素分析が行える優れたシステムを構築している。一方、日本のPGAにおいては、1990年代に様々な文化財に対して即発 γ 線分析が行われ、中世の銅銭⁽²⁾、陶磁器⁽³⁾、須恵器⁽⁴⁾、中国の銅鏡⁽⁵⁾などが分析の対象として選ばれた。近年ではメソポタミアの土器の分析が行われている。これらの研究では様々な元素の分析が行われており、それらの元素組成から試料の分類が行われたり、歴史的変遷が判明したりしている。例えば、中国の銅鏡の研究では時代ごとに元素組成が変化していることが判明した。またメソポタミアの土器の研究では、出土した地域で希土類元素の濃度が大きく異なることが判明した。

つい最近、ずっと停滞していたPGAを用いた文化財の分析が再開されつつあり、古墳などの遺跡から出土した各種考古遺物の分析を進めている。まだ始めたばかりの研究であるが、興味深いデータが出つつあり、今後の展開に期待していただきたい。

7. PGA で何かできるのか

残念ながら PGA では文化財の分析は20年ほど前から下火になってしまった。文化財を分析するためには考古学などを専門とする文系の研究者との連携が欠かせないが、そうした異分野の研究者との繋がりが継承されなかったことが原因である。そのため、文化財の分析に特化した技術開発は行っていなかった。

とは言え、PGAには次々と新機能が実装されており、現在も進化を続けている。さらに、最近になって文化財の分析を再開しつつある。ここでは文化財の分析という観点から、現状のPGAで何ができ、何ができないのかを少し説明しておく。

まず、PGA では試料のバルクの元素組成を知ることができるが、これは裏返せば局所分析やマッピングが不得手だということである。その理由は、中性子ビームを集光させることが難しいことによる。実はPGA には集光ミラーが設置されているのだが、上流側と下流側の2 段構成になっている集光ミラーのうち、上流側のミラーが東日本大震災で破壊されてしまい、十分な集光ができなくなっているという事情もある。また、集光ビームを使いたいというユーザーが極端に少ないため、現在では専ら平行ビーム用のミラーが使われている。

たとえ集光ミラーを復旧できたとしても、中性子を電子線のように鋭く集光することはできないので、試料中の超微細な局所分析はPGAではできない。空間分解能は数ミリメー

トル程度であるため、その空間分解能で問題ない試料を選ぶ必要がある。集光ビームを使わず、平行ビームを細く切り出すことで、試料の特定の部分だけを分析するという方法もあるが、ビームを細くすればするほどビームは弱くなるので検出感度は悪くなる。

日本で文化財の即発 γ 線分析が再度活性化されれば、それに向けた技術開発は進むことになるだろう。この点に関しては次章で少し触れることとする。

8. PGA の未来

PGA では海外のトレンドとは全く無関係に技術開発を進めている。分析の完全自動化という大目標を達成した現在、新たな技術開発目標の一つとして掲げているのが、新しい二次元検出器を使った元素イメージング技術の開発である。ビームを集光するのではなく、検出器自体に空間分解能を持たせてしまおうという発想である。現在使用している Ge 検出器は高感度、高エネルギー分解能であるが、空間分解能は全くない。そこで、X 線天文学の分野で開発されてきたテルル化カドミウム半導体 (CdTe) 二次元検出器を即発 γ 線分析に応用することで、最終的には非破壊で元素の 3 次元分布を取得する計画である。この技術は癌の治療法のひとつであるホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) への応用を目指して開発しているものだが、文化財への適用も可能である。

技術開発はニーズがあれば進展するが、ニーズがなければ全く進展しないものである。ヨーロッパで文化財の即発 γ 線分析の技術開発が盛んに行われているのは、ニーズがあるためである。日本でも、PGA を用いた文化財の非破壊分析のニーズが高まれば、それに合わせた技術開発を進めるつもりである。即発 γ 線分析法に興味のある方がおられたら、ぜひ PGA を利用していただきたい。また即発 γ 線分析法についてより詳しく知りたい方は文献 (6) をご覧いただきたい。

文 献

- (1) 大澤崇人: 波紋, **31** (2021), 7-8.
- (2) 富沢 威, 横山哲也, 米沢仲四郎, 澤幡浩之, 間柄正明, 葉袋佳孝, 富永 健: 第37回放射化学討論会講演予稿集(1993), 168-169.
- (3) 末木啓介, 金子 護, 佐藤 渉, 中原弘道, 富沢 威, 森本伊知郎: 第40回放射化学討論会講演予稿集(1996), 42-43.
- (4) 中原弘道, 三辻利一, 松江秀明, 米澤仲四郎: 第42回放射化学討論会講演予稿集(1998), 40.
- (5) Y. Oura, A. Saito, K. Sueki, H. Nakahara, T. Tomizawa, T. Nishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue, and H. Sawahata: J. Radioanal. Nucl. Chem., **239** (1999), 581-585.
- (6) 大澤崇人: 放射化学分析, **34** (2023), 34-50.



大澤崇人

★★

2003年 東京大学大学院理学系研究科科学専攻博士課程 修了

2005年 日本原子力研究所 環境科学部 研究員

2016年 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 研究主幹

専門分野：地球惑星科学，分析科学，オートメーション工学

◎即発γ線分析装置(PGA)の装置担当者。中性子やミュオンを用いた新たな分析装置の開発と，それらを用いた地球外物質の分析を行っている。近年は複雑な化学実験を自動化するシステムの開発や，社会実装にも力を入れている。

★★