



多重 γ 線放射化分析によるたたら製鉄試料中のヒ素とアンチモンの定量

伊下 信也*・鈴木 章悟*²・岡田 往子*²・加藤 将彦*・平井 昭司*²
木村 敦*³・初川 雄一*⁴・藤 暢輔*³・小泉 光生*³・大島 真澄*³

Determination of Arsenic and Antimony in “Tatara” Steel Making Sample by Neutron Activation Analysis Combined with Multiple Gamma-ray Detection

Shunya INOSHITA, Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA, Masahiko KATO, Shoji HIRAI, Atsushi KIMURA,
Yuichi HATSUKAWA, Yosuke TOH, Mitsuo KOIZUMI and Masumi OSHIMA

Synopsis : “Tatara” is a traditional iron and steel making process in Japan. It is a kind of directly refining steel making method using a sand iron. By the authors’ study, it turned out that we could estimate the source region of raw material of “Tatara” by As and Sb concentration ratio in “Tatara” sample. However, the concentration of these elements in “Tatara” sample is very low (ppm or sub-ppm order), therefore, quantitative analysis is very difficult. In this study, As and Sb in “Tatara” sample (iron lump, sand iron and slag) were determined by Neutron Activation Analysis combined with Multiple Gamma-ray detection (NAAMG). NAAMG is high sensitive and non-destructive analysis method which combined Neutron Activation Analysis (NAA) and multiple gamma-ray detectors. Each “Tatara” sample (iron lump, sand iron and slag) was irradiated for 1–2 h (for As measurement), and 8–17 h (for Sb measurement) in JRR-3M HR irradiation field (thermal neutron flux was about $9.0 \times 10^{17} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). After the end of irradiation, cooling time was 4–5 d (As), and 19–36 d (Sb). Coincidence gamma-rays were measured by gamma-ray detector array, GEMINI-II for 1–8 h (As), and 2–41 h (Sb). Iron and steel certified reference materials were used as comparative standards. As a result of measurement, the concentration of As and Sb in all “Tatara” samples were determined by NAAMG and these were sub-ppm order. Lower Limit of Determination (LLD) of As was 0.1 ppm order and Sb was 0.01 ppm order.

Key words: Tatara; As; Sb; neutron activation analysis combined with multiple gamma-ray detection (NAAMG); non-destructive analysis; iron lump; sand iron; slag.

1. 緒言

たたら製鉄は、純度が高く鍛冶作業に適した鉄を得ることができる日本古来の製鉄法として知られているが、その発祥や発展については未だに解明されていない点がある^{1,2)}。そのような未解明の問題解決において、科学的な分析が行われてきた^{3–5)}。著者らはたたら製鉄や鉄遺物関連資料を機器中性子放射化分析(INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)により微量元素の分析を行ってきた^{6–9)}。INAAは試料の化学分離が不要で、高感度、高精度、多元素同時定量が可能な分析法として金属^{10–12)}、半導体^{13,14)}、生物^{15–17)}、岩石^{18,19)}など多種の試料に適応されている分析法であり、汎用的な化学分析が持つ欠点^{20–24)}を補完する特長を持っている。著者らの研究結果から、たたら製鉄原料の産地は鉄塊、鉄製品、鉄滓などのたたら製鉄試料中のAsとSbの濃度比に注目することで推定できることが分かっている。たたら製鉄試料においてAsとFeの相対濃度

とSbとFeの相対濃度の相関をとるとAs/Sb比が一定の線上に乗る関係がある^{7,8)}。親銅元素²⁵⁾に分類されるAsとSbは鉄との親和性が強いいため、製鉄過程において鉄塊や鉄製品に濃集し、鉄滓では減損する。よって、As/Sb比をプロットした場合、砂鉄の右上に鉄塊、鉄製品、左下に鉄滓がプロットされる。鉄塊や鉄滓中のAs/Sb比を知ることによって間接的に原料のAs/Sb比を把握できる。あらかじめ各地における製鉄原料のAs/Sb比を調べることで、As/Sb比から産地を推定することが可能である。

一方で、たたら関連試料に含まれるAsやSbはppm～sub-ppmオーダーと低レベルであり、主成分元素のFeや不純物として1%程度含まれるNaが放射化して発生する妨害 γ 線の影響により高感度分析法であるINAAでも定量分析が行えなかった場合があった²⁶⁾。そこで本研究では、INAAよりも高感度な分析法である多重 γ 線放射化分析(NAAMG: Neutron Activation Analysis combined with Multiple Gamma-ray detection)^{27–32)}によりたたら製鉄試料である砂

平成20年3月17日受付 平成20年5月19日受理 (Received on Mar. 17, 2008; Accepted on May 19, 2008)

* 武蔵工業大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Musashi Institute of Technology)

* 2 武蔵工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1–28–1 Tamazutsumi Setagaya-ku Tokyo 158–8557)

* 3 日本原子力研究開発機構原子力基礎工学部門 (Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency)

* 4 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 (Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency)

鉄、鉄塊、鉄滓中のAsとSbの定量分析を行い、たたら製鉄関連試料に対するNAAMGの適応を検討したので報告する。

2. 測定原理

NAAMGは化学分析とは異なり原子核反応に基づいた原理で分析を行っている。試料を原子炉などで中性子照射すると、一般的に(n, γ)反応により放射性核種が生成する。生成した放射性核種は、多くの場合 β^- 壊変し複数本の γ 線を通常の検出器では分離が不可能なほどの短時間に放出する。これらの同時放出 γ 線のペアを多重 γ 線検出装置により同時測定を行う分析法がNAAMGである。得られる γ 線ペアの情報は、X軸、Y軸をエネルギー、Z軸を計数値とした2次元マトリックスに表記される。2次元マトリックスにより、検出器1台で測定するINAAよりも分解能が1000倍向上し、コンプトンバックグラウンドが拡散するためより高感度な分析が可能となる。

3. 実験

3・1 実験装置

多重 γ 線測定には、日本原子力研究開発機構タンデム加速器研究施設H3ビームライン上に設置された多重 γ 線分析装置GEMINI-II³³⁾を利用した。

GEMINI-IIは、原子核準位構造研究に使用される検出装置であり³⁴⁻³⁶⁾、Ge検出器とBGOシンチレーション検出器を組み合わせたアンチコンプトン γ 線分析器16台から構成される。本研究での測定の際には、16台の検出器のうち8~11台が稼働していた。完全な状態のGEMINI-IIと比べて、全検出効率は半分程度であったと考えられるが、それでも計算上はINAAと比べて数百倍の感度を有していると考えられる。Table 1にGEMINI-IIの諸元を示す。

データ収集系は、NIMモジュールと測定用のPCから構成されており、同時計数の判定(ゲート幅: 200 ns)、エネルギー情報の取得、2次元マトリックスの自動作成を行う²⁷⁾。GEMINI-IIの測定モードとしては、 γ - γ モードとシングルモードがある。 γ - γ モードでは同時計数事象のみ記録され、シングルモードでは1台の検出器しか反応しなかった事象も記録される。データの処理量が増え不感時間が増加するため、本研究の測定では主に γ - γ モードにより測定を行った。

3・2 試料

分析試料は、復元たたら炉まほろん2号³⁷⁾の操業で得られた鉄塊、鉄滓、および原料の砂鉄である。まほろん2号とは、2005年11月5~6日に福島県文化財センター白河館で開催された「鉄づくり」イベントで復元されたたたら製鉄炉である。福島県南相馬市原町地区にある大船迫A遺跡

Table 1. The specification of GEMINI-II.^{27,29)}

Total solid angle	7.4% of 4 π
Sample-to-Detector distance	13cm
Relative efficiency of each detector	25-70%
Peak-to-Total ratio	30-40%
Total detection efficiency	1.5%
FWHM	2.0-2.3keV

15号製鉄炉を原寸大(炉幅: 60 cm, 炉長: 270 cm, 炉高: 120 cm)で再現した長方形箱形炉である。原料に福島県白河市大信隈戸川産の砂鉄188.5 kgと木炭655.6 kgを使用し、鉄塊49 kgが得られた²⁶⁾。

今回は、まほろん2号の操業で得られた鉄塊試料(1, 2, 3, 4, 下げ)と鉄滓(1, 2, 4A, 4B, 鍛冶滓)、原料である砂鉄を測定試料とした。鉄塊1~4は、たたら操業で生成した大きい鉄塊をハンマーで粉碎して得られたものである。いずれも、着磁性を持っているが赤茶色のさびや鉄滓が付着している部分があった。鉄滓1, 2, 4A, 4Bは操業の際にノロ出しの作業で炉から流出した鉄滓である。それぞれの数字は、何回目のノロ出しで流出した鉄滓かを示している。また、鉄滓4Aと4Bはともに4回目のノロ出しで流出した鉄滓であるが、枝状の部分と塊状の部分で分かれていたため、両方の部分から試料を採取し枝状の部分と4A、塊状の部分と4Bとした。鉄塊(下げ)と鍛冶滓は、操業で得られた小さな鉄塊をまとめる鍛冶作業で生成した鉄塊と鉄滓である。

鉄塊試料は、数10 gの鉄塊から健全な金属部分と思われる箇所を100 mg切り出したものを試料とした。鉄滓、砂鉄試料はメノウ乳鉢にて粉碎、均質化した粉末を100 mg程度採取し試料とした。各試料を石英管に封入し、中性子照射用の試料とした。本研究で注目しているAsとSbが放射化して生成する放射性核種の半減期は、26時間と60日であり大きく差があるために最適な実験条件が異なる。よって、各試料を2セット用意しAs測定用試料とSb測定用試料とした。鉄塊試料の不均質性を調査するために、鉄塊1に関しては隣接した箇所からもう一点試料を採取し分析を行った。最初に測定した鉄塊1を鉄塊1-Aとし、試料の不均質性を調査するために採取した試料を鉄塊1-Bと記す。

本研究では、比較標準物質を用いる比較法にて定量を行った。比較標準物質には、As測定の際は日本鉄鋼連盟製の鉄鋼標準物質JSS001-5, JSS169-7, National Institute of Standards and Technology (NIST)製の鉄鋼標準物質SRM1765, 国立環境研究所(NIES)製の自動車排出粒子CRM 8を使用した。Sbの測定の際は、日本鉄鋼連盟製の鉄鋼標準物質JSS172-7とNIST製のSRM1765を使用した。Table 2に各測定で使用した標準物質と標準物質のAsとSbの認証値を示す。

Table 2. The standard materials used in this study and certified value.

Analyzed element	Sample	Certified Reference Material	Certified value (ppm)
As	Iron lump	JSS001-5 ^a	2.1±0.5
	Sand iron	JSS169-7 ^b	50±4
	Slag	NIST1765 ^b	10±5
		NIES 8 ^c	2.6±0.2
Sb	Iron lump	JSS172-7 ^b	22±7
	Sand iron	NIST1765 ^b	10±5
	Slag	JSS172-7 ^b	22±7
		NIST1765 ^b	10±5

a : Pure iron, b : Low alloy steel, c : Vehicle exhaust particulates

Uncertainty of Certified value means 95% confidence limit.

Table 3. Irradiation and counting condition.

Analyzed element	Sample	Irradiation facility	Thermal neutron flux (n m ⁻² s ⁻¹)	Irradiation time	Cooling time	Counting time
As	Iron lump1~4	JRR-3M HR	9.8×10 ¹⁷	1h	5d	1~6h
	Iron lump(sage)					
	Sand iron					
	Slag1,2,4A,4B		8.7×10 ¹⁷	2h	4d	1~8h
	Kaji slag					
	Iron lump1-B					
Sb	Iron lump1~4	JRR-3M HR	8.9×10 ¹⁷	17h	24~36d	3~16h
	Iron lump(sage)					
	Sand iron					
	Slag1,2,4A,4B		9.6×10 ¹⁷	8h	19d	2~41h
	Kaji slag					

認証値に対する不確かさは、95%信頼限界の値を示している。標準物質も100mg程度を石英管に封入し、試料と同時に中性子照射を行った。

3・3 照射および測定

中性子照射は、日本原子力研究開発機構が所有する研究用原子炉 JRR-3M の水力照射設備 (HR) にて行った。As と Sb では、中性子照射により生成する放射性核種の半減期に大きな開きがあり、最適な照射・冷却時間が異なる。よって、本研究では鉄塊、鉄滓、砂鉄試料を2セット用意し、As 測定と Sb 測定とでは照射条件を変えて実験を行った。また、照射できる試料数の制限や試料の元素組成による放射化量の相違があることから、鉄塊、砂鉄試料と鉄滓試料に分け、合計4回中性子照射を行った。冷却時間の後、多重γ線分析装置 GEMINI-II にて測定を行った。Table 3 に本研究での照射・冷却時間および測定時間を示す。

As は、⁷⁵As(n, γ) 反応で生成する ⁷⁶As (半減期 26.3 時間) が 6.2% の確率で同時放出する 657 keV と 559 keV の二本の γ 線に注目して測定を行った。Sb は、¹²³Sb(n, γ) 反応で生成する ¹²⁴Sb (半減期 60.2 日) が 47.5% の確率で同時放出する 1691 keV と 602 keV の γ 線に注目して測定を行った。また、主成分元素である Fe の定量も行った。Fe の分析定量

の際は、⁵⁸Fe(n, γ) 反応で生成する ⁵⁹Fe (半減期 44.5 日) が 3.1% の確率で同時放出する 192 keV と 1099 keV の γ 線に注目した。

鉄塊 1-B は As 測定用試料のみ用意したが、Sb も同時に定量した。定量の際は ¹²¹Sb(n, γ) 反応で生成する ¹²²Sb (半減期 2.7 日) を測定対象とした。数日程度の半減期の核種を測定対象とした実験条件であったため、¹²⁴Sb よりも ¹²²Sb の方がより大きい計数率が期待できたからである。¹²²Sb が 3.8% の確率で同時放出する 693 keV と 564 keV の γ 線に注目し測定を行った。

4. 結果および考察

4・1 定量結果

測定結果の例として、Fig. 1 に鉄塊 1-A (As 測定) の 2 次元マトリックスと ⁷⁶As ピーク付近を示す。

559 keV と 657 keV に対応するマトリックス上に ⁷⁶As のピークが確認できる。また、1369 keV や 1120 keV、889 keV にはライン状のバックグラウンドが見える。これは、試料中に不純物として含まれていた ²³Na と ⁴⁵Sc の放射化に起因するバックグラウンドである。Table 4 に鉄塊、砂鉄および鉄

滓試料中のAs, Sb, Feの定量結果を示す。

Table 4のFeの定量値は、As測定の際に同時定量した値を示した。定量値に対する誤差は、計数誤差、不感時間、試料重量の秤量誤差から誤差伝播により求めた値である。鉄塊1-Aを例にとると、計数誤差は $1.6 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-3}$ cps、不感時間は $11 \pm 4.1\%$ 、試料重量は 80.6 ± 0.09 mgであった。

実験の結果から、たたら製鉄の操業において鉄塊では砂鉄の2~10倍AsとSbが濃集し、鉄滓試料では1/10程度まで減少することが分かった。鉄滓試料中の0.1~0.01 ppmオーダーの極めて微量なAsとSbの定量に成功したことから、NAAMGのたたら製鉄試料に対する有用性が確認できた。

鉄塊試料の均質性を調査するために分析を行った鉄塊1-BのFeとSbの定量結果は、鉄塊1-Aの結果とは有意な差があった。このことから、鉄塊試料の不均質性が確認された。さらに、鉄塊1-Aと1-BのAsの定量値の差は、Feや

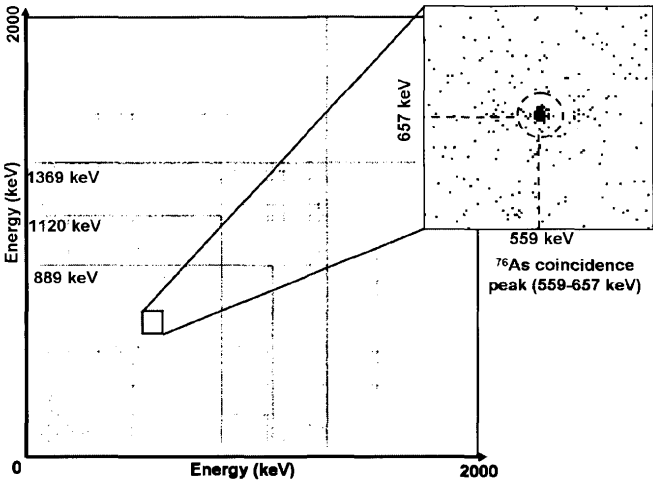


Fig. 1. The 2-dimensional matrix and around ⁷⁶As peak (iron lump1-A).

Sbの定量結果の差と比べても大きく、試料の不均質性以外の原因が考えられる。As定量値のみが異常な値を示した試料としては、その他に鉄塊2や鉄滓1がある。木村ら²⁷⁾により、NAAMGによる鉄鋼標準物質中As分析の信頼性は確認されており、本研究の試料に対しても、NAAMGの信頼性は確保されていると考えられる。As定量値に異常な結果があった理由としては、製鉄過程にあるものと推測されるが、原因究明については今後の課題である。鉄滓4に関しては枝状の部分(4A)と塊状の部分(4B)から試料を採取して分析を行ったが、As, Sb, Feの定量値に差は見られなかった。

Table 4において、鉄塊1-A, 1-BのFe定量値は砂鉄と同程度と低い値であった。これは、鉄塊中に鉄滓が混入していたためと考えられる。Table 5に鉄塊1-Aと鉄塊(下げ)、砂鉄、鉄滓1の測定結果からγ線ピークが確認された核種を示す。

鉄滓に濃集するとされる親石元素²⁵⁾には、下線を引いた。鉄塊1-A、砂鉄、鉄滓1からは、親石元素であるCs, Ba, ランタノイド元素からのγ線が多く検出された。それに比べると、鍛冶作業を経た鉄塊(下げ)から検出された親石元素の種類は1/5から1/4に減っていた。以上のことから、鉄塊試料の中でFe濃度が低かった試料が見られる原因は、鉄塊中に鉄滓が含まれていたためと考えられる。

4・2 定量下限値

Table 6にたたら製鉄試料に対するNAAMGの定量下限値を示す。

定量下限値は、対象とするγ線ピーク部のバックグラウンドの計数値の平方根を3倍(3σ)した値から算出した。Asの場合は、12時間測定に換算した値、Sbの場合は24時間測定に換算した値である。鉄塊1-BのSb定量下限値は、¹²²Sbの結果から算出した。INAAには、定量下限値が試料の元素組成に大きく影響される欠点がある。一方、今回の

Table 4. Analytical result of As and Sb in iron lump, sand iron and slag.

Sample name	Concentration of Fe (%)	Concentration of As (ppm)	Concentration of Sb (ppm)
Iron lump1-A	79±3.0	8.5±1.1	4.0±0.35
Iron lump1-B	66±3.0	22±2.6	2.3±0.33
Iron lump2	94±4.0	7.1±0.95	2.8±0.35
Iron lump3	86±4.0	14±1.5	1.5±0.11
Iron lump4	86±4.0	22±2.1	2.2±0.19
Iron lump(Sage)	100±6.0	33±3.0	5.7±0.46
Sand iron	71±4.0	3.2±0.36	0.36±0.041
Slag1	39±4.2	3.5±0.35	0.086±0.0092
Slag2	46±4.9	0.68±0.12	0.052±0.0021
Slag4A	31±3.4	0.52±0.11	0.025±0.045
Salg4B	31±4.0	0.31±0.094	0.045±0.0031
Kaji slag	86±4.0	0.74±0.10	0.069±0.0063

Table 5. Detected nuclides in iron lump1-A, iron lump (Sage), sand iron, slag1.

Sample name	Detected Nuclides
Iron lump1-A	<u>^{41}K</u> , <u>^{45}Sc</u> , ^{58}Fe , ^{59}Co , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{98}Mo , ^{102}Ru , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{133}Cs , ^{130}Ba , ^{139}La , <u>^{152}Sm</u> , <u>^{151}Eu</u> , <u>^{152}Gd</u> , ^{168}Yb , ^{174}Yb , ^{176}Lu , <u>^{180}Hf</u> , <u>^{232}Th</u>
Iron lump(Sage)	<u>^{45}Sc</u> , ^{58}Fe , ^{59}Co , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{98}Mo , ^{121}Sb , ^{123}Sb , <u>^{151}Eu</u> , <u>^{176}Lu</u> , <u>^{180}Hf</u>
Sand iron	<u>^{45}Sc</u> , <u>^{48}Ti</u> , ^{58}Fe , ^{59}Co , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{81}Br , ^{98}Mo , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{133}Cs , ^{130}Ba , ^{139}La , <u>^{152}Sm</u> , <u>^{151}Eu</u> , <u>^{152}Gd</u> , ^{159}Tb , ^{168}Yb , ^{174}Yb , ^{176}Lu , <u>^{180}Hf</u> , ^{181}Ta , ^{186}W , ^{187}Re , ^{193}Ir , <u>^{232}Th</u> , <u>^{238}U</u>
Slag1	<u>^{41}K</u> , <u>^{45}Sc</u> , <u>^{48}Ti</u> , ^{58}Fe , ^{59}Co , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{81}Br , ^{123}Sb , ^{133}Cs , ^{130}Ba , ^{139}La , <u>^{141}Ce</u> , <u>^{152}Sm</u> , <u>^{151}Eu</u> , <u>^{152}Gd</u> , ^{159}Tb , ^{168}Yb , ^{174}Yb , ^{176}Lu , <u>^{180}Hf</u> , ^{181}Ta , ^{184}Os , ^{187}Re , <u>^{232}Th</u> , <u>^{238}U</u>

The underline means lithophile elements.

Table 6. Lower limit of determination of As and Sb in iron lump, sand iron and slag.

Sample name	LLD of As (ppm)	LLD of Sb (ppm)	Sample name	LLD of As (ppm)	LLD of Sb (ppm)
Iron lump1-A	0.3	0.04	Slag1	0.1	0.01
Iron lump1-B	0.1	0.05*	Slag2	0.1	0.02
Iron lump2	0.2	0.03	Slag4A	0.1	0.009
Iron lump3	0.1	0.02	Slag4B	0.1	0.01
Iron lump4	0.1	0.02	Kaji slag	0.1	0.009
Iron lump(Sage)	0.1	0.03			
Sand iron	0.1	0.01			

* The result of ^{122}Sb .

実験結果から NAAMG の定量下限値は試料の種類によらずほぼ一定であり、As で 0.1 ppm オーダー、Sb で 0.01 ppm オーダーであった。測定の際には主成分元素の Fe、不純物として含まれる Na や Sc からの妨害γ線が強く発生していたと考えられるが、そのような条件でも NAAMG では As、Sb の高感度分析が可能であることが確かめられた。鉄塊 1-B の結果から、 ^{124}Sb と ^{122}Sb では定量下限値に差がないことが分かった。 ^{122}Sb と ^{76}As は半減期が近いことから、 ^{122}Sb に注目することで Sb と As の高感度な同時定量が可能と考えられる。

4・3 As/Sb 比

不均質性が問題となった一部の試料で例外は見られるが、多くの試料で As/Sb 比が約 10 であった。Fig. 2 に各試料の As/Fe と Sb/Fe の相関図を示す。

図中の点線は、As/Sb=10 を示しており点線上にプロットが概ね乗っていることが分かる。As/Fe と Sb/Fe の相関係数は、0.73 であった。また、鉄塊 1-A、鉄塊 2、鉄滓 1 を除いた場合では 0.94 となった。以上のことから試料の不均質性が問題となっていたとしても、鉄塊、鉄滓試料を合計 10 種類程度測定すれば、As/Sb 比を把握することが可能であるといえる。

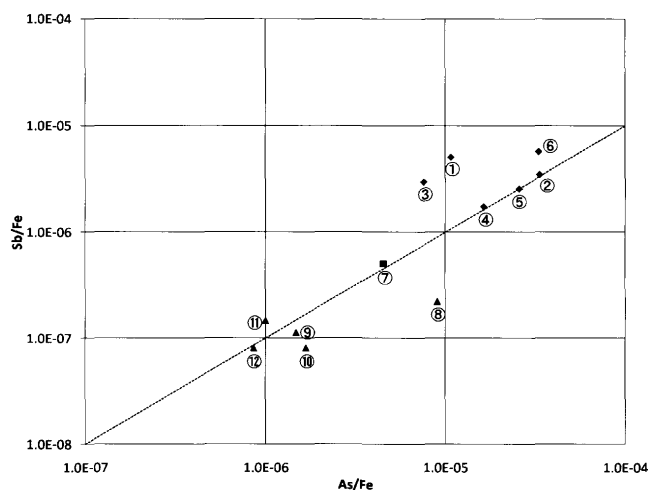


Fig. 2. The correlation diagram between As/Fe and Sb/Fe for iron lump, sand iron and slag. The dotted line represents As/Sb ratio is 10. ① Iron lump1-A, ② Iron lump1-B, ③ Iron lump2, ④ Iron lump3, ⑤ Iron lump4, ⑥ Iron lump (Sage), ⑦ Sand iron, ⑧ Slag1, ⑨ Slag2, ⑩ Slag4A, ⑪ Slag4B, ⑫ Kaji slag.

5. 結語

多重γ線放射化分析 (NAAMG) によるたたら製鉄試料中の As と Sb の定量分析を行った。ppm~sub-ppm と低レベルの As と Sb を定量することができ、たたら製鉄試料中の微

量元素分析に対してのNAAMGの有用性が確認できた。定量下限値はAsで0.1 ppmオーダー、Sbで0.01 ppmオーダーであった。

たたら製鉄試料では、鉄鋼スクラップに混入され不純物として注目されるトランプ元素であるAs, Sbが高感度で定量できることが分かり、各種の鉄鋼試料の分析においても有効な方法といえる。

文 献

- 1) M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 2.
- 2) 雀部 実, 館 充, 寺島慶一: 近世たたら製鉄の歴史, 丸善, 東京, (2003), 25.
- 3) K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 633.
- 4) J.Tanabe, S.Kishi, S.Sato, K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 515.
- 5) K.Nagata, A.Haniu and T.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 665.
- 6) S.Hirai: *Isotope New*, **491** (1995), 7.
- 7) 平井昭司: 福島県文化財調査報告書第328集, 福島県教育委員会編, (1996), 463.
- 8) 平井昭司: 国立民俗博物館研究報告第59集, 国立歴史民族博物館編, (1994), 314.
- 9) S.Hirai and K.Maeda: *Bunseki Kagaku*, **38** (1989), 667.
- 10) Y.Okada and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), 249.
- 11) S.Suzuki, Y.Okada and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 91.
- 12) Y.Okada and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 111.
- 13) K.Kudo, H.Anayama, T.Shigematsu, S.Hirai, T.Nozaki, M.Aratan, H.Otsuka, S.Okano, S.Okamoto, T.Nakanishi, M.Sakanoue, N.Suzuki and M.Koyama: *Radioisotopes*, **31** (1982), 490.
- 14) Y.Okada, S.Hirai and T.Mitsugashira: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), 779.
- 15) S.Suzuki and S.Hirai: *Radioisotopes*, **29** (1980), 161.
- 16) Y.Okada, S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 856.
- 17) S.Suzuki, Y.Okada and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **53** (2004), 109.
- 18) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 209.
- 19) S.Suzuki, N.Katsuragi and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **39** (1990), 55.
- 20) H.Okouchi, T.Kobayashi and S.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1889.
- 21) 塩川二郎: 第2版 機器分析のてびき(3), 化学同人, 京都, (2003), 20.
- 22) H.Yamaguchi, S.Itoh, S.Hasegawa, K.Ide and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 48.
- 23) T.Itagaki, K.Takada, K.Wagatsuma and K.Abiko: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 890.
- 24) S.Hasegawa, K.Ide, T.Kobayashi, K.Satou, S.Igarashi and K.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 958.
- 25) 松久幸敬, 赤城 右: 地球科学概論, 培風館, 東京, (2005), 15.
- 26) 平井昭司, 加藤将彦, 小椋幸司, 鈴木章悟, 岡田往子: 福島県文化センター白河館研究紀要2006, 福島県文化振興事業団編, (2007), 63.
- 27) A.Kimura and M.Oshima: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 22.
- 28) Y.Hatsukawa, Y.To, M.Oshima, T.Hayakawa, N.Shinohara, K.Kushita, T.Ueno and K.Toyoda: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255** (2003), 111.
- 29) M.Oshima, Y.To, Y.Hatsukawa, T.Hayakawa and N.Shinohara: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39** (2002), 292.
- 30) Y.Hatsukawa, M.Oshima, T.Hayakawa, Y.To and N.Shinohara: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248** (2001), 121.
- 31) Y.To, M.Oshima, Y. Hatsukawa, T.Hayakawa and N.Shinohara: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **250** (2001), 373.
- 32) Y.Hatsukawa, M.Oshima, T.Hayakawa, Y.To and N.Shinohara: *Nucl. Inst. Meth. A*, **482A** (2002), 328.
- 33) K.Furuno, M.Oshima, T. Komatsubara, K.Furutaka, T. Hayakawa, M. Kidera, Y.Hatsukawa, M.Matsuda, S.Mitarai, T.Shizuma, T.Saito, N.Hashimoto, H.Kusakari, M.Sugawara, and T.Morikawa: *Nucl. Inst. Meth. A*, **421A** (1999), 211.
- 34) A.Osa, T.Czosnyka, Y.Utsuno, T.Mizusaki, Y.To, M.Oshima, M.Koizumi, Y.Hatsukawa, J.Katakura, T.Hayakawa, M.Matsuda, T.Shizuma, M.Sugawara, T.Morikawa and H.Kusakari: *Phys. Lett B*, **B546** (2002), 48.
- 35) T.Hayakawa, Y.To, M.Oshima, M.Matsuda, Y.Hatsukawa, N.Shinohara, H.Iimura, T.Shizuma, Y.H.Zhang, M.Sugawara and H.Kusakari: *Phys. Lett B*, **B551** (2003), 79.
- 36) M.Koizumi, A.Seki, Y.To, A.Osa, Y.Utsuno, A.Kimura, M.Oshima, T.Hayakawa, Y.Hatsukawa, J.Katakura, M.Matsuda, T.Shizuma, T.Czosnyka, M.Sugawara, T.Morikawa and H.Kusakari: *Nucl. Phys.*, **A730** (2004), 46.
- 37) 吉田秀享: 福島県文化センター白河館研究紀要2006, 福島県文化振興事業団編, 福島, (2007), 1.