

.....  
 論 文  
 .....

UDC 543.53 : 669.14 : 669.787

## 14 MeV 速中性子放射化分析法による酸素の定量\*

成田 貴一\*\*・松村 哲夫\*\*\*・長田 範人\*\*\*

Determination of Oxygen by Activation Analysis with  
14 MeV Fast Neutrons

Kiichi NARITA, Tetsuo MATSUMURA, and Norihito NAGATA

## Synopsis:

A method for the determination of oxygen in steel and other metals by the  $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$  reaction with 14 MeV neutrons has been investigated. Parameters such as instrumental conditions, sample size, and interferences from other elements can be recognized and their effects are evaluated and experimentally controlled.

The sample size is important to obtain a good precision and accuracy. For the industrial routine analysis a preference is given to cylindrical samples of diameter 12.5 mm and thickness 10 mm. In order to ensure a reliable pneumatic transport and minimize the error in counting, tolerances on the size must be kept within  $\pm 0.2$  mm as strictly as possible.

Interferences by B and F on the oxygen analysis are experimentally investigated. B and F of 0.1% correspond to oxygen of 70 and 420 ppm, respectively.

The long-term coefficient of variation for analysis of a given sample over a period of 10 days is 4 to 10%. The accuracy of this method is checked by comparison of the results with those of the vacuum fusion method. The agreement of the results obtained by the two methods is satisfactory.

The determination of oxygen in various powder samples such as acid insoluble residue in steel and iron powder is also demonstrated with satisfactory results.

(Received Aug. 3, 1972)

## 1. 結 言

速中性子放射化分析法は多くの元素に適用されているが、とくに O 定量に有利な面が多いことから、金属中の O 分析法として実用化されている。真空融解法に代表される従来法は操作が複雑で迅速性に欠け、W、Mo などの高融点金属や Al、Be、Mg などの軽金属に対する分析技術上の困難さなどの問題がある。放射化分析法は、これを補いオンライン分析法としての評価も高い。現在アルミニウム製錬、加工の分野でも経常的につかわれるようになっていく。

放射化分析法による金属中の O 定量については、すでに 1964 年成田、谷口により基礎的研究がなされ、その有用性の確認と問題点の指摘がなされている<sup>1)</sup>。その後 1970 年製鋼現場に放射化分析装置を設置し、現在精錬作業において鋼浴 O の迅速定量による脱酸調整、各工程の管理分析による品質保証、歩留りの向上など生産コス

トの低減に大きく寄与している。

本研究では放射化分析法における実用的諸条件の検討を行なったのち、長期間にわたる連続分析により本法の信頼性についての確認を行なった。さらに通常の日常分析をはなれて、鋼中の抽出分離残渣や酸化物粉末の分析に適用し、きわめて良好な結果が得られる方法を確立した。ここにあわせて報告する。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 使用装置

速中性子放射化分析装置は、東芝製 NAT-200 型 ACTIVAC を用いた。本装置は Cockcroft-Walton 型加速器による中性子発生源、発生中性子の制御装置、中性子衝

\* 昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和47年8月3日受付

\*\* (株)神戸製鋼所 工博 理博

\*\*\* (株)神戸製鋼所

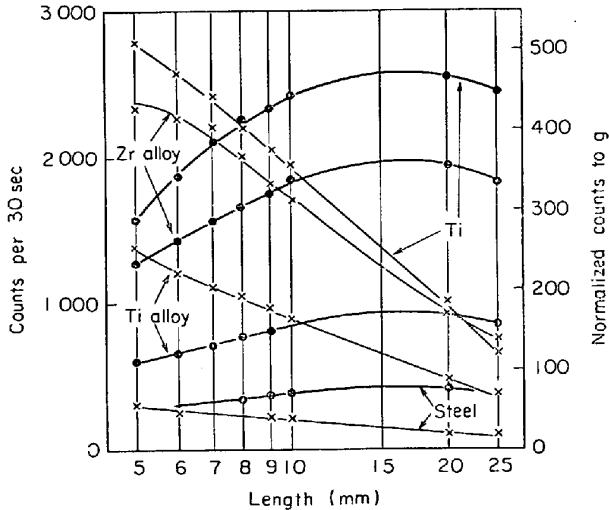


Fig. 1. Effect of sample length on radio activity for 30 sec and normalized activity to gram.

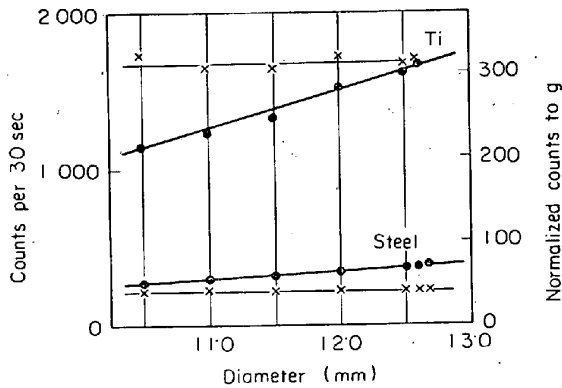


Fig. 2. Effect of sample diameter on radio activity for 30 sec and normalized activity to gram.

撃部を測定部間の試料移送を行なう気送系および検出器やスケーラーなどを含む測定系から構成されている。

## 2.2 定量方法

放射化分析法においては、O含有率と放射能強度がかならずしも比例しないこと、また試料形状により $\mu_n$ の幾何学的効率是一定しないことなどから、形状は所定の大きさに規制する必要がある。本実験では原則として12.5 mm $\phi$ ×10 mmに調製した試料を用いた。

$\mu_n$  衝撃後の試料はstrip方式<sup>2)</sup>を採用し、試料のみからの放射能を効率よく測定する方式をとった。

計数値は1試料について2回以上求め、その平均からg基準化、検量補正をしてO分析値を求めた。実験が長時間におよぶ場合は基準試料を挿入して測定値を補正し、ターゲットの劣化などによる装置稼働条件の変化による影響をまぬがれるようにした。

実験に用いた試料は、鉄鋼以外にTi, Ti合金, Zr合金, Taなどである。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 試料形状の検討

放射化分析では試料形状(円柱状)を大きくしても、それに比例して感度が増大するとは限らない。これは加速された $\mu_n$ がそのエネルギーや強度に方向性を持ち、したがって試料付近における中性子束密度の空間分布が一定にならないためである。形状に関してはすでに2, 3の報告があるが<sup>3)~5)</sup>、本実験ではさらに詳しく検討した。

O含有率の異なる各種の金属(鉄鋼0.027%, Ti0.100%, Ti合金0.159%, Zr合金0.138%)について試料形状(“長さ”と“径”)を変化させ、それぞれの計数値を求めて含有率との関係を調べた。その結果の一例をFig. 1および2に示す。(黒丸印)

長さが5~10 mmの範囲では計数値は非直線的増加傾向を示し、20 mm以上では減少の傾向を示す。10 mmまでの範囲で一次回帰を行なうと、いずれもy軸と高い位置で交わる。切片計数値が宇宙線、天然放射線などに原因するバックグラウンドであるとする高値に過ぎる。したがって試料の長さとの関係はy軸の原点近傍に収斂する曲線と考えるのが妥当で、その曲線の曲率は試料母体の違いよりも、むしろO含有率に依存し、含有率が高いほど曲率が大きくなる。長さが10 mm以上では計数値はほぼ一定になるが、これは中性子束密度の空間分布が急激に減少して $\mu_n$ による核反応がなくなり、試料のおびる放射能強度が長さに関係なく一定になるためであり、20 mm以上での減少は強く放射化された部分が測定系の検出器から遠ざかることおよび試料による $\gamma$ 線の吸収が大きくなることによるものである。

同一試料量でも形状が異なると測定計数値が異なる。試料の形状(長さ)と径)に対して、単位g当たりの計数値をプロットした場合の結果もFig. 1および2に示した。O含有率が高かつ試料の長さが小さくなるほど形状による計数値の変化が大きくなることから、長さはとくに厳密に規定する必要がある。一方径は0~13 mm $\phi$ の範囲ではほとんど影響をおよぼさず、計数値はほぼ一定である。

これらの結果より、試料の調製段階において規定形状より $\pm 0.1$  mmの誤差を生じた場合にそれが計数値に与える影響を算出すると、つぎのようになる。

径に比較し長さのほうがはるかに大きい影響を与えることがわかる。

実際の試料調製にあたっては $\pm 0.1$  mmにすることはむずかしく、本法における計数の統計変動を考慮し、

長さ	10 ± 0.1 mm	Ti	1 000 ± 9.5 counts
		Zr 合金	7.6
		Ti 合金	9.9
		普通鋼	7.4
		平均	8.6
径	12.5 ± 0.1 mmφ	Ti	1 000 ± 0.36
		普通鋼	0.10
		平均	0.23

±0.2 mm 以内とする規準をもうけた。

最適形状については、Fig. 1 から計数感度を満足し、比例領域の上端にあたる 10 mm の長さにし、径は使用する封入カプセルの径 (13 mmφ) から 12.5 mmφ とした。

3.2 デスクリミネーター・レベルの選定

14.1 MeV の速中性子で試料を衝撃すると、<sup>16</sup>O のみならず試料を構成する各元素も放射化される。その程度は衝撃時間、含有率、元素固有の核反応断面積、半減期などにより変化し、本法では <sup>16</sup>O より生じた <sup>16</sup>N と他の核種を区別して測定する必要がある。<sup>16</sup>N によるγ線エネルギーは他の核種のものに比べて高エネルギーレベルにあり、波高分析器を使用すれば他の核種の影響を大部分除去することが可能である。しかしこの場合計数の統計変動による影響を小さくし、感度を上げるには、できるだけ低いレベルに設定したほうが有利であり、一方他の核種の妨害を極力除くには高レベルにする必要がある。

本実験では、純 Ti を使用しデスクリミネーター・レベルを小さく変化させ、そのときの計数値を読みとり、積分曲線を得、微分曲線に変換する方法により検討した。得られた微分曲線の例を Fig. 3 に示す。このスペクトルにおよぼす Ti の影響について調べると Table 1 のようになる。14 MeV 速中性子により (n, p), (n, α) および (n, 2n) 反応が起こったとして求めたもので、

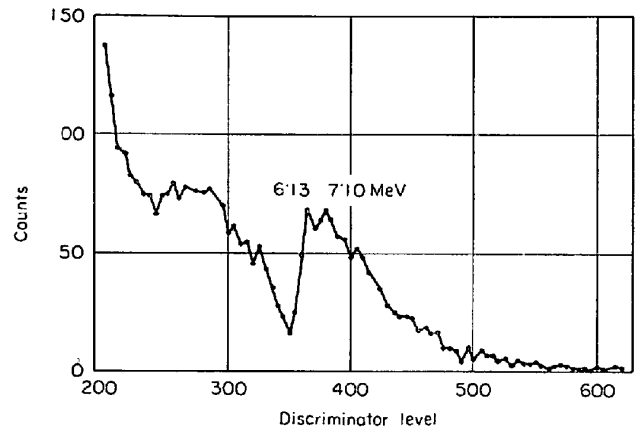


Fig. 3. Gamma-ray spectrum of <sup>16</sup>N from irradiated titanium.

生成核種のほとんどはβ<sup>-</sup>崩壊して 2 MeV 以下のγ線を放出し、そして<sup>16</sup>N に比べ半減期は非常に長いことがわかる。したがって、核反応断面積、存在比、量など考慮する必要はあるが、求めたγ線スペクトルでは、エネルギー・レベルが高くなるほど高い部分のほとんどは<sup>16</sup>N によるものとみなすことができる。この結果よりデスクリミネーター・レベルの設定は多少の電氣的変動に対しても計数変動が少なく、そして<sup>16</sup>N のβ崩壊によるγ線エネルギー 6.05, 6.13, 7.10 MeV が含まれる 350 (目盛) がよい。

3.3 試料母体の誘導放射能

衝撃中性子束および試料中のO含有率が一定でも試料構成母体が変われば母体からの誘導放射能は異なり、とくにその強度の大きいものについてはO定量に影響をおよぼす。また放射能強度は NaI (Tl) シンチレーションカウンターで検出、パルス化されるが、分解能以上の放射線を受けると数え落し現象を起こす。この場合誘導放射能強度が大きくあるいは<sup>16</sup>N に比して壊変定数が大きい母体においてこれらの問題が起こりやすく、したがって計数値を上げるために結晶を大きくしても分解能が

Table 1. Nuclear reactions of fast neutrons with titanium.

Target nuclide	Isotopic abundance, %	Reaction and product nuclide	Half life	Type of decay	Energy of principal radiations, MeV	
					β	γ
<sup>16</sup> O	99.76	(n, p) <sup>16</sup> N	7.35 s	β <sup>-</sup>		
<sup>46</sup> Ti	7.93	(n, p) <sup>46</sup> Sc	8.4 d	β <sup>-</sup>	0.36, 1.48	0.89, 1.20
		(n, 2n) <sup>45</sup> Ti	3.09 h	β <sup>+</sup> , EC	1.02	no γ
<sup>47</sup> Ti	7.28	(n, p) <sup>47</sup> Sc	3.43 d	β <sup>-</sup>	0.44, 0.6	0.16
<sup>48</sup> Ti	73.94	(n, p) <sup>48</sup> Sc	1.8 d	β <sup>-</sup>	0.65	0.99, 1.04, 1.31
		(n, α) <sup>45</sup> Ca	164 d	β <sup>-</sup>	0.25	no γ
<sup>49</sup> Ti	5.51	(n, p) <sup>49</sup> Sc	57 m	β <sup>-</sup>	2.05	no γ
<sup>50</sup> Ti	5.34	(n, p) <sup>50</sup> Sc	1.5 m	β <sup>-</sup>	3.5	1.56
		(n, α) <sup>47</sup> Ca	4.7 d	β <sup>-</sup>	0.66, 1.94	0.48, 0.83, 1.31

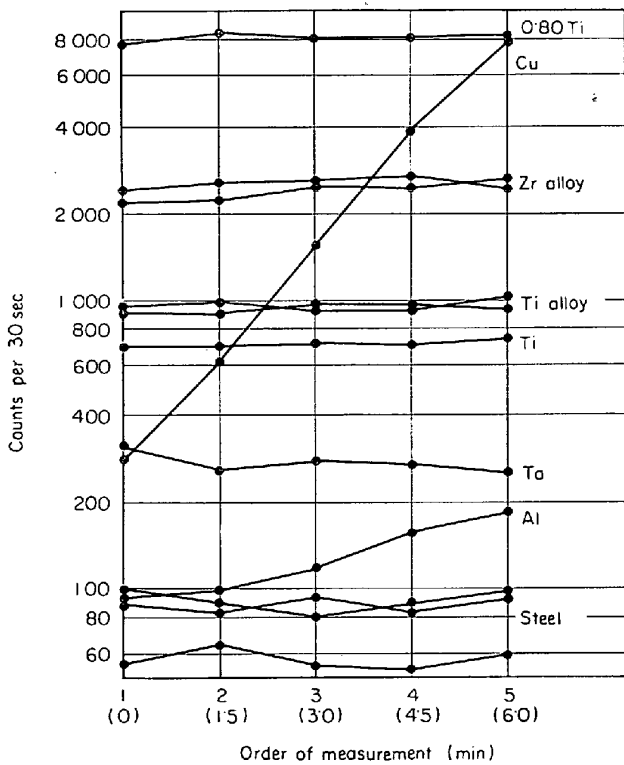


Fig. 4. Changes of radio activity of various alloys by repetition of the measurement at constant discriminator setting 265.

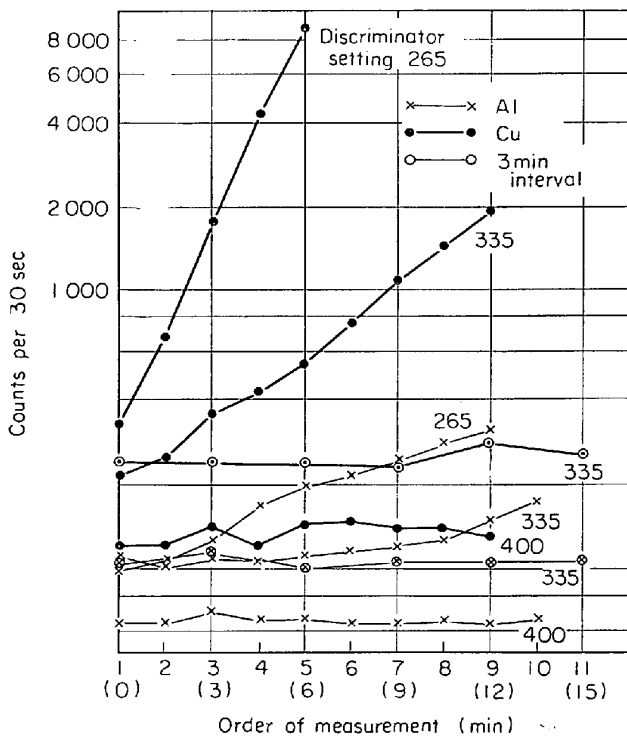


Fig. 5. Effect of discriminator setting and time interval of every measurement on radio activity.

一定の場合には限界を生じる。また誘導放射能強度が大きく、さらに壊変定数が  $^{16}\text{N}$  に比して小さく、生成核種の崩壊エネルギーが高レベルのものを連続測定した場合、計数値は測定ごとに増加傾向を示し、 $^{16}\text{N}$  による真の計数値はつかめなくなる。これらのことは、誘導放射能強度が大きいこと、生成核種の半減期が長いことに起因する。

つぎに各種母体の誘導放射能強度を比較検討した結果について述べる。Fig. 4 はデスクリミネーター・レベル 265 で同一試料を 1.5 min ごとに分析したものである。母体の誘導放射能に起因すると考えられる明らかな増加傾向は Zr 合金, Al, Cu に認められ、本条件下では誘導放射能強度が大きく、O 値に影響をおよぼしていることがわかる。そこでこの傾向の大きい Al, Cu についてデスクリミネーター・レベルおよび冷却時間(中性子衝撃後の時間)を変化させた結果、Fig. 5 が得られた。これより母体の誘導放射能の影響はデスクリミネーター・レベルをあげるか、冷却時間を長くすることにより避けることができる。

一般にエネルギーの高い速中性子による反応は  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ ,  $(n, 2n)$  が主であるといわれ、安定元素より  $\mu$  の少ない状態に移るものも多く、これらの反応が起こつたとして生成核種が  $\gamma$  線を放出するものについて誘導放射能を求めた結果、 $^{16}\text{O}$  が高く、これに続いて  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{40}\text{Ca}$  があり、これらを多量含む試料を分析する場合は、それらの影響がかなり大きいことを示している。しかし実際には核反応断面積、存在量、しきい値(Q 値)、崩壊放射線のエネルギーなどを考慮し、さらに実験動下では各種金属についてデスクリミネーター・レベル、衝撃中性子束、衝撃時間、測定時間、冷却時間などを変化させ、各種妨害をおさえ、最適条件を設定し、 $^{16}\text{N}$  による  $\gamma$  線を効率よく測定する。

### 3.4 共存元素の影響

多くの元素の中で  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  の誘導放射能強度は比較的大きく、 $^{11}\text{B}$  の生成核種  $^{11}\text{Be}$ ,  $^8\text{Li}$  は  $\beta$  崩壊し、その  $\beta$  線の制動放射によるエネルギー損失は高位置に多いことから、 $^{16}\text{N}$  のエネルギーと重なり、波高分析器では分別できない。また  $^{19}\text{F}$  は  $^{19}\text{O}$ ,  $^{16}\text{N}$ ,  $^{16}\text{F}$  をつくり、 $^{16}\text{N}$  は  $^{16}\text{O}$  による  $^{16}\text{N}$  と同核種であるため、まったく分離できず、 $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  とともに O 測定には正の妨害を与える。

Fig. 6 は  $^{11}\text{B}$  および  $^{19}\text{F}$  が O 定量に与える影響を示したものである。鋼試料は SUS 32 B (13 Ni-18 Cr-2.5 Mo) を母材として融解し、これに種々一定量の Fe-B を

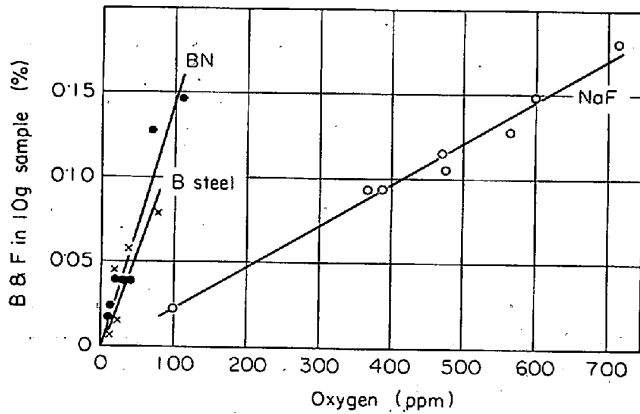


Fig. 6. Interference of B and F in 14 MeV activation analysis of oxygen.

添加してつくつたものである。Oは放射化分析後、不活性ガス融解法により定量し、両者の差(ΔO)を求めた。Bは化学分析によつて定量した。他にBN、NaF試薬によりBおよびFがO値に与える影響を調べた。このとき後述する金属製封入カプセルを使用した。

これらの結果より0.1% B含有鋼を放射化分析すると約70 ppm 真のO値より高値を示すことがわかる。これは $^{11}\text{B}(n, p)^{11}\text{Be}$ の断面積は $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応のそれよりも1桁小さいので、約10倍量のB存在がO量に対応することとよく一致する。0.1% Fは約420 ppmのOに相当する。BおよびFを含有する試料を分析する場合は、あらかじめそれらを定量し補正をする必要がある。

3.5 本法の精度

放射化分析では精度維持のために一連の測定中に基準試料を使用して計数値管理を行なう。短時間の連続分析では試料母体あるいは共存元素の誘導放射能が原因となる異常測定値の出現、長時間ではターゲットの反転、損傷、劣化や $n$ ビーム・フォーカスの変位にともなう中性子束密度分布の変化、試料の幾何学的配置の影響、試料の酸化などの分析誤差要因は多い。これらは無視できない要因であり、実体把握のためO含有率範囲の異なる試料について分、時、日間隔での変動を求めた。

Fig. 7の1.5 min 間隔繰返し分析結果は、本法の最短間隔と考えてよく、装置変動も無視しうる状態で最良条件下の結果を示すものである。計数値200~2000に対する実測変動4~6%は本法の最良精度を示し、ちなみにこの計数値に対する理論変動を計算すると、2.24~7.07%である。Ta、TiおよびZr合金についての例であるが、計数値の増加傾向は観察されていない。15 minごとに200 min間の測定を行なった場合の変動は2.3~8.2% (計数範囲100~1500)と良好で、1 hrごとに24

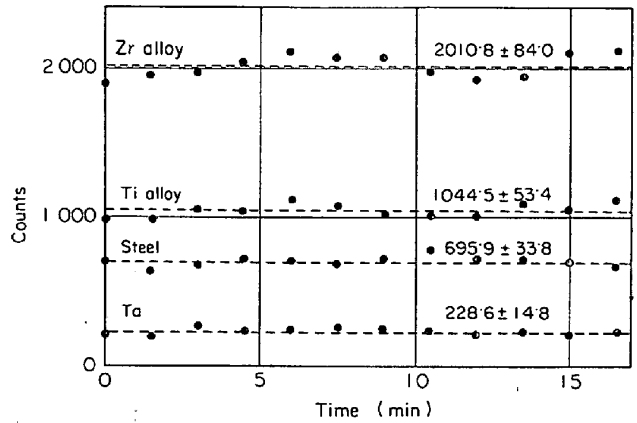


Fig. 7. Short-term repeatability of the method.

hr間の連続測定結果もほぼ同等であつた。これらの結果をあわせてTable 2に示した。また実作業と同様の模擬実験を行ない、日内の午前、午後、日内、日間と分割して精度を求めた結果をTable 3に示す。この実験は装置稼働上の各種問題、人為差、試料の保管による変動要因などがすべて含まれ、本法の最大誤差範囲を示すものである。

Fig. 8は理論変動と実測結果とを比較したものである。500カウント以上では計数値に依存する変動係数の変化は少ないが、それ以下の領域では大きく、精度が急激に低下している。理論変動に対する実測変動の寄与率を求めると計数値100~1000で60~85%、1000~2000で30~60%となり、計数値が低くなるほど統計変動による避けられないバラツキの占める割合が大きくなることがわかる。平均的にみた場合、バラツキの大半は理論変動によるもので、実際分析では照合試料の挿入などの手法を用いるため本法における装置の変動(ターゲットの損傷、劣化)や試料内偏析などによる変動は小さいと判断され、したがってさらに精度を上げようとする場

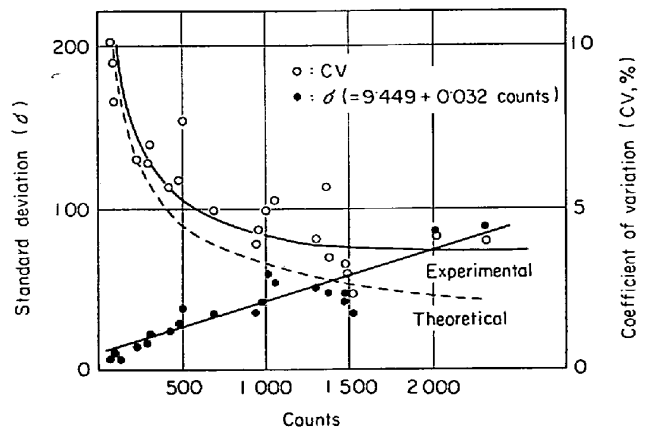


Fig. 8. Precision of the method compared between theoretical and experimental results.

Table 2. Repeatability of activation analysis for oxygen.

Sample	Time interval	Time period	Average, Counts	Standard deviation, Counts	Coefficient of variation, %
TM1 (Ti)	15 min	200 min	1508.6	35.1	2.32
18 (Steel)	15 min	200 min	1360.3	75.8	5.57
14 (Steel)	15 min	200 min	999.7	48.5	4.80
7A (Steel)	15 min	200 min	501.3	38.3	7.63
5A (Steel)	15 min	200 min	307.3	21.2	6.89
3A (Steel)	15 min	200 min	108.1	8.9	8.84
F2 (Steel)	1 hr	24 hr	2295.6	88.8	3.87
26 (Steel)	1 hr	24 hr	1475.8	47.0	3.18
TM2 (Ti)	1 hr	24 hr	1388.1	47.1	3.39
1 (Steel)	1 hr	24 hr	964.8	41.1	4.26
N8 (Steel)	1 hr	24 hr	426.1	23.4	5.49
2A (Steel)	1 hr	24 hr	79.3	8.5	10.68

Table 3. Long-term reproducibility (coefficient of variation, %).

Term	Sample and counts (in approx.)					
	TM (Ti) 1500	18 (Steel) 1350	14 (Steel) 1000	7A (Steel) 500	5A (Steel) 300	3A (Steel) 100
Shift/AM (n=5)	2.6	3.9	3.1	3.5	6.1	7.4
Shift/PM (n=5)	1.0	4.5	3.7	7.9	4.7	11.6
1st Day (n=10)	2.4	5.4	3.4	6.3	5.4	9.6
Shift/AM (n=5)	1.8	6.6	3.0	3.2	6.8	7.0
Shift/PM (n=5)	3.3	5.3	4.3	3.6	4.4	8.2
2nd Day (n=10)	4.0	6.6	5.1	3.2	6.4	7.3
Shift/AM (n=5)	2.4	6.1	7.9	7.7	4.6	9.6
Shift/PM (n=5)	1.3	4.3	5.8	7.1	2.3	10.7
3rd Day (n=10)	2.3	5.1	6.6	7.6	4.5	9.9
Shift/AM (n=5)	3.3	1.6	4.1	3.3	5.8	8.1
Shift/PM (n=5)	1.6	3.0	4.7	3.5	5.2	7.6
4th Day (n=10)	2.5	2.4	4.5	3.2	5.6	9.0
Shift/AM (n=5)	1.8	3.2	4.4	6.5	5.6	10.2
Shift/PM (n=5)	1.3	2.1	5.0	5.1	6.2	5.2
5th Day (n=10)	1.6	2.6	4.5	5.5	6.9	9.6
Shift/AM (n=5)	0.4	2.6	3.8	6.3	4.0	8.7
Shift/PM (n=5)	3.0	3.8	4.8	11.0	7.5	7.0
6th Day (n=10)	4.4	3.8	5.8	8.9	5.7	11.1
Shift/AM (n=5)	1.7	2.9	3.8	5.7	7.8	11.3
Shift/PM (n=5)	1.1	3.6	2.1	5.8	10.0	5.0
7th Day (n=10)	2.4	3.2	3.5	5.5	8.5	8.4
Shift/AM (n=5)	1.3	2.1	4.0	1.9	2.9	9.0
Shift/PM (n=5)	2.0	4.6	4.1	4.6	5.3	6.4
8th Day (n=10)	2.0	3.6	4.1	3.4	4.3	9.3
Shift/AM (n=5)	0.8	2.8	3.6	7.6	7.2	5.5
Shift/PM (n=5)	4.0	4.5	3.6	5.9	7.8	10.5
9th Day (n=10)	3.1	3.6	3.4	6.5	7.4	8.2
Shift/AM (n=5)	1.8	2.7	3.3	5.2	4.9	12.1
Shift/PM (n=5)	2.9	3.6	10.1	7.5	10.6	17.0
10th Day (n=10)	4.1	3.0	7.5	7.7	7.8	14.1
10 Days (n=100)	4.0	4.6	6.2	6.3	6.9	10.3

Table 4. Comparison of activation and vacuum fusion results for oxygen.

Materials	Difference, ppm		t-test	Degrees of freedom	Remarks
	Average	Standard deviation			
Iron and steel	1.1	25.5	0.19	19	no significance
Titanium and Zirconium	-39.2	67.5	-2.01	11	no significance

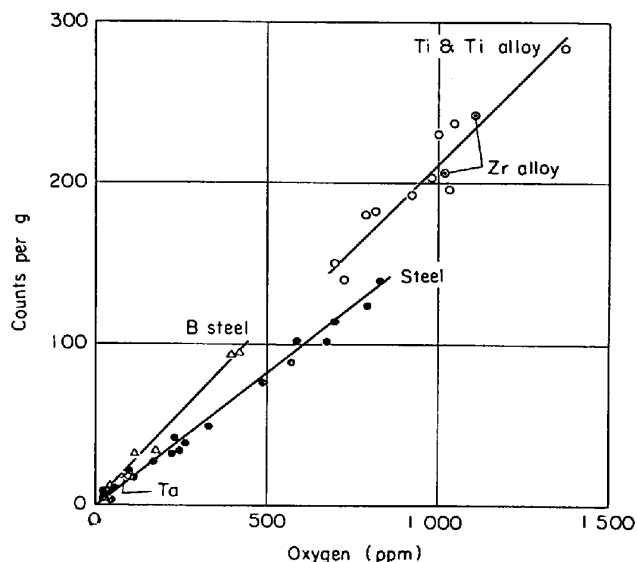


Fig. 9. Relationship between activation measurements (counts/g) and vacuum fusion results (%).

合、装置の変動要因の減少のみならず、理論変動が小さくなるようにすべきである。一定の測定条件の下では、本法の精度は試料中のO含有率により異なることがわかる。実測結果では、約1000 ppmの場合4%、1000~500 ppmの場合7%、100 ppm以下の場合14%であった。

### 3.6 検量線と本法の正確度

Ti, Ti合金, Zr合金, Ta, 鉄鋼を対象として本法と真空融解法(VF法)の比較分析を行なった。12.5φ×10mmの試料を放射化分析したのち、VF法によりOの定量を行なった。両者の対比をFig. 9に示す。この結果によればB含有鋼, TiとZr, 鉄鋼と3つに分かれた傾向が認められるが、いずれも両法間ではよく対応がとれている。鉄鋼とTi, Zrとの差異は衝撃α, 生成核種よりのβ, γ線などの母体に対する自己吸収率, 遮弊率が両者で異なることによるものであり、B含有鋼は上述のBの影響によるものである。

これらの測定結果からそれぞれの回帰式を求め、各放射化分析測定値をO値に換算し、VF法に対する本法の信頼性を調べた。その結果をTable 4に示す。

両法には有意差がみられず、母体ごとに検量線を求め

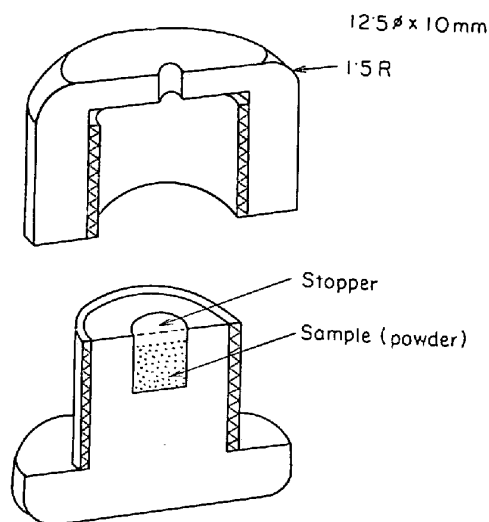


Fig. 10. Schematic diagram of capsule for powder sample.

れば、各種金属について本法が有効に適用できることがわかる。

### 3.7 抽出分離残査および酸化物の分析

一般に金属中のO分析法における分析対象は、主として鑄造材, 加圧材および粉末であり、その含有Oレベルの幅は、0.005~1.0%程度である。ところが数10%のO含有率を示す鉄鋼中の非金属介在物すなわち、抽出分離残査あるいは粉末酸化物は従来の方法では分析不可能である。いつぼう非金属介在物分析法によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnOなどを定量し、それらの値よりO量を計算して求める方法もあるが、ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などは抽出分離がむずかしく、この種の方法には問題がある。

そこで著者らは金属より抽出分離した介在物残査あるいは粉末金属および酸化物中のO定量における放射化分析法の適用性について検討を行なった。すなわちFig. 10に示したような試料封入カプセルを考案し、このカプセルの点図で示した部分に所定量(5~50mg)の試料を封入し、上述の分析法に準じて操作し、Oを定量した。検量線用試料としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>試薬を使用し検討した。これら試薬は、いずれもあらかじめX線回折法によつてそれらの分子種を確認し

Table 5. Typical activation analyses (%).

HCl(1+1) treated residue				Reagent		Iron powder	
Ternary alloy		Steel					
Fe-Al-N	15.3	SKH 9	1.85	FeO*	24.1	No. 1	0.62 (0.68**)
Fe-Cr-N	17.7	Pig iron	29.6	MnO*	23.7	2	0.96 (0.95**)
Fe-Nb-N	19.3	S-steel	9.42	MnO*	21.9	3	1.32 (1.24**)
Fe-Ti-N	21.6	S-steel	0.87	FeS	0.60	4	0.79 (0.82**)
Fe-V-N	12.6	S-steel	4.33	MnS	0.42	5	1.15 (1.26**)
Fe-Si-N	24.9	S-steel	2.79	Mn	0.91	6	1.78 (1.65**)
Fe-B-N	23.2			Mn	0.74	7	0.78 (0.89**)
Fe-Mn-N	4.49					8	1.20 (1.20**)

\* Theoretical value, FeO : 22.3, MnO : 22.6 \*\* Inert gas fusion method

たのち、発光分光分析およびけい光X線分析法によつて成分組成を調べ、O含有率を補正したものである。

検量線は良好な直線性を示した。測定計数值よりO量を求め、秤量試料中のO量との有意差検定を行なつた結果、 $\bar{d}$ も小さく有意差も認められなかつた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による検量線が若干他と異なる勾配を示したが、これはAlの誘導放射能強度が大きく、<sup>16</sup>Oに比べ生成核種の半減期が異なるため、測定ごとにAlによる生成核種の影響を受け、高い計数值を示したものと考えられる。

実際試料の分析例をTable 5に示した。試料としては、電解鉄を融解し、0.1~10%の範囲のAl, Cr, Nb, Ti, V, Si, B, Mnなどを添加してつくつたFe-X-N系鉄合金および数種の実用鋼をHCl(1+1)で分解して得られた抽出残渣、また粉末試料としてはMn, 2, 3の金属の酸化物および硫化物、粉末冶金用の高密度アトマイズ鉄粉などを用いた。

鉄粉末を除く他の試料は、(1) O量が非常に高いこと、(2) Al, Mn, S, Siなどの妨害元素の影響を強く受け、正確な定量ができない、(3) 多量の試料が得られない(抽出分離残渣)などの理由で、従来分析不可能とされていたものである。

粉末試薬の計算値との比較、不活性ガス融解法との比較によつてもわかるように、本法は良好な適用性を備えた分析法といえるであろう。

#### 4. 結 言

本法は従来の化学分析的な方法に比べ、原理的にも、まったく方式を異にし、とくに迅速性にすぐれていることからすでにオン・ライン装置として鉄鋼生産現場をはじめ各所で実用されている。本研究は本法の長期間における精度、従来法に対する正確度、また適用性の拡大について検討を行なつたものであり、その結果を要約すると、つぎのとおりである。

1. 本法の短期間と長期間の連続繰返し精度は同等

で、計算値1000 countsで変動係数4.1%、500 countsで5.1%、100 countsで12.6%である。理論変動を算出すると、それぞれ3.3%、4.5%、10%となり、変動の大半が統計変動による避けられないものであり、O含有率の少ない試料ほど繰返し分析を行なう必要がある。

2. 正確度については、本法と真空融解法とは広範囲にわたり比較的良好に一致をするが、マトリックスにより相関性が若干異なる。したがつて検量線を作成する場合には、マトリックスにより分別することが望ましい。

3. 鉄鋼, Ti, Ta, Ni, Mgおよびそれらの合金, Cu, Alなどのうち、AlおよびCuは誘導放射能が大きく、連続分析の場合、測定ごとに計数值が増加することからデスクリミネーター・レベル、冷却期間を適当に選定する必要がある。

4. BおよびFは<sup>16</sup>N核種と同挙動をとるため、Oの定量に際しかなり大きな影響を与える。10g試料中にBが0.1%含有されると真のO値に比べて約70 ppm高い値を示し、Fでは420 ppm高値を示す。

5. 本研究により、放射化分析法は従来分析の困難であつた各種粉末酸化物、抽出分離残渣などについてもじゆうぶん適用できることがわかつた。

本法は、適用性、信頼性とも従来法に匹敵するものであり、供試料が比較的に多く、したがつて巨大誤差を与えず、とくに試料内偏析の大きい場合には有利である。しかし逆に鑄塊などのマイクロ偏析を調べる場合は、あまり適当でない。

#### 文 献

- 1) 成田, 谷口: 神戸製鋼技報, 14(1964), p. 189
- 2) 藤井, 武藤: 分析化学, 15(1966), p. 856
- 3) 藤井, 武藤: 第6回 RI 会議報文集, (1964), p. 444
- 4) 宮川, 志村: 鉄と鋼, 55(1969), p. 109
- 5) F. J. ARMSON and H. L. BENNETT: JISI, 208 (1970), p. 748