

機器中性子放射化分析法による純鉄標準物質中の トランプ元素を中心とした微量元素の定量

岡田 往子*・平井 昭司*

Determination of Trace Tramp Elements and Other Trace Elements in Pure Iron
Standard Materials by Instrumental Neutron Activation Analysis

Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

Synopsis : Trace tramp elements (Zn, As, Sn and Sb) and other trace elements in pure iron certified standard materials, JSS003-4, JSS168-7 and JSS172-7, prepared by the Iron and Steel Institute of Japan were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). Four aliquot samples of each certified standard material (ca. 100–450 mg) were irradiated for 6 h at a thermal neutron flux of $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in the Rikkyo University Research Reactor. The irradiated samples were measured by γ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector. The concentration of 3 elements (Co, Ni and As) in the JSS003-4, the concentration of 7 elements (Cr, Co, Ni, As, Mo, Sn and Sb) in JSS168-7 and the concentration of 7 elements (Cr, Co, Ni, As, Mo, Sb and Ta) in JSS172-7 were determined. The determined values were in good or nearly good agreement with the certified values or the reported values. The lower limit of determination values for the tramp elements were 0.01–0.1 $\mu\text{g/g}$ Sb and As and 10–100 $\mu\text{g/g}$ Zn and Sn respectively.

Key words : instrumental neutron activation analysis (INAA) ; pure iron; certified standard material; trace element; tramp element.

1. 緒言

近年の高純度化技術の進歩により、金属材料の高純度化にはめざましいものがある。それに伴い、測定の基準となる高純度標準物質の整備が急がれている。鉄の場合は不純物元素濃度が鉄の物性に大きく影響する。そのため、鉄からの新機能性材料の開発には不純物元素濃度の把握が必要となり、より低濃度の不純物元素を分析する技術の開発が要求される。また、年々増加する鉄鋼スクラップは資源の有効活用および製鉄過程で消費されるエネルギーの減少の観点から、再利用が求められている。しかしながら、鉄鋼スクラップはめっき鋼材やグット鋼の増加および製品の小型化に伴う不純物元素の混入のため、そこから作られた製品の品質劣化が問題となっている。増大する鉄鋼スクラップをリサイクルし、かつ品質を維持するためには不純物元素除去技術の開発とそれらの元素を対象とした分析技術の開発が急務となる。現在、特に注目されているトランプ元素といわれる Zn, As, Sn, Pb, Sb および Bi の 6 元素については微量分析技術の再評価が急がれている。これらの元素分析法としては吸光光度法¹⁾、原子吸光法²⁾、ICP 発光分析法/質量分析法³⁾などがある。吸光光度法については As, Sn, Sb および Pb の 4 元素の定量が JIS 法 (1998 年版) で定められ、定量下限値がそれぞれ 50 $\mu\text{g/g}$ 、70 $\mu\text{g/g}$ 、2 $\mu\text{g/g}$ および 12 $\mu\text{g/g}$ となっている。

本研究では鉄中の微量不純物元素の分析法を検討するため、日本鉄鋼連盟が作製した日本鉄鋼認証標準物質 (JSS : Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials) を用いた。日本鉄鋼認証標準物質として JSS003-4, JSS168-7 および JSS172-7 を選び、機器中性子放射化分析法 (INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis) によって定量する方法を検討した。INAA は高感度で多元素同時分析が可能であり、分析値の信頼性が高いなどの特徴がある。また、試料の前処理をしないため汚染の心配が少なく、高純度材料の分析には適している⁴⁻⁷⁾。しかしながら、トランプ元素の Zn, As, Sn, Sb, Pb, Bi の 6 元素を中性子放射化分析で分析を試みると Pb および Bi はこれらを構成する核種がほとんど放射化しないか、放射化しても半減期が 1 秒以下と非常に短いか、あるいは γ 線を放出しないために分析することができない。本研究では INAA で 42 元素を分析対象としたが、特に Zn, As, Sn, Sb に着目してその定量について検討した。本法による分析値の信頼性は、日本鉄鋼連盟が定めた認証値および既報の分析値との比較で行い、さらに本法による 42 元素の定量下限値の算出を行った。

2. 実験

2.1 試料

分析試料は、純鉄標準物質 JSS003-4, JSS168-7 および

JSS172-7の3種類を用いた。それらの試料からそれぞれ約100, 200, 300, 400mgの4種類を秤量し、洗浄したポリエチレン袋に二重封入した。

比較標準試料を用いる比較法で定量した。比較標準試料には原子吸光用標準液（関東化学（株）製または和光純薬工業（株）製：1000ppm）を用いた。それぞれの溶液から一定量(10-100 μl)をマイクロピペットで採取し、ろ紙に浸込ませ、ポリエチレン袋に二重封入した。比較標準試料と分析試料には、フラックスモニターとして鉄線およびSb-Al合金線を付着させ、別々のカプセルに入れ同一条件で照射・測定を行った。

2.2 照射および測定

試料の照射に最大熱出力100kWの立教大学研究用原子炉(TRIGA-II)を用いた。照射は生成核種の半減期が数時間以上の放射性核種を測定の対象核種とするため、中央実験管（熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で6時間行った。その後、Table 1に示す測定条件でγ線測定を行った。まず、照射終了した後2-5日間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなるγ線スペクトロメトリ(GAMAシステム⁸⁾)を用いて、Table 2に示す分析対象元素である半減期が数10時間から数日の核種に注目して30-50分間γ線測定を行った。さらに同一試料を8-21日間あるいは36-72日間冷却後、分析対象元素に対応する半減期が数10日以上核種に注目して同一のγ線スペクトロメトリを用いて1時間~8日間測定した。また、Table 2には、分析対象元素ごとに核反応、生成する放射性核種およびその半減期と放出するγ線エネルギー(keV)を示す。

得られたγ線スペクトルの解析は武蔵工業大学で独自に開発したGAMA98γ線スペクトル解析プログラム⁹⁾を用いて行い、算出されたγ線ピーク面積の比較から、微量元素含有量(μg)あるいは濃度(μg/g)を算出した。なお、Crの定量値の算出は、高速中性子による妨害核反応の影響の補正を行った。

2.3 高速中性子による妨害核反応の補正

一般に原子炉中性子を用いる中性子放射化分析においては、熱中性子あるいは熱外中性子との(n, γ)により生成する放射性核種を測定対象核種として元素の定量を行う。しかしながら、原子炉内には高速中性子も存在するので、(n, p)および(n, α)反応も起こる。そのため、分析対象元素でない別の元素から定量に用いる放射性核種と同一核種が生成し、これが定量の妨害となり、妨害反応の影響を補正する必要がある。本研究のように鉄試料でTable 1の条件では、Crの定量値のみマトリックスであるFeからの妨害反応の寄与を補正しなければならない。

Table 3にFeおよびCrの核データを示す。Feには⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Feおよび⁵⁸Feの4種類の同位体が存在する。⁵⁴Fe(n, α)反応で生成する⁵¹Crは、Crの定量に用いる⁵¹Crと同じ核種であり、妨害反応となる。そのため、Feからの寄

Table 1. Irradiation and counting conditions and elements to analyze.

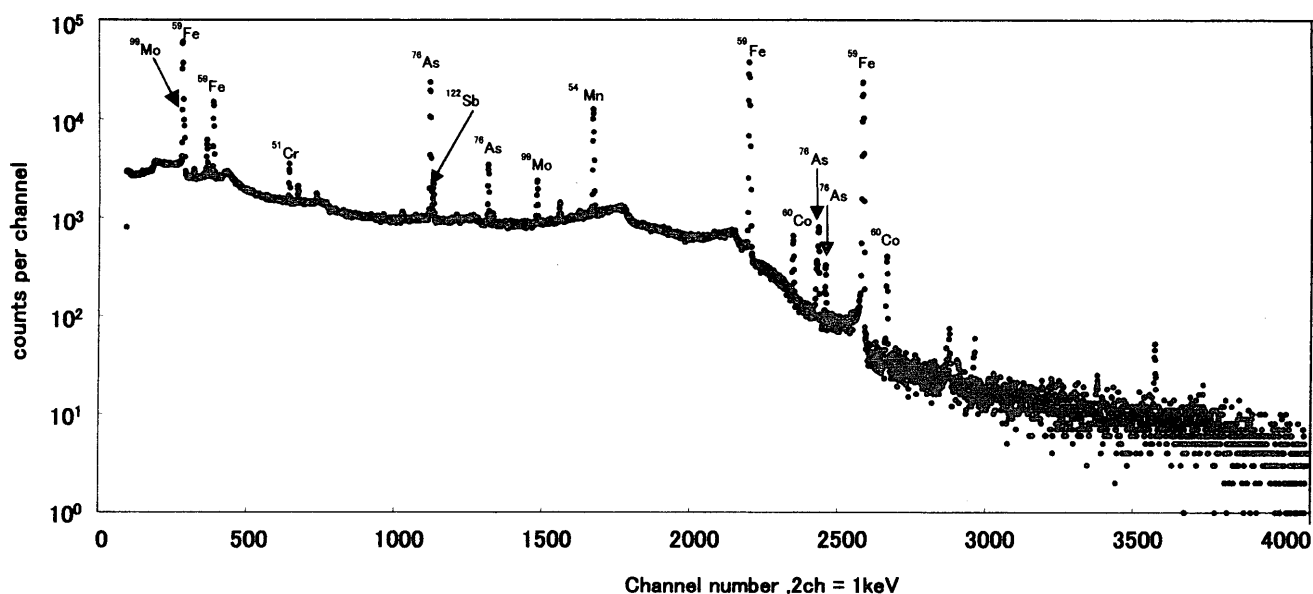
Irradiation facility, Thermal neutron flux	irradiation time	Cooling time	Counting time	Elements to analyze
Rikkyo University Research Reactor	6h	5d	30min-50min	Na, K, Ga, As, Br, Mo, Cd, Sb, La, Pr, Sm, Ho, W, Au, U
Central thimble $3.8 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$		8d-21d	1hr-14hr	As, Cd, Rb, Sb, Ba, La, Nd, Sm, Yb, Lu, Hf, W, Au, U
		36d-72d	22hr-192hr	Sc, Cr, Co, Ni, Zn, Se, Sr, Zr, Ag, Sn, Sb, Te, Cs, Ce, Nd, Eu, Tb, Tm, Yb, Hf, Ta, Ir, Hg, Th

Table 2. Nuclear data for analysis.

Element	Nuclear reaction	Activated Nuclide	Half-life	γ-energy (keV)	
Na	(n, γ)	²⁴ Na	15.02h	1369	2754
K	(n, γ)	⁴² K	12.36m	1525	
Sc	(n, γ)	⁴⁶ Sc	83.8d	889	1121
Cr	(n, γ)	⁵¹ Cr	27.7d	320	
Co	(n, γ)	⁶⁰ Co	5.274y	1173	1333
Ni	(n, p)	⁵⁸ Co	70.8d	811	
Zn	(n, γ)	⁶⁵ Zn	244d	1116	
Ga	(n, γ)	⁷² Ga	14.1h	630	
As	(n, γ)	⁷⁶ As	26.3h	559	
Se	(n, γ)	⁷⁵ Se	121d	136	265
Br	(n, γ)	⁸² Br	35.34h	554	619 777
Rb	(n, γ)	⁸⁶ Rb	18.8d	1077	
Sr	(n, γ)	⁸⁵ Sr	64d	514	
Zr	(n, γ)	⁹⁵ Zr	64d	724	757
Mo	(n, γ)	⁹⁹ Mo	2.75d	141	740
Ag	(n, γ)	¹¹⁰ Ag	252d	658	
Cd	(n, γ)	¹¹⁵ Cd	2.23d	336	
Sn	(n, γ)	¹¹³ Sn	115d	392	
Sb	(n, γ)	¹²² Sb	2.8d	564	
Sb	(n, γ)	¹²⁴ Sb	60.2d	603	1691
Te	(n, γ)	¹³¹ I	8.04d	365	
Cs	(n, γ)	¹³⁴ Cs	2.063y	605	796
Ba	(n, γ)	¹³¹ Ba	12.0d	496	
La	(n, γ)	¹⁴⁰ La	40.3h	329	487 1597
Ce	(n, γ)	¹⁴¹ Ce	32.5d	145	
Pr	(n, γ)	¹⁴² Pr	19.2h	1576	
Nd	(n, γ)	¹⁴⁷ Nd	11.0d	91.1	
Sm	(n, γ)	¹⁵³ Sm	46.8d	103	
Eu	(n, γ)	¹⁵² Eu	13.1y	1408	
Gd	(n, γ)	¹⁵³ Gd	241.6d	97.4	
Tb	(n, γ)	¹⁶⁰ Tb	72d	879	966 1178
Ho	(n, γ)	¹⁶⁶ Ho	26.8h	80.6	
Tm	(n, γ)	¹⁷⁰ Tm	128.6h	84.3	
Yb	(n, γ)	¹⁷⁵ Yb	101h	283	396
Yb	(n, γ)	¹⁶⁹ Yb	32d	177	198
Lu	(n, γ)	¹⁷⁷ Lu	6.71d	208	
Hf	(n, γ)	¹⁸¹ Hf	42.4d	482	
Ta	(n, γ)	¹⁸² Ta	115.0d	1221	
W	(n, γ)	¹⁸⁷ W	23.9h	686	
Ir	(n, γ)	¹⁹² Ir	74.2d	317	
Au	(n, γ)	¹⁹⁸ Au	2.696d	412	
Hg	(n, γ)	²⁰³ Hg	46.8d	279	
Th	(n, γ, β ⁻)	²³³ Pa	27.0d	312	
U	(n, γ, β ⁻)	²³⁸ Np	2.35d	106 227 278	

Table 3. Nuclear data of Fe and Cr used for analysis.

elements	Target nuclide	Isotopic abundance (%)	Nuclear reaction	Activated Nuclides	Half-life	Cross section for thermal neutron (barn)	Cross section for fast neutron (barn)
Cr	^{50}Cr	4.31	(n, γ)	^{51}Cr	27.8d	16	-
Fe	^{54}Fe	5.84	(n, γ)	^{55}Fe	2.6y	2.5	-
			(n, p)	^{54}Mn	313d	-	4.8×10^{-3}
	^{56}Fe	91.68	(n, α)	^{51}Cr	27.8d	0.37	0.37×10^{-3}
			(n, γ)	^{57}Fe	stable	-	-
	^{57}Fe	2.17	(n, p)	^{56}Mn	2.58h	-	0.87×10^{-3}
^{58}Fe	0.31	(n, γ)	^{58}Fe	stable	-	-	
			(n, γ)	^{59}Fe	45.0d	1.14	-

Fig. 1. γ -ray spectrum of JSS168-7 for 6 h irradiation. (Cooling time: 5 d)

与分をFeの比較標準試料を試料と同一条件で照射・測定することで寄与率 (Fe 1gに対してCr換算量39 μg) を求めた¹⁰⁾。定量ではこれらの寄与率により妨害反応の影響を補正した。

3. 結果および考察

3.1 分析結果

Fig. 1にJSS168-7試料を6時間照射し、5日間の冷却後、2000秒間測定した γ 線スペクトルを示す。ここではマトリックス元素であるFeから生成する ^{59}Fe 、 ^{54}Mn 、 ^{51}Cr と ^{99}Mo 、 ^{76}As 、 ^{60}Co 、 ^{122}Sb のピークが検出されている。しかしながら、Feから生成する ^{59}Fe 、 ^{54}Mn の大きなピークとそのコンプトンスペクトルの影響によりバックグラウンドが高まり、他の核種は検出されなかった。Fig. 2に同一試料を40日間冷却後、44時間測定した γ 線スペクトルを示す。依然として ^{59}Fe 、 ^{54}Mn の大きなピークとそのコンプトンスペクトルの影響により、バックグラウンドが高くなっている。しかしながら、5日間の冷却後のスペクトルに見られ

た ^{76}As と ^{122}Sb の γ 線ピークは減衰により検出されず、半減期の長い ^{60}Co や ^{124}Sb だけが検出されている。また、Fig. 2の700~900チャンネル付近の拡大スペクトルでは ^{113}Sn の γ 線ピーク(392 keV)がわずかに検出されている。また、1115 keV付近に γ 線を放出する ^{63}Zn は ^{59}Fe と ^{60}Co のコンプトンエッジの部分に位置するため、検出されなかった。Fig. 1およびFig. 2は、JSS168-7試料の γ 線スペクトルであるが、他の2試料についてもほぼ同様なスペクトルであった。

Table 4にJSS003-4、JSS168-7およびJSS172-7中の42元素を定量した結果を示す。表には定量値および定量下限値を示した。定量値は、4種類の試料重量を変化させたとき算出された分析値の平均であり、誤差はそのときの標準偏差(繰返精度)である。定量値が求められた元素の数は、JSS003-4ではCo、NiおよびAsの3元素、JSS168-7ではCr、Co、Ni、As、Mo、SnおよびSbの7元素、JSS172-7ではCr、Co、Ni、As、Mo、SbおよびTaの7元素であった。定量下限値は注目する核種の γ 線ピーク付近のバックグラウンド計数値の平方根を3倍した値(3σ)から算出した。

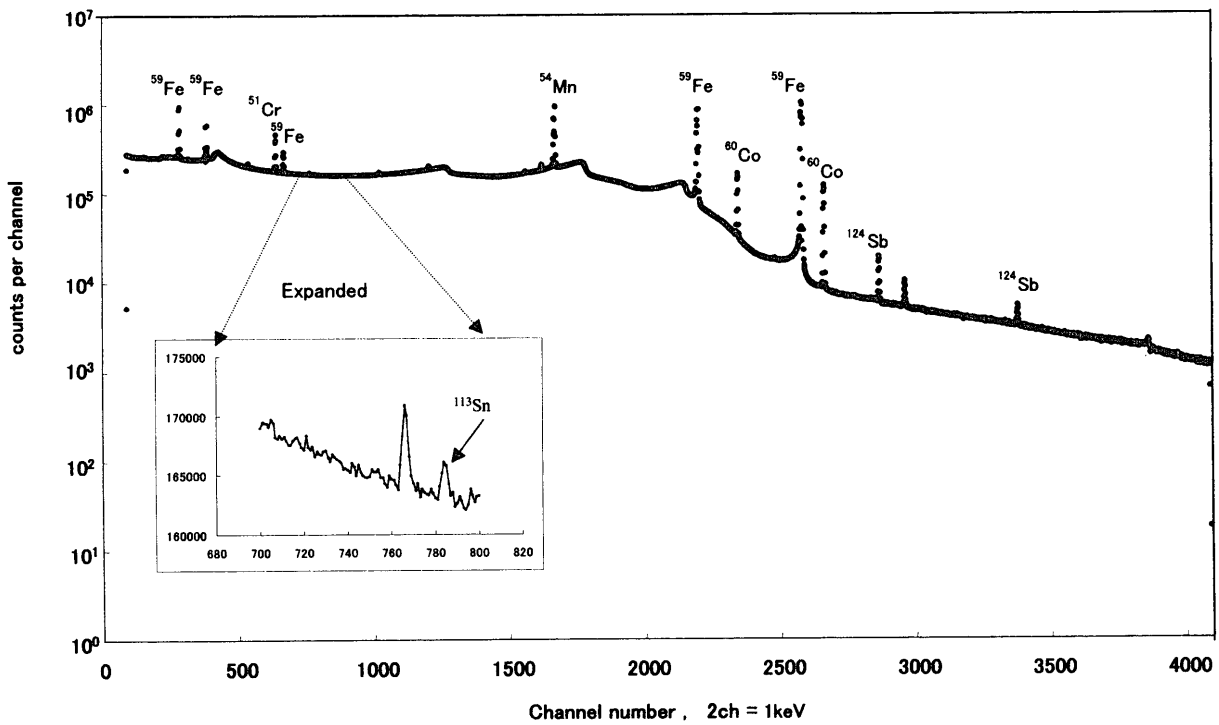


Fig. 2. γ -ray spectra of JSS168-7 for 6 h irradiation. (Cooling time: 40 d)

Table 4. Determined, certified and reference values for trace elements in JSS003-4, JSS168-7 and JSS172-7.

Element	JSS003-4		JSS168-7		JSS172-7	
	This work	Reported value*	This work	Certified value	This work	Certified value
Na	<0.77	0.206±0.027	<2.9		<2.7	
K	<100	<0.26	<360		<330	
Sc	<0.0082	<0.0033			<0.0059	
Cr	<47	<8	197±12	200±6	119±3	100±8
Co	28.2±0.6	28±0.9	29.3±0.4		515±2	520±13
Ni	40.4±5.2	39.3±2.4	204±12	170±8	148±3	
Zn	<3.0	<0.82	<2.7		<3.0	
Ga	<10	<0.11	<19		<15	
As	0.271±0.0	0.228±0.014	115±3	120±10	17.6±0.4	
Se	<0.31	<0.12	<0.28		<0.14	
Br	<0.14	<0.0099	<0.50		<0.34	
Rb	<6.3	<0.51	<9.4		<9.6	
Sr	<39	<12	<40		<29	
Zr	<63	<13	<60		113±5	90±8.4
Mo	<0.61	0.63±0.030	903±26	950±16	9.38±0.14	
Ag	<0.27	<0.14	<0.24		<0.19	
Cd	<0.82	<0.18	<7.4		<2.4	
Sn	<23	<6.7	60.6±2.8	65±4.9	<16	
Sb	<0.025	0.029±0.0023	1.34±0.10		21.9±0.3	22±7
Te	<2.2	<0.33	<3.3		<5.1	
Cs	<0.057	<0.031	<0.052		<0.037	
Ba	<18	<3.0	<24		<52	
La	<0.016	<0.0023	<0.073		<0.068	
Ce	<0.50	<0.091	<0.68		<0.34	
Pr	<1.7	<0.018	<6.5		<6.2	
Nd	<1.6	<0.19	<3.8		<3.5	
Sm	<0.0043	<0.00035	<0.017		<0.012	
Eu	<0.0089	<0.0041	<0.0079		<0.011	
Tb	<0.068	<0.021	<0.060		<0.032	
Gd	<1.0	<0.40	<0.95		<0.63	
Ho	<0.068	<0.0021	<0.20		<0.14	
Tm	<0.061	<0.016	<0.058		<0.027	
Yb	<0.063	<0.0074	<0.14		<0.066	
Lu	<0.013	<0.0023	<0.020		<0.031	
Hf	<0.077	<0.023	<0.094		<0.042	
Ta	<0.031	<0.011	<0.026		1.23±0.05	
W	<0.33	0.349±0.037	<0.69		<0.53	
Ir	<0.0015	<0.00054	<0.0014		<0.00092	
Au	<0.0013	<0.00012	<0.0048		<0.0038	
Hg	<0.33	<0.075	<0.40		<0.071	
Th	<0.061	<0.011	<0.081		<0.065	
U	<0.032	<0.0035	<0.14		<0.091	

*: Ref. 10

<: Lower limit of determination

さらに Table 4には日本鉄鋼連盟が定めた認証値, JSS003-4については参考として鈴木らによる既報での報告値¹⁰⁾を示した。定量値が求められた元素についてこれらの値と比較すると, JSS003-4では認証値とCoとNiが誤差範囲内で良く一致していた。また, 既報の報告値とではCoとNiが誤差範囲内で良く一致したが, Asは定量値 $0.271 \pm 0.023 \mu\text{g/g}$ と既報の報告値 $0.228 \pm 0.014 \mu\text{g/g}$ より誤差範囲を超えて多少高い値であった。さらに, 既報の報告値ではMoとSbとWが定量されていたが, 本分析では定量できなかった。鈴木らは通常用いられる同軸型Ge検出器による γ 線スペクトロメトリの他に同軸型Ge検出器と井戸型NaI (TI)検出器を組合わせた反同時測定による γ 線スペクトロメトリを行ったため, 反同時測定法で感度の良いMoとWが定量されたためと思われる。Sbは本分析では検出されず, 192時間の測定を行っても定量下限値 $0.030 \mu\text{g/g}$ 以下と定量することができなかった。

JSS168-7においてはCrとAsとSnが認証値と誤差範囲内で良く一致していた。Niは定量値 $204 \pm 12 \mu\text{g/g}$ と認証値 $170 \pm 8 \mu\text{g/g}$ より誤差範囲を超えて多少高い値であった。Moも定量値 $903 \pm 26 \mu\text{g/g}$ と認証値 $950 \pm 16 \mu\text{g/g}$ より僅かであるが高い値であった。認証値が定まっていないCoとSbは, 本法により定量値を得ることができた。

JSS172-7においてはCoとSbが認証値と誤差範囲内で良く一致していた。Crは定量値 $119 \pm 3 \mu\text{g/g}$ と認証値 $100 \pm 8 \mu\text{g/g}$ よりわずかに高い値であった。Zrも定量値 $113 \pm 5 \mu\text{g/g}$ と認証値 $90 \pm 8 \mu\text{g/g}$ より多少高い値であった。認証値が定まっていないNiとMoとSbとTaは, 本法により定量値を得ることができた。

3.2 定量下限値の比較

INAAにおける各元素の定量下限値は, 生成するマトリックス核種の影響に大きく左右される。本法のように鉄

をマトリックスとする試料では, ^{59}Fe と ^{54}Mn がマトリックス核種となる。そのため, JSS003-4, JSS168-7およびJSS172-7における各元素の定量下限値は, ほとんど変わらないことになるので, JSS172-7を代表例として本試料中の42元素の定量下限値を Fig. 3に示す。定量下限値は, 前述したようにバックグラウンド計数値の平方根に比例することから, 計数値を得るための測定時間にも平方根で比例することになり, 測定時間でこの値も変化することになる。そのため, 実際測定した結果から, 測定時間を12時間に換算して42元素の定量下限値を算出し, Fig. 3に示されるように低い順に並べた。最も定量下限値が低いのはAuで $0.001 \mu\text{g/g}$ 以下の定量下限値を得た。 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{g/g}$ に定量下限値がある元素はSmとIrの2元素, $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g/g}$ に定量下限値がある元素はU, Sc, La, Sb, Ho, Eu, As, Brの8元素, $0.1 \sim 1 \mu\text{g/g}$ に定量下限値がある元素はHg, Th, Lu, Yb, Tm, Ta, W, Tb, Cs, Hf, Co, Cd, Se, Na, Ag, Moの16元素, $1 \sim 10 \mu\text{g/g}$ に定量下限値がある元素はCe, Pr, Nd, Te, Gd, Cr, Gaの7元素, $10 \sim 100 \mu\text{g/g}$ に定量下限値がある元素はRb, Zn, Ni, Ba, Sn, Kの6元素, $100 \sim 1000 \mu\text{g/g}$ に定量下限値がある元素はSrとZrの2元素であった。トランプ元素に着目するとSbとAsは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g/g}$ に, ZnとSnは $10 \sim 100 \mu\text{g/g}$ の濃度範囲に定量下限値を持つこととなった。

4. 結論

通常のGe検出器を使った機器中性子放射分析法(INAA)により, 純鉄標準物質 (JSS003-4, JSS168-7およびJSS172-7) 中の42元素の定量を行った。JSS003-4ではCo, NiとAsの3元素が, JSS168-7ではCr, Co, Ni, As, Mo, Sn, Sbの7元素が, JSS172-7ではCr, Co, Ni, As, Mo,

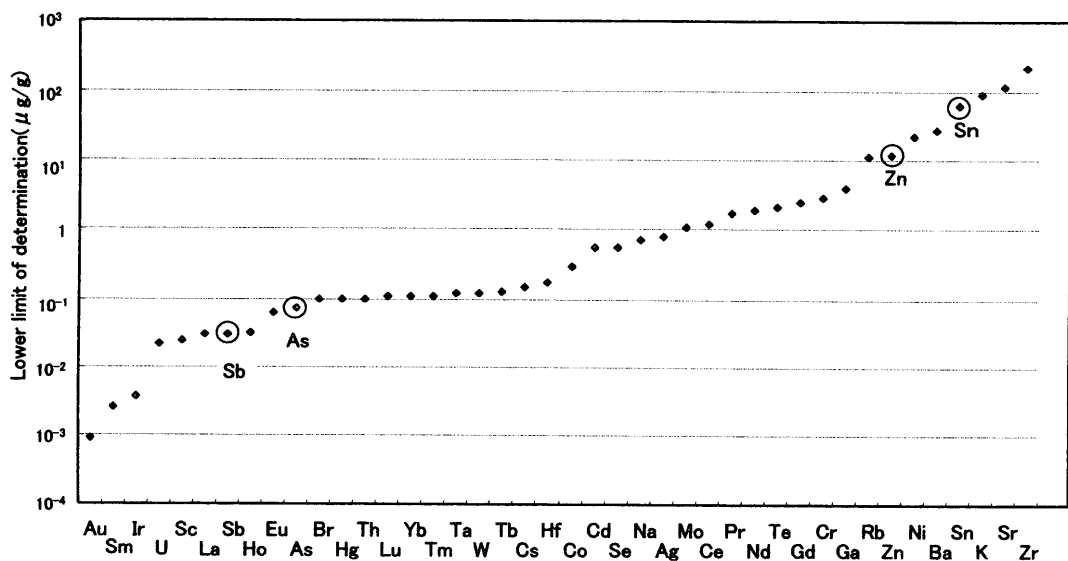


Fig. 3. Lower limit of determination for 42 elements in pure iron JSS172-7. (Counting time: normalized 12 h, sample weight: 0.107–0.452 g, cooling time: 5–72 d)

Sb, Taの7元素が定量できた。日本鉄鋼連盟が定める認証値と定量値を比較するとJSS168-7のNiとMoおよびJSS172-7のZrで僅か誤差範囲を超えた高い値であったが、その他の元素は良く一致していた。また、トランプ元素であるSbとAsは0.01~0.1 $\mu\text{g/g}$ に、ZnとSnは10~100 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲に定量下限値があった。

文 献

- 1) N.Goto, M.Oshima and S.Motomizu: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), 151.
- 2) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 84.
- 3) K.Hanada, K.Fujimoto and M.Shimura: *Kawasaki Steel Giho*, **31** (1999) 2, 106.
- 4) T.Shigematsu: *Radioisotopes*, **43** (1994), 432.
- 5) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), T87.
- 6) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 209.
- 7) H.Tomuro and K.Tomura: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **254** (2002), 241.
- 8) S.Suzuki and S.Hirai: *Anal. Sci.*, **3** (1987), 91.
- 9) S.Suzuki and S.Hirai: *Radioisotopes*, **38** (1989), 315.
- 10) S.Suzuki, Y.Okada and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 91.