

多重ガンマ線放射化分析法による鉄鋼標準物質中の微量なヒ素とアンチモンの定量

木村 敦*・大島 真澄*

Determination of Traces of Arsenic and Antimony in Certified Reference Steel Samples by Neutron Activation Analysis with Multiple Gamma-ray Detections

Atsushi KIMURA and Masumi OSHIMA

Synopsis : In recent years, the promotion of recycling of steels is desired from the viewpoints of effective usage of resources and restraint of CO₂ emission. On the other hand, some elements (As, Sb, Bi, B, Zn and so on) affect seriously the characteristics of recycled steel and it is difficult to refine away these elements from recycled steel in the iron recycling process. These elements are called tramp elements. For that reason, a new technique to determine the tramp elements in steel is demanded.

In this paper, tramp elements, As and Sb, in iron certified reference materials were determined by neutron activation analysis with multiple gamma-ray detection method. For determination of As, two samples (JSS001-5, JSS168-7) were irradiated for 10 min at a neutron flux of $5.2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and measured by the multiple gamma-ray detector, GEMINI-II, which consists of 16 Ge detectors with BGO Compton suppressor, for 12 h. For determination of Sb, seven samples (JSS001-5, JSS003-2,4 and so on) were irradiated for 5 h at a neutron flux of $9.6 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and measured by GEMINI-II for 24 h. The determined values were in good agreement with the certified and reference values. The lower limit of determination values for As and Sb in high purity iron were 0.01 and 0.003 ppm, respectively. The demand on the limit of determination values for As and Sb is 0.1 ppm. From these results, this method has turned out to be useful for determining As and Sb in recycled steel.

Key words: trace elements; pure iron; standard materials; multiple gamma-ray detection; GEMINI-II; neutron activation analysis.

1. 緒言

近年、環境意識の高まりとともに、鉄鋼スクラップの利用拡大が年々進められている。しかし、スクラップを鉄源として再溶解した場合、不純物元素が増大し材料の特性に大きな影響を与える可能性がある。そのため、増大するスクラップ鉄をリサイクルし、かつ鉄鋼製品の品質並びに自動車・産業機器などの鉄鋼関連製品の競争力を維持するためには、不純物を除去する技術とともにトランプ元素と呼ばれる極微量不純物を分析・定量する技術の開発が急務である。一般的にこの様な不純物の定量には、グロー放電発光法¹⁻⁴⁾や原子吸光法^{5,6)}、ICP発光分析法⁷⁻¹³⁾、ICP質量分析法^{14,15)}などが定量手法として広く用いられている。しかし、これらの手法は一部不得意の元素があるだけでなく、化学分離及びそれに伴う高度な技術・知識・設備が必要となるため、これを補う分析手法の確立が急務とされている。

一般に、中性子放射化分析法(NAA)は原子炉や放射能を取り扱う施設が必要であるという制限があり、これはNAAの最大の短所である。しかし、NAAは原子核反応に基づいた原理で分析を行っていることで、多くの分析法の

中でも高い分析感度を持ち、他の分析法で苦手とする元素でも高感度な分析が可能で、化学干渉などの影響が非常に小さいという優れた長所をあわせ持つ¹⁶⁻²³⁾。このような特徴を生かし、国内外の認証物質の認証値決定にNAAが数多く使用されている。

一般に、放射化した原子はβ崩壊に際して複数のガンマ線を同時に放出する。物理学の実験においては、この現象に着目し、これらのガンマ線を複数の検出器を備えた測定装置を用いて同時計数を取り(多重ガンマ線検出法)、バックグラウンドを低減させる事は広く行われている²⁴⁾。我々のグループでは中性子放射化分析法とこの多重ガンマ線検出法とを組み合わせたより高感度な元素定量法(多重ガンマ線放射化分析法)を開発²⁵⁻³⁰⁾した。これにより、多くの元素について、放射化分析のppm~ppt高感度で、少量の試料でも多元同時分析が可能となった。本論文では、多重ガンマ線分析法により鉄鋼標準物質中の砒素とアンチモンの定量について検討を行ったので報告する。

平成16年6月9日受付 平成16年9月17日受理 (Received on June 9, 2004; Accepted on Sep. 17, 2004)

* 日本原子力研究所物質科学研究部原子核科学研究グループ (Research group for Innovative nuclear science, Department of Material Science, Japan Atomic Energy Research Institute, 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura Naka-gun Ibaraki-ken 319-1195)

2. 多重ガンマ線放射化分析法の原理

本法に使用した多重ガンマ線放射化分析法の原理をMnの定量を例に示す。

Fig. 1に⁵⁶Mnの崩壊図表を示す。一般的に放射化された多くの原子はβ崩壊する際に複数のガンマ線を発生する。Mnについても図にあるように、⁵⁵Mn(n, γ)⁵⁶Mnで生成された⁵⁶Mnは半減期2.6時間でβ崩壊しガンマ線を放出する。この際、27.9%の確率で2.658 MeVの準位に落ち、27.2% (⁵⁶Mnの崩壊を1とした確率)の確率で1811 keVと847 keVの二本のガンマ線を出す。このときの間準位の寿命は6.1 psと非常に短いため、通常の検出器で見るとこれらの組み合わせのガンマ線は同時に発生した事象という事になる。

そこで、同時に放出される複数のガンマ線を多重ガンマ線検出装置により同時測定する。こうして得られるデータはひとつの事象に対して複数のエネルギー情報を持つので、これをX, Y軸に測定されたエネルギーZ軸にカウント数をとる二次元表記をすることができ、本手法においてはこれを二次元マトリックスと定義する。Fig. 2に二次元

マトリックスの例及び、⁵⁶Mnの光電ピークの拡大図を示す。⁵⁶Mnの光電ピークが明確に確認されると同時に、直線状のバックグラウンド及び離散的なバックグラウンドを確認することができる。直線状のバックグラウンドは2本のガンマ線のうち一本がコンプトン散乱したために発生したイベントであり、離散的なバックグラウンドは二本のガンマ線ともがコンプトン散乱をしたイベントもしくは全く関係のない二本のガンマ線が偶然同時と判定されたイベントである。このように、2次元マトリックスを作成すると、バックグラウンドが直線状もしくは平面状の広い領域に拡散するのに対して、光電ピークはエネルギーの組み合わせの一点に集中する。この光電ピークのカウント数を解析することにより、Mnの量を定量する。このようなS/N比の大幅な改善により、従来の中性子放射化分析に比べて検出感度が大幅に向上することになる。

このように、非破壊放射化分析法と多重ガンマ線分析法を組み合わせることにより、多くの元素について、放射化分析のppm~ppt高感度、少量の試料でも多元素同時分析が可能であるという長所を生かしつつ、主要成分の妨害により観測できなかった微量元素の分析を化学分離操作なしに迅速に行うことが可能となる^{25,28})。また本手法はICP質量分析法などの分析法と測定原理が根本的に異なるため、得意とする元素が大きく異なっている。例えば、正確な定量値を得るのが難しい固体試料中の微量AsやSbなどの重金属の測定は本測定法ではもっとも得意とするところである。そのため、従来の測定法を補完する測定法としての利用が期待されている。

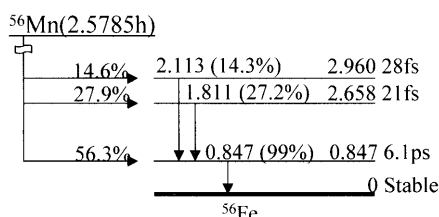


Fig. 1. Decay scheme of ⁵⁶Mn.

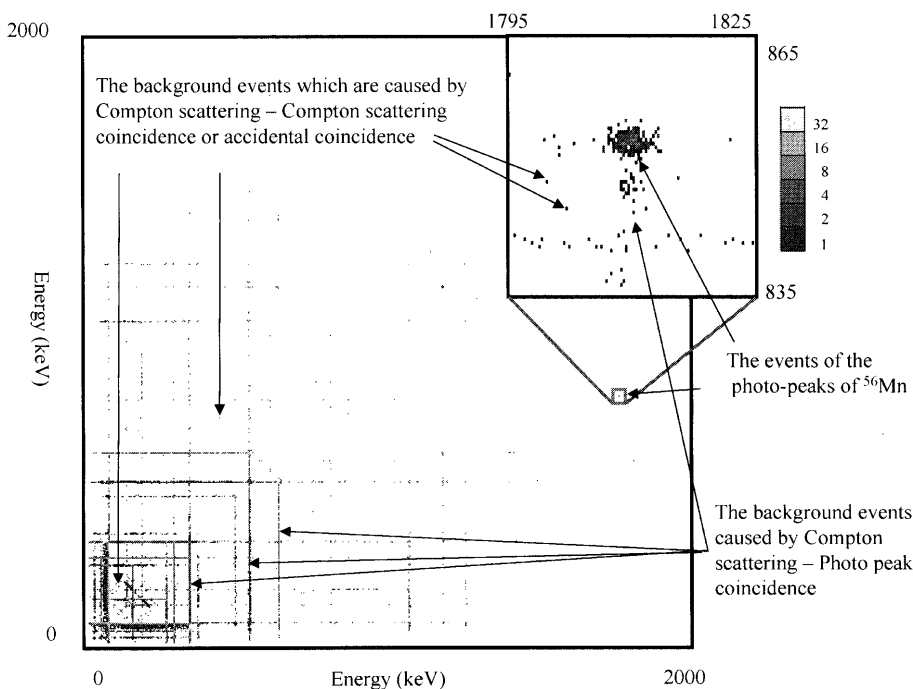


Fig. 2. The 2 dimensional matrix of the JSS168-7.

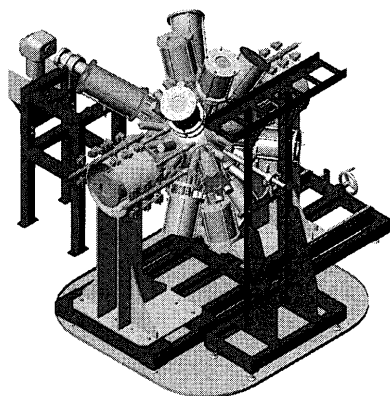


Fig. 3. The conceptual design of GEMINI-II.

3. 実験

3.1 実験装置

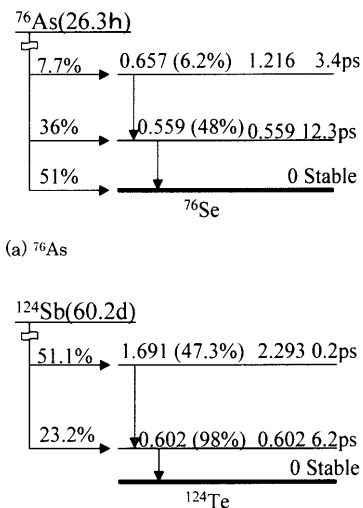
測定には日本原子力研究所タンデム加速器研究施設H3ビームライン上に設置された多重ガンマ線分析装置(GEMINI-II)を利用した。GEMINI-IIの外観図をFig. 3に示す。GEMINI-IIは3インチ角のNaI(Tl)検出器換算で25~70%の検出効率を持つゲルマニウム半導体検出器とBGOシンチレータ検出器と組み合わせたアンチコンプトンガンマ線分析器16台から構成される^{30,31)}。各アンチコンプトンガンマ線分析器のエネルギー分解能は1.33 MeVのガンマ線に対し半値幅で2.0~2.3 keV, peak-to-total ratioは0.3~0.4である。GEMINI-IIは検出効率よりも相対角度を重視する物理実験用に作成された装置であるため、鉛コリメータを持ち、さらにサンプル位置から各ゲルマニウム半導体検出器までの位置が離れている。そのため1.33 MeVのガンマ線に対する絶対効率は16台で1.5%である。また、データ収集系はNIMモジュール及び測定用PCにより構成され、同時計数の判定(ゲート幅200 ns)、エネルギー情報の取得を行い、2次元マトリックスを自動的に作成する³²⁾。

3.2 照射及び測定条件

本論文では、Asを定量するために注目する核種である⁷⁶As(半減期26.3時間)とSbの場合の¹²⁴Sb(半減期60.2日)の半減期に大きな差があることから、実験中の被曝を低減するため、それぞれ別に照射測定を行った。

Asの定量については日本鉄鋼標準物質JSS001-5(53.2 mg), JSS168-7(50.0 mg), JSS169-7(51.2 mg)を石英管封入して原研所有のJRR-3気送管(熱中性子束 5.2×10^{17} n/m²·s⁻¹)で10分間照射し、8時間の冷却後GEMINI-IIでJSS001-5, JSS168-7, JSS169-7の順番で12時間測定を行った。

また、Sbの定量については日本鉄鋼標準物質JSS001-5(114.2 mg), JSS003-2(103.9 mg), JSS003-4(103.2 mg), JSS168-7(96.1 mg), JSS172-7(112.6 mg), JSS175-7(106.0 mg), 及びNIST 1763(116.9 mg), NIST 1765(95.6 mg)についてJRR-3水力照射管(熱中性子束 9.6×10^{17} n/m²·s⁻¹)で5時

(a) ⁷⁶As(b) ¹²⁴SbFig. 4. Decay scheme of ⁷⁶As and ¹²⁴Sb.

間照射し、21日間の冷却後GEMINI-IIでJSS001-5, JSS003-2, JSS003-4, NIST 1765, NIST 1763, JSS172-7, JSS175-7, JSS168-7の順番で24時間測定を行った。

3.3 実験方法

⁷⁶Asと¹²⁴Sbの崩壊図表をFig. 4に示す。⁷⁵Asは(n, γ)反応で⁷⁶Asになり、⁷⁶Asは半減期26.3時間でβ崩壊しガンマ線を放出する。この際、7.7%の確率で1.216 MeVの準位に落ち、6.2%の確率で657 keVと559 keVの二本のガンマ線を出し、これをGEMINI-IIで測定する。

一方のSbも、¹²³Sbが(n, γ)反応で¹²⁴Sbになり、¹²⁴Sbは半減期60.2日でβ崩壊し¹²⁴Teになる。このとき、47.5%の確率で1691 keVと602 keVのガンマ線を出すので、これを測定する。

3.4 実験結果

Asの定量でのJSS001-5の二次元マトリックス及びピーク(657 keVと559 keV)周辺の二次元マトリックスをピークが見やすいように3次元で表示した図をFig. 5に示す。また、Sbの定量でのJSS003-2の二次元マトリックス及びピーク(1691 keVと602 keV)周辺の3次元表示をFig. 6に示す。通常の中性子放射化分析であればコンプトン成分によってバックグラウンドが形成されるのに比較して、ピーク近辺ではほとんどバックグラウンドが形成されず、S/N比は高い。

Asの定量についてはJSS169-7を比較標準試料として選び、Sbの定量についてはJSS172-7を比較標準試料として選び、その他の試料を比較法で定量した結果をTable 1に示す。なお、テーブル中の定量結果の誤差は統計誤差(標準偏差の2倍)及び比較標準試料に用いた標準物質の認証値の不確かさを含んでいる。

分析結果は、両元素とも広い濃度範囲で認証値及び文献値²⁰⁾とよく一致しており、本分析法により、鉄鋼中の微量なAsとSbを定量できることが確認された。

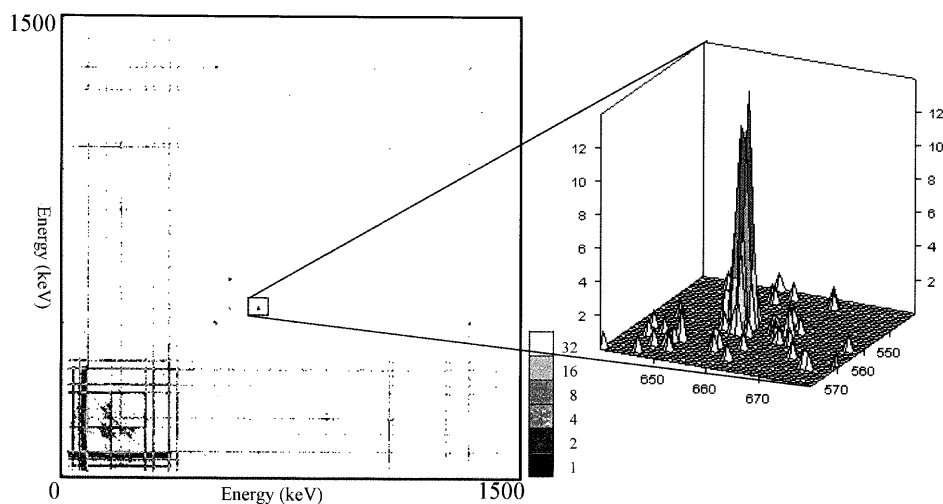


Fig. 5. The 2 dimensional matrix of the JSS 001-5 around the peak of As (657 and 559 keV).

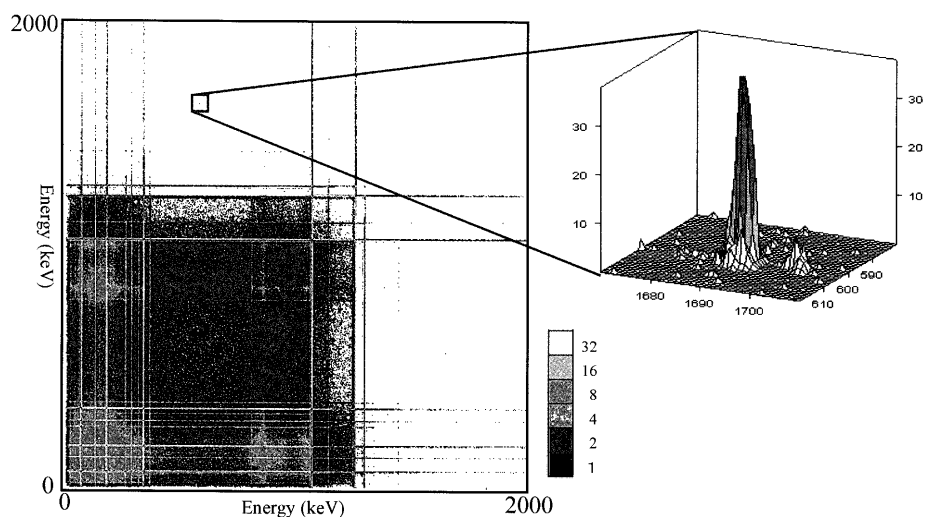


Fig. 6. The 2 dimensional matrix of the JSS 003-2 around the peak of Sb (1691 and 602 keV).

Table 1. Determined, certified and reference values for As and Sb in JSS and NIST standard materials.

Sample	*This Work (ppm)		Certified value (ppm)	
	Sb	As	Sb	As
JSS001-5	0.010±0.003	2.20±0.21	—	2.1±0.5
JSS003-2	0.051±0.005	—	0.039±0.006 ⁽²⁰⁾	—
JSS003-4	0.033±0.004	—	0.029±0.002 ⁽²⁰⁾	—
JSS175-7	210±7	—	200±7	—
JSS168-7	1.22±0.04	111.0±1.1	—	120±10
NIST 1765	9.53±0.33	—	10	—
NIST 1763	98.9±3.3	—	** (110)	—

* The uncertainties of determined values contain statistics errors (two times of the standard deviation) and the uncertainties of the certified and reference values of reference materials.

** Reference value.

3.5 定量下限値

本法における定量下限値はマトリックス元素の影響を大きく受ける。逆に、今回の標準試料のように鉄を主成分とする試料では、 ^{59}Fe と ^{54}Mn が主要なマトリックス核種となる。そのため、機器中性子放射化分析法と同じく²⁰⁾,

JSS001-5, JSS003-2, JSS003-4, JSS168-7, JSS172-7, JSS175-7, NIST 1763, NIST 1765における本手法による各元素の定量下限値は試料によらずほとんど変わらない。そこで、JSS003-4の分析結果を用い定量下限値の算出を行った。

本論文ではピーク部分をピークのエネルギーを中心に

Table 2. Lower limit of determination of elements in pure iron JSS003-4.

Element	This work(ppm)	Element	This work(ppm)	Element	This work(ppm)	Element	This work(ppm)
Sb	2.5×10^{-3}	Ni	7800	Ba	0.40	Br	4.0×10^{-2}
As	1.2×10^{-2}	Zn	4000	Hg	0.35	Th	1.7×10^{-2}
Co	2.6×10^{-2}	Sn	170	In	0.33	La	1.3×10^{-2}
Mn	1.1	Ca	180	Hf	0.32	Ta	1.1×10^{-2}
Sc	1.9×10^{-4}	K	15	Ce	0.25	Lu	7.3×10^{-3}
Ag	1.9×10^{-3}	Gd	15	Au	8.2×10^{-2}	Yb	6.6×10^{-3}
Se	2.6×10^{-2}	Ge	8.1	Cs	7.1×10^{-2}	Y	3.8×10^{-3}
Ga	2.1×10^{-2}	Pt	5.0	Ti	4.7×10^{-2}	Eu	9.0×10^{-4}
W	2.0×10^{-3}	Mo	0.67	U	4.2×10^{-2}	Ir	1.8×10^{-4}

± 2 keVの範囲と定義し、バックグラウンドの計数値は、他核種のコンプトン散乱などの影響がない限り、ピーク部分を除く周辺前後5keVの領域の平均値から推測されるピーク部分での計数値と定義する。また、定量下限値はバックグラウンドの計数値の平方根を3倍(3 σ)した値から算出する。しかし、一部の元素は周辺にバックグラウンドがほとんどなく、Fig. 2の ^{56}Mn やFig. 5の ^{76}As などの場合ではバックグラウンドの計数値がピークを形成した場合に推定されるピークの最大値が1カウント以下となり、ピークの有無を別途判断する必要が出てくる。そこで、本論文ではピーク部分に20カウント(バックグラウンドがほとんどなく、エネルギー分解能が半値幅で2keV、2次元マトリックスの1chが0.5keVの場合ならピークの最大値は3カウント程度)の場合がピークを判定できる下限と定義し、20カウントとバックグラウンドの計数値の平方根を3倍した値の大きい方から定量下限値の算出を行った。

また、定量下限値は照射時間、冷却時間、測定時間に大きく依存するため、本論文では、Sbの定量に用いた条件とAsの定量に用いた条件のそれぞれについて定量下限値を求め、そのうちの小さいほうを本論文での定量下限値とした。算出した定量下限値をTable 2に示す。なお、一番左側の各元素はピークが確認されたものである。

最も感度が高いのはIrとEuなどでsub-ppqレベルと非常に高感度な定量ができる一方、ZnやSn等は100~1000ppmと非常に感度が悪い。また、従来の放射化分析と比べて定量下限値は大きく改善し、定量下限値はAsで0.012ppm、Sbで0.0065ppmであることが確認された²⁰⁾。

3.6 分析値のばらつき

本法による分析値の再現性を評価するため同一試料のサンプルを6セット準備し、照射から測定、分析を別々に6回繰り返して行った。

JSS001-5 (50.0~56.2mg)及びJSS169-7 (51.2~54.8mg)を6セット準備し、各セット別々にJRR-3気送管で10分間照射し、8時間の冷却後GEMINI-IIで12時間測定を行った。JSS169-7を比較標準試料としてJSS001-5中のAsを比較法で分析した結果、分析結果の平均値及び標準偏差をTable 3に示す。なお、表中の各定量結果の誤差は統計誤差及び比

Table 3. Analytical results of arsenic in JSS001-5.

Sample Number	Analytical Results (ppm)	Uncertainties* (ppm)
1	2.20	0.21
2	2.14	0.22
3	2.50	0.23
4	2.36	0.21
5	2.13	0.22
6	2.36	0.21
Mean and Standard Deviation	2.28 \pm 0.15	-----

* The uncertainties of determined values contain statistics counting errors (two times of the standard deviation) and the uncertainties of the certified value of reference material.

** This is the mean value and standard deviation of the six results.

較標準試料に用いた標準物質の認証値の不確かさを含んでおり、本実験での統計誤差は0.10~0.11(ppm)であった。一方、実験の結果から、分析試料の均一性を含めた照射、測定、解析に伴う分析結果のばらつき、すなわち標準偏差は0.15(ppm)となった。これにより、多重ガンマ線分析法の測定ごとのばらつきは十分に小さく、定量手法として精度が高いことが確認された。

4. 結言

鉄鋼に含まれる微量元素が多重ガンマ線放射化分析法を用いて高い精度で定量できることが確認された。本手法は他の分析法と異なり原子核反応に基づいた原理で分析を行っている。化学分離などの処理を行わないため、本手法は認証値の確度の向上に大きく寄与できると考えられる。

この研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成15年度産業技術研究助成事業(03A52003c)の一部として実施された。

文 献

- 1) S.Ito, H. Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 962.
- 2) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1488.
- 3) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 694.
- 4) K.Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 108.
- 5) H.Okochi, T.Kobayashi and S.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1889.
- 6) T.Kobayashi, S.Hasegawa, S.Ito, K.Ide, H.Yamaguchi and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 86.
- 7) T.Tanaka, T.Sato and T.Ishiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 124.

- 8) A. Matsumoto, H. Takeuchi and T. Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 270.
- 9) T. Obata and T. Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 315.
- 10) A. Matsumoto, T. Shiozaki and T. Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 881.
- 11) A. Matsumoto, T. Shiozaki and T. Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 953.
- 12) T. Itagaki, K. Takada, K. Wagatsuma and K. Yasuhiko: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 890.
- 13) H. Yamaguchi, S. Ito, S. Hasegawa, K. Ide and T. Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2003), 48.
- 14) J.J. Giglio, J.H. Mike, and D.W. Mincey: *Anal. Chim. Acta*, **254** (1991), 109.
- 15) S. Hasegawa, K. Ide, T. Kobayashi, K. Sato, T. Igarashi and K. Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 958.
- 16) Y. Ishibashi, S. Hirai and K. Kakita: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 967.
- 17) T. Shigematsu: *Radioisotopes*, **43** (1994), 432.
- 18) S. Suzuki and S. Hirai: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 432.
- 19) S. Hirai, Y. Okada and S. Suzuki: *Zairyou-to-Purosesu*, **10** (1997), 693.
- 20) Y. Okada and S. Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 900.
- 21) S. Hirai, Y. Okada and S. Suzuki: *Zairyou-to-Purosesu*, **10** (1997), 693.
- 22) N. Yamaguchi, Y. Okada, S. Suzuki, S. Hirai and S. Mitsugashira: *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 421.
- 23) N. Yamaguchi, Y. Okada, S. Suzuki, S. Hirai and S. Mitsugashira: *Bunseki Kagaku*, **49** (2000), 683.
- 24) M. Koizumi, A. Seki, Y. Toh, M. Oshima, A. Osa, A. Kimura, Y. Hatsukawa, T. Shizuma, T. Hayakawa, M. Matsuda, J. Katakura, T. Czosnyka, M. Sugawara, T. Morikawa and H. Kusakari: *Eur. Phys. J. A*, **18A** (2003), 87.
- 25) Y. Hatsukawa, M. Oshima, T. Hayakawa, Y. To and N. Shinohara: *Hoshaka Bunseki*, **10** (2000), 19.
- 26) Y. Hatsukawa, M. Oshima, T. Hayakawa, Y. To and N. Shinohara: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248** (2001), 121.
- 27) Y. Hatsukawa, M. Oshima, T. Hayakawa, Y. To and N. Shinohara: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*, **482A** (2002), 328.
- 28) M. Oshima, Y. To, Y. Hatsukawa, T. Hayakawa and N. Shinohara: *J. Nucl. Sci. Techn.*, **39** (2002), 292.
- 29) Y. To, M. Oshima, H. Hatsukawa, T. Hayakawa and N. Shinohara: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **250** (2001), 373.
- 30) Y. Hatsukawa, Y. To, M. Oshima, T. Hayakawa, N. Shinohara, K. Kushita, T. Ueno and K. Toyoda: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255** (2003), 111.
- 31) M. Koizumi, A. Seki, Y. Toh, M. Oshima, A. Osa, A. Kimura, Y. Hatsukawa, T. Czosnyka, M. Sugawara, T. Morikawa and H. Kusakari: *J. Phys. G*, **30** (2004), to be published.
- 32) 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. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **421A** (1999), 211.