

機器中性子放射化分析法による認証鉄鋼標準物質中の微量元素の定量

岡田 往子*・平井 昭司*

Determination of Trace Elements in Certified Iron and Steel Standard Materials by Instrumental Neutron Activation Analysis

Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

Synopsis : Trace elements in certified iron and steel reference standard materials of NIST, SRM1763 and SRM1765 were determined by an instrumental neutron activation analysis (INAA). Three aliquot samples of each certified standard reference material (ca. 85–210 mg) were irradiated for 6 h at thermal power of 100 kW (thermal neutron flux of $4.3 \times 10^{14} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) and at thermal power 3.5 MW (thermal neutron flux of $5.3 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) in JRR-4 (Japan Atomic energy Agency). The irradiated samples were measured by γ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector. The concentration of 11 elements (Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb) in the SRM1763 and 9 elements in the SRM1765 were determined by INAA. The determined values were in good or nearly good agreement with the certified values and reference value.

Key words: instrumental neutron activation analysis; certified iron and steel reference standard material; JRR-4; trace elements.

1. 緒言

近年、循環型社会の構築計画に伴い、年々増加する鉄鋼スクラップの利用拡大が進められている。鉄鋼スクラップのリサイクル化は資源の有効活用であることはもちろんのこと、鉄鉱石還元を使用するエネルギーの3分の1で済むなど地球環境保全にも貢献する。しかしながら、鋼の高機能化によるめっき鋼材やグリット鋼の増加あるいは電気製品の小型化による分別の困難さにより、鉄鋼スクラップの不純物元素は増大している。不純物元素が鋼中に多量に存在すると製品の品質が劣化し、鋼材の加工性を維持することができなくなる。増大するスクラップをリサイクルし、かつ鉄鋼品質を維持するためには不純物を除去する技術の開発とその不純物元素を分析する技術の開発が不可欠である。微量元素を定量する方法には、種々の分析法があるが¹⁾、少量の試料を化学的処理を行わずに、多元素を同時にかつ高感度に定量する方法に、機器中性子放射化分析法 (INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis) がある²⁻⁹⁾。特に INAA は試料の化学的前処理を行わないことから、微量元素を定量するには処理過程における汚染が少なく、また、放射化した原子核から放出する γ 線を測定するため、他の原子核からの影響が少ない、真値に近い分析値を得ることができる。本研究では鉄鋼試料として National Institute of Standards and Technology (NIST) が作製した鉄鋼認証標準物質である SRM1763 と SRM1765 を選択し、微量不純

物元素を INAA により定量する方法を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

NIST の鉄鋼認証標準物質である SRM1763 と 1765 を 60 mg から 210 mg まで 3 種類を秤量し、洗浄したポリエチレン袋に二重封入した。

定量は、日本鉄鋼連盟の認証標準物質のそれぞれ約 50 mg の JSS168-7、JSS003-4、JSS172-7 と JSS852-1 を比較標準試料として用い、着目する原子核から放出する γ 線の計数率比から含有する元素量を算出した。Ni については原子吸光用標準液 (和光純薬工業 (株) 製: 1000 ppm) を用い、マイクロピペットで 200 μ L 採取し、ろ紙に浸み込ませ、ポリエチレン袋に二重封入した。比較用の標準試料とろ紙比較試料は分析試料と同時に照射し、同一条件で測定した。

2.2 照射および測定

放射化のための試料の照射は、生成核種の半減期が短い核種分析のための短時間照射と十数時間以上の半減期の核種を対象とした長時間照射を行った。照射施設は日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-4 を使用した。Table 1 に照射測定条件および分析元素を示す。

短時間照射は、JRR-4 の Pn 気送管 (熱出力 100 kW, 熱

Table 1. Irradiation and counting conditions and analyzed elements.

Irradiation facility, Thermal neutron flux ($n \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$)	Irradiation	Cooling time	Counting	analyzed elements
JRR-4 Pn at 100kW (0.9×10^{16})	1min	5min-20min	2-7min	Na Mg Al Cl Ca Ti V Mn Cu In I Dy
S-pipe at 100kW (1.1×10^{16})	6hr	5d 17d	1hr 2hr-24hr	Sb Mo Cr Co Ni Zn As Mo Sb
T-pipe at 3.5MW (5.3×10^{17})	1hr	12d 24d-25d	20min 1hr-1.3hr	Sb Mo Cr Co Ni Zn As Mo Sb

Table 2. Nuclear data used for analysis.

elements	Target nuclide	Natural abundance (%)	Nuclear reaction	Activated Nuclide	Half-life	γ -energy
Na	²³ Na	100	n, γ	²⁴ Na	15.0hr	1368.5
Mg	²⁶ Mg	11.17	n, γ	²⁷ Mg	9.5min	843.8, 1014.4
Al	²⁷ Al	100	n, γ	²⁸ Al	2.3min	1778.9
Cl	³⁷ Cl	24.47	n, γ	³⁸ Cl	37min	2167.6, 1642.7
Ca	⁴⁸ Ca	0.18	n, γ	⁴⁹ Ca	8.8min	3084.4
Ti	⁵⁰ Ti	5.34	n, γ	⁵¹ Ti	5.8min	320
V	⁵¹ V	99.76	n, γ	⁵² V	3.76min	1434.2
Cr	⁵⁰ Cr	4.31	n, γ	⁵¹ Cr	27.8d	320.1
Mn	⁵⁵ Mn	100	n, γ	⁵⁶ Mn	2.58hr	846.6, 1811.2
Co	⁵⁹ Co	100	n, γ	⁶⁰ Co	5.26yr	1173.2, 1332.5
Ni	⁵⁸ Ni	67.76	n, p	⁵⁸ Co	71.3d	810.6
Cu	⁶³ Cu	69.09	n, γ	⁶⁴ Cu	12.8hr	1345.8
Zn	⁶⁴ Zn	48.99	n, γ	⁶⁵ Zn	245d	1115.4
As	⁷⁵ As	100	n, γ	⁷⁶ As	26.5h	559.1, 657.0
Mo	⁹⁸ Mo	23.78	n, γ	⁹⁹ Mo	2.8d	140.5, 739.7
In	¹¹⁵ In	95.72	n, γ	^{116m} In	54min	417.0, 1097.2, 1293.3
Sb	¹²¹ Sb	57.25	n, γ	¹²² Sb	2.8d	563.9
	¹²⁴ Sb	42.75	n, γ	¹²⁴ Sb	60d	602.7, 1691.0
I	¹²⁷ I	100	n, γ	¹²⁸ I	25min	442.9
Dy	¹⁶⁴ Dy	28.18	n, γ	^{165m} Dy	1.26min	108.2
Fe	⁵⁴ Fe	5.84	n, γ	⁵⁵ Fe	2.6y	
			n, p	⁵⁴ Mn	313d	834.8
			n, α	⁵¹ Cr	27.8d	320.1
	⁵⁶ Fe	91.68	n, γ	⁵⁷ Fe	stable	
			n, p	⁵⁶ Mn	2.58h	846.6, 1811.2, 2112.6
	⁵⁷ Fe	2.17	n, γ	⁵⁸ Fe	stable	
⁵⁸ Fe	0.31	n, γ	⁵⁹ Fe	45.0d	1099.3, 1291.6	

中性子束密度 $0.9 \times 10^{16} \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で1時間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を新しいものと交換し、5~20分間冷却した後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器を用いて、2~7分間の γ 線測定を行った。

長時間照射は、JRR-4のSパイプ（熱出力100kW，熱中性子束密度 $1.1 \times 10^{16} \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で6時間およびTパイプ（熱出力3.5MW，熱中性子束密度 $5.3 \times 10^{17} \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で1時間行った。照射後、100kWで照射した試料を1~5日間冷却した後、二重ポリエチレン袋を新しいものと交換し、同軸型Ge検出器から20mm離れた距離に試料を置き、4096チャンネルの波高分析器を用いて半減期が数10時間から数日の核種に注目して1時間の γ 線測定を行った。さら

に同一試料を照射後17日間冷却して、Ge検出器から20mm離れた距離に試料を置き、半減期が数10日以上核種に注目して同様の装置により2~24時間の γ 線測定を行った。

3.5MWで照射した試料では、12日間冷却した後、Ge検出器から30~50mm離れた距離に試料を置き、一回目の γ 線測定を20分間行った。さらに同一試料を照射後24~25日間冷却した後、Ge検出器から20~30mm離れた距離に試料を置き、二回目の γ 線測定を行った。

定量する19元素およびマトリックス元素の鉄に関するターゲット核種、その存在率、放射化核反応の種類、生成する放射性核種、その半減期および解析のための γ 線エ

エネルギーを Table 2 に示す。

収集した 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 GAMA98 γ 線スペクトル解析プログラム¹⁰⁾を用いて γ 線ピークエネルギーと γ 線ピーク面積を算出し、注目する比較試料と分析試料の γ 線ピーク面積の比から微量元素含有量 (μg) を求め、分析試料 (g) から濃度 ($\mu\text{g/g}$) を算出した。なお、Mn および Cr の定量値の算出は、2.3 で示す高速中性子による妨害核反応の影響の補正を行って算出した。

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) 反応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。本研究の鉄鋼試料では Mn および Cr の定量値には鉄鋼の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 Cr および Mn の核反応、鉄マトリックスから生成する妨害反応と生成核種並びに JRR-4 熱出力 100 kW における妨害反応の寄与率 ($\mu\text{g}/\text{鉄}1\text{g}$) を示す。妨害反応の寄与率は、Fe 1 g に対して着目元素が見かけ上存在して

いるように表れてくる量 (g) で、本報においては着目元素の換算量として示している。Fe には ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe および ^{58}Fe の 4 種類の同位体が存在する。 ^{54}Fe (n, α) 反応で生成する ^{51}Cr は、Cr の定量に用いる ^{51}Cr と同じ核種であり、妨害反応となる。同じく、 ^{56}Fe (n, p) 反応で生成する ^{56}Mn は、 ^{55}Mn の定量に用いる ^{56}Mn と同じ核種であり、妨害反応となる。そのため、Fe からの寄与分を 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 Cr および Mn の寄与率を算出することができ、Table 3 にその結果を示す。そのため、これらの元素の分析値はそれぞれの寄与率をもとに補正して算出した。

3. 結果および考察

3.1 分析結果

NIST の SRM1763 および SRM1765 中の 19 元素を定量した結果を Table 4 に示す。表には定量値および検出されなかった元素には定量下限値を示した。定量下限値は対象とするガンマ線ピーク部のバックグラウンド計数値の平方根を 3 倍にした値から算出した。定量値は試料重量を 3 種類に変化させたときの繰り返しから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。NIST で示されている認証値および参考値を付す。

SRM1763 で定量された元素は Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb の 11 元素であった。今回の分析で Cu の定量値は 792 ± 220 と誤差が大きく、認証値の 430 と大きく異なった結果となった。これは INAA による Cu の分析は他の分析元素と比較しても感度が悪く、さらに定量下限値に近い値であったため計数が十分ではなかったことによると考えられる。Sb の定量値は NIST での参考値と比較すると誤差範囲を含めても多少低めの値となった。その他の元素は

Table 3. Interfering reaction by fast neutron reaction.

Element	Analyzed reaction	Interfering reaction	Production rate
Cr	$^{50}\text{Cr}(\text{n}, \gamma)^{51}\text{Cr}$	$^{54}\text{Fe}(\text{n}, \alpha)^{51}\text{Cr}$	16 ($\mu\text{g}/\text{Fe}(\text{g})$)
Mn	$^{55}\text{Mn}(\text{n}, \gamma)^{56}\text{Mn}$	$^{56}\text{Fe}(\text{n}, \text{p})^{56}\text{Mn}$	2.2 ($\mu\text{g}/\text{Fe}(\text{g})$)

Table 4. Concentration of elements in certified iron and steel standard reference materials of NIST SRM1763 and SRM1765.

	($\mu\text{g/g}$)							
	SRM1763				SRM1765			
	This work		Certified		This work		Certified	
Na	<160				<22			
Mg	<8300				<650		<1	
Al	443	\pm 32	430		80.5	\pm 12	60*	
Cl	<270				<30			
Ca	<1300				<190			
Ti	3420	\pm 570	3100		<110		55	
V	2970	\pm 20	3000		41.2	\pm 0.6	40	
Cr	4590	\pm 270	5000		476	\pm 4	510	
Mn	15400	\pm 400	15800		1360	\pm 20	1440	
Co	905	\pm 10	950		12.9	\pm 0.3	12	
Ni	5070	\pm 230	5100		1550	\pm 15	1540	
Cu	792	\pm 220	430		<41		13	
Zn	<100				<60			
As	529	\pm 20	550		11.1	\pm 0.8	10	
Mo	4660	\pm 230	5000		46.7	\pm 5		
In	<0.77				<0.082			
Sb	88.7	\pm 12	110*		9.62	\pm 1.0	10	
I	<50				<5.9			
Dy	<4.0				<0.37			

<: Lower limit of determination, *: Reference value n=3

Table 5. Lower limit of determination in certified iron and steel standard reference materials of NIST SRM1763 and SRM1765.

	(μg/g)			
	SRM1763		SRM1765	
	100kW irradiation	3.5MW irradiation	100kW irradiation	3.5MW irradiation
Na	200		20	
Mg	8000		700	
Al	40		5	
Cl	300		30	
Ca	1000		200	
Ti	2000		100	
V	3		4	
Cr	10	20	10	2
Mn	50		6	
Co	1	1	0.5	0.1
Ni	400	400	200	300
Cu	400		200	
Zn	100		40	
As	1		0.7	
Mo	20		5	
In	0.8		0.08	
Sb	0.3	10	0.2	0.2
I	50		6	
Dy	4		0.4	

認証値と誤差範囲内でよい一致を示した。

SRM1765はSRM1763より不純物元素の少ない試料であり、定量された元素はAl, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Mo, Sbの9元素であった。Alの定量値は80.5 ppmであり、参考値60 ppmと定量の誤差範囲を考慮しても高めの値であった。その他の元素は認証値と誤差範囲内でよい一致を示した。

3.2 定量下限値の比較

Table 5にそれぞれの試料の100 kW 1時間及び3.5 MW 6時間照射における定量下限値を示す。一般にINAAにおける各元素の定量下限値は、対象とするγ線ピークのバックグラウンド成分から計算されるので生成するマトリックス核種の放射能に大きく影響される。本法のように鉄鋼試料の場合、マトリックスはFeとなるため、 ^{58}Fe (n, γ)反応による ^{59}Fe と ^{54}Fe (n, p)反応による ^{54}Mn がマトリックス核種となる。 ^{59}Fe と ^{54}Mn の半減期はそれぞれ45日と313日である。気送管照射による半減期が短い核種を測定するときは、照射時間が短いため、 ^{59}Fe と ^{54}Mn の放射能がさほど生成されないで、含有している不純物元素から生成する核種の放射能、特に短寿命核種からの放射能がバックグラウンドを支配することになる。短時間照射で分析するNa, Mg, Al, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Cu, In, IおよびDyの定量下限値を比較するとSRM1763よりSRM1765の方が一桁低い違いになった。このことはSRM1763がSRM1765より不純物元素が多いことを意味し、バックグラウンドを上げ、定量下限値が高くなったためである。十数時間以上の半減期の核種を対象とした長時間照射の場合は ^{59}Fe と ^{54}Mn の放射能が十分に生成されるので、含有している不純物から生成する放射能よりマトリックス元素からの放射能が支配するので、Cr, Co, Ni, Zn, As, MoおよびSbの定量下限値は両試料で大きな差がないことがわかった。

長時間照射はSパイプ熱出力100 kW 6時間とTパイプ熱出力3.5 MW 1時間の二種類で行った。熱中性子束と熱外中性子束の比を表すカドミウム比でSパイプとTパイプを比較するとそれぞれ4.5と3.8である。実際に熱中性子反応で生成する ^{59}Fe (1099.3 keV)と熱外中性子反応で生成する ^{54}Mn (834.8 keV)のγ線ピーク強度比をとると、Sパイプが15, Tパイプが17とさほど変わらないことがわかった。このことにより、照射設備の違いで分析値への影響はないと考えられた。

Cr, Co, NiおよびSbの定量下限値をSパイプ熱出力100 kW 6時間とTパイプ熱出力3.5 MW 1時間照射で比較したところ、同じような値を示した。3.5 MW 1時間照射は100 kW 6時間照射より、熱中性子束が約10倍増加されるにもかかわらず、定量下限値はほぼ同等の値を示したことはマトリックス核種が分析対象核種の放射能と同じように増加したためと考えられる。さらに、3.5 MW 1時間照射ではマトリックスの生成量が増えた分、測定試料の冷却期間を長く取る必要があり、中寿命核種の ^{76}As , ^{90}Mo , ^{122}Sb が減衰して定量下限値を引き上げたため、定量ができなかった。

最も定量下限値が低いのはInの0.08 μg/g、つぎにSbの0.2 μg/g、Dyの0.4 μg/g、Coの0.5 μg/gおよびAsの0.7 μg/gの定量下限値を得た。数μg/gの定量下限値の元素はAl, V, Mn, MoおよびIであった。数10 μg/gの定量下限値の元素はNa, Cl, CrおよびZnであった。数100 μg/gの定量下限値以上の元素はMg, Ca, Ti, NiおよびCuであった。

4. 結論

機器中性子放射分析法(INAA)により、National Institute of Standards and Technology (NIST)が作製した鉄鋼認証標準物質であるSRM 1763とSRM 1765中の19元素の定量を行った。SRM1763ではAl, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sbの11元素が定量できた。SRM1765ではAl, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Mo, Sbの9元素が定量できた。SRM1763のCuの定量値がNISTの定める認証値と大きく異なった結果となった。SRM1763のSbの定量値およびSRM1765のAlの定量値はNISTの定める参考値と誤差範囲を考慮しても一致しなかった。認証値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決定された拡張不確かさであり、95%の水準を持つと推定される値である。しかしながら、参考値は95%に入らない不確かさを持った値であるため、今回のSRM1763のSbとSRM1765のAlの定量値はNISTが公表している参考値と異なる値を示したと考えられる。その他の元素は認証値と誤差範囲内でよい一致を示した。

定量下限値では0.01~0.1 μg/gのレベルの分析が可能な元素はIn, 0.1~1 μg/gのレベルはSb, Dy, CoおよびAsであった。数μg/gレベルの分析が可能な元素はAl, V, Mn, MoおよびIで、数10 μg/gレベルはNa, Cl, CrおよびZnで

あった。数100 $\mu\text{g/g}$ 以上のレベルの分析はMg, Ca, Ti, NiおよびCuであった。

文 献

- 1) 吉川裕泰, 小熊幸一, 小野明紘, 千葉光一, 古谷圭一, 山本公: 入門 鉄鋼分析技術, 日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会編, (社)日本鉄鋼協会, (2001), 3.
- 2) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 209.
- 3) S.Suzuki, Y.Okada and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 91.
- 4) 平井昭司: 入門鉄鋼分析技術, 日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会編, (社)日本鉄鋼協会, (2001), 43.
- 5) N.Yamaguchi, Y.Okada, S.Suzuki, S.Hirai and T.Mitsugashira: *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 421.
- 6) N.Yamaguchi, Y.Okada, S.Suzuki, S.Hirai and T.Mitsugashira: *Bunseki Kagaku*, **49** (2000), 683.
- 7) Y.Okada: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **6** (2001), 23.
- 8) H.Tomuro and K.Tomura: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **254** (2002), 241.
- 9) Y.Okada and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 900.
- 10) S.Suzuki and S.Hirai: *Radioisotopes*, **38** (1989), 315.