



放射化学中性子放射化分析法を用いた高純度材料中の極微量元素分析

Determination of Ultra-trace Elements in High Purity Materials by Radiochemical Neutron Activation Analysis

岡田 往子
Yukiko Okada

武蔵工業大学 工学部
エネルギー基礎工学科 講師

1 はじめに^{1,2)}

高純度材料は私たちの日常生活に無関係のように思われがちであるが、どの家庭でも使っているクッキング用アルミホイルは99.99%以上のアルミニウムからできているし、コンピュータのメモリーに用いられる半導体は極力不純物を除去した99.9999%以上のシリコンからできている。こうした日常生活でも使用されている高純度材料は高純度化技術の進歩がもたらし、現在もその開発は進められている。高純度化により、不純物を取り除いた高性能な材料が作られることによって、今まで私たちが認識してきた材料の性質とは違った“真の性質”が見え始め、新たな材料としての可能性を示唆する。このような高純度材料は、高純度化する技術とそれを支える微量・超微量不純物元素の分析法がともに進歩していかなければ生まれない。つまり、高純度化された材料が出来上がっても、不純物元素がどのくらいまで除去されたのかが分からないのでは次段階の高純度化も進まないのである。

中性子放射化分析法による高純度材料中の微量元素の分析について、高純度鉄の分析例を中心に紹介する。微量元素分析法には誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、ICP質量分析法(ICP-MS)などがあるが、中性子放射化分析法もその一つで、本稿では特に放射化学中性子放射化分析法で分析した例を紹介する。

2 中性子放射化分析法³⁾

2.1 原理と特徴

中性子放射化分析法は分析試料に中性子を照射して、試料を構成している核種に原子核反応を起こさせ、生成する放射性核種から放出される放射線を測定し、その放射線のエネルギーから核種を同定し、その強度から定量する元素分析法の一つである。試料を照射する中性子源としては、加速器、放

射体中性子源(^{252}Cf 線源等)や研究用原子炉があるが、一般には研究用原子炉を用いる。これは、中性子放射化分析法が熱中性子及び熱外中性子領域でおこる(n, γ)反応を利用することが多く、原子炉はこの熱中性子が高密度に分布し、中性子放射化分析に非常に適しているためである。また、放射能測定では放射性核種の1個1個が壊変するときに放出する放射線を測定するため、分析感度は非常に高感度になる。放射性核種の同定は、放射性核種が壊変する際に放出する固有のエネルギーを持った γ 線を測定することによって行う。 γ 線測定にはエネルギー分解能の優れたGe半導体検出器と4096チャンネルの多重波高分析器とを組み合わせを行い、収集した γ 線スペクトルの解析にはパーソナルコンピュータを用いている。定量は比較標準試料を試料と同時にまたは別に照射してその放射能と比較して行う比較法を用いている。このような照射、測定、解析を行うことで、多元素を同時分析することができ、さらに半減期の長短を利用して放射能の減衰(冷却)時間を調整したり、核種の放射化しやすさ(反応断面積)を利用して照射時間を調整したりすることで約50元素を分析することができる。このような方法は照射試料を化学処理しないで直接 γ 線測定することから機器中性子放射化分析法(instrumental neutron activation analysis: INAA)と呼ばれる。しかしながら、感度の良い中性子放射化分析法でもppb以下のレベルの要求にすべての元素で応えることは難しい。また、高純度材料の場合はマトリックス元素や分析目的以外の元素の放射化の難易により、微量元素を分析するための目的核種の検出感度が大きく影響する。特に放射化しやすい元素が共存している場合は全体の生成放射能が高くなり、目的核種の検出感度が悪くなることが多い。このような場合は照射後の放射化した試料に化学分離操作を加え、目的核種を選択的に取り出す方法である放射化学中性子放射化分析法(radiochemical neutron activation analysis: RNAA)が用いられる。この方法は試料が放射化したあと

に、化学分離操作を行うため、操作中の試薬からの汚染を考慮に入れる必要がなく、特に微量・極微量元素を分析するのに適している。しかし、操作中の被曝は機器中性子放射化分析法より多いことに注意が必要である。

2.2 分析方法

2.2.1 試料の準備

分析試料は板状、塊状、粉末など様々であるが、INAAで分析する場合は比較標準試料の形状と同じであることが望ましい。RNAAの場合は分析試料を照射後に化学分離するため、形状を同じにする必要はないので、照射カプセルに入ればどんな形でもかまわない。しかし、元素によっては中性子を吸収するものもあり、その元素が大量に含有する場合は原子炉の運転に支障を与え、少量の場合でも試料内の中性子照射を不均一にするので十分に注意する必要がある。また、放射化分析法の場合は一回の分析試料量が少ないため、材料を切断・切削器具を用いて少量にすることが多く、操作中の表面の汚染に注意する必要がある。

2.2.2 原子炉照射

放射化分析法に使用できる我が国の主な原子炉は5基で、現在使用可能な施設は4基である。本稿では立教大学・原子炉の中央実験管(中性子束密度： $3.7 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)、日本原子力研究所大洗事業所のJMTR水力ラビット(中性子束密度： $1.0 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)及び日本原子力研究所東海事業所JRR-3MのHR-1(中性子束密度： $2.0 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)を用いている。立教大学原子炉では試料を洗浄したポリエチレン袋に二重封入して、照射カプセルに入れ6時間照射する。JMTR及びJRR-3M照射では合成石英管に試料を入れてその周囲を高純度アルミホイルで包み、照射カプセルに入れて5から100時間照射する。

定量のための比較標準試料は原子吸光分析用の試薬を用い、立教大学原子炉ではろ紙に適当量添加したものを用いた。また、JMTR及びJRR-3Mでは石英板上にマイクロピペットで適当量分注し、蒸発乾固させたものを用いた。これらの比較試料は分析試料と同時に照射される場合と別の日に照射する場合がある。どちらにしても、同一カプセル内での試料と比較標準試料との照射位置の違いや運転日の違いによる中性子束密度の変化の補正を必要とする。

2.2.3 化学分離操作

照射後の化学分離操作はマトリックス核種や測定に支障となる不純物核種から目的核種を分離するため、材料によって方法が異なる。操作方法は分析例の部分で記述する。RNAAでは試料を放射化したあとに試薬を加え、化学分離操作を行

うため、試薬からや操作中の不純物の混入を考慮に入れる必要がない。ただし、照射前及び照射中の試料表面の汚れには注意し、化学分離操作に入る前にアルコール洗浄または可能な試料はエッチングを行う必要がある。

2.2.4 γ 線測定・解析・核データ・定量下限値^{4,5)}

化学分離操作後に半導体検出器と4096チャンネルの多重波高分析器とを組み合わせた γ 線測定装置(GAMAシステム)で測定を行う。半導体検出器は鉄と鉛で構成されたしゃ蔽体の中に設置され、環境の種々の物質から放射されている天然放射線を極力低減するように工夫されている。そのため、高純度金属中の極微量な元素の定量に最適である。収集された γ 線スペクトルはパーソナルコンピュータを用いて、GAMA98解析プログラムを使用した。この解析プログラムは γ 線エネルギー、同定核種、 γ 線ピーク面積、ピーク計数効率、元素含有量、検出限界値、元素濃度などを算出する。 γ 線スペクトルを解析するプログラムは主に γ 線ピークサーチ、ピークフィッティング、半減期補正及び核種ライブラリのプログラムから構成されている。

3 分析例

3.1 高純度鉄の分析例⁶⁻⁹⁾

鉄は古くから人類に欠くことができない材料の一つである。製鉄技術の発達に伴い、時代とともに鉄の不純物含有量は少なくなっていくが、特にこの半世紀で鉄の純度は飛躍的に高純度化された。このような状況下で、日本鉄鋼協会は鉄の生産管理及び品質管理を行うために高純度鉄標準物質(JSS)を製作し、認証値を提供しているが、その値は20元素に満たない。将来さらに進むであろう高純度化に対応するため、多くの元素の認証値が必要となる。著者らは中性子放射化分析法を用いて、高純度鉄標準物質中の微量元素の定量を試みている。

鉄を放射化すると、 ^{59}Fe (半減期：4.50d)、 ^{54}Mn (313d)、 ^{56}Fe (2.58h)が生成するが、その放射能はさほど大きなものではない。表1に高純度鉄標準物質JSS001-4及びJSS003-4の立教大原子炉を用い、INAAで分析した定量結果を示す。JSS001-4では7元素、JSS003-4では11元素定量可能であった。その他の元素については定量下限値が求められている。表内の右の欄には日本鉄鋼連盟認証値及び参考値が示されている。認証値及び参考値と機器中性子放射化分析法での結果を比較するとよい一致が見られる。表でも分かるように、分析値の多くは定量下限値以下の値で示され、検出されていないことがわかる。定量下限値の値は現在のINAAの技術で最良の条件で行った結果で、更に低いレベルの定量値を得るた

めにはRNAAの力をかりることになる。

図1に鉄中のモリブデンを定量するためのRNAAの操作を示す。この操作は水酸化鉄分離法でマトリックスである鉄を除去して陽イオンクロマトグラフィーで微量な鉄及び不純物核種を除去し、さらにリンモリブデン酸アンモニウム沈殿法を利用し選択的にモリブデンを分離する方法である。

表2はJRR-3Mを用い、RNAAで分析したときのJSS003-4、JSS001-3及びJSS001-4中のモリブデンの定量した結果である。表1と表2のモリブデンの分析結果を比較するとJSS003-4ではINAAとRNAAの値はよい一致が見られる。

表1 INAAによる高純度鉄標準物質中の微量元素の定量結果⁷⁾

元素	JSS001-4		JSS003-4	
	定量値	認証値	定量値	認証値
Na	0.202 ± 0.018		0.206 ± 0.027	
Mg	<9.9	<0.4*	<19	
Al	<0.19	<0.7	9.59 ± 0.27	7*
Si	<230	<3*	<430	43 ± 4.2
S	<210	1.9 ± 0.42	<360	1.5*
Cl	1.74 ± 0.26		<1.1	
K	<1.8		<0.26	
Ca	<4.4	<0.5*	<6.6	
Sc	<0.0036		<0.0033	
Ti	<2.8	<0.6*	<3.6	
V	0.0371 ± 0.0070	<0.1*	0.101 ± 0.006	
Cr	<8	<1*	<8	5 ± 0.98
Mn	<8	0.03*	31.1 ± 1.8	32 ± 1.7
Co	0.258 ± 0.0014	0.3 ± 0.04	28.0 ± 0.9	29 ± 1.6
Ni	<1.8	<0.3*	39.3 ± 2.4	36 ± 1.1
Cu	<0.81	0.5 ± 0.12	18.3 ± 0.9	18 ± 0.9
Zn	6.32 ± 0.94	6.8 ± 0.83	<0.82	
Ga	<0.075		<0.11	
As	0.191 ± 0.008	<0.3*	0.228 ± 0.014	
Se	<0.13		<0.12	
Br	<0.020		<0.0099	
Rb	<1.0		<0.51	
Sr	<10		<12	
Zr	<14		<13	
Mo	<0.13	<0.3*	0.630 ± 0.030	
Ag	<0.16		<0.14	
Cd	<0.33		<0.18	
In	<0.0013		<0.0016	
Sn	<6.6	<0.4*	<6.7	
Sb	<0.0060		0.0290 ± 0.0023	
Te	<0.48		<0.33	
I	<0.041		<0.086	
Cs	<0.037		<0.031	
Ba	<4.8		<3.0	
La	<0.0032		<0.0023	
Ce	<0.16		<0.091	
Pr	<0.089		<0.018	
Nd	<0.35		<0.19	
Sm	<0.00058		<0.00035	
Eu	<0.0031		<0.0041	
Gd	<0.44		<0.40	
Tb	<0.022		<0.021	
Dy	<0.0061		<0.0065	
Ho	<0.0038		<0.0021	
Tm	<0.024		<0.016	
Yb	<0.018		<0.0074	
Lu	<0.0039		<0.0023	
Hf	<0.029		<0.023	
Ta	<0.017		<0.011	
W	0.252 ± 0.032	0.3 ± 0.09	0.349 ± 0.037	
Ir	<0.00061		<0.00054	
Pt	<0.12		<0.072	
Au	<0.00026		<0.00012	
Hg	<0.12		<0.075	
Th	<0.020		<0.011	
U	<0.0060		<0.0035	

<: 定量下限値以下の値

*: 参考値

また、JSS001-4ではINAAでは定量下限値以下の値で示されているが、RNAAでは0.011ppmの定量値が得られた。また、定量下限値を比較してもINAAでは<0.13ppmに対し、RNAAでは<0.002ppmと2桁低い値になっている。

表3はJMTR水力ラビットを用い、熱中性子による反応を抑えるためにカドミウム箔で覆い30時間照射した後にRNAAでJSS003-4とJSS001-4中のコバルト、ニッケルを分析した結果を示す。化学分離方法は陰イオンクロマトグラフィーと水酸化コバルト沈殿を用いた。表1と表3のコバルト

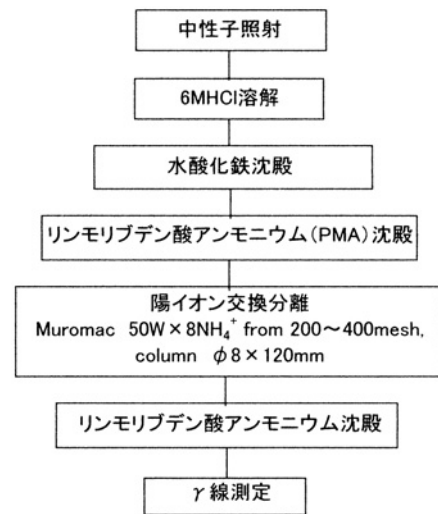


図1 高純度鉄標準試料中のMoの放射化学中性子放射化分析法
PMA: (NH₄)₃PO₄・12MoO₃・3H₂O

表2 RNAAによる高純度鉄標準物質中のMoの定量結果

試料名	(μg/g = ppm)	
	定量値	定量下限値
JSS003-4 ①	0.66	0.0004
②	0.66	0.0009
③	0.68	0.0012
平均	0.67 ± 0.012	
JSS001-3 ①	0.0082	0.0019
②	0.0082	0.0011
③	0.0087	0.0017
平均	0.0084 ± 0.0003	
JSS001-4 ①	0.0106	0.0021
②	0.0113	0.0023
平均	0.0110 ± 0.0005	

表3 RNAAによる高純度鉄標準物質中のCo及びNiの定量結果

試料名	Ni		Co	
	定量値	定量下限値	定量値	定量下限値
JSS003-4 ①	32.2	0.1	27.8	0.003
②	35.7	0.1	30.4	0.003
③	34.2	0.2	29.4	0.004
④	35	0.1	29.8	0.003
平均	34.3 ± 1.5		29.4 ± 1.1	
JSS001-4 ①	0.099	0.01	0.263	0.0005
②	0.097	0.02	0.271	0.0005
③	0.119	0.01	0.258	0.0006
平均	0.105 ± 0.012		0.264 ± 0.007	

及びニッケルの分析結果を比較するとJSS003-4ではコバルト及びニッケルのどちらもINAAとRNAAの値はよい一致が見られる。また、JSS001-4のコバルトの分析結果を比較するとINAAとRNAAの値はよい一致を示した。JSS001-4のニッケルの分析結果を比較するとINAAでは<1.8ppmと検出されなかったが、RNAAでは0.105ppmと定量値を得ることができた。ニッケルの定量下限値を比較するとINAAでは数ppmであるのに対し、カドミウム照射とRNAAの組み合わせによる分析では0.01ppmと100倍低い値まで定量可能であった。

3.2 他の高純度材料の分析例¹⁰⁻¹²⁾

表4に二酸化ケイ素、アルミニウム、銅、酸化ニオブ、タングステンシリサイド、チタン中のウラン及びトリウムの分析結果を示す。ウラン及びトリウム及びその娘核種が半導体材料中に含まれるとα線を放出し、ソフトエラーを引き起こす原因となるため、含有量低減が特に要求されている。そのため極微量領域における分析値が必要とされる。表4の結果はJMTR及びJRR-3Mで照射し、照射時間を可能なだけ長くして分析した結果である。二酸化ケイ素及びアルミニウムではサブpptレベルの分析が可能になっている。

表4 RNAAによる高純度材料中のウラン及びトリウムの定量結果

(ng/g = ppb)

高純度材料	定量値(ppb)		定量下限値(ppb)	
	U	Th	U	Th
二酸化ケイ素	0.060	0.0017	0.0002	0.0002
アルミニウム	0.0042	0.0011	0.0006	0.0008
銅	0.0038	0.0098	0.002	0.002
酸化ニオブ	0.045	0.020	0.004	0.002
タングステンシリサイド	0.40	0.54	0.2	0.2
チタン	1.4	3.0	0.02	0.009

4 終わりに

高純度材料中の微量元素を分析する場合、特定の元素に焦点を絞って分析感度を上げるRNAAはたいへん有用な手段である。また、一定量の担体を加えて化学分離操作を行い、化学操作後の担体量を求めることで収率が得られるため、操作中の損失を正確に補正できる点が特徴である。このように担体を加えたりできるのは、試料が放射化されているので、その後の化学操作中に加えられた試薬との区別がつくためである。このように一般に高純度材料を分析する場合の化学操作では避けられない試薬からの汚染を放射化学中性子放射化分析法(RNAA)は考えないで済むという大きな利点がある。

参考文献

1) 平井昭司：真空冶金(株) VMCジャーナル, 13 (1992), 2.
2) 日経サイエンス, 超高純度金属, (1993) 1, 16.
3) 橋本芳一, 大歳恒彦：放射化分析法・PIXE分析法, 共立出版(株), (1986)
4) S. Suzuki and S. Hirai：Radiosotopes, 34 (1985), 10.
5) S. Suzuki and S. Hirai：Radiosotopes, 38 (1989), 315.
6) 鈴木章悟, 平井昭司：分析化学, 44 (1994), 209.
7) 鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司：鉄と鋼, 85 (1999), 7.
8) 山口直樹, 岡田往子, 鈴木章悟, 平井昭司, 三頭聡明：分析化学, 48 (1999), 421.
9) 山口直樹, 岡田往子, 鈴木章悟, 平井昭司, 三頭聡明：分析化学, 49 (2000), 683.
10) 岡田往子, 平井昭司：分析化学, 40 (1991), 549.
11) 岡田往子, 平井昭司：分析化学, 42 (1993), 249.
12) Y. Okada, H. Sakurai, S. Hirai, Y. Suzuki and T. Mitsugashira：Sci. Rep. RITU., A40 (1994), 25.
(2001年2月20日受付)