

[21023]

内標準比を用いた中性子放射化分析法の開発 Development of neutron activation analysis using internal standard ratio

三浦勉^{#,A)}

Tsutomu Miura ^{#,A)}

^{A)} National Metrology Institute of Japan, AIST

Abstract

The neutron-induced prompt gamma-ray analysis (PGA) is an excellent method for non-destructive determination of light elements such as hydrogen, boron, and silicon in solid samples. In this study, hydrogen in certified reference material of high purity zinc metal was analyzed by the PGA system installed in JRR-3.

Keyword: Neutron activation analysis, Prompt gamma ray analysis, JRR-3, Hydrogen

1. はじめに

1.1 中性子誘起即発 γ 線分析法

原子核に中性子が捕獲される中性子捕獲反応に伴い 10^{-14} s 以内で複合原子核から即発 γ 線が放出される。放出される即発 γ 線のエネルギーは原子核固有であり、そのエネルギーから試料中に含まれる原子核を同定し、即発ガンマ線の強度からその量を測ることができる。この即発 γ 線を測定する分析法は中性子誘起即発 γ 線分析法 (neutron-induced prompt gamma-ray analysis; PGA) であり、固体試料中の水素、ほう素、けい素等の軽元素を非破壊で測定できる優れた測定法である^[1,2,3,4]。分析装置として広く普及している ICP 質量分析計、ICP 発光分光分析計、原子吸光分光光度計は基本的には試料溶液を測定装置に導入することが前提の溶液分析法であり、装置による測定に先立ち、分析対象試料を分解し溶液化する前処理操作が欠かせない。試料分解中の揮散による損失、汚染の危険がある軽元素の精確な測定は難易度が高い。特に亜鉛、カドミウム等の低融点金属に含まれる水素は鉄鋼、非鉄金属業界で広く普及している水素分析装置 (不活性ガス融解-熱伝導度検出法) では測定が困難である。一方、PGA は試料を分解・加熱等の処理なく試料をそのまま直接測定できるので、目的元素の損失・汚染のない信頼性が高い測定が期待できる。JRR-3 ビームホール熱中性子ビームライン T-1 に設置された PGA 装置^[3,4]は、原子炉に接続したスーパーミラー中性子導管によって供給される中性子ビームを照射し、Ge-BGO 検出器で即発 γ 線を測定する。この PGA 装置は γ 線バックグラウンドを低減させた世界的にみても有数の装置である。ここでは、JRR-3 PGA 装置によって、高純度金属亜鉛に含まれる水素の測定を実施したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

NMIJ CRM 3009-a 亜鉛を分析対象試料に用いた。NMIJ CRM 3009-a は認証値として亜鉛の純度 (100.00% \pm 0.04%) が値付けられている。水素定量
#: t.miura@aist.go.jp

の比較標準には、LECO 社製 Ti Pin Ti 502-887 (H: 45 mg/kg \pm 9 mg/kg) を用いた。Ti 502-887 の水素認証値は、NIST SRM 2454 Hydrogen in Titanium Alloy (H: 211 mg/kg \pm 4 mg/kg) をトレーサビリティ源として値付けられている。天秤で精秤した NMIJ CRM 3009-a の約 500 mg 及び LECO Ti 502-887 の約 500 mg を四ふっ化エチレン・六ふっ化プロピレン共重合樹脂 (FEP; Fluorinated ethylene-propylene) シート (DuPont 製、厚さ 0.025 mm) で袋状に溶封し、測定試料を作成した。

2.2 PGA 装置

JRR-3 熱中性子ビームラインに設置された PGA 装置を使用した。測定試料を四ふっ化エチレン (PTFE; polytetrafluoroethylene) 製糸で PTFE 製試料固定枠に吊るし、固定した。17000 秒間、試料に熱中性子ビーム (熱中性子束: 1.6×10^8 n \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹) を照射し、試料から放出される水素の即発 γ 線 (2223.25 keV) を Ge-BGO 検出器で測定した。中性子ビーム照射中には、測定試料を設置した照射装置内に He ガスを流し、大気に含まれる窒素に起因するバックグラウンド γ 線を低減させた。測定試料の交換はロボットによる自動交換システムを利用した。

3. 結果

3.1 PGA による高純度金属亜鉛中の水素測定結果

JRR-3 PGA 装置による高純度金属亜鉛 NMIJ CRM 3009-a 中の水素測定結果を Table 1 に示す。測定値は検出限界以下であり、上限値として < 3 mg/kg を得た。

Sample	H (mg/kg)
NMIJ CRM 3009-a Zn	< 3

Table 1. Analytical result of H in Zn metal.

NMIJ CRM 3009-a とほぼ同程度の純度を示す高純度金属亜鉛中の水素を複数の国立標準研究所が参加した国際比較実験 CCQM-P149^[5]で測定した例では、水

[21023]

素の分析結果として ($H : 3 \text{ mg/kg} \pm 2 \text{ mg/kg}$) が得られている。この結果では水素測定値の試験所間のばらつきは、相対標準偏差として 64%に達しており、高純度亜鉛中の水素の測定が非常に難しい分析であることが理解できる。一方、今回の測定結果から PGA は亜鉛中の低濃度の水素を非破壊測定が可能であり、亜鉛以外の低融点金属に含まれる水素測定にも PGA が応用できることを示している。

参考文献

- [1] 米沢, “原子炉中性子による即発ガンマ線分析”, 分析化学, 51, 61-96, 2002
- [2] C. Yonezawa, et al., “The Characteristics of the prompt gamma-ray analyzing system at the neutron beam guides of JRR-3M”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 329, 207 - 216, 1993
- [3] T. Miura, et al., “Precise Determination of Silicon in Ceramic Reference Materials by Prompt Gamma Activation Analysis at JRR-3”, Nuclear Engineering and Technology, 48, 2421-2426, 2016
- [4] T. Miura, et al., “Determination of boron in ceramic reference materials by prompt gamma activation analysis using focused neutron guided beam of JRR-3M”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278, 653-656, 2008
- [5] J. Vogl, et al., “Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison”, Metrologia, 55, 211-221, 2018