

材料系及び生物系組成標準物質中の元素の非破壊分析

利用者 黒岩貴芳、成川知弘、三浦勉
 所属 (独)産業技術総合研究所

1. はじめに

即発線分析法(以下、PGA)は、%オーダーの主成分元素や、微量の水素を非破壊的に定量可能なユニークな分析法である。この特性を生かして生物試料、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の難溶解性のセラミック中のけい素、炭素、窒素等の非金属系主成分元素の定量の定量を試みる。また、正確な定量値を得るためには中性子ビームの変動を補正する内標準法の適用等、分析法の精密化を行った上で、重量分析法等による結果と比較を行い、即発線分析法の評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

(1) 生物系標準物質

タラ、メカジキ、カキ(NIST-SRM1566b)、サメ(NRCC-DORM2)等生物試料の試料粉末200~300 mgをFEPフィルムに封入し、照射試料とした。JRR-3Mの中性子ビームを3000~5000秒間照射し、即発線スペクトルを測定した。

(2) 材料系標準物質

窒化けい素セラミックス粉末(日本セラミックス協会製JCRM003)、約300 mgをPFAバイアル(容量: 1.5 mL)に秤量し、内標準元素としてCdを50 µg程度、添加標準として、高純度金属けい素(表示値: 99.99%) 100~300 mg程度を加えたよく混合した。PFAバイアルをFEPフィルムに封入し、JRR-3Mの中性子ビームを7000~30000秒間照射し、即発線スペクトルを測定した。

3. 実験結果

(1) 生物系標準物質

即発線スペクトルからNa, K, Cl, S, Nに起因する線ピークを同定した。しかしながら、照射時間3000~5000秒ではカキ(NIST-SRM1566b)において正味のピーク強度が数百から数千カウントであり、計数値に起因する相対不確かさが6%~11%に達することが明らかになった。より正確な結果を得るためには試料量の増加や、中性子ビーム照射の長時間化、望ましくは80000秒程度の測定が必要であり、マシンタイム配分から現実的ではないため、生物系試料の適用は今後の課題とすることとした。今後、生物系試料中の上記元素のPGAを行う際には、より正確な結果を得るために、試料量の増加や高純度物質を用いた比較標準の適用、また、試料量の増加は即発線の自己吸収も増加させることから、合わせて適切な自己吸収補正方法を検討する必要がある。

(2) 材料系標準物質

Cd内標準併用-標準添加法により、窒化けい素セラミックスJCRM003中のけい素を定量した。定量には29Siの1273 keV、2092 keV、3539 keV即発ガンマ線を用いた。

29Si; 3539 keV即発線には、15Nが放出する3532 keV即発線が近接ピークとして存在するので、けい素を含有しない高純度尿素の即発線スペクトルから求めた線計数率比13532 keV/1884 keVを用いて、その寄与を補正した。定量値を以下に示す。

JCRM003分析結果

線	Si, % (g/g)	u
1273 keV	59.16	1.71
2092 keV	59.72	1.88
3539 keV	58.54	1.36
	Si, % (g/g)	U(k=2)
Mean	59.14	3.32
認証値	59.55	0.10

けい素定量値は、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致していることが確認できた。しかしながら、PGAによる結果は相対的に不確かさが大きく、この不確かさを可能な限り低減することを行う必要がある。今回、内標準としてはCdを用いたが、Cdとけい素は反応断面積に大きな差(Cd: 2520 barn, Si: 0.172 barn)があるため、内標準としては不適切な可能性がある。今後、内標準は、コーディネーターの海老原教授の助言に従い、Ti(6.08 barn)を用いることとし、また計数率に起因する不確かさを低減するために可能な限り長時間の測定を行い、より不確かさの小さい定量値が得られるように引き続き検討を行うことにしたい。

4. まとめ

生物系、材料系組成標準物質の主成分元素を定量するためにPGAを行った。生物系標準物質はピークが確認できたものの、現状では感度が不十分であることがわかった。材料系標準物質である窒化けい素中のけい素を内標準併用-標準添加法により定量し、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致した値を得ることができた。今後は、より正確な手法とすべく内標準の変更、長時間測定を行うこととする。

材料系及び生物系組成標準物質中の元素の 非破壊分析

利用者 黒岩貴芳、成川知弘、三浦勉

所属 (独)産業技術総合研究所

1. はじめに

即発線分析法(以下、PGA)は、%オーダーの主成分元素や、微量の水素を非破壊的に定量することが可能なユニークな分析法である。PGAの応用としては、炭化けい素、窒化けい素等の難溶解性セラミック中のけい素、炭素、窒素等の非金属系主成分元素の定量に応用することが有用であると考えられる。しかしながら、これらの元素の正確な定量を行うためには中性子ビームの変動を補正する内標準法の適用等、分析法の精密化を行うことが欠かせない。本課題の目的としては、PGAによる定量値を信頼性の高い重量分析法等の一次標準測定法による定量値と比較することで、即発線分析法の評価を行うことである。18年度トライアルユース下期では、内部標準元素としてTiを用いた比較法により炭化けい素セラミックス中のけい素の定量を行い、その結果を評価した。

2. 実験方法

(1) 照射試料の調製

炭化けい素セラミックス粉末(産業技術総合研究所認証標準物質NMIJ CRM 8002-a)、約300 mgをFEPフィルムで作成した試料容器(約2cm x 2cm)に秤量し、内標準として高純度酸化チタン(粉末、純度表示値:99.99%)をTiとして40から60mg程度添加した。FEP製試料容器を溶封し、照射試料とした。比較標準試料として、高純度金属けい素(表示値:99.99%)300 mg、高純度酸化チタン100mgをFEP製試料容器に秤量し、同様に溶封して作成した。作成した照射試料にJRR-3M熱中性子ビームを約10000秒間照射し、即発線スペクトルを測定した。

3. 実験結果

けい素定量に先立ち、Tiの放出した数本の即発線の計数率とIAEAが公開している1)核データを用いて簡易的な効率曲線を作成し、同一の系で作成された効率曲線2)と比較したところ若干低エネルギー領域から高エネルギー領域に至る傾きが異なる傾向が確認された。このことから、PGAにおいては即発線の試料自身による自己吸収もしくは遮蔽等の影響が避けられないことが予想される。

Ti内標準併用比較法により、炭化けい素セラミックスNMIJ CRM 8002-a中のけい素を定量した。定量には ^{29}Si の1273 keV、2092 keV即発ガンマ線を用いた。 ^{29}Si には3539 keVが存在するが、内標準元素のTiから放出される3534 keV即発線が近接し、この影響を補正するために用いる核データの不確かさが大きいため、結果的に ^{29}Si 3539 keV即発線ピーク計数率の不確かさが大きくなり、定量には使用できなかった。今後、高純度Tiのみの即発線スペクトルを少なくとも3万秒程度測定し、補正計算に用いることにしたい。けい素定量結果を以下に示す。

けい素定量値は、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致していることが確認できた。しかしながら、傾向として高めの値が得られることがわかった。またPGAによる結果は相対的に不確かさが大きいことは否めない。これらの傾向を改善するためには標準添加法の適用とともに長時間の測定が必要と考えられる。

NMIJ CRM 8002-a 線	分析結果	
	Si, % (g/g)	u
SiC-A	69.19	1.5
SiC-B	69.00	1.4
	Si, % (g/g)	$U(k=2)$
Mean	69.10	2.9
認証値	68.01	0.46

4. まとめ

材料系組成標準物質中主成分元素のけい素を定量するためにPGAを行った。炭化けい素中のけい素を内標準併用-比較法により定量し、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致した値を得ることができた。

参考

- 1) Database for Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis, <http://www-nds.iaea.org/pgaa/>.
- 2) S. Raman *et al.* NIM, 454(2-3), 389-402, 2000.