The analytical procedure is as follows: Weigh 1 g of a sample and put it into a 100 cm³ PTFE beaker. Add 5 ml of distilled water and 5 ml of hydrofluoric acid, and then heat the solution on a hot plate, adding 3 ml of nitric acid dropwise. Dilute the solution to 100 cm³ with distilled water. When hafnium is determined, add 2 g of diammonium titanium hexafluoride{(NH₄)₂-TiF₆} before dilution. Working standard solutions are prepared by adding the stock standard solutions of hafnium, molybdenum, and vanadium into niobium solutions. When hafnium is determined, add 2 g of (NH₄)₂TiF₆ and the alloying elements in amounts corresponding to those in sample solutions into the working standard solutions. The tolerable amounts of hydrofluoric acid were 2.9 M, 2.1 M, and 3.1 M and those of nitric acid were 1.0 M, 1.6 M, and 1.6 M for hafnium, molybdenum, and vanadium, respectively. It was found that (NH₄)₂TiF₆ greatly increased the sensitivity for hafnium determination. Niobium showed minus effect for hafnium and plus effect for molybdenum and vanadium. The atomic absorption of molybdenum

and vanadium were not influenced by the presence of 20 % of each alloying element, while the atomic absorption of hafnium was given plus effect by 20 % of zirconium, iron, cobalt, nickel, manganese, chromium or vanadium and minus effect by 20 % tungsten. The analytical values of hafnium, molybdenum, and vanadium in niobium-based alloys by this method showed a good agreement with those by X-ray fluorescence analysis. The lower limits of determination ($S/N=2$) were 0.05, 0.001, and 0.002 % and the relative standard deviation were 3, 1, and 1.5 % for hafnium, molybdenum, and vanadium, respectively.

(Received June 13, 1984)

Keyword phrases

hafnium, molybdenum, and vanadium in niobium-based alloys; atomic absorption spectrometry of hafnium, molybdenum, and vanadium; increase in sensitivity for hafnium by diammonium titanium hexafluoride.

X線メスバウアースペクトロメトリー用後方散乱型 ガスフロー比例計数管の動作特性

野村 貴美[®], 氏平 祐輔^{*}

(1984 年 6 月 14 日受理)

後方散乱型ガスフロー比例計数管を用い、共鳴散乱 X 線 (6.4 keV) を検出して X 線メスバウアースペクトルを測定するシステムの動作特性を検討した。X線検出器で発生したパルスの増幅、 γ 線源と試料との距離、検出器内のアノード間の距離を変えて散乱 X 線のエネルギースペクトルを測定し、共鳴散乱 X 線とバックグラウンドとの比を改善するための条件を検討した。アルゴン+メタンのガスフロー比例計数管では共鳴散乱 γ 線 (14.4 keV) の光電ピークははっきり観測されなかったが、鉄の共鳴散乱 X 線 (6.4 keV) とそのエスケープピーク (~3.4 keV) 及び共鳴散乱 X 線を含む連続した X 線が観測された。X 線メスバウアースペクトロメトリーを 3 % ケイ素鋼板及びクロム処理鉄板の表面分析に応用し、更に転換電子メスバウアースペクトロメトリーを併用して、表面層の状態を考察した。

1 緒 言

固体表面層のメスバウアースペクトルは γ 線を共鳴吸収した後、内部転換過程によって試料表面から放出される内部転換電子、オージェ電子などを検出する転換電子メスバウアースペクトロメトリー (CEMS) 又は固有 X 線を検出する X 線メスバウアースペクトロメトリー

(XMS) によって測定できる¹⁾²⁾。CEMS では数十~数百 nm の表面層の、又 XMS では数百 nm~数十 μ m の表面層のメスバウアースペクトルが得られる。現在 CEMS による表面層の化学状態の分析は著しく発展してきたが³⁾⁴⁾、XMS については共鳴散乱 X 線の放出確率が小さいために、ほとんど応用が行われていない。⁵⁾⁶⁾ Fe では 14.4 keV の γ 線共鳴吸収率を 1 とすると γ 線が再放出される確率が 0.1、内部転換過程による 7.3 keV の

^{*} 東京大学工学部: 113 東京都文京区本郷 7-3-1

K殻電子の放出確率が0.79, 5.5 keV, 6.3 keVのKLL及びKLMオージェ電子の放出確率が0.53, 6.4 keVの K_{α} X線の放出確率が0.28である¹⁾。

数百nm厚さ(転換電子の飛程に相当する厚さ)以下の試料について透過メスbauer spectroメトリー(TMS)と比較すると, CEMSは $\pi\alpha$ 倍(α :内部転換係数), つまり電子のエネルギー損失がないとすると約25倍の感度を有する²⁾。XMSは K_{α} X線の蛍光効率が $W_K=0.34$ なので, TMSの $\pi\alpha W_K(=8.6)$ 倍の感度となる。又XMSは, TMSのような試料調製を必要としない。XMSではX線回折分析(XDA)によって得られる厚みと同じ厚さの層のメスbauer核種の状態が容易に解析できる。著者らはXMSの有用性を, 検出器の改良, 測定条件の再検討, 実際試料への応用などを含め考察した。

2 実験

2.1 XMS用ガスフロー検出器

試料表面で共鳴散乱されたX線の検出には計数効率の点から検出立体角が 2π までとれる後方散乱型の比例計数管の利用が望ましい。それゆえ, 既報³⁾に報告したCEMS用薄型ガスフロー比例計数管の前方に内径1.2cmの鉛, 銅, アルミニウム製のコレクターを設置し, フローガスとして常法どおりアルゴン(90%)+メタン(10%)を流し, X線検出器とした。

γ 線源には約 1.8×10^7 Bq (0.5 mCi) (New England Nuclear 社製), 3×10^8 Bq (8 mCi) 及び 5.6×10^8 Bq (15 mCi) (Amersham International Ltd. 製)の $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を用いた。

^{57}Fe 濃縮ステンレス鋼{アイソマーシフト(I.S.)= -0.09 mm s^{-1} }を吸収体とし, $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ の線源(I.S.)= 0.11 mm s^{-1})を停止させた状態(半共鳴状態)をメスbauer共鳴状態とし, 線源を等加速度で最大に振動させ, メスbauerスペクトルにステンレス鋼のピークがほとんど現れないような状態を非共鳴状態と定義した。ドップラー速度は $\alpha\text{-Fe}$ を用いて校正した。

3 結果及び考察

3.1 ^{57}Co 線源から放射されるX線などの除去

アルミニウムを蒸着したマイラー窓を持つガスフロー比例計数管にアルゴン(90%)+メタン(10%)を流してX線を検出するとバックグラウンドが高く, XMスペクトルが得られなかった。 ^{57}Co 線源のマトリックスであるロジウムの K_{α} X線(20.2 keV), ^{57}Co の電子捕獲壊変生成物である ^{57}Fe の K_{α} X線(6.4 keV), ^{57}Co 線

源の周囲に遮へいのために置いた鉛の K_{α} X線(80 keV), 及びコンプトン散乱 γ 線やX線が入射窓から検出器に入るためと考えられる。

試料に入射する14.4 keVの γ 線を減少させることなく, 6.4 keV付近の非共鳴散乱X線を検出器に入射しないようにするため入射窓にフィルターを置くことにした。6.4 keV付近の最適な遮へい材としてメチルメタアクリル樹脂が一般に用いられるが, 実際に種々の厚さのメチルメタアクリル板を 1.8×10^7 Bqの $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源に密着させ, 線源から放射されるX線のエネルギースペクトルをSi(Li)半導体検出器によって測定した。Fig. 1のとおり, $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源から14.4 keVの γ 線のほかにロジウムの K_{α} X線(20.2 keV), K_{β} X線(22.7 keV)及び鉄の K_{α} X線(6.4 keV), K_{β} X線(7.0 keV)が放射されていることが確かめられた。又122 keVの γ 線などのコンプトン散乱線が, 低エネルギー部分に連続して存在することが分かった。線源と検出器の間にマイラー膜のみを置いた場合に14.4 keVの γ 線の強度に対し, 鉄のX線(K_{α} と K_{β})の強度は, 1.44倍, ロジウムの K_{α} X線の強度は0.28倍であった。厚さ1mmのメチルメタアクリル樹脂板を線源と検出器の間に挿入すると鉄のX線の強度は0.40倍になった。鉄X線の減衰はほぼ計算値⁴⁾(0.25)と同じ0.28になった。4mm厚さのメチルメタアクリル樹脂板を置くと6.4 keVのX線ピークはほとんど完全に除去された。

Fig. 1 Emission spectrum obtained for $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source covered with 1 mm Lucite filter
Detector: Si(Li) semiconductor

3.2 入射窓の厚さによる散乱X線スペクトルの変化

ガスフロー型比例計数管のアルミニウム蒸着マイラー窓に厚さの異なるメチルメタアクリル樹脂板を密着して

置き、アノード線が 2 cm 間隔で張ってある検出器で得られる散乱 X 線のスペクトル変化を調べた (Fig. 2). γ 線源には 3×10^8 Bq の ^{57}Co (Rh) を、試料にはアルミニウムはくはく ^{57}Fe 濃縮ステンレス鋼 (1×1 cm) を接着させたものを用い、両者の距離を 5 cm とした。メチルメタアクリル樹脂板がないと、鉄の K_{α} X 線 (6.4 keV) と ^{57}Co の γ 線 (14.4 keV) のピークが分離しなかったが、厚さ 1 mm のメチルメタアクリル樹脂板を入射窓の直前に置くだけで両者のピークは完全に分離した。メチルメタアクリル樹脂板の厚さを 1 mm から 2 mm に増すと、計算から予測されるとおり 6.4 keV のピーク強度が減少したが、厚さを 2 mm から 3 mm に増しても 6.4 keV のピーク強度は計算値まで減少しなかった。検出器内で 6.4 keV 付近の X 線がかなり生じていることを示している。

Fig. 2 Variation of the energy distribution of 6.4 keV X-ray and 14.4 keV γ -ray with the thickness of Lucite filter placed in front of the window of the proportional detector

Window: ○ 1 mm Lucite (off resonance), ⊙ 2 mm Lucite (off resonance), + 3 mm Lucite (off resonance), ● 3 mm Lucite (on resonance)

γ 線源と試料を 6 cm から 12 cm に離すと全カウント数は約 1/4 に減少したが、全カウント数に対する共鳴散乱 X 線の割合 (S/N 比) は約 1.4 倍に増加した (Fig. 3). 遮へいのため γ 線源の周囲に置いた鉛を除くと、バックグラウンドは約 20 % 減少した。斜め方向

から検出器に入射する散乱 γ 線や X 線が 20 % 近くあることを示している。測定時間を短くするため検出器と線源を近づけて通常測定が行われるが、この場合にコリメーターの径をしぼり、その厚みを増して散乱 γ 線や X 線が検出器に入射しないよう工夫する必要がある。

Fig. 3 Variation of the count ratio of resonant X-ray to the total with the distance between the source and the sample

Window: 2 mm Lucite

3.3 共鳴散乱 X 線のエネルギースペクトル

ステンレス鋼を試料とし、メスバウア-共鳴状態及び非共鳴状態において得られた散乱 X 線のエネルギースペクトルを Fig. 4~7 に示した。Fig. 4 は 5.6×10^7 Bq の ^{57}Co 線源を用い、厚さ 3 mm のメチルメタアクリル樹脂板の窓を通して、線源から 10 cm 離れた試料に γ 線を入射させたとき得られた散乱 X 線エネルギースペクトルである。

共鳴状態で得られたスペクトルから非共鳴状態で得られたスペクトルを差し引くと、正味の共鳴散乱 X 線のエネルギースペクトルが得られる。14.4 keV の共鳴散乱 γ 線ピークははっきり現れなかった。6.4 keV のピーク及び 6.4 keV より低エネルギー側に共鳴散乱 X 線が含まれていた (Fig. 4, 5)。共鳴 X 線ピークが低エネルギー側にすそを引くのは、試料より放射された共鳴散乱 X 線が、アルゴン-メタンの励起やイオン化あるいは検出器の壁などでエネルギー損失を受けたためと考えられる。

ロジウムの K_{α} X 線や K_{β} X 線のエネルギーは 20 keV 以上なので検出器の厚さ 1 cm のアルゴンでは 2.4 % しか吸収されないため、これら X 線のピークはエネルギースペクトルに現れない。ロジウムの X 線 (20.2, 22.7 keV) は 122 keV, 136 keV の ^{57}Co の γ 線と同様に、検出器内でコンプトン散乱し、エネルギーを失う

Fig. 4 Energy spectra of X-ray generated by the ^{57}Fe enriched stainless steel sample and detected with a gas flow counter

Distance between 2 wire anodes is 2 cm. Distance between 5.6×10^7 Bq source and sample is 10 cm.

Fig. 5 Energy spectra of X-ray scattered from ^{57}Fe enriched stainless steel

Distance between anodes in the gas flow counter is 3 cm. Distance between sample and 5.6×10^7 Bq source is 7 cm.

ので十数 keV 以下のエネルギー部のバックグラウンドとなる。122 keV, 136 keV の γ 線によるバックグラウンドは波形成形弁別器で除去できる⁹⁾。XMS 用の γ 線

源のマトリックスにはメチルメタクリル樹脂で効果的に遮へいされる固有X線を有する原子番号 26 以下の金属を用いることが、バックグラウンドを軽減する点から望まれる。

2 本のアノード (直径 $30 \mu\text{m}$ のタングステン線) の間隔が 2 cm 及び 3 cm の場合X線エネルギースペクトルは Fig. 4, 5 のようになった。3 cm の間隔にアノードを張った検出器のほうが入射 γ 線 14.4 keV 付近のカウン数が少なかったが、共鳴散乱X線の検出効率も低くなった。アノード間隔を 3 cm に離すとアノードが試料を見込む立体角が小さくなるため散乱X線の検出効率が低下したと考えられる。検出器のアノード間にリタード電極を取り付けると入射 γ 線によるバックグラウンドは減少したが⁹⁾、散乱X線の検出効率も低下している。共鳴散乱X線のエネルギー分布が正確に把握できれば、共鳴X線を含むエネルギー領域だけを波高弁別できるので、入射 γ 線の強度が減少しなくても XMS には支障はない。

高い計数効率が得られたアノード間隔 2 cm の検出器を用いて共鳴散乱X線を検出することにした。 γ 線源を試料に近づけたときこの検出器で得られたエネルギー分布を Fig. 6 及び Fig. 7 に示した。Harwell 社製の加振器 (ASM 200) に 3×10^8 Bq の $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源を取り付けて得られたX線スペクトルが Fig. 6 であり、Austin Science Associate 社製の加振器 (MSA 600) に 5.6×10^8 Bq の $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源を取り付けて得られたX線スペクトルが Fig. 7 である。 γ 線源の強度、加

Fig. 6 Energy spectra of X-ray scattered from ^{57}Fe enriched stainless steel

Distance between anodes in gas flow counter is 2 cm. Distance between sample and 3×10^8 Bq $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source is 4 cm.

Fig. 7 Energy spectra of X-ray scattered from 57-Fe enriched stainless steel

Distance between anodes in proportional counter is 2 cm. Distance between sample and 5.6×10^8 Bq 57-Co(Rh) source is 5 cm.

振器, γ 線源周囲に存在する物質などによってX線スペクトルの強度比が変化した。共鳴散乱X線 (6.4 keV) のピークより約 3 keV 低い, 3.4 keV のピークは 6.4 keV のエスケープピーク {アルゴンの K_{α} X線, K_{β} X線のエネルギー (2.96 keV, 3.19 keV) を差し引いたエネルギー値} と考えられる。

市販されている散乱X線メスパウアースペクトル測定用ガスフロー比例計数管 (箱型, $14 \times 10 \times 3$ cm³)¹⁰⁾ は有感部の体積が大きく計数管の厚みが厚いためバックグラウンドが高く, 共鳴状態と非共鳴状態でX線スペクトルに差をはっきり出すことはできなかった。

3.4 3% ケイ素鋼板の XM スペクトル

Fig. 8 に 3% ケイ素鋼板で得られた XM と CEM スペクトルを, Table 1 に得られたメスパウアーパラメーターを示した。XM スペクトルは厚さ約 15~20 μ m の表面層¹¹⁾¹²⁾ のメスパウアースペクトルであり, CEM スペクトルは約 0.3 μ m の表面層のメスパウアー

Table 1 Mössbauer parameters of iron+silicon (3%) steel obtained by CEMS and XMS

Mode	Peak position	Intensity of peak, %	FWHM/(mm/s)	H_{is} (kGc)
CEMS	p1, p6	21 $\pm$ 2	0.88 $\pm$ 0.05	333 $\pm$ 3
	p2, p5	20 $\pm$ 2	0.64 $\pm$ 0.04	
	p3, p4	10 $\pm$ 2	0.60 $\pm$ 0.07	
XMS	p1, p6	24 $\pm$ 3	0.89 $\pm$ 0.06	325 $\pm$ 6
	p2, p5	18 $\pm$ 3	0.84 $\pm$ 0.09	
	p3, p4	8 $\pm$ 3	0.69 $\pm$ 0.10

Fig. 8 Conversion electron Mössbauer (CEM) and scattering X-ray Mössbauer (XM) spectra of iron+silicon (3%) steel obtained by using helium+methane (10%) and argon+methane (10%) gas flow proportional counters, respectively

*: Experimental data, |: Fitted Lorentzian

スペクトルである。ケイ素鋼のピーク半値幅は純鉄に比べて約 2 倍に広がった。XM スペクトルのピーク強度比が 3:2:1:1:2:3 となっているのでこの厚さの表面層では内部磁場の主軸がランダムに配向していると結論できる。

3.5 クロム処理した鉄の表面酸化層の XM スペクトル

鉄板を塩化クロミル (CrO_2Cl_2) にさらしても反応しないが, 塩化クロミルと水蒸気の系中で加熱すると鉄表面がクロムの酸化物で覆われた。この試料表面を XMS 及び CEMS で測定した結果を Fig. 9 に, 得られたメスパウアーパラメーターを Table 2 に示した。I. S. が

Table 2 Mössbauer parameters of chromium treated iron prepared by exposing iron to chromyl chloride and water vapors at 300 °C for 9 h and heating it at 800 °C in reducing atmosphere (95% N_2 + 5% H_2) for 5 h

Mode	I. S./(mm/s) [†]	FWHM/(mm/s)	Intensity, %	Compound
CEMS	0.69 $\pm$ 0.02	0.50 $\pm$ 0.03	36 $\pm$ 7	FeO
	1.17 $\pm$ 0.01	0.41 $\pm$ 0.02	64 $\pm$ 6	FeCr_2O_4
XMS	0.72 $\pm$ 0.03	0.49 $\pm$ 0.04	43 $\pm$ 8	FeO
	1.22 $\pm$ 0.04	0.42 $\pm$ 0.03	57 $\pm$ 7	FeCr_2O_4

[†] Standard: αFe

Fig. 9 CEM and XM spectra of iron compound formed by exposing iron to chromyl chloride and water vapor at 300 °C for 1 h and heating it at 800 °C in the reducing atmosphere (95 % $\text{H}_2 + 5\text{H}_2$) for 5 h

*: Experimental data, |: Fitted Lorentzian

0.7 mm s^{-1} はウースタイト (FeO) の鉄(II)に相当するピークであり、I. S. が 1.2 mm s^{-1} は正スピネルのクロム酸鉄 (FeCr_2O_4) の鉄(II)に相当するピークである。CEM スペクトル及び XM スペクトルにおけるウースタイトとクロム酸鉄のピークの相対強度比がそれぞれ 36 : 64 及び 43 : 57 であったことから、クロム処理層は最表面層から深層へ向かってクロム酸鉄の割合が減少し、ウースタイトの割合が増加する混合物の層で形成されていることが分かった。

4 結 語

後方散乱型ガスフロー比例計数管を用いた XMS では、散乱 X 線の検出効率が高いにもかかわらず、XM スペクトルを得にくかった。X 線スペクトルが γ 線源の構成や材料、線源と試料との距離、比例計数管のパルス増幅の仕方によって変わってしまい、又 S/N 比が低いため測定条件を適切に設定しないと XM スペクトルの測定が難しい。

XMS の感度は、CEMS に比べ蛍光効率倍だけ小さいが、 6.4 keV の共鳴散乱 X 線は試料中約 $15\text{ }\mu\text{m}$ (7.3 keV の転換電子の飛程の約 50 倍) の深さから脱出できるので、共鳴散乱 X 線を有効に検出すれば、CEMS より短い時間で XM スペクトルが測定できる。又 XDA

で測定される厚さと同程度の表面層のメスバウアースペクトルが得られるので、XMS を XDS と併用すれば $15\text{ }\mu\text{m}$ の表面層の化学状態が詳細に非破壊分析できる。

3 % ケイ素鋼板の試料を提供された東京大学工学部金属工学科関 史江氏に感謝する。

文 献

- 1) 氏平祐輔, 野村貴美: ぶんせき, **1978**, 555.
- 2) K. R. Swanson, J. J. Spijkerman: *J. Appl. Phys.*, **41**, 3155 (1970).
- 3) Y. Ujihira: Proceedings of International Conference on the Application of Mössbauer Effect (1981, Jaipur, India), p. 166 (1982), (Indian National Science Academy, New Delhi).
- 4) 氏平祐輔: *Isotope News*, **1982**, 6.
- 5) 佐野博敏, 片田元己: 化学総説, **29**, 63 (1980).
- 6) 野村貴美, 氏平祐輔: 分化, **33**, T81 (1984).
- 7) M. L. Järvinen, H. Spilä: Proceedings of International Conference on the Application of Mössbauer Effect (1983, Alma-Ata, USSR).
- 8) *ICRU Report*, **17**, p. 26 (1970), (International Commission on Radiation Units and Measurements, Washington).
- 9) Y. Isozumi, D. I. Lee, I. Kádár: *Nucl. Instr. Meth.*, **120**, 23 (1974).
- 10) C. M. Yagnik, R. A. Mazak: *Nucl. Instr. Meth.*, **114**, 1 (1974).
- 11) Y. Fujio: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 1850 (1973).
- 12) J. H. Terrell, J. J. Spijkerman: *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 11 (1968).

☆

Working characteristics of gas flow proportional counter designed for X-ray Mössbauer spectrometry. Kiyoshi NOMURA and Yusuke UJIHIRA (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113)

Thin proportional counter for scattering Mössbauer spectrometry (CEMS and XMS) was constructed and the working characteristics were studied to find the optimal condition for the effective detection of the resonant scattered X-ray. The variation of energy spectrum of scattered X-ray was analyzed as a function of the distance between γ -ray source and the sample and the distance between two wire anodes stretched parallel in the detector. Although photo peaks of resonant X-ray reemitted from the sample surface did not appear clearly in the photon spectrum, the photo peak and escape peak due to resonantly reemitted X-ray and continuous X-ray were observed. The most strong resonant X-ray was found at energies lower than that of Fe X-ray. With the newly designed proportional counter, scattering Mössbauer spectra of iron+silicon (3 %) steel and chromium coated steel were measured and the magnetism and chemical composition of the steel surface layers were analyzed.

(Received June 14, 1984)

Keyword phrases

a proportional counter for X-ray Mössbauer spectrometry; energy spectra of X-ray scattered from 57-Fe enriched stainless steel; conversion electron

Mössbauer and scattering X-ray Mössbauer spectra of 3 % silicon and iron steel and chromium coated iron; argon and methane gas flow counter of back scattered type.

%%

☆

☆