熱中性子-即発 γ 線スペクトロメトリー による耐熱合金及びフライアッシュ中の ホウ素の定量

米沢伸四郎^⑧, 東條隆夫, 小森卓二*

(1986 年 3 月 20 日受理)

1 ま え が き

ホウ素と熱中性子との反応 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ の断面積は 3838 バーンと非常に大きい。この反応を利用した微量ホウ素の定量法としては α 粒子トラック法¹⁾ 及び即発 γ 線測定法^{2)~7)} などがある。原子炉の中性子ビームを利用し、 ^7Li の 478 keV 即発 γ 線を測定する即発 γ 線スペクトロメトリーは、高感度で非破壊法であるなどの利点があり、種々の分析例が報告されている⁶⁾⁷⁾。著者らは日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3 に設置した中性子捕獲 γ 線実験装置 (NCGF)⁸⁾ を用い、クロム、ニッケル及び塩素を内標準とする微量ホウ素の定量法を検討し、高温ガス炉用耐熱合金及びフライアッシュ中のホウ素の定量に適用した。

2 分析方法

NCGF (neutron capture gamma-ray facility)⁸⁾ : 日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3 (二酸化ウラン重水減速冷却型) の水平実験孔 (H-6 孔) に NCGF を設置した。本装置の詳細は既報⁸⁾ に示されているが、その概略を以下に記す。本実験装置の配置図を Fig. 1 に示す。中性子ビームの直径は 40 mm であり、試料の照射位置 (検出器から 40 cm) における熱中性子束は $8.0 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、カドミウム比 (金) は 21 である。 γ 線スペクトロメーターとしてはコンプトンバックグラウンドの低減化のため、コンプトン抑制型スペクトロメーターを用いた。これは Ge 検出器 (スペクトロスコピー検出器) とサイドホール付きウエル型 NaI (Tl) 検出器 (コンプトン遮へい検出器) を用いた反同時 γ 線スペクトロ

Fig. 1 Schematic view of neutron capture gamma-ray facility⁸⁾

メーターである。分析はポリスチレン製試料容器 (12 ϕ $\times$ 24 mm) に入れた試料を 1000 秒間中性子照射を行いながら γ 線スペクトルを測定する方法で行った。

標準試料：ホウ素、クロム、ニッケル及び塩素の標準溶液を用い、クロム内標準試料 (B/Cr 比 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$)、ニッケル内標準試料 (B/Ni 比 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$) 及び塩素内標準試料 (B/Cl 比 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$) を調製し、これらをホウ素量として 10~500 μg 相当分を試料容器に採り、分析に用いた。

3 結果及び考察

3.1 ホウ素定量法の検討

本実験により得られた即発 γ 線スペクトルの一例を Fig. 2 に示す。ホウ素の 478 keV γ 線のピークはドブラー効果により、通常の γ 線の約 10 倍の広がりをもつピークで、その半値幅は 14 keV (水溶液試料) であった。空のポリスチレン製試料容器の即発 γ 線スペクトル (Fig. 2 下段) では中性子と試料容器との反応による γ 線、及び試料容器による散乱中性子と試料容器周辺物質との反応で発生した水素、炭素、ナトリウム及びホウ素に起因する γ 線が観察された。このため、測定試料中のホウ素のピーク面積は、空容器のナトリウムとホウ素のピーク面積 (475+478 keV) をバックグラウンドとして差し引いた。

即発 γ 線スペクトロメトリーによるホウ素定量法として、i) ホウ素標準試料を用いる方法⁶⁾⁷⁾, ii) 中性子反応断面積が良く知られている物質をモニターとして用いる方法⁶⁾, iii) 内標準法⁴⁾ がある。ここでは本実験装置の熱中性子束が $8.0 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と低く、中性子ビームの直径が小さいことから、試料中のマトリックス及び熱中性子束の変動の影響を小さくするため、内標準法を用いた。内標準用の元素としては、i) 中性子反応

* 日本原子力研究所東海研究所：319-11 茨城県那珂郡東海村

Fig. 2 Prompt gamma-ray spectra of fly ash, high-temperature alloy and polystyrene sample container

Fly ash: NBS SRM 1633 0.8434 g + NH_4Cl 0.1238 g; High-temperature alloy: JAERI-R4 0.7098 g

断面積が正確でその値が大きい, ii) 放出率の高い γ 線が得られ, その γ 線のエネルギーがホウ素の 478 keV と離れている, iii) 中性子捕獲 γ 線スペクトルが単純である, iv) 溶解が容易でホウ素と安定に溶液として共存する, などを考慮してクロム, ニッケル及び塩素を選びそれらを検討した. 本実験装置の中性子ビームのカドミウム比(金)は 21 と大きく, 測定試料のマトリックスの違いによる中性子スペクトルの変化が小さいことと, 試料調製が容易なことから標準試料としては水溶液を用いた. 水溶液試料を用いることにより, 中性子の散乱及び水中の水素の中性子捕獲 γ 線などのため, バックグラウンド計数値が約 25% 増加した. このため, 標準試料のホウ素のピーク面積は, ホウ素を含まない水溶液試料の計数値をバックグラウンドとして差し引いた.

内標準法で各標準試料の即発 γ 線スペクトルの測定から得られた検量線の一例を Fig. 3 に示す. 定量に使用した γ 線はホウ素 478 keV, クロム 749, 835 keV, ニッケル 465 keV, 塩素 789, 1165 keV であり, Fig. 3 にはその一部を示す. ホウ素と各内標準元素の重量比に対する γ 線のピーク面積の比は, 良い直線関係が得られた. 本内標準法では, 実験中の中性子スペクトルの変動がホウ素と各内標準元素のピーク面積比を変化させ, ホウ素の定量誤差の一因となる. このため同一標準試料を用い, JRR-3 における運転サイクル(1サイクルは 2 週間連続運転, 1 週間休止)の 3 サイクル内でのホウ素と各内標準元素のピーク面積比の変動を測定した結果, それは 10% 以下であった.

Fig. 3 Calibration curves

Used gamma-ray peaks (keV): B 478, Cr 749, Ni 465, Cl 1165

3.2 耐熱合金及びフライアッシュ中のホウ素の定量

クロム及びニッケル内標準法により高温ガス炉用耐熱合金標準試料⁹⁾中のホウ素を定量した. これらの試料は鉄, ニッケル及びクロムを主成分とする合金で, マトリックスのクロムとニッケルを内標準として用い, ホウ素を定量した. チップ状の試料 0.5~7 g を試料容器に量り取り, その即発 γ 線スペクトルを測定した. 試料中のクロム及びニッケル含量は表示値⁹⁾を用いた. 耐熱合金標準試料の即発 γ 線スペクトルの一例を Fig. 2 中段に, その分析結果を Table 1 に示す. 表中クロム内標準法による分析値はクロムの 2 種類の γ 線 (749, 835 keV) より求めた値の平均値を示した. JAERI-R4

と R7 試料を用い、それぞれ5回の繰り返し測定による相対標準偏差を求めた。その結果クロム及びニッケル内標準法によるホウ素定量値の相対標準偏差として、JAERI-R4 で 5.7(Cr), 3.1(Ni)%, 及び JAERI-R7 で 8.8(Cr), 11(Ni)% が得られた。又 Table 1 に JAERI-R4 及び R7 について、各々5及び8個の試料の分析を行った結果をも併せて示した。これらの結果から分析精度はニッケル内標準法のほうがクロム内標準法よりやや優れているが、他の分析法による分析値⁹⁾と比較した場合、ニッケル内標準法による値はやや高い値が得られた。これは定量に使用したニッケルの 465 keV γ 線とホウ素の 478 keV γ 線が一部重なり合っているためと思われる。この結果耐熱合金中のホウ素の定量にはクロム内標準法が適当であった。ホウ素とニッケルの γ 線のピークが一部重なり合っていることから、耐熱合金中のホウ素の検出限界はニッケルにより支配される。本実験条件による耐熱合金中のホウ素の検出限界をホウ素を含まないニッケル溶液 (Ni 100 mg/2 ml) の即発 γ 線スペクトルから検討した。ホウ素の γ 線のエネルギーに相当する部分の計数値の標準偏差の3倍 (3σ) をホウ素のピーク検出限界として、ニッケル中のホウ素の検出限界を求めた結果、B/Ni 比で 1.5×10^{-5} であった。耐熱合金中のニッケル含量 (30~75%) と、又実際の標準試料の分析結果から、耐熱合金中の 10 ppm 以上

のホウ素が検出可能であった。試料容器からのバックグラウンドを一層下げることにより、更に検出限界を下げる事が可能である。

塩素内標準法によるフライアッシュ標準試料 (NBS SRM 1633) の分析結果を Table 1 に、又その即発 γ 線スペクトルを Fig. 2 上段に示す。ここでは内標準用の塩素として塩化アンモニウムを用い、これを試料に対して 1:0.15~1.1 の割合で混合し、その 1.0 g を量り取り分析した。Table 1 中の定量値は塩素の2種類の γ 線 (789, 1165 keV) から求めた値の平均値を示す。4個の試料の定量値の相対標準偏差は 4.3% であった。同位体希釈 MS¹⁰⁾、及び熱中性子-即発 γ 線スペクトロメトリーを用いた他の研究者による定量値⁶⁾と比較した結果、ここで得た定量値はこれらの値と8%以内で一致した。

終わりに、本実験に際して種々援助いただいた本研究所桜井 裕博士、白井英次氏及び河原崎雄紀博士に感謝する。

(1979年6月、第16回理工学における)
同位元素研究発表会において一部発表)

文 献

- 1) R. L. Fleisher, P. B. Price, R. M. Walker : "Nuclear Tracks in Solids", p. 510 (1975), (Univ. of California Press, Berkeley).
- 2) 日下 譲, 辻 治雄, 柴川政彦: 日化, **88**, 1006 (1967).
- 3) Y. Furukawa, M. Koyama, M. Yuki : *Radioisotopes*, **16**, 499 (1967).
- 4) T. L. Isenhour, G. H. Morrison : *Anal. Chem.*, **38**, 167 (1966).
- 5) R. Henkelmann, H.-J. Born : *J. Radioanal. Chem.*, **16**, 473 (1973).
- 6) E. S. Gladney, E. T. Jurney, D. B. Curtis : *Anal. Chem.*, **48**, 2139 (1976).
- 7) M. P. Failey, D. L. Anderson, W. H. Zoller, G. H. Gordon, R. M. Lindstrom : *Anal. Chem.*, **51**, 2209 (1979).
- 8) 東條隆夫, 米沢仲四郎, 小浦 茂, 荒井清明, 小森卓二: JAERI-M 8791 (1980).
- 9) 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会編: JAERI-1249 (1977).
- 10) 田村修三: 質量分析, **21**, 283 (1973).

☆

Determination of boron in refractory alloys and fly ash by thermal neutron-prompt gamma-ray spectrometry. Chushiro YONEZAWA, Takao Tojo and Takuji KOMORI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11)

The analytical method for the determination of trace amounts of boron was studied using a neutron capture gamma-ray facility (NCGF) installed at Japan Research Reactor No. 3 (JRR-3), JAERI.

Table 1 Analytical results

Sample	B contents, ppm		
	Cr int. std.	Ni int. std.	Cl int. std.
High-temperature alloy			
JAERI-R1 (68) ^{a)}	79	88	—
JAERI-R2 (33)	39	40	—
JAERI-R3 (115)	119	134	—
JAERI-R4 (111)	110±10 (n=5)	119±3.4 (n=5)	—
JAERI-R5 (49)	51	54	—
JAERI-R6 (<1)	ND	ND	—
JAERI-R7 (13)	15±0.8 (n=8)	15±0.7 (n=8)	—
JAERI-R8 (7)	ND	ND	—
JAERI-R9 (5)	ND	ND	—
	Fly ash		
NBS SRM 1633 ^{b)}	—	—	470±20 (n=4)

ND: not detected. a) Certified value⁹⁾; b) Reported value—490~497 ppm: thermal neutron-prompt gamma-ray spectrometry by Gladney *et al.*⁶⁾, 433 ppm: thermal neutron-prompt gamma-ray spectrometry by Failey *et al.*⁷⁾, 476 ppm: isotope dilution mass spectrometry¹⁰⁾

The prompt gamma-ray (478 keV) from the excited state of ${}^7\text{Li}$ produced in the reaction ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ was used for the determination of boron. To determine boron accurately, three internal standard methods were studied. More than ten ppm of boron in refractory alloy reference materials were determined by the internal standard methods of chromium and nickel. The analytical results by the latter was slightly high compared to that by the former, and the former was found to be suitable for the boron analysis in refractory alloys. The boron content in the reference material of fly ash was determined by the internal standard method of chlorine. The analytical results obtained by this method were in good agreement with those by both the isotope dilution mass spectrometry and the other thermal neutron-prompt gamma-ray spectrometry made by other workers.

(Received March 20, 1986)

Keyword phrases

determination of boron; thermal neutron-prompt γ -ray spectrometry; refractory alloy; fly ash; chromium internal standard method; nickel internal standard method; chlorine internal standard method.

X線吸収端微細構造分析法による 酸性水溶液中のジルコニウム(IV) の局所構造の研究

小川信明*, 阪根英人, 宮永崇史,
松林信行, 池田重良**

(1986年3月22日受理)

1 緒言

近年, X線吸収端微細構造 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 分析法は, 溶液, アモルファスなどの近距離秩序の解明に広く利用されてきた¹⁾. 更に, 感度の向上と測定時間の短縮のために光源とし

て, シンクロトロン放射 (SR) 光を用いる方法も, 発展してきた²⁾. この方法は, 低濃度溶液の溶存構造を知るのに有効な方法であると思われる.

水溶液中で複雑な挙動をする, ジルコニウム(IV)の溶存状態は, 種々の方法で研究されている^{3)~10)}. 構造を決める最も有力な方法の一つである XRD 法では, 酸性水溶液中で, $\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造との比較から, Zr^{4+} や ZrO_2^{2+} ではなく, 4 量体 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8\text{16H}_2\text{O}]^{8+}$ として又は他の多量体として存在することが報告されている⁴⁾⁸⁾. しかし, これまでのところ低濃度の下限は, 1~0.5 M 程度であった⁴⁾⁸⁾. そして低濃度領域では, 低重合体が存在することが予想される^{3)~10)}.

そこで, 本研究では 0.5 M 以下の濃度のジルコニウム(IV)の酸性溶液中の溶存構造を, EXAFS 分析法を用いて検討した.

2 実験

ジルコニウム(IV)の水溶液は, 二塩化酸化ジルコニウム(IV)八水和物 ($\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 三津和化学, 特級)より調製し, 特に断わらないかぎり, 12日以上室温で保存したものをを用いた¹¹⁾. この 0.1 M 溶液は, 1年以上透明で見掛け上変化しなかった. 他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた.

EXAFS の測定は, 高エネルギー研究所の BL10B の EXAFS 実験施設で行った. 光源として SR 光 (2.5 GeV) を用い, 分光結晶は, チャンネルカットの Si (311) 面を用い, ジルコニウムの K 吸収端を測定した (その他, SR 光及び BL10B については, 文献 12 を参照). 又, 溶液用セルには, ポリエチレンフィルム {0.1 M ジルコニウム(IV) 溶液に対して, セル長さ 10 mm} を用いた. 固体サンプルは, 結晶を粉末にしたものを接着テープに塗布して測定に供した. 測定時間は, 1 試料 20 分程度であった.

EXAFS の解析法については, ほかで報告した方法¹³⁾を用いた. すなわち, Stern らの導いた理論式¹⁴⁾を用い, これよりフーリエ変換法によって, X線吸収原子を中心とした動径分布関数を求め, 隣接原子の距離を定めた.

3 結果と考察

Fig. 1 の A は, $\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (粉末) の Zr-K 端の EXAFS のフーリエ変換スペクトルを示している. この試料については, Clearfield ら¹⁵⁾及び Mak¹⁶⁾による単結晶の XRD 法の解析から, ジルコニウム(IV)の 4 量体の単位構造 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8\text{16H}_2\text{O}]\text{Cl}_8$ を持つとされている.

* 秋田大学教育学部 : 010 秋田県秋田市手形学園町 1-1

** 大阪大学理学部化学科 : 560 大阪府豊中市待兼山町 1-1