放射活性化分析による高純度金属シリコン 中の銀およびヒ素の定量

後 藤 秀 弘* 天 野 恕* 井 上 泰*

Hidehiro Goto, Hiroshi Amano and Yasushi Inoue: Determination of Silver and Arsenic in High-Purity Metallic Silicon by Radioactivation Method: Silver and arsenic in high-purity metallic silicon were determined by radioactivation method. The sample was irradiated in a pile by a neutron flux of 4×10^{11} n/cm²•sec intermittently for 3 days. Then silicon was expelled by treating with hydrofluoric acid. From the residue after the sublimation of silicon tetra fluoride, silver was separated as silver chloride and arsenic was collected on manganese dioxide. Carrying the analysis on two kinds of samples, 0.249 ppm silver and 0.0034 ppm arsenic, and 0.372 ppm silver and 0.0616 ppm arsenic were found.

(Received September 22, 1959)

I. 緒 言

金属シリコン中の微量不純物の放射活性化分析についてはすでに数多くの報告がなされており⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾, 検出あるいは定量された元素は銀, 銅, 亜鉛, アンチモン, カドミウムなど 10 数種にのぼっている。

* 東北大学金属材料研究所

- (1) G.H.Morrison and J.F.Cosgrove: Anal. Chem., **27**(1955), 811.
- (2) A.Kant, J.P.Cali and H.D.Thompson: ibid, **28**(1956), 1867.
- (3) 一宮, 近藤, 野崎他: JRR-1 試用期間実験報告集, October (1958), 280.
- (4) 中井, 矢島, 藤井, 岡田: 分析化学, **8**(1959), 367.

著者らはさきに高純度金属シリコン中の銅, ガリウムおよびアンチモンの放射活性化分析⁽⁵⁾を実施したが, 今回さらにヒ素および銀の放射活性化分析を行ったのでその結果を報告する。

II. 分析対象核種の選定

ヒ素および銀の熱中性子による (n, γ) 反応の放射化断面積, 生成核種の半減期, 崩壊図式を調査した。

Table 1⁽⁶⁾ および Fig.1⁽⁷⁾ に示す如く, ヒ素は存在比

- (5) 天野: 本誌投稿中
- (6) 木村編: アイソトープ 応用技術講座 “放射線 データブック” (地人書館), 1957.
- (7) G.T.Seaborg et al: Table of Isotopes, Rev. Mod. Phys., **30**(1958), No.2, Part II.

100% の ^{75}As から 4.6 バーンの放射化断面積で半減期 26.5 時間の ^{76}As を生成する。 ^{76}As は Fig.1 の (a) に

Fig.1 Decay scheme for ^{76}As and ^{110m}Ag .

Table 1 Survey for nuclides produced by (n, γ) reaction of arsenic and silver.

Nuclide (per cent abundance)	Activation cross section (barn)	Nuclide produced	Energy of radiation (MeV)		Half life
			particle	Gamma transition	
^{33}As ^{75}As (100)	4.2	^{76}As	β^- : 2.965, 2.41, 1.76	0.549, 1.200 0.643	26.5 h
^{47}Ag ^{107}Ag (51.35)	44	^{108}Ag	β^- : 1.77	—	2.3 m
^{47}Ag ^{109}Ag (48.65)	m 2.8 g 110	^{110m}Ag ^{110}Ag	$m\beta^-$: 0.530, 0.080 0.31 $g\beta^-$: 2.24, 2.82	$m\gamma$: 0.116, 0.932 $g\gamma$: 0.66, 0.94	m 270 d g 24.2s

(放射化断面積 110 バーン, 半減期 24.2 秒) を生成する。

^{108}Ag と ^{110}Ag は半減期が短いので照射後試料を充分冷却してから処理し ^{110m}Ag を測定することとした。 ^{110m}Ag は Fig.1 の (b) に示す崩壊を行うのでヒ素の場合と同じく β^- 測定を実施することとした。

4×10^{11} n/cm 2 ・sec⁽⁸⁾ の熱中性子密度で 1 日 5 時間宛 3 日間照射した場合, 照射終了後 32 時間で残存する ^{76}As および ^{110m}Ag の放射活性度を計算した。

試料 1 g 中に 1 ppm の銀が存在するとすれば約 400 dpm の ^{110m}Ag , ヒ素は 0.1 ppm 存在していれば約 1100 dpm の ^{76}As を生成し, 分離の収率と測定効率を向上せしめれば充分定量可能であると考えられた。従つて定量に際しては銀およびヒ素の標準試料を試料と同時に照射し, 試料と全く同様に分離操作を実施して, 誤差を少なくする方

法をとることとした⁽⁵⁾。

III. 機器および試薬

1. 測定機器

β^- 測定には東芝製 1000 進 G.M 計数器を使用した。使用 G.M 管の窓厚は 1.4 mg/cm 2 であった。特徴 γ 線の確認に同じく 東芝製エネルギー分布直記装置を使用した。

2. 試薬

(i) 銀標準試料: 特級硝酸銀試薬を用いて銀 5 g/mL の溶液を調製した。この溶液 1 mL を定量ろ紙の截片 (径 11 cm のものの 4 分の 1) にしみこませて乾燥したものを銀の標準試料とした。

(ii) ヒ素標準試料: 特級亜ヒ酸ナトリウム試薬よりヒ素 1 g/mL の溶液を調製した。この溶液 1 mL をとつて銀の場合と同じく処理してヒ素の標準試料とした。

実験に用いた試薬はすべて化学用特級または一級のものであった。

IV. 実験およびその結果

1. 試料および標準試料の照射

高純度金属シリコン 2 種を 1.7514 g (No.1) と 1.1301 g (No.2) をはかりとり, 別々にポリエチレン製の袋に封入し, 日本原子力研究所, 東海研究所 JRR-1 原子炉中で 1 日連続して 5 時間宛 3 日

間出力 40 kW (約 4×10^{11} n/cm 2 ・sec) で照射した。

照射終了後試料を約 26 時間放置して短寿命の放射性核種を減衰させた後に分離操作を開始した。

2. 銀およびヒ素

の分離ならびに測定

前述の照射条件ならびに冷却条件では銅, ガリウム, アンチモンなどから生成した放射性核種も可成の強度で存在していると考えられたので, 分離方式は天野がアンチモンその他の放射化分析の際用いた方式を準用した。

試料を硝酸と弗化水素酸の混酸に溶かし, 硝酸を加えて数回蒸発乾涸したのち, 銀の担体を加える。アンチモンおよびヒ素を二酸化マンガン沈澱で捕集して他の元素から分離する。ろ液から塩化銀を沈澱させて銀の放射活性度を測定する。

二酸化マンガン沈澱は塩酸と過酸化水素でとかし, メチルバイオレット-ヨウ化アンモニウム法⁽⁵⁾でアンチモンとヒ素を分離する。ろ液中の有機物を硝酸で分解した後蒸発乾涸し, 残渣を塩酸にとかして磁製測定皿にうつして乾燥した後ヒ素の放射活性度を測定する。Fig.2 に分離系統図を示してある。

(8) 池田, 古畑, 他: JRR-1 試用期間実験報告集, October (1958), 273.

標準試料についても、試料についてと全く同じ操作を実施したものについて放射活性度を測定した。分離した各元

な減衰を示した。 γ 線の測定および β^- 粒子の最大エネルギーの測定は強度が低いため実施出来なかった。

Fig.2 Schematic diagram of separating method for arsenic and silver.

素部分について β^- 粒子の最大エネルギーの測定、特徴 γ 線の測定を実施して純度をたしかめた。

ヒ素の部分については β^- 粒子の最大エネルギーとして 3.01 MeV の値を得、また γ 線の測定の結果 0.55, 0.63, 1.19 MeV の 3 本を確認した。他にはピークらしきものを見なかった。さらに半減期を追跡した結果は Fig. 3 の如

Fig.3 Decay curves of separated As-fractions.

く良好な理論値との一致を示している。

2 種の試料より分離して得られた塩化銀沈澱は最初急激

Fig.4 Decay curves for Ag-fractions.

使用した。

3. 試料の分析結果

No.1 と No.2 の 2 種の高純度金属シリコンについて得られた銀およびヒ素の分析結果を Table 2 に示した。

No.1 は還元を充分に行った試料であり、No.2 は還元不良と思われる試料であつたが、銀については 0.249 ppm および 0.372 ppm と似通つた値を示しているに反し、ヒ素は 0.0034 ppm と 0.616 ppm と極めて異なつた値を示している。

V. 結 言

(1) 高純度金属シリコン中の銀およびヒ素の放射活性化分析を実施した。

Table 2 Analytical results for arsenic and silver in high purity silicon.

Sample (weight)	Arsenic (ppm)	Silver (ppm)
Metallic silicon No.1 (1.7514g)	0.0034	0.249
〃 No.2 (1.1301g)	0.0616	0.372

(2) 試料は熱中性子密度約 $4 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で 1 日 5 時間づつ 3 日間照射し、約 26 時間放置後銀およびヒ素を分離した。

(3) 試料は硝酸と弗化水素酸で処理した後、二酸化マン

ガンによつてヒ素とアンチモンを捕集する。有機質沈澱法によりアンチモンとヒ素を分離して、ヒ素部分の β^- 測定を行つた。二酸化マンガン分離後のロ液から塩化銀を沈澱させて $^{110\text{m}}\text{Ag}$ を β^- 測定により定量した。

(4) 分離したヒ素部分は放射化学的に純粋であつたが、塩化銀沈澱はナトリウムで汚染されて来たので、150 時間放置してナトリウムの放射能が十分に減衰したのちに定量を行つた。

(5) 高純金属シリコン 2 種について放射活性化分析を実施した結果、試料 No.1 についてはヒ素 0.0034 ppm, 銀 0.249 ppm, 試料 No.2 についてはヒ素 0.0616 ppm, 銀 0.379 ppm の結果を得た。

終りに本実験の遂行に対し御助力下さつた日本原子力研究所 東海研究所 吉原賢二氏に深謝する。