高速中性子を用いるリン中の酸素の放射化分析

中根正典, 石川 博, 三宅義造

大阪工業技術試験所

大阪府池田市緑ヶ丘 1—8

1970年 8月31日 受理

高純度リンの製造に関する研究の一環として、問題となる不純物の 1 つである酸素の定量法を確立すべく高速中性子放射化分析法について検討した。

まず、生成する ^{16}N からの γ 線を他の γ 線の妨害なく測定するためのディスクリミネータレベルの決定を行ない、4.0MeV が最適であることを見出した。またリン中の酸素を定量するための実効吸収係数を求め0.81の値を得た。検量線を作製したところ酸素の0～50mg の範囲で良好な直線関係が得られ、 $y=209.3x+190.8$ の実験式を得た。本法の定量限界は試料 1 g の場合200ppm であり、分析精度は1.24～19.91mg の酸素に対し変動係数として3.5～10.1%であった。

1. 緒 言

著者はこれまで電子工業材料として使用できる高純度リンの製造研究を行ない、リン中の主要不純物であるヒ素、イオウ、炭素質不純物など14元素の除去について検討し、ほぼ満足すべき精製法を確立した¹⁻⁵⁾。

リン中の酸素も問題となる不純物の 1 つであり、酸素の存在は半導体の電氣的性質を低下させるといわれているが、リン中の酸素の分析はきわめて困難であるため、その除去法についてはもちろん、リン中の酸素の定量すら試みられたことがなかった。

近時、T-d 反応を利用する小型中性子発生装置の開発が進み、簡単迅速に放射化分析が行なえるようになり、これまで困難であった各種試料中の酸素の分析が試みられている⁶⁻⁸⁾。そこで著者らは中性子発生装置を利用するリン中の酸素の放射化分析を確立すべく、定量の基礎的条件を検討し、一応の結論が得られたのでその結果について報告する。

2. 装置と試薬

2.1 装 置

2.1.1 中性子発生装置 本実験には東芝製14MeV 中性子発生装置 NT-200-5 型を使用した。実験時における中性子出力は約 $10^{10}n/\text{sec}$ であった。

2.1.2 測定器 東芝製800チャンネル波高分析器と、1 $\frac{3}{4}$ in. $\times$ 2 in. の NaI 井戸型シンチレーション検出器を用いて放射能を測定した。なお自動規格化装置を用いたので、中性子束の変動に対するデータの規格化処理は不必要であった。

2.2 試薬と試料容器

2.2.1 ブドウ糖 酸素の標準物質として試薬特級の無水ブドウ糖を使用した。

2.2.2 黒鉛粉末 実効吸収係数の測定および検量線作製のため、ナショナルカーボン製の分光分析用黒鉛粉末 SP-1 (ペレット用)を使用した。

2.2.3 試料容器 成形した粉末試料は、ポリエチレン製のラビットケース (内径1.3cm $\times$ 1.8cm) に充てんし照射した。

2.2.4 リン試料 最適ディスクリミネータレベルの選定、実効吸収係数の測定には、市販の高純度リンを窒素ガス雰囲気中で微粉碎したものをを使用した。

3. 実験および結果

3.1 最適ディスクリミネータレベルの選定

酸素の (n, p) 反応で生成する ^{16}N の放射能の測定にあたっては、分析の精度と感度を確保するために、できるだけ低いディスクリミネータレベルで測定することが望ましいが、母体であるリンの (n, α) の反応で生ずる ^{28}Al の高エネルギー γ 線からの妨害を除き、しかも酸素にもとづく計数値を十分高くとるために、測定のための最適ディスクリミネータレベルを選定することが必要である。

ディスクリミネータレベルを選定する方法としては従来から行なわれているように、ディスクリミネータをいろいろ変えて、その崩壊曲線を観察して決定する方法があるが、 ^{16}N の γ 線に ^{28}Al の γ 線が加わる本実験では、これが ^{16}N の計数値の統計的変動のなかにはいったりして正確な最適ディスクリミネータレベルを決定することが困難と考えられたので、以下にのべる二、三の方法によって決定した。

3.1.1 検量線より求める方法 赤リンに酸素と

して1.29, 2.66, 5.21, 12.80, 25.51, 51.05mg を添加して試料とし、中性子照射後 γ 線スペクトルを得た。このスペクトルのあるエネルギーにディスクリミネータレベルを設定し、そのエネルギー以上の積算計数値を求めた。この計数値と添加した酸素量との関係をプロットして Fig. 1 を得た。ディスクリミネータレベルが4 MeV 以上の場合は検量線の横軸との交点が一点に集中した。これはリン試料とラビットケース中の酸素量を示している。ディスクリミネータレベルを少しずつ低くしていくと、検量線の横軸との交点の位置が少しずつ左方に移動することを認めた。これは ^{28}Al からの γ 線が寄与したものであり、 ^{16}N と ^{28}Al の γ 線を計数しているためである。したがって ^{28}Al の寄与が認められない4.0 MeV 以上のディスクリミネータレベルが必要であることがわかった。

Fig. 1 Selection of the optimum discriminator level I. Calibration curve method.

3・1・2 同一試料の繰り返し照射による方法 この方法は、ディスクリミネータレベルを順次変化させて、各ディスクリミネータレベルにおいて同一試料を一定時間の間隔で繰り返し照射と測定を行なうことにより、 ^{16}N に比べて半減期の長い核種、本実験では ^{28}Al による寄与が少なく、しかもできるだけ計数値の大きい点を最適ディスクリミネータレベルとするものである。

本実験では ^{28}Al の半減期が2.3分であることから、照射終了時より次の照射までを3分とし繰り返し照射することにした*。その結果は Fig. 2 に示したとおりである。ディスクリミネータレベルを4.0 MeV 以上にとった場合は繰り返し照射による影響はほとんどみられず、計数値自体は当然異なるが一定の値を示した。しかし3.5 MeV においては計数値に若干増加の傾向がみられ、3.0, 2.5 MeV とディスクリミネータレベルをさげていくと、繰り返し照射によって計数値が急激に上昇することがわかった。以上の結果ディスクリミネータレベルとして4.0 MeV 以上が必要であった。

Fig. 2 Selection of the optimum discriminator level II. Repeated irradiation of the same sample.

3・1・3 実効吸収係数の測定より 3・2 において詳述するように、実効吸収係数の測定において得られた Fig. 3 のプラトー部分の左端をリン中の酸素定量のための最適ディスクリミネータレベルであるとする、これからほぼ4.0 MeV の値が得られた。

以上3つの方法によって得られた結果から、リン中の酸素定量のための最適ディスクリミネータレベルを4.0 MeV と決定し以下の実験で使用した。

* 1回の照射時間については、p. 7に書いたように自動規格化装置(CR-モニター)を用いたので、正確な時間はわからないが、ストップウォッチで計測したところ、約12秒前後であった。

3・2 実効吸収係数の測定

14 MeV 中性子を用いる酸素の放射化分析において誤差の原因として重要な2つの因子が考えられる⁹⁾。その1つは試料自身による中性子の吸収であり, 他の1つは放射能測定時の γ 線の試料による吸収である。そこで, 試料を実際測定した場合の計数値と, 試料を通過する中性子束が吸収されず, また ^{16}N より放出される γ 線が吸収を受けないと仮定したときに得られる計数値との比を実効吸収係数と名付け, 測定値をこれによって補正することが必要である。

本実験では黒鉛を用いて検量線を作製したので, この場合の値を基準としてリンの場合の実効吸収係数を求めた。

黒鉛粉末および赤リン粉末にブドウ糖の一定量を加え, Spex 社製ミキサーミルにより均一に混合したのち, 12.0 mm ϕ のペレットに成形して一定厚さになるようにラビットケースに充てんした。このように調製した試料を中性子照射し, 生成した放射能を800チャンネル波高分析器を用い, ディスクリミネータレベルを4.0 MeV に設定して測定し, つぎの式によって実効吸収係数を求めた¹⁰⁾。

$$R_i = \frac{\sum \frac{iN_p}{W_p}}{\sum \frac{iN_o}{W_o}}$$

ここで R_i は実効吸収係数であり, iN_p, iN_o はそれぞれ

Fig. 3 Measurement of effective absorption coefficient.

れリン試料および黒鉛試料について得られた ^{16}N のピークの最高値から低エネルギー側にむかって i 番目のチャンネルまでの計数の積分値を, W_p, W_o はリン試料および黒鉛試料中の酸素の量である。

このようにして得られた R_i と i (エネルギー-MeV に換算した) との関係を図示したのが Fig. 3 である。この図は黒鉛を基準としたリン試料の中性子, γ 線に関するすべての吸収効果を加味したものである。

この図のプラトー部分の左端が $3 \cdot 1 \cdot 3$ においてのべた酸素定量のための最適ディスクリミネータレベルを示しており, この点における縦軸の値が実効吸収係数を示しており, 本実験においては0.81の値が得られた。そこで以後の実験においては, 得られた計数値をこの実効吸収係数で除し, 黒鉛を用いてあらかじめ作製した検量線を用いて試料中の酸素量を求めた。

3・3 検量線

ブドウ糖の0~200mg を6段階にわけはかりとり, これに黒鉛粉末の一定量(ブドウ糖と黒鉛粉末との合計が2gとなるようにはかりとる)を加え, 均一になるまで十分混合したのち粉末試料成形器を用いて成形し, これをポリエチレン製ラビットケースに充てんして中性子照射を行なった。この場合試料中の酸素量は成形試料の重量より計算で求めた。得られた検量線を Fig. 4 に示した。酸素量0~50mg の範囲において良好な直線性が得られ, 最小二乗法により $y = 209.3x + 190.8$

Fig. 4 Calibration curve.

$x + 190.8$ の実験式を得た。この式の傾斜は本実験における酸素定量の感度を、切点は黒鉛1gを含む場合のラビットケースの酸素量を示している。

3・4 酸素の定量限界

以上リン中の酸素を定量するための基礎的条件について検討を行なったが、本法における酸素の定量限界について若干検討を加えた。

3・3においてのべたように、本実験における酸素定量の感度は酸素1mgあたり209.3カウントであった。また一方実験に使用したポリエチレン製ラビットケース中の空試験値は 219.3 ± 14.7 カウント (25個のラビットケースの測定の平均値) であった。このことはラビットケース中の酸素が0.07mg 変化しても誤差とみなされるわけである。そこで便宜的に標準偏差の3倍以上の差があれば定量可能であるとする、試料採取量を1gとして200ppmが本法における酸素の定量限界であった。

3・5 精度と正確性

つぎに赤リン試料に既知量の酸素を添加した場合の回収率を求めることにより本法の精度と正確性について検討を行なった。すなわち、市販の高純度リンを窒素で完全に置換したグローブボックス中で開封し、乳鉢で微粉砕する。この赤リンにブドウ糖を加え十分に

均一に混合し、酸素として1.24~19.91mgを含む試料を調製した。前述の方法で分析を行ない酸素含有量を求めた。結果をTable 1に示した。表中の値は6~7回の測定の平均値をもって示した。

Table. 1 Precision and accuracy of the method

Oxygen added (mg)	Oxygen found* (mg)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)	Recovery rate (%)
1.24	1.1 ₄	0.1 ₂	10.1	91.9
2.49	2.4 ₁	0.2 ₅	10.5	96.8
5.00	5.1 ₀	0.4 ₄	8.6	102.0
9.98	9.8 ₇	0.6 ₈	6.9	98.9
19.91	19.2 ₇	0.6 ₈	3.5	96.8

* These values are mean value of 6~7 determinations.

得られた回収率は91.9~102.0%であり、6~7回の繰り返し実験の精度は変動係数として3.5~10.1%であった。この結果よりリン中の酸素は満足すべき精度で定量できることが確認できた。

3・6 実際試料への応用

本法を用いて試薬1級赤リン、市販高純度リン中の酸素の定量を行なった。ディスクリミネータレベルを

Table 2 Determination of oxygen in red phosphorus

Sample	Sample taken (g)	Oxygen found (mg)	Mean value and Std. dev.	Coefficient of variation (%)	Oxygen content in red phosphorus (%)
A	1.0031	34.9, 34.7, 33.7, 34.5, 33.9	$34.3_5 \pm 0.6_1$	1.8	3.42
	1.0016	34.2, 33.6, 34.6, 34.9, 33.6	$34.1_8 \pm 0.6_8$	1.9	3.41
B	1.0018	30.4, 30.7, 30.6, 31.7, 31.0	$30.8_8 \pm 0.5_8$	1.8	3.08
	1.0015	30.8, 30.4, 31.2, 30.7, 30.4	$30.7_0 \pm 0.4_1$	1.3	3.07
	1.0023	31.3, 30.3, 30.3, 31.0, 30.4	$30.6_8 \pm 0.5_1$	1.7	3.06
C	1.0003	1.0, 1.2, 1.3, 1.2, 1.2	$1.1_7 \pm 0.1_2$	10.5	0.12
	0.9989	1.2, 1.1, 1.3, 1.2, 1.3	$1.2_0 \pm 0.1_2$	9.8	0.12
	1.0003	1.1, 1.1, 1.0, 1.2, 1.1	$1.1_1 \pm 0.1_2$	10.6	0.11

Sample A, B Reagent grade; Sample C High purity

4.0 MeV に設定して測定して得られた計数値を実効吸収係数を用いて補正し、あらかじめ作製した検量線より酸素の定量を行なった。

同一試料の2~3個について定量を行なったが、満

足すべき一致を示した。この結果試薬級の赤リンはほぼ3%程度の酸素を含んでいることがわかった。赤リンには酸化防止のための安定剤としてマグネシウムあるいはアルミニウムの水酸化物を添加することもある

り¹¹⁾, また保存法の問題もあり, このように酸素の含有量が多いものと思われる。シックスナインと称する赤リン中にも 0.1% とかなり多量の酸素を含んでいたことは意外であったが, このことはリン中の酸素化合物の除去についてはもちろん, 精製品の保存の問題, 取扱い上の問題についても考慮しなければならないことを示している。

4. 結 語

高純度リンの製造研究の一環として, 高速中性子を用いるリン中の酸素の放射化分析について研究した。高速中性子で照射することによって, 酸素より生ずる¹⁶N を測定するための最適ディスクリミネータレベルとして 4.0 MeV 以上, リン中の酸素を定量する場合の実効吸収係数として 0.81 の値を得たが, 実際に得られた計数値をこの値を用いて補正し, 検量線より酸素を定量した。リン中の酸素の定量限界は 200 ppm であり, 酸素を標準添加した場合の回収率は 1.2~20 mg の酸素に対し 91.9~102% であり, この場合の繰り返し測定の精度は変動係数で 3.5~10.1% であった。

本法を市販のリン試料の分析に応用し, それらの酸素含有量を知ることができたが, これまでまったく試みられなかったリン中の酸素の分析法が可能になったことは 1 つの成果であり, 今後リン中の酸素の除去法

の開発, 精製品の保存および取扱いなどについて有益な知見を得ることができると考えられる。なおさらに定量感度の向上と黄リン中の酸素の分析法について研究を進めていきたい。

(第 7 回理工学における同位元素研究発表会において発表)

文 献

- 1) 大角, 石井, 中根, 三宅: 工化誌, **68**, 920(1965)
- 2) 大角, 中根, 石井, 三宅: 工化誌, **68**, 926(1965)
- 3) 中根, 石井, 大角, 三宅: 工化誌, **71**, 1147(1968)
- 4) 中根, 石井, 大角, 三宅: 工化誌, **71**, 1150(1968)
- 5) 中根, 石井, 大角, 東, 三宅: 工化誌, **72**, 852 (1969)
- 6) 吉田, 合志: 工化誌, **67**, 1832(1964)
- 7) B.L. Twitty and K.M. Fritz: *Anal. Chem.*, **39**, 527 (1967)
- 8) 武藤, 合志: 分化, **18**, 600 (1969)
- 9) S.S. Nargolwalla, M.R. Crambes and J.R. DeVoe: *Anal. Chem.*, **40**, 666 (1968)
- 10) 藤井, 武藤, 三好: 分化, **13**, 249 (1964)
- 11) J.R. Van Wazer, "Phosphorus and its compounds Vol.1", p.119, Interscience Publishers, Inc., New York (1958)

Abstract

Activation Analysis of Oxygen in Phosphorus with Fast Neutron

Masanori NAKANE, Hiroshi ISHIKAWA and Yoshizo MIYAKE

Government Industrial Research Institute, Osaka

Midorigaoka-8, Ikeda, Osaka, Japan

To determine the oxygen content in phosphorus, fast neutron activation analysis has been investigated.

The optimum discriminator level for the measurement of gamma rays from ¹⁶N produced by (n, p) reaction was determined to be 4.0 MeV. The effective absorption coefficient for red phosphorus was determined to be 0.81. The calibration curve made with graphite powder containing glucose showed good linearity in the range of 0~50 mg oxygen. An empirical formula of this calibration curve was $y=209.3x+190.8$, the slope of which showed the sensitivity of the determination. The determination limit of the proposed method was 200 ppm oxygen for red phosphorus. The precision expressed in terms of the coefficient of variation was 3.5~10.1% with the sample containing 1.24~19.91 mg of oxygen.

(Received August 31, 1970)