

and Gen P. SATO\*\*\* (\*Department of Chemistry, Faculty of Medicine, Hamamatsu University School of Medicine, 3600, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka; \*\*Department of Hygiene, Faculty of Medicine, Hamamatsu University School of Medicine, 3600, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka; \*\*\*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7, Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)

The response of an Orion Lead Electrode 94-82A at 10.0 °C, 25.0 °C, 35.0 °C, 45.0 °C and 50.0 °C ( $\pm 0.05$  °C) was examined in aqueous 0.1 mol dm<sup>-3</sup> KNO<sub>3</sub> systems containing alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, ethylene glycol and glycerol). The results were conveniently analyzed by means of a new type of plot in which  $(2F/2.303 RT) \times (E - E^\ominus)$  is plotted against  $\log([\text{Pb}^{2+}]/c^\ominus)$ , where  $E$  is the potential of the electrode when lead ion concentration is  $[\text{Pb}^{2+}]$ ,  $E^\ominus$  is the potential observed ( $[\text{Pb}^{2+}] = c^\ominus$ ), and the other symbols have their usual meanings. The advantage of this plot is that it gives a straight line with a slope of 1 passing through the origin when the response is nernstian

irrespective of temperature and junction potential, if  $c^\ominus$  is rightly chosen. In the present case the value of  $c^\ominus$  was 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. At lead ion concentrations ranging between 1 and 10 mmol dm<sup>-3</sup> the response was nernstian in every case. At concentrations lower than a certain limit, which was around (10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup>) mol dm<sup>-3</sup> in the majority of cases, the magnitude  $|E - E^\ominus|$  became smaller than the ideal response. Some samples of 1-propanol contained unknown impurities that interfered with the response of the electrode.

(Received Dec. 26, 1979)

### Keywords

Alcohol-water systems  
Lead(II) ion  
Lead ion selective electrode  
Temperature dependence

## 14 MeV 中性子放射化法によるケイ素, 炭化ケイ素, 窒化ケイ素中の酸素の定量

千葉 実<sup>Ⓞ</sup>, 安藤 勉\*

(1980年2月8日受理)

ケイ素, 炭化ケイ素, 窒化ケイ素中の酸素を 14 MeV 中性子放射化法で分析するときの問題点について検討した。

ケイ素からは <sup>28</sup>Si(n, p) 反応で多量の <sup>28</sup>Al を生成するので, 分析の感度, 精度向上の目的で試料を過剰にとり, 14 MeV 中性子束密度を上げる, 又は大型のヨウ化ナトリウム検出器を使用するなどのときは偶然計数によって <sup>16</sup>N の測定を妨害するおそれがある。このため <sup>28</sup>Al の飽和壊変率を目安として試料採取量, 14 MeV 中性子束密度を定め, 特に著しく <sup>16</sup>N の測定を妨害する三重偶然計数を生じないようにした。

偶然計数で問題となるのは <sup>28</sup>Al-<sup>28</sup>Al で, その見掛けの半減期は 69.3 s で, この値を  $\gamma$  線の壊変曲線を解析する際の因子に追加して良好な結果を得た。

分析には外部標準法を用い, 1 試料約 4.5 分間で分析できた。

### 1 緒 言

近年エネルギー問題に関連して, 超耐熱材料としてケイ素系の無機化合物, 特に炭化ケイ素, 窒化ケイ素がその優れた高温特性, 特に耐熱衝撃性から注目されてい

る。

耐熱衝撃性はその中の二酸化ケイ素の量に関係あるとされるが, その中の酸素は真空融解法<sup>1)2)</sup>, オージェ電子分光法<sup>3)</sup>, 14 MeV 中性子放射化法<sup>2)4)~9)</sup>などで定量されている。

真空融解法, 不活性気流中融解法をこれらの試料の分析に用いるには問題が多い。Kubachewski ら<sup>10)</sup>の熱化

\* 金属材料技術研究所金属化学研究部: 東京都目黒区中目黒 2-3-12

学的考察によると、二酸化ケイ素の炭素還元は 1920 K 以上の加熱が必要であるが、実際には母材が炭化ケイ素、窒化ケイ素のときはそれぞれの分解温度の推定値が 3170 K, 2160 K なのでより高温の加熱が必要である。一方、2080 K 以上の高温では高蒸気圧の一酸化ケイ素を生成するので酸素を定量的に一酸化炭素として抽出できない。

又、ケイ素は炭素との親和力が大きいので、比較的低温で分解する窒化ケイ素においてもその外周により高温まで安定な炭化ケイ素のかくを形成して試料への炭素の拡散、生成した一酸化炭素の抽出を妨げる。

更に高融点材料のガス分析に融剤としてしばしば多く用いられる白金はケイ素の溶解度が小さく、かつケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素と白金は比重が違いすぎるため、これらが白金融体の上に浮いて白金へのこれらの溶解、ひいては炭素と二酸化ケイ素との円滑な反応を阻止することになる。

Colombo ら<sup>2)</sup> は炭化ケイ素中の酸素の通常の方法の結果と 14 MeV 中性子放射化分析法の結果とを比較しているが、ガス分析法の結果はいずれも低値を示しており、その原因は上記のことが挙げられると考えられる。

オージェ電子分光法<sup>3)</sup> は試料の形状が制限され、粉体試料の分析には適していない。

14 MeV 中性子放射化法によるこれらの試料中の酸素定量には幾つかの報告がある<sup>2)4)~9)</sup>。14 MeV 中性子放射化法によるこれらの分析には  $^{28}\text{Si}(n, p)$  反応で多量に生成する  $^{28}\text{Al}$  が問題である。 $^{28}\text{Al}$  はその核的性質からは  $^{16}\text{N}$  測定上に妨害とならないはずであるが、 $^{16}\text{N}$  の検出感度、分析精度向上のためヨウ化ナトリウム(タリウム)検出器、特に大型の井戸型の検出器を用いるとその比較的長い分解時間と低いエネルギー分解能で偶然計数の確立を増し、高エネルギー側まで  $\gamma$  線スペクトルに影響を及ぼし、妨害を生ずる。

これは試料の過剰量、過度の高 14 MeV 中性子束密度によって著しく増加するが、その検討は Nass<sup>9)</sup> 以外には行っていない。

ケイ素を母材もしくは主成分とする試料について更に精度のよい結果を得るために、これらの妨害を最小にするような分析試料採取量、14 MeV 中性子束密度について検討を行った。

## 2 装置、標準線源、試薬及び試料

### 2.1 14 MeV 中性子発生装置

コッククロフト、ウォルトン型中性子発生装置 {東芝

NT-200 型, 最大加速電圧 200 kV, 最大イオン電流 1 mA, 14 MeV 中性子発生量約  $10^{10} \text{ s}^{-1} (4\pi \text{ Sr})^{-1}$  } を用いた。試料の照射位置への輸送には気送装置を用いた。2 試料固定立体角照射台で標準試料又は分析試料と外部標準とを同時に照射した。14 MeV 中性子の発生量は反跳プロトンカウンターと  $\alpha$  粒子測定装置<sup>10)</sup> でモニターした。

### 2.2 放射線検出器、測定装置及び標準線源

14 MeV 中性子照射で標準試料又は分析試料に生成した放射性核種からの  $\gamma$  線の検出には 12.7 cm × 12.7 cm の、外部標準には 5.08 cm × 4.44 cm の井戸型のヨウ化ナトリウム(タリウム)検出器を用いた。 $\gamma$  線スペクトルの測定にはマルチチャンネル PHA (TMC-404) を用いた。特定のエネルギー領域の  $\gamma$  線の計数値の壊変の測定には NIM 型のシングルチャンネル PHA とマルチスケーラーモードにしたマルチチャンネル PHA を組み合わせて用いた。分析操作には 2 系列のシングルチャンネル PHA を使い、一方で標準又は分析試料、他方で外部標準を測定した。

$\gamma$  線エネルギー校正には  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  などの標準線源 (日本アイソトープ協会) を用いた。

測定結果の解析に電子計算機 (NEAC-3100) を用いた。

### 2.3 試薬及び試料

酸素の標準は元素分析標準用ショ糖 (キシダ化学)、外部標準はブドウ糖 (小宗化学, 試薬特級) を用いた。標準試料系列及び分析試料を作製するときの希釈材は分光分析成型用黒鉛末 (UCC, SP-1) を用いた。

窒化ケイ素中の酸素の標準系列は窒化ケイ素粉末 200 mg に酸素 10 mg までに相当するショ糖を加え黒鉛末 2 g でうすめ、油圧器で直径 12 mm, 高さ 10 mm の円柱状に成型した。黒鉛末-酸素標準系列も同様に作製した。外部標準はブドウ糖をそのまま成型した。分析試料は試料約 200 mg を正確にひょう量し、黒鉛末でうすめ成型した。

これらの成型試料はすべてポリエチレン製カプセルに封入し、そのまま 14 MeV 中性子照射及び  $\gamma$  線測定を行った。

## 3 実験、結果及び考察

### 3.1 実験条件の検討

#### 3.1.1 酸素、ケイ素、窒素の 14 MeV 中性子照射によって生成する放射性核種

Table 1 に示す予想生成放射性核種のうち特に問題となるのは窒化ケイ素試料のとき  $^{16}\text{N}(n, \gamma)$  反応によって生成する  $^{16}\text{N}$  の寄与であるが、 $^{16}\text{N}$  の存在比、14 MeV 中性子放射化断面積のいずれもが小さいので以下の理由で無視できる。すなわち、Table 1 の数値から窒化ケイ素中に含まれる酸素 4.2 ppm から  $^{16}\text{O}(n, p)$  反応で生成する  $^{16}\text{N}$  の量と、母材の窒化ケイ素から  $^{16}\text{N}(n, \gamma)$  反応で生成する  $^{16}\text{N}$

Table 1 Main 14 MeV neutron reactions of oxygen, silicon and nitrogen

Target nuclide	Abundance (%)	Process	Produced nuclide	Half life	$\sigma_{14}^{(a)}$ ( $10^{-27}$ cm <sup>2</sup> )	Principal gamma-rays (MeV)	Sensitivity <sup>b)</sup>
<sup>16</sup> O	99.759	(n, p)	<sup>16</sup> N	7.14 s	40	6.13, 7.11	84 $\mu$ g
<sup>28</sup> Si	92.18	(n, p)	<sup>28</sup> Al	2.31 min	200	1.78	65 $\mu$ g
<sup>29</sup> Si	4.71	(n, d)					
		(n, p)	<sup>29</sup> Al	6.6 min	100	1.28, 2.43	7 mg
<sup>30</sup> Si	3.12	(n, $\alpha$ )	<sup>27</sup> Mg	9.46 min	30	0.84, 1.013	19 mg
		(n, p)	<sup>30</sup> Al	3.3 s	60	1.27, 2.23, 3.51	8 mg
		(n, $\gamma$ )	<sup>31</sup> Si	2.62 h	0.5	—	48 g
<sup>14</sup> N	99.635	(n, 2n)	<sup>13</sup> N	9.96 min	6	0.511	4 mg
<sup>15</sup> N	0.365	(n, $\gamma$ )	<sup>16</sup> N	7.14 s	< 0.1 <sup>c)</sup>	6.13, 7.11	> 8 g

a) Activation cross section by 14 MeV neutrons, references 19~20; b)  $t_{irrad}$ : 30 s,  $t_{decay}$ : 1.5 s,  $t_{count}$  30 s, 14 MeV neutron flux:  $10^8$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. A sensitivity is expressed as the weight of the element needed to give 100 disintegrations during counting. c) Estimated from the data in reference (15)

の量は等しいと計算される。多くの場合、実際の窒化ケイ素中の酸素濃度は約 1% 以上であるので、窒素の寄与は多くとも分析結果の高々 0.04% で無視できる。

その他の <sup>16</sup>N 生成と同時に生成することが予想される放射性核種の  $\gamma$  線のエネルギーは <sup>16</sup>N の  $\gamma$  線エネルギーに比べずっと低いので容易に波高分析で区別でき、測定上の問題は少ない。

14 MeV 中性子照射した窒化ケイ素の  $\gamma$  線スペクトルには <sup>16</sup>N と <sup>28</sup>Al の光電ピークだけが明らかでその他ははっきりしないが、3.5 MeV のエネルギーに <sup>28</sup>Al の 1.78 MeV の  $\gamma$  線の偶然計数に原因すると考えられるピークが見られた。

**3.1.2 <sup>28</sup>Al の偶然計数の <sup>16</sup>N 測定への妨害** Nass<sup>5)</sup> が既に述べているように、<sup>28</sup>Si(n, p) 反応で生成する <sup>28</sup>Al は生成量が多いのでその偶然計数に対する配慮が必要である。

$\gamma$  線の計数値の壊変を測定し予想生成放射性核種を成分として最小二乗法<sup>12)</sup>で解析したが、満足な結果は得られなかった。偶然計数を考慮した成分を追加して解析すると良好な結果が得られた (Fig. 1)。偶然計数の見掛けの半減期  $(t_{1/2})_R$  は次のようにして計算した。偶然計数率  $N_R$  は次のように表される<sup>13)14)</sup>。

$$N_R = 2\tau N_1 N_2 \dots \dots \dots (1)$$

$\tau$ : 偶然計数の分解時間

$N_1$ : 成分 1 の計数率

$N_2$ : 成分 2 の計数率

従って、 $t$  時間後式 (1) は次式のようになる。

$$N_R \exp(-\lambda_R t) = 2\tau N_1 N_2 \exp(-\lambda_1 t) \exp(-\lambda_2 t) \dots \dots \dots (2)$$

$\lambda_R$ : 偶然計数の見掛けの壊変定数

$\lambda_1$ : 成分 1 の壊変定数

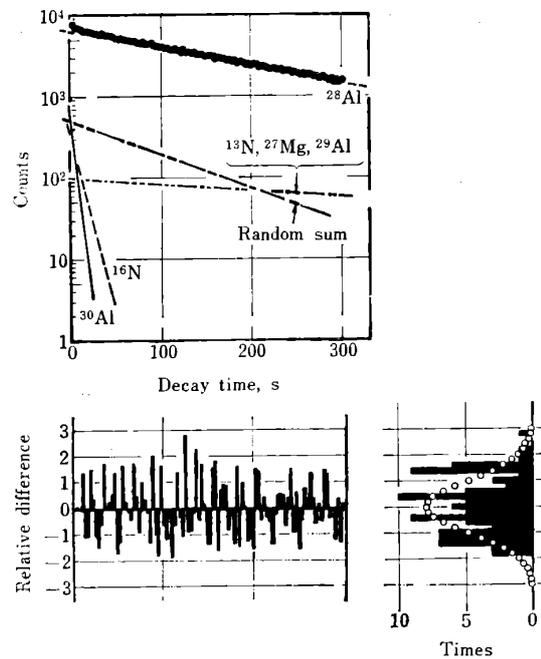


Fig. 1 Decay curve analysis of  $\gamma$ -rays of 14 MeV neutron irradiated silicon nitride

Experimental conditions— $t_{irrad}$ : 30 s,  $t_{decay}$ : 1.5 s,  $t_{count}$ : each 3 s, 14 MeV neutron flux:  $1.42 \times 10^8$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, Sample weight: 0.1117 g Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, measured energy range: (1.0~8.0)MeV; Relative difference =  $(C_{exp} - C_{calc}) / \sigma_{exp}$

$\lambda_2$ : : 成分 2 の壊変定数

$(t_{1/2})_R$  は式 (1), (2) から次のように計算される。

$$(t_{1/2})_R = (t_{1/2})_1 (t_{1/2})_2 / \{ (t_{1/2})_1 + (t_{1/2})_2 \} \dots (3)$$

同様に三重計数の見掛けの半減期  $(t_{1/2})_{R'}$  は次のように計算される。

$$(t_{1/2})_{R'} = (t_{1/2})_1 (t_{1/2})_2 (t_{1/2})_3 / \{ (t_{1/2})_1 (t_{1/2})_2 + (t_{1/2})_1 (t_{1/2})_3 + (t_{1/2})_2 (t_{1/2})_3 \} \dots (4)$$

式 (3) から <sup>28</sup>Al-<sup>28</sup>Al の偶然計数の見掛けの半減

期は 69.3 秒が得られ、又  $^{28}\text{Al}$  の三重偶然計数の見掛けの半減期は式 (4) から 46.2 秒が得られる。

$\tau$  を求めるため次の実験を行った。問題となるのは  $^{28}\text{Al}$  だけなので検討にはケイ素の標準試料を用いた。照射時間  $t$  の照射終了時の壊変率  $A_0$  は次式で与えられる。

$$A_0 = n f \sigma \{1 - \exp(-\lambda t)\} \dots\dots\dots (5)$$

- $n$  : ターゲット核種の原子数
- $f$  : 14 MeV 中性子束密度
- $\sigma$  : 14 MeV 中性子放射化断面積

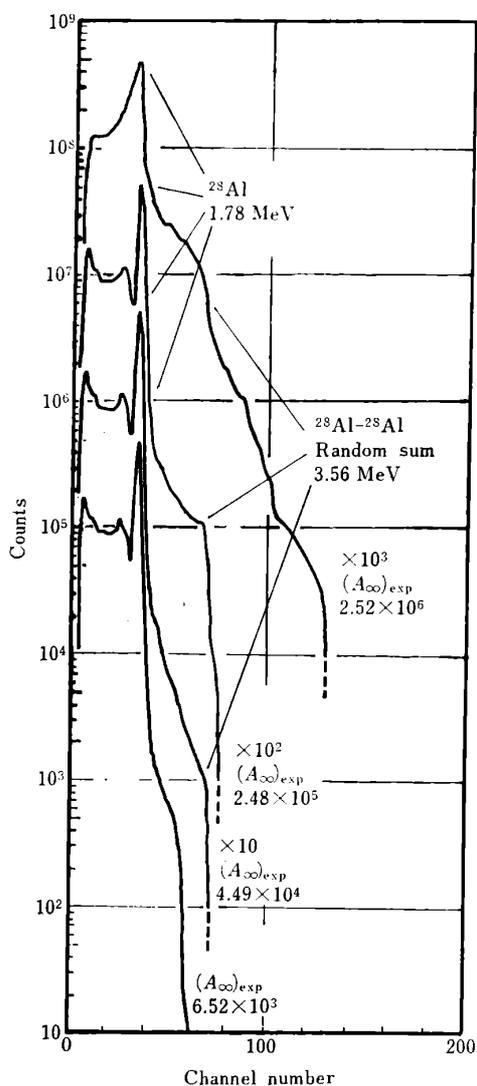


Fig. 2 Comparison of  $\gamma$ -ray spectra of 14 MeV neutron irradiated silicon samples with appropriate combinations of weights and 14 MeV neutron fluxes

Experimental conditions— $t_{\text{irrad}}$  : 30 s,  $t_{\text{decay}}$  : 1.5 s,  $t_{\text{count}}$  : 30 s, each normalized arbitrarily to same  $A_{\infty}$  value

$A_0$  の増加に対して  $n$  と  $f$  の増加は等価であるので、 $f$  増加にはターゲットの消耗、重陽子加速電圧に原因する制約があるので、そのときはケイ素を増量して実験した。結果は  $^{28}\text{Al}$  の飽和壊変率の実験値  $(A_{\infty})_{\text{exp}}$  で表し、スペクトルの形状の変化が容易に比較できるように一定の  $A_{\infty}$  の値に正規化した。

$$A_{\infty} = n f \sigma \dots\dots\dots (6)$$

$(A_{\infty})_{\text{exp}}$  が増加すると偶然計数が急激に増加し、極端に  $(A_{\infty})_{\text{exp}}$  が増加するとその影響は  $\gamma$  線のエネルギーが 6 MeV の範囲にも及ぶようになる (Fig. 2).  $^{28}\text{Al}$  の  $\gamma$  線のエネルギーは 1.78 MeV なので、はじめの偶然計数は  $^{28}\text{Al}-^{28}\text{Al}$  によるものであるが、後の場合は  $^{28}\text{Al}$  の三重偶然計数に原因するものと考えられ、5.34 MeV 近辺にピークが見られるが、余りはっきりしたピークではない。

従って、この三重偶然計数を生じないような条件を選ぶことが必要で、そのために次の実験を行った。

$\gamma$  線の計数値の壊変の解析から得られた照射終了時の  $^{28}\text{Al}$  の計数率  $(N_0)_{\text{Al}}$ 、偶然計数率  $(N_0)_{\text{R}}$ 、この二つの和  $(N_0)_{\text{T}}$  と計算で求めた  $^{28}\text{Al}$  の壊変率  $(A_0)_{\text{Al}}$  との関係性を調べた (Fig. 3)。この結果次の関係が見られた。

$$(N_0)_{\text{T}} = \varepsilon (A_0)_{\text{Al}} \dots\dots\dots (7)$$

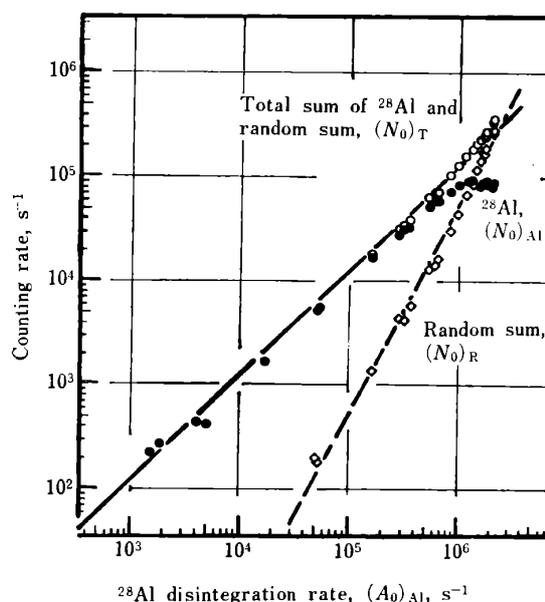


Fig. 3 Relations of  $^{28}\text{Al}$  disintegration rates with counting rates of  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Al}-^{28}\text{Al}$  random sum, and total sum of the latter two at the end of irradiation

Experimental condition :  $t_{\text{irrad}}$  30 s

$$(N_0)_R = a \{(A_0)_{Al}\}^2 \dots\dots\dots (8)$$

式(7)から $^{28}\text{Al}$ の計算値に対する全計数効率 $\epsilon$ として約12.0%が得られた。式(1), (7), (8)から使用した測定系の偶然計数分解時間 $\tau$ として1.56 $\mu\text{s}$ を得た。 $(N_0)_{Al}$ は偶然計数に原因する見掛けの損失が大きく, $(A_0)_{Al}$ がごく少ないときだけ比例した。

次に $(A_{\infty})_{\text{exp}}$ が異なるときの $^{28}\text{Al}$ の計数率, その偶然計数率と波高分析の下限値との関係について調べた(Fig. 4)。 $(A_{\infty})_{\text{exp}}$ が小さいときには偶然計数率は小さくその影響は3.5 MeV ぐらいまでしか及ばないが, $(A_{\infty})_{\text{exp}}$ が増えると急激に高エネルギー側にまで及ぶようになった。この現象はFig. 2に示した $\gamma$ 線スペクトルにおける現象とも一致する。Nass<sup>5)</sup>はこの偶然計数に対して $^{28}\text{Al}$ の $\gamma$ 線の三重偶然計数を考えているが, これらの結果から考えると極端に $(A_{\infty})_{\text{exp}}$ が大きい場合を除けば, この偶然計数は $^{28}\text{Al}$ の二重偶然計数に原因すると結論される。

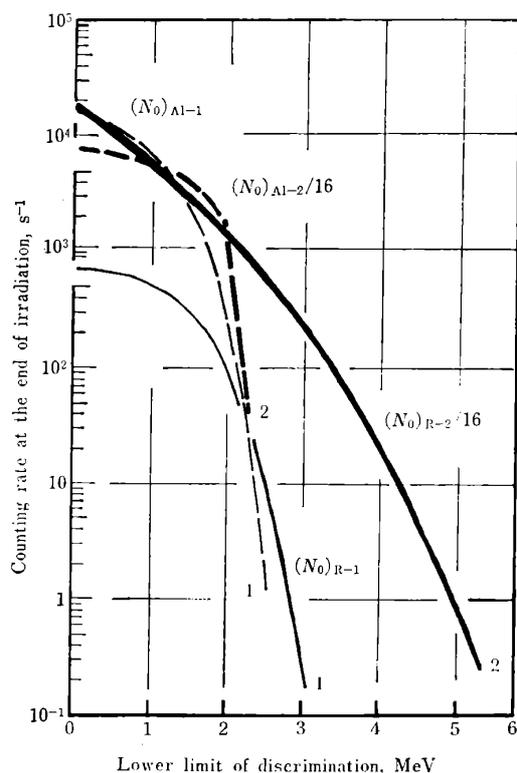


Fig. 4 Comparison of relations between counting rate and lower limit of discrimination at different 14 MeV neutron fluxes

Experimental conditions		
	14 MeV neutron flux ( $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	$(A_{\infty})_{\text{exp}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
1	$1.5 \times 10^8$	$1.2 \times 10^5$
2	$2.4 \times 10^9$	$1.9 \times 10^6$

測定系の偶然計数分解時間とその他の生成予想放射性核種の壊変率とから計算して, この他の偶然計数はほとんど考える必要はなかった。

### 3.2 検量線の作成

#### 3.2.1 試料の量と 14 MeV 中性子束密度の選択

$^{16}\text{N}$ の測定に高エネルギーかつ長寿命の放射性核種の妨害があるときには測定を2回行い, 2回目の計数値をバックグラウンドとして1回目の計数値から差し引くことでよい結果が得られる<sup>16)</sup>が, この場合には問題になる $^{28}\text{Al}$ の偶然計数もしくは三重偶然計数の見掛けの半減期が比較的短いのでその減衰の考慮が必要で計算が複雑になる。従って, これらの影響が及ばないように $^{16}\text{N}$ の $\gamma$ 線の測定範囲を定め, 試料の量と14 MeV 中性子束密度を適当にして偶然計数特に三重偶然計数を生じないようにする必要があり, 3.1の結果から $(A_{\infty})_{\text{exp}}$ が $1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , 試料の量がケイ素として0.2 g のときは14 MeV 中性子束密度は $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ が適当である。

#### 3.2.2 波高分析の下限の決定

$^{16}\text{N}$ の測定に妨害がないような波高分析の下限の設定法として繰り返し照射測定法が用いられることが多いが, この方法では評価される放射性核種の半減期が短いと影響が明らかにならない<sup>16)</sup>。このようなときは波高分析の下限を適当に変えて壊変を測定し, 解析の必要がある。 $(A_{\infty})_{\text{exp}}$ の値が3.2.1に述べた条件のときには, この方法で波高分析の値を4 MeV にすればケイ素, 炭化ケイ素, 窒化ケイ素から生成する放射性核種の $\gamma$ 線は $^{28}\text{Al}$ の偶然計数も含めて $^{16}\text{N}$ の $\gamma$ 線の測定を妨害しないことを確かめた(Fig. 5)。実際には更に確実にするため, 下限を4.5 MeV とした。この差による $^{16}\text{N}$ の計数値の損失はごくわずかで, これによって生ずる統計的な原因による分析精度の低下は問題ない。

#### 3.2.3 検量線の作成

14 MeV 中性子放射化法には精度向上のためCRモニター法<sup>17)</sup>などの方法が用いられているが, CRモニター法は好適14 MeV 中性子束密度の範囲が狭く, 又照射時間が不定になるため, ケイ素のように放射性核種を多量に生成する元素を母材もしくは主成分とする材料には好ましくない。

本実験は外部標準法<sup>16)</sup>で分析を行った。この方法の問題点は14 MeV 中性子束の集束状況の変化であるので, 前もって重陽子加速電圧, 引き出し電圧, レンズ電圧の組み合わせの最適条件を求め, 実験条件でこれらを変更しないこととした。この場合 $^3\text{H}$ ターゲットの消耗状況によって異なるが, 14 MeV 中性子束が80%ぐら

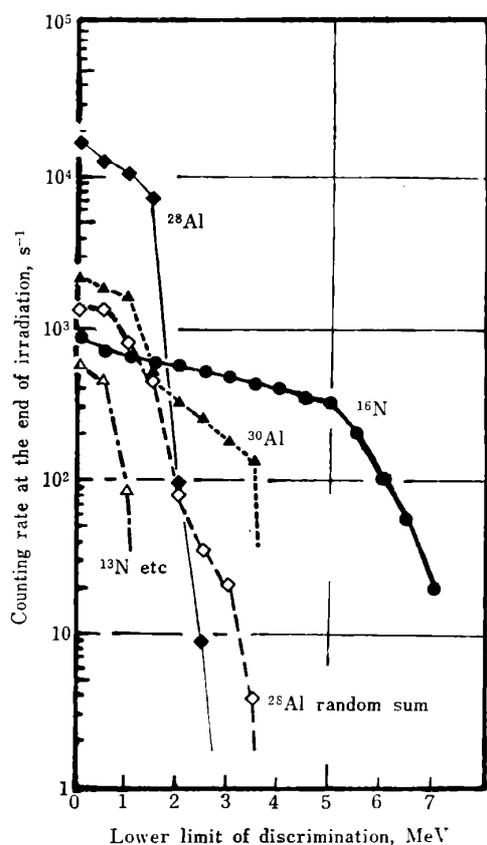


Fig. 5 Relation between counting rate and lower limit of discrimination

Experimental conditions— $t_{\text{irrad}}$ : 30 s, 14 MeV neutron flux: normalized to  $1.5 \times 10^8 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , sample weight: normalized to 0.3330 g  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0.2 g Si), upper limit of discrimination: 8.0 MeV

いにも低下することがあったが、外部標準法では十分補正可能である。

次に述べる分析操作と同一条件で標準試料と外部標準とを 14 MeV 中性子照射、測定を行い、2.3 の二つの標準系列でそれぞれの検量線を作成した。これを Youden<sup>10)</sup> の方法で検定した結果、それらのこう配の間に有意差のないことを確かめた。従って、この二つの標準系列の間にはマトリックスの差に原因する差がないので、照射を反復したとき残留放射性核種の蓄積のおそれの大きいケイ素を母材とする標準系列の代わりに黒鉛末を母材とする標準系列を使用できる。

### 3.3 分析操作及び結果

分析試料と外部標準とを 2 試料固定立体角照射台で約  $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の 14 MeV 中性子束で 30 秒間照射し、1.5 秒間の輸送冷却時間後にそれぞれの試料の  $^{16}\text{N}$  の (4.5~8.0) MeV の領域の  $\gamma$  線を 30 秒間 2 系列

のシングルチャンネル PHA を用いて計数し、更に 30 秒間冷却後 30 秒間測定し、第 1 回目の計数値から第 2 回目の計数値をバックグラウンドとして差し引いてそれぞれの  $^{16}\text{N}$  の計数値とし、その比から検量線を用いて酸素量を求め試料重量から酸素濃度を計算した。

20 種の金属ケイ素、1 種の炭化ケイ素、13 種の窒化ケイ素について分析した結果の例を Table 2 に示した。金属ケイ素はそのロットで酸素濃度が大幅に異なり、(0.06~1.40) % と広い分布を示したが、同一ロットでは粗粒度の部分が細粒度の部分より酸素濃度が低い。このことは酸素濃度の高い部分はもろくて粗砕のときに粉碎されやすく、細粒部に濃縮されるものと考えられる。

Table 2 Analytical results of oxygen in silicon, silicon carbide and silicon nitride

Sample number	Mean† value (%)	Standard deviation	Coeff. of variation calculated from		Remarks
			Rept. exp. (%)	Counts (%)	
Silicon					
1-C1	0.06	0.03	42.6	60.5	Coarse fraction
1-C2	0.15	0.02	12.2	20.7	Coarse fraction
1-F	0.33	0.02	7.0	9.7	Fine fraction, -325 mesh
2-1	0.42	0.02	4.8	8.3	+100 mesh
2-2	0.47	0.03	6.6	8.1	(100~200) mesh
2-3	0.61	0.02	3.5	6.8	(200~325) mesh
2-4	0.67	0.03	4.3	6.6	-325 mesh
Silicon carbide					
1	20.0	1.04	5.2	1.5	High purity, commercial
Silicon nitride					
1	0.94	0.05	5.2	3.9	Commercial
2	2.02	0.01	0.7	6.2	"
3	3.05	0.08	2.6	2.3	"

† Each five replicate samples

炭化ケイ素は市販高純品であるが、酸素濃度は 20 % でこれからこの試料中約 38 % が二酸化ケイ素であることが分かった。

窒化ケイ素もロットにより大幅に酸素濃度が変化し、(0.94~3.05) % の結果が得られた。この場合には金属ケイ素の場合と異なり粒度と酸素濃度の間の相関は見られなかった。

分析結果の再現性はそれぞれ 5 試料で検討したところ、ほぼ計数値から推定される変動係数に近い値であった。一部この値より劣る数値の試料はその偏析によるものと考えられる。

## 4 結 語

14 MeV 中性子放射化法でケイ素、炭化ケイ素、窒化

ケイ素などケイ素を母材もしくは主成分とする試料中の酸素を定量した。過度の試料採取量の増大, 14 MeV 中性子束密度の増大は  $^{26}\text{Al}$  の二重もしくは三重偶然計数を急激に増大し, 特に後者は  $^{16}\text{N}$  の測定を著しく妨害するので注意が必要である。この  $^{26}\text{Al}$  の二重偶然計数の見掛けの半減期は 69.3 秒でこの値を  $\gamma$  線の計数値の壊変の解析の因子に追加して良い結果を得ることができた。

使用した測定系の偶然計数分解時間は  $1.56\ \mu\text{s}$  で, この値で計算した結果,  $^{26}\text{Al}$  の二重偶然計数以外の偶然計数は問題でない。ケイ素を母材もしくは主成分とするときは  $^{26}\text{Al}$  の  $(A_{\infty})_{\text{exp}}$  値が  $1.2 \times 10^5\ \text{s}^{-1}$  ぐらいまでが適当で, これ以上になると  $^{26}\text{Al}$  の三重偶然計数の妨害が生ずるようになるので望ましくない。

窒化ケイ素を母材とするとき考えられる  $^{16}\text{N}(n, \gamma)$  反応によって生ずる  $^{16}\text{N}$  の妨害はほぼ 1% 前後の酸素濃度の試料については全く考慮の必要はない。

分析法には精度向上のため外部標準法を用いた。1 試料当たり照射開始から測定終了まで約 4.5 分間を要した。

(1978 年 10 月, 日本分析化学会  
第 27 年会において一部発表)

#### 文 献

- 1) P. D. Donovan, J. L. Evans, G. H. Bush : *Analyst* (London), **88**, 771 (1963).
- 2) A. Colombo, R. Vivian, E. Rodari : *Anal. Chim. Acta*, **62**, 472 (1972).
- 3) P. H. Holloway, H. J. Stein : *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 723 (1976).
- 4) F. Girardi, J. Pauly, E. Sabbioni : *Rapp. EUR* 2290. f. 1965.
- 5) H. W. Nass : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 617 (1971).
- 6) H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest, E. C. Skaar : *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 395 (1973).
- 7) A. J. Edwards, D. P. Elias, M. W. Lindley, A. Atkinson, A. J. Moulson : *J. Mater. Sci.*, **9**, 516 (1974).
- 8) K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue, H. Tanaka : *J. Mater. Sci.*, **9**, 362 (1975).
- 9) 木島式倫, 田中広吉, 瀬高信雄 : 窯協, **84**, 22 (1976).
- 10) O. Kubachewski, E. Ll. Evans, C. B. Alcock : *"Metallurgical Thermochemistry"*, 4th Ed., p. 409, 421 (1967), (Pergamon, London).
- 11) 千葉 実 : *Radioisotopes*, **27**, 652 (1978).
- 12) 千葉 実 : 金属誌, **43**, 947 (1979).
- 13) J. L. Putman : *"Beta- and gamma-ray spectroscopy"*, K. Siegbahn, Ed., p. 837 (1955), (North-Holland).
- 14) 山崎敏光 : "核化学と放射化学", 実験化学講座第 4 巻, 日本化学会編, p. 285 (1966), (丸善).
- 15) N. A. Bostrom, I. L. Morgan, J. T. Prud'homme, P. L. Okhuysen, O. M. Hudson, Jr. :

WADC-TN-59-107 (1959).

- 16) 千葉 実 : 金属誌, **43**, 1203 (1979).
- 17) I. Fujii, H. Muto, K. Ogawa, A. Tani : 原子力誌, **5**, 455 (1963).
- 18) W. J. Youden : *Anal. Chem.*, **19**, 946 (1947).
- 19) J. R. Stehn, M. D. Goldberg, B. A. Magurno, R. Wiener-Chasman : *"Neutron Cross Sections"*, Vol. I, USAEC BNL 325, 2nd Ed., Supplement No. 2, Sigma Center, BNL (1964).
- 20) B. T. Kenna, F. J. Conrad : *"Tabulation of Cross Sections, Q-values, and Sensitivities for Nuclear Reactions of Nuclides with 14 MeV neutrons"*, USAEC SC-RR-66-229 (1966), (Sandia Corp., New Mex., USA).

☆

**Determination of oxygen in silicon, silicon carbide and nitride by 14 MeV neutron activation analysis.** Minoru CHIBA and Tsutomu ANDO (Metal Chemistry Division, National Research Institute for Metals, 2-3-12, Naka-Meguro, Meguro-ku, Tokyo)

Silicon carbide and nitride have been attracting a special attention as heat-resisting materials in relation with the energy problem. The oxygen in these materials is considered to be related with their thermal-shock-resisting ability. If ordinary methods are employed for the analysis of the oxygen in such materials that contain silicon as a matrix element or as a major constituent, there arise many difficult problems yet to be solved. It is expected, however, that these material can be analyzed rather rapidly, non-destructively and accurately by the 14 MeV neutron activation analysis if a proper consideration is given to the random sum of  $\gamma$ -rays from  $^{26}\text{Al}$  produced by the  $^{28}\text{Si}(n,p)$  reaction. This becomes appreciable when a large amount of the sample and/or high 14 MeV neutron flux are used in order to increase the sensitivity. The relation between the saturation activity,  $A_{\infty}(nf\sigma)$ , and the random sum counting rate was studied. The random sum of the  $^{26}\text{Al}$   $\gamma$ -rays themselves must be taken into consideration when the  $A_{\infty}$  value is high. The apparent half life of the random sum counts was calculated as 69.3 s, and accurate decay analyses of  $\gamma$ -rays were obtained by using this half life as the additional factor. The  $A_{\infty}$  value must be kept less than  $1.2 \times 10^5\ \text{s}^{-1}$  so as to avoid the fatal interference caused by the triple random sum of  $^{26}\text{Al}$ . The external standard method was adopted. By the present method, oxygen contents were determined to be (0.06~1.40)% for 20 kinds of silicon samples, 20.0% for a carbide sample and (0.94~3.05)% for 13 kinds of nitride samples.

(Received Feb. 8, 1980)

#### Keywords

External standard method  
14 MeV neutron activation analysis  
Oxygen  
Random sum counts effect