

機器中性子放射化分析による岩石標準試料 JLk-1, JLs-1, JDo-1 及び JP-1 の多元素定量

鈴木 章悟, 桂木 夏子, 平井 昭司^{®*}

(1989年7月24日受理)

機器中性子放射化分析 (INAA) により, 地質調査所 (GSJ) において作製されたたい積岩試料の JLk-1 (湖底たい積物), JLs-1 (石灰岩), JDo-1 (ドロマイト) と火成岩試料の JP-1 (ダナイト) の 4 種類の標準岩石試料中の微量元素を多元素同時定量する方法を検討した. 照射は通常のフィルターなし照射とカドミウムフィルター照射の 2 種類の方法で武蔵工大炉 (MITRR) で行った. 測定は Ge 検出器による γ 線スペクトロメトリーの外に Ge 検出器と NaI(Tl) 検出器とを組み合わせた反同時測定による γ 線スペクトロメトリー及び Ge 検出器とエネルギー範囲を限定した NaI(Tl) 検出器との同時測定による γ 線スペクトロメトリーも用いた. 52 元素の定量を試みて JLk-1 で 44 元素, JLs-1 で 32 元素, JDo-1 で 35 元素及び JP-1 で 24 元素が定量できた.

1 緒 言

標準試料の分析は分析法の校正, 分析値の精度を管理するうえで重要である. 地質調査所においては, 1967 年より岩石標準試料の作製を行っている. 現在までに火成岩試料 17 種類とたい積岩試料 8 種類の調製が完了し, 分析値を編集している¹⁾²⁾. 本研究ではそのうち最近作製された, たい積岩試料の JLk-1, JLs-1, JDo-1 と火成岩試料の JP-1 中の微量元素を機器中性子放射化分析 (INAA) により多元素・同時定量する方法を検討した. 分析法の信頼性を高めるために試料量を変化させて, 種々の照射・測定法を組み合わせる 52 元素の定量を試みた.

照射は通常のフィルターなしの照射 (以下フィルターなし照射という) とカドミウムフィルターを用いた熱外中性子照射 (以下カドミウムフィルター照射という) の 2 種類の方法で行った. 測定は通常の Ge 検出器のみの γ 線スペクトロメトリー, Ge 検出器と NaI(Tl) 検出器とを組み合わせた反同時測定による γ 線スペクトロメトリー (以下反同時測定法という) 及び Ge 検出器とエネルギー範囲を限定した NaI(Tl) 検出器との同時測定による γ 線スペクトロメトリー (以下同時測定法という) の 3 種類の方法を用いた³⁾⁴⁾. これら照射・測定法については NBS の石炭標準物質及び NIES の環境標準

試料を用いて検討を行い, 正確に多元素を定量できることを確認している^{5)~7)}. これらの方法を岩石標準試料の定量に適用した. 更に, 測定の際に生じる不感時間の補正などについて新たに検討を加えた.

2 実 験

2.1 試 料

分析した試料はたい積岩試料の JLk-1 (湖底たい積物, 滋賀県琵琶湖), JLs-1 (石灰岩, 北海道義郎), JDo-1 (ドロマイト, 栃木県葛生) と火成岩試料の JP-1 (ダナイト, 北海道幌満) の 4 種類である. 照射用試料はデシケーター内に保存した試料から 66~88 mg を重量測定後, 洗浄したポリエチレン袋に二重封入したものを各試料とも 8 個作製した.

定量は比較標準試料を用い比較法で行った. 比較標準試料には単体又は化合物を硝酸などに溶解し調製した保存溶液と原子吸光用標準液 (関東化学製又は和光純薬工業製) を用いた. これらの溶液から各々一定量 (10~200 μ l) をマイクロピペットで採取し, 濾紙に浸み込ませ, 試料と同様に照射・測定した.

2.2 照射及び測定

Table 1 に照射・測定条件並びに分析核種を示す. 照射は武蔵工大炉 (MITRR) で行った. フィルターなし照射では, 短時間照射として気送管 (熱中性子束密度 1.5×10^{12} n cm^{-2} s^{-1}) で 30 秒間行った. 照射後, 外側

* 武蔵工業大学原子力研究所: 215 神奈川県川崎市麻生区王禅寺 971

Table 1 Irradiation and counting conditions

γ -Spectrometry	Irradiation facility	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Nuclide
Irradiation, without Cd filter					
Conventional γ -spectrom.	pneumatic transfer	30 s	1~20 min	5~17 min	^{24}Na , ^{27}Mg , ^{28}Al , ^{38}Cl , ^{49}Ca , ^{51}Ti , ^{52}V , ^{56}Mn , ^{66}Cu , ^{128}I , ^{165}Dy
	central thimble	5 h	4~10 d	2~15 h	^{24}Na , ^{42}K , ^{72}Ga , ^{76}As , ^{82}Br , ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{115}Cd , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{122}Sb , ^{140}La , ^{142}Pr , ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{175}Yb , ^{187}W , ^{198}Au , ^{239}Np
			11~80 d	8~40 h	^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{86}Rb , ^{85}Sr , ^{95}Zr , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{131}Ba , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{153}Gd , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{169}Yb , ^{177}Lu , ^{181}Hf , ^{182}Ta , ^{203}Hg , ^{233}Pa
Anticoincidence γ -spectrom.	pneumatic transfer	30 s	1~20 min	5~17 min	^{24}Na , ^{27}Mg , ^{28}Al , ^{38}Cl , ^{49}Ca , ^{51}Ti , ^{52}V , ^{56}Mn , ^{66}Cu , ^{128}I , ^{165}Dy
	central thimble	5 h	4~10 h	2~15 h	^{24}Na , ^{42}K , ^{72}Ga , ^{76}As , ^{82}Br , ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{115}Ce , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{122}Sb , ^{140}La , ^{142}Pr , ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{175}Yb , ^{187}W , ^{198}Au , ^{239}Np
			11~80 d	8~40 h	^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{86}Rb , ^{85}Sr , ^{95}Zr , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{131}Ba , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{153}Gd , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{169}Yb , ^{177}Lu , ^{181}Hf , ^{182}Ta , ^{203}Hg , ^{233}Pa
Coincidence γ -spectrom.	central thimble	5 h	14~80 d	8~40 h	^{75}Se , ^{131}Ba , ^{181}Hf
Irradiation, with Cd filter					
Conventional γ -spectrom.	F-ring	5 h	3~9 d	4~15 h	^{24}Na , ^{42}K , ^{72}Ga , ^{76}As , ^{82}Br , ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{115}Cd , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{122}Sb , ^{140}La , ^{142}Pr , ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{175}Yb , ^{187}W , ^{239}Np
			10~67 d	8~40 h	^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{86}Rb , ^{85}Sr , ^{95}Zr , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{131}Ba , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{153}Gd , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{169}Yb , ^{177}Lu , ^{181}Hf , ^{182}Ta , ^{233}Pa
Anticoincidence γ -spectrom.	F-ring	5 h	3~9 d	4~15 h	^{24}Na , ^{42}K , ^{72}Ga , ^{76}As , ^{82}Br , ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{115}Cd , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{122}Sb , ^{140}La , ^{142}Pr , ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{175}Yb , ^{187}W , ^{239}Np
			10~67 d	8~40 h	^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{86}Rb , ^{85}Sr , ^{95}Zr , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{131}Ba , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{153}Gd , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{169}Yb , ^{177}Lu , ^{181}Hf , ^{182}Ta , ^{233}Pa
Coincidence γ -spectrom.	F-ring	5 h	17~60 d	9~30 h	^{75}Se , ^{131}Ba , ^{181}Hf

のポリエチレン袋を交換し, 同軸型 Ge 検出器 (効率 21%, 半値幅 1.8 keV) と 4096 チャンネル波高分析器 (GAMA-IV システム)⁸⁾を用いた γ 線スペクトロメトリー及び Ge 検出器と井戸型 NaI(Tl) 検出器 (6 in. $\phi \times 6$ in.) を組み合わせた反同時測定法で測定した. 長時間照射は中央実験管 (熱中性子束密度 3.8×10^{12} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) で 5 時間行った. 照射後, ポリエチレン袋をすべて交換し, 冷却時間を変えて 2 回測定した. 同時測定法では NaI(Tl) 検出器のエネルギー幅を限定して, 130 keV 付近にカスケード状に γ 線を放出する ^{75}Se , ^{131}Ba , ^{181}Hf の 3 核種を測定した.

カドミウムフィルター照射では, F リング管 (熱中性子束密度 1.5×10^{12} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, カドミウム比 6) で厚さ 1 mm のカドミウムカバーをして 5 時間照射し, γ 線スペクトロメトリー, 反同時測定法, 同時測定法で測定した. 又, 気送管にはカドミウムカバーを付けることができないので短寿命核種の分析は行わなかった.

γ 線スペクトルの解析はパソコンを用い, ピークサーチから最小二乗法によるピークフィッティング, 注目核種による半減期補正, 含有量・濃度の計算を自動的に行えるスペクトル解析プログラム (GAMA 98)⁹⁾により行った.

3 結果及び考察

3・1 高速中性子による妨害核反応の補正

INAA は主に, 熱中性子及び熱外中性子との (n, γ) 反応で生成する放射性核種を用いて元素の定量を行う. 同じ核種が別の元素から高速中性子との (n, p) 反応や (n, α) 反応で生成すると, 定量の妨害となり, 補正を行わなければならない. 本研究では Al, Mg 及び Na について補正を行った.

Al の定量では, Al の分析に用いる $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ の反応に対して, $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ 反応によっても ^{28}Al が生成する. このため Si の比較標準試料を試料と同一条件で照射・測定することにより, この妨害反応の寄与量 (Si 1 g に対して Al 換算 10 mg) を求めた. 同様に Mg では, Al による $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ 反応の寄与 (Al 1 g に対して Mg 換算 460 mg) 及び Si による $^{30}\text{Si}(n, \alpha)^{27}\text{Mg}$ 反応の寄与 (Si 1 g に対して Mg 換算 0.9 mg) が又, Na では, Mg による $^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$ 反応の寄与 (Mg 1 g に対して Na 換算 1.8 mg) が認められた. 定量ではこれらの妨害を補正した.

3・2 U の核分裂反応の補正

Zr, Mo, Te, La, Ce, Nd の定量はそれぞれ ^{95}Zr ,

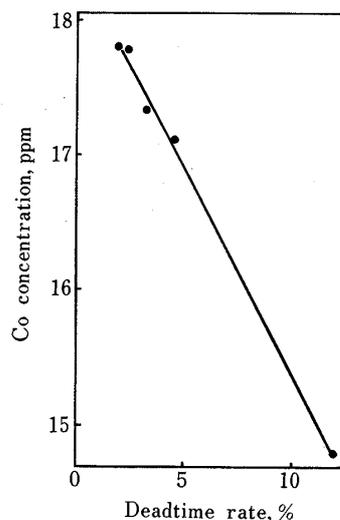


Fig. 1 Correction of deadtime rate for the determination of Co in JLk-1

^{99m}Tc , ^{131}I , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd の核種を用いて行っているが, これらの核種は ^{235}U の核分裂反応によっても生成される. 3 種のたい積岩試料では U が 0.8~3.9 ppm 含まれており, このため U の比較標準試料を用いて核分裂反応による妨害の寄与を求めて補正した. 妨害の程度が一番大きかった核種は ^{95}Zr であり, 中央実験管による照射では U 1 g より Zr 11.4 g 相当の ^{95}Zr が生成された.

3・3 不感時間の補正

照射した試料を冷却時間を変えて数回測定したところ, 波高分析器の不感時間率が減少するにつれて定量値が増大する傾向が見られた. これは高計数率時にパイルアップによりピーク面積が減少するためである. 不感時間率の増大に対し定量値がほぼ直線的に減少していた. 直線の傾きは試料によって異なるために試料ごとに補正を行い, 計数率の変化が定量値へ及ぼす影響を排除した. Fig. 1 に一番影響の大きかった JLk-1 試料を中央実験管で 5 時間照射し, 反同時測定法で測定したときの Co の定量値と不感時間率の関係を示す. 6 日間冷却で不感時間率は 12% となり, この補正を行わないと約 17% 定量値が低めとなった.

3・4 特殊な照射・測定法

γ 線スペクトルの照射・測定法による違いを 5 時間照射した JLk-1 のスペクトルを例に, Fig. 2 に示す. Fig. 2(a) はフィルターなし照射・ γ 線スペクトロメトリー

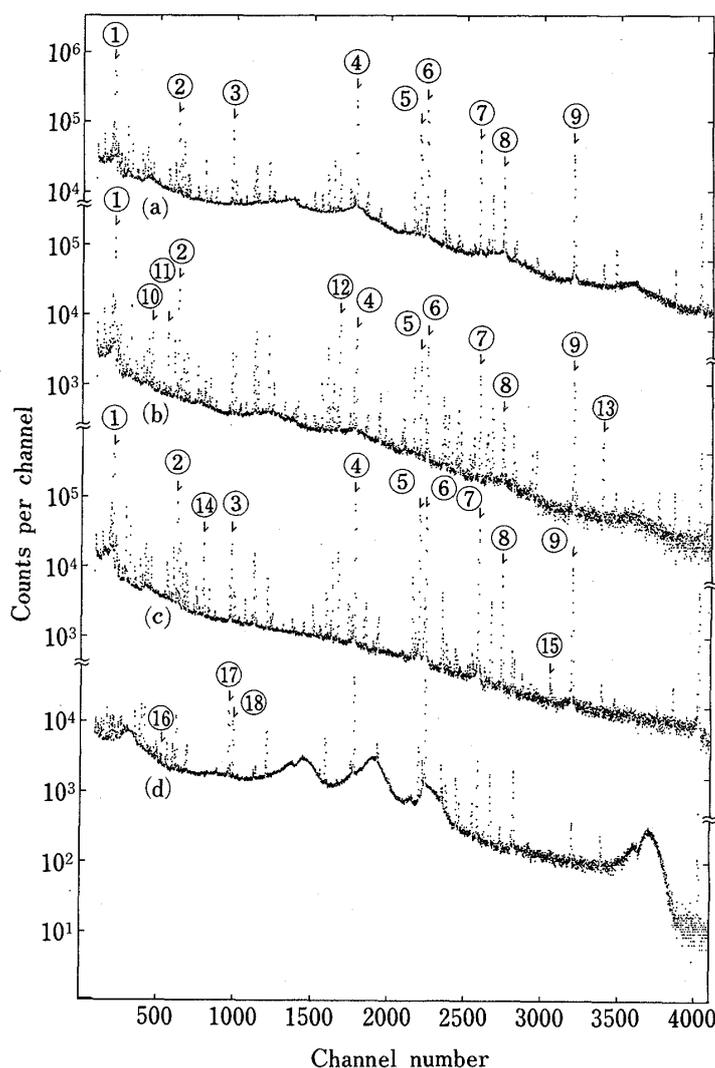


Fig. 2 γ -Ray spectra of rock reference sample Jlk-1 after 5 h irradiation

(a) conventional γ -spectrometry without Cd filter; cooling time 9 d, counting time 4.5 h, sample weight 83.4 mg. (b) conventional γ -spectrometry with Cd filter; cooling time 9 d, counting time 5.7 h, sample weight 76.2 mg. (c) anti-coincidence γ -spectrometry without Cd filter; cooling time 9 d, counting time 4.5 h, sample weight 83.4 mg. (d) coincidence γ -spectrometry without Cd filter; cooling time 18 d, counting time 22.4 h, sample weight 83.4 mg. ① ^{153}Sm 103 keV, ② ^{233}Pa 312, ③ ^{140}La 487, ④ ^{46}Sc 889, ⑤ ^{59}Fe 1099, ⑥ ^{46}Sc 1121, ⑦ ^{59}Fe 1292, ⑧ ^{24}Na 1369, ⑨ ^{140}La 1597, ⑩ ^{239}Np 228, ⑪ ^{239}Np 278, ⑫ ^{54}Mn 835, ⑬ ^{124}Sb 1691, ⑭ ^{175}Yb 396, ⑮ ^{42}K 1525, ⑯ ^{75}Se 265, ⑰ ^{181}Hf 482, ⑱ ^{131}Ba 496

によるスペクトルである。カドミウムフィルター照射では Fig. 2(b) となり、 ^{46}Sc 、 ^{24}Na などの生成放射能が減少し、全体のバックグラウンドが減少するため ^{239}Np 、 ^{124}Sb などが検出しやすくなった。又、(n, p) 反応で生成する ^{54}Mn が見掛け上、大きなピークとして現れた。

反同時測定法を用いるとコンプトン散乱によって発生するバックグラウンドを低減することができる。Fig. 2(c) のフィルターなし照射・反同時測定法のスペクトルと(a)のスペクトルを比較すると、反同時測定法ではバ

ックグラウンドが約 1/8 に減少して、 ^{175}Yb 、 ^{59}Fe 、 ^{42}K などのピークが大きく現れ、検出が容易になっている。

Fig. 2(d) はフィルターなし照射・同時測定法の γ 線スペクトルである。同時測定法では NaI(Tl) 検出器の検出範囲を 90~170 keV に限定した同時計数のため、 γ 線スペクトロメトリーに比べてバックグラウンドが約 1/20 と大きく減少した。カスケード状に γ 線を放出する核種のうち、130 keV 付近にピークを持つ ^{75}Se 、 ^{131}Ba 、 ^{181}Hf の核種のそれぞれ 265 keV、482 keV、496

Table 2 Concentrations of elements in JLk-1 by various types of irradiation and γ -spectrometry (ppm)

Element	Conventional γ -spectrom. without Cd filter	Anticoincidence γ -spectrom. without Cd filter	Coincidence γ -spectrom. without Cd filter	Conventional γ -Spectrom. with Cd filter	Anticoincidence γ -spectrom. with Cd filter	Coincidence γ -spectrom. with Cd filter
Na	7100 \pm 300	7800 \pm 300		7100 \pm 700	7700 \pm 400	
Mg	<23000	<23000				
Al	88000 \pm 6000	86000 \pm 8000				
Cl	<190	<210				
K	21000 \pm 2000	21000 \pm 3000		21000 \pm 2000	19900 \pm 1000	
Ca	4600 \pm 700	4800 \pm 600				
Sc	15.9 \pm 0.6	16.5 \pm 1.0		16.3 \pm 1.1	15.9 \pm 0.7	
Ti	3800 \pm 300	3600 \pm 400				
V	114 \pm 11	116 \pm 20				
Cr	61 \pm 3	61 \pm 3		70 \pm 8	74 \pm 12	
Mn	2000 \pm 200	1930 \pm 200				
Fe	51000 \pm 2000	52000 \pm 2000		46000 \pm 5000	44000 \pm 6000	
Co	17.8 \pm 0.7	17.9 \pm 0.9		17.9 \pm 0.5	17.9 \pm 0.4	
Ni	42 \pm 3	42 \pm 3		36 \pm 2	41 \pm 2	
Cu	<390	<250				
Zn	172 \pm 6	156 \pm 4		149 \pm 4	163 \pm 4	
Ga	<25	<27		21 \pm 3	<24	
As	26 \pm 1	25 \pm 1		27 \pm 2	26 \pm 2	
Se	<1.22	<1.59	0.85 \pm 0.12	<1.39	<1.59	1.14 \pm 0.14
Br	7.8 \pm 0.5	7.6 \pm 0.7		8.1 \pm 0.4	8.0 \pm 1.0	
Rb	152 \pm 7	150 \pm 9		140 \pm 6		
Sr	<88	70 \pm 6		79 \pm 9	76 \pm 7	
Zr	200 \pm 30	178 \pm 23		190 \pm 19	168 \pm 19	
Mo	<1.82	<1.78		<1.89	<1.90	
Ag	<0.28	<0.78		<0.37	<0.89	
Cd	<0.63	<0.56		<0.78	<0.57	
Sn	<31	<21		<25	<22	
Sb	2.1 \pm 0.1	2.0 \pm 0.1		2.0 \pm 0.1	1.93 \pm 0.13	
Te	<0.74	<0.65		<0.99	<0.98	
I	27 \pm 3	25 \pm 2				
Cs	12.9 \pm 0.7	12.7 \pm 0.8		12.3 \pm 0.4	12.2 \pm 0.3	
Ba	740 \pm 60	670 \pm 60	640 \pm 80	650 \pm 80	680 \pm 50	590 \pm 30
La	40 \pm 2	40 \pm 2		39 \pm 2	37 \pm 2	
Ce	94 \pm 5	94 \pm 5		82 \pm 12	85 \pm 8	
Pr	7.6 \pm 1.3	8.4 \pm 1.0		7.4 \pm 0.5		
Nd	40 \pm 2	39 \pm 3		39 \pm 3	37 \pm 2	
Sm	8.4 \pm 0.6	8.3 \pm 0.6		8.5 \pm 0.6	8.3 \pm 0.7	
Eu	1.35 \pm 0.04	1.28 \pm 0.04		1.31 \pm 0.12	1.27 \pm 0.08	
Gd	<8.9	4.9 \pm 1.9		<10.1		
Tb	1.32 \pm 0.06	1.31 \pm 0.06		1.19 \pm 0.04	1.20 \pm 0.10	
Dy	8.3 \pm 0.6	7.3 \pm 0.8				
Ho	<1.94	1.52 \pm 0.40		<1.99	<1.83	
Tm	<0.84	0.66 \pm 0.04		<0.95	<0.79	
Yb	4.4 \pm 0.2	4.4 \pm 0.2		4.3 \pm 0.7	4.2 \pm 0.8	
Lu	0.66 \pm 0.06	0.65 \pm 0.04		<0.84	<0.90	
Hf	4.9 \pm 0.2	4.9 \pm 0.2	4.9 \pm 0.2	4.3 \pm 0.3	4.3 \pm 0.3	4.2 \pm 0.1
Ta	1.30 \pm 0.07	1.29 \pm 0.03		1.24 \pm 0.08	1.31 \pm 0.06	
W	2.7 \pm 0.2	2.6 \pm 0.2		2.8 \pm 0.3	2.7 \pm 0.4	
Au	<0.0079	0.0053 \pm 0.0004				
Hg	<0.38	0.30 \pm 0.12				
Th	18.7 \pm 0.9	18.5 \pm 0.9		16.8 \pm 1.0	16.4 \pm 1.1	
U	3.9 \pm 0.2	3.9 \pm 0.2		3.9 \pm 0.3	4.0 \pm 0.5	

Table 3 Concentrations of elements in JLk-1, JLS-1, JDo-1 and JP-1 (ppm)

Element	JLk-1	JLS-1	JDo-1	JP-1
Na	7300±400	14.7±1.2	<170	<360
Mg	<23000	4100±300	120000±4000	280000±10000
Al	87000±7000	142±11	96±5	2900±500
Cl	<190	<64	<39	92±14
K	21000±2000	62±13	<39	<29
Ca	4700±700	390000±10000	230000±10000	3700±500
Sc	16.0±0.7	0.031±0.003	0.138±0.006	7.4±0.3
Ti	3700±400	<20	<38	<159
V	115±16	3.2±0.2	3.3±0.2	23±2
Cr	63±4	3.2±0.2	7.4±0.6	2600±100
Mn	2000±200	15.7±0.9	49±6	840±40
Fe	50000±3000	136±8	161±7	64000±2000
Co	17.9±0.7	0.063±0.004	0.149±0.009	115±4
Ni	40±2	0.47±0.09	3.3±0.2	2500±200
Cu	<250	<9.2	<10.2	<37
Zn	159±4	4.2±0.6	36±2	49±5
Ga	21±3	<0.195	<0.57	<0.76
As	26±1	0.138±0.005	0.109±0.006	0.26±0.03
Se	0.88±0.13	<0.018	0.050±0.004	<0.078
Br	7.9±0.5	0.127±0.031	0.56±0.07	0.36±0.11
Rb	149±8	0.163±0.029	<0.118	<0.59
Sr	72±6	320±20	125±5	<8.0
Zr	180±22	<3.3	<6.6	<13.3
Mo	<1.78	<0.189	<0.32	0.101±0.019
Ag	<0.28	<0.0165	<0.028	<0.20
Cd	<0.56	0.159±0.039	0.65±0.10	<0.34
Sn	<21	<1.39	<5.7	<7.6
Sb	2.0±0.1	0.0163±0.0008	0.035±0.002	0.035±0.003
Te	<0.65	<0.31	<0.34	<0.27
I	25±2	<1.95	<1.98	<5.1
Cs	12.4±0.5	0.021±0.002	<0.0053	0.059±0.011
Ba	640±70	520±40	6.0±0.4	13.7±1.2
La	40±2	0.118±0.016	7.6±0.4	0.025±0.003
Ce	93±6	0.23±0.09	2.2±0.3	<0.99
Pr	8.1±1.0	<0.042	1.17±0.17	<0.23
Nd	39±3	0.133±0.036	4.8±0.6	<0.72
Sm	8.3±0.6	0.027±0.007	0.85±0.05	0.0093±0.0008
Eu	1.30±0.05	0.0058±0.0003	0.168±0.009	<0.0155
Gd	4.9±1.9	<0.132	<0.97	<0.52
Tb	1.30±0.06	0.0038±0.0013	0.129±0.009	<0.021
Dy	7.8±0.7	<0.118	0.81±0.07	<0.27
Ho	1.52±0.40	<0.0084	0.158±0.010	<0.0115
Tm	0.66±0.04	<0.0060	0.059±0.007	<0.0126
Yb	4.4±0.3	0.0162±0.0012	0.35±0.02	0.020±0.09
Lu	0.65±0.05	<0.0027	0.046±0.002	<0.0049
Hf	4.8±0.2	0.0074±0.0011	0.0166±0.0036	0.148±0.011
Ta	1.29±0.06	<0.0025	<0.0033	<0.0177
W	2.7±0.2	0.20±0.02	0.25±0.02	0.91±0.07
Au	0.0053±0.0004	<0.00012	<0.00018	<0.00029
Hg	0.30±0.12	<0.0176	0.048±0.019	<0.093
Th	18.3±0.9	0.020±0.003	0.045±0.002	<0.023
U	3.9±0.3	1.74±0.10	0.83±0.05	0.0093±0.0020

keV のピークが明りように現れた。

3・5 分析結果

Table 2 に結果の一例として JLk-1 の照射・測定方法別の定量値を示す。誤差は試料量を変えて 3~8 回分析した際の繰り返し精度である。定量できなかった元素は定量限界値を示す。定量限界は注目したピーク部分のバックグラウンドの平方根を 3 倍した値から算出した¹⁰⁾。

通常の照射・測定法であるフィルターなし照射・ γ 線スペクトロメトリーにより 36 元素が、フィルターなし照射・反同時測定法により 42 元素が、フィルターなし照射・同時測定法により 3 元素が、カドミウムフィルター照射・ γ 線スペクトロメトリーにより 30 元素が、カドミウムフィルター照射・反同時測定法により 27 元素が、カドミウムフィルター照射・同時測定法により 3 元素がそれぞれ定量できた。その結果、合計 44 元素の定量ができた。フィルターなし照射・ γ 線スペクトロメトリーで定量できなかった 8 元素のうち、Sr, Cd, Ho, Tm, Au, Hg は反同時測定法で定量できた。又、Se は同時測定法で、Ga はカドミウムフィルター照射で定量できた。定量できなかった元素のうちでも Cu, Mo, Cd, Sn, Te は γ 線スペクトロメトリーより反同時測定法のほうが定量限界が低くなった。

Table 3 に 4 試料の照射・測定方法別の定量値をまとめた結果を示す。方法別に得られた定量値のうち誤差が少なく精度の高い値に重みをつけ、平均値を算出した。又、定量できなかった元素の定量限界値は一番低い方法の値を用いた。

52 元素の定量を試みて JLS-1 で 32 元素、JDo-1 で 35 元素及び JP-1 で 24 元素が定量できた。JLk-1 に比べて他の 3 試料の定量元素数が少ないのは、ほとんどの元素の濃度が低いためである。更に JP-1 では他の試料に比べて Cr と Co が高濃度のため、これらから生成

する ^{51}Cr (半減期 28 日) と ^{60}Co (半減期 5.3 年) の γ 線によりコンプトンバックグラウンドが高くなる。このため長寿命核種の検出が困難になり、定量できない元素が多くなった。

3・6 最適な照射・測定法

二とおりの照射と三とおりの測定法を組み合わせる 52 元素の定量を行った。JLS-1 試料の各元素ごとの定量限界が一番低くなる照射・測定法の組み合わせを Table 4 に示す。この試料では通常の方法であるフィルターなし照射・ γ 線スペクトロメトリーよりも特殊な照射・測定法を行ったほうが、定量限界が 1.5 倍以上下がる元素が 14 元素あった。K, Fe, Zn, Rb, Sr, Cd, Ce, Nd はフィルターなし照射・反同時測定法で、Se, Ba, Hf はフィルターなし照射・同時測定法で、Ca はカドミウムフィルター照射・ γ 線スペクトロメトリーで、Ni, Mo はカドミウムフィルター照射・反同時測定法でそれぞれ定量限界が特に低くなった。このほかにもフィルターなし照射・反同時測定法が一番高感度である元素が数多くあった。従って、分析試料によって違いがあるが、注目元素によって照射・測定法を選択すれば、より確実な分析ができると言える。

以上、INAA によって岩石標準試料中の 44~24 元素が定量できた。通常のフィルターなし照射・ γ 線スペクトロメトリーで大部分の元素が定量できるが、反同時測定法、同時測定法、カドミウムフィルター照射を組み合わせることで、更に多くの元素を定量することができた。又、測定時に生じる不感時間の補正及び妨害核反応の補正をすることでより正確な値が得られた。

終わりに、本研究を行うに当たり、実験に協力して頂いた伊藤 実君に感謝致します。

(1989 年 6 月, 第 50 回分析化学)
討論会において一部発表

Table 4 Best combination of irradiation and γ -spectrometry for determination of various elements in JLS-1

γ -Spectrometry	Irradiation	
	Without Cd filter	With Cd filter
Conventional γ -spectrom.	Na, Al, Cl, Ca, Sc, Mn, Co, Br, Ag, Cs, La, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu, Ta	Ga, Sb, U
Anticoincidence γ -spectrom.	Mg, K, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Cd, Sn, Te, I, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Tm, Yb, W, Au, Hg, Th	Ni, Mo
Coincidence γ -spectrom.	Se, Ba, Hf	

文 献

- 1) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori, E. Takeda : *Geochem. J.*, **8**, 175 (1974).
- 2) A. Ando, N. Mita, S. Terashima : *Geostand. Newslett.*, **11**, 159 (1987).
- 3) 鈴木章悟, 本多庸郎, 平井昭司 : *Radioisotopes*, **27**, 268 (1978).
- 4) 鈴木章悟, 平井昭司 : *Radioisotopes*, **29**, 161 (1980).
- 5) 鈴木章悟, 平井昭司 : 分析化学, **31**, 443 (1982).
- 6) S. Suzuki, S. Hirai : *Anal. Sci.*, **3**, 193 (1987).
- 7) 鈴木章悟, 平井昭司 : 分析化学, **38**, 198 (1989).
- 8) S. Suzuki, S. Hirai : *Anal. Sci.*, **3**, 91 (1987).
- 9) 鈴木章悟, 平井昭司 : *Radioisotopes*, **38**, 315 (1989).
- 10) 岡田往子, 鈴木章悟, 平井昭司 : 分析化学, **36**, 856 (1987).

☆

Determination of multielements in rock reference samples, JLk-1, JLS-1, JDo-1 and JP-1 by instrumental neutron activation analysis.

Shogo SUZUKI, Natsuko KATSURAGI and Shoji HIRAI (Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, 971, Ohzenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215)

Multielements in rock reference samples, JLk-1 (Lake sediment), JLS-1 (Lime stone), JDo-1 (Dolomite) and

JP-1 (Peridotite) prepared by the Geological Survey of Japan (GSJ) were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). The GSJ rock reference samples (ca. 66~88 mg) were irradiated for either a short time (30 s) or a long time (5 h) at Musashi Institute of Technology Research Reactor (MITRR). The samples were irradiated by two methods; thermal neutron irradiation without cadmium filter and epithermal neutron irradiation with cadmium filter. The activated samples were measured by three methods; conventional γ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector, anticoincidence counting spectrometry and coincidence counting spectrometry using a coaxial Ge detector and a well type NaI(Tl) detector. γ -Ray spectra obtained were analyzed by a peak-fitting procedure using a GAMA system. Concentrations of 44 elements in JLk-1, 32 elements in JLS-1, 35 elements in JDo-1 and 24 elements in JP-1 were determined by the combination of these irradiation and counting methods with correction for deadtime and interfering nuclear reactions.

(Received July 24, 1989)

Keyword phrases

determination of multielements in rock; instrumental NAA; GSJ rock reference sample; γ -ray spectrometry.

