

技術論文

放射化学中性子放射化分析法による二酸化ケイ素及び
アルミニウム標準物質中の極微量ウランとトリウムの定量米沢伸四郎^{*,} 黒沢 達也^{**}

Determination of ultra trace amounts of uranium and thorium in reference materials of silicon dioxide and aluminium by radiochemical NAA

Chushiro YONEZAWA^{*} and Tatsuya KUROSAWA^{**}^{*}Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11^{**}Radiation Application Development Association, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11

(Received 25 December 1995, Accepted 26 January 1996)

Determination of ppt to ppb levels of U and Th in reference materials of silicon dioxide and Al has been carried out by radiochemical neutron activation analysis (RNAA) using liquid-liquid extraction with thenoyltrifluoroacetone (TTA). Samples, (0.1 to 0.5 g) together with U-Th standard samples were irradiated in JRR-4 or JRR-3M at a thermal neutron flux of $(5.5 \text{ or } 12) \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for 6.0 h. After cooling for more than 1 day, the samples were dissolved with hydrofluoric acid for silicon dioxide and hydrochloric acid for Al, and the resulting solutions were finally adjusted to 1 M hydrochloric acid solutions. Neptunium-239 and ²³³Pa were extracted from the solutions with 0.5 M TTA-xylene. The ²³⁹Np and ²³³Pa were back-extracted with 10 M nitric acid and 5 M sulfuric acid, successively, and their γ -ray spectra were measured with a Ge detector. Some of the U samples were determined by correcting for the chemical yield of ²³⁹Np using ²³⁷Np as a tracer. In other cases, U and Th were determined using calibration curves obtained by a procedure similar to that used for the U-Th standard samples. Analytical results for U and Th in the silicon dioxide materials agreed to within $\pm 20\%$ of the certified values, while in the Al materials, the results were 6.4 to 13% lower for U and 16 to 17% higher for Th, than the certified values. The detection limits for U and Th were 12 (U) and 76 (Th) pg/g in silicon dioxide and 11 (U) and 45 (Th) pg/g in Al.

Keywords : determination of U and Th; ppt to ppb level; reference materials of silicon dioxide and Al; radiochemical NAA; thenoyltrifluoroacetone liquid-liquid extraction; ²³⁹Np and ²³³Pa.

1 まえがき

コンピュータのメモリーとして使用される大規模集積回路 (LSI) の構成材料中に含まれる, 極微量 α 線放射

核種からの α 線によるソフトエラーの問題を解決するため, LSI 構成材料中の ppt~ppb レベルの U と Th の分析技術の確立が望まれている. このような分析技術の確立には, 信頼性の高い標準物質が必要であり, 近年日本分析化学会で二酸化ケイ素及び Al 標準物質が調製された¹⁾²⁾. これらの標準物質中の U と Th の認証値を決めるため, 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-

^{*} 日本原子力研究所東海研究所: 319-11 茨城県那珂郡東海村

^{**} 放射線照射振興協会: 319-11 茨城県那珂郡東海村

MS)^{3)~5)}と中性子放射化分析法 (NAA)^{6)~8)}による共同分析が行われた。

NAA は、汚染の問題も少なく、正確さが優れていることから、このような標準物質の分析に適しており、これまでも数多く利用されてきた。U と Th の NAA としては、(n, γ) 反応とその後の β^- 壊変で生成する ^{239}Np (半減期: 2.355 d, U 定量用) と ^{233}Pa (半減期: 27.0 d, Th 定量用) の γ 線を測定する方法が最も一般的である。NAA において、化学分離を行わない機器中性子放射化分析法 (INAA) では、 ^{24}Na 等の影響により ppt レベルの U と Th の定量は困難であり、 ^{239}Np と ^{233}Pa を放射化学分離する放射化学中性子放射化分析法 (RNAA) により分析を行った。U と Th の RNAA としては陰イオン交換分離法⁶⁾⁷⁾及び液-液抽出分離法⁸⁾を用いる方法がこれまで報告されており、著者らは、テノイルトリフルオロアセトン (TTA) 液-液抽出分離法を用いる RNAA⁸⁾により、これらの標準物質の分析を行った。又、RNAA では目的核種の化学収率が誤差の原因となるが、ここでは照射済みの試料に ^{237}Np をトレーサーとして添加して化学収率補正を行う方法によっても U を定量した。

2 実験方法

2.1 試薬及び装置

U 標準溶液 (9.449 mgU/g 水溶液): 金属 U 標準試料 JAERI-U4 を定められた方法⁹⁾でエッチングし、乾燥後 0.9987 g を量り取り、濃硝酸 15 ml を加え加熱溶解し、0.1 M 硝酸で 100 ml に希釈後ひょう量した。この溶液を更に 0.1 M 硝酸で希釈し、一連の標準溶液を調製した。

Th 標準溶液 (1.122 mgTh/g 水溶液): 既報⁸⁾と同様に酸化トリウム (三徳金属製) から調製した。

^{237}Np 標準溶液 (0.74, 3.7 kBq ^{237}Np /ml): ^{237}Np の 3 M 硝酸溶液 (370 kBq ^{237}Np /ml) を更に 1 M 塩酸溶液で希釈して使用した。

U-Th 標準試料 (U: 0.047~0.48 μg , Th: 0.057~0.58 μg): U と Th 標準溶液を混合して調製した U-Th 標準溶液 (U 0.4859~47.82 -Th 0.5766~56.74 μg /g 水溶液) 50~100 μl を石英管に量り取り、溶封し比較標準試料とした。

γ 線スペクトロメーター: Ge 検出器は、1) Gamma-X 型 ORTEC GMX-20190-P 型 (結晶寸法 51.2 mm ϕ $\times$ 47.2 mm, エネルギー分解能 1.70 keV, 相対検出効率 21.1%), 及び 2) Gamma-X 型 ORTEC GMX-30190 型 (結晶寸法 53.7 mm ϕ $\times$ 63.0 mm, エネルギー

分解能 1.83 keV, 相対検出効率 30.7%) を用い、マルチチャンネルアナライザーは Canberra 製 9503 型を使用した。Ge 検出器は、アクリル樹脂製保護カバー (厚さ 1 mm) をかぶせて使用した。又、 γ 線バックグラウンドを低下させるため、Ge 検出器は戦艦“むつ”から回収した鋼と通常の鉛により遮へいして使用した。

2.2 分析操作

試料 (0.1~0.5 g) を石英管に封入し、試料と共に JRR-4 S-パイプ (熱中性子束 $5.5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) 又は JRR-3M HR-1 (熱中性子束 $1.2 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で 6.0 時間中性子照射を行った。照射から 1 日間冷却後試料を取り出し、Al 試料は、4 M 塩酸で表面を 1~4% エッチングし、水、アセトンで洗浄後乾燥させひょう量した。二酸化ケイ素試料はエッチング及び洗浄操作を行わなかった。 ^{239}Np の回収率測定のため一部の試料に ^{237}Np 標準溶液を添加し、化学分離を行った。 ^{237}Np 添加量は、U 0.1 ng/g レベル以下の試料では 7.4 Bq 及びそれ以上の濃度の試料では 37 Bq とした。二酸化ケイ素試料は、白金皿に移し、濃フッ化水素酸約 5 ml を加え、加熱溶解した。試料溶液にオキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 50 mg と (1+1) 硫酸 2 ml を加え、白煙が出るまで加熱し、フッ化水素酸を除去した。試料溶液に 7 M アンモニア水を加え、水酸化ジルコニウムを沈殿させ、水で試料の液量を約 30 ml とし沈殿を遠心分離した。沈殿を 30 ml ずつの水で 3 回洗浄した後、濃塩酸 3 ml に溶解した。溶液をホットプレート上で加熱濃縮後、水浴上で蒸発乾固した。Al 試料は、4 M 塩酸又は濃塩酸と濃硝酸とで加熱溶解し、試料溶液をホットプレート上で蒸発濃縮した後、水浴上で蒸発乾固した。二酸化ケイ素及び Al 試料について、上記の操作で得られた蒸発乾固物を既報⁸⁾の 1 M 塩酸による溶解以降の操作を行い、 ^{239}Np と ^{233}Pa を分離した。 ^{239}Np を逆抽出した 10 M 硝酸溶液はガラス製試料皿 (25 mm ϕ) に蒸発乾固し、 ^{233}Pa を逆抽出した 5 M 硫酸溶液は放射能測定用試料容器 (ポリプロピレン製 49.5 mm ϕ $\times$ 74.0 mmh 又は 36.6 mm ϕ $\times$ 52.4 mmh) に移し、Ge 検出器の保護カバー上に密着させ、1000~200000 秒間 γ 線スペクトルを測定した。

照射した U-Th 標準試料は、凍結して開封後ビーカーに移し、石英管内壁を 1 M 塩酸で洗浄した。取り出した U-Th 標準試料に二酸化ケイ素試料の分析の場合にはオキシ塩化ジルコニウム 50 mg, Al 試料の場合には Al 溶液 (Al 10 mg/ml) 5 ml を添加して、試料と同様に操作して ^{239}Np と ^{233}Pa を分離・測定した。

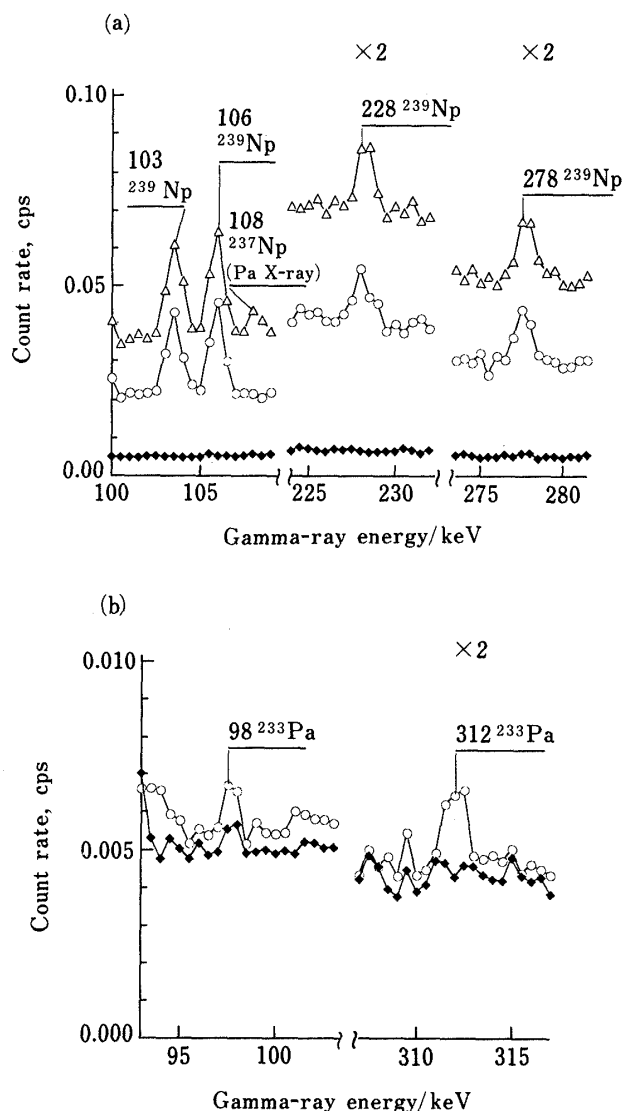


Fig. 1 Gamma-ray spectra of U (Np) and Th (Pa) fractions for peak regions of interest obtained from the analysis of Al (JAC-0023)

(a) U (Np) fraction: Δ , Al with added ^{237}Np and cooled for 30.9 h; $\circ$, Al without added ^{237}Np and cooled for 42.4 h; $\blacklozenge$, background; (b) Th (Pa) fraction: $\circ$, Al; $\blacklozenge$, background

3 結果及び考察

3.1 定量用 γ 線ピークの検討

^{239}Np と ^{233}Pa の放出する γ 線のうち、放出率の大きな ^{239}Np : 106, 228, 278 keV, ^{233}Pa : 98, 312 keV γ 線について、定量に使用する γ 線ピークの検討を行った。Al 試料 (JAC-0023) の分析で得られた U (^{239}Np) と Th (^{233}Pa) フラクシオンの γ 線スペクトルとバックグラウンド γ 線スペクトルを Fig. 1 に、又各 γ 線ピーク

による U と Th の定量結果を Table 1 に示す。Fig. 1 (a) 及び Table 1 中 U については、回収率測定用の ^{237}Np を添加した場合と添加しない場合の γ 線スペクトルとその定量値を示す。U フラクシオン中には、本分離法では除去しきれない ^{24}Na (半減期: 14.659 h) が含まれており、冷却時間の違いにより、コンプトン散乱による計数レベルが異なっている。U の定量において、 ^{237}Np 無添加の試料では 106, 228, 278 keV ピークによる定量値は 3.9% 以内で一致したが、 ^{237}Np を添加した試料では、 ^{237}Np の娘核種 ^{233}Pa の 108 keV K-X 線 (K_{β_1}) ピークが検出され、106 keV のピークによる定量値は 228, 278 keV による値より低い値となった。このことから ^{237}Np 無添加の試料では 106, 228, 278 keV の 3 本のピークを使用し、 ^{237}Np 添加試料では 228 と 278 keV のピークを定量に使用した。Th 定量の場合、バックグラウンドスペクトル中に ^{233}Pa の 98 keV K-X 線 (U $K_{\alpha 1}$) ピークとほぼ同じエネルギーのピークが認められ、98 keV ピークによる定量値は、312 keV ピークによる定量値より高い値となった。又、312 keV γ 線ピークの SN 比は 98 keV より大きく、検出限界も低いことから、Th の定量には 312 keV γ 線ピークを使用した。

3.2 化学収率

本法の Np と Pa の化学収率は、照射又は未照射の試料に、 ^{237}Np と ^{233}Pa を添加し分析操作を行い、その化学収率を求めた。照射済み試料への ^{237}Np の添加量は、 ^{239}Np の定量への影響を小さくするため、試料中の U 濃度レベルにより 7.4 及び 37 Bq と変化させた。得られた化学収率は、二酸化ケイ素試料で Np $78.7 \pm 6.1\%$ ($n=5$) Pa 82.6, 77.6% であった。又、Al 試料ではこれまで Np $98 \pm 1\%$, Pa $90 \pm 0.5\%$ という値が得られている⁸⁾が、今回の実験では Np が $89.7 \pm 2.5\%$ ($n=11$) と低い値となった。化学収率による定量誤差を減少させるため、 ^{237}Np トレーサーを添加した試料については、87 keV γ 線を使いその化学収率補正を行って定量した。又、トレーサー無添加の試料の分析においては、U-Th 標準試料に Zr (14 mg) 又は Al (50 mg) を添加して試料と同様の化学分離操作を行い、得られた検量線を使用して定量した。又、U の定量において、化学収率補正して求めた値と、U-Th 標準試料について同じ化学分離操作をして得られた値は、 $\pm 10\%$ 以内で一致した。本化学操作の収率は比較的高く、ほぼ一定なので、収率補正用のトレーサーを使用しなくても十分信頼の置ける結果が得られるものと思われる。

Table 1 Examination of gamma-ray peaks for determination of U and Th

	U determined/ng g ⁻¹			Th determined/ng g ⁻¹	
	106 keV	228 keV	278 keV	98 keV	312 keV
With added ²³⁷ Np					
	0.0810	0.0950	0.0979	—	—
	0.0701	0.0861	0.0882	—	—
Av.	0.0756	0.0906	0.0931		
Without ²³⁷ Np					
	0.0842	0.0822	0.0907	0.179	0.109
	0.0887	0.0725	0.0812	0.144	0.103
	0.0860	0.0899	0.0826	0.130	0.133
	0.0785	0.0826	0.0985	0.203	0.0946
Av.	0.0844	0.0818	0.0883	0.164	0.110
γ-Ray intensity, %	22.7	10.7	14.2	16	36

Sample: Al (JAC-0023)

Table 2 Detection limits for U and Th

Sample	Amount/ g	U/pg g ⁻¹			Th/pg g ⁻¹
		106 keV	228 keV	278 keV	312 keV
Silicon dioxide					
JAC-0013	0.29	12	38	35	76
Aluminum					
JAC-0023	0.34	11	29	24	45

Neutron irradiation: 5.5×10^{13} n cm⁻² s⁻¹, 6 h; Ge detector: relative efficiency of 21% (for silicon dioxide) and 30.7% (for Al); Measurement time: 40000 ~ 100000 s; Detection limit: 3σ of baseline counts

3.3 検出限界

本法による二酸化ケイ素及び Al 試料中の U と Th の検出限界を求めた。検出限界は、二酸化ケイ素及び Al 試料から得られた γ 線スペクトルについて、各 γ 線ピーク領域のベースライン計数値の標準偏差の 3 倍 (3σ) をピークの検出限界として算出した。得られた結果を Table 2 に示す。表中、二酸化ケイ素及び Al 試料中の検出限界はそれぞれ相対効率 21, 30.7% の Ge 検出器によるものである。U は、²³⁹Np 106 keV ピークが最も検出限界が低く、二酸化ケイ素試料では 12 pg/g, Al 試料では 11 pg/g であった。又、²³³Pa 312 keV ピークから求めた Th の検出限界は、二酸化ケイ素試料 76 pg/g, Al 試料 45 pg/g であった。岡田らは RNAA により、二酸化ケイ素試料中⁶⁾ U 3 pg/g, Th 6 pg/g 及び Al 試料中⁷⁾ U 2 pg/g, Th 8 pg/g と本法より低い検出限界値を報告している。本法の、中性子照射量は岡田ら

の方法より 9~17 倍多いが、試料量は約 1/4, 又 γ 線検出器の相対検出効率も約 1/2 と低く、照射及び検出器の条件を総合すると、両法の検出限界算出条件はほぼ等しいことが分かる。本法の検出限界が岡田らの方法より高い原因としては、放射化学分離法の除染能力の違い及び実際の測定試料の検出効率の違い等が考えられる。又、NAA 以外の蛍光光度法及び ICP-発光分光分析法 (ICP-AES) による Ta 中の U と Th の検出限界は¹⁰⁾, U 500 pg/g (蛍光光度法), Th 2000 pg/g (ICP-AES) と本法より高い値となっている。又、ICP-MS においては、ネブライザー気化法により Ti 中 U, Th とともに 50 pg/g⁵⁾ 及び電熱気化法により Si, SiO₂ 中 U, Th とともに 0.1 pg/g⁴⁾ と本法と同等かもしくはより低い値が報告されている。

3.4 標準物質の分析結果

本法による二酸化ケイ素及び Al 標準物質の分析結果と ICP-MS による分析結果に基づいた認証値を Table 3 に示す。二酸化ケイ素試料の分析結果は、U 及び Th とともに認証値と ±20% 以内で一致した。二酸化ケイ素試料 2~4 個の定量値の変動幅は、JAC-0012 中の Th を除きほぼ平均値の ±8.1% 以下であった。

Al 標準物質の分析結果は、U, Th とともに認証値と ±20% 以内で一致しているが、U の場合認証値より 6.4~13% 低く、Th の場合は認証値より 16~17% 高い値となった。又、Al 標準物質の分析前に行った Al 共通試料の分析結果もほかの 21 機関の定量値の平均と比較した結果、U は 11% 低く、Th は 36% 高い値となった。本法による Al 試料 3~11 個の定量値の変動幅は平

Table 3 Analytical results for silicon dioxide and aluminum reference materials

Sample	U content/ng g ⁻¹			Th content/ng g ⁻¹		
	This method	(Av.)	Certified value	This method	(Av.)	Certified value
Silicon dioxide						
JAC-0011	8.66, 8.44, 8.71	8.60	9.4 ± 0.4	8.78, 9.49	9.14	8.7 ± 0.9
JAC-0012	0.880, 0.968, 0.981	0.943	1.0 ± 0.1	1.25, 0.783	1.02	0.85 ± 0.14
JAC-0013	0.135 ± 0.011 (n=4)		0.12 ± 0.02	0.261, 0.238, 0.249	0.249	0.21 ± 0.18
Aluminum						
JAC-0021	4.96 ± 0.19 (n=5) (5.07 ± 0.17) ^{a)} (n=6)		5.5 ± 0.8	11.4 ± 0.2 (n=4) (14.3 ± 1.3) ^{a)} (n=9) (11.6, 11.1 11.4) ^{b)}		9.8 ± 1.7
JAC-0022	0.936 ± 0.090 (n=5) (0.920 ± 0.031) ^{a)} (n=6)		1.0 ± 0.1	1.99 ± 0.15 (n=4) (2.42 ± 0.18) ^{a)} (n=9) (2.19, 1.65, 1.92 1.92) ^{b)}		1.7 ± 0.4
JAC-0023	(0.0866 ± 0.0053) ^{a)} (n=6)		0.10 ± 0.01	(0.116 ± 0.025) ^{a)} (n=11)		0.086 ± 0.037
Common sample	(0.142 ± 0.010) ^{a)} (n=6)		—	(2.03, 2.00, 1.84 1.96) ^{a)}		—

a) Determined using the calibration curve obtained without addition of Al in the U-Th standard samples.

b) Determined by INAA.

均値の ±2~22% であった。

本法による Al 標準物質等の分析結果は、認証値等に比べ U の場合は低く、Th の場合は高い値となったが、この原因として、1) 分析に使用した標準溶液の不正確さ、2) 標準試料間の U, Th の偏析、3) 本法における試料と標準試料間の ²³⁹Np 及び ²³³Pa の化学収率の不一致等が考えられる。このうち、1) の標準溶液に関しては、本法の標準溶液と ICP-MS の標準溶液中の U と Th 濃度を INAA により定量し比較した結果、U では ±5.3%, Th では ±3.1% 以内で一致した。又、2) 試料間の偏析を調べるため、ロット番号の異なる試料について本法と ICP-MS¹¹⁾により分析した結果、U, Th とも ±9.0% 以内で一致した。更に、3) について化学分離を行わない INAA 及び U-Th 標準試料に Al を添加又は無添加で分析した RNAA の結果とを比較した。INAA による U, Th 濃度が高い JAC-0021 と JAC-0022 中の Th の定量値は、U-Th 標準試料に Al を添加して分析した RNAA の定量値と良い一致を示した。又、U-Th 標準試料に Al を添加した場合と無添加で分離した場合の RNAA の定量値は、U の場合 ±2.2% 以内での一致が得られたが、Th の場合 Al を添加した RNAA のほうが無添加の場合より 18~20% 低い値とな

った。これは、Al 無添加で化学分離操作を行った場合には、Al 添加の場合よりも ²³³Pa の化学収率が低いためと考えられる。本法による Al 標準物質中の U, Th の定量値と ICP-MS による定量値を基とした認証値との差の原因は不明である。

本分析を行うにあたり多くのご助言とご協力をいただいた、武蔵工業大学平井昭司教授及び(株)ジャパネナジー分析センター中村 靖博士に感謝する。又、試料の中性子照射にご協力いただいた、日本原子力研究所研究炉部の関係者に感謝する。

(1994 年 7 月, 第 31 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) 平井昭司: 第 54 回分析化学討論会講演要旨集, p. 755 (1993).
- 2) 平井昭司, 中村 靖, 小川清広, 平手直之, 赤岩英夫: 第 56 回分析化学討論会講演要旨集, p. 313 (1995).
- 3) 伊藤浩一, 久保山 繁, 大黒 紘, 加賀谷隆子, 島村 匡: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 25 (1988).
- 4) 松永秀樹, 平手直之, 錦田晃一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, T21 (1989).

- 5) 小塚祥三, 今 雅夫, 林 勝, 松永秀樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T19(1993).
- 6) 岡田往子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 549(1991).
- 7) 岡田往子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 249(1993).
- 8) 米沢伸四郎, 星 三千男, 立川圓造, 上沖 寛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 7(1988).
- 9) 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会: JAERI-M 5343(1973).
- 10) 岡本典子, 茂本文吉, 成田正尚: 鉄と鋼, **77**, 1929(1991).
- 11) 中村 靖: 私信 (1995).

要 旨

放射化学中性子放射化分析法 (RNAA) により, 二酸化ケイ素及び Al 標準物質中の極微量 U と Th の定量を行った. 試料と U-Th 標準試料を原子炉 (JRR-4 又は JRR-3M) で照射後, テノイルトリフルオロアセトン (TTA) 液-液抽出法により ^{239}Np と ^{233}Pa を分離し, その γ 線スペクトル測定により U と Th を定量した. U は照射した試料に ^{237}Np をトレーサーとして添加し, その化学収率補正を行う方法によっても定量した. 本法による定量値と各標準物質の認証値とを比較した結果, 二酸化ケイ素標準物質では U, Th とも $\pm 20\%$ 以内で一致した. Al 標準物質では, 本法の定量値は認証値より U の場合 6.4~13% 低く, Th の場合は 16~17% 高い値となった. 本法の検出限界は, 二酸化ケイ素標準物質で U 12, Th 76 pg/g 及び Al 標準物質で U 11, Th 45 pg/g であった.