

ノ ー ト

 k_0 -中性子即発 γ 線分析による土壌及び底質標準物質の多元素定量松江 秀明^{®1}, 米沢伸四郎¹**Multi-element determination in soil and sediment reference materials by neutron-induced prompt gamma-ray analysis using k_0 -standardization**Hideaki MATSUE¹ and Chushiro YONEZAWA¹¹ Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

(Received 28 January 2004, Accepted 27 March 2004)

Multi-element determination in reference materials of soils (JSAC 0401, JSAC 0411) and sediments (NMIJ CRM 7302-a, NMIJ CRM 7303-a), which were prepared at the Japan Society for Analytical Chemistry and the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology of the National Metrology Institute of Japan, respectively, has been carried out by neutron-induced prompt gamma-ray analysis (PGA) using standard addition and k_0 -standardization methods. Firstly, the absolute Ti concentrations in the samples were determined accurately by the standard addition method. Secondly, the relative multi-element concentrations were determined by the k_0 -standardization method. Finally, the absolute multi-element concentrations were obtained by normalizing the relative multi-element concentrations with the absolute Ti concentration in the samples. The 15 elements, such as H, B, Na, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cd, Sm and Gd were determined by k_0 -PGA. The analytical results of these reference materials agreed with the certified or reference values within about 10%.

Keywords : neutron-induced prompt gamma-ray analysis; k_0 method; standard addition method; soil; sediment; reference material; JRR-3M.

1 ま え が き

中性子即発 γ 線分析 (PGA)¹⁾ は, 他の方法では分析が困難な H, B, N, S, Si などの軽元素, 及び Cd, Hg などの有害元素に有効な多元素同時非破壊定量法という特徴を持つ。PGA はその非破壊分析性により, 他の破壊分析法に比べ試料の前処理過程における分析元素の汚染, 蒸発等の影響が少なく, 正確な分析が可能である。著者らはこれまで原子炉の冷及び熱中性子ガイドビームによる PGA を研究し, 元素定量法として試料の形状やマトリックスの影響を受けにくい k_0 法を開発してきた^{2)~5)}。

標準物質の調整には, 原理の異なる分析法による分析が必要となる。著者らは PGA により, 日本分析化学会が調製した土壌標準物質⁶⁾ (金属添加褐色森林土: JSAC 0401,

火山灰土壌: JSAC 0411) 及び独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ/AIST) が調製した底質標準物質 (海底質: NMIJ CRM 7302-a, 湖底質: NMIJ CRM 7303-a) の多元素定量を実施したので報告する。

2 実 験

2・1 測定試料調製

土壌及び底質標準物質をそれぞれ 5 g 及び 0.5 g をはかり取り, 105℃ でそれぞれ 24 時間及び 6 時間乾燥し, 含水率を測定した。標準添加法では, それぞれの試料 0.2~0.3 g と内標準の粉末状酸化チタン (TiO₂, Johnson Matthey 製, Spectrographically Standard 級) 10~40 mg を乳鉢で混合し, これを四フッ化エチレン六フッ化エチレン共重合樹脂 (FEP) フィルムに溶封した。 k_0 -PGA 用の測定試料は, それぞれの試料約 0.3~0.5 g をそのまま FEP フィルムに溶封した。試料の形状は, おおよそ 15 ×

¹ 日本原子力研究所東海研究所: 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Table 1 Analytical results of Ti in the reference materials by the standard addition method

Reference materials	Analytical results of Ti, %	Moisture contents, %	Number of analyzed samples
Brown forest soil (JSAC 0401)	0.411 ± 0.006	1.38	4
Volcanic ash soil (JSAC 0411)	0.354 ± 0.005	4.85	4
Marine sediment (NMIJ CRM 7302-a)	0.419 ± 0.002	2.56	4
Lake sediment (NMIJ CRM 7303-a)	0.365 ± 0.014	1.62	4

Table 2 Analytical results for the reference materials of soil by k_0 -PGA

Element	E_γ / keV	Unit	Brown forest soil (JSAC 0401)		Volcanic ash soil (JSAC 0411)	
			Analytical result	Certified value	Analytical result	Certified value
H	2223	%	0.620 ± 0.012		1.53 ± 0.02	
B	478	$\mu\text{g/g}$	36.1 ± 0.6		13.7 ± 0.1	
Na	90	%	0.761 ± 0.010		0.761 ± 0.010	
Al	1779	%	7.19 ± 0.11	(6.5)	8.63 ± 0.10	(7.6)
Si	3540	%	35.0 ± 0.4	(35)	20.3 ± 0.2	
S	841	%				
Cl	786 + 788	%				
K	770	%	1.74 ± 0.03	(1.7)	0.694 ± 0.005	(0.64)
Ca	1942	%	0.100 ± 0.006			
Ti	1381	%	$0.411 \pm 0.006^{\text{a})}$	(0.38)	$0.354 \pm 0.005^{\text{a})}$	(0.32)
Mn	212	%	0.0248 ± 0.0009	0.0266 ± 0.0009	0.0944 ± 0.0034	0.0943 ± 0.0028
Fe	352	%	2.78 ± 0.02	(3.0)	3.15 ± 0.08	(3.3)
Cd	558	$\mu\text{g/g}$	4.35 ± 0.18			
Sm	334	$\mu\text{g/g}$	3.74 ± 0.10	(3.8)	6.20 ± 0.02	(5.8)
Gd	182	$\mu\text{g/g}$	3.36 ± 0.15		7.17 ± 0.19	

a) Determined by the standard addition method and the analytical results of the other elements were normalized with the Ti contents. The values between the brackets are reference values.

15 mm²である。

2.2 即発 γ 線測定

即発 γ 線測定には、日本原子力研究所のJRR-3M 冷及び熱中性子ビームポートに設置された即発 γ 線分析装置⁷⁾を使用した。土壌試料の分析には冷中性子ビームを、底質試料の分析には熱中性子ビームを使用した。冷及び熱中性子ビームの中性子束は、それぞれ 1.4×10^8 及び 2.4×10^7 n cm² s⁻¹ である。測定は He 雰囲気中で標準添加法では 1000～6000 秒間、 k_0 -PGA 法では 10000～80000 秒間行った。

2.3 定量方法

得られた即発 γ 線スペクトルは、ハンガリーの Institute Isotope and Surface Chemistry 製 γ 線解析プログラム Hypermet-PC を用いてピーク解析した。標準添加法³⁾では、中性子束モニター値で規格化した Ti の即発 γ 線ピーク計数率 (縦軸) に対して試料の乾燥重量で規格化した添加 Ti 濃度 (横軸) をプロットし、横軸の切片の値より試料中の Ti の絶対濃度を求めた。Ti の定量には、土壌試料の場合 Ti の 341 と 1381 keV ピークの合計を、底質試料の場合 Ti の 1381 keV ピークを使用した。 k_0 -PGA では、他

元素の妨害が少なく、放出率の大きな γ 線ピークの計数率とその γ 線検出効率、そして k_0 係数⁵⁾より、各元素の相対濃度を求めた。各元素の絶対濃度は、標準添加法で求めた各元素の相対濃度を Ti の絶対濃度で規格化することによって求めた。

3 結果及び考察

3.1 標準添加法による Ti の定量結果

標準添加法による各標準物質の Ti の定量結果と含水率の測定結果を Table 1 に示す。湖底質試料を除くこれらの標準物質の Ti 含量は参考値として付けられている。標準添加法による Ti の定量値はそれらの参考値と褐色森林土試料では 8%、火山灰土壌試料では 10%、海底質試料では 1% 以内で一致した。湖底質試料では Ti の認証値も参考値もなく、比較することができなかった。

3.2 k_0 -PGA による多元素定量結果

標準添加法によって求めた Ti の絶対濃度によって規格化した k_0 -PGA による土壌及び底質標準物質の多元素定量結果を Table 2 と 3 にそれぞれ示す。表には各標準物質の認証値と参考値も示す。表中の不確かさは、3 試料の測定に伴う分析値の標準偏差である。土壌及び底質試料で

Table 3 Analytical results for the reference materials of sediment by k_0 -PGA

Element	E_γ / keV	Unit	Marine sediment (NMIJ CRM 7302-a)		Lake sediment (NMIJ CRM 7303-a)	
			Analytical result	Certified value	Analytical result	Certified value
H	2223	%	0.871 $\pm$ 0.075		0.590 $\pm$ 0.050	
B	478	$\mu\text{g/g}$	56.7 $\pm$ 1.3		33.9 $\pm$ 2.2	
Na	90	%	1.88 $\pm$ 0.09	(1.9)	1.68 $\pm$ 0.05	
Al	1779	%	7.95 $\pm$ 0.09	(7.3)	8.51 $\pm$ 0.05	
Si	3540	%	24.4 $\pm$ 0.2		32.9 $\pm$ 0.8	
S	841	%	0.732 $\pm$ 0.018			
Cl	786 + 788	%	1.17 $\pm$ 0.02			
K	770	%	1.58 $\pm$ 0.05	(1.6)	2.44 $\pm$ 0.02	
Ca	1942	%	4.03 $\pm$ 0.12	(4.2)	0.690 $\pm$ 0.023	
Ti	1381	%	0.419 $\pm$ 0.002 ^{a)}	(0.42)	0.365 $\pm$ 0.014 ^{a)}	
Mn	212	%	0.691 $\pm$ 0.003	(0.71)	0.656 $\pm$ 0.037	
Fe	352	%	4.99 $\pm$ 0.05	(5.4)	2.71 $\pm$ 0.61	
Cd	558	$\mu\text{g/g}$	1.38 $\pm$ 0.09	1.32 $\pm$ 0.04		0.342 $\pm$ 0.017
Sm	334	$\mu\text{g/g}$	5.09 $\pm$ 0.06		6.58 $\pm$ 0.14	
Gd	182	$\mu\text{g/g}$	4.71 $\pm$ 0.09		6.93 $\pm$ 0.22	

a) Determined by the standard addition method and the analytical results of the other elements were normalized with the Ti contents. The values between the brackets are reference values.

は, H, B, Na, Al, Si, K, Ti, Mn, Fe, Sm, Gd の 11 元素に加え, 褐色森林土及び湖底質試料では Ca, Cd が, 更に海底質試料では S と Cl を定量することができた。

各標準物質の認証値と分析結果の比較では, 褐色森林土及び火山灰土壌試料において, Mn が 7% 以内で一致し, 海底質試料において, Cd が 5% 以内で一致した。参考値との比較では, 褐色森林土試料において, Al, Si, K, Ti, Fe 及び Sm との 6 元素が, 火山灰土壌試料では, Al, K, Ti, Fe 及び Sm との 5 元素が, 海底質試料では, Na, Al, K, Ca, Ti, Mn 及び Fe の 7 元素で比較することができ, それぞれ 10% 以内で一致した。H, B, S, Cl 及び Gd 等の元素は, 認証値も参考値も付けられていない。本法によるこれらの分析値は貴重な分析情報である。

(2000 年 5 月, 第 61 回分析化学討論会, 2002 年 9 月, 第 46 回放射化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 米沢仲四郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 61 (2002).
- 2) H. Matsue, C. Yonezawa: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**, 189 (2000).
- 3) H. Matsue, C. Yonezawa: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **249**, 11 (2001).
- 4) H. Matsue, C. Yonezawa: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 125 (2003).
- 5) H. Matsue, C. Yonezawa: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **257**, 565 (2003).
- 6) 山崎慎一, 平井昭司, 西川雅高, 高田芳矩, 鶴田暁, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 269 (2002).
- 7) C. Yonezawa, A. K. Haji Wood, M. Hoshi, Y. Ito, E. Tachikawa: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A329**, 207 (1993).