

中性子放射化分析用試料の粉碎に際して混入する元素とその量について

三宅 康幸*・武蔵野 実**

Evaluation of contamination effects during crushing powder samples for neutron activation analysis

Yasuyuki Miyake* and Makoto Musashino**

Abstract

Maximum contamination levels for INAA (instrumental neutron activation analysis) elements during crushing samples were evaluated. Four clear quartz crystals were crushed using variable combinations of steel, agate and tungsten carbide equipments, which are hand-operated barrels, a moter-driven mill and a centrifugal ball mill.

From the steel barrel, Fe and Co were introduced. From the agate mill, no INAA elements was detected to have contaminated. From the tungsten carbide mills, W, Ta, Co and Sc were introduced, and minor amount of Cr was also detected to have introduced from the ball mill.

Supposing from the ratios among each of contaminants from tungsten carbide mills, and the usual contamination levels of W in natural igneous rocks, usage of tungsten carbide mills should be restricted only to crush the samples which originally contain sufficient amounts of such element that are possibly introduced, to an coarse grain size (Max. 1 mm) by rapping chips by hand.

はじめに

中性子放射化分析により分析される元素（以下 INAA 元素と略す）は、岩石成因論と、火成作用の構造場の推定の議論に重要な役割を果たしている。この分析法は0.1 ppm のオーダーの分析が可能で、微量な元素の分析に活用されている。しかし、それだけに試料準備過程における特に粉碎機器からの元素の混入に対して注意が必要であり、各実験室毎にこのような混入の見積もりを行っておくことが必要となる。

分析試料の粉碎の際の元素混入の見積もりについては安藤 (1975) の解説があり、それによると、タングステンカーバイト製の機器からはタングステン以外に Co、

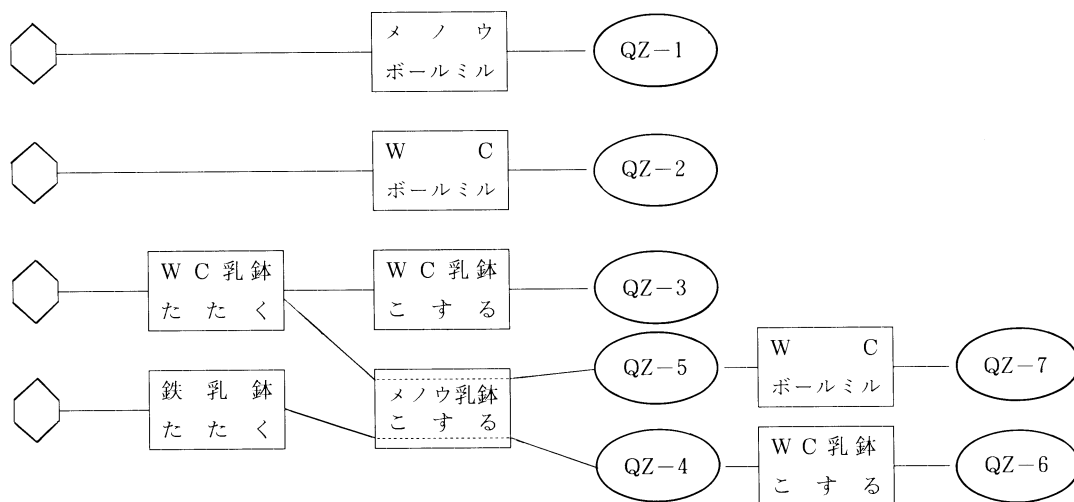
Ti が、めのうの機器からは B, Cu が混入するとされている。また、Fairchild *et al.*, (1988) はタングステンカーバイト製とめのう製の粉碎機器からそれぞれ、W, Co, Ti, REE, Hf, Ta, Cu 及び、Si, Pb の混入が見られることを示した。しかしながら INAA 元素について何の元素がどの程度混入するかについての定量的な議論は不足しており、いってみればそのようなことは各実験室ごとに各々認識しておくべき事柄である。

この研究の目的は、島根大学地質学教室の実験室で使用する機器からの混入の見積もりをおこなうことである。混入の程度が有意に議論に影響を与えるような粉碎方法は避ける必要があるが、そのためにもある粉碎方法で作成された粉末試料はどの程度の混入の影響をうけるのかを先ず知っておく必要がある。

この研究で行った中性子放射化分析は京都大学原子炉実験所の共同利用研究によるものである。その際にお世話になった同所高田実弥、松下録次両氏に感謝いたします。

* 島根大学理学部地質学教室
Department of Geology, Faculty of Science, Shimane University, Matsue, 690, Japan.

** 京都教育大学教育学部地学教室
Department of Earth Science, Faculty of Education, Kyoto University of Education, Fushimi, Kyoto, 612, Japan.



第1図 分析用サンプル処理工程
WCは炭化タングステンを主成分とする超硬合金

分析用サンプル粉碎処理工程

石英の結晶4個から計7試料をさまざまな方法を組み合わせて粉碎した。その工程を第1図に示す。石英は日本地科学社から購入したブラジル水晶である。肉眼では包有物の見られない長さ2cm程度の結晶を、表面を研磨して使用した。ボールミルは Retsch 社製の Centrifugal Ball Mill であり、メノウ製、および炭化タングステンを主成分とする超硬合金製のジャーとボールを用いた。超硬合金製乳鉢は関西超硬合金社製の炭化タングステンを主成分とするC-4型ユーディア乳鉢、メノウ自動乳鉢は石川工場社製 AGA 式自動乳鉢である。鉄乳鉢は鉄製（ステンレスではない）、型式は不明である。第1図において“たたく”とは乳鉢をほぼ自由落下させる程度の衝撃で粉碎することであり、最大粒径が1mm程度になるまで作業した。“こする”とは乳鉢と乳棒をこすり合わせて粉碎することであり、指の腹で粒子を感じなくなるまで作業した。ひとつひとつの作業に先立って石英粒で捨て擦りをおこなった。

QZ-1 と QZ-2 はそれぞれ、結晶を直接メノウと超硬合金のジャーの中で粉碎した。QZ-1 は約8時間、QZ-2 は約30分間作業した。QZ-3 は超硬合金乳鉢で最後まで粉碎した。QZ-4 は鉄乳鉢でたたき、メノウ自動乳鉢でこすった。QZ-5 は QZ-3 の途中のたたいた粉末の一部をメノウ自動乳鉢でこすった。

QZ-6 は QZ-4 を超硬合金乳鉢でこすった。QZ-7 は QZ-5 を超硬合金ボールミル中で1時間、灰色になるまで粉碎した。

分析方法

中性子放射化分析は京都大学原子炉実験所において行った。試料約250 mg に1時間熱中性子を照射した。ガンマ線の測定は8および35日後におこなった。定量計算法は Koyama and Matsushita (1980) による。

分析結果

分析結果は第1表に示す。この表に示した元素のほかに、以下の元素を測定したが、検出限界以下であった。なお、元素名のあとの括弧内は検出限界（ppm）である。Hf (0.5), Th (0.7), U (1), La (<1), Ce (<5), Nd (10), Sm (<1), Eu (<0.7), Tb (<0.3), Yb (<1), Lu (<0.2), Cs (0.5), Ba (100)。

1. 混入量

試料は硬度の高い石英であり、かつ、通常に粉碎する時よりも念入りに作業している。しかも石英に最初から含まれていた元素の量は未知である。これらの理由のため通常の粉碎過程で混入する元素の量の上限が第1表の各元素の量により示されているはずである。なお、元素量比を正確に知る目的で QZ-7 は必要以上に異常に長時間粉碎している。

ルないしは、メノウ自動乳鉢で粉碎するのが良いと考えられる。ただし、その場合は Fe およびおそらく Mn などの混入が避けられない。どうせ野外では鉄のハンマーで“ひっぱたいて”いるのだから多少は鉄が混入してもそれでよいと考えるならそれでも良いが、Fe の厳密な議論もするならば、超硬合金乳鉢でたたくしかない。その場合第 1 表の QZ-5 の諸元素の混入は覚悟する必要がある。ただし、INAA 分析で W 量はわかるので、諸元素の混入の最大値の見積もりは可能である。筆者らの経験によれば、火成岩を超硬合金乳鉢でたたいた場合分析値に算出される W は高くてもせいぜい 50 ppm 程度であり、これがすべて混入したものであるとして W 量との比から計算すると、伴われた Ta は 0.2 ppm, Co は 4 ppm, Sc は 0.02 ppm であり、実際の混入量はこれよりも少ないはずである。島弧ソレイアイトや MORB の Ta, 珪長質岩の Co などは含有量が少ないのでこれらの元素の混入量は議論に差し支える可能性があるが、上記の量が議論に影響を与えないほどにこれらの元素を含む岩石についてはこの粉碎方法も有効である。

ま と め

- 1) INAA 元素に関して以下の諸元素の混入が認められた。
鉄乳鉢；Fe, Co
メノウ製ボールミルおよび自動乳鉢；混入したと断定できる元素はない。
炭化タングステンを主成分とする超硬合金製乳鉢；W, Ta, Co, Sc
炭化タングステンを主成分とする超硬合金製ボールミル；W, Ta, Co, Sc 少量の Cr

- 2) 超硬合金製器具からの混入元素の相互比を求めると以下ようになる。

乳鉢；W : Ta : Co : Sc =

1 : 0.0035 : 0.073 : 0.00039

ボールミル；W, Ta : Co : Sc =

1 : 0.0042 : 0.045 : 0.00048

通常の火成岩を超硬合金製乳鉢でたたいた場合の W の混入量は経験的には 50 ppm 以下である。上記の比から混入量は通常, Ta : 0.2 ppm, Co : 4 ppm, Sc : 0.02 ppm 以下である。

- 3) INAA 元素の分析のためには、Fe の混入を覚悟するならば、鉄の乳鉢でたたいた後にメノウ製の器具で粉末試料にするのが良い。ただし、W の濃度は INAA 分析で知ることができ、その量から Ta, Co, Sc の混入の最大値は予測できるので、その量が議論に差し支えない程度にそれらの元素を含有する岩石については炭化タングステンを主成分とする器具の使用—たたくことに用いることも可能である。

文 献

- 安藤 厚, 1975 : 粉末試料の調整について. *ぶんせき*, 8, 512-520.
- Fairchild, I., Hendry, Quest G., M. and Tucker, M., 1988 : Chemical analysis of sedimentary rocks. In : Tucker, M. (ed.) *Techniques in sedimentology*. Blackwell Scientific Pub., 274-354.
- Koyama, M. & Matsushita, R., 1980 : Use of neutron spectrum sensitive monitors for instrumental neutron activation analysis. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 58, 235-243.