

JAERI-M

4948

酸素の妨害を考慮した
迅速放射化分析法による
高純度酸化ジルコニウム中の
ハフニウムの定量

1972年8月

岡田 實 ・ 米沢仲四郎 ・ 田村 則

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

酸素の妨害を考慮した迅速放射化分析法による
高純度酸化ジルコニウム中のハフニウムの定量

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

岡田 實・米沢伸四郎・田村 則

(1972年8月10日受理)

酸化ジルコニウム試料を $10^{18} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ の中性子束で 10 秒間照射し、NaI(Tl)と multichannel 波高分析器を使って連続数個の γ 線スペクトルを取り、 ^{178}Hf の 215 keV の γ 線と ^{18}O の 197 keV の γ 線による複合ピークを観測する。分析試料とハフニウム標準体と酸素標準体(水)は別々に照射する。 ^{18}O の寄与を実験値に基づいて計算し、それを複合ピーク面積から差引く。

本法の適用限界のハフニウム含有率は 10^{-1} ppm 程度である。

Rapid Activation Analysis
of High-Purity Zirconium Oxide for Hafnium
with Correction for the Interfering Oxygen-19

Minoru OKADA, Chushiro YONEZAWA and Nori TAMURA
Chemistry Division, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received August 10, 1972)

Zirconium-oxide sample is irradiated for 10 sec at a neutron flux of 10^{13} n·cm⁻²·sec⁻¹. A complex peak due to 215-keV γ from ^{179m}Hf and 197-keV γ from ¹⁹O is then observed by obtaining several γ spectra successively, using an NaI(Tl) and a multichannel pulse-height analyzer. Sample, hafnium standard and oxygen standard(water) are irradiated separately. The size of peak is corrected for the contribution of ¹⁹O to obtain the net ^{179m}Hf γ count. The method may be applicable to hafnium down to 10⁻¹ p.p.m.

目 次

1	緒 言	1
2	方法の詳細	1
3	適用例	4
4	考 察	10

Contents

1	Introduction	1
2	Detailed description of the method	1
3	Example	4
4	Discussion	10

1. 緒 言

酸化ジルコニウム中のハフニウムを定量する方法として18.6sec^{179m}Hfの215 keVの γ 線を利用する中性子放射化分析法が知られているけれども、ハフニウム含有率の低い場合に従来の方法^{1)~6)}では試料の主成分の酸素原子から生ずる29sec¹⁹⁰の197 keV γ 線に妨害される恐れがある。そこで、¹⁹⁰の妨害 γ 線の強さを測定しながらハフニウムを定量する方法を考案した。^{*} 本法は従来法を次の3点で改良してある。

- (1) 照射時間を短くして信号対雑音比の向上を計った。信号とは^{179m}Hfの215 keV γ 線であり、雑音とは¹⁹⁰の197 keV γ 線である。
- (2) 30秒ずつの計数操作を5回続けて行なうことにより、照射1回当たり得られる γ 線スペクトルの数を5個にした。
- (3) 酸化ジルコニウム試料から得られる215 keV 光電ピークの計数値から、¹⁹⁰の寄与と考えられる部分を差引き、残りを^{179m}Hfの計数値とした。¹⁹⁰の生成程度を調べるため水を酸素標準体として使った。(正確には酸素原子……と言うべきであるが以後単に酸素……と言う。)

2. 方法の詳細

2.1 分析試料

酸化ジルコニウムの乾燥粉末を、約5 mgと約100 mgの2段階に取り、重量をはかる。それぞれ袋に封入する。その袋は30 mm×50 mmのポリエチレン袋で、あらかじめ硝酸と再蒸留水で洗ってから乾かして置き、封入後の大きさを30 mm×30 mmにする。

2.2 ハフニウム標準体および空試験用試料

純度99%以上の金属ハフニウム約50 mgを白金皿に秤り取り、水2~3 mlと46%フッ化水素酸数滴を加えて溶かし、その溶液に(1+1)硫酸を20 ml加え、白煙が出るまで加熱する。冷却後、水約30 mlと酒石酸1 gを加え、メスフラスコへ移し、水を加えて100 mlにし、水でさらに希釈して一連の標準溶液を作る。

硝酸と水で洗ったポリエチレン袋(30 mm×50 mm)を乾かし、それに、約25 mm×25 mmの正方形に切った口紙を入れる。これにハフニウム標準溶液を約0.01 mlまたは約0.02 ml入れてしみ込ませる。溶液を入れる前と後の重量の差から液の重量を求め、それと比重とから体積を求め、体積基準のハフニウム濃度からハフニウム採取量を計算する。以上のようにしてハフ

*要旨はすでに発表した。⁷⁾

1. 緒 言

酸化ジルコニウム中のハフニウムを定量する方法として18.6sec^{179m}Hfの215 keVの γ 線を利用する中性子放射化分析法が知られているけれども、ハフニウム含有率の低い場合に従来の方法^{1)~6)}では試料の主成分の酸素原子から生ずる29sec¹⁹⁰Oの197 keV γ 線に妨害される恐れがある。そこで、¹⁹⁰Oの妨害 γ 線の強さを測定しながらハフニウムを定量する方法を考案した。^{*} 本法は従来法を次の3点で改良してある。

- (1) 照射時間を短くして信号対雑音比の向上を計った。信号とは^{179m}Hfの215 keV γ 線であり、雑音とは¹⁹⁰Oの197 keV γ 線である。
- (2) 30秒ずつの計数操作を5回続けて行なうことにより、照射1回当り得られる γ 線スペクトルの数を5個にした。
- (3) 酸化ジルコニウム試料から得られる215 keV 光電ピークの計数値から、¹⁹⁰Oの寄与と考えられる部分を差引き、残りを^{179m}Hfの計数値とした。¹⁹⁰Oの生成程度を調べるため水を酸素標準体として使った。(正確には酸素原子……と言うべきであるが以後単に酸素……と言う。)

2. 方法の詳細

2.1 分析試料

酸化ジルコニウムの乾燥粉末を、約5 mgと約100 mgの2段階に取り、重量をはかる。それぞれ袋に封入する。その袋は30 mm×50 mmのポリエチレン袋で、あらかじめ硝酸と再蒸留水で洗ってから乾かして置き、封入後の大きさを30 mm×30 mmにする。

2.2 ハフニウム標準体および空試験用試料

純度99%以上の金属ハフニウム約50 mgを白金皿に秤り取り、水2~3 mlと46%フッ化水素酸数滴を加えて溶かし、その溶液に(1+1)硫酸を20 ml加え、白煙が出るまで加熱する。冷却後、水約30 mlと酒石酸1 gを加え、メスフラスコへ移し、水を加えて100 mlにし、水でさらに希釈して一連の標準溶液を作る。

硝酸と水で洗ったポリエチレン袋(30 mm×50 mm)を乾かし、それに、約25 mm×25 mmの正方形に切った口紙を入れる。これにハフニウム標準溶液を約0.01 mlまたは約0.02 ml入れてしみ込ませる。溶液を入れる前と後の重量の差から液の重量を求め、それと比重とから体積を求め、体積基準のハフニウム濃度からハフニウム採取量を計算する。以上のようにしてハフ

*要旨はすでに発表した。⁷⁾

ニウム採取量を約0.01 μ g, 約0.03 μ g, 約0.1 μ g, 約0.3 μ gの4段階にする。

ハフニウム標準溶液の代りに水を約0.01mlまたは約0.02ml入れたものを作る。これは空試験用試料である。

ハフニウム標準体も空試験用試料も、密封する前に硫酸デシケーター中に4日間室温で放置して乾かしたあと30mm×30mmの大きさに封じる。

2.3 酸素標準体

30mm×50mmのポリエチレン袋を硝酸と水で洗ってから乾かし、約25mm×25mmの正方形に切った口紙をそれに入れ、それに水を約0.02ml入れたものと約0.1ml入れたものを作り、それぞれ重量を秤り、そのあとすぐに30mm×30mmの大きさに密封する。

2.4 2 inch 気送管による照射

外径25mm長さ70mmのポリエチレン容器に、容積の半分まで発泡ポリエチレンを入れ、次に密封試料を入れ、次にまた発泡ポリエチレンを入れてから蓋をする(そのとき、ねじ込まず、すぐ取れるようにしておく)。それを内径34mm長さ185mmのラビットに入れる。その時にも発泡ポリエチレンを緩衝材として充てんする。ラビットを切断しても中の容器を痛めないような位置に線を一周させて書く。

必要ならばラビット通路切替器の機能を止める。

$10^{18} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の遅い中性子で照射したのちラビットを切断する(ラビットのねじ蓋を回す時間を節約するため)。切断後、ポリエチレン容器を取出し、その蓋をあけ、密封試料を測定場所へ移す。

分析試料、ハフニウム標準体、空試験用試料、酸素標準体の四者は別々に照射する。

照射と γ 線計数のタイミングはFig.1のとおりにする。

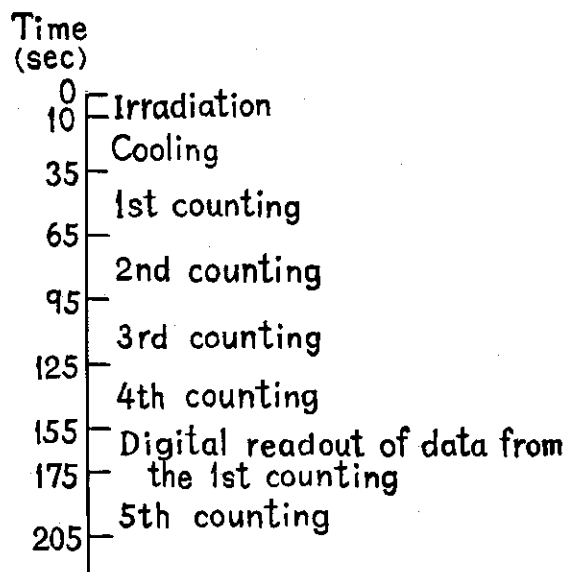


Fig. 1 Timing for irradiation and counting

2.5 γ 線計数の方法

γ 線検出器として「直径3 inch 高さ3 inch」の程度のNaI(Tl)シンチレーションカウンターを使い。試料と検出器の間に厚さ約10 mmの亚克力樹脂板を β 線吸収材として置く。波高分析器としては全channelを4分割して使うことのできる400 channel波高分析器を使う。 γ 線エネルギーの測定範囲が10~600 keVになるようにGainを調節する。4種の標準線源 ^{241}Am , ^{57}Co , ^{203}Hg , ^{22}Na の各スペクトルを取る。これはエネルギー較正のためである。

バックグラウンドを30秒ずつ2回測定する。

試料の照射・計数を次のように分担して行なう。

- (1) 試料を気送管入口に入れ(実験者A), 送り込みスイッチをONにする(照射係I)。
- (2) 試料が炉に到着した信号(赤ランプの点灯)を見て時計係(実験者B)はストップウォッチを始動する。
- (3) 気送管操作盤を操作して試料取出しの準備をし(照射係I), 時計係(B)の合図とともに戻しスイッチを押す(照射係I)。
- (4) 試料が出口に到着した事を確認し, 出口の蓋をあける(A)。
- (5) ラビットをカッター上へ移し, ラビットを切断し, 中のポリエチレン容器から密封試料を取出す(A)。
- (6) Aから試料を受取り, 密封のままさらにポリエチレン袋に入れて検出器の上にそれを置き, 鉛の蓋をする(C)。
- (7) 「Live time-True time」切替スイッチはTrue timeのほうへ倒しておき, Bの「3.5秒経過の合図」とともに γ 線計数を始める(D)。
- (8) (Live time)/(True time)比を表示する計器の示度を読む(C)。
- (9) Bの合図でchannelを切替え, 以下同様にFig.1の終りまで行く。残りのデータを全部プリンターで打ち出す(D)。

最後の試料の計数が終わったらバックグラウンドを30秒ずつ2回測定する。

2.6 215keVピークの大きさの測定

プリンター・テープに記録された個々の計数値を片対数紙上にプロットしてスペクトルを書く。対数めもり上の計数値を(Live time)/(True time)で割る(実際にはめもり全体を下へその分だけ移動させる)。これで数え落しの補正を施したことになる。

そのスペクトルの中にピーク下限を示すbase lineを引き, この線から上の部分のうち182 keV から248 keV までの部分の面積に相当する計数値を「215 keV ピークの大きさ」とする。第5回計数(Fig.1)から得られたピークのbase lineを引くとき, base lineの長さは測定時期によらず大体一定であることを念頭に置いて, 短くならないように引く。

2.7 代表計数値の定義と求め方

「215 keVピークの大きさ」を時間に対してプロットし, 半減期の文献値を使って ^{270}mHf と 190 の合成の減衰曲線の形を, 測定値に最もよく合うようにきめる。(各成分の強度は試行錯誤によって作図的にきめる。)曲線を左へ外挿し, 照射後の, ある時点(たとえば照射後30

秒)での計数値を読み取って代表計数値とする。

2.8 検量線の作成

ハフニウム標準体の代表計数値から空試験用試料の代表計数値を差引いたものをハフニウム重量に対して両対数紙上にプロットする。傾きが+1に近い直線が得られる。

2.9 酸素1mg当りの計数値

酸素標準体の代表計数値から空試験用試料の代表計数値を差引いたものと酸素標準体の重量とから、酸素1mg当りの「 $^{190}\gamma$ 線計数値」を計算する。

2.10 ハフニウム含有率

酸化ジルコニウム試料の採取量から結合酸素のmg数を計算し、前節で得られた計数値にそれを掛けて「その採取量に対する計数値」を求める。それをその試料の代表計数値から差引いて ^{179m}Hf の計数値を出し、その値から検量線によってハフニウム重量を求め、それを試料重量で割って含有率を計算する。

3. 適用例

3.1 試料の照射順序

試料は次の順序で照射した。

(1) 標準体

Blank-1, Blank-2, Hf-0.01-1(0.01 μg のNo.1という意味), Hf-0.05-1, Hf-0.10-1, Hf-0.50-1

(2) 分析試料

I-1, I-2, II-1, II-2, III-1, III-2, IV-1, IV-2, V-1, V-2(ローマ数字は種類を表わし、アラビア数字は分取番号を示す。)

(3) 標準体

Blank-3, Hf-0.01-2, Hf-0.05-2, Hf-0.10-2, Hf-0.50-2, H_2O -0.01g, H_2O -0.1g

最初の試料の照射開始から最後の試料の照射停止まで約2.8時間かかった。

3.2 結果

ハフニウム標準体から得られた γ 線スペクトルの例をFig.2に示す。Fig.3は酸化ジルコニウムから得られた γ 線スペクトルである。215 keVピークの大きさを時間に対してプロットして作った減衰曲線をFig.4に示す。

酸素標準体としての水から得られた γ 線スペクトルの例をFig.5に示す。酸素1mg当りの 190 生成量を代表計数値で表わしたものはTable 1のとおり約 $3.1 \times 10^2 \text{ counts}/(30 \text{ sec})$ となった。

秒)での計数値を読み取って代表計数値とする。

2.8 検量線の作成

ハフニウム標準体の代表計数値から空試験用試料の代表計数値を差引いたものをハフニウム重量に対して両対数紙上にプロットする。傾きが+1に近い直線が得られる。

2.9 酸素1mg当りの計数値

酸素標準体の代表計数値から空試験用試料の代表計数値を差引いたものと酸素標準体の重量とから、酸素1mg当りの「 ^{190}Po γ 線計数値」を計算する。

2.10 ハフニウム含有率

酸化ジルコニウム試料の採取量から結合酸素のmg数を計算し、前節で得られた計数値にそれを掛けて「その採取量に対する計数値」を求める。それをその試料の代表計数値から差引いて ^{170}mHf の計数値を出し、その値から検量線によってハフニウム重量を求め、それを試料重量で割って含有率を計算する。

3. 適用例

3.1 試料の照射順序

試料は次の順序で照射した。

(1) 標準体

Blank-1, Blank-2, Hf-0.01-1(0.01 μg のNo:1という意味), Hf-0.05-1, Hf-0.10-1, Hf-0.50-1

(2) 分析試料

I-1, I-2, II-1, II-2, III-1, III-2, IV-1, IV-2, V-1, V-2(ローマ数字は種類を表わし, アラビア数字は分取番号を示す。)

(3) 標準体

Blank-3, Hf-0.01-2, Hf-0.05-2, Hf-0.10-2, Hf-0.50-2, H_2O -0.01g, H_2O -0.1g
最初の試料の照射開始から最後の試料の照射停止まで約2.8時間かかった。

3.2 結果

ハフニウム標準体から得られた γ 線スペクトルの例をFig.2に示す。Fig.3は酸化ジルコニウムから得られた γ 線スペクトルである。215 keVピークの大きさを時間に対してプロットして作った減衰曲線をFig.4に示す。

酸素標準体としての水から得られた γ 線スペクトルの例をFig.5に示す。酸素1mg当りの ^{190}Po 生成量を代表計数値で表わしたものはTable 1のとおり約 $3.1 \times 10^2 \text{ counts}/(30 \text{ sec})$ となった。

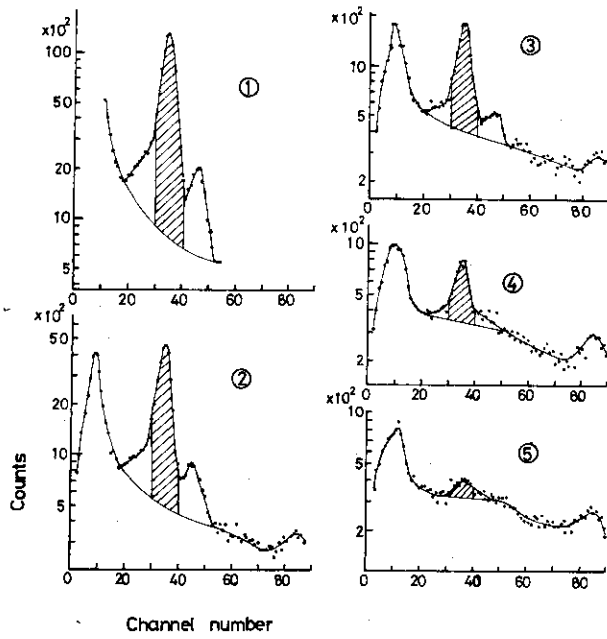


Fig. 2 Typical γ -ray spectra obtained from a hafnium standard. Hafnium content, $0.0634 \mu\text{g}$; detector, $3'' \times 3''$ NaI (Tl); hatched parts were used as a measure of hafnium amount.

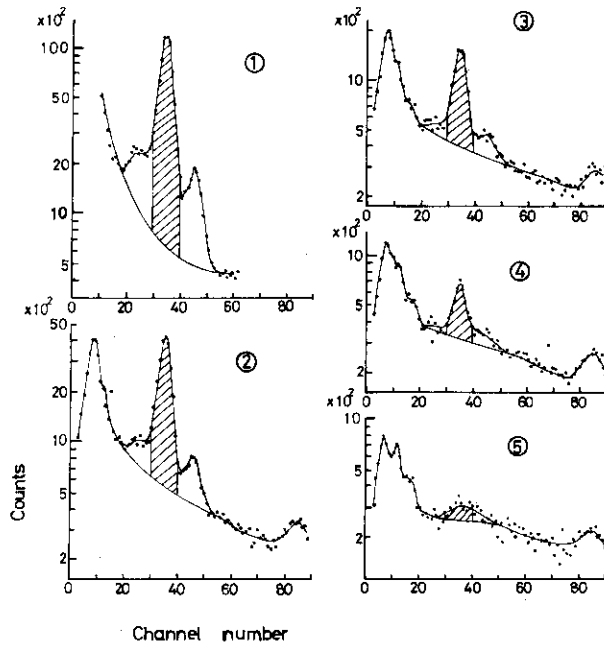


Fig. 3 Typical γ -ray spectra obtained from a zirconium-oxide sample. Sample, I-1; detector, $3'' \times 3''$ NaI(Tl); hatched parts were used for hafnium determination.

Table 1 Contribution of ^{190}Po to 215-keV peak size

Amount of H_2O taken [mg]	Calculated amount of oxygen atoms in the H_2O [mg]	Normalized count*1 $\left\{ \frac{\text{count}}{30 \text{ sec}} \right\}$	Net count*2 $\left\{ \frac{\text{count}}{30 \text{ sec}} \right\}$	Net count per mg of oxygen in the H_2O $\left\{ \frac{\text{count}}{(30 \text{ sec}) \cdot \text{mg}} \right\}$
8.0-	7.1-	9.8×10^3	3.8×10^3	5.0×10^2
93.0-	82.7-	21.5×10^3	15.5×10^3	1.9×10^2
				} Av. 3.1×10^2

*1 peak size at 30 sec after the end of irradiation, in unit of "count per 30 sec", that is read out from decay curve illustrated in Fig. 4

*2 normalized count subtracted by 6.0×10^3 counts/(30 sec), the contribution of H_2O holder (paper and a bag), which was determined by a blank test

分析結果を Table 2 に示す。定量値のバラツキは、ハフニウム含有率が 5 ppm 程度の場合に 4% ~ 20% 程度であることがわかる。

酸化ジルコニウムの代表計数値の中に含まれる「 ^{190}Po γ 線の計数値」は何 ppm のハフニウムの γ 線計数値に等しいかということ調べた結果、Table 3 のとおり 0.05 ppm となった。したがって、酸素の影響を除くための補正量は、ハフニウム含有率が 1 ppm の場合 5%, 0.5 ppm の場合 10% となる。

なお、Fig. 1 の 1st counting の時の (Live time)/(True time) 示度は Fig. 6 のとおりであった。

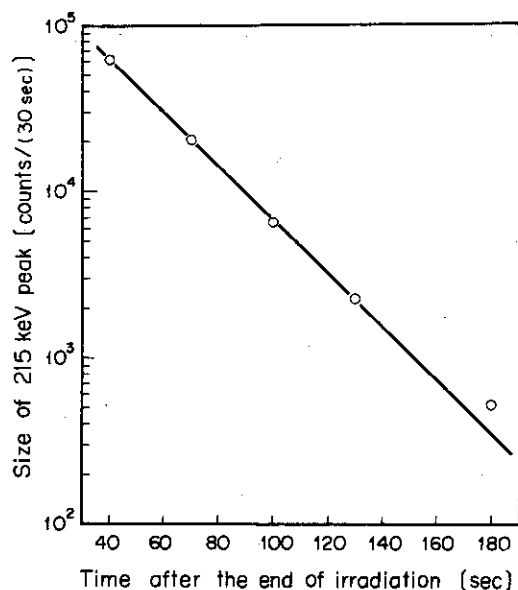


Fig. 4 Typical decay curve obtained from 215-keV peak of zirconium-oxide sample. Sample, I-1; Since the curve became a straight line, the line was so made as to have a gradient corresponding to 18.6-sec half life.

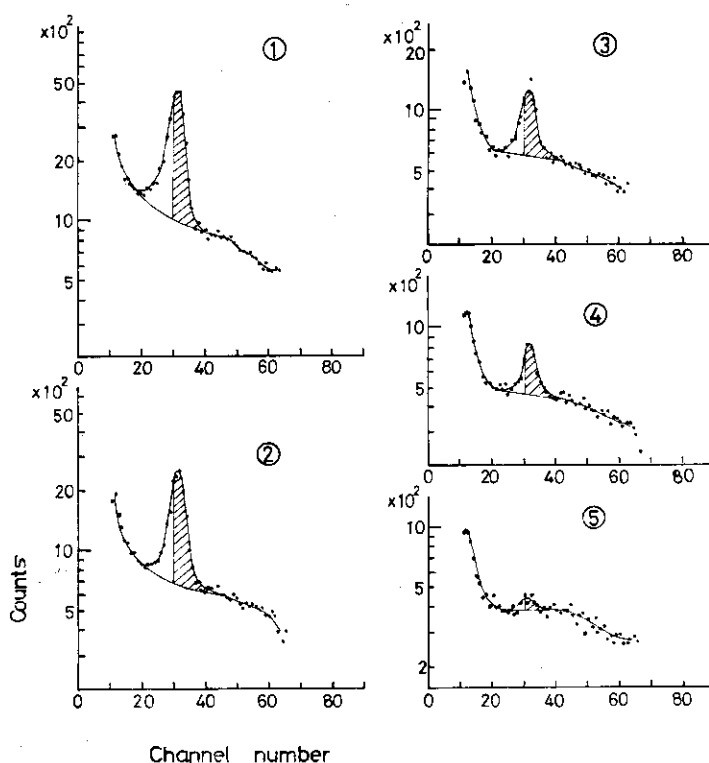


Fig. 5 Typical γ -ray spectra obtained from an oxygen standard(water). Amount of water, 0.0827 g; hatched parts were used to estimate the contribution of ^{19}O to 215-keV peaks in zirconium-oxide spectra.

Table 2 Determination of hafnium content in zirconium oxide

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Sample	Amount of sample taken [mg]	Normalized count $\left\{ \frac{\text{count}}{30 \text{ sec}} \right\}$	Calculated amount of oxygen atoms in sample [mg]	¹⁸⁰ Zr count calculated *1 $\left\{ \frac{\text{count}}{30 \text{ sec}} \right\}$	Net count; (3) - (5) *2	Amount of hafnium [μg]	Concentration of hafnium [p.p.m.]
I-1	12.0	$90 (\times 10^3)$	3.12	$0.9_7 (\times 10^3)$	$89 (\times 10^3)$	0.053	4.4
I-2	21.1	143	5.48	1.7	141	0.086	4.1
II-1	7.4	55	1.92	0.5_9	54	0.031	4.2
II-2	20.3	173	5.27	1.6	171	0.107	5.3
III-1	8.2	72	2.13	0.6_6	71	0.042	5.1
III-2	8.8	80	2.28	0.7_1	79	0.047	5.3
IV-1	7.7	69	2.00	0.6_3	68	0.040	5.2
IV-2	10.2	87	2.65	0.8_3	86	0.051	5.0
V-1	53.9	32.8	14.00	4.3	28.6	0.015 ₆	0.29
V-2	33.3	28.4	8.65	2.7	25.8	0.013 ₈	0.42

*1 Calculated contribution of ¹⁸⁰Zr to 215-keV peak

*2 (3) means the figures in the 3rd column. (6) has a similar meaning.

Table 3 Hafnium content which brings about such a contribution of ^{179m}Hf (to 215-keV peak) as to be equal to the contribution of ^{18}O due to oxygen atoms in zirconium oxide sample

(1) Sample	(9) Ratio of ^{18}O γ count and ^{179m}Hf γ count *1; (5)/(6) *2	(10) Hafnium content in case when ^{179m}Hf γ count and ^{18}O γ count are equal to each other; (8) \times (9) [p.p.m.]
I-1	0.010 ₉	0.04 ₈
I-2	0.01 ₂	0.05 ₀
II-1	0.010 ₉	0.04 ₆
II-2	0.009 ₆	0.05 ₁
III-1	0.009 ₃	0.04 ₇
III-2	0.009 ₀	0.04 ₈
IV-1	0.009 ₁	0.04 ₇
IV-2	0.009 ₅	0.04 ₈
V-1	0.1 ₅	0.04 ₄
V-2	0.10 ₅	0.04 ₄

} Av. 0.05

*1 Ratio of the contribution of ^{18}O to 215-keV peak and that of ^{179m}Hf to the peak.

*2 (5) means the figures in the 5th column of Table 2. (6), (8) and (9) have similar meanings.

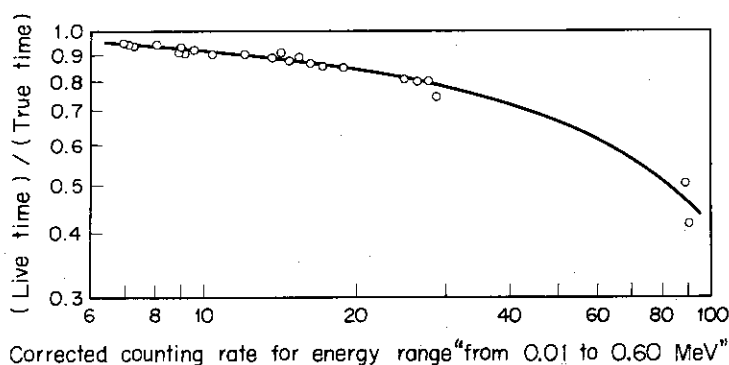


Fig. 6 Ratio of live time and true time vs. counting rate corrected with counting loss

4. 考 察

定量誤差の原因を、重要と思われるものから順に挙げると次のようになる。

- (1) (Live time)/(True time)比の測定誤差
- (2) 酸素標準体(水)の蒸発損失
- (3) 手動操作におけるタイミングのずれ
- (4) 中性子束の変動
- (5) 光電ピーク下限の base line の位置の不確かさ
- (6) ポリエチレン製の試料袋に含まれていたアルミニウムから生じた ^{28}Al の γ 線の Compton スペクトルによる妨害
- (7) 試料採取量の過少な場合の計数値の統計的変動

これらの原因に対する対策に検討の余地があり、定量値の再現性の調査とともに今後の課題である。

^{190}Pb の妨害を測定し、その結果を使って目的元素の定量値を補正するという試みは中性子放射化分析の分野で初めてのものと思われる。酸化ジルコニウムの純度は製造技術の進歩によって年ごとに高くなるので、上記のような補正は今後必要度が大きくなる。この言い方はほかの酸素化合物の分析へも拡張できる(たとえば酸化イットリウム中のスカンジウムの定量や、硫酸鉛中のセレンの定量的場合)。

1962年に Chinagliaら⁴⁾は 11 sec ^{20}F の検出に関する論文の中で「連続的に数個の γ 線スペクトルを取ることとは不可能である」と言っており、それより少し寿命の長い $^{179\text{m}}\text{Hf}$ についても連続3個以上の γ 線スペクトルを取った例はなく、2個まで⁸⁾である。5個も取る本報の方式は進歩した方式である。

Mignonsinら⁶⁾はジルコニウム中のハフニウムを定量する時に、65 d ^{95}Zr と17 h ^{97}Zr の生成を抑える目的で照射時間を10秒に取っているけれども、両者とも γ 線エネルギーが215 keV から遠く離れているから、それだけの目的に対しては20秒に取っても結果への悪影響はほとんどない。

そのほかには照射を10秒に限った例はなく、本報のように、 ^{190}Pb の生成を抑える必要に迫られて照射時間を短くしたという例は全くない。SN比をさらに上げるために計数開始時期を5秒繰り上げるとは、少し練習すれば実現できると思われる。

実験に御協力下さった中国電力(株)の矢山明男氏と山下準二氏に感謝いたします。また、気送管の調整と操作をして下さった研究炉利用課の方々にお礼申し上げます。

文 献

- 1) Stribel Th.:Z.Angew.Phys., 9, 293(1957)
- 2) 中井敏夫, 矢島聖使, 藤井 勲, 岡田 賢, 日化 80, 49-52(1959)
- 3) Buchanan J.D.:Modern Trends in Activation Analysis, Proceedings, IAEA, 1961, p.72-p.77
- 4) Chinaglia B., Ciuffolotti L., Fasolo G.B., Malvano R.:Energia Nucleare,9, 503-512(1962)
- 5) 神野清勝, 片山康三, 石井大道, 日化 1972, 78-81
- 6) Mignonsin E.P., Albert P.:Bull.Soc.Chim. France,2, 553-561(1965)
- 7) Okada M., Yonezawa C.Tamura N.:Radiochem.Radioanal.Letters, in press.
- 8) Okada M.:Nucleonics, 19, No.9, 79-81(1961)