

JAERI-M
8 2 6 8

179m Hf を測定する中性子放射化分析法による
ジルコニウム標準試料(JAERI-Z 15, -Z 16)
中のハフニウムの定量

1979年5月

米沢仲四郎・高島教一郎

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

179m Hf を測定する中性子放射化分析法によるジルコニウム標準試料
(JAERI-Z15, -Z16) 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

米沢仲四郎・高島教一郎

(1979年5月11日受理)

高分解能のGe(Li)検出器を使用し、半減期 18.6 sec の 179m Hf を測定する中性子放射化分析法により、ジルコニウム標準試料 (JAERI-Z15, -Z16) 中のハフニウムを定量した。試料を J R R - 4 気送管 ($\phi_{th} = 4.6 \times 10^{-13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で 10 sec 照射後 40 sec で取り出し、Ge(Li)検出器で 100 sec γ 線スペクトルを測定した。 179m Hf の 214.3 keV γ 線のピーク面積を求め、ハフニウム標準について同じように操作して得た検量線からハフニウム含量を求めた。分析を行った結果、JAERI-Z15 は $1.8 \pm 0.11 \text{ ppm}$ ($n = 12$) で JAERI-Z16 は $4.1 \pm 1.9 \text{ ppm}$ ($n = 12$) であった。また、本法の分析精度は 1.8 ppm の JAERI-Z15 では 4.5 %, 4.1 ppm の JAERI-Z16 では 3.6 % であった。ピークの検出下限をバックグラウンドの標準偏差の 3 倍 (3σ) とした場合、検出下限ハフニウム量は $0.0012 \mu\text{g}$ となり、試料量を 30 mg とした場合検出下限含量は 0.04 ppm であった。

Determination of hafnium in zirconium standard samples
(JAERI-Z15,-Z16) by neutron activation and gamma-ray
spectrometry of ^{179m}Hf

Chushiro YONEZAWA and Kyoichiro TAKASHIMA
Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 11, 1979)

Trace amounts of hafnium in zirconium standard samples
(JAERI-Z15,-Z16) were determined by neutron activation and
gamma-ray spectrometry where 214.3 keV gamma-ray emitted from
 ^{179m}Hf ($T_{1/2} = 18.6$ sec) are counted by a Ge(Li) detector.

The zirconium samples and hafnium standards were irradiated in a pneumatic tube ($\Phi_{th} = 4.6 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) of JRR-4 for 10 sec independently. After irradiation the samples and standards were transferred to the Ge(Li) detector and cooled for 40 sec. The gamma-ray spectra were observed with 100 sec counting.

Analytical results of zirconium standard samples were as follows; JAERI-Z15 1.8 ± 0.11 ppm ($n = 12$), JAERI-Z16 41 ± 1.9 ppm ($n = 12$). On the assumption that the peak detection limit is three times larger than the standard deviation of background counts, the detection limit for hafnium was $0.0012 \mu\text{g}$. The detection limit of hafnium content was 0.04 ppm for 30 mg of the sample.

Keywords: Hafnium Determination, Neutron Activation Analysis, Gamma-Ray Spectrometry, Hafnium- 179m , Zirconium Standard Sample

目 次

1. まえがき	1
2. 分析方法	1
2.1 装置および標準溶液	1
2.2 分析操作	2
3. 結果および考察	2
謝辞	3
参考文献	3

Contents

1. Introduction -----	1
2. Experimental -----	1
2.1 Apparatus and standard solution -----	1
2.2 Analytical procedure -----	2
3. Results and discussion -----	2
Acknowledgment -----	3
References -----	3

1. まえがき

軽水炉の燃料被覆管材料として使用されているジルコニウム中のハフニウムの分離・定量はその化学的性質が良く似ているため困難とされている。一般にその分析にはけい光X線分析法、発光分光分析法、同位体希釈質量分析法等¹⁾が用いられているが、定量感度が低く20 ppm程度以上の試料にしか適用出来ない。20 ppm以下のハフニウムの定量法としては中性子放射化分析法以外は無いようである。

原研ではジルコニウム合金の標準試料(JAERI-Z1～Z9)¹⁾を作製し、頒布した。
JAERI-Z1～Z3の試料においてハフニウムの発光分光分析法による表示値と同位体希釈質量分析法による分析値の間に有意の差異が生じた。また米国NBSからもジルコニウムおよびジルコニウム合金の標準試料が頒布されているが、ハフニウムの表示値が付いていない、各方法による定量結果に一致が得られてないようである。これらの事から現在原研では第2次ジルコニウムおよびジルコニウム合金標準試料(JAERI-Z11～Z16)を調製している。この中にはハフニウム含量が非常に低いジルコニウム(JAERI-Z15, -Z16)が含まれており、特にハフニウム含量が約2 ppm以下のJAERI-Z15の分析は中性子放射化分析法以外は困難と思われる。

原子炉でジルコニウムとハフニウムを熱中性子照射した場合起る主な核反応とその核データをTable 1に示す。ハフニウムの熱中性子放射化分析法としては²⁾ ^{178m}Hf を測定する方法、^{179m}Hfを測定する方法^{2)～8)}、^{180m}Hfを測定する方法^{9), 10)}、および¹⁸¹Hfを測定する方法^{7), 11)～14)}がある。標的核種の存在比と断面積の値からわかるように^{179m}Hf、¹⁸¹Hfを測定する方法は感度が高く、精度・正確さの点からJAERI-Z15, -Z16の分析には^{179m}HfをGe(Li)検出器で測定する方法⁸⁾、¹⁸¹Hfを抽出クロマトグラフィーで分離して測定する方法¹²⁾が適していると思われる。著者らは先にNaI(Tl)検出器を使用し、^{179m}Hfの減衰曲線を解析する方法によりNaI(Tl)検出器では^{179m}Hfの214.3 keV γ 線とは分離不可能な¹⁹O($T_{1/2} = 29\text{ sec}$)の197.4 keV γ 線の妨害をさけ、0.3 ppm以上のハフニウムの定量をした^{5), 6)}。エネルギー分解能の高いGe(Li)検出器を使用することにより、¹⁹Oと^{179m}Hfの γ 線は分離して測定することが可能となり、簡単な操作で精度・正確さの良い分析法となる。JAERI-Z15, -Z16中のハフニウムの表示値決定のための一独立分析法として本法を適用した。

2. 分析方法

2.1 装置および標準溶液

γ 線スペクトロメーター： Ge(Li)検出器はORTEC社製WIN-15型、エネルギー分解能(FWHM)2.03 keV(1332 keV γ 線)、相対検出効率16%(1332 keV γ 線、

1. まえがき

軽水炉の燃料被覆管材料として使用されているジルコニウム中のハフニウムの分離・定量は、その化学的性質が良く似ているため困難とされている。一般にその分析にはけい光X線分析法、発光分光分析法、同位体希釈質量分析法等¹⁾が用いられているが、定量感度が低く20 ppm程度以上の試料にしか適用出来ない。20 ppm以下のハフニウムの定量法としては中性子放射化分析法以外は無いようである。

原研ではジルコニウム合金の標準試料(JAERI-Z1～Z9)¹⁾を作製し、頒布した。
JAERI-Z1～Z3の試料においてハフニウムの発光分光分析法による表示値と同位体希釈質量分析法による分析値の間に有意の差異が生じた。また米国のNBSからもジルコニウムおよびジルコニウム合金の標準試料が頒布されているが、ハフニウムの表示値が付いていない、各方法による定量結果に一致が得られてないようである。これらの事から現在原研では第2次ジルコニウムおよびジルコニウム合金標準試料(JAERI-Z11～Z16)を調製している。この中にはハフニウム含量が非常に低いジルコニウム(JAERI-Z15, -Z16)が含まれており、特にハフニウム含量が約2 ppm以下のJAERI-Z15の分析は中性子放射化分析法以外は困難と思われる。

原子炉でジルコニウムとハフニウムを熱中性子照射した場合起る主な核反応とその核データをTable 1に示す。ハフニウムの熱中性子放射化分析法としては²⁾ ^{178m}Hf を測定する方法²⁾、^{179m}Hfを測定する方法^{2)～8)}、^{180m}Hfを測定する方法^{9), 10)}、および¹⁸¹Hfを測定する方法^{7), 11)～14)}がある。標的核種の存在比と断面積の値からわかるように^{179m}Hf、¹⁸¹Hfを測定する方法は感度が高く、精度・正確さの点からJAERI-Z15, -Z16の分析には^{179m}HfをGe(Li)検出器で測定する方法⁸⁾、¹⁸¹Hfを抽出クロマトグラフィーで分離して測定する方法¹²⁾が適していると思われる。著者らは先にNaI(Tl)検出器を使用し、^{179m}Hfの減衰曲線を解析する方法によりNaI(Tl)検出器では^{179m}Hfの214.3 keV γ 線とは分離不可能な¹⁹O($T_{1/2} = 29\text{ sec}$)の197.4 keV γ 線の妨害をさけ、0.3 ppm以上のハフニウムの定量をした^{5), 6)}。エネルギー分解能の高いGe(Li)検出器を使用することにより、¹⁹Oと^{179m}Hfの γ 線は分離して測定することが可能となり、簡単な操作で精度・正確さの良い分析法となる。JAERI-Z15, -Z16中のハフニウムの表示値決定のための一独立分析法として本法を適用した。

2. 分析方法

2.1 装置および標準溶液

γ 線スペクトロメーター： Ge(Li)検出器はORTEC社製WIN-15型、エネルギー分解能(FWHM)2.03 keV(1332 keV γ 線)、相対検出効率16%(1332 keV γ 線、

$3'' \times 3''$ NaI(Tl) 検出器に対して), 有感体積 9.17 cm^3 を用いた。マルチチャンネル・アナライザーは ORTEC 社製 6240 型, チャンネル容量 4096 を用いた。データーは富士通製紙テープせん孔装置 PF652 型を使用し紙テープに出力し, FACOM 230-75 型大型電子計算機で処理した。 γ 線スペクトルの測定は, アクリル板(厚さ 10 mm)で試料と検出器の距離を 50 mm において行った。

原子炉: JRR-4 気送管照射装置 $\Phi_{th} = 4.6 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で熱中性子照射を行った。

ハフニウム標準溶液: (Hf 500.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$): Hf (和光純薬工業製, 純度 99.5% 以上) 0.0500 g を白金皿にとり, 水 2~3 ml, (1+1) HF 数滴加え加熱溶解後, (1+1) H_2SO_4 20 ml 加え白煙が出るまで加熱した。冷却後水 30 ml, 酒石酸 1 g を加え, 水で 100 ml にした。この溶液をさらに水で希釈して使用した。

試料包装用ポリエチレン袋: ポリエチレン袋 ($30 \times 50 \text{ mm}$) を (1+1) HNO_3 中に一昼夜浸した後, 蒸留水で洗い, デシケーター中で乾燥して使用した。

2.2 分析操作

チップ状ジルコニウム試料 1.0~10.0 mg をポリエチレン袋にはかりとり封入する。ハフニウム標準 (Hf 0.01~0.5 μg) としてハフニウム標準溶液をろ紙 ($25 \times 25 \text{ mm}$) に浸み込ませ, 乾燥後ポリエチレン袋に封入する。空試料としてろ紙をそのままポリエチレン袋に封入する。

照射試料をキャプセルに入れ, JRR-4 気送管で 10 sec 照射する。照射後直ちに試料をキャプセルからとり出し, Ge(Li) 検出器上に置き, 照射終了後 40 sec 経過の合図で γ 線スペクトルの測定を開始する。 γ 線スペクトルの測定は 100 sec 行う。照射は初め空試料, ハフニウム標準, ジルコニウム試料を行い, 最後にまた空試料, ハフニウム標準を行う。 ^{179m}Hf の 214.3 keV γ 線のピーク面積を求め, ハフニウム標準から得られた検量線からハフニウム含量を求める。

3. 結果および考察

JAERI-Z16 とハフニウム標準から得られた γ 線スペクトルを Fig. 1 に示す。NaI (Tl) 検出器では分離不可能な ^{19}O の 197.4 keV γ 線ともきれいに分離され, ^{19}O の妨害無しに測定出来ることがわかった。ハフニウム標準によって得られた検量線を Fig. 2 に示す。各測定点のばらつきも小さく, 良い直線関係が得られた。ジルコニウム試料の照射の前後でハフニウム標準を照射して中性子束の変動の影響を調べたが, その計数値の差は計数値の統計誤差以内であった。また, 著者の JRR-4 気送管による黒鉛中の不純物分析¹⁵⁾の経験によると, 通常の運転パターンで 10 時 35 分~16 時 25 分間の 3.5 MW 热出力における熱中性子束の変動は変動係数で 3.6% ($n = 26$) であった。

$3'' \times 3''$ NaI(Tl) 検出器に対して), 有感体積 9.17 cm^3 を用いた。マルチチャンネル・アナライザーは ORTEC 社製 6240 型, チャンネル容量 4096 を用いた。データーは富士通製紙テープせん孔装置 PF652 型を使用し紙テープに出力し, FACOM 230-75 型大型電子計算機で処理した。 γ 線スペクトルの測定は, アクリル板(厚さ 10 mm)で試料と検出器の距離を 50 mm において行った。

原子炉: JRR-4 気送管照射装置 $\phi_{th} = 4.6 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で熱中性子照射を行った。

ハフニウム標準溶液: (Hf 500.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$): Hf (和光純薬工業製, 純度 99.5% 以上) 0.0500 g を白金皿にとり, 水 2~3 ml, (1+1) HF 数滴加え加熱溶解後, (1+1) H_2SO_4 20 ml 加え白煙が出るまで加熱した。冷却後水 30 ml, 酒石酸 1 g を加え, 水で 100 ml にした。この溶液をさらに水で希釈して使用した。

試料包装用ポリエチレン袋: ポリエチレン袋 ($30 \times 50 \text{ mm}$) を (1+1) HNO_3 中に一昼夜浸した後, 蒸留水で洗い, デシケーター中で乾燥して使用した。

2.2 分析操作

チップ状ジルコニウム試料 1.0~10.0 mg をポリエチレン袋にはかりとり封入する。ハフニウム標準 (Hf 0.01~0.5 μg) としてハフニウム標準溶液をろ紙 ($25 \times 25 \text{ mm}$) に浸み込ませ, 乾燥後ポリエチレン袋に封入する。空試料としてろ紙をそのままポリエチレン袋に封入する。

照射試料をキャプセルに入れ, JRR-4 気送管で 10 sec 照射する。照射後直ちに試料をキャプセルからとり出し, Ge(Li) 検出器上に置き, 照射終了後 40 sec 経過の合図で γ 線スペクトルの測定を開始する。 γ 線スペクトルの測定は 100 sec 行う。照射は初め空試料, ハフニウム標準, ジルコニウム試料を行い, 最後にまた空試料, ハフニウム標準を行う。 ^{179m}Hf の 214.3 keV γ 線のピーク面積を求め, ハフニウム標準から得られた検量線からハフニウム含量を求める。

3. 結果および考察

JAERI-Z16 とハフニウム標準から得られた γ 線スペクトルを Fig. 1 に示す。NaI (Tl) 検出器では分離不可能な ^{19}O の 197.4 keV γ 線ともきれいに分離され, ^{19}O の妨害無しに測定出来ることがわかった。ハフニウム標準によって得られた検量線を Fig. 2 に示す。各測定点のばらつきも小さく, 良い直線関係が得られた。ジルコニウム試料の照射の前後でハフニウム標準を照射して中性子束の変動の影響を調べたが, その計数値の差は計数値の統計誤差以内であった。また, 著者の JRR-4 気送管による黒鉛中の不純物分析¹⁵⁾の経験によると, 通常の運転パターンで 10 時 35 分~16 時 25 分間の 3.5 MW 热出力における熱中性子束の変動は変動係数で 3.6% ($n = 26$) であった。

標準試料 JAERI-Z15, -Z16 の分析結果を Table 2 に示す。JAERI-Z16 は ^{181}Hf の γ 線スペクトロメトリーによる放射化分析の結果¹⁶⁾ (Ge(Li)検出器だけによる γ 線スペクトロメトリーでは 40 ppm, コンプトン抑制 γ 線スペクトロメトリーでは 39 ppm) と良い一致を示した。本法の分析精度を JAERI-Z15, -Z16 の同一部分の試料を 5 個ずつとって測定した結果、それぞれ 4.5%, 3.6% であった。

ピークの検出下限をバックグラウンド計数値の標準偏差の 3 倍 (3σ) として、ハフニウムの検出下限含量を求めた。本法による検出下限のハフニウム量は 0.0012 μg となり、試料量を 30 mg とした場合検出下限含量は 0.04 ppm であった。通常定量下限含量は検出下限含量の 3~5 倍とされており、30 mg の試料で 0.1 ppm 程度まで定量可能と思われる。

以上のように本法は非常に簡単な操作のため、一度に多数の試料の分析が出来、NaI(Tl) 検出器による測定では問題となる ^{180}O の妨害も受けず、精度・正確さにも勝れた高感度な分析法であることがわかった。

謝 辞

標準試料の調製と討議していただいた本研究所分析センター中島篤之助博士、および実験に際して協力していただいた本研究所分析センター福島弘之氏、加藤金治氏および研究炉利用課堀口洋二氏、飛田敏雄氏、小林忠義氏にお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会：JAERI-4050 (1969)
- 2) Haerdi W., Balsenc L., Monnier D.: J. Radioanal. Chem., 1, 51 (1968)
- 3) Aten A.H.W.Jr.: Ned. Tijdschr. Natuurk., 10, 257 (1943); Chem. Abstr., 40, 4950 (1946)
- 4) 中井敏夫, 矢島聖使, 藤井 熊, 岡田 実: 日化誌, 80, 49 (1959)
- 5) Okada M., Yonezawa C., Tamura N.: Radiochem. Radioanal. Lett., 11, 193 (1972)
- 6) 岡田 実, 米沢仲四郎, 田村 則: JAERI-M 4948 (1972)
- 7) Mackintosh W.D., Jervis R.E.: Anal. Chem., 30, 1180 (1958)
- 8) Lavi N.: Radiochem. Radioanal. Lett., 19, 243 (1974)
- 9) Boudin A., Hanappe F.: Radiochim. Acta, 8, 188 (1967)
- 10) Balsenc L., Haerdi W.: Radiochem. Radioanal. Lett., 7, 109 (1971)
- 11) Fournet L.: Ann. Chim., 7, 763 (1962)
- 12) 米沢仲四郎, 田村 則, 大西 寛: 分析化学, 23, 764 (1974)
- 13) Girardi F., Guazzi G., Pauly J.: Radiochim. Acta, 4, 109 (1965)

標準試料 JAERI-Z15, -Z16 の分析結果を Table 2 に示す。JAERI-Z16 は ^{181}Hf の γ 線スペクトロメトリーによる放射化分析の結果¹⁶⁾ (Ge(Li)検出器だけによる γ 線スペクトロメトリーでは 40 ppm, コンプトン抑制 γ 線スペクトロメトリーでは 39 ppm) と良い一致を示した。本法の分析精度を JAERI-Z15, -Z16 の同一部分の試料を 5 個ずつとって測定した結果、それぞれ 4.5%, 3.6% であった。

ピークの検出下限をバックグラウンド計数値の標準偏差の 3 倍 (3σ) として、ハフニウムの検出下限含量を求めた。本法による検出下限のハフニウム量は 0.0012 μg となり、試料量を 30 mg とした場合検出下限含量は 0.04 ppm であった。通常定量下限含量は検出下限含量の 3~5 倍とされており、30 mg の試料で 0.1 ppm 程度まで定量可能と思われる。

以上のように本法は非常に簡単な操作のため、一度に多数の試料の分析が出来、NaI(Tl) 検出器による測定では問題となる ^{180}O の妨害も受けず、精度・正確さにも勝れた高感度な分析法であることがわかった。

謝 詞

標準試料の調製と討議していただいた本研究所分析センター中島篤之助博士、および実験に際して協力していただいた本研究所分析センター福島弘之氏、加藤金治氏および研究炉利用課堀口洋二氏、飛田敏雄氏、小林忠義氏にお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会：JAERI-4050 (1969)
- 2) Haerdi W., Balsenc L., Monnier D.: J. Radioanal. Chem., 1, 51 (1968)
- 3) Aten A.H.W.Jr.: Ned. Tijdschr. Natuurk., 10, 257 (1943); Chem. Abstr., 40, 4950 (1946)
- 4) 中井敏夫, 矢島聖使, 藤井 熊, 岡田 実: 日化誌, 80, 49 (1959)
- 5) Okada M., Yonezawa C., Tamura N.: Radiochem.-Radioanal. Lett., 11, 193 (1972)
- 6) 岡田 実, 米沢仲四郎, 田村 則: JAERI-M 4948 (1972)
- 7) Mackintosh W.D., Jervis R.E.: Anal. Chem., 30, 1180 (1958)
- 8) Lavi N.: Radiochem.-Radioanal. Lett., 19, 243 (1974)
- 9) Boudin A., Hanappe F.: Radiochim. Acta, 8, 188 (1967)
- 10) Balsenc L., Haerdi W.: Radiochem.-Radioanal. Lett., 7, 109 (1971)
- 11) Fournet L.: Ann. Chim., 7, 763 (1962)
- 12) 米沢仲四郎, 田村 則, 大西 寛: 分析化学, 23, 764 (1974)
- 13) Girardi F., Guzzi G., Pauly J.: Radiochim. Acta, 4, 109 (1965)

標準試料 JAERI-Z15, -Z16 の分析結果を Table 2 に示す。JAERI-Z16 は ^{181}Hf の γ 線スペクトロメトリーによる放射化分析の結果¹⁶⁾ (Ge(Li)検出器だけによる γ 線スペクトロメトリーでは 40 ppm, コンプトン抑制 γ 線スペクトロメトリーでは 39 ppm) と良い一致を示した。本法の分析精度を JAERI-Z15, -Z16 の同一部分の試料を 5 個ずつとって測定した結果、それぞれ 4.5%, 3.6% であった。

ピークの検出下限をバックグラウンド計数値の標準偏差の 3 倍 (3σ) として、ハフニウムの検出下限含量を求めた。本法による検出下限のハフニウム量は 0.0012 μg となり、試料量を 30 mg とした場合検出下限含量は 0.04 ppm であった。通常定量下限含量は検出下限含量の 3~5 倍とされており、30 mg の試料で 0.1 ppm 程度まで定量可能と思われる。

以上のように本法は非常に簡単な操作のため、一度に多数の試料の分析が出来、NaI(Tl) 検出器による測定では問題となる ^{180}O の妨害も受けず、精度・正確さにも勝れた高感度な分析法であることがわかった。

謝 詞

標準試料の調製と討議していただいた本研究所分析センター中島篤之助博士、および実験に際して協力していただいた本研究所分析センター福島弘之氏、加藤金治氏および研究炉利用課堀口洋二氏、飛田敏雄氏、小林忠義氏にお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会：JAERI-4050 (1969)
- 2) Haerdi W., Balsenc L., Monnier D.: J. Radioanal. Chem., 1, 51 (1968)
- 3) Aten A.H.W.Jr.: Ned. Tijdschr. Natuurk., 10, 257 (1943); Chem. Abstr., 40, 4950 (1946)
- 4) 中井敏夫, 矢島聖使, 藤井 熊, 岡田 実: 日化誌, 80, 49 (1959)
- 5) Okada M., Yonezawa C., Tamura N.: Radiochem. Radioanal. Lett., 11, 193 (1972)
- 6) 岡田 実, 米沢仲四郎, 田村 則: JAERI-M 4948 (1972)
- 7) Mackintosh W.D., Jervis R.E.: Anal. Chem., 30, 1180 (1958)
- 8) Lavi N.: Radiochem. Radioanal. Lett., 19, 243 (1974)
- 9) Boudin A., Hanappe F.: Radiochim. Acta, 8, 188 (1967)
- 10) Balsenc L., Haerdi W.: Radiochem. Radioanal. Lett., 7, 109 (1971)
- 11) Fournet L.: Ann. Chim., 7, 763 (1962)
- 12) 米沢仲四郎, 田村 則, 大西 寛: 分析化学, 23, 764 (1974)
- 13) Girardi F., Guzzi G., Pauly J.: Radiochim. Acta, 4, 109 (1965)

- 14) Steinnes E.: KR-142 (1971)
- 15) 米沢仲四郎：未発表
- 16) 米沢仲四郎，東條隆夫，近藤 真：未発表

Table 1 Nuclear reaction and nuclear data for neutron activation analysis of Hf in Zr

Neuclear reaction	Isotope abundance %	Cross-section barn	Decay mode	Half life	Main γ -ray energy keV
$^{174}\text{Hf} (\text{n}, \gamma) ^{175}\text{Hf}$	0.17	3.90	EC	7.0 d	8.9.4, 34.3.4, 43.3.0
$^{177}\text{Hf} (\text{n}, \gamma) ^{178m}\text{Hf}$	1.85	1.1	IT	4.3 s	8.8.8, 93.1.8, 21.3.4.4, 32.5.5.6, 42.6.3.7
$^{178}\text{Hf} (\text{n}, \gamma) ^{179m}\text{Hf}$	2.72	5.36	IT	1.86 s	16.0.6, 21.4.3
$^{179}\text{Hf} (\text{n}, \gamma) ^{180m}\text{Hf}$	1.38	0.34	IT	5.5 h	21.5.2.5, 33.2.3.1, 44.3.1.8, 50.0.7.1
$^{180}\text{Hf} (\text{n}, \gamma) ^{181}\text{Hf}$	3.51	1.26	β^-	4.24.5 d	13.3.0.2, 34.5.8.5, 48.2.0
$^{94}\text{Zr} (\text{n}, \gamma) ^{95}\text{Zr}$	17.40	0.056	β^-	6.5 d	72.4.2.3, 75.6.7.4
$^{96}\text{Zr} (\text{n}, \gamma) ^{97}\text{Zr}$	2.80	0.017	β^-	17.0 h	74.3.4, 114.8.0, 132.6.7, 175.0.5

Table 2 Analytical Results

Sample	Proposed method	Hf found, ppm	Other method ¹⁶⁾
JAERI-Z15	1.8 ± 0.11 (n = 12)		
" -Z16	4.1 ± 1.9 (n = 12)		40, 39

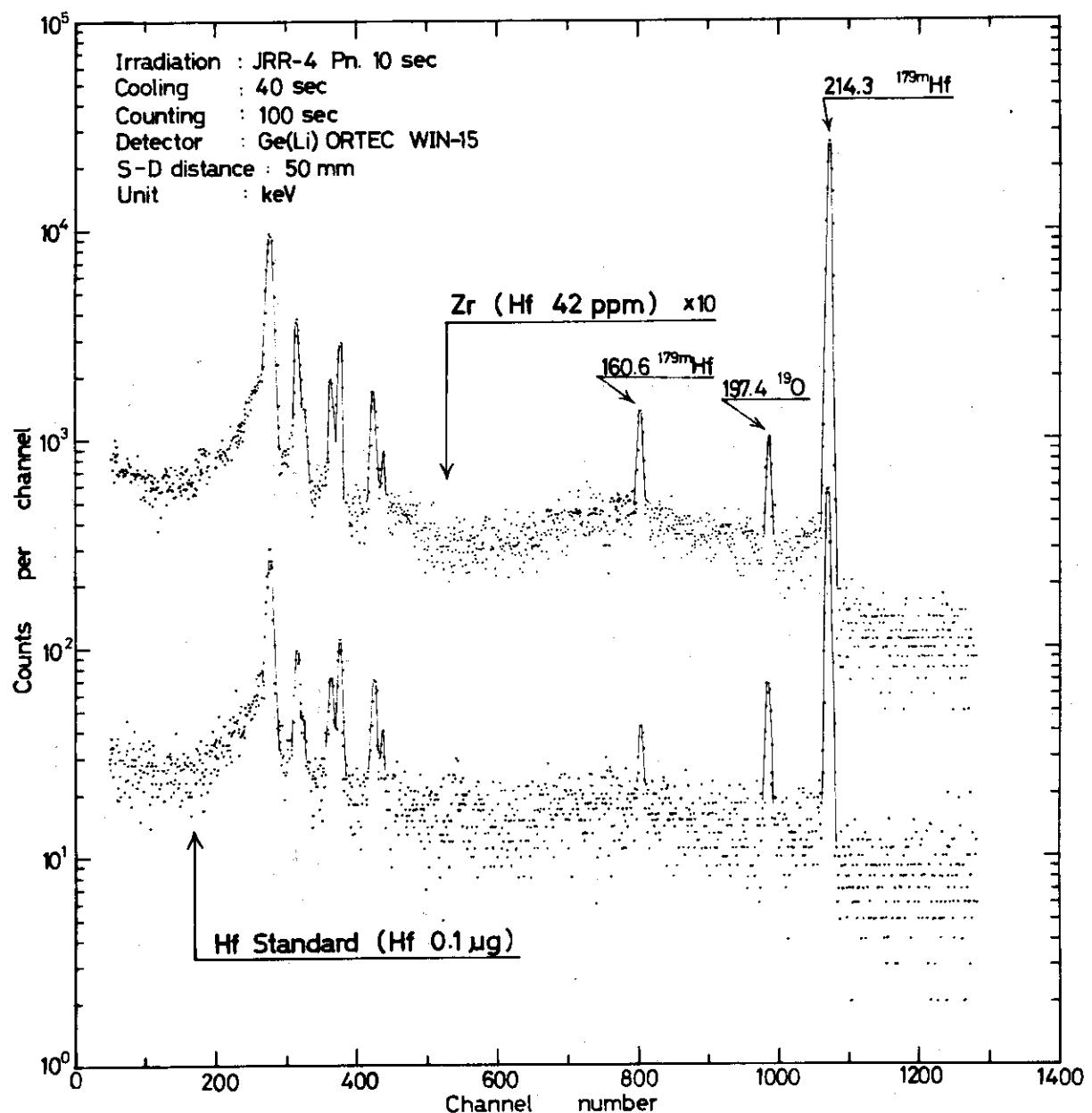


Fig. 1 Gamma-ray spectra of JAERI-Z16 and Hf standard

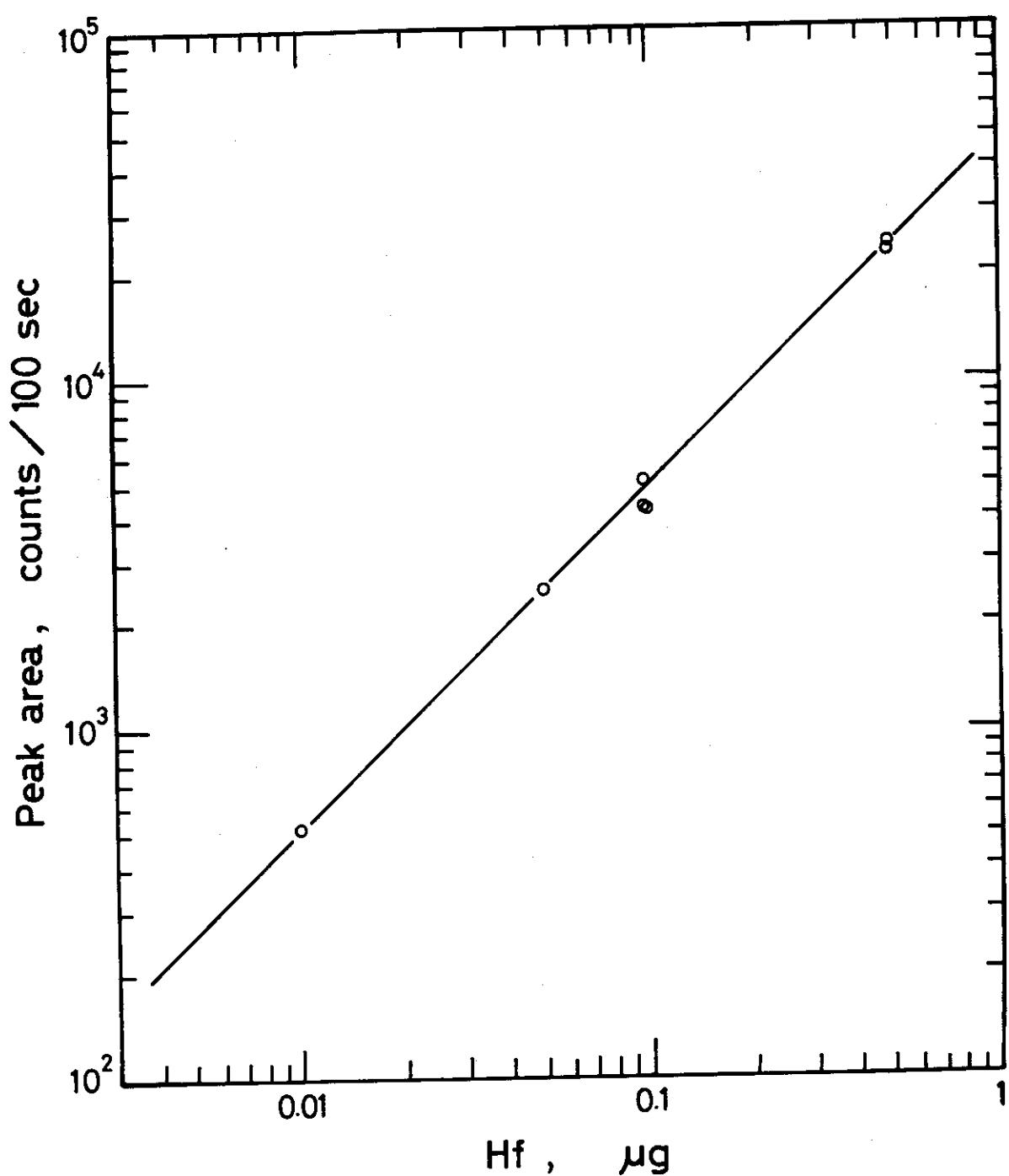


Fig. 2 Calibration curve