

JAERI-M

85-028

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウム定量の共同実験

1985年3月

核燃料・炉材料等分析委員会

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

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルコニウム及び
ジルコニウム合金中のハフニウム定量の共同実験

日本原子力研究所 核燃料・炉材料等分析委員会

(1985年1月31日受理)

第2次ジルカロイ分析専門部会は、ジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウム定量の共同実験を15分析所で行い、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP分析法）の実用性を評価した。

本報告書では、共同実験で使用した装置及び使用条件、定量方法、定量結果及びその評価などについて述べる。

10種類の共通試料に対して得られたICP分析法による定量結果を、表示値又は原研の同位体希釈質量分析法による分析値と比較すると、極めてよく一致していた。

ICP（DCPを含む）分析法は、ジルコニウム及びジルコニウム合金中の30～250 ppmのハフニウムを定量するための日常分析法として有効であることが分かった。

Cooperative analysis on hafnium in zirconium
and zirconium alloys using inductively coupled
plasma atomic emission spectrometry

The Committee on Analytical Chemistry of Nuclear
Fuels and Reactor Materials, JAERI

(Received January 31, 1985)

The Second Sub-Committee on Zircaloy Analysis, under Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI, carried out a cooperative analysis with the fifteen laboratories on the determination of hafnium in zirconium and its alloys to evaluate the practical applications of inductively coupled plasma (ICP) and direct current plasma (DCP) emission spectrometry.

This report describes the sample decomposition methods, determination conditions and procedures, and analytical results. The results obtained for hafnium in cooperative samples (JAERI CRMs Z14 and Z16, and NBS SRM's 1234 to 1239) were compared with certified values or analytical values obtained by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) in JAERI, and were in extremely good agreement with those values.

ICP and DCP emission spectrometry were shown to be an effective field techniques for determining hafnium (contents 30 to 250 ppm) in zirconium and its alloys.

Keywords; Cooperative Analysis, Hafnium, Zirconium, Zirconium Alloys,
Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectrometry

Edited by Kyoichiro TAKASHIMA, Analytical Chemistry Laboratory,
Department of Chemistry, Tokai Research Establishment, Japan Atomic
Energy Research Institute

核燃料・炉材料等分析委員会（順不同・敬称略）

(1984年4月現在)

| | | |
|-----|-------|----------------|
| 委員長 | 多田 格三 | |
| | 宗宮 尚行 | (東京大学名誉教授) |
| | 中井 敏夫 | (明星大学) |
| | 西村 耕一 | (横沢金属工業株式会社) |
| | 小田 仲彬 | |
| | 本島 健次 | |
| | 水池 敦 | (名古屋大学工学部) |
| | 吉森 孝良 | (東京理科大学工学部) |
| | 橋谷 博 | (島根大学理学部) |
| | 須藤恵美子 | (新日鉄基礎研究所) |
| | 西谷 隆夫 | (動力炉・核燃料開発事業団) |
| | 夏目 晴夫 | (日本原子力研究所) |
| | 小森 卓二 | (日本原子力研究所) |
| 幹事 | 星野 昭 | (日本原子力研究所) |
| | 高島教一郎 | (日本原子力研究所) |

第2次ジルカロイ分析専門部会（順不同・敬称略）

| | | |
|------|--------|---------------|
| 部会長 | 多田 格三 | |
| 専門委員 | 吉森 孝良 | 東京理科大学工学部 |
| | 東原 巖 | 古河電気工業㈱ 中央研究所 |
| | 大河内春乃 | 金属材料技術研究所 |
| | 野村 紘一 | 三菱金属㈱ 中央研究所 |
| | 平手 直之 | 株東芝総合研究所 |
| | 坂口 訓幸 | 日本核燃料開発㈱ |
| | 河口 広司 | 名古屋大学工学部 |
| | 谷口 政行 | 株神戸製鋼所 中央研究所 |
| | 仲山 剛 | 住友金属㈱ 中央技術研究所 |
| | 橋谷 博 | 島根大学理学部 |
| | 大西 紘一 | 動力炉・核燃料開発事業団 |
| | 小川 欣也 | 日本ニュクリア・フェエル |
| | 中村 靖 | 日本鉱業㈱ 中央研究所 |
| | 小森 卓二 | 日本原子力研究所 |
| 参考委員 | 松原 道夫 | セイコー電子工業㈱ |
| | 神野 一成 | ㈱アムコサイエンス |
| | 小野 準一 | 株島津製作所 |
| | 村上 喜八郎 | 株京都光研 |
| | 浜田 節夫 | 日本ジャーレル・アッシュ㈱ |
| 幹事 | 星野 昭 | 日本原子力研究所 |
| | 高島 教一郎 | 日本原子力研究所 |
| | 安達 武雄 | 日本原子力研究所 |

共同実験参加分析所

(1984年4月現在)

| 分 析 所 | 略 称 | 記 号 |
|-------------------|---------|--------|
| 日本原子力研究所東海研究所 | 原 研 | a |
| 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 | 動 燃 | b |
| 三菱金属(株) 中央研究所 | 三 菱 | c |
| 日本鉱業(株) 中央研究所 | 日 鉱 | d |
| 古河電気工業(株) 中央研究所 | 古 河 | e |
| 金属材料技術研究所 | 金 材 技 研 | f |
| (株)東芝総合研究所 | 東 芝 | g |
| 名古屋大学工学部 | 名 大 | h |
| (株)神戸製鋼所 中央研究所 | 神 鋼 | i |
| 住友金属(株) 中央技術研究所 | 住 金 | j |
| セイコー電子工業(株) | セ イ コ 一 | k |
| (株)アムコサイエンス | ア ム コ | l |
| (株)島津製作所 | 島 津 | m |
| (株)京都光研 | 光 研 | n |
| 日本ジャーレル・アッシュ(株) | ジャーレル | o |

List of laboratories participated in cooperative analysis

| Laboratories | Code |
|---|------|
| Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute. | a |
| Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. | b |
| Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corporation. | c |
| Technical Research Center, Nippon Mining Co., Ltd. | d |
| Central Research Laboratory, The Furukawa Electric Co., Ltd. | e |
| National Research Institute for Metals. | f |
| Research and Development Center, Toshiba Corporation. | g |
| Faculty of Engineering, Nagoya University. | h |
| Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd. | i |
| Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd. | j |
| SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS Ltd. | k |
| Amco Science Corporation. | l |
| SHIMADZU CORPORATION. | m |
| KYOTO KOKEN Incorporation. | n |
| Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd. | o |

共同実験関係者（除く専門委員・幹事）

| | | |
|-------|---|------------------|
| 動 | 燃 | 菅沼 隆 |
| 三 | 菱 | 竹谷 実 |
| 日 | 鉱 | 能登 善徳 |
| 古 | 河 | 鈴木 好久 |
| 金 | 材 | 山田 圭, 小林 剛, 郡 宗幸 |
| 東 | 芝 | 岡田 章 |
| 名 | 大 | 田中 智一 |
| 神 | 鋼 | 森田 茂 |
| 住 | 金 | 岡 主男 (鋼管製作所) |
| 原 | 研 | 加藤 金治 |
| セイコ | イ | 松原 道夫, 江藤 徹 |
| アムコ | | 神野 一成 |
| 島 | 津 | 大森 良久, 増田 謙次 |
| 光 | 研 | 猪田 修 |
| ジャーレル | | 多田 嘉春 |

目 次

| | |
|--|----|
| はじめに | 1 |
| 1. 共同実験の目的 | 2 |
| 2. 共同実験に使用された装置及び操作条件 | 4 |
| 2.1 分析装置 | 4 |
| 2.2 試料分解法 | 4 |
| 2.3 検量方法 | 5 |
| 2.4 共通試料の調製 | 5 |
| 3. 分析方法 | 14 |
| 3.1 試料溶液及び標準溶液の調製 | 14 |
| 3.1.1 ふっ化水素酸－塩酸分解法 | 14 |
| 3.1.2 硫酸－硫酸アンモニウム分解法 | 15 |
| 3.1.3 ふっ化水素酸分解－硫酸白煙処理法 | 15 |
| 3.2 発光強度の測定法 | 16 |
| 3.2.1 セイコー SPS-1100 を用いる場合 | 16 |
| 3.2.2 京都光研 UOP-1 を用いる場合 | 17 |
| 3.2.3 日本ジャーレル・アッシュ ICAP-575 を用いる場合 | 18 |
| 3.2.4 島津 ICPV-1000 を用いる場合 | 18 |
| 3.2.5 SMI Spectra Span IIIを用いる場合 | 19 |
| 3.3 ハフニウム含有率の計算 | 20 |
| 4. 結果及び考察 | 21 |
| 4.1 感度、検出限界及びBEC値 | 21 |
| 4.2 ハフニウムの分析線 | 21 |
| 4.3 定量結果 | 22 |
| 4.4 定量結果の評価 | 22 |
| 5. 結論 | 38 |
| 参考文献 | 39 |
| 付録 | 40 |

CONTENTS

| | |
|---|----|
| Introduction | 1 |
| 1. Purpose of cooperative analysis | 2 |
| 2. Instruments and analytical conditions | 4 |
| 2.1 Analytical instruments | 4 |
| 2.2 Sample decomposition procedure | 4 |
| 2.3 Calibration method | 5 |
| 2.4 Preparation of cooperative samples | 5 |
| 3. Analytical method | 14 |
| 3.1 Preparation of sample and standard solutions | 14 |
| 3.1.1 Hydrofluoric - hydrochloric acid decomposition procedure | 14 |
| 3.1.2 Sulfuric acid - ammonium sulfate decomposition procedure | 15 |
| 3.1.3 Hydrofluoric acid decomposition - sulfuric acid fuming procedure | 15 |
| 3.2 Measuring procedure of analytical line intensity | 16 |
| 3.2.1 Operation of SEIKO SPS-1100 | 16 |
| 3.2.2 Operation of KYOTO KOKEN UOP-1 | 17 |
| 3.2.3 Operation of Nippon Jarrell-Ash ICAP-575 | 18 |
| 3.2.4 Operation of Shimadzu ICPV-1000 | 18 |
| 3.2.5 Operation of SMI Spectra Span III | 19 |
| 3.3 Calculation of hafnium content | 20 |
| 4. Analytical results and discussion | 21 |
| 4.1 Sensitivity, limit of detection and BEC value | 21 |
| 4.2 Analytical lines of hafnium | 21 |
| 4.3 Analytical results | 22 |
| 4.4 Evaluation | 22 |
| 5. Conclusion | 38 |
| References | 39 |
| Appendix | 40 |

はじめに

日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析委員会では 1978 年以来、新しいジルカロイ標準試料 JAERI-Z 11～Z 16 の製作に着手し、1983 年 6 月に主成分 4 元素 (Sn, Fe, Cr, Ni) 及び微量元素 13 元素 (Hf, B, Cd, U, Cu, Co, Mn, Pb, Si, Al, Ti, Mo, W) の表示値の決定を完了した。

微量成分中で重要な元素の一つであるハフニウムの表示値は、原研で行われた同位体希釈表面電離質量分析法を基準法とし、同位体希釈中性子放射化分析法を支援法として求められた。その正確さは、同時に実施した米国標準局 (NBS) の標準試料 SRM 1234～1239 についての分析結果が、NBS の同位体希釈スパーク源質量分析法による分析結果と整合していることからも、保証されている。

標準試料の役割の一つは、新しい分析法の開発の際にその評価に利用できることである。その意味からは、この報告にまとめられた誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルコニウム中のハフニウムの定量の共同実験は、前記の JAERI-Z 11～Z 16 を有効に利用した一つの実例であろう。

この共同実験は 1983 年度に行われたものであるが、短期間に優れた成果を収めることができたのは、参加者各位の御努力と前委員中島篤之助博士の御助言に負うところが大きい。深甚な謝意を表する。また、常々本専門部会の運営に格別の御理解を示される日本原子力研究所の方々に敬意を表する。

なお、この報告は、本委員会幹事の高島教一郎委員の編集によるもので、同委員の御努力に謝意を表する次第である。

1985 年 1 月

日本原子力研究所
核燃料・炉材料等分析委員会
第2次ジルカロイ分析専門部会
部会長 多田 格三

1. 共同実験の目的

軽水型原子炉の核燃料被覆管に用いられているジルコニウム合金管の組成には、厳しい規格が設けられている。ことにハフニウムは熱中性子吸収断面積が 105 パーンとジルコニウムに比べて約 600 倍も大きいため、中性子経済の面から、できるだけ微量まで除去することが望まれている。しかし、ハフニウムは、ジルコニウムと化学的性質が類似しているので、相互に分離するのは容易ではない。そのため、被覆管素材の製造では、コストの面から、ハフニウム含量を規格値ギリギリに工程管理するのが一般的である。このような事情から、ハフニウム含量を正確に決める日常分析法 (Field method) の開発・確立が望まれている。

わが国では、ジルコニウム合金管の製品規格は JIS H 4751-1981 として制定されている。その品質の項に、ハフニウムは 0.010 %以下とあり、試験方法の項には JIS H 1667 の発光分光分析法によることとなっている。この方法はかつて当委員会でも検討され¹⁾、1968 年 5 月 JIS に制定されたが、高度の技術と熟練が要求され、高い分析精度が得にくいなどの理由で、ほとんど用いられていない。これに代わって現在では、金又は白金ターゲット X 線管を用いる蛍光 X 線分析法^{2), 3)}が、S/N 比は低いが繰返し精度がよいことから数分析所で実用されているが、しかし、試料の形状に制約がある。現状では工程管理などに用いる日常分析法には決定的なものがない。

最近、高周波誘導結合プラズマ (Inductively coupled plasma : ICP) を発光源とする溶液の発光分光分析法が広く注目されている。その特長には、安定性が高く、ダイナミックレンジが広く、検出感度が高く、それに検量が容易であること、などが挙げられる。更に、このプラズマ光源が広く分析分野に普及した背景には、光源の持つ特長ばかりでなく、分光器、検出器、データ処理器とこれらを制御するコンピュータなど、分析装置としての操作機能が完成の域に到達しているため、高度の技術や熟練なしに操作でき、しかも精度のよい結果が得られるようになったことが考えられよう。

ジルコニウム中のハフニウムの定量に ICP 発光分光分析法（以下 ICP 分析法と記す）を適用した報告は、既にいくつか発表されている^{4)～10)}。これらの報告ではいずれも試料を分解した後、ジルコニウムからハフニウムを分離することなく、直接プラズマ炎中に導入してハフニウムを定量している。これらの報告で、スペクトル相互の干渉を避けるために中村ら⁴⁾、Ishii ら⁷⁾、Soulliart ら⁸⁾は高分解能分光器を用い、保野ら⁵⁾、野村ら⁶⁾は中程度分解能分光器で高次のスペクトルをそれぞれ用いている。しかし、White ら⁹⁾、Hurteau ら¹⁰⁾は中程度分解能分光器で 1 次のスペクトルをそれぞれ用いている。

また、これらの報告のうち Ishii ら⁷⁾を除いて、いずれも原子炉級ジルコニウムを対象としたものである。中村らの報告によれば、検出限界は 10 ppm、繰返し精度は 2 ～ 5 %となっている。また、保野らは、Hf II 227.716, 264.141, 277.336 nm の 2 次線を用い、ハフニウム 71

ppm の試料で、繰返し精度 1.5 ~ 2.0 %で分析できたと報告している。

これらの報告を見ると、前述の規格値付近のハフニウムを定量する上で、特別な困難はないものと判断され、これらの方針がどの程度実用性があるものか、共同実験を行って確かめることにした。

共同実験に先立って、当分析委員会は参加 13 分析所を対象に、ICP 分析装置の設置状況やハフニウム分析への適用状況を調査した。その結果、次のことが分かった。

(1) 10 分析所で ICP 分析装置（1 分析所で DCP 光源を使用）が設置されており、機種、性能も多種多様であること。

(2) すでにハフニウムの定量を行ったことのあるのが 5 分析所（動燃、日鉱、三菱、東芝、神鋼），未経験あるいは目下検討中のところが 5 分析所（原研、古河、金材技研、名大、住金）あり、そのうち ICP 分析法を日常分析に使用しているのは日鉱のみであること。

(3) 検量線を作成する上で基準となる高純度ジルコニウムやハフニウム標準物質は、各所まちまちのものが使用されていること。

(4) 科学技術社から発売されていた日本標準試料委員会（JSSC）認定の高純度酸化ジルコニウム（R-2），高純度酸化ハフニウム（R-3）はすでに在庫切れとなっていること。

以上のほかに、すでにハフニウムの定量を行ったことのある各分析所では、それぞれ分析機器メーカーと協力して方法の開発を行っており、メーカー側にも多くの技術的蓄積のあることも分かった。

そこで、本共同実験は、当ジルカロイ分析専門部会の分析所のほかに、各分析機器メーカー 5 社（セイコー、アムコ、島津、光研、ジャーレル）の参加を得て実施することになった。

2. 共同実験に使用された装置及び操作条件

2.1 分析装置

共同実験に使用された分析装置は、おおむね市販品で、Fig. 1 に示すような構成となっている（Table 1 参照）。まず、溶液試料はニュマティックネブライザーで微細な霧状にされた後、プラズマトーチ又はプラズマカラムに導入される。エアロゾルとなった試料はプラズマ中で励起発光され、この光は外部光学系を通して分光器に導かれ、ここで各エネルギーに応じた波長に分光される。それぞれの光は、光電子増倍管で光電流に変えられた後、積分器に蓄えられ、適当な光強度信号に変換、データ処理器を経て CRT (Cathode ray tube) 及びプリンターに表示される。

得られた光強度信号は、予め標準溶液を使って求めておいた光強度信号と目的元素濃度との関係曲線と比較され、光強度信号に応じた元素濃度に変換、表示される。

本共同実験では、13 分析所が ICP 分析装置を、2 分析所が直流アルゴンプラズマ (Direct current plasma : D C P) 分析装置をそれぞれ使用した。

(1) プラズマ発生装置：周波数 27.12 MHz、最大出力 1.5~3 kW の高周波発生装置が 13 分析所で、また、直流発生装置が 2 分析所で、それぞれ用いられた。

(2) ネブライザー及びトーチ：試料溶液を霧化させるネブライザーには、ニュマティック式と超音波式とあるが、本実験では前者の方式が用いられた。これには構造上、Fig. 2(b)(c) に示すような同軸型とクロスフロー型があり、それぞれ特長を持っていて、本実験では両者が使用された。2 分析所では、溶液の導入に後者のネブライザーとペリスタルチックポンプとの組合せが使用された。

ICP トーチは Fig. 2(a) に示すような石英製の 3 層構造をもつ Fassel 型が、また、DCP カラムは Fig. 3 に示す“逆 Y 字型”的電極構造のものが、それぞれ用いられた。

最近、耐ふっ化水素酸ネブライザーが開発され、市販されているが、本実験では使用されなかった。

(3) 分光器：高分散のエシェル分光器が 4 分析所で、凹面あるいは平面回折格子分光器が 11 分析所で用いられ、そのうち 5 分析所で多元素同時測定形が用いられた。分光器の逆線分散は 0.031 ~ 0.52 nm/mm と広範囲にわたっていた。

(4) 測光方式：光電測光法（積分法）が主として用いられたが、2 次微分法やバックグラウンド補正などの組合せも用いられた。

2.2 試料の分解法

試料の分解には、Fig. 4 に示す 3 つの方法が使用された。

(1) ふっ化水素酸を当量以下とし、塩酸を共存させて試料を分解する方法は⁴⁾、日鉛から提案

された。この方法は過剰のふっ化水素酸を残さないのが特徴であり、このため市販のガラス製ネブライザーや石英製トーチ管などが使用できる。

(2) 硫酸-硫酸アンモニウムで試料を分解する方法は、JIS法にも採用されている。しかし、この分解法では塩濃度が高く、粘度が大きくなるので、クロスフロー型ネブライザー及び高濃度用トーチ管を用いる必要がある。

(3) ふっ化水素酸で試料を分解した後、硫酸を加えて白煙が出るまで加熱し、過剰のふっ化水素酸を除去する方法は、一般に行われている。ただし、残留する硫酸量によって、ハフニウムのスペクトル線強度に影響を与えるので注意を要する。

各分析所が用いた分解方法と試料はかり取り量、使用した酸の量などをまとめて Table 2 に示す。

2.3 検量方法

ハフニウムのスペクトル線強度は、ジルコニウムの共存量によって変化する。このため、標準溶液には、試料と同量のジルコニウムを共存させて、干渉の影響の度合と同じにしておく必要がある。検量線は、ハフニウム含量既知の高純度ジルコニウムを 2.2 のいずれかと同じ方法で分解し、これにハフニウムを分解して調製した標準溶液を段階的に加えて、分析線の発光強度と分析元素濃度との関係曲線を求めて作成する。

本共同実験で用いた金属ジルコニウムは、JAERI-Z 15 を製作¹¹⁾した際に生じた残材を、真空プラズマ炉で再溶解して棒状に溶製した後、これをチップ状に加工したものである。また、金属ハフニウム（日本鉱業製）はフレーク状に加工したものである。

配布した金属ハフニウム中のジルコニウム含量は、原研で行った IDMS による分析値 (1.03%, n = 3) を用いた。そのほか参考値として、原研で行った溶液蛍光 X 線分析法（添加法）0.95%，原子吸光法 0.975 % がある。

2.4 共通試料の調製

共同実験に用いた共通試料は、次の 10 種類である。

(1) ジルコニウム（4 試料） 共通試料 I は JAERI-Z 16 相当品で、Z 16¹¹⁾を製作したときの残材を集めて、1 本の棒に再溶解した後、原研でチップ状に加工したものである。NBS 1234～1236 は NBS の標準試料であり、動燃、日鉱、古河、三菱、住金、神鋼、原研は、各所手持ちの同標準試料を切削して用い、手持ちのない金材技研、名大、東芝、セイコー、アムコ、島津、光研、ジャーレルは、原研が配布したチップ試料を用いた。

(2) ジルカロイ-2（3 試料） 共通試料 J は JAERI-Z 14（頒布区域内）で、標準試料用ディスク素材を^{11, 12)}製作する際に生じた切削屑を細かく切断したものである。共通試料 K 及び M は Western Zirconium 社 (USA) から入手した板状及び円柱状の実用材料で、原研においてそれぞれチップ状に加工したものである。

(3) ジルカロイ-4（3 試料） NBS 1237～1239 は NBS の標準試料であり、動燃、古河、

三菱、東芝、住金、神鋼、原研は、各所手持ちの同標準試料を切削して用い、手持ちのない日鉱、金材技研、名大、セイコー、アムコ、島津、光研、ジャーレルは、原研が配布したチップ状試料を用いた。

以上の10試料のうち、共通試料J、K、L及びMは、試料の形状からその素性が判断できないように、細かく切断し、均一化した後、未知試料として原研が各分析所に配布したものである。共通試料K及びMを除く8試料中のハフニウム含量は、原研で行った同位体希釈質量分析法（Isotope dilution mass spectrometry : IDMS）による表示値^{11, 12)}及び分析値¹³⁾、同位体希釈放射化分析法（Isotope dilution neutron activation analysis : IDNAA）による分析値¹⁴⁾が付いている。また、NBSの標準試料には、表示値以外に同所で行った同位体希釈スパークイオン源質量分析法（Isotope dilution spark source mass spectrometry : IDSSMS）による分析値もある¹⁵⁾。

なお、共通試料として原研が配布したNBS 1234～1239は、1979年9月NBSのAlvarez氏が来日した際、ハフニウムの値付けを原研に依頼するため持参した試料であり、市販品とは異なる。

Table 1 ICP INSTRUMENTS AND OPERATING CONDITIONS (I)

| Lab. | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|--|
| 1 ICP INSTRUMENTS | | | | | |
| OPERATION CONDITIONS | | | | | |
| SPECTROMETER | SHIMADZU GED-340 (Simultaneous) PLANE GRATING | SMI (Spectrametrics Inc.) (Sequential-Simultaneous) ECHELLE | NIPPON JARRELL ICAP-575 HOROGRAPHIC GRATING | SEIKO SPS-1100 (Sequential) HOROGRAPHIC GRATING | KYOTO KOKEN UOP-1 (Sequential) ECHELLE |
| GROOVES (LINES/mm) | 216.0 | 79 | 1800 | 3600 | 79 |
| BLAZE WAVELENGTH (NM) | 300 | -- | MULTI 2 ND | MULTI 1 ST | 75°58' 93 TH |
| ORDER | 1 ST | 85 TH | | | |
| RECIPROCAL LINEAR DISPERSION (NM/mm) | 0.12 | 0.061 (200NM) | 0.39 (2ND) | 0.22 | 0.031 (200NM) |
| OPTICAL SYSTEM (MOUNTING) | FASTE EBERT | MODIFIED CZERNY-TURNER | CZERNY-TURNER | MODIFIED CZERNY-TURNER | MODIFIED CZERNY-TURNER |
| SLIT WIDTH (ENT., EXI. μM) | 50 | 50, 50 | 10, 10 | 50, 50 | 100, 100 (1MM, 1MM) |
| FOCAL LENGTH (MM) | 34.00 | 750 | 750 | 1000 | 800 |
| 2 MEASURING SYSTEM | | | | | |
| PHOTOMULTIPLIER | --- | HTV R-292 | HTV R-427 | HTV R-306 | HTV R-919 |
| 3 RF (DC) GENERATOR | SHIMADZU ICPS-2H | DC PLASMA SOURCE | ICAP-575 | PLASMATHERM | KYOTO KOKEN UOP-1 |
| RF FREQUENCY (MHz) | 27.12 | -- | 27.12 | 27.12 | 27.12 |
| INCIDENT POWER (MAX. POWER kW) | 1.6 (3.0) | DC 40V, 1.4A ANODE:GRAPHITE CATHODE:Th23-W | 1.4 (2.5) | 1.3 (2.5) | 1.5 (2.0) |
| 4 PLASMA TORCH | | | | | |
| NEBULIZER | GLASS CONCENTRIC | CROSS FLOW, CERAMIC | CROSS FLOW | GLASS CONCENTRIC | CROSS FLOW |
| OUTER GAS FLOW RATE (L/MIN.) | 1.2 | -- | 14 | 16 | 12 |
| INTERMEDIATE | 1.0 | 7.0 | 0.5 | 0.8 | 0.7 |
| INNER | 1.2 | -- | 0.45 | 0.45 | 0.55 |
| SOLUTION UPTAKE RATE (ML/MIN.) | 2.5 | 1.6 | 1.5 | 2.4 | 2.8 |
| OBSERVATION HEIGHT | 20 | -- | 12 | 14 | 1.2 |
| ABOVE INDUCTION COIL (MM) | 264.141 | 264.141 | 264.141 | 277.336 | 264.141 |
| ANALYTICAL LINE (NM) | * | * | * | * | * |
| INTERNAL STANDARD | | | | | |

Table 1 ICP INSTRUMENTS AND OPERATING CONDITIONS (II)

| | Lab. | f | g | h | i | j |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| 1 ICP INSTRUMENTS | | | | | | |
| OPERATING CONDITIONS | | | | | | |
| SPECTROMETER | | | | | | |
| DISPERSIVE ELEMENT | SHIMADZU ICPV-1000 (Simultaneous) | SEIKO-SPS 1100 (Sequential) | SHIMADZU ICPQ-1000 (Simultaneous) | SHIMADZU ICPV-1000 (Simultaneous) | SHIMADZU ICPV-1000 (Simultaneous) | |
| CROOVES (LINES/MM) | CONCAVE GRATING 2160 | HOROGRAPHIC GRATING 3600 | CONCAVE GRATING 1920 | CONCAVE GRATING 1920 | CONCAVE GRATING 2160 | |
| BLAZE WAVELENGTH (NM) | --- | --- | --- | --- | --- | |
| ORDER | 1 ST 0.46 | 1 ST 0.22 | 1 ST 0.52 | 1 ST 0.52 | 1 ST 0.467 | |
| RECIPROCAL LIMAER | | | | | | |
| DISPERSION (NM/MM) | | | | | | |
| OPTICAL SYSTEM | PASCHEN-RUNGE | ČZERNY-TURNER | PASCHEN-RUNGE | PASCHEN-RUNGE | PASCHEN-RUNGE | |
| (MOUNTING) | | | | | | |
| SLIT WIDTH (CENT. EXP. 1μM) | 30, 50 1000 | 20, 40 1000 | 30, 50 1000 | 30, 50 1000 | 30, 50 1000 | |
| FOCAL LENGTH (MM) | | | | | | |
| PHOTOMULTIPLIER | HTV R-300 | HTV R-306 | HTV R-300 | HTV R-300 | HTV R-300 | HTV R-300 |
| 3 RF (DC) GENERATOR | SHIMADZU ICPS-2H | PLASMAETHERM | SHIMADZU ICPS-2H | SHIMADZU ICPS-2H | ICPV-1000 | |
| RF FREQUENCY (MHz) | 27.12 | 27.12 | 27.12 | 27.12 | 27.12 | |
| INCIDENT POWER (MAX. POWER kW) | 1.2 (2.0) | 1.3 (2.5) | 1.2 (2.0) | 1.2 (2.5) | 1.2 (2.0) | |
| 4 PLASMA TORCH | | | | | | |
| NEBULIZER | GLASS CONCENTRIC 14 | GLASS CONCENTRIC 16.5 | GLASS CONCENTRIC 15 | GLASS CONCENTRIC 14 | GLASS CONCENTRIC 13 | |
| OUTER GAS FLOW RATE (L/MIN.) | 1.5 | 0.9 | 1.2 | 1.5 | 1.2 | |
| INTERMEDIATE | 1.0 | 0.45 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | |
| INNER | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 1.5 | |
| SOLUTION UPTAKE RATE (ML/MIN.) | 15 | 12.6 | 15 | 2.8 | 2.5 | |
| OBSERVATION HEIGHT | | | | | | |
| ABOVE INDUCTION COIL (MM) | | | | | | |
| ANALYTICAL LINE (NM) | 264,141 YTRIUM (371.03 NM) * | 264,141 YTRIUM (371.03 NM) * | 264,141 (MOV. DET.) | 264,141 YTRIUM (371.03 NM) | 264,141 YTRIUM (371.03 NM) | |
| INTERNAL STANDARD | | | | | | |

Table 1 ICP INSTRUMENTS AND OPERATING CONDITIONS (III)

| Lab. | k | 1 | n | m | n | o |
|--|--|--|--|--|--|---|
| 1 ICP INSTRUMENTS | | | | | | |
| OPERATING CONDITIONS SPECTROMETER | SEIKO JY-38 P II (Sequential) HOROGRAPHIC GRATING 3600 --- | SMI SPECTRA SPAN III B (Sequential-Simultaneous) ECHELLE 79 --- | SHIMADZU ICPV-1000 (Simultaneous) CONCAVE GRATING 2160 --- | KYOTO KOKEN UOP-1 MARK II (Sequential) ECHELLE 79 --- | NIPPON JARRELL ICAP-575 (Sequential) HOROGRAPHIC GRATING 1800 MULTI 2 ND 0.39 | |
| DISPERSIVE ELEMENT GROOVES (LINES/MM) | | | | | | |
| BLAZE WAVELENGTH (NM) | | | | | | |
| RECIPROCAL LINEAR DISPERSION (NM/MM) | 1 ST 0.22 | 85 TH 0.061 (200NM) | 1. ST 0.46 | 0.031 (200NM) | | |
| OPTICAL SYSTEM (MOUNTING) | CZERNY-TURNER * | MODIFIED CZERNY-TURNER 20, 40 | PASCHEN-RUNGE *, 50, 50 | MODIFIED CZERNY-TURNER 25, 30 | MODIFIED CZERNY-TURNER 100, 100 | CZERNY-TURNER 220NM CUT FILTER 10, 10 |
| SLIT WIDTH (ENT., EXIT, μ M) | | | | | | |
| FOCAL LENGTH (MM) | 1000 | 300, 300 750 | 1000 | 800 | 800 | 750 |
| 2 MEASURING SYSTEM | | | | | | |
| PHOTOMULTIPLIER | V/F CONVERSION HTV R-306 | PHOTOELECTRIC HTV R-292 | MILLER INTEGRATION HTV R-300 | SECOND DERIVATIVE HTV R-955 | SECOND DERIVATIVE HTV R-300 | MILLER INTEGRATION HTV R-427 |
| 3 RF (DC) GENERATOR | | | | | | |
| RF FREQUENCY (MHz) | SPS 1100 27.12 1.3 (1.5) | DC PLASMA SOURCE --- | ICPV-1000 DC 40V, 14A ANODE: GRAPHITE CATHODE: Th2%-W | UOP-1 MARK II 27.12 1.2 (2.0) | UOP-1 MARK II 27.12 1.4 (2.0) | ICAP-575 27.12 1.2 (2.5) |
| INCIDENT POWER (MAX. POWER kW) | | | | | | |
| 4 PLASMA TORCH | | | | | | |
| NEBULIZER | DAIFLON CONCENTRIC 16 | CROSS FLOW, CERAMIC --- | GLASS CONCENTRIC 1.5 | GLASS CONCENTRIC 1.2 | GLASS CONCENTRIC 0.5 | CROSS FLOW 14 |
| OUTER GAS FLOW RATE (L/MIN.) | 0.2 | 7.0 | 1.2 | 0.4 | 0.4 | 0.5 |
| INTERMEDIATE | | --- | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 0.5 |
| INNER | 0.4 | 2.0 | 2.4 | 10 | 10 | 1.2 |
| SOLUTION UPTAKE RATE (ML/MIN.) | 1.5 | --- | 15 | | | 1.5 |
| OBSERVATION HEIGHT | | | | | | |
| ABOVE INDUCTION COIL (MM) | 15 | | | | | |
| ANALYTICAL LINE (NM) | 277.336 | | 264.141 | 264.141 | 264.141 | 277.336 |
| INTERNAL STANDARD | * | | * | * | * | * |

Table 2 Amounts of reagent for sample decomposition

| lab. | Sample taken (g) | Hydrofluoric acid (46%) (ml) | Hydrochloric acid (ml) | Nitric acid (ml) | Final volume (ml) | Sample concentration (g/ml) |
|------|------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------|
| a | 0.5 | (1+6) 5 | 4 | 2 drops | 100 | 5 |
| d | 0.5 | (1+6) 5 | 4 | 0.5 | 50 | 10 |
| e | 1.0 | (1+6) 10 | 8 | 1~2 drops | 50 | 20 |
| f | 0.5 | (1+4) 5 | 4 | 0.5 | 50 | 10 |
| g | 0.5 | (1+9) 8 | 5 | 1 drop | 50 | 10 |
| h | 0.5 | (1+6) 5 | 4 | 2 | 50 | 10 |
| k | 1.0 | (1+6) 15 | 8 | 3 drops | 100 | 10 |
| l | 0.5 | H ₂ O 3 HF 1.5 | 8 | — | 50 | 10 |
| n | 1.0 | (1+6) 10 | 8 | 2 drops | 100 | 10 |
| lab. | Sample taken (g) | Sulfuric acid (ml) | Ammonium sulfate (g) | | Final volume (ml) | Sample concentration (g/ml) |
| c | 0.5 | 5 | 4 | | 50 | 10 |
| o | 0.5 | 5 | 4 | | 50 | 10 |
| lab. | Sample taken (g) | Hydrofluoric acid (46%) (ml) | Nitric acid (ml) | Sulfuric acid (ml) | Final volume (ml) | Sample concentration (g/ml) |
| b | 0.5 | H ₂ O 20 HF 2 | 2 | (1+1) 10 | 50 | 10 |
| i | 0.5 | H ₂ O 10 HF 1 | 1 | (1+1) 6 | 50 | 10 |
| j | 0.5 | H ₂ O 10 HF 1.5 | 1~2 drops | (1+1) 6 | 50 | 10 |
| m | 0.5 | (1+4) 10 | 2 | 6 | 50 | 10 |

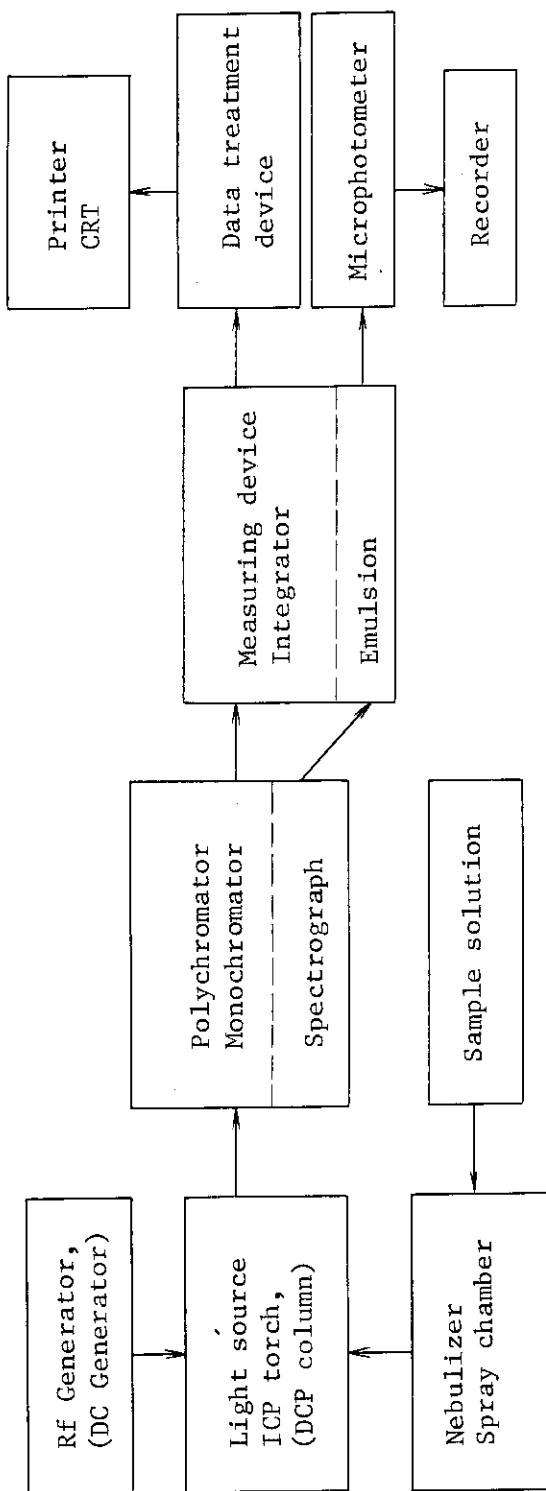


Fig. 1 System of ICP (DCP) emission spectrometry used for cooperative analysis

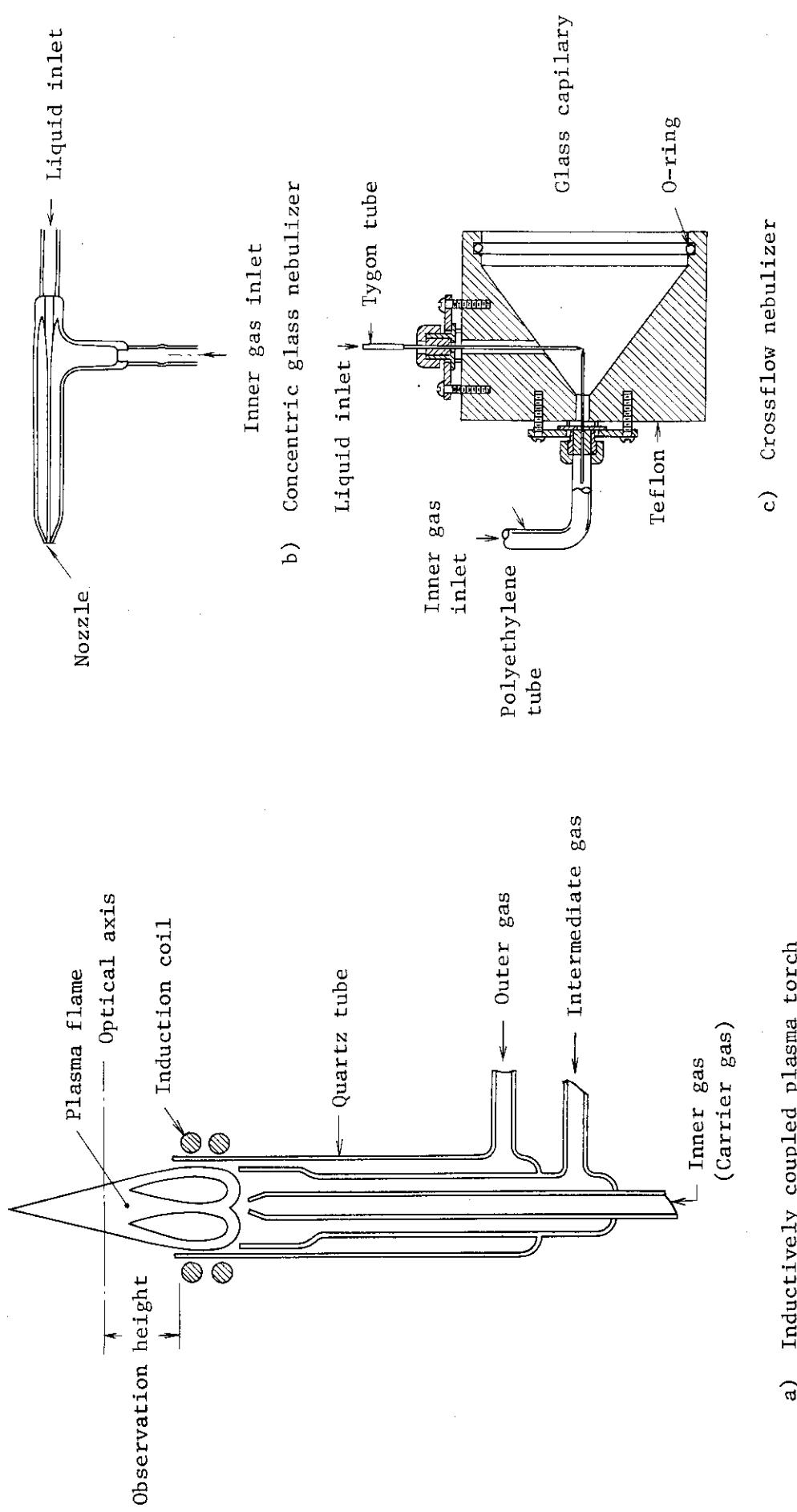


Fig. 2 Examples of plasma torch and nebulizer

a) Inductively coupled plasma torch

c) Crossflow nebulizer

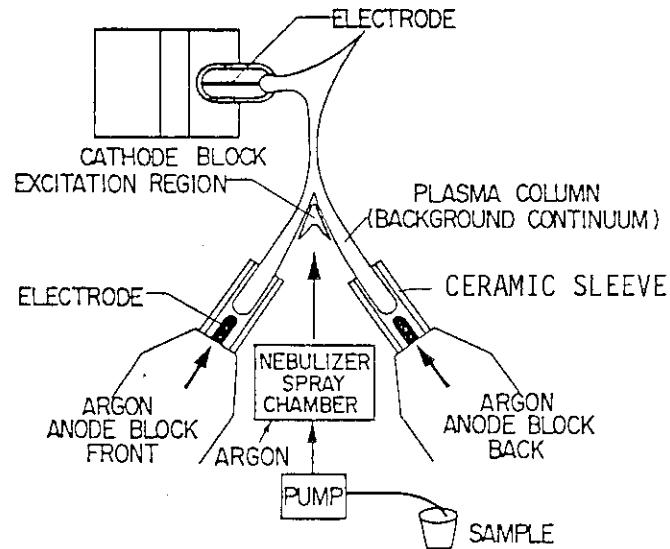


Fig. 3 Direct current argon plasma source

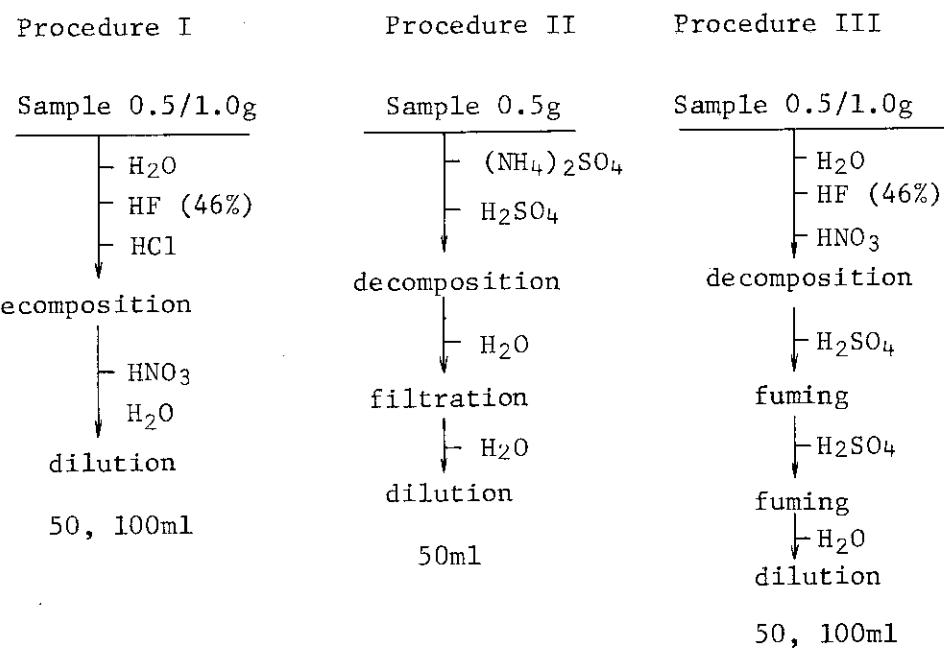


Fig. 4 Sample decomposition procedures

3. 分析方法

共同実験に用いられた分析方法としては、参加 15 分析所それぞれ独自のものであったが、3 種の試料分解法と 5 種の分析装置を用いる発光強度測定法を組合せたものである。共通部分をまとめる下表のようになる。ここで対象とする分析試料は、ハフニウムを 30 ~ 250 ppm 含むジルコニウム、ジルカロイ-2 及びジルカロイ-4 であって、ジルコニウム-ニオブ合金などは含まれていない。

| 分析装置 | | セイコー SPS-1100 | 京都光研 UOP-1 | 日本ジャーレル アッシュ ICAP-575 | 島津 ICPV-1000 | SMI III B |
|-----------|-----------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|--|--------------|
| 試料 分解法 | 光源の 種類 | ICP | ICP | ICP | ICP | DCP |
| (I) | | 日鉱 東芝 セイコー (JY-38 P) | 古河 (名大) 光研 | | 金材技研 * 名大 (ICPQ-1000) 原研 (GED-340) | アムコ |
| 3.1.1 | | | | 三菱 ジャーレル | | |
| (II) | | | | | | |
| 3.1.2 | | | | | | |
| (III) | | | | | 神鋼 * 住金 * 島津 * | 動燃 |
| 3.1.3 | | | | | | |

* イットリウムを内標準として使用

3.1 試料分解法及び検量線用溶液調製法

3.1.1 ふっ化水素酸-塩酸分解法(日鉱)

A 試料溶液の調製

- (1) 試料 1.00 g をはかり取り、ポリエチレンビーカー (200 ml) に移し入れ、ふっ化水素酸 (1+6) 10 ml, 塩酸 8 ml を加え、時計皿で覆い、試料溶液がわずかに温まる程度に加熱しながら分解する注1。
- (2) 放冷後、ポリエチレンメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で標線まで薄めて、試料溶液とする。

B 検量線用溶液の調製

- (1) 標準ハフニウム溶液 ハフニウム (99%以上^{注2}) 0.100 g をポリエチレンビーカー (100 mℓ) にはかり取り、ふっ化水素酸 (1+6) 5 mℓで分解した後、塩酸 (1+1) 5 mℓを加え、ポリエチレンメスフラスコ (100 mℓ) に移し入れ、水で標線まで薄め、原液とする。この原液を 1 mℓ 分取して、使用の都度水で正しく 100 mℓ に薄めて、標準ハフニウム溶液 (10 μg Hf/mℓ) とする。
- (2) 試料と同量の高純度ジルコニウムを 5 個はかり取り、それぞれを 5 個のポリエチレンビーカー (200 mℓ) に移し入れ、B(1)の溶液を 0, 5, 10, 15, 20 mℓ 加えた後、A(1)の手順に準じて分解する。
- (3) 放冷後、ポリエチレンメスフラスコ (100 mℓ) に移し入れ、水で標線まで薄める。

3.1.2 硫酸-硫酸アンモニウム分解法（三菱）

A 試料溶液の調製

- (1) 試料 0.500 g をはかり取り、石英ビーカー (100 mℓ) に移し入れ、硫酸 5 mℓ、硫酸アンモニウム 4 g を加え、時計皿で覆い、砂浴上で加熱しながら分解する。
- (2) 放冷後、メスフラスコ (50 mℓ) に水で洗い移し、水で標線まで薄めて、試料溶液とする^{注3}。

B 検量線用溶液の調製

- (1) 標準ハフニウム溶液 ハフニウム (99%以上^{注2}) 0.250 g を硫酸 5 mℓ と硫酸アンモニウム 4 g を加えて溶解する。放冷後、水 20 mℓ を加え遊離した硫黄を汎過し、汎液をメスフラスコ (250 mℓ) に水で洗い移し、標線まで薄めて原液とする。この原液を使用の都度、水で正しく 100 倍に薄めて、標準ハフニウム溶液 (10 μg Hf/mℓ) とする。
- (2) 試料と同量の高純度ジルコニウムを 4 個はかり取り、それぞれを石英ビーカー (100 mℓ) に移し入れ、A(1)の手順に準じて分解する。
- (3) 放冷後、B(1)の溶液を 0, 5, 10, 15 mℓ 加え、メスフラスコ (50 mℓ) に水で洗い移し、水で標線まで薄める。

3.1.3 ふっ化水素酸分解-硫酸白煙処理法（神鋼）

A 試料溶液の調製

- (1) 試料 0.500 g をはかり取り、白金皿 (50 mℓ) に移し入れ、水約 10 mℓ を加えた後、ふっ化水素酸 (1+1) 2 mℓ を滴加して分解する^{注1}。
- (2) 硫酸 (1+1) 6 mℓ を加え、加熱して硫酸白煙を数分間発生させる。放冷後、白金皿の内壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸白煙を発生させる。
- (3) 放冷後、メスフラスコ (50 mℓ) に移し入れ、B(2)のイットリウム溶液 5 mℓ を正しく加え^{注4}、水で標線まで薄め、試料溶液とする。

B 検量線用溶液の調製

- (1) 標準ハフニウム溶液 ハフニウム (99%以上^{注2}) 0.100 g をはかり取り、白金皿 (50 mℓ) に移し入れ、少量の水を加えた後、ふっ化水素酸 (1+1) 1 mℓ を滴加して分解する。A(2)の手順に準じて処理し、メスフラスコ (100 mℓ) に移し入れ、水で標線まで薄め

て原液とする。この原液を $1\text{m}\ell$ 分取して、使用の都度水で正しく $100\text{m}\ell$ に薄めて、標準ハフニウム溶液 ($10\text{ }\mu\text{g Hf}/\text{m}\ell$) とする。

- (2) イットリウム溶液 酸化イットリウム (99.9%以上) 0.635 g を塩酸 $10\text{m}\ell$ で加熱分解し、水で正しく $500\text{m}\ell$ に薄める ($1\text{mg Y}/\text{m}\ell$)。
- (3) 試料と同量の高純度ジルコニウムを 5 個はかり取り、それぞれを 5 個の白金皿 ($50\text{m}\ell$) に移し入れ、A(1), (2) の手順に準じて分解・処理する。
- (4) 放冷後、メスフラスコ ($50\text{m}\ell$) に移し入れ、B(1) の溶液を $0, 5, 10, 15, 20\text{m}\ell$ に加えた後、B(2) の溶液 $5\text{m}\ell$ 加え、水で標線まで薄める。

注 1) ジルカロイ試料の場合は、硝酸数滴を加えて不溶解残分を溶解する。

注 2) 原研から配布されたハフニウムには 1% のジルコニウムを含んでいるので、その分を補正する必要がある。

注 3) 遊離した硫黄がある場合はこれを沪別する。

注 4) イットリウムは内標準元素として加える。したがって、検量方法として強度法を用いる場合は添加する必要はない。

備 考

- (1) 原研はバックグラウンドを低く抑え、S/B 比をよくするために最終液の濃度を $5\text{mg Zr}/\text{m}\ell$ とした。これとは逆に古河は、ネブライザーを同軸型からクロスフロー型に変えて、溶液濃度を $20\text{ mg Zr}/\text{m}\ell$ としている。それでもプラズマは安定であり、かつ精度もよくなっている。
- (2) 金材技研は、内標準のイットリウムを添加する際、ふっ化水素酸が残留していると沈殿が生成するので、ほう酸 1 g を加えている。
- (3) 試料を分解した後、その溶液の体積を一定するためにポリエチレンメスフラスコを用いていが、ガラスメスフラスコを用いても、ふっ化水素酸による損傷は認められなかった（古河）。
 - 3.1.1 の分解法ではネブライザー、噴霧室にガラス製のものも使用可能である（日鉱）。
- (4) 3.1.2 の分解法で、溶液の粘性が高い場合は、クロスフローネブライザーと高濃度用トーチを用いた方がよい（三菱）。

3.2 発光強度の測定法

3.2.1 セイコー SPS-1100 を用いる場合（日鉱）

- (1) 分析装置の各電源を入れ、冷却水の流した後、アルゴンガス容器のバルブをあけ、規定のガス流量に調節する。
- (2) プラズマ炎を点灯して、高周波出力を 1.3 KW に調節（この時、反射波出力を 2 W 以下とする），水を噴霧しながら約 30 分間ウォーミングアップする。
- (3) ハフニウム溶液 ($100\text{ }\mu\text{g Hf}/\text{m}\ell$) を噴霧しながら、手動で波長を移動させて分析線波長を粗調節した後、さらに分析線付近の強度を記録紙に描かせながら、振れが最大となる点

に設定する注¹。

- (4) プラズマ炎の位置を上下に移動して、分析線の発光強度が最大となる点に観測高さを設定する注²。
- (5) 測光系、装置の制御系などが正常に作動していることを確認する。
- (6) 3.1.1 の B(2)の溶液濃度をコンピュータに入力し、その順序に従って溶液をプラズマ炎中に噴霧し、それぞれの発光強度を測定する（積分時間 1 秒、5 回）。
- (7) 測定した発光強度とハフニウム量との関係線を作成して検量線とする。この検量線を CRT 上に表示させて、直線性、感度などが適正か否かを確認する。
- (8) 3.1.1 の A(2)の試料溶液を順次噴霧し、その発光強度を測定する。

注 1) 分析線波長は次のようにして確認することもできる。ハフニウム溶液 ($100 \mu\text{g Hf}/\text{m l}$) を噴霧しながら、コンピュータに元素名を入力し、予め登録してある分析線波長を選定した後、ピークセットされたプロファイルが表示され、ピーク位置がカーソルで示される。

注 2) 観測高さは次のようにして決めることもできる。ハフニウム溶液を噴霧しながら、プラズマスタンドを手動で上下に 0 ~ 30 mm 移動すると CRT 上にその強度プロファイルが表示される。次に、蒸留水を噴霧して同様に操作し、S/B のキーを押して S/B 比のプロファイルを表示させ、比の最大位置に設定する。

3.2.2 京都光研 UOP-1 を用いる場合（古河）

- (1) 分析装置に冷却水を流し、装置の各電源を入れ、アルゴンガスを規定の流量に調節する注¹。
- (2) プラズマ炎を点灯し、高周波出力を 1.5 kW に調節（反射波出力はオートチューニングシステムにより 5 W 以下となる），水を噴霧しながら約 30 分間ウォーミングアップした後、測光モードを 2 次微分法に切り換える。CRT 上に表示されるパラメータファイルを見ながら測定条件（分析線波長 264.141 nm，波長変調幅 0.012 nm^{注 2} など）をマイクロプロセッサに入力する。
- (3) ハフニウム溶液 ($50 \mu\text{g Hf}/\text{m l}$) を噴霧して、CRT モニター上に現われるハフニウムのスペクトルプロファイルを観測しながらモニターの中央線近くにピークが来るよう粗調節すると、分析線波長は発光強度が最大となる位置に自動的に設定される。次に、プラズマの位置を上下に移動して分析線の発光強度が最大となる点に観測高さを設定する。その後、水を噴霧しながら 10 分間放置する。
- (4) (3)と同じハフニウム溶液を再度プラズマ炎中に噴霧して、ピークがモニターの中央線にあり、かつその発光強度が変化していないことを確認し、更に測光系及び装置の制御系が正常に作動していることを確認する。
- (5) 3.1.1 (2)で調製したハフニウム添加量 0 μg の溶液を噴霧してゼロ点設定を行い、次にハフニウム添加量 300 μg の溶液を噴霧してスパン値を 90 に設定した後³，試料溶液を噴霧して発光強度を測定する（加算平均化時間 15 秒、2 回）。

注 1) ネプライザーは、同軸型でも使用可能であるが、高濃度溶液も安定に噴霧できるクロスフロー型を用いるのが望ましい。

注 2) ハフニウムの分析線近くにジルコニウムによる妨害スペクトルが現われるため、その影響を最小限に抑えかつ定量に必要な感度が得られるようにする。

注 3) 本装置における発光強度の出力は、0.0 ~ 100.0 の範囲で表示されるため、ブランク及び検量線の最大濃度溶液を用いてゼロ及びスパン設定を行う必要がある。

このスパン設定は、ハフニウム含量が 30 ~ 300 ppm の試料を対象としている。ハフニウム含量が 30 ppm 前後になると、その発光強度の表示値は 10 以下となって精度が低下する。ハフニウム含量 50 ppm 以下の試料を分析するには、装置の感度を上げてから、3.1.1(2)で調製したハフニウム添加量 0 及び 150 μg の溶液をそれぞれ噴霧して、ゼロ点設定及びスパン値を 60 に設定した後、分析試料溶液を噴霧するのが望ましい。なお、この場合には、検量線の作成もこれと同一条件で行い、3.1.1(2)で調製した溶液のうちハフニウム添加量 150 μg 以下のものについて、ハフニウム量が少ない方から順に噴霧して発光強度を測定し、発光強度とハフニウム量との関係線を作成する。

3.2.3 日本ジャーレル・アッシュ ICP-575 を用いる場合（三菱）

- (1) 分析装置の各電源を入れ、冷却水の流した後、アルゴンガス容器のバルブをあけ、規定のガス流量に調節する。
- (2) プラズマ炎を点灯する。高周波出力は予め入力しておいたコンピュータの指令により 1.3 kW に、反射波出力はオートチューニングシステムにより 1 W 以下にそれぞれ設定される。その後、水を噴霧しながら約 30 分間ウォーミングアップする。
- (3) ハフニウム溶液 (100 μg Hf/mℓ) をプラズマ炎中に噴霧し、あらかじめコンピュータに入力してある分析線波長注 1 を指定すると、ビームシフターが動いて、自動的に最大強度位置に設定される。
- (4) プラズマ炎を上下に移動して、ハフニウムの発光強度が最大となる点に観測高さを設定する。また横方向も同様にして発光強度が最大となる点に設定する。
- (5) 更に、測光系、装置の制御系などが正常に作動していることを確認する。
- (6) 3.1.2(A) 及び(B)で調製した試料溶液及び標準溶液を順次プラズマ炎中に噴霧し、その発光強度を測定する（積分時間 5 秒、3 回）。ハフニウム量と発光強度との関係線を作成し検量線とする。

注 1) 分析線は 264.141 nm あるいは 277.336 nm の 2 次線（3 次線でもよい）を用いる。また、測定溶液の粘性が高い場合にはキャリアガス出口のやや広い高濃度用トーチ管を用いる方がよい。

3.2.4 島津 ICP V-1000 を用いる場合（神鋼）

- (1) 分析装置の各電源を入れ、続いて真空ポンプのスイッチを入れ、メインバルブを開く。真空度が 10 μHg 以下になっていることを確認後、光電子増倍管の高圧電源スイッチを入れる。
- (2) アルゴンガス容器のバルブをあけ、規定のガス流量に調節した後、プラズマ炎を点灯して、高周波出力を 1.3 kW に調節（このとき、反射波出力を 1 W 以下とする）し、水を噴霧しなが

ら約 30 分間ウォーミングアップする。

- (3) 多元素同時測定形の分析装置を使用しているので、分析線及び内標準線は予め所定の波長に設定されているが、さらに精密に調整するため、ハフニウム溶液 ($100 \mu\text{g Hf}/\text{m l}$) 及びイットリウム溶液を噴霧して、プロファイルモードに替え、入口スリット位置を微調整して、発光強度が最大となる点に設定する。
- (4) プラズマ炎の位置を上下に移動して、分析線強度が最大となる点に観測高さを設定する。
- (5) 更に、測光系、装置の制御系が正常に作動していることを確認する。
- (6) イットリウムの発光強度はほぼハフニウム ($10 \mu\text{g Hf}/\text{m l}$) の発光強度と同程度になるようアッテネータを調整しておく。アウトプットされた積分強度値は $\text{Hf}/\text{Y} \times 100$ になっている。
- (7) 3.1.3(B)及び(A)の検量線用溶液及び試料溶液を順次プラズマ炎中に噴霧し、ハフニウム及びイットリウムの発光強度比を測定する(積分時間 20 秒、3 回)。ハフニウム量と強度比の関係線を作成して検量線とする注¹。

注 1) 標準試料の上限、下限試料を用い再標準化を行うこともできる。

3.2.5 SMI Spectra Span III B を用いる場合(動燃)

- (1) 分析装置の各電源を入れ、冷却水を流した後、アルゴンガス容器のバルブをあけ、規定のガス圧に調節する注¹。
- (2) 2 本の黒鉛電極(陽極)とタンクステン電極(陰極)を取り付け、更に両極にセラミックスリープを取り付けて、アルゴンガスを流したとき陽極(後部)と陰極の先端が接触するように調節する。
- (3) 切替えスイッチを READY 側にして、Plasma source (PLS) スイッチを押すとアルゴンガスが流れ、電極が突出して、陽極(後部)と陰極の先端が接触する注²。切替えスイッチを READY 側から RUN 側に倒すと両電極ともスリープ中に引込まれてプラズマ炎が点灯する。
- (4) ベリスタルチックポンプを回転させてプラズマ炎中に水を噴霧しながら、約 15 分間ウォーミングアップする。
- (5) ハフニウム溶液 ($10 \mu\text{g Hf}/\text{m l}$) をプラズマ炎中に噴霧し、測光装置の Digital Volt Meter (DVM) を見ながら、分光器の波長選択装置を手動で分析線付近を走査し、発光強度が最大値を示す点に分析線波長を設定する注³。
- (6) DVM を見ながらプラズマ炎の位置を上下、横方向に移動して、分析線の発光強度が最大値を示す点に測光位置を設定する。
- (7) 3.1.3(B)で調製した標準溶液の上限及び下限濃度をコンピュータに入力し、積分時間、測定回数を指定した後、上限溶液、次に下限溶液の順にプラズマ炎中に噴霧し、各々の発光強度を測定する。この 2 点校正による検量線定数がコンピュータに自動的に登録される。中間濃度の標準溶液を順次測定し、検量線の直線性、S/N 比などが適正であることを確認する。
- (8) 3.1.3(A)で調製した試料溶液を順次プラズマ炎中に噴霧し、それぞれの発光強度を測定す

る（積分時間5秒，2回）。

注1) アルゴンガス圧は、スリーブ側：50 psi（約4.5 kg/cm²），ネブライザー側：20 psi（約1.8 kg/cm²）で運転する。

注2) 陽極と陰極が接触しないと、プラズマ点灯に必要なスパークが発生しない。

注3) ハフニウムの分析線は、SMI社のDCP発光分析用波長表及びMIT波長表を参考に、ハフニウム単独及びジルコニウム共存時のハフニウムの各スペクトル線プロファイルを調べ、S/N比の最も優れた線を選んだ。

備 考

各分析装置では、冷却水を流したり、電源スイッチを入れたりする操作手順は異なっている。又、キーボードの操作により、発光強度や検量線などがCRT上に表示され、プリントアウトされる。これらの操作手順については、各装置の取扱い説明書に譲る。

3.3 ハフニウム含有率の計算

3.2の測定強度又は強度比から検量線を用いて、ハフニウム量を求める。試料中のハフニウム含有率(ppm)は次式によって算出する注1)。

$$Hf \text{ (ppm)} = (A + B) / W$$

ここで、Aは試料溶液中のハフニウム検出量(μg)

Bは検量線の作成に用いた高純度ジルコニウム中のハフニウム量(μg)注2)

Wは試料はかり取り量(g)

注1) 装置によっては、この計算は試料はかり取り量をキーインすると自動的に行われ、含有率がプリントアウトされる。

注2) 検量線作成の際に、高純度ジルコニウム中のハフニウム量を加えて濃度をプロット又はコンピュータに入力した場合は加算する必要はない。

4. 結果及び考案

4.1 感度、検出限界及びBEC値

この共同実験で各分析所から報告された感度、検出限界及びBEC値をTable 3に示す。感度と検出限界はIUPACの定義^{16), 17)}に従った。それによると、感度(Sensitivity)Sはハフニウム濃度cの変化に対する信号xの変化の割合で、 $S = dx/dc$ として示される。これは検量線の勾配を示すことになるが、信号xの表示方法は各分析装置によって異なるので、Table 3に示す値から大小を判断することはできない。また、同形の分析装置であっても、アッテネータ(Attenuator)の設定によっても信号xの値が変わってくる。

検出限界(Limit of detection)は、目的元素を含まない試料溶液で求めたブランク信号の平均値を \bar{x}_B 、その標準偏差を s_B 、検出できる最小の信号強度を x_L とすれば、 $x_L = \bar{x}_B + ks_B$ で与えられる。又、 x_L に対応する濃度 c_L は $c_L = (x_L - \bar{x}_B)/S = ks_B/S$ で与えられる。kは定数で、3にすることが強く推奨されている。Table 3の検出限界は以上の定義に基づいて $k = 3$ として計算した。

報告された値は0.3から7.0 ppmまで分布しており、概して分析機器メーカーの値が低く(1.1 ppm)、装置のユーザーがやや大きい値(3.7 ppm)となっている。いずれにしても、今回の共同実験で使用された共通試料中のハフニウム含量が30～250 ppmであるので、定量下限(Lower limit of determination)としては十分満足できるものであった。

BEC(Background Equivalent Concentration)値はIUPACでは定義されていないが、分析を行う上での目安としてよく用いられる。その意味はバックグラウンド(ブランク信号)と等価になる信号強度に相当する濃度で、実用上、その1/10～1/20が定量下限と見なされている。したがって、2次微分法やバックグラウンドを補正する測光法の場合には計算できない。

各分析所から報告されたBEC値は、2.4 ppmは例外として、52～400 ppmであった。これらの値の1/20を用いると2.6～20 ppmとなり、これが定量下限の目安となる。

4.2 ハフニウムの分析線

ジルコニウムは、Fig.5に示す原研の大型回折格子分光器で撮ったスペクトル写真でも分かるとおり、極めて複雑なスペクトルを持っている。MITの波長表¹⁸⁾で260～300 nmまでのわずか40 nmの波長範囲でも200本のスペクトル線が記載されている。実際のスペクトルはこの数10倍の本数になるものと思われる。

ハフニウムの分析線は、このジルコニウムの複雑なスペクトルの中に存在する訳である。従って、Fig.5からも明らかなように、ジルコニウムを完全に分離しないまでも、1/10程度に減らすことによって、測光精度が向上するものと期待される。

今回の共同実験に分析線として使用されたのは Hf II 264.14, 277.33 nm の 2 本である。現行 JIS 法はアークで励起発光させる方法なので Hf II 288.20 nm が用いられているが、近くにかなり強いジルコニウムの線があり、そのすその部分にかかるので好ましくない (Fig. 6 参照)。

セイコー SPS-1100 で測光したときの前記 2 本の分析線のプロファイルを Fig. 7 に示す。この図から明らかなように、Hf II 264.14 nm には長波長側にジルコニウムの弱い線が存在する。また、日本ジャーレル・ッシュの ICAP-575 で 2 次線を測光したときにも同様のプロファイルが得られている。この近接線について、写真測光-改良型ミクロフォトメータ¹⁹⁾で検討したところ、その波長はジルコニウムの 264.15 nm で、その強度は 5 mg Zr/mℓ が共存したときハフニウムの 0.5 μg/mℓ に相当することが分かった (Fig. 9 参照)。

一方、島津の ICPV-1000 では、ハフニウムの分析線と一緒にこの近接線も測光している (Fig. 8 参照)。そのため、ハフニウム含量によって、プロファイルが変化しているのが分かる。

また、Hf II 277.33 nm の線にはジルコニウムの近接線はないが、Hf II 264.14 nm と比較するとややバックグラウンドレベルが高くなっている。

なお、Hurteau らが用いた 356.16 nm の線は Winge らの波長表²⁷⁾には記載されていないが、Boumans の波長表²¹⁾には 339.98 nm に次いで "Sensitivity" の高い線として登録されている。

4.3 定量結果

3 に述べた分析方法により、10 種類の共通試料中のハフニウム分析値の一覧表を Table 4 ~ 6 に示す。総平均値は各分析所から報告された独立 3 回の分析値を用いて計算した。ただし、NBS 1237 のうち、Lab. a 及び m の分析値は異常値なので総平均値、標準偏差などの計算からは除いた。それらの結果を Table 7 に示す。

共通試料 J ~ M, NBS 1234 ~ 1239 について、各分析所から報告された結果をヒストグラムに表わした図を Fig. 10, 11 に示す。なお、これらは、3.1 の各試料分解法別のデータに層別してある。

さらに、各分析所の分析値（平均値）に系統的な偏りがあるか否かを見るため、ハフニウム含量の類似した試料 1 組について散布図を作成した。ハフニウム含量 30, 80, 及び 200 ppm の各散布図を Fig. 12 に示す。この図を見ると、各所の分析値は系統的な偏りよりはむしろ偶発的な偏りの方が大きいと考えられた。

4.4 定量結果の評価

ICP 分析法によるハフニウム定量法を評価する基準は、1) 現行 JIS H 1667-1968 のデータと比較して分析精度、正確さは向上したか、JIS の規格値及び許容変動値を満足しうるか、2) 定量操作は容易か、3) 装置の性能や種類によって定量値に差異が生じないか、などである。

第 1 の点について、JIS 法制定当時のデータをもとに総平均値、標準偏差、所内・所間精度を計算した結果を Table 8 に示す。これらの結果を今回の共同実験結果 (Table 7) と比較して

みると、JIS法の分析値では、大むね所間分析精度よりも所内分析精度が大きくなっている。これは直流アークによる励起がやや不安定で、所内でのバラツキが大きかったことを示している。今回の共同実験結果では、10試料中3試料を除いて所内分析精度は所間分析精度より小さくなっている。これはICP発光源の安定性が大きく寄与していると考えられる。

ハフニウム含量200 ppm程度の試料について、JIS法とICP分析法の各精度を比較してみると、所間が27から7.4 ppm、所内が15から4.0 ppmと約1/4に改善されている。また、ハフニウム含量70 ppm程度の試料で比較すると、所間が3.4から3.0 ppm、所内が7.2から2.7 ppmとなり、所内分析精度の向上が顕著であった。

更に、ICP分析法による相対標準偏差(RSD)とハフニウム含量の関係を調べてみると(Fig. 13参照)、50 ppm以上ではRSDが5%以下となっており、また、30 ppmでは10%以下となっている。これらの関係は合金種によっても変わらなかった。

次に、正確さについて、JIS法は高純度酸化ジルコニウムに100～250 ppmのハフニウムを添加した試料で検討しており、添加量254、102 ppmに対して、総平均値がそれぞれ241、104 ppmとなっている。今回の共同実験に使用した共通試料には、2.4に示したとおり、原研で行ったIDMS、IDNAA、NBSで行ったIDSSMSによる分析値又は表示値が与えられている。これらの値のうちIDMSによる分析値を真値と見なしてICP法による分析値と比較して、その“偏り”的大きさから正確さを評価した。共通試料K及びMは、上記の方法による分析値は与えられなかった。

各共通試料の総平均値を横軸に、表示値あるいはIDMSによる分析値を縦軸にして描いた相関曲線をFig. 14に示す。この相関係数は0.999で、ICP分析法による定量値の正確さは極めてよいことが分った。また両者の差はわずかであるが、系統的にICP法による分析値がやや低くなっている。

第2の点について、JIS法は、試料をふっ化水素酸で分解し、硫酸白煙処理した後、水酸化物沈殿を生成させ、沪過・乾燥し、電気炉で焼いて酸化物とし、これに黒鉛粉末、ふっ化バリウムを加えて混合する。その一定量をはかり取って黒鉛電極に充填して直流アークで励起発光させる、このスペクトルを分光写真器で撮影し、そのスペクトル線の黒度を測定して定量する。

これから分かるように、試料を固体の粉末で取扱うため粉末の性状などが問題となる。それに加えて、写真測光による煩わしさなどが生じてくる。一方、ICP分析法の場合には溶液系で取扱うので、均質となり、標準溶液が簡単に調製でき、しかも光信号強度が時間によって変化しない光源であるので、再現性に優れ、光電測光方式が有効に活用できる。

第3の点について、使用した分析装置の性能、光源の種類の違いによって定量値に差があるか調べてみた。まず、光源のICPとDCPによる違いを、ICP-エシェル分光器を使ったe, n分析所の6個のデータとDCP-エシェル分光器を使ったb, l分析所の6個のデータで比較した。その結果、共通試料NBS 1234, 1235では95%信頼限界で、2群のデータ間に差があるとは言えないが、ハフニウム含量の大きいNBS 1236では、同信頼限界で有意な差となった。

また、分光器の分散の大小では、ICP-エシェル 分光器を使ったe, n分析所とICPV-1000装置でパッセン・ルンゲ形分光器を使ったi, m分析所の各6個のデータを比較した。その結果、共通試料NBS 1235, 1236では差がなく、ハフニウム含量の小さいNBS 1234では、

有意な差が認められた。これらの結果をみると、概して、光源の種類、分光器の分散の大小からは差がないと言える。

Table 3 Comparison of sensitivity, limit of detection and BEC at each laboratory

| Lab. | Sensitivity (a.u./ $\mu\text{gHf ml}^{-1}$) | Limit of detection (ppm/Zr) | BEC (ppm/Zr) |
|------|---|--------------------------------|-----------------|
| a | 35.5 | 5 | 76 |
| b | 363 | 7 | 370 |
| c | 17276 | 1.1 | 150 |
| d | 46.4×10^4 | 3.2 | 92 |
| e | 15 | 3.2 (5.4) | --- |
| f | --- | 5.8 | 240 |
| g | 21.4×10^4 | 1.6 | 52 |
| h | 11.5 | 4.6 | 252 |
| i | 0.1086 | 5.1 | 402 |
| j | 1.585 | 0.34 | 81 |
| k | --- | 0.65 | 71 |
| l | 292 | 2 | 249 |
| m | --- | 1.8 | 113 |
| n | 606.7 | 0.81 | 2.37 |
| o | 19708 | 0.38 | --- |

Table 4 Analytical results of NBS SRM's 1234 to 1236

ppm Hf

| Lab. | Zirconium | | | | | | | | | | | |
|---------|-----------|----|----|----|----------|-----|-----|----|----------|-----|-----|-----|
| | NBS 1234 | | | | NBS 1235 | | | | NBS 1236 | | | |
| | Av. | | | | Av. | | | | Av. | | | |
| a | 42 | 45 | 47 | 45 | 86 | 95 | 88 | 90 | 205 | 209 | 204 | 206 |
| b | 46 | 48 | 54 | 49 | 100 | 91 | 104 | 98 | 200 | 197 | 204 | 200 |
| c | 48 | 48 | 48 | 48 | 99 | 98 | 99 | 99 | 211 | 209 | 210 | 210 |
| d | 46 | 45 | 44 | 45 | 97 | 98 | 94 | 96 | 200 | 199 | 192 | 197 |
| e | 45 | 46 | 47 | 46 | 97 | 100 | 97 | 98 | 202 | 203 | 201 | 202 |
| f | 48 | 44 | 44 | 45 | 93 | 89 | 90 | 91 | 196 | 204 | 201 | 200 |
| g | 48 | 48 | 49 | 48 | 97 | 99 | 95 | 97 | 209 | 206 | 205 | 207 |
| h | 48 | 51 | 52 | 50 | 96 | 94 | 90 | 93 | 216 | 200 | 202 | 206 |
| i | 50 | 49 | 47 | 49 | 96 | 97 | 95 | 96 | 206 | 205 | 203 | 205 |
| j | 49 | 48 | 50 | 49 | 96 | 94 | 97 | 96 | 207 | 206 | 205 | 206 |
| k | 47 | 50 | 48 | 48 | 96 | 96 | 97 | 96 | 205 | 207 | 203 | 205 |
| l | 43 | 48 | 49 | 47 | 92 | 98 | 90 | 93 | 189 | 192 | 192 | 191 |
| m | 50 | 48 | 48 | 49 | 98 | 97 | 97 | 97 | 211 | 205 | 207 | 208 |
| n | 45 | 44 | 48 | 46 | 98 | 92 | 94 | 95 | 207 | 206 | 207 | 207 |
| o | 47 | 48 | 47 | 47 | 97 | 95 | 96 | 96 | 202 | 207 | 203 | 204 |
| Average | 47.4 | | | | 95.4 | | | | 203.6 | | | |
| IDMS | 48.1 | | | | 96.8 | | | | 204.9 | | | |

Table 5 Analytical results of J to M samples (Unknown)

| Lab. | Zirconium | | J (JAERI-Z14) | | K (Western Zirconium Co.) | | M (Western Zirconium Co.) | | Av. |
|---------|---------------|-----|---------------|-----|---------------------------|-----|---------------------------|-----|-----|
| | L (JAERI-Z16) | Av. | Av. | Av. | Av. | Av. | Zircaloy-2 | Av. | |
| a | 40 | 38 | 40 | 39 | 219 | 225 | 220 | 221 | 74 |
| b | 36 | 34 | 35 | 35 | 217 | 218 | 217 | 75 | 73 |
| c | 37 | 36 | 37 | 37 | 226 | 226 | 223 | 225 | 78 |
| d | 34 | 36 | 37 | 36 | 224 | 229 | 230 | 228 | 75 |
| e | 34 | 39 | 36 | 36 | 223 | 226 | 230 | 226 | 75 |
| f | 32 | 30 | 34 | 32 | 230 | 223 | 230 | 228 | 78 |
| g | 38 | 37 | 38 | 38 | 224 | 228 | — | 226 | 76 |
| h | 42 | 35 | 41 | 39 | 232 | 239 | 226 | 232 | 92 |
| i | 36 | 35 | 36 | 36 | 224 | 222 | 222 | 223 | 75 |
| j | 36 | 36 | 37 | 36 | 225 | 222 | 225 | 224 | 77 |
| k | 40 | 40 | 38 | 39 | 221 | 216 | 225 | 221 | 73 |
| l | 37 | 34 | 36 | 36 | 204 | 199 | 191 | 198 | 85 |
| m | 37 | 36 | 37 | 37 | 220 | 219 | 219 | 219 | 72 |
| n | 38 | 37 | 37 | 37 | 223 | 227 | 212 | 221 | 74 |
| o | 35 | 35 | 33 | 34 | 224 | 225 | 226 | 225 | 77 |
| Average | 36.5 | | 222.3 | | 77.0 | | 33.7 | | |
| IDMS | 37 | | 220 | | — | | — | | |

Table 6 Analytical results of NBS SRM's 1237 to 1239

ppm Hf

| Lab. | Zircaloy-4 | | | | | | | | | | | |
|---------|------------|----|----|----|----------|-----|-----|-----|----------|----|----|----|
| | NBS 1237 | | | | NBS 1238 | | | | NBS 1239 | | | |
| | Av. | | | | Av. | | | | Av. | | | |
| a | 40 | 40 | 52 | 44 | 179 | 187 | 181 | 182 | 81 | 80 | 82 | 81 |
| b | 31 | 31 | 32 | 31 | 180 | 178 | 185 | 181 | 77 | 77 | 80 | 78 |
| c | 30 | 32 | 32 | 31 | 190 | 188 | 189 | 189 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| d | 31 | 27 | 28 | 29 | 192 | 198 | 195 | 195 | 83 | 74 | 76 | 78 |
| e | 33 | 32 | 32 | 32 | 186 | 186 | 186 | 186 | 78 | 81 | 80 | 80 |
| f | 33 | 28 | 30 | 30 | 174 | 178 | 181 | 178 | 73 | 75 | 76 | 75 |
| g | 31 | 30 | 33 | 31 | 192 | 190 | 186 | 189 | 81 | 81 | 80 | 81 |
| h | 31 | 29 | 34 | 31 | 191 | 183 | 196 | 190 | 79 | 78 | 71 | 76 |
| i | 30 | 32 | 33 | 32 | 185 | 185 | 184 | 185 | 79 | 81 | 79 | 80 |
| j | 33 | 33 | 32 | 33 | 186 | 185 | 186 | 186 | 80 | 77 | 78 | 78 |
| k | 32 | 34 | 32 | 33 | 177 | 180 | 179 | 179 | 78 | 80 | 76 | 78 |
| l | 30 | 31 | 32 | 31 | 176 | 177 | 175 | 176 | 73 | 74 | 73 | 73 |
| m | 44 | 49 | 40 | 44 | 191 | 190 | 189 | 190 | 87 | 85 | 85 | 86 |
| n | 29 | 31 | 33 | 31 | 186 | 185 | 182 | 184 | 78 | 74 | 76 | 76 |
| o | 30 | 30 | 30 | 30 | 181 | 184 | 183 | 183 | 81 | 80 | 78 | 80 |
| Average | 32.9 | | | | 184.8 | | | | 78.6 | | | |
| IDMS | 32.6 | | | | 184.8 | | | | 79.1 | | | |

Table 7 Summary of analytical results

(15 lab., n=3) ppm Hf

| Item | Zirconium | | | | | Zircaloy-2 | | | Zircaloy-4 | | |
|--------------------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------|------------|------|--------------|-------------|-------------|--|
| | L | NBS 1234 | NBS 1235 | NBS 1236 | J | K | M | NBS* 1237 | NBS 1238 | NBS 1239 | |
| Certified value | 37 | 46±3 | 95±3 | 198±6 | 220 | — | — | 31±3 | 178±6 | 77±4 | |
| Anal. value by IDMS, JAERI (CV%<0.2) | 36.9 | 48.1 | 96.8 | 204.9 | 220.0 | — | — | 32.6 | 184.8 | 79.1 | |
| Average | 36.5 | 47.4 | 95.4 | 203.6 | 222.3 | 77.0 | 33.7 | 31.2 | 184.8 | 78.6 | |
| Std. dev. | 2.4 | 2.4 | 3.5 | 5.4 | 8.3 | 4.0 | 2.7 | 1.6 | 5.6 | 3.4 | |
| Relative std. dev. (%) | 6.6 | 5.1 | 3.7 | 2.7 | 3.7 | 5.2 | 8.0 | 5.1 | 3.0 | 4.3 | |
| Precision within lab. | 1.6 | 2.0 | 2.9 | 3.3 | 4.0 | 2.7 | 1.7 | 1.5 | 2.8 | 2.1 | |
| Precision between lab. | 1.8 | 1.3 | 2.1 | 4.4 | 7.4 | 3.0 | 2.2 | 0.7 | 5.0 | 2.7 | |
| Max. value | 42 | 54 | 104 | 216 | 239 | 92 | 41 | 34 | 198 | 87 | |
| Min. value | 30 | 42 | 86 | 189 | 191 | 69 | 28 | 27 | 174 | 73 | |
| Range | 12 | 12 | 18 | 27 | 48 | 23 | 13 | 7 | 24 | 14 | |

J: JAERI-Z14, L: JAERI-Z16, K and M: Western Zirconium Co., (USA)

* 13 lab., n=3

Table 8 Summary of analytical results by JIS H 1667₁968*

| Item | Zirconium Oxide | | | | Zircaloy-2 | | ppm Hf |
|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|------------|-------|--------|
| | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | T | U | |
| Cooperative sample | | | | | | | |
| Number of laboratories | 9 | 10 | 10 | 10 | 8 | 8 | |
| Number of data | 27 | 30 | 30 | 30 | 23 | 24 | |
| n=3 | | | | | | | |
| Average | 241.5 | 189.7 | 129.3 | 103.6 | 73.0 | 208.4 | |
| Std. dev. | 29.0 | 18.0 | 15.5 | 18.0 | 7.9 | 29.5 | |
| Relative std. dev. (%) | 12.0 | 9.5 | 12.0 | 17.4 | 10.8 | 14.2 | |
| Precision within lab. | 27.2 | 16.5 | 11.5 | 15.4 | 7.2 | 15.2 | |
| Precision between lab. | 10.4 | 7.4 | 10.8 | 9.6 | 3.4 | 26.5 | |
| Max. value | 315 | 240 | 163 | 158 | 93 | 280 | |
| Min. value | 200 | 165 | 98 | 73 | 56 | 156 | |
| Range | 115 | 75 | 65 | 85 | 37 | 124 | |

* "Emission Spectrochemical Methods for Determination of Hafnium in Zirconium and Zirconium Alloys".

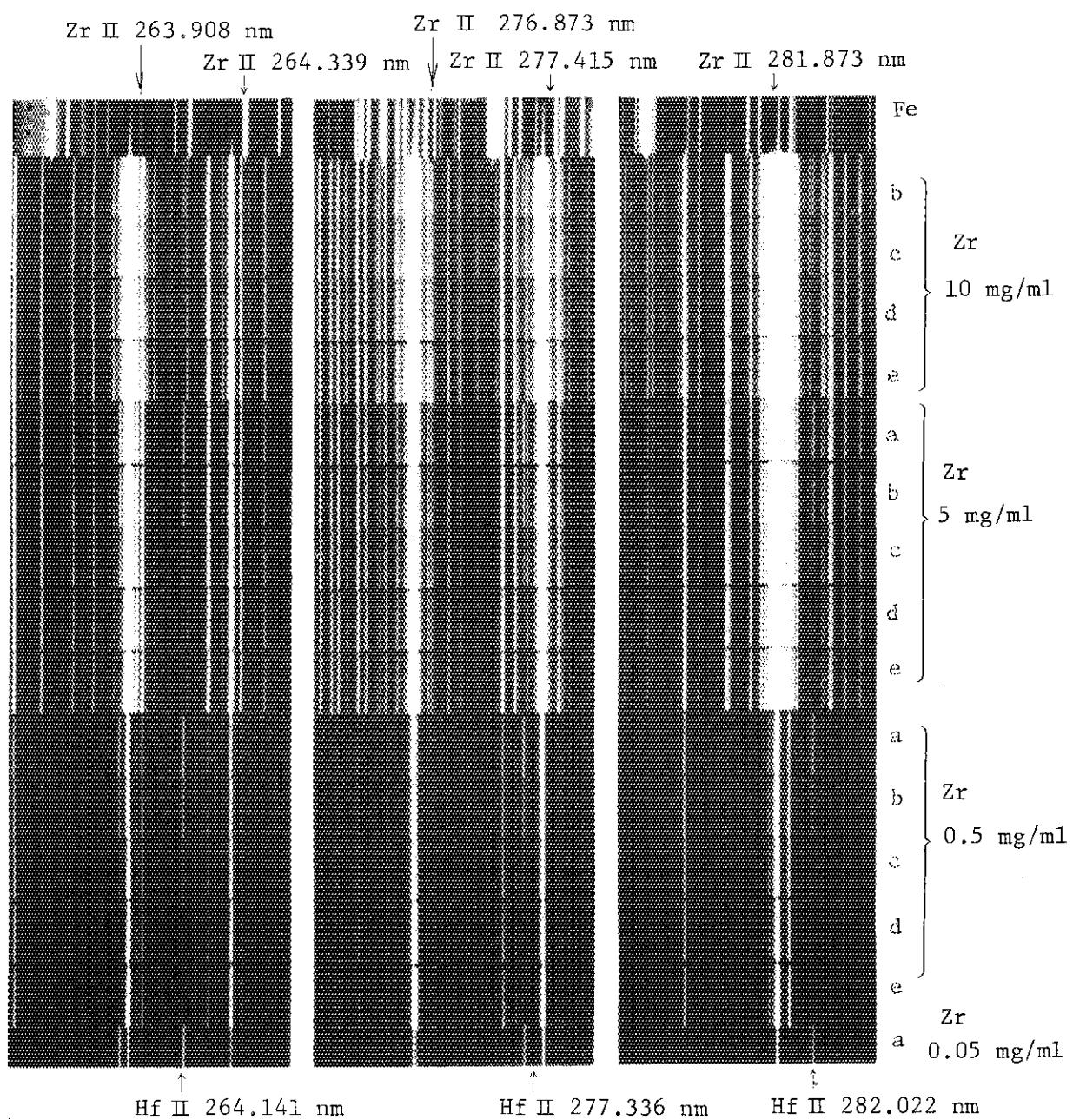


Fig. 5 Spectrum of hafnium lines in zirconium excited by inductively coupled argon plasma. Photographed by Shimadzu GED-340 Spectrograph.
 a: 1.5, b: 1.0, c: 0.5, d: 0.2 µg Hf/ml, e: Blank

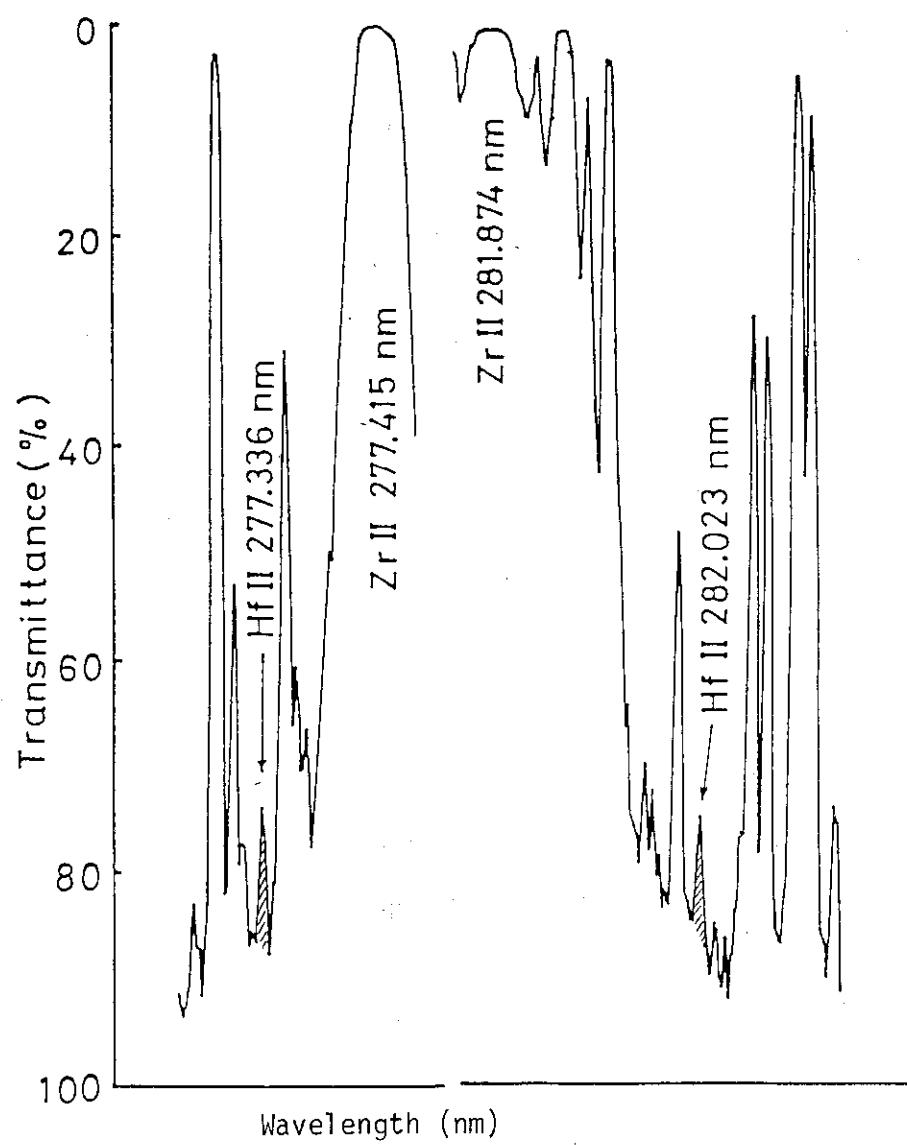


Fig. 6 Spectral line profiles of hafnium
(Hf II 277.336 nm and Hf II 282.023 nm).

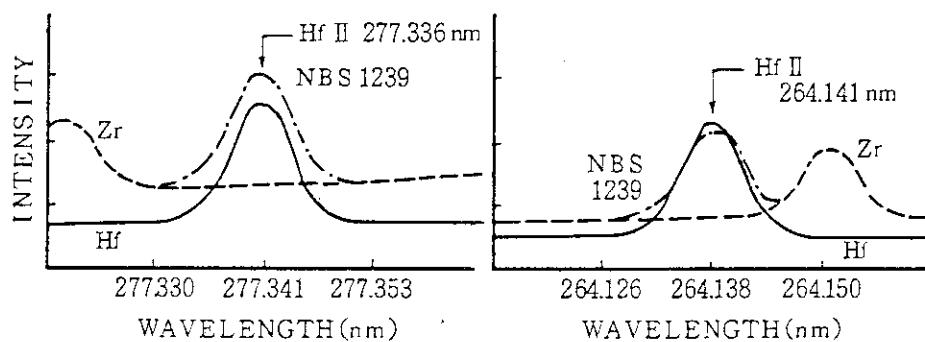


Fig. 7 Hf II 277.336 and 264.141 nm line profiles obtained by SEIKO SPS 1100 spectrometer.

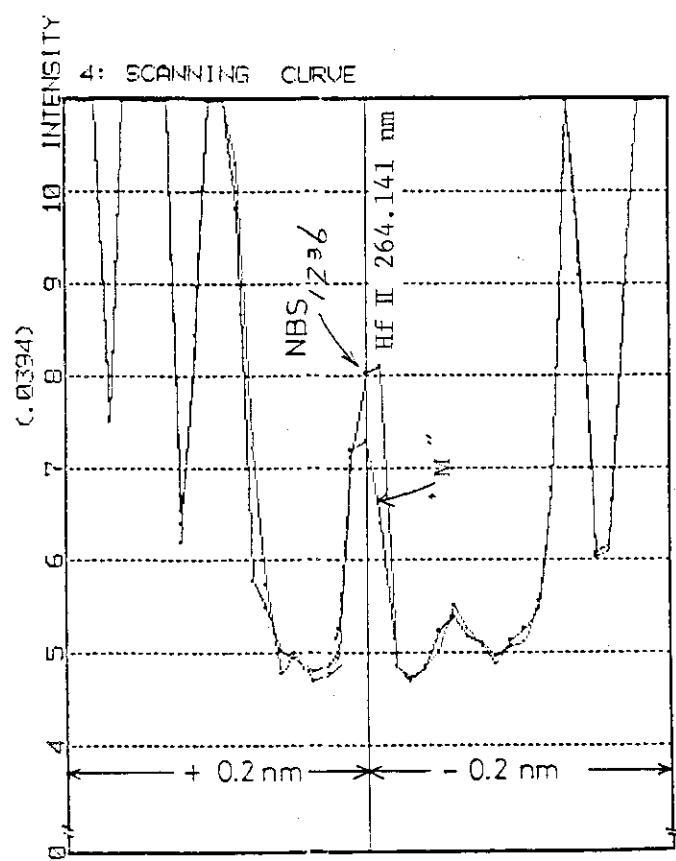


Fig. 8 Hf II 264.141 nm line profiles obtained by Shimadzu ICPV-1000 spectrometer (Entrance slit width: 25 μm).

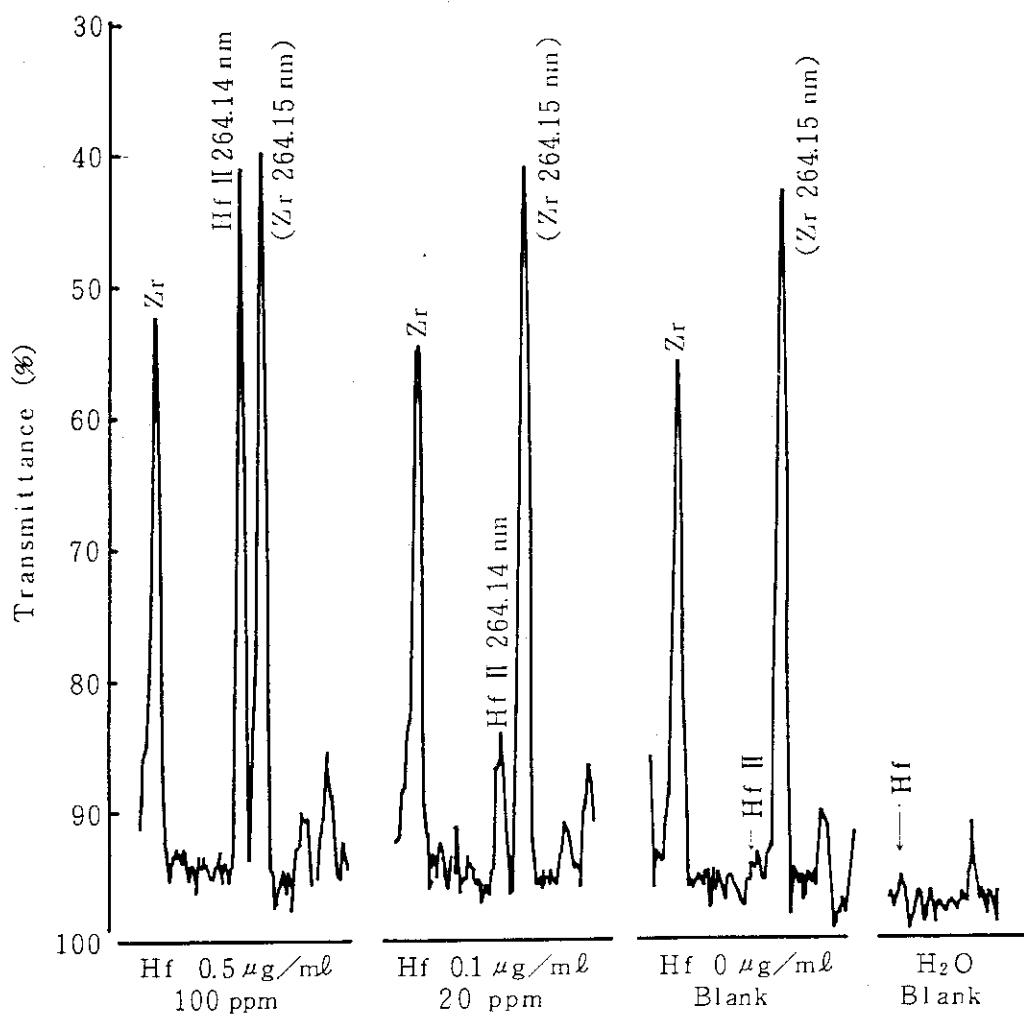


Fig. 9 Hf II 264.141 nm line profiles obtained by Shimadzu GED-340 grating spectrograph (Coexistence with 5 mg/ml of zirconium, entrance slit width: 50 μm).

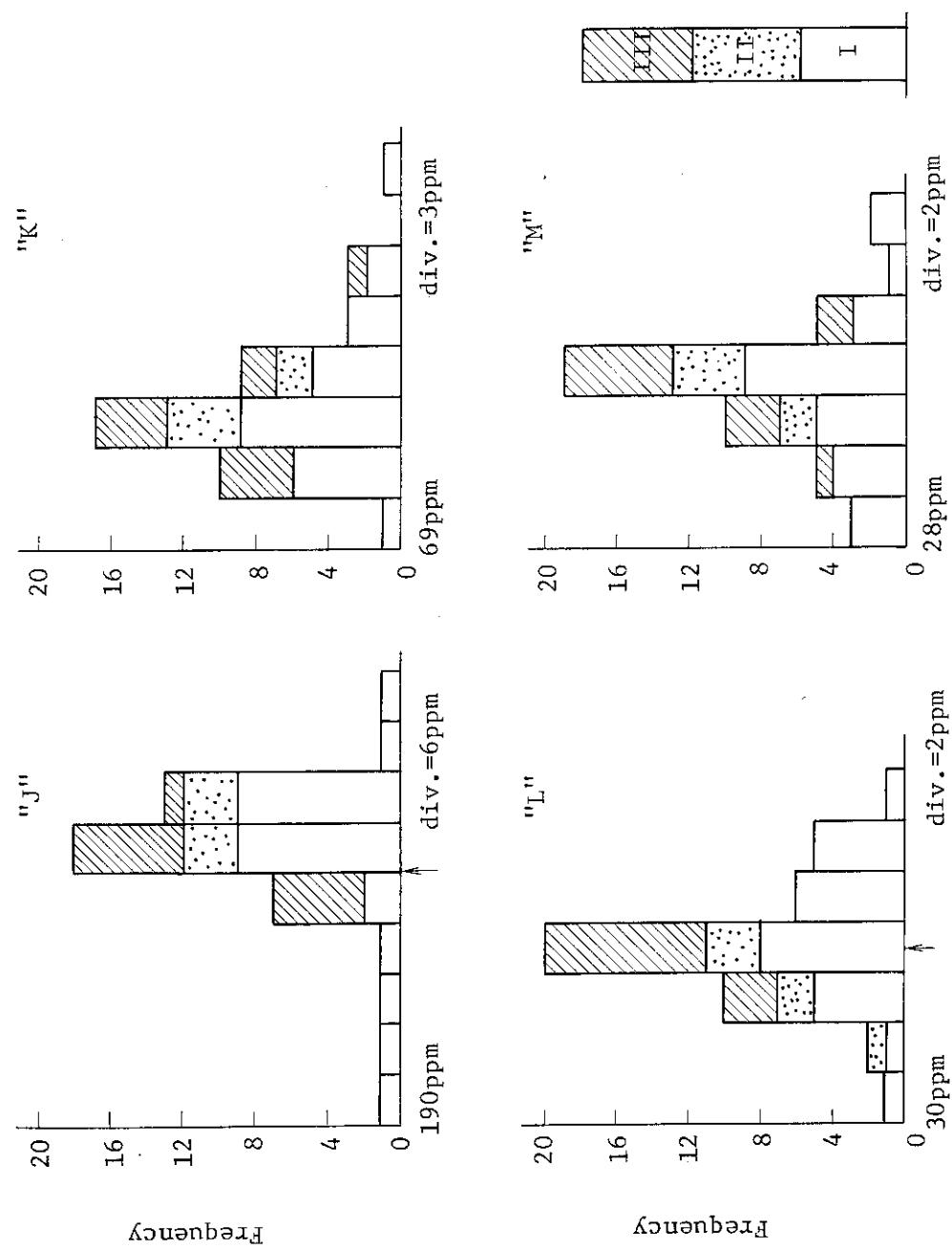


Fig. 10 Histograms of the analytical values of hafnium in unknown samples.
I, II and III show decomposition procedures for cooperative samples.
Arrow mark shows certified value.

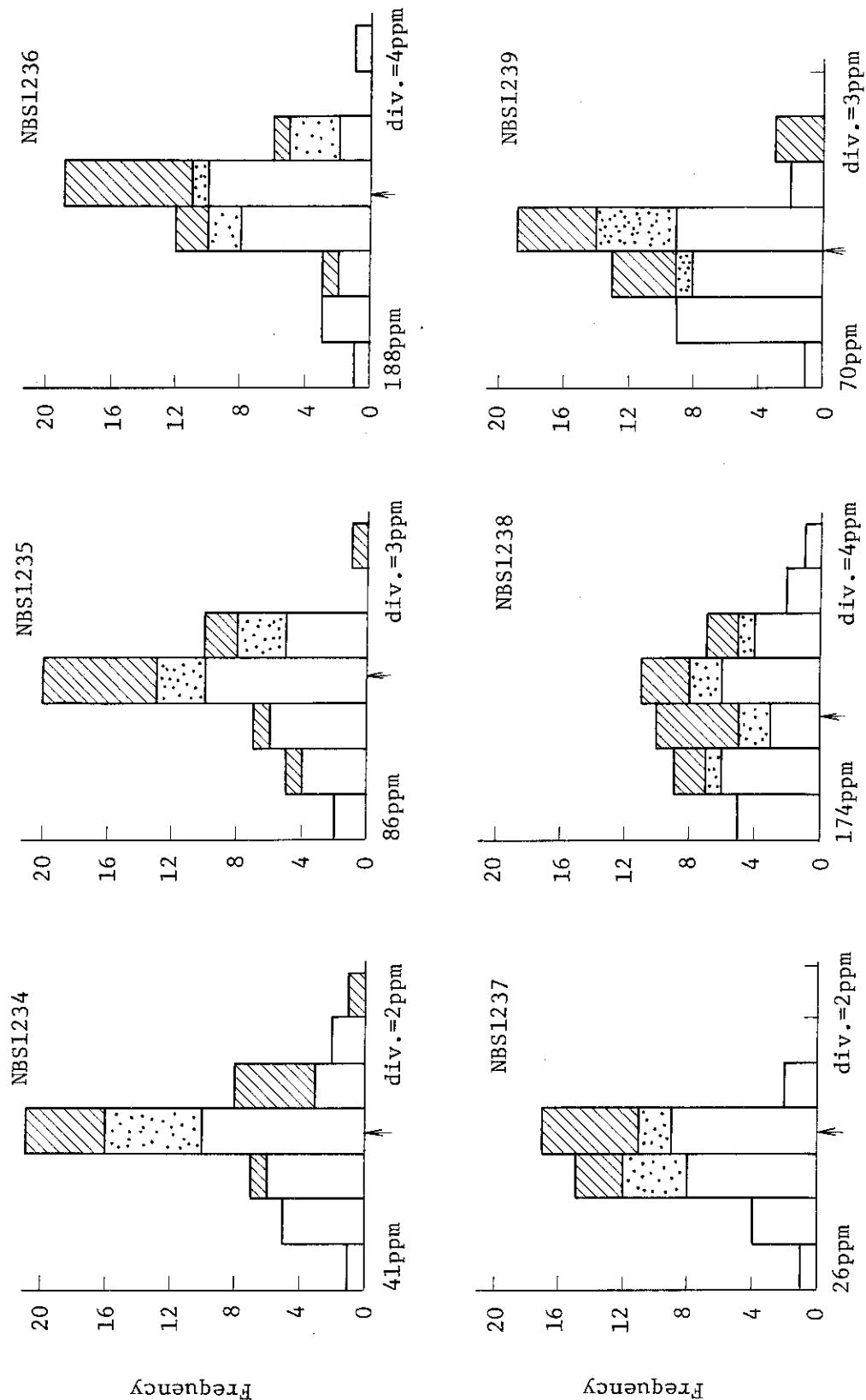


Fig. 11 Histograms of the analytical values of hafnium in NBS SRM's 1234 to 1239.
Arrow mark shows the analytical value obtained by IDMS in JAERI.

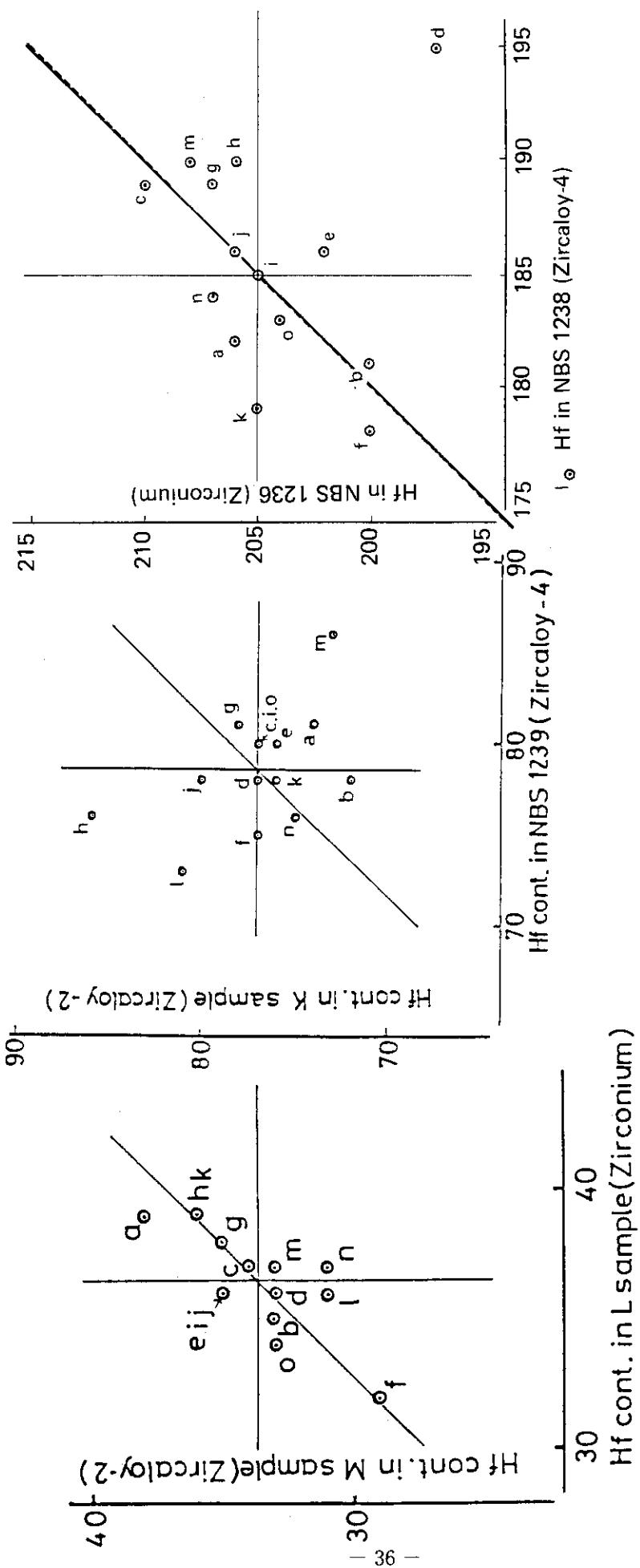


Fig. 12 Scatter diagrams of the analytical values of samples M to L, K to NBS SRMs 1239, and 1236 to 1238.

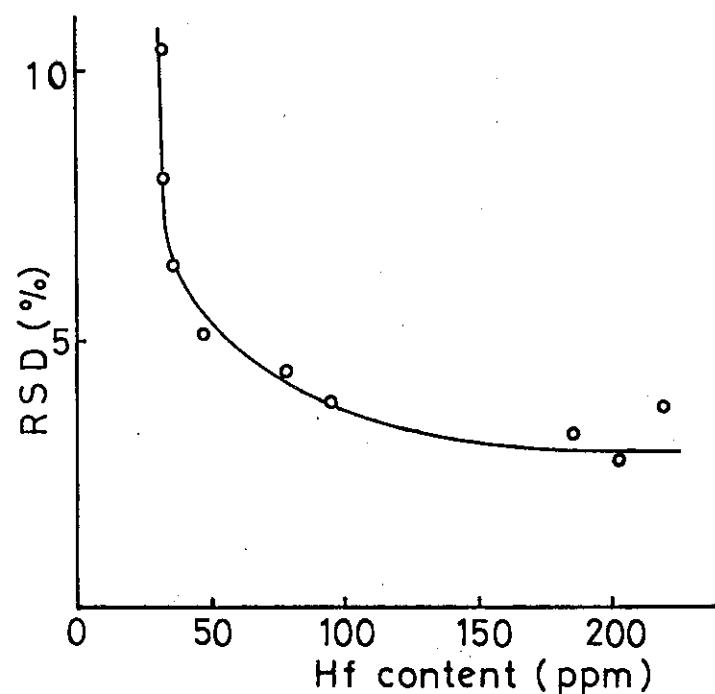


Fig. 13 Correlation of RSD (%) and hafnium contents

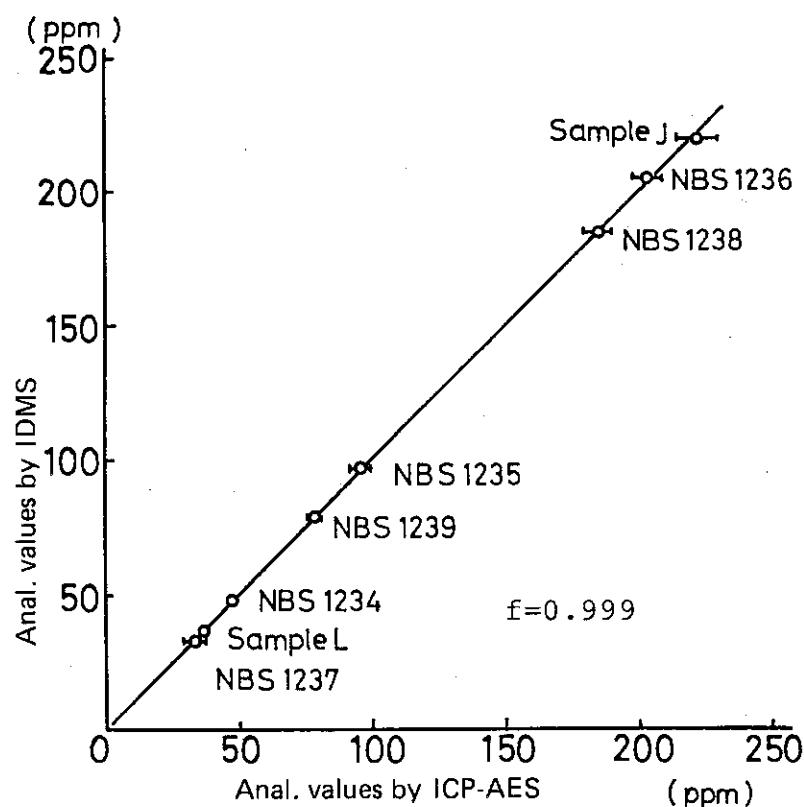


Fig. 14 Correlation of analytical values obtained by IDMS and ICP(DCP)-AES

5. 結論

試料分解法、発光源、分光器など各分析所で用いた条件は多種多様であったが、DCPを含めてICP分析法は、ジルコニウム及びジルコニウム合金中の規格値付近の濃度のハフニウムを定量するのに極めて有効な日常分析法であることが分った。

また、ICP分析法は現行のJIS法と比較して、繰返し精度、正確さ、操作の容易さ、迅速性など優れた点が多い。これは対象試料であるジルコニウムのスペクトルが複雑であるにもかかわらずICP光源ではハフニウムの分析線が、高分解能分光器を用いなくとも近接線に妨害されなかつたことによる。このように微量元素が、化学分離なしに、簡単な前処理のみで定量できるのは、分光干渉のない場合に限られる。

更に、今回、共通試料として使用したJAERI CRMs、やNBS SRMsに、現在では基準分析法(*definitive method*)と考えられているIDMSによる分析値が与えられていたので、ジルコニウム合金管の規格値付近ばかりでなく、かなり広い濃度範囲にわたってICP分析法の正確さを評価することができた。この分析法の正確さの決め手となるのは、金属ハフニウムの純度であり、標準溶液中に共存させるジルコニウムの純度である。そのいずれについても、原研で行ったIDMSによる分析値が与えられていたこと、ハフニウムは一般には余り存在しない元素なので、試料分解等に使用した水、酸又は塩類からの汚染が殆んどないことなどによって、このような高い正確さの分析値が得られたと考えられる。

ハフニウム含量の少ない高純度ジルコニウムはすでにJAERI-Z 15として頒布されており、ジルコニウム含量既知のハフニウムは原研で作製中であるので、本共同実験で使用された程度の性能を持つ分析装置が設置されていれば、ICP分析法は規格値付近のハフニウムを定量する日常分析法(*Field method*)として使用することは勿論、標準試料等の値付けに、独立分析法の一つとして使用することが可能である。

なお、本報告の内容は、第45回分析化学討論会(1984.7. 室蘭工大)に於いて講演したものである²²⁾。

参考文献

- 1) 核燃料・炉材料等分析委員会：“ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析”，JAERI 4050 (1969)，(日本原子力研究所).
- 2) T. Nakajima, K. Takashima, I. Iwamoto: 9th Int. Conf. Atomic Spectrosc. and 22nd Coll. Spectrosc. Int., Tokyo (1981) Abstracts p.215.
- 3) 大野勝美, 俣野宣久: 分析化学, 18, 213 (1969).
- 4) 中村靖, 能登善徳: 分析化学, 31, 415 (1982).
- 5) 俣野陽一, 木村隆文, 田原貞夫, 榎本紀雄, 湯汲啓一: 第43回分析化学討論会講演要旨集 P. 171 (1982年, 山形).
- 6) 野村絢一, 岩崎守彦, 竹谷実, 俣野陽一: 分析化学会第31年会 講演要旨集 P. 446 (1982年, 札幌).
- 7) H. Ishii, K. Satoh: Talanta, 29, 243 (1982).
- 8) J.C. Souilliart, J.P. Robin: Analusis, 1, 427 (1972).
- 9) G.F. White, C.J. Pickford: "Analysis of zirconium alloy using Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry" AERE-M-3235 (1982).
- 10) M.T. Hurteau, G. Jarbo, J.P. Mislan: "Determination of hafnium in zirconium metal and alloys by Inductively Coupled Plasma using an algorithm for background correction" AECL-8255 (1984).
- 11) 核燃料・炉材料等分析委員会：“ジルコニウム及びジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z 11～Z 18 の製作”，JAERI - M 83-241 (1984), (日本原子力研究所).
- 12) 同上委員会：“ジルカロイ標準試料 JAERI-Z 11～Z 16 の成分表示値の決定”，JAERI - M 85 - 038 (1985), (日本原子力研究所).
- 13) 田村修三, 田村公子, 加藤金治: 分析化学会第30年会講演要旨集 P. 419 (1981年, 京都).
- 14) C. Yonezawa, T. Komori: Anal. Chem., 55, 2059 (1983).
- 15) L.J. Powell, P.J. Paulsen: Anal. Chem., 56, 376 (1984).
- 16) IUPAC: Pure & Appl. Chem., 45, 99 (1976).
- 17) 河口広司: ぶんせき, 1982, 36 (1982).
- 18) G.H. Harrison: "MIT Wavelength Tables", MIT Press, Cambridge, (1969).
- 19) 高島教一郎, 中島篤之助: 分析化学会第31年会, 講演要旨集 P. 429 (1982年, 札幌).
- 20) R.K. Winge, V.T. Peterson and V.A. Fassel: Applied Spectroscopy, 33, 206 (1979).
- 21) P.W.J.M. Boumans: Spectrochim. Acta, 36B, 169 (1981).
- 22) 多田格三, 高島教一郎: 第45回分析化学討論会, 講演要旨集 P. 49 (1984年, 室蘭).

Appendix I**マトリックス用及びトレース用標準物質**

今回の共同実験では、検量線を作成する際に、いわゆるマトリックスマッチングを行った。そのため、検量線作成時の各標準溶液には分析試料と同濃度のジルコニウムを共存させている。ここで用いるジルコニウムは、分析対象元素であるハフニウムは勿論のこと、その他の元素も可能な限り含まれない高純度のジルコニウムが要求される。また、トレース用標準物質として用いられるハフニウムについても同様で、とくに化学的性質の類似したジルコニウム含量は勿論、その他の元素に関する情報も得ておく必要がある。

現行の JIS H 1667 - 1968 制定当時には、上述のことを考慮して、JIS 発光分光分析用に、マトリックス用標準物質として酸化ジルコニウム (R-2, ハフニウム含量 $6.6 \pm 0.3 \text{ ppm}$) が、トレース用標準物質として酸化ハフニウム (R-3, ジルコニウム含量 50 ppm 以下) が、日本標準試料委員会の認定標準試料として株科学技術社から頒布されていた。ただし現在はいずれも在庫切れである。なお、現行 JIS 法では試料を酸化物として取扱うので R-2 及び R-3 は酸化物であるが、これらは溶解に可成りの時間を要することが報告されている。

共通試料 J, K 中のハフニウムを定量する第 1 回の共同実験で、各所がトレース用標準物質として使用したハフニウムの化学形、純度、供給元を記しておく。第 2 回共同実験では、原研から各所に配布したハフニウムを使用した。

| 分析所 | ハフニウムの化学形 | 純度 (%) | 供給元 |
|-----|----------------|-----------------------------------|------------------------|
| a | 金 属 | 99 (Zr 1.03%) | 日 鉱 |
| b | 酸化物 | 99.98 (Zr 200 ppm, その他20ppm) | Johnson & Matthey Co., |
| c | 酸化物 (R - 3) | 99.9 以上 (HfO ₂ として) | 科学技術社 |
| d | 酸化物 | 84.79 (Hf として) | 日 鉱 |
| e | 酸化物 | 99.98 (Zr 200, その他20ppm) | Johnson & Matthey Co., |
| f | 金 属 | 97 | Spex 社 |
| g | 金 属 | 99.9 | — |
| h | 金 屬 | 97.7 | 三津和化学 |
| i | 酸化物 | 84.8 (Hf として) | Johnson & Matthey Co., |
| j | 酸化物 | 83.0 (Hf として) | 三津和化学 |
| k | — | — | — |
| l | — | — | — |
| m | 金属 (スポンジ) | 99.9 (Zr 3.1%) | Spex 社 |
| n | 金 屬 | 99.9 (Zr 2.2%) | 片山化学 |
| o | 酸化物 (R - 3) | 99.9 以上 (HfO ₂ として) | 科学技術社 |

後日、R-2及びR-3に代る標準物質を準備することを考え、分析値等を記しておく。

R-2 酸化ジルコニウム (Hf free)

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 標準値(平均値) |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Hf (ppm) | 6.7 ± 0.4 | 6.5 ± 0.3 | 6.5 ± 0.3 | 6.6 ± 0.3 |

用途 JIS 発光分光分析用

分析者 日本原子力研究所

日本鉱業株中央研究所

価格 6,000 円，3 g 入り

R-3 酸化ハフニウム

(参考値, ppm)

| Co | Ti | V | Al | Ni | Fe | Si | Cr | Mg | Pb | Mn |
|-----|------|------|-----|-------|-------|------|------|-----|------|-----|
| < 2 | < 5 | < 2 | 3 | < 5 | 3 | 20 | < 5 | < 1 | < 10 | < 5 |
| Mo | P | W | S n | B | C d | C a | Z n | C u | Z r | |
| < 3 | < 10 | < 10 | < 5 | < 0.2 | < 0.5 | < 10 | < 20 | 2 | < 50 | |

用途 JIS 発光分光分析用

分析者 日本鉱業株中央研究所

発光分光分析法による

価格 5,500 円，1 g 入り

Appendix II

第2次ジルカロイ分析専門部会提出資料

第22回専門部会（1983年7月12日，火）

No. 348 ICP発光分光分析法によるハフニウム定量の現況

第23回専門部会（1983年10月24日，月）

No. 351 第1回ICP共同実験結果のまとめ（装置，分析条件，溶解法，感度，検出限界，BEC値，定量結果）

No. 352 ハフニウム定量結果の解析

No. 353 ハフニウム分析線プロファイル

No. 354 検量線，観測高さの検討

No. 355 第1回ICP発光分光分析法共同実験要領

第24回専門部会（1984年1月23日，月）

No. 362 第2回ICP発光分光分析法共同実験要領

No. 363 第2回ICP共同実験一覧

No. 364 各分析所の感度，検出限界及びBEC値

No. 365 第2回ICP共同実験結果のまとめ

No. 366 第2回ICP共同実験結果（各分析所）

No. 367 第1回共同実験結果のまとめ（共通試料J及びK）

第25回専門部会（1984年9月3日，月）

No. 380 「ICP分析法によるハフニウム定量の共同実験」

分析化学討論会要旨