

JAERI - M

88-116

ハフニウム標準物質JAERI-Z19の製作

1988年6月

高島教一郎・田村 修三・渡部 和男・大内 操
磯 修一・伊藤 光雄・武石 秀世・樋田 行雄
田村 公子・加藤 金治・星野 昭

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。
入手の間合わせは、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、お申しこしてください。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）で複写による実費頒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, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

ハフニウム標準物質 JAERI-Z19の製作

日本原子力研究所東海研究所化学部
高島教一郎・田村 修三・渡部 和男
大内 操・磯 修一・伊藤 光雄
武石 秀世・樋田 行雄・田村 公子
加藤 金治・星野 昭

(1988年5月31日受理)

金属ハフニウム標準物質 (JAERI-Z19) の製作, 分析, 純度決定について述べる。この標準物質は主に破壊分析法, 例えば誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) に用いられる。その均一さは同位体希釈質量分析法 (IDMS) と ICP分析法で, 更に微小部分の均一さは電子線プローブ X線マイクロ分析法で調べられた。又, 純度はジルコニウム, 酸素, 炭素, 水素, 鉄などの不純物を定量し, 全体から差引いて求めた。その結果, 純度は 97.8 重量パーセントと決定された。この標準物質はチップ状で 2 g ずつ瓶詰めされ, 純度保証書を添付し一般に頒布されている。

Preparation of hafnium reference material JAERI-Z19

Kyoichiro TAKASHIMA, Shuzo TAMURA, Kazuo WATANABE, Misao OUCHI
Shuichi ISO, Mitsuo ITO, Hideyo TAKEISHI, Yukio TOIDA
Kimiko TAMURA, Kaneharu KATO and Akira HOSHINO

Department of Chemistry
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 31, 1988)

Preparation, analysis and certification of a hafnium reference material (JAERI-Z19) are described. This material is aimed at a main use in destructive analytical methods, such as inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Homogeneity was tested by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) and ICP-AES. Furthermore, homogeneity in microscale was examined by electron micro-probe analysis. Purity of the hafnium was determined after subtracting amounts of zirconium, oxygen, carbon, hydrogen, iron and other impurities from a whole. Hafnium purity was determined to be 97.8 weight percent. This reference material is available in a chip form, 2 grams each in a glass vial with a certificate of analysis.

Keywords: Hafnium, Reference Material, ICP-AES, Homogeneity Test

目 次

1. はじめに	1
2. 製作方法	1
2.1 素材の製作手順	2
2.2 チップ加工	2
2.3 粒度分布の測定	2
3. 均一さの試験	3
3.1 ジルコニウムの均一さ	3
3.2 EPMAによる微小部分の均一さ	3
4. 不純物元素の定量	4
4.1 ジルコニウム	4
4.1.1 IDMS法	4
4.1.2 ICP-AES法	5
4.2 酸 素	5
4.3 炭 素	6
4.4 水 素	6
4.4.1 インパルス加熱-不活性ガス隔解-ガスクロマトグラフ法	6
4.4.2 IDMS法	6
4.5 その他の不純物元素	7
4.5.1 ほう酸メチル分離-IDMS法によるほう素の定量	7
4.5.2 オルトフェナントロリン吸光光度法による鉄の定量	7
5. 純度決定	8
6. 結 論	8
参考文献	9
付録 保証書	18

contents

1. Introduction	1
2. Preparation	1
2.1 Preparation of raw material	2
2.2 Chip forming	2
2.3 Measurement of particle size distribution	2
3. Homogeneity test	3
3.1 Homogeneity of zirconium	3
3.2 Microanalysis by EPMA	3
4. Determination of impurities	4
4.1 Zirconium	4
4.1.1 IDMS	4
4.1.2 ICP-AES	5
4.2 Oxygen	5
4.3 Carbon	6
4.4 Hydrogen	6
4.4.1 Impulse heating-inert gas fusion-gas chromatography ...	6
4.4.3 IDMS	6
4.5 Other impurities	7
4.5.1 Determination of boron by methylborate separation-IDMS .	7
4.5.2 Determination of iron by O-phenanthroline photometry ...	7
5. Determination of hafnium purity	8
6. Conclusion	8
Reference	9
Appendix Certificate of Analysis	

1. はじめに

過去20数年にわたり、核燃料・炉材料等分析委員会の協力をえて、日本原子力研究所（以下原研と略記）は、原子力分野に於ける燃料及び材料の分析方法を開発すると共に、分析用標準試料を作製し、頒布してきた^{1~6)}。それは核燃料及び原子炉材料の生産に於て品質管理が極めて重要であり、そのためには機器分析法が不可欠であると考えたからである。最近では、ジルカロイ標準試料（JAERI-Z 11~Z 16）を1983年に、18元素に対して表示値を付けて頒布した^{7~9)}。これらの標準試料の特長は、核的に重要なハフニウムについて十分信頼できる表示値が同位体希釈質量分析法（Isotope dilution mass spectrometry：IDMS）により付けられたことである。

一方、軽水型原子炉の核燃料被覆管として用いられるジルコニウム合金には、合金成分及び不純物元素について厳しい規格が定められており、核的に問題となるハフニウムは100 ppm以下と規定されている¹⁰⁾。その分析試験方法ではアーク励起による発光分光法が規定されているが、この方法は試料を酸化物に変換する、熟練を要する、再現性が悪いなどの問題があり実用されていない。このため日常分析法としては再現性のよい蛍光X線分析法（X-ray fluorescence spectrometry：XRF）が広く用いられている。

最近、誘導結合プラズマ発光分光分析法（Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry：ICP-AES）によるジルコニウム合金中の微量ハフニウムの定量法について、いくつかの報告^{11~13)}があるが、方法の信頼性についての評価は余りなされていない。ICP発光分析装置メーカーを含む15分析所で行ったICP-AES共同実験の結果は、表示値及びIDMSによる分析値とよく一致した¹⁴⁾。この共同実験では、マトリックス・マッチング用にJAERI-Z15（Hf含有量2 ppm）を、標準溶液調製用にハフニウム（Zr含有量1.03%）を用いた。これらにはいずれもIDMSによる分析値が与えられていたので、よい一致が得られたと考えられる。この結果を受けて、現在ではJIS法はICP-AESによる方法（JIS H1667₋₁₉₈₆）に改正されている。

ハフニウム標準物質は、かつて㈱科学技術社（東京都文京区湯島）から高純度酸化ハフニウム（R-3、1g入り、Zr < 50 ppm）が市販されていたが、現在は在庫切れとなっている。また、その他に、金属、酸化物、オキシクロライドがJohnson Matthey社、Spex社などから市販されているが、純度等が保証されていないので標準物質として使用するには問題がある。このような実情から、信頼できるハフニウム標準物質を整備しておくことは、正確な分析値を得る上で不可欠と考え、その製作に踏切った。なお、溶解の容易さ、安定性を考慮して化学形は金属とした。

2. 製作方法

製作に先立って高純度ハフニウム素材の入手に努めた。しかしながらその純度は市販の試薬級

1. はじめに

過去20数年にわたり、核燃料・炉材料等分析委員会の協力をえて、日本原子力研究所（以下原研と略記）は、原子力分野に於ける燃料及び材料の分析方法を開発すると共に、分析用標準試料を作製し、頒布してきた¹⁻⁶⁾。それは核燃料及び原子炉材料の生産に於て品質管理が極めて重要であり、そのためには機器分析法が不可欠であると考えたからである。最近では、ジルカロイ標準試料（JAERI-Z 11～Z 16）を1983年に、18元素に対して表示値を付けて頒布した⁷⁻⁹⁾。これらの標準試料の特長は、核的に重要なハフニウムについて十分信頼できる表示値が同位体希釈質量分析法（Isotope dilution mass spectrometry：IDMS）により付けられたことである。

一方、軽水型原子炉の核燃料被覆管として用いられるジルコニウム合金には、合金成分及び不純物元素について厳しい規格が定められており、核的に問題となるハフニウムは100 ppm以下と規定されている¹⁰⁾。その分析試験方法ではアーク励起による発光分光法が規定されているが、この方法は試料を酸化物に変換する、熟練を要する、再現性が悪いなどの問題があり実用されていない。このため日常分析法としては再現性のよい蛍光X線分析法（X-ray fluorescence spectrometry：XRF）が広く用いられている。

最近、誘導結合プラズマ発光分光分析法（Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry：ICP-AES）によるジルコニウム合金中の微量ハフニウムの定量法について、いくつかの報告¹¹⁻¹³⁾があるが、方法の信頼性についての評価は余りなされていない。ICP発光分析装置メーカーを含む15分析所で行ったICP-AES共同実験の結果は、表示値及びIDMSによる分析値とよく一致した¹⁴⁾。この共同実験では、マトリックス・マッチング用にJAERI-Z15（Hf含有量2 ppm）を、標準溶液調製用にハフニウム（Zr含有量1.03%）を用いた。これらにはいずれもIDMSによる分析値が与えられていたので、よい一致が得られたと考えられる。この結果を受けて、現在ではJIS法はICP-AESによる方法（JIS H1667-1986）に改正されている。

ハフニウム標準物質は、かつて物科学技術社（東京都文京区湯島）から高純度酸化ハフニウム（R-3、1g入り、Zr < 50 ppm）が市販されていたが、現在は在庫切れとなっている。また、その他に、金属、酸化物、オキシクロライドがJohnson Matthey社、Spex社などから市販されているが、純度等が保証されていないので標準物質として使用するには問題がある。このような実情から、信頼できるハフニウム標準物質を整備しておくことは、正確な分析値を得る上で不可欠と考え、その製作に踏切った。なお、溶解の容易さ、安定性を考慮して化学形は金属とした。

2. 製作方法

製作に先立って高純度ハフニウム素材の入手に努めた。しかしながらその純度は市販の試薬級

であっても当所で調査した限りでは Table 1 に示す程度で、結局、金属ハフニウムでジルコニウム含有率が 1% 以下の素材は得られなかった。そこで調査した中で比較的高純度である日本鋳業(株)製のものを使用することにした。チップ加工に先立って、素材から特別に調製した分析用試片(先端部と底部)を用いて、XRF 法(島津製蛍光 X 線分析装置 VF-310 形)で均一さの試験を行った。その結果、この板状素材はほぼ均一であることが分かった。

2.1 素材の製作手順

ジルコニウム含有率の少ないハフニウム・スポンジ約 10 kg を、日本電子(株)製 JEBM-30D 型電子ビーム溶解炉に充填し、真空中 (10^{-5} Torr) で一次溶解 (30~31 kV, 0.5~0.4 A) し、更に均質性を高めるため、二次溶解 (27~28 kV, 0.5~0.6 A) した。溶湯を黒鉛製の鑄型に流し込み、直径 50 mm, 長さ 350 mm (9.2 kg) のインゴットを得た。このインゴットの黒皮部分を取り除き、成型加工して 45 mm ϕ \times 330 mm (7 kg) とした。この丸棒を鍛造機にかけて 950~1050°C で鍛造し、スラブ (20 t \times 65 mm \times 400 mm) とした。このスラブの表面黒皮と不健全部分を取り除き 10 \times 55 \times 400 mm の板 (2.9 kg) に成型加工した。これを更に部分手直した後、熱間圧延して薄板を得た。この薄板の表面黒皮を取り除き、研磨して厚さ 5 mm, 巾 70 mm, 長さ 700 mm とした。このとき薄板の鍛造先端部及び底部から分析用試片 (40 \times 40 \times 5 mm) を各 1 枚切出した。その後、薄板の表面を酸洗いし、定尺に切断した。ここまでの工程は日本鋳業(株)中央研究所(埼玉県蕨市戸田新田 2254)で行われた。

2.2 チップ加工

ハフニウムの薄板 6 枚は、(株)宮盛製作所(茨城県日立市河原子町 4 丁目)に於て、シェーパーでチップに加工された。当初、4 \times 0.5 \times 0.5 mm で約 13 mg の形状を予定したが、数種の加工方法を検討した結果、加工中の汚染、酸による分解の容易さなどを考慮して、Fig. 1 右上に示す芋虫型とすることにした。

加工の終了したチップは、2~4 個が圧着した状態になっているので、ステンレス・ビーカー (1000 ml) に移し入れ、ダイヤチタニット製の乳棒について一個一個にばらした。これをステンレス製ふるい (32メッシュ) に移して細かい粒分は捨てた。次に、これらをガラス・ビーカーに移し蒸留水中で洗浄し、更に超音波洗浄器を用いて蒸留水が濁らなくなるまで、2~3 回 (1 回 10 分間) 洗浄した。ここで水をよく切ってステンレス・バットに移し、防塵棚の中で数日間自然乾燥した。

乾燥の終わったチップはポリエチレン瓶 (1 l) に移して、上下方向に回してよく混合した。これを酸洗いしたガラス瓶 (5 ml) に 2 g ずつ詰めて密封、全部で 600 本製作した。

2.3 粒度分布の測定

2 g ずつ瓶詰めした 600 本の中から、詰め初め、中間、終りの 3 本の瓶を選び出し、それぞれ

の瓶に含まれるチップ総数を数え、また1個1個のチップ重量を電子天秤 (Sartrius SC-8) で測定、粒度分布を調べた。得られた結果を棒グラフにしてFig.2に示す。この図から明らかなように7~8mgの粒が中心で、1~14mgにわたって分布していることが分かった。また、終りの方に瓶詰めしたものにやや細かい粒が多い。しかし全体としては5~10mgの粒が80%を占めており、当初の計画どおりの粒状分布を示していた。

3. 均一さの試験

3.1 ジルコニウムの均一さ

ハフニウム中に含まれる最大の不純物は類縁元素のジルコニウムである。ジルコニウムの存在量を測ることによってハフニウム標準物質の均一さを推定することが出来る。ジルコニウムの定量は、4.1で述べる二つの方法が用いられた。試料は100本に1本の割合で抜き取られ、合計6本である。これらの試料は、瓶詰めの順に番号付けされており、IDMSでは2-17, 4-17, 6-17, 8-17, 10-17, 12-17, ICP-AESでは2-33, 4-33, 6-33, 8-33, 10-33, 12-33を分析した。なお、任意に抽出した1本の試料瓶から100mgずつはかり取って、ジルコニウムをICP-AESで定量し、その均一さも調べた。これら二つの方法による定量結果をTable 2及び3に示す。

3.2 EPMAによる微小部分の均一さ

電子線を電子レンズや絞りなどを用いて、直径数 μm 程度に集束して試料表面に当て、そこから生じる蛍光X線を測定して、試料の微小部分の分析を行う電子線プローブX線マイクロアナライザー (Electron Probe X-ray Microanalyzer : EPMA)がある。この分析法を用いて、金属ハフニウム中のジルコニウムが局所的に偏在していないかを調べた。

使用した分析装置は、島津製のEPM-810型EPMAで、加速電圧25kV、試料吸収電流 $\sim 6\text{mA}$ 、ビーム直径 $1\mu\text{m}$ 以下とした。元素分析に用いた特性X線はそれぞれZr $L\alpha_1$ (6.07\AA)、Hf $L\alpha$ (1.57\AA)で、分光結晶はPET (Pentaerythritol, $2d=8.742\text{\AA}$)、LiF (Lithium fluoride, $2d=4.0267\text{\AA}$)でいずれも湾曲結晶である。また、検出器はジルコニウム、ハフニウムともにクリプトン封入型比例計数管 (Multitron, 窓材ベリリウム, 厚さ 0.01mm)を用いた。

ハフニウム試験片は、前述のチップを調製した残材の金属片から作製し、これを保持用のウッドメタル (Bi 50, Pb 24, Sn 14, Cd 12%)に埋め込んで、表面をエメリー及びバフ研磨して鏡面とした後、分析装置に装着した。

この分析装置で、電子線を走査して微小部分のジルコニウム及びハフニウムの蛍光X線強度変化とジルコニウムの蛍光X線像 (2000倍)を観測した (Fig. 3参照)。また、電子線を固定し、試験片を移動して、やや広い範囲にわたってジルコニウム及びハフニウムの蛍光X線強度を記録

の瓶に含まれるチップ総数を数え、また1個1個のチップ重量を電子天秤 (Sartrius SC-8) で測定、粒度分布を調べた。得られた結果を棒グラフにして Fig. 2 に示す。この図から明らかなように7~8mgの粒が中心で、1~14mgにわたって分布していることが分かった。また、終りの方に瓶詰めしたものにやや細かい粒が多い。しかし全体としては5~10mgの粒が80%を占めており、当初の計画どおりの粒状分布を示していた。

3. 均一さの試験

3.1 ジルコニウムの均一さ

ハフニウム中に含まれる最大の不純物は類縁元素のジルコニウムである。ジルコニウムの存在量を測ることによってハフニウム標準物質の均一さを推定することが出来る。ジルコニウムの定量は、4.1で述べる二つの方法が用いられた。試料は100本に1本の割合で抜き取られ、合計6本である。これらの試料は、瓶詰めの順に番号付けされており、IDMSでは2-17, 4-17, 6-17, 8-17, 10-17, 12-17, ICP-AESでは2-33, 4-33, 6-33, 8-33, 10-33, 12-33を分析した。なお、任意に抽出した1本の試料瓶から100mgずつはかり取って、ジルコニウムをICP-AESで定量し、その均一さも調べた。これら二つの方法による定量結果をTable 2及び3に示す。

3.2 EPMAによる微小部分の均一さ

電子線を電子レンズや絞りなどを用いて、直径数 μm 程度に集束して試料表面に当て、そこから生じる蛍光X線を測定して、試料の微小部分の分析を行う電子線プローブX線マイクロアナライザー (Electron Probe X-ray Microanalyzer : EPMA) がある。この分析法を用いて、金属ハフニウム中のジルコニウムが局所的に偏在していないかを調べた。

使用した分析装置は、島津製のEPM-810型EPMAで、加速電圧25kV、試料吸収電流 $\sim 6\text{mA}$ 、ビーム直径 $1\mu\text{m}$ 以下とした。元素分析に用いた特性X線はそれぞれZr $L\alpha_1$ (6.07\AA)、Hf $L\alpha$ (1.57\AA)で、分光結晶はPET (Pentaerythritol, $2d=8.742\text{\AA}$)、LiF (Lithium fluoride, $2d=4.0267\text{\AA}$)でいずれも湾曲結晶である。また、検出器はジルコニウム、ハフニウムともにクリプトン封入型比例計数管 (Multitron, 窓材ベリリウム, 厚さ 0.01mm)を用いた。

ハフニウム試験片は、前述のチップを調製した残材の金属片から作製し、これを保持用のウッドメタル (Bi 50, Pb 24, Sn 14, Cd 12%) に埋め込んで、表面をエメリー及びバフ研磨して鏡面とした後、分析装置に装着した。

この分析装置で、電子線を走査して微小部分のジルコニウム及びハフニウムの蛍光X線強度変化とジルコニウムの蛍光X線像 (2000倍) を観測した (Fig. 3参照)。また、電子線を固定し、試験片を移動して、やや広い範囲にわたってジルコニウム及びハフニウムの蛍光X線強度を記録

紙上に記録した (Fig. 4 参照)。

これらの観測結果を総合してみると、ジルコニウムが局所的に偏在している形跡はない。また、記録紙上に表れた変動は、計数誤差とほぼ同じであり、部分的にジルコニウムが存在することも考えにくい。素材の中でジルコニウムは緩やかに濃度変化したものと言える。

4. 不純物元素の定量

4.1 ジルコニウム

ジルコニウムの定量は、同位体希釈質量分析法 (IDMS) 及び ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて行った。

4.1.1 IDMS 法

試料 2 g を 100 ml 石英製首長分解フラスコにとり、硫酸 (非沸騰式石英蒸留器で精製) 80 ml を加えて分解した。40 ml まで加熱濃縮後、360 ~ 400 g に重量希釈して試料原液とした。この 2 ~ 3 g を 50 ml 石英ビーカーにはかり取り、 ^{91}Zr スパイク液 (89.87 原子% ^{91}Zr) を重量添加した。硝酸 0.5 ml を加えて蒸発乾固した後、0.63M 硫酸 10 ml で溶解した。

0.63M 硫酸を溶離液とし、ジルコニウムを陰イオン交換分離 (Dowex 1-X8, 200~400 mesh, 20 ϕ \times 190 \pm 5 mm に充填) した。ジルコニウムはカラム容量 9~16 倍量の溶離液に含まれる (溶離速度 ~ 1 ml/min)。溶離液をテフロンビーカーにとり加熱濃縮し、約 5 ml に減容後、混入した有機物を過酸化水素で分解した。更に蒸発乾固後、0.1~0.2 ml の水溶液とし、これを質量分析用の試料溶液とした。

ジルコニウム同位体測定は、モリブデン含有量の少ないタンタル・リボン材 (0.025 t \times 0.75 w \times 14 mm) を用いる三重フィラメント表面電離法で行った ($^{98}\text{Mo}^+ / ^{92}\text{Zr}^+ < 5 \times 10^{-5}$)。使用した分析装置は、VG-54-10 R 型二重収束質量分析計 (VG Isotopes Ltd., England) である。フィラメント電流は 4~6 時間かけてセンターフィラメント 4.2~4.5 A (550~600°C/A)、サイドフィラメント 3.3~3.6 A まで上げ、 $\Delta^{91}\text{Zr}^+$ イオン電流強度 2~2.5 $\times 10^{-11}$ A (試料塗布量 10~30 $\mu\text{g Zr}$) で、磁場ステップ走査により、10~16 組のスペクトル ($M/z = 90\sim 96$) を 240 mm 巾チャート記録計でとった。ジルコニウム同位体比の測定は、ファラデーカップ検出器を用いた。 $\text{Mo}^+ / \text{Zr}^+$ のイオン強度比のチェックは Daly シンチレーション検出器 (検出感度 = 3×10^{-17} A) を用いて行った。

同位体希釈質量分析法の計算は、質量差別効果やモリブデンの汚染を考慮して、 $^{90}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$, $^{92}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$ の 2 組の同位体比を用いて行った。またスパイク溶液濃度は JAERI-Z 15 (純度 99.9% として) の標準液を用いて IDMS で校正した (1 ヶ月以内の較正值を採用)。校正例を示せば、 $^{90}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$ 同位体比による値は、 102.51 ± 0.27 , $^{92}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$ 同位体比による値は、 102.50 ± 0.09 で、平均値は $102.50 \pm 0.13 \mu\text{g Zr} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

紙上に記録した (Fig. 4 参照)。

これらの観測結果を総合してみると、ジルコニウムが局所的に偏在している形跡はない。また、記録紙上に表れた変動は、計数誤差とほぼ同じであり、部分的にジルコニウムが存在することも考えにくい。素材の中でジルコニウムは緩やかに濃度変化したものと言える。

4. 不純物元素の定量

4.1 ジルコニウム

ジルコニウムの定量は、同位体希釈質量分析法 (IDMS) 及び ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて行った。

4.1.1 IDMS 法

試料 2 g を 100 ml 石英製首長分解フラスコにとり、硫酸 (非沸騰式石英蒸留器で精製) 80 ml を加えて分解した。40 ml まで加熱濃縮後、360 ~ 400 g に重量希釈して試料原液とした。この 2 ~ 3 g を 50 ml 石英ビーカーにはかり取り、 ^{91}Zr スパイク液 (89.87 原子% ^{91}Zr) を重量添加した。硝酸 0.5 ml を加えて蒸発乾固した後、0.63M 硫酸 10 ml で溶解した。

0.63M 硫酸を溶離液とし、ジルコニウムを陰イオン交換分離 (Dowex 1-X8, 200~400 mesh, 20 ϕ × 190 ± 5 mm に充填) した。ジルコニウムはカラム容量 9~16 倍量の溶離液に含まれる (溶離速度 ~ 1 ml/min)。溶離液をテフロンビーカーにとり加熱濃縮し、約 5 ml に減容後、混入した有機物を過酸化水素で分解した。更に蒸発乾固後、0.1~0.2 ml の水溶液とし、これを質量分析用の試料溶液とした。

ジルコニウム同位体測定は、モリブデン含有量の少ないタンタル・リボン材 (0.025 t × 0.75 w × 14 mm) を用いる三重フィラメント表面電離法で行った ($^{98}\text{Mo}^+ / ^{92}\text{Zr}^+ < 5 \times 10^{-5}$)。使用した分析装置は、VG-54-10 R 型二重収束質量分析計 (VG Isotopes Ltd., England) である。フィラメント電流は 4 ~ 6 時間かけてセンターフィラメント 4.2 ~ 4.5 A (550~600°C/A)、サイドフィラメント 3.3 ~ 3.6 A まで上げ、 $\Sigma ^{91}\text{Zr}^+$ イオン電流強度 2 ~ 2.5 $\times 10^{-11}$ A (試料塗布量 10 ~ 30 $\mu\text{g Zr}$) で、磁場ステップ走査により、10~16 組のスペクトル ($M/z = 90 \sim 96$) を 240 mm 巾チャート記録計でとった。ジルコニウム同位体比の測定は、ファラデーカップ検出器を用いた。 $\text{Mo}^+ / \text{Zr}^+$ のイオン強度比のチェックは Daly シンチレーション検出器 (検出感度 = 3×10^{-17} A) を用いて行った。

同位体希釈質量分析法の計算は、質量差別効果やモリブデンの汚染を考慮して、 $^{90}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$, $^{92}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$ の 2 組の同位体比を用いて行った。またスパイク溶液濃度は JAERI-Z 15 (純度 99.9% として) の標準液を用いて IDMS で校正した (1 ヶ月以内の較正值を採用)。較正例を示せば、 $^{90}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$ 同位体比による値は、 102.51 ± 0.27 , $^{92}\text{Zr} / ^{91}\text{Zr}$ 同位体比による値は、 102.50 ± 0.09 で、平均値は $102.50 \pm 0.13 \mu\text{g Zr} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

この方法によるジルコニウムの定量結果を Table 2 に示す。

4.1.2 ICP-AES法

試料をふっ化水素酸と塩酸とで分解し、ICP発光分光分析装置を用いて発光強度を測定、予め作成しておいた検量線からジルコニウムを定量した。

試料 0.100 g をはかり取り、ポリエチレンビーカー (100 ml) に移し入れ、ふっ化水素酸 (1+6) 1 ml, 塩酸 (1+1) 0.8 ml を加えて分解した。これに蒸留水を加えて全量を 100 g に希釈して試料溶液とした。この溶液を ICP 発光分光分析装置のプラズマトーチ中に噴霧して、波長 339.198 nm (Zr II) の発光強度を測定した。

ジルコニウム標準溶液は次のようにして調製した。JAERI-Z15 (Zr 純度 99.9%) を 0.100 g はかり取り、ポリエチレンビーカー (100 ml) に移し入れふっ化水素酸 (1+6) 1 ml, 塩酸 (1+1) 1 ml で分解、全体を水で希釈して 1 mg Zr/g とした。微量のジルコニウムを定量するときは、これを使用の都度 100 倍に希釈して用いる。

検量線は次のようにして作成した。ジルコニウム含有量既知の金属ハフニウム (日本鉱業㈱中央研究所製, Zr 含有率 1.03% 原研の IDMS で定量) を 0.100 g, 5 個はかり取り、それぞれポリエチレンビーカー (100 ml) に移し入れ、前述の試料と同様の手順で分解した。これらに前述のジルコニウム標準溶液をそれぞれ 0, 1, 2, 3, 4 g 添加、水を加えて全体を 100 g とした。この溶液を試料と同様に操作して、ジルコニウム (Zr II 339.198 nm) の発光強度と溶液中の存在量との関係線を作成した。

この方法によるジルコニウムの定量結果を Table 3 に、ICP 発光分光分析装置及び操作条件を Table 4 に示す。

4.2 酸 素

インパルス方式による不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法を適用した。

ハフニウムについて、最適ガス抽出条件は特に検討せずジルコニウム等で既に確立している条件 (抽出温度: 2000~2500°C, 抽出時間: 30秒, 浴金属: 試料の10倍量の白金) を適用した。方法は JIS H 1665₁₉₈₈ に準ずる。

装置として国際電気㈱の「サーマチック ON」を使用し、スチール標準試料の LECO 501-645 (酸素: 0.0166 wt%) 及び 501-646 (酸素: 0.0299 wt%) を用いて装置を校正した。

分析試料として 5×5×5 mm のブロックを金のこぎりで 2×2×5 mm (約 0.3 g) に切断した。さらに、表面酸素を除去するため金やすりで表面を研磨し、超音波洗浄器を用いてアセトンで洗浄後風乾した。

抽出された酸素は 65~72 μg であり、空試験値は 3 μg であった。

定量結果を Table 5 に示す。

4.3 炭 素

高周波誘導加熱-燃焼-電量法を適用した。

ハフニウムについて、最適燃焼条件は特に検討せずジルコニウム等で確立している条件（助燃剤：試料 0.5 g に対して鉄 2.5 g，銅 0.6 g）を適用した。方法は，JIS H 1663-1988 に準ずる。

装置として国際電気㈱の「クローマチック C」を使用し，ジルコニウム合金標準試料 NBS 360 a（炭素：136 ppm）及び鉄鋼標準試料 JSS-1644（炭素：0.14 wt%）を用いて装置を校正した。

チップ 0.3~0.4 g を分析試料とした。予備実験では，超音波洗浄器を用いてアセトンで試料を洗浄したが，洗浄しない場合と比較して定量値に差がないことが分かったので実際の分析では洗浄しないことにした。

抽出された炭素は 65~70 μg であり，空試験値は 16~20 μg であった。

定量結果を Table 6 に示す。

参考のために，ふっ化水素酸-硝酸の混液でハフニウムを分解し，炭化物状の炭素をメタンとして抽出する酸分解法⁹⁾の適用を試みた。結果は，燃焼法の値とよく一致した。

なお，ハフニウムの純度を求めるための炭素量は，燃焼法による値とした。

4.4 水 素

インパルス加熱方式による不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法及び IDMS 法¹⁶⁾を適用した。なお，両法の値はよく一致したので，ハフニウムの純度を求めるための水素量は，両法の平均値とした。

4.4.1 インパルス加熱-不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法

ハフニウムについて，最適抽出条件は特に検討せずジルコニウム等で既に確立している条件（抽出温度：2000 $^{\circ}\text{C}$ ，抽出時間：30秒，フラックス：試料の2倍量のすず）を適用した。方法は，JIS H 1664-1988 に準ずる。

装置として国際電気㈱の「サーマチック ON 改造」を使用し，水素ガス（50~100 μg ）を用いて装置を校正した。

分析試料として 5 \times 5 \times 5 mm のブロックを金のこぎりで 2 \times 2 \times 5 mm（約 0.3 g）に切断した。さらに，金やすりで表面を研磨し，超音波洗浄器を用いてアセトン洗浄後風乾した。

抽出された水素は，1.6~1.9 μg であり，空試験値は 0.1 μg 以下であった。

定量結果を Table 7 に示す。

4.4.2 IDMS 法

試料 0.5~1 g を試料ホルダーにはかり取り，同位体交換平衡装置に取り付けた石英反応管の上部に装着した。真空排気しながら反応管の下部を約 900 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し，この温度で 30 分以上脱ガスした。

次に、電気炉の温度を850℃にセットし、反応管を排気系から遮断した。重水素スパイクを標準容積容器を含む反応系に導入し、その圧力を容量圧力計で正確に読み取る。標準容積中のスパイクを残し、ほかは排気する。反応系を排気系より再び遮断して標準容積中のスパイクを反応管部に膨張させた。

試料ホルダーを回転させ試料を反応管（850℃）に落下させ、スパイクと20分間以上反応させ同位体交換平衡とした。水銀エゼクターポンプにより交換平衡水素ガスを5ℓの容器に捕集した。水素ガスの捕集は、反応系の真空度が約 10^{-2} Paになるまで続ける。捕集に要する時間は、試料の種類及びそのはかり取り量により異なったが、通常約10分間であった。次に、平衡水素ガスを1ℓの試料瓶に膨張させて採取し、同位体分析用試料とした。

交換平衡水素の同位体組成分析には、Atlas CH4型質量分析計（VARIAN MAT, West Germany）を用いた。また、重水素は高千穂化学工業社製のガラスシリンダー（容積1ℓ）入りのもの（重水素濃度：0.9969原子分率、残りは軽水素）及び昭和電工社製圧力容器入りのもの（重水素濃度：0.9973原子分率）をそのまま使用した。

分析試料はチップ状であったが、未洗浄のまま使用した。この方法によって得られた水素の定量結果をTable 8に示す。

4.5 その他の不純物元素

ジルコニウム及びガス成分以外の大部分の不純物元素はICP-AES法で調べた。しかし高純度のハフニウムが入手できなかったので、Johnson Matthey社のオキシ塩化ハフニウム及びメタル（Lump）を基体として、相互の比較を試みた。それによると銀がやや多い程度で極めて高純度であることが分かった。参考のため日本鉱業物中央研究所による試験成績書の値をTable 9に示す。

4.5.1 ほう酸メチル分離 - IDMS法によるほう素の定量

試料1gを石英蒸留フラスコにとり、硫酸10ml、精製硫酸アンモニウム5gを加えて加熱分解後、メタノール80mlを加え、ほう酸メチルを蒸留分離した。

留出物は100ml白金皿に水25ml、20μg Na (Na₂CO₃液)、2mgグリセリン（水溶液）の溶液に捕集する。95原子%¹⁰B（NBS SRM 952）スパイクを試料の酸分解の前後に添加して、分解中ほう素の損失のないことを確かめた。ほう素同位体比は、VG 54-10R形二重収束質量分析計を用いて²³Na₂¹⁰BO₂⁺/²³Na₂¹¹BO₂⁺（M/z = 88/89）比を測定し、¹⁷O = 0.000395 a/0 で補正して求めた。この方法による定量結果をTable 10に示す。なお、全操作ブランク値は、0.15 ± 0.01 μg B（N = 3）であり、これを差引いて算出したものである。

4.5.2 オルトフェナントロリン吸光光度法による鉄の定量

試料をはかり取って、ほうふっ化水素酸を加えて分解する。冷却後その一定量を分取し、クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸、オルトフェナントロリンを加えて発色させ、波長510 nmの吸光度を測定して鉄を定量した。

5. 純 度 決 定

ハフニウムの純度は、4の方法によって各元素を定量して、全体から差引いて求めた。即ち、主な不純物であるジルコニウムはIDMSとICP-AESの二つの方法で定量した。その結果は、いずれも2.13%であった。しかし、IDMSでは試料を2gはかり取ったにもかかわらず、2.077から2.176%のばらつきが瓶間にみられた。また、(株)東芝総合研究所からICP-AESによる直接定量で2.07%の結果を得ている¹⁷⁾。

鉄の定量はジルコニウム中の鉄と同様の方法で、ハフニウム共存のままオルトフェナントロリンを加えて発色させ吸光度を測定した。製造者による試験では100ppm以下とされており、11, 10, 11ppmと微量であった。ほう素の定量値は上記のように、 0.20 ± 0.08 ppmと微量であり問題にならない。

通常、金属の純度を表示する場合には、ガス成分は無視される。しかし、純度に影響するのは間違いなく、酸素、炭素、水素、窒素などを定量しておく必要がある。前三者については、ジルコニウム分析に用いた各方法を準用して定量した。酸素は230から270ppmとばらつきがあったが、平均値をとって250ppmとした。炭素は二つの方法で定量し、136及び131ppmの結果を得たが、酸分解法ではフリーカーボンが測定されず、低値を示すことから、高周波加熱-クーロメトリーによる平均値136ppmを用いた。水素は二つの方法で定量し、6.0及び6.4ppmの結果を得たが、いずれも微量であり6ppmとした。

以上定量した不純物量を加算すると、2.1697%で、100から差引くと97.830%となり、使用目的を考慮して3桁に丸めて表示することにした。これによりハフニウムの純度は97.8%とした。保証書を付録に示す。

6. 結 論

調製の完了したハフニウム標準物質(JAERI-Z19)を用いてJAERI Z11-Z14, Z21~23及びNBS SRM 1234~1239(いずれもジルコニウムまたはジルコニウム合金標準試料)中の微量ハフニウムをICP-AESで定量したところ、表示値あるいはIDMSによる分析値とよく一致した。また、最近行った原研の材料分析専門部会のハフニウムの共同分析(10分析所)でこの標準物質が用いられ、よい結果を得ている。

本標準物質の製作に当たって、原研核燃料・炉材料等分析委員会前委員長の多田格三博士には終始有益な御助言を、また前分析センター室長小森卓二博士にはハフニウム素材の入手に御尽力を載いた。更に当研究所燃料・材料工学部の福田保昌氏には粒度分布の測定と成型加工で、伊藤昭憲氏にはEPMAによるジルコニウムの局所分析で御協力を載いた。ここに記して深謝する次第

5. 純 度 決 定

ハフニウムの純度は、4の方法によって各元素を定量して、全体から差引いて求めた。即ち、主な不純物であるジルコニウムはIDMSとICP-AESの二つの方法で定量した。その結果は、いずれも2.13%であった。しかし、IDMSでは試料を2gはかり取ったにもかかわらず、2.077から2.176%のばらつきが瓶間にみられた。また、(株)東芝総合研究所からICP-AESによる直接定量で2.07%の結果を得ている¹⁷⁾。

鉄の定量はジルコニウム中の鉄と同様の方法で、ハフニウム共存のままオルトフェナントロリンを加えて発色させ吸光度を測定した。製造者による試験では100ppm以下とされており、11, 10, 11ppmと微量であった。ほう素の定量値は上記のように、 0.20 ± 0.08 ppmと微量であり問題にならない。

通常、金属の純度を表示する場合には、ガス成分は無視される。しかし、純度に影響するのは間違いなく、酸素、炭素、水素、窒素などを定量しておく必要がある。前三者については、ジルコニウム分析に用いた各方法を準用して定量した。酸素は230から270ppmとばらつきがあったが、平均値をとって250ppmとした。炭素は二つの方法で定量し、136及び131ppmの結果を得たが、酸分解法ではフリーカーボンが測定されず、低値を示すことから、高周波加熱ークロマトリーによる平均値136ppmを用いた。水素は二つの方法で定量し、6.0及び6.4ppmの結果を得たが、いずれも微量であり6ppmとした。

以上定量した不純物量を加算すると、2.1697%で、100から差引くと97.830%となり、使用目的を考慮して3桁に丸めて表示することにした。これによりハフニウムの純度は97.8%とした。保証書を付録に示す。

6. 結 論

調製の完了したハフニウム標準物質(JAERI-Z19)を用いてJAERI Z11-Z14, Z21~23及びNBS SRM 1234~1239(いずれもジルコニウムまたはジルコニウム合金標準試料)中の微量ハフニウムをICP-AESで定量したところ、表示値あるいはIDMSによる分析値とよく一致した。また、最近行った原研の材料分析専門部会のハフニウムの共同分析(10分析所)でこの標準物質が用いられ、よい結果を得ている。

本標準物質の製作に当たって、原研核燃料・炉材料等分析委員会前委員長の多田格三博士には終始有益な御助言を、また前分析センター室長小森卓二博士にはハフニウム素材の入手に御尽力を載いた。更に当研究所燃料・材料工学部の福田保昌氏には粒度分布の測定と成型加工で、伊藤昭憲氏にはEPMAによるジルコニウムの局所分析で御協力を載いた。ここに記して深謝する次第

である。

本論文の一部は 1986 年10月に行われた日本分析化学会第35年会 (岡山大学) に於て発表した。

参 考 文 献

- 1) 二酸化ウランの分析：核燃料・炉材料等分析委員会，JAERI 4053 (1971)。
- 2) 純分定量用金属ウラン標準試料 JAERI-U4：橋谷博，星野昭，安達武雄，JAERI-M 5343 (1973)。
- 3) 濃縮度測定用ウラン同位体標準試料 JAERI-U5：核燃料・炉材料等分析委員会，JAERI-M 82-053 (1982)。
- 4) ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析：同，JAERI 4050 (1973)。
- 5) ジルカロイ中の酸素，窒素，水素の分析：同，JAERI-M 4663 (1971)。
- 6) 原子炉用ニッケル基，鉄基耐熱合金の分析：同，JAERI 1249 (1977)。
- 7) ジルコニウム及びジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z11~Z18 の製作：同，JAERI-M 83-241 (1984)。
- 8) ジルカロイ標準試料 JAERI-Z11~Z16 の成分表示値の決定：同，JAERI-M 85-038 (1985)。
- 9) ジルコニウム合金中の炭素の定量：同，JAERI-M 83-035 (1983)。
- 10) ジルコニウム合金管：JIS H 4751-1981。
- 11) 中村 靖，能登善徳：分析化学，31，415 (1982)。
- 12) J. C. Souillart, J. P. Robin : *Analisis*, 1, 427 (1972)。
- 13) G. F. White, C. J. Pickford : *AERE-M3235* (1982)。
- 14) M. T. Hurteau, G. Jarbo, J. P. Mislan : *AECL-3255* (1984)。
- 15) “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：核燃料・炉材料等分析委員会，JAERI-M 85-028 (1985)。
- 16) K. Watanabe, M. Ohuchi, K. Gunji : *Fresenius Z Anal. Chem.* (1986) 323 : 225-227。
- 17) 平手直之：私信 (1986)。

である。

本論文の一部は 1986 年10月に行われた日本分析化学会第35年会(岡山大学)に於て発表した。

参 考 文 献

- 1) 二酸化ウランの分析：核燃料・炉材料等分析委員会，JAERI 4053 (1971)。
- 2) 純分定量用金属ウラン標準試料 JAERI-U4：橋谷博，星野昭，安達武雄，JAERI-M 5343 (1973)。
- 3) 濃縮度測定用ウラン同位体標準試料 JAERI-U5：核燃料・炉材料等分析委員会，JAERI-M 82-053 (1982)。
- 4) ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析：同，JAERI 4050 (1973)。
- 5) ジルカロイ中の酸素，窒素，水素の分析：同，JAERI-M 4663 (1971)。
- 6) 原子炉用ニッケル基，鉄基耐熱合金の分析：同，JAERI 1249 (1977)。
- 7) ジルコニウム及びジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z11~Z18 の製作：同，JAERI-M 83-241 (1984)。
- 8) ジルカロイ標準試料 JAERI-Z11~Z16 の成分表示値の決定：同，JAERI-M 85-038 (1985)。
- 9) ジルコニウム合金中の炭素の定量：同，JAERI-M 83-035 (1983)。
- 10) ジルコニウム合金管：JIS H 4751-1981。
- 11) 中村 靖，能登善徳：分析化学，31，415 (1982)。
- 12) J. C. Souilliant, J. P. Robin : *Analisis*, 1, 427 (1972)。
- 13) G. F. White, C. J. Pickford : *AERE-M3235* (1982)。
- 14) M. T. Hurteau, G. Jarbo, J. P. Mislan : *AECL-3255* (1984)。
- 15) “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：核燃料・炉材料等分析委員会，JAERI-M 85-028 (1985)。
- 16) K. Watanabe, M. Ohuchi, K. Gunji : *Fresenius Z Anal. Chem.* (1986) 323 : 225-227。
- 17) 平手直之：私信(1986)。

Table 1 Present state of hafnium purity in commercially available reagents

Reagent	Source	Zirconium contents determined at JAERI
Lump (metal)	Johnson Matthey Chemicals	110 ppm a)
HfOCl ₂ ·8H ₂ O	Johnson Matthey Chemicals	140 ppm a)
Hf (metal)	MORTON THIOKOL Inc. Alfa Products	3.071±0.007 % b) 3.03 % a)
Hf (metal)	Koch-light Laboratories Ltd.	3.037±0.006 % b) 2.98 % a)
Hf (metal)	JAERI-Z19 (Candidate), Nippon Mining Co.	2.13 % a)

a) ICP-AES, b) IDMS

Table 2 Analytical results for zirconium in hafnium (JAERI Z19) by IDMS

Sample number 1)	Contents (wt % Zr)		
	(A) 2)	(B) 2)	
2-17	2.126	2.130	2.123±0.0070
	2.123	2.114	
4-17	2.168	2.178	2.176±0.0054
	2.180	2.178	
6-17	2.124	2.125	2.126±0.0022
	2.129	2.126	
8-17	2.153	2.153	2.152±0.0027
	2.154	2.148	
10-17	2.081	2.075	2.077±0.0063
	2.083	2.069	
12-17	2.120	2.122	2.124±0.0036
	2.127	2.127	
av.			2.130±0.030

1) Sample weights taken were 2 grams.

2) Calculated on (A) ⁹⁰Zr/⁹¹Zr isotope ratios and (B) ⁹²Zr/⁹¹Zr isotope ratios, respectively.

Table 3 Analytical results for zirconium in hafnium(JAERI Z19) by ICP-AES

Sample number	Taken(g)	Found($\mu\text{gHf} \cdot \text{g}^{-1}$)	Contents(wt % Zr)
2-33	0.1032	21.99	2.14
4-33	0.1049	22.14	2.13
6-33	0.1135	24.05	2.12
8-33	0.1025	21.72	2.12
10-33	0.1063	22.65	2.13
12-33	0.0993	21.26	2.14
		av.	2.13

Table 4 Analytical instrument and operating conditions

Instrument:

Shimadzu grating spectrograph GEW-170P(Simultaneous)
 Off-axis Faste-Ebert mounting, Focal length 1700 mm
 Plane grating 2160 grooves/mm, Blaze angle 300 nm
 Reciprocal linear dispersion 0.26 nm/mm
 Slit width Entrance 50 μm , Exit 100 μm

High frequency generator

Shimadzu ICPS-2H
 Frequency 27.12 MHz, Out put power 1.3 kW
 Reflect power < 5W

Plasma torch

Nebulizer glass concentric type
 Outer gas flow rate 12 l/min.
 Intermediate 1.0 l/min.
 Carrier gas 1.2 l/min.
 Observation height 15 mm above induction coil

Integration period 20 sec.
 Analytical line Zr II 339.198 nm(1st)

Table 5 Analytical results for oxygen in hafnium(JAERI Z19) by
impulse heating helium carrier - gas chromatography

Sample taken(mg)	Found(μ g)	Contents(ppm O)
262	65	250
324	73	230
264	72	270
		av. 250

Heating temp.:2600° C, period:30sec.

Table 6 Analytical results for carbon in hafnium(JAERI Z19) by
Rf heating-coulometry and acid decomposition method
(ppm C)

Sample number	Method					
	Rf heating-coulometry				Acid decomposition	
2-27	140,	139,	140	av. 140	---	---
4-27	147,	140,	133	140	---	---
6-27	131,	137,	133	134	131	---
8-27	130,	140,	132	134	129,	132
10-27	137,	136,	139	137	---	---
12-27	132,	128,	130	130	---	---

Table 7 Analytical results for hydrogen in hafnium (JAERI Z19)
by impulse heating argon carrier-gas chromatography

Sample taken (mg)	Found (μg)	Contents (ppm H)
298	1.9	6.4
307	1.6	5.2
268	1.7	6.3
		av. 6.0

Heating temp.: 2600° C, period: 30sec.

Table 8 Analytical results for hydrogen in hafnium (JAERI Z19) by IDMS

Sample number	Taken (g)	Spike (mol) added	Found (mol)	Contents (ppm)
1-17*	0.8641	0.8101×10^{-4}	2.96×10^{-6}	6.90
3-17*	0.9104	0.7075	2.95	6.53
5-17	0.7900	1.095	2.45	6.25
7-17	0.8426	1.074	2.63	6.29
9-17	0.7054	1.130	2.20	6.29
9-17*	1.3297	0.8292	4.21	6.38
11-17*	0.8151	0.6865	2.57	6.36
				av. 6.43 ± 0.22

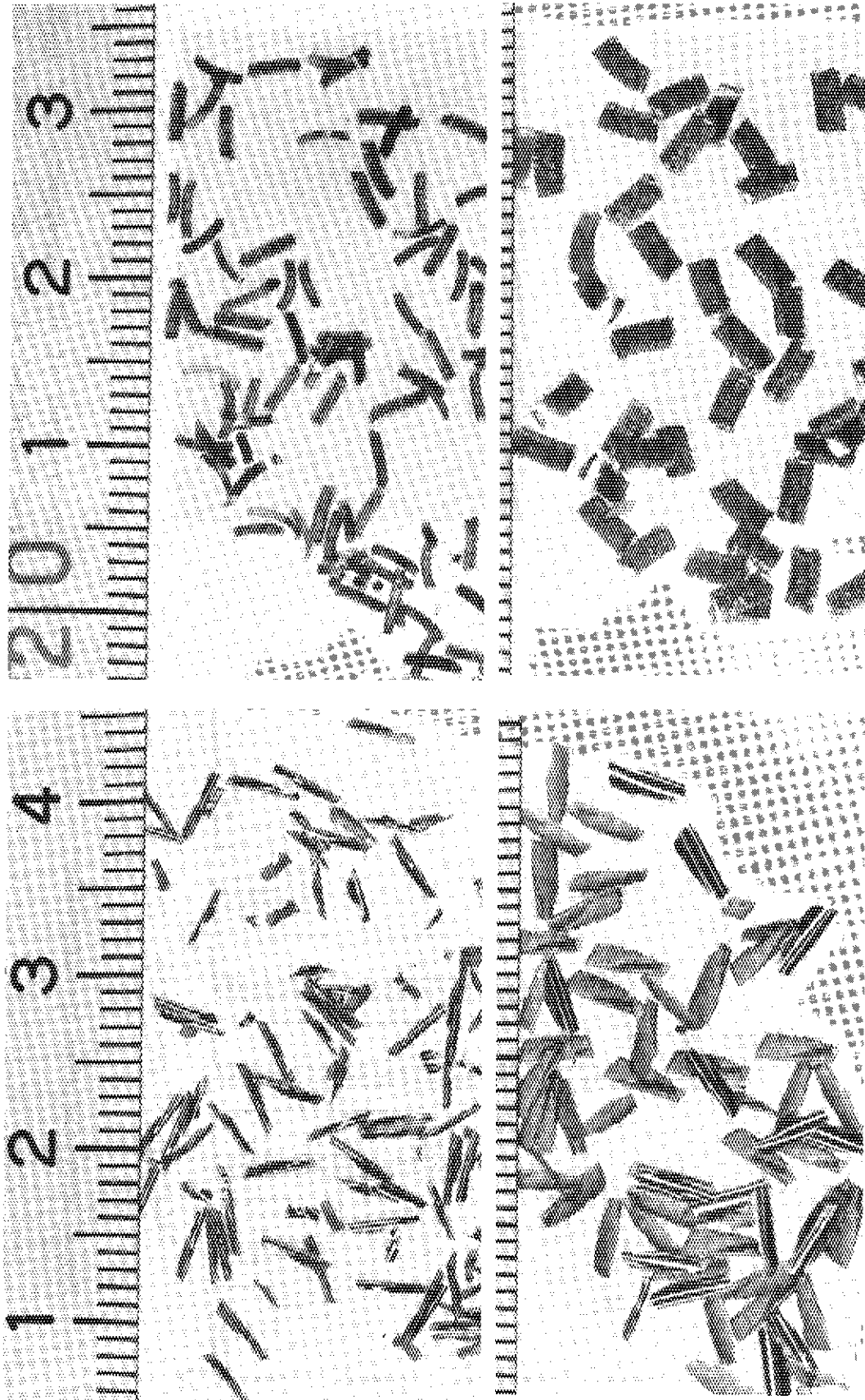
Volume : 370.1 cm³, *105.0 cm³

Table 9 Analytical results reported by hafnium manufacturer
(ppm)

Elements	Specification	Chemical analysis of hafnium ingot		
		Top	Middle	Bottom
Al	max. 100	<20	< 20	< 20
Fe	max. 500	<100	<100	<100
Si	max. 60	< 30	< 30	< 30
Ti	max. 100	< 20	< 20	< 20
Cr	max. 200	< 30	< 30	< 30
U	max. 10	< 1	< 1	< 1
Nb	max. 100	< 5	< 5	< 5
Mo	max. 20	< 10	< 10	< 10
Ni	max. 50	< 10	< 10	< 10
Sn	max. 30	< 10	< 10	< 10
W	max. 150	< 15	< 15	< 15
N	max. 100	---	---	---
O	max. 400	290	250	220
C	max. 150	< 50	< 50	< 50
Zr	max. 4.5%	2.1%	2.2%	2.3%

Table 10 Analytical results for boron in hafnium(JAERI Z19)
by methyl borate separation-IDMS

Sample number	Contents (net ppm B)	
2-11	0.14	----
4-11	0.26	----
6-11	0.16	----
8-11	0.05	0.27
10-11	0.19	0.21
12-11	0.21	0.31
	av.	0.20±0.08



(a)
Fig.1 Photograph of various forms of hafnium chips
(b) Milling machine (b) Shaping machine

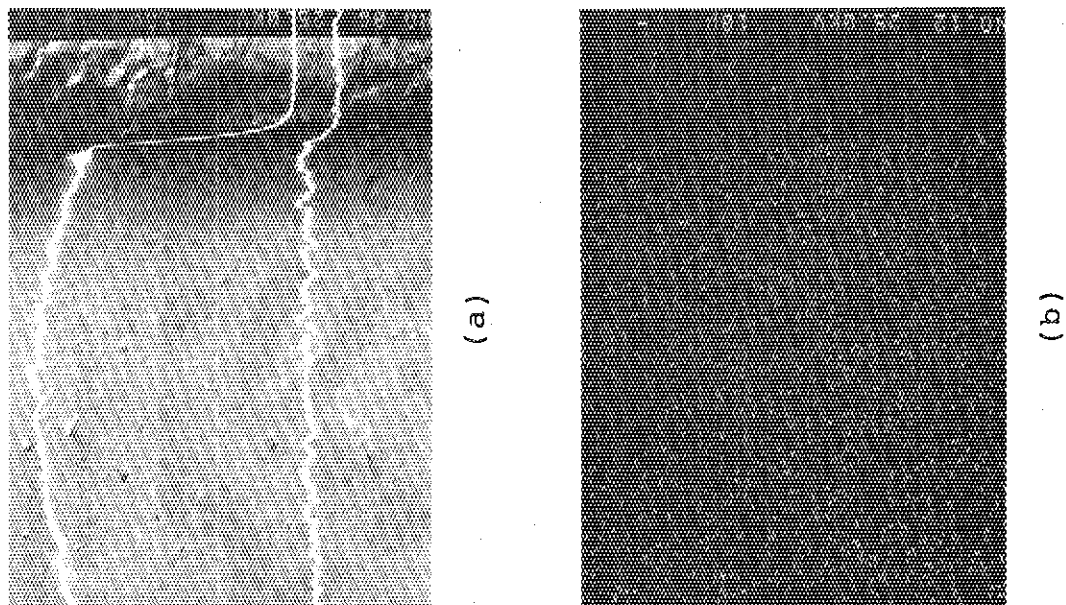


Fig.3 Photograph of Hf L_{α} (upper), Zr L_{α} (under) line profile(a) and Zr L_{α} X-ray image(b)

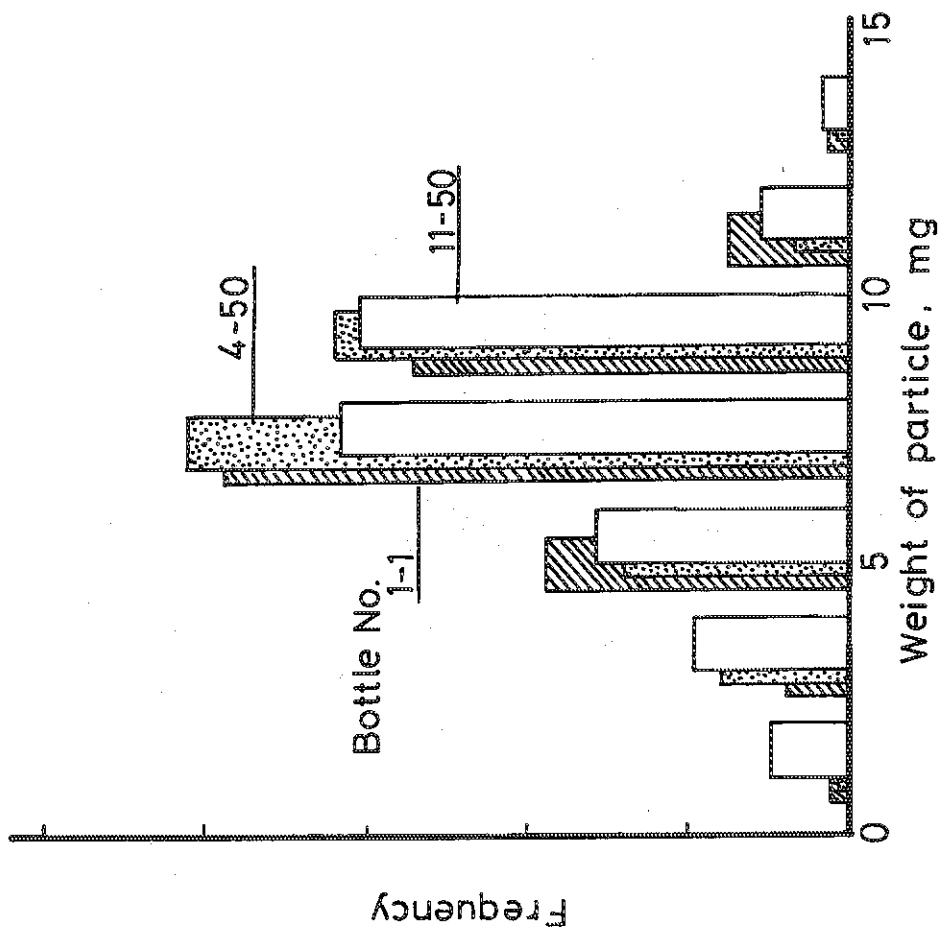


Fig.2 Particle size distribution

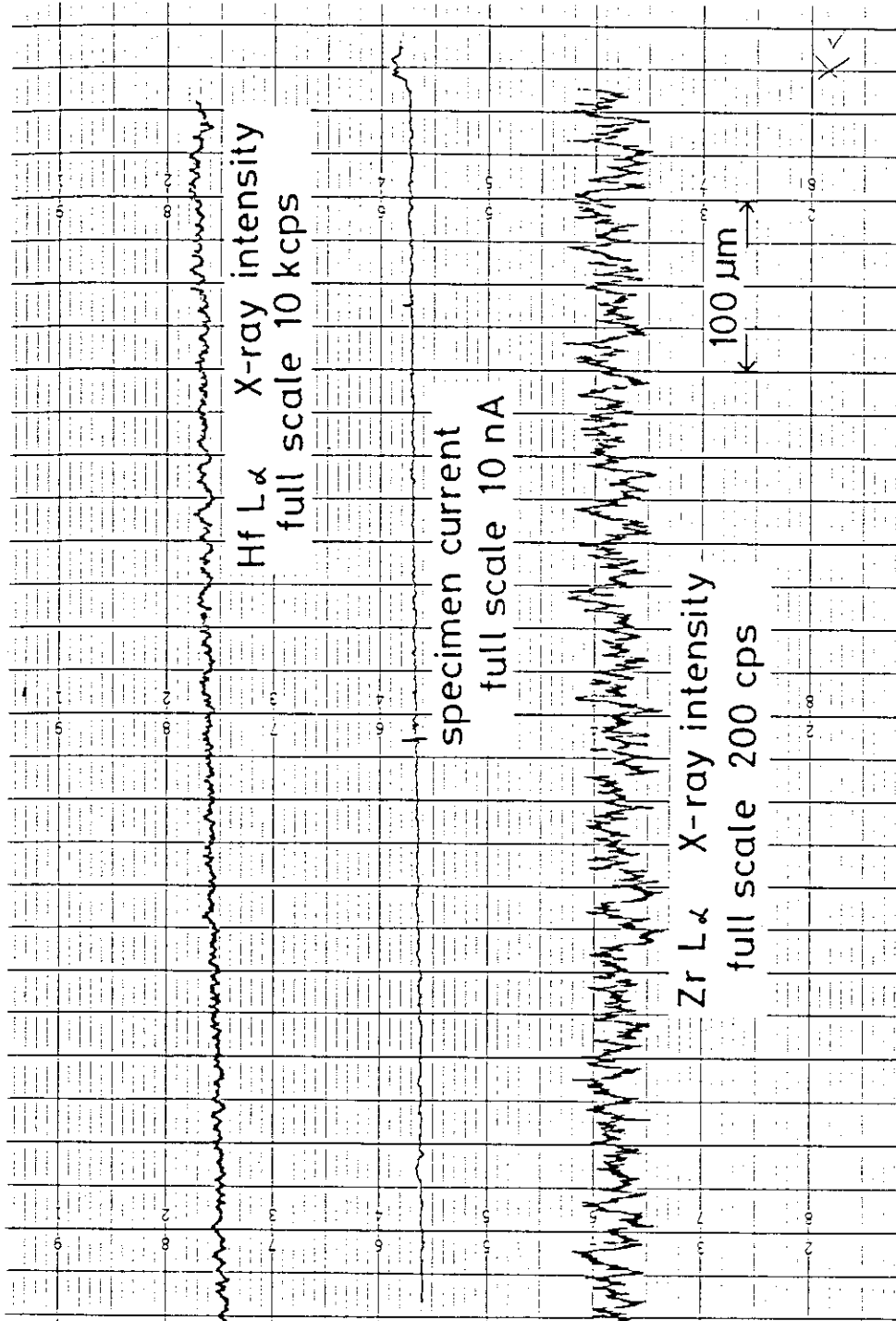


Fig.4 Line analysis by electron probe microanalyser

付録 保証書

日本原子力研究所

金属ハフニウム標準物質

JAERI-Z 19

表示値

1987年3月

日本原子力研究所
分析センター

純分ハフニウム 97.8 重量パーセント

1. 本試料は、ハフニウム定量用の標準物質である。
2. 本試料の素材は、日本鋳業㈱・中央研究所で調製され、日本原子力研究所でチップに加工、洗浄した後、2 g ずつ瓶詰めされたものである。
3. 純分は、日本原子力研究所において、同位体希釈質量分析法及び誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法によりジルコニウム量を、ガス分析法によりガス成分（酸素、炭素、水素）量を求め、その合計を全体から差引いて求めた。
4. 不純物は、Zr : 2.13%, O : 250, C : 136, H : 6, Fe : 11 ppm などである。
5. 本試料一回の使用には、0.1 g 以上はかり取ること。
6. 詳細は、日本原子力研究所刊“ハフニウム標準物質 JAERI Z19 の製作” : JAERI-M 88-116 (1988) を参照。