

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20 [技術情報室]

3 社分析技術研究会成果報告書

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法及び直
流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成分定量共同実験

1986年12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

布す
この

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



3 社分析技術研究会成果報告書

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法及び直
流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成分定量共同実験

秋山 孝夫* 谷口 政行** 仲山 剛***

要 旨

動燃事業団、(株)神戸製鋼所、住友金属工業(株)の分析専門家から成る3社分析技術研究会の成果として、すでに迅速機器分析用標準試料の開発(ZR-1~ZR-8, NZ-1~NZ-8)及びジルコニウム合金分析法(I)~(IV)の取りまとめを行い、新型転換炉用燃料被覆管材料の品質保証分析作業法として適用して来た。

この間、迅速機器分析法の開発を目的として、誘導結合プラズマ発光分光分析法及び直流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成分定量共同実験を行い、合金成分である、すず、鉄、クロム、ニッケル並びに不純物成分であるハフニウム等の分析に十分な実用性が確かめられたので、共同実験の概要及び実験結果について取りまとめた。

* 動燃事業団東海事業所
** (株)コベルコ科研(前(株)神戸製鋼所中央研究所)
*** 住友金属工業(株)総合技術研究所

共同実験関係者名簿

動燃事業団東海事業所

(動燃と記す)

(株)コベルコ科研*

(神鋼と記す)

住友金属工業(株)総合技術研究所

(住金と記す)

秋山 孝夫 (分析計装技術開発室長)	谷口 政行 (前研究開発室長)	仲山 剛 (主任研究員)
林 正太郎 (前分析技術開発室長)	源内 規夫 (研究開発室長)	遠藤 丈 (分析研究室)
大西 紘一 (")	諸岡 鍊平 (研究開発室)	林 孝純 (")
大内 義房 (技術開発部)	今比 毅 (")	浦部 週造 (")
岡本 文敏 (本社再処理部)	小谷 直美 (分析解析室)	鋼管製造所 (住金鋼管と記す)
菅沼 隆 (分析計装技術開発室)	森田 茂 (")	老田 昭夫 (試験課)
青瀬 晋一 (本社核燃料部)		岡 圭男 (")
田山 敏光 (分析計装技術開発室)		

* 前(株)神戸製鋼所

目 次

1. 概 要	1
2. 分析装置の基本原理	3
(1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置	3
(2) 直流プラズマ発光分光分析装置	6
3. 共同実験の内容と経過	9
(1) ハフニウムの共同分析	9
(2) 第1回共同実験	9
(3) 第2回共同実験	9
4. 共通試料及び対象元素	11
(1) ハフニウムの共同分析	11
(2) 第1回共同実験	11
(3) 第2回共同実験	11
5. 高純度ジルコニウムの仕様	12
(1) ハフニウムの共同分析及び第1回共同実験	12
(2) 第2回共同実験	12
6. 分析装置及び操作条件	13
6.1 分析装置	13
6.2 分析装置の操作条件	13
6.3 分析線	13
7. 分析方法	15
7.1 試料の分解方法	15
7.2 試料溶液中のジルコニウム濃度	15
7.3 試料溶液の硫酸濃度	15
7.4 内部標準法	15
8. 実験結果及び考察	19
8.1 検出限界及びBEC値	19
8.2 ハフニウムの共同分析	21
8.3 第1回共同実験	28
8.4 第2回共同実験	36
9. 検討実験	52
9.1 直流プラズマ発光分光分析法によるハフニウムの定量	52
9.2 中性子放射化分析法によるハフニウムの分析	53

9.3	蛍光X線分析法によるハフニウムの定量	57
9.4	ハフニウム 264.14 nm に対するクロムの影響	58
9.5	イットリウム内標準法の効果	58
9.6	ZR-1 の鉄及び ZR-4 のチタンの再分析	58
10.	結 論	60
11.	参考文献	62
	参考資料	63
参考資料(1)	DCP 発光分析法によるジルコニウム合金中のハフニウム 定量法の検討	64
参考資料(2)	熱中性子放射化分析法によるジルコニウム合金中のハフニウム の定量におけるガラスビード法の適用	88
参考資料(3)	けい光X線分析法によるジルコニウム合金中のハフニウム の共同分析結果 (酸化物ブリケット法)	99
参考資料(4)	けい光X線分析法によるジルコニウム合金中のハフニウム の定量 (金属試料直接法)	113
参考資料(5)	蛍光X線分析によるジルカロイ中のハフニウムの定量法に ついての検討 (イットリウムフィルターの効果について)	125
参考資料(6)	蛍光X線分析によるジルカロイ中のハフニウム定量法について	130
参考資料(7)	Hf 264.1406 nm に対する Cr の影響 (ICP 分析法)	136
参考資料(8)	Hf に対する Cr の影響について (ICP 分析法)	137
参考資料(9)	Hf 264.1406 nm に対する Cr の影響 (ICP 発光分光分析法)	139
参考資料(10)	ICP 発光分光分析法における Y 内部標準の効果 (No.1)	141
参考資料(11)	ICP 発光分光分析法における Y 内部標準の効果 (No.2)	144
参考資料(12)	ZR-1, ZR-4 の Fe 及び Ti の分析結果	148
参考資料(13)	けい光X線分析法による ZR-1 の Fe, ZR-4 の Ti の 分析結果	152

1. 概 要

ジルコニウムは熱中性子吸収断面積が小さく（ 0.18 ± 0.02 barn）機械的強度が大きいため原子炉材料として好ましい性質をもっている。この様なジルコニウムの優れた特性を生かし、さらに耐食性を高めるために、すず、鉄、クロム、ニッケルを合金成分として添加して製造したのがジルカロイ-2であり、軽水型原子炉及び新型転換炉原型炉“ふげん”用燃料被覆管材料として広く用いられている。

これらジルコニウム合金材料の成分及びその組成は、原子炉の安全性及び経済性に直接関係するので、合金元素、不純物元素などの組成は規格値によって厳しく管理されている。このため、品質保証分析においては、迅速で正確な分析が必要である。

従来、ジルコニウム合金材料の分析は、化学分析に基づいて行われてきたが、機器分析装置の急速な発展とジルコニウム合金標準試料の実用化により、機器分析化が進み、現在では一部の元素を除いて蛍光X線分析法が日常分析法として適用されている。しかし、この方法における分析試料は、特定の形状（例えば30mmφの板状）が必要であり、しかも、ジルコニウム合金材料のアーク溶解工程で製造されたインゴットや端栓素材等の小片試料をこの様な形状に加工するのは難しい作業である。このため、分析試料の加工に熟練が要求されたり、また、加工できないものは化学分析法が用いられることもある。また、蛍光X線分析法ではジルコニウムのバックグラウンドの影響でハフニウム、モリブデン等の品質保証上重要な元素のS/N比が低く、これに代る分析法の確立が望まれていた。

そこで、3社分析技術研究会では、近年急速に普及した高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析法（以下ICP発光分析法と記す）に着目し、予備試験としてジルコニウム合金中のハフニウムの共同分析を行ったところ良好な結果が得られたので、合金元素及び不純物元素の定量についても共同実験を行い、ICP発光分析法の適用範囲、並びに実用性を検討することにした。

共同実験は3回に分けて実施され、ハフニウムの共同分析には3社分析所が、合金元素及び不純物元素の共同実験には4社分析所が参加した。共同実験では、ICP発光分析法の他に直流プラズマ（Direct Current Plasma）発光分光分析法（以下DCP発光分析法と記す）も用いられた。また、ハフニウムの共同分析では中性子放射化分析法及びイットリウムフィルターを用いた蛍光X線分析法が試みられ有益なデータが報告された。

ICP発光分析法による共同実験は、化学分離等の前処理操作を伴わない直接分析法を前提として実施した。この場合、問題となるのがジルコニウムのマトリックス効果である。すなわち、ジルコニウムは強いバックグラウンドとして目的元素のスペクトル線に妨害を与えることが既に確認されている。このため、実験においては、高純度ジルコニウムを検量線溶液に添加してその影響を補正する方法、いわゆるマトリックスマッチングによる分析方法を用いて共同実験を行い、その実用性を評価した。

実験の結果、ハフニウムは平均の相対標準偏差（RSD）4%で定量できることが明らかになり、また、その正確さは、現在ハフニウムの基準分析法として推奨されている同位体希釈質量分析法（Isotope Dilution Mass Spectrometry 以下IDMSと記す）による分析値とも良好な一致が確かめられた。

ジルカロイ-2の合金成分である、すず、鉄、クロム、ニッケルの定量においては各元素についてRSD 1～3%で分析することができ、化学分析値との整合も良好であり、日常分析法として十分実用できるものであった。

合金元素以外の不純物元素の定量では、全体的に分析精度が劣ることが分った。特に微量元素は、使用する分析装置や分析線によって定量値に偏りが見られ、定量下限や分析精度が異なる。しかし、マンガン、コバルト、モリブデン、ニオブ等はRSD及び化学分析値に対する正確さが良好であり、これらの微量不純物元素においても一部本法の適用が可能であることが確認された。

2. 分析装置の基本原理

(1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置

誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) の発生は, Babat の 2~77 MHz, 100 kW, push-pull vacuum tube oscillator, 0.1~760 Torr 圧, 石英管 (径 15 cm, 長さ 150 cm) 中の放電で始まったと見られ, その後, 1961 年より Reed らによって, ICP の発生, 安定, 閉じ込めなどの研究が進められた。この Reed の ICP を発光分光分析に応用したのが Greenfield と Fassel であり, その後も多くの研究改良が行われ, 現在に至っている。

ICP 発光分光分析装置は Fig-1 に示すようにプラズマトーチ, 分光器, 測光装置, 計算機等によって構成されている。プラズマトーチは Fig-2 に示すような石英製の 3 層構造 (Fassel 型) のトーチが用いられ, この中に流したアルゴンガスを高周波電力によって励起し, 約 9,000 K の高温プラズマを発生させる。

ICP の特長は, 高周波電流の表皮効果 (Skin effect) によって断面がドーナツ状のプラズマが形成される点にあり, このプラズマの中心部を試料粒子が通過するときに約 6,000 K まで加熱され, 高沸点の化合物も完全に励起されるので, ほとんどの元素が高感度で検出される。また, マトリックス効果が少なく, ダイナミックレンジが 4~5 桁と広いことも特長といえる。この高温のプラズマ中に試料溶液を噴霧して励起発光させ, この発光スペクトルを分光器に導き目的元素のスペクトルを検出して定量を行うものである。

組合わせる分光器は色々な型式のものが用いられ, その分光器の逆線分散は, 多元素分析方式で 1~4.8 Å/mm 程度が主流である。測光方式は, ほとんどが光電測光法 (定時間積分法) であり, コンピュータ処理によるバックグラウンド補正機能と組合わせた装置もある。

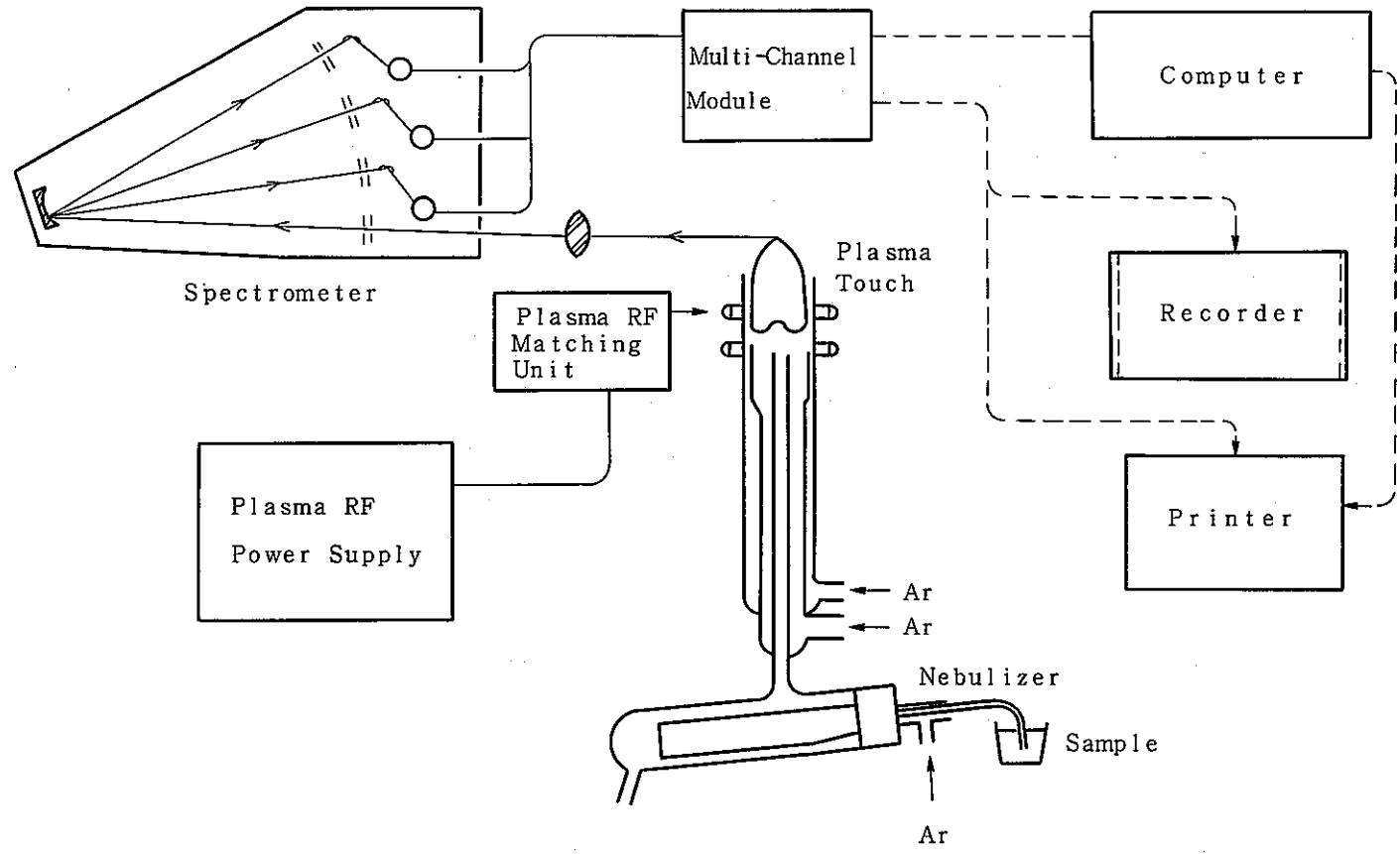
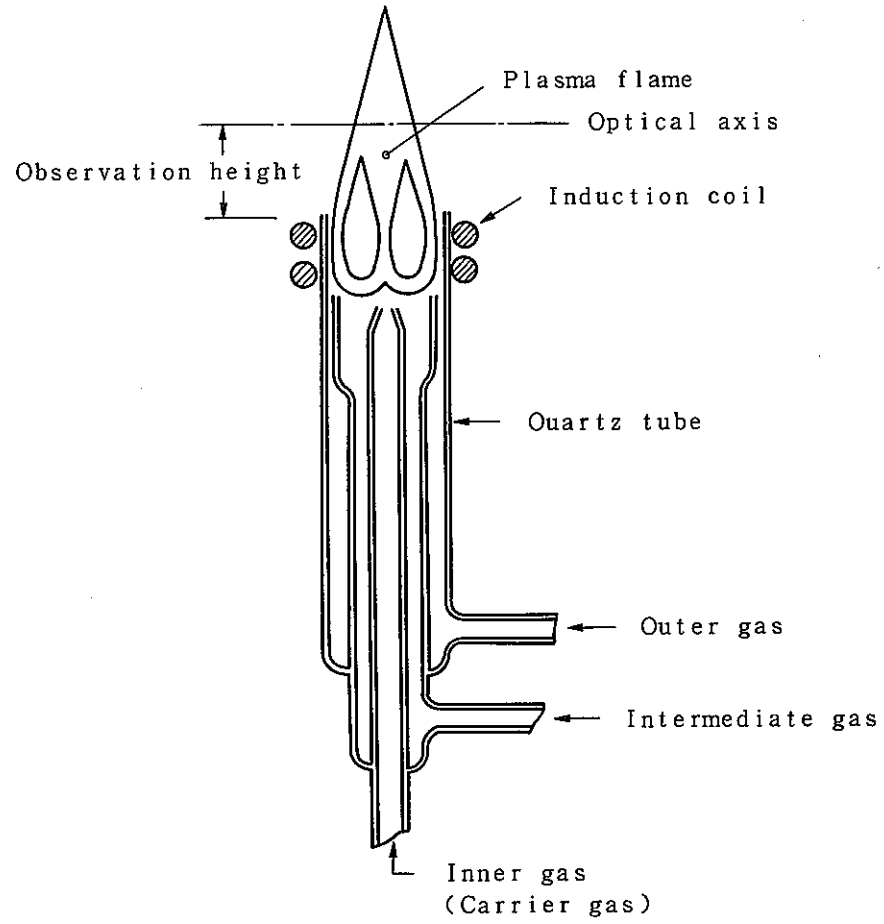
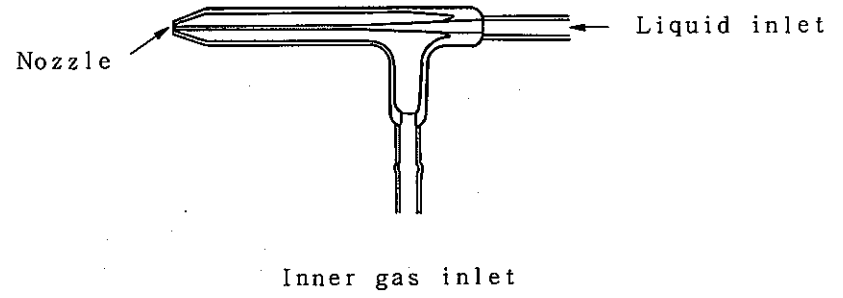


Fig-1 ICP 発光分光分析装置



a) Inductively coupled plasma torch



b) Concentric glass nebulizer

Fig-2 ICPトーチ及びネブライザ

(2) 直流プラズマ発光分光分析装置

直流プラズマジェット (Direct Current Plasma : DCP) は、1920年代に発明され、その後NBSの研究者であるM. Margoshes, B. F. Scribenerとロシアの科学者であるV. V. Korolev, E. E. Vainshteinらにより開発が進められ、現在一般的なフレームやアークの類似物として分光化学の分野で広く認められている。

直流プラズマジェットはFig-3に示すように対称形に置かれた2本の黒鉛陽極とタングステン陰極から構成され、電極は逆Y字形に配置されている。各電極ブロックにアルゴンガスを通す構造となっており、この二極間の直流アークによりアルゴンガスを電離し、逆Y字型のプラズマを形成させるものである。直流プラズマの最大の特長は、プラズマの中心部より離れた位置に最高の励起領域を生じるため、観測点が明確であり、しかもアルゴンスペクトルの干渉を受けないことである。通常得られる温度は、アークコアで10,000 K、励起領域では6,000 ~ 7,000 Kと言われ原子化温度が極めて高いため、共存元素の影響、および化学的妨害が少ない光源である。この高温のアルゴンプラズマ中に溶液試料を噴霧し、励起発光させ、この発光スペクトルを分光器に導きスペクトル線およびスペクトル線強度を測定し、目的元素を分析するものである。直流プラズマジェットに接続される分光器 (Spectra Span III B) はFig-4に示すように焦点距離0.75 mのツエルニターナ型エシエル回折格子分光器で回折格子とプリズムを組合わせたエシエルグレーティングによりスペクトルを焦点面に2次元に広げることにより、逆線分散0.6 ~ 2.4 Å/mmを得ることができる (これは従来の分光器の5 ~ 10倍の分散度である)。検出部は最大20個の光電子増倍管を配置でき、20元素の同時分析も可能である。

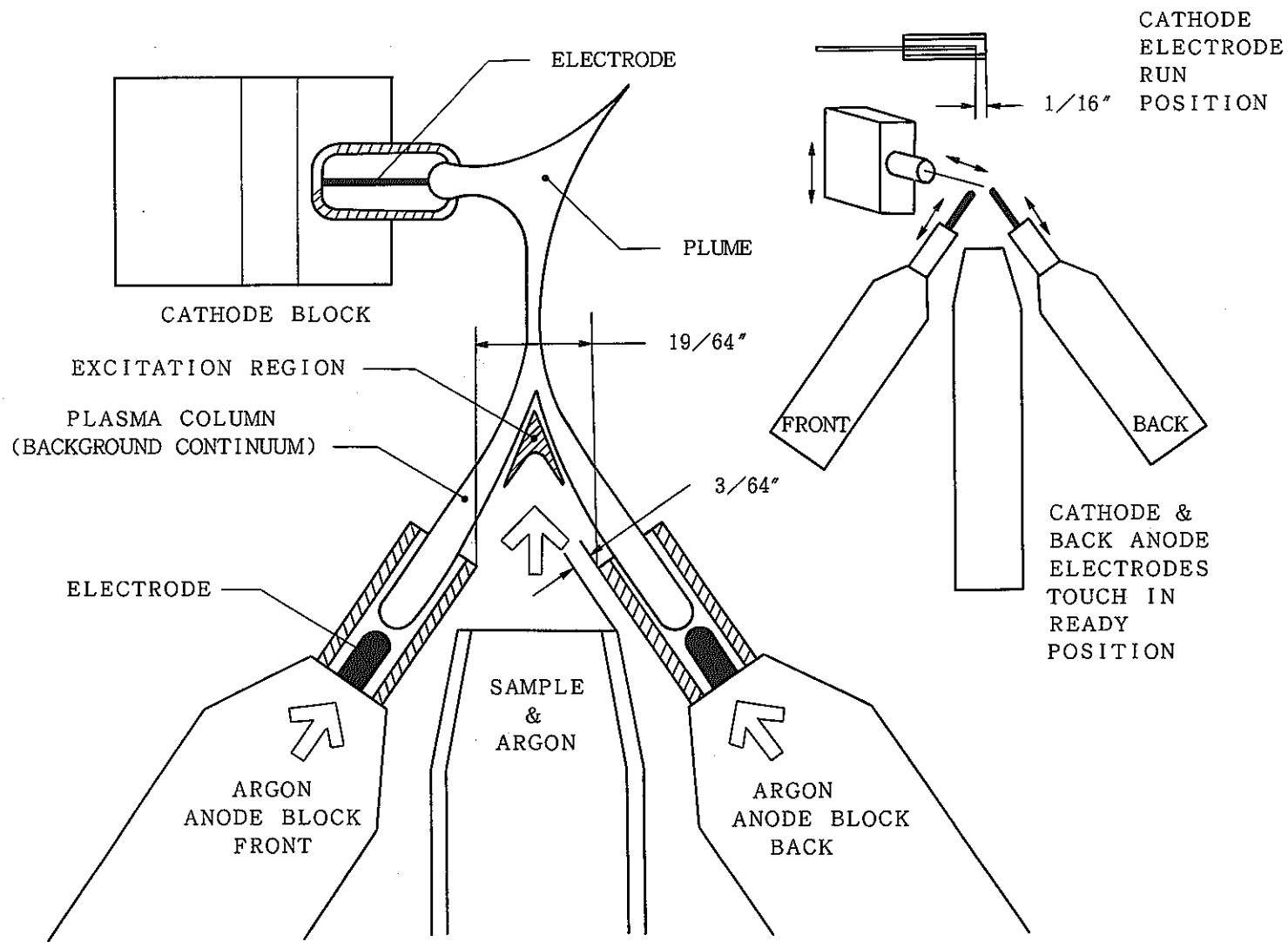
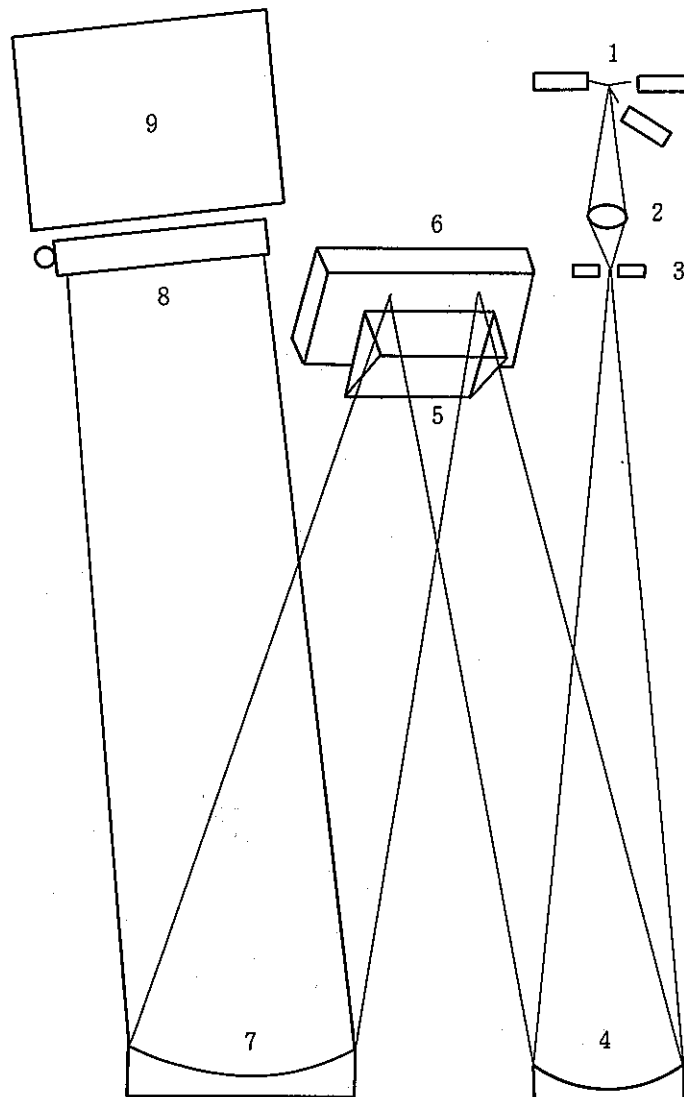


Fig-3 直流プラズマジェット



ECHELLE GRATING SPECTROMETER

- | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------|
| 1.) PLASMA JET | 4.) COLLIMATING MIRROR | 7.) FOCUS MIRROR |
| 2.) LENS | 5.) PRISM | 8.) CASSETTE |
| 3.) ENTRANCE APERTURE | 6.) ECHELLE GRATING | 9.) DETECTOR |

Fig-4 エシエル分光器光学系

3. 共同実験の内容と経過

(1) ハフニウムの共同分析

1982年5月～1984年8月

- i) ICP発光分析法によるハフニウムの定量
- ii) DCP発光分析法によるハフニウムの定量
- iii) 中性子放射化分析法によるハフニウムの定量
- iv) 蛍光X線分析法(酸化物ブリケット-イットリウムフィルター法)によるハフニウムの定量

(2) 第1回共同実験

1984年8月～1985年7月

- i) ICP発光分析法による合金元素(すず, 鉄, クロム, ニッケル)の定量

(3) 第2回共同実験

1984年11月～1985年12月

- i) ICP発光分析法による不純物元素(アルミニウム, コバルト, 銅, マグネシウム, マンガン, モリブデン, ニオブ, チタン, タングステン)の定量
- ii) DCP発光分析法による不純物元素(アルミニウム, コバルト, モリブデン, チタン, タングステン)の定量

分析元素別参加分析所を次表に示す。

元 素	動 燃	神 鋼	住 金	住金鋼管
ハフニウム	○	○	○	
す ず	○	○	○	○
鉄	○	○	○	○
ク ロ ム	○	○	○	○
ニ ッ ケ ル	○	○	○	○
アルミニウム	○		○	○
コ バ ル ト	○	○	○	○
鋼	○	○	○	○
マグネシウム		○		
マンガン	○	○	○	○
モリブデン	○	○	○	○
ニ オ ブ	○	○	○	○
チ タ ン	○	○	○	○
タングステン	○		○	○

4. 共通試料及び対象元素

(1) ハフニウムの共同分析

ハフニウムの共同実験においては、動燃のジルカロイ-2標準試料ZR-1～ZR-4及び2.5%ニオブ-ジルコニウム合金標準試料NZ-1～NZ-4を共通試料として用いた。これらの標準試料は、迅速機器分析法の導入を目的として製作されたものであり、ハフニウムの表示値は、1976年に行われた蛍光X線分析法(酸化物ブリケット法)及び発光分光分析法(酸化物直流アーク励起法、JIS H-1667)による3社共同分析により決定されている。

更に、ハフニウム分析用の標準試料として米国NBSから頒布されているSRM-1234～1236(ジルコニウム)及びSRM-1237～1239(ジルカロイ-4)を共通試料として共同分析を行った。

(2) 第1回共同実験

第1回共同実験では、合金元素である。すず、鉄、クロム、ニッケルの4元素を対象に、P-01～P-07の6試料を共通試料とした。これらは、いずれもジルカロイ-2材であり、すでに表示値が決定されている動燃のジルカロイ-2標準試料ZRシリーズ及び日本原子力研究所のジルカロイ-2標準試料JAERI Z-9を配付した。

(3) 第2回共同実験

第2回共同実験は、微量不純物元素を対象に、アルミニウム、コバルト、銅、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニオブ、チタン、タングステンの定量を行った。

共通試料は、P-07～P-12の6試料とし、動燃のZRシリーズ及びNBSのジルカロイ-4標準試料SRM-1237、-1238を用いた。また、神鋼から提供された金属ジルコニウムも共通試料として分析した。

5. 高純度ジルコニウムの仕様

今回の共同実験でマトリックスマッチングに用いたベース用高純度ジルコニウムの仕様は、次の通りである。

(1) ハフニウムの共同分析及び第1回共同実験

酸化ジルコニウム(日本鉱業製)

原研における放射化分析法で、酸化ジルコニウム中のハフニウムの含有量が以下のように求められている。この量は、共同分析において無視できる量であるので、定量値の補正等は行っていない。

Hf (ppm/Zr) : 0.543, 1.000, 0.655

また、第1回共同実験では、この酸化ジルコニウム中の鉄、クロム、ニッケルを各分析所でJIS分析法に基づいて定量し、ICP発光分析法によって得られた各元素の定量値を補正することにした。各分析所の分析結果を次表に示す。

(ppm/Zr)

元素	動燃	神鋼	住金	住金鋼管
鉄	146	144	162	220
クロム	12	29	5	—
ニッケル	10	10	9	—

(2) 第2回共同実験

酸化ジルコニウム(Johnson Matthey Chemicals Limited製)

最大金属不純物含有量(maximum total metallic impurity : TMI)として次のように示されている。

Hf : 200 ppm

その他 : 20 ppm

高純度ジルコニウムは、この他にSpex社から金属ジルコニウム(TMI 100 ppm, 1000 ppm)及び酸化ジルコニウム(TMI 100 ppm, 1000 ppm)が市販されている。

6. 分析装置及び操作条件

共同実験で用いられた分析装置及び操作条件の一覧表をTable - 1に示す。

6.1 分析装置

ICP発光分析装置は、4分析所共に島津製作所の装置が用いられた。

分光器の光学系は、3分析所でパッシェンロンゲ型の真空分光器が用いられ、動燃ではオフプレーンエバート型が用いられた。

測光系は、全ての分析所が光電測光方式であり、ICP発光分析装置においては多元素同時の分析装置が用いられた。

ハフニウムの共同分析及び第2回共同実験では、動燃においてDCP発光分析装置が用いられた。この装置の光学系は、ツェルニターナ型であり、高分解能のエッセル回折格子を用いて高次のスペクトル分析が行われた。

6.2 分析装置の操作条件

ICP発光分析装置の高周波出力は、1.2～1.3 kWとしている。

プラズマの供給ガス量は、Coolant Gasが10.5～14 l/min, Plasma Gasが1.2～1.5 l/min, Carrier Gasが0.95～1.2 l/minとしており、使用する分光器との組合せによって違いが見られた。

ネブライザーは、4分析所共にガラス製の同軸型ネブライザーが用いられた。

プラズマの測定位置(高周波誘導コイルから光軸までの高さ)は、14.5～15 mmであった。また、分光器の入射スリット幅は、20～30 μmで測定された。

6.3 分析線

ハフニウムの共同分析では、全ての分析所でHf II 264.14 nmを分析線として用いた。なお動燃では、この他にHf II 277.34 nm, Hf II 282.02 nm, Hf II 313.47 nm, Hf II 339.98 nm, を検討したが、いずれもジルコニウムの近接線やBackgroundの影響が大きいためHf II 264.14 nmが最も適していると報告した。(参考資料(1)参照)。

第1回共同実験では、動燃を除く3社分析所で同一の分析線を用いている。

第2回共同実験では、元素によって2～3種類の分析線が用いられた。また、動燃ではエッセル分光器を用いて高次数スペクトルによる分析も行った。

Table-1. ICP 発光分析法共同実験操作条件一覧表

分 析 所	動 燃	動 燃	神 鋼	住 金	住 金 鋼 管
1. 分析装置					
分光器 光学系	Spectra Span ⅢB ツェルニターナ型 (エシェル回折格子)	島津GEW-170 オフプレーンエバート型	島津ICPV-1000 パッシェンルンゲ型	島津GVM-1000P パッシェンルンゲ型	島津ICPV-1000 パッシェンルンゲ型
焦点距離 (m)	0.75	1.7	1.0	1.0	1.0
逆線分散 (nm/mm)	0.06~0.24	0.48	0.52	0.46	0.52
測光装置		島津RE-7	島津RE-10	島津RE-11M	島津RE-12
2. 操作条件					
高周波出力 (kW)	直流プラズマ(DC 40V, 14A)	1.2	1.3	1.3	1.2
Arガス流量 (ℓ/min)					
Coolant		10.5	14	14	13
Plasma	7.0	1.5	1.5	1.5	1.2
Carrier		1.0	1.2	1.0	0.95
ネプライザ形式	クロスフロー, アルミナ	コンセントリック, ガラス	コンセントリック, ガラス	コンセントリック, ガラス	コンセントリック, ガラス
測光位置 (高さmm)		14.5	15	15	15
スリット幅 (μm)	50	30	30	30	20
分析線 (nm)					
Sn		283.99	189.99	189.99	189.99
Fe		259.94	259.94	259.94	259.94
Cr		267.72	267.72	267.72	267.72
Ni		305.08	231.60	231.60	231.60
Hf	264.14 (85次)		264.14		264.14
Al	394.40 (57次)			394.40	
Co	345.35 (65次)		228.62	228.62	228.62
Cu		324.75	327.40	327.40	327.40
Mg			279.55		
Mn		257.61	257.61	293.31	257.61
Mo	313.26 (72次)		202.03 (2次)	202.03	202.03
Nb		309.42	319.50	319.50	319.50
Ti	365.35 (62次)		334.94	337.28	334.94
W	400.88 (56次)			220.45	220.45
3. 試料溶液組成	Zr 0.5g/100mℓ 1N塩酸性	Zr 0.5g/50mℓ 2.2N 硫酸酸性 Y内標準法 (Y 2mg)	Zr 1.0g/100mℓ 2.2N 硫酸酸性 Y内標準法 (Y 10mg)	Zr 0.5g/100mℓ 3.6N 硫酸酸性 Y内標準法 (Y 10mg)	Zr 0.5g/50mℓ 2.2N 硫酸酸性 Y内標準法 (Y 5mg)
4. ベース用高純度ジルコニウム ハフニウムの共同分析(日鉍Hf free) 第1回共同実験 ZrO ₂ (日鉍Hf free) 第2回共同実験 ZrO ₂ (J.M.C 社製)		社内分析値 (ppm/Zr) Fe : 146 Gr : 12 Ni : 10	社内分析値 (ppm/Zr) Fe : 144 Gr : 29 Ni : 10	社内分析値 (ppm/Zr) Fe : 162 Cr : 5 Ni : 9 (発光分析で推定)	社内分析値 (ppm/Zr) Fe : 220

7. 分 析 方 法

7.1 試料の分解方法

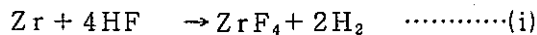
ジルコニウムの分解方法については、(1)ふっ化水素酸分解-硫酸白煙処理法、(2)ふっ化水素酸-塩酸分解法、(3)硫酸-硫酸アンモニウム分解法等が適用できる。

ハフニウムの共同分析及び成分分析共同実験では、操作が容易で、かつ過剰のふっ化水素酸を完全に除去できるために、ICPのガラス製トーチ、ネブライザー等を損傷させることのない(1)法が全分析所で用いられた。但し、動燃が実施したDCP発光分析法によるハフニウムの分析においては、耐ふっ化水素酸性のネブライザーを使用しているため(2)法を用いた。

ジルカロイ材の場合は、分解時に不溶性の残渣が析出するが、これは少量の硝酸を加えて分解した。

分解に用いるふっ化水素酸(46%)の添加量は、共通試料(ジルコニウム、ジルコニウム合金)1.0gに対して2~3mℓ、酸化ジルコニウム1.0g(ジルコニウム換算)に対しては4~10mℓで、いずれも当量以上のふっ化水素酸で分解している。

ここでジルコニウムとふっ化水素酸の反応式は、



(i)式から、ジルコニウム1gに対して、ふっ化水素酸(46%、比重1.14g)1.67mℓが当量となるが、酸化ジルコニウムは、金属ジルコニウム及びジルコニウム合金に比べて分解し難いので、各分析所ともに当量の2~5倍量のふっ化水素酸を添加して分解した。

7.2 試料溶液中のジルコニウム濃度

ICP発光分析法において、ジルコニウムは強いバックグラウンドとして目的元素のスペクトル線強度に正の妨害を与える。従って、試料溶液中のジルコニウム濃度は、S/N比の優劣を決定する要因となると考えられる。

今回の共同実験では、そのジルコニウム濃度を住金では0.5W/V%(Zr 0.5g/100mℓ)、他の3社分析所では1.0W/V%(Zr 1.0g/100mℓ)として分析した。

7.3 試料溶液の硫酸濃度

今回の共同実験のように硫酸系の試料溶液をICPへ導入する場合、試料溶液の粘度の影響でネブライザーへの試料吸上げ速度が緩慢になるため、発光強度が低下することが知られている。

共同実験における試料溶液の硫酸濃度は、その影響の少ない2.2~3.6Nの範囲で分析された。

7.4 内部標準法

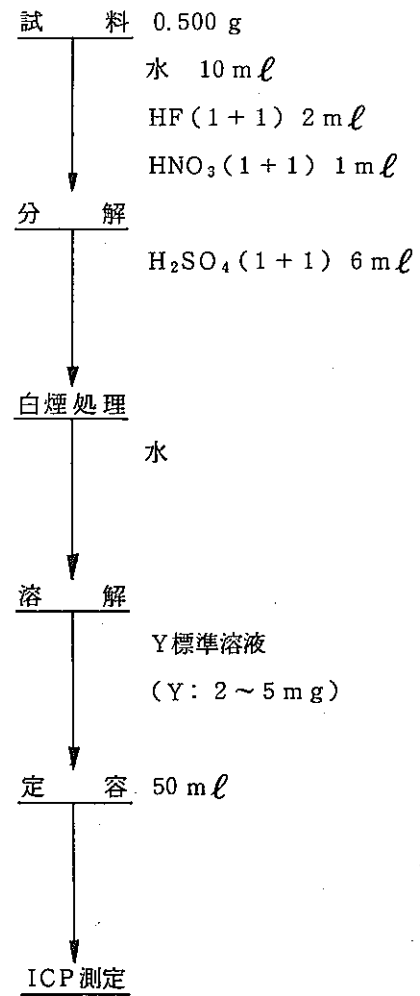
共同実験では、神鋼より提案のあった内部標準法が各分析所で用いられた。

内部標準元素にはイットリウム(Y)が使われ、その濃度は、神鋼、住金、住金鋼管の3分析所で0.1 mg/ml、動燃で0.04 mg/mlとしている。

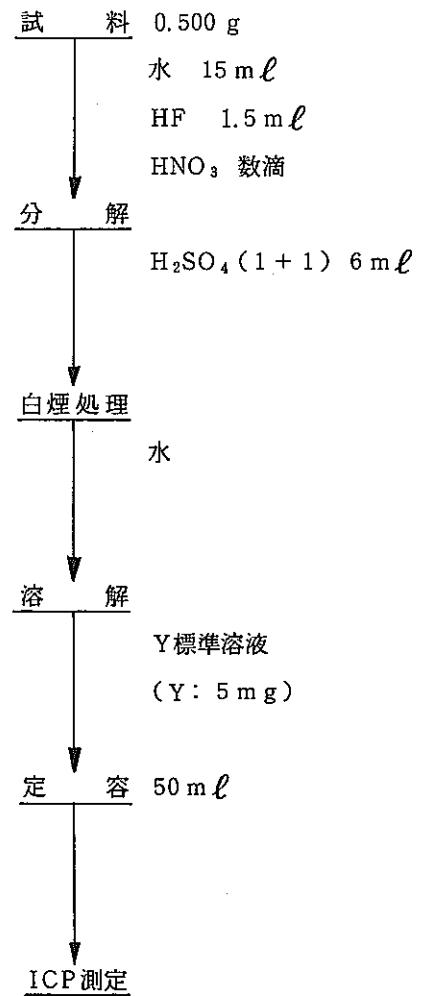
内部標準法は、プラズマ炎や分析装置に経時変化がある場合、あるいは試料溶液の組成によってプラズマ中へ導入される試料の量の変動する場合などに、その補償方法としてICP発光分析法でよく用いられる。この内部標準法の効果については動燃において若干の検討を行ったので9.5項で述べる。

各社分析所における試料溶液の調製方法をFig-5に、検量線溶液の調製方法をFig-6に示す。

動燃, 神鋼



住金鋼管



住金

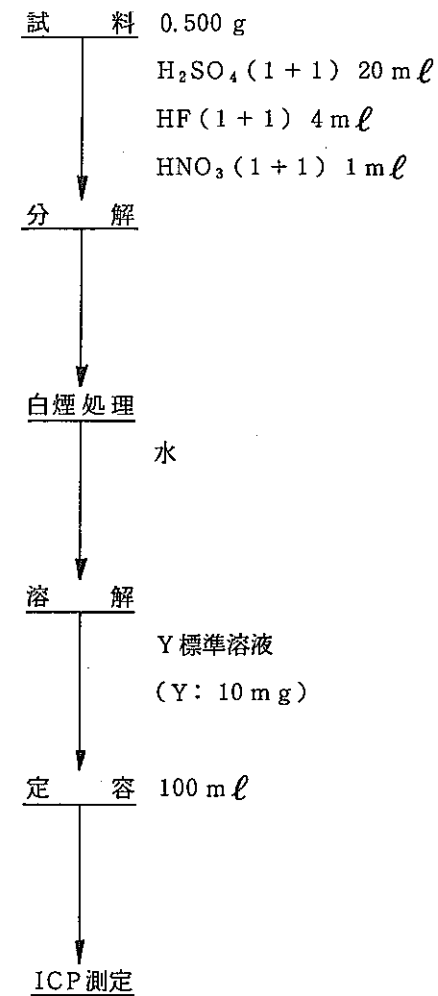
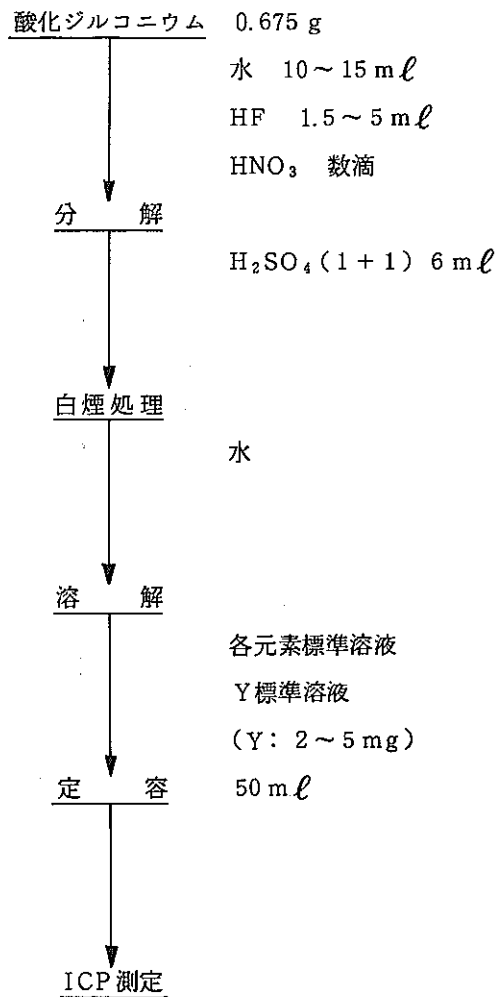
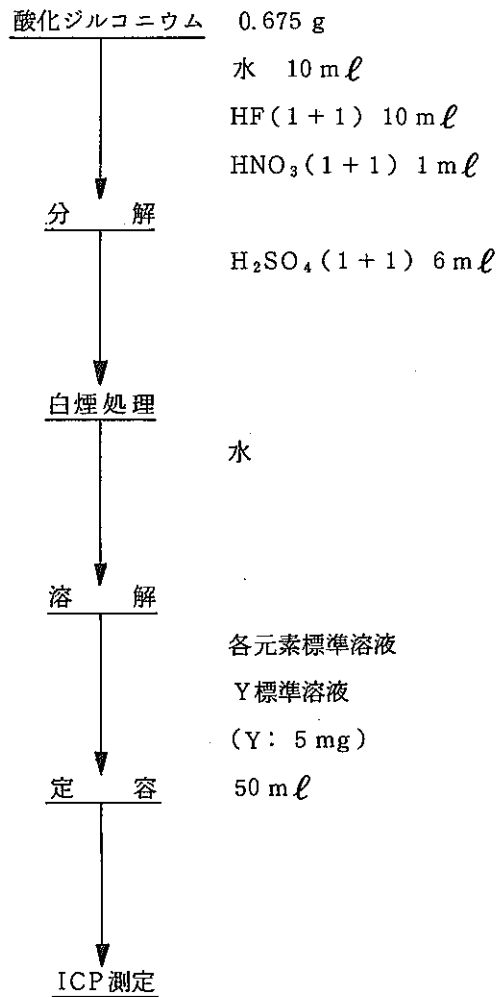


Fig - 5 試料溶液の調製方法

動燃, 住金鋼管



神鋼



住金

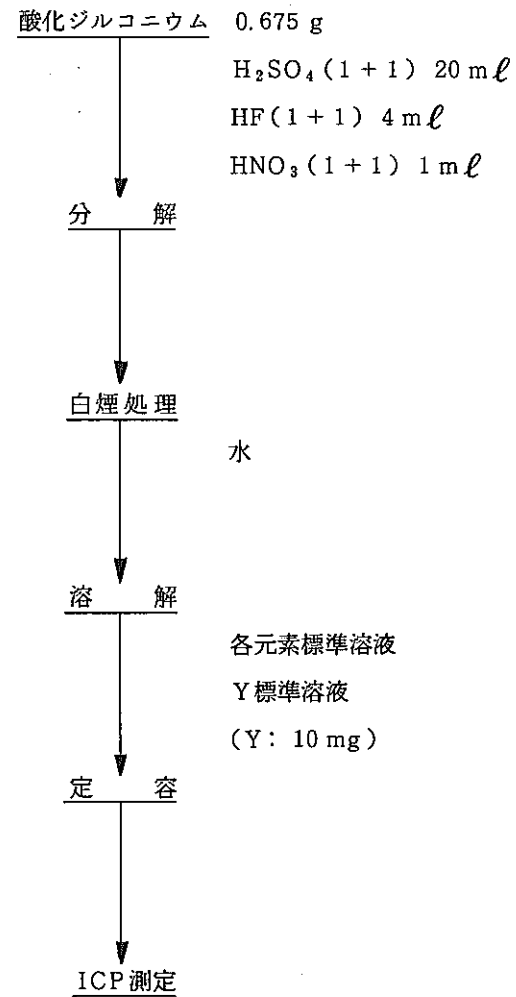


Fig-6 検量線溶液の調製方法

8. 実験結果及び考察

8.1 検出限界及びBEC値

各分析所から報告されたICP発光分析法の感度、検出限界、BEC (Background Equivalent Concentration) 値をまとめてTable-2に示す。

ここで、感度、検出限界及びBEC値は、以下のように定義される。

◦感度 (Sensitivity)

感度 S は濃度 C の変化に対する信号 x の変化の割合

$$S = dx/dC$$

これは検量線の勾配を示す。

◦検出限界 (Limit of detection)

検出限界は、ブランク試料で求めたブランクの信号の平均値を \bar{x}_B 、及びその標準偏差 (Standard deviation) を S_B とすれば

$$x_1 = \bar{x}_B + k S_B$$

で与えられる。

x_1 を検出できる最低の信号強度とし、それに対応する濃度 C_L は、

$$\begin{aligned} C_L &= (x_1 - \bar{x}_B) / S \\ &= k S_B / S \end{aligned}$$

ここで、 k は定数で、3にすることが強く推されている。

◦BEC (Background equivalent concentration)

バックグラウンドと信号が等価となる濃度で、分析を行う上で実用上の目安となる。

日本分光学会、第17回夏期セミナーICP発光分光分析テキスト(1981)より

Table-2 ICP (DCP) 分析法の検出限界 (CL), BEC 値

(ppm/Zr)

元素	検出限界 (CL)				B E C 値				定量下限 (BECの1/20値)
	動燃	神鋼	住金	住金鋼管	動燃	神鋼	住金	住金鋼管	
Al	(2.75)		142	3.67	(95)		1721	237	4.8 ~ 86.0
Co	(3.48)	2.1	1.94	0.70	(175)	160	136	66.7	3.3 ~ 8.8
Cu	0.77	8.2	22.5	1.07	59	850	1825	650	3.0 ~ 91
Mg		0.079				6.7			0.3
Mn	1.40	1.1	2.08	0.23	65	43	188	28.4	1.4 ~ 9.4
Mo	(3.41)	2.1	4.12	1.16	(166)	190	254	74.3	3.7 ~ 13
Nb	3.27	6.6	14.9	3.33	185	470	382	131	6.6 ~ 24
Ti	4.26	1.2	12.3	0.37	812	110	680	19.0	1.0 ~ 41
W	(12.32)		30.6	6.49	(382)		1185	417	19 ~ 59
Sn	167	40	16.0	3.67	8181	1600	1164	999	50 ~ 410
Fe	4.84	0.51	8.64	3.87	361	90	466	28.3	1.4 ~ 23
Ni	10.48	1.0	2.42	0.68	907	220	237	90.0	4.5 ~ 45
Cr	6.53	4.7	3.30	0.40	478	210	265	84.7	4.2 ~ 24
Hf	(7)	5.1	3.50	0.34	(370)	402	251	80.7	4.0 ~ 20.1

() 内DCP分析法

8.2 ハフニウムの共同分析

8.2.1 結果及び評価

本法によるハフニウムの検出限界は、0.34～7 ppm/Zrであり、BEC値は81～402 ppm / Zr と報告され使用する装置によって差がみられた。通常BEC値の1/10～1/20を実用上の定量下限とするが、この1/20を用いると定量下限は4～20 ppmとなり、共同分析に供した共通試料中のハフニウム含有量30～200 ppmの定量を満足できるものであった。

共通試料H-1～H-14の定量結果をTable-3に、また、ハフニウム含有量に対するICP発光分析法のRSD(%)の関係線をFig-7にそれぞれ示した。ハフニウム含有量40 ppm, 100 ppm, 及び200 ppm付近におけるRSD(%)は、各々6.92～11.2%, 1.84～3.80%, 及び1.23～1.81%であり、ジルコニウム合金管の規格値(≤100 ppm)を保証する分析方法として十分満足できるものであった。

真値に対する正確さについて、ここではNBSのSRM-1234～1239の表示値(IDMS値)と比較することで評価した。Fig-8に示したSRM-1234～1239のIDMS値とICP分析値の相関グラフから分かるように、両者には良い相関が得られ、その差も表示値に対する許容差を十分満足している。

以上の結果をふまえて共通試料H-1～H-4(ZR-1～ZR-4)及びH-5～H-8(NZ-1～NZ-4)の定量値を評価すると、ICP発光分析法及びDCP発光分析法によるハフニウムの分析値は、従来の表示値と比較して4～18 ppm低値が得られ、従来の表示値は真値より高めであったことが推測された。また、分析精度を分析値のRSD(%)をもって比較すると、Table-4に示したように、ZRシリーズでは従来法のRSD 8.3%に対して2.02%と約4倍に、NZシリーズでは、10.2%から4.44%と約2倍にそれぞれ改善されている。

次に、ICP発光分析法によるハフニウム分析値の正確さを判断するため、蛍光X線分析法により求めたZR-1～ZR-4, NZ-1～NZ-4及びNBS-1234～NBS-1239の各試料のX線強度($Hf L \beta_1(II)$)とICP共同分析値の相関グラフを作成した。その相関グラフをFig-9に示す。この結果から相関係数(R)は0.9955が得られ、両者には良好な相関があることが分った。

ハフニウムの共同分析では、動燃においてDCP分析法が用いられたが、分析装置による系統的な定量値の偏りは認められなかった。しかし、DCP発光分析法の場合は、繰返しのバラツキがやや大きい。これは、光源及びシステム全体の安定性がICP分析装置に比べて、やや劣ることによるものと推測される。

8.2.2 ハフニウム表示値の決定

ハフニウム共同分析において得られた全てのデータをDixon及びGrubbsの方法で検定したところ、動燃のDCP発光分析法によるZR-4の最大値(215 ppm)とNZ-2の最小値(108 ppm)が危険率5%で棄却されたので、これらのデータを除外したそれぞれの分析値をもって新たな表示値を決定することにした。

従って、ZR-1～ZR-4及びNZ-1～NZ-4のハフニウムの表示値は、ICP発光分析法とDCP発光分析法による分析値の総平均値をもって次表のように決定した。

ハフニウムの表示値

(ppm)

試料 No.	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4	NZ-1	NZ-2	NZ-3	NZ-4
表示値	77	119	168	203	67	122	161	195

Table-3 ハフニウム共同分析結果

試料	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	
種類	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4	NZ-1	NZ-2	NZ-3	NZ-4	NBS-1234	NBS-1235	NBS-1236	NBS-1237	NBS-1238	NBS-1239	
表示値(ppm)	84	129	182	213	85	126	157	204	46 ± 3	95 ± 5	198 ± 6	31 ± 3	178 ± 6	77 ± 4	
分析結果 (ppm)	動燃	78	122	166	202	59	108 *	155	190	50	97	200	32	185	68
		79	122	175	215 *	75	124	162	192	44	88	198	26	189	72
	神鋼	76	118	164	199	70	120	164	202	43	94	204	28	186	77
		76	117	160	202	61	126	167	205	42	93	205	30	186	77
	住金	77	118	172	205	69	119	157	189	49	99	209	34	188	81
		76	119	171	205	69	120	159	191	48	94	206	33	188	76
									48	97	205	36	185	78	
データ数	6	6	6	5	6	5	6	6	7	7	7	7	7	7	
平均値(ppm)	77.0	119.3	168.0	202.6	67.1	121.8	160.6	194.8	46.2	94.5	203.8	31.2	186.7	75.5	
標準偏差(ppm)	1.3	2.2	5.6	2.5	6.0	3.0	4.5	6.9	3.2	3.6	3.7	3.5	1.6	4.3	
相対標準偏差(ppm)	1.68	1.84	3.33	1.23	8.94	2.46	2.80	3.54	6.92	3.80	1.81	11.2	0.85	5.69	
共同分析値(ppm)	77	119	168	203	67	122	161	195	46	95	204	31	187	76	

注) 動燃はDCP分析法

*印はDixonの棄却検定(危険率5%)による除外データ

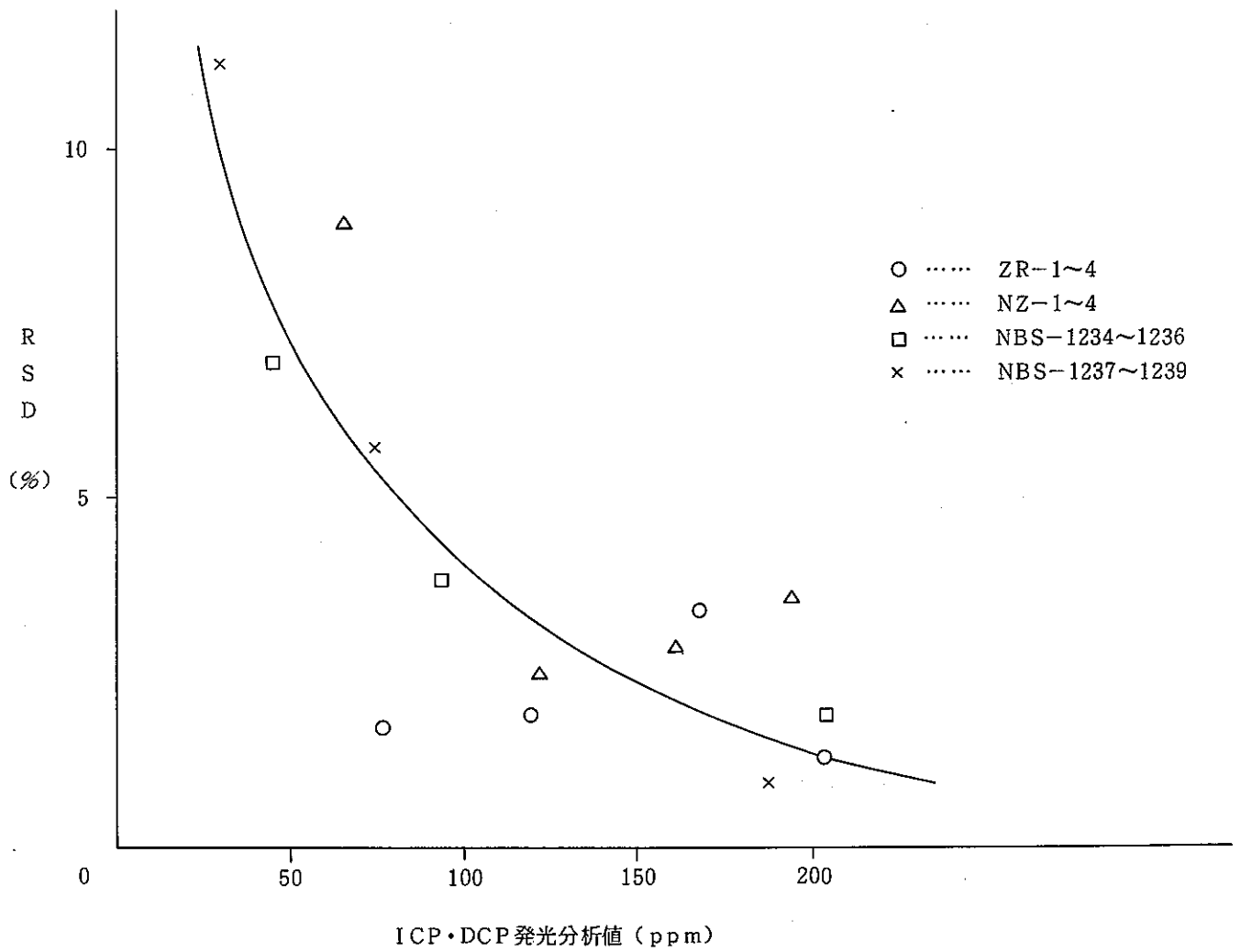


Fig-7 ハフニウム量とRSDの関係

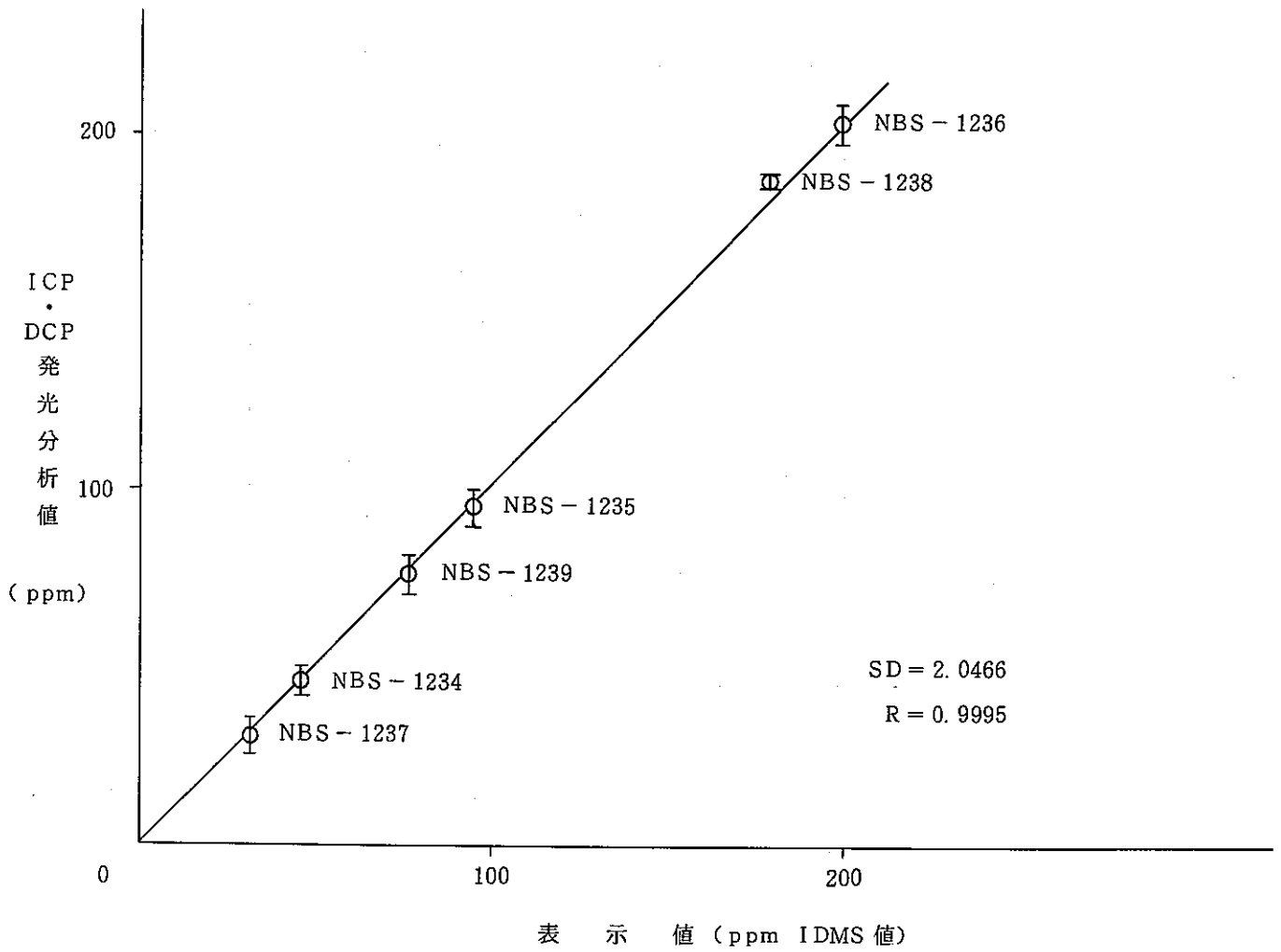


Fig-8 ハフニウムの相関グラフ

Table-4 従来法とICP分析法の精度比較

試料	従来法		ICP・DCP 発光分析法	
	RSD (%)	平均値 (%)	RSD (%)	平均値 (%)
ZR-1	7.5	<u>8.3</u>	1.68	<u>2.02</u>
ZR-2	7.9		1.84	
ZR-3	8.6		3.33	
ZR-4	9.1		1.23	
NZ-1	9.5	<u>10.2</u>	8.94	<u>4.44</u>
NZ-2	11.4		2.46	
NZ-3	10.6		2.80	
NZ-4	9.2		3.54	

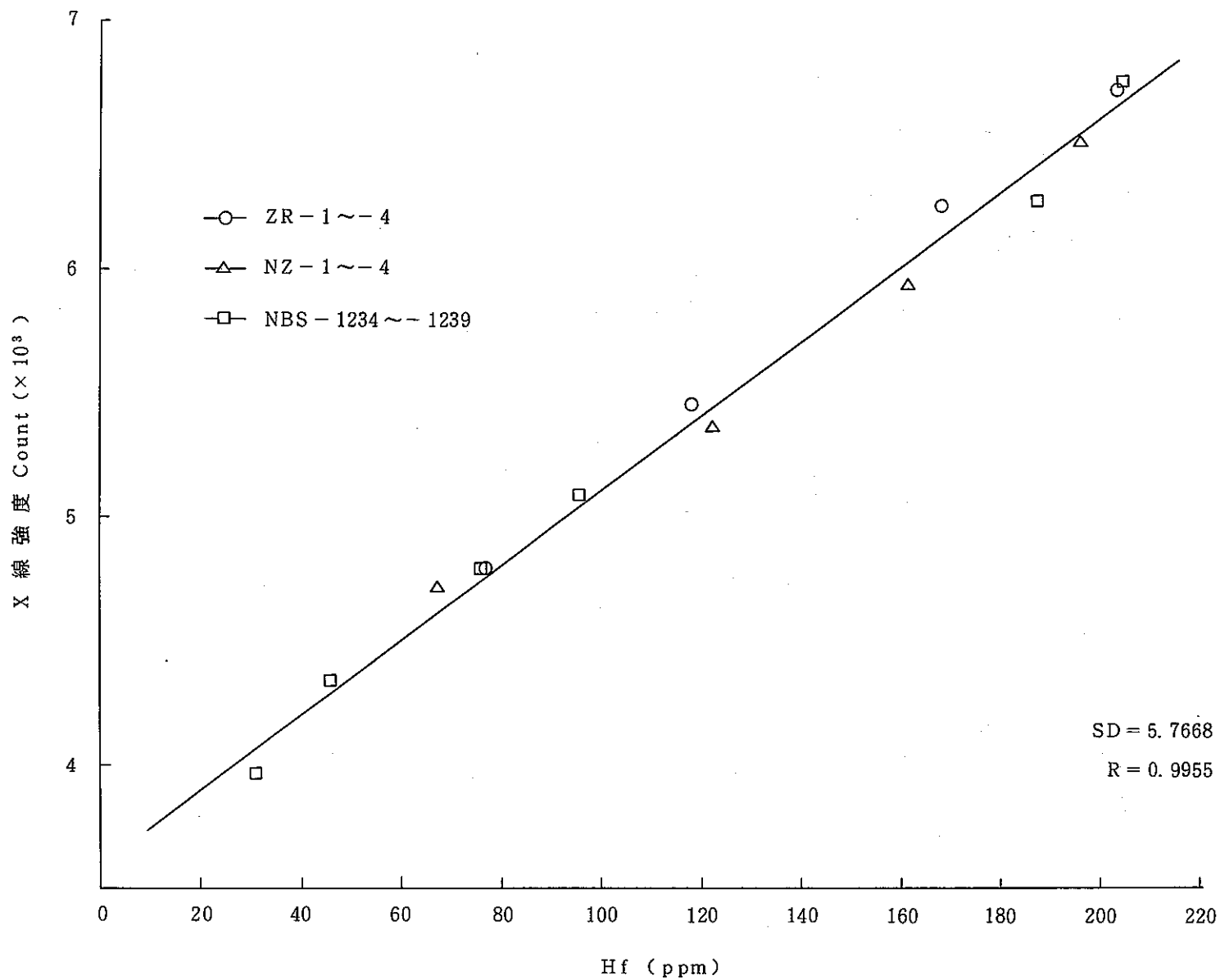


Fig-9 共同分析値を用いた蛍光X線分析法によるHfの検量線 (Filter in)

8.3 第1回共同実験

8.3.1 結果及び評価

ICP発光分析法における各元素の検出限界 (C_L) は、すず 3.67~167 ppm/ Z_r 、鉄 0.51~8.64 ppm/ Z_r 、クロム 0.40~6.53 ppm/ Z_r 、ニッケル 0.68~10.48 ppm/ Z_r であった。また、BEC値は、すず 999~8181 ppm/ Z_r 、鉄 28.3~466 ppm/ Z_r 、クロム 84.7~478 ppm/ Z_r 、ニッケル 90.0~907 ppm/ Z_r であり、各社の分析所で用いている分析装置及び検量方法によって差がみられた。しかし、第1回共同実験の対象となる元素の含有量はパーセントオーダーなので今回の成分定量に大きな障害とはならないと考えられた。また、共同実験の分析結果については、JIS Z-8402「分析・試験の許容差通則」に基づいて、所内及び所間の分析精度を求めICP発光分析法の実用性を評価した。

共通試料 P-01~P-06 の分析結果をまとめて Table-5~TTable-8 に示した。この結果から、ICP発光分析法における各元素のRSDは、すず 0.87~1.85%、鉄 0.98%~2.47%、クロム 0.63~2.41%、ニッケル 1.27~2.90%であり、JIS分析法（化学分析法）と比較しても遜色のないものであった。

分析所内及び分析所間における分析精度は、すずを除く鉄、クロム、ニッケルについて所内精度が所間精度より小さくなっており、ICP発光分析法のバラツキが小さいことを示している。しかし、すずは所内精度が所間精度より大きな値になっており、むしろ所内分析値の変動の方がやや大きいことが分った。これは、他の3元素に比べてすずの分析感度が低いことや、すずの化学的不安定性に起因するものと考えられ、今後の検討が必要であろう。

近年に製作し、3社による共同分析で表示値を決定しているZR-9 (P-04) 及びZR-10 (P-05) について、化学分析法とICP分析法の精度とRSDを比較した例を次表に示す。それによれば、ZR-10のニッケルを除いたICP発光分析法の精度は、所内精度、所間精度ともに化学分析法に比較して2~4倍に改善されており、ICP発光分析法の安定性が極めて高いことを示している。また、ICP発光分析法のRSDは、4元素ともに3%以下であり、特に化学分析法でRSDの悪いすず、クロムについては、すずの3.08%が1.40%に、クロムの3.42%が1.25%と約2倍に改善された。

化学分析と ICP の精度比較の一例

(%)

元 素		Z R - 9				Z R - 10			
		Sn	Fe	Cr	Ni	Sn	Fe	Cr	Ni
含有量 (%)		1.50	0.170	0.069	0.064	1.40	0.165	0.083	0.061
所内精度	化学	0.023	0.0020	0.0015	0.0004	0.026	0.0013	0.0020	0.0005
	ICP	0.012	0.0006	0.0005	0.0005	0.015	0.0008	0.0006	0.0012
所間精度	化学	0.036	0.0000	0.0019	0.0008	0.049	0.0029	0.0026	0.0005
	ICP	0.006	0.0035	0.0008	0.0007	0.024	0.0042	0.0008	0.0038
RSD (%)	化学	2.60	1.12	3.21	1.25	3.57	1.69	3.64	1.15
	ICP	0.87	1.88	1.32	1.27	1.85	2.38	1.17	2.90

次に ICP 発光分析法の正確さであるが、これは表示値に対する ICP 分析値の相関性で評価できる。Fig-10~Fig-13 に示した表示値と ICP 分析値の相関グラフから分るように、各元素の相関係数は 0.996~0.999 が得られ表示値に対する ICP 分析値の相関が良好であることを示している。また、表示値に対する差は、すず -0.03~+0.03%、鉄 -0.007~+0.003%、クロムが -0.001~+0.003%、ニッケル -0.001~+0.003% であり、すず、鉄においては系統的な偏りは見られないが、クロム、ニッケルは表示値に対して低値を示す傾向が見られた。しかし、これらの差は、ジルコニウム合金管分析の許容変動値を十分に満足するものであった。

ZR-1 (P-01) の鉄の ICP 分析値は、表示値に比較して極端に低い値を示しているが、JIS 分析法 (JIS H-1654-1985, 1, 10-フェナントロリン吸光度法) により再分析を行ったところ、ICP 分析値と一致した値を得ており、従来の表示値を見直す必要のあることがわかった。この件については、9.6 項で検討結果を述べている。

動燃を除く 3 社分析所では、真空型の分光器を用いているが、分析装置及び操作条件による分析値の偏りは認められなかった。また、分析線についても動燃がすず、ニッケルの定量に他の 3 分析所と異なる分析線を用いたが、分析線の違いによる分析値の有意な差は認められなかった。

次に測定試料溶液中のジルコニウム濃度は、住金の 0.5W/V% Zr に対して、他の 3 分析所では 1.0W/V% Zr に調製されたが、ジルコニウム濃度による定量値の差は認められず、合金成分の定量においては 0.5W/V% Zr でも十分な定量が可能であることが分った。

試料溶液中の硫酸濃度は、住金の 3.6N に対して、他の 3 社分析所では 2.2N としているが、この硫酸濃度による定量値の差も認められなかった。これは、マトリックスマッチングや Y 内部標準法による補正効果によるものと思われる。ICP 発光分析法における内部標準法の効果については、動燃で検討試験を行っているので 9.5 項で述べる。

〔Sn〕

Table-5 ICP 発光分析共同実験結果 (第1回)

試料		P-01	R-02	P-03	P-04	P-05	P-06
種類		ZR-1	ZR-3	ZR-4	ZR-9	ZR-10	JAERI Z-9
化学分析値 (%)		1.89	1.31	1.09	1.50	1.40	1.47
分 析 結 果 (%)	動燃	1.92	1.25	1.08	1.50	1.42	1.45
		1.89	1.28	1.10	1.52	1.38	1.42
		1.84	1.28	1.08	1.54	1.41	1.42
	神鋼	1.89	1.29	1.12	1.51	1.45	1.46
		1.88	1.28	1.12	1.51	1.44	1.46
		1.87	1.28	1.12	1.50	1.44	1.46
	住金	1.88	1.29	1.13	1.51	1.45	1.47
		1.88	1.29	1.14	1.52	1.46	1.47
		1.89	1.29	1.14	1.52	1.45	1.48
	住金鋼管	1.81	1.28	1.10	1.49	1.39	1.46
		1.87	1.28	1.11	1.51	1.40	1.48
		1.90	1.27	1.12	1.50	1.43	1.44
平均値 (%)		1.877	1.280	1.113	1.511	1.427	1.456
標準偏差 (%)		0.028	0.011	0.020	0.013	0.026	0.020
相對標準偏差 (%)		1.51	0.88	1.81	0.87	1.85	1.39
所内精度 (%)		0.031	0.010	0.008	0.012	0.015	0.014
所内許容差 (%)		0.103	0.032	0.027	0.039	0.050	0.045
所間精度 (%)		0	0.006	0.002	0.006	0.024	0.016
所間許容差 (%)		0.065	0.031	0.076	0.033	0.092	0.066

[Fe]

Table - 6 ICP 発光分析共同実験結果 (第 1 回)

試料		P - 01	P - 02	P - 03	P - 04	P - 05	P - 06
種類		ZR-1	ZR-3	ZR-4	ZR-9	ZR-10	JAERI Z-9
化学分析値 (%)		0.075	0.171	0.214	0.170	0.165	0.148
分析結果 (%)	動燃	0.069	0.174	0.216	0.174	0.167	0.148
		0.069	0.178	0.219	0.176	0.165	0.148
		0.065	0.178	0.217	0.175	0.167	0.146
	神鋼	0.067	0.173	0.218	0.168	0.164	0.147
		0.067	0.173	0.218	0.169	0.164	0.146
		0.067	0.173	0.217	0.168	0.164	0.146
	住金	0.068	0.174	0.217	0.170	0.165	0.148
		0.071	0.175	0.218	0.170	0.166	0.148
		0.069	0.175	0.217	0.170	0.165	0.148
	住金鋼管	0.066	0.170	0.212	0.167	0.156	0.145
		0.066	0.170	0.213	0.167	0.157	0.148
		0.068	0.170	0.215	0.167	0.158	0.143
平均値 (%)		0.0677	0.1736	0.2164	0.1701	0.1632	0.1468
標準偏差 (%)		0.0017	0.0028	0.0021	0.0032	0.0039	0.0016
相對標準偏差 (%)		2.47	1.58	0.98	1.88	2.38	1.09
所内精度 (%)		0.0015	0.0012	0.0012	0.0006	0.0008	0.0014
所内許容差 (%)		0.0050	0.0039	0.0038	0.0019	0.0027	0.0047
所間精度 (%)		0.0008	0.0027	0.0020	0.0035	0.0042	0.0008
所間許容差 (%)		0.0043	0.0102	0.0075	0.0127	0.0153	0.0042

〔Cr〕

Table-7 ICP 発光分析共同実験結果 (第1回)

試料		P-01	P-02	P-03	P-04	P-05	P-06
種類		ZR-1	ZR-3	ZR-4	ZR-9	ZR-10	JAERI Z-9
化学分析値 (%)		0.044	0.104	0.134	0.069	0.083	0.097
分析結果 (%)	動燃	0.045	0.107	0.136	0.068	0.081	0.097
		0.045	0.107	0.136	0.068	0.082	0.097
		0.046	0.108	0.137	0.069	0.081	0.096
	神鋼	0.044	0.106	0.134	0.067	0.080	0.095
		0.044	0.106	0.134	0.067	0.080	0.095
		0.044	0.106	0.133	0.066	0.080	0.095
	住金	0.044	0.106	0.135	0.068	0.080	0.096
		0.044	0.106	0.135	0.068	0.080	0.096
		0.044	0.106	0.135	0.068	0.080	0.096
	住金鋼管	0.046	0.106	0.133	0.068	0.078	0.097
		0.046	0.106	0.133	0.069	0.080	0.097
		0.047	0.107	0.135	0.069	0.080	0.095
平均値 (%)		0.0449	0.1064	0.1347	0.0679	0.0802	0.0960
標準偏差 (%)		0.0011	0.0007	0.0013	0.0009	0.0009	0.0009
相対標準偏差 (%)		2.41	0.63	0.97	1.32	1.17	0.89
所内精度 (%)		0.0004	0.0004	0.0007	0.0005	0.0006	0.0006
所内許容差 (%)		0.0014	0.0014	0.0023	0.0017	0.0021	0.0021
所間精度 (%)		0.0011	0.0006	0.0012	0.0008	0.0008	0.0006
所間許容差 (%)		0.0041	0.0023	0.0046	0.0032	0.0030	0.0026

〔Ni〕

Table-8 ICP 発光分析共同実験結果 (第1回)

試料		P-01	P-02	P-03	P-04	P-05	P-06
種類		ZR-1	ZR-3	ZR-4	ZR-9	ZR-10	JAERI Z-9
化学分析値 (%)		0.023	0.073	0.095	0.064	0.061	0.057
分析結果 (%)	動燃	0.024	0.074	0.099	0.064	0.060	0.058
		0.024	0.075	0.100	0.063	0.063	0.059
		0.026	0.074	0.100	0.063	0.060	0.056
	神鋼	0.024	0.074	0.098	0.062	0.060	0.057
		0.024	0.073	0.098	0.063	0.060	0.057
		0.024	0.074	0.098	0.062	0.060	0.057
	住金	0.025	0.075	0.099	0.063	0.060	0.058
		0.025	0.074	0.099	0.063	0.060	0.058
		0.025	0.075	0.099	0.063	0.060	0.058
	住金鋼管	0.024	0.071	0.094	0.061	0.056	0.055
		0.024	0.072	0.096	0.062	0.057	0.057
		0.025	0.072	0.096	0.062	0.059	0.055
平均値 (%)		0.0245	0.0736	0.0980	0.0626	0.0596	0.0571
標準偏差 (%)		0.0007	0.0013	0.0018	0.0008	0.0017	0.0012
相對標準偏差 (%)		2.75	1.78	1.85	1.27	2.90	2.17
所内精度 (%)		0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0012	0.0010
所内許容差 (%)		0.0021	0.0019	0.0021	0.0017	0.0038	0.0032
所間精度 (%)		0.0002	0.0013	0.0019	0.0007	0.0014	0.0009
所間許容差 (%)		0.0016	0.0049	0.0069	0.0027	0.0057	0.0037

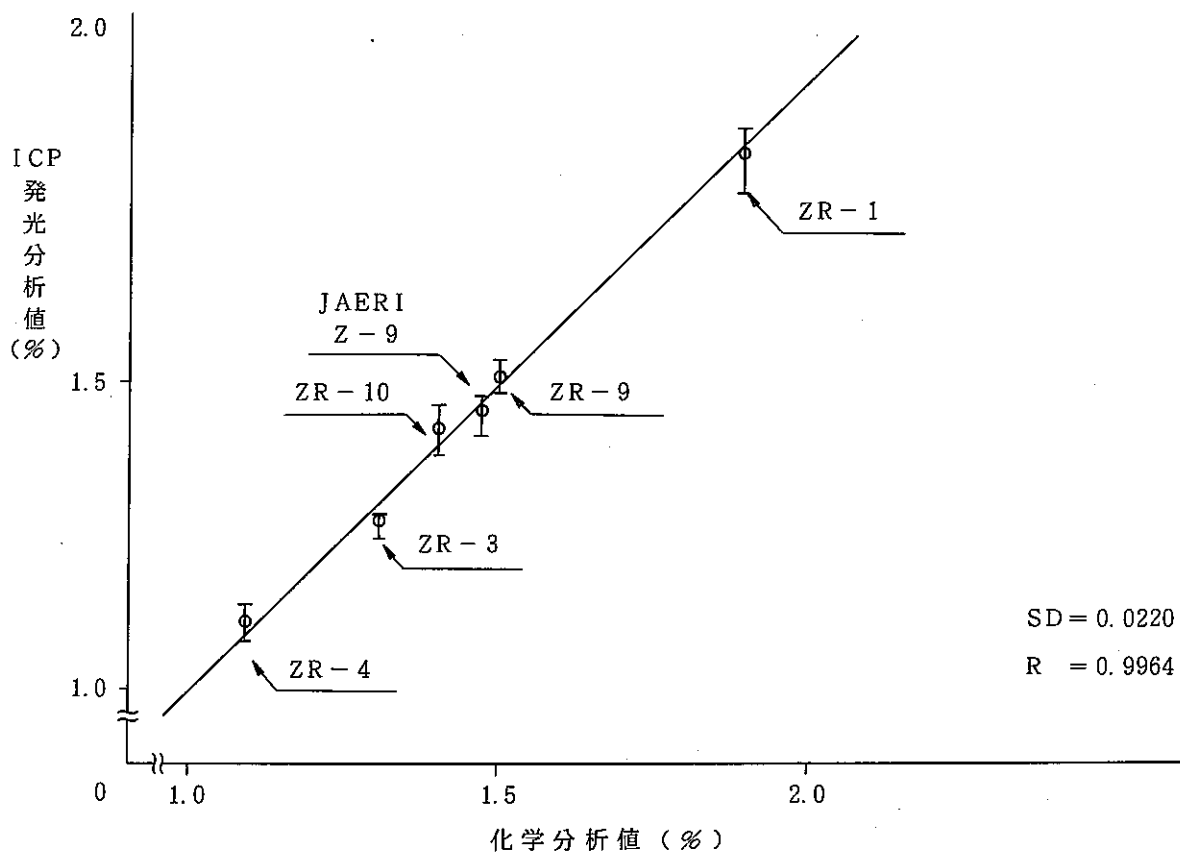


Fig-10 すずの相関グラフ

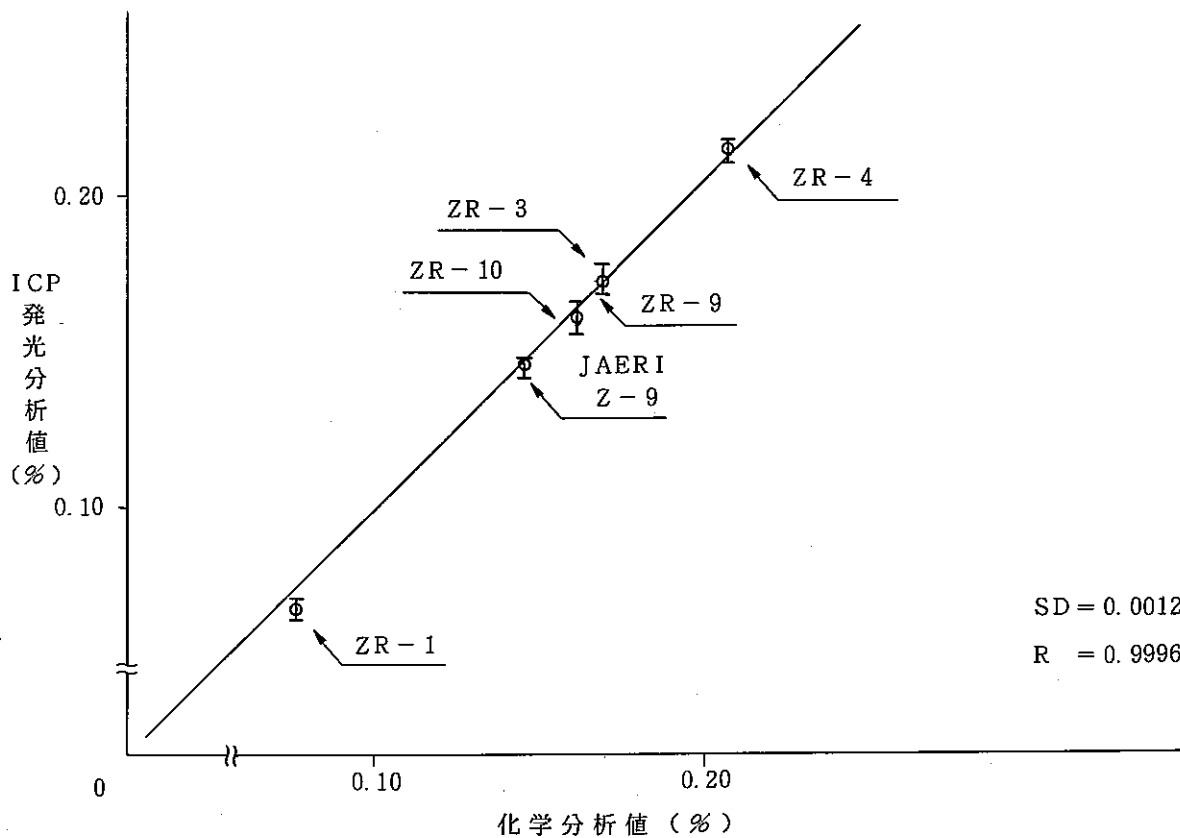


Fig-11 鉄の相関グラフ

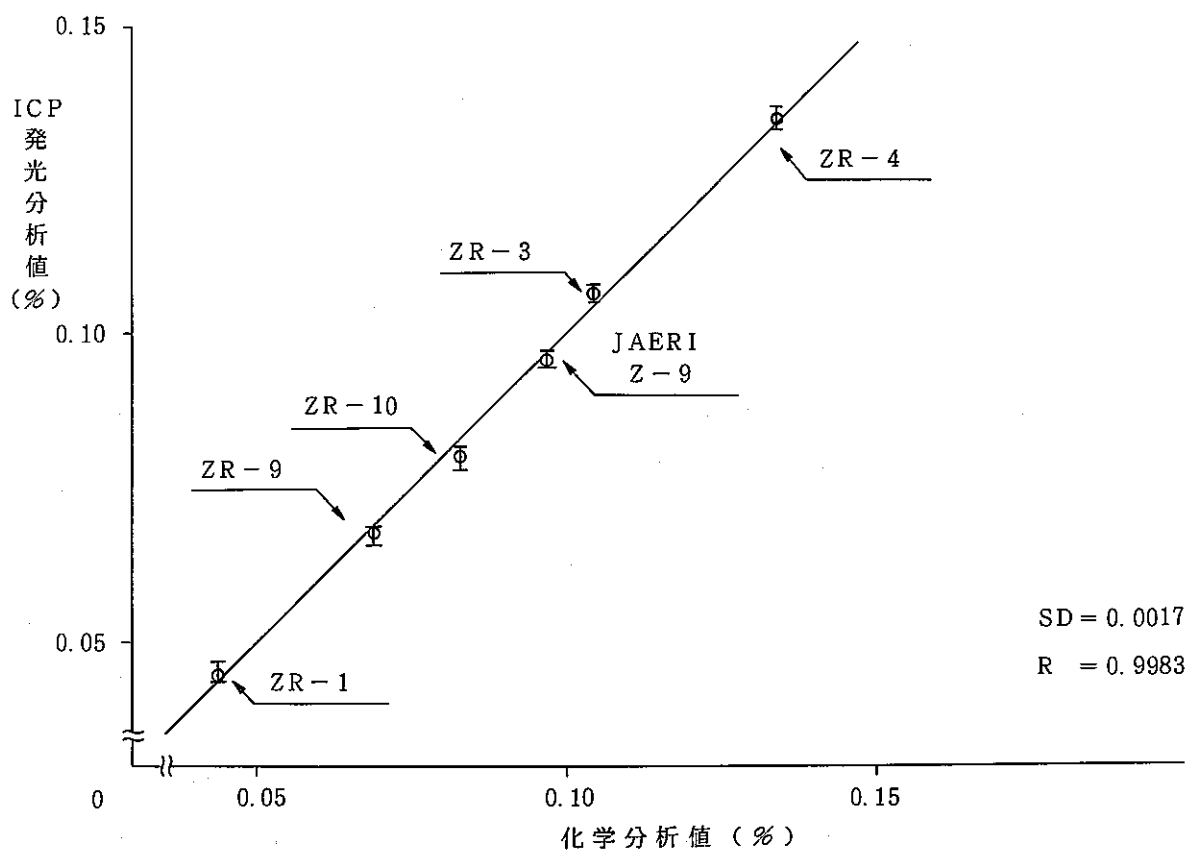


Fig-12 クロムの相関グラフ

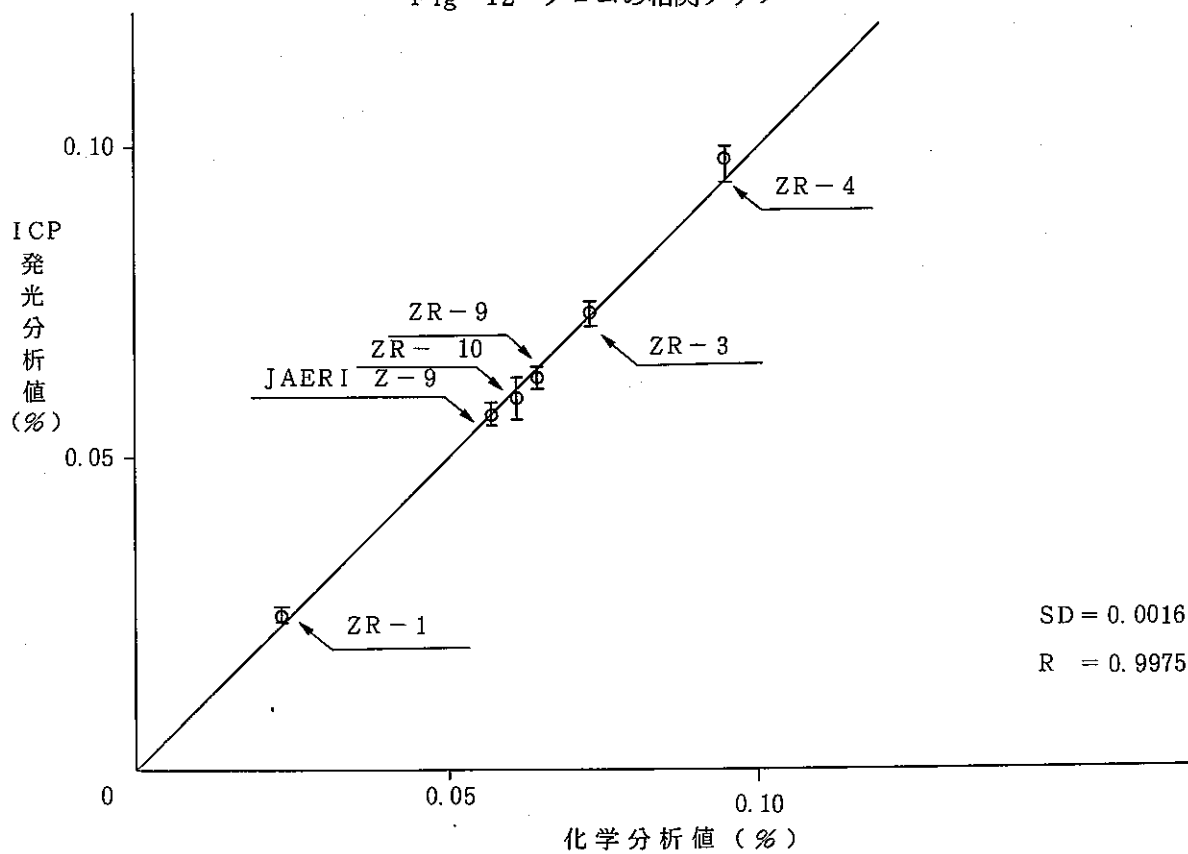


Fig-13 ニッケルの相関グラフ

8.4 第2回共同実験

8.4.1 結果及び評価

第2回共同実験では、ジルコニウム合金中の不純物成分に着目して分析を行った。コバルト、銅、マンガン、モリブデン、ニッケルの定量には4社分析所が、アルミニウム、タングステンの定量には3社分析所が参加した。また、マグネシウムは神鋼一社が定量を行った。動燃では、アルミニウム、コバルト、モリブデン、チタン、タングステンの定量をDCP発光分析法で行った。第2回共同実験における分析操作条件は、全社の分析所共に第1回共同実験と同一条件で実施した。

第2回共同実験は、第1回共同実験と比較すると、ppmオーダーの低含有率成分の定量であるために、分析所内及び所外における分析誤差が全体的に大きい。特に高沸点元素であり、発光分析法における感度の低いタングステンは、所間の誤差が極端に大きく、タングステン分析へICP発光分析法を適用させるためには、今後の研究が必要である。しかし、コバルト、マンガン、モリブデン、ニオブ及びチタンなどの元素は、所間の誤差も小さく、表示値に対する正確さも良好なので、これらの元素へのICP発光分析法の適用は十分可能であることが明らかとなった。

第2回共同実験における対象元素の検出限界 (C_L) 及びBEC値は、Table-2にまとめて示しているが、各社分析所で用いている分析装置、分析線によって5~30倍程度の差がある。これらの結果から、ICP及びDCP発光分析法における不純物成分の定量下限は、10~100ppm/ Z_r と考えられる。また、第1回共同実験と同様に、第2回共同実験においても、分析装置、試料溶液中のジルコニウム濃度及び硫酸量による定量値の系統的な偏りは認められなかった。なお、分析結果の評価で用いている表示値とは、3社内の共同分析値（湿式分析）である。

P-07~P-12の共同実験結果をTable-9~Table-17に、定量値と表示値の相関グラフをFig-14~Fig-21に示した。

(1) アルミニウム

各社分析所における検出限界 (C_L) は、2.75~142 ppm/ Z_r 、BEC値は、95~1721 ppm/ Z_r であり、分析所間に差がある。

表示値（化学分析値）に対する相関は、Fig-14に示すように相関係数0.999が得られ、両者には良好な相関があることが分った。しかし、定量値のRSDは3.94~20.2%であり、これは化学分析法の約2倍となり、ICP発光分析法のアルミニウムに対する分析精度が化学分析法より劣っていることが分った。

アルミニウムの定量に動燃ではDCP発光分析法を用いているが、ICP発光分析法とDCP発光分析法とで定量値に有意差は認められなかった。

(2) コバルト

345.35 nm及び228.62 nmの2種類の分析線が用いられ、前者は動燃のDCP発光分析法で用いられた分析線である。定量値に、分析装置及び分析線による系統的な偏りは認められなかった。

定量値は、表示値と良好な一致を示し、相関係数はFig- 15に示すように0.9987であった。しかし、10 ppm以下の低濃度におけるRSDが極端に大きく、本法におけるコバルトの定量限界は10 ppm程度と思われる。これはBEC値66.7～175 ppm/Zrの1/10～1/20値(実用上の定量下限値)と一致している。

DCP発光分析法における繰返し精度は、ICP発光分析法と比較すると、やや劣るようである。

(3) 銅

本法による銅の検出限界(C_L)は、0.77～22.5 ppm/Zr BEC値は、59～1825 ppm/Zrであり、使用する装置、分析条件によって差が認められた。

分析線は、324.75 nmと327.40 nmの2種類の分析線が用いられ、定量値の比較においては、324.75 nmを用いた値が全体的に表示値と一致した値となっている。

定量値は、各試料について分析所間の誤差が大きく、表示値に対する正確さも、相関係数0.9883であり劣っている。従って、本法による銅の定量については、分析線の選定を含めた今後の検討が必要である。

(4) マグネシウム

神鋼一社が定量を行い、分析線は279.55 nmが用いられた。検出限界(C_L)は0.079 ppm/Zr、BEC値は6.7 ppm/Zrと報告された。

今回配付した共通試料のマグネシウムの分析結果は、全てICP発光分析法の定量下限(<1 ppm)以下であったため、実用性評価のためのデータは取得できなかった。

(5) マンガン

マンガンの分析線は、257.61 nmと293.31 nmの2種類が用いられているが、分析線による定量値の偏りは認められなかった。また、表示値に対する相関性も極めて良好であり、相関係数は0.9967であった。

分析精度は、表示値6 ppmであるP-10試料(NBS-1237)を除いて、いずれもRSD10%以下であり、満足できる結果であった。

本法による検出限界(C_L)は、0.23～2.08 ppm/Zr、BEC値は、28.4～188 ppm/Zrであった。

(6) モリブデン

分析線は、313.26 nmと202.03 nmの2種類が用いられ、動燃ではDCP発光分析法により定量を行ったが、分析線及び分析法による定量値の偏りは見られなかった。また、所内及び所間におけるデータの偏りも小さく、表示値に対する相関性も相関係数0.9999が得られ良好であった。

本法による検出限界(C_L)は、1.16～4.12 ppm/Zr、BEC値は、74.3～254 ppm/Zrであった。

(7) ニ オ ブ

本法による、ニオブの検出限界 (C_L) は、3.27~14.9 ppm/ Z_r 、BEC値は、131~470 ppm/ Z_r であった。

分析線は、309.42 nmと319.50 nmの2本が用いられているが、分析線による定量値の偏りは認められなかった。表示値に対する相関性は、相関係数0.9999が得られ、極めて良好であった。

(8) チ タ ン

各社分析所の検出限界 (C_L) は、0.37~12.3 ppm/ Z_r 、BEC値は、19.0~812 ppm/ Z_r であった。

分析線は、365.35 nm、334.94 nm及び337.28 nmの3種類が用いられているが、分析線による定量値の差は認められなかった。また、動燃でDCP発光分析法を用いているが、ICP発光分析装置との定量値の偏りは見られなかった。

分析精度は、RSD2~5%と良好であるが、10 ppm程度の低濃度においては、RSD14%となり、誤差がやや大きい。表示値に対する相関性は、P-08試料 (ZR-4)を除いて良好である。P-08については表示値より10 ppm程度低値を得たが、この件については、動燃で検討分析を行ったところ、従来の表示値が疑わしいとの結論を得ており、この検討結果は9.6項で述べている。

(9) タ ン グ ス テ ン

3社分析所が実験に参加し、動燃では、DCP発光分析法を用いて分析を行った。本法の検出限界 (C_L) は、6.49~30.6 ppm/ Z_r 、BEC値は、382~1185 ppm/ Z_r であった。

分析線は、220.45 nmと400.88 nmが用いられ、後者は動燃のDCP発光分析法で用いた分析線である。

定量値は、所内、所間共にバラツキが大きく、分析精度は、低濃度でRSD16.2~25.5%、高濃度でRSD3.57~5.87%であり、特に低濃度で誤差が大きい。

表示値に対する正確さは、相関係数0.9907であり、他元素に比較すると特に劣っており、高濃度試料で表示値に対する差が大きい。

分析装置及び分析線による偏りの評価については、分析所間、並びに所内における定量値の差が大きいため評価は困難である。

〔A1〕

Table-9 ICP 発光分析共同実験結果 (第2回)

試料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)		54	104	-	21	120	* < 50
分 析 結 果	動燃	59	107	63	21	124	44
		58	97	60	16	118	43
		55	107	62	20	122	44
ppm	住金	62	115	64	14	127	59
		59	121	62	15	131	58
		56	122	61	20	139	56
ppm	住金鋼管	56	111	58	25	118	47
		54	110	57	23	119	45
平均値 (ppm)		57.4	111.3	60.9	19.3	124.8	49.5
標準偏差 (ppm)		2.6	8.2	2.4	3.9	7.4	6.9
相對標準偏差 (%)		4.53	7.37	3.94	20.2	5.93	13.9

〔Co〕

Table - 10 ICP 発光分析共同実験結果 (第 2 回)

試料		P - 07	P - 08	P - 09	P - 10	P - 11	P - 12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS- 1237	NBS - 1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)		2	15	-	5	40	* < 10
分 析 結 果 ppm	動 燃	1	14	< 1	4	39	3
		1	12	2	7	37	8
		1	17	3	10	43	5
	神 鋼	1	16	3	6	40	1
		1	17	4	6	41	2
		1	18	4	6	40	2
	住 金	1	17	2	5	40	2
		1	16	1	6	41	2
		1	16	1	5	41	1
	住金鋼管	1	16	2	6	41	1
		< 1	14	< 1	6	40	< 1
		< 1	15	1	5	41	< 1
平均値 (ppm)		(1)	15.7	(2.1)	6	40.3	(2.4)
標準偏差 (ppm)		(0)	1.7	(1.2)	1.5	1.4	(2.1)
相對標準偏差 (%)		(0)	10.7	(55.9)	24.6	3.6	(87.5)

[Cu]

Table-11 ICP発光分析共同実験結果(第2回)

試料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr(神鋼提供)
化学分析値(ppm)		16	52	-	5	86	* < 20
分 析 結 果 ppm	動燃	20	49	16	4	85	2
		19	47	14	4	87	3
		20	48	16	5	86	4
	神鋼	18	50	23	7	93	5
		17	47	19	9	96	7
		16	50	21	5	94	5
	住金	11	45	20	1	104	7
		10	42	22	6	100	2
		11	44	22	4	102	3
	住金鋼管	13	35	20	4	95	11
		12	35	18	4	97	9
	平均値(ppm)		15.2	44.7	19.2	4.8	94.5
標準偏差(ppm)		3.9	5.4	2.9	2.0	6.4	2.9
相對標準偏差(%)		25.6	12.1	15.1	41.7	6.77	54.7

[Mg]

Table-12 ICP 発光分析共同実験結果 (第2回)

試料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)							
分析結果	動燃						
	神鋼	<1	<1	<1	<1	<1	<1
		<1	<1	<1	<1	<1	<1
		<1	<1	<1	<1	<1	<1
	住金						
ppm	住金鋼管						
平均値(ppm)							
標準偏差 (ppm)							
相對標準偏差 (%)							

〔Mn〕

Table-13 ICP 発光分析共同実験結果 (第2回)

試料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)		10	22	-	6	54	* < 20
分 析 結 果	動 燃	14	21	12	4	53	8
		13	22	12	4	51	7
		12	21	11	4	52	6
	神 鋼	14	24	14	6	56	8
		15	24	14	6	56	8
		14	24	14	6	56	8
	住 金	13	23	13	5	54	10
		12	23	12	6	59	10
		14	24	13	5	59	12
	ppm 住金鋼管	13	22	13	6	53	8
		14	22	12	6	55	8
		14	22	14	6	53	7
平均値 (ppm)		13.5	22.7	12.8	5.3	54.8	8.3
標準偏差 (ppm)		0.9	1.2	1.0	0.9	2.6	1.6
相對標準偏差 (%)		6.70	5.09	8.03	16.6	4.68	19.4

[Mo]

Table-14 ICP 発光分析共同実験結果 (第2回)

試料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)		-	-	48	11	128	-
分 析 結 果 ppm	動燃	<1	<1	44	10	121	<1
		<1	<1	46	9	119	1
		<1	<1	47	11	123	2
	神鋼	<2	<2	43	8	124	<2
		<2	<2	47	8	120	<2
		<2	4	46	10	128	<2
	住金	2	2	46	11	127	3
		<1	1	45	12	129	1
		2	2	46	11	129	2
	住金鋼管	<1	3	47	7	131	3
		1	2	45	9	128	1
		<1	3	46	8	132	2
平均値 (ppm)		(1.4)	(2.0)	45.7	9.5	125.9	(1.8)
標準偏差 (ppm)		(0.5)	(1.0)	1.2	1.6	4.4	(0.7)
相對標準偏差 (%)		(36.3)	(47.7)	2.70	16.5	3.48	(39.1)

[Nb]

Table-15 ICP 発光分析共同実験結果 (第2回)

試料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)		-	-	201	104	604	* < 30
分 析 結 果 ppm	動燃	2	2	216	102	608	9
		10	9	221	108	610	10
		5	5	218	105	601	7
	神鋼	3	4	205	103	613	6
		2	4	206	99	615	6
		4	4	205	100	616	5
	住金	5	5	207	104	619	6
		4	3	208	104	625	5
		7	2	204	105	625	4
	住金鋼管	< 1	1	203	104	604	2
		< 1	1	198	103	602	2
		< 1	1	201	99	607	1
平均値 (ppm)		(3.8)	(3.4)	207.7	103	612.1	5.2
標準偏差 (ppm)		(2.7)	(2.3)	7.0	2.7	8.2	2.7
相對標準偏差 (%)		(71.1)	(67.7)	3.39	2.59	1.34	52.1

[Ti]

Table-16 ICP 発光分析共同実験結果 (第2回)

試料	P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12	
種類	ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)	
化学分析値 (ppm)	(5)	56	-	14	96	* < 20	
分 析 結 果 ppm	動 燃	< 1	46	< 1	9	97	< 1
		< 1	41	< 1	10	92	< 1
		< 1	41	< 1	13	92	< 1
	神 鋼	< 1	47	< 1	11	96	< 1
		< 1	48	< 1	11	96	< 1
		< 1	47	< 1	12	96	< 1
	住 金	1	47	1	12	97	1
		1	48	< 1	13	96	1
		< 1	46	< 1	11	96	< 1
	住金鋼管	< 1	45	< 1	13	97	< 1
		< 1	48	< 1	15	100	< 1
		< 1	49	< 1	14	98	< 1
平均値 (ppm)	(1)	46.1	(1)	12	96.1	(1)	
標準偏差 (ppm)	(0)	2.6	(0)	1.7	2.2	(0)	
相對標準偏差 (%)	(0)	5.66	(0)	14.2	2.33	(0)	

〔 W 〕

Table-17 ICP 発光分析共同実験結果 (第 2 回)

試 料		P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12
種 類		ZR-1	ZR-4	ZR-8	NBS-1237	NBS-1238	Zr (神鋼提供)
化学分析値 (ppm)		15	73	132	23	104	-
分 析 結 果	動 燃	13	52	123	27	107	<1
		14	52	127	25	114	<1
		10	46	129	16	107	<1
	神 鋼						
果	住 金	21	67	131	21	127	<1
		21	72	131	21	122	3
		16	72	126	21	118	3
ppm	住金鋼管	13	55	120	25	115	3
		14	54	120	26	116	1
平 均 値 (ppm)		15.3	58.8	125.9	22.8	115.8	1.8
標準偏差 (ppm)		3.9	10.1	4.5	3.7	6.8	1.0
相對標準偏差 (%)		25.5	17.2	3.57	16.2	5.87	55.6

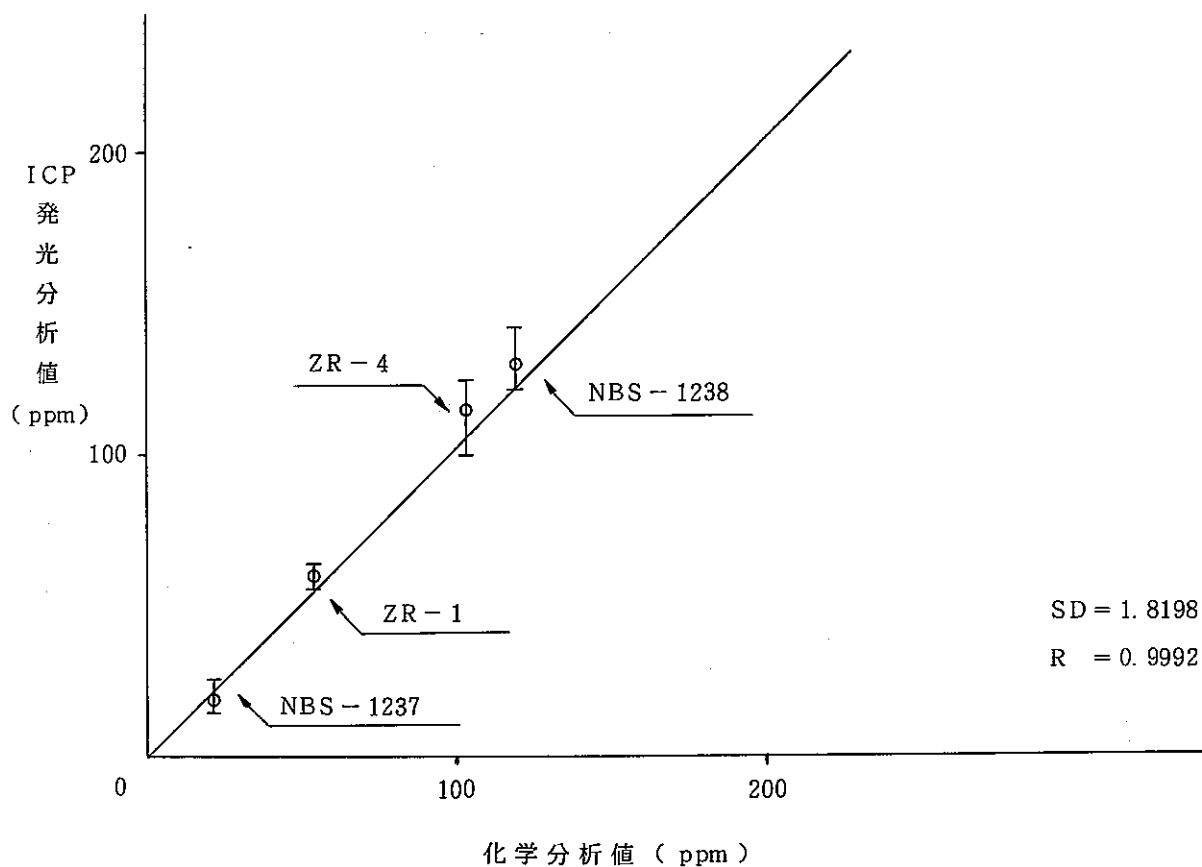


Fig-14 アルミニウムの相関グラフ

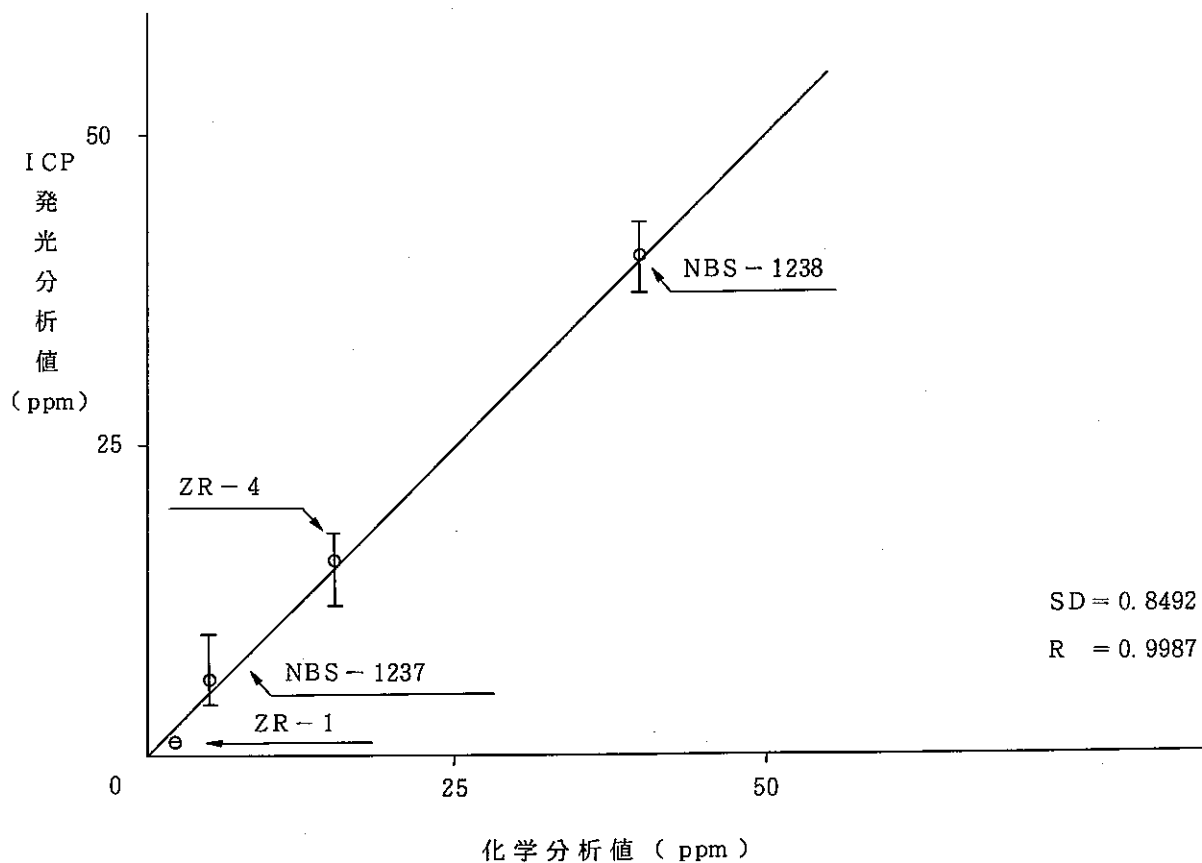


Fig-15 コバルトの相関グラフ

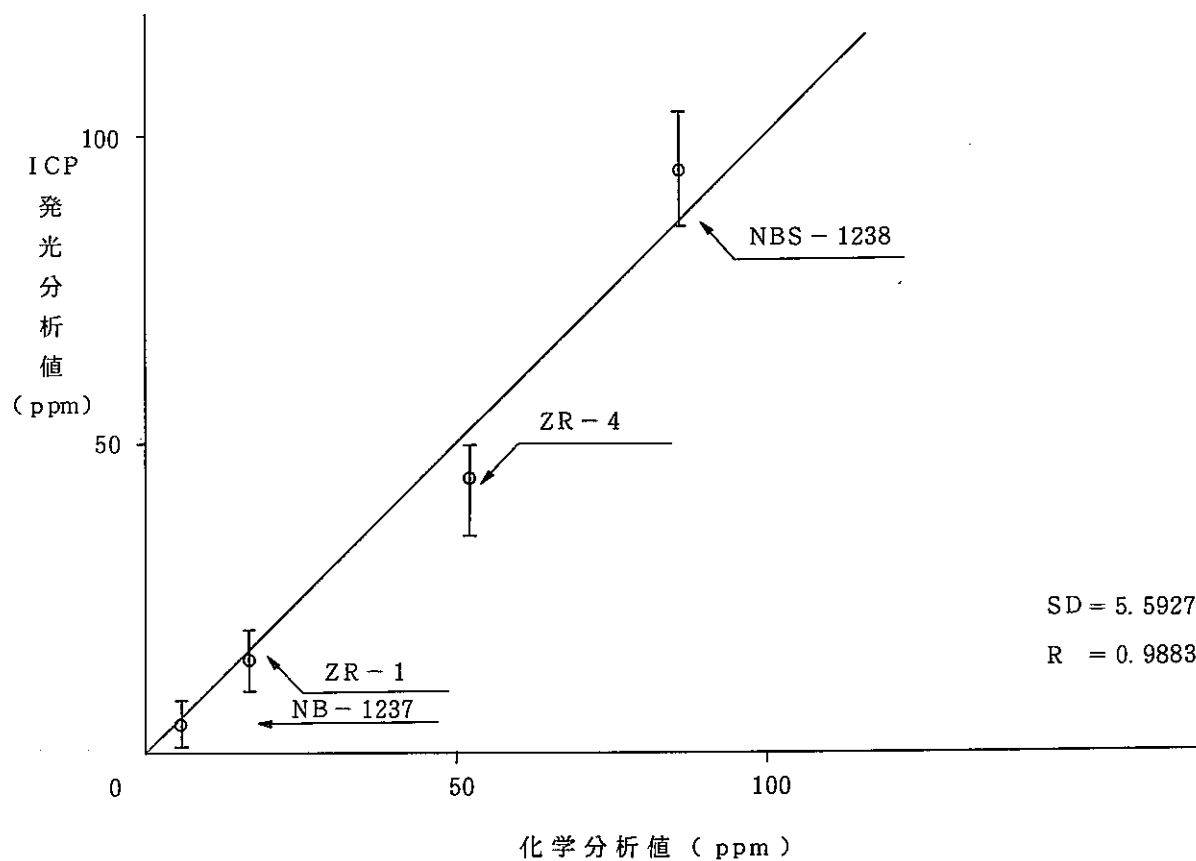


Fig-16 銅の相関グラフ

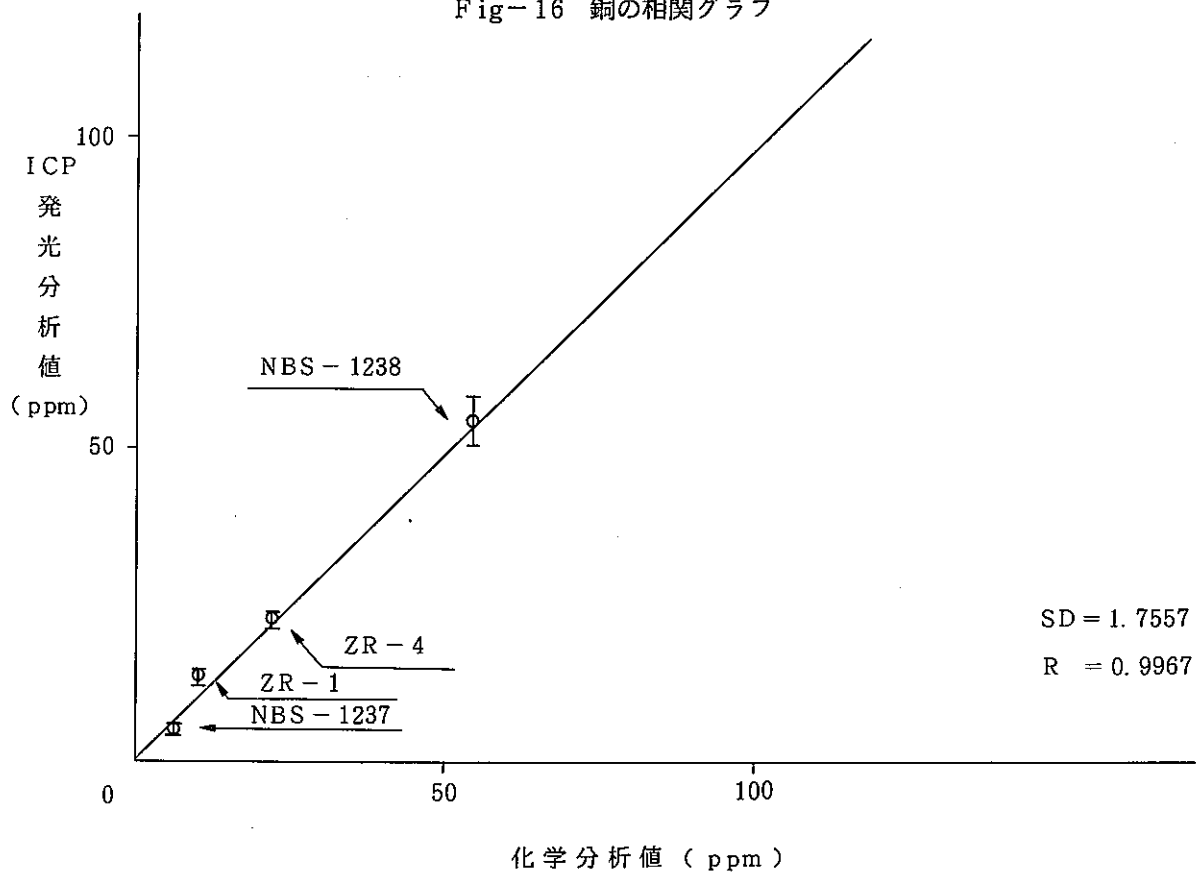


Fig-17 マンガンの相関グラフ

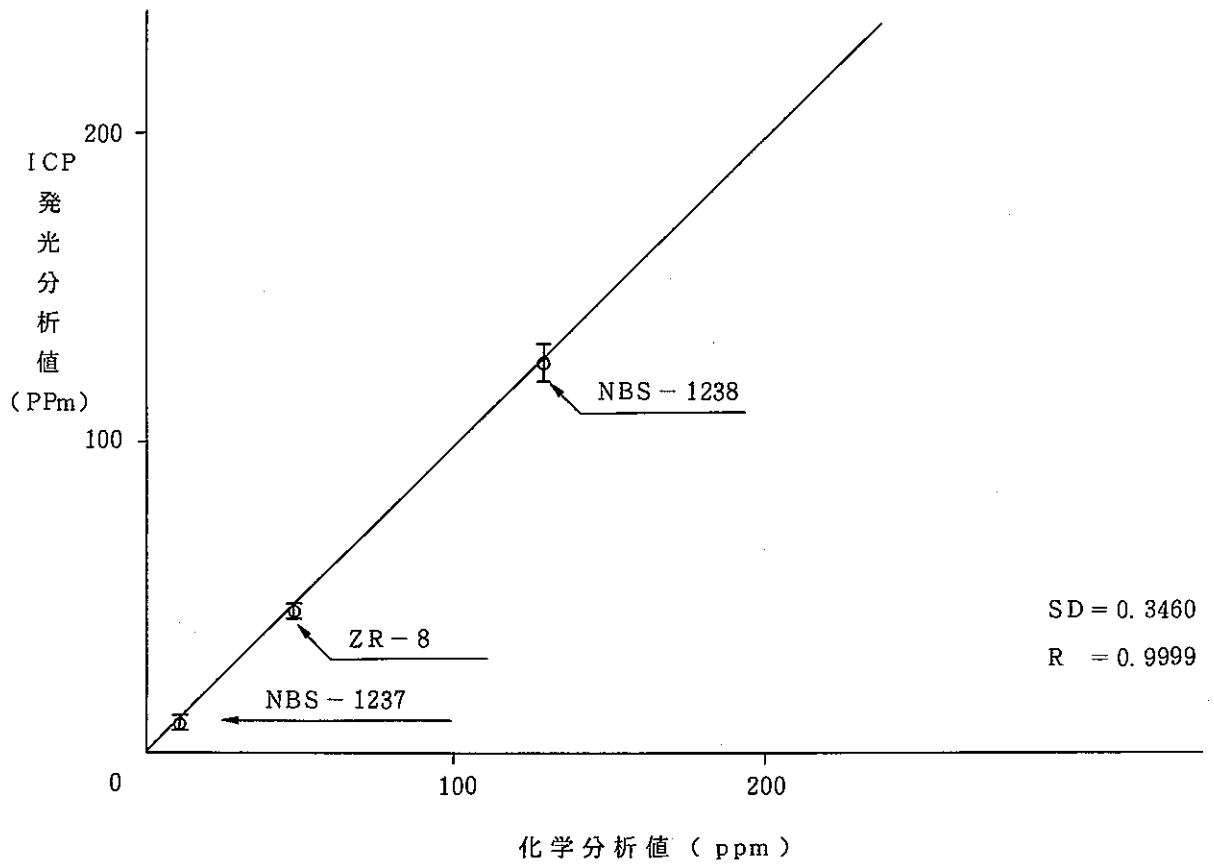


Fig-18 モリブデンの相関グラフ

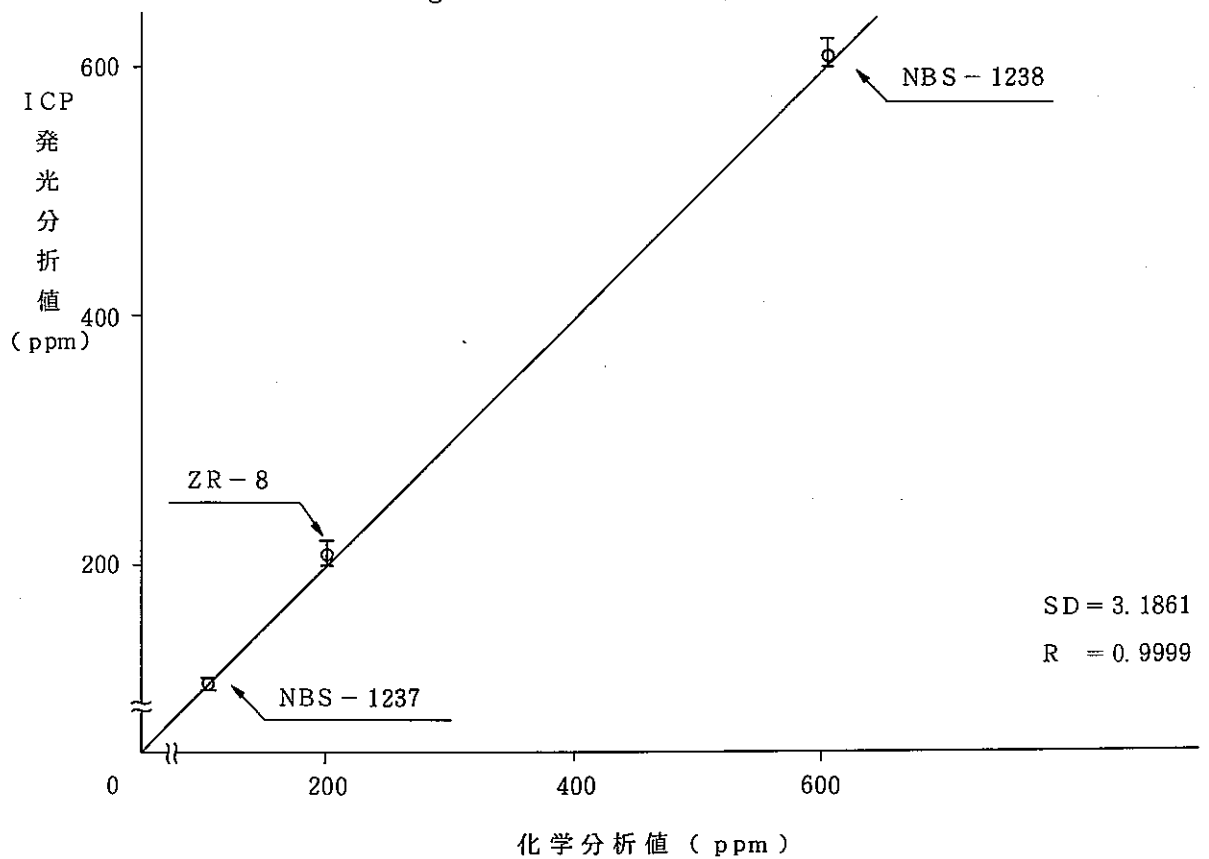


Fig-19 ニオブの相関グラフ

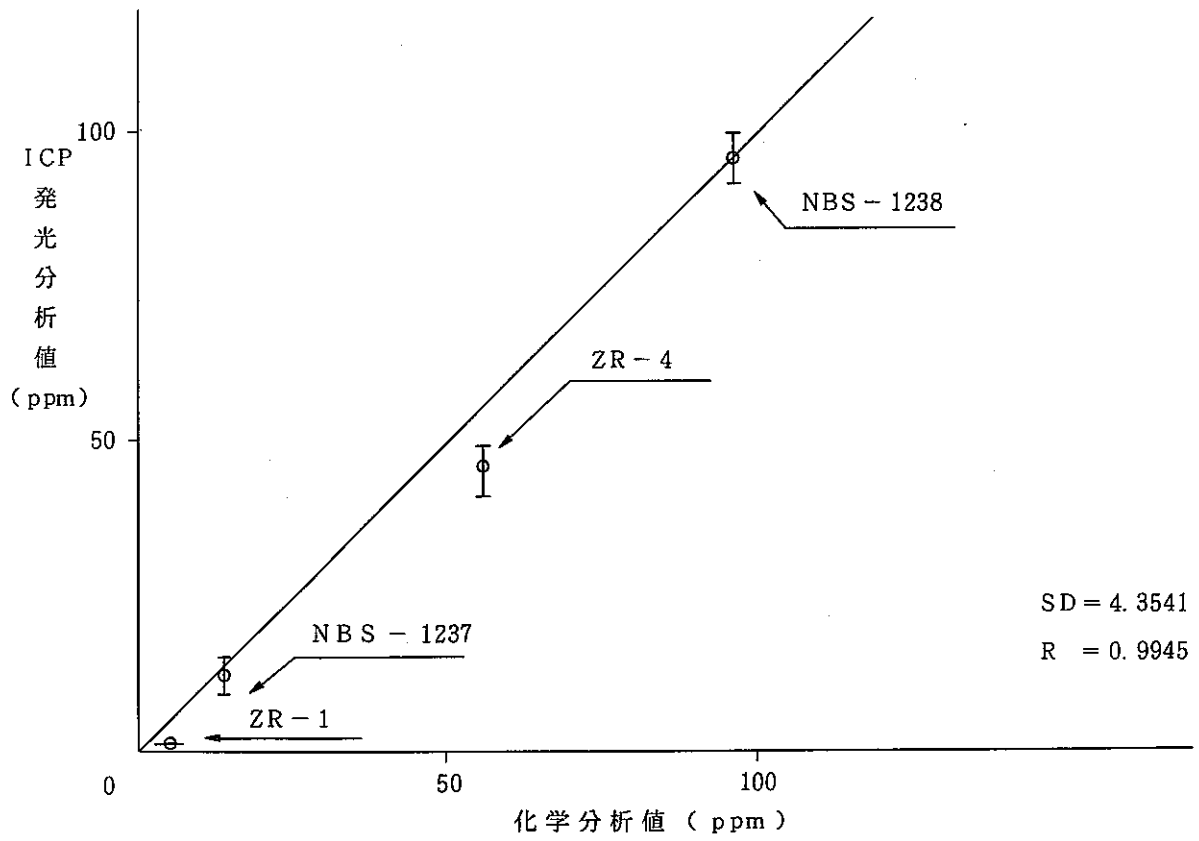


Fig-20 チタンの相関グラフ

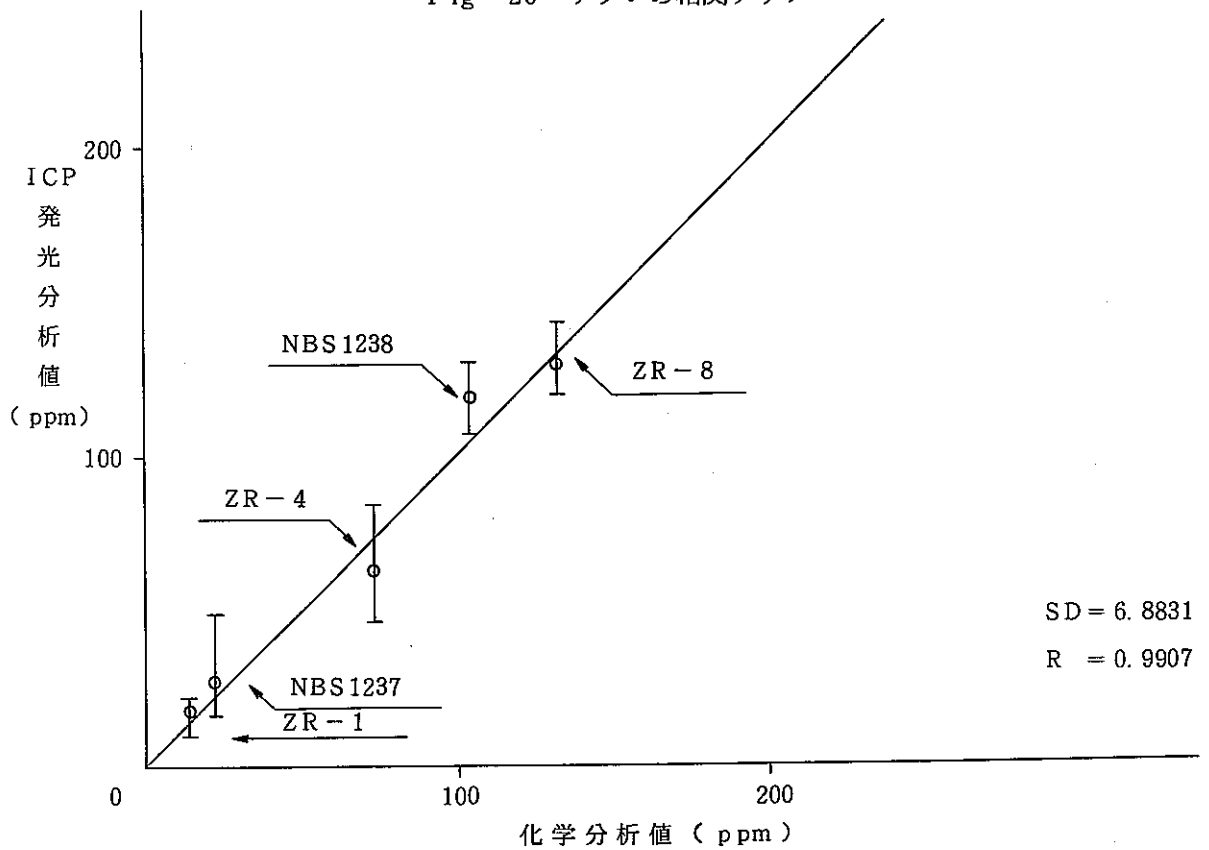


Fig-21 タングステンの相関グラフ

9. 検 討 実 験

9.1 直流プラズマ発光分光分析法によるハフニウムの定量

共同分析に先だち、動燃では直流プラズマ発光分光分析法（DCP発光分析法）によるハフニウムの定量について基礎試験を行い、良好な結果を得たと報告した。

基礎試験では、ハフニウム分析線の選定、ジルコニウムのマトリックス効果、酸濃度の影響及び共存元素の影響等について検討した。また、実試料として動燃のZR-1～ZR-4及びNZ-1～NZ-4を分析し、従来の表示値、並びに神鋼で実施した中性子放射化分析法による分析値との比較を行った。試験の詳細は、参考資料(1)で述べる。

9.1.1 結果及び考察

ハフニウムの分析線は、264.14 nm, 277.34 nm, 282.02 nm, 313.47 nm, 339.98 nmの5本を選定し、Hf単独及びジルコニウム共存溶液について、各波長の0.03～0.05 Åの範囲をスキャンして、スペクトル間の分離状況、感度を調べた。その結果、282.02 nm, 313.47 nm, 339.98 nmは、近くに強いジルコニウムの近接線があるため適用は困難であることが分かった。

264.14 nm及び277.34 nmは、Backgroundの上昇はあるが近接スペクトルとの分離状態及び感度は良好である。しかし、277.34 nmは近くに弱いジルコニウムのスペクトルが存在するので、今回の試験では264.14 nmを用いることにした。

酸の影響については、塩酸、ふっ化水素酸について検討した。その結果ICP発光分析法でみられるような顕著な酸濃度の影響は認められなかった。これは、DCP発光分析法の試料導入系ではペリスタルチックポンプが用いられており、試料溶液の導入効率が物理的性状に依存しないからであると考えられる。

ジルコニウムのマトリックス効果は、バックグラウンド強度の増加が主であり、ジルコニウム存在量に比例してハフニウムのスペクトル強度が増加するため、マトリックスマッチングによる補正が必要であり、また試料の採取量も一定とする必要があることが分かった。

共存元素の影響については、ニオブ-ジルコニウム合金分析への本法の適用を考慮し、ニオブの影響を検討した。その結果ハフニウム2 µg/mlに対して、ニオブ300 µg/mlまでの影響は認められず、ニオブ-ジルコニウム合金への本法の適用が可能であることが分かった。

実試料として分析したZR-1～ZR-4及びNZ-1～NZ-4の分析値は、表示値に対してZR-1～ZR-4で6～13 ppm, NZ-1～NZ-4では2～26 ppm程度の低値を得た。相対標準偏差（RSD）はZR-1～ZR-4で0.82～9.35%, NZ-1～NZ-4で1.42～4.88%であり、従来のJIS法と比較しても良好であった。また、ZR-1～ZR-4の分析値は神鋼で実施した中性子放射化分析法による値と極めて良好な一致が得られた。

DCP発光分析法及び放射化分析法によるハフニウム分析結果

(ppm)

試料	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4	NZ-1	NZ-2	NZ-3	NZ-4
DCP発光分析法	78	122	166	202	59	108	155	190
放射化分析法*)	78	122	171	202	65	111	152	191
					66	113	156	195

*放射化分析法の上段は、Hf標準溶液を下段はJAERI Z-12を基準とした分析値である。

9.1.2 まとめ

直流プラズマ発光分光分析法によるハフニウムの直接定量法では、ジルコニウムのマトリックスマッチングを行うことにより、極めて高い精度でハフニウムを定量できる事が分った。また、その定量値は、中性子放射化分析値と良好な一致が見られ、信頼性の高い分析法である事が確認された。

9.2 中性子放射化分析法によるハフニウムの分析

神鋼では熱中性子放射化分析法によるジルコニウム合金中のハフニウム定量法を検討した。

この方法は、中性子放射化分析法の精度と正確さを改善するために検討されたものであり、中性子放射化分析法における標準試料及び分析試料のマトリックス組成と幾可学的効率を一定にし、その精度と正確さを向上させるための新しい試料前処理法として、ガラスビード法を適用したものである。本法の詳細は、別添の参考資料(2)に記述する。

9.2.1 結果及び考察

方法の概要は、Fig-22に示すように、ジルコニウム合金試料約25mgを空气中で加熱して灰化した後、希釈剤ならびに融解剤として、熱中性子吸収断面積が小さく、かつガラス化しやすい $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 系の混合融剤(配合比10:10:5:2)を加え、黒鉛るつぼ中で1400~1500℃に加熱して球形に近い均質なガラスビードを調製する。

一方、検量線用標準試料としては、酸化ハフニウムの一定量を酸化ジルコニウム(Hf:約2ppm以下)で適宜希釈、混合したものをを用い、これに混合融剤を加えて分析試料の場合と同様に操作して標準用のガラスビードとした。

これらをTRIGA-II型原子炉(立教大学)で放射化した後、Ge(Li)半導体検出器付きの4000チャンネル波高分析器を用いて放射化された ^{181}Hf の γ 線を測定し、ハフニウムを定量する。

熱中性子放射化分析法によるZR-1~ZR-4, NZ-1~NZ-4及びNBS-1234~NBS-1239のハフニウムの定量値をTable-18に示す。この結果から、本法によるハフニウムの定量値はIDMS法及びICP発光分析法による定量値と良く一致していることが分かった。

9.2.2 まとめ

熱中性子放射化分析法は、分析時間及び分析コストの面で難点はあるもののハフニウムの基準定量法となりうる有効な分析手段と思われる。

神鋼では、ガラスビード法の他にろ紙法による中性子放射化分析も検討しているが、この方法によるハフニウムの定量値も良好な結果が得られている。Table - 18中のNZ-1～NZ-4のハフニウム定量値は、ろ紙法によるものである。

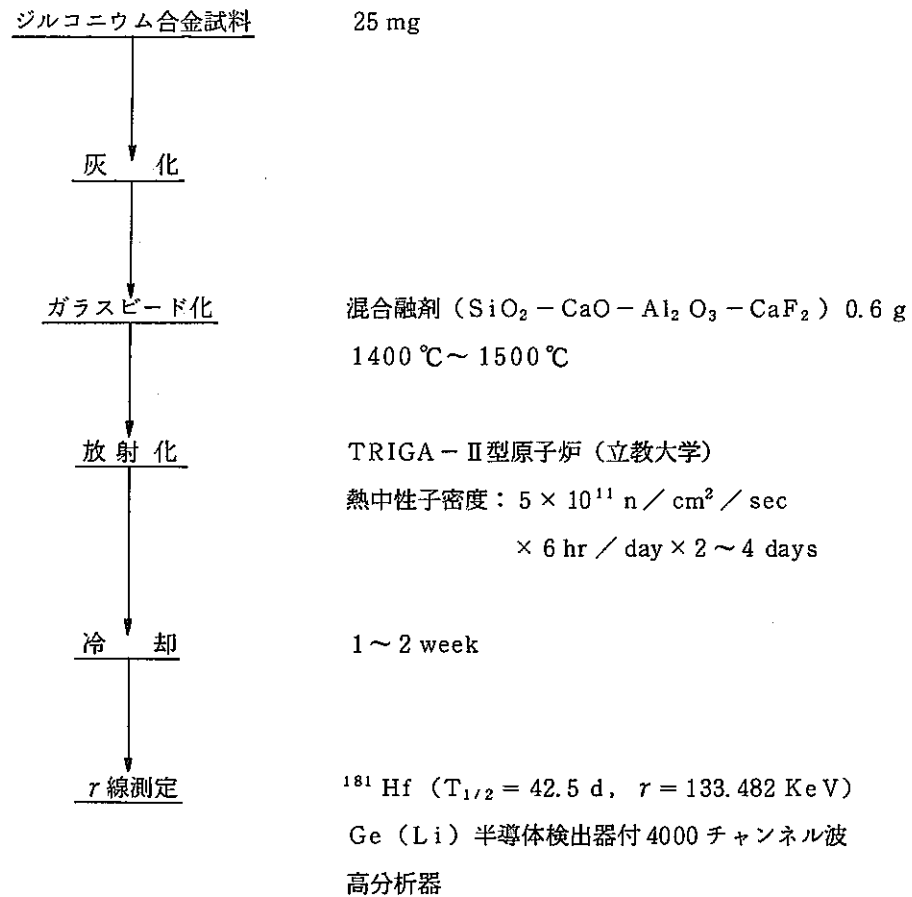


Fig - 22 中性子放射化分析法によるハフニウムの定量方法

Table - 18 中性子放射化分析法によるハフニウム定量結果

(ppm)

標準試料	表示値	放射化分析法	ICP発光分析法	IDMS法(原研)
ZR-1	84	78	77	
ZR-2	129	122	119	
ZR-3	182	171	168	
ZR-4	213	202	203	
NZ-1	85	65 (66)	67	
NZ-2	126	111 (113)	122	
NZ-3	157	152 (156)	161	
NZ-4	204	191 (195)	195	
NBS-1234	46 ± 3	49	46	48
NBS-1235	95 ± 5	94	95	97
NBS-1236	198 ± 6	201	204	205
NBS-1237	31 ± 3	34	31	33
NBS-1238	178 ± 6	180	187	185
NBS-1239	77 ± 4	82	76	79

()内JAERI Z-12基準の定量値

9.3 蛍光X線分析法によるハフニウムの定量

動燃と神鋼では、蛍光X線分析法によりジルコニウム合金中のハフニウムを精度よく定量する方法を検討した。

この方法は、イットリウム(Y)フィルターや共存元素の重回帰補正によりハフニウム定量におけるS/N比の向上及びバラツキの減少を図るものであり、動燃では、従来の酸化物ブリケット法（PNC SN 841-76-04）及び金属試料直接測定法にYフィルターを適用し効果を確認した。また、神鋼ではYフィルター法の他に、共存元素の重回帰補正を行うことにより、バラツキの減少に効果を得た。

9.3.1 結果及び考察

動燃では、蛍光X線分析法によるハフニウムの定量におけるYフィルターの効果を確認するため、ZR-1～ZR-4及びNZ-1～NZ-4の共通試料を酸化物ブリケット試料に調製し、この試料を4社に配布して共同分析を行った。結果の詳細を参考資料(3)に示す。

ハフニウムの共同分析の結果、共通試料のハフニウム定量値は、いずれも表示値に対して低値を示した。また、この定量値に分析所間差は認められなかった。しかし、動燃のYフィルターを使用したハフニウムの定量値は、Yフィルターを使用しない場合の定量値に対して極端な差が認められ、しかもこの値は、ICP分析値及び放射化分析値に一致した値である。また、検量線の正確さを表す δd （回帰値と表示値の差の標準偏差）は、Yフィルターを使用しない場合の8.2～10.2 ppmに対して、Yフィルターを使用すると1.4～3.4 ppmと3～6倍に改善され、これが定量値の差に寄与するものと考えられる。このYフィルターの効果について、動燃では一次X線からジルコニウムK吸収端より短い波長のX線を取り除くことによって妨害線の除去に効果があると報告した。さらに、動燃と神鋼では金属試料直接測定におけるYフィルターの効果を確認する実験を行い、酸化物ブリケット試料と同様に金属試料においてもYフィルターはS/N比の向上に効果があることを確かめた。この実験結果の詳細は、参考資料(4)及び(5)に示す。

この参考資料(5)の報告の中で神鋼は、ハフニウムの定量におけるYフィルターの効果について次のように評価している。

検量線の δd の減少は、Yフィルターの使用によってバックグラウンド強度が減少し、その結果S/N比が向上したためのものであり、これはYの質量吸収係数がHf L β_1 線の励起に寄与する波長域よりもバックグラウンド強度に寄与する波長域の方が大きいことによるものと考えられる。すなわち、Yフィルターによってバックグラウンド強度に寄与する1次X線は、Hf L β_1 線の励起に寄与する1次X線よりも強く吸収されるため、相対的にHf L β_1 線の強度が大きくなり、結果的にS/N比が向上したものである。また、神鋼ではジルコニウムとジルコニウム合金のバックグラウンド強度の差に起因するバラツキを軽減するため、合金元素の中で最も含有率の高いすずについて重回帰を行ってバックグラウンドを補正したところ δd が減少したと報告した。さらに、

この補正の効果は、Yフィルターを用いない場合は、いっそう顕著であった。この概要を参考資料(6)に示す。

9.3.2 まとめ

酸化物ブリケット試料の蛍光X線分析法では、Yフィルターによる効果が顕著に認められた。この方法によるハフニウムの定量値は、ICP発光分析法及び中性子放射化分析法による定量値と良く一致しており、信頼性の高い値と考えられる。

また、蛍光X線分析による金属試料直接測定法においては、試料の組成によってバックグラウンド強度の影響を受けることが考えられる。しかし、これらについてもYフィルターの使用や重回帰補正を行えば、より信頼性の高い定量値が得られることが分った。

9.4 ハフニウム 264.14 nm に対するクロムの影響

神鋼では、ICP発光分析法におけるハフニウム 264.14 nm に対するクロムの発光線の重なりによる影響を調査し、クロム 264.13 nm の重複によってハフニウムが正の妨害を受ける事を確認した。しかし、同様の試験を行った住金では、クロムの妨害は無視できる程度であると報告しており、使用する分光器によってクロムの近接線の影響の度合に差が認められた。また、住金鋼管では分光器と出口スリット間に迷光防止マスクを設置することにより、クロムの影響の度合を $1/2 \sim 1/4$ に軽減できると報告した。試験結果を参考資料(7)~(9)に示した。

9.5 イットリウム内標準法の効果

動燃では、ICP発光分析法によるジルコニウム合金の分析におけるイットリウム(Y)内部標準法の効果について、(1)マトリックス濃度、(2)硫酸濃度をパラメータとして、クロム、ニッケルについてその補正効果を検討した。

その結果、試料溶液中の硫酸濃度の変動並びに試料採取時のジルコニウム量の変動による定量値のバラツキ補正に効果が認められた。この報告の中では、試料溶液の硫酸濃度の変動幅 $\pm 0.36 \text{ N}$ における測定誤差が約 $1/2 \sim 1/4$ に減少し、また、試料溶液中のジルコニウム濃度の変動幅 $\pm 0.02 \text{ g Zr} / 50 \text{ ml}$ における測定誤差が約 $1/2$ に減少した。これは、試料溶液中の各元素の発光強度(I_1)に与える硫酸及びジルコニウムの影響と一定量加えた内部標準元素Yの発光強度(I_s)に与える影響が等価である場合に、次式によって真の発光強度(I)を得ることができるからである。

$$I = \frac{I_1}{I_s}$$

検討結果を参考資料(10)~(11)に示した。

9.6 ZR-1の鉄及びZR-4のチタンの再分析

第1回と第2回共同実験において明らかとなったZR-1の鉄及びZR-4のチタンに関する、

ICP分析値と表示値との差の原因を確認するため、動燃と神鋼において検討試験を行った。その結果は、次の通りである。

動燃では、この試料について、鉄は1.10-フェナントロリン吸光光度法（JIS H-1654）で、チタンはチオシアン酸TOPO抽出吸光光度法（JIS H-1662）で定量を行った。その結果、ZR-1の鉄の定量値はICP分析値と一致した値が得られ、従来の表示値よりも低値を示した。この原因は明らかでないが、従来の表示値が真値よりも高値であったことが推定され、今後JIS分析法による表示値の見直しが必要である。

ZR-4のチタンについては、JIS分析法による定量値と表示値とに有意な差は認められず、ICP発光分析法による定量値との差は、分析法に起因する差であるものと結論づけられた。従来、TOPO法においては、タニタル、ニオブなどの共存成分の影響を受けるとの報告があり、分析法を含めてチタン表示値の見直しが必要である。一方、陽イオン交換分離-ICP発光分析法と直接ICP発光分析法の両者の定量値は、良く一致していることから、今回のICP分析値がより信頼性の高い値と考えられる。

神鋼では、この2試料について蛍光X線分析法により鉄及びチタンの定量を行った。その結果、JAERI Z-11～Z-14を基準とした定量分析において、鉄は低濃度であるために有意差の判断は難しいものの、チタンについてはICP分析値と一致した値が得られた。

以上の結果から、ZR-1の鉄及びZR-4のチタンについては、ICP分析値が、より信頼性の高い値と考えられ、今後は、これらの2元素の表示値見直しのための共同研究が必要である。

検討結果を参考資料(12)～(13)に示した。

10. 結 論

共同実験の結果、ICP（DCP）発光分析法によるハフニウム並びに合金成分としての、すず、鉄、クロム、ニッケルの定量に日常分析法あるいは基準分析法としての十分な実用性が確かめられた。また、不純物成分の定量においては、合金成分の分析と同程度の精度、正確さを得ることは困難であるが、コバルト、マンガンなどの一部の元素に実用性が認められ、今後の研究、改良のための基礎データを得ることができた。

この共同実験を通じて得られた知見は、次の様に要約される。

- (1) ICP発光分析法におけるハフニウムの定量下限は、4～20 ppmであり、ジルコニウム合金管のハフニウムの規格値を保証する分析法として、十分満足できるものである。一方繰返精度は現行JIS法の2～4倍に改善され、本法による定量値は、ハフニウムの基準分析法として推奨されているIDMS法や参考法として提案された、熱中性子放射化分析法、Yフィルターを用いた蛍光X線分析法による定量値と良好な一致が見られ、信頼性の高いデータと考えられる。

JIS法及び蛍光X線分析法により表示値が決められている動燃の標準試料ZR-1～ZR-4並びにNZ-1～NZ-4は、本法による定量分析の結果4～18 ppm程度高値の偏りをもっていた事が確認されたため、今回の結果をもって表示値を修正することになった。

- (2) ICP発光分析法による、すず、鉄、クロム、ニッケルの定量における繰返し精度は、いずれも3.0%以下であり、現行JISと比較しても遜色のないものであった。また、その正確さは、現行JIS法による定量値と良好な一致が見られた。

本法で用いたY内部標準法は、ICP発光分析法におけるジルコニウムのバックグラウンド及び硫酸濃度の変化による発光強度の変動を抑制する効果がある事を明らかにした。

- (3) 不純物成分の定量では、微量域における定量であるために精度、正確さ共に合金成分の定量と比較して劣る。特にタングステンは、誤差が大きく、分析線の選定やS/N比向上のための研究が必要であると考えられる。しかし、コバルト、マンガン、モリブデン、ニオブ、チタンの5元素は、各社分析所間の誤差も少く、化学分析値との一致も良好なので、今後の試験検討によって日常分析法としての適用が十分可能であると考えられる。

以上の様に、ICP分析法は、繰返し精度、正確さ、操作の容易性、迅速性など現行のJIS分析法と比較しても優れた点が多い。また、本法による場合、同一試料溶液で多元素の定量が可能であり、マルチチャンネルの分析装置を用いれば、一層迅速性が増すことになる。しかし、本法の適用に当っては、高純度ジルコニウムの入手が必須条件であり、特に前処理の容易性を考慮すると金属ジルコニウムが好ましい。共同実験においては日鉱製とJMC製の酸化ジルコニウムを用いているが、通常ジルコニウム中には鉄が200～700 ppm程度含有されていると言われており、今回は、この酸化ジルコニウム中の鉄、クロム、ニッケルを各社分析所で定量し、ICP分析値を補正している。

このように、本法で用いるベース用ジルコニウムは、純度の高いものが要求され、鉄の他にも、特

にハフニウム等の含有量が極めて低いジルコニウムを選定入手し、その不純物含有量を正確に分析して用いる必要がある。

なお、ICP（DCP）発光分析法によるジルコニウム及びジルコニウム合金の成分定量方法については、日本原子力研究所の「核燃料・炉材料等分析委員会」においても検討が行われ、ハフニウムはJISの定量方法として認定され、すでにJIS H 1667-1986（ジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウムの定量方法）が制定されている。また、すず、鉄、クロム、ニッケルの定量方法についてもJIS化の方向で鋭意検討が進められている。

最後に、今回の共同実験及び成果報告書の執筆に当り分析への協力、並びに貴重な情報の提供、ご助言を頂いた三社分析技術研究会の関係者各位に深く感謝の意を表します。

11. 参 考 文 献

- 1) 不破敬一郎, 原口敏恭: ICP 発光分析, 化学の領域, 増刊127号, 南江堂
- 2) 水池 敦, 河口広司: 分析化学概論, 産業図書
- 3) 3社分析技術研究会成果報告書: ジルコニウム合金の分析法(IV)(動力炉・核燃料開発事業団)
- 4) 核燃料, 炉材料等分析委員会: 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共同実験, JAERI-M 85-028 (日本原子力研究所)
- 5) 同上: 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルカロイ中の合金成分定量の共同実験, JAERI-M 85-194 (日本原子力研究所)
- 6) 能登善徳: ICP実用化の研究, 第1報ジルコニウム及びジルカロイ中のハフニウムの定量(日本鉱業)
- 7) 神戸製鋼技報: Vol.35 No.4 October 1985 (神戸製鋼)
- 8) TECHNICAL REPORT #307: dc Plasma Emission An Analytical Technique (Spectra Metrics)

参 考 资 料

参考資料(1)

DCP 発光分析法によるジルコニウム
合金中のハフニウム定量法の検討

動 燃

1. 目 的

3社分析技術研究会で表示値を決定したZR-1~ZR-4,NZ-1~NZ-4社内標準試料の表示値を見直すため、分析法の再検討を行なった。

2. 装置及び試薬

2.1 装 置

発光分光分析装置：SMI製直流プラズマ発光分光分析装置

Spectra Span III B

分 光 器：0.75 mツエルニターナー型分光器

回 折 格 子：エシエル型回折格子

波 長 範 囲：1900~8000 Å

光 源：直流アルゴンプラズマ

測 光 時 間：10秒

2.2 試 薬

- 1) HF (46%)：試薬特級品
- 2) HCl : 試薬特級品
- 3) Hf 標準溶液：酸化ハフニウム 0.295 gを白金るつぼにとり、HF (46%) 3 mlを加えてサンドバスで加熱溶解したのち conc HCl 20 mlを加え、水で 250 mlポリメスフラスコにメスアップした。(1 mg Hf/ml)
- 4) Zr 標準溶液：酸化ジルコニウム 6.754 gを白金るつぼにとり、HF (46%) 15 mlを加えてサンドバスで加熱溶解したのち、conc HCl 20 mlを加え、水で 250 mlポリメスフラスコにメスアップした。(20 mg Zr/ml)

3. 基礎条件の検討

3.1 分析線の選定

スペクトル線の検討はSMIのDCP発光分光分析波長表を参考に、Hf単独及びZrを共存させた溶液についてその波長の近辺0.03~0.05 Åをスキャンしてスペクトルの分離状況を検

討した。尚、共存 Zr 量は実試料のサンプリング量を 1 g とし 100 ml メスフラスコにメスアップしたときの含有量より 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ とした。

各波長についての検討結果を Table 1 にまた各々のピークスキャン状況を Fig. 1 ~ 5 に示した。

Table 1

波 長 (Å)	検 討 結 果
2641.4	Zr が 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存すると、Background は上昇 感度……有、近接線……無
2773.4	Zr が 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存すると、Background は上昇 感度……有、近接線……有
2820.2	Zr が 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存すると、Background は上昇 感度……有、近接線はないが、近くに高い Background の山あり
3134.7	Zr が 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存すると、Background は上昇 感度は弱い。強い近接線があるため Zr が 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存すると分析不可
3399.8	Zr が 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存すると、Background は少し上昇 感度……有、強い近接線 (Zr 線) ……有

以上より Background の上昇はあるが、近接線もなく波形も良好で感度の良い 2641.4 (Å) の線が最も良好な分析線であると考えられる。

3.2 スリット設定

入口スリットは、幅 (Horizontal) が 25, 50, 100, 200 (μ) に、又高さ (Vertical) が、100, 200, 300, 500 (μ) に設定できる。Fig. 6 の結果よりスリット幅を広げると感度が良くなる反面、バックグランドノイズも大きくなり、幅 100 (μ) 以上では検量線が描けない。又 Fig. 7 の結果よりスリット高さを小さくすると感度が低下する。以上よりスリット設定は『25 (幅) × 500 (高さ) (μ)』とした。

3.3 酸の影響

Hf 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に対して conc HCl, HF (46%) の量を変化させてその影響を検討した (Fig. 8)。その結果、実験の濃度範囲内では酸 (HCl, HF) による影響はなしと考えた。

3.4 Zr の影響 (1) (バックグランド補正装置 DBC-33 を使用して補正を行なった)

Hf 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に対して共存する Zr の量を変化させた場合、Hf が Zr により、どの程度影響を

受けるかを検討した。また、バックグラウンド補正した場合影響はどうなるかを検討した。 Fig. 9～12の結果より

・ Zrの影響を受けやすい線

$$2641.4(\text{\AA}) > 3399.8(\text{\AA}) > 2820.2(\text{\AA}) > 2773.4(\text{\AA})$$

・ 補正が難しい線

$$2641.4(\text{\AA}) > 2820.2(\text{\AA}) > 2773.4(\text{\AA})$$

※ 3399.8(Å)の線は、Zr 5000 (μg/ml) までは他のスペクトル線に比べ、最も補正が良好であるがZr 10000 (μg/ml) では補正できない。

以上の結果より、ZrはHfに強い影響を及ぼすことがわかる。バックグラウンド補正装置を用いるにしても補正指示(Hi, Lo設定)などマニュアル操作の難しい点があり、極微量成分の定量には、直接発光分光分析法は適さないと考えられる。そこで実試料の定量に当っては標準溶液に試料溶液相当量のZrを添加し、マトリックスの影響を補正する方法を検討した。以下に検討結果を示す。

3.5 Zrの影響(2)

3.4の結果より、ZrはバックグラウンドとしてHfに強い影響を及ぼすため、実試料の定量に当っては標準溶液にジルコニウムを添加してマトリックスを等しくする必要がある。そこでマトリックスとしてのZrをどの程度添加すればよいかを検討した。

Fig. 13にマトリックスとしてのZr濃度を5000 (μg/ml) 付近で変化させた場合(実試料のサンプリングを0.5 gとし、100 mlにメスアップしたとき約5000 μg/mlのZrが含まれる)そのときのZrがHfにどの程度影響を及ぼすかを示す。また、Table 2にそのときの測光強度を示す。

Table 2

Hf 濃度	Zr 濃度	Hf の測光強度
2	4500	1395
2	4800	1425
2	4850	1429
2	4900	1427
2	4950	1423
2	5000	1426
2	5050	1466
2	5100	1468
2	5150	1468
2	5200	1450
2	5500	1490

※ 濃度の単位は μg/ml

Zr : 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) のときの測光値のバラつきをみると 10 回測光で、

$$\text{平均測光強度 } I_{10} = 1426 \quad \sigma = 10.5$$

であった。従って 1426 ± 10.5 の強度は分析装置のバラつき範囲内であるとみてよい。これから判断すると Zr : 4800 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) のときの測光強度 (1425) はこのバラつき範囲内に入っている。以上より、実試料 (ZR, NZ) 中に、Zr が 4800 ~ 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) の範囲に含まれているときは標準溶液には、マトリックスとして Zr を一律 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 添加しておけば、実試料と同条件になるものと判断できる。

3.6 サンプルング量の決定

3.5 の結果より、標準溶液にマトリックスとして、Zr を 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 一律添加して分析する場合、実試料 (ZR, NZ) 中の Zr は 4800 ~ 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) でなければならない。ここで、実試料中の Zr 含有率を Table 3 に示す。

Table 3

試料名	Zr 含有率 (%)	試料名	Zr 含有率 (%)
ZR-1	97.938	NZ-1	97.272
ZR-2	98.054	NZ-2	97.174
ZR-3	98.293	NZ-3	97.167
ZR-4	98.374	NZ-4	97.114

Table 3 の含有率より、サンプルング量を求めると、

$$0.495(\text{g}) < \text{サンプルング量}(\text{g}) < 0.508(\text{g})$$

のとき、実試料中の Zr は、4800 ~ 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) となる。

(ただし 100 ml にメスアップした場合)

3.7 Nb の影響

試料 NZ-1 ~ 4 (2.5% Nb-Zr 合金) の中には、2.5% の Nb が含まれている。今試料を 0.5 g サンプルングし 100 ml にメスアップしたとすると、その中には

$$0.5 \times 0.025(\text{g}) / 100(\text{ml}) = 125(\mu\text{g}/\text{ml})$$

の Nb が含まれる。この Nb が、Hf に影響を及ぼすかどうかを検討した。

Fig. 14 の結果より、Nb は 300 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) までは Hf に影響を及ぼさないと考えられ、実試料の定量に当っては、Nb の影響は考えなくてよいと思われる。

3.8 検量線及び定量下限

これまでの検討をもとに、マトリックスとして 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) の Zr を含んだ標準溶液を用いて、実際に検量線を作成した。また、このとき定量下限も検討した。Fig. 15 は高濃度標準溶液を 10 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) に、Fig. 16 は 5 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) にしたものである。また、定量下限は、ブランクを 10 回測定し、そのバラツキ(σ)の 10 倍をとって計算した。以上より、標準溶液は、精度及

び感度の点から高濃度標準溶液を $10 (\mu\text{g}/\text{ml})$ にし、そのときの定量下限を $0.24 (\mu\text{g}/\text{ml})$ とした。

4. 実試料の定量

4.1 定量操作及び測定条件

以上の基礎実験の結果より、Hf の定量操作を次のようにした。

i) サンプルング

0.495 (g) 以上, 0.508 (g) 以下

ii) 溶解, メスアップ

水数 ml と HF (46%) 3 ml を加え, サンドバス上で加熱溶解 (溶けない場合は, 溶けるまで HF を加えるが, 溶けてからは, 水を加えながら加熱し, HF を除去してできるだけ HF が残らないように) した後, conc HCl 8.3 ml を加え, 水で正確に 100 ml ポリメスフラスコにメスアップする。

iii) 検量線及び定量下限

Hf 0 0.4 2 5 10 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Zr 5000 5000 5000 5000 5000 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

(Zr : 5000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ はマトリックス)

定量下限 : 0.24 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

iv) 測光 (DCP)

Wavelength : 2641.4 (\AA)

Gain : 2

Slit : 25 × 500 (μm)

Time : 10 (sec)

4.2 ZR-1~4 の分析

Fig. 17 に検量線を Table 4 に分析結果を示す。

Table 4

単位 : ppm

	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4
1	73.4	122	169	196
2	74.2	123	163	205
3	86.4	121	165	205
\bar{x}	78	122	166	202
σ	7.29	1	3.05	5.20
RSD	9.35	0.82	1.84	2.57
表示値	84	129	182	213

4.3 NZ-1~4の分析

Fig. 18に検量線をTable 5に分析結果を示す。

Table 5

単位：ppm

	NZ-1	NZ-2	NZ-3	NZ-4
1	59.5	108	164	191
2	61.0	106	150	192
3	55.9	109	152	186
\bar{x}	59	108	155	190
σ	2.62	1.53	7.57	3.21
RSD	4.44	1.42	4.88	1.69
表示値	85	126	157	204

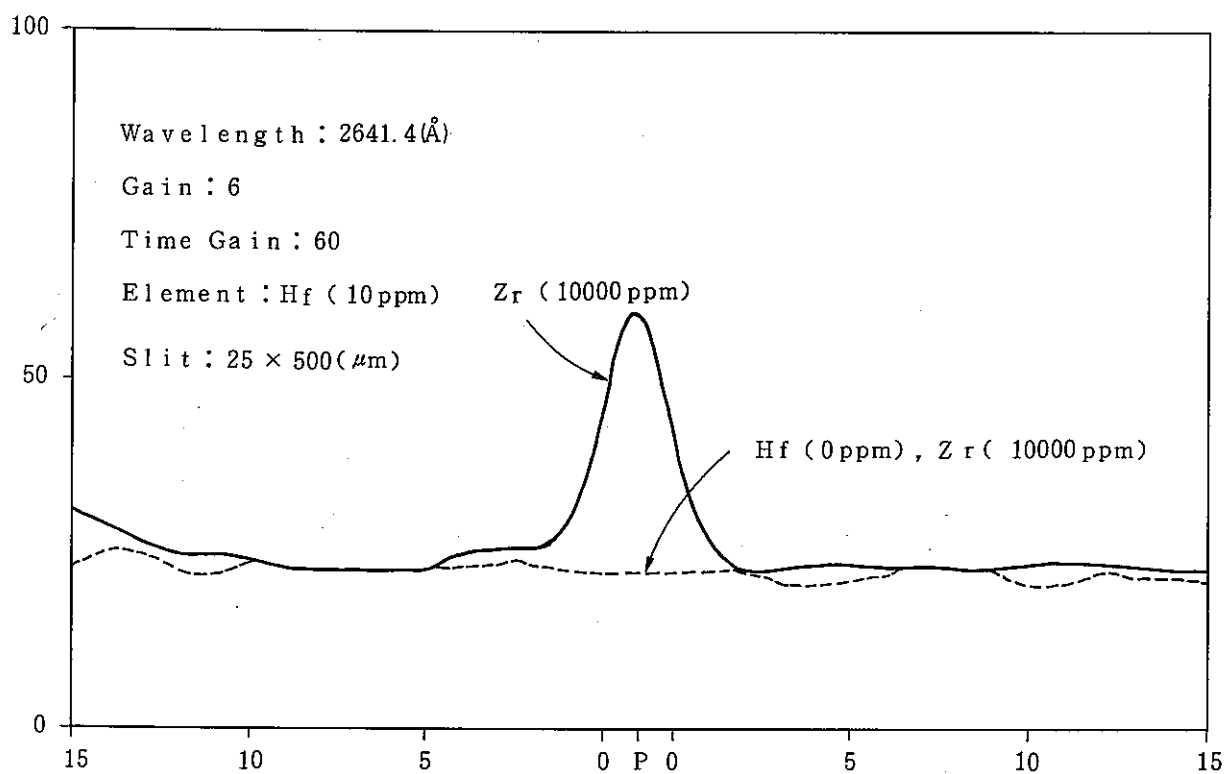
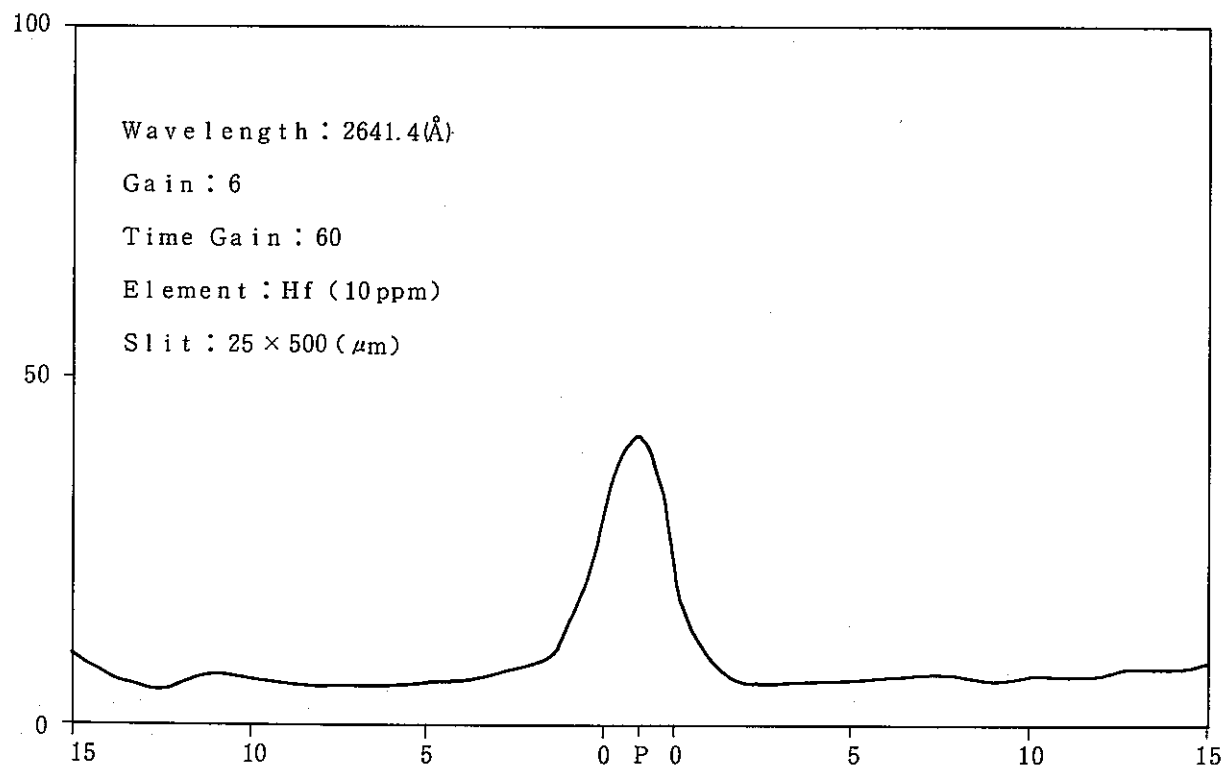


Fig. 1

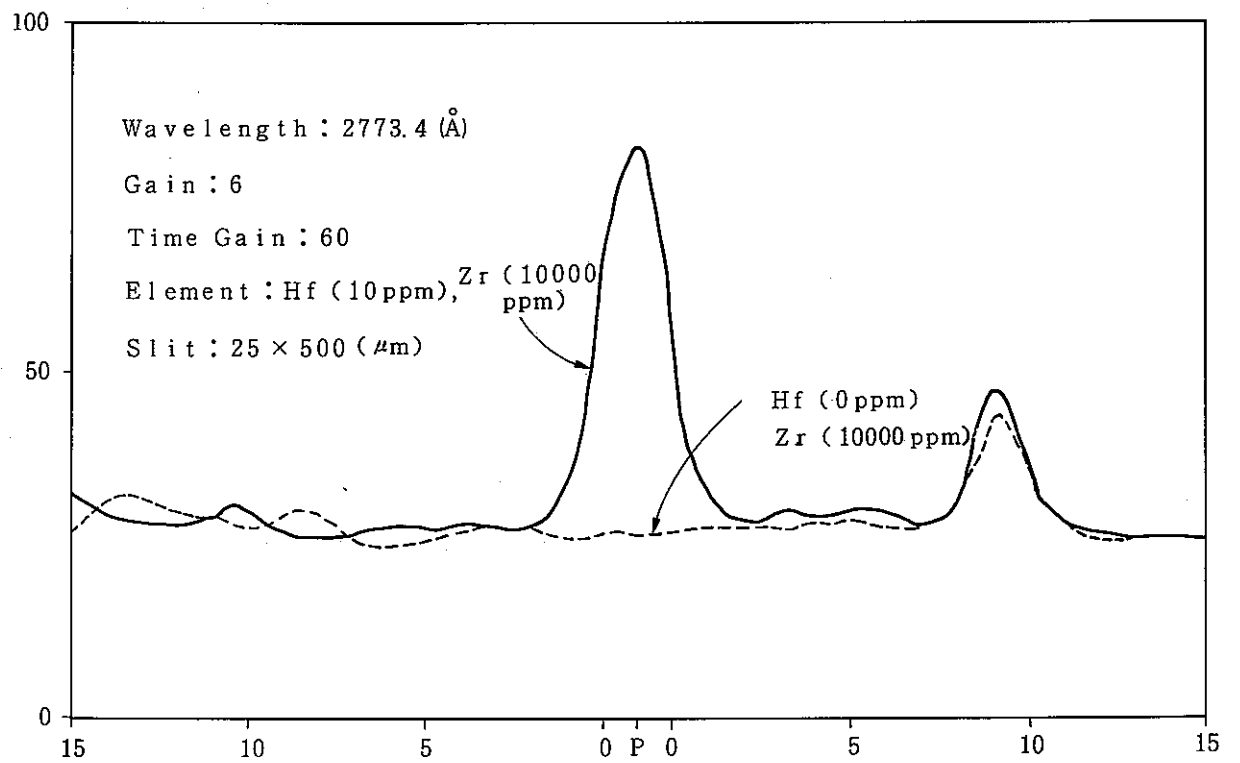
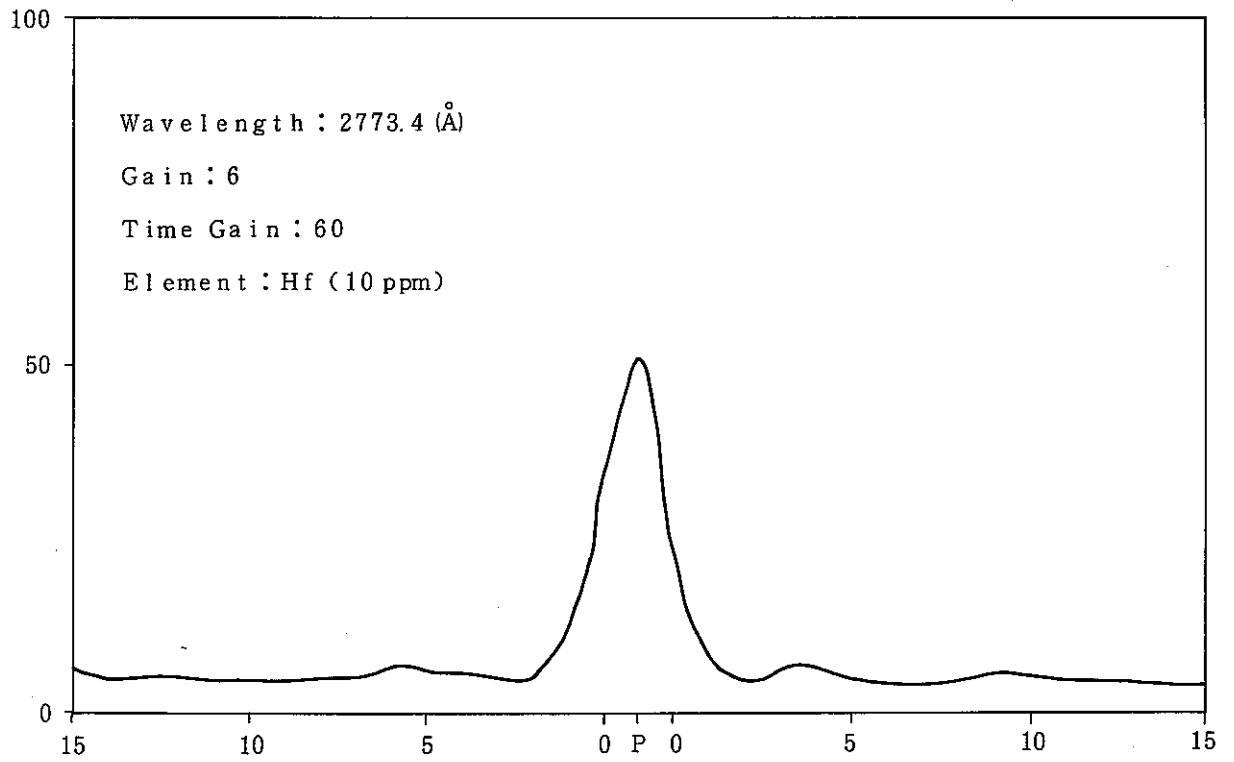


Fig. 2

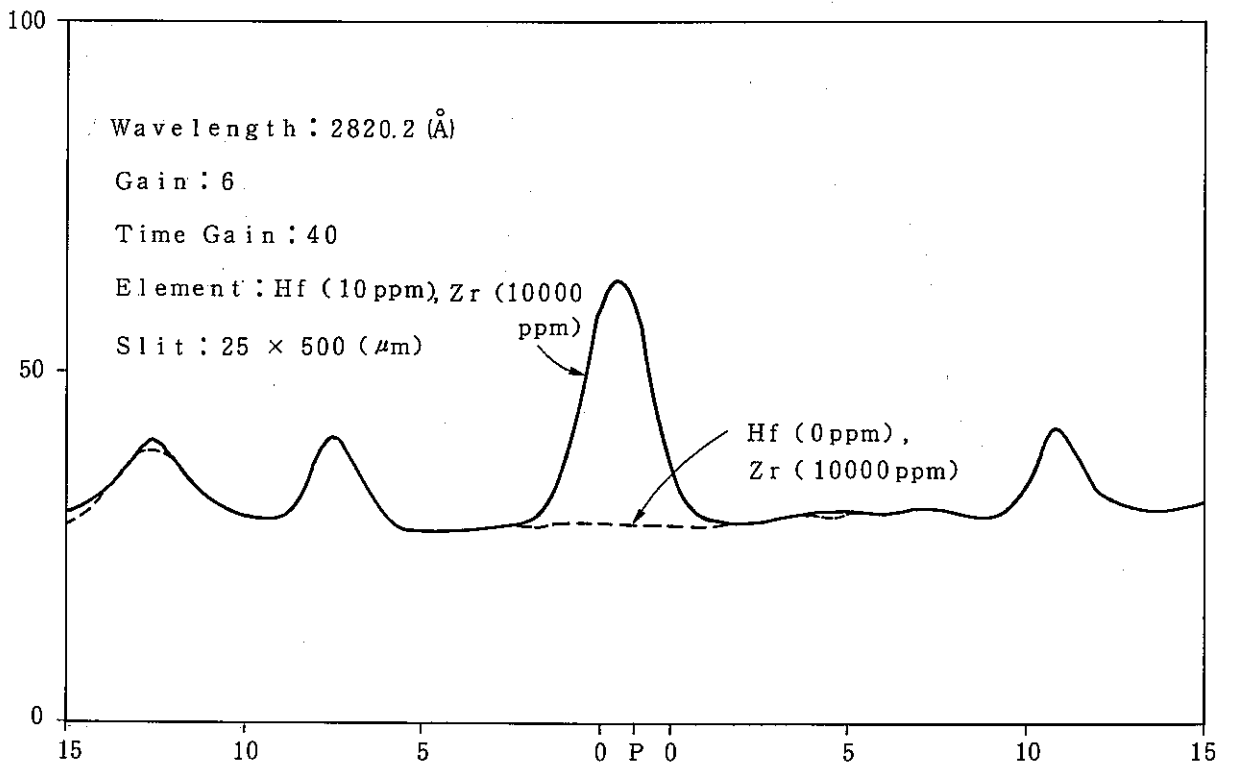
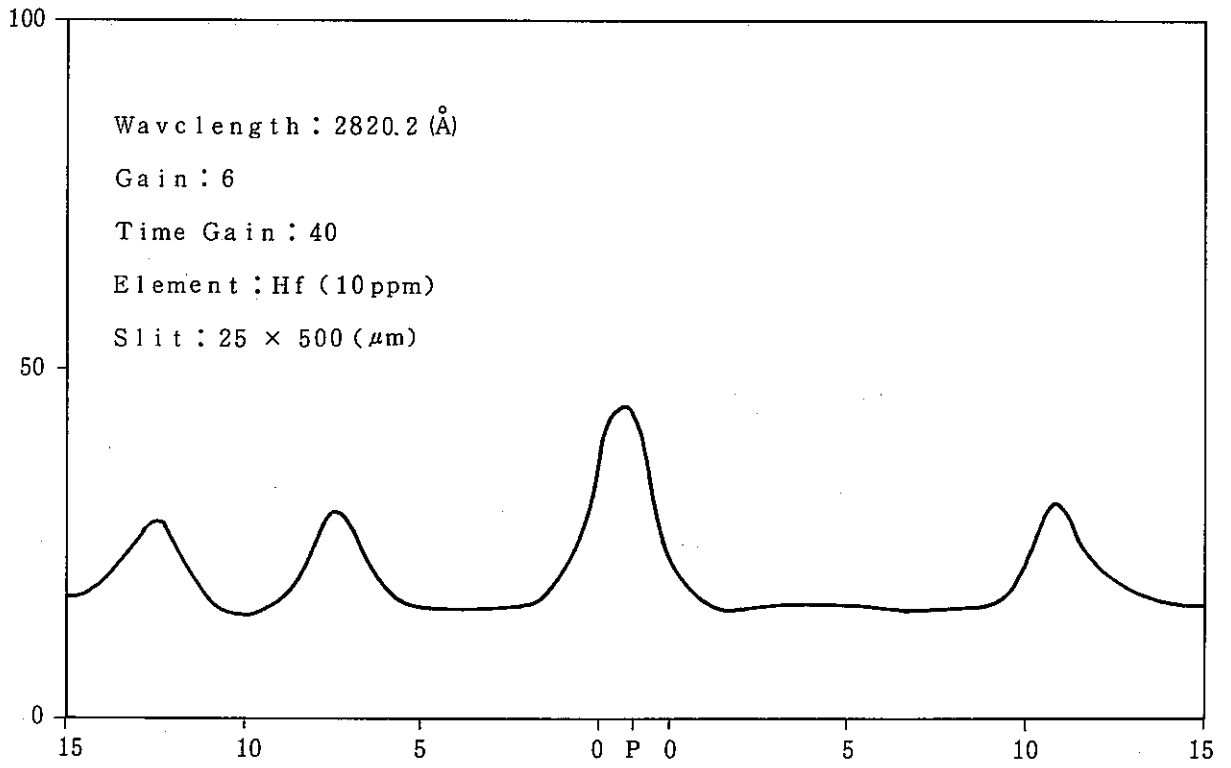


Fig. 3

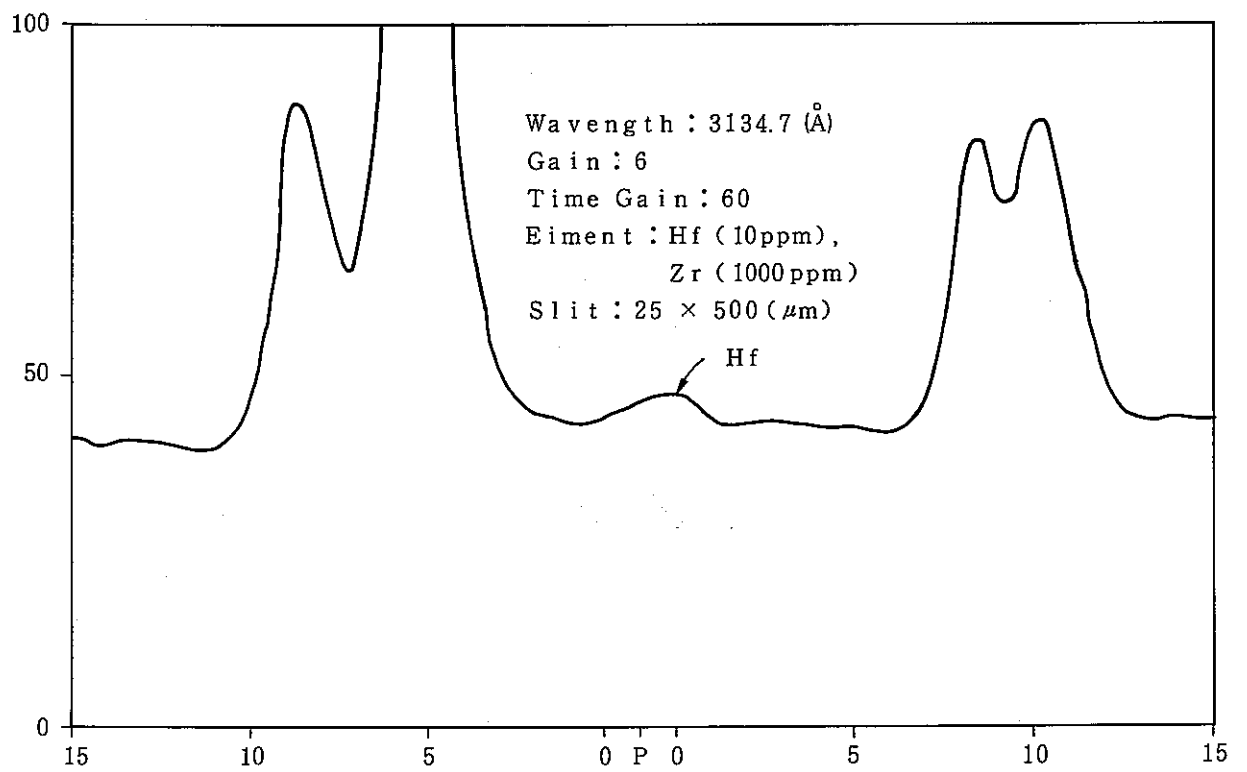
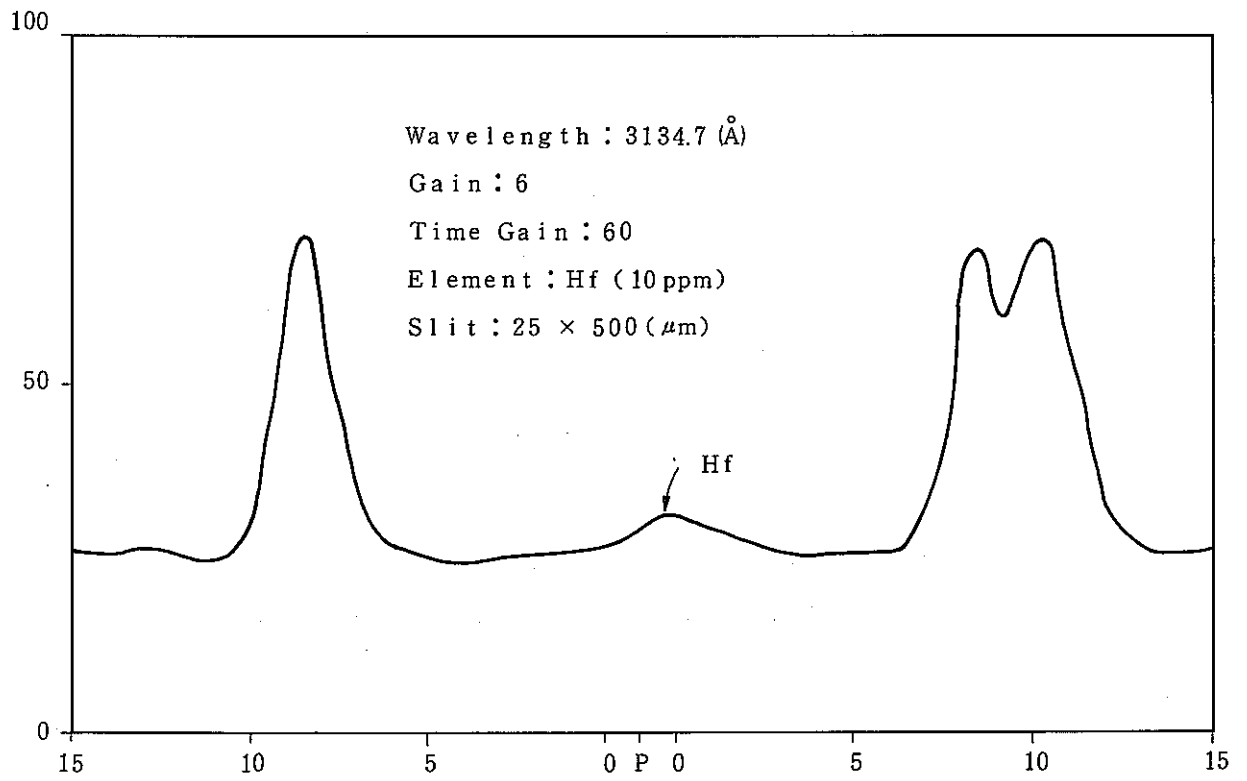


Fig. 4

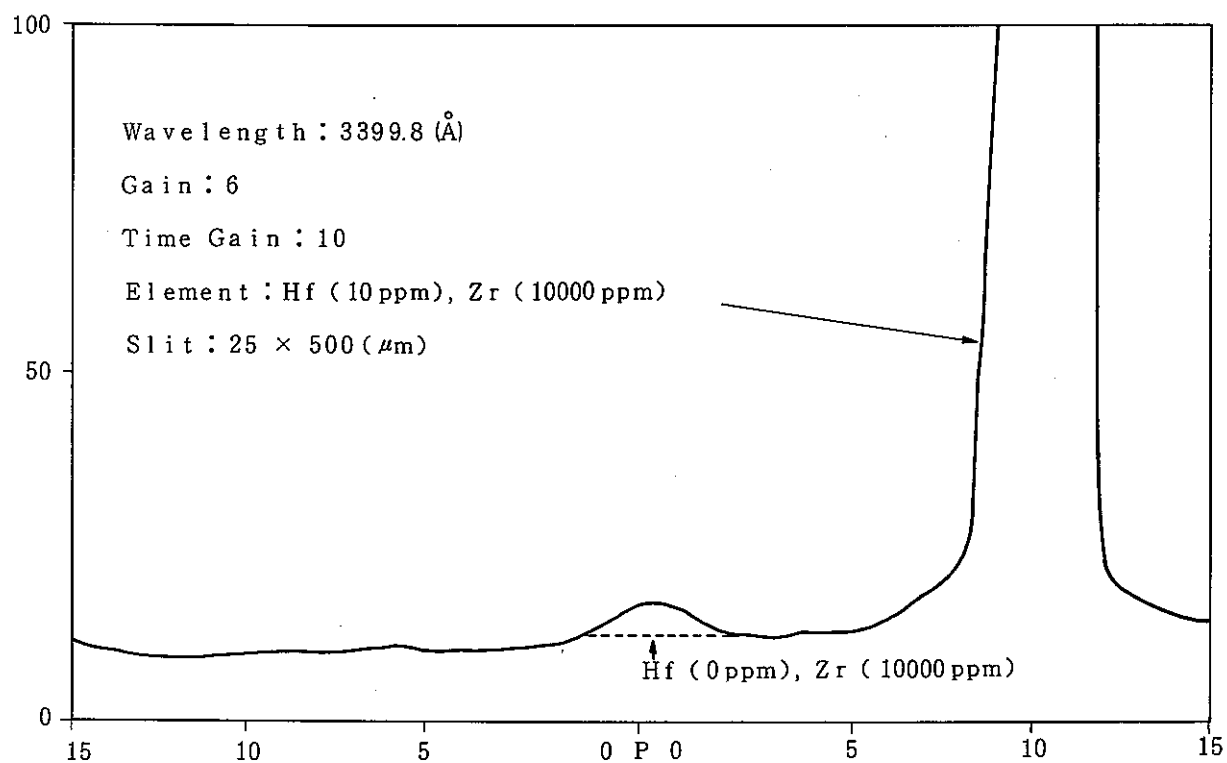
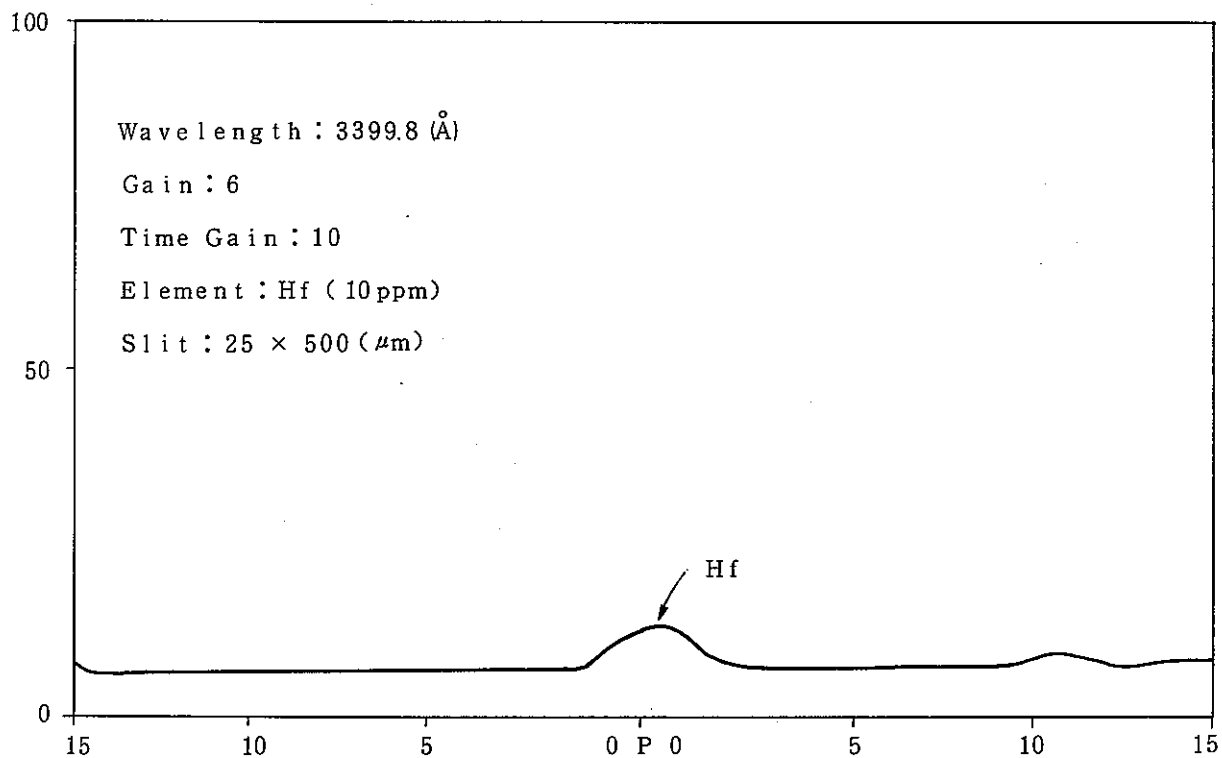


Fig. 5

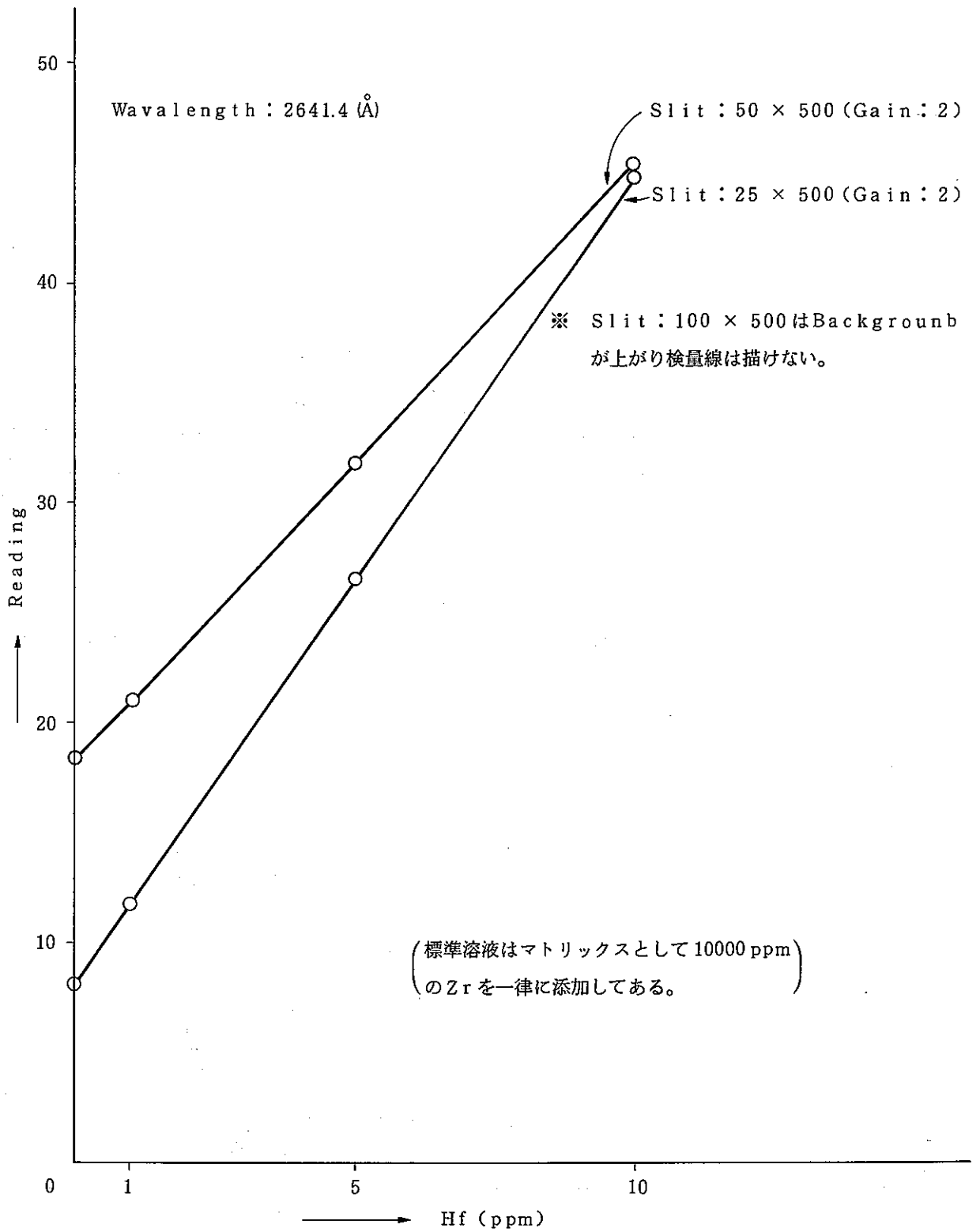


Fig. 6 入口スリット (Horizontal) の比較

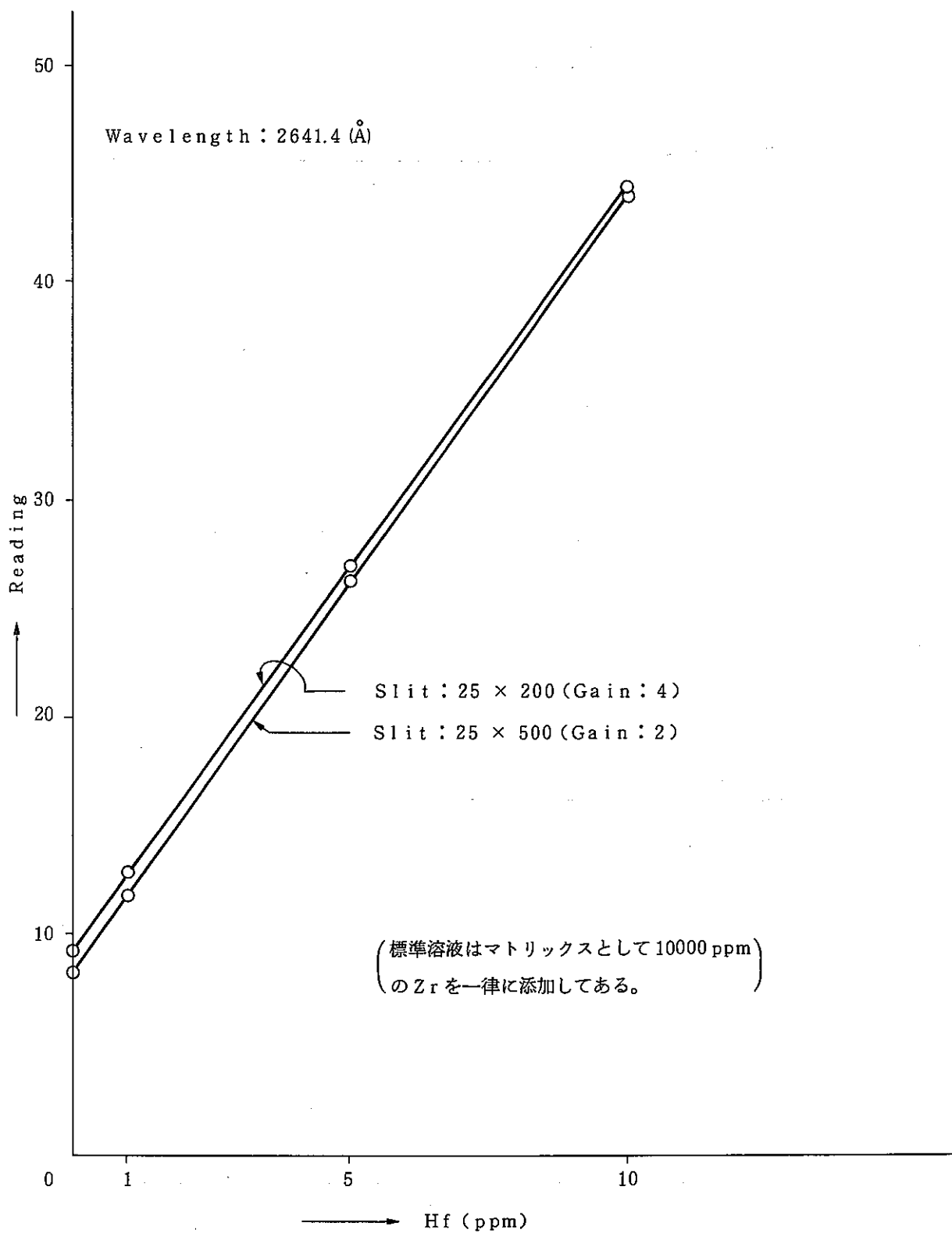
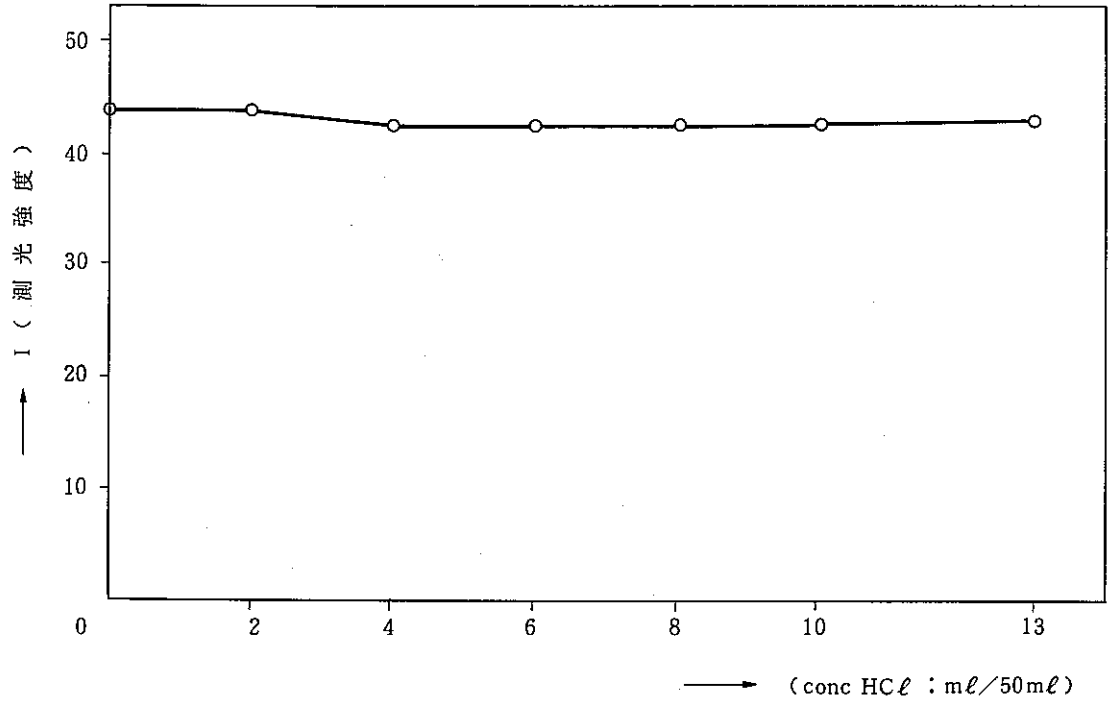


Fig. 7 入口スリット (Vertical) の比較

条件 { Wavelength : 2641.4 (Å)
Gain : 3
Slit : 25 × 500 (μm)

(1) Hf : 10 ppm に対する HCl の影響



(2) Hf : 10 ppm に対する HF の影響

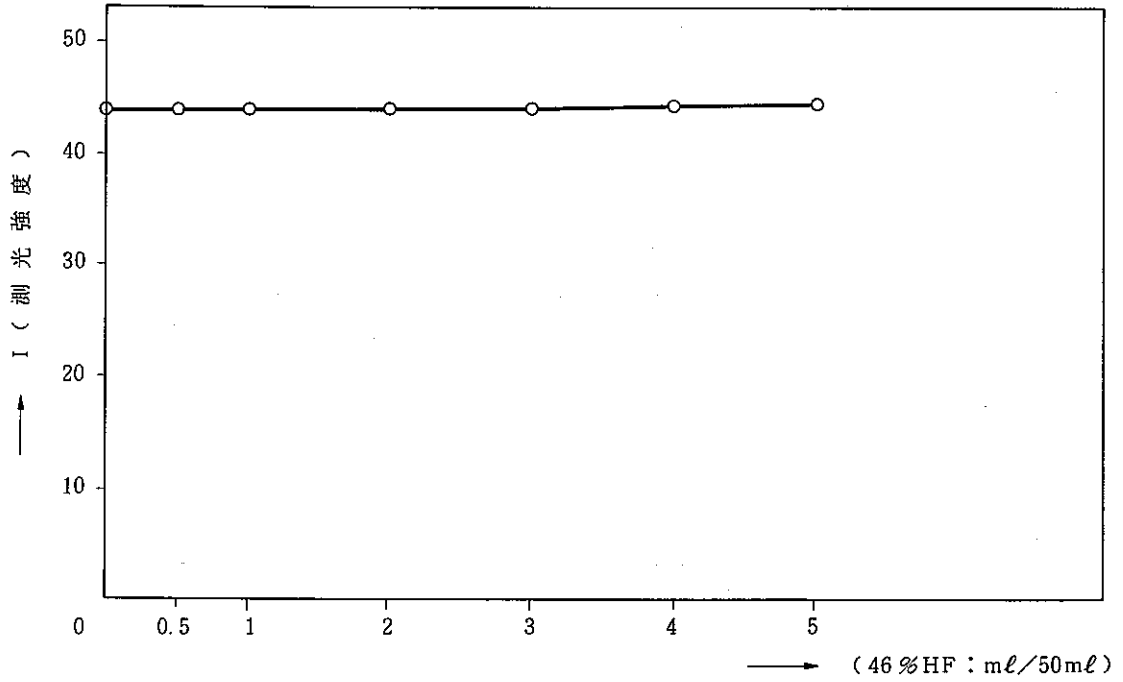


Fig. 8 酸 の 影 響

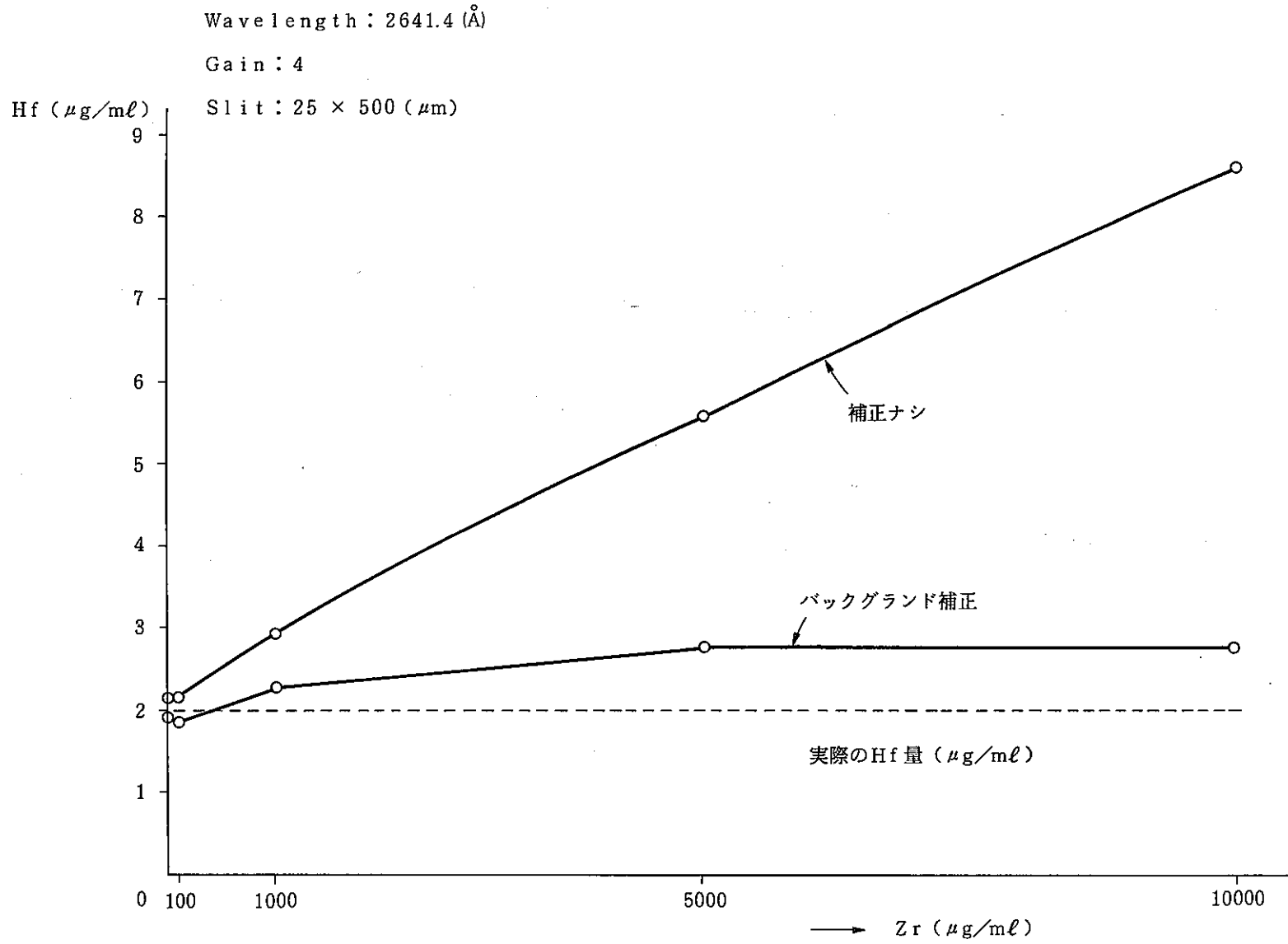


Fig. 9 Zrの影響及びバックグラウンド補正 (2641.4 Å)

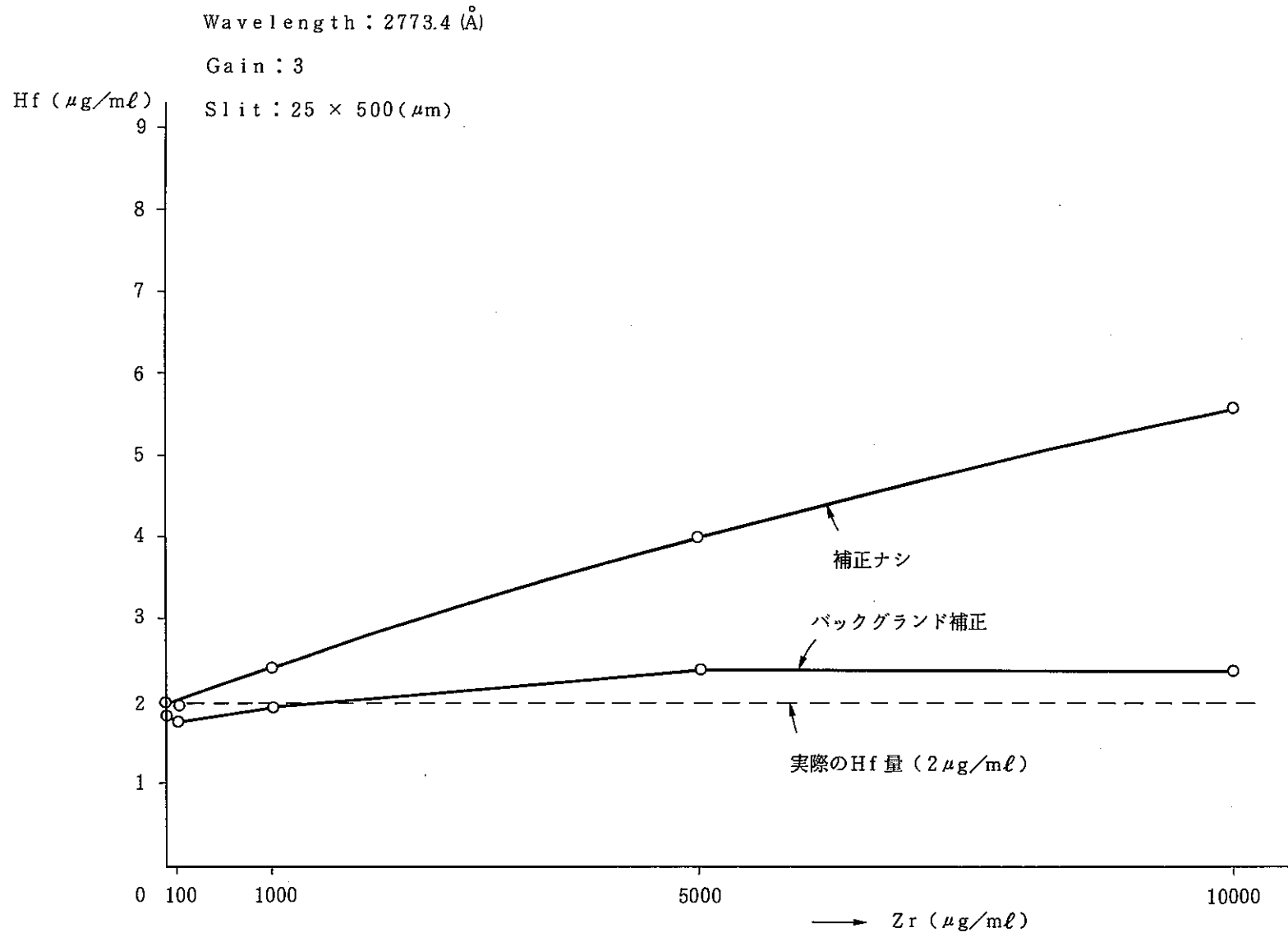


Fig. 10 Zrの影響及びバックグラウンド補正 (2773.4 Å)

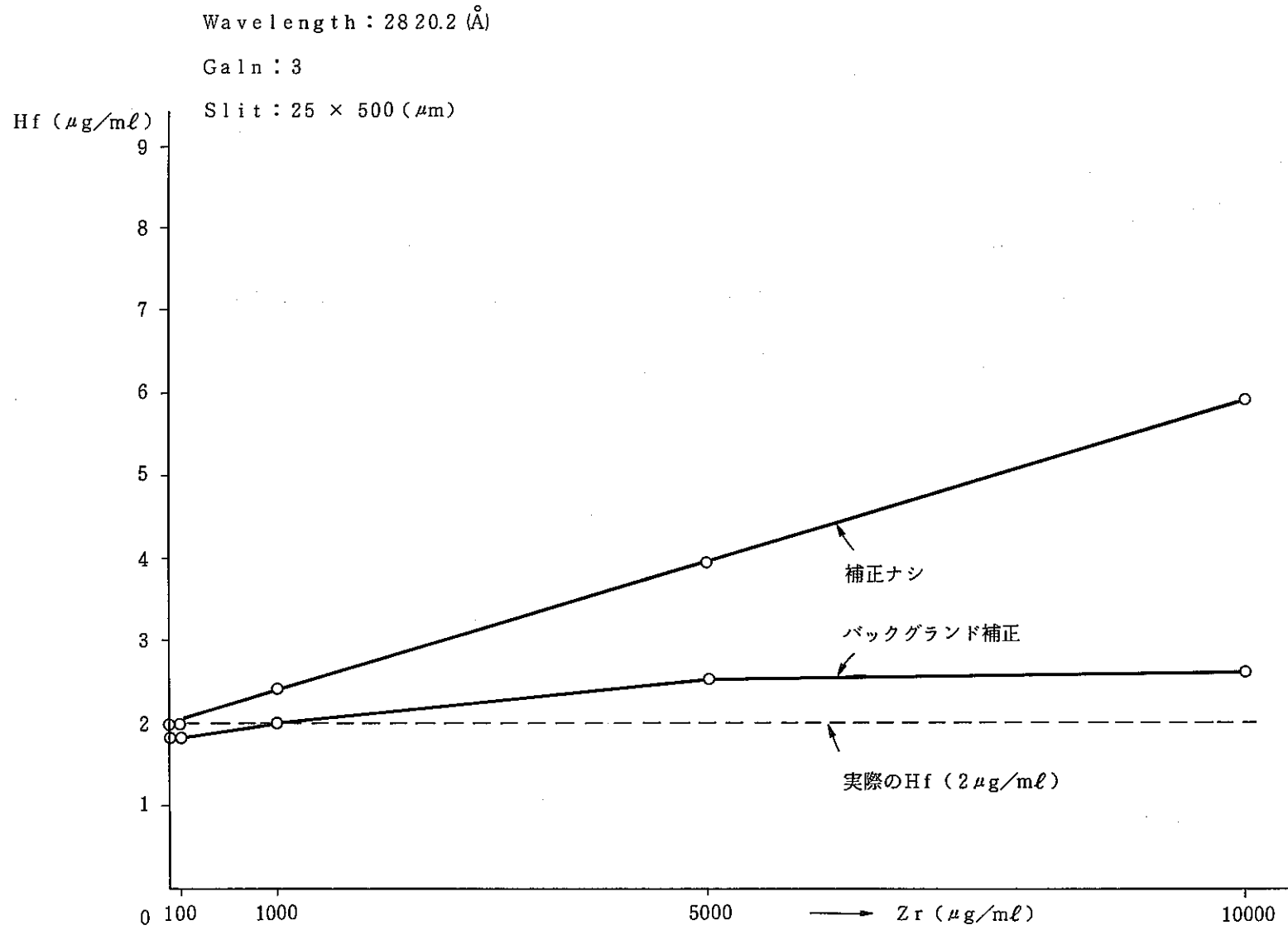


Fig. 11 Zrの影響及びバックグラウンド補正 (2820.2 Å)

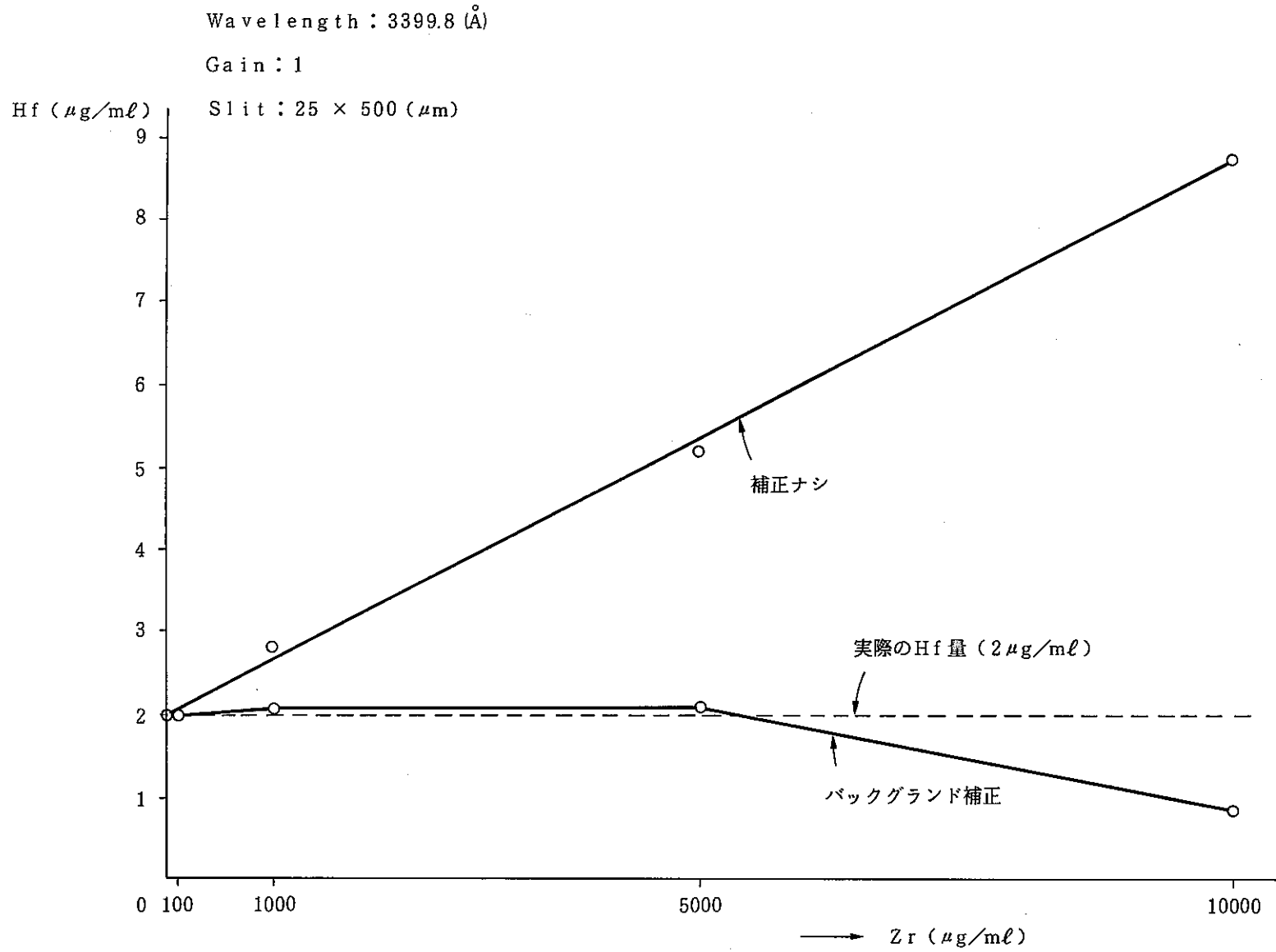


Fig. 12 Zrの影響及びバックグラウンド補正 (3399.8 Å)

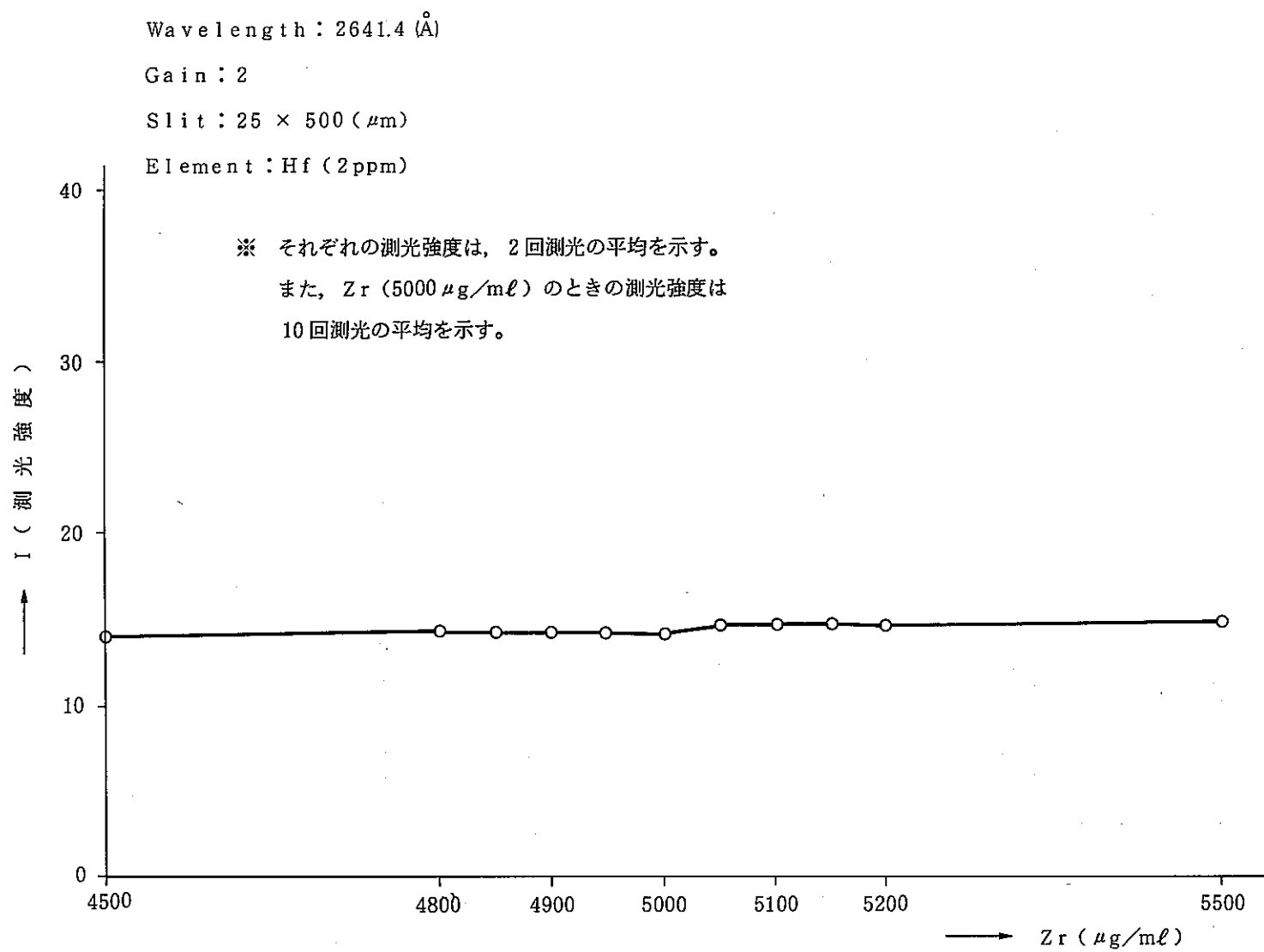


Fig. 13 マトリックス効果

Nbの影響を調べるため、下記のような標準溶液を用いて測光を行った。

	1	2	3	4	5
Hf	2	2	2	2	2
Nb	0	50	100	200	300
Zr	5000	4950	4900	4800	4700

単位： $\mu\text{g}/\text{ml}$

※ Zrはマトリックスとして添加

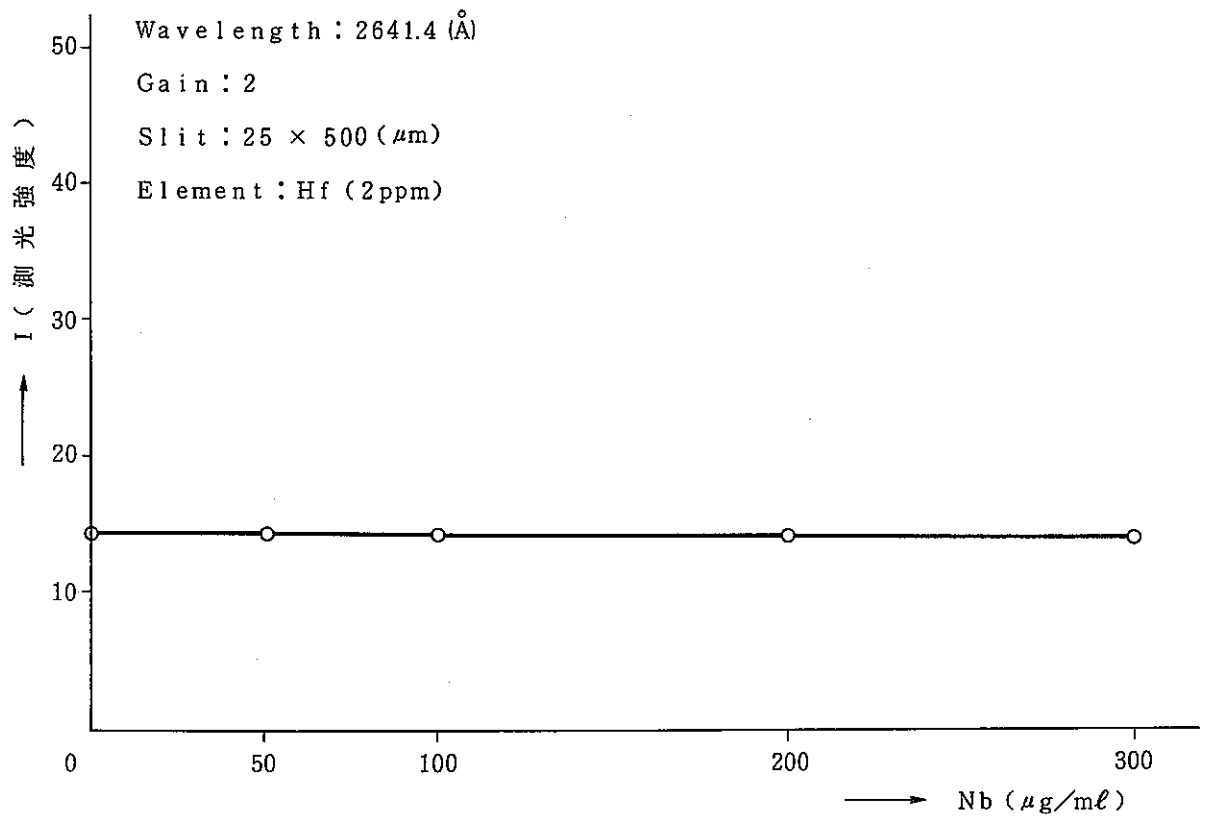


Fig. 14 Nb の 影 響

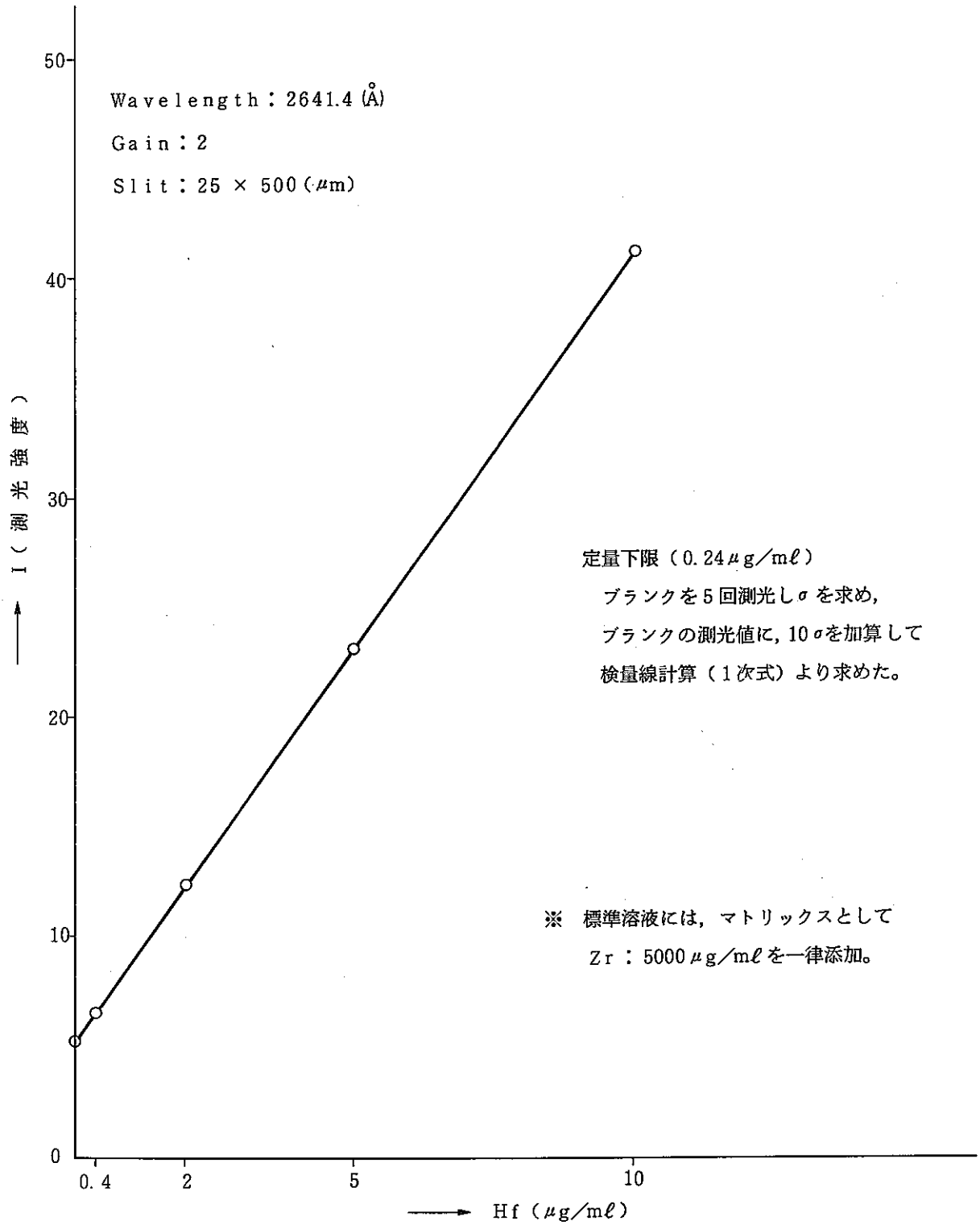


Fig. 15 高濃度標準溶液を10 (μg/ml)にしたときの検量線

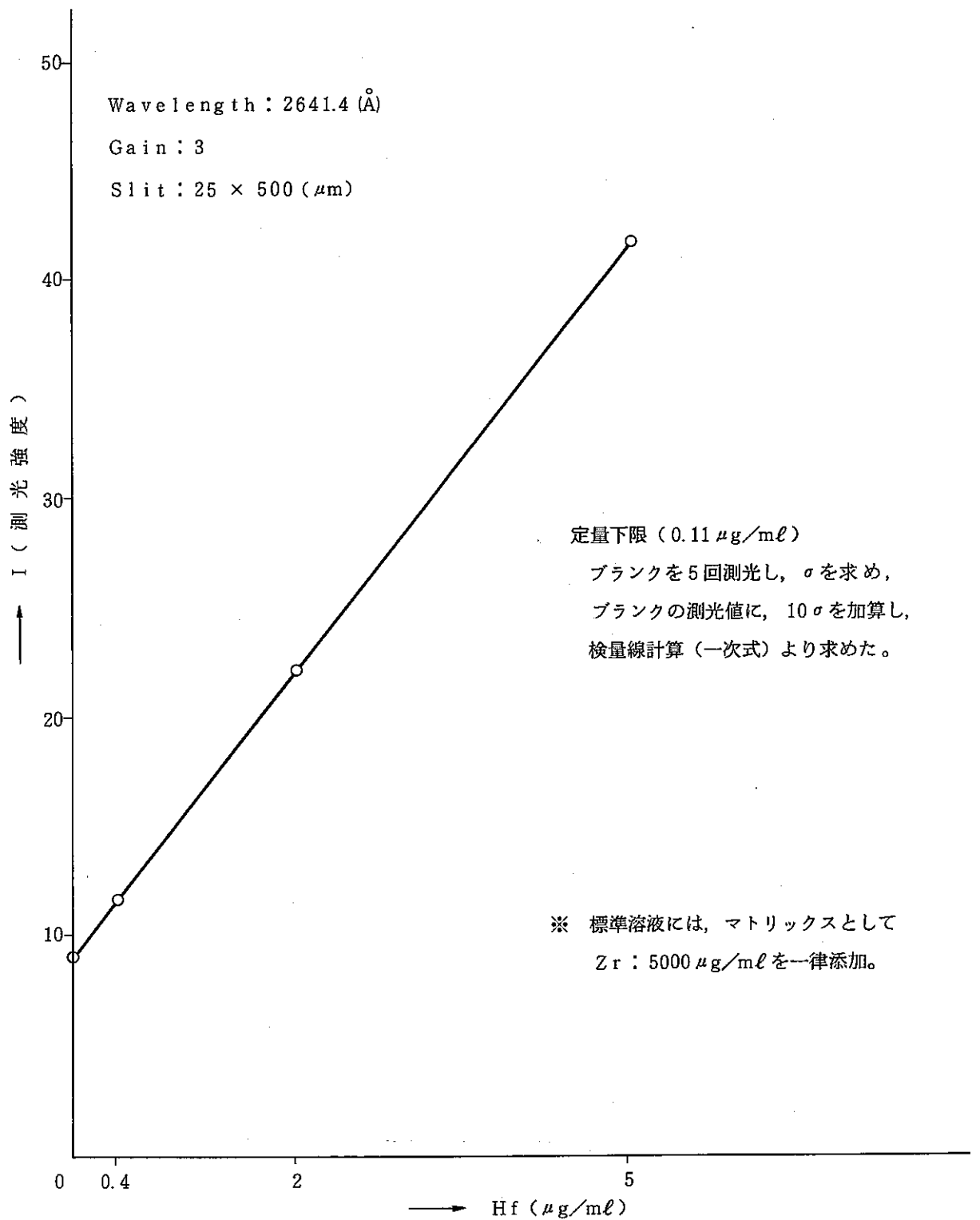


Fig. 16 高濃度標準溶液を5 (μg/ml) にしたときの検量線

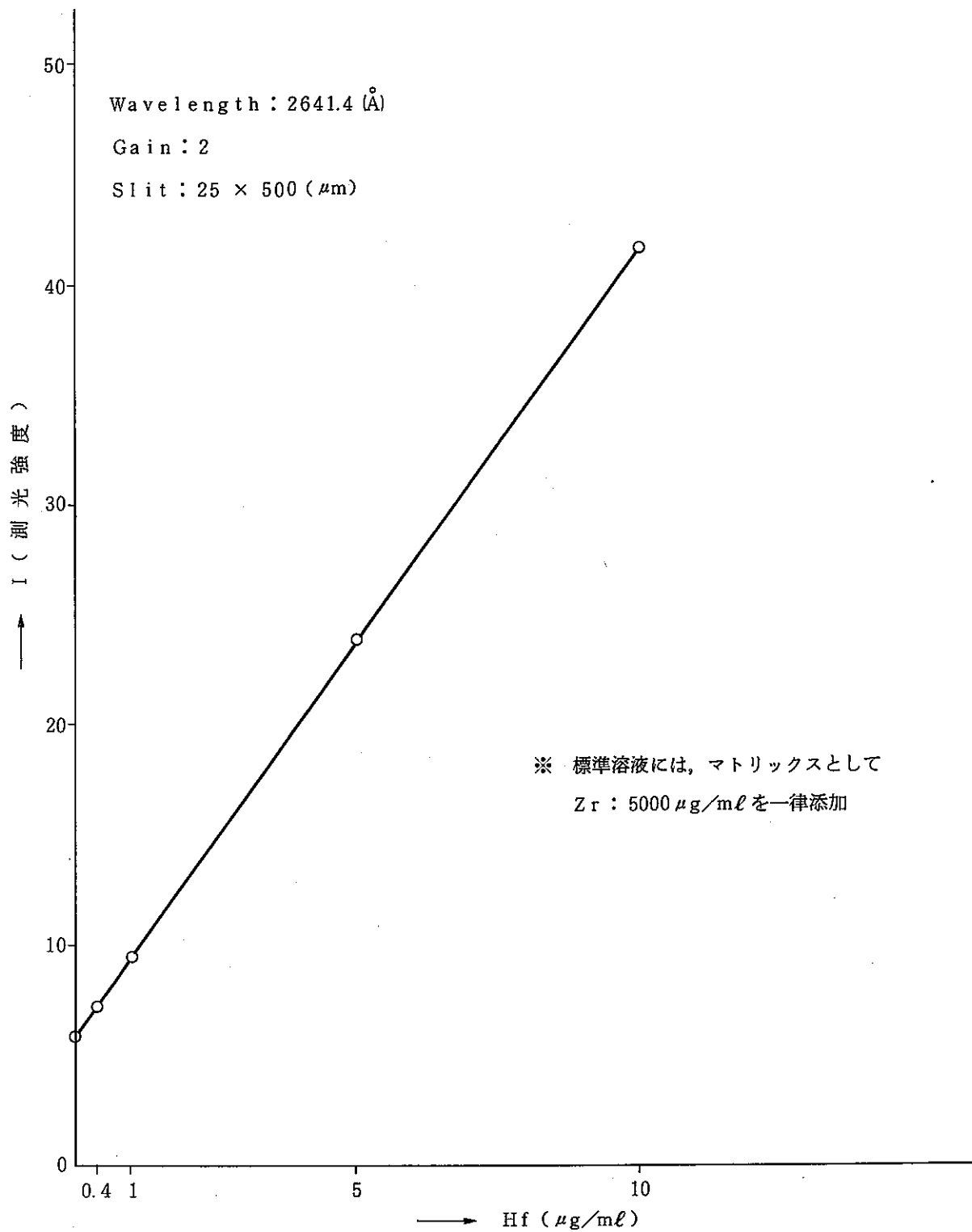


Fig. 17 ZR-1 ~ ZR-4 分析のための検量線

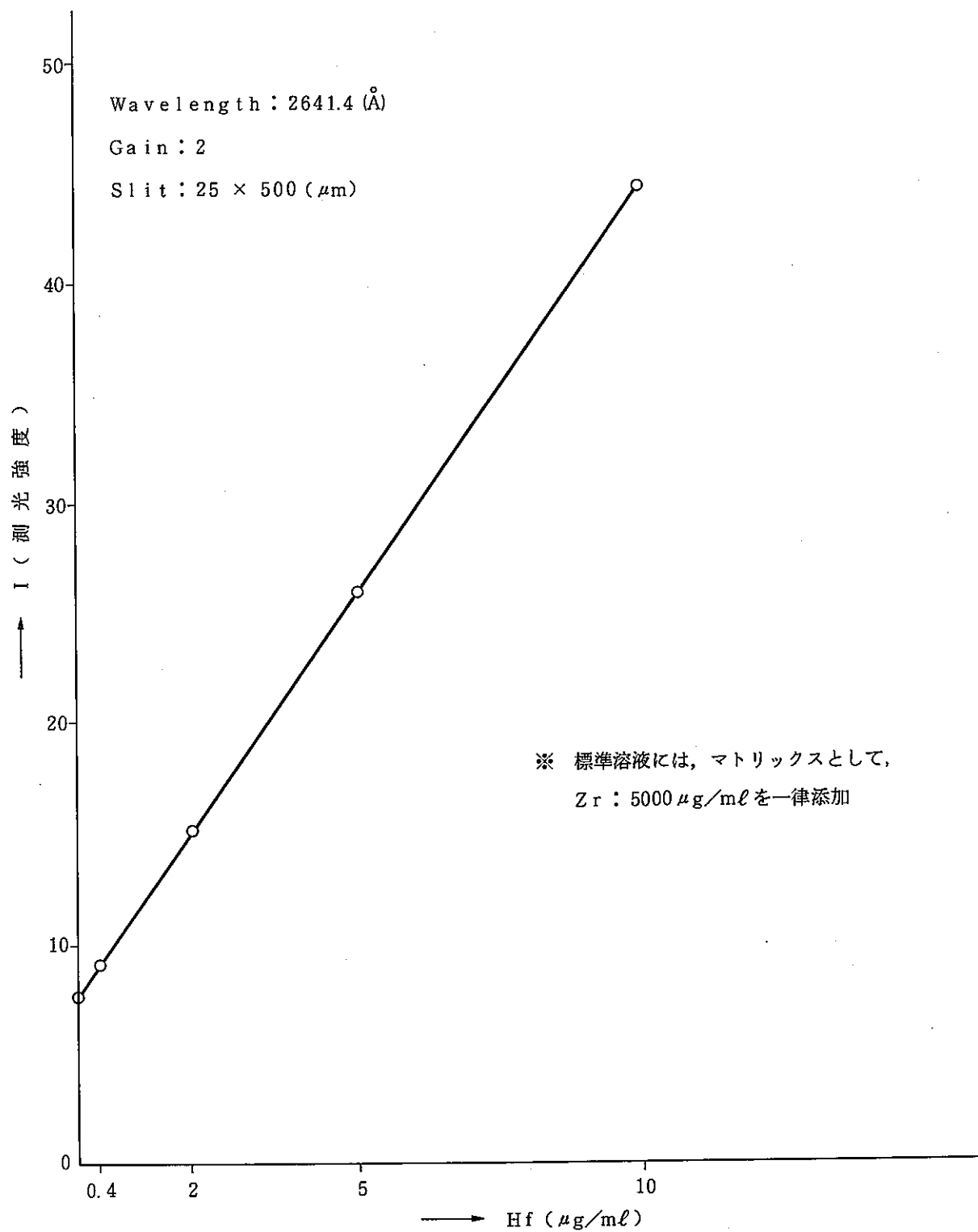


Fig. 18 NZ-1~NZ-4分析のための検量線

参考資料(2)

熱中性子放射化分析法によるジルコニウム合金中の
ハフニウムの定量におけるガラスビード法の適用

(株)神戸製鋼所

1. 緒 言

原子炉の熱中性子を利用する放射化分析法は、感度が高く、微量分析の重要性が高まりつつある昨今の状況下において大きな可能性をもった分析法であるが、しかし、精度および正確さが多少劣っているのが欠点とされており、実際にはあまり活用されていない。

そこで、中性子放射化分析法における分析試料および標準試料のマトリックス組成と幾何効率を一定にし、その精度と正確さを向上させるための新しい試料前処理法として、試料を酸化物系の希釈剤とともに融解してガラス化したのち放射化する方法を検討した。またこれをジルコニウム合金中のHfの定量に適用してみた。

2. 従来の試料調整法とその問題点

従来の放射化分析用試料の調製方法を概観してみると、例えばM. RAKOVIČが標準試料の調製方法としてTable 1のごとく分類したようにほぼ7種類の方法が用いられてきた。

放射化分析の試料調製で重要なことは、分析試料と標準試料のマトリックスと幾何効率をなるべく同じにして、それらの中性子線に対する自己遮蔽効果、生成核種の r 線に対する自己吸収効果や測定効率を一定にすることであるが、Table 1の各方法のうち、分析対象元素の単体(方法1.)あ

Table 1 Methods for standard preparation :

(by M. RAKOVIČ, 1970)

- | |
|-------------------------------------------------------------------------|
| 1. Elementary form |
| 2. Compound (salt or oxide) |
| 3. Element or compound diluted with some other powdered material |
| 4. Aqueous solution |
| 5. Residue after evaporation
(on filter paper, polyethylene, etc.) |
| 6. Standard addition |
| 7. Standard sample |

るいはその化合物（方法 2.）を標準として用いる方法では、マトリックスと幾何効率が分析試料と大幅に異なる欠点がある。また単体あるいは化合物を中性子吸収断面積の小さい粉体で希釈するか（方法 3.）、あるいは希薄水溶液にして（方法 4.）自己遮蔽を小さくした標準を用い、必要な場合には分析試料も同様にして処理する方法もあるが、このような粉体または液体状の試料をそのまま放射化する場合にはその取扱いがかなりめんどうである。ろ紙などに一定量の標準溶液を含浸させ、乾燥させて（方法 5.）標準試料とする方法もよく用いられているが、マトリックスと幾何効率が分析試料と異なるばかりでなく、ろ紙上での試料溶液の蒸発むらなどの問題があり、正確な方法とはいえない。分析試料自体に標準試料の一定量を添加して混合する（方法 6.）いわゆる標準添加法では混合後の均一性が問題となる。またいわゆる狭義の標準試料は分析試料と同種の既知試料であり、これを用いれば（方法 7.）、マトリックス組成と幾何効率の点では理想的であるが、微量分析用の標準試料の入手は困難であり、入手しうる対象材料も限られている。

3. ガラスビード法とその特長

今回検討したガラスビード法は、分析試料および標準試料を中性子吸収の少ない酸化物系の希釈剤とともに融解してガラス化する方法であり、Table 1の方法 3.の希釈効果、方法 4.の均一化効果試料のマトリックスをそろえる効果および試料形状を一定にして幾何効率をそろえる効果をねらったものである。Fig. 1に Zr 合金中の Hf 分析を対象とする場合のガラスビード調製操作の概略を示す。

分析試料をガラスビードにするときは、Zr 合金の切粉試料をまず空气中で約 900℃に加熱して酸化物にしたのち、酸化物系の混合希釈剤を試料の 20 倍量以上の一定量加えて混合する。これを黒鉛るつぼに入れ、不活性ガスまたは空气中で電気炉などを用いて加熱する。約 1000℃以上になると粉末混合物は塊状になって嵩が減り、さらに約 1400℃以上になると完全に融解するが、黒鉛るつぼは溶融酸化物で濡れないため、球形に近い液滴になる。そのまま 20~30 分保持してから急冷すると一定形状のガラス化された透明なビードができる。検量線作成用の標準試料のビードも同様にして調製するが、この場合には目的元素である Hf の酸化物の一定既知量と Hf を含まない Zr 酸化物（Hf 2 ppm 以下）を混合したものを用いた。

Table 2 に用いた混合希釈剤用の各試薬の不純物とその含有率を示す。いずれも市販の試薬特級品をそのまま用いたが、Hf の分析の妨害となる元素は認められない。また Table 3 にはこれらの主要構成元素の熱中性子吸収断面積（速度 2200 m/sec の中性子に対する値）と原子炉での中性子照射により生成する主要放射性核種を示した。中性子吸収断面積はいずれの元素も小さく、とくに酸素が小さく酸化物系のガラスにして試料を希釈することの有利さがわかる。またこれらの元素では生成核種もその半減期が短かいかあるいは γ 線の放出率が小さいことなどによりほとんど妨害とならない。

Fig. 1 に示した方法で調製した放射化分析用ガラスビードと従来より蛍光 X 線分析用として調

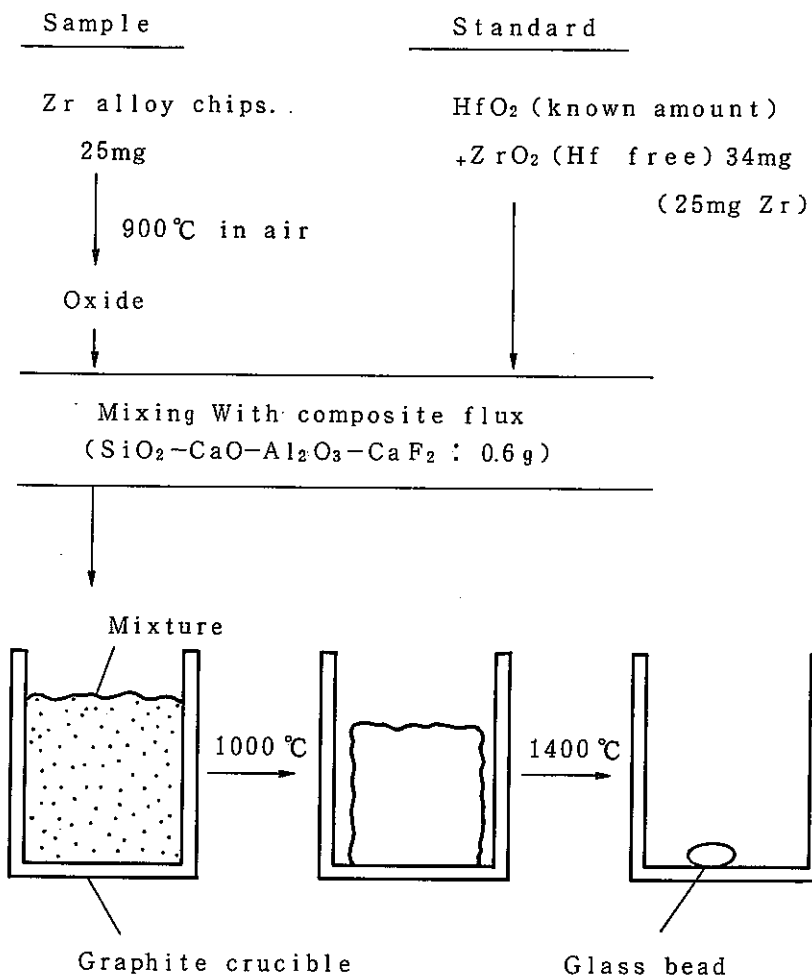


Fig. 1 Preparation of glass bead sample

Table 2 Reagents for the composite flux

SiO ₂	: Guaranteed reagent		
	Soluble in water < 0.2%	Heavy metals (as Pb)	
	Non-volatile with HF (sulfata) < 0.45		< 0.004
	Loss on drying < 6.0	Fe < 0.0045	
	Cl < 0.0045	Ca < 0.004	
	Sulfate (SO ₄) < 0.004	Alkali salts (as Na) < 0.1	
CaO	: Guaranteed reagent		
Al ₂ O ₃	: Guaranteed reagent		
	Loss on ignition < 1.0%	Ammonium (NH ₄) < 0.005	
	Soluble in water < 0.05	Heavy metals (as Pb)	
	Cl < 0.001		< 0.0005
	Sulfate (SO ₄) < 0.005	Fe < 0.0005	
CaF ₂	: Guaranteed reagent		

Table 3 Neutron absorption cross - section

Element	σ_{abs} (barn)	RI produced	
Si	0.16	³¹ Si	T _{1/2} = 2.62 hr (0.007% r)
Ca	0.44	⁴⁵ Ca	no r-ray
Al	0.24	²⁸ Al	T _{1/2} = 2.3 min
O	0.0002	-	
F	0.01	²⁰ Fe	T _{1/2} = 11.2 sec

製されているガラスビードの外観を Photo 1 に比較して示す。

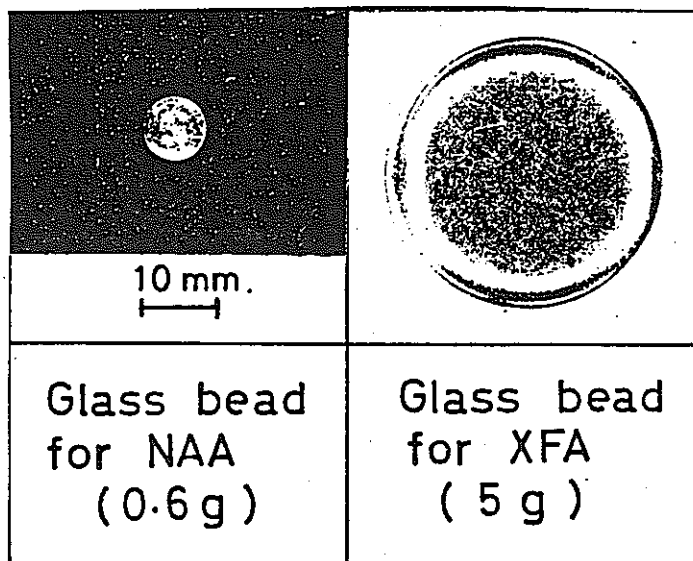


Photo 1 Comparison of glass-beads for NAA and XFA

蛍光 X 線分析の場合に比べて放射化分析用ガラスビードの異なる主な点はつぎの点である。

- (1) 放射化分析は高感度であり、試料量が少ないのでビードも小型である。
- (2) 放射化用の中性子線、測定用の γ 線がともに X 線より物質透過能が大きいため、ビードの全量が測定対象となり、希釈剤で希釈されても分析感度が低下しないことである。蛍光 X 線分析用ガラスビードではその表面層のみが測定されるため、一般にガラスビード法の感度は融剤量が多くなると低下する。
- (3) 比較的低温の融解でも多くの酸化物をガラス化しうるため蛍光 X 線分析で最も多用されているホウ酸塩系の融剤は、B の中性子吸収断面積が大きいため本法には不向きである。但し天然の B を構成する 2 種の同位体 (B-10, B-11) のうち中性子吸収断面積の小さい B-11 を人工的に濃縮したものを用いれば問題はなく、良好な結果を与えられられる。

4. Zr合金中のHfの定量への本法の適用

4.1 ガラスビードの放射化とガンマ線測定

Table 4 にガラスビードの放射化および γ 線の測定条件を示す。すなわち前記のようにして調製したガラスビードを立教大学の TRIGA-II 型原子炉の回転試料棚に入れて 6 hr/日 で 2~4 日間中性子照射し、これを 1~2 週間放置して短半減期の生成核種を減衰させたのち γ 線スペクトルを測定した。 γ 線スペクトルは Ge 検出器付きの 4000 チャンネル波高分析器で測定し、分析試料中の Hf より生成する ^{181}Hf の 133 keV または 482 keV の γ 線のピーク面積をコベルの方法

によって求め、合成標準試料のガラスビードよりあらかじめ求めてある Hf 含有率とピーク面積との関係を用いて分析試料中の Hf を定量した。

Fig. 2 に γ 線スペクトルのチャート記録図の例を示す。(a) は切粉状の Zr 合金試料のスペクトルを、(b) は Zr 合金をガラスビードにした試料のスペクトルを、また(c) は混合希釈剤のみをガラスビードにした Blank のスペクトルを示している。

Table 4 Conditions of irradiation and measurement

Irradiation :	TRIGA - 11 reactor, rotary specimen rack 5×10^{11} n/cm ² /sec \times 6 hr/day \times 2 - 4 days
Decay time :	1 - 2 Weeks
Measurement:	Gamma-ray spectrometry ; Ge (Li) detector with 4000 channel analyser Photopeak integration by Cove11' s method ¹⁸¹ Hf (T _{1/2} = 42.5 d ; γ : 133, 482 keV)

Fig. 2 から今回用いた希釈剤に起因する妨害核種は生成していないことがわかる。また Fig. 3 に Hf の添加量を変えてつくった標準ガラスビードによる検量線の 1 例を示す。

4.2 実試料への適用結果

本法により 2, 3 の合金中の Hf を定量した結果を Table 5 に示す。試料としては日本原子力研究所の標準試料 (JAERI - Z 1, Z 2) および動燃事業団 - 住金 - 神鋼 3 社分析技術研究会調製の標準試料 (PNC - ZR 1 ~ ZR 4) を用いた。Table 5 には本法により各試料のガラスビードを 2 ケずつ調製して定量した結果とその平均値を示している。a) は発光分光分析法 (酸化物法) を基準にして求められたこれら試料の標準値であり、b) は同位体希釈質量分析法により原研で測定された値であるが、本法の結果は後者による値とよく一致している。なおこれら標準試料の標準値は現在原研を中心とする社外委員会で再検討されつつある。

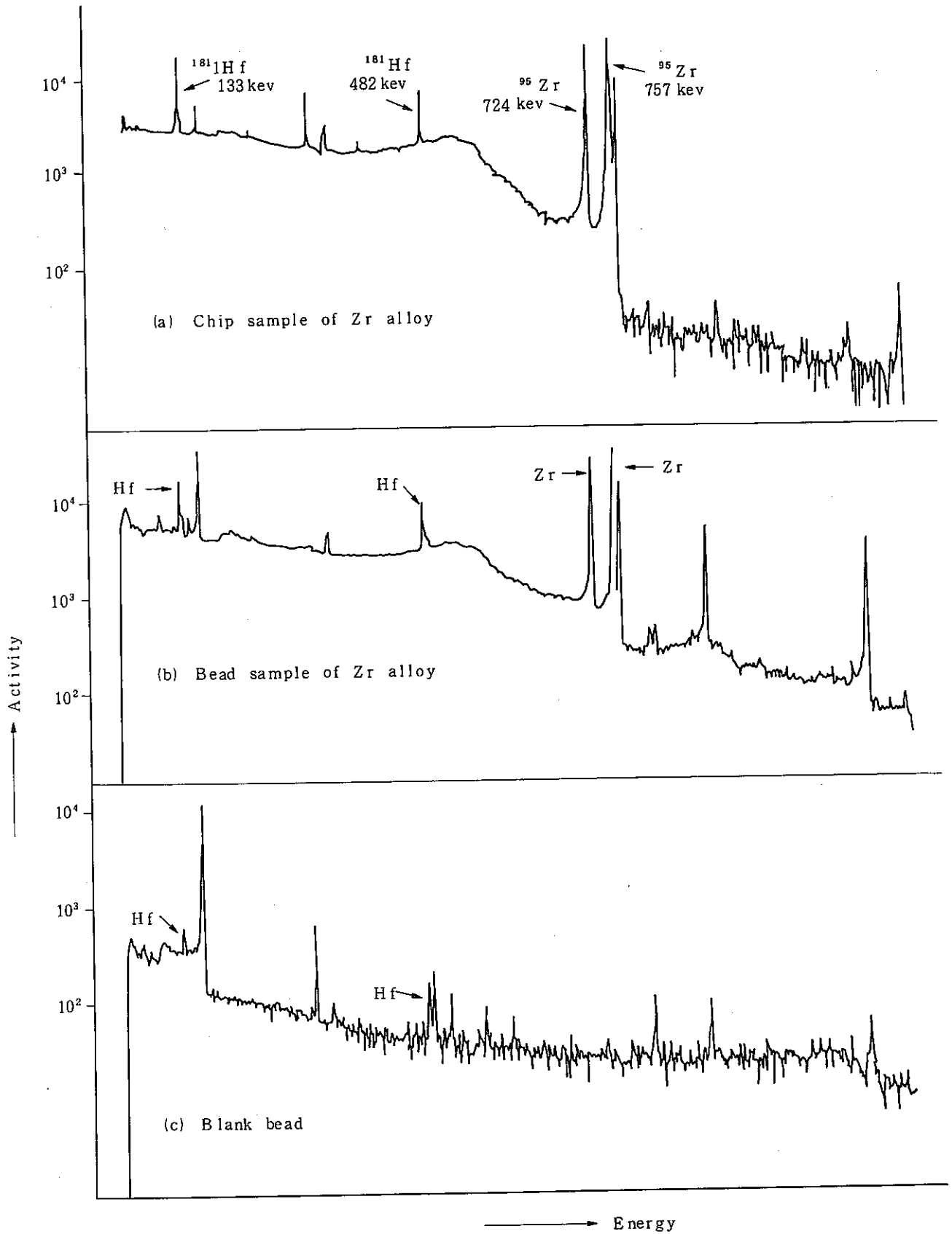


Fig. 2 Gamma-ray spectra of typical samples

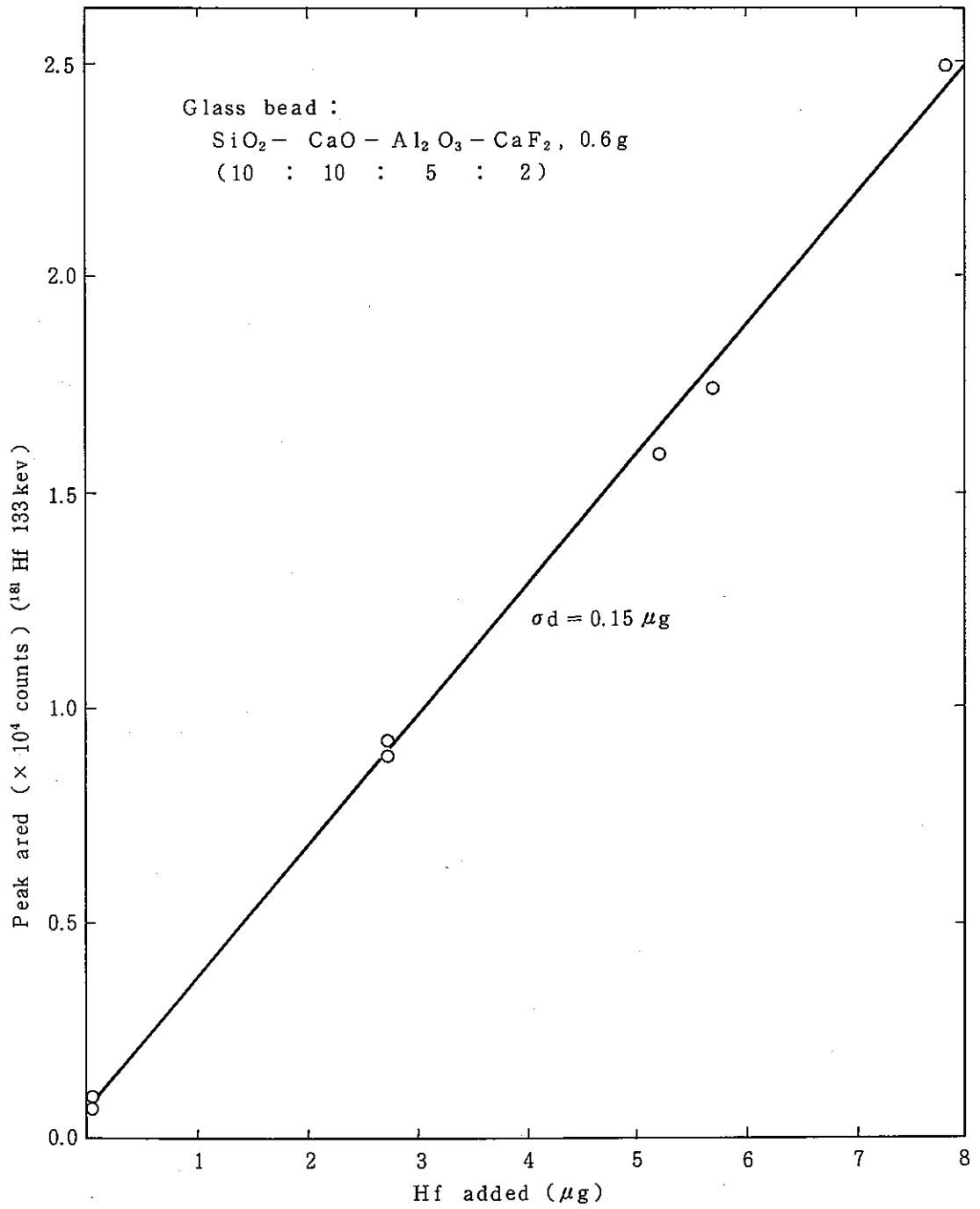


Fig. 3 Calibration curve for the glass bead method

Table 5 Analytical results

Sample (Zr alloy)	Hf found (ppm)		
	Proposed method		Other method
JAERI-Z 1	67, 63	Av. 65	71 ^{a)} 65 ^{b)}
-Z 2	219, 234	227	244 ^{a)} 226 ^{b)}
PNC-ZR 1	78, 77	78	84 ^{a)}
-ZR 2	117, 127	122	133 ^{a)}
-ZR 3	173, 168	171	182 ^{a)}
-ZR 4	199, 205	202	213 ^{a)}

a) Certified value based on emission spectrography

b) Isotope dilution (JAERI-4050, 1969)

4.3 本法の精度

Fig. 4 はこれらの標準試料を未知試料として分析するのではなく、あくまでも基準試料と考え、その標準値とピーク面積との関係すなわち検量線を求めたものである。Fig. 4 には本法による結果と切粉のまま放射化ならびに γ 線測定を行う“切粉法”の結果を示している。本法の精度は 3 ~ 4 ppm であり、形状が不定形でマトリックスも均一化されていない試料を用いる切粉法の場合の 7 ~ 8 ppm に比べて大幅に向上しており、また発光分光分析法や蛍光 X 線分析法による従来法よりもすぐれている。なお、本法の正確さについては前項でのべたごとく現在 Hf 分析法のうちで最も信頼性が高いとされている同位体希釈質量分析法による結果とよく一致したことから伺えるように、すくなくとも Zr 合金中の Hf 定量に関しては十分に正確な方法であるといえる。

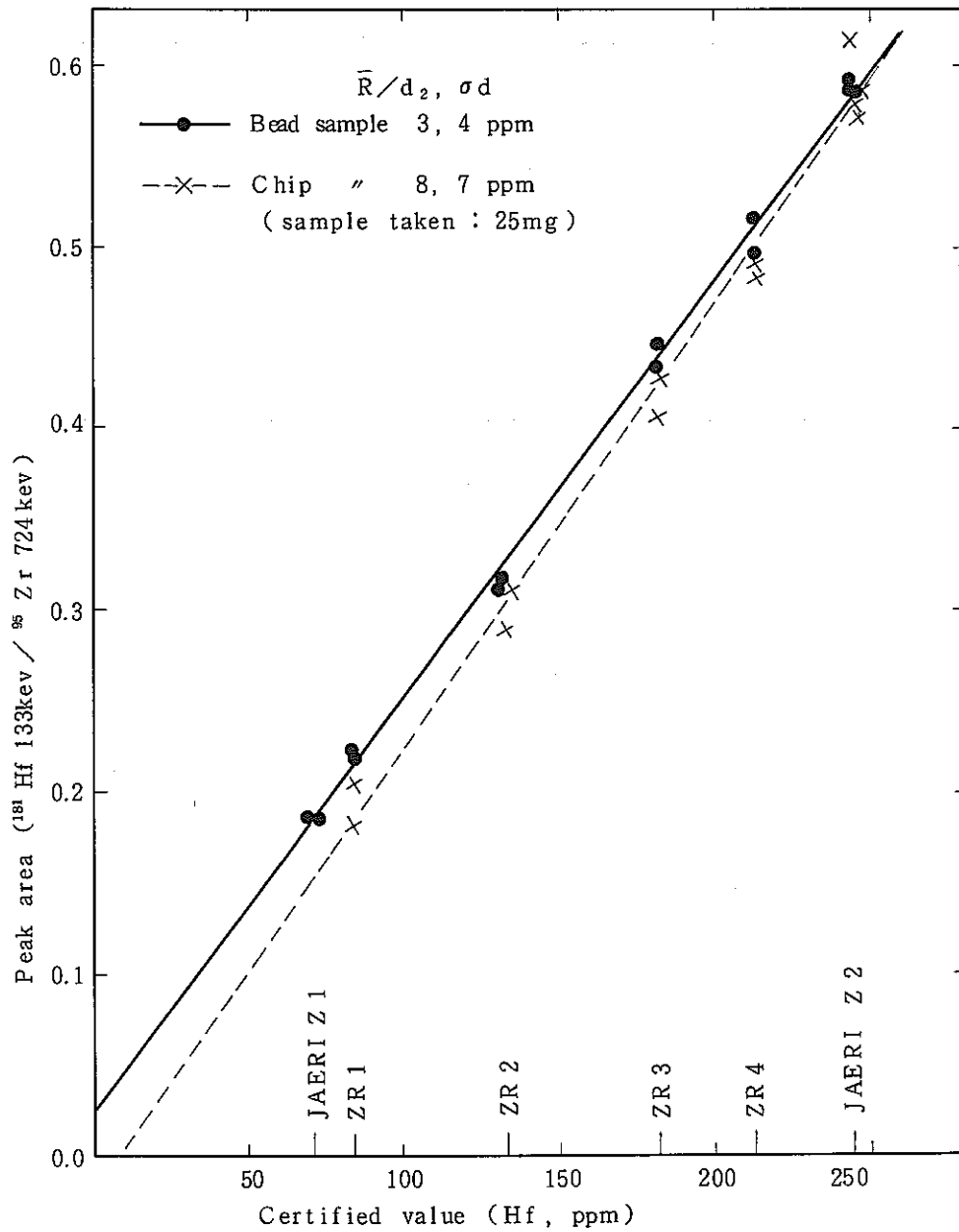


Fig. 4 Reproducibility of the method

5. 結 言

以上中性子放射化分析用試料の新しい調製方法としてガラスビード法を検討し、Zr合金中のHfの定量に適用した結果、精度、正確さが向上することが明らかにされた。本法の潜在的可能性も含めた特長および今後本法の適用分野を拡大するためにさらに検討しなければならない問題点を列記すると以下のとおりである。

1) 本法の特長

- (1) 希釈効果により試料マトリックスの影響が少なくなる（共存元素量、試料内偏析の影響など）
- (2) 試料形状が一定になり、放射化および γ 線測定の幾何効率が一定になる。
- (3) 中性子吸収断面積の十分に小さい融剤を用いるかぎり、融剤で希釈されることによる感度の低下がなく、むしろ感度が向上する場合もある。
- (4) マトリックスおよび形状が分析試料と同じ検量線用標準試料を試薬配合によって調製できるので、独立した正確な基準定量法となりうる。
- (5) 内部標準法、標準添加法などの手法も適用しやすいので広汎な分析対象の微量分析への適用が期待できる。

参考資料 (3)

けい光 X 線分析法によるジルコニウム合金中の
ハフニウムの共同分析結果（酸化物ブリケット法）

動 燃

1. はじめに

けい光 X 線分析によりジルコニウム合金標準試料（Z R - 1 ~ 4, N Z - 1 ~ 4）のハフニウムの表示値を見直すため動燃作製の同一試料（酸化物ブリケット試料）を用いた共同分析結果をまとめた。これによると定量値の所間差は、あまり認められなかったがフィルターの使用により定量値に差が認められた。

2. 試 料

動燃作製の酸化物試料

3. 測定条件及び測定結果

各社の測定条件を Table - 1 に示す。各試料の測定は、2 回行ないその結果を Table - 2 に示し、検量線及び回帰式を Fig - 1 ~ 5 に示す。

4. 定量結果

各試料（Z R - 1 ~ 4, N Z - 1 ~ 4）の定量結果を Table - 3 に示す。動燃の定量結果は、イットリウムフィルターを使用した場合としない場合の定量値を示し、参考値として、動燃分光分析値（DCP 分析法）及び神鋼放射化分析値を並記する。

5. ま と め

今回のジルコニウム合金中のハフニウムの共同分析結果より、各試料の定量値は、表示値よりも低い値となり各分析所と動燃の FILTER OUT の定量値にはあまり所間差は認められないが、各分析所及び動燃の FILTER OUT と FILTER IN の定量値に差が認められた。この FILTER IN の定量値は、動燃分光分析値及び神鋼放射化分析値に近い値となり信頼性のある定量値とも判断できる。この FILTER は、一次 X 線から Zr K 吸収端より短波長の X 線を取り除く（分化 vol. 18 (1969) 213）という妨害線の除去として使用されており、今回の定量結果にもこの影響が現われていると思われる。

また、各検量線の σ_d を比較すると各分析所及び動燃の FILTER OUT の場合は、 σ_d が 6 ~ 10 % であるが、動燃の FILTER IN の場合は、1.4, 3.4 % と 検量線の正確さが良くなり FILTER

INの定量値は、かなり信頼性のある値と思われる。

以上のように分析条件が異なることにより定量値に差が見られ、ジルコニウム合金標準試料（Z R - 1 ~ 4, N Z - 1 ~ 4）のハフニウムの表示値及び分析条件等を見す必要があると思われる。

6. 参考資料

参考資料として、Fig - 6 ~ Fig - 9 に分析試料（検量線用）の定性チャートを添付する。このチャートは、FILTER INとOUT及びZrO₂のみとZrO₂ + Hf（200 ppm）のものについての定性チャートである。

Table-1 測定条件

	住 金 鋼 管	住 金 中 研	神 鋼 中 研	動 燃
装 置 名	島津 UF 310 型	理学 IKF 4型	Philips PW1450 - AHP	理学 KG-X型
X 線 管 球 (タ ー ゲ ッ ト)	Philips Au	Au	Philips pw2181/00 Au	Philips Au
分 析 線	HfL β_1	HfL β	HfL β ($2\theta=39.92^\circ$)	HfL β_1 ($2\theta=39.94^\circ$)
管 電 流 - 電 圧 (KV-mA)	50 - 55	60 - 40	50 - 50	50 - 40
分 光 結 晶	LiF	LiF	LiF 200	LiF
X 線 通 路	VAC	VAC	VAC	VAC
検 出 器	S, C	S, C	P, C	S, C
測 定 時 間 (sec)	100	100	100	80
マ ス ク (大 き さ) (mm ϕ)	Al 26	Al 25	Al 25.4	Al 25
フ ィ ル タ ー	な し	な し	な し	イットリウムフィルター
測 定 の くり 返 し 数 (回)	1	3	2	5

Table - 2 検量線の測定結果

住金鋼管

No.	Hf (ppm)	測定値 (counts)			定量値 (回帰値) (ppm)					σd
		1回目	2回目	\bar{x}	1回目	2回目	\bar{x}	R	d	
1	0	78176	78125	78150	4	4	4	0	4	5.5
2	50	81847	82096	81972	46	49	48	3	-2	
3	100	86766	86352	86559	103	98	100	5	0	
4	150	90031	90226	90128	141	142	142	1	-8	
5	200	95605	95896	95750	205	207	206	2	6	

住金中研

No.	Hf	1回目	2回目	\bar{x}	1回目	2回目	\bar{x}	R	d	σd
1	0	108106	105238	106672	6	5	6	1	6	4.8
2	50	110886	108408	109647	44	47	46	3	-4	
3	100	114890	112470	113680	98	101	100	3	0	
4	150	118732	115290	117011	151	139	145	12	-5	
5	200	122397	120404	121400	201	207	204	6	4	

神鋼中研

No.	Hf	1回目	2回目	\bar{x}	1回目	2回目	\bar{x}	R	d	σd
1	0	89990	89456	89723	7	7	7	0	7	6.1
2	50	92650	91917	92234	45	42	44	3	-6	
3	100	96427	96217	96322	99	104	102	5	2	
4	150	99436	98984	99210	143	144	144	1	-6	
5	200	103844	103156	103500	206	204	205	2	5	

動 燃 (FILTER OUT)

No.	Hf	1回目	2回目	\bar{x}	1回目	2回目	\bar{x}	R	d	σd
1	0	45053	44362	44708	7	9	8	2	8	7.7
2	50	45995	45401	45698	38	40	39	2	-11	
3	100	48035	47710	47872	105	107	106	2	6	
4	150	48957	49371	49164	154	138	146	16	-4	
5	200	51019	50797	50908	196	206	201	10	1	

動 燃 (FILTER IN)

No.	Hf	1回目	2回目	\bar{x}	1回目	2回目	\bar{x}	R	d	σd
1	0	4530	4837	4684	0	4	2	4	2	1.8
2	50	5137	5304	5220	51	46	48	5	-2	
3	100	5721	5903	5812	102	99	100	3	0	
4	150	6267	6450	6358	149	148	148	1	-2	
5	200	6844	7064	6954	199	203	201	4	1	

Table-3 Hf 定量結果

(単位: ppm)

試料	表示値	住金鋼管	住金中研	神鋼中研	動燃		* 動燃 分光分析値	** 神鋼 放射化分析値
					FILTER OUT	FILTER IN		
ZR-1	84	69	70	56	68	75	78	78
		$\bar{x} = 67$	$\bar{x} = 72$	$\bar{x} = 62$	$\bar{x} = 64$	$\bar{x} = 80$		
-2	129	96	98	87	77	117	122	122
		$\bar{x} = 98$	$\bar{x} = 94$	$\bar{x} = 90$	$\bar{x} = 80$	$\bar{x} = 117$		
-3	182	152	146	146	135	165	166	171
		$\bar{x} = 152$	$\bar{x} = 146$	$\bar{x} = 150$	$\bar{x} = 134$	$\bar{x} = 168$		
-4	213	191	183	183	181	212	202	202
		$\bar{x} = 188$	$\bar{x} = 188$	$\bar{x} = 184$	$\bar{x} = 183$	$\bar{x} = 212$		
NZ-1	85	41	30	38	34	59	59	
		$\bar{x} = 42$	$\bar{x} = 34$	$\bar{x} = 40$	$\bar{x} = 32$	$\bar{x} = 56$		
-2	126	93	95	94	93	111	108	
		$\bar{x} = 96$	$\bar{x} = 97$	$\bar{x} = 97$	$\bar{x} = 90$	$\bar{x} = 112$		
-3	157	142	140	140	139	162	155	
		$\bar{x} = 142$	$\bar{x} = 140$	$\bar{x} = 138$	$\bar{x} = 136$	$\bar{x} = 160$		
-4	204	169	171	177	166	201	190	
		$\bar{x} = 170$	$\bar{x} = 172$	$\bar{x} = 174$	$\bar{x} = 170$	$\bar{x} = 198$		

* 分光分析値は、前回提出した分析値

** 放射化分析値は、昭和54年、日本金属学会講演の分析値

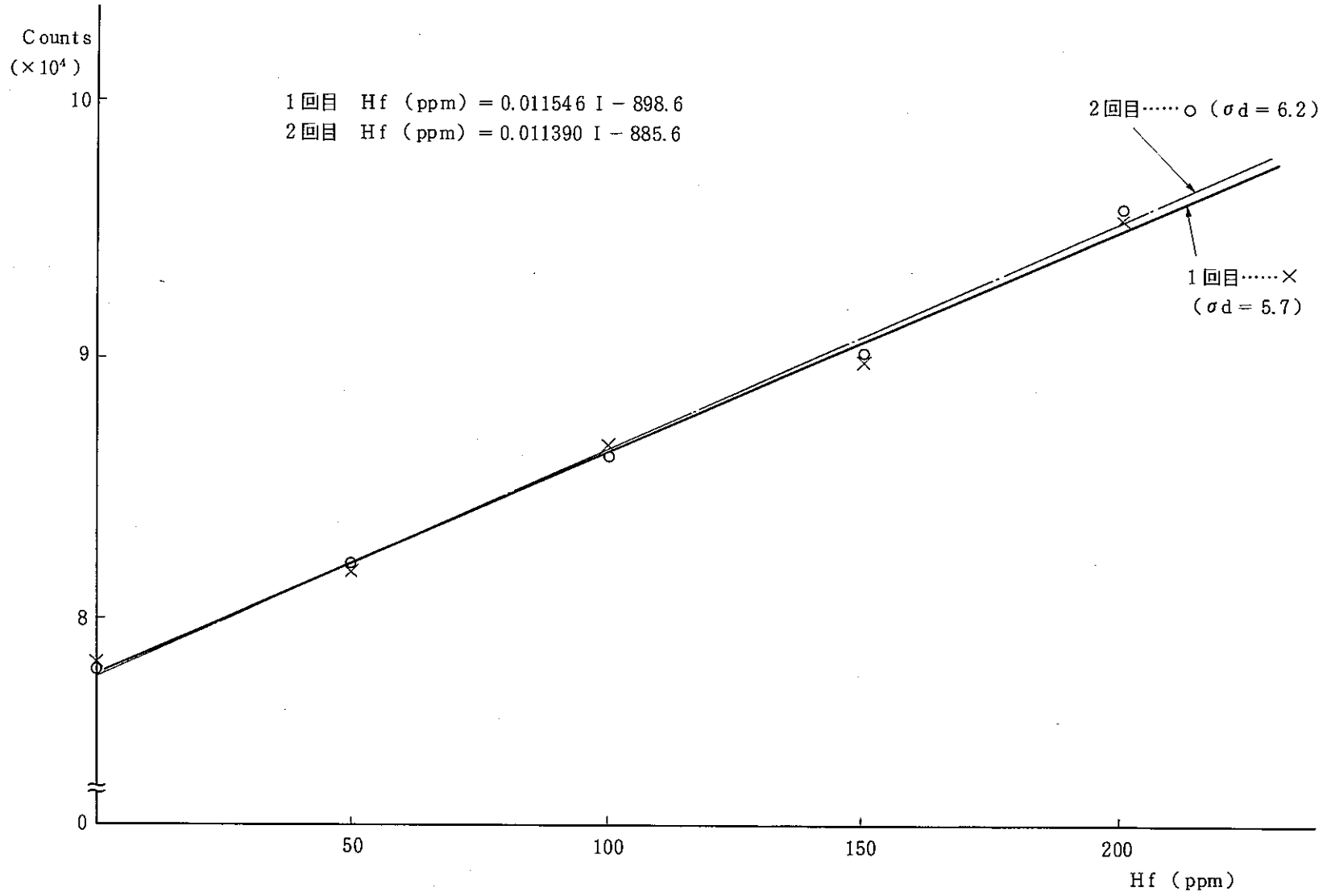


Fig-1 Hf の検量線 (住金鋼管)

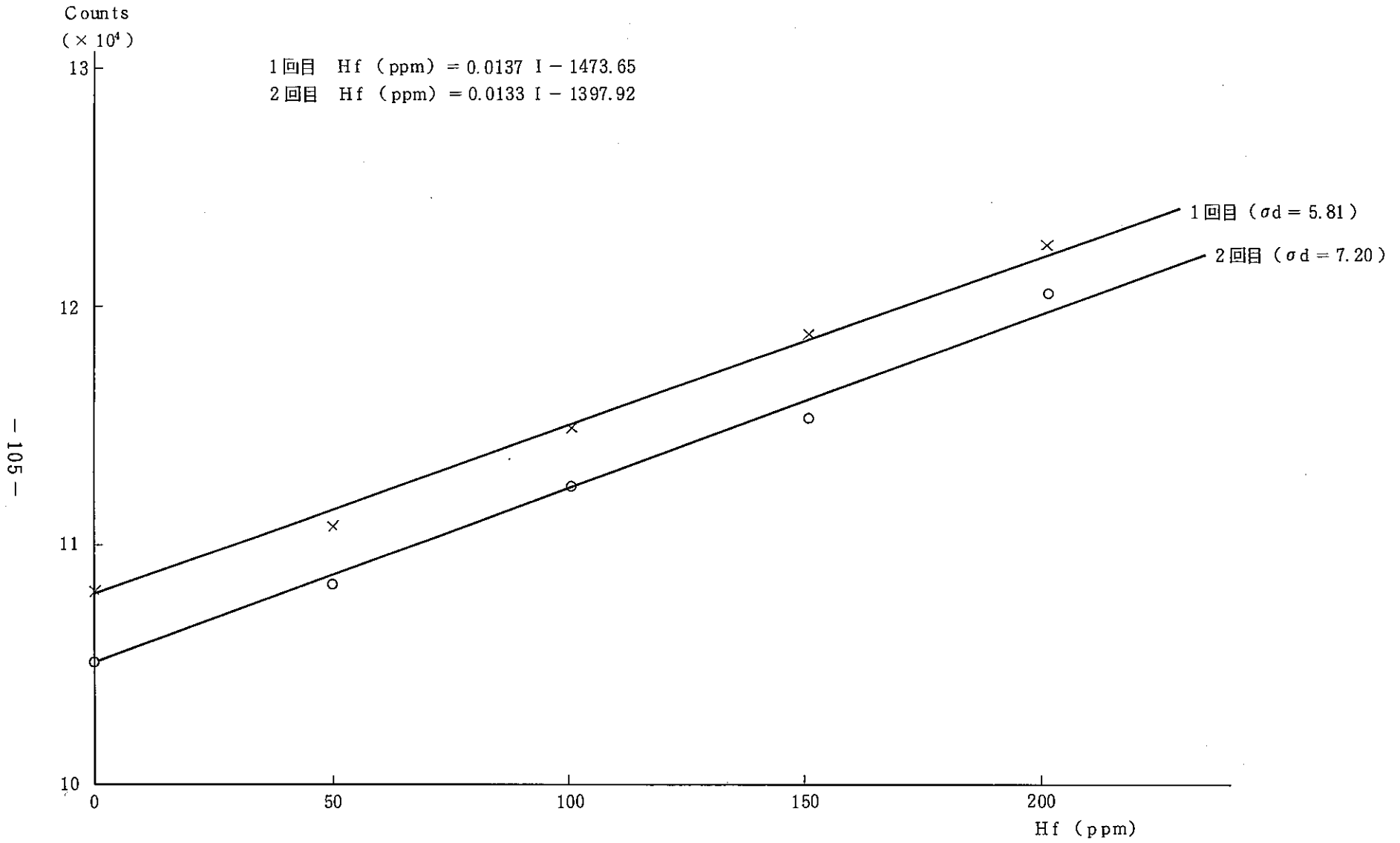


Fig-2 Hf の検量線 (住金中研)

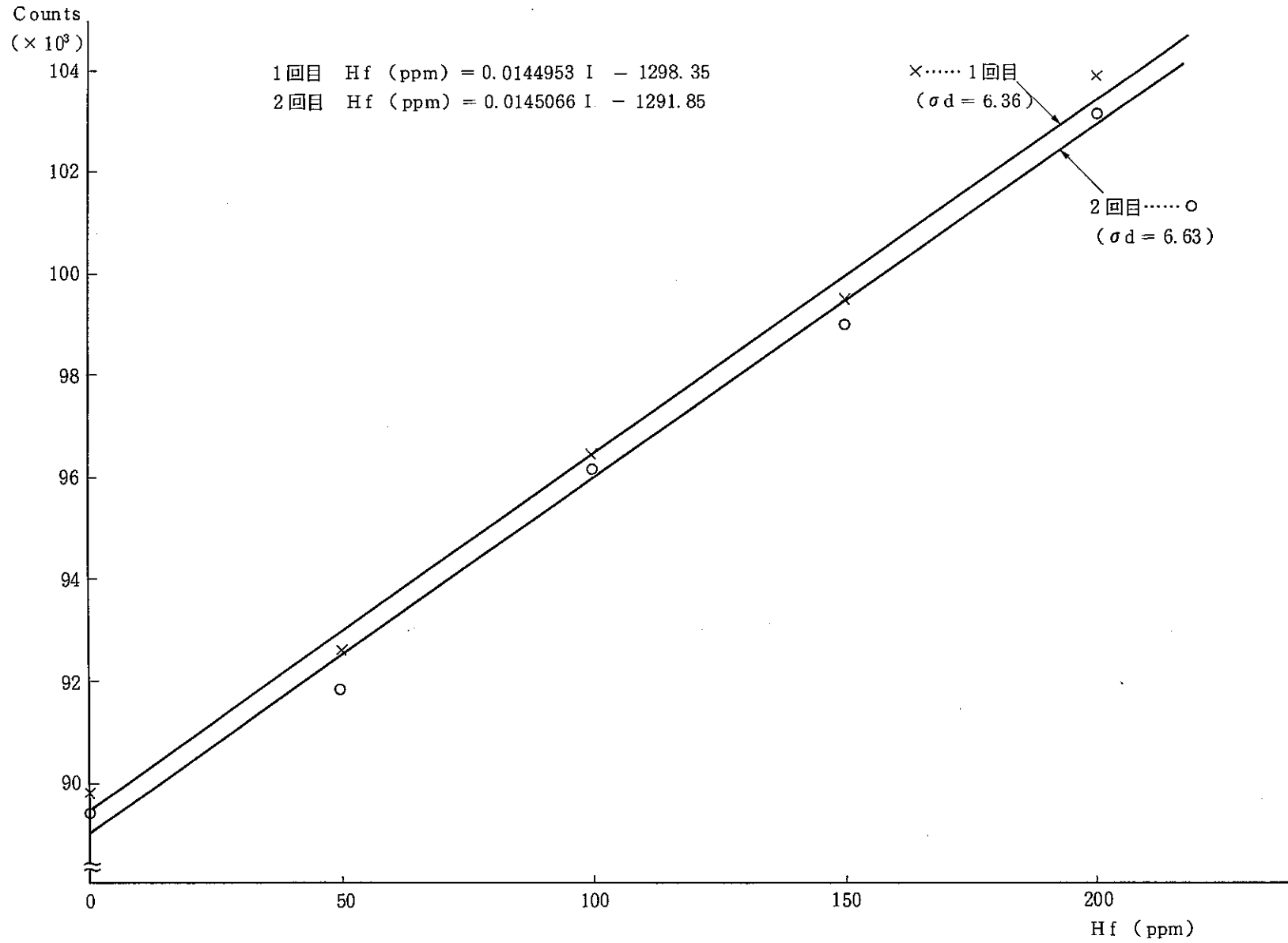


Fig-3 Hf の検量線 (神鋼中研)

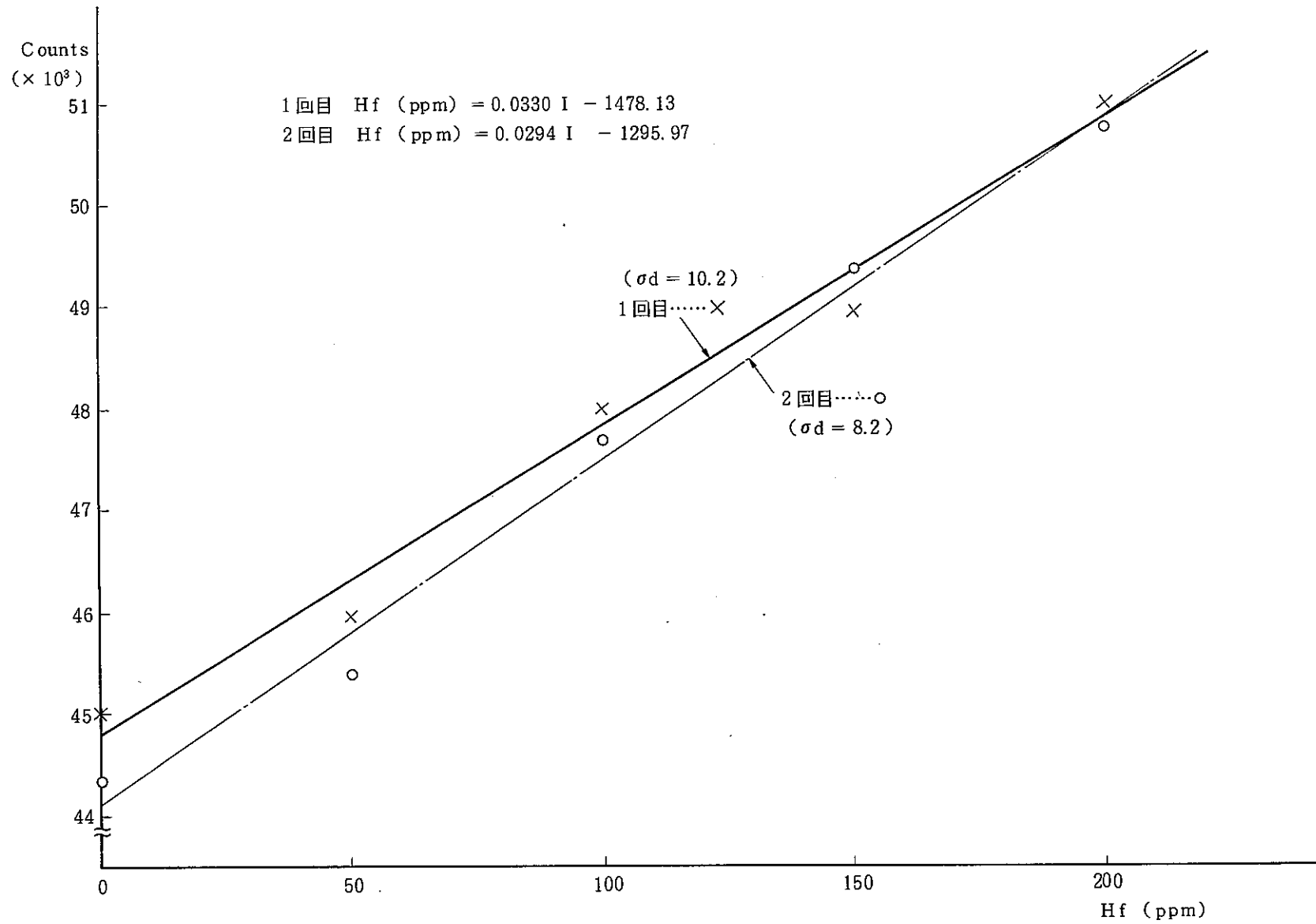


Fig-4 Hfの検量線 (動燃 FILTER OUT)

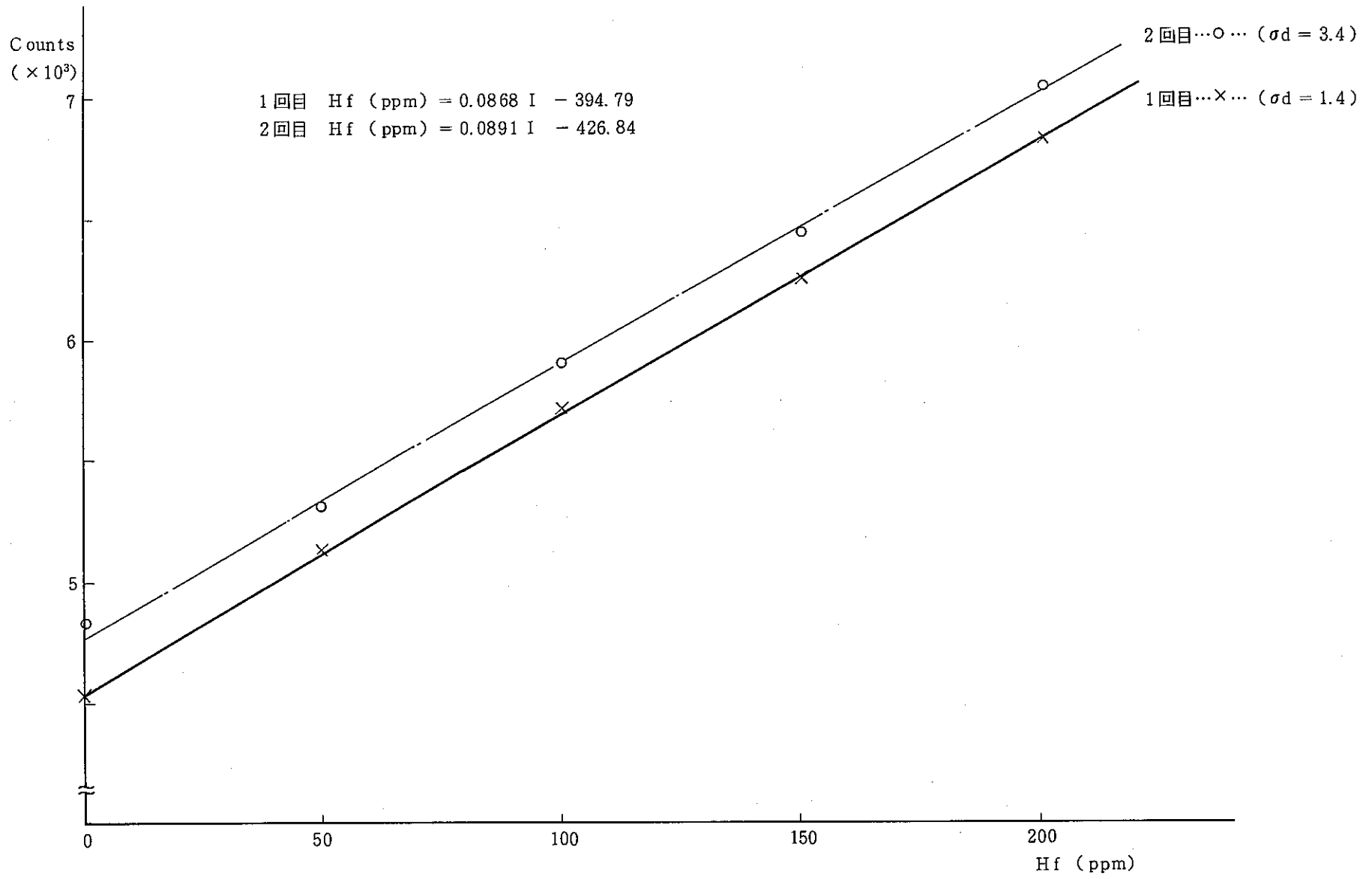


Fig-5 Hfの検量線 (動燃FILTER IN)

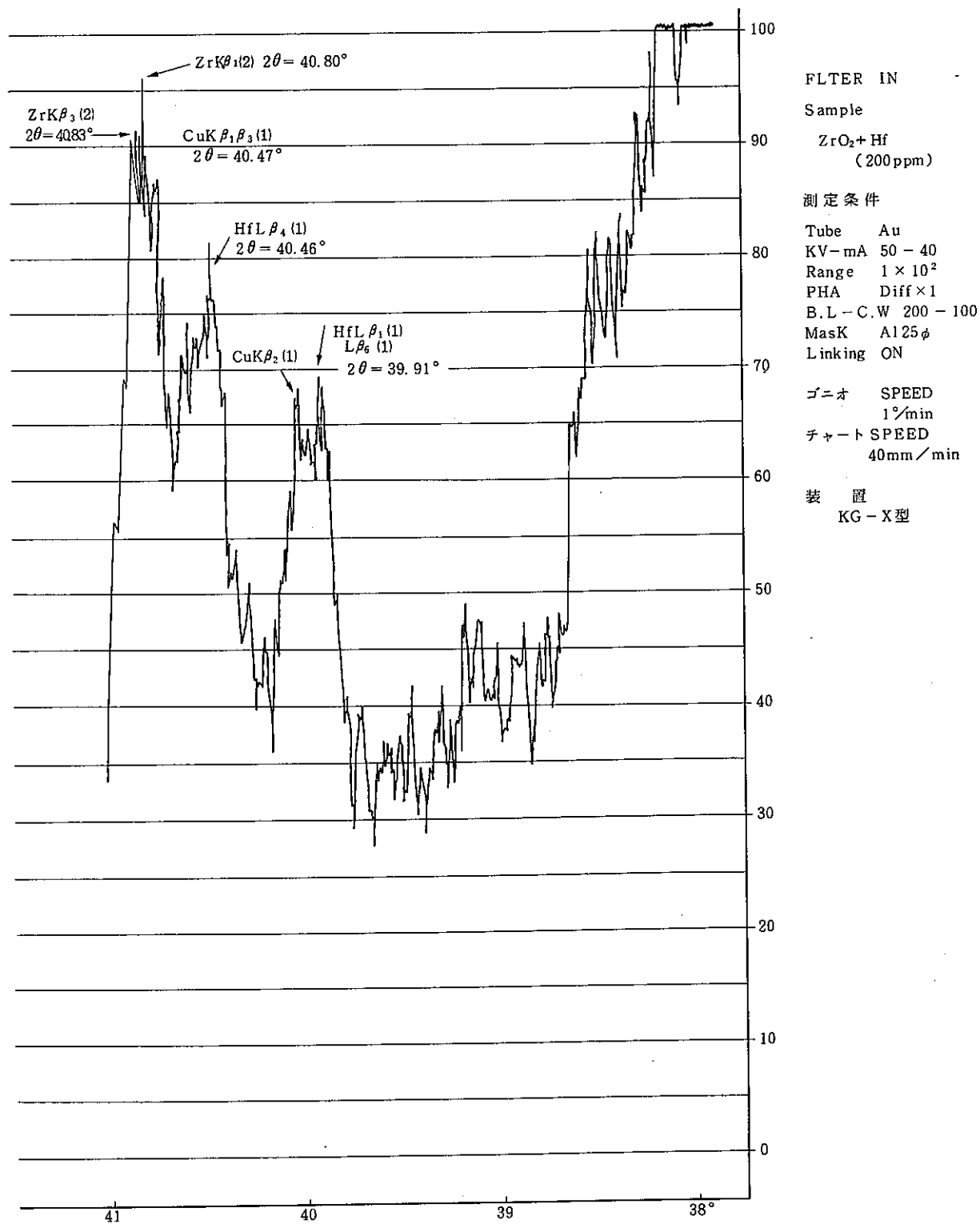


Fig-6 分析試料定性チャート

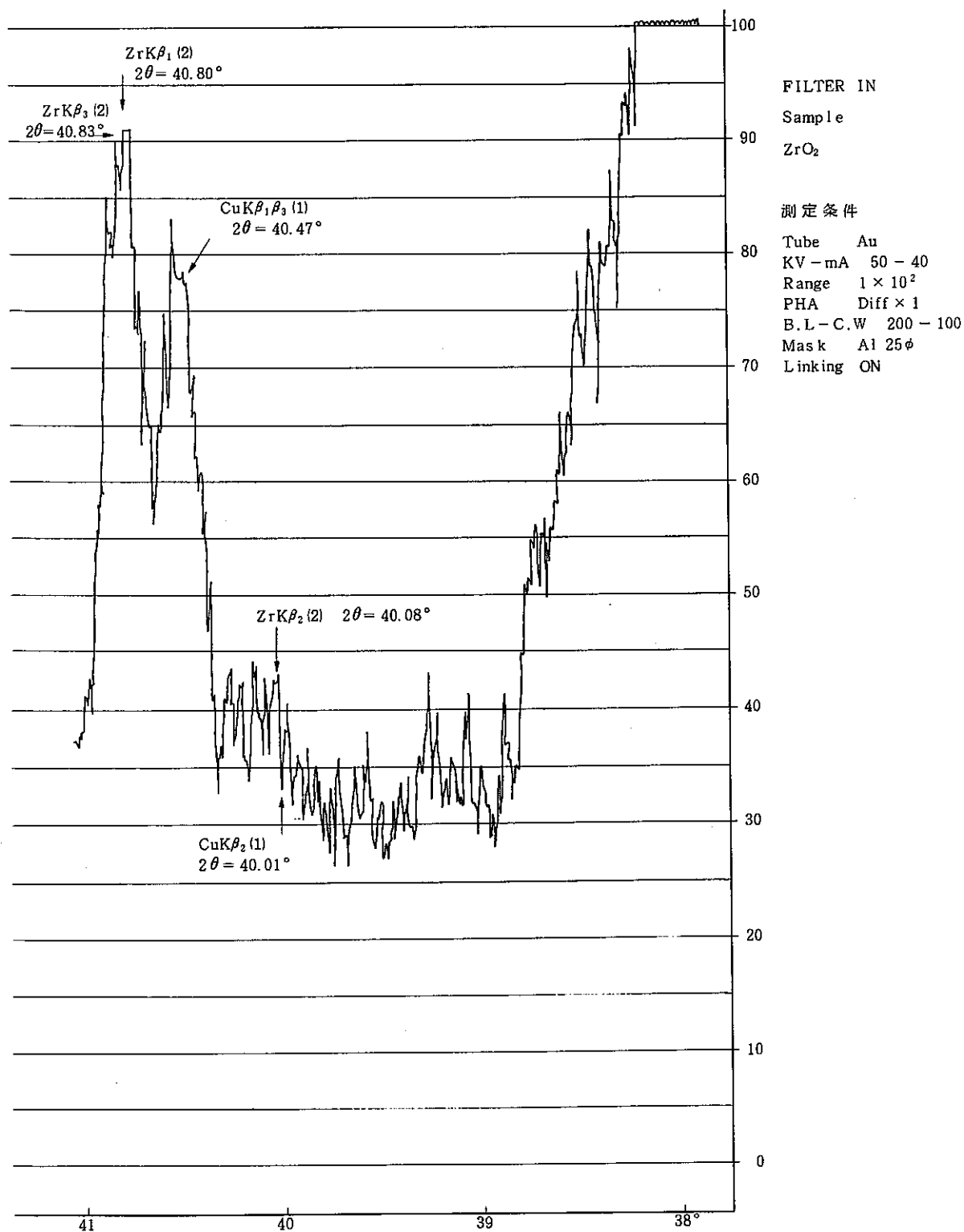


Fig-7 分析試料定性チャート

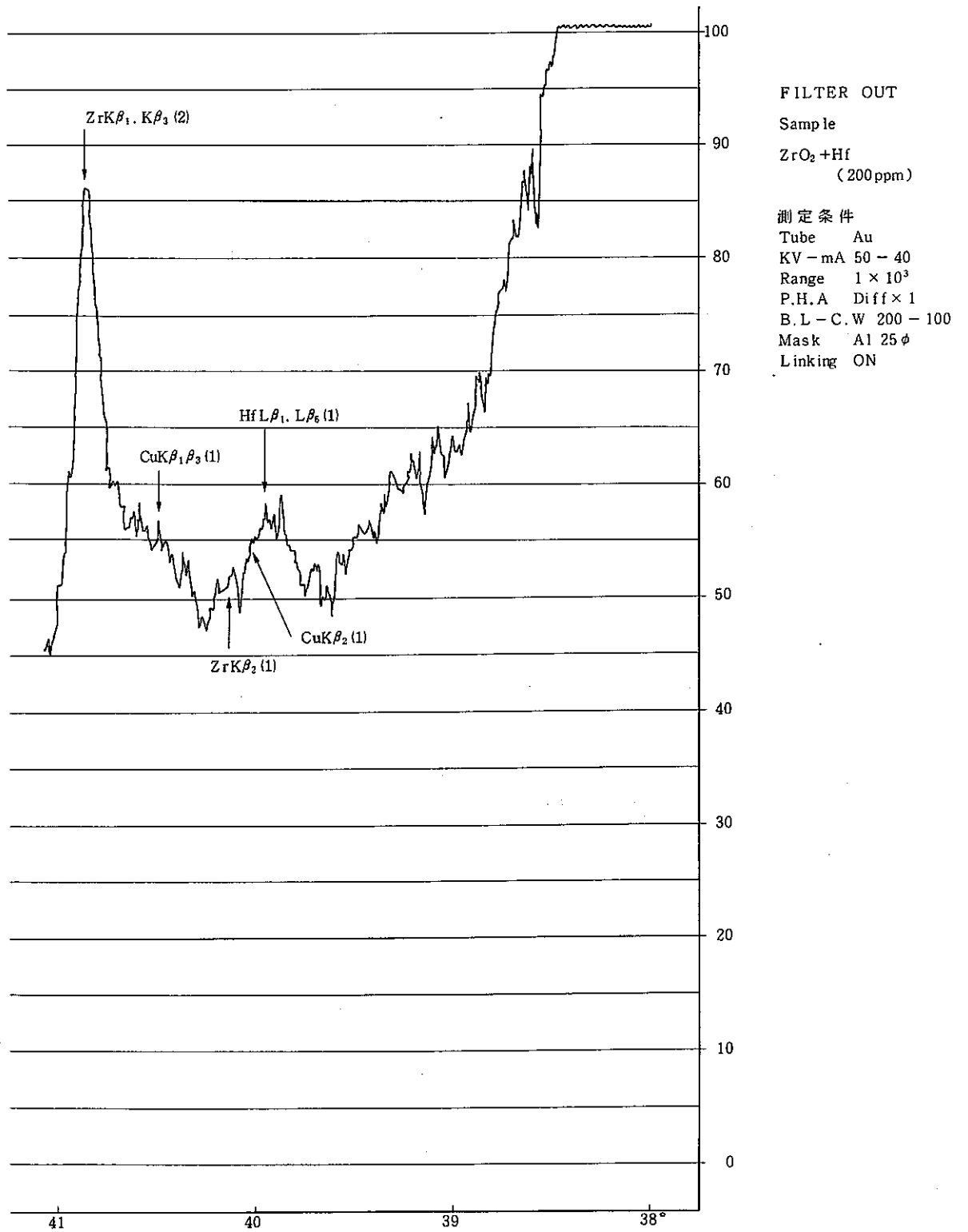


Fig-8 分析試料定性チャート

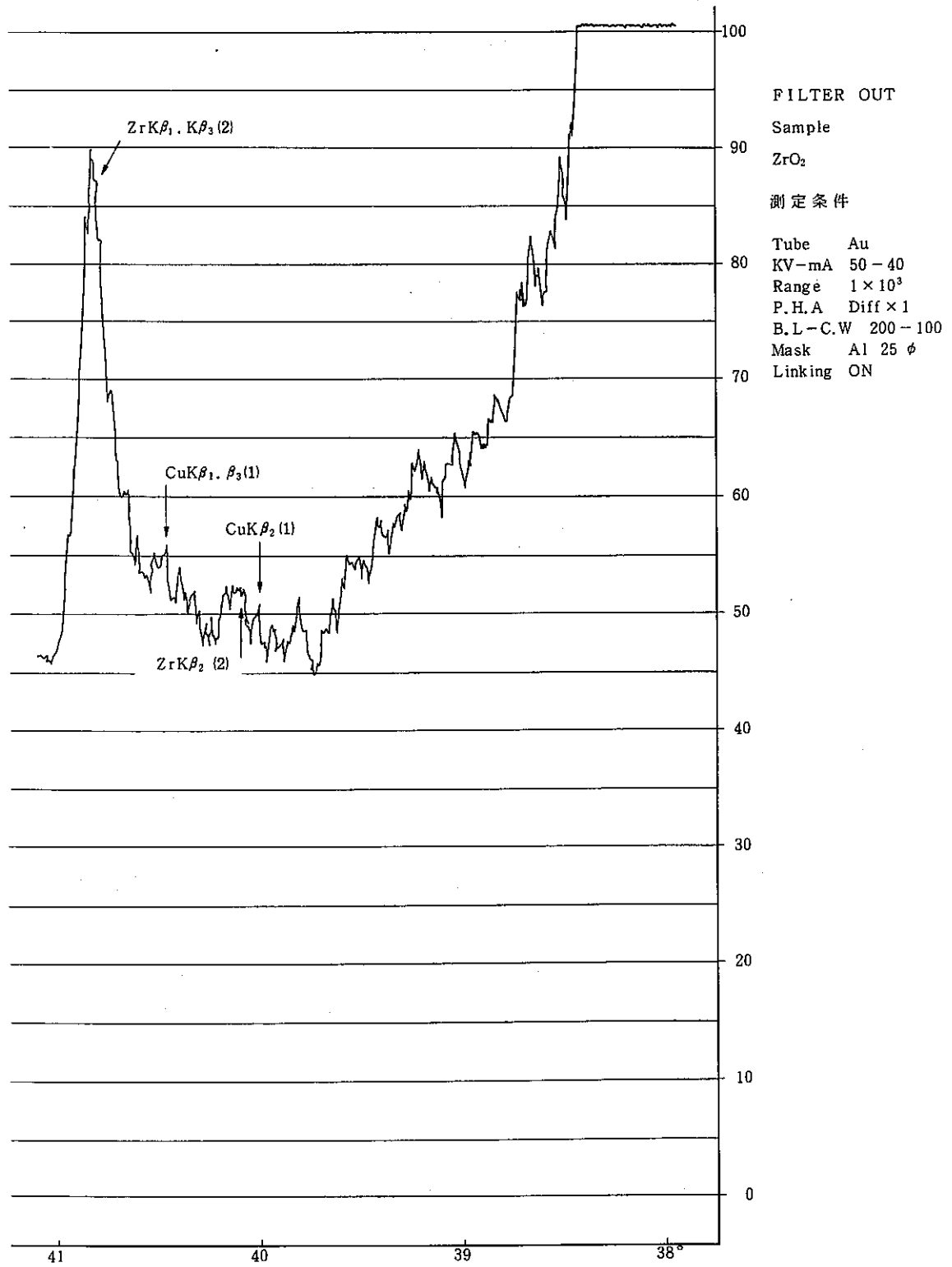


Fig-9 分析試料定性チャート

参考資料(4)

けい光 X 線分析法によるジルコニウム合金中の ハフニウムの定量（金属試料直接法）

動 燃

1. はじめに

前回、酸化物法により分析した ZR-1~4, NZ-1~4 において、イットリウムフィルターの使用により定量値に差が認められたため、他の Metal 標準試料を使用しイットリウムフィルター、IN および OUT による検量線を作成し ZR-1~4, NZ-1~4 を定量した。また、ZR-1~4, NZ-1~4 の X 線強度と表示値および発光分光 (DCP) 分析値との関係線を作成した。

2. 標準試料 (Metal)

NBS 標準試料 (原研 IDMS 分析値使用) NBS 1234~1239

日本原子力研究所標準試料 Z-1~3, Z-11~16

3. 測定条件

前回、酸化物法とほとんど同じであるが以下の点で異なる。

- 試料マスク A1 30φ
- 測定時間 40 sec (FILTER OUT の場合)

4. 測定結果

各試料とも独立に 3 回測定した。その測定結果を Table-1 に示す。また、Metal 標準試料 NBS1234~1239, Z-1~16 を使用しイットリウムフィルター IN および OUT の検量線を Fig-1, -2 に示し、ZR-1~4, NZ-1~4 の X 線強度と表示値および DCP 分析値との検量線を Fig-3~10 に示す。ZR-1~4, NZ-1~4 の定量結果は Table-2 に示し参考として前回酸化物定量値、DCP 定量値および神鋼放射化分析値を併記する。

5. まとめ

- 1) 各標準試料による検量線の正確さ (σ_d) は、前回酸化物により作成した検量線と同様 FILTER IN の方がよい。
- 2) 検量線は、FILTER IN および OUT にかかわらず 2 本の検量線が書け、NBS 1234~1239 の方が高目の検量線となる
- 3) ZR-1~4, NZ-1~4 の X 線強度と表示値および DCP 分析値について、FILTER を使用

した方がほとんど検量線の正確さはよくなる。また、FILTER INの場合NZ-1~4においてDCP分析値の検量線の正確さがよくなり、FILTER OUTの場合ZN-1~4のDCP分析値の検量線の方が正確さはよくなる。

- 4) ZR-1~4, NZ-1~4の定量結果において、FILTER INおよびOUTによる影響は前回ほど顕著に見られないが、傾向としてFILTERを使用した方が高目の定量値になる。また、定量値は(FILTER INおよび標準試料Z 1~16を使用したときの値)NZ-1を除けば、ほとんど前回に近い定量値となる。

6. 参考資料

ハフニウム分析スペクトル ($\text{HfL}\beta_1(1)$, $2D=39.94$) の近接線の影響を調べるため、NBS1215 ($\text{Hf} = 462 \text{ ppm}$) の $2\theta = 40^\circ$ 前後の近接線を FILTER IN および OUT について調べ Fig-11 ~12 に示す。このスペクトルより FILTER IN および OUT ともに $\text{HfL}\beta_1 \beta_0(1)$ のすぐ隣に、 $\text{CuK}\beta_2(1)$ らしきものが見られ、これがハフニウム定量値に影響を与えていると思われるが、スペクトル $\text{K}\beta_2$ のスペクトル強度は、スペクトル $\text{K}\beta_1$ の $1/7$ という概算値があり、かなり低い強度となるため、 $\text{CuK}\beta_2(1)$ が、 $\text{HfL}\beta_1(1)$ に影響するかどうか問題である。また、 $\text{ZrK}\beta_2(2)$ の高次線は、波高分析器によりかなり除去され $\text{HfL}\beta_1(1)$ には影響しないと思われる。

Table - 1 検量線の測定結果

(単位 ppm)

標準試料	表示値 (ppm)	n = 1				n = 2				n = 3			
		FILTER IN		FILTER OUT		FILTER IN		FILTER OUT		FILTER IN		FILTER OUT	
		回帰値	d	回帰値	d	回帰値	d	回帰値	d	回帰値	d	回帰値	d
JAERI Z-1	71	62	-9	63	-8	63	-8	66	-5	65	-6	62	-9
-2	244	236	-8	231	-13	236	-8	233	-11	234	-10	227	-17
-3	144	152	8	149	5	149	5	146	2	151	7	150	6
-11	71	68	-3	78	7	70	-1	77	6	69	-2	75	4
-12	128	131	3	136	8	130	2	131	3	121	-7	136	8
-13	72	71	-1	74	2	71	-1	75	3	74	2	76	4
-14	220	225	5	226	6	227	7	227	7	232	12	231	11
-15	2	4	2	-6	-8	5	3	-5	-7	4	2	-5	-7
-16	37	39	2	38	1	37	0	39	2	39	2	38	1
NBS 1234	48	49	1	57	9	53	5	59	11	50	2	57	9
1235	97	98	1	100	3	101	4	103	6	99	2	102	5
1236	205	204	-1	212	7	204	-1	207	2	205	0	208	3
1237	33	31	-2	28	-5	29	-4	26	-7	32	-1	28	-5
1238	179	179	0	171	-8	179	0	176	-3	179	0	174	-5
1239	79	80	1	73	-6	75	-4	70	-9	77	-2	71	-8
Z 1 ~ 16 による σd		5.7		7.7		5.2		6.1		7.0		9.2	
NBS 1234 ~ 39 による σd		1.3		7.3		3.8		7.7		1.6		6.8	

注) ・NBS 1234 ~ 39 の表示値は原研分析値を使用する。
 ・測定日は、n = 1 が 1/18 n = 2 が 1/20 n = 3 が 1/14 である。

Table - 2 Hfの定量結果

(単位 ppm)

試料	表示値	酸化物によるX線分析値		MetalによるX線分析値				分光分析値(DCP)		神鋼放射化分析値	
				標準試料 Z-1~16		標準試料 NBS1234~1239		前回	今回		
		FILTER IN	FILTER OUT	FILTER IN	FILTER OUT	FILTER IN	FILTER OUT				
ZR-1	84	80	64	85 75 $\bar{x} = 80$ 79	81 81 $\bar{x} = 82$ 83	78 76 $\bar{x} = 76$ 75	75 78 $\bar{x} = 76$ 74	78	79	78	
- 2	129	117	80	125 120 $\bar{x} = 121$ 117	122 118 $\bar{x} = 121$ 122	116 119 $\bar{x} = 116$ 112	113 112 $\bar{x} = 112$ 110	122	122	122	
- 3	182	168	134	158 173 $\bar{x} = 166$ 167	164 167 $\bar{x} = 165$ 165	148 170 $\bar{x} = 159$ 160	153 158 $\bar{x} = 154$ 152	166	175	171	
- 4	213	212	183	208 207 $\bar{x} = 207$ 205	203 204 $\bar{x} = 202$ 200	195 202 $\bar{x} = 198$ 197	190 192 $\bar{x} = 189$ 185	202	212	202	
NZ-1	85	56	32	78 76 $\bar{x} = 75$ 71	71 77 $\bar{x} = 75$ 78	72 77 $\bar{x} = 72$ 68	66 74 $\bar{x} = 69$ 68	59	75	HfStd. 基準	Z-2 基準
										65	66
- 2	126	112	90	115 119 $\bar{x} = 116$ 113	115 108 $\bar{x} = 113$ 116	107 118 $\bar{x} = 111$ 109	107 103 $\bar{x} = 105$ 105	108	124	111	113
- 3	157	160	136	156 160 $\bar{x} = 158$ 158	154 143 $\bar{x} = 149$ 149	146 157 $\bar{x} = 152$ 152	143 135 $\bar{x} = 138$ 136	155	162	152	156
- 4	204	198	170	197 196 $\bar{x} = 194$ 189	182 177 $\bar{x} = 184$ 187	184 192 $\bar{x} = 186$ 182	176 167 $\bar{x} = 172$ 172	190	192	191	195

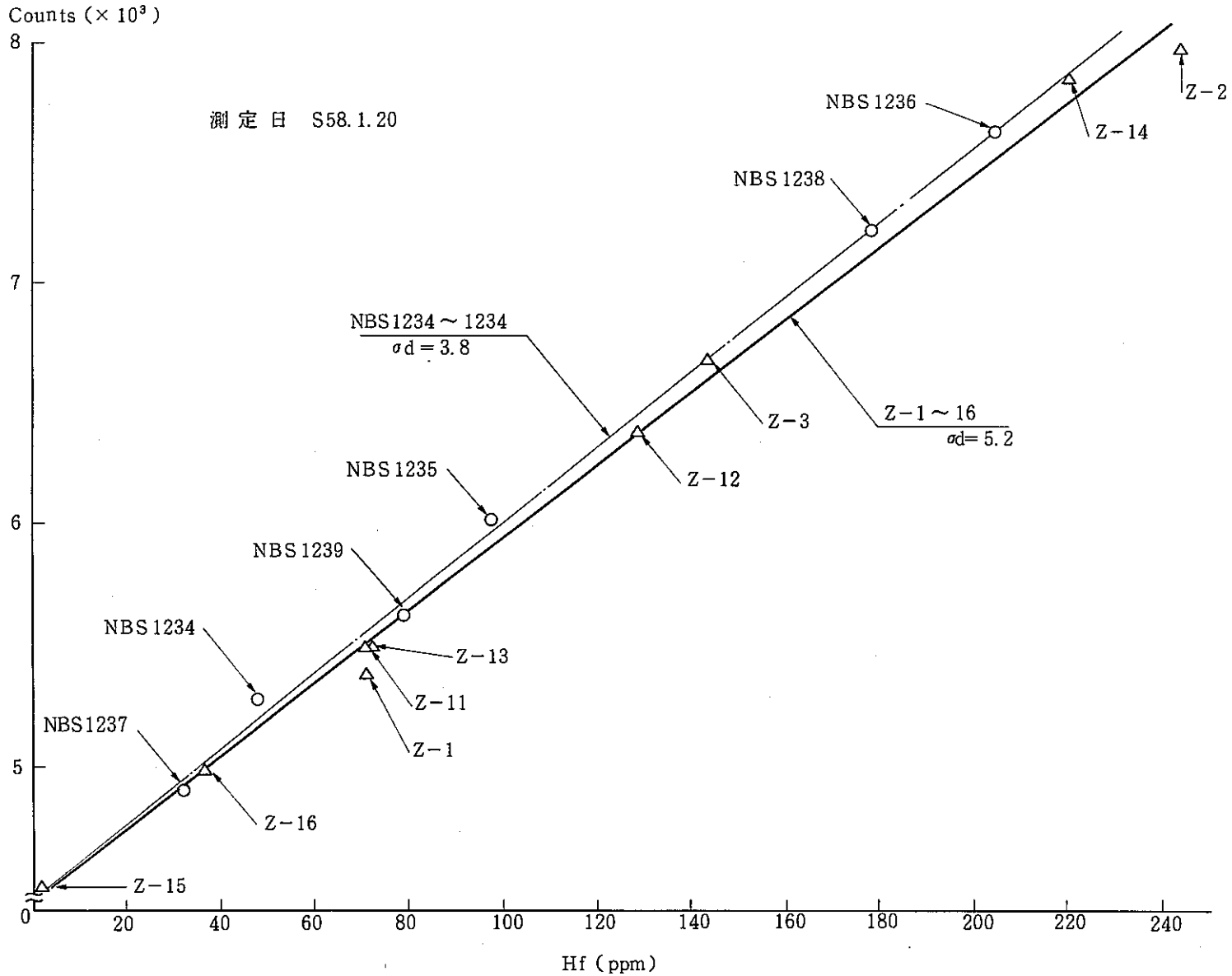


Fig-1 Hfの検量線 (FILTER IN)

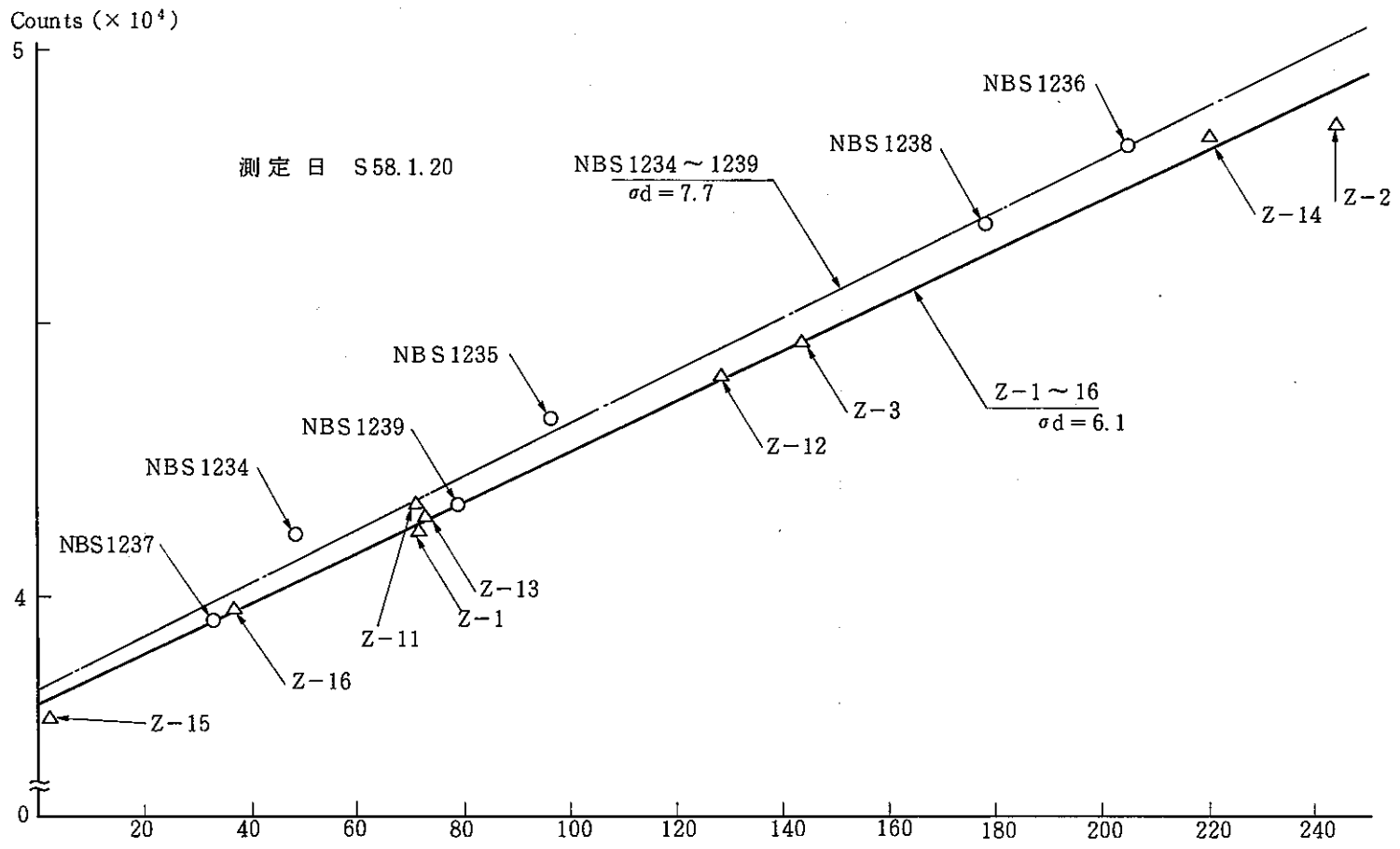


Fig-2 Hfの検量線 (FILTER OUT)

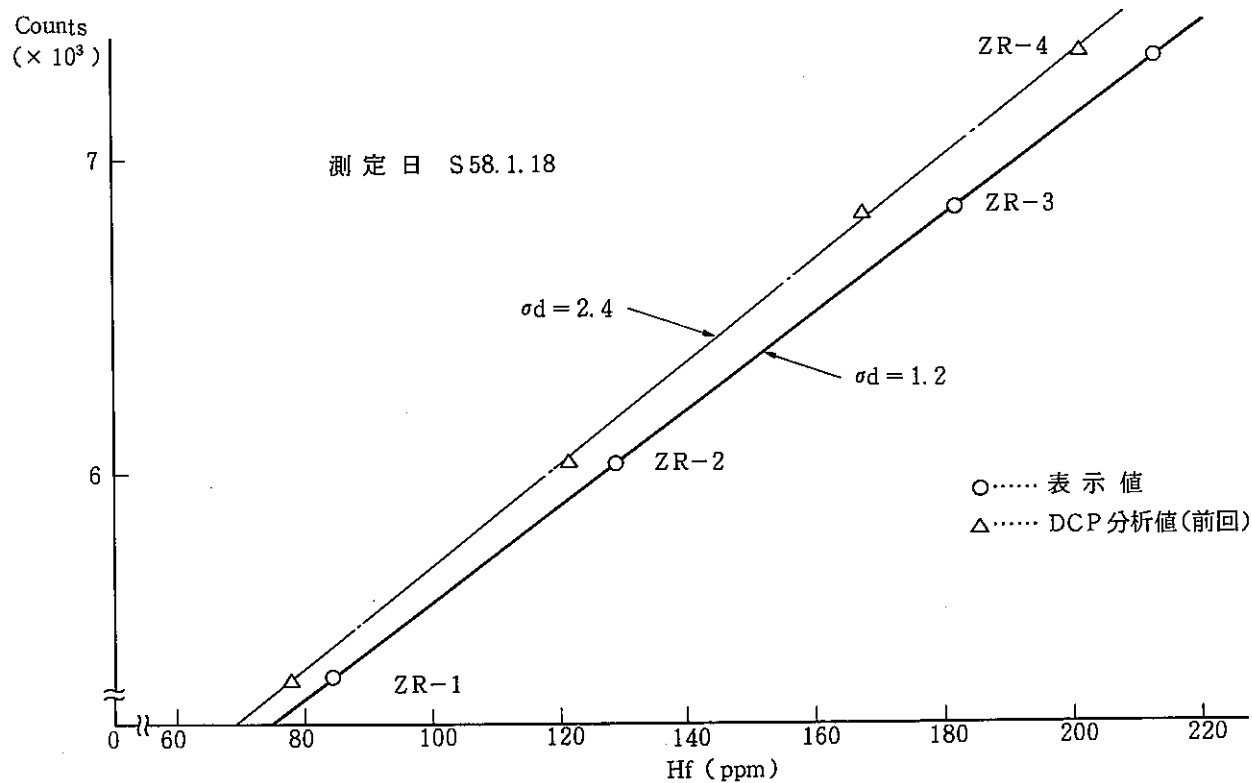


Fig - 3 ZR-1~4の検量線 (FILTER IN)

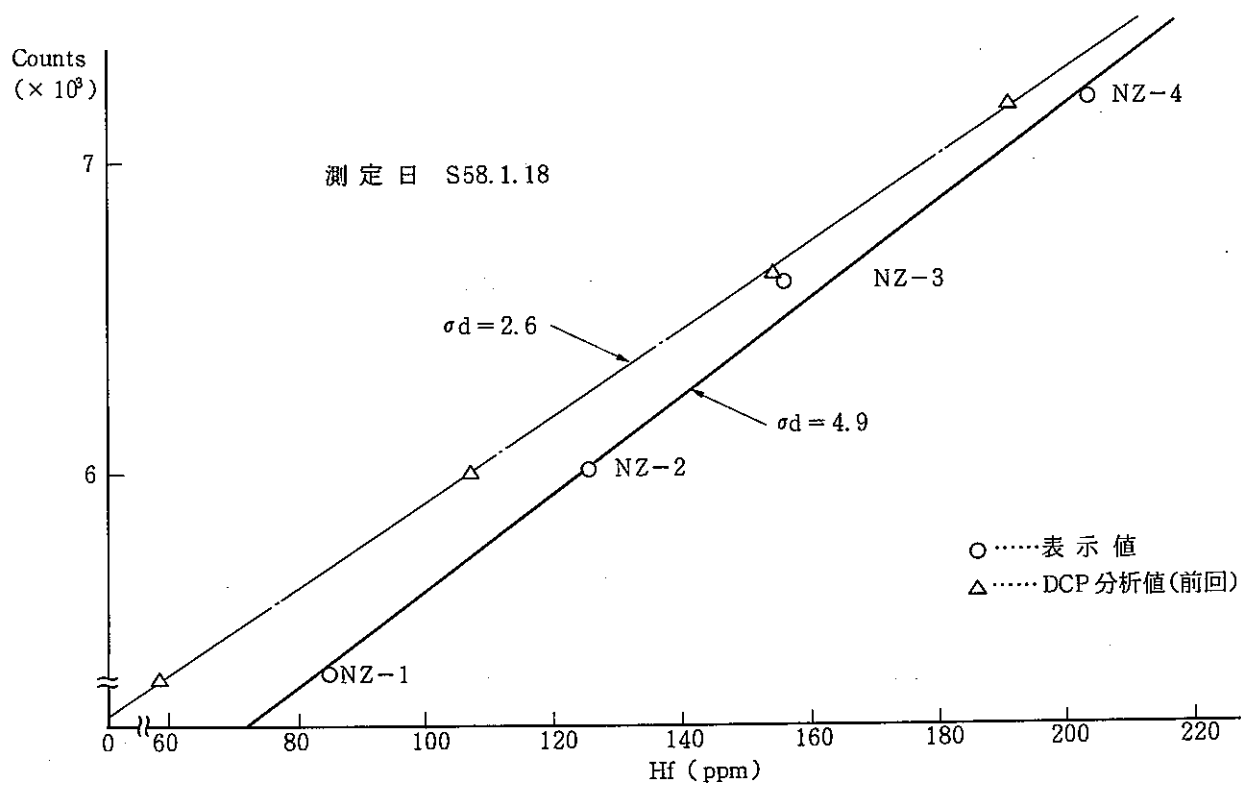


Fig - 4 NZ-1~4の検量線 (FILTER IN)

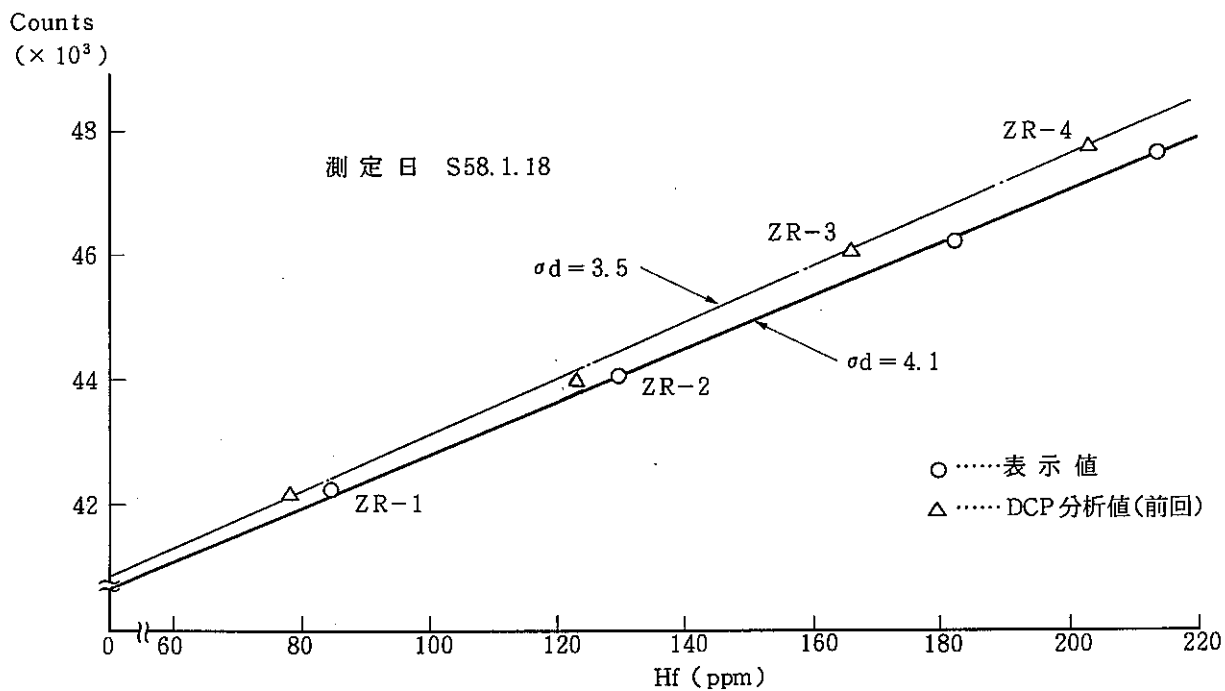


Fig-5 ZR-1~4の検量線 (FILTER OUT)

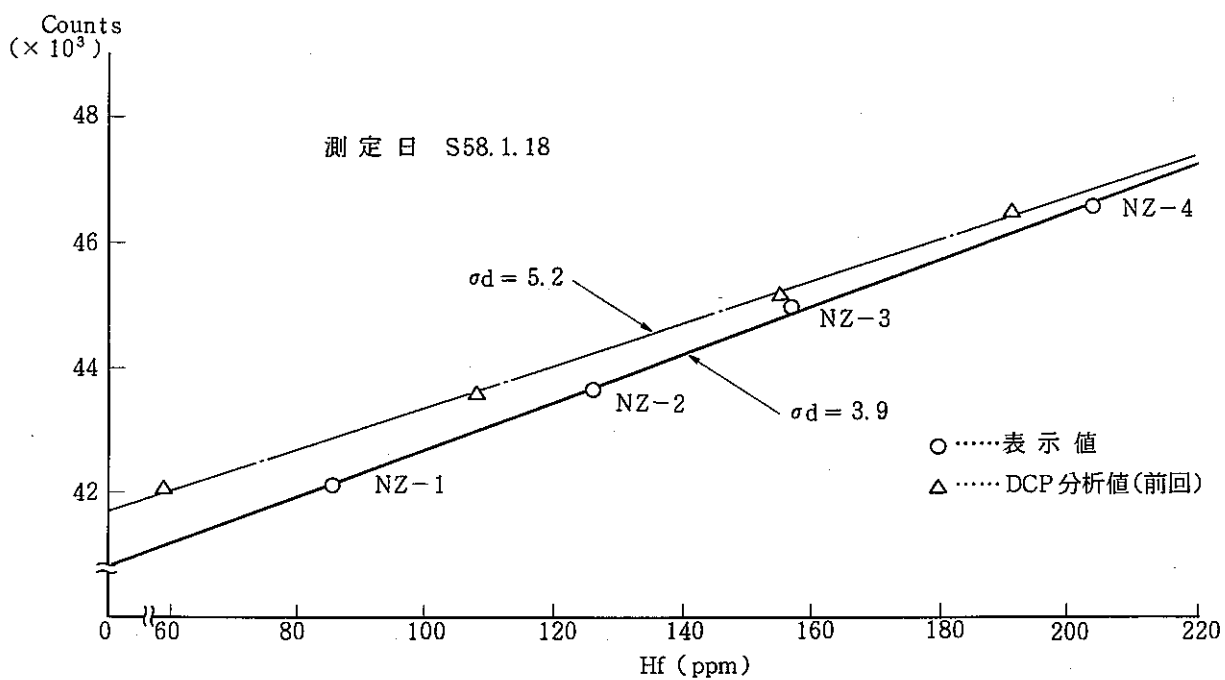


Fig-6 NZ-1~4の検量線 (FILTER OUT)

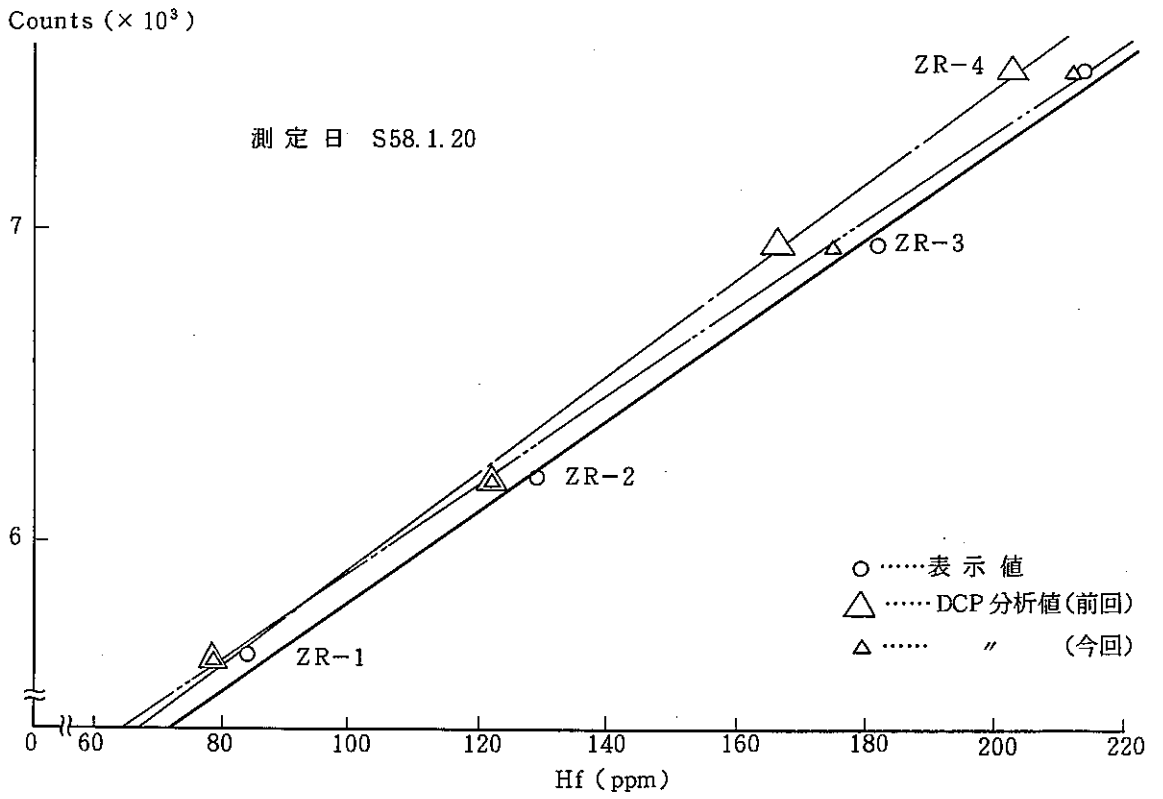


Fig-7 ZR-1~4の検量線 (FILTER IN)

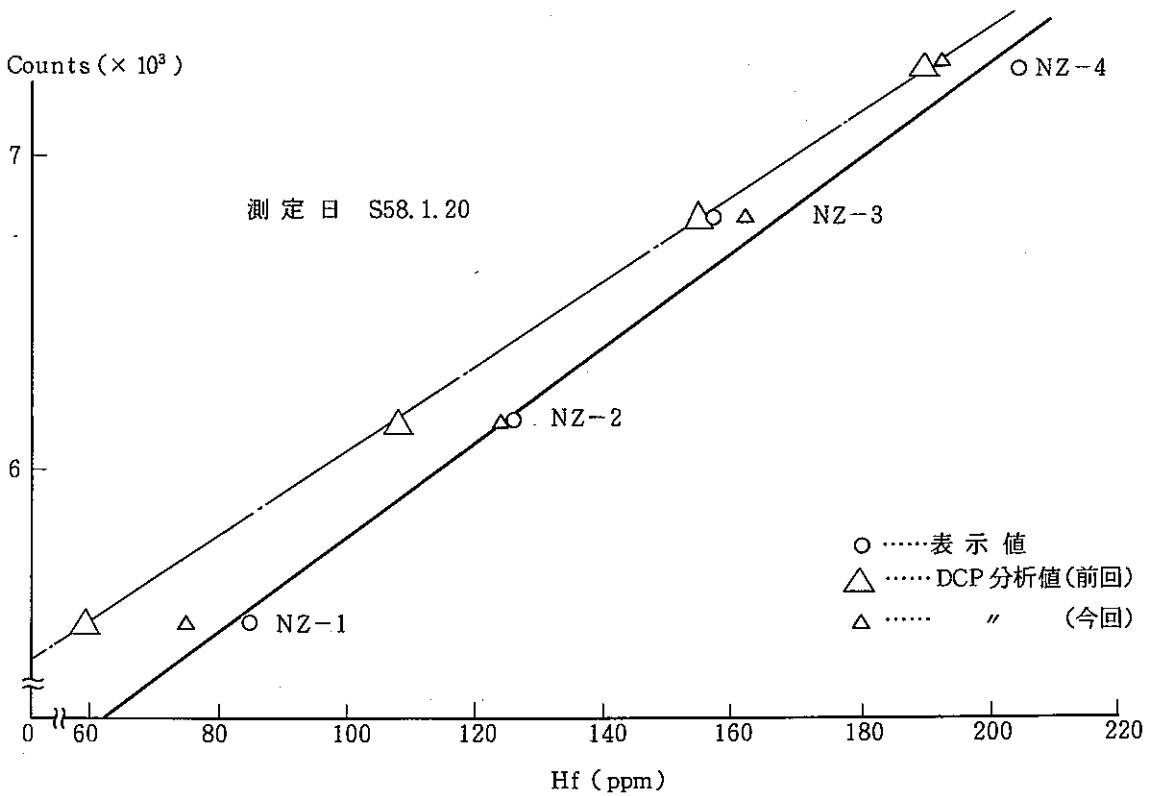


Fig-8 NZ-1~4の検量線 (FILTER IN)

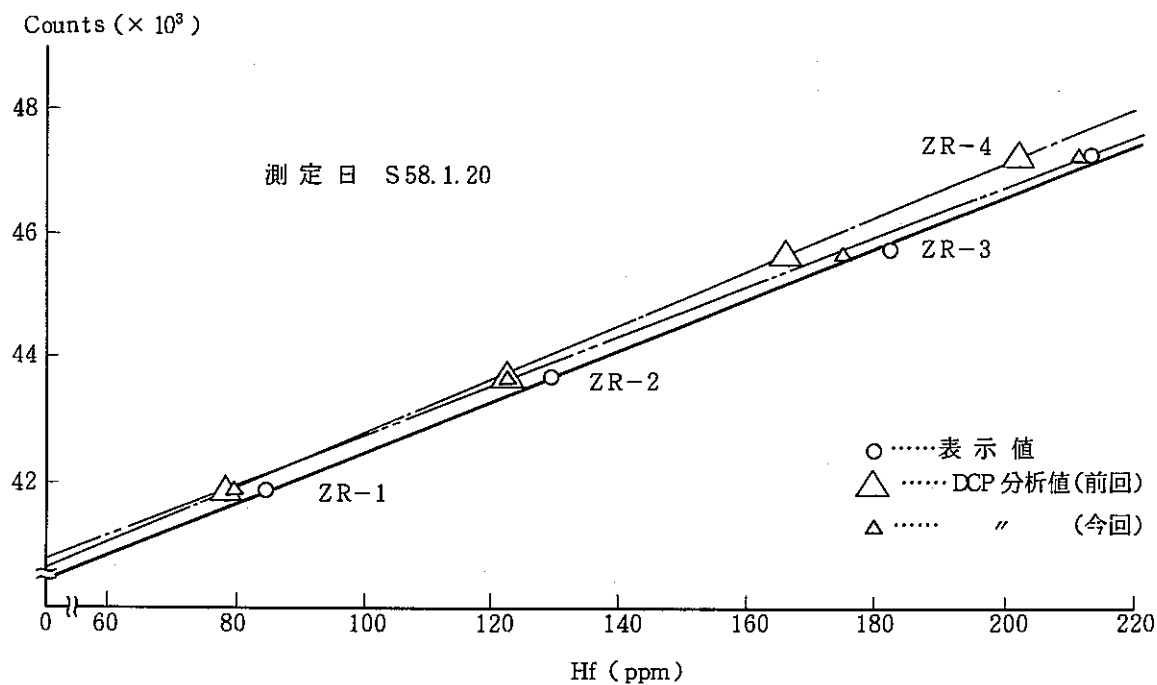


Fig-9 ZR-1~4の検量線 (FILTER OUT)

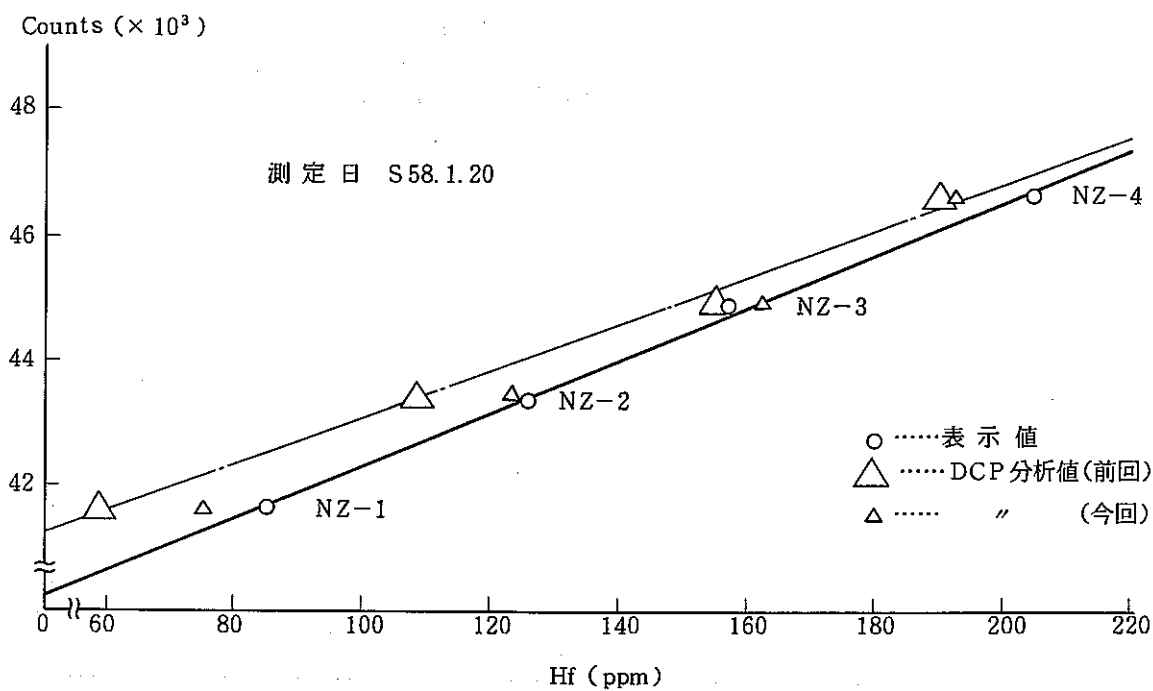


Fig-10 NZ-1~4の検量線 (FILTER OUT)

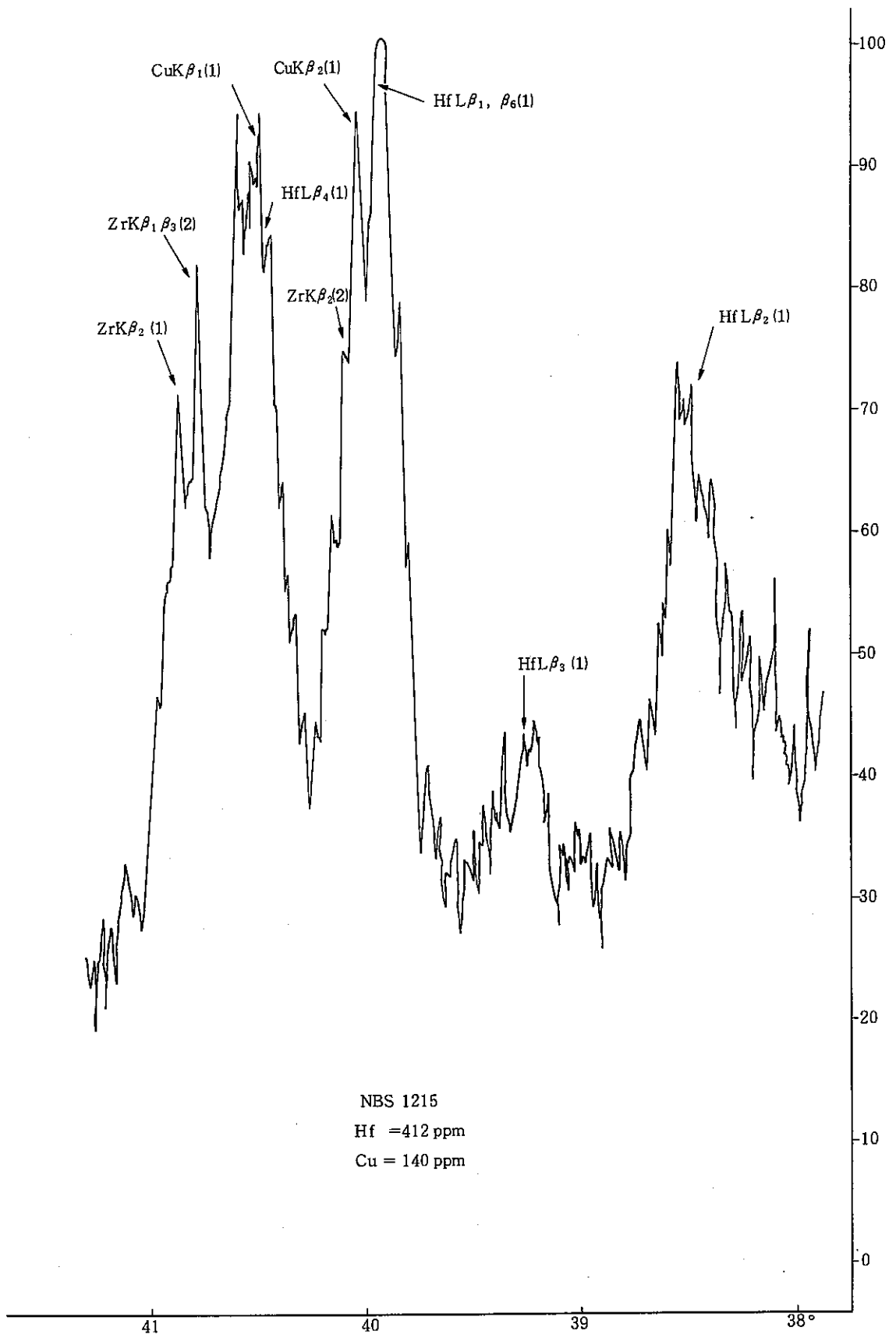


Fig - 11

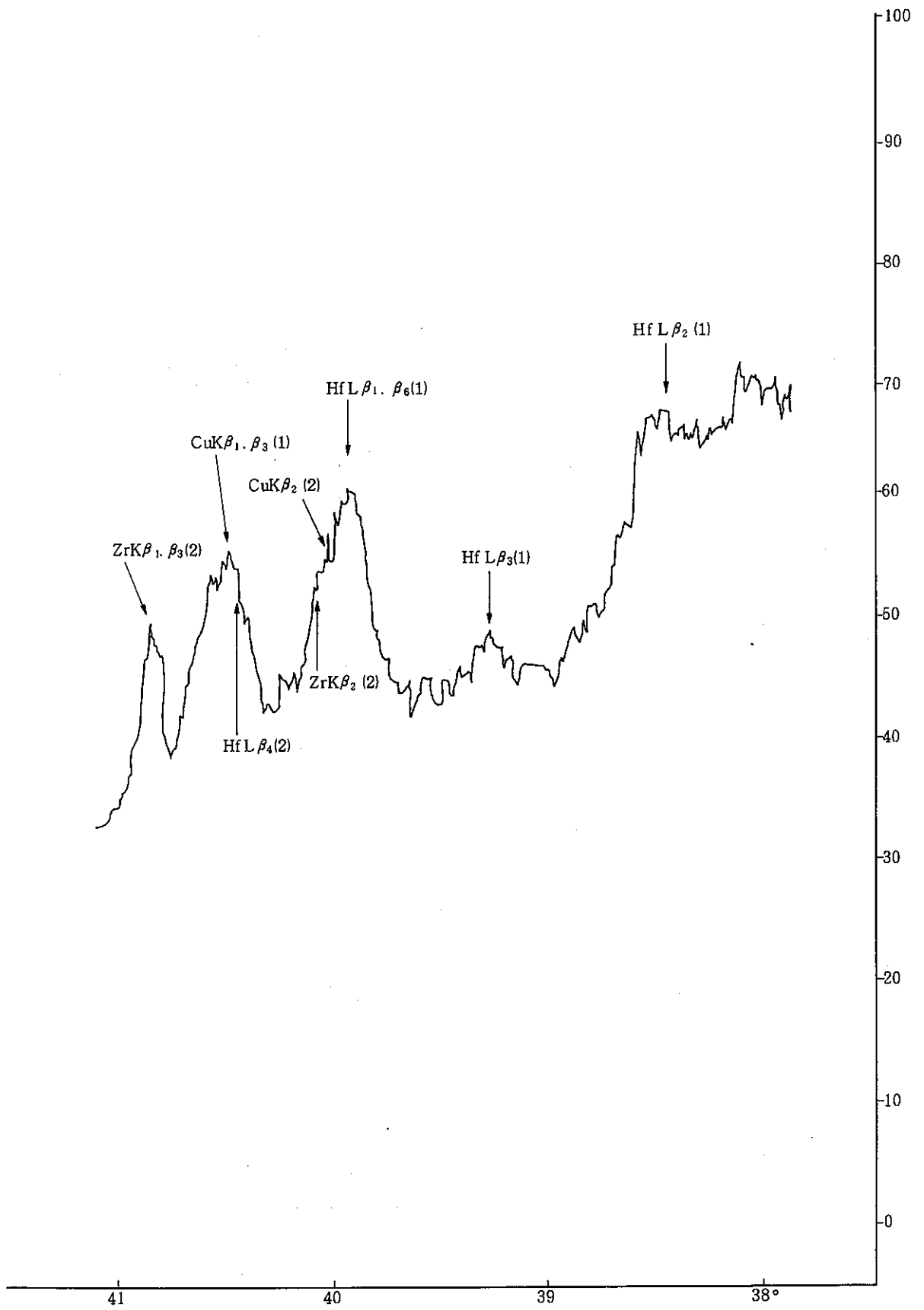


Fig - 12

参考資料(5)

蛍光 X線分析によるジルカロイ中のハフニウムの定量法に
 ついての検討（イットリウムフィルターの効果について）

(株)神戸製鋼所

1. 目的

これまでの検討結果から、酸化物ブリケット法においては、合成標準試料 ($ZrO_2 + HfO_2$) を用いてジルカロイ標準試料を分析する場合に、イットリウムフィルターの使用が必要であることが確認された（三社研究会資料No.43-8 動燃, 44-11 神鋼）。そこで今回は金属ディスク法についてイットリウムフィルターの効果を検討した。

2. 実験方法

試料 : NBS 1234～9 など

定量条件 : 三社研究会資料No.43-8

フィルター : 金属イットリウム (Research Chemicals 社製, 厚さ 0.1mm)

3. 実験結果

表 1

(ppm)

試料	原研 IDMS 値	FILTER OUT		FILTER IN	
		回帰値	d	回帰値	d
NBS 1234	48	55	7	53	5
1235	97	98	1	93	-4
1236	205	211	6	205	0
1237	33	31	-2	34	1
1238	185	179	-6	187	2
1239	79	72	-7	76	-3
σd	-	5.9		3.3	

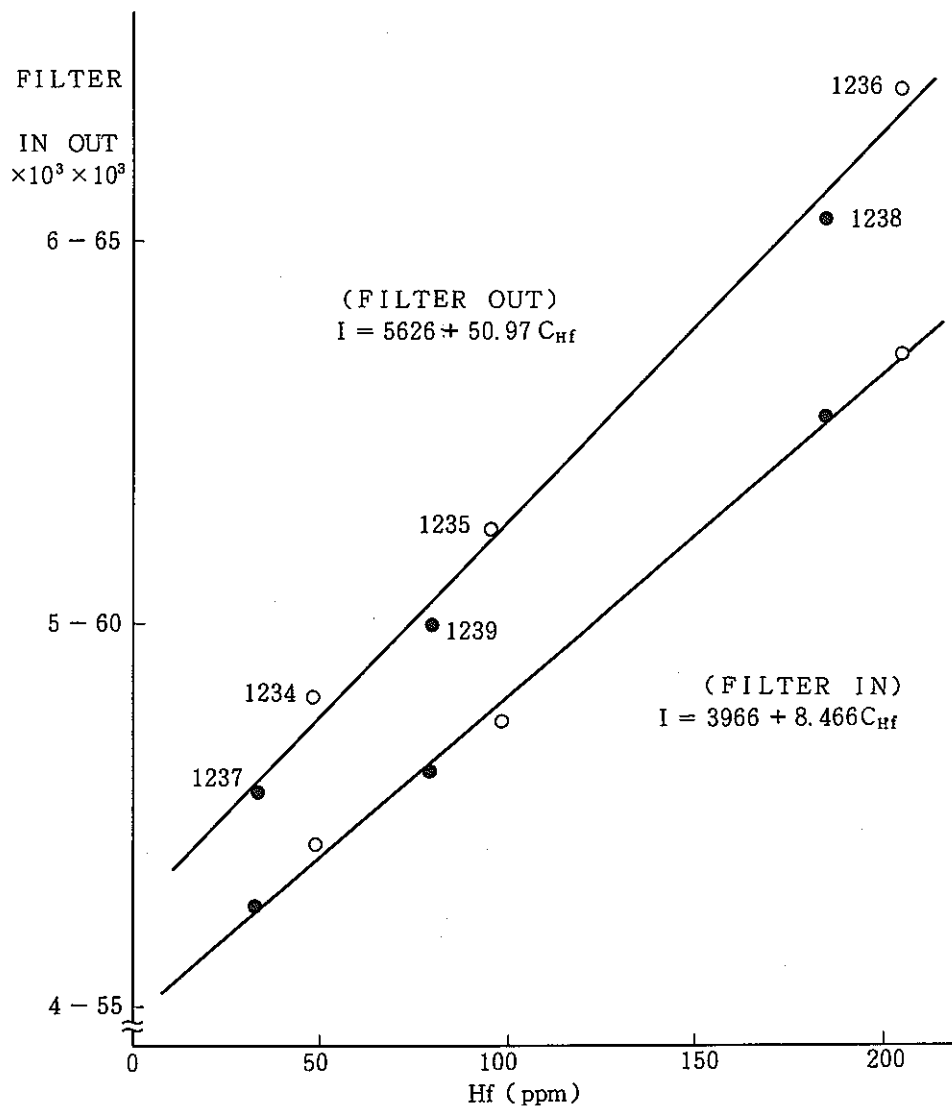


图 1

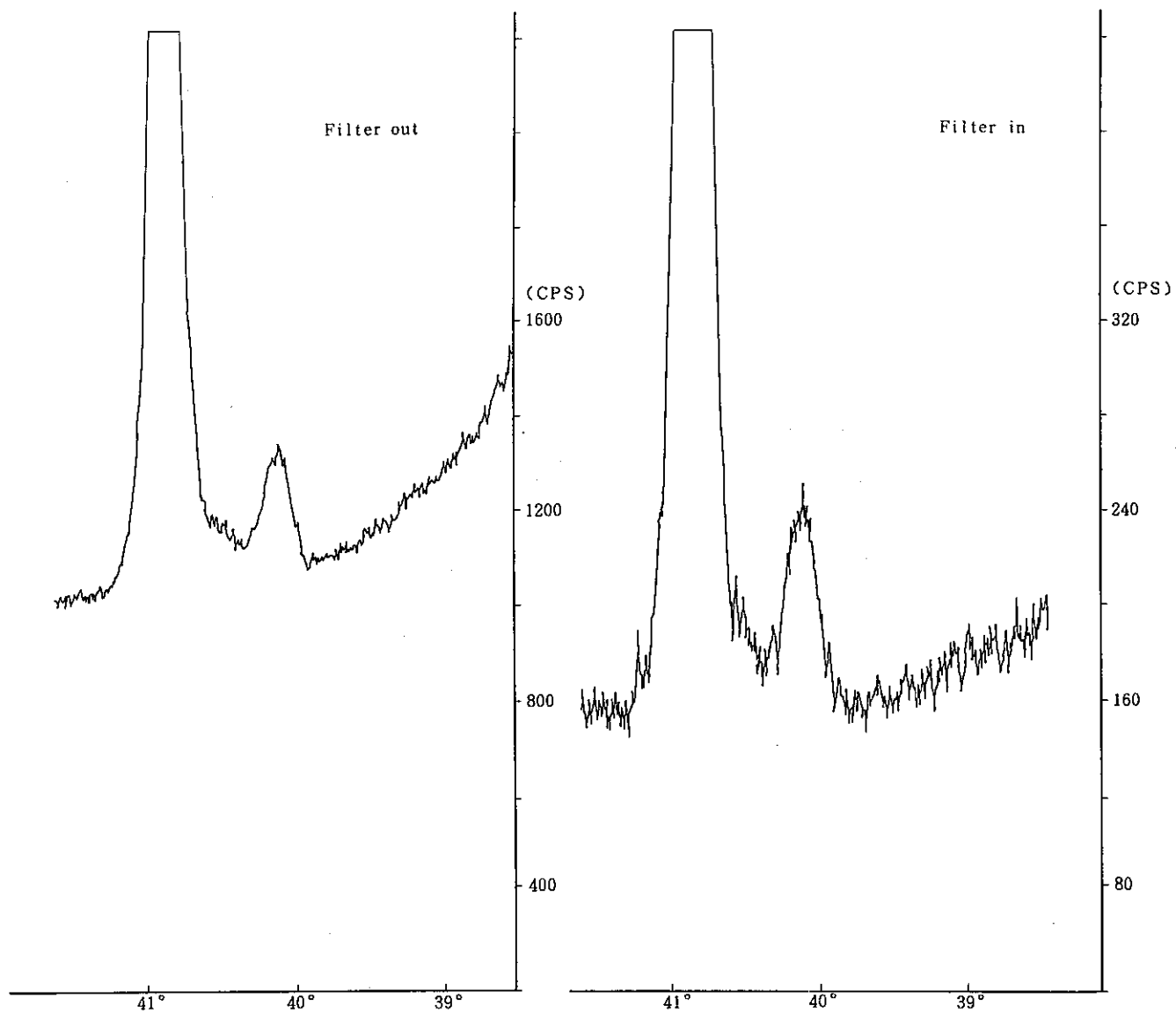


図2 チャート例 試料：Z 15 (純ジルコニウム Hf 2 ppm)

表2 バックグラウンドの有意差検定

測定：39.50° Filter out 60秒, n = 2

試料	\bar{x}	σ	1234~6に対する t 検定	危険率 5 %
NBS 1234~6	60578	672	-	-
1235~9	59593	1106	$t_0 = 2.058$	$t = 1.182$
ZR 1~4	58269	989	$t_0 = 5.86$	$t = 1.782$

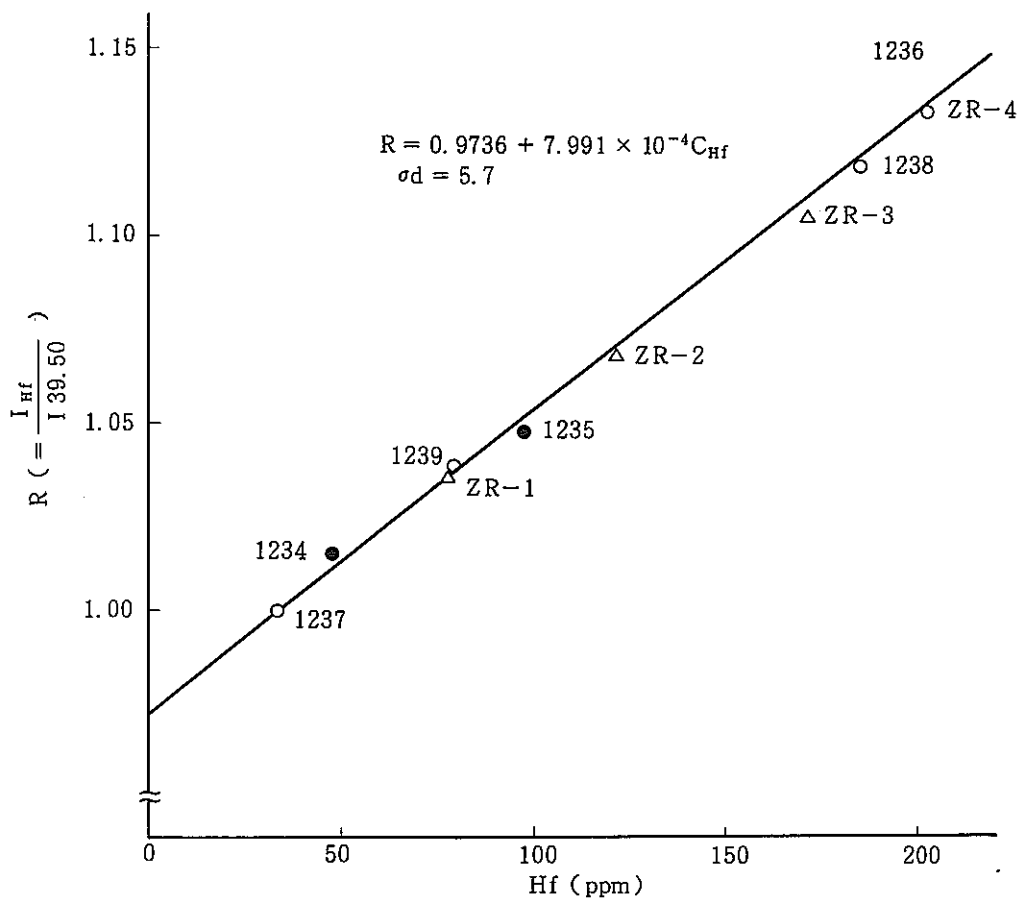
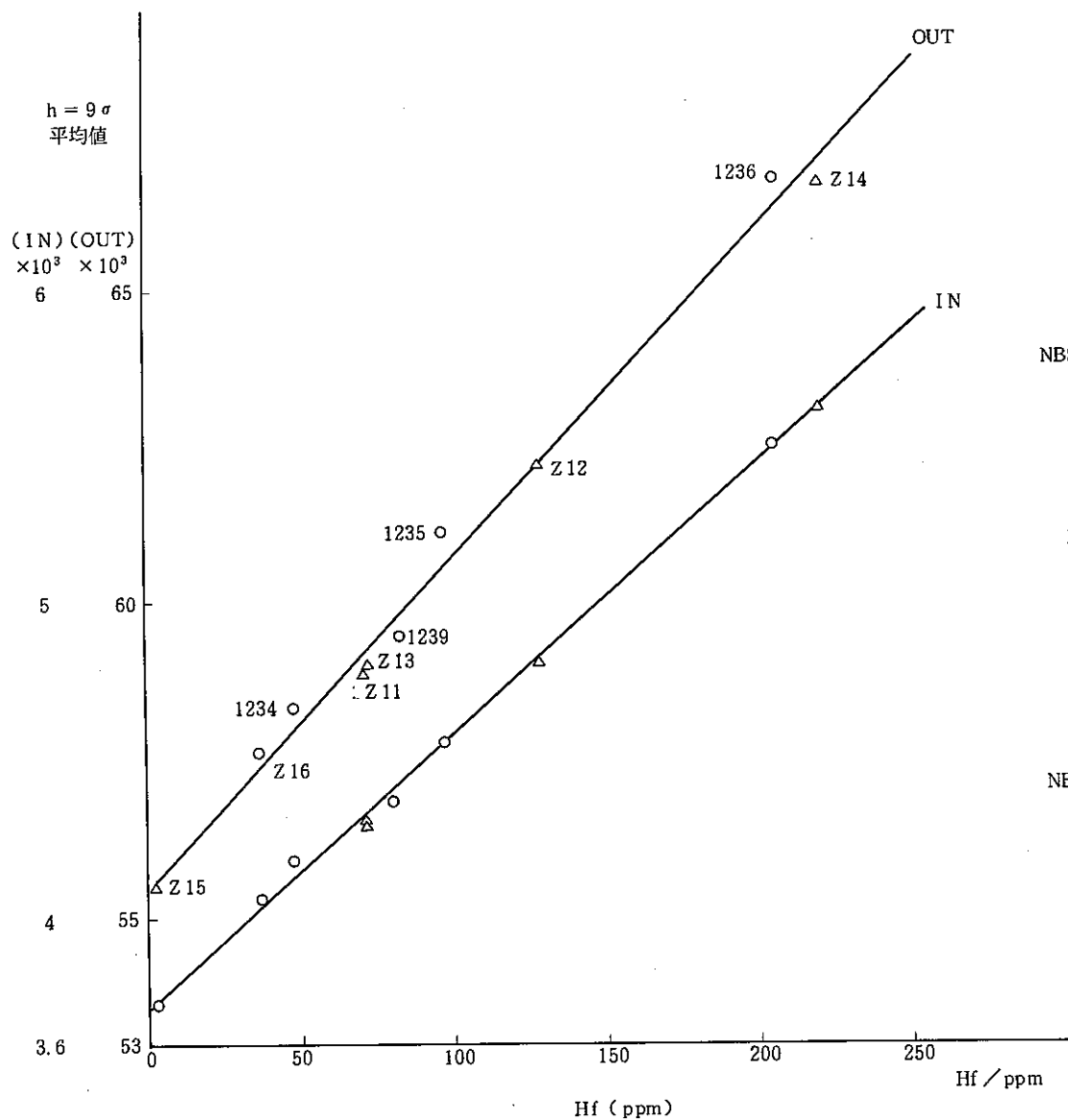


図3 強度比による検量線



OUT
I = 55458 + 53.221 C_{Hf}, r = 0.9957

	Y _{HAT}	std-Y _{HAT}	BEC1042
Z11	64.59	-6.41	
12	126.69	-1.31	
13	67.02	-4.98	
14	212.73	-7.27	
15	0.39	-1.61	} 純Zr
16	40.88	+3.88	
NBS 1234	54.43	+6.43	
1235	106.44	+9.44	} 純Zr
1236	213.50	+8.50	
1239	72.33	-6.67	

σ_{d1} = 6.54 → ず濃度と多重回帰
σ_d = 4.20

IN
I = 3717 - 8.7129 C_{Hf} r = 0.9993

Z11	67.99	-3.01	BEC 426
12	125.72	-2.28	
13	69.94	-2.06	
14	220.52	+0.52	
15	1.08	-0.92	} 純Zr
16	38.84	+1.84	
NBS 1234	53.5	+5.53	} 純Zr
1235	97.83	+0.83	
1236	206.29	+1.29	
1239	77.28	-1.72	

σ_d = 2.56 → 同上
σ_d = 1.74

参考資料(6)

蛍光X線分析によるジルカロイ
中のハフニウム定量法について

(株)神戸製鋼所

1. まえがき

金属ディスク法によるジルカロイ中のハフニウム定量では、ジルコニウムとジルカロイで、標準試料のハフニウム回帰値に系統的な差がみられ、この差はイットリウムフィルターの使用、又は多重回帰による共存元素の補正によって、小さくなることがわかった(資料: No. 46-15)。

今回の実験では、フィルターの効果¹⁾の再確認と、その原因の検討を行った。

2. 実験方法

試料 : NBS 1234~1239, Z11~16

フィルター : 金属イットリウム(厚さ0.1mm)

測定条件 : 三社研究会資料No. 43-8 参照

3. 実験結果

測定回数を増やして($n=14$)測定した結果、図1及び2を得た。フィルターなしではジルコニウムとジルカロイで回帰値に差がみられ(ジルコニウム約+7ppm, ジルカロイ約-5ppm, その差12ppm), フィルター使用により、著しく改善された(両者の差5ppm)。フィルターの使用により、BECは1068ppmから432ppmに(約1/25に減少), σ_d は7.1ppmから3.3ppmに減少した。

また、同じ測定値を用いて、多重回帰によるすずの補正を行った結果、図3及び4を得た。 σ_d はそれぞれ3.4ppm(フィルターなし), 2.3ppm(フィルター使用)に減少し、補正の効果が得られた。(なお、Zr量補正の場合の σ_d もほぼ同様で、それぞれ3.5, 2.3ppmであった。)

1) 大野, 俣野 : 分析化学 18, 213 (1969)

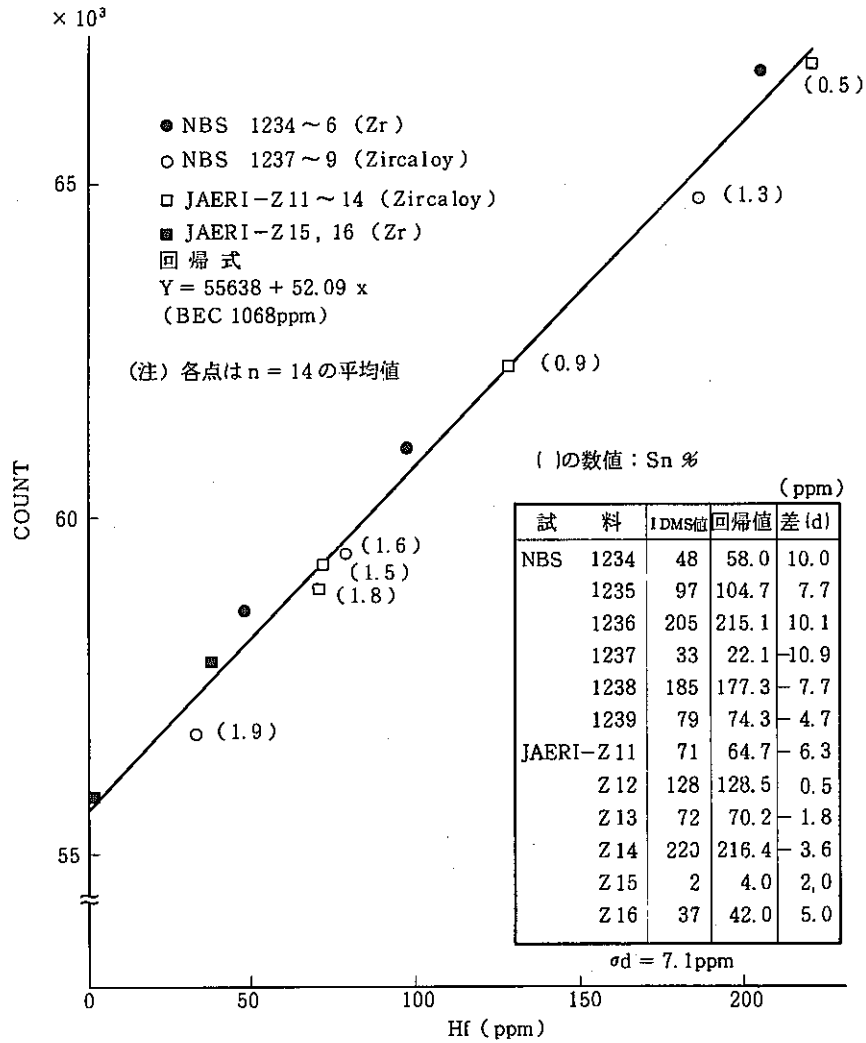


図1 ハフニウム回帰線(フィルタなし)

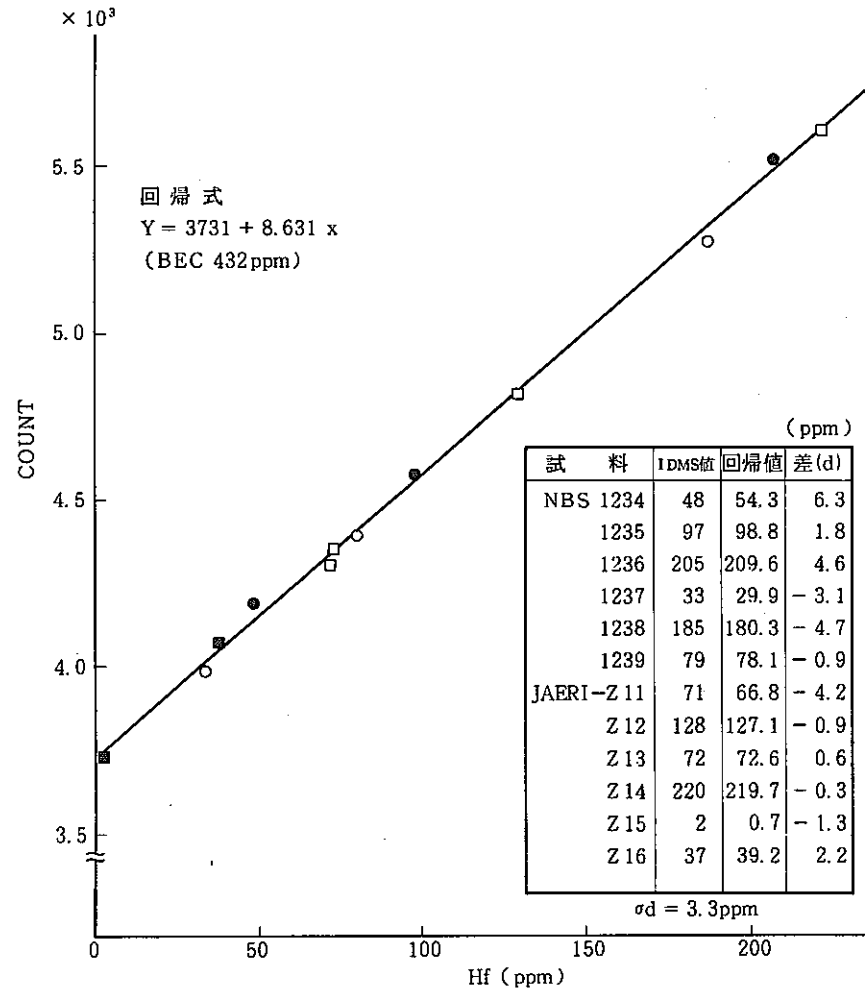


図2 ハフニウム回帰線(フィルタ使用)

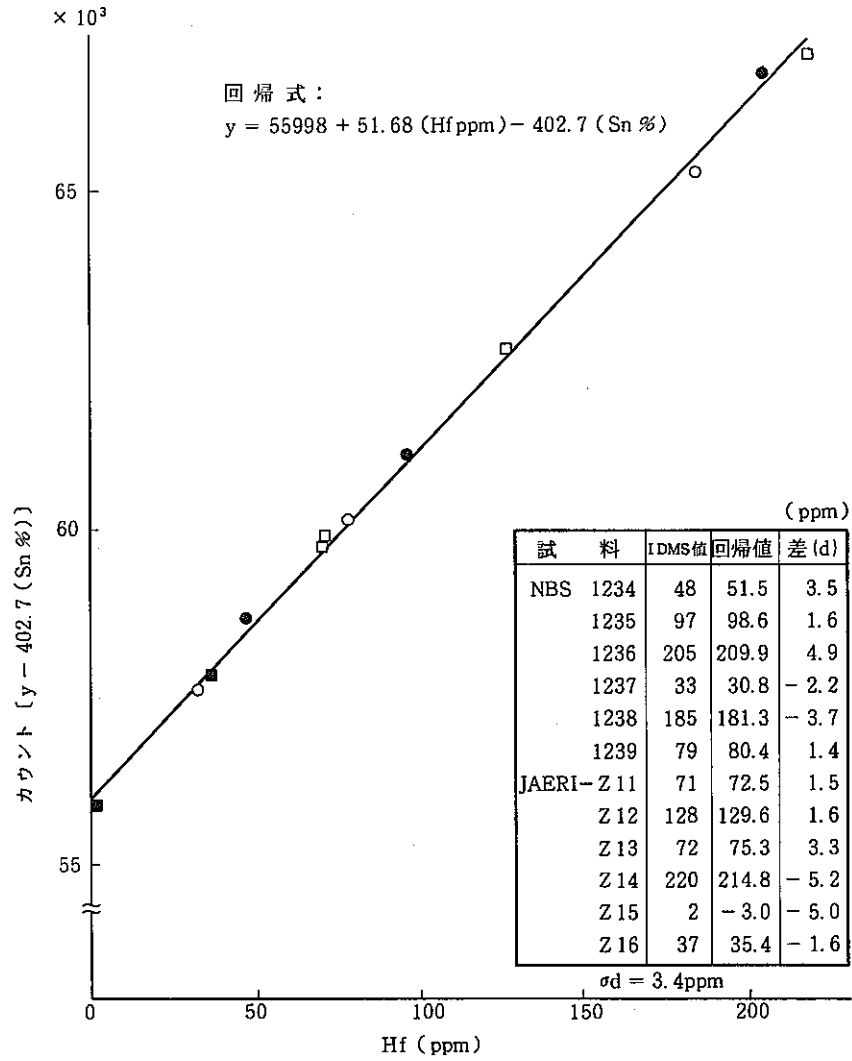


図3 すず補正ハフニウム回帰線(フィルタなし)

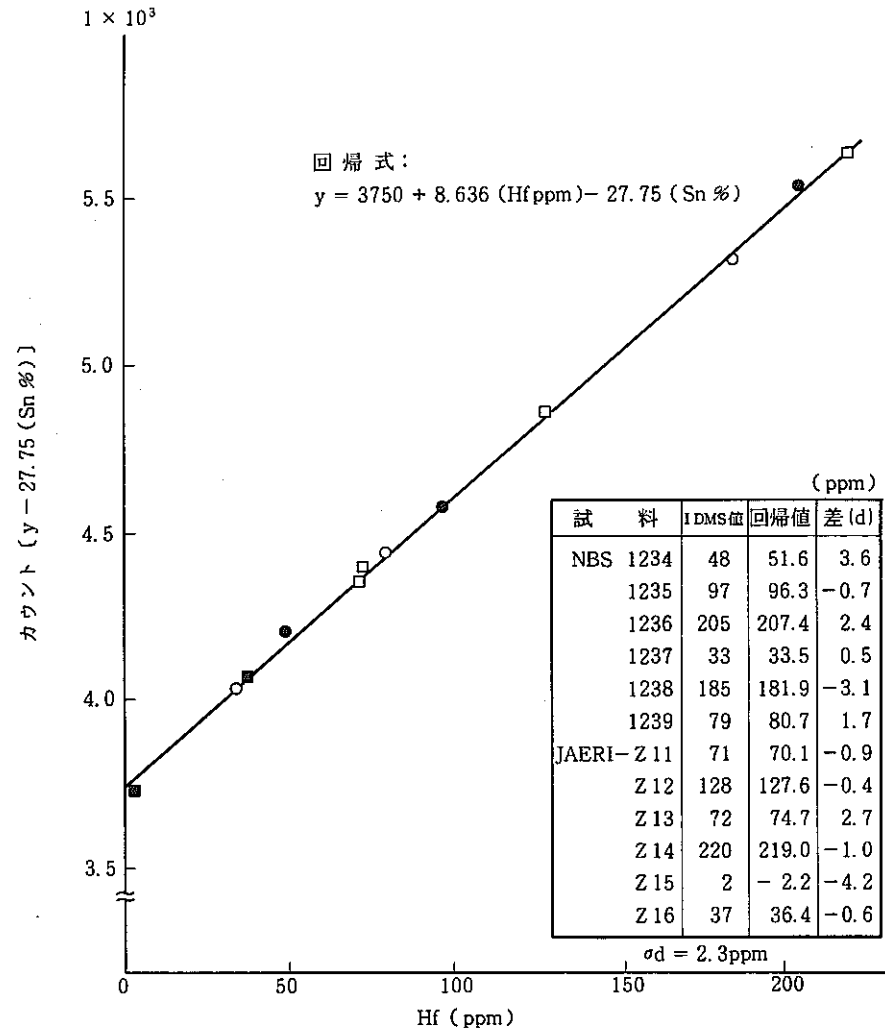


図4 すず補正ハフニウム回帰線(フィルタ使用)

4. 考 察

(1) フィルター使用による、BECの減少 (S/N比の向上) についてイットリウム²⁾の質量吸収係数を図5に示す。

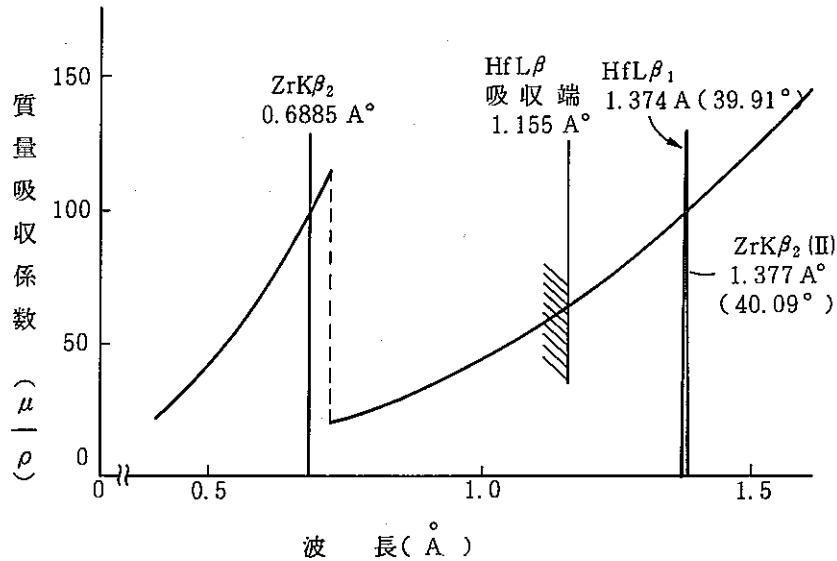


図5 イットリウムの質量吸収係数

HfLβ₂線の励起に寄与する波長域 (図中斜線部) での質量吸収係数は、約65、HfLβ₁線近傍では約90である。前者はHfLβ₁線の強度に、後者は散乱X線としてバックグラウンド強度に比例すると考えられる。その比は、S/N比と等価である。

フィルターによる吸収は

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho t} \tag{3}$$

ここで、I₀ : 入射X線強度、I : 透過X線強度、ρ : 比重、t : フィルター厚さ、

μ/ρ : 質量吸収係数

であるから、

$$\frac{I_{\text{Hf 励起線}}}{I_{\text{BG}}} = \frac{I_{0, \text{Hf 励起線}}}{I_{0, \text{BG}}} \times e^{-(65-90) \cdot \rho \cdot t} = \frac{I_{0, \text{Hf 励起線}}}{I_{0, \text{BG}}} \times 2.6 \tag{4}$$

ただし、ρ = 3.8、t = 0.01

を得る。左辺はフィルター使用時のS/N比、右辺の比はフィルターなしでのS/N比と考えられる。これよりフィルター使用により、S/N比は2.6倍良くなると推定されるが、これは実験結果 (BECが1/2.5倍) とほぼ一致する。

(2) フィルターによるジルコニウムとジルカロイの差の減少

HfLβ₁ (39.91°) 近傍には、ZrKβ₂ (II) (40.09°)があり、これによる影響について検討した。

Z15 (Hf 2 ppm)を試料として、39.91°と39.80°(バックグラウンド相当)の測定値の差を

2) KATHLEENL : INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

とると、フィルターなしで780カウント、使用で94カウントを得た。

検量線の傾きからそれぞれハフニウムとして15ppm、37ppmとなるが、これにジルコニウムとジルカロイのジルコニウム量の差約2%をあてはめると、0.3ppm、0.7ppmとなり、実験結果(フィルター使用12ppm、フィルターなし5ppm)を説明できない。

前回、ジルコニウムとジルカロイで、バックグラウンド(39.50°)に有意差が認められることを報告したが、今回、NBS 1234及び1237を試料として、39.50°で測定した結果、表1のように前回同様有意差がみられた。

表1 バックグラウンド強度の比較(フィルタなし)

試料	バックグラウンド強度(39.50°)	
	カウント(n=15の平均)	σ
NBS 1234(Zr)	57721	258
" 1237(Zry-4)	57084	403

表2 39.91°における質量吸収係数

元素	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
質量吸収係数	105	190	232	192	267

試料間のカウント差637は、ハフニウム12ppmに相当し、実験結果とほぼ一致する。これよりジルコニウムとジルカロイの差は、バックグラウンドに寄因すると考えられる。

試料からのX線強度は、

$$I = \int_0^{\infty} k I_0 e^{-\mu/\rho \cdot \rho t} dt = \frac{k I_0}{\mu/\rho \cdot \rho} \quad \text{ここに、K; 定数} \quad (1)$$

で与えられる。ジルコニウムとジルカロイで、質量吸収係数は表2のデータから、39.91°においてそれぞれ105.1(NBS 1234)、106.8(NBS 1237)と計算されるから、39.90°におけるX線強度比は、

$$\frac{I_{1234}}{I_{1237}} = \left(\frac{k I_0}{(\mu/\rho) \cdot \rho} \right)_{1234} \bigg/ \left(\frac{k I_0}{(\mu/\rho) \cdot \rho} \right)_{1237} = 1.023 \quad (2)$$

ただし、 $\rho_{1234} = 6.50$ 、 $\rho_{Zry-4} = 6.55$

となる。すなわち、ジルコニウムとジルカロイで、バックグラウンド強度に約2%差が生じると推定される。BECがフィルターなしと、使用で1068ppmと432ppmであるから、ジルコニウムとジルカロイで約20ppm(フィルターなし)、約8ppm(フィルター使用)が生じることになるが、これは実験結果にほぼ一致する。また、共存元素による補正が有効である点も共存元素による質

量吸収係数の変化を補正しているため有効である。

5. まとめ

ジルコニウムとジルカロイ間のハフニウム回帰値の差は、マトリックスによるX線の吸収の違いに寄因し、フィルターによりこれが小さくなるのは、BECが約1/2.5倍に減少するためと考えられる。実際の測定においては、フィルターの使用又は、多重回帰による共存元素の補正を行うことにより、差を著しく小さくすることができるので、日常分析には問題ないとする。

また、ZRシリーズについてもNBS 1237～9, Z11～14と同様に考えることができるので、三社研究会資料No.46-10のハフニウム定量値のフィルター有無の差は、上述のように説明できる。NZシリーズについては、NZ合金の質量吸収係数105.5及び比重6.59を(2)式にあてはめると、

$$\frac{I_{1234}}{I_{NZ}} = 1.018$$

となり、ジルカロイと同様に扱うことができると推定される。

参考資料(7)

Hf 264.1406 nm に対する Cr の影響 (ICP分析法)

(株)神戸製鋼所

1. はじめに

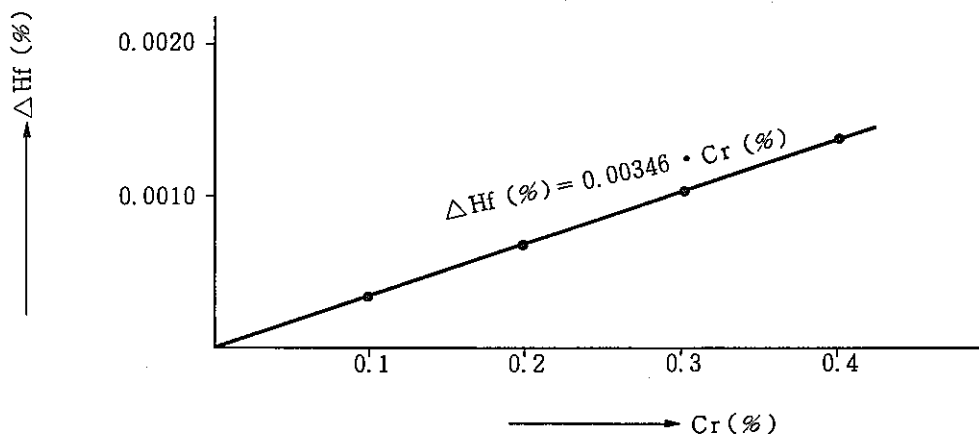
Hf 264.1406 nm に対する Cr の重複による影響量を調査した。その結果を以下に報告する。

2. 実験溶液の調製

ZR-10 に Cr を 0 ~ 0.3 % 添加し、実験溶液を調製した。

3. 実験結果

1) Cr の影響量



2) ZR-10 の分析結果

実験試料	Hf 表示値	Hf (Cr 補正)	Cr (%)
ZR-10	0.0073	0.0072	0.083
ZR-10 + Cr 0.1%	0.0073	0.0072	0.183
ZR-10 + Cr 0.2%	0.0073	0.0072	0.283
ZR-10 + Cr 0.3%	0.0073	0.0071	0.383

4. おわりに

- 1) Hf 264.1406 nm に対する重複線は、Cr 264.137 nm である (MIT)
- 2) Hf の分析において、Cr の補正は必要である。

参考資料(8)

Hf に対する Cr の影響について (ICP 分析法)

住金・中研

1. まえがき

Hf (264.14nm) に対する Cr の影響について調査したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料溶液の調製

Hf 0, 50 μg に Cr 1~10mg, Y 5mg 及び H_2SO_4 (1+3) 20ml を添加し、白煙処理を行った後、100ml とした。検量線は Hf を 0~100 μg 段階的に添加し、同様に操作して調製した。

2.2 測定条件

ICP : 島津 GVM-1000P

高周波出力 : 1.3kW

Ar ガス : クーラント 14 ℓ/min , プラズマ 1.5 ℓ/min , キャリア 1 ℓ/min

測定位置 : 15mm

3. 実験結果

表1 Hf に対する Cr の影響(I)

(μg)

No.	A Hf 添加量 (μg)	Cr 添加量 (mg)	Y 内標準測定有		Y 内標準測定無	
			分析値 B	B-A	分析値 B	B-A
1	0	1	-0.2	-0.2	1.0	1.0
2	0	2.5	1.0	1.0	1.8	1.8
3	0	5	2.6	2.6	4.0	4.0
4	0	10	5.7	5.7	7.3	7.3
補正係数 (Hf $\mu\text{g}/\text{Crmg}$)			0.65		0.71	

表2 Hfに対するCrの影響(II)

(μg)

No	A Hf 添加量 (μg)	Cr 添加量 (mg)	Y 内 標準測定有		Y 内 標準測定無	
			分析値 B	B - A	分析値 B	B - A
1	50	1	50.1	0.1	50.8	0.8
2	50	2.5	50.9	0.9	51.1	1.1
3	50	5	54.6	4.6	52.7	2.7
4	50	10	56.7	6.7	56.6	6.6
補生係数 (Hf μg/Cr mg)			0.75		0.67	

4. まとめ

Hf (264.14 nm) に対してCrの影響が認められたが、その量はCr 1%当りHf 7 ppm程度であり、ジルカロイ中のHfをICPで分析する場合、Crの影響は小さいものと思われる。

参考資料(9)

Hf 264.1406 nm に対する Cr の影響
(ICP 発光分光分析法)

住金・鋼管製造所

1. はじめに

第50回三社分析技術研究会において、神戸製鋼より、Hf 264.1406 nm に対する Cr の重複
 $\{\Delta\text{Hf}(\%) = 0.00346 \cdot \text{Cr}(\%)\}$ があるとの報告(50-1)がなされた。この影響について
 確認実験を行った。その結果を以下に報告する。

2. 実験装置

島津 ICPV-1000

出口スリット、ホトマル間に迷光防止マスクを設置

3. 実験溶液の調製

- 1) 1 mg/ml, 10 mg/ml の Cr 水溶液
- 2) ZR-10 に Cr を 0~1.0% 添加し、実験溶液とした。

4. 実験結果

- 1) 迷光防止マスク有無による Cr の影響量

		Cr 1 mg/ml	Cr 10 mg/ml
Hf $\mu\text{g/ml}$	マスク無し	1.1	6.4
	マスク有り	0.3	2.6

マスク無しでは $\Delta\text{Hf}(\text{ppm}) = (11 \text{ or } 6.4) \times \text{Cr}(\%)$

マスク有りでは $\Delta\text{Hf}(\text{ppm}) = 3 \times \text{Cr}(\%)$

2) ZR-10の分析結果

試料	Hf 強度	Hf 定量値(%)	Cr (%)
ZR-10	1.408	0.0073	0.083
ZR-10 + Cr 0.1%	1.402	0.0072	0.183
ZR-10 + Cr 0.2%	1.411	0.0073	0.283
ZR-10 + Cr 0.3%	1.425	0.0075	0.383
ZR-10 + Cr 0.5%	1.419	0.0074	0.583
ZR-10 + Cr 1.0%	1.414	0.0074	1.083

迷光防止マスク有り

5. おわりに

- 1) 当社の装置については、Hf 264.1406 nmに対するCr 264.137 nmの重なりは、Cr 1%でHf 2.6 ppm程度であり、ジルカロイ中Hf分析では、Crの重なりを考慮する必要はないものとする。
- 2) 当社の装置では、迷光防止マスク有り、無しによりCrのHfに対する影響量が2~4倍になり、出口スリット等からの迷光が出ているものと思われる。

参考資料(10)

ICP 発光分光分析法における Y 内部標準の効果 (No. 1)

動 燃

1. はじめに

ICP 法による Zr 及び Zry の分析において用いられる Y 内部標準法の効果について、今回は H₂SO₄ 量の補正、サンプリング量による Zr マトリックスの補正について検討したので報告する。

2. 実 験

ZR-9 を試料として用い、内部標準として Y 2 mg を各々加え次の量を変化させ、測定を行った。

- (1) (1+1) H₂SO₄ 添加量 (4, 5, 6, 7, 8 ml)
- (2) サンプリング量 (0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6 g)

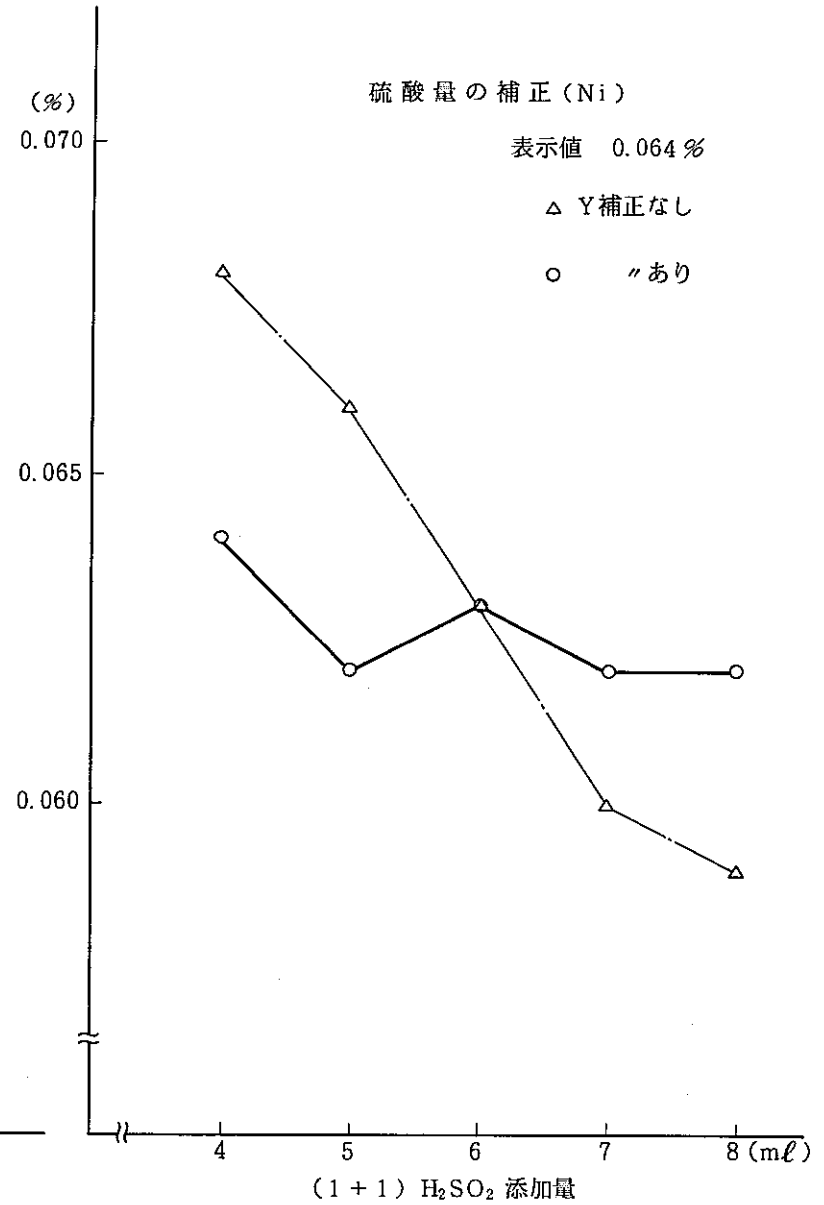
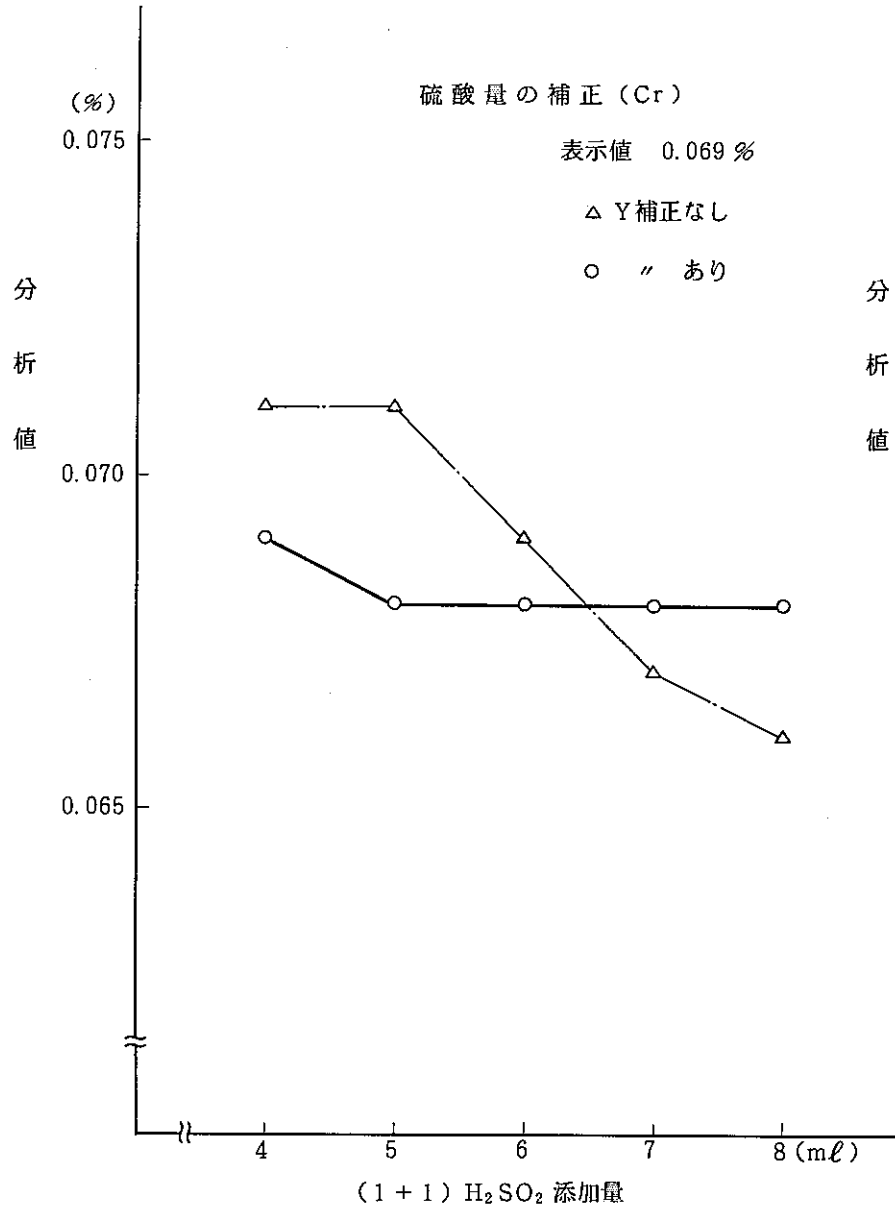
3. 実験結果 (別添参照)

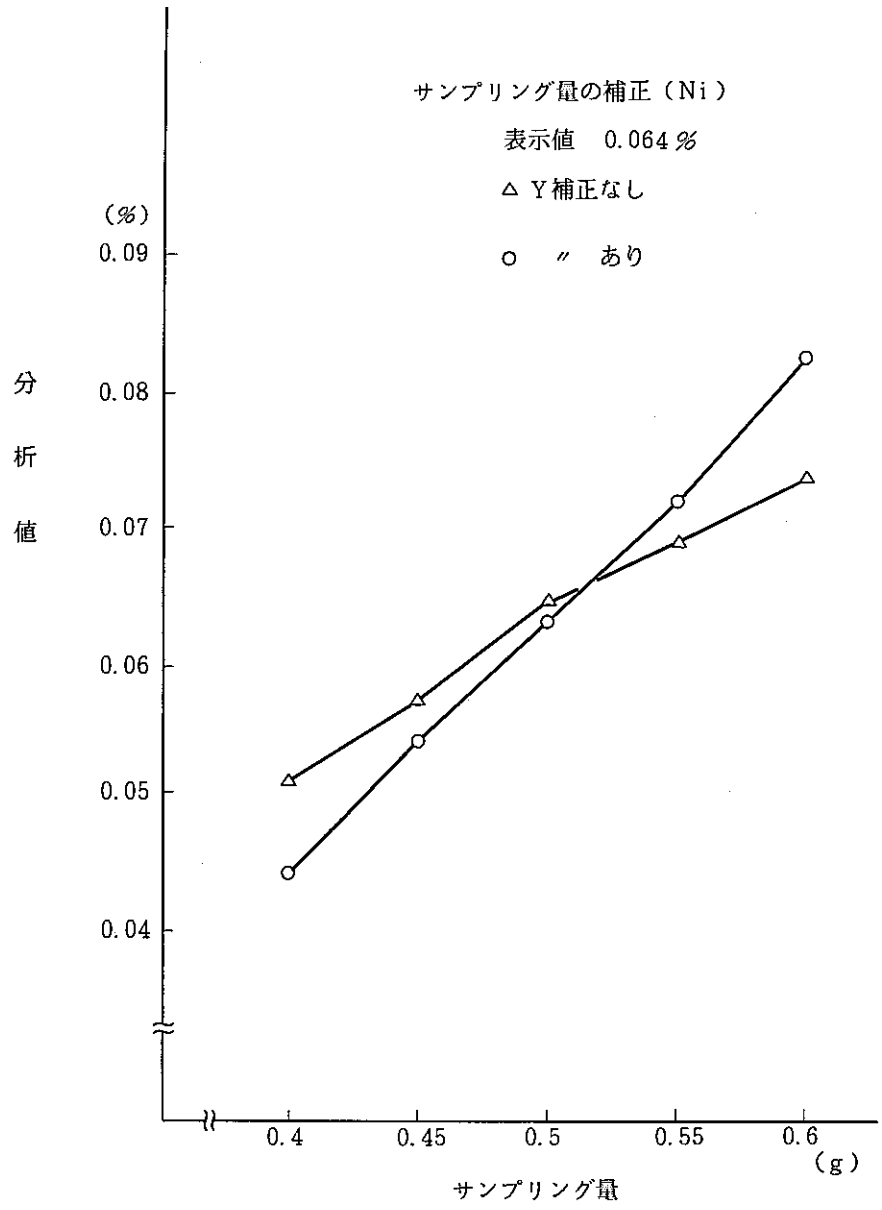
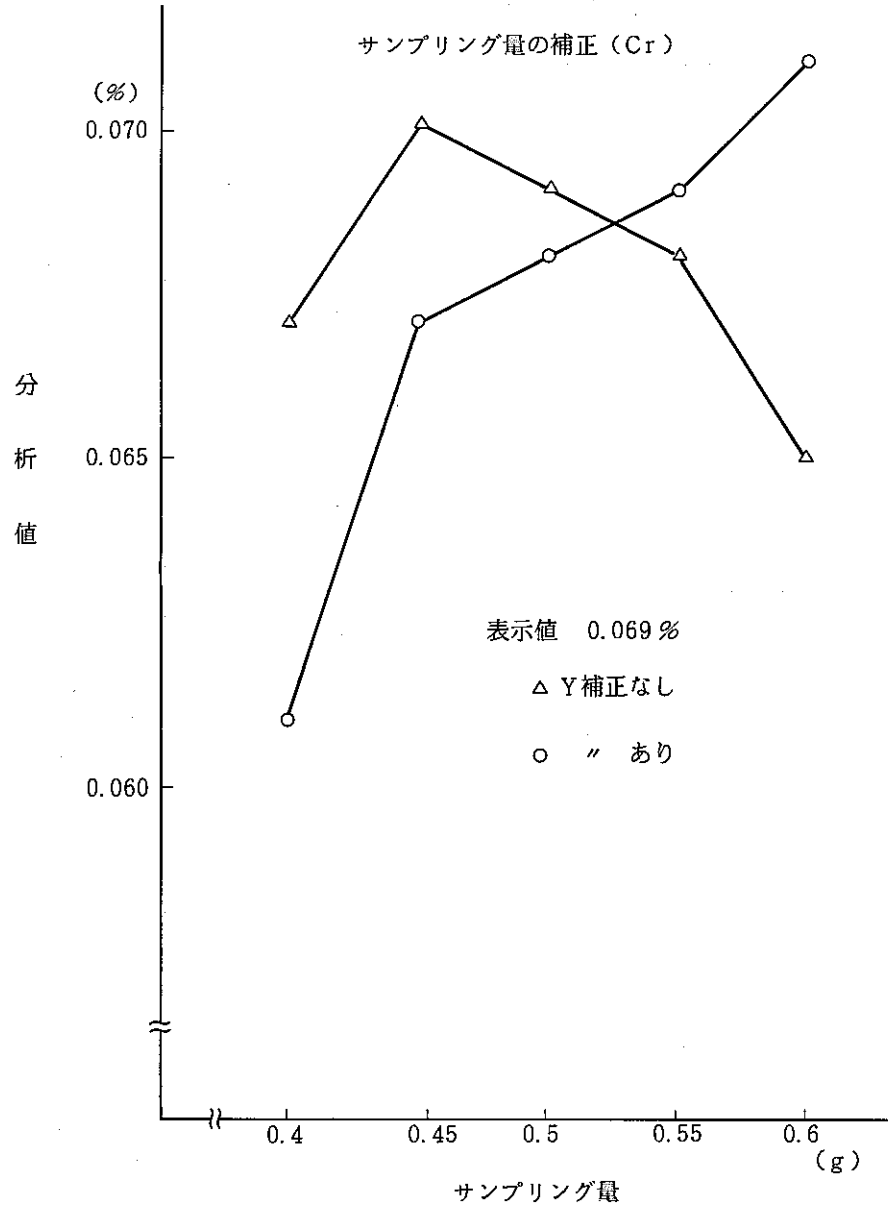
3-1 (1+1)H₂SO₄ 添加量の補正

Y 内部標準補正を用いない場合は、(1+1)H₂SO₄ の添加量の増加につれ分析値が極度に低下する。Y 内部標準を用いた場合では、(1+1)H₂SO₄ 5~8 ml では、ほぼ同一の分析値が得られ Y 内部標準が、硫酸添加量による分析値の変動の補正に役立っていることがわかった。

3-2 サンプリング量の補正

今回の試験においては、サンプリング量を極度に变化させたため、Zr のマトリックス効果の補正についての有効なデータがとれなかった。今回の結果からは、Y 内部標準法がサンプリング量による Zr の B, G 補正には、役立たないことがうかがわれる。





参考資料(11)

ICP 発光分光分析法における Y 内部標準の効果 (No. 2)

動 燃

1. 目 的

ICP法による Z_r 及び Z_{ry} の分析において用いられる Y 内部標準法の効果について、前回(51-11)報告した H_2SO_4 の補正、サンプリング量による Z_r マトリックスの補正について、今回さらに補正因子を狭い範囲に限定し検討した。また今回、分析精度についても検討したので報告する。

2. 実 験

ZR-9 を試料として用い内部標準として Y 2 mg を各々加え次の条件で測定を行った。

(1) (1+1) H_2SO_4 添加量 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 (ml)

(2) サンプリング量 0.48, 0.49, 0.50, 0.51, 0.52 (g)

また、分析精度については、ZR-1, ZR-10 を試料として用い、内部標準として Y 2 mg を加え測定を行った。

(3) ZR-1 n = 10

ZR-10 n = 10

3. 実験結果 (別添参照)

3-(1) (1+1) H_2SO_4 添加量の補正

前回では (1+1) H_2SO_4 添加量を $6.0\text{ ml} \pm 2.4\text{ ml}$ の範囲で測定を行い、Y 内部標準が硫酸添加量による分析値の変動の補正に役立っているという報告をしたが、今回の (1+1) H_2SO_4 添加量 $6.0\text{ ml} \pm 1.0\text{ ml}$ の範囲では、前回ほど顕著な差は認められなかったが、Y 補正を行った場合とでは、平均値 (\bar{x}) に大差はないものの、標準偏差 (σ)、変動係数 (C, V) とともに Y 補正した方が、向上しており、硫酸添加量による分析値の変動補正に役立っているといえる。

3-(2) サンプリング量の補正

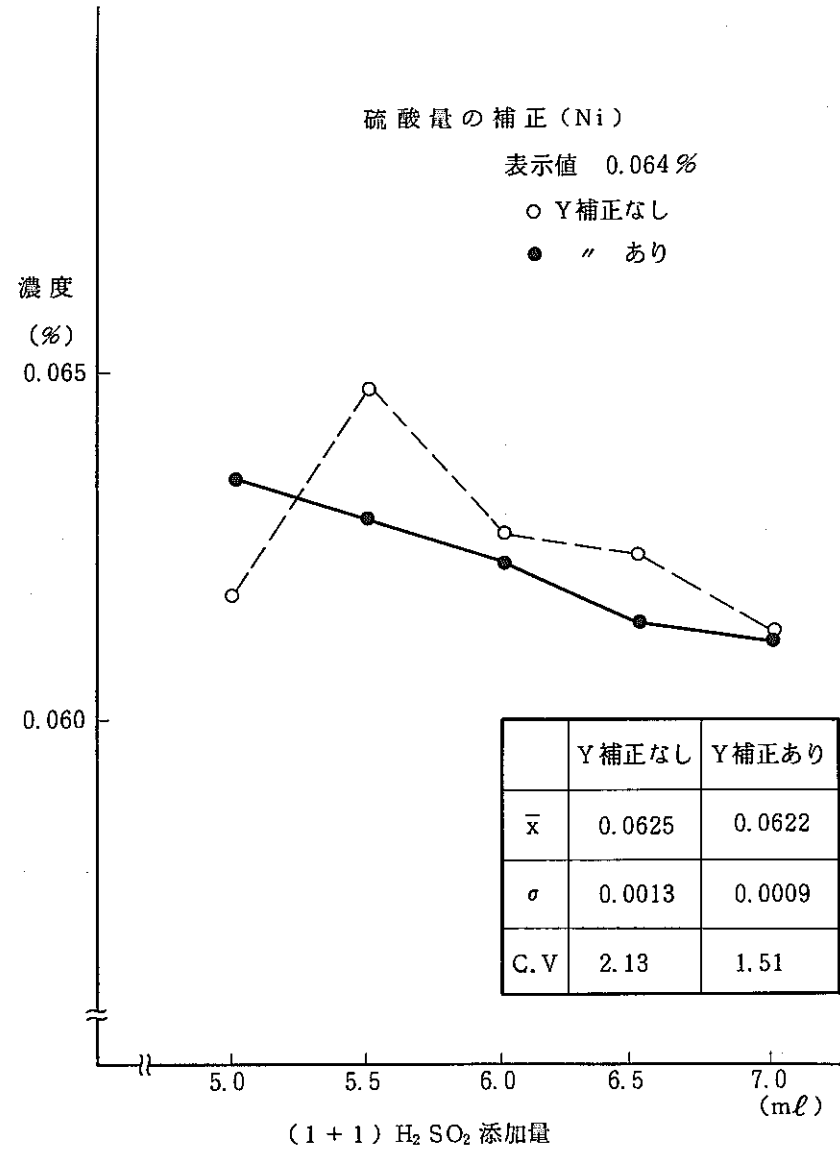
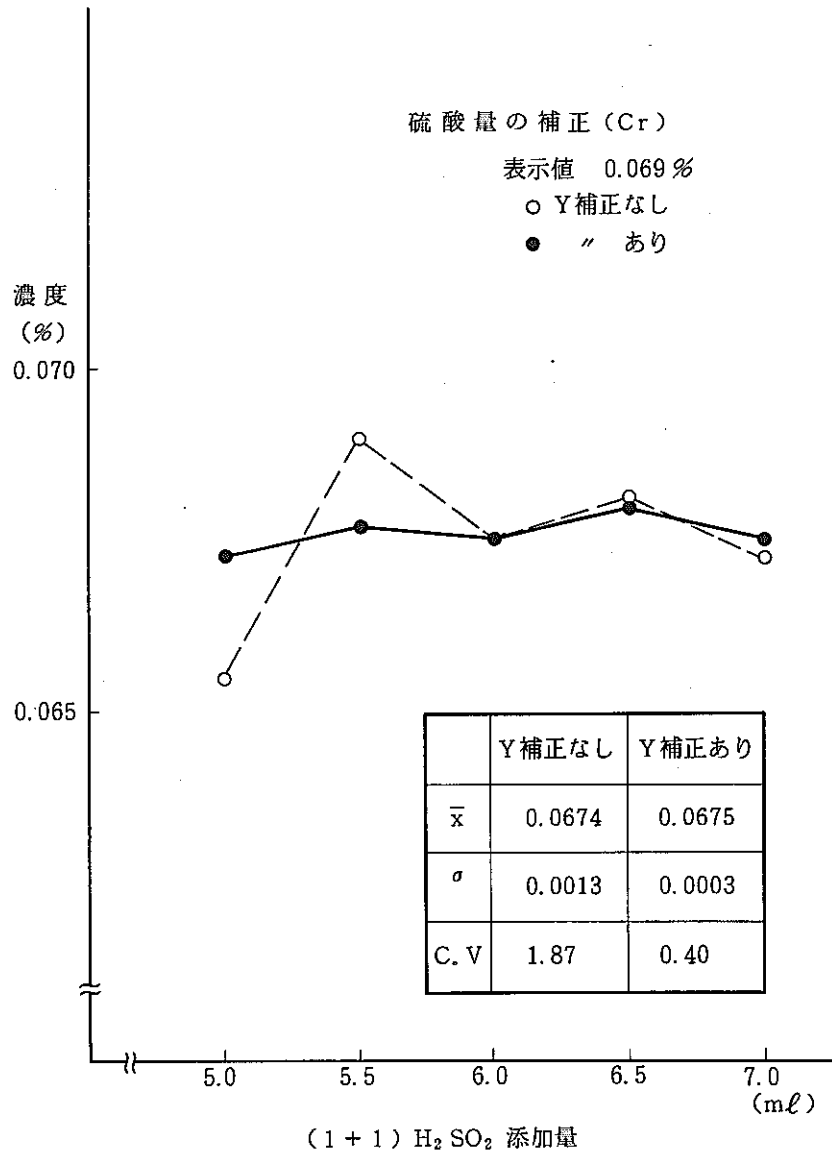
前回、サンプリング量を $0.5\text{ g} \pm 0.1\text{ g}$ の範囲で行い Y 内部標準法が Z_r の B, G の補正には、役に立っていないのではないかという報告をしたが、今回のサンプリング量を $0.5\text{ g} \pm 0.02\text{ g}$ の範囲で行った結果から判断すると、 σ , C, V 共に Y 補正により多少ながら向上しており、Y 内部標準がサンプリング量による Z_r の B, G 補正にも役立っていると思われる。

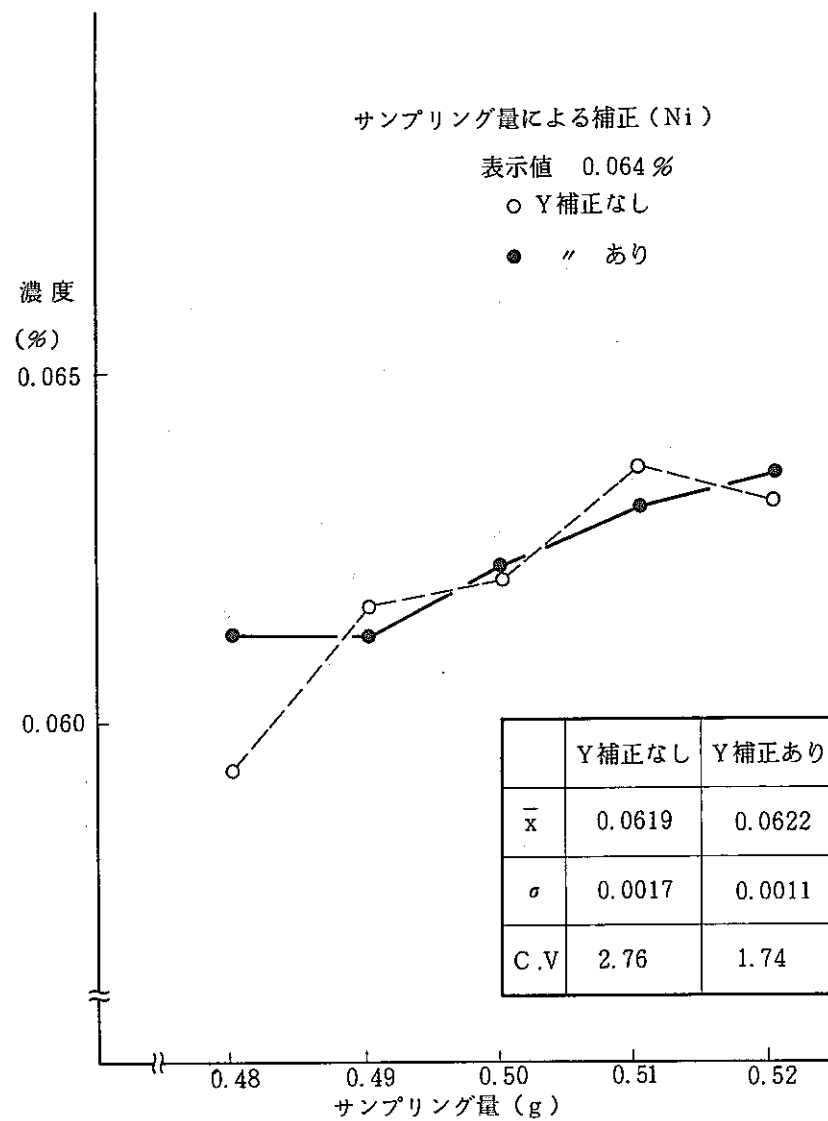
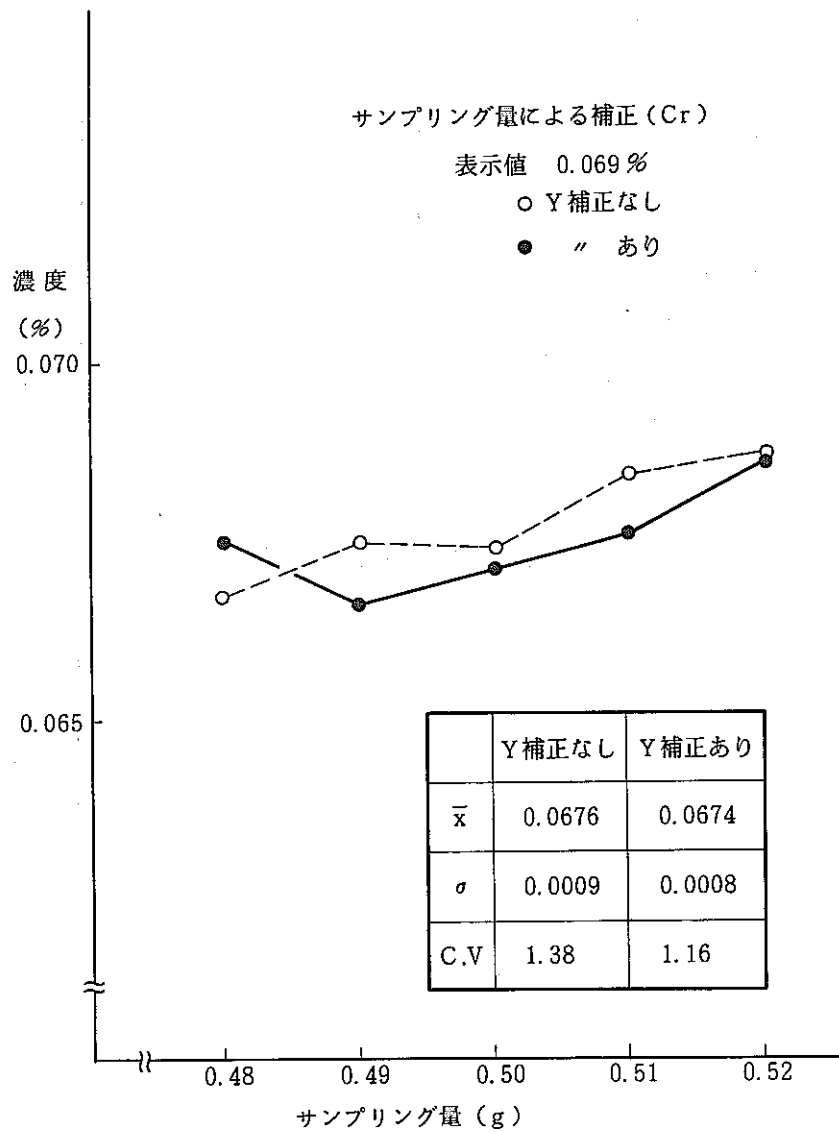
3-(3) 分析精度

(%)

試料 (表示値)		C r		N i	
		Y 補正なし	Y 補正あり	Y 補正なし	Y 補正あり
ZR-1 Cr:0.044% Ni:0.023%	平均値 \bar{x}	0.0430	0.0435	0.0251	0.0234
	標準偏差 σ	0.0021	0.0009	0.0014	0.0011
	変動係数 C,V	4.78	1.95	5.46	4.59
ZR-10 Cr:0.083% Ni:0.061%	平均値 \bar{x}	0.0839	0.0822	0.0604	0.0588
	標準偏差 σ	0.0011	0.0006	0.0014	0.0006
	変動係数 C,V	1.31	0.77	2.24	1.08

分析精度にY内標準が与える効果としては、上記表のとおりY補正をしたものは、Y補正をしないものより標準偏差(σ)、変動係数(C,V)共に向上しており、Y内標準が分析精度に与える効果は大であるといえる。





参考資料(12)

Z R - 1 Z R - 4 の Fe 及び Ti の分析結果

動 燃

1. 目 的

ICP 発光分析法共同実験（50-3 動燃）において、表示値との差が認められた Zry-2 標準、Z R - 1 の Fe 及び Z R - 4 の Ti について、3 社法に準じて分析を行い表示値を確認する。

2. 分析方法

Fe : 1, 10-フェナントロリン吸光々度法

Ti : チオシアン酸錯体-TOPO抽出吸光々度法

陽イオン交換-ICP分析法

3. 分析結果

Z R - 1 の分析結果

	F e (%)		
	表 示 値	分 析 値	I C P 共同分析値
Z R - 1	0.075	0.067 0.067 0.068	0.068
Z R - 9	0.170	0.170 0.172	0.170

Z R - 4 の分析結果

	T i (ppm)			
	表 示 値	T O P O 法	陽 - I C P	I C P 共同分析値
Z R - 4	56	54 55 53	46 44 43	46
Z R - 10	12 (TOPO, ICP)	15 16	-	-
NBS - 1238	* 96 (ICP)	-	93 91	96

* 3 社分析値 (陽 - ICP)

4. ま と め

ZR-1のFeの分析値は、ICP共同分析値と良い一致がみられ、表示値に対しては0.0008%程度低値を得た。最近共同分析を行ったZR-9は良好な結果が得られたことから、ZR-1の表示値が高めであると思われる。

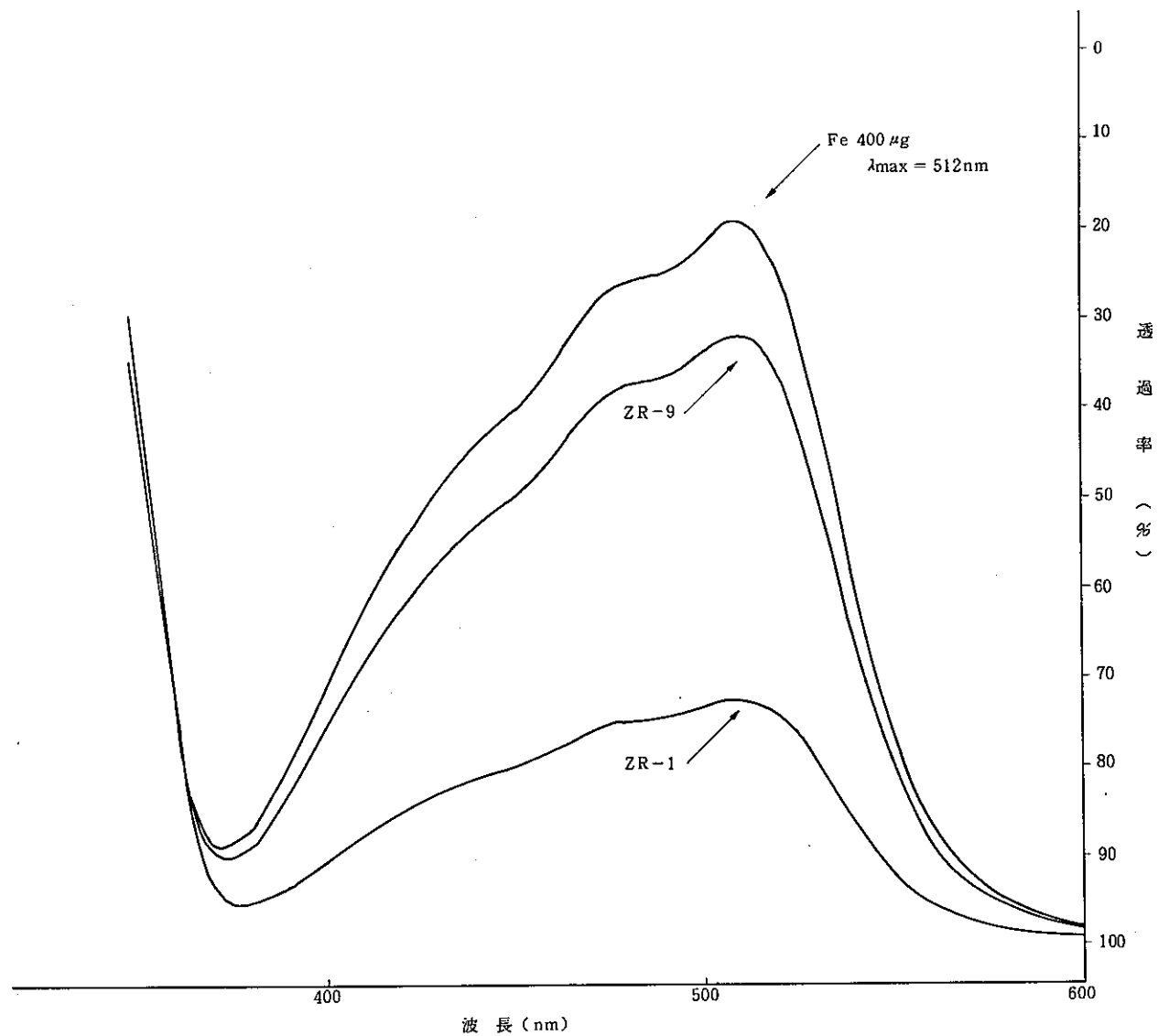
TOPO法によるZR-4のTi分析値は、表示値と一致した値が得られた。チェック試料として分析したZR-10は表示値に対して高めの値が得られているが、これはZR-9、-10のTiの表示値を決定する分析にはTOPO法とICP法が適用され、両者の総平均で表示値が決定されたため表示値との差が認められたものと思われる。

ZR-10 Ti 共同分析値

ZR-10 (Ti ppm)	
TOPO法 (3分析所)	15, 14, 15, 15 17, 17, 17, 16 10, 10, 11, 10
陽-ICP法 (1分析所)	6, 6, 7, 6
表 示 値	12

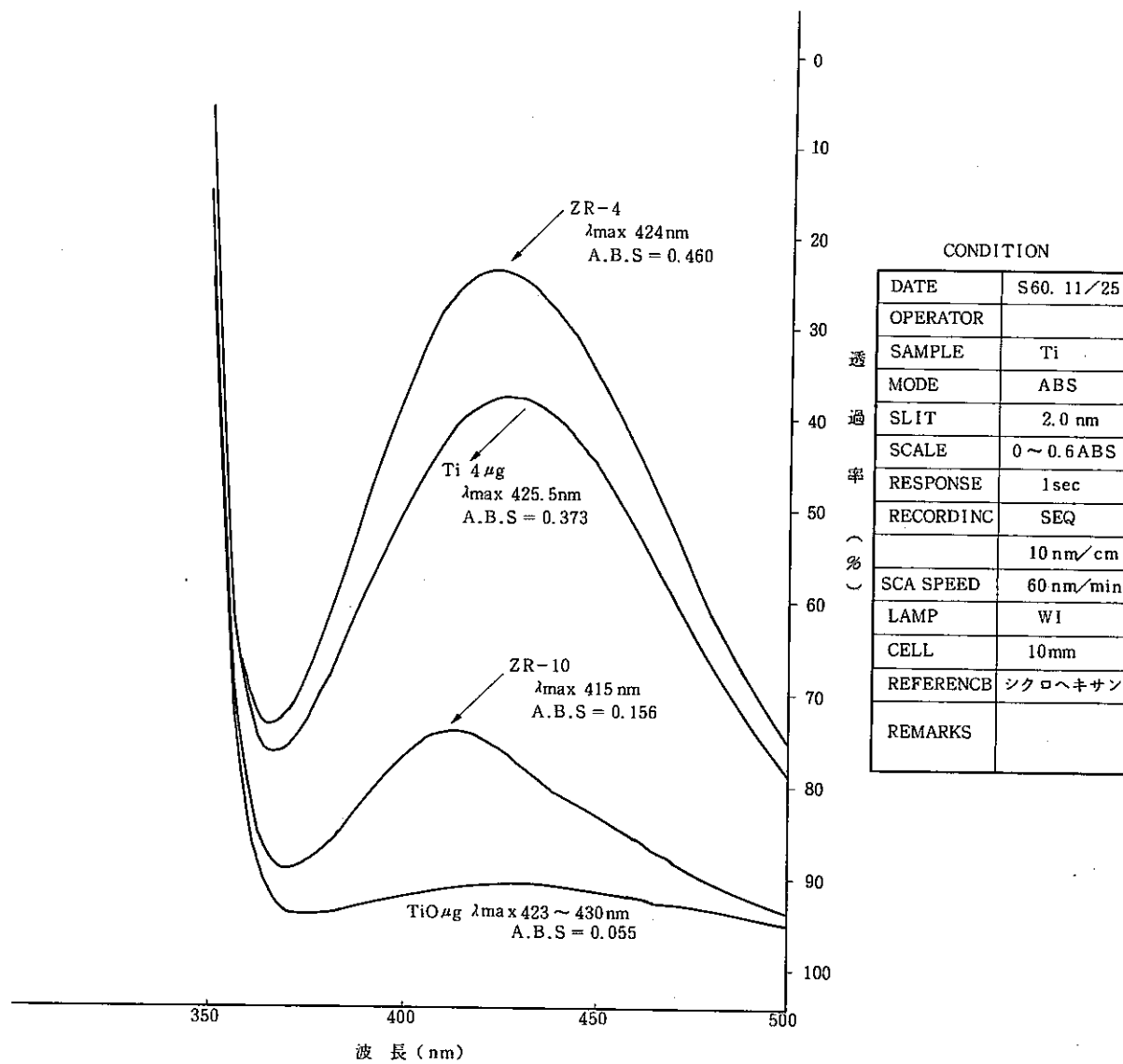
TOPO法については、TOPO法によるジルカロイ中のTi定量方法(47-8神鋼)でTa, Nbの妨害が確かめられており、Ta, Nbあるいは他の共存成分の妨害によりTOPO法においてはICP法に比較して高値が得られるものと思われる。陽イオン交換-ICP法と直接ICP法では差が認められないので、ICP法による値がより信頼性の高い分析値であると思われる。

参考としてフェナントロリン、TOPO両方法の吸収曲線を示す。



CONDITION	
DATE	S60.11/18
OPERATOR	
SAMPLE	
MODE	A. B. S
SLIT	2.0 nm
SCALE	0 ~ 1.0 ABS
RESPONSE	1 sec
RECORDING	SEQ
	10 nm/cm
SCAN SPEED	60 nm/min
LAMP	WI
CELL	10 mm
REFERENCE	純水
REMARKS	

1. 10 フェナントロリン吸光々度法の吸収曲線



TOPO抽出吸光々度法の吸収曲線

参考資料(3)

けい光X線分析法によるZR-1
のFe, ZR-4のTiの分析結果

(株)神戸製鋼所

1. 目的

ICP共同実験結果(資料No.50-4)において、ZR-1のFe、およびZR-4のTiの分析値と表示値に差が認められた。そこで、けい光X線分析法を用いて、表示値のチェックを行った。

2. ZR-1のFe

(1) 分析結果の比較

(%)

試料	表示値	ICP分析値	けい光X線*
ZR-1	0.075	0.068	0.066
ZR-2	0.119	-	0.114
ZR-3	0.171	0.174	0.169
ZR-4	0.214	0.216	0.221

* Z11~14を用いて検量線作成

(2) 検量線の正確さ(σd)

Z11~14のみ	0.0020%
Z11~14, ZR-1, ZR-3, ZR-4(表示値使用)	0.0034%
Z11~14, ZR-1, ZR-2, ZR-3(ICP分析値使用)	0.0030%

3. ZR-4のTi

(1) 分析結果の比較

ppm

試料	表示値	ICP分析値	けい光X線*
ZR-1	5	< 1	< 5
ZR-2	22	-	19
ZR-3	41	-	35
ZR-4	56	46	49

* Z11~14を用いて検量線作成

(2) 検量線の正確さ (σd)

Z 11 ~ 14のみ	1.2 ppm
Z 11 ~ 14, ZR-1, ZR-4 (表示値使用)	3.8 ppm
Z 11 ~ 14, ZR-1, ZR-4 (ICP分析値使用)	1.9 ppm

4. まとめ

けい光X線分析の結果, Tiについては, ICP分析値の方がより正確だと考えられるが, Feについては判断できなかった。

