

ジルコニウム中のハフニウムの定量分光分析

Spectrographic Determination of Hafnium in Zirconium

菅原 寧* 白土 房 男*
Yasushi Sugahara Fusao Shirato

内 容 梗 概

化学分析法によって定量困難なジルコニウム中のハフニウムを、回折格子分光写真機により定量する方法について検討した。試料の励起は、ハフニウム量の多いものは回転電極使用による溶液法で、ハフニウム量の少ないものは酸化物に黒鉛粉とフッ化バリウムを加え、黒鉛の補助電極を使用する直流弧光法で行った。また微量ハフニウムの定量には、分析感度を増すため分散率のよい二次スペクトルを使用した。このような方法により、ハフニウム含有量 0.01% 以下の原子炉級ジルコニウムおよびジルカロイから、数%を含む普通品まで広範囲に定量可能となった。

1. 緒 言

原子力材料として中性子吸収率の少ないジルコニウムが多量に使用されるが、このなかに夾雑するハフニウムは中性子の吸収率が非常に大きいので、その含有量が重要な問題となる。しかしながら、ジルコニウムとハフニウムは化学的性質が極端に類似しているため両者を分離することができず、これらの化学分析は事実上全く不可能に近い。このためジルコニウム中のハフニウム量を決定するには物理的手段による必要があり、この目的のために放射化分析⁽¹⁾、蛍光X線分析⁽²⁾なども使用されるが、われわれは発光分光分析法によってこれを定量するための検討を行った。

ジルコニウムは酸化燃焼しやすい金属であるため、分光分析を行う場合、これを直接電極として励起するのは適当でなく、またハフニウム量を変化させた金属の標準試料を製作することも容易でない。したがって分光用試料には、標準試料も比較的容易に合成できる溶液や酸化物の利用が考えられる。特に溶液試料は、金属からの調製も簡単であるばかりでなく、高圧火花によって励起することも可能であるため、分析精度も良好な結果が期待できる。しかしながら、回折格子分光写真機を利用してジルコニウム中のハフニウムを定量する場合、溶液法を使用した例は比較的少ない。このためわれわれは、溶液試料を発光する場合に便利で精度のよい黒鉛回転電極を使用し、標準試料を調製して分析条件を確立するとともに、分析感度や正確度についての検討を行った。また、原子炉級ジルコニウムやジルカロイで特にハフニウム量の少ない材料は、酸化物を強力な直流弧光で励起し、定量感度を増すため分散率のよい二次スペクトルを利用して実験した。この結果、溶液法は分析感度は悪いが再現性がよく、高精度で定量できるのでハフニウム量の多い試料の分析に適しており、また酸化物法は試料の調製がやや煩雑で再現性も劣るが、分析感度がよいので原子炉級材料の分析に利用しうることがわかった。

2. 分 析 方 法

2.1 試料の調製

金属試料 0.5 g を白金皿にはかり取り、硫酸 (H1) 10 ml, フッ酸 (40%) 5 ml および濃硝酸数滴を加えて加熱溶解し、引続き硫酸の白煙を発生するまで加熱を続ける。冷却後メスフラスコに移し水を加えて 50 ml とし、この一部を溶液試料として使用する。ハフニウム量が少ない場合は、この溶液を水でうすめ、アンモニア水 (1+1) でアルカリ性とした後ろ過、温水で洗浄して 900°C に加熱し、酸化物としたものをよく粉碎して使用した。

* 日立製作所日立研究所

2.2 標準試料

ジョンソンマッセイ社製の酸化ハフニウム (純度 98.0%) および横沢化学製の高純度酸化ジルコニウムを使用し、ジルコニウム中に含有するハフニウム量が第 1 表に示すような異なった濃度範囲の、3 種類の標準試料を調製した。溶液試料は 10% の硫酸酸性液で、100 ml 中に 1 g の金属試料を含有する。

2.3 補助電極

溶液試料を発光するため第 1 図 (A) のような黒鉛回転電極を使用した。回転速度は 8 rpm である。溶液用の電極はこのほかポーラスカップや真空カップ電極など二、三あるが、一般に製作が困難であり成型品も高価なので使用しなかった。ハフニウム量の少ない酸化物試料は、電極の熱効果をよくして検出感度を高めるため、第 1 図 (B) のようなネック付の黒鉛補助電極を使用した。

2.4 分析方法

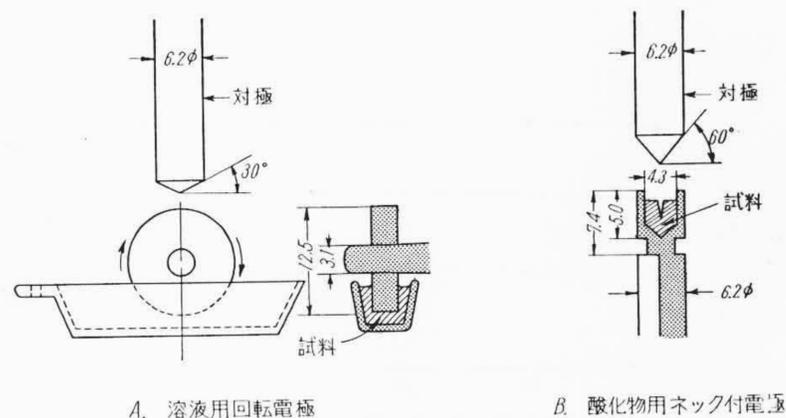
分光器は米国ジャーレル・アッシュ社製で、エバート 3.4 m 回折格子分光写真機およびその付属装置を使用した。スペクトルの撮影は下記のような条件で行い、撮影せる乾板から測微光度計によって分析線対の透過率を求めた。検量方法は、7 段ステップセクタによって得た乾板の特性曲線を使用して線対の相対強度比を求め、あらかじめ作製してある検量線によってハフニウム量を決定した。

撮影条件

回折格子	15,000 本/in
格子設置角度	5.8 度 (二次), 10.5 度 (二次)

第 1 表 標準試料のハフニウム含有量
Zr 中の Hf (%)

試料番号 種別	1	2	3	4	5	6
H (溶液試料)	1.60	2.56	5.00	10.00	15.00	—
M (溶液試料)	0.11	0.21	0.41	0.81	1.61	—
L (酸化物試料)	0.006	0.011	0.021	0.031	0.051	0.091



A. 溶液用回転電極

B. 酸化物用ネック付電極

第 1 図 黒鉛補助電極

撮影波長域	2,350~3,600 Å (一次) 2,350~3,000 Å (二次)
スリット	25 μ×1.5 mm
乾板	コダック SA-1

3. 実 験

3.1 溶液法の検討

3.1.1 励起条件

溶液試料を発光する場合は、両極に黒鉛やカーボン電極を使用するので、スペクトルのバックグラウンドが他の場合より増加する傾向にある。高圧火花の励起では、これを減少させるため回路中のインダクタンスを増加させるなどの方法が用いられるが、これらの励起条件は分析精度や感度に関係があるのでこれについて実験した。第2表は高圧制御回路のインダクタンスとキャパシタンスを変えた4条件で、スペクトルを撮影してその再現性を求めたものである。これによってわかるように、回路のインダクタンスは40 μHが一般的に好結果が得られ、ハフニウム量の定量に適切であることが判明した。そのほか、二次抵抗についても実験したが影響が認められなかったので使用せず、キャパシタンスは0.0075 μFで以後の実験を行った。

3.1.2 露光条件

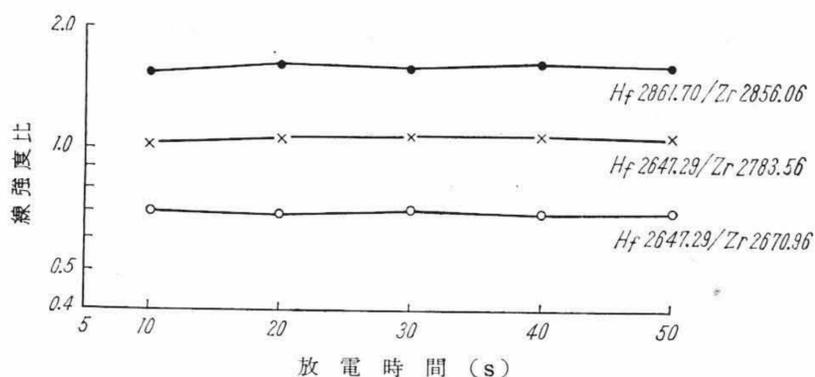
ムービングプレート法によって放電時間とスペクトル線強度の関係を求めると第2図のとおりで、線強度比は長時間にわたって安定である。したがって、予備放電時間は10秒程度行えばよく、また露出時間も高濃度で10秒、中濃度で30秒行えばよいことがわかった。しかし、ハフニウム含有量が未知な試料で露出時間を決定するのは困難なため、3段フィルタを使用し、どの範囲の含有量でも適切な露光が得られるようにした。

3.1.3 分析線対

ハフニウム線スペクトルは一般に励起ポテンシャルが高く、高強度の中性線がないためスペクトル感度はほかの金属元素に比較して悪い。その中で最も高感度なイオン線で、定量分析に利用しうると思われるスペクトル線を選出すると第3表のとおりである。これらのハフニウム線はいずれも励起ポテンシャルが高く、高圧火花による励起法に対して適切なものばかりであるが、Hf 3134.72 II と Hf 2478.56 II はいずれも妨害線があるばかりでなく、前者はバックグラウンドが多く、後者はより短波長のためスペクトルの感度や解像力が低下することがわかったので除外した。残り4本のスペクトル線を実際に写真乾板に撮影して検討した結果、いずれもハフニウム量に応じて良好な黒度変化を示したので、これらの線の性質に類似したジルコニウムの内標準線を付近のスペクトルより選択し、第4表のような選定点の異なる6組の分析線対を選定した。

3.1.4 検量線

これまでの実験結果によって得られた分析条件で第1表に示し



第2図 放電時間による線強度比の変化

た標準試料を使用して検量線の作成を行った。励起条件はインダクタンス 40 μH, キャパシタンス 0.0075 μF で二次抵抗は使用しなかった。高濃度試料を測定した結果の一例を第5表に示す。第3図は三種類の分析線対を使用して、検量線を作成したもので、線対の線強度比とハフニウム量の関係はいずれも良好な直線関係を示した。また、第4図は中濃度の標準試料から検量線を求めたもので、点線で示すようにバックグラウンドの影響をうけて低濃度では湾曲した。このため、第6表に示すように線対付近のバックグラウンドを測定し、これの補正を行った結果、第4図の実線で示すように直線となり0.1%まで定量可能となった。したがって、溶液法を使用すればハフニウム量0.1%以上の定量ができ、信頼しうる分析値を期待できることがわかった。0.1%以下のハフニウム量については、第6表でわかるように、バックグラウンドが増加してくるため再現性が低下し、分析困難であった。

3.2 酸化物励起法の検討

3.2.1 励起方法

溶液試料を励起する方法は、分析精度もよく比較的ハフニウム量の多いものに好結果が得られた。しかし、ハフニウム含有量が0.1%以下の試料の定量は困難であったので、酸化物を直接励起する方法について検討した。

耐火性の酸化物をよく発光させるためには、強力な熱的励起法が必要であり、またジルコニウムとハフニウムの酸化物は物理的性質がよく一致しているので、分別蒸留などによる影響も比較的少ないことが予想される。このため高熱による励起法でも好結果が期待できるので、弧光によるハフニウムの検出感度を試験した。実験はハフニウム量の少ない試料を、直流弧光および半波整流弧光に高圧火花を重畳させたユニークとで励起して二次スペクトルによるハフニウム線の検出状態を比較した。結果は第7表に示

第2表 励起条件と線強度比の再現性

励起条件	線強度比	Hf 2861.29	Hf 2647.29	Hf 2820.22	Hf 2647.29
		Zr 2856.06	Zr 2783.56	Zr 2856.06	Zr 2670.96
L=40 μH C=0.0025 μF	平均値	1.82	1.23	2.84	—
	標準偏差	0.071	0.019	0.071	—
	変動係数	3.92	1.56	2.49	—
L=40 μH C=0.0075 μF	平均値	1.83	1.28	—	0.82
	標準偏差	0.042	0.024	—	0.015
	変動係数	2.27	1.87	—	1.77
L=155 μH C=0.0025 μF	平均値	1.71	0.89	2.56	—
	標準偏差	0.071	0.026	0.11	—
	変動係数	4.12	2.95	4.22	—
L=155 μH C=0.0075 μF	平均値	1.61	0.91	—	0.59
	標準偏差	0.063	0.087	—	0.041
	変動係数	3.93	9.53	—	7.02

第3表 ハフニウムの高感度スペクトル線

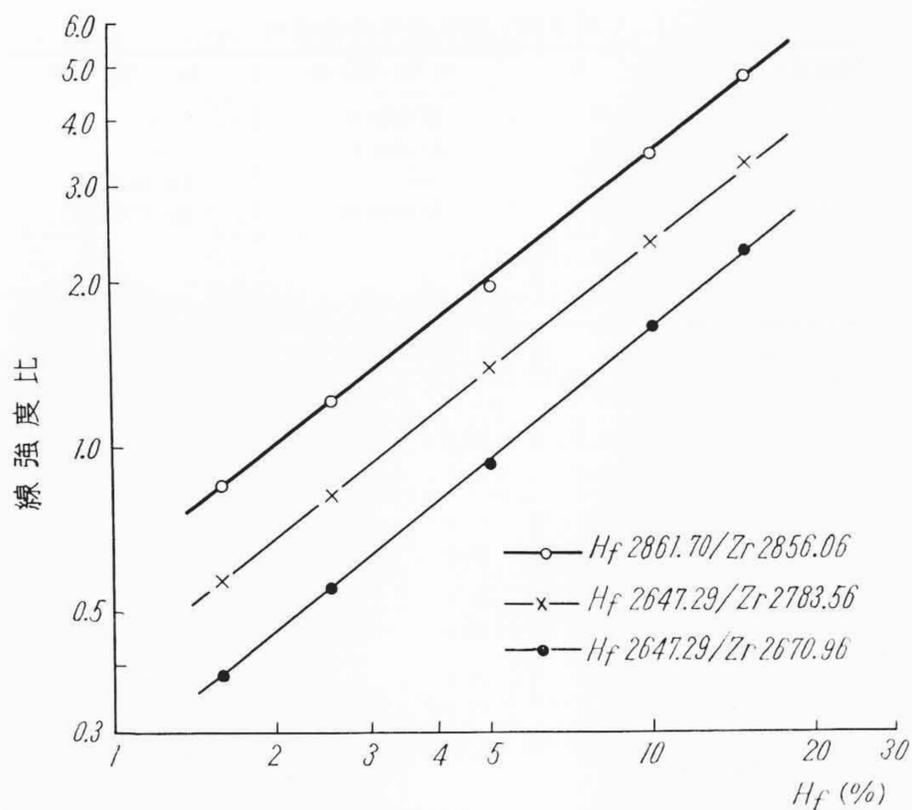
スペクトル線	強 度 *		妨 害 線
	弧 光	火 花	
3134.72 II	80	125	Ni 3134.11 I
2861.70 II	50	125	—
2820.22 II	40	100	—
2647.29 II	40	125	Ni 2647.05 II
2641.40 II	40	125	—
2478.56 II	100	300	Zr 2478.07

* G. R. Harrison: MIT Wavelength Table による。

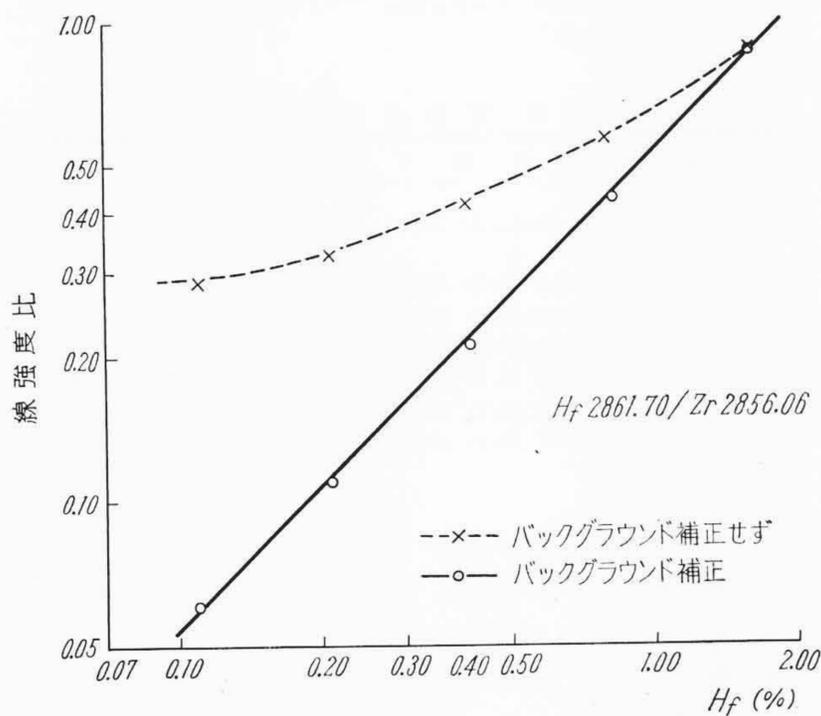
第4表 溶液用分析線対

線対番号	定 量 線	内 標 準 線	選 定 点 (%) *
1-1	Hf 2647.29	Zr 2670.96	5.2
1-2	Hf 2647.29	Zr 2783.56	3.4
1-3	Hf 2861.70	Zr 2856.06	2.0
1-4	Hf 2820.22	Zr 2856.06	1.4
1-5	Hf 2641.40	Zr 2626.40	0.7

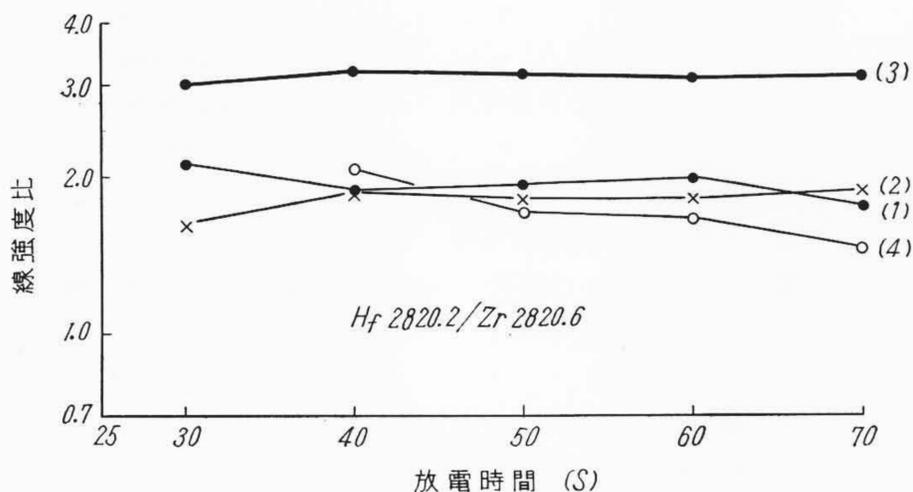
* 選定点はL=40 μHで励起した場合の測定値



第3図 検量線(1.6~15%)



第4図 検量線(0.11~1.6%)



第5図 担体の使用による線強度比の変化

したように、直流弧光で励起したものがバックグラウンドが少なく、線の相対強度も強いことがわかった。ハフニウムのスペクトル線は高感度の中性線がなく、火花に対し感度のよいイオン線が多いので、高圧火花の重畳によって定量感度の向上を期待したが、好結果は得られなかった。

第5表 高濃度標準試料の測定値

試料番号	透過率(%)		強度比	平均値	Hf(%)
	Zr 2856.06	Hf 2816.70			
H-1	77.4	83.3	0.86	0.85	1.60
	62.7	73.0	0.83		
H-2	76.5	66.4	1.21	1.21	2.56
	75.4	65.4	1.21		
H-3	77.2	40.5	1.98	1.95	5.00
	72.8	33.9	1.92		
H-4	84.1	19.3	3.43	3.44	10.00
	78.2	14.4	3.45		
H-5	80.2	8.9	4.78	4.86	15.00
	73.2	6.5	4.95		

第6表 中濃度標準試料の測定値

試料番号	透過率(%)				強度比		Hf(%)
	Zr 2856	バックグラウンド	Hf 2861	バックグラウンド	バックグラウンド補正	補正せず	
M-1	9.0	57.7	64.3	71.6	0.06	0.29	0.11
M-2	9.5	58.7	58.0	72.9	0.11	0.33	0.21
M-3	8.0	46.6	37.5	61.7	0.21	0.42	0.41
M-4	8.5	50.0	23.4	61.7	0.43	0.57	0.81
M-5	7.8	47.4	10.0	58.3	0.87	0.87	1.61

第7表 励起法による線強度の比較

励起法	測定線	試料のHf量(%)	透過率(%)		線強度
			スペクトル線	バックグラウンド	
直流弧光	2820.22	0.02	79.7	91.0	0.49
		0.03	64.5	86.8	0.71
	2861.70	0.02	66.5	78.6	0.29
		0.03	72.2	84.3	0.36
ユニーク	2820.22	0.02	53.3	66.0	0.27
		0.03	52.1	66.8	0.29
	2861.70	0.02	55.6	63.0	0.11
		0.03	56.8	64.0	0.13

第8表 使用担体とその混合比

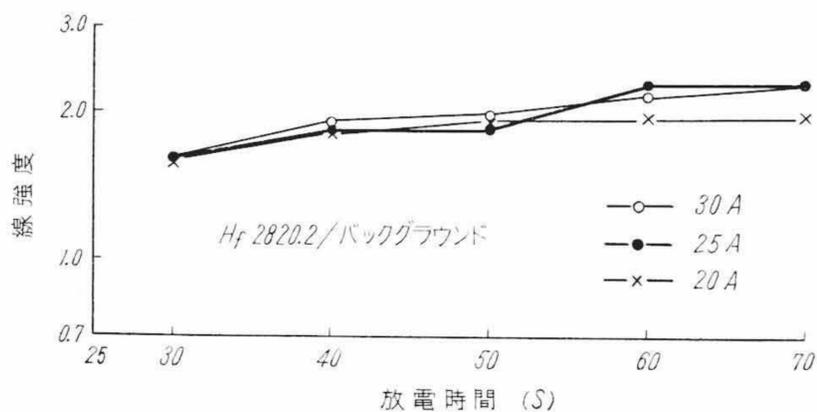
試料番号	混合比				全量(mg)
	試料	黒鉛粉	フッ化バリウム	ピロリン酸ナトリウム	
1	1.00	—	—	—	45
2	0.50	0.50	—	—	45
3	0.50	0.25	0.25	—	45
4	0.50	0.40	—	0.10	45

3.2.2 担体

酸化物のような粉状試料を直流弧光などで励起する場合、試料の蒸発を円滑にして弧光を安定化するとともにバックグラウンドを減少させるため、種々の担体を使用する方法が行われる。酸化ジルコニウムの分析でも試料を単独に発光させているもの⁽³⁾もあるが、黒鉛粉⁽⁴⁾、フッ化バリウム⁽⁵⁾およびピロリン酸ナトリウム⁽⁶⁾なども用いられており、その効果が不明なのでこれについて検討した。第5図はハフニウム量0.05%の試料に、第8表のような割合で担体を添加して発光し、Hf 2820.2/Zr 2820.6の線強度比を求めたものである。これによりわかるように、試料に黒鉛粉とフッ化バリウムを担体として加えたものが線強度比が大であるばかりでなく、安定で微量のハフニウム定量に適切である。

3.2.3 弧光電流

酸化ジルコニウムおよび酸化ハフニウムは非常に耐火性の物質なので、これらをよく発光させるためには強力な熱的励起法が必要であり、このため弧光電流量が問題となる。第6図は、担体として黒鉛粉およびフッ化バリウムを加えた試料を20,25および30Aの直流弧光で発光し、弧光が点弧してからの放電時間とスペクト



第6図 弧光電流と線強度

ル線強度の変化を求めたものである。これにより弧光電流25および30Aの後半は、バックグラウンドが減少し線強度が増加する傾向を示すことがわかった。弧光電流を増加すれば、放電初期にジルコニウム中に含まれる比較的蒸発しやすい種々の不純物が蒸発発光するためと考えられ、30 sec 程度の予備放電でこれを除けば線強度の増加が可能となり、微量ハフニウムの定量に有利となる。しかし、弧光電流25Aと30Aにおける優劣の差は認めがたいので、この量を25Aで実施することにした。

3.2.4 分析線対

定量用のハフニウム線は直流弧光で励起した場合でも適切な高感度の中性線がないので、前述のような溶液法に用いて好結果を得たものを使用した。

しかし、ジルコニウムの内標準線は微量のハフニウムを定量する場合、定量線との黒度差が大きくなり好ましくないため、付近の線スペクトルより黒度や波長差の適当と思われるものを選出し、第9表のような分析線対を決定した。

なお表中の Hf 2641.40 は、担体として使用するバリウムのスペクトルと重複することがわかったので除外し、また Hf 2773.35 は溶液法による一次スペクトルの場合はジルコニウムと重複したが、二次スペクトルでは完全に分離することができたので、これについても実験を行った。

3.2.5 検量線

第1表の酸化物標準試料を使用し、検量線を作成したのが第7図の結果である。分析線対としては Hf 2820.2/Zr 2820.6 を使用した。これによりジルコニウム中に含有するハフニウムは、50ppm 程度まで定量可能となり、原子炉級ジルコニウムやジルカロイの分析にも十分利用しうることがわかった。また弧光電流量を変えた場合でも検量線の移動はきわめて少なく、25Aと30Aの間ではこの量が多少変化しても、分析値に及ぼす影響はきわめて少ないことが明らかとなった。

分析線対はこのほか Hf 2861.7/Zr 2864.5 および Hf 2773.4/Zr 2769.9 についても実験し、Hf 2820.2/Zr 2820.6 と同様好結果が得られたが、結果の詳細は省略する。なおこれらの実験には二次スペクトルを使用した。

4. 結果とその検討

4.1 分析条件

これまでの実験結果から下記のような分析条件を決定した。溶液法はハフニウム量が0.1%以上の試料の定量に適し、酸化法は回折格子の二次スペクトルを使用して0.1%以下の微量の定量に適用する。

(A) 溶液法

発光源： 高圧火花 一次電圧： 150V
インダクタンス： 40 μH 放電間隔： 2 mm

第9表 酸化物用分析線対

線対番号	定量線	内標準線	妨害線
2-1	Hf 2820.22	Zr 2820.6	—
2-2	Hf 2861.70	Zr 2864.5	—
2-3	Hf 2641.40	—	Ba 2641.37
2-4	Hf 2773.35	Zr 2774.04	Zr 2774.04

第10表 ハフニウム添加試料による正確度の検討

試料番号	Hf 添加量 (%)	透過率(%)			線強度比	定量値 (%)
		定量線	バックグラウンド	内標準線		
O-1*	0	42.5	48.6	33.0	0.35	0.004
		45.6	52.1	36.5	0.38	0.004**
O-2	0.030	20.5	41.9	28.5	1.97	0.031
		25.1	53.0	37.0	2.13	0.034
O-3	0.070	14.8	55.0	40.0	4.49	0.077
		15.0	56.0	39.6	4.32	0.074
S-1	0.62	34.4	70.6	9.2	0.32	0.61
		34.0	71.0	9.0	0.32	0.61
S-2	3.80	73.0	—	71.3	1.09	3.75
		65.3	—	69.7	1.12	3.80
S-3	7.50	60.7	—	88.0	1.89	7.35
		42.8	—	80.0	1.96	7.65

* O=酸化物試料, S=溶液試料
** 印は外そう値

第11表 定量値の再現性

試料番号	定量方法	分析線対	定量回数	定量値の平均	変動係数	
O-2	酸化物法	Hf 2820.2/Zr 2820.6	7	0.034	5.8	
				0.073	5.9	
S-1	溶液法	Hf 2641.40/Zr 2626.40	7	0.62	2.3	
S-1				Hf 2820.22/Zr 2856.06	0.61	2.2
S-2				Hf 2647.28/Zr 2783.56	3.79	1.5
S-2				Hf 2647.28/Zr 2670.96	3.76	1.2
S-3				Hf 2647.28/Zr 2783.56	7.48	1.7
S-3				Hf 2647.28/Zr 2670.96	7.52	0.9

キャパシタンス： 0.0075 μF 電極： 回転電極
二次抵抗： Residual 対極： 120度円すい形
放電回数： 2/half cycle 予備放電： 10秒
放電電流： 4.8 RFA 露出時間： 30秒
フィルタ： 3段 (透過率 100, 65, 40%)
分析線対： 高濃度用 Hf 2647.29/Zr 2670.96
" Hf 2647.29/Zr 2783.56
" Hf 2861.70/Zr 2850.06
低濃度用 Hf 2820.22/Zr 2856.06
" Hf 2641.40/Zr 2626.40

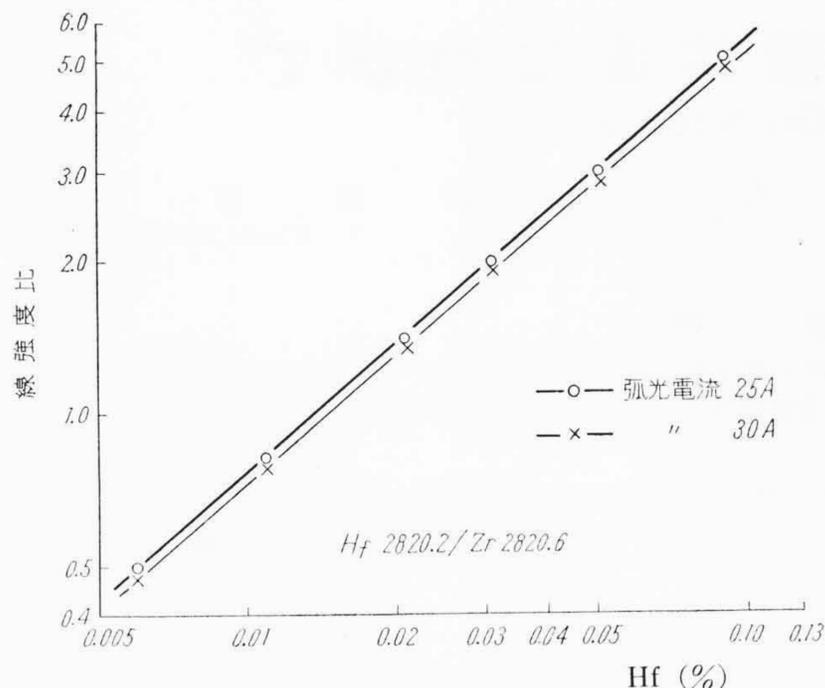
(B) 酸化物法

発光源： 直流弧光 電極： ネット付
電圧： 280V 対極： 60度円すい形
電流： 25A 担体： 黒鉛粉およびフッ化バリウム
予備放電： 30秒 露出時間： 30秒
分析線対： Hf 2820.2/Zr 2820.6

4.2 定量精度

確立した分析方法の信頼性をみるために、定量値の精度と正確度の検討を行った。第10表はハフニウムを特に除いた精製ジルコニウムに純ハフニウムを添加し、その量が正しく定量されるかどうかを測定したものである。

実験は、ハフニウム添加量の少ない酸化物試料O-1, O-2およびO-3は、二次スペクトルを使用し直流弧光で励起する酸化法で、そのほかは回転電極利用による溶液法で定量した。この結果によって



第7図 検量線(0.006~0.09%)

第12表 市販材料の分析例

試料名	分析方法	透過率(%)			線強度比	Hf (%)	
		定量線	バックグラウンド	内標準線			
金属ジルコニウム (Commercial grade)	溶液法	85.9	—	89.5	1.15	2.44	
		78.1	—	82.1	1.13	2.40	
55.0		—	64.9	1.18	2.50		
51.5		—	61.2	1.17	2.48		
金属ジルコニウム (Pure)		92.9	97.6	42.0	0.19	0.37	
		83.0	93.7	24.5	0.20	0.39	
金属ジルコニウム (Pure)		65.0	71.2	10.0	0.05	0.10	
		61.2	70.8	8.0	0.06	0.12	
金属ジルコニウム (Reactor grade)		酸化物法	33.5	47.8	30.1	0.79	0.011
			29.4	41.9	27.0	0.80	0.011
41.7	59.0		35.6	0.67	0.009		
28.8	42.9		24.5	0.69	0.009		
ジルカロイ	45.5		59.2	43.2	0.84	0.012	
	39.0		51.6	35.4	0.72	0.010	

第13表 分析所要時間

分析操作	所要時間(min)		備考
	溶液法	酸化物法	
試料の調製	25	70	金属試料を分析する場合の時間
撮影	1	1	
写真処理	20	20	水洗および乾燥時間を含む
測光	2	2	記録式光度計による
計算	3	3	バックグラウンドの補正も含む
計	51	96	

わかるように、使用した精製ジルコニウムは 0.004% のハフニウムを含むとともに、添加量と本法による定量値はよく一致することがわかった。また定量値の再現性は第11表に示すように、7回分析した場合の変動係数は溶液法で約2%、酸化物法でも6%以下で精度、正確度ともに良好な結果を得ることができ、この種の材料の分析に十分利用しうることが明らかとなった。

4.3 分析例と分析所要時間

第12表に市販されている金属ジルコニウム、ジルカロイおよび酸化ジルコニウムの分析例を示した。一般用 (Commercial grade)

のジルコニウムはいずれも2.5%前後のハフニウムを含有しており、比較的純粋とされているものでも0.1~0.4%程度含まれていることがわかった。また原子炉級 (Reactor grade) のジルコニウムおよびジルカロイは0.01%前後のものが多い。

本法による分析所要時間を示すと第13表のように、金属試料を分析する場合は1件あたり溶液法が51分、酸化物法で96分であり、ハフニウム量が比較的多く含有する場合は溶液法が精度および迅速性ともすぐれていることがわかった。また、分析件数が増加すれば並行実験が可能で、写真操作が省略できるのでさらにこの時間を短縮することが可能である。このため、迅速分析法としても本法はほかの分析法よりすぐれていることがわかる。特にX線蛍光分析は微量のハフニウムの定量に不適當であり、また微量分析に適している放射化分析は原子炉のような強力な中性子源を必要とすることを考慮すれば、ジルコニウム中のハフニウム定量には本法のような分光写真法がきわめて有利である。

分光分析法ではこれまで回折格子分光器を使用した溶液法による分析例は少なく、我々は回転電極を使用することによりハフニウム量の多い試料を高精度で定量できることを明らかにした。また酸化物法ではMortimore⁽⁵⁾らが三次スペクトルを使用し0.006%まで定量しているが、我々の実験では二次スペクトルでもこの程度の微量分析が可能であり、次数を分離するための特殊フィルタなどを使用せず、比較的簡易に定量しうることができた。現在我々はこの方法を日常分析に利用し、これまで定量できなかった多数の試料を分析して多大の成果を収めている。

5. 結 言

回折格子分光写真機を使用してジルコニウムおよびジルカロイ中のハフニウムを定量する方法を検討し、0.006%から15%まで定量する分析条件を確立した。おもなものを要約すると次のとおりである。

- (1) 回転電極を使用する溶液法は定量下限が0.1%であるが、試料の調製が容易であるばかりでなく高精度で分析できるので、比較的ハフニウム量の多い材料の定量に利用すれば好結果が得られる。
- (2) 担体としてフッ化バリウムおよび黒鉛粉を添加して直流弧光で励起する酸化物法は、分析精度および迅速性の点で溶液法に劣るが、0.006%まで定量できるので原子炉級のジルコニウムやジルカロイの分析に適している。
- (3) 分光写真法によれば迅速に定量できるばかりでなく、分析精度および正確度も良好で、種々のジルコニウムやジルカロイを分析して好成績を収めた。

終りに、本研究に対し終始ご指導を賜った化学製品事業部高橋部長ならびに日立研究所酒井主任に厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) G. W. Leddicotte, et al: AEC Report, TID-7555, 192 (1957)
- (2) D. M. Mortimore & P. A. Roman: J. Optical Soc. Amer., 42, 673 (1932)
- (3) N. E. Gordon & R. M. Jacobs: Anal. Chem., 25, 1605 (1953)
- (4) A. D. Gross & E. P. Landis: AEC Report, KAPL-1539
- (5) D. M. Mortimore & L. A. Noble: Anal. Chem., 25, 296 (1953)
- (6) G. Kuyucher, et al: J. Anal. Chem. (USSR) 10, 20 (1955)